

# 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.

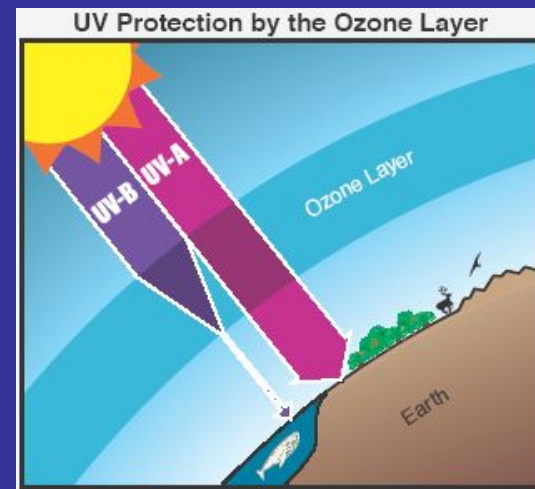
Озабоченность вызывают:

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

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

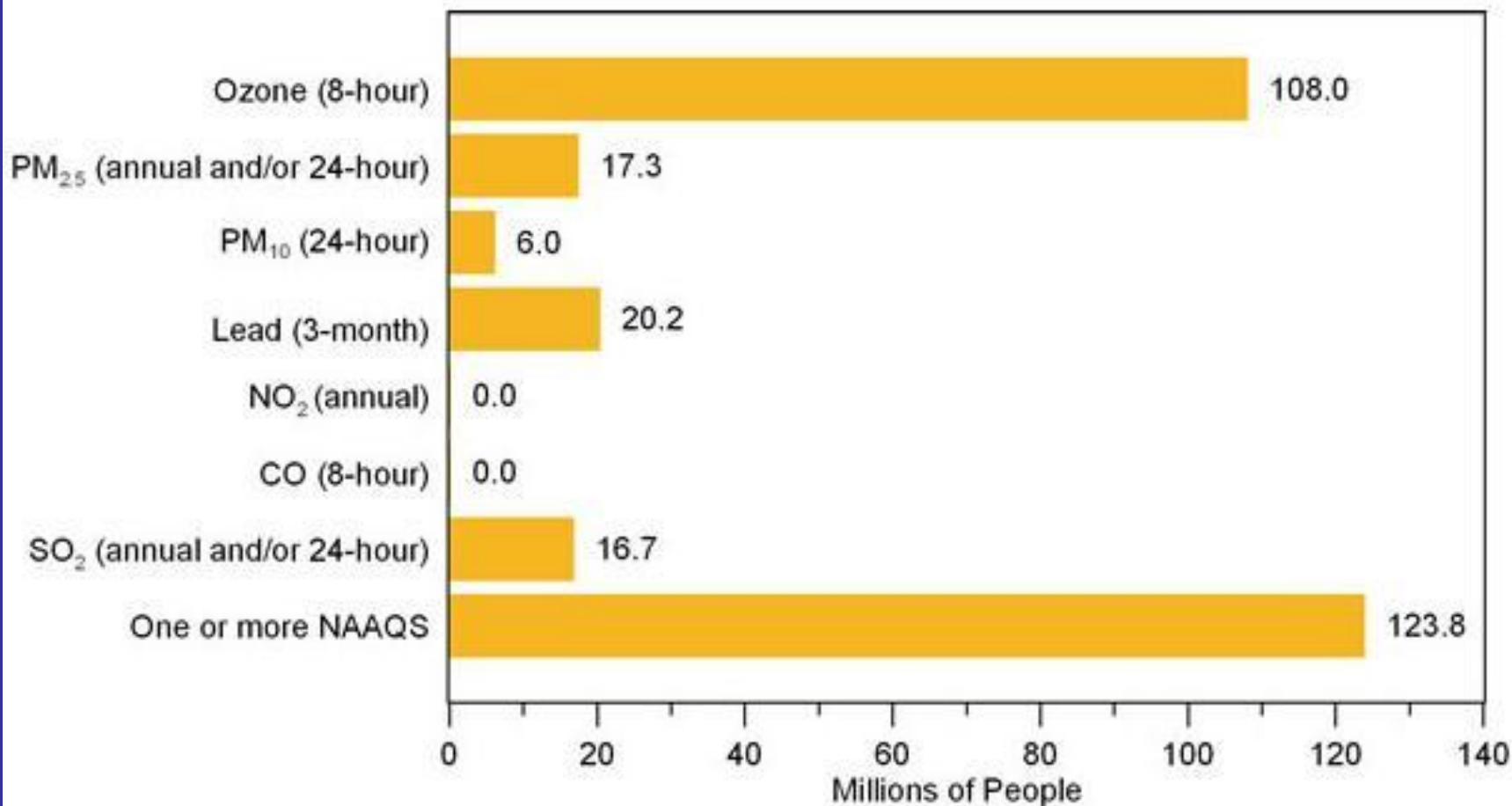
3) изменения концентраций вредного для здоровья приземного озона, нередко случаи превышения ПДК.

- Озон участвует практически во всех (фото-) химических циклах реакций, определяющих состав атмосферы.

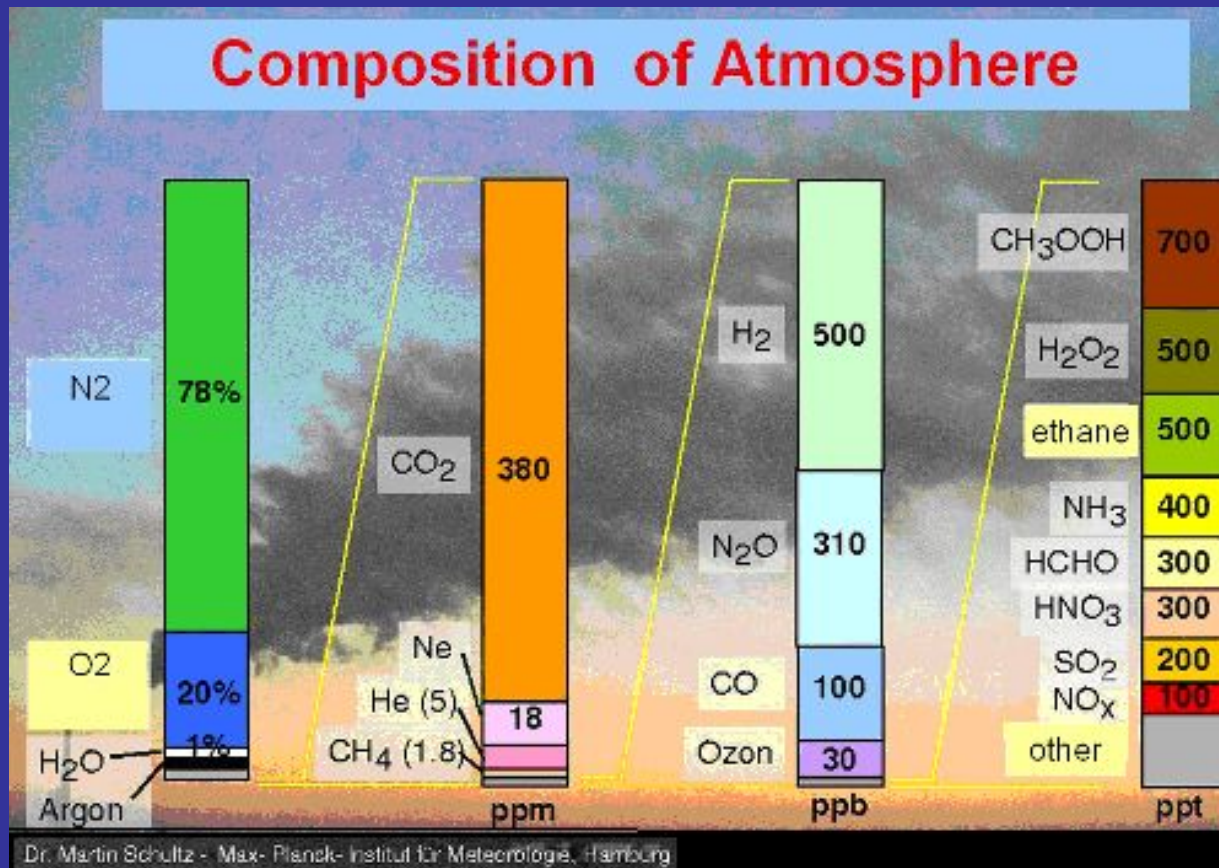


# Число людей в США, живущих в местностях, где в 2010 г. превышались национальные стандарты качества воздуха для различных загрязнителей атмосферы

Number of People Living in Counties with Air Quality Concentrations Above the Level of the NAAQS in 2010  
(<http://www.epa.gov/airtrends/aqtrends.html>)



# СОСТАВ АТМОСФЕРЫ

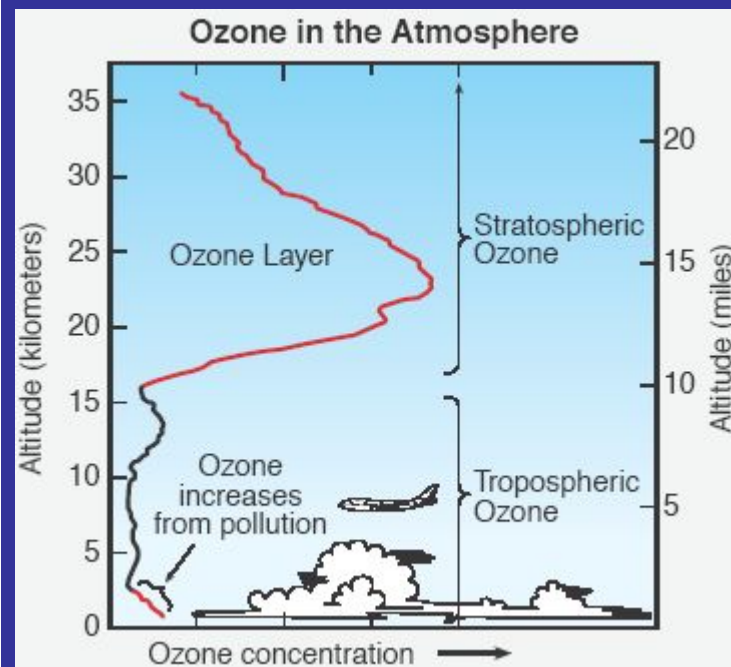
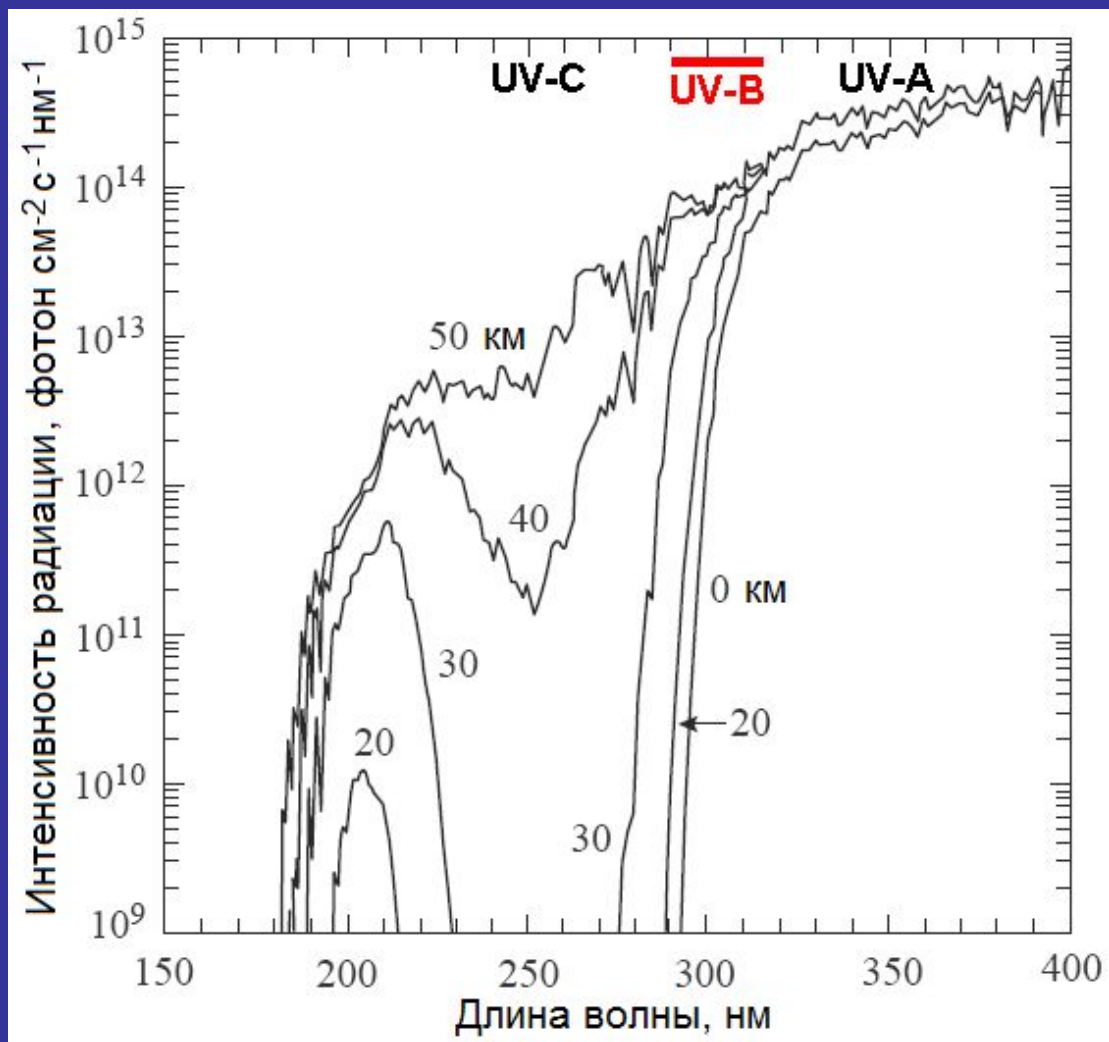


Первичные загрязнители атмосферы: CO, NO<sub>x</sub> (оба – образуются при T > 800°), SO<sub>2</sub>, взвешенные частицы<sup>x</sup> (PM2.5, PM10);

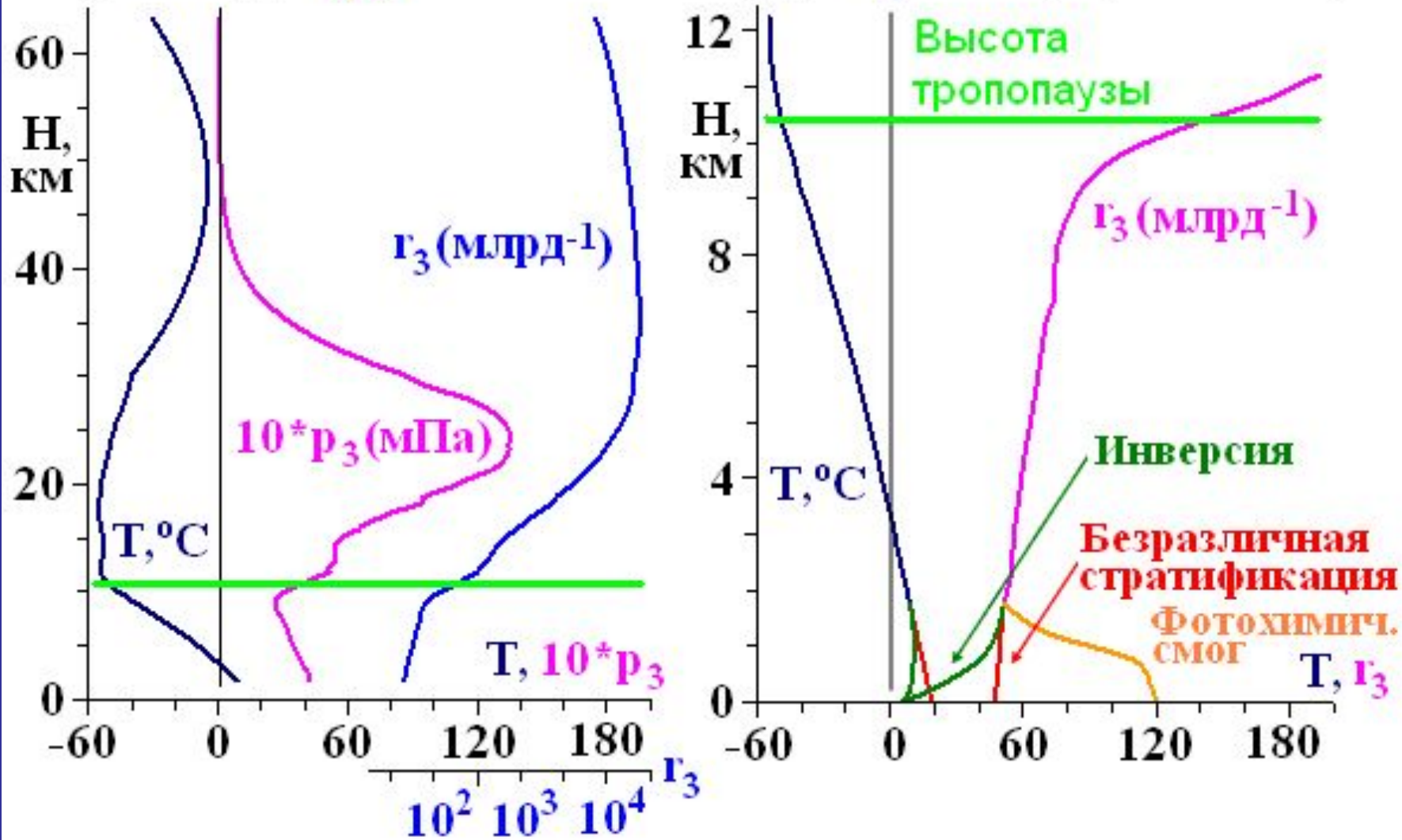
Вторичные загрязнители: озон (O<sub>3</sub>), ПАУ и др. (образуются в фотохимических реакциях в нижней тропосфере при смоге)

Атмосферное давление и плотность атмосферы (1.3 кг/м<sup>3</sup> 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 $30^\circ$

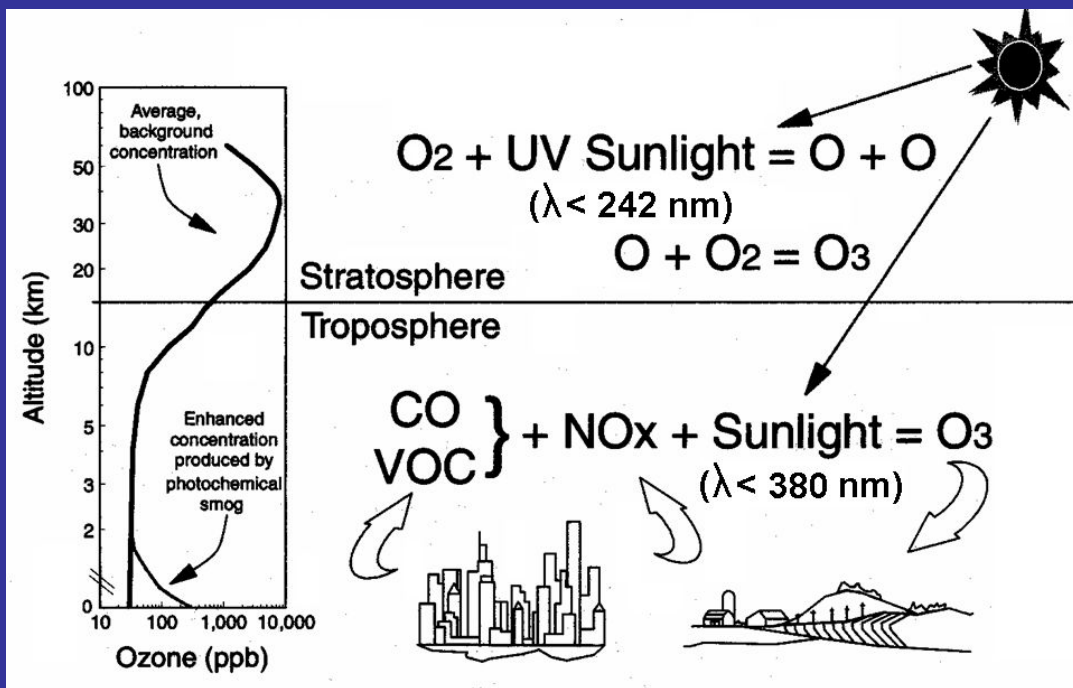


Вертикальное распределение температуры и озона в атмосфере  
(слева: для  $p_3$  - линейная шкала, для  $\Gamma_3$  - логарифмическая)



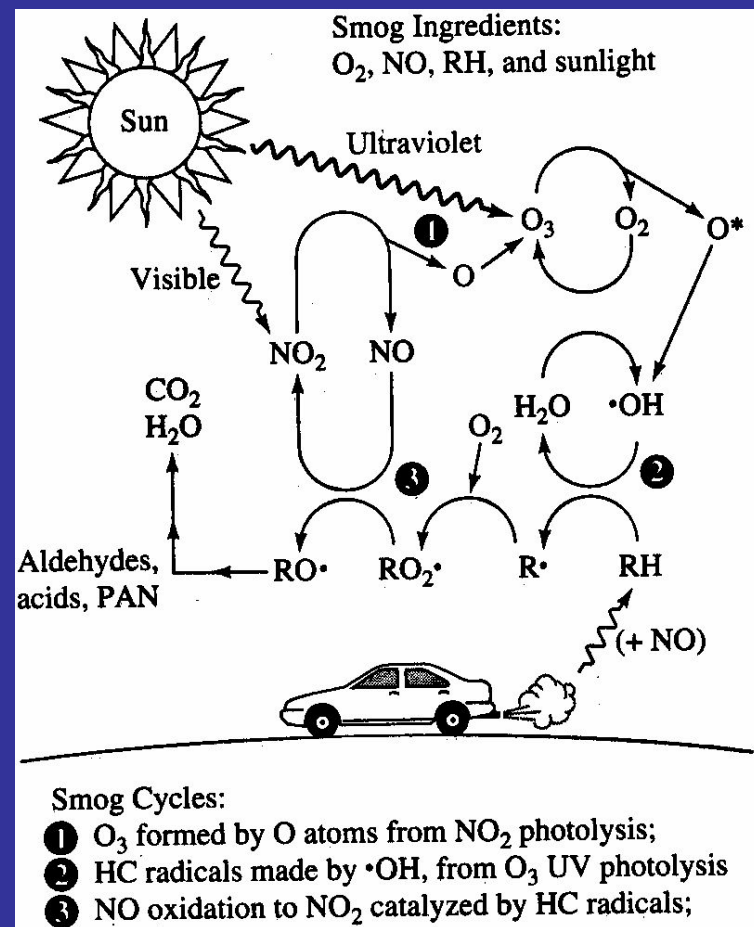
Площадь между вертикальной осью и кривой  $p_3$  пропорциональна общему содержанию озона

# Источники и стоки озона

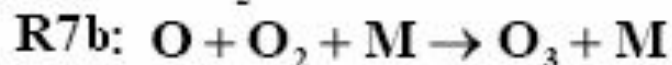
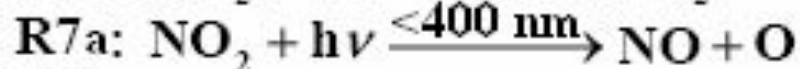
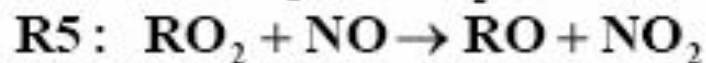
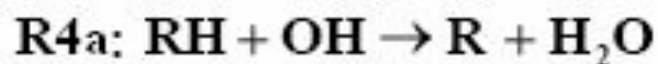
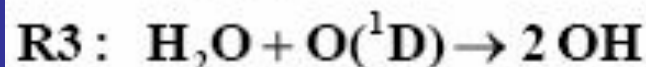
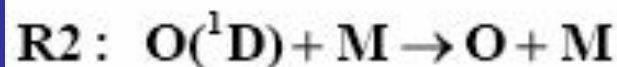
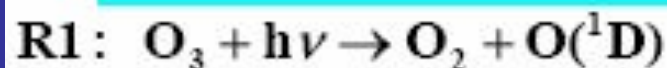


В стратосфере: фотохимическое образование из кислорода, сток – через циклы с NO<sub>x</sub>, OH и Cl.

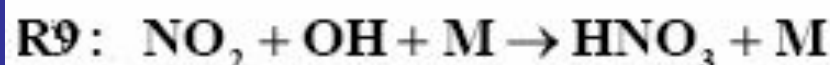
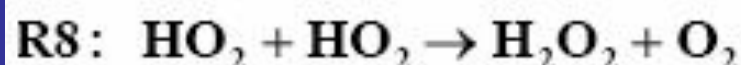
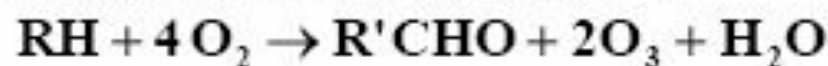
В тропосфере: поток из стратосферы, фотохимическое образование с участием NO<sub>x</sub> и



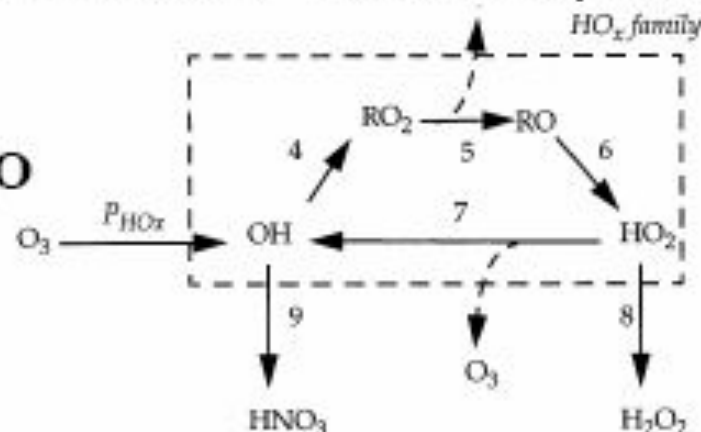
# Фотохимическое образование озона



Чистый выход реакций R4-7:



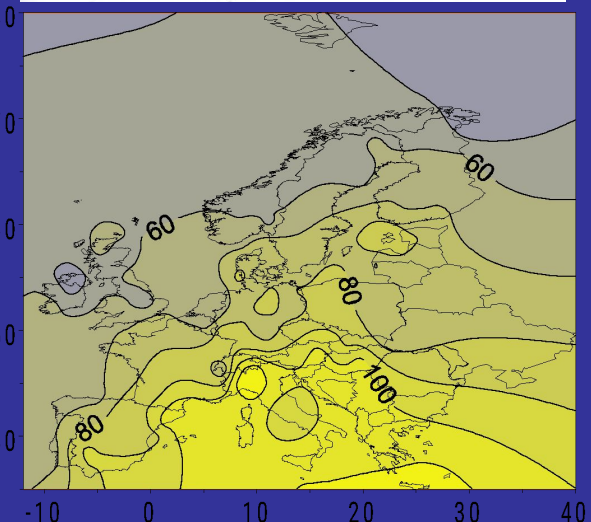
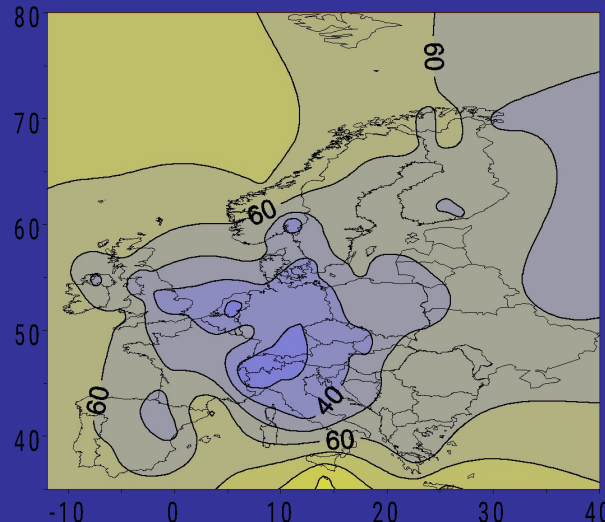
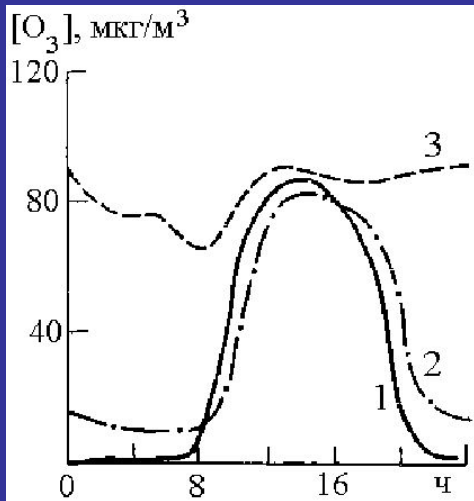
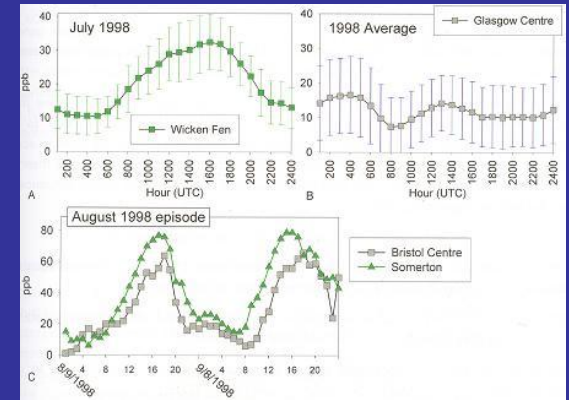
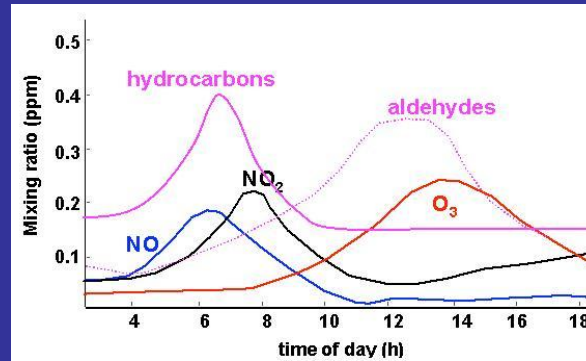
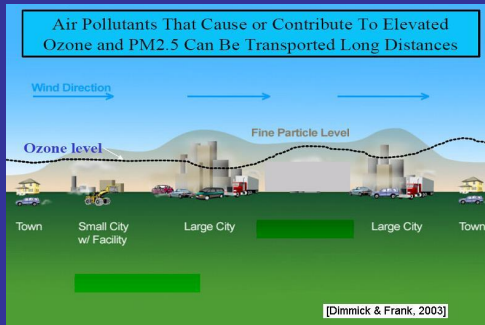
1. Начало: образование  $\text{HO}_x$  (R1-3)
2. Реакция  $\text{OH}$  с углеводородом (органическая группа  $\text{RH}$ ): образование перокси-радикала  $\text{RO}_2$  (R4)
3. Реакция  $\text{RO}_2$  радикалов с  $\text{NO}$  и образование  $\text{O}_3$  совместно с карбонильной группой (R4-7)
4. Прекращение реакций образования озона из-за образования пероксида (R8) при очень малых концентрациях  $\text{NO}_x$  или  $\text{HNO}_3$  (R9) при очень больших концентрациях  $\text{NO}_x$





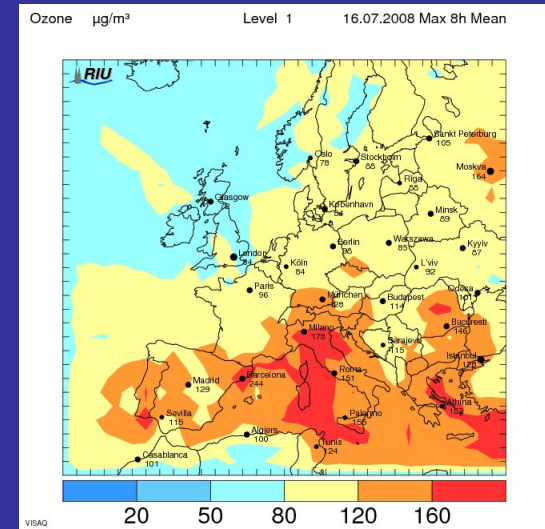
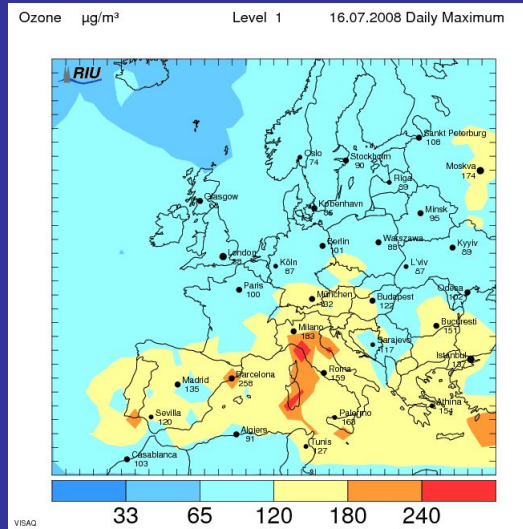
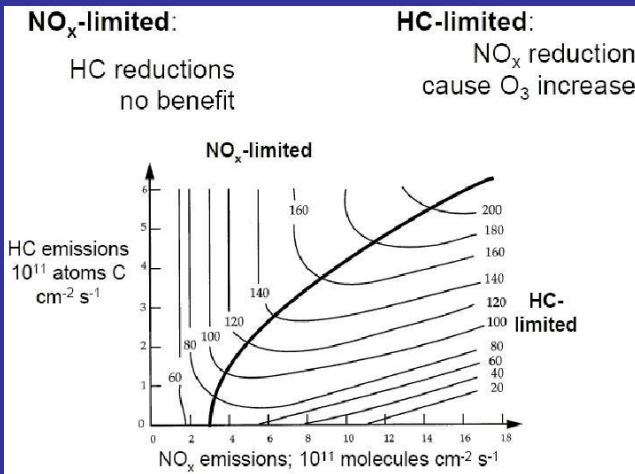
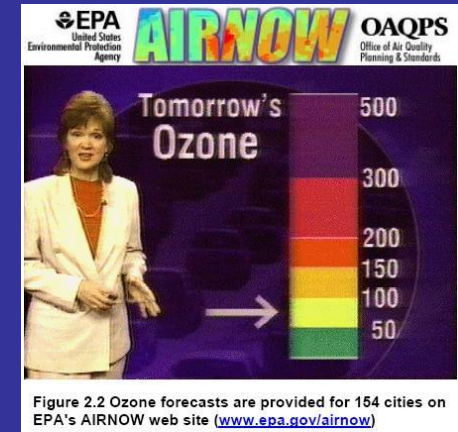
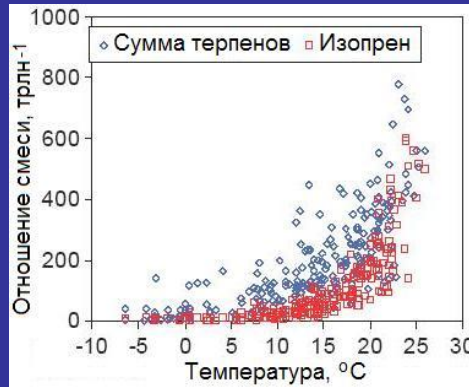
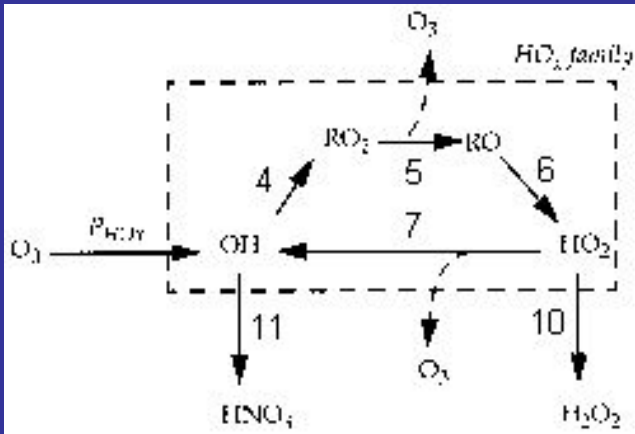
# Приземный озон

- 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.

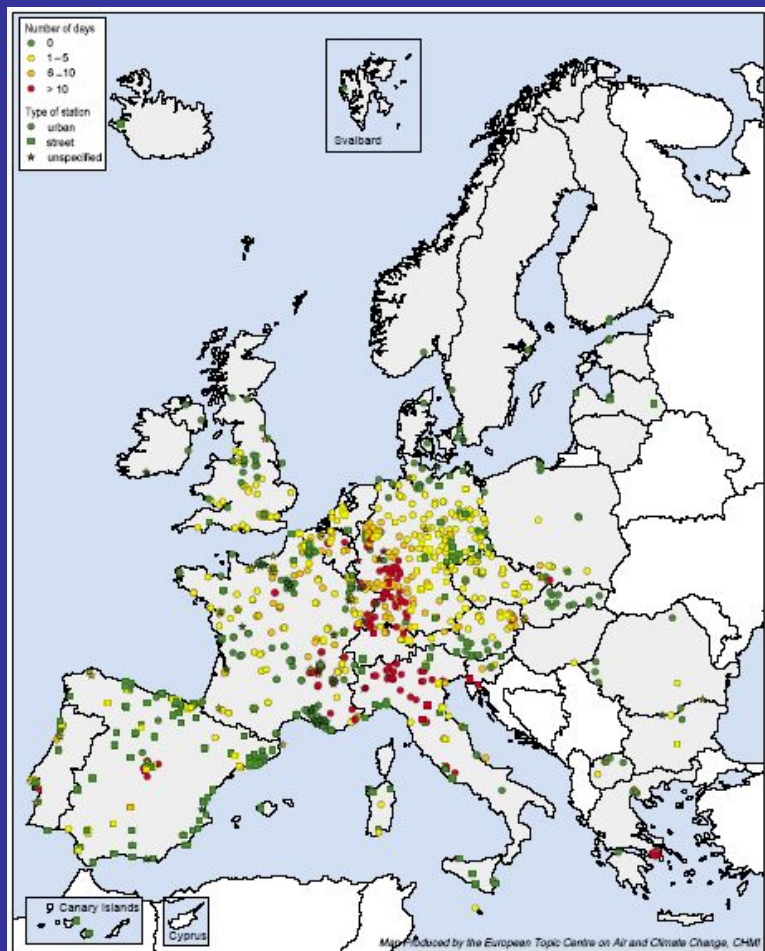


# Приземный озон

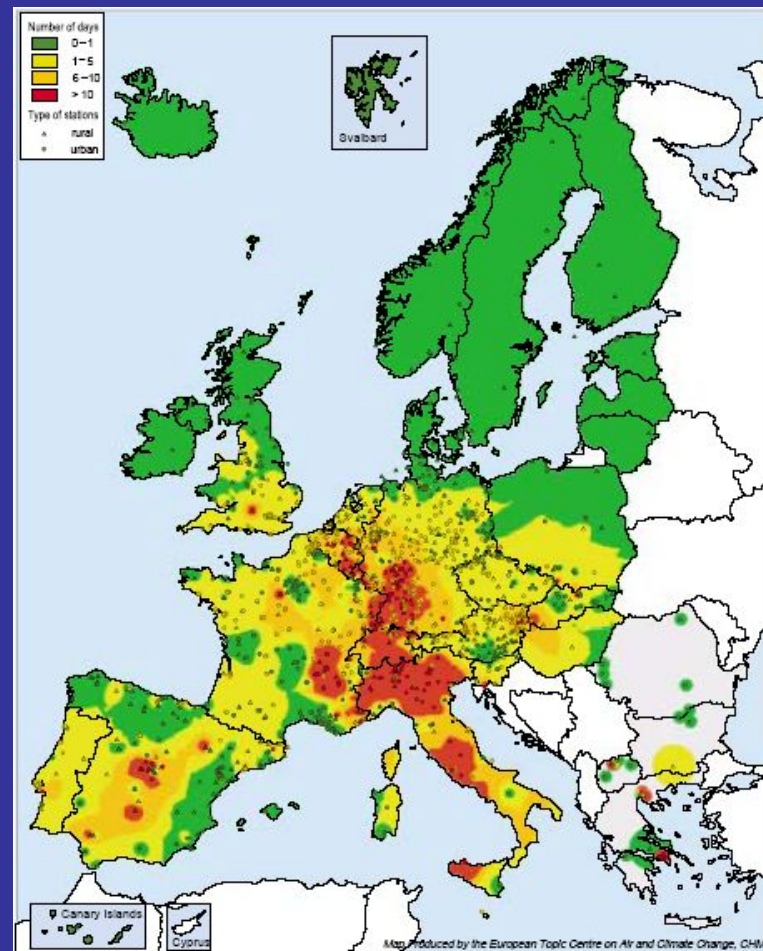
Практически все превышения ПДК озона происходят при температуре выше 28 °C и средней скорости ветра в пограничном слое (приземной скорости) не более 5 м с<sup>-1</sup> (3 м с<sup>-1</sup>). Высокая эффективность фотохимического образования озона достигается при определенном соотношении концентраций оксидов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



# ЧИСЛО ПРЕВЫШЕНИЙ ИНФОРМАЦИОННОГО ПОРОГА 180 мкг/м<sup>3</sup> летом 2003 г. в Европе



Number of exceedances of the threshold value for the information of the public (one-hour ozone concentration > 180 µg/m<sup>3</sup>) 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/m<sup>3</sup>) observed at rural and urban background stations, summer 2003 (April–August), interpolated using inverse distance

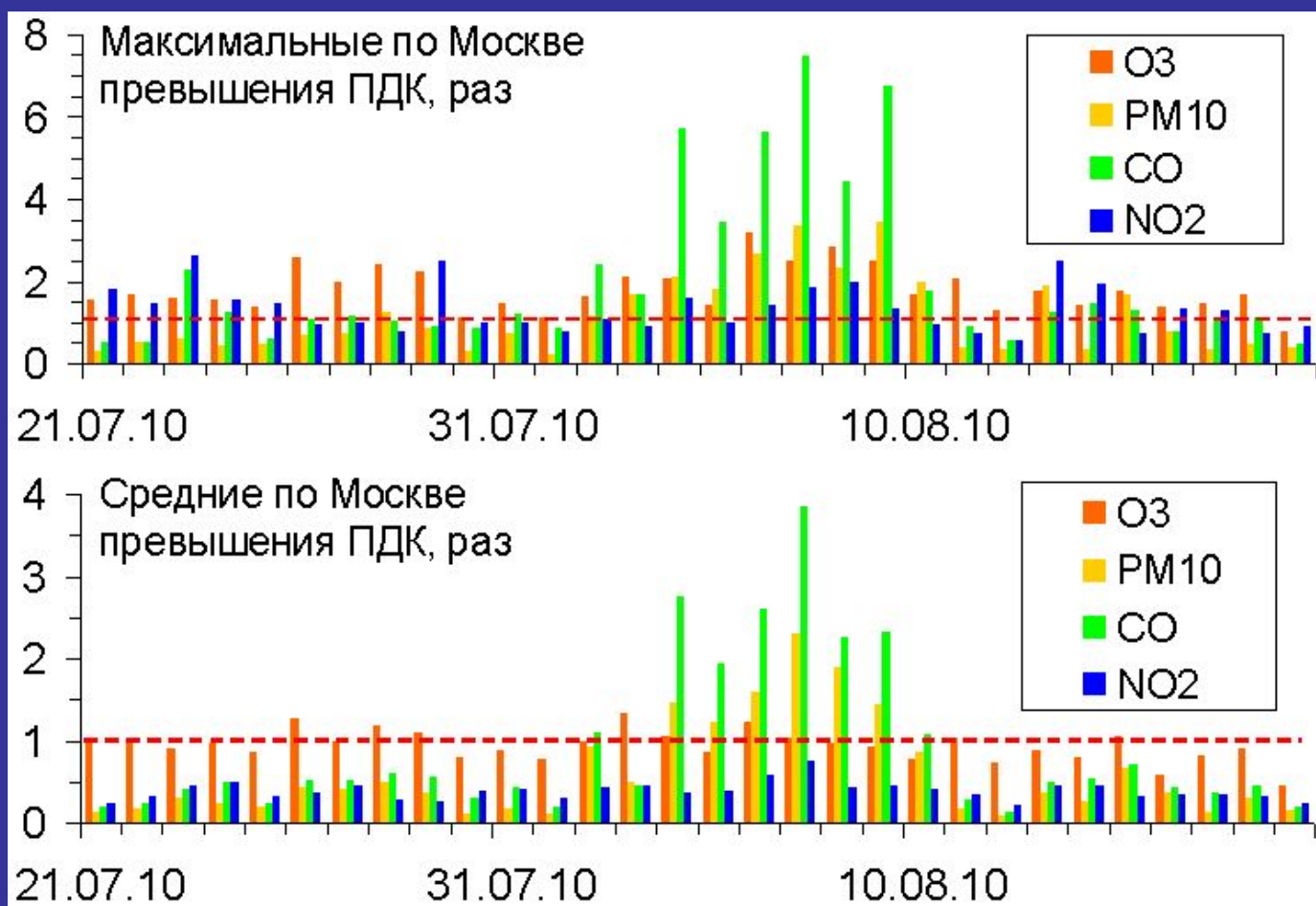
# Предельно допустимые концентрации (ПДК, $\mu\text{г м}^{-3}$ ) основных загрязняющих веществ в атмосферном воздухе в РФ, ВОЗ, ЕС и США

Вещество	РФ	ВОЗ	ЕС	США
O <sub>3</sub> (1)	160 /0.4	100 /8	180/1; 240/1	150 /8
PM <sub>10</sub> (3)	500 /0.4; 150 /24	50 /24	50 /24	150 /24
CO (4)	$5 \cdot 10^3$ /0.4	$10^4$ /8	$10^4$ /8	$10^4$ /8; $4 \cdot 10^4$ /1
NO (3)	400 /0.4			
NO <sub>2</sub> (2)	200 /0.4	200 /1	200 /1	100 /1год

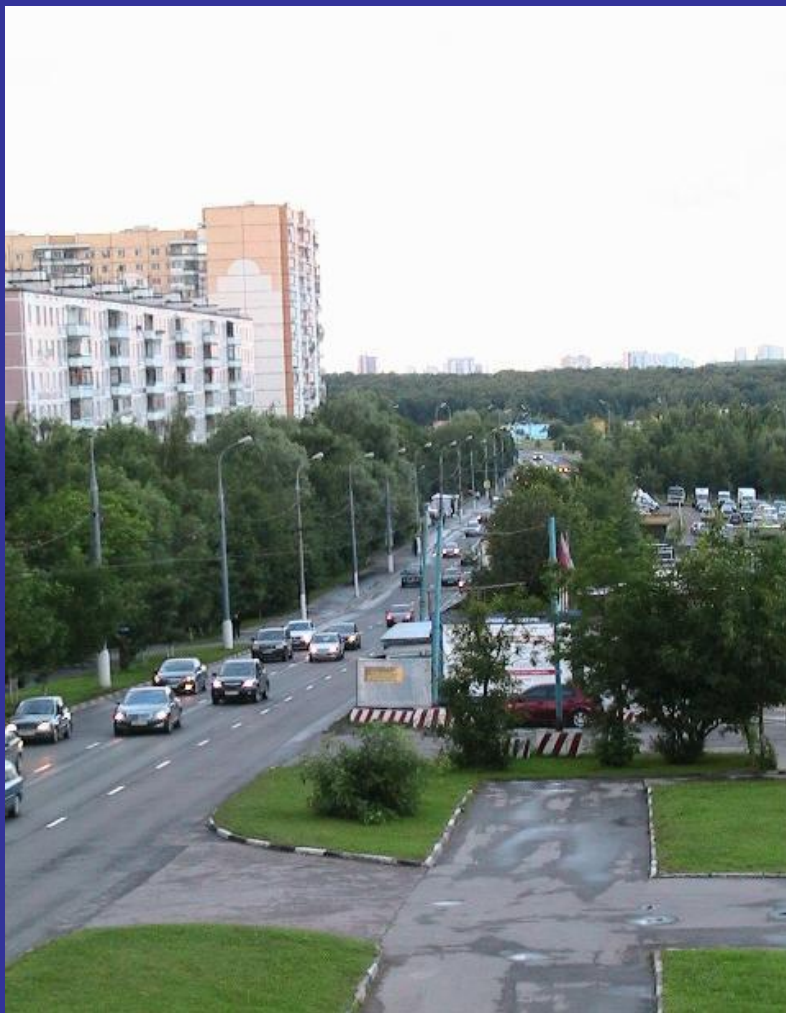
В скобках после «вещества» приведен его класс опасности. Число после знака «/» обозначает число часов, за которое производится усреднение. По ГОСТ 12.1.007 O<sub>3</sub> входит в класс 1 чрезвычайно опасных веществ (где 3,4-бенз(α)пирен, тетраэтилсвинец, ртуть, фосген и др.).

# 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 [moscom.ru](http://moscom.ru); данные наблюдений на станции Долгопрудный были размещены на сайте Росгидромета - [meteorf.ru](http://meteorf.ru)

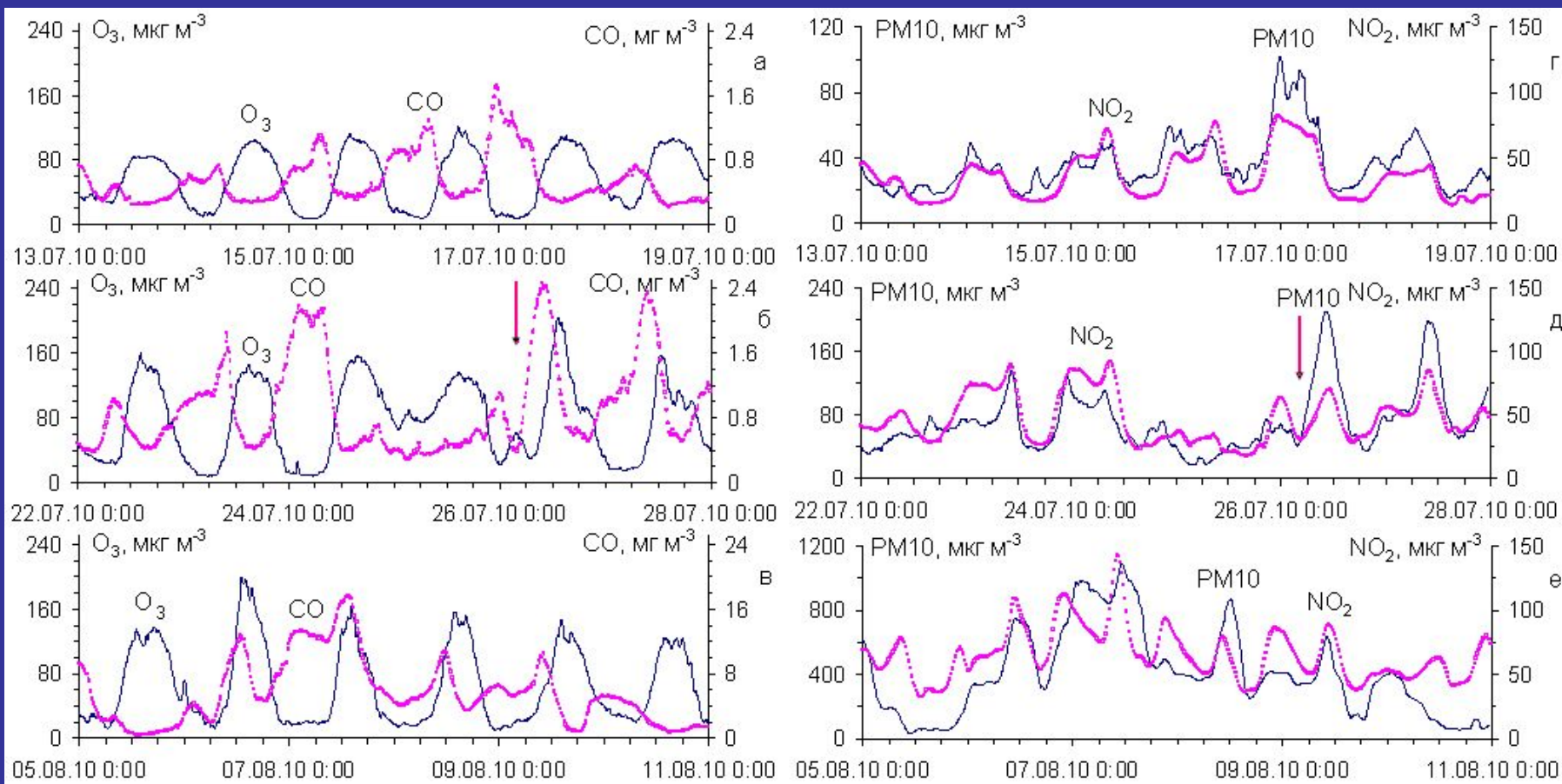


В день на фото справа в Москве наблюдались одни из самых высоких концентраций озона  
(Ясенево, ул. Айвазовского: слева - 17 июня 2010, 20:22;  
справа - 7 августа 2010, 17:05



# Временной ход концентраций озона, CO, PM10 и NO<sub>2</sub>, средних по всем станциям ГПУ «Мосэкомониторинг»

Для озона и NO<sub>2</sub> шкала везде одинаковая, для PM10 и CO - различная



# ВЛИЯНИЕ ОЗОНА и РМ 10 НА ЗДОРОВЬЕ

Исходя из того, что «увеличение ежедневной смертности в диапазоне 0,3-0,5% происходит на каждые 10 мкг/м<sup>3</sup> прироста концентрации в усредненной за 8 часов концентрации выше расчетного базисного уровня 70 мкг/м<sup>3</sup>» [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<sup>-3</sup> может соответствовать примерно 5 % увеличению ежедневной смертности, ... а уровень, составляющий 100 мкг м<sup>-3</sup>, 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  $60^{\circ}$  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  $28^{\circ}\text{C}$ ). 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, приводя, в частности, к дополнительной смертности населения.