

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ЕКОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет магістерської підготовки
Кафедра екологічного права і
контролю

МАГІСТЕРСЬКА КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

на тему: «Стан забруднення атмосферного повітря м. Одеса
формальдегідом»

Виконав магістрант 2 курсу
групи МЕК – 18
Спеціальності 101 «Екологія»
Освітня програма «Екологічний контроль
та аудит»
Рябенко Денис Олегович

Керівник к.геогр.н., доцент
Бургаз Олексій Анатолійович

Рецензент к.геогр.н., доцент
Чугай Ангеліна Володимирівна

Одеса - 2019

АНОТАЦІЯ

Стан забруднення атмосферного повітря м. Одеса формальдегідом

Рябенко Денис Олегович

На сьогоднішній день Одеса входить до п'ятірки найбільш забруднених міст країни. Забруднення атмосферного повітря формальдегідом є одним з дуже небезпечних факторів негативного впливу на стан навколишнього природного середовища. Від якості атмосферного повітря, який є найголовнішим ресурсом всього живого на Землі, залежить здоров'я населення будь-якої країни.

Метою даної роботи є вивчення проблеми забруднення атмосферного повітря формальдегідом, його вплив на організм людини, визначення джерел забруднення та шляхи їх вирішення, а також визначення стану забруднення атмосферного повітря м. Одеси.

Для виконання даної мети були поставлені наступні завдання:

1. визначити статистичні характеристики часових рядів концентрацій формальдегіду;
2. охарактеризувати поля середньомісячних значень вмісту формальдегіду в атмосферному повітрі Одеси та його мінливості;
3. визначити детерміновану складову часових рядів концентрацій формальдегіду в атмосферному повітрі Одеси.

Робота складається зі вступу, 3 розділів, висновків та посилання на 18 джерел. Загальний обсяг магістерської роботи 59 сторінок.

Ключові слова: формальдегід, забруднення атмосферного повітря, середньомісячні значення, середні квадратичні відхилення, детермінована складова.

SUMMARY

The State of Atmospheric Air Pollution in Odessa with Formaldehyde

Riabenko Denys

Today, Odessa is among the five most polluted cities in the country. Formaldehyde air pollution is one of the very dangerous factors for the negative impact on the environment. The quality of the atmospheric air, which is the most important resource of all life on Earth, depends on the health of the population of any country.

The purpose of this work is to study the problem of atmospheric air pollution by formaldehyde, its effect on the human body, determine the sources of pollution and ways to solve them, as well as determine the state of air pollution in Odessa.

To accomplish this goal were set the following tasks:

1. determine the statistical characteristics of the time series of formaldehyde concentrations;
2. to characterize the fields of average monthly values of formaldehyde content in the atmospheric air of Odessa and its variability;
3. find the deterministic component of the time series of concentrations of formaldehyde in the atmospheric air of Odessa.

Master's qualification work consists of introduction, three chapters, conclusions and postings on 18 sources. Total volume of work is 59 pages.

Keywords: formaldehyde, atmospheric air pollution, monthly mean values, root mean square deviations, deterministic component.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ.....	7
ВСТУП	8
1.1 Історія отримання формальдегіду	11
1.2 Основні форми існування формальдегіду	12
1.3 Джерела формальдегіду.....	13
1.4 Вплив на організм людини.....	18
2 ВИХІДНА ІНФОРМАЦІЯ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ	22
2.1 Характеристика вихідної інформації	22
2.2 Перевірка однорідності членів статистичної сукупності	24
2.3 Розрахунок основних статистичних характеристик та побудова згрупованого ряду	25
2.4 Кореляційний аналіз фізичних полів	29
2.5 Статистичний аналіз екологічної інформації.....	33
3 СТАН ЗАБРУДНЕННЯ АТМОСФЕРНОГО ПОВІТРЯ М. ОДЕСА ФОРМАЛЬДЕГІДОМ	44
3.1 Статистична характеристика часових рядів концентрацій формальдегіду	44
3.2 Аналіз полів забруднення атмосферного повітря м. Одеса формальдегідом.....	49
3.3 Характеристика детермінованої складової часових рядів концентрації діоксиду азоту.....	53
ВИСНОВКИ.....	55
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ	58

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ

АЗС	–	автозаправна станція;
ГДК	–	гранично допустима концентрація;
ДНК	–	дезоксирибонуклеїнова кислота;
ДСП	–	древесно-стружечная плита;
ЗР	–	забруднююча речовина;
КВП	–	контрольно-вимірювальний пост;
СКВ	–	середні квадратичні відхилення.

ВСТУП

Проблема запобігання деградаційних змін місця існування людини, раціонального використання і охорони природи зачіпає не тільки розвинені промислові держави. У не меншій мірі ця проблема стосується і країн, що розвиваються. Поза сумнівом, що масштаби промислового і сільськогосподарського виробництва, ступінь використання природних природних ресурсів і відповідно характер деградаційних змін місця існування людини в цих країнах значно відрізняються від перших. Проте існуюча модифікація екологічної, термодинамічної і біогеохімічної структури біосфери, що історично склалася, стає реальним фактом для усього світу.

З розвитком автомобільного транспорту людство отримало низку переваг, але й разом з тим чиниться непоправна шкода як навколишньому середовищу, так і здоров'ю населення.

Щороку по всій Україні в атмосферу виділяється близько 17 млн тонн шкідливих речовин. Згідно з даними Всесвітньої Організації Охорони Здоров'я, забруднення повітря є основним екологічним чинником збільшення захворюваності та смертності в світі. За цим показником вже не один рік лідирує Україна. Безліч шкідливих сполук спостерігається і в Одесі. В атмосферному повітрі міста, крім формальдегіду (в 3,7 рази вище допустимого рівня), присутні також сажа, фенол і фтороводень. Саме з формальдегідом в Україні найгірша ситуація: в 14 містах країни його рівень вище допустимого в 2,7 - 4,3 рази.

Метою даної роботи є вивчення проблеми забруднення атмосферного повітря формальдегідом, його вплив на організм людини, визначення джерел забруднення та шляхи їх вирішення, а також визначення стану забруднення атмосферного повітря м. Одеси.

Для виконання даної мети були поставлені наступні завдання:

1. визначити статистичні характеристики часових рядів концентрацій формальдегіду;
2. охарактеризувати поля середньомісячних значень вмісту формальдегіду в атмосферному повітрі Одеси та його мінливості;
3. визначити детерміновану складову часових рядів концентрацій формальдегіду в атмосферному повітрі Одеси.

1 ФОРМАЛЬДЕГІД ЯК НЕБЕЗПЕЧНИЙ ЗАБРУДНЮВАЧ АТМОСФЕРИ

Розвиток науково-технічної революції та пов'язані з нею грандіозні масштаби виробничої діяльності людини привели до великих позитивних перетворень в світі - створенню могутнього промислового і сільськогосподарського потенціалу. Але разом з тим різко погіршав стан навколишнього середовища. Забруднення атмосфери, як частини екосфери, досягає загрозливих розмірів [1].

Формальдегід - хімічна речовина з формулою H_2CO , найпростіший із альдегідів, перший член гомологічного ряду аліфатичних альдегідів. Чистий мономерний формальдегід, за звичайних умов є безбарвним газом із характерним різким запахом. Досить добре розчиняється у протонних розчинниках (вода, спирти). Сполука здатна утворюватися в природних умовах, зокрема при фотохімічному окисненні метану або метанолу, при атмосферному тиску і за відсутності каталізаторів.

Формальдегід є основною промисловою хімічною речовиною, а також повсюдним природним продуктом і метаболітом. Він виробляється шляхом окислення метилового спирту, який утворюється при окисненні метану, є складовою частиною газів, що спалюються та зустрічаються в лісових пожежах, вихлопних газах і тютюну, але переважна більшість екологічного формальдегіду виробляється шляхом окиснення сонячного масла метану у верхній атмосфері.

Антропогенні джерела надходження формальдегіду в атмосферу включають безпосередні емісії при виробництві і промислового використанні і вторинні (окислення вуглеводнів, що викидаються стаціонарними і мобільними джерелами).

В світі виробляють 5 млн. т формальдегіду, який є реагентом для ряду важливих синтезів. Утворюється він не тільки в результаті антропогенної діяльності, але і в природних процесах, бере участь в синтезі фотохімічних продуктів під час смогу. Тому його концентрація в атмосфері змінюється по сезонах, досягаючи максимуму в літні місяці [2].

1.1 Історія отримання формальдегіду

Основи для розуміння хімічної природи альдегідів були закладені роботами Лібіха по вивченню ацетальдегіду, опублікованими в 1835 р. У подальші роки були відкриті інші алифатичні альдегіди, які відразу ж були віднесені до цієї групи хімічних сполук. До 1860 р. були відкриті пропіон, масляний, ізовалеріановий і деякі інші альдегіди; проте формальдегід все ще залишався невідомим. Та легкість, з якою метанол при окисленні переходить через формальдегід в мурашину кислоту і далі в двоокис вуглецю і воду, сильно утрудняла виділення формальдегіду.

Вперше формальдегід був отриманий А. М. Бутлеровим в 1859 р. при спробі синтезу метиленгліколя шляхом гідролізу метиленацетата, який був заздалегідь синтезований шляхом взаємодії йодистого метилену з оцтовокислим сріблом. Бутлеров відзначив характерний запах отриманого розчину формальдегіду, але виділити нестійкий гліколь, що розкладався з виділенням формальдегіду і води, йому не вдалося. Бутлеров отримав також твердий полімер формальдегіду, діючи йодистим метиленом на щавлевокисле срібло. Він встановив, що це з'єднання є полімером оксиметилена, але не показав, що воно деполімеризується при випаровуванні. Бутлеров отримав новий полімер також і при взаємодії йодистого метилену з окислом срібла, що послужило додатковим підтвердженням структури полімеру. Бутлеров показав, що ця речовина утворює з аміаком кристалічне

з'єднання (гексаметилентетрамін) і навіть висловив твердження, що воно володіє такими хімічними властивостями, яких можна було б чекати від невідомого ще «формальдегіду».

У 1868 р. А. Гофман отримав формальдегід при пропусканні суміші пари метанолу з повітрям через розжарену платинову спіраль і ідентифікував його. Цей прийом був покладений в основу сучасних методів виробництва формальдегіду [3].

1.2 Основні форми існування формальдегіду

Практично весь товарний формальдегід випускається у вигляді водно-метанольних розчинів. Найбільшого поширення набув продукт, що містить 35 - 37% формальдегіду і 6 - 11% метанолу, званий формаліном. Рецептuru формаліну сформувалася історично, під впливом наступних чинників. По-перше, метанол і вода супроводять формальдегіду на стадії його отримання найбільш споживаним методом (метанол – сировина, вода – побічний продукт і абсорбент). По-друге, розчин вказаного складу при позитивних температурах цілком стабільний до випадання полімеру і може зберігатися або транспортуватися протягом невизначеного довгого часу. По-третє, у вигляді водно-метанольного розчину формальдегід може застосовуватися в більшості виробничих синтезів, а також при безпосередньому використанні. І, нарешті, по-четверте, саме формалін виходить при окислювальній конверсії метанолу у присутності металевих каталізаторів на стадії абсорбції контактного газу; ніяких додаткових операцій по доданню продукту товарних властивостей, як правило, не потрібні.

1.3 Джерела формальдегіду

Антропогенні джерела включають безпосередні емісії при виробництві і промислового використанні і вторинні (окислення вуглеводнів, що викидаються стаціонарними і мобільними джерелами).

Формальдегід поступає у водне середовище в результаті скидання комунальних і промислових стічних вод, а також в процесі вимивання його з атмосферного повітря. У дощовій воді міст фіксується присутність формальдегіду. Формальдегід – сильний відновник. Він конденсується з амінами, з аміаком утворює уротропін. У водному середовищі піддається біодеградації, яка обумовлена дією бактерій [4 - 6].

Фонові концентрації складають декілька мкг/м³, в міському повітрі досягають величин 0,005-0,01 мг/м³. Поблизу промислових джерел – вище. Короткочасні пікові концентрації в забудованих міських районах (у годинник списів або в умовах фотохімічного смогу) приблизно на порядок вище.

Міграція формальдегіду в навколишньому середовищі. Формальдегід вимивається з повітря дощовими водами. Водний розчин є сильним відновником. Він конденсується з амінами, з аміаком утворює уротропін. У водному середовищі формальдегід піддається деградації, обумовленій дією ряду бактерій. У стерильній воді формальдегід не розкладається.

Атмосфера промислових міст характеризується дуже високими концентраціями формальдегіду. Найбільш високі концентрації речовини спостерігаються в міських забудовах в годинник списів або в умовах фотохімічного смогу.

Тенденція забруднення атмосферного повітря в містах останнім часом йде до зниження змісту забруднюючих речовин. Проблемна ситуація залишається тільки з однією речовиною - формальдегідом. Це справжній жах

для повітря практично всіх міст. Нерідко формальдегід обумовлює 70-80% сумарного забруднення повітря.

В світі проводять 5 млн.т. формальдегіду, який є реагентом для ряду важливих синтезів. Утворюється він не тільки в результаті антропогенної діяльності, але і в природних процесах, бере участь в синтезі фотохімічних продуктів під час смогу. Тому його концентрація в атмосфері міняється по сезонах, досягаючи максимуму в літні місяці.

Пониження змісту формальдегіду в зимовий період обумовлене зниженням інтенсивності фотохімічних процесів, зменшенням емісії метану, з якого може утворюватися формальдегід, і, частково, властивостями самого формальдегіду, який при -19°C переходить в рідкий стан.

Можна виділити наступні групи джерел надходження формальдегіду в атмосферне повітря:

I. Антропогенні джерела: 1. Підприємства, що використовують формальдегід у своїй діяльності. Формальдегід використовується при виробництві деревної продукції; ізоляційних матеріалів; мінеральної вати та скловати; паперової продукції; лаків та фарб; текстилю; продуктів для чистки та догляду; дезінфікуючих засобів та консервантів; косметики. В металургії формальдегід використовується в якості антикорозійної речовини для металу, в ливарному виробництві він входить до складу в'язучих речовин для виробництва стрижнів. У сільському господарстві формальдегід використовується як фумігант для профілактики плісняви та гнилі в зерні, в птахівництві – для дезінфекції інкубаційних яєць та обладнання, в харчовій промисловості – для зберігання сухих продуктів, риби та деяких масел і жирів, дезінфекції контейнерів. 2. Стаціонарне спалювання палива та відходів. Формальдегід утворюється завдяки фотохімічному окисленню вуглеводнів чи інших попередників, що вивільняються в процесі горіння як проміжний продукт. Зі збільшенням температури горіння реакційної суміші

викиди формальдегіду збільшуються. 3. Пересувні джерела. Джерелом викидів формальдегіду від автотранспорту є вихлопні гази, в складі яких міститься більше цієї домішки порівняно з викидами стаціонарних установок, що спалюють паливо. Це спричинено тим, що в двигунах внутрішнього згорання тривалість горіння обмежена частками секунди, а холодні стінки камери перешкоджають повному згоранню пального, що призводить до викидів продуктів неповного згорання. 4. Матеріали, що містять формальдегід (відбувається його випаровування). 5. Міські пожежі, звалища побутових та промислових відходів [7].

Вище зазначені антропогенні джерела формальдегіду, що належать до групи первинних. Крім того, органічні сполуки практично усіх класів фотоокислюючись в атмосфері, утворюють формальдегід (або інші карбонільні сполуки). Відповідно цей процес є важливим вторинним антропогенним джерелом утворення формальдегіду у великих містах та промислових регіонах. Основними антропогенними джерелами викидів вуглеводнів, крім вихлопних газів автомобілів, є випаровування бензину, природного та зрідженого газу, нафтопереробка, лакофарбова промисловість, виробництво поліетилену.

Оскільки формальдегід належить до реакційно здатних сумішей, то його вміст в атмосфері формується як результат динамічної рівноваги між джерелами та стоками. Тривалість перебування в атмосфері визначається процесами фоторозкладу та взаємодією з реакційно здатними частинками. Тривалість перебування формальдегіду значною мірою визначається інтенсивністю сонячної радіації (яка залежить від географічної широти місцевості і висоти Сонця над горизонтом) і може суттєво відрізнитися в різні сезони та частини доби.

Утворення формальдегіду в реакційній суміші за умов близьких до атмосферних зафіксовано в процесах фотохімічного окислення метану, етану,

ізопрену, етилену, 1-бутену, пропілену, ізопрену, толуолу, алкенів C₅-C₈, метанолу, диметилсульфіду, стиролу, окремих ацетиленових вуглеводнів. За наявності в повітрі оксидів азоту утворення формальдегіду з органічних домішок відбувається за участю атомів кисню та озону, що утворюються в результаті фотолізу NO₂. Ці процеси відбуваються в безвітряну ясну сонячну погоду – за метеорологічних умов, що сприяють накопиченню домішок та подальшими їх трансформаціями.

II. Природні джерела. Природні джерела формальдегіду поділяють на первинні та вторинні. До первинних природних джерел належать лісові пожежі та виділення тваринами, також до цієї групи джерел належать виділення рослинами та вулканічні гази. Значно більша частка формальдегіду в природі формується з вторинних джерел – при фотоокисленні різноманітних органічних сполук біологічного походження. Одним з основних попередників формальдегіду у фоновій атмосфері є метан (при фотоокисленні метану в атмосфері формальдегід утворюється як проміжний продукт).

Отже, у великих містах надходження формальдегіду в атмосферне повітря формується за рахунок первинних джерел (тобто – безпосередньо із джерел викидів) та вторинних (утворення цієї забруднювальної домішки з прекурсорів за сприятливих умов унаслідок фотохімічних реакцій в атмосфері) [8].

Таким чином головним джерелом утворення формальдегіду в містах є автомобільний транспорт, в результаті роботи двигунів якого формальдегід виділяється у вихлопах спільно з іншими вуглеводнями, що не догорають. Крім автотранспорту джерелом формальдегіду є деревообробні підприємства, автозаводи, хімічні і шкіряні виробництва. Негативна дія формальдегіду обумовлена його високою реакційною здатністю.

Формальдегід справляє загальнотоксичну дію на людину, володіючи дратівливою і алергенною властивостями. У формальдегіду були виявлені також канцерогенні і мутагенні властивості. Найбільше число злоякісних новоутворень, що викликаються формальдегідом, пов'язане з дихальною системою людини. Найчастіше він провокує розвиток раки носоглотки. Існують передумови і дані попередніх досліджень вважати, що формальдегід вносить свій внесок в захворюваність лейкемією.

Понизити дію формальдегіду складно. Дія даного газу дуже сильна унаслідок високої токсичності як його самого, так і його метаболітів, оскільки потрапляючи в організм він або окислюється там в мурашину кислоту, або відновлюється до метанолу. Уникнути дії формальдегіду можна минувши місця його «ураження»: автомобільні пробки, застійні непровітрювані зони, райони розміщення підприємств з формальдегідвмісними викидами.

Удома ж допомогти в зниженні змісту формальдегіду в повітрі може вибір безпечних обробних матеріалів, а також кімнатних рослин. У ряду з них є прекрасні властивості поглинати формальдегід з повітря. Це папороті, хамедорея, хризантема кущова, драцена, плющ, фікус Бенжаміна. І якщо на вулиці буває складно уникнути загазованих зон, то удома цілком реально створити атмосферу без канцерогенного формальдегіду, а також і без інших токсичних речовин.

Організм отримає час для відновлення від дії формальдегіду, знаходячись хоча б частину дня в нормальній атмосфері. Як би там не було, періодичну дію токсичної речовини організм перенесе краще, ніж хронічне. Якщо ми поки не можемо повністю перемогти формальдегід на вулиці, то в наших силах зробити свій будинок чистим від даного забруднювача, щоб хоча б удома не піддаватися експозиції даного токсичного канцерогенного газу [2].

1.4 Вплив на організм людини

Потрапивши в організм, формальдегід розщеплюється клітинами порожнини рота, носа, горла і дихальних шляхів, а близько третини всмоктується в кров. Шкода формальдегіду для людини полягає у важкій інтоксикації внутрішніх органів.

Формальдегід дуже швидко поглинається в дихальних шляхах, а тому викликає негайне місцеве подразнення слизових оболонок носа, верхніх дихальних шляхів. Навіть досить низькі концентрації формальдегіду можуть викликати нежить, біль у горлі, кашель, біль у грудях, задишку, хрипи. При високих концентраціях спостерігається сильне запалення дихальних шляхів, що призводить до набухання в горлі, запалення трахеї і бронхів, звуження бронхів, запалення легенів, а також накопичення рідини в легенях. У людей, які мають індивідуальну чутливість до формаліну може розвинутися значне звуження бронхів навіть при дуже низьких концентраціях. Бронхіальне звуження може початися відразу або через 3 до 4 годин після вдихання формальдегіду, його вплив може збільшуватися протягом 20 годин після і зберігатися протягом декількох днів. Діти більш вразливі до дії агресивної речовини, ніж дорослі через відносно менший діаметр їх дихальних шляхів.

У більшості квартир рівень формальдегіду достатньо великий, щоб його заміряти. З урахуванням того, що ГДК формальдегіду дуже низький 0,5 мг/мі, цей чинник не може не турбувати. Тільки меблі для кухні або ванни потенційно можуть серйозно підняти рівень формальдегіду в житловому приміщенні до 0,001 мг/мі і вище, особливо, коли вона нова.

МДФ - найсерйозніше джерело формальдегіду, знайдене в житлових приміщеннях. Меблі, виготовлені з фанери і натурального дерева (масиву) або повністю з масиву, теж можуть бути джерелом формальдегіду. В даному

випадку ним стають лакофарбні та інші матеріали, якими обробили меблі, містять формальдегід, особливо протягом перших місяців після застосування.

Виділення формальдегіду, а значить і його концентрація, в приміщенні залежить від температури повітря, і максимальна вона, за теплих, вологих умов, особливо в закритих непровітрюваних приміщеннях.

Виділятися формальдегід з початкових матеріалів не припиниться повністю ніколи, і небезпека формальдегіду для конкретної людини залежить від стану захисних сил організму людини, тому, чим нижче концентрація формальдегіду, тим менше ризик негативних наслідків для здоров'я.

Вплив низьких концентрацій парів формальдегіду може викликати подразнення очей. Потрапляння розчину формаліну в очі може пошкодити рогівку, спричинити помутніння поверхні ока, викликати загибель поверхневих клітин ока, і навіть втрату зору.

Активно реагує на отруєння формальдегідом і шкіра людини, на ній з'являються контактні алергічні дерматити, шкірні висипання, пухирі, почервоніння і печіння.

Потрапляння водних розчинів формальдегіду в кишково-шлунковий тракт може привести до серйозних корозійних травм стравоходу і шлунка. Що буде супроводжуватися нудотою, блювотою, діареєю, болем у животі, запалення шлунка, утворенням виразки ротоглотки, надгортанника, стравоходу і шлунка, може спостерігатися гостра ниркова недостатність.

Нервова система на отруєння формальдегідом реагує головним болем, порушенням сну, дратівливістю, погіршенням пам'яті, сприйняття, рівноваги тощо. У чутливих до формальдегіду людей, при потраплянні його в організм (з повітрям, чи у формі розчину) може розвинути алергічна реакція.

На молекулярному рівні формальдегід може взаємодіяти з ДНК, білками, молекулами на мембранах клітин, що призводить до порушення

функцій клітини. Високі концентрації викликають руйнування білків в результаті чого клітина гине.

Тривалий контакт з високим рівнем формальдегіду може викликати розвиток астми та контактного дерматиту, сильного головного болю, депресії, зміни настрою, безсоння, дратівливості, погіршення пам'яті, координації, синдрому дефіциту уваги. Особливу увагу лікарі звертають на самопочуття вагітних жінок, так як формальдегід, може бути токсичним для плода, викликати різні генетичні порушення.

З найбільш важких наслідків можна відзначити:

- набряк легеневої системи та гортані, що провокує труднощі дихання, дихальну недостатність, що нерідко є причиною смертельного результату;
- запалення нирок;
- порушення місячних та ендокринні розлади, що призводять до неможливості зачаття у жінок;
- ускладнене сечовипускання;
- відмирання слизових оболонок шлунка і стравоходу;
- внутрішній крововилив.

При регулярному вдиханні парів у людини може посилюватися чутливість до отрути, що в кінцевому підсумку призводить до серйозних ускладнень. Смертельна доза для дорослого населення становить 1-10 г перорально, для дітей летальний результат настає при прийомі від 0,05 до 0,5 г речовини всередину.

Крім того, отрута негативно впливає на внутрішні органи: печінка, нирки, дихальну та зорову системи, а також є потужним алергеном. Формалін має канцерогенний вплив на плід, приводячи до мутації клітин, руйнує нервові тканини та зоровий канали. Проникнувши в кровоносне

русло, він вступає в реакцію з білками крові і синтезується в мурашину кислоту, яка важко виводиться з внутрішніх органів.

Малюки найбільш чутливі до навколишнього світу, саме тому канцероген може мати значний вплив на їх організм. При безперервному взаємодії з небезпечними предметами навіть маленька концентрація може спровокувати важкі ускладнення.

Потрапити в людське тіло канцероген може наступними шляхами:

- інгаляційним – при вдиханні;
- пероральним – проковтування;
- контактним – на шкіру [9].

2 ВИХІДНА ІНФОРМАЦІЯ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Характеристика вихідної інформації

За даними Державної служби статистики України, з 1990 по 2015 рік спостерігалось зменшення викидів забруднюючих речовин (ЗР) в атмосферне повітря майже у чотири рази. Це ситуація пов'язана, перш за все, зі скороченням виробничого потенціалу [10].

Незважаючи на зменшення викидів ЗР, якість атмосферного повітря в Україні часто не відповідає санітарним нормам. Особливо складною є ситуація у великих містах.

Спостереження за якістю атмосферного повітря проводиться у 39 містах на 129 стаціонарних постах системи моніторингу гідрометеорологічних організацій [10]. В атмосферному повітрі визначається вміст 27 забруднювальних речовин, включаючи вісім важких металів. Середня за рік концентрація формальдегіду у містах України, де проводилися спостереження, була на рівні 2,7 гранично допустимих концентрацій (ГДКс.д.), діоксиду азоту – 1,5 ГДКс.д. Середньорічні концентрації завислих речовин та фенолу становили 1,0 ГДКс.д. З наведених даних формальдегід має найвищу концентрацію у атмосферному повітрі [10].

У місті Одеса функціонує система стаціонарних постів вимірювання рівня забруднення атмосферного повітря шкідливими домішками (далі – КВП), яка належить Державній гідрометеорологічній службі. Ця система складається з 8 КВП, положення яких наведено на рис. 1. Пости спостережень розташовані у центральній частині міста біля головних автошляхів. Віддалені райони міста (масиви Котовського і Таїрова), які є житловими, не забезпечені спостереженнями [11].



Рисунок 1 – Схема розташування контрольно-вимірних постів м. Одеса [12].

Вимірювання вмісту формальдегіду на мережі КВП з 2006 по 2014 роки проводились на чотирьох постах – № 10, 17, 18, 19. З 2015 року вимірювання почали проводитись на постах № 8, та 16.

Оскільки ряди на постах № 8 та 16 налічують лише 1 рік, тобто є значно коротшими від інших, тому їх слід розглядати окремо.

Для проведення дослідження відібрана інформація за період з 1 січня 2006 по 31 грудня 2015 року за даними спостережень на КВП № 10, 17, 18, 19. На КВП №10 вимірювання вмісту формальдегіду проводились чотири рази на добу (1, 7, 13, 19 год.), на КВП № 17 та 18 – два рази на добу (13, 19 год.) на КВП № 19 – три рази на добу (7, 13, 19 год.). Використовувались дані спостережень у таблицях ТЗА-1.

2.2 Перевірка однорідності членів статистичної сукупності

Оскільки до часових рядів забруднюючої домішки застосовуються статистичні методи обробки та аналізу, ці ряди повинні задовольняти вимогам, що випливають із умов, покладених в основу цих методів. Перш за все, кожний ряд повинний бути однорідним. Це означає, що всі члени ряду з визначеною імовірністю повинні належати до однієї генеральної сукупності, тобто підпорядковуватися визначеному закону розподілу. Значення фізичних параметрів, що відрізняються від їх середнього рівня (норми) отримали назву «викидів». «Викиди» спричиняють похибки при статистичному оцінюванні моментів розподілу випадкових величин і їх треба вилучити з вибірки, але тільки після перевірки статистичної гіпотези. Висувається дві гіпотези – основна H_0 та альтернативна H_1 [13, 14].

Гіпотеза H_0 – максимальні і мінімальні значення членів вибірки $x_{екстр}$ належать до тієї ж генеральної сукупності, що і всі інші її члени. Тобто, якщо екстремальні значення статистичного ряду є однорідними, то й інші члени цієї вибірки також будуть підпорядковуватися одному закону розподілу.

Гіпотеза H_0 перевіряється на заданому рівні значущості α .

Для перевірки гіпотези використовують *критерій Стьюдента* t :

$$t = \frac{|x_{екстр} - \bar{x}|}{S_x}, \quad (2.1)$$

Отримане за формулою (2.1) значення критерію (t) порівнюється з його критичним значенням – $t_{кр}(\alpha, \nu)$, де ν - число степенів вільності, яке

розраховується: $\nu = n - 1$, n – об'єм вибірки. $t_{кр}(\alpha, \nu)$ отримують по встановленим табличним даним.

Якщо $t < t_{кр}(\alpha, \nu)$, то приймається гіпотеза H_0 . Тобто, екстремальний член сукупності є однорідним і залишається у вибірці.

Навпаки, якщо $t > t_{кр}(\alpha, \nu)$, то гіпотеза H_0 відхиляється й приймається альтернативна гіпотеза H_1 , про те, що $x_{екстр}$ на рівні значущості α не належить до тієї ж генеральної сукупності, що й інші члени вибірки, тобто є «викидом». У такому разі, його слід вилучити з ряду значень перед розрахунками статистичних оцінок моментів розподілу випадкової величини.

Перевірку гіпотези H_0 треба повторювати до тих пір, поки на заданому рівні значущості члени статистичного ряду, що складають вибірку, будуть однорідними [13,14].

2.3 Розрахунок основних статистичних характеристик та побудова згрупованого ряду

Статистичний ряд (вибірка) - обмежена кількість випадкових величин, здобутих випадковим чином із генеральної сукупності. Тому статистичні ряди називають вибірками з генеральної сукупності. Вибірки випадкові та число їх безмежне. Задача дослідника полягає у тому, щоб за допомогою вибірки розрахувати деякі оцінки параметрів, котрі б вірогідно характеризували особливості генеральної сукупності.

Первинною формою зображення екологічної інформації є простий статистичний ряд, значення якого розташовуються в хронологічній послідовності.

Вихідні дані подаються у вигляді простого статистичного ряду головним чином у тих випадках, коли задача дослідження полягає у вивченні

особливостей їх часової мінливості. Якщо така задача не ставиться, то ряди випадкових величин можуть бути представлені у більш компактній формі - у вигляді згрупованого ряду.

Згрупований ряд може зображатися за допомогою діаграм: гістограм.

Гістограма - це система прямокутників, основи яких дорівнюють довжині часткового інтервалу, а висоти - відповідним інтервальним частотам (або частостям).

Основні властивості випадкових величин характеризуються початковими (ν), центральними (μ) та основними (r) моментами розподілу різних порядків [13-15].

Оцінка першого початкового моменту розподілу ($\tilde{\nu}_1$) є оцінкою математичного сподівання (\tilde{m}_x) і дорівнює середньому значенню (\bar{x}) випадкової величини X :

$$\tilde{\nu}_1 = \tilde{m}_x = \bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^k \tilde{x}_i m_i, \quad (2.2)$$

де:

n - об'єм ряду;

\tilde{x}_i - середнє значення випадкової величини на частковому інтервалі;

m_i - інтервальні емпіричні частоти;

k - кількість часткових інтервалів (градацій), знаходиться за формулою:

$$k = 5 \lg n; \quad (2.3)$$

Довжина часткового інтервалу (c), знаходиться за формулою:

$$c = \frac{x_{\max} - x_{\min}}{k}; \quad (2.4)$$

\bar{X}_i - значення випадкової величини X на середині кожного часткового інтервалу, знаходиться за формулою:

$$X_i = \frac{\tilde{x}_{i-1} + \tilde{x}_{i+1}}{2} \quad (i=\bar{1}, k). \quad (2.5)$$

Статистична оцінка центрального моменту розподілу другого порядку на основі згрупованого ряду розраховується за формулою:

$$\mu_2 = \hat{\delta}_x^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^k (\tilde{x}_i - \bar{x})^2 m_i, \quad (2.6)$$

де: \bar{x} - середнє значення часового ряду.

Центральні моменти розподілу оцінюються, починаючи з другого моменту, тому, що перший центральний момент завжди дорівнює нулю, як і його оцінка. Центральний момент другого порядку має сенс дисперсії випадкової величини: $\mu_2 = \hat{\delta}_x^2$.

Статистична оцінка другого центрального моменту розподілу, що розраховується за формулою (2.6), є зсуненою оцінкою дисперсії.

Незсунену, ефективну та умотивовану оцінку дисперсії випадкової величини X позначають S_x^2 і розраховують за формулою (2.7):

$$S_x^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^k (\tilde{x}_i - \bar{x})^2 m_i. \quad (2.7)$$

Статистична оцінка середнього квадратичного відхилу розраховується за формулою:

$$S_x = \sqrt{S_x^2}. \quad (2.8)$$

Оцінка третього основного моменту характеризує асиметрію кривої розподілу інтервальних частот (або частот) і називається коефіцієнтом асиметрії: (As),

$$As = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^k \frac{(\tilde{x}_i - \bar{x})^3 m_i}{S_x^3}. \quad (2.9)$$

Крива розподілу має правосторонню асиметрію якщо $As > 0$ і лівосторонню – якщо $As < 0$. Вона є симетричною відносно центру розподілу, якщо $As = 0$.

Крім асиметрії, крива розподілу, порівняно з кривою нормального розподілу, може бути витягнутою або сплюсненою. Мірою цього є коефіцієнт ексцесу E :

$$E = \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^k \frac{(\tilde{x}_i - \bar{x})^4 m_i}{S_x^4} \right) - 3. \quad (2.10)$$

2.4 Кореляційний аналіз фізичних полів

Розв'язок чисельних задач сучасної екології потребує знань про статистичну структуру фізичних полів, таких як, наприклад, поля температури, розподілу забруднюючих речовин, швидкості вітру тощо. Сукупність m фізичних полів, що відносяться до визначених термінів спостереження, можна зображати матрицею порядку $n \times m$ вигляду

$$X = \begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} & \cdots & x_{1j} & \cdots & x_{1m} \\ x_{21} & x_{22} & \cdots & x_{2j} & \cdots & x_{2m} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ x_{i1} & x_{i2} & \cdots & x_{ij} & \cdots & x_{im} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ x_{n1} & x_{n2} & \cdots & x_{nj} & \cdots & x_{nm} \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

Матриця (2.11) утримує великий об'єм інформації. Її стовпці є відповідними фізичними об'єктами. У матриці (2.11) концентрується інформація про m таких об'єктів. Рядки матриці являють собою, як вже зазначалося, часові ряди відповідної фізичної величини.

Таке матричне зображення фізичних об'єктів є дуже раціональним, оскільки дає можливість побудувати прості алгоритми дослідження їх статистичної структури.

Найбільш важлива інформація про статистичну структуру фізичних об'єктів міститься у матриці коваріацій. Алгоритм побудови цієї матриці складається з декількох етапів. Знайдемо, насамперед, вектор середніх значень фізичних величин

$$K_X = \frac{1}{m-1} \Delta X' \Delta X \quad (2.16)$$

В матричному вигляді:

$$K_X = \begin{pmatrix} \sigma_1^2 & K_{12} & \dots & K_{1j} & \dots & K_{1n} \\ K_{21} & \sigma_2^2 & \dots & K_{2j} & \dots & K_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ K_{i1} & K_{i2} & \dots & K_{ij} & \dots & K_{in} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ K_{n1} & K_{n2} & \dots & K_{nj} & \dots & \sigma_n^2 \end{pmatrix} \quad (2.17)$$

Елементи матриці (2.17) розраховуються по формулах:

$$\sigma_i^2 = \frac{1}{m-1} \sum_{S=1}^m \Delta x_{iS}^2 \quad (2.18)$$

$$K_{ij} = \frac{1}{m-1} \sum_{S=1}^m \Delta x_{iS} \Delta x_{jS} \quad (2.19)$$

Отже, як впливає з формули (2.18) і (2.19), на головній діагоналі матриці (2.17) розташовуються дисперсії фізичної величини. Порядковий номер дисперсії на діагоналі відповідає номеру станції моніторингу, інші елементи матриці (2.17) - відповідні коваріації.

Матриця коваріацій має такі властивості:

- 1) її елементи є дійсними числами;
- 2) вона є симетричною;

3) матриця коваріацій є додатньо визначеною.

Маючи матрицю коваріацій, можна легко сформувати діагональну матрицю σ середніх квадратичних відхилів. Вона має вид:

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \sigma_2 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & \sigma_n \end{pmatrix} \quad (2.20)$$

Обернена матриця від діагональної матриці знаходиться дуже просто

$$\sigma^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sigma_1} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sigma_2} & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & \frac{1}{\sigma_n} \end{pmatrix} \quad (2.21)$$

Якщо помножити ліворуч та праворуч матрицю коваріацій K_X на матрицю (2.21), то будемо мати матрицю кореляцій R_X

$$R_X = \sigma^{-1} K_X \sigma^{-1} \quad (2.22)$$

Матриця кореляцій має властивості, аналогічні властивостям матриці коваріацій, тобто вона дійсна, симетрична і додатньо визначена.

Матриці коваріацій і кореляцій утримують важливу інформацію про особливості статистичної структури фізичних об'єктів. Дійсно, елемент цієї

матриці r_{ij} характеризує лінійний кореляційний зв'язок між фізичною величиною на i - тій та j - тій станціях. Інші елементи матриці кореляцій характеризують аналогічні кореляційні зв'язки з іншими станціями, тобто рядок чи відповідний стовпець матриці R_X складає поле кореляцій. Полусом цього поля буде та i - та станція, елемент кореляційної матриці для якої розташовується на перетину i -того рядку і j - того стовпця матриці. Очевидно, він дорівнює одиниці. На карті відповідного масштабу проводять ізокореляти - лінії, що з'єднують точки з однаковими значеннями кореляцій. Система ізокорелят дає змогу проаналізувати характер поля кореляцій [13-15].

2.5 Статистичний аналіз екологічної інформації

Поле концентрації забруднюючої речовини в повітряному басейні міста у деякий момент часу формується багатьма факторами, насамперед такими як кількість, характер, режим роботи і розміщення джерел викидів шкідливих речовин, серед яких основними на території міста є промислові підприємства і транспорт.

Оскільки джерела домішок розташовуються в межах граничного шару атмосфери, процеси, що протікають у ньому, впливають на формування полів концентрацій інгредієнтів. Основними механізмами, що приводять до поширення домішки є перенос упорядкованими рухами повітря, а також турбулентними потоками. Особливості структури вертикального профілю швидкості вітру в межах граничного шару атмосфери, інтенсивність турбулентності залежать у значній мірі від термічної стратифікації повітря. В нестійкому граничному шарі виникають мезомасштабні конвективні рухи, які підсилюються турбулентністю. У стійкому граничному шарі турбулентні

вихори мають менший масштаб, але з іншого боку, розвиваються хвильові рухи.

Різний стан граничного шару атмосфери створює певні умови для накопичення або розсіювання домішок в атмосфері. Відбувається еволюторне детерміноване збільшення або зменшення за часом концентрації домішки, що прийнято називати тенденцією, або трендом. На тренди накладаються періодичні коливання, обумовлені добовим, сезонним або річним ходом метеорологічних величин у граничному шарі атмосфери, а також іншими періодичними процесами, що відбуваються в ньому.

Поряд із стійкою еволюторною складовою, процеси формування полів концентрацій домішок містять і випадковий компонент, що виникає внаслідок впливу турбулентності атмосфери і нестационарності роботи джерел. Таким чином, зміна концентрації домішки $q(t)$ у атмосферному повітрі у деякій точці території міста є нестационарним випадковим процесом [16], тобто

$$q(t) = \hat{q}(t) + q_3(t) \quad (2.23)$$

де $\hat{q}(t)$ - детермінована складова, що включає тренд і довгоперіодні коливання;

$q_3(t)$ – квазістационарна випадкова складова процесу.

Детермінована складова $\hat{q}(t)$ дає можливість оцінювати дієвість екологічної політики країни. Погіршення екологічного стану атмосферного повітря свідчить про збільшення антропогенного навантаження, тобто про розвиток промисловості і збільшення кількості автотранспорту. При цьому природоохоронні заходи не відповідають тенденції зазначеного розвитку соціально-економічної сфери.

Випадкова компонента процесу $q_3(t)$ також має важливе значення для оцінки забруднення атмосфери. Характеристики випадкової компоненти дають уявлення про часові масштаби флуктуацій концентрацій інгредієнтів у тій або іншій точці міста, про величини мінливості концентрацій інгредієнтів тощо. Усі ці характеристики можна визначити за допомогою кореляційного і спектрального аналізу, який може бути застосований для квазістаціонарної випадкової складової процесу $q_3(t)$.

Таким чином, виникає задача відділення детермінованої складової від стаціонарної випадкової складової, яка в теорії випадкових процесів визначається задачею фільтрації. Отже, однією з основних задач статистичного аналізу часових рядів концентрацій інгредієнтів, що являють собою нестаціонарні випадкові послідовності, є виділення детермінованих основ процесів і їхній аналіз.

Як буде показано нижче, фільтрація, або згладжування, часових рядів повинна проводитися з урахуванням періодичностей, властивих досліджуваному процесу. Очевидно, що періодичні компоненти часових рядів викликають і самостійний інтерес [16].

Характеристики статистичної структури рядів концентрацій домішки мають велике значення при побудові статистичних моделей, які розробляються для вирішення різних, у тому числі, прикладних задач. До них відноситься задача оцінки вірогідності вимірюваних концентрацій шкідливих домішок у атмосфері, у тому числі і автоматизованими системами контролю. Ще однією важливою задачею є задача розробки статистичних моделей прогнозу рівня забруднення атмосфери з різною завчасністю.

Статистичний аналіз концентрацій, вимірюваних на мережі КВП, дає можливість одержати дані про фонові характеристики забруднення атмосфери, досліджувати просторові кореляційні залежності між

концентраціями інгредієнтів за різних синоптичних умов. Кореляційні зв'язки є основою для побудови статистичних моделей прогнозу рівня забруднення атмосфери міста в цілому, моделей регулювання потужності викиду джерела забруднення з метою досягнення заданих полів концентрацій інгредієнтів при несприятливих метеорологічних умовах, а також оцінки дольової участі джерел викидів у формуванні полів концентрацій шкідливих речовин в атмосферному повітрі промислового міста [16].

Означене коло задач може бути вирішено на основі глибоко та всебічного статистичного аналізу інформації про існуючий стан повітряного басейну міста, отриманої шляхом вимірів на мережі КВП. Однак, вимірювана інформація повинна задовольняти визначеним вимогам, до яких варто віднести вірогідність, систематичність і достатній обсяг, що дозволить сформувати представницькі статистичні сукупності. Крім того, сама вимірювальна мережа повинна бути побудована раціонально, тобто кількість КВП повинна відповідати визначеним вимогам, а місця їх розміщення повинні вибиратися таким чином, щоб вони надавали достатньо повну картину стану забруднення повітряного басейну міста при будь-яких напрямках повітряного переносу.

Визначеним вимогам повинні відповідати і статистичні методи аналізу рядів і полів концентрацій інгредієнтів. Їхня реалізація, по-перше, має надати найбільш повну інформацію про ефективність природоохоронних заходів, проведених як окремими підприємствами, так і в місті в цілому, що дозволить спланувати подальшу природоохоронну роботу. По-друге, вони повинні бути основою для математичних моделей, розроблювальних з метою розв'язання прикладних задач.

Методика дослідження статистичної структури часових рядів концентрації інгредієнтів складається з декількох етапів. Перший з них

полягає у виявленні прихованих періодичностей у рядах концентрації інгредієнту, а другий у згладжуванні часових рядів [16].

За даними численних досліджень, часові ряди концентрацій шкідливих домішок у приземному шарі атмосфери, містять періодичні компоненти, обумовлені хвильовою природою атмосферних процесів.

Існує ряд методів дослідження прихованих періодичностей.

На погляд низки дослідників, найбільш зручним для реалізації є метод, заснований на інтегральному перетворенні Фур'є. Він дозволяє без яких-небудь додаткових досліджень, визначити частоти, амплітуди і початкові фази періодичних компонентів, що містяться в часовому ряді.

Часовий ряд $q(t)$ концентрації інгредієнта, заданий на відрізку часу $t \in [-\tau, \tau]$ є кусково-гладкою функцією часу, яку можна представити суперпозицією гармонік [16]:

$$q(t) = \sum_{k=1}^N A_k \sin(\omega_k t + \varphi_k), \quad (2.24)$$

де A_k – амплітуда k -тої гармоніки;

ω_k – частота k -тої гармоніки;

φ_k – початкова фаза k -тої гармоніки.

Рівняння (2.27) може бути представлене у вигляді:

$$q(t) = \sum_{k=1}^N [a_k \cos \omega_k t + b_k \sin \omega_k t], \quad (2.25)$$

де

$$a_k = A_k \sin \varphi_k, \quad (2.26)$$

$$b_k = A_k \cos \varphi_k. \quad (2.27)$$

З рівнянь (2.26) і (2.27) випливає, зокрема, що

$$\varphi_k = \operatorname{arctg} \frac{a_k}{b_k}. \quad (2.28)$$

Для кусково-гладкої функції $q(t)$, заданої на інтервалі $[-\tau, \tau]$, справедливе перетворення Фур'є:

$$F_\tau(j\omega) = \frac{1}{\tau} \int_{-\tau}^{\tau} q(t) e^{-j\omega t} dt. \quad (2.29)$$

Якщо застосувати формулу Ейлера, то рівняння (2.29) розділяються на дійову та умовну частини [16]:

$$F_\tau(j\omega) = u(\omega) - i\nu(\omega), \quad (2.30)$$

де $i = \sqrt{-1}$ - умовна одиниця, а

$$u(\omega) = \frac{1}{\tau} \int_{-\tau}^{\tau} q(t) \cos \omega t dt, \quad (2.31)$$

$$\nu(\omega) = \frac{1}{\tau} \int_{-\tau}^{\tau} q(t) \sin \omega t dt. \quad (2.32)$$

Якщо частоти гармонійних компонентів не дуже близькі, функції $u(\omega)$ і $\nu(\omega)$ являють собою криві з різко вираженими піками в точках $\omega = \omega_k$.

Висота піків приблизно дорівнює амплітудам парної a_k і непарної b_k складових періодичного коливання з частотою ω_k . Пік амплітуди $A_k = A(\omega_k)$ дорівнює:

$$A(\omega_k) = [u^2(\omega_k) + v^2(\omega_k)]^{1/2}. \quad (2.33)$$

Селективні перетворення (2.31), (2.32) збільшаться, якщо ввести множник Гіббса:

$$u(\omega) = \frac{1}{\tau} \int_{-\tau}^{\tau} \frac{\sin \frac{\pi t}{\tau}}{2t} q(t) \cos \omega t dt, \quad (2.34)$$

$$v(\omega) = \frac{1}{\tau} \int_{-\tau}^{\tau} \frac{\sin \frac{\pi t}{\tau}}{2t} q(t) \sin \omega t dt. \quad (2.35)$$

Інтеграли (2.34) і (2.35) можна обчислити методом парабол.

Через обмеженість інтервалу $[-\tau, \tau]$ і кінцевого числа точок завдання функції, наявної інформації може бути недостатньо для визначення параметрів гармонік з періодом $T > 2\tau$ і $T < \frac{\tau}{m}$. Мініміально і максимально можливі гармоніки мають частоти, розташовані в інтервалі $(\omega_{\min}, \omega_{\max})$ де

$$\omega_{\min} = \frac{\pi}{\tau}, \omega_{\max} = \frac{m\pi}{\tau}.$$

Інтервал дискретності $\Delta\omega$ при чисельному інтегруванні необхідно вибирати з урахуванням властивостей множників Гіббса [16], тобто

$$\Delta\omega = \frac{4,5}{\tau}. \quad (2.36)$$

В цьому випадку вплив амплітуд сусідніх за частотою гармонік не перевершує 0,05 від амплітуди. Для малозабезпечених піків може бути застосований відомий фільтр Тьюкі [16]:

$$\tilde{A}(\omega_i) = 0,25A(\omega_{i-1}) + 0,5A(\omega_i) + 0,25A(\omega_{i+1}). \quad (2.37)$$

Визначення періодичностей у часовому ряді, здійснюється з урахуванням піків амплітуд, що виходять за довірчу границю. Для побудови довірчої границі приймається гіпотеза про те, що множина піків амплітуд $A(\omega_k)$ на частотах ω_k , підпорядковується нормальному закону розподілу. Тоді з ймовірністю 0,68 довірна границя дорівнює $\bar{A} + \sigma_A$, а з ймовірністю 0,95 вона має значення $\bar{A} + 2\sigma_A$. Початкова фаза кожної з них знаходиться за формулою:

$$\varphi_k = \arctg \frac{u_k}{v_k}. \quad (2.38)$$

По початковій фазі можна знайти точку h_k на осі часу, що є початком коливання. Для цього використовується формула:

$$h_k = \begin{cases} \frac{(\pi + \varphi_k)T_k}{2\pi}, & \text{при } \varphi_k \leq 0, \\ \frac{\varphi_k T_k}{2\pi}, & \text{при } \varphi_k > 0. \end{cases} \quad (2.39)$$

Часовий ряд концентрацій інгредієнтів являє собою реалізацію нестационарного випадкового процесу $q(t)$. Такий випадковий процес, як зазначено вище, може розглядатися як сума детермінованої і випадкової компоненти (2.26). У свою чергу, детермінована компонента $\hat{q}(t)$ складається з трендів $q_1(t)$ і періодичних складових $q_2(t)$, що характеризує в залежності від інтервалу дискретності часового ряду віковий, річний або добовий хід досліджуваного процесу.

Детермінована основа процесу виділяється шляхом фільтрації, або згладжування вихідного часового ряду.

Фільтрація у більшості випадків здійснюється за допомогою операції експоненціального згладжування, що у загальному вигляді визначається формулою:

$$q_1(t) = (1 - \alpha)^{t_0} q_0 + \alpha \sum_{k=0}^{t_0-1} (1 - \alpha)^k q(t_0 - k), \quad (2.40)$$

де α - стала згладжування.

Оскільки $0 \leq \alpha \leq 1$, поточна оцінка згладжуючої функції в момент t_0 дорівнює лінійній комбінації значень у всіх точках заданого ряду від 0 до t з вагами згладжування, експоненціально зменшеними від середини відрізка.

Одним з видів експонентного згладжування є ковзне осереднення, яке можна представити як:

$$q_1(t_k) = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=k-n/2}^{k+n/2} \alpha_i q(t)_i, \quad (2.41)$$

де α_i – ваговий множник;

n – кількість точок, по яких робиться згладжування;

$K = 1 + n/2, 2 + n/2, \dots, m + n/2, \dots, N' + n/2$; $N' = N + (n-1)$;

N – кількість членів досліджуваного ряду.

Якщо в рівнянні (2.43) $\alpha_i = 1 \quad \forall i = \overline{1, n}$, то оператор згладжування визначає просте ковзне осереднення.

Просте ковзне осереднення, однак, не може бути віднесене до експоненціального згладжування. У експоненціальному згладжуванні за допомогою ковзного осереднення задовольняючи результати можуть надати фільтри з тригонометричними або експоненціальними ваговими множниками. Тригонометричний фільтр визначається рівнянням

$$\alpha_i = 1 + \cos \frac{2\pi(k-i)}{n}, \quad (2.42)$$

де k - центр відрізка згладжування.

Як впливає з роботи [16], кількість точок, які використані при згладжуванні випадкового процесу, повинна бути досить великою: $6 < n < 200$, оскільки, чим менше n , тим швидшою є реакція фільтра, але тим гірше його фільтруючі якості, і навпаки. Отже, завдання полягає в правильному виборі періоду осереднення. Однак, обґрунтованих рекомендацій з вибору довжини відрізка згладжування не існує.

При занадто великому періоді згладжування з детермінованої складової $\hat{q}(t)$ відфільтровується певна частина періодичних компонент, що переходять у випадкову компоненту. Навпаки, якщо період осереднення малий, то частина випадкової компоненти переходить у складову $\hat{q}(t)$, а випадкова компонента $q_3(t)$ здобуває властивості “білого шуму”.

Для виділення з вихідного ряду детермінованої складової необхідно в залежності від сутності досліджуваного процесу, вибрати довжину відрізка згладжування, що відповідала би періоду гармонійного коливання, властивому цьому процесу. Вибір періодичності з тих, які є у наявності у досліджувальному процесі визначається дослідником в залежності від того, які періодичності коливання необхідно відфільтрувати [16].

3 СТАН ЗАБРУДНЕННЯ АТМОСФЕРНОГО ПОВІТРЯ М. ОДЕСА ФОРМАЛЬДЕГІДОМ

В Україні в 2010 р. у 86 % від кількості міст, де проводились спостереження за вмістом формальдегіду, спостерігалось перевищення ГДК за середньорічними концентраціями, в окремих містах середньорічні концентрації сягали 5 ГДК і вище (Лисичанськ, Маріуполь, Рубіжне, Сєвєродонецьк, Дніпродзержинськ і Одеса), в Києві середньорічна концентрація становила 2,7 ГДК. Враховуючи те, що формальдегід є алергеном та канцерогеном, може спричиняти до виникнення онкологічних захворювань та здійснює на організм людини загальнотоксичну дію, дослідження його вмісту у повітрі (особливо густозаселених районів), основних джерел надходження та фотохімічних реакцій за його участю набувають особливої актуальності, адже, знання цих особливостей дадуть змогу наблизитися до вирішення проблеми прогнозування та зниження концентрацій цієї домішки у повітрі [17].

У 2015 році середня за рік концентрація формальдегіду у містах України, де проводились спостереження, була на рівні 2,7 гранично допустимих концентрацій [18].

3.1 Статистична характеристика часових рядів концентрацій формальдегіду

В результаті опрацювання вихідних даних отримана хронологічна вибірка концентрацій формальдегіду ($\text{мкг}/\text{м}^3$) в атмосфері міста. Виконана оцінка однорідності членів статистичної сукупності за допомогою критерію Стьюдента [5]. Однорідні вибірки дозволили отримати часові ряди

середньодобових значень вмісту формальдегіду, на основі яких були розраховані значення середньомісячних концентрацій.

Емпіричним законом розподілу випадкової величини, до яких відносяться й концентрації забруднюючих речовин в атмосферному повітрі є гістограма розподілу інтегральних ймовірностей. Важливими статистичними характеристиками стохастичного ряду є його максимальне і мінімальні значення за умови перевірки однорідності членів ряду, а також середні значення і середньоквадратичне відхилення.

Саме ці характеристики дають можливість проаналізувати просторово-часову динаміку розподілу забруднюючої речовини.

У табл. 3.1 наведені статистичні параметри середньомісячних концентрацій формальдегіду за період який досліджується. Як свідчать дані таблиці 3.1, середньомісячні концентрації формальдегіду на всіх постах спостережень значно перевищують ГДК_{с.д.} (3 мкг/м³). При цьому, мінімальні середньомісячні концентрації більші за значення санітарного нормативу як мінімум у 2,9 рази. Середні концентрації домішки складають від 5,16 ГДК_{с.д.} на КВП №10, до 5,8 ГДК_{с.д.} на КВП №18.

На рис. 3.1 представлені гістограми розподілу середньомісячних концентрацій формальдегіду в атмосфері м. Одеса. Порівняння гістограм свідчить що закони розподілу концентрації формальдегіду у різних районах міста суттєво не відрізняються. Найбільш імовірні середньомісячні концентрації формальдегіду на всіх постах спостережень більш ніж у п'ять разів перевищують ГДК_{с.д.}.

Таблиця 3.1 – Значення статистичних оцінок моментів розподілу рядів середньомісячних концентрацій формальдегіду (мкг/м³) на КВП м. Одеса (2006 – 2015рр.)

	КВП №10	КВП №17	КВП №18	КВП №19
n	120	120	120	120
x_{min}	8,68	9,40	8,60	9,28
x_{max}	28,58	25,04	26,08	24,68

\bar{x}	15,48	17,05	17,41	15,70
S_x	3,69	3,33	3,68	3,55

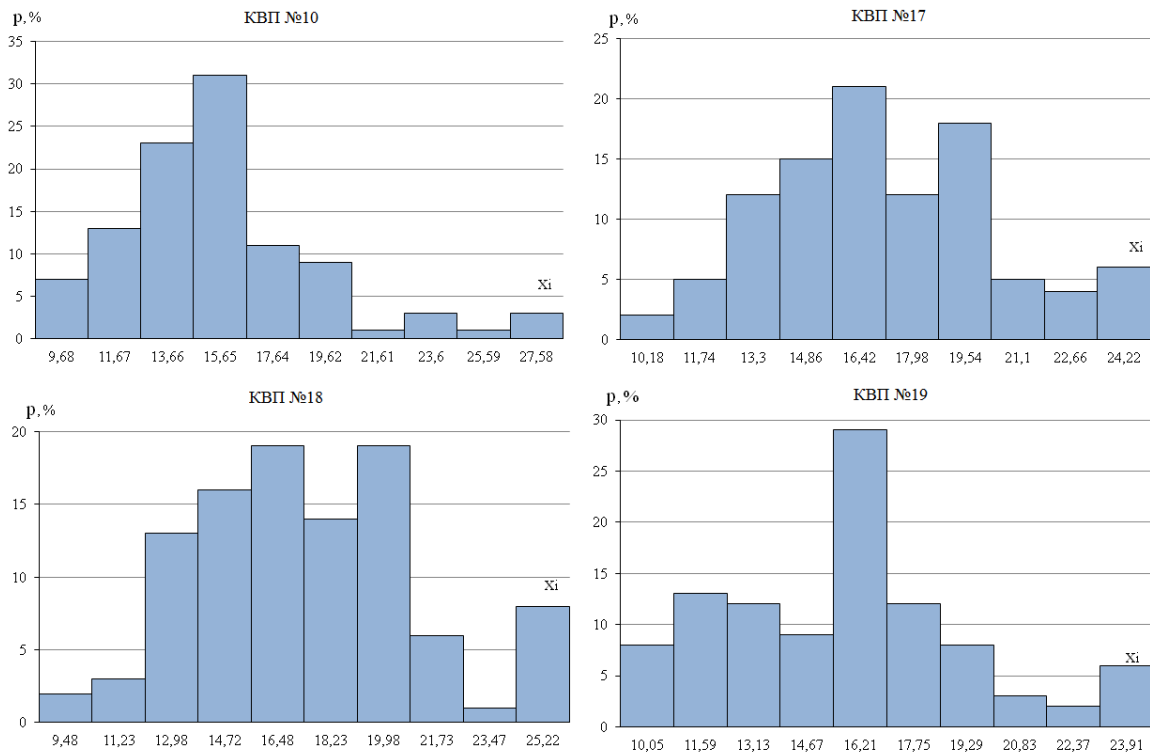


Рис. 3.1 – Гістограми розподілу середньомісячних концентрацій формальдегіду ($\text{мкг}/\text{м}^3$), м. Одеса, 2006 – 2015 рр.

Аналіз гістограм розподілу середньомісячних концентрацій домішки показав, що на КВП №10 87% повторюваності концентрацій припадає на діапазон від 10,7 до 20,6 $\text{мкг}/\text{м}^3$, на посту №17 цей діапазон складає 11,0 – 21,9 $\text{мкг}/\text{м}^3$, 84 % концентрацій на КВП №18 знаходяться у діапазоні від 10,3 до 20,8 $\text{мкг}/\text{м}^3$, 82 % середньомісячних концентрацій на КВП №19 знаходяться у межах від 10,8 до 20,1 $\text{мкг}/\text{м}^3$. Таким чином можна стверджувати про значну небезпеку забруднення атмосферного повітря формальдегідом до рівнів від 3,4 до 7,3 ГДК_{с.д.}.

Великий інтерес представляють концентрації формальдегіду на КВП №8 (рис. 3.2). Даний пост розглядається в якості фонового, оскільки знаходиться у прибережній зоні моря у віддаленні від промислових джерел забруднення. Як видно з рисунку, навіть у прибережній зоні моря вміст

формальдегіду в атмосферному повітрі перевищує встановлений гігієнічний норматив. Виключенням є травень та червень 2015 р.

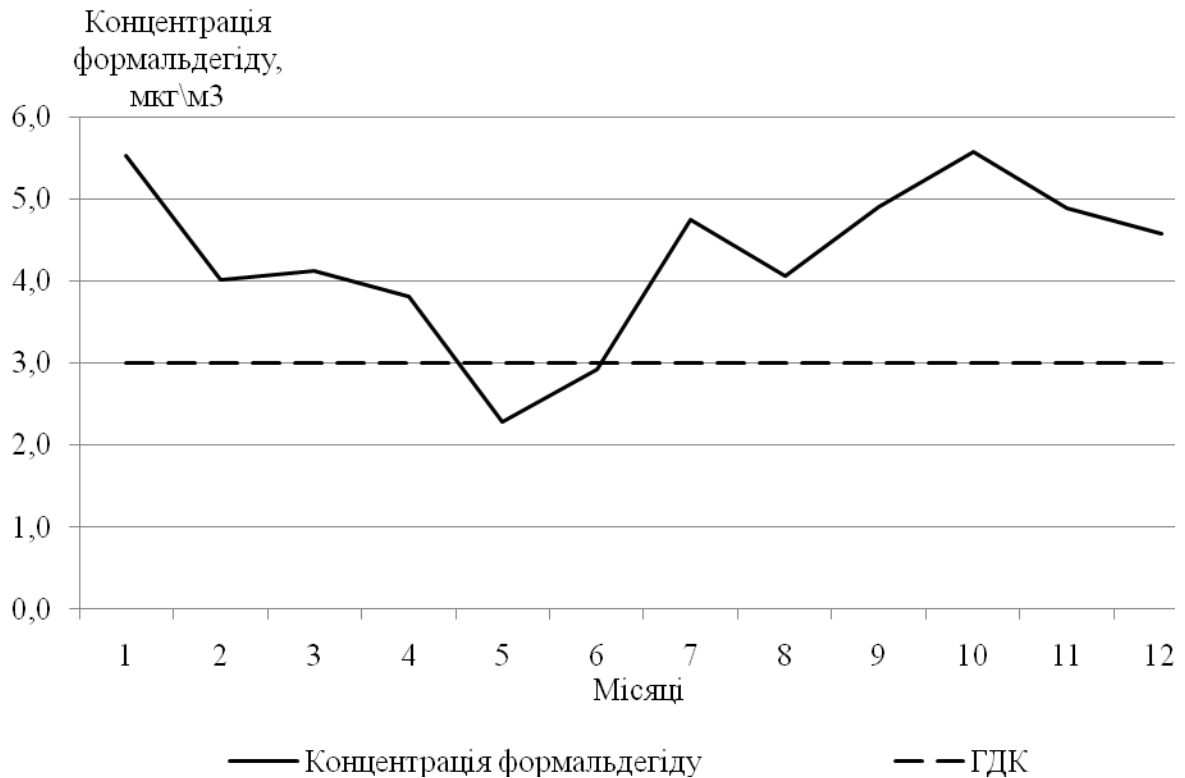


Рис. 3.2 – Ряд середньомісячних концентрацій формальдегіду (мкг/м³, м. Одеса, КВП №8, 2015 р.)

За традиційною класифікацією, що використовується для всіх джерел забруднювальних домішок атмосфери, джерела формальдегіду можна розподілити на дві основні групи – природні та антропогенні.

Серед антропогенних джерел викидів формальдегіду основними є стаціонарні установки для спалювання викопного палива, сміттєспалювальні заводи, а також двигуни внутрішнього згорання. Для міста Одеса основним джерелом викидів цієї домішки можна вважати саме автотранспорт.

Слід зазначити, що обсяги надходження формальдегіду в атмосферне повітря від різних автомобілів значною мірою визначаються типом пального – найбільша кількість цієї забруднювальної речовини надходить в повітря від автомобілів, що працюють на метані. Саме зі зростанням частки автомобільного транспорту, який працює на природному газі, і може бути

пов'язано підвищення концентрацій формальдегіду у повітрі Одеси, що спостерігається протягом останнього часу.

За даними Головного управління статистики в Одеській області, з січня 2011 року по грудень 2015 обсяги продажу стисненого та скрапленого газу на АЗС Одеської області зросли вдвічі (рис. 3.3). Це свідчить про істотне зростання кількості автомобілів працюючих на даному виді пального.

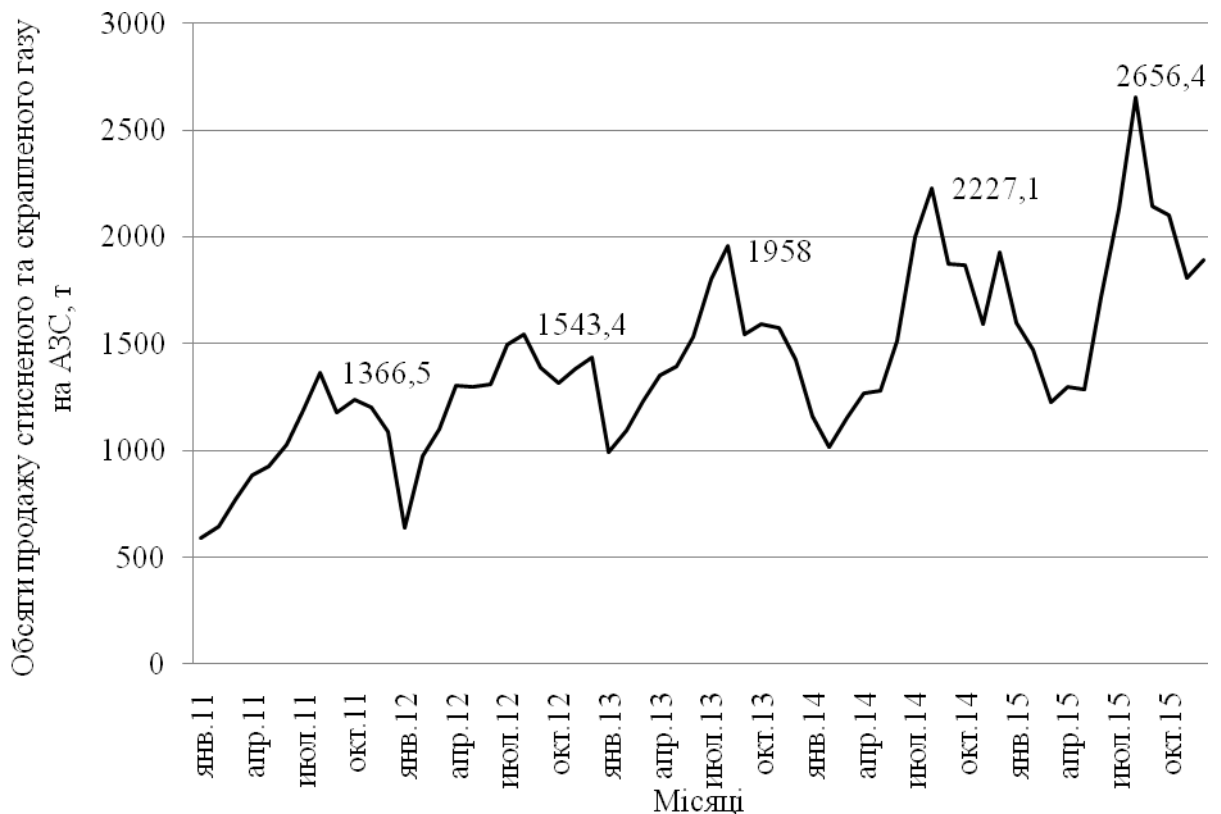


Рис. 3.3 – Обсяги продажу стисненого та скрапленого газу на АЗС Одеської області (т), 2011 – 2015 рр.

Не слід забувати, що утворенню формальдегіду сприяють також процеси фотохімічного окислення вуглеводнів. Накопичення цієї домішки у приземному шарі повітря активно відбувається в умовах високих температур атмосферного повітря, маловітряної погоди та значного надходження сонячної радіації. Саме такі погодні умови характерні для Одеси в теплий період року в умовах щільної забудови міської території і є оптимальними

для накопичення домішок-попередників та утворення формальдегіду в результаті фотохімічних реакцій.

3.2 Аналіз полів забруднення атмосферного повітря м. Одеса формальдегідом

Як було вказано вище, на основі вихідних даних були отримані середньомісячні концентрації на домішки на постах спостережень за увесь період спостереження. Отримані середньомісячні значення, дозволили побудувати поля середніх значень вмісту домішки у повітрі.

Оскільки для м. Одеса основним джерелом надходження формальдегіду та його прекурсорів є автотранспорт, то є сенс розглянути поля забруднення у місяці найгірших умов для утворення формальдегіду (січень) та пікових продажів стисненого та скрапленого газу на АЗС та найсприятливіших умов утворення (липень). На рис. 3.3 представлений розподіл формальдегіду в атмосфері міста у січні.

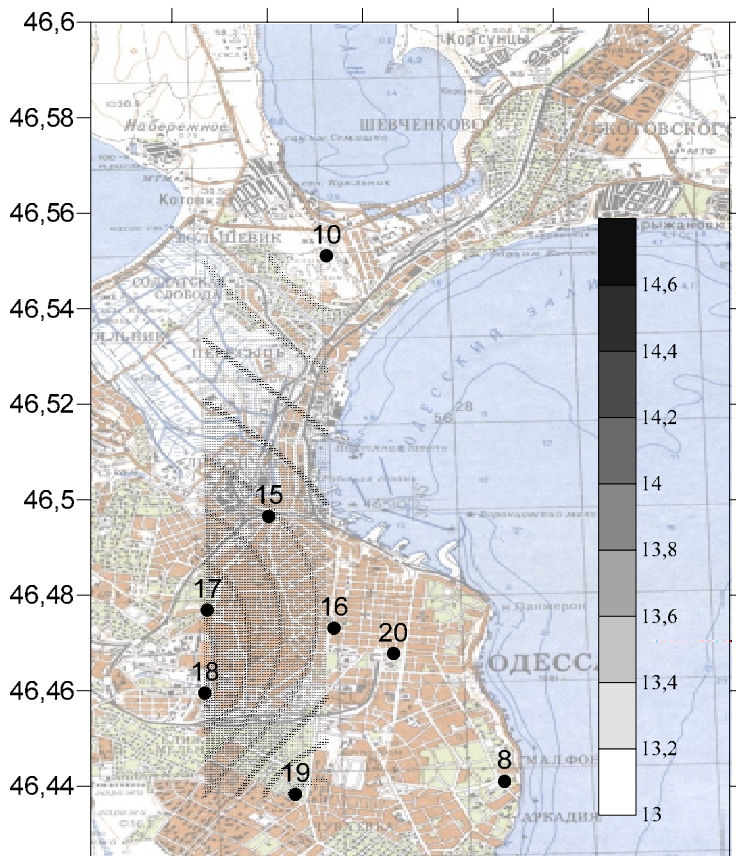


Рис. 3.4 – Поле середньомісячних значень концентрацій формальдегіду
($\text{мкг}/\text{м}^3$, січень, 2006-2015 рр.)

Як видно з рисунку 3.4, найбільші концентрації формальдегіду спостерігаються в районі КВП №17 та КВП №18 (автовокзал, вул. Балківська).

Подібна ситуація спостерігається і влітку (рис. 3.5). суттєвої відмінності між полями не спостерігається. Проте з рисунку видно, що в літній період загальний вміст формальдегіду в атмосферному повітрі збільшується. Це відбувається з огляду на умови утворення домішки в атмосфері.

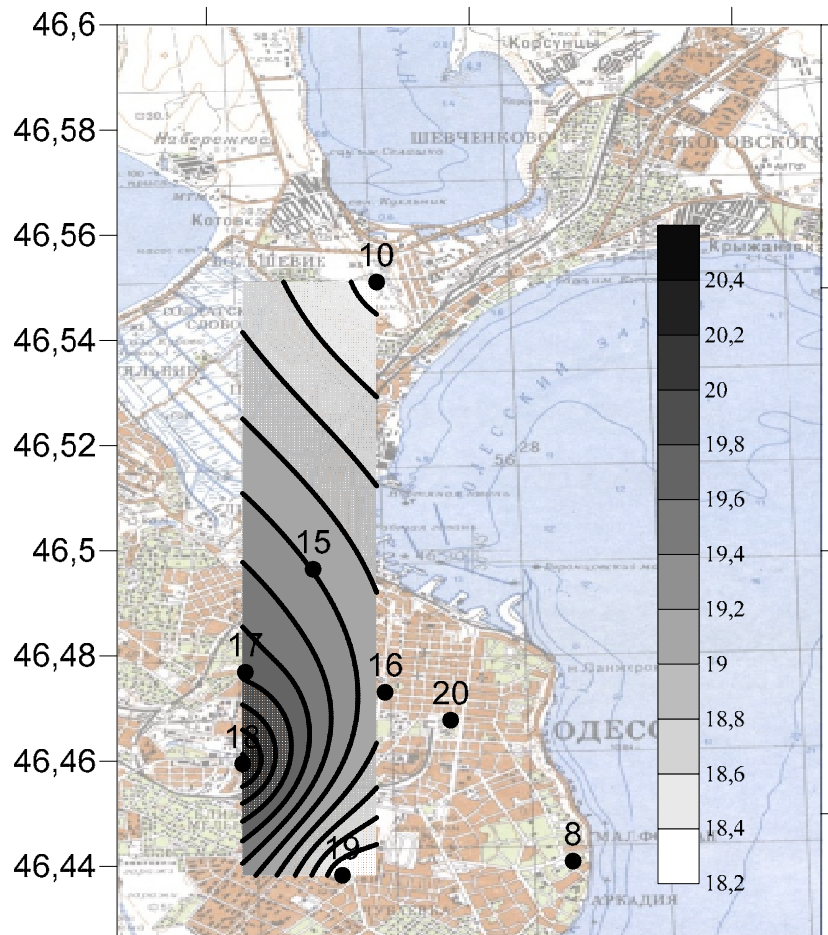


Рис. 3.5 – Поле середньомісячних значень концентрацій формальдегіду
($\text{мкг}/\text{м}^3$, липень, 2006-2015 рр.)

Важливою складовою коваріаційного аналізу є розгляд полів середніх квадратичних відхилів, що характеризують її мінливість.

В даній магістерській кваліфікаційній роботі, на основі вихідних даних вмісту формальдегіду в атмосфері, були отримані поля середніх квадратичних відхилів (СКВ) для центральних місяців зимового та літнього сезонів.

На рисунку 3.6 представлено поле середніх квадратичних відхилень концентрацій формальдегіду у січні.

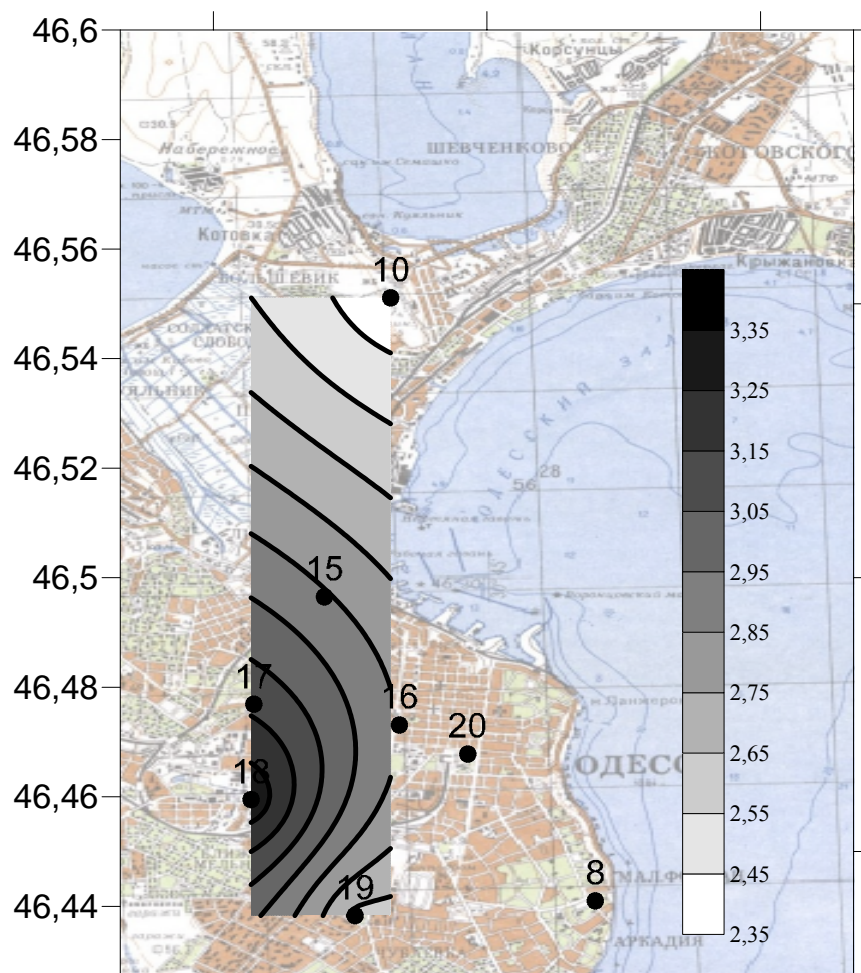


Рис. 3.6 – Поле середніх квадратичних відхилень концентрацій формальдегіду ($\text{мкг}/\text{м}^3$, січень, 2006-2015 рр.)

З рисунку добре видно, що область максимальних значень концентрацій формальдегіду в районі вул. Балківської збігається з центром максимальної мінливості вмісту домішки.

В цілому, по місту Одеса в розглядуваний період, відбувається зменшення середніх квадратичних відхилів від центру максимуму СКВ на північ. Слід відзначити, що мінливість вмісту формальдегіду по місту знаходиться в межах 1 мкг/м^3 .

Зовсім інша ситуація спостерігається влітку (рис. 3.7).

У липні, на фоні стабільно високих концентрацій формальдегіду, збільшується мінливість цих концентрацій. Як видно з рисунку в районі автовокзалу розташовується мінімум СКВ. При цьому значно зростають просторові градієнти середніх квадратичних відхилень. Розмах значень СКВ також зростає майже вдвічі ($1,8 \text{ мкг/м}^3$).

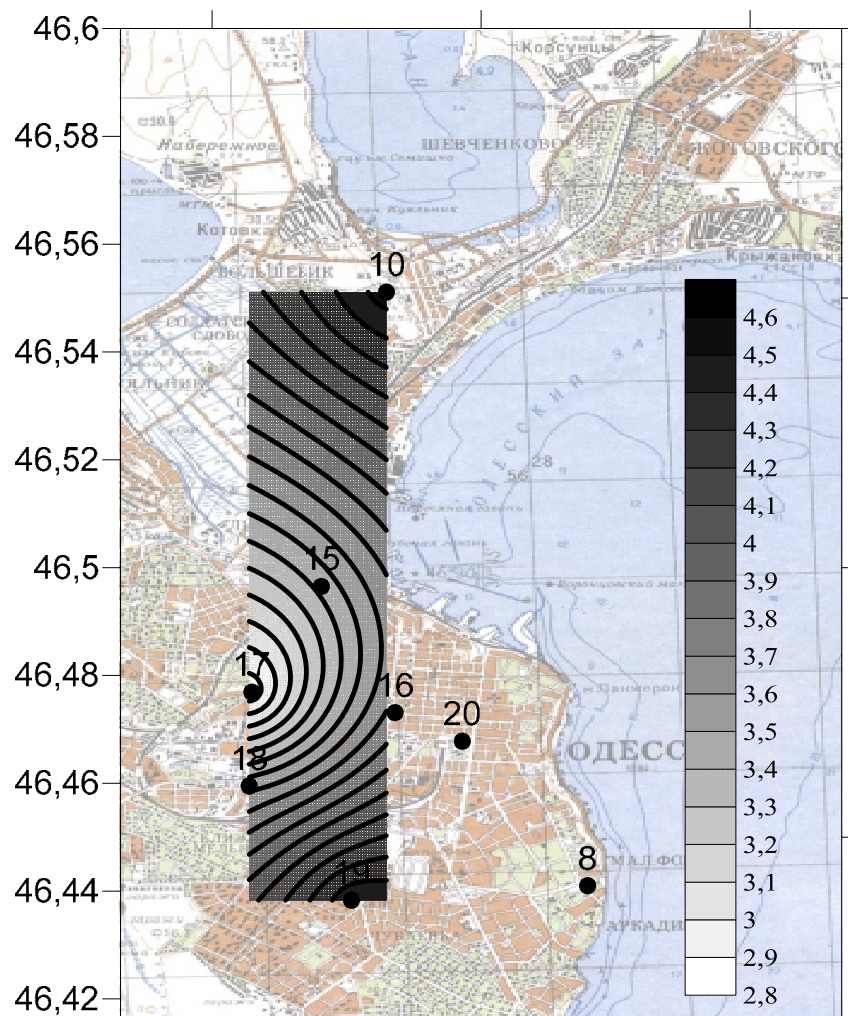


Рис. 3.7 – Поле середніх квадратичних відхилень концентрацій формальдегіду (мкг/м^3 , липень, 2006-2015 рр.)

Така ситуація свідчить про те, що влітку в районі центрального автовокзалу міста, навантаження на атмосферне повітря створюване формальдегідом стабільне, без значних перепадів.

Цілком ймовірно, що подібний характер розподілу СКВ пов'язаний, перш за все зі збільшенням потоку авто та пасажирського транспорту в районі КВП №17. Масовий перехід перевізників на зріджений газ, через дороговизну бензину, тільки підсилює емісію формальдегіду та його прекурсорів в приземний шар атмосфери у вказаному районі.

3.3 Характеристика детермінованої складової часових рядів концентрації діоксиду азоту

Для часових рядів середньомісячних концентрацій формальдегіду на КВП міста, за методикою наведеною в [16] визначені приховані періодичності.

Як свідчить табл. 3.2, в часових рядах присутні статистично значущі коливання з періодом близько одного року. В той же час, на посту 18 виявлено ще одне коливання з періодом близько 3-х місяців.

Таблиця 3.2 – Приховані періодичності в часових рядах середньомісячних концентрацій формальдегіду на КВП міста Одеса

k	$\omega_k, \text{місяць}^{-1}$	$T_k, \text{місяць}$	$T_k, \text{рік}$	$A_k, \text{мкг/м}^3$
КВП 10				
6	0,511	12,299	1,02	1,73
КВП 17				
6	0,511	12,299	1,02	2,01
КВП 18				
6	0,511	12,299	1,02	2,06
28	2,189	2,9	0,24	1,05
КВП 19				
6	0,511	12,299	1,02	1,79

На рис. 3.8 наведено графіки детермінованої складової часових рядів концентрації домішки, які побудовано з урахуванням максимальної періодичності процесу.

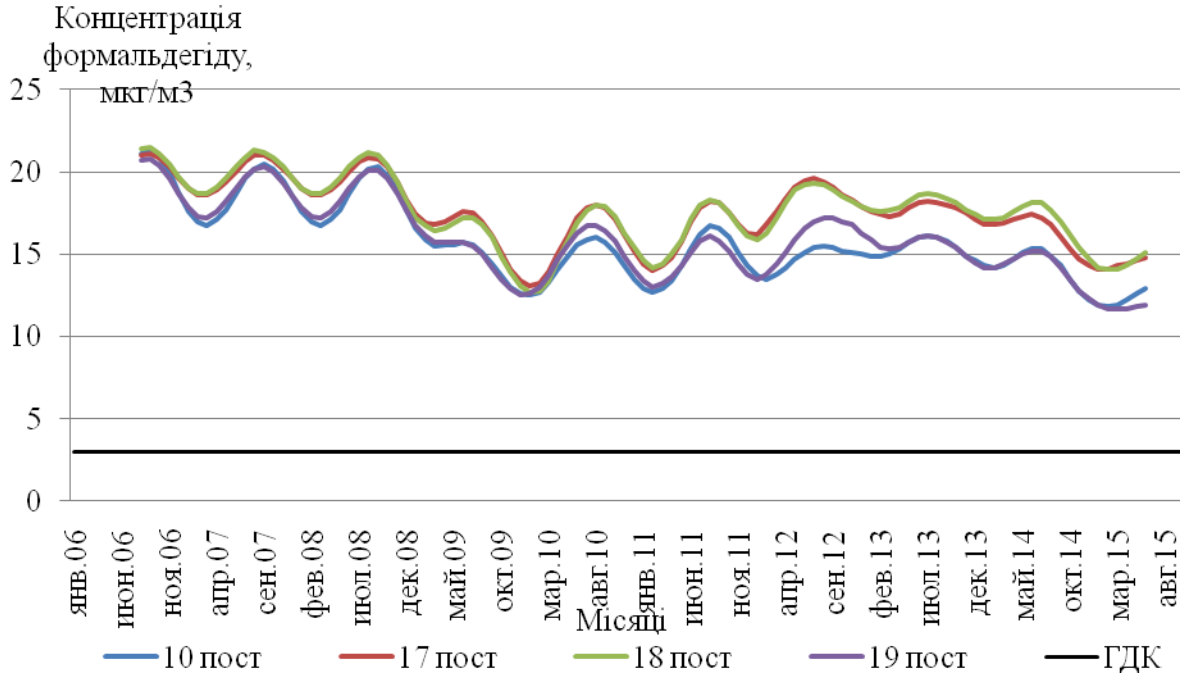


Рис. 3.8 – Згладжені ряди середньомісячних концентрацій формальдегіду (мкг/м³), м. Одеса, 2006 – 2015 рр.

Як видно з рисунку, концентрації формальдегіду в атмосферному повітрі міста стабільно вищі за санітарно-гігієнічний норматив. Слід відмітити, що з 2006 по 2015 роки спостерігається тенденція до певного зменшення середньомісячних значень концентрації формальдегіду.

ВИСНОВКИ

Розвиток сучасної промисловості і сфери послуг, а також використання біосфери і її ресурсів, що розширюється, приводить до зростаючого втручання людини в матеріальні процеси, що протікають на планеті. Пов'язані з цим плановані і усвідомлені зміни матеріального складу (якості) навколишнього середовища направлені на поліпшення умов життя людини в технічному і соціально-економічному аспектах. У останні десятиліття в процесі розвитку технології була залишена без уваги небезпека ненавмисних побічних дій на людину, живу і неживу природу. Це можна, мабуть, пояснити тим, що раніше вважали, що природа володіє необмеженою здатністю компенсувати дію людини, хоча вже сторіччя відомі необоротні зміни навколишнього середовища, наприклад, вирубки лісів з подальшою ерозією ґрунту. Сьогодні не можна виключати непередбачені дії на легко ранимі області екосфери в результаті активної діяльності людини.

Забруднення атмосферного повітря формальдегідом є одним з дуже небезпечних факторів негативного впливу на стан навколишнього природного середовища. Від якості атмосферного повітря, який є найголовнішим ресурсом всього живого на Землі, залежить здоров'я населення будь-якої країни.

Формальдегід є газоподібною забруднювальною речовиною, вміст якої у повітрі регулюється як природними процесами (лісові пожежі, вулканічні гази, виділення рослинами і тваринами), так і антропогенною діяльністю (викиди теплових електростанцій, промислових підприємств, сміттєспалювальних заводів, двигунів внутрішнього згорання), а також процесами фотохімічного окислення інших забруднювальних речовин прекурсорів у приземному шарі атмосфери. За наявності в повітрі оксидів

азоту, що є типовим для великих промислових міст України зі значною кількістю автотранспорту, утворення формальдегіду з органічних домішок відбувається за участі атомів кисню та озону, що утворюються в результаті фотолізу NO_2 .

На сьогоднішній день Одеса входить до п'ятірки найбільш забруднених міст країни. Дослідження концентрацій формальдегіду показали, що у повітрі міста підвищений вміст даної забруднювальної речовини більше ніж у 3 рази. Основним джерелом викидів цієї домішки можна вважати саме автотранспорт.

На теперішній час зменшення забруднення атмосферного повітря токсичними речовинами автомобільним транспортом, є однією з найважливіших проблем, що стоять перед людством.

Аналіз вихідної інформації показав що, середньомісячні концентрації формальдегіду на всіх постах спостережень значно перевищують ГДК_{с.д.}. При цьому, мінімальні середньомісячні концентрації більші за значення санітарного нормативу як мінімум у 2,9 рази. Середні концентрації домішки складають від 5,16 ГДК_{с.д.} на КВП №10, до 5,8 ГДК_{с.д.} на КВП №18.

Така ситуація зберігається навіть навіть у прибережній зоні моря, де вміст формальдегіду в атмосферному повітрі перевищує встановлений гігієнічний норматив. Виключенням є травень та червень 2015 р.

Суттєвої відмінності формування полів середньомісячних значень у літній та зимовий сезони не спостерігається. Проте, в літній період загальний вміст формальдегіду в атмосферному повітрі збільшується. Це відбувається з огляду на умови утворення домішки в атмосфері.

Взимку область максимальних значень концентрацій домішки в районі вул. Балківської збігається з центром максимальної мінливості вмісту домішки.

У липні, на фоні стабільно високих концентрацій формальдегіду, збільшується мінливість цих концентрацій. При цьому значно зростають просторові градієнти середніх квадратичних відхилень. Розмах значень СКВ також зростає майже вдвічі.

В часових рядах присутні статистично значущі коливання з періодом близько одного року. Слід відмітити, що з 2006 по 2015 роки спостерігається тенденція до певного зменшення середньомісячних значень концентрації формальдегіду.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Небілий Б., Наука про навколишнє середовище: Як влаштований світ: У 2-х т. Т. 1,2. Пер. з англ. - М.: Мир, 1993. – с. 658.
2. Экология города: Учебник, Под ред. Стольберга. Ф. В. - К.: Либра, 2004. - 464 с.
3. Зоніс С. А., Справочник химика, том 2, Л.: Изд. Химия, 1971г.-1168 с.
4. Долина Л. Ф. Мониторинг окружающей среды и инженерные методы охраны биосферы. Часть 1. Основы мониторинга. - Днепропетровск.: Континент, 2004, - 165 с.
5. Курчатова Г., Калпазанов Й. Загрязнение атмосферного воздуха формальдегидом // Гигиена и санитария. - 1975, № 11 с.86-88.
6. Ревич Б. А. Загрязнение окружающей среды и здоровье населения. Введение в экологическую эпидемиологию : Учеб. пособие /М.: МНЭПУ , 2001.
7. Какарека С. В. Анализ и оценка источников выбросов формальдегида в атмосферный воздух на территории Беларуси / С. В. Какарека,, Ю. Г. Ашурко // Природопользование. – 2012. - Вып. 21. - с. 75-82.
8. Скубневская Г. И. Загрязнение атмосферы формальдегидом: [монография] / Г. И. Скубневская, Г. Г. Дульцева. - Новосибирск, 1994. - 70 с.
9. Костюк І. Ф., Капустник В. А., Професійні хвороби: Підручник. - 2-е вид., переробл. і доп. - К.: Здоров'я, 2003. - 194 с.
10. Бургаз О. А., Тимошук М. О. Забруднення атмосферного повітря м. Одеса формальдегідом. Збірник матеріалів Міжнародної наукової конференції молодих вчених «Регіональні проблеми охорони довкілля». 30 травня - 1 червня 2018 р. м. Одеса: ОДЕКУ.
11. Лоева І. Д., Снісаренко В. В. Часові зміни концентрації діоксиду азоту в атмосферному повітрі м. Одеса. Науковий вісник Херсонського

державного університету. Серія географічні науки. Херсон. 2017 р. Вип. 7. С 137 - 178.

12. Просторово - часова оцінка і діагноз стану забруднення атмосферного повітря м.Одеса. Звіт про науково-дослідну роботу (проміжний). № держреєстрації 0117U002426. Одеса. ОДЕКУ. 2017 р 56 с.

13. Школьний Є. П., Лоева І. Д., Гончарова Л. Д. Обробка та аналіз гідрометеорологічної інформації. - Одеса, 1999. - 623 с.

14. Гончарова Л. Д., Школьний Є. П. Методи обробки та аналізу гідрометеорологічної інформації (збірник задач і вправ): Навчальний посібник. - Одеса: Екологія, 2007. - 464 с.

15. Школьний Є. П., Гончарова Л. Д., Миротворська Н. К. Методи обробки та аналізу гідрометеорологічної інформації (збірник задач і вправ): Навчальний посібник. - Одеса, 2000. - 420 с.

16. Лоева І. Д. Оцінка стану забруднення атмосферного повітря великого міста: методи аналізу, прогнозу, регулювання. Монографія./ І. Д. Лоева, О. Г. Владимірова, В. А. Верлан. – Одеса: Екологія, 2010. – 224 с.

17. Шевченко О. Г., Кульбіда М. І., Сніжко С. І., Щербуха Л. С., Данілова Н. О. Рівень забруднення атмосферного повітря міста Києва формальдегідом. Український гідрометеорологічний журнал. Одеса: Вид-во ПП «ТЕС». 2014. №14. с. 5 - 15.

18. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні у 2015 році. К.: Міністерство екології та природних ресурсів України, ФОП Грінь Д. С. 2017 - 308 с.