

УДК 551.510.41

## Концентрации озона в приземном слое тропосферы в урбанизированных, сельских и фоновых районах юга Восточной Сибири

О.И. Хуриганова, В.А. Оболкин, В.Л. Потёмкин, Т.В. Ходжер,  
О.В. Артемьева, Л.П. Голобокова\*

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

Поступила в редакцию 24.01.2015 г.

Представлены результаты многолетних исследований концентрации приземного озона в трех районах Восточной Сибири: фоновом, сельском и городском. Подробно рассмотрены изменчивость озона разного временного масштаба: суточная, сезонная и межгодовая, а также основные факторы природного и антропогенного характера, влияющие на эту изменчивость. Получено, что во всех трех районах годовой ход концентрации озона имеет общий характер: максимум – весной, минимум – осенью. При этом на протяжении всех лет совместных наблюдений средние концентрации в сельском и фоновом районах были близки по величине, в то же время в условиях города они были значительно ниже (в 1,5–2 раза).

Помимо сезонной изменчивости концентрации имеют место колебания синоптического масштаба, но наиболее выражены суточные колебания, связанные с фотохимической генерацией озона под воздействием солнечной радиации. В сельском районе отмечены также кратковременные неперiodические понижения концентрации озона под влиянием региональных переносов атмосферных загрязнений.

В фоновом районе за 18 лет наблюдений максимальные среднегодовые концентрации озона были отмечены в 2003–2005 гг., после которых до настоящего времени наблюдается тенденция к их понижению.

*Ключевые слова:* приземная концентрация озона, тропосфера, активный метод отбора проб, пассивный метод отбора проб, станции мониторинга, Иркутск, Листвянка, Монды; surface ozone concentration, troposphere, active sampling method, passive sampling method, monitoring stations, Irkutsk, Listvyanka, Mondy.

### Введение

Наиболее важная роль озона в жизни Земли заключается в поглощении стратосферным озоновым слоем (около 90% всего озона) губительного для жизни ультрафиолетового излучения Солнца. Однако в последние десятилетия все большее внимание вызывает рост концентраций тропосферного (приземного) озона во многих районах мира [1, 2]. Как сильнейший окислитель приземный озон в повышенных концентрациях может оказывать прямое вредное воздействие на здоровье человека и наземную растительность (при концентрациях выше 40–60 ppb). Кроме того, тропосферный озон является одним из сильнейших парниковых газов и, таким образом, дальнейший его рост может способствовать глобальному потеплению. При участии тропосферного озона

протекают многие атмосферные химические реакции антропогенных и природных атмосферных примесей [3]. Поэтому исследование процессов образования и стока приземного озона, а также его сезонной и многолетней изменчивости важно для понимания химических процессов, протекающих в различных природных средах.

Одной из основных причин роста концентраций тропосферного озона считается общее увеличение загрязненности атмосферы. По некоторым оценкам с начала технической революции и до настоящего времени средние концентрации озона возросли с 10–20 до 40–60 ppb [1]. Источником дополнительного образования тропосферного озона принято считать фотохимические реакции с вовлечением антропогенных оксидов азота и углерода и летучих органических соединений, особенно выбросов автотранспорта [2–5]. В связи с этим важное значение имеют продолжительные наблюдения за концентрациями приземного озона в разных районах Земли и с разной степенью антропогенного воздействия.

В настоящей статье рассматриваются результаты длительных наблюдений за приземными концентрациями озона (ПКО) в трех районах юга Восточной

\* Ольга Иннокентьевна Хуриганова (khuriganowa@lin.irk.ru); Владимир Аркадьевич Оболкин (obolkin@lin.irk.ru); Владимир Львович Потёмкин (klimat@lin.irk.ru); Тамара Викторовна Ходжер (khodzher@lin.irk.ru); Ольга Викторовна Артемьева; Людмила Петровна Голобокова (lg@lin.irk.ru).

Сибири с разной степенью антропогенного загрязнения атмосферы: удаленный фоновый район (ст. Монды), сельский район (ст. Листвянка) в южной котловине оз. Байкал и городской район (г. Иркутск).

## Районы работ и методы

Измерение концентраций озона проводилось на трех станциях мониторинга атмосферных выпадений юга Восточной Сибири: Монды (51,6° с.ш., 101,0° в.д., фоновые условия), Листвянка (51,9° с.ш., 104,7° в.д., сельские условия), Иркутск (52,3° с.ш., 104,4° в.д., городские условия). Измерение озона осуществлялось двумя методами – пассивным и прямым [6]. Для пассивного отбора проб применялись импрегнированные фильтры [7, 8]. В качестве поглотителя озона использовался раствор смеси солей  $\text{NO}-\text{NO}_2 + \text{K}_2\text{CO}_3$ . Экспозиция фильтра проводилась в течение 2 нед. В лабораторных условиях водный экстракт проб анализировался методом ионной хроматографии на высокоэффективном жидкостном хроматографе «Милхром А-02» с последующим расчетом концентрации озона по количеству определяемых нитратов.

Недостатком пассивных измерений является слабое временное разрешение (1–2 нед). В связи с этим для определения суточной вариации озона на станциях Монды и Листвянка проводилось прямое измерение на оптическом анализаторе Dyles Model 1007-АНJ (Япония) с временным разрешением 5 мин. Параллельно с таким же разрешением велась автоматическая регистрация интенсивности суммарной солнечной радиации (как одного из основных факторов фотохимического образования озона), а также других метеопараметров атмосферы (атмосферное давление, влажность, направление и скорость ветра).

Проведенное ранее сравнение пассивного и активного (автоматического) методов на ст. Монды показало их хорошую сходимость с корреляцией 0,92 [6].

## Результаты исследований

### Сезонная и межгодовая изменчивость

По данным измерений 2010–2012 гг. с помощью пассивных пробоотборников годовой ход концентрации озона на всех трех станциях имел общий вид, характерный для многих районов Северного полушария [4, 5]: максимум весной (апрель–май) и минимум в сентябре–октябре (рис. 1). Считается, что основной причиной весеннего максимума в годовом ходе концентрации озона являются крупномасштабные атмосферные процессы, вызывающие зимне-весенний приток озона из стратосферы в тропосферу [1, 2].

При общей схожести годового хода распределения приземного озона в приземной тропосфере на всех трех станциях средние концентрации озона в городских условиях (Иркутск) оказались существенно ниже, чем на станциях Монды и Листвянка. Основная причина этого заключается в том, что в условиях промышленного центра происходит повышенный расход озона на окисление газовых примесей антропогенного характера.

Наиболее длинный автоматизированный ряд наблюдений за озоном получен для фоновой станции Монды. Исследование озона здесь проводится в течение 18 лет. За этот период не наблюдалось какого-либо статистически значимого возрастающего тренда концентрации озона (рис. 2). Более того, во второй половине рассматриваемого периода (2006–2014 гг.) наметилась заметная тенденция к снижению среднегодовых концентраций озона.

Снижение концентраций озона в летний период в некоторых работах [9] связывают с ослаблением антициклональной деятельности в Сибирском регионе. Малые барические градиенты в теплый период года обуславливают уменьшение скоростей ветра.

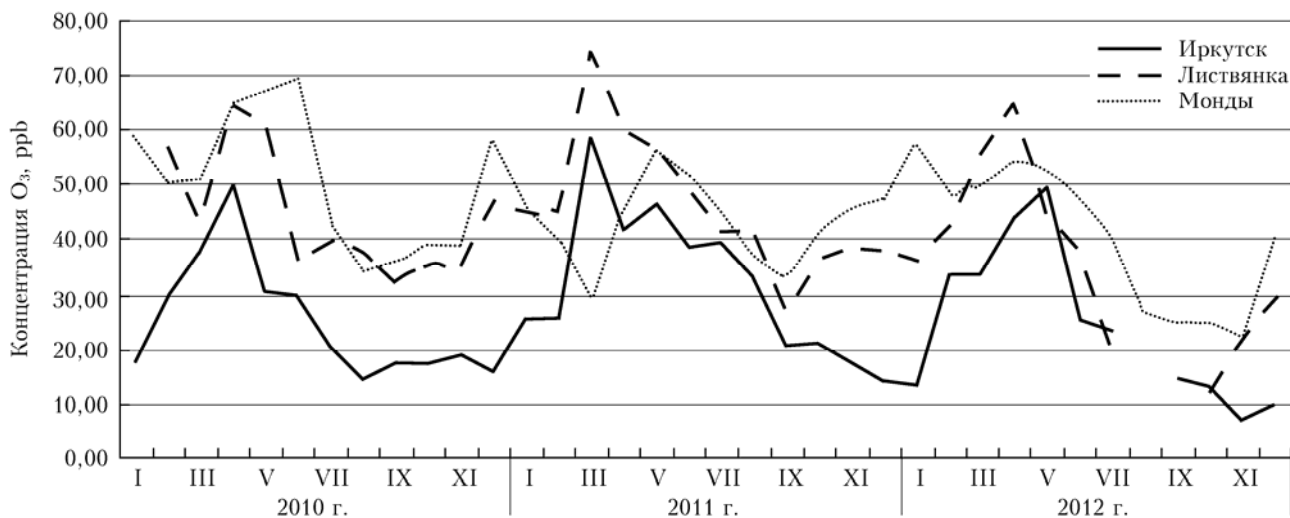


Рис. 1. Сезонная изменчивость концентрации озона на трех станциях наблюдения, пассивный метод анализа

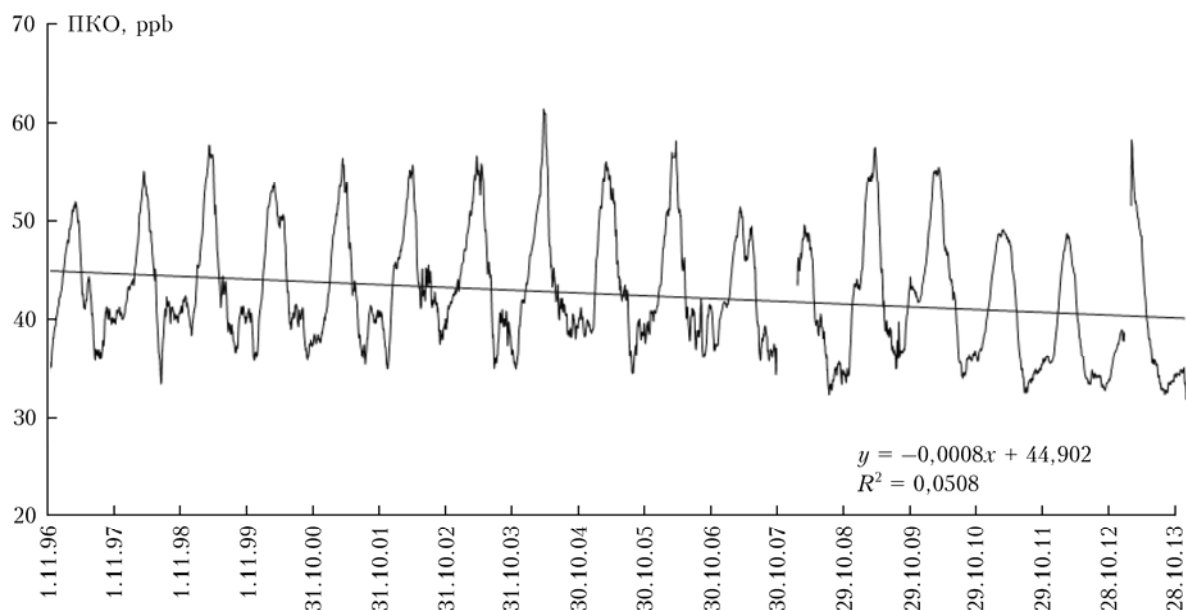


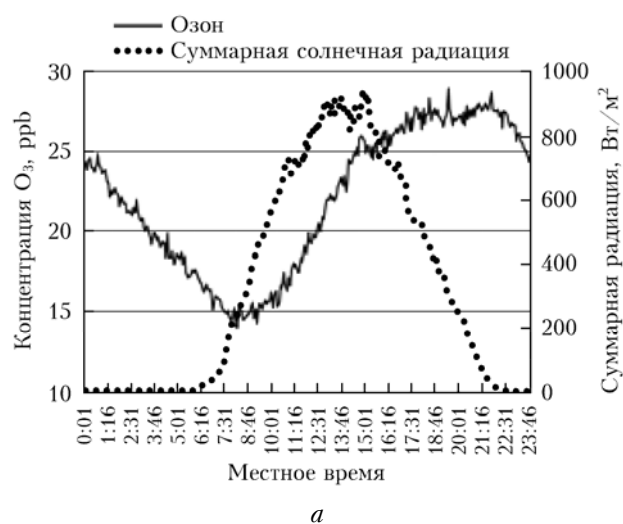
Рис. 2. Многолетняя изменчивость среднесуточных концентраций озона на фоновой ст. Монды

Циклоны и антициклоны становятся менее активными. Увеличение температуры воздуха и прогрев подстилающей поверхности приводят к росту восходящих движений в атмосфере. Обмен воздуха между стратосферой и тропосферой замедляется. В то же время в летний период происходит более интенсивное разрушение озона благодаря его расходу на окисление органических веществ, образующихся вследствие интенсивного развития растительности, а также вымыванию его более интенсивными летними атмосферными осадками.

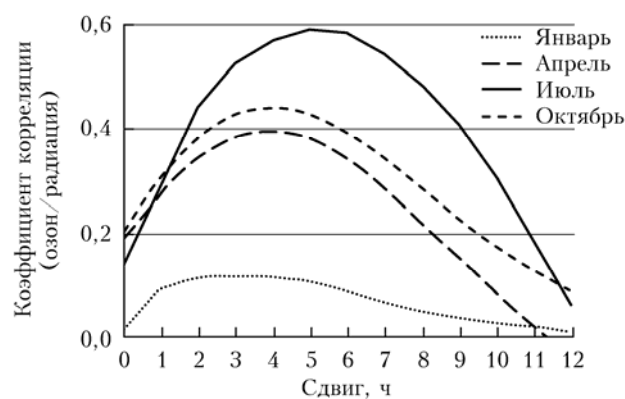
### Короткопериодная изменчивость

На фоне сезонной и синоптической изменчивости концентраций озона выявлены четкие суточные колебания, которые определяются суточной динамикой солнечной радиации, содействующей фотохимической генерации озона. Рис. 3 демонстрирует связь интенсивности солнечной радиации и суточного хода концентрации озона на ст. Листвянка.

Согласно рис. 3, *a* генерация озона начинается с восходом солнца при радиации около  $200 \text{ Вт/м}^2$  и заканчивается ниже этой величины вечером, после его захода. В связи с этим максимум озона приходится не на полдень, а на вечерние часы (см. рис. 3, *a*). Соответственно, запаздывание суточного максимума озона по отношению к максимуму солнечной радиации зависит от продолжительности светового дня и составляет от 3–4 ч в феврале–марте, до 5–6 ч в июне–июле. Это хорошо прослеживается по взаимокорреляционным функциям изменчивости озона и солнечной радиации (рис. 3, *б*), при которых максимальные корреляции наблюдаются в мае–июле (корреляция около 0,6), минимальные – в декабре–январе. В пасмурные дни фотохимическая генерация озона ослабевает и суточный ход озона выражен гораздо слабее, чем в солнечные.



*a*



*б*

Рис. 3. Концентрация озона и интенсивность солнечной радиации на ст. Листвянка: *a* – в июле 2014 г.; *б* – взаимная корреляция концентраций озона с солнечной радиацией для центральных месяцев года

В ночные часы, из-за прекращения фотогенерации озона, концентрация его постепенно падает в связи с расходом на окислительные процессы в атмосфере или поглощением подстилающей поверхностью (растительностью). Средние ночные концентрации составляют от 20–40 ppb весной до практически нулевых значений в сентябре–октябре. Таким образом, в холодный период года и весной сток озона в ночные часы минимален, возможно из-за снежного покрова. В летние и осенние месяцы ночной сток озона усиливается и в сентябре–октябре уже не компенсируется более низкой дневной фотохимической генерацией. Общая концентрация озона осенью достигает минимума.

В зимние месяцы – в январе, начале февраля, несмотря на минимальный приток солнечной радиации, содержание озона находится на сравнительно высоком уровне – 35–40 ppb. Зимой основным источником озона становится не фотохимия, а другие процессы, например опускание из стратосферы, но уже в марте–апреле к ним, в связи с быстрым ростом суточной продолжительности и интенсивности солнечной радиации, добавляется фотохимическая генерация. При этом ночной сток озона из-за снежного покрова остается минимальным. Все это в сумме определяет в течение года максимальные концентрации озона в весенний период.

Прослежено влияние атмосферной циркуляции на изменение концентраций озона. Синхронная запись концентрации озона и атмосферного давления на ст. Листвянка в апреле 2014 г. представлена на рис. 4. Видно, что помимо суточных колебаний и изменчивости концентрации озона присутствуют более «длинные» колебания, находящиеся в явной противофазе с атмосферным давлением. Высокому давлению соответствуют низкие концентрации озона,

и, наоборот, содержание его растет при пониженном давлении. Периодичность колебаний – несколько дней, что говорит о вариациях синоптического масштаба. Обратная зависимость концентраций озона от атмосферного давления подмечена уже давно [10] и, видимо, связана с интенсивностью горизонтальных и вертикальных ветровых переносов озона.

Еще одним фактором кратковременных неперiodических колебаний концентрации озона в сельских и городских районах могут быть выбросы промышленных предприятий. То, что антропогенные атмосферные примеси скорее способствуют стоку озона, чем его образованию (по крайней мере в ночные часы), было многократно зафиксировано наблюдениями на ст. Листвянка. В качестве примера на рис. 5 представлен фрагмент совместной автоматической регистрации концентрации озона и оксидов серы и азота 22–23 декабря 2013 г. Видно, что в первый день 22 декабря, при ветре со стороны озера, концентрация озона была стабильно высокой (35–45 ppb). В полночь на 23 декабря ветер сменился на северо-западный, и в район станции был вынесен шлейф загрязненных воздушных масс со стороны Иркутска. В результате концентрация озона периодически резко понижалась до нулевых значений синхронно с высокими концентрациями оксидов серы и азота.

Такие кратковременные и резкие повышения концентраций оксидов серы и азота на ст. Листвянка обычно связаны с переносами на Южный Байкал слабо рассеянных шлейфов от угольных ТЭЦ Иркутска или Ангарска (70–100 км от Листвянки). Происходят они обычно в ночные и утренние часы с так называемыми «струйными течениями низкого уровня» [11, 12], которые формируются в инверсионных слоях атмосферы на высотах 200–500 м.

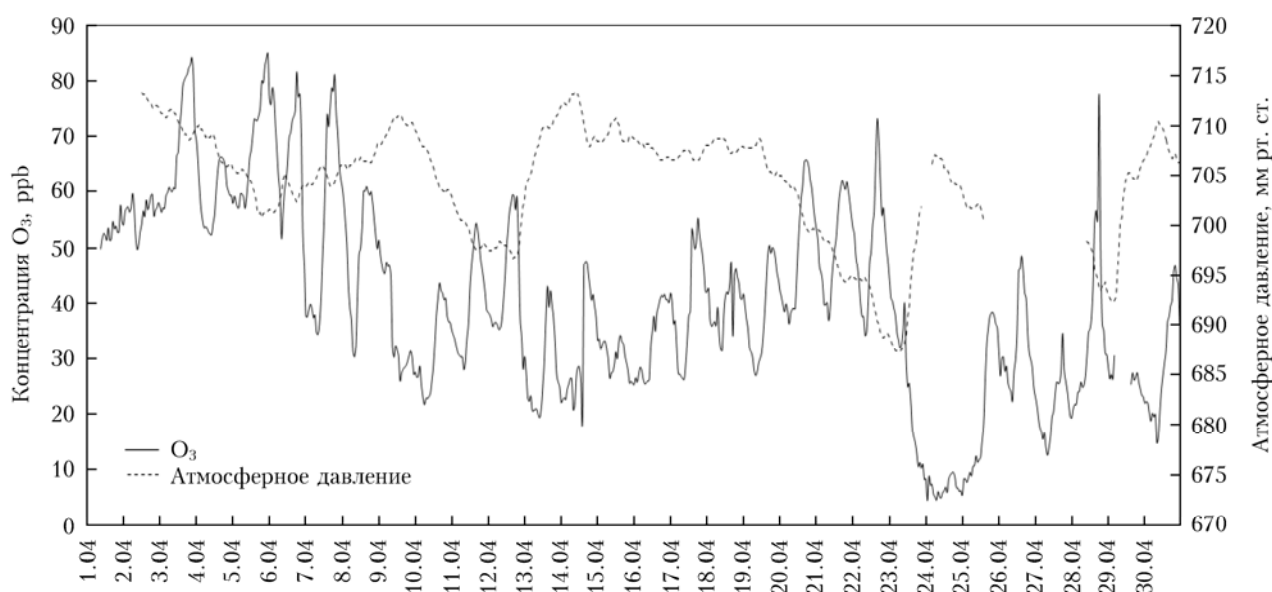


Рис. 4. Динамика концентрации озона и атмосферного давления на ст. Листвянка в апреле 2014 г.

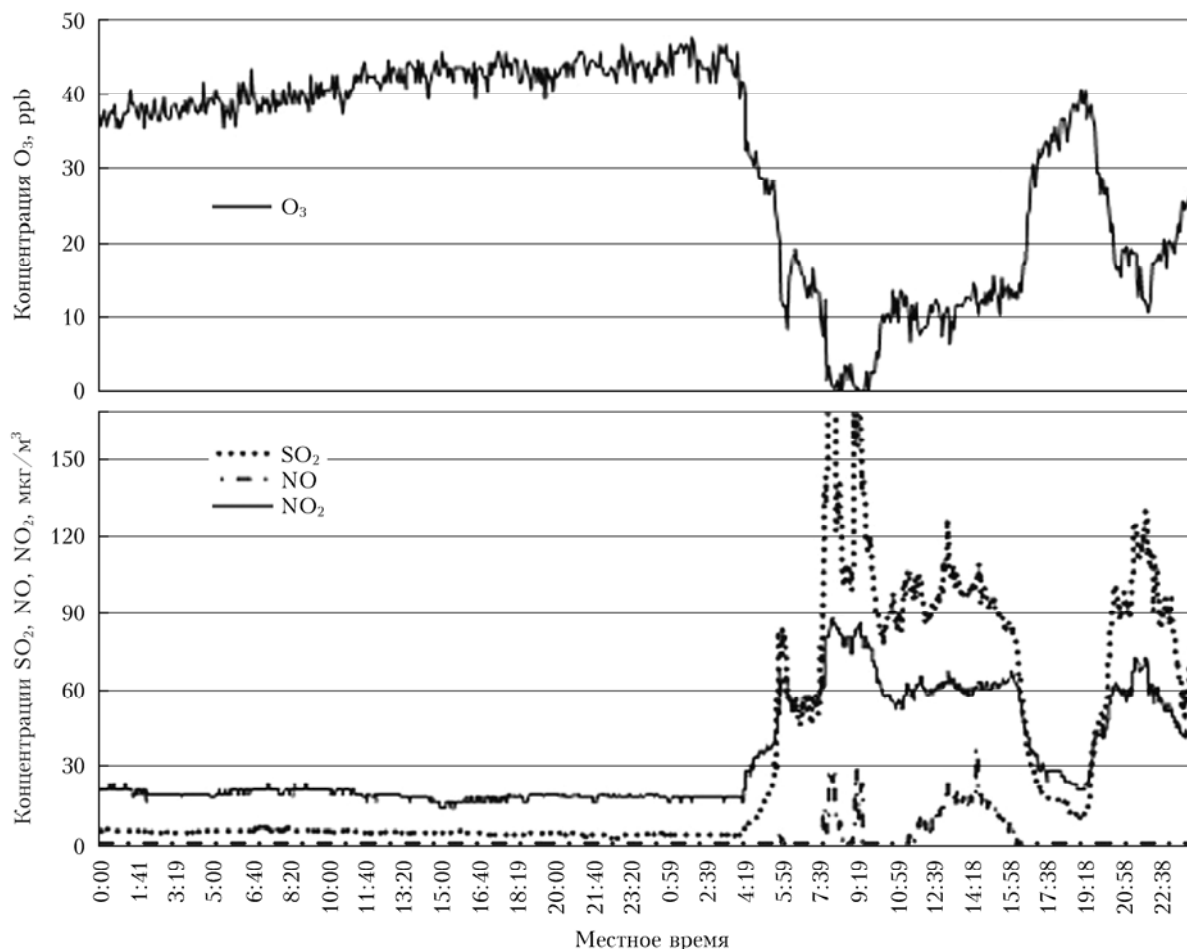


Рис. 5. Фрагмент совместной регистрации концентрации озона с концентрациями антропогенных оксидов серы и азота, ст. Листвянка, 22–23 декабря 2013 г.

### Заключение

Концентрации озона во всех трех исследуемых районах юга Восточной Сибири характеризуются одинаковой внутригодовой сезонной изменчивостью — максимум весной и минимум осенью. Однако имеются различия в средних концентрациях озона: в городских (загрязненных) условиях средние концентрации озона существенно ниже (до двух раз), чем в сельских и фоновых районах, что связано с повышенным расходом озона на окисление других загрязняющих воздух веществ на урбанизированной территории.

Такой сезонный ход концентрации озона — максимум весной, минимум осенью — характерен для многих районов Северного полушария и, по-видимому, имеет глобальные причины: опускание стратосферного озона в холодный период года и активное его разрушение в теплый период. На этом фоне имеют место более короткопериодные колебания концентрации озона. В холодный период года наблюдаются колебания синоптического масштаба (с периодом несколько дней), имеющие связь с атмосферным давлением и, возможно, с региональными ветровыми переносами озона.

Наиболее выражены суточные колебания концентрации озона, связанные с его фотохимической ге-

нерацией под воздействием солнечной радиации днем и частичным разрушением его в ночные часы. Количество образующегося дневного озона зависит от продолжительности и интенсивности солнечной радиации, а его разрушение ночью — от состояния подстилающей поверхности. Суточные колебания озона наиболее велики весной и летом и минимальны в декабре и январе.

В многолетнем аспекте непрерывных наблюдений за последние 18 лет на фоновой станции Монды не было выявлено какой-либо тенденции повышения среднегодовой концентрации озона в регионе, а наоборот, отмечена тенденция к понижению, связанная, возможно, с ростом загрязненности атмосферы в региональном масштабе.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Интеграционного проекта № 8 Сибирского отделения РАН «Оценка влияния антропогенных источников Прибайкалья на качество атмосферы над акваторией Байкала...» и в рамках Международной программы EANET.

1. Akimoto H. Tropospheric ozone a growing threat // Acid deposition and oxidant research center. Niigata, Japan. 2006. 26 p.

2. Ровинский Ф.Я., Егоров В.И. Озон, окислы азота и серы в нижней атмосфере. Л.: Гидрометеониздат, 1986. 183 с.
3. Белан Б.Д. Озон в тропосфере / Под ред. В.А. Погодаева. Томск: Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН, 2010. 487 с.
4. Pochanart P., Kato S., Katsuno T., Akimoto H. Eurasian continental background and regionally polluted levels of ozone and CO observed in northeast Asia // Atmos. Environ. 2004. V. 38, N 9. P. 1325–1336.
5. Pochanart P. Regional background ozone and carbon monoxide variations in remote Siberia (East Asia) / P. Pochanart, H. Akimoto, T. Khodzher, Y. Kajii, V. Potemkin // J. Geophys. Res. D. 2003. V. 108, N 1. P. 7–18.
6. Холявицкая А.А., Потёмкин В.Л., Голобокова Л.П., Ходжер Т.В. Измерения концентрации приземного озона пассивным методом // Оптика атмосфер. и океана. 2011. Т. 24, № 9. С. 828–831.
7. Hirano K., Maeda H., Saito K. Methods for measurement of NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, and NH<sub>3</sub> concentration by means of passive samplers (in Japanese). Yokohama City: Yokohama Environmental Science Research Institute, Kanagawa Pref. Japan, 2002. 52 p.
8. 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.
9. Латышева И.В., Макухин В.Л., Потёмкин В.Л. Исследование характеристик Азиатского максимума и его влияния на загрязнение атмосферы в регионе оз. Байкал // Оптика атмосфер. и океана. 2005. Т. 18, № 5–6. С. 466–470.
10. Тверской П.Н. Курс метеорологии. Л.: Гидрометиздат, 1962. 700 с.
11. Obolkin V.A., Potemkin V.L., Makukhin V.L., Chiparina Y.V., Marinayte I.I. Low-level atmospheric jets as main mechanism of long-range transport of power plant plumes in the Lake Baikal Region // Int. J. Environ. Studies. 2014. V. 71, iss. 3. P. 391–397.
12. Cocks A.T., Kallend A.S., Marsh A.R.W. Dispersion limitations of oxidation in power plant plumes during long-range transport // Nature (Gr. Brit.). 1983. V. 305. P. 122–123.

*O.I. Khuriganova, V.A. Obolkin, V.L. Potemkin, T.V. Khodzher, O.V. Artem'eva, L.P. Golobokova.*  
**Ozone concentration in the ground atmospheric layer in urban, rural, and background areas of the south of Eastern Siberia.**

In the paper, results of many years studies of ozone concentration in three regions of Eastern Siberia (background, rural, and urban) are presented. Variations of different temporal scale ozone concentrations are considered: daily, seasonal and year-to-year, as well as the influence of natural and anthropogenic factors on these variations. It was received that ozone concentrations in every three regions have similar seasonal changes: maximum in spring and minimum in autumn. During all joint observation period, ozone concentrations in remote and rural regions had similar values, while in urban conditions the ozone concentration was 1.5–2 times lower.

In addition to seasonal variations there are changes on synoptic scale and most clear daily variations caused by photo-chemical generation under the action of solar radiations. In rural site, short-time non periodical decrease in ozone concentrations was observed under the influence of regional air pollution.

In background site during 18 years of observation, the maximal ozone concentrations were observed in 2003–2005, but from those years till recently the ozone concentrations have tendency to be lower.