

УДК 551.510.4

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ФОТОХИМИЧЕСКОЙ ГЕНЕРАЦИИ ОЗОНА В ПРИЗЕМНОМ СЛОЕ ВОЗДУХА В БОРЕАЛЬНЫХ ЛЕСАХ ЦЕНТРАЛЬНОЙ И ЮЖНОЙ СИБИРИ

© 2025 г. К. Б. Моисеенко^{a,*}, А. В. Васильева^a, И. Б. Беликов^a,
Е. В. Березина^a, М. Ю. Аршинов^b, Б. Д. Белан^b

^aИнститут физики атмосферы им. А.М. Обухова РАН,
Пыжевский пер., 3, стр. 1, Москва, 119017 Россия

^bИнститут оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН,
пл. Академика Зуева, 1, Томск, 634055 Россия

*e-mail: k_moeseyenko@ifaran.ru

Поступила в редакцию 24.10.2024 г.

После доработки 20.12.2024 г.

Принята к публикации 27.12.2024 г.

По многолетним наблюдениям приземного содержания озона (O_3) и оксидов азота (NO , NO_2) на региональных станциях ZOTTO (Zotino Tall Tower Observatory) и «Фоновая» получены оценки скорости фотохимической генерации озона (P_{O_3}), эффективности наработки озона в расчете на одну молекулу нечетного азота $NO_x (=NO + NO_2)$ (ΔP) и времени жизни NO_x (τ_N) в фотохимически активные дни с марта по сентябрь. В диапазоне измеренных концентраций NO_x (0.2–2 млрд $^{-1}$), отвечающих условиям регионально фонового и слабо загрязненного воздуха, имеют место зависимости: $P_{O_3} \approx A' [NO_x]$, $\Delta P = A / (1 + B[NO_x])$, $\tau_N = \Delta P / A'$, где A' — эмпирический коэффициент, A и B — параметры, зависящие от состава воздуха. Для семейства нечетного азота выделены предельные режимы скорости фотохимического стока в условиях высокого и низкого отношения концентрации биогенных углеводородов к концентрации NO_x . Полученные результаты свидетельствуют о значимом вкладе региональных эмиссий NO_x и биогенных эмиссий углеводородов в фотохимическую генерацию озона и дневной сток нечетного азота в атмосферном пограничном слое над бореальными лесами Сибири.

Ключевые слова: озон, оксиды азота, тропосферная фотохимия, региональные эмиссии, летучие органические соединения, предшественники озона, атмосферный пограничный слой

DOI: 10.7868/S3034648725040047

1. ВВЕДЕНИЕ

Содержание тропосферного озона (O_3) и оксидов азота ($NO_x = NO + NO_2$) относится к числу важнейших факторов, определяющих окислительную способность атмосферы и, тем самым, атмосферный бюджет малых газовых примесей [Sillman et al., 1990; Seinfeld and Pandis, 2016]. В этой связи значительный интерес представляют исследования фотохимических процессов в атмосферном пограничном слое (АПС) над бореальными лесами Сибири ввиду исключительно важной роли лесных экосистем высоких широт в формировании планетарных

источников и стоков парниковых и химически активных газов, включая озон (O_3),monoоксид углерода (CO) и углеводороды (RH), в том числе метан (CH_4) [Guenther et al., 1995; Kulmala et al., 2004; Heimann et al., 2014]. При типичных для удаленных районов Северной Евразии низких концентрациях NO_x и высоком отношении RH/NO_x , фотохимическая система $O_3-NO_x-CO-RH$ характеризуется сильной нелинейностью в зависимости от концентрации NO_x и общей реакционной способности смеси $CO-RH$ [Trainer et al., 1987; Sillman et al., 1990; Browne et al., 2012]. Это определяет высокую чувствительность поля концентрации озона к региональным эмиссиям

его важнейших предшественников — биогенных углеводородов и NO_x [Моисеенко и др., 2018; Thorp et al., 2020].

Имеющиеся количественные оценки вклада региональных биогенных и антропогенных эмиссий в тропосферный баланс озона в Сибири носят отчасти противоречивый характер. Так, по результатам многолетних самолетных измерений в тропосфере над Западной и Восточной Сибирью сделан вывод о среднем нисходящем потоке озона из стратосферы в тропосферу и его разрушении в приземном слое при контакте с подстилающей поверхностью и растительностью [Engvall-Stjernberg et al., 2012]. В целом, для указанных регионов в нижней тропосфере преобладает сток озона над его фотохимической генерацией [Pochanart et al., 2003; Engvall-Stjernberg et al., 2012]. Общая тенденция, таким образом, выражается в уменьшении содержания озона (и других вторичных оксидантов) в загрязненной воздушной массе при ее адvection из наветренных регионов — источников озона, сосредоточенных преимущественно в западной части континента [Pochanart et al., 2003; Моисеенко и др., 2018]. Справедливость данного вывода подтверждается наличием положительного вертикального градиента озона в нижней тропосфере, величина которого в фотохимически активный период года (март — сентябрь) может быть оценена в $5\text{--}8 \text{ млрд}^{-1}/\text{км}$, при характерной концентрации озона в атмосферном пограничном слое (далее — АПС) порядка $30\text{--}40 \text{ млрд}^{-1}$.

Проведенный в недавних работах [Moiseenko et al., 2021; Моисеенко и др., 2022] анализ данных многолетних измерений O_3 и NO_x в обсерватории ZOTTO (Центральная Сибирь) с использованием ансамблей обратных траекторий свидетельствует, однако, о более сложном количественном взаимоотношении между источниками и стоками озона в АПС, по сравнению с описанной выше схемой. Было показано, что фотохимическая генерация озона в весенние и летние месяцы может осуществляться в широком диапазоне концентраций NO_x , характерных для фоновых и слабо загрязненных (фотохимически старых) воздушных масс. Согласно расчетам по фотостационарному методу, при благоприятных метеорологических условиях в дневном (хорошо развитом) АПС над районом обсерватории идет интенсивное накопление пероксидных и гидропероксидных радикалов,

что свидетельствует о процессах интенсивного окисления биогенных летучих органических соединений (ЛОС) и генерации озона в дневное время [Моисеенко и др., 2022]. Приземный слой воздуха в зоне boreальных лесов может выступать, таким образом, в качестве источника озона для АПС над удаленными районами Сибири.

В пользу вывода о значимой роли фотохимического образования озона свидетельствуют и данные самолетных наблюдений над югом Сибири [Антохин и др., 2013; Белан, 2010], показывающие дневной рост концентрации озона в АПС в период с марта по сентябрь на уровне $10\text{--}15 \text{ млрд}^{-1}$. Близкие величины вклада региональных антропогенных эмиссий NO_x и ЛОС в содержание приземного озона следуют из результатов численных экспериментов, выполненных с помощью глобальной транспортно-химической модели (TXM) GEOS-chem [Моисеенко и др., 2018] и региональной TXM WRF-Chem [Thorp et al., 2021]. Полученные модельные оценки, однако, нуждаются в дальнейшей проверке с использованием результатов комплексных измерений состава воздуха в регионе.

В данной работе на основе рядов многолетних измерений приземных концентраций O_3 , NO , NO_2 и солнечной радиации на региональных станциях (обсерваториях) ZOTTO и «Фоновая» получены оценки скорости фотохимической генерации озона, атмосферного времени жизни NO_x и эффективности наработки озона (ЭНО) в расчете на одну молекулу нечетного азота в фотохимически активный период года (март—сентябрь). В рамках фотохимической теории для условий чистого/слабо загрязненного воздуха получены аналитические формулы, устанавливающие зависимость указанных величин от концентрации NO_x и реакционной способности смеси $\text{CO}-\text{RH}$. Интерес к подобным оценкам продиктован высокой чувствительностью параметров тропосферной фотохимической системы к региональным антропогенным и биогенным эмиссиям предшественников озона, а также сильной ограниченностью инструментальных оценок параметров фотохимической системы в АПС над boreальными лесами Северной Евразии.

2. ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ДАННЫЕ

Международная обсерватория ZOTTO (Zotino Tall Tower Observatory) ($60^{\circ} 48'$ с.ш., $89^{\circ} 21'$ в.д., 114 м н.у.м.) действует на базе Средне-Енисейского стационара Института леса им. В.Н. Сукачева СО РАН. Обсерватория расположена в таежной зоне на восточной окраине Западно-Сибирской равнины. Ближайший населенный пункт — поселок Зотино — находится в 20 км к востоку на берегу р. Енисей. В непосредственной близости от мачты доминирует высокоствольный сосновый лес с высотой древостоя до 20 м. Основной задачей проводимых наблюдений является исследование взаимодействия между атмосферой и растительной биотой бореальной зоны [Schulze, 2002]. Измерения приземных концентраций O_3 , NO и NO_2 на высоте 4 м над землей проводились в период с 2007 по 2014 г. с использованием автоматизированного приборного комплекса для фоновых наблюдений состава воздуха [Moiseenko et al., 2021]. Подробное описание измерительного пункта можно найти в работе [Heimann et al., 2014] и в других публикациях, указанных на web-сайте обсерватории www.zottoproject.org.

Обсерватория «Фоновая» ($56^{\circ} 25'$ с.ш., $84^{\circ} 04'$ в.д., 80 м н.у.м.) расположена на правом берегу р. Обь в 60 км западнее г. Томск и в 170 км к северо-востоку от г. Новосибирск в зоне бореальных лесов южной тайги. Непосредственно рядом со станцией растет смешанный лес с преобладанием березы, осины и сосны. В обсерватории в непрерывном режиме проводится комплексный мониторинг химического состава и радиационных параметров атмосферы. Подробное описание станции и приборного комплекса приводится в [Antonovich et al., 2018]. В работе использовались данные измерений O_3 , NO , NO_2 (на высоте 30 м над землей) и интегральной солнечной радиации в 2020–2023 гг.

Установленные на станциях измерительные приборы проходили регулярную калибровку, а исходные данные — первый контроль качества с целью устранения артефактов, вызванных эпизодическим влиянием локальных источников (дизель-генератора и автотранспорта, <2% данных). С учетом перерывов, связанных с техническим обслуживанием приборного комплекса и логистикой, суммарное время наблюдений в ZOTTO в марте–сентябре составило 1376 дней

(82% от общей длительности указанного периода). Число дней измерений на «Фоновой» за аналогичный период составило 835, заполненность данными близка к 100%.

Удаленность обеих обсерваторий от крупных городов и промышленных центров обеспечивает высокую чувствительность данных наблюдений O_3 и NO_x к региональным источникам атмосферного загрязнения и биогенным эмиссиям соединений — предшественников озона в районах проведения измерений.

Исходя из особенностей годовых вариаций интенсивности биогенных эмиссий и условий атмосферного переноса, отдельно рассматривались данные за начало весны (март, апрель) и вегетационный период года (май–сентябрь), которые далее будем условно называть весенними и летними. Весенние данные характеризуют состав воздуха в АПС в период годового максимума озона в умеренных широтах над континентом, включая районы расположения обсерваторий. Весенний максимум озона обусловлен несколькими крупномасштабными факторами: характерным для холодного периода повышенным содержанием предшественников озона в нижней тропосфере, усилением процессов фотохимического окисления на фоне сезонного роста солнечной радиации, а также сравнительно низкой величиной стока озона на подстилающую поверхность при наличии снежного покрова [Derwent et al., 2013]. Данные за летний период определяют состав воздуха в районах станций в условиях развитого слоя перемешивания и высоких биогенных эмиссий ЛОС, при эпизодическом влиянии регионального переноса от источников атмосферного загрязнения — промышленных районов и природных пожаров [Moiseenko et al., 2021]. Статистики концентраций O_3 , NO и NO_2 для выбранных подмножеств приведены в таблице.

Расчеты проводились для подмножеств весенних и летних данных, удовлетворяющих критериям: (1) «нормальный» суточный ход озона с минимумом в 06:00–08:00 и максимумом в 14:00–18:00 часов (здесь и далее время местное); (2) общий разброс часовых концентраций NO_x в период с 06:00 до 18:00 не превышает 20% от соответствующей средней дневной концентрации и (3) максимальная дневная концентрация озона в марте–апреле и мае–сентябре ≥ 35 и 25 млрд^{-1} соответственно. Выполнение критериев (1–3) позволяет рассматривать полученные

Таблица. Медианы (нижняя — верхняя квартили) максимальных часовых концентраций ОЗ и средних часовых концентраций NO и NO₂ в дневное время (08:00–18:00) на станциях Зотино и Фоновая для весеннего и летнего подмножеств данных

Станция	O ₃ , млрд ⁻¹	NO, трлн ⁻¹	NO ₂ , млрд ⁻¹
Март — апрель			
Зотино	43.3 (40.1–47.8)	20. (12.–44.)	0.89 (0.63–1.19)
Фоновая	42.3 (38.3–47.0)	37. (14.–83.)	1.52 (1.03–2.14)
Май — сентябрь			
Зотино	28.2 (22.5–35.3)	15. (8.–29.)	0.36 (0.25–0.55)
Фоновая	31.3 (26.3–38.6)	32. (15.–61.)	0.80 (0.57–1.16)

ниже количественные оценки скорости генерации озона (P_{O_3}), времени жизни NO_x (τ_N) и ЭНО (ΔP) в качестве представительных величин для дневного приземного слоя воздуха и нижней части АПС в химически однородной воздушной массе при стабильных метеорологических условиях.

3. МЕТОДЫ

За каждые сутки анализируемого периода, средняя скорость увеличения концентрации озона в дневные часы рассчитывалась по формуле

$$\langle \partial [O_3] / \partial t \rangle = \Delta [O_3]_{\text{day}} / (T_2 - T_1), \quad (1)$$

где $\Delta [O_3]_{\text{day}} = [O_3](T_2) - [O_3](T_1)$, T_1 и T_2 — время максимума измеренного содержания озона в утренние (08:00–10:00) и послеполуденные (14:00–19:00) часы соответственно (см., например, [Liu et al., 1987]). Здесь и далее $\langle \cdot \rangle$ означает среднее за период от T_1 до T_2 , $[C]$ — концентрация (отношение смеси) соединения C.

При установлении теоретических зависимостей P_{O_3} , τ_N и ΔP от [NO_x] воспользуемся выводами теории фотохимической генерации озона в условиях

$$\begin{aligned} [\text{RH}] / [\text{NO}_x] &\gg 1, [\text{NO}] / [\text{NO}_2] \ll \\ &\ll 1, [\text{NO}_x] \sim 0.2\text{--}2 \text{ млрд}^{-1}, \end{aligned} \quad (2)$$

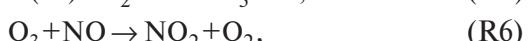
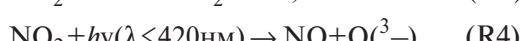
характерных для фотохимически старой воздушной массы (с временем адвекции воздуха от основных региональных источников окислов

азота $\geq \tau_N$) при NO_x-лимитирующих условиях производства озона [Sillman et al., 1990].

Скорость фотохимической наработки озона по радикально-цепному механизму лимитируется скоростью окисления основных предшественников озона — углеводородов (RH) иmonoоксида углерода (CO) — в реакциях с гидроксильным радикалом OH:



где R — радикал углеводорода (R=CH₃ в случае метана) [Sillman et al., 1990; Hens et al., 2014; Lew et al., 2020]. Присутствующие в атмосфере молекулы NO взаимодействуют с гидропероксидным (HO₂) и пероксидным (RO₂) радикалами по реакциям (R2, R3), конечным эффектом которых является накопление вторичных ЛОС (соединений карбонильной группы — CARB) и озона в реакциях (R2–R6) [Trainer et al., 1987]:



где α — выход органических нитратов (RONO₂) в реакции RO₂ + NO. Согласно приведенной выше схеме, в пределах одного цикла реакций (R1–R6) происходит регенерация молекул OH и NO; образующиеся по (R2a) вторичные ЛОС —

соединения карбонильной группы — подвергаются дальнейшему окислению (в реакции с OH по аналогии с R1) и фотодиссоциации с образованием HO₂ и RO₂, являясь значимым дополнительным источником водородных радикалов и озона [Trainer et al., 1987; Lew et al., 2020], M — молекула N₂ или O₂, которая принимает избыток колебательной энергии. Коэффициент α , равный количеству молекул RONO₂, произведенных в одном водородном цикле в результате реакции OH с молекулой углеводорода (реакции R1a, б), имеет тенденцию к росту с увеличением числа атомов углерода в молекуле и уменьшением температуры воздуха. В диапазоне атмосферных условий α варьирует от ~0 до 0.15 [Trainer et al., 1987].

Присутствие в атмосфере молекул NO_x катализирует процесс окисления CO, RH и вторичных ЛОС, являясь важнейшим фактором, определяющим длину цепи (R1–R6) и тем самым величину наработки озона по приведенной выше схеме.

Вдали от источников выбросов NO и NO₂ основной сток членов семейства NO_x происходит в реакции (R2б) и реакции



Образующиеся азотная кислота и органические нитраты выполняют для NO_x роль промежуточных резервуарных соединений, скорость удаления которых из атмосферы, в том числе в процессах сухого осаждения и гетерофазных реакциях, намного превышает аналогичные скорости для NO и NO₂ (см. подробнее [Sillman et al., 1990; Liebmann et al., 2019]).

В качестве безразмерного параметра, характеризующего чувствительность поля озона к атмосферному содержанию NO_x, при теоретическом анализе удобно использовать отношение скорости образования озона к скорости фотохимического стока NO_x (L_N) [Trainer et al., 1993; Browne and Cohen, 2012]:

$$\Delta P = \frac{P_{O_3}}{L_N} \equiv \tau_N \frac{P_{O_3}}{[NO_x]_e}, \quad (3)$$

где $\tau_N = [NO_x]_e/L_N$ — экспоненциальное время жизни NO_x, $[NO_x]_e = P_N/L_N$ — концентрация NO_x в предположении локального фотохимического равновесия между источниками (P_N) и стоками (L_N) нечетного азота. В соответствии с при-

веденной выше схемой реакций, величина ΔP , называемая эффективностью наработки озона (далее — ЭНО) [Liu et al., 1987], численно равна количеству молекул O₃, произведенных в расчете на одну молекулу NO_x до ее уничтожения в реакции R2б или R7. В соответствии с приведенной выше схемой реакций, для воздушной смеси из I углеводородов с концентрациями [RH]_i, $i = 1, \dots, I$, имеем

$$P_{O_3} = J_{NO_2} [NO_2] - k_{NO+O_3} [NO][O_3], \quad (4)$$

$$L_N = \alpha_{\text{eff}} k_{RO_2+NO} [RO_2][NO] + k_{OH+NO_2} [OH][NO_2], \quad (5)$$

где α_{eff} — средний взвешенный выход реакции (R2б), рассчитываемый по формуле

$$\alpha_{\text{eff}} = \sum_{i=1, \dots, I} \alpha_i \cdot k_{i-OH} [RH]_i / \sum_{i=1, \dots, I} k_{i-OH} [RH]_i, \quad (6)$$

k_{i-OH} — константа реакции [OH] с i -м углеводородом.

Согласно (3–5), ΔP зависит от времени τ_N и отношения $P_{O_3}/[NO_x]_e$, являющихся, в свою очередь, функциями [NO_x] и других параметров фотохимической системы. Явный вид функциональных зависимостей $\tau_N([NO_x])$ и $\Delta P([NO_x])$ может быть установлен в рамках фотостационарного приближения, предполагающего локальное равновесие между NO и NO₂ в системе быстрых реакций (R2a–R6). Приравняв фотохимические источники и стоки в соответствующем уравнении баланса для NO (реакции R2a, R3, R4, R6), получим:

$$[NO]/[NO_2] = J_{NO_2} / (k_{RO_2+NO} [RO_2](1-\alpha) + k_{HO_2+NO} [HO_2] + k_{O_3+NO} [O_3]), \quad (7)$$

или

$$[NO]/[NO_2] = J_{NO_2} / (k_{OX+NO} [OX] + k_{O_3+NO} [O_3]), \quad (8)$$

где [OX] = [HO₂] + [RO₂], k_{OX+NO} — средний взвешенный коэффициент реакции NO с пероксидными радикалами,

$$k_{OX+NO} = k_{RO_2+NO}(1 - \alpha_{\text{eff}}), \\ (1 - \zeta) + k_{HO_2+NO}\zeta, \quad \zeta = [HO_2]/[OX]. \quad (9)$$

Аналогичным образом можно наложить ограничения на распределение членов семейства нечетного водорода NO_x (=OH + HO₂ + RO₂)

[Sillman et al., 1990; Barket et al., 2004]. Предполагая равенство скорости удаления радикала OH в реакциях (R1a,b) и скорости его накопления в реакции (R3), получим

$$[\text{HO}_2]/[\text{OH}] = Q_{\text{RH}} / (k_{\text{HO}_2+\text{NO}} [\text{NO}]), \quad (10)$$

где

$$\begin{aligned} Q_{\text{RH}} = & k_{\text{CO+OH}} [\text{CO}] + \\ & + k_{\text{CH}_4+\text{OH}} [\text{CH}_4] + \sum_{i=1, \dots, I-1} k_{i-\text{OH}} [\text{RH}]_i \end{aligned} \quad (11)$$

— суммарная реакционная способность смеси CO, CH₄ и [RH] относительно OH (вклад реакции OH с CH₄ выделен в отдельное слагаемое).

Вывод (10) основан на допущении, в соответствии с которым вклад реакций (R1a,b) в суммарный сток OH является преобладающим, по сравнению с суммарной величиной стока в реакциях OH с NO₂ (реакция R7), O₃ и другими соединениями (см. подробнее [Hens et al., 2014]). Справедливость данного подхода подтверждается прямыми количественными оценками для районов расположения станций, свидетельствующими о незначительном вкладе реакций OH + O₃ и OH + NO₂ (суммы k_{OH+O₃}[O₃] + k_{OH+NO₂}[NO₂]) по сравнению с величиной Q_{RH} (11) (см. обсуждение в п. 3.3). В отличие от OH, соответствующие уравнения баланса для пероксидных радикалов включают реакции второго порядка между членами семейства HO_x, обеспечивающие, наряду с реакцией HO₂ с изопреном, основной вклад в сток членов семейства нечетного водорода в условиях (2) [Hens et al., 2014]. В отсутствие инструментальных данных, позволяющих провести независимую оценку концентраций RO₂ и HO₂, далее будем использовать постоянную величину $\zeta = 1/3$, согласующуюся с данными прямых измерений содержания пероксидных радикалов в лесах умеренных и высоких широт [Hens et al., 2014; Lew et al., 2020].

Используя выражения (8, 10), преобразуем (5) к виду:

$$L_N = P_{\text{O}_3} (\alpha(1-\zeta)k' + k_{\text{OH+NO}_2} [\text{NO}_2]\zeta k''/Q_{\text{RH}}), \quad (12)$$

(k' = k_{RO₂+NO}/k_{OX+NO}, k'' = k_{HO₂+NO}/k_{OX+NO}). При проведении расчетов, с достаточной для практических целей точностью можно положить k' = k'' = 1 и [NO₂] ≈ [NO_x], откуда с учетом (3) получим:

$$\tau_N \equiv [\text{NO}_x]/L_N = \frac{[\text{NO}_x] \cdot \Delta P}{P_{\text{O}_3}}. \quad (13)$$

$$\Delta P = 1/\left[\alpha_{\text{eff}}(1-\zeta) + k_{\text{OH+NO}_2} [\text{NO}_x]\zeta/Q_{\text{RH}} \right]. \quad (14)$$

Формулы (13, 14) устанавливают явный вид зависимостей τ_N и ΔP от концентрации NO_x и скорости генерации озона P_{O_3} (4) при заданных внешних параметрах ζ , α_{eff} и Q_{RH} . При расчетах P_{O_3} оценка скорости фотодиссоциации NO₂ в отсутствие облачности проводилась по методике, использованной в недавней работе [Моисеенко и др., 2022]. Полученная величина ($J^*_{\text{NO}_2}$) далее пересчитывалась с учетом поправки на облачность, основываясь на измерениях глобальной солнечной радиации, по формуле

$$\begin{aligned} J_{\text{NO}_2} \text{ (при наличии облаков)} = \\ = J^*_{\text{NO}_2} \times (G_{\text{obs}}/G^*), \end{aligned} \quad (15)$$

где G_{obs} и G^* — измеренные потоки солнечной радиации при наличии облаков и ясной погоде соответственно [Kleinman et al., 1995]. Константы химических реакций брались из [Atkinson et al., 2004, 2006]. Константы выхода α_i приведены в работе [Browne et al., 2013].

4. РЕЗУЛЬТАТЫ

4.1. Суточные ходы O₃, NO и NO₂

На уровне сезонных статистик, приземные концентрации O₃, NO и NO₂ характеризуются устойчивым одномодальным суточным ходом (рис. 1), динамика которого контролируется изменениями высоты слоя перемешивания и интенсивности фотохимических процессов. Амплитуда среднего суточного хода озона (разность между максимумом в дневные и минимум в утренние часы) закономерно возрастает от весны к лету, составляя около 8 млрд⁻¹ на «Фоновой» и 5 млрд⁻¹ в ZOTTO в апреле и около 10 млрд⁻¹ на обеих станциях в июле. Уменьшение озона в период с 20:00 до 08:00 вызвано его некомпенсированным стоком на подстилающую поверхность и растительность в период установления температурной инверсии, препятствующей обмену воздухом между приземным слоем и вышележащими слоями воздуха. Дополнительный вклад в ночное уменьшение озона могут давать реакции озонолиза ЛОС, из которых

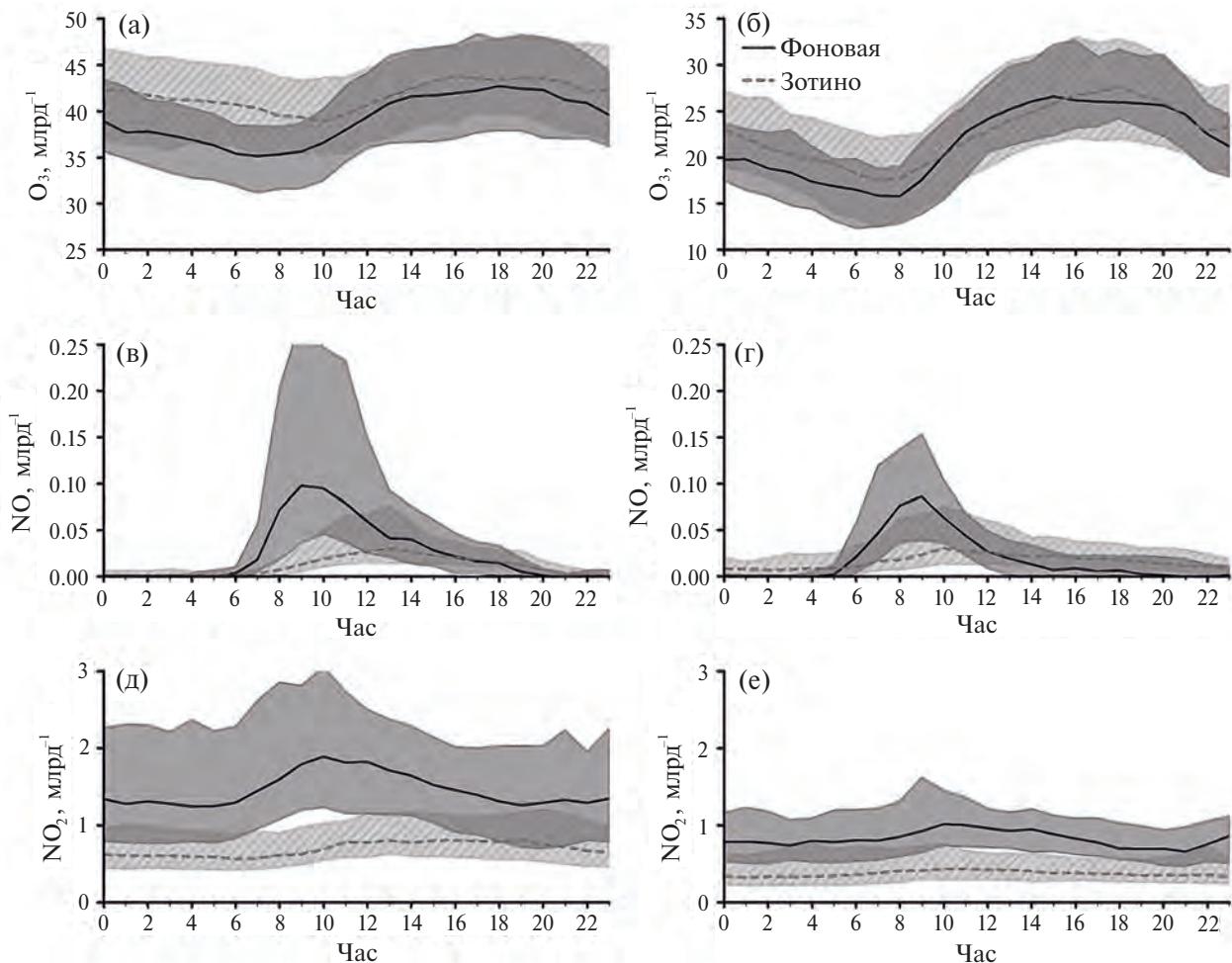


Рис. 1. Суточный ход O_3 (а, б), NO (в, г) и NO_2 (д, е) в апреле (а, в, д) и июле (б, г, е) на станциях Зотино (2007–2014 гг.) и Фоновая (2020–2023 гг.). Приведены медианы, верхний и нижний квартили средних часовых концентраций

в условиях доминирования хвойной растительности наиболее значимой является реакция O_3 с монотерпенами, обеспечивающая убыль озона на уровне $0.1 \text{ млрд}^{-1}/\text{час}$ [Моисеенко и др., 2022]. В апреле ночное уменьшение озона в ZOTTO выражено значительно слабее ввиду сохраняющегося снежного покрова и сравнительно более низких скоростей сухого осаждения, по сравнению с районами юга Сибири.

Помимо различий в сезонной динамике растительного и снежного покрова, наблюдаемые систематические различия между ночных концентрациями озона на обеих станциях могут быть обусловлены локальными факторами. Обсерватория ZOTTO находится на вершине пологого увала, доминирующего над окружающими его переувлажненными низинами, в то время как «Фоновая» расположена в долине реки Обь в непосредственной близости от русла реки, что

проявляется в сравнительно более мощном слое ночной инверсии, запирающий эффект которого выражен сильнее.

Максимум суточного хода озона приходится на послеполуденное, либо предвечернее время (14:00–20:00) (рис. 1а, б), когда скорость его фотохимической генерации уравнивается разрушением в химических реакциях, вертикальным турбулентным переносом и стоком на подстилающую поверхность. Близость динамики концентрации озона на обеих станциях в дневные часы, как в весенние, так и летние месяцы, указывает на региональную природу дневного максимума, не связанную с особенностями расположения станций. Величина дневного максимума контролируется метеорологическими факторами и химической предысторией воздушной массы, в том числе концентрацией оксидов азота (см. п. 4.2).

Годовой ход NO_x на станциях однодален, по аналогии с тропосферным содержанием других соединений — предшественников озона, с максимумом в зимние и минимумом в летние месяцы. Медианы среднесуточных концентраций NO_x на «Фоновой» (в ZOTTO) составляют 1.5 (0.75) млрд $^{-1}$ в апреле и 0.9 (0.45) млрд $^{-1}$ в июле. В целом, воздух в районах станций характеризуется низким (<0.05) отношением $[\text{NO}]/[\text{NO}_2]$, свойственным удаленными районам с низкой антропогенной нагрузкой [Bakwin et al., 1994]. С учетом (7), данную особенность можно объяснить реакцией NO с пероксидными радикалами, образующимися при окислении биогенных углеводородов. Конечным эффектом данной реакции является перераспределение между членами семейства нечетного азота в сторону больших концентраций NO_2 в условиях общего низкого содержания NO_x .

Суточный максимум NO на «Фоновой» как в весенние, так и летние месяцы наблюдается около 9 утра, когда отношение $[\text{NO}]/[\text{NO}_2]$ также достигает наибольшей величины (~0.05) (рис. 1в, г). Аналогичный максимум в ZOTTO сдвинут на более поздние часы (13 часов в апреле и 10 часов в июле), что можно объяснить, отчасти, более низкими потоками УФ радиации и скоростями фотодиссоциации ночных резервуарных соединений азота (обсерватория ZOTTO расположена на 4° севернее «Фоновой»). В последующие часы, концентрация NO монотонно снижается в результате роста концентрации пероксидных радикалов и смещения равновесия в сторону NO_2 , а в вечернее время — ввиду уменьшения солнечной УФ радиации и скорости фотодиссоциации NO_2 .

Следует отметить, что имеющее место перераспределение между NO и NO_2 на протяжении суток не может объяснить наблюданного суточного хода NO_2 , амплитуда которого в несколько раз превышает аналогичную величину для NO как в весенние, так и летние месяцы (рис. 1д, е). Наличие выраженного суточного максимума NO_2 в утренние часы можно объяснить вовлечением вышележащего воздуха в период утреннего роста высоты АПС при наличии положительного вертикального градиента реакционноспособного азота ($\text{NO}_y = \text{NO}_x +$ резервуарные соединения) на высотах нижней тропосферы. Вероятным источником высоких концентраций NO_2 в утренние часы

может быть, таким образом, частичная фотодиссоциация резервуарных соединений азота в растущем АПС. В абсолютных числах данный эффект наиболее выражен в марте–апреле на фоне общего повышенного содержания NO_y в континентальном АПС по сравнению с летними месяцами. Наблюдаемое монотонное уменьшение NO_2 в дневные часы вероятнее всего имеет фотохимическую природу и связано с образованием органических нитратов в реакции (R8); приземный слой воздуха, таким образом, обеспечивает сток NO_y , основным источником которого в районе станций является адвекция воздуха из регионов с высокими антропогенными эмиссиями [Moiseenko et al., 2021]. В летние месяцы амплитуда суточного хода и абсолютные концентрации NO_2 примерно в два раза ниже по сравнению с теми же величинами в марте–апреле, что указывает на отсутствие значимых приземных источников NO_x , в том числе и биогенных, в окрестностях станций. Роль регионального переноса в формировании повышенных концентраций NO_x в районах станций в этот период года также снижается ввиду уменьшения фотохимического времени жизни нечетного азота (см. ниже).

Согласованность между данными наблюдений на обеих станциях, проявляющаяся в том числе в практически идентичном суточном ходе озона и регионах-источниках NO_x [Moiseenko et al., 2021], указывает на близость основных факторов, контролирующих содержание озона в АПС над районами измерений. Отмеченное обстоятельство позволяет рассматривать ряды данных на «Фоновой» и в ZOTTO в едином контексте при исследованиях фотохимических процессов в тропосфере над boreальными лесами Сибири. Приводимые ниже количественные оценки для весенних и летних месяцев получены на основе объединенных подмножеств данных на обеих станциях. При конечном представлении результатов точки на рис. 2–4 разделены на три группы с учетом соответствующих диапазонов изменчивости концентраций NO_x : (1) летние данные Фоновой, (2) летние данные Зотино и (3) весенние данные на обеих станциях. Выделение групп данных (1) и (2) позволяет наглядно проиллюстрировать универсальный характер зависимости ЭНО и других величин в сравнительно более широком диапазоне $[\text{NO}_x]$, по сравнению с аналогичными диапазонами изменчивости на

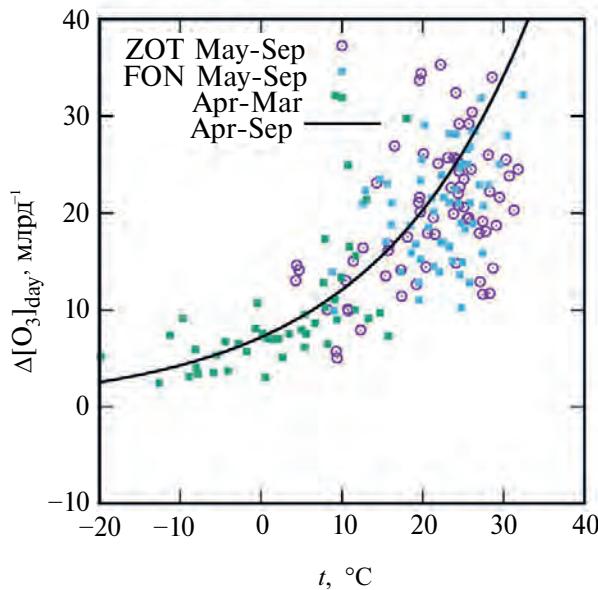


Рис. 2. Зависимость $\Delta[O_3]_{\text{day}}$ от максимальной дневной температуры воздуха. Сплошной линией показана подгонка к весенним и летним данным по формуле (16)

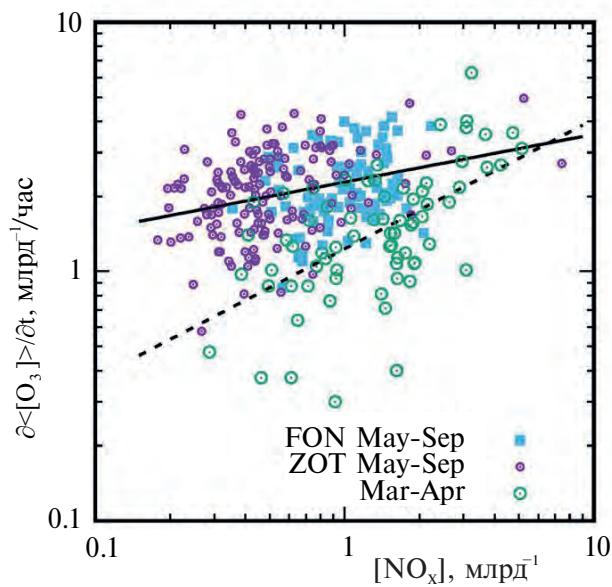


Рис. 3. Зависимость средней скорости увеличения дневной концентрации озона ($\langle \delta[O_3]/dt \rangle$) (1) от $[NO_x]$. Сплошная (пунктирная) линия — подгонка к летним (весенним) данным по формуле (17)

каждой станции, ввиду различий в их удаленности от основных региональных источников антропогенных эмиссий. С другой стороны, объединение весенних подмножеств данных в одну группу представляется допустимым ввиду сходных диапазонов изменчивости измеренных концентраций NO_x. Последнее обстоятельство продиктовано сравнительно большей однород-

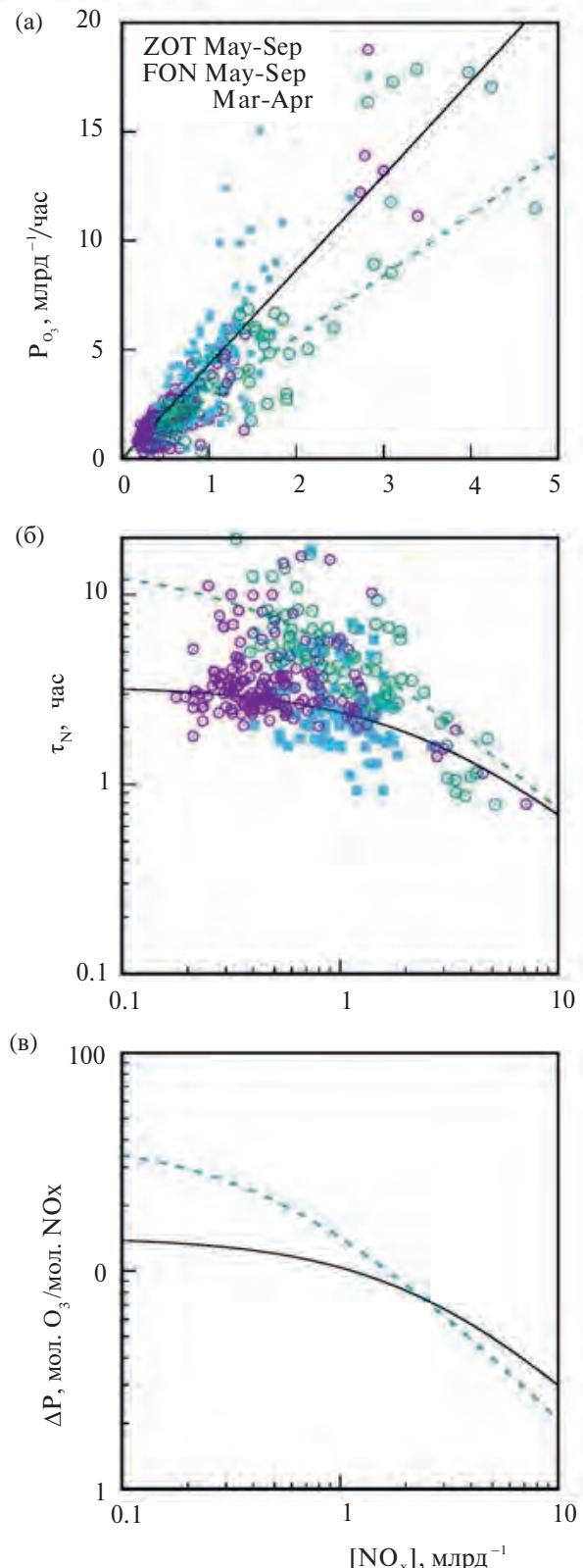


Рис. 4. Зависимости P_{O_3} (4), τ_N (13) и ΔP (14) от $[NO_x]$. На рисунках (а), (б) и (в) сплошной (пунктирной) линией показаны расчеты по формулам (18), (19) и (14), соответственно, для подмножеств летних (весенних) данных

ностью состава воздуха в регионе исследований в холодное время года, при сравнительно меньшей роли локальных биогенных источников газов — предшественников озона, по сравнению с летним периодом.

4.2. Зависимость дневного накопления озона от температуры воздуха

В целом, для весенне-летнего периода на обеих станциях имеет место статистически значимая положительная корреляция между величиной фотохимической наработки озона в дневные часы $\Delta[O_3]_{day}$ (1) и температурой воздуха (t , $^{\circ}\text{C}$) (рис. 2). Представленные на рисунке данные для объединенного подмножества весенних и летних значений можно аппроксимировать функцией

$$\Delta[O_3]_{day}(t) = A \cdot \exp[B \cdot (t - 15\text{ }^{\circ}\text{C})], \quad (16)$$

где $A = 15.7 \pm 1.06$, $B = 0.052 \pm 0.004$ ($R^2 = 0.50$) в диапазоне t от -20 до $+35\text{ }^{\circ}\text{C}$ (здесь и далее для коэффициентов регрессии всюду приведены средние ожидаемые величины ± 2 стандартных отклонения). Как следует из рис. 2, величина $\Delta[O_3]_{day}$ растет с температурой воздуха, при этом наклон кривой увеличивается с ростом температуры, что можно объяснить нелинейным ростом величины ЭНО (и биогенных эмиссий NO) с повышением дневной температуры воздуха, особенно в условиях жаркой погоды ($>20\text{ }^{\circ}\text{C}$) на фоне высокой солнечной инсоляции [Белан и др., 2017]. Значительный разброс экспериментальных точек относительно средней тенденции свидетельствует, однако, о большой роли других факторов, в т.ч. зависимости ЭНО от химического состава воздушной массы (см. п. 4.3), определяющей скорость наработки озона в конкретных дневных условиях.

В рамках установленной выше зависимости (16), чувствительность к температуре, определяемая параметром B , и коэффициент детерминации для летнего подмножества оказываются заметно выше, по сравнению с аналогичными величинами в марте–апреле, вероятно, ввиду сравнительно большего влияния локальных (биогенных) эмиссий ЛОС в районах станций на образование озона в теплый период года.

Экспоненциальный характер зависимости дневного накопления озона от температуры воздуха был установлен ранее [Белан и др., 2017]

для TOR-станции ИОА СО РАН в пригородах Томска. Станция расположена в лесной зоне, при отсутствии значимых локальных источников антропогенного загрязнения, что допускает сравнение полученных авторами результатов с приведенными выше оценками. В работе [Белан и др., 2017] температурный эффект в содержании озона оценивался по приращению максимальных дневных концентраций озона за периоды с устойчивым повышением либо понижением температуры воздуха при смене воздушных масс (по терминологии авторов — волны тепла и холода). Среднее увеличение концентрации озона при повышении температуры на $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ на TOR-станции в отдельные годы составило $0.7\text{--}2.5\text{ млрд}^{-1}/1\text{ }^{\circ}\text{C}$ при $t = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $1.2\text{--}5\text{ млрд}^{-1}/1\text{ }^{\circ}\text{C}$ при $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Аналогичная величина, рассчитанная с использованием формулы (16) (произведение $B \cdot \Delta[O_3]_{day}$), составляет $0.37\text{ млрд}^{-1}/1\text{ }^{\circ}\text{C}$ при $t = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $1.05\text{ млрд}^{-1}/1\text{ }^{\circ}\text{C}$ при $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Температурный эффект в измеренных концентрациях озона на «Фоновой» и в ZOTTO оказывается, таким образом, заметно ниже, чем на TOR-станции, особенно в начале весны на фоне сравнительно низких температур воздуха. Указанное различие можно объяснить сравнительно более низким содержанием NO_x на региональных станциях ($\sim 0.5\text{--}1\text{ млрд}^{-1}$) в сравнении с $[\text{NO}_x] \sim 3\text{--}4\text{ млрд}^{-1}$ на TOR-станции [Белан и др., 1998]. В условиях установленного ранее NO_x -лимитирующего режима наработки озона в АПС над Сибирью [Моисеенко и др., 2022] скорость фотохимического производства озона растет с увеличением концентрации NO_x , что и определяет относительно более высокую чувствительность приземной концентрации озона к температурно-зависимым эмиссиям биогенных ЛОС на TOR-станции.

4.3. Влияние оксидов азота на фотохимическую генерацию озона

Согласно рис. 3, скорость дневного накопления озона в АПС, $\langle \partial[O_3]/\partial t \rangle$ (1), растет с увеличением средней дневной концентрации NO_x . Связь между указанными величинами может быть приближенно выражена посредством эмпирической формулы:

$$\langle \partial[O_3]/\partial t \rangle = A \cdot [\text{NO}_x]^B, \quad (17)$$

где $A = 1.11 \pm 0.18$, $B = 0.71 \pm 0.20$ ($R^2 = 0.36$) и $A = 2.44 \pm 0.16$, $B = 0.50 \pm 0.08$ ($R^2 = 0.14$) для

весенних и летних подмножеств, соответственно. В соответствии с приведенным выражением, производная $\partial(\langle\partial[\text{O}_3]/\partial t\rangle)/\partial[\text{NO}_x]$ при $B < 1$ убывает с ростом $[\text{NO}_x]$. Величина $\langle\partial[\text{O}_3]/\partial t\rangle$, таким образом, растет медленнее при высоких концентрациях NO_x , что можно объяснить уменьшением эффективности наработки озона с ростом атмосферного содержания оксидов азота [Liu et al., 1987; Sillman et al., 1990; Trainer et al., 1993; Browne and Cohen, 2012]. Скорость генерации озона в мае–сентябре оказывается при этом примерно в два раза выше по сравнению с аналогичной величиной в марте–апреле, в соответствии с общей тенденцией увеличения $\Delta[\text{O}_3]_{\text{day}}$ с ростом температуры воздуха (рис. 1).

Наблюдаемый на рис. 3 разброс экспериментальных точек обусловлен широким диапазоном условий генерации озона в приземном слое в отдельные дни, зависящих от конкретных метеоусловий и фотохимической предыстории воздушной массы. В целом, для рассматриваемого интервала $[\text{NO}_x]$ имеет место устойчивая тенденция к уменьшению скорости генерации озона с ростом $[\text{NO}_x]$ в расчете на одну молекулу нечетного азота (т.е. отношения $\langle\partial[\text{O}_3]/\partial t\rangle/[\text{NO}_x]$), в соответствии с общими свойствами атмосферной фотохимической системы.

Представленные на рис. 4а экспериментальные данные согласуются с выводами фотохимической теории [Sillman et al., 1990], устанавливающими линейную зависимость скорости генерации озона *in situ* (P_{O_3}) от концентрации $[\text{NO}_x]$ в чисто м/слабо загрязненном воздухе. Соответствующая эмпирическая зависимость, полученная подгонкой к весенным ($R^2 = 0.34$) и летним ($R^2 = 0.87$) подмножествам данных, имеет вид

$$P_{\text{O}_3} = A' \cdot [\text{NO}_x] + B', \quad (18)$$

где $A' = 2.8 \pm 0.6$ (4.33 ± 0.2), $B' = -0.39 \pm 1.11$ (-0.19 ± 0.18) для весеннего (летнего) подмножеств. Сравнивая рис. 3 и 4а, приходим к выводу, что в диапазоне $[\text{NO}_x]$ от 0.3 до 3 млрд⁻¹ величина P_{O_3} в 1.5–4 раза превышает наблюдаемую скорость роста концентрации озона в приземном слое ($\langle\partial[\text{O}_3]/\partial t\rangle$), при этом указанное различие возрастает с ростом концентрации NO_x . В соответствии с результатами [Моисеенко и др., 2022] скорость стока озона на подстилающую поверхность и в реакциях с другими

соединениями в фотохимически активные дни оказывается существенно ниже скорости его накопления за счет реакций (R1–R6). Пренебрежение стоком озона в дневное время, таким образом, не может служить причиной наблюдаемого расхождения между теоретической и экспериментальной оценками. Отмеченное противоречие устраняется при введении допущения о значимом вкладе вертикального турбулентного обмена в баланс озона в диапазоне высот АПС [Белан и др., 2010]. Согласно расчетам [Trainer et al., 1987] и данным измерений [Spirig et al., 2004; Petersen et al., 2023;], концентрация биогенных углеводородов быстро уменьшается с высотой в слое толщиной первые сотни метров, что свидетельствует о преимущественном ходе процессов окисления, и сопутствующей генерации озона, в нижней части АПС. Приземный слой воздуха выступает, таким образом, в качестве источника озона для дневного АПС, в соответствии с результатами [Моисеенко и др., 2022]. Справедливость предложенного нами объяснения, однако, нуждается в дополнительной проверке с привлечением экспериментальных данных, позволяющих проводить прямые оценки скорости генерации озона в диапазоне высот нижней тропосфера.

Полученные по формуле (13) инструментальные оценки времени жизни NO_x приведены на рис. 4б. Линиями на рисунке показана подгонка по приближенной формуле

$$\tau_N \approx \Delta P / A', \quad (19)$$

получаемой подстановкой (18) в (13), с учетом малости вклада свободного члена B' при расчетах величины P_{O_3} .

Расчеты выполнены при $Q_{\text{RH}} = 2.28 \text{ c}^{-1}$ (3.91 c^{-1}), $\alpha_{\text{eff}} = 0.037$ (0.105) для весеннего (летнего) подмножеств с использованием приведенных на рис. 4а эмпирических величин P_{O_3} . При задании параметров Q_{RH} и α_{eff} использовались средние сезонные концентрации $[\text{CH}_4] = 1950$ (2000) млрд⁻¹, $[\text{CO}] = 220$ (100) млрд⁻¹, $[\text{IZO}] = 0.05$ (0.7) млрд⁻¹, $[\text{TERP}] = 0.2$ (0.6) млрд⁻¹ и $[\text{AR}] = 0.90$ (0.45) млрд⁻¹ для весенних (летних) подмножеств, где IZO, TERP и AR обозначают изопрен, монотерпены и ароматические углеводороды (ксилол, бензол, толуол) соответственно. Величина коэффициента α составляет 0.001 (CH_4), 0.029 (BENZ), 0.08 (TOL), XYL (0.081), 0.117 (IZO), 0.18 (TERP) [Browne et al., 2013]. Принятые средние концен-

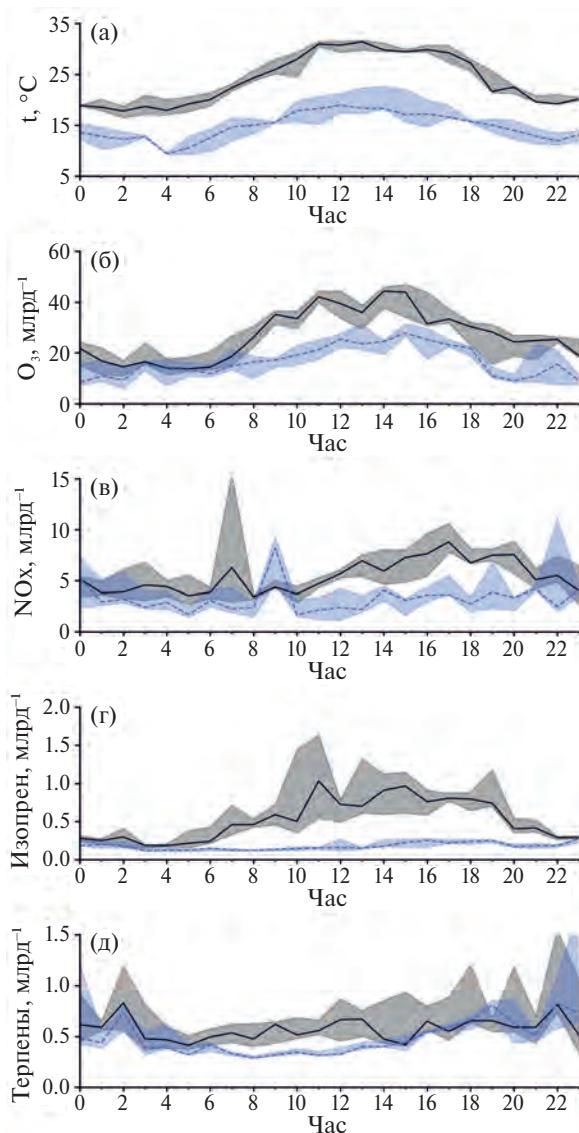


Рис. 5. Суточный ход t , O_3 , NO_x , изопрена и монотерпенов (а–д) вдоль Транссибирской ж. д. в экспедиции TROICA-12. Статистики для подмножеств данных из верхней (серый) и нижней (синий) квартили средних температур воздуха за каждый час: медиана (сплошная линия), верхняя и нижняя квартиль величин в данном подмножестве (заливка). По оси абсцисс отложено местное время

трации CH_4 и CO рассчитаны непосредственно по данным станционных измерений. При задании характерных для летнего сезона концентраций биогенных (IZO, TERP) и антропогенных (AR) углеводородов использовались данные протонного масс-спектрометра в экспедиции TROICA-12 (Москва–Владивосток–Москва) летом 2008 г. (рис. 5). Суммарное время измерений в ходе прямого и обратного проездов составило

около 12 сут., из которого примерно четверть приходится на антициклональные условия, характеризующиеся низкими скоростями ветра и максимальными дневными температурами воздуха 27–32 °C (подмножество измерений из верхней квартили на рис. 5). Данным метеорологическим условиям соответствуют «нормальные» суточные ходы O₃, IZO и TERP (с дневным максимумом озона и изопрена и ночных максимумом монотерпенов), которые мы считаем репрезентативными также и для районов измерительных станций, с учетом использованных нами критерии отбора данных (см. п. 3.1). Приведенные выше летние значения IZO, TERP и AR соответствуют средним концентрациям на участке Транссибирской железнодорожной магистрали от Новосибирска до Красноярска вне населенных пунктов.

Подмножество данных TROICA-12 из нижней квартили температур воздуха (рис. 5) попадает на период нестабильных погодных условий в Сибири и на Европейской территории в связи с фронтальной активностью. Данный период характеризовался прохладной и дождливой погодой, отсутствием выраженного суточного хода примесей, а также сравнительно более низкими концентрациями озона и изопрена. Представленные на рис. 5 данные демонстрируют сильную зависимость приземного содержания озона и изопрена от температуры воздуха, тогда как для монотерпенов отмеченная тенденция выражена значительно слабее [Young et al., 1997; Hakola et al., 2009]. В отсутствие прямых данных для района исследований, использованные для расчета Q_{RH} концентрации изопрена и монотерпенов в марте–апреле (0.05 и 0.5 млрд⁻¹ соответственно) были получены линейной экстраполяцией соответствующих температурных зависимостей, следующих из данных TROICA, на среднюю для районов ZOTTO и «Фоновой» температуру +2.5 °C в данный период года (см. рис. 2а). Весенние концентрации ароматических соединений, эмиссии которых имеют в основном антропогенную природу [Tagaborrelli et al., 2021], были приняты в два раза выше по сравнению с летними исходя из отношения весенних концентраций CO к летним.

Индивидуальные вклады указанных выше примесей в суммарную реакционную способность, получаемые умножением концентраций

примеси на константу реакции с гидроксилом ($k_{i-\text{OH}}[\text{RH}]_i$, размерность с^{-1}), приведены в таблице.

Таблица. Индивидуальные вклады примесей в суммарную реакционную способность

Сезоны	CH_4	CO	IZO	TERP	AR	Q_{RH}	Q'_{RH}
Весна	0.21	1.45	0.14	0.31	0.17	2.28	0.55
Лето	0.22	0.66	2.03	0.92	0.08	3.91	0.25

В последнем столбце таблицы приведены величины «добавочной» реакционной способности $Q'_{\text{RH}} = (k_{\text{OH+O}_3} [\text{O}_3] + k_{\text{OH+NO}_2} [\text{NO}_2])$, обусловленной реакциями гидроксила с O_3 и NO_2 . Можно видеть, что условие $Q'_{\text{RH}} \ll Q_{\text{RH}}$, использованное при выводе (10), выполняется с высокой точностью в летние месяцы в условиях преобладания в районах станций локальных биогенных эмиссий. В весенние месяцы, относительный вклад величины Q'_{RH} заметно выше ввиду более высоких концентраций озона и оксидов азота и меньших концентраций биогенных углеводородов, однако и в этом случае вкладом Q'_{RH} в суммарный сток гидроксила с достаточной для практических оценок точностью можно пренебречь.

В отсутствие подробных данных о составе ЛОС, учет указанных выше пяти соединений позволяет получить нижнюю оценку реальной величины Q_{RH} . Следует отметить, что учитываемые нами вклады первичных биогенных соединений – изопрена и монотерпенов – вносят определяющий вклад в суммарную реакционную способность биогенных углеводородов. В частности, учет реакции гидроксила с метилвинилкетоном и метакролеином, образующихся в ходе окисления изопрена, приводит к увеличению Q_{RH} лишь на 1–3% ввиду существенно меньших констант реакций с гидроксилом по сравнению с константой реакции $\text{OH} + \text{IZO}$ и общих низких концентраций продуктов окисления изопрена (<1–2 млрд^{-1}), установленных в ходе экспедиции TROICA-12. Аналогичный вывод можно сделать и относительно углеводородов, основным атмосферным источником которых являются антропогенные эмиссии. Как следует из приведенных выше оценок, вклад ароматических соединений в расчетную величину Q_{RH} не превышает 1.5%. Учитывая значительную долю ароматических соединений в региональных антропогенных эмиссиях ЛОС

[Skorokhod et al., 2017; Березина и др., 2017], исчисляемую первыми десятками процентов, можно предполагать, что вклад последних в общую реакционную способность фотохимически старого воздуха будет низким, по сравнению с вкладом локальных эмиссий первичных биогенных углеводородов.

Из приведенных числовых оценок становится также понятной относительно небольшая вариация средних значений Q_{RH} от весны к лету. Максимум приземных концентраций биогенных углеводородов приходится на летний период, когда содержание CO достигает годового минимума, в то время как в холодное время года имеет место противоположная тенденция; как следствие, суммарная реакционная способность смеси слабо меняется от сезона к сезону, несмотря на значительные вариации рассматриваемых индивидуальных вкладов.

Подтверждаемая нашими расчетами сильная зависимость времени жизни нечетного азота от состава реакционноспособной смеси и концентрации NO_x (рис. 4б), представляющая важную особенность фотохимии нижней тропосферы, подчеркивалась в большом количестве работ [Liu et al., 1987; Browne and Cohen, 2012; Kenagy et al., 2018]. Полученные разными авторами теоретические и экспериментальные оценки τ_N варьируют в широких пределах, в том числе в связи с различиями в фотохимическом возрасте воздушной массы. При типичных для районов станций концентрациях NO_x на уровне 0.4–1 млрд^{-1} , диапазон рассчитанных нами вариаций τ_N составляет 1.5–4 ч, что согласуется с полученными ранее в [Browne and Cohen, 2012] оценками τ_N (3–5 ч) для АПС над boreальными лесами Канады в летние месяцы при $[\text{NO}_x] < 0.5 \text{ млрд}^{-1}$. Полученная нами оценка τ_N в марте–апреле (~ 9 часов) находится в интервале экспоненциальных времен жизни NO_x в дневное (6.3 ч) и ночное (29 ч) время в холодный период года, установленных в [Kenagy et al., 2018].

Зависимость ЭНО от $[\text{NO}_x]$, рассчитанная по формуле (14) при указанных выше средних сезонных значениях Q_{RH} и α_{eff} , приведена на рис. 4 в. Медианам измеренных концентраций NO_x в ZOTTO (см. таблицу) соответствуют величина ЭПО ~ 15.3 (12.6) мол. $\text{O}_3/\text{мол. NO}_x$ для весеннего и летнего подмножеств измерений, соответственно. Аналогичная величина на «Фоно-

вой» в весенние и летние месяцы составляет около 11 мол. $O_3/\text{мол. } NO_x$. Приведенные величины можно считать репрезентативными для приземного слоя воздуха в boreальных лесах в фотохимически активные дни весенне-летнего периода.

В соответствии с общим видом выражения (14), вклад реакции $\text{OH} + \text{NO}_2$ в суммарный сток нечетного азота возрастает с ростом концентрации NO_x . Критическая концентрация NO_x , разделяющая RONO_2 - и HNO_3 -лимитирующий режимы стока нечетного азота, может быть оценена из выражения

$$[NO_x]_c = \frac{Q_{RH}\alpha_{eff}(1-\zeta)}{k_{\text{OH+NO}_2} \cdot \zeta}. \quad (20)$$

Величина $[NO_x]_c$ для весеннего и летнего подмножеств данных составляет 0.55 и 2.63 млрд $^{-1}$ соответственно. Используя уравнение (20), запишем формулу (14) в наиболее удобном для анализа виде:

$$\Delta P = \frac{1}{\alpha_{eff}(1-\zeta)} \times \frac{1}{1 + [NO_x]/[NO_x]_c}. \quad (21)$$

Согласно (19, 21), $\tau_N \sim \Delta P \sim [\alpha_{eff}(1 - \zeta)]^{-1}$ при $[NO_x] \ll [NO_x]_c$ (RONO_2 -лимитирующий режим). Согласно рис. 4в, данной асимптотике соответствуют величины $\Delta P = 12$ (32) мол. $O_3/\text{мол. } NO_x$, при этом в диапазоне основной изменчивости концентраций NO_x в летние месяцы (0.2–2 млрд $^{-1}$) в силу выполнения условия $[NO_x] < [NO_x]_c$ имеет место слабая зависимость ЭНО от содержания NO_x . При $[NO_x] \gg [NO_x]_c$, $\tau_N \sim \Delta P \sim [NO_x]^{-1}$, что определяет сильную зависимость величин τ_N и ЭНО от концентрации NO_x в условиях HNO_3 -лимитирующего режима стока нечетного азота как в весенние, так и летние месяцы.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Лесные экосистемы Северной Евразии относятся к числу климатически значимых источников углеводородов и продуктов их окисления (вторичных ЛОС и CO), формирующих повышенный уровень концентраций предшественников озона в континентальном пограничном слое. Фотодиссоциация озона и других вторичных соединений, образующихся в процессе окисления первичных биогенных углеводородов по радикально-цепному механизму с участием семейства нечетного азота в качестве

катализатора, является значимым источником гидроксила в тропосфере, содержание которого определяет время жизни химически активных и парниковых газов. Корректный учет баланса озона и нечетного азота является, таким образом, важнейшей составной частью исследований отклика тропосферной фотохимической системы на климатические тренды природных и антропогенных эмиссий.

Результаты данной работы подтверждают сформулированный ранее вывод о ключевой роли региональных эмиссий оксидов азота в фотохимической генерации озона в АПС над boreальными лесами центральной и южной Сибири – регионах, традиционно относимых к экологически чистым. Это влияние прослеживается в экспериментальных данных, получаемых на региональных станциях ZOTTO и «Фоновая», на основе соответствующих корреляционных зависимостей между содержанием озона, температурой воздуха и концентрацией NO_x , пространственной локализации регионов – источников озона методами обратного моделирования [Moiseenko et al., 2021], а также прямых инструментальных оценок фотохимических параметров приземного слоя в районах измерительных станций. Согласно полученным результатам, в фотохимически активный период года приземный слой воздуха в boreальных лесах может выступать в качестве источника озона для дневного АПС. Образующиеся в процессе окисления органические пероксидные радикалы играют при этом двоякую роль, участвуя, с одной стороны, в фотохимической генерации озона (в реакции HO_2 с NO) и, с другой, уменьшая эффективность наработки озона посредством реакций, ведущих к стоку NO_x при образовании органических нитратов. Суммарный эффект от указанных выше разнонаправленных процессов сильно зависит от состава воздушной смеси и отношения RH/NO_x . Установленная в данной работе сильная зависимость ЭНО и времени жизни нечетного азота от содержания NO_x в условиях умеренно загрязненного АПС ($[NO_x] \geq 1-2 \text{ млрд}^{-1}$) делает актуальной задачу контроля региональных антропогенных эмиссий оксидов азота, как часть общей проблемы минимизации рисков, связанных с загрязнением воздуха природными и техногенными источниками.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 20-17-00200 (расчеты и анализ результатов). Подготовка экспериментальных данных по обсерватории ZOTTO выполнены в рамках гос. задания ИФА РАН № 1021042900488-7-1.5.10. Сбор и подготовка экспериментальных данных по обсерватории «Фоновая» выполнены в рамках государственного задания ИОА СО РАН № 121031500342-0.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Антохин П.Н., Аршинова В.Г., Аршинов М.Ю., Белан Б.Д., Белан С.Б., Давыдов Д.К., Козлов А.В., Краснов О.А., Праслова О.В., Рассказчикова Т.М., Савкин Д.Е., Толмачев Г.Н., Фофонов А.В.* Суточная динамика вертикального распределения озона в пограничном слое атмосферы в районе Томска // Оптика атмосф. и океана. 2013. Т. 26. № 8. С. 665–672.
- Белан Б.Д., Ковалевский В.К., Плотников А.П., Скляднева Т.К.* Временная динамика озона и оксидов азота в приземном слое в районе г. Томска // Оптика атмосф. и океана. 1998. Т. 11. № 12. С. 1325–1327.
- Белан Б.Д., Савкин Д.Е., Толмачев Г.Н.* Зависимость образования озона в приземном слое от температуры воздуха // Оптика атмосф. и океана. 2017. Т. 30. № 11. С. 971–979.
- Белан Б.Д., Толмачев Г.Н., Фофонов А.В.* Вертикальное распределение озона в тропосфере над югом Западной Сибири // Оптика атмосф. и океана. 2010. Т. 23. № 9. С. 777–783.
- Березина Е.В., Моисеенко К.Б., Скороход А.И., Еланский Н.Ф., Беликов И.Б.* Ароматические летучие органические соединения и их роль в формировании приземного озона на территории России // Докл. АН 2017. Т. 474. № 3. С. 356–360.
- Моисеенко К.Б., Штабкин Ю.А., Березина Е.В., Скороход А.И.* Региональные фотохимические источники приземного озона в Европе и Западной Сибири // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2018. Т. 54. № 6. С. 645–648.
- Моисеенко К.Б., Васильева А.В., Скороход А.И., Штабкин Ю.А., Беликов И.Б., Репин А.Ю.* Фотостационарное равновесие в системе O_3 – NO_x и генерация озона по данным измерений на фоновой высотной мачте ZOTTO // Оптика атмосф. и океана. 2022. Т. 35. № 10. С. 850–857.
- Antonovich V.V., Antokhin P.N., Arshinov M.Yu., Belan B.D., Balin Yu.S., Davyдов D.K., Ivlev G.A., Kozlov A.V., Kozlov V.S., Kokhanenko G.P., Novoselov M. M., Panchenko M.V., Penner I.E., Pestunov D.A., Savkin D.E., Simonov D.V., Tolmachev G.N., Fofonov A.V., Chernov D.G., Smargunov V.P.* Station for the comprehensive monitoring of the atmosphere at Fonovaya Observatory, West Siberia: current status and future needs // Proc. SPIE. 2018. V. 10833. id. 108337Z. P. 6.
- Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A., Crowley J.N., Hampson R.F., Hynes R.G., Jenkin M.E., Rossi M.J., Troe J.* Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I – gas phase reactions of O_x , HO_x , NO_x and SO_x species // Atmos. Chem. Phys. 2004. V. 4. P. 1461–1738.
<https://doi.org/10.5194/acp-4-1461-2004>
- Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A., Crowley J.N., Hampson R.F., Hynes R.G., Jenkin M.E., Rossi M.J., Troe J., IUPAC Subcommittee:* Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II – gas phase reactions of organic species // Atmos. Chem. Phys. 2006. V. 6. P. 3625–4055.
<https://doi.org/10.5194/acp-6-3625-2006>
- Bakwin P.S., Jacob D.J., Wofsy S.C., Munger J.W., Daube B.C., Bradshaw J.D., Sandholm S.T., Talbot R.W., Singh H.B., Gregory G.L.* Reactive Nitrogen Oxides and Ozone Above a Taiga Woodland // J. Geophys. Res. 1994. V. 99 (D1). P. 1927–1936.
<https://doi.org/doi:10.1029/93JD02292>
- Barket D.J.Jr., Grossenbacher J.W., Hurst J.M., Shepson P.B., Olszyna K., Thornberry T., Carroll M.A., Roberts J., Stroud C., Bottenheim J., Biesenthal T.* A study of the NO_x dependence of isoprene oxidation // J. Geophys. Res. 2004. V. 109. D11310.
<https://doi.org/10.1029/2003JD003965>
- Browne E.C., Cohen R.C.* Effects of biogenic nitrate chemistry on the NOx lifetime in remote continental regions // Atmos. Chem. Phys. 2012. V. 12. P. 11917–11932.
<https://doi.org/10.5194/acp-12-11917-2012>
- Browne E.C., Min K.-E., Wooldridge P.J., Apel E., Blake D.R., Brune W.H., Cantrell C.A., Cubison M.J., Diskin G.S., Jimenez J.L., Weinheimer A.J., Wennberg P.O., Wisthaler A., Cohen R.C.* Observations of total RONO₂ over the boreal forest: NO_x sinks and HNO_3 sources // Atmos. Chem. Phys. 2013. V. 13. P. 4543–4562.
<https://doi.org/10.5194/acp-13-4543-2013>
- Derwent R.G., Manning A.J., Simmonds P.G., Spain T.G., O'Doherty S.* Analysis and interpretation of 25 years of ozone observations at the Mace Head Atmospheric Research Station on the Atlantic Ocean coast of Ireland from 1987 to 2012 // Atmos. Environ. 2013. V. 80. P. 361–368.
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.08.003>
- Engvall-Stjernberg A.-C., Skorokhod A.I., Elansky N.F., Paris J.-D., Nédélec P., Stohl A.* Low concentrations of near-surface ozone in Siberia // Tellus (B). 2012. V. 64. P. 11607.
<https://doi.org/10.3402/tellusb.v64i0.11607>

- Guenther A., Hewitt C.N., Erickson D., Fall R., Geron C., Graedel T., Harley P., Klinger L., Lerdau M., McKay W.A., Pierce T., Scholes B., Steinbrecher R., Tallamraju R., Taylor J., Zimmerman P.* A global-model of natural volatile organic compound emissions // *J. Geophys. Res.* 1995. V. 100 (D5). P. 8873–8892.
<https://doi.org/10.1029/94JD02950>
- Hakola H., Hellén H., Tarvainen V., Bäck J., Patokoski J., Rinne J.* Annual variations of atmospheric VOC concentrations in a boreal forest // *Boreal Environ. Res.* 2009. V. 14. P. 722–730.
- Heimann M., Schulze E.D., Wenderlich J., Andreae M., Chi X., Gerbig C., Kolle O., Kübler K., Lavric J.V., Mikhailov E., Panov A., Park S., Rödenbeck C., Skorochod A.* The Zotino Tall Tower Observatory (Zotto): Quantifying Large Scale Biogeochemical Changes in Central Siberia // *Nova Acta Leopoldina NF.* 2014. V. 117. № 399. P. 51–64.
- Hens K., Novelli A., Martinez M., Auld J., Axinte R., Bohn B., Fischer H., Keronen P., Kubistin D., Nölscher A.C., Oswald R., Paasonen P., Petäjä T., Regelin E., Sander R., Sinha V., Sipilä M., Taraborrelli D., Tatum Ernest C., Williams J., Lelieveld J., Harder H.* Observation and modelling of HO_x radicals in a boreal forest // *Atmos. Chem. Phys.* 2014. V. 14. P. 8723–8747.
<https://doi.org/10.5194/acp-14-8723-2014>
- Kenagy H.S., Sparks T.L., Ebbin C.J., Wooldridge P.J., Lopez-Hilfiker F.D., Lee B.H., Thornton J.A., McDuffie E.E., Fibiger D.L., Brown S.S., Montzka D.D., Weinheimer A.J., Schroder J.C., Campuzano-Jost P., Day D.A., Jimenez J.L., Dibb J.E., Campos T., Shah V., Jaeglé L., Cohen R.C.* NO_x lifetime and NO_y partitioning during WINTER // *J. Geophys. Res.* 2018. V. 123. PP. 9813–9827.
<https://doi.org/10.1029/2018JD028736>
- Kleinman L., Lee Y.-N., Springston S.R., Lee J.H., Nunnermacker L., Weinstein-Lloyd J., Zhou X., Newman L.* Peroxy radical concentration and ozone formation rate at a rural site in the southeastern United States // *J. Geophys. Res.* 1995. V. 100 (D4). P. 7263–7273.
<https://doi.org/10.1029/95JD00215>
- Kulmala M., Suni T., Lehtinen K.E.J., Dal Maso M., Boy M., Reissell A., Rannik U., Aalto P., Keronen P., Hakola H., Back J.B., Hoffmann T., Vesala T., Hari P.* A new feedback mechanism linking forests, aerosols, and climate // *Atmos. Chem. Phys.* 2004. V. 4. P. 557–562.
<https://doi.org/10.5194/acp-4-557-2004>
- Lew M.M., Rickly P.S., Bottorff B.P., Reidy E., Sklaveniti S., Léonardis T., Locoge N., Dusanter S., Kundu S., Wood E., Stevens P.S.* OH and HO₂ radical chemistry in a midlatitude forest: measurements and model comparisons // *Atmos. Chem. Phys.* 2020. V. 20. P. 9209–9230.
<https://doi.org/10.5194/acp-20-9209-2020>
- Liebmann J., Sobanski N., Schuladen J., Karu E., Hellén H., Hakola H., Zha Q., Ehn M., Riva M., Heikkilä L., Williams J., Fischer H., Lelieveld J., Crowley J.N.* Alkyl nitrates in the boreal forest: formation via the NO₃–OH– and O₃-induced oxidation of biogenic volatile organic compounds and ambient lifetimes // *Atmos. Chem. Phys.* 2019. V. 19. P. 10391–10403.
<https://doi.org/10.5194/acp-19-10391-2019>
- Liu S.C., Trainer M., Fehsenfeld F.C., Parrish D.D., Williams E.J., Fahey D.W., Hobler G., Murphy P.C.* Ozone Production in the Rural Troposphere and the Implications for Regional and Global Ozone Distributions // *J. Geophys. Res.* 1987. V. 92 (D4). P. 4191–4207.
<https://doi.org/10.1029/JD092iD04p04191>
- Moiseenko K.B., Vasileva A.V., Skorokhod A.I., Belikov I.B., Repin A.Yu., Shtabkin Yu.A.* Regional impact of ozone precursor emissions on NO_x and O₃ levels at ZOTTO tall tower in central Siberia // *Earth and Space Science.* 2021. V. 8. e2021EA001762.
<https://doi.org/10.1029/2021EA001762>
- Petersen R., Holst T., Mölder M., Kljun N., Rinne J.* Vertical distribution of sources and sinks of volatile organic compounds within a boreal forest canopy // *Atmos. Chem. Phys.* 2023. V. 23. P. 7839–7858.
<https://doi.org/10.5194/acp-23-7839-2023>
- Pochanart P., Akimoto H., Kajii Y., Potemkin V.M., Khodzher T.V.* Regional background ozone and carbon monoxide variations in remote Siberia/East Asia // *J. Geophys. Res.* 2003. V. 108 (D1). P. 4028.
<https://doi.org/10.1029/2001JD001412>
- Schulze E.-D., Vygodskaya N.N., Tchebakova N.M., Czimczik C.I., Kozlov D.N., Lloyd J., Mollicone D., Parfenova E., Sidorov K.N., Varlagin A.V., Wirth C.* The Eurosiberian Transect: an introduction to the experimental region // *Tellus(B).* 2002. V. 54. № 5. P. 421–428.
<https://doi.org/10.3402/tellusb.v54i5.16678>
- Seinfeld J.H., Pandis S.N.* Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change, 3rd Edition. New York: John Wiley & Sons, Inc. 2016. 1152 p.
- Sillman S., Logan J.A., Wofsy S.C.* The sensitivity of ozone to nitrogen oxides and hydrocarbons in regional ozone episodes // *J. Geophys. Res.* 1990. V. 95. P. 1837–1851.
<https://doi.org/10.1029/JD095iD02p01837>
- Skorokhod A.I., Berezhina E.V., Moiseenko K.B., Elansky N.F., Belikov I.B.* Benzene and toluene in the surface air of northern Eurasia from TROICA-12 campaign along the Trans-Siberian Railway // *Atmos. Chem. Phys.* 2017. V. 17. P. 5501–5514.
<https://doi.org/10.5194/acp-17-5501-2017>
- Spirig C., Guenther A., Greenberg J. P., Calanca P., Tarvainen V.* Tethered balloon measurements of biogenic volatile organic compounds at a Boreal forest site // *Atmos. Chem. Phys.* 2004. V. 4. P. 215–229.
<https://doi.org/10.5194/acp-4-215-2004>

Taraborrelli D., Cabrera-Perez D., Bacer S., Gromov S., Lelieveld J., Sander R., Pozzer A. Influence of aromatics on tropospheric gas-phase composition // *Atmos. Chem. Phys.* 2021. V. 21. P. 2615–2636.
<https://doi.org/10.5194/acp-21-2615-2021>

Thorp T., Arnold S.R., Pope R.J., Spracklen D.V., Conibear L., Knote C., Arshinov M., Belan B., Asmi E., Laurila T., Skorokhod A.I., Nieminen T., Petäjä T. Late-spring and summertime tropospheric ozone and NO₂ in western Siberia and the Russian Arctic: regional model evaluation and sensitivities // *Atmos. Chem. Phys.* 2021. V. 21. P. 4677–4697.
<https://doi.org/10.5194/acp-21-4677-2021>

Trainer M., Hsie E.Y., McKeen S.A., Tallamraju R., Parrish D.D., Fehsenfeld F.C., Liu S.C. Impact of natural

hydrocarbons on hydroxyl and peroxy radicals at a remote site // *J. Geophys. Res.* 1987. V. 92 (D10). P. 11879–11894.
<https://doi.org/10.1029/JD092iD10p11879>

Trainer M., Parrish D.D., Buhr M.P., Norton R.B., Fehsenfeld F.C., Anlauf K.G., Bottenheim J.W., Tang Y.Z., Wiebe H.A., Roberts J.M., Tanner R.L., Newman L., Bowersox V.C., Meagher J.F., Olszyna K.J., Rodgers M.O., Wang T., Berresheim H., Demerjian K.L., Roychowdhury U.K. Correlation of ozone with NO_y in photochemically aged air // *J. Geophys. Res.* 1993. V. 98. P. 2917–2925.
<https://doi.org/10.1029/92JD01910>

Young V.L., Kieser B.N., Chen S.P., Niki H. Seasonal trends and local influences on nonmethane hydrocarbon concentrations in the Canadian boreal forest // *J. Geophys. Res.* 1997. V. 102 (D5). P. 5913–5918.
<https://doi.org/10.1029/96JD03375>

OZONE PHOTOCHEMICAL PRODUCTION EFFICIENCY IN NEAR-SURFACE LAYER OVER BOREAL FORESTS OF CENTRAL AND SOUTHERN SIBERIA

**© 2025 K. B. Moiseenko^{1,*}, A. V. Vasileva¹, I. B. Belikov¹, E. V. Berezina¹,
M. Yu. Arshinov², B. D. Belan²**

¹*Obukhov Institute of atmospheric physics RAS,
Pyzhevskii per., 3, bld. 1, Moscow, 119017 Russia*

²*Zuev Institute of atmospheric optics SB RAS,
Academician Zuev Square, 1, Tomsk, 634021 Russia*

**e-mail: k_moeseyenko@ifaran.ru*

Quantitative assessments of photochemical ozone production (P_{O_3}), ozone production efficiency (ΔP) with respect to odd oxygen NO_x (=NO+NO₂), and NO_x exponential lifetime (τ_N) are estimated from continuous measurements of near-surface mixing ratios of O₃, NO and NO₂ at the regional stations of ZOTTO (Central Siberia) and Fonovaya (Southern Siberia) in a photochemical active period from March–September. We obtain the general functional forms $P_{O_3} \approx A' \cdot [NO_x]$, $\Delta P = A / (1 + B[NO_x])$, $\tau_N = \Delta P / A'$ uniformly valid for the range of the measured NO_x mixing ratios (0.2–2 ppb), where A' is a proportionality constant in a NO_x-limiting regime of ozone production, and coefficients A and B depend on the total OH reactivity and exact composition of the CO, CH₄, and higher hydrocarbons (RH) mixture. We show that atmospheric oxidation of ozone precursors including those emitted from local biogenic sources, along with regional NO_x emissions, provide an important regional source of O₃ and sink for odd oxygen in the atmospheric boundary layer over boreal forests in the region of study.

Keywords: ozone, NO_x lifetime, biogenic emissions, isoprene, monoterpenes, tropospheric chemistry, regional pollution, atmospheric boundary layer