

सतही ओजोन: भारतीय क्षेत्र के
ऊपर एक सर्वेक्षण

Surface Ozone: A Survey over Indian region

डॉ. कोसर अली, वैज्ञानिक 'ई'
भारतीय उष्णदेशीय मौसम संस्थान

Dr. koshar Ali, Scientist 'E'
Indian Institute of Tropical Meteorology

व्याख्यान का विवरण

- प्रस्तावना Introduction
- ओजोन के स्रोत Sources of Ozone
- ओजोन के अभिगम Sinks of Ozone
- सतही ओजोन का मापन Measurement of surface ozone
- भारत में विभिन्न पर्यावरण में सतही ओजोन पर कुछ परिणाम Some results on surface ozone over different environment in India

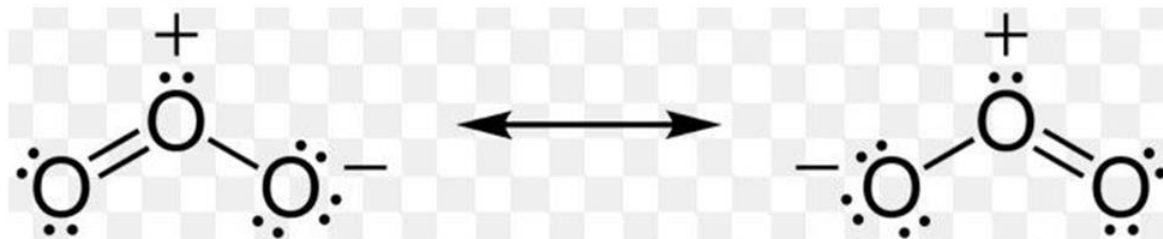
ओजोन की संरचना

Structure of Ozone

दो ऑक्सीजन परमाणुओं के बीच सहसंयोजक बंधन और दो परमाणुओं में से किसी एक एवं तीसरे ऑक्सीजन परमाणु के बीच सह-आश्रित बंधन

Covalent bond between two oxygen atoms and co-ordinate bond between any one of the two atoms and the third oxygen atom:

Ozone is a polar **molecule** with a dipole moment of 0.53 D. The **molecule** can be represented as a resonance hybrid with two contributing **structures**, each with a single **bond** on one side and double **bond** on the other.



वायुमंडल की संरचना Composition of Atmosphere

रासायनिक घटक Chemical Constituent	सूत्र Formula	आयतन से प्रचुरता Abundance by Volume (% , ppm, ppb)
नाइट्रोजन Nitrogen	N ₂	78.087 ± 0.004% (स्थायी गैस Permanent gas)
ऑक्सीजन Oxygen	O ₂	20.948 ± 0.002% (स्थायी गैस Permanent gas)
आर्गन Argon	Ar	0.934 ± 0.001% (स्थायी गैस Permanent gas)
जल वाष्प Water Vapour	H ₂ O	परिवर्ती Variable
कार्बन डाइऑक्साइड Carbon dioxide	CO ₂ *	380 ppm (नया मान New Value)
नियोन Neon	Ne	18 ppm
हिलियम Helium	He	5 ppm
क्रिप्टन Krypton	Kr	1 ppm
जेनॉन Xenon	Xn	0.08 ppm
मिथेन Methane	CH ₄ *	2 ppm
हाइड्रोजन Hydrogen	H ₂ *	0.5 ppm
नाइट्रस ऑक्साइड Nitrous Oxide	N ₂ O*	0.3 ppm
कार्बन मोनाक्साइड Carbon Monoxide	CO*	0.05 – 0.2 ppm
ओजोन Ozone	O ₃	परिवर्ती Variable (0.02 – 10 ppm)
अमोनिया Ammonia	NH ₃	4 ppb
नाइट्रोजन डाइऑक्साइड Nitrogen Dioxide	NO ₂	1 ppb
सल्फर डाइऑक्साइड Sulphur Dioxide	SO ₂	1 ppb
हाइड्रोजन सल्फाइड Hydrogen Sulphide	H ₂ S	0.05 ppb

स्रोत: जुंजे, 1972, यूएस प्रामाणिक वातावरण
Sources: Junge, 1972; US Standard Atmosphere, 1976; वाकर Walker, 1977

क्षोभमंडलीय द्रव्यमान = 80% (10-15 किमी ऊंचाई के बीच)

Tropospheric Mass = 80% (between 10 – 15km height)

*प्राकृतिक क्षोभमंडल में सु-मिश्रित लैश गैसों

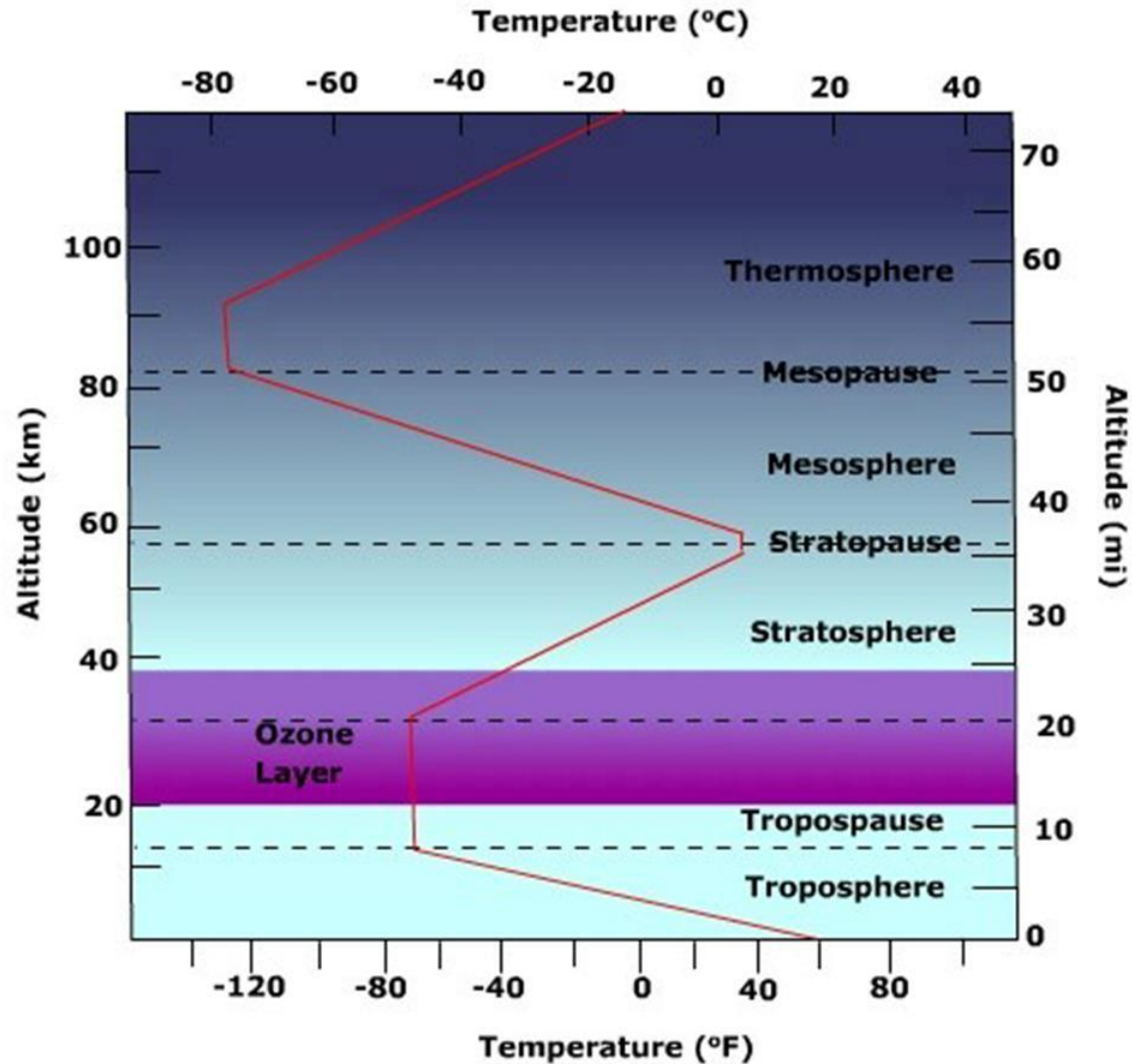
*Well-mixed trace gases in the natural troposphere

संदर्भ : रसमुसेन, 1978, शिमिट, 1978, वुडवेल 1978 रसमुसेन इत्यादि, 1976

Reference: Rasmussen, 1978; Schmidt, 1978; Woodwell, 1978; Rasmussen et al., 1976

उर्ध्वाधर तापक्रम प्रोफाइल

Vertical Temperature Profile



समतापमंडलीय ओजोन Stratospheric Ozone

- 10 किमी से 50 किमी की ऊंचाई तक From an altitude of 10km to 50km
- 20-25 किमी के बीच अधिकतम सांद्रण Maximum concentration between 20-25km
- मोलर मिश्रण अनुपात, जहाँ पर सांद्रण अधिकतम है, $\sim 10^4$ ppb Molar mixing ratio where concentration is maximum
- एन.टी.पी. पर, समतापमंडलीय ओजोन की मोटाई 3 मि.मी. मानी जाती है। At N.T.P. thickness of stratospheric ozone is assumed to be 3mm

सतही ओजोन Surface Ozone

- सांद्रण 0 से >100 ppb तक बदलता रहता है | Concentration varies from 0 to >100 ppb

- दूरस्थ एवं महासागरीय क्षेत्रों में कम सांद्रण <20 ppb

Less concentration over Remote Continental and Oceanic Areas <20 ppb

- उच्च तुंगता वाले स्थान में मध्यम सांद्रण (20-40 ppb)

Medium concentration over High Altitude Location 20-40ppb

- प्रदूषित शहरी क्षेत्रों में उच्च सांद्रण >40 ppb

High concentration over Polluted Urban Areas >40 ppb

सतही ओजोन की जीवन अवधि

Life Period of Surface Ozone

- सामान्यतः 2-10 दिन Generally 2-10 days
- उन क्षेत्रों में, जहाँ प्रभावी सिंक क्रियाविधि उपलब्ध नहीं है: 1-2महिने
In areas where effective sink mechanism is not available 1-2 months
- प्राकृतिक वातावरण जैसे कि स्वच्छ एवं प्राकृतिक दूरस्थ क्षेत्र में: > 2 महीने
In Natural Atmosphere such as in clean and natural remote areas >2 months

ओजोन के अध्ययन की आवश्यकता

समतापमंडलीय ओजोन (Stratospheric Ozone)

- समतापमंडलीय ओजोन सूर्य से निकलने वाली हानिकारक यू.वी. विकिरण के विरुद्ध पृथ्वी पर जीवित प्राणियों के लिए ढाल का कार्य करती है।

Stratospheric ozone acts as a shield for living being on the earth against harmful UV radiation from the Sun

- पृथ्वी पर मौसम के साथ कुछ संबंध प्रेक्षित किया गया है।

Certain relationship with the weather on the Earth has been observed

सतही ओजोन Surface Ozone

- अत्याधिक अंतःश्वसन से pulmonary effusion Excess inhalation can cause pulmonary effusion
- प्रकाश रासायनिक कोहरा Occurrence of Photochemical Smog
- पौधों एवं भवनों को नुकसान Damages Plants and Buildings
- एक प्रमुख घटक जो अंततः वायुमंडल की ऑक्सीकारक क्षमता का निर्धारण कर सकता है और दूसरे वायुमंडलीय घटकों के रासायनिक जीवन काल को नियंत्रित कर सकता है A key species that could ultimately determine the oxidizing capacity of the atmosphere and control chemical lifetimes of other atmospheric species
- हरित गृह गैस Green House Gas
- वायुमंडल में दूसरे हरित गृह गैसों के सांद्रण को अप्रत्यक्ष रूप से प्रभावित करता है Indirectly influence concentrations of other greenhouse gases in the atmosphere

सतही ओजोन के स्रोत Sources of Surface Ozone

- प्रकाश रासायनिक उत्पादन Photochemical Production
- समतापमंडलीय अंतर्वेधन Stratospheric Intrusion
- क्षैतिज अभिवहन Horizontal Advection
- तड़ित विसर्जन Lightning Discharge

प्रकाश रासायनिक उत्पादन Photochemical Production

- ऑक्सीजन अवशोषण पट्टी में समतापमंडलीय ओजोन का निर्माण Stratospheric Ozone Formation in Oxygen Absorption Band (शुमान-रूगे Schuman-Runge: $\lambda=0.13-0.17\mu\text{m}$)



- ओजोन अवशोषण पट्टी में समतापमंडलीय ओजोन का विनाश ($\lambda=0.20-0.30\mu\text{m}$) Stratospheric Ozone Destruction in Ozone Absorption Band (हार्टले Hartley: $\lambda=0.20-0.30\mu\text{m}$)

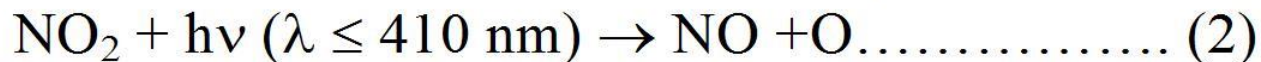


सतही ओजोन का निर्माण

Surface Ozone Formation

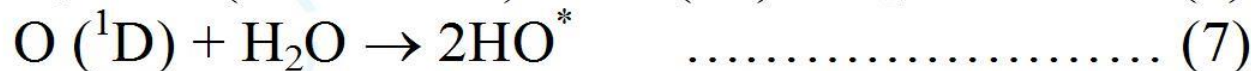
Photochemical formation reactions of surface ozone:

Arie Haggan Smidt



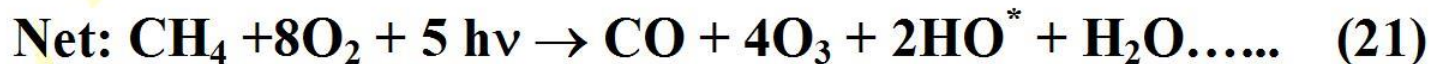
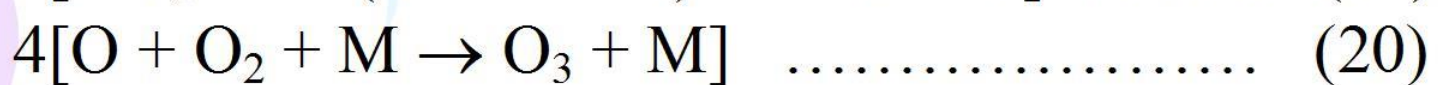
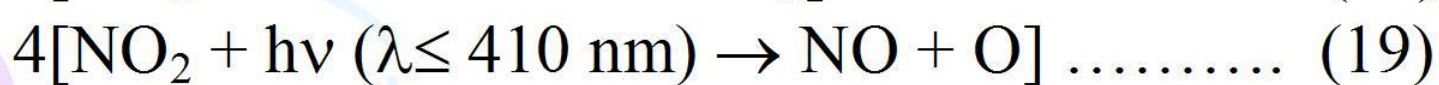
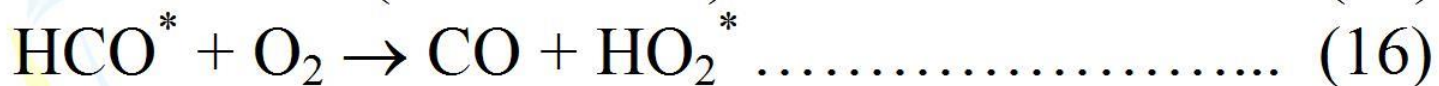
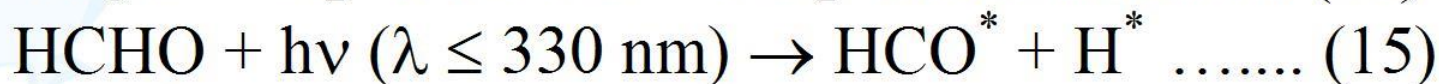
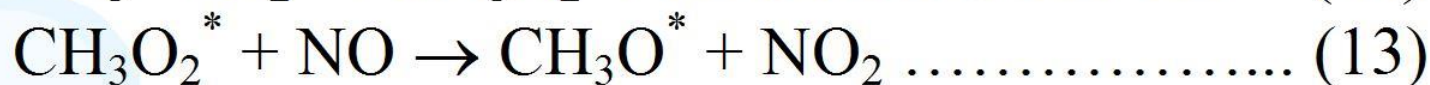
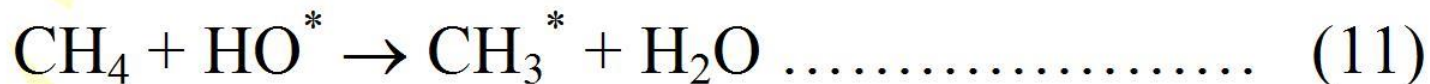
$$\frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}]} = \frac{k [\text{O}_3]}{J} \dots (5)$$

Hiram Levy's Observation:

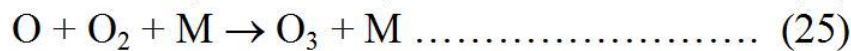


NO_x की निर्णायक भूमिका और पॉल क्रुटजेन का प्रकाश रासायनिक प्रतिक्रिया क्रम

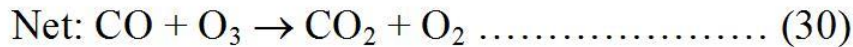
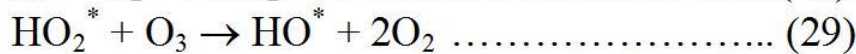
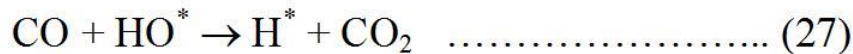
Crucial role of NO_x and Paul Crutzen Photochemical Reaction Sequence:



Oxidation of CO in the presence of abundant NO_x:



Oxidation of CO in low NO_x concentration:



If NO to O₃ concentration ratio exceed 1: 4000, CO₂ oxidation through O₃ formation branch is important.

If NO to O₃ concentration ratio is less than 1: 4000, O₃ destruction branch for CO oxidation is important.

Normal threshold value of NO for CO₂ oxidation branch through O₃ formation is 5-10 pptv

सतही ओजोन के सिंक Sinks of Surface Ozone

- प्रकाश-अपघटन Photolysis
- रासायनिक अपमार्जन Chemical Scavenging
- सतह निक्षेपण Surface Deposition
- क्षैतिज अभिवहन Horizontal Advection

प्रकाश अपघटन Photolysis:

UVA:315-400nm; UVB: 280-315nm; UVC: 100-280nm
Photon Energy: 3.1-3.94 eV 3.94-4.43 eV 4.43-12.4 eV



रासायनिक प्रतिक्रिया Chemical Reaction:





सतही ओजोन का मापन Measurement of surface ozone

- पोटैशियम आयोडाइड विधि Potassium Iodide Method
- यू.वी. प्रकाशमापीय ओजोन विश्लेषक
- UV-Photometric Ozone Analyzer

पोटैशियम आयोडाइड विधि

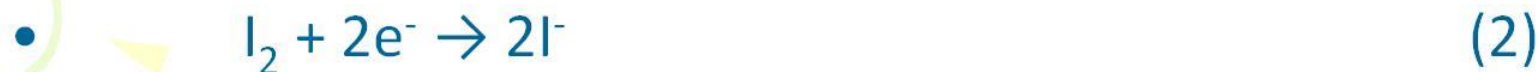
Potassium Iodide Method

(IMD Manual, 1995).

- एक **शोषण** पंप की सहायता से, परिवेशी हवा को KI विलयन से खींचा जाता है।
Ambient air is drawn through KI solution with the help of a suction pump.
- एक बाह्य परिपथ से संबद्ध दो इलेक्ट्रोड (प्लैटिनम का एक कैथोड और सिल्वर के एक ऐनोड) विलयन में डुबाये जाते हैं। Two electrodes (a cathode of Platinum and an anode of Silver) connected with an external circuit are dipped in the solution.
- जब हवा विलयन में प्रवेश करती है तो हवा में उपस्थित ओजोन निम्नलिखित प्रतिक्रिया-समीकरण के अनुसार KI से प्रतिक्रिया करती है और स्वतंत्र आयोडीन कैथोड पर मुक्त करती है: When air enters the solution, the ozone present in the air reacts with KI liberating free Iodine at the cathode according to the following reaction:



•कैथोड पर मुक्त स्वतंत्र आयोडीन, आयोडाइड में इस प्रकार अपचित हो जाती है The free Iodine liberated at the cathode is reduced to Iodide as



•ऐनोड पर, आयोडीन पुनः पूर्व रूप में आ जाती है और सिल्वर आयोडाइड (AgI) बनाने के लिए, सिल्वर (Ag) के साथ जुड़ जाती है।

At the anode, the Iodine is reformed and combines with Silver (Ag) to form Silver Iodide (AgI).



•AgI विलयन से अवक्षेपित हो जाती है और इस प्रकार पुनः संचरण से पुनरूत्पादित आयोडीन को रोकती है। The AgI precipitates out of the solution and thereby prevents the reformed Iodine from recirculation.

•जैसा कि प्रतिक्रिया (1) सूचित करती है, ओजोन का प्रत्येक अणु विलयन से प्रतिक्रिया करने के बाद दो आयोडीन परमाणुओं को मुक्त करता है, जो बदले में बाह्य परिपथ में दो इलेक्ट्रॉनों के प्रवाह का कारण बनता है। As reaction (1) indicates, every molecule of ozone liberates two Iodine atoms after reaction with the solution which in turn results in a flow of two electrons in the external circuit.

•ये दोनों इलेक्ट्रॉन ओजोन धारा का निर्माण करते हैं और ओजोन का परम मान एक 0-1 μA स्ट्रीप चार्ट अभिलेखी से दर्ज किया जाता है। These two electrons form the ozone current and absolute value of ozone is recorded by a 0-1 μA strip chart recorder.

•इस तकनीक से ओजोन माप की शुद्धता $\pm 10\%$ आकलित की गई है (श्रीधरन और तिवारी, 1971)

The accuracy of the ozone measurements by this technique has been estimated to be $\pm 10\%$ (Sreedharan and Tiwari, 1971).

यू.वी. प्रकाशमापीय ओजोन विश्लेषक UV Photometric Ozone Analyzer



यह विश्लेषक (ऊष्मा पर्यावरणीय प्रतिरूप 49, यू.एस.ए.) $0.254 \mu\text{m}$ विकिरण के अवशोषण पर कार्य करता है। परिवेशी हवा को एक टेफ्लॉन नली के साथ यंत्र से संबद्ध एक $0.45 \mu\text{m}$ के सेलुलोस फिल्टर पेपर के माध्यम से 1.0 ली./मिनट के प्रवाह दर से आहरण किया जाता है। शुद्ध शून्य ग्रेड की वायु का प्रयोग करके, यंत्र को सन्निहित ओजोनेटर द्वारा समय-समय पर अंशांकित किया जाता है।

The analyzer (Thermo Environmental Model 49, USA) works on absorption of $0.254 \mu\text{m}$ radiation. Ambient air is sampled at a flow rate of 1.0 lit /min through a $0.45 \mu\text{m}$ cellulose filter paper attached to the instrument with a Teflon tube. The instrument is calibrated periodically by the built-in ozonator using pure zero grade air.

Results

On

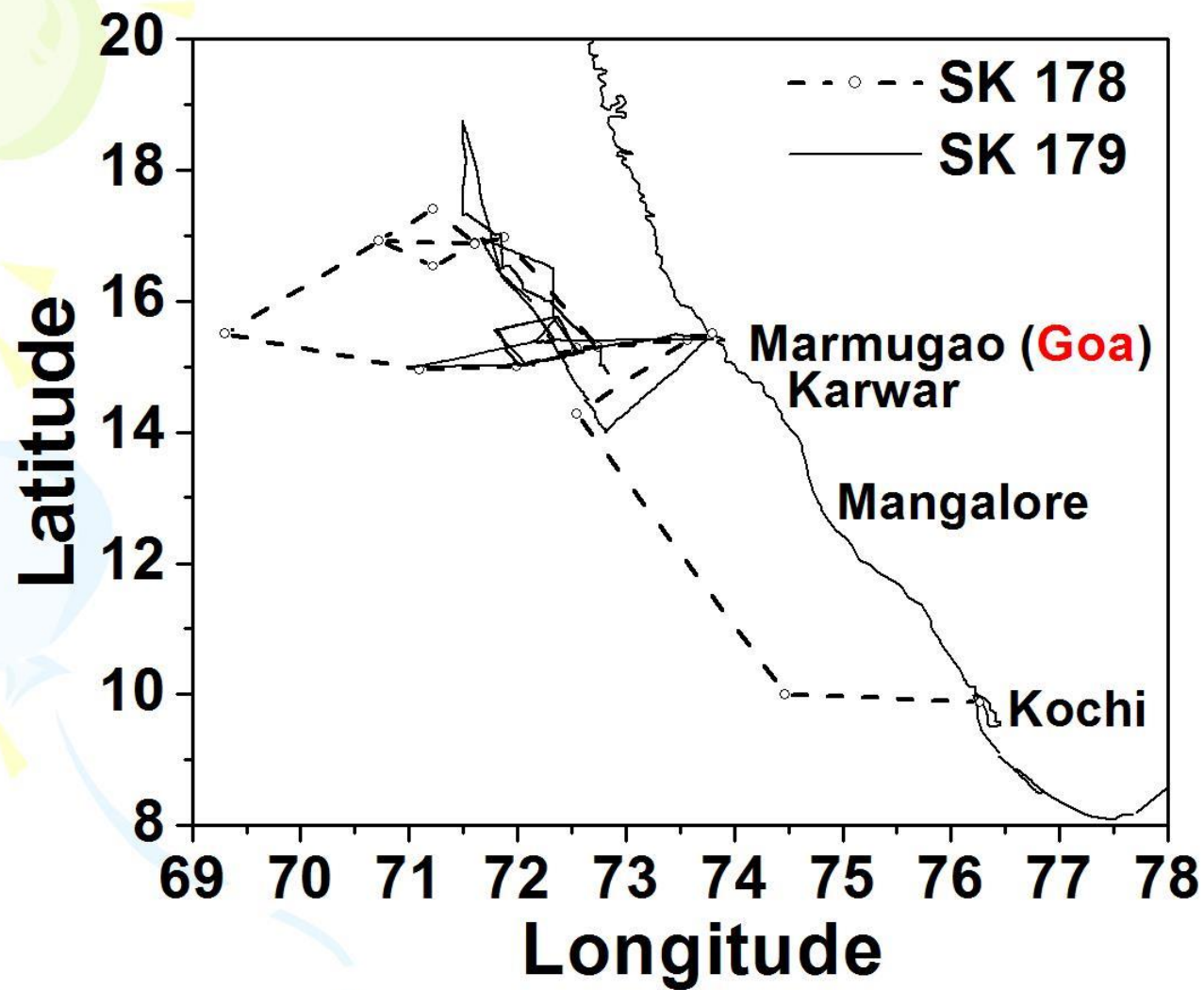
भारत में विभिन्न प्रकार के पर्यावरणों में
सतही ओजोन

Surface Ozone over different environment
in India

अरब सागर Arabian Sea (आर्मेक्स 2002 ARMEX 2002)	
सिंधु-गंगा के मैदान	Indo-Gangetic Plain
शहरी क्षेत्र Urban Area	(Pune & Delhi)
समुद्र-तटीय क्षेत्र Coastal Area	(Thiruvananthapuram)
धरोहर क्षेत्र Heritage Area	(Lumbini, Nepal)
अंटार्कटिका Antarctica	(Larseman Hills & Maitri)
उच्च-तंगता वाले क्षेत्र High altitude location	(Mohal and Kothi)

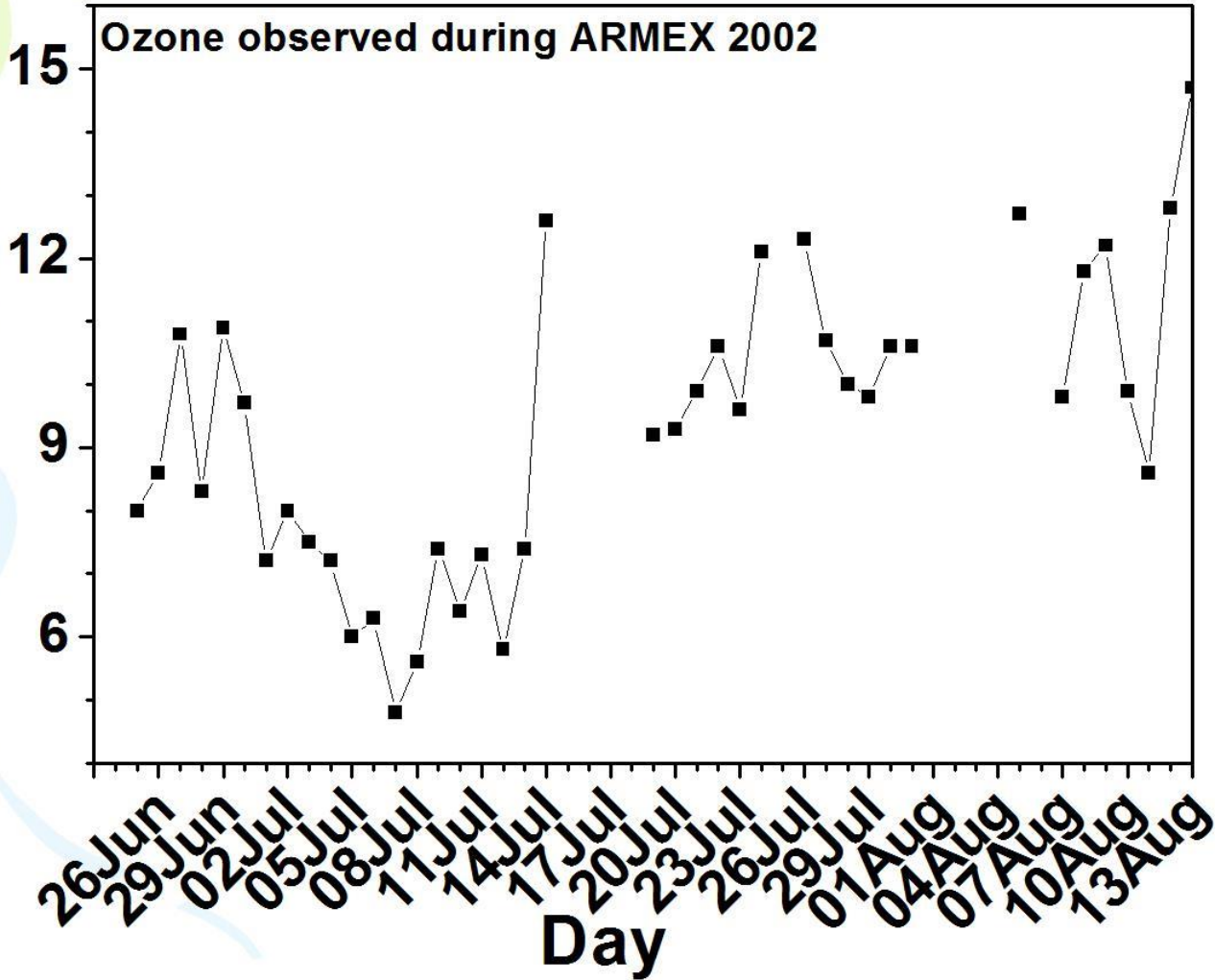
Cruise of ORV Sagar Kanya over the Arabian Sea



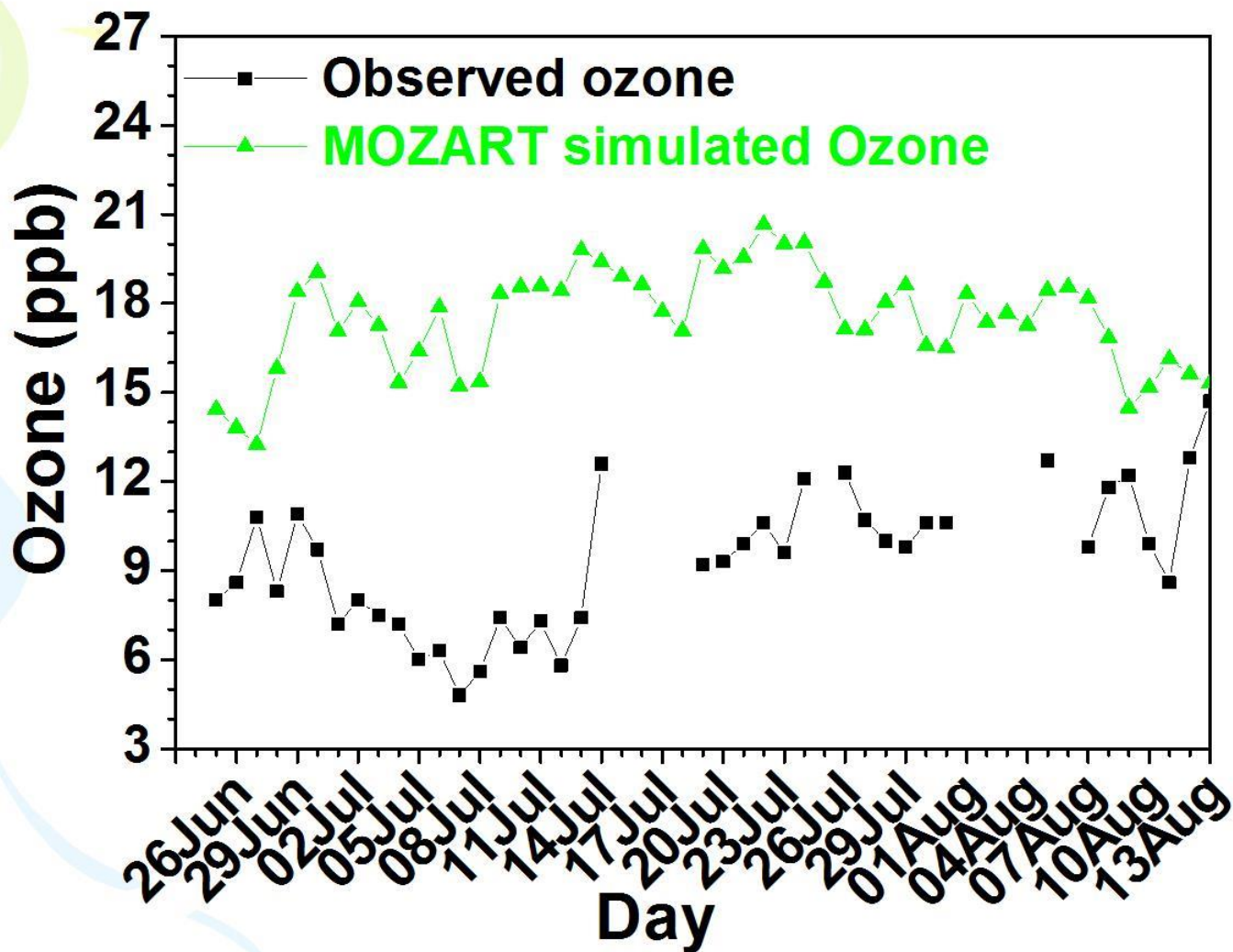


Cruise track of ORV Sagara Kanya during ARMEX 2002

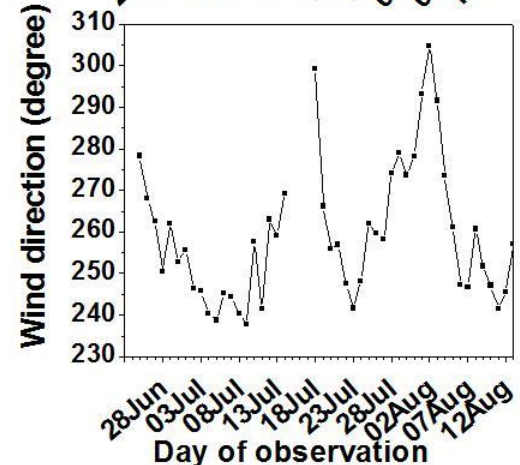
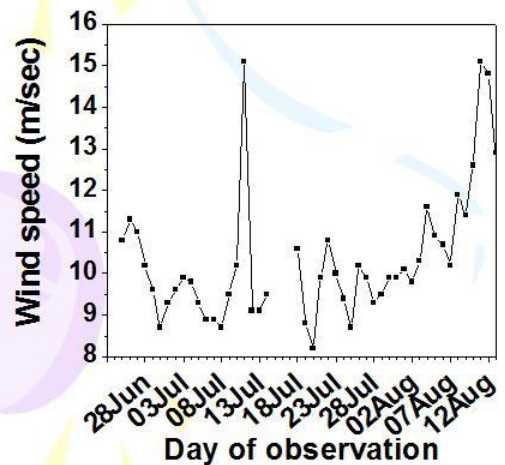
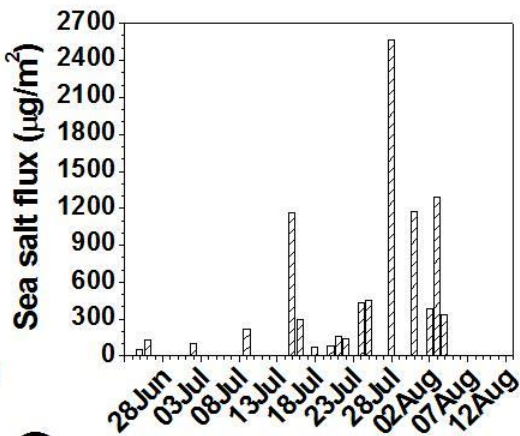
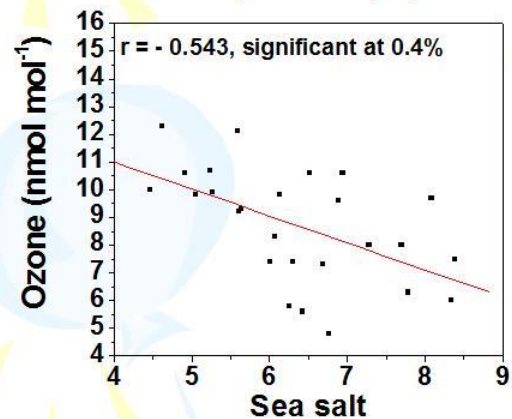
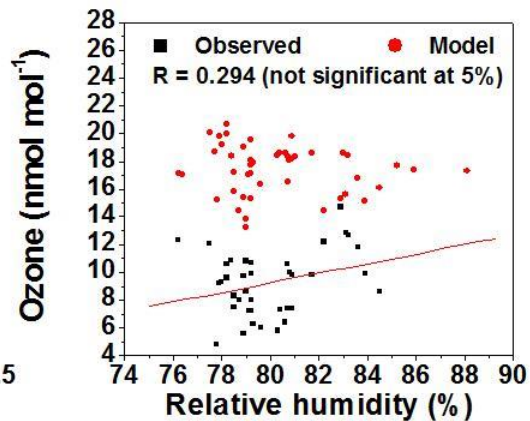
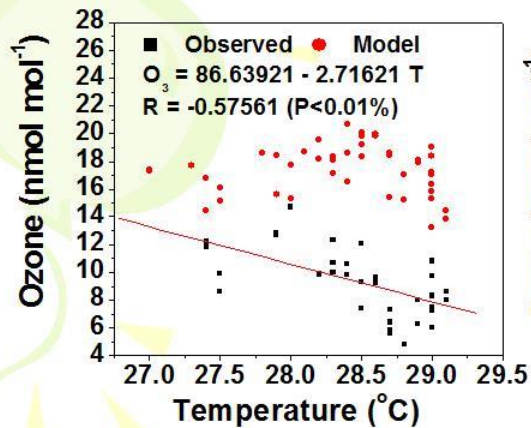
Ozone (ppb)



आर्मैक्स 2002 के दौरान अरब सागर के ऊपर दैनिक औसत ओजोन
Daily average ozone over the Arabian Sea during ARMEX 02



Observed and MOZART simulated daily average ozone over the Arabian Sea during ARMEX 2002 along the Cruise Track of ORV Sagar Kanya, SK-78 and SK-79



Regression plot of
 Ozone on temperature
 and relative humidity
 and variation of daily
 mean concentration
 of sea salt in TSP, wet
 Deposition flux of sea
 salt, wind speed and
 wind direction over
 the Arabian Sea
 during
 ARMEX 2002

अरब सागर के ऊपर काफी कम ओज़ोन के लिए प्रस्तावित परिकल्पना

Proposed hypotheses for significantly low ozone over the Arabian Sea:

1. समुद्री नमक वायु विलयों से जारी हुए सक्रिय हैलाइड्स द्वारा ओज़ोन का विनाश

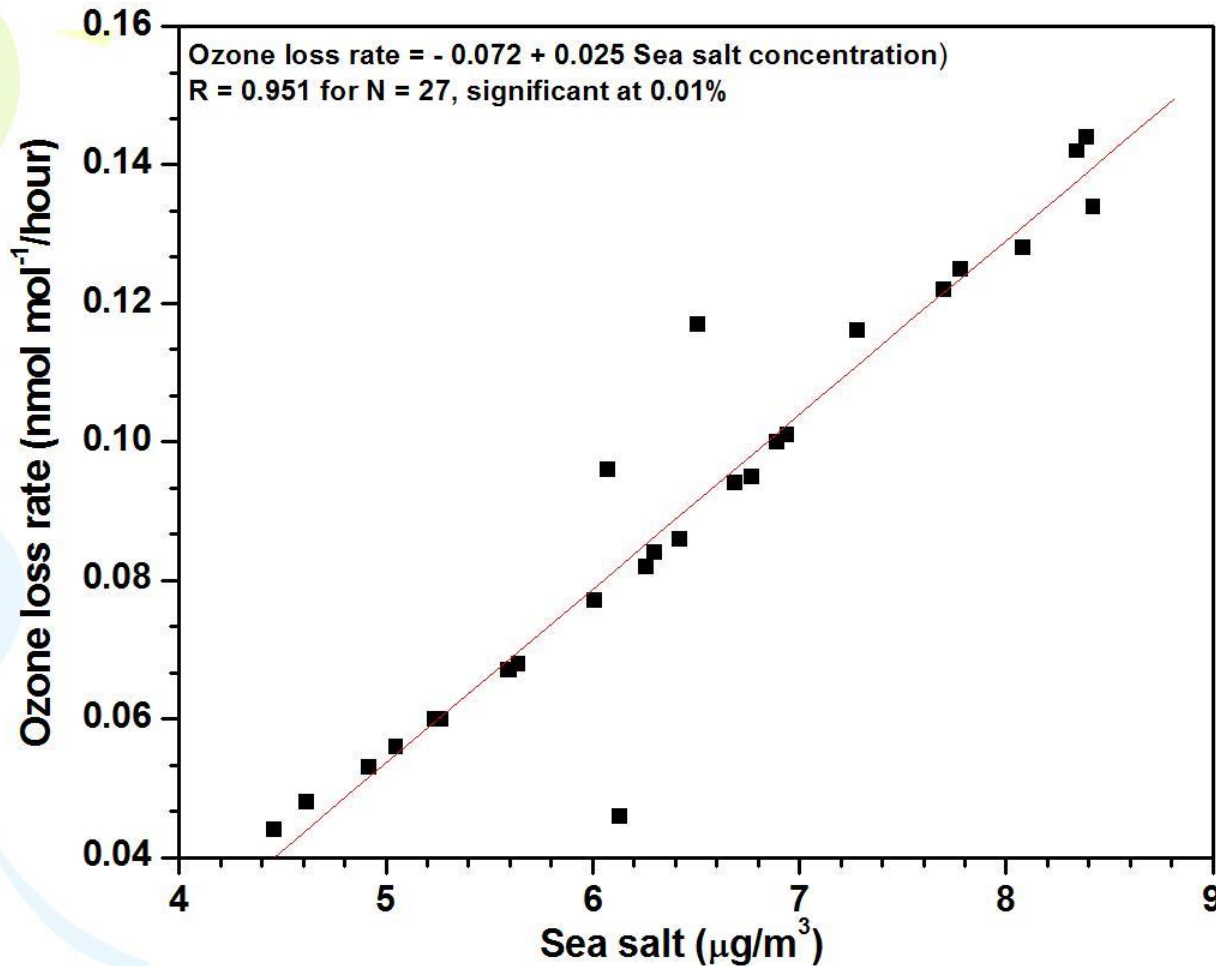
Destruction of ozone by reactive halides released from sea-salt aerosols

2. सतह के तल में सक्रिय हैलोजनों की अधिक मात्रा होने के कारण बड़ी हुई सतही प्रतिक्रियाशीलता से ओज़ोन की वृद्धिगत शुष्क निक्षेपण

Enhanced Dry Deposition of ozone facilitated by increased surface reactivity due to more surface content of active halogens

Reaction Mechanism explaining destruction of ozone by sea salt





आर्मेक्स 2002 के दौरान अरब सागर के ऊपर समुद्री नमक की सांद्रता पर ओज़ोन हानि दर की निर्भरता

Dependence of ozone loss rate on concentration of sea salt over the Arabian Sea during ARMEX 2002

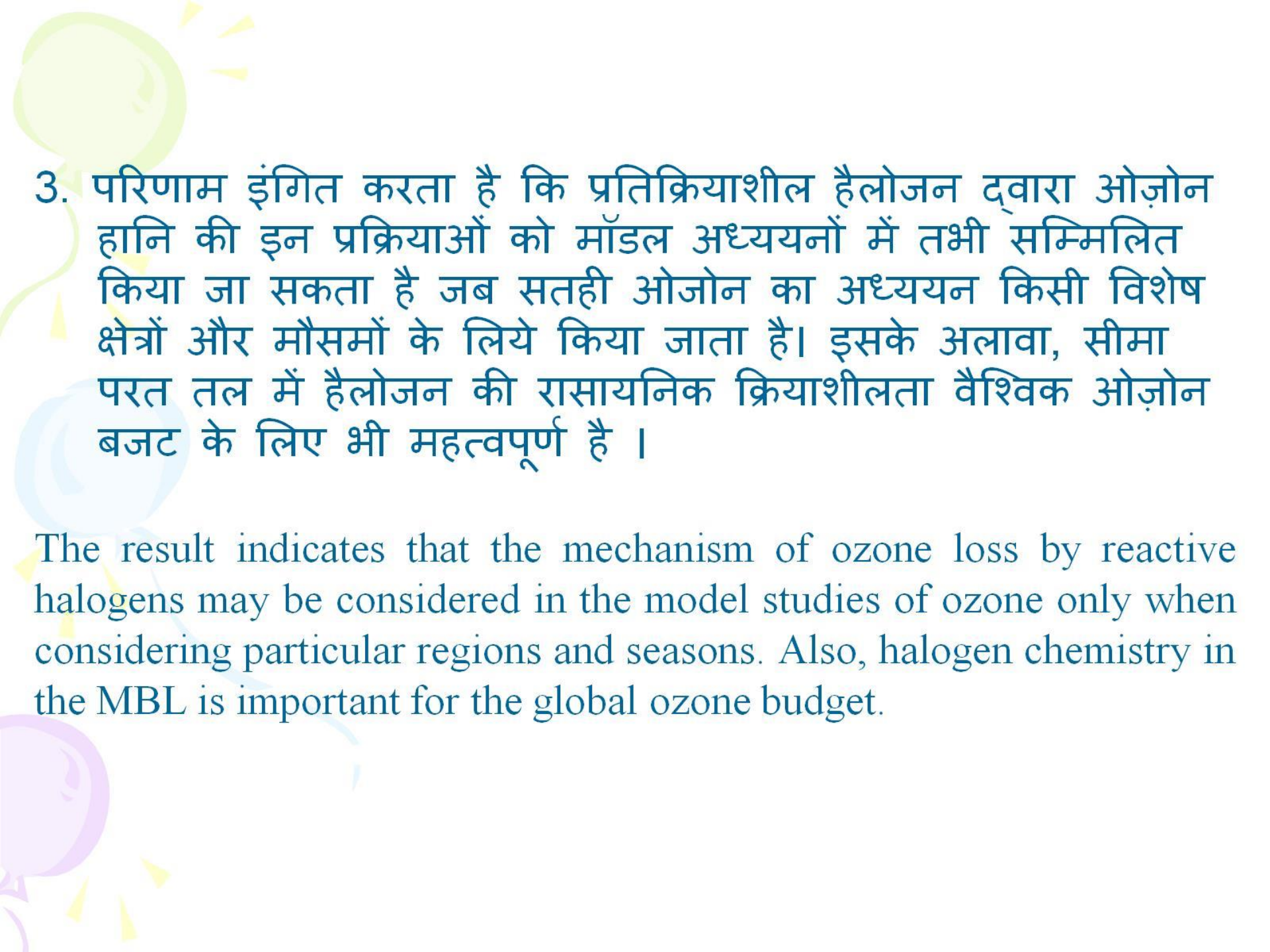
सारांश Conclusions:

1. औसतन, हैलोजन की उत्प्रेरक क्रिया के कारण ओजोन हानि $2.15 \text{ nmol mol}^{-1} \text{ day}^{-1}$ तक होती है जो कुल ओजोन हानि का 31.5% (प्रकाश अपघटन : 56 % और रासायनिक प्रतिक्रिया : 11%) है।

On average, ozone loss due to **catalytic action of halogens** amounts to **$2.15 \text{ nmol mol}^{-1} \text{ day}^{-1}$** which constitutes about **31.5%** of the total ozone loss (**Photolysis: 56%**, and **Chemical reaction: 11%**).

2. सतह के तल में सक्रिय हैलोजनों की अधिक मात्रा होने के कारण बढ़ी हुई सतही प्रतिक्रियाशीलता से ओजोन की वृद्धिगत शुष्क निक्षेपण की प्रक्रिया भी सीमा परत ओजोन मिश्रण अनुपात (1.5%) की कमी के लिए आंशिक रूप से ($\sim 0.12 \text{ nmol mol}^{-1} \text{ day}^{-1}$) योगदान देता है।

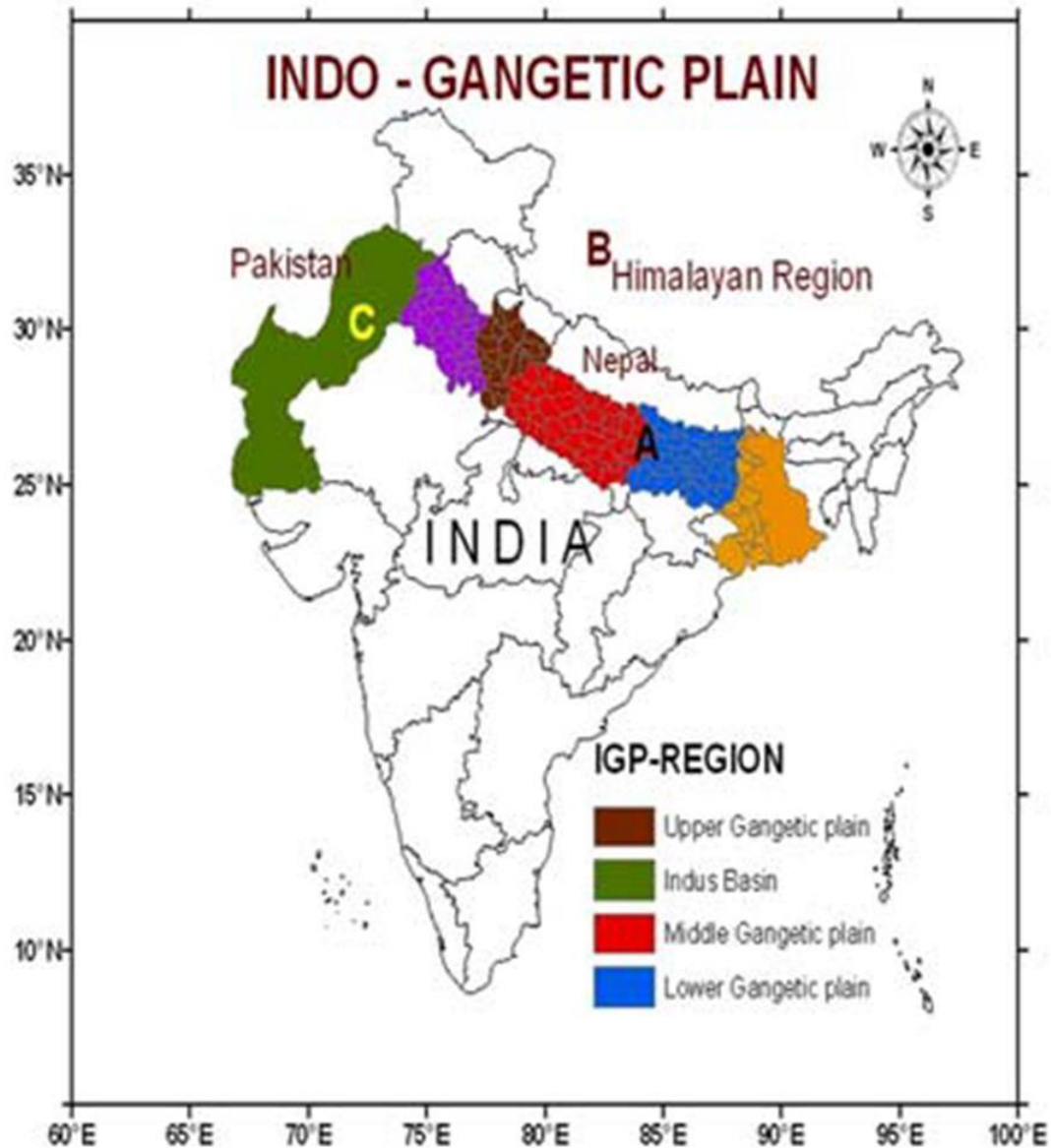
Enhanced dry deposition of ozone, facilitated by increased marine surface reactivity due to more surface content of active halogens, also contributes partially (**$\sim 0.12 \text{ nmol mol}^{-1} \text{ day}^{-1}$**) to the reduction of boundary layer ozone mixing ratio (**1.5%**).



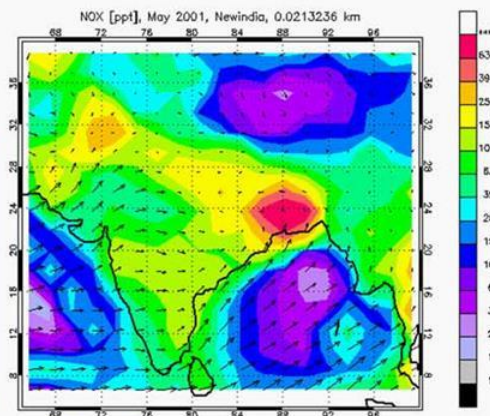
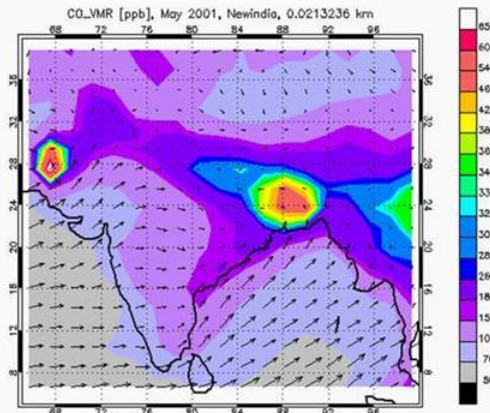
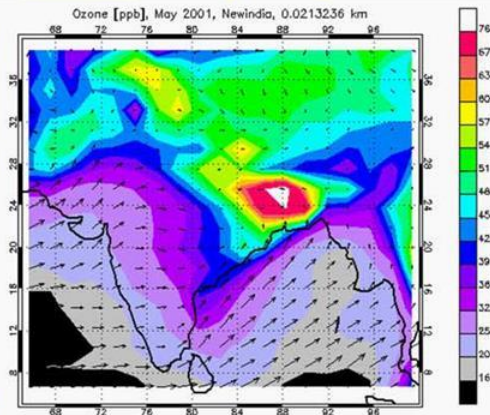
3. परिणाम इंगित करता है कि प्रतिक्रियाशील हैलोजन द्वारा ओज़ोन हानि की इन प्रक्रियाओं को मॉडल अध्ययनों में तभी सम्मिलित किया जा सकता है जब सतही ओज़ोन का अध्ययन किसी विशेष क्षेत्रों और मौसमों के लिये किया जाता है। इसके अलावा, सीमा परत तल में हैलोजन की रासायनिक क्रियाशीलता वैश्विक ओज़ोन बजट के लिए भी महत्वपूर्ण है ।

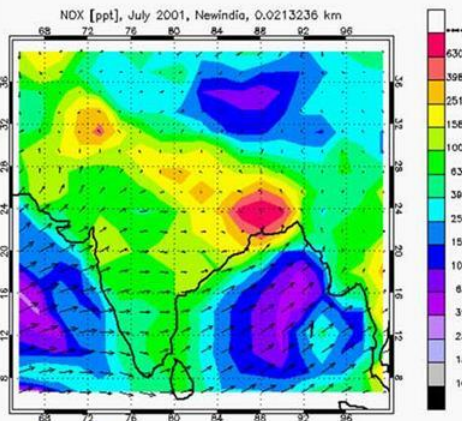
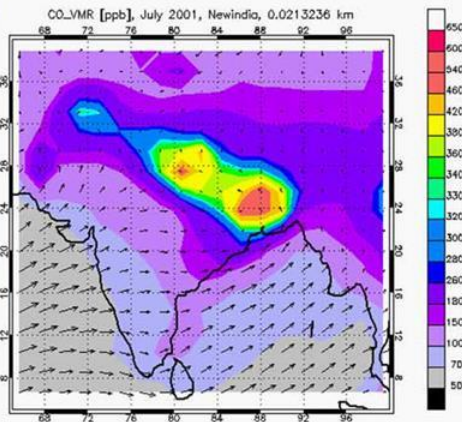
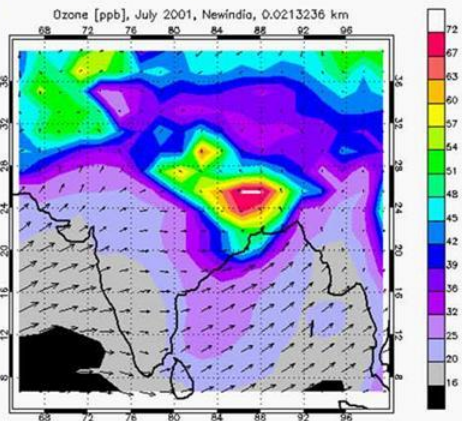
The result indicates that the mechanism of ozone loss by reactive halogens may be considered in the model studies of ozone only when considering particular regions and seasons. Also, halogen chemistry in the MBL is important for the global ozone budget.

Geographical map showing different parts of the IGP regions



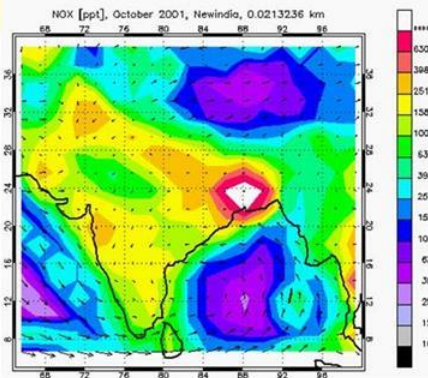
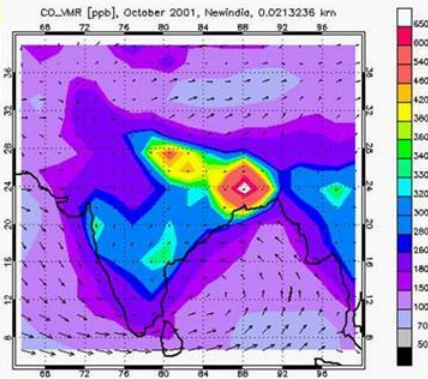
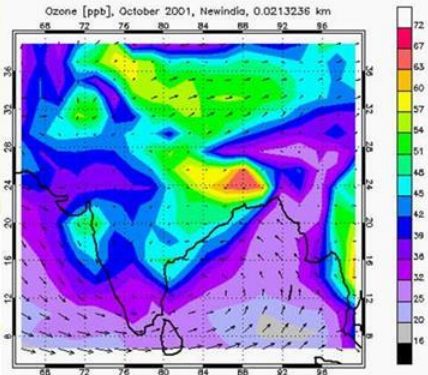
Distribution of O₃ (ppbv), CO (ppbv) and No_x (pptv) at the boundary layer as simulated by MOZART for the Indian subcontinent during May (pre-monsoon season)

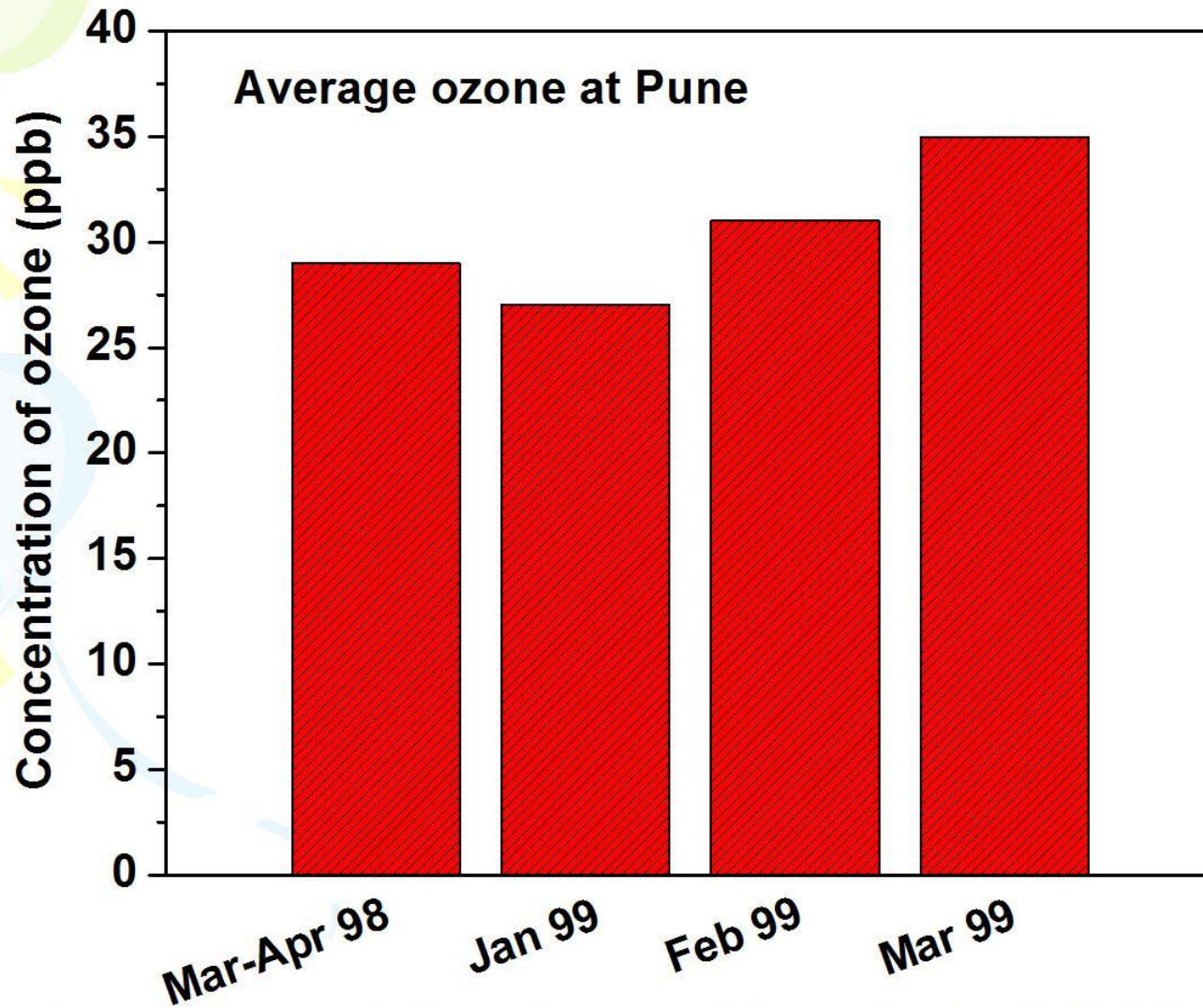




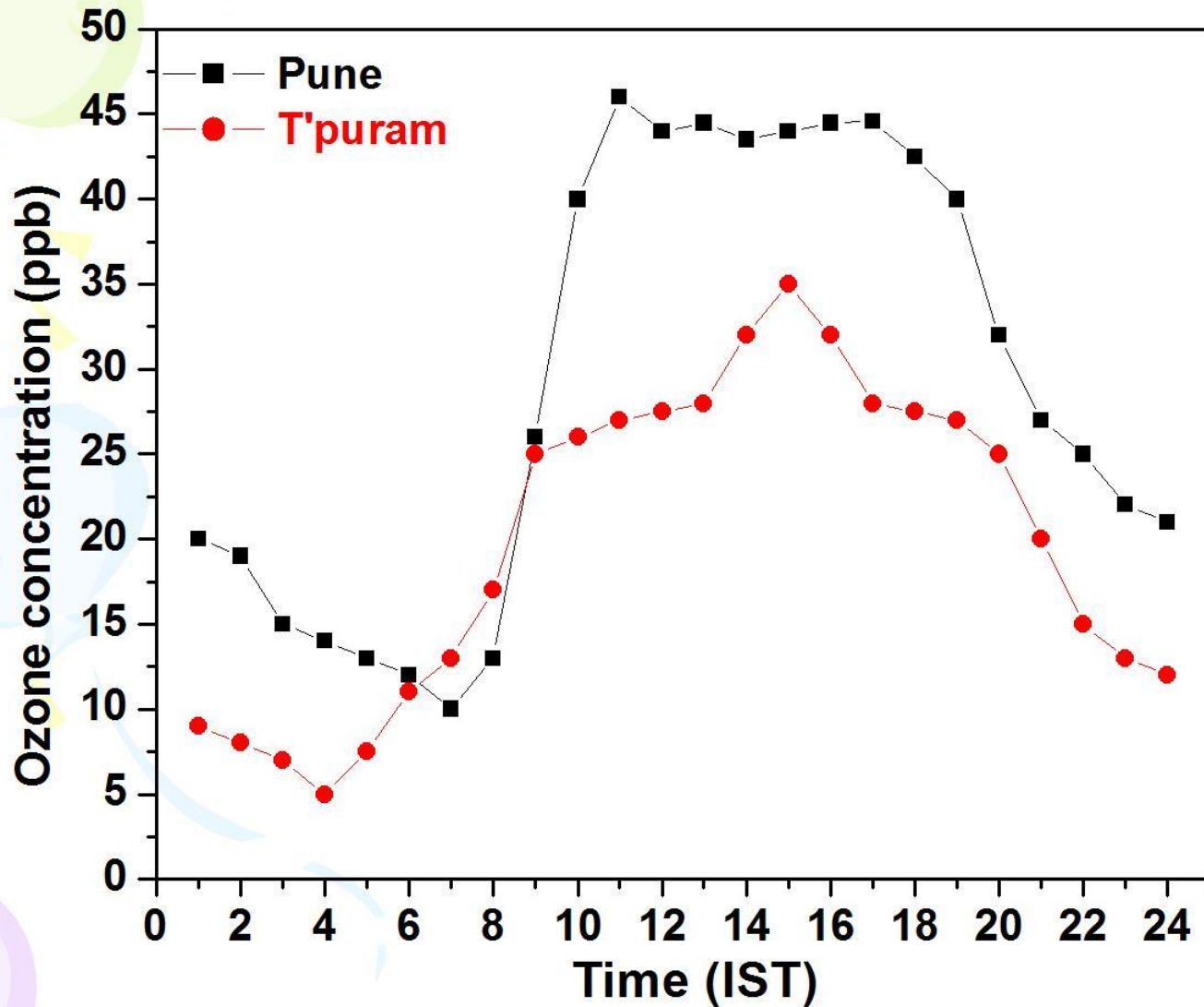
Distribution of O₃ (ppbv), CO (ppbv) and No_x (pptv) at the boundary layer as simulated by MOZART for the Indian subcontinent during July (monsoon season)

Distribution of O₃ (ppbv), CO (ppbv) and No_x (pptv) at the boundary layer as simulated by MOZART for the Indian subcontinent during Post-monsoon season

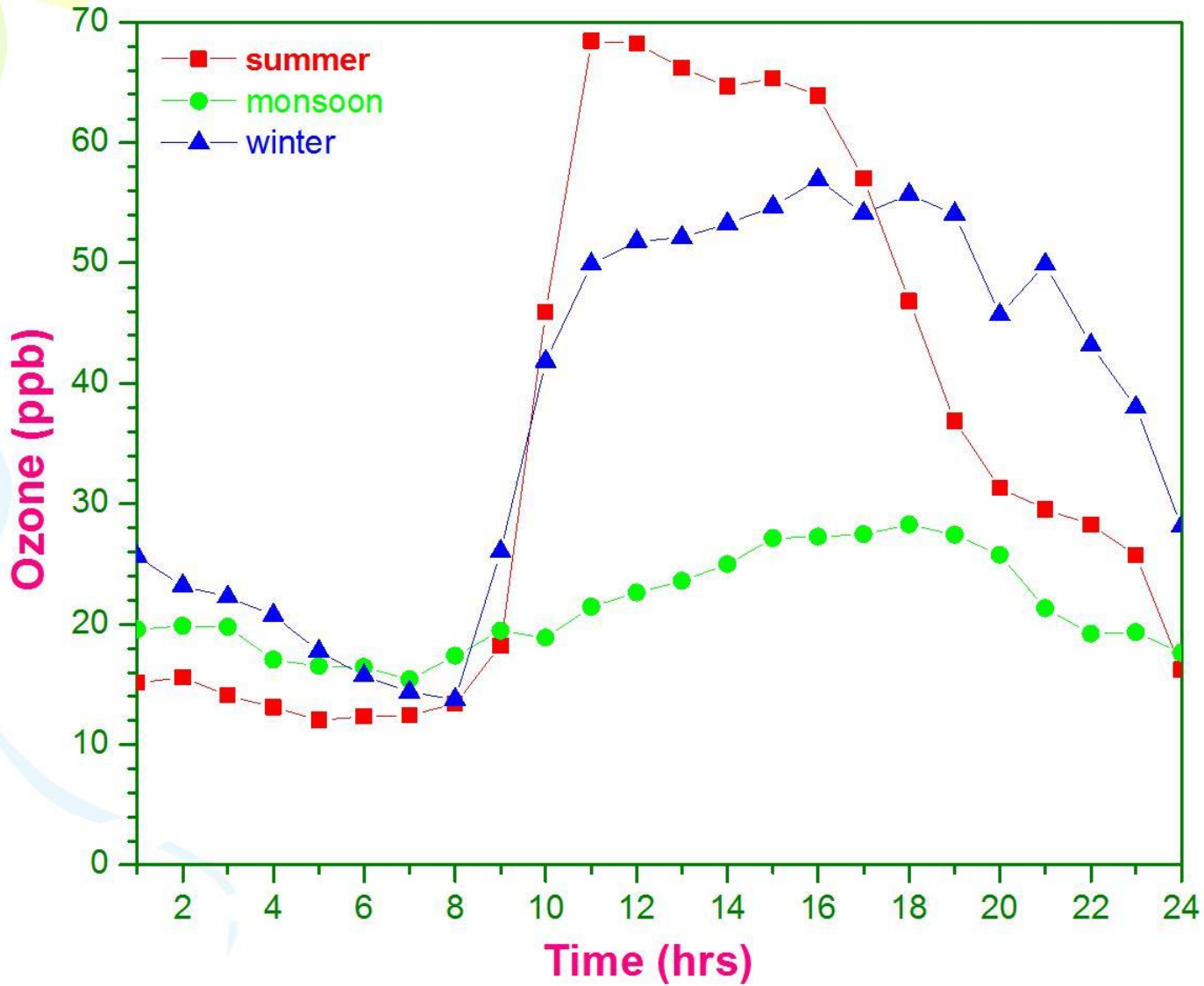




Average concentration of ozone at Pune during INDOEX 1998,99

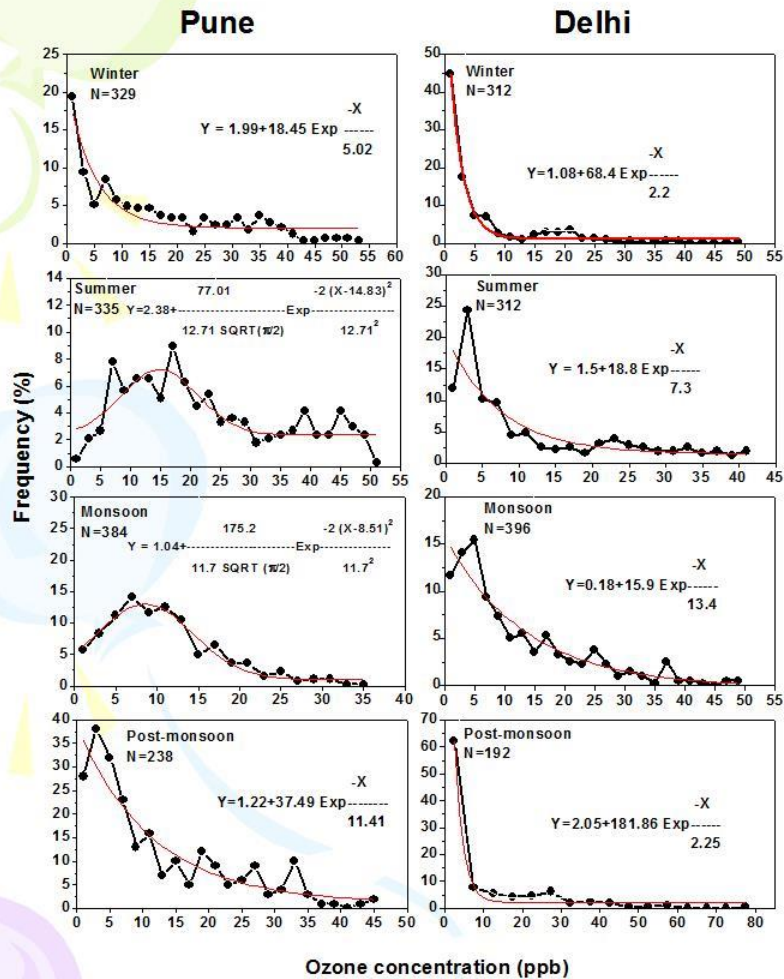


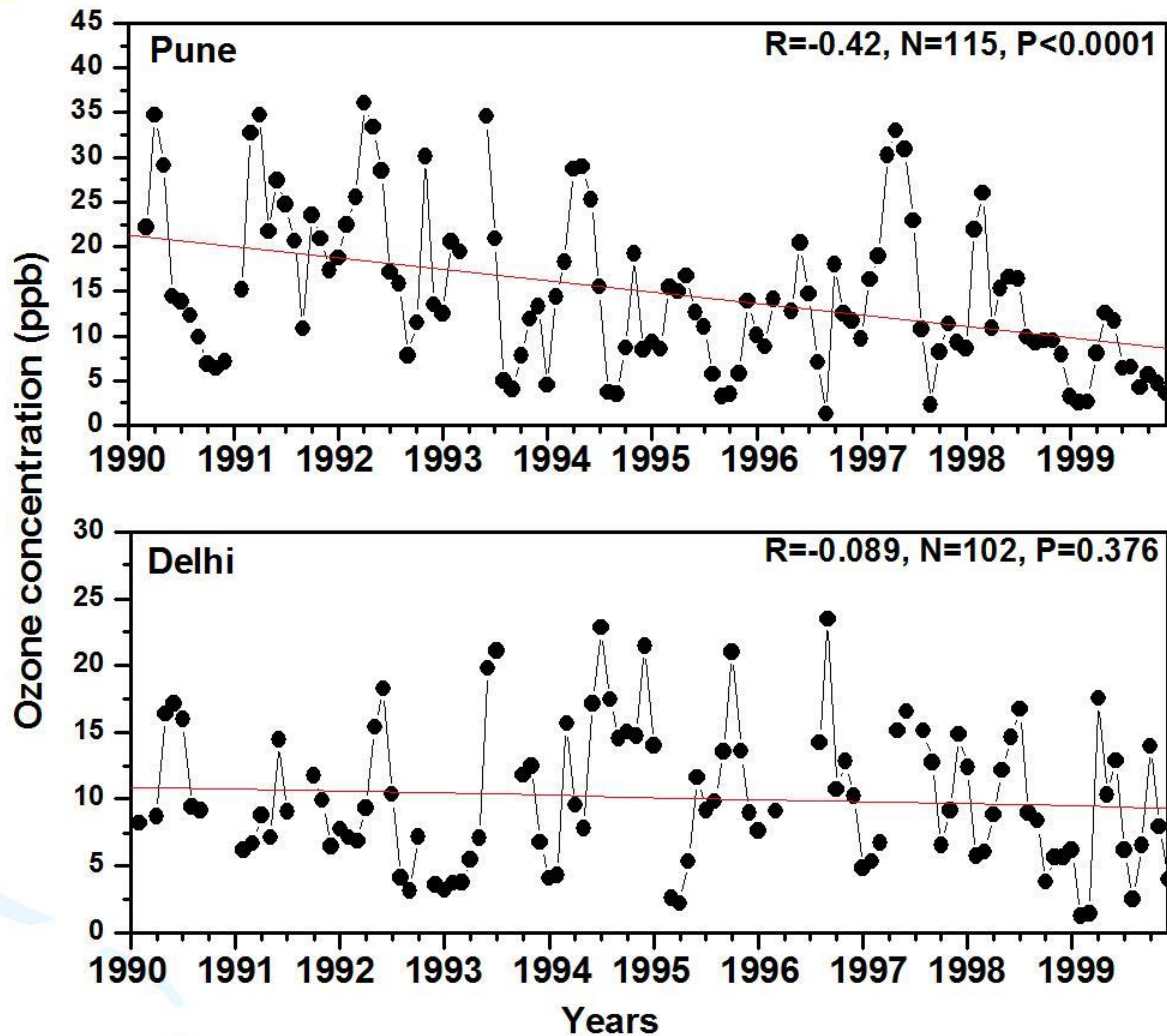
Diurnal variation of ozone during INDOEX (March-April, 1998)



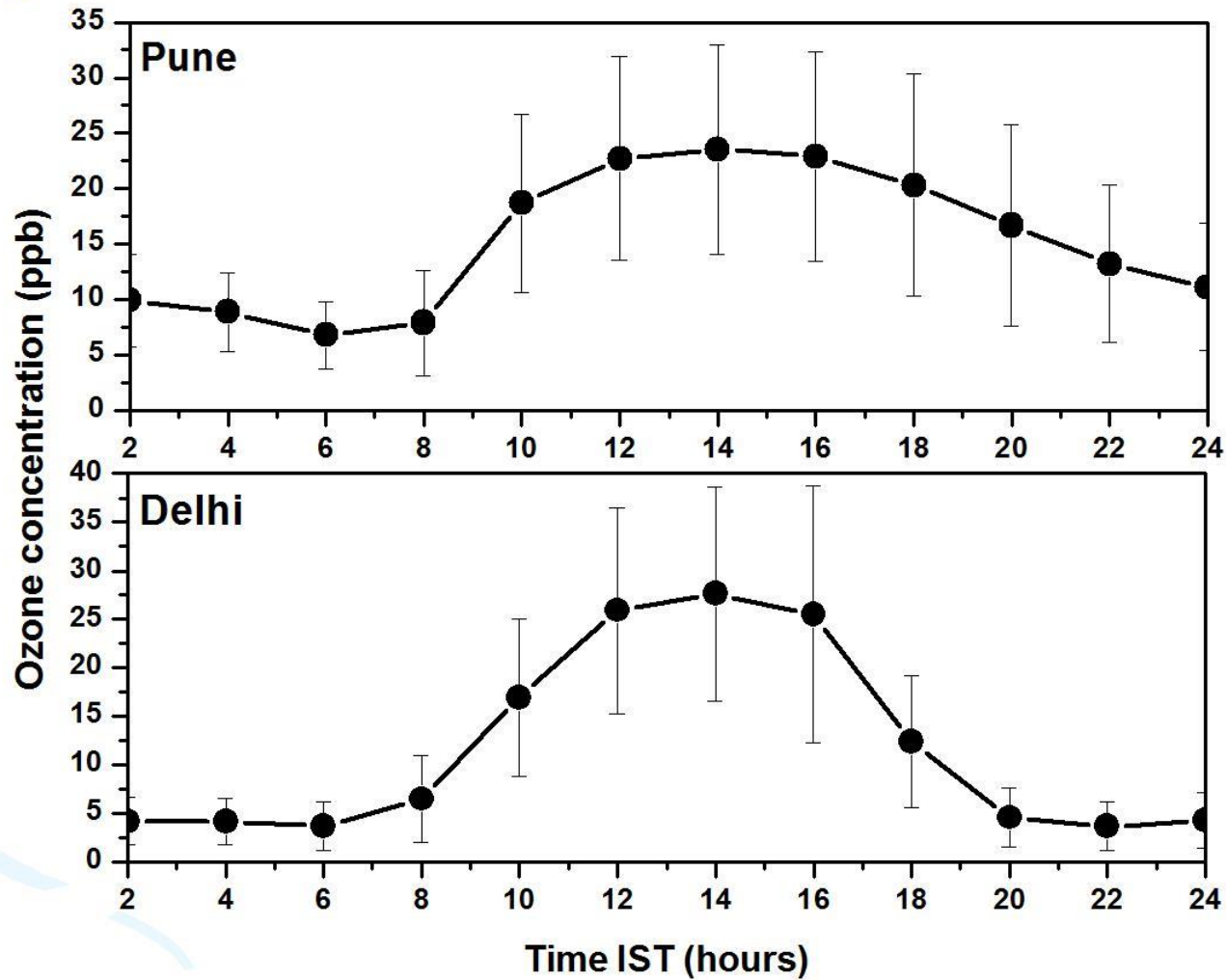
Diurnal variation of surface O₃ at Pune in different seasons (2003-04)

Season wise percentage frequency distribution of the concentration of surface ozone observed at Pune and Delhi during 1990 – 1999

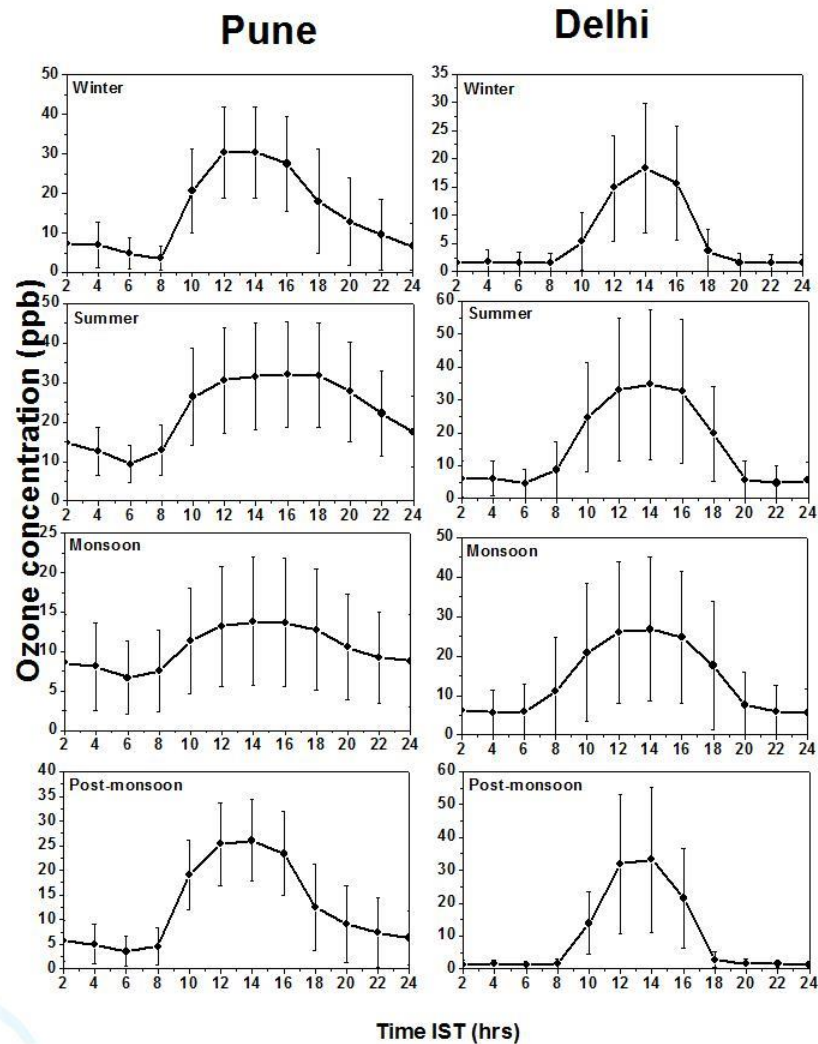




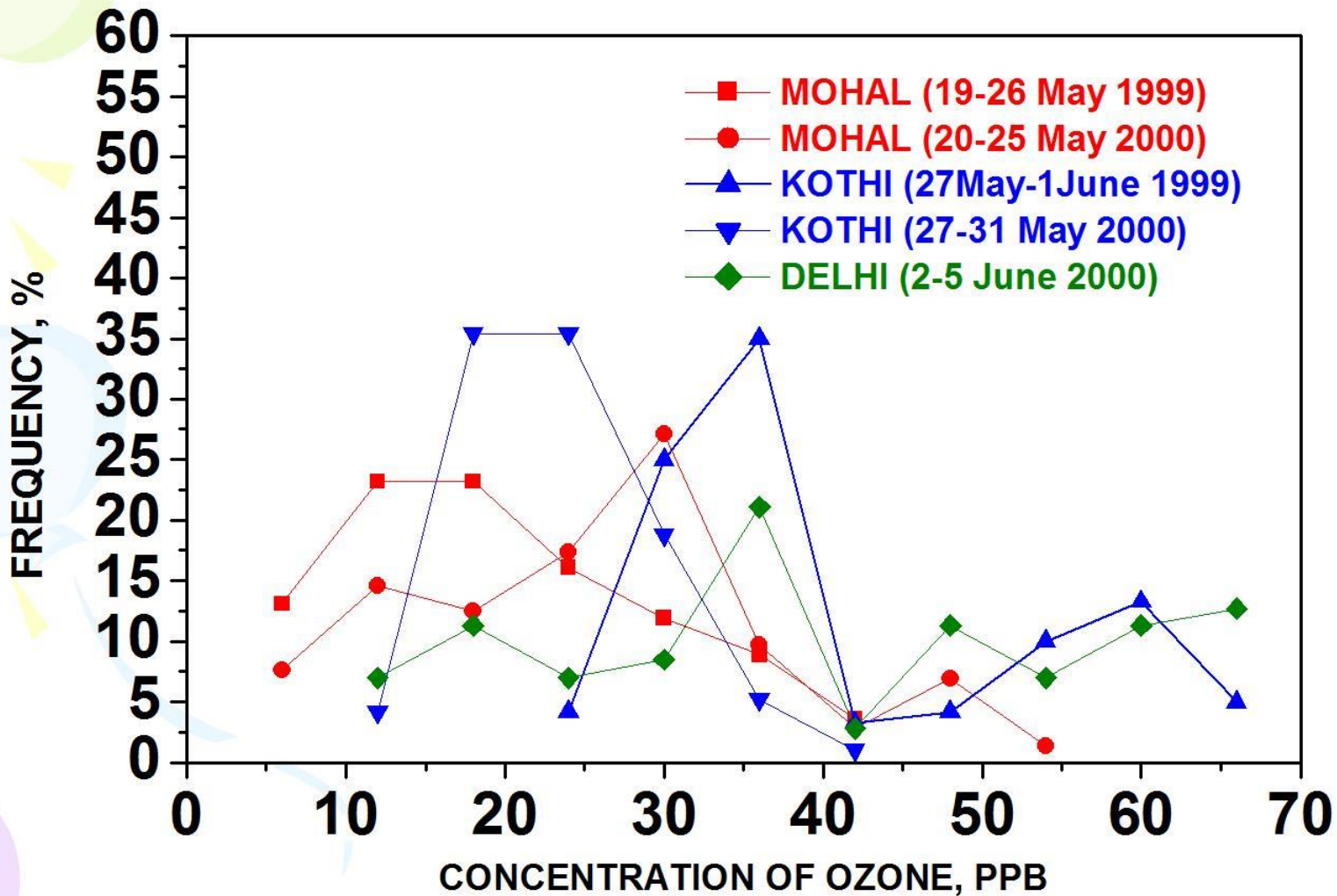
Surface ozone time series for Pune and Delhi during 1990-1999



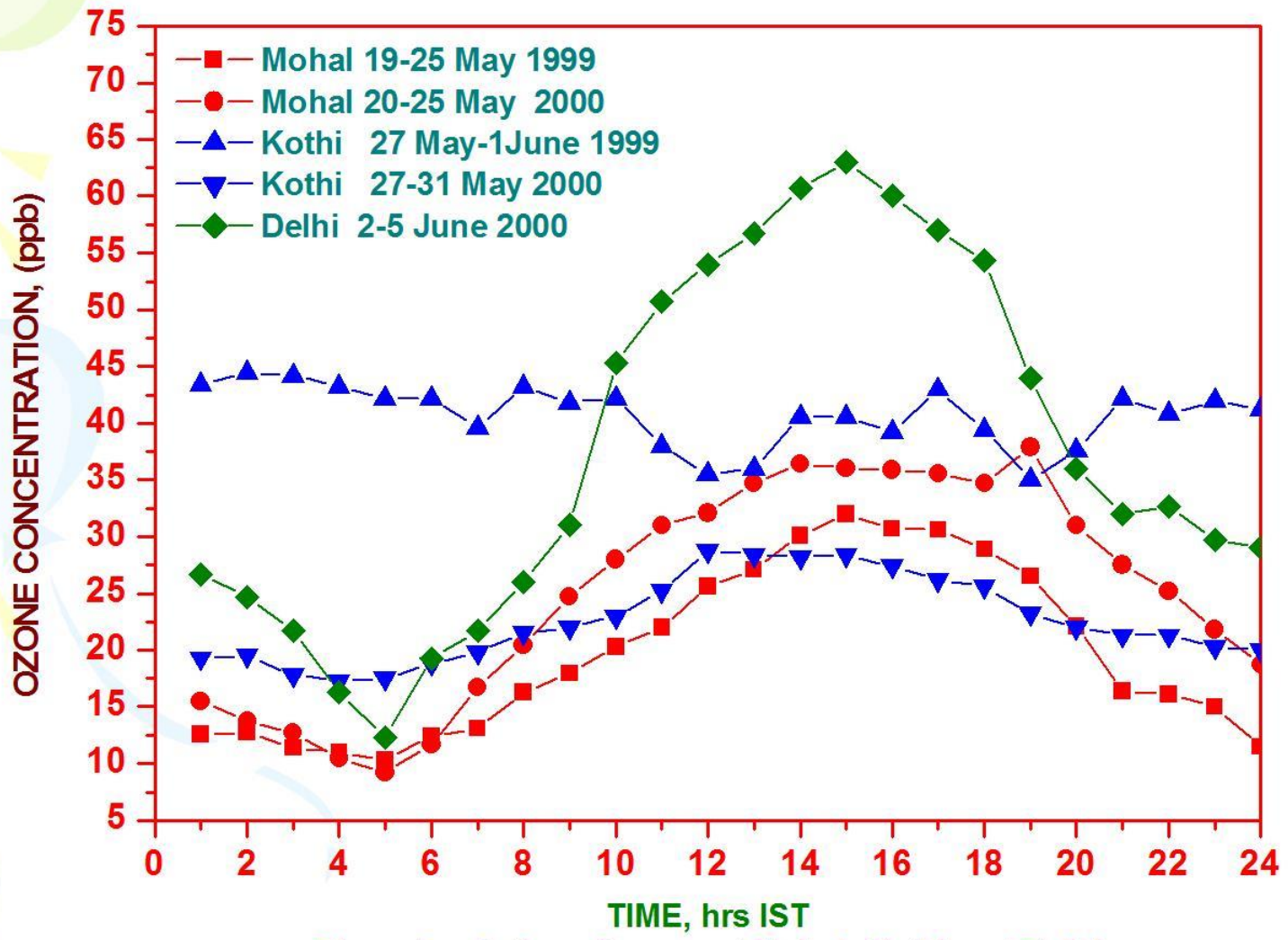
Diurnal variation of surface ozone at Pune and Delhi based on the data for a period from 1990 to 1999



Diurnal variation of surface ozone at Pune and Delhi for four different seasons during a period from 1990 to 1999

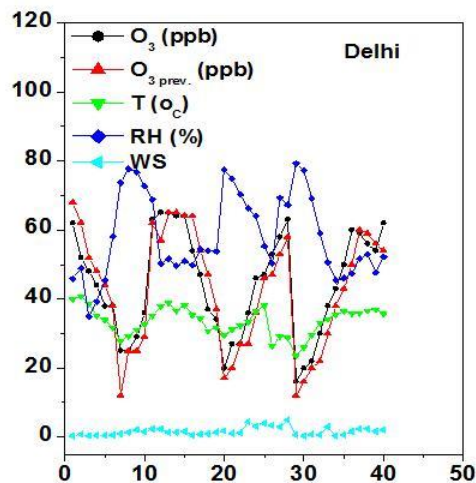
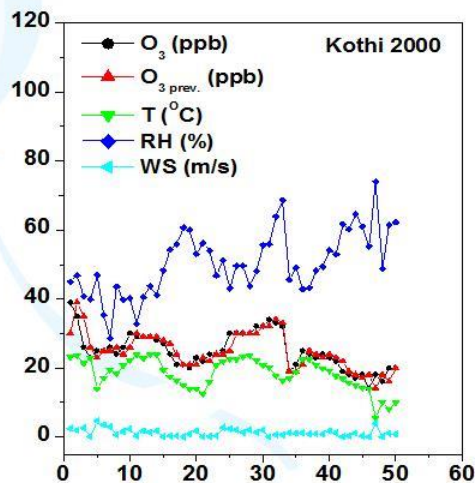
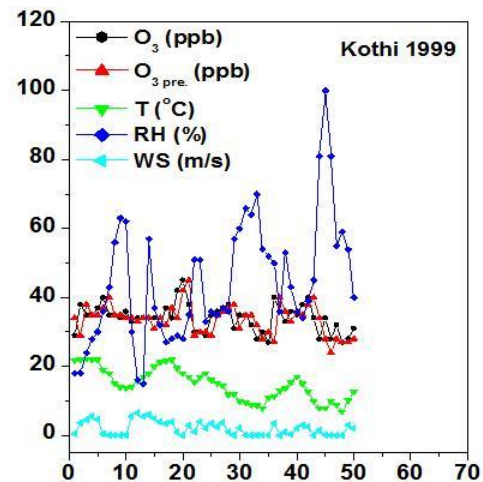
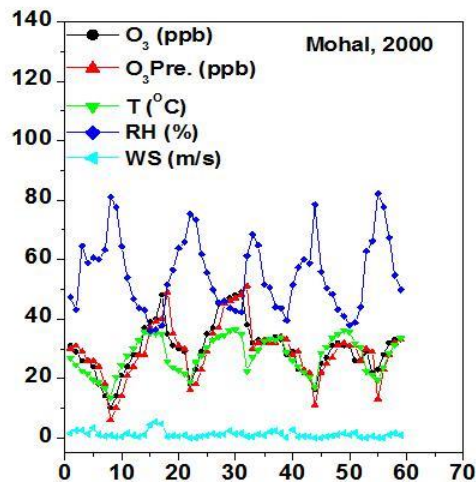
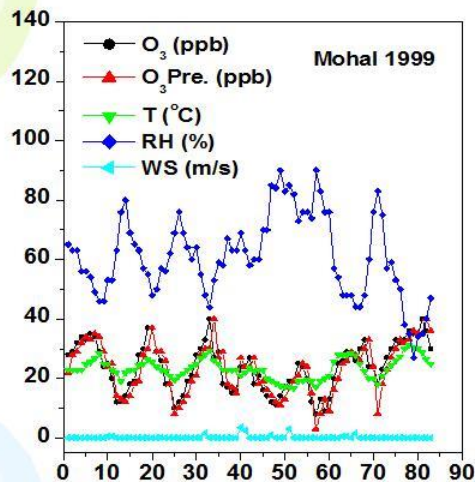


Frequency distribution of the concentration of ozone at Mohal, Kothi and Delhi



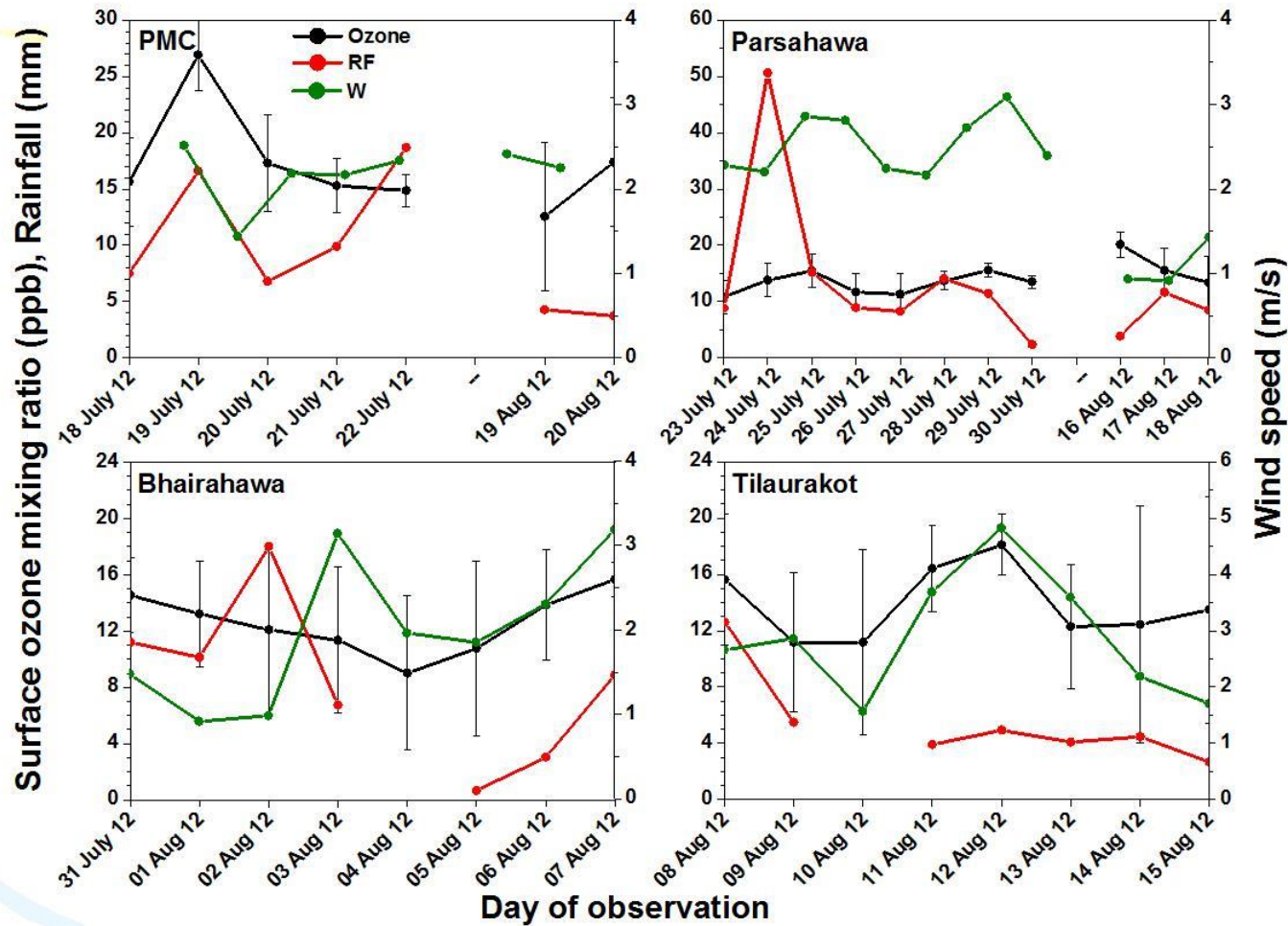
Diurnal variation of ozone at Mohal, Kothi and Delhi

O_3 , O_3 prev., TEMPERATURE, RH AND WIND SPEED

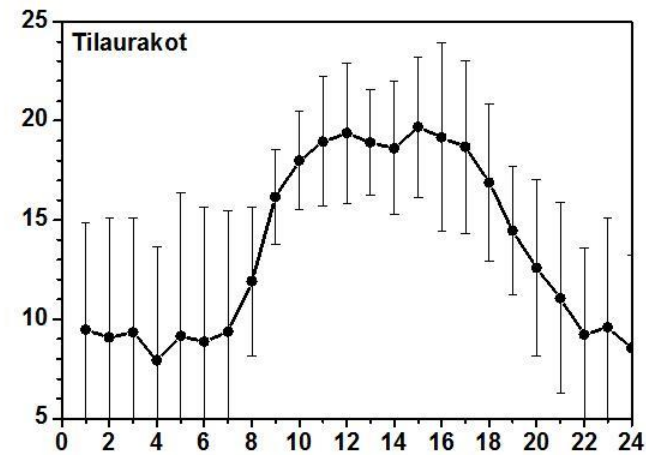
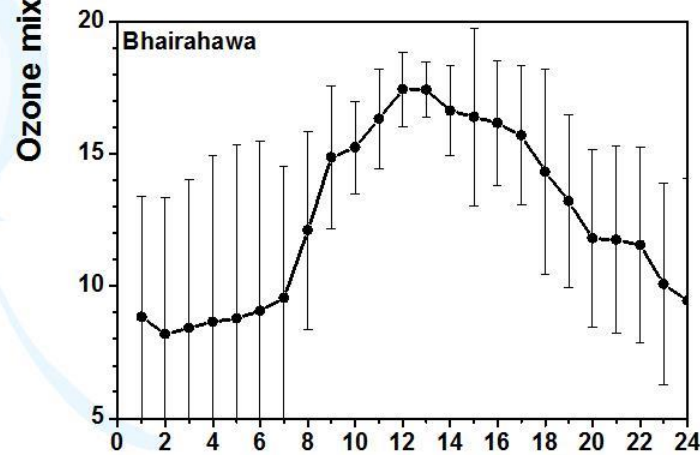
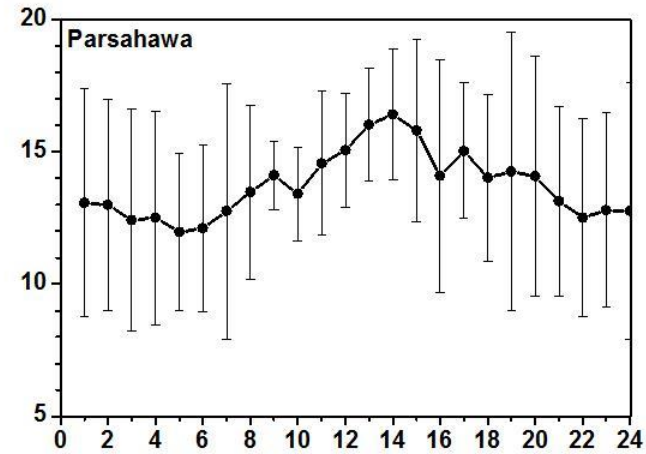
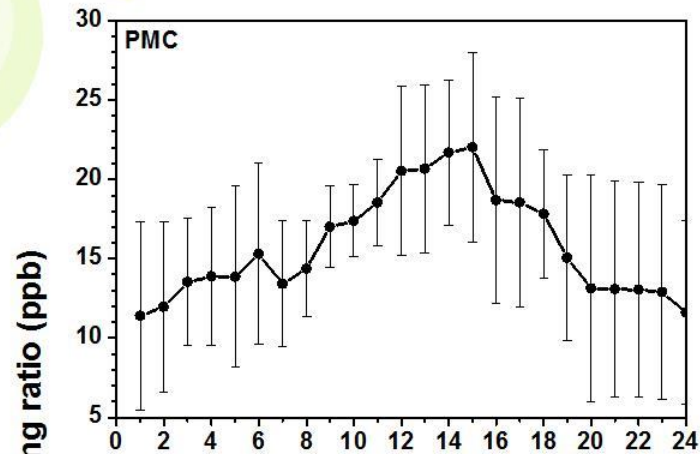


SERIAL NUMBER OF OBSERVATION

Co-variation of ozone, ozone at previous hour, temperature, relative humidity at previous hour and wind speed at Mohal, Kothi and Delhi



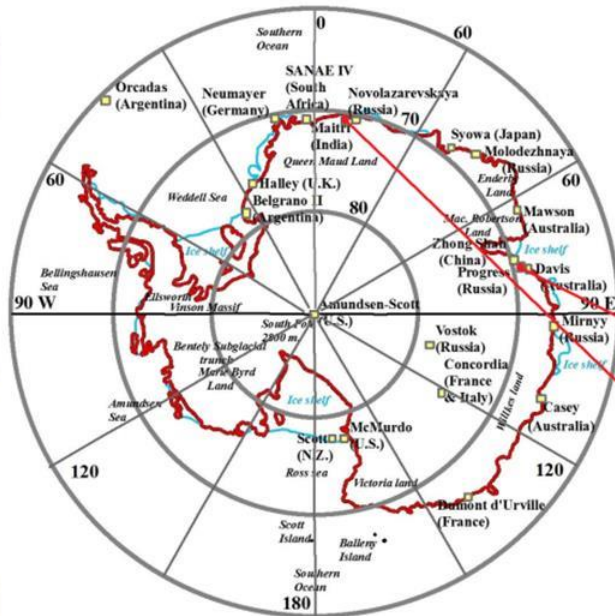
Daily mean mixing ratio of surface ozone, ECMWF ERA- Interim reanalysis rainfall (RF) and wind speed (W) at Panditrama Lumbini International Vipasana Meditation Centre (18-22 July and 19-20 August 2012), Parsahawa (23-30 July and 16-18 August 2012), Bhairahawa (31 July-7 August 2012) and Tilaurakot (8-15 August 2012) in the Lumbini Protected Zone, Nepal



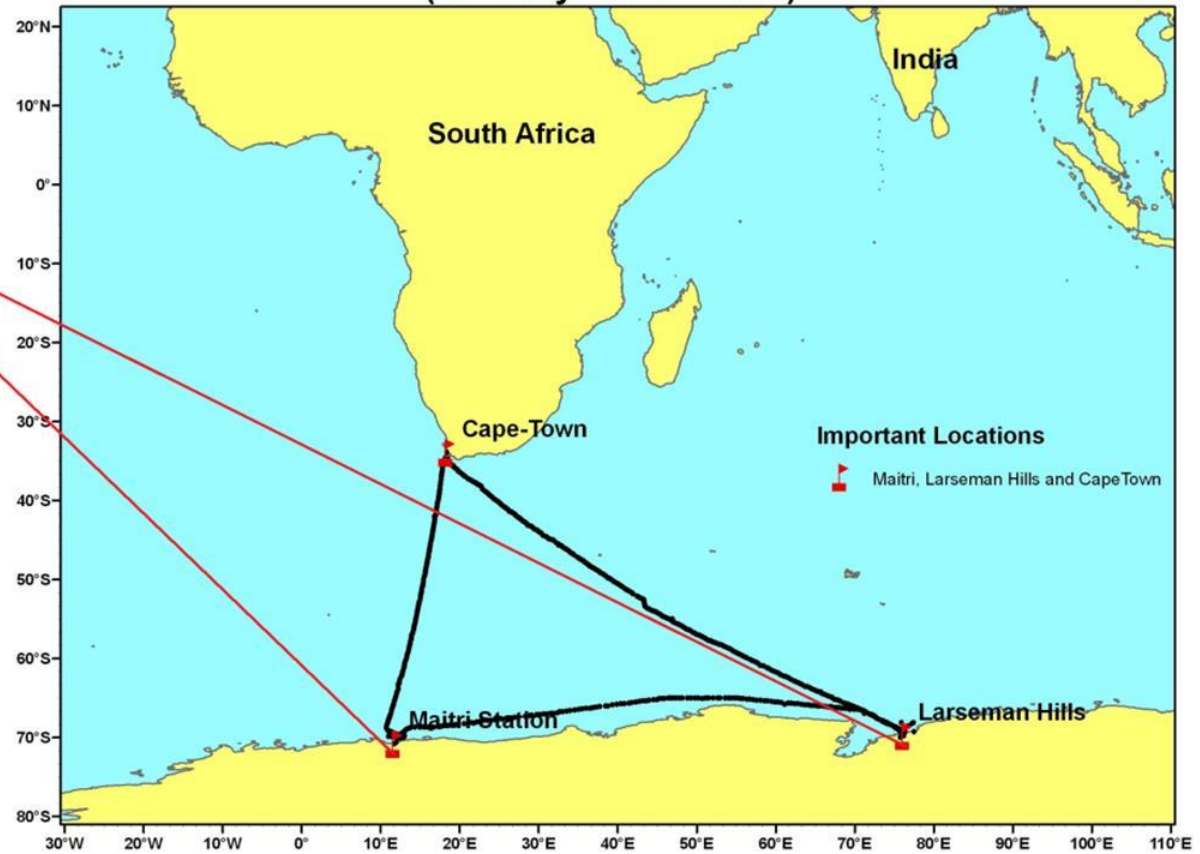
Time (hour)

Diurnal variation of the mixing ratio of surface ozone at Panditrama Lumbini International Vipasana Meditation Centre, Parsahawa, Bhairahawa and Tilaurokot in the Lumbini Protected Zone, Nepal

MAP OF ANTARCTIC REGION

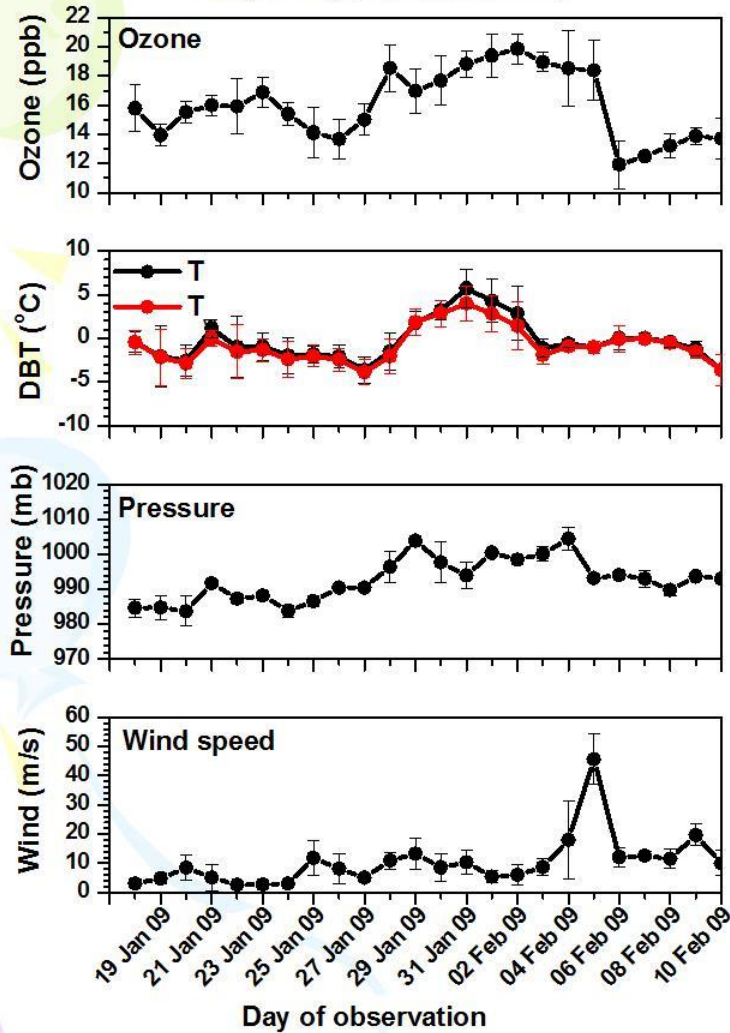


Cruise track and location of the sampling stations during 28th InSEA (January-March 2009)

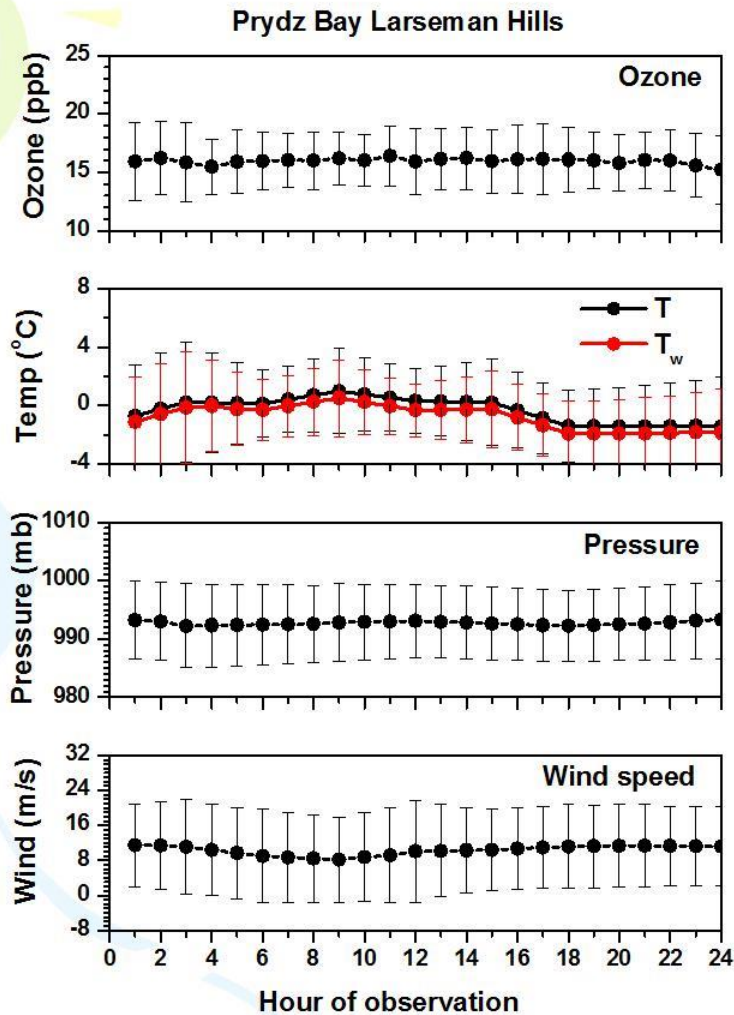


Cruise track and location of sampling stations at Antarctica during 28th Indian Scientific Expedition to Antarctica (ISEA) (January-March 2009)

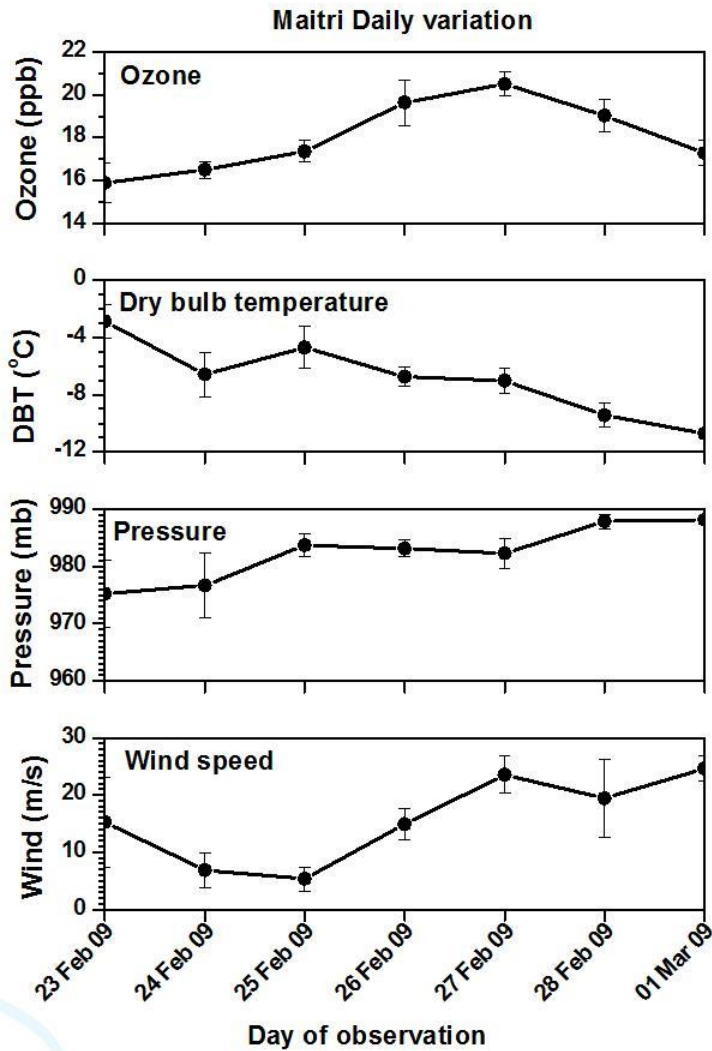
Prydz Bay (Larseman Hills)



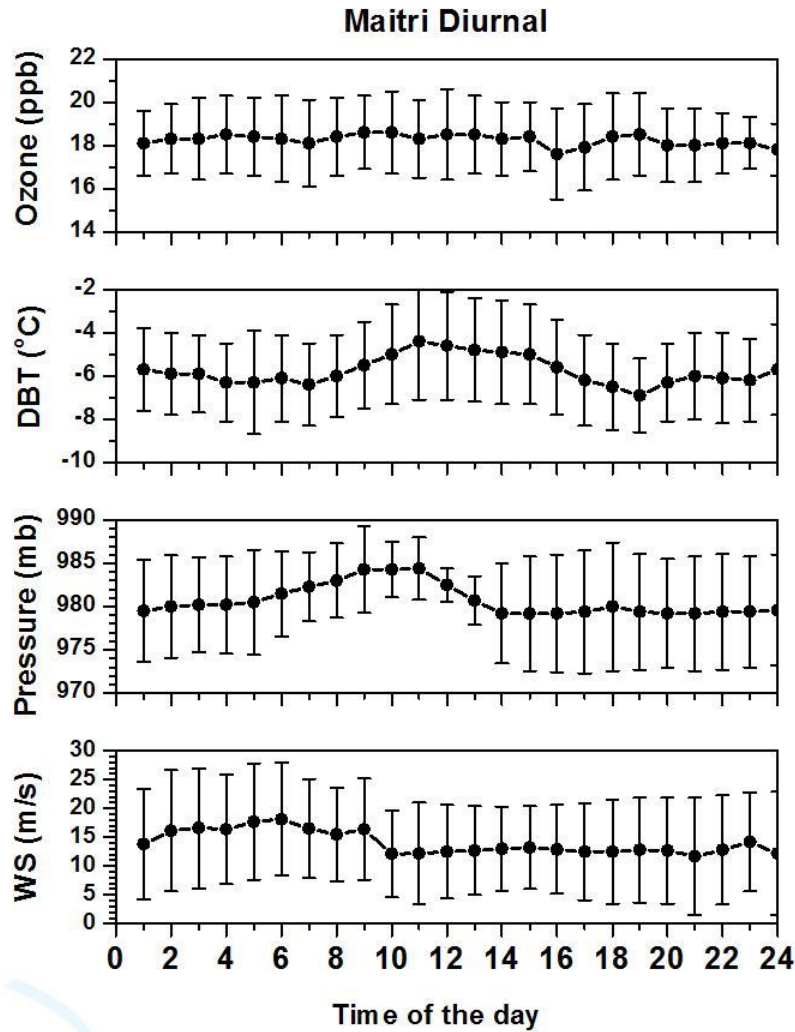
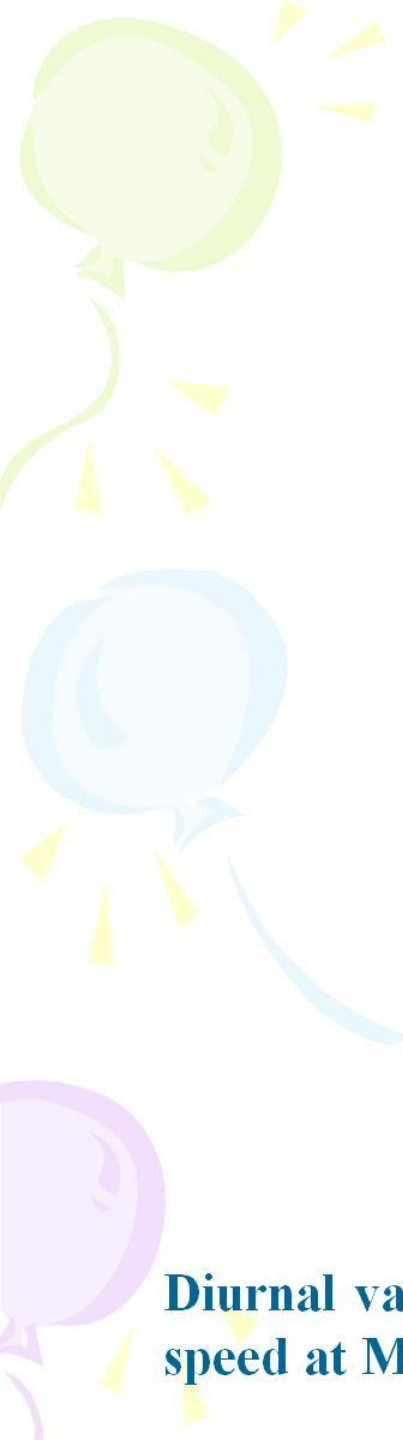
Variation of daily average ozone concentration, T, T_w, P and WS at Prydz Bay (Larsemann Hills), Antarctica, during 18 Jan - 10 Feb 2009



Diurnal variation of ozone concentration, T, T_w, P and WS at Prydz Bay (Larseman Hills), Antarctica, during 18 Jan-10 Feb 2009



Variation of daily average ozone concentration, T , T_w , P and WS at Maitri, Antarctica, during 23 Feb - 01 Mar 2009



Diurnal variation of ozone concentration T , T_w , Pressure and wind speed at Maitri, Antarctica, during 23 February -01 March 2009

A decorative graphic on the left side of the slide features three balloons in shades of green, light blue, and purple. Each balloon is attached to a streamer and has several small yellow triangular shapes around it, resembling confetti or streamer ends.

Thank you