



РГГМУ

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение

высшего образования

**«РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Кафедра "ФИЗИКИ"

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

На тему «Анализ локальных измерений концентрации

СО в г. Петергоф»

Исполнитель : студентка гр. Ф-Б13-1
Дюрягина Александра Борисовна

Руководитель : д. ф.-м.н., профессор
Биненко Виктор Иванович

Консультант : канд. Ф.-м.н., ст.науч.сотрудник
Макарова Мария Владимировна

«К защите допускаю»

Заведующий кафедрой _____
канд.ф.-м.н., доцент
Бобровский Анатолий Петрович

« » _____ 2017 г.

Санкт-Петербург

2017

Оглавление

1.1 Введение.....	3
1.2 Актуальность проблемы.....	5
1.3 Цели и задачи работы	8
ГЛАВА 2.....	9
2.1 Концентрация оксида углерода в Санкт-Петербурге.....	9
2.2 Выбросы загрязняющих веществ в атмосферный воздух Санкт-Петербурга в 2013 г	11
ГЛАВА 3.....	16
3.1 Измерительная аппаратура.....	16
3.2 Методы измерений.....	18
ГЛАВА 4.....	22
4.1 Концентрация СО в г. Петергоф	22
4.2 Зависимость концентрации СО от скорости ветра	26
4.3 Амплитуды суточного хода	45
4.4 Зависимость концентраций СО от направления ветра.....	47
Основные результаты и выводы	49
Литература	50

1.1 Введение

Оксид углерода (окись углерода, угарный газ – CO) – это газ без цвета и запаха; почти не поглощается активированным углем; горит синим пламенем с образованием CO₂ и выделением тепла; концентрационные пределы взрываемости (КПВ) в смеси с воздухом 12,5–74,2%; смесь CO : O₂ = 2 : 1 (по объему) взрывается при зажигании. CO образуется при сгорании органических видов топлива (древесина, уголь, бумага, масла, бензины, газы, взрывчатые вещества и др.) в условиях недостатка O₂; при взаимодействии CO₂ с раскаленным углем, при конверсии метана в присутствии различных катализаторов. [9] Несолеобразующий оксид. Химически пассивен в обычных условиях, не реагирует с кислотами и щелочами. [2] Естественный уровень CO в атмосфере 0,01–0,9 мг/м³ (в северном полушарии в 3 раза выше). Доминирующая часть (~ 90%) атмосферного CO образуется в результате естественных процессов (вулканические и болотные газы, лесные и степные пожары, жизнедеятельности наземной и океанической флоры и фауны). При этом около 70% CO в атмосфере является продуктом окисления метана в тропосфере при участии радикала гидроксила (ОН). В глобальном масштабе именно атмосферный метан (который окисляется ОН) – основной источник CO в атмосфере. В крупных городах и промышленных регионах перевес может быть на стороне CO, непосредственно выбрасываемого из антропогенных источников.

Сотни миллионов тонн CO поступают в атмосферу ежегодно в результате деятельности человека: автотранспорт, железнодорожный и морской транспорт; неисправность газопроводов и газоаппаратуры; металлургия, химическая угледобывающая промышленность, производство табака, хлеба, светокопирование; переработка отходов; сжигание топлива в быту.

В промышленности CO получают путем неполного окисления природного газа или газификацией угля и кокса. CO является одним

из исходных соединений в органическом синтезе, используется как восстановитель в металлургии, производстве карбониллов, ароматических альдегидов, формамида, гексагидроксибензола, хлорида алюминия, метанола, синтетического бензина, синтола.[9]

Токсичность дыма, выделяющегося при горении угля, была описана еще Аристотелем и Галеном. Оксид углерода(II) был впервые получен французским химиком Жаком де Лассоном в 1776г. при нагревании оксида цинка с углём, но первоначально его ошибочно приняли за водород, так как он сгорал синим пламенем. То, что в состав этого газа входит углерод и кислород, выяснил в 1800г. английский химик Вильям Крюкшенк. Токсичность газа была исследована в 1846 году французским медиком Клодом Бернаром. [2]

1.2 Актуальность проблемы

Отравление угарным газом — острое патологическое состояние, развивающееся в результате попадания угарного газа в организм человека, является опасным для жизни и здоровья, и без квалифицированной медицинской помощи может привести к летальному исходу.[21]

СО попадает в атмосферный воздух при любых видах горения. В городах в основном в составе выхлопных газов из двигателей внутреннего сгорания. Угарный газ активно связывается с гемоглобином, образуя карбоксигемоглобин, и блокирует передачу кислорода тканевым клеткам, что приводит к гипоксии гемического типа.

Угарный газ также включается в окислительные реакции, нарушая биохимическое равновесие в тканях.[11]

В последние годы во всем мире в связи с суровыми зимами и энергетическим кризисом возросло количество различных домашних источников обогрева, что при отсутствии надлежащей вентиляции значительно повышает возможность отравления СО. [22]

Наиболее загрязнены оксидом углерода европейская часть страны от Москвы до Кирова, ангаро-иркутский участок дороги и Восточная Сибирь. В первых двух регионах загрязнение происходит из-за влияния транспорта и промышленности, а в последнем — из-за регулярных выносов загрязненного воздуха с территории Китая и в результате местных лесных пожаров (в отличие от оксидов азота СО имеет продолжительное время жизни — около месяца — и потому не успевает разрушиться в процессе переноса).[10]

Таблица 1 - Концентрация CO в воздухе, карбоксигемоглобина HbCO в крови и симптомы отравления.

CO, % об. (20°C)	CO, мг/м ³	Время воздействия, ч	HbCO в крови, %	Основные признаки и симптомы острого отравления
≤0.009	≤100	3.5-5	2.5-10	Снижение скорости психомоторных реакций, иногда — компенсаторное увеличение кровотока к жизненно важным органам. У лиц с выраженной сердечно-сосудистой недостаточностью — боль в груди при физической нагрузке, одышка.
0.019	220	6	10-20	Незначительная головная боль, снижение умственной и физической работоспособности, одышка при средней физической нагрузке. Нарушения зрительного восприятия. Может быть смертельно для плода, лиц с тяжелой сердечной недостаточностью.
≤0.052	≤600	1	10-20	
≤0.052	≤600	2	20-30	Пульсирующая головная боль, головокружение, раздражительность, эмоциональная нестабильность,
0.069	800	1	20-30	расстройство памяти, тошнота, нарушение координации мелких движений рук.
≤0.052	≤600	4	30-40	Сильная головная боль, слабость, насморк, тошнота, рвота, нарушение зрения, спутанность сознания.
0.069	800	2	30-40	
0.069	800	2	40-50	Галлюцинации, тяжелая атаксия, тахипноэ.
—	—	—	—	
0.094	1100			
0.1	1250	2	50-60	Обмороки или кома, конвульсии, тахикардия, слабый пульс, дыхание типа Чейна-Стокса.
0.17	2000	0.5	50-60	
0.15	1800	1.5	60-70	Кома, конвульсии, угнетение дыхания и сердечной деятельности. Возможен летальный исход.
0.2	2300	0.5	60-70	
—	—	—	—	
0.29	3400			
0.49	5700	2-5 мин	70-80	Глубокая кома со снижением или отсутствием рефлексов, нитевидный пульс, аритмия, смерть.
—	—	—	—	
0.99	11500			
1.2	14000	1-3 мин	70-80	Потеря сознания (после 2-3 вдохов), рвота, конвульсии, смерть.

Как видно из таблицы 1, даже малые концентрации угарного газа в воздухе влекут за собой серьезные нарушения и даже смерть. Из-за особенностей угарного газа, человек не способен ощутить его присутствие в воздухе. Вследствие этого, отслеживание концентрации угарного газа является очень важной задачей. Острые отравления CO продолжают оставаться одной из актуальных проблем практического здравоохранения. Этому способствует

большая частота распространенности острых отравлений этим газом, высокий процент осложнений в постинтоксикационный период, высокая летальность от данного вида отравлений.[9]

1.3 Цели и задачи работы

Проведены измерения приземных концентраций в Петергофе CO с помощью локального датчика.

Цель:

- Изучить принципы работы этого датчика и погрешности его измерений.
- Изучить суточные, месячные и сезонные вариации концентраций CO, их зависимостей от скорости и направления ветра.

Задачи :

- Определить количественные характеристики временных вариаций концентраций CO – средние значения в различные периоды измерений.
- Сопоставить полученные характеристики с литературными данными и другими измерениями в Санкт-Петербурге.

ГЛАВА 2

2.1 Концентрация оксида углерода в Санкт-Петербурге

В целом по городу средняя за год концентрация оксида углерода составила $1,3 \text{ мг/м}^3$ (0,4 ПДК), по сравнению с предыдущим годом ($1,5 \text{ мг/м}^3$) она практически не изменилась. Значения максимальных разовых концентраций по постам изменилась в 2013 г. от 0,9 до 7,2 ПДК. Высокий уровень загрязнения воздуха оксидом углерода по значению максимальной разовой концентрации отмечался в Петроградском районе (пост №1); максимальная концентрация была зафиксирована в сентябре и составила $36,0 \text{ мг/м}^3$ (7,2 ПДК), повторяемость превышения ПДК – 9,0%. В других районах города уровень загрязнения воздуха СО квалифицируется как низкий. В целом, по городу загрязненность атмосферного воздуха СО оценивается как высокая: значение максимальной концентрации – 7,2 ПДК. [4]

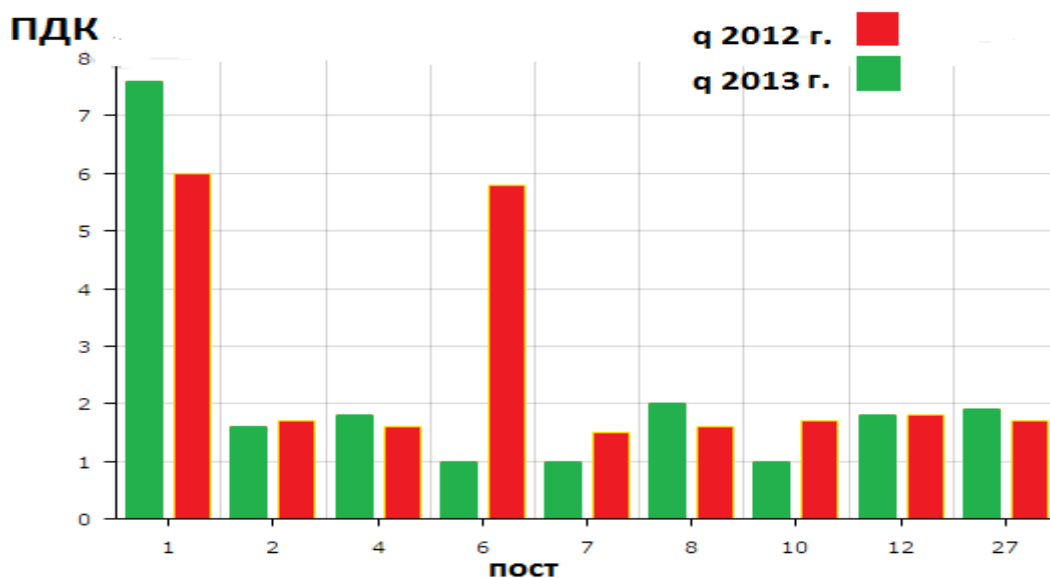


Рис.1 - Распределение значений максимальных концентраций в ПДК оксида углерода по постам в 2012-2013 гг.

В настоящее время изучение загрязнения городского воздуха малыми газами, в том числе и СО, ведется в основном с помощью определения локальных концентраций примесей. Сложность данного подхода к оценке общегородского загрязнения состоит в необходимости измерений в большом количестве наблюдательных пунктов, поскольку величина измеренной концентрации примесей подвержена влиянию локальных источников. [25]

Таблица 2 - Наблюдательные посты в г. Санкт – Петербург.

№ поста	Район г. Санкт - Петербурга
1	Петроградский
2	Фрунзенский
4	Калининский
6	Центральный
7	Василеостровский
8	Московский
10	Центральный
12	Красносельский
27	Красногвардейский

2.2 Выбросы загрязняющих веществ в атмосферный воздух Санкт-Петербурга в 2013 г

Загрязняющее вещество — один из видов загрязнителей, любое химическое вещество или соединение, которое находится в объекте окружающей природной среды в количествах, превышающих фоновые значения и вызывающие тем самым химическое загрязнение. [4]

Уровень загрязнения воздуха в городе Санкт-Петербург определяется выбросами загрязняющих веществ в атмосферный воздух от стационарных и передвижных источников (в первую очередь – автотранспорта).

Суммарный выброс загрязняющих веществ в атмосферный воздух Санкт-Петербурга от стационарных и передвижных источников в 2013 г. составил 536,97 тыс. т, в том числе твердых веществ – 2,74 тыс.т, (СО) – 396,85 тыс.т, диоксида серы (SO₂) – 5,365 тыс.т, оксида углерода (СО) – 396,85 тыс.т, оксидов азота (NO_x) – 66,838 тыс.т, углеводородов (СН_x) – 10,596 тыс.т, летучих органических соединений (ЛОС)– 53,397 тыс.т, твердые вещества – 2,74 тыс.т и прочих загрязняющих веществ – 1,184 тыс.т. [4]

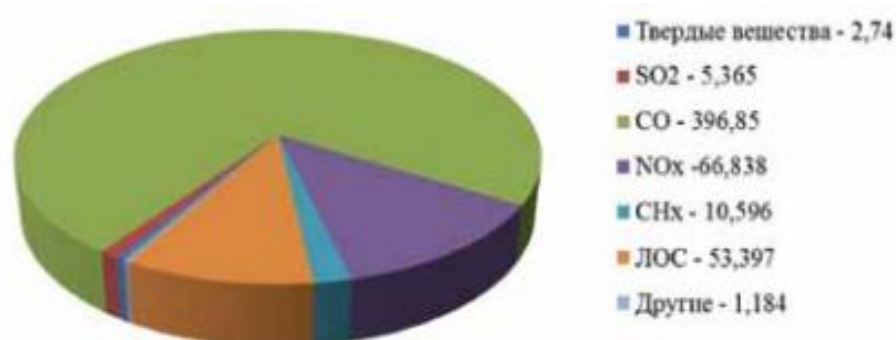


Рис.2(а) - Выбросы загрязняющих веществ в Санкт-Петербурге за 2013г.

Суммарный выброс загрязняющих веществ в атмосферный воздух г. Санкт – Петербурга от стационарных и передвижных источников в 2014 г. составил 513,2 тыс.т, в том числе твердых веществ – 3,0 тыс.т, диоксида серы (SO₂) – 4,703 тыс.т, оксида углерода (CO) – 377,4 тыс.т, оксидов азота (NO_x) – 62,3 тыс.т, углеводородов (СН_x) – 16,903 тыс.т, летучих органических соединений (ЛОС) – 49,7 тыс.т и прочих загрязняющих веществ – 0,994 тыс.т.[5]

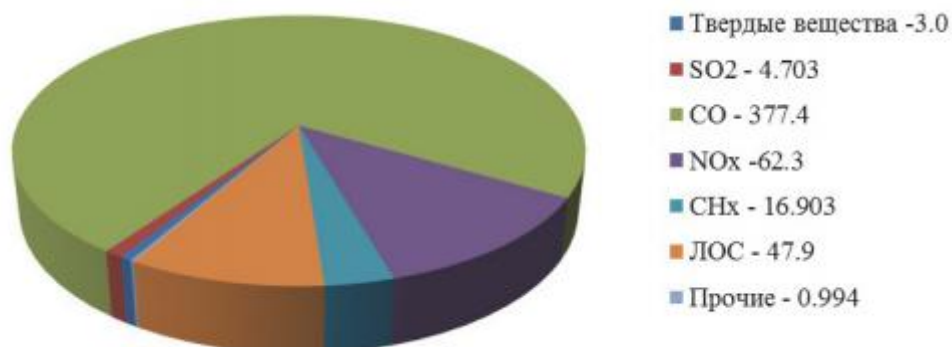


Рис 2(б) - Выбросы загрязняющих веществ в Санкт-Петербурге за 2014г.

Суммарный выброс загрязняющих веществ в атмосферный воздух Санкт – Петербурга от стационарных и передвижных источников в 2015 г. составил 521,0 тыс.т, в том числе твердых веществ – 3,1 тыс.т, диоксида серы (SO₂) – 4,4 тыс.т, оксида углерода (CO) – 379,4 тыс.т, оксидов азота (NO_x) – 61,4 тыс.т, углеводородов (СН_x) – 22,3 тыс.т, летучих органических соединений (ЛОС) – 49,2 тыс.т и прочих загрязняющих веществ – 1,2 тыс.т.[6]

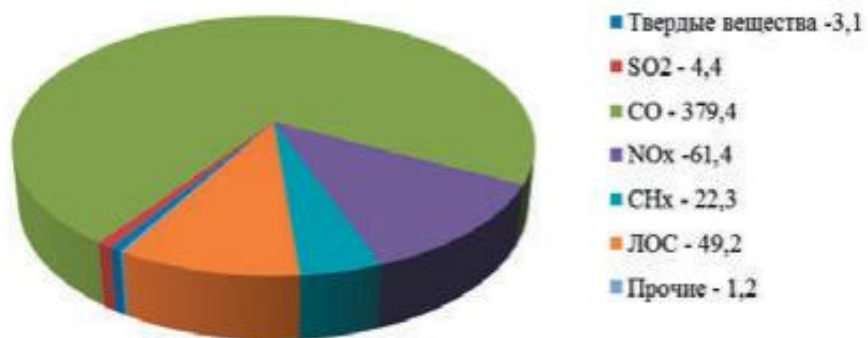


Рис.2(в) - Выбросы загрязняющих веществ в Санкт-Петербурге за 2015г.

2.3 Динамика выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух от стационарных источников и автотранспорта, тыс.т

В таблице 3 представлены выбросы загрязняющих веществ от стационарных и передвижных (автомобильный и железнодорожный транспорт) источников в Санкт-Петербурге за 2013 – 2015 гг. В 2013 г. вклад твердых веществ – 30%, диоксида серы – 41%, оксида углерода – 94%, оксидов азота (в пересчете на диоксид азота) – 59%, углеводородов – 19%, летучих органических соединений – 85%. В 2014 г. вклад твердых веществ – 30%, диоксида серы – 45%, оксида углерода – 94%, оксида азота – 61%, углеводородов – 11%, летучих органических соединений – 90%. В 2015 г. вклад твердых веществ – 29%, диоксида серы – 50%, оксида углерода – 95%, оксида азота – 62,5%, углеводородов – 8,5%, летучих органических соединений – 88%. [4,5,6]

Таблица 3 - Выбросы загрязняющих веществ в атмосферный воздух от стационарных источников и автотранспорта, тыс.т за 2009-2013 гг.

Годы	Всего	Твердые	SO ₂	CO	NO _x	CH _x	ЛОС
2009	402,3	3,3	8,5	291,2	54,8	4,22	36,3
2010	425,4	2,8	8,7	306,6	59,1	5,3	38,5
2011	440,7	2,6	8,7	313,3	59,6	10,7	40,4
2012	488,2	2,6	7,6	357,3	63,0	10,6	45,3
2013	536,6	2,7	5,4	396,8	66,5	10,6	53,4
2014	513,2	3,0	4,7	377,4	62,3	16,9	47,9
2015	521,0	3,1	4,4	379,4	61,4	22,3	49,2

Суммарные выбросы загрязняющих веществ в атмосферный воздух Санкт-Петербурга от стационарных источников и автотранспорта в 2013 г. по сравнению с предыдущим годом выросли для всех загрязняющих веществ, кроме диоксида серы. В 2014 г. по сравнению с предыдущим годом

уменьшились для всех веществ, кроме твердых и углеводов. В 2015 г. по сравнению с предыдущим годом увеличились на 7,8 тыс.т (1,5%). Увеличение выбросов наблюдается для всех загрязняющих веществ, кроме диоксида серы и оксидов азота.[4,5,6]

ГЛАВА 3

3.1 Измерительная аппаратура

Анализатор CO компании Los Gatos Research (модель CO-23r) осуществляет непрерывные измерения уровней окиси углерода в окружающей среде в режиме реального времени. Принцип действия данного прибора основан на внеосевой интегральной внутрирезонаторной лазерной спектроскопии. Помимо определения концентраций угарного газа анализатор проводит измерения концентрации водяного пара, что позволяет получить значения концентраций CO для сухого воздуха.

Прибор предназначен для решения множества задач таких, как мониторинг угарного газа в воздухе, измерения вихревых ковариационных потоков, измерения камеральных потоков и диагностику процесса сгорания топлива. Анализатор также подходит для полевых измерений. Общая погрешность < 1% от показания.

Диапазон измерений соответствует всем характеристикам, составляет CO: 5-4000 ppb. Рабочий диапазон составляет 0-10 ppm. Точность (1σ, 1 сек / 3 мин) CO: 0.15 ppb / 0.050 ppb; H₂O: 50 ppm / 10 ppm. Время ответа / время прохождения потока через измерительную ячейку: <0.1 сек. (требуется внешний насос) 10 сек. (со стандартным вакуумным насосом) [13]

Анализатор оснащен встроенным компьютером (с ОС Linux), позволяющем хранить данные практически неограниченное время как на внутреннем жестком диске, а так и отправлять их в режиме реального времени на регистрирующее устройство через цифровой (RS232) или Ethernet выходы. Как и все анализаторы компании LGR, данный анализатор оснащен функцией удаленного управления через Интернет. Это даёт возможность пользователю управлять прибором, используя веб-браузер, практически отовсюду. Более того, удаленный доступ позволяет контролировать прибор на bios-уровне, а также

получать данные и проводить диагностику работы прибора без пребывания на рабочем месте.[24]



Рис.3 - Газоанализатор Los Gatos Research (модель CO-23r).

3.2 Методы измерений

Лазерная спектроскопия - совокупность спектральных методов в видимой и ИК-областях спектра, основанных на применении лазерных источников излучения.[8] Использование лазеров, излучение которых обладает высокой интенсивностью, монохроматичностью и малой расходимостью пучка, резко повысило возможности традиционных методов спектроскопии. Кроме того, применение лазеров позволило создать методы, основанные на принципиально новых физических принципах, существенно изменилась и экспериментальная техника.[23] Разрешающая способность оптической спектроскопии возросла более чем в миллион раз, чувствительность доведена до предельного уровня, ограниченного регистрацией единичных атомов или молекул, появилась возможность исследовать релаксационные процессы в конденсированных средах, происходящие в течение $\sim 10^{-12}$ - 10^{-14} с, и проводить дистанционный спектральный анализ на больших расстояниях до объекта. Применение методов лазерной спектроскопии выходит за рамки чисто аналитических, они используются в физической оптике, лазерном разделении изотопов и лазерной химии, при создании оптических стандартов частоты и т. д.[3]

Внутрирезонаторная лазерная спектроскопия - метод лазерной спектроскопии, в котором исследуемое вещество помещается внутрь резонатора лазера с широкой спектральной полосой генерации. В традиционной абсорбционной спектроскопии для изучения спектра поглощения вещества свет от внешнего широкополосного источника интенсивностью $I_0(\omega)$ (где ω - частота излучения) пропускают через слой поглощающего вещества. Прошедший свет оказывается ослабленным в соответствии с Бугера - Ламберта - Бера законом тем больше, чем выше показатель поглощения исследуемого вещества $k(\omega)$. Для исследования слабого поглощения необходимо увеличивать оптическую длину пути l ; с этой

целью применяют многоходовые оптические кюветы, в которых свет, отражаясь от торцовых зеркал, многократно проходит через исследуемое вещество. Число таких проходов ограничено потерями света при отражении от зеркал.

В методе внутриврезонаторной лазерной спектроскопии эти потери компенсируются усилением в активной среде, т. е., по существу, роль многоходовой кюветы играет резонатор лазера. При стационарной генерации из-за конкуренции процессов накачки и вынужденного излучения усиление в активном элементе с точностью до влияния спонтанного излучения оказывается равным потерям резонатора. Однако это равенство выполняется не для каждой конкретной частоты, а для усреднённых (в пределах однородно уширенного контура усиления активной среды) потерь и усиления. Таким образом, оказываются скомпенсированными широкополосные потери на зеркалах резонатора. Если линии поглощения вещества узки по сравнению с величиной однородного уширения контура усиления активной среды лазера, то поглощение не компенсируется усилением и проявляется в спектре генерации лазера.

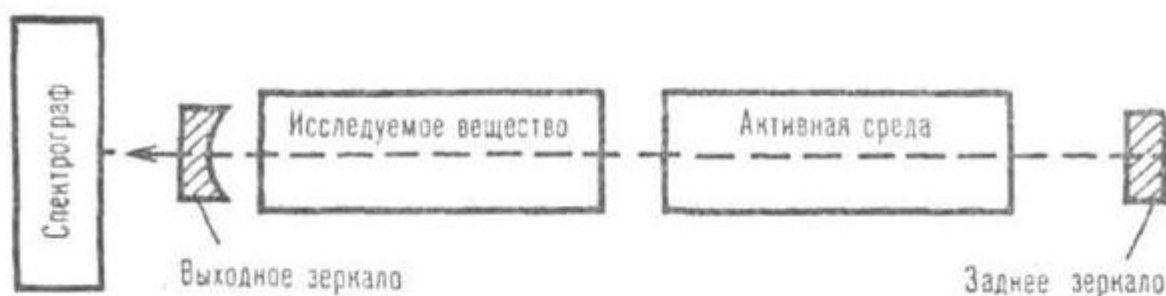


Рис.4 - Схема метода внутриврезонаторной лазерной спектроскопии.

В стационарном режиме в области, где отсутствует поглощение, интенсивность $I(\omega, t)$ генерации остаётся постоянной, а на частоте линии поглощения она изменяется по закону:

$$I(\omega, t) = I_0(\omega)e^{-k(\omega)ct} \quad (1)$$

Выражение (1) аналогично закону Бугера - Ламберта - Бера, а величина оптического пути l определяется произведением скорости света c на длительность t импульса генерации лазера в окрестности исследуемой линии поглощения. При длительности импульса 10^{-2} с l достигает 3×10^8 см, что позволяет обнаруживать поглощение $\sim 10^{-9}$ см⁻¹, то есть примеси атомов с концентрацией до 10^4 атомов/см³.

Принципиальное ограничение роста чувствительности приборов, основанных на методе внутрирезонаторной спектроскопии, с ростом длительности импульса генерации возникает вследствие неточной компенсации широкополосных потерь из-за спонтанного излучения. Теоретические оценки показывают, что предельный уровень чувствительности, ограниченный влиянием спонтанного излучения, должен быть $\sim 10^{-12}$ см⁻¹. Реально чувствительность определяется либо длительностью импульса (при использовании импульсных лазеров), либо техническими нестабильностями, прерывающими генерацию или изменяющими её спектр (для непрерывного лазера). Достигнутая экспериментально чувствительность составляет $\sim 10^{-9}$ см⁻¹ (что соответствует толщине поглощающего слоя $\sim 10^9$ см) и позволяет обнаруживать по спектру поглощения примеси атомов с концентрацией до 10^4 атомов/см³.

В методе внутрирезонаторной спектроскопии применяются любые широкополосные лазеры - на органических красителях, органических стёклах, кристаллах, активированных редкоземельными элементами, лазеры на центрах

окраски в щёлочно-галогидных кристаллах и т. д. Эти лазеры позволили перекрыть весь видимый и ближний ИК- (до 3 мкм) диапазон.

Метод внутривибраторной лазерной спектроскопии находит применение для исследования спектров поглощения газов, исследования малых примесей, загрязняющих атмосферу, высоковозбуждённых состояний атомов и молекул, моделирования оптических свойств больших толщин газов, например атмосфер больших планет, исследования процессов в плазме и кинетики химических реакций, для поиска новых активных сред лазеров и т. д. [7,20,21]

ГЛАВА 4

4.1 Концентрация CO в г. Петергоф

За 2013 г максимум концентрации CO наблюдался в феврале, минимум – в октябре. Медианные значения, как и полагается, меньше, чем средние, на всех трех графиках (Рис.5). За 2014 г максимум был отмечен в ноябре, минимум – в июне (Рис.6). В 2015 г максимум – март, минимум – июнь (Рис.7). Высокие значения концентраций в зимние месяцы могут наблюдаться по причине отопительного сезона. В начале весны высокие концентрации могут быть по причине пожаров и воздушного переноса угарного газа с места горения. Станция «Mace Head» принадлежит National University of Ireland и является глобальной. [1] Значения с этой станции являются фоновыми значениями.

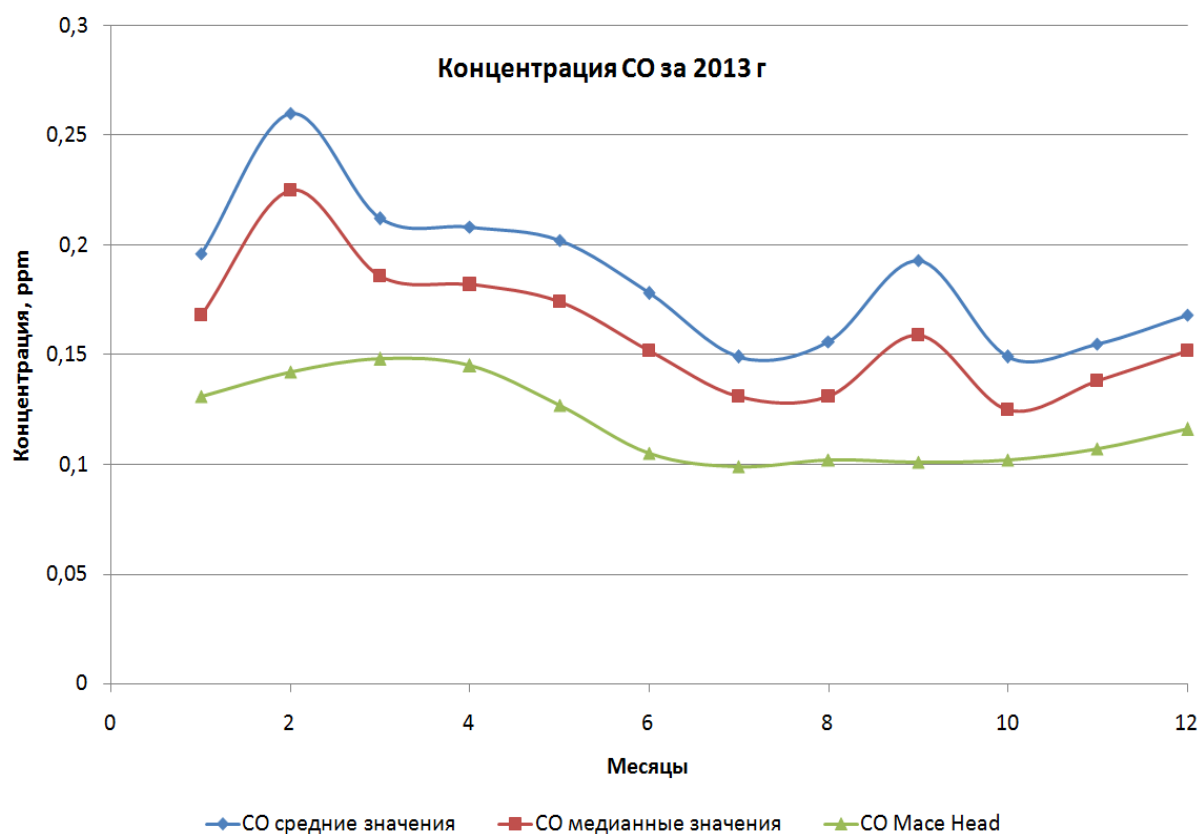


Рис. 5 - Концентрация угарного газа за 2013 г. в г. Петергоф.

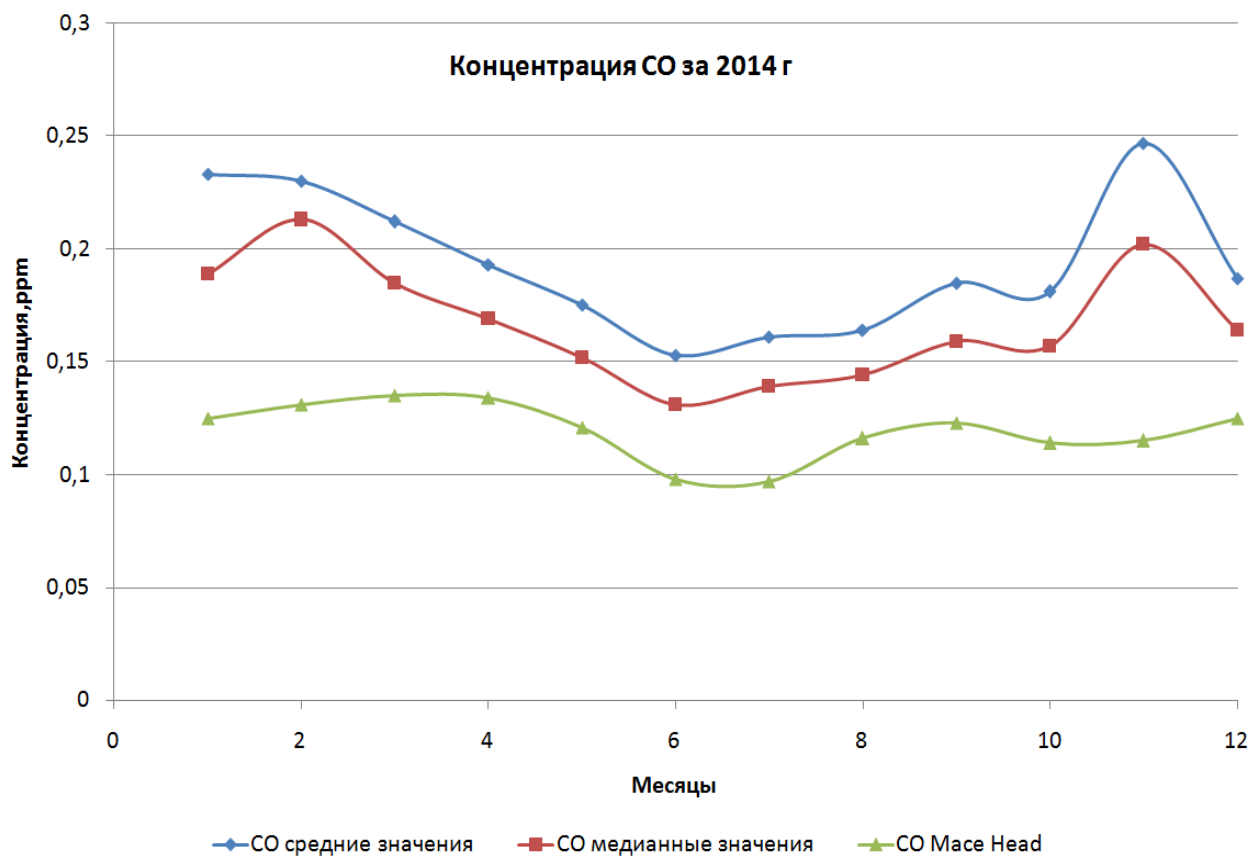


Рис. 6 - Концентрация угарного газа за 2014 г. в г. Петергоф.

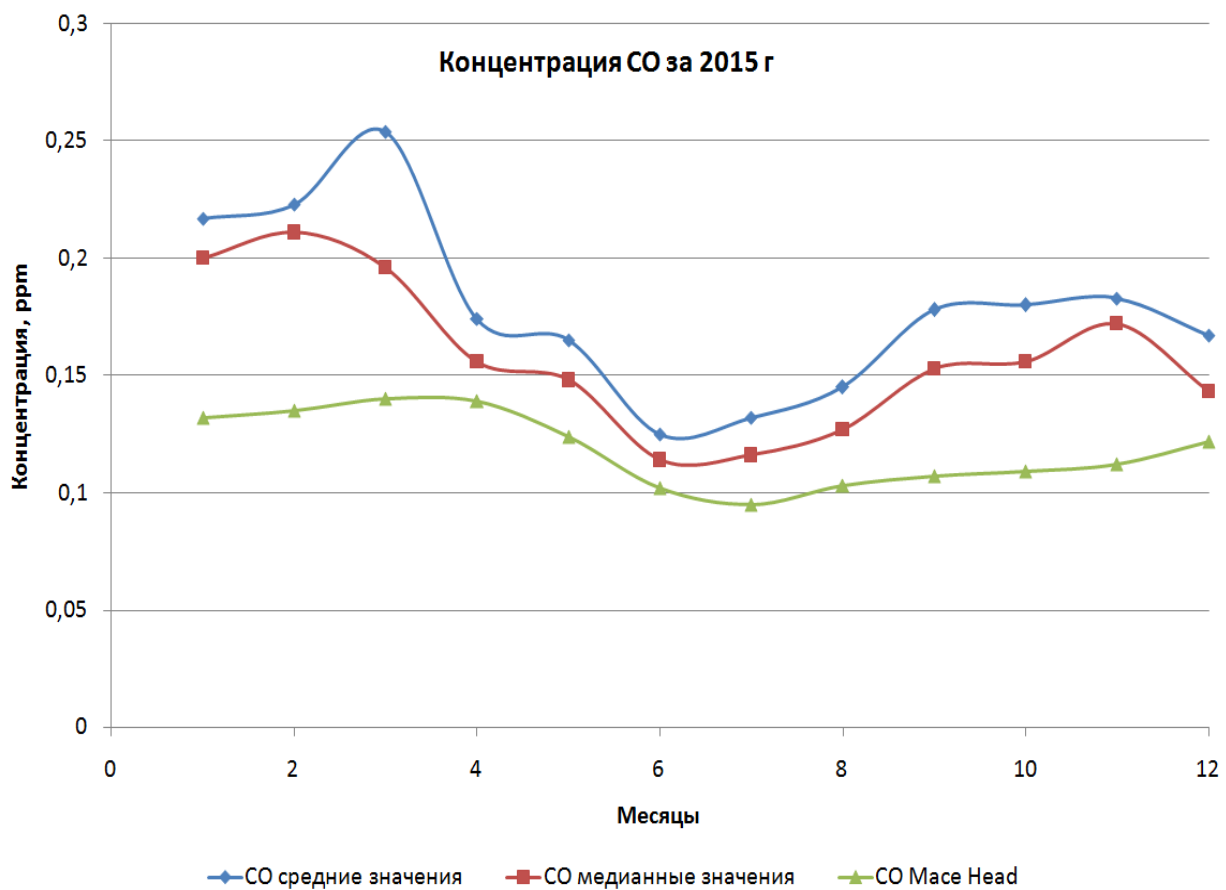


Рис. 7- Концентрация угарного газа за 2015 г. в г.Петергоф.

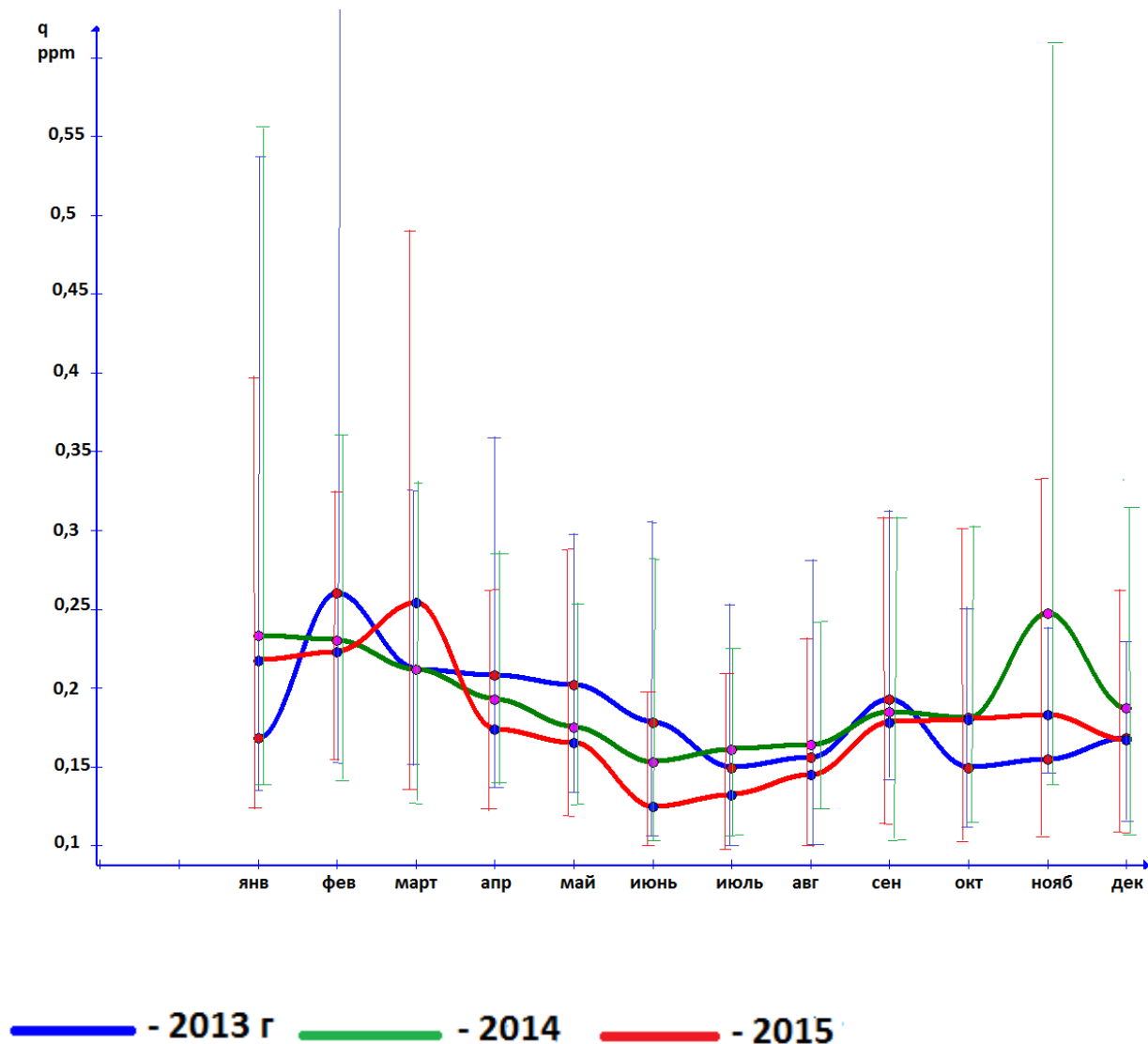


Рис.8 - Средние значения концентрации угарного газа за 2013-2015 гг. в г.Петергоф с максимумами и минимумами.

Максимальное разовое значение концентрации CO наблюдается в январе 2013 г и в ноябре 2014г. Оно равно 0,9. Минимальное разовое значение приходится на июль 2015 г и равно 0,100 ppb. Максимумы значений концентраций угарного газа приходятся в основном на зиму (во время отопительного сезона), а минимумы – весна-лето.

4.2 Зависимость концентрации СО от скорости ветра

Скорость ветра за 2013-2015 гг примерно одинакова. В 2013 г. максимальная среднемесячная скорость ветра приходилась на октябрь. Также максимальная среднесуточная скорость ветра наблюдалась в октябре 12 м/с. Минимальная среднемесячная скорость ветра приходилась на июнь и август.

В 2014 г. максимальная среднемесячная скорость ветра приходилась на апрель месяц. Максимальная среднесуточная скорость ветра – также в апреле, 7 м/с. Минимальная среднемесячная скорость - в сентябре.

В 2015 г. максимальная среднемесячная скорость ветра приходится на апрель месяц. Максимальная среднесуточная скорость ветра – в марте – 12 м/с. Минимальная среднемесячная скорость в феврале.

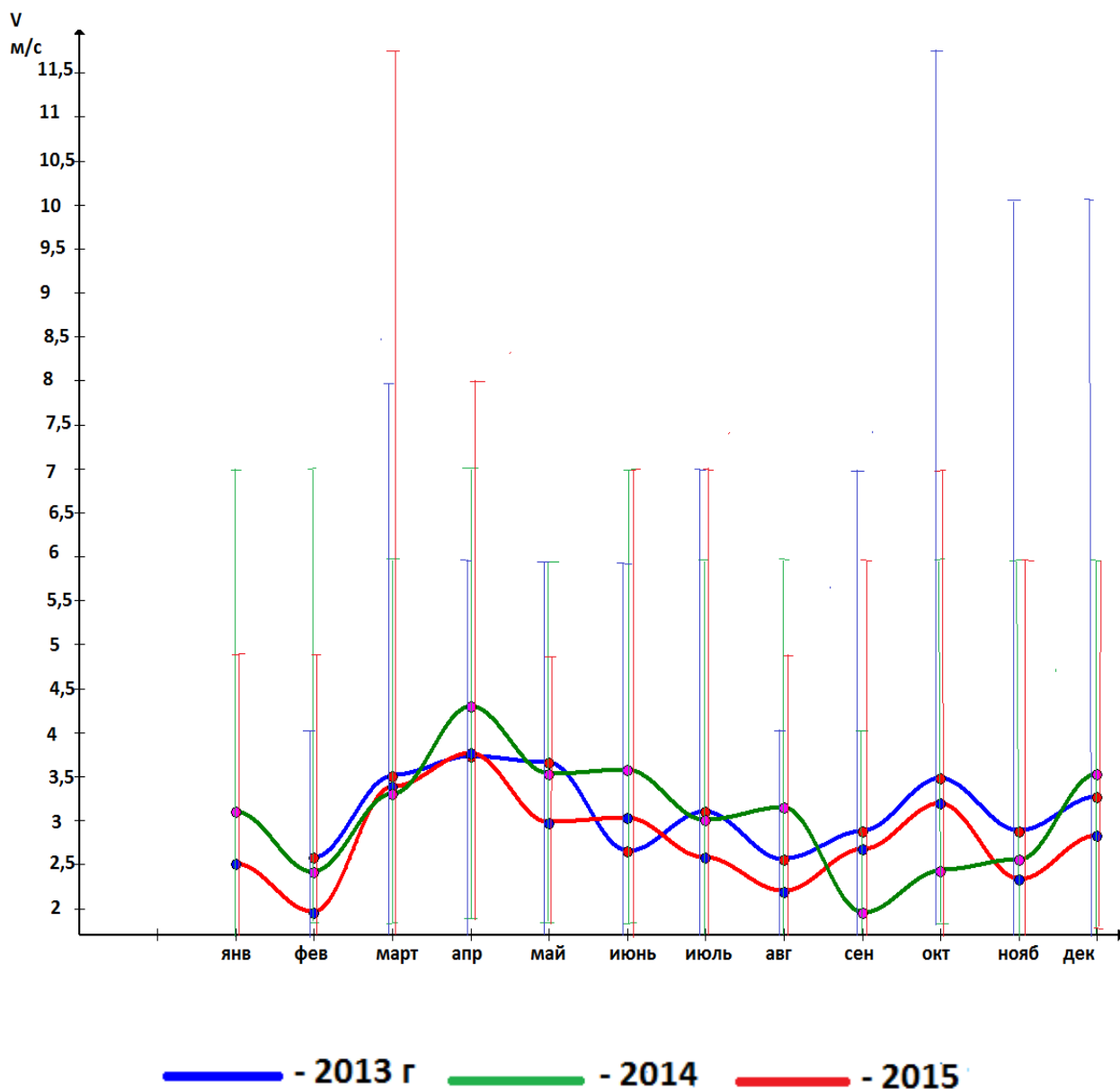


Рис.9 - Средняя скорость ветра за 2013-2015 гг в г. Петергоф.

Для того, чтобы проследить взаимосвязь между концентрацией CO и скоростью ветра, мы рассчитали коэффициенты корреляции между этими величинами, предварительно разделив все данные по концентрации CO за 2013г. по четырем секторам (90° каждый) в зависимости от направления ветра.

Таблица 4 - Коэффициенты корреляции Пирсона.

Месяц	СЕВЕР	ВОСТОК	ЮГ	ЗАПАД
Март	-0,7±0,2	-0,6±0,3	-0,4±0,2	-0,5±0,3
Апрель	-0,7±0,3	-0,1±0,4	-0,5±0,3	-0,7±0,2
Май	-0,1±0,3	-0,6±0,2	-0,4±0,6	-0,5±0,3
Июнь	-0,4±0,2	-0,1±0,3	-0,5±0,4	-0,7±0,3
Июль	-0,3±0,3	-0,6±0,3	0,0±0,7	-0,3±0,3
Август	-0,6±0,3	-0,9±0,2	-0,4±0,3	-0,5±0,2
Сентябрь	-0,4±0,3	-0,6±0,3	0,0±0,0	-0,2±0,4
Октябрь	0,0±0,3	0,0±0,0	-0,7±0,4	0,5±0,1
Ноябрь	0,0±0,0	0,0±0,0	-0,3±0,3	0,2±0,3
Декабрь	-0,7±0,4	0,0±0,0	-0,0±0,2	-0,1±0,2

В основном, коэффициенты корреляции имеют отрицательные значения: чем ниже скорость ветра, тем больше вероятность накопления примеси в погранслое.[9] Статистически значимые значения коэффициента корреляции выделены в таблице жирным шрифтом. Необходимо отметить положительную значимую корреляцию, полученную для западного сектора в октябре 2013г. Причины данного явления требуют дополнительного изучения, однако в качестве предположения может выдвинуто влияние дальнего переноса примеси. Сильные ветры, наблюдавшиеся в октябре и ноябре 2013 г., могли привести к активному обмену воздуха из погранслоя со слоями свободной тропосферы, где

значения концентрации СО в октябре-ноябре были выше (по причинам, которые необходимо установить), чем в погранслое.

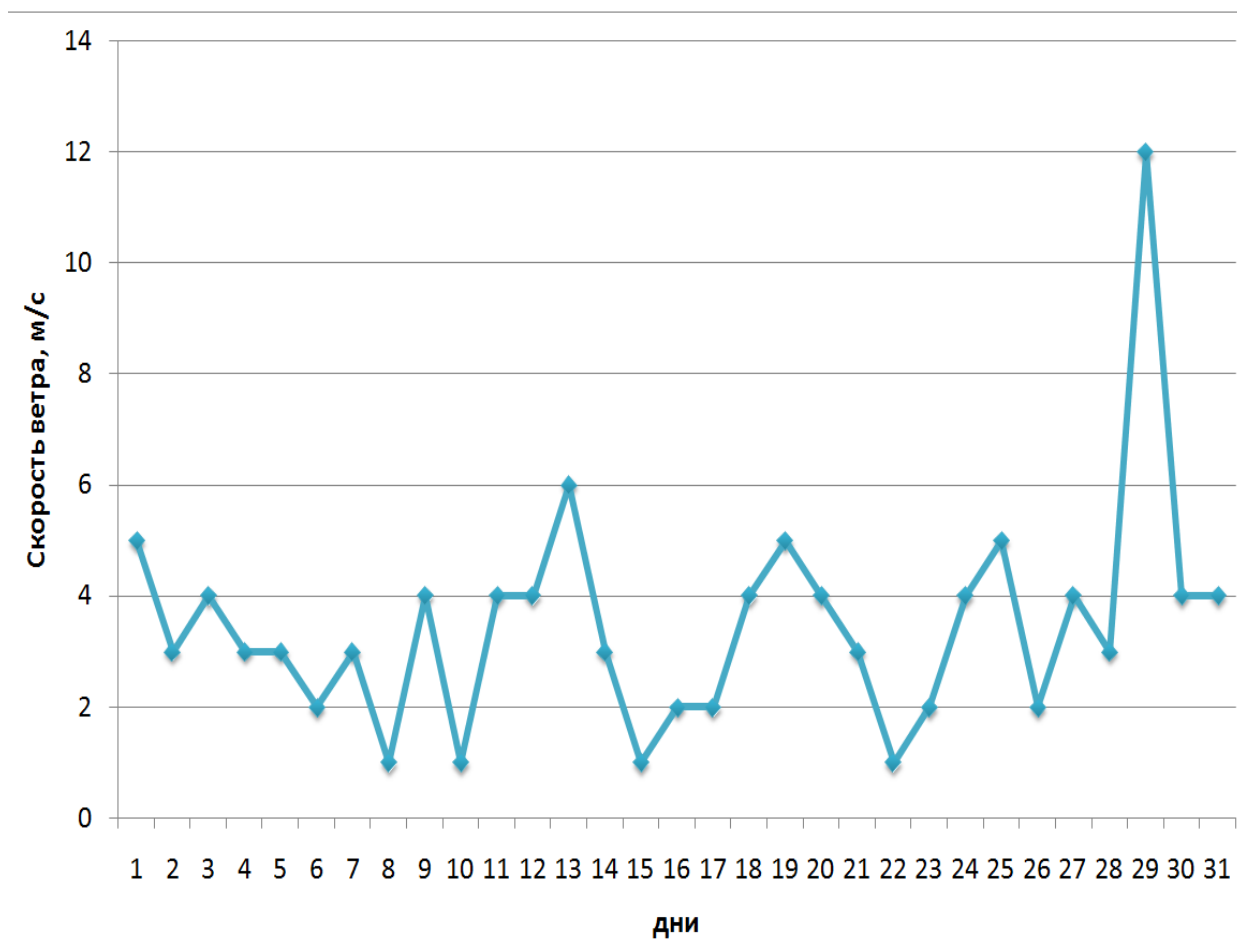


Рис.10 (а) - График скорости ветра за октябрь месяц 2013 г в г. Петергоф.

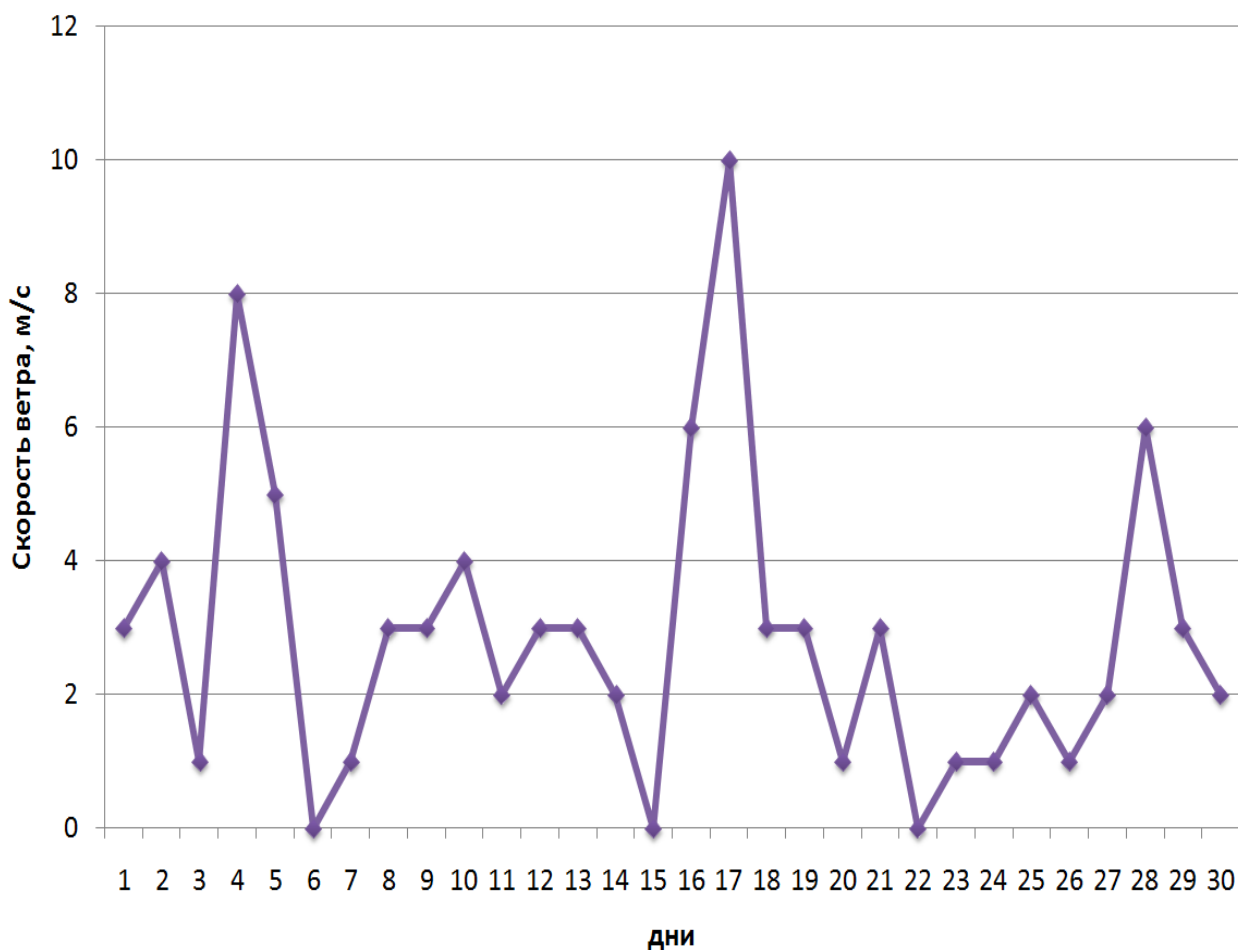


Рис.10 (б) - График скорости ветра за ноябрь месяц 2013 г в г. Петергоф.

Для того, чтобы проследить:

- насколько интенсивно в ночное и утреннее время происходит накопление CO в пограничном слое атмосферы за счет наличия источников (в основном, антропогенных) CO и температурных инверсий;

- насколько сильно влияние конвективного перемешивания атмосферного воздуха на концентрации CO для второй половины дня;

были построены среднесуточные хода концентрации CO для каждого месяца в течение года.

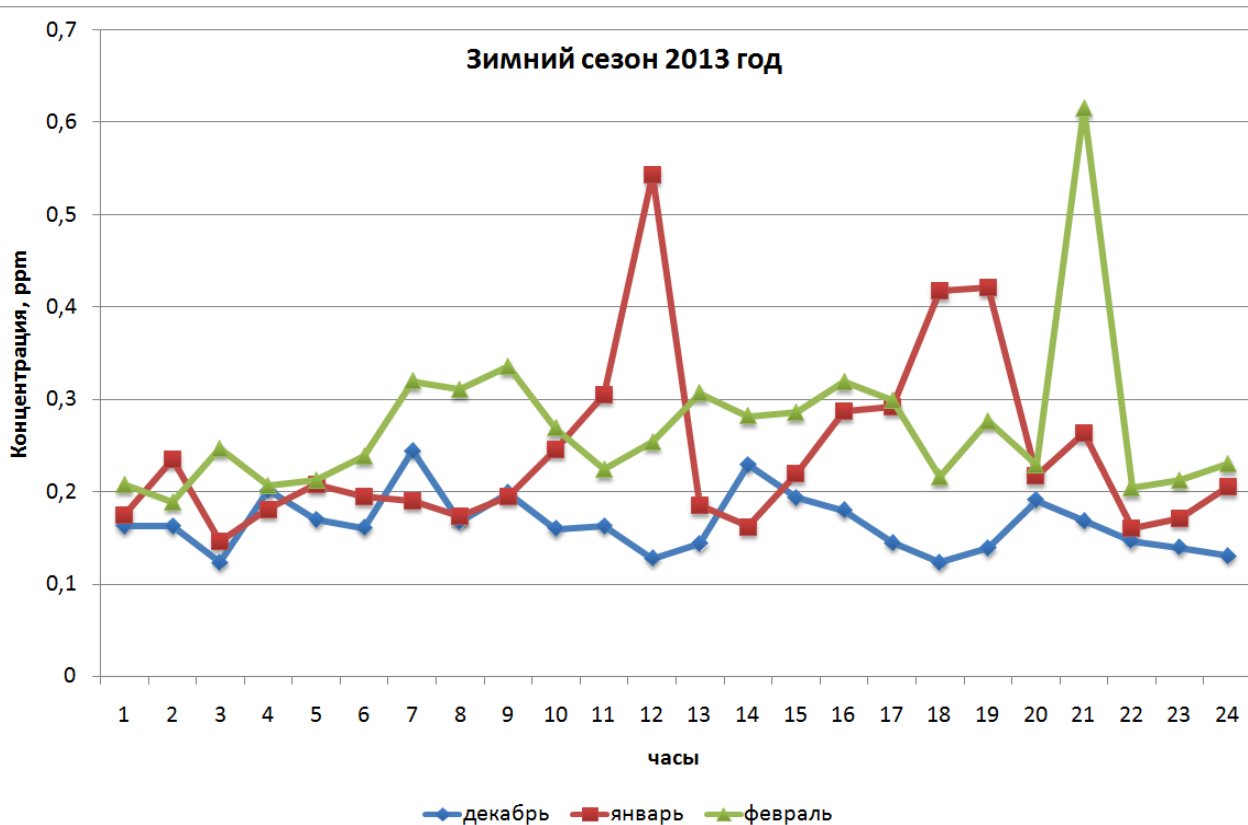


Рис. 11(a) - Суточный ход для зимнего сезона 2013 г.

Из рис. 11(a) видно, что, в целом, для 2013г. суточный ход концентрации СО для зимнего сезона не имеет выраженной зависимости от времени суток.

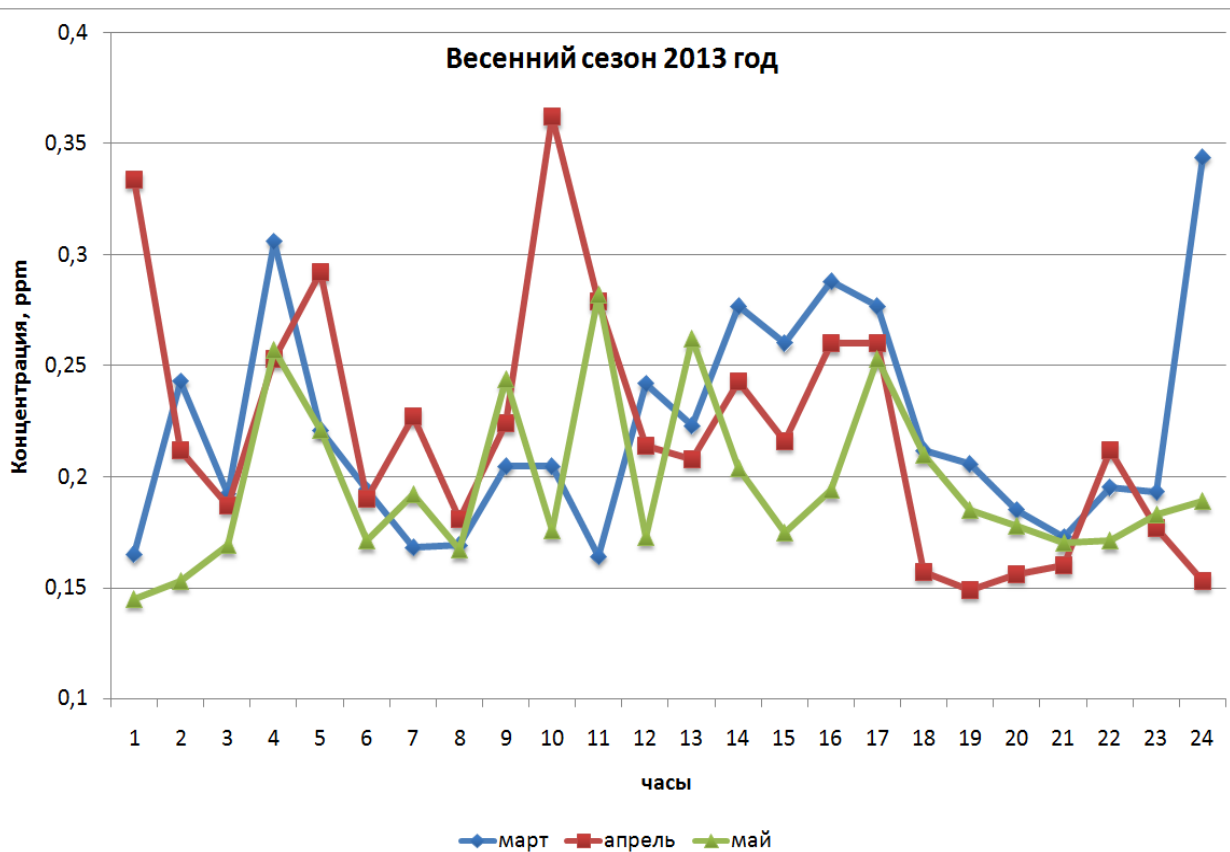


Рис. 11(б) - Суточный ход для весеннего сезона 2013 г.

Рис. 11 (б) демонстрирует, что за весенний сезон для всех трех месяцев спад концентрации CO, сопровождающийся уменьшением вариаций концентрации CO, приходится на период с 17 и до 22 часов.

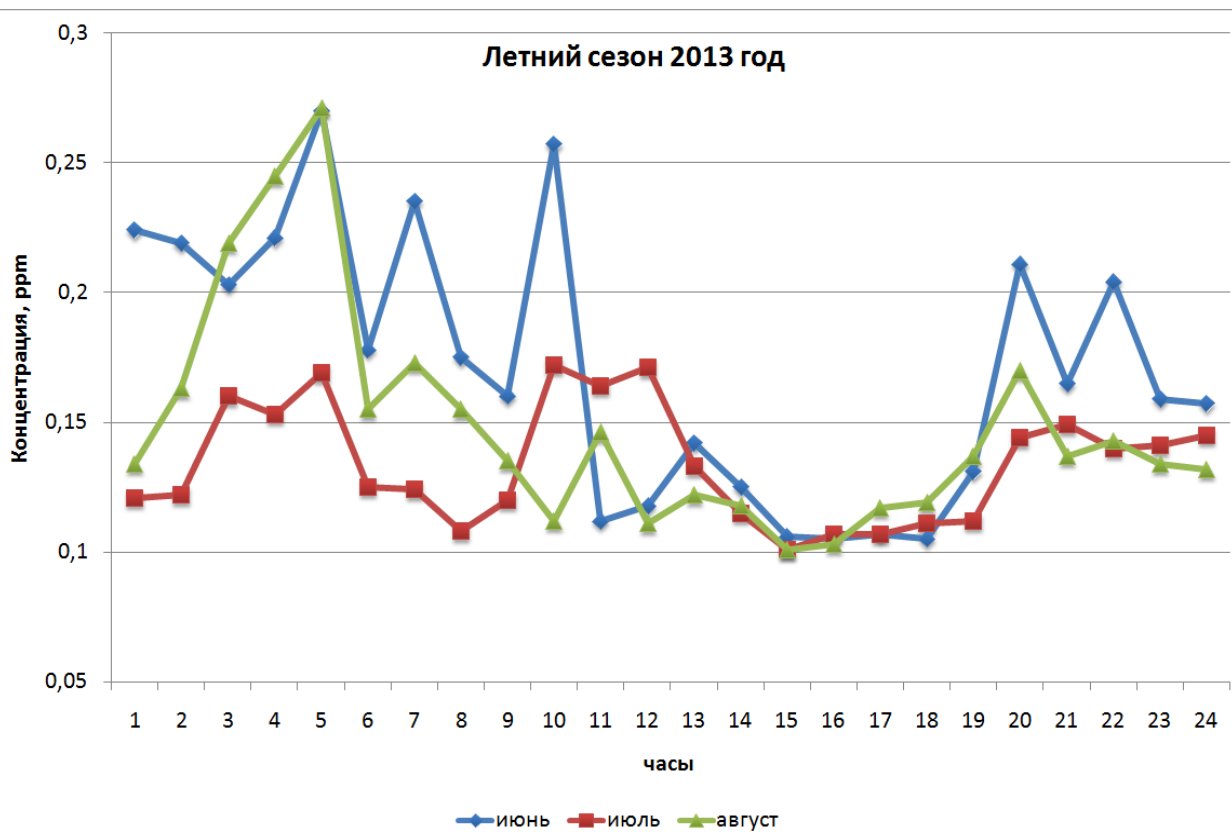


Рис. 11(в) - Суточный ход для летнего сезона 2013 г.

Для июня, июля и августа (см. рис. 11 в) видна четкая зависимость концентрации CO от времени суток, выражающаяся в возрастании концентрации CO в ночные и утренние часы и уменьшением концентрации во второй половине дня (15-20 часов).

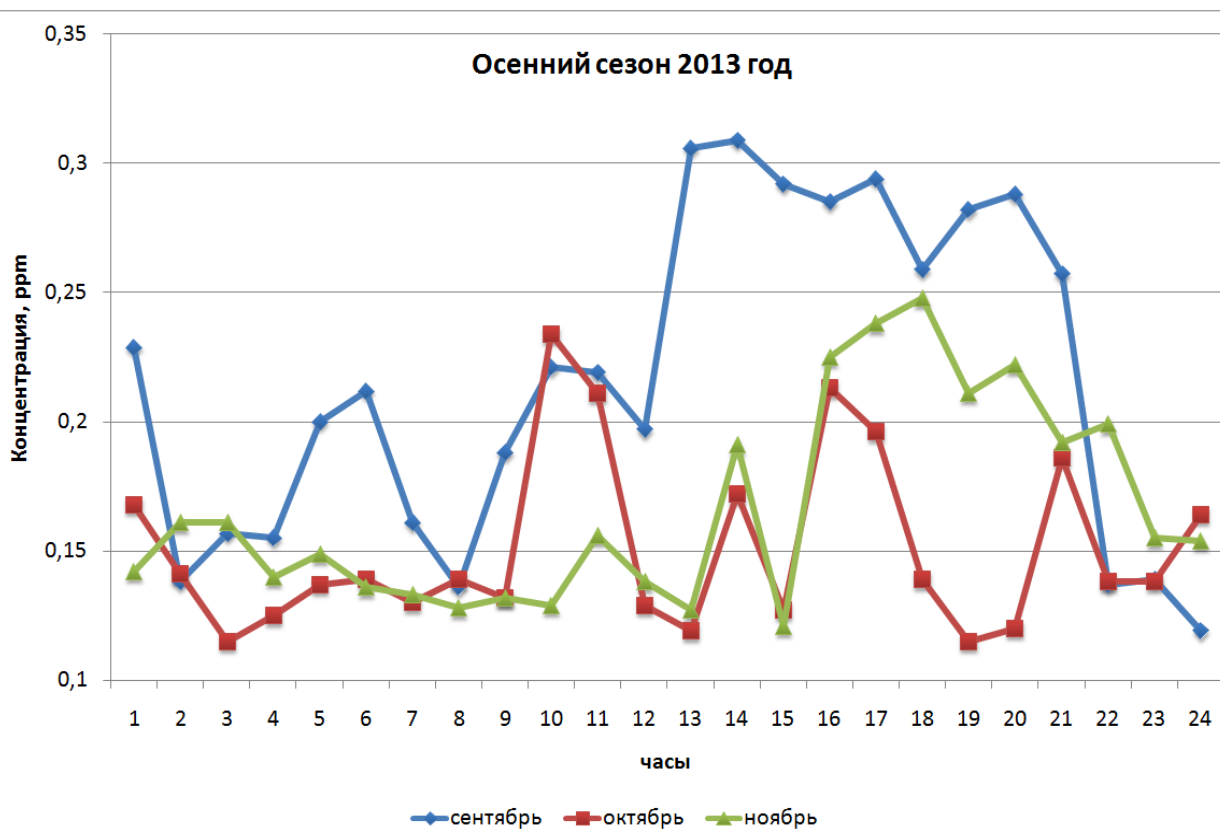


Рис. 10(г) - Суточный ход для осеннего сезона 2013 г.

На Рис.10(г) в целом, картина для осеннего сезона получилась противоположная летнему сезону (вопреки ожиданиям, максимальные значения концентрации CO достигались в дневное время, минимальные - ночью и утром).

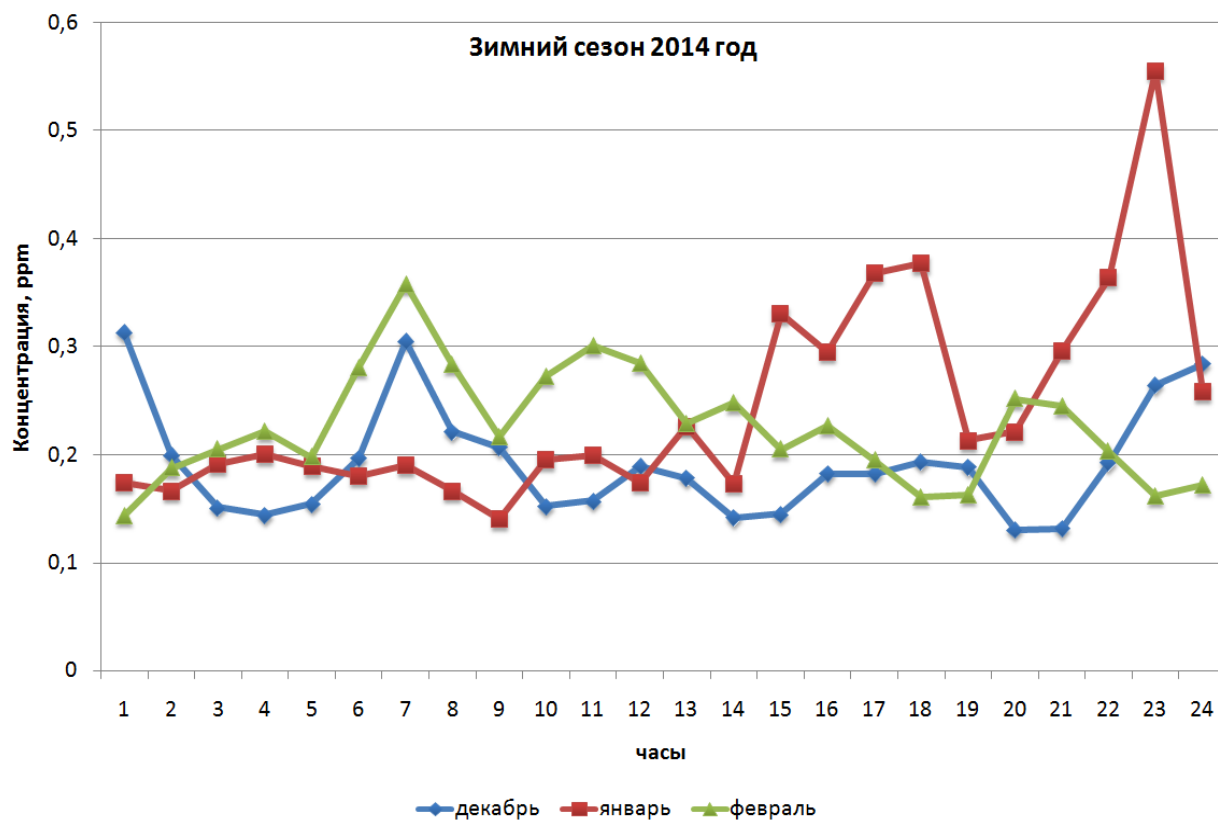


Рис. 12(а) - Суточный ход для зимнего сезона 2014 г.

На Рис.12(а) так же как и для зимнего сезона 2013 г., нет четкой зависимости концентрации CO от времени суток.

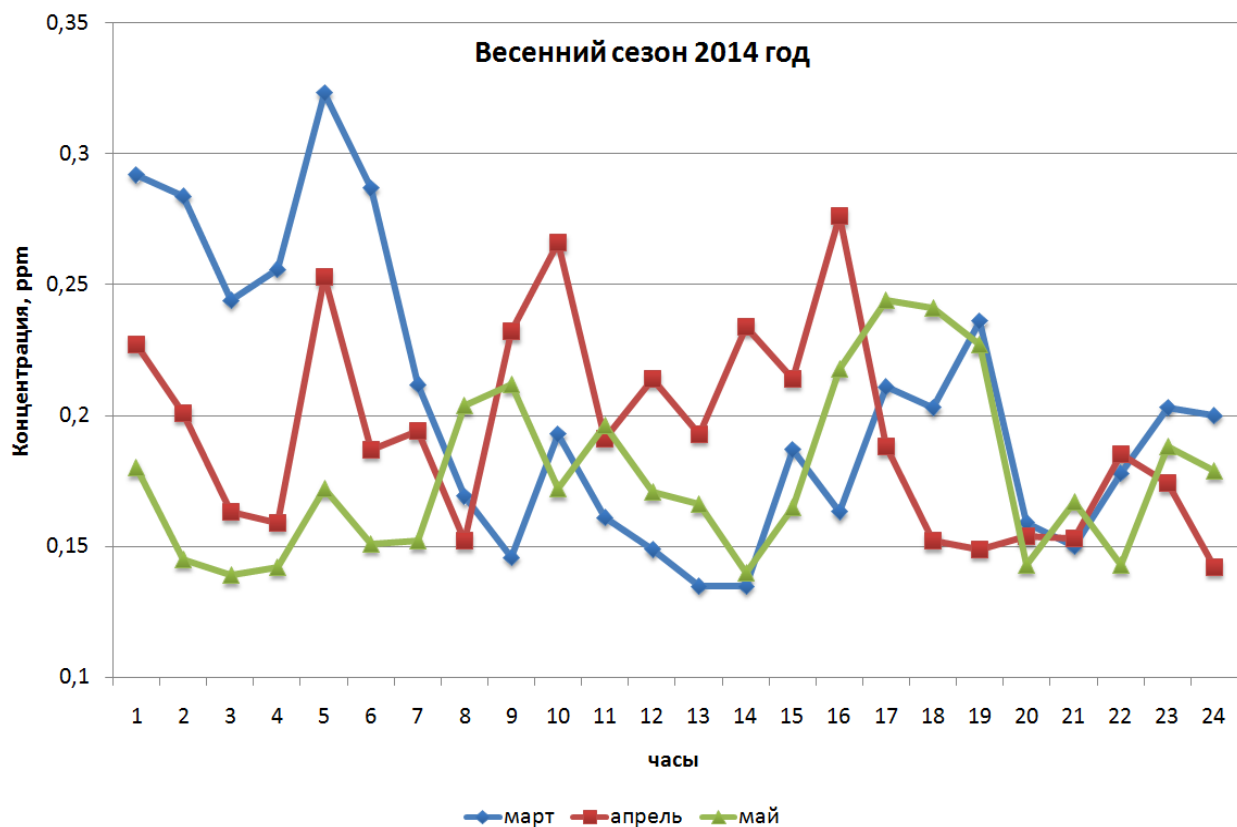


Рис. 12(б) - Суточный ход для весеннего сезона 2014 г.

На Рис.12(б) Весенний сезон 2014 г. не многим отличается от весеннего сезона 2013г. также нет четкой зависимости концентрации CO от времени суток. Есть небольшой спад концентрации CO в марте, но в апреле и мае такого спада не прослеживается.

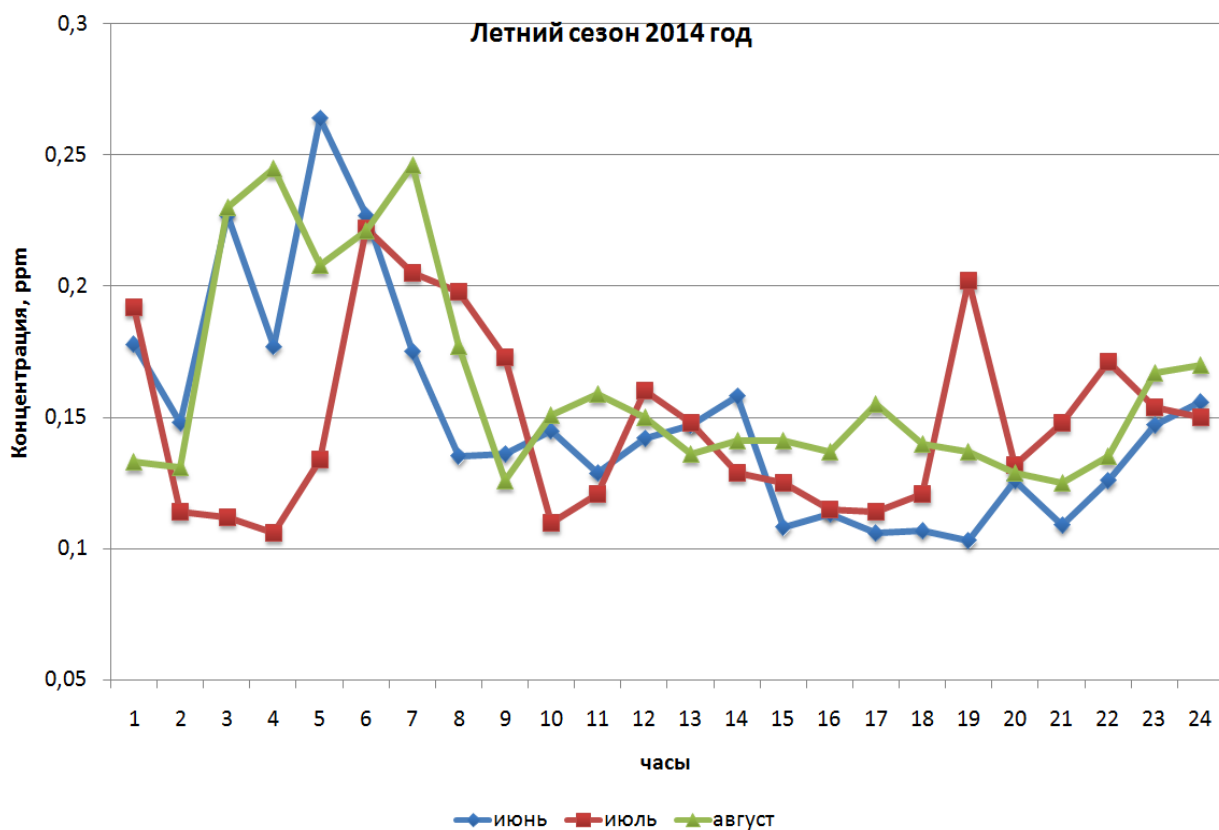


Рис. 12(в) - Суточный ход для летнего сезона 2014 г.

На Рис.12(в) для летнего сезона 2014 г. небольшой спад концентрации СО наблюдается для июня с 16 до 19 часов, для июля 15 до 18 часов, для августа с 17 до 21 часов.

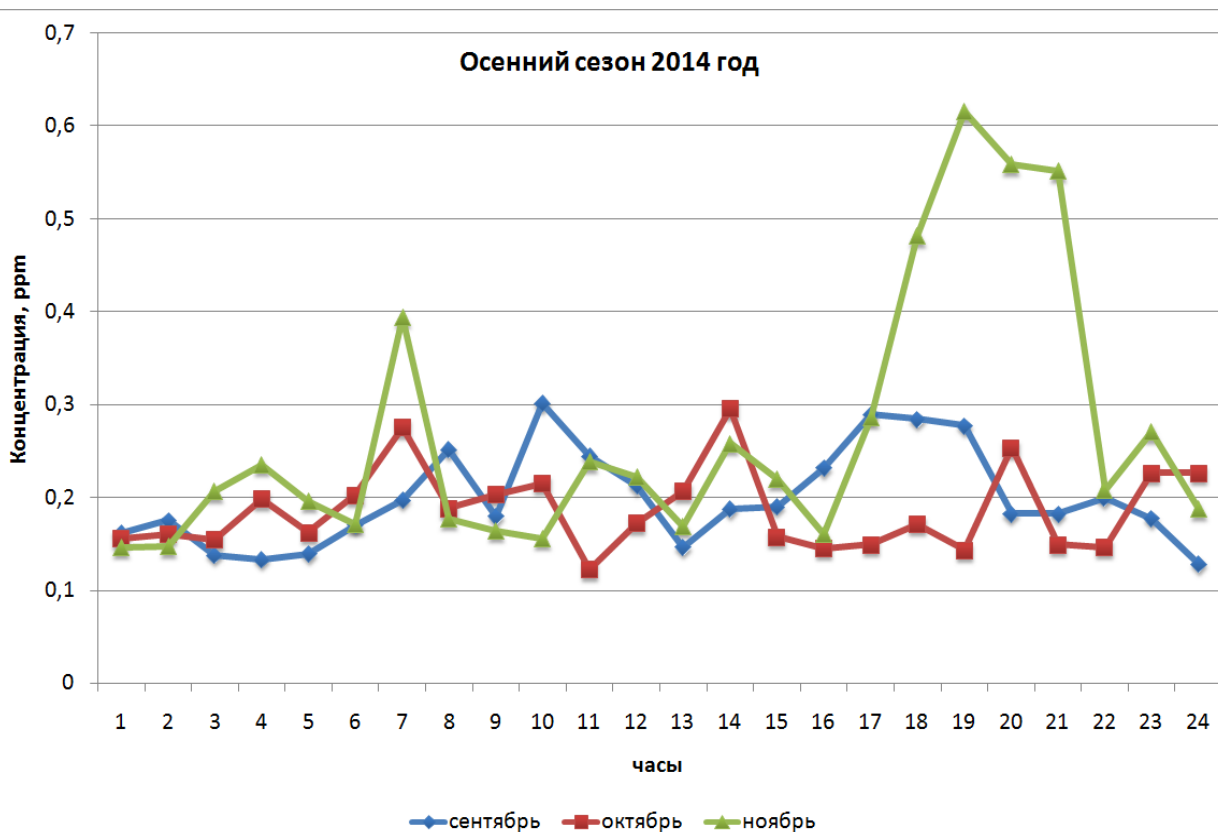


Рис. 12(г) - Суточный ход для осеннего сезона 2014 г.

На Рис 12(г) осенний сезон 2014 г. характеризуется (также как и осенний сезон 2013 г.) повышением концентрации СО к вечернему времени, и малыми концентрациями СО в утренние часы.

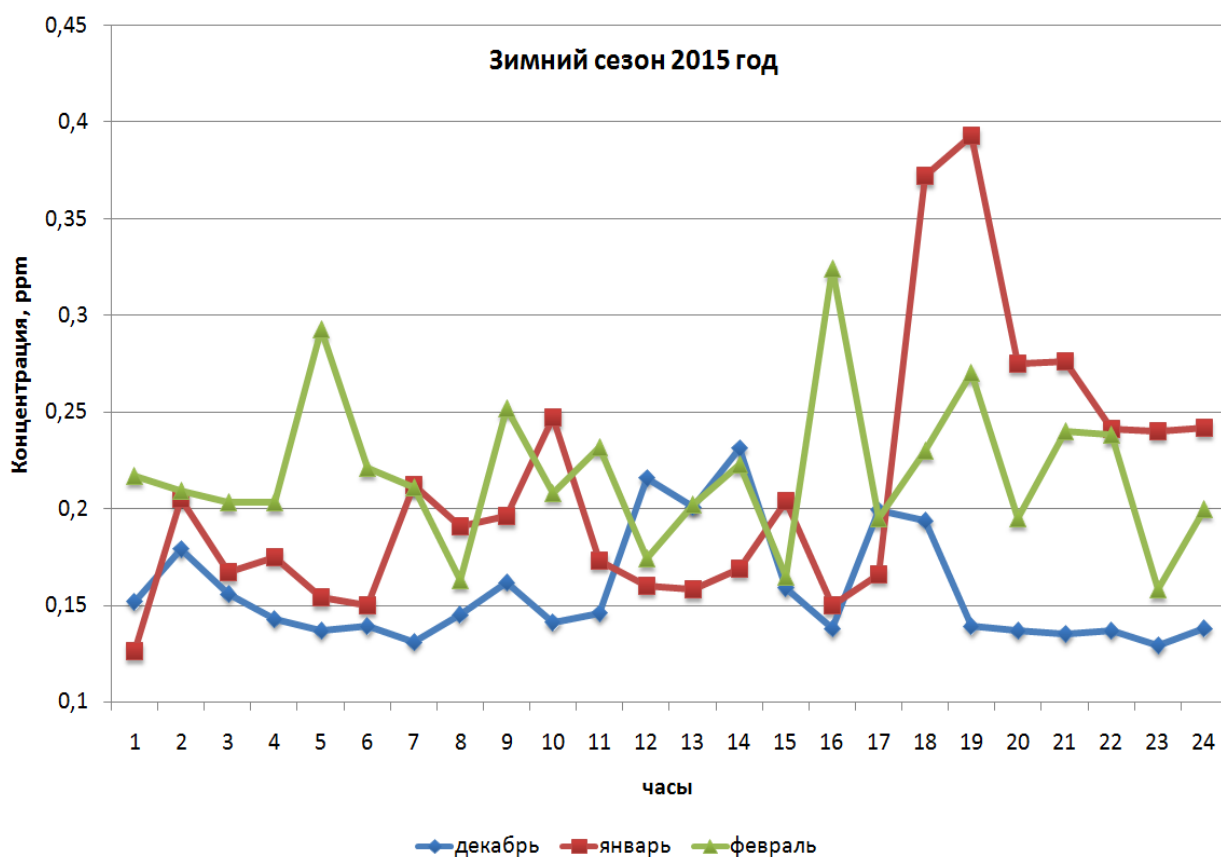


Рис. 13(a) - Суточный ход для зимнего сезона 2015 г.

На Рис.13(a) В зимний сезон 2015 г. нет четкой картины суточного хода концентрации CO. Есть небольшой провал графика в декабре в 19-24 часа. Но и в утренние часы этого месяца концентрации не велики. В остальные же месяцы суточный ход также нестабилен.

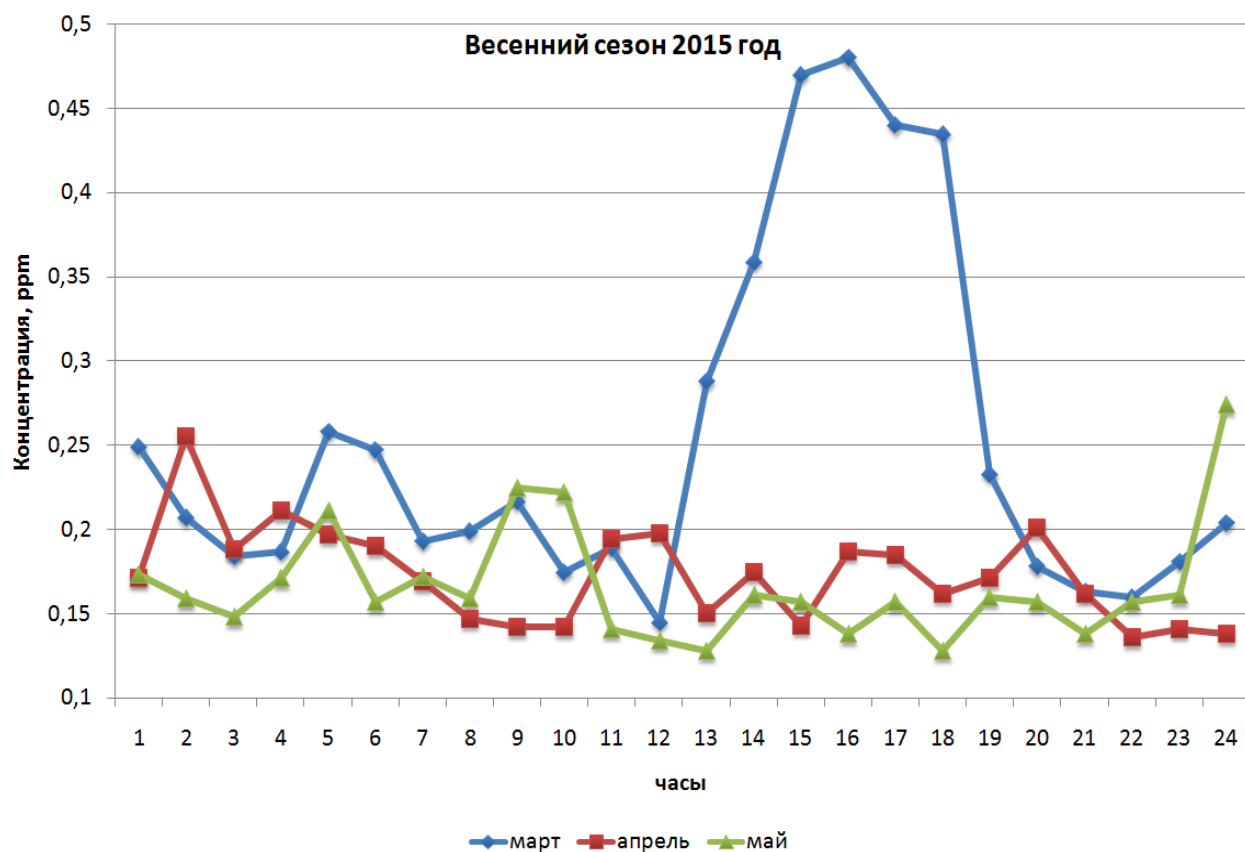


Рис. 13(б) - Суточный ход для весеннего сезона 2015 г.

На Рис.13(б) прослеживается спад концентрации к вечернему времени в апреле и мае. Однако в марте наоборот, пик концентрации CO приходится на 15-16 часов. Концентрация CO начинает спадать только с 18 часов.

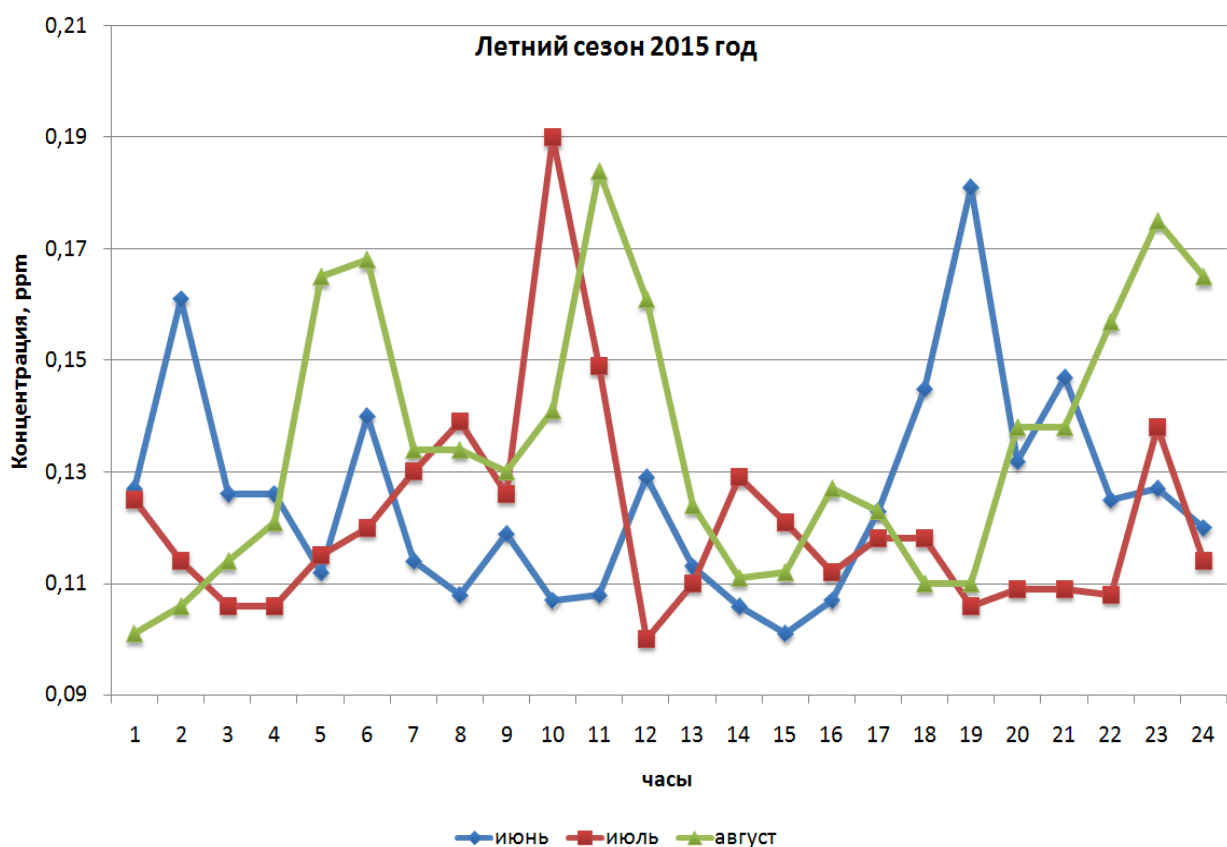


Рис. 13(в) - Суточный ход для летнего сезона 2015 г.

На Рис.13(в) Суточный ход летнего сезона 2015 г. не настолько ярко выражен, как суточный ход летнего сезона 2013 г. Однако, небольшой спад концентрации CO все – таки прослеживается. В июне с 12 до 15 часов. В июле с 18 до 22 часов. В августе с 17 до 19 часов.

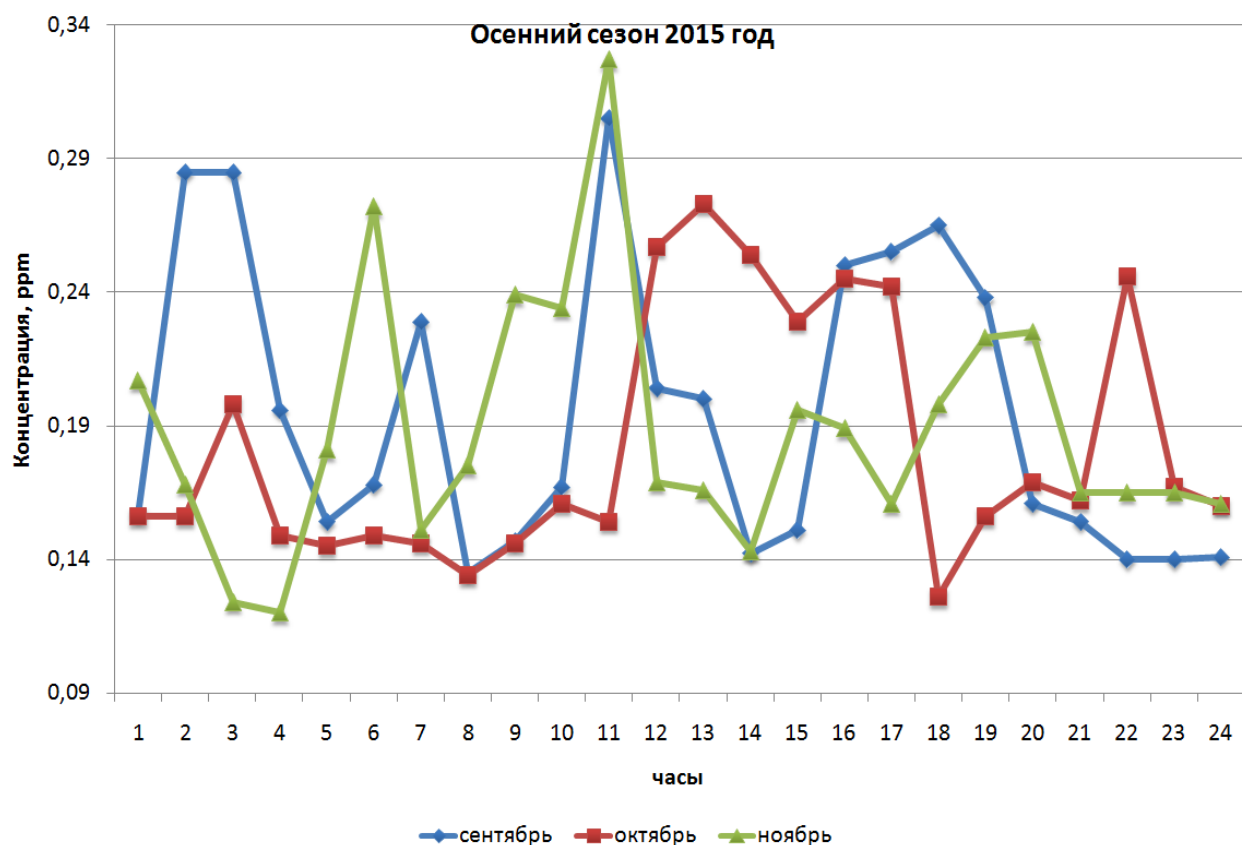


Рис. 13(г) - Суточный ход для осеннего сезона 2015 г.

На Рис.13(г) суточный ход осеннего сезона 2015 г. никак не прослеживается. Нет четкой зависимости концентрации CO от времени суток.

Из рис.11 – 13 видно, что в зимний, весенний и осенний сезоны вечером концентрация возрастала. Это говорит о том, что для CO имеет сильное влияние антропогенные источники, и поэтому, в так называемые «часы пик», концентрация возрастает из-за большого количества автотранспорта. В летний же сезон существует провал в концентрации в промежутке примерно от 15 до 19 часов. Это может быть объяснено сильным турбулентным потоком и обменом воздуха между погранслоем и верхними слоями атмосферы.

Для того, чтобы проследить, на сколько мощно автотранспорт влияет на концентрацию CO, нужно построить недельный ход.

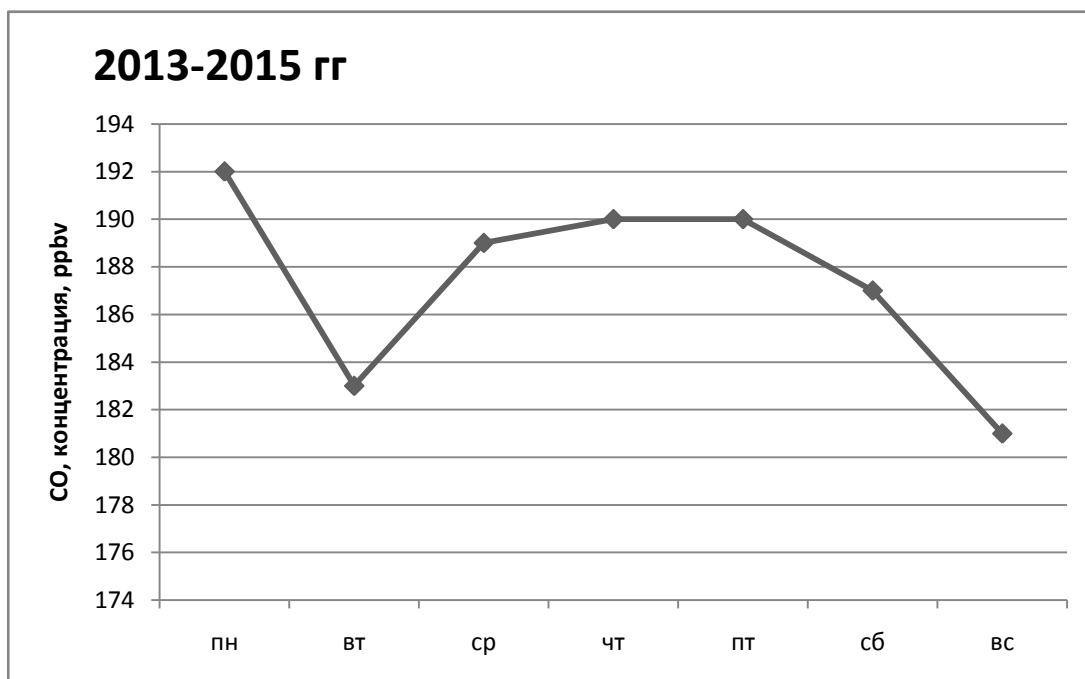


Рис.14 (а) - Недельный ход за 2013, 2014 и 2015 гг в г. Петергоф.

Если рассматривать график 2013-2015 гг, то видны максимумы в будние дни, что можно объяснить «часами пик», а также, виден спад концентрации к воскресенью. Но также прослеживается резкий спад концентрации CO во вторник.

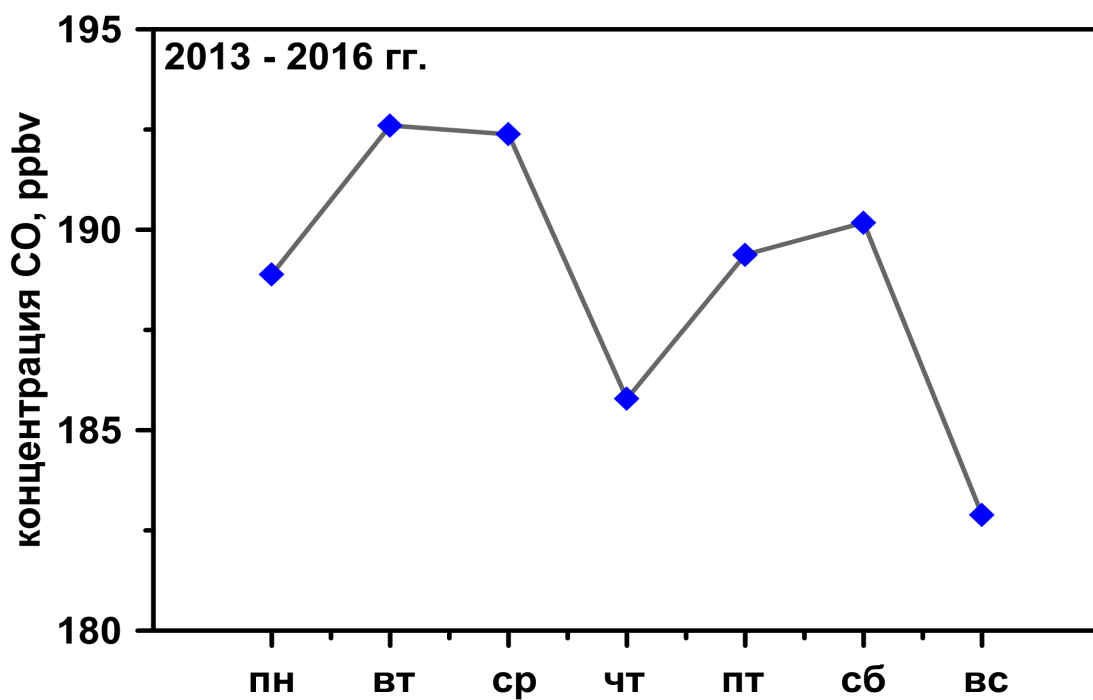


Рис.14 (б) - Недельный ход за 2013,2014,2015,2016 гг в г.Петергоф.

Если рассматривать 2013 – 2016 гг, то зависимость имеет немного иной характер. В четверг явная убыль концентрации CO , далее концентрация немного поднялась, но спала к воскресенью.В целом два графика имеют схожий вид.Из всего этого можно сделать вывод, что CO сильно зависит от антропогенных источников.

4.3 Амплитуды суточного хода

Таблица 5 – Амплитуда суточного хода за 2013 – 2015 гг.

Месяц	Амплитуда (ppbv)		
	2013 год	2014 год	2015 год
Январь	391	425	233
Февраль	650	223	171
Март	182	191	303
Апрель	190	108	135
Май	153	101	150
Июнь	211	163	100
Июль	150	133	122
Август	170	126	142
Сентябрь	163	117	141
Октябрь	122	112	141
Ноябрь	82	450	233
Декабрь	81	200	150

Амплитуды суточного хода за 2013-2015 гг. представлены в таблице 5. За 2013 год наибольшее значение амплитуды суточного хода наблюдается в феврале (650 ppbv). Наименьшая амплитуда – декабрь (81 ppbv). В 2014 году наибольшее значение амплитуды суточного хода в ноябре (450 ppbv).

Наименьшее значение наблюдается в мае (101 ppbv). В 2015 году наибольшее значение в марте (303 ppbv), наименьшее в июне (100 ppbv).

Также из таблицы 5 видно, что в феврале 2013 года амплитуда суточного хода много больше, чем в феврале 2014 года. А в ноябре 2013 года амплитуда суточного хода много меньше, чем в ноябре 2014 года.

Из анализа метеорологических условий (скорость ветра), можно сделать вывод, что т.к. в ноябре 2013 года скорость ветра была выше, чем в ноябре 2014 года. Следовательно, эти условия могли способствовать накоплению СО в погранслое в ноябре 2014 года. За февраль 2013 года данные по скорости ветра имеют неполный ряд. Поэтому связать амплитуду суточного хода со скоростью ветра не получится.

4.4 Зависимость концентраций СО от направления ветра

Старый Петергоф располагается к западу от Санкт –Петербурга (около 35 км от центра) на расстоянии 3 км от Финского залива.[6]

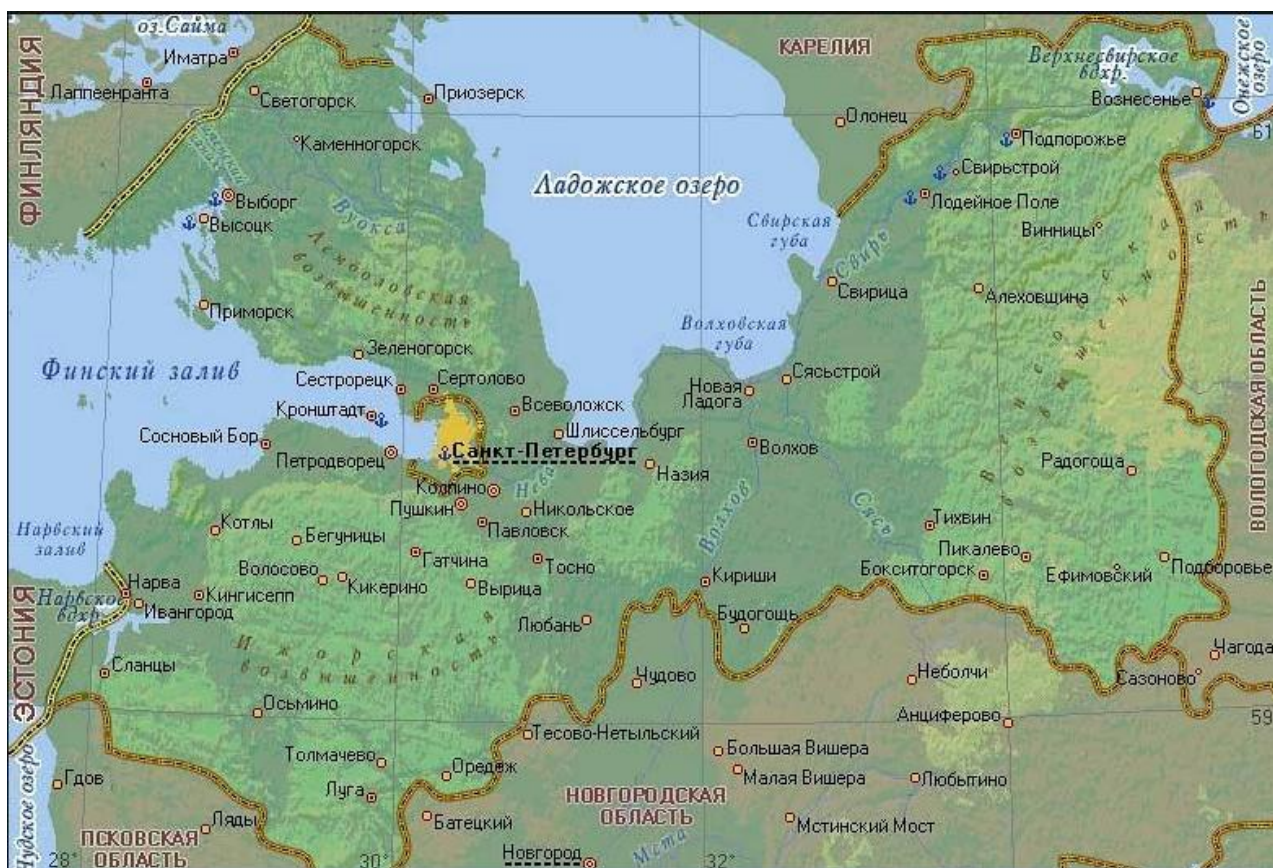


Рис.15 - Схема расположения г. Петергофа относительно г. Санкт –Петербурга.

Преобладают ветра В, от ЗСЗ до Ю направлений. Санкт – Петербург является самым мощным источником антропогенных загрязнений. [6]

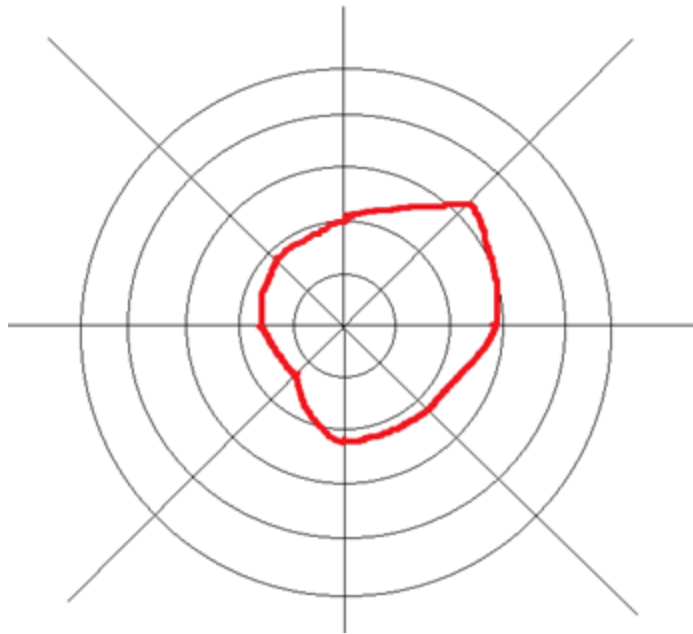


Рис.16(а) - Роза ветров для летнего сезона за 2013г .

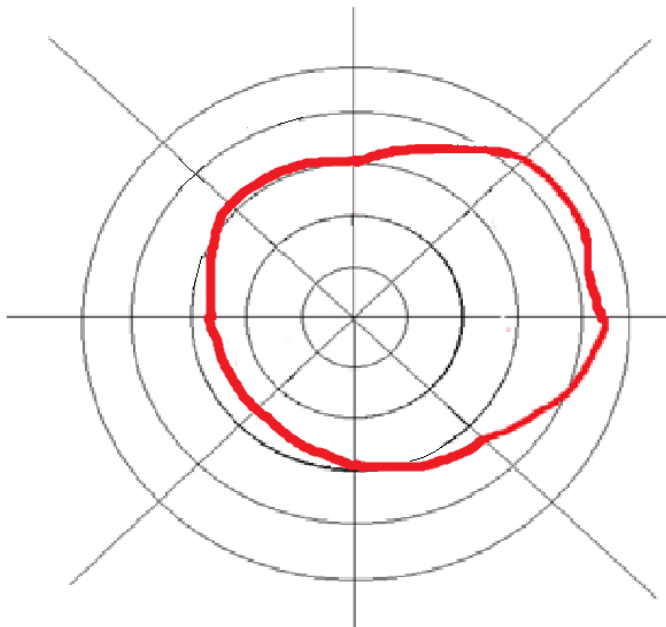


Рис.16(б) - Роза ветров для зимнего сезона за 2014 г .

Основные результаты и выводы

Концентрация CO напрямую зависит от количества автотранспорта. Только за 2013 г. в атмосферный воздух Санкт – Петербурга автотранспортом было выброшено 374,4 тыс.т, в то время как от стационарных источников и автотранспорта - 396,85 тыс.т. И с каждым годом эти цифры только растут.

Проведен анализ измерений приземных концентраций CO в г.Петергоф с помощью локального газоанализатора Los Gatos Research CO 23r (CO, H₂O), который показал:

- годовой ход концентрации CO г. Петергоф может варьироваться от года к году. Так, в 2013 г. максимальные концентрации CO наблюдались в феврале, минимальные – в октябре. В 2014 г. максимум был отмечен в ноябре, минимум – в июне. В 2015 г. максимум – март, минимум – июнь. В среднем, амплитуда суточного хода в 2013 году составила 680 ppbv, в 2014 году 602 ppbv, в 2015 году 415 ppbv.
- концентрация угарного газа обратно пропорционально зависит от скорости ветра. Концентрация CO и скорость ветра антикоррелируют, что подтверждается отрицательными значениями коэффициентов корреляции Пирсона, полученными между концентрацией CO и скоростью ветра.
- В будние дни концентрация CO в г.Петергоф много выше, чем в выходные, что можно объяснить большим количеством автотранспорта в будние дни. Данный вывод основан на построенном недельном ходе за 2013 – 2015 гг., а также 2013 – 2016 гг.
- Санкт – Петербург является мощным антропогенным источником различных загрязнений для г. Петергоф, в том числе и источником CO. Данный вывод основан на приведенной в работе зависимости концентрации угарного газа от направления ветра.

Литература

1. Анализ временной изменчивости концентрации метана в атмосфере по данным наземных наблюдений / Д.К.Арабаджян, Н.Н.Парамонова, М.В.Макарова, А.В.Поберовский // Вестник СПбГУ: - СПб.,2015. – С.4 - 3 (6)
2. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия: учебник. - 4-е изд., испр. — М.: Высш. шк.; 2001. – 743 с. (5)
3. Внутривибрационная спектроскопия с использованием лазеров непрерывного и квазинепрерывного действия / Баев В. М. и др: Изд-во ЖЭТФ, 1978.-43с (18)
4. Доклад об экологической ситуации в Санкт – Петербурге в 2013 г/ В.Н.Боков и др. // под редакцией И.А.Серебрицкого. – СПб.: Единый строительный портал, 2014.- 173 с (14)
5. Доклад об экологической ситуации в Санкт – Петербурге в 2014 г/ В.Н.Боков и др. // под редакцией И.А.Серебрицкого. – СПб.: Единый строительный портал, 2015.- 168 с(15)
6. Доклад об экологической ситуации в Санкт – Петербурге в 2015 г/ В.Н.Боков и др. // под редакцией И.А.Серебрицкого. – СПб.: Единый строительный портал, 2016.- 190 с(16)
7. Бураков В. С. Развитие метода внутривибрационной лазерной спектроскопии / В.С. Бураков, 1981, - 223 с (19)
- 8.Вальтер Г. Лазерная спектроскопия атомов и молекул / Г.Вальтер,Е.Д.Хинкли, К.В.Нилл и др.// Под ред.Г.Вальтера: Изд-во Мир, 1979. – 432 с (22)
9. Дюрягина А.Б. Сопоставление уровня загрязненности г.Санкт – Петербург и г.Петергоф / А.Б.Дюрягина, СПб НИЦЭБ РАН, 2016. – 330с

10. Еланский Н.Ф. Примеси в атмосфере континентальной России / Н.Ф.Еланский, Изд-во ПРИРОДА, 2002. – С.3 – 11 (3)
11. Ивантер Э. В. Экологическая токсикология природных популяций птиц и млекопитающих Севера / Э.В. Ивантер, Н.В.Медведев. - М., 2007. - 229 с. (4)
12. Летохов В. С., Чеботаев В. П. Принципы нелинейной лазерной спектроскопии, - М., 1990. – 512 с (17)
13. Лидин Р.А. Справочник по общей и неорганической химии: справочник. – М.:Просвещение: Учеб. лит.,1997. – 256 с.(2)
14. Локощенко М.А. Влияние метеорологических условий на загрязнение воздуха в Москве / М.А.Локощенко, Н.Ф. Еланский, А.В.Трифанова // Вестник Российской Академии Естественных Наук, 2014.- 66 с (21)
15. Лукьяненко С.Ф. Внутррезонаторная лазерная спектроскопия / С.Ф. Лукьяненко, М.М.Макогон, Л.Н.Синица, - Новосиб., 1985. – 223 с(20)
16. Ракитин В.С.Вариации содержания окиси углерода в атмосфере московского мегаполиса / В.С.Ракитин, Е.В.Фокеева, Е.И.Гречко, А.В.Джола, Р.Д.Кузнецов, 2011, том 47,№1, с. 64-72 (25)
- 17.Шварц Л.С. Краткий справочник участкового врача / Л.С.Шварц: Изд-во Саратов, 1963. – 460 с (11)
- 18.[Электронный ресурс] URL <https://www.gismeteo.ru/diary/66432/2013/5/> (дата обращения: 29.11.16)(7)
- 19.[Электронный ресурс] URL <http://stud24.ru/radionics/izmerenie-koncentracii-ugarnogo-gaza-v/23629-68621-page1.html> (дата обращения: 29.11.16)(8)
20. Энциклопедия по охране труда – 2015. – 68 с [Электронный ресурс] URL <http://wiki.beltrud.ru/oksid-ugleroda/> (дата обращения: 01.12.16)(9)

21. Газета – RU, CO [Электронный ресурс] URL https://www.gazeta.ru/science/2006/09/01_a_761510.shtml (дата обращения: 01.12.16)(11)
22. [Электронный ресурс] URL <http://med.rufut.ru/ostrye-otravleniya/ugarnyj-gaz.html> / Медицинский портал (дата обращения: 03.12.16) (12)
23. [Электронный ресурс] <http://researchpark.spbu.ru/equipment-geomodel-rus/1274-geomodel-izmereniye-klimaticheskikh-parametrov-atmosferi> / СПбГУ Научный Парк (дата обращения: 15.12.16) (13)
23. [Электронный ресурс] http://www.laserportal.ru/content_721/ URL (дата обращения: 28.02.17)
24. [Электронный ресурс] <http://www.lgrinc.ru/> / Los Gatos Research (дата обращения: 29.02.17)