

УДК 504.3.054

## ПОЛОЖИТЕЛЬНЫЙ ТРЕНД ПРИЗЕМНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ОЗОНА НА СЕВЕРЕ ПРИВОЛЖСКОГО ФЕДЕРАЛЬНОГО ОКРУГА РФ

С. Н. Котельников, Е. В. Степанов

*Представлены результаты многолетних непрерывных измерений приземных концентраций озона, проводившихся в 2010–2016 годах в относительно малоурбанизированном районе на севере Приволжского Федерального округа РФ (город Вятские Поляны Кировской области). Обнаружен систематический рост амплитуды суточных ходов приземных концентраций озона, усредненных за год. Возможные причины данного феномена могут быть обусловлены как возрастанием содержания в атмосфере поллютантов – предшественников тропосферного озона, так и климатическими изменениями.*

**Ключевые слова:** мониторинг загрязнений атмосферы, тропосферный озон, приземные концентрации озона, хемилюминесцентный анализ, дневные вариации, суточные ходы, среднегодовые значения.

*Введение.* Озон относится к числу наиболее опасных атмосферных поллютантов, поэтому его содержание в воздушной среде, где обитает человек, требует пристального внимания. В приземных слоях атмосферы озон появляется как за счет фотохимических реакций с участием молекул предшественников, таких как летучие углеводороды, окислы азота, окислы углерода, так и за счет горизонтального переноса и переноса из верхних слоев атмосферы [1–4]. В настоящее время предшественники озона антропогенного происхождения (промышленность, транспорт, коммунальное хозяйство) играют основную роль в фотохимических процессах. Если в доиндустриальную эпоху содержание озона в приземной атмосфере находилось на уровне 20 мкг/м<sup>3</sup>, то в настоящее время наблюдается значительный рост как фоновых (до ~40 мкг/м<sup>3</sup>), так и пиковых (на порядок) приземных концентраций озона (ПКО) [3]. Из-за высокой оксидантной активности такие концентрации O<sub>3</sub> являются опасными и могут наносить существенный

вред здоровью людей и экосистем, приводить к значительным экономическим потерям в сельском и лесном хозяйстве [2, 4–6]. Рост ПКО также обусловлен происходящими климатическими изменениями, например, увеличением частоты и амплитуды волн тепла или количества жарких солнечных дней в регионах. Вариации, связанные с климатическими изменениями, становятся наиболее актуальными в последние годы для средней полосы России.

Снижение содержания озона в приземном слое атмосферы, желательное для уменьшения рисков для здоровья населения, возможно за счет уменьшения выбросов в атмосферу его предшественников. Это сложная технологическая и управленческая задача, которая требует активного административного регулирования со стороны государства, разработки и использования новых экологически чистых технологий. Первым шагом к ее решению является обеспечение точных данных о содержании озона в приземных слоях атмосферы на территории всей страны, которые позволили бы выявлять существующие долгосрочные тенденции в изменении наблюдаемой величины. Для подобных целей в ряде европейских стран и США, где еще в середине прошлого века остро встала проблема загрязнения приземной атмосферы озоном, развернуты достаточно густые сети станций его непрерывного мониторинга [2, 4]. Информация, собираемая с их помощью на протяжении последних 20 лет, позволяет отслеживать пространственно-временные вариации ПКО и долговременные тенденции в изменении содержания озона в атмосфере, определять эффективность технических, экономических и организационных мер, направленных на снижение уровня содержания загрязняющих веществ в атмосфере, оценивать и прогнозировать возможные риски для здоровья населения, окружающей среды и сельского хозяйства.

В нашей стране систематические долговременные и непрерывные измерения, позволяющие отслеживать тенденции в изменении ПКО, пока носят уникальный характер. Существует всего несколько станций, расположенных в сильно различающихся по географии и метеорологическим условиям регионах, где ведутся подобные наблюдения [2, 7–10]. Этим объясняется отсутствие точной и системной картины происходящего на территории страны и объективной оценки значимости проблемы приземного озона для России. Для выявления упомянутых выше долговременных тенденций нами в 2009 году была создана и запущена автоматизированная станция мониторинга ПКО в относительно малоурбанизированном районе на севере Приволжского Федерального округа РФ в городе Вятские Поляны, расположенном на юге Кировской области (широта:  $56^{\circ}13' N$ , долгота:  $51^{\circ}4' E$ ). Выбор данного места для проведения исследований был, в частности,

обусловлен расположением этого города с населением около 50 тысяч человек вместе с районом на достаточном удалении от ближайших индустриальных центров – Набережные Челны (105 км), Казань (120 км), Ижевск (140 км), Йошкар-Ола (200 км), Киров (260 км), и отсутствием в нем каких-либо предприятий с вредными газовыми выбросами. Региональный воздушный фон загрязняющих веществ в городе формируется за счет местного автотранспорта и дальнего переноса. Таким образом, данную станцию можно отнести к группе “слабо загрязненных равнинных” станций.

*Приборы и методы.* Для измерения ПКО использовался серийный хемилюминесцентный газоанализатор модели 3.02 П-А производства ЗАО “ОПТЭК”, г. С-Петербург, имеющий международную сертификацию Агенства защиты окружающей среды США (U.S. Environmental Protection Agency). Для определения концентрации озона в данном газоанализаторе применяется метод гетерогенной хемилюминесценции. Основные метрологические характеристики анализатора: динамический диапазон 0–500 мкг/м<sup>3</sup>, чувствительность 1 мкг/м<sup>3</sup>, предел погрешности 15%, измерение делается каждую секунду, частота регистрации – 1 раз в минуту, время интегрирования – 1 минута. При работе в режиме непрерывного долговременного мониторинга для снижения погрешности измерений каждые 10 минут проводится автоматическая калибровка прибора с использованием калибровочной газовой смеси и “нулевого газа”. Раз в год производителем проводится поверка и калибровка прибора с использованием “Рабочего эталона 1-го разряда единицы молярной доли озона в озоновоздушных смесях РЭ 154-1-33-2008”, хранящегося в приборостроительном предприятии “ОПТЭК”. Анализатор работает в составе автоматизированного измерительного комплекса, обеспечивающего сбор, хранение, предварительную обработку и передачу данных, а также дистанционное управление и визуализацию данных. Измерительный комплекс установлен в парковой зоне города, забор анализируемого атмосферного воздуха осуществлялся на высоте ~12 метров.

*Экспериментальные результаты.* В нашем исследовании мониторинг ПКО проводился непрерывно в течение 7 лет, с 2010 по 2016 год, с частотой регистрации данных 1 раз в минуту. На рис. 1 представлены годовые ходы содержания озона в приземной атмосфере для 2015 и 2016 годов. Для удобства графического представления длинных рядов регистрируемых данных было проведено их почасовое усреднение.

Отметим несколько характерных особенностей этих временных рядов. Как видно, в течение года наблюдается значительная вариабельность ПКО. Причем закономерности хода воспроизводятся год от года лишь в самых общих чертах. Можно выделить как

медленные нарастания и спады с характерными временами от месяца до нескольких месяцев, так и быстрые вариации, которые при представлении данных в выбранном масштабе времени выглядят как своеобразный “шум”. На самом деле, эти резкие скачки отражают суточную динамику ПКО, характер которой хорошо виден на рис. 2, где вариации измеряемой величины в течение нескольких суток представлены в более крупном масштабе.

Как видно на рис. 1, в начале каждого года наблюдается медленный рост содержания озона в воздухе, который обусловлен как увеличением длительности светлого времени суток, и, следовательно, ежедневной дозы ультрафиолетового излучения, так и постепенным нарастанием температуры атмосферного воздуха. В летний период в приземных слоях атмосферы, как правило, наблюдаются максимальные концентрации озона. Особенности летней динамики определяются тем, каким выдалось конкретное лето – засушливым, с большим количеством ясных и жарких дней, либо пасмурным и дождливым. Осенью наблюдается снижение ПКО, что объясняется постепенным укорочением светового дня, снижением температуры воздуха и увеличением количества пасмурных дней с осадками. На рис. 1 видно, что пиковые значения ПКО, достигающие более чем  $200 \text{ мкг/м}^3$ , наблюдаются летом. Специально отметим, что в течение всего периода наблюдений время от времени, при соответствующих метеорологических условиях, фиксируются значения ПКО, близкие к нулевым, что свидетельствует о корректности базового нулевого уровня используемой аналитической системы. Этот фак-

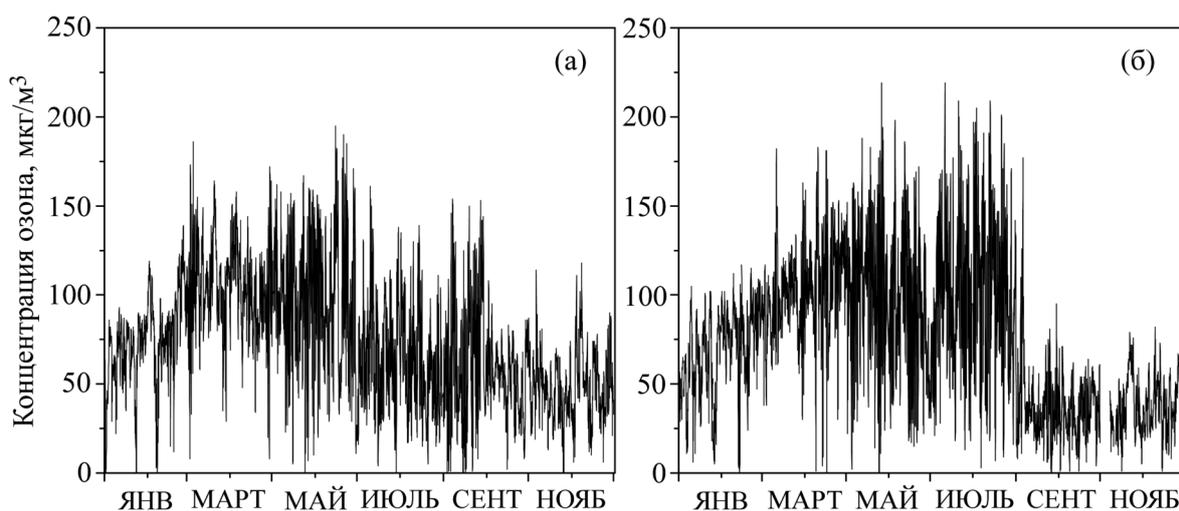


Рис. 1: Годовые ходы среднечасовых ПКО на станции “Вятские Поляны” в 2015 (а) и 2016 (б) годах.

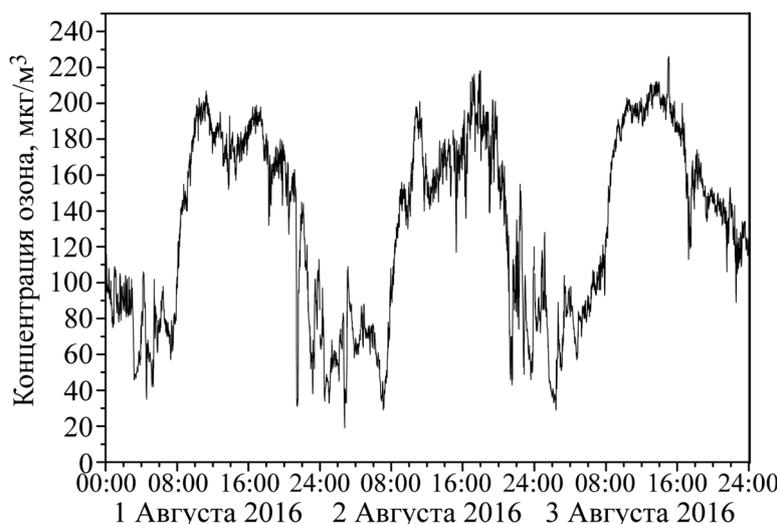


Рис. 2: Вариации ПКО на станции «Вятские Поляны» с 1 по 3 августа 2016 года.

тор является существенным для дальнейшей трактовки полученных результатов.

Из рис. 2 можно получить представление о типичном дневном ходе ПКО. На нем для иллюстрации представлены данные, полученные с 1 по 3 августа 2016 года, при этом для построения графика были использованы данные с поминутным усреднением.

Видно, что в течение суток минимальные концентрации озона фиксируются ночью в предрассветные часы. При этом, несмотря на то, что ночью снижение концентрации озона, наработанного за день, идет наиболее интенсивно, полное очищение атмосферы от озона может и не наблюдаться. Это можно объяснить как низкими скоростями стока озона ночью в сельской местности (отсутствие мощных источников антропогенных загрязнений), так и явлениями ночного переноса озона в зону, где проводится анализ, из соседних районов или верхних слоев атмосферы. С восходом Солнца наблюдается интенсивный рост содержания озона, обусловленный фотохимическими процессами его образования с участием предшественников озона – окислов азота, окислов углерода и углеводородов. В течение всего светового дня идет наработка озона и наблюдается дневной максимум. Его конкретная форма и амплитуда определяются наличием предшественников озона в воздухе, а также вариациями освещенности, температуры и влажности в течение дня.

Для исследований долговременных тенденций в изменении ПКО в полученных годовых ходах необходимо вычленивать изменения, не связанные с сезонными и метеорологическими вариациями, а также суточными ритмами. Из общего вида графиков,

представленных на рис. 1 и 2, следует, что из-за сильной variability исследуемой величины прямое сопоставление годовых ходов или вычисление средних значений за год не позволяет сделать достоверные выводы относительно долговременных тенденций. Для этих целей удобно использовать специальную методику обработки годовых ходов концентрации озона, позволяющую минимизировать влияние перечисленных выше вариаций измеряемой величины [2, 3, 9]. На первом шаге обработки производится усреднение всех регистрируемых данных за час. Далее, суточные ходы усредняются за весь исследуемый год, и рассчитывается среднее за год значение концентрации озона для каждого часа. Таким образом, рассчитываются усредненные за год суточные ходы ПКО.

Для использования такой методики обработки обрабатываемые ряды данных должны удовлетворять нескольким условиям. Должны быть обеспечены их качество и полнота, т.е. необходимо располагать непрерывным рядом данных в течение всего года и на протяжении всех исследуемых лет. Это достигается за счет обеспечения непрерывного и долговременного инструментального мониторинга. При этом должны быть достаточно высокими частота измерений содержания озона в воздухе – порядка 1 измерения в минуту и чувствительность – на уровне  $1 \text{ мкг/м}^3$ ; долговременный дрейф нуля не должен превышать  $5 \text{ мкг/м}^3$  за год, а селективность анализа должна быть не хуже 95%.

С помощью описанной выше методики были обработаны ряды данных по содержанию озона в приземной атмосфере, полученные нами за 7 последних лет – с 2010 по 2016 годы на станции мониторинга, расположенной в городе Вятские Поляны. Полученные усредненные за год суточные ходы ПКО представлены на рис. 3.

*Обсуждение полученных результатов.* Форма огибающей суточных ходов ПКО достаточно хорошо воспроизводится год от года, отражая основные закономерности образования и разрушения озона в приземном слое атмосферы в течение суток. Как видно, ранним утром наблюдаются минимальные значения почасовых концентраций озона, причем, они не достигают нулевого уровня. Т.е. в среднем в течение года озон постоянно присутствует в атмосферном воздухе, причем среднее за год значение сравнимо с величиной установленного ПДК<sub>сс</sub> ( $30 \text{ мкг/м}^3$ ), а в последние годы даже превышает это значение в два и более раз. После 8 часов утра наблюдается постепенный рост содержания озона в атмосфере, обусловленный фотохимическим механизмом его образования и увеличением как уровня солнечной радиации, так и температуры воздуха. Максимальные значения достигаются в дневные часы (15–16 часов дня). Вечером наблюдается постепенный спад содержания озона за счет снижения температуры и освещенности,

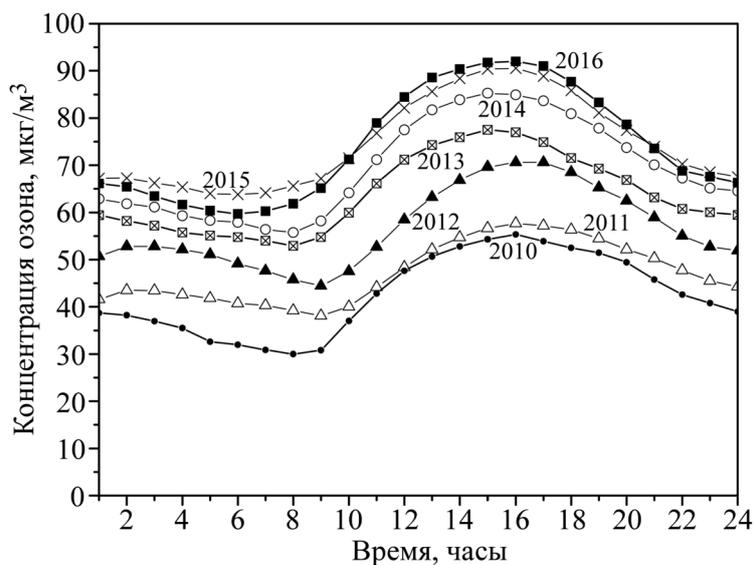


Рис. 3: Усредненные за год суточные ходы ПКО на станции “Вятские Поляны” с 2010 по 2016 гг.

который продолжается и в ночные часы. Вечером и ночью в приземной атмосфере наблюдается постепенное разрушение озона, наработанного в утренние и дневные часы.

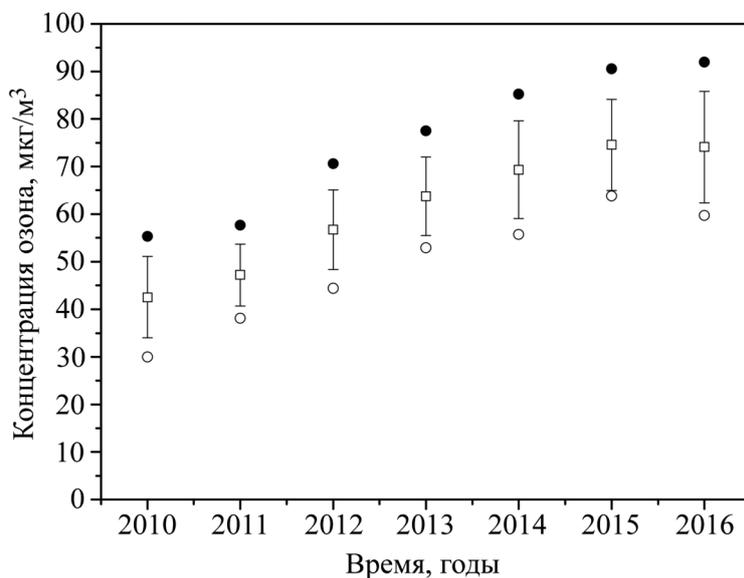


Рис. 4: Максимальные (●) и минимальные (○) значения среднегодовых суточных ходов ПКО, а также средние за год значения ПКО (□) на станции “Вятские Поляны” в 2010–2016 гг.

Наиболее значимым результатом, который отражен на рис. 3, является обнаруженный нами монотонный рост год от года практически всех почасовых значений ПКО. Так, максимальные суточные концентрации озона возросли за время наблюдений с  $\sim 50$  до  $\sim 91$  мкг/м<sup>3</sup>, а минимальные утренние значения – с  $\sim 30$  до  $\sim 65$  мкг/м<sup>3</sup>. Динамика этих величин показана на рис. 4.

Отметим, что достоверность наблюдаемого нами медленного нарастания (тренда) обеспечивается применением регулярной (каждые 10 минут) процедуры калибровки используемого анализатора озона (с помощью специального генератора озона и “нулевого газа”), встроенной в протокол проведения автоматических измерений, систематической метрологической поверкой используемого датчика УФ-излучения и анализатора в целом, а также регулярным контролем смещения нулевого уровня. Эти технические меры практически исключают как систематическое монотонное увеличение чувствительности анализатора, которое могло бы приводить к постепенному росту получаемых значений, так и систематическое смещение базовой линии анализатора, которое могло бы привести к параллельному сдвигу кривых на рис. 4, в течение всего семилетнего цикла измерений. Также необходимо подчеркнуть, что в соответствии с примененной процедурой обработки данных каждая точка на графике фактически является усреднением по 21900 измерениям (60 измерений в минуту в течение 365 дней). Это обеспечивает очень малую величину стандартной ошибки вычисляемых средних значений, менее 1 мкг/м<sup>3</sup>, даже при достаточно сильных систематических (сезонных) и случайных вариациях наблюдаемой величины (величина стандартной ошибки среднего на рис. 3 и 4 меньше размера символов, использованных для отображения данных).

*Выводы.* Таким образом, многолетние непрерывные измерения концентрации озона в приземном слое атмосферы, проведенные в 2010–2016 годах в относительно малоурбанизированном районе Российской Федерации – городе Вятские Поляны Кировской области, позволили выявить монотонный рост общего содержания этого газообразного вещества и определить скорость его нарастания. Использование специальной методики усреднения данных позволило минимизировать влияние на результат сезонных и метеорологических вариаций и учесть наличие суточных ритмов. Обнаружено, что максимальные суточные концентрации озона, наблюдаемые в дневные часы, возросли за время наблюдений с 2010 по 2016 годы с  $\sim 50$  до  $\sim 91$  мкг/м<sup>3</sup>, а минимальные утренние значения – с  $\sim 30$  до  $\sim 65$  мкг/м<sup>3</sup>. Возможные причины данного феномена могут быть обусловлены как возрастанием суммарного содержания в атмосфере поллютан-

тов – предшественников тропосферного озона, обусловленным развитием транспорта и промышленности, так и климатическими изменениями.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] S. Sillman, in: *Treatise on Geochemistry*, Ed. By B. Sherwood Lollar (Elsevier, Amsterdam, 2003). Vol. 9, Environmental Geochemistry, Chap. 11, p. 407.
- [2] *Ground-level ozone in the 21-st century: future trends, impact and policy implications* (The Royal Society, London, 2008).
- [3] Б. Д. Белан, *Озон в тропосфере* (Томск, ИОА СО РАН, 2010).
- [4] *Ground Level Ozone* (Environmental Protection Agency, USA, 2011)  
<http://www.epa.gov/oar/ozonepollution/>
- [5] M. Amann and D. Derwent, *Health risks of ozone from long-range transboundary air pollution* (WHO Regional Office for Europe, 2008). URL  
[http://www.euro.who.int/\\_data/assets/pdf\\_file/0005/78647/E91843.pdf](http://www.euro.who.int/_data/assets/pdf_file/0005/78647/E91843.pdf).
- [6] S. J. Oltmans, A. S. Lefohn., J. M. Harris., et al., *Atmospheric Environment* **40**(17), 3156 (2006).
- [7] Н. Ф. Еланский, *Изв. РАН. Физика атмосферы и океана* **52**(2), 150 (2016).
- [8] И. А. Сенник, Н. Ф. Еланский, И. Б. Беликов и др., *Изв. РАН. Физика атмосферы и океана* **41**(1), 78 (2005).
- [9] В. Н. Арефьев, Ф. В. Кашин, Л. И. Милехин и др., *Изв. РАН. Физика атмосферы и океана* **49**(1), 74 (2013).
- [10] S. N. Kotelnikov and E. V. Stepanov, *Physics of Wave Phenomena* **23**(3), 214 (2015).

Поступила в редакцию 11 мая 2017 г.