

Апробация пассивного метода для измерения концентраций озона в приземной атмосфере (ст. Монды, Восточная Сибирь)

А.А. Холявицкая, В.Л. Потемкин, Л.П. Голобокова, Т.В. Ходжер*

*Государственное учреждение Лимнологический институт СО РАН
664033, г. Иркутск, ул. Улан-Баторская, 3*

Поступила в редакцию 11.05.2011 г.

Рассмотрена возможность использования пассивного метода отбора проб воздуха как универсального недорогого средства для мониторинговых наблюдений за содержанием озона в приземном слое атмосферы. В результате полугодового цикла наблюдений собран массив экспериментальных данных по приземной концентрации озона двумя методами: методом пассивного отбора проб и оптическим методом. Подтверждена эффективность предлагаемого пассивного метода отбора озона для долговременных измерений в удаленных труднодоступных районах, в частности для сети станций Росгидромета РФ.

Ключевые слова: активный метод отбора проб, апробация, пассивный метод отбора проб, приземная концентрация озона; active sampling method, approbation (testing), passive sampling method, surface ozone concentration.

Введение

Проблема увеличения концентраций приземного озона в городах в настоящее время относится к числу наиболее актуальных. Озон, будучи токсичным соединением, относящимся к веществам высокого класса опасности, является сильнейшим окислителем и оказывает негативное воздействие на здоровье человека, биоту и материалы. Это один из главных компонентов городского смога [1–5]. Загрязнение озоном представляет угрозу во время летних месяцев, поскольку интенсивное солнечное излучение и жаркая погода способствуют образованию высоких концентраций озона в воздухе, которым мы дышим. Многие городские и пригородные районы в промышленно развитых странах имеют высокие уровни концентраций приземного озона. Однако и многие сельские районы также подвержены воздействию высоких уровней этого загрязнителя, так как ветры переносят загрязнения на сотни километров от их источников [6].

В этой связи большое значение имеет развитие универсальных недорогих средств экологического мониторинга газовых загрязнений атмосферы, в частности к ним можно отнести пассивный метод оценки приземной концентрации озона (ПКО). В настоящее время пассивный метод определения озона применяется в некоторых странах при мониторинге

качества воздуха на рабочих местах, в жилых помещениях, в загрязненных городах, для определения дозового воздействия на растительность.

В разных сетях международных мониторинговых наблюдений за атмосферными выпадениями (WMO, EANET) наряду с инструментальными методами отбора исследуемых ингредиентов используются более простые и универсальные методы пассивного отбора проб [7]. В сети станций наблюдений Юго-Восточной Азии, включающей 13 стран-участников, апробация этого метода уже проводилась на станциях мониторинга Японии, Кореи, Таиланда [8]. В настоящий момент метод пассивного отбора проб озона предложен для использования на сети российских станций.

С осени 1996 г. на территории Саянской астрофизической обсерватории Института солнечно-земной физики СО РАН в пос. Монды начала работу фоновая озонометрическая станция, организованная Российской академией наук совместно с Исследовательским центром науки и технологии при Токийском университете [9–11]. Организация этой станции мониторинга вызвана необходимостью прояснить сезонную и суточную динамику ПКО в фоновых условиях континентального климата.

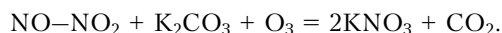
В данной статье приводятся первые результаты эффективности использования метода пассивного отбора озона.

Методика

На станции Монды с 10 января по 30 декабря 2010 г. производился отбор проб приземного озона

* Анастасия Андреевна Холявицкая; Владимир Львович Потемкин (klimat@lin.irk.ru); Людмила Петровна Голобокова (lg@lin.irk.ru); Тамара Викторовна Ходжер (khodzher@lin.irk.ru).

одновременно двумя методами — пассивным и активным. Принцип работы пассивного пробоотборника заключается в накоплении загрязнителя в теле фильтра путем химической или физической абсорбции. Таким образом, он позволяет оценить интегральное содержание конкретного газа за весь промежуток отбора. Фильтры для улавливания озона пропитаны раствором смеси солей $\text{NO}-\text{NO}_2 + \text{K}_2\text{CO}_3$. Озон окисляет нитриты до нитратов [12]:



Типичная схема пассивного пробоотборника приведена в работах [13–15].

Экспозиция фильтра осуществлялась в течение 2 нед. Фильтры после отбора проб озона вынимали из пробоотборника, помещали в пластиковые пробирки и плотно закрывали крышками. Перед выполнением химического анализа добавляли 10 мл дистиллированной воды. Экстракция пробы из фильтра производилась в течение 20 мин. Далее экстракт фильтровали через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм. Фильтрат использовали для определения концентрации нитрата иона (NO_3^-) на высокоэффективном жидкостном ионном хроматографе «Милихром А-02». За исследуемый период было отобрано и проанализировано 23 пробы приземного озона.

Автоматический контроль над содержанием в воздухе озона (активный метод) производится с помощью озонометра Dylec Model 1007-АНJ, работающего на принципе поглощения УФ-излучения с 5-минутным осреднением. Погрешность прибора не превы-

шает 10%. Регистрация замеров автоматизирована и производится на компьютере.

Результаты и обсуждение

Изменчивость концентрации приземного озона определяется, в основном, двумя причинами: перенос из стратосферы в тропосферу и фотохимическое образование вблизи поверхности [16, с. 154], осложненные в горной местности локальными видами циркуляции. Третий фактор — образование озона при грозовой деятельности — носит региональный и кратковременный характер [16, 17]. Динамика измеренных концентраций приземного озона показывает, что его максимальные значения в 2010 г. наблюдались в конце апреля — мае (рис. 1).

Весенний максимум объясняется увеличением потока солнечной радиации (таблица), ростом общего содержания озона в стратосфере (максимум в марте) и обменом воздуха между богатой озоном стратосферой и тропосферой, что приводит к росту концентрации тропосферного озона (максимум концентрации приземного озона отстает от максимума общего содержания в стратосфере по времени в разные годы на 35–50 дней [11]).

Если в загрязненных (промышленных) районах сезонные вариации приземного озона определяются интенсивностью фотохимических процессов в атмосфере, то в чистых горных районах, где такие процессы играют второстепенную роль, вариации приземной концентрации озона обусловлены сезонными

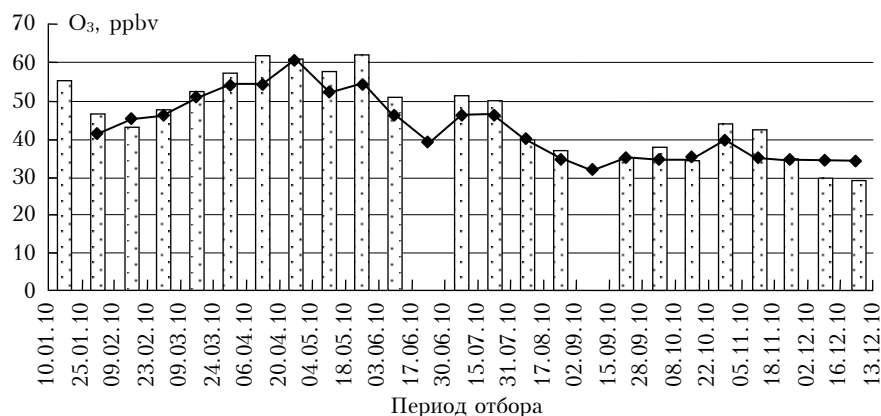


Рис. 1. Динамика средних концентраций приземного озона, полученных двумя методами (столбики — пассивный метод; сплошная линия — активный метод)

Среднемесячные метеорологические параметры ст. Монды, 2010 г.

Параметр	Месяц											
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Температура воздуха, °C	-22,8	-22,4	-12,7	-3,7	6,0	12,8	15,6	11,9	6,7	-0,3	-7,4	-18,1
Средняя скорость ветра, м/с	1,8	1,2	2,1	2,3	2,2	1,7	1,4	1,7	2,2	2,1	2,1	2,4
Суммарная солнечная радиация, МДж/м ²	123	213	374	491	528	563	570	484	339	210	102	74

изменениями эффективности обмена воздухом между стратосферой (в которой сосредоточено 85% озона) и тропосферой [6, 11, 16].

В летний период снижение концентраций озона связано с уменьшением антициклональной деятельности в Сибирском регионе [18], вызванным увеличением температуры воздуха (см. таблицу) и прогревом подстилающей поверхности. Активизируется циклоническая деятельность. Снижение концентраций озона происходит также благодаря его расходу на окисление органических веществ, образующихся вследствие интенсивного развития растительности и почвенных процессов в летний период.

В течение осенне-зимнего периода, характеризующегося резкими понижениями температуры и уменьшением притока солнечной радиации (см. таблицу), средняя концентрация озона стабилизируется примерно на одном уровне (30–40 ppbv) и практически не изменяется (см. рис. 1).

Внутригодовая динамика концентрации приземного озона, измеренной пассивным методом, совпадает с динамикой концентрации озона, измеренной активным методом (рис. 2).

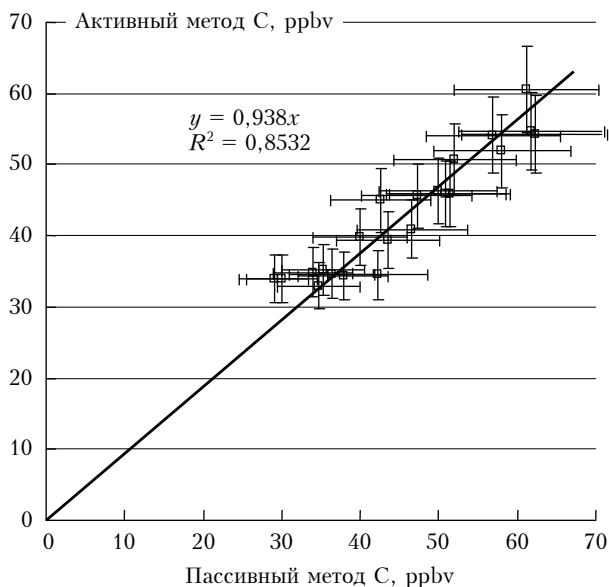


Рис. 2. Сравнительная характеристика концентраций озона, измеренного разными методами на ст. Монды, 2010 г.

Высокий коэффициент корреляции, равный 0,92, указывает на прямую линейную зависимость между измеренными значениями. Различие между концентрациями озона на ст. Монды, измеренными двумя методами, составило в среднем 15%, что свидетельствует об эффективности метода пассивного отбора озона в фоновых континентальных районах.

Заключение

Применение пассивного метода отбора проб позволяет получить достоверные результаты. Погрешность измерений составляет около 15%. Простота в употреблении, оперативность, низкая себестоимость,

относительно высокая чувствительность — основные достоинства этого метода. Сравнение концентраций озона, измеренных разными методами, показало, что их сезонная динамика в целом совпадает. Данный метод предлагается как оптимальный для долговременных измерений в удаленных, труднодоступных районах, в частности для сети станций Росгидромета РФ.

1. Minoura H. Some characteristics of surface ozone concentration observed in an urban atmosphere // Atmos. Res. 1999. V. 51, N 2. P. 153–169.
2. Белан Б.Д., Скляднева Т.К., Толмачев Г.Н. Результаты 10-летнего мониторинга приземной концентрации озона в районе Томска // Оптика атмосф. и океана. 2000. Т. 13, № 9. С. 826–832.
3. Звягинцев А.М., Беликов И.Б., Егоров В.И., Еланский Н.Ф., Крученицкий Г.М., Кузнецова И.Н., Николаев А.Н., Обухова З.В., Скороход А.И. Положительные аномалии приземного озона в июле–августе 2002 г. в Москве и ее окрестностях // Изв. РАН. Физ. атмосф. и океана. 2004. Т. 40, № 1. С. 78–89.
4. Cousin F., Tulet P., Rosset R. Interaction between local and regional pollution during Escompte 2001: impact on surface ozone concentrations (IOP2a and 2b) // Atmos. Res. 2005. V. 74, N 1–4. P. 117–137.
5. Beig G., Gunthe S., Jadhav D. Simultaneous measurements of ozone and its precursors on a diurnal scale at a semi urban site in India // J. Atmos. Chem. 2007. V. 57, N 3. P. 239–253.
6. Ровинский Ф.Я., Егоров В.И. Озон, окислы азота и серы в нижней атмосфере. Л.: Гидрометеиздат, 1986. 183 с.
7. Manual for sampling and chemical analysis. EMEP/CCC-Report 1/95/0-7726. June 1995. 176 p.
8. Data report on the acid deposition in the East Asian Region 2007. Japan: Network Center for EANET. 2008. 258 p.
9. Потемкин В.Л., Нецветова О.Г., Ходжер Т.В., Акимото Н., Каджи Й., Почанарт Р. Длительные наблюдения приземных концентраций озона и окиси углерода в Восточной Сибири // Сиб. экол. ж. 1999. № 6. С. 601–603.
10. Pochanart P., Akimoto H., Kajii Yo., Potemkin V., Khodzher T. Regional background ozone and carbon monoxide variations in remote Siberia/East Asia // J. Geophys. Res. D. 2003. V. 108, N 1. 4028: 1–18.
11. Потемкин В.Л., Шультайс Э.В. Сезонная динамика концентрации приземного озона над Восточным Саяном // Оптика атмосф. и океана. 2004. Т. 17, № 4. С. 317–321.
12. Protocol for ozone measurement using the ozone passive sampler badge (revision 3). Ogawa & Co., USA, Inc. Boston: Harvard School of Public Health, 2001. 16 p.
13. Krupa S.V., Legge A.H. Passive sampling of ambient, gaseous air pollutions: an assessment from an ecological perspective // Environ. Pollut. 2000. V. 107, N 1. P. 31–45.
14. Hirano K., Maeda H., Saito K. Methods for measurement of NO, NO₂, SO₂, O₃, and NH₃ concentration by means of passive samplers (in Japanese). Yokohama City: Yokohama Environmental Science Research Institute, Kanagawa Pref. Japan. 2002. 52 p.
15. Белан Б.Д. Тропосферный озон. 2. Методы и средства измерения // Оптика атмосф. и океана. 2008. Т. 21, № 5. С. 397–424.
16. Белан Б.Д. Озон в атмосфере. Томск: Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН, 2010. 488 с.

17. Тимофеева С.С., Латышева И.В., Потемкин В.Л. Динамика грозовой активности и ее влияние на вариации озона в регионе оз. Байкал // Вестн. ИрГТУ. 2008. № 2. С. 24–27.

18. Латышева И.В., Макухин В.Л., Потемкин В.Л. Исследование характеристик Азиатского максимума и его влияния на загрязнение атмосферы в регионе оз. Байкал // Оптика атмосф. и океана. 2005. Т. 20, № 5–6. С. 466–470.

A.A. Kholyavitskaya, V.L. Potemkin, L.P. Golobokova, T.V. Khodzher. Testing of the passive method for measuring ozone concentrations in the atmospheric surface layer (Mondy station, East Siberia).

The efficiency of using of a new method of passive air sampling is being studied, as a universal low-cost means of monitoring ozone in the atmospheric surface layer. The passive method of selection of ozone and study of ozone distribution in the surface atmosphere were carried out at Mondy-station, which is a part of the Acid Deposition Monitoring Network in East Asia (EANET). The following methods were used: the passive sampling of surface ozone, the method of active selection of surface ozone (optical method). As a result, a great number of experimental data on surface ozone concentrations in the two methods was collected. The seasonal dynamics of surface ozone concentrations was explored at the monitoring station Mondy, the key factors were identified, which influence the variability of ozone concentrations throughout the year.