ТРОПОСФЕРНЫЙ ОЗОН
КАК ОПАСНЫЙ ЗАГРЯЗНИТЕЛЬ АТМОСФЕРЫ

А. В. Шаврина[1], А. А. Велесь[1], В. А. Дячук[2], М. Г. Сосонкин[1]

[1]*Главная астрономическая обсерватория НАН Украины*
ул. Академика Заболотного, 27, 03680 Киев, Украина
e-mail: shavrina@mao.kiev.ua, veles@mao.kiev.ua, sosonkin@mao.kiev.ua

[2]*Институт гидрометеорологии (УкрНИГМИ), Киев, Украина*

Рассмотрено отрицательное воздействие тропосферного озона на вегетацию растений и здоровье человека. Дается описание процессов формирования озона в приземном слое атмосферы. Делается вывод о целесообразности создания станции мониторинга состава атмосферы на пике Терскол для изучения процессов переноса загрязнений воздуха и стратосферно-тропосферного обмена.

TROPOSPHERIC OZONE AS DANGEROUS POLLUTANT, by Shavrina A. V., Veles A. A., Dyachuk V. A., Sosonkin M. G. – Adverse impact of the tropospheric ozone on human health and vegetation is considered. Ozone formation in the ground level of the atmosphere is described. The expedience of creating an monitoring station on Terskol Peak to study the air pollution transfer processes as well as the stratosphere-troposphere exchange is substantiated.

ВВЕДЕНИЕ

Возрастающая производственная активность человека влечет за собой усиление воздействия на окружающую среду. Атмосфера как наиболее уязвимая часть нашей среды обитания быстро подвергается изменениям, вызванным как потреблением ее составляющих, так и выбросами различных загрязняющих примесей. Эти изменения регистрируются по прошествии небольшого промежутка времени на значительных расстояниях. Последствия антропогенного воздействия на атмосферу проявляются в самых разных масштабах – от изменений климата до реакций отдельных живых организмов.

Понимание проблем загрязнения атмосферы невозможно без всестороннего изучения процессов формирования и разрушения атмосферного озона. Озон есть в атмосфере на всех высотах и в тропосфере, и в стратосфере, причем характер воздействия озона на живые организмы принципиально отличается в зависимости от его локализации. Стратосферный озоновый слой защищает жизнь на Земле от губительного воздействия жесткого ультрафиолетового излучения, он был предметом политики и беспокойства общественности в течение многих лет.

Тропосферный же озон, наоборот, рассматривается как загрязнитель, и законодательства всех промышленно развитых стран ставят жесткие ограничения на концентрации озона в воздухе. Озон – мощный окислитель, вызывающий химические реакции разрушения многих материалов. Озон открыт сравнительно недавно – в 1840 г., но уже во второй половине XIX столетия в Европе велись регулярные измерения уровней приземных концентраций. Примером этому – наблюдения 1884–1900 гг., проводимые дважды в день в иезуитской семинарии на Мальте. Среднемесячные значения в то время были меньше современных в пять раз и имели зимне-весенний максимум и минимум поздним летом.

ДЕЙСТВИЕ ОЗОНА НА ВЕГЕТАЦИЮ РАСТЕНИЙ

Озон ядовит для любого живого существа и не может использоваться где-либо при нормальном метаболизме, как это имеет место в случае многих других загрязнителей воздуха типа окислов азота, аммиака, или двуокиси серы, которые могут использоваться растениями как питательные вещества, если они есть в воздухе в низких концентрациях.

Из всех веществ, загрязняющих атмосферу, наибольший ущерб растительности наносит озон. И в США, и во всем мире приблизительно 90 % потерь растительности вследствие загрязнения воздуха объясняется наличием озона. Воздействие озона на поверхность листьев растений обычно характеризуется хлорозом верхней поверхности листьев (пожелтение). При очень высоких концентрациях на листовой ткани появляются небольшие омертвевшие участки. Однако наиболее сильное действие озона происходит после поглощения его листьями растений. В результате разрушения поглощенного озона возникают свободные радикалы. Выработки эффективных антиоксидантов при этом не происходит, поскольку растения не имели возможности "учиться" в процессе эволюции, как защититься против тропосферного озона. Помимо возникновения повреждений листьев в некоторых семействах, озон приводит вообще к более раннему началу старения листьев. Любая энергия, потраченная на механизмы ремонта на клеточном уровне, и любое влияние на долговечность листьев негативно воздействуют на углеродный баланс растения, что в конечном счете, как показали многочисленные эксперименты, ведет к потерям в росте и урожае зерновых культур.

Воздействие озона на сельскохозяйственные зерновые культуры особенно интенсивно изучалось в течение последних 25 лет. Национальная сеть оценки потерь урожая (NCLAN) провела всестороннее исследование воздействия озона на главные сельскохозяйственные зерновые культуры в Соединенных Штатах – пшеницу, сою и хлопок [1]. Над посадками на сельскохозяйственном поле были установлены большие камеры, состав атмосферы в которых мог формироваться искусственно. Количество озона в воздухе камер изменялось от нулевого (фильтрацией древесным углем) до уровня, вдвое превышающего уровень в окружающем воздухе. Были созданы восемь идентичных станций по всей территории США, проверяющих реакцию зерновых культур на озон при идентичных условиях. На основании данных этого многолетнего эксперимента экономистами по сельскому хозяйству были рассчитаны затраты и производителей (земледельцев), и потребителей (населения) при различающихся по качеству воздуха сценариях. Общие экономические потери (производитель + потребитель) при реальных уровнях качества воздуха по сравнению с улучшенными приблизительно на 25 %, были почти 1.6 млрд долларов в год. Подобные оценки для Калифорнии, лидирующего национального сельскохозяйственного штата, составляют 100–500 млн долларов недополученных доходов каждый год только за счет озона. Ясно, что воздействие озона на сельскохозяйственные системы значительно, и выгоды от управления уровнями концентраций озона очевидны.

Очевиден и отрицательный эффект озона на уровне семейств растений и экосистем в силу значительных различий в реакции на озон между семействами и даже между генотипами того же самого семейства. Озон оказывает изменяющееся внешнее влияние на взаимодействия в пределах семейств растений и экосистем.

ВОЗДЕЙСТВИЕ ОЗОНА НА ЧЕЛОВЕЧЕСКИЙ ОРГАНИЗМ

У человека вредному воздействию озона подвержены главным образом дыхательные пути. Реакция организма зависит от концентрации озона и времени экспозиции и, при превышении норм, может проявляться в виде боли в грудной клетке, кашля и хрипов, скопления слизи в легких и носоглотке, затрудненного дыхания, тошноты, раздражения слизистых оболочек носа и глаз. Во всех промышленно развитых странах озон включен в перечень наиболее токсичных веществ, подлежащих обязательному контролю в приземном слое атмосферы. Например, согласно стандарту США (NAAQS) количество озона в воздухе при ежедневной экспозиции не более одного часа не должно превышать $0.12 \cdot 10^{-6}$ или 0.235 мг/м^3 (для Украины – $0.08 \cdot 10^{-6}$).

Превышения могут привести к необратимым изменениям в легких. Эффекты усиливаются при наличии в воздухе других загрязнителей и вирусных инфекций. На рис. 1 показано общее количество людей, живущих в тех округах США, в воздухе которых превышены концентрации наиболее распространенных загрязнителей. Видно, что существенно большая часть населения подвержена воздействию озона, чем воздействию других загрязнителей.

Болезни легких и сердца повышают восприимчивость индивидуума к действию воздушного загрязнения. Статистически подтверждено повышение числа приступов астмы при повышении концентрации озона. Озон плохо растворим в воде, поэтому он не связывается слизью легкого, проникая в самые глубокие незащищенные участки.

Дети подвержены большей опасности от воздействия озона, особенно летом, поскольку они проводят много времени вне помещений. Кроме того, физические нагрузки приводят к учащению дыхания и тем самым увеличению количества озона, поступившего в организм.

Повторные или длительные экспозиции повышенных концентраций озона могут приводить к необратимым хроническим травмам легких [3]. В экспериментах над животными было обнаружено, что озон увеличивает восприимчивость к бактериальной пневмонии. Имеются также

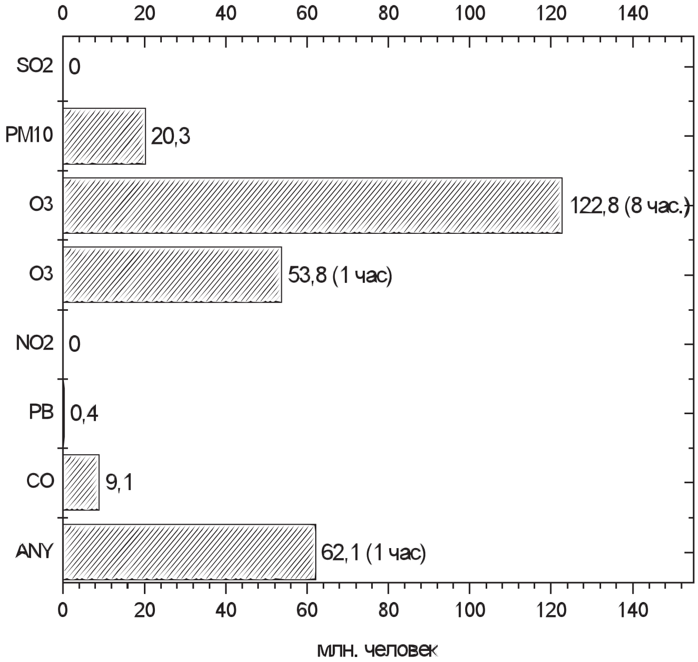

Рис. 1. Количество людей, живущих в округах США, где превышены концентрации наиболее распространенных загрязнителей. Метками (1 час) и (8 час) показаны концентрации, при которых допустимы экспозиции, не более одного и восьми часов соответственно

экспериментальные данные, предполагающие, что печень, центральная нервная система, кровь (действие озона на кровь подобно действию ионизирующего излучения) и эндокринная система – все может подвергнуться воздействию озона не только как сильнодействующего яда, но и как мутагена и канцерогена.

ФОРМИРОВАНИЕ ОЗОНА В ТРОПОСФЕРЕ

Многообразие последствий отрицательных воздействий озона как на человека, так и на окружающую среду обусловило повышенное внимание к тенденциям изменения его концентрации. По данным [4] содержание озона в тропосфере за последние 30 лет возросло в среднем на 60 %. Рис. 2 демонстрирует постоянный рост количества озона в приземном слое в течение последних столетий. Увеличение концентрации озона в тропосфере происходит не само по себе, а является отражением расширения набора озонообразующих фотохимических реакций, обусловленного развитием промышленной индустрии. Сопутствующие использованию новых технологий выбросы (до 60 000 различных веществ [5]) существенно увеличили количество первичных примесей воздуха, а также расширили число фотохимических реакций в атмосфере, в которых может образоваться или участвовать озон. Экспертная группа по химической кинетике CODATA/IUPAC в своем обзоре по фотохимии атмосферы рекомендует учитывать более 400 таких реакций при численном моделировании [2].

Таким образом, озон, являясь продуктом и участником фотохимических реакций, играет ключевую роль в фотохимии атмосферы. Не случайно ряд международных организаций, таких как ВМО, ВОЗ и др., рекомендует оценивать качество воздуха населенных районов на основании данных мониторинга концентрации озона.

Известно, что озон производится фотодиссоциацией O_2 излучением с длиной волны короче чем 242 нм. Такое коротковолновое излучение имеет место только в стратосфере, а в тропосфере этот механизм невозможен. Многочисленные исследования, проводимые с середины прошлого столетия, позволили обнаружить другие пути образования озона в тропосфере:

$$\mathrm{NMHC} + \mathrm{NO} + h\nu = \mathrm{NO_2} + \text{другие соединения}, \tag{1}$$

где NMHC – неметановые углеводороды (как антропогенного, так и биогенного происхождения), $h\nu$ – квант с энергией меньше 410 нм.

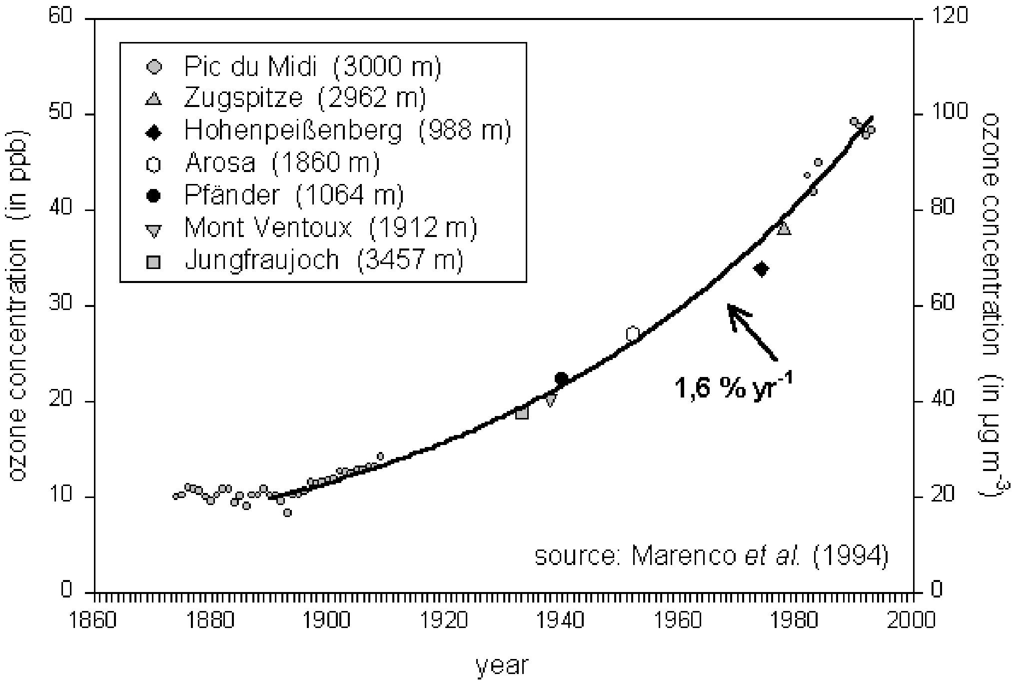

Рис. 2. Динамика роста количества озона в приземном слое в течение последних столетий

Под воздействием солнечного излучения NO_2 диссоциирует с образованием O:

$$NO_2 + h\nu\ (\lambda < 410\ \text{нм}) = NO + O(3P), \qquad (2)$$

далее происходит рекомбинация O с молекулярным кислородом с образованием озона:

$$O + O_2 + M = O_3 + M. \qquad (3)$$

В отсутствие солнечного излучения (ночное время) доминирует обратная реакция

$$NO + O_3 = NO_2 + O_2. \qquad (4)$$

Цикл реакций (1) – (4) не приводит к накоплению озона. Очевидно, что озон будет производиться в том случае, если NO будет конвертироваться в NO_2 не посредством O_3, а другим путем. Такая возможность была открыта в 1971 г. – реакции с участием радикала гидроксила:

$$O_3 + \mathrm{h}\nu\ (\lambda < 310\ \text{нм}) = O(1D) + O_2,$$
$$O(1D) + H_2O = 2HO.$$

Радикал гидроксила, как известно, реагирует с большим количеством молекул, в том числе – углеводородов:

$$RH + HO = R + H_2O,$$

где R – обозначение для любого органического фрагмента, например C_2H_5. Далее:

$$R + O_2 + M = RO_2 + M,$$
$$RO_2 + NO = NO_2 + RO.$$

В последней реакции, как и в (4), NO окисляется с образованием NO_2, но без разрушения озона. В результате при достаточном количестве NO_x ($NO+NO_2$) и NMHC может резко повышаться содержание озона.

Надо отметить, что нет прямо пропорциональной зависимости между концентрациями озона и содержаниями NO_x и NMHC (или летучими органическими соединениями), как показано, например, в работах [6–8].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В международном сообществе есть понимание необходимости значительных усилий по сохранению среды обитания согласованными межнациональными действиями. Этим объясняется наличие многочисленных общеевропейских и мировых программ, задачей которых является исследование и моделирование озоновой ситуации. Такие программы имеют общую конечную цель – избежание экстремальных озоновых эпизодов. Европейская сеть мониторинга тропосферного озона состоит из более чем 1700 станций разной локализации (городской, пригородной и др.) практически по всей территории [9].

Изучение крупномасштабных процессов вариации концентрации приземного озона проводится с помощью измерений на фоновых станциях, удаленных от мест, в которых есть условия для возникновения фотохимических процессов. На таких станциях, как правило, измеряется приземная концентрация озона, общее содержание и высотное распределение озона, концентрации прекурсоров озона, аэрозольная составляющая. При этом же контролируются метеопараметры и уровни солнечной радиации. Определению фоновые наиболее соответствуют высокогорные станции, однако в европейской сети их недостаточно, и сконцентрированы они в основном в Альпах. Увеличение концентрации озона в условиях высокогорных станций может объясняться горизонтальной адвекцией загрязненного воздуха, а также стратосферно-тропосферным обменом. Стратосферный воздух наиболее часто вторгается в тропосферу в областях штормовых треков в средних высотах в виде узких интрузий, при этом большая часть воздуха быстро возвращается в стратосферу. Предполагается, что до 15–18 % тропосферного озона поступает из стратосферы. Кроме того, приходится принимать во внимание и производство озона вследствие эмиссий в долинах.

Первые попытки организации в Приэльбрусье исследований тропосферного озона относятся к концу 1940-х – началу 1950-х гг. На Северном Кавказе давно и успешно работает Кисловодская высокогорная станция Института физики атмосферы РАН. Географическое расположение и развитая научно-техническая инфраструктура, отсутствие значимых источников антропогенного загрязнения воздуха, отсутствие вблизи источников летучих органических веществ – все это представляет собой довольно удачный комплекс условий для станции озонового мониторинга на пике Терскол. Организация на такой станции широкомасштабного изучения процессов стратосферно-тропосферного обмена и мезоконтинентального переноса озона и его предшественников, аналогично Альпийским станциям (например Jungfraujoch, Zugspitze [10]), могло бы способствовать созданию действенной сети европейских высокогорных станций.

[1] *Brown M., Cox R., Bull K. R., et al.* Quantifying the fine-scale (1 km × 1 km) exposure, dose and effects of ozone. 2. Estimating yield losses for agricultural crops // Water, Air and Soil Pollution.–1995.–**85**.–P. 1485–1490.

[2] *Белан Б. Д.* Проблема тропосферного озона и некоторые результаты его измерений // Оптика атмосферы и океана.–1996.–**9**.–№ 9.–С. 1184–1215.

[3] Joint report EEA, WHO.–2002.–N 29.

[4] *Hoppe P.* // Wetter and Leben.–1993.– **45**, N 3.–P. 1–17.

[5] *Дарда Л. В.* // Обзор НИИТЭИХП.–М., 1983.–76 с.

[6] *Lin S. C., Trainer F. C., Liu S. C.* On the nonlinearity of the tropospheric ozone production // J. Geophys. Res.–1988.–**93**.–P. 15879–15888.

[7] *Stockwell R. W.* // J. Geophys. Res.–1990.–**95**.–P. 16343–16367.

[8] *Sillman S., Logan J. A., Wofsy S. C.* The sensitivity of ozone to nitrogen oxides and hydrocarbons in regional ozone episodes // J. Geophys. Res.–1990.–**95**.–P. 1837–1851.

[9] EEA, topic report 6/2002 (http://reports.eea.eu.int/topic_report_2002_6).

[10] http://www.boku.ac.at/imp/votalp/index.html.