

ВТОРОЕ МЕЖДУНАРОДНОЕ СОВЕЩАНИЕ-СЕМИНАР

ПРОБЛЕМЫ МОНИТОРИНГА ПРИЗЕМНОГО ОЗОНА И ПУТИ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ЕГО ВРЕДНОГО ВЛИЯНИЯ

Труды совещания-семинара

Таруса 6–7 июня 2012 г.

Москва 2013

Публикуются материалы, представленные на Второе Международное Сопровождение-семинар «Проблемы мониторинга приземного озона и пути нейтрализации его вредного влияния» (Таруса, 6-7 июня 2012 г.). Доклады посвящены изучению различных сторон проблемы приземного озона, исследования по которым не достаточно интенсивно развиваются в России. Рассмотрены вопросы влияния озона на здоровье человека, причины образования повышенных концентраций приземного озона, результаты измерений приземного озона в различных регионах России и стран СНГ. Часть докладов посвящена анализу результатов измерений и сопоставлению их с метеорологическими процессами в атмосфере.

Предназначен для научных работников, аспирантов и студентов, занимающихся экологией и физикой атмосферы.

Оргкомитет Сопровождения-семинара

Председатель оргкомитета – В.Г. Михалевич

Заместитель директора ИОФ им. А.М. Прохорова РАН, д-р физ.-мат. наук, проф.

Заместители председателя: –

Ю.М. Прохотский, д-р физ.-мат. наук, проф., рук. Отделения биологических, экологических и технологических проблем устойчивого развития АИН им. А.М. Прохорова

Б.Д. Белан, д-р физ.-мат. наук, проф., зам. директора ИОА им. В.Е. Зуева СО РАН

В.М. Захаров, д-р физ.-мат. наук, проф., гл.н.с. ЦАО;

Члены оргкомитета –

А.М. Звягинцев, к. физ.-мат. наук, зав. лаб. ЦАО

И.Н. Кузнецова, к. геогр. наук, зав. лаб. Гидрометцентра России

С.Н. Котельников, н.с. ИОФ им. А.М. Прохорова РАН

Ответственный секретарь –

И.Ю. Шалыгина, к. геогр. наук, с.н.с. Гидрометцентра России

Редакционный совет сборника трудов Сопровождения-семинара

Белан Б.Д., д.ф.-м.н., проф. ИОА СОРАН, Томск;

Звягинцев А.М., канд. физ.-мат. наук, зав. лаб., ЦАО, Долгопрудный;

Степанов Е.В., д.ф.-м.н., проф., зав. отделом экологических и медицинских проблем ИОФ им. А.М.Прохорова РАН, Москва;

Котельников С.Н. н.с. ИОФ им .А.М.Прохорова РАН, Москва.

Вступительное слово

«Инициативная группа ученых встревожена тем, что современное российское общество не рассматривает приземный озон как агрессивный фактор риска многих заболеваний у человека. Озон может быть причиной обострения многих хронических заболеваний: болезней кожного покрова, слизистых оболочек глаз, носа, полости рта, а также таких социально значимых как астма, артериальная гипертония, сахарный диабет и т.д.

Универсальный характер повреждающего действия озона обусловлен его влиянием на окислительный стресс. В литературе описаны эпидемии аллергических заболеваний, которые развивались в жаркий период лета и были обусловлены резким повышением концентрации озона в приземном слое атмосферного воздуха.

В свет выходит сборник трудов ученых России и стран СНГ в котором представлена объективная научная информация о растущих концентрациях приземного озона и о его негативном влиянии на здоровье человека. Инициативная группа ученых рассчитывает на развитие новых контактов и возможного формирования Федеральной программы по изучению влияния озона на здоровье человека.»

*Главный Пульмонолог и Терапевт России,
академик РАМН, профессор А.Г. Чучалин*

ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящий сборник включены ряд докладов, представленных на Второе Международное Совещание-семинар «Проблемы мониторинга приземного озона и пути нейтрализации его вредного влияния», который состоялся в г. Таруса Калужской области 6-7 июня 2012 г. Совещание-семинар было организовано ИОФ им. А.М. Прохорова РАН и Академией инженерных наук им. А.М. Прохорова при активной поддержке специалистов Росгидромета. Целью Совещания-семинара было собрать специалистов физиков, медиков, биологов, экономистов для взаимного ознакомления с опытом работы, объединения усилий и координации дальнейших исследований. Для участия в работе Совещания-семинара была подана 21 заявка на доклады.

Первое Совещание-семинар в 2011 году констатировало исключительную актуальность проблемы приземного озона для России и значительное отставание в её решении от развитых стран. Отставание особенно проявилось в исследованиях, связанных с негативным воздействием приземного озона на здоровье человека и экосистемы. Следствием такого воздействия является значительный прямой и опосредованный экономический ущерб, который до сих пор в нашей стране не учитывается. Поэтому было решено на 2-м совещании-семинаре также познакомить с проблемой приземного озона медиков, биологов, экономистов. Организаторы совещания отмечают оперативную и конструктивную реакцию на приглашение принять участие в обсуждении актуальной проблемы Главного государственного санитарного врача России Г.Г. Онищенко, директора Департамента охраны здоровья и санитарно-эпидемиологического благополучия человека Минздравсоцразвития России М.П. Шевыревой, Директора Московского НИИ Пульмонологии ФМБА России, академика РАМН А.Г. Чучалина.

Доклады, представленные на Совещание-семинар, охватывали следующие основные направления:

- влияние приземного озона на здоровье человека;
- причины и возможные механизмы образования повышенных концентраций приземного озона;
- результаты измерений приземного озона в различных регионах России и странах СНГ;
- анализ результатов измерений и сопоставление их с метеорологическими процессами в атмосфере.

Исследования тропосферного озона важны, поскольку он:

- 1) является возможным предшественником гидроксильных радикалов, которые контролируют химические циклы всех важнейших малых газовых составляющих тропосферы;
- 2) вносит существенный вклад в парниковый эффект, определяющий радиационный баланс Земли;
- 3) является веществом высшей категории опасности, во многих регионах его концентрации нередко достигают опасных для здоровья величин.

С момента промышленной революции (конец XIX в.) по настоящее время концентрации тропосферного озона повысились в несколько раз. При этом бюджет озона в тропосфере возрос от 71 до 88 Тг. Процесс роста концентраций озона продолжается.

Приземный озон является **вторичным загрязнителем** атмосферы и появление его в больших концентрациях свидетельствует о значительном загрязнении воздуха выхлопами автотранспорта и другими продуктами высокотемпературного сгорания. Основным источником озона в приземном слое атмосферного воздуха являются фотохимические реакции с участием оксидов азота (NO_x), летучих органических соединений (ЛОС) и ряда других веществ, называемых предшественниками озона. Они могут под действием ветра распространяться от источников возникновения на сотни километров и в малоурбанизированных курортных районах создавать эпизоды с высокими концентрациями озона. В атмосферу предшественники озона поставляют автотранспорт (для большинства наших городов его доля составляет около 90%) и промышленность. Образование озона происходит с участием солнечного излучения и интенсивность этого процесса зависит от температуры воздуха – чем выше температура, тем интенсивнее идет образование озона из загрязненного воздуха. В результате такой особенности, интенсивное образование озона в приземной атмосфере наблюдается в весенне-летний период.

За последние четверть века исследования в области тропосферного озона за рубежом резко активизировались. Это связано с осознанием степени опасности повышения приземных концентраций озона для здоровья населения и окружающей природной среды. Наиболее обширные исследования тропосферного озона проводятся в США, Канаде и в странах Европейского Союза.

Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) внесла приземный озон в пятерку основных соединений, концентрации которых в приземном слое атмосферы необходимо определять для оценки качества воздуха (кроме озона, сюда входят также взвешенные вещества, монооксид углерода, диоксид азота и диоксид серы). В странах имеются государственные стандарты, регламентирующие предельно допустимые концентрации (ПДК) этих основных загрязнителей атмосферы (в России этот уровень для озона составляет: $\text{ПДК}_{\text{мр}} = 0.16 \text{ мг/м}^3$ среднее за 20 минут; $\text{ПДК}_{\text{сс}} = 30 \text{ мкг/м}^3$ среднее за сутки). Большинство неудовлетворительных оценок качества воздуха в Северной Америке и Западной Европе связаны с превышением ПДК озона и взвешенных частиц фракций PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ и $\text{PM}_{1.0}$.

В России зарегистрированные эпизоды превышения ПДК озона впервые стали наблюдаться в Москве с конца 1990 г. Наиболее опасные эпизоды наблюдались в Москве и ее окрестностях в период жаркой погоды в 2002 и 2010 гг., концентрации озона в этих эпизодах превышали когда-либо зарегистрированные в подавляющем большинстве стран Европы. Опасные для здоровья концентрации озона также были отмечены в Тарусе, Вятских Полянах, Томске, Новосибирске, Киеве и ряде других пунктов. К сожалению, в России и странах СНГ до сих пор не организована современная государственная система мониторинга приземного озона и его предшественников, система оповещения населения о высоких уровнях загрязнения атмосферы. Необходимо принятие Федеральной целевой программы, предусматривающей поэтапное решение проблемы загрязнения атмосферного воздуха и снижения рисков отрицательного воздействия токсичных поллютантов на здоровье населения России.

РЕКОМЕНДАЦИИ ВОЗ ПО КАЧЕСТВУ ВОЗДУХА, КАСАЮЩИЕСЯ ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ, ОЗОНА, ДВУОКИСИ АЗОТА И ДВУОКИСИ СЕРЫ. ГЛОБАЛЬНЫЕ ОБНОВЛЕННЫЕ ДАННЫЕ. 2005 ГОД

Выдержки из документа Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) «World Health Organization. WHO air quality guidelines global update 2005. Report on a working group meeting, Bonn, Germany, 18–20 October 2005» Air Quality Guidelines: Global Update 2005. Particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. – Copenhagen: WHO Regional Office for Europe: WHO. 2006. 484 p.

Предисловие

Чистый воздух является основным условием здоровья и благополучия человека. Однако загрязненный воздух по-прежнему является значительной угрозой для здоровья людей во всем мире. Согласно проведенной ВОЗ оценке бремени болезней, связанных с загрязненным воздухом, более двух миллионов случаев преждевременной смерти ежегодно связаны с последствиями загрязнения атмосферного воздуха в городах и загрязнением воздуха в помещениях (причинаемого сжиганием твердых видов топлива). Более половины этого бремени заболеваний несет на себе население развивающихся стран (1).

Рекомендации ВОЗ в отношении качества воздуха предназначены служить ориентиром в деле уменьшения влияния загрязненного воздуха на здоровье. Они были впервые подготовлены в 1987 году (2) и обновлены в 1997 году (3). Рекомендации основаны на экспертной оценке современных научных данных. Учитывая большое количество новых исследований о воздействии загрязненного воздуха на здоровье, которые были опубликованы в научной литературе с момента завершения второго издания Air quality Guidelines for Europe, в том числе важных новых исследований, проведенных в странах с низким и средним уровнем доходов, где воздух загрязнен более всего, ВОЗ провела анализ имеющихся научных данных и того, как это может повлиять на разработанные рекомендации организацией по качеству воздуха. Результаты этой работы представлены в настоящем документе в форме пересмотренных рекомендаций по отдельным веществам, загрязняющим воздух, и которые действительны для всех регионов ВОЗ. Эти рекомендации предназначены для того, чтобы служить информативной базой для руководства и служить необходимыми критериями, используемыми в широком разнообразии политических методов регулирования качества воздуха в различных частях света.

Новая информация, включенная в данный последний выпуск рекомендаций по качеству воздуха, касается четырех распространенных загрязняющих воздух веществ: твердых частиц (ТЧ), в т.ч. озона (O_3), двуокиси азота (NO_2) и двуокиси серы (SO_2). В обзоре отражены имеющиеся новые данные в отношении воздействия этих загрязнителей на здоровье и их относительная роль с точки зрения нынешнего и будущего воздействия загрязненного воздуха, на здоровье в каждом из регионов ВОЗ. В отношении загрязнителей воздуха не рассматриваемых в настоящем документе, выводы, представленные в публикации ВОЗ Air quality guidelines for Europe (3) остаются в силе.

1. Доклад о состоянии здравоохранения в мире, 2002 год. Уменьшение риска, содействие здоровому образу жизни. Женева, Всемирная Организация Здравоохранения 2002 год.

2. Air quality guidelines for Europe. Copenhagen, World Health Organization Regional Office for Europe, 1987 (WHO Regional Publications, European Series, No. 23).

3. Air quality guidelines for Europe, 2nd ed. Copenhagen, World Health Organization Regional Office for Europe, 2000 (WHO Regional Publications, European Series, No. 91).

Процесс, в результате которого появился настоящий пересмотр рекомендаций по качеству воздуха, описан в докладе совещания рабочей группы ВОЗ, которое было проведено в Бонне 18-20 октября 2005 года. В этом докладе поименованы члены рабочей группы, которые рассмотрели имеющиеся данные и рекомендовали представленные в настоящем документе параметры. Полный доклад, в котором проведена подробная оценка имеющихся научных данных, а также пересмотренные вступительные разделы рекомендаций ВОЗ по качеству воздуха, опубликован в 2006 году.

...

Озон

Рекомендуемые значения

О₃: 100 мкг/м³, усредненное значение за 8 часов

Обоснование

Со времени опубликования второго издания рекомендаций ВОЗ по качеству воздуха для стран Европы (ВОЗ, 2000 год), в которых норматив устанавливается для озона на уровне 120 мкг/м³ в качестве усредненного за 8 часов значения, новой информации о влиянии озона на здоровье по результатам исследования воздуха в помещениях и атмосферного воздуха поступало мало. Однако существенное пополнение знаний о влиянии озона на здоровье произошло за счет эпидемиологических исследований временного ряда. В своей совокупности эти исследования указывают на позитивную незначительную, хотя и убедительную связь между ежедневной смертностью и уровнем содержания озона, которая может рассматриваться независимо от влияния твердых частиц. Похожая взаимосвязь была обнаружена как в Северной Америке, так и Европе. В недавних исследованиях временного ряда были показаны последствия для здоровья при концентрациях озона ниже ранее установленного норматива 120 мкг/м³, однако явного свидетельства о наличии порогового значения обнаружено не было. Этот результат наряду с данными по исследованию воздуха в помещениях и атмосферного воздуха, которые указывают на тот факт, что имеются значительные индивидуальные вариации в реагировании на озон, служат достаточным основанием для того, чтобы снизить рекомендуемый ВОЗ норматив для озона с нынешнего уровня 120 мкг/м³ до 100 мкг/м³ (ежедневное максимальное усредненное за 8 часов значение).

Вполне возможно, что у некоторых восприимчивых лиц опасные последствия для здоровья будут возникать ниже уровня, предусмотренного рекомендациями. Согласно исследованиям временного ряда прирост числа смертных случаев, обусловленных озоном, согласно примерным подсчетам составляет 1-2 % по тем дням, когда усредненная

за 8 часов концентрация озона достигает 100 мкг/м^3 , если считать за исходный уровень концентрацию озона в базовом значении 70 мкг/м^3 (расчетный фоновый уровень; см. Таблицу 3). Имеются определенные данные о том, что длительная экспозиция к озону может иметь хронические последствия, однако этих данных недостаточно, чтобы рекомендовать годовое значение.

Озон образуется в атмосфере в результате фотохимических реакций в присутствии солнечного света и загрязнителей предшественников, таких как оксиды азота (NO_x) и летучие органические соединения (ЛОС). Озон разрушается в результате реакции с NO_2 и продукт реакции выпадает в почву. В ряде исследований показано, что концентрация озона находится в соответствии с концентрацией различных других токсичных фотохимических оксидантов, поступающих из аналогичных источников, в том числе пероксиацил нитратов, азотной кислоты и перекиси водорода. Меры, направленные на снижение уровня озона в тропосфере, нацелены главным образом на выбросы газов прекурсоров, кроме того, могут оказывать влияние на уровни и воздействие ряда других загрязнителей.

По мере увеличения концентрации озона выше рекомендуемого норматива его влияния на здоровье населения проявляется все более часто и в более тяжелой форме. Подобный эффект может иметь место там, где концентрации озона являются значительными и имеют антропогенное происхождение или повышаются во время необычно жаркой погоды.

Усредненное за 8 часов значение установлено на уровне 160 мкг/м^3 , при котором в ходе контролируемых тестов, проводимых в помещениях, при участии здоровых молодых взрослых людей, время от времени выполняющих упражнения, отмечались измеряемые и преходящие нарушения функции легких, а также воспалительные процессы в легких. Аналогичные последствия наблюдались в ходе исследований в летних лагерях, в которых принимали участие выполняющие упражнения дети. Хотя по мнению некоторых, подобные реакции не обязательно могут оказаться неблагоприятными и что они проявлялись лишь при выполнении интенсивных упражнений, этому можно противопоставить то соображение, что имеется значительное число лиц из населения в целом, которые могут оказаться более восприимчивыми к воздействию озона, чем сравнительно молодые и в целом здоровые лица, которые приняли участие в исследовании, проводимом в закрытых помещениях. Кроме того, исследования в закрытых помещениях дают мало информации в отношении повторных экспозиций. Данные по временным рядам позволяют сделать вывод о том, что экспозиция при уровне ПП-1 обуславливает прирост вызываемых озоном смертных случаев на 3-5% (см. Таблицу 3).

При усредненной за 8 часов концентрации, превышающей 240 мкг/м^3 , озон может иметь существенные последствия для здоровья. Этот вывод сделан на основе результатов большого числа исследований по ингаляции озона в клинических условиях, а также исследований на открытом воздухе. Как здоровые взрослые люди, так и лица, страдающие астмой, испытывают значительные затруднения дыхания, а также воспаление дыхательных путей, характеризующихся симптомами, и нарушения функции легких. Кроме того, существует обеспокоенность по поводу увеличения смертности, связанной с респираторными проблемами у детей. Согласно данным исследований временного ряда, экспозиция к озону в подобной концентрации обуславливает рост числа смертных случаев, вызываемых озоном, на 5-9 % по сравнению со смертностью при экспозиции на расчетном фоновом уровне (см. Таблицу 3).

Таблица 3. Нормативы ВОЗ и промежуточные показатели в отношении озона: концентрация за 8 часов

	Ежедневное максимальное усредненное за 8 часов значение (мкг/м ³)	Что послужило основой при установлении данного уровня
Высокие концентрации	240	Наносит значительный ущерб здоровью; оказывает влияние на значительную долю уязвимой части населения.
Промежуточный показатель 1 (ПП-1)	160	Значительное влияние на здоровье; показатель не обеспечивает надлежащей защиты здоровья населения. Экспозиция к данному уровню содержания озона обуславливает: • Физиологические и воспалительные изменения в легких у здоровых молодых людей, совершающих физические упражнения в течение 6,6 часов; • Отрицательное влияние на здоровье детей (по результатам различных исследований, проводимых в летних лагерях, где дети подвергались воздействию озона, находящегося в атмосферном воздухе). • Примерное увеличение ежедневной смертности на 3-5 %^a (по результатам исследований временного ряда).
Норматив ВОЗ по озону	100	Обеспечивает необходимую охрану здоровья, хотя и на этом уровне могут проявляться определенные последствия. Экспозиция к данному уровню содержания озона обуславливает: • Увеличение ежедневной смертности^a на 1-2 % (по результатам исследований временного ряда). • Экстраполяция данных исследований в закрытых помещениях и на открытых пространствах на основе вероятности того, что экспозиция в реальной жизни имеет повторяющийся характер и что в исследованиях, касающихся закрытых помещений, не принимаются во внимание высокочувствительные или находящиеся под клиническим наблюдением индивидуумы или дети. • Вероятность того, что находящийся в окружающем воздухе озон является маркером соответствующих оксидантов.

^a Смертные случаи, ассоциируемые с озоном. Исследования временного ряда указывают на увеличение ежедневной смертности в диапазоне 0,3-0,5% на каждые 10 мкг/м³ прироста концентрации в усредненной за 8 часов концентрации выше расчетного базисного уровня 70 мкг/м³.

ВЛИЯНИЕ УМЕРЕННЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ПРИЗЕМНОГО ОЗОНА НА ЗДОРОВЬЕ НАСЕЛЕНИЯ г. ВЯТСКИЕ ПОЛЯНЫ ЛЕТОМ 2010 г.

¹С.Н. Котельников, ¹Е.В. Степанов, ²Э.А. Олюнин, ²М.А. Манаков.

¹Федеральное Государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН
119991, Москва, ул. Вавилова, 38 Тел. 499-135-01-58, 8-926-2124871,
8-922-667-49-91. E-mail: skotelnikov@mail.ru

²КОГБУЗ «Вятскополянская центральная районная больница».
612964 Кировская обл. г. Вятские Поляны ул. Лермонтова 2. E-mail : vpssmp@mail

Резюме: В связи с изменением глобального климата волны жары, приземный озон и дым от лесных пожаров могут оказывать значительное влияние на здоровье населения. Отрицательное воздействие озона на органы дыхания и сердечно сосудистую систему хорошо изучено в зарубежных исследованиях. Для исследований влияния этих факторов в российских условиях нами были сопоставлены данные по вызовам скорой помощи, связанным с сердечно-сосудистыми заболеваниями, среднесуточным концентрациям приземного озона и температуре воздуха в летние месяцы 2008, 2009 и 2010 годов в Вятских Полянах. Для обработки временных рядов были использованы методы статистического корреляционного анализа. Показано, что при высоких температурах воздуха и низких концентрациях озона статистическая связь этих параметров с количеством вызовов скорой помощи отсутствует. При воздействии среднесуточных концентраций приземного озона более 60 мкг/м³ в течение 16 дней подряд коэффициент корреляции между содержанием озона и количеством вызовов скорой помощи составил величину 0,62. Сильная задымленность от лесных пожаров уменьшила концентрацию озона и не увеличила количества вызовов скорой помощи.

Ключевые слова: тропосферный озон, лесные пожары, дым, сердечно-сосудистые заболевания.

1. Введение

Приземный озон является **вторичным загрязнителем** атмосферы и появление его в больших концентрациях свидетельствует о сильном загрязнении воздуха выхлопами автотранспорта и другими продуктами высокотемпературного сгорания. Основным источником озона в приземном слое атмосферного воздуха являются фотохимические реакции с участием оксидов азота (NO_x), летучих органических соединений (ЛОС) и ряда других веществ, называемых предшественниками озона. Они могут под действием ветра распространяться от источников возникновения на сотни километров [1] и в малоурбанизированных курортных районах создавать эпизоды с высокими концен-

трациями озона. В атмосферу предшественники озона поставляют автотранспорт (для большинства наших городов его доля составляет около 90%) и промышленность. Образование озона происходит с участием солнечного излучения и интенсивность этого процесса зависит от температуры воздуха – чем выше температура, тем интенсивнее идет образование озона из загрязненного воздуха. В результате такой особенности, интенсивное образование озона в приземной атмосфере наблюдается в весенне-летний период.

Индустриально развитые страны столкнулись с проблемой приземного озона несколько десятилетий назад. Вначале считалось, что это проблема только больших городов [2]. Но дальнейшие исследования показали, что опасно высокие концентрации приземного озона наблюдаются и в малоурбанизированных районах, охватывая большие территории и нанося значительный ущерб растительности и здоровью населения. В США интенсивные исследования по оценке влияния приземного озона на здоровье человека начались в 1952 г. Когда были получены результаты, демонстрирующие исключительные токсические свойства озона, в США под лозунгом «Здоровье человека любой ценой» была развернута широкомасштабная государственная программа по снижению негативного влияния приземного озона на здоровье населения. В развитых странах Европы также были активизированы работы в этом направлении. Были проведены многочисленные исследования в этой области и получены исчерпывающие результаты. В работе D.V. Bates [3] отмечается, что влияние приземного озона на здоровье населения настолько хорошо изучено за рубежом, что по количеству вызовов скорой медицинской помощи можно косвенно определять концентрации озона в воздухе. Этот же автор на основании многочисленных исследований показал, что увеличение концентрации озона на ~ 20 мкг/м³ приводит к увеличению смертности на $\sim 0,64\%$ от сердечно-сосудистых заболеваний и заболеваний органов дыхания, а в исследованиях [4] авторы получили увеличение смертности в результате сердечно-сосудистых заболеваний от озона на $\sim 0,45\%$ при увеличении его часовых концентраций на ~ 10 мкг/м³. Авторы [5] определили, что при высокой температуре воздуха и повышенных концентрациях озона наблюдается усиление отрицательного воздействия каждого фактора на здоровье населения, т.е. синергизм температуры воздуха и озона. В обширном исследовании [6] отмечается, что озон оказывает негативное воздействие на здоровье человека независимо от других загрязнителей воздуха. В этой работе приводятся и подробные методики для расчета доз озона. Установлено, что среднедневная (среднее за 8 ч. светлого времени) концентрация приземного озона величиной 70 мкг/м³ уже оказывает негативное влияние на здоровье человека и приводит к увеличению дополнительной смертности на $\sim 0,6\%$. Многочисленные исследования продемонстрировали сильную связь коротковременных (1 час и 8 часов) отрицательных воздействий озона на здоровье и увеличение дополнительной смертности от сердечно-сосудистых и респираторных заболеваний. Например, среднедневные концентрации озона, превышающие величину 100 мкг/м², в Англии приводят к дополнительной смертности и дополнительным госпитализациям, связанным с респираторными заболеваниями. Этот эффект наблюдается летом и не зависит от других поллютантов. Благоприятные уровни и пороговые значения для хронического воздействия озона не известны [6]. Последние исследования также подтверждают независимое от других загрязнителей отрицательное влияние озона на здоровье. Причем установлено, что воздействие озона приводит к повреждению коронарных сосудов, атеросклерозу и инфаркту, увеличению размера атеросклеротических бляшек, а также усиливает прояв-

ления ишемических заболеваний. Ингаляция озоном животных приводила также к нарушению электрофизиологических показателей сердечной деятельности [7].

В связи с изменениями глобального климата в России увеличивается количество и амплитуда волн тепла, что приводит к возникновению катастрофических концентраций приземного озона в загрязненной атмосфере [8]. Летом 2010 г. в Московском регионе отмечались небывалые по своей величине концентрации приземного озона [8,9]. Средние часовые концентрации озона в атмосфере столицы в летние месяцы превышали значения 450 мкг/м^3 , а в г. Зеленоград и Звенигород были более 500 мкг/м^3 .

Изменение климата, согласно оценкам экспертов IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change, Межправительственная группа экспертов по изменению климата), в ближайшие годы будет продолжаться. При этом прогнозируется возрастание числа дней с экстремально высокой температурой, учащение волн тепла [10,11]. Как показали результаты исследований [8,12-14], во время жаркой погоды в загрязнённой атмосфере происходит интенсивное фотохимическое образование озона и его концентрации в городе и за городом могут достигать в России огромных величин.

Летом 2010 г. на территории России смертность за июль-август, когда наблюдалась аномальная жара, по сравнению с аналогичным периодом 2009 г. увеличилась на 57,8 тыс. случаев, причем в некоторых регионах (Москва, Поволжье) смертность возросла в 1,5-1,6 раза. В наибольшей степени возросло число случаев смерти от сердечно-сосудистых заболеваний и от заболеваний органов дыхания [15,16].

Отметим, что если в России 58 тыс. дополнительных случаев смертей зарегистрированы среди 60 млн. населения [9], то в Европе, во время аномально жаркой погоды в 2003 г., ненамного большее число – 70 тыс. среди значительно большего населения – 330 млн. жителей 7 европейских стран. Отчасти более низкую относительную смертность в странах Европы можно объяснить за счет действия мероприятий по контролю за ситуацией и своевременному информированию населения. В частности, в США правительство на специальном сайте [17] каждый день информирует своих граждан о качестве атмосферного воздуха. Также организовано информирование населения и в странах Евросоюза [18]. Например, в Германии оперативная информация о концентрациях приземного озона доступна в аптеках и жители знают, как правильно ею пользоваться.

В России такие службы отсутствуют и, поэтому необходимо создание современной сети станций мониторинга приземного озона и других опасных загрязнителей атмосферы с возможностью оперативного доступа к информации населения. Кроме того, крайне необходим детальный эпидемиологический анализ последствий жары и воздействия атмосферных загрязнителей на состояние здоровья различных групп населения, создание национального плана действий по снижению негативного влияния высокого уровня загрязнения атмосферного воздуха на население нашей страны.

2. Методы и материалы

Регулярные измерения тропосферного озона проводятся нами в г. Вятские Поляны Кировской области на высоте пятого этажа пятиэтажного дома на окраине города в парковой зоне. Для измерений используется серийный отечественный хемилюминесцентный газоанализатор озона марки 3.02 П-А производства «ОПТЭК», г. С-Петербург. Предел допускаемых значений основной относительной погрешности газоанализатора для диапазона $30 - 500 \text{ мкг/м}^3$ не более 20 %. Газоанализатор входит в состав ав-

томатической станции мониторинга приземного озона. Сопутствующие метеопараметры измеряются автоматической метеостанцией Vantage Pro 2 Plus производства Davis Instruments. Станция мониторинга управляется через сеть мобильной связи и работает в режиме он-лайн. Информация доступна через сеть Интернет на любой подключённый к сети терминал (мобильный телефон, компьютер и т.д.). Станция имеет «белый» IP-адрес и «видна» в любой стране. Город Вятские Поляны расположен на юге Кировской обл., население вместе с районом составляет ~50 тыс. человек. Предприятий с вредными выбросами на территории района нет. Региональный воздушный фон загрязняющих веществ формирует местный автотранспорт и дальний перенос. Ближайший мегаполис г. Казань находится на расстоянии 180 км.

Для анализа временных рядов использовалась база данных станции скорой медицинской помощи г. Вятские Поляны, которая обслуживает и район. Таким образом, статистическая выборка составила примерно 50 тысяч человек. Для анализа отбирались случаи вызова скорой помощи за сутки, связанные с сердечно-сосудистыми заболеваниями. Это ишемическая болезнь сердца, мерцательная аритмия, наджелудочковая пароксизмальная тахикардия, желудочковая тахикардия, блокады сердца, пороки сердца, острая левожелудочковая недостаточность, острый инфаркт миокарда, стенокардия, острое нарушение мозгового кровообращения, сердечная астма, отек лёгких, коллапс, экстрасистолия и цереброваскулярные болезни. Количество вызовов скорой помощи за сутки, связанных с сердечно-сосудистыми заболеваниями, исследовали с помощью методов математической статистики совместно со среднесуточными концентрациями приземного озона и среднесуточными температурами воздуха. Таким образом, были проанализированы данные за август 2008г. и за летний период 2009 и 2010 годов.

3. Результаты

В 2008 году анализировались результаты за август месяц. Превышение многолетней среднемесячной температуры воздуха в этот месяц составило 2,3 °С. Связь между количеством вызовов скорой помощи (далее ВСП), среднесуточной температурой воздуха (далее температура) и среднесуточными приземными концентрациями озона (далее озон) отсутствует. Двукратное (более 60 мкг/м³) среднесуточное превышение предельно допустимой концентрации озона (ПДК_{СС}.) наблюдалось 2 дня подряд. Коэффициент корреляции между озоном и температурой составил величину 0,76.

В 2009 году анализировались результаты за три летних месяца. В июне многолетняя среднемесячная температура воздуха была превышена на 1,9 °С. Двукратное превышение ПДК_{СС} наблюдалось 8 дней подряд. Коэффициент корреляции между озоном и ВСП = 0,24 (95% граница = 0,298), связь положительная, но статистически не достоверная, а между ВСП и температурой = 0,22, при 95% границе = 0,29. Коэффициент корреляции между озоном и температурой = 0,7.

В июле температура воздуха была на 0,2 °С ниже многолетней среднемесячной. Двукратное превышение ПДК_{СС} наблюдалось 4 дня подряд. Связь между ВСП, озоном и температурой воздуха отсутствует. Коэффициент корреляции между озоном и температурой = 0,44.

В августе многолетняя среднемесячная температура воздуха была превышена на 0,9 °С. Двукратное превышение ПДК_{СС} наблюдалось 5 дней подряд. Коэффициент корреляции между озоном и ВСП = 0,28 при 95% границе = 0,256. Статистически связь

достоверная. Между ВСП и температурой связь отсутствует. Коэффициент корреляции между озоном и температурой = 0,76.

В 2010 году анализировались результаты за три летних месяца. В июне многолетняя среднемесячная температура воздуха была превышена на 3,3 °С. Двукратное превышение ПДК_{СС} наблюдалось 5 дней подряд. Связь между ВСП, озоном и температурой отсутствует. Коэффициент корреляции между озоном и температурой = 0,62.

В июле многолетняя среднемесячная температура воздуха была превышена на 6,4 градуса. Двукратное превышение ПДК_{СС} составило 3 дня подряд в конце месяца. Коэффициент корреляции у ВСП и озона = – 0,04 и у ВСП и температуры = – 0,15. Статистическая связь между этими явлениями отсутствует. У температуры и озона коэффициент корреляции = 0,62.

В августе многолетняя среднемесячная температура воздуха была превышена на 5,4 °С. Двукратное и более превышение ПДК_{СС} наблюдалось 16 дней подряд с конца июля по 13 августа и максимальная разовая концентрация (среднее за 20 минут) составила 208 мкг/м³. Максимальные значения концентраций озона в городах Москва, Долгопрудный и Вятские Поляны были достигнуты в один день 6 августа [8]. Коэффициент корреляции между ВСП и озоном в августе составил величину 0,62, между ВСП и температурой 0,56, а между озоном и температурой 0,86. На рис. 1 показан ход среднесуточных значений концентраций озона в г. Вятские Поляны в июле и августе 2010 года, а на рис. 2 – одновременный ход среднесуточных значений концентраций озона и количество вызовов скорой помощи по случаям сердечно-сосудистых заболеваний г. Вятские Поляны в августе 2009 и 2010 годов.

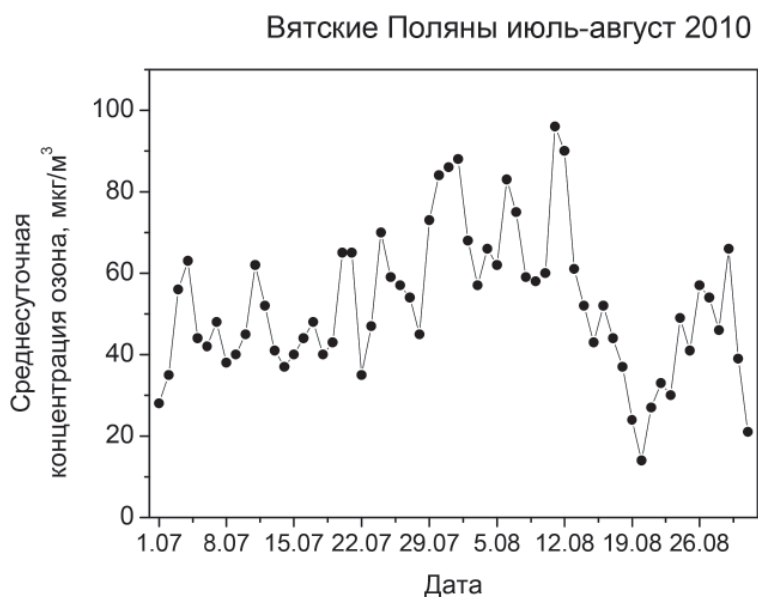


Рис. 1. Ход среднесуточных концентраций приземного озона в атмосфере г. Вятские Поляны в июле и августе 2010 г.

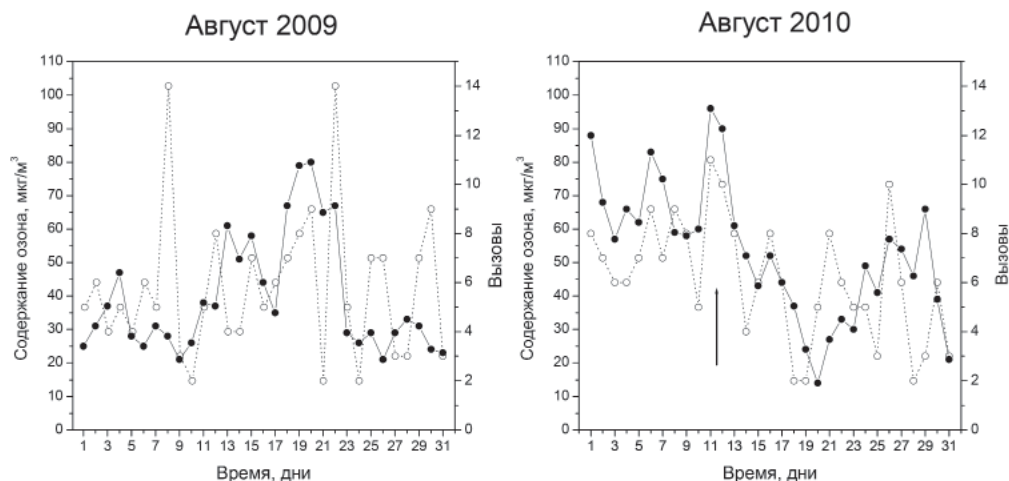


Рис. 2. Одновременный ход количества вызовов скорой медицинской помощи и среднесуточных концентраций приземного озона в г. Вятские Поляны в августе 2009 и 2010 годов. На рисунках показаны $\cdots\circ\cdots\circ\cdots$ – вызовы скорой помощи, $\bullet\cdots\bullet\cdots$ – содержание озона. Стрелкой показан момент прихода в город дыма от лесных пожаров в 2010 году.

Дым от лесных пожаров появился в г. Вятские Поляны вечером 11 августа. Ощущался сильный запах гари и видимость в городе составляла 100-150 метров. Это продолжалось несколько дней. В результате появления дыма концентрации озона понизились и ВСП также уменьшились.

4. Обсуждение результатов

Как видно из рис. 1, концентрации озона в Вятских Полянах постоянно росли весь июль и в конце месяца превышали двукратное значение $\text{ПДК}_{\text{СС}}$. В августе также продолжался рост концентраций озона до 11 августа. В этот день была максимальная среднесуточная концентрация равная 96 мкг/м^3 , а среднедневная превышала 120 мкг/м^3 . Ночные значения также были высокие, население спало с открытыми окнами и поэтому происходило суммирование дозы воздействия озона круглосуточно. Максимальное количество вызовов скорой помощи также пришлось на 11 августа. Более высокая температура в июле не показала связи с ВСП, вероятно, это обусловлено низкими концентрациями озона в июле. А в августе температура и озон оказали суммирующее отрицательное воздействие на здоровье и привели к увеличению ВСП, что показывает высокий коэффициент корреляции 0,62. Выделить отдельно действие каждого фактора пока не представляется возможным. Хотя высокий коэффициент связи между температурой и ВСП может быть и за счет сильной связи озона и температуры. На рис. 2 стрелкой показано время появления дыма от лесных пожаров. Озон вступил в реакцию с частицами аэрозоля дыма и его концентрации понизились. Воздействие дыма от лесных пожаров не привело к увеличению вызовов скорой помощи.

Вероятный механизм отрицательного воздействия озона на сердечно-сосудистую систему человека и другие жизненно важные органы может быть обусловлен целым рядом факторов, действие которых ранее экспериментально наблюдалось на животных. В

работе [19] авторы инструментальными методами показали, что повышенные концентрации озона при вдыхании вызывали у животных (крысы) окислительный стресс. У животных увеличивалось количество продуктов перекисного окисления липидов (ПОЛ) - малонового диальдегида (МДА) и диеновых конъюгатов (ДК) в тканях головного мозга, печени и лёгких, а также падала активность лизоцима в сыворотке крови. Накопление указанных веществ, свидетельствует об активации липидной пероксидации, свидетельствующей о нарушении проницаемости клеточных мембран вследствие изменения липидных матриц мембран. Кроме нарушения клеточных мембран происходит образование и накопление продуктов окисления (ПОЛ), которые сами по себе токсичны для организма и их увеличение свидетельствует о развитии окислительного стресса. Изменение активности ПОЛ по современным представлениям является патогенетическим механизмом интоксикации озоном. В результате ингаляции озоном у животных также снижалась активность супероксиддисмутазы (СОД) – одного из ключевых ферментов в системе антиоксидантной защиты. Снижение активности СОД происходило в тканях мозга, печени и лёгких животных. СОД выполняет важную функцию по инактивации супероксидного радикала в тканях важных органов организма. В работе [20] авторы определили, что в результате окислительного стресса также нарушается баланс в системе прооксидант-антиоксидант в сторону прооксиданта. Вовлечение активных форм кислорода в метаболические реакции в условиях недостаточности эндогенной антиоксидантной системы организма оказывает прямое повреждающее действие на кардиомиоциты, способствует аритмогенной активности миокарда, активирует прокоагулянтную систему крови, ускоряет деградацию эндотелиального NO, обеспечивающего вазодилатацию и снижает антиангинальную эффективность нитратов [20].

Прямое воздействие озона на свойства крови было подробно исследовано в [5, 21-23]. Показано, что под действием озона в крови, как в опытах *in vitro*, так и в опытах *in vivo*, возникают изменения реологических и ряда биохимических показателей крови: увеличивается вязкость цельной крови и вязкость плазмы, возрастает агрегация эритроцитов, снижается их деформируемость, увеличивается гематокрит, скорость оседания эритроцитов и их осмотическая резистентность, а также возрастает перекисное окисление липидов плазмы крови и эритроцитов. Токсическое действие озона на реологические и некоторые биохимические показатели крови в условиях *in vitro* проявляется уже после 15 минутного действия газа. Изменения реологических показателей крови у практически здоровых людей в наблюдениях *in vivo* носят индивидуальный характер. Степень гемореологических изменений зависит от исходного уровня антиоксидантной активности крови: чем выше исходная антиоксидантная активность крови, тем менее выражены изменения гемореологических свойств. Между деформируемостью эритроцитов, перекисным окислением липидов эритроцитов и суммарной антиоксидантной активностью крови существует тесная корреляционная взаимосвязь. Озон активирует перекисное окисление липидов, изменяет мембранную структуру эритроцита и снижает его эластические свойства. Озон вызывает однонаправленные изменения реологических и некоторых биохимических показателей крови у людей и крыс, как в исследованиях *in vitro*, так и в эксперименте *in vivo* [21-23]. Врачи станции скорой помощи в г. Вятские Поляны отметили увеличение случаев нарушения мозгового кровообращения в дни с повышенными концентрациями озона. Возможно, причиной этого явления было токсическое воздействие озона и на кровь больных.

5. Выводы

Как показали результаты исследований, в относительно чистой атмосфере юга Кировской обл., аномально высокие температуры воздуха при низких концентрациях озона не привели к увеличению вызовов скорой помощи, связанных с сердечно-сосудистыми заболеваниями. И дым от лесных пожаров также не повлиял на этот показатель. Совершенно очевидно, что используемая в России величина среднесуточной предельно допустимой концентрации (30 мкг/м^3) обоснованно рассчитана, по крайней мере, с двойным запасом для различных групп населения и обеспечивает максимальную защиту здоровья и для групп риска. Она также учитывает получаемую человеком дозу озона и в ночное время, когда во время жары население спит с открытыми окнами. Многочисленные результаты зарубежных исследований подтверждают этот факт и показывают, что при использовании для анализа статистической выборки в сотни миллионов человек именно величина среднесуточной концентрации озона в 30 мкг/м^3 дает минимальный ущерб для здоровья населения.

Для снижения концентраций приземного озона в России необходима долгосрочная программа снижения уровней его предикторов – оксидов азота, углеводородов и угарного газа, производимых автотранспортом и промышленностью. Такая программа по снижению выбросов предшественников озона должна охватывать все города России. В краткосрочной перспективе необходимо создание сети автоматических станций мониторинга приземного озона во всех городах России с возможностью свободного доступа к информации населения, информирование групп риска об опасных концентрациях этого газа и ряд других мероприятий.

Работа выполнена при технической поддержке Генерального директора ЗАО «ОП-ТЭК» Челибанова В.П., частичной финансовой поддержке по программе фундаментальных исследований Президиума РАН «Радиоэлектронные методы в исследованиях природной среды и человека» и ФЦП «Научные и педагогические кадры инновационной России» 2008 – 2013 гг., соглашение № 8351.

Литература

1. Семенов С.М., Кунина И.М., Кухта Б.А. 1999. В кн.: Тропосферный озон и рост растений в Европе М.: ИЦ Метеорология и гидрология; 1999
2. Hjlbrekke A.G., Solberg S. Ozone measurements 2000. Norwegian Institute for Air Research: Kjeller. EMEP/CCC-Report 5/2002
3. Bates, David V., Ambient Ozone and Mortality. Epidemiology 2005; 16 (4): 427-429.
4. Alexandros Gryparis, Bertil Forsberg et al. Acute Effects of Ozone on Mortality from the "Air Pollution and Health: A European Project Approach" Am. J. Respir. Crit. Care Med. 2004; (170): 1080-1087.
5. Павлова О.Е. Озониндуцированные изменения в системе крови. Материалы VI научно-практической конференции по проблемам физического воспитания учащихся "Человек, здоровье, физическая культура и спорт в изменяющемся мире". – Коломна, 1996; 154-155.
6. Martuzzi M., Mitis F., et al. Health impact of PM10 and ozone in 13 Italian cities WHO 2006. (<http://www.euro.who.int/pubrequest>.)
7. Aimen K. Farraj, Mehdi S. Hazari et al. Overt and Latent Cardiac Effects of Ozone Inhalation

in Rats: Evidence for Autonomic Modulation and Increased Myocardial Vulnerability Environmental Health Perspectives 2012; 120 (3): 348-354.

8. Звягинцев А.М., Блюм О.Б., Глазкова А.А., Котельников С.Н., Кузнецова И.Н., Лапченко В.А., Лезина Е.А., Миллер Е.А., Миляев В.А., Попиков А.П., Семутникова Е.Г., Тарасова О.А., Шалыгина И.Ю. Аномалии концентраций малых газовых составляющих в воздухе европейской части России и Украины летом 2010 г. Оптика атмосферы и океана 2011; 24 (07): 582-588.

9. <http://ifaran.ru/messaging/forum/news-details.html?id=7134>

<http://ifaran.ru/docs/theses.pdf>

10. Climate Change: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the IPCC. Cambridge, NY, 2007.

11. Climate change and communicable diseases in EU member states. Stockholm, 2010.

12. Котельников С.Н., Миляев В.А., Саханова В.В., Положительные аномалии концентрации приземного озона в атмосфере некоторых фоновых районов. В кн.: Проблемы экологического мониторинга и моделирования экосистем. М.: ИГКЭ; 2009; XXII: 227-234.

13. Котельников С. Н. , Миляев В.А. , Степанов Е. В. Содержание озона в приземном слое атмосферы курортных районов и крупных городов. В кн.: Проблемы экологического мониторинга и моделирования экосистем. С.-Пб.: Гидрометеиздат; 2003; XIX: 64-71.

14. Беликов И. Б., Егоров В. И., Еланский Н. Ф., Звягинцев А. М. и др. Положительные аномалии приземного озона в июле-августе 2002 г. в Москве и ее окрестностях. Известия РАН. Физика атмосферы и океана 2004; 40(1): 75-86.

15. Ревич Б.А. Волны жары и смертность населения.

<http://www.polit.ru/research/2010/11/15/demoscope439.html>

16. Васильева О.С., Гусаков А.А. Влияние задымления атмосферного воздуха в период аномальной жары на показатели заболеваемости и смертности по причине острых и хронических болезней дыхательной системы. Пульмонология 2011; (4): 38-43.

17. Агентство по охране окружающей среды США – US EPA – Environment Protection Agency <http://www.epa.gov>, www.epa.gov/airnow.

18. <http://www.eea.europa.eu/maps/ozone/map>

19. Дмитриев М.Т., Захарченко М.П., и др. О гигиенической оценке повышенных концентраций озона в воздушной среде. Гигиена и санитария 1988; (2):78-80.

20. Голиков А.П., Давыдов Б.В., и др. Влияние мексикора на окислительный стресс при остром инфаркте миокарда. Кардиология 2005; (7): 21-26.

21. Александрова Н.П., Петухов Е.В., Павлова О.Е. Влияние озона на реологические свойства крови. Патофизиология органов и систем. Типовые патологические процессы. Тезисы докладов Первого Российского Конгресса по Патофизиологии. М., 1996; с. 235.

22. Павлова О.Е., Александрова Н.П., Фролов А.В. Влияние озона на морфофункциональную организацию эритроцитов. Материалы научной сессии по итогам научно-исследовательской работы МПГУ им. В.И.Ленина за 1997 г. М., 1997; 64-66.

23. Павлова О.Е., Александрова Н.П., Фролов А.В. Влияние озона на систему гемостаза. Материалы научной сессии по итогам научно-исследовательской работы МПГУ им. В.И.Ленина за 1997 г. М., 1997; 67-71.

ФОРМИРОВАНИЕ УРОВНЕЙ ОЗОНА В ПРИЗЕМНОМ ВОЗДУХЕ

А.М. Звягинцев¹, И.Н. Кузнецова²

¹ ФГБУ «Центральная аэрологическая обсерватория», azvyagintsev@cao-rhms.ru;

² ФГБУ «Гидрометцентр России», tuza@metcom.ru

Резюме: По литературным данным описаны основные процессы образования озона в тропосфере и механизмы, обуславливающие уровни озона в приземном воздухе.

1. Основной механизм образования озона

Озон в атмосфере образуется как результат фотохимических реакций, которые происходят как в стратосфере, так и в тропосфере (например, (Белан, 2010; WMO/UNEP, 1994)). Непосредственно молекула озона в атмосфере всегда образуется только при взаимодействии между атомом и молекулой кислорода:



где M – какая-либо третья молекула. Если молекула кислорода стабильна, то атом кислорода очень реакционноактивен и время его жизни в атмосфере исчисляется долями секунды.

В стратосфере атомарный озон образуется в результате реакции диссоциации молекулы кислорода:



Основное фотохимическое образование озона идет, главным образом, на высотах выше 30 км, поскольку свет с длиной волны $\lambda < 242$ нм ниже практически не проникает (рис. 1).

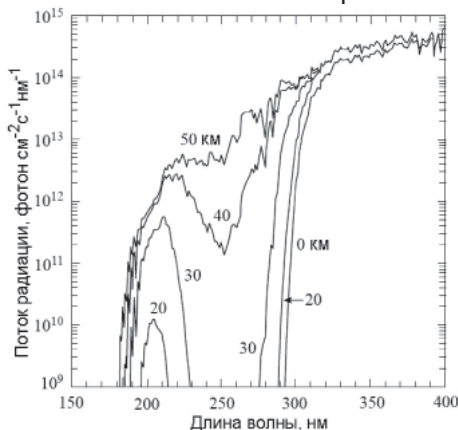


Рис. 1. Спектральная интенсивность потока солнечного излучения на различных высотах.

2. Перенос озона из стратосферы в тропосферу

Образованный в верхней стратосфере озон попадает в нижнюю стратосферу за счет турбулентной диффузии. Тропопауза, которая на широте Москвы располагается в диапазоне высот 9-12 км в зависимости от сезона, представляет значительное препят-

ствие для обмена между тропосферой и стратосферой, поэтому концентрации озона, а также водяного пара, аэрозолей, частиц облаков и др. испытывают скачок концентраций в районе тропопаузы (Хргиан, 1973).

Из стратосферы в тропосферу озон попадает за счет стратосферно-тропосферного обмена (stratosphere-troposphere exchange - STE) (например, Pan et al., 2004), характеристики которого интенсивно изучаются с целью определения бюджета озона в тропосфере (например, Lelieveld and Dentener, 2000; Wild, 2007), однако количественные оценки различных авторов существенно расходятся (Wu et al., 2007).

Известно, что случаи глубоких стратосферных вторжений в тропосферу (Zanis et al., 2003; Ivanova et al., 2004) иногда приводят к существенному повышению концентраций озона в тропосфере, причем на широтах южнее 50 ос.ш. в теплую и сухую погоду, начиная с весны, такие вторжения могут вызвать повышение приземных концентраций озона до уровней, превышающих предельно допустимые концентрации (ПДК), опасные для здоровья (Lin et al., 2012). В условиях Московского региона такие вторжения, как правило, пограничного слоя не достигают и случаев существенного повышения приземного озона до опасных для здоровья уровней, связанных со стратосферными вторжениями, здесь по наблюдениям с 1991 г. не зарегистрировано, хотя влияние вторжений и ощущается (Звягинцев и Кузнецова, 2002).

Типичное для умеренных широт вертикальное распределение озона приведено на рис. 2. На высоте так называемой химической тропопаузы, в которой начинается резкий рост отношения смеси озона и которая размещается примерно на 700 м ниже термической тропопаузы по определению ВМО (Российский ... словарь, 2009), отношение смеси озона составляет около 100 млрд⁻¹ (рис. 2). Из рис. 2 видно, что поток озона, определяемый вертикальным градиентом его отношения смеси, во всем диапазоне высот от 0 до 35 км направлен сверху вниз, из чего следует, что усиление вертикального перемешивания приводит к обогащению озона в нижних слоях тропосферы.

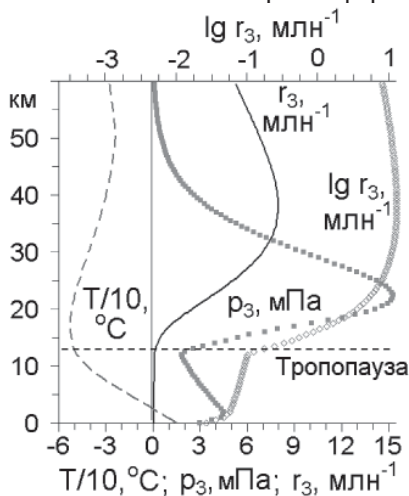


Рис. 2. Схема типичного вертикального распределения озона и температуры.

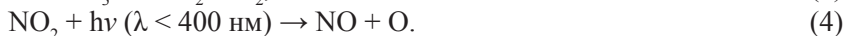
Над верхней границей пограничного слоя атмосферы (ПСА, 1-2 км) отношение смеси озона обычно составляет 40-65 млрд⁻¹ в зависимости от сезона, что соответствует приземным концентрациям 90-150 мкг м⁻³. Поэтому можно считать, что при наличии

интенсивного вертикального перемешивания в ПСА концентрации озона до 150 мкг м^{-3} могут считаться "естественными", т.е. пришедшими из более высоких слоев атмосферы. Поскольку в приземном слое наблюдаются и более высокие концентрации озона, то, очевидно, существует и другой источник генерации озона, кроме стратосферного.

В настоящее время считается общепризнанным (например, Jacob, 1999; Lelieveld and Dentener, 2000; Wild, 2007; Wu et al., 2007), что содержание озона в тропосфере контролируется двумя процессами – притоком из стратосферы и фотохимической генерацией в тропосфере, – причем их эффективность в различных широтах, на различных высотах и в различное время суток может значительно различаться.

Солнечное излучение с длиной волны, которая вызывает диссоциацию кислорода в реакции (1), тропосферы не достигает (длина волны находится в т. наз. области УФ-С), поэтому процесс образования озона по реакциям (1) и (2) в тропосфере невозможен. В 1950-х г.г. Хааген-Смит выявил последовательность (фото)химических превращений, ответственных за формирование высоких концентраций озона в "смоговых" эпизодах, нередко наблюдаемых в Лос-Анджелесе и других крупных американских городах (Haagen-Smit, 1952, 1954, 1956). В 1970-х г.г. Крютцен (Crutzen, 1970, 1973, 1974) и, независимо, Чамейдес с Волкером (Chameides and Walker, 1973, 1976) показали, что подобный механизм реакций обуславливает значительную часть озона, содержащегося в тропосфере.

Считается, что фотохимическое образование озона происходит через сложную систему реакций с обязательным участием оксидов азота (оксида NO и диоксида NO_2); их совокупность обычно обозначают общей формулой NO_x . В этой системе определяющим является цикл из трех основных реакций - (2), а также:



Если рассматривать лишь одну реакцию оксида азота с озоном (3) (этот случай реализуется, например, в ночное время при наличии источников NO, например, от автотранспорта), то для скорости убывания концентрации [NO] можно записать:

$$-d[\text{NO}]/dt = k'' [\text{NO}] [\text{O}_3],$$

где k'' – константа скорости реакции второго порядка, равная $3.0 \cdot 10^{-12} \exp(-1500/T)$ (для температуры 300 К она составляет $1.8 \cdot 10^{-14}$) $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Если задаться концентрацией оксида азота 0.1 млрд^{-1} , а озона 15 млрд^{-1} (при этом концентрации оксида азота и озона составят $2.7 \cdot 10^9$ и $3.9 \cdot 10^{11}$ молекул $\cdot \text{см}^{-3}$, соответственно), то скорость убывания оксида азота составит $\sim 1.8 \cdot 10^7 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Учитывая, что концентрация озона, как правило, значительно больше концентрации оксида азота и в процессе реакции остается практически постоянной, то реакцию (3) можно рассматривать как реакцию первого порядка с выражением для убыли оксида азота

$$-d[\text{NO}]/dt = k' [\text{NO}],$$

где k' – константа скорости реакции первого порядка, равная $k'' [\text{O}_3]$. При такой скорости концентрация оксида азота уменьшится в e раз примерно за 140 с. Реакция (3) играет основную роль в разрушении озона в течение всего времени суток в городах, особенно, на примагистральных станциях.

В светлое время суток при достаточном освещении, если воздушная масса хорошо перемешана и в ней установилось фотохимическое равновесие, тогда, в предположении отсутствия других реакций, скорость образования диоксида азота равна скорости его разложения и можно записать:

$$J_2 [\text{NO}_2] = k_3 [\text{NO}] [\text{O}_3],$$

где J_2 – эффективная константа скорости реакции первого порядка для фотодиссоциации (4), а k_3 – константа скорости реакции (3), соответственно. В течение дня величина J_2 изменяется вместе с изменением интенсивности солнечного света.

Цикл реакций (2)-(4) не может обеспечить постоянного и значительного роста концентрации озона, наблюдаемого в загрязненной атмосфере, из-за отсутствия там непосредственных и достаточно мощных источников диоксида азота. Однако если бы существовал постоянно действующий механизм преобразования оксида азота в диоксид в превращениях, где расходуются другие компоненты атмосферы, то озон мог бы нарабатываться в реакциях (4) и (2). Такой механизм возможен при участии летучих органических соединений (ЛОС – в англоязычной литературе для них общеупотребительно сокращение – VOC) и/или оксида углерода (CO). Именно по такой схеме образуется фотохимический смог. Последовательность химических реакций была первоначально предложена Naagen-Smit (1952), исследовавшим причины фотохимического загрязнения воздуха в Лос-Анжелесе, США, которое впервые было зарегистрировано еще в 1940-е гг. Основной в схеме является последовательность реакций (R и R' обозначают углеводородные радикалы):



в результате которых NO окисляется до NO_2 , после чего становятся возможными реакции (4) и (2). В результирующем виде эту последовательность реакций можно записать следующим образом:



Озон образуется и при окислении метана CH_4 по последовательности реакций (5)-(10), в которой в качестве R выступает CH_3 . Потенциал образования озона в этом случае невысок ввиду медленности реакции $\text{RH} + \text{CH}_4$, но ввиду сравнительно большого объема эмиссии метана в атмосферу считается, что метан обеспечивает около 20% глобального фотохимического образования озона в тропосфере.

В случае образования озона из монооксида углерода вместо реакций (5)-(5) происходят следующие реакции:



Такой механизм фотохимического образования озона является основным в отдаленных районах, где антропогенные загрязнения сравнительно невелики, в частности, над океанами (Logan, 1981; Mauzerall et al., 1996). Иллюстрирующая его схема представлена на рис. 3. Необходимый для протекания последовательности реакций (5)-(12) радикал OH образуется под действием солнечного облучения на озон в реакциях:



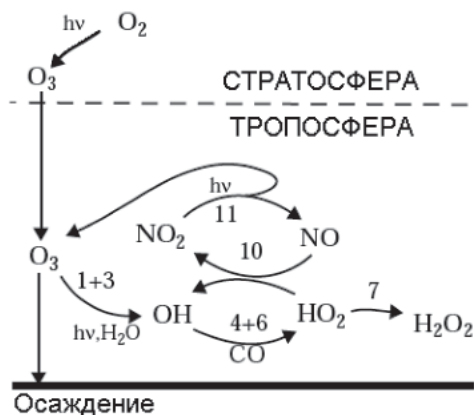


Рис. 3. Схема, иллюстрирующая механизм O_3 - HO_x - NO_x - CO превращений в малозагрязненной тропосфере (Jacob, 1999).

3. Периодические колебания уровня озона

Во временном ходе концентрации приземного озона имеются ярко выраженные сезонная и суточная периодичности (Звягинцев, 2004б; ЕМЕР, 2012). Характерными признаками годового хода озона являются: основной минимум в холодный сезон и максимум, часто бимодальный, в теплый сезон (рис. 4). Главный максимум приземного озона приходится на апрель-май, он обусловлен интенсивным вертикальным перемешиванием и притоком богатого озоном воздуха из верхней тропосферы. На март-май в умеренных широтах Северного полушария приходится средний многолетний максимум отношения смеси озона в тропосфере на всех высотах выше пограничного слоя атмосферы. Годовой максимум приземного озона примерно на 1 месяц сдвинут (запаздывает) по отношению к годовому максимуму стратосферного или общего содержания озона в атмосфере. Летний максимум озона наблюдается только в пограничном слое атмосферы, но его выраженность меняется год от года и в некоторые годы он практически не проявляется.

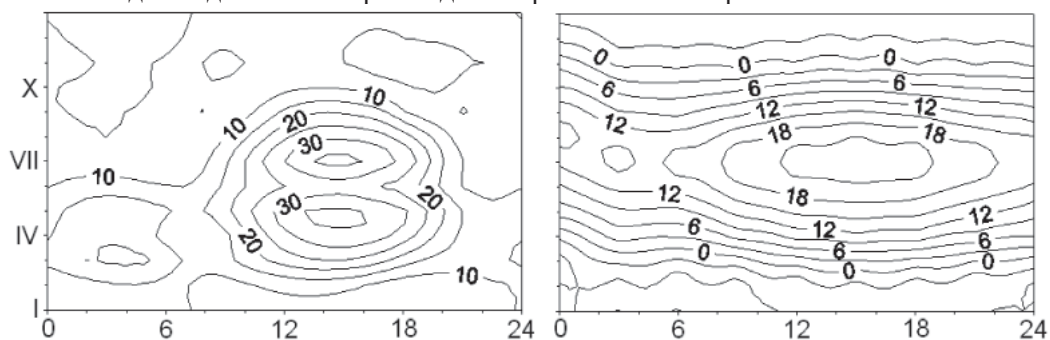


Рис. 4. Средний сезонно-суточный ход приземного отношения смеси озона ($млрд^{-1}$; слева) и температуры ($^{\circ}C$; справа) по данным станции ИФА РАН – геофак МГУ за 2002-2008 гг.

Суточная амплитуда приземного озона в городском воздухе имеет ярко выраженный сезонный ход, возрастая от зимы к лету. В теплый сезон максимальные концентрации озона достигаются обычно через 2-3 ч после местного полудня – практически

одновременно со сроком достижения максимальной температуры и наибольшей высоты слоя перемешивания (рис. 4), ночью в приземном слое количество озона резко убывает. В холодный сезон из-за ослабленного вертикального обмена с верхними слоями тропосферы озона в приземном воздухе мало; чаще всего слабовыраженный суточный максимум наблюдается с ноября до марта ночью.

Схема суточной трансформации ПСА в такие сутки приведена на рис. 5 (Stull, 1999).



Рис. 5. Суточная эволюция ПСА в период существования области высокого давления. В течение суток в ПСА можно выделить три основных слоя: турбулентный слой перемешивания, гораздо менее турбулизированный остаточный слой, образовавшийся из турбулентного слоя перемешивания, и стабильный ночной пограничный слой, который характеризуется наличием периодов со спорадической турбулентностью (Corsmeier et al., 2007).

Суточные колебания озона тесно связаны с эволюцией внутренней структуры городского ПСА. Интенсивность вертикального перемешивания на каждой высоте над земной поверхностью пропорциональна вертикальному градиенту потенциальной температуры θ , взятому с обратным знаком (рис. 6).

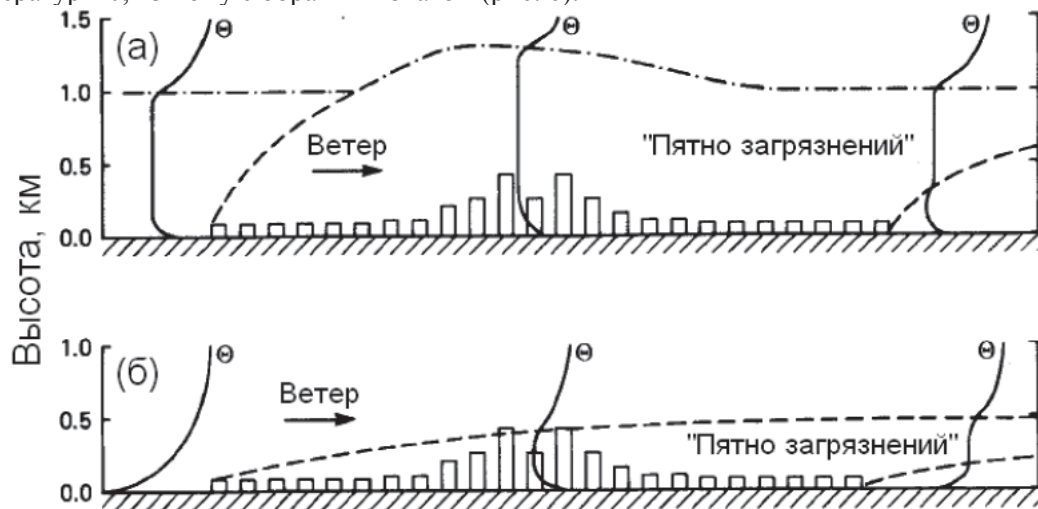


Рис. 6. Схема вертикальной структуры "пятна загрязнений" и профилей потенциальной температуры θ днем (а) и ночью (б) в пограничном слое атмосферы над большим городом в теплый сезон в ясную погоду (Oke, 1982).

Наибольшее перемешивание происходит при нулевом градиенте θ (еще большее – при отрицательном градиенте θ). В этом случае в дневные часы рассеяние первичных загрязнителей происходит преимущественно в высоту, а приземный слой обогащается озоном из более высоких слоев тропосферы. Разумеется, за счет только вертикального перемешивания приземные концентрации озона не могут стать выше концентраций, наблюдаемых на высоте верхней границы ПСА, т.е., 40-70 млрд⁻¹. В ночные часы вертикальное перемешивание затрудняется и тем больше, чем ниже.

Озон в приземном слое гибнет как за счет сухого осаждения на земную поверхность, так в гомофазных реакциях в воздухе с выбросами, прежде всего, NO, и гетерофазных – на взвешенных частицах. В условиях Москвы такая схема суточного хода озона в ПСА подтверждается наблюдениями (Бритаев и Фарапонова, 1987) на различных высотах Останкинской телебашни (рис. 7).

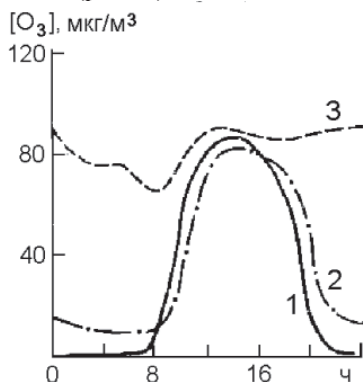


Рис. 7. Суточный ход концентрации озона у земли (1), на высотах 47 м (2) и 377 м (3), по результатам измерений 1977-1981 гг. на Останкинской телебашне в Москве (Бритаев и Фарапонова, 1987).

1.4 Озон в загрязненной тропосфере

1.4.1 Условия для фотохимического производства озона

Схематично фотохимическое образование озона в загрязненной тропосфере иллюстрируется на рис. 8. Органические радикалы RO_2 и RO продолжают реакционную цепь и, таким образом, могут рассматриваться как часть радикального семейства HO_x . В каждом цикле образуются 2 молекулы озона.

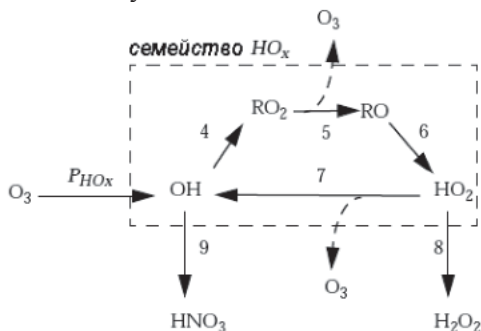


Рис. 8. Схема цикличности превращений HO_x и озона в загрязненной тропосфере (Jacob, 1999).

В загрязненной атмосфере фотохимическое образование озона идет через последовательность реакций (5)-(9). Накопление озона зависит от соотношения исходных концентраций органических соединений – предшественников пероксидных радикалов – и оксидов азота. При малых концентрациях NO_x пероксидные радикалы вместо реакции с NO могут реагировать между собой, производя пероксиды и другие кислородосодержащие соединения. В частности, в удаленной тропосфере наиболее важным процессом является саморазрушение HO_2 в реакции, приводящей к образованию пероксида водорода и обозначенной на рис. 8 цифрой 8:



Пероксид водорода очень хорошо растворим в воде, вымывается дождем и является весьма сильным окислителем, так что, по-видимому, играет важную роль в процессах окисления, протекающих в жидкокапельной фазе атмосферы (Бримблкомб, 1988).

При высокой величине соотношения NO_x и углеводородов доминирующим стоком HO_x радикалов будет реакция окисления NO_2 гидроксильным радикалом, приводящая к образованию азотной кислоты и обозначенная на рис. 8 цифрой 9:



Как и пероксид водорода, азотная кислота легко растворима в воде и эффективно вымывается из атмосферы дождем.

В стационарном режиме скорости образования OH по реакции (9) и гибели по реакции (5) должны быть равны. Предельный случай низких концентраций NO_x (0.3-2 млрд⁻¹; такие концентрации наблюдаются в фоновых районах), когда скорость реакции (17) намного превышает скорость реакции (18), принято называть NO_x -ограниченным режимом фотохимического образования озона. Предельный случай высоких концентраций NO_x (>4 млрд⁻¹; такие концентрации характерны для урбанизированных регионов), когда скорость реакции (17) намного ниже скорости реакции (18), принято называть углеводородно-ограниченным (CH – ограниченном) или NO_x -насыщенным режимом фотохимического образования озона. Некоторое представление о зависимости концентраций фотохимически образуемого озона в зависимости от скоростей эмиссии его предшественников можно получить из рис. 9 (Seinfeld, 1989).

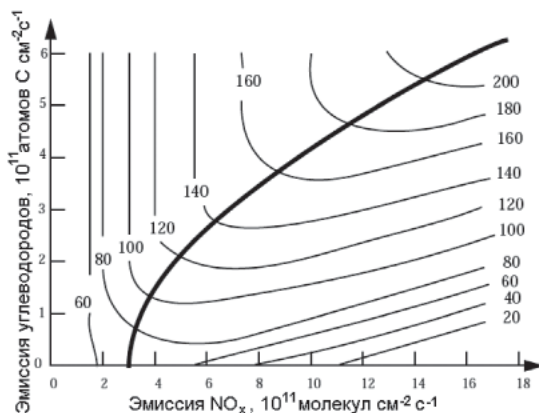


Рис. 9. Модельные величины отношения смеси фотохимически образуемого озона (млрд⁻¹) в зависимости от эмиссий оксидов азота и летучих органических соединений. Толстая линия разделяет NO_x -ограниченный (слева сверху) и углеводородно-ограниченный (справа снизу) режимы фотохимического образования озона (Seinfeld, 1989).

Из рис. 9 видно, что в достаточно сложной зависимости количества фотохимически образующегося озона от эмиссий оксидов азота и летучих органических соединений условно можно выделить две области (на рисунке они разделены толстой наклонной кривой). В одной из областей (на рисунке вверху слева от разделительной линии) уровень озона ограничивается уровнем оксидов азота, при увеличении содержания углеводородов уровень озона практически не изменяется. В другой области (внизу справа от разделительной линии) уровень озона ограничивается, главным образом, уровнем углеводородов, при его постоянстве и увеличении содержания оксидов азота уровень озона даже падает. Количественные соотношения для обоих режимов можно найти в работах (Seinfeld, 1989; Sillman et al., 1990, 1999; Jacob, 1999; Kleinman, 2002, 2005).

В «NO₂ – ограниченном» режиме скорость фотохимического образования озона определяется выражением:

$$P_{O_3} = 2 k_7 (P_{HOx})^{0.5} k_8^{-0.5} [NO].$$

В «NO₂ – насыщенном» или «СН – ограниченном» режиме скорость фотохимического образования озона приближенно определяется выражением:

$$P_{O_3} = 2k_4 P_{HOx} [RH] k_9^{-1} [NO_2]^{-1} [M],$$

где k_i – константы скоростей i -х реакций, по обозначениям на рис. 8,

P_i – скорости образования i -х компонентов,

а в квадратных скобках [...] приведены концентрации реагирующих компонентов.

На урбанизированных территориях характерное время изменения концентрации озона после разового антропогенного выброса (в большинстве случаев, в основном в результате реакции (3)) составляет несколько минут, заметное фотохимическое образование озона в результате реакций (3)-(12) происходит за несколько часов. Поэтому, как правило, в центре крупных населенных пунктов, концентрации озона меньше, чем на их окраинах и в окрестностях: даже при слабых ветрах $\sim 2 \text{ м с}^{-1}$ наибольшие концентрации озона наблюдаются с подветренной стороны от населенных пунктов на расстоянии несколько десятков километров (NEGTAР 2001).

На рис. 10 показан классический ход в светлое время суток концентрации озона, окислов азота и ряда других соединений, сопровождающих фотохимическое загрязнение атмосферы (Leighton, 1961). Изображенные на рис. 10 суточные ходы всех компонентов качественно близки к наблюдаемым в настоящее время во всех мегаполисах мира, и поэтому этот рисунок до сих пор широко цитируется в современной литературе (Бримблкомб, 1988; Лунин и др., 1998; Исидоров, 2001).

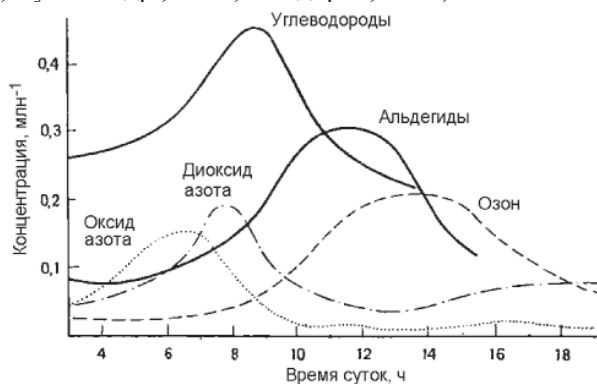


Рис. 10. Типичный временной ход загрязнителей атмосферы при фотохимическом смоге в Лос-Анджелесе по наблюдениям 1950-х гг. (Leighton, 1961).

Кроме фотохимического образования озона, в тропосфере происходят и его потери, в частности, в результате диссоциации молекул озона:



Некоторое представление о модельных оценках глобального бюджета тропосферного озона дает таблица из (Lelieveld and Dentener, 2000). Во всех моделях разность между оценками фотохимического образования и фотохимических потерь озона в тропосфере на порядок меньше каждой из этих оценок, причем в большинстве моделей знак разности положителен, но в некоторых – отрицателен (Wu et al., 2007). Кроме того, практически во всех моделях эта разность в несколько раз меньше оценки поступления озона из стратосферы в тропосферу (стратосферно-тропосферный обмен), т.е., в глобальном масштабе значительная масса озона в тропосфере имеет стратосферное происхождение.

Таблица 1. Годовой бюджет тропосферного озона в прошлом, настоящем и будущем по трехмерной глобальной транспортно-фотохимической модели (Lelieveld and Dentener, 2000)

Процессы образования/потерь	1860	1993	2025
Стратосферно-тропосферный обмен ¹ , Тг год ⁻¹	606	565	603
Фотохимическое образование, Тг год ⁻¹	1703	3314	4001
Фотохимическое потери, Тг год ⁻¹	1865	3174	3758
Все фотохимические процессы, Тг год ⁻¹	-162	140	243
Сток на поверхность, Тг год ⁻¹	444	705	846
Общее количество озона в тропосфере, Тг	278	347	399
O _{3s} количество ² , Тг	146	131	139
O _{3t} количество ² , Тг	132	216	260

Примечания

¹ Временное изменение стратосферно-тропосферного обмена считается обусловленным уменьшением озона в стратосфере. Для 1860 г. приняты величины стратосферного озона в 1970-х гг.; на 2025 г. принято восстановление стратосферного озонового слоя.

² O_{3s} – озон, поступивший в результате стратосферно-тропосферного обмена;

O_{3t} – озон, фотохимически образованный в тропосфере.

4.2. Формирование озоновых эпизодов (смоговых ситуаций)

Фотохимическое образование концентраций озона до уровней, опасных для здоровья и превышающих максимальные разовые ПДК, происходит нечасто и только при исключительно благоприятных ситуациях. Например, в Лондоне за период с января 2002 г. по август 2012 г. зарегистрировано 15 эпизодов превышения максимальных разовых ПДКм.р. (необходимо отметить, что в Великобритании ПДКм.р. озона составляет 180 мкг м⁻³, в то время как в России – 160 мкг м⁻³). Ситуациями для интенсивного фотохимического образования озона являются (Звягинцев и др., 2004; Vautard et al., 2005 and Solberg et al., 2008; Tressol et al., 2008; Еланский и др., 2011; Звягинцев и др., 2011):

- малоподвижная (застойная) барическая ситуация (обычно – область высокого давления со слабым ветром на уровне 925 гПа – не более 4 м с⁻¹);

- усиленное накопление предшественников озона в ПСА (из-за позднего разрушения ночной инверсии) и их слабое дневное рассеяние в высоту (из-за пониженного вертикального градиента температуры);
- уменьшенная скорость сухого осаждения на земную поверхность (благодаря ее сухости при максимальных суточных температурах 28 °C и выше);
- увеличенные эмиссии ЛОС (обусловленные высокими температурами воздуха, в т.ч., особенно, при пожарах).

На рис. 11 проиллюстрировано, как с повышением температуры в воздухе резко возрастает концентрация наиболее активных ЛОС – изопрена и суммы терпенов.

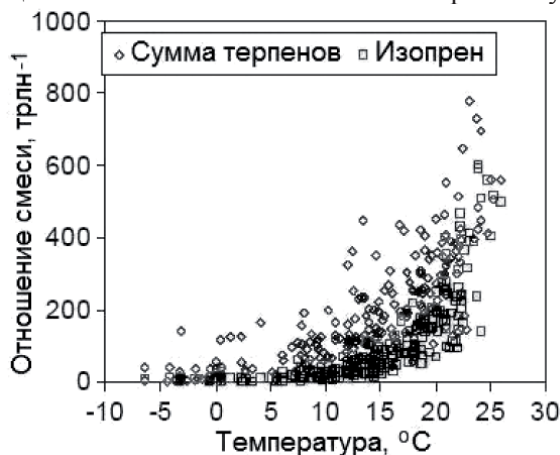


Рис. 11. Отношения смеси в приземном воздухе изопрена и суммы терпенов в зависимости от температуры (по измерениям в полдень) на станции Хоеппайсенберг, Германия в 2000 г. (Plass-Duelmer und Berresheim, 2005).

В Московском регионе концентрации озона, превышающие ПДКм.р., наблюдались в большинстве лет, начиная с конца 1990-х гг., причем в каждый из этих лет, как правило, по несколько раз (Звягинцев и Кузнецова, 2002; Звягинцев и др., 2004; Звягинцев, 2004а; Еланский и др., 2011; Звягинцев и др., 2011). При пожарах лесов и торфяников в 2002 г. и, особенно, 2010 г. в центре Европейской территории России концентрации озона в Московском регионе превышали большинство максимальных уровней, когда-либо наблюдаемых в странах Западной Европы.

Существенным является вопрос, насколько высоко распространяются повышенные концентрации озона. В работе (Звягинцев, 2004а) путем анализа вертикального распределения озона по данным озонного зондирования было показано, что в случае озонных эпизодов (т.е., когда приземные концентрации озона превышали ПДКм.р.) над ПСА образовывался слой толщиной 1-2 км с аномальным (отрицательным) градиентом отношения смеси озона. В дальнейшем существование такого слоя подтверждено самолетными наблюдениями (Taubman et al., 2006) над приатлантическим побережьем США в дни, когда наблюдались такие эпизоды (рис. 12). По заключению этих авторов на высоте 2 км в течение суток постоянно сохранялось отношение смеси озона около 55 мкг м⁻³, а фотохимическое образование озона в течение светлого периода суток происходило на более низких высотах. На рис. 12 фотохимически образованный озон за период времени с 9:30 до 13:30 представляет разность между кривыми 4 и 1.

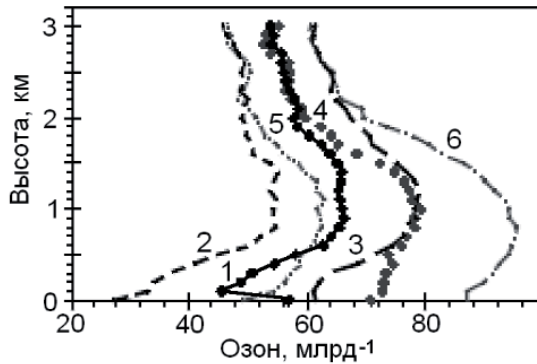


Рис. 12. Вертикальное распределение отношения смеси озона по данным самолетных измерений над приатлантическим побережьем средней части США (34.7-44.6 °N, 68.4-81.6 °W) утром (У - среднее время измерений - 9:30 по местному времени; 255 профилей) и после полудня (ПП - среднее время измерений - 13:30 по местному времени; 295 профилей) в дни, когда имели место озонные эпизоды (Taubman et al., 2006):

1, 2 и 3 – утренние значения медианы, 25 %-го и 75 %-го квантиля; соответственно;
4, 5 и 6 – то же для вечерних значений.

Еще один пример профилей вертикального распределения отношения смеси озона и метеопараметров по данным озонного зондирования над Хьюстоном в эпизоде с высоким уровнем приземного озона приведен на рис. 13. Здесь через 2 ч после полудня потенциальная температура в слое 0-1.7 км почти постоянна и равна около 305 К (32 °C), а выше 1.7 км начинается ее хорошо заметное возрастание. Относительная влажность от земной поверхности до 1.7 км постоянно возрастает, а с 1.7 км происходит ее резкое падение. Вертикальный профиль озона указывает на хорошее перемешивание в слое от поверхности до 1.7 км: у поверхности отношение смеси озона составляет около 100 млрд⁻¹ (около 200 мкг м⁻³), в диапазоне высот 0.5-1.7 км составляет 110-115 млрд⁻¹ и резко уменьшается при последующем подъеме высоты. Представленные профили показывают, что хорошо выраженная фотохимическая генерация озона происходит лишь в диапазоне высот 0-1.7 км.

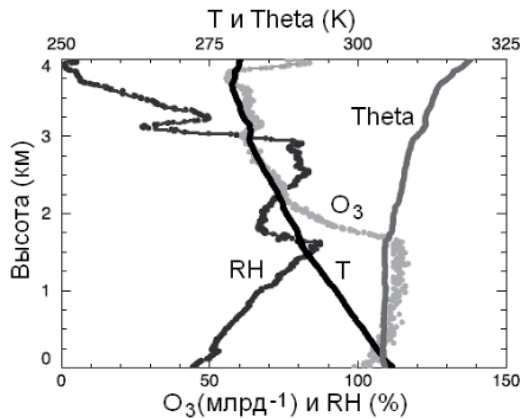


Рис. 13. Профили вертикального распределения отношения смеси озона (O_3), относительной влажности (RH), температуры (T) и потенциальной температуры (Theta) в выпуске озонозонда над Хьюстоном 01.09.2006 в 14 ч местного времени [Morris, 2010].

Литература

- Бримблкомб П. Состав и химия атмосферы // М.: Мир, 1988, 352 с. // Brimblecombe P. Air Composition and Chemistry // Cambridge: Cambridge University Press. 1986.
- Бритаев А.С., Фарапонова Г.П. Особенности распределения концентрации озона в г. Москве // Атмосферный озон (Труды VI Всесоюзного симпозиума). Л.: Гидрометеиздат, 1987. С.130-134.
- Еланский Н.Ф., И.И. Мохов, И.Б. Беликов, Е.В. Березина, А.С. Елохов, В.А. Иванов, Н.В. Панкратова, О.В. Постыляков, А.Н. Сафронов, А.И. Скороход, Р.А. Шумский. Газовые примеси в атмосфере над Москвой летом 2010 г. // Известия РАН. Физика атмосферы и океана. 2011. Т. 47. № 6. С.729-738.
- Звягинцев А.М., Кузнецова И.Н. Изменчивость приземного озона в окрестностях Москвы: результаты десятилетних регулярных наблюдений // Известия РАН. Физика атмосферы и океана. 2002. Т. 38. № 4. С. 486-495.
- Звягинцев А.М. Аномалии приземного озона в Европе // Известия РАН. Физика атмосферы и океана. 2004а. Т. 40. № 3. С. 387-396.
- Звягинцев А.М. Основные периодичности временного хода приземного озона в Европе // Метеорология и гидрология. 2004б. № 10. С. 46-55.
- Звягинцев А.М., О.Б. Блюм, А.А. Глазкова, С.Н. Котельников, И.Н. Кузнецова, В.А. Лапченко, Е.А. Лезина, Е.А. Миллер, В.А. Миляев, А.П. Попиков, Е.Г. Семутникова, О.А. Тарасова, Шалыгина И.Ю. Загрязнение воздуха на Европейской части России и в Украине в условиях жаркого лета 2010 года // Известия РАН. Физика атмосферы и океана. 2011. Т. 47. № 6. С. 757-766.
- Исидоров В.А. Органическая химия атмосферы. - СПб: Химиздат. 2001. 352 с.
- Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. Физическая химия озона. - М.: Изд-во МГУ. 1998. 478 с.
- Российский гидрометеорологический энциклопедический словарь. - Т. 1. Под ред. А.И. Бедрицкого. СПб: Гидрометеиздат. 2009. С. 170.
- Хргиан А.Х. Физика атмосферного озона. - Л.: Гидрометеиздат. 1973. 292 с.
- Chameides W.L., Walker J.C.G. A photochemical theory for tropospheric ozone // J. Geophys. Res. 1973. V. 78. No. 36. P. 8751-8760.
- Chameides W.L. and Walker J.C.G. A time-dependent photochemical model for ozone near the ground // J. Geophys. Res. 1976. V. 81. P. 413-420.
- Crutzen P. J. The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content // Quart. J. Roy. Meteor. Soc. 1970. V. 96. P. 320-325.
- Crutzen P.J. A discussion of the chemistry of some minor constituents in the stratosphere and troposphere // Pure and Applied Geophysics. 1973. V. 106. P. 1385-1399.
- Crutzen P.J. Photochemical reactions initiated by and influencing ozone in unpolluted tropospheric air // Tellus. 1974. V. 26. P.47-57.
- EMEP/CCC-Report 2/2012. Ozone measurements 2010. - Hjellbrekke A.-G., Solberg S. and Fjaeraa A.M. / Norway: NILU. 2010. 100 p.
- Haagen-Smit A.J. Chemistry and physiology of Los Angeles Smog // Ind. and Eng. Chem. Res. 1952. V. 44. P. 1342-1346.
- Haagen-Smit A.J. and Fox M.M. Photochemical ozone formation with hydrocarbons and automobile exhaust // J. Air Pollut. Control Assoc. 1954. V. 4. P. 105-109.

- Haagen-Smit A.J., Fox M.M. Ozone formation in photochemical oxidation of organic substances // *Ind. and Eng. Chem. Res.* 1956. V. 48. P. 1484–1487.
- Ivanova A.R., Chakina N.P., Kuznetsova I.N. The stratospheric intrusion possible contribution to the surface ozone variability in the Kola Peninsula. - *Proc. XX Quadr. Ozone Symp. Kos, Greece.* 2004. P. 882-883.
- Jacob D.J. *Introduction to Atmospheric Chemistry.* - Princeton, NJ: University Press. 1999. 266 p.
- Kleinman L.I., Daum P.H., Lee Y.-N., Nunnermacker L.J., Springston S.R., Weinstein-Lloyd J., Rudolph J. Ozone production efficiency in an urban area // *J. Geophys. Res.* 2002. V. 107 (D23). P. 4733, doi:10.1029/2002JD002529.
- Kleinman L.I. The dependence of tropospheric ozone production rate on ozone precursors // *Atmos. Environ.* 2005. V.39. No. 3. P. 575-586.
- Leighton P.A., *Photochemistry of Air Pollution, Physical Chemistry Series, vol. IX.* – N.Y.: Academic Press. 1961. 300 p.
- Lelieveld J., Dentener F.J. What controls tropospheric ozone? // *J. Geophys. Res.* 2000. V. 105. No. D3. P. 3531-3551.
- Lin M., Fiore A.M., Cooper O.R., Horowitz L.W., Langford A.O., Levy II H., Johnson B.J., Naik V., Oltmans S.J., and Senff C.J. Springtime high surface ozone events over the western United States: Quantifying the role of stratospheric intrusions // *J. Geophys. Res.* 2012. V. 117, D00V22; doi:10.1029/2012JD018151.
- Logan J.A., Prather M.J., Wofsy W.C., and McElroy M.B. Tropospheric chemistry: a global perspective // *J. Geophys. Res.* 1981. V. 86. P. 7210-7254.
- Mauzerall D.L., Jacob D.J., Fan S.-M., Bradshaw J.D., Gregory G.L., Sachse G.W., Blake D.R. Origin of tropospheric ozone at remote high northern latitudes in summer // *J. Geophys. Res.* 1996. V. 101. No. D2. P. 4175-4188.
- NEG-TAP 2001. - *Transboundary air pollution: Acidification, eutrophication and ground-level ozone in UK* // Edinburgh: CEH. 2001. 314 p.
- Oke T.R. The energetic basis of the urban heat island // *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society.* 1982. V. 108. P. 1-24.
- Pan L.L., Randel W.J., Gary B.L., Mahoney M.J., Hints E.J.. Definitions and sharpness of the extratropical tropopause: A trace gas perspective // *J. Geophys. Res.* 2004. V. 109. P. D23103, doi:10.1029/2004JD004982.
- Plass-Duelmer C., Berresheim H. Trends von atmosphärischen Kohlenwasserstoffen (VOC) und ihre Klimarelevanz. - *WMO-GAW Briefe. Meteorol. Observatorium Hohenpeißenberg.* 2005. 2 S.
- Roth M. Review of atmospheric turbulence over cities // *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society.* 2000. V. 126. P. 941–990.
- Schnell R. C., S. J. Oltmans, R. Neely, M. S. Endres, J. V. Molenaar and A. B. White. Rapid photochemical production of ozone at high concentrations in a rural site during winter // *Nature Geoscience.* 2009. V. 2 (2). P. 120-122; 10.1038/ngeo415.
- Seinfeld J.H. Urban air pollution: State of the science // *Science.* 1989. V. 243. P. 745-752.
- Sillman S. The relation between ozone, NO_x and hydrocarbons in urban and polluted rural environments // *Atmos. Environ.* 1999. V. 33 (12). P. 1821-1845.
- Sillman S., Logan J.A., Wofsy S.C. The sensitivity of ozone to nitrogen oxides and hydrocarbons in regional ozone episodes // *J. Geophys. Res.* 1990. V. 95. No. D2. P. 1837-1851.

- Solberg S., Hov O., Soevde A., Isaksen I. S. A., Coddeville P., De Backer H., Forster C., Orsolini Y. J., Uhse K. European surface ozone in the extreme summer 2003 // *J. Geophys. Res.* 2008. V. 113. D07307; doi:10.1029/2007JD009098.
- Stull R.B. An introduction to boundary layer meteorology. - Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers. 1999.
- Taubman B.F., Hains J.C., Thompson A.M., Marufu L.T., Doddridge B.G., Stehr J.W., Piety C.A., Dickerson R.R. Aircraft vertical profiles of trace gas and aerosol pollution over the mid-Atlantic U.S.: statistics and meteorological cluster analysis // *J. Geophys. Res.* 2006. V. 111, D10S07; doi:10.1029/2005JD006196.
- Tressol M., Ordonez C., Zbinden R., Brioude J., Thouret V., Mari C., Nedelec P., Cammas J.-P., Smit H., Patz H.-W., and Volz-Thomas A. Air pollution during the 2003 European heat wave as seen by MOZAIC airliners // *Atmos. Chem. Phys.* 2008. V. 8 (8). P. 2133–2150.
- Vautard R., Honore C., Beekmann M. and Rouil L. Simulation of ozone during the August 2003 heat wave and emission control scenarios // *Atmos. Environ.* 2005. V.39 (16). P. 2957-2967.
- WHO 2005. Air Quality Guidelines: Global Update 2005. Particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. – WHO. 2006. 484 p.
- Wild O. Modelling the global tropospheric ozone budget: exploring the variability in current models // *Atmos. Chem. Phys.* 2007. V. 7. P. 2643–2660.
- Wu S., Mickley L.J., Jacob D.J., Logan J.A., Yantosca R.M., and Rind D. Why are there large differences between models in global budgets of tropospheric ozone? // *J. Geophys. Res.* 2007. V. 112. P. D05302, doi:10.1029/2006JD007801.
- Zanis P., T. Trickl, A. Stohl, H. Wernli, O. Cooper, C. Zerefos, H. Gaeggeler, C. Schnabel, L. Tobler, P. W. Kubik, A. Priller, H. E. Scheel, H. J. Kanter, P. Cristofanelli, C. Forster, P. James, E. Gerasopoulos, A. Delcloo, A. Papayannis, and H. Claude. Forecast, observation and modelling of a deep stratospheric intrusion event over Europe // *Atmos. Chem. Phys.* 2003. V. 3. P. 763-777.
- WHO 2005. Air Quality Guidelines: Global Update 2005. Particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. – WHO. 2006. 484 p.
- WMO/UNEP, 1994. Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1994. Ozone Report No. 37.

Характерные особенности приземного озона в Московском регионе

И.Ю. Шалыгина¹, И.Н. Кузнецова¹, А.М. Звягинцев², П.В. Захарова³

1 ФГБУ «Гидрометцентр России»,

2 ФГБУ «Центральная аэрологическая обсерватория»,

3 ГПБУ «Мосэкомониторинг»

Резюме. Приведены данные статистической обработки измерений приземного озона, выполненных на станциях ГПБУ «Мосэкомониторинг» различного типа: примыкающих, жилых и загородных. Рассчитаны характеристики связи временного хода концентраций озона на различных станциях, повторяемости высоких уровней озона. Показаны различия в уровнях озона при различном направлении переноса в атмосферном пограничном слое.

Неоднородность поля загрязнения воздуха – характерная черта многих мегаполисов, в границах города уровень содержания газов - первичных загрязнителей (CO , NO_2 , SO_2 и др.), как правило, выше, чем в окрестностях; для вторичного загрязнителя - озона, - соотношение обратное [1]. Содержание озона в приземном воздухе регулируется механизмами адвекции (переноса), фотохимических процессов генерации и деструкции, разрушения на водяных каплях и твердых поверхностях. Озон – очень чувствительный маркер загрязнения воздуха, в более загрязненном городском воздухе озона разрушается больше, чем на фоновых территориях [2].

В Московском регионе с высокой антропогенной нагрузкой [3] важно иметь представление о количественных характеристиках воздействия города на поле озона. Как следует из таблицы 1, где приведены коэффициенты парной корреляции максимальной суточной концентрации на станциях АСКЗА Мосэкомониторинг, доля изменчивости озона под влиянием общих влияющих процессов, достаточно велика. Коэффициент корреляции R , полученный по почти пятилетнему ряду данных, в основном больше 0.5, еще выше показатели связи суточного максимума между станциями вблизи трасс ($R=0.81-0.87$). К числу рядов с высокими корреляциями максимальной за сутки концентрации O_3 относятся станции Туристская, Марьино, Зеленоград и Звенигород.

Таблица 1. Коэффициенты парной корреляции максимальной за сутки концентрации приземного озона (O_3). АСКЗА, 2008-2012 гг.

$\text{O}_{3\text{max}}$	№	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Марьин. парк	1	0,68	0,67	0,59	0,82	0,75	0,71	0,82	0,71	0,5	0,78	0,73	0,83	0,85	0,66	0,78	0,79
Кутузовский 1	2	1	0,86	0,58	0,58	0,69	0,77	0,72	0,58	0,46	0,75	0,62	0,83	0,85	0,78	0,78	0,74
Кутузовский 2	3		1	0,58	0,54	0,62	0,74	0,74	0,53	0,43	0,71	0,61	0,82	0,82	0,82	0,84	0,8
МГУ	4			1	0,61	0,67	0,54	0,6	0,68	0,46	0,57	0,45	0,63	0,64	0,58	0,75	0,71
Лосиный ост-в	5				1	0,79	0,63	0,74	0,8	0,52	0,71	0,66	0,74	0,71			
Новокосино	6					1	0,69	0,71	0,7	0,5	0,74	0,57	0,79	0,8	0,64	0,81	0,76
Зеленоград-15	7						1	0,82	0,62	0,44	0,86	0,77	0,84	0,87	0,8	0,74	0,69

O_{3max}	№	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Туристская ул.	8							1	0,65	0,5	0,81	0,71	0,85	0,85	0,74	0,89	0,85
Спиридоновка	9								1	0,47	0,65	0,64	0,72	0,72	0,6	0,7	0,71
Павл. Посад	10									1	0,47	0,69	0,45	0,46	0,74		
Звенигород	11										1	0,73	0,85	0,87	0,77	0,81	0,78
Пл. Гагарина	12											1	0,76	0,89	0,71	0,31	0,37
Хамовники	13												1	0,91	0,86	0,89	0,83
р. Чура	14													1	0,85	0,84	0,78
Нижн. Масловка	15														1	0,76	0,73
Полярная ул.	16															1	0,86
Кожух. проезд	17																1

Несмотря на то, что сегодня мониторинг приземного озона проводится на 18 станциях в Московском регионе, из них три пункта измерений расположены в 40-60 км на удалении от границ мегаполиса (Павловский Посад, Зеленоград и Звенигород), знаний о региональном озоновом загрязнении пока еще недостаточно [4]. В этой работе представлен краткий анализ наблюдений приземного озона на АСКЗА Мосэкомониторинг в 2008-2012 гг.

В средних характеристиках содержания озона в приземном воздухе на станции содержится составляющая локального влияния близкорасположенных источников загрязнений и особенностей ландшафта (наличие водных объектов, высоких деревьев, плотность застройки, положение относительно преобладающего переноса в атмосферном пограничном слое и т.п.).

Характерным диапазоном средних за период 2008-2012 гг. максимальных суточных концентраций на станциях жилого типа в г. Москве является 57-65 мкг м⁻³ при повторяемости величин ≥ 160 мкг м⁻³ (ПДКм.р.) 0.5-1.5%, на магистральных станциях – 50-55 мкг м⁻³; повторяемость величин ≥ 160 мкг м⁻³ (т.е. выше ПДКм.р.) – менее 1%. На загородных станциях жилого типа – 67-77 мкг м⁻³ (примерно на 10% больше, чем в Москве) при повторяемости величин ≥ 160 мкг м⁻³, т.е. ПДКм.р., примерно 2.5% (таблица 2).

Таблица 2. Характеристики максимальных суточных концентраций O_3 . 2008-2012 гг.

O_{3max}	среднее	СКО	медиана	Повторяемость ≥ 160 мкг м ⁻³ , (%)		число случаев		N (1827)
				0,8 ПДК _{м.р.}	ПДК _{м.р.}	0,8ПДК _{м.р.}	ПДК _{м.р.}	
Туристская	59	37	53	3,2	1,5	52	25	1617
Спиридоновка	59	41	53	7,8	1,9	120	29	1545
Зеленоград-15	75	43	70	6,6	2,5	95	36	1450
Звенигород	77	38	72	7,6	2,7	121	43	1585
Кутузовский 1	52	26	49	1,0	0,4	16	7	1557

На рисунке 1 приведен многолетний годовой ход средних концентраций O_3 (2008-2012 гг.) на станциях разного типа (примагистральная – Кутузовский 1, жилые районы – Марьино и Туристская, загородные – Зеленоград, Звенигород). Видно, что на всех типах станций наблюдается похожий годовой ход, отличием является величина средних концентраций.

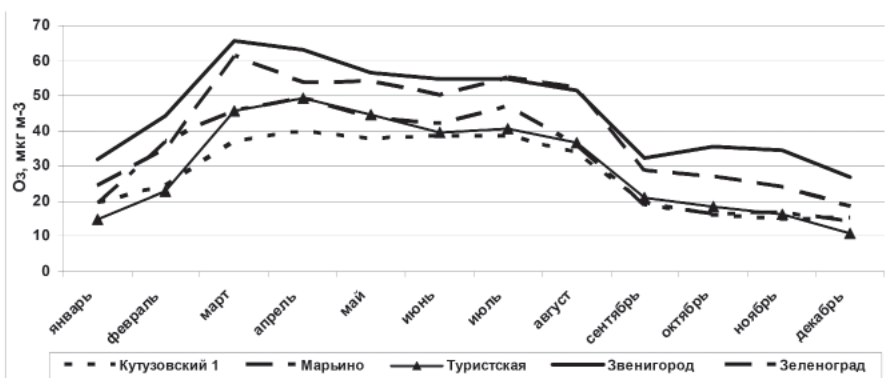


Рисунок 1. Типовой годовой ход средних месячных концентраций O_3 на станциях АСКЗА. 2008-2012 гг.

Для зимнего режима приземного озона характерны: низкий уровень озона на всех станциях ($15\text{--}25\text{ мкг м}^{-3}$), годовой минимум в ноябре-декабре и незначительная пространственная изменчивость (различия в озоне город – загород в среднем $7\text{--}10\text{ мкг м}^{-3}$).

Существенно меняется картина в теплый сезон. Увеличивается пространственная неоднородность поля озона – различия в среднем уровне озона между городом и пригородными территориями составляют при усреднении за 5 лет (около $10\text{--}20\text{ мкг м}^{-3}$). По сравнению с зимним в теплый сезон средний уровень озона увеличивается в 2.5 – 3 раза: в жилых районах до $40\text{--}45\text{ мкг м}^{-3}$, вблизи магистралей до $35\text{--}40\text{ мкг м}^{-3}$, в пригороде до $50\text{--}60\text{ мкг м}^{-3}$.

Пример типового годового хода средних месячных концентраций O_3 на городских и загородных станциях является одной из ярких иллюстраций наблюдаемых различий в уровне концентраций на территориях вблизи от основных источников выбросов предшественников озона и на удаленных от них территориях, где в среднем за год концентрации O_3 всегда больше, чем в зоне прямых выбросов.

Различия максимальной суточной концентрации O_3 на городской (Туристская) и загородной (Звенигород) станциях показаны в таблице 3. Видно, что основная часть разностей положительна, т.е. в Звенигороде максимальные концентрации O_3 в основном больше, чем на территории Москвы.

Таблица 3. Повторяемость (%) градаций разностей Δ (мкг м^{-3}) между станциями Звенигород и Туристская максимальных суточных концентраций приземного озона при различном направлении переноса в атмосферном пограничном слое за 2008-2012 гг. (данные 2010 г. не включают период пожаров).

Δ	-40...-20	-20...0	0...20	20...40	40...60	60...80	80...100
N	1	14	60	22	3	0	0
NNE	0	12	56	26	6	0	0
NEE	0	9	49	20	20	0	2
E	0	14	52	12	12	8	2
EES	0	14	49	26	9	2	0
ESS	0	6	39	43	8	4	0
S	0	8	40.3	43	8	0.7	0

Δ	-40...-20	-20...0	0...20	20...40	40...60	60...80	80...100
SSW	2	7	43	41	7	0	0
SWW	0.5	6.5	49	41	3	0	0
W	0	5	62	31	2	0	0
WWN	0	7	55	36	2	0	0
WNN	1	10	59	29	1	0	0

Наибольшие разности ($60\text{--}100 \text{ мкг м}^{-3}$) формируются, как показал анализ, при ветрах восточной и юго-восточной четверти, т.е. когда Звенигород попадает в шлейф загрязненного воздуха от мегаполиса (здесь приводятся данные без эпизодов пожаров 2010 г.), что подтверждает выводы работы [5]. Наибольшие разности ($>45 \text{ мкг м}^{-3}$) наблюдаются в теплый сезон в условиях, благоприятных для активной фотохимической генерации озона.

Лишь в 10 % случаев разности максимальных концентраций приземного озона отрицательные, т.е. в Москве озона больше, чем в Звенигороде. Отрицательные разности максимальной суточной концентрации озона город-пригород не имеют сезонной зависимости и могут наблюдаться в течение всего года. Установлено, что наибольшие по величине отрицательные разности чаще всего наблюдаются при ветре южных направлений.

Выводы

Результаты многолетних наблюдений на АСКЗА показывают, что в Московском регионе наблюдается высокая пространственная неоднородность поля приземного озона. Низкие концентрации наблюдаются в городе, вблизи автомагистралей, самые высокие концентрации на загородных территориях, удаленных от прямых выбросов загрязняющих веществ. Проиллюстрирована зависимость пространственного распределения озона от направления переноса в атмосферном пограничном слое. Изучение пространственного распределения озона сдерживается низкой плотностью наблюдений за озоном вне мегаполиса. Для получения статистически надежных данных о пространственной неоднородности поля озона в полном диапазоне погодных условий в регионе необходимо расширить (или минимально перераспределить) сеть регулярного мониторинга за озоном и добиться улучшения качества измерений.

Литература

1. Sillman S. The relation between ozone, NO_x and hydrocarbons in urban and polluted rural environments // Atmos. Environ. 1999. V. 33. P. 1821-1845.
2. Белан Б.Д. Озон в тропосфере. - Томск: изд-во ИОА СО РАН, 2010, 525 с
3. Горчаков Г.И., Семутникова Е.Г., Зоткин Е.В., Карпов А.В., Лезина Е.А., Ульяновко А.В. Вариации газовых компонент загрязнения в воздушном бассейне г. Москвы // Изв. РАН. Физ. Атм. И океана. 2006. Т. 42. №2. С. 176-190.
4. Звягинцев А.М., Кузнецова И.Н. Изменчивость приземного озона в окрестностях Москвы: результаты десятилетних регулярных наблюдений// Известия РАН. Физика атмосферы и океана.- 2002.-Т. 38.- № 4.- С. 486-495.
5. Звягинцев А.М., Какаджанова Г., Тарасова О.А. Влияние направлений переноса на сезонный ход концентраций малых газовых составляющих атмосферы в Европе // Метеорология и гидрология. 2010. № 7. С. 18-28.

Результаты многолетнего мониторинга озона в районе города Томска

М.Ю. Аршинов, Б.Д. Белан, Д.К. Давыдов, Д.Е. Савкин, Т.К. Складнева,
Г.Н. Толмачев, А.В. Фофонов

*Институт оптики атмосферы им. В. Е. Зуева СО РАН
634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1
E-mail адрес: bbd@iao.ru*

Резюме: В работе приводятся результаты мониторинга озона в приземном слое воздуха в районе г. Томска. Обобщены данные по суточному, годовому и многолетнему ходу приземной концентрации озона. Выявлены мезомасштабные особенности в его динамике. Показано, что в регионе регулярно превышаются гигиенические нормативы, как для среднесуточных, так и максимальных разовых предельно допустимых концентраций.

1. Введение

Тропосферный озон, особенно в приземном слое воздуха, непосредственно взаимодействует с живыми формами, обнаруживая свои токсические свойства. Он представляет собой вещество, относящееся к первому классу опасности. В больших концентрациях сильно угнетает жизнедеятельность растений и многообразно действует на человеческий организм. Как показали биологические и медицинские исследования [1], озон в тропосфере является сильнодействующим ядом, обладающим, помимо общетоксического действия, такими свойствами, как мутагенность, канцерогенность, радиомиметический эффект (действие на кровь подобно ионизирующей радиации). По степени токсичности озон превосходит такой известный яд как синильная кислота. Помимо воздействия на человека и растительность, озон является мощнейшим окислителем, разрушающим резину, каучук, окисляющим многие металлы даже платиновой группы [2].

Имея продолжительное время жизни в атмосфере (от нескольких дней до нескольких месяцев) и интенсивные линии поглощения излучения, тропосферный озон может играть значительную роль в ее парниковом эффекте. По оценкам [3], его вклад превышает 8 % общего нагревания воздуха, обусловленного поглощением солнечного излучения парниковыми газами. Более поздние оценки показывают, что величина этого вклада может быть и больше.

Такое многообразие возможных отрицательных последствий от увеличения концентрации тропосферного озона как для человека, так и для окружающей среды требует повышенного внимания к тенденциям изменения его содержания в приземном воздухе.

К настоящему времени зафиксирован рост концентрации тропосферного озона в 2-4 раза по сравнению с доиндустриальной эпохой во многих регионах мира [4,5] и возможные негативные последствия этого процесса [6] вызывают необходимость постоянного контроля пространственно-временной изменчивости его содержания в воздухе и проведения мероприятий по уменьшению наносимого вреда окружающей среде. В связи с этим в мире работают десятки тысяч станций, контролирующие эту малую примесь воздуха [7].

Уже первые обобщения, сделанные в [8], выявили значительную неоднородность распределения озона по пространству как по горизонтали, так и вертикали, большой диапазон колебаний концентрации озона по времени: от нескольких секунд до десятков лет. Затем были установлены причинно-следственные связи таких колебаний от мелких турбулентных флуктуаций до синоптических и даже межпланетных воздействий [9,10].

За рубежом исследования тропосферного озона проводятся очень масштабно. Публикуются сотни статей по самым разным направлениям. Отлажены государственные системы мониторинга. Современное состояние исследований атмосферного озона в России подробно изложено в [11,12]. Важным элементом этого процесса можно считать публикацию ежеквартальных обзоров о пространственно-временной изменчивости его содержания, начатую в 2000 году [13] и продолжающуюся по настоящее время [14]. Из [11-14] следует, что государственная система мониторинга тропосферного озона находится в зачаточном состоянии. Контроль ведется на нескольких пунктах, в основном в инициативном порядке. Поэтому любые сведения о многолетней региональной изменчивости тропосферного озона представляют интерес. В настоящей статье приводятся результаты мониторинга приземной концентрации озона в районе г. Томска.

2. Приборы и методы мониторинга

Непрерывный мониторинг состава воздуха, включая приземную концентрацию озона (ПКО), начат в сентябре 1989 года в ИОА СО РАН в рамках проекта TOR (Tropospheric Ozone Research) программы EUROTRAC. Затем измерения продолжались по проекту TOR-2 (программы EUROTRAC-2). Наблюдения за концентрацией озона продолжают и в настоящее время по отечественным программам.

TOR-станция имеет координаты 56°28'41" с.ш., 85°03'15" в.д.. Она представляет собой автоматический пост, который расположен в здании станции высотного зондирования ИОА СО РАН на северо-восточной периферии Академгородка г. Томска. Рядом со станцией отсутствуют промышленные объекты и автомагистрали, что исключает наличие местных источников газа и аэрозоля. Вокруг нее имеются небольшие лесные массивы лиственных и хвойных пород. Описание станции имеется в [15].

В 2004 году был введен в эксплуатацию пост Березоречка. Пост представляет собой оснащенную исследовательским оборудованием мачту расположенную внутри большого лесного массива на удалении 54 км от г. Томска (координаты поста 54°08' с.ш. и 84°20' в.д.).

С 2006 г. начал работать пост на территории обсерватории «Фоновой», вблизи п. Киреевск, находящейся в 60 км к западу от города на берегу р. Оби (координаты 56°25'07" с.ш., 84°04'27" в.д.). Пост достаточно удален от мощных источников антропогенного загрязнения, что позволяет использовать его в качестве фоновой точки при изучении физико-химических процессов в нижней тропосфере прилегающих территорий.

В 2007 году измерения начались на базовом экспериментальном комплексе (БЭКе), расположенном на северо-восточной окраине города Томска (координаты 56°28'49" с.ш., 85°06'08" в.д.). На обоих постах установлены идентичные автоматические комплексы для измерения широкого набора метеорологических и оптических параметров атмосферы.

На TOR-станции и обоих постах для измерения приземной концентрации озона используется хемилуминесцентный озонметр (модель 3-02П), разработанный и изготовленный предприятием ЗАО «ОПТЭК» (г. Санкт-Петербург), который регулярно кали-

бруется с помощью генератора ГС-2 того же предприятия. На посту Березоречка установлен ультрафиолетовый озонметр модель 49 фирмы TEI, США.

Измерения концентрации озона ведутся непрерывно в круглосуточном режиме. Частота отсчетов в течение суток равна 1 ч. Период осреднения каждого ежечасного отсчета составляет 10 минут.

Взаимное расположение постов приведено на рис. 1.

Из рис.1 видно, что при преобладающем западно-восточном переносе воздух будет последовательно проходить вначале через полигон «Фоновый» или пост Березоречка, затем через г. Томск и только потом попадет на TOR-станцию и БЭК.



Рис.1. Расположение постов контроля озона на территории Томской области.

3. Суточный ход приземной концентрации озона

Суточный ход концентрации озона в приземном слое воздуха исследовался в достаточно большом количестве работ [16-27]. Основные результаты измерений в этих работах подобны. Различия заключаются лишь в интерпретации природы дневного максимума концентрации озона. При этом, одни авторы считают, что основной вклад в проявление дневного максимума вносит его фотохимическое образование в пограничном слое атмосферы из газов предшественников, поступающих с подстилающей по-

верхности [28-33]. Другие полагают, что дневной максимум образуется за счет переноса из вышележащих слоев тропосферы, куда он поступает из стратосферы [24,25].

Средний многолетний суточный ход концентрации озона, рассчитанный по всему массиву данных, представлен на рис. 2. вертикальными отрезками отложены среднеквадратические отклонения.

Суточный ход концентрации озона, который представлен на рис. 2, может характеризоваться как классический, т.е. с минимумом в утренние часы и максимумом в послеполуденные. Видно, что минимум концентрации наблюдается в период с 8 до 9 часов местного времени, максимум, несколько сглаженный, с 16 до 18 ч. При этом максимум суточного хода ПКО, как правило, совпадает с максимумом температуры воздуха и с вероятным уровнем прихода солнечной радиации. Положительная связь максимальных концентраций озона и температуры воздуха свидетельствует в пользу фотохимических процессов, приводящих к образованию озона, т.к. скорость элементарных реакций фотохимического образования озона экспоненциально увеличивается с ростом температуры.

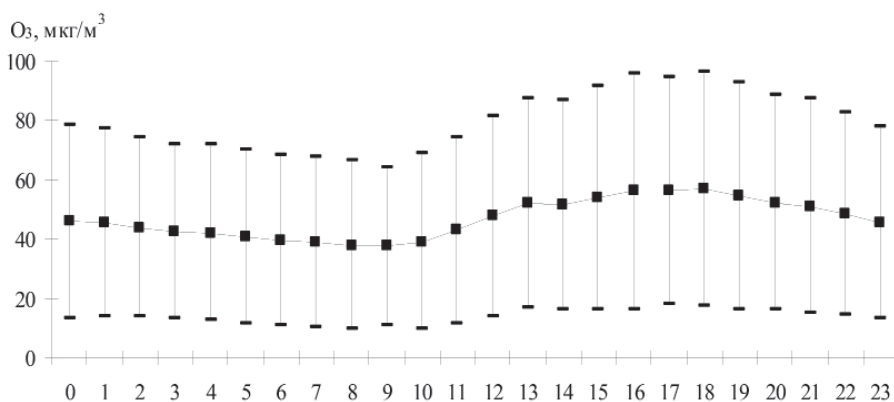


Рис. 2. Средний многолетний суточный ход концентрации озона за 1990-2012 гг.

Амплитуда суточного хода концентрации озона находится в значительной зависимости от времени года, о чем свидетельствуют приведенные данные на рис. 3.

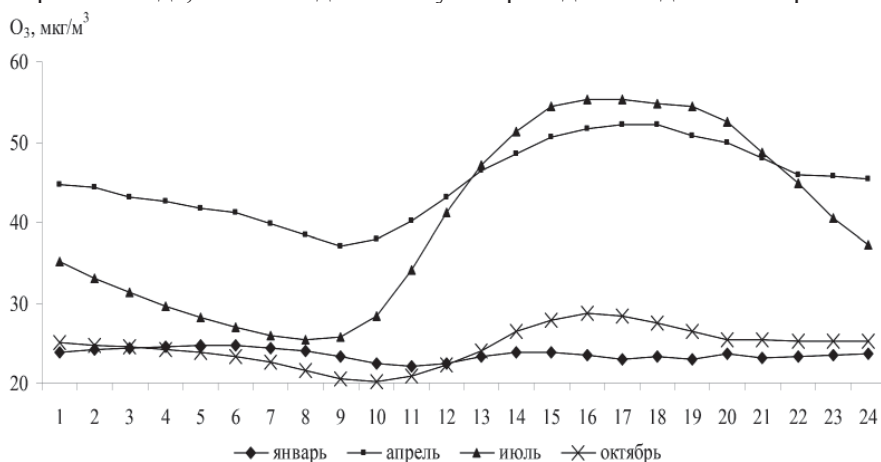


Рис.3. Многолетний средний суточный ход концентрации озона для центральных месяцев года.

Из рис. 3 видно, что наибольшая амплитуда суточного хода наблюдается в июле, когда имеется большой приток солнечной радиации, а с подстилающей поверхности поступает значительное количество озonoобразующих веществ. При этом ночью концентрация озона заметно снижается, даже сильнее, чем в апреле. Это свидетельствует о большом его стоке как на подстилающую поверхность, так и на развитый травяной и лиственный покров. В апреле, при значительной фотохимической генерации, сток озона меньше. С одной стороны, в районе Томска бывает еще снежный покров, сток на который не высок [6,7]. С другой стороны, при отсутствии снежного покрова на поверхности нет развитой лиственно-травяной поверхности. В октябре амплитуда суточного хода значительно уменьшается, а в январе, когда источник озonoобразующих веществ отсечен снегом и приток солнечной радиации минимален, суточный ход почти не просматривается. Даже можно отметить, что ночные концентрации превышают дневные. Это, по нашему мнению [29], обусловлено оседанием озона из вышележащих слоев.

4. Годовой ход

На рис. 4 представлен средний многолетний годовой ход приземной концентрации озона, построенный по среднемесячным значениям рассчитанных по всему массиву данных.

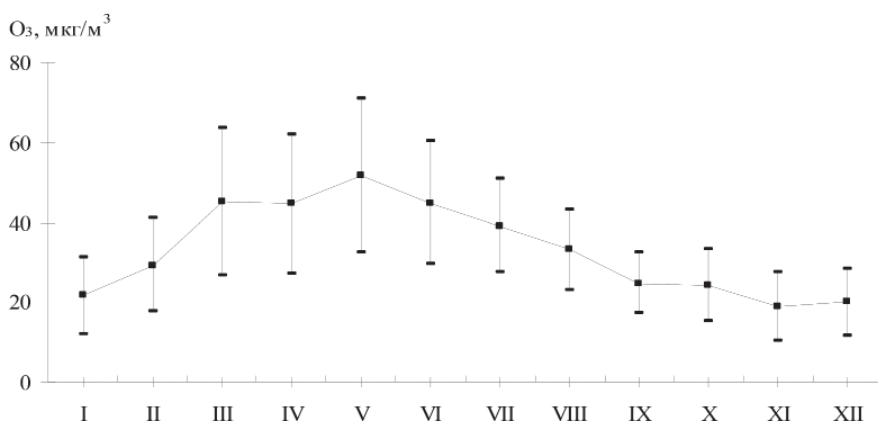


Рис. 4. Средний многолетний годовой ход ПКО в районе Томска (1990-2011 г.г.).

Из рис. 4 видно, что средний многолетний годовой ход простой, с одним ярко выраженным максимумом и одним минимумом. В районе города Томска наблюдался рост концентрации озона в приземном слое, который в мае достиг своего максимума со значением 51,6 мкг/м³. Причем с января по март наблюдалось резкое возрастание озона с 21,6 до 45,2 мкг/м³, то есть почти в 2 раза, а с марта по май оно составило всего 6,6 мкг/м³. Это резкое возрастание ранней весной может быть связано с географическим положением г. Томска наличием хвойных лесов в его окрестностях. После весеннего максимума наблюдалось плавное понижение концентрации до 19-20 мкг/м³ в ноябре-декабре.

Средняя годовая амплитуда ПКО равна 32,6 мкг/м³, а максимальная за исследуемый период равна 89,1 мкг/м³ (сезон 1992 г.).

При этом, показанный на рис. 4 средний годовой ход, наблюдается не всегда. За прошедший период наблюдений можно выделить 4 типа годового хода для рассматриваемого региона.

Первые два типа характеризуются наличием весеннего максимума. Из них, в свою очередь, больше всего максимумов наблюдается поздней весной, то есть в мае, меньшее количество приходилось на раннюю весну, то есть март-апрель.

Данные о повторяемости каждого из типов годового хода представлены в табл.1. Их примеры, для отдельных лет на рис. 5.

В научной литературе до сих пор однозначно не установлена природа появления весеннего максимума концентрации озона в приземном слое. Некоторые ученые пришли к выводу, что он имеет либо антропогенную природу, либо является следствием переноса предшественников озона к месту наблюдений. Не отвергая этого вывода, можно прийти к тому, что основная причина наступления столь раннего максимума связана с географическим положением г. Томска, который окружен со всех сторон лесными массивами. Последние являются мощнейшими источниками генерации терпенов и изопренов, которые зависят от температуры воздуха в весенний период и из которых в естественных условиях и образуется озон.

Таблица 1. Повторяемость различных типов годового хода

Весенний тах		Два тах (весной и летом)	Летний тах
Ранний	Поздний		
1991	1990	1993	1995
2005	1992	1994	1996
2007	1999	1997	1998
2009	2001		2000
2010	2002		2012
2011	2003		
	2004		
	2006		
	2008		
27,3%	40,9%	13,6%	19,2%

Для третьего типа характерны два отчетливых максимума: первый в марте-апреле, второй в мае-июне. Это можно объяснить тем, что на начавшееся ранней весной интенсивное потепление сменилось затем продолжительным, относительно холодным периодом, длившимся до начала лета. В результате такого процесса получилось две волны выбросов фитонцидов окружающими пост мониторинга лесами. Первая в начале весны – хвойными породами и вторая в начале лета – лиственными породами деревьев.

Четвертый тип характеризуется летним максимумом, который наблюдается в июне-июле. Природой его появления может считаться фотохимическая генерация озона.

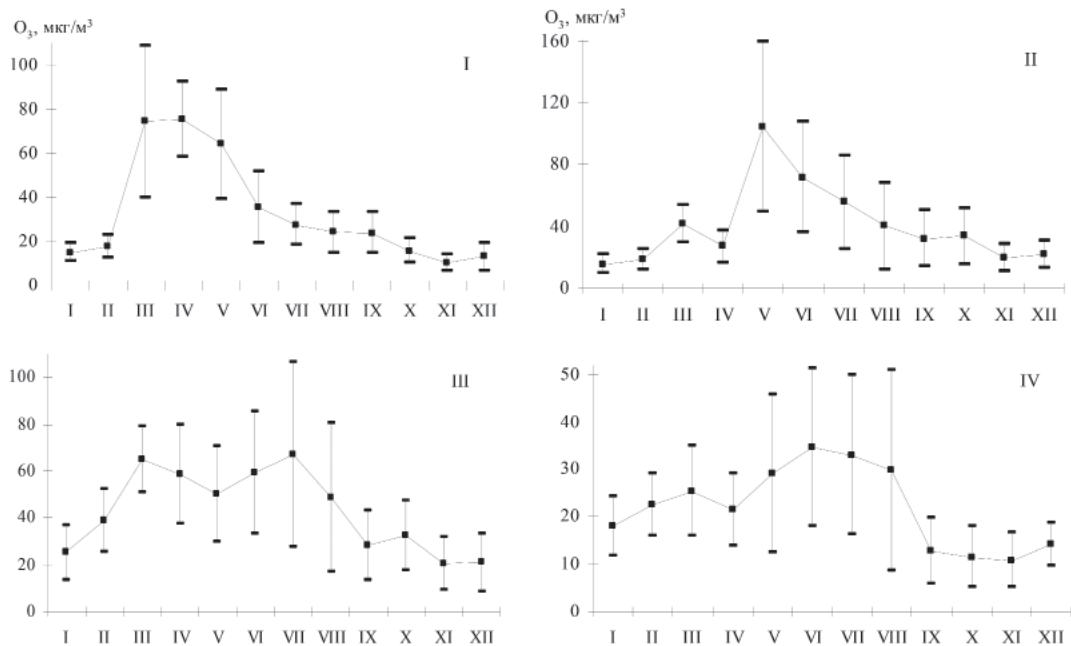


Рис.5. Типы годового хода приземной концентрации озона, наблюдающиеся в районе Томска.

5. Многолетний ход концентрации озона в районе Томска

Рассмотрим многолетний ход концентрации приземного озона в районе г. Томска, который представлен на рис. 6 за весь период наблюдений. Вертикальными линиями показаны среднеквадратические отклонения. Данный рисунок был построен по среднегодовым значениям его содержания в приземном слое воздуха, которые были рассчитаны по всему массиву данных за период с 1990 по октябрь 2012 г.

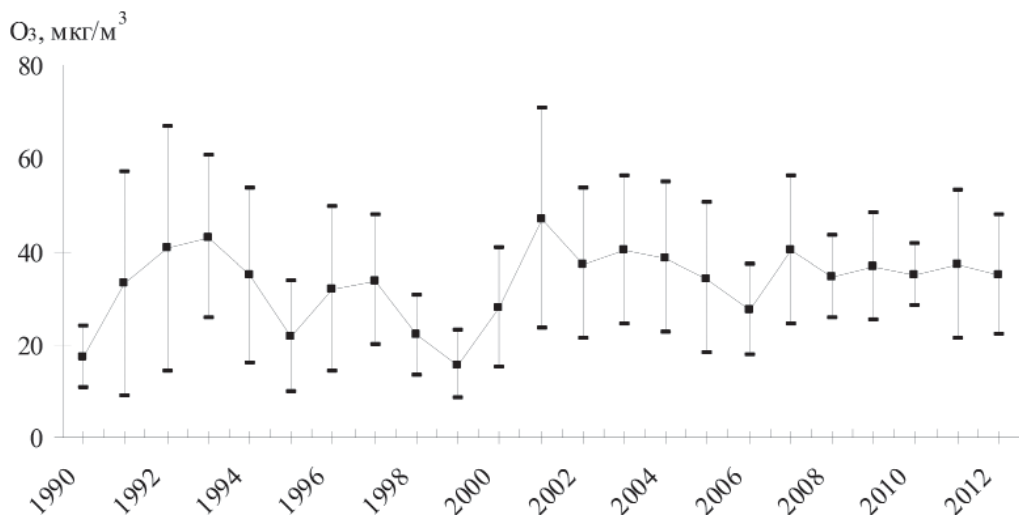


Рис.6. Многолетний ход приземной концентрации озона в районе Томска.

Рис. 6 показывает, что концентрация озона, за весь период измерений, дважды достигала в максимумах значений 43 и 47 мкг/м³ в 1993 и 2001 годах, соответственно. В 1990, 1995 и 1999 она опускалась до 15-20 мкг/м³. Самое максимальное среднегодовое значение было отмечено в 2001 году и составило 47 мкг/м³, а самое минимальное наблюдалось в 1999 году и составило 15,6 мкг/м³. В последние пять лет среднегодовая концентрация приземного озона колебалась около некоторой средней величины (35-40 мкг/м³), без каких-либо четких максимумов и минимумов.

6. Выполнение санитарных нормативов

Как известно, из-за особой токсичности озона (он относится к первому классу опасности) и наличия у него радиомиметического эффекта для него в соответствии с принятыми в России гигиеническими нормативами «Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест», нормируются две характеристики приземного озона: максимально разовая (ПДК_{мр}) [35], равная 160 мкг/м³, с вероятностью появления не более 0,1%; среднесуточная (ПДК_{сс}) [35], равная 30 мкг/м³ и рабочей зоны ПДК_{р.з.} [34], равная 100 мкг/м³.

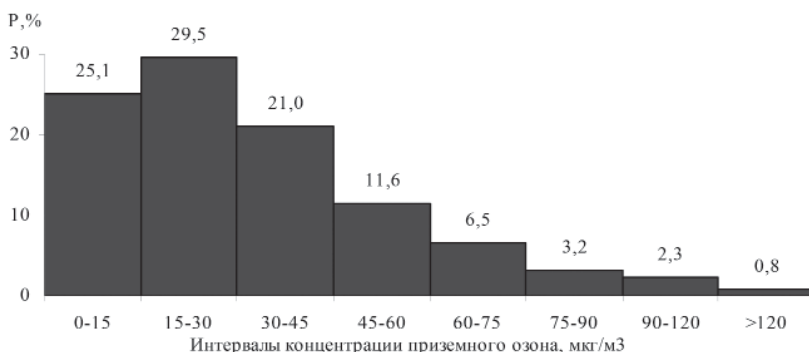


Рис. 7. Повторяемость различных значений концентрации озона.

Если мы обратимся к рис. 7, на котором приведена гистограмма повторяемости различных значений ПКО, то увидим, что меньше их половины имеют величину меньше ПДК населенных пунктов. Из рисунка также видно, что неоднократно превышает и максимальная разовая ПДК. По данным измерений была составлена табл. 2, в которой собраны превышения среднесуточных ПДК и максимальных разовых.

Из табл. 2 следует, что в районе Томска ПДК_{сс} в среднем превышает в 60 % случаев. ПДК_{мр} в среднем в 1,3%. Это значительно выше, чем задается санитарными нормативами. Следовательно, природоохранными органами должны проводиться мероприятия по минимизации воздействия озона на человеческое сообщество.

Таблица 2. Повторяемость превышения предельно допустимых концентраций ПКО

ГОД	ПДК _{сс}	2ПДК _{сс}	3ПДК _{сс}	4ПДК _{сс}	5ПДК _{сс}	ПДК _{мр}
1990	17,8	0,7				
1991	46,6	27,6	9,2	0,6		
1992	51,6	18,7	9	3,5	2,1	1,77

ГОД	ПДКсс	2ПДКсс	3ПДКсс	4ПДКсс	5ПДКсс	ПДКмр
1993	67,8	22,3	4,2			
1994	48,6	13,7	1,1	0,3		
1995	28,8	0,6				
1996	45,1	11,6	2	0,3		
1997	47,2	7,1	0,6			
1998	22,3	0,8				
1999	10,8					
2000	31,1	6,6	2,2			
2001	58,2	28,3	9,9	2,7	1,1	0,82
2002	49,3	13,4	2,7	0,5		
2003	59,9	15,9	1,9	0,5		
2004	57,4	12,6	3,3	1,6		
2005	44,4	14,0				
2006	35,1	1,4				
2007	55,9	16,2	2,2			
2008	53,8	6,0				
2009	53,9	11,7	0,3			
2010	57,4	5,7	0,3			
2011	50,4	12,3	0,5			
2012	54,5	5,8				
Среднее	45,6	11,5	3,3	1,3	1,6	1,3

7. Мезомасштабные различия в концентрации озона

Организация мониторинга озона в 4 пунктах Томской области позволяет провести сопоставление динамики его концентрации на мезомасштабном уровне. Напомним, что для тропосферы крупномасштабные пространственные масштабы корреляции по нулевому уровню для озона составили расстояние от 500 до 1000 км, временные от 1.5 до 3.5 дней [36,37].

Из рис.8 видно, что в пунктах Березоречка и БЭК годовые хода заметно отличаются от двух остальных. Причем, судя по рис. 1, они различаются явно не по территориальному признаку. В противном же случае должны быть подобны Березоречка и Фоновый, БЭК и ТОР-станция. Из приведенных данных следует, что в рассматриваемый период максимум в 3 пунктах наступил в апреле. Причем в Березоречке он в 2 раза интенсивнее, чем в Академгородке и на Фоновом. Максимум на БЭКе наступил в мае и скорее всего был обусловлен появлением фитонцидов от лиственных деревьев и цветения травостоя. Удивляет также, что в Березоречке и БЭКе зафиксированы явные летние минимумы, о которых ранее в литературе не сообщалось. Такое мезомасштабное различие ПКО требует дальнейшего исследования.

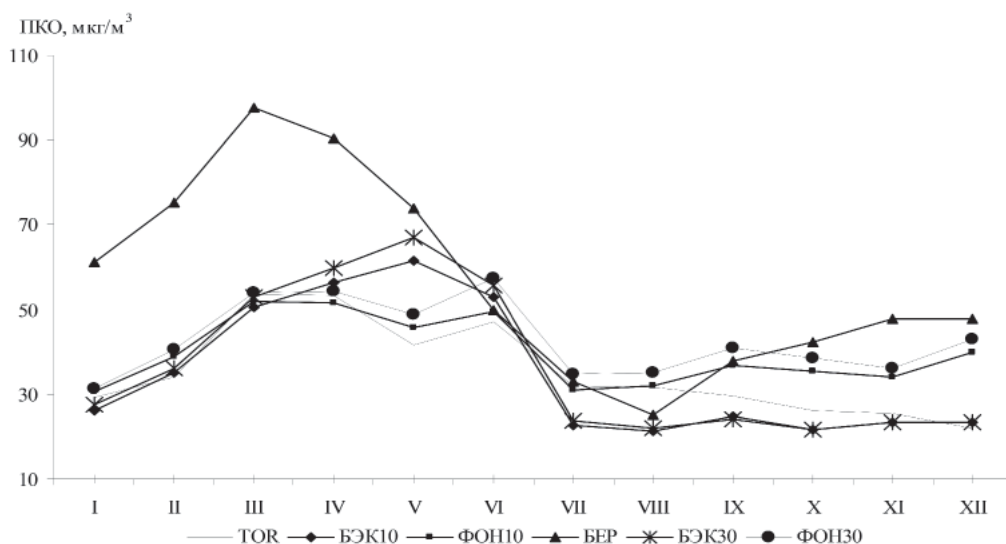


Рис.8. Годовой ход концентрации озона (2010-2011 гг.) в Томской области.

8. Заключение

Проведенный в Томской области мониторинг озона показал, что его концентрации могут быть значительными и в 60% случаев превышать гигиенические нормативы. ПКО имеют четкий годовой ход, который заметно меняется в разные периоды. Суточный ход концентрации озона хорошо выражен в теплый период и значительно уменьшает свою амплитуду в холодный. Выявлены мезомасштабные различия в ПКО, которые требуют дополнительного исследования.

Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН №4, программы ОНЗ РАН №5, междисциплинарных интеграционных проектов СО РАН №35, №70 и №131, грантов РФФИ № 11-05-00470, №11-05-00516, №11-05-93116 и №11-05-93118, госконтрактов Минобрнауки № 11.519.11.5009, №11.518.11.7045 и №8325.

9. Литература

1. Перов С.П., Хргиан А.Х. Современные проблемы атмосферного озона. Л.: Гидрометеиздат, 1980. 288 с.
2. Разумовский С.В., Зайков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями (кинетика и механика). М.: Наука, 1974. 322 с.
3. Atmosphere Trace gases that are radiatively active and significance to global change. // Earth Quest. 1990, v. 40, N 2, p. 10-11.
4. Penkett S.A. Increased tropospheric ozone. // Nature, 1988, v. 332, N 6161, p. 204-205.
5. Состояние окружающей среды в Европе, вторая оценка: обзор. Европейское агентство по проблемам окружающей среды, 1999. 23 с.
6. Белан Б.Д. Озон в тропосфере. Томск: изд-во ИОА СО РАН, 2010. 488 с.
7. Белан Б.Д. Тропосферный озон. Palmarium Academic Publishing. Saarbrücken, Germany, 2012. 552 с.
8. Хргиан А.Х. Физика атмосферного озона. Л.: Гидрометеиздат, 1973. 292 с.

9. Lindskog A., Beekmann M., Monks P., Roemer M., Schuepbach E., Solberg S. Tropospheric ozone research. // In. Towards Cleaner Air for Europe. Science, Tools and Applications Weikensheim: Margraf Publishers, 2003, p. 251-270.
10. Марчук Г.И., Кондратьев К.Е., Алоян А.Е., Вароцос К.А. Изменение общего содержания стратосферного и тропосферного озона: наблюдения и численное моделирование. // Исследование земли из космоса. 1999, № 5, с. 12-30.
11. Еланский Н.Ф. Исследования атмосферного озона в России в 2003-2006 гг. // Известия РАН, ФАО, 2009, т. 45, № 2, с. 218-231.
12. Еланский Н.Ф. Российские исследования атмосферного озона в 2007-2010 гг. // Известия РАН, ФАО, 2012, т. 48, № 3, с. 314-333.
13. Крученицкий Г.М., Звягинцев А. М., Иванова Н.С., Кузнецова И.Н. Содержание озона над Россией и прилегающими территориями в 1 квартале 2000 г. // Метеорология и гидрология. 2000, № 6, с. 112-116.
14. Звягинцев А.М., Иванова Н.С., Крученицкий Г.М., Кузнецова И.Н. Содержание озона над территорией Российской Федерации в третьем квартале 2012 г. // Метеорология и гидрология. 2012, № 11, с. 119-122.
15. Аршинов М.Ю., Белан Б.Д., Давыдов Д.К., Ковалевский В.К., Плотников А.П., Покровский Е.В., Складнева Т.К., Толмачев Г.Н. Автоматический пост для мониторинга малых газовых составляющих атмосферного воздуха. // Метеорология и гидрология. 1999, № 3, с. 110-118.
16. Reddy R.R., Rama Gopal K., Siva Sankara Reddy L., Narasimhulu K., Raghavendra Kumar K., Nareer Ahammed Y., Krishna Reddy C.V. Measurements of surface ozone at semi-arid site Anantapur (14.62° N, 77.65°E, 331m.asl) in India.// J. Atmos. Chem. 2008, v. 59, N 1, p. 47-59.
17. Castell N., Mantilla E., Millan M.M. Analysis of tropospheric ozone concentration on a Western Mediterranean site: Castellon (Spain). // Environ. Monit. Assess. 2008, v. 136, N 1-3, p. 3-11.
18. Lasry F., Coll I., Fayet S., Havre M., Vautard R. Short-term measures for the control of ozone peaks: expertise from CTM simulations. // J. Atmos. Chem. 2007, v. 57, N 2, p. 107-134.
19. Mittal M.L., Hess P.G., Jain S.L., Arya B.C., Sharma C. Surface ozone in the Indian region. // Atmos. Environ., 2007, v. 41, N 31, p. 6572-6584.
20. Adeeb F., Shooter D. Variation of surface ozone in the ambient air of Auckland, New Zealand. // Environ. Mon. Assess. 2004, v. 95, N. 1, p. 201-220.
21. Tas E., Matveev V., Zingler J., Luria M., Peleg M. Frequency and extend of ozone destruction episodes over the Dead Sea, Israel. // Atmos. Environ, 2003, v. 37, N 34, p. 4769-4780.
22. Kalabokas P.D., Viras L.G., Bartzis J.G., Repapis Ch.C. Mediterranean rural ozone characteristics around the urban area of Athens. // Atmos. Environ. 2000, v. 34, N 29-30, p. 5199-5208.
23. Blankenhip E.E., Stefanski L.A. Statistical estimation of ozone exposure metrics. // Atmos. Environ. 2001, v. 35, N 26, 4499-4510.
24. Звягинцев А.М. Основные характеристики изменчивости содержания озона в нижней тропосфере над Европой. // Метеорология и гидрология. 2004, № 10, с. 46-55.
25. Демин В.И., Белоглазов М.И., Еланский Н.Ф. Некоторые результаты мониторинга приземного озона на Кольском полуострове (1999-2003 гг.). // Метеорология и гидрология. 2005, №. 10, с. 10-20.
26. Звягинцев А.М., Кузнецова И.Н. Изменчивость приземного озона в окрестностях Москвы: результаты десятилетних регулярных наблюдений. // Известия РАН, ФАО, 2002, т. 38, № 4, с. 468-495.

27. Звягинцев А.М., Тарасова О.А., Кузнецов Г.И. Сезонно-суточный ход приземного озона во внетропических широтах. // Известия РАН, ФАО, 2008, т. 44, № 4, с. 510-521.
28. Белан Б.Д. Проблема тропосферного озона и некоторые результаты его измерения. // Оптика атмосферы и океана. 1996, т. 9, № 9, с. 1184-1213.
29. Белан Б.Д., Складнева Т.К. Суточный ход тропосферного озона и его особенности. // Метеорология и гидрология. 2001, № 5, с. 50-60.
30. Monks P.S., Salisbury G., Holland G., Penkett S.A., Ayers G.P. A seasonal comparison of ozone photochemistry in the remote marine boundary layer. // Atmos. Environ., 2000, v. 34, N. 16, p. 2547-2561.
31. Gerasopoulos E., Kouvarakis G., Vrekoussis M., Donoussis Ch., Mihalopoulos N., Kanakidou M. Photochemical ozone production in the Eastern Mediterranean. // Atmos. Environ., 2006, v. 40, N 17, p. 3057-3069.
32. Bloomer B.J., Vinnikov K.Y., Dickerson R.R. Changes in seasonal and diurnal cycles of ozone and temperature in the eastern U.S. // Atmos. Environ., 2010, v.44, N21-22, p.2543-2551.
33. Henne S., Klausen J., Junkermann W., Kariuki J.M., Aseyo J.O., Buchmann B. Representativeness and climatology of carbon monoxide and ozone at the global GAW station Mt. Kenya in Equatorial Africa. // Atmos. Chem. Phys., 2008, v. 8, N 12, p. 3119-3139.
34. ГОСТ 12.1.005-06. Воздух рабочей зоны. 2006
35. Гигиенический норматив ГН 2.1.5.1338-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест. 2003 г.
36. Liu G., Tarasick D.W., Fioletov V.E., Sioris Ch.E, Rochon Y.J. Ozone correlation lengths and measurement uncertainties from analysis of historical ozone sonde data in North America and Europe. // J. Geophys. Res. 2009, v. 114, D04112, doi: 10.1029/2008JD 010576.
37. Белан Б.Д., Мелешкин В.Е., Мелешкина И.Е., Толмачев Г.Н. Результаты климато-экологического мониторинга на TOR-станции. 4.2. Газовый состав приземного воздуха. // Оптика атмосферы и океана. 1995, т. 8, с. 875-884.

ИЗМЕНЧИВОСТЬ КОНЦЕНТРАЦИЙ ПРИЗЕМНОГО ОЗОНА В КИЕВЕ, МОСКВЕ И ЛОНДОНЕ

О.Б. Блюм¹, Я.О. Романюк², М.Г. Сосонкин²,
А.М. Звягинцев³, И.Н. Кузнецова⁴

¹ Национальный Ботанический сад им. Н. Н. Грышко НАН Украины (НБС НАНУ),
г. Киев, Украина

² Главная астрономическая обсерватория НАН Украины (ГАО НАНУ),
г. Киев, Украина

³ Центральная аэрологическая обсерватория, г. Долгопрудный, Россия

⁴ Гидрометцентр России, г. Москва, Россия

Резюме: Проведено сравнение сезонных и суточных ходов концентраций приземного озона и диоксида азота (NO_2) в трех мегаполисах: Киеве, Москве и Лондоне.

Средний за достаточно представительный период времени ход приземного озона в Киеве (рис. 1) характерен для крупных мегаполисов [1, 2]. Поэтому интересно сравнить ходы его и температуры, от которой приземный озон сильно зависит, с аналогичными характеристиками в других мегаполисах.

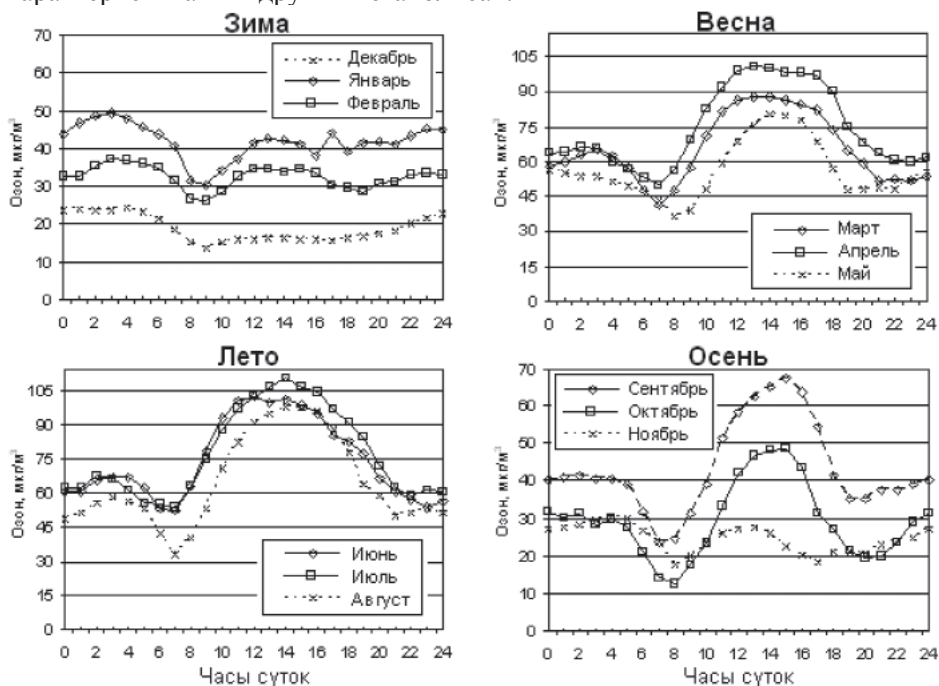


Рис. 1. Сезонная динамика суточного хода концентраций приземного озона на мониторинговой станции НБС НАНУ в 2007 году.

Во всех мегаполисах: Киеве, Москве и Лондоне, – средние многолетние сезонные и суточные ходы температуры (рис. 2) и концентрации озона (рис. 3) на городских фоновых станциях (т.е. расположенных вдали от автотрасс и промышленных предприятий) близки по форме. Сезонные ходы озона характерны для среднезагрязненных равнинных станций умеренных широт в суточном ходе озона, кроме основного дневного максимума, наблюдаемого примерно через 2-3 ч после местного полудня, имеет место небольшой ночной максимум, особенно заметный в холодный сезон [1, 3].

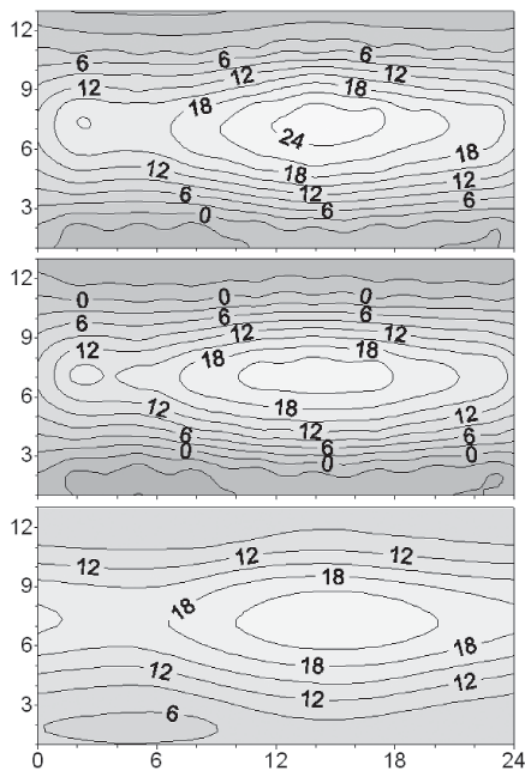


Рис. 2. Средние многолетние сезонно-суточные ходы температуры (°C) в Киеве (вверху), Москве (в середине) и Лондоне (внизу). По горизонтальной оси – часы суток, по вертикальной – месяцы года.

В сезонном ходе концентрации озона в Киеве и Москве наблюдаются два максимума – весной и летом, в Лондоне сезонный максимум размыт [4]. Средние концентрации озона (а также температуры) в теплый сезон в Киеве выше, чем в Москве и Лондоне, а концентрации первичных загрязнителей (в частности, оксидов азота) – заметно ниже (проиллюстрировано на рис. 4). Летний максимум, по-видимому, связан с фотохимическими процессами образования озона, а весенний – с динамическими процессами переноса в атмосфере. В светлое время суток суточный и сезонный ход озона обратен ходу первичных загрязнителей (в частности, NO_2): увеличение (уменьшение) концентраций озона почти всегда сопровождается уменьшением (увеличением) концентраций первичных загрязнителей. Этот факт указывает на доминирующее значение вертикального перемешивания (которое, в свою очередь, определяется устойчивостью атмосферы, зависящей, в первую очередь, от вертикального градиента температуры и скорости

ветра) в средней многолетней изменчивости озона и первичных загрязнителей. В обоих мегаполисах в теплый период при неблагоприятных для рассеяния загрязнителей атмосферы метеорологических условиях наблюдаются эпизоды, когда концентрации озона превышают предельно допустимые (для России и Украины – 160 мкг м^{-3} для средней концентрации за 20-30 мин) и являются опасными для здоровья. Повторяемость таких эпизодов наиболее высока в июле-августе. В Киеве такие эпизоды наблюдаются чаще, чем в Москве (что связано, по-видимому, с более высокими температурами – см. рис. 1), однако в Москве в ряде эпизодов, сопровождающихся крупными лесоторфяными пожарами (как это было в 2002 и 2010 гг.), уровни озона значительно выше. И для Киева, и для Москвы наблюдаемые концентрации озона могут быть представлены в виде регрессионной функции температуры, относительной влажности и других метопараметров; в России такие зависимости используются для прогнозирования максимальных суточных концентраций озона с заблаговременностью 48 ч.

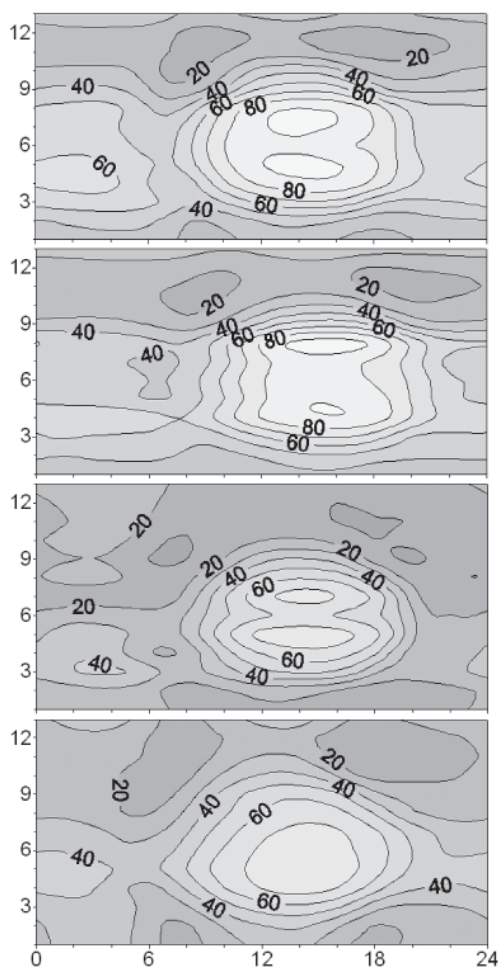


Рис. 3. Средние многолетние сезонно-суточные ходы концентраций приземного озона (мкг м^{-3}) в Киеве на территории НБС НАНУ за 2005-2011 гг. (вверху) и ГАО НАНУ за 2006-2011 гг. (2-й сверху), Москве на станции ИФА РАН-МГУ за 2002-2008 гг. (2-й снизу) и Лондоне на станции Сев. Кенсингтон за 2000-2011 гг. (внизу). Оси – как и на рис. 2.

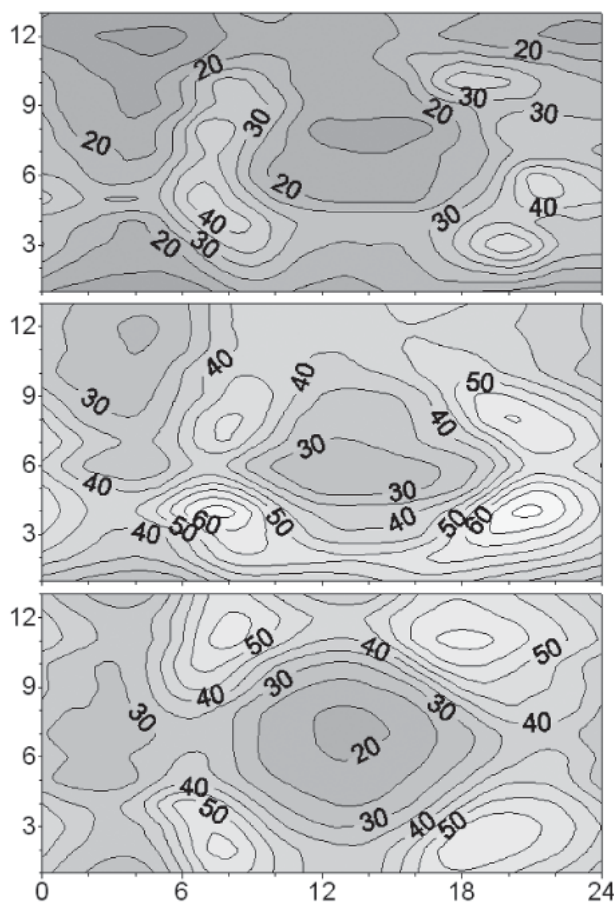


Рис. 4. То же, что на рис. 3, для сезонно-суточных ходов концентраций диоксида азота NO_2 (для Киева данные приведены только для Национального Ботанического сада за 2008-2011 гг.).

Литература

1. Transboundary air pollution: Acidification, eutrophication and ground-level ozone in UK (NEGTAР 2001). – Edinburgh: СЕН. 2001. 314 p.
2. Еланский Н.Ф., Локощенко М.А., Беликов И.Б., Скороход А.И., Шумский Р.А. Закономерности изменчивости концентраций малых газовых составляющих в приземном воздухе г. Москвы // Известия РАН. Физика атмосферы и океана. 2007. Т. 43. № 2. С. 219-231.
3. Звягинцев А.М., Какаджанова Г., Тарасова О.А. Изменчивость приземного озона и других малых газовых составляющих атмосферы в мегаполисе и сельской местности // Оптика атмосферы и океана. 2010. Т. 23. № 1. С. 32-37.
4. Звягинцев А.М., Беликов И.Б., Еланский Н.Ф., Кузнецова И.Н., Романюк Я.О., Сосонкин М.Г., Тарасова О.А. Изменчивость концентраций приземного озона в Москве и Киеве // Метеорология и гидрология. 2010. № 12. С. 26-35.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОНИТОРИНГА ПРИЗЕМНОГО ОЗОНА В АТМОСФЕРЕ БАЙКАЛЬСКОГО РЕГИОНА

А.С. Заяханов, Г.С. Жамсуева, В.В. Цыдыпов, Т.С. Бальжанов

*Институт физического материаловедения СО РАН, г. Улан-Удэ, Россия,
lrf@ipms.bscnet.ru*

Представлены результаты мониторинга приземного озона в атмосфере г. Улан-Удэ за период с 2000 по 2012 гг. На основе большого статистического материала выявлены сезонные и суточные вариации приземного озона. Анализ сезонной изменчивости концентрации приземного озона свидетельствует о наличии ярко выраженного максимума в весенне-летний период. На основе множественного регрессионного анализа рассматривается статистическая модель прогноза максимальных разовых концентраций приземного озона, основанная на связи с их предикторами. В качестве предикторов рассматривались температура, относительная влажность, направление, скорость ветра, коэффициент турбулентности, градиент температуры, скорость вертикального потока, концентрации малых газовых примесей, такие как окислы азота. Анализируются статистические зависимости, в которой наблюдаемые концентрации озона представлены в виде регрессионной функции от наиболее значимых предикторов.

Введение

Несмотря на огромный интерес к проблеме приземного озона, который является одним из сильнейших атмосферных окислителей и относится к вредным веществам наивысшего класса опасности, механизмы его изменчивости остаются до конца не изученными. Изменчивость приземного озона зависит как от естественных, так и антропогенных процессов, особенно в крупных промышленных центрах. Кроме природных источников генерации озона в городской атмосфере при сильном антропогенном загрязнении с участием газов-предшественников озона может наблюдаться так называемый фотохимический смог, который приводит к росту концентрации озона в загрязненном воздухе и возникает при определенных метеорологических условиях [1]. Поэтому содержание приземного озона и его изменчивость в значительной степени будут определяться локальными метеорологическими условиями, характерными для данной местности, региона. Сведения о пространственно-временной изменчивости озона на обширной территории России, наиболее подробно изложенные в [1,2], ежеквартальных обзорах, начатых в 2000 г. [3], весьма ограничены. Поэтому важное значение имеют результаты натурных исследований приземного озона в разных географических регионах России.

В данной работе приведены результаты наблюдений концентрации приземного озона в атмосфере г. Улан-Удэ за период с 2000 по 2012 гг. и анализ их временной изменчивости с использованием метеорологической информации и данных измерений концентрации газов-предшественников озона методами регрессионного анализа.

1. Методика измерений

Наблюдения за содержанием приземного озона в г. Улан-Удэ проводятся с 1998 года. Согласно Поручения Правительства РФ № ХВ-П9-21167 от 08.12.2001 г. об «Организации регулярных наблюдений за содержанием приземного озона в Российской Федерации» было принято решение о включении аналитической лаборатории мониторинга загрязнения атмосферы Бурятского научного центра СО РАН в состав Государственной сети наблюдений (ГСН) Росгидромета для контроля приземного озона в Байкальском регионе. Начиная с 2002 г. по настоящее время, в г. Улан-Удэ организованы регулярные наблюдения за содержанием приземного озона в рамках Программы Росгидромета по мониторингу приземного озона на территории РФ в основные климатологические сроки (7, 13, 19 ч местного времени). Пункт наблюдений в г. Улан-Удэ расположен в здании БНЦ СО РАН. Отбор проб осуществляется с использованием тefлоновых трубок на высоте 6 м от поверхности земли. Для измерения концентрации озона, окислов азота используются хемилюминесцентные газоанализаторы 3.02 П1, 3.02 П-А, Р-310, Р-310А фирмы ЗАО «ОПТЭК». Калибровка газоанализаторов осуществляется с помощью калибратора «Mod. 8500 Monitor Labs.». Одновременно проводятся измерения метеопараметров с помощью акустического метеокомплекса АМК.

2. Результаты измерений и их обсуждение

На рис.1 показана карта-схема расположения г. Улан-Удэ. Город расположен в межгорной впадине, ограниченной с севера и юга двумя хребтами у слияния двух главных рек Селенги и Уды. Высотные отметки на территории города изменяются в пределах 500-950 м. Согласно классификации климатов г. Улан-Удэ находится в умеренном климатическом поясе. Здесь преобладают континентальные полярные воздушные массы с преимуществом летом конвективных типов погоды, зимой – радиационного выхолаживания в антициклонах.

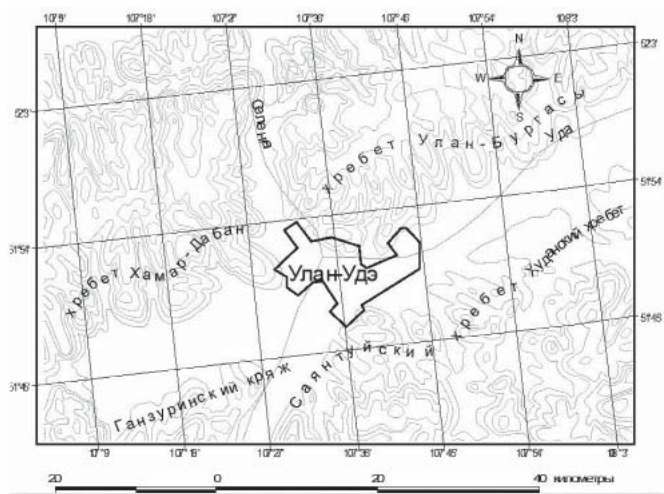


Рис.1. Карта-схема расположения г. Улан-Удэ.

На следующем рис. 2 представлен временной ход среднемесячных концентраций озона в г. Улан-Удэ, полученный по данным дневных измерений (средние в 7,

13, 19 ч местного времени) за период с 2000 по 2011 гг. Как видно из рисунка, максимальные среднемесячные концентрации озона наблюдаются в весенне-летний период, минимальные – зимой.

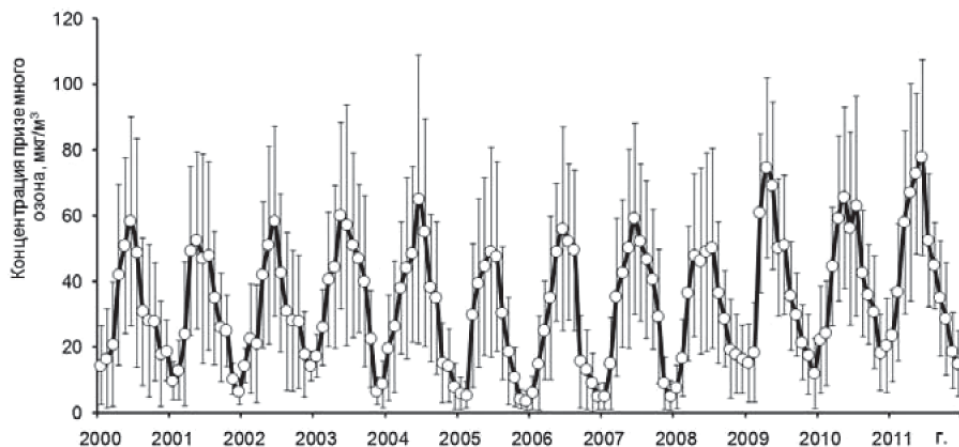


Рис.2. Временной ход средних месячных приземных концентраций озона в г. Улан-Удэ за период 2000-2011 гг.

На рис. 3 показана внутригодовая изменчивость концентрации озона по сезонам года. Принято считать, что основной максимум приземного озона должен наблюдаться в весенний период. Однако данные наблюдений концентрации приземного озона, полученные для г. Улан-Удэ, как и для других крупных городов Восточной Сибири [4] показывают, что это наблюдается не всегда. Часто основной максимум наблюдается в летний период, как, например, в период с 2000 по 2008 гг.

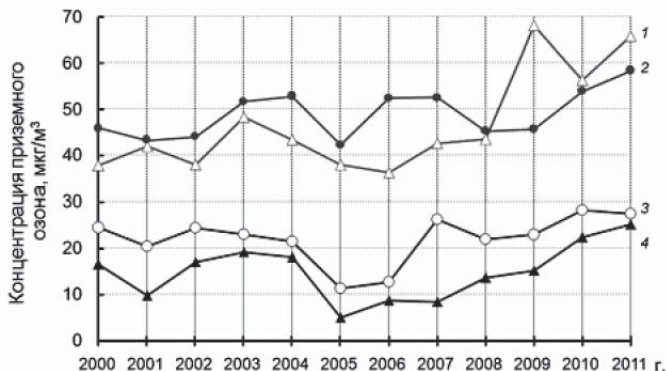


Рис.3. Межгодовая изменчивость концентрации приземного озона в Улан-Удэ: 1 – весна; 2 – лето; 3 – осень; 4 – зима.

Среднегодовые значения концентрации озона за период с 2000 по 2011 гг. представлены на рис. 4. Из рисунка видно, что в последние годы наблюдается рост среднегодовых концентраций озона и, начиная с 2009, среднегодовая концентрация озона уже превышает среднесуточную концентрацию ПДК (30 мкг/м^3), что свидетельствует об увеличении вклада фотохимических процессов за счет неуклонного роста объемов выбросов автотранспорта.

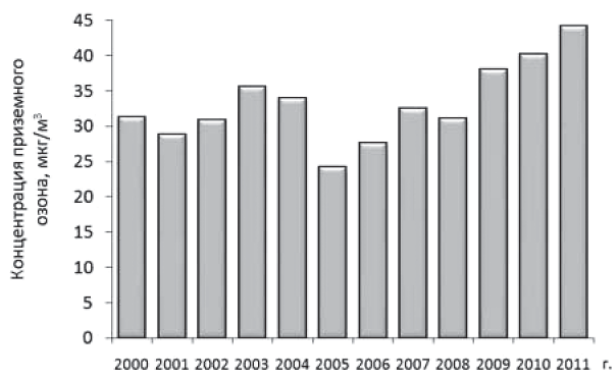


Рис. 4. Динамика концентрации приземного озона по годам в г. Улан-Удэ.

Для анализа особенностей временной изменчивости озона на рис. 5 приведены суточные вариации озона в различные сезоны года. Здесь представлены усредненные данные среднечасовых концентраций приземного озона (ПКО) за период с 2009-2012 гг. В осенние и зимние месяцы наблюдаются минимальные концентрации озона с максимумами до 40 мкг/м³ в послеполуденные часы. Средние максимальные концентрации (до 100 мкг/м³) наблюдаются в апреле-августе в дневные часы (15-18 часов). Из рисунка видно, что в апреле отчетливо проявляется второй максимум в суточном ходе – ночной максимум (до 80 мкг/м³).

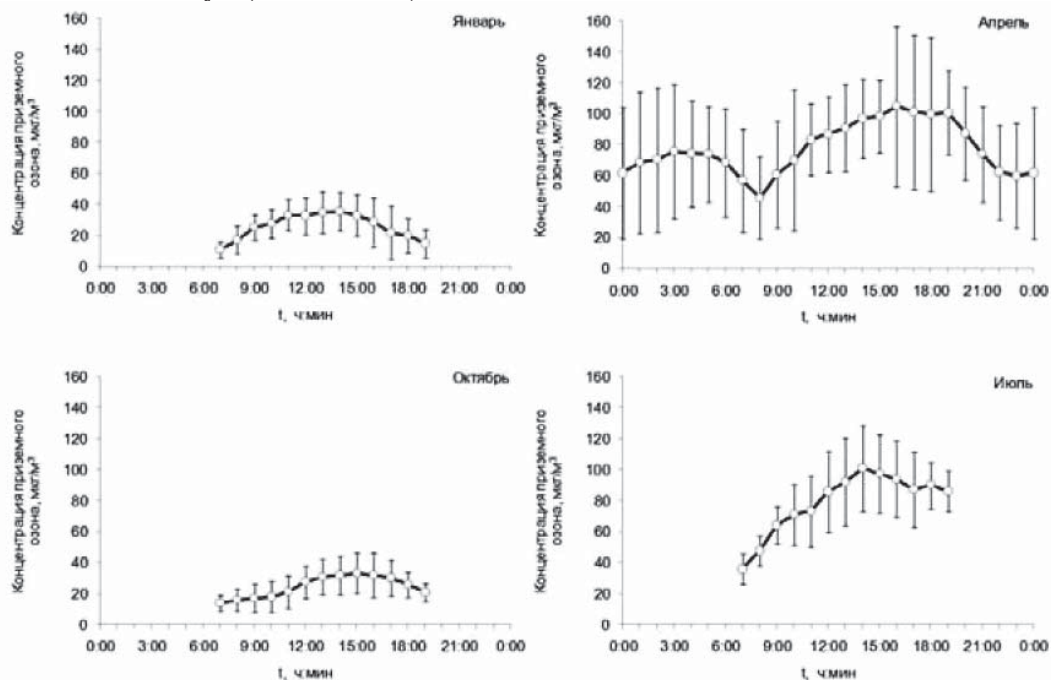


Рис. 5. Суточный ход приземной концентрации озона в Улан-Удэ за период 2009-2012 гг.

Второй максимум в ночное время часто наблюдается в атмосфере крупных промышленных центров, какими являются мегаполисы, но значения максимальных концентраций значительно меньше дневных. Для г. Улан-Удэ характерной особенностью

являются высокие концентрации ночью, сравнимые с дневными. На рис. 6 для примера приведены несколько эпизодов, при которых наблюдались высокие концентрации озона в ночные часы, иногда превышающие даже их дневные концентрации. Здесь представлены результаты синхронных измерений концентрации озона, оксида, диоксида азота и основных метеорологических параметров в эти периоды.

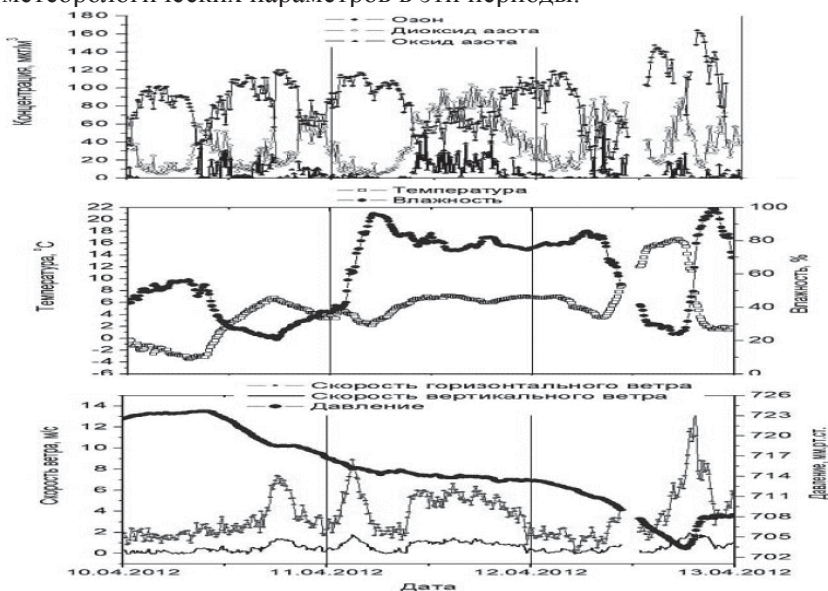


Рис. 6. Временной ход концентраций приземного озона, оксида и диоксида азота, температуры и влажности воздуха, давления, горизонтальной и вертикальной компоненты скорости ветра за период 10-13 апреля 2012 г.

Во всех эпизодах отмечается достаточно высокая корреляция с направлением и скоростью ветра, особенно с направлением ветра. Ночные максимумы чаще наблюдаются при переносе воздушных масс с западных и северо-западных направлений за счет стекания воздуха, обогащенного озоном с горных склонов, окружающих город. На рис. 7 приведена диаграмма распределения максимальных концентраций в зависимости от направлений перемещения воздушных масс.

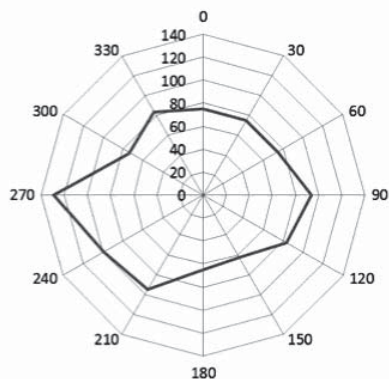


Рис. 7. Связь максимальных суточных значений концентрации приземного озона с направлением ветра.

Направление скорости ветра, при котором наблюдаются максимальные значения концентрации озона в ночные часы, соответствует поступлению воздушных масс с западных и северо-западных направлений с относительно более чистых районов города, где отсутствуют крупные промышленные объекты. Следующий рис. 8, где показана связь максимальных концентраций с направлением переноса воздушных масс, также свидетельствует о том, что максимальные концентрации чаще наблюдаются именно с этих направлений.

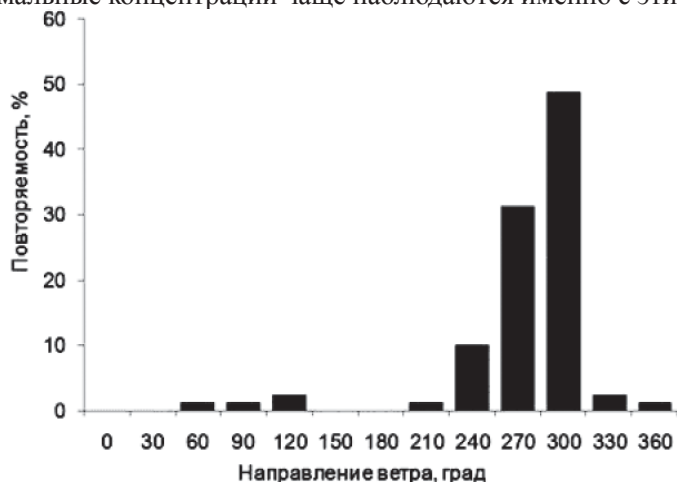


Рис.8. Зависимость максимальных дневных концентраций приземного озона от направления ветра.

Перепад высот относительно водоразделов рек Селенга и Уды составляет 750-790 м. При этом в вечерние и ночные часы возникает горно-долинная циркуляция. Вторичный ночной максимум обусловлен оседанием воздуха из вышележащих слоев, где происходит основная генерация озона за счет горно-долинной циркуляции и развитием стокового ветра. В работе [5] описаны похожие ситуации, приводящие к высоким ночным концентрациям озона на атмосферных станциях Полярного геофизического института (г. Апатиты, пос. Ловозеро).

3. Прогнозирование приземной концентрации озона для г. Улан-Удэ

Динамика приземного озона подчиняется как общеклиматическим особенностям, так и региональным особенностям. Для анализа взаимосвязи приземного озона с метеорологическими параметрами и основными предшественниками озона – окислами азота были использованы данные непрерывных измерений озона, окислов азота, метеорологических параметров за период с 2009 по май 2012 гг. для построения статистической модели прогноза максимальных уровней озона для г. Улан-Удэ на основе методов множественной нелинейной регрессии [6].

Статистические методы прогноза приземных концентраций озона в России впервые были предложены в работах [7-10] и основаны на учете наличия регрессионных связей озона с различными метеорологическими параметрами и другими предикторами, влияющими на содержание озона. В данной работе был применен дискриминантный анализ с использованием алгоритмов статистического пакета STATISTICA 6. Расчеты проводились по данным наблюдений за период с 2009 по 2012 гг. в г. Улан-Удэ. Вся выборка была разбита на «обучающую» и «независимую» выборки. Две трети ряда рассматриваются как «обучающая» выборка для построения прогностической схемы,

а оставшаяся одна треть применяется для проверки её эффективности на независимом материале (т.е. как «независимая» выборка).

Для применения методов множественного регрессионного анализа предварительно проводилась преобразование всей выборки в 2 этапа: 1) «линеаризация» каждого из предикторов с предиктантом для исключения нелинейности их связей; 2) «нормализация» выборки, т.е. преобразование выборочной функции распределения в нормальную (гауссову) со средним, равным 0, и стандартным отклонением, равным 1. Далее задача с преобразованными предикторами решается методом многомерной пошаговой регрессии. На каждой итерации этого метода ищется предиктор, имеющий наибольшую связь с предиктантом. Таким образом, определяются наиболее значимые предикторы, которые следует включить в уравнение регрессии.

В качестве предикторов рассматривались метеорологические параметры: температура, давление, влажность, скорость и направление ветра, коэффициент турбулентности, градиент температуры, газы предшественники озона – окислы азота.

Для построения регрессионного уравнения и выбора наиболее значимых предикторов были проведены расчеты для 2-х разных выборок: первая выборка была проведена по данным наблюдений ПКО за период с 2010 по 2011 гг., вторая выборка – 2011-2012 гг. Для первой выборки в качестве предикторов использовались данные наблюдений метеорологических параметров, полученные с помощью акустической метеостанции АМК за тот период, когда отмечались максимумы ПКО. Для второй выборки в качестве предикторов привлечены наземные данные стандартных метеорологических наблюдений: температуры, влажности, давления, скорости и направления ветра в г. Улан-Удэ и данные о концентрации газовых примесей предшественников озона – окислов азота.

Связь максимальных концентраций приземного озона с разными предикторами в разные периоды наблюдений использовалась для построения прогностических моделей.

Для выборки 1 получено следующее уравнение:

$$C_{O_3 \text{ MAX}} = 0,034079 + 0,562428 * [C'_{O_3 \text{ MAX}}] + 0,00897 * [T] - 0,005758 * [V] + 0,004554 * [W] + 0,002486 * [P] - 0,002633 * [D] - 0,001645 * [r] - 0,000924 * [dT/dZ] - 0,001816 * [Kh] \quad (1),$$

где: $C_{O_3 \text{ MAX}}$ – предиктант, максимальная за сутки концентрация озона;

$C'_{O_3 \text{ MAX}}$ – максимальная концентрация озона за предыдущие сутки;

V – горизонтальная скорость ветра;

W – вертикальная скорость ветра;

D – направление ветра;

P – атмосферное давление;

T – температура воздуха;

r – относительная влажность воздуха;

dT/dZ – градиент температуры;

Kh – коэффициент турбулентности.

Для выборки 2 прогностическое уравнение имеет вид:

$$C_{O_3 \text{ MAX}} = 0,028547 + 0,667569 * [C'_{O_3 \text{ MAX}}] - 0,351187 * [NO_2] - 0,200623 * [NO] + 0,000954 * [T] - 0,000930 * [P] - 0,008232 * [F] - 0,001503 * [D] + 0,009002 * [V] \quad (2),$$

где: C_{MAX} – предиктант, максимальная за сутки концентрация озона;

C'_{MAX} – максимальная концентрация озона за предыдущие сутки;

NO – концентрация оксида азота;

NO_2 – концентрация диоксида азота;

V_{14} – скорость ветра 14 часов;
 D_{14} – направление ветра 14 часов;
 P_8 – атмосферное давление в 8 часов;
 T_{14} – температура воздуха в 14 часов;
 F_{14} – относительная влажность воздуха 14 часов.

Здесь необходимо отметить, что предиктант и предикторы в уравнениях (1, 2) нормализованные безразмерные величины.

Для подтверждения успешности прогноза по формулам (1), (2) для концентраций озона, близких или превышающих ПДК, также были вычислены показатели оправдываемости опасных концентраций озона (табл. 1). Прогноз признавался успешным, если его отклонение от результата наблюдения не превышало 32 мкг/м^3 , что составляет 20 % от ПДК [6]. Для того чтобы метод прогноза мог рассматриваться годным для применения, необходимо, чтобы его качество заметно превосходило качество как климатического, так и инерционного «псевдопрогнозов» [8]. Из табл.1 видно, что показатели «статистического» прогноза превосходят соответствующие показатели «инерционного» прогноза почти во всех случаях.

Таблица 1

Характеристики качества прогноза превышений ПДК	Метод прогноза	Прогноз 1		Прогноз 2	
		для «обучающей» выборки	для «независимой» выборки	для «обучающей» выборки	для «независимой» выборки
Оправдываемость	формула (1)	100	100	100	100
	формула (2) Инерционный	86	81	88	84

Проведенный анализ результатов прогноза максимальных концентраций озона показал, что применение выбранной стохастической модели с учетом загрязнения атмосферы позволяет прогнозировать максимальные концентрации наиболее эффективно. Оценка эффективности схем по использованному для построения прогностической модели (прогноз 1, прогноз 2) и независимому материалу показала, что предсказуемость прогнозов наибольших концентраций составила 84% для прогноза 1 и 97% для прогноза 2.

Работа выполнена при финансовой поддержке междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 8, Минобрнауки РФ (Соглашение № 8886), проектов РФФИ № 12-05-98055-р_сибирь_а, № 12-05-31208 мол_а.

Выводы

1. Результаты многолетних наблюдений в г. Улан-Удэ показали, что в последние годы наблюдается рост среднегодовых концентраций озона, который превышает среднесуточную предельно- допустимую концентрацию ($\text{ПДК} = 30 \text{ мкг/м}^3$) за счет возрастающей доли выбросов автотранспорта и увеличения вклада фотохимических процессов генерации озона.

2. В атмосфере г. Улан-Удэ минимальные концентрации озона с максимумами до 40 мкг/м^3 в послеполуденные часы наблюдаются в осенние и зимние месяцы. Средне- часовые максимальные концентрации (до 100 мкг/м^3) наблюдаются в апреле-августе в дневные часы (15-18 часов), в апреле отчетливо проявляется второй максимум в суточном ходе – ночной максимум (до 80 мкг/м^3). Ночные максимумы озона в отдельные периоды превышают их максимальные дневные концентрации, что является характерной

особенностью г. Улан-Удэ. Увеличение приземной концентрации озона в ночные часы, когда отсутствуют условия для генерации озона, в первую очередь, связано с поступлением обогащенного озоном воздуха из свободной атмосферы за счет орографических особенностей рельефа г. Улан-Удэ, способствующего развитию горно-долинной циркуляции и стоковых явлений в условиях горной местности.

3. Разработан статистический метод прогноза максимальных за день концентраций приземного озона применительно к условиям г. Улан-Удэ и построены соответствующие прогностические схемы. Проведенный анализ результатов и графические материалы показали, что применение выбранной стохастической модели позволяет прогнозировать максимальные концентрации озона достаточно эффективно. Оценка эффективности схем по использованному и независимому материалу показала, что наиболее высокая предсказуемость максимальных концентраций составила 97% для прогноза, учитывающего в качестве предикторов – концентрации газов предшественников озона наряду с метеорологическими параметрами.

Литература

1. Белан Б.Д. Тропосферный озон. 3. Содержание озона в тропосфере. Механизмы и факторы, его определяющие // Оптика атмосферы и океана. 2008. Т. 21. № 7. С. 600–618.
2. Еланский Н.Ф. Исследования атмосферного озона в России в 2003-2006 гг. // Изв.РАН. Физ. атмосф. и океана. 2009. Т.45, № 2. С. 218-231.
3. Крученицкий Г.М., Звягинцев А.М., Иванова Н.С., Кузнецова И.Н. Содержание озона над Россией и прилегающими территориями в 1 квартале 2000 г. // Метеорол. и гидрол. 2000. № 6. С. 112-116.
4. Белан Б.Д., Складнева Т.К., Толмачев Г.Н. Результаты 10-летнего мониторинга приземной концентрации озона в районе Томска // Оптика атмосферы и океана. 2000. Т. 13. № 9. С. 826–832.
5. Демин В.И., Белоглазов М.И. О влиянии местных циркуляционных процессов на динамику приземного озона // Оптика атмосферы и океана. 2004. Т. 17. № 4. С. 331–333.
6. Халафян А.А. STATISTICA 6. Статистический анализ данных. М.: ООО «Бином-Пресс», 2007, 512 с.
7. Звягинцев А.М., Крученицкий Г.М. Об эмпирической модели приземной концентрации озона вблизи Москвы (г. Долгопрудный) // Известия РАН. Физика атмосферы и океана. 1996. Т. 32. № 1. С. 96–100.
8. Звягинцев А.М., Кузнецова И.Н., Шалыгина И.Ю. Статистические методы прогноза максимальных суточных концентраций приземного озона в Москве // Информационный сборник № 36. 2009. С. 153–162.
9. Звягинцев А.М., Беликов И.Б., Еланский Н.Ф., Какаджанова Г., Кузнецова И.Н., Тарасова О.А., Шалыгина И.Ю. Статистическое моделирование максимальных суточных концентраций приземного озона // Оптика атмосферы и океана. 2010. № 2. С. 1–9.
10. Шалыгина И.Ю., Кузнецова И.Н., Нахаев М.И., Звягинцев А.М., Лезина Е.А. О прогнозировании приземного озона в большом городе (на примере Москвы) // Оптика атмосферы и океана. 2007. Т. 20. № 7. С. 651–658

ОСОБЕННОСТИ ВРЕМЕННОЙ ИЗМЕНЧИВОСТИ ПРИЗЕМНОГО ОЗОНА В АТМОСФЕРЕ ПУСТЫНИ ГОБИ

Г.С. Жамсуева, А.С. Заяханов, В.В. Цыдыпов, Т.С. Бальжанов

Институт физического материаловедения СО РАН, Россия,

г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6

lrft@ipms.bscnet.ru, Lmza@mail.ru

В работе представлены результаты совместных российско-монгольских исследований приземного озона (O_3) и метеорологических параметров атмосферы пустыни Гоби, полученные в летний период 2009 г. на ст. Сайншанд ($44^{\circ}54''$ с.ш., $110^{\circ}07''$ в.д.). Выявлен особый режим поведения приземного озона в атмосфере аридных территорий, характеризующийся его дневным и ночным увеличением в суточных изменениях.

Введение

Содержание озона, который играет ключевую роль в химии и фотохимических процессах в тропосфере определяется его вертикальным переносом из верхних слоев атмосферы, а также его образованием в нижней тропосфере в результате фотохимических реакций с участием окислов азота и летучих органических соединений. Несмотря на огромный интерес к исследованиям приземного озона, механизмы его изменчивости с учетом вклада антропогенных и природных факторов остаются еще до конца не изученными [1,2].

Поэтому большой интерес представляют исследования малых газовых примесей и их взаимосвязь с метеорологическими параметрами атмосферы в различных природно-климатических условиях, особенно в атмосфере труднодоступных малонаселенных регионов, таких как обширные аридные территории Центральной Азии, в том числе пустыня Гоби, где такие исследования ранее не проводились.

В этом отношении обширные аридные территории Монголии (пустыня Восточная Гоби) представляет особый интерес, поскольку здесь отсутствует сеть станций, выполняющих мониторинг озона и других малых газовых примесей в атмосфере. С другой стороны, в последние годы актуальное значение приобретает проблема опустынивания в Центральной Азии и одними из основных объектов исследования являются исследования особенностей атмосферных процессов, приводящих к возникновению пыльных бурь и переносу пылевого аэрозоля в другие регионы.

В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований временной изменчивости приземного озона, оксидов азота и метеорологических параметров в атмосфере малонаселенных, аридных территорий Монголии (ст. Сайншанд), полученные в ходе комплексных научных экспедиций в пустыне Гоби.

1. Физико-географические особенности региона исследований и методы исследований

Пустыня Восточная Гоби – это территория, охватывающая восточную часть пустынь Центральной Азии. Она представляет собой высокую равнину, лежащую на уровне 1000 м и более. Пустыня Гоби удалена от океанов и морей, ее окружают высокие горы.

Ближайший берег Тихого океана находится на расстоянии 1000 м от восточной границы Монголии, обрамляющие пустыню хребты, сводят влияние океана к минимуму. Осадков за год выпадает менее 200 мм в восточных степных и предгорных равнинах [8]. В формирование климата района, кроме географического положения, главное влияние оказывают такие факторы, как циркуляция воздушных масс, рельеф местности и лучистая энергия Солнца. На изменение свойств воздушных масс и их циркуляции особое влияние оказывают хребты Алтай, Хангай, Хэнтий и Прихубсугулья. Общая циркуляция воздушных масс вследствие влияния этих хребтов изменяется, и формируются местные циркуляции.

Измерения концентраций приземного озона проводятся Институтом физического материаловедения СО РАН ежегодно в экспедиционном режиме в летнее время, начиная с 2005 г. Пункт наблюдения располагается в здании Гидрометеослужбы Дорногобийского аймака Монголии на ст. Сайншанд (44°54" с.ш., 110°07" в.д.) на значительном удалении от населенного пункта.

Круглосуточные непрерывные синхронные измерения концентраций приземного озона (O_3) проводятся с помощью автоматизированной системы регистрации и статистической обработки результатов измерений. Отбор проб воздуха осуществлялся на высоте 2 м от земной поверхности. В состав автоматизированной системы входят хемилуминесцентные газоанализаторы озона «З-02П1», окислов азота «Р-310» фирмы «ОПТЭК» (г. Санкт-Петербург), блок регистрации и обработки измерений. Относительная погрешность измерений не превышает $\pm 20\%$ [3,4]. Калибровка газоанализаторов осуществляется автоматически при помощи встроенных источников микропотоков. Для контроля точности измерений концентраций O_3 , NO_x периодически проводится калибровка внешним калибратором Mod. ML 8500 («Monitor Labs», США). Для измерения мгновенных значений температуры, влажности, скорости и направления ветра и турбулентных характеристик атмосферы использовалась автоматизированная ультразвуковая метеостанция «АМК-03» [5].

2. Результаты измерений

На рис. 1 представлен временной ход среднечасовых значений концентраций приземного озона и диоксида азота на ст. Сайншанд (август 2009 г.).

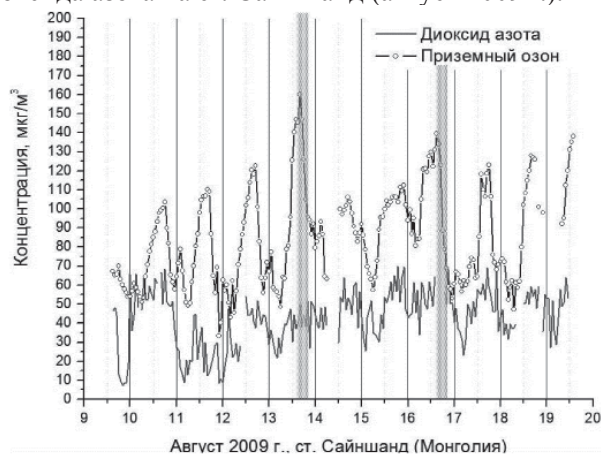


Рис. 1. Временная изменчивость приземного озона и диоксида азота (ст. Сайншанд, август 2009 г.), периоды с пыльными бурями отмечены штрихованными линиями.

Средние концентрации приземного озона и диоксида азота за весь период наблюдения составили 85 мкг/м^3 и 44 мкг/м^3 , соответственно. Отмечено, что в отдельные дни

в условиях высоких температур воздуха в приземном слое атмосферы максимальные среднечасовые концентрации озона достигали высоких значений до 160 мкг/м^3 , диоксида азота до 70 мкг/м^3 , минимальные среднечасовые значения составили для озона 37 мкг/м^3 , для диоксида азота – 10 мкг/м^3 .

На рис. 2 приведены среднечасовые вариации основных метеорологических величин в период измерений. Из рисунка видно, что во время прохождения холодного фронта (13.08.2009 г.) наблюдается резкое уменьшение температуры воздуха, увеличение влажности, снижение давления.

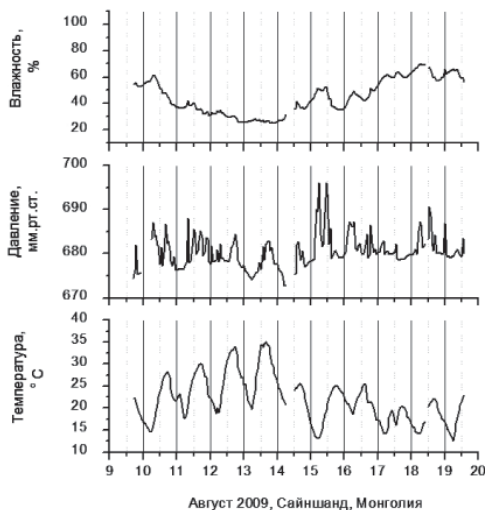


Рис. 2. Временная изменчивость метеопараметров атмосферы (ст. Сайншанд, август 2009 г.).

На следующем рисунке 3 а,б приведены вариации мгновенных значений температуры воздуха, горизонтальной и вертикальной компонент ветра в период пыльных бурь 13 и 16 августа.

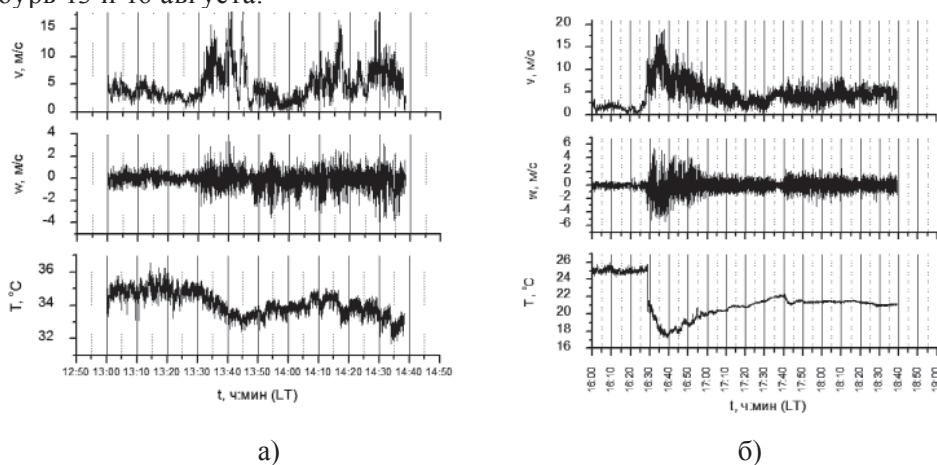


Рис. 3. Временной ход температуры воздуха (Т), горизонтальной (v) и вертикальной компонент (w) скорости ветра, компоненты скорости ветра по данным измерений: а) 13.08.2009 г.; б) 16.08.2009 г.

В период прохождения пыльных бурь отмечены высокие концентрации не только пылевого аэрозоля, но и концентраций газовых примесей. Из рисунка 1 видно, что при прохождении холодного фронта (13.08.2009 г.) короткопериодные увеличения концентрации озона могут достигать значений до 160 мкг/м^3 за счет развитой конвекции в зонах холодного фронта и переноса воздуха с вышележащих слоев атмосферы с более высоким содержанием озона. В эти периоды также наблюдались высокие концентрации диоксида азота до $60\text{-}70 \text{ мкг/м}^3$.

Сравнение суточной динамики вариаций концентраций приземного озона и диоксида азота показывает, что в целом характер изменения их концентрации совпадает и определяется преимущественно циркуляционными процессами. Это свидетельствует о едином механизме их поступления в район наблюдений, изменения концентрации озона, окислов азота в регионе, где отсутствуют значительные антропогенные и естественные источники, предшественники озона, связаны в основном с процессами переноса воздушных масс.

Суточный ход среднечасовых значений концентраций приземного озона, усредненный за все время наблюдений, имеет минимальные значения 55 мкг/м^3 в утренние часы (06 час) в период восхода солнца, затем наблюдается увеличение концентрации озона до 133 мкг/м^3 в дневные часы, максимальные концентрации за весь период наблюдения достигали значений $150\text{-}160 \text{ мкг/м}^3$. При отсутствии антропогенных источников загрязнения атмосферы суточный ход концентрации озона обусловлен внутрисуточной динамикой слоя перемешивания и слоя ночной температурной инверсии вблизи земной поверхности. При интенсивном вертикальном перемешивании воздуха, наиболее сильном в послеполуденные часы, озон естественного происхождения, поступающий из свободной тропосферы, способен увеличить уровень озона до $100\text{-}150 \text{ мкг/м}^3$ [6]. Кроме того, в условиях повышенной солнечной активности в присутствии фотохимически активных реагентов происходит дополнительное фотохимическое образование озона, которое зависит как от метеорологических факторов, так и от концентраций загрязнителей. При достаточно высоких наблюдаемых концентрациях диоксида азота в атмосфере пустыни Гоби следовало ожидать усиление процессов фотодиссоциации NO_2 в дневные часы с образованием атомарного кислорода, затем и приземного озона.

Однако в наших экспериментах участие окислов азота в реакциях фотолиза и окисления с образованием или разрушением озона обнаружить не удалось. Окись азота, как промежуточный продукт реакций фотолиза, при измерениях на ст. Сайншанд не проявляется или его уровни ниже порога регистрации газоанализатора Р-310, которая с учетом погрешности определения не превышают 4 мкг/м^3 . При этом возможно, что при достаточно высокой скорости образования и окисления оксида азота не происходит его накопление в атмосфере.

В ночные часы значительно возрастает интенсивность (а также мощность) ночных инверсий, препятствующих притоку озона из свободной тропосферы в приземный слой, что приводит к уменьшению ночной концентрации озона, увеличивается сток на поверхность, уменьшается время жизни озона в приземном слое атмосферы. При этом скорость разрушения озона за счет стока на земную поверхность не так высока, как в континентальных районах тропических и умеренных широт с активной вегетацией, о чем свидетельствуют относительно высокие уровни ночных концентраций озона (55 мкг/м^3). Подобное поведение слабого разрушения озона в засушливых районах, в частности в пустыне Сахара также отмечено в работе [7].

Судя по имеющимся публикациям, к сожалению, практически отсутствуют данные о концентрациях других фотохимически активных примесей в атмосфере аридных

территорий, необходимые для сопоставления и анализа поведения приземного озона и других малых газовых примесей, предшественников озона. Возможно, существует и другой источник образования озона – озон генерируется на песчаной земной поверхности гипотетическим механизмом, связанным со статическим электричеством в условиях интенсивного солнечного излучения и слабого ветра.

На основании анализа метеорологических и синоптических процессов и экспериментальных исследований малых газовых примесей в атмосфере пустыни Гоби отмечено значительное повышение концентрации приземного озона и диоксида азота при южном и юго-восточном направлении ветра, из-за возможного переноса атмосферных примесей из загрязненных областей Китая. Также отмечен рост концентраций примесей при юго-западном направлении ветра, но зависимость менее слабая.

Анализ фондовых данных радиозондовых измерений за 3 года на ст. Сайншанд свидетельствуют об образовании мощных струйных течений в этом регионе. Если считать за нижний предел скорости струйных течений 30 м/с, то частота появления струйных течений по данным радиозондирования в мае составила 62%, в июне 47%, в июле 42% времени наблюдений. В этот период года в районе широт 30-45° с.ш. часто наблюдаются мощные субтропические струйные течения, которые могут приводить к разрыву тропопаузы и переносу стратосферного озона в тропосферу.

Данные спутникового зондирования за летние месяцы также подтверждают высокие концентрации тропосферного озона на этих широтах, причем высокие концентрации отмечены именно в зоне субтропического струйного течения (http://acdb-ext.gsfc.nasa.gov/Data_services/cloud_slice/data_archive), что является следствием в первую очередь интенсивного стратосферно-тропосферного обмена на этих широтах за счет субтропических течений.

Кроме того, в увеличении содержания озона в дневные часы существенную роль играют и особые метеорологические условия, определяющие режим турбулентного перемешивания (конвективные и адвективные процессы). Высокая солнечная инсоляция, и как следствие высокая поглощательная способность земной поверхности в условиях отсутствия растительного покрова приводят к усилению турбулентных процессов в дневные часы (рис. 4).

Интенсивность турбулентных движений (рис. 4а) днем в атмосфере аридных и полупустынных территорий в 5-7 раз больше, чем в атмосфере влажного климата оз. Байкал и достигает максимальных значений 3,5 м²/с² на ст. Сайншанд и 2,5 м²/с² на ст. Баруун-Урт.

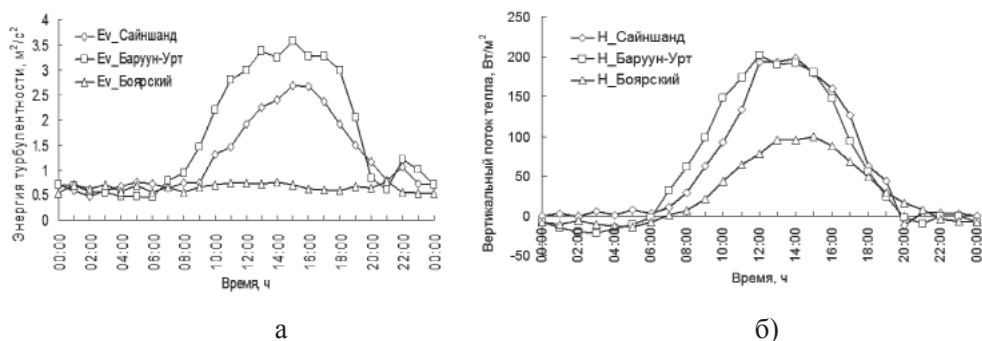


Рис. 4а,б. Суточная изменчивость турбулентных характеристик атмосферы резко-континентального (ст. Баянск) (июль 2009 г.), полупустынного (ст. Баруун-Урт июль 2007 г.) и аридного (ст. Сайншанд август 2009 г.) климатов; а) полная энергия турбулентных движений, б) вертикальный поток тепла.

Развитая турбулентность в условиях жаркого аридного климата вызвана в первую очередь конвекцией воздуха, способствующей росту кинетической энергии пульсационных движений. Вертикальный поток тепла, представленный на рисунке 4б, характеризующий конвективные потоки, в пустыне Гоби в дневное время выше, чем на Байкале в 2-3 раза [7].

В условиях повышенной солнечной активности и высоких температур в присутствии фотохимически активных реагентов создаются благоприятные условия для фотохимической генерации озона, которые зависят как от метеорологических факторов, так и от концентраций загрязнителей. Как отмечено в работе [4], вклады фотохимического и тропосферного источников озона в поясе 30-60° с.ш. примерно равны, что в совокупности могут обеспечить повышение уровней озона до значений 160 мкг/м³ и выше.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Программы Президиума РАН № 4.12, Минобрнауки РФ (Соглашение № 8886) и грантов РФФИ № 11-05-92219-Монг_а, № 12-05-31208 мол_а.

Литература

1. Ровинский Ф.Я., Егоров В.И. Озон, окислы азота и сера в нижней тропосфере. Л.: Гидрометеиздат, 1986. 184 с.
2. Звягинцев А.М., Крученицкий Г.М. О пространственно-временных связях приземной концентрации озона в Европе // Известия РАН. Физика атмосферы и океана. 1997. Т. 33. № 1. С. 104-113.2.
3. Zhamsueva G.S., Zayakhanov A.S., Tsydypov V.V., Ayurzhanaev A.A. Azzaya D., Oyunchimeg D. Assessment of small gaseous impurities in atmosphere of arid and semi-arid territories of Mongolia // Atmospheric Environment. 2008. V. 42. No 3. P. 582-587.
4. Жамсуева Г.С., Заяханов А.С., Цыдыпов В.В., Аюджанаев А.А., Азая Д., Оюнчимег Д. Экспериментальные исследования малых газовых составляющих атмосферы аридных и полуаридных территорий Монголии // Оптика атмосферы и океана. 2008. Т. 21. № 3. С.273-277.
5. Азбукин А. А., Богушевич А. Я. и др. Автоматизированный ультразвуковой метеорологический комплекс АМК-03 // Метеорология и гидрология, 2006. № 11. - С. 89-97.
6. Звягинцев А.М., Кузнецова И.Н. Изменчивость приземного озона в окрестностях Москвы: результаты десятилетних регулярных наблюдений // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2002. Т.38. №4. С.486-495.
7. Арлетт Васси. Атмосферный озон. М.: Мир, 1968. 83 с.
8. Дементьева А.Л., Жамсуева Г.С., Заяханов А.С., Цыдыпов В.В. Ветровой режим и особенности атмосферной циркуляции в пустыне Гоби // Оптика атмосферы и океана. 2009. Т. 22. № 6. С.273-277.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБРАБОТКИ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИЗЕМНОГО ОЗОНА В ГАО НАНУ (2008 ГОД)

А.В. Переход, Я.О. Романюк, М.Г. Сосонкин

Главная астрономическая обсерватория НАН Украины
03680, ГСП, ул. Академика Заболотного 27

Резюме: Приведены данные статистического анализа измерений приземной концентрации озона, проведенных в ГАО НАНУ, г. Киев, в 2008 г.

В Главной астрономической обсерватории НАН Украины (ГАО НАНУ), которая находится на юго-западной окраине г. Киева, с осени 2006 г. начат мониторинг концентрации приземного озона с использованием озонометра Thermo 49i. Забор пробы воздуха производится на высоте около 3 м над землей на северо-восточной стене башни телескопа (имеющей цилиндрическую форму), недалеко от деревьев (обсерватория находится на территории Голосеевского леса). Метеорологические данные, использованные для корреляционного анализа, а именно: значения температуры, относительной влажности, скорости и направления ветра, точки росы получены при помощи автоматической метеостанции Vaisala WXT 510, находящейся неподалёку (расстояние от озонометра — около 300 м, высота от поверхности земли примерно 15 м).



Рис. 1. Местоположение прибора 49i ГАО НАНУ севернее малой окружной дороги в южной части города Киева и роза ветров.

В 2008 метеорологическом году (с декабря 2007 г. по ноябрь 2008 г. включительно) озонометр работал относительно стабильно (330 дней, или 90 % исследуемого периода). Од-

нако с середины марта по середину апреля, а также в течение трех суток в июне измерения не проводились. Отмечено и ряд сбоя в показаниях озонметра в другое время (см. Таб. 1).

Таблица 1

Начало лакуны	Конец лакуны	Отрицательные значения	Млрд ⁻¹	Начало сбоя	Конец сбоя
	—	18 декабря, 10:30	-3.52		
17 марта, 15:15	14 апреля, 15:52	6 мая, 9:30	-193.78		
		22 мая, 6:45 7:00 7:15	-0.01 -0.23 -0.06		
				6 июня, 18:45	8 июня, 18:30
26 июня, 13:15	26 июня, 14:45				
6 сент., 11:00	6 сент., 12:30				
		14 сент., 23:00 23:15	-0.46 -0.46		
		24 ноября, 1:00	-29.71		

Количественные показатели концентраций озона в течение исследуемого периода показаны на рис. 2. Полученные данные свидетельствуют о благополучном состоянии качества воздуха на территории ГАО — зарегистрировано лишь несколько единичных случаев превышения концентрации в 90 млрд⁻¹ (так называемый информационный порог (ИП), превышение которого, согласно европейским нормам, влечет необходимость оповещения об этом населения). Ближайшие возможные для ГАО загрязнители воздуха — службы клинической больницы (~0.5 км к юго-западу) и Большая окружная дорога (БОД, ~1 км к югу). Всего за год было получено 8814 почасовых значений O_3 . Из них в двух третях случаев концентрация озона не превышала 40 млрд⁻¹. Лишь в 14-ти случаях этот показатель превышал 80 млрд⁻¹, в том числе в трёх случаях достигал ИП. Максимальное значение концентрации озона, зарегистрированное на территории ГАО, достигало 92.8 млрд⁻¹.



Рис. 2. Распределение почасовых концентраций озона на территории ГАО НАН Украины в 2008 г.

Суточная динамика концентрации приземного озона (млрд⁻¹) для каждого месяца показана на рис. 3 (для каждого месяца, почасово; соответствующие числовые данные показаны в таблице 2).

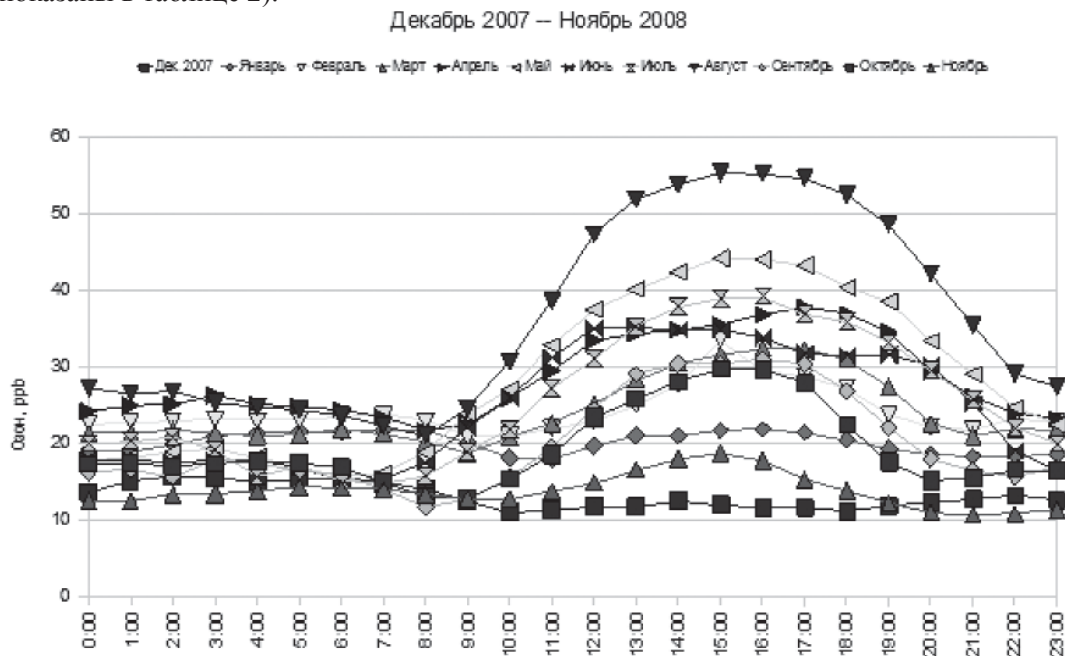


Рис. 3. Изменение суточных концентраций озона.

Таблица 2. Среднемесячные концентрации озона в различные часы суток

Время	Дек. 2007	Январь	Февраль	Март	Апрель	Май	Июнь	Июль	Август	Сентябрь	Октябрь	Ноябрь
0:00	13.53	18.93	22.43	21.18	24.07	17.69	17.75	19.78	27.13	16.07	17.18	12.39
1:00	15.05	18.88	22.62	21.27	24.84	18.09	17.64	20.18	26.37	16.44	17.25	12.39
2:00	15.61	19.68	22.77	21.65	24.99	18.83	17.51	20.68	26.64	15.45	16.93	13.26
3:00	15.32	20.94	23.07	21.17	26.13	19.19	17.6	19.06	25.2	17.82	17.24	13.3
4:00	14.87	21.17	22.87	20.84	25.06	18.01	17.72	15.51	24.67	17.35	17.55	13.66
5:00	15.27	21.4	22.94	21.05	24.69	16.76	16.77	16.86	24.28	16.36	17.3	14.22
6:00	15.4	21.46	23.33	21.77	24.35	15.62	15.09	15.07	23.48	15.76	16.77	14.03
7:00	14.78	21.61	23.66	21.09	23.27	15.93	15.2	14.64	22.21	13.92	14.86	13.84
8:00	13.92	21.55	22.89	20.02	21.58	18.73	17.42	15.66	20.93	11.65	12.99	13.27
9:00	12.35	19.9	20.78	18.63	22.44	23.77	21.95	18.8	24.42	12.54	12.78	12.62
10:00	10.94	18.05	20.86	20.64	25.75	26.88	25.83	21.75	30.64	15.47	15.28	12.66
11:00	11.22	17.82	21.88	22.48	29.34	32.69	31.09	27.07	38.54	19.37	18.39	13.66
12:00	11.7	19.55	22.8	24.99	33.34	37.33	34.94	30.93	47.24	24.41	23.33	14.73
13:00	11.69	20.88	24.89	28.11	34.24	39.98	35.08	35.13	51.74	28.92	25.68	16.42
14:00	12.35	20.91	27.55	30.36	34.7	42.24	34.73	37.71	53.7	30.33	27.95	17.88
15:00	11.88	21.58	33.4	31.49	35.35	44.1	34.77	38.81	55.24	30.34	29.61	18.59
16:00	11.57	21.75	29.31	32.28	36.72	43.89	33.69	39.03	55.1	30.93	29.47	17.65
17:00	11.58	21.33	28.65	32.11	37.7	43.11	31.69	36.78	54.49	30.25	27.77	15.15
18:00	10.99	20.27	27.14	30.95	36.85	40.24	31.32	35.77	52.4	26.75	22.33	13.67
19:00	11.73	19.15	23.65	27.32	34.52	38.4	31.43	33.04	48.45	21.91	17.49	12.15
20:00	12.19	18.46	22.06	22.47	29.3	33.27	30.21	29.44	42.09	17.86	15.03	10.95
21:00	12.65	18.14	21.63	20.89	25.96	28.93	25.15	25.56	35.36	16.34	15.43	10.55
22:00	13.05	18.29	23.2	21.8	23.89	24.59	18.89	21.95	28.98	15.53	16.4	10.78
23:00	12.48	18.38	22.57	21.71	23.04	22.34	16.4	19.84	27.3	16.63	16.32	11.27

На рис. 3 отчетливо прослеживается увеличение концентрации приземного озона днем, особенно — в жаркое время года (май — август). Утренний минимум (около 7 часов утра), характерный для центра городов-мегаполисов [5], слабо выражен, что, по-видимому, связано с появлением сильных антропогенных предикторов озона в местах его регистрации. Следовательно, влияние БОД на территорию, занимаемую ГАО, полностью нивелируется километровой полосой леса.

На рис. 4 показаны почасовая динамика концентрации озона за сутки, усредненная по каждому из кварталов метеорологического 2008 года, а также соответствующие усредненные данные за весь год. Весенний максимум заметен, но более выражен на рис. 3.

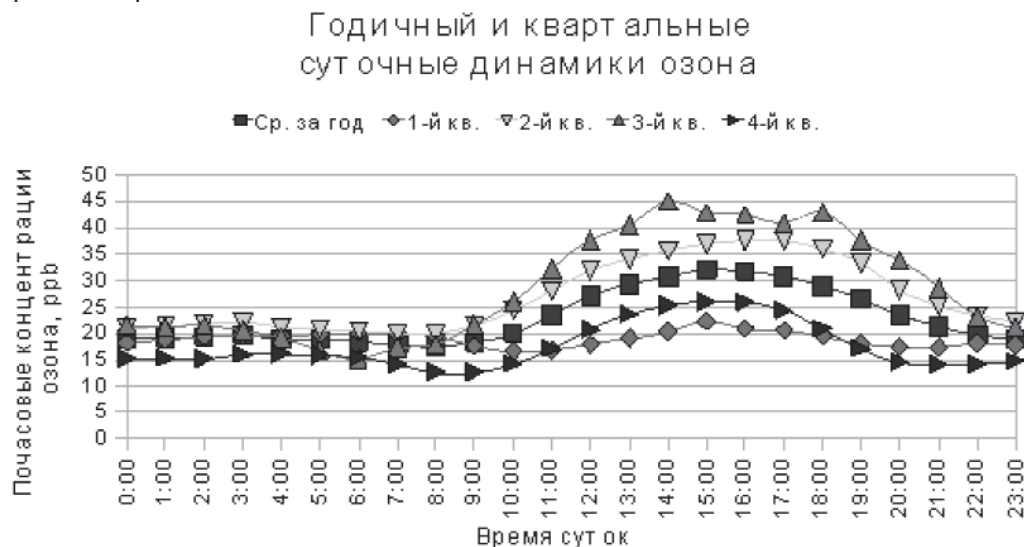


Рис. 4. Поквартальная суточная динамика озона.

В работе [5] подчеркивается, что одним из самых значительных факторов, влияющих на содержание озона, является его количество в предыдущий день. Наши вычисления (сравнивались максимальные за сутки, среднесуточные и минимальные за сутки значения для соответствующих периодов) подтвердили этот вывод, как для зимних, так и летних месяцев — соответствующие коэффициенты корреляции показаны в таб. 3 и 4.

Располагая данными лишь метеорологических предикторов (прогнозирующих параметров, при помощи которых моделируется значение определённой величины наперед), мы по разным причинам не могли учитывать такой важный (по мнению авторов работы [5]) фактор, как метеорологический потенциал загрязнения, а именно интегральный показатель, учитывающий климатические условия, рельеф местности, застройку и пр. Поэтому в данной работе рассмотрено лишь возможное влияние на содержание приземного озона таких метеорологических параметров, как температура, относительная влажность, точка росы, скорость и направление ветра.

Таб. 3 Зимние месяцы			Таб. 4 Летние месяцы		
	О _з , предыдущий день			О _з , предыдущий день	
	Максимальное	Средесуточное		Максимальное	Средесуточное
Максимальное	0.6989	0.6570	Максимальное	0.6205	0.6414
Средесуточное	*	0.6990	Средесуточное	*	0.6906

* Вычисления не производились

Для проверки степени предикации вышеуказанной системы параметров были использованы элементы корреляционного анализа [2]. Была предпринята попытка определить степень зависимости минимального и максимального значения озона за сутки, а также его среднесуточного значения от: 1) минимальной, 2) максимальной, 3) среднесуточной температур, 4) минимальной относительной влажности [5], а также скорости и направления ветра в 0^h и 12^h и произведения двух последних параметров. Коэффициент корреляции вычислялся по формуле

$$\hat{r} = \frac{\sum_i^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_i^n (x_i - \bar{x})^2 \sum_i^n (y_i - \bar{y})^2}}.$$

Полученные значения (в случае, если они оказывались близкими к нулю) проверялись согласно критерию [1, сс. 66-67], а именно, если величина $(\hat{r})\sqrt{n-2} / \sqrt{1-\hat{r}^2}$ оказывалась меньше $t_{0.05}(n-2)$ [здесь $t_{0.05}(n-2)$ — 5%-я точка распределения Стюарта с $n-2$ степенями свободы].

Для анализа были выбраны два квартала — зимний (декабрь 2007 г. — февраль 2008 г.) и летний (июнь — август 2008 г.) В этом случае $n=90$, и $t_{0.05}=2$ [4]. Из уравнения $\frac{\hat{r} * \sqrt{90}}{\sqrt{1-\hat{r}^2}} < 2$ получаем $\hat{r} < 0.2$. Эта оценка свидетельствует о том, что в рассматриваемом

случае для всех значений $\hat{r} < 0.2$ корреляция между исследуемыми величинами практически отсутствует. Для вышеперечисленных пар были вычислены коэффициенты корреляции. Они указаны в таблице 5 (зима) и таблице 6 (лето).

Доверительные интервалы для истинного значения коэффициента r можно получить, основываясь на предположении о нормальном распределении $\hat{r}$. Границы интервала $[r_1, r_2]$ вычислялись по формуле (1.10) из [2]

$$r_{1,2} = \hat{r} + \frac{\hat{r}(1-\hat{r}^2)}{2n} \pm U_{\alpha/2} \frac{1-\hat{r}^2}{\sqrt{n}}.$$

Проверка нормальности распределения по асимметрии и эксцессу в случае умеренно больших объемов выборок ($n \geq 50$; у нас $n \approx 90$) осуществлялись по методике, изложенной в [1] с использованием [3]. Нормальность распределения подтвердилась. Интервалы вычислялись для каждой пары исследуемых на корреляцию величин, кроме тех случаев, где $(\hat{r}) < 0.2$ (см. выше). Результаты показаны в табл. 5.

Таб. 5. Коэффициенты корреляции, зима (декабрь 2007 — февраль 2008 гг.)

	О з о н		
	Минимальное	Среднесуточное	Максимальное
Т (среднее за сутки)	0.0748	0.2156 (0.217 ± 0.017)	0.3860 (0.388 ± 0.016)
Т (мин)	0.2471 (0.248 ± 0.017)	0.0673	0.2781 (0.280 ± 0.017)
Т (макс)	0.1524	0.2876 (0.289 ± 0.017)	0.4667 (0.469 ± 0.014)
Миним. отн.влажн.,%	-0.3853 (-0.383 ± 0.016)	-0.5348 (-0.533 ± 0.013)	-0.5826 (-0.580 ± 0.012)
Скор. ветра в 0 часов	0.2562 (0.257 ± 0.017)	0.2993 (0.301 ± 0.017)	0.3173 (0.319 ± 0.016)
Скор. ветра в 12 часов	0.2848 (0.286 ± 0.017)	0.2925 (0.294 ± 0.017)	0.2062 (0.208 ± 0.018)
Напр. ветра, 0 час.	0.0558	0.2163 (0.217 ± 0.017)	0.286 (0.287 ± 0.017)
Напр. ветра, 12 час.	0.0258	0.0790	0.123
(Скор. ветр.) * (напр.), 0 час.	0.2272 (0.229 ± 0.017)	0.2993 (0.301 ± 0.017)	0.3173 (0.319 ± 0.016)
(Скор. ветр.) * (напр.), 12 час.	0.2516 (0.253 ± 0.017)	0.3225 (0.324 ± 0.016)	0.2942 (0.296 ± 0.017)

Таб. 5. Коэффициенты корреляции, лето (июнь — август 2008 гг.)

	О з о н		
	Минимальное	Среднесуточное	Максимальное
Т (среднее за сутки)	0.4318 (0.434 ± 0.015)	0.7380 (0.740 ± 0.008)	0.7360 (0.738 ± 0.008)
Т (мин)	0.4362 (0.438 ± 0.015)	0.6420 (0.644 ± 0.011)	0.6123 (0.614 ± 0.011)
Т (макс)	0.4049 (0.407 ± 0.015)	0.7612 (0.763 ± 0.008)	0.7969 (0.797 ± 0.007)
Миним. отн.влажн.,%	-0.3162 (-0.315 ± 0.017)	-0.5991 (-0.597 ± 0.012)	-0.6304 (-0.628 ± 0.011)
Скор. ветра в 0 часов	0.2333 (0.235 ± 0.017)	0.0920	-0.0162
Скор. ветра в 12 часов	0.3314 (0.333 ± 0.016)	0.2670 (0.268 ± 0.017)	0.0782
Напр. ветра, 0 час.	0.0124	-0.0508	-0.1118
Напр. ветра, 12 час.	0.0527	0.1027	0.0619
(Скор. ветр.) * (напр.), 0 час.	0.1316	-0.0069	-0.0926
(Скор. ветр.) * (напр.), 12 час.	0.1795	0.1859	0.0601

Также были попарно вычислены коэффициенты корреляции между концентрацией озона в данный день и в предыдущий (т.н. инерция). Они демонстрируют высокую степень взаимосвязи обеих величин, особенно зимой ($r \sim 0.7$) и несколько меньше летом (от 0.62 до 0.69). Т.о., инерция озона оказалась вторым по важности предиктором.

Согласно нашим расчетам, главным фактором, определяющим величину концентрации озона, оказалось значение максимальной температуры за сутки, и несколько меньше — её среднесуточное значение, особенно летом. На втором месте по важности — концентрация озона в предыдущие сутки (оба коэффициента достаточно близки к единице). Корреляция положительна, т.е. рост одной переменной вызывает рост другой. Это свидетельствует о том, что в обоих случаях изменение значений одной переменной происходит одновременно с пропорциональным изменением значения второй переменной. Наоборот, для пары “минимальная относительная влажность—концентрация озона” корреляция отрицательна, а это означает, что при росте значений относительной влажности концентрация озона падает.

Взаимосвязь между концентрацией озона и скоростью ветра, а также его направлением практически не играет роли, а это свидетельствует об отсутствии влияния БОД на локальные фотохимические процессы на территории ГАО.

В 2012 году была проведена градуировка 49i с помощью генератора озона 652UC-02 Укрметрстандарт, данные показаны в таблице 6.

Таблица 6. Оценочная градуировка озонометра 49i.

Расчетное значение (млрд ⁻¹)	180	91	47	25,0	14,0
Показание 49i (млрд ⁻¹)	168	86	44	23,5	13,1

Литература

1. С. А. Айвазян, И. С. Енюков, Л. Д. Мешалкин. Прикладная статистика. Основы моделирования и первичная обработка данных. - М.: Финансы и статистика. 1983. 472 с.
2. С. А. Айвазян, И. С. Енюков, Л. Д. Мешалкин. Прикладная статистика. Исследование зависимостей. - М.: Финансы и статистика. 1985. 488 с.
3. Л. Н. Большев, Н. В. Смирнов. Таблицы математической статистики. - М.: Наука. 1965. 476 с.
4. О. Н. Кассандрова, В. В. Лебедев. Обработка результатов наблюдений. - М.: Наука. 1970. 104 с.
5. И. Ю. Шалыгина, И. Н. Кузнецова, М. И. Нахаев и др. О прогнозировании приземного озона в большом городе (на примере Москвы) // Оптика атмосферы и океана. 2007. Т. 20. № 7. С. 651-658.

ПРИЗЕМНЫЙ ОЗОН В УСЛОВИЯХ АНОМАЛЬНОГО ЛЕТА 2010 Г. В СРАВНЕНИИ С 2011 Г. ПО ИЗМЕРЕНИЯМ В ОБНИНСКЕ

Н.В. Терев¹, Л.И. Милехин, В.Л. Милехин, В.Д. Гниломедов, Д.Р. Нечаев,
Л.К. Кулижникова, В.В. Широков

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Научно-производственное объединение «Тайфун», Калужская обл., г. Обнинск, ул. Победы, 4

¹tereb@typhoon.obninsk.ru

Резюме: Приведены и проанализированы результаты измерений приземных концентраций озона, окислов азота, монооксида углерода, суммы неметановых углеводородов и аэрозольной оптической толщи в г. Обнинске (55,1° с.ш. 36,6° в.д.) в теплый период 2010 и 2011 гг. Повышенные концентрации приземного озона в Обнинске в июле-августе 2010 г. по сравнению с аналогичным периодом 2011 г. были вызваны более высокими приземными температурами и более высокими концентрациями соединений – предшественников озона. Несколько очень высоких значений концентрации приземного озона в августе 2010 г., превышающих 200 мкг/м³, связаны с приходом в Обнинск воздушных масс из мест торфяных и лесных пожаров, что вызвало резкое увеличение приземных концентраций окислов азота, монооксида углерода и углеводородов.

1. Введение

В данной работе исследуется поведение концентрации приземного озона в Обнинске (55,1° с.ш. 36,6° в.д.) за период май-сентябрь 2010 г. в зависимости от изменений метеопараметров, некоторых предшественников озона и компонентов, входящих в атмосферный озоновый цикл. Там, где это будет целесообразным, для сравнения будут использоваться измерения 2011 г. за этот же период и в этих же точках. Обнинск интересен для такого исследования: находится в зеленой зоне, примерно в 100 км от московского мегаполиса и областного центра, немногим более 100 тыс. населения, отсутствует крупная химическая и металлургическая промышленность, но присутствует большое количество автотранспорта.

2. Контролируемые параметры и инструментальное обеспечение

Контролируемые параметры и использованное приборное обеспечение при измерениях в летний сезон 2010 г. приведены в табл. 1. Перечисленное в таблице оборудование, за исключением спектрофотометра Brewer MkII, располагалось на территории ВММ-300. Спектрофотометр Brewer MkII располагался на основной территории ФГБУ «НПО «Тайфун», примерно в 1,5 км от ВММ-300, что для измерений аэрозольной оптической толщи и экспозиций солнечного излучения значения не имеет.

Озонометр 49i располагался несколько в стороне (около 100 м) от оборудования, входившего в состав станции МР-28, но для анализа использовались его данные,

поскольку они не имели пропусков в отличие от озонметра Ф-105. Временной ход среднечасовых значений концентрации приземного озона (далее [O₃]) по обоим озонметрам хорошо повторял друг друга: показания 49i относительно Ф-105 в среднем были выше всего на 2,5 мкг/м³, а коэффициент корреляции R составил 0,97. Специальное исследование, проведенное в 2011 г., когда 49i и Ф-105 (но другой экземпляр) три месяца работали в одной точке, также показало более глубокие ночные минимумы [O₃] и более отчетливые максимумы днем по измерениям Ф-105, чем по измерениям 49i. Величина завышения/занижения зависит от времени суток; осредненное максимальное значение составляет 4 мкг/м³ для ночного завышения и 1 мкг/м³ для дневного занижения. Причина этого пока не выяснена.

3 Результаты измерений

Среднечасовые значения аэрозольной оптической толщи на длине волны 320 нм (далее АОТ320) и приземных концентраций озона, окислов азота (далее [NO] и [NO₂]), монооксида углерода (далее [CO]) и суммы неметановых углеводородов (далее [ΣCH]) приведены на рис. 1.

Табл. 1. Измеряемые параметры и приборное оснащение

Измеряемый параметр	Приборное оснащение	Производитель	Примечание	Погрешность
Приземная концентрация озона	Озонметр 49i	Termo Electron Corporation	Оптический	1
	Озонметр Ф-105	ОПТЭК	Оптический	2
Дневная экспозиция суммарной солнечной радиации	Спектрофотометр Brewer MKII	SCI-TEC Instruments Inc.	Прямые измерения	3
Аэрозольная оптическая толщина на длине волны 320 нм	Спектрофотометр Brewer MKII	SCI-TEC Instruments Inc.	Озоновая и релеевская оптическая толщина вычитается из суммарной оптической толщи	4
Скорость и направление ветра, температура, относительная влажность	Метеокомплекс ВММ-300		Уровни, м: - скорость и направление ветра: 8, 121 и 301; - температура: 2, 121 и 301; - относительная влажность: 2.	5

Измеряемый параметр	Приборное оснащение	Производитель	Примечание	Погрешность
Приземная концентрация оксида углерода	К-100	ОПТЭК	Электрохимический	6
Приземная концентрация окислов азота	P-310A	ОПТЭК	Хемилюминесцентный	7
Приземная концентрация неметановых углеводородов	Гамма-ЕТ	ЭТЭК	Пламенно-ионизационный	8

Предел основной погрешности измерений:

1. В техдокументации определена только воспроизводимость – 1 ppb. Абсолютная погрешность определяется в основном погрешностью калибровочных газовых смесей и, по-видимому, совпадает с погрешностью Ф-105.

2. 20% в интервале до 100 мкг/м³, ($14 + 0,06 \cdot C_x$) мкг/м³ в интервале от 100 до 1000 мкг/м³, C_x – измеренная концентрация O₃.

3. 5 – 10% (в техдокументации отсутствует, здесь приведена оценка на основе возможностей абсолютной фотометрии).

4. 0,02 (в техдокументации отсутствует, здесь приведена оценка на основе сравнений приборов этого типа со специализированными измерителями оптической толщины).

5. По скорости ветра 0,5 м/с; по направлению ветра 10°, по температуре 0,3°, по влажности 3 процентных пункта.

6. 0,6 мг/м³ в интервале 0-3 мг/м³ и 20% в интервале 3,0-50 мг/м³.

7. 20 мкг/м³ в интервале 0-80 мкг/м³ и 25% в интервале 80-1000 мкг/м³.

8. 1,0 мг/м³ в интервале 0-5 мг/м³ и 20% в интервале 5-100 мг/м³.

На этом же рисунке указан интервал, когда в Обнинске наблюдалась особо интенсивная дымовая мгла от лесных и торфяных пожаров. В этот период максимальные значения АОТ320 увеличились с 1,3-1,5 в июне-июле до практически 4, происходят также всплески [NO₂] и [NO] и предшественников озона – [CO] и летучих неметановых углеводородов [ΣCH]. На период дымовой мглы приходится никогда ранее не наблюдавшиеся в Обнинске значения [O₃], превышающие 200 мкг/м³. Статистические данные о [O₃] в мае-сентябре 2010 г. в сравнении с этим же периодом 2011 г. приведены в табл. 2. В табл. 3 приведены некоторые статистические данные о концентрациях предшественников приземного озона и окислах азота. В обеих таблицах погрешности средних значений приведены для доверительной вероятности 0,95.

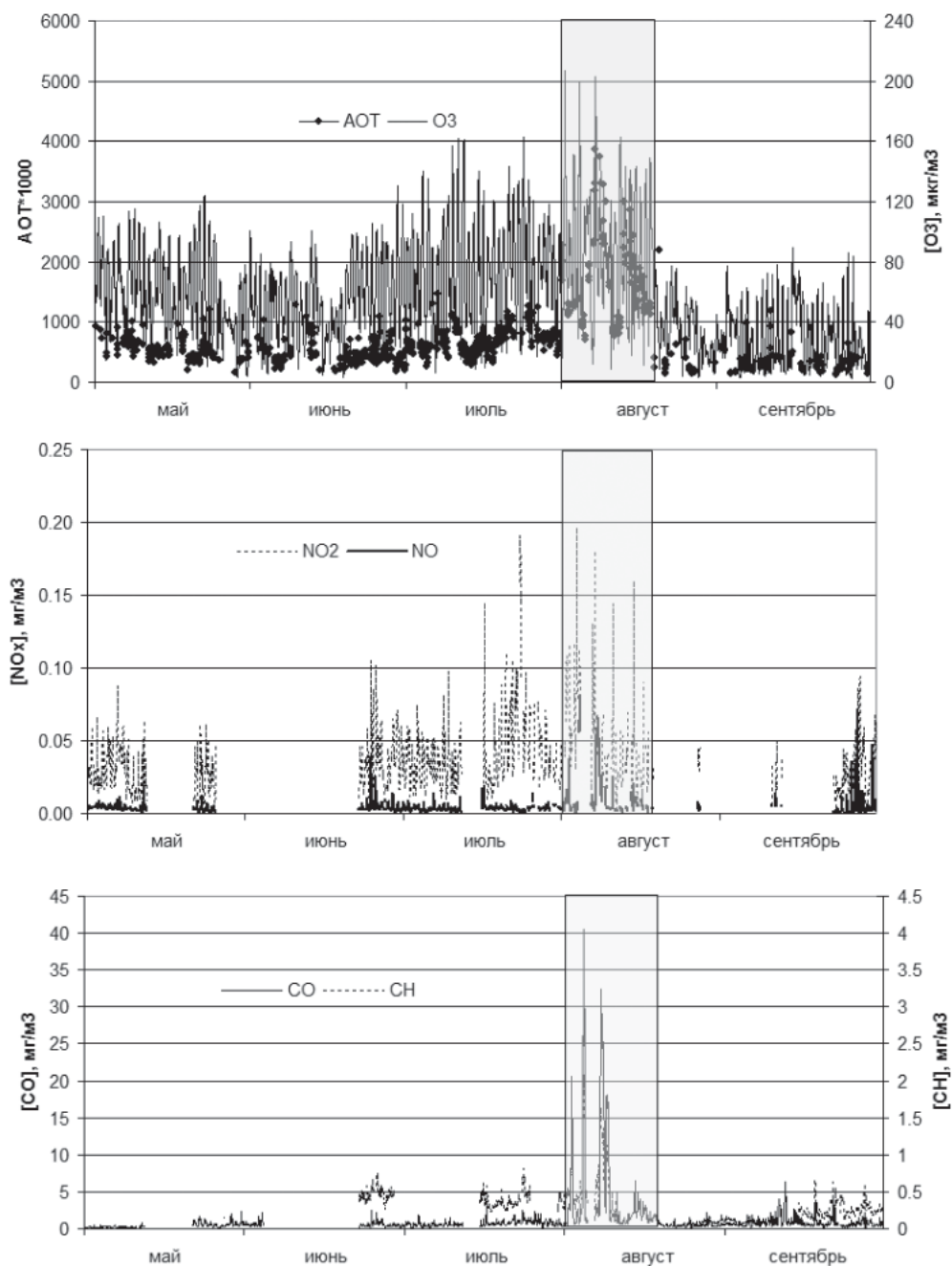


Рис. 1. Временной ход среднечасовых значений AOT320 и O_3 (вверху), NO_2 и NO (в середине), CO и ΣCH (внизу) за май-сентябрь 2010 г. Указан интервал дымовой мглы.

Сравнение 2010 г. и 2011 г. показывает, что в 2010 г. за период май-сентябрь $[O_3]$ была в среднем более высокой, чем в 2011, особенно в июле-августе. Число дней за май-сентябрь, когда $[O_3]$ превысила 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (стандарт ВОЗ при 8-часовом ос-

реднении), в 2010 г. было в 3,5 раз а больше, чем в 2011 г. Число случаев, когда $[O_3]$ превысило 180 мкг/м³ (информационный порог для населения согласно директиве ЕС 2002/3/ЕС), составило 9 в 2010 г.; в 2011 г. таких случаев зафиксировано не было. Все случаи превышения информационного порога пришлось на август 2010 г. Но случаев превышения 240 мкг/м³ (порог объявления тревоги, если такая концентрация озона регистрируется в течение трех часов подряд, согласно той же директиве ЕС 2002/3/ЕС) не было ни одного ни в 2010 г., ни в 2011 г.

Табл. 2. Статистические данные о среднечасовых приземных концентрациях O_3 в мае-сентябре 2010 г. в сравнении с этим же периодом 2011г. – помесячно и в целом за период

Параметр	2010 г.						2011 г.					
	V-IX	V	VI	VII	VIII	IX	V-IX	V	VI	VII	VIII	IX
Среднее значение, мкг/м ³	56,0	59,5	52,2	72,4	65,1	29,7	47,3	60,4	56,0	50,8	42,6	26,7
Погрешность среднего значения, мкг/м ³	2,4	2,0	1,8	2,4	3,0	1,5	1,0	1,7	2,0	2,0	2,0	1,0
Максимальное значение, мкг/м ³	206,7	124,1	130,4	162,5	206,7	89,4	156,1	115,9	156,1	125,6	120,5	74,5
Число случаев превышения 100 мкг/м ³	395	63	18	160	154	0	111	20	31	29	31	0
Число случаев превышения 160 мкг/м ³	21	0	0	4	17	0	0	0	0	0	0	0
Число случаев превышения 180 мкг/м ³	9	0	0	0	9	0	0	0	0	0	0	0

Табл. 3. Статистические данные о среднечасовых приземных концентрациях CO , NO , NO_2 и ΣCH в мае-сентябре 2010 г. в сравнении с этим же периодом 2011 г.

Параметр	2010				2011			
	[CO]	[NO]	[NO ₂]	[ΣCH]	[CO]	[NO]	[NO ₂]	[ΣCH]
Среднее значение, мг/м ³	1,18	0,0053	0,036	0,33	0,18	0,0031	0,0175	0,158
Погрешность среднего значения, мкг/м ³	0,02	0,0001	0,001	0,03	0,04	0,0001	0,0002	0,001
Максимальное значение, мг/м ³	40,5	0,082	0,201	2,09	1,2	0,068	0,083	0,48

2010 г. характеризуется также более высокими средними значениями окислов азота и предшественников озона и более высоким уровнем их максимальных значений, особенно для СО. Корреляция периодов регистрации высоких уровней этих соединений с периодом дымовой мглы ясно указывает на причину этих выбросов.

Максимальные разовые концентрации O_3 наблюдались 01.08.2010 (212,5 мкг/м³), 04.08.2010 (207,4 мкг/м³) и 07.08.2010 (211,7 мкг/м³). Для сравнения, в Москве и Подмосковье максимальные разовые концентрации O_3 были значительно выше и наблюдались 06.08.2010: на станции Зеленоград-15 (40 км к северо-западу от Москвы) 508 мкг/м³, на станции Звенигород (50 км к западу от Москвы) 403 мкг/м³, на станции Долгопрудный (2 км к северу от Москвы) 344 мкг/м³; наибольшая зарегистрированная разовая концентрация в пределах МКАД была 328 мкг/м³ [1].

Жаркая и сухая погода наблюдалась в Европейской России также в июле-августе 2002 г. В это время на полигоне ВММ-300 был проведен цикл измерений трассовым газоанализатором «ДОАС-4Р» [2]. Максимальные концентрации озона наблюдались в июле. Максимум в суточном ходе осредненной за июль 2002 г. среднечасовой концентрации озона составил около 95 мкг/м³. В нашем случае он был существенно выше и равен 115 мкг/м³ при осреднении за июль 2010 г. и 140 мкг/м³ при осреднении за первую половину августа 2010 г., т.е. за время до разрушения блокирующего антициклона.

На рис. 2 показан временной ход максимальных суточных среднечасовых значений концентрации приземного озона (далее $[O_3]_{\text{макс}}$) в 2010 г. и 2011 г. Видно, что начиная с конца июня наблюдалось уверенное превышение $[O_3]_{\text{макс}}$ 2010 г. над соответствующими значениями 2011 г. Выделяются три пика в начале августа 2010 г., совпадающие с периодом максимального задымления. Интересно, что спад высоких значений ($[O_3]_{\text{макс}}$) в 2010 г. и 2011 г. произошел практически в один и тот же день августа – 18 августа в 2011 г. и 19 августа в 2010 г. Ряд 2011 г. характеризуется резким пиком $[O_3]_{\text{макс}}$ второго июня и в достоверности этого пика у нас сомнений нет.

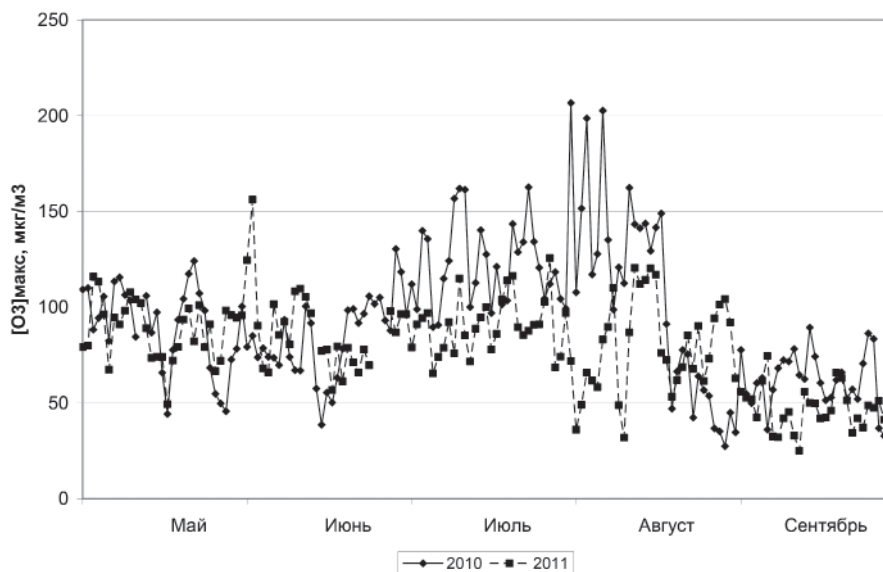


Рис. 2. Временной ход максимальных суточных среднечасовых значений концентрации приземного озона в 2010 г. и 2011 г.

4. Влияние метеопараметров на поведение приземного озона

Значения метеопараметров в базе данных, которая применялась для данного исследования, хранятся округленными (по обычным правилам округления): температура – до первого десятичного знака, модуль и направление ветра, относительная влажность – до ближайшего целого. При сравнении с $[O_3]$ в качестве значений метеопараметров использовалась полусумма их значений в начале и конце часового интервала осреднения концентрации O_3 .

Влияние температуры атмосферы. Зависимость $[O_3]$ от температуры атмосферы [3] вызвана температурной зависимостью скоростей фотохимических реакций, времени жизни пероксиацетилнитратов, существенного резервуара NO_x и радикалов HO_x в атмосфере и увеличением поступления соединений-предшественников, особенно углеводородных, из которых образуется озон при условии достаточных концентраций NO_x [4,5]. Поэтому температурная зависимость $[O_3]$ не является неизменной величиной и зависит, в том числе, от особенностей конкретного измерительного пункта.

Синхронный ход сглаженных (скользящее среднее по 14 точкам) кривых временного хода максимальных за сутки значений $[O_3]$ (далее $[O_3]_{\text{макс}}$) и приземной температуры (t_{002}) хорошо виден на рис. 3. Вне периода действия блокирующего антициклона хорошо прослеживаются синхронные изменения $[O_3]_{\text{макс}}$ и соответствующих значений температуры на этих уровнях. Аналогично проведенный анализ для того же периода 2011 г. также показывает синхронный ход как сглаженных, так и не сглаженных кривых $[O_3]_{\text{макс}}$ и температуры.

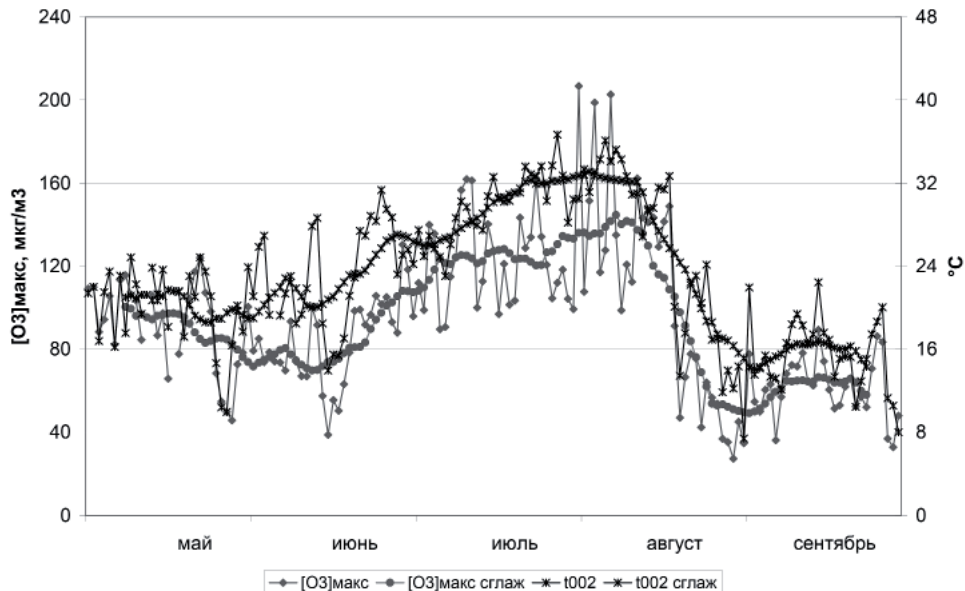


Рис.3. Временной ход максимальных суточных среднечасовых значений концентрации приземного озона и соответствующих значений приземной температуры.

Для построения рис. 3 использован весь ряд значений $[O_3]_{\text{макс}}$; для дальнейшего анализа будут использоваться $[O_3]_{\text{макс}}$ только из интервала 10-20 час, на который

приходится свыше 90% значений $[O_3]_{\text{макс}}$ в том числе все, находящиеся в верхней четверти распределения $[O_3]_{\text{макс}}$ по величине. Время, используемое в данной работе – т.н. московское зимнее время, т.е. GMT+3. Местный полдень по этому времени приходится примерно на 12:30.

В 2010 г. коэффициенты корреляции $[O_3]_{\text{макс}}$ с температурой атмосферы составляли $0,82 \pm 0,05$ на уровне 2 м и $0,83 \pm 0,05$ на уровнях 121 м и 301 м. В 2011 г. соответствующие коэффициенты были $0,64 \pm 0,07$; $0,65 \pm 0,07$ и $0,63 \pm 0,07$.

В 2010 г. наклон регрессионных прямых составил $4,1 \pm 0,2$ мкг/м³/°C для уровней 2 м и 121 м и $4,2 \pm 0,2$ мкг/м³/°C для уровня 301 м. В 2011 г. этот наклон составил $3,4 \pm 0,4$ мкг/м³/°C для уровня 2 м и $3,2 \pm 0,3$ мкг/м³/°C для уровней 121 м и 301 м. Поскольку температура атмосферы за период май-сентябрь в 2010 г. в среднем была выше, чем в 2011 г., то, по-видимому, связь $[O_3]_{\text{макс}}$ с температурой нелинейная, что, возможно, вызвано квадратичной зависимостью выделения фитонцидов растительностью [6], и поэтому более сильная при более высоких температурах. Нелинейность связи $[O_3]$ с температурой отмечалась в [7].

Следует добавить к этому, что за исключением трех дней в августе 2010 г., когда в Обнинске было аномально высокое задымление из-за прихода воздушных масс из района пожаров, все значения $[O_3]_{\text{макс}}$ попадают в 95% интервал предсказаний (т.е. в интервал $\pm 2\Delta_{\text{оцен}}$ от регрессионной прямой, где стандартная погрешность оценивания

$$\Delta_{\text{оцен}} = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n}}, \quad x - \text{значение аппроксимирующей функции, соответствующее } x_i,$$

n – число изменений). В 2011 г. таким выпадающим из интервала предсказаний является 2 июня, но никакого задымления в это время не было.

Влияние влажности атмосферы. Относительная влажность является одним из основных предикторов приземного озона при прогнозе его концентраций [3]. В нашем случае связь $[O_3]_{\text{макс}}$ с относительной влажностью обнаруживает одинаковую корреляцию в 2010 г. и в 2011 г. ($R = -0,66 \pm 0,06$ в обоих случаях).

Однако, если перейти к абсолютной влажности и исключить температурную зависимость из рядов абсолютной влажности и $[O_3]_{\text{макс}}$, то в 2010 г. коэффициент корреляции становится незначимым в отличие от 2011 г., для которого $R = -0,48 \pm 0,08$.

Влияние модуля скорости ветра. Из анализа зависимостей $[O_3]_{\text{макс}}$ от модуля скорости ветра на уровнях 8 и 301 м (V_{008} , рис. 4) можно сделать вывод, что для того, чтобы $[O_3]_{\text{макс}}$ летом 2010 г. в Обнинске не достигала 160 мкг/м³ (160 мкг/м³ – максимальная разовая ПДК согласно [8]), должно выполняться $V_{008} > 3,0$ м/с или $V_{008} < 1,5$ м/с. А для того, чтобы $[O_3]_{\text{макс}}$ достигла 160 мкг/м³, необходимо, по-видимому, чтобы $1,5 \text{ м/с} \leq V_{008} \leq 3,0 \text{ м/с}$. Но это условие не является достаточным: 65% измерений пришлось на диапазон $1,5 \text{ м/с} \leq V_{008} \leq 3,0 \text{ м/с}$, а достижение 160 мкг/м³ произошло только в 4,9% случаев. Для уровня 301 м соответствующие интервалы будут $V_{301} > 8,5$ м/с в качестве достаточного условия, чтобы $[O_3]_{\text{макс}}$ не достигла 160 мкг/м³ и $V_{301} \leq 8,5$ м/с в качестве необходимого условия достижения 160 мкг/м³. При $V_{301} < 1,5$ м/с суточных максимумов среднечасовых концентраций O_3 в интервале 10-20 часов в Обнинске в мае-сентябре 2010 г. не наблюдалось.

В 2011 г. только в одном случае $[O_3]_{\text{макс}}$ превысила 150 мкг/м³ и почти достигла уровня 160 мкг/м³. Это произошло 02.06.2011 г. при $V_{008} = 2$ м/с и $V_{301} = 2,5$ м/с.

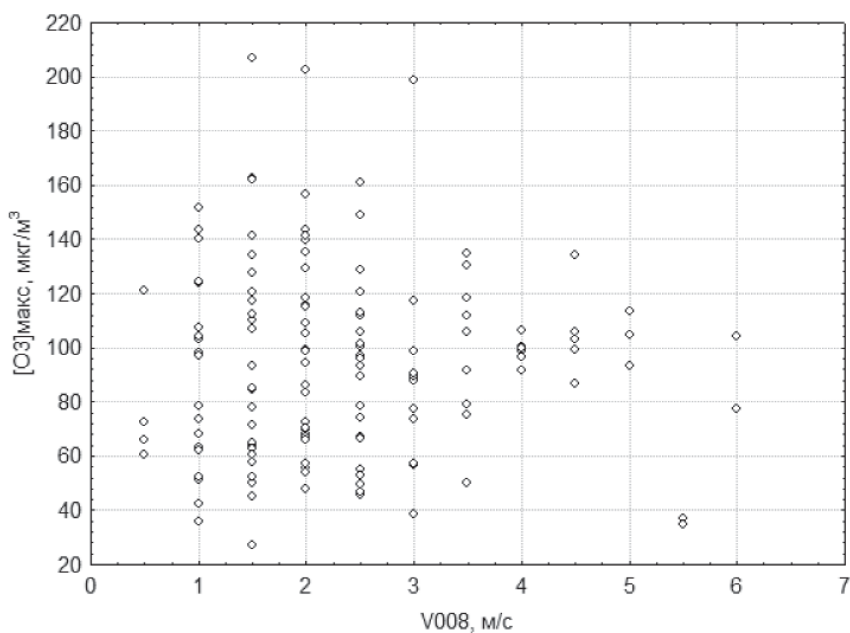


Рис. 4. Зависимость максимальных суточных концентраций приземного озона от скорости приземного ветра.

Влияние устойчивости атмосферы. В качестве параметра устойчивости был применен параметр S_H , для расчета которого было использовано уравнение [9]

$$S_H = 330 \frac{t_H - t_h + 0,01H}{v_H},$$

где H – 300 м, h – 2 м, v_H – модуль скорости ветра на уровне 300 м.

Значение S_H определяет класс устойчивости: отрицательные значения соответствуют неустойчивости – от слабой при S_H до минус 100 до очень сильной при S_H меньше минус 700, положительные значения соответствуют устойчивости – от слабой при S_H до 200 и сильной при S_H больше 500 (рис. 5).

Набор $[O_3]_{3-макс}$ был разбит на две выборки – при $S_H < 0$ и при $S_H > 0$. И в 2010 г., и в 2011 г. вероятность того, что значения $[O_3]_{макс}$ окажутся в верхней четверти распределения была больше в устойчивом нижнем 300-метровом слое атмосферы по сравнению с неустойчивым, но в 2011г. это было выражено значительно более отчетливо: 25,3% против 23,5% в 2010г. и 34,2% против 10,7% в 2011г.

5. Влияние всплесков концентраций окислов азота, монооксида углерода и неметановых углеводородов

Рис. 1 свидетельствует, что наиболее высокие, превышающие 200 мкг/м³ значения $[O_3]$, выходящие за 95% интервал предсказаний, наблюдались только при почти синхронных всплесках концентраций окислов азота NO_x и соединений предшественников озона СО и ЭСН. Полной синхронности не наблюдалось из-за влияния фотохимических реакций на отношения концентраций. По времени эти всплески совпали с приходом в Обнинск продуктов горения из областей торфяных и лесных пожаров. Одновременное

увеличение концентраций предшественников озона и оксида азота существенно для образования высоких концентраций озона [10,11]. Так, всплеск $[\text{NO}_x]$ без сопутствующего увеличения $[\text{CO}]$ и $[\Sigma\text{CH}]$ в конце сентября не привел к увеличению $[\text{O}_3]$.

По-видимому, по крайней мере за одно повышенное свыше 160 мкг/м^3 значение $[\text{O}_3]$ (24.07.2010) ответственно увеличение $[\text{NO}_2]$ при одновременно низком значении $[\text{NO}]$ – при чисто азотном цикле $[\text{O}_3] \sim [\text{NO}_2] / [\text{NO}]$ [15,16].

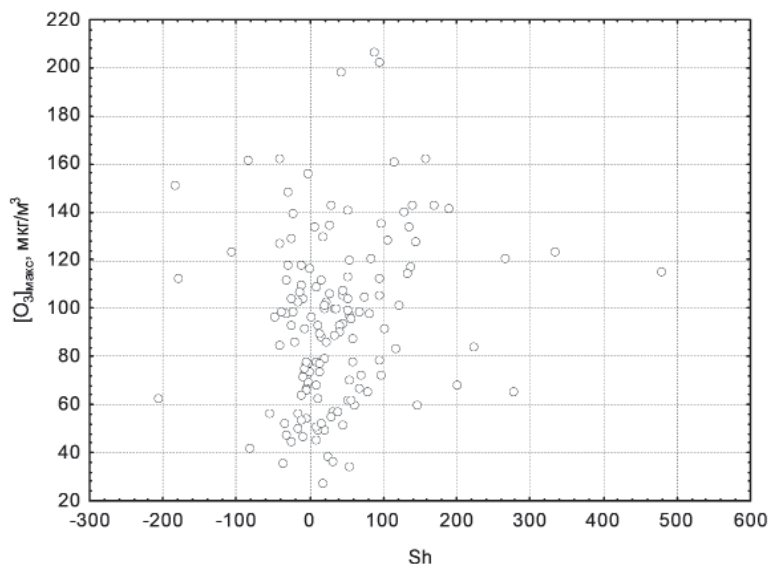


Рис. 5. Зависимость максимальных суточных концентраций приземного озона от параметра устойчивости атмосферы SH .

6. Выводы

Несколько очень высоких, превышающих 200 мкг/м^3 и никогда в Обнинске кроме 2010 г. за весь период наблюдений 2004-2011 гг. не регистрировавшихся, значений $[\text{O}_3]$ в августе связаны с приходом в Обнинск воздушных масс из мест торфяных и лесных пожаров, что вызвало резкое увеличение приземных концентраций NO_x , CO и неметановых углеводородов.

Повышенные в среднем концентрации приземного озона в Обнинске в июле-августе 2010 г. по сравнению с аналогичным периодом 2011 г. могли быть вызваны более высокой температурой атмосферы при ее вертикальной устойчивости и более высокими средними концентрациями соединений предшественников озона – CO и ΣCH .

Связь температуры атмосферы и максимальных суточных значений $[\text{O}_3]$ в мае-сентябре 2010 г. характеризуется более высоким коэффициентом корреляции, чем в мае-сентябре 2011 – $0,82 \pm 0,05$ против $0,64 \pm 0,07$.

При устойчивой атмосфере появление повышенных, т.е. находящихся в верхней четверти распределения, максимальных суточных значений $[\text{O}_3]$ в мае-сентябре было более вероятно, чем при неустойчивой; в 2010г. это выразилось более отчетливо: 25,3% против 23,5% в 2010г. и 34,2% против 10,7% в 2011г.

Зависимость вероятности достижения максимальных суточных значений $[O_3]$, превышающих 160 мкг/м^3 , от скорости приземного ветра, по-видимому, носит колоколообразный, а не монотонный характер.

Ряды максимальных суточных значений $[O_3]$ и ряды абсолютной влажности атмосферы с вычтенной температурной зависимостью в 2010г. не коррелировали, в отличие от 2011г., когда коэффициент корреляции составил минус $0,48 \pm 0,08$.

Литература

- 1 Звягинцев А.М., Блюм О.М., Глазкова А.А., Котельников С.Н., Кузнецова И.Н., Лапченко В.А., Лезина Е.А., Миллер Е.А., Миляев А.А., Попиков А.П., Семутникова Е.Г., Тарасова О.А., Шалыгина И.Ю. Загрязнение воздуха на Европейской части России и Украине в условиях жаркого лета 2010 г. // Известия РАН. Физика атмосферы и океана. 2011. Т. 47. № 6. С. 757-766.
- 2 Коршунов В.А., Хмелевцов С.С., Бусыгина Д.И., Хмелевцов В.С. Непрерывные синхронные измерения концентрации диоксида серы, формальдегида, диоксида азота и озона с помощью трассового газоанализатора «ДОАС-4Р» в г. Обнинске летом 2002 г. // Метеорология и гидрология. 2004. № 11. С. 97-106.
- 3 Звягинцев А.М., Крученицкий Г.М. Об эмпирической модели приземной концентрации озона вблизи Москвы (г. Долгопрудный). // Известия РАН. Физика атмосферы и океана. 1996. Т. 32. № 1. С. 96-100.
- 4 Jacob D.J., Logan J.A., Gardner J.M., Yevich R.M., Spivakovsky C.M., Wofsy S.C. Factors regulating ozone over the United States and its export to the global atmosphere. // J. Geophys. Res.. 1993. Vol. 98. P. 14817-14826.
- 5 Sillman S., Samson P.J. The impact of temperature on oxidant formation in urban, polluted rural and remote environments. // J. Geophys. Res.. 1995. Vol. 100. P. 11497-11508.
- 6 Исидоров В.А. Органическая химия атмосферы. // Л.. Химия. 1985. 264 с.
- 7 Тереб Н.В. Милехин Л.И., Милехин В.Л. Результаты шестилетних регулярных измерений концентрации приземного озона в Обнинске /В сб.: Проблемы гидрометеорологии и мониторинга окружающей среды. // Обнинск. ГУ «ВНИИГМИ-МЦД». 2010. Т. 1. С. 138-149.
- 8 ГН 2.1.6.1338-03. Атмосферный воздух и воздух закрытых помещений, санитарная охрана воздуха. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест. Гигиенические нормативы.
- 9 Типовые характеристики нижнего 300-метрового слоя атмосферы по измерениям на высотной мачте. /Под ред. Н.Л. Бызовой. // М.. Гидрометеоииздат. 1982. 68 с.
- 10 Белан Б.Д. Озон в тропосфере. // Томск. Изд-во ИОА РАН. 2010. 488 с.
- 11 Ларин И.К. Химия ночной тропосферы. I. Процессы с участием окислов азота. // Экологическая химия. 2011. Т. 20(3). С. 155-162.

О СВЯЗИ ВРЕМЕНИ ТАЯНИЯ СНЕЖНОГО ПОКРОВА С ПОЯВЛЕНИЕМ ВЕСЕННЕГО МАКСИМУМА ОЗОНА

А.М. Людчик, В.И. Покаташкин

*Национальный научно-исследовательский центр мониторинга озоносферы,
ул. Курчатова, 7-910, Минск, Беларусь, nomrec@bsu.by*

R. Girgzdiene

*State research institute center for physical sciences and technology,
Savanoriu 231, Vilnius, LT-02300 Lithuania, raseleg@ktl.mii.lt*

Резюме: Выдвинута гипотеза и представлены экспериментальные данные в ее подтверждение, в соответствии с которой появление весеннего максимума концентрации приземного озона в средних широтах (Беларусь, Литва) обусловлено задержкой в таянии снежного покрова. Помимо весьма субъективного и трудно определяемого параметра – времени схода снега критерием наличия или отсутствия весеннего озонного максимума может служить отличие среднемесячной температуры в марте от климатической нормы.

Введение. В средних широтах Северного полушария сезонный ход концентрации приземного озона имеет особенность в виде нерегулярного весеннего максимума, приходящегося на март-май месяцы. Такая особенность, очевидно, не может быть корректно описана посредством аппроксимации многолетнего сезонного хода концентрации приземного озона гармоническим разложением. Причиной является нерегулярность события, что требует для ее непротиворечивого учета введения дискретного параметра в функционал, аппроксимирующий сезонный ход концентрации.

Обычно причиной наблюдаемого в некоторых местах весеннего максимума концентрации приземного озона считается инициированное увеличением солнечной радиации изменение динамики тропосферы и интенсивности фотохимии первичных загрязнений (прекурсоров озона) [1-8]. Между тем, концентрация приземного озона является результатом баланса не только скорости обмена в планетарном пограничном слое, скорости производства атомарного кислорода в фотохимических реакциях с прекурсорами озона и скорости его разрушения в реакциях с активными составляющими атмосферы, но также и скорости осаждения на подстилающую поверхность.

Мало кто обращает внимание на роль последнего фактора. И это, несмотря на экспериментальные подтверждения сильного снижения скорости осаждения озона на снег по сравнению со свободной от снега подстилающей поверхностью [9-14]. Основываясь на измерениях в Беларуси и Литве [15-18] в течение 9 лет, показана прямая зависимость весеннего максимума приземного озона от времени таяния снега в регионе: чем раньше исчезает снежный покров, тем меньше вероятность весеннего озонного максимума. Объяснение базируется на резком увеличении скорости осаждения озона после таяния снега.

Основное предположение. Авторы исходят из трудно оспоримого факта, что в весенний период концентрация приземного озона должна расти: 1) вследствие интен-

сификации вертикального перемешивания атмосферы; 2) вследствие интенсификации фотохимических реакций, приводящих к генерации озона в приземном слое воздуха. Оба процесса обусловлены увеличением дозы солнечной радиации, достигающей поверхности земли. Однако равновесная концентрация приземного озона зависит не только от скорости его поступления и производства у поверхности земли, но также и от скорости разрушения. Одним из стоков озона является его разрушение на поверхности земли. Благодаря высокой реакционной способности озон эффективно разрушается при контакте с множеством веществ, и это должно отражаться на его равновесной концентрации вблизи подстилающей поверхности. Предполагается, что резкое снижение скорости осаждения озона на заснеженную поверхность может служить причиной появления весеннего озонного максимума.

Если снег тает поздно, после того, как концентрация озона достигла достаточно высоких значений, увеличение скорости осаждения приводит к формированию провала на кривой растущей концентрации приземного озона. Однако часто внимание обращается не на сам провал, а на образованный им предшествующий локальный максимум концентрации. Последний называется «весенним максимумом приземного озона», несмотря на то, что его возникновение обусловлено только увеличением скорости осаждения озона. Если таяние снега происходит раньше при более низких средних концентрациях озона, эффект теряется среди ошибок измерений и естественных флуктуаций озона: не обнаруживается заметного провала и инициированного им предшествующего максимума на монотонной кривой весеннего роста концентрации озона. Рис. 1 представляет грубую модель обеих ситуаций, а на рис. 2 показаны среднемесячные значения концентраций приземного озона, измеренных в г. Минске в местный полдень в 2008 г. (весенний максимум отсутствует) и в 2009 г. (максимум в апреле).

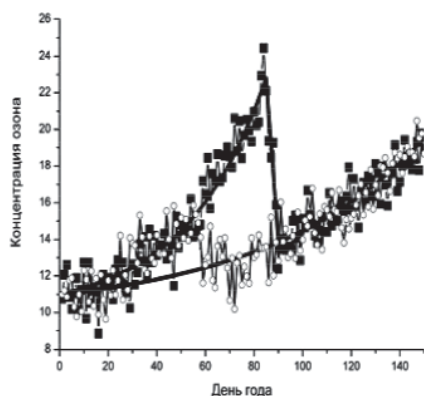


Рис. 1. Схема образования весеннего максимума после позднего таяния снега. Нижняя кривая отвечает раннему сходу снежного покрова, верхняя – позднему.

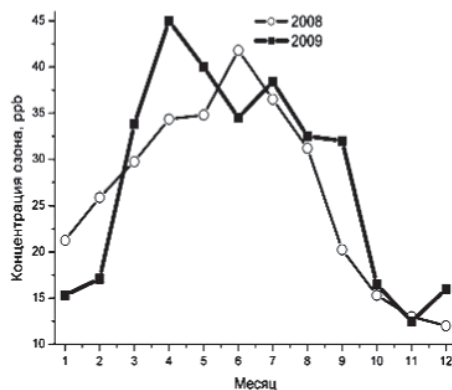


Рис. 2. Среднемесячные значения концентрации озона в 2008 и 2009 гг. в г. Минске. В 2008 г. снег растаял раньше, и весенний максимум не проявился.

Результаты наблюдений. Измерения концентрации приземного озона в Минске начались в конце весны 2004 г. на станции Национального научно-исследовательского

центра мониторинга озоносферы Белгосуниверситета (ННИЦ МО). Обнаружив различия в годовом ходе концентрации озона в весенний период, первоначально была предпринята попытка связать их со среднемесячными температурами в весенние месяцы. И такая зависимость проявилась достаточно четко (рис. 3). В частности, для г. Минска весенний максимум озона появляется в большинстве зафиксированных случаев, если отклонение среднемесячной температуры в марте от климатической нормы оказывается меньше $+3^{\circ}\text{C}$. Похожие зависимости выявились и на литовской станции Прейла, расположенной на берегу Балтийского моря и отличающейся более мягким климатом. Однако невозможно было дать физическое объяснение обнаруженной корреляции. Анализ возможных механизмов, управляющих весенней концентрацией озона, привел к идее связать последнюю с эффективностью разрушения озона у поверхности земли. Согласно предложенной гипотезе, наблюдаемые концентрации являются результатом баланса эффективности роста концентрации озона в приземном слое и его стока. Осаждение на подстилающую поверхность представляет собой один из механизмов разрушения озона, следовательно, изменение скорости осаждения способно влиять на измеряемые концентрации озона.

Для подтверждения выдвинутой гипотезы были проанализированы (рис. 3) среднемесячные значения концентрации озона в течение 9 лет наблюдений в ННИЦ МО (Минск, Беларусь) и на станции ЕМЕР LT15 (Прейла, Куршская коса, Литва). Результаты представлены в таблице. Весенний максимум озона появляется, если снежный покров сохраняется до последней декады марта, иначе максимума нет. Задержка в таянии снега обуславливается более низкими среднемесячными температурами. Это объясняет выявленную связь факта появления весеннего максимума и малой величины положительного отклонения среднемесячной температуры марта (это как раз тот месяц, когда обычно исчезает снежный покров) от климатической нормы.

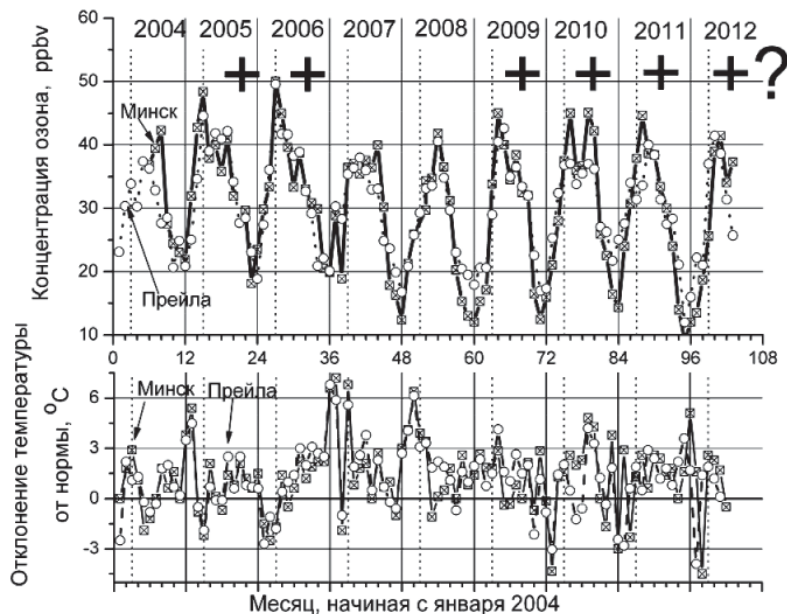


Рис. 3. Среднемесячные значения концентрации приземного озона, по результатам измерений в местный полдень и отклонения среднемесячной температуры от климатической нормы по результатам измерений в г. Минске и Прейле. Знаками «+» отмечены годы появления весеннего максимума концентрации озона. Пунктиром отмечен месяц март каждого года.

Таблица. Сравнение времени схода снежного покрова и появления весеннего максимума озона в Минске и Прейле за период 2004-2012 гг.

Год	Минск. Время таяния снега	Прейла. Время таяния снега	Наличие или отсутствие весеннего максимума озона
2004	Середина марта	Середина марта	Отсутствовал
2005	Начало апреля	Конец марта	Наблюдался в марте
2006	Начало апреля	Конец марта	Наблюдался в марте
2007	Первая декада марта	Начало марта	Отсутствовал
2008	Очень рано	Не было снега	Отсутствовал
2009	Конец марта	Вторая декада марта	Наблюдался в апреле в Минске и в мае в Прейле
2010	Конец марта	Конец марта	Наблюдался в апреле в Минске и в Прейле
2011	Конец марта	Середина марта	Наблюдался в апреле в Минске и в мае в Прейле
2012	Окончательно в начале апреля	Первая декада марта	В мае в Минске, в апреле в Прейле

Специального обсуждения требует 2012 год. Очень рано сошел снег в Прейле, а в г. Минске снежный покров сходил дважды: сначала в конце второй декады марта, затем снег снова выпал в конце марта и держался до 8 апреля. Такая неопределенность, конечно же, оказала влияние на поведение концентрации приземного озона, что не помешало проявиться весеннему озонному максимуму, наступившему в апреле в Прейле и в мае в г. Минске. Пожалуй, это первый случай, когда наше предположение не подтвердилось (имеется в виду существование весеннего максимума, несмотря на ранний сход снега в Прейле). При этом среднемесячная температура марта в Прейле была достаточно низкой.

Возможно, время таяния снега - не единственная причина возникновения весеннего озонного максимума, однако представленные данные указывают на необходимость при интерпретации поведения приземного озона в средних широтах учета резкого изменения скорости его стока после схода снежного покрова.

Литература

1. Monks P.S. A review of the observations and origins of the spring ozone maximum // Atmospheric Environment. 2000. V. 34. P. 3545-3561.
2. Chan C.Y., Chan L.Y., Cui H., Zheng X.D., Zheng Y.G., Qin Y., Li Y.S. Origin of the springtime tropospheric ozone maximum over East China at Linan in 2001 // Tellus. 2003. V. B 55. No 5. P. 982-992.
3. Diem J.E. Explanations for the Spring peak in Ground-level Ozone in the Southwestern United States // Physical Geography. 2004. V. 25. No 2. P. 105-129.
4. Звягинцев А.М. Основные характеристики изменчивости содержания озона в нижней тропосфере над Европой // Метеорология и гидрология. 2004. №10. С. 46-55.

5. Tanimoto H., Sawa Y., Matsueda H., Uno I., Ohara T., Yamaji K., Kurokawa J., and Yonemura S. Significant latitudinal gradient in the surface ozone spring maximum over East Asia // *Geophys. Res. Lett.* 2005. V. 32. P. L21805.
6. Звягинцев А.М., Какаджанова Г., Крученицкий Г.М., Тарасова О.А. Периодическая изменчивость приземной концентрации озона в Западной и Центральной Европе по данным наблюдений // *Метеорология и гидрология.* 2008. №3. С. 38-47.
7. Tang L., Chen D., Karlsson P.-E., Gu Y., and Ou T. Synoptic circulation and its influence on spring and summer surface ozone concentrations in southern Sweden // *Boreal environment research.* 2009. V. 14, P. 889-902.
8. Kim J.H., and Lee L. What causes the springtime tropospheric ozone maximum over Northeast Asia? // *Advances in Atmospheric Sciences.* 2010. V. 27. No 3. P. 543-551.
9. Colbeck I., Harrison R.M. Dry deposition of ozone: some measurements of deposition velocity and of vertical profiles to 100 meters // *Atmospheric Environment.* 1985. V. 19. P. 1807-1818.
10. Ровинский Ф.Я., Егоров В.И. Озон, окислы азота и серы в нижней атмосфере. Л.: Гидрометеиздат, 1986. 184 с.
11. Wesely M.L., Hicks B.B. A review of the current status of knowledge on dry deposition // *Atmospheric Environment.* 2000. V. 34. P. 2261-2282.
12. Helmig D., Ganzeveld L., Butler T., and Oltmans S. J. The role of ozone atmosphere-snow gas exchange on polar boundary-layer tropospheric ozone – a review and sensitivity analysis // *Atmos. Chem. Phys.* 2007. V. 7. P. 15-30.
13. Bocquet F., Helmig D., Van Dam B.A., and Fairall C.W. Evaluation of the flux gradient technique for measurement of ozone surface fluxes over snowpack at Summit, Greenland // *Atmos. Meas. Tech.* 2011. V. 4. P. 2305-2321.
14. Helmig D., Cohen L. D., Bocquet F., Oltmans S., Grachev A., and Neff W. Spring and summertime diurnal surface ozone fluxes over the polar snow at Summit, Greenland // *Geophys. Res. Lett.* 2009. V. 36. P. L08809.
15. Krasouski A.N., Liudchik A.M., Pakatashkin V.I., Pavlenko P.N., Umreiko S.D., Girgziene R., Bycenkiene S.. Results of cooperation between Belarus and Lithuania in surface ozone monitoring and further perspectives: сб. научн. тр. / Материалы Международной научной конференции «Природопользование: экология, экономика, технологии», Минск, 6-8 октября 2010г. Минск: "Минсктиппроект", 2010. С. 340-343.
16. Людчик А.М., Покаташкин В.И., Умрейко Д.С. Становление мониторинга приземного озона в Республике Беларусь и первые результаты: сб. научн. тр. / Сахаровские чтения 2011 года: экологические проблемы XXI века: материалы 11-й междунар.научн. конф., 19-20 мая 2011 г. Минск, Республика Беларусь; под ред. С.П.Кундаса, С.С.Позняка. Минск: МГЭУ им. А.Д.Сахарова, 2011. С. 251-253.
17. Гиргждене Р., Болотько Л.М., Демин В.С., Людчик А.М., Красовский А.Н., Покаташкин В.И. Мониторинг приземного озона в Беларуси и Литве // *Природные ресурсы.* 2008. № 1. С. 60-66.
18. Girgziene R., Bucenkiene S., Krasovski A., Liudchik A., Pakatashkin V. Origin of the surface ozone springtime maxima: proceedings / 38-oji Lietuvos Nacionalne Fizikos Konferencija, 2009, m.birzelio 8-10 d. Vinius: Vilniaus universitetas, 2009. P. 224.

ИЗМЕНЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОЗОНА В ПРИЗЕМНОМ СЛОЕ АТМОСФЕРЫ АРИДНОЙ И ВЫСОКОГОРНОЙ ЗОНЫ ТАДЖИКИСТАНА

С.Ф. Абдуллаев*, В.А. Маслов, Б.И. Назаров

Физико-технический институт им. С.У.Умарова АН Республики Таджикистан

**734063, Республика Таджикистан, г. Душанбе, ул. Айни, 299/1,
Физико-технический институт АН РТ. E-mail: sabur.f.abdullaev@gmail.com*

Исследовано изменение приземной концентрации озона в пустыне Айвадж, в г. Душанбе и в высокогорном поселке Зидды. Обнаружено, что при одинаковой фоновой концентрации озона около 100 мкг/м^3 в Айвадже наблюдаются выбросы до 400 мкг/м^3 , причем в пос. Зидды и в Айвадже – провалы почти до нуля. Суточный ход содержания озона в Душанбе имеет более низкий уровень, с максимумом в середине дня.

Ключевые слова: концентрация, озон, парниковые газы, суточный ход.

Озон – малая газовая составляющая атмосферы, способная создавать парниковый эффект, избирательно поглощая прямое солнечное излучение и тепловое излучение земли [1-3]. Таким же свойством обладает и природный пылевой аэрозоль. Мы исследовали характерные для Таджикистана связи содержания приземного озона (рис.1а) и концентрации пылевого аэрозоля с температурой воздуха. Для измерения содержания озона использован газоанализатор Ф-105 ОПТЭК с абсолютной погрешностью $\pm 20 \text{ мкг/м}^3$. Одновременно измерялась концентрация частиц размером $0.3\text{-}1.0 \text{ мкм}$ в приземном слое атмосферы (рис.1б). Такое исследование, возможно, менее детально относительно состояния приземного озона по сравнению, например, с [2, 3], но позволяет лучше анализировать физические факторы климатических последствий.

На рис.1а изображен суточный ход среднечасового содержания озона в трех климатических зонах Таджикистана: пустыне Айвадж (высота 319 м), г. Душанбе (высота 803 м) и поселке Зидды (высота 2449 м). Кроме того на рис. 1в приведены метеорологические параметры, относящиеся к периоду измерений в Айвадже: давление, относительная влажность, температура воздуха и температура почвы. Среднечасовые значения были получены путем усреднения результатов 30 измерений, проводившихся в течение 10 минут в начале каждого часа в течение всей серии исследований. Таким образом, некоторые детали динамики содержания озона по этой методике могут быть утрачены.

Высокие уровни озона в атмосфере сопровождаются, как правило, повышенной температурой воздуха и высоким уровнем солнечной радиации. Для Айваджа характерно соответствие хода изменения содержания пылевого аэрозоля и температуры почвы и воздуха с максимумом в середине дня, поскольку в день измерений наблюдалась сильная пылевая мгла. Концентрация озона при этом менялась

очень резко. Совершенно иное поведение концентрации пыли в Душанбе и в пос. Зидды: минимум в середине дня. При этом ход вариации концентрации озона и частиц гораздо более гладкий.

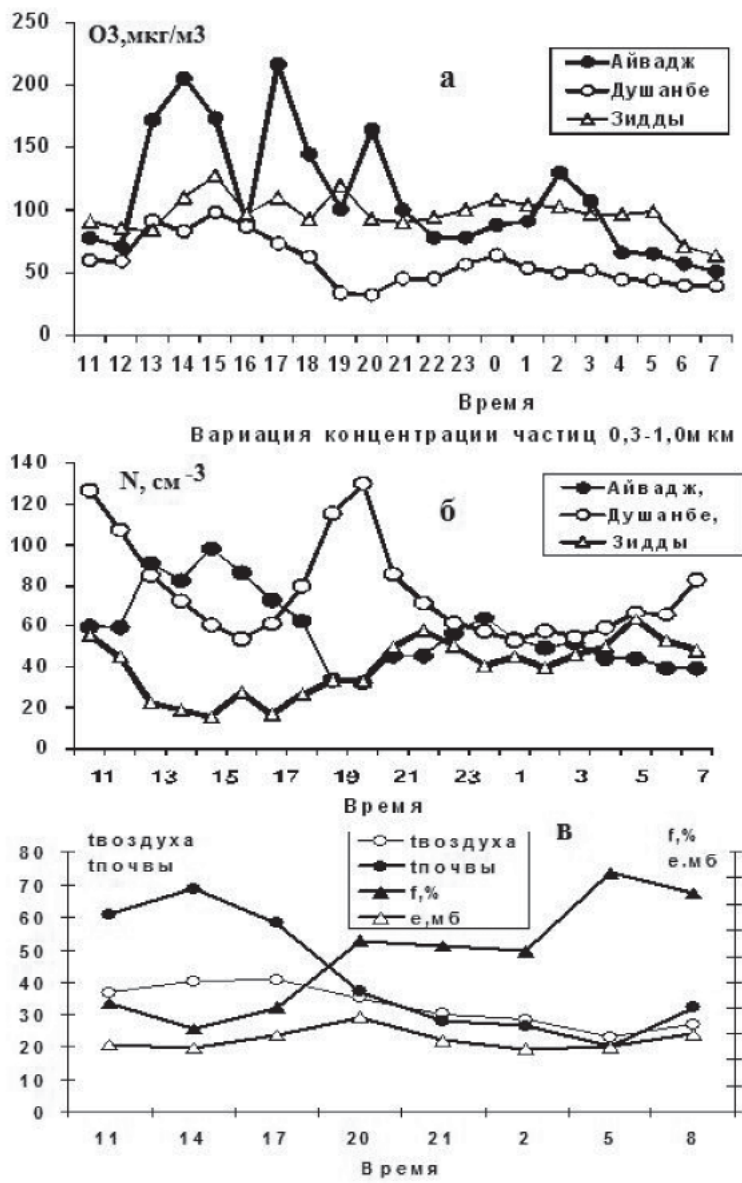


Рис.1. а – Среднечасовые концентрации озона Айвадж (2-3.7.2011), Душанбе (11-12.7.2011); Зидды (7-8.7.2011) б – Среднечасовые концентрации частиц; в – вариация давления, относительной влажности, температуры почвы и воздуха на период измерений (Айвадж).

На рис. 2 приведены среднечасовые значения интенсивностей солнечной радиации и температуры воздуха в Душанбе. Очевидное увеличение концентрации озона

(рис.1а) с ростом солнечной радиации и температуры воздуха определяется, видимо, увеличением скорости генерации озона в приземном слое атмосферы. При этом повышение концентрации озона происходит одновременно с повышением температуры, отставая от соответствующего хода солнечной радиации примерно на 3 часа.

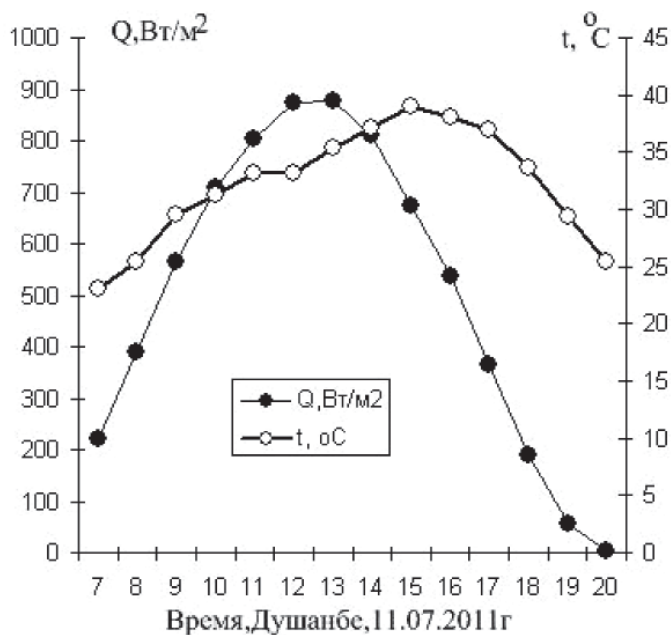


Рис.2. Среднечасовая интенсивность солнечной радиации и температура воздуха в Душанбе.

Существенное отличие суточного хода в различных точках измерения пока трудно однозначно объяснить, однако, такое же поведение имеют и другие известные суточные вариации озона [1-3]. Чем выше температура воздуха и солнечная радиация, тем лучше условия для генерации озона, тем выше его содержание. Диапазон изменения содержания озона: в Айвадже 2–419 мкг/м³ при среднем 106 мкг/м³; в Душанбе 5 – 108 мкг/м³ при среднем 59 мкг/м³; в пос. Зидды 1–144 мкг/м³ при среднем 94 мкг/м³.

Детальные данные по концентрации озона (через каждые 1 минуту) также существенно отличаются в каждой из точек наблюдения (рис.3). Для Айваджа в период пылевой мглы характерны мощные выбросы днем с увеличением содержания озона до 400 мкг/м³ и провалы почти до нуля ночью, а в пос. Зидды наблюдаются только провалы почти до нуля при том же фоновом значении около 100 мкг/м³. Суточный ход содержания приземного озона в Душанбе имеет относительно более гладкий характер и связан, скорее всего, с антропогенными факторами, особенно с автотранспортом, при более высокой значимости растительности. Более высокий нижний уровень озона в Душанбе, видимо, связан с фотохимическими реакциями в атмосфере крупного города. Наибольший уровень озона в Душанбе достигался в третьей декаде августа 2010 года – 210 мкг/м³ в условиях повышенной температуры воздуха и высокого уровня солнечной радиации. При пыльной мгле средненедневные концентрации O_3 уменьшаются на 10-55 мкг/м³.

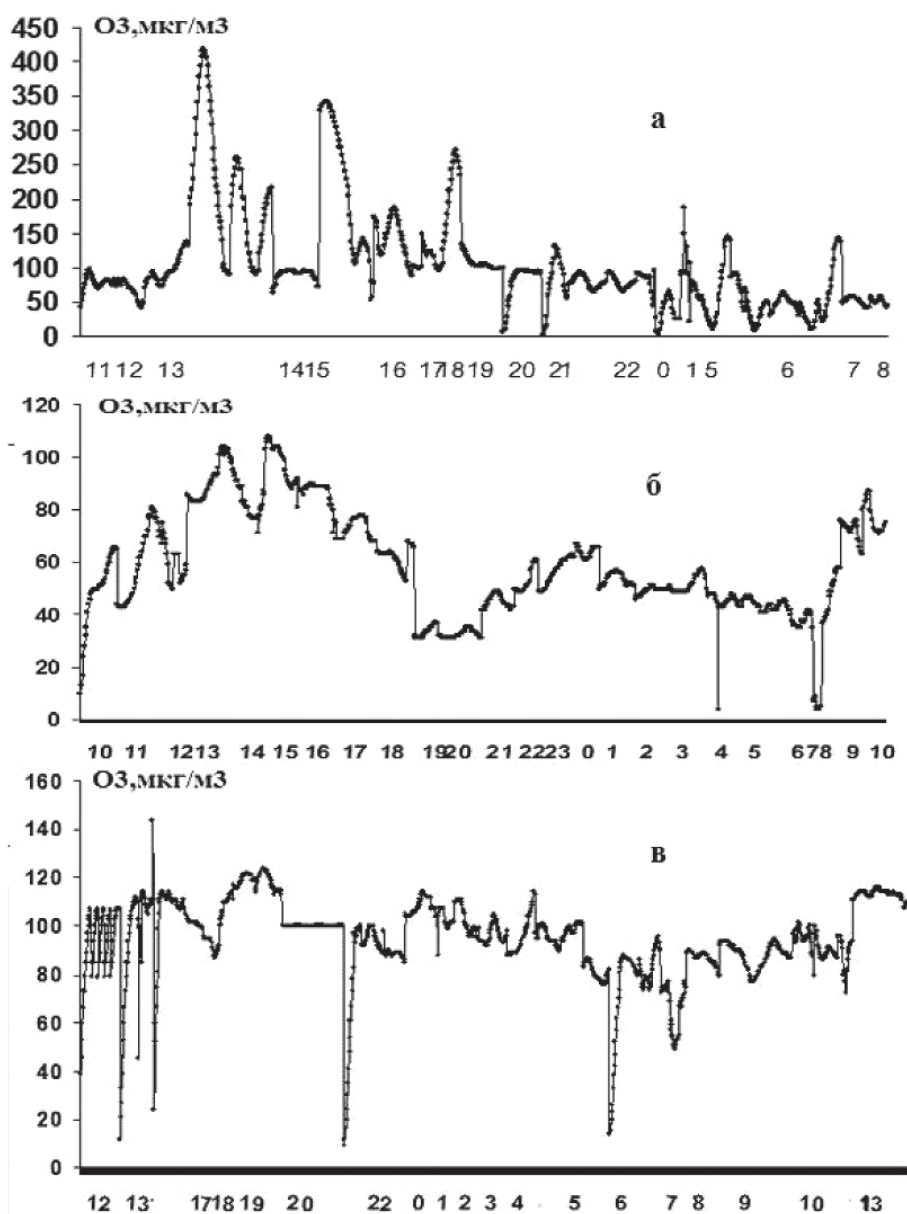


Рис.3. Вариация содержания озона: а – Айвадж; б – Душанбе; в – Зидды.

На рис. 4 приведены корреляции среднечасовых концентраций озона с температурой воздуха и с концентрацией пылевых частиц, полученные из измерений в Душанбе. Рост содержания озона с температурой отражает по-видимому, эффект возрастания генерации озона при увеличении солнечной радиации. А вот положительная корреляция концентрации озона и пылевых частиц может отражать как возрастание генерации озона вблизи частиц, нагретых сильнее, чем воздух, так и участие озона и пылевых частиц в каких-то одновременных перемещениях воздушных масс.

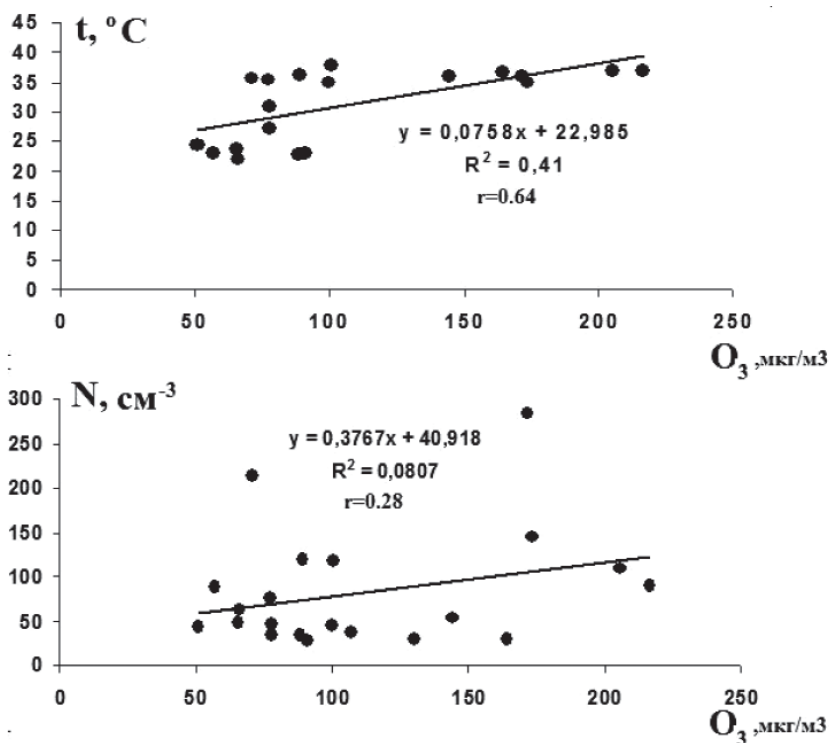


Рис.4. Корреляция среднечасового содержания озона и а) температуры воздуха; б) концентрации аэрозольных частиц.

Наши наблюдения высокой корреляции изменения содержания приземного озона и пылевого аэрозоля свидетельствуют о синхронности происходящих изменений их концентрации. Говорить об одновременном образовании в воздухе пыли и озона невозможно даже в условиях большого города, за счет автомобильного транспорта, поскольку корреляция имеет место и в высокогорье, и в пустыне, вдали от транспорта. Следовательно, имеют место процессы переноса в приземном слое, в котором участвуют как частицы, так и приземный озон.

В случае, если уровень приземного озона связан с переносом его из более высоких слоев атмосферы, то время этого переноса не превышает 3 часов. Если же озон генерируется в приземном слое воздуха, то скорость его образования связана не с величиной солнечной радиации, а с температурой воздуха, точнее, с температурой почвы и частиц аэрозоля.

Быстрые изменения содержания приземного озона ниже инверсионного слоя могут быть вызваны, например, вихревыми течениями, подобными «соляным пальцам», образующимися при одновременном воздействии двух диффузионных процессов при ненулевых градиентах температуры и концентрации примеси [4-7].

Трудно сказать, насколько осуществима возможность значительного переноса воздушных масс с пылью и озоном из озоносферы. Способны ли многокилометровые струйные течения обеспечить дневной ход вариации озона. Пыли выше инверсионного слоя мало, она может захватываться только в приземных слоях воздуха. Кроме

того, инверсионный слой (в Душанбе на уровне 3-4 км) образует естественную преграду для вертикальных перемещений воздуха и пыли, особенно в период пылевой мглы. При этом ниже инверсионного слоя образуются устойчивые, хорошо перемешанные диффузионные слои воздуха [7], которые препятствуют движению воздуха. Разрушить такую систему способны, видимо, сильные осадки, либо, напротив, вулканические и прочие явления, вызывающие мощные восходящие движения воздуха.

Если принять, что перемещение частиц аэрозоля и молекул озона происходит преимущественно одновременно, при движении воздушных масс, то можно сделать некоторые предположения о причинах высокой изменчивости содержания озона. Если же это явление не связано с переносом озона на большие расстояния, то, скорее всего, определяется некими кооперативными процессами образования молекул озона из атмосферного озона и их распада, происходящими очень быстро.

Подводя итог, можно перечислить вопросы, появившиеся в ходе данного исследования и оставшиеся пока без ответа. Неясно, чем определяется уровень фоновый содержания озона 100 мкг/м^3 , характерный для Айваджа и пос. Зидды. Почему в Душанбе суточный ход содержания озона совсем другой, без мощных выбросов и резких провалов? В чём физическая причина этих выбросов и провалов? Эти вопросы нуждаются в дальнейшем исследовании.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хргиан А.Х. Физика атмосферного озона. – Л.: Гидрометеиздат, 1973, 292 с.
2. Звягинцев А.М., Кузнецова И.Н. Изменчивость приземного озона в окрестностях Москвы: результаты десятилетних регулярных наблюдений // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2002. Т. 38. № 4. С. 486-495.
3. Белан Б.Д. Озон в тропосфере. Томск. Изд. ИОА СО РАН. 2010. 488 с.
4. Panchenko M.V., Terpugova S.A., Nazarov B.I. et. al. Optical investigation of dust storms during U.S.S.R.-U.S. Experiments in Tajikistan, 1989 // J. Atmos. Environ. 1993. V.27A. №16. P.2503-2508.
5. Тэрнер Дж. Эффекты плавучести в жидкостях // М.: Мир. 1977. 431 с.
6. Федоров К.Н. Тонкая термохалинная структура вод океана // Л.: Гидрометеиздат. 1976. 186 с.
7. Маслов В.А. Назаров Б.И, Абдуллаев С.Ф. Влияние изменения концентрации аэрозоля на прозрачность атмосферы // Доклады АН РТ. 2007. Т.50. №3. С.241-247.

ВЛИЯНИЕ НАПРАВЛЕНИЙ ПЕРЕНОСА НА ФОРМИРОВАНИЕ ВЫСОКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ОЗОНА В МОСКОВСКОМ РЕГИОНЕ

А.М. Звягинцев¹, Н.В. Терех², Л.И. Милехин², И.Н. Кузнецова³,
Е.Г. Семутникова⁴

¹ Центральная аэрологическая обсерватория, г. Долгопрудный, Россия

² НПО «Тайфун», г. Обнинск, Россия

³ Гидрометцентр России, г. Москва, Россия

⁴ ГПУ «Мосэкомониторинг»

Ранее нами было установлено значимое различие средних многолетних приземных концентраций озона при различных направлениях переноса в различные сезоны в различных регионах [1]. В частности, в Москве на станции МГУ в летний период наибольшие концентрации озона наблюдаются при южном и юго-восточном направлениях переноса. В настоящем сообщении проведен анализ зависимости образования высоких (на уровне ПДК) приземных концентраций озона от направлений переноса воздушных масс по данным измерений на станциях ЦАО (Долгопрудный), ГПУ «Мосэкомониторинг» (Москва, Звенигород, Зеленоград) и НПО «Тайфун» (Обнинск) летом 2010 и 2011 гг. На рисунке представлены в зависимости от средних направлений переноса в пограничном слое атмосферы количества превышений на различных станциях таких концентраций приземного озона, которые заметно выше средних многолетних для соответствующего сезона. Иначе говоря, в этих случаях в приземном воздухе, несомненно, присутствует значительная доля озона фотохимического происхождения. Заметим, что в этих случаях концентрации приземного озона были выше обычно наблюдаемых в районе верхней границы пограничного слоя [2].

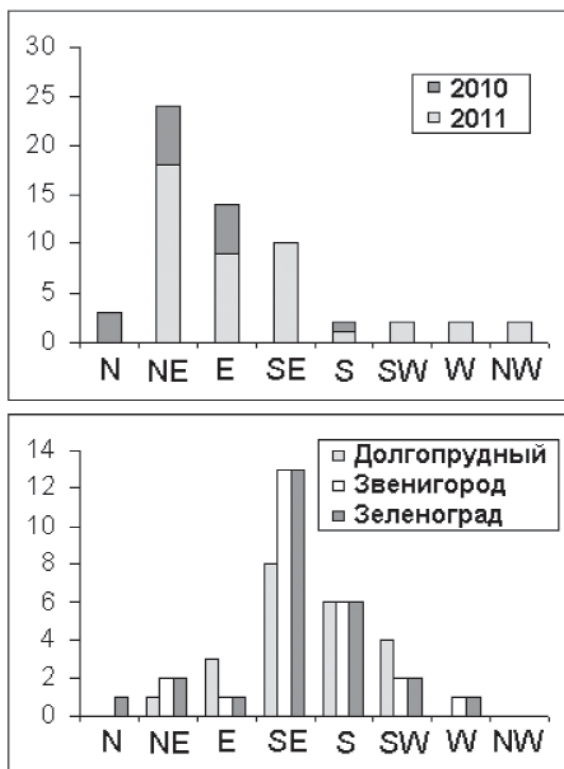


Рис. Вверху: число превышений летом 2010 и 2011 гг. в Обнинске средних за 8 ч концентраций приземного озона 95 мкг м^{-3} в зависимости от средних направлений ветра в период с 6 до 17 ч на высоте 300 м. Внизу: число превышений летом 2010 г максимальных разовых концентраций приземного озона 160 мкг м^{-3} на станциях Долгопрудный, Звенигород и Зеленоград от среднего направления ветра на уровне 925 гПа на аэрологической станции Долгопрудный.

Из рисунка видно, что наиболее высокие концентрации озона в Москве, Долгопрудном, Звенигороде и Зеленограде наблюдались при ветрах южной и восточной четвертей, а в Обнинске – северной и восточной. Это означает, что наиболее эффективные предшественники озона для Москвы находились к юго-востоку от нее, а для Обнинска – к северо-востоку от него. Из этого, по-видимому, следует, что в Московском регионе формирование высоких концентраций озона в значительной степени определяется шлейфом его предшественников от Москвы.

Литература.

1. Звягинцев А.М., Какаджанова Г., Тарасова О.А. Влияние направлений переноса на сезонный ход концентраций малых газовых составляющих атмосферы в Европе // Метеорология и гидрология. 2010. № 7. С. 18-28.
2. Fischer H., Lawrence M., Gurk Ch., Hoor P., Lelieveld J., Hegglin M.I., Brunner D., Schiller C. Model simulations and aircraft measurements of vertical, seasonal and latitudinal O₃ and CO distributions over Europe // Atmos. Chem. Phys. 2006. V. 6. P. 339–348.

РУКОВОДСТВО ПО НЕПРЕРЫВНЫМ ИЗМЕРЕНИЯМ ОЗОНА В ТРОПОСФЕРЕ

О. Тарасова

*Женева, Всемирная Метеорологическая Организация,
Отдел Исследований Атмосферной Среды
otarasova@wmo.int*

Резюме: Данная публикация представляет собой краткое резюме отчета «Guidelines for continuous measurements of ozone in the troposphere», подготовленного группой экспертов Всемирной Метеорологической Организации, и содержит рекомендации по контактным измерениям озона в тропосфере, их метрологическому обеспечению и внешнему контролю качества измерений.

1. Введение

Озон в тропосфере является химическим соединением, который оказывает существенное влияние на климат, экосистемы и здоровье населения. Озон является парниковым газом и играет критическую роль в тропосферной химии, определяя посредством связи с перокси-радикалом ОН окислительную способность атмосферы (Seinfeld and Pandis, 2006). Озон является высокотоксичным загрязнителем воздуха, опасным для здоровья (Bell et al., 2006) и продукции сельского хозяйства (Royal Society, 2008). В связи с важной ролью озона, его наблюдения в тропосфере, включая приземный слой, в незагрязненных и загрязненных условиях необходимы для оценки степени влияния на окружающую среду, население и экосистемы, особенно в контексте изменения эмиссий предшественников озона.

Глобальная Служба Атмосферы (ГСА) Всемирной Метеорологической Организации координирует глобальные наблюдения за составом атмосферы с целью обеспечения данных высокого качества, необходимы для понимания химических трансформаций в атмосфере и изменения климата. Наблюдения за тропосферным озоном внутри ГСА дополняют региональные и локальные наблюдения, проводимые для оценки уровней регионального и локального загрязнения воздуха. В апреле 2012 в архиве Мирового Центра Данных по Парниковым Газам (МЦДПГ) насчитывалось 98 станций по всему миру, которые проводят/проводили наблюдения отношения смеси приземного озона (Рис. 1). Лишь незначительное количество станций имеет гармонизированные долговременные ряды наблюдений озона продолжительностью более 20 лет, что, безусловно, затрудняет оценку глобальных трендов тропосферного озона.

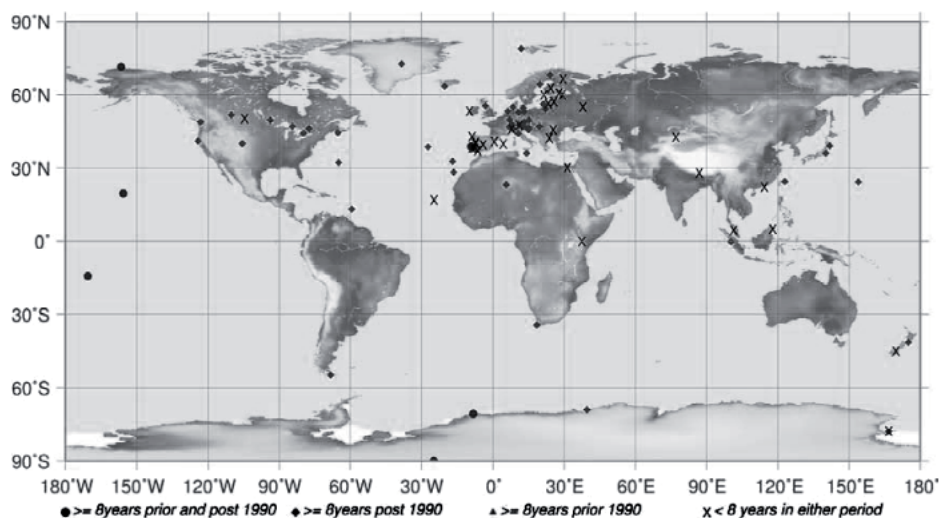


Рисунок 1. Станции наблюдения приземного озона и покрытие данных в МЦДПГ в 2012 г. Следует отметить, что многие регионы мира, включая Российскую Федерацию, имеют недостаточное покрытие наблюдательными станциями и/или не предоставляют свои данные в Мировой центр данных.

Основные цели наблюдения тропосферного озона сформулированы в стратегическом плане программы ГСА и включают: задачи по гармонизации глобальных наблюдений; формулировку требований к качеству наблюдений (так называемые Data Quality Objectives или DQOs); наблюдение пространственно-временного распределения тропосферного озона с покрытием, достаточным для определения региональных и глобальных изменений; использование данных наблюдений для валидации и совершенствования транспортно-фотохимических моделей и проверки реестров источников эмиссий предшественников озона.

Целью отчета, подготовленного экспертами ВМО, является гармонизация мировых практик измерения тропосферного озона для достижения большей однородности данных наблюдений тропосферного озона.

2. Требования к качеству данных измерений тропосферного озона

Требования к качеству данных (так называемые DQOs) определяют качественно и количественно тип, качество и количество первичных данных и вторичных параметров, которые необходимы для поддержки принятия решений. В частности, DQOs определяют допустимый уровень погрешности данных наблюдений, а также их полноту, сравнимость и репрезентативность в зависимости от того, какое решение необходимо принять.

«Измеряемой величиной» (Joint Committee for Guides in Metrology, 2012), которая описывает измерения тропосферного озона, является молярная доля озона в воздухе, выраженная в единицах СИ нмоль/моль. В течение прошлого века было принято использовать отношение смеси по объему, выраженное в миллиардных долях (млрд⁻¹). В недавней работе Davis (2012), основываясь на данных о сжимаемости воздуха и озона, показал, что для сухого воздуха, типичного для лабораторных условий, молярная доля озона, выраженная в нмоль/моль всего на 0.04 % меньше, чем соответствующее

отношение смеси, выраженное в млрд⁻¹. Для разнообразных условий окружающей среды и условий наблюдений на станциях (температура 10 – 50 °С, давление от 110 кПа до 50 кПа и различные уровни влажности) фактор сжимаемости может приводить к разнице между молярной долей и отношением смеси до 0.05 %. В силу малости указанной величины, единицы измерения нмоль/моль и млрд⁻¹ могут использоваться равнозначно. Однако для станции сети ГСА рекомендуется использовать нмоль/моль.

Молярная доля озона в сухом воздухе является величиной, наиболее подходящей для интерпретации озонных наблюдений. Однако измерения озона обычно проводятся без предварительного осушения воздуха, поскольку существующие системы осушения воздуха обычно приводят к разрушению озона. В работе Schwartz и Warneck (1995) признается, что молярная доля малых газов атмосферы может быть выражена как в отношении к сухому воздуху, так и в отношении к влажному воздуху, если «приведение к сухому воздуху сопровождается потерей точности». Можно заключить, что в отличие от большинства газов, данные о молярной доле озона в МЦДПГ подаются как отношение смеси во влажном воздухе (разница между сухим и влажным отношением смеси может достигать 4.3 % при температуре 303 К и относительной влажности 100 %).

В связи с вышеуказанным, рекомендуется сопровождать измерения озона измерениями молярной доли водяного пара достаточной точности, чтобы преобразовывать влажную молярную долю озона в сухую без потери точности. Рекомендуется продолжать сообщать молярную долю озона по отношению к влажному воздуху, если она сообщалась так ранее, однако эти отчеты должны сопровождаться результатами наблюдений содержания водяного пара. Метаданные должны включать информацию о том, какая молярная доля подается в центр данных.

Измерения тропосферного озона в рамках программы ГСА должны позволять: (а) определение долговременных измерений фоновое содержание озона и (б) количественное определение межгодовой изменчивости среднемесячных концентраций в фоновых условиях. Учитывая, что типичные величины озонного тренда составляют около 1 % в год и средняя молярная доля составляет 30 нмоль/моль, для определения тренда полная погрешность измерений молярной доли озона не должна превышать ± 1 нмоль/моль (уровень 2σ). Для определения межгодовой изменчивости среднемесячных значений, принимая во внимание, что около 20 % изменчивости связано с неустойчивостью прибора, полная погрешность измерений не должна превышать ± 0.4 нмоль/моль (уровень 1σ) или ± 0.8 нмоль/моль (уровень 2σ). Таким образом, с научной точки зрения, для анализа изменений озона в тропосфере полная комбинированная погрешность измерений не должна превышать ± 0.5 нмоль/моль (уровень 1σ) или ± 1.0 нмоль/моль (уровень 2σ).

В задачах, связанных с использованием данных наблюдений в режиме реального времени (например, при валидации прогнозов «химической погоды») полная комбинированная погрешность измерений не должна превышать ± 5 нмоль/моль (уровень 1σ) для часовых невалидированных результатов измерений, и время предоставления результатов наблюдений не должно превышать 72 ч с момента их проведения.

Заполнение рядов данных должно превышать 90 %. Минимальное требование по заполнению рядов для расчета надежных временных средних составляет 66 % при равномерном распределении данных внутри временного промежутка осреднения.

3. Первичный озонный стандарт и Мировой Калибровочный Центр по приземному озону

Совместимость в пространстве и времени данных по приземному озону на разных станциях сети ГСА необходима для раннего определения глобальных трендов или незначительных изменений состава атмосферы (Weatherhead et al., 1998). Долговременная стабильность опорной шкалы является необходимым условием для осуществления точных долговременных измерений.

Поскольку озон является высокореактивным соединением, устойчивый газовый стандарт (например, озон в воздухе) не может быть приготовлен и сохранен. Таким образом, озонный фотометр (прибор) рассматривается как первичный стандарт. Передача единицы измерений (traceability) обеспечивается путем приборных сравнений.

Национальный институт стандартов и технологии США (NIST) является Центральной Калибровочной Лабораторией по приземному озону в программе ГСА. NIST обеспечивает первичный стандарт для озонных измерений через Стандартный Опорный Фотометр, СОФ (Standard Reference Photometer, SRP). СОФ генерирует атмосферу, богатую озоном, в потоке сухого свободного от озона воздуха. Одна часть обогащенного озоном воздуха протекает через СОФ, который измеряет молярную долю озона в абсолютном смысле, основываясь на поглощении газом УФ радиации с известным сечением поглощения, длиной пути поглощения, температурой и давлением газа. Калибровка других инструментов осуществляется путем пропускания части богатого озоном воздуха через этот прибор и сравнением показаний калибруемого прибора с показаниями СОФ. На основании результатов сравнения строится калибровочное уравнение для калибруемого прибора с соответствующими погрешностями.

ГСА использует СОФ, производимые NIST, в качестве первичных стандартов внутри сети. В частности, NIST поддерживает два СОФ (SRP2 and SRP0) в собственной лаборатории и другие СОФ, закупленные различными организациями в различных странах мира, в т.ч., и России (<http://www.nist.gov/mml/analytical/gas/srp.cfm>).

Принцип работы первичного озонного стандарта подробно описан в оригинальном документе.

Всесторонний анализ погрешностей СОФ дан в работе Viallon et al. (2006). Стандартная погрешность измерений СОФ представляет собой комбинацию погрешностей, которые пропорциональны молярной доле озона, например, погрешность в определении давления и температуры газа, погрешность в определении длины оптического пути и сечении поглощения озона, вместе с другими погрешностями, которые составляют инструментальный шум. Результаты основного сравнения СОФ VIPM.QM-K1 (SRP27), в диапазоне 0-100 нмоль/моль дают полную погрешность в определении молярной доли озона с помощью СОФ от 0.28 нмоль/моль до 1.13 нмоль/моль, если вклады всех компонент погрешности приняты во внимание, и от 0.28 нмоль/моль до 0.40 нмоль/моль, если пренебречь погрешностью в определении сечения поглощения озона.

По назначению ВМО Швейцарские национальные лаборатории по тестированию материалов и исследованиям (Empa) выполняют функцию Мирового Калибровочного Центра (МКЦ) по приземному озону (WCC-Empa). Мировой Калибровочный Центр, в частности, отвечает за поддержание лабораторного и передвижного стандартов для озона и обеспечивает единство измерений этих стандартов по отношению к первичному озонному стандарту. МКЦ, таким образом, обеспечивает перенесение /использование

одинаковой шкалы станциями ГСА. В настоящее время МКЦ имеет в своем распоряжении два СОФ, SRP15 и SRP23, и использует передвижной стандарт для проведения аудита глобальных станций ГСА. МКЦ обеспечивает привязку к первичному стандарту и шкале в тех случаях, когда станции ГСА не могут осуществить сравнение непосредственно с прибором в Центральной Калибровочной Лаборатории.

4. Рекомендованный метод измерений тропосферного озона

Метод измерений озона, применимый на станциях ГСА, должен удовлетворять нескольким требованиям:

- Инструментальное отношение «сигнал/шум», нижний предел определения и устойчивость метода, должны быть достаточными, учитывая доступные технологии, для того чтобы качество измерений удовлетворяло, или, если это невозможно, приближалось к требованиям по качеству данных, описанных в разделе 2;
- Инструмент должен быть свободен от помех, или эти помехи должны быть хорошо описаны, таким образом, чтобы требования к качеству данных были достигнуты или, если это невозможно, качество измерений приближалось к требуемому;
- Измерения должны быть привязаны к первичному стандарту, находящемуся в Центральной Калибровочной Лаборатории;
- Инструмент должен быть пригодным для использования на станциях с возможными ограничениями в доступе электричества и сжатых газов, и должен требовать лишь ограниченного присутствия наблюдателя непосредственно на станции;
- Требования к наличию ресурсов и стоимости прибора не должны быть высокими.

После рассмотрения всех требований, представленных выше, станциям ГСА рекомендуется использовать метод поглощения УФ радиации для проведения рутинных непрерывных наблюдений концентрации озона. Станции ГСА с более широкой программой измерений поощряются экспериментировать с другими методами измерения озона. В настоящее время спектроскопические методы рассматриваются как потенциально привлекательные, причем ожидается, что спектроскопические методы будут удовлетворять требования к точности, устойчивости, низкому потреблению электроэнергии и надежности.

Измерения молярной доли озона с помощью инструмента, основанного на поглощении УФ радиации, базируются на факте поглощения озоном УФ радиации на длине волны 253.7 нм в газовой ячейке инструмента. В настоящее время используются два вида приборов. Некоторые инструменты имеют лишь одну газовую ячейку, которая последовательно заполняется воздухом, обогащенным озоном, и воздухом, свободным от озона. В других инструментах используются две газовые ячейки, которые заполняются одновременно свободным от озона и обогащенным озоном воздухом. Затем потоки меняются местами, и измерение повторяется еще раз. Определяемая молярная доля представляет собой, в таком случае, осредненное значение между измерениями в двух ячейках. Преимуществом двухъячейкового прибора является меньшая чувствительность к нестабильности источника света. Очищенный от озона воздух получают путем пропускания пробы воздуха через озонный газоочиститель, который разрушает или удаляет озон из потока, который через него проходит. Концентрация или молярная доля озона рассчитывается с использованием закона поглощения излучения Бугера–Ламберта–Бера.

Использование закона поглощения для определения содержания озона в воздухе основывается на некоторых допущениях, которые являются основными ограничениями для точности метода УФ фотометрии:

- Световой источник излучается только на длине волны 253.7 нм;
- Световой пучок коллимирован и проходит через ячейку прямо;
- Оптический путь в ячейке хорошо определен (реально во многих случаях оптический путь света в ячейке будет отличаться от физической длины ячейки);
- Сечение поглощения озона хорошо известно и его погрешность оценена;
- Давление газа в ячейках измерено с определенной погрешностью и любые расхождения в давлении между ячейкой с воздухом, содержащим озон, и воздухом, очищенным от озона, минимизированы, и влияние этих расхождений на измерения озона хорошо охарактеризовано;
- Температура воздушного образца измерена с определенной погрешностью и любые градиенты температуры внутри газовых ячеек минимизированы, и эффект температурного градиента на измерения озона хорошо охарактеризован;
- Озон полностью удален из воздуха, очищенного от озона;
- Воздушный образец равномерно распределен по ячейке до того, как начинаются измерения (достаточное время прокачки);
- Озон не разрушается и не генерируется внутри газовых ячеек или внутри измерительной системы между точкой забора образца и измерительной ячейкой, за исключением специально предназначенных для этого частей прибора;
- Любая разница в поглощении между ячейками с воздухом, очищенным от озона и содержащим озон, связана исключительно с озоном, т.е. отсутствует интерференция с другими газовыми составляющими.

Все эти допущения и их влияние на точность измерения молярной доли озона проанализированы в оригинальном отчете.

5. Рекомендации по оснащению и обслуживанию станции

В программе ГСА рассматриваются два вида станций: Глобальные и Региональные. Содействующие станции относятся к содействующим наблюдательным сетям. Требования к станциям ГСА сформулированы в стратегическом плане программы.

Требования к станциям, проводящим измерения озона, включают:

- наличие необходимой инфраструктуры (доступность электричества и связи, оборудованной лаборатории);
- наличие квалифицированного персонала;
- поведение тренинга по технике безопасности.

Инструментальные требования включают:

- наличие озонного газоанализатора (желательно двух, чтобы обеспечить перекрытие на время замены одного из приборов);
- источник «нулевого воздуха», который эффективно удаляет H_2O , O_3 , NO_x и летучие органические соединения (см. исходный отчет относительно спецификации);
- блок для проверки внешнего или внутреннего озонного нуля и диапазона;
- источник озона, трассируемый к первичному стандарту ГСА, известный как лабораторный стандарт, либо доступный непосредственно на станции, либо регулярно доставляемый на станцию;

- воздухозаборник и фильтр, инертные по отношению к озону;
- автоматическая система контроля прибора и интерфейс для сбора данных;
- компьютер;
- доступ к интернету или удаленный доступ к прибору;
- бесперебойное питание.

Различное оборудование имеет разную спецификацию и исполнение. В полном документе приведены рекомендации относительно спецификации озонного инструмента, генератора нулевого воздуха, рекомендации по времени замены оборудования, автоматической системы контроля инструмента и сбора данных, расположения и характеристик воздухозаборника, а также рекомендации по дополнительно измеряемым параметрам и возможным факторам, влияющим на результаты измерений.

6. Руководство по контролю качества наблюдений

В этом разделе представлено детальное руководство по контролю качества наблюдений, включая необходимую документацию и регулярные проверки.

При проведении любого вида наблюдений на станциях ГСА обязательным является ведение журнала наблюдений. Необработанные данные должны быть заархивированы и храниться на станции. Все системы должны иметь проверочные листы (предпочтительно в электронном виде). Необходимо регулярно проводить визуальные проверки необработанных данных, чтобы на ранних стадиях определить возможные проблемы с оборудованием.

Регулярные проверки качества наблюдений и обслуживание прибора проводятся еженедельно, каждые три месяца, ежегодно и каждые два года. Список необходимых проверок дан в полном отчете.

Отдельно в отчете освещены процедуры по непосредственной чистке прибора и воздухозаборной системы и их тестирование, процедура калибровки газоанализатора с помощью станционного калибратора. Пример сбора измерительного оборудования для проверки нулевого воздуха, диапазона и системы фильтрации представлен на рисунке 2.

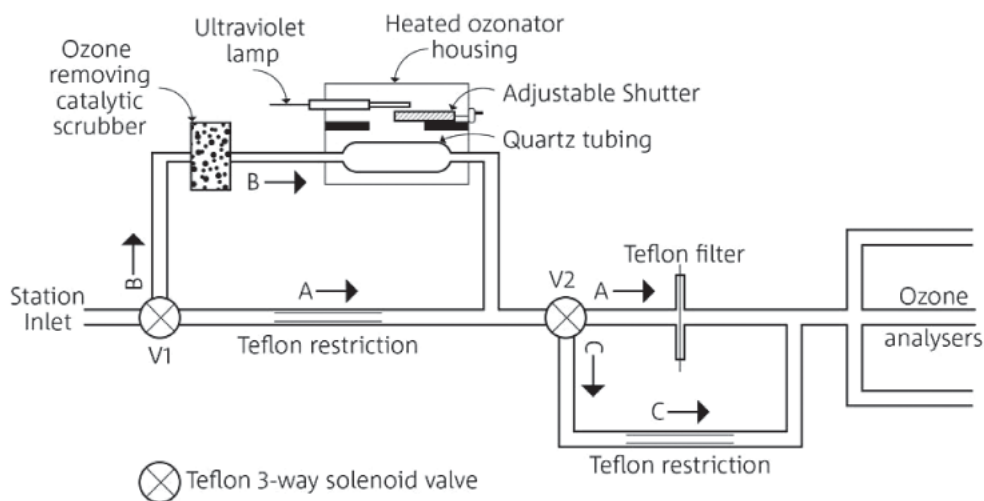


Рисунок 2. Схема сбора измерительного оборудования для проверки нулевого воздуха, диапазона и фильтра (рисунок подготовлен Ian Galbally, CSIRO Marine and Atmospheric Research).

7. Руководство по оценке качества результатов наблюдений

Целью измерений в программе ГСА является создание долговременных рядов наблюдений за составом атмосферы известного качества и адекватных для задач, в которых их предполагается использовать. Таким образом, абсолютно необходимыми являются как проверка качества наблюдательно процесса как такового, так и оценка качества полученных данных.

Как было подчеркнуто в разделе по оснащению станции, станции, проводящие измерения приземного озона, должны иметь в распоряжении (непосредственно на станции или иметь доступ к подобному прибору в другой лаборатории) лабораторный озонный стандарт (называемый также озонный калибратор), который трассируется к первичному стандарту, находящемуся либо в Центральной Калибровочной Лаборатории (в NIST), либо в Мировом Калибровочном центре (WCC-Empa). Процесс трассирования прибора на станции к первичному стандарту приведен на рисунке 3.

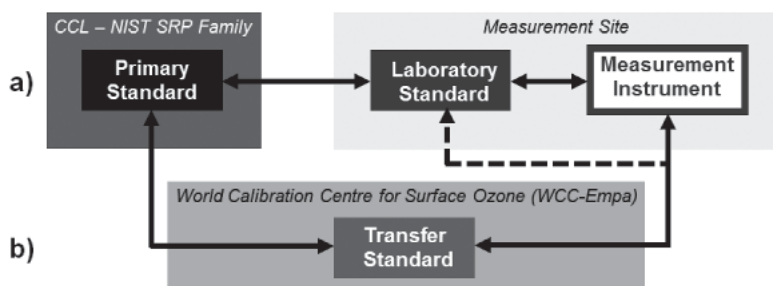


Рисунок 3: (а) Обычная цепочка трассируемости от первичного стандарта (NIST SRPs) к атмосферным наблюдениям (измерениям) на станции ГСА, (б) Независимая проверка через системный и функциональный аудит, проводимый Мировым Калибровочным Центром из Buchmann et al. (2009).

Регулярные сравнения и калибровки лабораторного стандарта на станции с первичным стандартом в Центральной Калибровочной Лаборатории служат для обеспечения трассируемости. Цель аудита, проводимого Мировым Калибровочным Центром, состоит в верификации этой трассируемости путем проведения эксперимента по сравнению лабораторного стандарта с передвижным стандартом калибровочного центра (Zellweger et al, 2011). В дополнение к Мировому Калибровочному Центру Региональные Калибровочные Центры обеспечивают калибровку и передачу единицы измерения на региональном уровне.

Этот раздел включает описание расчета полной погрешности наблюдений озона, основываясь на опыте аудиторских проверок, проведенных Empa.

8. Данные наблюдений и их архивирование

В данном разделе суммированы руководящие принципы по обработке, управлению и архивированию данных, основанные на текущих и новых практиках, основными целями которых являются:

- отражение данными реальных измерений атмосферной молярной фракции озона наиболее достоверно,

- данные свободны от ошибок,

- данные достаточно документированы для проведения конструктивного научного анализа,

- доступ пользователей к данным и комбинации с другими наборами данных (например, другие параметры с той же станции, измерения озона на разных станциях, модельные данные и т.д.) должен быть настолько легким, насколько это возможно,

- данные могут быть использованы в режиме, близком к реальному времени для валидации прогностических моделей,

- данные сохраняются для текущего и будущего использования,

- информация о калибровке и условиях измерений также сохраняются, с тем, чтобы качество данных могло быть проанализировано ретроспективно.

Основные потоки данных подробно описаны в полном отчете.

Основополагающие принципы в подготовке и обработке данных наблюдений следующие:

- учитывая современную вычислительную емкость памяти, исходные данные с разрешением 1 минута, должны храниться вместе с обработанными данными, которые архивируются на станции,

- стандартизированная система флагов должна быть использована для маркировки данных,

- все исходные данные должны храниться в электронном виде, по крайней мере, в двух физически различных и безопасных местах, и не должны быть изменены в любой форме,

- должны быть обеспечены условия, гарантирующие читаемость файлов исходных данных на неопределенное будущее. Для этого может потребоваться реформатирование исходных данных, которое не считается их изменением,

- исходные данные и соответствующие журналы должны быть легко доступны,

- для облегчения анализа данных средние за час, день, месяц и год должны быть рассчитаны,

- вторичные данные (численные продукты, такие как временные средние) должны быть рассчитаны с использованием исходных данных самого высокого временного разрешения. Все процедуры должны быть тщательно документированы,

- где это применимо, на каждом шаге усреднения два отдельных набора данных должны быть подготовлены, для “всех действительных данных” и “достоверных данных в фоновых условиях”, соответственно,

- метеорологические данные: температура, давление, влажность, направление ветра и скорость ветра должны быть заархивированы совместно с данными по озону,

- алгоритмы обработки данных, все соответствующие константы и коэффициенты, дата и время обработки, имена ответственных лиц и их место работы должны

храниться в заголовке каждого файла данных,

- версия набора данных должна быть четко обозначена в стандартных атрибутах метаданных, и все изменения, которые были применены к указанному набору данных в результате процесса пересмотра, должны быть описаны,

- данные и соответствующие метаданные должны быть записаны и заархивированы в универсальной шкале времени (UTC) или во временной шкале с четко указанным отношением к UTC,

- дата / время должны быть представлены в формате ISO стандарта,

- дата / время должны четко указывать, что они отмечают начало периода непрерывного измерения и время начала и время окончания отбора проб для дискретных измерений.

Детали подготовки и подачи данных в Мировой Центр Данных по Парниковым Газам подробно описаны в оригинальном отчете.

Заключение

Оригинальный документ содержит четыре приложения, которые описывают пространственно-временное распределение тропосферного озона и его изменение, рекомендации по выбору станций в незагрязненных условиях, описывают различные методы наблюдения тропосферного озона и интегрирование наблюдений в программные продукты.

Благодарности

Оригинальный документ «Guidelines for continuous measurements of ozone in the troposphere» был подготовлен следующей группой авторов Ian E. Galbally и Martin G. Schultz, совместно с B. Buchmann, S. Gilge, F. Guenther, H. Koide, S. Oltmans, L. Patrick, H.-E. Scheel, H. Smit, M. Steinbacher, W. Steinbrecht, O. Tarasova, J. Viallon, A. Volz-Thomas, M. Weber, R. Wielgosz, C. Zellweger и будет доступен на сайте программы Глобальная Служба Атмосферы до конца 2013 года (www.wmo.int/gaw).

Литература

Bell M.L., Peng R.D. & Dominici F. (2006) The exposure–response curve for O₃ and risk of mortality and the adequacy of current O₃ regulations. *Environmental Health Perspectives*, 114 (4): 532–536.

Buchmann, B., Klausen, J., and Zellweger, C. (2009) Traceability of Long-Term Atmospheric Composition Observations across Global Monitoring Networks. *Chimia*, 63: 657–660.

Davis, R.S. (2012) How the non-ideality of real gases affects results of the Standard Reference Photometer (SRP). Bureau International des Poids et Mesures, Pavillon de Breteuil, F-92312 SÈVRES Cedex, France, Rapport BIPM-2012/03, 10pp.

Joint Committee for Guides in Metrology (2012) International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms, (VIM), 3rd edition. Joint Committee for Guides in Metrology (JCGM) 200: 2012, 91pp.

Royal Society (2008) Ground-level ozone in the 21st century: future trends, impacts and

policy implications. Science Policy Report 15/08, The Royal Society, London. 132 pp.

Schwartz, S.E., and Warneck, P.R. (1995) Units for use in atmospheric chemistry, (IUPAC Recommendations 1995). *Pure and Applied Chemistry*, 67 (819): 1377–1406.

Seinfeld, J. H., and Pandis, S. N. (2006) *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*, 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., New York. ISBN: 978-0-471-72018-8

Viallon, J., Moussay, P., Norris, J.E., Guenther, F.R., and Wielgosz, R.I. (2006) A study of systematic biases and measurement uncertainties in ozone mole fraction measurements with the NIST Standard Reference Photometer, *Metrologia*, 43: 441–450. doi:10.1088/0026-1394/43/5/016

Weatherhead, E.C., Reinsel, G.C., Tiao, G.C., Meng, X.L., Choi, D.S., Cheang, W.K., Keller, T., DeLuisi, J., Wuebbles, D.J., Kerr, J.B., Miller, A.J., Oltmans, S.J., and Frederick, J.E. (1998) Factors affecting the detection of trends: Statistical considerations and applications to environmental data. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 103: 17149–17161.

Zellweger, C., Steinbacher, M., and Buchmann, B. (2011) Summing-up Audit Results for the World Calibration Centre for Surface Ozone (WCC-Empa) obtained during the past 15 years. In *Second Tropospheric Ozone Workshop - Tropospheric Ozone Changes: observations, state of understanding and model performances* (Prepared by Schultz, M. G. and Thouret, V.), GAW Report No. 199, World Meteorological Organization, Geneva, Switzerland, p195–198.

ПОЛОЖИТЕЛЬНЫЕ АНОМАЛИИ ПРИЗЕМНОГО ОЗОНА В МАЛОУРБАНИЗИРОВАННЫХ РАЙОНАХ РОССИИ И УКРАИНЫ

С.Н.Котельников¹⁾, В.В.Саханова²⁾

¹⁾Россия, 119991 Москва, ул.Вавилова, д.38,
Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, skotelnikov@mail.ru

²⁾Россия, Калужская обл., г.Таруса,
Тарусский филиал Института общей физики им. А.М.Прохорова РАН

Резюме. Представлены результаты наблюдений за приземной концентрацией озона, проведенных в Крыму на территории Карадагского природного заповедника, в г. Таруса (курортное место в Калужской обл.), на юге Кировской области. Проводится сравнение с результатами аналогичных наблюдений, выполненных в Московском регионе. На материалах этих измерений показано, что во время весенне-летней жаркой погоды в атмосфере мало урбанизированных районов наблюдаются повышенные уровни приземного озона, превышающие предельно допустимые концентрации.

Ключевые слова. Приземный озон, загрязнение атмосферы, мониторинг, предшественники озона.

Введение

Повышенные концентрации приземного озона в средней полосе России впервые были отмечены в конце 90-х годов прошлого века. Так, 1 сентября 1996 г., на станции мониторинга в г. Долгопрудный, была зарегистрирована максимальная приземная концентрация озона (ПКО) 188 мкг/м³, а в июле 1999 г. уже 216 мкг/м³ [1]. В период с июля по сентябрь 2002 г. в приземном слое атмосферы Москвы и области наблюдались аномально высокие ПКО, которые превышали подобные уровни, зарегистрированные за последние 10 лет на сети станций ЕМЕП почти во всех странах Западной Европы. Впервые за время регулярных наблюдений с 1991 г. в Москве и области сложилась ситуация, когда в течение столь длительного периода ПКО антропогенного происхождения превышали его естественные уровни. Максимальные суточные ПКО в июле и августе в шесть раз превысили рекордный уровень, имевший место в июле 1999 г. Аномально высокие уровни озона, значительно превышающие установленные санитарные нормы для населенных пунктов, отмечены во всех точках измерений в регионе. В отдельных пунктах значения разовых приземных ПКО составляли 280 мкг/м³ и более, а среднесуточные значения превышали 100 мкг/м³. Эти высокие уровни были вызваны фотохимической генерацией озона из-за повышенных концентраций в воздухе газов-предшественников [1]. Указанные выше авторы отмечают, что все наивысшие уровни озона сопровождалась высокой температурой атмосферного воздуха, малой скоростью ветра, низкой влажностью. Проведенные нами измерения приземного озона в традиционно курортном районе Калужской обл. летом 2002 г. [2] дали схожие результаты с вышеуказанными, в некоторые дни ПКО в курортном месте превышали максимальные концентрации в Москве и Долгопрудном.

Относясь к веществам высшей категории опасности, озон при повышенных концентрациях в приземной атмосфере способен наносить миллиардные убытки сельскому хозяйству [3], а также отрицательно влиять на здоровье населения [4]. Поскольку приземный озон является парниковым газом, то информация о его содержании в тропосфере очень важна и в контексте проблем изменений глобального климата [7].

Методы и материалы

На станции мониторинга Карадаг измерения озона производились с помощью электрохимического газоанализатора Атмосфера –2. О методах и материалах измерений приземного озона в Крыму и г.Таруса подробно описывалось в [2]. Для сопоставления результатов были использованы данные измерений Института физики атмосферы (ИФА) РАН на территории МГУ (далее МГУ) и Центральной аэрологической обсерватории (ЦАО) Росгидромета в г. Долгопрудный. В Кировской обл. измерения озона проводились в г. Вятские Поляны на высоте пятого этажа пятиэтажного дома на окраине города в парковой зоне. Для измерений озона использовался хемилюминесцентный газоанализатор марки 302ПА. Город Вятские Поляны расположен на юге Кировской обл., с населением около 30 тыс. человек. Второй пункт наблюдений был в дер. Каракульская пристань, в 30 км. от Вятских Полян выше по течению реки Вятка в малонаселённом лесном районе. Измерения производились на удалении 100 м от лесного массива на высоте 2.5 м от поверхности земли аналогичным прибором. Сопутствующие метеопараметры измерялись автоматической метеостанцией Vantage Pro 2 Plus производства Davis Instruments.

Результаты

Измерения приземного озона в Крыму были начаты в 1993 г. в атмосфере Карадагского заповедника на станции мониторинга Карадаг (северный склон горы Святая). На рис.1 показан ход ПКО с тридцатиминутным интервалом в июле этого года.



Рис.1 Ход приземных концентраций озона с тридцатиминутным интервалом в атмосфере Карадагского заповедника в июле 1993 года.

Запись результатов измерений озона производилась непрерывно на ленту самописца и считывалась с интервалом 30 минут. 27 июля ПКО превышала максимально разовую ПДК (160 мкг/м^3) с 12:00 до 21:30, а максимальная среднечасовая величина составила 208 мкг/м^3 . Среднесуточное значение озона за это число составило 157 мкг/м^3 . Температура атмосферного воздуха в 15 часов равнялась $27,2^\circ\text{C}$, относительная влажность 36%. 28 июля ПКО превышала уровень разовой ПДК с 10:30 до 03:00 следующих суток. Среднесуточная величина озона за 28 июля составила 159 мкг/м^3 .

Максимальная разовая ПДК для воздуха жилых зон [5] составляет в России 160 мкг/м^3 (среднее за 20 минут), среднесуточное ПДК 30 мкг/м^3 и 100 мкг/м^3 ПДК для воздуха рабочей зоны. В странах ЕС максимальное среднечасовое значение ПДК составляет 180 мкг/м^3 , порог защиты здоровья (среднее за 8 часов) 110 мкг/м^3 [6]. Подобные эпизоды высоких ПКО в атмосфере заповедника отмечались и в последующие годы проведения измерений. Так, в апреле 1998 г. среднесуточные значения ПКО 22 дня превышали ПДК в два и более раз. В этом месяце аномально высокая среднемесячная температура воздуха превышала многолетний показатель на 4 градуса. Повышенные значения уровней озона всегда регистрировались на фоне высокой температуры атмосферного воздуха, низкой влажности и максимального времени солнечного сияния.

Подобные погодные условия сложились в Московском регионе и Калужской обл. летом 2002 г. Среднесуточная температура воздуха была выше нормы весь июль (среднемесячная температура превышала многолетнюю на $4,4$ град.) и начало августа. На рисунке 2 показан одновременный ход среднедневных концентраций озона в г. Таруса, г. Долгопрудный и на территории МГУ в июле-августе 2002 г.

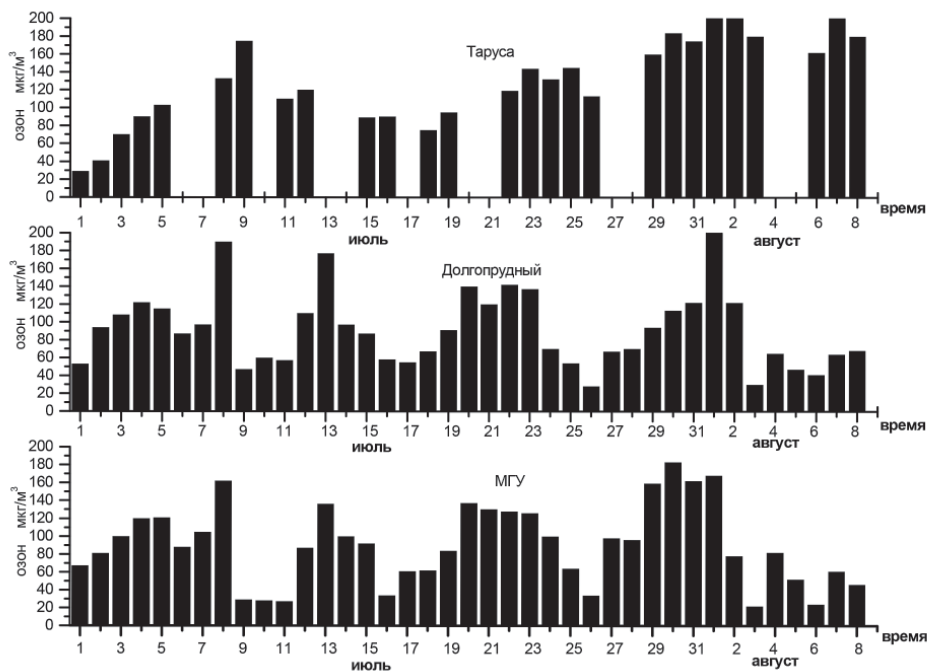


Рис.2 Одновременный ход среднедневных концентраций приземного озона на территории МГУ, в г. Долгопрудном и в г. Таруса летом 2002 года.

Как видно из диаграмм, озоновый эпизод начал синхронно развиваться с первого июля в атмосфере Москвы, а также Московской и Калужской областей, одновременно достигнув аномально высоких ПКО 8 июля. В Тарусе максимальное значение ПКО в этот день составило 173 мкг/м³, в Долгопрудном 244 мкг/м³, МГУ 192 мкг/м³. В ночь на 9 июля через Московский регион проходил с северо-запада атмосферный фронт, сопровождавшийся грозами, ливнем и сильным ветром. В Москве и Долгопрудном ПКО понизились, а в Тарусе, не задетой фронтом, ПКО выросли и достигли максимального значения 206 мкг/м³ и среднедневного 175 мкг/м³. Наиболее продолжительный эпизод с самыми высокими значениями ПКО в указанных трёх пунктах наблюдался в конце июля начале августа, причём среднедневные ПКО на территории МГУ и в Тарусе имели практически одинаковые значения. Так, 29 июля эта величина в Тарусе составила 160 мкг/м³, на территории МГУ 159 мкг/м³. 30 июля соответственно 184 мкг/м³ и 183 мкг/м³, а 31 июля 175 мкг/м³ и 162 мкг/м³. Первого августа среднедневная ПКО в Тарусе составила 223 мкг/м³, в Долгопрудном 219 мкг/м³ и на территории МГУ 168 мкг/м³. Далее в Москве и области прошла гроза с дождем, резко упала температура воздуха и ПКО значительно понизились.

Следующий, анализируемый нами длительный период аномально-высоких концентраций приземного озона произошел в весенне-летний период 2007 г. Жаркая погода в Калужской обл. установилась уже в середине мая. Днем температура воздуха поднималась до 25 градусов С, а к концу месяца выше 30 градусов С.

В таблице 1 приведены дата, и максимальные среднечасовые значения ПКО (max). В мае нами отмечено десять дней с превышениями максимальной разовой ПДК_{мр}. 21 мая аномально высокие ПКО держались 9 часов подряд. На рисунке 3 приведён график суточного хода ПКО с тридцатисекундным интервалом измерения в этот день.

Таблица 1. Дата и максимальные (max) среднечасовые значения ПКО в атмосфере г.Таруса

Дата	max (мкг/м ³)	Дата	max (мкг/м ³)
16.05.07	161	15.06.07	164
17.05.07	169	17.06.07	173
18.05.07	194	23.06.07	164
19.05.07	203	05.07.07	185
21.05.07	203	11.07.07	175
22.05.07	183	12.07.07	197
23.05.07	180	13.07.07	182
28.05.07	170	24.07.07	170
29.05.07	162	07.08.07	175
31.05.07	191	20.08.07	180
01.06.07	240	21.08.07	183
03.06.07	160	22.08.07	166

В утренние часы рост озона составил 80 мкг/м³ в час и к 11:00 превысил уровень максимальной разовой ПДК_{мр}. Суточный максимум наблюдался в интервале 17-18 часов. В июне, июле и августе высокие ПКО наблюдались также в жаркую и сухую погоду.

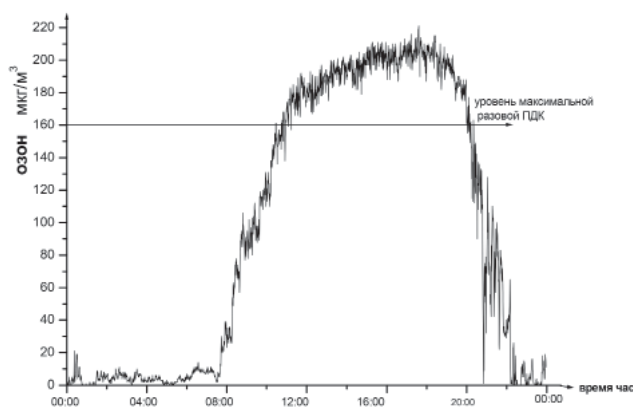


Рис 3. Суточный ход приземной концентрации озона с тридцатисекундным интервалом измерения в атмосфере г. Таруса 21 мая 2007 года.

В Вятских Полянах измерения озона производились с 31 мая по 28 июня 2007 г. с небольшим перерывом. Из 22 полных дней измерений 17 дней оказались с превышением среднесуточной ПДК. Из них 10 дней с более чем двукратным превышением, а 15 июня эта величина составила 99 мкг/м³. Среднедневная ПКО в этот день достигла 126 мкг/м³, а максимальная среднечасовая 131 мкг/м³. Среднесуточная температура воздуха в этот день составила 23 °С, а максимальная в середине дня 29 °С.

В деревне Каракульская пристань измерения приземного озона проводились в июле и августе 2007 года с перерывами. В июле было 15 полных дней измерений. Из них 10 дней с превышением среднесуточной ПДК. В августе из 20 дней измерений 12 дней регистрировались превышения среднесуточного значения ПДК, а 11 и 25 августа среднесуточные ПДК были превышены более чем в два раза. 25 августа максимальная среднечасовая КО составила 125 мкг/м³. Максимальная температура воздуха в этот день достигла 28,3 °С, относительная влажность воздуха в середине дня 45%.

Обсуждение результатов

Как видно из приведённых выше графиков на рис. 2 и описания развития озонового эпизода в 2002 г., среднедневной ход ПКО в г. Таруса во многом повторяет аналогичный ход в Долгопрудном и на территории МГУ. 29 и 30 июля аномально высокие среднедневные ПКО в Тарусе и на территории МГУ были практически равны. А статистическая обработка среднедневных ПКО в Тарусе и Долгопрудном за май 2007 г. также показала их тесную связь. Значимый коэффициент корреляции между указанными рядами составил 0,72.

Показанная выше динамика развития озонового эпизода летом 2002 г. позволяет предположить, что результаты наблюдений на трёх станциях (МГУ, Долгопрудный, Таруса) можно рассматривать как характеристики одного явления с горизонтальным масштабом озоновых аномалий более 170 км. Предшественники озона (летучие органические соединения и оксиды азота) с воздушными массами могут перемещаться на сотни километров от источника [3] и принимать участие в фотохимических реакциях с образованием озона в малоурбанизированных районах. Воздействию аномально высоких ПКО

летом 2002 г. подверглось население и растения на значительной территории Московской и Калужской областей. Отсутствие станций мониторинга за приземным озоном не позволяет оценить полный масштаб этого опасного явления.

Нами отмечено, что как правило, высокие ПКО в приземной атмосфере возникают в весенне-летний период во время жаркой погоды. Такую закономерность отмечают также отечественные исследователи [1] и зарубежные. Климатические условия, особенно температурный режим, в южных регионах более благоприятны для фотохимического образования озона чем в средней полосе России. Возможно, по этой причине, в Крыму были зарегистрированы аномально высокие ПКО значительно раньше чем в средней полосе России.

Повышенные ПКО, зарегистрированные нами в малоурбанизированных районах России и Украины показывают, что проблема приземного озона в России и Украине гораздо большего масштаба чем региональный и может значительно обостриться в связи с изменением климата и увеличением волн тепла в России и странах СНГ.

Литература

1. Беликов И.Б., Егоров В.И., Еланский Н.Ф., Звягинцев А.М., и др., 2004 Положительные аномалии приземного озона в июле-августе 2002 г. в Москве и ее окрестностях. – Известия АН. Физика атмосферы и океана. Т. 40. № 1. С. 75-86.
2. Котельников С.Н., Степанов Е.В. 2003 Содержание озона в приземном слое атмосферы курортных районов и крупных городов. – В кн. Проблемы экологического мониторинга и моделирования экосистем. – С.П.: Гидрометеиздат, т. XIX, с. 64-71.
3. Семенов С.М., Кунина И.М., Кухта Б.А. 1999. В кн.: Тропосферный озон и рост растений в Европе М.: ИЦ Метеорология и гидрология.
4. Грушко Я.М., 1987. Вредные неорганические соединения в промышленных выбросах в атмосферу. Справочник. – Л.: Химия с. 104.
5. Тищенко Н.Ф., Тищенко А.Н. 1993. Охрана атмосферного воздуха. Ч. 1. М.: Химия, с. 193
6. Hjllbrekke A.G., Solberg S. Ozone measurements 2000. Norwegian Institute for Air Reseach: Kjeller. EMEP/CCC-Report 5/2002
7. Боррэлл П., Вароцос К.А., Кондратьев К.Я. 1997. Ключевые вопросы химии и фотохимии тропосферы: к итогам завершения первой фазы проекта EUROTRAC и перспективы дальнейшего развития. С.П.: ТЕЗА, Экологическая химия, 7(1), с. 1-12

СОДЕРЖАНИЕ

Оргкомитет Второго Международного Совещания-семинара	2
Вступительное слово	3
Предисловие	4
РЕКОМЕНДАЦИИ ВСЕМИРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ ЗДРАВООХРАНЕНИЯ (ВОЗ) ПО КАЧЕСТВУ ВОЗДУХА, КАСАЮЩИЕСЯ ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ, ОЗОНА, ДВУОКСИ АЗОТА И ДВУОКСИ СЕРЫ. ГЛОБАЛЬНЫЕ ОБНОВЛЕННЫЕ ДАННЫЕ. 2005 ГОД (ВЫДЕРЖКА ИЗ ДОКУМЕНТА ВОЗ «AIR QUALITY GUIDELINES: GLOBAL UPDATE 2005. PARTICULATE MATTER, OZONE, NITROGEN DIOXIDE AND SULFUR DIOXIDE. – COPENHAGEN: WHO REGIONAL OFFICE FOR EUROPE: WHO. 2006. 484 P.»).....	6
ВЛИЯНИЕ УМЕРЕННЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ПРИЗЕМНОГО ОЗОНА НА ЗДОРОВЬЕ НАСЕЛЕНИЯ В Г. ВЯТСКИЕ ПОЛЯНЫ ЛЕТОМ 2010 Г. <i>С.Н. Котельников, Е.В. Степанов, Э.А. Олюнин, М.А. Манаков.</i>	10
ФОРМИРОВАНИЕ УРОВНЕЙ ОЗОНА В ПРИЗЕМНОМ ВОЗДУХЕ <i>А.М. Звягинцев, И.Н. Кузнецова</i>	19
ХАРАКТЕРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРИЗЕМНОГО ОЗОНА В МОСКОВСКОМ РЕГИОНЕ <i>И.Ю. Шалыгина, И.Н. Кузнецова, А.М. Звягинцев, П.В. Захарова</i>	34
РЕЗУЛЬТАТЫ МНОГОЛЕТНЕГО МОНИТОРИНГА ОЗОНА В РАЙОНЕ ГОРОДА ТОМСКА <i>М.Ю. Аришинов, Б.Д. Белан, Д.К. Давыдов, Д.Е. Савкин, Т.К. Складнева, Г.Н. Толмачев, А.В. Фофонов</i>	38
ИЗМЕНЧИВОСТЬ КОНЦЕНТРАЦИЙ ПРИЗЕМНОГО ОЗОНА В КИЕВЕ, МОСКВЕ И ЛОНДОНЕ <i>О.Б. Блюм, Я.О. Романюк, М.Г. Сосонкин, А.М. Звягинцев, И.Н. Кузнецова</i>	50
РЕЗУЛЬТАТЫ МОНИТОРИНГА ПРИЗЕМНОГО ОЗОНА В АТМОСФЕРЕ БАЙКАЛЬСКОГО РЕГИОНА <i>А.С. Заяханов, Г.С. Жамсуева, В.В. Цыдыпов, Т.С. Бальжанов</i>	54
ОСОБЕННОСТИ ВРЕМЕННОЙ ИЗМЕНЧИВОСТИ ПРИЗЕМНОГО ОЗОНА В АТМОСФЕРЕ ПУСТЫНИ ГОБИ <i>Г.С. Жамсуева, А.С. Заяханов, В.В. Цыдыпов, Т.С. Бальжанов</i>	63
ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБРАБОТКИ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИЗЕМНОГО ОЗОНА В ГАО НАНУ (2008 ГОД) <i>А.В. Переход, Я.О. Романюк, М.Г. Сосонкин</i>	69
ПРИЗЕМНЫЙ ОЗОН В УСЛОВИЯХ АНОМАЛЬНОГО ЛЕТА 2010 Г. В СРАВНЕНИИ С 2011 Г. ПО ИЗМЕРЕНИЯМ В ОБНИНСКЕ <i>Н.В. Терев, Л.И. Милехин, В.Л. Милехин, В.Д. Гниломедов, Д.Р. Нечаев, Л.К. Кулижникова, В.В. Широтов</i>	76
О СВЯЗИ ВРЕМЕНИ ТАЯНИЯ СНЕЖНОГО ПОКРОВА С ПОЯВЛЕНИЕМ ВЕСЕННЕГО МАКСИМУМА ОЗОНА <i>А.М. Людчик, В.И. Покаташкин</i>	87
ИЗМЕНЧИВОСТИ КОНЦЕНТРАЦИИ ОЗОНА В ПРИЗЕМНОМ СЛОЕ АТМОСФЕРЫ АРИДНОЙ И ВЫСОКОГОРНОЙ ЗОНЫ ТАДЖИКИСТАНА <i>С.Ф. Абдуллаев, В.А. Маслов, Б.И. Назаров</i>	92

Влияние направлений переноса на летние уровни приземного озона в Москве и Обнинске по данным 2010-2011 гг <i>А.М. Звягинцев, Н.В. Тереб, Л.И. Милехин, И.Н. Кузнецова, Е.Г. Семутникова</i>	98
Руководство по непрерывным измерениям озона в тропосфере <i>О. Тарасова</i>	100
Положительные аномалии приземного озона в мало урбанизированных районах России и Украины <i>С.Н.Котельников, В.В.Саханова</i>	111