

*С.П. Смышляев, Я.А. Гонцов, Е.И. Хорева*

## ОЦЕНКИ ВРЕМЕНИ НАХОЖДЕНИЯ В АТМОСФЕРЕ ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ АНТРОПОГЕННЫХ ГАЗОВ

*S.P. Smyshlyayev, Ya.A. Gontsov, E.I. Horeva*

## CHEMICAL LIFETIME ESTIMATIONS FOR ATMOSPHERIC ANTHROPOGENIC SPECIES

*Боксовая фотохимическая модель используется для расчета времени жизни в атмосфере газов, имеющих источники в других частях геосферы, почве и воде. В зависимости от состава выбросов в атмосферу из других частей геосферы производятся оценки суточного хода времен жизни газов. По результатам расчетов времен атмосферной жизни делаются оценки потенциала для переноса антропогенных газов в другие части геосферы.*

*Ключевые слова: время жизни, химические реакции, антропогенные выбросы, потенциал для атмосферного переноса*

*A box photochemical model is used to estimate atmospheric lifetime for the gases with sources in the other parts of the geosphere, soil and water. Diurnal variability of the species lifetime is calculated for the different conditions, depending on the emissions content. Potential for atmospheric gases transport to the other parts of the geosphere is estimated based on the lifetime computations.*

*Key words: atmospheric lifetime, chemical reactions, anthropogenic emissions, potential for transport of atmospheric gases*

Время жизни химически активных примесей в геосфере определяет их значимость для локального качества воздуха и потенциал для трансграничного переноса в соседние области, а также вероятность их влияния на глобальные процессы за счет перемещения в верхние слои атмосферы и перемешивание по всему земному шару. Время жизни примесей геосферы определяется скоростью их химической трансформации в другие газы и физического вымывания в результате сухого осаждения на земную поверхность и фазовых переходов в жидкое или твердое состояние с последующим гравитационным осаждением. Кроме того, при расчете химического времени жизни целесообразно учитывать возможную обратимость химических реакций, когда разрушившиеся примеси могут быстро вернуться в исходное состояние в результате обратной химической реакции.

Для расчета времени нахождения химически активных примесей в геосфере используется уравнение баланса примеси в форме уравнений химической кинетики [1]

$$\frac{d\vec{N}}{dt} = \vec{R},$$

где  $\vec{N} = (N_1, N_2, \dots, N_L)$  – концентрации вычисляемых газов;  $\vec{R} = (R_1, R_2, \dots, R_L)$  – скорости их фотохимического изменения;  $L$  – число вычисляемых газов.

В соответствии с правилами химической кинетики скорости фотохимического изменения параметрически записываются в форме [2]:

$$R_j = \sum_{i,m} k_{im} N_i N_m + \sum_l J_l N_l + \sum_i k_{ai} N_i - \left( \sum_m k_{jm} N_m + J_j + k_{m,j} + k_{a,j} \right) N_j$$

$$j = 1, 2, \dots, L.$$

В правой части члены со знаком плюс описывают фотохимическую продукцию газа с номером  $j$ , а члены со знаком минус – разрушение этого же газа. Первый член в правой части отвечает за химическую продукцию данного газа, второй член – продукцию в результате фотодиссоциации, третий – гетерогенную продукцию в результате реакций на поверхности и внутри атмосферного аэрозоля. Разрушение в круглых скобках также характеризует химическое разрушение, фотодиссоциацию данного газа, его мономолекулярный распад и гетерогенное осаждение на аэрозоль.

Для вычисления химического времени жизни примеси в геосфере используются слагаемые правой части, имеющие отрицательный знак, т.е. описывающие разрушение примеси в результате химических реакций. Для оценки времени жизни необходимо разделить концентрацию рассматриваемой примеси на скорость ее разрушения:

$$\tau_{ch,j} = \frac{N_j}{\left( \sum_m k_{jm} N_m + J_j + k_{m,j} + k_{a,j} \right) N_j}.$$

При этом значение концентрации рассматриваемой примеси находится и в числителе и в знаменателе. В результате сокращения получается формула, в которой время жизни не зависит от текущей концентрации химически активной примеси геосферы:

$$\tau_{ch,j} = \frac{1}{\left( \sum_m k_{jm} N_m + J_j + k_{m,j} + k_{a,j} \right)}.$$

Это означает, что оценивается среднее время нахождения в геосфере любой молекулы анной химически активной примеси геосферы до ее разрушения химическими процессами.

Если ассоциировать время вымывания из геосферы рассматриваемой примеси с каждым из процессов ее разрушения в отдельности, то получим:

$$\tau_{ch,1} = \frac{1}{\sum_m k_{jm} N_m}, \quad \tau_{ph} = \frac{1}{J_j}, \quad \tau_m = \frac{1}{k_{m,j}}, \quad \tau_a = \frac{1}{k_{a,j}}$$

Где первое время жизни относится к химическому разрушению данной примеси геосферы, второе – к распаду за счет фотодиссоциации при поглощении квантов света, третье – к разрушению в результате термического мономолекулярного распада, а четвертое – к разрушению в результате химического взаимодействия с аэрозолями и фазовых переходов.

Если записать общее время жизни химически активной примеси геосферы через времена жизни, относящиеся к отдельным процессам ее выведения из геосферы, то получим формулу:

$$\frac{1}{\tau_{ch,N}} = \frac{1}{\tau_{ch,1}} + \frac{1}{\tau_{ph}} + \frac{1}{\tau_m} + \frac{1}{\tau_a}.$$

Таким образом, отдельные процессы выведения химически активной примеси из геосферы при совместном и одновременном действии складываются подобно электрическим сопротивлениям при параллельном подключении, что означает, что общее время жизни даже меньше, чем наименьшее из относящихся к отдельным процессам.

Для расчета химических времен жизни в разных частях геосферы использовался описанный выше алгоритм и модель влияния антропогенных газовых выбросов на химические процессы в геосфере [3]. Для инициализации модели использовались данные об инвентаризации источников химически активных примесей в разных частях геосферы [4].

В связи с тем, что скорость химической трансформации примесей геосферы может быстро меняться в течение суток в зависимости от условий освещения солнечным светом, для анализа рассматривалась суточная изменчивость времени жизни разных примесей геосферы. Разное время жизни в зависимости от времени суток может привести к разному соотношению с постоянными времени переноса массы в геосфере и, соответственно, к разному времени перемешивания химически активных примесей в разное время суток, в разных частях геосферы.

На рис. 1 представлена суточная изменчивость времени жизни угарного газа (CO), который является, с одной стороны, опасным токсичным газом, а с другой стороны, является предвестником вторичного токсичного газа - озона.

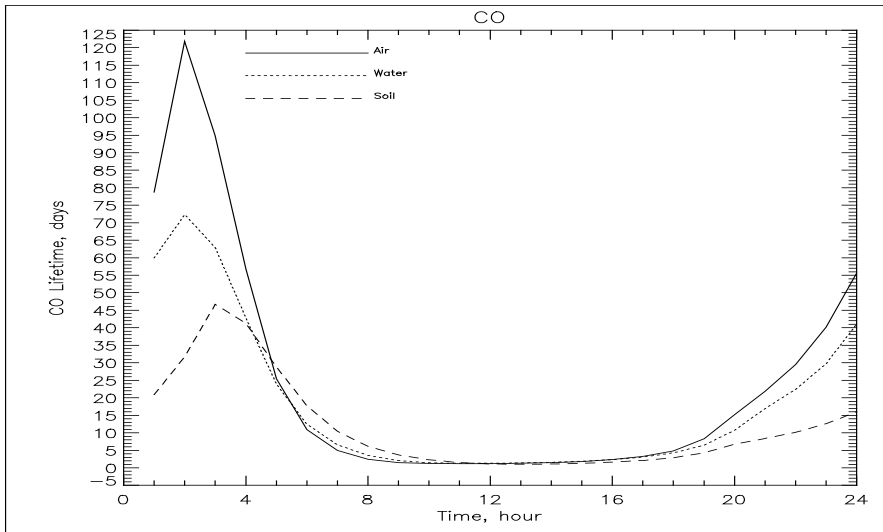
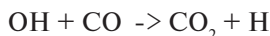
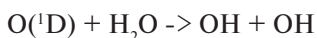


Рис. 1 – Время жизни угарного газа в разных частях геосферы

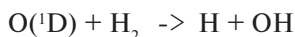
Результаты моделирования показывают, что время жизни угарного газа в сильной степени зависит от времени суток, что, вероятно, связано с его химическим разрушением гидроксильным радикалом OH [5]:



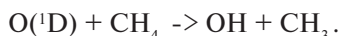
Гидроксильные радикалы образуются в атмосфере при реакциях возбужденного атомарного кислорода  $\text{O}(^1\text{D})$  с парами воды:



или с молекулярным водородом:



а также метаном

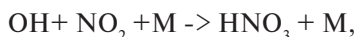


Таким образом, содержание гидроксильного радикала в тропосфере напрямую зависит от содержания возбужденного атомарного кислорода  $\text{O}(^1\text{D})$ , который, в свою очередь, формируется в тропосфере в результате фотодиссоциации озона при поглощении солнечной радиации короче 310 нм [6]:



В соответствии с данным химическим механизмом образования OH, он формируется только при наличии облучения солнечным светом. В этой связи скорость разрушения угарного газа днем существенно больше, чем ночью, а время его жизни, соответственно, ночью намного больше, чем днем. В этой связи угарный газ, попадающий в атмосферу в темное время, имеет большую вероятность вовлечения в трансграничный перенос, чем тот, который попадает в геосферу днем.

Другой группой токсичных газов геосферы, которые имеют как собственное влияние на качество воздуха, так и химически влияют на формирование вторичных загрязнителей, таких как озон, являются окислы азота [7]. Окислы азота попадают в геосферу как в результате природных, так и антропогенных процессов, а вымываются из атмосферы в другие части геосферы, главным образом, в результате химического перехода в азотную кислоту:



которая может конденсироваться при атмосферных условиях с последующим выпадением на поверхность с осадками [8].

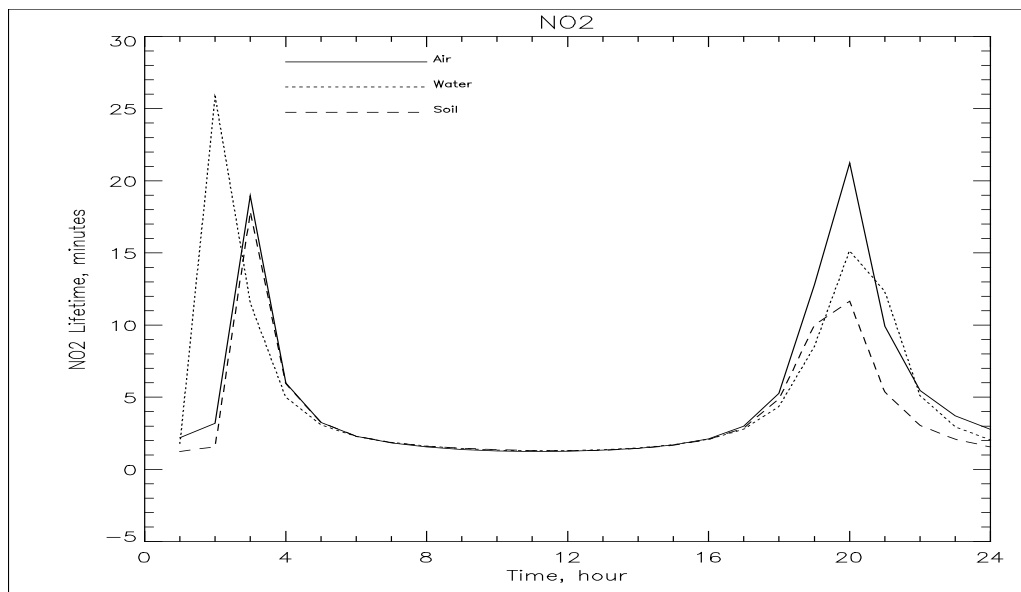
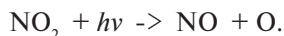
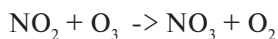


Рис. 2 – Время жизни двуокиси азота газа в разных частях геосферы

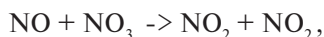
Однако окислы азота могут переходить из одной химической примеси в другую, меняя свои химические и физические свойства и, тем самым, влияя на экологическую обстановку и способность влиять на формирование вторичных химических загрязнителей. Так, приведенная на рисунке 2 двуокись азота при поглощении фотонов солнечного света может распасться и переходить в окись азота с формированием атомарного кислорода:



В результате фотолиза под воздействием солнечных лучей время жизни двуокиси азота в дневное время существенно меньше ночного (рис. 2), однако и в середине ночи время жизни двуокиси азота уменьшается за счет ее перехода в  $\text{NO}_3$  при химической реакции с озоном и последующим формированием  $\text{N}_2\text{O}_5$ :



В свою очередь, окись азота  $\text{NO}$  днем имеет большее время жизни, чем ночью (рисунок 3), т.к. ночью она может химически взаимодействовать с триоксидом азота:



которая ночью имеет значительно большие концентрации, чем днем, т.к. днем она быстро распадается в результате поглощения солнечного света в своих широких полосах поглощения [9].

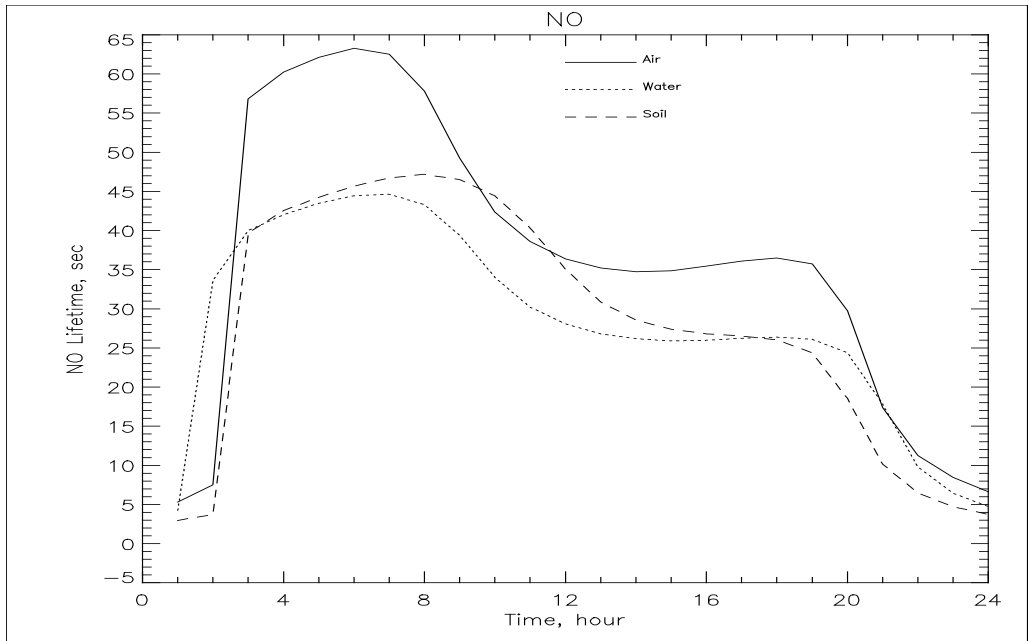


Рис. 3 – Время жизни окиси азота в разных частях геосферы

С другой стороны, как можно заметить из анализа рис. 2 и 3, времена жизни окислов азота и днем и ночью существенно меньше постоянных времени переноса атмосферными потоками массы [10]. В результате этого может создаться впечатление, что выбрасываемые в атмосферу окислы азота имеют только локальное значение, однако необходимо иметь в виду, что малые времена жизни окислов азота связаны с их переходами друг в друга, а не с вымыванием из атмосферы. Время жизни нечетного азота, представляющего собой сумму всех окислов азота определяется переходом в азотную кислоту с последующим вымыванием из атмосферы с облаками и осадками и составляет дни и недели в зависимости от метеорологических условий [11]. Таким образом, выбрасываемые в геосферу окислы азота оказывают воздействие не только на местные процессы изменения качества воздуха, но и могут влиять на экологию отдаленных регионов.

Основным вторичным токсичным газом является озон, который формируется в геосфере в результате рекомбинации атомарного кислорода.

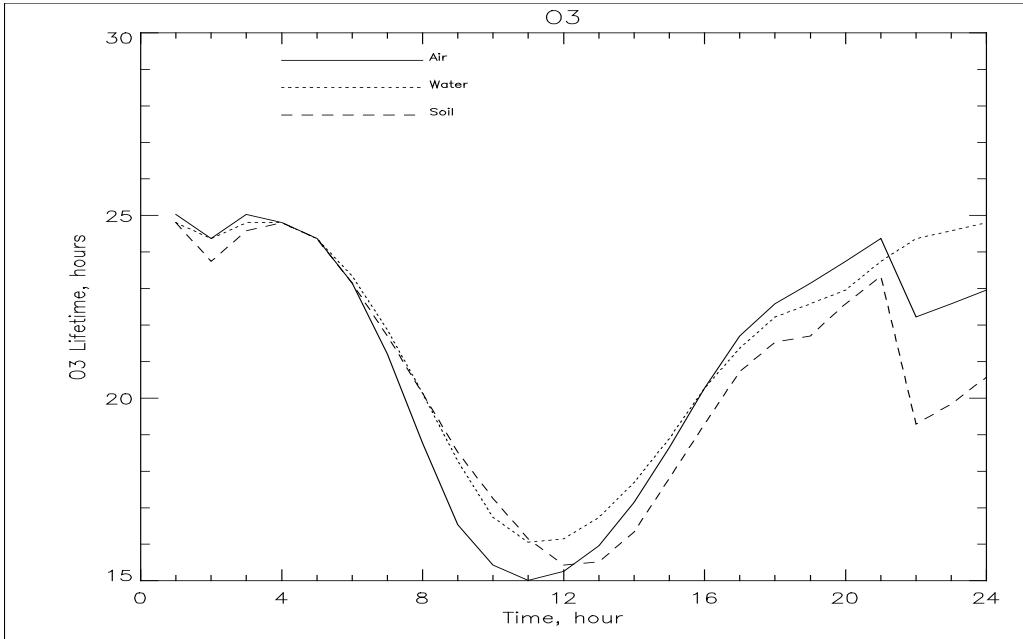
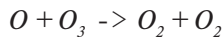
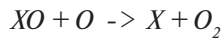
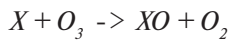


Рис. 4 – Время жизни озона в разных частях геосферы



Продукция атомарного кислорода, необходимого для образования озона в нижней атмосфере происходит в результате фотолиза двуокиси азота. Разрушение озона в атмосфере происходит в каталитических циклах с участием азотных и водородных примесей [12]:



где  $X$  и  $XO$  условно обозначают пары атмосферных радикалов водородного и азотного типа.

В средней атмосфере к ним добавляются еще хлорные и бромные составляющие [13]. В результате цепочки реакций молекулы озона и атомарного кислорода переходят в две молекулы кислорода, а концентрации взаимодействующих с ними веществ  $X$  и  $XO$  не меняются. Таким образом, после завершения цикла  $X$  и  $XO$  могут вновь разрушать новые молекулы озона. В качестве примеров  $X$  и  $XO$  можно привести пары  $H/OH$ ,  $OH/NO_2$ ,  $NO/NO_2$ ,  $Cl/ClO$ ,  $Br/BrO$  [14].

Разрушение озона в каталитических циклах более интенсивно происходит в дневное время, т.к. для замыкания цикла необходимо присутствие атомарного кислорода, а он формируется в результате процессов фотолиза только в светлое время. В этой связи время жизни озона днем существенно меньше, чем ночью (рис. 4), хотя его концентрация днем увеличивается, т.к. процессы формирования озона также связаны с атомарным кислородом и происходят только в светлое время [15].

При этом, как видно из рис. 4, в количественном отношении время жизни озона и днем и ночью составляет десятки часов, что означает, что он может переноситься атмосферными потоками, но не на очень дальние расстояния.

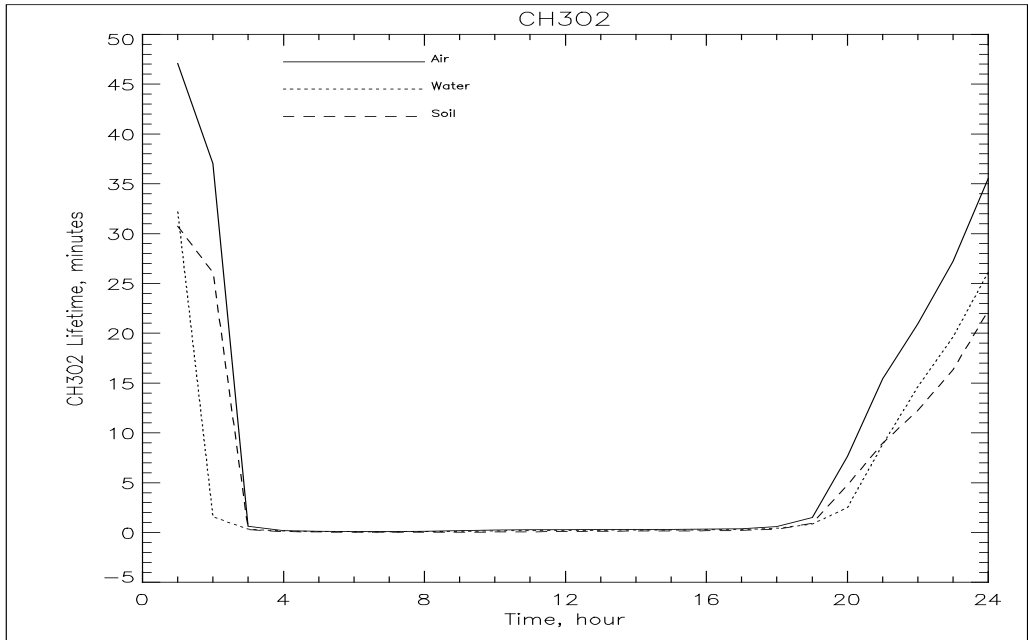


Рис. 5 – Время жизни  $CH_3O_2$  в разных частях геосферы

Еще одна группа газов, которые оказывают влияние как на первичную экологическую обстановку, так и на вторичное образование озона, связано с углеродом, как органическим, так и неорганическим [16]. Окисление углеводородов гидроксильным радикалом приводит к формированию озона, при этом ключевой примесью, которая формируется при первичных процессах химического окисления углеводородов, является  $CH_3O_2$ :



где R – представитель углеводородной группы примесей.

От дальнейшей трансформации  $CH_3O_2$  критически зависит, какое количество озона будет формироваться. В этой связи время жизни  $CH_3O_2$  представляет интерес для оценки химического загрязнения геосферы.

Из приведенных на рис. 5 результатов оценки времени жизни  $CH_3O_2$  видно, что,



во-первых, в количественном отношении его время жизни измеряется минутами, а вторых, в ночное время его время жизни существенно больше дневных значений. Количественные оценки показывают, что  $\text{CH}_3\text{O}_2$  с химической точки зрения имеет только локальное значение и не подвержен трансграничному переносу, а соотношение между дневными и ночными значениями времени жизни вновь подтверждает преобладание дневного формирования предвестников озона по сравнению с ночными процессами.

Работа выполнена в Российском государственном гидрометеорологическом университете в рамках участия в Федеральной Целевой Программе «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (ГК № П734 от 20 мая 2010 г.), мероприятие 1.2.1 по направлению «Геохимия».

### Литература

1. *Brasseur G.* Atmospheric Chemistry and Global Change [Текст]/ G. Brasseur, J. Orlando, G. Tyndall, Oxford University Press, 1999
2. *Эммануэль А.Б., Кнорре Р.Б.* Основы химической кинетики. Наука. 1968. - 413 с.
3. *Jacobson M.Z.* Fundamental of atmospheric modeling. – University Press, Cambridge, 1999. – 656 pp.
4. *Seinfeld, J.H.* Atmospheric Chemistry and Physics / J.H. Seinfeld, S.N. Pandis // Wiley Interscience. 1998. P. 22-26.
5. *Jacob, D.J.* Introduction to Atmospheric Chemistry / D.J. Jacob // Princeton Univ. Press. 1999. P.23-24.
6. *Андроз Дж., Бримблекумб П., Джикелз Т., Лусе П.* Введение в химию окружающей среды. Пер с англ. М.: Мир, 1999.
7. *МакИвен М., Филлунс Л.* Химия атмосферы, М., 1978
8. *DeMore W.B., Sander S.P., Golden D.M., Hampson R.F., Kurylo M.J., Howard C.J., Ravishankara A.R., Kolb C.E., Molina M.J.* Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling. Eval. 12, JPL Publication 97-4. Jet Propulsion Lab. Pasadena. 1997.
9. *Dvortsov V.L., Geller M.A., Yudin V.A., Smyshlyayev S.P.* Parameterization of the convective transport in a two-dimensional chemistry-transport model and its validation with radon 222 and other tracer simulations // Journal of Geophysical Research. 1998. V. 103. № D17. P. 22047-22062.
10. *Смышляев С.П., Галин В.Я., Володин Е.М.* Модельное исследование межгодовой изменчивости содержания атмосферного озона в средних широтах // Известия РАН. Физика атмосферы и океана. 2004. Т.40. № 2. С. 211-222.
11. *Andersen S.B., Weatherhead E.C., Stevermer A., Austin J., Br hl C., Fleming E.L., Rosenfield J.E., de Grandpr J., Grewe V., Isaksen I., Rognrud B., Pitari G., Portmann R.W., Smyshlyayev S., Nagashima T., Velders G.J.M., Weisenstein D.K., Xia J.* Comparison of recent modeled and observed trends in total column ozone // Journal of Geophysical Research. 2006. V.111. No. D1, 4428 10.1029/2002JD002871, 2006.
12. *Смышляев С.П., Галин В.Я., Зименко П.А., Кудрявцев А.П.* Моделирование влияния изменений спектральных потоков солнечной радиации, вызванных солнечной активностью, на содержание атмосферного озона // Метеорология и гидрология. –2005.–№ 8.–С.25 – 37
13. *Смышляев С.П., Кароль И.Л., Зубов В.А., Юдин В.А., Геллер М.А.* Двумерное моделирование сезонно-широтной изменчивости общего содержания атмосферного озона с использованием параметров крупномасштабного переноса из модели общей циркуляции атмосферы // Известия РАН. Физика атмосферы и океана. 2002. Т. 38. № 1. С. 81-94.
14. *Dvortsov V.L., Zvenigorodsky S.G., Smyshlyayev S.P.* On the use of Isaksen-Luther method of computing photodissociation rates in photochemical models // Journal of Geophysical Research. 1992. V.97. No. D7, P. 7593-7601.
15. *Smyshlyayev S.P., Geller M.A., Yudin V.A.* Sensitivity of model assessments of high-speed civil transport effects on stratospheric ozone resulting from uncertainties in the  $\text{NO}_x$  production from lightning // Journal of Geophysical Research. 1999. V.104. No. D21, P. 26401-26417.
16. *Меньшиков В.В., Швыряев А.А.* Опасные химические объекты и техногенный риск: Учебное пособие. М.: Изд-во Химия, фак. Моск. ун-та, 2003.