

12. 1-(*m*-нітрофенілсульфоніл)-3-хлор-4-(*p*-метилфеніл)-1-бутен; $m\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{Cl})-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-n}$
13. 1-(*m*-нітрофенілсульфоніл)-3-хлор-4-(*p*-хлорфеніл)-1-бутен; $m\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{Cl})-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-n}$
14. 1-(*m*-нітрофенілсульфоніл)-3-хлор-4-(*p*-бромфеніл)-1-бутен; $m\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{Cl})-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br-n}$
15. 1-(*p*-карбоксіфенілсульфоніл)-3-хлор-4-(*p*-нітрофеніл)-1-бутен; $n\text{-HOOC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{Cl})-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-n}$

Якщо в молекулах досліджуваних сполук відсутня нітрогрупа, то їх гербістатна активність зменшується порівняно з такими ж речовинами, що містять нітрогрупу.

Характерною особливістю обох типів сполук є наявність хлоралільної групи ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{R})-\text{Cl}$). Алільний атом хлору є достатньо хімічно активним і тому ці сполуки очевидно легко реагують з SH-сполуками типу глутатіону аналогічно α -хлорацетамідам, тобто вони є алкілюючими речовинами [6].

Сполуки під номерами 1, 2, 3, 4, 5 (див. табл. 1), які мають один арильний радикал, проявляють меншу гербістатну дію, ніж з двома арильними радикалами.

Висновок

Серед досліджуваних сульфоніловмісних сполук виявлені активні гербістати, які в концентрації 0,01-0,001 % викликали відмирання насіння бур'янів.

Показано посилюючий вплив наявності в арилсульфонілхлоробутенах хлоралільної групи, атомів хлору, бром, нітрогрупи, другого арильного радикалу на гербістатну активність сполук.

З метою пошуку ефективних гербістатів вважаємо доцільним вивчення багатокомпонентних сумішей, які могли б діяти на більшу кількість бур'янів різних видів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Фадеев Ю.Н., Новожилов К.В., Стонов А.Д. Стратегия и тактика химического метода борьбы с сорняками // Защита растений. – 1978. – №4. – С.22–26.
2. Манько Ю.П. Применение гербицидной композиции минеральных удобрений при выращивании кукурузы и картофеля. – Госагропром СССР. – К.: Реклама, 1988. – 4 с.
3. А.С. 782787 СССР МКИ А01 Средство для уничтожения семян сорняков в почве (Ю.П. Манько, СССР). – №2590507/30–15; Заявлено 10.03.78; опубликовано 30.11.80. Бюллетень №44. – 6 с.
4. Манько Ю.П. Методика определения гербицидной активности соединений // Биологические основы повышения урожайности с.-х. культур: Науч. тр. УСХА. – К., 1979. – Вып.244. – С. 207–209.
5. Манько Ю.П. Життєздатність насіння бур'янів у ґрунті // Український ботанічний журнал. – 1981. – №1. – С. 39–43.
6. К.Федтке. Биохимия и физиология действия гербицидов – М.: Агропромиздат, 1985. – 223 с.

УДК 389.14

Величко О. Н., Гордиенко Т. Б. (Украина, Киев)

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕЖДУНАРОДНЫХ И РЕГИОНАЛЬНЫХ РУКОВОДСТВ ПО ОЦЕНКЕ ВРЕДНЫХ ВЫБРОСОВ В АТМОСФЕРУ

Достоверная оценка выбросов в атмосферу вредных веществ и газов, которые приводят к глобальным изменениям климата, дает возможность принимать более эффективные решения по их уменьшению. При этом анализ полученных результатов должен сопровождаться определением составляющих и общей неопределенности такой оценки с целью сведения их к минимуму, насколько это практически возможно.

Вопросами разработки и внедрения специализированных руководств по оценке указанных выбросов занимаются Международная группа экспертов по вопросам изменения климата (IPCC), Европейское агентство по охране окружающей среды (ЕЕА), Всемирный институт ресурсов (WRI) и ряд других экологических организаций [1, 2]. Критическое рассмотрение положений этих документов позволяет сформулировать предложения по их дальнейшему усовершенствованию.

1. Руководства по оценке вредных выбросов в атмосферу

Для оценки вредных выбросов (ВВ) в атмосферу, в т. ч. парниковых газов (ПГ), нашли широкое применение такие международные и региональные руководства и пособия: Руководство IPCC по национальным инвентаризациям ПГ (IPCC 2006) [3]; Руководство по инвентаризации вредных выбросов в атмосферу (CORINAIR) [4], разработанное ЕЕА. Руководство IPCC 2006, как и Руководство CORINAIR, регламентирует оценку выбросов таких ПГ как CO_2 , CH_4 , N_2O , CO , NO_x и летучих неметановых органических соединений (NMVOCs) в рамках выполнения требований по Рамочной конвенции ООН об изменении климата (UNFCCC).

Для учета неопределенности оценки ВВ в атмосфере применяются Руководящие указания IPCC по эффективной практике и учету факторов неопределенности в национальных инвентаризациях ПГ (IPCC 2000) [5]; Пособие по оценке неопределенности в инвентаризациях выбросов ПГ и расчет статистических параметров неопределенности (GHG Protocol) [6], разработанное WRI в качестве специального дополнения к предыдущей редакции IPCC 2006.

IPCC 2006 содержит разделы по оценке неопределенностей, в которых обозначены ее основные источники и методики их оценки. Основные составляющие общей неопределенности связаны с данными о деятельности

(ДД) и коэффициентами выбросов (КВ) ПГ. В CORINAIR содержатся рекомендации по оценке неопределенности, базирующиеся на подходах IPCC 2000.

В IPCC 2000 описаны два уровня анализа неопределенности в национальных инвентаризациях выбросов ПГ, таких как: оценка неопределенностей по категориям источников с использованием уравнения распространения погрешности и простое сочетание неопределенностей по категориям источников для оценки общей неопределенности; оценка неопределенностей по категориям источников и общей неопределенности с использованием анализа методом Монте-Карло.

В GHG Protocol рассмотрены функциональные инструменты и положения, связанные с разработкой, интерпретацией и использованием оценки неопределенности в национальных инвентаризациях выбросов ПГ. Оно содержит автоматические расчетные таблицы в формате файлов Excel, с помощью которых можно вычислить статистическую параметрическую неопределенность, используя данные измерений и оценок главных и косвенных выбросов ПГ.

2. Сравнительная оценка неопределенности в экологических и метрологических руководствах

Важным вопросом определения степени достоверности оценки неопределенности, которая применяется в экологических руководствах IPCC, является сравнение существующих методов и способов такой оценки, представленной в экологических и метрологических руководствах [7–16].

Указанные экологические руководства по оценке выбросов ПГ при вычислении неопределенности включают элементы Руководства по выражению неопределенности при измерениях (GUM) [7] и имеют соответствующие на него ссылки. Приведенные в них формулы для оценки неопределенности аналогичны применяемым в GUM: также используются два типа оценки неопределенности (типы А и В в GUM и правила 1 и 2 в IPCC 2000 и CORINAIR), в том числе метод Монте-Карло. Однако применяются более упрощенные подходы, связанные с особенностями использования имеющихся данных, базирующихся на множестве моделей [9–16].

Сравнение неопределенностей получаемых результатов с помощью методик оценки выбросов ВВ (ПГ) показало: общая неопределенность национальных инвентаризаций с учетом методик, изложенных в руководствах IPCC, укладывается в 20 % при доверительной вероятности $P = 0,95$; IPCC 2006 предлагает для КВ CO_2 значение неопределенности 7 % и общей неопределенности с учетом всех ПГ – 10 %; результат расчета неопределенности с учетом погрешности ДД в развитых странах, наиболее вероятно, находится в диапазоне 5 % для определенного вида топлива, в то время как для стран с переходной экономикой эти же значения должны составлять около 10 %; статистические данные о потреблении топлива крупными источниками в результате прямых измерений или обязательных отчетов, по-видимому, находятся в пределах 3 %.

При комбинации неопределенностей типов А и В выражение GUM имеет вид:

$$u_c = \sqrt{\sum_{i=1}^m u_i^2}, \quad (1)$$

где u_c – общая неопределенность; u_i – компоненты неопределенности.

Для определения общей (комбинированной) неопределенности согласно IPCC 2006, IPCC 2000 и CORINAIR используется выражение:

$$U_i = \pm \sqrt{(U_a^2 + U_e^2)}, \quad (2)$$

где U_a , U_e – неопределенности, связанные соответственно с ДД и КВ ПГ, %, при условии, что U_a , $U_e < 60$ %.

В GHG Protocol при определении общей (комбинированной) неопределенности используется выражение:

$$\pm u = \frac{1}{M} \sqrt{\sum_{i=1}^n (H_i I_i)^2}, \quad (3)$$

где i – источник выбросов CO_2 ; H – количество выбросов CO_2 из источника; I – неопределенность рассчитанных выбросов CO_2 из источника, %; M – общее количество выбросов CO_2 .

В [17] предложено учитывать корреляционные составляющие общей неопределенности в соответствии с положениями GUM.

3. Основные источники неопределенности при оценке вредных выбросов в атмосферу

К типовым источникам неопределенности можно отнести [8, 19, 20]: объект измерения и условия окружающей его среды; измерительное оборудование и его основные составляющие; методы обработки результатов измерений, используемые физические константы, стандартные образцы; программное обеспечение для проведения расчетов и обработки результатов измерений; субъект измерения и используемые им процедуры измерения и т. д.

Специфические источники неопределенности включают [19, 20]: результаты проведенных измерений, записи и передачи информации; величины, воспроизводимые эталонами и стандартными образцами, связанные с пороговой чувствительностью используемых рабочих средств измерений; неточности постоянных величин (например, физических постоянных) и других параметров, полученных из внешних источников и применяемых в алгоритмах обработки данных, математических моделей для оценки выбросов ПГ, аппроксимаций и предположений, принятых в используемых методах измерения и процедуре оценки их результатов; вариации при повторяющихся наблюдениях (измерениях) за выбросами ПГ; неопределенности, связанные с недостаточным количеством измерений или отсутствием необходимых методов измерений.

Достаточно широко в практике оценки источников неопределенности измерений, в том числе аналитических, применяется построение диаграмм Исикавы [8]. Они дают наглядное представление об источниках неопределенности, но не содержат численных значений ее составляющих. В этом случае диаграммы Исикавы дополняют диаграммами Парето с указанием абсолютных значений влияющих величин и ранжированием составляющих неопределенности по их вкладу в общую неопределенность.

В [14, 15] предложено для определения относительной стандартной неопределенности составляющих общей неопределенности использование диаграммы Исикавы совместно с диаграммой Парето для первичных влияющих источников неопределенности, связанных с ДД и КВ ВВ (ПГ), а также для вторичных по отношению к первичным источникам.

К вторичным влияющим источникам неопределенности ДД отнесены: используемые статистические данные; данные прямых измерений; повторяемость измерений; принятые аппроксимации и допущения; коэффициенты перевода значений используемых данных; программное обеспечение и расчетные методы. К вторичным влияющим источникам неопределенности КВ ВВ (ПГ) отнесены: углеродистое содержание не-СО₂ в топливе; фракция окисления не-СО₂ топлива; углеродистое содержание СО₂ в топливе; фракция окисления СО₂ топлива; перевод используемых единиц; программное обеспечение и расчетные методы; повторяемость измерений.

Неопределенность КВ для СО₂ находится в пределах 5 %, поскольку зависит только от содержания углерода в топливе и фракции окисления. Для конкретного вида топлива неопределенность КВ, в основном, связана с точностью измерения составляющих, по которым вычисляют коэффициенты, непостоянством источников поставки топлива и его качеством. Обычно неопределенность КВ для СО₂ не превышает 2 %. В то же время, неопределенность КВ для других газов (не-СО₂) гораздо больше, так как, например, для СН₄ и особенно N₂O, КВ колеблется в довольно широких пределах, иногда до 30–50 %.

Комбинированная стандартная неопределенность оценки выбросов ВВ (ПГ) при нормальном распределении для ДД составляет 6,6 %, а для КВ – 7,7 % с учетом всех рассмотренных вторичных влияющих источников неопределенности [14, 15].

Выводы

1. В экологических руководствах используются два типа неопределенностей аналогично метрологическому руководству GUM, а также анализ неопределенности методом Монте-Карло. Основными составляющими общей неопределенности для оценки выбросов ВВ (ПГ) являются неопределенности данных о деятельности и коэффициента выбросов ВВ (ПГ).
2. Учитывая значительный опыт применения руководства GUM, целесообразно широко внедрять его положения при разработке новых экологических руководств, в которых рассматриваются оценки неопределенностей. При этом целесообразно учитывать и корреляционные составляющие общей неопределенности в соответствии с положениями GUM.
3. Для наглядности выражения общей неопределенности при оценке выбросов ВВ (ПГ) вклады источников неопределенности целесообразно отображать в виде относительной стандартной неопределенностью с использованием диаграмм Исикавы и Парето.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Velychko O., Gordiyenko T. New tasks of metrology on global environmental problems // XVIII IMEKO World Congress "Metrology for a Sustainable Development". – Rio de Janeiro, Brazil, 2006. – CD. – 6 p.
2. Гордиенко Т. Б., Величко О. Н. Основные задачи международных и национальных организаций в сфере экологического мониторинга парниковых газов // XVI-й Нац. науч. симпозиум с междунар. участием "Метрология и метрол. обеспечение 2006". – Созополь, Болгария, 2006. – С. 255–260.
3. IPCC 2006 Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories. – Japan: IGES, 2006. – Vol. 1–5.
4. Joint EMEP/CORINAIR Atmospheric Emission Inventory Guidebook. – 3rd Ed. – Copenhagen: EEA, 2003.
5. IPCC Good Practice Guidance and Uncertainty Management in National Greenhouse Gas Inventories. – Switzerland: IPCC, 2000.
6. Greenhouse Gas Protocol Guidance on uncertainty assessment in GHG inventories and calculating statistical parameter uncertainty. – Business Council for Sustainable Development / World Resources Institute, 2003.
7. ISO/IEC Guide 98-3:2008 Uncertainty of measurement. – Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM).
8. EURACHEM/CITAC. Guide QUAM-P1:2000. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement.
9. Velychko O., Gordiyenko T. Peculiarities of usig metrological terms and SI units in environmental guides // Joint Intern. IMEKO TC1+TC7 Symp. "Metrology and Measurement Education in the Internet Era". – Ilmenau, Germany, 2005. – P. 124–127.
10. Velychko O. N., Gordiyenko T. B. The use of metrological terms and SI units in environmental guides and international standards // Measurement. – Vol. 40. – Issue 2. – February 2007. – P. 202–212.
11. Гордиенко Т. Б., Величко О. Н. Применение неопределенности измерений в международных экологических руководствах // Тез. докл. II Научно-технич. сем. "Неопределенность измерения: нормат., науч., метод. и производ. аспекты" (UM–2005). – Харьков, 2005. – С. 9–10.
12. Гордієнко Т. Б., Величко О. М. Застосування невизначеності вимірювань у міжнародних керівництвах з інвентаризації парникових газів // Стандартизація, сертифікація, якість. – 2005. – № 4. – С. 36–41.

13. Гордиенко Т. Б., Величко О. Н. Сравнение оценки неопределенности в международных метрологических и экологических руководствах // Тез. докл. Междунар. науч.-техн. семинара “Математическая, статистическая и компьютерная поддержка качества измерений”. – С.-Петербург, 2006. – С. 130–135.
14. Величко О. Н., Гордиенко Т. Б. Сравнение оценки неопределенности в международных метрологических и экологических руководствах // Измерит. техника. – 2007. – № 5. – С. 22–26.
15. Gordiyenko T., Velychko O. Peculiarities of Using Uncertainty in Environmental Guides // Intern. Workshop on Advanced Methods for Uncertainty Estimation in Measurement (AMUEM 2006). – Sardagna, Trento, Italy, 2006. – P. 52–56.
16. Velychko O., Gordiyenko T. The Use of Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement for Uncertainty Management in National Greenhouse Gas Inventories // International Journal of Greenhouse Gas Control. – Vol. 3. – Issue 4. – July, 2009. – P. 514–517.
17. Velychko O., Gordiyenko T. Estimation of uncertainty with correlation values in international metrological and environmental guides // 1st IMEKO TC19 Intern. Symp. on Measurements and Instrumentation for Environmental Monitoring. – Proceeding. – Iasi, Romania, 2007. – P. 8–12.
18. Velychko O. M., Gordiyenko T. B. Uncertainty estimation at determination of pollutant emission // 7th Intern. Symp. “Metrology 2008”. – Havana, Cuba. – 2008. – CD. – 12 p.
19. Гордиенко Т. Б. Идентификация составляющих неопределенности при оценке выбросов парниковых газов // Тез. докл. Междунар. конф. “Метрология и метрологическое обеспечение”. – Минск. – 2007. – С. 67–71.

УДК 389.14

Величко О. Н., Гордиенко Т. Б. (Украина, Киев)

МЕТОДИКА ОЦЕНКИ ВЫБРОСОВ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В АТМОСФЕРУ ОТ МОБИЛЬНЫХ ИСТОЧНИКОВ

В Резолюции 2, принятой 23-й Генеральной конференцией по мерам и весам (ГКМВ), указано, что одним из первоочередных приоритетных направлений деятельности в рамках Метрической конвенции является поддержка экологических измерений. Высокие уровни локального загрязнения атмосферы вредными веществами (ВВ) из стационарных и мобильных источников отрицательно влияют на окружающую среду и здоровье населения. Повышение достоверности оценки выбросов дает возможность более точно оценить степень влияния загрязняющих веществ (ЗВ) на состояние окружающей среды. При этом важным элементом анализа полученных данных является оценка как составляющих неопределенности, так и общей неопределенности результатов измерений с целью их минимизации.

Для расчета выбросов ЗВ в атмосферу и неопределенности полученных результатов на международном и региональном уровнях применяют специальное Руководство по инвентаризации вредных выбросов в атмосферу (CORINAIR) [1, 2]. На его основе разработаны и другие аналогичные документы, в частности, Руководство Межправительственной группы экспертов по вопросам изменения климата (IPCC 2006) [2, 3] для подготовки национальных кадастров выбросов парниковых газов (ПГ). Актуальным является вопрос достоверной оценки выбросов ЗВ от мобильных источников (МИ) [4, 5] с учетом неопределенности всех составляющих общей неопределенности такой оценки.

1. Упрощенная методика оценки выбросов с использованием данных о потреблении топлива

Для оценки выбросов ЗВ в атмосферу в CORINAIR используют данные о потреблении топлива за определенный период времени, поскольку выполнить прямые измерения для каждого конкретного источника выбросов, особенно МИ, практически невозможно. Выбросы, прежде всего, оксидов азота NO_x , оксида углерода CO , углеводородов CH практически полностью зависят от количества потребленного топлива. При оценке выбросов ПГ в соответствии с положениями Руководства IPCC 2006 учитывают следующие газы: диоксид углерода CO_2 , метан CH_4 , диоксид азота N_2O , NO_x , CO , а также диоксид серы SO_2 .

В соответствии с упрощенной методикой CORINAIR выбросы E_i от МИ определяют из выражения [1, 6–8]:

$$E_i = FC_i \cdot EF_i, \quad (1)$$

где FC_i – потребленное топливо; EF_i – среднее значение выбросов i -го компонента ЗВ на единицу топлива; i – вид компонента (например, CO_2 , NO_x и т. д.).

В соответствии с IPCC 2006 выбросы ПГ из МИ вычисляют по общему выражению [3]:

$$E_i = \sum_a \sum_b \sum_c (EF_{abc} \cdot AD_{abc}), \quad (2)$$

где EF_{abc} – коэффициент выбросов (КВ) определенного ПГ, кг/ТДж; AD_{abc} – данные о потребленной энергии, ТДж; a – тип топлива; b – тип МИ (локомотив, автомобиль, морское или речное судно, самолет и т. д.); c – тип оборудования для контроля выбросов ПГ.

Если источник выбросов ЗВ является существенным по вкладу, то необходимо проверить указанную выше репрезентативность, что, возможно, потребует детализации этих данных или повышения их точности. Некоторые данные могут основываться на краткосрочных (почасовых, суточных) измерениях. В этом случае необходимо дополнительно использовать соответствующие экспертные оценки и методы для выработки