



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

Кафедра Экспериментальной физики атмосферы

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
(бакалаврская работа)

На тему «Динамика временных рядов концентрации загрязняющих веществ в г. Кронштадт»

Исполнитель Савина Мария Андреевна
(фамилия, имя, отчество)

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

Крюкова Светлана Викторовна
(фамилия, имя, отчество)

«К защите допускаю»

И. о. Заведующий кафедрой

(подпись)

кандидат физико-математических наук, доцент
Восканян Карина Левановна

«21» июня 2023 г.

Санкт-Петербург
2023

Содержание

Введение.....	3
1 Загрязнение атмосферы.....	5
1.1 Основные характеристики атмосферы и химический состав атмосферы.....	5
1.2 Основные загрязняющие вещества.....	10
1.3 Влияние метеорологических параметров на загрязнение атмосферы.....	14
2 Загрязнение атмосферы озоном.....	19
2.1 Общие сведения об озоне.....	19
2.2 Распределение озона в атмосфере.....	20
2.3 Стратосферный озон.....	22
2.4 Тропосферный озон.....	24
2.5 Воздействие тропосферного озона на живые организмы.....	26
3 Исследование временных рядов концентрации загрязняющих веществ.....	29
3.1 Физико – географические особенности расположения города Кронштадт.....	29
3.2 Организация сети станций экологического мониторинга в Санкт-Петербурге.....	31
3.3 Анализ временных рядов концентраций ЗВ за зимний и летний период.....	34
Заключение.....	46
Список используемой литературы.....	47
Приложения.....	49

Введение

В наше время люди стремятся жить в больших городах. Человек изменяет окружающую среду с целью создания для себя комфортных условий. Однако не все изменения имеют положительный результат.

В атмосферу городов попадают два вида загрязнителей: материальные загрязнители (газы, жидкости и твердые вещества), и энергетические загрязнители – звуковые шумы, вибрация, излучения тепловой и электромагнитной энергии, различные виды радиации. Антропогенное загрязнение атмосферы начали фиксировать со второй половины XIX века в связи с изменением ее пылевого и газового состава.

Загрязнение атмосферного воздуха – одна из важнейших экологических проблем в настоящее время, затрагивающая практически весь мир. Основным источником развития данного положения является хозяйственная деятельность человека, связанная с производственными, добывающими, химическими, теплоэнергетическими предприятиями.

Немалое количество промышленных и автомобильных выбросов являются первыми источниками загрязнения, которые могут взаимодействовать в воздухе друг с другом, в результате чего образуются вторые, обладающие высокой токсичностью и мутагенностью. Совершенно очевидно, что необходимо остановить бесконтрольное загрязнение атмосферного воздуха. Однако, полное прекращение хозяйственной деятельности или хотя бы снижение ее темпов — невозможно из-за возрастающих потребностей цивилизации.

Данная работа содержит теоретическую часть, которая позволит полностью понять уровень проблемы загрязнения атмосферы, также она подкреплена практическими результатами исследования динамики загрязняющих веществ на территории г. Санкт-Петербург. Принцип анализа загрязненности воздуха, приведенный в работе, может быть полезен и использован в последующих исследованиях.

Целью работы является оценка экологической обстановки в Кронштадтском районе Санкт-Петербурга.

Для достижения заданной цели необходимо выполнить ряд задач:

1. Провести анализ содержания загрязняющих веществ в г. Кронштадт за зимний и летний периоды 2022 г.;
2. Провести анализ влияния погодных условий на значения концентраций загрязняющих веществ.

Предметом изучения являются данные по загрязнению воздуха за зимний и летний период (декабрь 2021г., январь, февраль, июнь, июль, август 2022 г.).

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

Первая глава посвящена основным ЗВ (загрязняющим веществам) в атмосфере. Вторая глава посвящена озоновому слою в тропосфере. Третья глава посвящена оценке экологической обстановки в Кронштадтском районе Санкт-Петербурга. В заключение работы сделаны основные выводы по результатам исследования.

1 Загрязнение атмосферы

Загрязнение атмосферы или загрязнение воздуха происходит, когда в атмосферу попадают вредные или избыточные количества веществ, не исключая газы (такие как диоксид углерода, монооксид углерода, диоксид серы, оксиды азота), частицы (как органические, так и неорганические) и биологические молекулы. Что вызывает у живых организмов заболевания, аллергию и даже смерть людей. Также это может нанести вред другим живым организмам, таким как животные и растения, может нанести ущерб и естественной или искусственной экосистеме Земли.

Зная, свойства атмосферы, процессах, происходящих в ней, можно судить о ее состоянии. Например, зная природный состав атмосферного воздуха, можно зафиксировать в нем наличие посторонних примесей и изучить их как компоненты, которые загрязняют воздушную оболочку Земли.

1.1 Основные характеристики атмосферы и химический состав атмосферы

Атмосфера – это наш защитный купол от всяческого рода угроз из космоса. Кроме того, именно атмосфера поддерживает комфортную температуру у поверхности Земли - если бы не парниковый эффект, достигаемый за счет многократного отражения солнечных лучей от облаков, Земля была бы в среднем на 20-30 градусов холоднее.

Удельная масса атмосферы Земли составляет $5,2 \times 10^{18}$ килограмм, а высота около 1000 километров[4]. Атмосфера Земли непостоянна, подвержена изменениями и основным их источником считается человек.

Ключевыми характеристиками являются:[2]

- высокая динамичность (перемещение воздуха во всех слоях, возникающие в следствиях перепадов давления).
- Физическая неоднородность

- Уязвимость к биологическим факторам (легко подвергается загрязнению вредными и избыточными веществами – газ, органические / неорганические частицы, биологические молекулы).
- Атмосферное давление (физическая величина, создаваемая гравитационным притяжением воздуха к планете и уменьшающаяся по мере удаления от ее поверхности).[2]

Характеристика основных слоев атмосферы приведена в табл.1.1.

Таблица 1.1 Характеристика основных слоев атмосферы

Название слоя атмосферы	Средняя высота нижней и верхней границы, км	Средние температуры нижней и верхней границы, °С
Тропосфера	0-11	20 / -55
Стратосфера	11-50	-55 / 0
Мезосфера	50-90	0 / -90
Термосфера	90-800	-90 / 1200
Экзосфера	Выше 800	1200 / 2500

Высокий интерес для данной работы представляет собой тропосфера – нижний слой атмосферы. Тропосфера – самый тяжелый слой, т.к. в нем содержится 80% массы атмосферы, 50% всех газов и практически вся влага, что позволяет обитателям тропосферы «дышать» [4]. Удерживает он и тепло, сохраняя поглощаемые Землей солнечные лучи, поэтому при удалении от ее поверхности понижаются и давление, и температура. Причем температура понижается на 0,5-0,7 градуса Цельсия каждые 100 метров. Также с набором высоты усиливается ветер: на каждый километр высоты его скорость растет на 2-3 км/с [4].

Верхним слоем тропосферы является тропопауза – промежуточный барьер между тропосферой и следующим слоем атмосферы – стратосферой.

Нормальным давлением у нижней границы тропосферы ученые приняли считать показатель в 1000 миллибар, который максимально приближен к эталону – 1013 миллибар.

Благодаря тепловому влиянию земной поверхности и наличия водяного пара в этом слое образуются облака, то есть 7 различных воздушных масс, которые принято считать составляющими общей циркуляции атмосферы. Также в результате шероховатости земли в тропосфере возникают вертикальные и горизонтальные движения воздуха, так и турбулентность; формируются все погодообразующие процессы. Из чего следует, что изменение температурного режима в тропосфере – главный фактор развития климата.

В состав воздуха также входит водяной пар, но его процентная доля значительно изменяется с высотой, поэтому принято различать составы сухого воздуха (лишенного водяного пара) и влажного. Природный химический состав сухого атмосферного воздуха приведен в табл. 1.2 [4].

Таблица 1.2 – Химический состав сухого воздуха в атмосфере

Название компонента	Содержание, % от общего объема
Кислород (O ₂)	20.946
Аргон (Ar)	0.934
Углекислый газ (CO ₂)	0.033
Неон (Ne)	1.8*10 ⁻³
Гелий (He)	5.2*10 ⁻⁴
Криптон (Kr)	1.1*10 ⁻⁴
Водород (H ₂)	5*10 ⁻⁵
Ксенон (Xe)	8.7*10 ⁻⁶
Озон (O ₃)	10 ⁻⁶ -10 ⁻⁵
Азот (N ₂)	780.84

Можно прийти к выводу, что основными газовыми составляющими атмосферы являются азот (N_2), кислород (O_2) и аргон (Ar), так как на их долю приходится приблизительно 99,96 % всей массы атмосферы. Процентное содержание данных газов сохраняется до высоты около 100 км [2].

Вместе с газами в атмосферном воздухе присутствуют жидкие и твердые частицы (аэрозоли), которые попадают с земной поверхности (например, продукты горения) и из космического пространства (космическая пыль), а также продукты жизнедеятельности растений, животных и микробов. Не следует исключать и антропогенные примеси (углекислый газ, оксиды азота и др.), которые поступают в атмосферу за счет промышленной и хозяйственной деятельности человека.

Вертикальное строение атмосферы графически представлено на рис. 1.

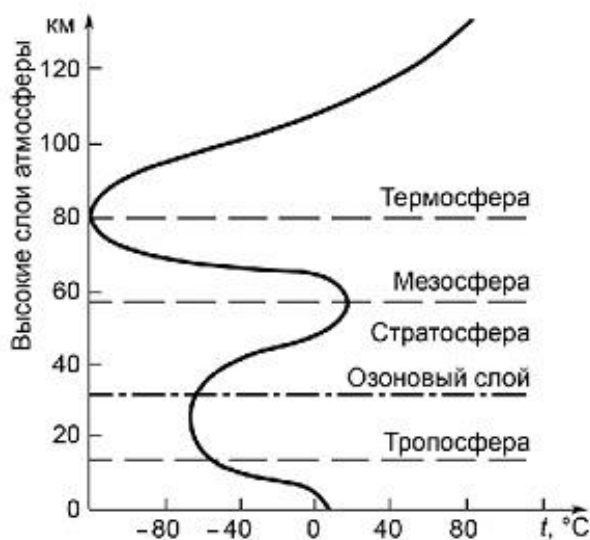


Рисунок 1. Вертикальное строение атмосферы

По составу воздуха атмосферу делят на гомосферу и гетеросферу.

Гомосфера расположена на высоте между земной поверхностью и высотой примерно 95 км. Ее состав в процентном соотношении: 78,09% азота, 20,9% кислорода, 0,93% аргона, 0,03% углекислого газа, 0,05% водорода, других газов и различное количество водяных паров [2]. Не смотря на то, что состав гомосферы остается неизменным, концентрация воздуха уменьшается с высотой. Гомосфера подразделяется на три слоя: тропосфера, стратосфера и мезосфера.

Гетеросфера располагается на высотах более 95 км. В ее состав входят молекулярный азот и кислород, а также атомарные кислород O и азот N. Вследствие этого относительная молекулярная масса воздуха в данном слое уменьшается с высотой [4].

Так же в атмосфере на высоте 20-55 км выделяют озоносферу. Это слой, в котором сосредоточена основная масса озона. Начиная с высоты 50—60 км, в атмосфере резко увеличивается содержание заряженных частиц (ионов и электронов). Вследствие этого слой атмосферы, расположенный выше указанного уровня, называется ионосферой [2].

Атмосферу так же делят по признаку взаимодействия с земной поверхностью. Ее разделяют на пограничный слой (иногда называемый также слоем трения) и свободную атмосферу. В пограничном слое (высотой до 1—1,5 км) на характер движения большое влияние оказывают земная поверхность и силы турбулентного трения. В этом слое хорошо выражены суточные изменения метеорологических величин. Внутри пограничного слоя выделяется приземный слой атмосферы (высотой 50—100 м), в пределах которого метеорологические величины (например, температура и скорость ветра) резко изменяются с высотой.

Таким образом, с химического состава атмосфера является механической смесью нескольких газов. Основные газовые составляющие воздуха – азот, кислород и аргон. На их долю приходится 99,96% массы атмосферы. Соотношение их содержания (N_2 – 78,1%, O_2 – 20,9% и Ar – 0,9%) сохраняется до высоты порядка 100 км [2].

1.2 Основные загрязняющие вещества

В данное время основные источники загрязнения атмосферы классифицируются по типу в зависимости от масштаба распространения примесей. Выделяют[4]:

- местное загрязнение (повышенное содержание загрязняющих веществ на небольшой территории);
- региональное загрязнение (наличие вредных веществ в воздухе на значительных пространствах);
- глобальное загрязнение (изменение состояния атмосферы в целом).

Основные загрязняющие вещества атмосферы имеют природное и антропогенное происхождение.

- Природное происхождение: вулканизм, почвенные процессы, поверхность морей, океанов, пыльные бури, лесные пожары, а для оксидов азота, кроме того, грозовые разряды.
- Антропогенное происхождение: являются транспорт, ТЭС, сжигание угля, мазута, строительная промышленность, процесс сжигания твердого или жидкого топлива, сопровождается выделением дыма в атмосферу, содержащего продукты полного (диоксид углерода и пары воды) и неполного (оксиды углерода, серы, азота, углеводороды) сгорания.

Воздействие загрязняющих веществ на живые организмы принято делить на 3 группы опасности [4]:

1 группа опасности – радиоактивные вещества, возникающие при работе атомных электростанций, аварии на них и результаты испытаний ядерного оружия в атмосфере. Наиболее опасны стронций-90, цезий-134 и 137, плутоний²³⁹.

2 группа опасности – концентрированные газообразные выбросы, которые образуют в атмосфере густой ядовитый туман – смог, концентрация загрязняющих веществ в несколько раз превышает ПДК (предельно допустимая концентрация). Вызывают респираторное заболевание сердечно-сосудистой и других систем органов.

3 группа опасности - повышение температуры в городах на 2-3°C по сравнению с окружающей местностью. Это приводит к тепловому загрязнению атмосферы, изменению температуры и циркуляции воздуха.

Для измерения степени загрязненности атмосферы необходимо определить концентрацию примесей в мг/м³ воздуха. Содержание пыли и аэрозолей определяется в их выпадении в г/м² земной поверхности. Качество воздуха характеризуется ПДК загрязняющих веществ. Для каждого загрязнителя имеется свой ПДК. Источники загрязнения принято делить на 2 группы: естественные и искусственные. Естественное загрязнение связано с тем, что атмосфера постоянно содержит в себе некоторое количество пыли. Она образуется в результате естественных явлений, которые происходят в природе. Существует 3 вида пыли: минеральная, органическая и космическая. К причинам возникновения минеральной пыли обычно относят выветривание горных пород, лесные пожары, извержение вулканов и конечно же испарение с поверхностей морей. Органическая пыль – это продукт брожения, гниения и разложения различных животных и растений. Однако органическая пыль представлена аэропланктонами – организмами, живущими в атмосфере (споры грибов, бактерии и пыльца). Космическая пыль – это остатки сгоревших метеоритов, прошедших через атмосферу. Искусственное загрязнение или как его ещё называют антропогенное связано с различной деятельностью человека. Их принято делить на 3 группы [4]:

1) механические загрязнители - промышленные выбросы (цементные заводы), топливный дым, сажа и т. д. Основным источником загрязнения воздуха являются промышленные предприятия (тепловые электростанции и промышленные печи).

2) химические загрязнители - пыль или газообразные вещества, способные вступать в химические реакции: выделяется сернистый газ, SO₂, SO₃ при сжигании угля, сланца, и нефти.

3) радиоактивное загрязнение – утечка радионуклидов в результате аварии на атомных электростанциях, взрывы оружия массового поражения, ядерные отходы.

Также к наиболее значимым загрязнителям относятся выбросы от работы различных видов транспорта, в частности автомобилей.

В табл. 1.3 представлены основные вещества, загрязняющие атмосферный воздух[4].

Таблица 1.3 Основные загрязняющие вещества

Вещество	ПДК _{мр} (мг/м ³)	ПДК _{сс} (мг/м ³)
Оксид углерода	5	3
Диоксид азота	0,2	0,04
Оксида азота	0,4	0,06
Диоксид серы	0,5	0,05
Аммиак	0,2	0,04
Озон	0,16	0,03
Взвешенные частицы	0,5	0,15

ПДК_{мр} - предельно допустимая максимально разовая концентрация химического вещества в воздухе населенных мест, мг/м³ .

ПДК_{сс} - предельно допустимая среднесуточная концентрация химического вещества в воздухе населенных мест, мг/м³.

Оксид углерода (CO) или «угарный газ» - очень токсичный газ без цвета, запаха и вкуса, намного легче воздуха (1,25 г/л) практически не растворяется в воде. Появляется в результате неполного сжигания древесины, ископаемого топлива и табака, сжигания твердых отходов и частичном анаэробном разложении органических веществ. Больше 50 % оксида углерода получает начало в связи с деятельностью человека, в основном в результате работы двигателей внутреннего сгорания автомобилей[4].

Диоксид и оксид азота (NO₂) желто-бурый газ с едким запахом, блокирующим дыхательные пути. В холодной среде не имеет цвета. Оказывает негативное воздействие на человека. В основном подвергаются опасности органы дыхательной системы, начиная от легкого раздражения слизистых и заканчивая отеком легких. Также возникает изменение состава крови, уменьшается содержание гемоглобина. Происходит при сжигании топлива при очень высоких температурах (650°С) и избытке кислорода. Основными источниками диоксида азота в городах являются выхлопы автомобилей и выбросы тепловых электростанций[4].

Диоксид серы (SO₂) - бесцветный газ, с очень характерным запахом образующийся при сгорании серосодержащих видов топлива (особенно угля и нефти), а также в различных промышленных процессах, таких как плавка сульфидных руд.

Аммиак – (NH₃) – бесцветный газ с резким запахом. Образуется при разложении азотсодержащих органических соединений. Основными источниками выбросов аммиака являются предприятия по производству азотной кислоты и солей аммония, холодильные камеры, коксохимические заводы и животноводческие фермы. Несет опасность при вдыхании. При остром отравлении аммиаком поражаются глаза и дыхательные пути, при высоких концентрациях возможен смертельный исход. При контакте с кожей — жгучая боль, отек, ожог с пузырями. При хронических отравлениях наблюдаются расстройство пищеварения, катар верхних дыхательных путей, ослабление слуха.[3]

Озон - продукт вторичного загрязнения атмосферы в результате химических реакций, вызванных солнечным излучением. Образуется озон при расщеплении любой молекулы кислорода или диоксида азота с образованием атомарного кислорода, который затем связывается с другой молекулой кислорода. В тропосфере он ведет себя как сильный окислитель - разрушает растения, строительные материалы, резину и пластик. Озон имеет характерный запах, что является признаком фотохимического смога.

Взвешенные частицы – включают в себя пыль, сажу, пыльцу и споры растений, сильно различаются по размеру и составу. Около 50% частиц антропогенного происхождения выбрасывается в воздух из-за неполного сгорания топлива на транспорте, заводах, фабриках и тепловых электростанциях[4].

1.3 Влияние метеорологических параметров на загрязнение атмосферы

Перенос пыли в атмосфере зависит от размера и плотности частиц, а также от перемещения воздушных масс, а распространение газов определяется его способностью к химическому взаимодействию с компонентами атмосферы и степенью растворимости в воде. Число их в атмосфере зависит от того, ограничивается ли перенос 100-километровой зоной, или же он имеет глобальный характер. К газам, которые имеют полный характер распространения, можно отнести углекислый, а диоксид серы и диоксид азота могут сохраняться в атмосфере от нескольких дней до нескольких недель. На перенос выбросов влияют метеорологические параметры. Важным фактором горизонтального определения примесей является скорость ветра. Увеличение скорости ветра содействует более интенсивному перемешиванию газов с окружающим воздухом и вследствие этого выбросы становятся более разбавленными. Если у промышленного предприятия появляется выброс из высоких труб, то при высокой скорости ветра у земли оказывается большая концентрация примеси. Обуславливается это тем, что в воздух попадает газоздушная смесь, которая при выходе из трубы в случае

перегрева имеет плавучесть.[3]

Точно также на направление выбросов влияет температура окружающего воздуха, так в тропосфере, при подъеме на каждые 100 метров, температура воздуха понижается на 1°C, в таких условиях выбросы без всяких препятствий поднимаются вверх. При высокой температуре, когда происходит застой воздуха можно выявить огромное накопление загрязненных веществ на поверхностном слое атмосферы [3].

Если температура воздуха очень низка, то концентрация в городе невысокая. Из вышесказанного можно сделать вывод, что годовой ход загрязнения воздуха устанавливает воздействие температуры на концентрацию загрязненных веществ. Летом нагрев выбросов уменьшается.

Вероятно, это обстоятельство является одной из причин того, что, несмотря на уменьшение общего количества загрязняющих веществ, выбрасываемых летом, во многих городах максимальная концентрация в течение года чаще всего наблюдается в этот период. Хотелось бы отметить, что приземные инверсии содействуют к увеличению концентрации примеси.

Увеличением температуры воздуха с высотой вместо ее обычного снижения в тропосфере называется инверсией температуры. Температурные инверсии образуются вблизи поверхности Земли (приземные инверсии) и в свободной атмосфере. Приземные инверсии обычно образуются в ночи, когда скорость ветра нулевая (иногда в течение дня зимой) в результате интенсивного теплового излучения от поверхности земли, что приводит к охлаждению, как её, так и окружающего слоя воздуха. Толщина приземных инверсий составляет от десятков до сотен метров. В инверсионном слое изменения температуры меняются от десятых долей градуса до 15 - 20 ° С или более. Запруживающими слоями в атмосфере являются температурные инверсии. Они являются барьерами развития вертикальных движений в воздухе, в следствии чего происходят водяные пары, ядра конденсации, пыль. Все это приводит к образованию дыма и тумана. Огромную роль для атмосферы в мегаполисах несут приземные инверсии вместе со слабыми ветрами («застой воздуха»).[4]

При низкой температуре можно отметить высокую концентрацию загрязнения. Область распространения зимних инверсий совпадает с областью распространения антициклонов, поэтому при антициклонической погоде обычно наблюдаются высокие концентрации дыма.

Инверсию принято различать на 2 вида: приземная (рис.2) и приподнятая (рис. 3) [4].

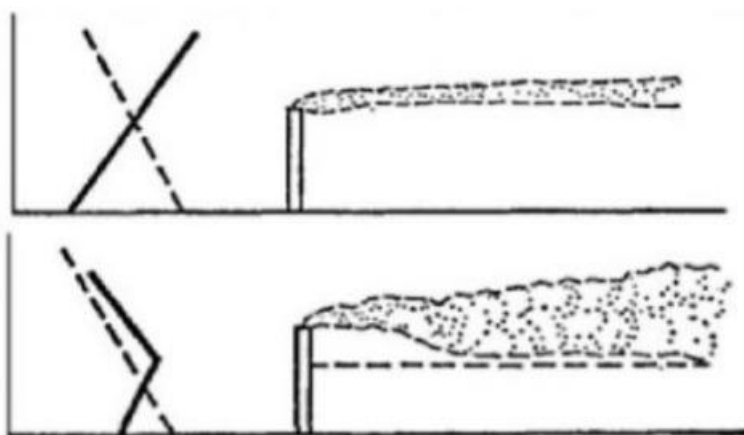


Рис. 2 Приземная инверсия

Минимальное значение и постепенный рост с высотой температура воздуха в нижних слоях имеет при приземной инверсии, это препятствует подъему выбросов, которые располагаются у земной поверхности.

Во втором случае слой воздуха с инверсионным градиентом температуры лежит над слоем воздуха, где наблюдается нормальный ход температур. В этом случае все выбросы, которые располагаются под нижним инверсионным слоем, загрязняют прилегающее к земле воздушное пространство [4].

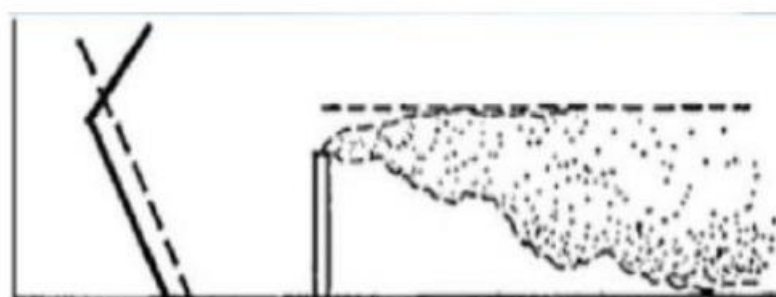


Рис. 3 Приподнятая инверсия

Положительную роль в самоочищении атмосферы от загрязняющих веществ играют осадки.

Перед или в начале выпадения осадков концентрация пыли в приземном слое атмосферы увеличивается за счет его отложения из верхних слоев. После запыленность снижается за счет преимущественного эффекта смывания пыли и притока чистого воздуха. Вымывание же различных примесей в атмосфере происходит следующим образом - вещества могут растворяться в каплях воды в образовании облаков, после чего превращается в капли дождя. Затем с осадками растворенные примеси достигают земной поверхности. Скорость снижения концентрации диоксида серы увеличивается с увеличением интенсивности осадков. Концентрация диоксида азота и диоксида серы также уменьшается после выпадения осадков. Озон практически полностью исчезает из загрязненного воздуха после дождя в летний период[7].

В результате было обнаружено другое явление, связанное с загрязнением атмосферы и осадками. Оно несет название кислотный дождь или кислотный осадок.

Кислыми осадками являются дожди и снег. Они появляются вследствие выброса оксида азота и серы в окружающую среду, сжигания ископаемого топлива (природный газ, нефть, уголь). В результате процесса растворения в атмосферной влаге они создают слабые растворы азотной и серной кислот, и как следствие, выпадают в виде кислотных дождей.

Различные природные среды по-разному откликаются на данный процесс. Химические свойства воды и почвы изменяются из-за кислотных осадков, что приводит к ускорению разрушения скульптур, памятников, зданий из бетона и мрамора.

Туман — это атмосферное явление, скопление воды в воздухе, когда образуются наименьшие продукты конденсации водяного пара (при температуре выше -10° это маленькие капли воды, при $-10...-15^{\circ}$ - смесь капель воды и кристаллов льда, при температуре ниже -15° - кристаллы льда, сияющие на солнце или лунном свете и фонари)[3].

Выявлен факт, что при возникновении тумана увеличивается концентрация примесей на 40 - 110% по сравнению с ее концентрацией перед туманом. Под фотохимическим туманом понимается комбинация смеси аэрозольных частиц и газов первичного и вторичного возникновения. Смог состоит из озона, серы, оксидов азота, большинства органических соединений пероксидной природы, которые в следствии приобрели название фотооксиданты. Фотохимический смог образуется из-за фотохимических реакций, соблюдая при этом такие условия, как: присутствие огромной концентрации оксидов азота, углеводорода и др., отсутствие ветра или слабый воздухообмен в течении как минимум одного дня, наличие интенсивного солнечного света. Спокойная погода на протяжении немалого количества времени сопровождается инверсиями, которые требуются для генерации высокой концентрации реагирующих веществ. Данные условия формируются с июня по сентябрь, в редких случаях в зимнюю пору. Когда погода долгое время ясная, солнечная радиация приводит к разрушению молекул диоксида азота с образованием оксида азота и атомарного кислорода.

Чаще всего смог наблюдается в Лондоне, Лос-Анджелесе, Париже и других города Америки и Европы. Они являются довольно опасными для кровообращения и органов дыхания. Следует отметить, что они становятся основанием для ранней смерти жителей в мегаполисах с низким уровнем здоровья [10].

Так же глобальную роль при развитии занесения атмосферы играет солнечная радиация. Во время высокой интенсивности солнечного света, возникает фотохимическая реакция: окисление диоксида серы с образованием сульфатных аэрозолей. Если в атмосфере присутствует оксид азота и органические вещества, то в солнечный день будет фотохимический процесс с формированием фотохимического смога. Пероксиацетилнитрат (ПАН) является самым вредным веществом фотохимической реакции.

2 Загрязнение атмосферы озоном

2.1 Общие сведения об озоне

Озон — вещество, молекула которого состоит из трех атомов кислорода. Химическая формула озона – O_3 . В нормальных условиях озон представляет собой голубой газ. Обладает запахом, который услышать можем после грозы. В 1785 году голландский физик М. ван Муром искусственным путем получил озон, пропуская через воздух электрические искры. В 1912 году французским физикам удалось доказать, что в отдаленных слоях атмосферы находится озон, предохраняющий планету от воздействия ультрафиолетового солнечного излучения [1].

Атмосферный озон защищает растения и животных, когда тропосферный озон является загрязнителем атмосферы, который угрожает жизни животных и человечества, также может повреждать растения.

При проведении экспериментов выяснили, что распределение озона в атмосфере неравномерно. В стратосфере находится около 90% всего озона. Озоновым слоем, называют слой в стратосфере, который расположен на 20-25 км. Остальной озон содержится в тропосфере.

Озон, находящийся в тропосфере, относят к первому классу опасных веществ. Для него разработаны значения предельно допустимых концентраций [1]:

- $ПДК_{MR} = 160 \text{ мкг/м}^3$, (максимальная разовая предельно допустимая концентрация в атмосферном воздухе населенных мест)
- $ПДК_{CC} = 30 \text{ мкг/м}^3$, (среднесуточная предельно допустимая концентрация в атмосферном воздухе населенных мест)
- $ПДК_{P3} = 100 \text{ мкг/м}^3$, (рабочей зоны предельно допустимая концентрация в атмосферном воздухе).

В результате длительного времени жизни в атмосфере (от нескольких дней до нескольких месяцев) и интенсивных линий поглощения излучения, озон в тропосфере влияет на поддержание ее парникового эффекта. Его участие составляет около 8% от общего нагревания воздуха, который обусловлен поглощением солнечного излучения парниковыми газами (водяным паром, углекислым газом, метаном и закисью азота).

Максимум концентраций приземного озона является естественным и образуется за счет максимальных значений солнечной радиации и высоких температур воздуха в сочетании с низкими значениями относительной влажности. Все эти факторы способствуют активному протеканию фотохимических процессов образования приземного озона. Минимальные значения концентраций приземного озона отмечаются в октябре–ноябре. В этот период среднесуточные и среднемесячные значения концентраций озона фиксируются на уровне 0–10 мкг/м³, что находится в пределах точности измерения прибора [4].

2.2 Распределение озона в атмосфере

Озон в атмосфере располагается в виде сферического слоя, внутренняя поверхность которого совпадает с поверхностью земли. Толщина слоя составляет около 100 км. Озон в этом слое распределен неравномерно как в вертикальном, так и в горизонтальном направлении. Наибольшая плотность озона наблюдается на высоте 18—26 км, уровень плотности озона в среднем уменьшается с ростом широты [1].

Если рассматривать слой озона в горизонтальном направлении, то в среднем озона в высоких широтах больше, чем в низких. Средняя толщина озонного слоя, приведенного к нормальному давлению и температуре, составляет около 0,3 см, а пределы изменений равны 0,2—0,6 см. Средняя плотность озона в слое 0–70 км равна $0,9 \cdot 10^{-10}$ г/см³. Общая масса озона в атмосфере составляет около $3 \cdot 10^9$ т.

Ответственная роль за распределение озона в тропосфере и нижней стратосфере, принадлежит воздушному переносу, а не фотохимическим процессам. Источниками образования O_3 являются [1]:

- в стратосфере – фотодиссоциация молекулярного кислорода (O_2) при участии ультрафиолетового излучения с длиной волны $\lambda=242$ нм;
- в тропосфере – фотохимические реакции окисления углеводородов в присутствии азотных окислов.

Из всего потока солнечной энергии, падающей на Землю, озон поглощает около 3 %. Это количество равно энергии примерно 1000 тропосферных циклонов.

Вследствие прохождения солнечной радиации через озоносферу, происходит ее ослабление, поэтому, начиная с нижней границы стратосферы и ниже, озон не успевает разрушиться в том же месте, где образовался. Тогда атмосферные течения переносят озон, создавая географическое распределение его общего содержания, представленного на рис. 2.1 [1].

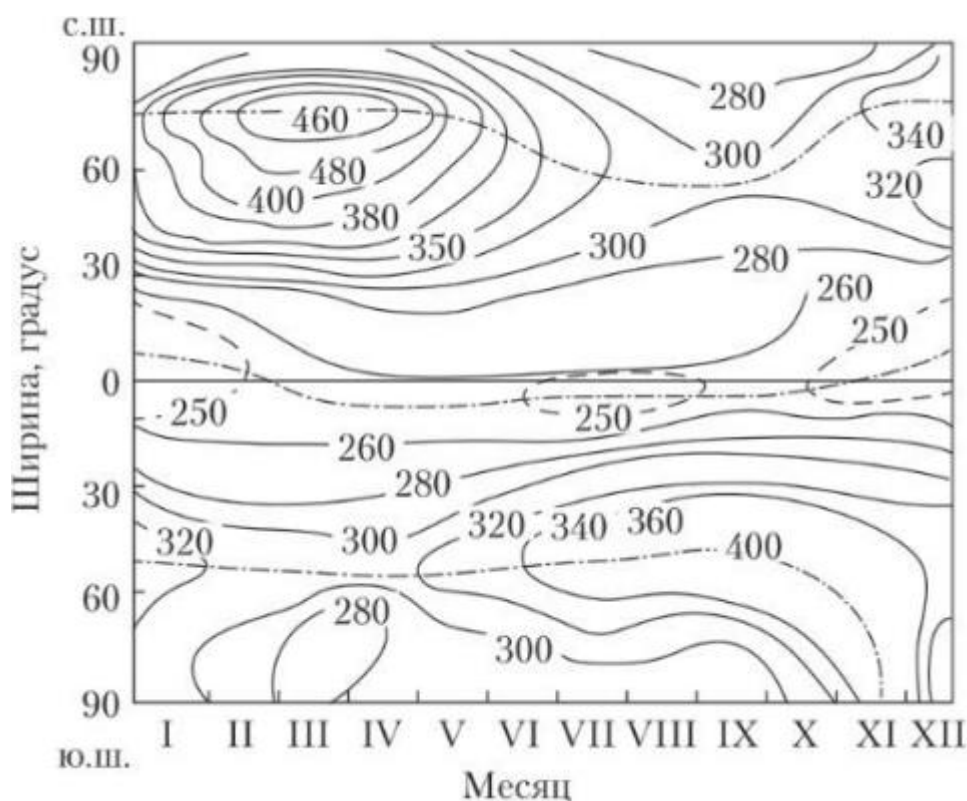


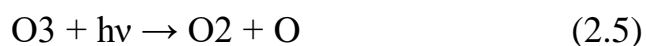
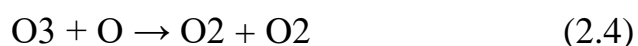
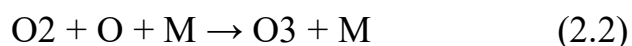
Рисунок 2.1 Распределение общего содержания озона (Д. Е.) в атмосфере в зависимости от широты и времени года

На рис. 2.1 концентрация озона представлена в единицах Добсона, выражающих его общее содержание в столбе атмосферы единичного сечения. Если «вытянуть» все молекулы озона из столба атмосферы сечением 1 м^2 и наложить их на поверхность, то молекулы покроют этот 1 м^2 слоем некоторой высоты. Толщина слоя в $0,001 \text{ см}$ равна 1 Д.Е. Среднее количество озона в атмосфере — $200\text{--}300 \text{ Д.Е.}$, что соответствует $2\text{--}3 \text{ мм}$. Из рис. 2.1 видно, что больше всего озона в высоких широтах, там же и наиболее ярко выражены его изменения, что во многом определяется причинами динамического происхождения. На высоких широтах в зимний период O_3 становится больше за счет того, что его разрушение под действием солнечной радиации идет слабо, также туда продолжает поступать озон из тропической зоны.

2.3 Стратосферный озон

Озоновый слой — часть стратосферы на высоте от 20 до 40 км (в тропических широтах $25\text{--}30 \text{ км}$, в умеренных $20\text{--}25$, в полярных $15\text{--}20$), с наибольшим содержанием озона (вещества, молекула которого состоит из трёх атомов кислорода, O_3), образующегося в результате воздействия УФ излучения Солнца на молекулярный кислород (O_2) [1].

С. Чепмен вывел основу фотохимической теории, которую можно представить в виде следующих упрощенных реакций [1]:



где $h\nu$ — выражение энергии кванта Солнца;

M — любая инертная частица (или молекула), способная отвести выделившуюся энергию при возникновении озона.

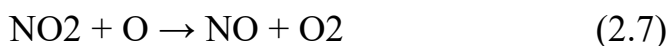
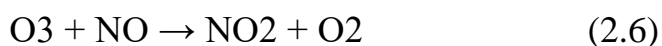
В верхней стратосфере в районе экватора, происходит образование молекулы озона, где приходящая солнечная энергия во много раз интенсивнее, чем на других широтах. Так, началу появления O₃ соответствует процесс фотодиссоциации, протекающий на высотах 20–45 км, основного компонента атмосферы – молекулярного кислорода O₂ под действием мощной энергии Солнца $h\nu$, при которой происходит его распад на несколько атомов, что отражено в формуле (2.1).

Эти атомы могут реагировать в присутствии молекулы M (например, N₂) друг с другом (2.3), восстанавливая молекулу кислорода, или с другой молекулой кислорода (2.2), за счет чего образуется молекула озона. Реакция (2.2) протекает на высоте более 60 км, так как там находится большая часть кислорода в диссоциированном состоянии.

Реакция же (2.3), ведущая к образованию озона, происходит на всех высотах, но его максимальное содержание приходится на высоты 20-25 км. Причина этому – скорость разрушения, в верхних слоях она больше.

Синхронно с образованием идет процесс распад озона под действием света на атомарный и молекулярный кислород, отображенный реакцией (2.5) Количество озона изменяется незначительно, так как атом кислорода вновь соединяется с другой молекулой кислорода, образуя озон. И только в реакции (2.4) происходит его полное разрушение, скорость которого может увеличиваться под действием катализаторов.

Главным катализатором распада озона является оксид азота (NO). Одним из источников его образования служат верхние слои атмосферы, где происходит реакция между азотом и кислородом под действием жесткой солнечной радиации. Попадая в озоносферу, он вступает в цикл из двух реакций [26]:



В результате цикла «погибают» молекула озона и атомарный кислород, но совсем не расходуются NO и NO₂. Существуют и другие циклы, способные привести к значительному снижению содержания озона в стратосфере, например, с участием хлора [27].

Помимо веществ природного происхождения, приводящих к разрушению озона в стратосфере, отмечают и антропогенные, например, фреоны – углеводороды, в которых атомы водорода замещены атомами фтора и хлора. В обыденной жизни их используют при производстве холодильной техники, аэрозольных баллончиков различного предназначения. Выброс фреонов может достичь озоносферы при восходящих воздушных потоках, где под действием солнечной радиации происходит их разложение, приводящее к тому, что они сами начинают каталитический цикл разрушения озона.

2.4 Тропосферный озон

Действующим парниковым газом является тропосферный озон, который оказывает прямое и косвенное влияния на климат. Общее содержание озона в атмосфере составляет 3,3 млрд т, около 90% из которых находится в стратосфере на высотах 20–50 км. Тропосферный озон участвует в химических реакциях, изменяющих концентрации других парниковых газов (например, метана).[1]

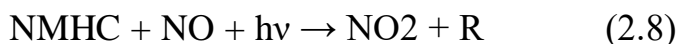
Предполагалось, что воздух в заповеднике, удаленном на сотни километров от промышленных районов, непременно должен быть чистым, и первые парадоксальные результаты, подобные этим, вызвали недоверие. Аналогичные синхронные измерения были проведены и в другие времена года, однако они показали такую же закономерность. В дальнейшем этот парадоксальный, на первый взгляд, факт удалось объяснить. Такую особенность образования приземного озона отметили ранее зарубежные исследователи. В крупных городах, где значительные выбросы от транспорта,

в пограничном слое атмосферы обычно наблюдается так называемый режим NO_x-разрушения озона, реализующийся при высоких концентрациях окислов азота. При удалении же от города в более чистые районы происходит переход к режиму NO_x-образования, который доминирует в случае относительно низкого содержания окислов азота в атмосфере[1].

Образование озона на примере фотохимического смога

В середине 20 века в Лос - Анджелесе отмечались события, связанные с потерями урожая сельскохозяйственных культур. Позже учеными было выяснено, что причина происходящего заключалась в избыточном содержании в воздухе одного из основных компонентов фотохимического смога – озона. Темно-коричневая дымка, состоящая из продуктов реакций, протекающих между газообразными органическими углеводородами и окислами азота под воздействием солнечной радиации, называется фотохимическим смогом. Его формированию соответствуют высокая температура воздуха и ясная погода. Солнечная энергия вызывает протекание дополнительных химических реакций между первичными продуктами выбросов автотранспорта. Эти реакции приводят к возникновению вторичных загрязнителей, нередко токсичных при высокой концентрации (озон).

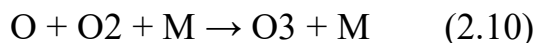
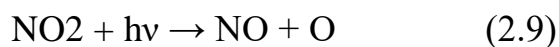
На сегодняшний день формирование фотохимического смога наблюдается в городах на низких и средних широтах, где регулярны застои воздуха вместе с накопленными автомобильными выбросами (под слоем инверсии воздуха). Общий механизм образования озона при фотохимическом смоге можно выразить наглядно начальной реакцией [8]:



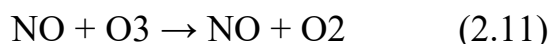
где NMHC – углеводороды (неметанового происхождения);

R – прочие продукты реакции.

Дальнейшее возникновение озона после реакции (2.8) возможно при фотолизе двуокиси азота (2.9) и взаимодействии атомарного и молекулярного кислорода (2.10), в результате чего и образуется O₃ [8]:



После появления молекула может сразу разрушиться при контакте в воздухе с NO (2.11).



химические реакции (2.8)–(2.11) выражают замкнутый цикл, который способен достичь стационарного состояния при наличии постоянных концентраций реагентов.

В результате, изучая способы образования озона в тропосфере, следует брать во внимание его предшественников (оксиды углерода и азота, метан), зачастую являющимися антропогенными выбросами. Выведение озона из тропосферы обычно происходит за счет поглощения земной поверхностью, разрушения УФ-излучением, реакций с водородными радикалами NO_x.

2.5 Воздействие тропосферного озона на живые организмы

Воздействие озона на организм человека

Свойства озона определяют принципы его токсического действия на дыхательную систему. Верхний слой дыхательного тракта состоит из слизистого реснитчатого клеточного эпителия, который и взаимодействует с компонентами вдыхаемого воздуха. Поддержание защитных функций эпителия дыхательного тракта зависит от правильного питания и обеспеченности организма витаминами, особенно витамином E [9].

Любые концентрации озона при вдыхании токсичны, но степень повреждения для организма человека определяется индивидуально.

Из-за высокой химической активности, которая свойственна озону, для проявления им токсического действия требуются минимальные концентрации газа. Так, спустя 1–2 часов вдыхания атмосферного воздуха с озоном, концентрация которого составляла 0,0004 до 0,002 мг/л, ощущаются сухость во рту, неспособность сосредоточиться, боли в груди.

При воздействии тех же концентраций в течение 3 часов снижается острота зрения. При кратковременном вдыхании 0,002–0,02 мг/л озона отмечается кашель, головная боль, головокружение, учащение пульса, оцепенение, длительные боли в теле.

Вдыхание 0,008–0,009 мг/л озона в течение нескольких часов приводит к отёку лёгких; физическая нагрузка при воздействии озона увеличивает токсический эффект. Доказано, что озон опасен для здоровья даже при условии, если человек не чувствует никаких признаков его воздействия. Ввиду особой токсичности озона в России установлены достаточно жесткие гигиенические нормативы: ПДК_{РЗ} – 100 мкг/м³; ПДК_{СС} – 30 мкг/м³; ПДК_{МР} – 160 мкг/м³[9].

Воздействие озона на животных

По данным исследования, при повышенных концентрациях озона животные испытывают те же симптомы, что и человек. Трёх-четырёхчасовое воздействие смеси воздуха, содержащего 1,6– 3,0 мг/м³ озона вызывает у мышей увеличение массы лёгких и уменьшение массы печени, снижение уровня креатинфосфокиназы и аскорбиновой кислоты в сыворотке крови и в печени [8].

Раздражение слизистых оболочек, слезотечение, поражение ткани легких – всё это является воздействием озона на разные виды животных. Кроме отрицательного влияния на функцию лёгких могут происходить биохимические изменения на клеточном уровне.

Озон может оказывать действие на ослабление способности животных сопротивляться инфекционным заболеваниям.

Воздействие озона на растения

Прямое воздействие обусловлено поглощением озона и его химическим воздействием с растением. Первичное воздействие обусловлено сорбцией озона и его химическим взаимодействием с растительным материалом. Последствиями такого взаимодействия являются изменение окраски и обесцвечивание пораженного участка, его высыхание.

В летнее время фоновая концентрация озона в приземном слое атмосферы на средних широтах не превышает 40–80 мкг/м³. При коротком периоде влияния эти концентрации не вызывают ощутимых нарушений в растительных клетках из-за наличия в них антиоксидантных систем [8].

Фитотоксическое воздействие озона проявляется сразу же после контакта этих газов с растительностью (острое поражение). Изменение цвета листьев и хвои являются проявлениями летальных повреждений клеток, которые приводят к потере ассимиляционной активности растительного материала. В случае поражения растительной площади листьев и уменьшения вследствие этого поверхности ассимиляции возможна и гибель растения.

Разрыв клеточной оболочки и мембраны приводит к изменению нормальных процессов обмена, что ведет к увеличению потерь воды и нарушению баланса ионов.

Существует еще одно последствие увеличенной концентрации озона, выраженное уменьшением породности сельскохозяйственных урожаев. По оценкам ученых, ущерб, причиненный воздействием озона, составляет около 90% от общих потерь культур, которое приходится на долю всех загрязняющих веществ атмосферного воздуха.

3 Исследование временных рядов концентрации загрязняющих веществ

Для выполнения практического задания выпускной работы была сформирована база данных концентраций загрязняющих веществ в долях среднесуточной ПДК_{сс} за зимний и летний период 2022 года при помощи архива, находящегося в свободном доступе и расположенного на сайте экологического портала Санкт – Петербурга[5]. На исследуемой автоматизированной станции экологического мониторинга атмосферного воздуха №15 (г. Кронштадт) измеряются следующие ЗВ: CO, NO₂, O₃ и твердые примеси PM_{2,5}. Так же собраны значения метеорологических параметров, взятых с сайта погоды по городу Кронштадт.

3.1 Физико – географические особенности расположения города Кронштадт

Кронштадт расположен на острове Котлин, находящемся в 15 милях от Петербурга к западу. Вдоль северного берега острова идет широкой полосой отмель. Высота острова относительно моря незначительна: самое возвышенное место 18, 4 фут. Над уровнем моря (Галкина улица против церкви Богоявления), самая низкая точка для города - 6,3 фут. (Кронштадтская улица против крепостных казарм). Современный рельеф образовался в результате деятельности ледникового покрова. После отступления ледника образовалось Литориновое море, уровень которого был на 7-9 м выше современного [15]. Остров Котлин представляет собой размытую ледниковую морену. Длина острова 11 км, ширина около 2 км. Западная конечная часть затопляется во время наводнений, восточная часть приподнята за счёт подсыпки грунта. Вокруг Котлина более 30 островов, в том числе 23 искусственных [15].

Климат города умеренный и влажный, переходящий от морского к континентальному. В городе преобладает частая смена воздушных масс. Летом наблюдаются западные и северо – западные ветра, зимой западные и юго – западные.

Финский залив оказывает влияние на температурный режим города. По данным многолетних наблюдений средняя температура воздуха летом составляет 17 – 18 градусов Цельсия, зимой средняя температура воздуха достигает минус 8 градусов Цельсия[15].

Из-за физико – географического расположения Кронштадт находится в зоне избыточного увлажнения и среднегодовая сумма осадков за 2022 год составляет 650 мм. Влажность в городе в зависимости от месяца и варьируется от 65 % до 89 %. Минимальная влажность наблюдается в мае, а максимальная в ноябре.

Ленинградскую область принято считать второй по развитости промышленной зоной России, в которой присутствует наибольшее количество промышленных зон, в том числе и автомобильных выбросов. Возрастающих с каждым годом, что влияет на экологическую обстановку и уровень загрязнения атмосферы. Годовые значения выбросов по данным доклада "О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации" динамика выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух Ленинградской области за период с 2012 года по 2021 характеризовалась следующими показателями, приведенными в табл. 3.1 [5].

Таблица 3.1 – Масса выбросов от стационарных и передвижных источников за период 2012-2021 г на территории Ленинградской области

Год	Стационарные источники, тыс.т	Передвижные источники, тыс.т
2012	228,9	169,3
2013	244,7	171,7
2014	271,6	174,3
2015	247	174,8
2016	243,4	186,7
2017	226	196,3
2018	217,8	192,3
2019	194,5	46,2
2020	214,1	44,7
2021	234	44

3.2 Организация сети станций экологического мониторинга в Санкт-Петербурге

ФГБУ «Северо-Западное УГМС» (государственная сеть наблюдений) проводит систематические наблюдения за состоянием загрязнённости атмосферного воздуха в Санкт-Петербурге на стационарных постах (ПНЗ), расположенных в разных административных районах города [5].

В рамках территориальной системы наблюдений Комитетом сформирована автоматизированная система мониторинга атмосферного воздуха Санкт-Петербурга (далее - АСМ-АВ), в состав которой входит 25 автоматических станций мониторинга загрязнения атмосферного воздуха.

На автоматических станциях в зависимости от программы мониторинга осуществляется круглосуточное определение (каждые 20 минут) взвешенных частиц диаметром менее 2,5 мкм (PM_{2,5}) или взвешенных частиц диаметром менее 10 мкм (PM₁₀), диоксида серы (SO₂), оксида углерода (CO), диоксида азота (NO₂), оксида азота (NO), озона (O₃) [5].

АСМ-АВ обеспечивает ежедневное (по состоянию на утро) получение информации об уровне загрязнения атмосферного воздуха в городе. Для оценки качества атмосферного воздуха, полученные концентрации загрязняющих веществ (в $\text{мг}/\text{м}^3$, $\text{мкг}/\text{м}^3$) сравнивают с предельно допустимыми концентрациями (ПДК).

ПДК – санитарно-гигиенический норматив, установленный Министерством здравоохранения Российской Федерации. Средняя концентрация за месяц загрязняющего вещества сравнивается со среднесуточной ПДК (ПДК_{с.с.}), наибольшая разовая концентрация – с максимальной разовой ПДК (ПДК_{м.р.}) [5].

Расположение автоматических станций представлено на рис. 3.1.

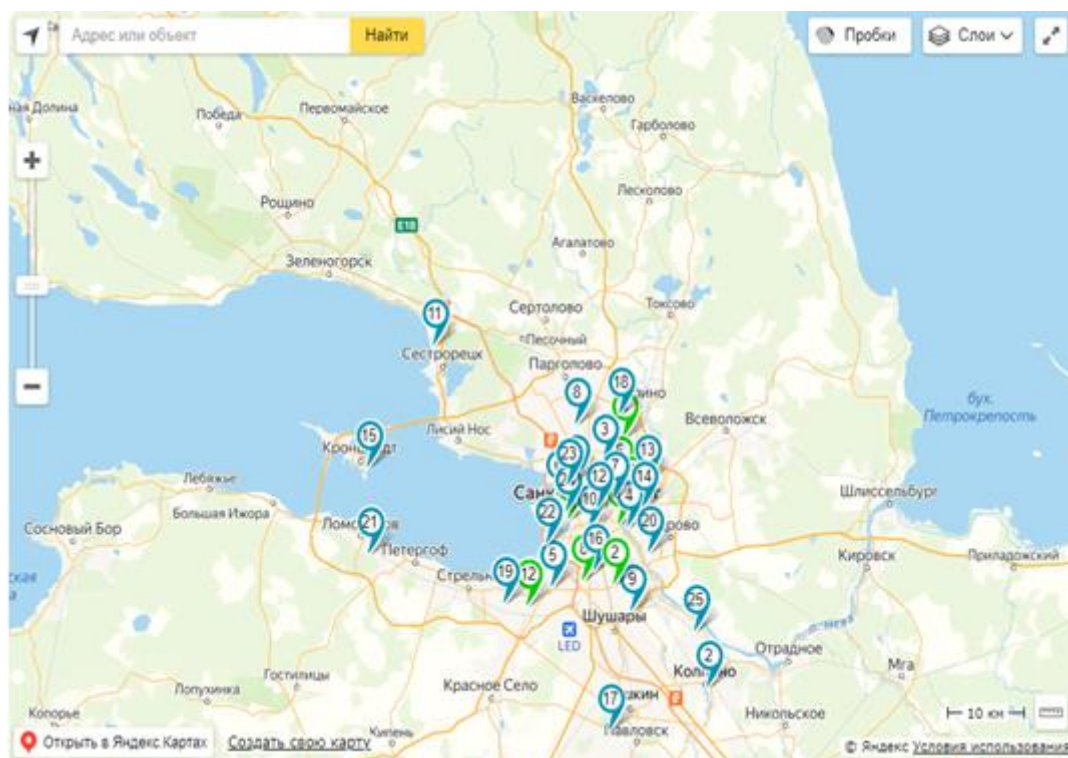


Рисунок 3.1 Расположение автоматических станций мониторинга за атмосферным воздухом в Санкт-Петербурге

Характеристика Кронштадтского района

Город Кронштадт является самым малочисленным районом, входящим в состав Санкт-Петербурга. Станция АСМ-АВ №15 расположена в г. Кронштадт, ул. Ильмянинова, дом 4 (представлена на рис. 3.2) [10].

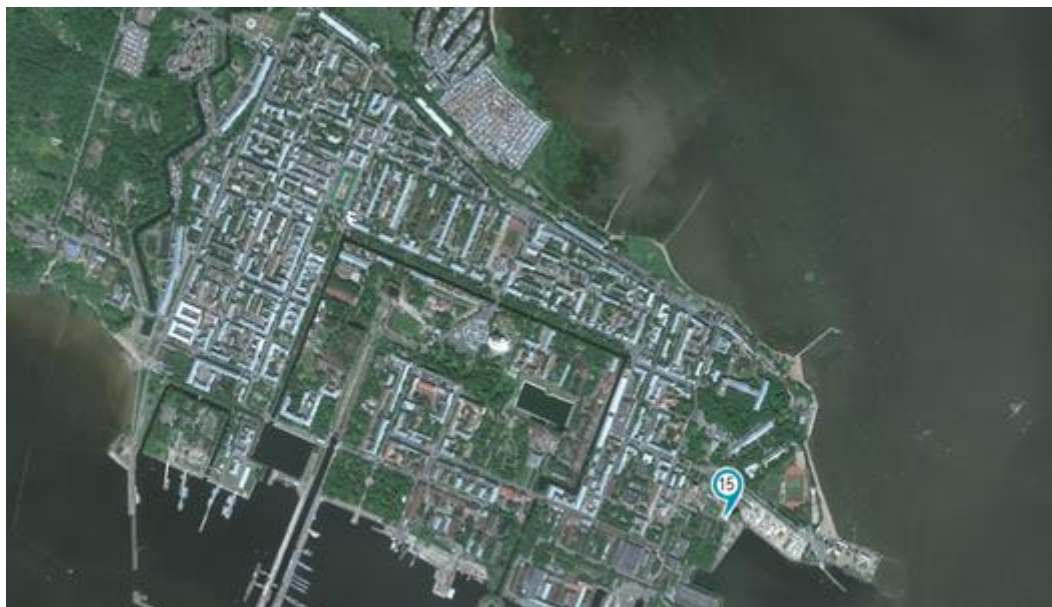


Рисунок 3.2 Расположение станции АСМ-АВ №15

Из рис. 3.2 видно, что станция расположена практически на берегу города, вблизи водоема. Экология в Кронштадте неблагоприятная. Сказывается тот факт, что, во-первых, на острове расположено множество промышленных и военных предприятий с вредным производством или сбросом отходов, а, во-вторых, эти самые отходы годами складируются на острове Котлин и никуда не вывозятся.[6]

По официальным данным на территории города осуществляется деятельность трёх предприятий: Кронштадтский морской завод, Кондитерская фабрика Ленинградская, Кондитерская фабрика Кронштадтская.

Дополнительным источником загрязнения являются корабли — действующие и списанные, дрейфующие у Кронштадтских берегов. Экологическую опасность представляют не только сами суда, но и размещенные на них боеприпасы. Но благодаря ветрам, дующим с западных направлений эти примеси уносятся на восток [10].

3.3 Анализ временных рядов концентраций ЗВ за зимний и летний период

Качество атмосферного воздуха в г. Кронштадт проанализировано за летний и зимний период 2022 года, данные представлены со станции АСМ-АВ №15.

В данной работе ранее было отмечено, что образованию озона способствуют наличие оксид углерода (СО), оксид азота (NO) и диоксид азота (NO₂). Поэтому для исследования уровня загрязнения атмосферы были взяты данные загрязняющих веществ за летний и зимний период 2022 года. Максимальные и минимальные концентрации загрязняющих веществ в долях ПДК_{сс} отображены в табл. 3.2 для станции №15 за зимний период и в табл. 3.3 за летний период [5].

На рис. 3.3-3.8 представлены графики среднесуточного хода концентраций загрязняющих веществ в долях ПДК_{сс} для каждого месяца отдельно. Данные, полученные со станций, уже были осредненными за сутки. Таблицы значений концентраций примесей находятся в Приложении.

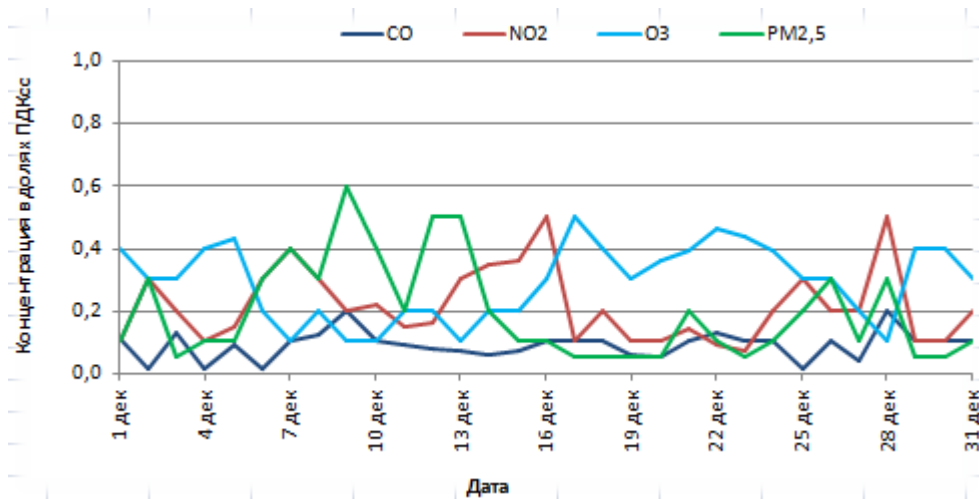


Рисунок 3.3 График ЗВ на станции №15 за декабрь

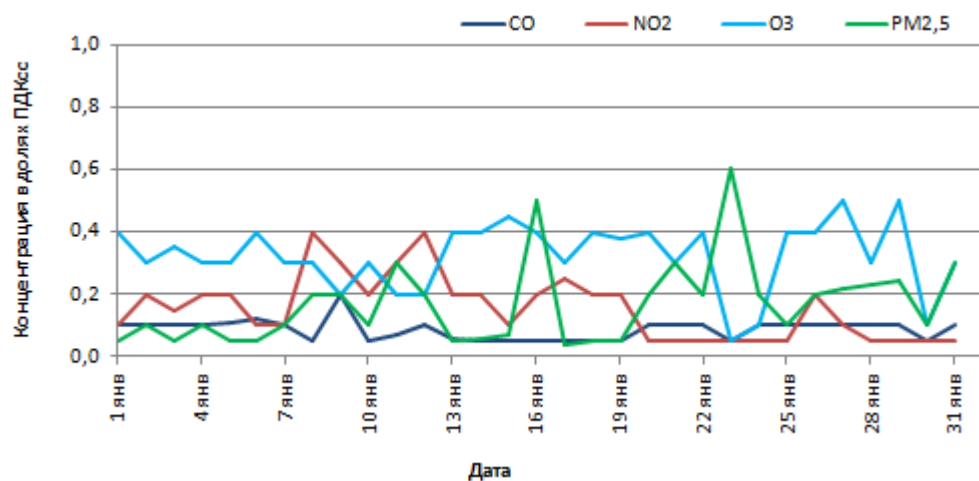


Рисунок 3.4 График ЗВ на станции №15 за январь

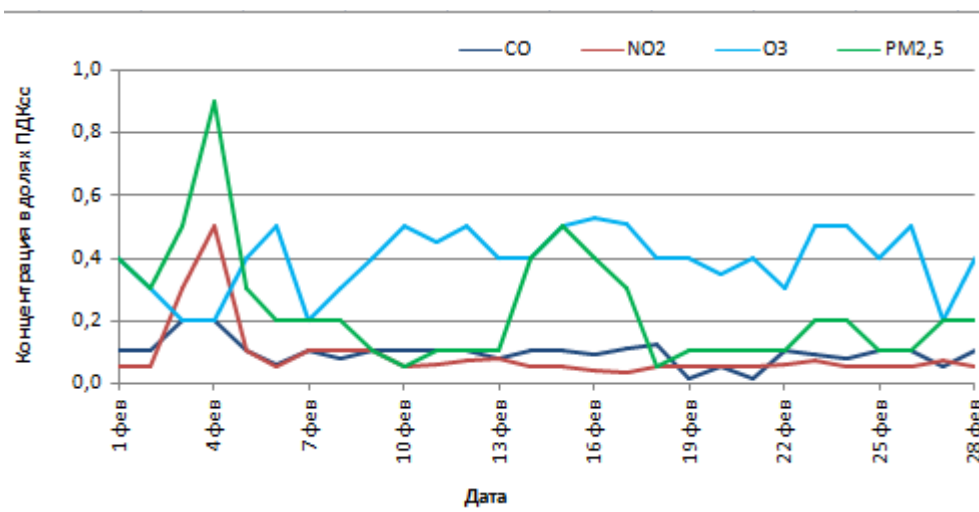


Рисунок 3.5 График ЗВ на станции №15 за февраль

Теперь проанализируем месячный ход ЗВ за зимний период, что концентрация оксида углерода была минимальной - 0,05 ПДКсс, аналогичный ход был и у диоксида азота. В среднем его значения зафиксированы 0,05 ПДКсс, но наблюдались и максимальные: 16 и 28 декабря 0,5 ПДКсс, 8 января - 0,4 ПДКсс и 4 февраля - 0,5 ПДКсс.

Линии графика озона за все три месяца на станции приблизительно идентичны, отличие в концентрациях.

На рис 3.3 – 3.5 отчетливо видно, что зависимость концентрации озона и других ЗВ сопровождается уменьшением концентраций оксидов и, соответственно, наоборот. То есть максимальные значения озона совпадают с минимальными концентрациями его газов-предшественников.

На рис. 3.6-3.8 графики хода концентраций загрязняющих веществ в долях ПДКсс для каждого месяца отдельно за летний период.

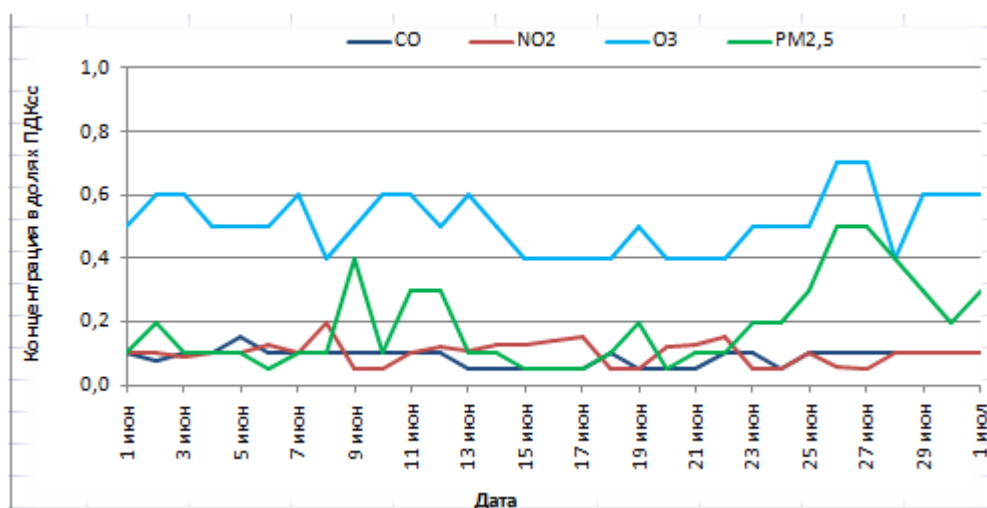


Рисунок 3.6 График ЗВ на станции №15 за июнь

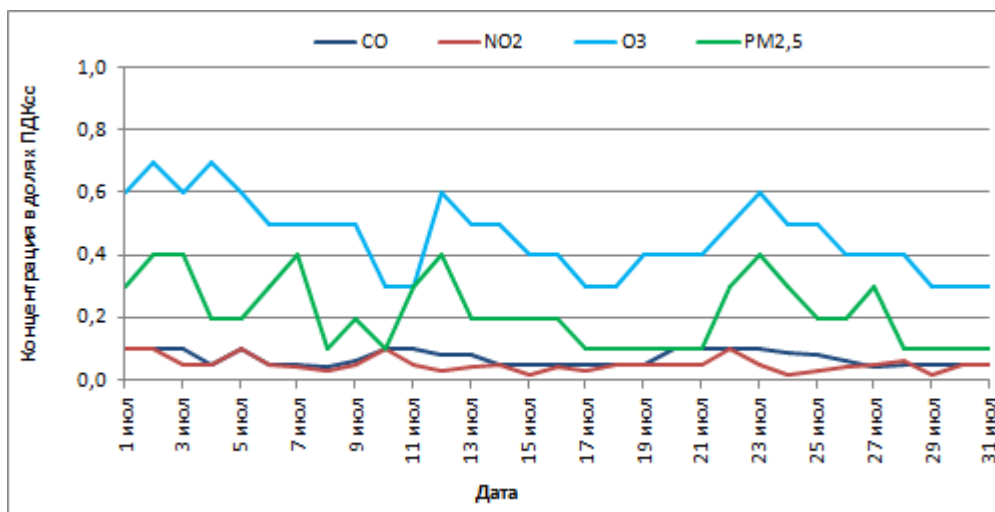


Рисунок 3.7 График 3В на станции №15 за июль

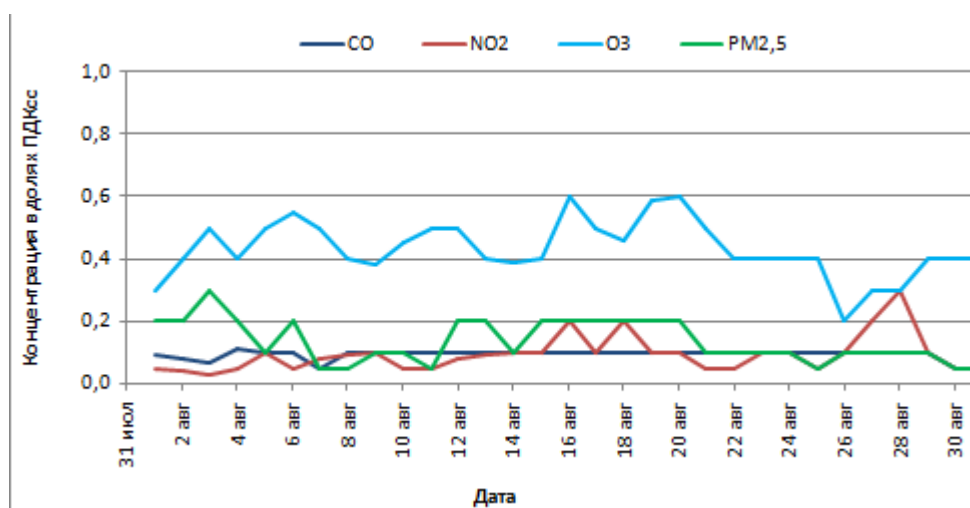


Рисунок 3.8 График 3В на станции №15 за август

Теперь проанализируем месячный ход ЗВ за летний период, что концентрация оксида углерода была минимальной 0,05 ПДКсс. Диоксид азота оставался в таких же значениях, минимальный, как и оксид углерода. В среднем его значения зафиксированы 0,05 ПДКсс, но единичный максимальный случай зафиксирован 28 августа, там он достиг значения 0,3 ПДКсс. Линии графика озона за все три месяца на станции расположены одинаково, отличие лишь в концентрациях.

Сравнивая озон за зимний и летний период на рисунке 3.9 видно, что превышение концентрации озона в зимний период до 0,5 ПДКсс. За летний период фиксировались превышения концентрации озона до 0,7 ПДКсс, это выше чем в зимний сезон.

Обусловлено это тем, что нет дополнительного образования озона в грозовых разрядах. Зимой чаще преобладает облачность, погода пасмурная, поэтому город находится «в тени». Над ним нет источника энергии, необходимой для образования озона. Концентрация оксида азота в зимний период составляет 0,5 ПДКсс, а летом наоборот меньше и не превышает 0,3 ПДКсс, взвешенные частицы PM_{2,5} зимой выше, чем в летний период, а оксид углерода остается неизменным в зимний и летний период.

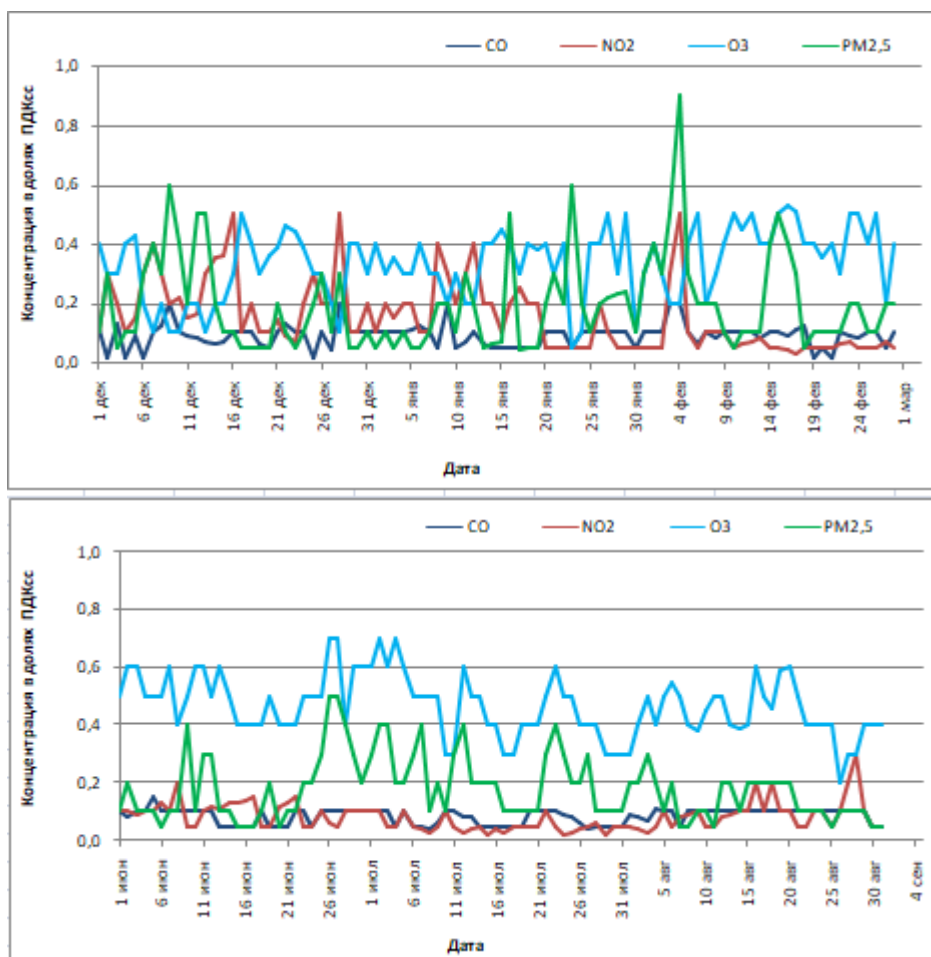


Рисунок 3.9 График ЗВ в долях ПДК на станции №15 зафиксированные за зимний и летний период

В таблицах 3.2 и 3.3 приведены максимальные и минимальные значения концентраций ЗВ за летний и зимний период.

Таблица 3.2 Максимальные и минимальные концентрации в долях ПДК_{сс} за зимний период

АМС №15	декабрь				январь				февраль				
	ЗВ	min	дата	max	дата	min	дата	max	дата	min	дата	max	дата
СО, ПДК _{сс}	0,05	20.12	0,2	28.12	0,05	08.01	0,2	09.01	0,05	27.02	0,2	03.02	
NO ₂ , ПДК _с	0,1	17.12	0,5	28.12	0,05	21.01	0,4	08.01	0,05	0.02	0,5	04.02	
О ₃ , ПДК _{сс}	0,1	7.12	0,5	17.12	0,05	23.01	0,5	29.01	0,2	26.02	0,5	03.02	

Таблица 3.3 максимальное и минимальное значение в долях ПДК за летний период

АМС №15	июнь				июль				август				
	ЗВ	min	дата	max	дата	min	дата	max	дата	min	дата	max	дата
СО, ПДК _{сс}	0,05	13.06	0,1	01.06	0,05	04.07	0,1	01.07	0,05	07.08	0,1	01.08	
NO ₂ , ПДК _с	0,05	09.06	0,1	01.06	0,05	03.07	0,1	01.07	0,05	01.08	0,2	16.08	
О ₃ , ПДК _{сс}	0,4	08.06	0,7	26.06	0,3	18.07	0,7	02.07	0,3	01.08	0,6	16.08	

Также на образование озона в приземном слое воздуха оказывают влияние и метеорологические параметры: температура, влажность воздуха, скорость ветра [12].

На рисунках 4.0-4.2 представлены графики хода температуры воздуха, влажности воздуха и скорости ветра за зимний и летний периоды. [6]

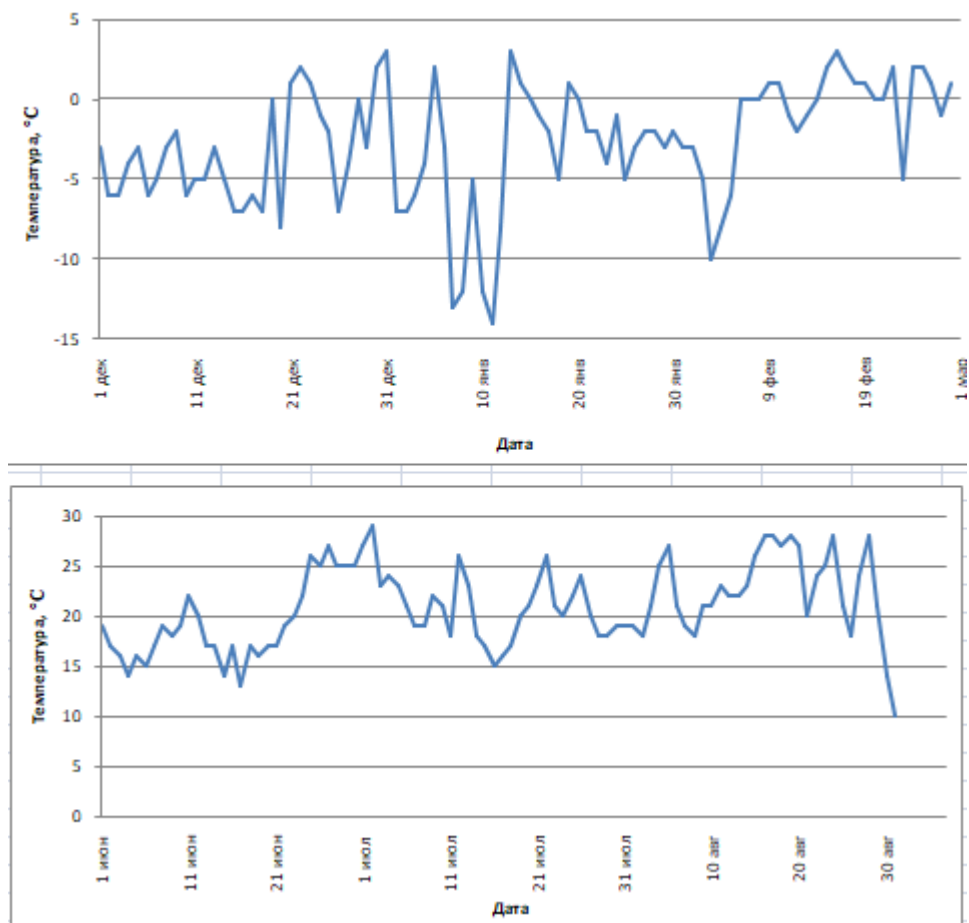


Рисунок 4.0 График температуры воздуха за зимний и летний период

На образование молекул в воздухе оказывает влияние температура воздуха, перемешивания слоев воздуха, эмиссию оксидов и скорость химических реакций [3]. Зимой температура варьировалась от $-3,0$ до $-7,0$ градусов, однако отмечались сильные заморозки с 7.01 по 11.01, температура опускалась до $-14,0$ градусов. При таких метеорологических условиях влияние на образование озона минимально, но если обратиться к рис. 3.4 можно сделать вывод, что причиной таких больших концентраций могут быть глобальные выбросы оксидов. За весь зимний период облачность, невысокие температуры и повышенная влажность могли бы объяснить небольшие концентрации ЗВ.

Летом погодные условия в Кронштадте комфортные, местами облачные. Теплый сезон длится 3,5 месяца. Летом температура редко превышает 28 градусов, самый жаркий и ясный месяц летом - это июль [15].

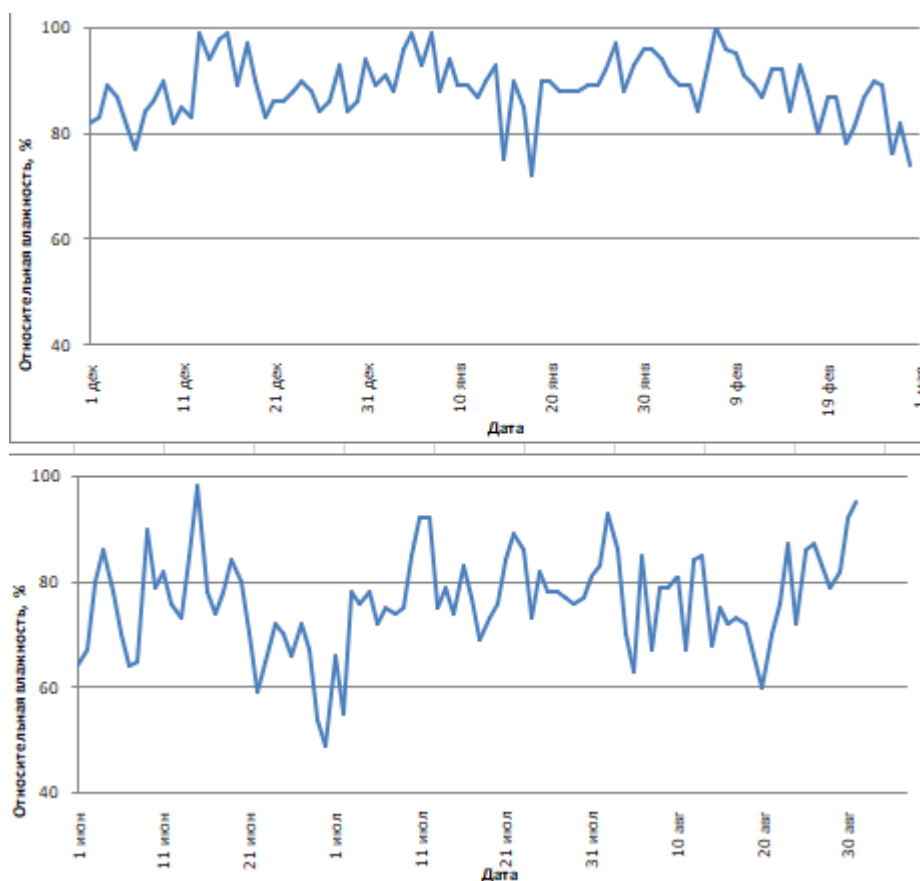


Рисунок 4.1 График влажности воздуха за зимний и летний период

Влажность воздуха также имеет влияние на содержание озона в воздухе: чем выше влажность воздуха, тем быстрее увеличивается содержание влажных аэрозолей, действие которых выражается разрушительной силой по отношению к озону [3].

Рассматривая два сезона, можно отметить, что влажность в зимний период максимальная, летом наблюдаются единичные случаи, когда влажность воздуха ниже 60 %. Поэтому в летний период зафиксируем превышение озона больше, чем зимой.

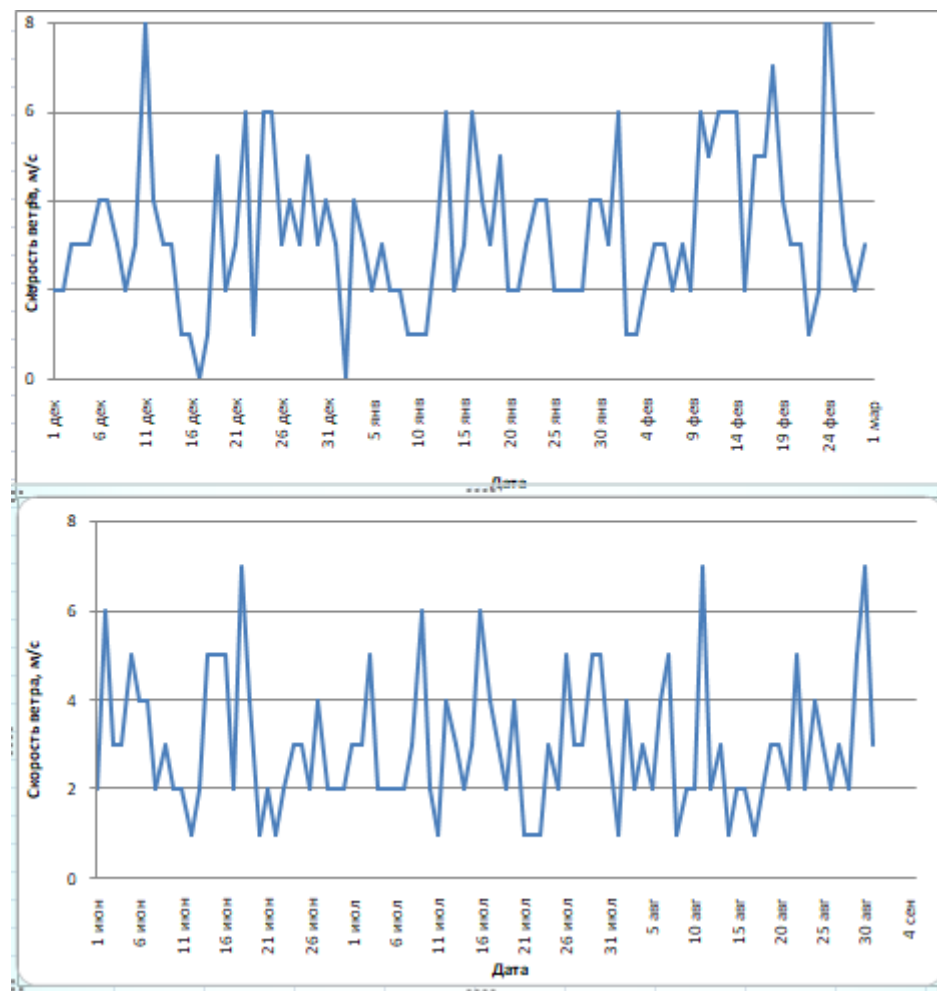


Рисунок 4.1 График скорости ветра за зимний и летний период

Скорость ветра содействует переносу и рассеиванию примесей, так как с усилением ветра возрастает интенсивность перемешивания воздушных слоёв. При слабом ветре в районах высоких источников концентрации примесей количество загрязняющих веществ уменьшается за счет увеличения подъёма факела и перемещению примесей вверх. Подъём примесей особенно значителен при нагретых выбросах.[3]

При сильном ветре начальный объём примесей уменьшается, но возрастает скорость переноса примесей на значительные расстояния [14].

Корреляционный анализ

Далее этап исследования временных рядов концентрации ЗВ в воздухе – корреляционный анализ. Основное назначение – это выявление корреляционной связи между исследуемыми параметрами[11].

С целью выявить связь между приземным озоном и ЗВ, а именно CO, NO и NO₂ и метеорологическими параметрами (температурой воздуха, давлением, скоростью и направлением ветра), была построена и проанализирована корреляционная матрица для станции №15 за зимний и летний период. Выделенные красным шрифтом коэффициенты корреляции являются значимыми, т. е. между двумя параметрами существует статистически значимая прямая или обратная (в зависимости от знака) связь. Уровень значимости принимался равным 5%. База данных метеорологических параметров приведена в Приложении.

<i>зима</i>	CO	NO2	O3	PM2,5
CO	1,00			
NO2	0,16	1,00		
O3	-0,12	-0,54	1,00	
PM2,5	0,31	0,26	-0,40	1,00
T	-0,03	-0,47	0,37	-0,16
P	-0,05	0,27	-0,18	0,08
U	0,22	0,14	-0,13	0,03
WD	-0,17	-0,04	0,14	-0,26
WS	-0,16	-0,23	0,19	-0,02

Рисунок 4.2 Коэффициенты корреляции за зимний период на станции №15

	дек	январь	фев	зима
T	-	-	0,49	0,37
P	-	-	-	-
U	-	-	-	-
WD	-	-	-	-
WS	-	-	0,53	-

Рисунок 4.3 Значимые коэффициенты за зимний период на станции №15 между ЗВ и метеопараметрами

	дек	январь	фев	зима
CO	-	-	-	-
NO2	-0,64	-	-0,59	-0,59
PM2,5	-0,76	-0,34	-	-0,40

Рисунок 4.4 Значимые коэффициенты за зимний период на станции №15 между озоном и ЗВ

лето	CO	NO2	O3	PM2,5
CO	1,00			
NO2	0,27	1,00		
O3	0,20	-0,07	1,00	
PM2,5	0,17	-0,24	0,51	1,00
T	0,46	0,19	0,32	0,44
P	0,50	0,16	0,11	0,03
U	-0,17	-0,18	-0,36	-0,09
WS	-0,37	-0,22	0,13	-0,06
WD	-0,21	-0,22	-0,02	-0,18

Рисунок 4.5 Коэффициенты корреляции за летний период на станции №15

	июнь	июль	август	лето
T	0,45	0,70	-	0,32
P	0,44	-	-	-
U	-	-	-0,5	-0,36
WD	-	-	-	-
WS	-	-	-	-

Рисунок 4.6 Значимые коэффициенты за летний период на станции №15 между ЗВ и метеопараметрами

	ИЮНЬ	ИЮЛЬ	АВГУСТ	ЛЕТО
CO	-	0,34	-	-
NO2	-0,50	-	-	-
PM2,5	0,52	0,66	0,34	0,51

Рисунок 4.7 Значимые коэффициенты за летний период на станции №15 между озоном и ЗВ

Исследовав рисунок 4.2-4.4 можно сделать следующий вывод, что на концентрацию озона и ЗВ в зимний период большее влияние оказывают метеопараметры. Всего лишь одна была выявлена статистическая зависимость

между озоном и азотом средне - отрицательная обратная связь $r = -0.54$. Из метеопараметров большее влияние оказывала влажность и скорость ветра.

Из рисунков 4.5-4.7 можно сделать вывод, что на концентрацию озона и зв в летний период влияние оказывают также метеопараметры, это температура и влажность. И лишь только между $PM_{2.5}$ и озоном выявлена статистическая зависимость $r = 0.51$

Из полученных результатов видно, что концентрация $PM_{2.5}$ выше в теплое время года, чем в холодное. Максимальное значение концентрации $PM_{2.5}$ летом фиксировалось 23 июля на станции №15 0,50 ПДКсс, а зимой 9 декабря, 23 января и 15 февраля достигает 0,60 ПДКсс. В дневное время концентрация $PM_{2.5}$ была выше, что возможно связано с активным потоком транспорта.

Заключение

В данной работе осуществлена оценка экологической обстановки в Кронштадтском районе Санкт-Петербурга. Опираясь, на полученные результаты можно сделать следующие выводы.

Анализ данных на станции №15 показывает, что уровень загрязнения воздуха зимой и летом не одинаковый. Летом концентрация озона превышает 0,7 ПДКсс, а зимой 0,5 ПДКсс. Обусловлено это тем, что в летний период на загрязнение воздуха влияют: транспорт, промышленные предприятия и корабли, дрейфующие возле берегов города, так как влажность летом ниже чем зимой, то загрязнение озоном и его предшественниками возрастает.

Для установления связи между концентрациями загрязняющих веществ и метеорологическими параметрами был проведен корреляционный анализ. На их основе можно сделать вывод, что за зимний и летний период на территории Кронштадтского района со стороны предшественников на концентрации озона наибольшее влияние оказывали частицы PM_{2.5} и оксид азота; они имели обратную связь, то есть концентрации озона возрастали или уменьшались, когда содержание NO₂ в воздухе, соответственно, уменьшалось или возрастало. На эту обратную связь влияют и метеорологические параметры, такие как температура воздуха (ее увеличение ведет к возрастанию концентрации озона), влажность воздуха (ее увеличение ведет к уменьшению содержания озона), скорость ветра (ее увеличение также ведет к уменьшению концентрации озона).

В настоящее время о проблеме загрязнения воздуха тропосферным озоном, его последствиях для живых организмов узнают все больше людей. Что принесет улучшение экологической ситуации? Первое место по загрязнению воздуха принадлежит автомобильным выбросам, которые достаточно сократить, если перейти на экологичное топливо, например, природный газ. Приведенные выше источники загрязнения не единственные, но в основном, они дают начало предшественникам озона – оксидам.

Список используемой литературы

1. Котельников С.Н., Степанов Е.В. Мониторинг тропосферного озона в атмосфере мегаполисов и малоурбанизированных районов/ труды института общей физики им.А.М. Прохорова, том 71.-2015.- 52с.
2. Матвеев Л.Т. Курс общей метеорологии. Физика атмосферы. – Л.: Гидрометиздат. – 2000. – 548 с.
3. Пиловец Г. И. Метеорология и климатология: учебное пособие / Г.И. Пиловец. — Минск: Новое знание; Москва: ИНФРА-М, 2022. — 399 с.
4. Суркова Г. В. Химия атмосферы: учебник / Г.В. Суркова; под ред. Ю.К. Васильчука. — Москва: ИНФРА-М, 2022. — 214 с. Беккер А. А., Т. Б. Агаев. Охрана и контроль загрязнения природной среды. – Л.: Гидрометеиздат, 1989. – 67 с.
5. Экологический портал Санкт-Петербурга [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.infoeco.ru>. (Дата обращения: 20.04.23 г.).
6. Сайт погоды в Кронштадте [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://rp5.ru/Погода_в_Кронштадте. (Дата обращения: 20.04.23 г.).
7. Феллнербег Г., Загрязнение природной среды. Введение в экологическую химию: Пер. с нем. – М.: Мир, 1997. – 232 с.
8. Котельников С.Н. Основные механизмы взаимодействия озона с живыми системами и особенности проблемы приземного озона для России // Труды института общей физики им. А.М. Прохорова РАН. 2015. Т. 71. С.10—41.
9. Семенов С.М., Кунина И.М., Кухта Б.А. Тропосферный озон и рост растений в Европе. М.: Метеорология и гидрология, 1999. - 208 с.
10. Общедоступная многоязычная универсальная интернет энциклопедия со свободным контентом «Википедия» [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Санкт-Петербург>. (Дата обращения: 20.04.23 г.).
11. Крюкова С.В. Контроль загрязнения природной среды: анализ данных загрязнения. Лабораторный практикум. СПб.: РГГМУ, 2015. – 46 с.

12. АбдуллаевС.Ф., МасловВ.А., Назаров Б.И. Изменения содержания приземного озона с запыленностью воздуха // Труды института общей физики им. А.М. Прохорова РАН. - 2015. - С. 162- 169.

13. Официальный портал ФГБУ «Северо-Западное управление по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды» [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.meteo.nw.ru>. (дата обращения 15.06.2023).

14. СелегейТ.С., ФилоненкоН.Н., ЛенковскаяТ.Н. Изменчивость содержания приземного озона в атмосферном воздухе Новосибирска и его зависимость от метеорологических факторов // Сибирский региональный научно-исследовательский гидрометеорологический институт, г. Новосибирск.

15. .Общедоступная многоязычная универсальная интернет энциклопедия со свободным контентом «Википедия» [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://ru.wikipedia.org/wiki/Заглавная_страница . (Дата обращения: 20.04.23 г).

Приложение

Таблица А.1 – Среднесуточные концентрации загрязняющих веществ в долях ПДКСС и метеорологические параметры за зимний период 2021-2022 года на станции г. Кронштадт, ул. Ильмянинова, дом 4 (станции АСМ-АВ №15)

	CO	NO2	O3	PM2,5	T	P	U	WD	WS
01.12.2021	0,11	0,10	0,40	0,10	-3,0	779	82	90	2
02.12.2021	0,01	0,30	0,30	0,30	-6,0	779	83	90	2
03.12.2021	0,13	0,20	0,30	0,05	-6,0	777	89	135	3
04.12.2021	0,01	0,10	0,40	0,10	-4,0	777	87	225	3
05.12.2021	0,09	0,15	0,43	0,10	-3,0	773	81	180	3
06.12.2021	0,01	0,30	0,20	0,30	-6,0	761	77	135	4
07.12.2021	0,10	0,40	0,10	0,40	-5,0	757	84	135	4
08.12.2021	0,12	0,30	0,20	0,30	-3,0	752	86	135	3
09.12.2021	0,20	0,20	0,10	0,60	-2,0	755	90	90	2
10.12.2021	0,10	0,22	0,10	0,40	-6,0	761	82	135	3,0
11.12.2021	0,09	0,15	0,20	0,20	-5,0	764	85	90	8
12.12.2021	0,08	0,16	0,20	0,50	-5,0	752	83	45	4
13.12.2021	0,07	0,30	0,10	0,50	-3,0	746	99	135	3
14.12.2021	0,06	0,35	0,20	0,20	-5,0	761	94	225	3
15.12.2021	0,07	0,36	0,20	0,10	-7,0	756	98	180	1
16.12.2021	0,10	0,50	0,30	0,10	-7,0	763	99	225	1
17.12.2021	0,10	0,10	0,50	0,05	-6,0	769	89	0	0
18.12.2021	0,10	0,20	0,40	0,05	-7,0	767	97	135	1
19.12.2021	0,06	0,10	0,30	0,05	0,0	767	90	270	5
20.12.2021	0,05	0,10	0,36	0,05	-8,0	760	83	135	2
21.12.2021	0,10	0,14	0,39	0,20	1,0	751	86	180	3
22.12.2021	0,13	0,09	0,46	0,10	2,0	749	86	225	6
23.12.2021	0,10	0,07	0,44	0,05	1,0	746	88	225	1
24.12.2021	0,10	0,20	0,39	0,10	-1,0	755	90	270	6
25.12.2021	0,01	0,30	0,30	0,20	-2,0	765	88	225	6
26.12.2021	0,10	0,20	0,30	0,30	-7,0	768	84	135	3
27.12.2021	0,04	0,20	0,20	0,10	-4,0	754	86	135	4
28.12.2021	0,20	0,50	0,10	0,30	0,0	756	93	180	3
29.12.2021	0,10	0,10	0,40	0,05	-3,0	758	84	90	5
30.12.2021	0,10	0,10	0,40	0,05	2,0	751	86	180	3
31.12.2021	0,10	0,20	0,30	0,10	3,0	752	94	180	4
01.01.2022	0,10	0,10	0,40	0,05	-7,0	755	89	270	3
02.01.2022	0,10	0,20	0,30	0,10	-7,0	759	91	0	0
03.01.2022	0,10	0,15	0,35	0,05	-6,0	747	88	135	4
04.01.2022	0,10	0,20	0,30	0,10	-4,0	743	96	90	3
05.01.2022	0,11	0,20	0,30	0,05	2,0	739	99	135	2
06.01.2022	0,12	0,10	0,40	0,05	-3,0	743	93	360	3

07.01.2022	0,10	0,10	0,30	0,10	-	13,0	751	99	270	2
08.01.2022	0,05	0,40	0,30	0,20	-	12,0	760	88	135	2
09.01.2022	0,20	0,30	0,20	0,20	-	-5,0	756	94	90	1
10.01.2022	0,05	0,20	0,30	0,10	-	12,0	770	89	360	1
11.01.2022	0,07	0,30	0,20	0,30	-	14,0	779	89	270	1
12.01.2022	0,10	0,40	0,20	0,20	-	-8,0	768	87	135	3
13.01.2022	0,06	0,20	0,40	0,05	-	3,0	745	90	270	6
14.01.2022	0,05	0,20	0,40	0,06	-	1,0	737	93	315	2
15.01.2022	0,05	0,10	0,45	0,07	-	0,0	754	75	270	3
16.01.2022	0,05	0,20	0,40	0,50	-	-1,0	749	90	225	6
17.01.2022	0,05	0,25	0,30	0,04	-	-2,0	738	85	360	4
18.01.2022	0,05	0,20	0,40	0,05	-	-5,0	762	72	270	3
19.01.2022	0,05	0,20	0,38	0,05	-	1,0	751	90	225	5
20.01.2022	0,10	0,05	0,40	0,20	-	0,0	738	90	135	2
21.01.2022	0,10	0,05	0,30	0,30	-	-2,0	749	88	45	2
22.01.2022	0,10	0,05	0,40	0,20	-	-2,0	761	88	360	3
23.01.2022	0,05	0,05	0,05	0,60	-	-4,0	770	88	225	4
24.01.2022	0,10	0,05	0,10	0,20	-	-1,0	765	89	315	4
25.01.2022	0,10	0,05	0,40	0,10	-	-5,0	761	89	180	2
26.01.2022	0,10	0,20	0,40	0,20	-	-3,0	760	92	180	2
27.01.2022	0,10	0,10	0,50	0,22	-	-2,0	749	97	360	2
28.01.2022	0,10	0,05	0,30	0,23	-	-2,0	748	88	180	2
29.01.2022	0,10	0,05	0,50	0,24	-	-3,0	753	93	90	4
30.01.2022	0,05	0,05	0,10	0,10	-	-2,0	737	96	45	4
31.01.2022	0,10	0,05	0,30	0,30	-	-3,0	744	96	45	3
01.02.2022	0,10	0,05	0,40	0,40	-	-3,0	745	94	45	6
02.02.2022	0,10	0,05	0,30	0,30	-	-5,0	751	91	90	1
03.02.2022	0,20	0,30	0,20	0,50	-	10,0	759	89	135	1
04.02.2022	0,20	0,50	0,20	0,90	-	-8,0	761	89	135	2
05.02.2022	0,10	0,10	0,40	0,30	-	-6,0	748	84	135	3
06.02.2022	0,06	0,05	0,50	0,20	-	0,0	743	93	45	3
07.02.2022	0,10	0,10	0,20	0,20	-	0,0	743	100	225	2
08.02.2022	0,08	0,10	0,30	0,20	-	0,0	751	96	225	3
09.02.2022	0,10	0,10	0,40	0,10	-	1,0	752	95	225	2
10.02.2022	0,10	0,05	0,50	0,05	-	1,0	749	91	270	6
11.02.2022	0,10	0,06	0,45	0,10	-	-1,0	752	89	235	5
12.02.2022	0,10	0,07	0,50	0,10	-	-2,0	757	87	235	6
13.02.2022	0,08	0,08	0,40	0,10	-	-1,0	757	92	235	6
14.02.2022	0,10	0,05	0,40	0,40	-	0,0	753	92	135	6
15.02.2022	0,10	0,05	0,50	0,50	-	2,0	755	84	180	2
16.02.2022	0,09	0,04	0,53	0,40	-	3,0	751	93	135	5
17.02.2022	0,11	0,03	0,51	0,30	-	2,0	727	88	225	5

18.02.2022	0,12	0,05	0,40	0,05	1,0	737	80	90	7
19.02.2022	0,01	0,05	0,40	0,10	1,0	733	87	225	4
20.02.2022	0,05	0,05	0,35	0,10	0,0	745	87	90	3
21.02.2022	0,02	0,05	0,40	0,10	0,0	743	78	90	3
22.02.2022	0,10	0,06	0,30	0,10	2,0	739	81	270	1
23.02.2022	0,09	0,07	0,50	0,20	-5,0	757	87	180	2
24.02.2022	0,08	0,05	0,50	0,20	2,0	755	90	180	9
25.02.2022	0,10	0,05	0,40	0,10	2,0	749	89	270	5
26.02.2022	0,10	0,05	0,50	0,10	1,0	767	76	135	3
27.02.2022	0,05	0,07	0,20	0,20	-1,0	778	82	270	2
28.02.2022	0,10	0,05	0,40	0,20	1,0	774	74	270	3

Таблица А.2 – Среднесуточные концентрации загрязняющих веществ в долях ПДКСС и метеорологические параметры за летний период 2022 года на станции г. Кронштадт, ул. Ильмянинова, дом 4 (станции АСМ-АВ №15)

	CO	NO2	O3	PM2,5	T	P	U	WD	WS
01.06.2022	0,10	0,10	0,50	0,10	19	766	64	45	2
02.06.2022	0,08	0,10	0,60	0,20	17	760	67	225	6
03.06.2022	0,10	0,09	0,60	0,10	16	761	80	270	3
04.06.2022	0,10	0,10	0,50	0,10	14	761	86	270	3
05.06.2022	0,15	0,10	0,50	0,10	16	762	78	270	5
06.06.2022	0,10	0,13	0,50	0,05	15	764	70	270	4
07.06.2022	0,10	0,10	0,60	0,10	17	762	64	270	4
08.06.2022	0,10	0,20	0,40	0,10	19	758	65	135	2
09.06.2022	0,10	0,05	0,50	0,40	18	758	90	270	3
10.06.2022	0,10	0,05	0,60	0,10	19	762	79	270	2
11.06.2022	0,10	0,10	0,60	0,30	22	762	82	270	2
12.06.2022	0,10	0,12	0,50	0,30	20	759	76	270	1
13.06.2022	0,05	0,11	0,60	0,10	17	757	73	270	2
14.06.2022	0,05	0,13	0,50	0,10	17	755	85	360	5
15.06.2022	0,05	0,13	0,40	0,05	14	750	98	315	5
16.06.2022	0,05	0,14	0,40	0,05	17	759	78	270	5
17.06.2022	0,05	0,15	0,40	0,05	13	758	74	270	2
18.06.2022	0,10	0,05	0,40	0,10	17	751	78	135	7
19.06.2022	0,05	0,05	0,50	0,20	16	754	84	270	4
20.06.2022	0,05	0,12	0,40	0,05	17	758	80	360	1
21.06.2022	0,05	0,13	0,40	0,10	17	760	70	360	2
22.06.2022	0,10	0,15	0,40	0,10	19	763	59	180	1
23.06.2022	0,10	0,05	0,50	0,20	20	764	65	270	2
24.06.2022	0,05	0,05	0,50	0,20	22	766	72	270	3
25.06.2022	0,10	0,10	0,50	0,30	26	767	70	270	3
26.06.2022	0,10	0,06	0,70	0,50	25	766	66	270	2

27.06.2022	0,10	0,05	0,70	0,50	27	767	72	270	4
28.06.2022	0,10	0,10	0,40	0,40	25	767	67	45	2
29.06.2022	0,10	0,10	0,60	0,30	25	766	54	45	2
30.06.2022	0,10	0,10	0,60	0,20	25	766	49	90	2
01.07.2022	0,10	0,10	0,60	0,30	27	765	66	270	3
02.07.2022	0,10	0,10	0,70	0,40	29	764	55	90	3
03.07.2022	0,10	0,05	0,60	0,40	23	763	78	270	5
04.07.2022	0,05	0,05	0,70	0,20	24	761	76	270	2
05.07.2022	0,10	0,10	0,60	0,20	23	758	78	270	2
06.07.2022	0,05	0,05	0,50	0,30	21	759	72	360	2
07.07.2022	0,05	0,04	0,50	0,40	19	758	75	270	2
08.07.2022	0,04	0,03	0,50	0,10	19	763	74	270	3
09.07.2022	0,06	0,05	0,50	0,20	22	757	75	180	6
10.07.2022	0,10	0,10	0,30	0,10	21	757	85	45	2
11.07.2022	0,10	0,05	0,30	0,30	18	760	92	90	1
12.07.2022	0,08	0,03	0,60	0,40	26	756	92	45	4
13.07.2022	0,08	0,04	0,50	0,20	23	758	75	180	3
14.07.2022	0,05	0,05	0,50	0,20	18	751	79	135	2
15.07.2022	0,05	0,02	0,40	0,20	17	752	74	225	3
16.07.2022	0,05	0,04	0,40	0,20	15	756	83	225	6
17.07.2022	0,05	0,03	0,30	0,10	16	758	77	225	4
18.07.2022	0,05	0,05	0,30	0,10	17	761	69	270	3
19.07.2022	0,05	0,05	0,40	0,10	20	759	73	270	2
20.07.2022	0,10	0,05	0,40	0,10	21	759	76	315	4
21.07.2022	0,10	0,05	0,40	0,10	23	761	84	270	1
22.07.2022	0,10	0,10	0,50	0,30	26	761	89	45	1
23.07.2022	0,10	0,05	0,60	0,40	21	758	86	270	1
24.07.2022	0,09	0,02	0,50	0,30	20	757	73	360	3
25.07.2022	0,08	0,03	0,50	0,20	22	758	82	270	2
26.07.2022	0,06	0,04	0,40	0,20	24	756	78	90	5
27.07.2022	0,04	0,05	0,40	0,30	20	756	78	225	3
28.07.2022	0,05	0,06	0,40	0,10	18	759	77	270	3
29.07.2022	0,05	0,02	0,30	0,10	18	761	76	270	5
30.07.2022	0,05	0,05	0,30	0,10	19	761	77	270	5
31.07.2022	0,05	0,05	0,30	0,10	19	763	81	270	3
01.08.2022	0,09	0,05	0,30	0,20	19	761	83	180	1
02.08.2022	0,08	0,04	0,40	0,20	18	759	93	270	4
03.08.2022	0,07	0,03	0,50	0,30	21	764	86	225	2
04.08.2022	0,11	0,05	0,40	0,20	25	764	70	225	3
05.08.2022	0,10	0,10	0,50	0,10	27	764	63	180	2
06.08.2022	0,10	0,05	0,55	0,20	21	758	85	180	4
07.08.2022	0,05	0,08	0,50	0,05	19	764	67	270	5
08.08.2022	0,10	0,09	0,40	0,05	18	767	79	135	1
09.08.2022	0,10	0,10	0,38	0,10	21	770	79	270	2
10.08.2022	0,10	0,05	0,45	0,10	21	770	81	270	2
11.08.2022	0,10	0,05	0,50	0,05	23	766	67	225	7

12.08.2022	0,10	0,08	0,50	0,20	22	767	84	270	2
13.08.2022	0,10	0,09	0,40	0,20	22	767	85	45	3
14.08.2022	0,10	0,10	0,39	0,10	23	766	68	90	1
15.08.2022	0,10	0,10	0,40	0,20	26	764	75	45	2
16.08.2022	0,10	0,20	0,60	0,20	28	764	72	90	2
17.08.2022	0,10	0,10	0,50	0,20	28	763	73	180	1
18.08.2022	0,10	0,20	0,46	0,20	27	764	72	90	2
19.08.2022	0,10	0,10	0,59	0,20	28	767	66	135	3
20.08.2022	0,10	0,10	0,60	0,20	27	767	60	135	3
21.08.2022	0,10	0,05	0,50	0,10	20	764	70	90	2
22.08.2022	0,10	0,05	0,40	0,10	24	763	76	180	5
23.08.2022	0,10	0,10	0,40	0,10	25	767	87	45	2
24.08.2022	0,10	0,10	0,40	0,10	28	766	72	180	4
25.08.2022	0,10	0,05	0,40	0,05	21	767	86	270	3
26.08.2022	0,10	0,10	0,20	0,10	18	767	87	45	2
27.08.2022	0,10	0,20	0,30	0,10	24	764	83	45	3
28.08.2022	0,10	0,30	0,30	0,10	28	761	79	180	2
29.08.2022	0,10	0,10	0,40	0,10	21	759	82	45	5
30.08.2022	0,05	0,05	0,40	0,05	14	760	92	45	7
31.08.2022	0,05	0,05	0,40	0,05	10	759	95	360	3