

УДК 504.3.054

РОЛЬ ВОДНОГО АЭРОЗОЛЯ В РАЗЛОЖЕНИИ ОЗОНА В ПРИЗЕМНОЙ АТМОСФЕРЕ

С. Н. Котельников, Е. В. Степанов

Экспериментально продемонстрировано влияние водного аэрозоля на содержание озона в атмосферном воздухе. В натурных экспериментах резкое снижение содержания озона в приземной атмосфере наблюдалось во время кратковременного ливневого дождя в мегаполисе. Процесс разложения озона в присутствии воды был также изучен в лабораторных условиях в реакционной камере. Показано, что разложение озона в воздухе ускоряется при высоких значениях относительной влажности, а также в присутствии водного аэрозоля. Скорость разложения озона зависит от размера аэрозоля – чем мельче частицы, тем выше скорость разложения, что может свидетельствовать о существенной роли в разложении озона процессов гетерогенного связывания на поверхности аэрозоля.

Ключевые слова: озон, приземная атмосфера, разложение озона в атмосфере, относительная влажность, водный аэрозоль.

Рост содержания озона в приземной атмосфере, наблюдаемый последние десятилетия во многих экономически развитых странах и обусловленный как ростом техногенного загрязнения окружающей среды, так и климатическими изменениями, является одной из серьезнейших проблем [1–4]. Высокие концентрации озона в приземной атмосфере приводят к увеличению рисков для здоровья людей, деградации экологических систем, снижению урожайности в агропромышленности. Для оценки опасности, связанной с этим фактором, разработки методов и средств, направленных на уменьшение содержания озона в приземной атмосфере, необходимо иметь наиболее полное представление об основных закономерностях его образования в атмосфере, транспорта, разрушения и стока.

Как известно [3, 5], локальное содержание озона в приземной атмосфере определяется совокупностью действия многих разнонаправленных факторов. Продукция озона в приземной атмосфере происходит за счет наличия в ней так называемых предикторов озона антропогенного и естественного происхождения (окислы азота, моноокись углерода, метан, летучие органические соединения) и цикла фотохимических реакций с их участием. Скорость последних растет с увеличением интенсивности солнечного УФ-излучения и температуры [3, 5, 6]. В локальное содержание озона дают существенный вклад процессы его переноса воздушными массами из зон наиболее интенсивного фотохимического образования озона, например, атмосферы над мегаполисами или из верхних слоев атмосферы (горизонтальный и вертикальный перенос) [3, 6].

Существует несколько различных механизмов “стока” озона из нижней атмосферы (тропосферы) [1, 3]. Среди них: химические реакции связывания с газообразными компонентами атмосферы, в том числе, с веществами предикторами; фотолиз; связывание озона за счет химических реакций с органическими молекулами, находящимися на поверхности почвы или выделяемых растениями (озонолиз); связывание озона микрочастицами пыли, сажи и копоти, находящимися во взвешенном состоянии в воздухе; связывание озона почвой и растительностью и осаждение озона на подстилающую поверхность, вымывание осадками. Один из важнейших механизмов стока озона – взаимодействие с водой, которая находится в воздухе как в виде отдельных молекул, так и в виде аэрозоля [7, 8].

Задача данного исследования состояла в экспериментальной демонстрации влияния водного аэрозоля на содержание озона в атмосферном воздухе, основываясь на результатах как натуральных наблюдений в городской атмосфере (мониторинга озона), так и лабораторных исследований.

Наблюдения в открытой атмосфере. Влияние влажности на содержание озона в приземном слое атмосферы можно наблюдать при мониторинге озона и других загрязняющих газов, например, в городской атмосфере при различных метеорологических условиях. На рис. 1 для сравнения представлены результаты одновременного мониторинга озона (O_3), монооксида азота (NO) и монооксида углерода (CO) в московской атмосфере для двух типичных летних дней, 26 и 27 июня 2018 года. В первый день была солнечная погода с переменной облачностью, а во второй в середине дня прошел сильный ливень с грозой, который мог существенно повлиять на содержание газообразных загрязнителей в атмосфере.

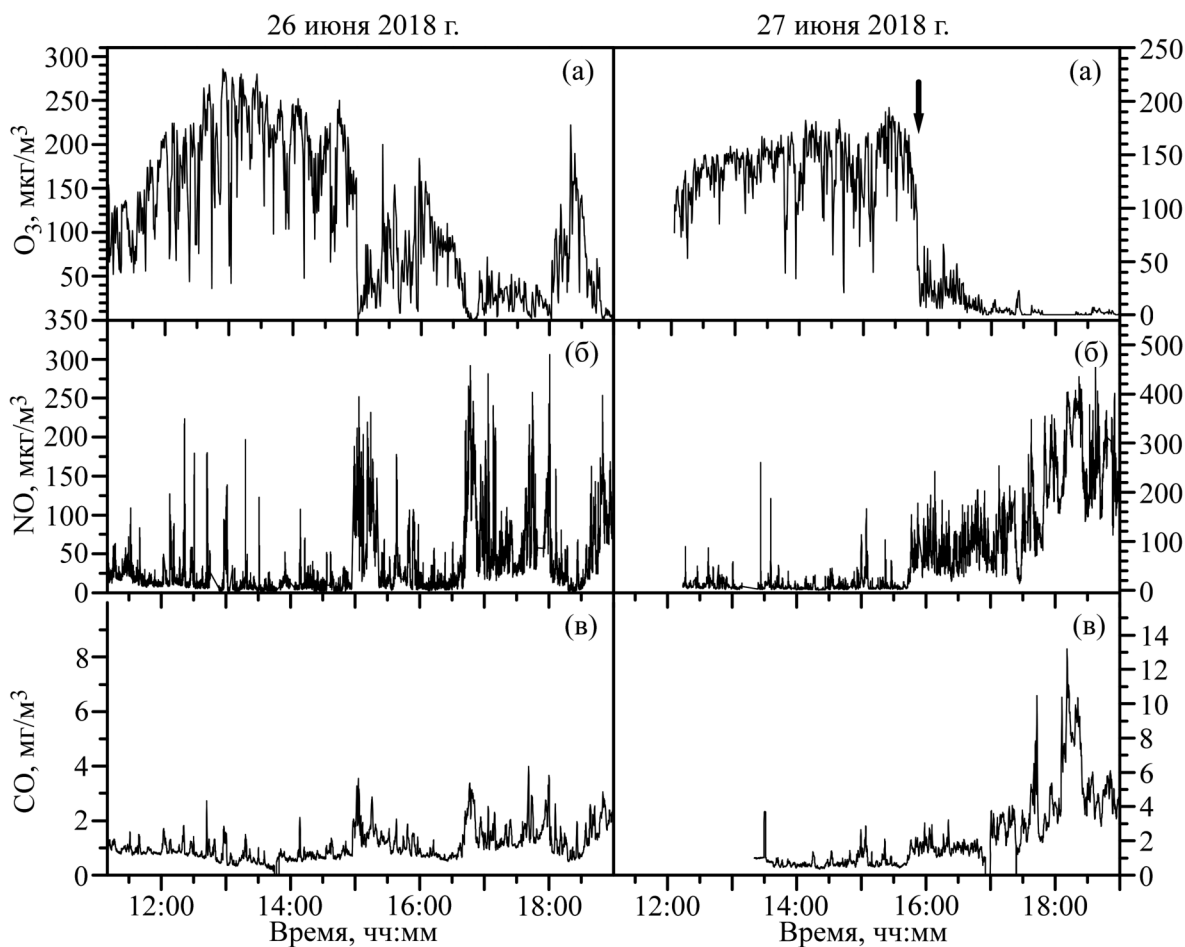


Рис. 1: Дневные вариации содержания O_3 , NO и CO в городской атмосфере, ул. Вавилова, Москва, 26 и 27 июня 2018 года; (а), (б), (в) – вариации O_3 , NO и CO , соответственно. Стрелкой отмечено начало ливня.

Мониторинг O_3 осуществлялся нами с помощью хемолуминесцентного анализатора 3.02 П-А производства компании «ОПТЭК» [9]. Чувствительность анализа составляла 1 мкг/м^3 , время интегрирования — 20 с. Для анализа NO был использован хемолуминесцентный анализатор Р-310А того же производителя. Чувствительность анализа NO также составляла 1 мкг/м^3 , а быстродействие – 1 Гц. Содержание CO в атмосферном воздухе измерялось с помощью ИК-анализатора на основе перестраиваемого диодного лазера [10]. Чувствительность анализа CO составляла $\sim 10 \text{ мкг/м}^3$, а время интегрирования – 5 с. Атмосферный воздух для анализа непрерывно отбирался с помощью помпы на уровне ~ 12 метров от земли и подавался в аналитические ячейки перечисленных выше приборов. Точка забора воздуха находилась в ~ 50 метрах от регулируемого

перекрестка на пересечении улиц Вавилова и Губкина, где в часы пик наблюдалось скопление автотранспорта.

Слева на рис. 1 представлен типичный для летнего дня ход концентраций O_3 , NO и CO в городской атмосфере. Как видно, в начале дня наблюдается постепенная “наработка” озона в приземном слое, т.е. увеличение его содержания в атмосфере. Образование озона идет за счет цикла фотохимических реакций в присутствии не слишком высоких концентраций окислов азота и летучих органических соединений, выбрасываемых в основном автотранспортом. При этом регулярно наблюдаются моменты резкого снижения наблюдаемых концентраций озона, которые происходят синхронно с пиками содержания окислов азота и CO в атмосфере. Эти моменты соответствуют скоплению автомашин на ближайшем перекрестке и повышению локальных концентраций окислов азота и CO , что, как ранее упоминалось, приводит к разложению озона.

После полудня наблюдается постепенное снижение концентрации озона, которое обусловлено, с одной стороны, снижением скорости фотохимических реакций образования озона при снижении уровня солнечной радиации, а с другой стороны, увеличением интенсивности конкурирующего процесса разложения озона с участием NO и CO при постепенном накоплении в течение дня этих веществ в атмосфере за счет работы автотранспорта. Как видно, очень высокие концентрации окислов азота, более 100 мкг/м^3 , наблюдающиеся в городской атмосфере в вечерние часы пик, могут приводить к снижению содержания озона практически до нулевых значений.

Справа на рис. 1 показан ход содержания O_3 , NO и CO в городской атмосфере в день, когда прошел ливневый дождь с грозой. Как видно из верхнего графика, в этот день до $\sim 15:00$ наблюдалось постепенное нарастание содержания O_3 в атмосфере, характерное для летнего дня с переменной облачностью. Приблизительно в $15:30$ к месту наблюдений подошел мощный фронт кучевых облаков и в $\sim 15:45$ начался сильный ливень с грозой. Ливень, начало которого отмечено на рисунке стрелкой, продолжался в течение ~ 10 минут. Как видно, сильный дождь привел к резкому и практически полному исчезновению в приземной атмосфере озона, наработанного за предыдущие утренние и дневные часы. Низкие концентрации озона в воздухе сохранялись вплоть до позднего вечера. Отметим, что после ливня началось увеличение концентрации окислов азота и углерода в атмосфере, что отчасти может быть обусловлено отсутствием озона, “вымытого” из атмосферы дождем. Таким образом, представленные результаты демонстрируют, что высокая влажность воздуха и присутствие в нем воды в виде капель и аэрозоля во время дождя сопровождаются резким уменьшением концентрации

озона в приземной атмосфере, а взаимодействие озона с каплями дождя может быть одним из эффективных механизмов стока озона. Для подтверждения этого факта нами были проведены лабораторные исследования, описываемые ниже.

Наблюдения в реакционной камере. Для лабораторного наблюдения процессов разложения озона в присутствии водяных паров и водного аэрозоля была создана экспериментальная установка, состоящая из реакционной камеры, генератора воздушной смеси озона и анализатора озона. Объем камеры составлял около 0.05 м^3 , ее стенки были сделаны из химически устойчивого к озону материала (полиметилметакрилат). Начальное содержание озона в воздушной смеси, напускаемой в камеру, составляло $\sim 600 \text{ мкг/м}^3$. Концентрация озона в камере измерялась с помощью хемилюминесцентного газоанализатора озона 3.02П-А. Температура воздуха в реакционной камере, его относительная влажность и давление фиксировались с помощью датчиков измерительного блока Weather Monitor II (фирма "DAVIS Instruments", США). Измерение исследуемых параметров проводилось с интервалом 30 секунд. Исследования проводились при комнатной температуре 293 К.

Для создания в камере повышенной влажности использовались два различных способа, позволяющих получать водный аэрозоль различных размеров. В первом случае аэрозоль получался из дистиллированной воды с помощью механического распылителя. При этом размер частиц по данным предварительных измерений, проведенных с помощью лазерного дифрактометра Malvern Spraytec, составлял от 300 до 700 мкм (по уровню 0.5 распределения частиц по размеру). Во втором случае, для получения водного аэрозоля использовалась трубчатая керамическая мембрана, которая, по данным предварительных исследований, дает размеры частиц менее 0.1 мкм.

Сначала нами был исследован процесс разложения озона в воздухе в отсутствие аэрозоля, но при различной относительной влажности воздуха. Влажность в камере менялась с помощью механического распылителя воды. Воздушная смесь озона впрыскивалась в камеру после осаждения капель воды и при достижении определенного значения относительной влажности, контролируемого с помощью упомянутого выше датчика. На рис. 2(а) показана динамика содержания озона в камере для трех значений относительной влажности: 40%, 68% и 85%. Как видно из рисунка, разложение озона в камере при относительной влажности 40% и 68% идет практически одинаково. В предположении экспоненциальности наблюдаемого распада его постоянная времени составляет $\sim 339 \text{ с}$ и $\sim 360 \text{ с}$, соответственно. Слабая зависимость скорости распада озона от относительной влажности при данных значениях свидетельствует о том, что разло-

жение озона в этих условиях обусловлено в основном механизмами, не связанными с присутствием воды (взаимодействие со стенками, осаждение).

При повышении относительной влажности до 85% наблюдается ускорение процесса разложения, при этом постоянная времени составила ~ 207 с. Ускорение распада озона в этом случае уже обусловлено присутствием воды. В частности, известно [11, 12], что повышение относительной влажности до уровней более 80% сопровождается увеличением концентрации в воздухе водных кластеров и, в том числе, мелкодисперсных аэрозольных частиц. Это увеличивает роль процессов гетерогенного связывания молекул озона на поверхности аэрозоля в разложении озона.

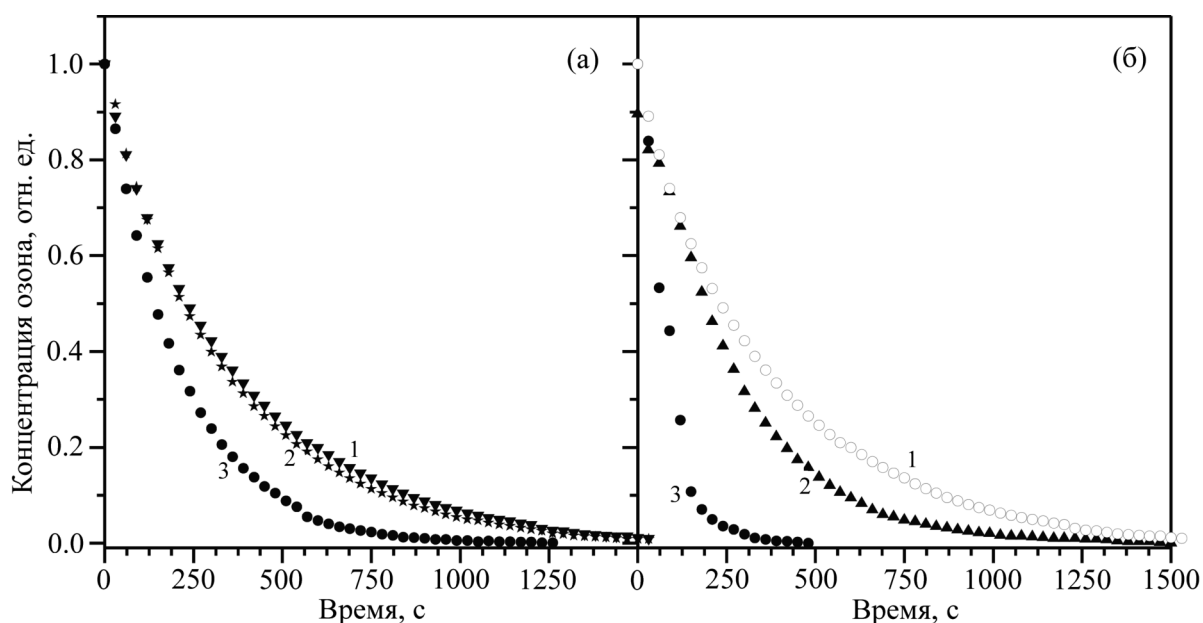


Рис. 2: Разложение озона в воздухе при различной относительной влажности и в присутствии водного аэрозоля; (а) относительная влажность 40% (1), 68% (2), 85% (3); (б) относительная влажность 40% (1), микроаэрозоль (2), нанонаэрозоль (3).

В последующих экспериментах исследовалось влияние на процесс разложения озона размеров частиц водного аэрозоля. Для этих целей в камеру, наполненную воздушной смесью озона, впрыскивался аэрозоль, получаемый с помощью механического распылителя (микроаэрозоль) или трубчатой керамической мембраны (нанонаэрозоль). Относительная влажность воздуха в экспериментальной камере при использовании водного аэрозоля, полученного с помощью механического распылителя, достигала 100%. При использовании нанонаэрозоля она не превышала 66% в течение всего эксперимента. На рис. 2(б) показана динамика разложения озона в присутствии водного аэрозоля различ-

ной дисперсности. Видно, что присутствие аэрозоля и его размеры существенно влияют на скорость процесса. Если для воздуха с относительной влажностью $\sim 40\%$ постоянная времени распада озона в воздухе составляла ~ 360 с, то в присутствии микро- и наноаэрозоля она составила ~ 279 с и ~ 84 с, соответственно. Таким образом, наличие в воздухе воды в виде аэрозоля приводит к ускорению разложения озона. При этом скорость разложения зависит от размера водного аэрозоля; в частности, чем меньше размер частиц, тем выше скорость разложения. Последнее может свидетельствовать о том, что в процессе разложения озона в воздухе, содержащем аэрозоль, существенную роль играет механизм гетерогенного связывания и разложения озона на поверхности аэрозольных частиц [7, 13]. Этот процесс тем более вероятен, чем больше суммарная площадь поверхности аэрозоля.

Таким образом, в проведенных натурных исследованиях было продемонстрировано резкое снижение содержания озона в приземной атмосфере во время кратковременного ливневого дождя в мегаполисе. В приведенном в качестве примера случае до дождя наблюдаемые концентрации озона достигали уровня ~ 180 мкг/м³, а сразу после дождя они упали до 30 мкг/м³. Для того чтобы убедиться, что такая динамика содержания озона в атмосфере во время дождя обусловлена именно взаимодействием этого вещества с водой, процесс разложения озона в присутствии воды был нами изучен в лабораторных экспериментах в условиях реакционной камеры. Экспериментально было показано, что разложение озона в воздухе ускоряется при высоких значениях относительной влажности в камере, а также при появлении в камере водного аэрозоля. Кроме того, продемонстрировано, что скорость разложения озона зависит от размера аэрозоля – чем мельче частицы, тем выше скорость разложения. Это может свидетельствовать о существенной роли в стоке озона процессов гетерогенного связывания на поверхности аэрозоля, так как чем мельче частицы, тем больше площадь, на которой происходит связывание озона.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] R. Vingarzan, *Atmospheric Environment* **38**, 3431 (2004).
- [2] Ground-level ozone in the 21st century: future trends, impacts and policy implications (The Royal Society, 2008). <https://royalsociety.org/topics-policy/publications>.
- [3] Б. Д. Белан, *Озон в тропосфере* (Томск, изд-во Ин-та оптики атмосферы СО РАН, 2010).

- [4] O. R. Cooper, D. D. Parrish, J. Ziemke, et al., *Elementa. Science of the Anthropocene* **2**, 000029 (2014). DOI: 10.12952/journal.elementa.
- [5] P. S. Monks, A. T. Archibald, A. Colette, et al., *Atmos. Chem. Phys.* **15**, 8889 (2015).
- [6] N. Otero, J. Sillmann, J. L. Schnell, et al., *Environ. Res. Lett.* **11**, 024005 (2016). doi:10.1088/1748-9326/11/2/024005.
- [7] D. J. Jacob, *Atmos Environ* **34**(12–14), 2131 (2000). DOI: 10.1016/S1352-2310(99)00462-8.
- [8] L. W. Horowitz, *J. Geophys. Res.* **111**(D22), 211 (2006). DOI: 10.1029/2005JD006937.
- [9] В. П. Челибанов, С. Н. Котельников, Н. В. Смирнов, Е. А. Ясенко, *Биосфера* **7**(1), 119 (2015).
- [10] Е. В. Степанов, С. Г. Касоев, *Оптика и спектроскопия* **126**(6), 812 (2019).
- [11] L. S. Ivlevm Chapter 10. Atmospheric Aerosols in: *Aerosols – Science and Technology*. Ed. By I. Agranovski (Wienheim Wiley-CH, 2010).
- [12] R. Jaenicke, *Tropospheric Aerosols in: Aerosol-Cloud-Climate Interactions* (Academic Press, New York, London, 1993), pp. 1–31.
- [13] K. Olszyna, R. D. Cadle, and P.G. de Pena, *J. Geoph.* **84**(C4), 1771 (1979).

Поступила в редакцию 2 апреля 2019 г.

После доработки 10 сентября 2019 г.

Принята к публикации 11 сентября 2019 г.