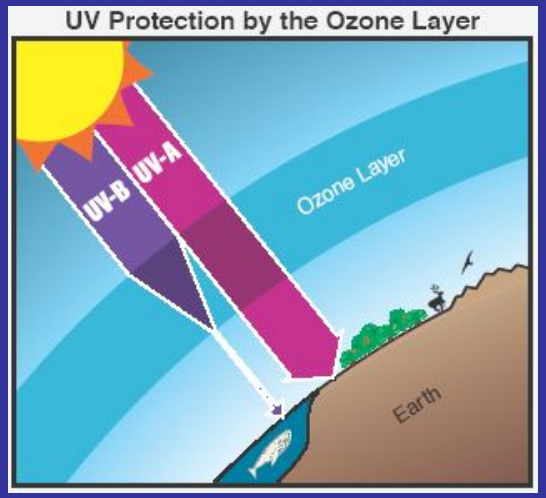
# ОЗОН В АТМОСФЕРЕ

А.М.Звягинцев
Центральная аэрологическая обсерватория
Росгидромета

# Озон – $O_3$




- 1840 – открыт Schoenbein'ом (Швейцария)
- Интерес к озону связан с его уникальными химическими (высокая реактивность) и оптическими свойствами, оказывающими влияние на жизнь на Земле.

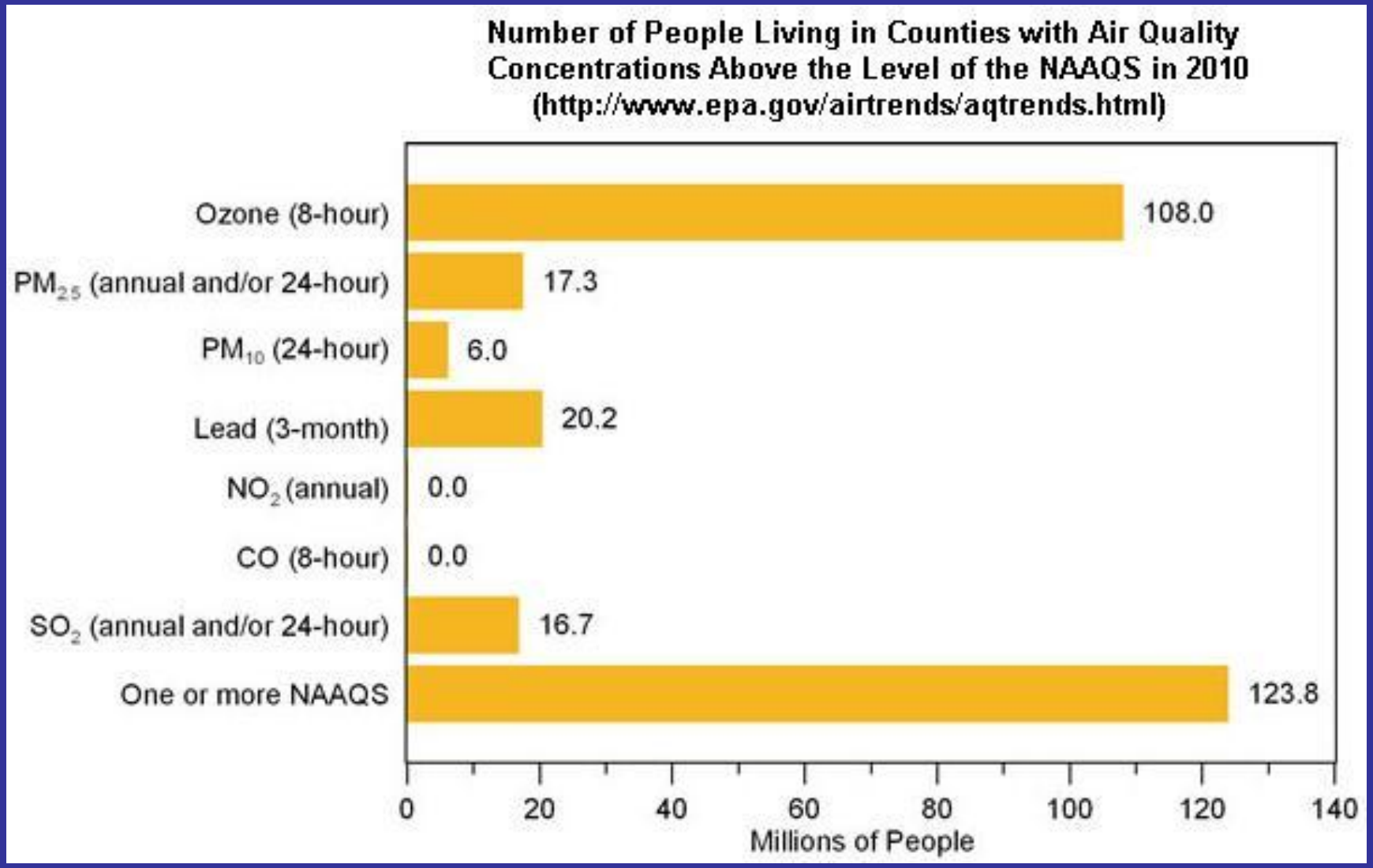
  Озабоченность вызывают:

  1) изменения озонового слоя (стратосферный озон), защищающего Землю от губительного УФ облучения Солнца;

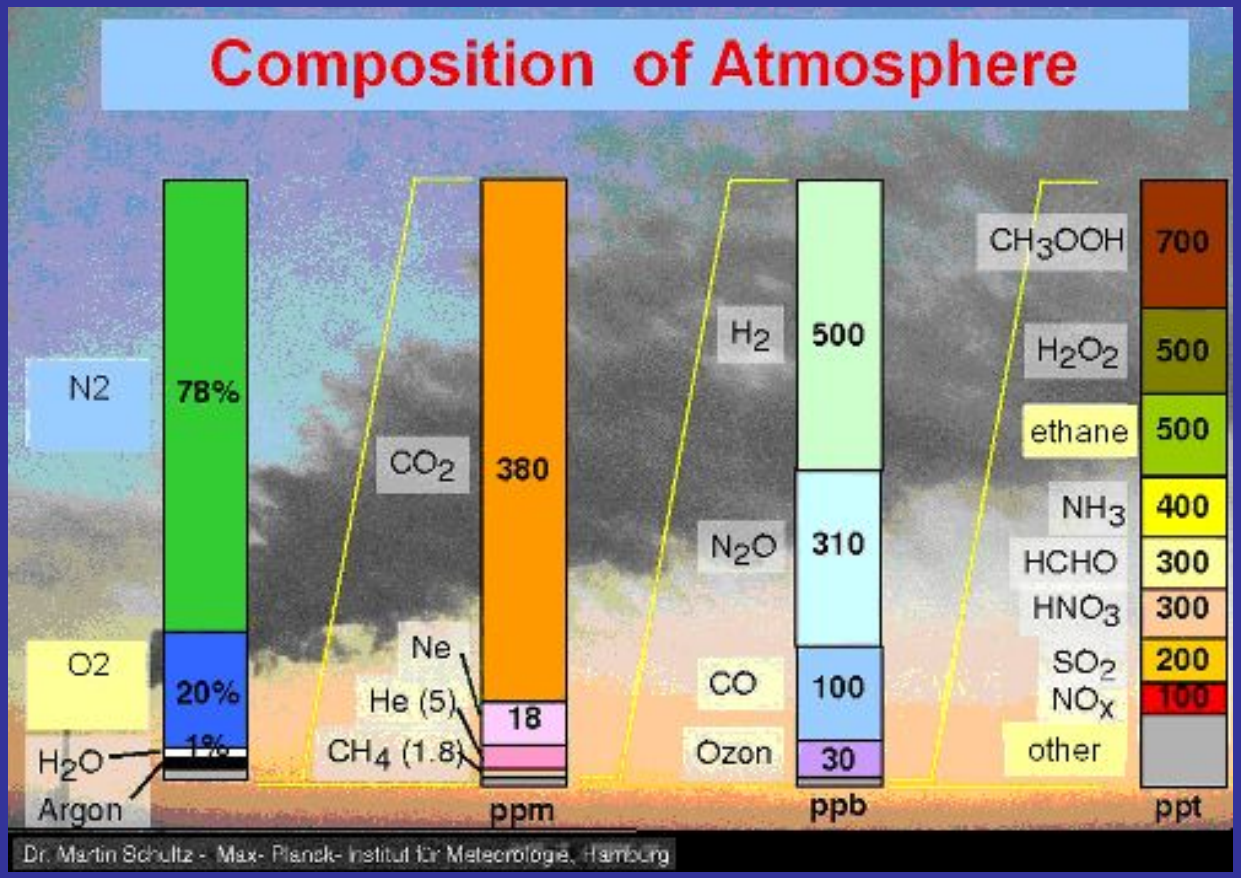
  2) изменения концентраций озона в тропосфере, ведущие к усилению парникового эффекта;

  3) изменения концентраций вредного для здоровья приземного озона, нередки случаи превышения ПДК.
- Озон участвует практически во всех (фото-) химических циклах реакций, определяющих состав атмосферы.

# Число людей в США, живущих в местностях, где в 2010 г. превышались национальные стандарты качества воздуха для различных загрязнителей атмосферы



# СОСТАВ АТМОСФЕРЫ

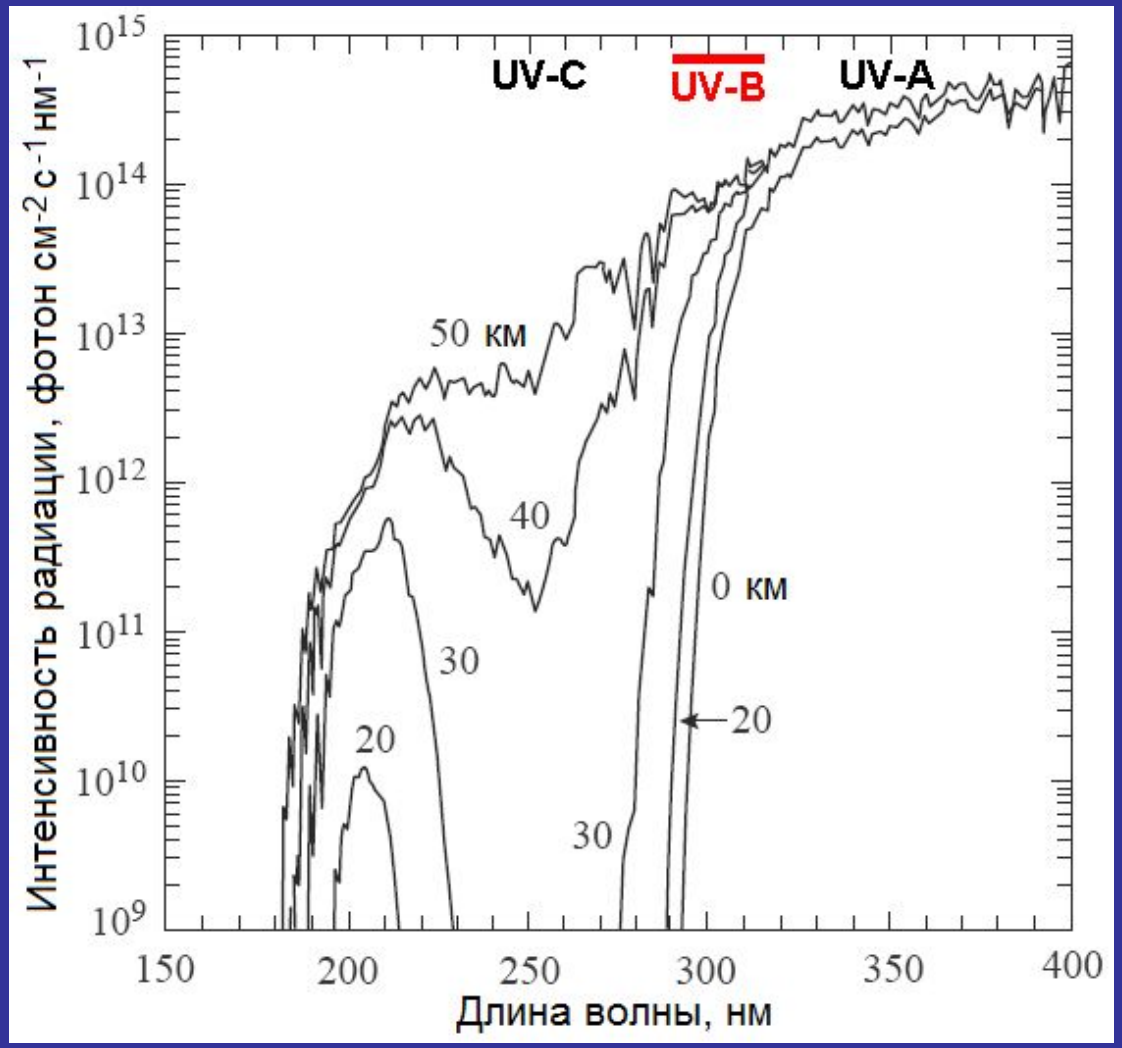


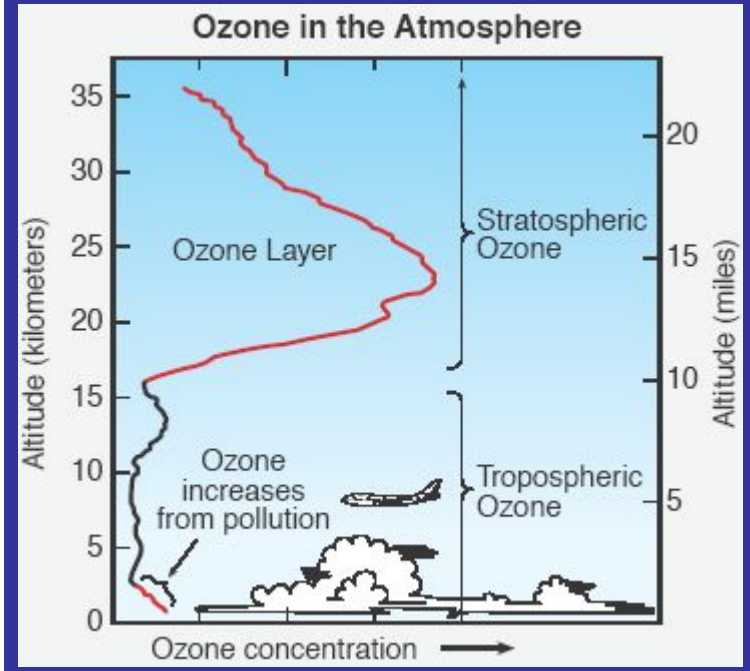

Первичные загрязнители атмосферы: CO, $NO_x$ (оба – образуются при T>800°), $SO_2$, взвешенные частицы (PM2.5, PM10);

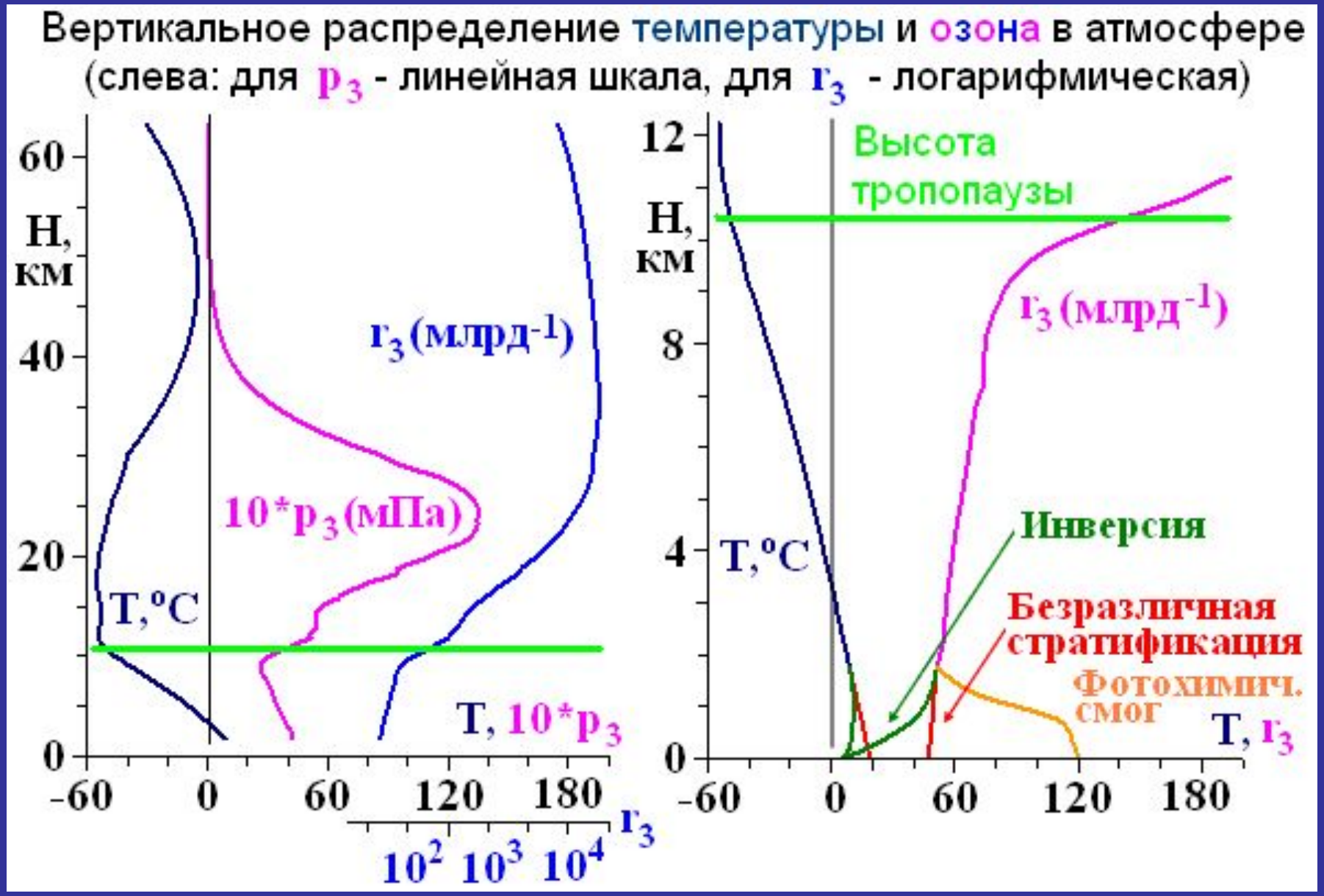
Вторичные загрязнители: озон ($O_3$), ПАН и др. (образуются в фотохимических реакциях в нижней тропосфере при смоге)

Атмосферное давление и плотность атмосферы (1.3 кг/м$^3$ на уровне моря) уменьшаются примерно в 2 раза при подъеме на каждые 5 км высоты

# Интенсивность солнечной радиации на различных высотах в зависимости от длины волны для типичных атмосферных условий при солнечном зенитном угле 30°

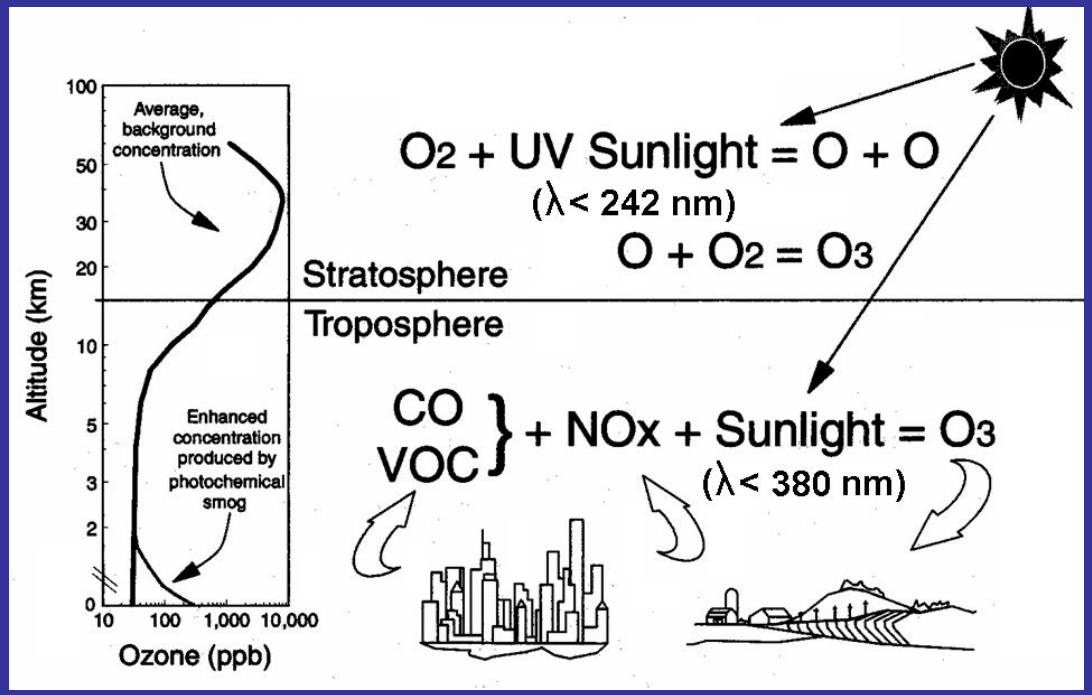


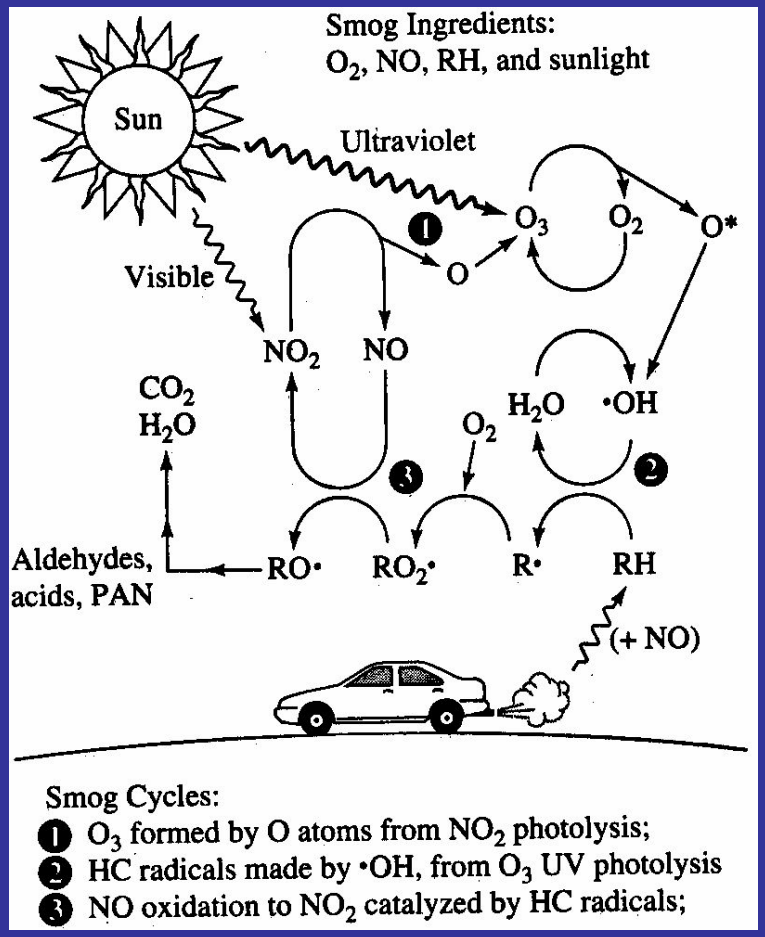






Площадь между вертикальной осью и кривой $p_3$ пропорциональна общему содержанию озона

# Источники и стоки озона




В стратосфере: фотохимическое образование из кислорода, сток – через циклы с NOx, OH и Cl.

В тропосфере: поток из стратосферы, фотохимическое образование с участием NOx и

# Фотохимическое образование озона

$$R1: \; O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O(^1D)$$

$$R2: \; O(^1D) + M \rightarrow O + M$$

$$R3: \; H_2O + O(^1D) \rightarrow 2\,OH$$

$$R4a: \; RH + OH \rightarrow R + H_2O$$

$$R4b: \; R + O_2 \rightarrow RO_2$$

$$R5: \; RO_2 + NO \rightarrow RO + NO_2$$

$$R6: \; RO + O_2 \rightarrow R'CHO + HO_2$$

$$R7: \; HO_2 + NO \rightarrow OH + NO_2$$

$$R7a: \; NO_2 + h\nu \xrightarrow{<400\ nm} NO + O$$

$$R7b: \; O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$$

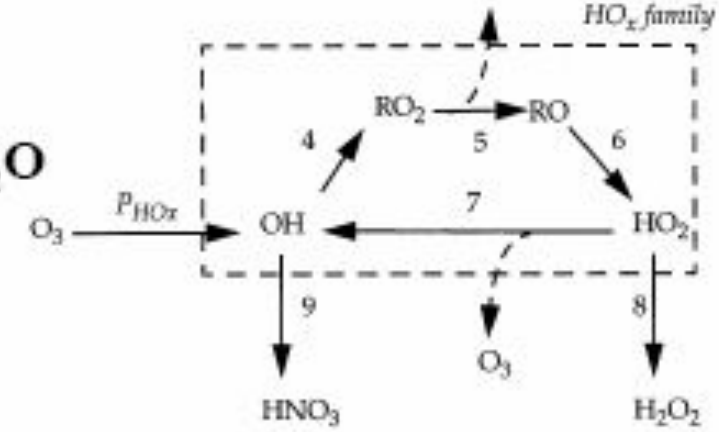
Чистый выход реакций R4-7:

$$RH + 4\,O_2 \rightarrow R'CHO + 2O_3 + H_2O$$

$$R8: \; HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$$

$$R9: \; NO_2 + OH + M \rightarrow HNO_3 + M$$

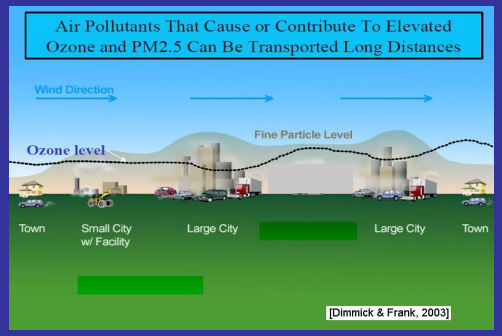
1. Начало: образование $HO_X$ (R1-3)
2. Реакция OH с углеводородом (органическая группа RH): образование перокси-радикала $RO_2$ (R4)
3. Реакция $RO_2$ радикалов с NO и образование $O_3$ совместно с карбонильной группой (R4-7)
4. Прекращение реакций образования озона из-за образования пероксида (R8) при очень малых концентрациях $NO_X$ или $HNO_3$ (R9) при очень больших концентрациях $NO_X$

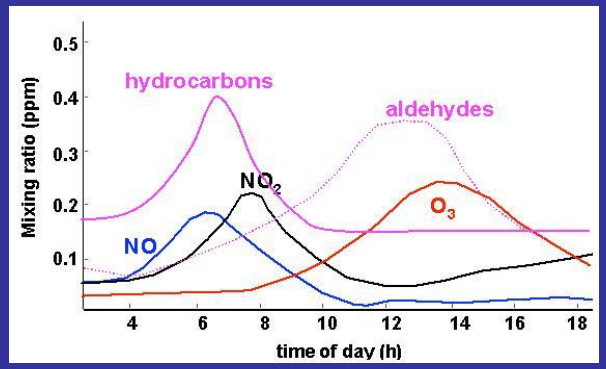


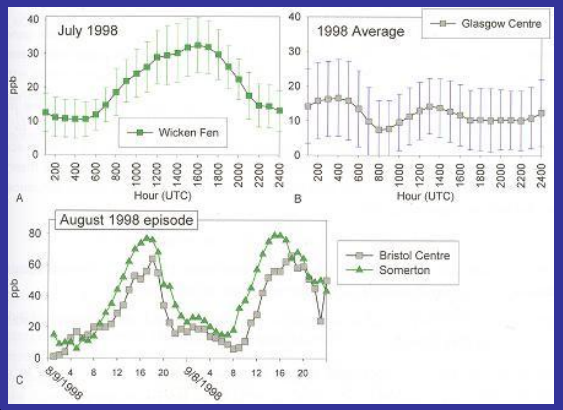

Jacob (1999)

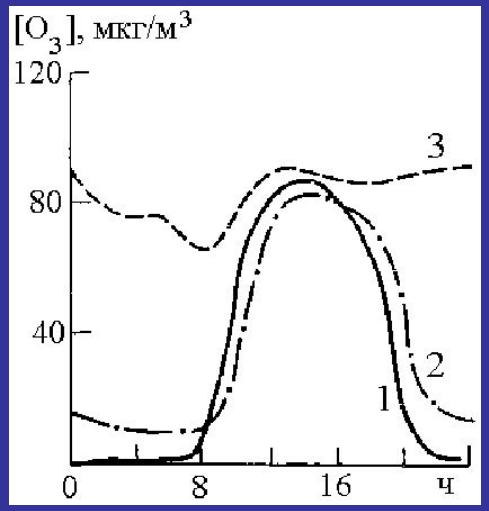
# Приземный озон

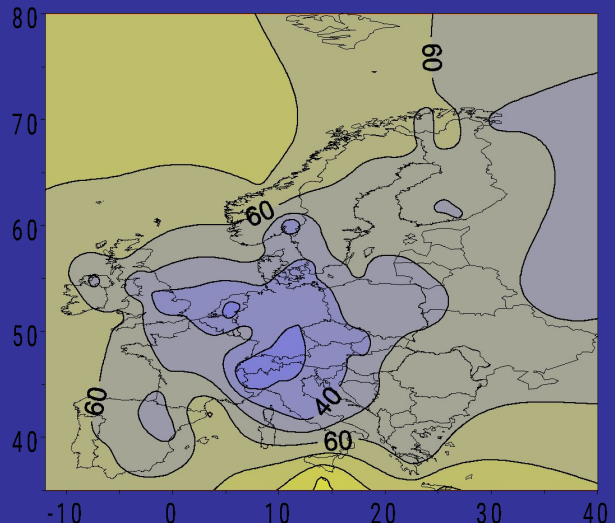
- Самые высокие концентрации озона наблюдаются не в местах выбросов, а на некотором удалении от них. Суточный ход озона в мегаполисах и сельской местности различен. При удалении от земной поверхности суточные колебания становятся слабее. Распределение концентрации озона в Европе в середине дня зимой и летом.

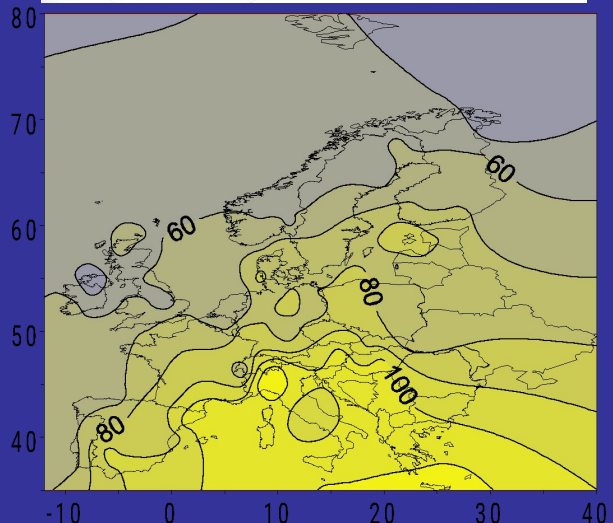


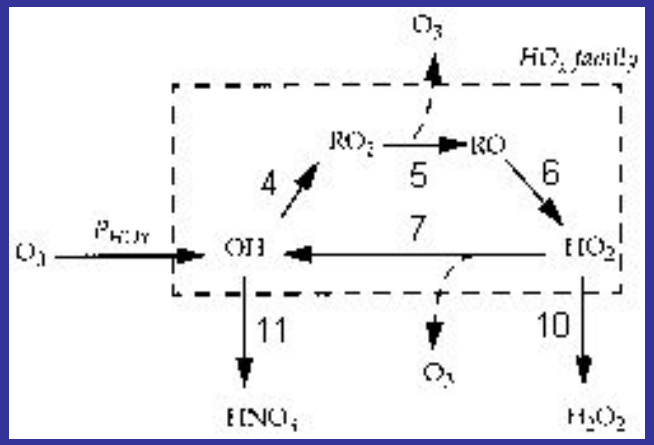



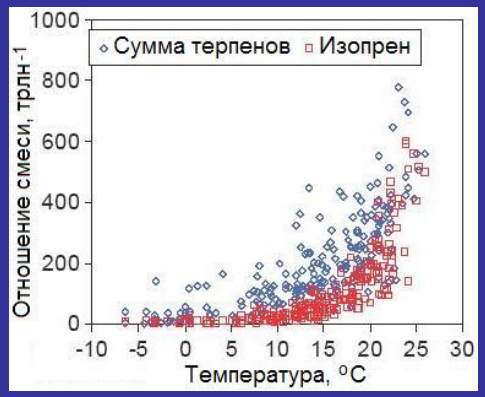



# Приземный озон

Практически все превышения ПДК озона происходят при температуре выше 28 °С и средней скорости ветра в пограничном слое (приземной скорости) не более 5 м $с^{-1}$ (3 м $с^{-1}$). Высокая эффективность фотохимического образования озона достигается при определенном соотношении концентраций оксидов озона и углеводородов (около 1:5)



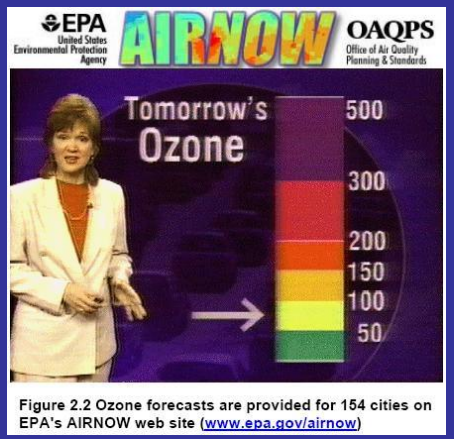
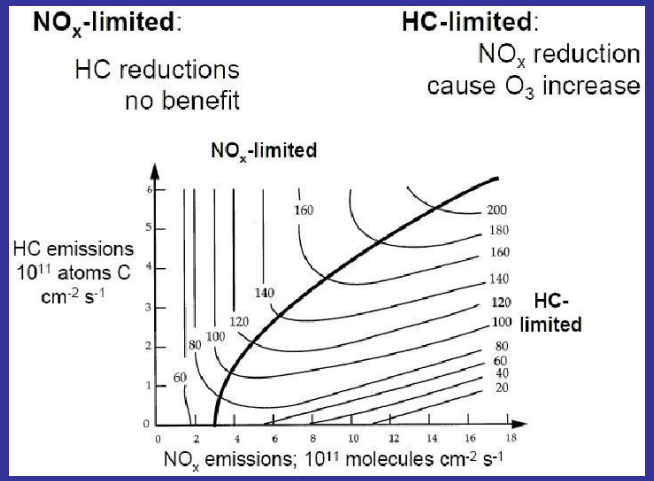
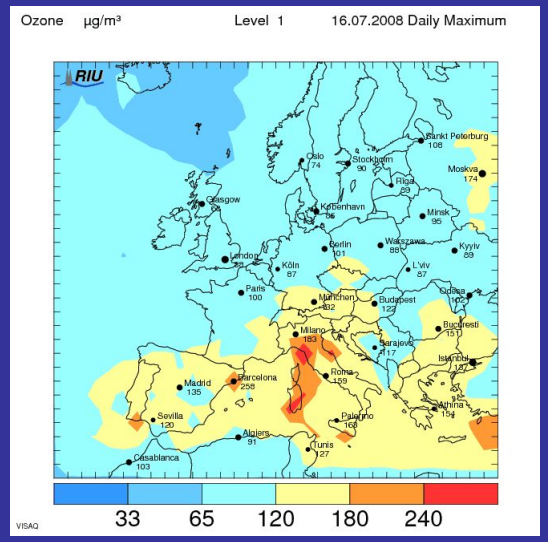
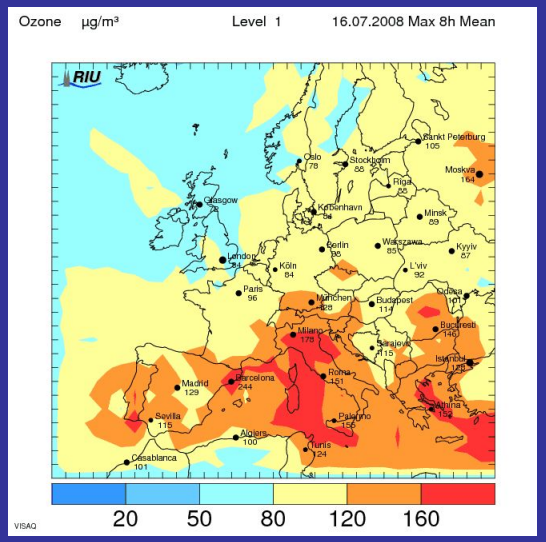



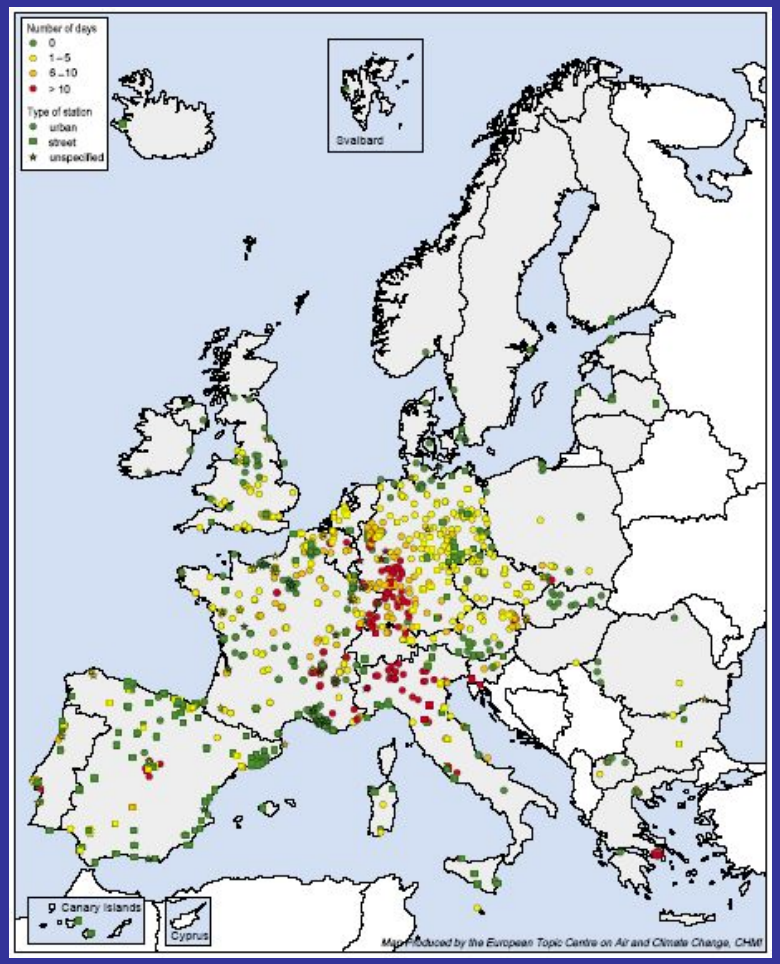

Figure 2.2 Ozone forecasts are provided for 154 cities on EPA's AIRNOW web site (www.epa.gov/airnow)



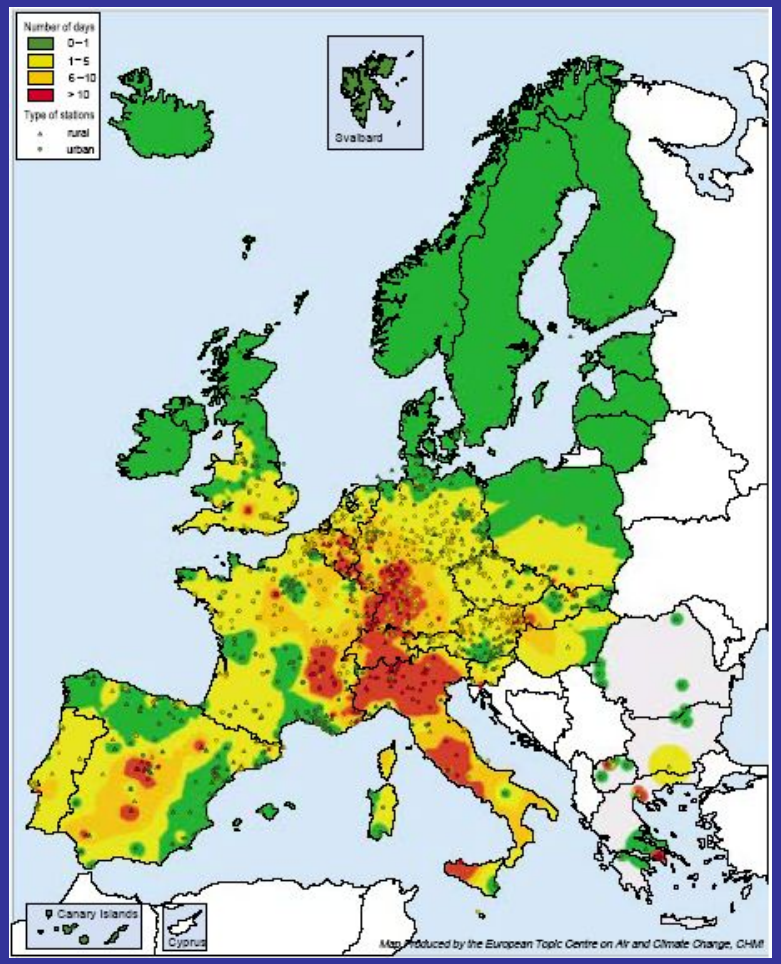



# ЧИСЛО ПРЕВЫШЕНИЙ ИНФОРМАЦИОННОГО ПОРОГА 180 мкг/м$^3$ летом 2003 г. в Европе




Number of exceedances of the threshold value for the information of the public (one-hour ozone concentration > 180 µg/m3) observed at urban/street stations and stations of unspecified type in the EU and other countries, summer 2003 (April–August)




Number of exceedances of the threshold value for the information of the public (one-hour ozone concentration > 180 µg/m3) observed at rural and urban background stations, summer 2003 (April–August), interpolated using inverse distance

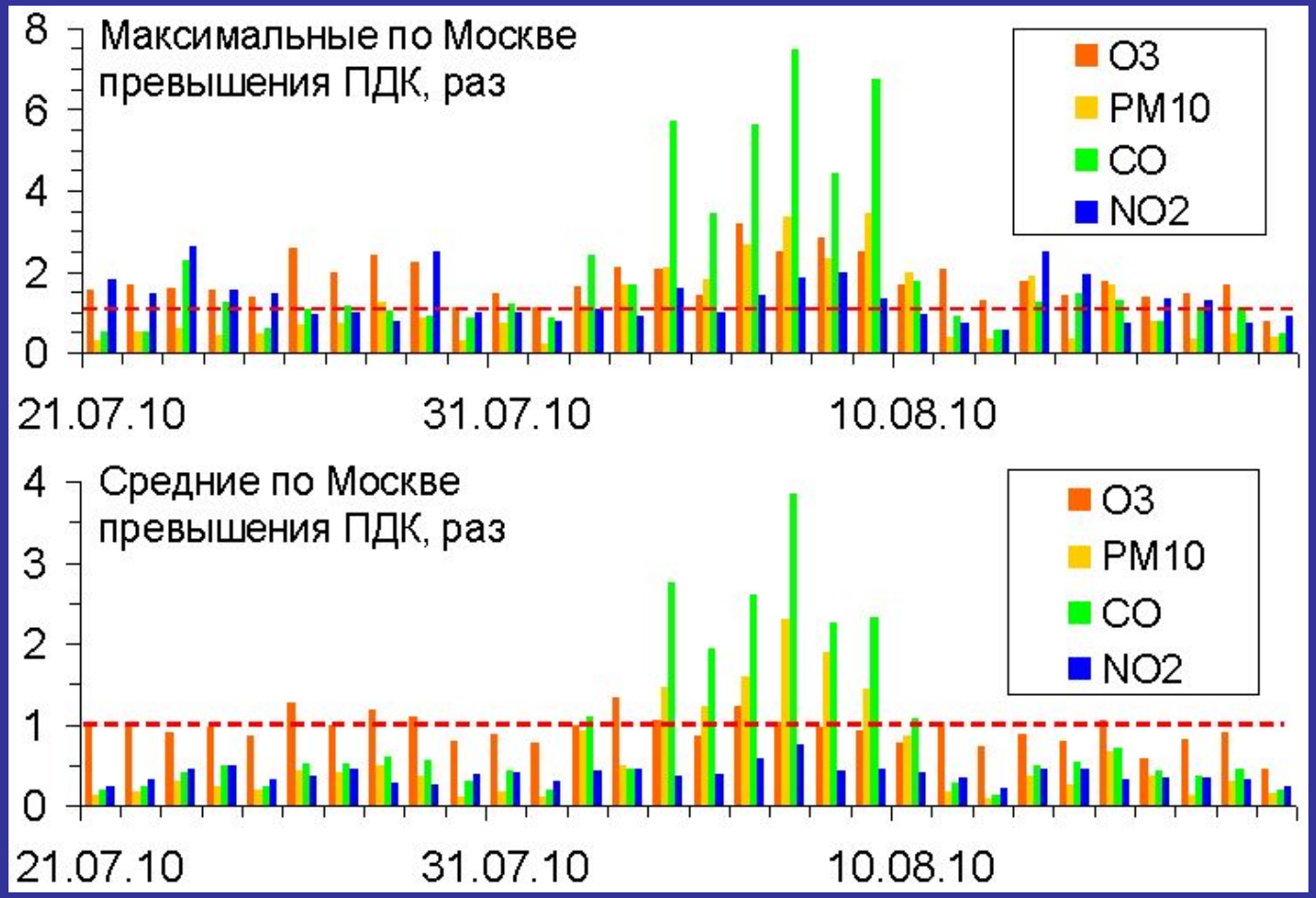
# Предельно допустимые концентрации (ПДК, мкг $м^{-3}$) основных загрязняющих веществ в атмосферном воздухе в РФ, ВОЗ, ЕС и США

| Вещество | РФ | ВОЗ | ЕС | США |
|---|---|---|---|---|
| O3 (1) | 160 /0.4 | 100 /8 | 180/1; 240/1 | 150 /8 |
| PM10 (3) | 500 /0.4;<br>150 /24 | 50 /24 | 50 /24 | 150 /24 |
| CO (4) | $5*10^3$ /0.4 | $10^4$ /8 | $10^4$ /8 | $10^4$/8; $4*10^4$/1 |
| NO (3) | 400 /0.4 | | | |
| NO2 (2) | 200 /0.4 | 200 /1 | 200 /1 | 100 /1год |

В скобках после «вещества» приведен его класс опасности. Число после знака «/» обозначает число часов, за которое производится усреднение. По ГОСТ 12.1.007 $O_3$ входит в класс 1 чрезвычайно опасных веществ (где 3,4-бенз(α)пирен, тетраэтилсвинец, ртуть, фосген и др.).

# Отношения разовых концентраций малых газовых составляющих атмосферы в воздухе Москвы к ПДК (по данным ГПУ «Мосэкомониторинг»)

Данные наблюдений на станциях ГПУ «Мосэкомониторинг» постоянно размещаются на сайте mosecom.ru; данные наблюдений на станции Долгопрудный были размещены на сайте Росгидромета - meteorf.ru

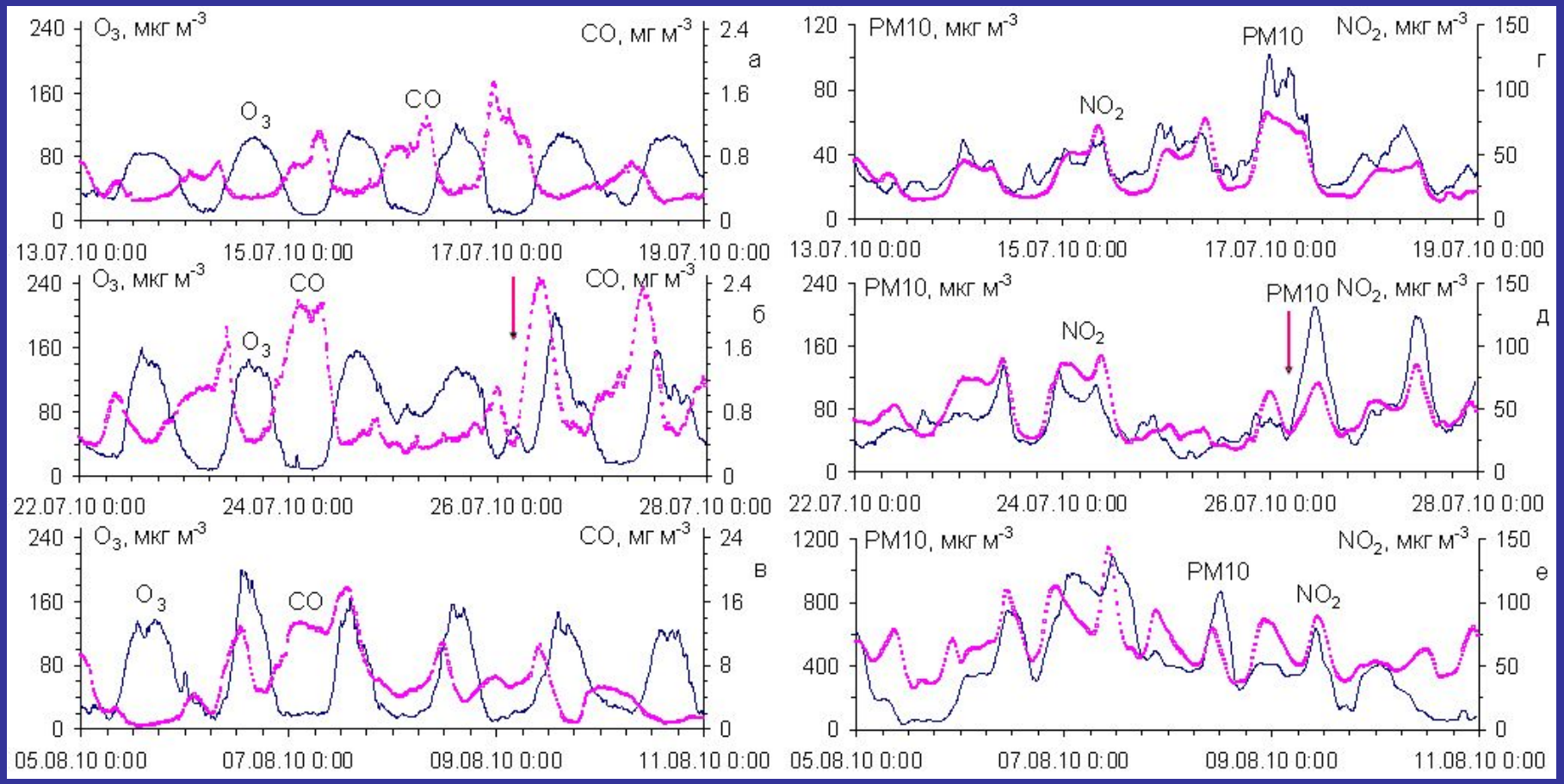


# В день на фото справа в Москве наблюдались одни из самых высоких концентраций озона

(Ясенево, ул. Айвазовского: слева - 17 июня 2010, 20:22; справа - 7 августа 2010, 17:05

# Временной ход концентраций озона, CO, PM10 и $NO_2$, средних по всем станциям ГПУ «Мосэкомониторинг»

Для озона и $NO_2$ шкала везде одинаковая, для PM10 и CO - различная



# ВЛИЯНИЕ ОЗОНА и PM 10 НА ЗДОРОВЬЕ

Исходя из того, что «увеличение ежедневной смертности в диапазоне 0,3-0,5% происходит на каждые 10 мкг/м$^3$ прироста концентрации в усредненной за 8 часов концентрации выше расчетного базисного уровня 70 мкг/м$^3$» [WHO. Air Quality Guidelines: Global Update 2005. Particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. – WHO. 2006. 484 p.], среднего числа смертей в Москве 320 в сутки и хода средней за 8 ч концентрации озона такой, какая наблюдалась на ст. Долгопрудный, получим, что в период с 19 июля по 19 августа 2010 г. добавочная смертность населения только за счет повышенных концентраций озона составила от 340 до 570 человек, что близко к аналогичным показателям в Англии и Франции летом 2003 г.

Еще большую долю в повышение смертности летом 2010 г. внесли и высокие концентрации PM10. Среднесуточная «концентрация (PM10) 150 мкг $м^{-3}$ может соответствовать примерно 5 % увеличению ежедневной смертности, … а уровень, составляющий 100 мкг $м^{-3}$, ассоциируется с приблизительно 2,5 % увеличением ежедневной смертности» [там же]. Соответствующий расчет, использующий среднесуточные концентрации, средние по всем наблюдательным станциям ГПУ «Мосэкомониторинг», приводит приблизительно к 930 дополнительным случаям общей смертности, причем около 690 из них – в период с 4 по 9 августа. Это значительно больше, чем рассчитано по результатам тепловой волны в центре ЕТР летом 2002 г.

Stedman J.R. The predicted number of air pollution related deaths in the UK during the August 2003 heatwave // Atmos. Environ. 2004 V. 38. P. 1087-1090.
Fischer et al. Air pollution related deaths during the 2003 heat wave in the Netherlands // Atmos Environ. 2004. V. 38. P. 1083-1085.
Filleul et al. The relation between temperature, ozone and mortality in nine French cities during the heat wave of 2003 // Environmental Health Perspectives. 2006. V. 114. P. 1344-1347.

# НЕКОТОРЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В России на территориях южнее 60° с.ш. эпизодически наблюдаются концентрации приземного озона, превышающие предельно допустимые. Эпизоды наблюдаются при неблагоприятных метеорологических условиях: в малоподвижных атмосферных массах (скорость ветра не более 3 м/с) при высоких температурах (более 28 °С). В Московском регионе концентрации озона, превышающие ПДК, начали наблюдаться с конца 1990 г.г.; наибольшие концентрации наблюдались в период лесных и торфяных пожаров 2002 и 2010 г.г. Уровни озона в Московском регионе в 2010 г. превышали уровни, когда-либо наблюдавшиеся в странах ЕС и, несомненно, оказали значительное негативное влияние на здоровье жителей, приведя, в частности, к дополнительной смертности населения.