

Б.Д. Белан, М.К. Микушев, М.В. Панченко, Е.В. Покровский,
О.И. Семьянова, Г.Н. Толмачев, А.И. Щербатов

ОСОБЕННОСТИ ПРОХОЖДЕНИЯ ФОТОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ВОЗДУХЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ЦЕНТРОВ

Приведены результаты экспериментального исследования фотохимических процессов в воздухе промышленных городов Дальнего Востока. Показано, что из-за наличия почти перманентно в этом регионе двух инверсий (приземной и приподнятой) над городом образуется два яруса загрязнений от высотных и низких источников, которые не смешиваются. Фотохимическое преобразование первичных примесей во вторичные наблюдается на верхнем ярусе в слое 200—400 м, где имеется высокое содержание фотохимически активных газов. В нижнем слое, у поверхности земли фотохимические процессы не наблюдаются, так как верхний ярус не пропускает сюда ультрафиолетовое излучение. Тем не менее вторичные примеси у поверхности земли зафиксированы. Они поступают в процессе оседания в ночное время из вышележащего слоя. При этом в черте города они быстро разрушаются, а вне его нет. Это обусловлено деструкцией вторичных примесей на атмосферном аэрозоле, на его фотохимической фракции. Показано, что при смене воздушных масс фотохимическое равновесие восстанавливается через сутки.

Низкое качество атмосферного воздуха, наблюдающееся во многих городах страны, создается не только за счет прямых выбросов газовых и аэрозольных загрязнений от промышленных объектов и автотранспорта, но и за счет их трансформации во вторичные примеси. Причем вторичные примеси, как правило, значительно опаснее первичных.

К основной группе вторичных примесей, образующихся в атмосфере промышленных центров, относятся формальдегид (H_2CO), диоксид азота (NO_2) и озон (O_3). Они появляются в результате фотохимических реакций, проходящих в воздухе. Первичными продуктами для этих реакций являются углеводороды (RH), оксид углерода CO и оксиды азота (NO и NO_2).

Согласно [1] в общем случае атмосферный цикл углеводородов и оксида углерода представляют собой сложную последовательность радикально-цепных реакций, в которых ключевую роль играет радикал OH . Начало цепи происходит по реакциям



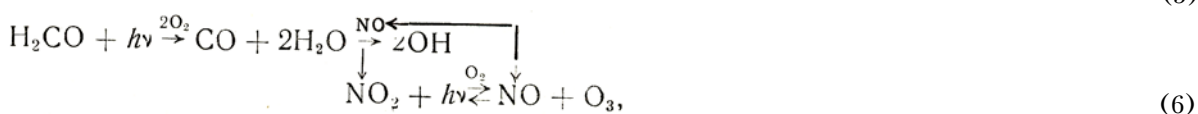
Об активности отдельных видов углеводородов [2] можно судить, если выражать константу скорости реакции индивидуальных веществ с OH относительно константы скорости реакции (k) OH с оксидом углерода, условно приняв последнюю за единицу. Тогда получается: метан $k = 0,05$, парафины (по бутану) $k = 15$, олефины (по этилену) $k = 20$, арены (по толуолу) $k = 80$ [2].

Начало цепи служит только своеобразным толчком в многостадийном процессе трансформации углеводородов [1]. Дело в том, что концентрация гидроксила в воздухе (10^{-5} мкг/м³) ничтожно мала по сравнению с концентрацией остальных компонент реакций (1) и (2). Поэтому для продолжения цепи необходимо постоянно возвращать в воздух активный центр OH , что возможно только в присутствии оксида азота, быстро реагирующего с пероксидами по реакциям



где f_i — стехиометрический коэффициент, характеризующий выход формальдегида при окислении углеводорода этого вида. По данным [3—5] f_i изменяется от 0,01 для пентана до 0,80 для этилена.

Оба продукта реакций продолжения цепи NO_2 и H_2CO в дневное время подвергаются фотолизу



в результате чего цепь разветвляется и часть молекул NO возвращается на повторный цикл.

Толчком же к началу цепи служит фотолиз имеющегося в воздухе озона с образованием энергетически возбужденных атомов кислорода [1]:

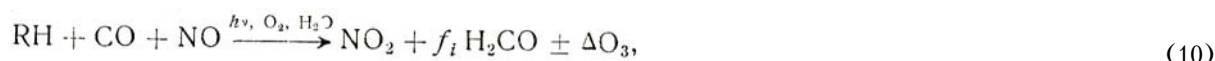


По мнению авторов [1], основной реакцией обрыва цепи является реакция



ввиду того что азотная кислота быстро выводится из атмосферы.

Таким образом, группа первичных примесей $RH+CO+NO$, поступающих в воздушный бассейн промышленного центра, в результате фотохимических реакций трансформируется в группу вторичных продуктов $NO_2+H_2CO+O_3$ по следующему брутто-уравнению:



где знаками (\pm) отражен тот факт, что естественное содержание озона в атмосфере может изменяться в результате трансформации первичных выбросов в сторону уменьшения и образования

В связи с тем, что измерение всех компонент фотохимического цикла является сложной задачей, в большинстве случаев о прохождении фотохимических процессов в атмосфере судят по повышению концентрации озона выше фоновых значений в данном регионе. Это объясняется тем, что его легче измерять и имеется достаточно много сведений о его пространственно-временной изменчивости.

Однако эксперименты по исследованию загрязнения воздуха в ряде промышленных центров СССР, выполненные с помощью самолета-лаборатории ИОА СО АН СССР Ан-30 «Оптик-Э», показали, что такой подход не всегда корректен. В ряде случаев, при наличии антагонистических (по отношению к озону) выбросов и прохождении достаточно интенсивных фотохимических процессов, наблюдается уменьшение концентрации озона ниже фоновых значений, достигающей иногда менее 1 мкг/м^3 . Такие ситуации наблюдались нами в воздушном бассейне Хабаровска и Комсомольска-на-Амуре. Рассмотрению возможных причин изменения концентрации озона в сторону увеличения и уменьшения при прохождении фотохимических процессов и посвящена настоящая статья.

Остановимся вначале на общей характеристике динамики загрязнений в этих городах, для чего обратимся к рис. 1.

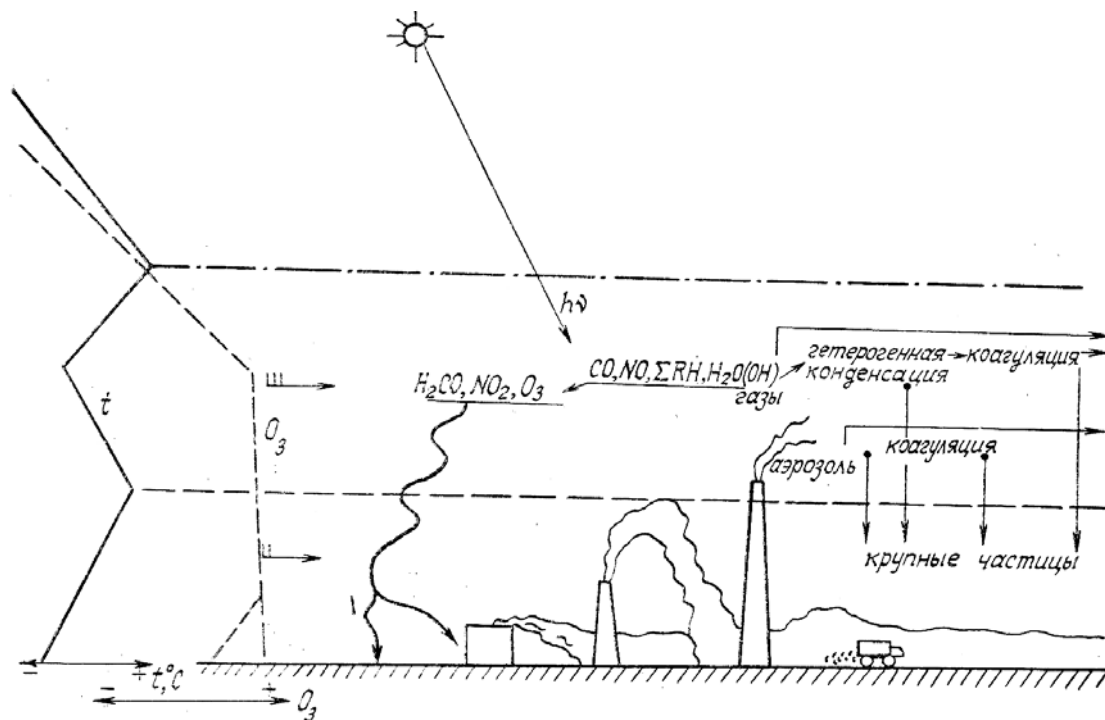


Рис. 1. Общая схема динамики загрязнений в воздушном бассейне промышленного города

Химический состав воздуха ($\text{мг}/\text{м}^3$) в районе г. Комсомольска-на-Амуре

Место отбора	Бен-зол	NH_3	NO	NO_2	ΣNO	CO	SO_2	H_2S	ΣRH	Cl_2	O_3	Аэрозоль
Шлейф г. Амурска	0,90	0,20	0,40	0,10	0,50	1,0	1,20	2,00	0,3	0,10	<0,001	0,297
Вход в г. Комсомольск	0,50	0,20	0,25	0,25	0,50	0,4	0,92	0,90	<0,3	0,05	0,010—0,005	0,140
ТЭЦ-1 (шлейф)	0,45	0,25	2,00	0,60	2,60	2,4	0,65	0,01	2,0	0,60	<0,001	0,471
ТЭЦ-2 (шлейф)	0,40	1,20	2,40	0,40	2,80	0,8	0,50	0,01	0,3	0,50	<0,001	1,368
ТЭЦ-3 (шлейф)	0,42	0,05	3,20	<0,08	3,20	12,0	0,80	0,01	10,0	0,03	<0,001	2,564
Выход из города	0,40	0,38	1,20	1,80	3,00	0,9	0,86	0,12	0,8	0,08	<0,001—0,230	0,189
Комсомольск (перекрестки)	2,40	<0,05	1,90	<0,08	1,90	0,9	0,50	0,01	12,0	<0,03	<0,001—0,019	0,051

Важную роль в загрязнении городов Дальнего Востока СССР играет тот факт, что над ними имеется permanently как минимум две инверсии: приземная и приподнятая (сплошная линия в левой части рисунка), выполняющих роль запирающих слоев. Это приводит к тому, что в воздушном бассейне города существует как бы два яруса накопления и трансформации загрязнений.

Выбросы предприятий, высота труб, у которых ниже границы приземной инверсии (горизонтальная штриховая линия), не могут проникнуть в более высокие слои и попадают сразу же в приземный слой. Как показывают данные измерений, у поверхности земли фотохимические процессы в приземном слое не происходят, так как этот слой экранируется от ультрафиолетового излучения вышерасположенным ярусом загрязнений, хотя почти все компоненты описанного выше цикла имеются. Подтверждением этого вывода может служить табл. 1, в которой приведены данные по составу воздуха в г. Комсомольске-на-Амуре в декабре 1990 г. на высоте 400 м и вблизи поверхности земли (1,5 м).

Из табл. 1 видно, что концентрации первичных компонент NO, CO и ΣRH у земли достигают значительных величин. В то же время концентрация вторичных NO_2 и O_3 (формальдегид не измерялся) весьма невелика и не превышает обычно наблюдаемых в природе. Так, содержание в воздухе NO_2 оказалось ниже порога обнаружения ($0,08 \text{ мг}/\text{м}^3$), а озона колебалось от $19 \text{ мкг}/\text{м}^3$ до нуля. (Деструкцию озона в приземном слое обсудим несколько позднее).

Как известно, более высокие трубы выбрасывают загрязнения выше приземной инверсии. Однако приподнятая инверсия не дает им распространяться вверх и рассеиваться, что приводит к образованию второго яруса загрязнений. При этом крупные частицы аэрозоля сразу же выпадают вниз, часть из них коагулирует и тоже выпадает. Более мелкая фракция уносится за пределы города. В первой строке таблицы приведены данные по концентрации взвешенных веществ в шлейфе г. Амурска, расположенного в 22 км южнее г. Комсомольска-на-Амуре. При южном направлении ветра, а именно такое направление наблюдалось в период эксперимента, шлейф Амурских предприятий распространялся под слоем инверсии и поступал на южную периферию г. Комсомольска. Трансформация газовых и взвешенных веществ на этом пути видна из сравнения первой и второй строк табл. 1. Здесь же приведены данные о выбросах трех ТЭЦ г. Комсомольска-на-Амуре и характеристики загрязнений, зафиксированные на выходе из города. Эти данные позволяют оценить скорость оседания взвешенных веществ из атмосферы. Об интенсивности этого процесса свидетельствуют полученные ранее результаты лидарного зондирования шлейфов [7] и рис. 2, на котором показана трансформация спектра распределения частиц аэрозоля по размерам в выбросах г. Амурска при его распространении на пути 20 км. Видно, как по мере продвижения шлейфа происходит расходование субмикронной фракции и увеличение концентрации средне- и грубодисперсной фракции.

Газовую фазу выбросов условно можно разделить на три части. Одна из них сразу же конденсируется и переходит в аэрозоль, который трансформируется по вышеприведенной схеме. Другая часть — непрореагировавшие газы — выносятся из города. И наконец, третья часть газов, в первую очередь CO, NO и ΣRH , в присутствии водяного пара под действием ультрафиолетового излучения Солнца участвует в образовании вторичных примесей в соответствии с уравнением (10). Это хорошо видно из табл. 1 по данным, полученным на выходе из города, где зафиксированы самые высокие концентрации NO_2 и O_3 .

В дальнейшем, как показывают измерения, выполненные с помощью самолета-лаборатории, часть возникших вторичных примесей уносится ветром, а часть оседает к поверхности. Этот процесс прослеживался нами по профилю озона, который схематически показан вертикальной штриховой чертой на рис. 1 и по суточному ходу концентрации озона в приземном слое Хабаровска и Комсомольска-на-Амуре (рис. 3). Причем, как это видно из рис. 3, ночной максимум у земли даже более интенсивен, чем дневной. Это говорит о том, что в условиях, когда отсутствуют процессы генерации озона (нет ультрафиолетового излучения), будучи консервативной примесью, озон переносится к земле из того слоя, где его много, а именно с уровня его образования.

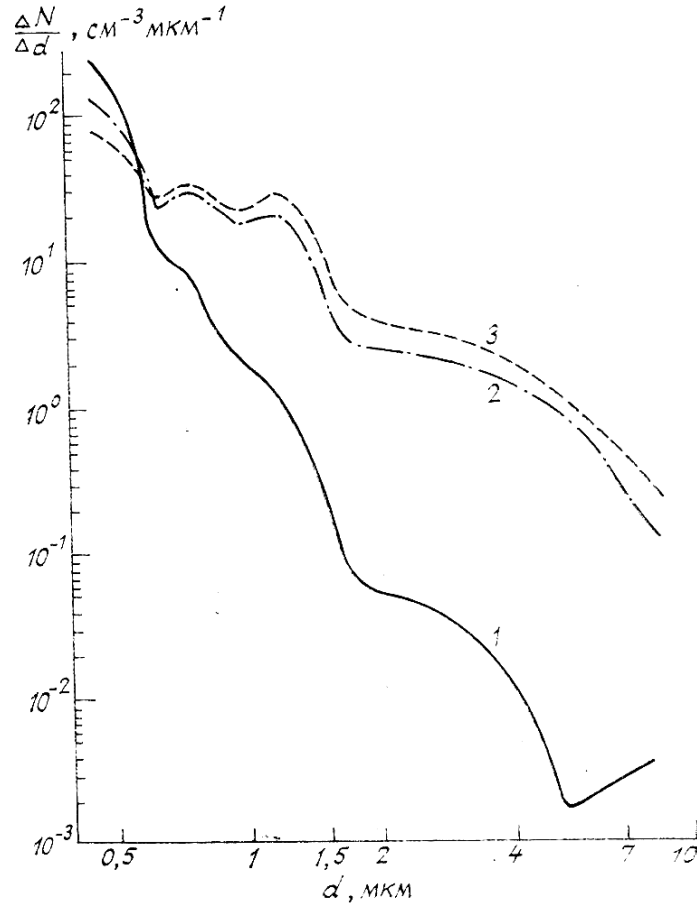


Рис. 2. Изменение распределения частиц аэрозоля по размерам в шлейфе г. Амурска на расстоянии: кривая 1—2 км, 2—20 и 3—22 км от среза труб

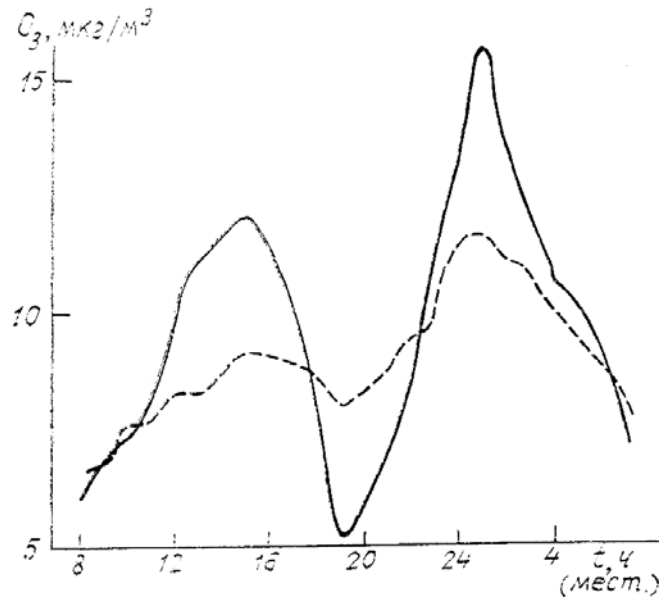


Рис. 3. Суточный ход концентрации озона в приземном слое воздуха: штриховая — Хабаровска, сплошная кривая — Комсомольска-на-Амуре

Остановимся еще на одном обстоятельстве, которое было обнаружено в ходе экспериментов. Это интенсивная деструкция озона в приземном слое воздуха в городе и почти полное сохранение его концентрации вне города. Этот факт условно показан раздвоением профиля озона на рис. 1. Данный вывод базируется на сопоставлении вертикальных профилей озона, полученных при посадке в аэропортах указанных городов и при снижении над городами до высоты 50 м. При этом нижняя часть

профиля над городом дополнялась наземными измерениями. Об этом же можно судить из сравнения данных рис. 4 и табл. 1. Видно, что вне города концентрация озона может превышать 200 мкг/м^3 , а внутри города была не выше 20 мкг/м^3 . На интенсивное убывание озона в городских условиях указывают также данные, полученные в [8]. Причем измерения велись с помощью прибора другого типа и выполнялись в городе с иными климатическими условиями. На наш взгляд, убывание концентрации озона почти до нуля, при наличии мощного источника наверху, нельзя объяснить только его деструкцией на поверхности земли [9]. Тем более что наши эксперименты проводились зимой, когда поверхность земли покрыта снегом и деструкция озона должна быть в 100 раз меньше чем летом.



Рис. 4. Горизонтальное распределение счетной концентрации аэрозоля (сплошная) и озона (штриховая кривая) на высоте 400 м над г. Амурском

Этот вывод делает необходимым для объяснения обнаруженных фактов искать иные механизмы деструкции озона в приземном слое. Одним из реальных механизмов стока озона является аэрозольный. Речь идет об образовании мелкодисперсного аэрозоля с участием озона, что выражается в появлении голубоватой дымки. При этом Ю.С. Любוצевой отмечено уменьшение (расход) концентрации озона во время синтеза подобной природной дымки [10].

Однако если обратимся к рис. 5, то увидим, что этот процесс неоднозначен. Так, если рассматривать суточный ход концентрации озона и общей массы аэрозоля, то оказывается, что они синхронны. Это указывает на одинаковую природу их образования: оседания веществ, выбрасываемых на второй ярус загрязнений. Причем если взвешенные вещества являются следствием прямых выбросов, то озон их производной. Достаточно точно установлено, что в самих выбросах предприятий происходит полная деструкция озона. Это впервые было показано в [11] и полностью подтвердилось в наших экспериментах (рис. 4). Согласно [12] в дымовых газах предприятий происходит реакция окисления оксида азота озоном



которая протекает примерно в 10^5 раз быстрее, чем реакция окисления кислородом. А так как озона в воздухе намного меньше, чем оксида азота, то он быстро расходуется по реакции (11) и его концентрация падает до нуля. Это хорошо видно из данных табл. 1 и рис. 4. Поле концентраций на рис. 4 кроме того, позволяет оценить, на какой площади происходит деструкция озона при рассеивании выбросов.

Тем не менее этот механизм не может объяснить уменьшение концентрации озона в приземном слое в городе. Продолжая обсуждение гипотезы аэрозольного стока, надо проанализировать возможные пути образования частиц аэрозоля в результате гетерогенных реакций или взаимодействия озона с веществом частиц.

Согласно [9] может существовать несколько циклов деструкции озона: кислородный (по Чепмену), азотный, гидроксильный и хлорный. Позже были выделены серный [13] и борный [14]. Кислородный характерен для стратосферы и малоэффективен для нижней тропосферы.

Деструкция озона по гидроксильному циклу осуществляется следующим образом:



и поскольку продукты реакций (12) и (13) участвуют в повторных циклах по уравнениям (1)–(8), то вряд ли следует ожидать их существенный вклад в стоки озона в нижней тропосфере.

Азотный цикл в атмосфере начинается по реакции (11), а продолжается по уравнению (9). Продукты реакции выводятся из воздуха через образование капель азотной кислоты или ее солей в виде частиц аэрозоля.

Естественный хлор, разрушая озон:



образует соляную кислоту HCl или ее соли при взаимодействии с имеющимся в воздухе аэрозолем:



В большинстве реакций окисления один атом кислорода входит в состав продуктов, а два выделяются в виде молекулы O₂. Одним из исключений из этого правила является пример с SO₂ [9]:



С образованием SO₃ наступает очень быстро протекающая ступень окислительного процесса — возникновение серной кислоты:



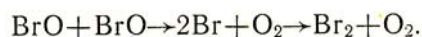
которая выводится из атмосферы в виде капель либо солевых частиц (при взаимодействии с аэрозолем).

Таблица 2

Среднесуточная концентрация (мкг/м³) некоторых компонентов аэрозоля приземного воздуха

Место отбора	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Сумма взвешенных веществ
Хабаровск	13,2	1,2	0,7	0,9	80,2
Комсомольск-на-Амуре	5,5	8,9	0,3	1,2	43,3

Важную роль бромного цикла стока озона в нижней тропосфере выявили канадские ученые [14]. По их мнению, вероятный механизм этого цикла выглядит следующим образом:



Важной особенностью бромного механизма является тот факт, что вместе с озоном в цикле разрушается и формальдегид. Кроме того, как отмечено в [14], одновременно с озоном уменьшается и количество NO_x в воздухе. Таким образом, бромный цикл способствует деструкции всех вторичных примесей, образующихся по уравнению (10) и являющихся более агрессивными, чем первичные.

При проведении суточных циклов в ходе экспериментов одновременно с концентрацией озона определялся химический состав атмосферного аэрозоля по 43 компонентам. В частности, нас интере-

совали ионы, полученные в результате реакций (9), (11), (14)–(22). Сведения об их среднесуточной концентрации представлены в табл. 2. Так как перечисленные в табл. 2 ионы могут одновременно являться следствием озонной деструкции и образовываться в ходе иных процессов, то, чтобы определить их общий вклад в разрушение озона, мы рассмотрели суточный ход их суммы. Данные нанесены на рис. 5 штрихпунктирной линией.

Таблица 3

Вклад (%) различных циклов в деструкцию озона в приземном слое

Город	«Хлорный»	«Бромный»	«Азотный»	«Серный»
Хабаровск	82,5	7,5	4,4	5,6
Комсомольск-на-Амуре	34,6	56,0	1,9	7,5

Из рис. 5 видно, что ход кривой фотохимически активной части аэрозоля ($Cl^- + Br^- + NO_3^- + SO_4^{2-}$) противоположен суточному ходу озона и общей массы взвешенных веществ. На наш взгляд, это говорит о том, что аэрозольный механизм стока озона в приземном слое действует достаточно эффективно.

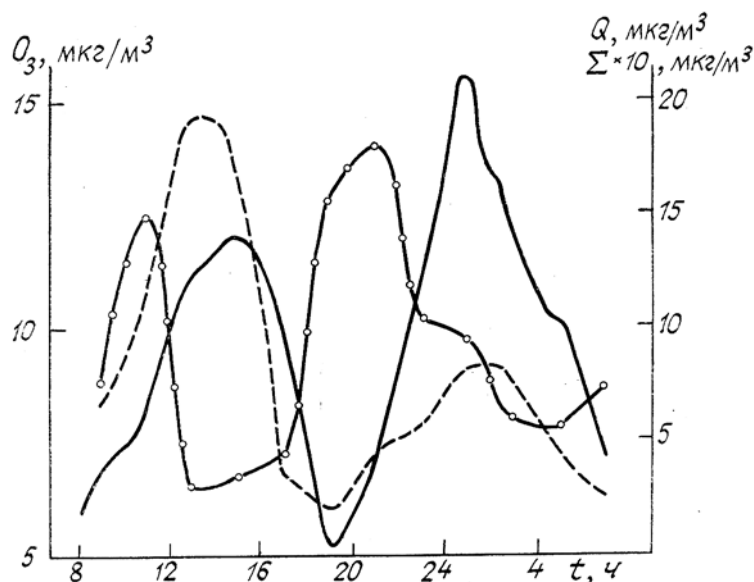


Рис. 5. Суточный ход концентрации озона (сплошная кривая), массовой концентрации взвешенных веществ (штриховая кривая) и фотохимической компоненты аэрозоля (штрихпунктирная) в г. Комсомольске-на-Амуре

В работе [15] В. Л. Тальрозе с сотрудниками выполнили оценки вклада различных циклов в деструкцию «нечетного» кислорода. По их данным следует, что кислородный цикл составляет 17%, гидроксильный — 9%, азотный — 70%, хлорный — 4%. Бромный и серный циклы не учитывались.

Если предположить, что в нашем случае деструкция озона на поверхности земли много меньше, чем аэрозольный сток, и что не имеется других механизмов стока, кроме перечисленных в табл. 2, тогда окажется (табл. 3), что основными для приземного слоя промышленного центра являются бромный и хлорный. Из табл. 3 следует, что они вносят вклад до 90% в каждом городе, хотя доля каждого из них может изменяться.

В заключение остановимся еще на одном аспекте прохождения фотохимических процессов в загрязненном городе. Речь идет о восстановлении фотохимического равновесия при смене воздушных масс, которая, как известно, приводит в ряде случаев к полному очищению городского воздуха от примесей. Такие случаи в ходе экспериментов наблюдались нами неоднократно.

В качестве примера рассмотрим рис. 6, на котором приведены 3 вертикальных профиля озона. Исходным можно считать профиль, полученный 12 декабря 1990 года. Такое вертикальное распределение озона было достаточно стабильно и продержалось до первой половины 18 декабря. Во второй половине дня через город прошел арктический холодный фронт, сопровождавшийся осадками. Зондирование, выполненное в тылу фронта, показало распределение, изображенное пунктирной линией.

Видно, что концентрация озона уменьшилась почти в 5 раз (масштаб логарифмический). Через сутки — 19 декабря, вертикальное распределение озона восстановилось, то есть при наличии постоянно действующих источников озонобразующих газов, которые имеются в городе, фотохимическое равновесие восстанавливается всего за одни сутки. Это в несколько раз быстрее, чем восстановление аэрозольного состава, экспериментально определенного нами ранее. По полученным в [16] данным время восстановления аэрозольного профиля составляет 4—5 дней.

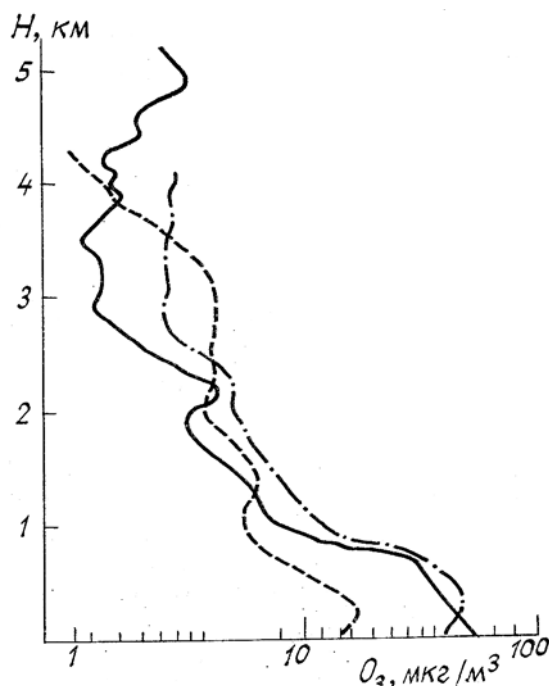


Рис. 6. Вертикальное распределение озона над г. Комсомольском-на-Амуре: сплошная — 12.12.90, штриховая — 18.12.90, штрихпунктирная кривая — 19.12.90

Подводя итог работы в целом, можем сделать вывод, что промышленный город является не только «островом» тепла в атмосфере, но и «островом» загрязнений, в зависимости от химического состава которых может происходить фотохимическое образование вторичных примесей с их накоплением или деструкцией на некоторых компонентах.

1. Гуревич Н.А., Домбровская Э.П., Куклин А.М. и др. //Термокаталическая очистка и снижение токсичных выбросов в атмосферу. Киев: Наукова думка, 1989. С. 138.
2. Atkinson R. //Chem. Rev. 1986. № 1. P. 69.
3. Carter W.P.L., Atkinson R. //J. Atm. Chem. 1985. V. 3. № 3. P. 377.
4. Killens J.P., Whitten G.Z. //Atmos. Environ. 1982. V. 16. № 8. P. 1973.
5. Wandow H., Washida N. //Bull. Chem. Soc. Jan. 1985. V. 58. № 9. P. 2549.
6. Хргиан А.Х. //Метеорология и гидрология. 1986. № 5. С. 114.
7. Белан Б.Д., Бурков В.В., Пеннер И.Э. и др. //Оптика атмосферы. 1991. Т. 5. (В печати).
8. Ивлев Л.С., Михайлов Е.Ф. //Исследование загрязнения атмосферы Алма-Аты. Часть 1. Эксперимент АНЗАГ-87. Алма-Ата, Галым, 1990. С. 149.
9. Перов С.П., Хргиан А.Х. Современные проблемы атмосферного озона. Л.: Гидрометеониздат, 1980. 288 с.
10. Любовева Ю.С. //Изв. АН СССР. Сер. ФАО. 1978. Т. 14. № 2. С. 229.
11. Davis D.D., Smith G., Klauber G. //Science. 1974. V. 186. P. 733.
12. Сигал И.Я., Гуревич Н.А., Домбровская Э.П. //Теплоэнергетика. 1980. № 11. С. 6.
13. Davis D.D., Klauber G. //Intern. J. Chem. Kinet. Symp. 1975. V. 1. P. 543.
14. Уэллдейл Д.М., Барри Л.А. Проблемы мониторинга и охраны окружающей среды. Л.: Гидрометеониздат, 1989. 320 с.
15. Тальрозе В.Л., Поройкова А.И., Ларин И.К. и др. //Изв. АН СССР. Сер. ФАО. 1978. Т. 14. № 4. С. 355.
16. Белан Б.Д., Задде Г.О., Пхалагов Ю.А., Рассказчикова Т.М. //Изв. АН СССР. Сер. ФАО. 1987. Т. 23. № 6. С. 622.

B.D. Belan, M.K. Mikushev, M.V. Panchenko, E.V. Pokrovskii, O.I. Sem'yanova, G.N. Tolmachev, A.I. Shcherbakov. **Specific Features of the Photochemical Processes in Air over Industrial Centers.**

Some results of experimental investigation of photochemical processes in the air over industrial centers of the USSR Far East are presented, it is shown in the paper that almost permanent presence of two temperature inversion layers (near the ground and elevated ones) in the atmosphere over this region results in formation of two layers of pollutions over cities. The one accumulates atmospheric emission from low altitudes sources and the other from high altitude sources. These layers do not mix. The photochemical transformations of the primary emissions into the secondary ones take place in the upper layer at altitudes 200 to 400 m where high content of photochemically active gases occurs. There are no photochemical processes in the near ground layer because the elevated pollution layer stops the UV radiation. However, the secondary products have been detected near the ground. Their occurrence here is explained by the inflow from upper level. It was noted that within the cities the secondary products of the near ground layer are rapidly destructing, while outside the cities they live for a longer time. This can be caused by the atmospheric aerosol especially on its photochemical fraction. It is also shown in the paper that after a change of air mass the photochemical equilibrium is reached in a day.