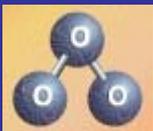


**Ozone in atmosphere: General concepts, units of measurements, sources and sinks, basic observational results: vertical distribution, geographical distribution, periodical and aperiodical variability, relations with solar and geophysical factors**

**A.M. Zvyagintsev**

**([azvyagintsev@cao-rhms.ru](mailto:azvyagintsev@cao-rhms.ru))**

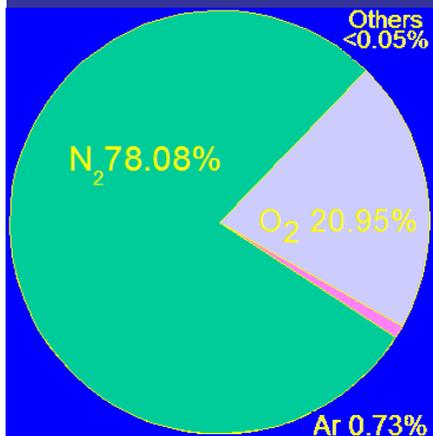
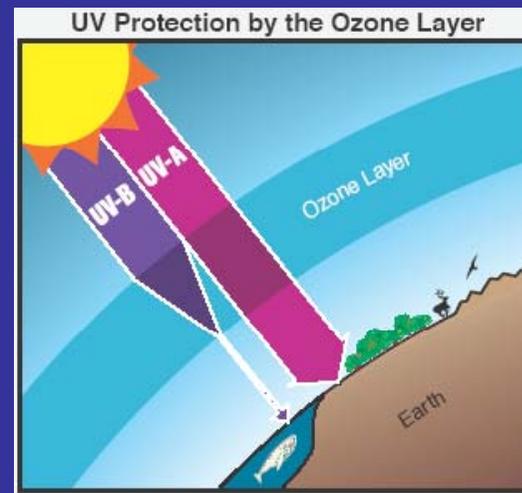
**Central Aerological Observatory (CAO),  
Dolgoprudny, Moscow reg., Russia**



# Озон – O<sub>3</sub>

- 1840 – открыт Schoenbein (Швейцария)

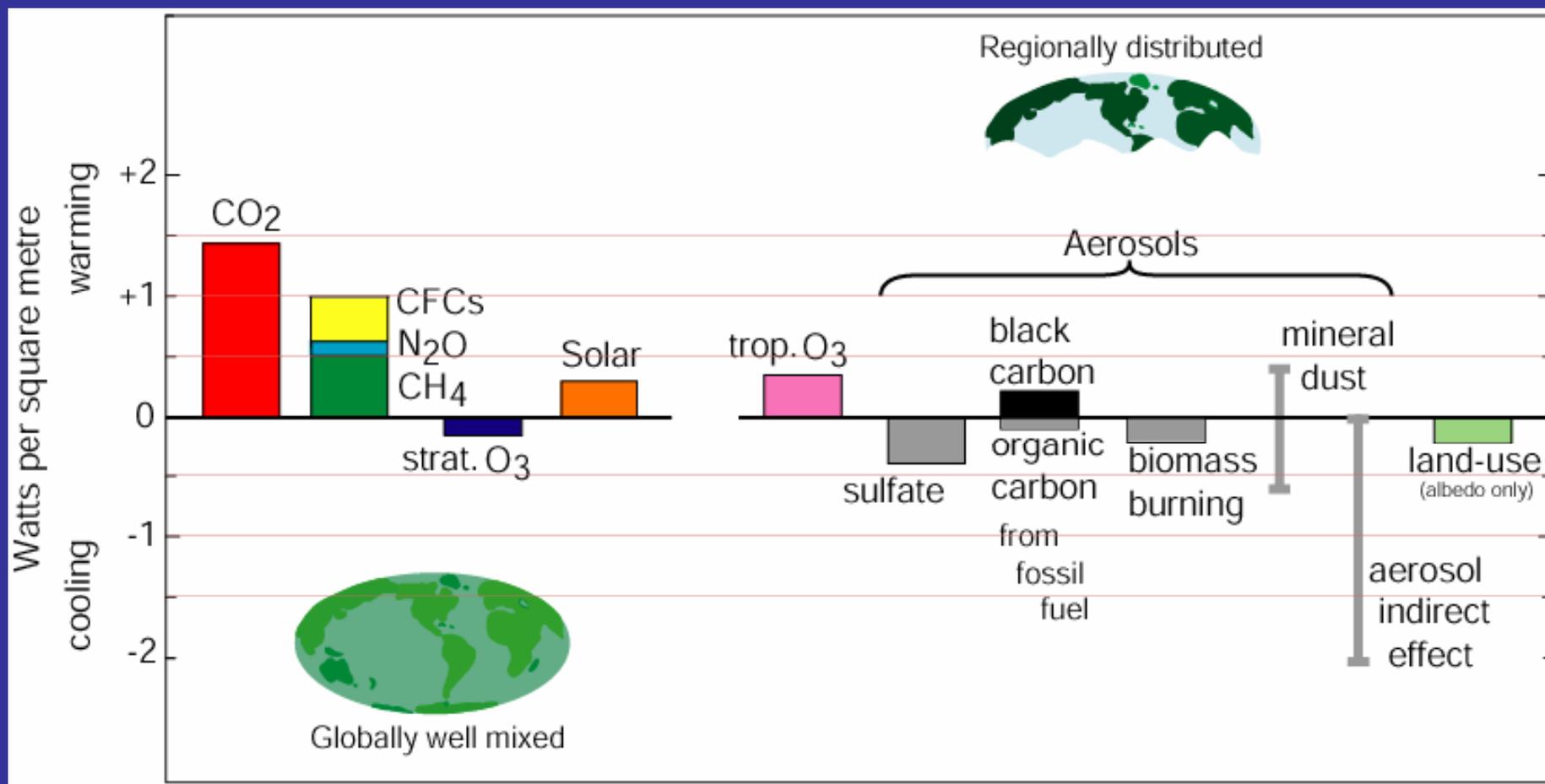
Интерес к озону и его исследованиям связаны с его уникальными химическими (высокая реактивность) и оптическими свойствами, оказывающими влияние на жизнь на Земле. Озабоченность вызывают:



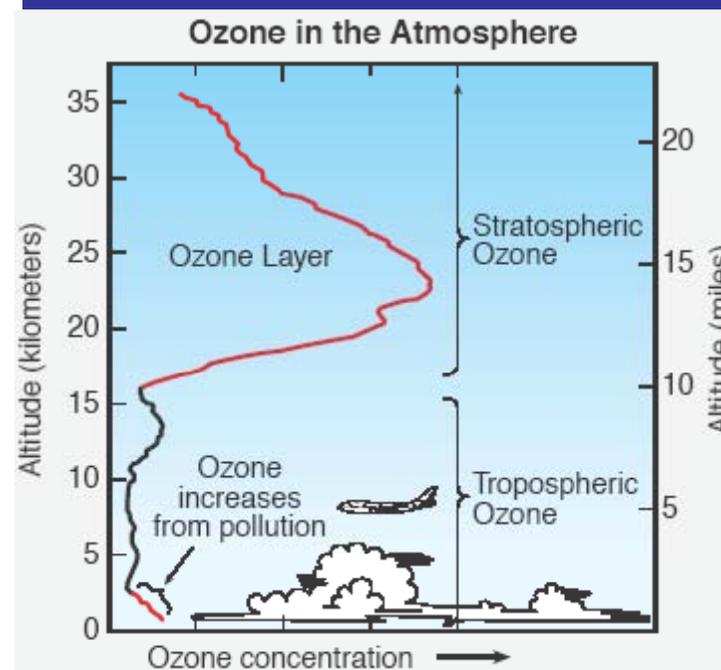
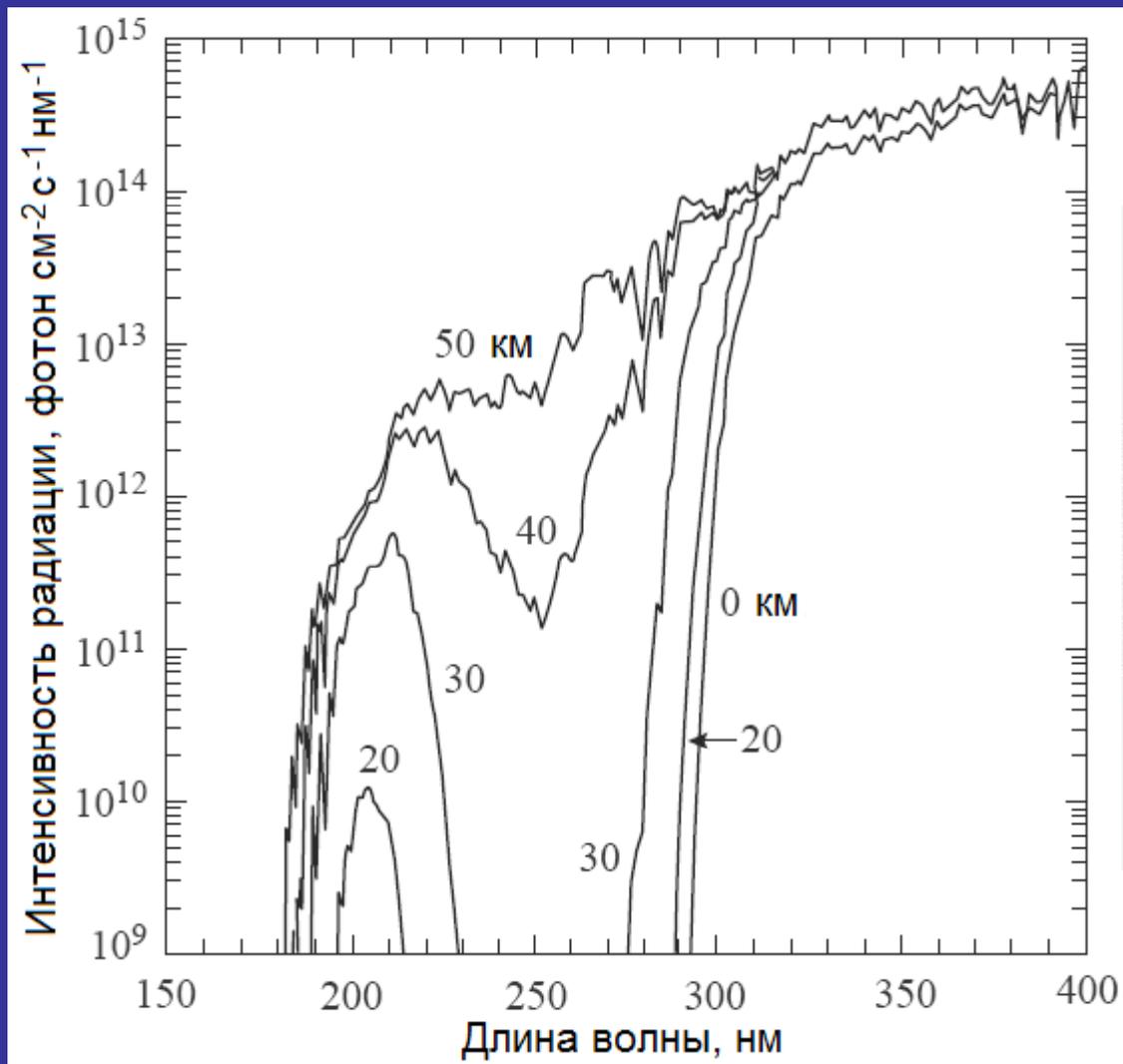
- 1) изменения озонового слоя (стратосферный озон), защищающего Землю от губительного УФ облучения Солнца;
- 2) изменения содержания озона в связи с парниковым эффектом;
- 3) изменения концентраций вредного для здоровья приземного озона, нередкие случаи превышения ПДК.

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

# Глобальный средний радиационный форсинг (forcing) климата в 2000 г. относительно 1750 г. (по данным IPCC)



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



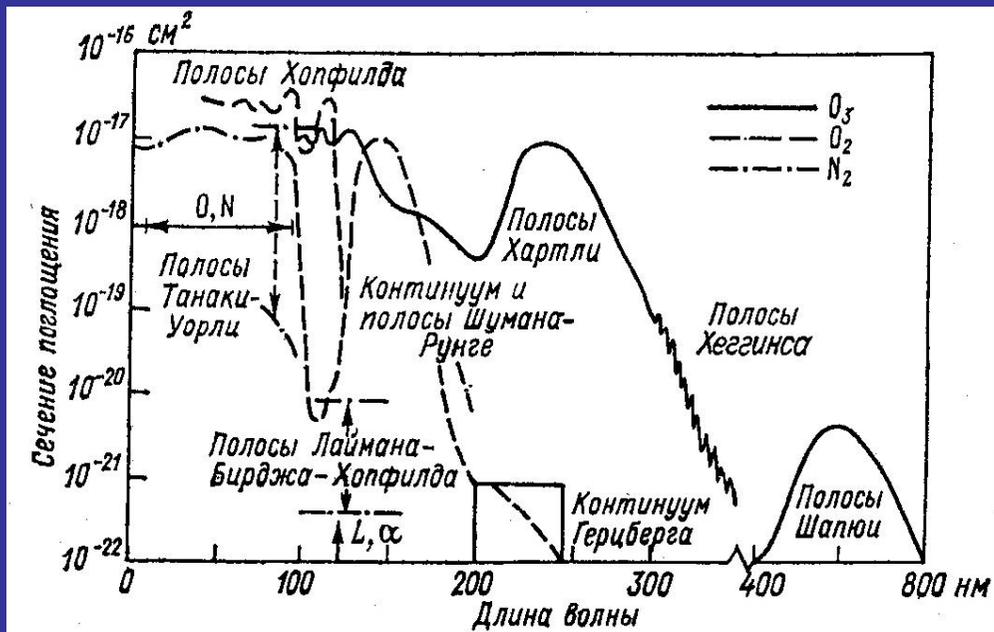


Рис. 14.3.8. Качественный ход сечений поглощения озона, молекулярного кислорода и молекулярного азота в видимом и УФ-диапазонах. Из [15].

Важнейшие полосы поглощения озона (открыты в 1880-1905 гг.):

- 230-290 nm (Hartley),
- 320-340 nm (Huggins),
- 560-610 nm (Chappuis),
- 4.8-10 мкм (Angstroem)

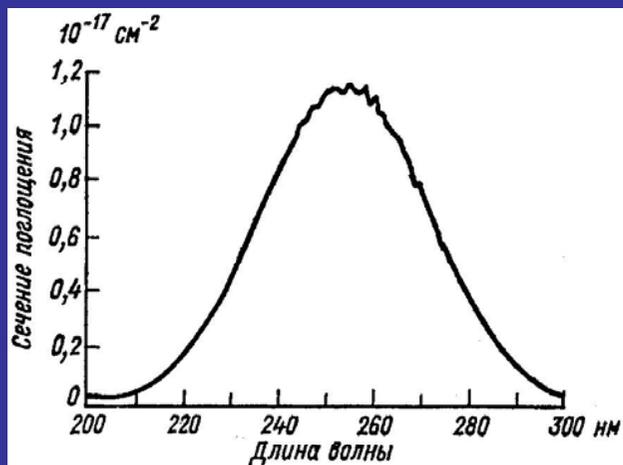


Рис. 14.3.5. Полоса Хартли: сечение поглощения  $O_3$  в интервале 200—300 нм. Из [1].

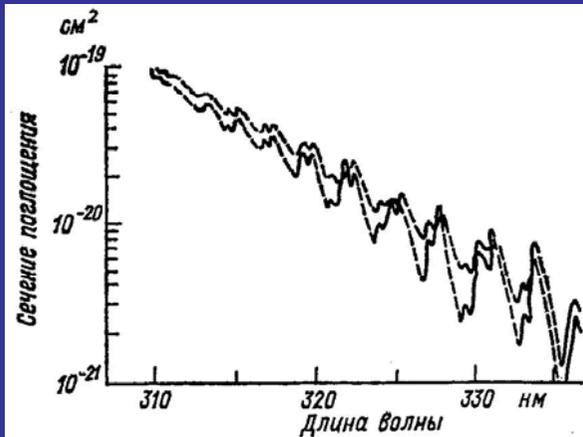


Рис. 14.3.6. Полосы Хеггинса: сечение поглощения  $O_3$  в интервале 310—370 нм. Из [1].

Верхняя кривая — 291 К, нижняя — 198 К, прерывистая линия — интерполяция.

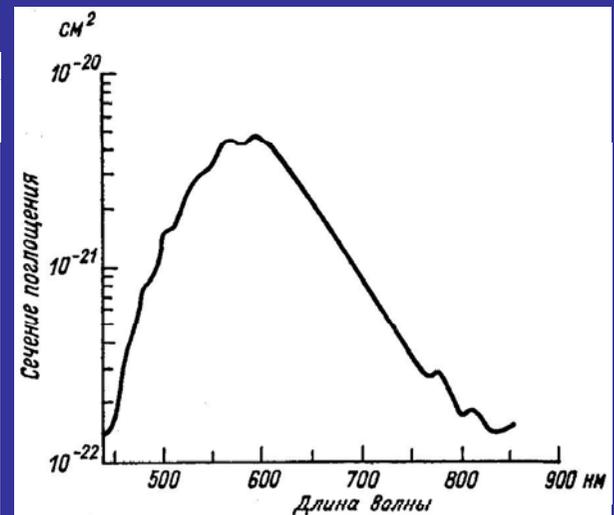


Рис. 14.3.7. Полоса Шапюи: сечение поглощения  $O_3$  в интервале 450—850 нм. Из [1].

# Единицы измерений атмосферного озона

- Основная единица измерения содержания озона - счетная концентрация (количество) молекул в единичном объеме  $N_3$ , выражаемая в  $\text{м}^{-3}$  или  $\text{см}^{-3}$ . Другие единицы измерения содержания озона могут быть образованы с помощью счетной концентрации на основе фундаментальных физических постоянных при применении уравнения состояния для идеального газа (Менделеева-Клапейрона):

$$p V = R T / M$$

Характеристики концентрации озона:

- 1) плотность (парциальная плотность)  $\rho_3$ ,  $\text{мкг м}^{-3}$ ;
- 2) парциальное давление  $p_3$ ,  $\text{мПа}$ ;
- 3) отношение смеси (объемное)  $r_3 = p_3/p$ ,  $\text{млрд}^{-1}$ .

При нормальном давлении и  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ :  $2 \text{ мкг м}^{-3} = 1 \text{ млрд}^{-1}$ .

Общее содержание озона (ОСО) в полном столбе атмосферы -  $X$ ,  $\text{см}$  или  $\text{атм-см}$ ;  $1 \text{ матм см} = 1 \text{ единица Добсона (е.Д.)}$ .

В среднем по Земле слой озона –  $0.3 \text{ см}$  или  $300 \text{ е.Д.}$

# Вехи истории исследований атмосферного озона

- 1860 – Начало измерений приземного озона в сотнях пунктов
- 1910-1935 – Fabry (первый конгресс по атм. озону – 1929), Goetz (основание обсерватории в Арозе, начавшей с 1926 г. наблюдения ОСО, первая монография «Das Atmosphaerische Ozon» - 1931), Dobson (серия 6 приборов: 1924-1926; были установлены в Европе, Сев. Америке, Египте, Индии, Н.Зеландии), фотохимическая теория озона Чепмена (1930), обнаружение высотного распределения озона
- 1957 – Учреждение Глобальной системы наблюдений за озоном (ВМО), МГГ – в наст. время около 300 станций
- 1960 – Начало регулярных публикаций данных мировой озонометрической сети (ВМО и метеослужба Канады)
- 1962 – Начало регулярных измерений ВРО с помощью озонозондов (хемилюминесцентных, затем электрохимических)
- 1966 – Начаты спутниковые измерения ОСО; сейчас надирные и лимбовые измерения: SBUV, TOMS, OMI, GOME (ОСО); SAGE (ВРО)
- 1976 – Сетевые ракетные измерения (NASA, США; впервые - в 1946)
- **Приземный озон:** обнаружение фотохимического смога (1945), мировая сеть станций (NOAA, 1972), организация сети в Европе (1985)
- 1985 – **Венская конвенция** об охране озонового слоя
- 1987 – **Монреальский протокол** по веществам, разрушающим озоновый слой

# Методы измерений характеристик озона

ОСО – оптические (поглощение излучения Солнца или отражение импульса лидара на 2 длинах волн – поглощающей и непоглощающей).

Концентрация озона:

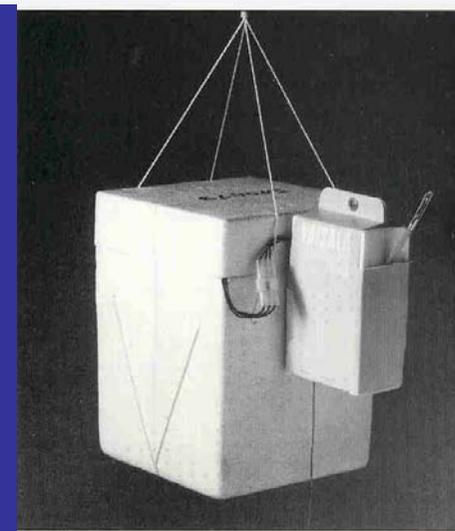
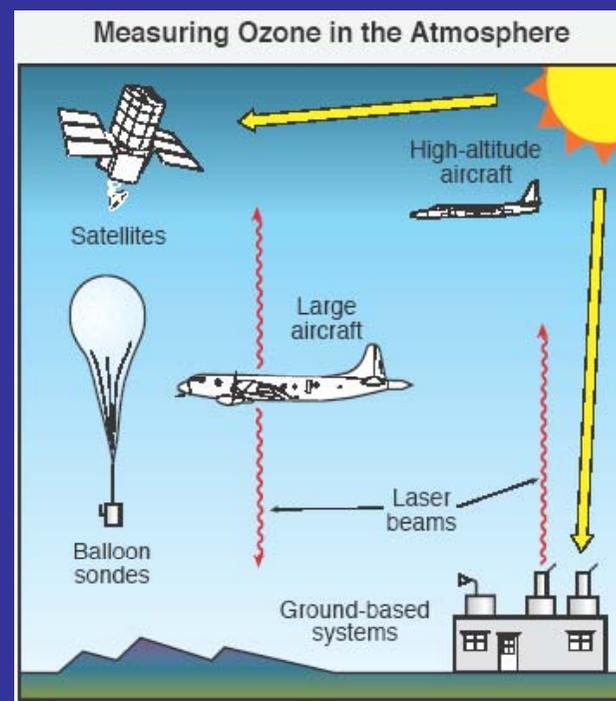
1) химический:



2) электрохимический ;

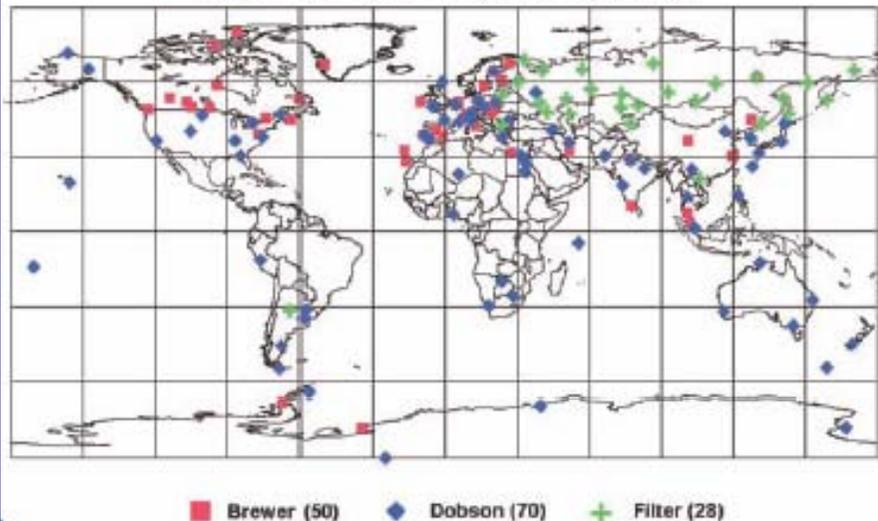
3) хемилюминесцентный (с этиленом, лазерными красителями) ;

4) микроволновый

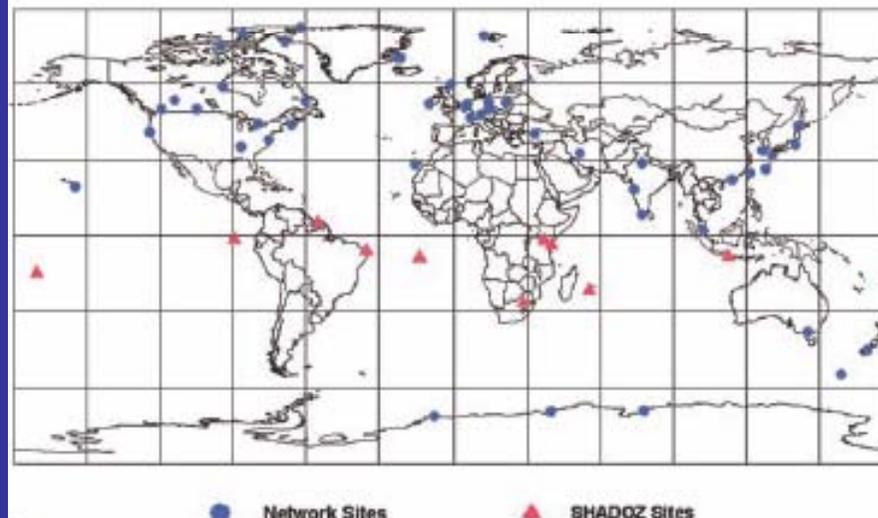


# Наблюдательная сеть

World Ozone and Ultraviolet Radiation Data Centre (WOUDC)  
total ozone sites - Data years 2001-2004



WOUDC ozonesonde platforms - Data years 2001-2004



**World  
Meteorological  
Organization**

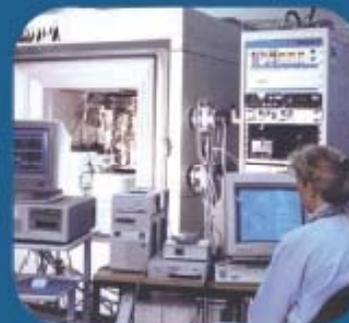
Weather • Climate • Water



Dobson Reference Standard  
NOAA, USA

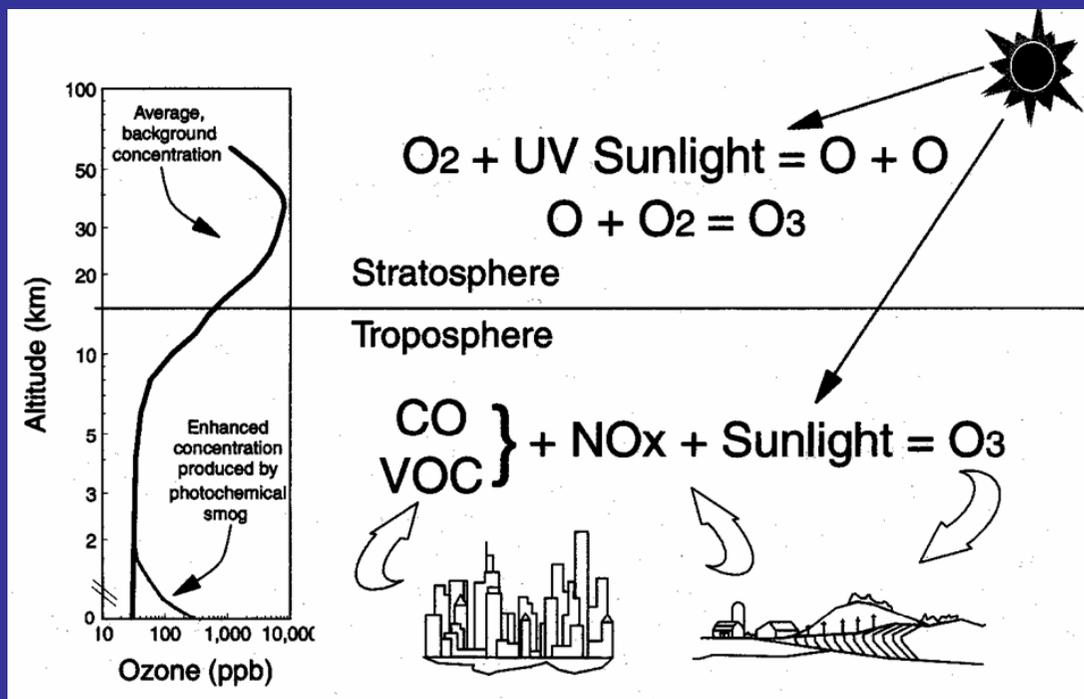


Brewer Reference Standard  
MSC, Canada



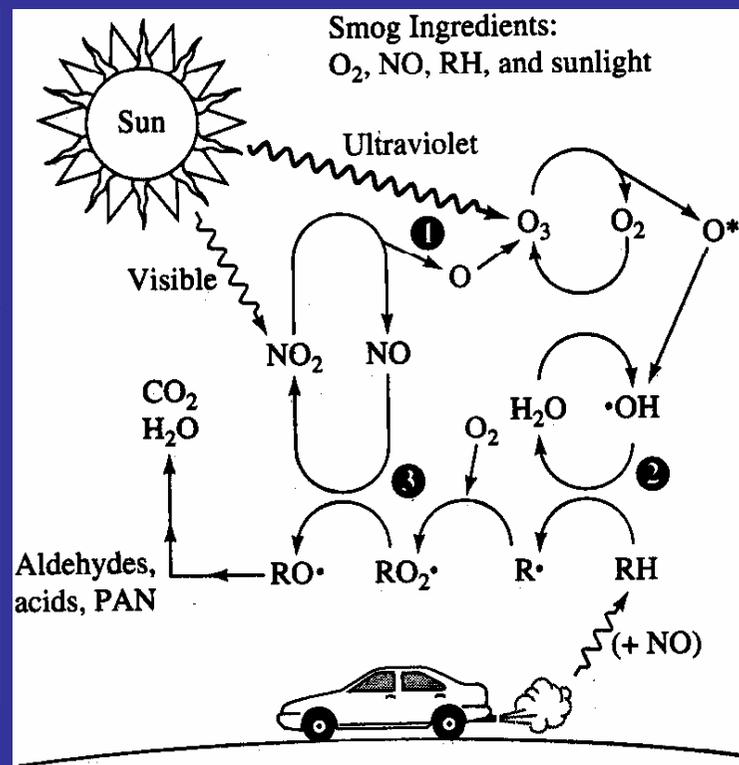
World Calibration Centre for  
Ozone Sondes (WCCOS)

# Источники и стоки озона



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

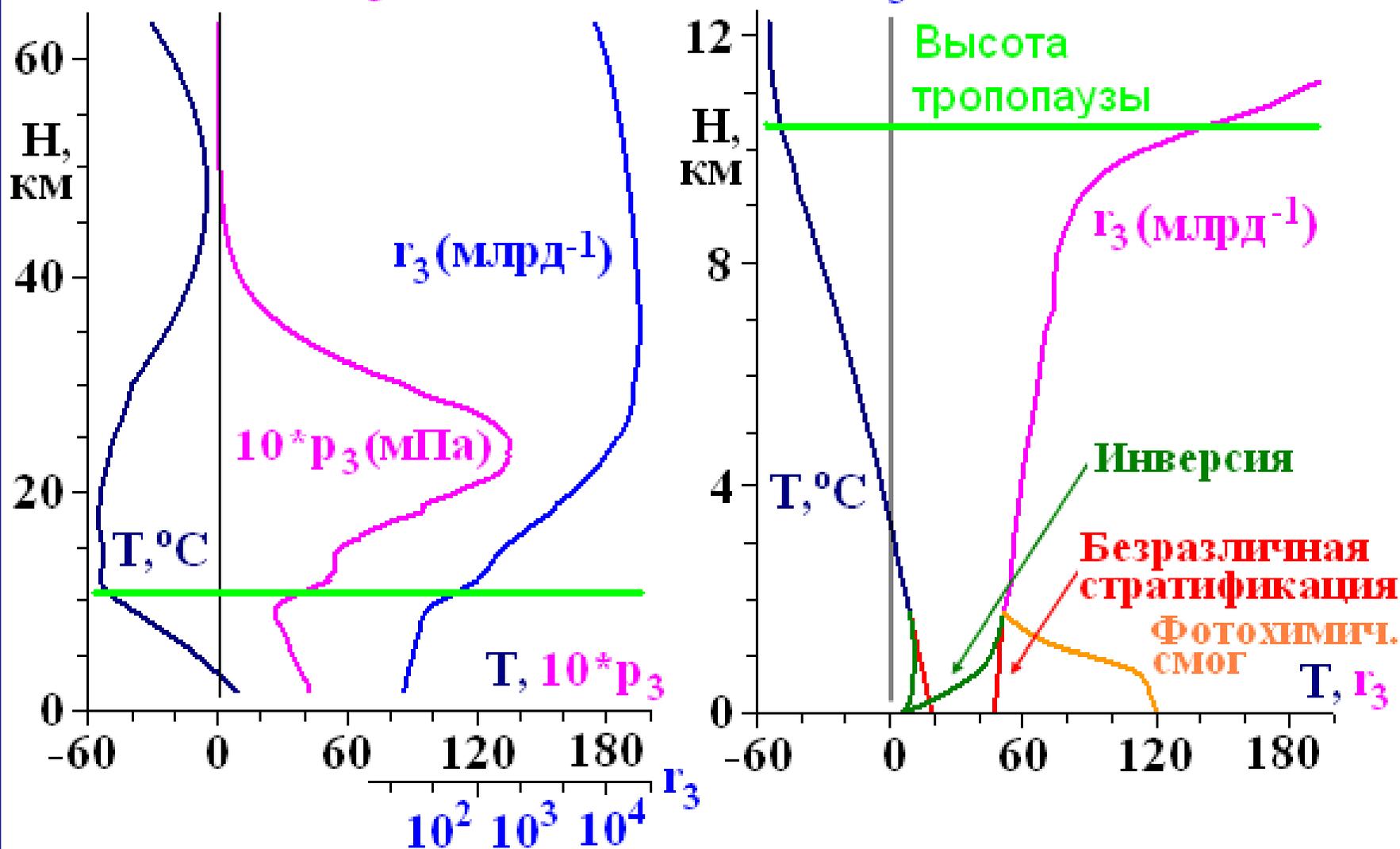
В тропосфере: образование поток из стратосферы, фотохимическое образование с участием  $NO_x$ ; сток – на подстилающую поверхность, в многочисленных гомо- и гетерофазных реакциях.



## Smog Cycles:

- ①  $O_3$  formed by  $O$  atoms from  $NO_2$  photolysis;
- ②  $HC$  radicals made by  $\cdot OH$ , from  $O_3$  UV photolysis
- ③  $NO$  oxidation to  $NO_2$  catalyzed by  $HC$  radicals;

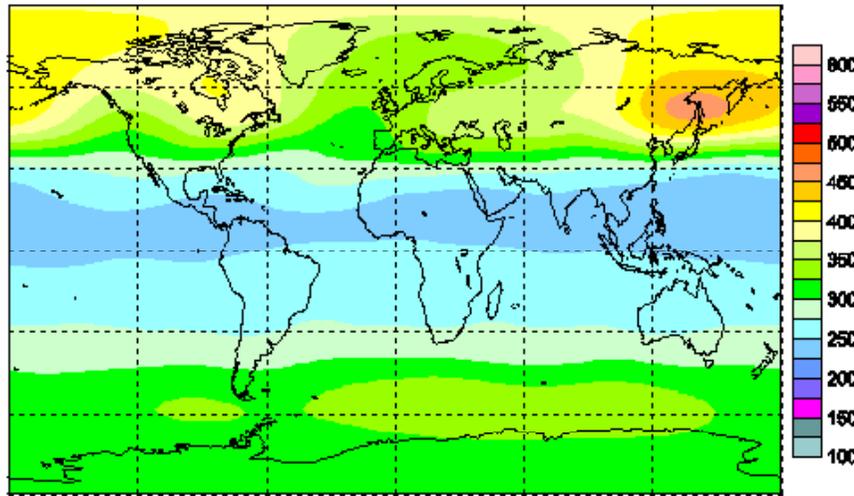
Вертикальное распределение температуры и озона в атмосфере  
 (слева: для  $p_3$  - линейная шкала, для  $\Gamma_3$  - логарифмическая)



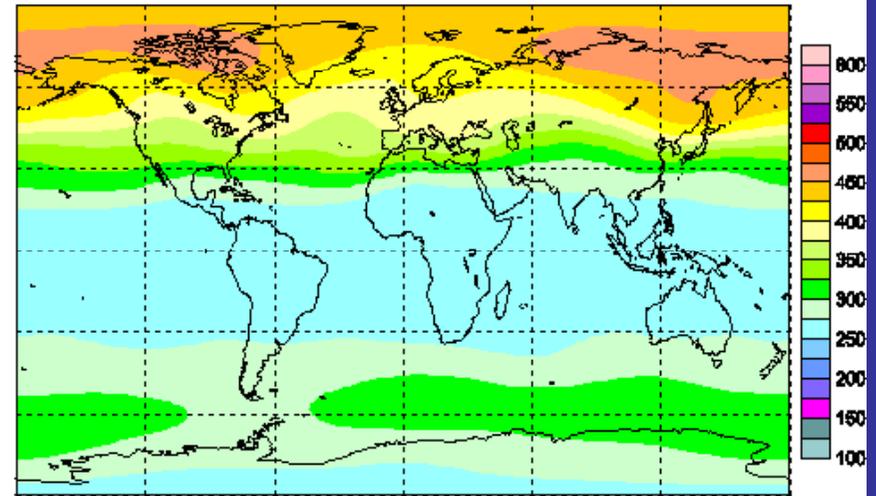
Площадь между вертикальной осью и кривой  $p_3$  пропорциональна ОСО

# ОСО: климат (данные WOUDC)

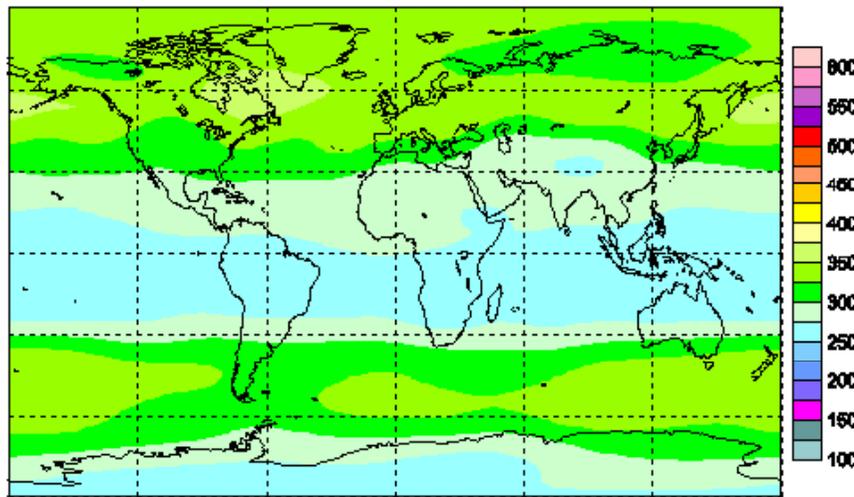
Mean total ozone (DU) for January



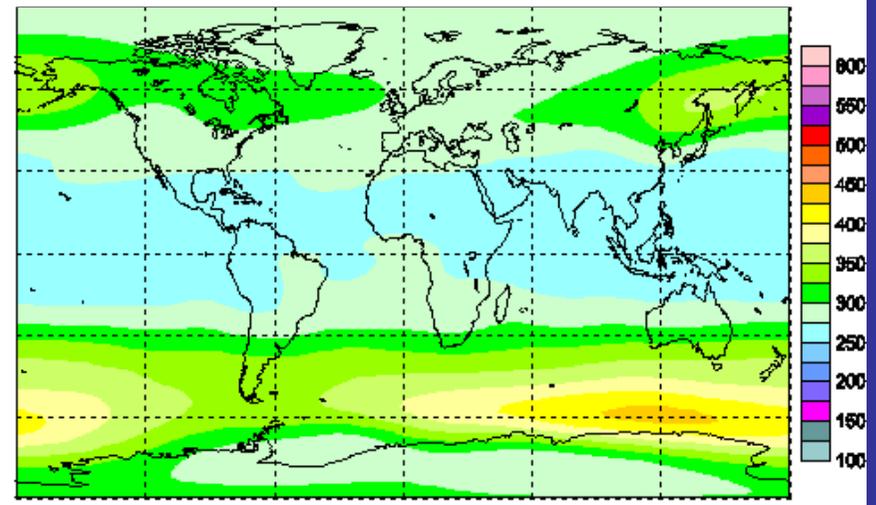
Mean total ozone (DU) for April



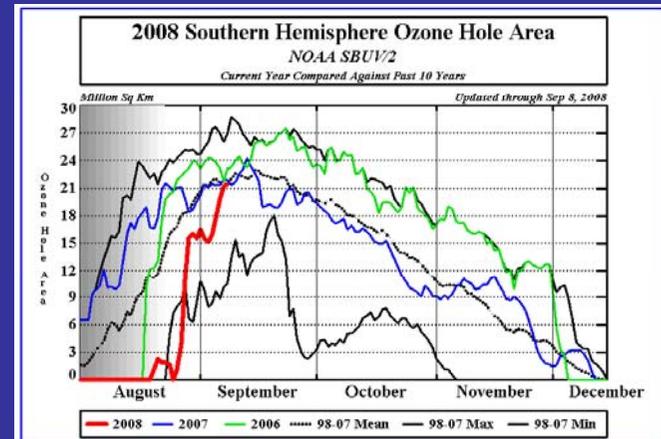
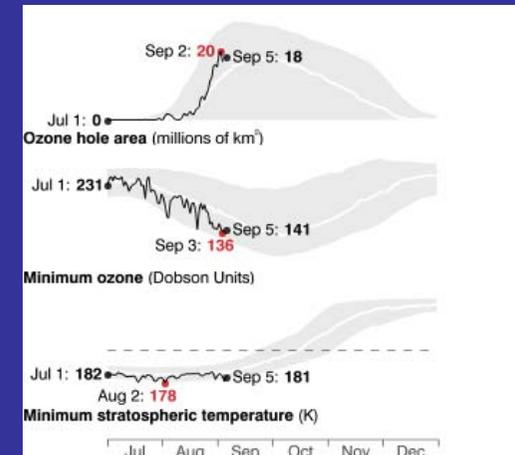
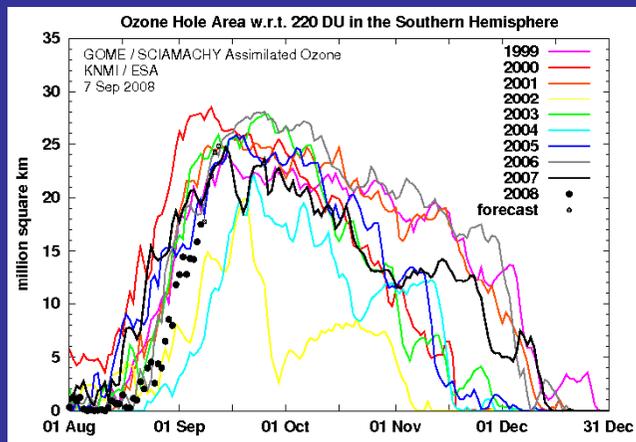
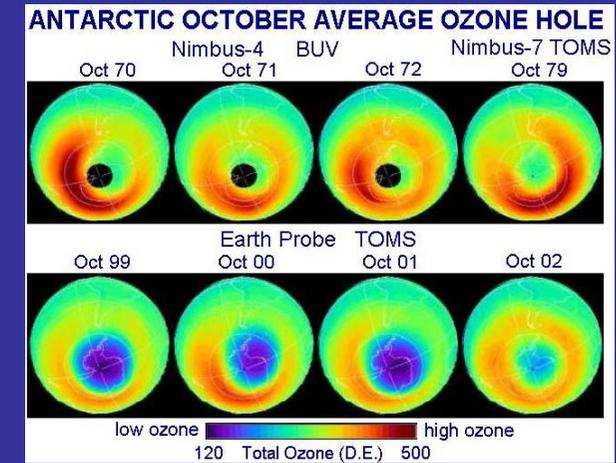
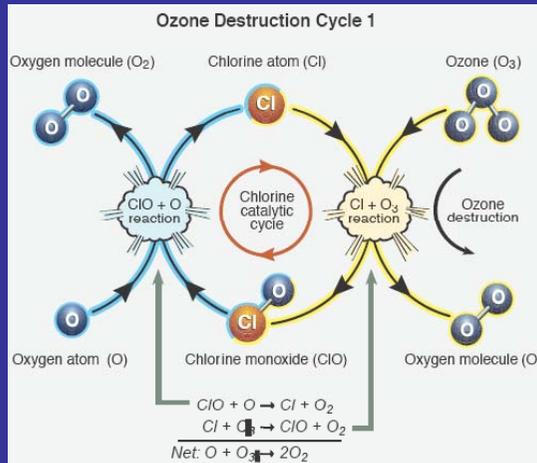
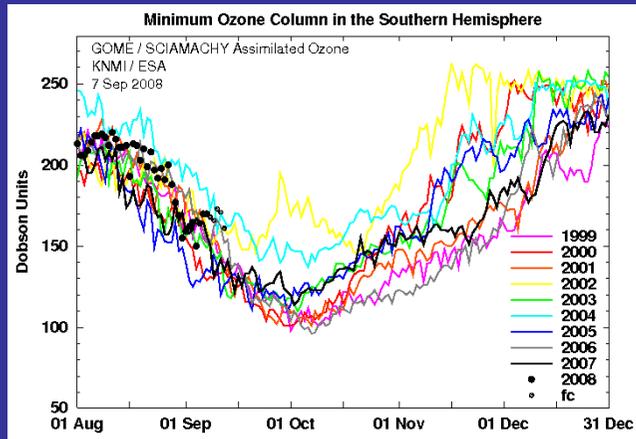
Mean total ozone (DU) for July



Mean total ozone (DU) for October

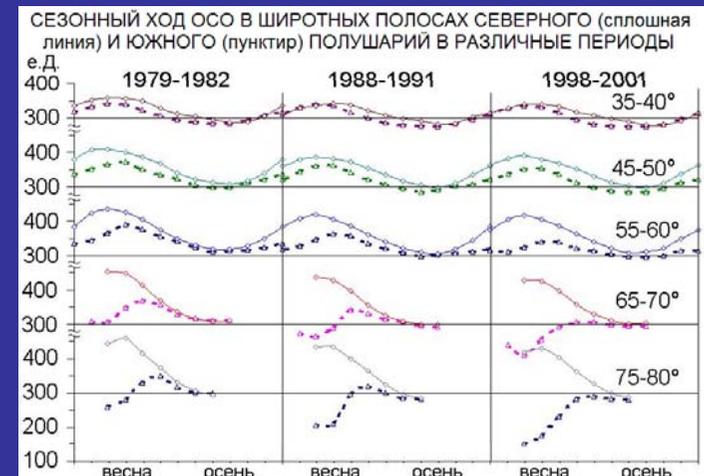
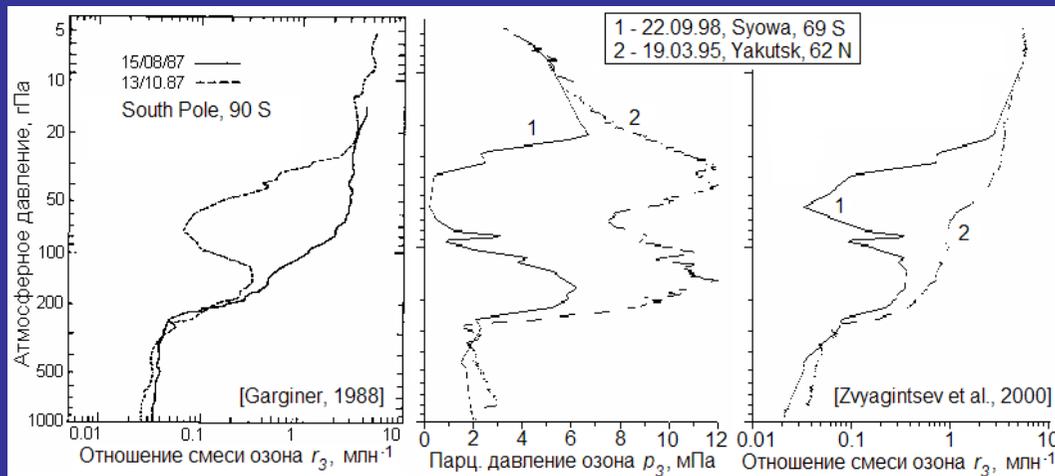
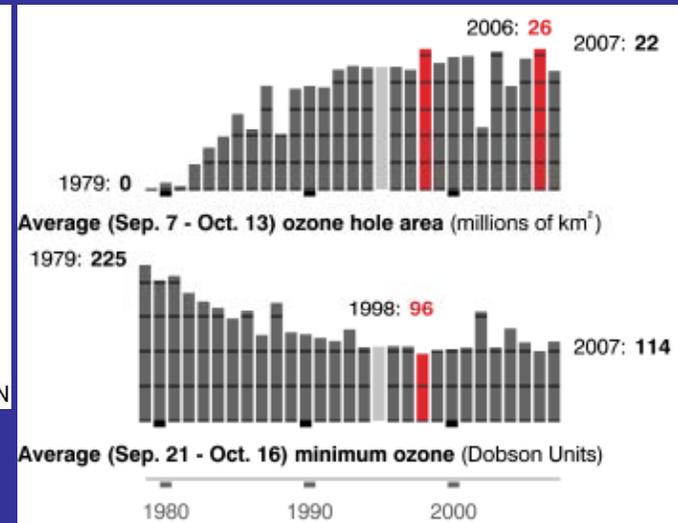
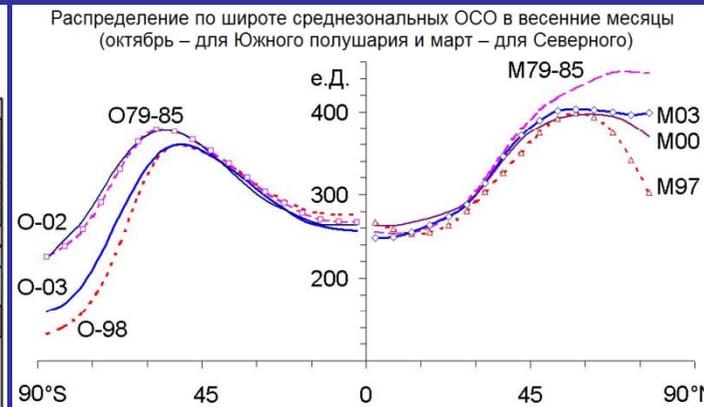
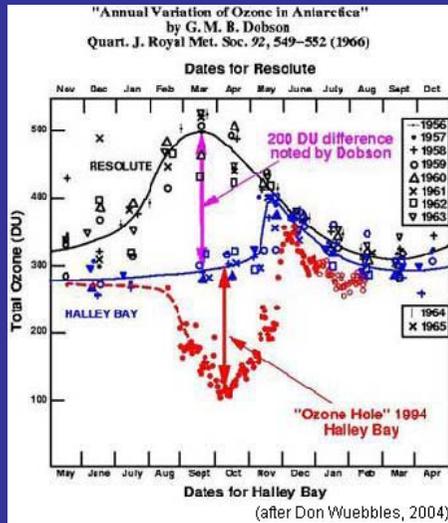


# Весенняя Антарктическая озоновая аномалия



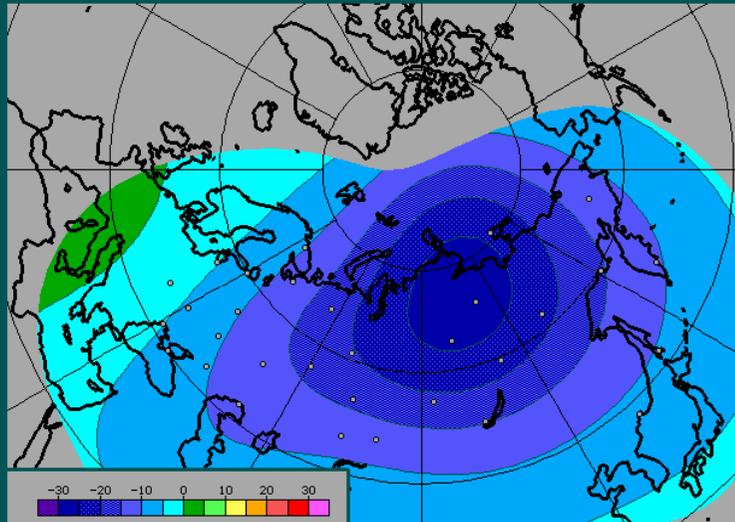
1. Низкие значения ОСО в течение длительного времени (>1 мес) над территорией вокруг полюса (критическое значение 220 е.Д.?)
2. Большие отрицательные аномалии ОСО (отклонения от многолетних средних в предыдущие годы) (в процентах, ед. Добсона или ед. СКО)
3. Провал в вертикальном распределении отношения смеси озона в диапазоне высот, где обычно имеет место максимум его парциального давления

# Весенняя Антарктическая озоновая аномалия

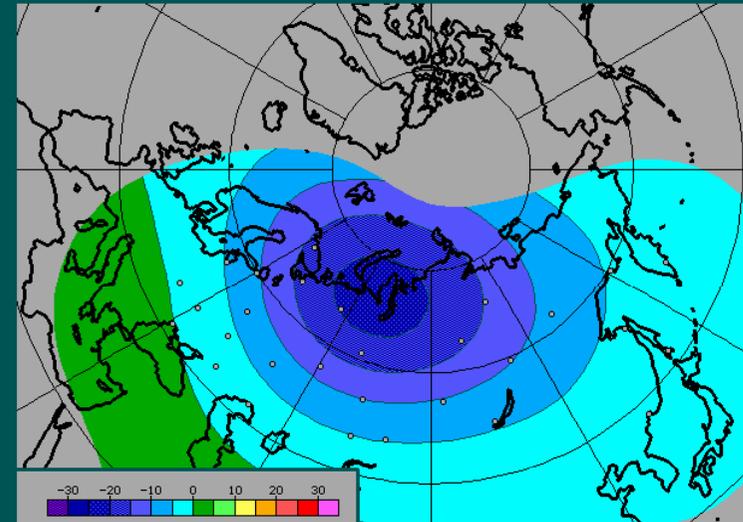


# ОСО над СНГ (данные мониторинга в ЦАО – ежеквартально публикуются в ж. «Метеорология и гидрология»)

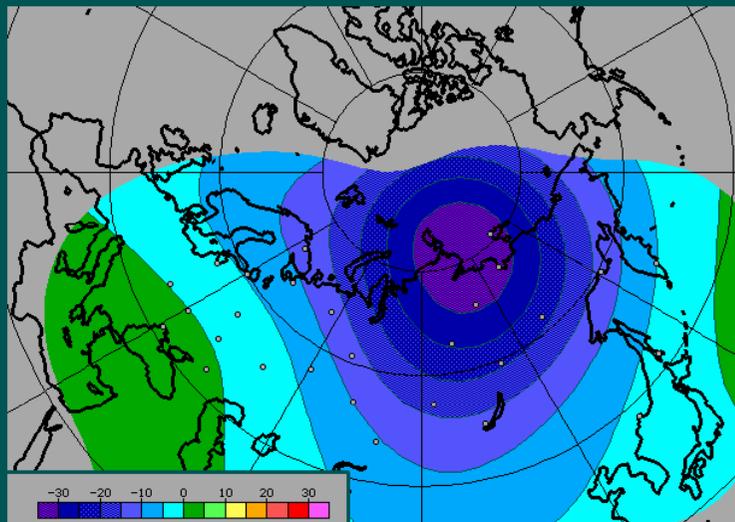
Deviations (%) for March 1, 1995 – March 31, 1995.



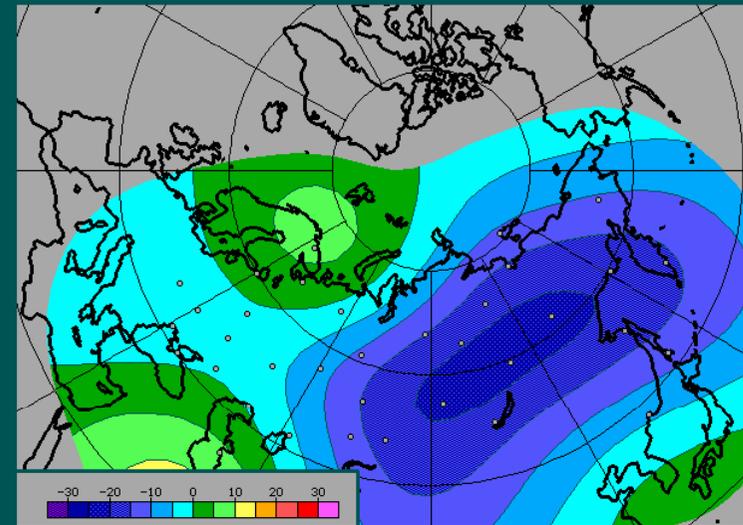
Deviations (%) for March 1, 1996 – March 31, 1996.



Deviations (%) for March 1, 1997 – March 31, 1997.



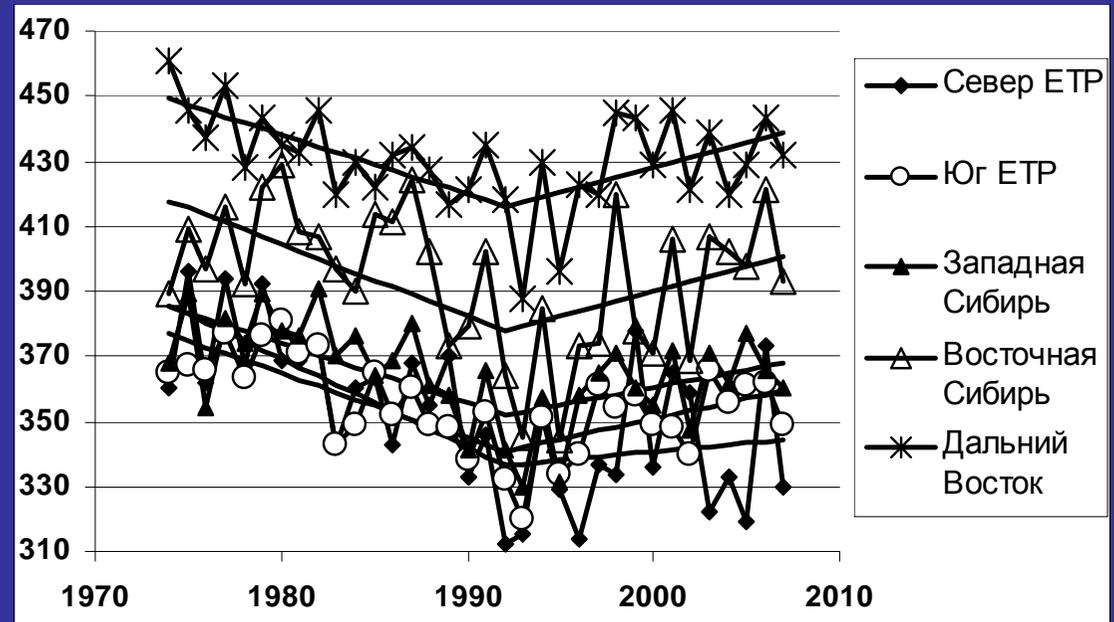
Deviations (%) for March 1, 2008 – March 31, 2008.



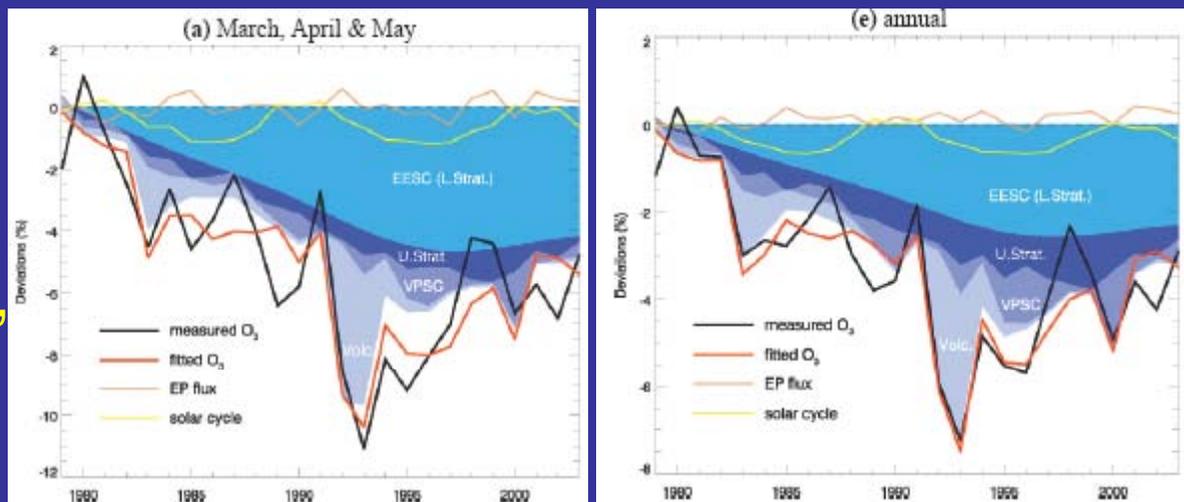
# Изменения ОСО в Северном полушарии

Данные наблюдений:  
1979-1995 –  
уменьшение, с  
1996 – увеличение

По станциям СНГ  
(Титова, Кароль и  
др., МиГ, в печати)



В полосе широт 36-  
60 °N по данным  
САТО (Harris et al.,  
Ann. Geophys.,  
2008)



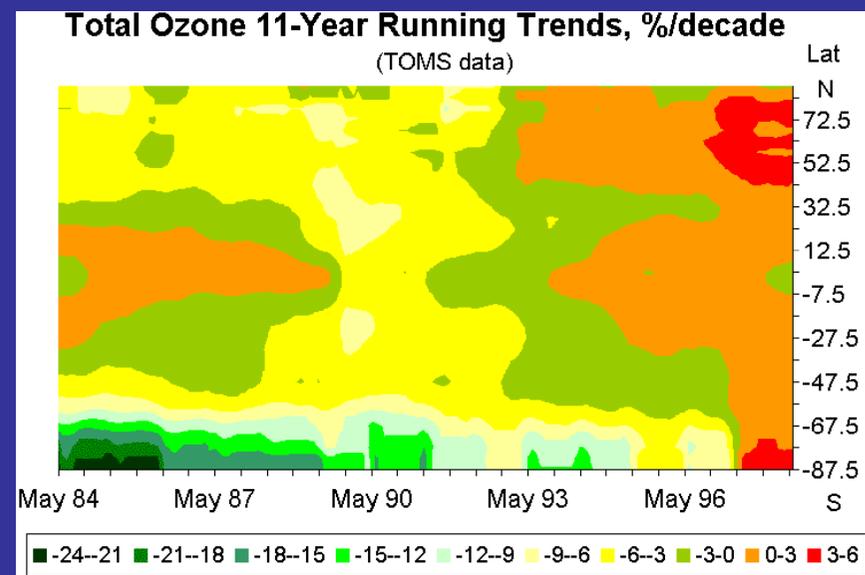
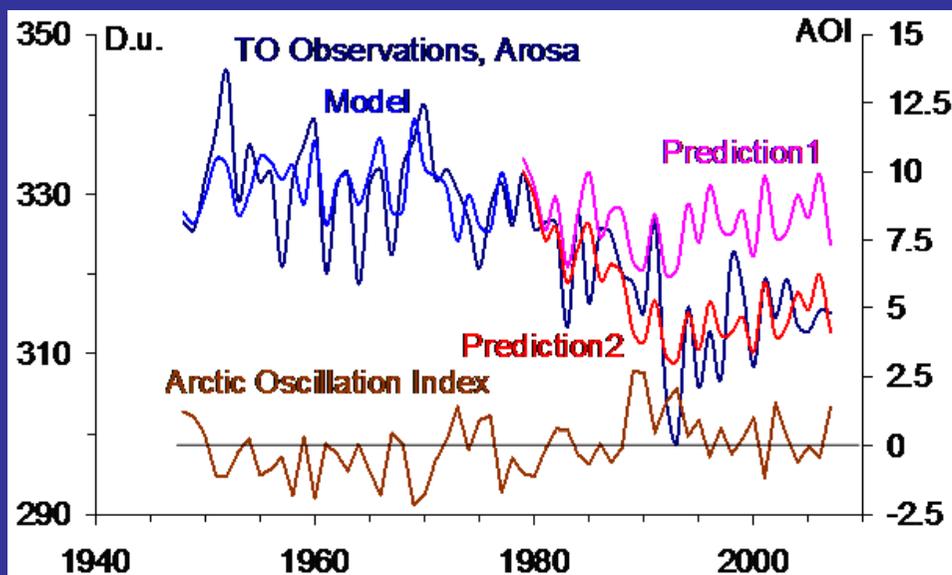
# Статистические модели ОСО

$X = \text{Annual} + \text{Trend} + \text{QBO} + \text{Solar} + \text{AO} + \dots + \text{Residual}$ ,

$\text{Annual}(m) = A_0 + \sum (A_{is} \sin \omega m + A_{ic} \cos \omega m)$ ,  $\omega = 2\pi/12$ ;

$\text{Trend}(m) = (\alpha_0 + \alpha_c \cos(\omega m - \varphi_{tr})) L(m)$ ,  $L(m)$  – кусочно-линейная функция;

$\text{QBO}(m) = (k_{01} + k_{c1} \cos(\omega m - \varphi_{\text{QBO}})) \text{QBOI}(m)$ ; ...

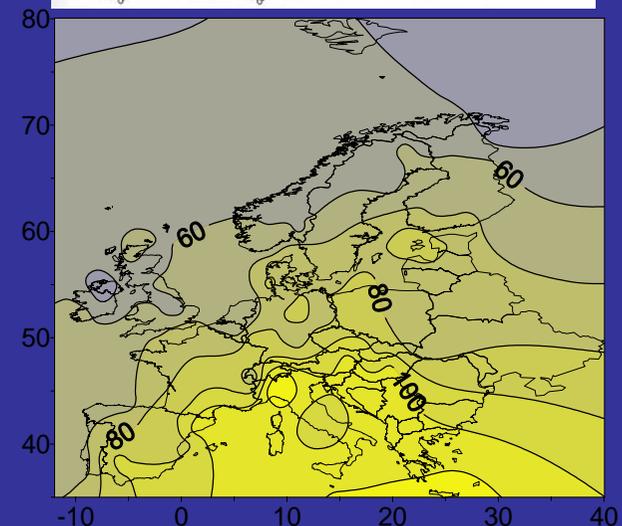
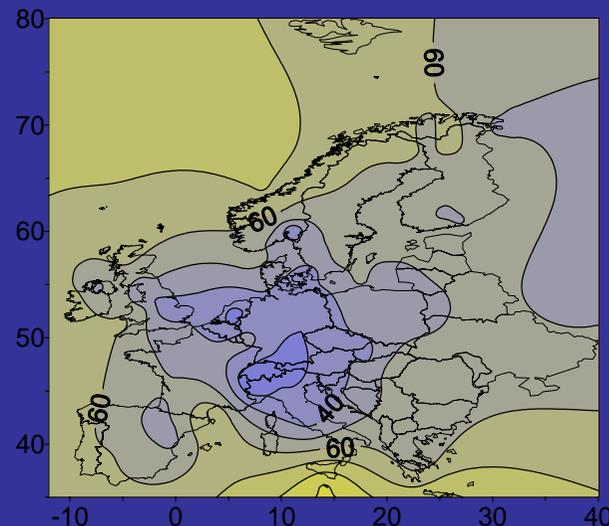
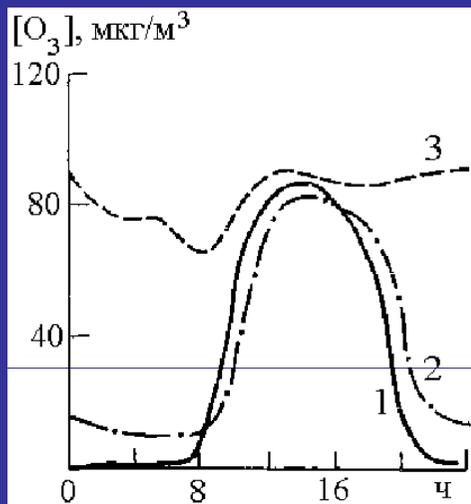
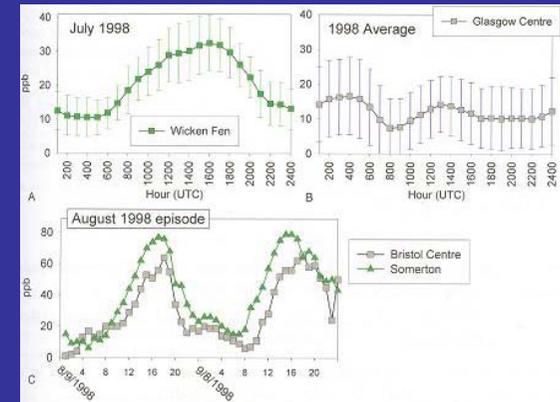
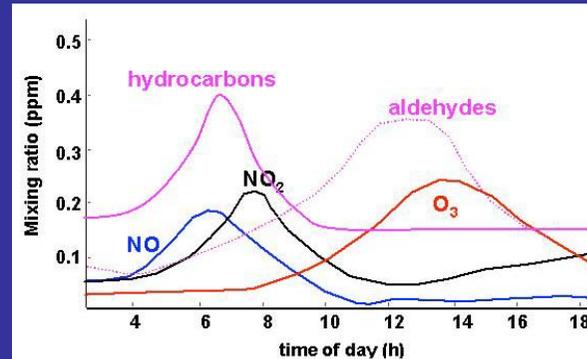
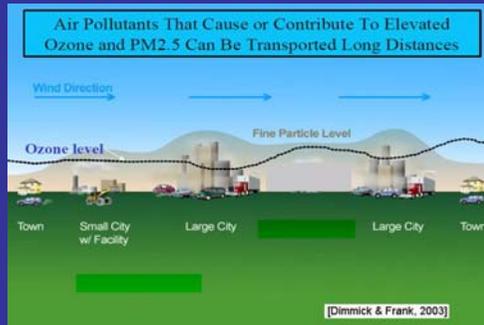


# СТАНДАРТЫ КАЧЕСТВА ВОЗДУХА ПО СОДЕРЖАНИЮ ОЗОНА

Документ, организация, страна	Описание	Критерий	Величина
ГОСТ 12.1.005-76. Воздух рабочей зоны, РФ	ПДК в рабочей зоне производственных помещений	Предельно допустимая концентрация (ПДК)	100 мкг м <sup>-3</sup> = 50 млрд <sup>-1</sup>
Перечень "ПДК загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест", РФ	ПДК в воздухе населенных мест	ПДК разовая (за 20-30 мин интервал) ПДК среднесуточная	160 мкг м <sup>-3</sup>  <b>30 мкг м<sup>-3</sup> ??</b>
Директива 2002/3/ЕС, Совет Европы	Информационный порог для населения Порог для объявления тревоги для населения	Средняя за 1 ч  Средняя за 1 ч в течение 3 ч подряд	180 мкг м <sup>-3</sup> = 90 млрд <sup>-1</sup>  240 мкг м <sup>-3</sup> = 120 млрд <sup>-1</sup>
Всемирная организация Здравоохранения – Air Quality Guidelines, 2005	Руководство для защиты здоровья	Скользкий 8-часовой максимум	100 мкг м <sup>-3</sup> = 50 млрд <sup>-1</sup>
Национальные стандарты по качеству воздуха NAAQS, США	Стандарт ЕРА качества воздуха по содержанию озона	Максимальная средняя за 1 ч Средняя за 8-часовой интервал	120 млрд <sup>-1</sup>  84 млрд <sup>-1</sup>

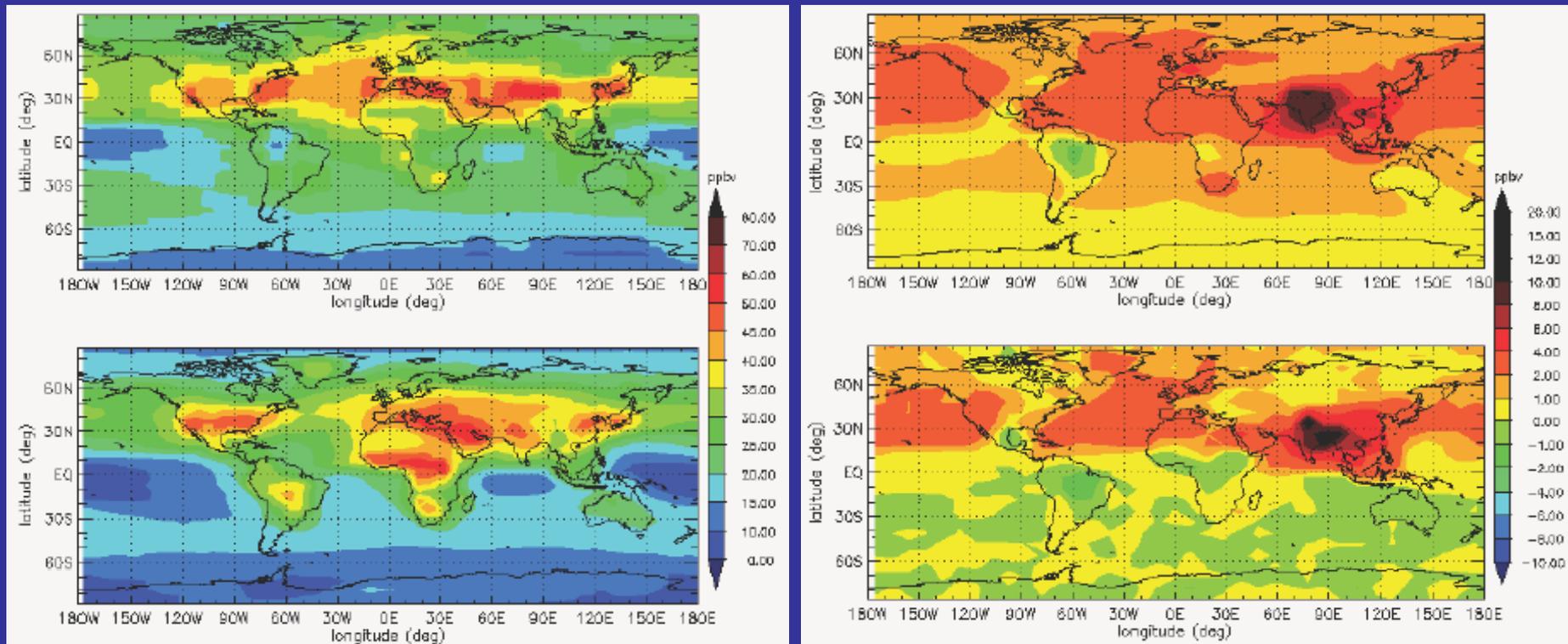
# Приземный озон

- 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.



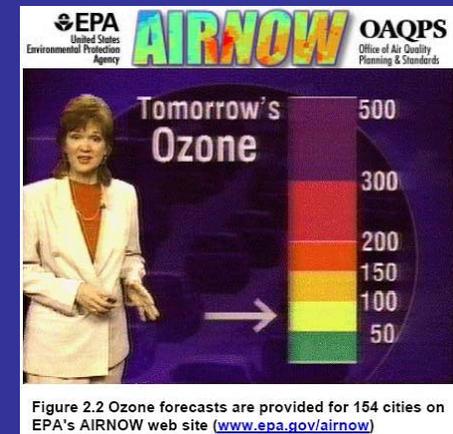
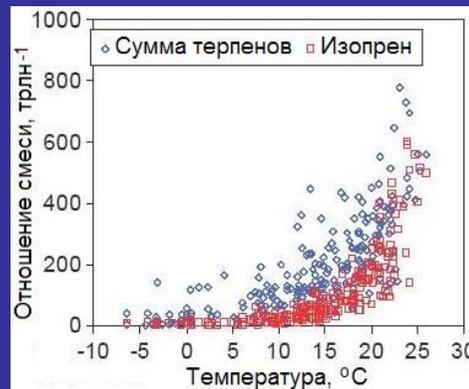
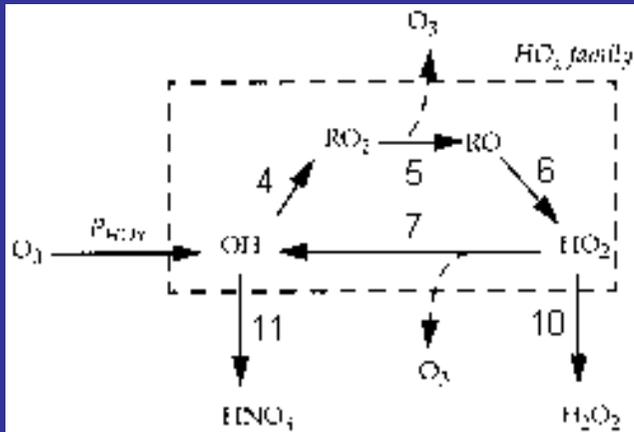
**Fig. 10.** Calculated decadal average O<sub>3</sub> volume mixing ratios [ppbv] at the earth surface for TM3 1990s CLE (upper) and STOCHEM 1990s CLE (справа).

**Fig. 11a.** Decadal averaged ozone volume mixing ratio differences [ppbv] comparing the 2020s and 1990s for TM3 CLE (upper) and STOCHEM CLE (слева). After Dentener et al., 2005



# 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<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)

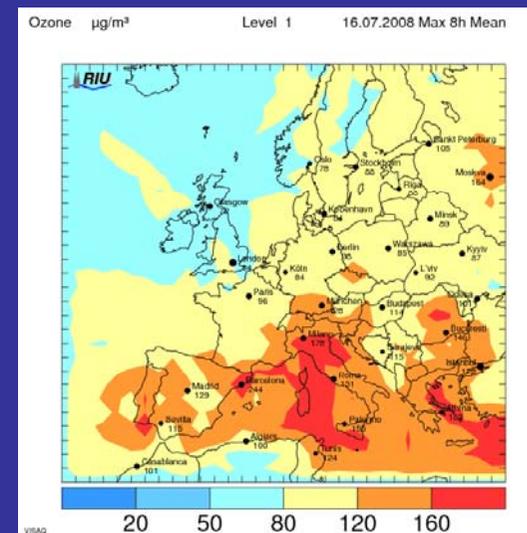
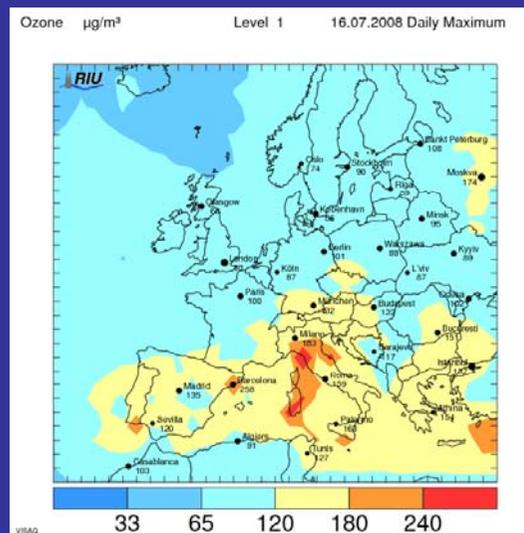
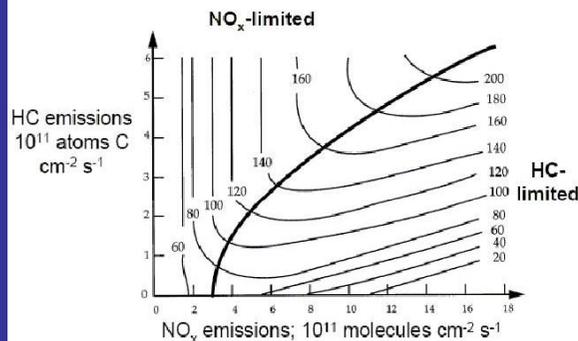


**NO<sub>x</sub>-limited:**

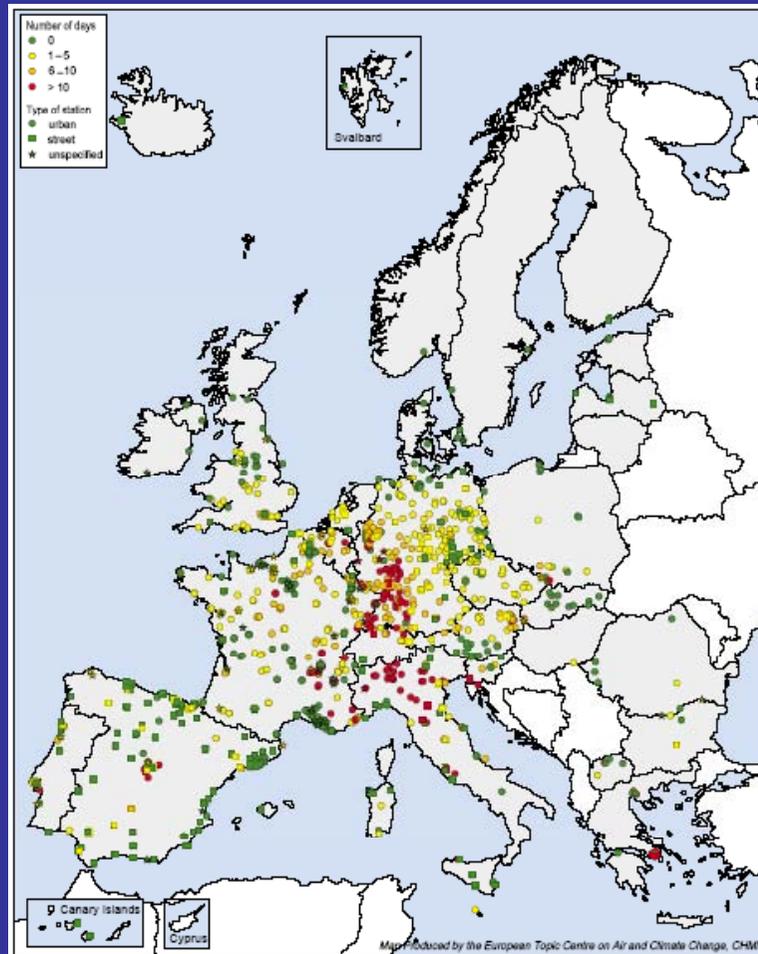
HC reductions  
no benefit

**HC-limited:**

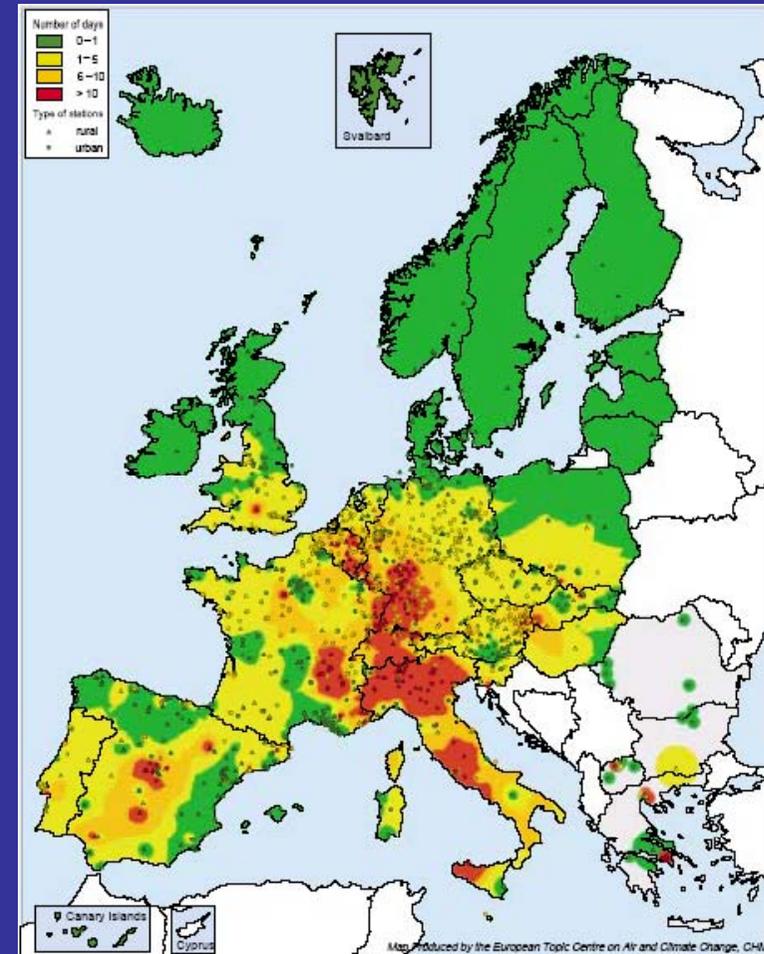
NO<sub>x</sub> reduction  
cause O<sub>3</sub> increase



# ЧИСЛО ПРЕВЫШЕНИЙ ИНФОРМАЦИОННОГО ПОРОГА $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$ летом 2003 г. в Европе



Number of exceedances of the threshold value for the information of the public (one-hour ozone concentration  $> 180 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) 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  $> 180 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) observed at rural and urban background stations, summer 2003 (April–August), interpolated using inverse distance weighting

# История и настоящее состояние озоновых исследований в СССР - России. Настоящее состояние и перспективы российско-украинского сотрудничества

- 1928 – первая статья О.Адеркас, Метеоролог. Вестник
- 1933 – Лугин впервые под Москвой измерил ОСО
- 1933-1935 – Родионов с сотр. (ЛГУ), Эльбрусская экспедиция АН СССР
- После 1945 г. – Родионов с сотр. создали озонометр со стеклянными светофильтрами
- 1951 – монография Прокофьевой «Атмосферный озон»
- 1950-е гг. – разработка озонометра в ГГО (Гуцин и др.)
- 1960 – самолетные исследования в ЦАО (Бритаев)
- 1970 – начало регулярных ракетных измерений (ЦАО; первый запуск был осуществлен в 1955)
- 1973 – начало наблюдений с помощью озонометра М-124, вошедших в базу данных ВМО
- В настоящее время – индивидуальное сотрудничество