



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра экспериментальной физики атмосферы

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
БАКАЛАВРА**

На тему «Анализ временной изменчивости приземной концентрации озона в
Курортном районе Санкт-Петербурга»

Исполнитель Крюкова Лилия Викторовна

Руководитель кандидат физико-математических наук

Крюкова Светлана Викторовна

«К защите допускаю»
Заведующий кафедрой

(подпись)

доктор физико-математических наук, профессор

Кузнецов Анатолий Дмитриевич

« 31 » мая 2017 г.

Санкт-Петербург

2017



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра экспериментальной физики атмосферы

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
БАКАЛАВРА**

На тему «Анализ временной изменчивости приземной концентрации озона в
Курортном районе Санкт-Петербурга»

Исполнитель Крюкова Лилия Викторовна

Руководитель кандидат физико-математических наук

Крюкова Светлана Викторовна

«К защите допускаю»
Заведующий кафедрой

(подпись)

доктор физико-математических наук, профессор

Кузнецов Анатолий Дмитриевич

« 31 » мая 2017 г.

Санкт–Петербург

2017

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Введение	3
1 Загрязнение атмосферы	6
1.1 Строение и состав газовой оболочки Земли	6
1.2 Источники загрязнения атмосферы	8
1.3 Классификация загрязняющих веществ	10
1.4 Основные загрязняющие вещества	12
1.5 Нормативы качества атмосферного воздуха	17
2 Загрязнение атмосферного воздуха озоном	20
2.1 Общие сведения	20
2.2 Озон в атмосферном воздухе нижней тропосферы	21
2.3 Влияние озона на здоровье человека	25
2.4 Влияние озона на окружающую среду	27
3 Исследование временных рядов концентрации озона	29
3.1 Физико-географические особенности расположения Курортного района Санкт-Петербурга	29
3.2 Загрязнение воздуха в Курортном районе в холодный период	31
3.3 Анализ суточного хода приземной концентрации озона в Курортном р-не	40
Заключение	44
Список используемой литературы	46
Приложение	49

ВВЕДЕНИЕ

Атмосферный воздух является самой важной жизнеобеспечивающей природной средой и представляет собой смесь газов и аэрозолей приземного слоя атмосферы, сложившуюся в ходе эволюции Земли и деятельности человека.

Проблема загрязнения атмосферы стала особенно острой во второй половине 20 века, в период научно-технической революции, характеризующийся чрезвычайно высокими темпами роста промышленного производства, выработки и потребления электроэнергии, выпуска и использования в большом количестве транспортных средств.

В настоящее время именно загрязненность атмосферы вредными веществами является наиболее опасной проблемой современных мегаполисов. Особенности экологической обстановки в отдельных регионах Российской Федерации и возникающие экологические проблемы обусловлены местными природными условиями и характером воздействия на них промышленности, транспорта, коммунального и сельского хозяйства.

Загрязнение воздуха предприятиями промышленности, большое количество автомобильных выхлопов, пыль, перенаселенность, шум и многие другие факторы приводят к ухудшению качества жизни в городе и ухудшению состояния здоровья, а так же, остается наиболее острой экологической проблемой, имеющей приоритетное социальное и экономическое значение.

Уровень загрязненности атмосферного воздуха Санкт-Петербурга определяется, главным образом, выбросами загрязняющих веществ от стационарных источников и автотранспорта. Экологическая обстановка в городе постоянно ухудшается, сокращается площадь зеленых насаждений,

исчезают скверы, вырубаются деревья, уступая место жилым зданиям, офисным и “культурным” центрам.

Помимо загрязняющих веществ (ЗВ), поступающих в атмосферу непосредственно от источников, существуют не менее вредные вторичные ЗВ, которые образуются из первых при их взаимодействии с атмосферой. К ним относится озон. Приземный озон, его измерения, изменчивость и прогноз являются актуальной задачей научных исследований во всем мире. Это связано в первую очередь с тем, что озон является веществом наивысшего класса опасности. Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) включила его в список пяти наиболее опасных веществ, которые необходимо учитывать при оценке качества воздуха. Во многих странах, в том числе и в России, ежегодно отмечается повышение концентрации приземного озона выше установленных критериев.

Система управления качеством атмосферного воздуха в Санкт-Петербурге включает государственный мониторинг качества атмосферного воздуха, установление нормативов выбросов, проведение модельных расчетов уровня его загрязнения атмосферными выбросами промышленных предприятий и автотранспорта. Он ведется с целью выработки планов мероприятий по снижению негативного воздействия, а также проведения природоохранных мероприятий, нацеленных на снижение выбросов загрязняющих веществ в атмосферу.

Целью работы является исследование временной изменчивости приземной концентрации озона в Курортном районе Санкт-Петербурга.

Объектом исследования являются данные концентраций загрязняющих веществ, полученные со станций автоматического мониторинга воздуха №11 и №14, расположенных в г. Сестрорецк и г. Зеленогорск соответственно.

Предметом исследования являются концентрации озона и его газопредшественников за холодный (январь, февраль, март) период 2010 года.

Структура работы: выпускная квалификационная работа состоит из введения, трех глав, которые подразделены на подглавы, заключения, списка использованной литературы и приложения.

В первой главе рассматриваются основные загрязняющие вещества в атмосферном воздухе и их источники.

Во второй главе рассматриваются механизмы образования озона в 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 Строение и состав газовой оболочки Земли

Атмосфера представляет собой газообразную оболочку планет. Атмосфера Земли состоит из смеси газов, водяного пара и мелких частиц твердых веществ. Вертикальная протяженность атмосферы составляет около 20000 км. Резкой верхней границы атмосферы не существует. Атмосфера постепенно переходит в межпланетную среду [1].

Она имеет практически неизменную массу, которая составляет около $5,157 \cdot 10^{15}$ тонн (масса Земли составляет $5,98 \cdot 10^{21}$ тонн) [2].

Основа атмосферы – воздух, представляющий собой смесь газов, в первую очередь азота, кислорода, аргона и углекислого газа.

Благодаря специфическому газовому составу, способности поглощать и отражать солнечную радиацию, озоновому слою, в котором задерживается основная часть коротковолнового излучения Солнца, благоприятному температурному режиму и присутствию водяного пара, атмосферу можно назвать одним из главных источников жизни на Земле.

Атмосфера Земли уникальна по содержанию в ней различных газов, в том числе инертных. Она состоит в основном из кислорода и азота. Кислородно-азотный состав сохраняется примерно до высоты 400÷600 км. Выше 600 км в атмосфере до высоты 1600 км преобладает гелий. Далее преобладает водород. Содержание основных компонентов воздуха приведено в таблице 1.1.

Таблица 1.1 Газовый состав атмосферы

Компоненты	Содержание, % по объёму	Компоненты	Содержание, % по объёму
1 Азот	78,090	9 Оксид азота	$2,5 \cdot 10^{-4}$
2 Кислород	20,940	10 Водород	$5 \cdot 10^{-5}$
3 Аргон	0,930	11 Метан	$1,5 \cdot 10^{-4}$
4 Диоксид углерода	0,033	12 Диоксид азота	$1,5 \cdot 10^{-4}$
5 Неон	$1,8 \cdot 10^{-3}$	13 Озон	$2 \cdot 10^{-6}$
6 Гелий	$5,2 \cdot 10^{-4}$	14 Диоксид серы	$2 \cdot 10^{-8}$
7 Криптон	$1 \cdot 10^{-4}$	15 Оксид углерода	$1 \cdot 10^{-5}$
8 Ксенон	$8 \cdot 10^{-6}$	16 Аммиак	$1 \cdot 10^{-6}$

По характеру изменений температуры с ростом высоты различают несколько сфер, разделенных узкими переходными зонами, называемыми паузами.

Тропосфера – это нижний, примыкающий к Земле слой. Характеризуется средним вертикальным градиентом температуры 6 град/км.

Стратосфера – слой, следующий после тропосферы. Здесь температура остается примерно постоянной до высоты 25 км, а затем постепенно возрастает почти до 0°C на нижней границе стратопаузы (около 55 км).

Мезосфера – слой, расположенный выше стратосферы. Характеризуется новым понижением температуры в среднем примерно до -100°C на высоте около 80 км.

Термосфера – слой, находящийся выше мезосферы. В термосфере кинетическая температура постепенно возрастает с высотой.

Ионосфера – слой атмосферы от ~60 до 500 км [3].

1.2 Источники загрязнения атмосферы

Поведение загрязняющих веществ в природной среде бывает различным в зависимости от источников их поступления в окружающую среду. Существуют различные виды классификаций источников загрязняющих веществ (ЗВ). Например, по происхождению источники загрязнения подразделяются на естественные (природные) и искусственные (антропогенные).

Антропогенные источники связаны, главным образом, с деятельностью человека. К ним относятся:

- промышленные источники загрязнения, т.е. предприятия промышленности и энергетики, вследствие функционирования которых происходят выбросы в атмосферу, сбросы в водоемы и захоронение загрязняющих веществ;

- транспортные источники загрязнения, связанные с функционированием транспортных средств и объектов, например, загрязнение почвенных покровов и поверхности растений опасными веществами за счет эксплуатации автотранспорта (выхлопные газы, протечки горючего и смазки, стирание колес и дорожного покрытия), из-за потерь перевозимых грузов и т.д.;

- сельскохозяйственные источники загрязнения, возникающие в процессе сельскохозяйственного производства, например, применение минеральных удобрений, обработка полей и сельскохозяйственных угодий пестицидами и гербицидами и т. д.;

- хозяйственно-бытовые источники, связанные с бытовыми условиями и жизнедеятельностью отдельно взятых людей и с функционированием созданной для них искусственной среды обитания;

- специфические военные источники загрязнения, связанные, например, с испытанием и применением различных видов оружия на полигонах или в условиях полевых действий.

По степени подвижности источники антропогенных выбросов разделяют на стационарные (промышленные предприятия, теплоэлектростанции и т.д.) и передвижные (автомобили, самолеты, ж/д транспорт).

По геометрическим параметрам источники выбросов разделяют на точечные (дымовые трубы предприятий, вентиляционные шахты), площадные (промышленные площадки предприятия, автостоянки) и линейные (железнодорожные пути, трубопроводы, автотрассы).

Естественные источники обусловлены природными процессами и явлениями. К ним относятся источники земного и внеземного происхождения (космическая пыль).

Природная пыль является составной частью земной атмосферы. Она представляет собой мельчайшие твёрдые взвешенные в воздухе частицы. Частицы природной пыли имеют органическое и неорганическое происхождение и образуются в результате разрушения и выветривания горных пород и почвы, вулканических извержений, лесных, степных и торфяных пожаров. К примесям, выделяемым естественными источниками, также относятся продукты растительного, животного и бактериального происхождения. Атмосферный воздух над океаном включает мельчайшие кристаллы солей магния, натрия, калия, кальция, которые образуются в результате высыхания в воздухе брызг воды.

Как правило, естественное загрязнение не угрожает отрицательными последствиями для экосистем и обитающих в них живых организмов [3].

1.3 Классификация загрязняющих веществ

Загрязнение воздуха является изменчивым процессом, в котором участвуют множество различных загрязнителей. После выброса загрязняющих веществ в воздух они взаимодействуют друг с другом и окружающей средой, вступая в сложные реакции в зависимости от температуры, влажности и прочих условий внешней среды. Загрязняющие вещества можно разбить на две группы:

- первичные загрязняющие вещества – вещества, поступающие в атмосферу непосредственно от источника и образующиеся в ходе деятельности человека;
- вторичные загрязняющие вещества – вещества, образующиеся в результате взаимодействия первичных загрязняющих веществ с атмосферой.

По видам загрязнители атмосферы разделяют на:

- химические – пыль, фосфаты, свинец, ртуть. Они образуются при сжигании органического топлива и в процессе производства строительных материалов;
- физические;
- биологические.

К физическим загрязнениям относят тепловые (поступление в атмосферу нагретых газов); световые (ухудшение естественной освещенности местности под воздействием искусственных источников света); шумовые (как следствие антропогенных шумов); электромагнитные (от линий электропередач, радио и телевидения, работы промышленных установок); радиоактивные, связанные с повышением уровня поступления радиоактивных веществ в атмосферу.

Биологические загрязнения в основном являются следствием размножения микроорганизмов и антропогенной деятельности (теплоэнергетика, промышленность, транспорт, действия вооруженных сил) [4].

Выбросы в атмосферу ЗВ можно охарактеризовать по 4 признакам: по агрегатному состоянию, химическому составу, размеру частиц и массовому расходу выброшенного вещества. По агрегатному состоянию все загрязняющие атмосферу вещества классифицируются следующим образом:

- газо- и паробразные (сернистый ангидрид, оксид углерода, оксиды азота, углеводород);
- твердые (органическая и неорганическая пыль, дым, свинец, сажа, смолистые соединения).

Классификация ЗВ по размеру частиц:

- мелкодисперсные – частицы меньше 1 мкм;
- средне дисперсные – 1-10 мкм;
- крупнодисперсные – 10-50 мкм;
- крупные – больше 50 мкм.

Частицы размером до 1 мкм находятся в воздухе в непрерывном беспорядочном движении, 1÷10 мкм – падают с постоянной скоростью, больше 10 мкм – падают с возрастающей скоростью. Чем меньше размер частиц, тем дольше они могут находиться в воздухе во взвешенном состоянии.

В воздухе загрязняющие компоненты могут находиться в виде смеси пыли, тумана, пара и газообразных веществ.

Аэрозоли – это взвешенные в воздухе частицы, в основном это полидисперсные системы (частицы разной величины).

Пыль – это аэродисперсная система с малой скоростью осаждения частиц под действием силы притяжения (0,1 ÷ 5 мкм). Образуется при сжигании топлива и в результате химических реакций.

Туман образуется при конденсации паров или распылении жидкости (3-5 мкм). Газы и пары – их дисперсность достигает молекулярного уровня (оксиды) [4].

1.4 Основные загрязняющие вещества

В настоящее время основной вклад в загрязнение атмосферного воздуха на территории России вносят следующие отрасли промышленности: теплоэнергетика (тепловые и атомные электростанции, промышленные и городские котельные и др.), предприятия черной металлургии, нефтедобычи и нефтехимии, автотранспорт, предприятия цветной металлургии и производство стройматериалов. Самыми распространенными загрязняющими веществами, поступающими в атмосферный воздух от техногенных источников, являются: оксид углерода (CO), диоксид серы (SO₂), оксиды азота (NO_x), углеводороды, ПЫЛЬ.

Оксид углерода (CO). Это самая распространенная и наиболее значительная примесь атмосферы, которая в быту называется угарным газом. Образуется при неполном сгорании углеродистых веществ. В воздух он попадает в результате сжигания твердых отходов, с выхлопными газами и выбросами промышленных предприятий. Ежегодно в атмосферу поступает не менее 1250 млн. тонн CO. Оксид углерода - соединение, которое активно реагирует с составными частями атмосферы и способствует повышению температуры на планете, а также созданию парникового эффекта. К природным

источникам оксида углерода относятся: эмиссия почвой, растительностью, водной поверхностью океана и ряд менее значимых источников.

Сернистый ангидрид (SO₂). Выделяется в процессе сгорания серосодержащего топлива или переработке сернистых руд (до 170 млн. т. в год).

Серный ангидрид (SO₃). Образуется при окислении сернистого ангидрида. Конечным продуктом реакции является аэрозоль или раствор серной кислоты в дождевой воде, который обостряет заболевания дыхательных путей человека. Выпадения аэрозоля серной кислоты из дымовых факелов химических предприятий отмечается при низкой облачности и высокой влажности воздуха. Пиromеталлургические предприятия цветной и черной металлургии, а также ТЭС ежегодно выбрасывают в атмосферу десятки тонн серного ангидрида.

Оксиды азота (NO, NO₂). Основным источником выброса являются предприятия, которые производят азотные удобрения, азотную кислоту, нитраты, анилиновые красители, целлулоид. Количество оксидов азота, поступающих в атмосферу, составляют 20 млн. тонн в год.

Соединения фтора. Источниками загрязнения являются предприятия по производству алюминия, эмалей, стекла, керамики, стали, фосфорных удобрений. Фторсодержащие вещества поступают в атмосферу в виде газообразных соединений - фтороводорода или пыли фторида натрия и кальция. Соединения характеризуются токсичным эффектом. Производные фтора являются сильными инсектицидами.

Соединения хлора. Поступают в атмосферу от химических предприятий, производящих соляную кислоту, хлорсодержащие пестициды, органические красители, гидролизный спирт, хлорную известь, соду. В атмосфере встречаются как примесь молекулы хлора и паров соляной кислоты. Токсичность хлора, определяется видом соединений и их концентрацией.

Аэрозольное загрязнение атмосферы. Аэрозоли - это твердые или жидкие частицы, находящиеся во взвешенном состоянии в воздухе. В атмосфере аэрозольные загрязнения могут присутствовать в виде дыма, тумана или дымки. Значительная часть аэрозолей образуется в атмосфере при взаимодействии твердых и жидких частиц между собой или с водяным паром. Средний размер аэрозольных частиц составляет 10÷50 мкм. Большое количество пылевых частиц образуется в ходе производственной деятельности людей.

Основными источниками искусственных аэрозольных загрязнений воздуха являются ТЭС, которые потребляют уголь высокой зольности, обогатительные фабрики, металлургические, цементные, магнезитовые и сажевые заводы. Аэрозольные частицы от этих источников отличаются большим разнообразием химического состава. Чаще всего в их составе обнаруживаются соединения кремния, кальция и углерода, реже - оксиды металлов.

Еще большее разнообразие свойственно органической пыли, включающей алифатические и ароматические углеводороды, соли кислот. Она образуется при сжигании остаточных нефтепродуктов, в процессе пиролиза на нефтеперерабатывающих, нефтехимических и других подобных предприятиях.

Постоянными источниками аэрозольного загрязнения являются промышленные отвалы - искусственные насыпи из переотложенного материала, преимущественно вскрышных пород, образуемых при добыче полезных ископаемых или же из отходов предприятий перерабатывающей промышленности, ТЭС. Источником пыли и ядовитых газов служат массовые взрывные работы. Производство цемента и других строительных материалов также является источником загрязнения атмосферы пылью. Основные технологические процессы этих производств - измельчение и химическая обработка шахт, полуфабрикатов и получаемых продуктов в потоках горячих газов всегда сопровождается выбросами пыли и других вредных веществ в атмосферу.

Взвешенные частицы, включающие пыль, сажу, пыльцу и споры растений и пр., сильно различаются по размерам и составу. Они могут либо непосредственно содержаться в воздушной среде, либо быть заключены в капельках, взвешенных в воздухе (аэрозоли). В целом за год в атмосферу Земли поступает около 100 млн. тонн аэрозолей антропогенного происхождения. Примерно 50 % частиц антропогенного происхождения выбрасывается в воздух из-за неполного сгорания топлива на транспорте, заводах, фабриках и тепловых электростанциях. По данным Всемирной организации здравоохранения, 70 % населения, живущего в городах развивающихся стран, дышит сильно загрязненным воздухом, содержащим множество аэрозолей [5].

К атмосферным загрязнителям относятся *углеводороды* - насыщенные и ненасыщенные, включающие от 11 до 13 атомов углерода. Они подвергаются различным превращениям, окислению, полимеризации, взаимодействуя с другими атмосферными загрязнителями после возбуждения солнечной радиацией. В результате этих реакций образуются перекисные соединения, свободные радикалы, соединения углеводородов с оксидами азота и серы часто в виде аэрозольных частиц. При определенных погодных условиях могут образовываться особо большие скопления вредных газообразных и аэрозольных примесей в приземном слое воздуха. Обычно это происходит в тех случаях, когда в слое воздуха непосредственно над источниками газопылевой эмиссии существует температурная инверсия, которая препятствует перемешиванию воздушных масс и задерживает перенос примесей вверх. В результате вредные выбросы сосредотачиваются под слоем инверсии, содержание их у земли резко возрастает, что становится одной из причин образования ранее неизвестного в природе тумана [4].

Смог. Сильное загрязнение воздуха в больших городах называется смогом (от греч. "smoke" - дым и "fog" - туман). При отсутствии ветра над городом верхние слои воздуха прогреваются сильнее, чем нижние, тогда все вырабатываемые газы не могут идти из приземного слоя, и над городом

повисает едкая пелена. Под действием солнечного света в таком смоге образуются различные неустойчивые, но весьма токсичные продукты.

Фотохимический туман представляет собой многокомпонентную смесь газов и аэрозольных частиц первичного и вторичного происхождения. В состав основных компонентов смога входят озон, оксиды азота и серы, многочисленные органические соединения перекисной природы. Фотохимический смог возникает в результате химических реакций при определённых условиях: наличие в атмосфере высокой концентрации оксидов азота, углеводородов и других загрязнителей, интенсивной солнечной радиации и безветрия или очень слабого обмена воздуха в приземном слое при мощной и в течение не менее суток инверсии. Устойчивая безветренная погода, обычно сопровождающаяся инверсиями, необходима для создания высокой концентрации реагирующих веществ. При продолжительной ясной погоде солнечная радиация вызывает расщепление молекул диоксида азота с образованием оксида азота и атомарного кислорода. Атомарный кислород с молекулярным кислородом дают озон. Казалось бы, последний, окисляя оксид азота, должен снова превращаться в молекулярный кислород, а оксид азота - в диоксид. Но этого не происходит. Оксид азота вступает в реакции с олефинами выхлопных газов, которые при этом расщепляются по двойной связи и образуют осколки молекул и избыток озона. В результате продолжающейся диссоциации новые массы диоксида азота расщепляются и дают дополнительные количества озона.

Возникает циклическая реакция, в результате которой в атмосфере постепенно накапливается озон. Этот процесс в ночное время прекращается. В свою очередь озон вступает в реакцию с олефинами. В атмосфере концентрируются различные перекиси, которые в сумме и образуют характерные для фотохимического тумана оксиданты. Последние являются источниками, так называемых свободных радикалов, отличающихся особой реакционной способностью.

Сам по себе туман не опасен для человеческого организма, губительным он становится, только если загрязнен токсичными примесями.

Загрязнение атмосферы от подвижных источников выбросов

В последние десятилетия в связи с быстрым развитием автотранспорта и авиации существенно увеличилась доля выбросов, поступающих в атмосферу от подвижных источников: грузовых и легковых автомобилей, тракторов, тепловозов и самолетов. Согласно оценкам, в городах на долю автотранспорта приходится (в зависимости от развития в данном городе промышленности и числа автомобилей) от 30 до 70 % общей массы выбросов.

Основной вклад в загрязнение атмосферы вносят автомобили, работающие на бензине, затем самолеты (примерно 5 %), автомобили с дизельными двигателями (около 4 %), тракторы и другие сельскохозяйственные машины (около 4 %), железнодорожный и водный транспорт (примерно 2 %).

К основным загрязняющим атмосферу веществам, которые выбрасывают подвижные источники, относятся оксид углерода и оксиды азота (около 9 %). Оксид углерода (CO) и оксиды азота (NO_x) поступают в атмосферу с выхлопными газами [4].

1.5 Нормативы качества атмосферного воздуха

Под качеством атмосферного воздуха понимают совокупность свойств атмосферы, определяющую степень воздействия физических, химических и

биологических факторов на людей, растительный и животный мир, а также на материалы, конструкции и окружающую среду в целом.

Вещества, находящиеся в атмосферном воздухе, попадают в организм человека главным образом через органы дыхания. Вдыхаемый загрязненный воздух через трахею и бронхи попадает в альвеолы легких, откуда примеси поступают в кровь и лимфу. В настоящее время определены предельно допустимые концентрации в атмосферном воздухе более чем 500 веществ.

Основной физической характеристикой примесей атмосферы является их концентрация (мг/м^3). Концентрация примесей определяет физическое, химическое и другие виды воздействия вещества на окружающую среду и является основным параметром при нормировании атмосферных загрязнений [6].

Особенностью нормирования качества атмосферного воздуха является зависимость воздействия загрязняющих веществ, присутствующих в воздухе, на здоровье населения не только от значения их концентраций, но и от продолжительности временного интервала, в течение которого человек дышит данным воздухом.

ПДК - предельная допустимая концентрация загрязняющего вещества в атмосферном воздухе - концентрация, не оказывающая в течение всей жизни прямого или косвенного неблагоприятного действия на настоящее или будущее поколение, не снижающая работоспособности человека, не ухудшающая его самочувствия 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 20-30 мин 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 неопределенно долгом (годы) вдыхании [7].

Класс опасности - показатель, характеризующий степень опасности для человека веществ, загрязняющих атмосферный воздух. Вещества делятся на следующие классы опасности:

- 1 класс – чрезвычайно опасные;
- 2 класс – высоко опасные;
- 3 класс – опасные;
- 4 класс – умеренно опасные.

Таблица 1.2 Предельно допустимые концентрации загрязняющих веществ в РФ.
в РФ.

Предельно допустимые концентрации загрязняющих веществ в РФ			
Вещество	Класс опасности	ПДК _{МР} , мг/м ³	ПДК _{СС} , мг/м ³
Оксид углерода	4	5	3
Диоксид азота	2	0,2	0,04
Оксид азота	3	0,4	0,06
Диоксид серы	3	0,5	0,05
Аммиак	4	0,2	0,04
Озон	1	0,16	0,03
Взвешенные вещества	3	0,5	0,15

2. Загрязнение атмосферного воздуха озоном

2.1 Общие сведения

Озон относится к вторичным загрязняющим веществам и представляет собой бесцветный или голубоватый газ, присутствующий в воздухе, которым мы дышим. Химическая формула - O_3 , он тяжелее кислорода, самостоятельно не горит, но поддерживает горение, особенно при нагревании и разложении на кислород. Озон является сильным окислителем и бурно реагирует с горючими веществами, следовательно пожаро- и взрывоопасен. В жидком состоянии может вызвать обморожение в месте аппликации. В зависимости от зоны его распространения и концентрации он может быть полезен для нас или вреден.

Слой, ближайший к земной поверхности, называется тропосферой. Здесь приземный озон является загрязнителем, который вреден для дыхания и который повреждает посевы, деревья и другую растительность. Это один из главных компонентов городского смога. Тропосфера в целом простирается до высоты около 10 километров, а выше начинается другой слой, стратосфера. Стратосферный озон простирается от 10 до 50 километров над поверхностью Земли и защищает жизнь на Земле от губительного ультрафиолетового излучения Солнца.

Во многих странах, в том числе и в России, ежегодно отмечается повышение концентрации приземного озона выше установленных критериев. В России в соответствии с Гигиеническими нормативами максимальная разовая ПДК (ПДК_{МР}) озона составляет 160 мкг/м^3 , по рекомендации Всемирной

организации здравоохранения (ВОЗ) нормативом для озона является средняя за 8 ч концентрация, равная 100 мкг/м^3 [7].

Усиление в последнее время внимания в мире к изучению тропосферного озона связано со следующими основными факторами:

1) озон является токсичным загрязнителем атмосферы, концентрация которого нередко превышает предельно допустимую, вследствие чего Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) включила его в список пяти основных загрязнителей, содержание которых необходимо контролировать при определении качества воздуха;

2) озон играет ключевую роль в химических и фотохимических процессах в тропосфере, обуславливая ее окислительную способность;

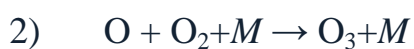
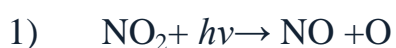
3) озон является одним из основных, после водяного пара и углекислого газа, парниковых газов. Обеспокоенность вызывает наблюдаемый в обширных континентальных районах Северного полушария общий рост озона в тропосфере (что приводит к усилению парникового эффекта) и приземном слое (что чревато учащением эпизодов с опасными для здоровья концентрациями озона) [8].

2.2 Озон в атмосферном воздухе нижней тропосферы

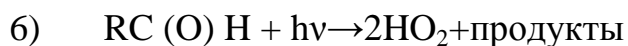
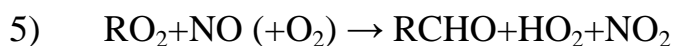
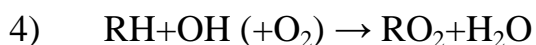
Существуют два источника озона у поверхности Земли в нижней тропосфере. Часть озона попадает в тропосферу из стратосферы при разрыве тропопаузы. Так как этот процесс сопровождается сильными ветрами, то за

счет перемешивания происходит быстрое сглаживание пиковых концентраций. Вторая составляющая представляет собой озон, который образуется непосредственно в нижней тропосфере за счет фотохимических реакций между газами-предшественниками - оксидами азота (NO_x) и летучими органическими соединениями (ЛОС) в присутствии солнечного излучения, которые могут иметь как естественное, так и антропогенное происхождение [8]. По сложившемуся к настоящему времени мнению, фоновое содержание озона в тропосфере определяется именно фотохимическими процессами, их вклад в общий баланс озона в тропосфере значительно больше, чем приток этого газа из стратосферы [9]. При этом метан, окись углерода, окислы азота и углеводороды играют в фотохимии озона ключевую роль. Увеличение их концентрации в тропосфере и реакции этих газов с радикалами гидроксила являются наиболее существенными факторами, определяющими образование и разрушение озона в нижней атмосфере [9]. Пиковые концентрации озона, образующегося в нижней тропосфере за счет фотохимических реакций, обычно приходятся на периоды стабильности воздушных масс и соответственно довольно долго сохраняются [8, 9].

Увеличение концентрации озона в тропосфере связано с характерным изменением относительного содержания оксидов: оно начинается после того, как отношение концентраций NO_2 и NO достигает максимума. Для объяснения динамики накопления озона в атмосфере необходимо рассмотреть процессы превращения оксидов азота в различных условиях. В тропосфере образование и разрушение молекул озона происходит в результате следующих циклических реакций [10].



В первой формуле $h\nu$ – ультрафиолетовое солнечное излучение, во второй реакции M - любая третья молекула, которая абсорбирует энергию реакции. Уравнения показывают, что концентрация озона будет возрастать при увеличении скорости конверсии NO в NO_2 . Такое ускорение имеет место в атмосфере благодаря участию в реакциях углеводородов, карбонильных соединений и оксида углерода. Для формирования озона необходимо, чтобы оксид азота (NO) превращался в диоксид (NO_2), взаимодействуя не с O_3 (что приводит к разрушению озона), а с какой-либо другой молекулой. В качестве таких молекул выступают пероксильные радикалы (RO_2 , HO_2), образующиеся при окислении углеводородов:



При окислении CO и CH_4 радикалом OH также образуется радикал HO_2 , который в присутствии NO в атмосфере окисляет его до NO_2 (7) [9, 10].

Летучие углеводороды (ЛОС) и NO_x могут находиться в системе в избытке, обеспечивая существование того или иного режима. Если в избытке NO_x , то скорость эмиссии NO_x может превосходить скорость образования пероксильных радикалов путём (4, 5, 6) и ограничивается возможность перехода NO в NO_2 путями (5, 7).

Преобладающей становится реакция (3) и концентрация озона будет уменьшаться. Необходимым условием для роста концентрации озона в атмосфере должно является увеличение эмиссии ЛОС, дающих пероксильные радикалы. Если в избытке находятся ЛОС, то в воздухе всегда находится достаточное количество пероксильных радикалов. Ограничивающим фактором для образования озона в этом случае является наличие самих NO_x .

В крупных городах, где значительны выбросы от автотранспорта, в пограничном слое атмосферы обычно наблюдается режим NO_x - разрушения озона, при удалении от города в более чистые районы происходит переход к режиму NO_x - образования [9, 10].

Большую роль для установления того или иного режима играет не только соотношение концентраций ЛОС/ NO_x , но и эффективность протекания реакций фотолиза, зависящая, главным образом, от прихода ультрафиолетовой радиации (УФР). Так, большие величины потока УФР способствуют активному образованию OH радикалов, которые инициируют цепь окисления углеводородов и вступают в реакцию с NO , уменьшая тем самым скорость разрушения озона. Таким образом, при больших значениях УФР в городской среде режим NO_x – разрушения озона смещается все ближе к режиму его NO_x – образования. Переход от одного режима к другому - это не резкий скачок, при котором сразу изменяется эффективность протекания реакций образования озона. Продуктивность растёт постепенно, при этом её максимум (который в городе обычно не достигается) приходится как раз на точку перехода от одного режима к другому [11, 12].

Антропогенными источниками поступления оксида и диоксида азота в атмосферу являются выбросы продуктов высокотемпературного сгорания топлива – выхлопные газы автотранспорта, авиации, выбросы промпредприятий и тепловых станций. Для регионов с высокоразвитой промышленностью выбросы от антропогенных источников загрязнения атмосферы окислами азота превалируют над их природной эмиссией [13].

Основными антропогенными источниками оксида углерода являются сжигание ископаемого и жидкого топлива (автотранспорт), тепловые станции, а также предприятия химической и иной промышленности.

Основными антропогенными источниками углеводородов являются сжигание ископаемого и жидкого топлива - автотранспорт, тепловые станции, а

также предприятия химической и иной промышленности. Другим важным источником углеводов являются биогенные источники. Показано, что многие биогенные углеводороды быстро реагируют с озоном и с радикалами ОН. Эксперименты в камерах в условиях смога показали, что эти соединения эффективно способствуют образованию озона при фотоокислении в присутствии NO_x [13].

На показатели суточного хода концентрации приземного озона влияет множество факторов, в том числе географическое расположение места измерений и время года. Результаты многочисленных экспериментальных исследований показали [9], что приземный озон образуется в пограничном слое атмосферы. Для увеличения концентрации озона в атмосфере необходимо достаточное количество озonoобразующих веществ и приток достаточного количества солнечной радиации, которая должна не только стимулировать фотохимические процессы, но и обеспечить их необходимой энергетикой [9]. В связи с тем, что образование озона зависит от уровня солнечной активности, наибольшие концентрации озона в атмосфере наблюдаются в весенне – летнее время, суточный пик приходится на середину дня [10].

2.3 Влияние озона на здоровье человека

Влияние этого газа на организм человека неоднозначно. Все зависит от концентрации озона в воздухе. Низкие концентрации, как уже было неоднократно доказано специалистами, просто незаменимы для здоровья. Тогда как повышенные концентрации, которые образуются при окислительных

реакциях с оксидами азота, а также при фотохимических реакциях, довольно вредны для человека. Максимальная разовая ПДК в атмосфере населённых мест - 0,16 мг/м³, среднесуточная ПДК - 0,03 мг/м³, ПДК рабочей зоны - 0,1 мг/м³, порог обоняния (когда ощущается запах) - 0,01 мг/м³.

Озон относится к высшему классу токсичности. Ему уступают даже хлор и синильная кислота.

Симптомы отравления озоном возникают вследствие следующих факторов:

- раздражающего действия на дыхательные пути;
- стимуляции развития атеросклероза;
- губительного воздействия на репродуктивную мужскую систему (при длительном и систематическом контакте может вызвать бесплодие);
- усугубления имеющейся аллергии;
- обострения сердечно - сосудистых заболеваний.

Признаки отравления озоном возникают практически сразу после контакта. Попадая в дыхательные пути, он вызывает першение в горле, чувство жжения и боли за грудиной, затруднение дыхания, головная боль. Затем человек чувствует, что ему сложно сделать глубокий вдох, поэтому дыхание становится прерывистым, частым, поверхностным. При более длительном воздействии в бронхах и альвеолах наступают структурные изменения. Возникает бронхит, пневмония, эмфизема, бронхоспазм у здоровых людей или обострение бронхиальной астмы у страдающих этим заболеванием. Объем дыхания уменьшается. Отсроченными эффектами действия озона являются неврологические нарушения (рассеянность, снижение внимания). Воздействуя на глаза, озон вызывает слезотечение, рези, боль в глазах, иногда потерю зрения [14].

При систематическом контакте нарушаются не только дыхательные функции. Возникает анемия, нарушение свёртываемости, кровотечения и кровоизлияния, повышается артериальное давление, появляются заболевания сердца и почек, снижается секреторная способность желудка. Страдают и окислительные процессы. Вредные радикалы циркулируют по всему организму, повреждая клетки. O_3 повышает вероятность преждевременной смерти от заболеваний сердца.

Ядовитый газ озон является канцерогеном. Он оказывает повреждающее действие на дезоксирибонуклеиновую кислоту клеток, вызывая мутации.

В производственных условиях возможен контакт с жидким O_3 . В этом случае возникают глубокие обморожения, так как температура его кристаллизации близка к $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Чем выше концентрации озона в приземной атмосфере, тем сильнее люди испытывают его отрицательное влияние на своё здоровье. Чаще всего это происходит в летние месяцы и с увеличением концентрации озона в нижней атмосфере увеличивается количество госпитализированных людей с проблемами органов дыхания. В США учёные определили, что каждый третий американец более чувствителен к озону и у этой группы более высокий риск повредить своё здоровье из-за влияния озона [14].

2.4 Влияние озона на окружающую среду

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 безвредны для животных и, как правило, при коротком периоде воздействия не вызывают ощутимых нарушений в растительных клетках, в основном в силу наличия в них антиоксидантных систем, выработанных в ходе эволюции. В воздухе с повышенным содержанием первичных загрязнителей - предшественников озона концентрации этого газа часто в несколько раз превышают естественную фоновую концентрацию, имея в промышленных странах тенденцию к увеличению примерно на 1 – 2% в год. Нередко, в подветренную сторону от промышленных центров, больших городов и автомагистралей концентрация озона достигает 400 мкг/м³ и более.

Защитные системы растений не способны нейтрализовать действие таких высоких концентраций окислителя. Для растений концентрация озона 80 мкг/м³ считается уже опасной и может привести к понижению продуктивности и необратимым повреждениям листьев при длительном воздействии. Озон сначала воздействует на растения на молекулярном уровне. Первичным объектом его воздействия оказываются устьица листьев и мембраны. Озон способствует закрыванию устьиц, однако степень воздействия сильно зависит от величины фоновой концентрации озона до наступления интенсивного воздействия. Устьица растений, выращиваемых в профильтрованном воздухе, при действии значительных концентраций озона закрываются с более высокой скоростью.

Наиболее важным последствием воздействия озона, как отдельно, так и в смеси с оксидами азота и серы, может быть снижение урожайности сельскохозяйственных культур. По оценкам американских учёных, например, в США ущерб, причинённый действием озона, составляет 90% от общих потерь урожая, приходящихся на долю загрязняющих атмосферу веществ. По существующим оценкам, при средней 7 часовой концентрации озона равной 120 мкг/м³, ущерб, наносимый сельхозпродукции по трём основным культурам составил бы 5,6% дохода, что в 1978 году равнялось 3 миллиарда долларов. При

средней 7 часовой концентрации озона 160 мкг/м^3 ущерб составил бы 10% дохода [15].

При воздействии озоном на животных они сначала приходят в возбуждение, но при длительном воздействии наступает угнетение. При высоких концентрациях озона у животных наблюдаются значительные поражения дыхательного аппарата, которые носят необратимый характер. Озон в концентрациях $0,2 \div 0,56 \text{ мг/м}^3$ вызывает начальные нарушения условно-рефлекторной деятельности у подопытных животных, а при $0,8 \div 1 \text{ мг/м}^3$ обуславливает уже резкие нарушения в центральной нервной системе. Смертельной дозой для мышей и крыс считается концентрация озона $2 \div 4 \text{ мг/м}^3$ [16].

3 Исследование временных рядов концентрации озона в Курортном районе Санкт-Петербурга

3.1 Физико-географические особенности расположения Курортного района

Курортный район Санкт-Петербурга протянулся вдоль побережья Финского залива полосой, занимающей в ширину 6-8 км, длину - 45 км. Общая территория Курортного района составляет $26791,77 \text{ га}$, численность населения района по данным Петростата $67,9 \text{ тыс. чел.}$

В состав Курортного района входят города Сестрорецк и Зеленогорск, поселки: Белоостров, Комарово, Солнечное, Смолячково, Серово, Песочный, Репино, Ушково, Молодежное [17].

Климат района умеренный морской, на его формирование оказывают влияние морские воздушные массы Атлантического океана и Балтийского моря. Они обуславливают сравнительно мягкую зиму с частыми оттепелями и умеренно-теплое лето с достаточной солнечной радиацией. Повышенная циклоническая деятельность вызывает преобладание ветров юго-западного и западного направлений, приносящих зимой тепло и осадки.

Преобладающими ветрами являются ветра западных и юго-западных направлений. Летом на побережье Финского залива при антициклонной погоде развивается бризовая циркуляция, то есть днем ветры дуют с залива, а ночью - с берега по направлению к заливу. Средняя температура самого теплого летнего месяца июля $+17^{\circ}\text{C}$. Средняя температура самого холодного зимнего месяца января -8°C . Абсолютный максимум температуры $+34^{\circ}\text{C}$. Абсолютный минимум зарегистрирован в 1940 году и составил -39°C . Осадки в течение всего года распределяются неравномерно. Большая их часть приходится на конец лета - начало осени.

Для климата Курортного района характерно отсутствие резких колебаний температуры и влажности, наличие плавных сезонных переходов, что оказывает благоприятное воздействие на людей, страдающих сердечнососудистыми заболеваниями и гипертонической болезнью. Благоприятные климатические условия в сочетании с природными особенностями Курортного района - большие лесные массивы, прекрасные пляжи со светлым мелкозернистым песком, зеркальная гладь озер и др. - создают благоприятные условия для лечения и отдыха [18].

По территории района проходят крупные транспортные магистрали, автомобильная дорога федерального значения Санкт-Петербург - Выборг -

граница с Финляндской Республикой, железнодорожная магистраль Санкт-Петербург – Выборг – Хельсинки, связывающие Санкт-Петербург со странами Скандинавии. Также по территории района проходит северный участок Западного Скоростного Диаметра, который связан развязками с Зеленогорским шоссе и трассой «Скандинавия».

По данным Петростата на территории района осуществляют деятельность 12 крупных промышленных предприятий, наиболее крупными из них являются автомобильный комплекс завода Хендэ: ООО «ХММР», ООО «Мобис модуль СНГ», ООО «Хендэ Хайско РУС»; ОАО «Сестрорецкий хлебозавод» [17].

В Курортном районе самая благоприятная экологическая обстановка по сравнению с другими административными образованиями Санкт-Петербурга. Мягкий морской климат, отсутствие вредного производства и множество незаселенных территорий делают Курортный район экологически чистым и рекомендованным для проживания. Среди экологических проблем в районе можно выделить регулярные несанкционированные мусорные свалки и общее легкомысленное и преступное отношение жителей и гостей района к окружающей среде: практически каждый добровольческий рейд выявляет бытовой и строительный мусор в прибрежной полосе и в лесных зонах.

3.2 Загрязнение воздуха в Курортном районе в холодный период года

Оценка качества атмосферного воздуха Курортного района Санкт-Петербурга проводилась на основании данных, полученных от Автоматизированной системы мониторинга атмосферного воздуха Санкт-

Петербурга (далее - АСМ), по нормативам качества атмосферного воздуха и показателям, действующим на территории Российской Федерации. Данные предоставлены Комитетом по природопользованию, охране окружающей среды и обеспечению экологической безопасности (КПООС) г. Санкт-Петербурга.

На территории района расположены две станции мониторинга воздуха - в г. Сестрорецк (станция №11, ул. М. Горького, д. 2) и г. Зеленогорск (станция №14, пляж "Золотой", д. 1) [19]. Местоположение станций представлено на рис.3.1.

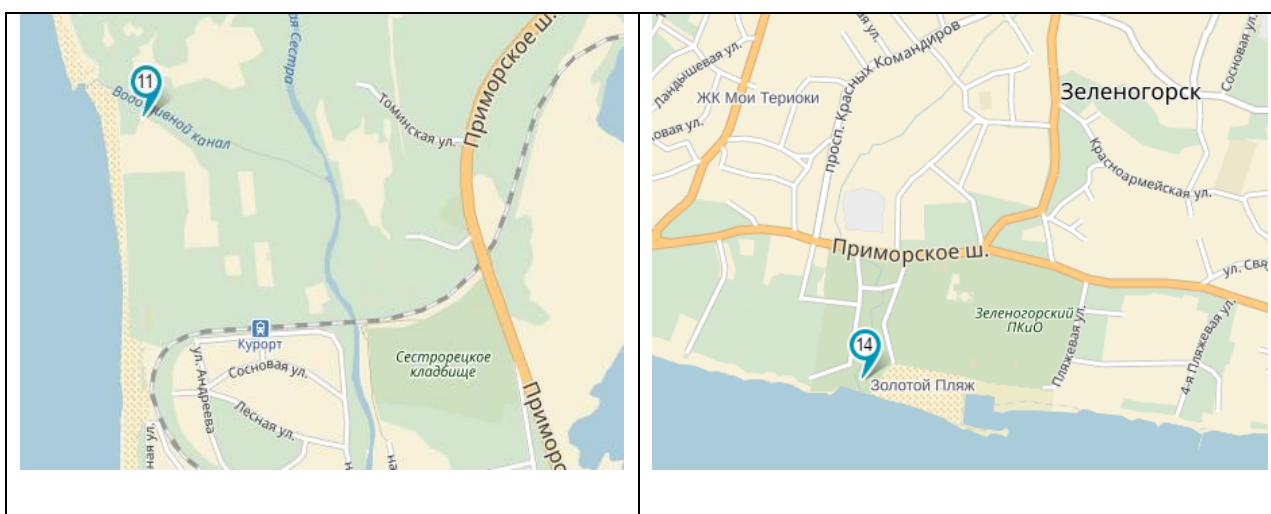


Рисунок 3.1 Местоположение станций экологического мониторинга в Курортном районе Санкт-Петербурга

Как сказано выше, оксиды азота (NO , NO_2) и оксид углерода (CO) являются предшественниками озона. В связи с этим, для анализа экологической обстановки в Курортном районе выбраны именно эти ЗВ. В качестве исследуемого периода были выбраны 3 месяца 2010 года - январь, февраль, март.

На рис.3.2 представлены графики распределения концентрации ЗВ за каждый месяц исследуемого периода после предварительного суточного осреднения по каждой из двух станций. Таблицы осредненных данных представлены в Приложении.

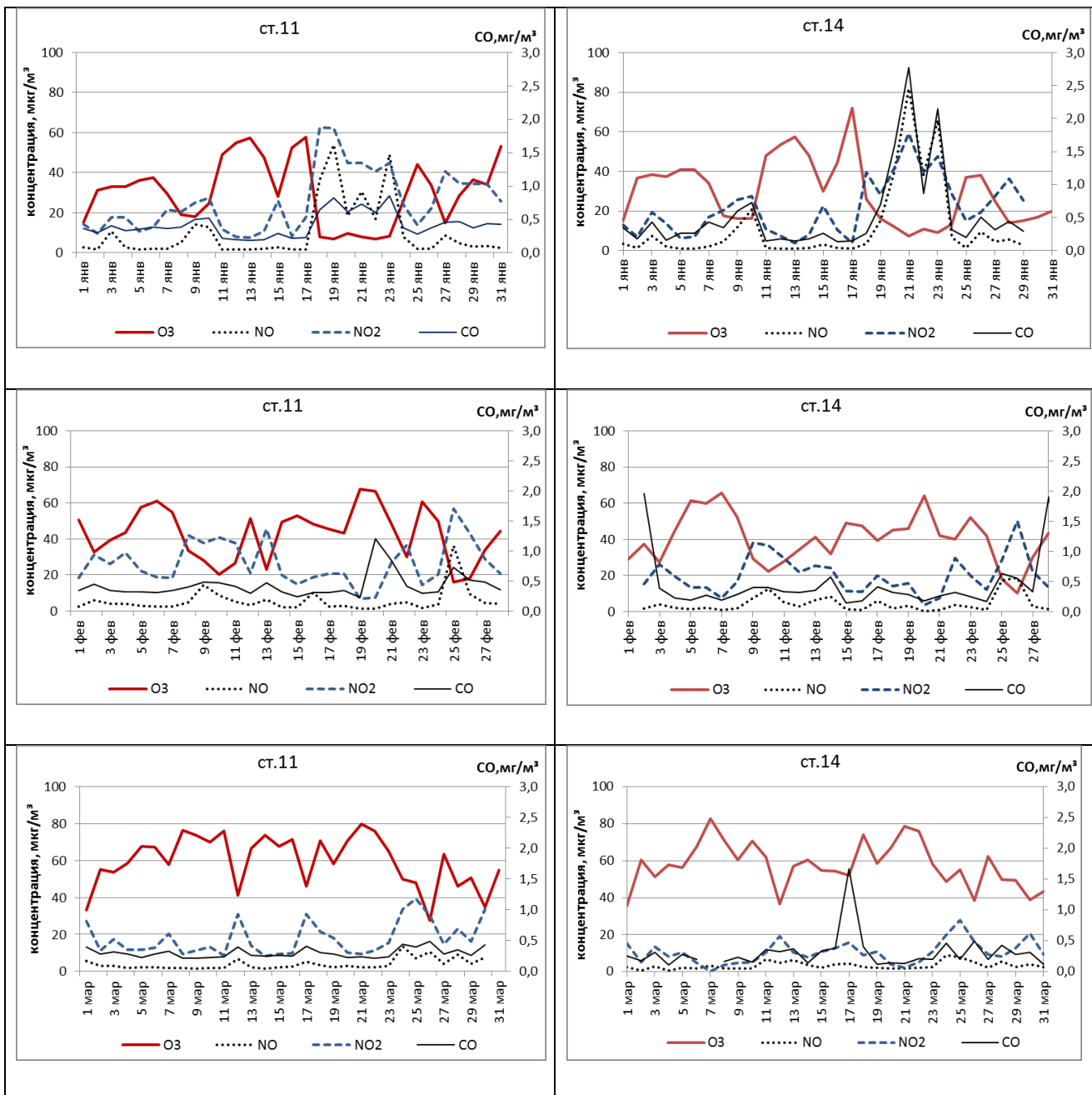


Рисунок 3.2 Концентрации загрязняющих веществ на станциях №11 и №14 за три месяца

В таблицах 3.1 и 3.2 представлены максимальные и минимальные значения концентраций ЗВ по двум станциям за три месяца 2010 года - январь, февраль, март.

Таблица 3.1 Максимальные и минимальные концентрации ЗВ на станции

№11

	Концентрация ЗВ (ст.№11)											
	январь				февраль				март			
ЗВ	min	дата	max	дата	min	дата	max	дата	min	дата	max	дата
CO, мг/м ³	0,18	13.01	0,86	23.01	0,23	19.02	1,2	20.02	0,21	09.03	0,48	26.03
NO, мкг/м ³	1,56	12.01	53,9	19.01	1,45	19.02	36,4	25.02	1,6	09.03	13,7	24.03
NO ₂ , мкг/м ³	7,5	13.01	62,6	18.01	6,7	19.02	57,0	25.02	8,13	14.03	39,2	25.03
O ₃ , мкг/м ³	7,0	19.01	57,9	17.01	15,9	25.02	67,5	19.02	27,7	26.03	79,8	21.03

Таблица 3.2 Максимальные и минимальные концентрации ЗВ на станции

№14

	Концентрация ЗВ (ст.№14)											
	январь				февраль				март			
ЗВ	min	дата	max	дата	min	дата	max	дата	min	дата	max	дата
CO, мг/м ³	0,14	11.01	2,8	21.01	0,14	15.02	1,97	02.02	0,11	04.03	1,67	17.03
NO, мкг/м ³	0,87	17.01	81,9	21.01	0,37	20.02	19,0	26.02	0,83	04.03	9,11	24.03
NO ₂ , мкг/м ³	3,75	13.01	59,3	21.01	3,6	20.02	50,2	26.02	0,35	07.03	28,1	25.03
O ₃ , мкг/м ³	7,3	21.01	72,0	17.01	10,2	26.02	65,7	07.02	35,6	02.03	82,9	07.03

Анализ рис. 3.2 и табл.3.1-3.2 позволяет сделать следующие выводы:

1. В январе наблюдается ярко выраженный месячный ход концентраций всех трех оксидов с минимумами в первой половине месяца и максимумами в начале второй половины месяца на обеих станциях.

2. В феврале месячный ход концентраций трех оксидов менее выражен, максимальные и минимальные значения наблюдались во второй половине месяца на обеих станциях.

3. В марте наблюдается ярко выраженный месячный ход концентраций всех трех оксидов с минимумом в первой половине месяца и максимумом в начале второй половины месяца на обеих станциях.

4. Превышения среднесуточной ПДК_{сс} наблюдались во второй половине января и в конце февраля у оксидов азота на обеих станциях, причем, в январе - в большей степени. В марте превышений уровня ПДК_{сс} у всех оксидов не было на обеих станциях. За весь период исследования концентрации всех ЗВ не превышали уровень максимально-разовой ПДК_{мр}.

5. Что касается озона, то видно, что наблюдается практически идентичный месячный ход его концентрации на обеих станциях с незначительными отклонениями. В январе концентрация приземного озона колеблется в диапазоне от 7 мкг/м³ до 72 мкг/м³, наибольшие значения отмечены в середине месяца и минимумами – во второй половине месяца. В феврале диапазон изменения концентрации приземного озона примерно такой же, как в январе, наибольшие значения отмечены в начале месяца и минимумами – в конце месяца. В марте концентрация приземного озона колеблется в диапазоне от 30 мкг/м³ до 80 мкг/м³, наибольшие значения отмечены во второй половине месяца и минимумами – в начале месяца.

6. Также следует отметить, что на протяжении всех трех месяцев увеличение концентрации озона сопровождается уменьшением концентрации трех оксидов и наоборот. То есть, максимальные концентрации озона соответствуют минимальным значениям концентраций оксидов.

На рис.3.3 представлены среднемесячные концентрации ЗВ в долях среднесуточной ПДК_{сс} на двух станциях. Видно, что значения концентраций всех трех оксидов (CO, NO, NO₂) незначительно отличаются на обеих станциях и не превышают ПДК_{сс}. На обеих станциях максимальные значения концентраций трех оксидов наблюдаются в январе, минимальные - в марте. Концентрация озона превышает уровень ПДК_{сс} во все три месяца: в январе - 1,02ПДК_{сс}, в феврале – 1,4 ПДК_{сс}, в марте - до 2ПДК_{сс}. При малых уровнях загрязнения воздуха идет накопление озона, приводящее к увеличению его общего содержания в воздухе.

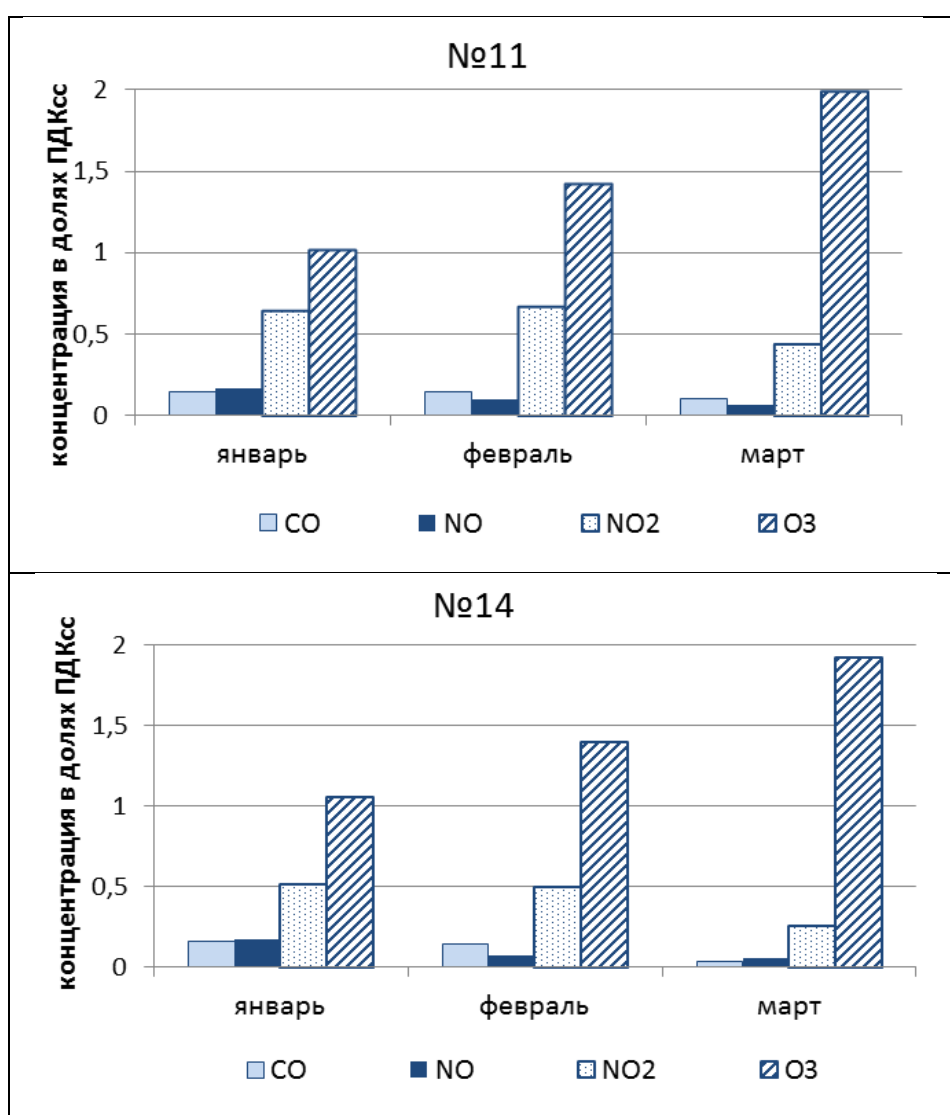


Рисунок 3.3 Среднемесячные концентрации ЗВ в долях ПДК_{сс} на станциях №11 и №14 за холодный период года

Динамика содержания озона в приземной атмосфере в городских условиях обусловлена сочетанием таких факторов, как общий уровень загрязненности воздуха предшественниками озона, интенсивность ультрафиолетового солнечного излучения, температура и влажность воздуха.

Согласно [20], из метеорологических параметров на концентрацию приземного озона наибольшее влияние оказывает температура воздуха. Она влияет на интенсивность вертикального перемешивания, эмиссии предшественников озона, скорости химических реакций. Слабее, но, тем не менее, ощутимо, особенно при определенных условиях, влияют влажность воздуха, а также скорость ветра и направление переноса. При высокой влажности увеличивается содержание влажных аэрозолей, на которых озон разрушается особенно быстро. В различных условиях ветер может, как увеличивать содержание озона, так и уменьшать его, влияя, например, на интенсивность вертикального перемешивания и концентрации предшественников озона.

Так, в январе над территорией северо-запада России господствовали поля повышенного давления, под воздействием которых происходило формирование условий погоды в регионе [21]. Повышенные уровни всех трех оксидов наблюдались при минимальных температурах воздуха в начале и во второй половине месяца, минимальных скоростях ветра и отсутствии осадков.

В феврале Ленинградская область оказалась в зоне сменяющих друг друга циклонов и антициклонов. Эпизоды с повышенными уровнями концентрации оксидов также сопровождались низкими температурами воздуха, малыми скоростями ветра, а также отсутствием осадков.

В марте характер погоды определялся, главным образом, циклонической деятельностью на протяжении почти всего месяца. Сумма выпавших за месяц осадков в большинстве районов области была в пределах 90-150% от нормы

[21]. При большом количестве осадков и скорости ветра в марте наблюдались наименьшие значения концентраций оксидов.

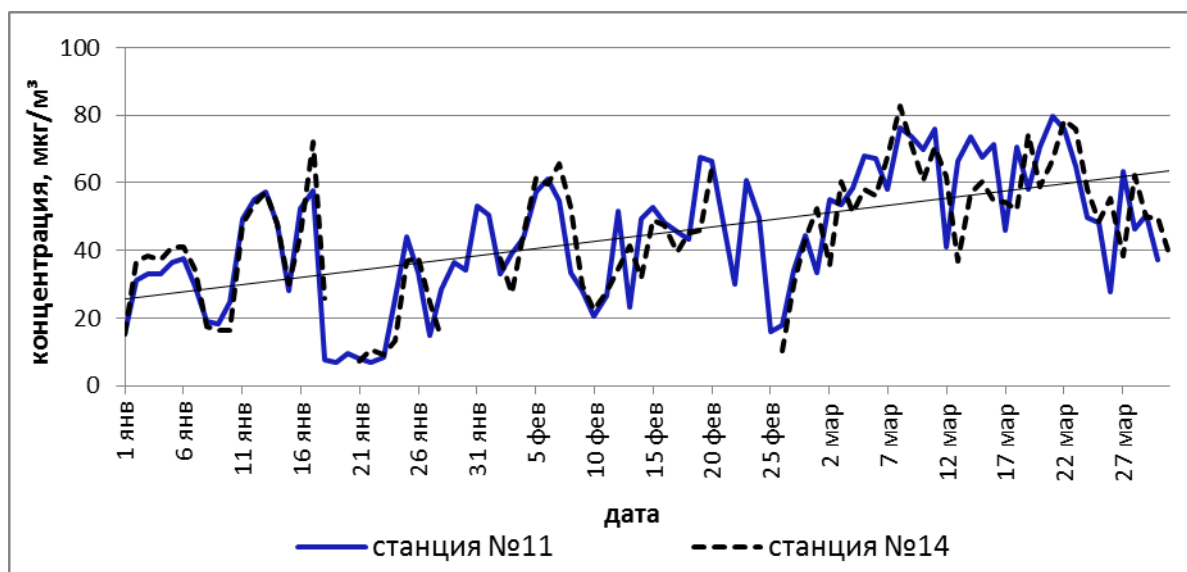


Рисунок 3.4 Концентрация озона на станциях №11 и №14 за холодный период года

На рис. 3.4 представлено распределение концентрации озона за три месяца на станциях №11 и №14, при анализе которого видно, что ход практически одинаковый с незначительными отклонениями. Линия тренда показывает увеличение концентрации озона с января по март.

Для дальнейшего анализа загрязнения воздуха озоном используются только данные по станции №14 (г. Зеленогорск).

Корреляционный анализ между оксидами и озоном

Для выявления силы связи между концентрацией оксидов азота, углерода и концентрацией озона, проведен корреляционный анализ. В таблице 3.3

представлены значения коэффициентов корреляции между оксидами и озоном, значимые коэффициенты при уровне значимости 0,05 выделены *.

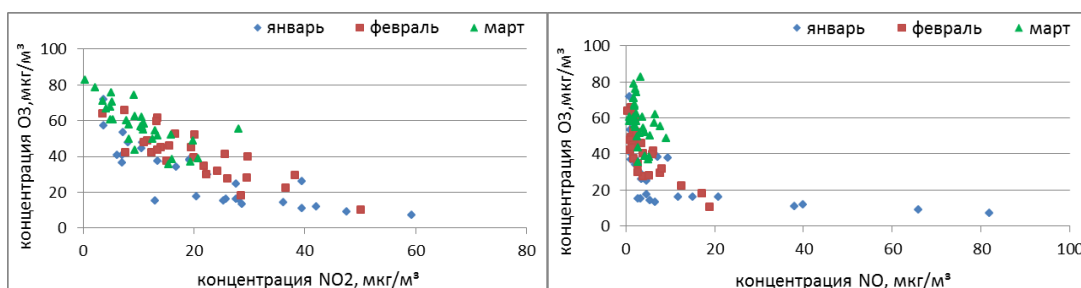
Таблица 3.3 Корреляционная матрица за холодный период

месяц ЗВ	январь	февраль	март
CO	-0,58*	-0,21	-0,24
NO	-0,58*	-0,78*	-0,39*
NO ₂	-0,81*	-0,89*	-0,73*

Из анализа табл.3.3 видно, что между озоном и всеми оксидами наблюдается обратная связь - от средней до высокой, за исключением пары CO - O₃ в феврале и марте с незначимыми коэффициентами корреляции. Наибольшая отрицательная связь наблюдается в феврале между O₃ и NO₂ с коэффициентом корреляции $r = -0.89$, наименьшая - в марте между O₃ и NO₂ с коэффициентом корреляции $r = -0.39$. Что касается помесечного распределения коэффициентов корреляции, то в январе наблюдается большее количество значимых коэффициентов корреляции по сравнению с февралем и мартом. Корреляционные связи между озоном и оксидами оказались наименьшими в марте. Для иллюстрации связи между концентрациями исследуемых ЗВ на рис. 3.5 представлены диаграммы рассеивания.

а)

б)



в)

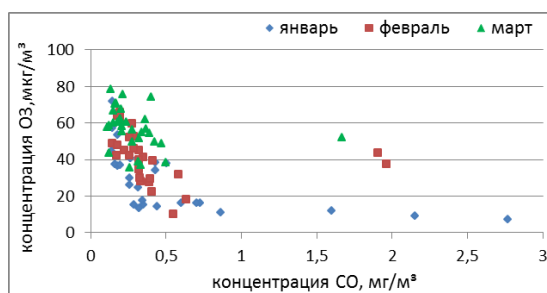


Рисунок 3.5 Диаграммы рассеивания между оксидами и озоном за холодный период.

Из рис.3.5 видно, что наибольшая обратная связь прослеживается между озоном и диоксидом азота во все три месяца – рис.3.5 (а).

3.3 Анализ суточного хода приземной концентрации озона

Для анализа суточного хода исследуемых ЗВ предварительно было проведено почасовое осреднение концентраций оксидов азота, оксида углерода и озона в сроки – 0ч, 3ч, 6ч, 9ч, 12ч, 18ч, 21ч за каждый из трех месяцев холодного периода. Результаты осреднения представлены в табл.3.4.

Таблица 3.4 Осредненные почасовые данные концентраций ЗВ в холодный период

ЗВ месяц время, ч	СО, мг/м ³			NO, мкг/м ³		
	январь	февраль	март	январь	февраль	март
0	0,53	0,38	0,51	7,30	2,66	4,15
3	0,28	0,29	0,26	4,59	1,89	2,28
6	0,24	0,28	0,22	4,54	2,16	1,64
9	0,39	0,45	0,26	9,21	6,16	3,08

12	0,37	0,35	0,18	8,87	5,42	3,12
15	0,36	0,46	0,29	7,27	5,79	3,13
18	0,70	0,47	0,37	25,81	5,23	2,25
21	0,58	0,54	0,49	11,20	6,38	4,13
ЗВ	NO ₂ , мкг/м ³			O ₃ , мкг/м ³		
месяц время, ч	январь	февраль	март	январь	февраль	март
0	20,15	19,40	17,48	31,69	43,35	47,30
3	19,17	20,44	14,73	30,90	38,92	47,44
6	16,53	19,82	9,66	33,53	39,66	51,83
9	19,67	21,26	7,97	31,92	37,51	56,45
12	16,03	16,67	5,83	34,58	47,28	66,98
15	16,80	16,66	5,88	36,68	48,70	70,57
18	25,95	22,32	6,66	30,28	41,53	70,90
21	22,02	24,50	19,31	34,31	39,10	47,34

На рис.3.6 представлен суточный ход концентрации озона за три месяца исследуемого холодного периода 2010 года. В ночные и ранние утренние часы наблюдаются наименьшие концентрации озона с дальнейшим увеличением и максимумом в послеполуденные часы, а также уменьшением к концу дня во все три месяца. В январе концентрация озона колеблется на уровне около 30 мкг/м³ в течение всего дня с максимумом в 15ч. и минимумом в 3ч. В феврале концентрация озона изменяется от 39 мкг/м³ до 49 мкг/м³ с максимумом также в 15ч. и минимумом в утренние часы. В марте наблюдаются наибольшие значения концентрации озона в течение дня по сравнению с предыдущими двумя месяцами с максимумом около 70 мкг/м³ от 15ч до 18ч., минимальные значения – в ночные, ранние утренние часы и в конце дня. Следует также отметить, что во все три месяца концентрация озона превышает уровень среднесуточной ПДК_{сс} на протяжении всего дня. Наибольшее превышение отмечено в марте во второй половине дня – около 2ПДК_{сс}, наименьшее – в январе в ночные часы и вечером около 18ч.

Послеполуденные максимумы концентрации озона объясняются ростом температуры и высокой интенсивностью солнечной радиации в это время, что приводит к интенсификации фотохимических процессов, приводящих к

формированию озона. Пониженные концентрации озона в ночное время связаны с увеличением мощности и интенсивности ночных инверсий, препятствующих притоку озона из свободной атмосферы. Так, наибольшая повторяемость инверсий была зафиксирована в январе 2010 года (95,2%), в марте - 52%. Мощность ночных инверсий уменьшалась с января по март и составляла около 800 м в январе и около 300 м в марте и в целом почти в два раза превышала дневные значения [22]. Снижение уровня озона в приземном слое в вечернее время связано с уменьшением интенсивности солнечной радиации, а также с увеличением содержания оксидов в атмосфере в связи со значительным увеличением потока транспорта после окончания рабочего дня.

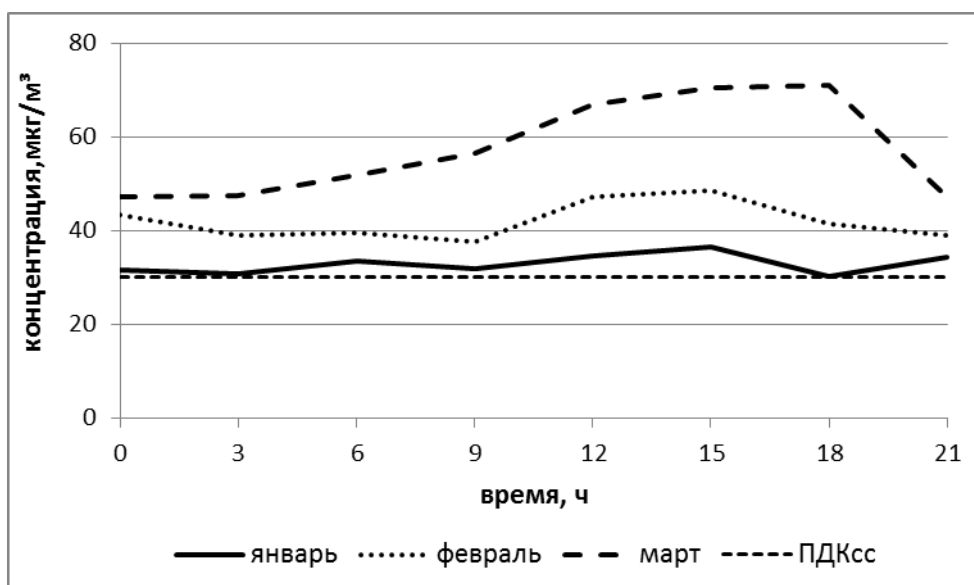


Рисунок 3.6 Суточный ход концентрации озона за холодный период

По результатам осреднения также были построены изолинии среднего суточного хода концентрации озона, оксидов азота и оксида углерода за три месяца исследуемого периода, представленные на рис.3.7. По оси абсцисс отложены месяцы: 1 - январь, 2 - февраль, 3 - март. Изолинии концентраций ЗВ в следующих единицах: O₃ - мкг/м³, NO - мкг/м³, NO₂ - мкг/м³, CO - мг/м³.

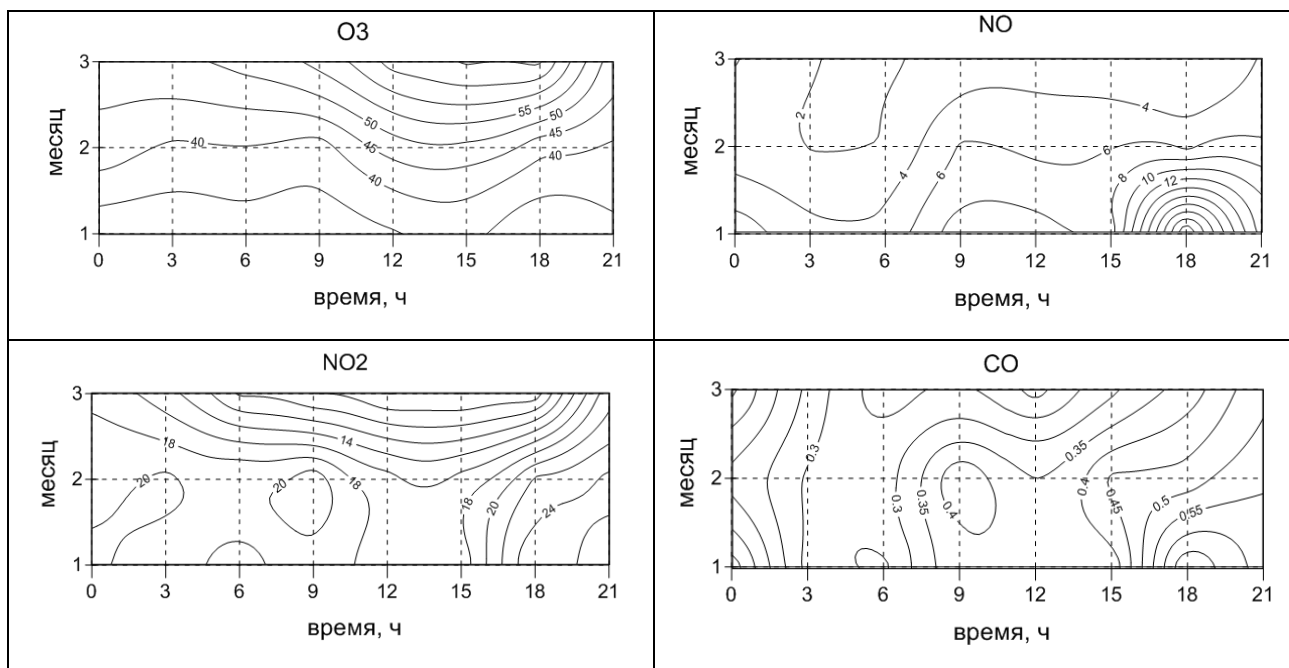


Рисунок 3.7 Изолинии среднего суточного хода концентрации ЗВ за холодный период

Из анализа рис.3.7 видно, что наибольшие концентрации озона в течение дня наблюдаются в период с 12ч до 18ч во все три месяца с максимумом в марте. Наименьшие концентрации озона наблюдаются в ночные и ранние утренние часы, а также вечером после 18ч в январе с увеличением значений в те же часы к марту.

Увеличение концентраций оксидов наблюдается в течение дня во все месяцы с минимумом в ночные часы и максимумом около 18ч. Наибольшее загрязнение оксидами выявлено в январе во второй половине дня с 15ч до 21ч. На рис.3.7 также хорошо прослеживается упомянутая выше обратная связь между концентрацией озона и оксидами.

Проведен корреляционный анализ суточного распределения концентраций озона и его газов-предшественников. Наибольшая обратная связь наблюдается между концентрациями озона и диоксида азота с коэффициентами корреляции в январе ($r = -0.63$), в феврале ($r = -0.8$), в марте ($r = -0.87$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе проведена оценка загрязненности воздуха Курортного района Санкт-Петербурга озоном и его газами-предшественниками: оксидами азота (NO , NO_2) и оксидом углерода (CO) в холодный период 2010 года.

Проделанная работа и полученные результаты позволяют сделать следующие выводы.

Анализ данных по станциям №11 и №13 показывает, что уровень загрязнения воздуха на них примерно одинаковый. Наиболее загрязненным оксидами оказался январь, а наименее - март. Концентрации исследуемых ЗВ (NO , NO_2 , CO) не превышали уровень максимально-разовой ПДК_{мр}.

Уровень загрязнения воздуха озоном увеличивается к марту. Концентрация озона превышает уровень ПДК_{сс} во все три месяца на обеих станциях: в январе - 1,02 ПДК_{сс}, в феврале – 1,4 ПДК_{сс}, в марте - до 2 ПДК_{сс}.

Отмечается сильная обратная связь между концентрациями оксидов и озоном практически за весь период исследования, наибольшая отрицательная связь наблюдается в феврале между O_3 и NO_2 .

В течение суток наименьшие концентрации озона наблюдаются в ночные и ранние утренние часы с дальнейшим увеличением и максимумом в послеполуденные часы, а также уменьшением к концу дня во все три месяца. Уровень среднесуточной ПДК_{сс} концентрации озона превышен на протяжении всего дня во все месяцы.

Высокие приземные концентрации озона наблюдаются не только в атмосфере городов, где высок уровень предшественников озона в воздухе, но и в мало - урбанизированных районах (сельских и курортных районах), причем

условия в этих районах могут быть более благоприятными для образования повышенных концентраций озона, особенно с подветренной стороны городов [23]. Этот факт имеет особое социальное значение, так как за городом располагаются пансионаты, дома отдыха, детские лагеря и санатории.

В России в настоящее время проблеме тропосферного озона уделяется недостаточно внимания. В связи с этим необходимо регулярно проводить автоматический мониторинг уровня озона в приземном слое атмосферы и наблюдать динамику изменений его уровня не только в крупных мегаполисах, а также в мало урбанизированных районах. Следует проводить дальнейшие исследования для определения доминирующих причин и факторов превышения концентрации озона в тропосфере.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Матвеев Л.Т. Курс общей метеорологии. Физика атмосферы. – Л.: Гидрометиздат. – 2000. – 548с.
2. Седунов Ю. С., «Атмосфера. Справочник» - Ленинград: ГидроМетеоИздат.- 1991. – 510с.
3. Панин В.Ф. Конспект лекций по учебной дисциплине “Теоретические основы защиты окружающей среды” – Томск : ТПУ. - 2009. – 115с.
4. Израэль Ю.А. Экология и контроль состояния окружающей среды. – М.: Гидрометеоиздат. - 1984. – 375с.
5. Алиев Г.М.-А. Техника пылеулавливания и очистки промышленных газов. М. - 1986. – 544с.
6. Реймерс Н.Ф. Природопользование: Словарь-справочник. - М.: Гл.ред. МСЭ. - 408 с.
7. Гигиенические нормативы ГН 2.1.6.1338-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест. – М., - 2003. – 41с.
8. Хргиан А.Х., Кузнецов Г.И. Проблема наблюдений и исследований озона. - 1981.- 216 с.
9. Белан Б.Д. Озон в тропосфере. Томск: ИОА СО РАН. - 2010. - 478с.
10. Котельников С.Н. Основные механизмы взаимодействия озона с живыми системами и особенности проблемы приземного озона для России //Труды ИОФ им. А.М. Прохорова РАН - Том.71.- 2015. - С.10-41.

11. Александров Э.Л., Израэль Ю. А., Кароль И. Л, Хргиан А. Х.. Озоновый щит Земли и его изменения. СПб Гидрометеоиздат. - 1992.-288с.
12. Белоглазов М.И., Карпечко А.Ю., Никулин Г.Н., Ролдугин В.К., Румянцев С.А. О некоторых экологических аспектах проблемы атмосферного озона по результатам измерений на Кольском полуострове // Материалы конф. «Природопользование в Евро - Арктическом регионе: опыт XX века и перспективы», Апатиты, 2–4 ноября 2000 г. Апатиты: КНЦ РАН. - 2001. С. 184–192.
13. Калверт С, Инглунд Г.М. Защита атмосферы от промышленных загрязнений. М., Металлургия. - 1988. - 760с.
14. Макунин Д.А.. Озоновая атака // Планета здоровья // Экология и жизнь №8. - 2012. - С. 92– 93.
15. Кунина И.М. Влияние озона на растения. - В кн.: Проблемы экологического мониторинга и моделирования экосистем. Л., Гидрометеиздат. - 1986.- т.9. - С. 44-86.
16. Оськин С.В. Электротехнологии в сельском хозяйстве: учебник для студентов вузов. – Краснодар: КубГАУ. – 2016. – 501с.
17. Официальный сайт Администрации Санкт-Петербурга [Электронный ресурс]. - Режим доступа: http://gov.spb.ru/gov/terr/reg_kurort (дата обращения: 17.05.2017).
18. Курортный район Санкт-Петербурга. Информационный портал [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.kurort.spb.ru> (дата обращения: 17.05.2017).
19. Экологический портал Санкт-Петербурга [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.infoeco.ru> (дата обращения: 17.05.2017).

20. Звягинцев А.М. Измерения концентрации приземного озона в г. Долгопрудном в 1991-1993 гг. // Известия РАН. Физика атмосферы и океана. - 1995. - Т. 31. - № 1. - С. 115-119.
21. Официальный портал ФГБУ «Северо-Западное управление по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды» [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.meteo.nw.ru/> (дата обращения: 17.05.2017).
22. Крюкова С.В., Симакина Т.Е. Анализ температурных инверсий в Санкт-Петербурге. //Ученые записки РГГМУ.- 2015. - №40 - С.150-160.
23. Котельников С.Н., Миляев В.А., Степанов Е.В. Содержание озона в приземном слое атмосферы курортных районов и крупных городов // Проблемы экологического мониторинга и моделирования экосистем. - 2004. - Т. 19. - С. 64-71.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Таблица А.1 – Осредненные суточные концентрации за январь, февраль и март (холодный период) на станции №11

дата	СО, мг/м ³	NO, мкг/м ³	NO ₂ , мкг/м ³	O ₃ , мкг/м ³
1 янв	0,37	2,65	14,09	15,26
2 янв	0,30	1,69	9,68	31,24
3 янв	0,41	10,75	17,85	32,95
4 янв	0,33	2,92	17,69	32,93
5 янв	0,35	1,88	10,88	36,32
6 янв	0,38	2,08	12,68	37,55
7 янв	0,36	2,09	21,48	29,41
8 янв	0,39	5,09	20,35	19,03
9 янв	0,50	14,38	24,85	18,15
10 янв	0,52	12,82	27,36	24,74
11 янв	0,22	1,74	11,64	49,19
12 янв	0,20	1,56	7,96	55,09
13 янв	0,18	1,57	7,50	57,35
14 янв	0,20	1,91	10,67	47,80
15 янв	0,29	2,91	25,93	28,22
16 янв	0,21	1,69	8,42	52,48
17 янв	0,22	1,74	17,76	57,87
18 янв	0,64	36,55	62,60	7,84
19 янв	0,82	53,93	62,23	6,97
20 янв	0,61	18,58	44,83	9,57
21 янв	0,73	30,73	44,94	8,14
22 янв	0,60	17,08	40,72	7,04
23 янв	0,86	48,96	44,91	8,38
24 янв	0,37	7,84	24,12	25,89
25 янв	0,28	2,12	13,98	44,05
26 янв	0,37	2,08	22,32	33,62
27 янв	0,46	8,84	40,76	15,04
28 янв	0,47	4,80	34,77	28,55
29 янв	0,38	2,95	34,37	36,48
30 янв	0,44	3,56	34,56	34,05
31 янв	0,43	2,55	25,78	53,20
1 фев	0,34	2,73	18,26	50,50
2 фев	0,45	5,86	31,24	32,95
3 фев	0,35	4,20	26,25	39,22
4 фев	0,32	4,22	32,45	43,76
5 фев	0,32	3,03	22,42	57,43
6 фев	0,31	2,65	18,88	61,21

7 фев	0,34	2,49	18,43	54,82
8 фев	0,40	4,70	42,00	33,49
9 фев	0,48	14,61	37,86	28,01
10 фев	0,47	8,83	41,08	20,38
11 фев	0,41	5,21	37,72	26,59
12 фев	0,30	3,23	21,28	51,46
13 фев	0,47	6,34	45,39	23,22
14 фев	0,32	2,32	19,95	49,51
15 фев	0,24	2,02	14,76	52,94
16 фев	0,31	10,25	18,94	48,20
17 фев	0,31	2,41	20,64	45,42
18 фев	0,34	2,98	20,60	43,18
19 фев	0,23	1,45	6,73	67,53
20 фев	1,20	1,50	7,49	66,31
21 фев	0,84	4,20	26,92	48,21
22 фев	0,41	4,75	36,57	29,95
23 фев	0,29	1,93	14,71	60,75
24 фев	0,32	3,70	20,21	49,64
25 фев	0,72	36,38	56,96	15,93
26 фев	0,52	9,68	43,19	17,92
27 фев	0,48	4,37	28,90	34,12
28 фев	0,36	3,96	20,75	44,59
1 мар	0,40	5,51	26,99	33,40
2 мар	0,28	2,81	11,10	55,06
3 мар	0,32	3,03	17,42	53,50
4 мар	0,29	1,94	11,52	58,54
5 мар	0,22	2,28	11,71	67,77
6 мар	0,28	2,11	12,64	67,32
7 мар	0,33	1,74	20,26	57,99
8 мар	0,22	1,95	9,34	76,38
9 мар	0,21	1,57	11,42	73,60
10 мар	0,22	1,76	13,11	69,83
11 мар	0,24	1,82	8,80	75,83
12 мар	0,39	6,90	31,14	41,13
13 мар	0,26	2,09	13,79	66,50
14 мар	0,25	1,58	8,13	73,76
15 мар	0,26	2,03	9,56	67,69
16 мар	0,24	2,44	9,94	71,29
17 мар	0,41	5,40	31,03	46,06
18 мар	0,30	3,30	21,65	70,62
19 мар	0,28	2,37	18,25	58,14
20 мар	0,23	2,79	9,96	70,78
21 мар	0,23	2,02	9,22	79,85

22 мар	0,21	2,04	11,20	75,88
23 мар	0,23	2,78	15,35	64,88
24 мар	0,44	13,71	33,71	49,88
25 мар	0,39	6,98	39,23	48,09
26 мар	0,48	10,51	30,35	27,73
27 мар	0,28	4,17	14,81	63,51
28 мар	0,35	8,96	22,99	46,15
29 мар	0,26	3,90	16,14	50,55
30 мар	0,43	7,40	33,54	34,74
31 мар	-	-	-	54,81

Таблица А.2 – Осредненные суточные концентрации за январь, февраль и март (холодный период) на станции №14

дата	СО, мг/м ³	NO, мкг/м ³	NO ₂ , мкг/м ³	O ₃ , мкг/м ³
1 янв	0,35	3,27	13,01	15,06
2 янв	0,18	1,19	7,09	36,69
3 янв	0,43	7,17	19,28	38,39
4 янв	0,16	2,16	13,52	37,36
5 янв	0,26	0,98	6,09	40,86
6 янв	0,26	1,02	7,00	40,88
7 янв	0,43	2,18	16,81	34,20
8 янв	0,34	4,61	20,47	17,46
9 янв	0,60	11,85	25,84	16,19
10 янв	0,72	20,79	27,56	16,26
11 янв	0,14	1,24	10,70	47,92
12 янв	0,18	1,11	7,17	53,62
13 янв	0,15	1,04	3,75	57,44
14 янв	0,17	1,18	8,17	47,78
15 янв	0,26	3,14	22,37	30,02
16 янв	0,14	1,46	10,62	44,30
17 янв	0,14	0,87	3,75	72,01
18 янв	0,26	3,61	39,45	26,00
19 янв	0,70	15,00	28,00	16,00
20 янв	1,60	40,00	42,00	12,00
21 янв	2,77	81,89	59,30	7,31
22 янв	0,87	37,93	39,52	10,84
23 янв	2,15	65,85	47,53	9,04
24 янв	0,32	6,57	28,65	13,20
25 янв	0,20	1,29	15,04	36,94
26 янв	0,50	9,54	19,25	38,02

27 янв	0,31	4,66	27,60	24,90
28 янв	0,44	5,48	36,16	14,17
29 янв	0,29	2,80	25,37	15,20
30 янв	-	-	-	17,12
31 янв	-	-	-	20,26
1 фев	-	-	-	29,48
2 фев	1,97	1,83	15,14	37,43
3 фев	0,39	3,94	26,12	27,42
4 фев	0,22	2,33	19,48	44,87
5 фев	0,20	1,41	13,51	61,46
6 фев	0,27	2,20	13,29	59,78
7 фев	0,19	1,15	7,45	65,71
8 фев	0,29	1,84	16,65	52,73
9 фев	0,40	7,72	38,33	29,47
10 фев	0,41	12,59	36,52	22,28
11 фев	0,33	5,23	29,64	27,83
12 фев	0,32	2,83	21,81	34,49
13 фев	0,35	6,29	25,58	41,42
14 фев	0,58	8,18	24,18	31,83
15 фев	0,14	1,31	11,60	48,99
16 фев	0,18	1,11	10,99	47,63
17 фев	0,41	5,99	19,95	39,53
18 фев	0,32	1,59	14,11	45,08
19 фев	0,29	3,44	15,58	45,77
20 фев	0,18	0,37	3,59	64,02
21 фев	0,26	0,96	7,65	42,00
22 фев	0,32	3,87	29,67	40,00
23 фев	0,26	2,46	20,13	52,00
24 фев	0,17	1,04	12,37	42,00
25 фев	0,63	17,16	28,48	18,00
26 фев	0,55	18,98	50,18	10,24
27 фев	0,33	2,81	22,20	29,92
28 фев	1,91	1,46	13,51	43,43
1 мар	0,26	2,70	15,47	35,65
2 мар	0,18	0,84	5,36	60,49
3 мар	0,32	3,06	13,52	51,40
4 мар	0,11	0,83	8,22	57,96
5 мар	0,28	2,08	10,64	56,31
6 мар	0,20	1,95	4,89	67,49
7 мар	-	3,27	0,35	82,90
8 мар	0,17	1,85	3,63	70,95
9 мар	0,23	1,82	4,98	60,65
10 мар	0,16	1,81	5,26	70,69

11 мар	0,36	6,59	10,61	61,85
12 мар	0,33	5,03	19,36	36,81
13 мар	0,37	6,46	10,45	56,96
14 мар	0,15	3,70	7,77	60,29
15 мар	0,34	2,25	10,84	54,73
16 мар	0,39	3,90	12,92	54,43
17 мар	1,67	4,29	15,83	52,19
18 мар	0,40	2,41	9,13	74,27
19 мар	0,12	2,08	10,93	58,68
20 мар	0,15	1,97	4,18	66,79
21 мар	0,13	1,76	2,14	78,75
22 мар	0,21	2,13	5,09	75,86
23 мар	0,20	2,42	11,01	58,13
24 мар	0,47	9,11	19,81	48,67
25 мар	0,21	7,85	28,10	55,29
26 мар	0,50	5,17	16,08	38,48
27 мар	0,20	2,29	9,37	62,33
28 мар	0,42	5,53	8,21	49,94
29 мар	0,28	2,59	12,60	49,63
30 мар	0,31	4,24	20,70	38,84
31 мар	0,12	2,73	9,33	43,56