

УДК 551.510.42

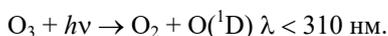
Б.Д. Белан, В.К. Ковалевский, А.П. Плотников, Т.К. Складнева

ВРЕМЕННАЯ ДИНАМИКА ОЗОНА И ОКСИДОВ АЗОТА В ПРИЗЕМНОМ СЛОЕ В РАЙОНЕ г. ТОМСКА

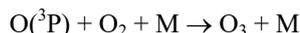
По данным мониторинга на TOR-станции, расположенной в Томском Академгородке, проанализирован суточный и годовой ход концентрации озона, оксида и диоксида азота. Показано, что в суточном ходе наблюдается баланс между O_3 , NO и NO_2 . В годовом ходе концентрации O_3 и NO_2 изменяются в противофазе.

Исследование динамики озона и оксидов азота представляет особый интерес по двум причинам. Во-первых, имея интенсивные линии поглощения солнечного излучения, тропосферный озон и оксиды азота могут вносить существенный вклад в парниковый эффект атмосферы [1, 2]. Во-вторых, являясь продуктами фотохимических реакций, озон и диоксид азота представляют собой токсичные вещества, относимые ГОСТ к I и II классу опасности, что определяет их значимость для экологических последствий.

По данным П. Крутцена [3], началом фотохимических процессов в тропосфере является фотолиз имеющегося здесь озона:



Затем происходит восстановление (до 90%) первоначального озона [4]:



и образование гидроксила



который может в дальнейшем взаимодействовать как с органическими, так и неорганическими газами [5–7].

Однако взаимодействие промежуточных продуктов с тем или иным газом зависит от концентрации в атмосфере оксидов азота, которые, в соответствии с теорией цепных реакций Н.Н. Семенова [8], выполняют роль переключателей циклов реакций. Подробный обзор таких возможных циклов имеется в [9].

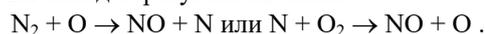
Источником оксидов азота в атмосфере являются испарения с подстилающей поверхности или антропогенная деятельность [10, 11]. При этом в атмосферном воздухе они могут находиться в нескольких формах: N_2O , NO, N_2O_3 , NO_2 , N_2O_4 , NO_3 и N_2O_5 . Из них NO, NO_2 и NO_3 являются свободными радикалами [12].

Многие авторы считают, что основным источником фотохимически активных оксидов азота явля-

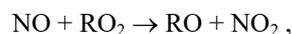
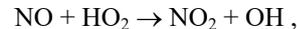
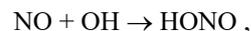
ется N_2O , образующийся в ходе естественных биологических процессов, который по реакции



переводится в NO. Другим источником появления NO в атмосфере являются процессы горения [12], в которых оксид образуется по схеме



В тропосфере NO переводится в NO_2 озоном, а также по следующим реакциям [13]:

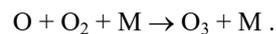
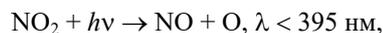
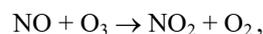


где R – органический радикал.

При концентрациях $NO > 1 \text{ ppm}$ возможна реакция [14]:



В условиях, близких к фоновым, или в малозагрязненных районах основная роль оксидов азота сводится к тому, что в дневное время в большинстве случаев устанавливается фотохимическое равновесие между NO, NO_2 и O_3 [15, 16]:

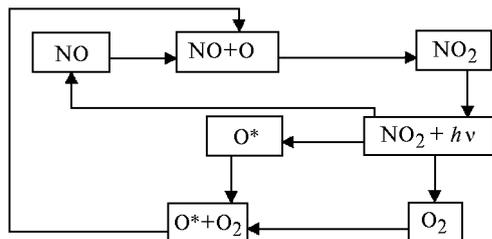


В этом случае баланс между газами определяется соотношением [16]:

$$B = [J_{NO_2} (NO_2)] / [k_1 (NO) (O_3)] = 1,$$

где k_1 – константа скорости реакции; J_{NO_2} – частота фотолиза NO_2 .

Схематически это выглядит следующим образом:



Из этой схемы видно, что при отсутствии других веществ оксиды азота и озон находятся в постоянном взаимодействии. Оно может нарушиться, если прекратится поступление УФ-излучения или появятся дополнительные стоки.

Наличие или отсутствие указанного равновесия легко проверяется по данным измерений. Когда оно имеется, в суточном ходе концентраций NO и O₃ наблюдается по одному максимуму, несколько смещенному по времени [16, 17], что отражает темп поступления веществ в атмосферу и их трансформацию [18]. Если же фотохимическое равновесие не наступает, то суточный ход концентраций NO, O₃ и NO₂ много сложнее [19], что является подтверждением смоговых ситуаций.

В ИОА СО РАН начиная с 1992 г. ведется непрерывный мониторинг озона и компонентов озоновых циклов. Поэтому целесообразно было бы проверить, какие циклы преобладают в районе измерений.

Для измерений используются приборы, разработанные и изготовленные предприятием ОПТЭК: 3-02П и Р310-31. Они основываются на хемилюминесцентном методе и позволяют проводить измерения с погрешностью 12–15%. Порог регистрации для O₃ – 1 мкг/м³, NO – 0,1 мкг/м³ и NO₂ – 0,2 мкг/м³.

Газоанализаторы встроены в автоматический пост (TOR-станцию), которая работает в непрерывном круглосуточном режиме с частотой отсчетов 1 ч.

На рис. 1 представлен среднемесячный суточный ход концентрации O₃, NO, NO₂ в июне 1998 г., полученный по данным TOR-станции.

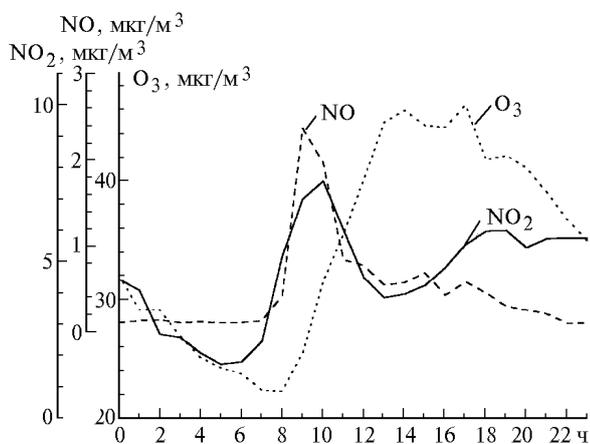


Рис. 1. Среднемесячный суточный ход концентрации озона, оксида азота и диоксида азота в районе г. Томска в июне 1998 г.

Из этого рисунка видно, что в ночное время происходит деструкция озона, в результате которой его концентрация становится минимальной в утренние часы (8 ч). Восход же Солнца, а соответственно и начало поступления оксида азота в атмосферу в этот период происходят в 3–4 ч утра. Следовательно, в утренние часы наблюдается наибольший дисбаланс, что отражается на рисунке в наличии максимума концентрации NO в 9 и NO₂ в 10 ч. Очевидно, что в этот период наиболее вероятной реакцией является взаимодействие NO и OH, о чем также свидетельствует сдвиг во времени максимумов NO и NO₂. По мере увеличения концентрации озона наступает фотохимическое равновесие между NO, NO₂ и O₃. Концентрации NO и NO₂ уменьшаются, что, по видимому, обусловлено не только балансом между ними, но и оттоком продуктов реакций в вышележащие слои за счет турбулентного перемешивания.

В вечернее время, когда процессы испарения NO и фотолиза NO₂ ослабевают, начинает доминировать реакция окисления NO в NO₂ с постоянным расходом O₃ и NO.

Приведенные данные хорошо согласуются с результатами, полученными в других районах [15–19], где контролировались и другие компоненты озоновых циклов и где не зафиксировано фотохимических смогов. Это позволяет сделать вывод о том, что мониторинг, организованный на TOR-станции, проводится в условиях, близких к фоновым, по крайней мере в летних условиях смоговых ситуаций не наблюдается.

Выше уже отмечалось, что O₃ и NO₂ являются вторичными токсичными примесью, по которым ГОСТ установлены соответствующие пдк. Причем они обладают эффектом суммации. Поэтому целесообразно рассмотреть динамику этих компонентов за более длительный период.

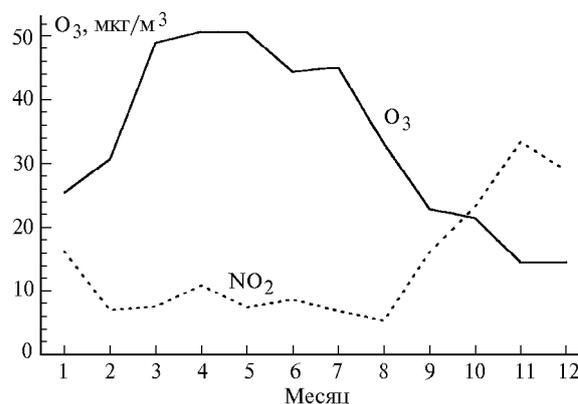


Рис. 2. Годовой ход концентрации озона и диоксида азота в районе г. Томска в 1997 г.

Из рис. 2 видно, что в годовом ходе концентрации озона и диоксида азота изменяются в противофазе. Максимум O₃ наблюдается весной–летом (март–июль), минимум – осенью и зимой (ноябрь–

декабрь). Для диоксида азота картина обратная: максимум – осенью–зимой (сентябрь–январь) и минимум – весной и летом (февраль–август).

Таким образом, суммарная концентрация ($O_3 + NO_2$) почти не изменяется в течение года, что говорит об отсутствии фотохимических смогов в регионе. Подобный годовой ход O_3 и NO_2 был зафиксирован в [20] на территории Украины, в [21] для территории Германии и в [17] для отдельных регионов Великобритании. Объясняется это сезонным поступлением озonoобразующих веществ в атмосферу и увеличением оттока продуктов реакций в вышележащие слои в летнее время.

Подводя итог в целом, можем сделать заключение, что в дневное время в районе г. Томска наблюдается баланс между концентрациями озона и оксидов азота. В годовом ходе их содержание изменяется в противофазе, что обусловлено сезонной динамикой поступления озonoобразующих веществ и интенсивностью процессов вертикального перемешивания.

1. *Atmosphere trace gases that are radiatively active and significance to global change* // Earth Quest. 1990. V. 40, N 2. P. 10–11.
2. *Medie G., Bonte J., Calier P. et. al.* // Rev. Inst. Fr. Petrole. 1994. V. 49. N 1. P. 83–104.
3. *Crutzen P.J.* // Remote Sens. and Earth, s Environ. Noordurjk. 1990. P. 105–113.

4. *Megie G.* // C.r. Acad. Sci. Ser. Geogr. 1995. V. 12. N 1. P. 47–69.
5. *Chameides W.L., Davis D.D., Bradshaw J. et al.* // J.Geophys. Res. 1990. V. 95. D7. P. 10235–10247.
6. *Poppe D., Lustfeld H.* // J. Geophys. Res. 1996. V. 101. D9. P. 14373–14380.
7. *Duyzer J.H., Deinum G. and Baak J.* // Phil. Trans. R. Soc. Lond.A. 1995. V. 351. N 1696. P. 231–248.
8. *Семенов Н.Н.* Цепные реакции. М.: Наука, 1986. 535 с.
9. *Белан Б.Д.* // Оптика атмосферы и океана. 1996. Т. 9. N 9. С. 1184–1213.
10. *Mooney H.A., Vitousek P.M., Matson P.A.* // Science. 1987. V. 238. N 4829. P. 926–932.
11. *Comrie A.C.* // Progr. Phys. Geogr. 1990. V. 14. N 3. P. 293–316.
12. *Bostrom C.E.* // Scand J. Work Environ Health. 1993. V. 19. N 2. P. 9–13.
13. *Zimmermann J., Poppe D.* // J. Atmos. Chem. 1993. V. 17. N 2. P. 141–155.
14. *Davidson J.A., Cantrell C.A., Shetter R.E. et al.* // J.Geophys. Res. 1990. V. 95. D9. P. 13963–13969.
15. *Cantrel C.A., Shetter R.E., Calvert J.G. et. al.* // J.Geophys. Res. 1993. V. 98. D10. P. 18355–18366.
16. *Poulida O., Civerolo K.L., Dickerson R.R.* // J.Geophys. Res. 1994. V. 99. D5. P. 10553–10563.
17. *Williams M.L., Broughton G.F.J., Bower J.S. et al.* // Atmos. Environ. 1998. V. 22. N 12. P. 2819–2840.
18. *Hargreaves K.J., Fowler D., Storeton-West R.L., Duyzer J.H.* // Environ. Pollut. 1992. V. 75. №1. P. 53–59.
19. *Гуревич Н.А., Домбровская Э.П., Куклин А.М. и др.* // Термокаталитическая очистка и снижение токсичных выбросов в атмосферу. Киев: Наукова думка, 1989. С. 138–141.
20. *Домбровская Э.П., Куклин А.М., Жуковская С.Л. и др.* //Химическая технология. 1992. N 1. С. 84–87.
21. *Reiter R., Sladkovic R., Kanter H.J.* // Proc. 4th Eur. Sump. «Phys.-Chem. Behav. Atmos. Pollutants». Dordrecht, 1987. P. 529–538.

Институт оптики атмосферы СО РАН,
Томск

Поступила в редакцию
26 августа 1998 г.

B.D. Belan, V.K. Kovalevskii, A.P. Plotnikov, T.K. Sklyadneva. **Temporal Dynamics of Ozone and Nitrogen Oxides within Atmospheric Ground Layer in Tomsk Region.**

A behaviour of diurnal and annual variation of ozone, nitrogen oxide and dioxide concentration is analyzed from the monitoring data at TOR-station located in Tomsk region. A balance between O_3 , NO, and NO_2 diurnal behaviour was observed. The annual concentration of O_3 and NO_2 is shown to vary in antiphase.