

В.К. Ролдугин, С.А. Румянцев, А.Ю. Карпечко, М.И. Белоглазов

Вариации приземного озона и интенсивность ультрафиолетового излучения на Кольском полуострове

Полярный геофизический институт КНЦ РАН, г. Апатиты

Поступила в редакцию 4.03.2004 г.

Представлены результаты исследования связи солнечного ультрафиолетового излучения с вариациями концентрации приземного озона на Кольском полуострове в 1999–2001 гг. Обнаружена суточная вариация концентрации озона, растущая от весны к осени, от ~0% в марте до ~20% в сентябре. Найдена значимая корреляция ультрафиолетового излучения с концентрацией приземного озона. Не найдено влияния вариаций внеатмосферного коротковолнового ультрафиолетового излучения на приземный озон. Численным моделированием процесса генерации и поглощения озона в приземном слое атмосферы показано, что повышенная суточная вариация концентрации озона осенью может являться результатом совместного действия ультрафиолетового излучения и высоких концентраций предшественников озона – органических алкилпероксирадикалов, появление которых характерно для летне-осеннего периода.

Введение

Озон является значительной частью фотохимического загрязнения приземной атмосферы и поглощает солнечное ультрафиолетовое излучение (УФИ), являясь одной из составляющих атмосферы, вызывающих парниковый эффект. В тропосфере озон появляется в фотохимических реакциях с участием азотных окислов и в результате переноса из стратосферы. Оба эти источника прямо или косвенно зависят от интенсивности солнечного ультрафиолетового излучения. Оно может воздействовать на озон двойко: излучение в полосе УФ-А приводит к фотодиссоциации диоксида азота NO_2 и образованию озона в тропосфере, а в полосе УФ-В – к фотодиссоциации озона и последующему образованию гидроксила OH . Можно ожидать, что суточная вариация УФИ должна проявляться в суточном ходе приземной концентрации озона (ПКО). Суточные ходы ПКО в высокоширотных областях Северной Европы приведены в [1–4]. В работах [3, 4] дано качественное обсуждение связи суточного хода ПКО с изменениями потока УФИ на Кольском полуострове.

Суточные вариации ПКО определяются поведением важнейших источников озона: фотохимической генерации и переноса из верхней тропосферы [5]. Как показано экспериментально [5], в летнее время в северном районе Канады фотохимическое производство обеспечивает основную часть озона, содержащегося в пограничном слое атмосферы, вторым по значимости является перенос из верхней тропосферы.

Как экспериментальные исследования [6], так и результаты численного моделирования фотохимической генерации ПКО [7] свидетельствуют о том, что концентрация приземного озона сильно зависит от содержания в атмосфере веществ, с участием которых озон непосредственно образуется (предшест-

венников озона). Важнейшими предшественниками озона являются органические алкилпероксирадикалы, возникающие при окислении различных компонентов биогенной составляющей воздуха [7–9]. Зависимость ПКО от интенсивности УФИ определяется не только зависимостью процесса непосредственного образования озона, но также и влиянием УФИ на содержание его предшественников. На это могут накладываться вариации, связанные с изменением содержания оксидов азота в течение рабочего дня в районах, где воздух подвержен промышленному загрязнению [10].

Теоретическая связь между ПКО и интенсивностью УФИ зависит от многих плохо определенных параметров. Представляет интерес сопоставление вариаций ПКО с измеренной интенсивностью УФИ в районах с низким промышленным загрязнением (и, следовательно, с низким уровнем концентрации оксидов азота), позволяющее на количественной основе определить участие УФИ в возникновении приземного озона.

Нами выполнено исследование связи между УФИ и концентрацией приземного озона на высокоширотной станции Ловозеро с низким уровнем промышленного загрязнения.

1. Данные

Для исследования были использованы данные измерений приземного озона на ст. Ловозеро ($\varphi = 68,0^\circ$ с.ш., $\lambda = 35,1^\circ$ в.д.) на Кольском полуострове за 1999–2001 гг. Геофизическая станция Ловозеро, где проводились измерения, расположена в лесном массиве. Промышленная деятельность в районе пос. Ловозеро отсутствует. Измеренные на станции значения ПКО представляют фоновые вели-

чины для высокоширотной атмосферы с минимальным уровнем промышленного загрязнения. Ежеминутные измерения проводятся прибором DASIBI-1008 АН, принцип действия которого основан на измерении поглощения ультрафиолетового излучения прокачиваемым через прибор воздухом.

Несмотря на очевидную физическую зависимость процессов генерации и разрушения озона от солнечной освещенности, суточные вариации ПКО, соответствующие изменениям освещенности, ясно выражены лишь во второй половине года. В качестве примера на рис. 1 приведены усредненные суточные ходы ПКО за периоды 11–31 марта и 11–30 сентября 2000 г., вблизи равноденствий.

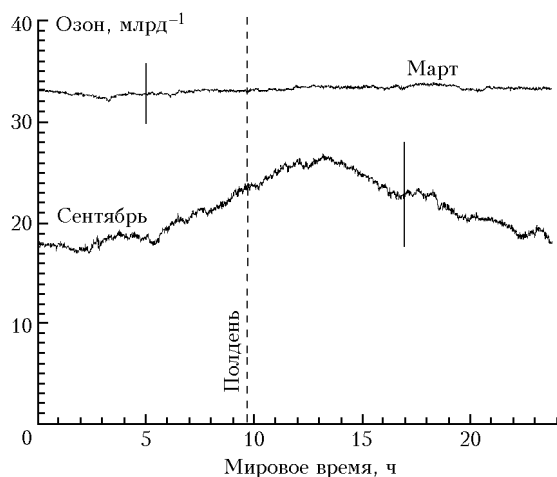


Рис. 1. Усредненные суточные вариации концентрации приземного озона

Вертикальными линиями показаны их типичные среднеквадратические отклонения. Местный полдень приходится на 09.40 UT и отмечен пунктирной линией. Видно, что в марте изменения освещенности день – ночь практически никак не влияют на величину ПКО. Суточная вариация не составляет 1 ppb и много меньше среднеквадратического отклонения. В сентябре, при таком же положении Солнца, амплитуда суточной вариации составляет 20% (около 4,5 ppb) и превышает среднеквадратическое отклонение. Вариация имеет максимум около 13 ч UT, что соответствует 15 ч местного времени. При этом в сентябре содержание приземного озона заметно меньше, чем в марте.

В качестве суточной характеристики ПКО исследовалось среднее значение ПКО за временной интервал от 08 до 18 ч UT, вокруг среднестатистического суточного максимума. На рис. 2, а показаны вариации этой величины за 2000 г. Видно, что значения озона чрезвычайно изменчивы и колеблются между 5 и 45 млрд⁻¹. Жирной кривой показана аппроксимация годового хода ПКО, выраженная суммой двух первых гармоник с амплитудами и фазами, определенными по методу наименьших квадратов. Значения аппроксимации годового хода ПКО в минимуме и максимуме составляют ~ 20 и 35 ppb. Сезонный ход имеет максимум в апреле и минимум в ноябре. Аналогичная картина наблюдается и для других годов.

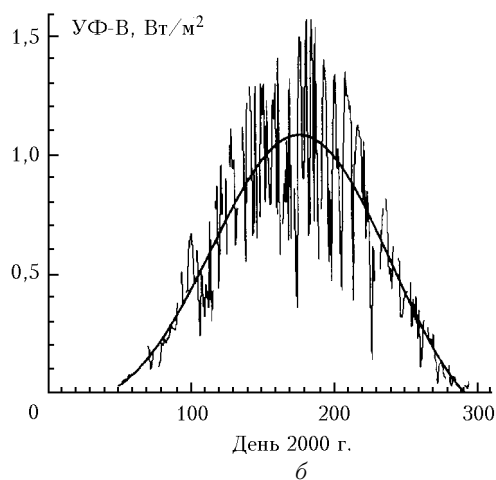
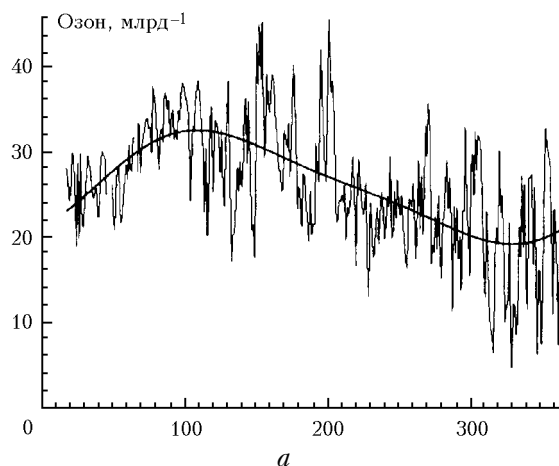


Рис. 2. Графики среднесуточных значений концентрации приземного озона на ст. Ловозеро (а) и ультрафиолетового излучения в Апатитах (б) за 2000 г. Жирными линиями показаны их аппроксимации двумя первыми гармониками

Интенсивность ультрафиолетового излучения в диапазонах УФ-А (315–400 нм) и УФ-В (280–315 нм) измеряется в Полярном геофизическом институте сетевым прибором ГГО М-124, установленным на атмосферной станции в Апатитах ($\varphi = 67,6^\circ$ с.ш., $\lambda = 33,4^\circ$ в.д.), на расстоянии около 90 км от ст. Ловозеро. Ультрафиолетметр М-124 измеряет суммарную радиацию, падающую на горизонтальную поверхность. Предел его относительной погрешности не превышает 15%. Калибровка и поверка прибора производятся в ГГО раз в два года. Измерения проводятся примерно один раз в час при углах возвышения Солнца более 10° и при отсутствии осадков. Наблюдения УФИ не проводились в августе–сентябре 2001 г. в связи с калибровкой прибора М-124.

В Апатитах приземный озон измеряется также и хемилюминесцентным озонOMETром, калибровка которого представляет определенные трудности. Опыт показывает подобие вариаций ПКО на ст. Апатиты и Ловозеро, причем не только суточных или сезонных ходов, но и вариаций, связанных с изменениями метеорологических параметров. В данной работе используются измерения ПКО на ст. Ловозеро, а не в Апатитах, из-за определенности их абсолютных значений.

Излучение как в УФ-А, так и в УФ-В-диапазонах испытывает суточный ход, на который влияют погодные условия. В качестве примера на рис. 3 приведены все измерения УФ-А вблизи равноденствий 2000 г. как функция времени суток. Линиями показаны их аппроксимации кубическими параболоми.

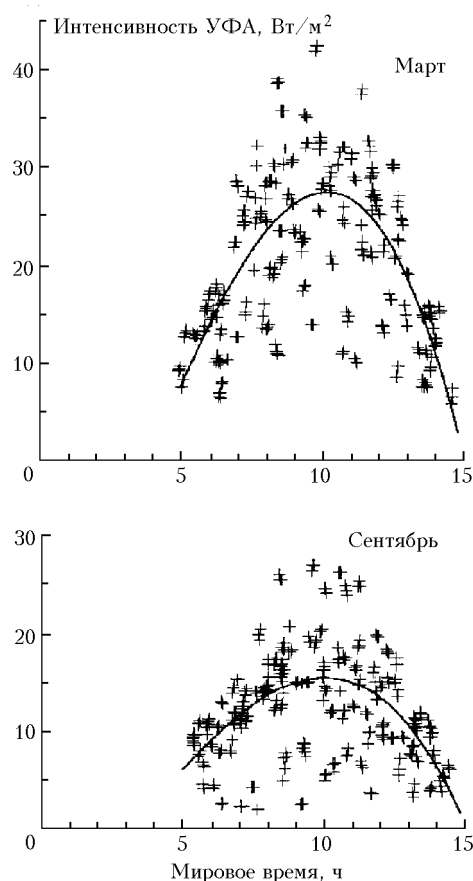


Рис. 3. Результаты измерений УФ-А за периоды 11–31 марта и 11–30 сентября 2000 г. как функции мирового времени

Эти линии представляют собой среднюю суточную вариацию для периодов времени около равноденствий. В марте интенсивность УФ-А выше, чем в сентябре. Причинами могут быть как более высокая прозрачность атмосферы и меньшая облачность, так и увеличенное альbedo (из-за снежного покрова) в марте. Как известно, весной интенсивность солнечного УФ-И в полярных районах может значительно превышать интенсивность осенью [11].

В качестве суточных характеристик УФ-И были взяты средние значения интенсивности УФ-А и УФ-В в промежутке от 8 до 12 ч UT, т.е. вблизи местного солнечного полудня. На рис. 2, б приведена определенная таким образом интенсивность УФ-В за тот же 2000 г. Видна чрезвычайная изменчивость день ото дня этой усредненной характеристики интенсивности УФ-В, колебания которой могут достигать половины от среднего уровня. Определяющую роль в этой изменчивости играют метеорологические факторы. Жирной линией показана аппроксимация кривой двумя первыми гармониками.

2. Корреляционный анализ

Представляет интерес выяснить, имеется ли статистическая связь между вариациями ПКО и УФ-И во временном масштабе в несколько дней. Корреляционный анализ исходных данных не имеет реального смысла, так как основной вклад в обе величины вносят сезонные изменения, они и будут определять величину коэффициента корреляции. Годовые ходы ПКО и УФ-И были аппроксимированы суммой двух первых гармоник (см. рис. 2). Полученные таким образом сезонные составляющие были исключены, и сопоставления были проведены для разностей между полными значениями и сезонными вариациями.

На рис. 4 сплошными линиями показаны автокорреляционные функции разностей ПКО (тонкая) и интенсивности УФ-А (жирная) за 2000 г. Для двух

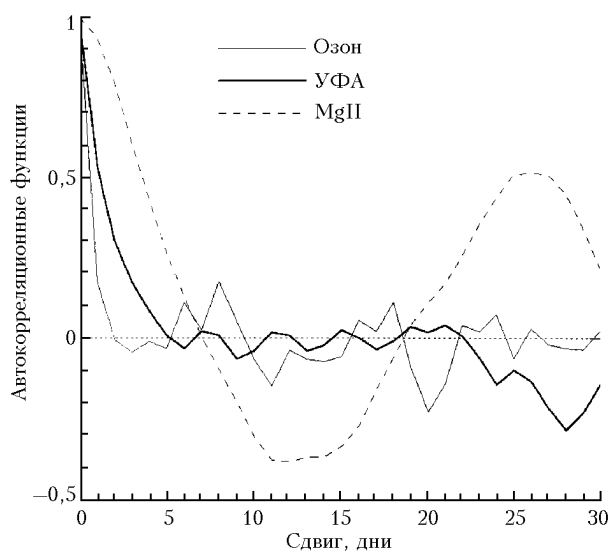


Рис. 4. Автокорреляционные функции вариаций ПКО и интенсивности УФ-И в диапазоне УФ-А без годовых составляющих за 2000 г., а также MgII-индекса за этот же год

других годов, а также и для УФ-В зависимости аналогичны. Видно, что уже при сдвиге 1–2 дня функции падают до незначительных величин, т.е. значения обеих величин в какой-то день не зависят от их значений за несколько предшествующих дней. Для таких процессов коэффициент корреляции может иметь смысл.

Коэффициенты корреляции r между вариациями ПКО и УФ-А, УФ-В для всех трех лет приведены в таблице. Указаны также доверительные интервалы Δr , рассчитанные по формуле из [12] при вероятности 95%:

$$\Delta r = 1,96 \frac{1-r^2}{\sqrt{N-1}}, \quad (1)$$

и число пар данных N , т.е. дней, по которым рассчитывалась корреляция. Жирным шрифтом в таблицах выделены значащие, согласно этой формуле, коэффициенты корреляции. Расчеты были проведены как для данных по всему году, так и для августа–сентября (для 2001 г. для июня – начала июля), периода максимума суточного хода.

Коэффициенты корреляции среднесуточных значений приземного озона на ст. Ловозеро с различными оптическими параметрами

Период	УФ-А		УФ-В		MgII	
	$r \pm \Delta r$	N	$r \pm \Delta r$	N	$r \pm \Delta r$	N
1999, все данные	0,098 ± 0,148	174	0,199 ± 0,143	174	-0,023 ± 0,128	237
Август–сентябрь 1999	0,260 ± 0,251	54	0,294 ± 0,246	54	0,140 ± 0,280	48
2000, все данные	0,147 ± 0,131	215	0,152 ± 0,131	215	0,173 ± 0,122	243
Август–сентябрь 2000	0,272 ± 0,238	59	0,153 ± 0,263	54	-0,041 ± 0,282	49
2001, все данные	0,302 ± 0,144	155	0,313 ± 0,142	155	0,041 ± 0,125	248
Июнь–июль 2001	0,434 ± 0,258	39	0,397 ± 0,268	39	0,024 ± 0,267	55

Большая часть (10 из 12) значений коэффициентов корреляции оказалась значимой, причем знак корреляции положительный, хотя величины коэффициентов невелики. Видно также, что для летних месяцев, когда суточный ход ярко выражен, корреляция выше, чем для всего года в целом.

Строго говоря, значимость коэффициентов корреляции формулой (1) не вполне определяется, так как формула предполагает гауссово распределение остатков, что на практике не всегда имеет место. Более солидным аргументом в пользу реальной связи вариаций интенсивности УФ-А и ПКО являются их кросскорреляционные функции. Они имеют достаточно узкие основные максимумы вблизи нулевого сдвига, и, как правило, максимум находится при запаздывании в один день ПКО относительно максимума УФ-А.

На рис. 5 показаны кросскорреляционные функции ПКО и УФ-А, рассчитанные по всем данным для каждого года из трех лет. И для ПКО, и для УФ-А брались, как и выше, величины отклонений от сезонных аппроксимаций.

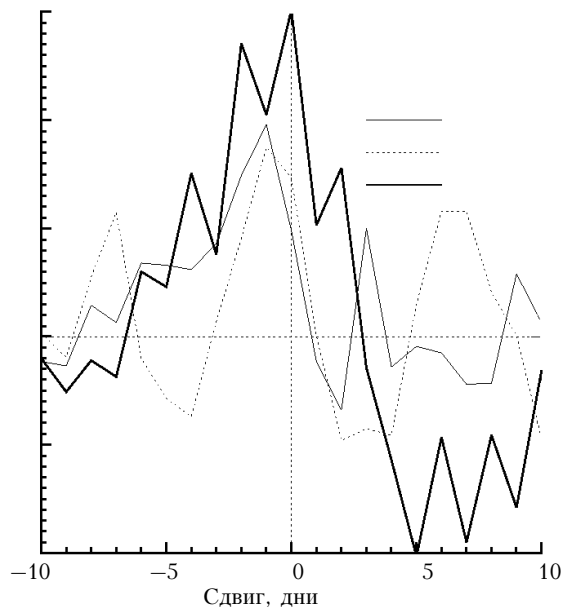


Рис. 5. Кросскорреляционные функции ПКО и интенсивности УФ-А за 1999–2001 гг. по всем данным

На рис. 5 по обеим сторонам от нулевого сдвига указаны физические величины, которые будут опережающими при расположении максимума кривой на их стороне. Поскольку приведенные в таблице ко-

эффициенты корреляции указаны для нулевых сдвигов, то они представляют заниженные значения, если максимум сдвинут на 1 день в сторону опережения УФ-А. Так, для всех пар 1999 г. (см. рис. 5) незначимый коэффициент $0,098 \pm 0,148$ становится значимым $0,196 \pm 0,144$, а для 2000 г. значение $0,147$ следует заменить на $0,175$.

Такие же функции были рассчитаны и для УФ-В, и для летних интервалов; в общих чертах они оказались аналогичными зависимостям, показанным и на рис. 5. Поэтому можно сделать вывод о наличии положительной связи между вариациями ПКО и УФ-А во временном диапазоне нескольких дней при запаздывании изменений ПКО примерно на сутки. Существенной разницы между корреляцией ПКО с УФ-А и корреляцией ПКО с УФ-В не обнаружено, обе имеют положительный знак и примерно одинаковые величины. Если интерпретировать этот результат в терминах фотохимических реакций, то он означает преобладание эффекта диссоциации NO_2 над диссоциацией озона.

3. Приземный озон и внеатмосферное УФ-А

Связь между интенсивностью УФ-А и ПКО не является в литературе окончательно установленной. Так, в [13] путем сопоставления среднегодовых значений интенсивности УФ-В излучения и ПКО в течение двух солнечных циклов показано, что при сдвиге в 3 года изменение ПКО достаточно хорошо повторяет изменение потока УФ-В излучения. Сделан вывод, что УФ-А напрямую не определяет образование озона в тропосфере.

Рассматриваемые здесь отклонения УФ-А от среднесезонных значений определяются двумя факторами: 1) условиями проникновения УФ-А через атмосферу и 2) вариациями внеатмосферного ультрафиолетового излучения вследствие солнечной активности. Второй фактор более существен для УФ-В. Поэтому представляет интерес сопоставить ПКО с интенсивностью внеатмосферного УФ-А, не связанного с атмосферными условиями.

В качестве параметра, определяющего интенсивность излучения Солнца в ультрафиолетовом диапазоне, были взяты суточные значения MgII-индекса. Этот индекс, определяемый по данным спутникового ультрафиолетового спектрометра SBUV с ноября 1987 г., вычисляется из ширины дублета Mg 278 нм и характеризует вариации солнечной радиации в диапазоне 175–290 нм [14].

Сопоставление среднесуточных вариаций ПКО и MgII-индекса позволяет обоснованно судить о непосредственной связи приземного озона с коротковолновым солнечным УФ-И. В таблице приведены значения коэффициента корреляции отклонений ПКО с этим индексом. Он оказался формально значимым лишь в одном из шести рассчитанных случаев — для всех значений 2000 г. Визуальное сопоставление ходов обоих параметров за лето этого года действительно обнаруживает некоторое их сходство. Однако это соответствие случайное — ни для 1999, ни для 2001 г. никакой связи между обеими величинами ни за год, ни за лето не наблюдается. Настораживает и то обстоятельство, что для двух из шести случаев в таблице коэффициент корреляции отрицательный. Кросскорреляционные функции показали физическую несостоятельность формальной значимости: максимумы оказались широкими и случаются с опережением как MgII-индекса, так и ПКО.

Автокорреляционная функция MgII-индекса, показанная на рис. 4 пунктиром, отличается от соответствующих функций для ПКО и УФ-И не только шириной основного максимума, но и четким 27-дневным максимумом, обусловленным вращением Солнца. На двух других кривых 27-дневной максимума нет, что также свидетельствует об отсутствии сколько-нибудь существенной связи вариаций ПКО и УФ-И с изменениями внеатмосферного коротковолнового ультрафиолета. Эти данные говорят в пользу того, что 27-дневной периодичности в вариациях ПКО либо нет совсем, либо вклад ее совершенно не значителен.

Таким образом, непосредственное влияние внеатмосферных вариаций УФ-И на концентрацию приземного озона вблизи Ловозера не обнаружено.

4. Моделирование

Результаты этих наблюдений показывают, что на ст. Ловозеро, в близких к фоновым условиям слабого антропогенного загрязнения, влияние УФ-И на приземный озон возрастает от весны к осени и наиболее сильно проявляется в суточном ходе ПКО в августе—сентябре. Корреляция между интенсивностью УФ-И и ПКО растет от марта, когда суточная вариация мала, к сентябрю, когда амплитуда суточной вариации достигает 20%. Такое поведение может быть вызвано как атмосферными химическими процессами, так и динамикой атмосферного воздуха. Рассмотрим роль первой группы процессов. Хотя перенос дает вклад в распределение приземного озона [1], мы ограничимся изучением влияния фотохимических процессов. Рассмотрение роли конвективного обмена в атмосфере и температуры представляет предмет дальнейшей работы.

Для численного расчета была использована простая однокислородная модель, подробно представленная в [15] и описывающая процессы в слое перемешивания. Эта модель адекватно описывает ряд основных характеристик распределения озона и других малых газовых составляющих в фоновых и загрязненных условиях [16, 17]. В идеализированном случае в слое перемешивания концентрация примесей

допускается однородной [18]. Это предположение подтверждается для летучих органических соединений (ЛОС), для которых экспериментально обнаружена относительная однородность их распределения внутри слоя перемешивания [19]. В использованной модели распределение всех примесей в слое перемешивания принимается постоянным по высоте.

Модель описывает химическую трансформацию девяти независимых газов: O_3 , NO , NO_2 , NO_3 , N_2O_5 , HNO_3 , CH_3O_2 , PAN (пероксиацетилнитрат) и HO_2 . Они реагируют друг с другом и УФ-И в 30 реакциях, представляющих основные взаимодействия, осуществляющиеся в приземной атмосфере и включающие три реакции фотодиссоциации NO_2 и NO_3 . Список использованных реакций дан в работе [15], скорости реакций взяты из [20, 21], скорость взаимодействия NO с органическими алкилпероксидными радикалами RO_2 — из работы [22]. Предполагается, что образующийся атомарный кислород сразу преобразуется в озон. В качестве заданных учитывались следующие соединения: молекулярный водород, водяной пар, гидроксил, оксид углерода, формальдегид, метан, органические алкилпероксидрадикалы RO_2 .

В модели решались уравнения химической кинетики с учетом сухого осаждения

$$dn_i/dt = S_i - L_i - (v_i n_i/h), \quad (2)$$

где n_i — концентрация i -го компонента, $i = 1, 2, 3, \dots, 9$; S_i , L_i — члены, описывающие источники и потери i -го компонента; v_i — скорости сухого осаждения; h — высота слоя перемешивания. Источник $S(O_3)$ для озона включает как собственно член $S_c(O_3)$, описывающий возникновение озона в химических реакциях, так и член $S_t(O_3)$, задающий приток озона сверху, из свободной тропосферы: $S(O_3) = S_c(O_3) + S_t(O_3)$. Таким же образом источник $S(NO)$ для монооксида азота включает член $S_c(NO)$, обусловленный химическими превращениями, и член $S_t(NO)$, представляющий приток NO с нижней границы слоя перемешивания. Источники S_t для остальных компонентов положены равными нулю для упрощения задачи.

Скорости фотодиссоциации NO_2 , NO_3 , концентрации гидроксила OH и важных предшественников озона — органических алкилпероксидрадикалов RO_2 , заданы как функции местного времени — положительная ветвь синусоиды в период освещения атмосферы Солнцем с максимумом в истинный солнечный полдень, и равны нулю, когда Солнце ниже горизонта. В освещенный период инжектируется основная масса летучих органических соединений и генерируется гидроксил, в реакциях которого с ЛОС возникает RO_2 [7–9]. Значения максимальных величин концентрации гидроксила определялись с помощью параметризации, приведенной в работе [23]. Скорости сухого осаждения брались из литературы независимыми от времени суток. Для озона использовались результаты статьи [24] для Аляски со значениями $v(O_3) = 0,007$ м/с для лета и осени, $v(O_3) = 0,0005$ м/с для зимы; для весны использовалось значение $v(O_3) = 0,004$ м/с из [25]. Для остальных газов взяты следующие значения: $v(NO_2) = 0,003$ м/с [26], $v(NO_3) = v(N_2O_5) = v(HNO_3) = v(CH_3O_2) =$

$= 0,02 \text{ м/с}$ [27], $v(\text{ПАН}) = 0,0026 \text{ м/с}$ [28]. Скорость сухого осаждения NO принята равной нулю.

Интенсивность УФИ входит в уравнения (2) через скорости фотодиссоциации. Поведение модели при разных уровнях УФИ изучено в [17]. Для скорости фотодиссоциации двуокси азота в разные сезоны использовались значения $\sim 5 \cdot 10^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, полученные на Шпицбергене [11]. Значение $S_r(\text{O}_3)$ подбиралось так, чтобы концентрации озона в модельных расчетах в 0 и 24 ч были одинаковы и равнялись $\sim 10^{-5} - 10^{-4} \text{ ppb/с}$.

Уравнения химической кинетики (2) решались методом Гира переменного порядка с переменным шагом для жестких систем. Результаты расчетов поведения ПКО в течение суток в периоды равноденствия приведены на рис. 6.

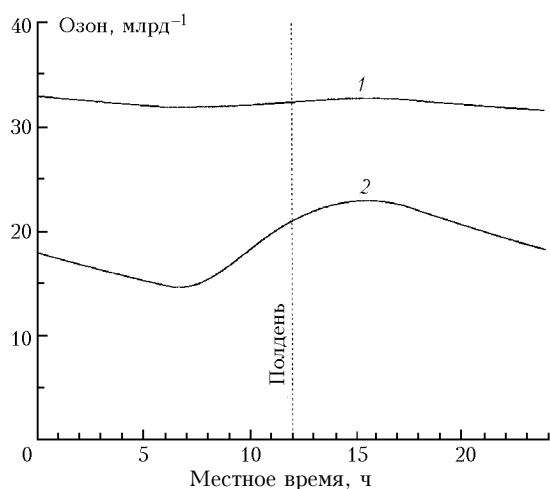


Рис. 6. Суточная вариация ПКО в периоды весеннего (кривая 1) и осеннего (кривая 2) равноденствий по модельным расчетам

Начальное содержание оксидов азота $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ и интенсивность источника NO задавались такими, чтобы концентрация NO_x не превышала 1 ppb . Эта величина примерно соответствует границе между незагрязненными и загрязненными условиями. Максимум скорости фотодиссоциации NO_2 в весеннее равноденствие равен $6 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, в осеннее — $3 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, соответственно отличию примерно в два раза интенсивности УФИ в эти периоды (см. рис. 3). Среднесуточная температура воздуха принята равной $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ в весеннее равноденствие и $+10 \text{ }^\circ\text{C}$ — в осеннее. Концентрации таких предшественников озона, как метан, оксид углерода, гидропероксид HO_2 , слабо связаны с биологическими изменениями в природе, и соответствующие вариации ПКО, как показывают расчеты, невелики.

В то же время важным отличием весеннего от осеннего равноденствий является малая концентрация (или полное отсутствие) весной предшественников озона — органических алкилпероксирадикалов RO_2 , являющихся в основном, веществами биогенного происхождения [7]. В показанном примере использованы значения: $[\text{RO}_2] = 0$ весной (когда земля покрыта снегом в высоких широтах) и $[\text{RO}_2] = 30 \text{ ppb}$ летом и осенью (когда существует растительный по-

кров). Данное значение взято из результатов моделирования образования RO_2 растительностью при окислении органических биогенных компонентов воздуха [9]. Более высокое значение среднего ПКО весной (кривая 1, рис. 6) обусловлено бóльшим значением притока озона сверху весной ($S_t \sim 10^{-4} \text{ ppb/с}$), чем осенью, и отражает роль источника приземного озона, связанного с переносом из стратосферы.

Из рис. 6 видно, что весной суточная вариация ПКО слаба. Она вызвана взаимодействием HO_2 с NO_x при существующем уровне УФИ. Значительная суточная вариация УФИ при малом содержании NO_x (катализаторов преобразования предшественников в озон), свойственном слабозагрязненным районам, в это время не приводит к заметному изменению ПКО. Осенью, как видно из кривой 2 рис. 6, суточная вариация хорошо выражена, достигает десятков процентов (амплитуда $\approx 20\%$) и обусловлена тем, что для моделирования было использовано достаточно высокое, по сравнению с весенним периодом, содержание RO_2 при таком же, как весной, содержании NO_x . Максимум ПКО достигается в $\sim 15 \text{ ч}$ местного солнечного времени, что соответствует 13 ч UT для ст. Ловозеро.

Таким образом, согласно модельным расчетам весной концентрация предшественников озона RO_2 слишком мала, чтобы вызвать заметную вариацию ПКО в течение суток. Осенью же содержание предшественников озона RO_2 значительно выше и обуславливает большую суточную вариацию озона, несмотря на уменьшение интенсивности УФИ по сравнению с весной. Сравнение результатов модельных расчетов (см. рис. 6) с экспериментальными данными рис. 1 показывает, что суточная вариация ПКО может быть объяснена взаимодействием предшественников озона и УФИ с участием катализаторов NO_x . Другим фактором, который может вызвать суточную вариацию ПКО, является суточное изменение приземной температуры, которое в данной работе не учитывалось.

Заключение

В результате экспериментально исследованной связи солнечного ультрафиолетового излучения с концентрацией приземного озона на ст. Ловозеро (Кольский полуостров) в 1999–2001 гг. была обнаружена значимая корреляция УФИ с ПКО, а также определены годовые и суточные ходы концентрации озона и интенсивности УФИ, для годовых зависимостей построены численные аппроксимации. Численное моделирование генерации и поглощения озона в приземном слое подтверждает гипотезу о том, что повышенная суточная вариация ПКО в осеннее равноденствие может быть вызвана совместным действием УФИ и высоких концентраций предшественников озона — органических алкилпероксирадикалов, присутствие которых в приземном воздухе характерно для летне-осеннего периода. Образование озона в приземном слое вблизи ст. Ловозеро определяется не только приходом ультрафиолетового излучения, но и наличием в приземном воздухе предшественников озона.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 02-05-64114, 02-05-79148) и INTAS-01-0016, INCO-COPERNICUS (грант № ICA-2000-10038), а также Программы фундаментальных исследований ОФН РАН.

1. Laurila T., Lattila H. Surface ozone exposures measured in Finland // *Atmos. Environ.* 1994. V. 28. N. 1. P. 103–114.
2. Laurila T. Effects of environmental conditions and transport on surface ozone concentration in Finland // *Geophysics*. 1996. V. 32. N. 1–2. P. 167–193.
3. Ларин В.Ф., Белоглазов М.И., Васильев А.Н., Румянцев С.А. Суточная динамика приземного озона на Кольском полуострове // *Геоматнетизм и аэрон.* 1996. Т. 36. № 2. С. 173–174.
4. Larin V.F., Beloglazov M.I., Vasil'ev A.N., Roudmiantsev S.A. Diurnal variations of surface ozone on Kola peninsula: preliminary results // *Ann. geophys.* 1997. V. 15. N. 12. P. 1615–1616.
5. Mauzerall D.L., Jacob D.J., Fan S.-M., Bradshaw J.D., Gregory G.L., Sachse G.W., and Blake D.R. Origin of tropospheric ozone at remote high northern latitudes in summer // *J. Geophys. Res. D* 1996. V. 101. N. 2. P. 4175–4188.
6. Белан Б.Д., Складнева Т.К. Суточный ход концентрации приземного озона в районе г. Томск // *Метеорол. и гидрол.* 2001. № 5. С. 50–60.
7. Исидоров В.А. Органическая химия атмосферы. СПб.: Химиздат, 2001. 352 с.
8. Семенов С.М. Антропогенное изменение содержания оксидов азота в нижней атмосфере и его последствия для наземных растений // Исследования в области океанологии, физики атмосферы, географии, экологии, водных проблем и геокриологии. М.: ГЕОС, 2001. С. 173–179.
9. Makar P.A., Fuentes J.D., Wang D., Staebler R.M., Wiebe H.A. Chemical processing of biogenic hydrocarbons within and above a temperate deciduous forest // *J. Geophys. Res. D* 1999. V. 104. N. 3. P. 3581–3603.
10. Белоглазов М.И., Карпечко А.Ю., Никулин Г.Н., Румянцев С.А. Антропогенное воздействие оксидов азота на озон в атмосфере заполярного города при разной освещенности // *Метеорол. и гидрол.* 2001. № 3. С. 57–63.
11. Beine H., Dahlback A., Ørbæk J.B. Measurements of J(NO₂) at Ny-Ålesund, Svalbard // *J. Geophys. Res. D* 1999. V. 104. N. 13. P. 16009–16019.
12. Бронштейн И.Н. и Семендяев К.А. Справочник по математике. М.: Наука, 1986. 464 с.
13. Аршинов М.Ю., Белан Б.Д., Зуев В.Е., Краснов О.А., Пирогов В.А., Складнева Т.К., Толмачев Г.Н. Многолетние вариации приземной концентрации озона как отражение солнечной активности // *Оптика атмосф. и океана.* 2002. Т. 15. № 11. С. 987–992.
14. DeLand M.D., Cebula R.P. Composite MgII solar activity index for solar cycles 21 and 22 // *J. Geophys. Res. D* 1993. V. 98. N. 7. P. 12809–12823.
15. Румянцев С.А., Ролдугин В.К. Взаимодействие малых газовых составляющих атмосферы с антропогенными загрязнителями воздуха в высокоширотном промышленном районе // *Экол. химия.* 2003. Т. 12. № 2. С. 69–78.
16. Roudmiantsev S.A., Roldugin V.C. Interactions of surface ozone with anthropogenic pollution in highlatitude industrial area during the polar day // *Proc. of the XXIII Annual Seminar «Physics of auroral phenomena».* Апатиты: КНЦ, 2001. С. 115–117.
17. Ролдугин В.К., Румянцев С.А., Карпечко А.Ю., Белоглазов М.И. Воздействие солнечного ультрафиолетового излучения на приземный озон на Кольском полуострове в фоновых и загрязненных условиях // *Кольский полуостров на пороге третьего тысячелетия. Проблемы экологии* / Ред. Н.А. Кашулин. Апатиты: КНЦ, 2003. С. 50–58.
18. Белан Б.Д. Динамика слоя перемешивания по аэрозольным данным // *Оптика атмосф. и океана.* 1994. Т. 7. № 8. С. 1045–1054.
19. Greenberg J.P., Guenter A., Zimmerman P., Baugh W., Geron C., Davis K., Helmig D., Klinger L.F. Tethered balloon measurements of biogenic VOCs in the atmospheric boundary layer // *Atmos. Environ.* 1999. V. 33. N. 6. P. 855–867.
20. Crawford J., Davies D., Olson J., Chen G., Liu S., Gregory G., Barrick J., Sachse G., Sandholm S., and Heikes B. Assessment of upper tropospheric HO_x sources over the tropical Pacific based on NASA GTE/PEM data // *J. Geophys. Res. D* 1999. V. 104. N. 13. P. 16255–16273.
21. Zaverly R.A., Peters L.K. A new lumped structure photochemical mechanism for large – scale application // *J. Geophys. Res. D* 1999. V. 104. N. 23. P. 30387–30415.
22. Staffelbach T., Neftel A., Blatter A., Gut A., Fahrni M., Staehelin J., Prévôt A., Hering A., Lehning M., and Neisinger B. Photochemical oxidant formation over southern Switzerland. 1. Results from summer 1994 // *J. Geophys. Res. D* 1997. V. 102. N. 19. P. 23345–23362.
23. Ganzeveld L., Lelieveld J. Dry deposition parametrization in a chemistry general circulation model and its influence on the distribution of reactive trace gases // *J. Geophys. Res. D* 1995. V. 100. N. 10. P. 20999–21012.
24. Goldstein A.H., Wofsy S.C., Spivakovsky C.M. Seasonal variations of nonmethan hydrocarbons in rural New England: Constraints on OH concentration in northern midlatitudes // *J. Geophys. Res. D* 1995. V. 100. N. 12. P. 21023–21033.
25. Маркова Т.А. Пространственная и временная изменчивость концентрации озона в приземном слое атмосферы: Автореф. дис.... канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 2002.
26. Ровинский Ф.Я., Егоров В.И. Озон, оксиды азота и серы в нижней атмосфере. Л.: Гидрометеоиздат, 1986. 183 с.
27. Sander P., Crutzen P.J. Model study indicating halogen activation and ozone destruction in polluted air masses transported to the sea // *J. Geophys. Res. D* 1996. V. 101. N. 4. P. 9121–9138.
28. Wunderly S., Gerig R. Influence of temperature on formation and stability of surface PAN and ozone. A two year field study in Switzerland // *Atmos. Environ.* 1991. V. 25A. N. 8. P. 1599–1608.

V.K. Roldugin, S.A. Rumyantsev, A.Yu. Karpechko, M.I. Beloglazov. **Surface ozone variations and UV radiation intensity on the Kola peninsula.**

The mean afternoon surface ozone concentration on the Kola peninsula for 1999, 2000 and 2001 years is investigated along with the UV intensity. The diurnal variation of the ozone concentration growing from spring to fall (from ~ 0% in March to ~ 20% in September) is found out. Significant correlation between the UV radiation and the surface ozone concentration is revealed. The influence of the extraterrestrial shortwave UV radiation on surface ozone is not detected. It is shown by the numerical modeling of ozone generation and absorption processes in the surface layer of the atmosphere that the increased diurnal ozone variation in fall may be the result of combined action of the UV radiation and the high concentration of ozone precursors (the organic peroxyradicals in that case). Appearance of organic peroxyradicals in the atmosphere is a peculiarity of the summer–fall period.