

УДК 551.510.42

## АНАЛИЗ ИЗМЕНЧИВОСТИ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРИЗЕМНОГО ОЗОНА В КАРАДАГСКОМ ПРИРОДНОМ ЗАПОВЕДНИКЕ

© 2024 г. Е. И. Федорова<sup>а, \*</sup>, В. А. Лапченко<sup>б</sup>, Н. Ф. Еланский<sup>а</sup>, В. С. Ракитин<sup>а</sup>,  
А. И. Скороход<sup>а</sup>, А. В. Васильева<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт физики атмосферы им. А.М. Обухова РАН, Пыжевский пер., 3, Москва, 119017 Россия

<sup>б</sup>Карадагская научная станция им. Т.И. Вяземского — природный заповедник РАН филиал  
ФИЦ “Институт биологии южных морей им. А.О. Ковалевского РАН”, п.г.т. Куротное, ул. Науки, 24, Феодосия,  
Республика Крым, 298188 Россия

\*e-mail: fedorova@ifaran.ru

Поступила в редакцию 20.06.2023 г.

После доработки 06.12.2023 г.

Принята к публикации 28.02.2024 г.

В работе представлены результаты исследования изменчивости концентрации приземного озона в Крыму на станции фоновое экологического мониторинга Государственного природного заповедника “Карадагский” (СФЭМ) за 2012–2021 гг. с более подробным анализом последних шести лет с 2016 по 2021 гг. Выявлен значимо высокий уровень загрязнения воздуха приземным озоном в районе наблюдений, несмотря на отсутствие значимых антропогенных источников загрязнений в окрестностях станции.

Исследована взаимосвязь концентрации приземного озона с метео-параметрами, установлены характерные направления ветра, приводящие к повышенным уровням загрязнения приземным озоном. Проанализированы внутригодовые вариации, установлены факторы, вызывающие локальный летний минимум концентрации приземного озона в отдельные годы.

С использованием модели NOAA HYSPLIT и метеополей реанализа ERA5 проведен пространственный анализ картины атмосферной циркуляции в регионе; оценена повторяемость эпизодов превышения допустимого по рекомендации ВОЗ среднего за 8 ч уровня концентрации озона, равного 100 мкг/м<sup>3</sup>, и определены возможные причины возникновения этих эпизодов. Установлены механизмы дальнего переноса и их вклад в режим озона в районе станции. Годовые тренды приземной концентрации озона в период 2012–2021 гг. оценены как статистически незначимые.

**Ключевые слова:** мониторинг состава атмосферы, тропосферный озон, предшественники озона, предельные допустимые концентрации озона, дальний перенос примесей, траекторный анализ, дистанционное зондирование атмосферы

DOI: 10.31857/S0002351524020075 EDN: KQENEM

### ВВЕДЕНИЕ

Озон представляет собой химически активный токсичный газ, неравномерно распределенный в стратосфере и тропосфере Земли. В стратосфере находится около 90% озона (озоновый слой, поглощающий коротковолновое УФ солнечное излучение), где он образуется естественным образом. Почти весь остальной O<sub>3</sub> находится в тропосфере, значительная доля которого образуется в результате деятельности человека [Ларин, 2022].

На распределение озона в тропосфере влияют такие факторы, как адвективный перенос, стра-

тосферные вторжения в зоне холодных фронтов, фотохимическое разрушение и образование, сухое и влажное осаждение [Белан, 2010; Ларин, 2022].

Как известно, тропосферный озон оказывает сильное воздействие на биосферу и климат Земли. Он относится к первому классу опасности, является агрессивным окислителем и может вызывать серьезные проблемы со здоровьем [Котельников, 2015], наносить ущерб окружающей среде и ускорять деградацию материалов [Разумовский и др., 1974], что приводит к значительным экономическим и экологическим последствиям.

В целом время жизни озона в приземном слое атмосферы относительно короткое, от нескольких часов до нескольких дней, но точная количественная оценка может значительно меняться. Образование приземной молекулы озона в нижней тропосфере представляет собой сложный динамичный процесс с участием т.н. газов-предшественников – оксидов азота  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ ), углеводородов (например, метана  $\text{CH}_4$ ), летучих органических соединений (ЛОС), окиси углерода ( $\text{CO}$ ) и пр. Концентрация этих веществ и их реакции с радикалом гидроксила наиболее существенно влияют на химию приземного озона [Белан, 2010].

Озон является одним из компонентов фотохимического смога. Свой вклад в загрязнение озоном вносят лесные пожары, выбросы углеводородов, сжигание ископаемого топлива и т.д. Интенсивная эмиссия газов-предшественников озона в городах, промышленных и урбанизированных зонах с развитой инфраструктурой не только способствует формированию повышенных концентраций озона, но и увеличению времени его жизни [Stevenson et al., 2006]. Так, в загрязненных городских районах, где концентрация его предшественников высока, время жизни озона может составлять от нескольких недель до нескольких месяцев. Благодаря этому озон способен играть активную роль в атмосферных фотохимических процессах, обуславливающих изменение радиационного баланса и климата [Белан, 2010; Котельников, 2015; IPCC, 2007].

Перенос газов-предшественников на дальние расстояния может оказывать влияние на концентрацию озона в удаленных фоновых районах. Например, окись углерода ( $\text{CO}$ ), имея время жизни в атмосфере от 2 недель до 3 месяцев [Novelli et al., 1998, Gurjar et al., 2008], способна смещать фотохимическое равновесие приземного озона в сторону его генерации.

Озон считается важным парниковым газом [IPCC, 2007], и по некоторым оценкам его вклад в нагревание воздуха составляет более 8% [Белан, 1996].

Исследование режимов образования и разрушения озона крайне важно для мониторинга и

прогнозирования качества воздуха. Несмотря на это, измерение концентрации приземного озона на территории Российской Федерации ведется на небольшом количестве станций (городского типа, пригородных и фоновых), с использованием различных методических подходов и способов калибровки приборов [Андреев и др., 2020], что препятствует систематизации и оценке качества данных.

Целью данной статьи является исследование многолетней сезонной изменчивости концентрации приземного озона, режимов формирования высоких уровней загрязнений и механизмов поступления, образования и разрушения озона в прибрежной зоне Крыма. В работе проводится анализ данных непрерывных наблюдений приземной концентрации озона на станции фоновое экологического мониторинга (СФЭМ) в Карадагском природном заповеднике в период 2016–2021 гг. во взаимосвязи с основными метеорологическими параметрами и атмосферной циркуляцией. Для оценки трендов концентрации озона задействован более длинный ряд измерений СФЭМ (с 2012 по 2021 гг.).

Важность мониторинга и изучения поведения приземного озона в Государственном природном заповеднике “Карадагский” состоит в том, что измерения проводятся здесь в течение многих лет при регулярной калибровке приборов. СФЭМ находится в курортной зоне и является единственным пунктом регулярных измерений концентрации приземного озона на Черноморском побережье страны.

В целом в Центральной и Западной Европе измерения концентрации приземного озона и исследования ведутся довольно активно. В [Звягинцев, 2004; Звягинцев и др., 2008; Звягинцев и др., 2010] проводится анализ периодической изменчивости концентрации приземного озона в Центральной, Западной Европе и Украине. Наибольший интерес представляют именно Причерноморские районы, являющиеся курортной зоной. Влияние Черноморского бассейна вносит ряд особенностей в наблюдаемую картину вариаций озона на морском побережье. Подобные измерения, особенно в отдалении от источников антропогенного загрязнения, к сожалению, про-

водятся крайне редко. Это утверждение относится не только к измерениям на Российском побережье; результаты исследования вариаций озона в Черноморском регионе (в том числе в других странах региона) в научной литературе весьма скудны ввиду отсутствия сети наблюдательных станций.

Так, в работе [Шалыгина и др., 2017] проводилось сравнение данных измерений приземной концентрации озона на станциях России (данные СФЭМ, 2010–2011 гг.), Болгарии, Греции и Черногории, выделена зависимость концентрации озона от уровней антропогенного загрязнения, удаления от моря и топографических особенностей. Также установлено, что дневной максимум концентрации озона на СФЭМ близок к максимумам, наблюдаемым в Варне, Болгария ( $43^{\circ}23'$  с.ш.,  $27^{\circ}89'$  в.д.) и Бургасе, Болгария ( $42^{\circ}52'$  с.ш.,  $27^{\circ}37'$  в.д.). В этой работе рассмотрена также и третья станция – Бар, Болгария ( $42^{\circ}10'$  с.ш.,  $19^{\circ}10'$  в.д.), периодически оказывающаяся в шлейфе антропогенного загрязнения.

Что же касается анализа измерений в местах, удаленных от интенсивной антропогенной деятельности, то работ на эту тему в литературе еще меньше. В [Barantiev et al., 2013] проведено сравнение результатов метеорологической обсерватории Ахтопол (Болгарское побережье Черного моря) и измерений с пика Рожен (гора Родоп, высота 1750 м над уровнем моря), где уровень загрязнения приземным озоном на 20% ниже, чем на Черноморском побережье.

Столь небольшое количество исследований лишний раз подчеркивает важность измерений, проводимых на СФЭМ КНС – ПЗ РАН филиал ФИЦ ИнБЮМ. Уникальное расположение станции, а также регулярность измерений вместе с дополнительными методами анализа позволяют улучшить понимание механизмов атмосферной циркуляции в регионе и влияния атмосферного переноса на уровень загрязнения приземным озоном.

## МЕТОДЫ И СРЕДСТВА НАБЛЮДЕНИЙ

Станция фоновое экологического мониторинга (СФЭМ) находится в Государствен-

ном природном заповеднике “Карадагский” на юго-восточном побережье Крымского полуострова ( $44^{\circ}55'$  с.ш.,  $35^{\circ}14'$  в.д.; 180 м над уровнем моря) в километре от береговой зоны на северо-восточном склоне горы Святая (см. рис. 1). Из-за своего расположения станция считается условно “чистой”, так как значительно удалена от промышленных районов [Лапченко и др., 2015].

В данной работе задействованы данные с 2012 по 2021 гг. Мониторинг приземного озона на станции ведется с 2006 г. различными приборами. Массовая концентрация озона с 2013 г. измеряется оптическим методом по поглощению в УФ-области спектра электромагнитного излучения с помощью газоанализатора АРОА-370 (HORIBA, Япония) с погрешностью не более  $15 \text{ мкг/м}^3$ . Данные непрерывной регистрации озона усредняются за минутные, получасовые и часовые периоды с сохранением информации в регистраторе – I/O – EXPANDER (HORIBA). С помощью программы IOVIS 2,2 из регистратора извлекаются среднечасовые значения, на основании которых проводится анализ.

Пробы отбираются с использованием тефлоновых трубок на высоте 2 м. Корректность данных измерений подтверждается ежемесячными калибровками с помощью генератора АРС-370 (HORIBA) и регулярными контрольными поверками прибора во Всероссийском научно-исследовательском институте метрологии (ВНИИМ) им. Д.И. Менделеева (г. Санкт-Петербург).

В 2012 г. на СФЭМ измерения приземного озона проводилось газоанализатором 3.02 П-А (ОПТЭК, Россия).

Метеорологические параметры (давление, температура, относительная влажность воздуха, скорость и направление ветра) определяются в непрерывном режиме с помощью метеостанции WS-600 (G. Luft Mess und Regeltechnik GmbH, Германия). Устройство оснащено датчиком температуры, являющимся термистором и работающим в диапазоне от  $-50$  до  $60^{\circ}\text{C}$ . Погрешность измерений составит  $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$  в диапазоне от  $-20$  до  $50^{\circ}\text{C}$ . Емкостный измеритель влажности имеет точность  $\pm 2\%$  и работает в диапа-



Рис. 1. Расположение СФЭМ на карте (44°55' с.ш., 35°14' в.д.; 180 м над уровнем моря).

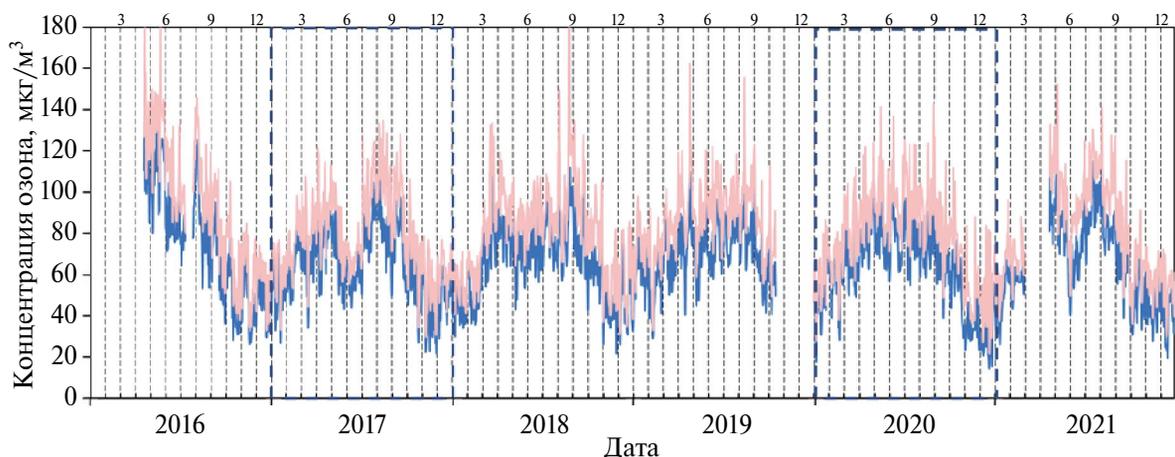
зоне от 0 до 100%. Абсолютное давление воздуха измеряется с помощью емкостного датчика (MEMS). Относительное атмосферное давление относительно уровня моря рассчитывается по барометрической формуле с учетом конкретной высоты. WS600 оснащен ультразвуковым датчиком ветра, измеряющим как скорость, так и его направление. Метеостанция представляет собой единый модуль, расположенный на мачте на высоте 6 м (выше крон деревьев) [https://lufft.com.ru/ws600-umb-kompaktnaya-meteostanciya/?ysclid=lnab12admi613399247].

Для интерпретации полученных результатов, определения природы загрязнения озона, его связи с окисью углерода, влияния на содержание озона трансграничного и нисходящего переноса привлечены наблюдения орбитального спектрометра AIRS (Atmospheric InfraRed Sounder), установленного на борту аппарата “Aqua” [Aumann et al., 2003; McMillan et al., 2011]. Были использованы данные 3 уровня (Level 3, версия v.6, общее содержание CO и O<sub>3</sub>, разрешение 1° × 1°, “ascending only”, т.е. только дневные данные, [AIRS/AMSU/HSB Version 6 Data Release User Guide. Ed. by E.T. Olsen]), представленные в сво-

бодном доступе [https://cmr.earthdata.nasa.gov/search/concepts/C1238517230-GES\_DISC.html], а также результаты численного моделирования обратных траекторий движения воздушных масс по модели NOAA HYSPLIT [https://www.ready.noaa.gov/HYSPLIT.php; Stein et al., 2015]. Метод статистики обратных траекторий является эффективным инструментом для визуализации переноса загрязняющих атмосферу примесей и определения их возможных источников. Целью применения метода является установление связи между фактом повышенного содержания примеси в районе ее регистрации и траекториями приходящих воздушных масс.

Для анализа направления и скорости ветра, кроме стационарных наблюдений, были использованы метеополья реанализа ERA5 с разрешением 0.25° по широте и долготе, и шагом 1 ч по времени с давлением в качестве вертикальной координаты [Hersbach, 2020; https://climate.copernicus.eu/climate-reanalysis].

Анализ данных дистанционного орбитального зондирования выполнен с помощью разработанного в ИФА РАН специального программ-



**Рис. 2.** Сезонный ход концентрации озона и максимальных значений ( $\mu\text{кг}/\text{м}^3$ , усреднение за сутки), 2016–2021 гг. Синим цветом обозначены среднесуточные значения; красным цветом – максимальные значения. Прямоугольной штриховкой выделены 2017 и 2021 гг., выбранные для дальнейшего анализа. Вертикальные линии соответствуют месяцам; на верхней стороне диаграммы дополнительно отмечено начало каждого сезона (вертикальные риски).

ного пакета Tropomi tools [Rakitin et al., 2023]. Программа предназначена: для обработки данных орбитальных спектрометров MODIS, AIRS, OMI, TROPOMI с фильтрацией данных по качеству; для проведения валидационных работ, сопоставления орбитальных, наземных данных и модельных расчетов; для построения пространственных распределений содержания и трендов атмосферных примесей, а также наложения траекторий NOAA HYSPLIT MODEL на распределения исследуемых параметров.

Программа неоднократно использовалась при анализе пространственно-временных вариаций состава атмосферы и валидации орбитальных данных, например, в [Ракитин и др., 2023].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

В данной работе проводится анализ непрерывных рядов измерений приземной концентрации озона за 2016–2021 гг., полученных на станции фонового экологического мониторинга (СФЭМ) и являющихся продолжением долгосрочных измерений, результаты которых отражены в других работах, например [Шалыгина и др., 2019, Холопцев и др., 2015]. С целью более точной оценки трендов к расчетам статистических величин привлечен полный ряд данных СФЭМ с 2012 по 2021 г.

Так, в ходе анализа определены внутригодовые вариации концентрации приземного озона

(рис. 2).  $\text{O}_3$  имеет ярко выраженный сезонный ход, максимум концентрации приходится на весенне-летний период (среднесезонные значения колеблются в районе  $71\text{--}90 \mu\text{кг}/\text{м}^3$ ), что соответствует другим оценкам на СФЭМ [Шалыгина и др., 2019; Андреев и др., 2020; Лапченко и др., 2015]. Весеннее повышение концентрации озона, характерное для всех исследуемых годов, является естественным. Концентрация озона нарастает весной в результате окисления долгоживущих соединений-предшественников озона на фоне сезонного роста уровня УФ-излучения и температуры воздуха, при сравнительно более низкой скорости осаждения озона на подстилающую поверхность, по сравнению с летним периодом. Весенний максимум озона является одним из характерных признаков годового хода озона в чистом и слабо загрязненном воздухе во внетропических широтах Северного полушария [Monks, 2000].

Различия в характере весенне-летних вариаций могут заключаться как в метеорологических условиях, так и в различиях глобальных синоптических процессов, оказывающих влияние на наблюдаемую на СФЭМ картину. Так, в отдельные годы весенний и летний максимумы сливаются в единый повышенный уровень озона в период с середины весны по начало осени, характерный для ряда озонметрических станций в регионе (юго-восточная Европа) [Monks, 2000]. В некоторых работах подобный эффект (расширение мак-

симула на соседний сезон) также фиксируется и объясняется увеличением нисходящего переноса (например, для зимне-весеннего периода [Еланский и др., 2015]). В нашем случае выполнить подобный анализ не представляется возможным вследствие отсутствия необходимого экспериментального материала. Однако мы предполагаем, что и в случае СФЭМ увеличение стратосферно-тропосферного обмена в отдельные годы тоже может вносить вклад в слияние весеннего и летнего максимумов, см. ниже рис. 4б и пояснения к нему.

Минимум концентрации озона наблюдается в зимние месяцы и колеблется в районе 49–54 мкг/м<sup>3</sup>. Это обусловлено снижением активности фотохимического образования озона в холодный период в связи с ограниченным притоком ультрафиолетовой солнечной радиации, недостаточным для образования возбужденного атомарного кислорода и инициирования реакции образования гидроксила.

Как видно из рис. 2, на станции наблюдается сезонный ход двух различных типов: с одним максимумом (когда, нарастая с началом весны, высокая концентрация приземного озона держится до конца лета – начала осени) и с двумя максимумами (когда в конце весны – начале лета возникает локальный минимум различной степени выраженности). За исследуемый период сезонный ход с одним максимумом отмечается в 2016, 2019, 2020 гг.; с двумя максимумами в 2017, 2018, 2021 гг. При этом в последнем случае локальный минимум возникает примерно в один и тот же период, с 15 апреля по 30 июня. Стоит дополнительно отметить, что второй летний максимум в двух случаях из трех незначительно превышает первый.

Полученные в ходе анализа ряда измерений с 2012 по 2021 гг. оценки линейных трендов концентрации приземного озона указывают на то, что зимой наблюдается слабо выраженный положительный тренд  $0.77 \pm 0.68\%/год$  (здесь и далее приведены величина тренда и доверительный интервал 95%), летом – слабовыраженный отрицательный ( $-0.59 \pm 0.39\%/год$ ). В весенний и осенний сезоны тренды имеют околонулевые значения. Величина годового тренда за весь ис-

следуемый период также близка к нулю и является статистически не значимой. При этом 2016 г. был исключен из расчетов по причине отсутствия первых 4 месяцев измерений.

Несмотря на отсутствие значимых антропогенных источников загрязнений в окрестности станции, общий уровень концентрации озона на СФЭМ довольно высок. При значении ПДК среднесуточной 30 мкг/м<sup>3</sup> в 97% дней с измерениями этот норматив превышен [Гигиенические нормативы 2.1.6.1338-03]. Случаи превышения максимальной разовой ПДК, равной 160 мкг/м<sup>3</sup>, в 2016–2021 гг. практически не были зафиксированы (0.03% от всех часовых значений, 14 эпизодов), а максимальная среднечасовая концентрация озона, равная 195 мкг/м<sup>3</sup>, наблюдалась 25.08.2018. Вместе с этим эпизоды превышения ПДК среднего за 8 ч, рекомендованного ВОЗ и равного 100 мкг/м<sup>3</sup> (далее “норматив”), наблюдаются достаточно часто (около 5% случаев от всех дней с измерениями в период с 2016–2021 гг.), а среднесуточные значения концентрации в весенне-летний период регулярно приближаются к выбранному нормативу. Полученные оценки согласуются с результатами исследований в близком по характеру регионе, таком как Болгарское Черноморское побережье [Barantiev et al., 2013], где авторы указывают уровень среднемесячной концентрации приземного озона в диапазоне от 52 до 69 ppb (105–139 мкг/м<sup>3</sup>), а максимальные значения до 144.6 ppb (290 мкг/м<sup>3</sup>).

Если рассматривать баланс озона в целом, вклад в общую картину могут добавлять также и местные процессы, такие как наличие стока на подстилающую поверхность. С учетом региональных климатических и природных особенностей в весенние месяцы и в июне естественные процессы стока озона на подстилающую поверхность могут составлять около 0.6 см/с [Белан, 2010], но к июлю, когда растительность в значительной степени выгорает, а почвы пересыхают, вклад этих процессов уменьшается.

Для понимания различий в сезонном ходе концентрации приземного озона в весенне-летний период авторы выбрали два года (2017 г. – сезонный ход с двумя максимумами; 2020 г. – с одним максимумом), характеризующиеся с одной

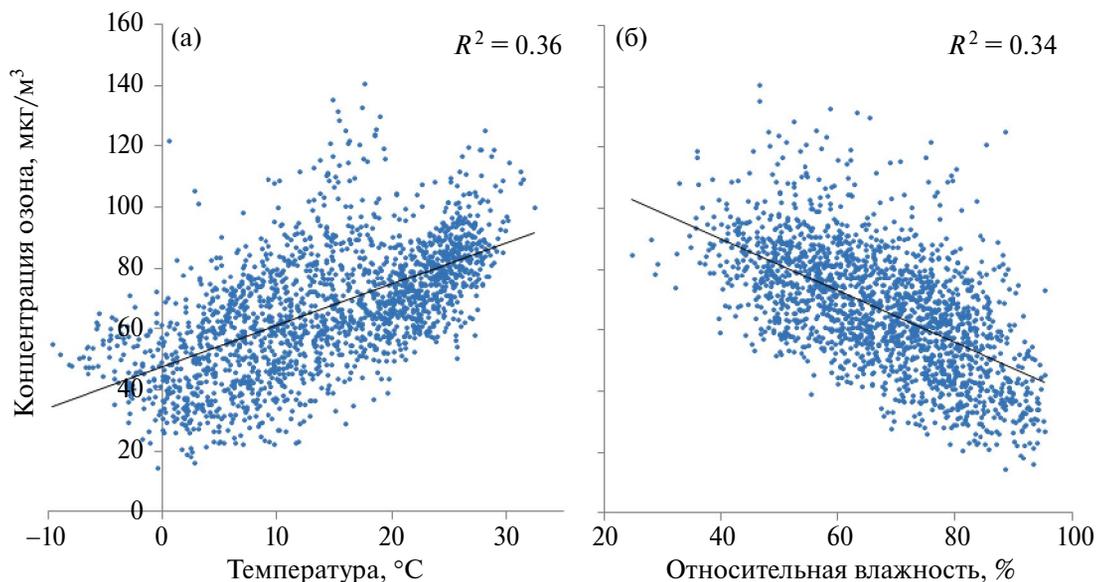


Рис. 3. Корреляционная связь среднесуточных значений концентрации приземного озона ( $\mu\text{г}/\text{м}^3$ ) за период 2016–2021 гг.: а – с температурой ( $^{\circ}\text{C}$ ); б – с относительной влажностью (%).

стороны непрерывностью, а с другой – наиболее ярко отражающие различия внутригодовых вариаций. Сравнения параметров, оказывающих влияние на концентрацию приземного озона, проводились за период с 15 мая по 30 июня, в который наблюдается проявление локального минимума.

В результате проведенного дополнительного анализа выяснилось, что наличие или отсутствие весенне-летнего минимума не соотносится с особенностями метеорологических характеристик, таких как температура и относительная влажность, или количеством солнечных дней. Рассматриваемые 2017 и 2020 гг. оказались практически идентичными. При количественной оценке за этот период относительная влажность различается менее чем на 2%, температура менее  $1^{\circ}\text{C}$  (4%). Проведенный анализ также не выявил различий в режимах облачности в указанный период, среднее распределение ясных и облачных дней для обоих годов идентично с преобладанием ясной, солнечной погоды (около 70%).

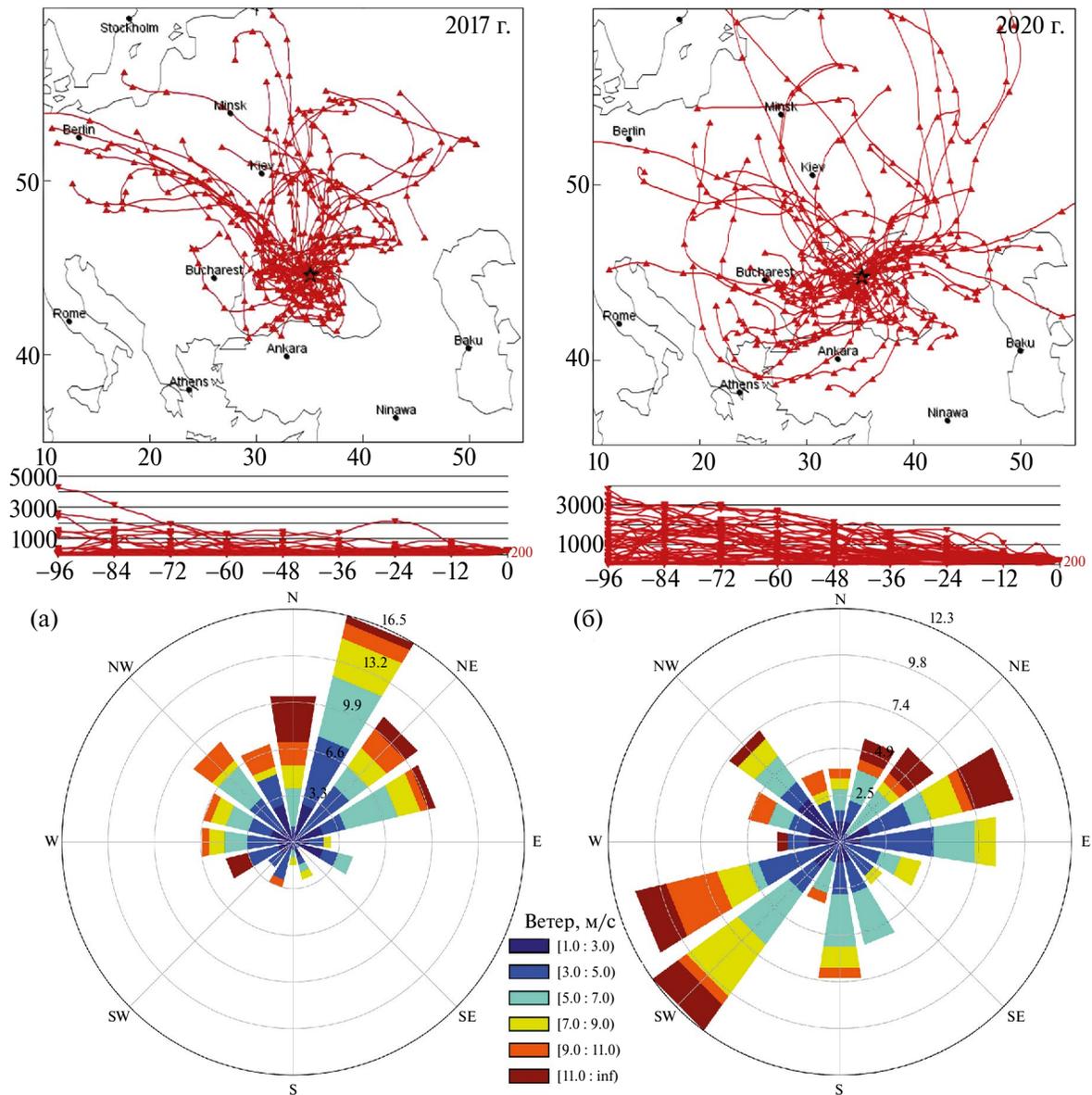
К тому же, в целом за период 2016–2021 гг. наблюдается прямая связь приземной концентрации  $\text{O}_3$  с температурой (рис. 3а) и обратная связь с относительной влажностью (рис. 3б). Температура выступает как фактор генерации озона, влажность способствует разрушению, так как

является природным механизмом сорбции каплями воды [Feister et al., 1991; Rasmussen et al., 2012].

Здесь следует отметить, что на рис. 3б указана относительная влажность, которая имеет свою собственную зависимость от температуры, поэтому рис. 3б следует рассматривать как дополнительное пояснение к рис. 3а, косвенно отражающее тот же самый эффект, а именно влияние атмосферной стратификации на приземный озон, степень неустойчивости которой возрастает с ростом температуры, в особенности в условиях летних антициклонов [Локошенко и др., 2014].

Величина коэффициента корреляции  $R$  колеблется около 0.6, достигая в некоторые годы 0.7 для обоих параметров (при анализе годовых наборов данных). Однако в период с 15 мая по 30 июня для сравниваемых годов какая-либо значимая корреляция отсутствует, из чего следует, что наличие локального весенне-летнего минимума в некоторые годы не связано с метеорологическими параметрами и может объясняться характером атмосферной циркуляции в регионе.

На рис. 4 представлены обратные траектории движения воздушных масс, полученные с помощью модели NOAA HYSPLIT на высоте 200 м



**Рис. 4.** Обратные траектории движения воздушных масс по модели NOAA HYSPLIT на высоте 200 м (местное время 12:00, траектории 96 ч), а также розы ветров и распределение скорости ветра на основе метеополей реанализа ERA5 (разрешение  $0.25^\circ \times 0.25^\circ$ , шаг 1 ч), 900 мбар с 15.05 по 30.06: а – 2017 г.; б – 2020 г.

(местное время 12:00, продолжительность траекторий 96 ч), а также розы ветров и распределение скорости ветра на основе метеополей реанализа ERA5 на уровне 900 мбар для 2017 (рис. 4а) и 2020 гг., (рис. 4б) в период 15 мая – 30 июня. В данном случае целесообразность использования метеополей реанализа ERA5 на уровне 900 мбар (что соответствует примерно 1000 м над уровнем моря) для построения роз ветров обусловлена тем, что район наблюдений харак-

теризуется крайне сложным режимом ветровой нагрузки, и стационарные данные о приземном ветре не полностью отображают региональную картину. Это в первую очередь связано с расположением станции на склоне у моря в горном районе со значительным перепадом высот. Заметим, что максимальная высота горы Святая, на северо-восточном склоне которой расположена СФЭМ, составляет 577 м, и это не единственная вершина в округе.

Пространственное распределение обратных траекторий в мае–июне 2017 г. и 2020 г. значительно различается как в направлении переноса, так и в части высоты движения воздушных масс. В случае сезонного хода с двумя максимумами прослеживается ярко выраженный меридиональный северный перенос с большим вкладом приземной компоненты ветра (рис. 4а). В то же время для сезонного хода с одним максимумом характерен смешанный тип атмосферной циркуляции со значительным числом нисходящих траекторий, что указывает на возможность более интенсивного стратосферно-тропосферного обмена (рис. 4б).

Отстроенные по полям реанализа ERA5 розы ветров для уровня 900 мбар исключают влияние сложного ландшафта района измерений и подтверждают результаты траекторного анализа.

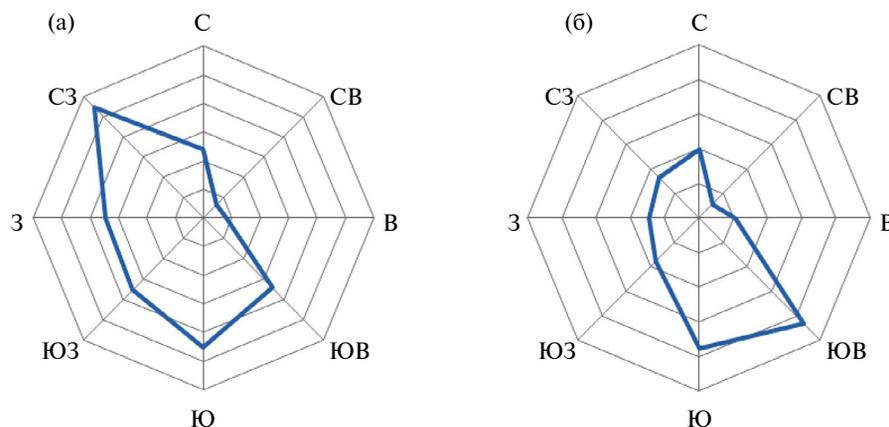
Ситуации, приводящие к формированию высокого уровня концентрации приземного

озона в районе СФЭМ, требуют дополнительного изучения с целью определения механизмов загрязнения и выявления их источников. Так, анализ приземного ветра показал, что в месте измерений нечасто отмечаются штилевые дни (8.4%), как и ветер свыше 3 м/с, который наблюдается лишь в 8.6% случаев. Чаще всего в месте измерений фиксируется умеренный ветер скоростью 1–3 м/с (83%). Бризовая, а также горно-долинная внутрисуточная циркуляция отсутствуют из-за особенностей ландшафта.

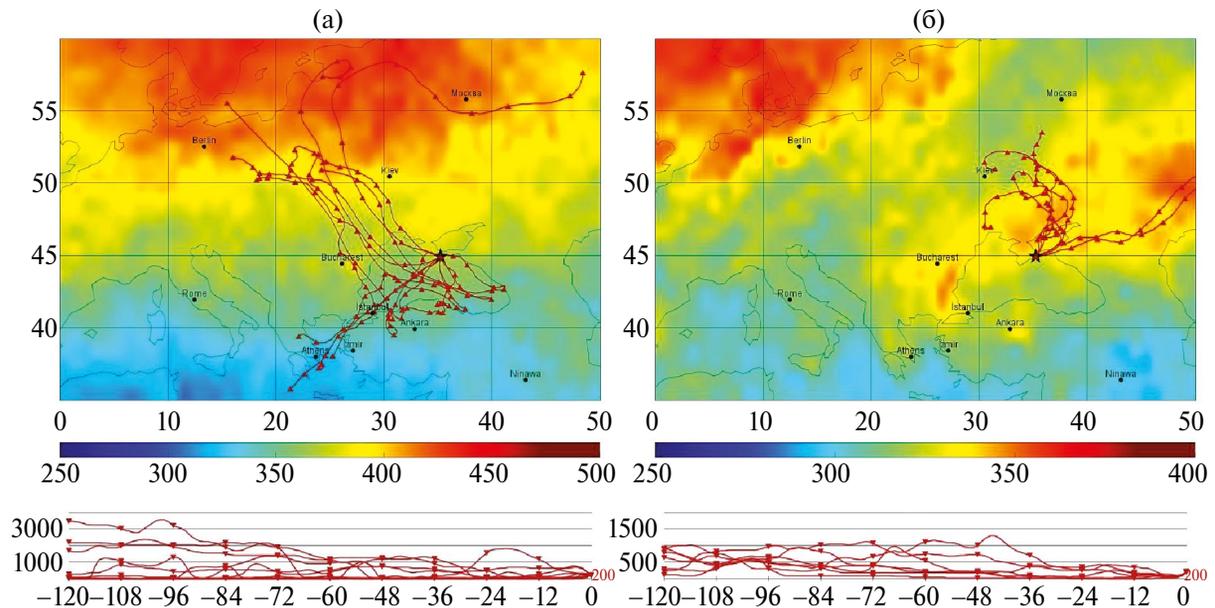
Для всех годов и сезонов (рис. 5а) распределение приземного ветра на СФЭМ можно охарактеризовать как смешанное, но для эпизодов превышения норматива статистическое распределение указывает на то, что до 50% случаев связаны с эпизодами южного и юго-восточного ветра (в связи со сложной орографией оба случая относятся к ветру с моря) (рис. 5б, табл. 1).

**Таблица 1.** Статистическое распределение ветра по направлениям (дни, %; С – северный ветер, СВ – северо-восточный, В – восточный, ЮВ – юго-восточный, Ю – южный, ЮЗ – юго-западный, З – западный, СЗ – северо-западный)

Направление ветра	Число случаев 2016–2021	Число случаев 2016–2021, %	Число случаев (превышение норматива)	Число случаев (превышение норматива), %
С	4804	9.7	400	12.1
СВ	1308	2.7	112	3.4
В	1658	3.4	210	6.3
<b>ЮВ</b>	6906	14.2	860	<b>25.9</b>
<b>Ю</b>	9043	18.6	756	<b>22.8</b>
ЮЗ	7116	14.6	358	10.8
З	6945	14.3	292	8.8
СЗ	10942	22.5	330	9.9
Итого	<b>48722</b>		<b>3318</b>	



**Рис. 5.** Розы ветров, 2016–2021 гг.: а – все значения; б – для случаев с концентрацией  $O_3$  выше  $100 \mu\text{г}/\text{м}^3$ .



**Рис. 6.** Среднее распределение общего содержания озона (в единицах Добсона, по данным AIRS v6) и обратные траектории (120 часов) для высоты 200 м н.у.м. для случаев концентрации  $O_3 \geq 100$  мкг/м<sup>3</sup> в течение 8 ч подряд и более, 2016 г.: а – весна (апрель, 12 случаев), б – лето (6 случаев).

Траекторный анализ на основании модели NOAA HYSPLIT для случаев превышения норматива показал, что картина циркуляции воздушных масс в регионе также имеет свои сезонные и межгодовые особенности (рис. 6).

Если для фиксируемых на СФЭМ низких концентраций озона в период локального минимума характерен меридиональный северный перенос (дополнительно см. рис. 4а), то случаи высоких концентраций в весенний период связаны, как показано на рис. 6а, с юго-западным, западным и северо-западным переносом; при этом практически все траектории так или иначе проходят над акваторией Черного моря. На циркуляцию воздушных масс в этом случае оказывают влияние черноморские циклонические мезомасштабные вихри, которые возникают при обтекании Кавказских гор сильным северным ветром и представляют собой поток воздуха юго-восточного направления, имеющего циклоническую завихренность [Ефимов и др., 2009; Зацепин и др., 2010]. В этом случае источниками загрязнения предшественниками озона могут служить такие страны, как Украина, Турция, Румыния и Болгария.

Длительная циркуляция (до нескольких дней) атмосферных масс над акваторией Черного моря также играет важную роль в процессах переноса загрязнений, так как сток озона на поверхность соле-

ной воды крайне незначителен (0.04 см/с) [Белан, 2010]. Следует дополнительно отметить, что наличие или отсутствие большого числа приходящих с запада траекторий, во-первых, может являться причиной одного или двух максимумов концентрации приземного озона в сезонном ходе, а во-вторых, связано с уровнем загрязнения приземным озоном района СФЭМ, что косвенно подтверждается как рис. 4, так и представленным ниже рис. 6.

К лету, когда циркуляция над черноморским бассейном ослабевает, перенос воздушных масс осуществляется в основном над сушей со стороны Украины и юга России (рис. 6б).

Количественно метод обратных траекторий позволяет установить распределение, представленное в табл. 2.

Проведенный анализ 131 эпизода превышения норматива за 6 лет (обратные траектории отстроены на 96 ч) показывает, что весной 25% обратных траекторий приходятся на перенос воздушных масс над акваторией Черного моря и представляют собой миграцию с территорий близлежащих регионов и стран (Украины, Турции, Румынии, Болгарии) при наличии газов-предшественников с протеканием процессов генерации и разрушения цепочек фотохимических реакций. 20%

**Таблица 2.** Процентное соотношение случаев нисходящего и приземного переноса (над морем или сушей) по сезонам для эпизодов превышения норматива

Сезон, количество дней, траектории	Нисходящий перенос, %	Приземный перенос над морем, %	Приземный перенос над сушей, %
Весна (60 случаев)	55	25	20
Лето (64 случая)	53	5	42

приземного переноса осуществляется над сушей, остальные 55% связаны с нисходящим переносом.

Нисходящий перенос в данном случае определяется по схождению трех траекторий, отстроенных для высот 200, 500, 1000 м. За критерий принято преодоление траекториями более чем 800 м от начальной точки.

В летний период картина несколько иная: 42% траекторий, связанных с приземным переносом, проходят над территорией суши.

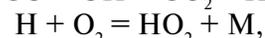
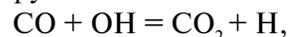
Единичные случаи превышения концентрации приземного озона норматива наблюдаются также в осенний период, но таких за исследуемое время насчитывается 7, что не позволяет статистически охарактеризовать распределение как значимое.

Рассмотрим частный случай превышения норматива на СФЭМ, наблюдаемый на станции 8 мая 2016 г. (рис. 7д), и восстановим картину атмосферной циркуляции за 4 дня до фиксации такого превышения в месте наблюдений.

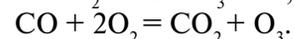
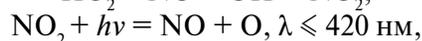
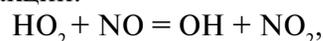
Так, в качестве визуального индикатора перемещения загрязненных воздушных масс выбраны посуточные распределения общего содержания СО (орбитальный прибор AIRS) как в основном антропогенного газа с высоким сроком жизни в атмосфере, который также задействован в цепочках фотохимических реакций и может иметь общие источники антропогенных выбросов с другими газами-предшественниками озона, такими, например, как  $\text{NO}_x$ .

Также нужно учитывать, что среди прочих фотохимических механизмов генерации  $\text{O}_3$  между поведением озона и окиси углерода присутствует высокая корреляция [Котельников, 2015]. При отсутствии СО или углеводородов в нижней тропосфере устанавливается фотохимическое

равновесие между оксидами азота и озоном, но в присутствии СО или других углеводородов это равновесие нарушается.



где М – любая третья молекула, абсорбирующая энергию реакции.

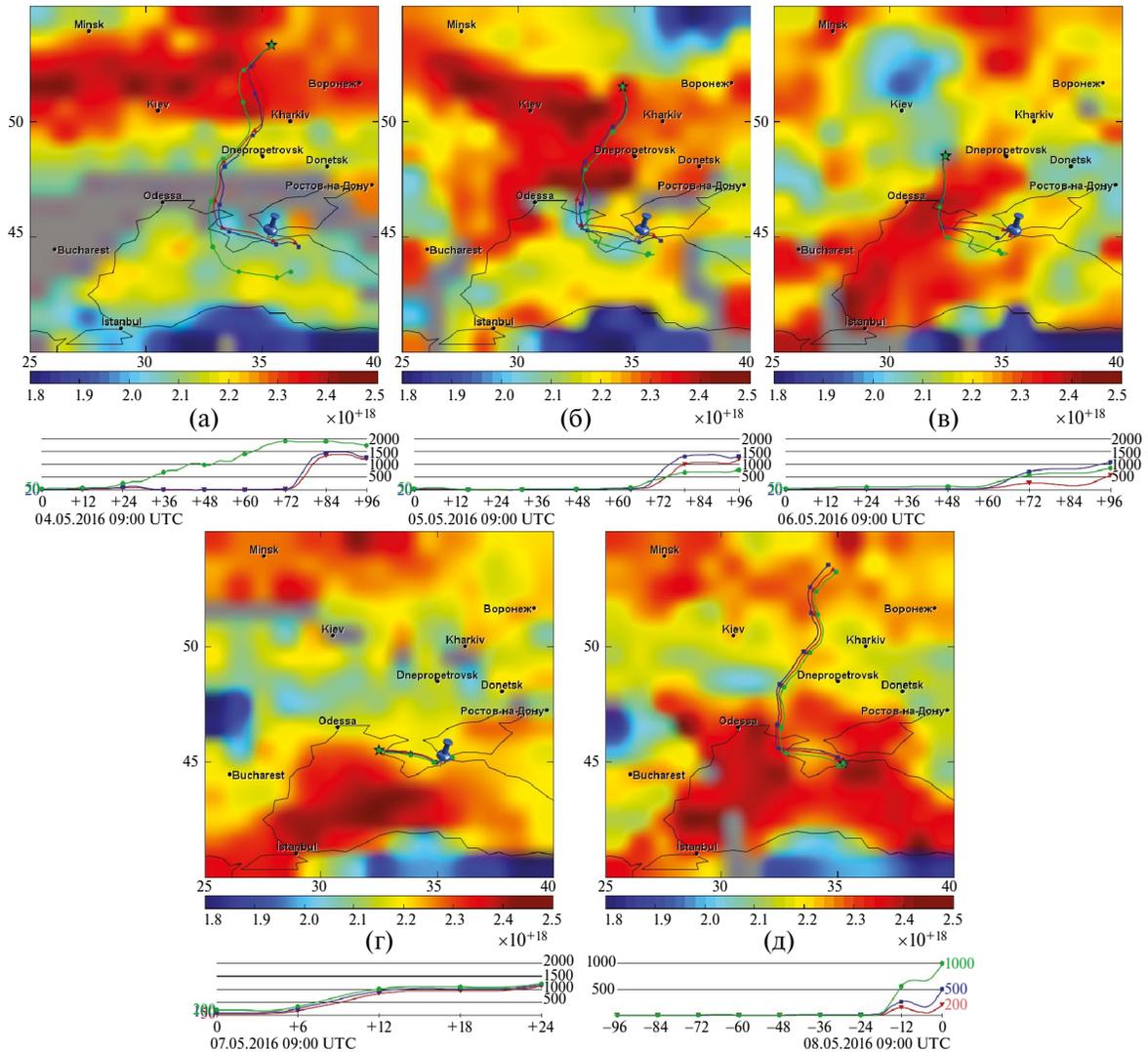


В ходе этой череды реакций образуется свободный гидроксил ОН, который в дальнейшем может окислять следующую молекулу СО.

Как уже говорилось ранее, примеси, являющиеся предшественниками образования озона, могут переноситься на значительные расстояния, а в загрязненной ими среде происходит генерация озона, что может приводить к фиксации повышенных концентраций в местах, условно не загрязненных. Измерения AIRS по СО (имеющие в качестве недостатка невысокую чувствительность к приземному слою атмосферы и в отдельные дни – неполное покрытие поверхности сигналом), тем не менее позволяют построить распределения, отражающие механизмы перемещения примесей (см. рис. 7).

На рис. 7д представлена картина пространственного распределения общего содержания окиси углерода (СО) по данным AIRS с наложенными на нее обратными траекториями (96 ч, 12:00) для случая превышения норматива, зафиксированного в месте измерений 08.05.2016 г.

И до, и после 08.05.2016 г. в месте измерений постоянно фиксировался повышенный уровень загрязнения озоном (см. табл. 3), что позволило определить начало данного эпизода днем, когда норматив не превышен, а также привести картину устойчивого атмосферного переноса для данного случая.



**Рис. 7.** Посуточные пространственные распределения общего содержания окиси углерода (CO) (молекула/см<sup>3</sup>, AIRS v6) с наложенными на них прямыми траекториями движения воздушных масс – (а) 04.05.2016 г.; (б) 05.05.2016 г.; (в) 06.05.2016 г.; (г) 07.05.2016 г.; и наложенными обратными траекториями (96 ч) – (д) 08.05.2016 г. для случая превышения концентрации приземного озона норматива, зарегистрированного на СФЭМ 08.05.2016 г.

**Таблица. 3.** Пример среднесуточных значений концентрации приземного озона на СФЭМ для выбранного периода с 04.05.2016 по 12.05.2016, а также наличия или отсутствия превышения норматива (концентрация  $O_3 \geq 100$  мкг/м<sup>3</sup> в течение 8 ч подряд и более)

Дата	Среднесуточная концентрация $O_3$ , мкг/м <sup>3</sup>	Превышение норматива
04.05.2016	81	нет
05.05.2016	97	да
06.05.2016	104	да
07.05.2016	103	да
<b>08.05.2016</b>	<b>110</b>	<b>да</b>
09.05.2016	120	да
10.05.2016	116	да
11.05.2016	111	да
12.05.2016	132	да

Как видно из рис. 7д, СФЭМ находится в поле повышенного содержания окиси углерода. Рисунки 7а, б, в, г с наложенными на них прямыми траекториями (неизменно ведущими к месту измерений) наглядно иллюстрируют региональный низкоуровневый перенос загрязненных СО воздушных масс.

Это в сочетании с вышесказанным означает, что значительное влияние на наблюдаемую на СФЭМ картину оказывают сложные процессы атмосферной циркуляции в регионе, что также подтверждается малым количеством штилевых дней.

## ВЫВОДЫ

Концентрация приземного озона в районе Карадага имеет ярко выраженный сезонный ход. Минимум концентрации наблюдается в зимние месяцы, максимум (один или два) приходится на весенне-летний сезон. Установлено, что в отдельные годы сезонный ход может иметь выраженный локальный минимум в конце весны — начале лета.

Определено, что различия между двумя типами вариаций концентрации озона в весенне-летний период не обусловлены различиями температурно-влажностного режима и числом солнечных дней. Причиной наличия или отсутствия локального минимума являются особенности режима атмосферной циркуляции в разные годы.

Несмотря на отсутствие вблизи станции локальных источников загрязнений, общий уровень концентрации озона на СФЭМ довольно высок, особенно в эпизодах, сопровождающихся южным и юго-восточным приземным ветром (ветер с моря). Частота превышения ПДК (среднего значения за 8 ч) составляет около 5% за период 2016–2021 гг.

Траекторный анализ показал, что для случаев превышения норматива весной движение воздушных масс происходит над акваторией Черного моря, преобладает атмосферный перенос с северного–северо-западного направлений со стороны центральной Украины, Турции, Румынии и Болгарии; в летние месяцы преобладает перенос над сушей с восточного направления (Украина, юг России).

Тренды концентрации озона как в целом за период 2012–2021 гг., так и в рамках сезонных оценок, имеют близкие к нулю значения и статистически незначимы.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках договора о сотрудничестве № 12 от 16.02.2016.

Измерения приземной концентрации озона и их обработка проведены научным сотрудником В.А. Лапченко в рамках темы Гос. задания

№ 124030100098-0, работа выполнена на УНУ ГПЗ “Карадагский”.

Коллектив СФЭМ выражает благодарность Генеральному директору АО “ОПТЭК” к.х.н. В.П. Челибанову за предоставление прибора для измерений в рамках договора о сотрудничестве.

Статистический траекторный анализ и интерпретация результатов измерений выполнены в рамках Проекта Российского Научного фонда, проект 20-17-00200.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Андреев В.В., Аршинов М.Ю., Белан Б.Д., Давыдов Д.К., Еланский Н.Ф., Жамсуева Г.С., Заяханов А.С., Ивлев Г.А., Козлов А.В., Котельников С.Н., Кузнецова И.Н., Лапченко В.А., Лезина Е.А., Постыляков О.В., Савкин Д.Е., Сеник И.А., Степанов Е.В., Толмачев Г.Н., Фофанов А.В., Челибанов И.В., Челибанов В.П., Широков В.В.* Приземная концентрация озона на территории России в первом полугодии 2020 г. // *Оптика атмосферы и океана*. 2020. № 9. С. 710–721.
- Белан Б. Д.* Озон в тропосфере. Томск: Изд-во Ин-та оптики атмосферы СО РАН. 2010. 487 с.
- Белан Б.Д.* Проблема тропосферного озона и некоторые результаты его измерений // *Оптика атмосферы и океана*. 1996. № 9. С. 1184–1207.
- Данные спутника AIRS, электронный ресурс. URL: [https://cmr.earthdata.nasa.gov/search/concepts/C1238517230-GES\\_DISC.html](https://cmr.earthdata.nasa.gov/search/concepts/C1238517230-GES_DISC.html)
- Ефимов В.В., Шокуров М.В., Яровая Д.А., Hein D.* Статистика мезомасштабных циклонических вихрей над Черным морем // *Морской гидрофизический журнал*. 2009. С. 19–33.
- Еланский Н.Ф., Локощенко М.А., Трифанова А.В., Беликов И.Б., Скороход А.И.* О содержании малых газовых примесей в приземном слое атмосферы над Москвой // *Изв. РАН. Физика атмосферы и океана*. 2015. Т. 51. № 1. С. 39–51.
- Зацепин А.Г., Кременецкий В.В., Станичный С.В., Бурдюгов В.М.* Бассейновая циркуляция и мезомасштабная динамика Черного моря под ветровым воздействием // *Современные проблемы динамики океана и атмосферы*. Гидрометцентр России. Сб. статей, Москва, 2010. С. 347–368.
- Звягинцев А.М.* Основные периодичности временного хода приземного озона в Европе // *Метеорол. и гидрол.* 2004. №10. С. 46–55.

- Звягинцев А.М., Беликов И.Б., Еланский Н.Ф., Кузнецова И.Н., Романюк Я.О., Сосонкин М.Г., Тарасова О.А.* Изменчивость концентрации приземного озона в Москве и Киеве // Метеорол. и гидрол. 2010. № 12. С. 26–35.
- Звягинцев А.М., Какаджанова Г., Крученицкий Г.М., Тарасова О.А.* Периодическая изменчивость приземной концентрации озона в Западной и центральной Европе по данным наблюдений. // Метеорол. и гидрол. 2008. № 3. С. 38–47.
- Котельников С.Н.* Основные механизмы взаимодействия озона с живыми системами и особенности проблемы приземного озона для России // Труды ИОФАН. 2015. Т. 71. С. 10–41.
- Лапченко В.А., Звягинцев А.М.* Малые газовые составляющие атмосферы в Карадагском природном заповеднике в Крыму // Оптика атмосферы и океана. 2015. Т. 28. № 2. С. 178–181.
- Ларин И.К.* История озона. Москва: Российская академия наук, 2022. 477 с.
- Локощенко М.А., Еланский Н.Ф., Трифанова А.В.* Влияние метеорологических условий на загрязнение воздуха в Москве. // Вестник РАН. 2014. Т. 14. № 1. С. 64–67.
- Метеополья реанализа ERA5 REANALYSIS, электронный ресурс. URL: <https://climate.copernicus.eu/climate-reanalysis>
- Модель NOAA HYSPLIT, электронный ресурс. <https://www.ready.noaa.gov/HYSPLIT.php>
- Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест. Гигиенические нормативы 2.1.6.1338-03. Министерство здравоохранения Российской Федерации. ПОСТАНОВЛЕНИЕ от 30 мая 2003 года N 114, электронный ресурс. <https://docs.cntd.ru/document/901865554>
- Разумовский С.В., Зайков Г.Е.* Озон и его реакции с органическими соединениями (кинетика и механика). Москва: Наука. 1974. 322 с.
- Ракитин В.С., Кириллова Н.С., Федорова Е.И., Сафонов А.Н., Джола А.В., Гречко Е.И.* Валидация орбитальных наблюдений ТРОПОМІ общего содержания оксида углерода по данным наземным измерений на станциях ИФА РАН в Москве и Звенигороде // Оптика атмосферы и океана. 2023. Т. 36. № 4. С. 289–298.
- Холопцев А.В., Лапченко В.А.* Происхождение ночных максимумов фоновых концентраций приземного озона в Юго-Восточном Крыму // Scientific Journal “ScienceRise”. 2015. № 9/1 (14). С.6–12.
- Шалыгина И.Ю., Кузнецова И.Н., Лапченко В.А.* Режим приземного озона на станции Карадаг в Крыму по наблюдениям 2009–2018 гг. // Гидрометеорологические исследования и прогнозы. 2019. № 2 (372). С. 102–113.
- Шалыгина И.Ю., Кузнецова И.Н., Звягинцев А.М., Лапченко В.А.* Приземный озон на побережьях Балканского полуострова и Крыма. // Оптика атмосферы и океана. 2017. Т. 30. № 6. С. 515–523.
- AIRS/AMSU/HSB Version 6 Data Release User Guide. Ed. by E.T. Olsen. [https://docserver.gesdisc.eosdis.nasa.gov/repository/Mission/AIRS/3.3\\_ScienceData-ProductDocumentation/3.3.4\\_ProductGeneration-Algorithms/V6\\_Data\\_Release\\_User\\_Guide.pdf](https://docserver.gesdisc.eosdis.nasa.gov/repository/Mission/AIRS/3.3_ScienceData-ProductDocumentation/3.3.4_ProductGeneration-Algorithms/V6_Data_Release_User_Guide.pdf)
- Aumann H.H., Chahine M.T., Gautier C., Goldberg M., Kalnay E., McMillin L., Revercomb H., Rosenkranz P.W., Smith W.L., Staelin D., Strow L., Susskind J.* AIRS/AMSU/HSB on the Aqua mission: Design, science objectives, data products and processing systems // IEEE Trans. Geosci. Remote Sens. 2003. V. 41. № 2. P. 253–264.
- Barantiev D., Veltchev K., Batchvarova E., Georgieva E., Novitzky M.* Turbulence, ozone and wind profile at a background site on the Bulgarian black sea coast. WMO/GAW Symposium, 18–20 March 2013, Geneva, Switzerland.
- Feister U., Balzer K.* Surface ozone and meteorological predictors on a subregional scale // Atmos. Environ. A. 1991. V. 25. № 9. P. 1781–1790.
- Gurjar B.R., Butler T.M., Lawrence M.G., Lelieveld J.* Evaluation of emissions and air quality in megacities // Atmos. Environ. 2008. V. 42. P. 1593–1606.
- Hersbach H., Bell B., Berrisford P., Hirahara S., Horányi A., Muñoz-Sabater J., Nicolas J., Carole Peubey C. et al.* The ERA5 global reanalysis // Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society. 2020. V. 146. P. 1999–2049.
- IPCC, 2007. Climate Change 2007. Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II & III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Geneva, 2007.
- McMillan W.W., Evans K.D., Barnet C.D., Maddy E.S., Sachse G.W., Diskin G.S.* AIRS V5 CO retrieval with DACOM in situ measurements // IEEE Trans. Geosci. Remote Sens. 2011. V. 49. P. 1–12.
- Monks P.S.* Gas-Phase Radical Chemistry in the Troposphere // Chem.Soc. Rev. 2005. V. 34. P. 376–395.
- Novelli P.C., Masarie K.A., Lang P.M.* Distributions and Recent Changes in Carbon Monoxide in the Lower Troposphere // J. Geophys. Res. 1998. V. 103 (19). P. 15–33.

- Rakitin V., Kazakov A., Elansky N. Multifunctional software of the OIAP RAS for processing and analysis of orbital data on the atmospheric composition: tasks, possibilities, application results, and ways of development // Proc. SPIE 12780, 29th International Symposium on Atmospheric and Ocean Optics: Atmospheric Physics, 127805T. 17 October 2023.
- Rasmussen D.J., Fiore A.M., Naik V., Horowitz L.W., McGinnis S.J., Schultz M.G. Surface ozone-temperature relationships in the eastern US: A monthly climatology for evaluating chemistry-climate models // Atmos. Environ. 2012. V. 47. P. 142–153.
- Stein A.F., Draxler R.R., Rolph G.D., Stunder B.J.B., Cohen M.D., Ngan F. NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system // Bull. Amer. Meteorol. Soc. 2015. V. 96. P. 2059–2077.
- Stevenson D.S., Dentener F.J., Schultz M.G., Ellingsen K., van Noije T.P.C., Wild O., Zeng G., Amann M., Atherton C.S., Bell N., Bergmann D.J., Bey I., Butler T., Cofala J., Collins W.J., Derwent R.G., Doherty R.M., Drevet J., Eskes H.J., Fiore A.M., Gauss M., Hauglustaine D.A., Horowitz L.W., Isaksen I.S.A., Krol M.C., Lamarque J.-F., Lawrence M.G., Montanaro V., Müller J.-F., Pitari G., Prather M.J., Pyle J.A., Rast S., Rodriguez J.M., Sanderson M.G., Savage N.H., Shindell D.T., Strahan S.E., Sudo K., Szopa S. Multimodel ensemble simulations of present-day and near-future tropospheric ozone // Journal of geophysical research. 2006. V. 111. 1–23.

## Near-Surface Ozone Concentration Variability Analysis in the Karadag Nature Reserve

E. I. Fedorova<sup>1</sup>, V. A. Lapchenko<sup>2</sup>, N. F. Elansky<sup>1</sup>, V. S. Rakitin<sup>1</sup>, A. I. Skorohod<sup>1</sup>, A. V. Vasilyeva<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Obukhov Institute of Atmospheric Physics, Russian Academy of Sciences, Pyzhevsky per., 3, Moscow, 119017 Russia

<sup>2</sup>Vyazemsky Karadag Scientific Station – Nature Reserve of RAS – Branch of A.O. Kovalevsky Institute of Biology of the Southern Seas of RAS, Nauki Street, 24, Kurortnoye, Feodosiya, Republic of Crimea, 298188 Russia

\*e-mail: fedorova@ifaran.ru

The article presents the results of a study of a near-surface ozone concentration variability in the Crimea at the background environmental monitoring station in the Karadag Nature Reserve for 2012–2021 years with a more detailed analysis of the last six years from 2016 to 2021. A significantly high level air pollution of a near-surface ozone was revealed in the observation region, despite the absence of nearby sources of industrial emissions.

The relationship of near-surface ozone concentration and meteorological parameters was investigated. Wind directions leading to increased levels of near-surface ozone pollution are established. Intra-annual variations of near-surface ozone concentration are analyzed, the factors causing the local summer minimum of surface ozone concentration in some years are established.

By using the NOAA HYSPLIT model and ERA5 reanalysis, a spatial analysis of the atmospheric circulation pattern in the region was carried out. The recurrence of episodes of exceeding the ozone concentration 100 micrograms/m<sup>3</sup> during 8 or more hours (WHO recommendation) was estimated. Possible causes of these episodes were determined. The mechanisms of long-range transport and its contribution to the near-surface ozone regime in the area of the station have been established. Annual trends of near-surface ozone concentration in the period 2012–2021 years are estimated as statistically insignificant.

**Keywords:** monitoring of atmospheric composition, tropospheric ozone, ozone precursors, maximum permissible concentrations of ozone, long-range transport of impurities, trajectory analysis, remote sensing of the atmosphere