

А.С. Заяханов, Г.С. Жамсуева, В.П. Бутуханов, Ю.Л. Ломухин

Концентрация озона и окислов азота в приводном слое атмосферы озера Байкал

Отдел физических проблем при Президиуме Бурятского научного центра СО РАН, г. Улан-Удэ

Поступила в редакцию 21.10.2005 г.

Представлены результаты синхронных измерений концентрации озона и окислов азота в приводном слое атмосферы, выполненных на научно-исследовательском судне «Г.Ю. Верецагин» в августе 2003 г. Анализируются особенности распределения озона и окислов азота в разных зонах Байкала. Отмечаются относительно невысокие значения концентрации озона. Выявлена аномально высокая концентрация диоксида азота в атмосфере Южного Байкала. В Северном Байкале содержание окислов азота в 3 раза меньше, чем в Южном.

Многолетними наблюдениями аэрозольных и газовых примесей в прибрежной зоне оз. Байкал в летний период были установлены пространственные и временные неоднородности распределения приземных концентраций озона и оксидов азота [1–5].

Часто публикуемые в печати результаты численного моделирования распределения концентраций газовых примесей показали, что загрязнение оксидами азота и озоном атмосферы Южного Байкала обусловлено адвективным переносом воздушных масс со стороны индустриально развитых центров региона (Иркутско-Черемховский промышленный район, г. Байкальск) и что южная котловина озера загрязнена сильнее средней и северной на порядок и более [6, 7]. Проведение прямых измерений концентрации газовых примесей над всей акваторией озера является актуальным, поскольку данные измерений могут дать объективную оценку о фактическом загрязнении Байкала и могут быть использованы для верификации математических моделей распределения газовых примесей.

В настоящей статье приводятся результаты измерения концентрации озона [O₃], оксида [NO] и диоксида азота [NO₂], в приводном слое атмосферы над Байкалом и анализируются особенности пространственной и временной изменчивости озона и окислов азота.

Методика измерений

Измерения проводились на научно-исследовательском судне (НИС) СО РАН «Г.Ю. Верецагин» с 10 по 13 августа 2003 г. во время комплексной экспедиции по маршруту, представленному на рис. 1 (51°47′–55°42′ с.ш., 103°55′–109°37′ в.д.).

Координаты точек измерения определялись координатной системой GPS. Точки наблюдения, показанные в виде кружков с перекрестием, соответствовали условиям наблюдения при стоянке судна продолжительностью от 1 ч и более. Метеорологи-

ческие параметры (температура воздуха и поверхности воды, направление и скорость ветра, давление атмосферного воздуха, тип и количество облачности) определялись через каждый час по данным метеосредств НИС и в фиксированных метеопунктах по линии маршрута движения судна.

Измерения [O₃], [NO], [NO₂] выполнялись непрерывно с использованием хемилюминесцентных газоанализаторов озона и окислов азота, включенных в состав автоматизированной системы регистрации и статистической обработки концентраций газовых примесей.

Диапазон измерений газоанализатора озона 3.02-П1 составляет 0–500 мкг/м³. Относительная погрешность измерения ±15%. Предел обнаружения газоанализаторов не превышает 1 мкг/м³ как для Р-310, так и для 3.02-П1.

Приборы располагались в лабораторном помещении в носовой части судна. Забор воздуха осуществлялся с высоты 6 м над уровнем водной поверхности через тефлоновую трубку.

Данные измерений с периодом квантования 1 с, объемом выборки до 250 000 мгновенных значений концентраций O₃, NO₂ и NO осреднялись за 1 ч.

При постоянной времени газоанализаторов и периоде дискретизации, равными 1 с, и движении судна со средней скоростью 16 км/ч пространственное разрешение отбора пробы соответствует величине порядка 4 м. Условия измерений при указанных характеристиках исключают возможность влияния шлейфа выхлопных газов двигателя, расположенного в хвостовой части судна, на качество измерения при любом направлении ветра и его средней скорости до 4 м/с. При длительной стоянке судна его направление ориентировалось против ветра.

Калибровка и установка нуля осуществлялись автоматически при помощи встроенных источников микропотоков по командам процессора.

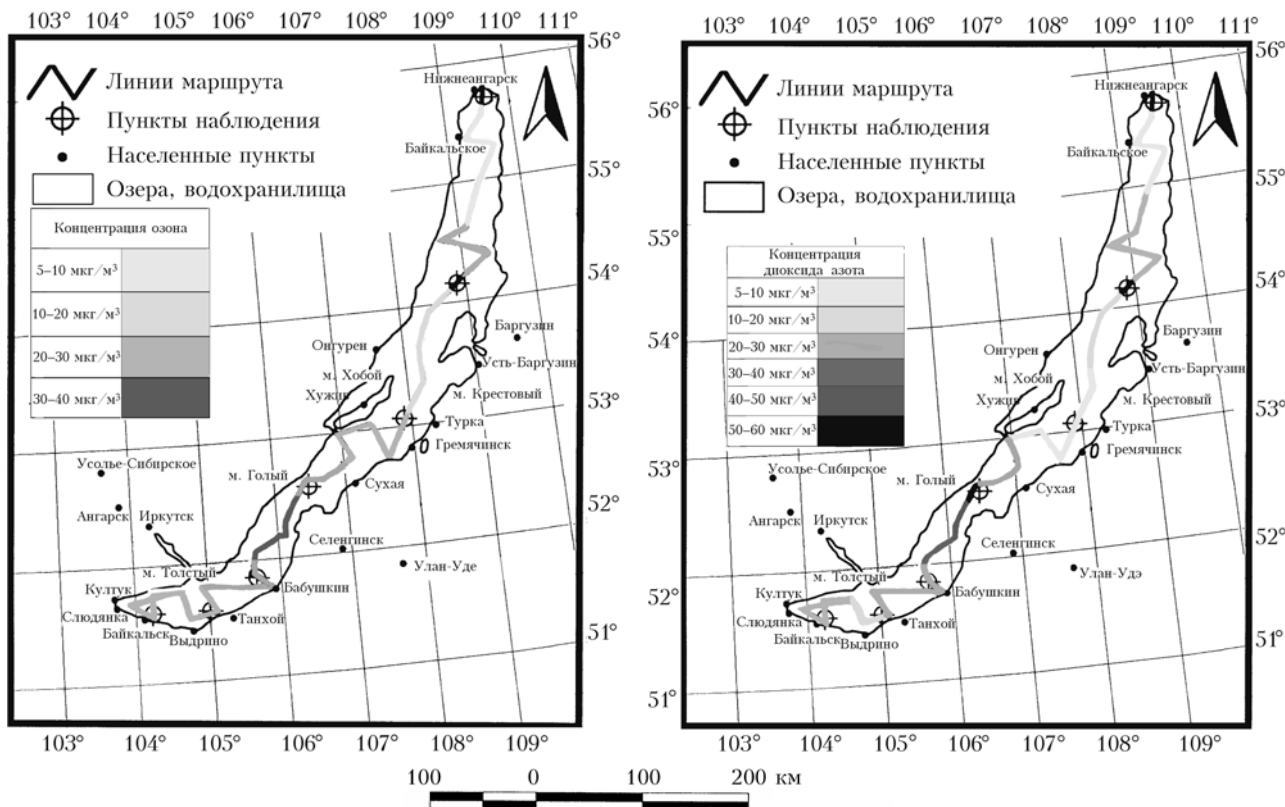


Рис. 1. Карта-схема маршрута НИС «Г.Ю. Верещагин»

Обсуждение результатов измерений

Для анализа пространственного распределения озона и оксидов азота над акваторией оз. Байкал, зависящего от совокупности определенных признаков (расположения антропогенных источников, особенностей метеорологических и климатических условий), и выявления причин изменчивости их концентраций вся акватория была условно разделена на три зоны. Первая зона – Южный Байкал с координатами $51^{\circ}28'–52^{\circ}35'$ с.ш., зона с наибольшим влиянием антропогенных источников, вторая и третья зоны – Средний Байкал ($52^{\circ}36'–53^{\circ}48'$ с.ш.) и Северный Байкал ($53^{\circ}49'–55^{\circ}42'$ с.ш.), обусловленные в большей степени влиянием природных источников образования озона, оксидов азота в зависимости от климатических и метеорологических условий.

Базовыми данными для анализа пространственного распределения концентрации озона и оксидов азота были отобраны 82 среднечасовых значения концентрации по каждой из газовых компонент.

Для оценки пространственного распределения средних значений $[O_3]$, $[NO]$, $[NO_2]$ по акватории Байкала, как и в [8], применялся метод арифметического осреднения среднечасовых концентраций газовых примесей в точках с координатами (φ_i, λ_i) по линии маршрута:

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^n x_i(\varphi_i, \lambda_i) / n,$$

где $x(\varphi_i, \lambda_i)$ – среднечасовые значения концентрации; φ_i, λ_i – усредненные координаты широты и долготы при часовом отборе пробы воздуха во время маршрутных измерений; n – число среднечасовых значений $[O_3]$, $[NO]$, $[NO_2]$ за интервал осреднения, равный $0,5^{\circ}$ как по широте, так и по долготе. В указанном интервале среднечасовые концентрации примесей осреднялись по линии маршрута в горизонтальном направлении на отрезке длиной ~ 60 км. В этот интервал в среднем за весь маршрут укладывалось примерно 8 среднечасовых значений $[O_3]$, $[NO]$, $[NO_2]$.

Пространственное распределение средних значений концентрации озона и оксидов азота в приземном слое атмосферы оз. Байкал вдоль маршрута движения судна представлено на рис. 1, 2.

Полученные средние значения $[O_3]$ свидетельствуют о невысоком содержании озона в приземном слое по всему маршруту следования судна и испытывают незначительные пространственные вариации (рис. 2). Максимальная концентрация озона наблюдалась в южной зоне Байкала. Минимальные значения $[O_3]$ были зарегистрированы на севере Байкала. Максимальная концентрация NO_2 отмечена на $52,5^{\circ}$ с.ш. и $106,3^{\circ}$ в.д., вблизи границы между Южным и Средним Байкалом, и, вероятно, является результатом влияния локального источника загрязнения. Минимальные значения $[NO_2]$ наблюдались в Северной части Байкала. Наибольшие вариации среднечасовых значений концентрации наблюдались в южной и средней частях Байкала.

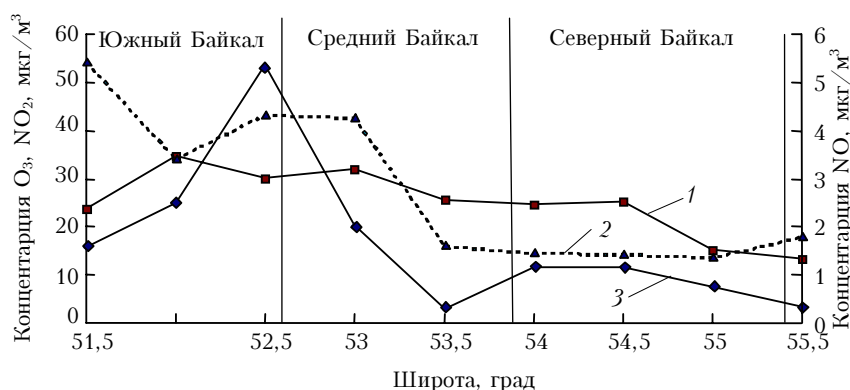


Рис. 2. Пространственные изменения концентрации озона и оксидов азота в приземном слое атмосферы оз. Байкал с 10 по 13.08.2003 г.: 1 – [O₃]; 2 – [NO₂]; 3 – [NO]

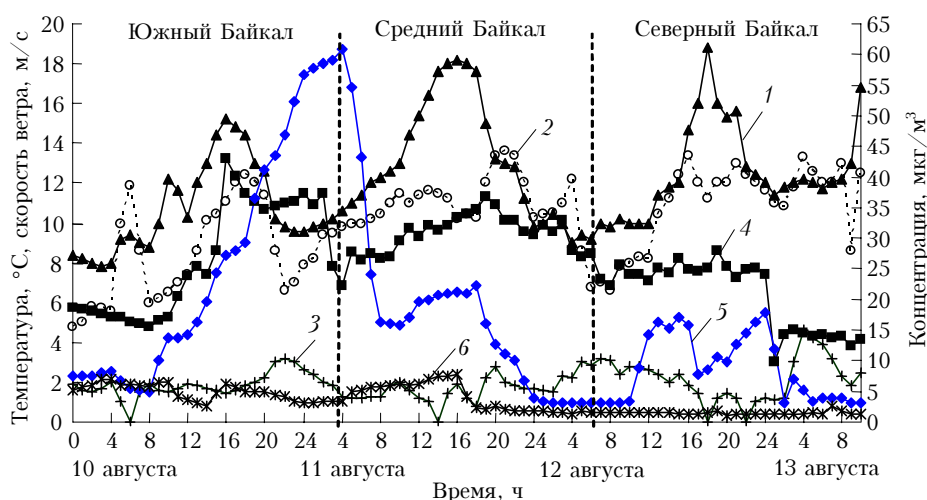


Рис. 3. Временные вариации озона, оксидов азота и метеопараметров в приземном слое атмосферы оз. Байкал: 1 – температура воздуха; 2 – температура воды; 3 – скорость ветра; 4 – [O₃]; 5 – [NO₂]; 6 – [NO]

На рис. 3 представлены временные вариации среднечасовых значений [O₃], [NO], [NO₂]. Здесь же для сравнения приведены некоторые метеорологические и гидрометеорологические параметры: температура воздуха, скорость ветра, температура воды.

За период маршрутных измерений с 10 по 13 августа наблюдалась малооблачная, солнечная погода. Давление атмосферного воздуха за указанный период измерений менялось незначительно: с 974 мбар в Южном Байкале и до 968 мбар в Северном. В этих условиях значения среднечасовой концентрации озона изменялись от 15 до 43 мкг/м³, диоксида и оксида азота – от 5 до 61 и от 2 до 8 мкг/м³ соответственно.

В Южном Байкале характерной особенностью временных распределений [O₃], [NO₂] является их выраженный характер: резкое увеличение [O₃] в первой половине дня с максимумом в послеполуденное время; монотонное увеличение [NO₂] в течение всего дня с установлением максимального значения в 04 ч следующего дня и очень резкий спад концентрации в предутренние часы с минимумом в 8 ч утра.

Из рис. 3 видно, что наблюдается почти синхронное увеличение [O₃], [NO₂] и температуры воздуха в дневные часы. При этом установленная связь между [O₃], [NO₂] и температурой воздуха довольно сильная, с коэффициентами корреляции, равными $0,852 \pm 0,345$ и $0,826 \pm 0,364$ соответственно. Наблюдаемая связь объясняется, как это показано в [9, 10], увеличением высоты слоя конвективного перемешивания ($H_{c.п.}$) до уровней верхней границы пограничного слоя (ПСА) при увеличении температуры воздуха в пункте наблюдения. Вероятно, по этой причине в нашем случае максимальное значение [O₃] во второй половине дня (16 ч) соответствует максимуму температуры воздуха. Подобная высокая корреляция между приземной концентрацией озона и температурой воздуха в летний период представлена в работе [11].

Так как измерения высоты слоя перемешивания не проводились, можно только сослаться на работу [2], где показано, что в летний период для южной котловины Байкала $H_{c.п.}$ оценена значениями, равными 1800 м для дневных условий и 1500 м для вечерних. Таким образом, в первой половине

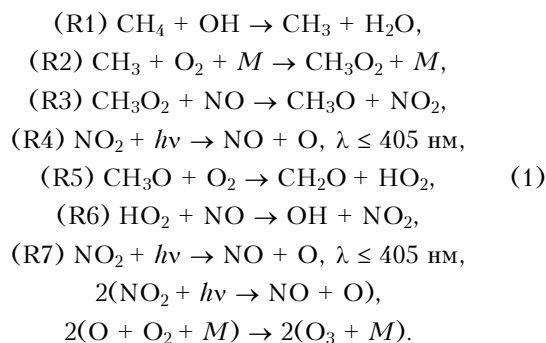
дня по линии маршрута в Южном Байкале формирование и увеличение содержания озона и диоксида азота в приводном слое воздуха происходят за счет усиления турбулентного обмена в ПСА. Дополнительное образование озона при невысоких концентрациях оксидов азота в приводном воздухе за счет фотохимических процессов маловероятно, в противном случае на графике (см. рис. 3) максимальная среднечасовая $[O_3]$ при фотохимическом равновесии опережала бы по времени максимальную температуру воздуха, т.е. максимальной концентрации озона соответствовала бы меньшая высота слоя перемешивания.

Высокий коэффициент корреляции между среднечасовыми концентрациями озона и диоксида азота, равный 0,945, в указанный период времени является свидетельством поступления этих примесей в пункты наблюдения в одной и той же воздушной массе.

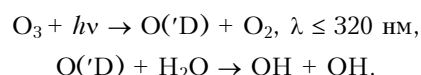
Во второй половине дня (с 16 до 20 ч) с уменьшением температуры приводного воздуха с 15 до 13 °С происходит ослабление турбулентного обмена в верхних слоях ПСА и наблюдается спад уровня озона в пункте измерения. Дальнейшее более резкое уменьшение температуры воздуха приводит к увеличению скорости стока озона на верхнем участке ПСА, а затем и на всем диапазоне пограничного слоя. В результате в пункте измерения устанавливается небольшой вторичный максимум в 24 ч. При этом отмечаются небольшие вариации концентрации озона амплитудой порядка от 2 до 2,5 мкг/м³ (см. рис. 3). Возможно, эти вариации, как показано в [12], обусловлены изменением высотной структуры слоя перемешивания за счет взаимодействия местных циркуляций. Также из рис. 3 видно, что амплитуды дневных вариаций озона значительно больше ночных, обусловленных вертикальным турбулентным обменом за счет сильной температурной неоднородности поверхности воды и приводного слоя атмосферы в первой половине дня. Приведенные в работе [13] ночные вариации озона в морском пограничном слое воздуха, наоборот, в несколько раз превышают дневные вариации и являются следствием усиления обмена озоном между нижней тропосферой и пограничным слоем. Основным механизмом этого обмена является взаимодействие основного потока и горной циркуляции, который в тропических условиях наиболее эффективен в ночное время.

Во второй половине ночи с установлением устойчивой инверсионной стратификации происходит резкое понижение $[O_3]$.

Почти линейный рост концентрации диоксида азота во времени с 20 до 00 ч (см. рис. 3) при усилении турбулентного обмена между водной поверхностью и приводным слоем воздуха и по мере приближения к границе между Южным и Средним Байкалом говорит о сильном влиянии локального поверхностного источника у их границы. Такое распределение диоксида азота мы попытались объяснить трансформацией NO в NO₂ при эмиссии метана с поверхности Байкала [14, 15] по циклу реакций (1), приведенному в работе [16]:



Основным источником гидроксила OH могут служить реакции:



Конечно, эмиссия метана и оксида азота в естественных условиях акватории Байкала гораздо слабее, чем при смоговых ситуациях, тем не менее механизм образования озона по циклу (1) в природных условиях все же существует [17]. Кроме того, характерное время жизни метана довольно высокое, по некоторым оценкам в нижней тропосфере оно достигает несколько лет. Поэтому можно предположить, что в присутствии его источника метан реагирует с OH в любое время суток. К сожалению, район локальной аномалии содержания метана был пройден судном в ночное время и не удалось экспериментально подтвердить предположение о фотохимическом образовании озона по циклу (1).

Ключевым звеном в трансформации NO в NO₂ в цикле (1) являются реакции (R3) и (R6), которые могут протекать и в отсутствие солнечного освещения так же, как и реакции озона и оксида азота в основном цикле, в результате которых образуется дополнительное количество диоксида азота. Об этом свидетельствует максимальное значение $[NO_2]$ в районе аномалии содержания метана (см. рис. 2).

В Среднем Байкале суточная динамика озона менее выражена (см. рис. 3). По мере удаления от границы с Южным Байкалом происходит резкое уменьшение концентрации диоксида азота. Вариации $[NO]$ в течение первой половины дня значительны с максимумом в полдень, однако их среднечасовые концентрации невысоки. По этой причине происходит небольшое увеличение $[NO_2]$ в дневные часы. Возможно, такая динамика оксидов азота при низких значениях $[NO_2]$ в утренние часы не способствует фотохимическому образованию озона [18].

В дневные часы температура приводного слоя воздуха практически не зависит от температуры водной поверхности, коэффициент корреляции между ними малозначим и составляет $0,209 \pm 0,374$. Это говорит о сильном ослаблении вертикального турбулентного обмена в ПСА и значительном снижении высоты слоя перемешивания.

Во время движения судна в средней зоне Байкала, вблизи восточной стороны острова Ольхон, на расстоянии до 10 км от береговой линии,

с 12 до 16 ч местного времени в пункте измерения наблюдалось увеличение температуры воздуха с 15 до 18 °С, а концентрации озона всего лишь на 3 мкг/м³. Из этого следует, что при адвекции в пределах одной воздушной массы в более теплом воздухе содержится меньше озона, чем в менее теплом, поэтому концентрация озона не претерпевает значительного увеличения во второй половине дня. В вечернее время уменьшение температуры воздуха и увеличение скорости ветра до 3 м/с свидетельствует об усилении скорости нисходящего потока озона из верхних слоев ПСА и установлении максимума [O₃] в пункте измерения к 19 ч местного времени. В ночные часы с развитием инверсионной стратификации в приводном слое атмосферы пункта измерения наблюдаются медленный сток и осаждение озона и оксидов азота на поверхность воды.

В Северном Байкале пространственно-временное распределение [O₃], [NO₂] и [NO] отличается относительно низкими значениями по сравнению с их значениями в Южном и Среднем Байкале. Значительные изменения температуры воздуха и температуры водной поверхности в течение дня не приводят к вариациям концентрации озона и оксида азота, коэффициенты корреляции между температурой воздуха и [O₃], [NO] незначимы и равны соответственно –0,217 и –0,24. Существенную значимую корреляцию между [O₃] и [NO₂] с коэффициентом, равным 0,536 ± 0,346, можно объяснить единым механизмом переноса в пункт наблюдения, а именно: адвекцией газовых примесей со стороны промышленных объектов Северного Байкала при северо-западном ветре. Ночью в 24 ч местного времени при смене воздушной массы на северо-восточное направление и с увеличением скорости ветра до 5 м/с происходит резкое уменьшение как [O₃], так и [NO₂], причем значение концентрации диоксида азота падает практически до нуля (см. рис. 3). Эти процессы в ночные и утренние часы подтверждаются достаточно высокими отрицательными коэффициентами корреляции между скоростью ветра и [O₃], [NO₂], равными –0,644 и –0,66 соответственно.

Выводы

Таким образом, почти все наблюдавшиеся вариации концентрации газовых примесей по линии маршрута отражают характерные особенности воздействия мезомасштабных динамических и локальных конвективных процессов на распределение газовых примесей в атмосфере оз. Байкал.

В Южном Байкале наблюдаемые вариации озона в дневных условиях являются результатом воздействия вертикального турбулентного обмена в пограничном слое атмосферы.

Установленный максимум [O₃] в послеполуденное время предположительно соответствует максимальной высоте слоя перемешивания, равной 1800 м. Ночные непродолжительные вариации озона могут быть обусловлены местными циркуляциями (бризовая, внутрикотловинная).

Фотохимические процессы не играют существенной роли в дополнительном образовании озона за период выполненных измерений, но обнаруженный локальный максимум концентрации диоксида азота вблизи природного источника загрязнения (выделение метана) может свидетельствовать о возможной фотохимической генерации озона в дневное время.

В Среднем Байкале за счет слабо развитого вертикального турбулентного обмена в ПСА распределение озона в пункте измерения более равномерное, с максимумом в вечернее время. При низких значениях концентрации оксидов азота фотохимические процессы не воспроизводят озон.

В Северном Байкале установленные невысокие значения концентрации газовых примесей, вероятно, отражают общий региональный фон этой зоны акватории Байкала. В силу малоизученности этого района исследование механизмов распределения газовых примесей в Северном Байкале является актуальным.

Авторы благодарят Н.Г. Гранина (ЛИН СО РАН) за любезно предоставленную метеорологическую информацию и А.Д. Ершова (ИОА СО РАН) – за программу и ряд данных для построения маршрута экспедиции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 01-05-97240).

1. Панченко М.В., Белан Б.Д., Шаманаев В.С. Роль самолета-лаборатории ИОА СО РАН в изучении окружающей среды оз. Байкал // Оптика атмосф. и океана. 1997. Т. 10. № 4–5. С. 463–472.
2. Балин Ю.С., Ершов А.Д. Лидарные исследования вертикальной структуры аэрозольных полей атмосферы в котловине оз. Байкал // Оптика атмосф. и океана. 2000. Т. 13. № 6–7. С. 633–638.
3. Бутуханов И.П., Жамсуева Г.С., Заяханов А.С., Ходжер Т.В., Ломухин Ю.Л. Пространственно-временное распределение приземного аэрозоля в Байкальском регионе // Оптика атмосф. и океана. 2001. Т. 14. № 6–7. С. 564–568.
4. Бутуханов И.П., Жамсуева Г.С., Заяханов А.С., Ломухин Ю.Л. Особенности распределения приземных концентраций озона и оксидов азота при фотохимических процессах в Байкальском регионе // Оптика атмосф. и океана. 2002. Т. 15. № 7. С. 604–607.
5. Бутуханов И.П., Жамсуева Г.С., Заяханов А.С., Ломухин Ю.Л. Вертикальное распределение концентрации озона и температуры в приземном слое атмосферы юго-восточного побережья оз. Байкал // Оптика атмосф. и океана. 2003. Т. 16. № 2. С. 131–133.
6. Алоян А.Е., Пискунов В.Н. Моделирование региональной динамики газовых примесей и аэрозолей // Изв. РАН. Физ. атмосф. и океана. 2005. Т. 41. № 3. С. 328–340.
7. Аргучинцев В.К., Макухин В.Л. Моделирование распространения углеводородов в пограничном слое атмосферы Южного Прибайкалья // Оптика атмосф. и океана. 1999. Т. 12. № 6. С. 544–546.
8. Еланский Н.Ф., Маркова Т.А. Концентрация озона в приводном слое атмосферы над Атлантическим океаном и морем Уэдделла // Изв. РАН. Физ. атмосф. и океана. 1995. Т. 31. № 1. С. 92–103.
9. Заягинцев А.М., Кузнецова И.Н. Изменчивость приземного озона в окрестностях Москвы. Результаты

- десятилетних регулярных наблюдений // Изв. РАН. Физ. атмосфер. и океана. 2002. Т. 38. № 4. С. 486–495.
10. *Климатические условия распространения примесей в атмосфере: Справочное пособие.* Л.: Гидрометеониздат, 1983. 328 с.
 11. *Tarasova O.A., Karpetchko A.Yu.* Atmospheric chemistry and physics accounting for local meteorological effects in the ozone time series of Lovozero (Kola Peninsula) // *Atmos. Chem. Phys.* 2003. V. 3. N 6. P. 941–949.
 12. *Зуев В.Е., Антонович В.В., Белан Б.Д., Жданов Э.Ф., Микушев Н.К., Панченко М.В., Поданев А.В., Толмачев Г.Н., Щербатова Л.В.* Феномен круговой циркуляции в котловине оз. Байкал // *Докл. РАН.* 1992. Т. 325. № 6. С. 1146–1150.
 13. *Bremaud P.J., Taupin. F., Thompson A.M., Chaumerliac N.* Ozone nighttime recovery in the marine boundary layer: Measurement and simulation of ozone diurnal cycle at Reunion Island // *J. Geophys. Res.* D. 1998. V. 103. N 3. P. 3463–3473.
 14. *Гранин Н.Г., Гранина Л.З.* Газовые гидраты и выходы газов на Байкале // *Геол. и геофиз.* 2002. Т. 43. № 7. С. 629–637.
 15. *Капитанов В.А., Тьрышкин И.С., Криволицкий Н.П., Пономарев Ю.Н.* Пространственное распределение метана над водной поверхностью оз. Байкал // *Оптика атмосфер. и океана.* 2004. Т. 17. № 8. С. 617–620.
 16. *Fishman J., Solomon S., Crutzen P.J.* Observational and theoretical evidence in support of a significant in-situ photochemical source of tropospheric ozone // *Tellus.* 1979. V. 31. N 5. P. 432–446.
 17. *Ровинский Ф.Я., Егоров В.И.* Озон, окислы азота и серы в нижней атмосфере. Л.: Гидрометеониздат, 1986. 184 с.
 18. *Davis D.D., Bradshaw J.D., Rodgers M.O., Sandholm S.T., KeSheng S.* Free tropospheric and boundary layer measurements of NO over the central and eastern north pacific ocean // *J. Geophys. Res.* D. 1987. V. 92. P. 2049–2070.

A.S. Zayakhanov, G.S. Zhamsueva, V.P. Butukhanov, Yu.L. Lomukhin. **Ozone and nitrogen oxide concentrations in surface water layer of the Lake Baikal atmosphere.**

The results of continuous synchronous measurements of ozone, nitrogen oxides of concentrations in the surface water layer of atmosphere executed from the research vessel «Vereshchagin» in August, 2003 are presented. Features of ozone and nitrogen dioxide distribution in different zones of the Lake Baikal are presented. Relatively low ozone concentrations are marked. High nitrogen dioxide concentration in the southern zone of the Lake Baikal is revealed. In the northern zone the nitrogen oxides concentrations is 3 times lower than in its southern zone.