

3. ЗАМЪРСЯВАНЕ СЪС СЕРЕН ДИОКСИД

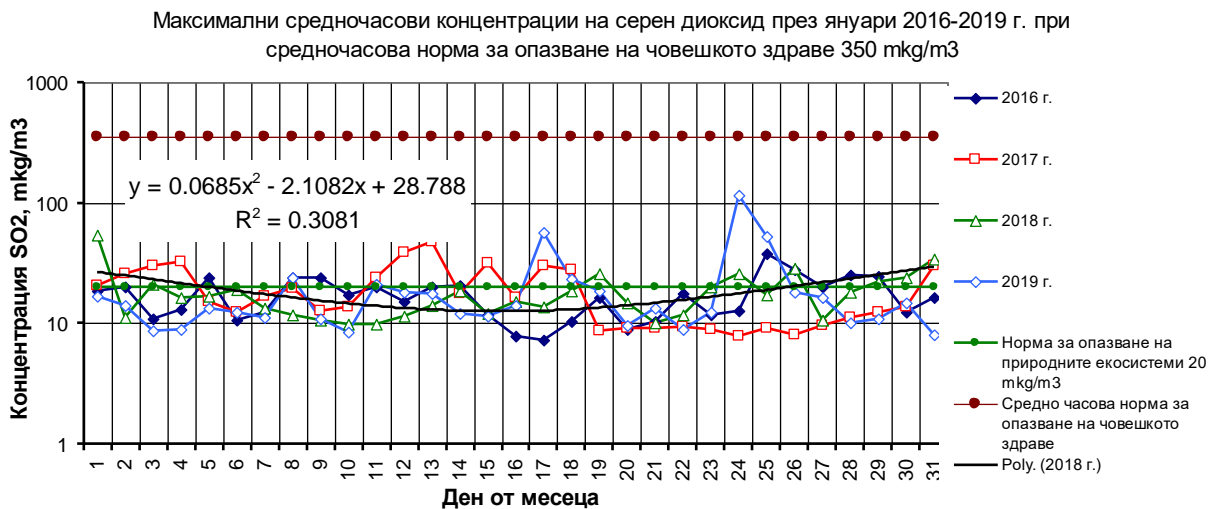
Най-чести източници на емисии на серен диоксид са от изгаряне на изкопаеми горива, съдържащи сяра - въглища и нефт и естествената вулканична активност. Антропогенното замърсяване със сяра надвишава два пъти природното. Повечето серен диоксид във въздуха се дължи преди всичко на изгарянето на въглища и нефт в топлоцентрали и електроцентрали. Емитира се и от влакове, кораби и двигатели, които са на гориво с високо съдържание на сяра.

При постъпване в атмосферата серният диоксид претърпява редица химически превръщания. В резултат на фотохимично окисляване се превръща в серен анхидрит (SO_3). Той реагира с водните пари и се образуват аерозоли на сярната киселина (H_2SO_4).

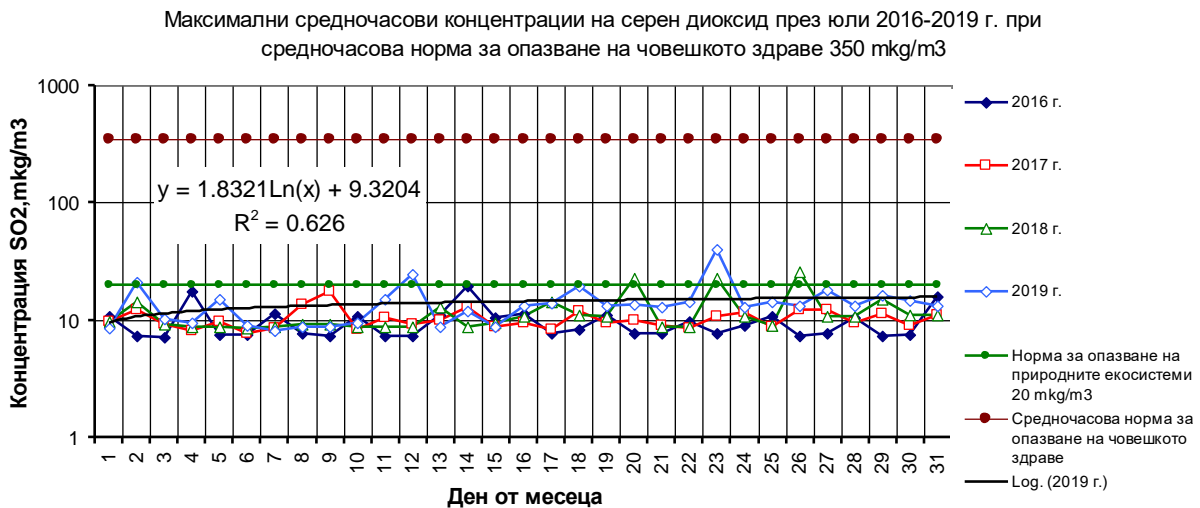
Основна част от емитирания серен диоксид образува във влажния въздух полихидрат ($\text{SO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) - серниста киселина (H_2SO_3). Тя постепенно се окислява до сярна киселина.

Аерозолите на сернистата и на сярната киселина предизвикват кондензация на водните пари в атмосферата и т.нар. „киселинни валежи”, под формата на дъжд, сняг или мъгла.

3.1. ДИНАМИЧНИ РЕДОВЕ



Фиг. 3.1. Динамични редове на максималните средночасови концентрации на серен диоксид през януари 2016-2019 г.



Фиг. 3.2. Динамични редове на максималните средночасови концентрации на серен диоксид през юли 2016-2019 г.

Анализът на динамичните редове показва, че:

1) Максималните средночасови концентрации са много по-малки от нормата за опазване на човешкото здраве - 350 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

2) Нормата за опазване на природните екосистеми $20 \mu\text{m}^3$ се превишава през зимните месеци многократно, като продължителността на превишаванията достига до 3-5 дена. През 2017 и 2019 г. превишаванията са най-чести.

3.2. ТРЕНД НА КОНЦЕНТРАЦИИТЕ

Изведени са трендовите модели на концентрацията на серен диоксид.

На фиг. 1 е показан регресионния модел на тренда за 2018 г.:

$$y = 0.0685x^2 - 2.1082x + 28.788.$$

Изборът на вида на модела е извършен с коефициента на детерминация R^2 , който е 0.3081. Моделът е полиномен от втора степен.

На фиг. 2 е показан регресионния модел на тренда за 2019 г.:

$$y = 1.8321\ln(x) + 9.3204.$$

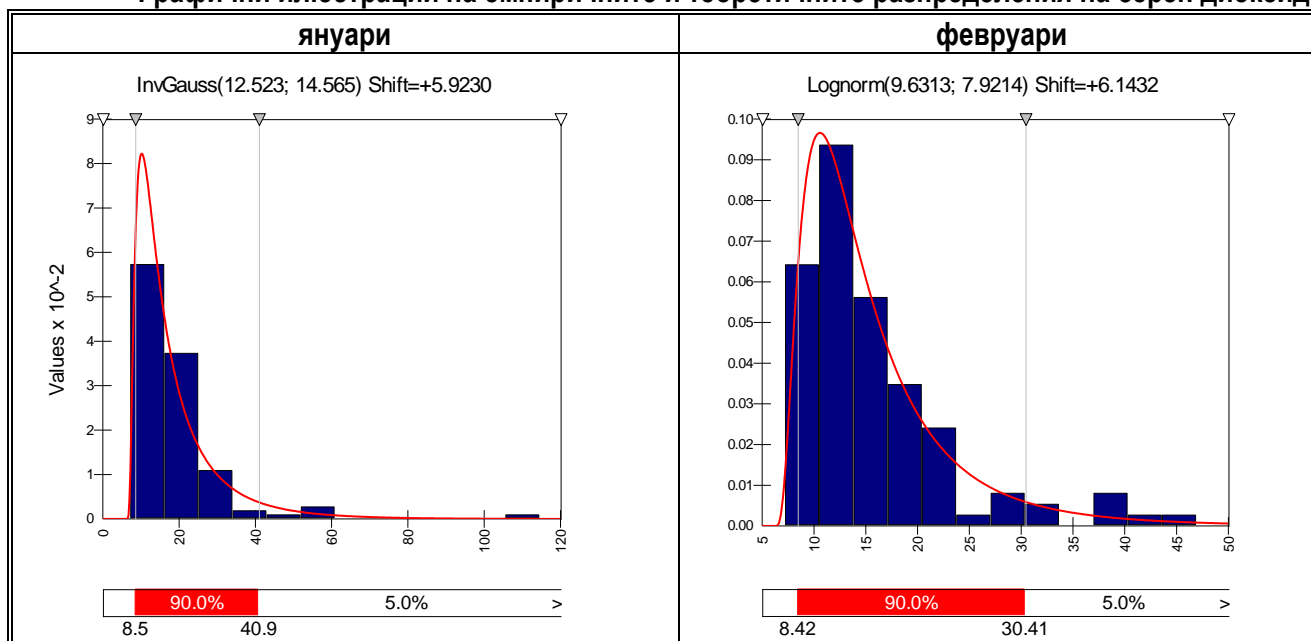
Моделът е от логаритмичен. Коефициентът му на детерминация е $R^2 = 0.626$.

3.3. ЕМПИРИЧНИ И ТЕОРЕТИЧНИ РАЗПРЕДЕЛЕНИЯ НА КОНЦЕНТРАЦИИТЕ НА СЕРЕН ДИОКСИД

Емпиричните разпределения показват как се групират концентрациите на серния диоксид. Те се илюстрират със стъпаловидни графики в син цвят¹ - таблица 3.1. Много лесно се разбират диапазоните на изменение на концентрациите на серен диоксид.

Таблица 3.1

Графични илюстрации на емпиричните и теоретичните разпределения на серен диоксид



Графичните илюстрации се използват за определяне на вероятностите за възникване на концентрации в интересувачи ни диапазони. Те могат да сравняват също с нормите за максималните средночасови концентрации. Начинът на ползване е показан на фиг. 3.3.

През зимните месеци максималните стойности достигат до $120-130 \mu\text{m}^3$, а през летните - $40-50 \mu\text{m}^3$.

Емпиричните и теоретичните разпределения се дават в таблици. В тях се представят графични илюстрации на разпределенията и стойностите на числените им характеристики. Включени са характеристики на положението, разсейването и формата на разпределение на случайните стойности на концентрациите на серен диоксид.

В таблица 3.1 са дадени функцията на вероятностите² на всяко теоретично разпределение. Така за януари разпределението е инвариантно гаусово - разпределение на максималните стойности, месец юли - експоненциално и логаритмично . логистично разпределение.

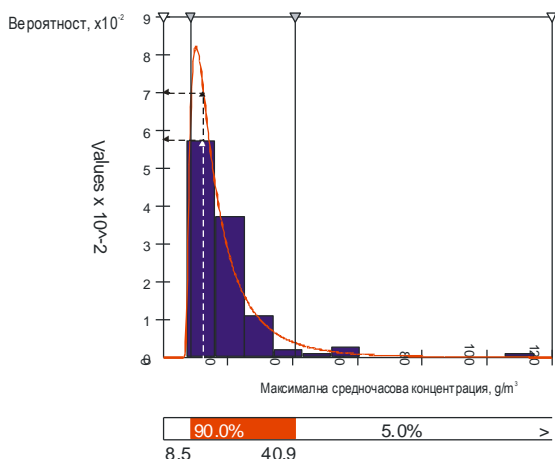
Всяко теоретично разпределение има параметри, които го определят като закон с вероятностен характер.

¹ хистограми

² плътността на вероятностите

В някои разпределение параметрите съвпадат с една или с няколко обобщаващи характеристики на разпределението. Такива са средната стойност (математическото очакване при теоретичните разпределения), стандартното отклонение и други.

InvGauss(12.523; 14.565) Shift=+5.9230



Фиг. 3.3. Отчитане на вероятността за появяване на зададени стойности на максималните средночасови концентрации по емпиричното и теоретичното разпределение³

Параметрите могат да определят местоположението, мащаба и формата на разпределението.

Някои разпределения са с характеристики, които определят само мащаба. Такова е експоненциалното разпределение.

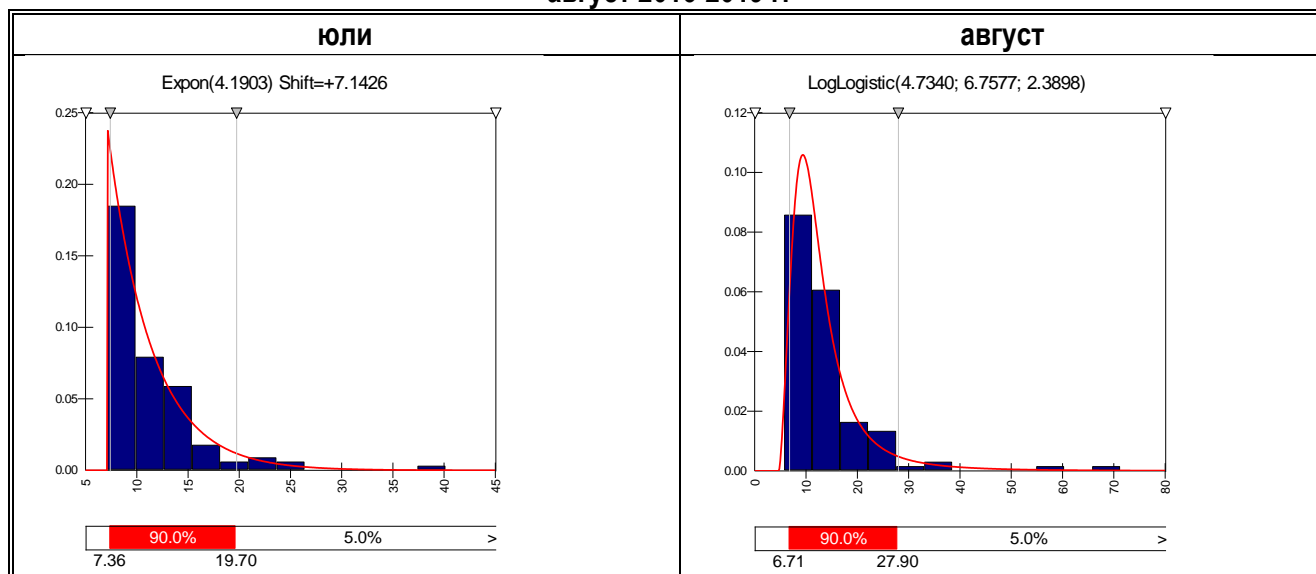
Други разпределения са с параметри, които определят формата им, каквото е разпределението на Пирсон.

Има и разпределения, чиито параметри определят формата и мащаба - разпределението на Вейбул. То е характерно за максималните средночасови концентрации и за средночасовите концентрации на замърсителите на атмосферния въздух.

Средните стойности и стандартните отклонения на максималните средночасови концентрации на серен диоксид по месеци 2016-2019 г. се използват за сравнение на емпиричните и теоретичните разпределения. Сравняват и с нормите по Наредба №12.

Таблица 3.1

Графични илюстрации на емпиричните и теоретичните разпределения на серен диоксид през юли и август 2016-2019 г.



Сравнявайки числените значения на характеристиките през януари и февруари се стига до следните закономерности:

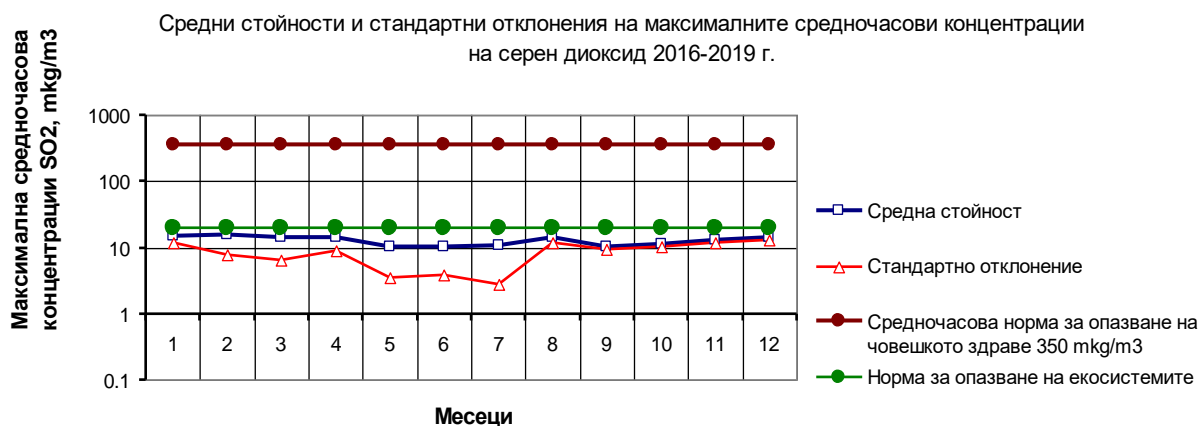
- абсолютните леви Left X и абсолютните десни граници Right X са много близки - от порядъка 10-15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$;
- абсолютният размах Diff. X и през двата месеца не е голям и е от 20 до 34 $\mu\text{g}/\text{m}^3$;
- минималните стойности Minimum на концентрациите на серен диоксид са почти равни, тъй като разликата им е от порядъка на няколко $\mu\text{g}/\text{m}^3$;
- максималните стойности Maximum са много по-малки в сравнение с нормите за опазване на човешкото здраве;
- средните стойности Mean на емпиричните разпределения са от 15 до 19 $\mu\text{g}/\text{m}^3$;
- разсейването на стойностите на концентрациите, оценено по стандартното отклонение Std. Deviation, е средно, тъй като е от 5 до 8-9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$;
- асиметрията Skewness определя формата по отношение на характера и степента на отклонение от симетричността. По-голяма е през януари;
- ексцесът Kurtosis дефинира изостреността, удължаването на върха на разпределенията. Вижда се, че разликата е голяма и през януари разпределението е с висок положителен ексцес. Кривата е стръмна и с дълга

³ показано с прекъснатата линия

„опашка”. По-голяма част от стойностите на концентрациите на серен диоксид са съсредоточени в центъра, а по-малка част са отдалечени от центъра.



Фиг. 3.4. Средни стойности и стандартни отклонения на средночасовите концентрации на серен диоксид по години за периода 2016-2019 г.



Фиг. 3.5 Средни стойности и стандартни отклонения на максималните средночасови концентрации на серен диоксид по месеци 2016-2019 г.

Анализът на характеристиките на емпиричните разпределения през летните месеци също показва сходни стойности. Така:

- абсолютните леви и Left X абсолютните десни граници Right X са много близки - от порядъка 6-7 µg/m³, но са по-големи в сравнение със зимните месеци - януари и февруари;

- абсолютният размах Diff. X през юли и август е от 12 до 21 µg/m³ и е по-малък от размаха Diff. X през януари и февруари (20 до 34 µg/m³). Това се потвърждава и визуално от динамичните редове показани на фиг. 1 и 2;

- минималните стойности Minimum са малки и приблизително еднакви 7.1764 µg/m³ през юли и 5.8266 µg/m³ през август. Сравнени с януари и февруари не се установява особена разлика (7.3256 µg/m³ през януари и 7.2374 µg/m³ през февруари) ;

- максималните стойности Maximum през лятото са съответно 40.191 и 71.336 µg/m³, докато през зимата са 114.62 µg/m³ през януари и 46.949µg/m³ през февруари;

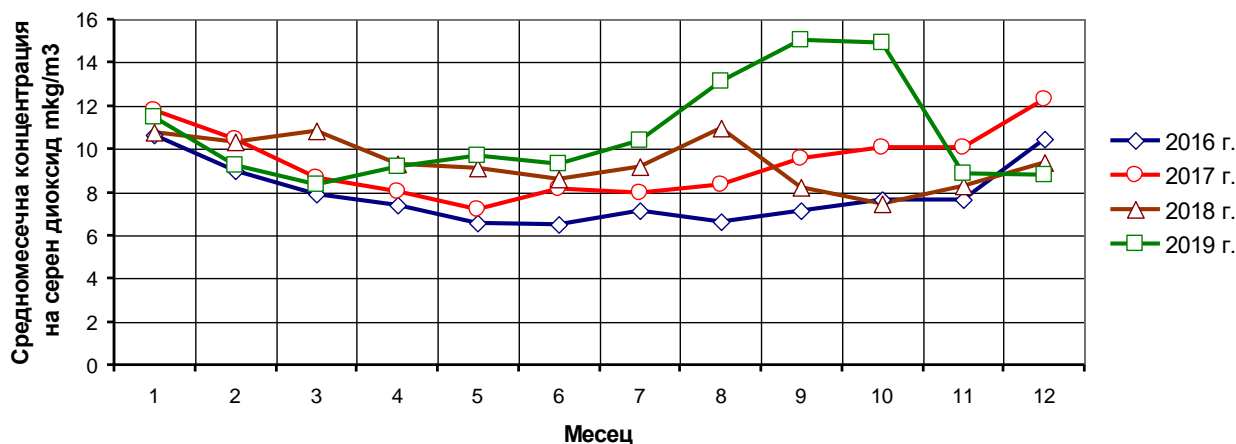
- средните стойности Mean на емпиричните разпределения са от 15 до 19 µg/m³;

- стандартното отклонение Std. Deviation е малко - 4.5513 и 8.7548 µg/m³. Вариациите на концентрациите на серен диоксид през лятото са малки;

- асиметрията Skewness през юли е 2.9074, по-малка от август - 3.7334 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, докато през януари и февруари са 4.1332 и 1.9062 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Оказва се, че през зимния период, представен от тези два месеца се наблюдава по-малка асиметрия и по-голямо съсредоточаване на концентрациите около центъра на разпределението;

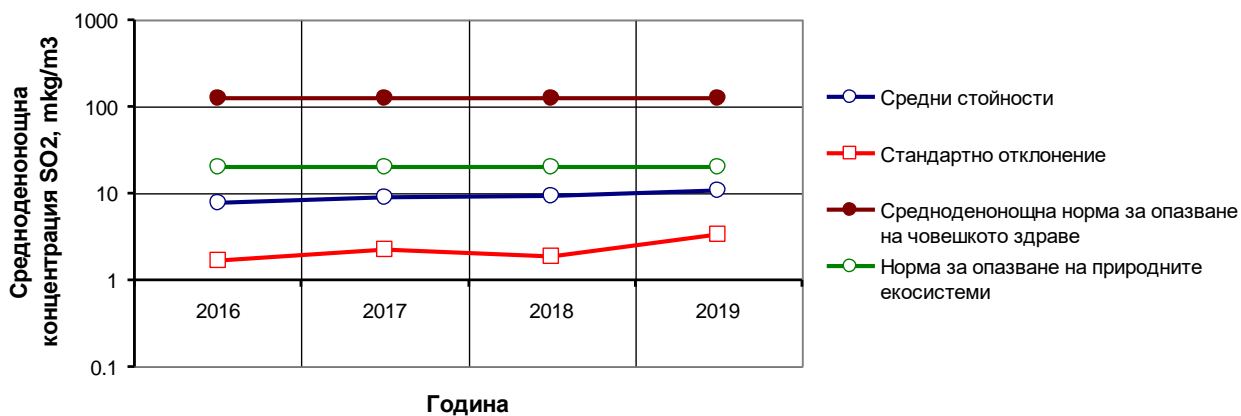
- ексцесът Kurtosis на разпределението през юли е 28.1063 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. През август е от същия порядък - 21.7904 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Сравнени със зимата - 28.1063 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ през януари и 6.9661 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ през февруари.

Средномесечни концентрации на серен диоксид през периода 2016-2019 г.



Фиг. 3.6. Средномесечни концентрации на серен диоксид през периода 2016-2019 г

Средни стойности и стандартни отклонения на средноденонощна концентрация на серен диоксид през периода 2016-2019 г.



Фиг. 3.7. Средни стойности и стандартни отклонения на средноденонощни концентрации на серен диоксид по години 2016-2019 г.

Отчитайки средните стойности през четирите месеци на двата сезона и като се сравнят със средночасовата норма за опазване на човешкото здраве може да се направи извода, че не се превишава и стойностите са няколкократно по-малки.

Теоретичните разпределения са различни при сравнение по месеците в един и същи сезон. През зимата са инвариантно гаусово и логаритмично - нормално, а през лятото - експоненциално през юли и логаритмично - логистично през август. Всички са с лява асиметрия.

На фиг. 3.5 е показано изменението на средните стойности и стандартното отклонение на максималните средночасови концентрации на серен диоксид по месеци. Графиката потвърждава изводите, че няма съществени различия между стойностите по месеци. Всички, обаче, са многократно по-малки от нормите. Дори в сравнение с нормата за опазване на природните екосистеми. Тук следва да се има предвид логаритмичният мащаб, който съкращава разликите.

3.4. ОЦЕНКА НА СЪОТВЕТСТВИЯТА НА КОНЦЕНТРАЦИИТЕ НА СЕРЕН ДИОКСИД

Норма	Период на осредняване	Стойност	Допустимо отклонение	Графично представяне																									
Средночасова норма за опазване на човешкото здраве	1 час	350 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (да не бъде превишавана повече от 24 пъти в рамките на една календарна година (КГ))	150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (43 %)	<p style="text-align: center;">Средни стойности и стандартни отклонения на средночасовите концентрации на серен диоксид по години за периода 2016-2019 г.</p> <table border="1" style="display: none;"> <caption>Средночасова концентрация SO₂, $\mu\text{kg}/\text{m}^3$</caption> <thead> <tr> <th>Година</th> <th>Средна стойност</th> <th>Стандартно отклонение</th> <th>Средночасова норма</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>2016</td> <td>~8</td> <td>~3</td> <td>350</td> </tr> <tr> <td>2017</td> <td>~10</td> <td>~4</td> <td>350</td> </tr> <tr> <td>2018</td> <td>~10</td> <td>~3.5</td> <td>350</td> </tr> <tr> <td>2019</td> <td>~12</td> <td>~6</td> <td>350</td> </tr> </tbody> </table> <p style="text-align: center;">СРЕДНОЧАСОВАТА НОРМА ЗА ОПАЗВАНЕ НА ЧОВЕШКОТО ЗДРАВЕ Е СПАЗЕНА</p>	Година	Средна стойност	Стандартно отклонение	Средночасова норма	2016	~8	~3	350	2017	~10	~4	350	2018	~10	~3.5	350	2019	~12	~6	350					
Година	Средна стойност	Стандартно отклонение	Средночасова норма																										
2016	~8	~3	350																										
2017	~10	~4	350																										
2018	~10	~3.5	350																										
2019	~12	~6	350																										
Средноденонощна норма за опазване на човешкото здраве	24 часа	125 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (да не бъде превишавана повече от 3 пъти в рамките на една КГ)	Няма	<p style="text-align: center;">Средни стойности и стандартни отклонения на средноденонощна концентрация на серен диоксид през периода 2016-2019 г.</p> <table border="1" style="display: none;"> <caption>Средноденонощна концентрация SO₂, $\mu\text{kg}/\text{m}^3$</caption> <thead> <tr> <th>Година</th> <th>Средни стойности</th> <th>Стандартно отклонение</th> <th>Средноденонощна норма</th> <th>Норма за опазване на природните екосистеми</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>2016</td> <td>~8</td> <td>~2</td> <td>125</td> <td>~20</td> </tr> <tr> <td>2017</td> <td>~10</td> <td>~2.5</td> <td>125</td> <td>~20</td> </tr> <tr> <td>2018</td> <td>~10</td> <td>~2</td> <td>125</td> <td>~20</td> </tr> <tr> <td>2019</td> <td>~12</td> <td>~3.5</td> <td>125</td> <td>~20</td> </tr> </tbody> </table> <p style="text-align: center;">СРЕДНОДЕНОНОЩНАТА НОРМА ЗА ОПАЗВАНЕ НА ЧОВЕШКОТО ЗДРАВЕ Е СПАЗЕНА</p>	Година	Средни стойности	Стандартно отклонение	Средноденонощна норма	Норма за опазване на природните екосистеми	2016	~8	~2	125	~20	2017	~10	~2.5	125	~20	2018	~10	~2	125	~20	2019	~12	~3.5	125	~20
Година	Средни стойности	Стандартно отклонение	Средноденонощна норма	Норма за опазване на природните екосистеми																									
2016	~8	~2	125	~20																									
2017	~10	~2.5	125	~20																									
2018	~10	~2	125	~20																									
2019	~12	~3.5	125	~20																									

<p>Норма за опазване на природните екосистеми (не се прилага в непосредствена близост до източниците)</p>	<p>една календарна година и зима (от 1 октомври до 31 март)</p>	<p>20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$</p>	<p>Няма</p>	<p style="text-align: center;">Максимални средноденонощни концентрации на серен диоксид</p> <p style="text-align: center;">НОРМАТА ЗА ОПАЗВАНЕ НА ПРИРОДНИТЕ ЕКОСИСТЕМИ Е СПАЗЕНА С ИЗКЛЮЧЕНИЕ НА ЯНУАРИ И ОКТОМВРИ 2019 Г.</p>
---	---	---	-------------	--

Средноденонощната концентрация на серен диоксид е случаен процес. Емпиричните и теоретичните разпределения на средноденонощните концентрации се различават от средночасовите. Показателите на разпределенията са от същия порядък.

Средноденонощна норма за опазване на човешкото здраве е $125 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Тя не трябва да превишава повече от 3 пъти в рамките на една календарна година. Не са установени такива превишавания - фиг. 3.7.

Максималните стойности на средноденонощната концентрация през периода 2016-2019 г. е 4-5 пъти по-малка от посочената норма.

Средномесечните стойности на концентрациите на серен диоксид не се нормират. На фиг. 3.6 са показаните стойностите и динамиката им през 2016-2019 г. Максималните стойности са от порядъка на средночасовите и средноденонощните. Вижда се, че са също около пет пъти по-ниски. Установява се незначително нарастване на концентрациите през 2019 г. спрямо предходните. Нарастването е от порядъка на $2-2.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ например спрямо 2018 г.. Нарастването отнесено към нормата от $350 \mu\text{g}/\text{m}^3$ за средночасовите и $125 \mu\text{g}/\text{m}^3$ за средноденонощните е незначително.

Нормата за опазване на природните екосистеми при замърсяване със серен диоксид, както вече бе отбелязано, е $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Тази норма се превишава частично във функция на времето. Може да се види от фиг. 3.1 и 3.2. Потвърждава се и от илюстрациите в приложение П1. Серен диоксид. Там са изложени и други графични сравнения.

Те потвърждават превишаването на тази норма за природни екосистеми. Има се предвид сравнения както със средночасовите, така и на средноденонощните норми.

Средномесечната концентрация на серен диоксид е показана на фиг. 3.6. Не се нормира в Наредба 12. Характерът на кривите е „седлови“. Известно отклонение се установява през 2019 г.