

Б.Д. Белан, Т.К. Складнева

ИЗМЕНЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ТРОПОСФЕРНОГО ОЗОНА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИНТЕНСИВНОСТИ СОЛНЕЧНОЙ РАДИАЦИИ*Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск*

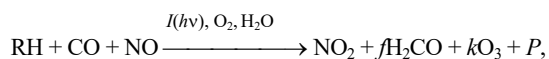
Поступила в редакцию 18.05.99 г.

Принята к печати 11.06.99 г.

Рассматривается скорость генерации озона в приземном слое воздуха в зависимости от интенсивности солнечной радиации. Показано, что расход радиации на образование единицы концентрации озона может составлять от 15 до 120 Вт/м² на 1 мкг/м³ и изменяться в зависимости от времени года. Он больше в холодное время года, когда концентрация озона минимальна, и меньше в теплое время года, когда наблюдается максимум концентрации. Это отражает особенность генерации озона в тропосфере, которая начинается с фотолиза имеющегося озона. Получены эмпирические соотношения, связывающие концентрацию озона и суммарную солнечную радиацию.

Одной из актуальных проблем последнего времени является проблема увеличения концентрации озона (O₃) в нижней тропосфере, обусловленная ростом поступления озонобразующих газов антропогенного происхождения. Озон, который образуется в тропосфере исключительно в ходе фотохимических процессов, является, с одной стороны, парниковым газом с заметным вкладом в нагревание воздуха. С другой стороны, он представляет собой биологически опасное вещество, которое биологи относят к первому классу опасности. Поэтому данные о закономерностях его генерации в атмосфере представляют определенный интерес для выявления тенденции изменения концентрации O₃ и оценки последствий его воздействия на окружающую среду в результате возможного увеличения концентрации в ближайшем будущем.

Полная и достаточно подробная схема прохождения фотохимических процессов в атмосфере, в ходе которых образуется озон, представлена в [1]. Однако она сложная и не дает наглядного представления об основных действующих факторах. Поэтому для качественного анализа более удобно пользоваться брутто-уравнением баланса фотохимических процессов, предложенным в [2]:



где RH – углеводороды различной природы; CO – оксид углерода; NO и NO₂ – оксид и диоксид азота соответственно; O₂ – кислород; H₂O – водяной пар; I(hν) – интенсивность солнечного излучения; H₂CO – формальдегид; O₃ – озон; P – продукты фотохимических реакций в аэрозольной форме; f и k – стехиометрические коэффициенты преобразования озона и углеводородов.

Из этого брутто-уравнения видно, что, попадая в реальную атмосферу, в которой имеется кислород O₂ и водяной пар H₂O, первичные (озонобразующие) примеси воздуха, включающие углеводороды разной природы RH, окислы углерода CO и азота NO, под действием солнечного излучения I(hν) превращаются в ходе фотохимических процессов в диоксид азота NO₂, формальдегид H₂CO и

озон O₃. В ходе реакций могут также появляться не газообразные (аэрозольные) продукты, которые достаточно быстро выводятся из атмосферы. Очевидно, что определяющим фактором для начала и прохождения фотохимических реакций в реальной атмосфере является наличие солнечного излучения и озонобразующих газов. Однако, насколько нам известно, оценки вклада солнечной радиации в генерацию озона в реальной атмосфере отсутствуют.

В [3], на основании экспериментальных данных, полученных в лабораторных условиях в специальных камерах, установлено, что скорость выхода продуктов реакций при разной интенсивности облучения первичной смеси, находящейся в камере, зависит от типа реакций, которые в ней происходят. А именно: фотохимическая генерация вещества происходит в результате прямого преобразования, в ходе первичных реакций, или же она осуществляется через промежуточные циклы, в ходе вторичных реакций.

Если генерация вещества происходит в первичном цикле, то скорость выхода продуктов

$$dN/dt \sim I(h\nu).$$

Если присутствуют промежуточные механизмы, то

$$dN/dt \sim I^{1/2}(h\nu).$$

Однако зависимости $dN/dt \sim f(I(h\nu))$, приведенные в [3], получены в лабораторных условиях, т.е. в условиях, когда были известны как исходные вещества, так и продукты их фотохимических реакций. Использовалось ограниченное количество веществ в ограниченном объеме, а также контролировался сам ход процессов. Поэтому перенос закономерностей из [3] на условия реальной атмосферы, представляющей собой открытую систему с переменным составом веществ и с неизвестными заранее концентрациями, вряд ли правомерен.

Целью настоящей работы является оценка вклада солнечной радиации в генерацию озона в приземном слое тропосферы по данным измерений в реальной атмосфере. Для этого использовались результаты наблюдений на

TOR-станции за период с 1996 по 1998 г. Полное описание TOR-станции дано в [4], поэтому приводить его не будем. В данной работе используются ежедневные данные измерений концентрации озона и суммарной солнечной радиации в окрестностях г. Томска.

Пропорциональность

$$dO_3/dt \sim I^X (hv)$$

в реальной атмосфере, подобная полученной в фотохимических камерах [3], достаточно легко просматривается в синхронно проведенных измерениях. Если обратиться к данным о суточном ходе суммарной солнечной радиации и концентрации озона как для конкретного дня (рис. 1,а), так и к среднемесячным (рис. 1,б), то увидим, что увеличение интенсивности солнечной радиации сопровождается почти синхронным ростом содержания озона. Уменьшение притока солнечной радиации в послеполуденное время вызывает уменьшение концентрации озона. При этом падение концентрации озона несколько отстает от темпа уменьшения интенсивности солнечной радиации. По-видимому, это обусловлено тем, что деструкция озона в меньшей степени определяется фотохимическими процессами.

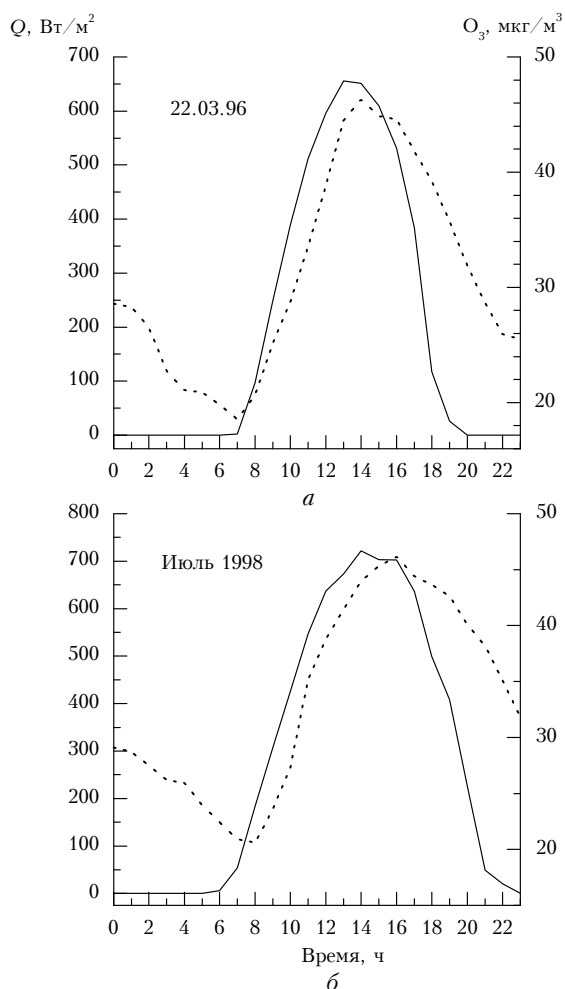


Рис. 1. Суточный ход суммарной солнечной радиации (1) и концентрации озона (2): а – 22 марта 1996 г.; б – в среднем за месяц в июле 1998 г.

Ввиду того что общая генерация озона определяется не только солнечной радиацией, но и содержанием озонобразующих веществ, количество которых сильно изменяется в реальной атмосфере, особенно при смене воздушных масс, то очевидно, что для проведения корректных оценок вклада солнечной радиации надо вычлнить определенные ситуации, при реализации которых состав воздуха не сильно изменяется. По нашему мнению, это те ситуации, когда над районом измерений устанавливается центр антициклона либо малоградиентное поле. При этом в пункте наблюдений не будет интенсивной адвекции воздушных масс и, следовательно, при отсутствии местных источников озонобразующих веществ состав воздуха не будет существенно изменяться.

Для обработки из всего массива данных было отобрано 88 таких ситуаций, каждая из которых включала несколько суток измерений. Две из них в качестве примера приведены на рис. 2. Чтобы выделить вклад солнечной радиации в генерацию озона (рис. 2) использовались следующие формулы:

$$Q = 1/2 \sum_{t=t_0}^{t=t_{max}} Q_i; \Delta O_3 = O_3(t_{max}) - O_3(t_{min}),$$

где Q – полусумма солнечной радиации в текущие сутки по ежедневным отсчетам от минимума до максимума Q_i ; ΔO_3 – прирост озона в течение текущих суток от утреннего минимума до дневного максимума. Подразумевается, что чем выше интенсивность солнечной радиации, тем выше должна быть концентрация озона (при прочих равных условиях).

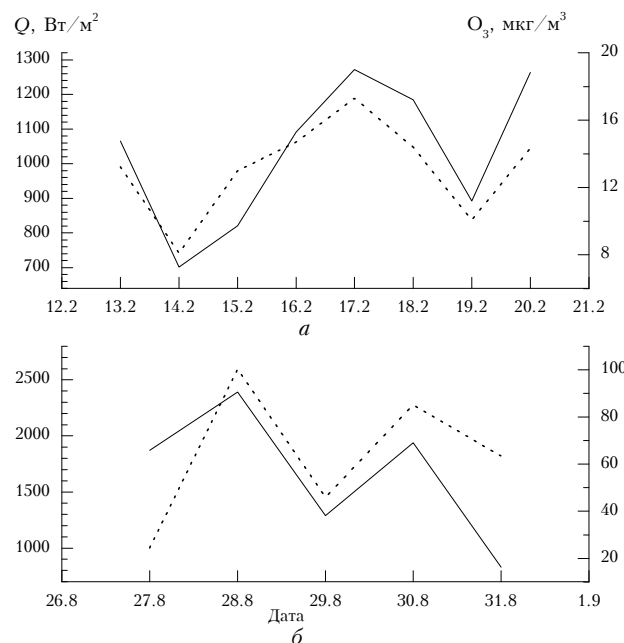


Рис. 2. Изменение притока солнечной радиации Q (1) и прироста концентрации озона ΔO_3 (2) 13–20 февраля 1996 г. (а) и 27–31 августа 1996 г. (б)

Из рис. 2 видно, что изменение притока солнечной радиации и концентрации озона от суток к суткам в выделенных ситуациях происходит достаточно синхронно. Это говорит о том, что в этих ситуациях генерация озона действительно пропорциональна интенсивности солнечной радиации.

Чтобы количественно оценить возможный выход озона на единицу приходящей солнечной радиации, используем соотношение

$$\Delta I / \Delta O_3 = \left[\left(\sum_{t=t_0}^{t_{\max}} Q_i - \sum_{t=t_0}^{t_{\max}} Q_{i-1} \right) \right] / (\Delta O_{3i} - \Delta O_{3i-1}),$$

где индексами i и $i-1$ обозначены полусуммы солнечной радиации и суточные амплитуды озона за текущие и предыдущие сутки.

Расчеты показали, что для увеличения концентрации озона на 1 мкг/м^3 от предыдущих к следующим суткам может потребоваться от 15 до $120 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{ч}$ потока суммарной солнечной радиации. Причем величина затрат энергии на образование озона имеет достаточно четкую сезонную зависимость. В качестве подтверждения приведем средний годовой ход величины $\Delta I / \Delta O_3$ (рис. 3), который построен по всем вошедшим в выборку случаям.

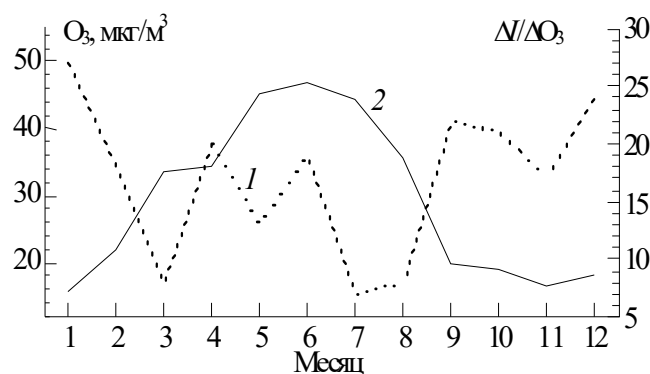
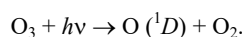


Рис. 3. Годовой ход интенсивности генерации озона $\Delta I / \Delta O_3$ (1) и среднемесячных концентраций озона (2)

Из рис. 3 видно, что затраты энергии на генерацию озона больше в холодное время года и меньше в теплое. В среднем же годовые ходы интенсивности генерации озона и его среднемесячных концентраций оказываются обратными.

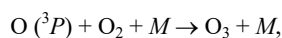
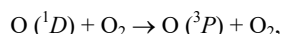
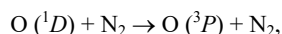
Такое изменение интенсивности генерации озона в течение года, по-видимому, обусловлено особенностями образования озона в тропосфере [5].

Согласно [6] началом фотохимических процессов в тропосфере является фотолиз уже имеющегося здесь озона:



Затем процесс разветвляется [7].

Приблизительно 90% возбужденных при фотолизе атомов кислорода $O(^1D)$ при взаимодействии с молекулами воздуха переходит в более низкое состояние $O(^3P)$ и вновь преобразуется в озон:



где M – молекулы азота или кислорода (N_2, O_2).

Оставшиеся 10% $O(^1D)$ при нормальных условиях реагируют с водяным паром с образованием гидроксила:



Причем следует обратить внимание на то, что скорость последней реакции в 10 раз выше, чем скорость восстановления озона. Поэтому непропорциональное ветвление процессов в начале цикла оказывается равным по выходу продуктов в конце цикла.

В дальнейшем OH вступает в реакции с атмосферными примесями, образуя новые циклы, в ходе которых вновь восстанавливается OH и образуется озон [8].

С другой стороны, скорость фотолиза газов в атмосфере определяется сверткой вида [9]:

$$I_{A \rightarrow B} = \int_{\Delta\lambda} \sigma_{\lambda}^A q_{\lambda}^{A \rightarrow B} F_{\lambda} d\lambda,$$

где $\Delta\lambda$ – спектральный интервал фотодиссоциации; σ_{λ}^A – сечение поглощения газа A ; $q_{\lambda}^{A \rightarrow B}$ – квантовый выход реакции; F_{λ} – монохроматический поток излучения. Следовательно, и сама интенсивность процесса фотолиза первоначально имеющегося озона будет зависеть от количества приходящего солнечного излучения.

Таким образом, чем больше исходная концентрация O_3 , тем больше образуется нового озона в тропосфере и тем меньше количество солнечной энергии потребуется для образования 1 мкг/м^3 озона. Поэтому в теплое время года, когда концентрация озона повышена, при всех прочих равных условиях, его генерация должна быть более продуктивной, чем и можно объяснить взаимно обратный ход кривых на рис. 3.

Данные, использованные для построения рис. 3, выбраны специально и не отражают всех возможных ситуаций в реальной атмосфере, поэтому целесообразно проверить полученные выводы на более обширном материале, без предварительного отбора.

Для этого были рассчитаны среднемесячные величины суммарной солнечной радиации и среднемесячные суточные амплитуды озона в 1996 – 1998 гг. По ним находилась величина интенсивности солнечной радиации, расходуемой на образование единицы озона (1 мкг/м^3).

Такой подход можно считать допустимым по следующим причинам. Из данных, обобщенных нами в [10] для территории, на которой проведены измерения, более половины относится к ситуациям, близким к тем, по которым строился рис. 3. Еще часть данных также можно рассматривать в качестве благоприятных для генерации тропосферного озона.

В этом расчете, в отличие от межсуточной изменчивости, использовались среднесуточные суммы радиации и среднесуточные амплитуды концентрации озона, усредненные за месяц. Расчеты проводились по формуле

$$\Delta I / \Delta O_3 = [1/n \sum (\sum Q_i)] / [1/n \sum (O_{3\max} - O_{3\min})],$$

где $\sum Q_i$ – суточная сумма суммарной солнечной радиации за конкретный день; $\sum (O_{3\max} - O_{3\min})$ – суточная амплитуда концентрации озона; n – число дней в месяце (таблица).

Из этой таблицы следует тот же вывод, что и из рис. 3, а именно: в холодное время года расход

солнечной радиации на образование единицы концентрации озона значительно больше, чем в теплое.

Причем год от года среднемесячные величины не очень сильно изменяются.

Результаты расчетов солнечной радиации ($\text{Вт/м}^2 \cdot \text{ч/мкг/м}^3$)

Год	Месяц											
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
1996	69	32	31	38	27	21	13	14	25	23	56	29
1997	62	35	35	32	25	17	15	24	32	24	35	29
1998	56	46	39	46	37	26	28	23	31	40	28	21

Средняя за эти три года интенсивность генерации озона (в обратной ординате) и средний годовой ход концентрации озона представлены на рис. 4.

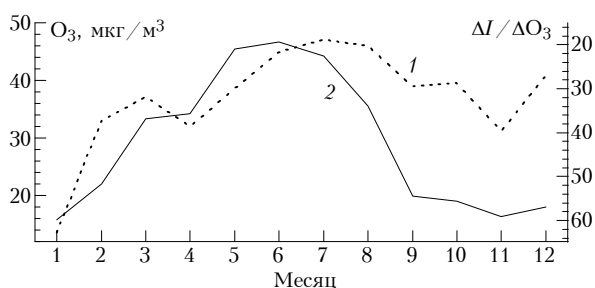


Рис. 4. Средняя за 1996–1998 гг. интенсивность генерации озона (кривая 1) и средний годовой ход концентрации озона (2)

Из рис. 4 видно, что чем выше концентрация озона, тем меньше затраты солнечной энергии на образование единицы концентрации озона. Вместе с тем этот рисунок демонстрирует синхронность кривых в первой половине года и частичное подобие во второй.

Такое поведение кривых, на наш взгляд, можно объяснить следующим. Поскольку в первую половину года – весной и в начале лета (развитие растительности, испарение) – идет интенсивная генерация озонобразующих веществ, то в генерации озона преобладает зависимость $\sim I^1$. Во второй половине лета, когда количество озонобразующих веществ в приземном слое начинает уменьшаться, генерация озона идет по схеме $\sim (I^1 + I^{1/2})$ или близкой к $\sim I^{1/2}$.

Для проверки этих предположений методом наименьших квадратов была рассчитана скорость выхода озона в зависимости от интенсивности суммарной солнечной радиации. Средние и максимальные значения находились по формуле

$$Y = a X^b.$$

Вначале выборка была составлена из всех данных за период 1996–1998 гг. В результате расчета были получены следующие коэффициенты искомой формулы:

$$O_3 = 0,0088 Q^{1,23}.$$

Показатель степени здесь значительно больше, чем в фотохимических камерах [3], что маловероятно для реальной атмосферы, в которой имеются многочисленные дополнительные стоки озона. По-видимому, в расчетах нашел отражение эффект годового хода концентрации озона, выявленный выше.

В связи с этим весь массив данных был разбит на три части: зима, лето и переходные сезоны. Расчет для двух сезонов дал следующие результаты:

$$O_3 = 0,089 Q^{0,75} \quad (\text{зима}),$$

$$O_3 = 0,273 Q^{0,74} \quad (\text{лето}).$$

Из этих формул видно, что в реальной атмосфере зависимость генерации озона от интенсивности притока солнечной радиации имеет промежуточный вид, по отношению к фотохимическим камерам (I^1 и $I^{1/2}$), независимо от времени года. Это говорит о том, что в натуральных условиях генерация озона происходит и по прямому, и по промежуточным циклам.

Для проверки надежности полученных оценок исходный массив был дополнен данными за 1995 и 1999 гг., что увеличило его на 20% как за счет более высоких, так и за счет более низких концентраций озона. В результате расчетов по такому массиву данных были получены следующие коэффициенты:

$$O_3 = 0,0092 Q^{1,23} \quad (\text{независимо}),$$

$$O_3 = 0,099 Q^{0,73} \quad (\text{зима}),$$

$$O_3 = 0,183 Q^{0,83} \quad (\text{лето}).$$

Таким образом, в полученных формулах при достаточно большом разбросе коэффициентов пропорциональности показатели степеней в них менее изменчивы и лежат в диапазоне, который задан в [3] на основании лабораторных данных, кроме случаев, когда расчеты проводятся по всему массиву без учета сезонного хода концентрации озона. Это свидетельствует о том, что в реальной атмосфере процессы генерации озона идут одновременно по механизмам, в которых присутствуют и первичные, и вторичные циклы реакций.

Физическое значение же коэффициентов в данных эмпирических соотношениях сводится к следующему. Коэффициент пропорциональности отражает годовой ход концентрации озона и озонобразующих веществ в конкретном месте. Можно предполагать, что он будет значительно изменяться не только во времени, но и в пространстве. Показатель же степени имеет более общий физический смысл и определяет зависимость хода фотохимических процессов от интенсивности солнечного излучения, инициирующего такие процессы. Это более консервативная характеристика, и ее изменчивость должна больше зависеть от соотношения первичных и вторичных фотохимических циклов в реальной атмосфере.

1. Milford J.B., Russell A.G., Merac G.J. // Environ. Sci. and Technol. 1989. V. 23. № 10. P. 1290–1301.
2. Гуревич Н.А., Домбровская Э.П., Куклин А.М. и др. // Термодинамическая очистка и снижение токсичных выбросов в атмосферу. Киев: Наукова думка, 1989. С. 138–142.

3. Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия. М: Мир, 1968. 671 с.
4. Аршинов М.Ю., Белан Б.Д., Давыдов Д.К. и др. // Метеорология и гидрология. 1999. № 3. С. 110–118.
5. Белан Б.Д. // Оптика атмосферы и океана. 1996. Т. 9. № 9. С. 1184–1213.
6. Crutzen P.J. // Remote Sens. and Earth's Environ. Noordurj'k. 1990. P. 320–325.
7. Enhalt D.H. // Sci. Total Environ. 1994. V. 143. № 1. P. 1–15.
8. Fishman J., Seiler W. // J. Geophys. Res. 1983. V. 88. D6. P. 3662–3670.
9. Гершензон Ю.М., Пурмаль А.П. // Успехи химии. 1990. Т. 59. Вып. 11. С. 1729–1756.
10. Белан Б.Д., Рассказчикова Т.М., Складнева Т.К. // Третье Сибирское совещание по климато-экологическому мониторингу. Томск, 1999. С. 11–12.

B.D. Belan, T.K. Sklyadneva. Variation of Tropospheric Ozone Concentration Depending on Solar Radiation Intensity.

A rate of the ozone generation depending on the solar radiation intensity within the ground air layer is considered in the paper. The radiation consumption for formation of a unit of the ozone concentration is shown to range from 15 to 120 W/m² for 1 mg/m³ and to vary in different seasons. It is greater in cold seasons when the ozone concentration is minimum and less in warm seasons with maximum ozone concentration. This reflects a peculiarity of the ozone generation in the atmosphere which starts from photolysis of the ozone available in the atmosphere. Empirical relations are obtained connecting the ozone concentration and total solar radiation.