

Б.Д. Белан, Т.К. Складнева, Г.Н. Толмачев

## Результаты 10-летнего мониторинга приземной концентрации озона в районе Томска

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 22.05.2000 г.

Анализируется изменение концентрации приземного озона по результатам 10-летнего ежечасового мониторинга. Выявлены многолетние тренды его концентрации, изменение характера сезонных ходов в отдельные годы, а также особенности суточной динамики. Рассчитаны вероятности превышения среднесуточных и максимальных разовых ПДК.

В отличие от стратосферы, где озон выполняет защитную функцию, препятствуя поступлению к поверхности земли жесткого ультрафиолетового излучения от Солнца, тропосферный озон, образующийся *in situ* в пограничном слое, представляет собой вещество, относящееся стандартом к первому классу опасности. В больших концентрациях он сильно угнетает жизнедеятельность растений и многообразно действует на человеческий организм. Как показали биологические и медицинские исследования [1], озон в тропосфере является сильнодействующим ядом, обладающим кроме 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 того, что озон воздействует на человека и растительность, он является также 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 превышать 20% [4].

Воздействие озона на человека может идти двумя путями: прямым и опосредованным. Прямое воздействие озона обусловлено его токсичными свойствами. При малых концентрациях его действие проявляется в раздражении

слизистой оболочки, носоглотки, кашле, ухудшении дыхания. Повышение концентрации приводит к затруднению дыхания, нарушению  $\alpha$ -ритма [5, 6]. В высоких концентрациях вызывает спазм бронхов и отек легких. Поражение легких носит характер респираторного стресса, развиваются множественные гемorragии; повреждения локализуются в бронхиолах и в местах перехода проводящих дыхательных путей в респираторные отделы.

Ввиду особой токсичности озона (он относится к первому классу опасности) для него в России установлены достаточно жесткие гигиенические нормативы:

ПДК <sub>р.з</sub> в рабочей зоне	100 мкг/м <sup>3</sup> ;
ПДК <sub>с.с</sub> в атмосферном воздухе	30 мкг/м <sup>3</sup> ;
ПДК <sub>м.р</sub> в атмосферном воздухе (с вероятностью 0,01%)	160 мкг/м <sup>3</sup> .

(ПДК<sub>с.с</sub> – предельно допустимая среднесуточная концентрация химического вещества в воздухе населенных мест; ПДК<sub>м.р</sub> – предельно допустимая максимальная разовая концентрация химического вещества).

В США принят пороговый уровень озона для атмосферного воздуха 120 мкг/м<sup>3</sup>, максимально допустимая однократная концентрация – 240 мкг/м<sup>3</sup>.

В Швеции предельно допустимая концентрация для жилых и непромышленных помещений составляет 100 мкг/м<sup>3</sup>, для атмосферного воздуха допустимая разовая концентрация – 120 мкг/м<sup>3</sup>, максимальная разовая – 200 мкг/м<sup>3</sup>.

Поскольку озон не характеризуется резким запахом, то возникает проблема идентификации причин интоксикации человека. Выделенные медиками симптомы воздействия озона представлены в табл. 1.

Таблица 1

Симптомы интоксикации озоном у людей [7]

Концентрация, мкг/м <sup>3</sup>	Длительность ингаляции, ч	Эффект
4–15	–	Порог восприятия запаха в чистом воздухе
≥ 120	8	Снижение работоспособности при высокой нагрузке
≥ 160	24	Ухудшение функции легких
≥ 200	8	Кашель, хрипота, першение в горле
≥ 240	3	Потеря чувствительности к другим токсикантам и аллергенам
≥ 400	8	Воспаление нижних дыхательных путей, возможен отек легких

Порог концентрации озона, при котором может наступить летальный исход, пока не установлен. Зафиксиро-

вано кратковременное пребывание человека (0,5 ч) при концентрациях озона 50 мг/м<sup>3</sup>. Вместе с тем неоднократно

наблюдались случаи, когда при концентрации озона  $200 \text{ мкг/м}^3$  начиналось раздражение слизистой оболочки глаз, развивались головные боли, головокружения, нарушение зрения, чувство стеснения в груди, за грудиные боли, значительно падало парциальное давление кислорода в артериальной крови.

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. При этом, как ни странно, пространственно-временная изменчивость тропосферного озона изучена значительно хуже, чем стратосферного. Этот факт имеет несколько объяснений.

Во-первых, длительное время считалось, что концентрация озона в нижней атмосфере невысока. Поэтому контроль осуществлялся за ним на небольшом количестве станций. И лишь в последние три десятилетия, когда опасность увеличения содержания озона в тропосфере стала очевидной, сеть пунктов наблюдения стала стремительно расти.

Во-вторых, для контроля за содержанием тропосферного озона малопригодна система спутникового мониторинга, так как она настроена на мониторинг общего содержания озона, в который вклад тропосферной доли незначителен.

В-третьих, длительное время среди ученых существовало мнение, что основная часть тропосферного озона образуется в стратосфере и поступает оттуда в приземный слой воздуха. Следовательно, изучать надо перенос озона через тропопаузу.

В-четвертых, также долго считалось, что пространственно-временная изменчивость озона в тропосфере обусловлена в основном динамическими процессами, а фотохимические очень слабы и играют второстепенную роль.

Тем не менее анализ имеющихся немногочисленных длинных рядов измерений концентрации озона в приземном слое (ПКО) показывает, что имеется однозначная тенденция его увеличения в последние десятилетия. По данным измерений химическим методом в Париже за период с 1876 по 1986 г. (110 лет), средняя концентрация озона увеличилась в 2 раза – с 10 до 20 ппрв [8]. Дж. Меги с сотрудниками определили увеличение концентрации озона в фоновых районах Европы в 5 раз за 100 лет [9]. Обширный обзор по этой проблеме содержится в [10]. Начало же роста содержания озона в тропосфере относится ими к 1895 г. На основании многочисленных измерений комиссия программы EUROTRAC приходит к выводу, что современный рост содержания озона в тропосфере равен 1–3% в год и изменяется в зависимости от географического расположения места. По их мнению, увеличение концентрации тропосферного озона будет продолжаться и в будущем со скоростью  $0,25\%$  в год. Этот прогноз, так же как и многие другие, заставляет более внимательно проанализировать закономерности образования и разрушения ПКО.

По сложившимся к настоящему времени представлениям [11] ключевую роль в изменении ПКО в результате фотохимических процессов играют метан, окись углерода, окислы азота и углеводороды. Увеличение их концентрации в тропосфере, особенно в результате антропогенной деятельности, и реакции этих газов с радикалами гидроксидов являются наиболее существенными факторами, определяющими образование и деструкцию озона в нижней атмосфере и тенденцию увеличения ПКО в последние десятилетия.

Измерения концентрации озона в приземном слое воздуха в районе г. Томска (Академгородок) были начаты в лаборатории оптической погоды ИОА СО РАН в сентябре 1989 г. по проекту TOR (Tropospheric Ozone Research) программы EUROTRAC. При этом предполагалось, что Томск будет фоновой станцией по отношению к Европе, где в воздухе многих городов часто развиваются смоговые ситуации, в результате которых образуются высокие концентрации озона.

Для измерений использовались озонотомы 3-02П, разработанные и изготовленные предприятием ОПТЭК (г. Санкт-Петербург), которые регулярно калибровались с помощью генератора ГС-2 того же предприятия. По мере необходимости озонотомы и генератор поверялись во ВНИИМ им. Д.И. Менделеева. Измерения концентрации озона ведутся непрерывно в круглосуточном режиме. Частота отсчетов в течение суток равна 1 ч.

Наблюдения за концентрацией озона продолжают и в настоящее время, уже по проекту TOR-2 (программы EUROTRAC-2), куда коллектив лаборатории включен после двухлетнего многоступенчатого конкурсного отбора, проведенного руководством программы.

В настоящей статье приводятся результаты десятилетних наблюдений ПКО и анализируется ее изменчивость.

Вначале рассмотрим многолетний ход концентрации озона в районе г. Томска за весь период наблюдений. Для этого обратимся к рис. 1, на котором приведены среднегодовые значения его содержания в приземном слое воздуха за период с 1990 по 1999 г. Здесь же показаны линейные тренды его концентрации за этот отрезок времени. Подчеркнем, что поскольку при мониторинге каждый отсчет имеет равный вес, то данные не подвергались предварительному осреднению или фильтрации.

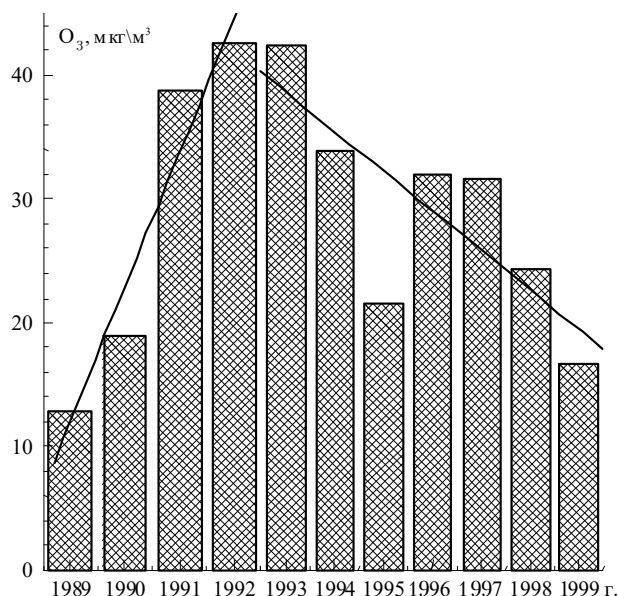


Рис. 1. Многолетний ход концентрации озона в районе г. Томска

Из рис. 1 видно, что в период с 1990 по 1992 г. в районе наблюдался рост концентрации озона до  $10 \text{ мкг/м}^3$  в год. С 1993 г. содержание озона в приземном слое воздуха начало уменьшаться со скоростью  $3\text{--}4 \text{ мкг/м}^3$  в год и достигло своего минимума в 1999 г. Из этого рисунка также следует, что в 1991–1994 и 1996, 1997 гг. среднегодовая

концентрация озона превышала среднесуточную ПДК. Поскольку озон является эффективным индикатором прохождения фотохимических процессов [1], то этот факт говорит о том, что в атмосфере Томска они достаточно интенсивны.

Внутригодовая изменчивость концентрации озона также оказалась весьма неустойчивой. Считается, что основной максимум концентрации озона должен наблюдаться в весенний период. Однако данные, полученные как в Томске, так и в других регионах, показывают, что это правило выполняется не всегда. Более того,

до сих пор однозначно не установлен механизм появления весеннего максимума концентрации озона в приземном слое.

Сведения об изменении содержания приземного озона в течение года по среднемесячным данным собраны для всего периода наблюдений на рис. 2. Из этого рисунка видно, что в большинстве случаев максимум концентрации озона наблюдается весной, хотя бывают годы, когда фиксируются и чисто летние максимумы, как, например, в 1995, 1996 и 1998 гг.

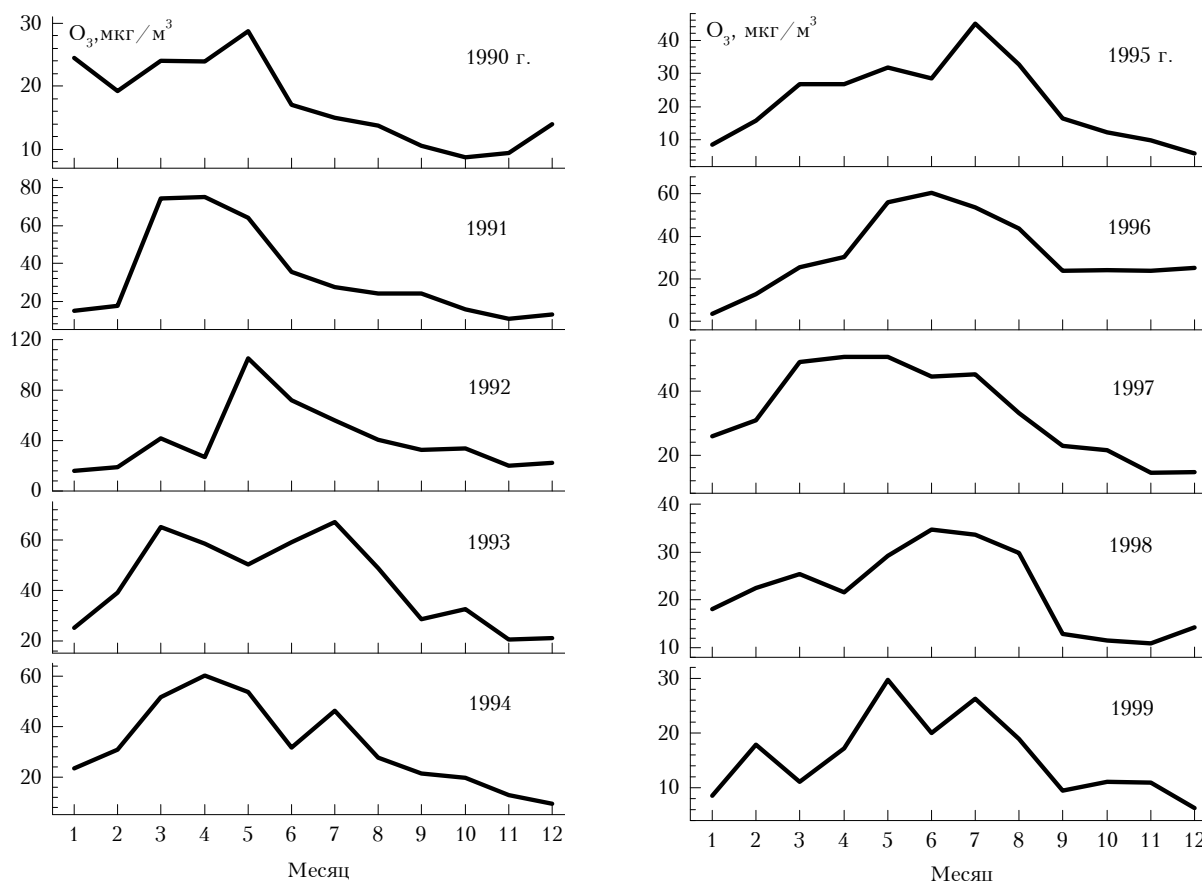


Рис. 2. Сезонный ход концентрации озона для Томска в различные годы

По современным представлениям наступление максимума концентрации приземного озона связывают с весенним поступлением в воздух фитонцидов при цветении растительности. В отмеченные выше годы весны были затяжными и растительность оживала очень поздно. Возможно поэтому наступление максимумов концентрации и задерживалось.

Немаловажное значение для знания динамики озона имеют сведения о его суточном ходе. Такие данные приведены на рис. 3. Здесь 1996 г. выбран как наиболее характерный.

Из рис. 3 видно, что в силу своей фотохимической природы озон в суточном ходе отражает в общем поступление суммарной солнечной радиации к поверхности земли. Это же подтверждает и факт задержки наступления максимума концентрации по отношению к максимуму прихода радиации. Как следует из рисунка, суточный ход хорошо выражен во все сезоны года. Однако для октября имеется дополнительное отличие – это наличие в ночное время вторичного максимума.

Появление вторичного максимума в ночное время противоречит его фотохимической теории образования. Поэтому нами был проведен анализ всего массива измерений. Оказалось, что он характерен не только для октября, но и для всего осеннего периода (рис. 4).

Из рис. 4 следует, что появление ночного максимума, как процесса, начинается в сентябре и заканчивается в январе. По нашему мнению, это происходит по следующим причинам. В сентябре заканчивается активный цикл деятельности растительности. Вследствие этого в воздух перестают поступать углеводороды, из которых образуется в приземном слое озон. Уровень его генерации приподнимается на высоту 200–400 м, что было отслежено по данным нашего самолетного зондирования в предыдущие годы в районе Томска и в 90-е гг. в районе Новосибирска. В ночное время, когда турбулентный обмен ослабляется, происходит оседание озона с высоты 200–400 м к поверхности земли.

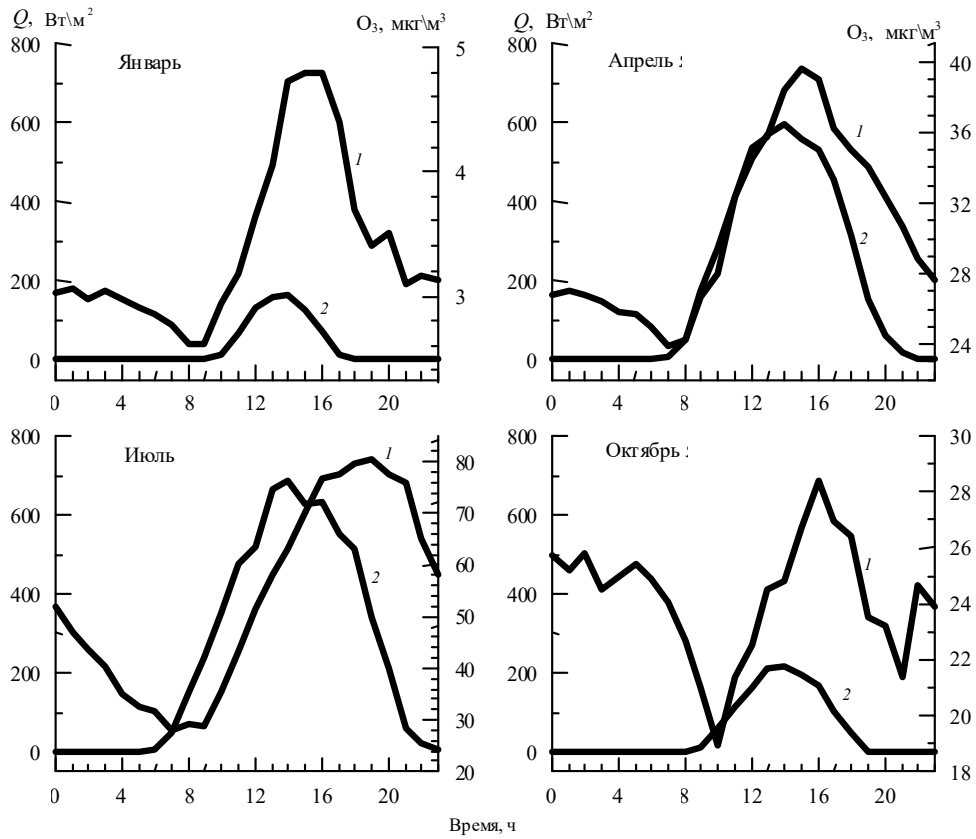


Рис. 3. Суточный ход концентрации озона (кривая 1) и суммарной солнечной радиации (2) в Томске для центральных месяцев сезона 1996 г.

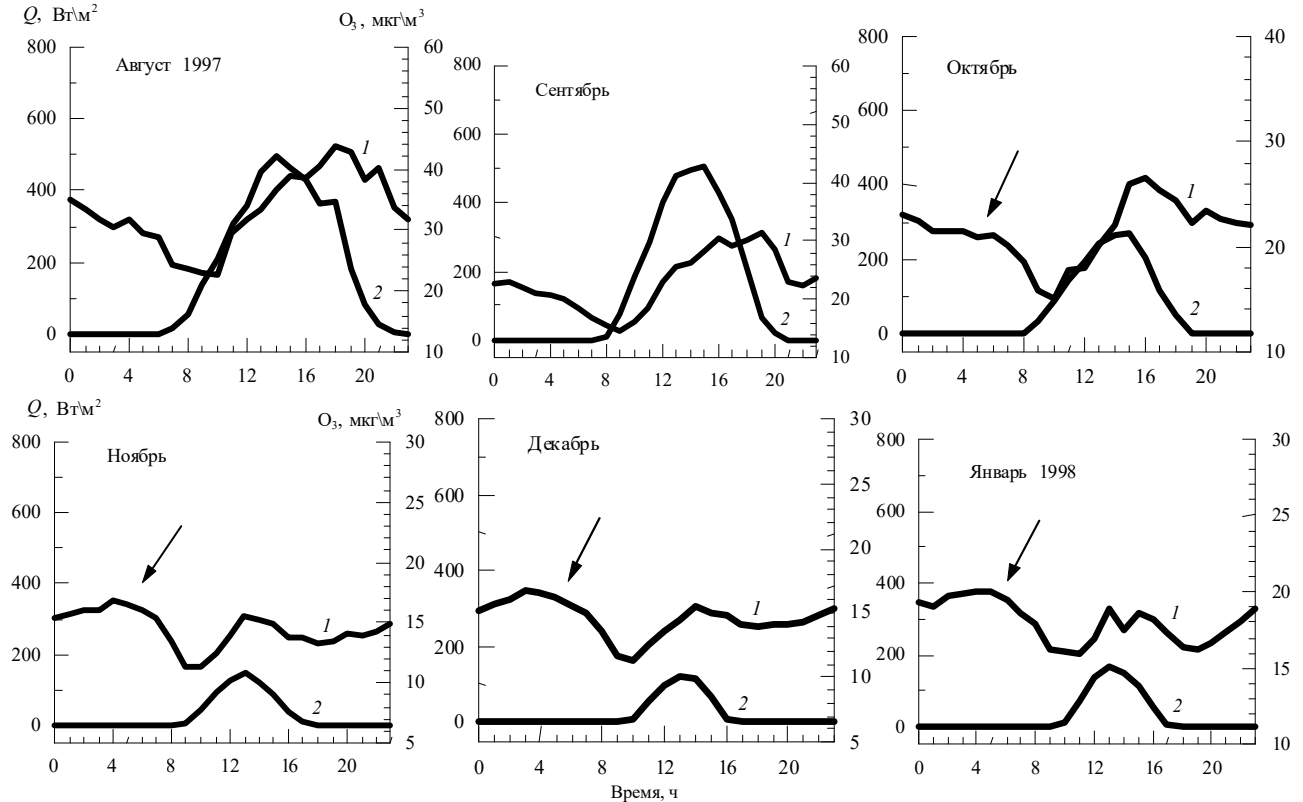


Рис. 4. Суточный ход концентрации озона (кривая 1) и суммарной солнечной радиации (2) в Томске в период с августа 1997 по январь 1998 г.

В подтверждение предположения о том, что существует ночной максимум концентрации озона в приземном слое воздуха, приведем рис. 5, на котором представлены вертикальные профили его распределения в пограничном слое атмосферы, осредненные для теплого и холодного периодов года. Данные на рисунке нормированы на значение, которое наблюдается у поверхности земли.

Из этого рисунка видно, что в летний период максимум генерации озона находится в верхней части погранич-

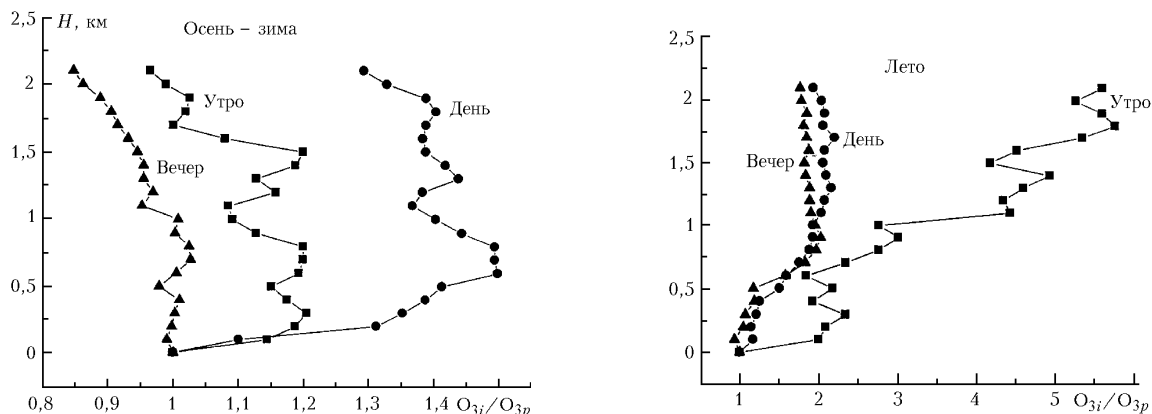


Рис. 5. Вертикальное (относительно приземного значения) распределение концентрации озона в летний и осенне-зимний периоды над г. Томском

Для ряда приложений требуются данные о суточной амплитуде колебаний концентрации озона. Они могут использоваться для составления вероятностного прогноза, оценки опасности воздействия озона на биоту и тому подобное (табл. 2).

Данные табл. 2 отражают сразу же две тенденции в изменении концентрации приземного озона: многолетнюю изменчивость и годовой ход. Так, наибольшие среднемесячные суточные амплитуды зафиксированы для летних месяцев в годы с наибольшей концентрацией озона. Минимальные – в зимние месяцы для тех лет, когда среднегодовая концентрация озона была пониженной.

Перейдем к оценке динамики концентрации озона с экологических позиций (табл. 3).

Из данных табл. 3 видно, что в районе Томска в анализируемый период наблюдалось превышение среднесуточных ПДК до 5 раз и максимальных разовых ПДК в 0,2% случаев от всех измерений.

В последние 2 года картина значительно улучшилась: максимальные разовые ПДК вообще не превышались,

в осенне-зимний – значительно ниже. Поэтому в летний период, при обычно наблюдаемой скорости оседания примеси 1–2 см/с и кратком ночном периоде, слои с повышенной концентрацией озона просто не успеют достигнуть поверхности земли. В осенне-зимний период, когда максимум концентрации располагается невысоко, достаточно нескольких часов с пониженной турбулентностью воздуха, чтобы слои с высокой концентрацией озона опустились на приземный уровень.

среднесуточные – не более 1 ПДК. Является ли это отражением естественных процессов или результатом природоохранной деятельности – пока сказать трудно.

Во времени превышения ПДК распределены неравномерно, о чем можно судить по рис. 6. Видно, что имеются периоды, когда среднесуточная ПДК превышена постоянно и, наоборот, когда длительное время она не превышает. Это связано с сезонной особенностью генерации озона в атмосфере. В осенне-зимний период значительно меньше поступает в воздух озonoобразующих веществ и существенно меньше приток солнечной радиации, под действием которой он образуется. Поэтому в данный период концентрация озона в приземном слое заметно уменьшается.

Со сходом снежного покрова и увеличением интенсивности солнечной радиации начинается устойчивая генерация озonoобразующих веществ подстилающей поверхностью и растительностью. В эти периоды ПДК, как правило, и бывает превышена.

Таблица 2

Среднемесячные суточные амплитуды колебаний (мкг/м<sup>3</sup>/сут) концентрации озона

Месяц	Год										
	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	
Январь	4,4		3,6	3,6	5,2	4,9	2,4	2,3	4,8	4,8	
Февраль	6,1	5,9	7,6	12,4	7,5	8,9	10,9	8,3	5,8	17,8	
Март	9,5	34,5	11,1	21,5	14,3	19,2	25,5	14,7	13,5	10,9	
Апрель	13,4	25,1	10,8	22,5	16,6	14,7	15,7	20,2	9,5	7,8	
Май	16,7	27,5	68,1	17,4	31,2	18,4	22,8	26,3	17,6	21,3	
Июнь	12,2	20,8	37,3	39,2	44,5	23,9	35,2	39,8	24,9	17,1	
Июль	–	18,0	44,3	54,9	44,8	40,9	52,4	38,8	26,3	32,8	
Август	–	–	47,0	50,8	29,8	28,0	39,6	20,9	25,9	20,0	
Сентябрь	–	15,7	30,6	12,0	12,9	16,2	12,8	16,5	10,1	7,9	
Октябрь	4,4	4,0	22,9	7,3	5,6	7,4	9,5	11,4	4,4	7,2	
Ноябрь	7,3	3,6	11,0	7,1	4,2	4,6	4,9	5,5	5,1	4,9	
Декабрь		2,8	4,0	8,0	2,9	3,2	3,4	5,3	2,7	2,1	

Повторяемость (%) превышения среднесуточных и максимальных разовых ПДК в Томске

Год	ПДК <sub>с.с</sub>	2 ПДК <sub>с.с</sub>	3 ПДК <sub>с.с</sub>	4 ПДК <sub>с.с</sub>	5 ПДК <sub>с.с</sub>	ПДК <sub>м.р</sub>
1990	17,8	0,7	–	–	–	–
1991	46,6	27,6	9,2	0,6	–	–
1992	51,6	18,7	9,0	3,5	2,1	1,77
1993	67,8	22,3	4,2	–	–	0,13
1994	48,6	13,7	1,1	0,3	–	0,04
1995	28,8	0,6	–	–	–	0,01
1996	45,1	11,6	2,0	0,3	–	0,05
1997	47,2	7,1	0,6	–	–	0,12
1998	22,3	0,8	–	–	–	–
1999	10,8	–	–	–	–	–
В среднем	38,6	11,4	2,6	0,5	0,2	0,21

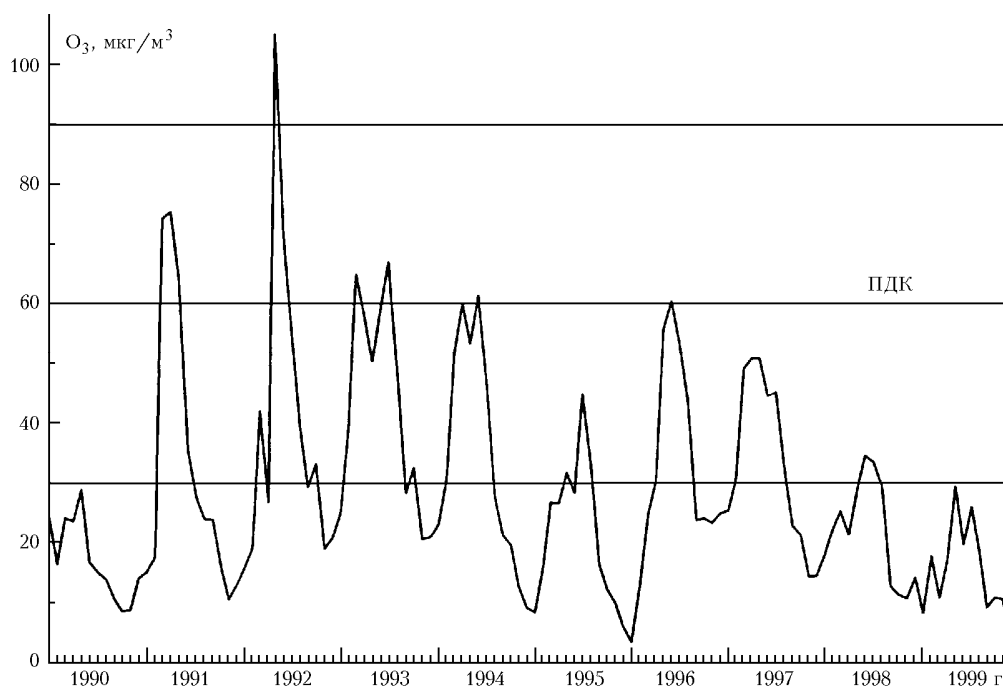


Рис. 6. Среднемесячная концентрация озона в Томске в 1990–1999 гг.

Таким образом, за рассматриваемый период концентрация приземного озона в районе г. Томска была весьма изменчивой. В период с 1990 по 1992 г. она возрастала. С 1993 по 1999 г. ее величина значительно уменьшилась. В годовом ходе максимум концентрации сместился во времени с весеннего периода на летний.

Имеются особенности и в годовом ходе его концентрации. Они заключаются в том, что в осенне-зимний период появляется вторичный, ночной максимум концентрации, который обусловлен оседанием воздуха из вышележащих слоев (400–500 м), где и происходит основная генерация озона.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 98-05-03161.

1. Перов С.П., Хргиан А.Х. Современные проблемы атмосферного озона. Л.: Гидрометеоздат, 1980. 288 с.

2. Разумовский С.В., Зайков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями (кинетика и механизм). М.: Наука, 1974. 322 с.
3. Atmospheric trace gases that are radiatively active and significance to global change // *Earth Quest*. 1990. V. 40. № 2. P. 10–11.
4. Akimoto H. Major concerns and research needs for our understanding of the chemistry of the atmosphere // *Pure and Appl. Chem.* 1995. V. 67. № 12. P. 2057–2064.
5. Frank N.R., Amdur M.O., Worcester J. // *J. Appl. Physiol.* 1962. V. 17. № 2. P. 252–258.
6. Бушугева К.А., Полемаев Е.Ф., Семенко А.Д. // *Санитария и гигиена*. 1960. Т 25. С. 54–61.
7. Hoppe P., Lindner J., Prame G. // *Int. J. Biometeorol.* 1995. V. 38. № 3. P. 122–125.
8. Penkett S.A. // *Nature*. 1988. V. 332. № 6161. P. 204–205.
9. Megie G., Bonte J., Carlier R. et al. // *Revue Inst. Fr. Petrol.* 1984. V. 49. № 1. P. 83–104.
10. Бойе Х.Дж., Зейлер У., Болин Б. // *Парниковый эффект, изменение климата и экосистемы*. Л.: Гидрометеоздат, 1989. С. 196–241.
11. Crutzen P.J. // *Canad. J. Chem.* 1974. V. 52. № 8. P. 1569–1581.

*B.D. Belan, T.K. Sklyadneva, G.N. Tolmachev. Results of 10-year monitoring of the ground ozone concentration in Tomsk region.*

Variation of ground ozone concentration is analyzed by the results of 10-year monitoring. Many-year trends of ground ozone concentration, variation of the character of its seasonal behavior for individual years, as well as peculiarities of its diurnal dynamics have been revealed. The probabilities of exceeding the mean diurnal and maximal single PMCs are calculated.