

Химия ночной тропосферы. I. Процессы с участием окислов азота

И. К. Ларин

Учреждение Российской академии наук, Институт энергетических проблем химической физики
Российской академии наук, 119334 Москва, Россия

Получена редакцией 22 июля 2011 г.

Рассматриваются некоторые основные различия в характере химических процессов с участием окислов азота в дневных и ночных условиях в тропосфере, а также влияние ночных азотно-окисных реакций на дневную химию этих соединений.

Ключевые слова: тропосфера, окислы азота, нитратный радикал, химические реакции, цепные процессы, атмосферное время жизни.

В последнее время физико-химические процессы, протекающие в условиях ночной тропосферы, стали предметом повышенного внимания. Это объясняется всё большим осознанием важной роли ночной химии тропосферы в процессах химической трансформации антропогенных и естественных веществ, поступающих с поверхности Земли, а также роли этих процессов в формировании свойств тропосферы, важных с точки зрения экологии и здоровья людей. Ряд важных результатов в этой области были получены в рамках международных научно-исследовательских программ, таких, как NAOPEX — Nighttime Aerosol/Oxidant Plume Experiment [1], PROPHET 2001 — Program for Research on Oxidants: Photochemistry, Emissions, and Transport [2], EUROTRAC-1 и EUROTRAC-2 — Transport and chemical transformation of Environmentally Relevant Trace Constituents in the Troposphere over Europe [3–5], NAMBLEX — North Atlantic Marine Boundary Layer Experiment [6,7], MINOS — Mediterranean INTensive Oxidant Study [8], TORCH — Tropospheric ORganic CHemistry experiment [9] и ряде других. Значительное внимание уделялось также натурным наблюдениям и модельным оценкам содержания активных компонент ночной тропосферы [10–21]. Но, вероятно, наиболее важными в области ночной химии были вопросы, связанные с изучением

химических механизмов и химических реакций, протекающих в этих условиях. Этим исследованиям было посвящено значительное количество работ, список которых открывает специальный выпуск журнала *Atmospheric Environment* 1991 г [22], посвящённый физике и химии нитратного радикала — наиболее активного ночного радикала тропосферы. В дальнейшем это направление получило значительное развитие [23–36].

В результате этой работы существенно улучшилось понимание процессов ночной тропосферной химии. Однако многие вопросы ещё требуют дальнейшего исследования, поскольку изучение этой области атмосферной химии началось заметно позднее, чем изучение фотохимических процессов дневной тропосферы. К таким вопросам относятся:

- участие ионов металлов переменной валентности в процессах галогенной активации и окисления S(IV) в ночных условиях;
- роль ночных гетерогенных процессов с участием ионов металлов переменной валентности в образовании газофазных компонент;
- влияние химических процессов ночной тропосферы на фотохимию тропосферы в дневных условиях;

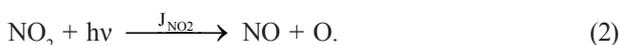
- выявление ключевых гетерогенных и гомогенных химических процессов ночной тропосферы с целью их дальнейшего исследования;
- оценка относительной роли различных физико-химических факторов, действующих в ночной тропосфере, включая галактические космические лучи, радиацию земной коры, радон и другие источники антропогенной и естественной радиации;
- определение наиболее важных в химическом отношении компонент ночной тропосферы в качестве объектов мониторинга;
- оценка влияния химии ночной тропосферы на озоновый слой и климат Земли.

Настоящая работа не имеет своей целью ни обзора полученных результатов, ни анализа нерешённых вопросов. Она является, по-видимому, первой отечественной публикацией по указанному вопросу и её целью является описание некоторых общих аспектов проблемы, и, в частности, различий между ночной и дневной химией. Другими словами, её можно рассматривать как некое введение в химию ночной тропосферы. Такой подход представляется оправданным, поскольку в приведенных выше публикациях он обычно отсутствует. Представляется также целесообразным разбить изложение вопроса на две части: процессы с участием окислов азота и процессы с участием органических соединений.

Настоящая публикация посвящена газофазным процессам ночной химии тропосферы с участием окислов азота, как наиболее знакомой и наиболее изученной части дневной тропосферной химии. Но чтобы понять особенности ночной химии и её отличия от химии дневной, мы рассмотрим отдельно процессы в тех и других условиях.

ТРОПОСФЕРНЫЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛОВ АЗОТА В ДНЕВНЫХ УСЛОВИЯХ

Эти реакции были многократно описаны [37]. Основными компонентами, образующими семейство NO_x , являются окись азота NO и двуокись азота NO_2 , взаимные превращения которых описываются реакциями (1) и (2):



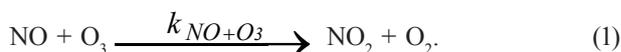
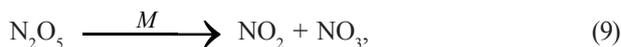
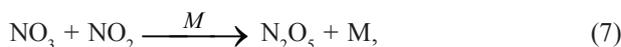
Здесь $k_{\text{NO}+\text{O}_3}$ — константа скорости реакции (1) с размерностью $\text{см}^3 \text{молекула}^{-1} \text{с}^{-1}$, J_{NO_2} — коэффициент фотодиссоциации NO_2 с размерностью с^{-1} . Значение $k_{\text{NO}+\text{O}_3}$ приводится в [38], а J_{NO_2} — в [39].

Из (1) и (2) следует, что это не совсем обычный цепной процесс, поскольку в системе NO , NO_2 , O_3 , кроме взаимных превращений, ничего не происходит, поэтому он и называется нулевым циклом. Это также означает, вопреки распространённому заблуждению, что в этой системе никакого дополнительного озона из NO_2 в принципе не может образоваться. Более того, при появлении в системе NO часть начального озона превращается в NO_2 , т.е. концентрация озона уменьшается, поэтому иногда NO_2 включают в семейство нечётного кислорода O_x . Дополнительное же образование озона из NO_2 возможно только в том случае, когда NO_2 образуется без участия озона из независимого от озона источника.

Реакции этого нулевого цикла дают простое выражение, связывающее все три компонента:

$$\frac{[\text{NO}][\text{O}_3]}{[\text{NO}_2]} \cong \frac{J_{\text{NO}_2}}{k_{\text{NO}+\text{O}_3}}. \quad (3)$$

Знак “ \cong ” вместо знака “ $=$ ” в (3) объясняется тем, что помимо реакций (1), (2) в системе происходят и другие процессы с участием NO , NO_2 и O_3 , в результате чего образуются NO_3 и N_2O_5 . Это реакции (4)–(11):



Здесь для полноты картины показан и ненулевой азотно-окисный цикл (реакции (11),(1)), который получается из нулевого в результате замены реакции (2) на реакцию (11), что при-

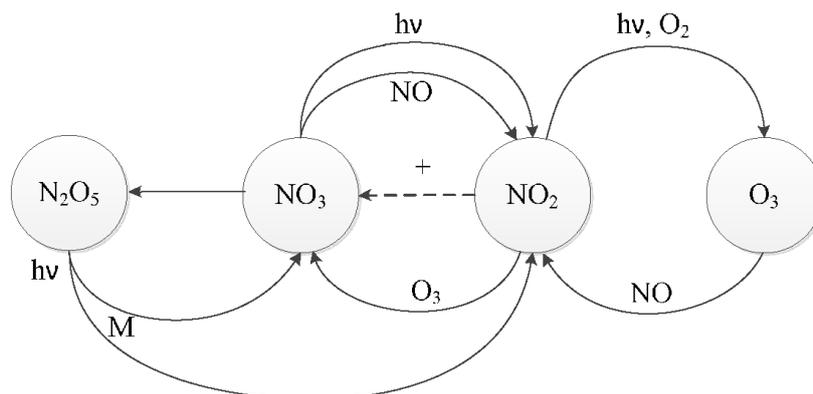


Рис. 1. Схема процессов с участием окислов азота, происходящих в дневной тропосфере.

водит к исчезновению молекулы озона и атома кислорода. Этот цикл в настоящее время является основным естественным циклом разрушения озона в стратосфере, где длина его цепи может составлять 10^5 звеньев (а длина нулевого цикла — 10^7 – 10^8 звеньев), однако в тропосфере он не играет никакой роли из-за практически полного отсутствия в ней атомов кислорода.

Схема процессов с участием окислов азота в дневной тропосфере показана на рис. 1. Можно видеть, что нулевой цикл (1), (2) — не единственный. Помимо этого в дневной тропосфере действуют и другие (также нулевые) циклы, связывающие NO_3 и NO_2 , а также N_2O_5 с NO_2 и NO_3 .

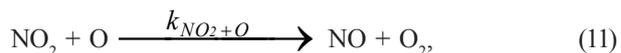
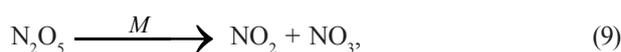
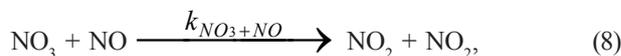
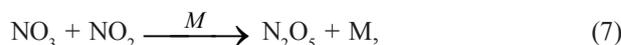
О времени установления равновесия в системе NO_x можно судить по данным, представленным на рис. 2, где показано изменение NO , NO_2 и O_3 во времени для условий полдня 21 июня (день летнего солнцестояния). Можно видеть, что в этих условиях равновесие достигается примерно за 3 мин, причём можно показать, что это время не зависит от начальных концентраций компонент. Соответствующие данные для N_2O_5 и NO_3 показаны на рис. 3. Можно видеть, что стационарное состояние в этом случае достигается за то же время, что и для NO , NO_2 и O_3 , однако концентрации N_2O_5 и NO_3 на 4 порядка ниже концентраций компонент NO_x . Это одновременно означает, что равенство в (3) выполняется с высокой точностью. К сказанному добавим, что в рассмотренных выше случаях мы не учитывали присутствия других малых составляющих атмосферы. В этом случае сток для окислов азота отсутствует и атмосферное время их жизни становится неопределённо большим. В реальных условиях время жизни NO_x ограничено и определяется скоростью реакции $\text{NO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HNO}_3$, что при $[\text{OH}] = 10^6 \text{ см}^{-3}$ даёт для NO_x время жизни около 2-х час.

Таким образом, можно констатировать, что в дневных условиях:

- взаимное превращение окислов азота в тропосфере происходит в результате нулевых цепных процессов;
- в присутствии гидроксильных радикалов OH с концентрацией 10^6 см^{-3} атмосферное время жизни NO_x составляет около 2-х часов;
- время установления равновесия составляет минуты и не зависит от начального состава компонент.

Тропосферные реакции окислов азота в ночных условиях.

Схема ночных процессов с участием окислов азота показана на рис. 4, а соответствующие реакции приведены ниже.



Можно видеть, что ночью остаются только химические реакции. Видно также, что все процессы идут в одном направлении (за исключением термического распада N_2O_5). Таким образом, исчезает возможность цепного характера

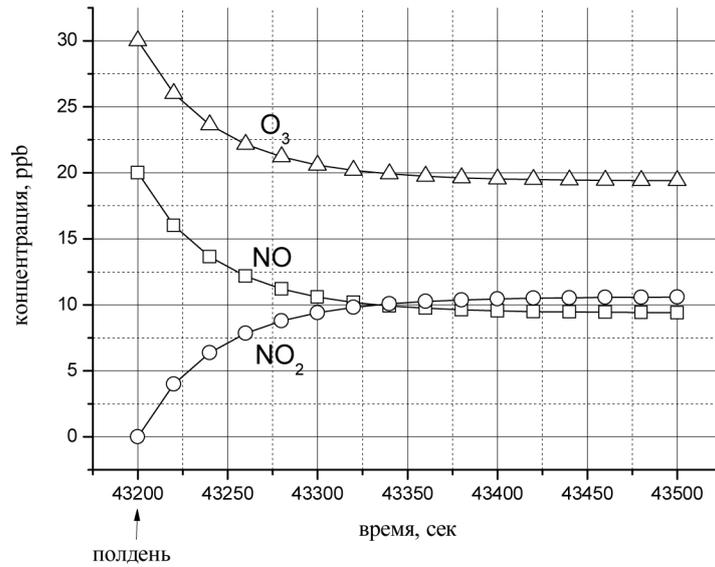


Рис. 2. Изменение NO, NO₂ и O₃ во времени для ночных условий. Начальный момент времени соответствует полночи. Расчёты выполнены с помощью боксовой модели, описанной в [40].

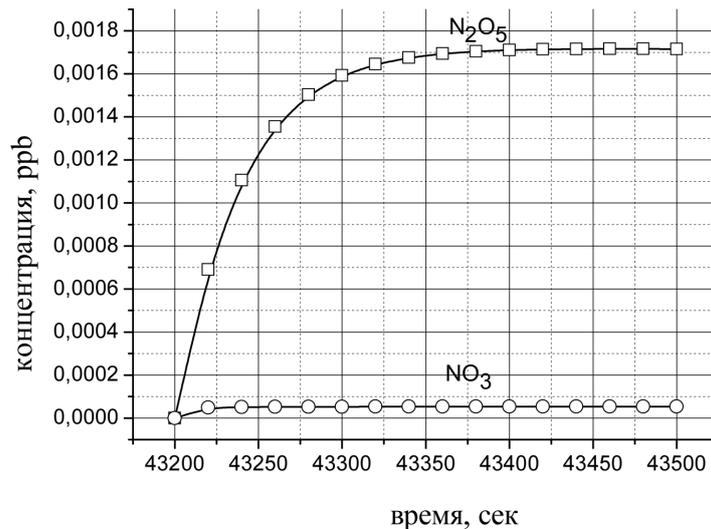


Рис. 3. Изменение во времени концентраций N₂O₅ и NO₃ для условий полдня 21 июня при тех же начальных концентрациях NO, NO₂ и O₃, что и на рис. 2.

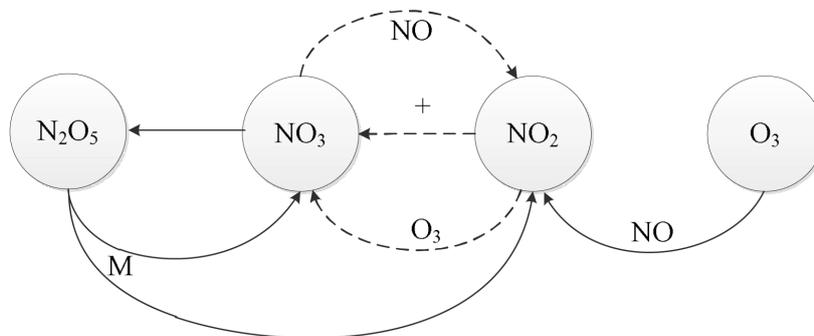


Рис. 4. Схема процессов с участием окислов азота в ночных условиях.

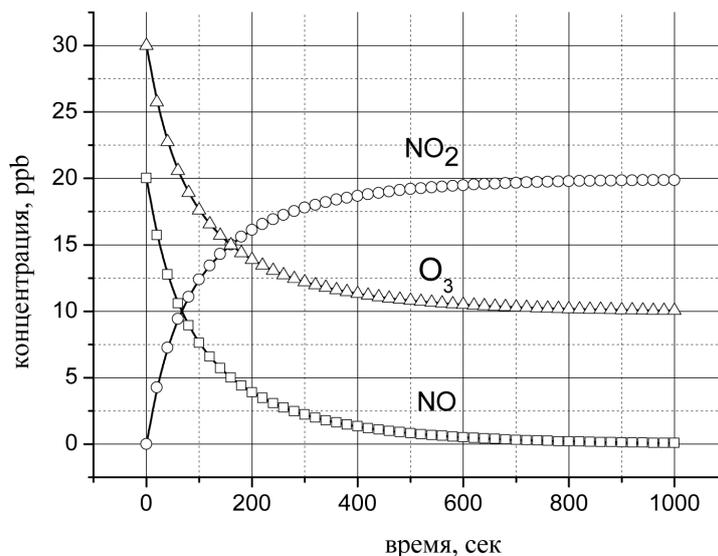


Рис. 5. Изменение NO₂, NO и O₃ во времени ночью, [O₃] > [NO].

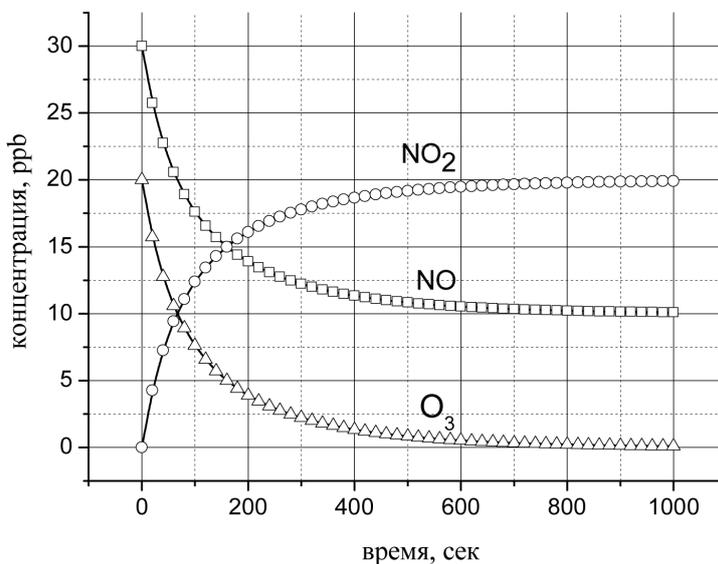


Рис. 6. Изменение NO₂, NO и O₃ во времени ночью, [NO] > [O₃].

реакций между NO, NO₂ и O₃. Цепной характер сохраняется только для термического обмена между N₂O₅, NO₃ и NO₂. Что касается цепного обмена между NO₂ и NO₃, то, как мы далее увидим, он осуществляется только в течение времени установления стационарного состояния в системе (по этой причине на рис. 4 этот цепной процесс показан пунктирными стрелками). Т.е. в химическом отношении картина упрощается. Кинетика превращений NO₂, NO и O₃ показана на рис. 5. Видно, во-первых, что ночные процессы из-за отсутствия ускоряющего действия фотодиссоциации идут несколько медленнее, чем дневные, и, во-вторых, видно, что стационарное состояние достигается после того, как

большая компонента уничтожит меньшую. Так, если в начальный момент озона больше, чем NO (как на рис. 5), то в конце, т.е. через 500–600 секунд NO исчезает, превращаясь в NO₂, а начальная концентрация озона уменьшается на величину начальной концентрации NO. Если же начальная концентрация NO больше концентрации озона (как на рис. 6), то, наоборот, в конце озон исчезает, а концентрация NO уменьшается на соответствующую величину. Отсюда следует, что в отличие от дневных условий, время установления стационарного состояния ночью зависит от начальных (вечерних) концентраций компонент и может быть как больше, так и меньше дневного. Более важным следствием

ночных условий протекания реакций NO_x является то, что зная вечерние концентрации NO_x , можно предсказать их значения в конце ночи, т.е. утром.

На рис. 5 и 6 в качестве начальных условий задавались концентрации NO и O_3 . Если же в начальный момент присутствуют озон и NO_2 , то ночью их концентрации практически не изменятся. Это объясняется тем, что NO_2 реагирует с озоном в тысячу раз медленнее, чем NO .

На рис. 7 видно тем не менее, что озон и NO_2 слегка уменьшаются со временем. Это объясняется тем, что из озона и NO_2 образуются NO_3 , а из NO_3 и NO_2 — N_2O_5 . Ночная кинетика изменений NO_3 и N_2O_5 показана на рис. 8. В противоположность дневным условиям, (рис. 3), когда равновесное состояние для NO_3 и N_2O_5 достигалось за минуты, в ночных условиях накопление N_2O_5 и NO_3 продолжается всю ночь. Причём ночью их концентрация возрастает по сравнению с дневной более, чем на 3 порядка. В результате, если днём основным стоком для частиц NO_x была реакция образования азотной кислоты из NO_2 и OH , то ночью основным стоком становится реакция $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3$, которая обеспечивает атмосферное время жизни для NO_x , составляющее несколько десятков часов, что существенно больше дневного времени жизни NO_x . Далее, как и днём, HNO_3 растворяется в атмосферной влаге и выводится из атмосферы на земную поверхность.

ВЫВОДЫ

В ночных условиях происходит накопление нитратного радикала, NO_3 , концентрация которого может к концу ночи превышать значение $1 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$, что представляется важным для ночной химии тропосферы, поскольку в химическом отношении нитратный радикал является аналогом основного тропосферного окислителя — радикала OH .

Время установления стационарного состояния компонент NO_x ночью зависит от их начальных концентраций и может быть как больше, так и меньше времени установления равновесия в дневных условиях.

Стационарное состояние компонент NO_x достигается, когда большая компонента уничтожит меньшую. Это обстоятельство позволяет по вечерним концентрациям NO_2 , NO и O_3 предсказать их концентрации в конце ночи, т.е. утром.

ЛИТЕРАТУРА

1. <http://www.atmos.anl.gov/ACP/2003AS/Presentations/ZaveriASP03.pdf>
2. http://ams.confex.com/ams/annual2002/techprogram/paper_31302.htm
3. http://www.helmholtz-muenchen.de/eurotrac/what_is/old-sp.htm
4. <http://www.lisa.univ-paris12.fr/CMD2002/ABS.pdf>
5. http://www.helmholtz-muenchen.de/eurotrac/publications/pub_fin_rep_list.htm
6. Sommariva R., Pilling M.J., Bloss W.J., et al., Night-time radical chemistry during the NAMBLEX campaign, *Chem. Phys.*, 2007, 7, pp. 587–598.
7. Heard D.E., Read K.A., Methven J., et al., The North Atlantic Marine Boundary Layer Experiment (NAMBLEX). Overview of the campaign held at Mace Head, Ireland in summer 2002, *Atmos. Chem., Phys.*, 2006, 6, 2241–2272.
8. Ladstatter-Weissenmayer A., Heland J., Kormann R., et al., Transport and build-up of tropospheric trace gases during the MINOS campaign: Comparison of GOME, in situ aircraft measurements and MATCH-MPIC-data, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 2003, 3, 3051–3094, www.atmos-chem-phys.org/acpd/3/3051/.
9. Emmerson K.M. and Carslaw N., Night-time radical chemistry during the TORCH campaign, *Atmos. Environ.*, 2009, 43, 3220–3226.
10. Cohen R.C., Nighttime Chemistry: Observations of NO_3 and N_2O_5 , *Final Report of Department of Earth and Planetary Science University of California, Berkeley, USA*. <http://www.arb.ca.gov/research/apr/past/04-335.pdf>
11. Allan B.J., Carslaw N., Coe H., et al., Observations of the nitrate radical in the marine boundary layer, *J. Atmos. Chem.*, 1999, 33, 129–154.
12. Smith N., Plane J.M.C., Chia-Fu N., Solomon P.A., Nighttime Radical Chemistry in the San Joaquin Valley, *Atmos. Environ.*, 1995, 29, 2887–2897.
13. Brown S.S., Stark H., Ryerson T.B., et al., Nitrogen oxides in the nocturnal boundary layer: simultaneous in situ measurements of NO_3 , N_2O_5 , NO_2 , NO and O_3 , *J. Geophys. Res.*, 2003, 108(D9), 4299
14. Kanaya Y., Nakamura K., Kato S., et al., Nighttime variations in HO_2 radical mixing ratios at Rishiri Island with elevated monoterpene mixing ratios, *Atmos. Environ.*, 2002, 36, 4929–4940.
15. Vrekoussis M., Mihalopoulos N., Gerasopoulos E., et al., Two-years of NO_3 radical observations in the boundary layer over the Eastern Mediterranean, *Atmos. Chem. Phys.*, 2007, 7, 315–327.
16. Li Suwen, Liu Wenqing, Xie Pinhua et al., Measurements of nighttime nitrate radical concentrations in the atmosphere by long-path differential optical absorption spectroscopy, *Adv. Atmos. Sci.*, 2007, 24, 875–880.

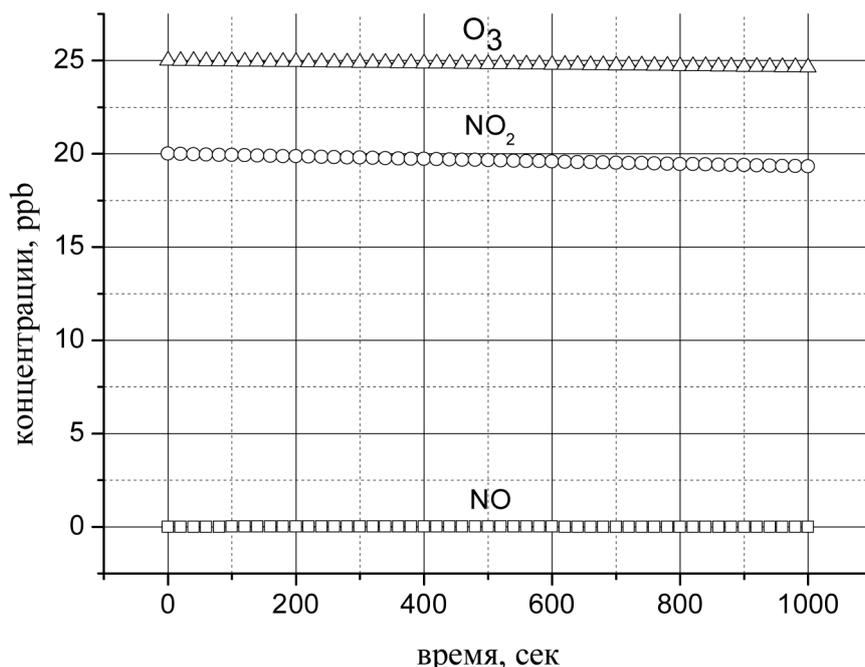


Рис. 7. Кинетика изменений NO_2 , NO и O_3 при задании в качестве начальных условий концентраций NO_2 и O_3 ($[\text{NO}]=0$).

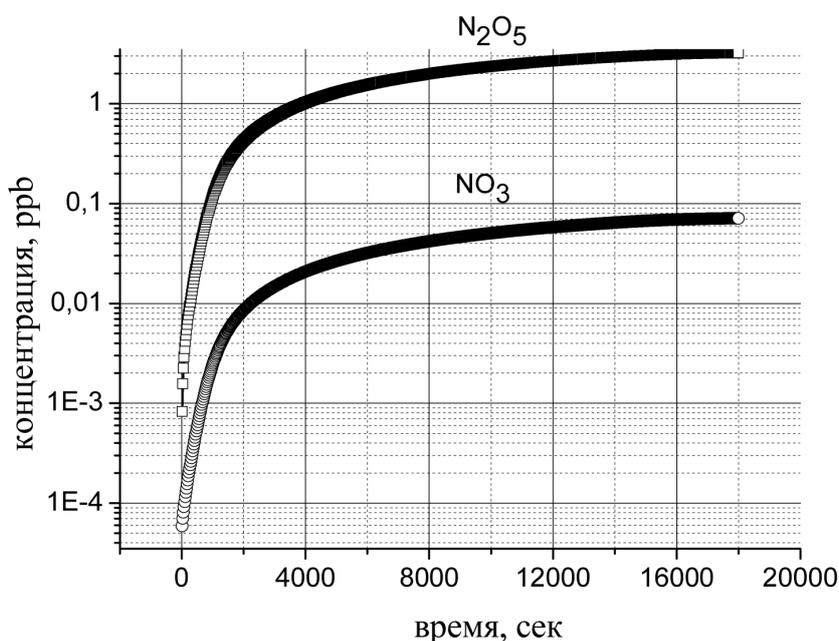


Рис. 8. Ночная кинетика N_2O_5 и NO_3 .

17. Brown S.S., Dube W.P., Osthoff H.D., et al., High resolution vertical distributions of NO_3 and N_2O_5 through the nocturnal boundary layer, *Atmos. Chem. Phys.*, 2007, 7, 139–149.
18. Zaveri R.A., Berkowitz C.M., Brechtel F.J., et al., Nighttime chemical evolution of aerosol and trace gases in a power plant plume: Implications for secondary organic nitrate and organosulfate aerosol formation, NO_3 radical chemistry, and N_2O_5 heterogeneous hydrolysis, *J. Geophys. Res.*, 2010, 115, D12304.
19. Atkinson R., Winer A.M., Pitts Jr. J.N., Estimation of night-time N_2O_5 concentrations from ambient NO_2 and NO_3 radical concentrations and the role of N_2O_5 in nighttime chemistry, *Atmos. Environ.*, 1986, 20, 331–339.
20. Faloon I., Tan D., Brune W., et al., Nighttime observations of anomalously high levels of hydroxyl radi-

- cals above a deciduous forest canopy, *J. Geophys. Res.*, 2001, 106 (D20), 24315–24333.
21. Amekudzi L.K., Sinnhuber B.M., Sheode N.V., Retrieval of stratospheric NO₃ vertical profiles from SCIMACHY lunar occultation measurement over the Antarctic. *J. Geophys. Res.*, 2005, 110(D20304).
 22. Wayne R.P., The Nitrate Radical: Physics, Chemistry, and the Atmosphere, *Atmos. Environ.*, 1991, 25A, 1–206.
 23. Atkinson R., Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: a review, *Atmos. Environ.*, 2007, 41, Suppl. 1, 200–240.
 24. Shepson P.B., Recent studies and new information about nighttime chemistry, *American Geophysical Union, Fall Meeting 2009*, 2009, A22B-04.
 25. Ambrose J.L., Mao H., Mayne H.R., et al., Nighttime nitrate radical chemistry at Appledore Island, Maine during the 2004 International Consortium for Atmospheric Research on Transport and Transformation, *J. Geophys. Res.*, 2007, 112, D21302.
 26. Bolzacchini E., Meinardi S., Orlandi M., Rindone B., Nighttime tropospheric chemistry: kinetics and product studies in the reaction of 4-alkyl- and 4-alkoxytoluenes with NO₃ and gas phase, *Envir. Sci. Tech.*, 1999, 33, 461–468.
 27. Bey I., The nighttime production of OH radicals in the continental troposphere, *Geophys. Res. Lett.*, 1997, 24, 1067–1070.
 28. Atkinson R., Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x, *Atmos. Environ.*, 2000, 34, 2063–2101.
 29. Stutz J., Nitrogen Oxides in the Nocturnal Boundary Layer: Chemistry of Nitrous Acid and the nitrate Radical, *Final Report of U.S. Department of Energy, Project Number: DE-FG02-01ER63094*, 2005. <http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/878475-o3C4WD/878475.pdf>.
 30. Bey I., Aumont B., Toupance G., A modelling study of the nighttime radical chemistry in the lower continental troposphere 2. Origin and evolution of HO_x, *J. Geophys. Res.*, 2001, 106 (D9), 9991–10001.
 31. Galz C., Senzig J., Platt U., NO₃-initiated oxidation of biogenic hydrocarbons, *Chemosphere — Global Change Science*, 2001, 3, 339–352.
 32. McLaren R., Rhian A.S., John L., et al., Nighttime chemistry at a rural site in the Lower Fraser valley. *Atmos. Environ.*, 2004, 38, 5837–5848.
 33. Brown S.S., et al., Nighttime removal of NO_x in the summer marine boundary layer, *Geophys. Res. Lett.*, 2004, 31, L07108.
 34. Brown S.S., et al., Variability in nocturnal nitrogen oxide processing and its role in regional air quality, *Science*, 2006, 311, 67–70.
 35. Brown S.S., et al., Nocturnal odd-oxygen budget and its implications for ozone loss in the lower troposphere, *Geophys. Res. Lett.*, 2006, 33, L08801. Warneke C., et al. Comparison of daytime and nighttime oxidation of biogenic and anthropogenic VOCs along the New England coast in summer during New England Air Quality Study 2002, *J. Geophys. Res.*, 2004, 109, D10309.
 36. Logan J.A., Nitrogen oxides in the troposphere — Global and regional budgets, *J. Geophys. Res.*, 1983, 88, 10785–10807.
 37. Sander S.P., et al., Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation Number 17, *JPL Publication 10–6*, 2011.
 38. Ларин И.К., О механизме окисления метана в тропосфере, *Экол. химия*, 2011, 20(2), 65–73.
 39. Stockwell W.R., Kirchner F., Kuhn M., Seefeld S., A New Mechanism for Regional Atmospheric Chemistry Modeling, *J. Geophys. Res.*, 1997, 102, 25847–25879.

Chemistry of the night troposphere. I. Processes involving nitrogen oxides

I. K. Larin

Establishment of the Russian Academy of Sciences, Institute of Energy Problems of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, 119334 Moscow, Russia

The paper deals with some of the main differences in the nature of the chemical processes of nitrogen oxides in the daytime and nighttime conditions, as well as the impact of the nighttime nitrogen oxides reactions to the daytime chemistry of these compounds.

Keywords: troposphere, nitrogen oxides, nitrate radical, chemical reactions, chain processes, atmospheric lifetime.

Ларин Игорь Константинович, д.ф.-м.н., проф., заведующий лабораторией Химической физики атмосферы, Институт энергетических проблем химической физики РАН (ИНЭП ХФ РАН). Область научных интересов: химия атмосферы, озоновый слой Земли, изменение климата.