

**В.П. Бутуханов, Г.С. Жамсуева, А.С. Заяханов, Ю.Л. Ломухин, Б.З. Цыдыпов**

## **Особенности распределения приземных концентраций озона и окислов азота при фотохимических процессах в Байкальском регионе**

*Отдел физических проблем при президиуме Бурятского научного центра СО РАН, г. Улан-Удэ*

Поступила в редакцию 17.09.2001 г.

Представлены результаты наблюдений приземной концентрации озона, окиси и двуокиси азота в г. Улан-Удэ за период 1998–1999 гг. Установлено образование озона при фотохимических процессах с участием окислов азота на юго-восточном побережье оз. Байкал. Проведен приближенный расчет концентрации озона при состоянии фотохимического равновесия (СФР). В прибрежной зоне оз. Байкал процессы образования  $\text{NO}_2$  преобладают над процессами фотоллиза.

Изучение озона в приземном слое атмосферы в последнее десятилетие связано с его негативным воздействием на жизнедеятельность биоты. В настоящее время, по данным ВОЗ, озон включен в первую пятерку основных загрязнителей общетоксического действия.

Кроме того, развитие атмосферной химии в последние несколько десятилетий выявило, что озон играет ключевую роль в химических и фотохимических процессах в тропосфере, обуславливая и контролируя ее окислительную способность.

С другой стороны, намевившийся рост содержания озона в тропосфере от 1 до 3% в год за счет фотохимических реакций с участием  $\text{NO}_x$  и других газовых примесей привел к новому качеству озонметрических наблюдений. Произошел переход от ограниченных измерений концентраций озона, проводимых на отдельных станциях, к выполнению стандартизованных программ измерений на сетях станций мониторинга. Именно систематизация и анализ больших массивов данных измерений позволяют делать некоторые, хотя и предварительные, заключения о концентрациях приземного озона и их изменчивости в пространстве и во времени [1, 2].

Для изучения особенностей изменчивости концентрации озона в приземном слое атмосферы необходимо привлечение данных о концентрации основных химически активных с озоном соединений, таких как окислы азота. При этом отдельно взятые значения концентраций фотооксидантов не отражают всей сложности взаимосвязей и взаимных превращений. Необходимы комплексные показатели, характеризующие ситуацию в данной точке и в определенное время суток и сезона.

Регулярные наблюдения приземных концентраций озона ( $\text{O}_3$ ), окислов азота ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ), окиси углерода ( $\text{CO}$ ), диоксида серы ( $\text{SO}_2$ ) и взвешенных частиц (аэрозоли размером  $< 10 \mu\text{м}$ ) в атмосфере г. Улан-Удэ и прибрежной зоне оз. Байкал (п. Боярск) были начаты в 1998 г. и проводятся по настоящее время.

Измерения концентраций газовых примесей проводились при помощи автоматизированной системы контроля и обработки данных. В состав автоматизированной системы входят хемилюминесцентные газоанализаторы  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  и электрохимический газоанализатор  $\text{CO}$ , пробоотборник взвешенных частиц РМ-10. Измерения и запись проводились непрерывно с периодом квантования 1 с, объемом выборки до 25000 значений с последующим осреднением за 1 ч. Калибровка и установка нуля осуществлялись 1 раз в 3 дня поверочно-газовыми смесями. Таким образом обеспечивались синхронность и высокая точность наблюдений, что важно для изучения взаимосвязей и взаимных превращений газовых примесей при фотохимических процессах. Одновременно регистрировались метеорологические параметры при помощи метеостанции М-49.

Основные особенности сезонной изменчивости озона в г. Улан-Удэ (табл. 1) заключаются в том, что наибольшие значения концентрации наблюдаются поздней весной в мае, наименьшие – в январе. Среднее значение концентрации  $\text{O}_3$  за период с октября 1998 по июль 1999 г. равно 41 ppb, годовая амплитуда составила 65 ppb. Перенос стратосферного озона в тропосферу, развитие процессов фотохимического образования озона при усилении интенсивности и продолжительности солнечной радиации являются, очевидно, причиной повышенных концентраций озона весной. Высокие значения концентрации озона летом являются следствием фотохимического процесса образования озона в условиях высокой солнечной инсоляции.

Среднечасовые значения  $\text{O}_3$  в течение года испытывают значительные колебания – от 4 до 96 ppb. Наибольшая изменчивость концентрации озона отмечается летом, наименьшая – зимой. Максимальные амплитуды среднечасовых значений наблюдаются в мае и июле: 51 и 60 ppb соответственно, а минимальные – 9 ppb в январе.

Таблица 1

Среднемесячные, среднесуточные (среднедневные для мая и июля), среднечасовые значения приземной концентрации озона (ppb) в г. Улан-Удэ за 1998–1999 гг.

Месяц	Значения концентрации				
	Среднемесячные	Среднесуточные		Среднечасовые	
		max	min	max	min
Октябрь	14	17	12	36	4
Январь	9	12	4	13	4
Май	74	92	52	96	45
Июль	66	79	28	84	24

### Фотохимическое образование озона в прибрежной зоне оз. Байкал

По данным наблюдений приземных концентраций озона и окислов азота ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ) в летний период (июль – август) 1999 г. проведен анализ особенностей фотохимического образования озона в прибрежной зоне оз. Байкал.

Пункт наблюдений в п. Боярск располагался в 500 м по нормали к береговой линии озера. Измерения концентрации озона и окислов азота проводились синхронно и непрерывно в течение 20 дней. Одновременно проводились измерения метеорологических параметров. Среднесуточная продолжительность солнечного сияния составила 8–9 ч за весь период наблюдений.

На рис. 1 приведены вариации приземных концентраций  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{O}_3$  в прибрежной зоне оз. Байкал. Дневные значения приземных концентраций  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{O}_3$  составили 73, 24, 20 ppb соответственно.

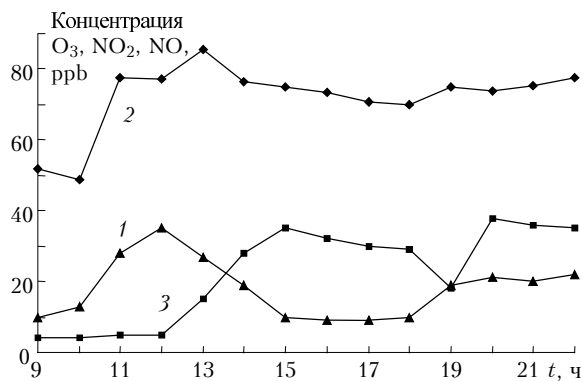
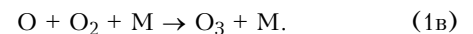
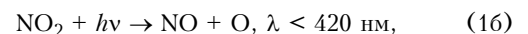
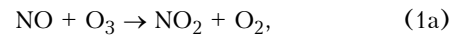


Рис. 1. Суточный ход приземных концентраций  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$  в прибрежной зоне оз. Байкал, август 1999 г.: 1 –  $\text{O}_3$ ; 2 –  $\text{NO}_2$ ; 3 –  $\text{NO}$

В утренние часы с прогревом почвы солнечными лучами начинают развиваться конвективные потоки, которые способствуют генерации озона. С 9 до 12 ч наблюдалось увеличение концентраций  $\text{NO}_2$  с 50 до 78 ppb, озона с 10 до 35 ppb. При этом изменение концентрации  $\text{NO}$  не наблюдалось. Это привело к увеличению  $[\text{NO}_2]/[\text{NO}]$ , что указывает на возможность увеличения содержания озона вследствие фотохимических реакций. При этом температура воздуха изменялась от 16 до 25 °С, скорость ветра от 0 до 1 м/с и наблюдалась высокая солнечная освещенность. Во второй половине дня при смене воздушных потоков с северо-западного на северо-восточное направ-

ление наблюдался рост концентрации  $\text{NO}$  до 35 ppb в 15 ч. Вероятно, основной причиной увеличения  $\text{NO}$  является перенос эмиссии примесей в пункт наблюдения от антропогенных источников, расположенных в индустриальных центрах региона. Необходимо отметить, что атмосфера в это время отличалась неустойчивостью, с порывами ветра до 5 м/с и появлением облачности. Из графика дневного хода видно, что минимальному значению концентрации  $\text{O}_3$ , равному 9 ppb, соответствует значение  $\text{NO}$ , равное 32 ppb. Указанные концентрации наступают во второй половине дня в 16 ч. Следовательно, с ростом концентрации  $\text{NO}$  происходит процесс разрушения озона.

При действии фотохимических процессов с участием  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$  можно выделить три доминирующие реакции:



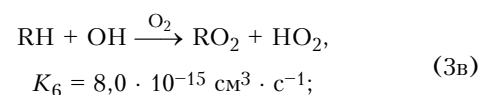
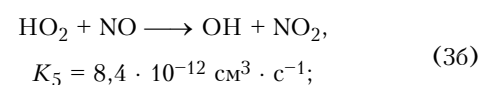
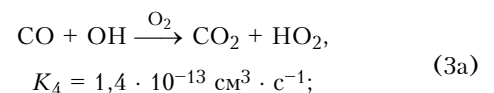
При взаимодействии  $\text{NO}$  и  $\text{O}_3$  образуется  $\text{NO}_2$ , фотодиссоциация которого в дальнейшем приводит к восстановлению  $\text{NO}$  и образованию  $\text{O}_3$ . В данных условиях цикл реакций (1a), (1б), (1в) имеет характерное время порядка нескольких минут и их действия приводят к установлению состояния фотохимического равновесия (СФР) между  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ .

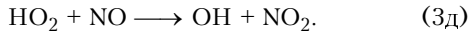
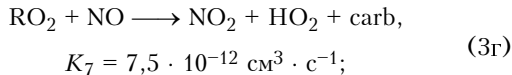
Состояние СФР в общем виде можно представить следующим уравнением [3]:

$$\frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}]} = \frac{1}{J_2} K_1 [\text{O}_3], \quad (2)$$

где  $K_1$  – константа реакции (1a);  $J_2$  – скорость фотодиссоциации реакции (1б).

В загрязненной атмосфере равенство (2) часто не выполняется, так как в реальных условиях в систему взаимодействий  $\text{O}_3$ – $\text{NO}_x$  включаются продукты окисления  $\text{CO}$  и углеводородов в виде реакций [4]:

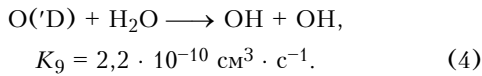




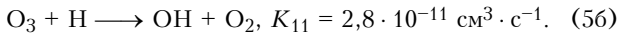
Коэффициенты  $K_4$ – $K_7$  взяты из [5]. В данной схеме скорость образования  $\text{O}_3$  определяется реакцией  $\text{HO}_2$  с  $\text{NO}$  (реакции (3б) и (3д)).

В зависимости от уровня содержания в воздухе окислов азота по мере увеличения  $\text{NO}_x$  образование озона будет либо уменьшаться ( $\text{NO}_x > 4$  ppb), либо возрастать ( $0,3 < \text{NO}_x < 2$  ppb) [6].

Основным источником гидроксила  $\text{OH}$  при высокой относительной влажности в прибрежной зоне оз. Байкал служит реакция



Существенный вклад в образование  $\text{OH}$  может давать фотолиз формальдегида ( $\text{H}_2\text{CO}$ ) по реакциям [7]:



Состояние фотохимического равновесия (2), с учетом указанных выше реакций, можно представить в виде уравнения

$$\frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}]} = \frac{1}{J_2} (K_1[\text{O}_3] + K_5[\text{HO}_2] + K_7[\text{RO}_2]). \quad (6)$$

Подставляя известные  $K_1$ ,  $K_5$ ,  $K_7$ , измеряя концентрации  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  и скорость фотодиссоциации  $\text{NO}_2$  ( $J_2$ ), можно вычислить суммарную концентрацию ( $\text{HO}_2 + \text{RO}_2$ ) и скорость образования озона:

$$[\text{HO}_2] + [\text{RO}_2] = \frac{J_2 [\text{NO}_2]}{K_5 [\text{NO}]} - \frac{K_1}{K_5} [\text{O}_3], \quad (7)$$

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = J_2[\text{NO}_2] - K_1[\text{NO}] [\text{O}_3]. \quad (8)$$

Предполагается, что  $K_5 \approx K_7 \approx 8,4 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$  [8]. Вычисление  $J_2$  проводилось по измеренным среднечасовым данным интенсивности суммарной солнечной радиации для безоблачной атмосферы по формуле, предложенной в работе [9]:

$$J_2 = Q_{\text{ср.ч}} \cdot (5,82 \cdot 10^{-4}) \quad \text{для зенитного угла Солнца } 47^\circ \leq \chi < 64^\circ.$$

Эта же формула справедлива для любых условий облачности. Число безоблачных дней в п. Боярск за весь период наблюдений составило 12. Измерения интенсивности суммарной солнечной радиации проводились при помощи альбедометра АПЗ  $\times 3$ .

Средний дневной ход скорости фотодиссоциации  $J_2$  для летнего периода в п. Боярск приведен на рис. 2. При сравнении дневного хода концентрации озона и скорости фотодиссоциации  $J_2$  видно, что наступление их максимумов по времени практически совпадает. Это свидетельствует о фотохимическом образовании озона в прибрежной зоне оз. Байкал.

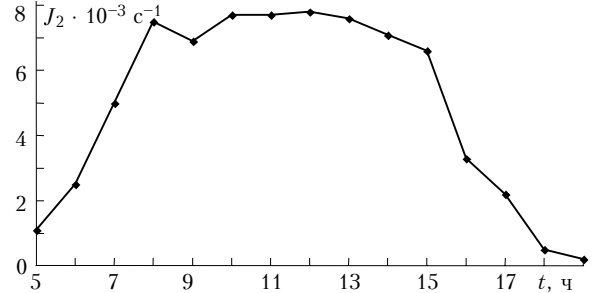


Рис. 2. Дневной ход  $J_2$  для летнего периода наблюдений (п. Боярск, лето 1999 г.)

Для средних концентраций за летний период 1999 г. для безоблачной атмосферы в прибрежной зоне оз. Байкал:

$$[\text{NO}_2] = 73 \text{ ppb} = 18,3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3},$$

$$[\text{NO}] = 24 \text{ ppb} = 6,4 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3};$$

$$[\text{O}_3] = 20 \text{ ppb} = 5,0 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3};$$

$K_1 = 2,2 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3 / \text{с}^{-1}$  при температуре воздуха  $25^\circ \text{C}$  [5];

$$J_2 = 3,87 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$$

– средняя дневная скорость фотодиссоциации  $\text{NO}_2$ .

Получаем среднюю скорость образования озона:

$$\begin{aligned} d[\text{O}_3]/(dt) &= 3,87 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1} \times \\ &\times 18,3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3} - 2,2 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1} \times \\ &\times 6,4 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3} \times 5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3} \approx \\ &\approx 5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1} \approx 7 \text{ ppb}/\text{ч}. \end{aligned}$$

На рис. 3 представлен дневной ход среднечасовых концентраций ( $\text{HO}_2 + \text{RO}_2$ ), рассчитанных из уравнения состояния фотохимического равновесия. При высокой относительной влажности ( $r = 92\%$ ) на побережье оз. Байкал в первой половине дня происходит интенсивный рост пероксирадикалов ( $\text{HO}_2 + \text{RO}_2$ )

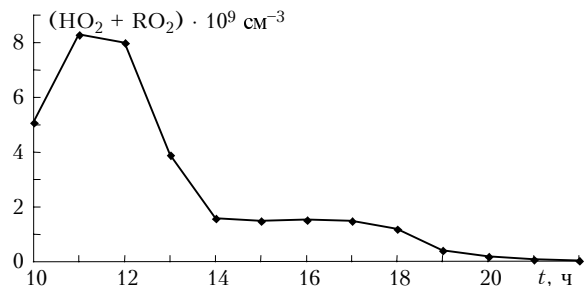


Рис. 3. Дневной ход концентраций ( $\text{HO}_2 + \text{RO}_2$ ) для летнего периода наблюдений (п. Боярск, лето 1999 г.)

по реакции (3в) при относительно невысоких концентрациях  $\text{NO}$ . Максимальная величина ( $\text{HO}_2 + \text{RO}_2$ ) наблюдалась в 11 ч и была равна  $8,3 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$ .

Существенный вклад в образование ( $\text{HO}_2 + \text{RO}_2$ ) может давать фотолиз формальдегида по реакциям (5). При средних дневных концентрациях  $\text{NO}$ , равных 24 ppb, в п. Боярск:

$$(\text{HO}_2 + \text{RO}_2) \approx 2,5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3} \approx 0,094 \text{ ppb} \approx 94 \text{ ppt},$$

$$d[\text{O}_3]/(dt) \approx 7 \text{ ppb}/\text{ч}.$$

Т а б л и ц а 2

Дата	$t$ , ч	[O <sub>3</sub> ], ppm	$\frac{[NO]}{[NO_2]}$	$T$ , °C	Расчетная степень фотолиза NO <sub>2</sub>	$\frac{[NO_2]}{[NO_x]}$	Расчетная степень трансформации NO в NO <sub>2</sub>
25.07	15.00	0,014	0,8	23	0,258	0,55	0,52
26.07	14.00	0,012	1,05	22	0,290	0,486	0,45
30.07	15.00	0,016	0,27	21	0,099	0,78	0,5
01.08	14.00	0,008	1,22	18	0,244	0,499	0,46
02.08	13.00	0,015	1,52	24	0,524	0,4	0,455
03.08	13.00	0,007	0,737	18	0,118	0,585	0,46
04.08	17.00	0,01	0,38	20	0,076	0,72	0,52
05.08	14.00	0,008	0,96	20	0,081	0,7	0,49
07.08	13.00	0,02	1,1	20	0,484	0,47	0,488
09.08	15.00	0,012	0,75	23	0,207	0,567	0,55
10.08	16.00	0,011	1,2	25	0,304	0,45	0,52

Расчет скорости образования [O<sub>3</sub>] и концентрации пероксирадикалов показал, что их величины в воздухе побережья оз. Байкал значительны.

Высокий уровень концентрации радикалов [HO<sub>2</sub> + RO<sub>2</sub>] говорит о высокой интенсивности окисления углеводородов в атмосфере юго-восточного побережья оз. Байкал. Возможной причиной этого является высокое содержание в воздухе гидроксила OH.

Поскольку измерение [HO<sub>2</sub> + RO<sub>2</sub>] не проводилось, то приведенные результаты на рис. 3 можно рассматривать только как приближенную оценку.

Измерения газовых примесей в прибрежной зоне оз. Байкал показали, что характеристика взаимодействия между окислами азота и озоном более сложна, и она не может быть корректно описана соотношением (8). Однако выражение (8) может использоваться для приближенной оценки фотохимических источников озона.

В табл. 2 приведены результаты расчета степени фотолиза NO<sub>2</sub> и степени трансформации NO в NO<sub>2</sub> (формулы, приведенные в [10, 11]) по данным летних наблюдений 2000 г. (июль – август).

Необходимо отметить, что в этот период наблюдалась атмосферная неустойчивость с частой заменой воздушных масс, облачностью и осадками.

В ясные солнечные дни отмечались фотохимическое равновесие и случаи, близкие к этому состоянию, что подтверждается данными табл. 2. Наиболее вероятное значение  $[NO]/[NO_2] = 0,92$ . В целом процессы образования NO<sub>2</sub> преобладают над процессами фотолиза NO<sub>2</sub>. Этим фактом, вероятно, объясняются относительно невысокие концентрации O<sub>3</sub>.

В летний период концентрации озона в г. Улан-Удэ значительно выше, чем на побережье оз. Байкал.

1. Белан Б.Д., Колесников Л.А., Лукьянов О.Ю., Микушев М.К., Семьянова О.И., Толмачев Г.Н., Усманов

ва В.М. Изменения концентрации озона в приземном слое воздуха // Оптика атмосф. и океана. 1992. Т. 5. № 6. С. 635–638.

- Oltmans S.J., Lefohn A.S., Scheel H.E., Harris J.M., Levy H. II, Galbally I.E., Brunke E.-G., Meyer C.P., Lathrop J.A., Johnson B.J., Shadwick D.S., Guevas E., Schmidlir F.J., Tarasick D.W., Claude H., Kerr J.B., Uchino O., Mohnen V. Trends of ozone in the troposphere // J. Geophys. Res. 1998. V. 25. № 2. P. 139–142.
- Logan J.A. // J. Geophys. Res. D. 1985. V. 90. № 6. P. 10463–10482.
- Atkinson R. Estimation of Oh radical rate constants from H-atom abstraction from C–H and O–H bonds over the temperature range 250–1000 K // Int. J. Chem. Kinet. 1986. V. 18. P. 555–568.
- Кароль И.Л., Розанов В.В., Тимофеев Ю.М. Газовые примеси в атмосфере. Л.: Гидрометеониздат, 1983. 191 с.
- 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. V. 95. № D2. P. 1837–1851.
- Брумблкунд П. Состав и химия атмосферы. М.: Мир, 1988. 352 с.
- Kleinman L., Lee Y.N., Springston S.R., Lee J.H., Nunnermacker L., Weinstein-Lloyd J., Zhou X., Newman L. Peroxy radical concentration and ozone formation rate at a rural site in the south-eastern United States // J. Geophys. Res. 1995. V. 100. № D4. P. 7263–7273.
- Wiegand A.N., Bofinger N.D. Review of empirical methods for the calculation of the diurnal NO<sub>2</sub> photolysis rate coefficient // Atmosph. Environ. 2000. V. 34. P. 99–108.
- Stevens C.S. The NO/NO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> photostationary state and rate of photolysis of NO<sub>2</sub> in Central Johannesburg // Atmosph. Environ. 1987. V. 21. № 4. P. 799–805.
- Гуревич Н.А., Домбровская Э.Л., Сигал И.Я. Озонно-диффузионный режим превращения NO в NO<sub>2</sub> в дымовых струях электростанций // Теплоэнергетика. 1983. № 9. С. 14–19.

V.P. Butukhanov, G.S. Zhamsueva, A.S. Zayakhanov, Yu.L. Lomukhin, B.Z. Tsydyпов. Peculiarities of distribution of ozone and nitrogen oxides ground concentrations at Baikal region under exposure to photochemical processes.

The results of observations of ground level ozone concentration, nitrogen oxide and dioxide in Ulan-Ude during 1998–1999 are presented. Ozone formation under photochemical processes with participation of nitrogen oxides at south-east coast of Lake Baikal is established. The approximate calculation of ozone concentration at photochemical balance is carried out. In the coastal zone of Lake Baikal the processes of NO<sub>2</sub> formation dominate above photolysis.