

Взаимодействие тропосферного озона с водным аэрозолем в горных условиях Арктики

В.И. Демин, М.И. Белоглазов*

Полярный геофизический институт КНЦ РАН
184200, г. Апатиты Мурманской области, ул. Ферсмана, 14

Поступила в редакцию 7.04.2008 г.

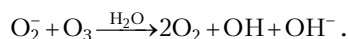
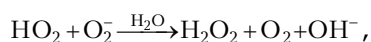
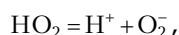
Проведен анализ вариаций приземной концентрации озона на г. Ловчорр (1095 м, Хибинь) в периоды дождя, мороси, тумана. Показано, что снижение концентрации озона на г. Ловчорр в результате взаимодействия с водным аэрозолем в среднем не превышает 3–5 млрд⁻¹.

Ключевые слова: тропосферный озон, химия облаков, водный аэрозоль, горы Арктики, динамические процессы.

Введение

Результаты мониторинга озона в приземном слое часто указывают на заметное снижение его концентрации в периоды туманов, мороси и выпадения жидких осадков (см., например, [1]). Это может происходить за счет так называемого влажного осаждения в жидкокапельном водном аэрозоле.

Действительно, несмотря на слабую растворимость озона в воде, водные капли оказывают сильное воздействие на его динамику. Результаты моделирования (см., например, [2–7]) указывают на разрушение озона при его взаимодействии с гидроокислами и ионами, возникающими за счет электролитической диссоциации гидропероксидного радикала и перекиси водорода. Одни из основных реакций, приводящих к снижению концентрации озона, следующие:



Вместе с тем, несмотря на довольно большой ряд сообщений о роли тропосферных облаков в балансе озона, надежные количественные оценки разрушения озона в приземном слое за счет гетерофазных реакций с водным аэрозолем по-прежнему отсутствуют, и относительно исключительной роли химического разрушения озона в зоне осадков и туманов можно привести ряд возражений, основанных на материалах измерений озона, проведенных в 2004–2005 гг. Полярным геофизическим институтом на вершине г. Ловчорр (1095 м, Хибинь) и в обсерватории «Ловозеро» в центральной части

Кольского полуострова. Измерения озона выполнены с помощью сертифицированных и калиброванных в соответствии с международными стандартами УФ-озонметров «ML9810B» (производство Великобритании) и «DASIBI-1008AH» (производство США) с погрешностью измерения не более 2 млрд⁻¹. Для анализа использованы также метеорологические наблюдения горнолавиной станции (ГЛС) «Центральная» Центра лавинной безопасности ОАО «Апатит», на базе которой осуществлялся горный мониторинг тропосферного озона.

Динамические факторы в возникновении туманов, осадков и вариаций парциального отношения смеси озона

Хорошо известно (см., например, [8–10]), что радиационные туманы возникают при малых скоростях ветра и сильно ослабленном турбулентном обмене (уже при скоростях ветра более 3 м/с возникает не туман, а низкая слоистообразная облачность). Кроме того, в период тумана чаще наблюдается инверсионное распределение температуры воздуха с высотой в приземном слое. Таким образом, вертикальный поток озона в приземный слой из более насыщенных им верхних слоев ослабевает.

Для иллюстрации приведем следующий пример. В летний период между разностью температур на г. Ловчорр и в обсерватории ПГИ «Ловозеро» (расстояние по горизонтали примерно 80 км, разность высот около 950 м) и величиной парциального отношения смеси озона (ПОСО) в Ловозеро обнаруживается хорошая положительная корреляция (средний коэффициент корреляции 0,72, который для периодов без прохождения атмосферных фронтов и смены воздушных масс достигает 0,88). Появление этой корреляции вызвано тем, что интен-

* Валерий Иванович Демин (demin@pgia.ru); Михаил Иванович Белоглазов (blgz@pgia.ru).

сивность турбулентного обмена в пограничном слое решающим образом зависит от характера стратификации вблизи подстилающей поверхности (температура воздуха на г. Ловчорр и температура воздуха в свободной атмосфере на высоте 1095 м отличаются незначительно [11], вследствие чего вертикальный градиент температуры воздуха в слое 160–1095 м, определяемый по измерениям на г. Ловчорр и в Ловозеро, достаточно близок к градиенту температуры в аналогичном слое в свободной атмосфере).

Таким образом, изменение вертикального градиента температуры оказывает сильнейшее влияние на изменение приземной концентрации озона. Появление радиационного тумана, как уже было сказано выше, обязано значительному ослаблению турбулентности, которое одновременно уменьшает и поступление озона в приземный слой. В этих условиях не представляется возможным отделить вклад в вариации озона гетерофазных реакций разрушения озона при взаимодействии с водным аэрозолем от вариаций, вызванных изменением его потока по вертикали.

Значительные изменения стратификации с появлением слоя инверсии (и приподнятой инверсии) также предшествуют появлению адвективных туманов или выпадению атмосферных осадков в зоне фронтов. Например, при адвекции теплой и устойчивой воздушной массы появление адвективного тумана, характерной мороси и осадков может также маскировать процесс ослабления турбулентного притока озона по вертикали.

В этой связи снижение ПОСО и установление тумана могут оказаться даже слабо связанными между собой, но совпадающими по времени результатами одного и того же физического процесса — ослабления турбулентного обмена по вертикали. В таком случае снижение ПОСО может быть ошибочно приписано только его разрушению при взаимодействии с водным аэрозолем.

Приведенные выше замечания не исключают важной роли влажного осаждения озона, но заставляют предполагать, что за снижение ПОСО в зоне туманов и осадков ответственны одновременно два процесса, и поэтому было бы ошибкой сводить весь эффект только к одному из них, т.е. при экспериментальном исследовании разрушения озона в зоне тумана и осадков необходимо учитывать и характер турбулентного обмена.

Результаты экспериментальных измерений и их обсуждение

С учетом всех указанных выше обстоятельств, представляет большой интерес рассмотреть вариации озона во время туманов и дождя в горных условиях, так как в этом случае анализу благоприятствуют два фактора:

1) большая продолжительность туманов в горах (строго говоря, большая часть туманов на горных вершинах представляет собой низкую слоисто-

образную облачность, с высотой нижней границы ниже уровня станции [12]);

2) значительные скорости и сдвиг ветра в горном районе, благодаря которым атмосфера практически постоянно хорошо перемешана. Например, известно, что в слоистообразных облаках, которые фиксируются на уровне горной станции как туман, значения числа Ri в 62–67% случаев меньше единицы [13], что соответствует условиям сильной турбулентности (в отличие от туманов на равнинах, образующихся при ослабленном турбулентном обмене [8–10]). Следовательно, процесс влажного осаждения должен быть более очевидным на фоне уже хорошо перемешанного слоя атмосферы.

Немаловажным моментом при изучении взаимосвязи озона с водным аэрозолем является выбор параметров, характеризующих влажность воздуха. В большинстве работ для этой задачи привлекается относительная влажность воздуха, что является довольно спорным. Во-первых, относительная влажность характеризует степень насыщения воздуха водяным паром и не отражает его количественного значения (влагосодержание воздуха существенно различно при разной температуре даже при одинаковой относительной влажности). Во-вторых, изменения относительной влажности и температуры воздуха сильно коррелируют, вследствие чего невозможно отделить эффект из-за изменения температуры от эффекта, вызванного изменением относительной влажности. Действительно [14]:

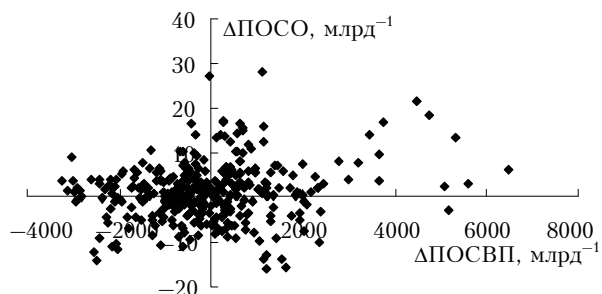
$$df/f = (de/e) - 19,7dT/T, \quad (1)$$

где f — относительная влажность воздуха; e — парциальное отношение водяного пара в воздухе; T — температура воздуха.

В выражении (1) второе слагаемое всегда больше первого, а значит, изменения относительной влажности происходят в основном за счет изменений температуры. Поэтому более обоснованным было бы использование характеристик абсолютной влажности, например парциального отношения смеси водяного пара (ПОСВП), что позволит, например, проводить сравнение с ПОСО в одинаковых величинах. При этом непосредственная корреляция характеристик значений абсолютной влажности и ПОСО на длительных промежутках времени (месяц и более), очевидно, лишена физического смысла из-за сильно выраженного годового хода этих характеристик. В данной статье анализ связи аномалий среднесуточных значений ПОСО и ПОСВП на г. Ловчорр был проведен после удаления годового хода, в предположении, что отклонение от обычных значений ПОСВП вызывает и соответствующие аномалии ПОСО.

Результаты такого анализа представлены на рисунке, из которого видно, что явной связи между аномалиями ПОСО и ПОСВП, по наблюдениям на г. Ловчорр, не обнаруживается. Аналогичный результат получается и при использовании других характеристик абсолютной влажности (например, удельного влагосодержания).

Отрицательный результат, на наш взгляд, является следствием того, что динамическая составляющая в вариациях озона превалирует над химической (абсолютная влажность в свободной атмосфере является довольно консервативной характеристикой воздушной массы [8]).



Связь аномалий ПОСО и ПОСВП на г. Ловчорр

Другой путь — сравнение ПОСО в периоды тех или иных метеорологических явлений. С этой целью для периода июль—сентябрь были рассчитаны средние ПОСО на г. Ловчорр в периоды тумана (данные за 560 ч), осадков (70 ч), тумана и жидких осадков одновременно (230 ч) и при отсутствии данных явлений (1800 ч). Период с июля по сентябрь в данной статье выбран по той причине, что в этом случае годовой ход озона в регионе слабо выражен, благодаря чему становится возможным оперирование с абсолютными значениями.

Среднее значение ПОСО (\pm стандартное отклонение) на г. Ловчорр за рассмотренный период при отсутствии тумана и осадков составляет $(32,5 \pm 5,3)$ млрд⁻¹, в периоды с туманом — $(29,4 \pm 5,8)$ млрд⁻¹, при одновременном тумане и дожде — $(28,3 \pm 9,7)$ млрд⁻¹ и в период только дождя — $(32 \pm 8,2)$ млрд⁻¹. Различие между ПОСО в периоды отсутствия тумана и жидких осадков и ПОСО в периоды туманов и туманов с жидкими осадками одновременно статистически значимо [$p < 0,05$; статистическая значимость проверялась методами непараметрической статистики (критерий Манна—Уитни) в пакете Statistica 6.0].

Отсюда следует, что среднее снижение ПОСО на г. Ловчорр при взаимодействии с капельным водным аэрозолем составляет примерно 3–4 млрд⁻¹. Разрушение озона в тумане заметнее, чем в периоды выпадения дождя, что может быть, например, следствием большего размера дождевых капель по сравнению с туманом [15].

Сравнение аномалий (относительно годового хода) среднесуточных ПОСО и суммарной за сутки продолжительности туманов также указывает на существование отрицательной связи (коэффициент корреляции $-0,40$). В то же время зависимости между ПОСО и продолжительностью выпадения жидких осадков не обнаружено.

Так как при исследовании разрушения озона за счет его взаимодействия с водным аэрозолем речь идет все же о гетерофазных реакциях, более надежных результатов, очевидно, можно было ожидать при использовании данных о влажности — массе

воды, непосредственно находящейся в сконденсированном состоянии.

Из-за отсутствия на ГЛС «Центральная» прямых измерений влажности воздуха q (г/м³) можно воспользоваться тем, что она связана с метеорологической дальностью видимости S_m соотношением [9]:

$$S_m = a / q^b, \quad (2)$$

где $a = 43,1$ и $b = 0,63$ для слоисто-кучевых облаков; $a = 42,7$ и $b = 0,72$ для слоистых облаков; $a = 52,9$ и $b = 0,54$ для тумана.

Измерения метеорологической дальности видимости (МДВ) на ГЛС «Центральная» выполняются визуально в соответствии с [16].

Был проведен расчет средних за 15 мин (примерное время нахождения метеонаблюдателя на метеорологической площадке в основные сроки производства наблюдений: 00, 03, 06, 09, 12, 15, 18 и 21 ч) величин ПОСО и МДВ для интервала июль—сентябрь (исключены периоды жидких осадков). Как показал анализ, несмотря на значительную дисперсию, уменьшение МДВ сопровождается и уменьшением ПОСО. Среднее значение ПОСО (\pm стандартное отклонение) при МДВ более 10 км составляет $(32,9 \pm 5,9)$ млрд⁻¹, при МДВ от 1 до 10 км (дымка) — $(31,1 \pm 6,6)$ млрд⁻¹, при МДВ от 500 до 1000 м (слабый туман), от 50 до 500 м (умеренный туман) и менее 50 м (сильный туман) — соответственно $(29,6 \pm 5,0)$, $(29,6 \pm 5,9)$ и $(27,6 \pm 5,0)$ млрд⁻¹. Разности между средними значениями ПОСО при МДВ более 10 км и ПОСО в условиях дымки и тумана статистически значимы; статистически значимо различие ПОСО при МДВ в диапазоне 500–1000 м и при МДВ менее 50 м. Это позволяет оценить среднее уменьшение ПОСО за счет появления и последующего усиления тумана примерно в 5 млрд⁻¹, что довольно близко к полученной выше оценке путем сравнения средних ПОСО за периоды туманов и выпадения жидких осадков и отсутствия данных явлений ($3-4$ млрд⁻¹).

Убедительных предпосылок к тому, что разрушение озона непосредственно в приземном слое в периоды тумана будет иметь большее значение, чем в горных районах Хибин, у нас нет. В этой связи есть основания предположить, что вариации ПОСО, обусловленные динамическими причинами, могут превалировать над вариациями, вызываемыми химическим взаимодействием озона с капельным аэрозолем.

Полученная нами оценка разрушения озона при взаимодействии с капельным аэрозолем, по всей видимости, может оказаться несколько завышенной вследствие того, что туманы на вершинах Хибинских плато часто имеют орографическое происхождение (подъем воздуха вдоль склонов с последующей конденсацией). Так как концентрация озона в регионе возрастает с высотой (см., например, данные баллонного озонзондирования на финской станции Соданкюля http://www.fmi.fi/research_atmosphere/atmosphere_4.html), то в данной ситуации имеет место поступление воздуха снизу — с меньшим содержанием озона — к верх-

ним областям склонов, что также снижает ПОСО в дополнение к его химическому разрушению.

Отметим, что посредством прямого измерения влажности и ПОСО в облаках авторы [4] оценили разрушение в слоистых облаках в $6 \text{ млрд}^{-1}/\text{г} \cdot \text{кг}^{-1}$, что при средней влажности $0,3 \text{ г} \cdot \text{кг}^{-1}$ [17, 18] соответствует $1,8 \text{ млрд}^{-1}$. Если исходить из линейной регрессии [17], то для облаков кучевых форм, в которых влажность $0,4\text{--}0,6 \text{ г} \cdot \text{кг}^{-1}$ [18], разрушение составит $2,4\text{--}3,6 \text{ млрд}^{-1}$.

Заключение

Проведен анализ вариаций концентрации озона на г. Ловчорр (1095 м, Хибинь) в периоды дождя, тумана и мороси. Показано, что снижение ПОСО на г. Ловчорр в результате взаимодействия с капельным водным аэрозолем в среднем не превышает $3\text{--}5 \text{ млрд}^{-1}$.

Авторы благодарны ведущему инженеру ПГИ В.А. Шишаеву за подготовку аппаратуры, персоналу ГЛС «Центральная» ОАО «Апатит» за предоставленные метеорологические данные и помощь в проведении измерений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 05-05-64271, 08-05-00226).

1. *Бажанов В.М.* Современные исследования атмосферного озона над океаном. М.: Гидрометеиздат, 1992. 103 с.
2. *Jacob D.* Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone // *Atmos. Environ.* 2000. V. 34. N 12–14. P. 2131–2159.
3. *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.

4. *Lelieveld J., Crutzen P.J.* The role of clouds in tropospheric photochemistry // *J. Atmos. Chem.* 1991. V. 12. N 3. P. 229–267.
5. *Lelieveld J., Crutzen P.J.* Influences of cloud photochemical processes on tropospheric ozone // *Nature.* 1990. V. 343. N 6255. P. 227–233.
6. *Liang J., Jacob D.J.* Effect of aqueous phase cloud chemistry on tropospheric ozone // *J. Geophys. Res. D.* 1997. V. 102. N 5. P. 5993–6001.
7. *Matthijssen J., Bultjes P., Meijer E.W., Boersen G.* Modeling cloud effects on ozone on a regional scale: a case study // *Atmos. Environ.* 1997. V. 31. Iss. 19. P. 3227–3238.
8. *Зверев А.С.* Синоптическая метеорология. Л.: Гидрометеиздат, 1977. 712 с.
9. *Матвеев Л.Т.* Курс общей метеорологии. Физика атмосфер. Л.: Гидрометеиздат, 1984. 752 с.
10. *Руководство по краткосрочным прогнозам погоды.* Ч. 1. Л.: Гидрометеиздат, 1986. 702 с.
11. *Zyuzin Yu.L., Demin V.I.* Climate of the Khibiny Mountains // *Proc. of 29-th Int. Conf. on Alpine Meteorol.* 4–8 June 2007. P. 415–418.
12. *Барри Р.Г.* Погода и климат в горах. Л.: Гидрометеиздат, 1985. 312 с.
13. *Абрамович К.Г.* Характеристика турбулентности атмосферы в дни с низкой облачностью // *Метеорол. и гидрол.* 1958. № 6. С. 1–10.
14. *Лайхтман Д.Л.* Физика пограничного слоя атмосферы. Л.: Гидрометеиздат, 1970. 342 с.
15. *Румянцев С.А., Ролдугин В.К.* Удаление озона из приземного слоя атмосферы водными каплями // *Метеорол. и гидрол.* 1998. № 10. С. 38–44.
16. *Наставления гидрометеорологическим станциям и постам.* Вып. 3. Ч. 1. Л.: Гидрометеиздат, 1985. 300 с.
17. *Wang Z., Sassen K.* Ozone Destruction in Continental Stratus Clouds: An Aircraft Case Study // *J. Appl. Meteorol.* 2000. V. 39. Iss. 6. P. 875–886.
18. *Облака и облачная атмосфера: Справочник /* Под ред. И.П. Мазина и А.Х. Хргиана. Л.: Гидрометеиздат, 1989. 648 с.

V.I. Demin, M.I. Beloglazov. Interaction of troposphere ozone with aqueous-phase aerosol in Arctic mountains.

The variations of ozone concentrations at the Lovchorr mountain (1095 m asl, Khibiny) during fogs, rain precipitation, and drizzle are analyzed. It is shown that the average ozone depletion is less than 5 ppb as a result of the chemical reactions of ozone and aqueous-phase aerosol.