

Б.Д. Белан

ПРОБЛЕМА ТРОПОСФЕРНОГО ОЗОНА И НЕКОТОРЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ЕГО ИЗМЕРЕНИЙ

Дан обзор теории фотохимического образования тропосферного озона, и приводятся сведения о его пространственно-временной изменчивости.

Введение

Озон был обнаружен в 1840 г. базельским химиком Х.Ф. Шенбейном [1]. С тех пор интенсивность исследования атмосферного озона, по замечанию А.Х. Хргиана [2], испытала несколько периодов взлета и падения, которые были обусловлены появлением новых сведений о его свойствах.

К настоящему времени установлено, что стратосферный озон является защитным слоем атмосферы, препятствующим поступлению к поверхности земли жесткого ультрафиолетового излучения Солнца, убивающего все биологические процессы на поверхности планеты.

Тропосферный же озон, образующийся *in situ* в приземном слое воздуха, представляет собой вещество, относящееся ГОСТом к первому классу опасности. В больших концентрациях он сильно угнетает жизнедеятельность растений и многообразно действует на человеческий организм. Как показали биологические и медицинские исследования [3], озон – сильнодействующий яд, обладающий, помимо общетоксического действия, такими свойствами, как мутагенность, канцерогенность, радиомиметический эффект (действие на кровь подобно ионизирующей радиации). По токсичности озон превосходит синильную кислоту.

В работе П. Хоппе дается следующая классификация токсичности озона [4]: ≥ 120 мкг/м³ – снижение работоспособности при высокой физической нагрузке; ≥ 160 мкг/м³ – ухудшение функции легких; ≥ 200 мкг/м³ – кашель, хрипота, першение в горле; ≥ 240 мкг/м³ – потеря чувствительности к другим раздражающим веществам и аллергенам; ≥ 400 мкг/м³ – воспаление нижних дыхательных путей с возможным летальным исходом.

Помимо воздействия на человека и растительность, озон является мощнейшим окислителем, разрушающим резину, каучук, окисляющим многие металлы, в том числе платиновой группы [5].

Имея продолжительное время жизни в атмосфере (от нескольких дней до нескольких месяцев) и интенсивные линии поглощения излучения, тропосферный озон должен играть важную роль в тепличном эффекте. По оценкам [6], его вклад может превышать 8% от общего нагревания воздуха, обусловленного поглощением солнечного излучения тепличными газами. Данные расчетов, приведенные в [7], дают даже большую величину: от 25 до 60%.

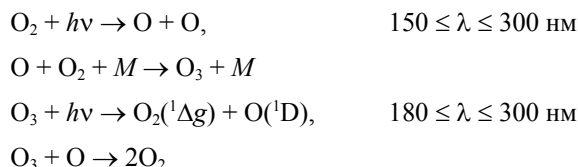
Многообразие последствий отрицательных действий озона как на человека, так и на окружающую среду обусловило повышенное внимание к тенденциям изменения его концентрации. По данным [4], содержание озона в тропосфере за последние 30 лет возросло в среднем на 60%. Начало же возрастания концентрации зафиксировано в 1895 г. С тех пор она увеличилась в 5 раз [7]. Такое увеличение концентрации озона в тропосфере произошло не само по себе, а является отражением расширения набора озонобразующих фотохимических реакций, обусловленного развитием промышленной индустрии на земле в последние сто лет. Сопутствующие созданию промышленности выбросы (до 60 000 различных веществ [8]) существенно увеличили количество первичных примесей воздуха, из которых может образоваться озон, а также расширили число фотохимических реакций в атмосфере, в которых он может появляться или участвовать. Экспертная группа по химической кинетике CODATA/IUPAC в своем обзоре по фотохимии атмосферы рекомендует учитывать более 400 таких реакций при численном моделировании.

Таким образом, озон, являясь продуктом фотохимических реакций и сам участвуя в них, представляет собой как бы квинтэссенцию всей фотохимии атмосферы. Не случайно ряд международных организаций, таких как ВМО, ВОЗ и др., рекомендует оценивать качество воздуха населенных районов на основании данных мониторинга концентрации озона. Во многих зару-

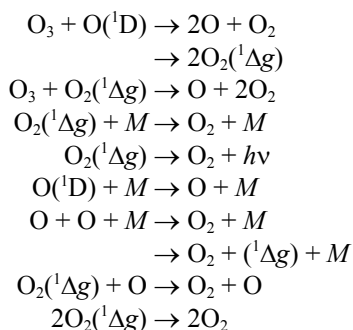
бежных странах озон включен в перечень 5 веществ, подлежащих обязательному контролю в приземном слое атмосферы. Россия к числу таких стран пока не относится.

Образование озона и других вторичных примесей в тропосфере. (Краткая история развития теории)

В своем развитии фотохимическая теория образования озона прошла несколько периодов. Вначале С. Чепмен предложил теорию образования озона в реакциях с участием частиц, содержащих только кислород [10, 11]:



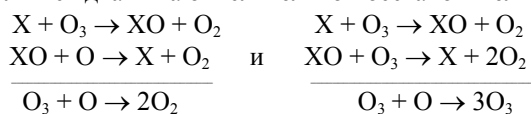
В дальнейшем к этому циклу были добавлены реакции колебательного и электронно-возбужденного состояний частиц [12]:



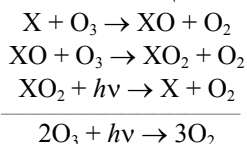
Долгое время схема реакций Чепмена была достаточной для теоретического анализа фотохимии кислорода и объяснения немногочисленных известных фактов. Появление новых экспериментальных данных выявило ее недостаточность.

Так, например, при расчете глобального образования O_3 с учетом только кислородных реакций получается огромный избыток озона [13]. Оказалось, что по реакции озона с атомарным кислородом разрушается только 20% образовавшегося O_3 , а перенос O_3 через тропопаузу составляет всего 1%. Следовательно, должны существовать дополнительные реакции, приводящие к гибели O_3 .

По мнению В.Л. Тальрозе, А.И. Поройковой, И.К. Ларина и др. [14], важными для озоносферы циклами могут являться два типа окислительно-восстановительных превращений



При этом исходное вещество X – катализатор – должно иметь фотохимическое происхождение, обусловленное первоисточником – солнечной радиацией. Сами же фотоны солнечного излучения могут участвовать в каталитическом цикле типа

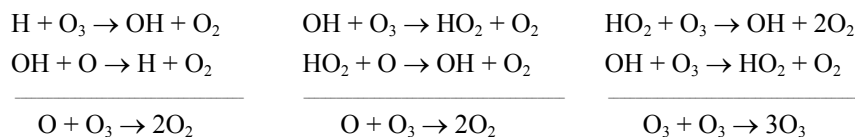


Следующим этапом в развитии фотохимической теории образования озона явилось введение в общую схему водородного (гидроксильного) цикла. История открытия этого цикла относится к 1950 г. [3], когда В.И. Красовский и Дж. Мейнел показали, что гидроксил OH является источником интенсивного инфракрасного излучения ночного неба. В том же 1950 г. Д. Бейтс и М. Николе выявили важную роль водородных составляющих H и OH как катализаторов химических реакций [15]. Источником же H и OH в атмосфере, по данным [16], может являться фотолиз H_2O с основной реакцией следующего типа:



В работе Р. Кейдла [17] было отмечено, что такие частицы могут появляться вследствие реакций $\text{O}(^1\text{D})$ с метаном, водой и водородом.

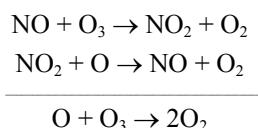
Введение в анализ Д. Хэмпсоном и В. Хантом [18, 19] гидроксильных циклов, выделенных Бейтсом и Николе:



существенно приблизило теоретически полученные модели распределения озона в атмосфере к экспериментальным. Однако многочисленные расхождения все же остались.

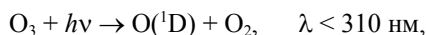
Дальнейшее продвижение теории фотохимического образования озона было обусловлено включением в нее азотных циклов.

Вначале В.Н. Конашенков [20], проанализировав основные несоответствия между теоретическими и экспериментальными данными об озоне, пришел к выводу о существовании дополнительной убыли озона в слое до 50 км за счет присутствия в атмосфере малых примесей, включая окислы азота NO , NO_2 и их реакции. Затем П. Крутцен высказал мнение, что баланс озона в атмосфере очень сильно зависит от окислов азота NO_x , образующихся за счет окисления закиси азота N_2O , выделяющейся с подстилающей поверхности [21]. Затем Х. Джонстон привлек внимание к потенциальной опасности частичного разрушения озоносферы вследствие развития сверхзвуковой авиации, загрязняющей воздух окислами азота. Так был введен в рассмотрение азотный цикл типа:

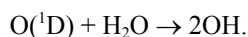


Нынешний этап развития фотохимической теории образования озона разделяется на две ветви. Первая ветвь, обусловленная появлением озоновых дыр, посвящена гибели стратосферного озона на хлорофторуглеводородах и в ходе гетерогенных реакций на частичках полярных облаков. Вторая – тропосферная фотохимия – стала быстро развиваться после того, как было высказано предположение об относительно больших концентрациях OH и HO_2 в тропосфере при солнечном свете и были впервые сформулированы механизмы окисления углеводов в присутствии NO_x с образованием озона в загрязненном воздухе [9].

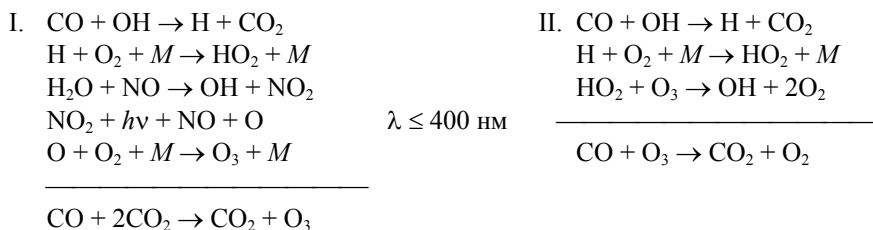
Суммируя все вышеизложенное, опираясь на один из последних обзоров П. Крутцена [23], можно следующим образом кратко обобщить современную фотохимию тропосферного озона. Началом фотохимических процессов в тропосфере является фотолиз имеющегося здесь озона



который ведет к образованию гидроксила в присутствии водяного пара,



В зависимости от концентрации в атмосфере оксида азота дальнейшее преобразование веществ, в частности CO , в соответствии с теорией цепных реакций Н.Н. Семенова [24] может пойти по двум путям:

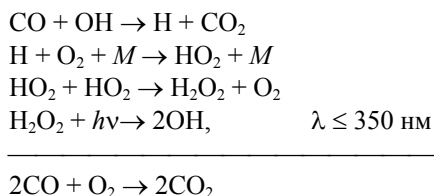


По первому циклу при $\text{NO} \geq 4 \cdot 10^{-12}$ (4 pptv) концентрация озона возрастает от 20 ppbv до 100 ppbv. Переключение на второй цикл происходит при $\text{NO} < 2 \cdot 10^{-14}$.

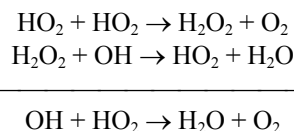
Появление дополнительного озона по первому циклу конвертирует NO в другие окислы азота:



При этом часть реакций должна идти только при наличии HO_2 , ведущего к образованию H_2O_2 , который может формироваться по следующему циклу:

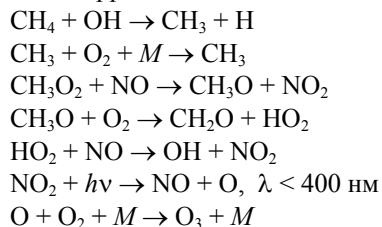


В дальнейшем H_2O_2 участвует в каталитической реакции

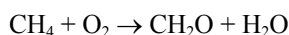
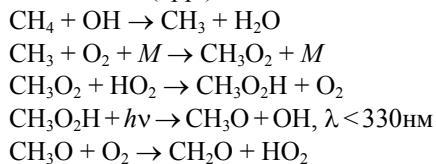


Если бы в атмосфере присутствовали только неорганические газы, то в фотохимических циклах должен бы выполняться приблизительный баланс $\text{NO} \approx \text{O}_3$. Однако выполнению этого баланса препятствует наличие в ней углеводородов естественного и антропогенного происхождения. Одним из таких наиболее контролируемых механизмов является окисление метана. Этот механизм также может ветвиться [24].

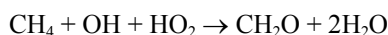
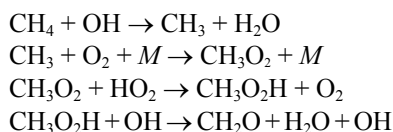
I. $\text{NO} \sim 1$ ppb



II. $\text{NO} < 4 \cdot 10^{-12}$ (4ppt)



III. $\text{NO} < 10^{-14}$

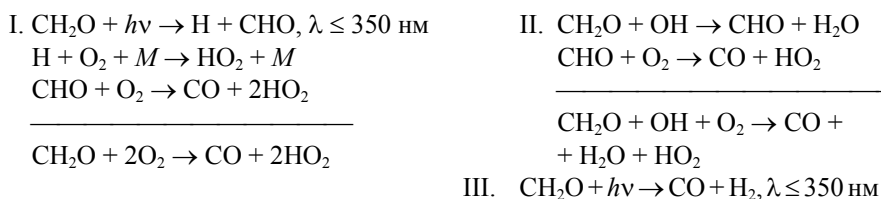


В первом механизме очень важным моментом является то, что с образованием двух молекул O_3 одновременно образуются OH , HO_2 , NO и NO_2 как катализаторы для дальнейших циклов.

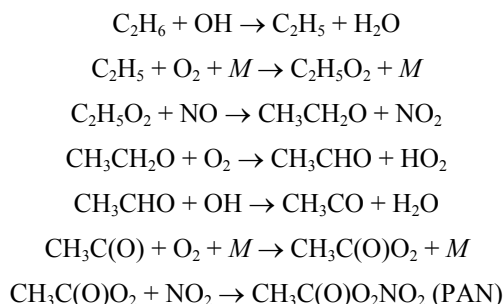
Если содержание NO в атмосфере невелико, то реакция метана идет по II типу, с образованием такого токсичного вещества, как формальдегид.

И наконец, когда концентрация NO очень мала, реализуется альтернативный механизм, в ходе которого расходуются OH и HO_2 , что обуславливает прекращение фотохимических реакций вообще.

Правда, при наличии ультрафиолетового излучения сток по третьему механизму может быть нарушен за счет окисления формальдегида с образованием 0,8 HO₂ на 1 CH₂O. Этот процесс также может ветвиться:



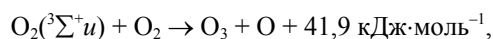
В загрязненной атмосфере фотохимия усложняется, и в ходе реакций могут образовываться промежуточные продукты. В качестве примера Крутцен приводит цикл образования пероксиацетилнитратов (PAN) при окислении этана (C₂H₆) и ацетальдеголя (CH₃CHO):



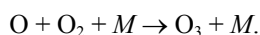
Кроме фотохимических источников озона в тропосфере есть и другие, но менее интенсивные, например, поступление озона из стратосферы в ходе динамических процессов, его образование за счет электрических явлений.

На связь озона с газовыми явлениями ученые обратили внимание еще в прошлом веке. По сложившимся представлениям [3] образование озона в тропосфере может происходить под действием электрических разрядов двух типов: тихих (коронных) и грозовых (молний).

Разряд молний создает широкий спектр электромагнитных излучений, в том числе ультрафиолетовых. Последнее при λ ≤ 250 нм может создать возбужденные молекулы кислорода в состоянии O₂(³Σ⁺u), которые далее вступают в реакцию



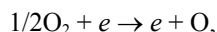
что ведет к образованию озона



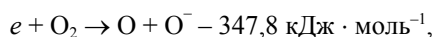
Первоначальные оценки количества озона, образующегося по этой схеме, выполненные в [25, 26], дали очень высокие значения, соизмеримые с его содержанием в атмосфере.

Однако в последующем было показано, что основным источником все-таки является тихий разряд, так как концентрация озона увеличивается задолго до грозы [27]. Увеличение напряженности электромагнитного поля в грозовых ситуациях приводит к тому, что, начиная с напряженности 8–9 В/см, создается тихий разряд у верхушек деревьев, кустов и даже былинки травы. В течение 3 ч перед грозой в приземном слое образуется в среднем 3·10⁻⁵ мкг озона в 1 с в объеме 1 л или 0,03 мкг/м³. Учитывая большую вероятность гибели озона в приземном слое, можно считать такой процесс локально значимым и не учитывать его в общем балансе тропосферного озона. Сама же схема его образования может быть следующей.

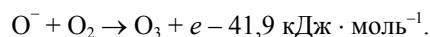
В разряде, тихом или молниевом, электроны с энергией выше 5,09 эВ могут диссоциировать молекулы кислорода



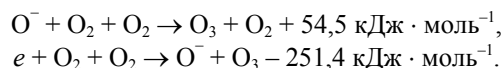
на что расходуется 109,5 кДж·моль⁻¹ энергии. После чего следует классическая реакция образования озона. При меньшей энергии электрона (3 ... 5 эВ) может происходить диссоциативное прилипание



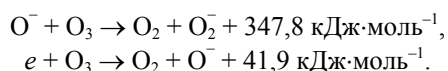
за чем должна следовать либо классическая реакция, либо реакция



Параллельно с ней могут происходить следующие процессы:



При этом и ионы атомарного кислорода и электроны могут разрушать озон с помощью реакций



В целом же эти процессы остаются лишь локально-значимыми, о чем свидетельствуют и более поздние исследования [28]. Поэтому при подсчете общего баланса озона в атмосфере они не учитываются (табл. 1, заимствована из [7]).

Таблица 1

Баланс генерации и стока озона в тропосфере (10^{10} моль·см⁻²·с⁻¹)

Процесс	Северное полушарие		Южное полушарие	
	Генерация	Сток	Генерация	Сток
Перенос из стратосферы	6,5	–	4,5	–
Фотолиз	–	– 10	–	– 7
Фотохимическое образование	29	–	15,5	–
CO	15,5	6,2	–	–
CH ₄	5,5	5,3	–	–
Углеводороды	8	4	–	–
Фотохимический сток	–	– 12	–	– 8
Сток на поверхность	–	– 13,5	–	– 5
Итого	35,5	– 35,5	20	– 20

Из табл. 1 видно, что поступление озона из стратосферы рассчитывается авторами [7] в 15–25%. Поскольку этот источник, как правило, оценивается по косвенным данным, то достоверность его интенсивности у многих ученых вызывает сомнение. В частности, А.Х. Хргиан считает, что опускание стратосферного озона вдоль изэнтропических поверхностей через плоскость фронта практически невозможно и к тому же должно сопровождаться значительным (до 40 °С) повышением температуры воздуха [2, 3]. Вопрос о повышении температуры может быть снят путем учета радиационного охлаждения [29]. Сам же процесс опускания пока никем не зафиксирован. Поэтому более предпочтительной выглядит в этом плане точка зрения Э. Рейтера [30], который отмечает, что только половина слоя озона принимает участие в таком обмене. Остальная часть зафиксирована фотохимическим равновесием.

Возвращаясь к табл. 1, отметим, что все же основная масса тропосферного озона образуется в ходе фотохимических процессов. Причем поименованные в таблице для северного полушария первоначальные примеси оказываются не только источником, но и одновременно и стоком озона. Поэтому ниже более детально рассмотрим особенности прохождения некоторых фотохимических процессов в тропосфере.

Роль гидроксила в тропосферной фотохимии

В настоящее время раздел тропосферной фотохимии, посвященный изучению роли гидроксила, очень бурно развивается. Это обусловлено его особым значением для прохождения фотохимических процессов, так как он исключительно реакционноспособный. Если обратиться к схеме [31], представленной на рис. 1, то увидим, что он взаимодействует практически со всеми веществами, находящимися в воздухе. Здесь RH – углеводороды, R – радикалы.

По данным [32], в окружающем воздухе 90% CO окисляется радикалом OH и только 10% остальными окислителями. Согласно [33] из 100% образовавшегося в атмосфере OH 70% расходуется в реакциях с CO и 30% с CH₄. Не случайно, что в [34] гидроксил назван «чистильщиком» тропосферы.

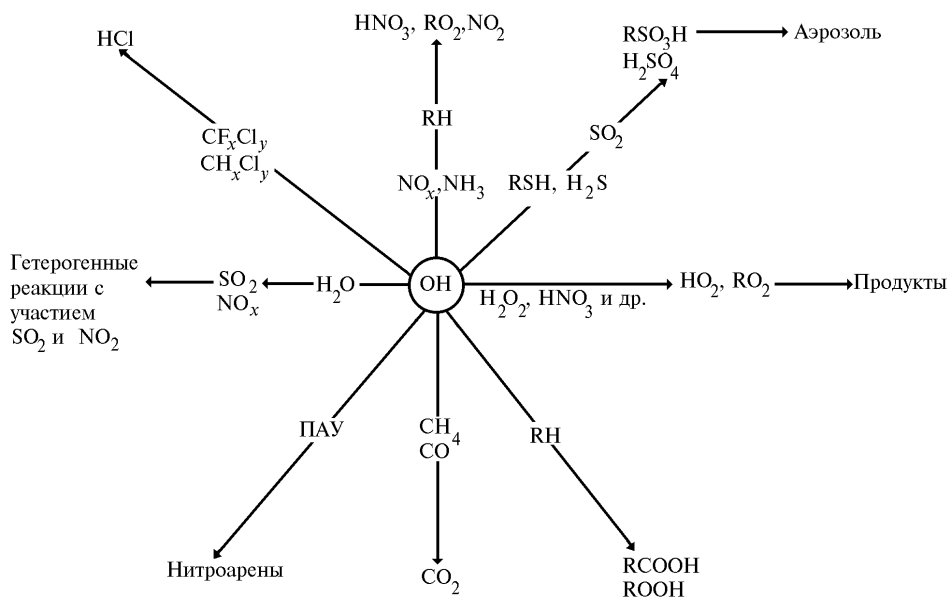
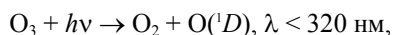
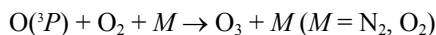
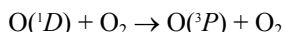
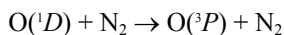


Рис. 1

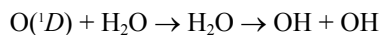
Началом цикла образования OH в тропосфере является реакция [35]



которая затем разветвляется. Приблизительно 90% $O(^1D)$ при взаимодействии с молекулами воздуха переходит в более низкое состояние ($O(^3P)$) и вновь преобразуется в озон

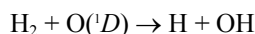
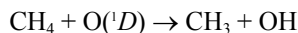


Около 10% $O(^1D)$ при нормальных условиях реагирует с водяным паром с образованием OH

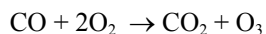
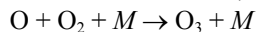
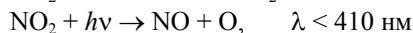
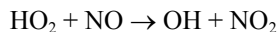
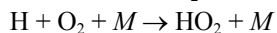
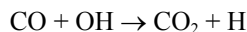


Это происходит за счет того, что константы скорости последней реакции в 10 раз больше, чем предыдущих.

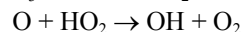
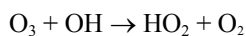
Согласно [36] образование OH возможно и в ряде реакций $O(^1D)$ с другими газами



В дальнейшем OH вступает в реакции с атмосферными примесями, образуя новые циклы. Одним из уже упомянутых является цикл окисления CO, в ходе которого вновь восстанавливается OH и образуется озон [37]:



Возникающие в ходе реакций OH и HO_2 подвергаются в тропосфере взаимопревращению в реакциях с участием кислородных составляющих [34].



Являясь сильно реакционным соединением, OH вступает во взаимодействие и с более сложными соединениями. Так, авторы [38] считают, что окисление CH₄ гидроксильным радикалом занимает центральное место во всей тропосферной фотохимии.

На рис. 2 показана упрощенная схема окисления метана. Из этой схемы следует, что при окислении одной молекулы CH₄ могут образоваться три гидроксильных радикала и четыре молекулы озона. Еще одна молекула O₃ может образоваться из CO по вышеприведенным реакциям. Таким образом, теоретически возможный выход озона составляет 5 молекул на 1 молекулу CH₄.

Эту схему можно распространить и на другие компоненты углеводородного ряда, которые присутствуют в воздухе, подверженном интенсивному антропогенному воздействию. Так, например, для окисления этана была предложена такая последовательность реакций [34]:

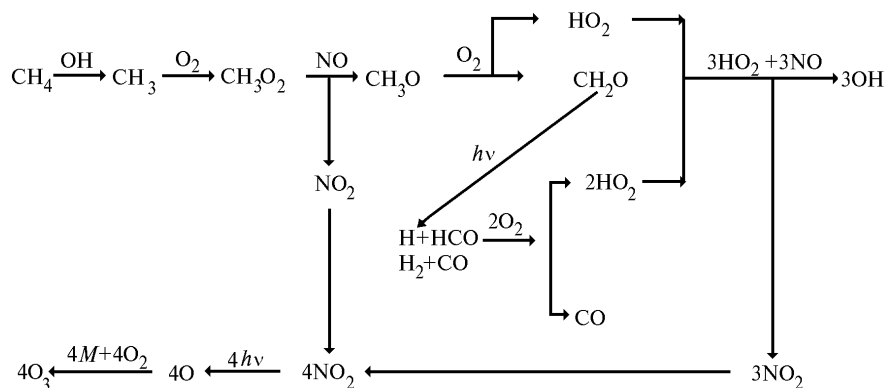
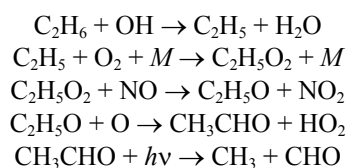
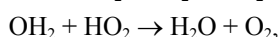
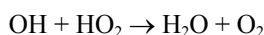
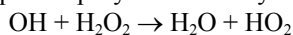


Рис. 2

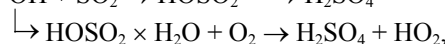
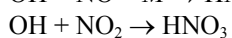
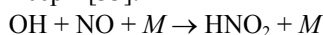


и далее по схеме окисления метана.

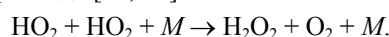
В реальной атмосфере гидроксильные радикалы не только образуются, но и гибнут. Это в основном реакции, в которых образуются молекулы H₂O [34]:



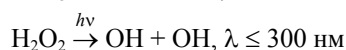
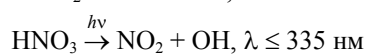
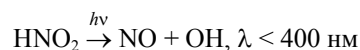
реакции с оксидами азота и серы [33]:



реакции образования гидропероксида [39, 40]:



Однако выписанные выше реакции не всегда ведут к стоку гидроксильных радикалов. Согласно [41] они могут возвратиться на повторный цикл при фотолизе продуктов по реакциям:



Таким образом, в реальной атмосфере происходят многочисленные акты взаимодействия различных химических компонентов, образующих целый ряд циклов, в которых эти же вещества могут многократно возвращаться в их начало. Наиболее образно это представлено на рис. 3, где также указаны и оценочные количества взаимодействующих веществ [35]:

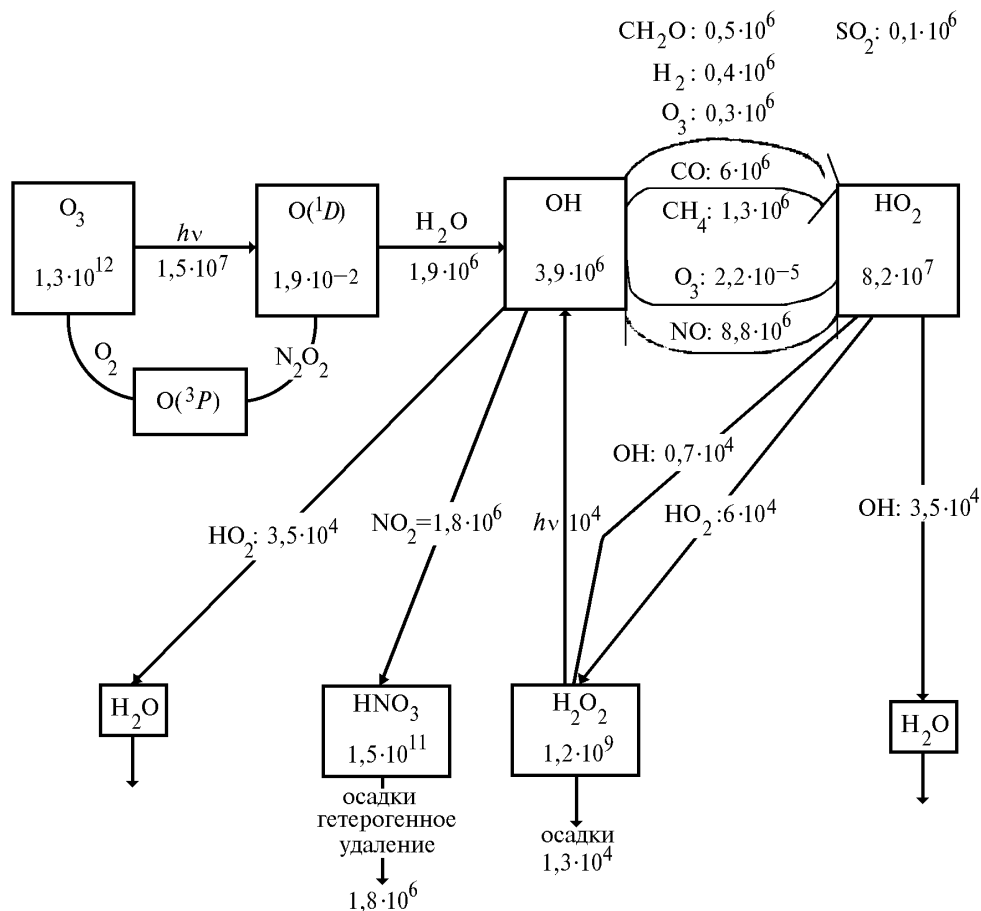


Рис. 3. Реакционные циклы OH и HO₂

Прямые измерения концентраций OH, HO и H₂O₂, выполненные в [42–44], дали следующие величины $1 \dots 7 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$, $1 \dots 2 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$ и $0,4 \dots 1,8 \text{ ppbv}$ соответственно. Это близко к результатам, представленным на рис. 3, и оценочным значениям других авторов [45, 46].

Являясь «чистильщиком» тропосферы, гидроксил OH реагирует также и с более сложными углеводородами, которые не показаны на рис. 3. По оценкам различных источников, только в воздухе лесных массивов содержится более 70 органических соединений [47]. В воздухе городов В.А. Исидоровым обнаружено более 170 органических легколетучих соединений [41]. С большинством из них зафиксировано взаимодействие OH. Обычно такие реакции не образуют циклов. В некоторых из них зафиксировано появление озона как одного из продуктов реакции. Так, в [47] приводятся данные по окислению OH: *n*-бутана, толуола, пропена, бензола; в [41] – бутана, пропана, этилена, пропилена, транс-2-бутена, β-пинена, α-пинена, 3-карена, β-феладрена, γ-терпинена, лимонена, мирцена; в [48] – изопрена; в [49] – Δ³-карена, сабинена; в [50] – камхена, терпинолена.

Естественно, что реакционная активность у перечисленных веществ и у других имеющих в тропосфере окисляющихся OH различна. В детальном исследовании, выполненном на побережье Калифорнии у поверхности земли и в нижней тропосфере с борта самолета, приводятся сведения о такой характеристике [51]. Они собраны в табл. 2.

Химическая реакционная способность углеводородов R ($\text{ppm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) относительно радикала OH

Вещество	R	Вещество	R	Вещество	R
α -Терпинен	53280	стирен	9620	<i>n</i> -нонан	1644
Мирцен	32880	4-метил-1-пентен	9500	<i>n</i> -октан	1613
Изопрен	29896	3-метил-1-бутен	9413	2-метилгептан	1573
γ -Терпинен	26048	1-пентен	8880	3-метилгексан	1543
2-Метил-2-бутан	25722	1-гексен	8633	циклопентан	1539
<i>транс</i> -2-Бутен	23569	1,3,5-триметилбензин	7893	3,3-диметилбутан	1529
α -Лимонен	22200	α -пинен	7874	<i>n</i> -гептан	1522
2-Метил-2-пентен	21953	этилен	6320	3-метилпентан	1381
<i>транс</i> -3-Метил-2-Пентен	21707	1, 2, 4-триметилбензин	5427	<i>n</i> -гексан	1376
<i>цис</i> -2-Бутен	20757	<i>m</i> -ксилол	4533	2-метилпентан	1357
Терпинолен	20000	<i>p</i> -ксилол	2812	этилбензин	1314
<i>транс</i> -2-Пентен	19832	<i>o</i> -ксилол	2720	толуол	1309
Циклопентан	19832	этилциклогексан	2405	<i>n</i> -пентан	1202
<i>цис</i> -2-Пентен	19241	метилциклопентан	2319	<i>i</i> -пентан	1154
<i>i</i> -Бутен	19018	метилциклогексан	2178	<i>s</i> -бутилбензин	1036
2-Метил-1-пентен	18000	2, 3, 4-триметилпентан	2035	<i>n</i> -пропилбензин	970
2-Метил-1-бутен	17760	1-этилтолуол	1973	<i>n</i> -бутан	936
<i>транс</i> -2-Гексен	16580	2-этилтолуол	1973	2, 2, 3-триметил-пентан	900
<i>цис</i> -2-Гексен	16000	циклогексан	1820	<i>i</i> -бутан	877
Пропен	12975	2, 3-диметилгексан	1813	2, 2-диметилбутан	641
Δ^3 -Карен	12876	2,3-диметилпентан	1755	пропан	582
1-Бутен	11618	3-этилгексан	1740	ацетилен	577
β -Пинен	11574	2, 4-диметилгексан	1721	бензин	316
				этан	241

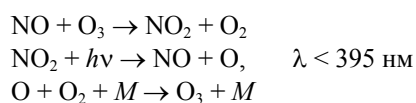
Выше уже отмечалось, что при окислении высших углеводородов в составе продуктов реакций может образовываться и озон. В работе [52] приводятся сведения о числе молекул озона, образовавшихся на одном атоме гидроксила для некоторых газов в воздухе урбанизированных районов:

этилен – 0,95	<i>i</i> -бутан – 0,48	<i>i</i> -пентан – 0,34
пропен – 0,85	<i>o</i> -ксилол – 0,46	этил-бензин – 0,19
изопрен – 0,70	СО – 0,45	циклогексан – 0,19
этан – 0,61	пропан – 0,34	толуол – 0,17
изобутан – 0,50	<i>n</i> -бутан – 0,34	бензин – 0,11

Таким образом, не будучи нормированным экологическими требованиями, гидроксил OH и его производные играют основную роль в образовании циклов фотохимических реакций, в которых образуются озон и вторичные примеси.

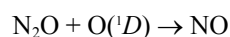
Роль оксидов азота в фотохимических реакциях

Основная роль оксидов азота в тропосферной химии сводится к тому, что в дневное время в большинстве случаев устанавливается фотохимическое равновесие между NO, NO₂ и O₃ [53, 54]:



Источниками оксидов азота в атмосфере являются испарения с подстилающей поверхности или антропогенная деятельность [55, 56]. При этом в воздухе они могут находиться в нескольких формах: N₂O, NO, N₂O₃, NO₂, N₂O₄, NO₃ и N₂O₅. Из них NO, NO₂ и NO₃ являются свободными радикалами [57].

Многими авторами считается, что основным источником оксидов азота является оксид N₂O, образующийся в ходе естественных биологических процессов, который по реакции

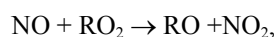
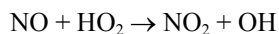
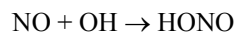


переводится в NO с дальнейшим участием в фотохимических циклах. Другие более экзотические случаи появления N₂O в атмосфере рассмотрены в [58]. Однако они малозначимы для природных условий.

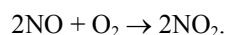
Кроме N_2O с подстилающей поверхности испаряется и NO , правда в значительно меньших количествах, чем N_2O [55]. Другим источником появления NO в атмосфере являются процессы горения [57], в которых оксид образуется по схеме:



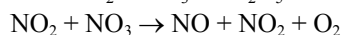
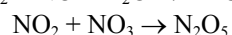
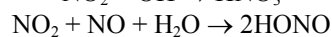
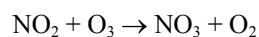
В тропосфере NO переводится в NO_2 озоном или в следующих реакциях [59]:



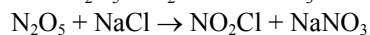
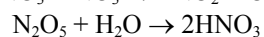
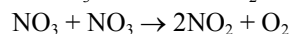
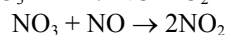
где R – органический радикал. При концентрациях $NO > 1$ ppm возможна реакция



Образовавшийся диоксид азота либо подвергается фотолизу, по приведенной выше реакции, с возможностью генерации озона, либо вступает в дальнейшие реакции [60–62]:



Некоторые продукты этого цикла также вступают в реакции [63, 64]

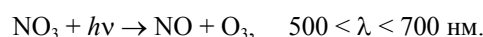


Не все образовавшиеся продукты бывают устойчивыми. В реальной тропосфере они подвергаются фотолизу или термическому разложению.

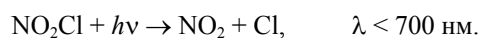
Молекула N_2O_5 является неустойчивой и распадается по уравнению [60]



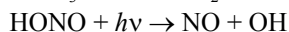
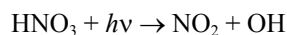
Восстановленная молекула NO_3 в дневное время может быть подвержена фотолизу



В результате фотолиза освобождается и атом Cl [64]



В дневное время могут подвергаться фотолизу азотная и азотистая кислоты [65]:



Ввиду того что скорости перечисленных реакций в дневное и ночное время разные, так же как и концентрации отдельных компонент, в [62] составлена схема, дающая общее представление об основных и второстепенных реакциях между оксидами азота. Она представлена на рис. 4.

Оксиды азота подобно гидроксилу взаимодействуют и с органическими веществами. Однако в отличие от гидроксила, который «чистит» тропосферу, азотные соединения образуют вторичные, более токсичные вещества.

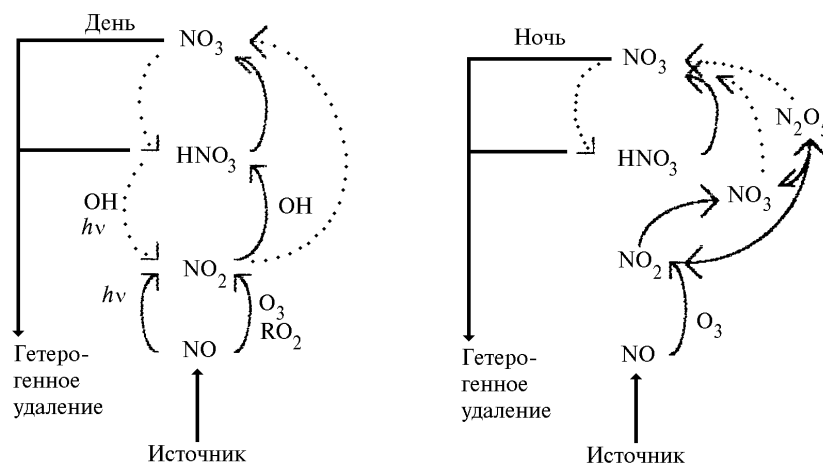


Рис. 4

В [16] приводятся сведения о нескольких таких механизмах:



где PAN – пероксиацетилнитраты; NRAT – алкилнитраты; NPHN – нитрофенолы.

Судя по данным [66], процессы генерации сложных оксидантов проходят параллельно с образованием озона, так как имеют близкий временной ход. По-видимому, высокие концентрации озона поэтому и сопровождаются дымкой фотохимического происхождения.

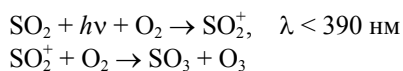
По данным [67], характер реакции оксидов с углеводородами существенно зависит от типа углеводородов, так как выход PAN может изменяться от нескольких до десятков процентов.

Ле Брас и Полуэт в своих исследованиях выяснили, что оксиды азота участвуют также в окислении диметилсульфатов, алкенов, летучих углеводородов [68, 69], причем не только в дневное время.

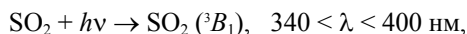
Таким образом, оксиды азота играют активную роль в фотохимии тропосферы, являясь, в зависимости от концентрации, переключателем ветвей цепных реакций.

Другие фотохимические источники озона

Как известно, в тропосфере, даже фоновой, имеется определенное количество диоксида серы. Дж. Брикард указывает на следующий возможный механизм генерации озона в ходе фотохимического окисления этого газа [70]:



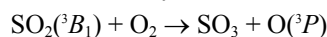
Подобный же механизм описан и в [71]. Начинается он с перевода молекул SO_2 в активное состояние по реакции



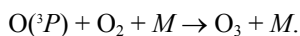
который затем взаимодействует с O_2SO_4 :



или

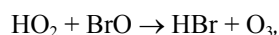


с дальнейшим образованием озона



По-видимому, механизмы окисления диоксида серы не являются эффективными для тропосферы, так как каких-нибудь оценок по их значимости в литературе обнаружить не удалось. Также не проявились существенно эти механизмы в целом ряде экспериментов.

Большое число работ посвящено исследованию возможной роли галогенов в разрушении озона в стратосфере в связи с образованием озоновых дыр. В ряде работ при этом получено, что в условиях, близких к тропосферным, в ходе реакций с соединениями брома может образовываться озон. Так, в [72] приводится реакция



которая проходит при комнатной температуре.

Авторы [73] исследовали окисление этилена и ацетилен в присутствии оксидов брома. Оказалось, что после ряда цепных реакций наряду с органическими продуктами образуются OH и O_3 . Проведенные в Алерте измерения показали, что C_2H_2 , C_2H_4 и O_3 имеют синхронный ход. Это может указывать на значимость такого механизма для загрязненной тропосферы.

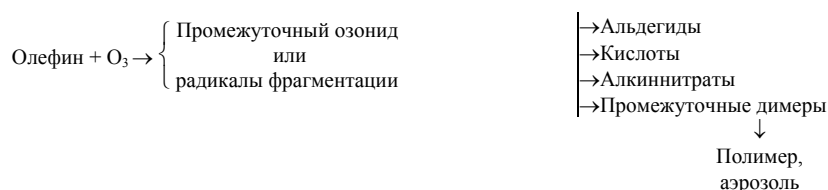
Стоки озона и озонобразующих газов

Фотохимическая природа тропосферного озона предполагает не только многочисленные акты образования, но и гибель его молекул. В результате чего наступает баланс концентрации в том или ином месте. Сама же величина концентрации определяется содержанием образующих озон газов, интенсивностью солнечной радиации и наличием веществ-деструкторов озона. По сложившимся к настоящему времени представлениям сток в тропосфере происходит на подстилающей поверхности и непосредственно в атмосфере за счет фотолиза и взаимодействия с газами и аэрозолями.

Обычно сток озона на подстилающей поверхности оценивают либо с помощью специальных камер [74], либо по градиентной методике [75, 76]. По обобщенным данным [3], значения потока озона, направленного к поверхности, могут меняться в пределах двух порядков: от $10^{10} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ для морской воды до $10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ для кустов можжевельника.

Выше уже рассматривался механизм фотолиза и его деструкция при взаимодействии с основными тропосферными газами. Поэтому останавливаться повторно на них нецелесообразно.

Исследования ряда авторов показали [41, 47, 77], что накопление озона зависит от соотношения начальных концентраций органических соединений – предшественников пероксидных радикалов и оксидов азота. При малой величине этого отношения скорость конверсии NO в NO_2 мала и оксид азота включается в процесс разрушения озона. При очень высоком отношении озон также не будет накапливаться по двум причинам: из-за взаимодействия NO_2 с органическими радикалами и из-за реакции образовавшегося O_3 с углеводородами. Причем реакции O_3 с углеводородами обычно ведут к образованию аэрозоля, который сам является активным источником деструкции озона [78–81]. По данным [82], в субмикронной фракции атмосферного аэрозоля органический компонент составляет около 30%. Общая схема взаимодействия озона с углеводородами, на примере олефина, приведена в [81]:



Выполненные исследования химической активности углеводородов по отношению к O_3 показали большой разброс значений. По данным [41] составлена табл. 3, в которой приведены константы скоростей реакций ряда терпенов с озоном.

Таблица 3

Углеводород	k, O_3 $\text{см}^3/\text{мол} \cdot \text{с}$	Углеводород	k, O_3 $\text{см}^3/\text{мол} \cdot \text{с}$
Изопрен	$1,2 \cdot 10^{-17}$	лимонен	$6,5 \cdot 10^{-16}$
β -Пинен	$3,6 \cdot 10^{-17}$	мирцен	$1,3 \cdot 10^{-15}$
α -Пинен	$1,4 \cdot 10^{-16}$	оцимен	$2,0 \cdot 10^{-15}$
3-Карен	$1,2 \cdot 10^{-16}$	терпинолен	$1,0 \cdot 10^{-14}$
β -Феландрен	$1,8 \cdot 10^{-16}$	α -феландрен	$8,9 \cdot 10^{-14}$
γ -Терпинен	$2,4 \cdot 10^{-16}$	α -терпинен	$8,9 \cdot 10^{-14}$

Из этой таблицы следует, что константы скоростей присоединения озона β -пиненом и α -терпиненом отличаются больше чем в 2000 раз. Следовательно, даже в фоновых районах, но с разным составом растительности, можно ожидать как очень больших концентраций озона, так и его полной деструкции.

Большая роль углеводородных соединений в образовании фотохимического смога, особенно в крупных городах, привела к идее ингибирования смогообразующих веществ. Для этого предлагалось вводить в атмосферу диэтилгидроксиламин (ДЭГА) [83, 84]. Лабораторные эксперименты показали эффективность такого механизма. Однако из-за неопределенности экологических последствий природных экспериментов не проводилось.

Одной из малоизученных сторон деструкции озона является его сток на тропосферном аэрозоле. К настоящему времени установлено, что интенсивность стока зависит от присутствия в составе частиц некоторых химических веществ.

Так, в ряде работ показано [85–87], что присутствие в составе частиц ионов брома приводит к его деструкции. Лабораторное определение коэффициентов гибели озона на некоторых веществах, моделирующих естественные твердые аэрозольные частицы, приводит к выводу, что Al_2O_3 может эффективно способствовать гетерогенному развалу молекул озона [88, 89]. В работе А. Маренцо [90] приводится доказательство гибели озона на водяных каплях. Ряд авторов указывает, что сток озона осуществляется на мелкодисперсной фракции аэрозоля [91, 92]. Важно отметить, что проблема аэрозольно-газовых связей относительно молода, так как до работы А. Питтока [93] сток озона на атмосферном аэрозоле предполагался пренебрежительно малым. В заключение нужно отметить, что одновременно с озоном, по данным [94], на аэрозольных частицах погибают и молекулы OH и HO_2 , которые играют определяющую роль в существовании фотохимических озonoобразующих циклов в нижней тропосфере.

Энергетическое обеспечение фотохимических реакций в тропосфере

При описании процессов активации молекул газов и их фотолизе в целом ряде случаев указывался спектральный диапазон излучения, при котором эти механизмы происходят. Для большинства реакций это ультрафиолетовое излучение с $\lambda \leq 400$ нм. Поскольку атмосферный воздух является сильно поглощающей средой, возникает закономерный вопрос, а будут ли обеспечены в нижней тропосфере условия прохождения фотохимических процессов по вышеприведенным схемам.

Как известно [94], скорость фотолиза газов в атмосфере определяется сверткой вида

$$j_{A \rightarrow B} = \int_{\Delta\lambda} \sigma_{\lambda}^A q_{\lambda}^{A \rightarrow B} F_{\lambda} d_{\lambda} (d\lambda),$$

где $\Delta\lambda$ – спектральный интервал фотодиссоциации; σ_{λ}^A – сечение поглощения газа A на длине волны λ ; $q_{\lambda}^{A \rightarrow B}$ – квантовый выход реакции; F_{λ} – монохроматический поток излучения.

На рис. 5, заимствованном из [35], показаны интенсивность потоков излучения на верхней границе атмосферы и вблизи подстилающей поверхности, а также сечения поглощения кислорода и озона. Видно, что в нижней тропосфере имеются все условия для фотодиссоциации озона как начальной стадии фотохимических процессов.

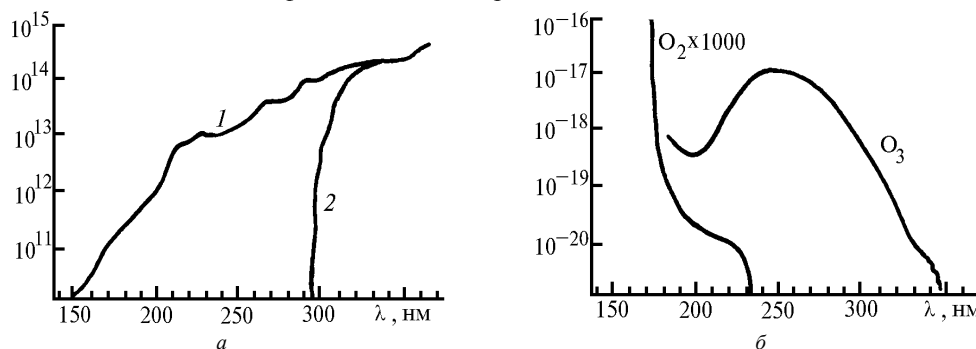


Рис. 5. Поток фотонов ($cm^2 \cdot s^{-1} \cdot nm^{-1}$) на верхней границе атмосферы (1) и у поверхности земли (2) – а; сечение поглощения (cm^2) кислорода и озона – б

ALK2 – алкены из восьми молекул углерода; ARO-1 представляли все ароматические соединения и включали в основном толуолы; ARO2 – ароматические, преимущественно ксилолы; алкены OLE1 – олефины с 4 молекулами углерода; OLE2 – алкены с 5 молекулами. Алкены биологического происхождения и изопрен попали в группу OLE3, которая состояла в основном из углеводородов с 7 молекулами углерода. Карбонилы представлены формальдегидом (H_2CO), ацетальдегидом (C_2H_4O), пропиональдегидом (RCHO) и метил-этил-кетон (MEK). В расчетах также учитывались индивидуальные примеси, такие как оксид углерода, метан и этан. Результаты расчетов по этой модели представлены на рис. 7.

Из рис. 7 видно, что основной вклад в образование озона в тропосфере вносят углеводородные соединения: ALK1, ALK2, ARO2, OLE1 и этан. Вклад всех остальных – менее половины. Не случайно, что максимум концентрации озона наблюдается в тропосфере весной, когда растительностью генерируется большое количество терпенов.

Рис. 8 дает представление о роли оксидов азота в образовании озона при тех же исходных углеводородах. Видно, что имеется оптимальное соотношение RH/NO_x , при которых генерация озона максимальна. Это подтверждает вывод [77] о том, что генерации озона не будет, когда концентрация оксидов либо мала, либо велика, то есть подчеркивает их переключающую роль в цепных реакциях.

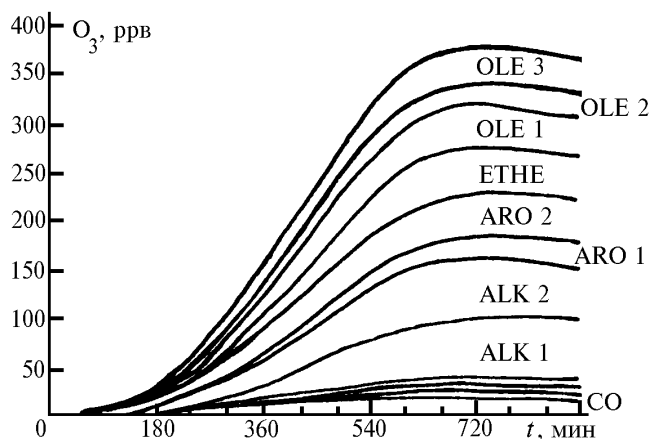


Рис. 7. Образование озона в зависимости от природы углеводородов при соотношении $RH/NO_x = 8,2$

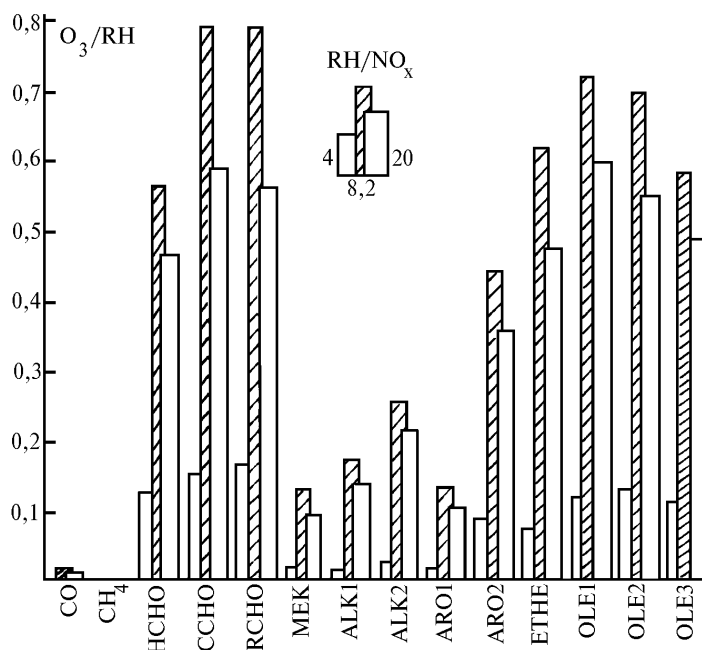


Рис. 8. Образование озона из углеводородов при разной концентрации оксидов азота

В заключение этого раздела напомним, что данные рис. 7 и 8 являются результатом теоретического расчета, дающего представление о вкладе различных веществ в общий баланс озона. Однако полного эксперимента, который бы учитывал все факторы, насколько из литературы известно автору, до сих пор не проведено, хотя в цитированных ранее литературных источниках исследование озonoобразующих способностей отдельных веществ проводилось.

Некоторые данные по пространственно-временной изменчивости тропосферного озона

Несмотря на длительную историю исследования атмосферного озона, данные о его пространственно-временной изменчивости в тропосфере весьма неполны. В настоящее время более или менее подробно изучены его характеристики в стратосфере и в приземном слое. Поэтому здесь кратко остановимся на динамике озона в нижней атмосфере.

Материалом для анализа послужили результаты зондирования атмосферы с помощью самолета-лаборатории Ил-14 [100], Ан-30 [101] и данные измерений в приземном слое воздуха на TOR-станции [102].

Вначале рассмотрим, где (по высоте) и как (по пространству) происходит генерация тропосферного озона. Для этого обратимся к рис. 9, на котором приведены вертикальные профили концентрации озона, измеренные при широтном и меридиональном зондировании атмосферы, выполненные в течение одних суток. Кривые 1, 2, 3 получены при перелете Томск – Уфа – Донецк 5–6 февраля 1989 г. Профили 4, 5, 6 – при перелете Томск – Балхаш – Нижневартовск 23–24 марта 1989 г.

Из рис. 9 видно, что в обоих случаях генерация озона происходит в основном в пограничном слое атмосферы ($H = 1200$ м). Выше пограничного слоя вертикальные профили озона подобны. Особенно это четко проявляется в феврале. С учетом того что расстояние между Томском (86° в.д.) и Донецком (38° в.д.) составляет 48° долготы, а кривые в свободной атмосфере практически совпадают, так же как и в районе г. Уфа, можно сделать вывод, что генерация озона происходит исключительно в пограничном слое. В марте, хотя концентрация озона в целом повышается, тенденции сохраняются: генерация в пограничном слое и подобие профилей в свободной атмосфере. Вместе с тем если широтный ход не выявляет различий выше пограничного слоя в разных регионах, то меридиональный такой близости не показывает. Так, над Балхашом (46° с.ш.) концентрация озона в свободной атмосфере заметно ниже, чем над Томском (58° с.ш.) и Нижневартовском (61° с.ш.). Следовательно, образование озона, независимо о географического положения, происходит в пограничном слое, а затем он поступает в вышележащие слои. Последнее можно оценить по сравнению профилей в феврале и марте. Географическое же положение места сказывается больше на меридиональном разрезе, чем на широтном.

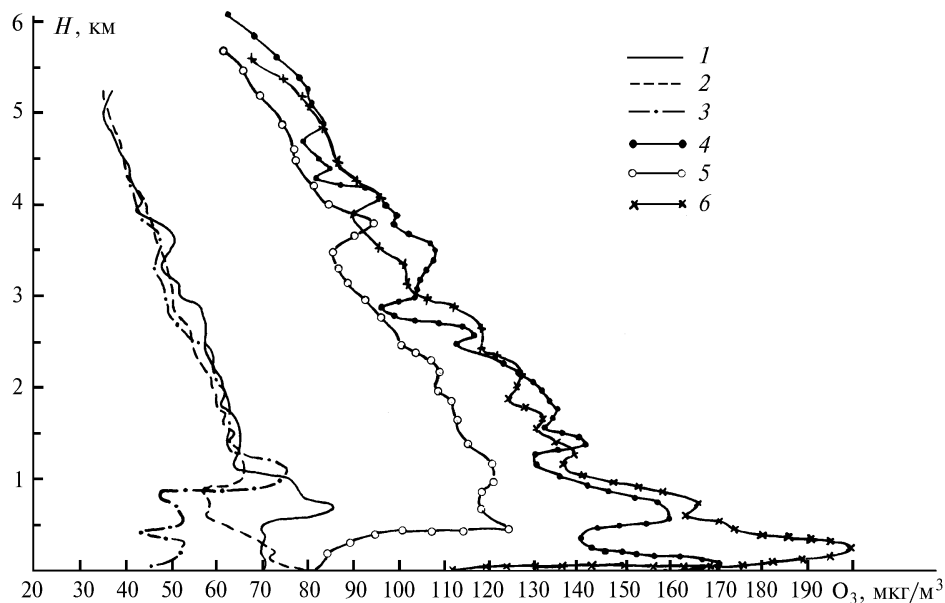


Рис. 9. Вертикальное распределение озона над городами: 1 – Томск, 05.02.1989; 2 – Уфа, 05.02.1989; 3 – Донецк, 06.02.1989; 4 – Томск, 23.03.1989; 5 – Балхаш, 23.03.1989; 6 – Нижневартовск, 24.03.1989

Имеются свои особенности и в генерации озона внутри пограничного слоя. Она наибольшая не у поверхности земли, а во внутреннем слое перемешивания [103]. Учитывая интенсивный сток озона на подстилающую поверхность, такой результат, по-видимому, закономерен.

Данные за февраль и март выбраны из общего массива не случайно. Именно в этот период начинается интенсивное озонобразование за счет действия природных факторов [104]. В частности, в воздушный бассейн поступает большое количество фитонцидов, содержащих углеводороды – основу для образования озона [105–108]. Кроме того, подстилающая поверхность освобождается от снежного покрова, что благоприятствует росту поступления оксидов азота в атмосферу [109–112]. Увеличивается также и приток солнечной радиации. Результаты работ [104–112] позволяют предполагать, что образование озона должно быть тем больше, чем интенсивнее генерация исходных компонент.

Данные рис. 9 подтверждают такое предположение. Видно, что в пограничном слое концентрация озона в несколько раз выше в лесных районах (Томск, Нижневартовск), чем в степных (Донецк) или пустынных (Балхаш). Район г. Уфа, расположенный на юге Урала, занимает промежуточное положение.

Следующий вопрос, на который нужно обратить внимание, – это скорость, с какой восстанавливается фотохимическое равновесие при генерации озона. Для этого воспользуемся данными, полученными при самолетном зондировании, над таким экологически неблагоприятным городом, как Комсомольск-на-Амуре. Выбросы предприятий города приводят к тому, что здесь почти постоянно присутствует фотохимический смог разной степени интенсивности [113]. Причем образование озона происходит и зимой.

Для анализа выбраны два периода – летний и зимний, когда проходили атмосферные фронты, полностью очищающие воздушный бассейн города от примесей. На рис. 10 вертикальные профили 1 и 4 показывают исходное распределение озона, установившееся в ходе фотохимических процессов. Профили 2 и 5 получены сразу же после прохождения атмосферных фронтов. И наконец, кривые 3 и 6 представляют распределение концентрации озона над городом через сутки после прохождения фронтов. Из сравнения этих кривых видно, что концентрация озона восстанавливается в течение суток. То есть фотохимические процессы, при наличии источников озонобразующих веществ, за несколько часов (ночь необходимо исключить) генерируют количество озона, которое является оптимальным для этого периода в конкретных физико-географических условиях.

Из рис. 10 видно, что генерация озона происходит только в слое перемешивания и по всей его толщине. При увеличении его высоты абсолютное значение концентрации уменьшается, хотя общее содержание остается приблизительно одинаковым. Это во-видимому, является отражением постоянства интенсивности антропогенных источников озонобразующих веществ, имеющихся в городе. На их антропогенный характер в первую очередь указывает генерация озона в зимнее время, когда природные источники практически не действуют [104].

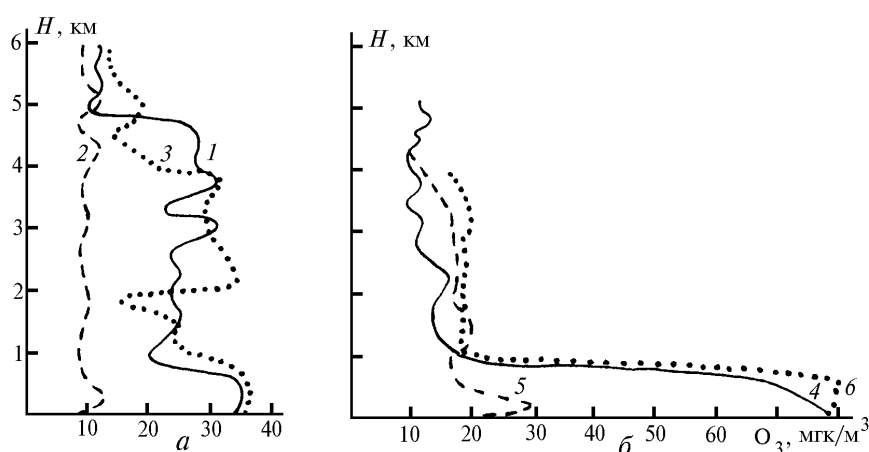


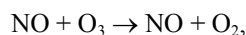
Рис. 10. Вертикальное распределение озона над г. Комсомольском-на-Амуре: а – летом: 1 – 20.06.1990, 2 – 28.06.1990, 3 – 29.06.1990; б – зимой: 4 – 12.12.1990, 5 – 18.12.1990, 6 – 19.12.1990

У этого явления – образование озона во внутреннем слое перемешивания – есть продолжение, которое имеет отрицательное значение для биосферы, особенно в городах. Оно заклю-

чается в том, что в ночное время, когда существенно уменьшается турбулентное перемешивание, происходит оседание озона к поверхности земли. Такое оседание зафиксировано в Хабаровске и Комсомольске-на-Амуре [113] и выражается в появлении ночного максимума концентрации, то есть в период, когда фотохимические процессы не происходят и генерации озона не может быть. О наличии ночного максимума сообщается также в [114]. Возможные последствия воздействия озона на биосферу обсуждались выше, во введении.

В ходе самолетного зондирования воздушных бассейнов ряда городов, наряду с генерацией озона из выбросов антропогенных источников (Хабаровск, Комсомольск-на-Амуре), были обнаружены случаи, когда при наличии всех необходимых условий для прохождения фотохимических процессов (см. брутто-уравнение) образование озона не наблюдалось. Этот факт поясняется на примере рис. 11, который представляет вертикальное распределение газов над г. Нижнеартовском в августе 1991 г. в дневное время.

Из этого рисунка следует, что на высоте 400 м, где максимальна концентрация углеводородов, NO и CO, содержание озона уменьшается до нуля (порог регистрации 1 мкг/м³). Понижена его концентрация и у поверхности земли. Вместе с этим в противофазе к озону находится вертикальное распределение NO₂, что, возможно, отражает его гибель по реакции:



а так как концентрация NO заметно больше, чем O₃, то это приводит к его полному расходу.

Возможно и другое объяснение уменьшения концентрации озона. При анализе его взаимодействия с тяжелыми углеводородами отмечалось, что его реакционная способность изменяется более, чем в 2000 раз. В районе г. Нижнеартовска в период эксперимента действовало большое количество факелов, в которых сжигался природный газ. Можно предположить, что при сжигании газа в атмосферу поступает значительное количество углеводородов, приводящих к деструкции озона. В качестве подтверждения такой возможности приведем рис. 12 из [115], который демонстрирует преобразование исходных углеводородов топлива в процессе сгорания, а также их относительный состав, фиксируемый в воздухе. Согласно же [41, 99], выход или сток озона при его взаимодействии с углеводородами существенно зависит от их вида.

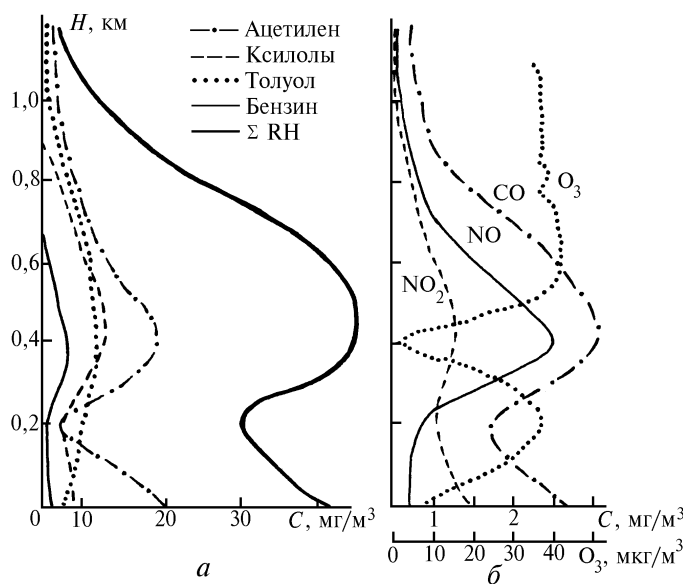


Рис. 11. Вертикальное распределение газов над г. Нижнеартовском (среднее) в августе 1991 г.

Начиная с сентября 1989 года в ИОА СО РАН был организован мониторинг озона в приземном слое, который затем продолжен на TOR-станции [102]. Ведется он и в настоящее время. В качестве основного измерительного средства используются озонметры 3-02П, которые периодически поверяются с помощью генератора озона ГС-2.

Измерения первых четырех лет (рис. 13) выявили существенный рост концентрации озона, который также отмечается многими авторами [4, 7, 116]. Однако в последующие годы среднегодовое содержание озона уменьшилось почти до исходных значений. При этом ни место измерений, ни окружающая среда не изменились. Поверка озонметров не выявила нару-

шений их метрологических характеристик. Поэтому природа такого поведения озона в приземном слое в районе г. Томска пока не ясна.

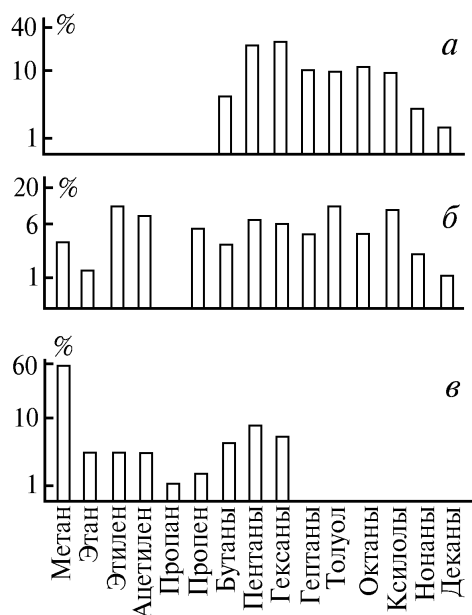


Рис. 12. Процентный состав (по массе) различных углеводородов в топливе (а), в автомобильных выбросах (б) и в городском воздухе (в)

Возможны две причины такого межгодового хода концентрации озона. Первая заключается в том, что он отражает естественные атмосферные процессы, которые подвержены многолетним трендам [116]. Вторая – в уменьшении антропогенного вклада за счет снижения промышленной деятельности в последние годы, который в 1993 г. достигал 70% от общей концентрации озона [117].

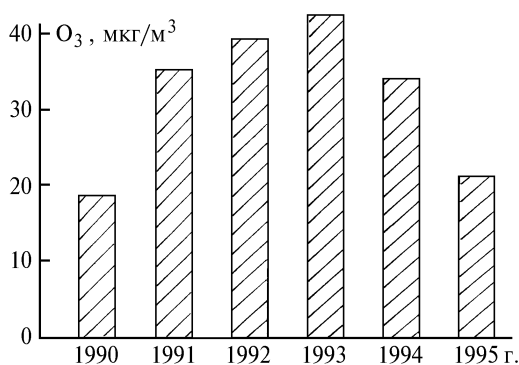


Рис. 13. Среднегодовая концентрация озона в г. Томске

Неоднозначным оказался и годовой ход концентрации озона в разные годы (рис. 14). Так, большинство авторов указывают, что он должен иметь четко выраженную годовую амплитуду с максимумом в весеннее время, обусловленным жизнедеятельностью растений [118–120].

Из рис. 14 видно, что такая картина наблюдалась в 1991 и 1992 гг. В 1993 и 1994 гг. годовой ход концентрации озона имел два почти равнозначных максимума. В 1995 г. максимум вообще наступил в середине лета.

Отмеченные различия можно объяснить отчасти изменчивостью климатических характеристик г. Томска [121]. В основном же они обусловлены общециркуляционными условиями. Дело в том, что в весенний период происходит скачкообразное перемещение планетарной высотной фронтальной зоны из южных районов Западной Сибири на побережье Ледовитого океана [122, 123]. Следовательно, резко изменяется и характер погоды, которая в значительной степени определяет скорость генерации озона [2, 3, 41].

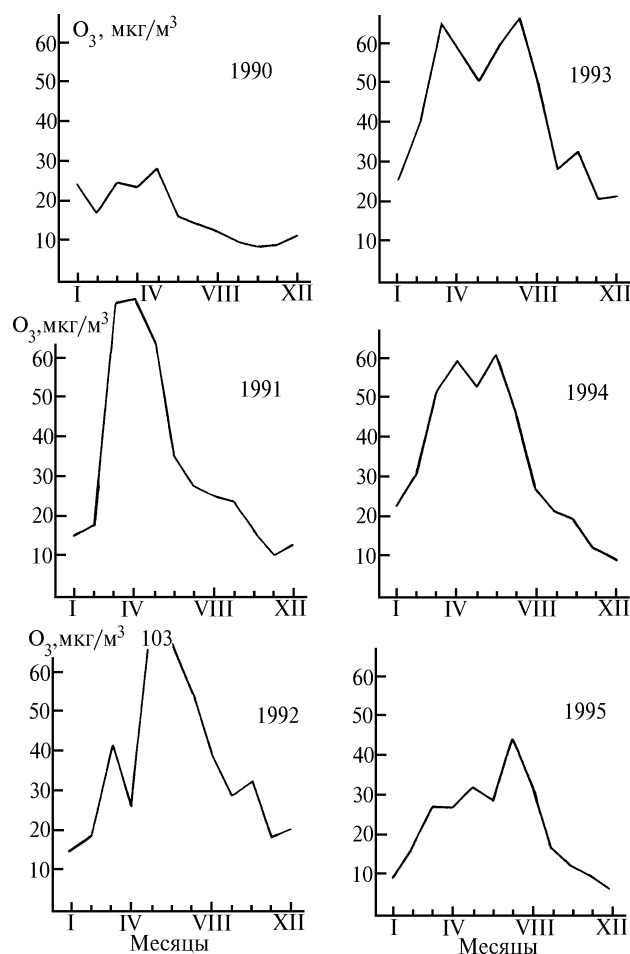


Рис. 14. Годовой ход озона в приземном слое атмосферы в г. Томске

Одним из стоковых механизмов может быть взаимодействие озона с аэрозолем. Однако взаимосвязь этих компонентов воздуха исследована недостаточно. Введение в эксплуатацию TOR-станции, на которой также измеряется и дисперсный состав аэрозоля, позволяет обратиться к этой проблеме.

Таблица 4

Коэффициент корреляции между озоном и аэрозолем

Размер частиц	$d = 0,4$ мкм	$d = 0,6$ мкм	$d = 0,8$ мкм	$d = 1,0$ мкм	$d = 1,5$ мкм	$d = 2,0$ мкм
Зима ($n > 2800$)	-0,436	-0,230	-0,141	-0,088	0,331	0,331
Лето ($n > 3500$)	0,221	0,190	0,156	-0,057	0,018	-0,053

Из табл. 4 видно, что взаимосвязь озона и аэрозоля в районе г. Томска имеет прямо противоположный характер в теплое и холодное время года. Напомним, что при такой выборке значимым по критерию 0,9995 будет коэффициент корреляции, равный 0,1038 [124]. В зимнее время происходит сток озона на субмикронной фракции аэрозоля (коэффициенты отрицательны). Высокую положительную корреляцию со среднedisперсной фракцией в этот период можно объяснить приходом более теплых воздушных масс, обогащенных «старым» аэрозолем [125, 126]. В летнее время генерация озона и аэрозоля происходит синхронно, что находит отражение в значимых положительных коэффициентах корреляции в субмикронной части спектра частиц. Взаимосвязь озона со среднedisперсной фракцией значима лишь на уровне 0,95, что возможно, отражает процессы старения частиц аэрозоля в ходе фотохимических процессов.

В заключение отметим, что целью настоящей статьи является не всеобъемлющее описание проблемы тропосферного озона. Это, скорее, своеобразный путеводитель для начинающих входить в данную область, так как она базируется на стыке нескольких дисциплин: физи-

ки, химии и метеорологии, требующих соответствующего объема знаний. По этому направлению опубликована не одна сотня работ, в которых авторы, занимаясь отдельным узким вопросом, излагали часть общей проблемы, исходя из своего собственного ее понимания, преувеличивая или преуменьшая в ряде случаев значимость отдельных факторов или циклов. В результате при первоначальном знакомстве с литературой создается ощущение, что в атмосфере чуть ли не все вещества могут взаимодействовать друг с другом, образуя бесконечные циклы. Поскольку фотохимическая теория еще развивается и многие ее положения требуют экспериментальной проверки, данную работу ни в коем случае нельзя считать завершающей. Многие аспекты фотохимического образования озона в тропосфере в ней лишь затронуты или даны тезисно.

1. Schonbein Ch. F. // *Compt. Rendus*. 1840. V. 10. N 17. P. 706.
2. Хргиан А. Х. Физика атмосферного озона. Л.: Гидрометеиздат, 1973. 292 с.
3. Перов С. П., Хргиан А. Х. Современные проблемы атмосферного озона. Л.: Гидрометеиздат, 1980. 288 с.
4. Норре Р. // *Wetter and Leben*. 1993. V. 45. N 3. S. 1–17.
5. Разумовский С. В., Заиков Г. Е. Озон и его реакции с органическими соединениями (кинетика и механизм). М.: Наука, 1974. 322 с.
6. Atmosphere trace gases that are radiatively active and significance to global change // *Earth Quest*. 1990. V. 40. N 2. P. 10–11.
7. Megie G., Bonte J., Calier P. et al. // *Rev. Inst. Fr. Petrole*. 1994. V. 49. N 1. P. 83–104.
8. Дарда Л. В. // *Обзор НИИТЭИХП*. М., 1983. 76 с.
9. Керр Дж. Ф. // *Успехи химии*. 1990. Т. 59. Вып. 10. С. 1627–1653.
10. Шарман С. // *Phil. Mag. Ser. 7*. 1930. V. 10. N 64. P. 369–385.
11. Шарман С. // *Phil. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A*. 1934. V. 234. N 737. P. 205–230.
12. Жучкевич В. В., Красовский А. Н. // *Фотохимические процессы земной атмосферы*. М.: Наука, 1990. С. 50–53.
13. Johnston N. S. // *Rev. Geophys. And Space Phys*. 1975. V. 13. N 5. P. 637–649.
14. Тальрозе В. Л., Поройкова А. И., Ларин И. К. и др. // *Изв. АН СССР. Сер. ФАО*. 1978. Т. 14. N 4. С. 355–365.
15. Bates D. R., Nicolet M. // *J. Geophys. Res*. 1950. V. 55. N 1. P. 301–310.
16. Welge K. H. // *Can. J. Chem*. 1974. V. 52. N 8. Pt. 2. P. 1424–1435.
17. Cadle R. D. // *Disk. Faraday Soc*. 1964. V. 37. P. 66–71.
18. Hampson J. // *Les problemes meteorologiques de la stratosphere et de la mesosphere*. Press. Univ. De France. Paris, 1965. P. 393–440.
19. Hunt B. G. // *J. Geophys. Res*. 1966. V. 71. N 5. P. 1385–1398.
20. Конашенко В. Н. // *Изв. АН СССР. Сер. ФАО*. 1968. Т. 4. N 7. С. 797–799.
21. Crutzen P. J. // *Quart. J. Roy. Meteorol. Soc*. 1970. V. 96. N 408. P. 320–325.
22. Johnston H. S. // *Science*. 1971. V. 173. N 3996. P. 517–522.
23. Crutzen P. J. // *Remote Sens. And Earth's Environ. Noordurjk*, 1990. P. 105–113.
24. Семенов Н. Н. Цепные реакции. М.: Наука, 1986. 535 с.
25. Kroning J. L., Ney E. P. // *J. Geophys. Res*. 1962. V. 67. N 8. P. 1867–1875.
26. Orville R. // *J. Geophys. Res*. 1967. V. 72. N 14. P. 3557–3561.
27. Papet-Lepine J., Vassy A. // *Annal. Geophys*. 1969. V. 25. N 1. P. 113–115.
28. Харчилава Д. Ф., Амиранашвили А. Г. Исследование вариаций атмосферного озона в Грузии. М.: Наука, 1988. 114 с.
29. Белан Б. Д. // *Оптика атмосферы*. 1969. Т. 9. N 1. С. 134–138.
30. Reiter E. R. // *Proc. Joint. Sympos. Atmos. Ozone. Dresden*. 1977. V. 3. P. 165–182.
31. Пененко В. В., Скубневская Г. И. // *Успехи химии*. 1990. Т. 59. Вып. 11. С. 1157–1176.
32. Campbell M. J., Sheppard K., Au B. F. // *Geophys. Res. Lett*. 1979. V. 6. N 2. P. 175–178.
33. Wayne R. P. // *Sci. Progr*. 1990. V. 74. N 4. P. 379–409.
34. Гершензон Ю. М., Звенигородский С. Г., Розенштейн В. Б. // *Успехи химии*. 1990. Т. 59. Вып. 10. С. 1601–1626.
35. Enhalt D. H. // *Sci. Totel Environ*. 1994. V. 143. N 1. P. 1–15.
36. Crutzen P. J. // *Canad. J. Chem*. 1974. V. 52. N 8. P. 1569–1581.
37. Fishman J., Seiler W. // *J. Geophys. Res*. 1983. V. 88. N 6. P. 3662–3670.
38. Fishman J., Solomon S., Crutzen P. J. // *Tellus*. 1979. V. 31. N 5. P. 432–446.
39. Dollard G. J., Davies T. J. // *Environ. Pollut*. 1992. V. 75. N 1. P. 45–52.
40. Ray J. D., Van Valin C. C., Boatman J. F. // *J. Geophys. Res*. 1992. D. 97. N 2. P. 2507–2517.
41. Исидоров В. А. Органическая химия атмосферы. Л.: Химия, 1985. 264 с.
42. Eisele F. L., Mount G. H., Fehsenfeld F. C. et al. // *J. Geophys. Res*. 1991. V. 99. ND9. P. 18605–18626.
43. Hard T. M., Chan C. Y., Mehrabzaden A. A. and O'Brien R. J. // *J. Geophys. Res*. 1992. V. 97. ND9. P. 9785–9794.
44. Tremmel H. G., Junkermann W., Slemr F. // *J. Geophys. Res*. 1993. V. 98. ND1. P. 1083–1099.
45. Кароль И. Л., Розанов В. В., Тимофеев М. Газовые примеси в атмосфере. Л.: Гидрометеиздат, 1983. 192 с.
46. Бажин Н. М. // *Фотохимические процессы земной атмосферы*. М.: Наука, 1990. С. 5–7.

47. Duce R. A., Mohnen V. A., Zimmerman P. R. et al. // *Rev. Geophys. And Space Phys.* 1983. V. 21. N 4. P. 921–952.
48. Miyoshi A., Natakeyama S., Washida N. // *J. Geophys. Res.* 1994. V. 99. ND9. P. 18779–18787.
49. Arey J., Atkinson R., Aschmann S. M. // *J. Geophys. Res.* 1990. V. 95. ND11. P. 18539–18546.
50. Hakola H., Arey J., Aschmann S. M., Atkinson R. // *J. Atmos. Chem.* 1994. V. 18. N 1. P. 75–102.
51. Killus J. P., Moore G. E. // *J. Appl. Meteorol.* 1991. V. 30. N 5. P. 733–743.
52. Chameides W. L., Fehsenfeld F., Rodgers M. O. et al. // *J. Geophys. Res.* 1992. V. 97. ND5. P. 6037–6055.
53. Cantrell C. A., Shetter R. E., Calvert J. G. et al. // *J. Geophys. Res.* 1993. V. 98. ND10. P. 18355–18366.
54. Poulida O., Civerolo K. L., Dickerson R. R. // *J. Geophys. Res.* 1994. V. 99. ND5. P. 10553–10563.
55. Mooney H. A., Vitousek P. M., Matson P. A. // *Science.* 1987. V. 238. N 4829. P. 926–932.
56. Comric A. C. // *Progr. Phys. Geogr.* 1990. V. 14. N 3. P. 295–316.
57. Bostrom C. E. // *Scand J. Work Environ Health.* 1993. V. 19. N 2. P. 9–13.
58. Prasad S. S. // *J. Geophys. Res.* 1994. V. 99. ND3. P. 5285–5294.
59. Zimmermann J., Poppe D. // *J. Atmos. Chem.* 1993. V. 17. N 2. P. 141–155.
60. Мак-Ивен М., Филипс Л. *Химия атмосферы.* М.: Мир, 1978. 375 с.
61. Kelly N. A. // *Atmos. Environ.* 1987. V. 21. N 10. P. 2163–2177.
62. Parrish D. D., Norton R. B., Bollinger M. J. et al. // *J. Geophys. Res.* 1986. V. 91. ND5. P. 5379–5393.
63. Davidson J. A., Cantrell C. A., Shetter R. E. et al. // *J. Geophys. Res.* 1990. V. 95. ND9. P. 13963–13969.
64. Zetzsch C. // *Pollut. Atmos.* 1991. V. 33. N Spec. P. 89–105.
65. Dentener F. J., Crutzen P. J. // *J. Geophys. Res.* 1993. V. 98. ND4. P. 7149–7163.
66. Tourance G. // *Pollut. Atmos.* 1991. V. 33. N Spec. P. 142–150.
67. Mouvier G. // *Pollut. Atmos.* 1990. V. 32. N 128. P. 414–416.
68. Le Bras., Poulet G. // *Pollut. Atmos.* 1991. V. 33. N Spec. P. 79–88.
69. Platt U., Le Bras., Poulet G. et al. // *Nature.* 1990. V. 348. N 6297. P. 147–149.
70. Брикард Дж. // *Химия окружающей среды.* М.: Химия, 1982. С. 260–275.
71. Calvert J. G., Stockwell W. R. // *SO₂, NO and NO₂ oxidation mechanism: atmospheric consideral.* Boston, 1984. P. 1–62.
72. Mellouki A., Talukdar R. K., Howard C. J. // *J. Geophys. Res.* 1994. V. 99. ND11. P. 22949–22954.
73. Niki H., Yarwood G., Peng N. // *Pollut. Atmos.* 1993. V. 33. N Spec. P. 121–146.
74. Aldaz L. // *J. Geophys. Res.* 1969. V. 74. N 28. P. 6943–6446.
75. Tiefenau H., Fabian P. // *Archiv. Meteor. Geophys. Biokl.* 1972. Ser. A<Bb 21. N 4. P. 399–412.
76. Galbably J. // *Quart. J. Roy. Meteorol. Soc.* 1971. V. 97. N 411. P. 18–29.
77. Moortgat G. K., Horie O., Zahn B. Ch. // *Pollut. Atmos.* 1991. V. 33. N Spec. P. 29–44.
78. Hartsell B. E., Aneja V. P., Lonneman A. // *J. Geophys. Res.* 1994. V. 99. ND10. P. 21033–21041.
79. Zhang S.-H., Shaw M., Seinfeld J. H., Flagan R. C. // *J. Geophys. Res.* 1992. V. 97. ND18. P. 20717–20729.
80. Zhang Y., Sunwoo Y., Kotamarthi V., Carmichael G. R. // *J. Appl. Meteorol.* 1994. V. 33. N 7. P. 813–824.
81. Скубневская Г. И. // *Методы анализа объектов окружающей среды.* Новосибирск: Наука, 1988. С. 5–36.
82. O'Brien R. J., Holmes J. R., Bockian A. N. // *Environ. Sci. Technol.* 1975. V. 9. N 6. P. 568–576.
83. Mc Murry P. H., Grosjen D. // *Atmos. Environ.* 1985. V. 19. N 9. P. 1445–1451.
84. Скубневская Г. И., Пашенко С. Э., Дубцов С. Н. и др. // *Химическая физика.* 1984. Т. 3. N 11. С. 1622–1624.
85. Уэллдейл Д. М., Барри Л. А. // *Проблемы мониторинга и охраны окружающей среды.* Л.: Гидрометеоиздат, 1989. С. 320–341.
86. Li Sh M., Winchester J. W., Kahl D. et al. // *J. Geophys. Res.* 1990. V. 95. ND95. P. 22433–22440.
87. Toumi R. // *J. Geophys. Res.* 1994. V. 21. N 2. P. 117–120.
88. Ивлев Л. С. // *Химический состав и структура атмосферных аэрозолей.* Л.: ЛГУ, 1986. 366 с.
89. Ивлев Л. С., Сирота В. Г., Скобликова А. Л., Хворостовский С. Н. // *Труды ЦАО.* 1982. Вып. 149. С. 77–81.
90. Маренко А. // *Atmos. Environ.* 1986. V. 20. N 5. P. 911–918.
91. Ивлев Л. С. // *Атмосферный озон.* Л.: ЛГМИ, 1988. С. 63–79.
92. Belan V. D., Zuev V. V., Zuev V. E. et al. // *EUROTRAC. Annual report.* 1992. Garmisch-Partenkirchen. 1993. Pt. 9. P. 188–195.
93. Pittock A. V. // *J. Atmos. Sci.* 1966. V. 23. N 5. P. 538–542.
94. Гершензон Ю. М., Пурмаль А. П. // *Успехи химии.* 1990. Т. 59. Вып. 11. С. 1729–1756.
95. Гуревич Н. А., Домбовская Э. П., Ку克林 А. М. и др. // *Термокаталитическая очистка и снижение токсичных выбросов в атмосферу.* Киев.: Наукова думка, 1989. С. 138–142.
96. Milford J. B., Russell A. G., Me Rac G. J. // *Environ. Sci. and Technol.* 1989. V. 23. N 10. P. 1290–1301.
97. Strand A., Nov O. // *J. Geophys. Res.* 1994. V. 99. ND11. P. 22877–22895.
98. Марчук Г. И. *Численное моделирование в задачах охраны окружающей среды.* М., 1989. 36 с. // (Препринт / ОБМ АН СССР, N 234).
99. Bowman F. M., Seinfeld J. H. // *J. Geophys. Res.* 1994. V. 99. ND3. P. 5309–5324.

100. Белан Б. Д. // Аппаратура дистанционного зондирования параметров атмосферы. Томск: ТФ СО АН СССР, 1987. С. 34–40.
101. Зуев В. Е., Белан Б. Д., Кабанов Д. М. и др. // Оптика атмосферы и океана. 1992. Т. 5. N 10. С. 1012–1021.
102. Аршинов М. Ю., Белан Б. Д., Зуев В. В. и др. // Оптика атмосферы и океана. 1994. Т. 7. N 8. С. 1085–1092.
103. Белан Б. Д. // Там же. С. 1044–1054.
104. Ровинский Ф. Я., Егоров В. И. // Озон, окислы азота и серы в нижней атмосфере. Л.: Гидрометеоиздат, 1986. 183 с.
105. Montzka S. A., Trainer M., Goldan P. D. et al. // J. Geophys. Res. 1993. V. 98. ND1. P. 1101–1111.
106. Janson R. // J. Atmos. Chem. 1992. V. 14. N 1–4. P. 385–394.
107. Ayers G. P., Gillett R. W. // J. Atmos. Chem. 1988. V. 7. N 2. P. 177–190.
108. Jobson B. T., Wu Z., Niki H., Barrie L. A. // J. Geophys. Res. 1994. V. 99. ND1. P. 1589–1599.
109. Hargreaves K. J., Fowler D., Stoleton-West R. L., Duyzer J. H. // Environ. Pollut. 1992. V. 75. N 1. P. 53–59.
110. Valente R. J., Thornton F. C. // J. Geophys. Res. 1993. V. 98. ND9. P. 16745–16753.
111. Sanhueza E., Cardenas L., Donoso L., Santana M. // J. Geophys. Res. 1994. V. 99. ND8. P. 16429–16434.
112. Doddridge B. G., Dickerson R. R., Wardell R. G. et al. // J. Geophys. Res. 1992. V. 97. ND18. P. 20631–20646.
113. Белан Б. Д., Микушев М. К., Панченко М. В. и др. // Оптика атмосферы. 1991. Т. 4. N 9. С. 995–1005.
114. Харчилава В. Ф., Ломая О. В., Амираншвили А. Г., Пичхая Т. Е. // Фотохимические процессы земной атмосферы. М.: Наука, 1990. С. 227–231.
115. Penkett S. A. // Nature. 1988. V. 332. N 6161. P. 204–205.
116. Монин А. С. // Прогноз погоды как задача физики. М.: Наука, 1969. 184 с.
117. Белан Б. Д., Покровский Е. В., Рассказчикова Т. М., Толмачев Г. Н. // Оптика атмосферы и океана. 1995. Т. 8. N 9. С. 1349–1354.
118. Звягинцев А. М., Крученицкий Г. М. // Известия Академии наук. Сер. ФАО. 1996. Т. 32. N 1. С. 96–100.
119. Poulida O., Dickerson R. R., Doddridge B. G. et al. // J. Geophys. Res. 1991. V. 96. ND12. P. 22461–22475.
120. Reiter R., Sladkovic R., Kanter H.-J. // Phys.-Chem. Behav. Atmos. Pollutants: Proc. 4th Eur. Symp. Dordrecht, 1987. P. 529–538.
121. Иоганзен Б. Г. Природа Томской области. Новосибирск: Западно-Сибирское книжное изд-во, 1971. 76 с.
122. Бордовская Л. И., Белан Б. Д. // Вопросы горной гляциологии. Томск: Изд-во ТГУ, 1977. С. 176–185.
123. Бордовская Л. И., Рыбакова Ж. В., Белан Б. Д. // Гляциология Алтая. 1978. Вып. 12. С. 116–123.
124. Мюллер П., Нойман П., Шторм Р. Таблицы по математической статистике. М.: Финансы и статистика, 1982. 272 с.
125. Аршинова В. Г., Белан Б. Д., Рассказчикова Т. М. и др. // Оптика атмосферы и океана. 1995. Т. 8. N 4. С. 625–631.
126. Аршинова В. Г., Белан Б. Д., Рассказчикова Т. М., Складнева Т. К. // Тезисы докладов II Межреспубликанского симпозиума «Оптика атмосферы и океана». Томск. 1995. Ч. 1. С. 211.

Институт оптики атмосферы СО РАН,
Томск

Поступила в редакцию
25 апреля 1996 г.

B. D. Belan. Tropospheric Ozone and Some Results of Its Measurements.

The review of the tropospheric ozone photochemical formation theory and the findings on its spatial-temporal variability are presented in the paper.