



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра ЭФА

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
(бакалаврская работа)

На тему «Анализ приземной концентрации озона в атмосфере Санкт-Петербурга в весенний период»

Исполнитель Павлов Кирилл Олегович
(фамилия, имя, отчество)

Руководитель кандидат физико-математических наук
(ученая степень, ученое звание)

Крюкова Светлана Викторовна
(фамилия, имя, отчество)

«К защите допускаю»
Заведующий кафедрой

(подпись)

Доктор физико-математических наук, профессор
(ученая степень, ученое звание)

Кузнецов Анатолий Дмитриевич
(фамилия, имя, отчество)

«28» мая 2018 г.

Санкт-Петербург
2018

Содержание

Введение.....	3
1 Загрязнение атмосферы.....	5
1.1 Состав и структура атмосферы.....	5
1.2 Основные загрязняющие вещества.....	8
1.3 Источники загрязнения атмосферы.....	10
1.4 Экологические последствия загрязнения атмосферы.....	14
1.5 Нормирование качества атмосферного воздуха	19
2 Загрязнение атмосферы озоном.....	22
2.1 Общие сведения.....	22
2.2 Физические и химические свойства озона.....	23
2.3 Применение озона.....	26
2.4 Озон в верхней тропосфере.....	27
2.5 Озон в приземном слое атмосферы.....	30
2.6 Влияние озона на здоровье человека.....	34
2.7 Воздействие озона на растения и животных.....	37
3 Исследование временных рядов концентрации озона.....	40
3.1 Сравнительная характеристика исследуемых районов	40
3.2 Анализ временных рядов концентрации озона в весенний период.....	45
Заключение.....	55
Список литературы.....	57
Приложение	59

Введение

Стремительный рост в научно-технических аспектах за последние 100 лет существенно изменил мир. Человечество сделало огромный шаг в автомобилестроении, покорило небо и начало осваивать космическое пространство. Химическая промышленность, ядерная энергетика и нефтедобывающая отрасль стали неотъемлемой частью в экономике развитых стран мира. Наша жизнь колоссально поменялась за последний век. Но за всеми открытиями, техническими новшествами стоит и обратная сторона, где осуществляется сильное, пагубное воздействие на окружающую среду. Так как ни одно производство разного вида продукции не может происходить без вредных выбросов в большей или меньшей степени. Атмосфера может оказывать интенсивное воздействие не только на человека и животных, но и на гидросферу, почвенно-растительный покров, геологическую среду, здания, сооружения и другие техногенные объекты. И будучи сильно загрязненной токсичными выбросами, она в силах кардинально ухудшить уровень жизни многим живым организмам.

К счастью ученые во всем мире анализируют сложившуюся на сегодняшний день ситуацию, и прикладывают все усилия для нахождения путей решения проблемы загрязнения атмосферы, чтобы в будущем обезопасить население от множества токсичных, опасных для состояния здоровья, газообразных веществ, в число которых входит приземный озон. Промышленная деятельность, сжигание топлива, выхлопные газы несколько десятков миллионов автомобилей - все это увеличивает концентрацию этого ядовитого вещества. Иными словами, человек сам во многом способствует образованию приземного озона, от которого сам же и получает большой ущерб. Именно поэтому исследования по загрязнению атмосферы приземным озоном, и другими многочисленными токсичными веществами, на сегодняшний день

крайне актуальна, ведь современная цивилизация осуществляет невиданное воздействие на окружающую среду.

Целью работы является исследование временной изменчивости приземной концентрации озона в Центральном и Колпинском районах города Санкт-Петербург.

Объектом исследования являются данные концентраций загрязняющих веществ, полученные со станций автоматического мониторинга воздуха №7 и №2, расположенных в г. Санкт-Петербург и г. Колпино соответственно.

Предметом исследования являются концентрации озона и других загрязняющих веществ за весенний (март, апрель, май) период 2013 года.

Структура работы: выпускная квалификационная работа включает в себя введение, три главы, которые подразделены на подглавы, заключение, список использованной литературы и приложение.

В первой главе описываются основные загрязняющие вещества в атмосфере и их источники.

Во второй главе рассматриваются механизмы образования озона в верхнем и приземном слое атмосферы, а также влияние озона на здоровье человека и окружающую среду.

В третьей главе представлены результаты исследования и анализ временных рядов концентрации озона.

В заключение дипломной работы сделаны основные выводы по результатам исследования.

1. Загрязнение атмосферы

1.1 Состав и структура атмосферы

Атмосфера — газообразная оболочка планеты, состоящая из смеси различных газов, а также водяного пара и частиц пыли. Через атмосферу происходит обмен вещества между Землей и Космосом. Земля получает космическую пыль и останки космических объектов, теряя самые легкие газы: водород и гелий. Земная атмосфера зависит от пронизывающей ее насквозь солнечной радиацией, которая определяет тепловой режим поверхностного слоя планеты, вызывающей диссоциацию молекул атмосферных газов и ионизацию атомов [1].

Атмосферу принято делить на две главные составляющие - это верхняя (мезосфера) и нижняя (тропосфера). Большой интерес для человечества представляет тропосфера. В средних широтах толщина этого слоя атмосферы составляет 10-12 км над уровнем моря, тогда как на полюсах она составляет 7 - 10 км, а над экватором - 16 -18 км. Самая большая часть космической и антропогенной пыли, а также водяного пара, кислорода, азота, и инертных газов находятся в тропосфере. Для проходящей через нее коротковолновой радиации Солнца она почти прозрачна. Также, в тропосфере может образоваться так называемый «парниковый эффект», из-за того, что углекислый газ, водяной пар и озон, содержащиеся в ней, поглощают тепловое длинноволновое излучение Земли, благодаря чему тропосфера нагревается. Слои тропосферы, которые находятся выше, получают значительно меньше теплового излучения и, таким образом, температура понижается по мере отдаления от земной поверхности. Это нагревание является причиной вертикального движения воздушных потоков, конденсации водяного пара, образования облаков и осадков. Было выявлено, что в тропосфере температура

уменьшается на 0.5 - 0.6 С/100 м. Изменения температур в тропосфере является главным фактором развития климата, а также и его характеристикой [2].

Как говорилось ранее, атмосфера представляет собой смесь различных газов. Учеными было предположено, что современный состав атмосферного воздуха планеты установился, скорее всего, несколько миллионов лет назад. Состав сухого воздуха в приземном слое Земли приведен в табл. 1. Примечательно, что большая часть атмосфера состоит из трех основных газов - кислорода, азота и аргона (примерно 99,96 % массы всей атмосферы), остальные газы составляют всего 0,04 %. Газы и примеси, которые входят в состав атмосферы, можно разделить на пять групп [1].

Таблица 1. Главные компоненты атмосферного воздуха

Наименование	Масса от атмосферы в %
Азот (N ₂)	78,084%
Кислород (O ₂)	28,946%
Аргон (Ar)	0,934%
Диоксид углерода (CO ₂)	0,033%
Неон (Ne)	18,18*10 ⁻⁴ %
Гелий (He)	5,24*10 ⁻⁴ %
Метан (CH ₄)	1,3*10 ⁻⁴ %
Криптон (Kr)	1,14*10 ⁻⁴ %
Водород (H ₂)	0,5*10 ⁻⁴ %
Оксид азота (N ₂ O)	0,35*10 ⁻⁴ %
Ксенон (Xe)	0,087*10 ⁻⁴ %

1. Основные газовые составляющие: азот, кислород и аргон; примерно до высоты около 100 км находятся в атмосфере в постоянном соотношении. Кроме кислорода, эти газы относительно инертны в радиационном и химическом отношении.

2. Малые газовые составляющие (МГС), находятся в атмосфере в очень малых количествах, но в некоторых участках земного шара их концентрация в атмосфере может изменяться. Так же, некоторые малые газовые составляющие имеют свойство поглощать инфракрасную радиацию, тем самым, защищая от ее пагубного воздействия поверхность Земли. Из этого следует, что такие МГС, как диоксид углерода, водяной пар и озон вносят большой вклад в изменчивость климата.

3. Свободные радикалы. Это довольно активные, но неустойчивые молекулы и атомы, которые взаимодействуют с другими малыми газовыми составляющими (МГС). В список свободных радикалов входят: атомарный кислород O, гидроксил OH, пергидроксил HO₂, оксид хлора ClO, а так же другие малочисленные частицы. Благодаря процессу диссоциации молекул малых газовых составляющих ультрафиолетовой радиацией Солнца, образуются многие свободные радикалы.

4. Аэрозоль — мелкие частицы, взвешенные в газовой среде. Большинство из них имеют довольно разнообразный состав, а также различные размеры, которые варьируются от 10⁻⁷ м до нескольких миллиметров, и свойства. Аэрозоли подразделяются на искусственные и естественные. Важно отметить, что искусственные аэрозоли образуются в результате хозяйственной деятельности человека, например, как газовые баллончики. А естественные аэрозоли образуются под действием самой природы. Вулканические извержения, частицы солей морской воды, поднятые в атмосферу, пыль, а так же кристаллы и капли облаков - все это и относится к естественным аэрозолям.

5. Антропогенные примеси - это загрязнение атмосферы, влияющее на окружающую среду, которое вызвано деятельностью человека, мировым хозяйством. Стоит сразу выделить диоксид серы. Этот продукт образуется при сжигании угля или нефти с высоким содержанием серы.

Диоксид серы не находится долго в тропосфере, так как при окислении в SO_3 он вымывается в виде кислотных дождей. Так же его часть переходит выше, в стратосферу, где содействует образованию сернокислых солей, к примеру сернокислого аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [3, 4].

1.2 Основные загрязняющие вещества

Загрязнение атмосферы – это одна из главных проблем человечества на сегодняшний день в мире. Ведь загрязняющие вещества (ЗВ) токсичны для всех организмов, тем самым могут привести к плохим последствиям для всего живого. Поэтому подробное изучение ЗВ поможет в дальнейшем предотвратить увеличение загрязнения атмосферы, а возможно и свести это к минимуму [4].

Несмотря на то, что природные источники выделяют загрязняющих веществ больше, самым опасным для человека является именно антропогенное поступление веществ в атмосферу. Это объясняется тем, что загрязняющие вещества антропогенного происхождения выделяются и накапливаются непосредственно там, где и обитает человек. Тем более это необычные и специфические загрязняющие вещества, которые не существовали ранее в обычных природных условиях. А сейчас они являются частью атмосферы.

Как правило, загрязняющие вещества переносятся по воздуху с территории их появления в места, где они проявляют свои разрушающие воздействия. В атмосфере они могут изменяться, не редки и химические превращения, возможно даже в более опасные вещества. А степень негативного воздействия на данную территорию определяется установившимся в нем содержанием и массой выбросов загрязняющего вещества [4].

Ниже перечислены и описаны основные загрязняющие вещества.

Диоксид серы, или сернистый газ. Испарение капель морской воды, выделения биогенного сероводорода, эмиссии газов при извержении вулканов - это лишь немногие природные процессы, благодаря которым сера образуется в атмосфере. Важно отметить самый распространенное соединение серы - сернистый газ (SO_2) Или как его называют «сернистый ангидрид - это бесцветный газ с характерным резким запахом. Является одним из основных компонентов вулканических газов.

Оксид углерода, он же угарный газ (CO). Бесцветный, чрезвычайно токсичный газ. Не имеет ни вкуса и никакого либо запаха. В нормальных условиях легче воздуха. Образуется угарный газ при сжигании топлива, твердых отходов и частичном анаэробном разложении органики. Примерно половина угарного газа на планете образуется из-за деятельности человека, во многом благодаря работе двигателям внутреннего сгорания транспортов, а также неполного сгорания топлива на фабриках и промышленных предприятиях.

Оксид азота (NO) в нормальных условиях является бесцветным ядовитым газом, образуется непосредственно из свободных элементов соединением кислорода с азотом при достаточно высоких температурах (около $1200\text{ }^\circ\text{C}$) или в электрическом разряде. Образуется в атмосфере при грозовых разрядах. Оксид азота способен окисляться до диоксида азота (NO_2), цвет меняется на коричневый (красно-бурый), приобретает характерный острый запах, становясь еще более ядовитым газом. Выхлопные газы автомобилей и выбросы теплоэлектростанций являются основными источниками образования диоксида азота в атмосфере.

Фотохимические окислители – озон (O_3). Токсичный газ голубого цвета, который имеет весьма характерный запах. Характеризуется сильной окисляющей способностью. Окисляет все металлы, кроме золота и платины. Он реагирует с газами, находящимися в атмосфере – оксидами серы, азота и другими. Озон образуется, когда расщепляются молекулы кислорода, или

диоксида азота (NO_2) с образованием атомарного кислорода (O), после чего он присоединяется к другой молекуле кислорода.

Аммиак (NH_3) – токсичный бесцветный газ с резким характерным запахом. Хорошо растворим в воде, а так же в спирте и во многих других органических растворителей. В промышленных условиях получают путем синтеза водорода и азота. Аммиак в природных условиях образуется в результате разложения органических соединений, содержащих азот. Аммиак часто встречается в легкой (очистка и окрашивание тканей) и нефтехимической (нейтрализация кислотных отходов) промышленности. Так же используют жидкий аммиак в качестве хладагента в холодильном оборудовании из-за своих термодинамических свойств. Ну а также применяется в медицине как раствор нитрида водорода (нашатырный спирт) [5].

1.3 Источники загрязнения атмосферы

Природные источники

Как было ранее сказано, загрязняющие вещества атмосферного воздуха могут иметь естественное так и техногенное происхождение.

Помимо вулканического пепла, пыльных бурь, лесных пожаров и вынос морских солей, в атмосфере присутствуют множество других природных источников загрязнения.

В атмосфере могут находиться частицы биологической природы во взвешенном состоянии, так же их называют аэропланктонами. Они включают в себя различные виды бактерий, грибов (дрожжевые, плесневые) цисты простейших, пыльца, мелкие семена, споры мхов и папоротников, а также водоросли, в частности, одноклеточные растения — аэропланктофиты. Споры многих бактерий сравнительно легко распыляются по атмосфере и

поэтому могут занять довольно-таки большую площадь атмосферного воздуха. В самый пик цветения, растения в атмосферу может перейти до нескольких миллионов гранул пыльцы всего лишь от одного растения. Количество пыльцы зависит от времени года, наличия и особенностей растительности [2].

Техногенные источники

1. Предприятия теплоэнергетики (теплоэлектростанции, котельные установки)

Стоит сразу отметить, что характер и степень загрязнения вредными веществами атмосферного воздуха сжиганием минерального топлива определяется следующими факторами: классификацией и видом топлива, способом его сжигания, имеются ли на предприятии технические и эффективные очистительные сооружения, а также мероприятиями по устранению промышленных токсичных отходов, условиями выбросов (высота труб, скорость выхода газов и их температура). И конечно же, огромное значение имеют метеорологические условия и рельеф прилегающей местности.

На сегодняшний день энергетика опирается в основном на эксплуатацию таких ископаемых, как торф, уголь, нефть и природный газ. И, исходя от типа применяемого топлива, значительно меняется состав и количественные пропорции отдельных видов загрязнения.

К результатам неполного сгорания топлива и масла относятся оксиды азота, углерода, серы, сажа, углеводороды и альдегиды. Минеральными примесями являются карбонаты, силикаты, оксиды металлов, сульфиды, силикаты, фосфаты, хлориды щелочных металлов. Среди газообразных загрязнений атмосферы тепловыми электростанциями ведущую роль берут на себя оксиды серы (SO). Данное соединение чаще всего содержится в мазуте, и при его сжигании, вся сера превращается в диоксид серы (SO₂). Так же при сгорании топлива образуется окислы азота, которое при взаимодействии с углеводородами, образуется озон в приземном слое атмосфере.

Так же стоит упомянуть золу. Это несгораемый остаток, образующийся из минеральных примесей топлива. Да, не вся зола выходит через трубы в атмосферу (летучая зола), примерно половина остается в топке. Поэтому концентрация летучей золы в атмосфере зависит от метода сжигания топлива. 95% летучей золы включают в себя мельчайшие твердые минеральные частички, размеры которых до 5 мкм. А в минеральной составляющей золы содержится 42 – 49% диоксида кремния, 24 – 38% алюмосиликатов, 10 – 16% соединений железа, магний, кальций и прочие [6].

2. Автотранспорт

Главными характерными чертами автомобильного транспорта, как источника загрязнения атмосферного воздуха, являются:

- большой рост численности автотранспорта в крупных населённых пунктах способствует увеличению выброса загрязняющих веществ в атмосферу;

- автотранспорт является движущимся источником загрязнения. И в отличие от заводов и фабрик, которые являются стационарными, автомобиль несет за собой негативное воздействие, которое может распространиться на большую территорию. Помимо крупных трасс и больших автомагистралей, автотранспорт так же загрязняет атмосферный воздух в жилых районах и мест отдыха.

- выбросы автотранспорта происходят непосредственно на уровне дыхания человека, а их рассеивание в условиях кучной городской застройки достаточно затруднено;

- использование автомобилей не самого лучшего качества.

Так же стоит отметить, что уровень загрязнения атмосферы зависит от состава выхлопных газов, степень загруженности автодорог, ширины проспектов и метеорологических условий.

Выхлопы автотранспорта содержат около двухсот химических веществ, в состав которых так же входят продукты неполного сгорания минерального топлива. А также продукты термических реакций азота с кислородом, из-за чего образуются оксиды азота, вещества, входящие в состав топлива.

Для повышения качества бензина к нему добавляют различные присадки. Раньше, довольно долгие годы, использовали тетраэтилсвинец, но в настоящее время, его использование сильно ограничено, заменив его на менее токсичные антидетонаторы.

В связи с увеличением трафика автотранспорта на крупных автомагистралях, происходит изменение режима движения и увеличению времени разгона, которое, как известно, приводит к более интенсивным выбросам газов [6].

3. Промышленные предприятия

Характер выбросов зависит от вида предприятия.

Одно из первых мест по объему выделения в атмосферу загрязняющих веществ в настоящее время занимает цветная металлургия. Это связано с тем, что производство цветных металлов неразрывно связано с образованием огромного объёма газов, в состав которых входят диоксид углерода, серы, аэрозоли конденсации металлов. Атмосферный воздух загрязняется оксидами металлов, таких как: свинец, цинк, кобальт, медь, алюминий. А так же пылью и смолистыми веществами.

В список главных составляющих выбросов черной металлургии входят: угольная пыль, пыль с высоким содержанием диоксида кремния, а так же диоксид серы, сернистый газ, мышьяк, марганец, оксиды азота и оксид углерода.

Нефтяная промышленность - это около 20% от всех выбросов стационарных источников в промышленности загрязняющими веществами. Это

связано со способностью нефти к испарению, непосредственно в атмосферу. Большую опасность для природы представляют разливы нефти в тех местах где непосредственно и происходит добыча (на каждый км² в зоне месторождений и трасс нефтепроводов приходит до 0,02 т разлитой нефти в год). А главными составляющими выбросов являются углеводороды, оксид углерода, оксиды азота диоксид серы, сероводород [2].

1.4 Экологические последствия загрязнения атмосферы

Загрязнение атмосферы по-разному влияют на здоровье человека и на окружающую природу. От прямой и мгновенной угрозы, до медленного и постепенного ухудшения состояния систем, важных для жизнеобеспечения. Ведь загрязнения воздуха загрязняющими веществами ломает структурные элементы экосистемы, а порой и до такой степени, что регуляторные процессы уже не в состоянии вернуть их в первоначальное состояние. И в итоге механизм гомеостаза не срабатывает.

Физиологическое влияние на человеческий организм главных загрязнителей (поллютантов) грозит очень серьезными последствиями. Например, диоксид серы, реагируя с влагой, образует серную кислоту (H_2SO_4), а она в свою очередь пагубно влияет на легочную ткань человека и животных. Отчетливо это соотношение наблюдается при анализе детской легочной патологии и уровни содержания диоксида серы в атмосферном воздухе крупных населенных пунктах. Особенно опасен диоксид серы, когда он осаждается на частичках пыли и в этом виде просачивается глубоко в легкие [7].

Пыль, которая содержит в себе диоксид кремния (SiO_2), может вызывать серьезное заболевание легких — силикоз. Оксиды азота раздражают, а в крайних случаях и разъедают слизистые оболочки, глаз и легких. Крайне

опасны они, если находятся в загрязненном воздухе вместе с диоксидом серы и другими токсичными соединениями. В таких случаях даже при малой степени концентрации загрязняющих веществ, в атмосфере возникает эффект синергизма, проще говоря, усиление уровня токсичности всей газообразной смеси.

Хорошо известно влияние на человеческий организм оксида углерода (угарного газа). Он крайне опасен. Это объясняется механизмом его воздействия на ткани. Основное влияние угарного газа на организм человека – это блокирование поступления кислорода к клеткам. При сильном отравлении появляются такие симптомы как: общая слабость, головокружение, тошнота, чувство сонливости, потеря сознания, а также возможен и летальный исход [5].

Среди взвешенных твердых частиц очень вредны частицы размером менее 5 мкм, они могут просачиваться в лимфатические узлы, задерживаться в альвеолах легких, загрязнять слизистые оболочки.

Последствия влияния на организм человека токсичных веществ, которые содержатся в выхлопных газах автотранспорта, весьма опасны и имеют широчайший масштаб действия: от общей слабости до смертельного исхода. Тяжелые последствия в организме человека и животных может вызвать и ядовитая соединение пыли, тумана и дыма — смог.

При разложении органических соединений (гниение) образуются в больших количествах токсичные для человека аммиак и сероводород. А углеводород, который способен нарушить функциональное состояние центральной нервной системы, является результатом биологических процессов и деятельности вулканов. Немалое количество загрязняющих веществ образуется в результате вторичных природных процессов. Например, эфирные масла, которые выделяют хвойные деревья, окисляются, впоследствии образуя новые химические соединения. Доказано, что синяя дымка, которая часто

наблюдается над лесами, происходит из-за большого содержания терпенов на хвойных растениях, а именно: изопрен, пинены, лимонен [8].

Антропогенные выделения загрязняющих веществ в больших количествах и в процессе длительного промежутка времени наносят большой ущерб не только человеку, но негативно воздействуют на животных, состояние растений и на экосистему в целом.

История знает случаи массового отравления диких животных, птиц, насекомых из-за выбросов токсичных загрязняющих веществ большой насыщенности. Так, например, была установлена большая смертность пчел, из-за оседания на медоносные растения некоторых токсичных видов частичек пыли. А если говорить о крупных животных, то находящаяся в воздухе ядовитые частички пыли поражает их обычно через дыхательные пути, а также проникая в организм вместе со съеденными, зараженными токсичной пылью, растениями.

В растения загрязняющие вещества поступают разными способами. Известно, что выбросы токсичных веществ влияют на зеленые участки растений, попадая через устьица в ткани, тем самым разрушается хлорофилл и строение клеток, так и через землю на корневую систему. При данном раскладе, если корневая система все-таки была поражена пылью токсичных металлов, то все губительное воздействие в итоге перейдет и на все растения этой системы.

Загрязняющие вещества по-разному воздействуют на состояние растительности. Некоторые лишь несильно наносят урон листьям, побегам, такие как: окись углерода, этилен и другие. А остальные влияют на растения пагубно (диоксид серы, хлор, пары ртути, аммиак, цианистый водород и др.). Больше всего опасен для растений диоксид серы (SO_2), под воздействием которого погибают большинство деревьев, в частности хвойные виды — ели, сосны, пихты, кедр.

В результате воздействия высокотоксичных веществ на растения наблюдается замедление их роста, образование некроза на кончиках листьев, нарушения работы органов ассимиляции и т. д. Увеличение поверхности зараженных листьев может привести к понижению расхода влаги из земли, общей ее переувлажненности, что в конечном итоге скажется на среде ее обитания [9].

Таблица 2. Основные загрязняющие вещества, с прикрепленными к ним краткими характеристиками [2]

Загрязняющее вещество	Пояснение
Диоксид серы	Основной загрязнитель, токсичен для ассимиляционных органов растений, действует на расстоянии до 30 км
Фтористый водород и четырехфтористый кремний	Вреден даже в малых количествах, склонны к образованию аэрозолей, действуют на расстоянии до 5 км
Оксид углерода	Препятствует абсорбированию кровью кислорода, что ослабляет мыслительные способности, замедляет рефлексы, вызывает сонливость и может быть причиной потери общего сознания и летального исхода.
Свинец	Влияет на кровеносную, нервную и мочеполовую системы; вызывает понижение умственных способностей у детей, откладывается

	в костях и других тканях, поэтому вреден в течение длительного времени.
Оксиды азота	Увеличивает восприимчивость организма к вирусным заболеваниям (типа гриппа), раздражают легочные ткани, вызывают бронхит и пневмонию.
Токсичные выбросы (тяжелые металлы)	Вызывают онкологические заболевания, нарушение работы половой системы и дефекты у новорожденных
Хлор, хлористый водород	Поражают в основном на небольшом расстоянии
Соединения свинца, углеводороды, оксид углерода, оксиды азота	Поражают растительность недалеко от промышленных районах и скопления автотранспорта.
Сероводород	Клеточный и ферментный яд
Аммиак	Поражает растительность на небольшом расстоянии

1.5 Нормирование качества атмосферного воздуха

Характерной чертой нормирования качества воздуха является зависимость влияния загрязняющих веществ, присутствующих в атмосфере, на состояние здоровье людей, помимо значения их концентраций, и от продолжительности временного промежутка, в течение которого человек вдыхает данный воздух. В связи с этим во всем мире, для загрязняющих веществ, утвердили два норматива:

- норматив, предназначенный на короткий промежуток воздействия загрязняющих веществ. Такой норматив называется «предельно допустимые максимально – разовые концентрации»;
- норматив, предназначенный на длительный период воздействия, от суток, до года. В РФ вышесказанный норматив устанавливается для одного дня (24 часа) и называется «предельно допустимые среднесуточные концентрации».

ПДК – предельная допустимая концентрация загрязняющего вещества в атмосфере – концентрация, не оказывающая в течение всей жизни прямого или косвенного неблагоприятного действия на настоящее или будущее поколение, не понижающая работоспособность человека, не ухудшающая его состояние здоровья и санитарно-бытовых условий жизни. Величины ПДК приведены в мг/м^3 .

ПДК_{МР} – предельно допустимая максимальная разовая концентрация химического вещества в воздухе населенных мест, мг/м^3 . Эта концентрация при вдыхании в течение получаса не должна вызывать рефлекторных реакций в организме человека.

ПДК_{сс} – предельно допустимая среднесуточная концентрация химического вещества в воздухе населенных мест, мг/м³. Эта концентрация не должна оказывать на человека прямого или косвенного вредного воздействия при вдыхании в течении долгого времени [5].

Очень важным принципом нормирования является «принцип пороговости». Он создан при учете того, что организм до каких-то пределов может приспосабливаться к внешнему воздействию окружающей среды. Если влияние опасного фактора переходит эту меру, то в организме происходит нарушение приспособительных реакций, начинают развиваться патологические процессы и возникает осложнение.

Порог вредного воздействия - минимальная доля вещества, из-за которой в организме возникают изменения состояния, выходящие за пределы его нормы

Работа по нормированию проводится в строго определенной последовательности, связанной с выполнением соответствующего этапа исследований. Для химических веществ первым пунктом данных исследований является аналитический этап, который представляет собой оценку физико-химических свойств: данных о структуре химического вещества, его параметрах – температуре плавления, точке кипения, растворимости в воде и других растворителях.

Вторым обязательным этапом гигиенических исследований при установлении ПДК является токсикометрия, т. е. определение основных параметров токсичности.

Токсичность – способность веществ вызывать нарушение физиологических функций организма, мера несовместимости вещества с жизнью.

Уровень токсичности характеризуется величиной токсической дозы, а именно количеством вещества, отнесенным к единице массы, которое вызывает летальный исход.

Летальная доза – доза вызывающей при однократном введении смерть 50% или 100% экспериментальных животных. Токсичными считаются все те вещества, для которых летальная доза мала [10].

Нормативы качества, устанавливаются и утверждаются специально уполномоченными государственными органами в области охраны окружающей природной среды, санитарно-эпидемиологического надзора и совершенствуются по мере развития науки и техники с учетом международных стандартов.

Таблица 3. Предельно допустимые концентрации загрязняющих веществ в РФ

N	Вещество	Класс опасности	ПДК _{СС} мг/м ³	ПДК _{МР} мг/м ³
1.	Оксид углерода	4	3	5
2.	Диоксид азота	2	0,04	0,2
3.	Оксид азота	3	0,06	0,4
4.	Диоксид серы	3	0,05	0,5
5.	Аммиак	4	0,04	0,2
6.	Озон	1	0,03	0,16
7.	Взвешенные вещества	3	0,15	0,5

Класс опасности – показатель, характеризующий уровень опасности для человека веществ, загрязняющих атмосферу. Вещества делятся на следующие классы опасности [5]:

- 1 класс – чрезвычайно опасные;
- 2 класс – высоко опасные;
- 3 класс – опасные;

- 4 класс – умеренно опасные

2 Загрязнение атмосферы озоном

2.1 Общие сведения

Об озоне, как о химическом веществе, стало известно примерно 200 лет назад. Предполагается, что озон был открыт именно в ту пору, когда ряд европейских ученых XVIII века были увлечены разгадкой природы и свойств статического электричества. Первым, кто смог зафиксировать странное, ранее никому не известное, газообразное вещество в своих трудах, был нидерландский физик и ботаник Мартин Ван Марум. Сделал он это в 1795 году. А название этому веществу дал уже другой ученый, спустя пол века. В 1840 году, после подробного изучения, профессор Базельского университета Кристиан Фридрих Шёнбейн дал этому газу название — озон. Он обнаружил, что озон довольно-таки сильный окислитель, способный окислять опилки железа, свинца, мышьяка и т.д., распадаясь при этом. Открыв, что озон владеет особенностью деполяризовать платиновые электроды в атмосфере, он уже в тот момент призвал собрать группу ученых для наблюдения за озоном атмосферы на основе этого свойства. Через некоторое время он пришел к простому и удобному химическому методу определения озона в воздухе по степени посинения бумаги, которая пропитана раствором йодистого калия и крахмала, тем самым придумав некоторую условную визуальную шкалу. Несмотря на наглядную примитивность такого способа, во многих уголках Европы все-таки были проведены длительные наблюдения. Благодаря небольшому ряду наблюдений, осуществленных таким же способом в 1874 г., немецкий ученый Карл Альфред фон Циттель в Египте заметил один замечательный факт: над пустыней концентрация озона в атмосфере гораздо больше, чем в близлежащей

долине Нила. Позже было доказано, что приземный слой озона может в значительной степени зависеть от подстилающей поверхности. Дальнейшие изучения доказали, что озон в атмосферном воздухе размещается неравномерно.

Концентрации приземного озона, фиксируемые в последнее время, значительно, а порой и в разы, превышают безопасный уровень (максимальная разовая предельно допустимая концентрация (ПДК_{мр}) 160 мкг/м³, среднесуточная (ПДК_{сс}) 30 мкг/м³, ПДК промзоны 100 мкг/м³). Эти картина носят регулярный характер и в весенне-летний период встречается чуть ли не каждый ясный день в течение практически всего светового дня. Крайне высокие концентрации озона (вплоть до 500 мкг/м³) встречаются как в атмосфере больших городов, так и в сельских и курортных местностях. Бывает и такое, что в пригородах крупных городов содержание озона в атмосфере может быть выше, чем непосредственно в самом городе [11].

2.2 Физические и химические свойства озона

Озон - газ с характерным запахом. При очень малых количествах, составляющих доли от предельно допустимых (ПДК), аромат воспринимается как приятная свежесть, но с увеличением концентрации становится неприятным. Аромат замерзшего белья напоминает запах озона. При концентрациях порядка 10 ПДК озон чувствуется очень отчетливо, но через некоторое время ощущение полностью пропадает.

При концентрациях более 20% озон в газообразном состоянии принимает голубоватый оттенок. При атмосферном давлении и температуре 161,3 К, он переходит в жидкое состояние темно-синего цвета, а в твердое при температуре 80,6 К. Твердый озон темно-фиолетового оттенка при концентрации выше 20% газообразный озон может трансформироваться в кислород взрывным образом.

Инициаторами может быть: термический нагрев, ультрафиолетовое или инфракрасное лазерное излучение, органические примеси, катализаторы [12].

Молекула озона состоит из атомов кислорода, но не из двух, как у молекулы кислорода, а из трех. Кислород O_2 и озон O_3 – уникальный случай, когда один химический элемент образует два газообразных вещества. В молекуле O_3 атомы расположены под углом, поэтому эти молекулы полярны. Образуется озон в результате присоединения к молекулам кислорода свободных атомов кислорода, образованные из молекул кислорода под влиянием электрических разрядов, ультрафиолетовых лучей, гамма-квантов, быстрых электронов и других частиц высокой энергии. Запах озона можно ощутить рядом с работающими электрическими машина, в которых «искрят» щетки, около бактерицидных ртутно-кварцевых ламп, которые излучают ультрафиолет. Атомы кислорода образуются и в процессе некоторых химических реакций. Озон возникает в малом количестве при электролизе подкисленной воды, при медленном окислении на воздухе сырого белого фосфора, при разложении соединений с большим содержанием кислорода ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ и др.), при действии на воду фтора или на пероксид бария концентрированной серной кислоты. Атомы кислорода имеются в пламени, таким образом, если направить поток сжатого воздуха поперек пламени кислородной горелки, то в воздухе появится резкий запах озона.

Опыты с озоном крайне опасны. С ним следует быть осторожнее, так как газообразном состоянии озон взрывоопасен, если его концентрация в воздухе превысит более 9%. Еще легче взрываются жидкий и твердый озон, в частности при контакте с окислителями. Озон можно хранить при низких температурах в виде растворов во фторированных углеводородах (фреонах). Такая смесь имеют голубоватый оттенок.

Для озона свойственна крайне высокая реакционная способность. Озон – один из самых сильных окислителей и проигрывает в этом отношении лишь фтору и фториду кислорода. Действующее начало озона как окислителя –

атомарный кислород, который возникает при распаде молекулы озона. Поэтому, выдавая себя в качестве окислителя, молекула озона, как правило, «использует» только один атом кислорода, а два других выделяются в виде свободного кислорода, к примеру, $2KI + O_3 + H_2O \rightarrow I_2 + 2KOH + O_2$. Так же проходит окисление и других различных соединений. Тем не менее бывают и исключения, когда молекула озона использует для окисления все три имеющиеся у нее атома кислорода, например, $3SO_2 + O_3 \rightarrow 3SO_3$; $Na_2S + O_3 \rightarrow Na_2SO_3$.

Главное различие озона от кислорода в том, что озон выражает свои окислительные свойства уже при обычной комнатной температуре. К примеру, PbS и $Pb(OH)_2$ в обычных условиях не вступает в реакцию с кислородом, но в дело вступает озон, сульфид превращается в $PbSO_4$, а гидроксид – в PbO_2 . Если в сосуд с озоном залить концентрированный раствор аммиака, то образуется белый дым – это озон окислил аммиак с образованием нитрита аммония NH_4NO_2 . Более всего свойственно для озона способность «чернить» серебряные изделия с образованием AgO и Ag_2O_3 .

Соединив один электрон и преобразовавшись в отрицательный ион O_3^- , молекула озона оказывается более стабильной. Имеющие в своем составе такие анионы «озонокислые соли» или озониды были известны давно – их образуют все щелочные металлы, за исключением лития, при этом устойчивость озонидов возрастает от натрия к цезию. Известны и некоторые озониды щелочноземельных металлов, например, $Ca(O_3)_2$. В случае если направить на поверхность твердой сухой щелочи поток газообразного озона, то образуется оранжево-красная корка, содержащая озониды, к примеру, $4KOH + 4O_3 \rightarrow 4KO_3 + O_2 + 2H_2O$. При этом твердая щелочь отлично связывает воду, что сохраняет озонид от неминуемого гидролиза. Однако при избытке воды озониды стремительно разлагаются: $4KO_3 + 2H_2O \rightarrow 4KOH + 5O_2$. Разложение идет и при хранении: $2KO_3 \rightarrow 2KO_2 + O_2$. Озониды неплохо растворяются в жидком

аммиаке, что дало возможность выделить их в чистом виде и исследовать их свойства.

Органические вещества, с которыми озон сталкивается, он обычно разрушает. К примеру, озон, в отличие от хлора, в силах расщепить бензольное кольцо. При работе с озоном не в коем случае нельзя использовать резиновые трубки и шланги – они тут же «прохудятся». Реакции озона с органическими соединениями происходят с выделением большого количества энергии. Например, эфир, спирт, вата, смоченная скипидаром, метан и многие другие вещества будут самовоспламеняться при соприкосновении с озонированным воздухом, а совмещение озона с этиленом приводит к мощному взрыву [13].

2.3 Применение озона

Озон не во всех случаях «сжигает» органические вещества; иногда удается провести специфические реакции с сильно разбавленным озоном. К примеру, при озонировании олеиновой кислоты образуется азелаиновая кислота $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$, которую используют для изготовления высококачественных смазочных масел, синтетических волокон и пластификаторов для пластмасс.

Благодаря тому, что озон сильный окислитель его используют для стерилизации изделий медицинского назначения, для отбеливания бумаги и для очистки масел.

Озон так же используют на заводах для очистки промышленным сточных вод, а также для предотвращения выброса в атмосферу вредных примесей, например, от фенолов и цианидов.

Так же тот факт, что озон более сильный окислитель чем кислород, нашел применению озону в качестве окислителя ракетного топлива, только не в чистом виде, а в виде смеси кислород-озон.

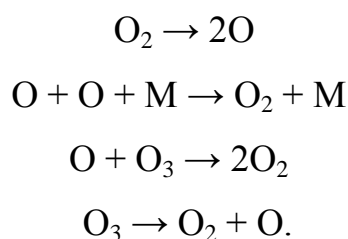
Так же озон применяют для обеззараживание питьевой воды. В большинстве случаев воду хлорируют. Но в этом случае есть свои минусы, некоторые примеси под действием хлора придают воде неприятный запах. В связи с этим уже давно было предложено заменить хлор озоном. Тем самым вода не приобретает инородного запаха или неприятного вкуса; ведь при полном окислении озоном многих органических соединений образуются лишь углекислый газ и вода. Очищают озоном и сточные воды. Озон может обезвредить даже такие загрязнители как как сульфиты, фенолы, сульфиты, цианиды, поверхностно-активные вещества, сделав их безвредными соединениями без запаха и цвета. Избыток же озона довольно быстро распадается с образованием кислорода. Но дело в том, что озонирование воды обходится намного дороже, чем хлорирование; кроме того, озон нельзя перевозить, и он должен производиться непосредственно на месте очистки воды [14].

2.4 Озон в верхней тропосфере

Озона в атмосфере Земли на самом деле совсем немного – 4 млрд. тонн, т.е. в среднем всего 1 мг/м^3 . Концентрация озона растет с удалением от поверхности Земли и достигает максимального значения в стратосфере, на высоте около 20–25 км. Как раз на этой высоте и расположен «озоновый слой». Если весь озон из атмосферы собрать у поверхности Земли при давлении 1000 гПа, то получится слой толщиной всего 2–3 мм. А ведь такое малое количество озона в воздухе по сути обеспечивают жизнь на нашей планете. Озон создает

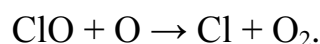
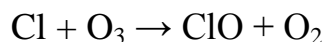
«защитный экран», не допускающий к поверхности Земли жесткие ультрафиолетовые солнечные лучи, убийственные для всего живого [15].

В последнее время ученые уделяют большое внимание образованию «озоновых дыр» – областях со значительно уменьшенным содержанием стратосферного озона. И именно через эти дыры проходит ультрафиолетовое излучение Солнца до поверхности Земли. В следствии чего ученые уже долгое время следят за озоном в атмосфере. В 1930 английский ученый С. Чепмен для определения постоянной концентрации озона в стратосфере предложил схему из четырех реакций (эти реакции получили название цикла Чепмена, в них М означает любой атом или молекулу, которые уносят избыточную энергию):



Первая и четвертая реакции этого цикла – фотохимические, они происходят под действием солнечной радиации. Для того, чтобы молекула кислорода распалась, требуется излучение с длиной волны не более 242 нм, тогда как озон распадается при поглощении света в промежутке 240–320 нм (последняя реакция как раз и не пускает жесткий ультрафиолет на поверхность Земли, так как кислород в этой спектральной области не поглощает). Остальные две реакции термические, т.е. идут без влияния света. Важно заметить, что третья реакция, приводящая к исчезновению озона, имеет энергию активации; это означает, что скорость такой реакции может увеличиваться под действием катализаторов. Как известно, главный катализатор распада озона – оксид азота NO. Он образуется в верхних слоях атмосферы из азота и кислорода под действием наиболее жесткой солнечной радиации. Попадая в озоносферу, он вступает в цикл из двух реакций $\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$, $\text{NO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$, в результате чего его содержание в атмосфере не изменяется, а стационарная концентрация озона понижается. Так

же существуют и другие циклы, которые приводят к снижению концентрации озона в стратосфере, например, с участием хлора:



Разлагают озон также пыль и газы, которые в большом количестве попадают в атмосферу при извержении вулканов. В последнее время учеными было выдвинуто предположение, что озон эффективно разрушается водородом, выделяющийся из земной коры. Сумма всех реакций образования и распада озона подводит к тому, что среднее время жизни молекулы озона в стратосфере составляет всего около от двух до трех часов [12].

Считают, что кроме природных, имеются и искусственные факторы, которые влияют на озоновый слой. Хорошо известный пример – фреоны, они являются источниками происхождения атомов хлора. Фреоны – это углеводороды, в которых атомы водорода замещены атомами фтора и хлора. Фреоны часто встречаются в повседневной жизни, так как их используют в холодильной технике, а также для заполнения аэрозольных баллончиков. В итоге фреоны попадая в воздух медленно поднимаются с восходящими потоками воздуха в стратосферу, достигая озонового слоя. Разлагаясь под действием солнечной радиации, фреоны сами начинают каталитически разрушать озон. Именно поэтому, уже давно начали принимать меры по ограничению их применения [11].

2.5 Озон в приземном слое атмосферы

Наибольшая часть общего содержания озона — около 90%, находится на стратосфере и только 1% в тропосфере. Глобальная фоновая среднегодовая концентрация приземного озона не превышает 100 мкг/м^3 , в то время как в стратосфере концентрации равна $400\text{-}700 \text{ мкг/м}^3$.

В приземных слоях атмосферы, а также на поверхности планеты озон вступает в непосредственный контакт с живыми организмами. Активно разрушая сложные органические молекулы и образуя большое количество химически активных радикалов, он обладает токсическим эффектом и может вызвать серьезные повреждения тканей.

Приземный озон служит одним из главных компонентов при образовании смога, который является причиной загрязнения воздуха и коррозии материалов, такие как: резина, красители, пластмассы.

Больше всего приземный озон разрушается "подстилающими поверхностями" типа хвойного леса и тундры, в гораздо меньшей степени - водной поверхностью. Наиболее благоприятные условия для образования озона – это места повышенного загрязнения атмосферы.

С увеличением количества солнечной радиации происходит рост концентрации приземного озона. Приземный озон интенсивно образуется при жаркой погоде в атмосфере, загрязненной продуктами сгорания, такими как оксид азота, летучими углеводородами (выхлопы автотранспорта) [16].

Изменение содержания приземного озона в атмосфере населенных пунктов обусловлено сочетанием таких факторов, как общий уровень загрязненности воздуха предшественниками озона, уровень ультрафиолетового солнечного излучения, влажность воздуха и температура. Стоит отметить, что при малых уровнях загрязнения воздуха идет накопление озона, приводящая к увеличению его концентрации в воздухе. Высокие уровни загрязняющих

веществ, наблюдающиеся в городских условиях локально (вблизи автомобильных дорог, на крупных дорожных развязках), приводят к падению концентрации приземного озона за счет сдвига равновесия большого комплекса фотохимических реакций, обуславливающих образование и связывание озона, в сторону уменьшения его содержания в атмосфере [17].

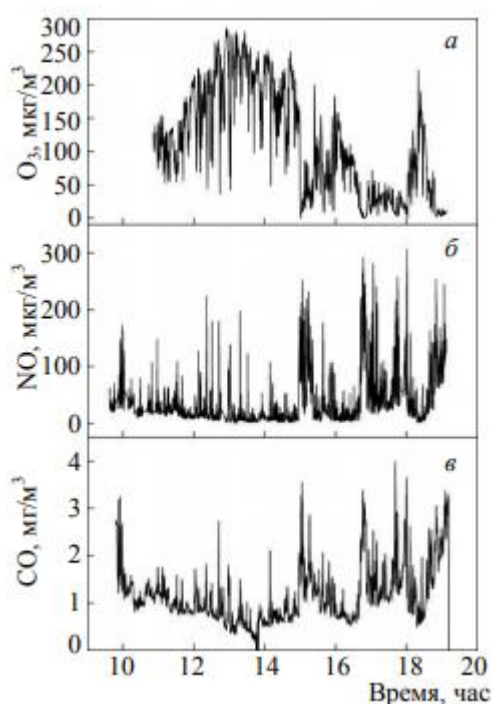


Рис. 1. Одновременные вариации содержания O_3 (а), NO (б) и CO (в) в приземной атмосфере в течение светового дня 11 июля 2003 г.

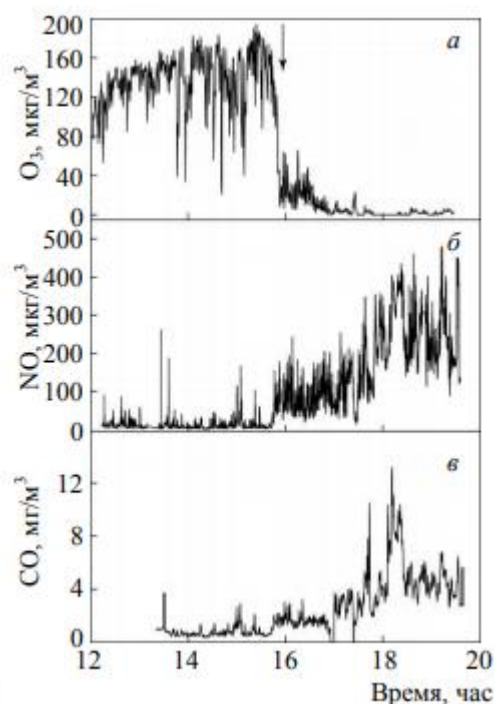


Рис. 2. Содержание озона (а), окиси азота (NO) (б) и окиси углерода (CO) (в) в приземной атмосфере при дожде с грозой 10 июля 2003 г. Начало грозы отмечено стрелкой

На рис. 1 показаны результаты наблюдения озона, оксидов азота (NO) и углерода (CO) в течение светового дня 11 июля 2003г., г. Москва, ул. Вавилова, д. 38 [17]. Просматривается утренний рост содержания озона с увеличением количества солнечной радиации и повышением температуры воздуха. Самое наибольшее содержание озона, около 280 мкг/м^3 , было зафиксировано в 13:00. На графиках для NO и CO в течении всего дня были замечены резкие

регулярные пики концентраций этих веществ. В эти же моменты наблюдаются резкое уменьшение концентрации озона в воздухе, рассеивающиеся в течение нескольких минут за счет перемешивания воздуха, что подтверждает теорию о разложении озона в моменты резкого и кратковременного увеличения содержания загрязняющих веществ в атмосферном воздухе. После достижения своего пика в полуденные часы концентрация озона начинает уменьшаться, это можно связать с увеличением объёма загрязнённости воздуха во второй половине дня, и то, что после 16:00 понижается также интенсивность солнечного излучения. С 17:00 отмечено быстрое увеличение концентрации оксидов, это объясняется увеличением потока автотранспорта в городе после окончания рабочего дня. Отмеченный после 18:00 кратковременный рост озона до 150–200 мкг/м³ можно связать с процессами перемешивания воздуха.

На рис. 2 представлена динамика содержания приземного озона в городской атмосфере во время ливневого дождя с сильной грозой 11 июля 2003 г. Отчетливо видно, что до середины дня происходило увеличение концентрации озона. В тот день максимальные значения озона составили около 180 мкг/м³. Около 15:30 было отмечено скопление грозовой облачности, из-за чего понизился уровень солнечного излучения, что и стало причиной постепенного падения концентрации озона в атмосфере. В 15:45 начался ливень с сильной грозой, что привело к резкому падению содержания озона в атмосферном воздухе. После дождя было облачно, а воздух был достаточно влажным, поэтому продолжалось постепенное снижение содержания озона в атмосфере.

Также стоит заметить, что уровень озона в большей степени определяются географическим положением станции и ее высотой над уровнем моря. К примеру, в Европе летом отношение максимума и минимума тем больше, насколько южнее и восточнее находится станция. Рядом с крупными водными объектами это отношение суточного хода приземного озона понижается. Достаточно сильно различаются суточные ходы приземного озона,

в зависимости в какой рельефной местности располагается станция. На равнине пик суточного хода приземного отмечается примерно через 1-2 ч после полудня. А в горах отношения смеси приземного озона больше, чем на близлежащих равнинах, и при высоте более 1500 м летом наблюдается противоположный суточный ход приземного озона - со слабыми максимумом ночное время и минимумом в дневное.

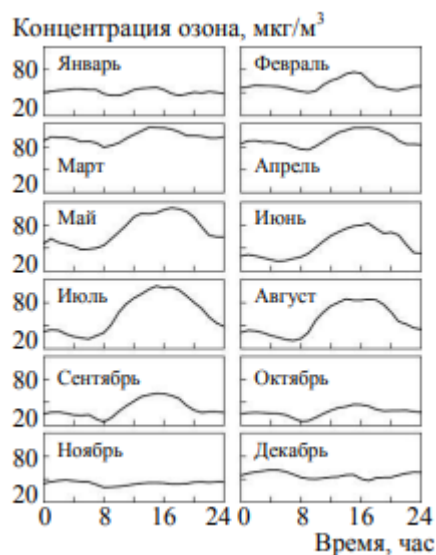


Рис. 3. Средние за месяц суточные ходы приземного озона на станции «Вятские Поляны» в 2011 г.

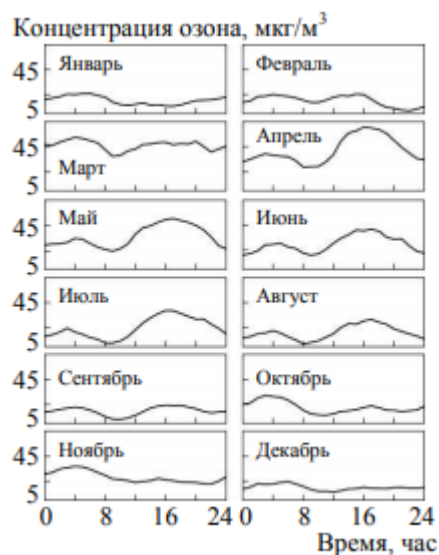


Рис. 4. Средние за месяц суточные ходы приземного озона в г. Санкт-Петербурге, станция «Малый проспект», в 2011

г.

На рисунках 3 и 4, приведены средние за месяц суточные ходы приземного озона на станции «Вятские Поляны» и станция «Малый проспект» в г. Санкт-Петербург. Выбор этих двух станций пал не случайно, так как они находятся на разных широтах (56° и 60° соответственно). Отчетливо заметно, что максимальные значения и амплитуды приземного озона выше в Вятских Полянах, чем на станции в Санкт-Петербурге. Объясняется это тем, что в Санкт-Петербурге приток солнечной радиации меньше, повышенная влажность воздуха и интенсивное перемешивание с морскими воздушными потоками.

Годовой минимум приземного озона на многих станциях отмечается осенью, когда наблюдается повышенная влажность воздуха и не позже, чем наблюдается минимальные значения температуры. Временной ход приземного озона в районе сезонного максимума имеет сложную форму; в большинстве станциях наблюдаются два различных максимума. Первый максимум наблюдается весной, это связано с приходом озона со стратосферы. Из-за усиленных вертикальных перемешиваний происходит стратосферно-тропосферный обмен. А другой максимум происходит летом, и объясняется фотохимическим образованием озона, происходящим благодаря антропогенным загрязняющим веществам атмосферного воздуха [17].

Приземный озон в больших концентрациях крайне вреден для здоровья людей и всех живых организмов.

2.6 Влияние озона на здоровье человека

Устройство токсического воздействия озона на респираторную систему формулируется его окислительными свойствами, а также образованием свободных радикалов и перекисным окислением липидов. Опасность приземного озона показывает себя на практике прежде всего в результате контакта с ним в газовой среде, т.е. во вдыхаемом воздухе. Озон не лучшим образом растворяется в воде и поэтому при вдыхании проникает в самые глубокие отделы респираторной системы, производя повреждения на протяжении всего трахеобронхиального дерева и вызывая при этом в организме окислительный стресс и системное воспаление. Верхний слой дыхательного тракта состоит из слизистого клеточного эпителия, который как раз контактирует с компонентами вдыхаемого воздуха. Эпителий в состав которого входит аскорбиновая и мочева кислота, глутатион, протеины и непредельные липиды, которые являются первичной целью окислительной реакции озона и

выполняют задачу защитного барьера от действия поллютантов. Для поддержания защитных функций эпителия дыхательного тракта не следует забывать о правильном питании и обеспечении организма необходимыми витаминами, в частности витамином Е. Любое количество озона при вдыхании вредны, повреждение и патогенетические механизмы могут зависеть от различных индивидуальных факторов [11].

Есть предположение, что токсический эффект озона также обусловлен появлением свободных радикалов, повреждением окислительных процессов и высвобождением из тканей адреналина, норадреналина и брадикинина. Он агрессивно воздействует на слизистые дыхательных путей — порой до отёка лёгких, в развитии которого играет роль гистамин. Степень поражения органов дыхания (от першения в горле до отёка лёгких) зависит от концентрации озона и его экспозиции. Воспаление лёгких носят характер респираторного стресса; развиваются многочисленные язвы и отёк, повреждения присутствуют в бронхиолах и в местах перехода проводящих дыхательных путей в респираторные отделы. Под влиянием озона отмечаются также раздражение и покраснение слизистых глаз, головная боль, чувство сжатия в грудной клетке, а также головокружение. Доза озона в $0,2 \text{ мг/м}^3$ вызывает существенное уменьшение парциального давления кислорода в артериальной крови и повышение сопротивления бронхов. Патогенез воспалительных заболеваний дыхательных путей непосредственно связан с воздействием озона на врожденную иммунную систему человека. В результате исследований было установлено, что воздействие кратковременных повышений концентрации озона приводит к повреждению работы лёгких. Изменения в работе лёгких и недостаток антиоксидантных веществ в эпителии дыхательных путей содействует довольно быстрому нарушению организма от воздействия озона. Воспалительные процессы начинаются примерно через час после воздействия озона на респираторную систему и может продолжаться в течении несколько дней.

Показатель смертности является одним из наиболее информативных критериев, который характеризует состояние здоровья населения. Его величина хорошо описывает санитарно-эпидемиологическую ситуацию всей популяции. По статистике, в России из-за загрязненного атмосферного воздуха каждый год умирает около 40 тыс. человек. Ущерб такого масштаба оценивается в 360–540 миллиардов рублей в год. Подобный кризис можно решить за счет правильной реализации профилактических мероприятий, которые минимизируют отрицательное воздействие тех или иных факторов на здоровье людей. Летом 2010 г. на территории России сложилась аномальная экологическая ситуация, наблюдался сильнейший смог, разовые концентрации загрязняющих веществ превышали предельно допустимые концентрации (ПДК) в несколько раз. Смертность за июль-август по сравнению с аналогичным периодом 2009 г. увеличилась на 57,8 тысяч случаев, в некоторых регионах (Москва, Поволжье) смертность возросла в полтора раза. В этот промежуток времени в наибольшей степени выросло число случаев смерти от сердечно-сосудистых заболеваний и от заболеваний легких. Доказано, что концентрация приземного озона, которое превышает значения 50–70 мкг/м³), оказывают негативный эффект на здоровье населения, что ведет за собой дополнительную смертности на 1–2%, при этом этот эффект не зависит от температуры и других загрязняющих веществ.

Благодаря многочисленным исследованиям, экспериментам ученых разных стран, а также горьким опытам, можно установить, как воздействует озон на здоровье людей. Приземный озон:

- вызывает раздражение дыхательных путей, кашель, тяжесть в грудной клетки;
- эти симптомы могут продлиться несколько часов и переходить в более болезненную стадию;
- уменьшает лёгочную работу: при занятии на открытом воздухе дыхание учащается и становится неглубоким;

- понижение качества работы лёгкого может стать профессиональной болезнью атлетов, которые занимаются на природе;
- содействует развитию астмы и увеличивает количество приступов этого заболевания;
- способствует развитию аллергии к наиболее распространённым веществам — пыли, насекомым, пыльце, домашним животным;
- повреждает ткани лёгкого;
- существенно понижает иммунитет к вирусам

Исходя из такой особой токсичности озона (он относится к первому классу опасности), в России были установлены достаточно жесткие нормативы:

ПДК_{рз} рабочей зоны 100 мкг/м³;

ПДК_{сс} атмосферный воздух жилых мест 30 мкг/м;

ПДК_{мр} атмосферный воздух (с вероятностью 0,1%) 160 мкг/м³.

На сегодняшний день нет порога негативному воздействию озона, т.е. это означает, что нет дозы, ниже которой не наблюдается токсического эффекта [11].

2.7 Воздействие озона на растения и животных

ЖИВОТНЫЕ

Пагубное воздействие озона на животных установлено достаточно давно. Исследования показывают, что при повышенных концентрациях озона животные испытывают схожие симптомы, что и человек. Достаточно 3-4 часов воздействия смеси воздуха, содержащего 1,6– 3,0 мг/м³ озона, чтобы вызвать у мышей увеличение массы лёгких и уменьшение массы печени, а так же

снижение уровня креатинфосфокиназы и аскорбиновой кислоты в сыворотке крови и в печени. Воздействие $6,5 \text{ мг/м}^3$ в течение трёх часов уменьшает возбудимость центральной нервной системы у представителей семейства грызунов, понижает потребление кислорода, содержание гемоглобина и эритроцитов. Ингаляция более 2 мг/м^3 в течение целых суток приводит к неправильной работе функции щитовидной железы и метаболизма тиреоидных гормонов у крыс. У собак при концентрации $0,2\text{--}1,5 \text{ мг/м}^3$ в течение одного часа развивается воспаление паращитовидной железы, у овец в результате влияния $1,0\text{--}1,45 \text{ мг/м}^3$ в течение 2-3 часов понижается уровень SH-групп, повышается уровень метгемоглобина.

При воздействии озона на разные виды животных общим является такой результат как: раздражение слизистой, слезотечение, поражение органов дыхания. Вдобавок отрицательному воздействию на работу лёгких так же могут возникать биохимические патологии на клеточном уровне. Поражение клеток в этих случаях может быть объяснено высокой химической активностью свободных радикалов, которые образуются в клетке под влиянием озона. Концентрация озона $200\text{--}250 \text{ мкг/м}^3$ может существенно ускорить процесс старения клеток животных. Кроме прямого воздействия, озон приводит также к ослаблению иммунитета [11].

РАСТЕНИЯ

Пагубное влияние озона на растительность является давно установленным фактом. Увеличение концентрации озона оказывает как прямое, так и косвенное воздействие на растения. Существуют следующие пороговые концентрации озона для растительности: 40 мкг/м^3 при 28-часовой экспозиции, 59 мкг/м^3 при четырехчасовой экспозиции и 400 мкг/м^3 при одночасовой экспозиции. Такие дозы озона приводят к гибели листы. Первичное воздействие обусловлено сорбцией озона и его химическим взаимодействием с растительным материалом. Последствиями такого взаимодействия являются изменение окраски и обесцвечивание пораженного участка, его высыхание.

Фитотоксическое воздействие озона проявляется сразу же после контакта этих газов с растительностью. Изменение цвета листьев и хвои являются проявлениями летальных повреждений клеток, которые приводят к потере ассимиляционной активности растительного материала. В случае поражения растительной площади листьев и уменьшения вследствие этого поверхности ассимиляции возможна и гибель растения. В чистом воздухе фоновая равновесная концентрация озона в приземном слое атмосферы в летние месяцы на средних широтах не превышает 40–80 мкг/м³. Эти концентрации безопасны для животных и, обычно, при малом времени воздействия не вызывают существенных нарушений в растительных клетках в основном из-за наличия в них антиоксидантных систем, выработанных в ходе эволюции. В атмосфере с повышенным содержанием первичных загрязнителей концентрации этого озона в разы превышают естественную фоновую концентрацию. Часто в подветренную сторону от промышленных районов, больших городов и автомобильных дорог концентрация озона достигает 400 мкг/м³ и более. Защитные системы растений не в силах нейтрализовать влияние таких высоких концентраций окислителя. Для растений концентрация озона 80 мкг/м³ уже является опасной и может привести к понижению продуктивности и необратимым повреждениям листьев при длительном воздействии. Сперва озон воздействует на растительность на молекулярном уровне. Первичным объектом его воздействия оказываются устьица листьев и мембраны.

Озон имеет очень высокую реакционную способность, и в теории можно ожидать, что он полностью израсходуется в результате реакции с первыми же молекулами, с которыми он вступает в контакт в оболочке клетки и клеточной мембране. Но на самом деле озон оказывает значительное влияние на процессы обмена, к примеру, на фотосинтез. Разрыв клеточной оболочки и мембраны приводит к резкому изменению нормальных процессов обмена, вызывая увеличение потерь воды и нарушая баланс ионов. Доказано, что озон способен модифицировать аминокислоты, изменять механизм процессов белкового

обмена, влиять на состав ненасыщенных жирных кислот и сульфгидрильных остатков. Помимо этого, наблюдается очевидная связь между концентрацией загрязнений, обладающих окислительными свойствами, и уменьшением содержания хлорофилла и некоторых растворимых белков.

Наиболее важным последствием воздействия озона может быть падение уровня урожайности сельскохозяйственных культур. По оценкам учёных, ущерб, причинённый воздействием озона, составляет примерно 90% от общих потерь культур, которое приходится на долю всех, загрязняющих атмосферный воздух, веществ. По существующим оценкам, при средней семичасовой концентрации озона, равной 120 мкг/м^3 , ущерб, который был нанесен сельхозпродукции по трём основным культурам составил бы 5,6% дохода, что в 1978 г. равнялось 3 млрд долларов. При средней семичасовой концентрации озона 160 мкг/м^3 ущерб составил бы 10% дохода. В Европе потери от повышенной концентрации озона для пшеницы в 1993 г. составили 2,065 млрд, а для ржи 223 млн; в сумме 2,288 млрд долларов США. Это предварительная оценка ущерба. Более поздние уточненные оценки дают величину от 1,89 до 3,3 трлн долларов ежегодно. Экономический ущерб урожаю пшеницы в России за 1993 год составил 149 млн долларов США [11].

3. Исследование временных рядов концентрации озона

3.1 Сравнительная характеристика исследуемых районов

Для анализа временных рядов концентрации озона выбраны две автоматические станции мониторинга загрязнения атмосферного воздуха г. Санкт-Петербург, расположенные непосредственно в самом центре города - № 7 (ул. Шпалерная, д. 56) и на его окраине - № 2 (ул. Красная, д.1А (Колпино)). Местоположение станций представлено на рис. 5

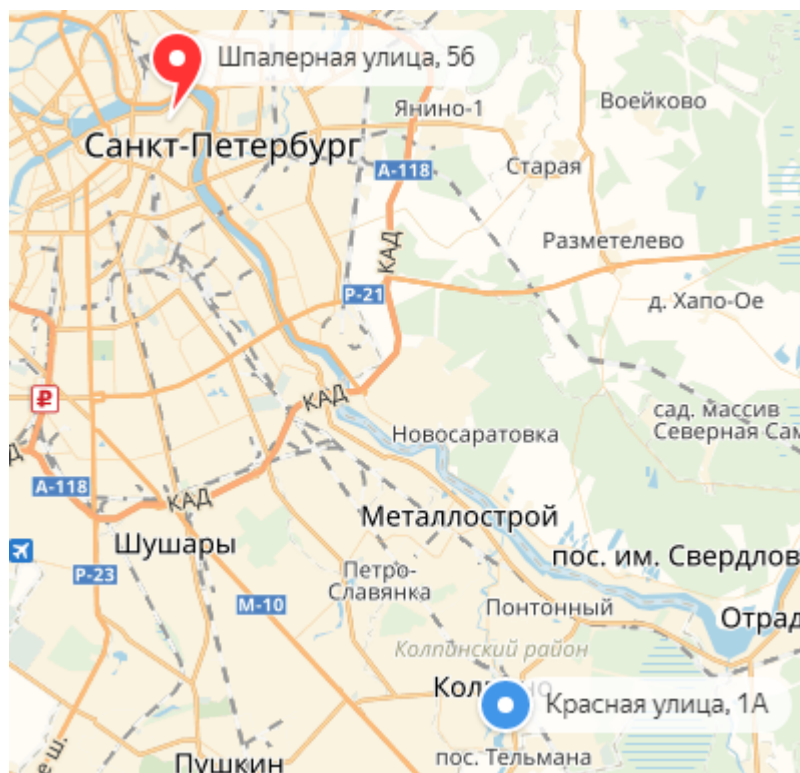


Рис. 5. Местоположение станций экологического мониторинга №2 и №7

Санкт-Петербург расположен на прилегающем к устью р. Невы побережье Невской губы Финского залива. Таким местоположением объясняется и климат города, переходный от умеренно-континентального к умеренно-морскому. Климат, для данной местности, характерен частой сменой воздушных масс, обусловленная в большей степени действиям циклонов, в связи с этим на земную поверхность поступает небольшое количество солнечного тепла. Суммарный приток солнечной радиации в 1.5 - 2 раза меньше чем в средней полосе России. В среднем в год приходится примерно 70-80 солнечных дней, благодаря чему в Санкт-Петербурге преобладает большая облачность и пасмурная погода. Немало важно что, в Санкт-Петербурге достаточно повышенная влажность воздуха, так как количество выпавших осадков превышает испарение влаги. Средние годовые значение влажности воздуха варьируются от 70 до 80%. Наибольшая часть осадков выпадает с середины весны до конца осени.

Город Колпино, входящий в состав Санкт-Петербурга как внутригородское муниципальное образование, имеет аналогичные климатические характеристики.

Санкт-Петербург является одним из самых загрязненных городов в России, так как имеет на своей территории множество промышленных предприятий, которые отмечаются негативным влиянием на экологическую обстановку. Тысячи тонн различных загрязняющих веществ выделяются в атмосферу ежегодно (в сумме 513 тыс. тонн за 2014 год). Но самый большой ущерб окружающей среде Санкт-Петербурга наносит автотранспорт. От общей суммы вредных выбросов, 85% приходится на долю автомобилей. Выбросы автотранспорта в особенности опасны, потому что осуществляются в непосредственной близости от зоны активного пешеходного движения [18].

Центральный район Санкт-Петербурга, где расположена станция №7, не отличается хорошей экологической обстановкой. Токсичные соединения превышают допустимую норму. И главной причиной загрязнения является автотранспорт, которое в центре города всегда большое количество. В следствии чего часто образуются пробки, что больше пагубно влияет на атмосферу.

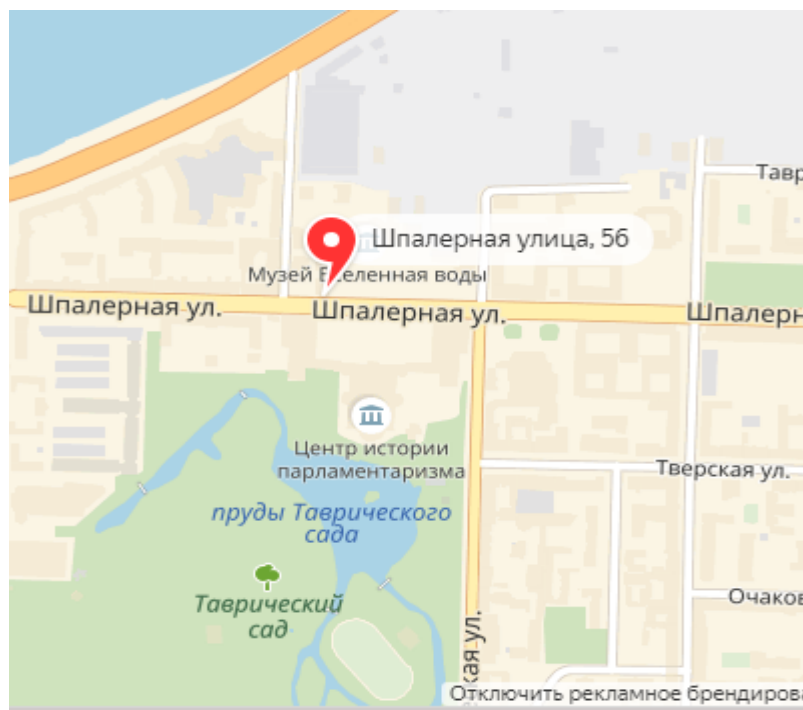


Рис. 6. Местоположение станции экологического мониторинга №7 в Центральном районе Санкт-Петербурга.

Также, в Центральном районе находятся и промышленные объекты: Центральная ТЭЦ Электростанция №1, которая располагается на Синопской набережной, вдобавок еще и крупная промышленная зона вдоль Обводного канала играет свою роль в загрязнении воздуха [19].

Данный район отличается большой плотностью застроек, но в тоже время в нем имеют место быть и достаточно крупные парки, и сады с зелеными насаждениями, которые компенсируют в некоторой степени вредные выбросы в этой части города. К примеру, Таврический сад, расположенный совсем рядом со станцией, а также Летний и Михайловский сад.

Подводя общий итог, можно отметить, что Центральный район лишь незначительно отклоняется в худшую сторону, если сравнивать с другими, более промышленными и загрязненными районами города.

Станция № 2, находится в Колпинском районе Санкт-Петербурга, рядом с р. Ижора в самом центре города. Отличается данный район тем что хорошо озеленен. В городе располагается большое количество скверов, и садов. А

недалеко от центра Колпино находится одноименный парк площадью 278 900 м².

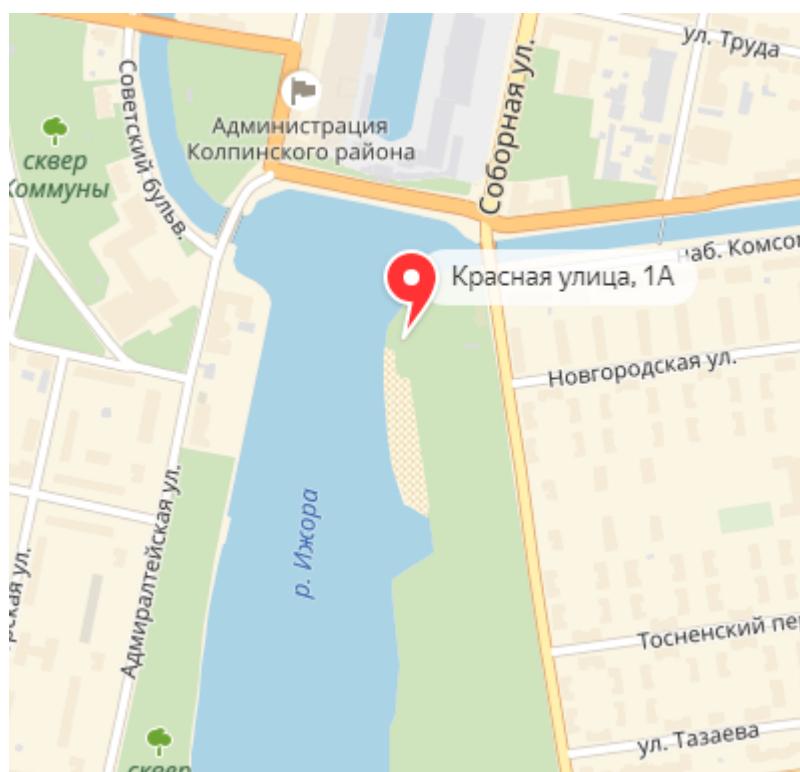


Рис. 7. Местоположение станции экологического мониторинга №2 в Колпинском районе Санкт-Петербурга.

Все большие промышленный объекты Колпина, к примеру Ижорские заводы, расположены на севере от жилой части города. И благодаря юго-восточным ветрам, большая часть промышленных выбросов, обычно, уносятся ветром от жилых районов.

В 5 км от Колпино находится крупнейший полигон Северо-Западного федерального округа, где хранятся захоронения опасных токсичных отходов «Красный Бор». Роза ветров направлена как раз на жилые районы Колпина. При плановой термической обработке полигона (выпаривание лишней влаги), запах и дым доходят до городских квартир [20]. Есть мнение, что рост онкологической заболеваемости среди жителей Колпино связано с вредным воздействием именно этого полигона. Но официальной информации по этому поводу нет.

В Колпинском районе нет таких сильных автомобильных пробок как в Центральном районе в час пик, хотя движение здесь тоже бывает периодически затруднено.

В целом Колпинский район представляет собой территорию с более экологически хорошей обстановкой чем в Центральном. Сильного загрязнения воздуха не отмечается, во многом благодаря юго-восточным ветрам воздух жилых кварталов считается относительно чистым. И несмотря на воздействие от старого полигона, в Колпино расположены достаточно много территорий с зелёными насаждениями, которые способствует очищению воздуха от некоторого количества загрязняющих веществ [21].

3.2 Анализ временных рядов концентрации озона в весенний период

Анализ качества атмосферного воздуха Центрального и Колпинского района Санкт-Петербурга осуществлялся на основании информации, полученной со станций автоматизированной системы мониторинга атмосферного воздуха Санкт-Петербурга, по нормативам качества атмосферного воздуха, действующим на территории Российской Федерации. Данные предоставлены Комитетом по природопользованию, охране окружающей среды и обеспечению экологической безопасности (КПООС) г. Санкт-Петербурга.

Как было сказано ранее, оксид углерода (CO) и оксиды азота (NO, NO₂) являются предшественниками озона. Исходя из этого, для анализа экологической обстановки в Центральном и Колпинском районе были выбраны именно эти загрязняющие вещества. В качестве исследуемого периода были выбраны 3 месяца 2013 года - март, апрель, май.

В таблицах 4 и 5 представлены максимальные и минимальные значения концентраций загрязняющих веществ по двум станциям за весенний период 2013 года.

Таблица 4. Максимальные и минимальные концентрации загрязняющих веществ на станции №7

ЗВ	Концентрация ЗВ (ст.№7)											
	Март				Апрель				Май			
	min	дата	max	дата	min	дата	max	дата	min	дата	max	дата
СО,мг/м ³	0,04	16.03	0,63	14.03	0,07	13.04	1,29	30.04	0,02	30.05	1,15	05.05
NO, мкг/м ³	6,65	03.03	62,69	14.03	4,17	12.04	100,51	04.04	3,39	17.05	42,86	05.05
NO ₂ , мкг/м ³	29,70	20.03	95,02	26.03	44,46	12.04	92,54	04.04	24,66	22.05	97,91	05.05
O ₃ , мкг/м ³	1,25	23.03	39,69	20.03	0,55	14.04	33,97	12.04	0,01	10.05	19,17	13.05

Таблица 5. Максимальные и минимальные концентрации загрязняющих веществ на станции №2

ЗВ	Концентрация ЗВ (ст.№7)											
	Март				Апрель				Май			
	min	дата	max	дата	min	дата	max	дата	min	дата	max	дата
СО,мг/м ³	0,04	16.03	0,63	14.03	0,07	13.04	1,29	30.04	0,02	30.05	1,15	05.05
NO, мкг/м ³	6,65	03.03	62,69	14.03	4,17	12.04	100,51	04.04	3,39	17.05	42,86	05.05
NO ₂ , мкг/м ³	29,70	20.03	95,02	26.03	44,46	12.04	92,54	04.04	24,66	22.05	97,91	05.05
O ₃ , мкг/м ³	1,25	23.03	39,69	20.03	0,55	14.04	33,97	12.04	0,01	10.05	19,17	13.05

На рис.8-10 представлены графики распределения концентрации загрязняющих веществ отдельно за каждый месяц исследуемого периода после предварительного суточного осреднения по каждой из двух станций. Таблицы осредненных данных представлены в Приложении.

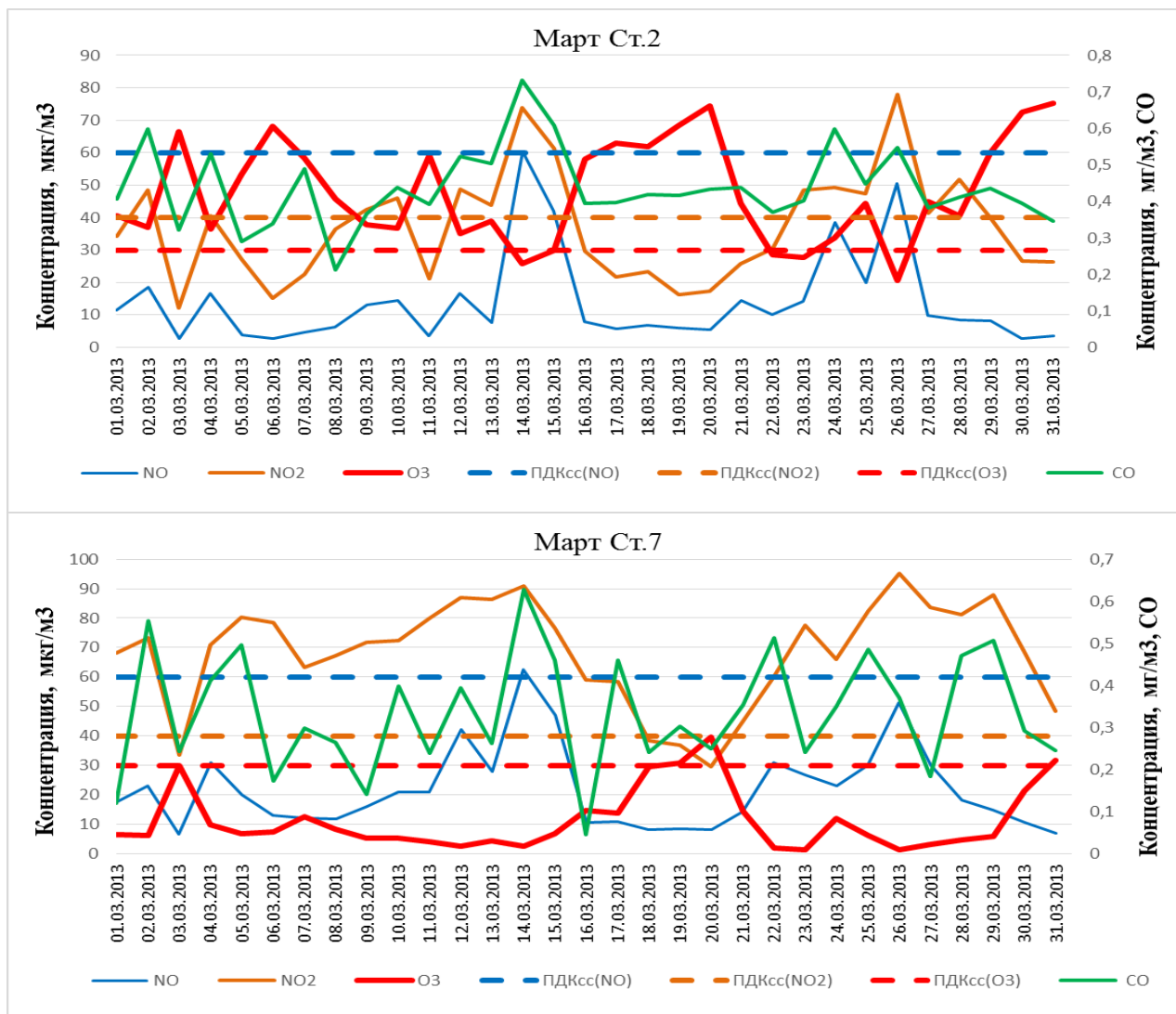


Рис. 8. Концентрации загрязняющих веществ на станциях №7 и №2 за март.

В марте отмечается хорошо выраженный месячный ход загрязняющих веществ. Концентрации оксида азота (NO) на обеих станциях имеют минимум в начале месяца 03.03, а максимум в середине 14.03. Концентрации оксида углерода (CO) имеют свой максимум и минимум в середине месяца. Концентрации диоксида азота (NO₂) на станции №2 имеет свой минимум в

начале месяца, а максимум во второй половине. На станции №7 диоксид азота имеет свой минимум и максимум во второй половине марта. Превышение ПДК_{СС} диоксидом азота было практически в течение всего месяца на обеих станциях. На станции №7 концентрация диоксида азота большую часть месяца превышала среднесуточную норму в 2 раза. Так же на обеих станциях наблюдалось незначительное превышение среднесуточной нормы концентрации оксида азота.

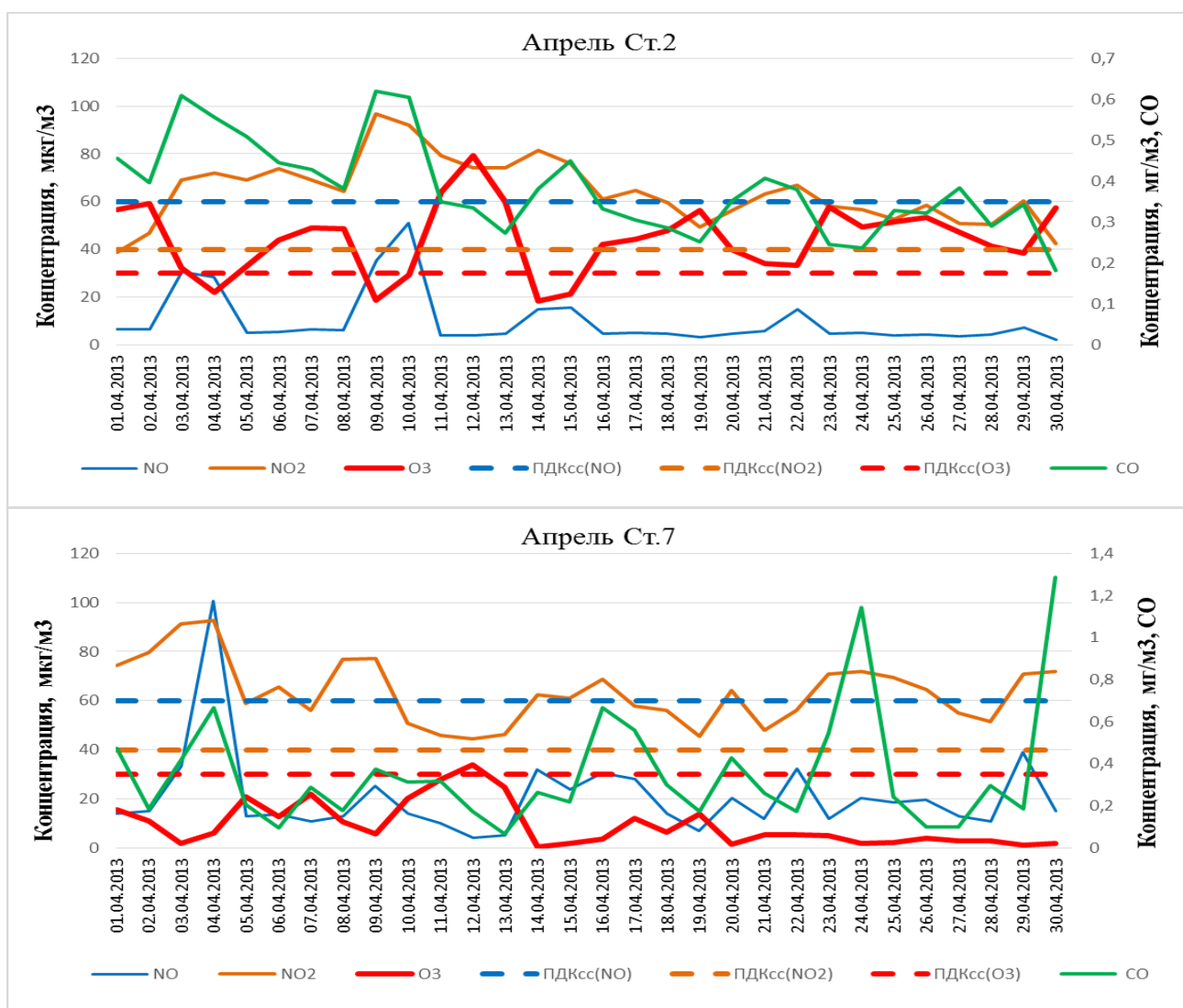


Рис. 9. Концентрации загрязняющих веществ на станциях №7 и №2 за апрель.

В апреле месячный ход загрязняющих веществ выражен менее ярко. На станции №2, оксиды азота и углерода имеют свои минимумы в конце месяца, максимальные значения в первой половине апреля. Максимальные и

минимальные значения диоксида азота, на этой же станции, наблюдались в первой половине месяца. Что касается станции №7, то максимум и минимум наблюдались у оксида и диоксида азота в первую половину апреля. Концентрация оксида углерода имела минимальное значение в середине месяца, а максимум в конце. Как и в прошлом месяце было непрерывное превышение ПДК_{СС} диоксидом азота на обеих станциях. Так же в двух станциях было замечено превышение среднесуточной концентрации оксида озона в первую половину апреля. У станции №7 превышение суточной нормы концентрации оксида азота доходило до 2,5 раз.

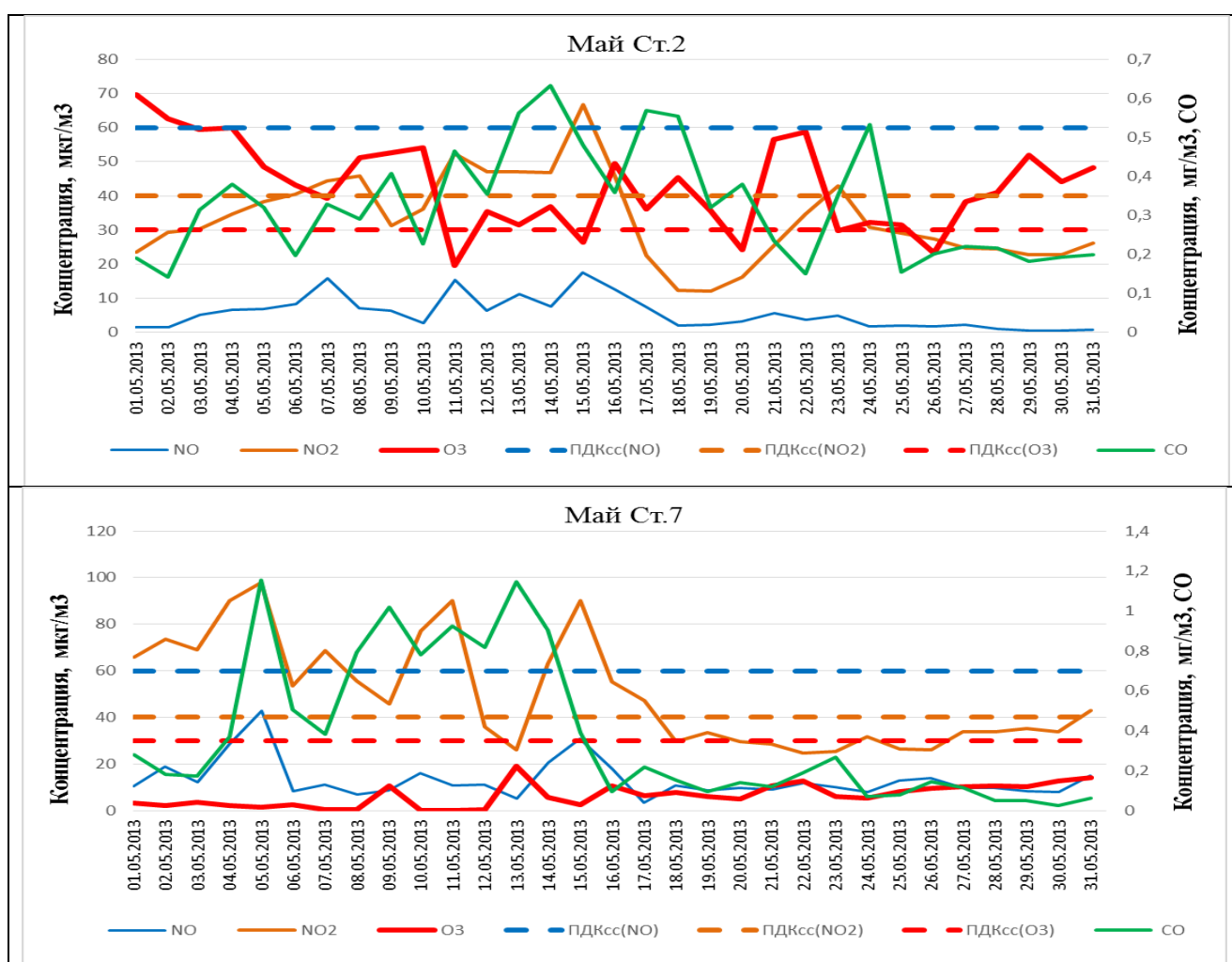


Рис. 10. Концентрации загрязняющих веществ на станциях №7 и №2 за май.

В мае также слабо выражен месячный ход ЗВ. Все оксиды на станции №7 имели максимальное значение во второй половине месяца, а минимум в первой половине. Видно, что минимумы оксидов наблюдались в один и тот же день, 5 мая. В тоже время, у всех оксидов на станции №2 минимумы наблюдались в середине месяца. Превышение среднесуточной нормы концентрацией диоксида азота наблюдалось на станции №7 всю первую половину мая, а на станции №2 диоксид азота превысил норму лишь 15 мая.

В апреле и мае концентрация оксида углерода на станции №7 была значительно больше чем на станции №2, примерно в два раза, в марте концентрации были равны. Превышение ПДК_{СС} оксидом углерода, также, как и превышение ПДК_{МР} всеми ЗВ, за все три месяца не наблюдалось.

Приземный озон, несмотря на то, что наблюдались идентичные месячные ходы на обеих станциях в марте и апреле, в это же время имеет разные численные значения концентрации в течении всего весеннего периода. Например, самая наибольшая концентрация озона на станции №2 равна 79,20 мкг/м³, а самое наибольшее значение на станции №7 равна всего 39,69 мкг/м³, в два раза меньше. Поэтому превышение ПДК_{СС} приземным озоном наблюдалось на станции №7 в течении всех трех месяцев. На станции №2 если и были превышения нормы озона, то незначительные.

Следует отметить, что на протяжении всех трех месяцев уменьшение концентрации озона сопровождается увеличением концентрации трех оксидов и наоборот соответственно. Таким образом, максимальные значения концентрации озона совпадают с минимальным значениям концентраций оксидов (предшественников озона). При малых уровнях загрязнения воздуха идет накопление приземного озона, которое приводит к увеличению его суммарного содержания в атмосферном воздухе.

Так же, изменения концентрации озона в приземной атмосфере в городских условиях обусловлена сочетанием таких факторов как: интенсивность солнечного излучения, влажность и температура воздуха

Очень большое воздействие на концентрацию приземного озона оказывает температура воздуха. Она влияет на интенсивность вертикального перемешивания, эмиссии оксидов, скорости химических реакций.

Как было выше сказано, влажность воздуха тоже ощутимо влияет на степень содержания озона. Когда воздух влажный, увеличивается содержание влажных аэрозолей, на которых озон очень быстро разрушается.

Так в марте над территорией Ленинградской области погодные условия формировались преимущественно антициклоническими процессами. Антициклональный характер проявился в преобладании в течение месяца повышенным давлением, малооблачной погоды с дефицитом осадков и значительно пониженным относительно нормы температурой воздуха [22]. Все это способствовало образованию достаточно большому количеству содержания оксидов воздухе, и не дало возможности подрасти концентрации приземного озона. За исключением временного промежутка 16-20 марта. За этот период было замечено резкое понижение влажности воздуха до 46%, что в свою очередь способствовало увеличению концентрации озона. В эти дни был замечен пик содержания приземного озона в воздухе на обеих станциях.

В апреле циклонический характер погодных условий проявился в частых осадках [22]. В целом месячная сумма осадков в большинстве районов области составила от 80% до 130% от нормы, и преобладали они в основном в конце месяца, в этот период было замечено падение концентрации оксидов и озона в Колпино. 12 апреля влажность опустилась до 55%, а также был замечен рост температуры воздуха. В эти дни был отмечен пик концентрации озона на обеих станциях.

В мае Ленинградская область оказалась в зоне сменяющих друг друга циклонов и антициклонов. Температурный фон в основном находился выше среднестатистических значений [22]. Наиболее сильные осадки наблюдались в середине и в конце месяца, что способствовало понижению концентрации оксидов и озона в этот период.

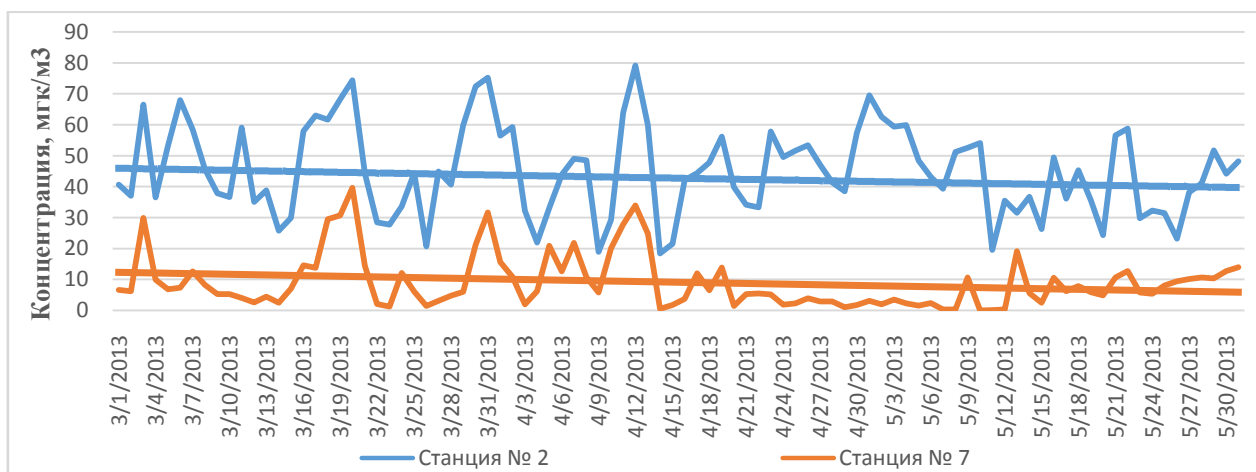


Рис. 11. Концентрация озона на станциях №2 и №7 за весенний период года.

Рисунок 11 наглядно показывает, как изменялась концентрация приземного озона за все три исследуемых месяца на станциях №2 и №7. При анализе видно, что концентрации имеют общие очертания хода, но в то же время имеют разные численные значения. На станции №2 содержание приземного озона в разы больше. А линия тренда показывает, что концентрация озона уменьшается с марта по май.

Далее будет рассмотрен корреляционный анализ между оксидами и озоном, благодаря которому будут выявлены силы связи озона с оксидами азота и углерода. В таблице 6 и 7 показаны значения коэффициентов корреляции между озоном и оксидами, значимые коэффициенты при уровне значимости 0,05 отмечены *.

Табл. 6. Корреляционная матрица за весенний период. Станция №2.

Месяц ЗВ	март	апрель	май
-------------	------	--------	-----

CO	-0,52*	-0,62*	-0,43*
NO	-0,70*	-0,63*	-0,30
NO ₂	-0,84*	-0,47*	-0,23

Из анализа таблицы 6 видно, что между озоном и всеми оксидами наблюдается обратная связь - от слабой до высокой, кроме пары оксидов азота с озоном в мае, так как они с незначимыми коэффициентами корреляции. Самая наименьшая отрицательная связь наблюдается в мае между O₃ и CO с коэффициентом корреляции $r = -0,43$, наибольшая - в марте между O₃ и NO₂ с коэффициентом корреляции $r = -0,84$. Стоит отметить, что корреляционные связи между озоном и оксидами оказались наибольшими в марте

Табл. 7. Корреляционная матрица за весенний период. Станция №7.

Месяц ЗВ	март	апрель	май
CO	-0,31	-0,30	-0,26
NO	-0,63*	-0,35*	-0,47*
NO ₂	-0,88*	-0,42*	-0,67*

Из таблицы 7 видно, что пара CO-O₃ не имеет обратной связи в течении всех трех месяцев, с незначительными коэффициентами корреляции. А остальные пары озона с оксидами азота имеют обратную связь от слабой до высокой. Самая наименьшая отрицательная связь наблюдается в паре NO-O₃ с коэффициентом корреляции $r = -0,35$, наибольшая в марте между NO₂-O₃ с коэффициентом корреляции $r = -0,88$. В марте наблюдается наибольшая корреляционная связь между озоном и оксидами, по сравнению с апрелем и маем.

Для наглядной демонстрации связи между концентрациями исследуемых ЗВ, на рисунках 12(а), 12(б), 12(в) представлены диаграммы рассеивания, на примере станции №7.

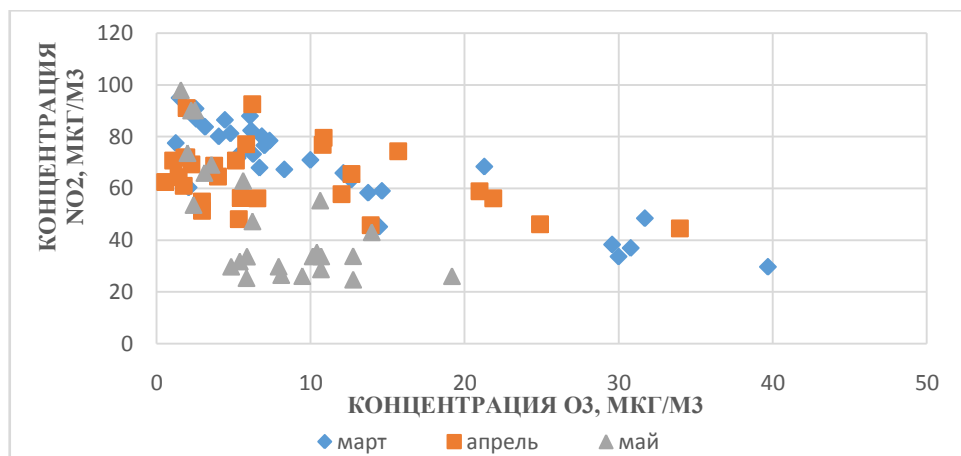


Рис. 12(а). Диаграмма рассеивания между диоксидом азота и озоном за весенний период.

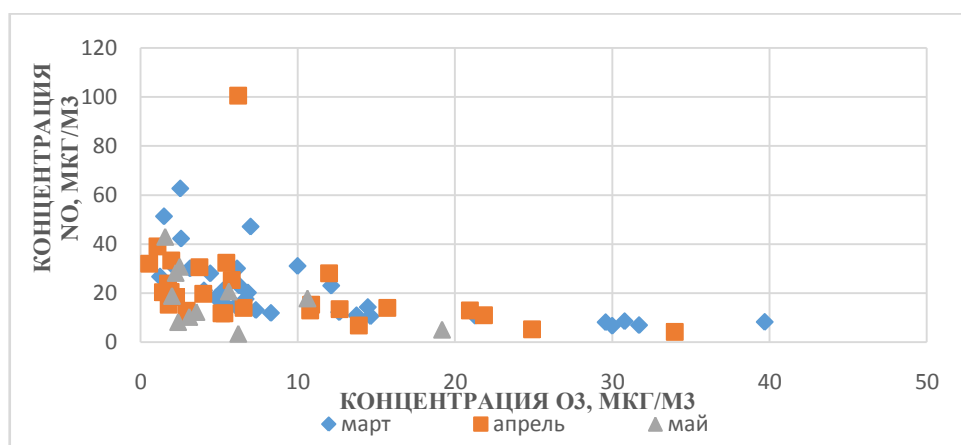


Рис. 12(б). Диаграмма рассеивания между оксидом азота и озоном за весенний период

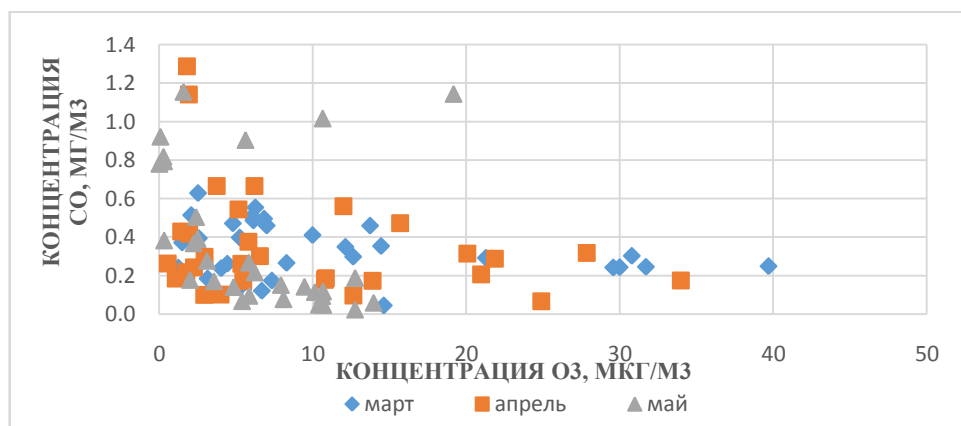


Рис. 12(в). Диаграмма рассеивания между оксидом углерода и озоном за весенний период

Благодаря анализу диаграмм рассеивания можно с уверенностью сказать, что самая большая обратная связь прослеживается между озоном и диоксидом азота за все три месяца – рис. 12(а). Самая наибольшая обратная связь наблюдалась в марте.

Заключение

В данной работе был проведен анализ временных рядов концентрации озона (O_3), оксидов азота (NO , NO_2) и оксида углерода (CO), на автоматических станциях мониторинга загрязнения атмосферного воздуха №2 (Колпинский район) и №7 (Центральный район) г. Санкт-Петербург, за весенний период 2013 года.

Благодаря полученным результатам можно сделать следующие выводы.

Средний уровень концентрации приземного озона за весь весенний период был выше на станции №2. Наименее загрязненным месяцем оказался май, а наиболее – март. Ни одно загрязняющее вещество (CO , NO , NO_2), не превысило уровень $ПДК_{MR}$.

За весь весенний период концентрация озона не превысила уровень $ПДК_{CC}$ лишь в мае на станции №7. На той же станции за весь апрель уровень озона превысил среднесуточную норму лишь 12 его числа. За весь период исследования на станции №2 наблюдалось регулярное превышение озоном $ПДК_{CC}$.

Диаграммы рассеивания показали сильную обратную связь между диоксидом азота (NO_2) и озоном (O_3) за весь весенний период. Поэтому в момент наибольших показателей NO_2 , концентрация O_3 имела свой минимум. Наибольшая отрицательная связь наблюдается в марте (- 0,88).

Проведенный анализ временных рядов концентрации озона в Центральном и Колпинском районе г. Санкт-Петербург помог на примере понять, как ведет себя это вещество в разных частях города, какие факторы на него влияют, а также подробнее изучить его ход в весенний период.

Были рассмотрены пагубные воздействия приземного озона на живые организмы, какие страшные последствия несет за собой это вещество.

Проблеме тропосферного озона необходимо уделять достаточное внимания, проводить регулярно мониторинг, а также следить за динамикой его концентрации в приземном слое атмосферы. И безусловно нужно найти путь к экологически чистой природе, добиться чтобы загрязнение атмосферы пришло к своему самому возможному минимуму. Всё во власти самих людей, то каким образом будет взаимодействовать человек с природой, распоряжаться ею, будут зависеть условия жизни на планете.

Список литературы

1. Степановских А.С. Экология. Учебник для вузов. - М.: ЮНИТИ-ДАНА. - 2001. – 703 с.
2. Григорьев Л. Н., Буренина Т. И. Химия окружающей среды (Атмосфера, литосфера). Учебное пособие. СПб. - 2000. – 71 с.
3. Гигиенические нормативы ГН 2.1.6.1338-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест. – М., - 2003. - 41с.
4. Квашнин И.М. Промышленные выбросы в атмосферу. Инженерные расчеты и инвентаризация. - М.: АВОК-ПРЕСС. - 2005. – 392 с.
5. Крюкова С.В. Контроль загрязнения природной среды: анализ данных загрязнения. Лабораторный практикум. СПб.: РГГМУ. - 2015. – 46 с.
6. Михайлова Л.А. Учебное пособие по коммунальной гигиене. Чита: ИИЦ ЧГМА. - 2012. – 97 с.
7. Григорьев К. Н., Буренина Т. И. Промышленная экология. Учебное пособие. СПб. - 2004. - 104с.
8. Чибисова Н.В., Долгань Е.К. Экологическая химия. Учебное пособие. Калининград: Калинингр. ун-т. - 1998. – 113 с.
9. Адам А.М., Лукашевич О.Д. Экология. Глоссарий по экологии, экологической безопасности техносферы, природопользованию, и охране окружающей среды. Справочное пособие. Томск: Том. гос. архит.-строит. ун-та. - 2008. - 368 с.
10. Румянцев Г.И. Гигиена Учебник. - М.: ГЭОТАР-Медиа - 2005. – 608 с.
11. Котельников С.Н. Основные механизмы взаимодействия озона с живыми системами и особенности проблемы приземного озона для России //Труды института общей физики им. А.М. Прохорова РАН – Том.71. - 2015. – 41 с.
12. Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. Физическая химия озона. - М.: МГУ. - 1998. – 408 с.

13. Роун. Ш. Озоновый кризис. Пятнадцатилетняя эволюция неожиданной глобальной опасности. М.: Мир. - 1993. - С. 256-270.
14. Леенсон И.А. 100 вопросов и ответов по химии. М.: АСТ. Астрель Москва. - 2002. – 348 с.
15. Макунин Д.А. Озоновая атака // Планета здоровья // Экология и жизнь № 8. - 2012. - С. 92-93.
16. Семенов С.М., Купина И.М., Кухта Б.А. Тропосферный озон и рост растений в Европе. М.: Издат. центр «Метеорология и гидрология». – 1999. - 207с.
17. Котельников С.Н. Степанов Е.В. Мониторинг тропосферного озона в атмосфере мегаполисов и малоурбанизированных районов // Труды института общей физики им. А.М. Прохорова РАН. - Том.71. - 2015. – 71 с.
18. Общедоступная многоязычная универсальная интернет-энциклопедия со свободным контентом «Википедия» [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Санкт-Петербург> (дата обращения: 23.05.2018).
19. Новостройки Санкт-Петербурга и Ленинградской области. Самые загрязненные районы Санкт-Петербурга «СПБГУРУ» [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://spb guru.ru> (дата обращения: 23.05.2018).
20. Общедоступная многоязычная универсальная интернет-энциклопедия со свободным контентом «Википедия» [Электронный ресурс]. Режим доступа: [https://ru.wikipedia.org/wiki/Красный_Бор_\(полигон\)](https://ru.wikipedia.org/wiki/Красный_Бор_(полигон)) (дата обращения: 23.05.2018).
21. Общедоступная многоязычная универсальная интернет-энциклопедия со свободным контентом «Википедия» [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Колпино> (дата обращения: 23.05.2018).
22. Официальный портал ФГБУ «Северо-Западное управление по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды» [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.meteo.nw.ru/> (дата обращения: 23.05.2018).

Среднесуточная концентрация загрязняющих веществ за весенний период
2013 года на станции №2.

Дата	СО, мг/м ³	NO, мкг/м ³	NO ₂ мкг/м ³	O ₃ мкг/м ³
01.03.2013	0,41	11,50	34,39	40,68
02.03.2013	0,60	18,66	48,44	37,03
03.03.2013	0,32	2,71	12,21	66,57
04.03.2013	0,53	16,70	40,47	36,52
05.03.2013	0,29	3,81	27,19	53,33
06.03.2013	0,34	2,77	15,30	68,05
07.03.2013	0,49	4,75	22,52	58,45
08.03.2013	0,21	6,35	36,53	45,73
09.03.2013	0,37	13,15	42,60	37,92
10.03.2013	0,44	14,51	46,02	36,68
11.03.2013	0,39	3,46	21,19	59,08
12.03.2013	0,52	16,61	48,86	35,10
13.03.2013	0,50	7,72	43,97	38,85
14.03.2013	0,73	60,26	73,91	25,75
15.03.2013	0,61	42,02	61,43	29,91
16.03.2013	0,40	7,89	29,58	57,97
17.03.2013	0,40	5,74	21,74	63,04
18.03.2013	0,42	6,78	23,39	61,74
19.03.2013	0,42	5,95	16,26	68,38
20.03.2013	0,43	5,46	17,31	74,42
21.03.2013	0,44	14,54	25,87	44,34
22.03.2013	0,37	10,14	30,53	28,50
23.03.2013	0,40	14,10	48,54	27,69
24.03.2013	0,60	38,61	49,23	33,66
25.03.2013	0,45	19,94	47,52	44,39
26.03.2013	0,55	50,64	78,05	20,64
27.03.2013	0,38	9,76	41,48	44,88
28.03.2013	0,41	8,54	51,64	40,64
29.03.2013	0,44	8,23	40,13	59,82
30.03.2013	0,39	2,87	26,58	72,50
31.03.2013	0,35	3,65	26,37	75,31
01.04.2013	0,46	6,65	38,93	56,53
02.04.2013	0,40	6,66	47,04	59,35
03.04.2013	0,61	30,66	69,02	32,18
04.04.2013	0,56	28,40	71,90	21,98
05.04.2013	0,51	5,31	69,22	33,12

Дата	CO, мг/м ³	NO, мкг/м ³	NO ₂ мкг/м ³	O ₃ мкг/м ³
06.04.2013	0,45	5,43	73,74	43,90
07.04.2013	0,43	6,48	69,12	49,01
08.04.2013	0,38	6,25	64,38	48,60
09.04.2013	0,62	35,22	96,89	18,89
10.04.2013	0,60	51,02	91,88	29,32
11.04.2013	0,35	4,02	79,19	64,02
12.04.2013	0,34	4,13	74,22	79,20
13.04.2013	0,27	4,95	74,34	59,90
14.04.2013	0,38	15,04	81,48	18,41
15.04.2013	0,45	15,79	76,08	21,53
16.04.2013	0,33	4,84	60,89	42,13
17.04.2013	0,31	5,25	64,84	44,37
18.04.2013	0,29	4,67	59,68	47,78
19.04.2013	0,25	3,49	49,29	56,26
20.04.2013	0,35	4,68	56,23	39,89
21.04.2013	0,41	5,86	63,08	34,15
22.04.2013	0,38	15,02	66,78	33,29
23.04.2013	0,24	4,71	58,06	57,91
24.04.2013	0,24	5,06	56,58	49,54
25.04.2013	0,33	4,24	52,84	51,65
26.04.2013	0,32	4,27	58,59	53,46
27.04.2013	0,38	3,61	50,77	47,10
28.04.2013	0,29	4,27	50,42	41,40
29.04.2013	0,34	7,50	60,33	38,49
30.04.2013	0,18	2,17	42,37	57,46
01.05.2013	0,19	1,45	23,43	69,61
02.05.2013	0,14	1,60	29,46	62,61
03.05.2013	0,31	5,27	30,21	59,47
04.05.2013	0,38	6,63	34,67	59,95
05.05.2013	0,32	6,98	38,44	48,49
06.05.2013	0,20	8,28	40,55	43,16
07.05.2013	0,33	15,98	44,33	39,37
08.05.2013	0,29	7,07	45,92	51,24
09.05.2013	0,41	6,33	31,24	52,57
10.05.2013	0,23	2,86	36,15	54,14
11.05.2013	0,47	15,30	52,30	19,60
12.05.2013	0,35	6,39	47,08	35,46
13.05.2013	0,56	11,18	47,04	31,54
14.05.2013	0,63	7,72	46,80	36,77
15.05.2013	0,48	17,54	66,76	26,32
16.05.2013	0,36	12,66	45,85	49,51
17.05.2013	0,57	7,26	22,46	36,12
18.05.2013	0,55	2,13	12,37	45,33
19.05.2013	0,32	2,28	12,18	35,59

Дата	CO, мг/м ³	NO, мкг/м ³	NO ₂ мкг/м ³	O ₃ мкг/м ³
20.05.2013	0,38	3,30	16,35	24,28
21.05.2013	0,24	5,57	25,46	56,63
22.05.2013	0,15	3,65	34,65	58,76
23.05.2013	0,35	5,06	43,02	29,82
24.05.2013	0,53	1,72	30,81	32,32
25.05.2013	0,15	2,05	29,05	31,45
26.05.2013	0,20	1,87	27,38	23,22
27.05.2013	0,22	2,29	24,62	38,21
28.05.2013	0,22	0,94	24,48	41,12
29.05.2013	0,18	0,57	22,80	51,80
30.05.2013	0,19	0,59	22,70	44,15
31.05.2013	0,20	0,74	26,17	48,21

Приложение Б

Среднесуточная концентрация загрязняющих веществ за весенний период
2013 года на станции №7.

Дата	CO, мг/м ³	NO, мкг/м ³	NO ₂ мкг/м ³	O ₃ мкг/м ³
01.03.2013	0,12	17,60	68,01	6,69
02.03.2013	0,55	23,14	73,25	6,26
03.03.2013	0,24	6,65	33,67	29,99
04.03.2013	0,41	31,07	71,00	9,99
05.03.2013	0,50	20,19	80,17	6,84
06.03.2013	0,17	13,08	78,49	7,34
07.03.2013	0,30	12,21	63,39	12,64
08.03.2013	0,27	11,88	67,33	8,30
09.03.2013	0,14	16,00	71,78	5,26
10.03.2013	0,40	21,04	72,40	5,25
11.03.2013	0,24	21,07	80,12	4,04
12.03.2013	0,39	42,24	86,83	2,58
13.03.2013	0,26	28,04	86,47	4,44
14.03.2013	0,63	62,69	90,86	2,53
15.03.2013	0,46	47,13	76,63	7,00
16.03.2013	0,04	10,57	59,03	14,63
17.03.2013	0,46	10,93	58,32	13,74
18.03.2013	0,24	8,11	38,32	29,57
19.03.2013	0,30	8,51	36,98	30,78
20.03.2013	0,25	8,22	29,70	39,69
21.03.2013	0,35	14,27	45,21	14,45
22.03.2013	0,51	31,11	60,37	2,09
23.03.2013	0,24	26,72	77,53	1,25

Дата	CO, мг/м ³	NO, мкг/м ³	NO ₂ мкг/м ³	O ₃ мкг/м ³
24.03.2013	0,35	23,05	65,97	12,13
25.03.2013	0,49	30,07	82,42	6,14
26.03.2013	0,37	51,32	95,02	1,50
27.03.2013	0,18	30,08	83,77	3,15
28.03.2013	0,47	18,19	81,26	4,80
29.03.2013	0,51	14,82	88,00	6,06
30.03.2013	0,29	10,70	68,44	21,28
31.03.2013	0,25	6,91	48,48	31,70
01.04.2013	0,47	13,96	74,29	15,69
02.04.2013	0,19	15,21	79,57	10,84
03.04.2013	0,42	33,27	91,11	1,95
04.04.2013	0,66	100,51	92,54	6,21
05.04.2013	0,21	12,90	58,85	20,95
06.04.2013	0,10	13,48	65,54	12,65
07.04.2013	0,29	10,93	56,14	21,85
08.04.2013	0,18	12,89	76,85	10,78
09.04.2013	0,38	25,38	77,05	5,81
10.04.2013	0,31	14,08	50,88	20,06
11.04.2013	0,32	10,10	45,88	27,84
12.04.2013	0,18	4,17	44,46	33,97
13.04.2013	0,07	5,19	46,03	24,89
14.04.2013	0,26	31,99	62,42	0,55
15.04.2013	0,22	23,83	60,95	1,76
16.04.2013	0,66	30,56	68,79	3,74
17.04.2013	0,56	28,02	57,68	12,00
18.04.2013	0,30	13,91	56,11	6,54
19.04.2013	0,17	6,83	45,66	13,88
20.04.2013	0,43	20,35	64,31	1,42
21.04.2013	0,26	11,78	48,10	5,34
22.04.2013	0,17	32,41	56,19	5,46
23.04.2013	0,54	11,74	70,75	5,15
24.04.2013	1,14	20,45	72,03	1,92
25.04.2013	0,24	18,44	69,29	2,26
26.04.2013	0,10	19,67	64,49	3,98
27.04.2013	0,10	12,79	54,84	2,93
28.04.2013	0,30	10,75	51,32	2,94
29.04.2013	0,18	39,00	70,78	1,07
30.04.2013	1,29	15,20	71,91	1,80
01.05.2013	0,28	10,26	65,90	3,10
02.05.2013	0,18	18,81	73,55	2,00
03.05.2013	0,17	12,26	69,04	3,56
04.05.2013	0,37	28,18	90,04	2,24
05.05.2013	1,15	42,86	97,91	1,57
06.05.2013	0,51	8,17	53,52	2,40

Дата	CO, мг/м ³	NO, мкг/м ³	NO ₂ мкг/м ³	O ₃ мкг/м ³
07.05.2013	0,38	10,96	68,77	0,32
08.05.2013	0,79	6,86	55,75	0,31
09.05.2013	1,02	8,79	45,88	10,65
10.05.2013	0,78	15,88	76,99	0,01
11.05.2013	0,92	10,77	89,99	0,07
12.05.2013	0,82	11,08	35,99	0,27
13.05.2013	1,14	5,07	26,02	19,17
14.05.2013	0,91	20,61	62,86	5,62
15.05.2013	0,39	30,67	90,08	2,50
16.05.2013	0,10	17,78	55,24	10,62
17.05.2013	0,22	3,39	47,18	6,22
18.05.2013	0,15	10,77	29,72	7,92
19.05.2013	0,10	8,79	33,58	5,86
20.05.2013	0,14	9,88	29,68	4,84
21.05.2013	0,12	9,13	28,63	10,67
22.05.2013	0,19	11,87	24,66	12,76
23.05.2013	0,27	10,08	25,26	5,84
24.05.2013	0,07	7,90	31,68	5,40
25.05.2013	0,08	12,99	26,44	8,09
26.05.2013	0,14	13,88	26,04	9,46
27.05.2013	0,12	9,88	33,65	10,13
28.05.2013	0,05	9,88	33,65	10,69
29.05.2013	0,05	8,46	35,17	10,40
30.05.2013	0,02	8,10	33,75	12,76
31.05.2013	0,06	14,99	42,99	13,97

Условные обозначения:

CO - оксид углерода (мг/м³),

NO – оксид азота (мг/м³),

NO₂ – диоксид азота (мг/м³),

O₃ - озон (мг/м³).