

УДК 551.510

## Фотостационарное равновесие в системе $O_3$ – $NO_x$ и генерация озона по данным измерений на фоновой высотной мачте ZOTTO

К.Б. Моисеенко<sup>1</sup>✉, А.В. Васильева<sup>1</sup>, А.И. Скороход<sup>1</sup>, Ю.А. Штабкин<sup>1</sup>,  
И.Б. Беликов<sup>1</sup>, А.Ю. Репин<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Институт физики атмосферы им. А.М. Обухова РАН  
119017, г. Москва, Пыжевский пер., 3

<sup>2</sup>Институт прикладной геофизики им. Е.К. Федорова  
129128, г. Москва, ул. Ростокинская, 9

Поступила в редакцию 27.06.2022 г.;  
после доработки 1.08.2022 г.;  
принята к печати 15.08.2022 г.

По измерениям концентраций озона ( $O_3$ ) и оксидов азота ( $NO$ ,  $NO_2$ ) на высотной мачте ZOTTO (Zotino Tall Tower Observatory) в Центральной Сибири проведены оценки скоростей генерации ( $P$ ) и разрушения ( $L$ ) озона, а также содержания пероксидных радикалов ( $OX$ ) с использованием фотостационарного приближения. Максимумы суточного хода рассматриваемых величин приходятся на период с 11:00 до 15:00 местного времени и составляют  $\sim 6$  млрд<sup>-1</sup>/ч ( $P$ ),  $1,4$  млрд<sup>-1</sup>/ч ( $L$ ) и  $115$  трлн<sup>-1</sup> ( $[OX]$ ). В диапазоне измеренных концентраций  $NO_x$  от 0,2 до 0,8 млрд<sup>-1</sup> имеет место линейная зависимость  $P$  от  $[NO_x]$ , соответствующая  $NO_x$ -лимитирующему производству озона, с коэффициентом пропорциональности  $P(O_3)/[NO_x] \sim \sim 13$  (млрд<sup>-1</sup>/ч)/млрд<sup>-1</sup>. Высокое содержание пероксидных радикалов, наряду с условием  $P \gg L$ , свидетельствует о процессах интенсивного окисления биогенных летучих органических соединений и фотохимической генерации озона. Приземный слой воздуха может выступать в качестве источника озона для атмосферного пограничного слоя над удаленными районами Сибири при концентрациях  $NO_x$ , отвечающих условиям как регионально фоновому, так и слабо загрязненному воздуху. Полученные оценки свидетельствуют о значимой роли региональных эмиссий  $NO_x$  в балансе приземного озона и необходимости учета данного фактора при прогнозировании экологических рисков в регионах Сибири, традиционно относящихся к экологически чистым.

**Ключевые слова:** фотохимическая генерация озона, пероксидные радикалы, летучие органические соединения, пограничный слой атмосферы, высотная мачта ZOTTO; atmospheric boundary layer, ozone generation, peroxy radical, volatile organic compound, ZOTTO Tower.

### Введение

Измерения озона ( $O_3$ ) и оксидов азота ( $NO$ ,  $NO_2$ ) на фоновых станциях мониторинга состава воздуха представляют большой интерес при исследованиях атмосферной химии. Отсутствие значимых источников атмосферного загрязнения вблизи таких станций и обусловленного ими локального возмущения состава воздуха позволяет использовать данные мониторинга для количественных оценок региональных фотохимических процессов, в том числе для расчетов концентраций пероксидных радикалов

и скорости наработки озона в каталитических циклах окисления летучих органических соединений (ЛОС) [1–3].

Для бореальных лесов Сибири исследования фотохимической системы  $O_3$ – $NO_x$ –ЛОС представляют актуальную задачу ввиду существующих значительных неопределенностей в оценках вклада региона в баланс тропосферного озона и окислительный потенциал атмосферы во внетропических широтах Северного полушария [4]. На региональном уровне содержание озона в атмосферном пограничном слое (АПС) относится к числу климатически значимых факторов, влияющих на биопродуктивность таежных лесов [5, 6], интенсивность биогенных эмиссий ряда соединений – предшественников озона (в том числе  $NO$  и органических нитратов) [7], скорость окисления биогенных ЛОС [8] и образование аэрозольных частиц при конденсации вторичных оксидантов [8, 9].

\* Константин Борисович Моисеенко (konst.dvina@gmail.com); Анастасия Васильевна Васильева (vivechar@gmail.com); Андрей Иванович Скороход (skorokhod@ifaran.ru); Юрий Александрович Штабкин (yuryshtabkin@gmail.com); Игорь Борисович Беликов (belikov@ifaran.ru); Андрей Юрьевич Репин (director@ipg.geospace.ru).

Накопленные за последние десятилетия данные наблюдений состава воздуха в АПС над Сибирью [10–12] свидетельствуют о значимом вкладе фотохимического источника в суммарный баланс озона в регионе, наряду с процессами дальнего переноса из наветренных областей с высокой антропогенной нагрузкой и вертикального обмена между нижней тропосферой и вышележащими слоями воздуха. По измерениям  $O_3$  и  $NO_x$  на фоновой высотной мачте ZOTTO (Zotino Tall Tower) в Центральной Сибири было установлено, что генерация озона в фотохимически активный период года имеет место как непосредственно в шлейфах антропогенно загрязненного воздуха, так и в сравнительно чистых (фотохимически старых) воздушных массах при наличии биогенных эмиссий  $NO_x$  [10]. Полученный вывод согласуется с данными самолетных наблюдений [11, 12] над югом Сибири (регионом – источником озона для ZOTTO согласно [10]), свидетельствующими о дневном росте озона в АПС на уровне 10–15 млрд<sup>-1</sup> с марта по сентябрь, и результатами численных экспериментов с применением транспортно-химических моделей для различных сценариев региональных антропогенных и биогенных эмиссий [4, 13]. Однако имеющиеся количественные оценки отклика в поле озона на региональные эмиссии  $NO_x$  нуждаются в дальнейшем уточнении на основе результатов комплексных наблюдений состава воздуха в регионе.

В работе выполнены оценки скоростей производства и стока озона и содержания пероксидных радикалов (OX) в воздухе в диапазоне концентраций  $NO_x$ , характерных для чистого (регионально фонового) и антропогенно загрязненного воздуха, по результатам измерений приземных (на высоте 6 м) концентраций  $O_3$ , NO и  $NO_2$  на высотной мачте ZOTTO (60°5' с.ш., 89°2' в.д., 114 м н.у.м.) в мае – сентябре 2007–2014 гг. Подробная информация об обсерватории ZOTTO, условиях наблюдений и проводимых работах приведена на web-сайте проекта [www.zottoproject.org](http://www.zottoproject.org). Описание приборного комплекса для измерений  $O_3$ , NO и  $NO_2$  дано в [10].

## Методика и результаты расчетов

Расчеты содержания пероксидных радикалов выполнены в рамках приближения локального фотохимического равновесия между членами семейства  $NO_x$  [1, 2]. Оно позволяет выразить искомую величину [OX] через измеренное содержание озона и безразмерный параметр – фотостационарное отношение

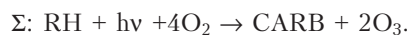
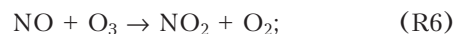
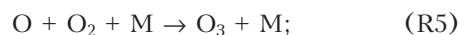
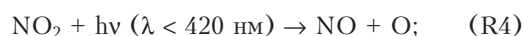
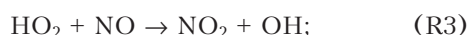
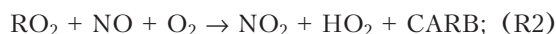
$$\Phi = J_{NO_2} [NO_2] / (k_{O_3+NO} [NO][O_3]), \quad (1)$$

где  $J_{NO_2}$  – скорость фотодиссоциации  $NO_2$ ;  $k_{O_3+NO}$  – константа реакции NO с  $O_3$ ; [ ] здесь и далее – отношение смеси в миллиардных (млрд<sup>-1</sup>) или триллионных (трлн<sup>-1</sup>) долях.

Для территорий с низкой антропогенной нагрузкой, к числу которых относятся и бореальные

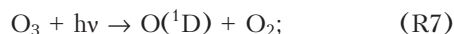
леса Средней Сибири, основным источником OX в рассматриваемый период года является фотохимическое окисление биогенных ЛОС при участии  $NO_x$  в роли катализаторов [13]. Сопоставление рассчитанной с использованием (1) скорости генерации  $O_3$  с наблюдаемым дневным ходом  $O_3$  позволяет количественно оценить вклад приземного слоя как фотохимического источника озона в АПС над регионом.

Фотохимическая наработка озона при окислении ЛОС по радикально-цепному механизму происходит в реакциях продолжения цепи, упрощенно записанных в виде [3]:

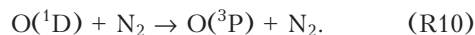
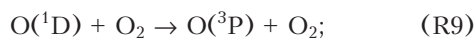


В данной системе RH – первичные ЛОС; R – функциональная группа молекулы, простейшим примером которой является метил (–CH<sub>3</sub>); RO<sub>2</sub> – органические перокси-радикалы; CARB – вторичные ЛОС (соединения карбонильной группы, альдегиды), дальнейшее окисление которых служит дополнительным источником  $O_3$ .

Реакция (R1) обеспечивает химический сток первичных ЛОС в дневное время. Основным источником гидроксила (OH) в нижней атмосфере являются реакции



при конкурирующем вкладе реакций деактивации



Используя (R2)–(R6), запишем уравнение для мгновенного отношения смеси NO в элементарной частице воздуха, перемещающейся в трехмерном поле ветра:

$$d[NO]/dt = J_{NO_2} [NO_2] - [NO] \times (k_{RO_2+NO} [RO_2] + k_{HO_2+NO} [HO_2] + k_{O_3+NO} [O_3]), \quad (2)$$

где  $d/dt$  – полная (субстанциальная) производная по времени.

Определим среднюю взвешенную константу реакции NO с пероксидными радикалами

$$k_{OX+NO} = (1 - \alpha)k_{RO_2+NO} + \alpha k_{HO_2+NO}, \quad (3)$$

$$\alpha = [HO_2] / [OX],$$

где  $[OX] = [HO_2] + [RO_2]$  – общее содержание пероксидных радикалов в воздухе. Близость констант скоростей реакций NO с  $HO_2$  и органическими радикалами определяет слабую зависимость  $k_X$  от  $\alpha$ , которой можно пренебречь в проводимых нами расчетах.

Измерения  $HO_2$  и органических пероксидов в бореальных лесах Финляндии [14] дают оценку  $\alpha \approx 0,5$ . Поэтому далее положим  $k_{OX+NO} = (k_{HO_2+NO} + k_{CH_3O_2+NO})/2$ , где в качестве  $k_{RO_2+NO}$  взята константа реакции NO с метил-перокси-радикалом (список использованных в расчетах констант реакций приводится в таблице).

Константы реакций [15], используемые в расчетах

Реакция	$k$ , $cm^{-3} c^{-1}$
$CH_3O_2 + NO + O_2 \rightarrow NO_2 + HO_2 + CH_2O$	$4,2 \cdot 10^{-12} \exp(180/T)$
$HO_2 + NO \rightarrow NO_2 + OH$	$3,7 \cdot 10^{-12} \exp(240/T)$
$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$	$2,0 \cdot 10^{-12} \exp(-1400/T)$
$O_3 + HO_2 \rightarrow OH + 2O_2$	$1,1 \cdot 10^{-14} \exp(-500/T)$
$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2OH$	$2,2 \cdot 10^{-10}$
$O(^1D) + O_2 \rightarrow O(^3P) + O_2$	$3,2 \cdot 10^{-11} \exp(70/T)$
$O(^1D) + N_2 \rightarrow O(^3P) + N_2$	$1,8 \cdot 10^{-11} \exp(110/T)$

Согласно (2) величина  $\tau_{NO} = (k_X[OX] + k_{O_3+NO} \times [O_3])^{-1}$  соответствует экспоненциальному времени релаксации в частице воздуха к фотохимическому равновесной концентрации NO, отвечающей условию  $d[NO]/dt \equiv 0$ . При среднем дневном отношении смеси  $[O_3] = 30$  млрд $^{-1}$  время достижения концентрации NO, отличающейся не более чем на 10% от равновесной,  $\tau_{NO} \approx 207$  с, что намного превышает аналогичное время для семейства  $HO_x$ . Параметр  $\tau_{NO}$  определяет, таким образом, общее время релаксации к локальному фотохимическому равновесию в системе быстрых реакций (R2)–(R6), при котором

$$[NO]/[NO_2] = J_{NO_2} / (k_{OX+NO}[OX] + k_{O_3+NO}[O_3]). \quad (4)$$

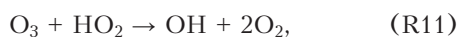
Из (1), (4) непосредственно следует, что наработка OX в процессе окисления ЛОС приводит к перераспределению членов семейства  $NO_x$  в сторону увеличения концентрации  $NO_2$ , обеспечивая тем самым  $\Phi > 1$ . Это неравенство можно использовать в качестве диагностического признака  $O_3$ -продуцирующих условий, устанавливаемого непосредственно из наблюдений [1, 2]. Применяя (1) и (4), получим

$$[OX] = [O_3](k_{O_3+NO}/k_{OX+NO})(\Phi - 1). \quad (5)$$

Заметим, что (R2) и (R3) представляют единственный источник для суммы  $O_3$  и  $NO_2$  среди реакций продолжения цепи, откуда с учетом (4) следует выражение для скорости производства озона [3]:

$$P(O_3) = J_{NO_2}[NO_2] - k_{R6}[NO][O_3] = k_{OX+NO}[NO][OX]. \quad (6)$$

В чистом воздухе при низком содержании  $NO_x$  фотохимический сток озона ( $L$ ) происходит в реакциях (R7), (R8) и (R11):



суммарный эффект которых можно представить в виде [16]:

$$L(O_3) = \xi J_{O_3-O_1D}[O_3] + k_{R11}[HO_2][O_3], \quad (7)$$

$$\xi = k_{O_1D+H_2O} \cdot H_2O /$$

$$/ (k_{O_1D+H_2O} \cdot H_2O + k_{O_1D+O_2} O_2 + k_{O_1D+N_2} \cdot N_2). \quad (8)$$

Расчеты по формулам (1), (5)–(7) проводились на основе исходных минутных рядов концентраций  $O_3$ , NO и  $NO_2$ . С учетом перерывов, связанных с техническим обслуживанием приборного комплекса и логистикой, суммарное время наблюдений за рассматриваемые месяцы составило 635 дней (86%). Для исключения эпизодического влияния локальных источников загрязнения воздуха от инфраструктуры ЗОТТО из исходного ряда были исключены измерения, в которых  $[NO] > 1/2[NO_2]$  и  $[NO_2] > 1$  млрд $^{-1}$  (~2% данных). Измеренные в момент времени  $t$  концентрации считались равновесными, если относительные отклонения  $O_3$  и  $NO_2$  от соответствующих средних значений в окне  $t \pm 10$  мин, рассчитанных по 21 измерению, не превышали 10% для  $O_3$  и 20% для  $NO_2$  (данное условие нарушалось в 20% времени наблюдений).

Поскольку прямые измерения  $J_{NO_2}$  и  $J_{O_3-O_1D}$  не проводились, в расчетах использовалось подмножество наблюдений  $H$  при ясном небе и возвышении солнца над горизонтом более 5°. Для текущего 3-часового интервала условие ясного неба считалось выполненным, если суммарное облачное покрытие за ограничивающие этот интервал стандартные сроки метеорологических наблюдений не превышало 10%. Общая длина ряда  $H$  составила 519 ч, или 8,4% от времени наблюдений в светлое время суток в рассматриваемые месяцы.

Расчеты  $J_{NO_2}$  и  $J_{O_3-O_1D}$  для условий ясного неба были выполнены по радиационной модели NCAR RACM4 [17] в диапазоне зенитных углов, соответствующих широте ЗОТТО и выбранному периоду года, с использованием средних месячных значений  $AOT_{340}$  (аэрозольной оптической толщины при  $\lambda = 340$  нм) по данным сети AERONET. Спектральное альbedo подстилающей поверхности было принято равным 0,05 для  $\lambda \leq 400$  нм и 0,06 для  $400 < \lambda \leq 450$  нм [18]. Для устранения возможного влияния природных пожаров на итоговые оценки из рассмотрения были исключены периоды измерений в ЗОТТО в месяцы с высокой пожарной активностью в центральных районах Сибири (май–июнь 2011 г.; май–август 2012 г. и июль–август 2013 гг.). Частые прохождения шлейфов продуктов горения биомассы над ЗОТТО в указанные месяцы устанавливаются по измеренному аномально высокому содержанию CO в воздухе, на уровне среднемесячных величин порядка 300–500 млрд $^{-1}$  и выше. Максимальные относительные погрешности расчетов  $J_{NO_2}$  и  $J_{O_3-O_1D}$  при зенитных углах солнца в диапазоне 35–85° оцениваются в 20%, что сопоставимо с погрешностями вычислений скоростей фотодиссоциации на основе прямых измерений солнечной радиации [3, 19].

## Обсуждение результатов

При описании суточных ходов используется местное время (LT), равное UTC +7 ч. На рис. 1 и 2 приводятся средние, 16-й ( $P_{16}$ ) и 84-й ( $P_{84}$ ) перцентили соответствующих среднечасовых значений из  $H$  для каждого часового интервала (00:00–01:00, 01:00–02:00 и т.д.).

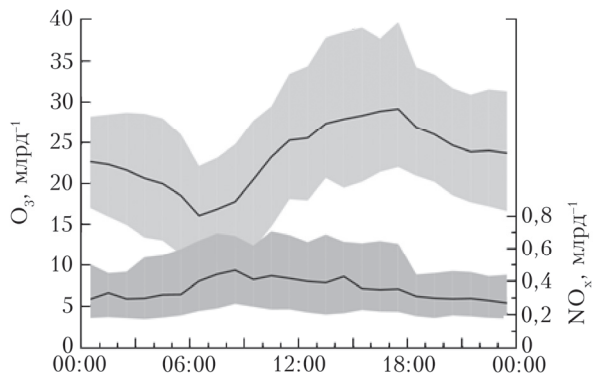


Рис. 1. Суточный ход  $[O_3]$  и  $[NO_x]$  в ZOTTO: средние (кривые) и диапазоны  $P_{16}$ – $P_{84}$  (серые области)

Согласно рис. 1 амплитуда среднего суточного хода  $O_3$  составляет  $\sim 14$  млрд $^{-1}$ , с максимумом между 16:00 и 18:00. Аналогичный график, построенный по всем измерениям с мая по сентябрь, позволяет оценить среднюю амплитуду на уровне 8 млрд $^{-1}$ , что указывает на значимую роль радиационного фактора в суточном ходе  $O_3$ . Сдвиг максимума на послеполуденное время характерен именно для

условий интенсивных фотохимических процессов, обеспечивающих дальнейший рост приземного озона после разрушения слоя приземной ночной инверсии и выравнивания концентраций долгоживущих примесей в дневном слое перемешивания. Амплитуда среднего суточного хода  $NO_x$  составляет около 0,14 млрд $^{-1}$ , с максимумом  $[NO_x] \sim 0,4$  млрд $^{-1}$  между 8:00 и 9:00 при отсутствии отчетливо выраженного суточного минимума. Наличие утреннего максимума  $NO_x$  можно объяснить фотодиссоциацией ночных резервуарных соединений азота в ранние утренние часы, в то время как вовлечение вышележащего воздуха обеспечивает повышенное содержание  $NO_x$  в период максимального развития дневного АПС с 10:00 до 18:00. Наличие статистически значимой положительной корреляции ( $R^2 = 0,55$ ) между дневными концентрациями  $O_3$  и  $NO_x$  (см. рис. 4 из [10]) также указывает на существенную роль адвекции воздуха из регионов с высокими антропогенными эмиссиями в приземном балансе  $NO_x$  и  $O_3$  в районе ZOTTO [10].

Суточные вариации рассчитанных величин  $\Phi$ ,  $[OX]$ ,  $P(O_3)$  и  $L(O_3)$  показаны на рис. 2. Можно видеть, что условие  $\Phi > 1$  (рис. 2, а), указывающее на присутствие в воздухе значимых концентраций  $[OX]$  (рис. 2, б), выполняется с 6:00 до 19:00. В соответствии с (1), (6) в указанный период фотохимическое производство  $O_3$  по реакциям (R4) и (R5) доминирует над стоком в реакции с  $NO$  (R6). Фотостационарное отношение  $\Phi$  достигает суточного максимума ( $\Phi = 3,6$ ) около 11:00 на фоне повышенных в эти часы концентраций  $NO_x$  (и  $NO_2$ ) при концентрациях озона значительно ниже своего суточного максимума.

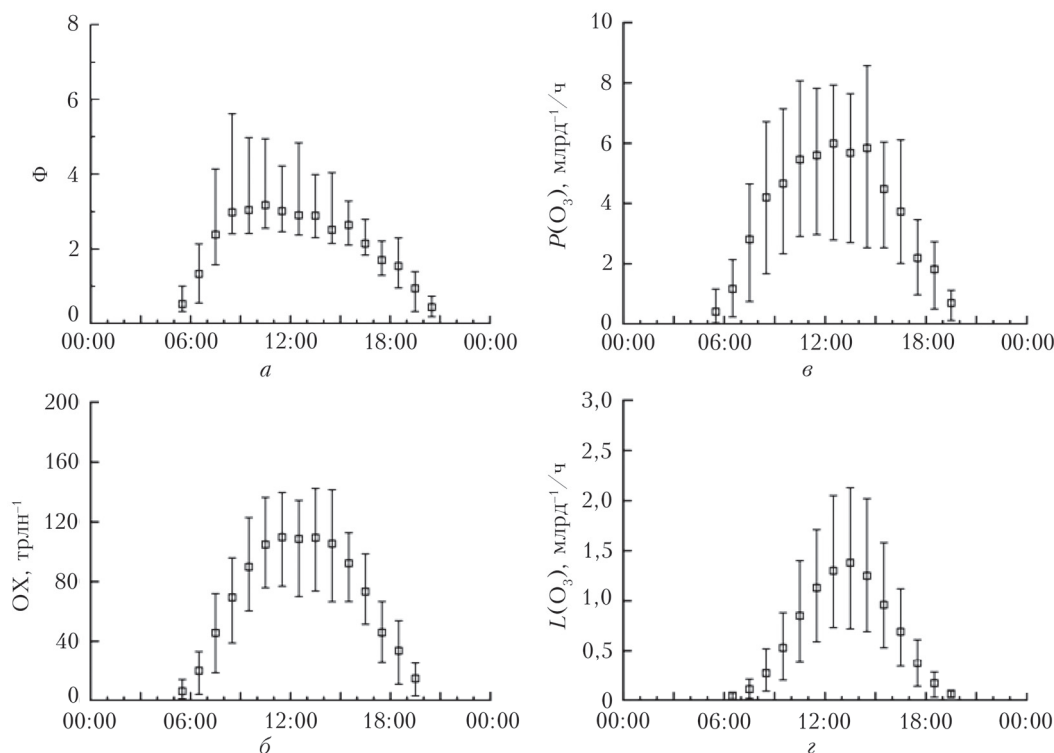


Рис. 2. Суточный ход средних часовых значений  $\Phi$  (а),  $[OX]$  (б),  $P(O_3)$  (в) и  $L(O_3)$  (г) ( $\square$ ) ( $I$  – диапазоны  $P_{16}$ – $P_{84}$ )

Опубликованные ранее данные измерений  $\Phi$  в отдельных регионах Северной Америки и Европы демонстрируют значительный разброс результатов ( $1 < \Phi < 6$ ), в том числе в зависимости от уровня загрязненности воздушной массы и ее фотохимического возраста. Приведем ряд оценок на среднеширотных станциях, упорядочив  $\Phi$  по убыванию среднего измеренного содержания  $[\text{NO}_2]$ :  $\Phi \approx 1$  ( $[\text{NO}_2] = 200$  млрд<sup>-1</sup>, Лос Анжелес, США) [1];  $\Phi = 1,2-2$  ( $[\text{NO}_2] = 50$  млрд<sup>-1</sup>, городская станция Claremont, Калифорния) [20];  $\Phi = 2,5-5,7$  ( $[\text{NO}_2] = 1-2$  млрд<sup>-1</sup>, высокогорная обсерватория Hohenpeissenberg, 985 м н.у.м.) [21];  $\Phi = 1,0-5,9$  ( $[\text{NO}_2] = 1-3$  млрд<sup>-1</sup>, региональная обсерватория Thompson Farm, Англия) [22]. В целом имеет место прямая зависимость между величиной  $\Phi$  и фотохимическим возрастом воздушной массы. При  $[\text{NO}_x] > 2-5$  млрд<sup>-1</sup> общая тенденция состоит в уменьшении концентрации ОХ вследствие увеличения стока гидроксила ОН, являющегося прекурсором ОХ, в реакции  $\text{OH} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$ . В процессе адвекции загрязненного воздуха увеличение содержания озона при его фотохимической наработке сопровождается ростом окислительного потенциала воздушной массы и скорости разрушения ЛОС. Как следствие, имеет место рост концентрации пероксидных радикалов, сопровождающийся увеличением  $\Phi$  и отношения  $[\text{NO}_2]/[\text{NO}]$ . Полученные нами оценки  $\Phi$  для ZOTTO в окрестности дневного максимума имеют разброс от 2,0 до 5,5 на уровне среднечасовых значений, что согласуется с приведенными выше данными. Диапазон 2,0–5,5 количественно отвечает условиям фотохимически старой воздушной массы, при характерном времени адвекции ~1–2 сут от региональных антропогенных источников  $\text{NO}_x$ , связанных преимущественно с крупными городами и промышленными центрами юга Сибири [10].

Концентрация пероксидных радикалов (рис. 2, б) коррелирует с суточным ходом солнечной радиации, достигая максимальной величины ~114 трлн<sup>-1</sup> в период с 11:00 до 14:00 при общем разбросе средних часовых величин от 50 до 142 трлн<sup>-1</sup>. Близкие оценки, на уровне 85–100 трлн<sup>-1</sup>, были получены ранее в [23] по измерениям на культивированном поле (северо-восток Германии) и в [3] для лесной территории G.L. Smith State Park (юго-запад США). Условия наблюдений в этих работах заметно отличались от условий в ZOTTO значительно более высоким уровнем загрязненности воздуха антропогенными эмиссиями ( $[\text{NO}] > 0,1$  млрд<sup>-1</sup>) и существенно более низкими широтами расположения станций (54° и 32° с.ш. соответственно). По условиям наблюдений (характеру растительности и содержанию  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$  в приземном воздухе) измерительная мачта ZOTTO оказывается наиболее близкой к Huuhtialä Forest Research Station (SMEAR II, 61°51' с.ш.) [14], расположенной в зоне бореальных лесов Финляндии. По измерениям на высоте 20 м в летние месяцы характерный диапазон изменчи-

вости максимальных дневных концентраций  $\text{HO}_2$  на данной станции составляет 20–50 трлн<sup>-1</sup>. Согласно модельным расчетам  $[\text{RO}_2] \sim [\text{HO}_2]$ , что дает близкие оценки для суммы пероксидных радикалов на обеих высокоширотных станциях.

Высокое приземное содержание  $\text{HO}_2$  и  $\text{RO}_2$  в бореальных лесах севера Евразии при наличии достаточного уровня солнечной радиации имеет важные последствия для скорости фотохимического окисления биогенных ЛОС ввиду значимого вклада реакций пероксидных радикалов с  $\text{NO}$  (R2), (R3) в баланс гидроксила ОН (см., например, [14]). Приняв средние дневные величины  $J_{\text{O}_3-\text{O}1\text{D}} = 7 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ ,  $[\text{O}_3] = 25$  млрд<sup>-1</sup>,  $[\text{OX}] = 80$  трлн<sup>-1</sup>,  $[\text{NO}] = 20$  трлн<sup>-1</sup> и полагая  $\zeta = 1$  в качестве оценки сверху, по (R3) и (R8) получим скорости образования гидроксила

$$P(\text{OH}) = \xi J_{\text{O}_3-\text{O}1\text{D}}[\text{O}_3] = 0,65 \text{ млрд}^{-1}/\text{ч}; \quad (\text{R3})$$

$$P(\text{OH}) = k_{\text{HO}_2+\text{NO}}[\text{HO}_2][\text{NO}] = 0,61 \text{ млрд}^{-1}/\text{ч}. \quad (\text{R8})$$

Вклад реакций продолжения цепи в фотохимическую генерацию гидроксила для условий ZOTTO является, таким образом, сопоставимым с вкладом реакции фотодиссоциации озона с образованием  $\text{O}(^1\text{D})$ . Дальнейшее уточнение приведенных выше оценок требует привлечения более надежных данных о скоростях фотодиссоциации  $\text{O}_3$  и  $\text{NO}_2$ , основанных на прямых измерениях потоков УФ-радиации. Подробный анализ погрешностей и возможных артефактов, возникающих при расчетах содержания ОХ в рамках фотостационарного метода, можно найти в [21, 24].

Максимум суточного хода  $P(\text{O}_3)$  (рис. 2, в) приходится на период 11:00–15:00 и составляет ~6 млрд<sup>-1</sup>/ч, что примерно в два раза ниже аналогичной оценки для G.L. Smith State Park [3]. Указанное отличие можно объяснить, как уже отмечалось выше, существенно более высокими значениями температуры воздуха и УФ-радиации для данного пункта по сравнению с ZOTTO. В диапазоне  $[\text{NO}_x]$  от 0,2 до 0,8 млрд<sup>-1</sup>, характерном для чистых и умеренно загрязненных воздушных масс в ZOTTO, имеет место линейный рост  $P(\text{O}_3)$  в зависимости от  $[\text{NO}_x]$  (рис. 3), что согласуется с качественными выводами фотохимической теории для  $\text{NO}_x$ -лимитирующего режима генерации озона [25].

Уравнение регрессии для средних часовых величин  $P(\text{O}_3)$  с 9:00 до 16:00 можно записать в виде

$$P(\text{O}_3) = (12,7 \pm 2,6) [\text{NO}_x] - 0,34(\pm 0,3), \\ R^2 = 0,68, \quad (11)$$

где  $P(\text{O}_3)$  и  $[\text{NO}_x]$  имеют размерности [млрд<sup>-1</sup>/ч] и [млрд<sup>-1</sup>] соответственно; в скобках указаны стандартные отклонения для коэффициентов регрессии.

Максимум суточного хода  $L(\text{O}_3)$  (см. рис. 2, г) достигается между 12:00 и 15:00 и составляет

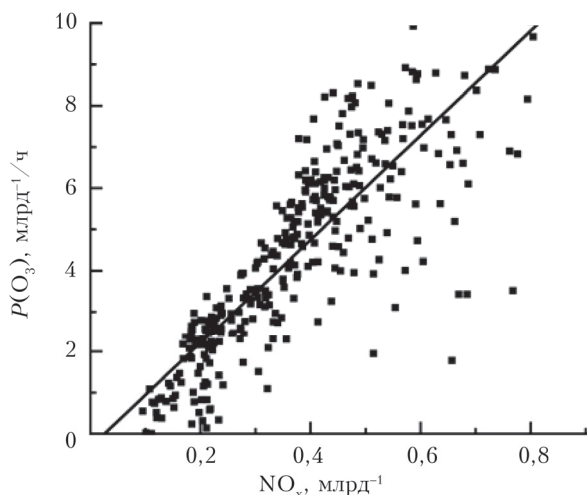


Рис. 3. Экспериментальные точки и уравнение регрессии  $P(O_3) = a[NO_x] + b$  ( $a = 12,7$ ;  $b = -0,34$  млрд $^{-1}$ ;  $R^2 = 0,68$ ), а также средние часовые значения (09:00 – 16:00 LT)

~1,4 млрд $^{-1}$ /ч при общем разбросе часовых величин от 0,7 до 2,1 млрд $^{-1}$ /ч. Сравнивая рис. 2, в и з, можно сделать вывод, что в фотохимически активное время суток, с 6:00 до 19:00, величина фотохимического производства озона в несколько раз превышает соответствующую оценку для стока. Используя (6) и (8), запишем итоговое выражение для нетто-производства озона:

$$(d[O_3]/dt)_{chem} = P(O_3) - L(O_3). \quad (12)$$

Сопоставим данную величину с наблюдаемой скоростью изменения содержания озона, рассчитанной с использованием центральных разностей:

$$(d[O_3]/dt)_{obs, n} = [O_3]_{n+1/2} - [O_3]_{n-1/2}, \quad (13)$$

где  $(d[O_3]/dt)_{obs, n}$  вычисляется для моментов времени  $t_n = 00:00, 01:00, \dots, 23:00$ ;  $[O_3]_{n+1/2}$  и  $[O_3]_{n-1/2}$  – средние концентрации  $O_3$  за следующий и предыдущий часы соответственно. Суточные ходы  $(d[O_3]/dt)_{chem}$  и  $(d[O_3]/dt)_{obs}$  приведены на рис. 4. Можно видеть, что скорость нетто-производства озона на протяжении светлого времени суток оказывается выше измеренной скорости его прироста на 1–3 млрд $^{-1}$ /ч. Наименьшее различие между указанными скоростями имеет место в утренние часы, когда быстрое увеличение содержания озона в приземном слое связано с вовлечением воздуха выше слоя ночной инверсии.

В ряде работ указывается на необходимость учета реакций озонлиза ЛОС при оценках суммарного стока озона в АПС над бореальными лесами. Выполним соответствующую оценку для терпенов (TERP), значительные биогенные эмиссии которых характерны для хвойных лесов. По данным [8], коэффициент реакции  $O_3 + TERP$  изменяется в течение года из-за сезонных вариаций состава терпенов в растительных и почвенных эмиссиях, и для июня–августа оценивается на уровне  $6,5 \cdot 10^{-17} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$ . По измерениям на юге Сибири в ходе экспедиций

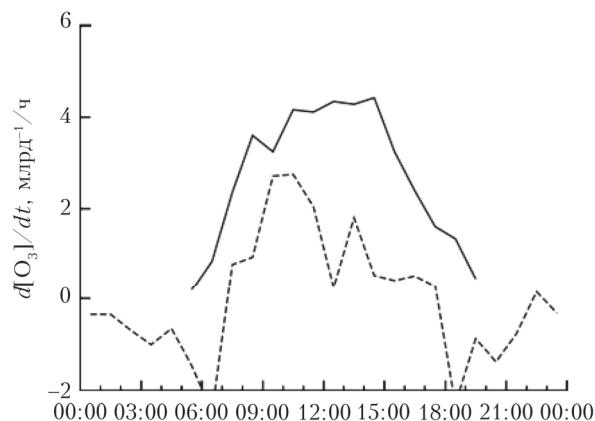


Рис. 4. Суточный ход  $d[O_3]/dt$ , рассчитанный по формулам (12) (сплошная линия) и (13) (пунктир)

TROICA-12 летом 2008 г. [26] средняя концентрация терпенов в дневные часы составила ~1 млрд $^{-1}$ , откуда при  $[O_3] = 25$  млрд $^{-1}$  получим оценку стока на уровне 0,14 млрд $^{-1}$ /час. Сравнивая данную величину с полученными выше оценками  $(d[O_3]/dt)_{chem}$  и  $(d[O_3]/dt)_{obs}$ , можно сделать вывод, что реакция озонлиза терпенов не играет значимой роли в балансе приземного озона в фотохимически активное время суток, по крайней мере, в условиях интенсивной солнечной радиации и концентрациях  $NO_x$ , обеспечивающих высокую скорость окисления ЛОС в реакции с гидроксидом. В последнем случае содержание озона в приземном слое контролируется процессами вертикального турбулентного обмена и фотохимической наработки озона при окислении ЛОС по радикально-цепному механизму.

## Заключение

Основываясь на результатах, полученных в работе, можно сделать вывод о значимой роли процессов окисления биогенных ЛОС в формировании общего баланса озона в приземном слое для района бореальных лесов Средней Сибири. Перенос окислов азота в АПС от региональных источников атмосферного загрязнения является основным фактором, контролирующим содержание  $NO_x$  и скорость наработки озона в районе ЗОТГО в фотохимически активное время года. Приземный слой воздуха может выступать при этом в качестве источника озона в АПС над удаленными районами Сибири при концентрациях  $[NO_x]$ , отвечающих условиям как регионально фоновому, так и слабо загрязненного воздуха. Полученные оценки свидетельствуют о значимой роли региональных эмиссий  $NO_x$  в балансе приземного озона и необходимости учета данного фактора при прогнозировании экологических рисков в регионах Сибири, традиционно относящихся к экологически чистым.

**Финансирование.** Работы проводились с использованием УНУ «Самолет-лаборатория ТУ-134 «Оптик»» при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2021-934).

## Список литературы

1. Calvert J.G. Test of the theory of ozone generation in Los Angeles atmosphere // *Environ. Sci. Technol.* 1976. V. 10, N 3. P. 248–256.
2. Parrish D.D., Trainer M., Williams E.J., Fahey D.W., Hubler G., Eubank C.S., Liu S.C., Murphy P.C., Albritton D.L., Fehsenfeld F.C. Measurements of the NO<sub>x</sub>-O<sub>3</sub> photostationary state at Niwot Ridge, Colorado // *J. Geophys. Res.* 1986. V. 91, N D5. P. 5361–5370.
3. Kleinman L., Lee Y.-N., Springston S.R., Lee J.H., Nummacker L., Weinstein-Lloyd J., Zhou X., Newman L. Peroxy radical concentration and ozone formation rate at a rural site in the southeastern United States // *J. Geophys. Res.* 1995. V. 100, N D4. P. 7263–7273.
4. Thorp T., Arnold S.R., Pope R.J., Spracklen D.V., Conibear L., Knote C., Arshinov M., Belan B., Asmi E., Laurila T., Skorokhod A.I., Nieminen T., Petäjä T. Late-spring and summertime tropospheric ozone and NO<sub>2</sub> in western Siberia and the Russian Arctic: Regional model evaluation and sensitivities // *Atmos. Chem. Phys.* 2021. V. 21. P. 4677–4697.
5. Котельников С.Н. Основные механизмы взаимодействия озона с живыми системами и особенностями проблемы приземного озона для России // *Рос. акад. наук. Тр. ин-та общ. физ. им. А. М. Прохорова.* 2015. Т. 71. С. 10–41.
6. Hoshika Y., Paoletti E., Agathokleous E., Sugai T., Koike T. Developing ozone risk assessment for larch species // *Front. Glob. Change.* 2020. V. 3, N 45. P. 3–45.
7. Wolfe G.M., Thornton J.A., Bowler-Brown N.C., Goldstein A.H., Park J.-H., McKay M., Matross D.M., Mao J., Brune W.H., LaFranchi B.W., Browne E.C., Min K.-E., Wooldridge P.J., Cohen R.C., Crouse J.D., Faloona I.C., Gilman J.B., Kuster W.C., de Gouw J.A., Huisman A., Keutsch F.N. The Chemistry of Atmosphere-Forest Exchange (Cafe) Model – Part 2: Application to BEARPEX-2007 observations // *Atmos. Chem. Phys.* 2011. V. 11. P. 1269–1294.
8. Peräkylä O., Vogt M., Tikkanen O.-P., Laurila T., Kajos M.K., Rantala P.A., Patokoski J., Aalto J., Yli-Juuti T., Ehn M., Sipilä M., Paasonen P., Rissanen M., Nieminen T., Taipale R., Keronen P., Lappalainen H.K., Ruuskanen T.M., Rinne J., Kerminen V.-M., Kulmala M., Back J., Petaja T. Monoterpenes oxidation capacity and rate over a boreal forest: Temporal variation and connection to growth of newly formed particles // *Boreal Environ. Res.* 2014. V. 19. P. 293–310.
9. Chi X., Winderlich J., Mayer J.-C., Panov A.V., Heimann M., Birmili W., Heintzenberg J., Cheng Y., Andreae M.O. Long-term measurements of aerosol and carbon monoxide at the ZOTTO tall tower to characterize polluted and pristine air in the Siberian taiga // *Atmos. Chem. Phys.* 2013. V. 13. P. 12271–12298.
10. Moiseenko K.B., Vasileva A.V., Skorokhod A.I., Belikov I.B., Repin A.Yu., Shtabkin Yu.A. Regional impact of ozone precursor emissions on NO<sub>x</sub> and O<sub>3</sub> levels at ZOTTO tall tower in central Siberia // *Earth Space Sci.* 2021. V. 8. P. e2021EA001762.
11. Антохин П.Н., Аршинова В.Г., Аршинов М.Ю., Белан Б.Д., Белан С.Б., Давыдов Д.К., Козлов А.В., Краснов О.А., Праслова О.В., Рассказчикова Т.М., Савкин Д.Е., Толмачев Г.Н., Фофанов А.В. Суточная динамика вертикального распределения озона в пограничном слое атмосферы в районе Томска // *Оптика атмосфер. и океана.* 2013. Т. 26, № 8. С. 665–672.
12. Белан Б.Д., Толмачев Г.Н., Фофанов А.В. Вертикальное распределение озона в тропосфере над югом Западной Сибири // *Оптика атмосфер. и океана.* 2010. Т. 23, № 9. С. 777–783; Belan B.D., Tolmachev G.N., Fofonov A.V. Ozone vertical distribution in the troposphere over south regions of Western Siberia // *Atmos. Ocean. Opt.* 2011. V. 24, N 2. P. 181–187.
13. Моисеенко К.Б., Штабкин Ю.А., Березина Е.В., Скороход А.И. Региональные фотохимические источники приземного озона в Европе и Западной Сибири // *Изв. РАН, Физ. атмосфер. и океана.* 2018. Т. 54, № 6. С. 645–658.
14. Crowley J.N., Pouvesle N., Phillips G.J., Axinte R., Fischer H., Petäjä T., Nölscher A., Williams J., Hens K., Harder H., Martinez-Harder M., Novelli A., Kubistin D., Bohn B., Lelieveld J. Insights into HO<sub>x</sub> and RO<sub>x</sub> chemistry in the boreal forest via measurement of peroxyacetic acid, peroxyacetic nitric anhydride (PAN) and hydrogen peroxide // *Atmos. Chem. Phys.* 2018. V. 18. P. 13457–13479.
15. Stockwell W.R., Middleton P., Chang J.S., Tang X. The second generation regional acid deposition model chemical mechanism for regional air quality modeling // *J. Geophys. Res.* 1990. V. 95, N D10. P. 16343–16367.
16. Chameides W.L., Davis D.D., Rodgers M.O., Bradshaw J., Sandholm S., Sachse G., Hill G., Gregory G., Rasmussen R. Net ozone photochemical production over the eastern and central North Pacific as inferred from GTE/CITE 1 observations during fall 1983 // *J. Geophys. Res.* 1987. V. 92. P. 2131–2152.
17. Madronich S. Photodissociation in the atmosphere: 1. Actinic flux and the effects of ground reflections and clouds // *J. Geophys. Res.* 1987. V. 92. P. 9740–9752.
18. Demerjian K.L., Schere K.L., Peterson J.T. Theoretical estimates of actinic (spherically integrated) flux and photolytic rate constants of atmospheric species in the lower troposphere // *Adv. Environ. Sci. Technol.* 1980. V. 10. P. 369–459.
19. Trebs I., Bohn B., Ammann C., Rummel U., Blumthaler M., Königstedt R., Meixner F.X., Fan S., Andreae M.O. Relationship between the NO<sub>2</sub> photolysis frequency and the solar global irradiance // *Atmos. Meas. Tech.* 2009. V. 2. P. 725–739.
20. Shetter R.E., Stedman D.H., West D.H. The NO/NO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> photostationary state in Claremont, California // *J. Air Pollut. Control Assoc.* 1983. V. 33, N 3. P. 212–214.
21. Mannschreck K., Gilge S., Plass-Duelmer C., Fricke W., Berresheim H. Assessment of the applicability of NO–NO<sub>2</sub>–O<sub>3</sub> photostationary state to long-term measurements at the Hohenpeissenberg GAW Station, Germany // *Atmos. Chem. Phys.* 2004. V. 4. P. 1265–1277.
22. Griffin R.J., Beckman P.J., Talbot R.W., Sive B.C., Varner R.K. Deviations from ozone photostationary state during the International consortium for atmospheric research on transport and transformation 2004 campaign: Use of measurements and photochemical modeling to assess potential causes // *J. Geophys. Res.* 2007. V. 112. P. D10S07.
23. Rohrer F., Brüning D., Grobler E.S., Weber M., Ehlhalt D.H., Neubert R., Schüßler W., Levin I. Mixing ratios and photostationary state of NO and NO<sub>2</sub> observed during the POPCORN Field campaign at a rural

- site in Germany // *J. Atmos. Chem.* 1998. V. 31. P. 119–137.
24. *Cantrell C.A., Shetter R.E., Calvert J.G., Parrish D.D., Fehsenfeld F.C., Goldan P.D., Kuster W., Williams E.J., Westberg H.H., Allwine G., Martin R.* Peroxy radicals as measured in ROSE and estimated from photostationary state deviations // *J. Geophys. Res.* 1993. V. 98, N D10. P. 18 355–18 366.
25. *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. P. 1837–1851.
26. *Berezina E.V., Moiseenko K.B., Skorokhod A.I., Elansky N.F., Belikov I.B., Pankratova N.V.* Isoprene and monoterpenes over Russia and their impacts in tropospheric ozone formation // *Geogr. Environ. Sustain.* 2019. V. 12, N 1. P. 63–74.

***K.B. Moiseenko, A.V. Vasileva, A.I. Skorokhod, Yu.A. Shtabkin, I.B. Belikov, A.Yu. Repin. O<sub>3</sub>–NO–NO<sub>2</sub> photostationary state and near-surface ozone generation from ZOTTO Tall Tower data (central Siberia).***

The rates of ozone production ( $P$ ) and sink ( $L$ ) and total peroxide (OX) content are assessed with the use of the photostationary state approach from measurements of ozone (O<sub>3</sub>) and nitrogen oxides (NO, NO<sub>2</sub>) at Zotino Tall Tower Observatory (ZOTTO), central Siberia, in 2007–2014. Mean diurnal cycles of the above quantities for May–September cloud-free days peak at 6 ppb/hour ( $P$ ), 1.4 ppb/hour ( $L$ ), and 115 ppb ([OX]) between 11:00 and 15:00 local time. The linear dependence of  $P$  on [NO<sub>x</sub>] is derived in the range of measured NO<sub>x</sub> mixing ratios from 0.2–0.8 ppb, suggesting for NO<sub>x</sub>-limiting conditions of ozone production, with the slope rate  $P(\text{O}_3)/[\text{NO}_x]$  estimated at 13 (ppb/h)/ppb. The estimated high OX levels along with the condition  $P \gg L$  manifest for high rates of the in-situ oxidation of biogenic volatile organic compounds and ozone generation. The surface air layer in boreal forest around the site can be considered an ozone source for the atmospheric boundary layer over remote central Siberia at NO<sub>x</sub> levels characteristic for both weakly polluted and clean (background) air masses.