

*А.П.Филиппенко, С.П.Смышляев, П.А.Блаkitная, А.Р.Курганский,  
С.В.Мостаманди*

**МОДЕЛИРОВАНИЕ СУТОЧНОГО ХОДА ХИМИЧЕСКИХ ГАЗОВЫХ  
СОСТАВЛЯЮЩИХ АТМОСФЕРЫ В ЗОНАХ ИНТЕНСИВНЫХ ВЫБРОСОВ  
ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ**

*A.P. Filippenko, S.P. Smyshlyaev, P.A. Blakitnaya, A.R. Kurgansky, S.V. Mostamandi*

**MODELING OF CHEMICAL COMPOSITION DIURNAL VARIATIONS IN THE  
REGIONS WITH INTENSE POLLUTANT EMISSIONS**

*Боксовая фотохимическая модель приземного слоя атмосферы используется для исследования суточной изменчивости химически активных атмосферных газов в загрязненных и фоновых районах. Исследуется зависимость концентраций приземных газов и их суточного хода от температуры атмосферы и интенсивности поверхностных выбросов в зонах с интенсивными токсичными загрязнениями. Результаты расчетов показывают, что при уменьшении температуры содержание приземного озона увеличивается в загрязненных зонах, а в фоновых районах практически не меняется.*

*Ключевые слова: токсичные газы, атмосфера, атмосферные химические реакции, суточный ход*

*Box photochemical model of the atmospheric boundary layer is used to study diurnal variability of the chemically active atmospheric gases both in the regions with intensive pollution emissions and background conditions. Temperature variability impact on the alues and diurnal variability of the chemical gases is studied for during winter and summer season. Model results demonstrate that low temperature conditions cause ozone enhanced concentrations both for winter and summer seasons in the regions with intensive pollutant emissions and almost negligible effect for background regions.*

*Key words: toxic gases, atmosphere, atmospheric chemical reactions, diurnal cycle*

В последнее время в мире отмечается тенденция увеличения выбросов химически активных газов в атмосферу, особенно в зонах с интенсивными источниками токсичных загрязнений [1]. При этом увеличивается как качественный состав, т.е. количество выбрасываемых в атмосферу газов, так и интенсивность их выбросов [2]. В таких условиях экологически важным становится не только химический состав выбрасываемых в приземный слой атмосферы газов в зонах с интенсивными источниками токсичных загрязнений, но и их способность к химической трансформации в зонах выбросов и подверженности к трансграничному переносу, т.е. их перемещения атмосферными потоками в другие регионы, не содержащие источников токсичных загрязнений [3].

Для репрезентативной оценки способности токсичных газов к локальной трансформации и трансграничному переносу необходимо создавать химико-динамические модели [4], ориентированные на зоны с интенсивными источниками токсичных загрязнений. В подобных зонах химический состав выбрасываемых в приземный слой атмосферы газов существенно отличается от химического состава газов в фоновых рай-

онах, не содержащих источников токсичных выбросов [5]. В результате этого химические реакции в приземном слое атмосферы в зонах с интенсивными источниками токсичных загрязнений протекают по другому, по сравнению с фоновыми районами, на которые ориентированы существующие модели химического состава атмосферы [6].

Для исследования влияния токсичных выбросов в атмосферу загрязненных районов на состав атмосферы, погоду и климат в глобальном масштабе проводились численные модельные эксперименты, в которых сначала не учитывалось влияние токсичных выбросов, т.е. рассматривались только фоновые потоки химически активных газов, а затем добавлялась маска зон с дополнительными потоками газов в атмосферу. Кроме того, были проведены эксперименты регионального масштаба для мегаполиса Санкт-Петербург с отдельными выбросами окислов азота, угарного газа и углеводородов, для того, чтобы оценить относительную роль каждого из этих газов в формировании региональной изменчивости состава и структуры атмосферы.

Эксперименты проводились с использованием боксовой химической модели [7] для регионов, находящихся под влиянием интенсивных токсичных выбросов. Методика экспериментов заключалась в изменении граничных условий для загрязненных регионов по сравнению с фоновыми сельскими районами, а также вариациях температуры в зимний и летний периоды.

Условия загрязненных регионов задавались в качестве увеличения выбросов газов, имеющих повышенные выбросы в подобных районах. В таблице 1 представлены начальные условия модели в соотношении с фоновыми концентрациями на основании данных наземных измерений экспериментов TROICA [8].

В результате были получены тенденции изменения содержания озона, окислов азота, гидроксильного радикала и угарного газа в тропосфере в течение суток.

На рисунке 1 прослеживается ярко выраженный суточный ход озона в летний период (а) и зимний период (б).

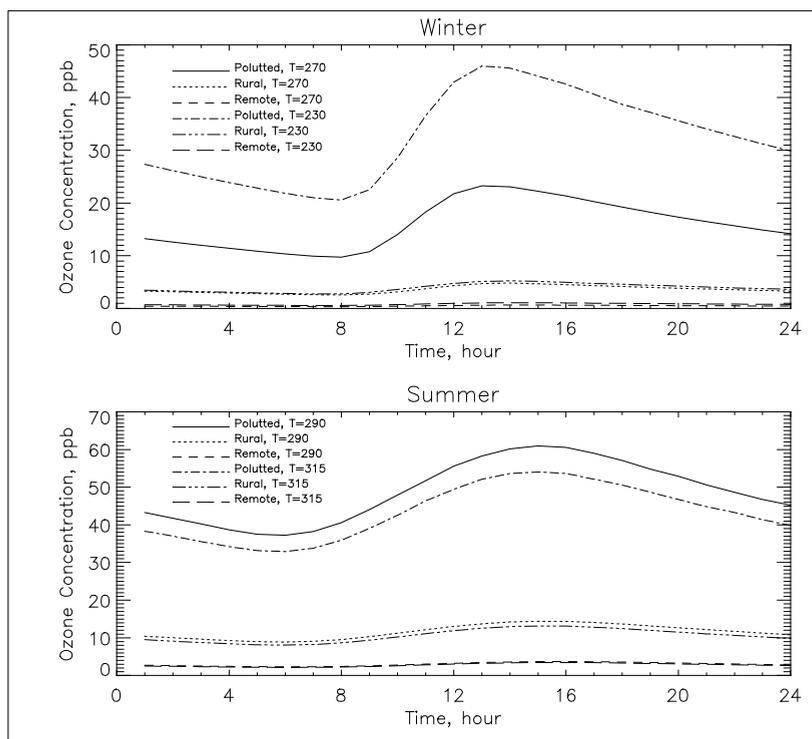
Таблица 1

Соотношение начальных условий для нижних слоев загрязненных зон и сельских районов в боксовой модели

Газ	Загрязненные концентрации (ppb)	Концентрации сельских районов (ppb)
CO	4000	1250
CH <sub>4</sub>	2400	160
SO <sub>2</sub>	20	0.25
O <sub>3</sub>	80	65
NO <sub>x</sub>	100	0.2
NO	900	0.008
NO <sub>2</sub>	800	0.045
NO <sub>3</sub>	0.4	0.00009
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	15	0.002
HNO <sub>3</sub>	50	0.17
ПАН	50	5

Причем, с увеличением температуры в загрязненных районах суточный ход становится более резким с понижением концентрации озона в дневное время. При повышении фоновых концентраций озона при неизменно высокой температуре, рассмотренной как экстремальный случай, не наблюдается значительного изменения концентрации. Однако, в случае сельской местности содержание озона меняется крайне незначительно, без видимого суточного хода, и не зависит от повышения или понижения температуры.

(а)



(б)

Рис. 1 – Изменение содержания тропосферного озона в условиях мегаполисов и вне городов в летний и зимний периоды

В зимний период наблюдается суточный ход с медленным ростом содержания озона в условиях мегаполиса при стандартных температурах, однако, при сильном понижении температуры наблюдается уменьшение содержания озона. В сельской местности, напротив, наблюдается медленный рост концентрации с незначительным повышением при падении температуры до  $-25\text{ C}$ .

Таким образом, можно сделать вывод, что вариации температуры незначительно влияют на изменение концентрации озона в региональном масштабе, в отличие от повышенных концентраций городских выбросов, которые напрямую воздействуют на ход химических реакций в условиях промышленного города.

Данный эффект также хорошо прослеживается на примере окиси азота. В летний период (см. рисунок 2 – а) концентрация в городе в среднем составляет  $10^{13}$  молекул/см<sup>3</sup>, тогда как в сельской местности падает до  $10^{10}$  молекул/см<sup>3</sup> в ночные часы, с медленным понижением в течение 3 суток.

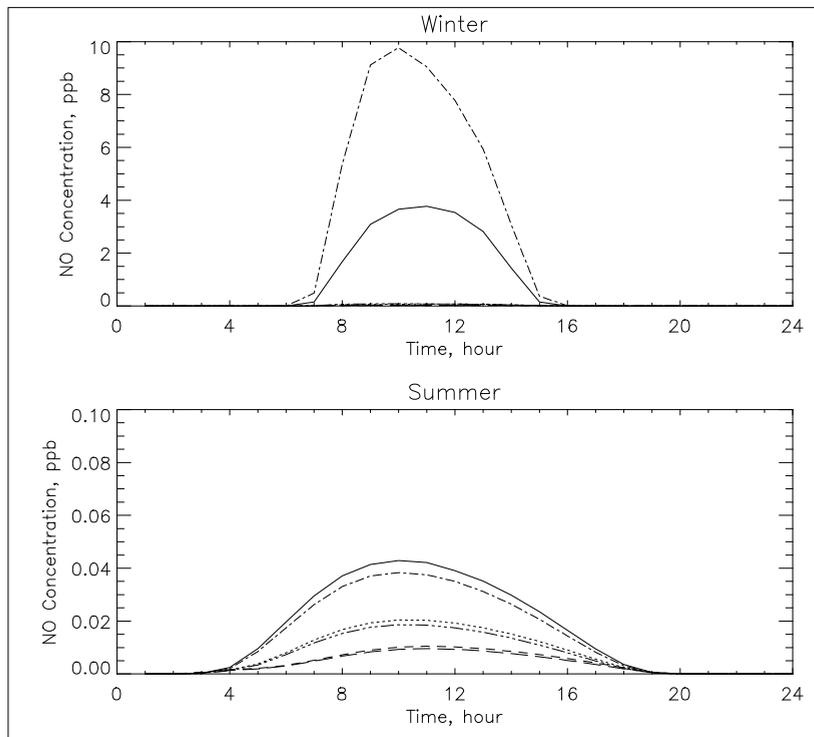


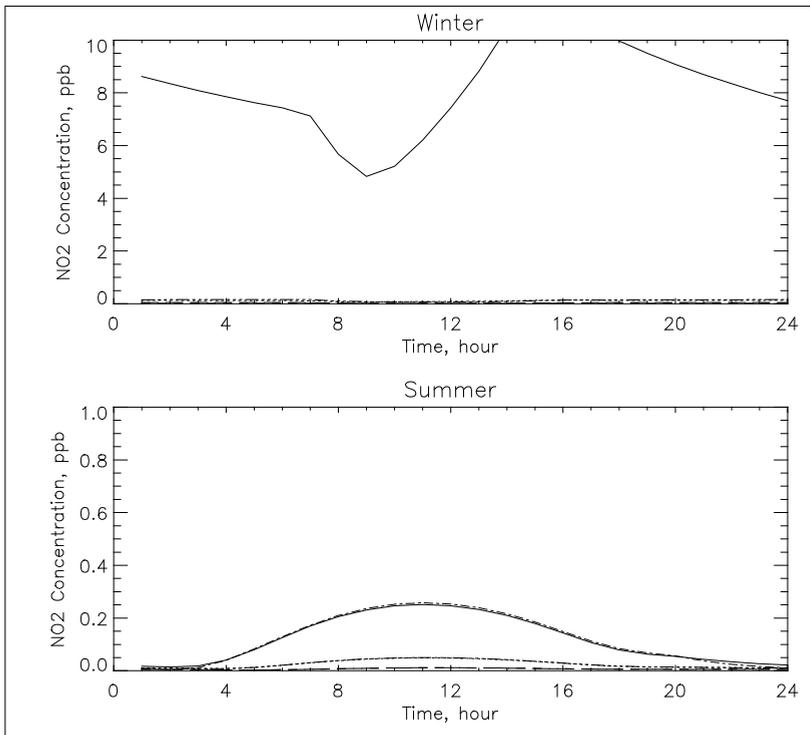
Рис. 2 – Изменение содержания оксида азота в условиях мегаполисов и вне городов в летний и зимний периоды

В зимнее время (см. рис. 2 – б) суточный ход концентрации окиси азота в мегаполисах повторяет суточный ход в сельских районах с различием концентраций на 5 порядков.

На рис. 3 (а) представлено изменение концентрации оксида азота в мегаполисе, где происходит медленное накопление газа летом и понижение концентрации при экстремальных значениях температур до  $10^{12}$  молекул/см<sup>3</sup>. В сельских районах происходит понижение концентрации, особенно при условии высоких значениях температуры. Похожая ситуация наблюдается в зимнее время, однако значения концентраций выше и понижение концентрации в сельских районах менее резкое, чем летом.

Безусловно, антропогенная активность влияет на выбросы окислов азота, но изучать данное влияние целесообразно в региональном масштабе, т.к. время жизни NO довольно мало.

(a)



(б)

Рис. 3 – Изменение содержания оксида азота (II) в условиях мегаполисов и вне городов в летний и зимний периоды

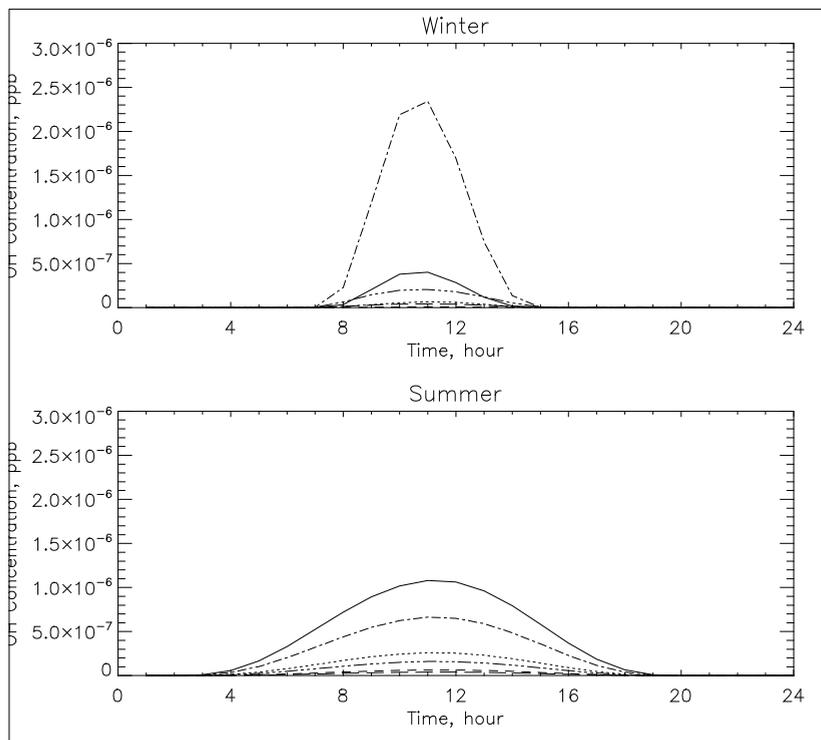
Содержание гидроксильного радикала OH определяет окислительную способность всей тропосферы. На рис. 4 (а) представлено содержание OH в тропосфере города и в сельских районах летом.

В загрязненных регионах, таких как промышленные города, фоновые концентрации примесей в пограничном слое атмосферы выше по сравнению с сельскими районами, следовательно, времена жизни газов сокращаются ввиду повышенной химической активности.

В зимний период года время жизни газов увеличивается как следствие понижения температуры, что препятствует активным фотохимическим процессам, увеличивается интенсивность выбросов аэрозолей и продуктов сгорания, а пограничный слой атмосферы городов, а также увеличиваются антропогенные потоки тепла ввиду усиленного отопления зданий. Все это приводит к увеличению устойчивости пограничного слоя и накоплению газов.

Так как угарный газ является источником его концентрация не зависит от сезона года при неизменных показателях выбросов с поверхности.

(a)



(б)

Рис. 4 – Изменение содержания гидроксильного радикала в условиях мегаполисов и вне городов в летний (а) и зимний (б) периоды

Также, было проведено несколько экспериментов при концентрациях угарного газа и оксида серы, превышающих ПДК в воздухе. При этом, наблюдался сильный рост содержания озона в атмосфере города. Таким образом, в присутствии азотных радикалов имеющие токсичные свойства метан и угарный газ существенно ухудшают токсикологическую обстановку в атмосфере за счет продукции значительного количества молекул озона.

Эксперименты показали:

- а) токсичными по своим свойствам газами поверхностного происхождения являются угарный газ, метан, углеводороды неметановой группы (этаны, бутаны, ацетоны и др.) пары кислот (соляной, серной, фторовой и др.) сернистые газы (сероводород, двуокись серы) и окислы азота;
- б) формирование токсичного у земной поверхности озона происходит при участии углеводородов и окислов азота, при этом при окислении одной молекулы углеводорода может образовываться до пяти молекул озона;
- в) Разрушение токсичных газов может происходить в результате реакций с окислами азота и водорода, при этом помимо непосредственного разрушения токсичных газов может происходить и прерывание цепочек образования токсичного озона.

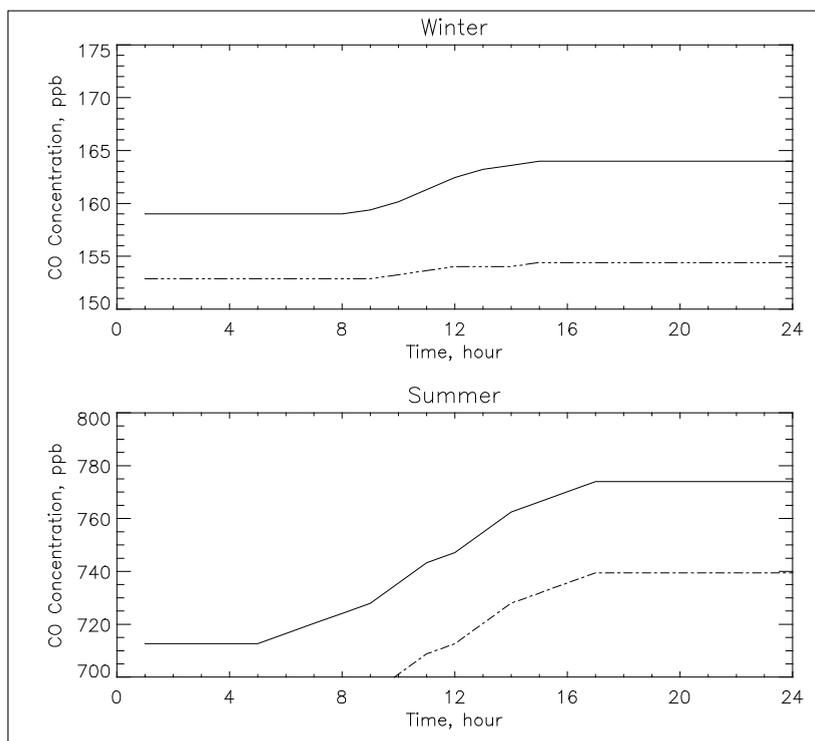


Рис. 5 – Изменение содержания угарного газа в условиях мегаполисов и вне городов

### **Заключение**

Боксовая фотохимическая модель приземного слоя атмосферы используется для исследования суточной изменчивости химически активных атмосферных газов в загрязненных и фоновых районах. Исследуется зависимость концентраций приземных газов и их суточного хода от температуры атмосферы и интенсивности поверхностных выбросов в зонах с интенсивными токсичными загрязнениями. Результаты расчетов показывают, что при уменьшении температуры содержание приземного озона увеличивается в загрязненных зонах, а в фоновых районах практически не меняется.

Проведенные исследования позволили изучить механизмы, взаимосвязей химических процессов, химические режимы в атмосфере, выявить закономерности обратных связей температурного режима атмосферы в приземном слое атмосферы загрязненных зон на основе методов математического моделирования с учетом специфики климатических, ландшафтных и других условий исследуемого региона.

Реализация данного подхода позволила осуществить комплексный анализ состояния атмосферы загрязненных регионов, включая контроль за текущим состоянием качества воздуха в конкретных регионах и в конкретные сезоны года. Также

была протестирована методология химического прогноза погоды для мегаполисов РФ и методология использования в оперативной практике составления прогноза погоды, особенно в условиях аномальных температурных отклонений.

Исследования показали, что в региональном масштабе на химическую трансформацию влияет не столько температура, сколько выбросы с поверхности крупных городов и мегаполисов. Концентрации  $\text{NO}_x$  растут, либо неизменно высоки в городах, но понижаются в сельских регионах. Концентрации озона не меняются в сельских районах летом, растут зимой, в городах — понижаются впадением температуры, растут с повышением температуры летом.

При экстремальных значениях температур летом концентрации малых газов понижаются, сокращается время жизни, однако концентрации долгоживущих газов практически не меняются, ввиду продолжительного времени жизни. При экстремальных значениях температур зимой концентрация озона увеличивается,  $\text{NO}_x$  падает. В сельских районах значительно не меняется.

Работа выполнена в Российском государственном гидрометеорологическом университете в рамках участия в Федеральной Целевой Программе «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (ГК № П2190 от 09 ноября 2009 г.), мероприятие 1.3.1 по направлению «Геохимия».

### Литература

1. Электронная база данных SEDAC Центр социоэкономических данных // SEDAC [Электронный ресурс]. — Электронная база данных. / Университет Колумбии . — Нью-Йорк: Университет Колумбии, 2005. — <http://sedac.ciesin.columbia.edu/gpw/>.
2. Курбатова, А.С. Экология города [Текст]/ А.С. Курбатова, Башкин В.Н. — М.: Научный мир, 2004. — С 624.
3. Dvortsov V.L., Geller M.A., Yudin V.A., Smyshlyaev S.P. Paraneitization of the convective transport in a two-dimensional chemistry transport model and its validation with radon 222 and other tracer simulations // Journal of Geophysical Research. — 1998. — Т. 103, № D17. — С. 22047–22062.
4. Смышляев С.П., Галин В.Я., Володин Е.М. Модельное исследование межгодовой изменчивости содержания атмосферного озона в средних широтах // Известия Российской академии наук. Физика атмосферы и океана. — 2004. — Т. 40, № 2. — С. 211.
5. Гаврилова, Ю.В. Модельное исследование влияния крупных городов на региональные аспекты погоды / Ю.В. Гаврилова, С.П. Смышляев, А.Г. Махура // Ученые записки РГГМУ. Научно-теоретический журнал. — 2010. — № 15. — С. 107 – 112.
6. Brasseur G. Atmospheric Chemistry and Global Change / G Brasseur, J. Orlando, G. Tyndall, Oxford University Press, 1999.
7. Филиппенко А.П., Смышляев С.П., Блакитная П.А. Химические механизмы трансформации токсичных газов в атмосфере // Ученые записки РГГМУ — 2010. — № 15. — С. 41–53.
8. Panin, L.V. Estimation of Reliability of the Data on Pollutant Content Measured in the Atmospheric Surface Layer in the TROICA Experiments / L.V. Panin, N.F. Elansky, I.B. Belikov, I.G. Granberg, A.V. Andronova, Yu.I. Obvintsev, V.M. Bogdanov, Grisenko, A.M., V.S. Mozgrin // Izvestiya, Atmospheric and Oceanic Physics. — 2001.- Vol. 37, Suppl. 1, — С. 375–396.
9. Смышляев, С.П. Моделирование влияния изменений спектральных потоков солнечной радиации, вызванных солнечной активностью, на содержание атмосферного озона / С.П. Смышляев, В.Я. Галин, П.А. Зименко, А.П. Кудрявцев // Метеорология и гидрология. — 2005. — № 8.— С. 25 – 37.