

УДК 551.510.4

NO_x-ЛИМИТИРУЮЩИЙ РЕЖИМ ФОТОХИМИЧЕСКОЙ ГЕНЕРАЦИИ ОЗОНА В СЛАБО ЗАГРЯЗНЁННОМ КОНВЕКТИВНОМ ПОГРАНИЧНОМ СЛОЕ: НАБЛЮДЕНИЯ НА ВЫСОТНОЙ МАЧТЕ ZOTTO В ЦЕНТРАЛЬНОЙ СИБИРИ В 2007–2015 гг.

К. Б. Моисеенко*, Е. В. Березина, А. В. Васильева, Ю. А. Штабкин,
А. И. Скороход, член-корреспондент РАН Н. Ф. Еланский, И. Б. Беликов

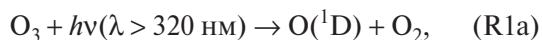
Поступило 22.04.2019 г.

По наблюдениям приземных концентраций озона (O₃) и окислов азота (NO, NO₂) на высотной мачте ZOTTO (Zotino Tall Tower Observatory) в Центральной Сибири в 2007–2015 гг. получены оценки скорости фотохимической генерации озона (P_O) и эффективности производства озона (ЭПО) в расчёте на одну молекулу NO_x (=NO+NO₂) (ΔP) в фотохимически активные дни в условиях развитого конвективного пограничного слоя. Экспериментальные данные хорошо аппроксимируются степенными зависимостями: P_O ∝ [NO_x]⁻ⁿ⁺¹, ΔP ∝ [NO_x]⁻ⁿ, n = 0,82±0,06 (коэффициент детерминации R² = 0,66), соответствующими NO_x-лимитирующему режиму генерации озона в слабо загрязнённой воздушной массе. Среднее за летние месяцы значение ΔP ~ 30,0–43,7 [мол. O₃/мол. NO_x] согласуется с величиной ЭПО 39,8 [мол. O₃/мол. NO_x], полученной из численных экспериментов с глобальной транспортно-химической моделью GEOS-chem. Данные наблюдений свидетельствуют о значимой роли антропогенных эмиссий NO_x в региональном балансе озона и необходимости учёта данного фактора при прогнозировании экологических рисков в регионах Сибири, традиционно относящихся к экологически чистым.

Ключевые слова: приземные концентрации озона и окислов азота, фотохимическая генерация озона, развитый конвективный пограничный слой, высотная мачта ZOTTO.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524876669-673>

1. Содержание тропосферного озона (O₃) относится к числу важнейших факторов, определяющих уровень антропогенной загрязнённости воздуха [1] и атмосферный бюджет климатически значимых газовых примесей, включая летучие органические соединения (ЛОС), монооксид углерода (CO) и метан (CH₄) [2, 3]. Фотохимическое время жизни указанных соединений лимитируется скоростью их реакции с гидроксил-радикалом OH, запускающей процесс окисления CO и углеводородов по радикально-цепному механизму с участием семейства нечётного азота NO_x (=NO+NO₂). Важнейшей реакцией инициирования цепи (зарождения свободных радикалов) является фотолиз O₃ в присутствии водяного пара:



Наработка озона происходит в циклах продолжения цепи в результате фотолиза диоксида азота (NO₂), образующегося в реакциях NO с гидропероксидным

радикалом (HO₂) и органическими перокси-радикалами (RO₂) [4]:



где RH — первичные ЛОС, R — радикал углеводорода. Наличие нелинейных обратных связей в системе O₃–HO_x–NO_x–ЛОС является одним из важнейших свойств атмосферной фотохимической системы (АФС), делающим актуальными исследования реакции поля тропосферного озона на эмиссии его важнейших предшественников — ЛОС и NO_x [5].

2. Анализ чувствительности поля озона в нижней тропосфере на европейской территории России (ЕТР) и в Сибири к региональным эмиссиям предшественников O₃ был выполнен в [6] на основе численных экспериментов с глобальной транспортно-химической моделью (ТХМ) GEOS-chem [7] с привлечением новейших баз данных по антропогенным и биогенным источникам атмосферного загрязнения. Была продемонстрирована сильная зависимость величины фотохимической наработки озона (Δ[O₃]) в летние месяцы от возраста воздушной массы, уста-

*Институт физики атмосферы им. А.М. Обухова
Российской Академии наук, Москва*

*E-mail: konst.dvina@gmail.com

навливаемого по отношению NO_x к суммарному реактивному азоту NO_y ($= \text{NO}_x +$ продукты окисления). Атмосферный отклик в поле озона на антропогенные эмиссии NO_x составил в среднем $\Delta[\text{O}_3] = 10\text{--}12$ млрд $^{-1}$, или $\sim 30\%$ от фоновой концентрации O_3 в летние месяцы в средних широтах над континентом (35 млрд $^{-1}$, рис. 1 из [6]), что свидетельствует о значимой роли антропогенного фактора в региональной фотохимии. Возможность экспериментальной проверки полученных результатов, однако, наталкивается на серьёзные трудности ввиду сильной ограниченности репрезентативных данных по фоновому составу воздуха на территории России.

В данной работе количественный анализ взаимосвязи $\text{O}_3\text{--NO}_x$ выполнен с использованием данных наблюдений O_3 , NO и NO_2 на высотной мачте ZOTTO (Zotino Tall Tower Observatory, 60°47' с.ш., 89°21' в.д., 300 м н.у.м.) в Центральной Сибири в 2007–2015 гг. (рис. 1). Мачта расположена на базе Средне-Енисейского стационара Института леса СО РАН в 500 км к северу от Красноярска в таёжной зоне, вдали от крупных населённых пунктов

и промышленных объектов. Направления работ включают круглогодичный мониторинг приземных концентраций CO_2 , CH_4 , CO , NO , NO_2 и O_3 , измерения изотопного состава ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}/^{14}\text{C}$ и др.) основных парниковых газов и оценки потоков углерода в ключевых экосистемах района исследований (www.zottoproject.org). Фоновый характер станции позволяет также проводить количественные оценки вклада дальнего переноса в региональный баланс долгоживущих предшественников озона — CO и CH_4 [9–11].

Согласно [6] антропогенные эмиссии NO_x в регионах Западной и Восточной Сибири являются преобладающими (0,6 Тг N в год) по сравнению с другими приземными источниками — биогенными эмиссиями (0,3 Тг N в год) и горением биомассы (0,1–0,2 Тг N в год). Наличие значимого антропогенного сигнала в данных измерений NO_x на высотной мачте было установлено ранее по результатам расчётов ансамблей обратных траекторий при времени адвекции порядка 1–2 сут [12]. Следуя [2], определим эффективность производства озона (ЭПО) ΔP в расчёте на одну молекулу NO_x как отношение скорости накопления озона $P_O (= P_{\text{O}_3} - L_{\text{O}_3})$ к скорости фотохимического стока NO_x (L_N):

$$\Delta P = \frac{P_O}{L_N} = \tau_N \frac{P_O}{[\text{NO}_x]_e}, \quad (1)$$

где $\tau_N = (\partial L_N / \partial [\text{NO}_x])^{-1}$ — время жизни NO_x , $[\text{NO}_x]_e = E_N \cdot \tau_N$ — концентрация NO_x в предположении фотохимического равновесия между источниками (E_N) и стоками (L_N) NO_x , P_{O_3} и L_{O_3} [мол. с $^{-1}$] — скорости фотохимического образования и разрушения O_3 . В условиях развитого конвективного пограничного слоя (КПС) над горизонтально однородной поверхностью дневное приращение озона ($\Delta[\text{O}_3]$) практически полностью обусловлено его фотохимическим производством [2], при этом вкладом процессов переноса и осаждения в первом приближении можно пренебречь, откуда следует

$$\Delta P \cong \frac{\tau_N}{[\text{NO}_x]_e} \frac{\Delta[\text{O}_3]}{\Delta t}, \quad (2)$$

где $\frac{\Delta[\text{O}_3]}{\Delta t}$ — средняя за время Δt величина P_O . Полагая, что в дневных условиях основной сток NO_x происходит преимущественно по тройной реакции (R5) с образованием азотной кислоты [1, 13]:



получим оценку $\tau_N \approx k_7 \cdot [\text{OH}] \cdot [\text{M}]$, где k_7 — коэффициент реакции, рассчитываемый по [8], $[\text{M}]$ —

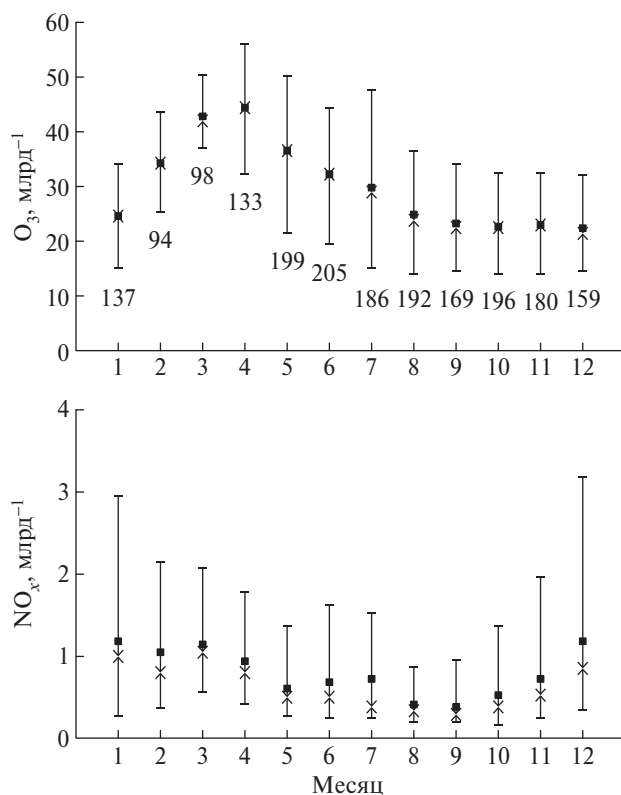


Рис. 1. Сезонный ход O_3 (максимальные дневные, 10:00–18:00, среднечасовые значения) и NO_x (за часы, соответствующие дневному максимуму O_3), по измерениям на мачте ZOTTO в 2007–2015 гг. Статистики по месяцам: среднее (■), медиана (×), интервал $P_{05}\text{--}P_{95}$ (I), общее количество значений, использованных при расчёте (цифры на верхнем графике).

концентрация молекул воздуха, [ОН] — средняя дневная концентрация гидроксила согласно расчётам по TXM GEOS-chem.

3. Для расчётов ΔP и P_O использовались средние часовые концентрации O₃, NO и NO₂ на высоте 4 м над землёй, полученные на основе исходных одноминутных рядов наблюдений за летние месяцы указанного периода. Для измерения концентрации озона применён газоанализатор типа 1008АН производства компании “Dasibi Inc.”, диапазон измерений 1–1000 млрд⁻¹, общая погрешность ±1 млрд⁻¹. Концентрации NO и NO₂ измерялись прибором TE42C-TL производства компании “Thermo Fisher Scientific Inc.”; минимальная обнаруживаемая концентрация 0,05 млрд⁻¹. Для устранения влияния локальных источников NO, связанных с объектами инфраструктуры и транспортом, исходные данные были отфильтрованы по критерию $[NO]/[NO_2] < 0,2$. Дополнительно использовались данные по величине суммарного облачного покрытия (N_c , %) и максимальной дневной температуре воздуха (T_m) по наблюдениям на метеостанции Ворогово (~40 км к СВ от ZOTTO) (https://tr5.ru/Архив_погоды_в_Ворогово).

Для получения устойчивых количественных оценок по формуле (2) рассматривалось подмножество P_a фотохимически активных дней (283 дня за все летние месяцы рассматриваемого периода наблюдений), удовлетворяющих критерию $T_m > 20$ °C и $N_c < 30\%$. Величину фотохимической наработки озона, $\Delta[O_3]$, за каждый день рассчитывали как разность между соответствующими максимальными среднечасовыми концентрациями в период с 14:00 до 19:00 часов и в утренние часы с 09:00 до 11:00 местного времени.

4. Данные из P_a в целом характеризуются устойчивыми суточными ходами O₃ и NO_x (рис. 2) с максимумами в предвечерние и утренние часы соответственно. Наличие утреннего (07:00) минимума озона обусловлено его подынверсионным стоком на подстилающую поверхность в ночное время, а также вкладом реакции NO + O₃ на фоне роста содержания монооксида азота в воздухе в утренние часы за счёт частичной фотодиссоциации NO₂ и членов семейства NO_y (NO₃, HNO₄), выполняющих роль резервуарных соединений в ночное время. Максимум суточного хода O₃ приходится на предвечернее время (17:00), когда скорость наработки озона уравнивается его химическим стоком в реакциях с NO, сухого осаждения и фотодиссоциации. Суточный максимум NO достигается в 10:00, в последующие часы рост концентрации пероксидных радикалов ведёт к пе-

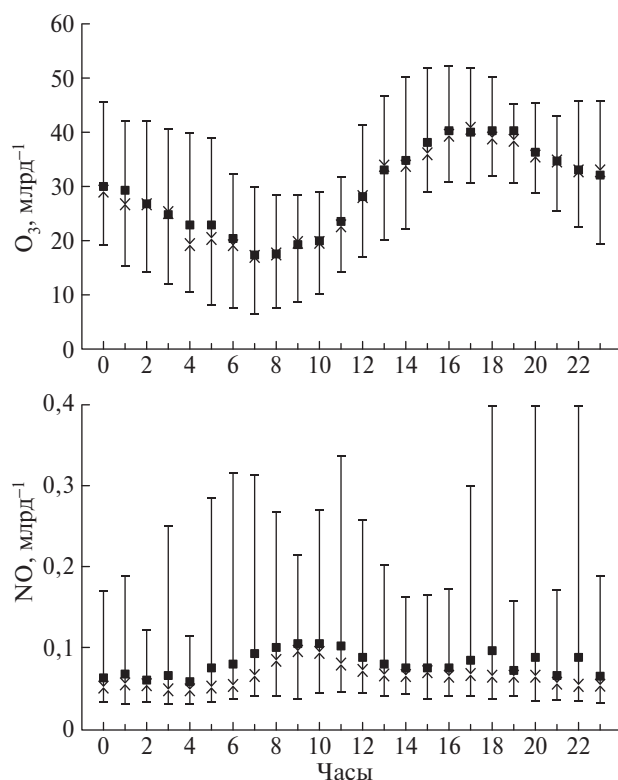


Рис. 2. Суточные ходы O₃ и NO в фотохимически активные дни ($T_m > 20$ °C, $N_c < 30\%$) при $\Delta[O_3] > 12$ млрд⁻¹ (см. обозначения на рис. 1); количество точек для каждого часа от 28 до 33.

рераспределению между членами семейства NO_x в сторону увеличения содержания NO₂ с последующей фотохимической наработкой озона (реакции R3, R4) [2].

Для фотохимически активных дней, удовлетворяющих критерию $\Delta[O_3] > 4,9$ млрд⁻¹ (нижний квартиль частотного распределения $\Delta[O_3]$ на P_a), были рассчитаны скорости генерации озона $P_O = \Delta[O_3] \times (24/\Delta t)$, млрд⁻¹/сут, где $\Delta t = t_2 - t_1$ (ч) — временной интервал, на котором отмечался рост озона, и далее величина ΔP по формуле (2). $[NO_x]_e$ принималось равным концентрации NO_x в момент $t = t_2$ (т.е. за час, в который амплитуда суточного хода O₃ достигала максимума). Результаты расчётов скорости дневной наработки озона в расчёте на одну молекулу NO_x ($P_O/[NO_x]_e$) и ЭПО (ΔP) за отдельные дни при $\tau_N = 0,48$ сут⁻¹ ($[OH] = 2 \cdot 10^6$ мол. см⁻³) приведены на рис. 3. Соответствующие уравнения регрессионных кривых имеют вид

$$P_O = c_1[NO_x]_e^{-n+1}, \quad \Delta P = c_2[NO_x]_e^{-n}, \quad (3)$$

где $n = -0,82 \pm 0,06$; $c_1 = 46,7 \pm 2,8$; $c_2 = 22,6 \pm 1,4$ ($R^2 = 0,66$).

Полученные оценки оказались устойчивыми относительно вариаций исходных параметров: поро-

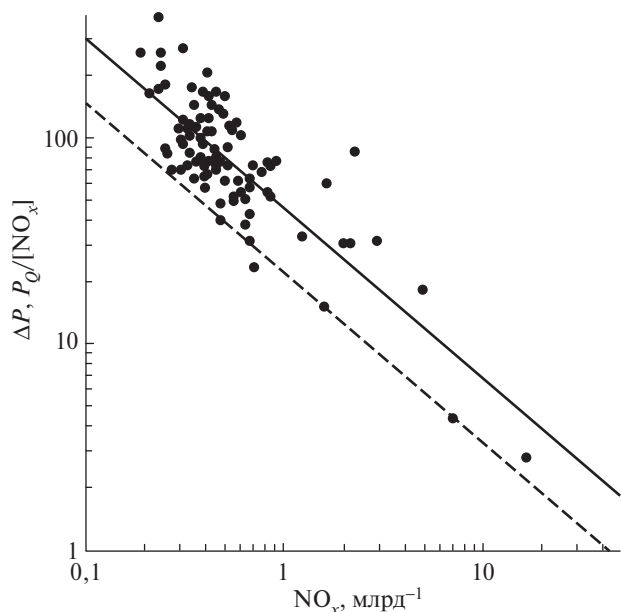


Рис. 3. Величины $P_0/[NO_x]_e$ (сплошная линия, $R^2 = 0,66$) и ΔP при $\tau_N = 0,48 \text{ сут}^{-1}$ (пунктир) в фотохимически активные дни ($T_m > 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $N_c < 30\%$) при $\Delta[O_3] > 4,9 \text{ млрд}^{-1}$.

говых значений T_m и N_c , и выбора алгоритма расчёта величин $\Delta[O_3]$ и $[NO_x]_e$. Так, для подмножества дней, удовлетворяющих критерию $T_m > 15 \text{ }^\circ\text{C}$, $N_c \leq 100\%$, соответствующие коэффициенты пропорциональности в формулах (3) составили $46,3 \pm 1,7$ и $22,4 \pm 0,8$, а величина показателя составила $-0,80 \pm 0,04$, т.е. в пределах погрешностей выбранной методики указанные величины остались неизменными при значительно большем разбросе экспериментальных точек ($R^2 = 0,52$). Аналогичным образом в качестве $[NO_x]_e$ можно принять среднюю за Δt концентрацию NO_x .

5. Как было показано в [12], наблюдения повышенных концентраций NO_x ($> 0,5\text{--}1 \text{ млрд}^{-1}$) в ЗОТТО связаны с прохождением сильно размытых шлейфов антропогенно загрязнённого воздуха от источников, удалённых от мачты на расстояние свыше 500 км. В соответствии с результатами траекторного анализа при характерном времени адвекции порядка суток воздух в шлейфе на высотах до 850 мбар можно принять равномерно перемешанным по вертикали. Это позволяет с известной осторожностью принять полученные эмпирическим путём оценки ЭПО в приземном слое как характеризующие фотохимическую систему (ФХС) нижней тропосферы в целом. В [6] распределение величины ЭПО над континентом рассчитывалась на основе полей концентраций из модели GEOS-chem как угол наклона соответствующей прямой при регрессии $[O_3]$ на $[NO_2]$ ($= [NO_y] - [NO_x]$) [14]. Для модельной

ячейки, включающей ЗОТТО, было получено: $\langle \Delta[NO_x]/\Delta[NO_2] \rangle = 39,8$; $\langle [NO_x] \rangle = 0,63 \text{ млрд}^{-1}$, где $\langle \cdot \rangle$ означает среднее за летние месяцы. Для дней с малооблачной погодой диапазон вариаций $[OH]$ составил от $1,5$ до $2,2 \cdot 10^6 \text{ мол. см}^{-3}$. Используя полученные значения $\langle [NO_x] \rangle$ и $[OH]$ в (2), получим $\Delta P = 30,0\text{--}43,7$, что хорошо согласуется с приведённой выше оценкой величины $\Delta[O_3]/\Delta[NO_2]$.

Наблюдаемый на рис. 2 разброс экспериментальных точек обусловлен широким диапазоном условий генерации озона в КПС в отдельные дни, зависящих от конкретных метеоусловий и фотохимической предыстории воздушной массы. Однако в целом для приведённого интервала $[NO_x]$ от $0,2$ до 5 млрд^{-1} имеет место устойчивая тенденция к уменьшению величины P_0 с ростом $[NO_x]$ в соответствии с общими свойствами атмосферной ФХС. Установленная степенная зависимость в пределах погрешностей экспериментальных данных экстраполируется в область более высоких значений NO_x (см. точки на рис. 2 при $[NO_x] = 7,0$ и $16,8 \text{ млрд}^{-1}$), для которых при фоновой концентрации ЛОС в регионе на уровне $100\text{--}150 \text{ млрд}^{-1}$ [15] можно ожидать переходного от NO_x -лимитирующего ($n \rightarrow 0+$) к ЛОС-лимитирующему ($n \rightarrow 2$) режиму генерации озона [5]. Найденная из модельных экспериментов и подтверждённая экспериментально сильная зависимость скорости фотохимической наработки озона от содержания NO_x в условиях слабо загрязнённого конвективного пограничного слоя над континентом делает актуальной проблему ограничения региональных антропогенных эмиссий NO_x как часть общей задачи контроля качества воздуха в регионах Российской Федерации.

Источники финансирования. Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 18–35–20031_мол_а_вед и 17–29–05102.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Котельников С.Н. // Тр. Ин-та общей физики РАН. 2015. Т. 71. П. 10–41.
2. Liu S.C., Trainer M., Fehsenfeld F.C., Parrish D.D., Williams E.J., Fahey D.W., Hobbler G., Murphy P.C. // J. Geophys. Res. 1987. V. 92. № D4. P. 4191–4207.
3. Ehhalt D.H. // Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. V. 1. № 24. P. 5401–5408.
4. Daum P.H., Kleinman L., Imre D.G., Nunnermacker L.J., Lee Y.-N., Springston S.R., Newman L. // J. Geophys. Res. 2000. V. 105. P. 9155–9164.
5. Sillman S., He D. // J. Geophys. Res. 2002. V. 107. № D22. P. 4659.
6. Моисеенко К.Б., Штабкин Ю.А., Березина Е.В., Скороход А.И. // Изв. РАН. ФАО. 2018. Т. 54. № 6. С. 645–648.

7. *Bey I., Jacob D.J., Yantosca R.M., Logan J.A., Field B.D., Fiore A.M., Li Q.B., Liu H.G.Y., Mickley L.J., Schultz M.G.* // *J. Geophys. Res.* 2001. V. 106. P. 23 073–23 095.
8. *Brown S.S., Talukdar R.K., Ravishankara A.R.* // *Chem. Phys. Lett.* 1999. V. 299. P. 277–284.
9. *Vasileva A.V., Moiseenko K.B., Mayer J.C., Jürgens N., Panov A., Heimann M., Andreae M.O.* // *J. Geophys. Res.* 2011. V. 116. P. D07301.
10. *Mikhailov E.F., Mironova S., Mironov G., Vlasenko S., Panov A., Chi X., Walter D., Carbone S., Artaxo P., Heimann M., Lavric J.V., Pöschl U., Andreae M.O.* // *Atmos. Chem. Phys.* 2017. V. 17. № 23. P. 14 365–14 392.
11. *Berchet A., Pison I., Chevallier F., Paris J.-D., Bousquet P., Bonne J.-L., Arshinov M.Y., Belan B.D., Cresot C., Davydov D.K., Dlugokencky E.J., Fofonov A.V., Galanin A., Lavric J.V., Machida T., Parker R., Sasaki M., Spahni R., Stocker B.D., Winderlich J.* // *Biogeosciences.* 2015. V. 12. № 18. P. 5393–5414.
12. *Вишар А.В., Моисеенко К.Б., Шумский П.А., Скороход А.И.* // *Изв. РАН. ФАО.* 2008. Т. 45. № 3. С. 325–336.
13. *Kleinman L.I., Daum P.H., Lee J.H., Lee Y.-N., Nunnermacker L.J., Springston S.R., Newman L., Weinstein-Lloyd J., Sillman S.* // *Geophys. Res. Lett.* 1997. V. 24. P. 2299–2302.
14. *Trainer M.* // *J. Geophys. Res.* 1993. V. 98. № D2. P. 2917–2925.
15. *Skorokhod A.I., Berezina E.V., Moiseenko K.B., Elansky N.F., Belikov I.B.* // *Atmos. Chem. Phys.* 2017. V. 17. № 8. P. 5501–5514.

**NO_x-LIMITING REGIME OF OZONE GENERATION
IN A WEAKLY POLLUTED BOUNDARY LAYER OVER CENTRAL SIBERIA
AS DERIVED FROM O₃ AND NO_x OBSERVATIONS
AT ZOTTO TALL TOWER OBSERVATORY IN 2007–2015**

**K. B. Moiseenko, E. V. Berezina, A. V. Vasileva, Yu. A. Shtabkin,
A. I. Skorokhod, Corresponding Member of the RAS N. F. Elanskii, I. B. Belikov**

*A.M. Obukhov Institute of Atmospheric Physics Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russian Federation*

Received April 22, 2019

Quantitative estimates on the ozone production efficiency (OPE) per a molecular of NO_x (=NO+NO₂), ΔP , and ozone production rate, P_O , are derived for the region of Central Siberia based on near surface observations of O₃, NO, and NO₂ at Zotino Tall Tower Observatory in 2007–2015. Experimental data follow a power law dependencies on NO_x abundance: $P_O \propto [\text{NO}_x]^{-n+1}$, $\Delta P \propto [\text{NO}_x]^{-n}$, $n = 0,82 \pm 0,06$ (coefficient of determination $R^2 = 0,66$), with the power law exponent corresponding to a NO_x-limiting regime of ozone production in a weakly polluted air mass. During summer, the value of ΔP ranges from 30,0–43,7 [mol.O₃/mol.NO_x] which agrees well with the corresponding estimate of 39,8 [mol.O₃/mol.NO_x] derived from GEOS-chem CTM model simulations. The derived estimates provide an observation based conclusion on the important role of regional anthropogenic emissions of NO_x in summertime ozone photochemistry in the remote areas of Siberia.

Keywords: surface ozone and nitrogen oxides concentrations, ozone photochemical generation, convective boundary layer, ZOTTO tall tower observatory.