

Б.Д. Белан, В.В. Зуев, Т.К. Складнева, С.В. Смирнов, Г.Н. Толмачев

О роли суммарного озона в фотохимическом образовании его тропосферной части

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 4.09.2000 г.

Рассматриваются многолетние тренды общего содержания озона и его тропосферной части, которые имеют прямо противоположные тенденции в районе г. Томска. Высказана гипотеза, что уменьшение концентрации приземного озона обусловлено уменьшением энергии фотодиссоциации, которая определяет интенсивность фотохимических процессов в нижней тропосфере. Снижение энергии фотодиссоциации, в свою очередь, обусловлено увеличением ослабления солнечной энергии в спектральном интервале 295–310 нм за счет роста общего содержания озона в основном в стратосфере. Проверка гипотезы выполнена с помощью балансных оценок по данным ст. «Томск» и ст. «Кисловодск». Рассчитанные относительные изменения энергии фотодиссоциации и приземной концентрации озона достаточно близки по своей величине.

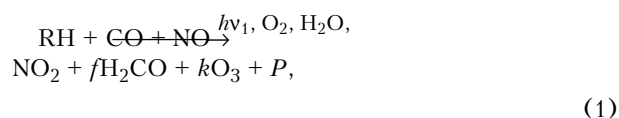
В настоящее время исследование атмосферного озона проводится как бы по двум направлениям. Одно из них, возникшее почти 100 лет назад, заключается в исследовании общего содержания озона (ОСО), характеризующего, в первую очередь, поведение стратосферного озона. Оно определяется защитной ролью озонового слоя, которую он выполняет, задерживая жесткое, губительное для биосферы Земли, ультрафиолетовое излучение Солнца. Второе направление, активно развивающееся в последние несколько десятилетий, заключается в исследовании тропосферного озона, который является сильнодействующим ядом при непосредственном контакте с биологическими объектами. Кроме того, он относится к парниковым газам и вносит свой вклад в потепление климата.

Настоящая работа выполнена по данным измерений ОСО и приземной концентрации озона (ПКО) в районе г. Томска. Для измерения общего содержания озона применялся озонметр М-124, который регулярно поверяется в ГГО по спектрофотометру Добсона. Для измерения приземной концентрации озона использовался прибор З-02П, разработанный фирмой ОПТЭК (г. Санкт-Петербург), который поверяется генератором озона ГС-2, аттестованным и поверяемым ВНИИМ им. Менделеева. Наблюдения были начаты в начале 90-х гг. и продолжаются по настоящее время.

На рис. 1 приведены временные ходы приземной концентрации озона (верхняя кривая) и общего содержания озона (нижняя) за период с 1993 по 1999 г. Из рисунка видно, что несмотря на сезонные и многолетние колебания концентрации тропосферного озона и его общего содержания в течение рассматриваемого периода, в изменении обеих характеристик имеются четко выраженные тренды, причем направленные в противоположные стороны. Так, кон-

центрация приземного озона за этот период уменьшилась в среднем с 41,6 до 20,4 мкг/м³, или на 50,7%. Общее содержание озона, наоборот, возросло за этот же период с 320 до 363 е.Д., или на 11,8%. Такое взаимное поведение трендов позволяет предположить, что уменьшение ПКО каким-то образом связано с ростом ОСО. Анализу возможного механизма такой связи и посвящена настоящая статья.

Механизм генерации атмосферного озона удобно рассматривать с помощью брутто-уравнения следующего вида [1]:



где f и k – стехиометрические коэффициенты преобразования углеводородов разной природы RH; P – продукты реакций, представляющие собой сток фотохимических реакций в виде аэрозоля.

Из уравнения (1) видно, что, попадая в реальную атмосферу, в которой имеются кислород O₂ и водяной пар H₂O, под действием ультрафиолетового излучения $h\nu$ Солнца, первичные примеси воздуха, включающие углеводороды разной природы (RH), оксиды углерода и азота (CO и NO), превращаются в ходе фотохимических процессов в диоксид азота (NO₂), формальдегид (H₂CO) и озон (O₃).

Это уравнение говорит о том, что концентрация образовавшегося озона будет зависеть от двух факторов: 1) от количества поступающих в воздух озонобразующих веществ [левая часть уравнения (1)] и 2) от интенсивности поступающего ультрафиолетового излучения от Солнца.

Наряду с измерением концентрации озона, нами одновременно контролировалось содержание других

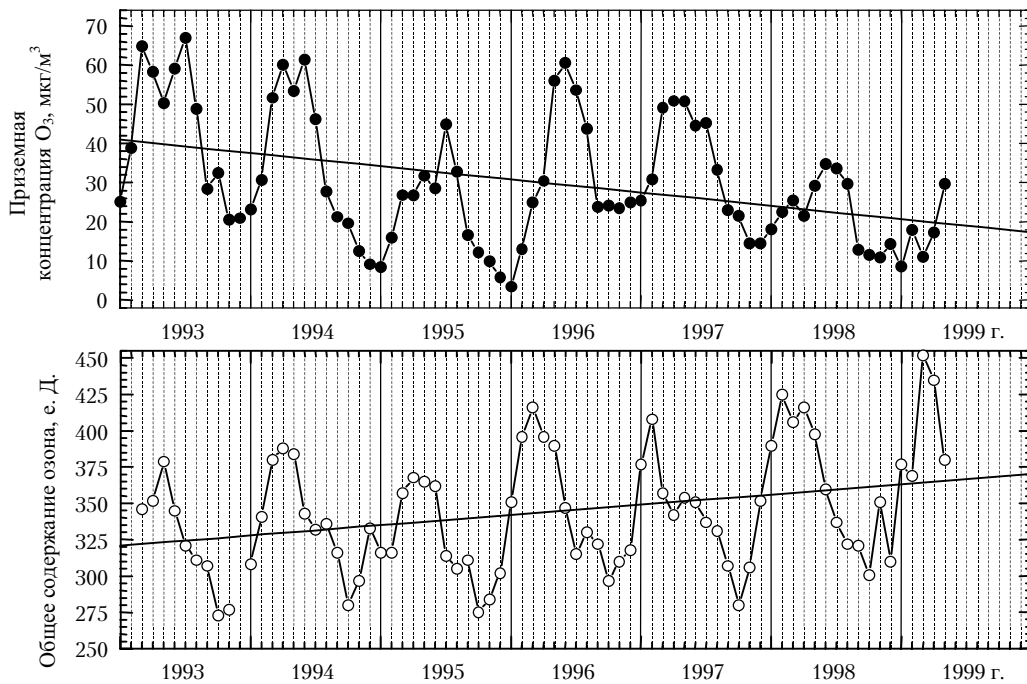


Рис. 1

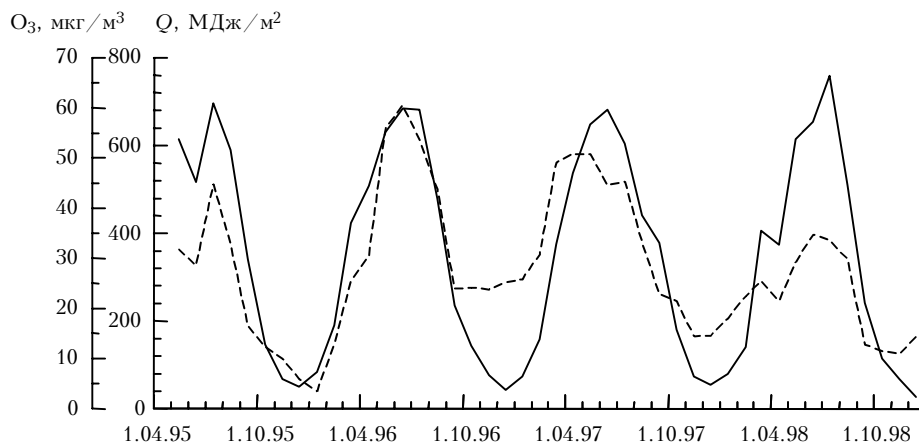


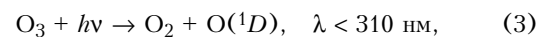
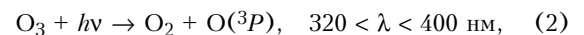
Рис. 2. Многолетний ход суммарной солнечной радиации и концентрации озона в Томске в 1995–1998 гг.:
 — суммарная радиация; —•— озон

компонентов озоновых циклов, таких как CO , NO , NO_2 , CO_2 и периодически CH_4 . Полученные данные показали, что концентрации этих газов за период с 1993 по 1999 г. существенно не изменились. Следовательно, можно предположить, что такое интенсивное уменьшение концентрации приземного озона, которое наблюдается на рис. 1, может быть вызвано изменением потока приходящего солнечного излучения. Измерения суммарной солнечной радиации начали осуществляться позже, с 1995 г. Данные измерений показали (рис. 2), что приход суммарной радиации за период с 1995 по 1999 г. возрос на несколько процентов. В связи с этим можно предположить, что увеличение суммарного потока солнечной радиации, с одной стороны, и уменьшение потока образующей озон радиации, достигшей подстилающей поверхности, — с другой, связаны со спект-

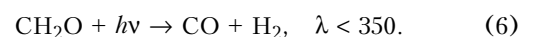
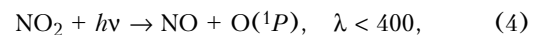
ральным изменением интенсивности приходящей солнечной радиации.

Чтобы выделить этот спектральный диапазон, рассмотрим механизм генерации тропосферного озона.

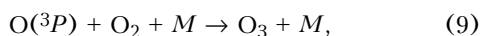
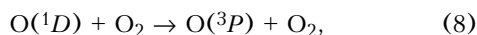
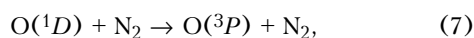
Согласно [2, 3] началом фотохимических процессов в тропосфере является фотолиз имеющегося здесь озона по одной из следующих реакций:



или других веществ, имеющих антропогенное происхождение:



Приблизительно 90% образовавшихся атомов $O(^1D)$ при взаимодействии с молекулами воздуха переходят в основное состояние $O(^3P)$ и вновь преобразуются в озон:



где $M = N_2, O_2$.

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

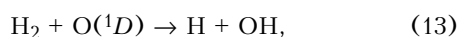
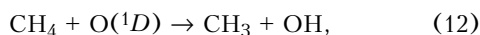


Причем следует обратить внимание на то, что скорость реакции (10) почти в 10 раз выше, чем скорость цикла (7)–(9) восстановления озона.

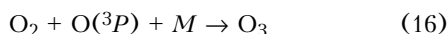
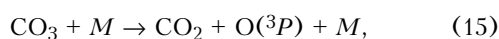
Кроме того, $O(^1D)$ может взаимодействовать с закисью азота, находящейся в воздухе, переводя ее в весьма реактивный оксид азота [4]:



с метаном и водородом с образованием гидроксила:

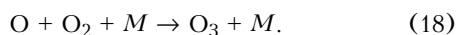
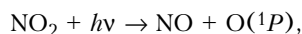
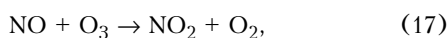


а также с устойчивыми молекулами как CO_2 [5]:



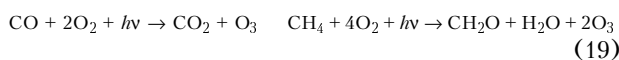
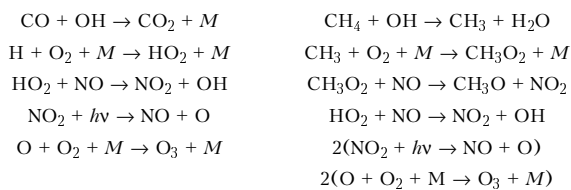
с последующим образованием молекулы озона.

Дальнейшее поведение воздушной системы зависит от концентрации малых газовых примесей. При отсутствии CO или углеводородов в нижней тропосфере устанавливается фотохимическое равновесие между оксидами азота и озоном:



Если же в атмосфере присутствует CO или другие углеводороды, то это равновесие нарушается. Дальнейшее поведение системы будет зависеть от концентрации оксидов азота, которые выполняют роль переключателей циклов, в соответствии с теорией цепных реакций Н.Н. Семенова [6]. Основным же действующим веществом становится гидроксил OH , образовавшийся по реакции (10). Его реакционные возможности обычно иллюстрируются на примере окисления CO и CH_4 при разной концентрации NO .

Когда концентрация NO больше 15 pptv, окисление происходит по следующим циклам:

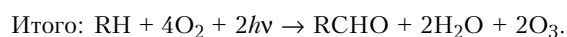
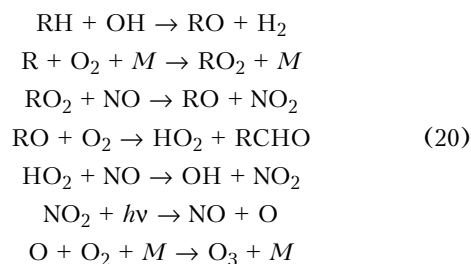


Важным итогом этих циклов является то, что одновременно с образованием молекул озона генерируются OH , HO_2 , NO и NO_2 , которые вновь вступают в фотохимические реакции в новых циклах, способствуя образованию новых молекул озона.

Если же концентрация NO меньше 10 pptv, то в тропосфере реализуются циклы, приводящие к деструкции озона. При этом выводятся из циклов вещества гидроксильных групп и не восстанавливаются озон и оксиды азота. Очевидно, что это в итоге приводит к прекращению фотохимических процессов.

Важно обратить внимание и еще на одно обстоятельство, играющее в фотохимии тропосферы важную роль. Это сильнейшие окислительные способности гидроксила OH , который в [7] назван «чистильщиком» тропосферы. По данным [8], 90% имеющегося в воздухе CO окисляется радикалом OH и только 10% всеми остальными имеющимися окислителями. Существует избирательность в реакционной способности OH и к другим веществам. Подробный обзор таких различий содержится в [11].

Помимо CO и CH_4 большой вклад в генерацию тропосферного озона вносят другие углеводороды. Достаточно подробный их перечень имеется в [9]. Типичный механизм окисления RH (общее обозначение углеводородов независимо от их природы), предложенный еще в [10], выглядит следующим образом [11]:



В результате из первоначально имеющейся одной углеводородной молекулы и взаимодействующей с ней молекулой радикала OH образуются две молекулы O_3 и молекула альдегида $RCHO$. Другая молекула O_3 может затем появиться при фотоллизе альдегидов по реакциям (5) и (6). В заключительной фазе цикла еще одна молекула O_3 может генерироваться в реакции окисления CO гидроксилом OH с восстановлением гидропероксида HO_2 по реакциям цикла (19).

Из приведенного краткого обзора видно, что ключевым соединением в генерации дополнительного

количества озона является гидроксильная группа OH, которая образуется в тропосфере по реакции (10). Для того чтобы реакция (10) стала возможной, необходимо наличие атома $O(^1D)$, который может появиться в нижней атмосфере только при фотолизе озона ультрафиолетовым излучением с длиной волны менее 310 нм. Все остальные циклы и реакции, выписанные выше, ведут лишь к сохранению имеющегося озона. Таким образом, излучение с $\lambda \leq 310$ нм можно считать верхней границей спектрального интервала, эффективного для генерации тропосферного озона.

Нижнюю границу этого спектрального интервала легко определить по экспериментальным данным, приведенным на рис. 3, заимствованном из [3]. Из этого рисунка видно, что без большой погрешности за нижнюю границу можно принять $\lambda = 295$ нм, где поток фотонов уменьшается на 5 порядков по сравнению с $\lambda = 300$ нм.

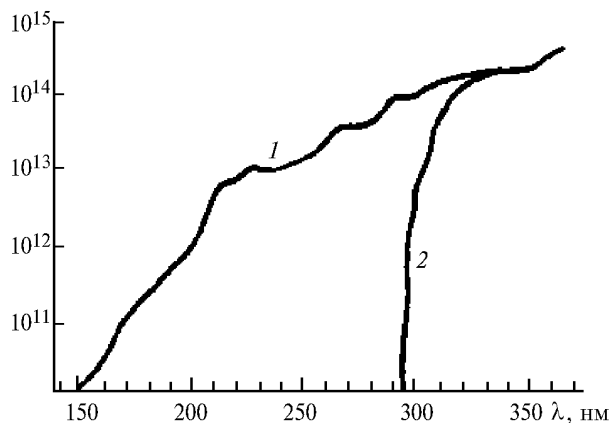


Рис. 3. Поток фотонов ($\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{нм}^{-1}$) на верхней границе атмосферы (1) и у поверхности земли (2) согласно [3]

Таким образом, из приведенных данных следует, что генерация тропосферного озона весьма чувствительна к изменению интенсивности солнечного излучения в спектральном интервале 295–300 нм. Причем вклад этого излучения в изменение суммарного потока солнечной радиации будет практически несущественным, так как составляет в нем сотые доли процента.

В выделенном диапазоне находится достаточно мощная полоса поглощения озоном Хуггинса [12]. Поэтому если на пути солнечного излучения к приземному слою в стратосфере изменится концентрация озона, а равно и его общее содержание, то изменится и интенсивность потока излучения в интервале 295–310 нм, а соответственно и скорость фотодиссоциации по уравнению (3), которая и определяется этим потоком [13]:

$$J = \int_{295}^{310} F_{\lambda} \sigma_{\lambda} \phi_{\lambda} d\lambda, \quad (21)$$

где F_{λ} — спектральная плотность потока излучения; σ_{λ} — сечение поглощения молекулами озона излучения с длиной волны λ ; ϕ_{λ} — квантовый выход, харак-

теризующий вероятность диссоциации молекулы после поглощения кванта света с длиной волны λ .

Поток излучения F_{λ} , определяющий фотодиссоциацию озона на уровне z , описывается уравнением [13]:

$$F_{\lambda}(z) = F_{\lambda}^0 \exp[-(\tau_{\text{п}} + \tau_{\text{р}})] + F_{\lambda}^{\text{р}}(z, A), \quad (22)$$

где F_{λ}^0 — поток внеатмосферного солнечного излучения; $\tau_{\text{п}}$ и $\tau_{\text{р}}$ — оптические толщи, обусловленные поглощением и рассеянием излучения вдоль направления его распространения; $F_{\lambda}^{\text{р}}$ — поток излучения, рассеянного газами, аэрозолем и подстилающей поверхностью с альбедо A .

Поскольку измерений интенсивности солнечной радиации в интервале 295–310 нм не проводилось, то для проверки вышеприведенных рассуждений сделаем балансовые оценки изменения скорости фотодиссоциации по уравнениям (3), (21), (22) за счет изменения общего содержания озона и сопоставим их с фактически наблюдаемым трендом концентрации приземного озона.

Оценки сделаем в предположении, что рост общего содержания озона произошел в основном в слое 10–30 км. При этом все входящие в (21), (22) переменные мало изменились за этот период, за исключением $\tau_{\text{п}}$, которая напрямую зависит от вертикального распределения озона [13]:

$$\tau_{\text{п}}(z, \lambda) = \int_z^{\infty} dz O_3(z) \sigma(\lambda) \sec \theta, \quad (23)$$

где $O_3(z)$ — концентрация молекул озона, см^{-3} ; $\sigma(\lambda)$ — сечение поглощения, см^2 ; θ — зенитный угол Солнца, определяющий длину луча света в атмосфере.

Данные оценок приведены в табл. 1, из которой следует, что увеличение общего содержания озона на 11,8% может уменьшить скорость фотодиссоциации тропосферного озона на 55,5% по уравнениям (3), (21), что должно привести к уменьшению интенсивности его генерации на такую же величину. Фактически это величина 50,9%, что, с учетом ряда допущений, близко к расчетному значению.

Таблица 1

Относительное изменение (%) общего содержания озона, скорости фотодиссоциации озона и приземной концентрации озона в районе г. Томска в период 1993–1999 гг.

$\frac{OCO_{99} - OCO_{93}}{OCO_{93}}$	$\frac{J_{99} - J_{93}}{J_{93}}$	$\frac{O_3[99] - O_3[93]}{O_3[93]}$
+ 11,8	- 55,5	- 50,9

Если наши оценки и рассуждения справедливы, то они должны выполняться и в других регионах, которые не очень сильно подвержены активному антропогенному воздействию, так как в этом случае схема генерации озона может существенно измениться [1–4].

Для проверки этого вывода использовались данные, опубликованные в [14], для фоновой станции «Кисловодск», где наблюдаются подобные тренды.

Из табл. 2, так же как и из табл. 1, следует, что рост общего содержания озона вызывает уменьшение скорости фотодиссоциации озона в спектральном интервале 295–310 нм и ему соответствует близкое по величине фактическое убывание концентрации приземного озона.

Таблица 2

Относительное изменение (%) общего содержания озона, скорости фотодиссоциации озона и приземной концентрации озона для ст. «Кисловодск» за период 1991–1995 гг.

$\frac{OCO_{95} - OCO_{91}}{OCO_{91}}$	$\frac{J_{95} - J_{91}}{J_{91}}$	$\frac{O_3[95] - O_3[91]}{O_3[91]}$
+ 4,9	- 27,6	- 22,2

Таким образом, проведенные балансные оценки показывают, что изменение общего содержания озона может вызвать уменьшение скорости фотодиссоциации озона в тропосфере в спектральном интервале 295–310 нм и, соответственно, убывание ПКО, которое, как оказывается, соизмеримо с фактически зарегистрированной величиной убывания приземного озона.

B.D. Belan, V.V. Zuev, T.K. Sklyadneva, S.V. Smirnov, and G.N. Tolmachev. On a role of total ozone in photochemical generation of its tropospheric fraction.

Many-year trends of the ozone total content and its tropospheric fraction, which have opposite tendencies in Tomsk region, are considered in the paper. A hypothesis is proposed that a decrease of near-ground ozone concentration is due to decrease of photodissociation energy, which governs the intensity of photochemical processes in the low troposphere. The decrease of the photodissociation energy, in turn, is stipulated by increase of solar energy attenuation within the 295–310 spectral range due to the ozone total content growth at a sacrifice of its stratospheric fraction. The theory checking was made using the balance estimates by the data obtained from the Tomsk and Kislovodsk stations. The calculated relative changes of the photodissociation energy and near-ground ozone concentration are fairly close.

1. *Белан Б.Д.* // Оптика атмосферы и океана. 1996. Т. 9. № 9. С. 1184–1213.
2. *Crutzen P.J.* // Remote Sens. and Earth's Environ. Noordurjk. 1990. P. 105–113.
3. *Enhalt D.H.* // Sci. Total Environ. 1994. V. 143. N 1. P. 1–15.
4. *Mitra A.P.* // Indian J. Radio and Space Physics. 1990. V. 19. N 5–6. P. 383–399.
5. *Пишежецкий С.Я., Дмитриева М.Т.* Радиационные физико-химические процессы в воздушной среде. М.: Атомиздат, 1978. 184 с.
6. *Семенов Н.Н.* Цепные реакции. М.: Наука, 1986. 535 с.
7. *Гершензон Ю.М., Звенигородский С.Г., Розентейн В.В.* // Успехи химии. 1990. Т. 59. № 11. С. 1601–1626.
8. *Campbell M.J., Shepard R., Fu B.F.* // Geophys. Res. Lett. 1979. V. 62. P. 175–178.
9. *Исидоров В.А.* Органическая химия атмосферы. Л.: Химия, 1985. 264 с.
10. *Maagen-Smit A.J.* // Ind. End. Chem. 1952. V. 44. P. 1342–1346.
11. *Chameides W.L., Fehsenfeld F., Rodgers M.O. et al.* // J. Geophys. Res. 1992. V. 97. D5. P. 6037–6055.
12. *Перов С.П., Хргиан А.Х.* Современные проблемы атмосферного озона. Л.: Гидрометеиздат, 1980. 288 с.
13. *Александров Э.Л., Кароль И.Л., Ракипова Л.Р. и др.* Атмосферный озон и изменения глобального климата. Л.: Гидрометеиздат, 1982. 168 с.
14. *Голицын Г.С., Арефьев В.Н., Гречко Е.И. и др.* // Оптика атмосферы и океана. 1996. Т. 9. № 9. С. 1214–1222.