

АТМОСФЕРНАЯ РАДИАЦИЯ, ОПТИЧЕСКАЯ ПОГОДА И КЛИМАТ

УДК 504.3.054, 551.510.41

Малые газовые составляющие атмосферы в Карадагском природном заповеднике в Крыму

В.А. Лапченко¹, А.М. Звягинцев^{2*}

¹Станция фоновое экологического мониторинга Карадагского природного заповедника
298188, Республика Крым, г. Феодосия, пгт. Курортное, ул. Науки, 24

²Центральная аэрологическая обсерватория
141700, г. Долгопрудный, ул. Первомайская, 3

Поступила в редакцию 30.06.2014 г.

Представлены результаты годовых наблюдений приземной концентрации озона и других малых газовых составляющих атмосферы в Карадагском природном заповеднике в Крыму. Концентрации первичных загрязнителей воздуха (оксидов углерода, азота и серы) в течение всего года в десятки раз ниже российских предельно допустимых уровней. Изменчивость концентрации озона близка к изменчивости в сельской местности южных стран Западной Европы. Суточный максимум концентрации озона наблюдается через 2–5 ч после полудня. В сезонном ходе концентрации озона присутствуют два максимума: основной в конце июля – начале августа и более слабый – в апреле. В жаркие периоды имели место эпизоды, когда в течение ряда дней регистрировались превышения предельно допустимой разовой концентрации озона, установленной национальными санитарными нормами, но не более чем на 10%. В соответствии с критериями Всемирной организации здравоохранения качество воздуха на территории заповедника, и по-видимому, всего Черноморского побережья Крыма определяется исключительно концентрацией озона.

Ключевые слова: приземный озон, малые газовые составляющие атмосферы, природный заповедник, сезонный и суточный ход, предельно допустимые концентрации; surface ozone, minor gases, nature reserve, seasonal and diurnal variability, critical concentrations of pollutants.

Измерения концентраций основных малых газовых составляющих атмосферы (МГСА) проводят с целью изучения фотохимических процессов в атмосфере и трансграничного переноса загрязняющих веществ на дальние расстояния (в Европе – по Программе ЕМЕП [1]), а также для оценки качества воздуха (для этого используют концентрации взвешенных веществ PM_{10} и $PM_{2,5}$, монооксида углерода CO, оксидов азота NO и NO_2 , диоксида серы SO_2 и озона O_3 [2]). Большинство основных загрязнителей атмосферы (оксиды углерода, азота и серы, а также взвешенные вещества) в концентрациях, опасных для здоровья, являются в основном продуктами антропогенной деятельности и потому их называют первичными загрязнителями атмосферы; озон же относят к вторичным загрязнителям, так как в повышенных концентрациях он образуется в фотохимических реакциях с участием первичных загрязнителей.

Получение данных о концентрациях основных МГСА в Крыму позволяет судить о механизмах и интенсивности фотохимических процессов в воздухе сравнительно «чистого» региона, о вероятности трансграничного переноса загрязнений, которые могут поступать сюда в первую очередь из промыш-

ленных районов Украины и южных стран Европы (Румынии, Болгарии и др.), а также о качестве воздуха в курортных зонах Крыма. В настоящей статье дан предварительный анализ результатов измерений основных компонентов газового состава приземного воздуха в Карадагском природном заповеднике, непосредственно примыкающем к главным курортным зонам Крыма.

Карадагский природный заповедник расположен в горном массиве Карадаг на юго-восточном побережье Крымского полуострова на значительном расстоянии (много десятков километров) от источников промышленного загрязнения атмосферы. Станция фоновое экологического мониторинга (44°55' с.ш., 35°14' в.д.; 180 м над у. м.) расположена на территории заповедника на северо-восточном склоне горы Святая. С марта 2013 г. измерения концентраций различных МГСА проводятся здесь с использованием автоматических газоанализаторов фирмы «Horiba» (Япония). Концентрации озона (O_3) измеряются оптическим методом по поглощению в УФ-области, оксидов азота (NO и NO_2) – хемилюминесцентным методом, монооксида углерода (CO) – оптическим методом по поглощению в ИК-области, диоксида серы (SO_2) – импульсно-флуоресцентным методом. Гарантируемая погрешность измерений O_3 , NO, NO_2 , CO и SO_2 – не более 15, 3, 4, 200 и 3 $\mu\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$ соответственно. Измерения концентрации взвешенных частиц (PM_{10}

* Владимир Александрович Лапченко (ozon.karadag@gmail.com); Анатолий Михайлович Звягинцев (azvyagintsev@cao-rhms.ru).

и $PM_{2,5}$) не осуществлялись, но ввиду удаленности пункта наблюдений от промышленных источников и автотрасс они и не могут здесь заметно влиять на качество воздуха. Отбор проб проводили с использованием фторопластовых трубопроводов на высоте 2 м от поверхности Земли. Данные непрерывной регистрации концентраций МГСА были усреднены за часовой интервал наблюдений и использованы для расчета внутри- и межсуточной изменчивости озона. Анализ измерений проведен за полный год – с апреля 2013 г. по март 2014 г. Сопутствующие измерения температуры, относительной влажности, направления и скорости ветра осуществлялись с помощью метеостанций «ТРОПОСФЕРА-Н» производства Украины и WS-600 производства Германии.

Результаты измерений приземных концентраций NO , NO_2 и SO_2 , являющихся первичными загрязнителями атмосферы и обычно имеющих антропогенное происхождение, показали, что во все сезоны они находятся вблизи порога измерений и не превышают гарантируемой погрешности. Концентрации окислов азота на ст. Карадаг близки к наблюдаемым в эксперименте TROICA в фоновой местности России [3]. Наибольшие концентрации имеют место в холодный период года, наименьшие – летом. В течение суток наибольшие концентрации NO и NO_2 отмечаются после 9:00 до полудня, причем максимум NO_2 наступает через 1–2 ч после максимума NO ; слабый вечерний максимум NO заметен летом. Большую часть года близкий ход имеет и SO_2 , лишь зимой кроме утреннего имеется и ночной максимум, связанный, по-видимому, со сжиганием топлива.

Качественно близкий временной ход концентраций указанных компонентов наблюдается на сельских станциях Европы: Кошетице, Чехия (49°35' с.ш., 15°05' в.д.; 534 м над у. м.), Хойнпайсенберг, Германия (47°48' с.ш. и 11°01' в.д.; 985 м над у. м.) и Пайерн, Швейцария (46°49' с.ш., 6°57' в.д.; 489 м над у. м.), однако величины концентраций там в несколько раз больше. Подобный временной ход концентраций отмечается в Москве, Киеве и Лондоне [4], но значения самих концентраций там еще больше – в несколько десятков раз. Концентрации CO не превышали $300 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-3}$ и имели качественно такой же сезонный и суточный ход, как и для других первичных загрязнителей атмосферы. Все эти концентрации в десятки и сотни раз ниже предельно допустимых разовых концентраций [5], так что пониженное качество воздуха может быть связано только с концентрациями озона.

Для иллюстрации временного хода концентрации O_3 на ст. Карадаг на рис. 1 приведен ее средний суточный ход в различные сезоны. Поскольку ст. Карадаг расположена достаточно низко над уровнем моря, то сравнивать сезонную и суточную изменчивость на ней целесообразно с равнинными станциями [6]; при этом необходимо учитывать возможность влияния бриза и горно-долинной циркуляции на изменчивость озона. Качественно подобный суточный ход концентрации озона наблюдается на городских станциях Москва и Киев

[4, 7], но амплитуды суточных вариаций в городах существенно больше (что может, по крайней мере частично, быть связано с большими вариациями температуры в этих городах). Влияние горно-долинной циркуляции может сказаться на форме суточного хода концентрации озона [8], а влияние бриза – на увеличении дневных концентраций озона и учащении эпизодов с высокими концентрациями озона [9, 10]. Работу по выявлению такого влияния планируется провести после накопления большего массива данных.

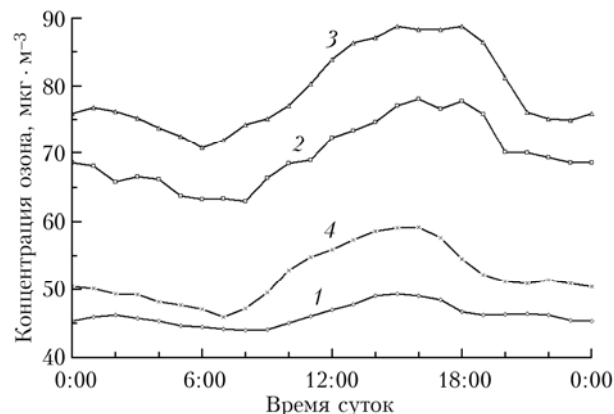


Рис. 1. Средний суточный ход приземной концентрации озона на станции Карадаг в различные сезоны: 1 – зима, 2 – весна, 3 – лето, 4 – осень

На рис. 2 приведен сезонный ход концентрации озона на ст. Карадаг в сравнении с соответствующими ходами на различных станциях Западной Европы (данные западноевропейских станций взяты с сайта WDCGG – Мирового центра данных по парниковым газам – <http://ds.data.jma.go.jp/>).

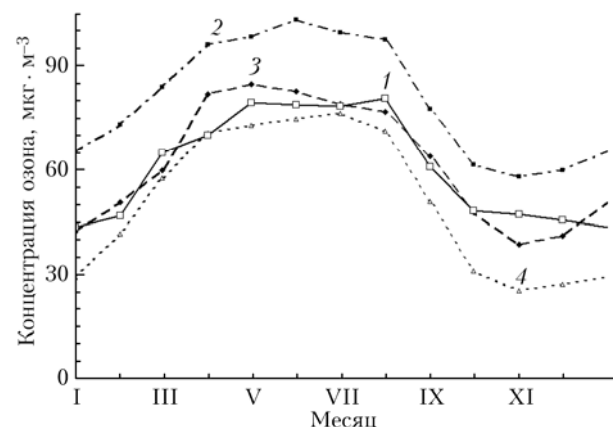


Рис. 2. Сезонный ход среднемесячной приземной концентрации озона на станциях Карадаг (1), Хойнпайсенберг (2), Кошетице (3) и Пайерн (4)

Подобные сроки наступления сезонных экстремумов концентрации озона характерны и для южных регионов Западной Европы, в том числе средиземноморских [9–11], а также для Москвы и Киева [4, 7]. В соответствии с классификацией пунктов наблюдений озона по сезонно-суточному ходу [6] ст. Карадаг может быть отнесена к типу

«загрязненных равнинных» станций, какими являются и упомянутые станции Западной Европы. Понятие «загрязненный» здесь означает, что в сезонно-суточном ходе концентрации озона заметным образом проявляется его фотохимическая генерация в теплый сезон.

В отличие от сельских станций Европы, расположенных севернее 60° с.ш., где сезонный максимум концентрации озона имеет место весной, значительно раньше сезонного максимума температуры, на таких станциях отчетливо проявляется летний максимум приземного озона. Интенсивная фотохимическая генерация озона наблюдается при благоприятном сочетании метеорологических условий и соотношении концентраций NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$) и летучих органических соединений (ЛОС) [12, 13]. Такие условия возникают на Карадаге при высокой солнечной облученности в жаркое время года. Образование достаточных для генерации озона концентраций ЛОС происходит, по-видимому, за счет естественных источников (повышенных выделений деревьев и растений при повышенной температуре) и/или дальнего переноса. Такое предположение находится в соответствии с рис. 3, иллюстрирующим взаимное расположение сезонных максимумов концентрации озона, температуры и относительной влажности.

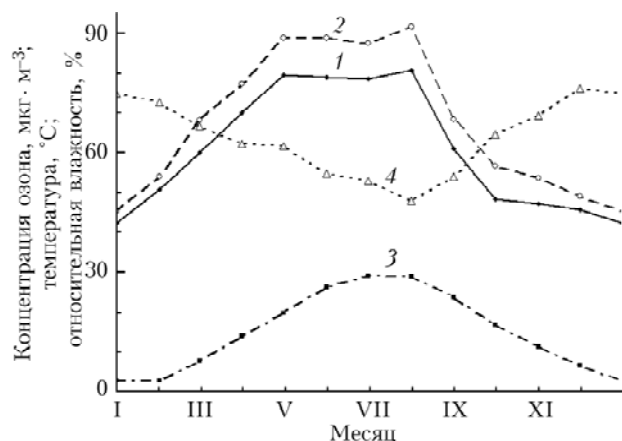


Рис. 3. Сезонный ход среднесуточных значений среднесуточной (1) и максимальной суточной (2) приземных концентраций озона в 2013–2014 гг., а также максимальной суточной температуры (3) и минимальной относительной влажности (4) на станции Карадаг

Между рядами максимальных суточных концентраций озона, температуры и минимальной относительной влажности намечается статистически значимая ($p \gg 0,95$) положительная корреляция. В частности, 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 мира и Европы [14, 15].

Особо следует остановиться на возможности возникновения высоких концентраций приземного озона, представляющих опасность для здоровья и экосистем. Повышенные концентрации озона вы-

зывают головокружение, болезни органов дыхания, ослабление функции легких, учащение приступов астмы, понижение сопротивляемости к другим болезням. Особенно подвержены влиянию озона дети и люди пожилого возраста. В Западной Европе считается [16], что наибольшую опасность для здоровья представляют взвешенные частицы и озон. В качестве предельно допустимой концентрации в России установлена средняя за 20–30 мин концентрация (так называемая максимальная разовая) 160 мкг·м⁻³ [5], в странах Европейского Союза принята средняя за 8 ч концентрация 120 мкг·м⁻³ [17], а Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) в качестве предельной рекомендует среднюю за 8 ч концентрацию 100 мкг·м⁻³ [2]. В 2013 г. были зарегистрированы только 1 день, когда концентрации озона превышали предельно допустимую максимальную разовую концентрацию, принятую для России, и 14 дней — среднюю за 8 ч, рекомендованную ВОЗ; превышений норм, принятых для Европейского Союза, не отмечалось. Максимальная зарегистрированная концентрация составила 168 мкг·м⁻³ и наблюдалась 16 июля 2013 г. (отметим, что все зарегистрированные превышения санитарных норм меньше, чем погрешности измерений). Эта концентрация гораздо меньше, чем ежегодно наблюдаемые в средиземноморских регионах Европы [18] и на Атлантическом побережье США [19]. По-видимому, концентрации приземного озона в Карадагском природном заповеднике характерны для европейской сельской местности в широтном поясе 40–55° с.ш. при отсутствии близкорасположенных интенсивных источников загрязнений и не оказывают заметного воздействия на здоровье. Более проблематичным представляется влияние приземного озона на леса и урожай, но такие исследования потребуют более длительных и точных наблюдений.

Таким образом, проведенные исследования показали, что в течение полного года измерений (с марта 2013 г.) концентрации первичных загрязнителей воздуха в Карадагском природном заповеднике (CO , NO_x и SO_2) постоянно были в десятки раз ниже предельно допустимых концентраций, опасных для здоровья, и в несколько раз ниже концентраций, характерных для сельской местности Европы. Концентрации вторичного загрязнителя воздуха (озона) в жаркое время 2013 г. достигали предельно допустимой разовой концентрации 160 мкг·м⁻³ и в течение нескольких часов в сутки могли ее превышать, но не более чем на 10%. Временной ход концентраций озона в Карадагском природном заповеднике характерен для сельской местности Европы в соответствующем широтном поясе. Существенного влияния антропогенных источников загрязнений на формирование озона не выявлено. Также не обнаружено влияние бриза и горнодолинной циркуляции. Повторяемость высоких концентраций озона, создающих угрозу для здоровья, невелика (несколько дней в году) и существенно меньше, чем на Средиземноморском побережье Европы. Ход концентраций озона в значительной степени, особенно в теплый сезон, определяется ходом

метеорологических параметров, и в первую очередь температуры.

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. Также авторы благодарны сотрудникам станций контроля состава атмосферы в Кошетнице (Чехия), Хоенпайсенберге (Германия) и Пайерне (Швейцария) за результаты наблюдений, представленные на сайте WDCGG.

1. Кондратьев К.Я. Мониторинг загрязнений атмосферы на Европейском континенте: программа EUROTRAC // Оптика атмосф. и океана. 1993. Т. 6, № 9. С. 1159–1169.
2. Air Quality Guidelines: Global Update 2005. Particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. Geneva: WHO, 2006. 484 p.
3. Панкратова Н.В., Еланский Н.Ф., Беликов И.Б., Лаврова О.В., Скороход А.И., Шумский Р.А. Озон и окислы азота в приземном воздухе Северной Евразии по наблюдениям в экспериментах TROICA // Изв. РАН. Физ. атмосф. и океана. 2011. Т. 47, № 3. С. 343–358.
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 // Метеорол. и гидрол. 2010. № 12. С. 26–35.
5. Гигиенические нормативы ГН 2.1.6.1338-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест».
6. 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. 2007. V. 7, N 24. P. 6099–6117.
7. Блюм О.Б., Романюк Я.О., Сосонкин М.Г., Звягинцев А.М., Кузнецова И.Н. Изменчивость концентраций приземного озона в Киеве, Москве, Лондоне // Тр. Второго международного совещания-семинара «Проблемы мониторинга приземного озона и пути нейтрализации его вредного влияния». М.: ИОФ РАН, 2013. С. 50–53.

8. Сенник И.А., Еланский Н.Ф., Беликов И.Б., Лисичкина Л.В., Галактионов В.В., Кортунова З.В. Основные закономерности временной изменчивости приземного озона на высотах 870 и 2070 м в районе г. Кисловодска // Изв. РАН. Физ. атмосф. и океана. 2005. Т. 41, № 1. С. 78–91.
9. Carnero J.A.A., Bolivar J.P., de la Morena B.A. Surface ozone measurements in the southwest of the Iberian Peninsula (Huelva, Spain) // Environ. Sci. Pollut. Res. 2010. V. 17, N 2. P. 355–368.
10. Stauffer R.M., Thompson A.M. Bay breeze climatology at two sites along the Chesapeake bay from 1986–2010: Implications for surface ozone // J. Atmos. Chem. June 2013. DOI: 10.1007/s10874-013-9260-y.
11. 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 // Sci. Total Environ. 2002. V. 299, N 1–3. P. 97–113.
12. Белан Б.Д. Озон в тропосфере. Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2010. 525 с.
13. Seinfeld J.H., Pandis S.N. Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change. New York: John Wiley & Sons, Inc. 2nd Ed. 2006. 1225 p.
14. Feister U., Balzer K. Surface ozone and meteorological predictors on a subregional scale // Atmos. Environ. A. 1991. V. 25, N 9. P. 1781–1790.
15. Rasmussen D.J., Fiore A.M., Naik V., Horowitz L.W., McGinnis S.J., Schultz M.G. Surface ozone-temperature relationships in the eastern US: A monthly climatology for evaluating chemistry-climate models // Atmos. Environ. 2012. V. 47. P. 142–153.
16. The European environment. State and outlook 2010. Synthesis. Copenhagen: European Environment Agency, 2010. 228 p.
17. Directive 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe. 44 p.
18. Ribas A., Penuelas J. Temporal patterns of surface ozone levels in different habitats of the North Western Mediterranean basin // Atmos. Environ. 2004. V. 38, N 7. P. 985–992.
19. 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. Meteorol. 2004. V. 43, N 10. P. 1425–1437.

V.A. Lapchenko, A.M. Zvyagintsev. Minor atmospheric gases in the Karadag nature reserve, the Crimea.

We present data of concentrations of surface ozone and some other minor atmospheric gases at the Karadag nature reserve, the Crimea, during March 2013 – February 2014. During all period of observations, concentrations of primary pollutants (CO, NO₂, SO₂) were tens times less than national critical levels. Variability of surface ozone is similar to one observed at rural territories of the southern West Europe. The diurnal maximum of ozone concentration is observed in 14–17 h LT. Two ozone maxima are observed during a year; the main maximum is observed in the end of July – beginning of August and the weaker maximum is in April. There were several ozone episodes in hot periods where ozone concentration exceeded the national ozone critical level (160 mcg · m⁻³) but no more than by 10%. We conclude that according to the WHO criteria air quality at the Karadag nature reserve and, probably, at all Black Sea resorts of the Crimea are fully formed only by surface ozone concentration.