

**К. Вароцос, К.Я. Кондратьев**

## **ДИНАМИКА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ В АФИНАХ: ОТ СЕЛЬСКОГО К ГОРОДСКОМУ РЕГИОНУ**

В течение 1901 – 1940 гг. в Афинах осуществлялись регулярные измерения приземной концентрации озона (ПКО) при помощи фоточувствительной бумаги Де Джемса, что обеспечило получение уникального ряда наблюдений ПКО в юго-восточной Европе. Однако цветочувствительность колориметрической бумаги сильно зависит от влажности воздуха, времени экспозиции на Солнце, а также от концентрации других малых газовых компонентов атмосферы с окисляющими или восстановленными свойствами. Поэтому была проведена коррекция полученных ранее данных наблюдений. Новый ряд исправленных данных подвергнут статистической обработке с целью анализа изменчивости ПКО со временем.

Один из наиболее важных результатов этого анализа состоит в выявлении роста ПКО в Афинах от 20 млрд<sup>-1</sup> в 1901 г. до примерно 28 млрд<sup>-1</sup> в 1920 г. и последующего спада до 15 млрд<sup>-1</sup> в 1940 г. Обнаружено также наличие существенной годовой, полугодовой и 4-месячной периодичности ПКО. Сравнение данных о годовом ходе ПКО в Афинах за периоды 1901 – 1940 гг. и 1987 – 1990 гг. с результатами наблюдений в других пунктах выявило, в частности, более высокие значения ПКО в Хоэнпайссенберге (Германия) по данным за 1971 – 1988 гг., чем в Афинах (за весь рассматриваемый период наблюдений). Годовой ход в Арозе (Швейцария) по данным за период 1954 – 1958 гг. очень незначительно отличается от наблюдавшегося в Афинах в 1901 – 1940 гг. Фазы годового хода ПКО в Монсури (Франция) по данным за 1877 – 1910 гг. и в Афинах совпадают, но ПКО в Монсури было в среднем на 4 млрд<sup>-1</sup> меньше. Анализ зависимости изменчивости ПКО от условий ветра показал, что вариации ПКО определялись главным образом изменчивостью фотохимического образования озона.

### **1. Введение**

Анализ полученных за текущее столетие результатов наблюдений приземной концентрации озона (ПКО) обнаружил тренд роста ПКО даже в сельских районах Западной Европы: за 100 лет ПКО возросла примерно вдвое [1, 2]. Естественно, что это вызвало повышенный интерес к дальнейшему изучению трендов ПКО с целью оценок динамики приземной концентрации озона в различных регионах. Рассмотрев данные о ПКО, полученные в Афинах в начале столетия (1901 – 1940 гг.), К. Вароцос и К. Карталис [3] обнаружили, что ежедневные значения отношения смеси озона составляли в этот период около 20 млрд<sup>-1</sup>, а их максимальные (минимальные) значения в годовом ходе наблюдались в апреле – июне (октябре – декабре). Учитывая крайнюю фрагментарность данных о ПКО для начала нынешнего столетия, следует констатировать, что длинный ряд по ПКО в Афинах является уникальным.

Детальный анализ изменчивости ПКО во второй половине XX в. в Европе по данным нескольких станций выполнил Р. Божков [4], показавший, что максимальное ежесуточное парциальное давление озона варьировало в пределах  $(1,2 - 7,3) \cdot 10^{-3}$  Па, т. е. было примерно вдвое меньше наблюдаемого в настоящее время при наличии четко выраженного годового хода с максимумом в апреле – мае и минимумом в октябре – декабре. Р. Божков [1] обнаружил также наличие за последние два десятилетия среднего тренда повышения концентрации ПКО порядка 1% в год при усилении (ослаблении) скорости роста в ноябре – январе (мае – октябре). П. Лоу с соавторами [5] проанализировали длинные ряды наблюдений ПКО в Хоэнпайссенберге (1971 – 1988 гг.) и Арконе (1956 – 1988 гг.), подтвердив существование 1%-го положительного тренда, но обнаружив наличие существенных кратковременных флуктуаций.

Значительное возрастание приземной концентрации озона может быть обусловлено усиливающимся антропогенным загрязнением тропосферы, о чем свидетельствует, например, значительное количество публикаций данных наблюдений и численного моделирования, из которых следует вывод о наличии корреляции между содержанием окислов азота  $\text{NO}_x$  и углеводородных соединений как в городских, так и в сельских регионах [2 – 12]. По данным С. Лиу и других авторов [13], изучавших условия образования озона в городской атмосфере и

воздействие городских источников озона на его распределение в региональных и глобальных масштабах, поля ПКО в сельских регионах вполне предсказуемы, если известны источники окислов азота. Был также оценен вклад неметановых углеводородных соединений в образование приземного озона, который оказался очень существенным. Можно, таким образом, использовать данные наблюдений ПКО для оценки содержания обуславливающих образование озона газов-предшественников.

Установление существования противоположно направленных трендов содержания тропосферного и стратосферного озона [4, 14, 15] определяет актуальность оценки достоверности существующих массивов наблюдений. Что касается измерений ПКО в конце XIX – начала XX в., то они были сделаны с помощью весьма несовершенной методики, основанной на использовании колоритмической бумаги. Более поздние исследования [14, 16] установили наличие зависимости цветочувствительности бумаги к содержанию озона от времени экспозиции и относительной влажности. Однако разработка соответствующей методики коррекции позволила обеспечить достаточную для сравнения с современными данными надежность результатов подобных наблюдений, сделанных в начале текущего столетия.

Первоначально предложенная концепция образования тропосферного озона исходила из предположения, что его главным источником является стратосфера [17], причем озон поступает в тропосферу посредством процессов обмена между стратосферой и тропосферой на уровне тропопаузы, а затем турбулентным перемешиванием переносится вниз, вплоть до земной поверхности, где происходит его разрушение. Выполненные позднее исследования явления фотохимического смога (сначала в Лос-Анджелесе, а затем и в других городах) свидетельствовали о наличии другого источника тропосферного озона. В течение многих лет фотохимический смог рассматривался как чисто локальное явление, воздействующее на окружающие регионы только путем дальнего переноса.

П. Крутцен [19] был первым, кто показал, что смоговые реакции, сопровождающиеся окислением метана и других природных углеводородных соединений, могут обуславливать фотохимическое образование озона и в условиях незагрязненной атмосферы. Хотя результаты современных наблюдений (например, сделанных в рамках международной программы EUROTRAC) подтвердили возможность поступления озона из стратосферы в свободную тропосферу, стало совершенно ясно, что образование озона в пограничном слое атмосферы (особенно вблизи земной поверхности) в доминирующей степени обусловлено локальными фотохимическими реакциями [19, 20].

Главной целью настоящей статьи является статистический анализ уникального длинного ряда наблюдений приземной концентрации озона в Афинах за 1901 – 1940 гг., имея в виду выявление периодичностей вариаций ПКО, а также долговременного тренда и кратковременных флуктуаций ПКО. Задачей совместного анализа данных о ПКО и поле ветра было установление фотохимической природы процесса образования приземного озона при наличии значительных промышленных выбросов загрязняющих компонентов – предшественников озона. Важный практический аспект этой проблемы – возрастающие масштабы использования нефти как источника энергии вместо древесного угля, как это было в начале столетия.

## 2. Данные наблюдений

Наблюдения приземной концентрации озона выполнены в период 1901 – 1940 гг. в Национальной Афинской обсерватории (НАО) при помощи колориметрической бумаги Де Джемса. Полоски бумаги, защищенные от воздействия Солнца и осадков и экспонируемые в атмосфере в течение различных промежутков времени, служили индикаторами приземной концентрации озона с использованием хроматической шкалы с 21 градациями изменений цвета в зависимости от концентрации озона. Главная трудность интерпретации полученных данных состояла в необходимости учета зависимостей изменения цвета от продолжительности экспозиции и относительной влажности воздуха, которые, как это было установлено позднее [3, 14, 16], оказались очень существенными.

Данные рис. 1 характеризуют соотношение между индексом цвета Шенбейна и приземной концентрацией озона при относительной влажности, равной 80%. Если, согласно данным Д. Клея и др. [14], представленным на рис. 1, индексу, равному 6, соответствует ПКО, составляющая 10 млрд<sup>-1</sup>, то рис. 2 (данные Д. Линвилла и др. [16], сплошная кривая) определяет значение, рав-

ное  $50 \text{ млрд}^{-1}$ . Сильная завышенность этого значения связана с тем, что при построении соответствующего корреляционного графика была учтена только зависимость изменения цвета колориметрической бумаги от относительной влажности и не принято во внимание влияние времени экспозиции. Указанное сравнение свидетельствует, однако, о важности этого фактора.

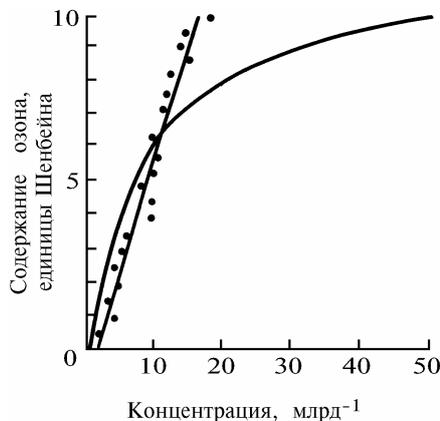


Рис. 1. Соотношение между индексом Шенбейна и приземной концентрацией озона ( $\text{млрд}^{-1}$ ) при относительной влажности 80% (сплошная линия с точками); сплошная кривая соответствует данным УФ-спектрофотометрических измерений Д. Клея и др. [14]

Предполагая эквивалентность хроматических шкал Саллерона и Шенбейна (обе шкалы имеют 21 градацию цвета), было предпринято сравнение шкал Де Джемса и Шенбейна с использованием уникального ряда наблюдений ПКО в Монсури [21], что позволило обосновать новый корреляционный график с учетом зависимости от относительной влажности при фиксированной экспозиции, равной 12 ч. При этом было задано соотношение между шкалой Де Джемса и данными прямых измерений К. Варооса и К. Каргалиса [3] (рис. 2, штриховая кривая).

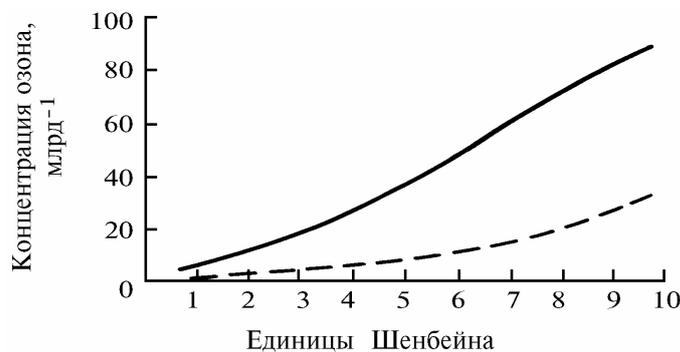


Рис. 2. Новые оценки соотношения между индексом Шенбейна и приземной концентрацией озона (при относительной влажности 80% штриховая кривая)

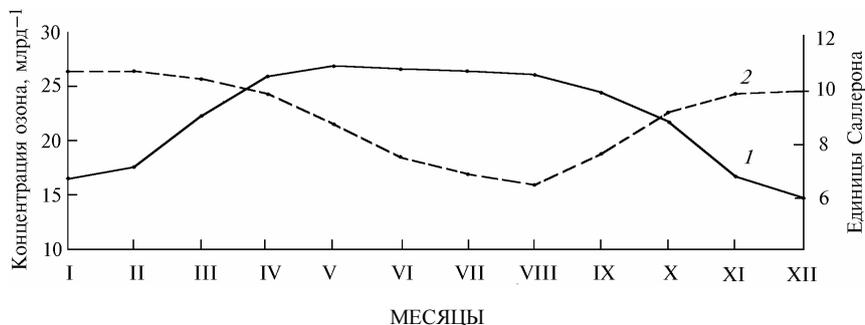


Рис. 3. Усредненный годовой ход приземной концентрации озона в Афинах по данным за 1901 – 1940 гг. с учетом (1) и без учета (2) коррекции

Подобная калибровка позволила получить исправленный ряд данных наблюдений ПКО в Афинах за период 1901 – 1940 гг. (детальное обоснование этого ряда содержится в [3]). Рис. 3 иллюстрирует важность обсуждаемой коррекции данных наблюдений. Из рисунка видно, что максимальные (минимальные) исправленные значения ПКО наблюдались в апреле – мае (октябрь – декабрь), тогда как неисправленные значения характеризуются противоположным годовым ходом.

### 3. Методика обработки данных наблюдений

3.1. Анализ трендов. Обработка данных ежедневных наблюдений ПКО была выполнена прежде всего с целью изучения закономерностей годового хода ПКО в Афинах и сравнения этих результатов с данными для других пунктов. Для оценки фоновых значений ПКО был предпринят анализ всего длинного ряда наблюдений ПКО. Сравнение с данными для других станций позволило выявить особенности пространственно-временной изменчивости поля ПКО (см. также [3]).

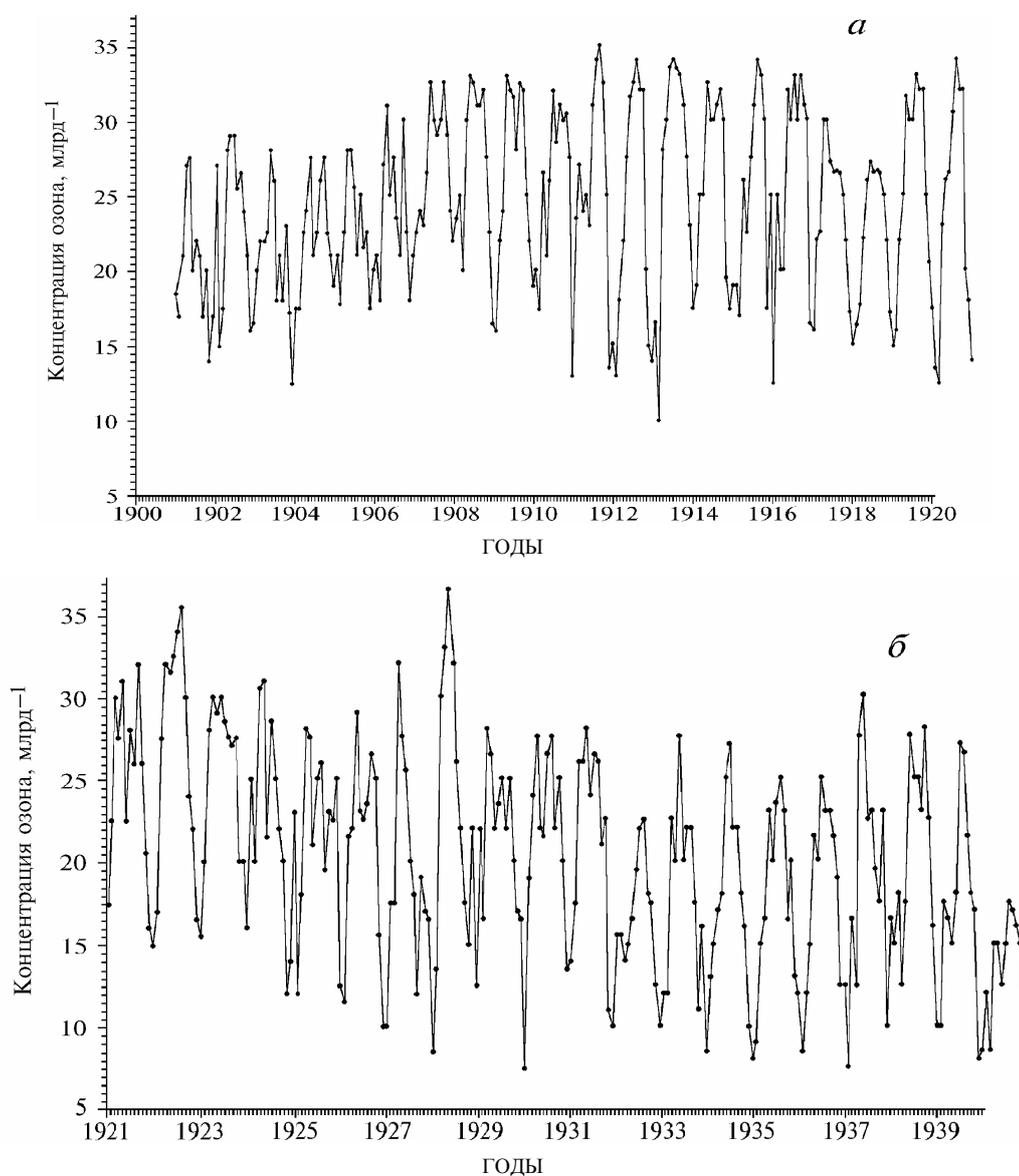


Рис. 4. Средние месячные исправленные значения отношения смеси озона в Афинах в 1901 – 1920 (а) и 1921 – 1940 гг. (б)

3.2. Гармонический анализ. Следующая стадия обработки состояла в детальном рассмотрении данных наблюдений в утреннее и ночное время. На основе статистической обработки данных для утреннего времени за период 1901 – 1940 гг. получены значения амплитуды, фазы и относительного вклада в суммарную изменчивость первых трех Фурье-гармоник. Гармонический анализ предполагал выявление наиболее существенных компонентов периодичности, сравнение их вклада в суммарную изменчивость, верификацию методики коррекции первоначального ряда данных по ПКО. При этом использовались только исправленные значения ее. Те величины, которые относятся к началу столетия, составили основу для оценки фоновых значений ПКО, что позволило более достоверно проанализировать роль фотохимических процессов в формировании приземного слоя в настоящее время.

#### 4. Результаты наблюдений и их обсуждение

4.1. Вариации приземной концентрации озона. Данные рис. 4, а, б характеризуют закономерности изменчивости средних месячных значений ПКО в Афинах за периоды 1901 – 1920 гг. и 1921 – 1940 гг. В течение первого из этих периодов отчетливо проявляется линейный тренд роста, за которым следует некоторый спад ПКО в 1921 – 1940 гг.

Эти данные дополняет рис. 5, иллюстрирующий сведения о средних годовых значениях ПКО за то же время. В течение рассматриваемого периода происходило возрастание средних значений ПКО примерно от 20 млрд<sup>-1</sup> в начале века до 28 млрд<sup>-1</sup> через 20 лет, тогда как с 1921 по 1940 г. произошел спад ПКО до значения приблизительно 15 млрд<sup>-1</sup> в 1940 г.

Представляет интерес сравнение годового хода ПКО в Афинах за периоды 1901 – 1940 гг. и 1987 – 1990 гг. с длинными рядами данных для других пунктов: Монсури (1877 – 1907 гг.); Хоэнпайссенберг (1971 – 1988 гг.) и Ароза (1954 – 1958 гг.). В период 1987 – 1990 гг. в Афинах осуществлялась почти непрерывная (через 30 мин) регистрация ПКО в трех станциях Национальной службы мониторинга загрязнений атмосферы, расположенных недалеко от Национальной Афинской обсерватории. ПКО измерялась при помощи УФ-фотометров с порогом обнаружения 0,1 млрд<sup>-1</sup>. Все три станции мониторинга находились в центральной части Афин и поэтому должны были подвергаться воздействию фотохимических процессов в условиях загрязненной городской атмосферы.

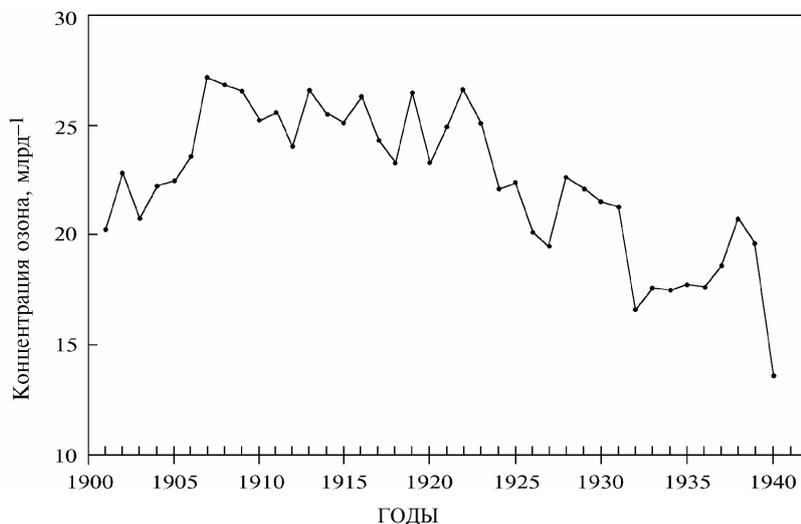


Рис. 5. Средние годовые исправленные значения отношения смеси озона за период 1901 – 1940 гг.

Сравнение данных о годовом ходе ПКО в Афинах (рис. 6) за периоды 1901 – 1940 гг. и 1987 – 1990 гг., а также в других точках Западной Европы (Монсури, Хоэнпайссенберг, Ароза) отчетливо характеризует более интенсивное озonoобразование в условиях загрязненной атмосферы. В среднем наблюдалось увеличение ПКО порядка 20 млрд<sup>-1</sup> при наличии вариаций в пределах 10 – 30 млрд<sup>-1</sup>. Удивительным является тот факт, что ПКО в Хоэнпайссенберге (1971 – 1988 гг.) оказалась более высокой, чем в Афинах (1987 – 1990 гг.), где сильно загрязненная атмосфера. Возможным объяснением этого факта служит то обстоятельство, что об-

серватория Хоэнпайссенберга расположена недалеко от такого крупного промышленного центра, как Мюнхен, <генерирующего> предшественники приземного озона, переносимые в район Хоэнпайссенберга (А. Фольц и др. [22]).

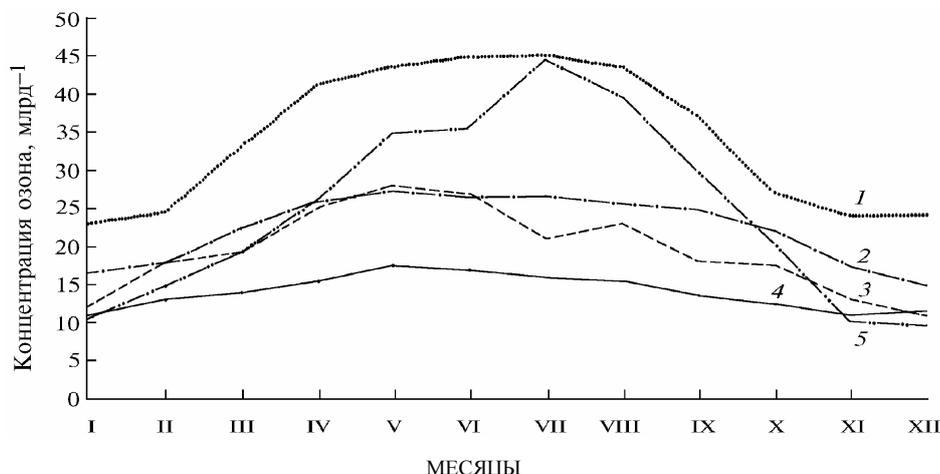


Рис. 6. Сравнение усредненного за различные периоды годового хода отношения смеси озона в различных точках: кривая 1 – Хоэнпайссенберг (1971 – 1988 гг.); 2 – Афины (1901 – 1940 гг.); 3 – Ароза (1954 – 1958 гг.); 4 – Монсури (1877 – 1907 гг.); 5 – Афины (1987 – 1990 гг.)

Данные рис. 6 выявляют также ряд других интересных особенностей. Так, например, оказалось, что в период 1987 – 1990 гг. в мае – сентябре наблюдались более высокие значения ПКО, чем в период 1901 – 1940 гг., тогда как в остальные месяцы было обратное соотношение. Значения ПКО в Арозе (1954 – 1958 гг.) близки к зарегистрированным в Афинах (1901 – 1940 гг.), хотя и несколько меньше в июне – декабре, чем в Афинах. Время (месяц) наступления максимума ПКО варьирует в пределах примерно двух месяцев: с мая (Афины, 1901 – 1940 гг.; Монсури, Ароза) до июля (Афины, 1987 – 1990 гг.; Хоэнпайссенберг).

Интересной особенностью данных по ПКО в Афинах является относительно малое различие уровней концентрации озона в периоды 1901 – 1940 гг. и 1987 – 1990 гг., что объясняется использованием средних суточных значений ПКО. Если же рассматривать только утренние значения ПКО, то различия сильно возрастают: величины ПКО в 1987 – 1990 гг. оказываются примерно вдвое большими, чем в 1901 – 1940 гг. (рис. 7). Эти различия отображают интенсификацию (в настоящее время) процессов фотохимического образования озона при наличии выбросов окислов азота и углеводородных соединений – предшественников озона.

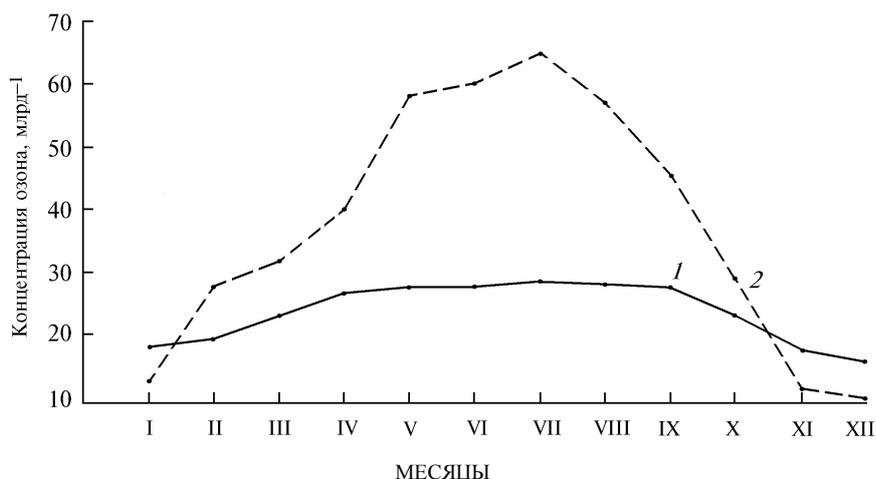


Рис. 7. Годовой ход исправленных средних утренних значений отношения смеси озона в Афинах за периоды 1901 – 1940 гг. (1) и 1987 – 1990 гг. (2)

На следующей стадии обработки данных был выполнен статистический анализ утренних значений ПКО с целью рассчитать амплитуду, фазу и относительный вклад трех первых гармоник в суммарную изменчивость. Соответствующие результаты представлены на рис. 8 – 10. Эти данные отчетливо выявляют доминирующую роль годового хода с точки зрения амплитуды и относительного вклада в суммарную изменчивость, что, разумеется, (учитывая существующие результаты наблюдений) вполне естественно.

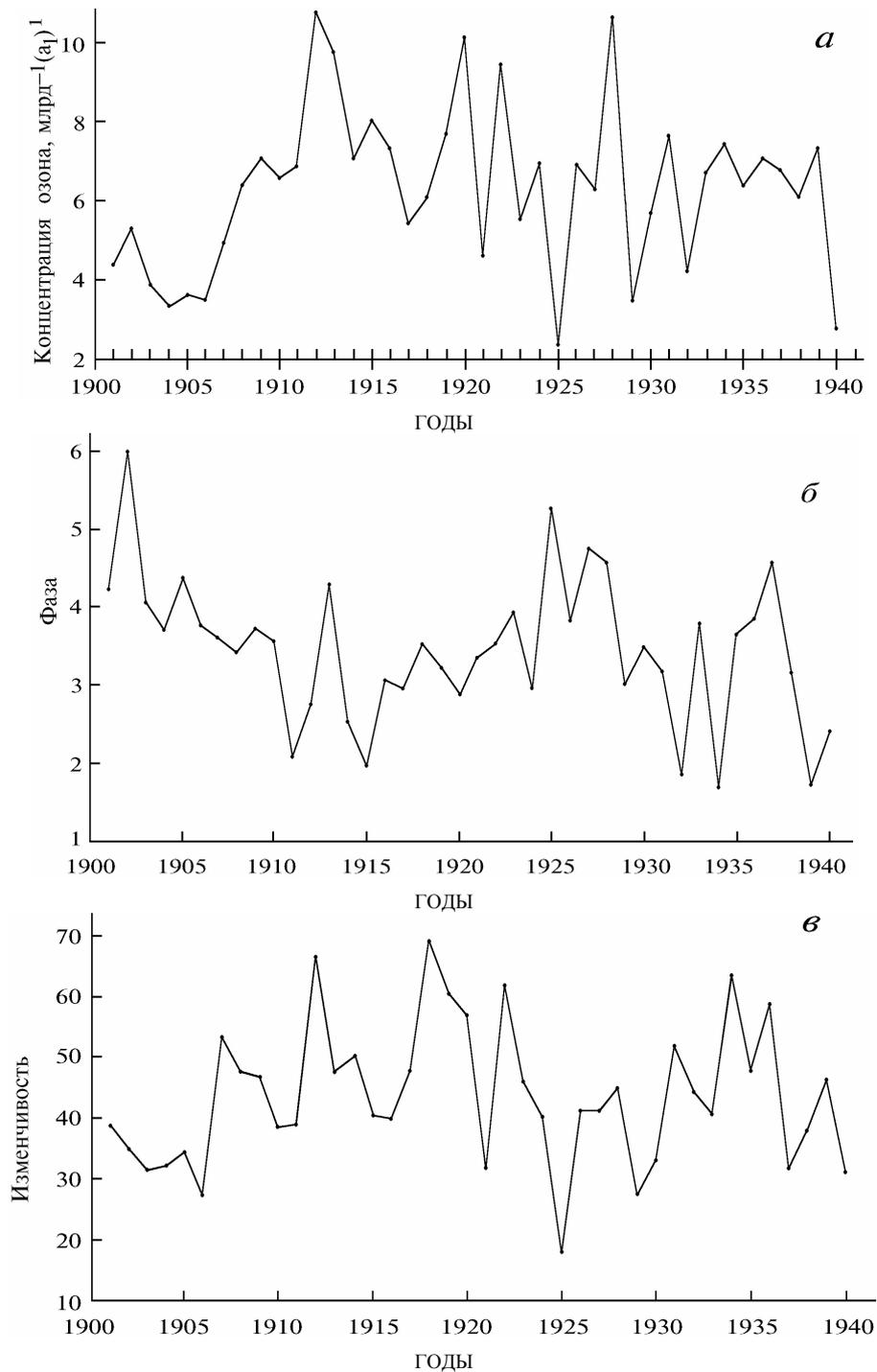


Рис. 8. Амплитуда (*a*), фаза (*б*) и относительный вклад в суммарную изменчивость (*в*) концентрации озона за счет годового хода (исправленные данные для Афин, 1901 – 1940 гг.)

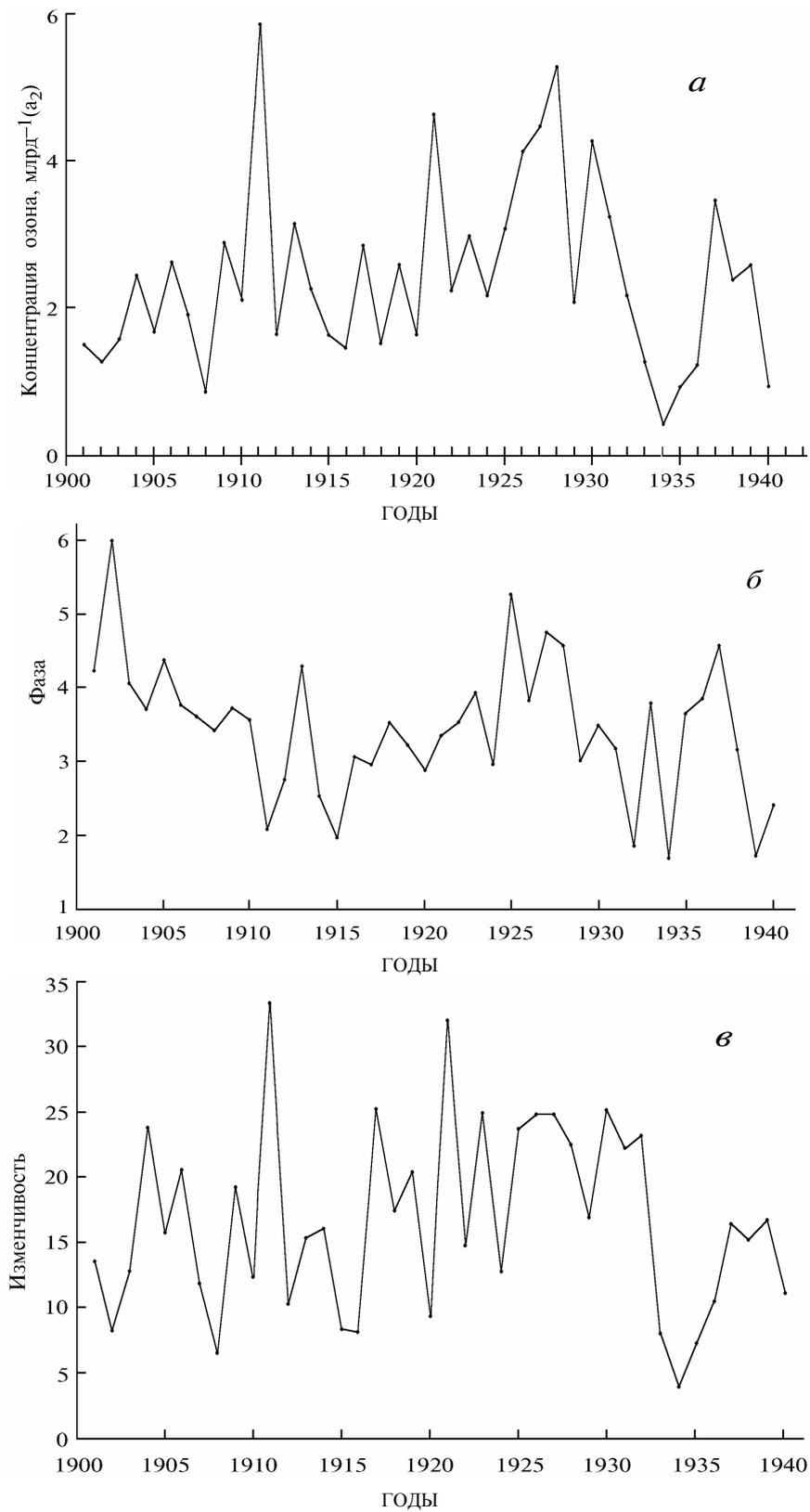


Рис. 9. Амплитуда (*a*), фаза (*б*) и относительный вклад в суммарную изменчивость (*в*) концентрации озона за счет полугодового хода (исправленные данные для Афин, 1901 – 1940 гг.)

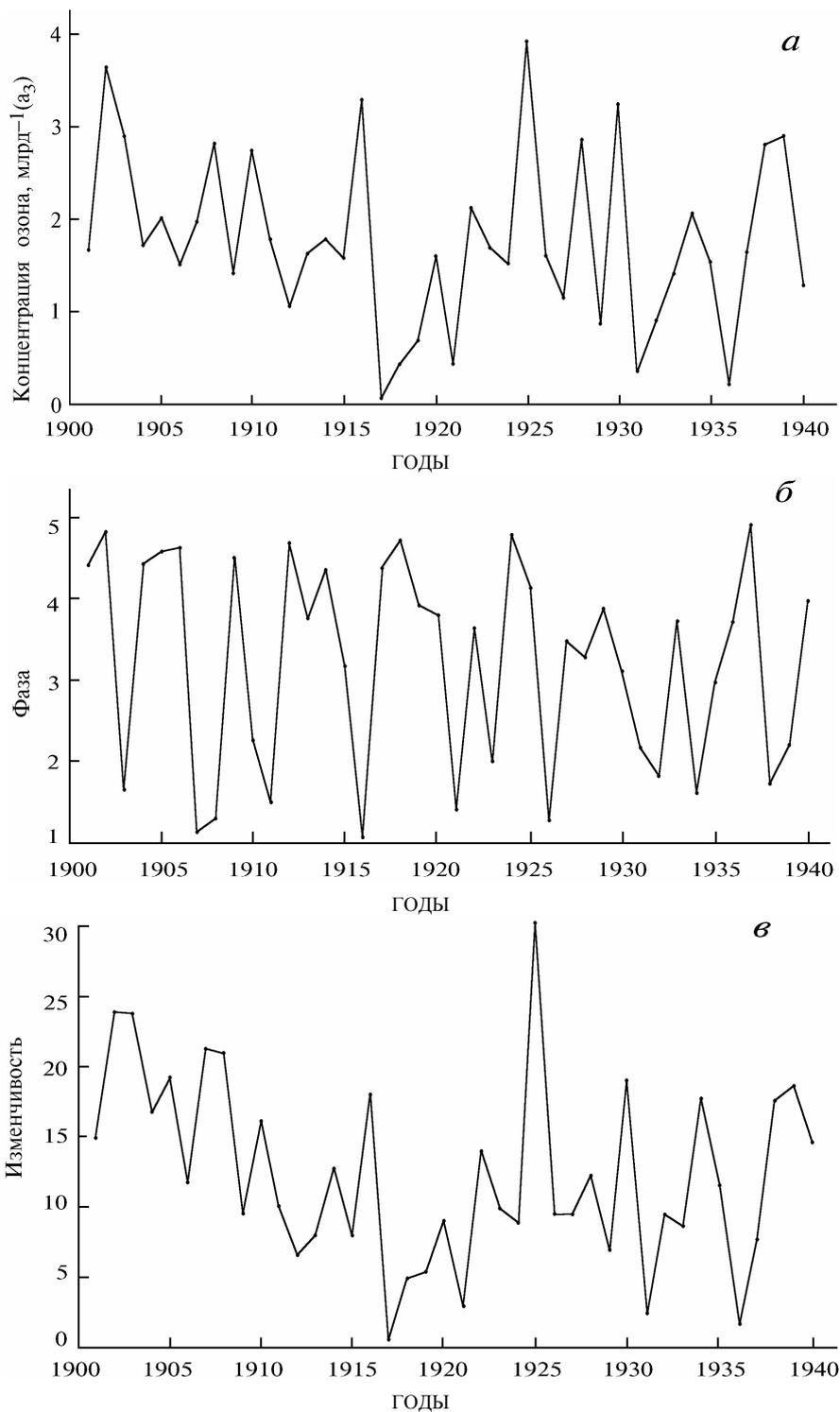


Рис. 10. Амплитуда (*a*), фаза (*б*) и относительный вклад в суммарную изменчивость (*в*) концентрации озона за счет 4-месячной периодичности (исправленные данные для Афин, 1901 – 1940 гг.)

Более интересный результат состоит в том, что, как выяснилось, для некоторых субпериодов (1901 – 1903, 1907 – 1908, 1924 – 1928, 1933 – 1940 гг.) 4-месячная волна (третья гармоника) значительно по величине и вносит более существенный вклад в суммарную изменчивость, чем полугодовой ход. Месяц наступления максимума ПКО (определяемый как фаза) варьирует в интер-

вале май – август (при наиболее высокой повторяемости в июле) в случае первой гармоники (рис. 8, б) и в промежутке март – апрель для полугодового хода (рис. 9, б). Что касается третьей гармоники, то в этом случае наблюдается сильное изменение фазы в пределах первых пяти месяцев года, что затрудняет распознавание времени максимума (рис. 10, б).

Аналогичный гармонический анализ был осуществлен также для данных мониторинга на трех станциях в Афинах за период 1987 – 1990 гг., причем для этой цели были отобраны только наиболее высокие значения ПКО. Как и в предыдущем случае (для нескольких субпериодов за 1901 – 1940 гг.), оказалось, что амплитуда и относительный вклад в суммарную изменчивость за счет третьей гармоники были сравнимыми с соответствующими величинами для полугодового хода. Максимум в годовом ходе ПКО наблюдался в июле, а в случае полугодового хода – на один месяц раньше по сравнению с данными за 1901 – 1940 гг. Для третьей гармоники характерна изменчивость фазы в пределах января – апреля.

Ввиду ограниченности длины ряда наблюдений ПКО в Афинах за последние годы, анализ трендов в этом случае не предпринимался. С осторожностью следует рассматривать (по той же причине) и оценки тренда по данным за 1987 – 1990 гг.

4.2. Влияние ветра на изменчивость приземной концентрации озона. На рис. 11 представлены средние месячные значения ПКО в Афинах в 1931 – 1940 гг. по данным первоначальных (1) и исправленных (2) наблюдений [3] (поправки введены с учетом зависимости как от относительной влажности, так и от времени экспозиции). Первый вывод, который можно сделать на основании этих данных, состоит в выявлении четкого годового хода ПКО с максимумом летом и минимумом зимой, что отображает антропогенное воздействие на концентрацию озона летом. Максимальные значения ПКО превышают минимальные примерно в три раза, что обусловлено сильными выбросами таких антропогенных предшественников озона, как окислы азота и углеводородные соединения с интенсивной инсоляцией. Все это стимулирует интенсивные фотохимические процессы образования озона [23, 24]. В условиях чистой фоновой атмосферы в начале столетия годового ход ПКО почти отсутствовал [2].

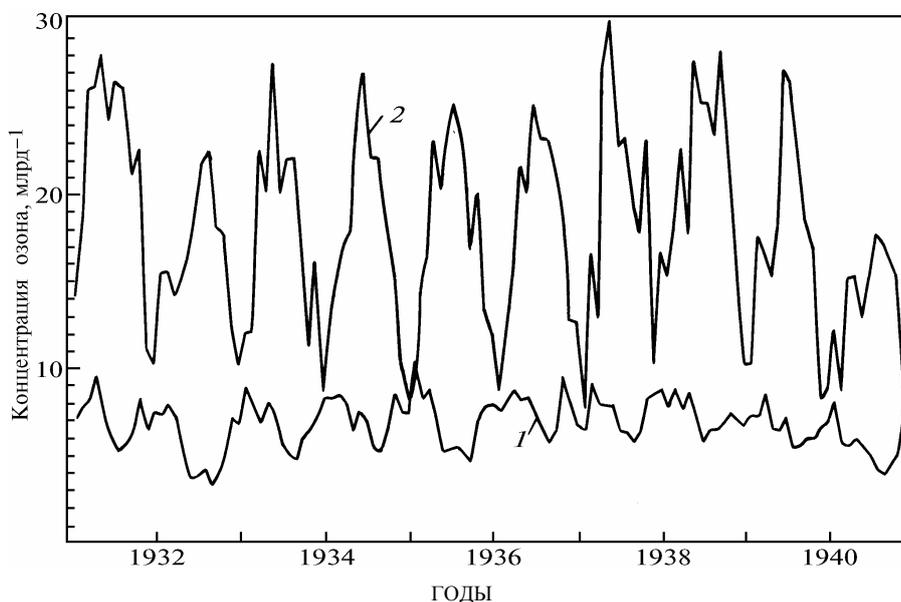


Рис. 11. Средние месячные значения концентрации озона в Афинах (1901 – 1940 гг.)

В начале третьего десятилетия этого века Афины уже были большим городом с населением около 700 тыс. чел., который переживал быстрое промышленное развитие [25]. Большая часть промышленных предприятий располагалась к западу от гавани Пирея (рис. 12).

Несомненно, результатом этого промышленного развития, а также интенсификации транспорта и отопительных систем был рост выбросов загрязнений–предшественников озона,

который должен был породить значительный годовой ход ПКО, типичный для современного города средних размеров. Это подтверждают данные для района Национальной Афинской обсерватории, которая расположена на небольшом холме (107 м над уровнем моря), очень близко от центра города. На рис. 13 изображена роза ветров в этом районе (изменение частоты повторяемости направления ветра). При этом дни со скоростью ветра меньше 2 м/с не принимались во внимание.



Рис. 12. Карта района Афин: *NOA* – Национальная Афинская обсерватория; *PR* – гавань Пирея

Как видно из рис. 13, наблюдаются три преобладающих направления ветра, что определяется статистикой метеорологических условий и влиянием рельефа. Характерной особенностью метеорологической ситуации в рассматриваемом районе в период с середины июня до конца августа является установление ветра, дующего с севера – северо-востока (так называемый этезианский ветер). Именно это определяет главную особенность розы ветров (рис. 13).

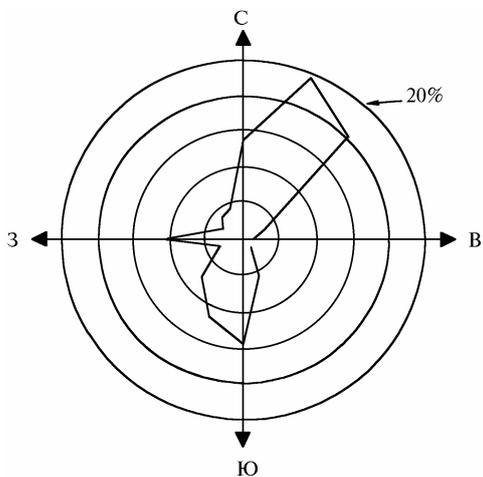


Рис. 13. Роза ветров в Афинах (1931 – 1940 гг.). Внешний круг определяет повторяемость ветра, равную 20%

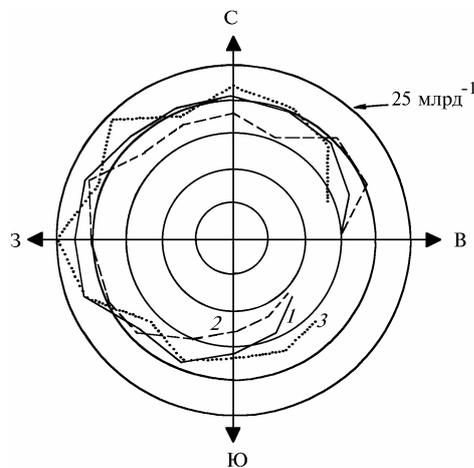


Рис. 14. Розы ветров в Афинах: кривая 1 – 1931 – 1940 гг.; 2 – 1939 – 1940 гг.; 3 – 1931 – 1932 гг. Внешний круг определяет значение отношения смеси, равное 25 млрд<sup>-1</sup>

Очень часто (примерно в 30% случаев, преимущественно весной и осенью) в Афинах возникает бризовая ситуация, когда синоптические условия характеризуются слабым ветром в сочетании с интенсивной инсоляцией [26]. Преобладающее направление бризового ветра – юго-восточное (ЮВ). На рис. 14 показаны три «розы озона» (направлений ветра, связанных с наиболее интенсивным образованием озона): для всего периода 1931 – 1940 (1), 1931 – 1932

(2) и 1939 – 1940 гг. (3). Весь период наблюдений характеризуется весьма высокой неоднородностью: максимальные значения ПКО (около 22 млрд<sup>-1</sup>) отмечаются в случае западного ветра и уменьшаются до 17 – 18 млрд<sup>-1</sup> при наличии этезианских ветров и бризовой циркуляции с преобладанием ССВ – СВ или ЮЗ – ЮЮЗ ветров. Очень низкие ПКО наблюдаются при юго-западных ветрах.

Если проанализировать данные по <родам озона> с точки зрения условий фотохимического образования озона, то прежде всего следует напомнить о существовании промышленной зоны к западу от гавани Пирея. Если дуют западные ветры, то Национальная Афинская обсерватория оказывается на направлении преобладающего переноса загрязнений от промышленной зоны. В таких условиях важно оценить на основе анализа данных наблюдений (с учетом фоновой ПКО, соответствующей ССВ – СВ ветрам) вклад антропогенных фотохимических процессов в образование озона. Важно, что упомянутые два направления ветра являются преобладающими вообще. Повышение уровня концентрации озона при западных ветрах возникает, несмотря на противоположно направленное воздействие выбросов сернистого газа в промышленной зоне [27].

Как было отмечено выше, при ЮЗ – ЮЮЗ ветре, возникающем в случае бриза, наблюдается такой же низкий уровень ПКО, как и при этезианских ветрах. Это обстоятельство имеет важное значение, поскольку в ряде публикаций было отмечено, что морские бризы порождают интенсификацию фотохимических процессов образования озона в больших городах, расположенных в прибрежных регионах [27, 28]. В таких условиях происходит перенос предшественников озона бризовым ветром над морем, где озон образуется в утренние часы, а затем возвращается обратно, что способствует повышению ПКО по сравнению с такими случаями, когда бриза нет. Остается неясным, почему подобная ситуация не возникает в Афинах, где <сигнал>, характеризующий интенсификацию фотохимического образования озона, отсутствует. Возможно, это происходит по той причине, что уровень выбросов предшественников озона в городе был относительно невысоким, и поэтому фотохимические реакции недостаточно интенсивны. Трудно также понять причины очень низкого уровня ПКО (7 – 10 млрд<sup>-1</sup>) при ЮЮВ, ЮВ и Ю ветрах. Не исключено, что в данном случае результаты не являются статистически существенными из-за малого объема наблюдений.

Специфические особенности <род озона> за периоды 1931 – 1932 и 1939 – 1940 гг. (рис. 14, штриховые линии) оказались похожими, хотя в течение первого из этих периодов уровень ПКО был систематически более высоким. Последнее особенно отчетливо проявляется при тех направлениях ветра (ЮЮВ, Ю, С, ССВ, З), которым соответствует высокий уровень ПКО. Это связано с развитием Афин в период третьего десятилетия текущего столетия, когда возросли энергопотребление и число автомобилей. Обычно в центре больших городов значения ПКО ниже, чем в пригородах (характерные данные для Афин приводились выше). Подобная ситуация обусловлена влиянием выбросов окиси азота (главным образом – автомобилями), очень быстро разрушающей озон.

## 5. Заключение

Рассмотренные результаты свидетельствуют о том, что наблюдавшиеся изменения приземной концентрации озона в районе Национальной Афинской обсерватории в 1931 – 1940 гг. можно объяснить антропогенно обусловленной интенсификацией фотохимических процессов образования озона, если учесть при этом также вариации направления ветра. Обсужденный массив данных наблюдений содержит ценную информацию об эволюции фоновой концентрации озона в тот же период времени. Большое значение рассмотренных данных становится особенно ясным, если помнить, что наблюдения ПКО с использованием колориметрической бумаги были в большинстве пунктов прекращены в период Второй мировой войны и лишь позднее стали внедряться более совершенные методики электрохимических и спектроскопических измерений приземной концентрации озона.

1. Bojkov R. D. Ozone changes at the surface and in the free troposphere. – In: Tropospheric Ozone. 1988. D. Reidel. P. 83–96.
2. Volz A., Kley D. // Nature. 1988. V. 332. P. 240 – 242.
3. Varotsos C., Cartalis C. // Atmos. Environ. 1991. V. 26. P. 303 – 310.
4. Bojkov R. D. // J. Climate Appl. Meteorol. 1986. V. 25. P. 343 – 351.
5. Low P.S., Davies T.D., Kelly P.M., Farmer G. // J. Geophys. Res. 1990. V. 95. P. 22413 – 22453.

6. Bojkov R.D., Reinsel G.C. Trends in tropospheric ozone concentration. – Proc. Ozone Symp., Halkidiki. D. Reidel. 1984. P. 775 – 781.
7. Crutzen P. J. // Tropospheric Ozone. D. Reidel. 1988. P. 3 – 32.
8. Kelly N.A., Wolf G.T., Ferman M.A. // Atmos. Environm. 1984. V. 18. P. 1251 – 1266.
9. Kuntasal G., Chang T.Y. // JAPCA. 1987. V. 37. P. 1158 – 1163.
10. Logan J. A. // J. Geophys. Res. 1985. V. 90. P. 463 – 482.
11. Penkett S.A. // Nature. 1984. V. 311. P. 14 – 15.
12. Varotsos C., Varinou M., Kalabokas P. Atmospheric ozone concentrations at Athens – Greece. Part I: Surface ozone and its relationship with meteorological parameters // Atmos. Res. 1993 (in press).
13. Liu S.C., Trainer M., Fehsenfeld F.C. et al. // J. Geophys. Res. 1987. V. D92, N 4. P. 4191 – 4207.
14. Kley D., Volz A., Mulheims F. // Tropospheric Ozone. D. Reidel. 1988. P. 63 – 72.
15. Stolarski R.S., Bloomfield P., McPeters R.D., Herman G.R. // Geophys. Res. Lett. 1991. V. 18. P. 1015 – 1018.
16. Linvill D.E., Hooker W.J., Olson B. Ozone in Michigan's Environment 1876 – 1880 // Mon. Weather Rev. 1980. P. 1883 – 1891.
17. Junge C. E. // Tellus. 1962. V. 14. P. 363 – 377.
18. Crutzen P.J. // Tellus. 1974. V. 26. P. 47 – 57.
19. Toupance G., Dutot A.L., Aranda F. et al. Chemistry of atmospheric trace compounds at the western edge of Europe: Bretagne TOR station at Porspoder. EUROTRAC Ann. Rept. Part 9 (TOR). Fraunhofer Institute, Garmisch – Partenkirchen, 1991. P. 64 – 67.
20. Voltz-Thomas A., Kley D. Local and regional ozone production: chemistry and transport. EUROTRAC Ann. Rept. Part 9 (TOR). Fraunhofer Institute, Garmisch – Partenkirchen, 1991. P. 82 – 85.
21. Annuaire de l'Observatoire de Montsouris. 1878.
22. Volz A., Geiss H., McKeen S., Kley D. Correlation of ozone and solar radiation at Montsouris and Hohenpeissenberg: Indications for photochemical influence // Ozone in the Atmosphere. Proc. Quadrennial Ozone Symp., 1988, and Tropospheric Ozone Workshop. (Ed. by R.D. Bojkov, P. Fabian and A. Deepak). 1989. P. 447 – 450.
23. Carlier P., Hannachi H., Mouvier G. // Atmos. Environm. 1986. V. 20. P. 2079 – 2099.
24. Demerjian K.L., Keer J.A., Calvert J.G. The mechanism of photochemical smog // Adv. Environm. Sci. Technol. 1974.
25. Horbert M., Kirchberg A., Chronopoulou-Sereli A., Chronopoulos J. The impact of green on the urban atmosphere in Athens. Scientific of Intern. Bureau of Kernforschungsanlage Julich. Germany. 1988.
26. Prezerakos N.G. // Boundary-Layer Meteorol. 1986. V. 36. P. 245 – 266.
27. Blumental D.L., White W.H., Smith T.B. // Environm. 1978. V. 12. P. 893 – 907.
28. Bronstein R.D., Thompson W.T. // J. Appl. Meteorol. 1981. V. 20. P. 843 – 858.

Университет г. Афины, Греция  
 НИИ Центр экологической  
 безопасности, г. Санкт-Петербург

Поступила в редакцию  
 2 ноября 1993 г.

**C. Varotsos, K.Ya. Kondratyev. Athens Environmental Dynamics: from a Rural to an Urban Region Summary.**

Atmospheric ozone at the surface level has been monitored in Athens, Greece, during the first four decades of the 20th century using De James colometric papers. This historic ozone record is unique for South-Eastern Europe and the third in the world for this time period. Recent studies have revealed that measurements of this type, based on the use of colometric papers, strongly depend on air humidity, time exposure of the paper, and air composition (other oxidants and reducing gases). Taking into account relevant corrections, a new, corrected historic ozone record has been constructed and studied statistically.

Among the main findings, there are the increase of the corrected surface ozone values from 20 ppb in 1901 to approximately 28 ppb in 1920, followed by a decrease to a value of 15 ppb in 1940, and various discrepancies in the behaviour of the 12-month, 6-month, and 4-month waves in surface ozone concentration observed when comparing the present – day ozone values to the historic ozone series. Finally, a comparison of the annual cycle (estimated using daily surface ozone values) of surface ozone in Athens (1901 – 1940 and 1987 – 1990) with the annual cycle of surface ozone in several sites in Europe for varying time periods, revealed significantly higher values at Hohenpeissenberg (1971 – 1988) compared to both time periods for Athens. On the contrary, the annual cycle in Arosa (1954 – 1958) differs slightly from the 1901 – 1940 (Athens) annual cycle, whereas the annual cycle which yields from the Montsouris record (1877 – 1910) is in phase with the 1901 – 1940 Athens record, with surface ozone values being on the average 4 ppb lower. Furthermore, the association of the wind field with surface ozone variations is examined. Strong indications of photochemical ozone production at that time have been detected, and possible relevant atmospheric processes have been discussed.