

## Масштаб деструкции тропосферного озона в облаках

М.Ю. Аршинов<sup>1,2</sup>, Б.Д. Белан<sup>1</sup>, Г.Н. Толмачев<sup>1</sup>, А.В. Фофонов<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН

634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1

<sup>2</sup>Томский государственный университет

634050, г. Томск, пр. Ленина, 36

Поступила в редакцию 3.06.2009 г.

По данным самолетного зондирования исследовалось изменение концентрации тропосферного озона. Для измерений использовалось три озонметра: хемилюминесцентный З-02П и два ультрафиолетовых — Модель-49С Thermo Environment Inc. (США). Исследованию подверглись следующие виды облаков: *Ci*, *Ci med.*, *St*, *Sc*, *As*, *Ac*. Протяженность облачных слоев в среднем составила 1,5 км и изменялась от 0,4 до 4,5 км. Деструкция озона в облаках составила в среднем 11–15 млрд<sup>-1</sup> и находилась в диапазоне от 3 до 34 млрд<sup>-1</sup>. В зависимости от типа облаков деструкция изменялась почти в 2 раза. Оценка годового стока озона в облаках показала, что он близок к годовому балансу озона в тропосфере.

*Ключевые слова:* озон, тропосфера, сток, взаимодействие, облака, осаждение; ozone, troposphere, sink, interaction, cloud, deposition.

### Введение

Тропосферный озон, особенно в приземном слое воздуха, непосредственно взаимодействует с живыми формами, обнаруживая свои токсические свойства. В больших концентрациях он сильно угнетает жизнедеятельность растений и многообразно действует на человеческий организм. Как показали биологические и медицинские исследования [1], озон в тропосфере является сильнейшим ядом, обладающим, помимо общетоксического действия, такими свойствами, как мутагенность, канцерогенность, радиомиметический эффект (действие на кровь подобно ионизирующей радиации). По степени токсичности озон превосходит такой известный яд, как синильная кислота. Помимо воздействия на человека и растительность, озон является мощнейшим окислителем, разрушающим резину и каучук, окисляющим многие металлы, даже платиновой группы [2].

Имея продолжительное время жизни в атмосфере (от нескольких дней до нескольких месяцев) и интенсивные линии поглощения излучения, тропосферный озон может играть значительную роль в ее парниковом эффекте. По оценкам [3], его вклад превышает 8% от общего нагревания воздуха, обусловленного поглощением солнечного излучения парниковыми газами. Более поздние оценки показывают, что величина этого вклада может быть и больше.

Все вышеизложенное требует детального изучения баланса концентрации озона в тропосфере. В предыдущих работах нами была рассмотрена приходная часть этого баланса [4–7]. Наряду с приходной частью имеется и расходная, в результате чего и складывается баланс озона в тропосфере. Сток озона из тропосферы может происходить в результате следующих процессов: фотолиз озона, взаимодействие озона с газовыми компонентами (озонолиз), взаимодействие озона с аэрозолем, осаждение озона на подстилающую поверхность и вымывание осадками. Наименее изученным из них является взаимодействие озона с облачным аэрозолем. Теоретически эти вопросы рассматривались в [8–14]. Экспериментальных исследований значительно меньше [15–17], поэтому цель нашей работы заключается в оценке величины деструкции озона в облаках по экспериментальным данным.

### 1. Приборы и методы

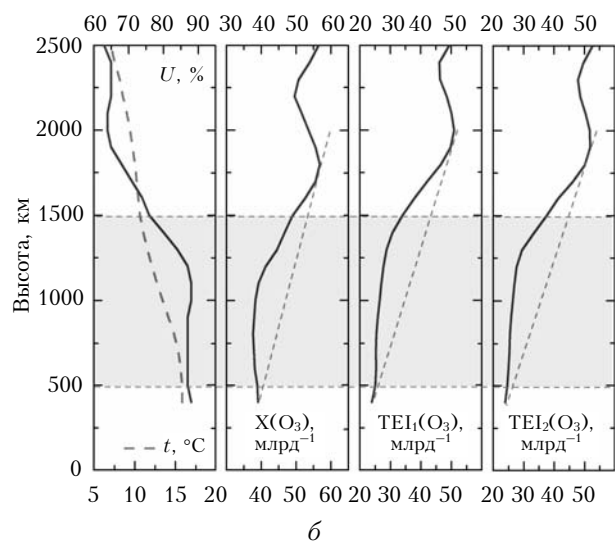
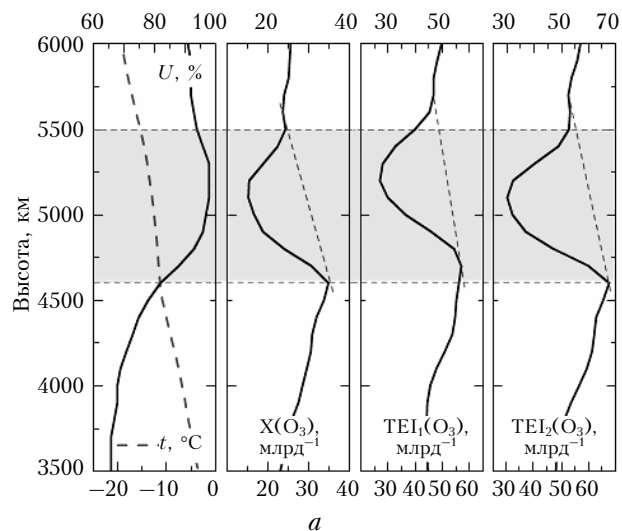
Измерения проводились с помощью самолета-лаборатории Ан-30 «Оптик-Э» при пересечении облаков, при наборе высоты и снижении.

Поскольку имеется проблема измерения озона в условиях, отличающихся от фоновых (она ранее обсуждалась в [18–23]), то на борту одновременно работали три озонметра: хемилюминесцентный З-02П, разработанный и изготовленный в ЗАО «ОПТЭК» (г. Санкт-Петербург, Россия), и два ультрафиолетовых — Модель-49С Thermo Environment Inc. (США). Озонотомы калибровались с помощью генератора озона ГС-2 также производства ЗАО «ОПТЭК». Подвод и отвод воздуха от приборов осуществлялись по

\* Михаил Юрьевич Аршинов (michael@iao.ru); Борис Денисович Белан (bbd@iao.ru); Геннадий Николаевич Толмачев (tgn@iao.ru); Александр Владиславович Фофонов (alenfo@iao.ru).

тефлоновым трубкам. Пересечение облаков контролировалось визуально, а также по записям метеовеличин и счетной концентрации аэрозоля.

На рисунке приведены примеры записи концентрации озона тремя приборами: X — хемилюминесцентным, TEI<sub>1</sub> и TEI<sub>2</sub> — ультрафиолетовыми. В левой части рисунка приведено распределение температуры и относительной влажности воздуха. Серый фон — облачный слой.



Изменение концентрации озона при пересечении облаков: а — Аs в районе Хатанги 08.07.2008 г.; б — Си в районе Якутска 23.07.2008 г.

Из рисунка видно, что концентрация озона либо уменьшается внутри облачного слоя, либо остается неизменной вплоть до верхней границы. Вблизи верхней границы концентрация возрастает. По-видимому, это происходит за счет вовлечения более богатого озном воздуха при обмене с окружающим пространством. Пунктир показывает отклонение фактического распределения от вероятного, если бы облачного слоя не было.

Данные рисунка также показывают хорошее качественное совпадение в показаниях трех прибо-

ров. Количественные критерии для 158 случаев пересечения облаков самолетом-лабораторией приведены в табл. 1.

Таблица 1  
Отклонения (млрд<sup>-1</sup>) между показаниями приборов при пересечении облаков

Отклонение	X-TEI <sub>1</sub>	X-TEI <sub>2</sub>	TEI <sub>1</sub> -TEI <sub>2</sub>
Средние	2,6	4,7	2,2
СКО	1,4	1,4	1,0
Минимум	-12	-19	-10
Максимум	6	6	1

Если учитывать, что у прибора 3-02П погрешность разового измерения составляет 15%, а у озонметров Thermo Environment Inc. (Модель-49С) ±1 млрд<sup>-1</sup>, то средние различия, зафиксированные в табл. 1, вполне укладываются в коридор ошибок. Вместе с тем измерения в отдельных случаях могут весьма сильно различаться между собой. Особенно это касается пары X-TEI<sub>2</sub>, где разница в показаниях достигала +6 и -19 млрд<sup>-1</sup>. Не будем останавливаться на этом факте, поскольку это предмет для иного анализа. Будем считать, что в среднем все три озонметра приемливо отражают распределение озона в облачных слоях.

## 2. Результаты измерений и обсуждение

Вначале остановимся на изменении концентрации озона в облачном слое независимо от типа облаков (табл. 2).

Таблица 2  
Изменение концентрации озона при пересечении облаков

Отклонение	Изменение концентрации озона, млрд <sup>-1</sup>			Толщина облачного слоя, км
	Озонметр			
	X	TEI <sub>1</sub>	TEI <sub>2</sub>	
Среднее	11	12	15	1,5
СКО	5	6	8	0,8
Минимум	3	3	6	0,4
Максимум	25	24	34	4,5

Из табл. 2 следует, что измерения были проведены в облаках, толщина которых изменялась от 0,4 до 4,5 км, при среднем значении 1,5 км. Среднее значение уменьшения концентрации озона в облаке составляло 11, 12 и 15 млрд<sup>-1</sup> для каждого из озонметров соответственно. При этом коэффициент вариаций достигал 50%. Полученные значения существенно выше, чем приведенные в работах [15–17]. Здесь, возможно, играют свою роль как физико-географические особенности региона исследований, так и периоды проведения экспериментов.

Чтобы частично исключить влияние климатических условий, приведем относительное изменение концентрации озона в облаках (табл. 3). Здесь величина изменения пронормирована на среднее значение

концентрации озона в облаке, обозначенное пунктиром на рисунке.

Таблица 5

**Оценки мощности источников и стоков озона в тропосфере ( $10^{12}$  г/год) и бюджета ( $10^{12}$  г)**

Составляющие	Северное полушарие	Южное полушарие	Земной шар
Приток из стратосферы	420 430	230 220	650 650
Фотохимическое образование	770–2050 330–1240	320–450 180–690	990–2500 310–1930
Фотохимический сток	1330	1110	2440
Сток на поверхность Земли	940–1300 650	360–760 430	1300–2100 1080
Бюджет	94 158	47 83	141 241

Таблица 3  
**Относительное изменение концентрации озона в облаках**

Озонметр	X	TEI <sub>1</sub>	TEI <sub>2</sub>
Относительное изменение, %	22	24	27

Из табл. 3 следует, что озонметр X показывает наименьшие значения, а TEI<sub>2</sub>, наоборот, наибольшие, относительное изменение озона составляет 22–27% от его концентрации в атмосфере.

О том, как изменяется содержание озона в отдельных типах облаков, можно судить из табл. 4, построенной по данным прибора З-02П.

Таблица 4

**Изменение концентрации озона в облаках разных типов**

Отклонение	Тип облаков					
	<i>Cu</i>	<i>Cu med.</i>	<i>St</i>	<i>Sc</i>	<i>As</i>	<i>Ac</i>
Среднее ± СКО, млрд <sup>-1</sup>	11±5	14±5	10±5	9±2	11±5	8±2
Относительное, %	17	25	17	27	27	17
Диапазон, млрд <sup>-1</sup>	7–16	8–25	4–15	7–11	3–18	5–10
Число случаев	13	36	25	13	30	26

Из данных табл. 4 видно, что уменьшение концентрации в *Cu med.* в 1,75 раза превышает такую же характеристику в облаках *Ac*. В *Cu med.* также и наибольший диапазон изменения содержания озона. Относительное изменение – наибольшее в облаках *As* и достигает 27%. Минимальное относительное изменение (17%) зафиксировано в трех типах облаков: *Cu*, *St*, *Ac*. По-видимому, это обусловлено их водностью.

### 3. Оценка масштаба воздействия облаков на баланс озона в тропосфере

Приведенные выше данные об изменении концентрации озона в облаках в первом приближении позволяют оценить масштаб процесса его стока из тропосферы при взаимодействии с облачным аэрозолем.

Согласно [24] среднегодовой балл облачности на земном шаре составляет 5,8, или 58% поверхности покрыто облаками. Площадь земного шара равна  $5,1 \cdot 10^{14}$  м<sup>2</sup>. Тогда умножив толщину облачного покрова (в наших экспериментах она равна 1,5 км) на площадь, получим объем, в котором происходит сток озона –  $4,44 \cdot 10^{17}$  м<sup>3</sup>.

Согласно табл. 2 изменение концентрации по минимальному озонметру составляет 11 млрд<sup>-1</sup> и по максимальному – 15 млрд<sup>-1</sup>, или 22 и 30 мкг/м<sup>3</sup>. Перемножив объем на концентрацию, получим 97,6 и 133,1 Тг озона, который осаждается на аэрозольные частицы в облаках. Полученная таким образом оценка близка к величинам годового баланса озона в тропосфере, приведенным в [25, 26], которые составляют соответственно 141 и 241 Тг в год (табл. 5).

### Заключение

В результате проведенных экспериментов с помощью трех озонметров, установленных на самолете-лаборатории Ан-30 «Оптик-Э», выявлена деструкция озона на облачном аэрозоле. Исследованию подверглись следующие виды облаков: *Cu*, *Cu med.*, *St*, *Sc*, *As*, *Ac*. Протяженность облачных слоев в среднем составила 1,5 км и изменялась от 0,4 до 4,5 км.

Деструкция озона в облаках составила в среднем 11–15 млрд<sup>-1</sup> и находилась в диапазоне от 3 до 34 млрд<sup>-1</sup>. В зависимости от типа облаков деструкция изменялась почти в 2 раза.

Оценка годового стока озона в облаках показала, что его величина близка к годовому балансу озона в тропосфере.

Работа выполнена при поддержке программы № 16 Президиума РАН, грантов РФФИ 07-05-00645, 08-05-92499, 09-05-10020, проекта МНТЦ № 3032, госконтракта Роснауки 05.218.11.7153.

1. Перов С.П., Хргиан А.Х. Современные проблемы атмосферного озона. Л.: Гидрометеоздат, 1980. 288 с.
2. Разумовский С.В., Зайков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями (кинетика и механика). М.: Наука, 1974. 322 с.
3. *Atmosphere trace gases that are radiatively active and significance to global change* // Earth Quest. 1990. V. 40. N 2. P. 10–11.
4. Белан Б.Д. Тропосферный озон. 3. Содержание озона в тропосфере. Механизмы и факторы, его определяющие // Оптика атмосф. и океана. 2008. Т. 21. № 7. С. 600–618.
5. Белан Б.Д., Складнева Т.К. Тропосферный озон. 4. Фотохимическое образование тропосферного озона: роль солнечной радиации // Оптика атмосф. и океана. 2008. Т. 21. № 10. С. 858–868.
6. Белан Б.Д. Тропосферный озон. 5. Газы – предшественники озона // Оптика атмосф. и океана. 2009. Т. 22. № 3. С. 230–268.
7. Белан Б.Д. Тропосферный озон. 6. Компоненты озоновых циклов // Оптика атмосф. и океана. 2009. Т. 22. № 4. С. 358–379.
8. Lelieveld J., Crutzen P.J. The role of clouds in tropospheric photochemistry // J. Atmos. Chem. 1991. V. 12. N 3. P. 229–267.
9. Jonson J.E., Isaksen I.S.A. Tropospheric ozone chemistry. The impact of cloud chemistry // J. Atmos. Chem. 1993. V. 16. N 2. P. 99–122.
10. Бримблжумб П. Состав и химия атмосферы. М.: Мир, 1988. 352 с.

11. *Gonw J., Lovejoy E.* Reactive uptake of ozone by liquid organic compounds // *Geophys. Res. Lett.* 1998. V. 25. N 6. P. 931–934.
12. *Sander R.* Modeling atmospheric chemistry: interactions between gas-phase species and liquid cloud/aerosol particles // *Surv. Geophys.* 1999. V. 20. P. 1–31.
13. *Гершензон Ю.М., Ермаков А.Н., Пурмаль А.П.* Химические реакции свободных радикалов с атмосферными аэрозолями // *Хим. физ.* 2000. Т. 19. № 3. С. 3–16.
14. *Хайклин Дж.* Выведение газов из атмосферы аэрозольными частицами // *Гетерогенная химия атмосферы.* Л.: Гидрометеиздат, 1986. С. 171–182.
15. *Wang Z., Sassen K.* Ozone destruction in continental stratus clouds: an aircraft case study // *J. Appl. Meteorol.* 2000. V. 39. N 6. P. 875–886.
16. *Jacob D.* Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone // *Atmos. Environ.* 2000. V. 34. N 12–14. P. 2131–2159.
17. *Reichardt J., Ansmann A., Serwazi M., Weitkamp C., Michaelis W.* Unexpectedly Low Ozone Concentration in Midlatitude Tropospheric Ice Clouds: A Case Study // *Geophys. Res. Lett.* 1996. V. 23. N 15. P. 1929–1932.
18. *Аршинов М.Ю., Белан Б.Д., Краснов О.А., Ковалевский В.К., Пирогов В.А., Плотников А.П., Толмачев Г.Н., Фофанов А.В.* Сравнение ультрафиолетового и хемилюминесцентного озонметров // *Оптика атмосф. и океана.* 2002. Т. 15. № 8. С. 723–726.
19. *Grosjean D., Harrison J.* Response of chemiluminescent NO<sub>x</sub> analyzers and ultraviolet ozone analyzers to organic air pollutants // *Environ. Sci. and Technol.* 1985. V. 19. N 9. P. 862–872.
20. *Hudgens E.E., Kleindienst T.E., McElroy F.F., Ollison W.M.* A study of interferences in ozone UV and chemiluminescence monitors measurement of toxic and related air pollutants // *J. Air Waste Manage. Assoc.* 1994. V. 44. P. 405–416.
21. *Kleindienst T.E., Hudgens E.E., Smith D.F.* Comparison of chemiluminescence and ultraviolet ozone monitor responses in the presence of humidity and photochemical pollutants // *J. Air Waste Manage. Assoc.* 1993. V. 43. P. 213–223.
22. *Huntzicker J.J., Johnson R.L.* Investigation of an ambient interference in the measurement of ozone by ultraviolet absorption photometry // *Environ. Sci. and Technol.* 1979. V. 13. N 11. P. 1414–1416.
23. *Dunlea E.J., Herndon S.C., Nelson D.D., Volkamer R.M., Lamb B.K., Allwine E.J., Grutter M., Ramos Villegas C.R., Marquez C., Blanco S., Cardenas B., Kolb C.E., Molina L.T., Molina M.J.* Technical note: Evaluation of standard ultraviolet absorption ozone monitors in a polluted urban environment // *Atmos. Chem. Phys.* 2006. V. 6. N 10. P. 3163–3180.
24. *Атмосфера:* Справочник. Л.: Гидрометеиздат, 1991. 510 с.
25. *Pruchniewich P.G., Fabian P.* Meridional distributions of ozone in troposphere and its seasonal variations // *J. Geophys. Res. D.* 1977. V. 82. N 15. P. 2063–2073.
26. *Routhier F.* Free tropospheric and boundary layer airborne measurements of ozone over the latitude range of 58°S to 70°N // *J. Geophys. Res. C.* 1980. V. 85. N 12. P. 2848–2960.

*M.Yu. Arshinov, B.D. Belan, G.N. Tolmachev, A.V. Fofonov.* **The scale of tropospheric ozone destruction in clouds.**

The variation of troposphere ozone concentration was investigated from data of aircraft sensing. Three ozone-meters used: chemiluminescence 3-02P and two UV Model-49C Thermo Environment Inc. (USA). The following kinds of clouds *Cu*, *Cu med.*, *St*, *Sc*, *As*, *Ac* have been under study. The cloud layers have on the average 1.5 km and changed from 0.4 up to 4.5 km. The ozone destruction in clouds was on the average 11–15 ppb and changed from 3 to 34 ppb. Depending on the type of clouds the destruction changed almost by 2 times. The estimation of an annual drain of ozone in clouds has shown, that its size is close to annual balance of the troposphere ozone.