

УДК 504.3.054:551.510.41



В.А. Лапченко



А.М. Звягинцев

Лапченко В.А.*,
Звягинцев А.М.**

Приземный озон в Крыму

*Лапченко Владимир Александрович, научный сотрудник Станции фоновое экологического мониторинга Карадагского природного заповедника (п.г.т. Курортное, Феодосия)

E-mail: ozon.karadag@gmail.com

**Звягинцев Анатолий Михайлович, доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией ФГБУ «Центральная аэрологическая обсерватория» (г. Долгопрудный, Московская область)

E-mail: : azvyagintsev@cao-rhms.ru

Черноморское побережье Крыма является здравницей, принимающей в сезон десятки миллионов людей, что делает актуальным исследование приземного озона в Крыму. В статье представлены результаты анализа наблюдений приземной концентрации озона в Карадагском природном заповеднике за период 2008–2012 гг. Показано, что качество воздуха на черноморских курортах Крыма определяется исключительно концентрацией озона.

Ключевые слова: приземный озон, Карадагский природный заповедник, сезонный и суточный ход, предельно допустимые концентрации.

В последние десятилетия в мире наблюдается рост внимания к поведению тропосферного озона (в нижнем, примерно 10-километровом слое атмосферы). Это связано со следующими основными факторами: 1) озон является токсичным загрязнителем атмосферы, концентрация которого нередко превышает предельно допустимую, опасную для здоровья, вследствие чего Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) включила его в список пяти основных загрязнителей, содержание которых необходимо контролировать при определении качества воздуха; 2) озон играет ключевую роль в химических и фотохимических процессах в тропосфере, обуславливая ее окислительную способность; и 3) озон является одним из основных, после водяного пара и углекислого газа, парниковых газов. Озон – естественная составляющая атмосферы, поскольку образуется здесь естественным путем при взаимодействии на кислород ультрафиолетовой радиации Солнца (с длиной волны менее 242 нм); озон обнаружим на всех высотах до 80 км; у поверхности Земли его концентрации обычно находятся в диапазоне 10–120 мкг м⁻³. Согласно большинству наблюдений и всем прогнозам на большинстве населенных территорий в настоящее время происходит рост озона в приземном слое атмосферы, что должно привести к учащению эпизодов с опасными для здоровья концентрациями озона. Согласно данным Европейского агентства по окружающей среде¹, основными загрязнителями воздуха в Европе, вызывающими озабоченность за здоровье населения, являются аэрозоль антропогенного происхождения и озон, опасные концентрации которых образуются при так называемых неблагоприятных метеорологических условиях (в первую очередь, безветрии, а для озона, дополнительно, – температурах выше 27 °С).

Оксиды углерода, азота и серы, а также аэрозоль, в концентрациях, опасных для здоровья, являются, в основном, продуктами антропогенной деятельности и поэтому относятся к первичным загрязнителям атмосферы. Озон же называют вторичным загрязнителем, так как в повышенных концентрациях он образуется в фотохимических реакциях с участием первичных загрязнителей. В повышенных концентрациях озон вызывает головкружение, болезни органов дыхания, ослабление функции легких, учащение приступов астмы, понижение сопротивляемости к другим болезням; особенно подвержены влиянию озона дети и люди пожилого возраста. В качестве предельно допустимой концентрации в России принята средняя за 20–30 мин концентрация 160 мкг/м⁻³; ВОЗ в качестве предельной рекомендует среднюю за 8 ч концентрацию 100 мкг/м⁻³, а в странах Евросоюза установлена за этот же период концентрация 120 мкг/м⁻³.

Карадагский природный заповедник расположен в горном массиве Карадаг на юго-восточном побережье Крымского полуострова, непосредственно примыкающем к курортным зонам и практически неподверженном влиянию источников промышленного загрязнения атмосферы (около 20 км от Феодосии и 100 км от Симферополя). На его территории на северо-восточном склоне горы Святая создана станция фоновое экологического мониторинга (44° 55' с.ш., 35° 14' в.д., 180 м над уровнем моря). С момента создания на станции проводились измерения загрязнения атмосферного воздуха (СО – 1988–1992 гг., озон – 1993–2000 гг.) и метеорологические наблюдения; с конца 2005 г. исследования приземного озона возобновлены². Метеорологические условия, наблюдаемые в теплый

¹ The European Environment. State and Outlook 2010. Synthesis. Copenhagen: European Environment Agency, 2010. 228 p.

² Лапченко В.А., Лапченко Е.В., Знаменская Л.В. Мониторинг приземного озона в Карадагском природном заповеднике //

сезон на черноморском побережье Крыма, часто соответствуют условиям, во время которых на средиземноморском побережье ряда стран наблюдаются опасные для здоровья и экосистем концентрации озона¹. Поэтому проведение мониторинга приземного озона в Карадагском природном заповеднике представляется достаточно актуальным. Задачами настоящего исследования было провести фоновые исследования концентрации приземного озона в атмосферном воздухе совместно с измерением метеорологических параметров, установить их взаимосвязь. В процессе исследований был изучен суточный, сезонный и годовой ход концентрации приземного озона.

Для проведения измерений концентрации приземного озона был использован хемилюминесцентный метод регистрации с помощью автоматических газоанализаторов «3.02 П-А» (ОПТЕК, Россия) и «Лань» (АЛЬМАК, Украина). Этот метод измерения озона является относительным, поэтому для получения надежных данных прибор периодически калибровали с помощью озono-воздушных смесей известного состава. Погрешность измерений – не более 25%. Отбор проб осуществляли с использованием фторопластовых трубопроводов на высоте 2 м от поверхности земли. Данные непрерывной регистрации озона были усреднены за часовой интервал наблюдений и использованы для расчета внутри- и межсезонной изменчивости озона. Для анализа дополнительно использованы данные непрерывных измерений концентраций первичных загрязнителей: CO, NO, NO₂ и SO₂, – определяющих качество воздуха, с помощью аппаратуры «Hogiba» (Япония) в 2013 г.

Результаты измерений концентрации приземного озона и метеопараметров характеризуются значительной изменчивостью как внутри-, так межгодовой. Межсезонная и межгодовая изменчивости концентрации приземного озона сравнимы по величине с погрешностью измерений. В суточном ходе концентрации приземного озона (рис. 1) во все сезоны минимум наблюдается в ночное время, а максимум в дневное. В годовом ходе концентрации приземного озона кроме летнего максимума, наблюдаемого вблизи времени наступления максимума температуры, заметен небольшой весенний максимум (рис. 2). Сезонный и суточный ходы озона и других элементов могут быть достаточно компактно совмещены на одном графике²; такой график для озона и температуры приведен на рис. 3. Измерения первичных загрязнителей атмосферы показали, что концентрации CO, NO, NO₂ и SO₂ большую часть времени не превышают 280; 3,2; 0,5 и 5 мкг/м³, соответственно, что в несколько десятков раз ниже предельно допустимых концентраций, установленных в России, США и странах Евросоюза.

Полученные и проиллюстрированные на рис. 1–3 результаты измерений были сравнены с аналогичными результатами, наблюдаемыми на других станциях России и других регионов мира. Суточный ход концентрации приземного озона в Карадагском природном заповеднике во все сезоны соответствует наблюдаемому на отдаленных и сельских станциях мира³ и не имеет прямых признаков, характерных для городских и пригородных станций, где отчетливо проявляется влияние местных загрязнений⁴. В суточном ходе концентрации озона доминирующей яв-

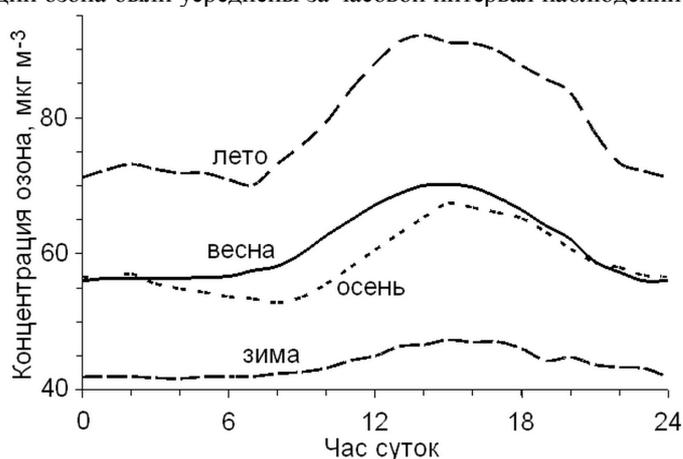


Рис. 1. Средний суточный ход приземной концентрации озона в различные сезоны в Карадагском природном заповеднике в 2008–2012 гг.

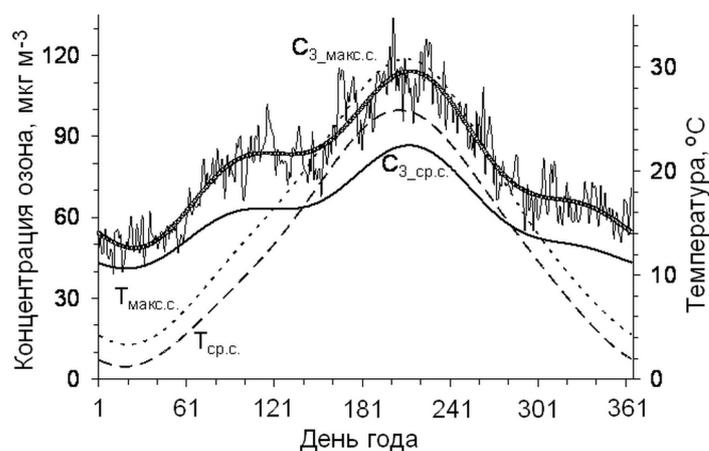


Рис. 2. Средний сезонный ход среднесуточной $C_{3_cp.c.}$ и максимальной суточной $C_{3_макс.с.}$ приземной концентрации озона в Карадагском природном заповеднике в 2008–2012 гг. (шкала слева), а также среднесуточной $T_{cp.c.}$ и максимальной суточной $T_{макс.с.}$ температуры (шкала справа). Дополнительно приведен ход средних за 5 лет максимальных суточных концентраций озона за каждый день.

II Міжнародна науково-практична конференція, м. Алушта. Збірник наукових статей. Т. 2. Харків, 2006. С. 169–174.

¹ См., напр.: Carnero J.A.A., Bolívar J.P., de la Morena B.A. "Surface Ozone Measurements in the Southwest of the Iberian Peninsula (Huelva, Spain)." *Environ. Sci. Pollut. Res.* 17 (2010): 355–368; Duenas C., Fernandez M.C., Canete S., Carretero J., Liger E. "Assessment of Ozone Variations and Meteorological Effects in an Urban Area in the Mediterranean Coast." *The Science of the Total Environment* 299 (2002): 97–113; Ribas A., Penuelas J. "Temporal Patterns of Surface Ozone Levels in Different Habitats of the North Western Mediterranean Basin." *Atmos. Environ.* 38 (2004): 985–992.

² Tarasova O.A., Brenninkmeijer C.A.M., Joeckel P., Zvyagintsev A.M., Kuznetsov G.I. "A Climatology of Surface Ozone in the Extra Tropics: Cluster Analysis of Observations and Model Results." *Atmos. Chem. Phys.* 7 (2007): 6099–6117.

³ *Ibid.*

⁴ 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; 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.

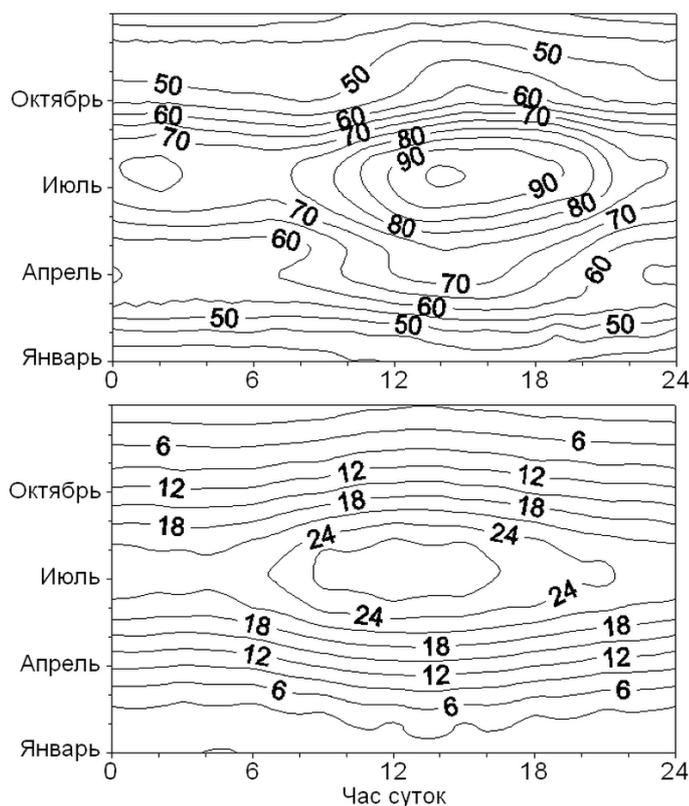


Рис. 3. Сезонно-суточный ход приземной концентрации озона, мкг м^{-3} (наверху), и температуры, $^{\circ}\text{C}$ (внизу), в Карадагском природном заповеднике в 2008–2012 гг. По горизонтальной оси – часы суток, по вертикальной – месяцы, характеризующие сезоны года.

около 10 апреля), наблюдаемый на 3–4 месяца ранее и обусловленный метеорологическими процессами⁴. Подобный двугорбый сезонный ход концентрации озона зарегистрирован и на средиземноморском побережье Испании⁵. Согласно классификации О.А. Тарасовой с соавт.⁶, такой сезонный ход концентрации озона в Карадагском природном заповеднике означает, что в летний период кроме «естественного» озона, заметен также озон, обусловленный фотохимической генерацией. Для такой генерации в воздухе должны иметься достаточные концентрации оксидов азота (более $0,1 \text{ мкг/м}^{-3}$) и летучих органических соединений (ЛОС)⁷. Наблюдаемых концентраций азота вполне хватает для эффективной генерации, а достаточные концентрации ЛОС образуются, по видимому, за счет естественных выделений деревьев и растений при температурах выше 25°C ⁸. Отметим, что в более северных регионах, в частности, в Киеве, Лондоне, Москве, сезонные максимумы (в мае-апреле) и минимумы (в ноябре-декабре) концентрации озона заметно опережают сезонные экстремумы температуры⁹.

Корреляция между рядами максимальных суточных концентраций озона и температуры оказывается существенно выше, чем между рядами их среднесуточных значений. Повышение (понижение) максимальной суточной температуры на 1°C в среднем приводит к повышению (понижению) максимальной суточной концентрации озона на 3 мкг/м^{-3} . Подобные связи между озоном и температурой наблюдаются и на других станциях Европы¹⁰.

Особо следует остановиться на возникновении высоких концентраций приземного озона, представляющих опасность для здоровья и экосистем. За период 2008–2012 гг. было зарегистрировано 14 дней, когда концентрации озона превышали максимальные разовые предельно допустимые концентрации, принятые для России (160 мкг/м^{-3}), и 4 дня – принятые для Евросоюза (180 мкг/м^{-3}). Максимальная зарегистрированная концентрация составила 193 мкг/м^{-3} и наблюдалась 30 августа 2011 г. (отметим, что все зарегистрированные превышения санитарных норм не превышают погрешности измерений). Это гораздо меньше, чем обычно наблюдается в средиземноморских регио-

ляется 24-часовая гармоника: в теплый сезон ее амплитуда более чем в 5 раз превышает амплитуды более высоких гармоник. Максимум концентрации озона обычно наблюдается через 1–5 ч после местного полудня (рис. 3), в теплый сезон он на 1–2 ч запаздывает относительно времени наступления максимума суточной температуры.

Сезонная зависимость концентрации приземного озона является более сложной. Отметим высокий ($\sim 0,9$) коэффициент корреляции рядов среднесуточных и максимальных суточных концентраций озона¹, что указывает на то, что основной вклад в формирование средней суточной концентрации вносит период вблизи срока наступления суточного максимума. Сезонные ходы средней многолетней концентрации озона C_{30} и температуры хорошо аппроксимируются разложениями в ряд Фурье²: статистически значимы первые три гармоники (12, 6 и 4-месячная).

Согласно многолетним измерениям минимумы среднесуточной и максимальной суточной концентрации озона должны наблюдаться в последней декаде января, а соответствующие максимумы – в конце июля – начале августа. С учетом погрешности расчета (около 3 недель) эти сроки совпадают с соответствующими сроками для максимальной суточной температуры; сезонный максимум среднесуточной температуры наблюдается несколько раньше – в первой декаде июля. Подобные сроки наступления сезонных экстремумов концентрации озона характерны для южных регионов Западной Европы, в том числе средиземноморских³. Кроме основного летнего максимума концентрации озона также заметен менее интенсивный весенний максимум (на рис. 3 он виден

¹ Ровинский Ф.Я., Егоров В.И. Озон, окислы азота и серы в нижней атмосфере. Л.: Гидрометеоиздат. 1986. 184 с.

² 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.

³ Duenas et al. *Op. cit.*; Ribas A., Penuelas J. *Op. cit.*; Carnero et al. *Op. cit.*

⁴ Tarasova O.A. et al. *Op. cit.*

⁵ Duenas et al. *Op. cit.*

⁶ Tarasova et al. *Op. cit.*

⁷ Seinfeld J.H., Pandis S.N. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2006. 1225 p.

⁸ Там же

⁹ Звягинцев А.М. и др. Изменчивость концентраций приземного озона в Москве и Киеве...

¹⁰ Feister U., Balzer K. "Surface Ozone and Meteorological Predictors on a Subregional Scale." *Atmos. Environ.* 25A.9 (1991): 1781–1790; Звягинцев А.М., Крученицкий Г.М. Указ. соч.

нах Европы¹ и атлантическом побережье США². По-видимому, концентрации приземного озона в Карадагском природном заповеднике характерны для широтного пояса 40–55° с.ш. европейской сельской местности при отсутствии близкорасположенных существенных источников загрязнений³ и не оказывают заметного влияния на здоровье. Косвенным подтверждением этого является тот факт, что в период аномально жаркой погоды летом 2010 г. существенных превышений предельно допустимой концентрации в Карадагском природном заповеднике (как и в Национальном Ботаническом саду в Киеве) зарегистрировано не было⁴. Более проблематичным представляется влияние приземного озона на деревья и урожай, но такие исследования требуют более длительных и точных наблюдений.

Таким образом, показано, что уровень и временной ход концентрации приземного озона в Карадагском природном заповеднике характерен для сельской местности Европы в соответствующем широтном поясе; влияния антропогенных источников загрязнений на формирование озона не обнаружено. Повторяемость высоких, опасных для здоровья концентраций озона, невелика и существенно меньше, чем на средиземноморском побережье Европы. Изменчивость концентрации озона в значительной степени, особенно в теплый сезон, определяется изменчивостью метеорологических параметров, в первую очередь, температур.

Благодарность. Авторы выражают благодарность инженерам станции фонового экологического мониторинга А.Н. Орлу, Л.А. Столярову, Д.Н. Давидовичу, В.Г. Медведеву за обеспечение устойчивой работы приборов и участие в сборе первичной информации.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. 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.
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.
5. 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., Шальгина 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.
6. Лапченко В.А., Лапченко Е.В., Знаменская Л.В. Мониторинг приземного озона в Карадагском природном заповеднике // II Міжнародна науково-практична конференція, м. Алушта. Збірник наукових статей. Т. 2. Харків. 2006. С. 169–174.
7. Ровинский Ф.Я., Егоров В.И. Озон, окислы азота и серы в нижней атмосфере. Л.: Гидрометеоздат. 1986. 184 с.
8. Angevine W.M., Senff C.J., White A.B., Williams E.J., Koerner J., Miller S.T.K., Talbot R., Johnston P.E., Mckeen S.A., Downs T. "Coastal Boundary Layer Influence on Pollutant Transport in New England." *J. Appl. Meteor.* 43 (2004): 1425–1437.
9. Carnero J.A.A., Bolívar J.P., de la Morena B.A. "Surface Ozone Measurements in the Southwest of the Iberian Peninsula (Huelva, Spain)." *Environ. Sci. Pollut. Res.* 17 (2010): 355–368.
10. Duenas C., Fernandez M.C., Canete S., Carretero J., Liger E. "Assessment of Ozone Variations and Meteorological Effects in an Urban Area in the Mediterranean Coast." *The Science of the Total Environment* 299 (2002): 97–113.
11. *The European Environment. State and Outlook 2010. Synthesis.* Copenhagen: European Environment Agency, 2010. 228 p.
12. Feister U., Balzer K. "Surface Ozone and Meteorological Predictors on a Subregional Scale." *Atmos. Environ.* 25A.9 (1991): 1781–1790.
13. Martins D.K., Stauffer R.M., Thompson A.M., Knepp T.N., Pippin M. "Surface Ozone at a Coastal Suburban site in 2009 and 2010: Relationships to Chemical and Meteorological Processes." *J. Geophys. Res.* 117.D5 (2012), doi: 10.1029/2011JD016828.
14. Ribas A., Penuelas J. "Temporal Patterns of Surface Ozone Levels in Different Habitats of the North Western Mediterranean Basin." *Atmos. Environ.* 38 (2004): 985–992.
15. Seinfeld J.H., Pandis S.N. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change.* New York: John Wiley & Sons, Inc., 2006. 1225 p.
16. Tarasova O.A., Brenninkmeijer C.A.M., Joeckel P., Zvyagintsev A.M., Kuznetsov G.I. "A Climatology of Surface Ozone in the Extra Tropics: Cluster Analysis of Observations and Model Results." *Atmos. Chem. Phys.* 7 (2007): 6099–6117.

Цитирование по ГОСТ Р 7.0.11—2011:

Лапченко, В. А., Звягинцев, А. М. Приземный озон в Крыму / В.А. Лапченко, А.М. Звягинцев // *Пространство и Время.* — 2014. — № 2(16). — С. 254—257. Стационарный сетевой адрес: 2226-7271prov_st2-16.2014.92

¹ Duenas et al. *Op. cit.*; Ribas A., Penuelas J. *Op. cit.*; Carnero et al. *Op. cit.*

² Angevine W.M., Senff C.J., White A.B., Williams E.J., Koerner J., Miller S.T.K., Talbot R., Johnston P.E., Mckeen S.A., Downs T. "Coastal Boundary Layer Influence on Pollutant Transport in New England." *J. Appl. Meteor.* 43 (2004): 1425–1437; Martins D.K., Stauffer R.M., Thompson A.M., Knepp T.N., Pippin M. "Surface Ozone at a Coastal Suburban Site in 2009 and 2010: Relationships to Chemical and Meteorological Processes." *J. Geophys. Res.* 117.D5 (2012), doi: 10.1029/2011JD016828.

³ 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

⁴ 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., Шальгина 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.