

ZMIANY STĘŻEŃ O_3 , H_2O_2 , NO_2 I SO_2 W POWIETRZU PODCZAS EPIZODÓW CHMUROWYCH

JERZY ZWOŹDZIAK, ANNA ZWOŹDZIAK, GRAŻYNA KMIEĆ, IZABELA SÓWKA

Politechnika Wroclawska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

KOMUNIKAT

Keywords: air, O_3 , H_2O_2 , NO_2 , SO_2 , concentration variation, cloud episode, mountain.

VARIATION IN O_3 , H_2O_2 , NO_2 AND SO_2 CONCENTRATIONS DURING CLOUD EPISODES

The overall differences in SO_2 , NO_2 , O_3 and H_2O_2 concentrations have been discussed for cloud and cloud-free conditions, and in the cloud interstitial air and in the air before or after a cloud. A field campaign was conducted at Szrenica Summit (1362 m a.s.l.; 50°79'N 15°51'E), the Karkonosze Mountains in July 1999 and 2000. Generally, a correlation analysis between the concentrations of SO_2 , NO_2 , O_3 , H_2O_2 and LWC showed a wide range of moderately high correlation coefficients. The highest correlation coefficients existed between H_2O_2 and O_3 , and NO_2 and SO_2 ($r \geq 0.60$). Hydrogen peroxide was inversely proportional to NO_2 ($r = -0.41$) but only for the cloudy periods. Ozone had a moderately high negative correlation with LWC ($r = -0.46$). The field measurements did not provide an evidence of significant losses of NO_2 and SO_2 as air passed through clouds. The results suggest that mostly physical processes within the clouds modify O_3 concentrations at the beginning and the end of cloud episodes.

Streszczenie

Omówiono różnice w stężeniach SO_2 , NO_2 , O_3 i H_2O_2 w powietrzu dla warunków bezchmurnych i zachmurzenia całkowitego, w powietrzu w chmurach oraz na początku i końcu epizodu chmurowego. Badania terenowe przeprowadzono na Szrenicy (1362 m a.s.l.; 50°79'N 15°51'E) w Karkonoszach w lipcu 1999 i 2000 roku. Analiza korelacji pomiędzy stężeniami SO_2 , NO_2 , O_3 , H_2O_2 i zawartością wody w chmurach (LWC) wykazała istnienie zależności w szerokim zakresie współczynników korelacji. Najwyższe stwierdzono pomiędzy H_2O_2 i O_3 oraz NO_2 i SO_2 ($r \geq 0.60$). Stężenia H_2O_2 były odwrotnie proporcjonalne do stężeń NO_2 ($r = -0.41$), ale tylko dla warunków zachmurzenia. Ozon wykazywał ujemną korelację z LWC ($r = -0.46$). Badania terenowe nie dostarczyły dowodów na znaczące zmiany stężeń NO_2 i SO_2 w powietrzu podczas przemierzania się chmur. Wyniki potwierdzają, że na zmiany stężeń O_3 wpływają głównie procesy fizyczne w chmurach, a zwłaszcza na początku i końcu epizodu chmurowego.

WSTĘP

Chmury pełnią niezwykle ważną rolę w procesach fizycznych i chemicznych

zachodzących w atmosferze. Biorą udział w przenoszeniu zanieczyszczeń z powietrza do wód powierzchniowych i gleb oraz do górnych warstw atmosfery, rozpraszają dochodzące promieniowanie słoneczne, przez co wpływają na osłabienie procesów fotolitycznych w atmosferze, stanowią medium dla przemian chemicznych w fazie wodnej. W efekcie obecność chmur oddziałuje na koncentrację fotoutleniaczy i śladowych ilości innych rodzajów zanieczyszczeń w atmosferze [2, 7–9, 11, 12].

Na stężenia wielu substancji w powietrzu wpływa zjawisko wymywania, które obejmuje proces wymywania wewnątrzchmurowego i podchmurowego. Wymywanie podchmurowe to wychwytywanie zanieczyszczeń przez opadające krople deszczu. Z kolei wewnątrzchmurowe związane jest z absorpcją zanieczyszczeń gazowych w kroplach chmur równoległe z procesem ich aktywacji i wzrostu. Z punktu widzenia ówczesnych badań interesujący był proces wymywania wewnątrzchmurowego.

METODYKA BADAŃ

Obszarem badań były Karkonosze w rejonie Szrenicy, 1362 m n.p.m. Badania terenowe w ramach tej pracy zorganizowano w okresie od 11 do 21 lipca 1999 i od 10 do 29 lipca 2000. Pomiary stężeń dwutlenku siarki, tlenków azotu i ozonu przeprowadzono w sposób ciągły przy użyciu standardowych analizatorów SO_2 (Horiba Model APSA 350E, UV fluorescencja), NO_x (Horiba Model APNA 350E; chemiluminescencja) i O_3 (Horiba APOA 360; UV absorpcja). Wyniki pomiarów stężeń gromadzone były w postaci średnich wartości 30-minutowych.

Stężenie sumy nadtlenuków (H_2O_2 i nadtlenuków organicznych) w powietrzu oznaczano za pomocą automatycznego chemiluminescencyjnego analizatora skonstruowanego w Atmospheric Chemistry Research Unit, Imperial College of Technology, Science and Medicine, Londyn, zgodnie z metodą opisaną m.in. przez Ames'a i in. [1] oraz Zwoździaka i in. [15]. Wykrywanie nadtlenuków opiera się na reakcjach utleniania luminolu (5-amino-2,3-dihydro-1,4-phthalazinedion) w roztworze nadtlenuków w obecności katalizatora mikroperoksydazy.

Jednocześnie rejestrowano podstawowe parametry meteorologiczne (stacja automatyczna, Campbell Scientific Ltd. ser. no. 2192), takie jak: temperaturę, prędkość i kierunek wiatru, wilgotność i natężenie promieniowania całkowitego.

Pomiar zawartości wody w chmurach (wodności) odbywał się przy pomocy optycznego detektora cząstek chmur/mgły (NESA1, firmy Kroneis). Stanowią go cztery diody LED (Light Emitting Diodes) jako źródło światła oraz cztery fotodiody jako detektory światła rozproszonego. Detektor wraz z wyposażeniem dodatkowym (czujniki prędkości, temperatury i ciśnienia oraz urządzeniem do zbierania kropel) został zamontowany na dachu stacji pomiarowej na Szrenicy. Podobne kolektory pracują w stacjach wysokogórskich w Alpach.

WYNIKI BADAŃ

Warunki meteorologiczne znacznie różniły się w tych dwóch okresach pomiarowych, tj. w lipcu 1999 i lipcu 2000 roku. W lipcu 1999 roku rejestrowano wyższą temperaturę, niższą wilgotność względną powietrza, wyższe promieniowanie całkowite i niższą prędkość wiatru w porównaniu do lipca 2000 roku (Tab. 1 i 2). Wynikało to z odmiennej sytuacji synoptycznej w tych dwóch okresach.

Tabela 1. Podstawowe statystyki opisowe dla 30-minutowych wartości parametrów meteorologicznych zarejestrowanych na Szrenicy w lipcu 1999 roku
Basic statistical data for meteorological parameters monitored at Szrenica in July 1999

	Temperatura temperature °C	Wilgotność humidity %	Prędkość wiatru wind velocity m/s	Promieniowanie całkowite radiation W/m ²
Minimum	5,2	42,7	0,2	0,0
Maksimum	20,3	98,3	5,5	862,4
Średnia	12,5	77,1	2,5	237,5
Odchylenie standardowe	3,8	15,3	1,3	125,0
Mediana	12,0	76,7	2,4	208,4

Tabela 2. Podstawowe statystyki opisowe dla 30-minutowych wartości parametrów meteorologicznych zarejestrowanych latem 2000 roku
Basic statistical data for meteorological parameters monitored at Szrenica in July 2000

	Temperatura temperature °C	Wilgotność humidity %	Wodność LWC mg/m ³	Prędkość wiatru wind velocity m/s	Promieniowanie całkowite radiation W/m ²
Minimum	2,4	70,2	0,030	0,2	0,0
Maksimum	14,7	100,0	0,512	6,0	634,3
Średnia	6,4	94,7	0,093	3,0	133,7
Odchylenie standardowe	2,5	8,03	0,027	1,4	36,1
Mediana	5,7	93,4	0,040	3,0	98,7

W lipcu 1999 dominowały układy wysokiego ciśnienia i przebieg zachmurzenia był ściśle związany z rozwijającą się konwekcją w ciągu dnia. Natomiast w lipcu 2000 roku na kształtowanie się warunków pogodowych w południowo-zachodniej Polsce miały wpływ przede wszystkim układy niskiego ciśnienia z frontami atmosferycznymi i z rozległymi strefami opadów. Szrenica, przez większą część okresu pomiarowego, znajdowała się we mgle/chmurze, pochodzenia frontального lub orograficznego.

Znalazło to odzwierciedlenie w ilości zebranych prób chmury/mgły/deszczu, w 1999 roku zebrano tylko 40, natomiast w 2000 roku – 213. Przebieg zawartości wody w chmurach zarejestrowany podczas badań w 2000 roku przedstawiono na rysunku 1.

W tabeli 3 zestawiono średnie, mediany i maksymalne stężenia ozonu, dwutlenku siarki, azotu i nadtlenu wodoru dla tych dwóch okresów. Stężenia ozonu były średnio o około 40% niższe w przypadku utrzymującego się przez dłuższy czas zachmurzenia i odpowiednio nadtlenu wodoru ponad 3 razy niższe. Dwutlenek azotu i siarki pojawiały się w powietrzu na Szrenicy w porównywalnych koncentracjach.

To 40% zmniejszenie się stężeń ozonu w okresach zachmurzenia trudno jest wytłumaczyć rozpuszczaniem się tego gazu w fazie wodnej, najprawdopodobniej jest to wynik efektu radiacyjnego wpływającego na przebieg reakcji prowadzących do tworzenia się ozonu w atmosferze.

Rys. 1. Przebieg wodności chmur zarejestrowany podczas badań w lipcu 2000 roku
Liquid water content of clouds during field experiment in July 2000

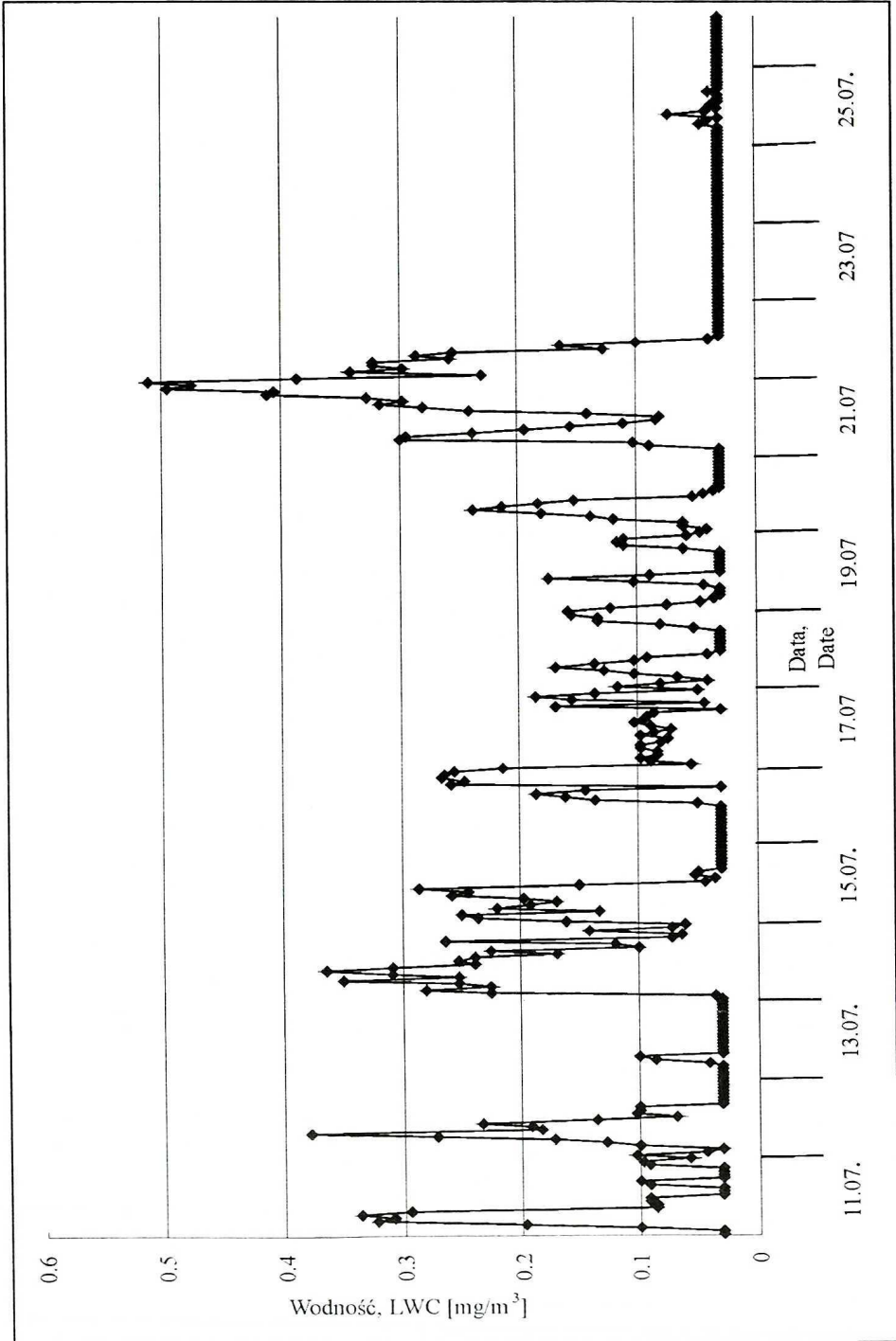


Tabela 3. Podstawowe statystyki opisowe dla 30-minutowych stężeń zanieczyszczeń gazowych zarejestrowanych latem 1999 i 2000, $\mu\text{g}/\text{m}^3$
 Basic statistical data for 30-min averaged concentrations of some gaseous pollutants monitored at Szrenica in July 1999 and 2000, $\mu\text{g}/\text{m}^3$

1999	NO ₂	SO ₂	O ₃	H ₂ O ₂
Minimum	1,45	1,0	116	1,91
Maksimum	15,83	45,0	256	10,09
Średnia	4,86	3,8	193	6,00
Odchylenie standardowe	2,00	3,0	33	1,89
Mediana	4,58	3,7	190	5,73
2000				
Minimum	1,09	1,0	50	0,35
Maksimum	13,30	25,0	214	4,08
Średnia	4,20	4,0	115	1,43
Odchylenie standardowe	1,84	3,0	32	0,74
Mediana	3,93	3,5	114	1,29

Oslabienie strumienia promieniowania słonecznego powoduje, że w ograniczonym stopniu przebiegają procesy fotolizy NO₂ i tworzenia się rodnika HO₂ [3–5, 13, 14]. Stąd również obserwuje się kilkukrotne obniżenie się stężenia H₂O₂. W fazie gazowej H₂O₂ tworzy się w wyniku reakcji rekombinacji rodników HO₂. Powstawanie rodnika HO₂ zapoczątkowuje fotoliza formaldehydu lub ozonu. Jednak osłabienie procesu fotolizy, ze względu na utrzymujące się zachmurzenie, powodowało mniejszą produkcję rodników HO₂, a więc i niższe stężenia H₂O₂.

Tabela 4. Współczynniki korelacji między stężeniami zanieczyszczeń i wodnością chmury (LWC)
 Correlation coefficients between some pollutant concentrations and LWC

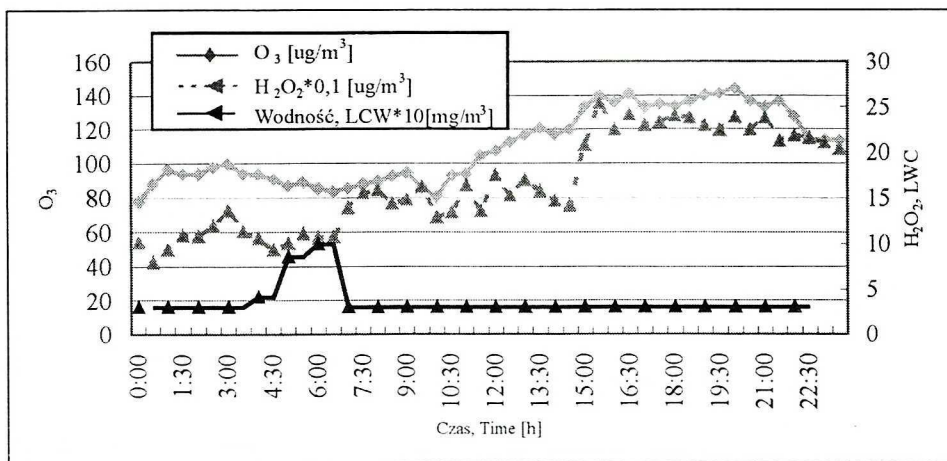
Rok	1999	2000
H ₂ O ₂ –O ₃	0,73	0,64
H ₂ O ₂ –NO ₂	0,09	-0,41
O ₃ –NO ₂	0,08	-0,38
NO ₂ –SO ₂	0,71	0,60
LWC–O ₃	-	-0,46
LWC–H ₂ O ₂	-	-0,34
LWC–NO ₂	-	0,23

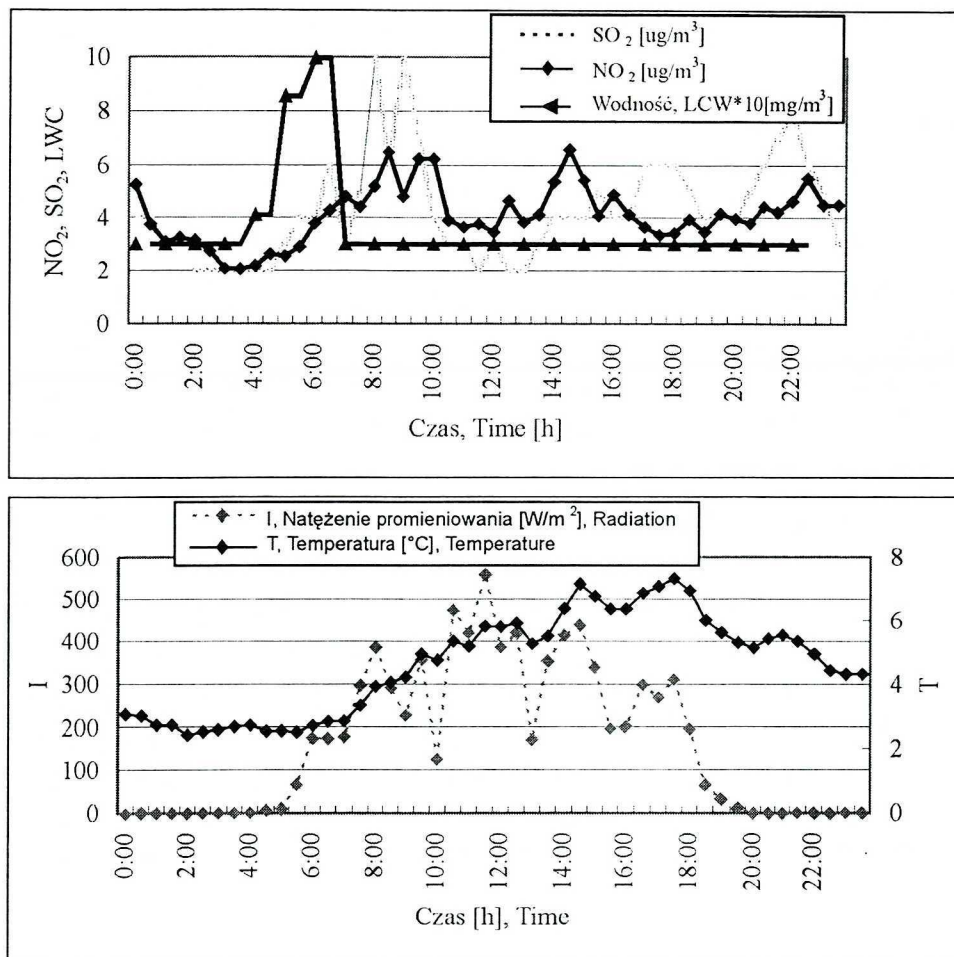
Interesujące wydają się wyniki analizy korelacji między stężeniami ozonu i nadtlenu wodoru dla obu okresów pomiarowych (Tab. 4). Biorąc pod uwagę wszystkie dane pomiarowe dla każdego cyklu stwierdzono silną korelację dodatnią, tzn. wzrostowi stężeń ozonu towarzyszył wzrost stężeń nadtlenu wodoru. Tak ścisłą zależność tłumaczy się zwiększoną ilością pojawiających się rodników HO₂ w okresach wzmożonej aktywności fotochemicznej. Zachowanie takie jest oczywiste dla warunków bezchmurnego nieba, natomiast podobne zachowanie się w warunkach zachmurzenia potwierdza przebieg procesów fotolitycznych również w chmurach.

Następną ciekawą zależność stwierdzono dla ozonu i nadtlenu wodoru oraz zawartości wody w chmurach. Analizując całą populację danych, współczynnik korelacji wynosił w przypadku ozonu $r = -0,46$, nadtlenu wodoru $r = -0,34$.

Nadtlenek wodoru zaliczany jest do grupy związków dobrze rozpuszczalnych w wodzie. Jednak faktyczna ilość rozpuszczana w kroplach mgły i chmur w danej temperaturze zależy od stężenia w fazie gazowej i zawartości wody w chmurach. Okazuje się, że dla zawartości wody równej $0,1 \text{ g/m}^3$, około 80% H_2O_2 pojawia się w fazie gazowej w chmurze, a przy $0,5 \text{ g/m}^3$ już tylko 50%, czyli wzrost wodności chmury powoduje spadek stężeń nadtlenu wodoru w fazie gazowej. Tendencję taką obserwowano w górach. Różnicami w rozpuszczalności można jednak tłumaczyć tylko zmiany stężeń nadtlenu wodoru w fazie gazowej chmury do około 50%.

W przypadku ozonu, istotną zależność jego stężeń od zawartości wody w chmurach nie można wyjaśnić ani rozpuszczalnością, ani reakcjami chemicznymi ozonu w fazie ciekłej. Jeżeli w chwili inicjacji chmury, stężenie ozonu w powietrzu wynosi 200 mg/m^3 , to w chwili ustalenia się równowagi fazowej stężenie w fazie wodnej wyniesie $1,1 \text{ nM}$, czyli praktycznie cały ozon pozostanie w fazie gazowej [12]. Przyczyn należy więc szukać w procesach fizycznych. Wzrost zawartości wody w chmurach wiąże się ze wzrostem szybkości ochładzania wznoszących porcji powietrza, a więc ze wzrostem przesylenia i wzrostem aktywowanych kropli. Wraz ze wznoszeniem się porcji powietrza, powietrze z zewnątrz przedostaje się do chmury. Biorąc pod uwagę te fakty można przyjąć, że spadek stężeń ozonu w chmurach ze wzrostem zawartości wody był najprawdopodobniej spowodowany pionowym przeniesieniem porcji powietrza z warstw poniżej podstawy chmury, uboższych w ozon, do chmur. Potwierdzeniem są największe spadki stężenia ozonu wraz ze wzrostem wodności chmury w godzinach nocnych, kiedy również rejestrowano wzrost stężeń NO_2 . Poniżej przedstawiono dwa wybrane przypadki z sesji pomiarowej przeprowadzonej w lipcu 2000 roku.

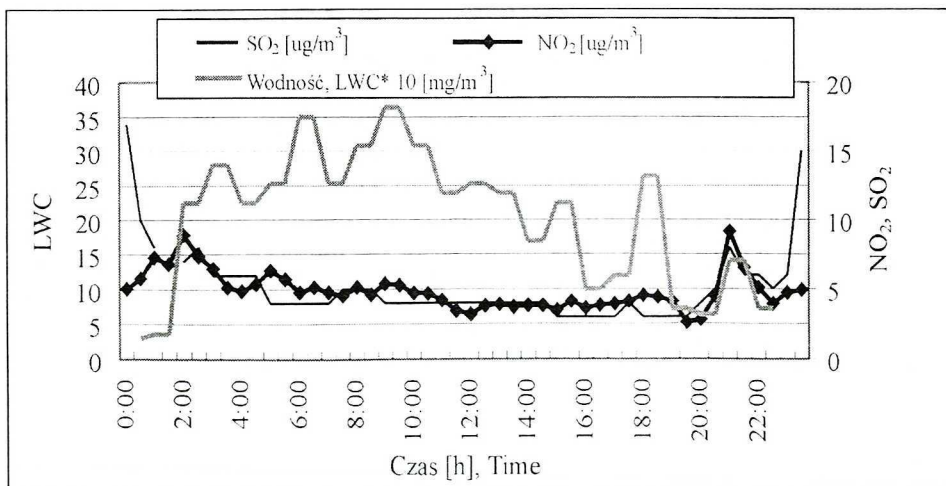
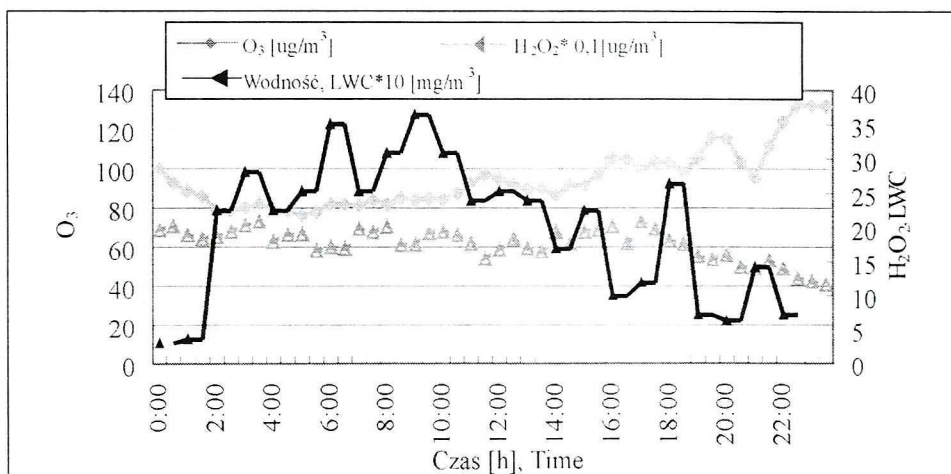


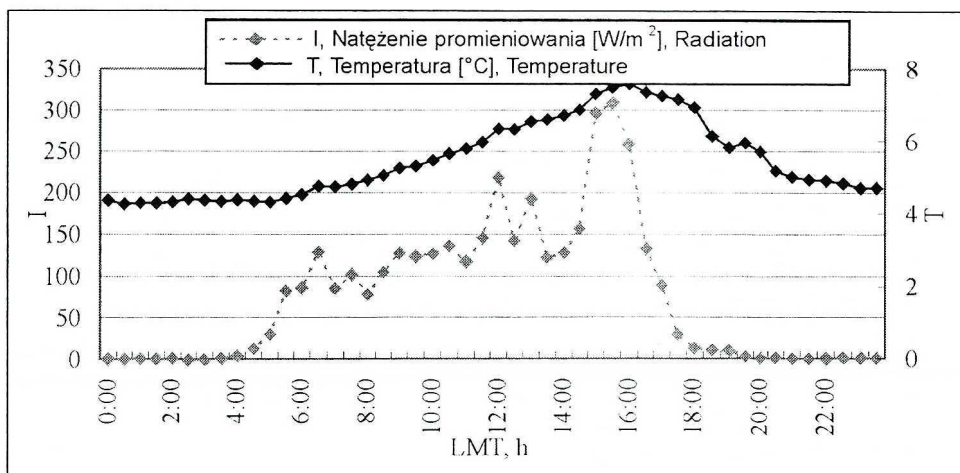


Rys. 2. 30-minutowe stężenia O₃, H₂O₂, NO₂ and SO₂ i godzinne wartości parametrów meteorologicznych zarejestrowane 13.07.2000
 Concentrations of O₃, H₂O₂, NO₂ and SO₂ (30-min averaged) and hourly meteorological data in July, 13, 2000

W okresie pojawienia się chmury w dniu 13.07.2000 rejestrowano powolny wzrost stężeń NO₂, SO₂ i nieznaczny spadek stężeń O₃ w powietrzu oraz wyraźne obniżenie się stężenia H₂O₂ (Rys. 2). Wzrost koncentracji ozonu nastąpił dopiero po godzinie 10:00 i trwał do godziny 14:00, kiedy zarejestrowano również wzrost stężeń H₂O₂. Wzrost stężeń zanieczyszczeń wraz z pojawieniem się chmury orograficznej ze wschodem słońca świadczy o powolnym unoszeniu się mas powietrza wzdłuż zboczy górskich i przedstawaniu się zanieczyszczeń z bardziej zanieczyszczonych dolnych warstw. Potwierdzają to podwyższone koncentracje SO₂ i NO₂ i jednoczesny spadek stężenia ozonu.

Podczas epizodu chmurowego w dniu 14.07.2000 stężenia oznaczanych związków utrzymywały się na wyrównanym i niskim poziomie (Rys. 3), niemniej jednak obserwowano zależność zmian stężeń O_3 od zawartości wody w chmurach. Odwołując się do wcześniejszych rozważań wynika, że zachowanie takie może być powodowane pionową wymianą porcji powietrza lub procesami mieszania w okresach zaniku chmur. Według badań modelowych Liu i in. [6], dotyczących wpływu niektórych procesów przebiegających w chmurach na poziomy stężenie O_3 , H_2O_2 i NO_x , w przypadku pojedynczego epizodu chmurowego, pionowy transport w chmurze powoduje wzrost stężeń substancji na poziomie chmur lub w wyniku wznoszenia się powietrza z niższych warstw bogatych np. w NO_x , lub przenoszenia powietrza bogatego w O_3 z wyższych warstw do niższych wskutek ruchów zstępujących. Natomiast na stężenie H_2O_2 wpływa chemia chmur, przy czym zachowanie jest różne w zależności od pory doby. W ciągu dnia procesy chemiczne nie oddziałują na redukcję stężeń na poziomie chmur, natomiast nocą stężenia te wyraźnie zmniejszają się. W przypadkach kolejno następujących po sobie epizodach chmurowych, zarówno efekt radiacyjny, jak i chemia chmur istotnie wpływają na obniżenie się stężeń substancji utleniających.





Rys. 3. 30-minutowe stężenia O₃, H₂O₂, NO₂ and SO₂ i godzinne wartości parametrów meteorologicznych zarejestrowane 14.07.1999

Concentrations of O₃, H₂O₂, NO₂ and SO₂ (30-min averaged) and hourly meteorological data in July, 14, 2000

WNIOSKI

Duże zachmurzenie, utrzymujące się w piętrze dolnym, wpłynęło na zmniejszenie dopływu promieniowania słonecznego, co ograniczyło przebieg procesów fotolitycznych w atmosferze i stąd stężenia O₃ i H₂O₂ utrzymywały się na niskim poziomie. Dopiero stopniowy zanik chmur/mgły w ciągu dnia spowodował wzrost stężeń substancji utleniających w górach mimo utrzymującego się zachmurzenia w piętrze średnim i wyższym.

Potwierdził się silny związek stężeń O₃ i NO₂ (zmiany stężeń NO mieściły się w granicach oznaczalności metody) również w powietrzu w chmurach. Obserwowano okresy zarówno ujemnej korelacji (nocą i wieczorem), jak i dodatniej (w ciągu dnia). Wynika to z faktu niejednoznacznego oddziaływania tlenków azotu na poziom stężeń O₃ w atmosferze.

W pojedynczych przypadkach potwierdziła się ujemna, liniowa zależność zmian stężeń O₃ od wodności chmury.

Badania terenowe nie dostarczyły dowodów na znaczące zmiany stężeń NO₂ i SO₂ w powietrzu podczas przemieszczania się chmur. Wyniki potwierdzają, że na zmiany stężeń O₃ wpływają głównie procesy fizyczne w chmurach, a zwłaszcza na początku i końcu epizodu chmurowego.

Badania, w wyniku których powstała niniejsza praca zostały sfinansowane przez Komitet Badań Naukowych.

LITERATURA

- [1] Ames D.L., L.E. Roberts, A.H. Webb: *An automatic rain gauge for the continuous determination of precipitation chemistry during rain events*, CERL Note No. RD/L/2478/N83, 1983.
- [2] Becker K.H., J. Kleffmann, R. Kurtenbach, P. Wiesen: *Surface catalysed conversion of NO₂ into HONO and N₂O*, Proc. Physico-Chemical Behaviour of Atmos. Pollutants. Report EUR 15609/1 EN, 300–306, Brussels 1994.
- [3] Castro T., L.G. Ruiz-Suarez, J.C. Ruiz-Suarez, M.J. Molina, M. Montero: *Sensitivity analysis of a UV radiation transfer model and experimental photolysis rates of NO₂ in the atmosphere of Mexico city*, Atmos. Environ., **31**, 609–20 (1991).
- [4] Dickerson R.R., S. Kondragunta, G. Stenchikov, K.L. Civerolo, B.G. Doddridge, B.N. Holben: *The impact of aerosols on solar ultraviolet radiation and photochemical smog*, Science, **28**, 827–834 (1997).
- [5] Guasta M.D., S. Marini: *On the retrieval of urban aerosol mass concentration by a 532 and 1064 nm LIDAR*, J. Aerosol Sci., **31**, 1469–1486 (2000).
- [6] Liu X., G. Mauersberger, D. Moller: *The effects of cloud processes on the tropospheric photochemistry: an improvement of the EURAD model with a coupled gaseous and aqueous chemical mechanism*, Atmos. Environ., **31**, 3119–3135 (1997).
- [7] Matthijssen J., P. Bultjes, E. Meijer, G. Boersen: *Modelling cloud effects on ozone on a regional scale: a case study*, Atmos. Environ., **31**, 3227–3238 (1997).
- [8] Mertens S., A. Wahner: *Uptake of nitrogen dioxide and nitrous acid on aqueous surfaces*, J. Phys. Chem., **99**, 14000–14006 (1995).
- [9] Moller D., K. Acker, W. Wieprecht: *Cloud chemistry at the Brocken in the Harz mountains. Germany*, EUROTRAC. Newsletter **12**, 24–29 (1994).
- [10] Pleim J.E., J.K. Ching: *Interpretive analysis of observed and modelled mesoscale ozone photochemistry in areas with numerous point sources*, Atmos. Environ., **27A**, 999–1017 (1993).
- [11] Richards L.W.: *Airborne chemical measurements in night time stratus clouds in the Los Angeles basin*, Atmos. Environ., **29**, 27–46 (1995).
- [12] Seinfeld J.H., S.N. Pandis: *Atmospheric Chemistry and Physics from Air Pollution to Climate Change*, J. Wiley & Sons, New York 1998.
- [13] Sunny F., T.N. Mahadevan, V. Sitaraman: *Estimation of actinic flux and photolysis rate constant of NO₂ from aerosol size data*, Atmos. Environ., **33**, 1479–1488 (1999).
- [14] Walcek Ch., H. Youan, W. Stockwell: *The influence of aqueous-phase chemical reactions on ozone formation in polluted and nonpolluted clouds*, Atmos. Environ., **31**, 1221–1237 (1997).
- [15] Zwoździak J., A. Zwoździak, I. Sówka, W. Wieprecht: *Oznaczanie stężeń nadtlenu wodoru w powietrzu*, Arch. Ochr. Środow., **25**, 17–27 (1999).

Wpłynęło: 8 lipca 2003, zaakceptowano do druku: 5 lutego 2004.