

## ФОНОВЫЙ МОНИТОРИНГ И АНАЛИЗ СЕЗОННОГО И ГОДОВОГО ХОДА КОНЦЕНТРАЦИИ ПРИЗЕМНОГО ОЗОНА В КАРАДАГСКОМ ПРИРОДНОМ ЗАПОВЕДНИКЕ

В.А. Лапченко, Е.В. Лапченко, Л.В. Знаменская

*Карадагский природный заповедник*

Проведение комплексного экологического мониторинга является одним из основных направлений научно-исследовательской деятельности государственных природных заповедников. Фоновый мониторинг рассматривается как составная часть экологических исследований, охраны природы и мониторинга природной среды. Очевидно, что без создания системы мониторинга в форме конкретных пунктов наблюдений, станций фонового мониторинга, которые собирают и накапливают информацию о состоянии объектов, достижение целей по оздоровлению природной среды и улучшению условий проживания человека невозможно. Организация исследований по фоновому мониторингу в природных заповедниках по полной его программе требует значительных финансовых затрат.

Учитывая отсутствие сегодня необходимого технического оснащения и средств на его приобретение, в Украине должно осуществляться поэтапное введение разработанной программы проведения фонового экологического мониторинга в природных заповедниках. Украина – одна из немногих европейских стран, которая не принимает участия в Международной программе комплексного фонового мониторинга (ICPIM). В настоящее время на европейской территории России действуют более 80 станций, где проводятся наблюдения по этой программе, в то время как в Европе успешно работают более чем 1700 станций.

### Материал и методы

Карадагский природный заповедник НАНУ расположен в горном массиве Карадаг на Юго-восточном побережье Крымского полуострова на значительном расстоянии от источников промышленного загрязнения атмосферы. Постановлением Президиума НАН Украины (№ 376 от 5.11.1986 г.) на его территории была создана автоматическая станция контроля окружающей среды, которая была переименована в станцию фонового экологического мониторинга. С момента создания на станции проводились измерения загрязнения атмосферного воздуха (СО – 1988–1992 гг., O<sub>3</sub> – 1993–2000 гг.) и метеорологические наблюдения. С декабря 2005 г. возобновились исследования приземного озона (Лапченко и др., 2006).

При проведении измерений концентрации приземного озона (КПО) был использован хемиллюминесцентный метод регистрации с помощью автоматических газоанализаторов АНК-7601 “Лоза” (ОПТЕК, Россия) и “Лань” (АЛЬМАК, Украина). Этот метод измерения озона является относительным, и поэтому для получения абсолютных данных прибор периодически калибровался с помощью озоноводушных смесей заданного состава. Калибровку “Лозы” проводили с помощью “нулевого” фильтра. Газоанализатор “Лань” работает в непрерывном режиме с апреля 2007 г.

Отбор проб осуществлялся с использованием тефлоновых трубок на высоте 4 м от поверхности земли. Использование тефлона при отборе проб воздуха существенно снижает погрешности измерений, вызванные адсорбцией озона на внутренней поверхности воздухозаборных устройств.

Данные непрерывной регистрации озона усреднялись за полчасовой интервал наблюдений при измерении “Лозой”, а при измерении “Ланью” – в течении часа. На основании этих данных исследовалась суточная изменчивость озона, как в отдельные дни, так и усредненная за весь период наблюдений. При проведении длительных наблюдений в

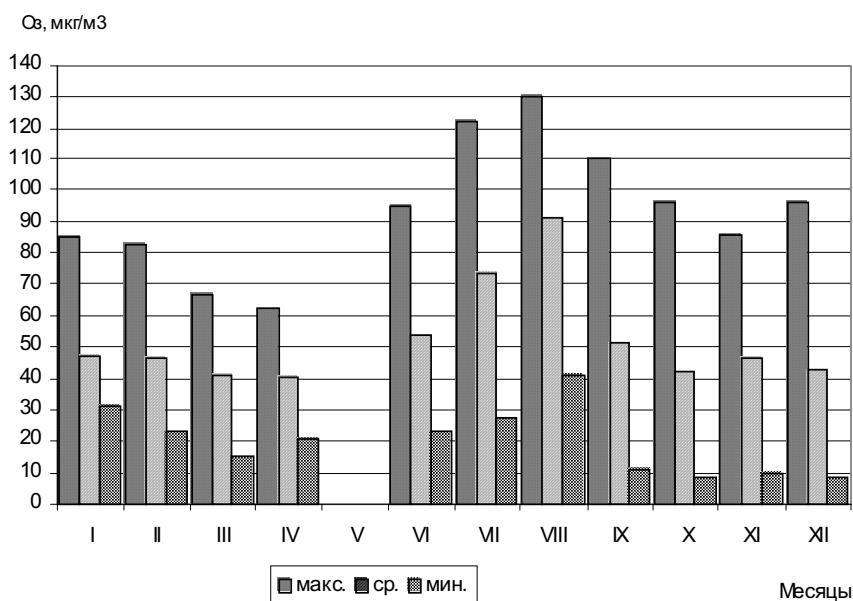


Рис.1. Экстремумы КПО в 2006 г.

непромышленных районах, в которых отсутствуют как локальные источники загрязнения, так и адвекция загрязненных воздушных масс, для характеристики содержания озона целесообразно использовать среднесуточную концентрацию. Для таких районов внутрисуточные колебания уровня озона относительно малы, и, как правило, отношение максимальных (дневных) концентраций к минимальным (ночным) изменяется от 1 до 3. На основании среднесуточных данных рассчитываются среднемесячные концентрации озона, используемые для анализа длительных трендов его фонового содержания (Ровинский и др., 1982).

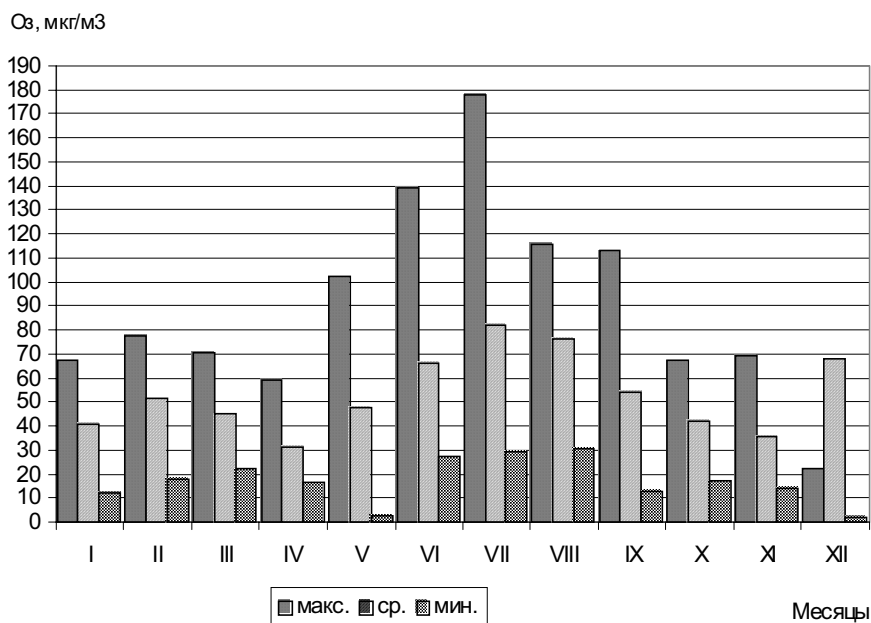


Рис. 2. Экстремумы КПО в 2007 г.

### Сезонные вариации КПО, связь с метеопараметрами

При проведении фоновых измерений озона и оценке тенденций изменения его уровня при долгопериодных измерениях необходим совместный анализ результатов измерений озона и синоптической ситуации (Ровинский и др., 1982).

Приведенные данные (рис. 1, 2) свидетельствуют о том, что КПО на станции фонового мониторинга имеет явно выраженную сезонную изменчивость. Максимальные среднемесячные значения были достигнуты в июле-августе 2006 г. (74,0 мг/м³ и 91 мг/м³ соответственно), и в те же месяцы 2007 г. (82,0 мг/м³ и 77 мг/м³ соответственно). Минимальные среднемесячные значения в 2006 г. наблюдались в октябре и декабре (42,0 мг/м³ и 42,4 мг/м³ соответственно), а в 2007 г. – в ноябре и январе (36,0 мг/м³ и 41 мг/м³) (табл.1). Положительная

связь максимальных концентраций озона и температуры воздуха свидетельствует в пользу фотохимических процессов, приводящих к образованию озона, т.к. скорость элементарных реакций фотохимического образования озона экспоненциально увеличивается с ростом температуры (рис. 3). Самые высокие концентрации приземного озона наблюдались: в 2006 г. – 27 июля (122 мг/м³), 19 августа (130 мг/м³), а в 2007 – 18 июня (139 мг/м³) и 4 июля (178 мг/м³) – в ясные безветренные дни.

Таблица 1. Среднемесячные и экстремальные КПО в 2006–2007 гг. (мг/м³)

Месяц	макс.		сп.		мин.	
	2006	2007	2006	2007	2006	2007
I	85	67	47	41	31	12
II	83	78	47	51	23	18
III	67	71	41	45	15	22
IV	62	59	40	32	21	16
V		102		48		3
VI	95	139	54	66	23	27
VII	122	178	74	82	27	29
VIII	130	116	91	77	41	31
IX	110	113	52	55	11	13
X	96	67	42	42	8	17
XI	86	69	47	36	10	14
XII	96	68	42	22	8	2

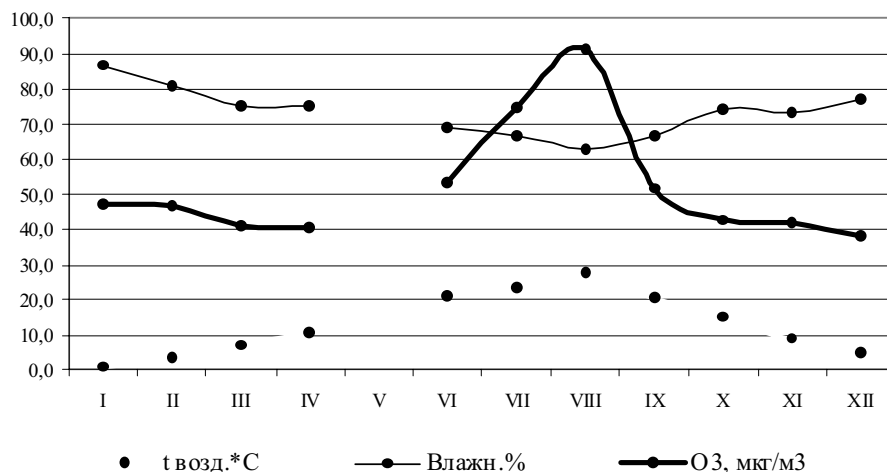


Рис. 3. Среднемесячные значения температуры и влажности воздуха и КПО в 2006 г.

Таблица 2.  
Коэффициенты корреляции КПО с метеопараметрами в 2006 г.

Ме-сяц	Корреляция по	
	температуре	влажности
1	-0,063	-0,198
2	-0,295	-0,262
3	0,217	-0,258
4	0,146	-0,003
7	0,594	-0,496
8	0,725	-0,568
9	0,397	-0,664
10	0,553	-0,586
11	0,272	-0,712
12	0,389	-0,391

Самые низкие значения отмечались осенью: в 2006 г. 17 октября (8 мкг/м<sup>3</sup>) и 28 ноября (10 мкг/м<sup>3</sup>), а в 2007 г. – 18 мая (3 мкг/м<sup>3</sup>) и 13 декабря (2 мкг/м<sup>3</sup>). В эти дни был туман, влажность воздуха составляла 85% в 2007 г. и 90% в 2006 г. (табл. 1).

Более низкие минимальные концентрации озона наблюдались в октябре и декабре 2006 г., а в 2007 г. – в январе и в мае (рис. 1, 2).

Влияние метеорологических процессов на озон в приземном слое можно оценить, исследуя связи между концентрацией при-

земного озона и основными метеопараметрами. В ряде работ ранее исследовались связи КПО с такими метеорологическими параметрами, как температура воздуха, суточный перепад температур, влажность, давление, скорость ветра, вертикальный градиент температуры (Feister U., Balzer, 1991; Davies et al., 1992; Cox, Chu Shao-Hang, 1993; Звягинцев, 1995; Darpeng Xu et al., 1996; Flaum et al., 1996). Наибольшее влияние на КПО среди перечисленных факторов оказывает температура воздуха. Этому можно найти физическое объяснение. Так, температура воздуха влияет на скорости химических реакций, а также на эмиссию в атмосферу многих предшественников озона биогенного происхождения, таких как изопрен и монотерпены. Характер связи между КПО и температурой воздуха по данным измерений в США меняется в течение года (Darpeng Xu et al., 1996). Нами была установлена связь между КПО и такими метеопараметрами, как влажность и температура воздуха. Глубина связи для каждого параметра меняется в течение сезона. Так, корреляция между КПО и температурой воздуха по данным Карадагской станции фоновоего мониторинга является в январе и феврале отрицательной, остальные месяцы года

– положительной и статистически значимой (по уровню доверительной вероятности 0,95). Наибольшие значения коэффициента корреляции были достигнуты летом (июль, август). Небольшая связь наблюдается осенью. Среди других метеофакторов, влияющих на озон, следует выделить влажность воздуха и скорость ветра. Связь КПО с влажностью воздуха является отрицательной. Физический смысл этой зависимости заключается в том, что, согласно модельным расчетам (Румянцев, Ролдугин, 1998), озон разрушается в водных каплях, причем скорость разрушения увеличивается с уменьшением размера капель. Механизм “вымывания” озона при повышенном содержании влаги в атмосфере зависит, в частности, от таких параметров, как размер капель и кислотность осадков (Румянцев, Ролдугин, 1998). Характерное время “вымывания” озона уменьшается с уменьшением размера капель. Поэтому разрушение озона должно интенсивнее проходить в тумане, чем в каплях дождя. Следует отметить, что сильный туман наблюдался 17 октября 2006 г., в это время (17<sup>00</sup>) концентрация приземного озона была 8 мкг/м<sup>3</sup>, а 16 октября в 17<sup>00</sup> после дождя КПО составляла 19 мкг/м<sup>3</sup>. Статистически значимой является отрицательная связь КПО с влажностью воздуха. Наиболее сильно эта связь проявляется в осенний период (табл. 2).

Влияние скорости ветра на КПО не является однозначным (Feister, Balzer, 1991). Из физических соображений, усиление скорости ветра увеличивает вертикальное перемешивание воздуха (Тверской, 1962; Магвеев, 1976) и приводит к выравниванию вертикального градиента озона. При этом в случае, если приземный слой воздуха является стоком для озона (вследствие разрушения на подстилающей поверхности или в результате газозофазных химических реакций), то значение КПО с увеличением скорости ветра растет. Если же озон в приземном слое фотохимически генерируется, связь между КПО и скоростью ветра будет отрицательной.

Полученные данные свидетельствуют, что наиболее высокие концентрации озона регистрировались при северном и северо-восточном направлениях переноса воздушных масс. Так, 3 июля 2006 г. концентрация озона при порывах северо-восточного ветра до 16 м/с, составляла 59 мкг/м<sup>3</sup>, а 4, 5 и 6 июля наблюдался интенсивный рост концентрации озона до 116 мкг/м<sup>3</sup> (Лапченко и др., 2006).

### Суточный ход КПО

В отсутствие антропогенных источников загрязнения атмосферы суточные вариации КПО обусловлены внутрисуточной динамикой слоя перемешивания и слоя ночной температурной инверсии вблизи земной поверхности. Ночью под слоем инверсии происходит уменьшение концентрации озона за счет стока на

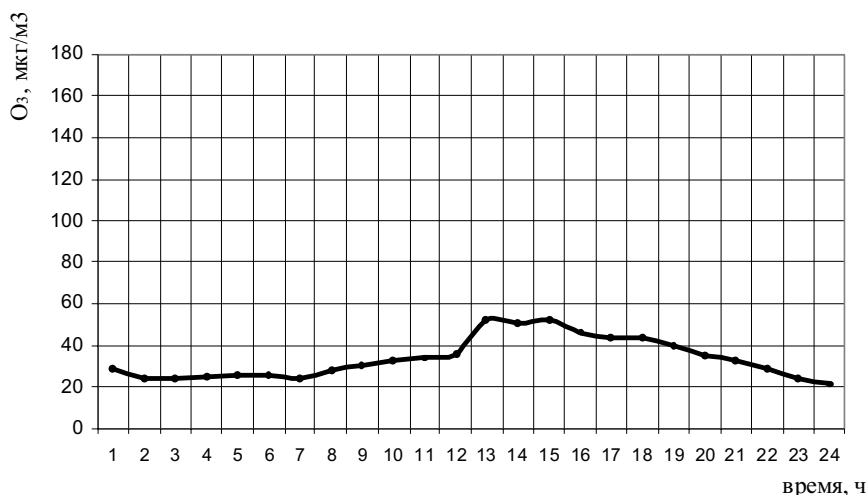


Рис. 4. Суточный ход КПО 20.10.2006 г.

подстилающей поверхности и участия в газофазных реакциях. При разрушении слоя инверсии в утренние часы совместное действие процессов вертикального перемешивания и фотохимических процессов приводит к росту КПО в приземном слое. Наличие антропогенных источников загрязнения атмосферы приводит к активному действию фотохимических процессов в течение дня, что отражается на уровне концентрации озона и амплитуде суточного хода.

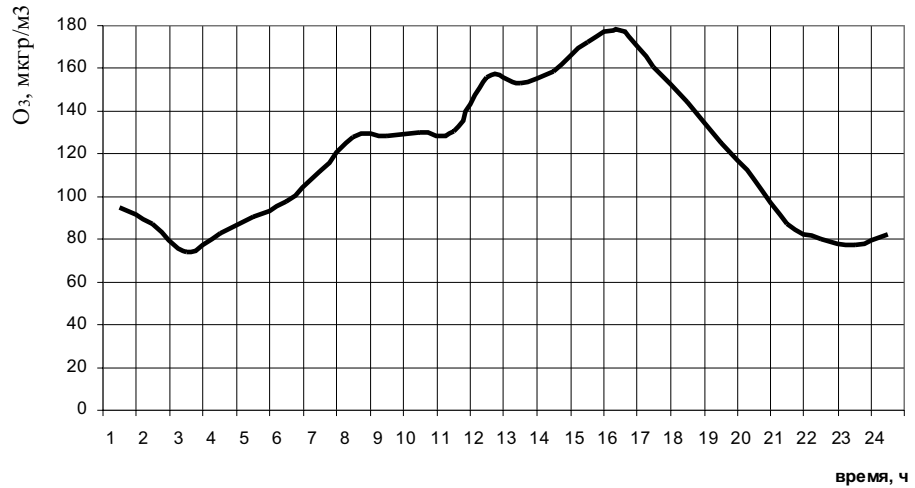


Рис. 5. Суточный ход КПО 04.07.2007 г. (максимальная КПО за 2006–2007 гг.)

Обнаружена хорошая корреляция между изменениями максимальных дневных и минимальных ночных концентраций озона. Это свидетельствует о низком уровне загрязнения атмосферы в районе наблюдений и подтверждается также низким значением отношения максимальной дневной и минимальной дневной концентрации. Максимальные значения суточного хода КПО в 2006–2007 гг. наблюдались в период от 11–12 часов до 15–16 часов (рис. 4, 5). При этом максимум суточного хода КПО, как правило, совпадает с максимумом как температуры воздуха, так и с вероятным уровнем солнечной радиации.

озона не был отмечен. Возможно, это связано с небольшим периодом наблюдений.

Суточные вариации КПО на станции фоновой экологического мониторинга КаПриЗ значительно разнообразнее, чем общепринято даже в районах практически свободных от загрязнений антропогенного происхождения. Единого объяснения механизма формирования приземного озона и его суточного хода пока не найдено и необходимы дальнейшие исследования в этой области.

### Выводы

Амплитуда суточного хода концентрации озона находится в значительной зависимости от времени года. Самые высокие концентрации озона приходится на июль, август, самые низкие – на октябрь и ноябрь. Интенсивный рост среднечасовых концентрации приземного озона наблюдается в 7 часов утра, достигает своего пика с 11–12 до 16 часов и затем постепенно падает. Генерация озона происходит благодаря действию фотохимических источников, что приводит к росту КПО днем и уменьшению ее ночью (рис. 6).

1. Наблюдения в течение 2006–2007 г. показали, что КПО в Карадагском природном заповеднике имеет явно выраженный сезонный ход с максимумом в июле-августе и минимумом осенью.

2. Анализ межсуточных вариаций КПО показал, что во многих случаях они связаны с синоптическими процессами и отражают влияние разных воздушных масс. С переносом воздушных масс из промышленных районов Украины связаны аномалии КПО разных знаков. Объяснением этому может служить с одной стороны то, что окислы азота (один из основных факторов за-

Выделяют два основных типа суточных вариаций фоновой концентрации озона в приземном слое: нормальный суточный ход с дневным максимумом и аномальный, характеризующийся максимумом озона в ночные часы. Аномальный ход связывают, как правило, с усилением вертикального обмена в тропосфере (Ровинский и др., 1982). При измерениях озона на Карадагской станции фоновой экологического мониторинга за период наблюдений аномальный суточный ход природной концентрации

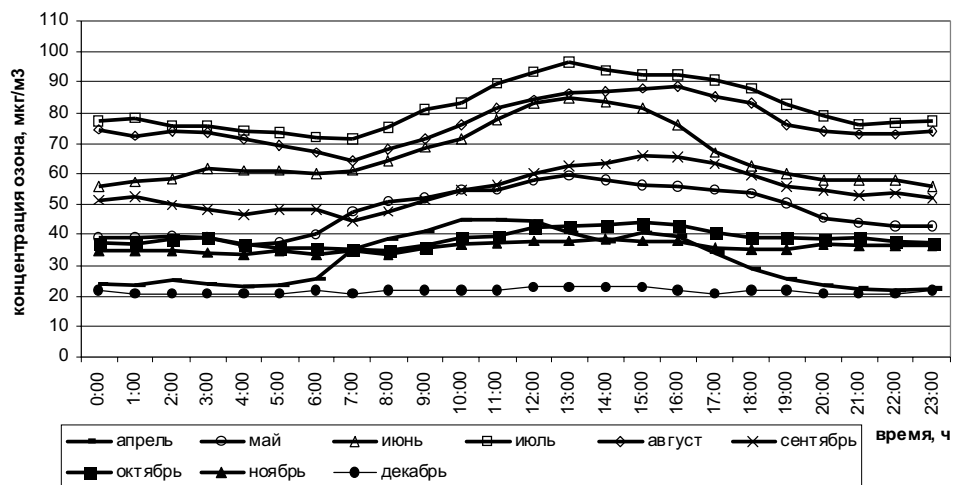


Рис. 6. Сезонные среднечасовые значения КПО в 2007 г.

грязнения атмосферы) могут как разрушать, так и генерировать озон. С другой стороны, решающую роль могут играть местные факторы, такие как интенсивность вертикального переноса и осадки.

3. Обнаружено наличие связей между КПО и основными метеопараметрами (температурой воздуха и влажностью). Глубина этих связей меняется в течение года. Так, температура весной, летом и осенью положительно связана с КПО. Зимой наблюдается небольшая, но статистически значимая отрицательная зависимость. Влажность в течение всего года отрицательно коррелирует с КПО, наибольшие значения коэффициента корреляции наблюдаются осенью.

4. Полученные результаты свидетельствуют о фотохимической природе суточных вариаций КПО в атмосфере района исследований.

### **Литература**

- Звягинцев А.М. (1995): Измерения концентрации приземного озона в г. Долгопрудном в 1991-1993гг. - Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 31 (1): 115-119.
- Лапченко В.А., Лапченко Е.В., Знаменская Л.В. (2006): Мониторинг приземного озона в Карадагском природном заповеднике. - II Міжнар. наук.-практ. конф., Алушта. Харків. 2: 169-174.
- Матвеев Л.Т. (1976): Курс общей метеорологии. Физика атмосферы. Л.: Гидрометеоздат. 1-639.
- Ровинский Ф.Я., Егоров В.И., Першин Ю.Н. (1982): Исследование фоновое содержания озона в приземном слое атмосферы. - Мониторинг фоновое загрязнение природной среды. Л.: Гидрометеоздат. 1: 74-82.
- Румянцев С.А., Ролдугин В.К. (1998): Удаление озона из приземного слоя атмосферы водными каплями. - Метеорология и гидрология. 10: 38-45.
- Тверской П.Н. (1962): Курс метеорологии. Л.: Гидрометеоздат. 1-702.
- Cox W.M., Chu Shao-Hang (1993): Meteorologically adjusted ozone trends in urban areas: A probabilistic approach. - Atmosph. Environ. 27B (4): 425-434.
- Dapeng Xu, Yap D., Taylor P.A. (1996): Meteorologically adjusted ground level ozone trends in Ontario. - Atmosph. Environ. 30 (7): 429-434.
- Davies T., Kelly P.M., Low P.S., Pierce C.E. (1992): Surface ozone concentration in Europe: links with the regional scale atmospheric circulation. - J. Geophys. Res. 97 (D9): 9819-9832.
- Feister U., Balzer K. (1991): Surface ozone and meteorological predictors on a subregional scale. - Atmosph. Environ. 25A: 1781-1790.
- Flaum J.B., Rao S.T., Zurbenko I.G. (1996): Moderating the influence of meteorological conditions on ambient ozone concentrations. - J. of the Air and Waste Management Association. 46: 35-46.