

Я.А. Гонцов, С.П. Смышляев, А.Р. Курганский, С.В. Мостаманди

МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В НИЖНЕЙ АТМОСФЕРЕ РЕГИОНОВ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Ya.A. Gontsov, S.P. Smyshlyayev, A.R. Kurgansky, S.V. Mostamandi

CHEMICAL PROCESSES MODELING IN THE LOW ATMOSPHERE OF THE RUSSIAN REGIONS

Боксовая фотохимическая модель используется для моделирования химических процессов в приземном слое атмосферы. На основании задания потоков азотных и углеводородных составляющих в атмосферу для разных регионов Российской Федерации проверяется влияние соотношения между потоками на формирование вторичных загрязнителей нижней атмосферы, таких как озон. По результатам расчетов оценивается значимость азотных и углеводородных химических составляющих для разных условий антропогенной нагрузки атмосферы.

Ключевые слова: химические реакции, антропогенные выбросы, азотные газы, углеводороды

A box photochemical model is used to model the chemical processes in the atmospheric boundary layer. Based on the specified surface fluxes of the nitrogen and hydrocarbon gases for the different regions of Russia the role of ratio between these fluxes is tested for the secondary gases like ozone formation. Significance of the nitrogen and hydrocarbons is discussed.

Key words: chemical reactions, anthropogenic emissions, nitrogen gases, hydrocarbons

Газовые выбросы в нижнюю атмосферу могут, с одной стороны, приводить к ухудшению экологической обстановки в местах выбросов за счет собственных токсичных свойств [1], с другой стороны, могут способствовать формированию вторичных токсичных загрязнителей, таких как, например, озон, который, несмотря на свою защитную роль в стратосфере [2], в нижней атмосфере опасен для биологических субъектов в силу своей сильной окислительной способности [3]. В этой связи полезно представлять, в какой степени соотношение между первичными выбросами химически активных примесей геосферы в нижнюю атмосферу способствует формированию вторичных загрязнителей и, в первую очередь, озона.

Для мониторинга химических процессов в геосфере регионов Российской Федерации в настоящей работе проводились модельные численные эксперименты, в которых рассматривалось влияние химических выбросов в результате химических процессов в почве - в атмосферу. Целью проводимого мониторинга было исследовать влияние соотношения между химически активными азотными составляющими и углеводородными составляющими. Для проведения мониторинга использовалась разработанная в Российском государственном гидрометеорологическом университе-

те модель химических процессов в геосфере Земли [4]. В качестве регионов исследования были выбраны: Москва, со значительными выбросами как углеводородов, так и азотных составляющих, С-Петербург со значительными выбросами азотных составляющих и меньшими выбросами углеводородов и Новосибирск, с существенными углеводородами и, относительно, малыми выбросами азотных составляющих [5].

На рис. 1 приведено расчетное изменение суммарных окислов азота в Москве на четвертые сутки моделирования для апреля при задании характерных для Москвы значений поверхностности потоков углеводородов и азотных составляющих.

Для Москвы характерны высокий уровень как азотных составляющих, так и углеводородов. В этих условиях первичные выбросы этих химически активных газов могут, с одной стороны привести к образованию вторичных химических загрязнителей, таких как озон.

Характерным являются очень высокие концентрации азотных составляющих, что связано, вероятно, с повышенными выбросами автотранспорта. В суточном ходе отмечается повышение к концу дня (82–86 часы) и уменьшение ночью, когда снижается выброс окислов азота автотранспортом. К концу ночи, опять, отмечается повышение содержания азотных составляющих, связанное, в этот раз, с процессами обмена между почвой и атмосферой и переходом азотных химических примесей из жидкой фазы в газообразную.

На рис. 2 приведено изменение двуокиси азота, которая среди азотных составляющих является важнейшей для формирования вторичных химических загрязнителей, таких как озон. Для двуокиси азота характерно уменьшение концентрации в дневные часы, связанное с ее диссоциацией под воздействием солнечных лучей. В ночное время происходит накопление двуокиси азота, т.к. главным стоком для нее является фотолиз. В процессе фотодиссоциации двуокиси азота происходит формирование атомарного кислорода, который рекомбинирует с молекулярным с формированием озона.

Таким образом, изменение концентрации озона, на первый взгляд, в точности должно следовать суточной изменчивости двуокиси азота и быть противоположной по фазам изменчивости. Однако, как показано на рис. 3, концентрация озона, с одной стороны, действительно имеет максимум в дневное время, однако, этот максимум сдвинут относительно минимума двуокиси азота. Кроме того, содержание озона резко падает в ночные часы.

На рис. 4 приведено изменение окиси азота, которая является, с одной стороны, основным продуктом антропогенных выбросов с поверхности, главным образом от автотранспорта, а с другой стороны, образуется в результате процессов фотолиза двуокиси азота. Как показывают результаты модельных экспериментов, окись азота меняется в противофазе с двуокисью азота и, примерно, в одной фазе с озоном. Однако максимум концентрации окиси азота наступает сразу после восхода и опережает максимум озона на 8–10 часов.

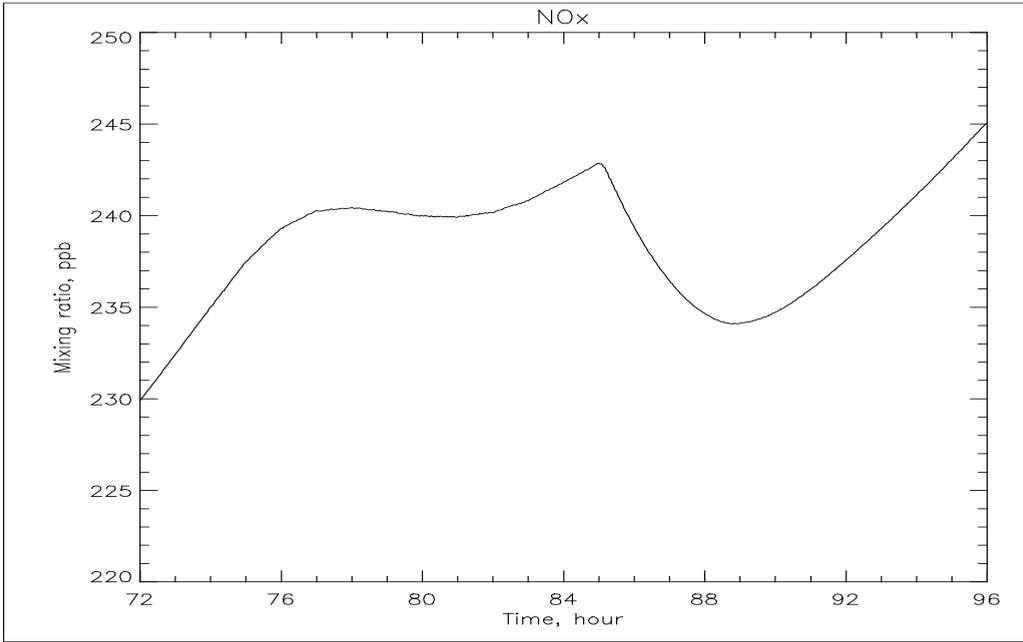


Рис. 1 – Суточное изменение концентрации азотных составляющих в апреле для Москвы

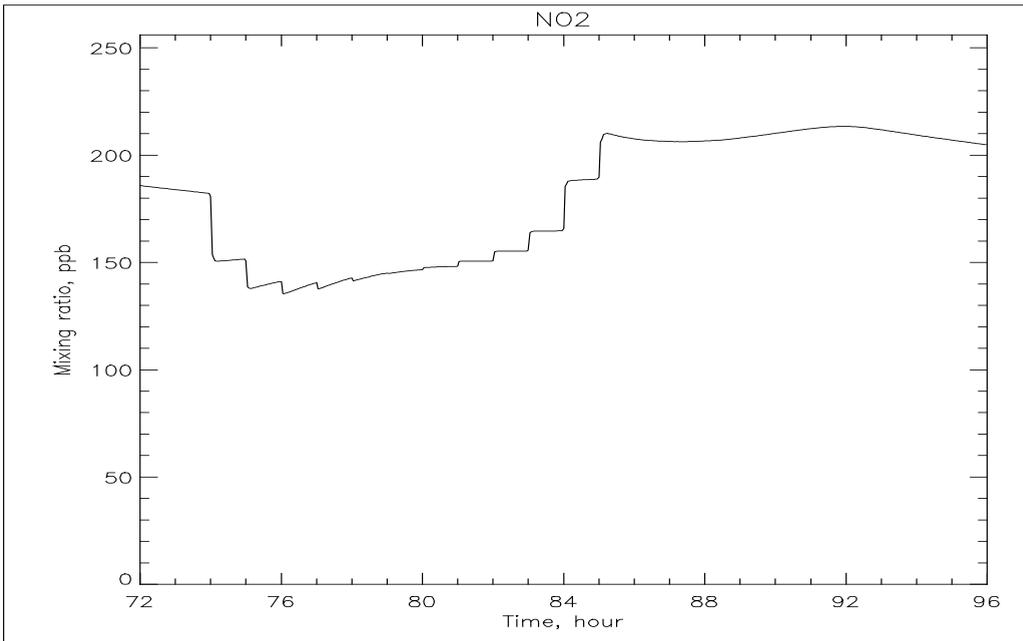


Рис. 2 – Суточное изменение концентрации двуокиси азота в среднем для Москвы

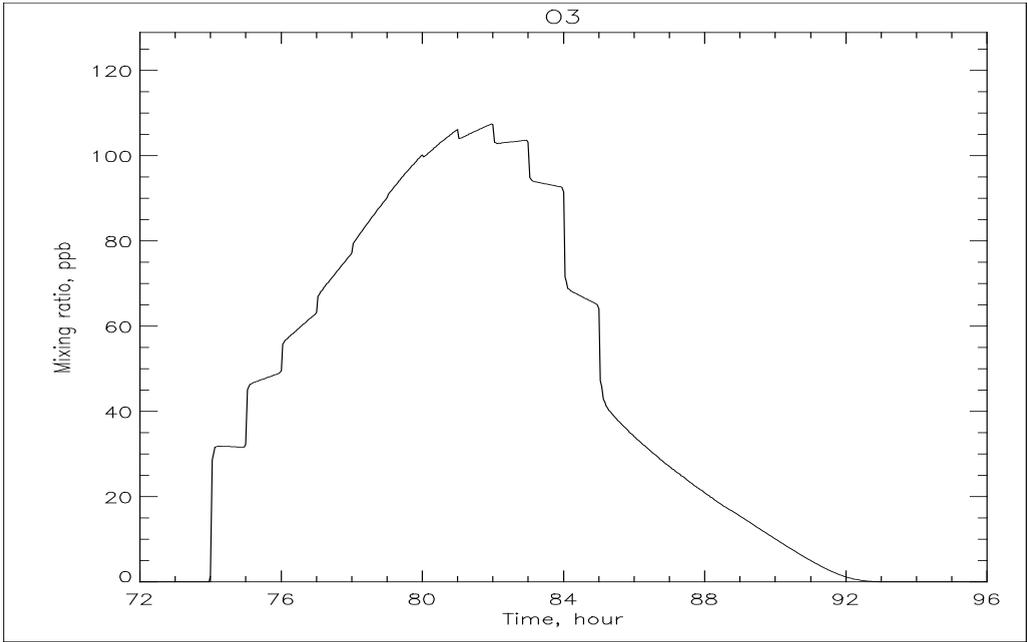


Рис. 3 – Суточное изменение концентрации озона в среднем для Москвы

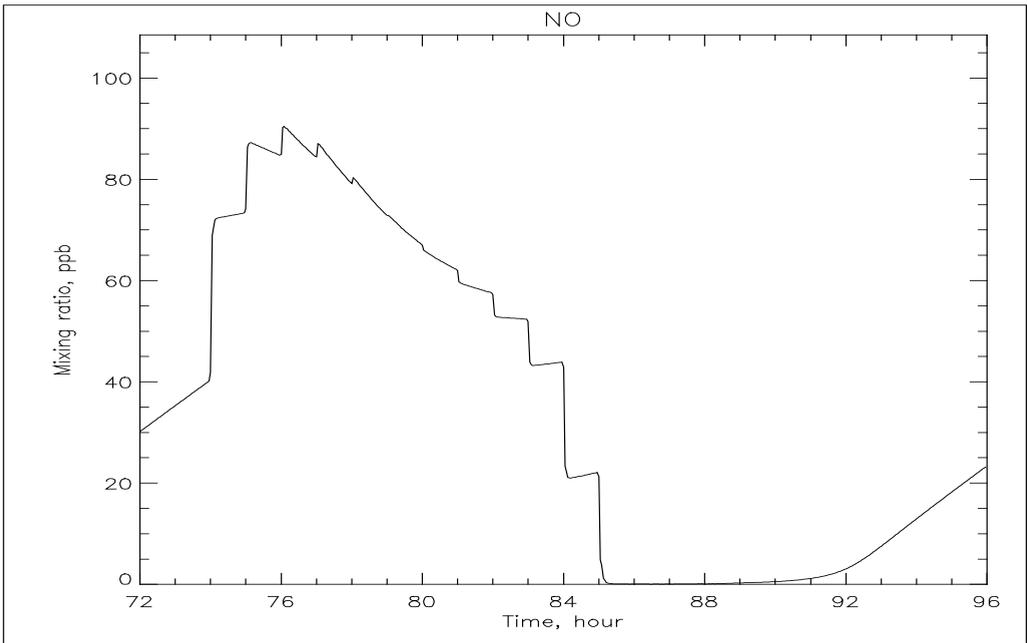


Рис. 4 – Суточное изменение концентрации окиси азота в среднем для Москвы

На рис. 5 приведено изменение концентрации паров азотной кислоты, которая, с одной стороны, является резервуаром для азотных и водородных химических составляющих в геосфере, т.к. образуется в результате химической реакции окиси азота с пергидроксидом, а с другой стороны, может менять свое агрегатное состояние и переходить из газовой в жидкую фазу, тем самым способствуя обмену химическими составляющими между разными частями геосферы.

Для С-Петербурга характерно относительно высокие значения выбросов азотных составляющих, которые, тем не менее, существенно ниже Московских значений и высокие значения выбросов углеводородов, которые сравнимы с Московскими, а иногда даже и превосходят их. Для этих условий были проведены модельные эксперименты по исследованию химических превращений в геосфере С-Петербурга.

Сравнение результатов моделирования для С-Петербурга и Москвы показывает качественные и количественные различия (сравнение с рис. 1). Абсолютные значения концентраций азотных составляющих для геосферы С-Петербурга примерно в 50 раз меньше, чем для Москвы. При этом суточная изменчивость также отличается качественным образом, с минимумом в светлое время и максимумом — в ночное время.

Изменение основного предвестника озона — двуокиси азота — в геосфере С-Петербурга (рис. 7), во-первых, по фазам следует изменчивости суммарных азотных составляющих (рис. 6), а во-вторых, сильно отличается от изменчивости двуокиси азота в геосфере Москвы (рис. 2). Этот результат показывает значимость уровня азотными загрязнениями для химии геосферы и важность особенностей обмена химическими составляющими между разными частями геосферы.

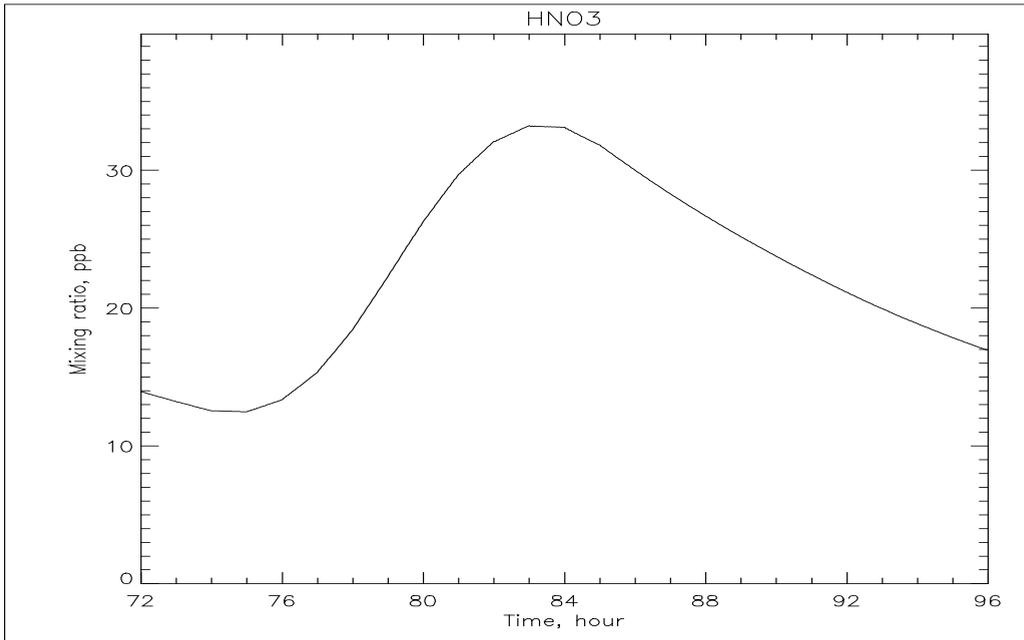


Рис. 5 — Суточное изменение концентрации паров азотной кислоты в среднем для Москвы

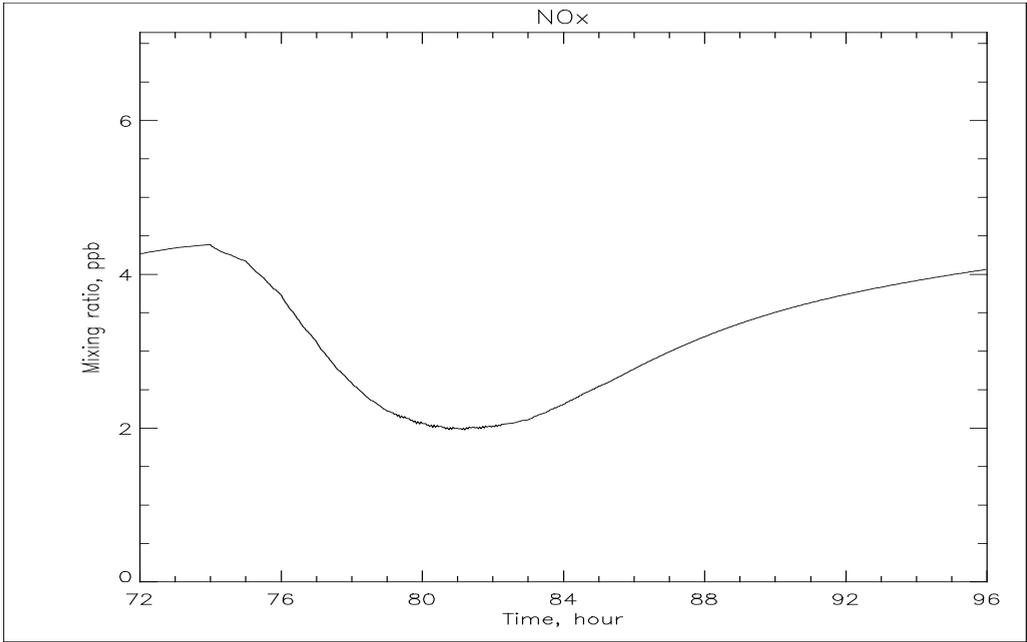


Рис. 6 – Суточное изменение концентрации азотных составляющих в геосфере С-Петербурга

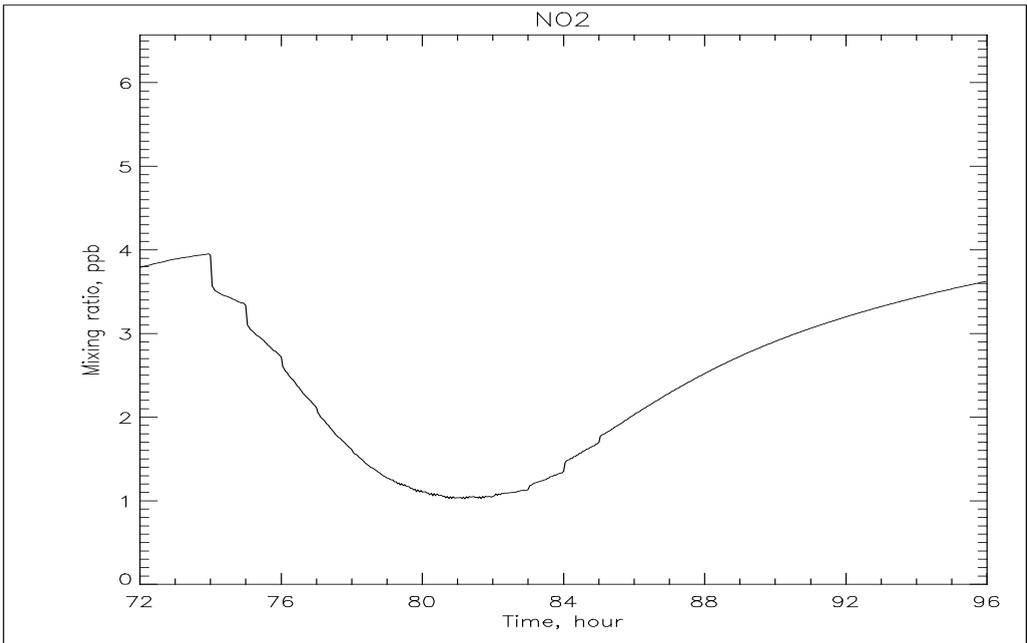


Рис. 7 – Суточное изменение концентрации двуокси азота в среднем для С-Петербурга

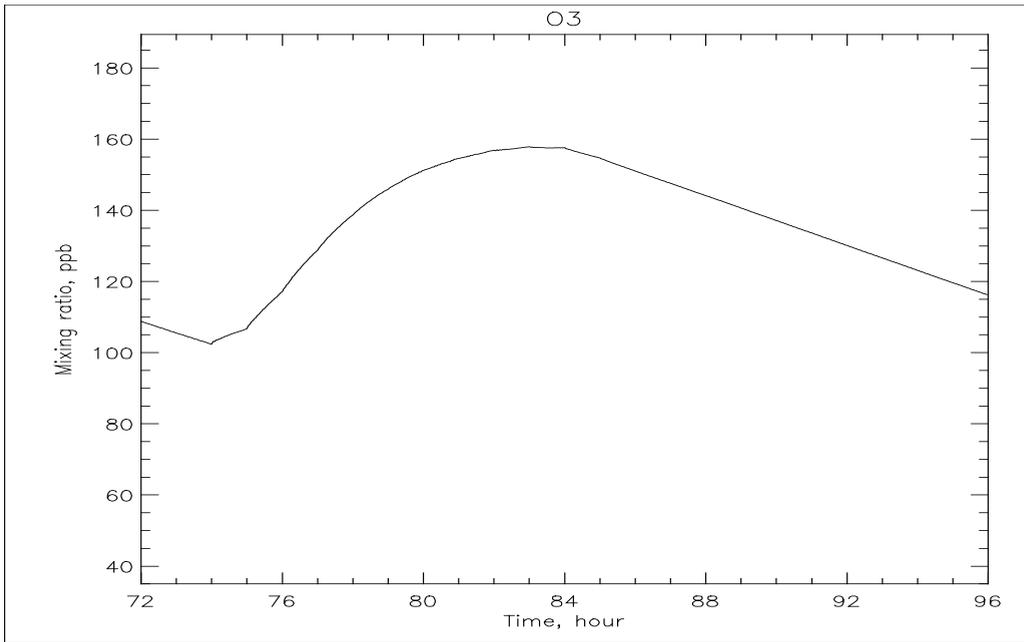


Рис. 8 – Суточное изменение концентрации озона для С-Петербурга

Изменение концентрации озона в геосфере С-Петербурга (рисунок 8) также отличается от изменчивости озона в Москве (рис. 3). При этом, если содержание азотных составляющих, в целом по С-Петербургу, существенно ниже по сравнению с Москвой, то содержание озона, наоборот, в условиях, характерных для химического состояния в геосфере С-Петербурга, выше, чем в Москве.

При этом максимальное значение концентрации озона в С-Петербурге (около 150 ppb) превышает максимальное значение для Москвы (около 110 ppb). Кроме того, максимум в С-Петербурге (почти сразу после полудня) достигается раньше чем в Москве (ближе к заходу Солнца). Наконец, в ночное время в С-Петербурге концентрации озона остаются достаточно высокими (около 100 ppb), в то время как в Москве ночью содержание озона уменьшается практически до нулевых значений.

В связи с тем, что продукция озона в геосфере критическим образом контролируется содержанием двуокси азота, а ее содержание в геосфере Москвы существенно больше, чем в геосфере С-Петербурга, продукция озона в С-Петербурге не может быть больше, чем в геосфере Москвы. С другой стороны, уменьшение содержания озона в Москве ночью практически до нуля не может определяться уменьшением продукции озона, т.к. в С-Петербурге также не производится озон в ночное время, а его концентрация остается высокой.

Таким образом, по результатам сравнения суточной изменчивости озона в геосфере Москвы и С-Петербурга можно сделать вывод о важной роли процессов разрушения озона. Это разрушение может быть как химическим в газовой фазе, т.е за счет разрушения озона в каталитических циклах с участием водородных и азотных

составляющих геосферы, так и за счет химического взаимодействия на границе разных частей геосферы, т.е. на границе атмосферы и почвы.

На рис. 9 приведено суточное изменение концентрации окиси азота, уровень которой может характеризовать разрушение озона в азотных каталитических циклах для химических условий геосферы С-Петербурга.

Результаты модельных расчетов показывают, что концентрация окиси азота не высока для существенного разрушения озона в геосфере С-Петербурга по сравнению с геосферой Москвы (рис. 4). Однако и в Москве концентрация окиси азота существенно уменьшается в вечернее и ночное время, когда происходит разрушение озона.

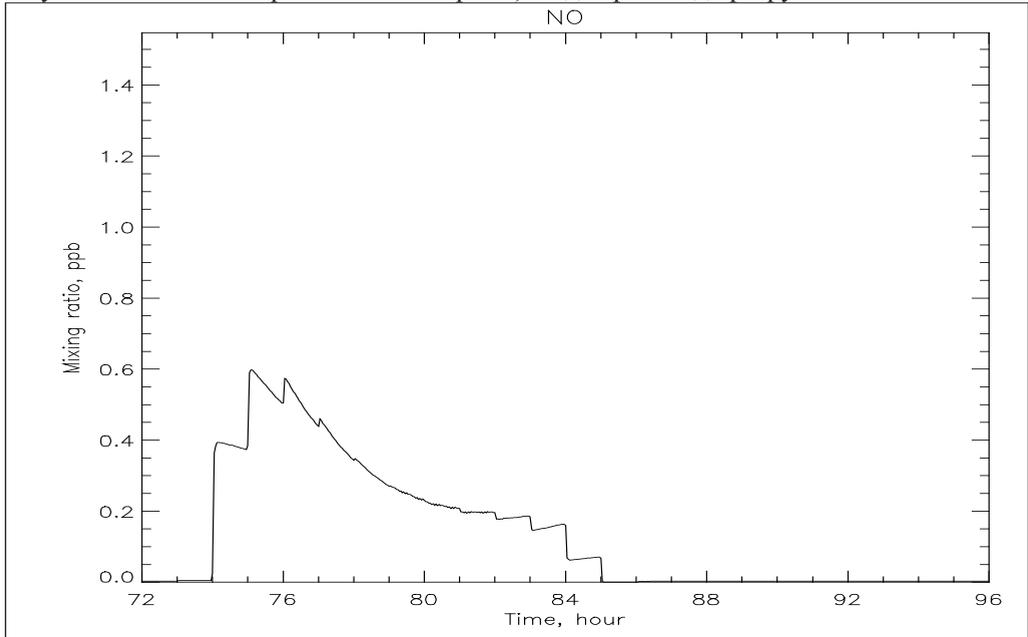


Рис. 9 – Суточное изменение концентрации окиси азота для С-Петербурга

Таким образом, можно предположить, что уменьшение концентрации озона в ночное время в Москве вряд ли связано с повышенным содержанием окислов азота и может определяться или разрушением в водородных каталитических циклах, или разрушением на поверхности.

На рис. 10 приведено изменение паров азотной кислоты в геосфере С-Петербурга. Сравнение со значениями для Москвы (рис. 5) показывает, что при сходном суточном ходе абсолютные значения концентрации HNO_3 для Москвы существенно выше, что может способствовать разрушению озона на поверхности атмосферного аэрозоля, образующегося при конденсации паров азотной кислоты.

Для Новосибирска характерны малые значения выбросов окислов азота и углеводородов. При таких значениях образование вторичных химических загрязнителей в геосфере, таких как озон, должно быть прямо пропорционально содержанию как углеводородов, так и окислов азота.

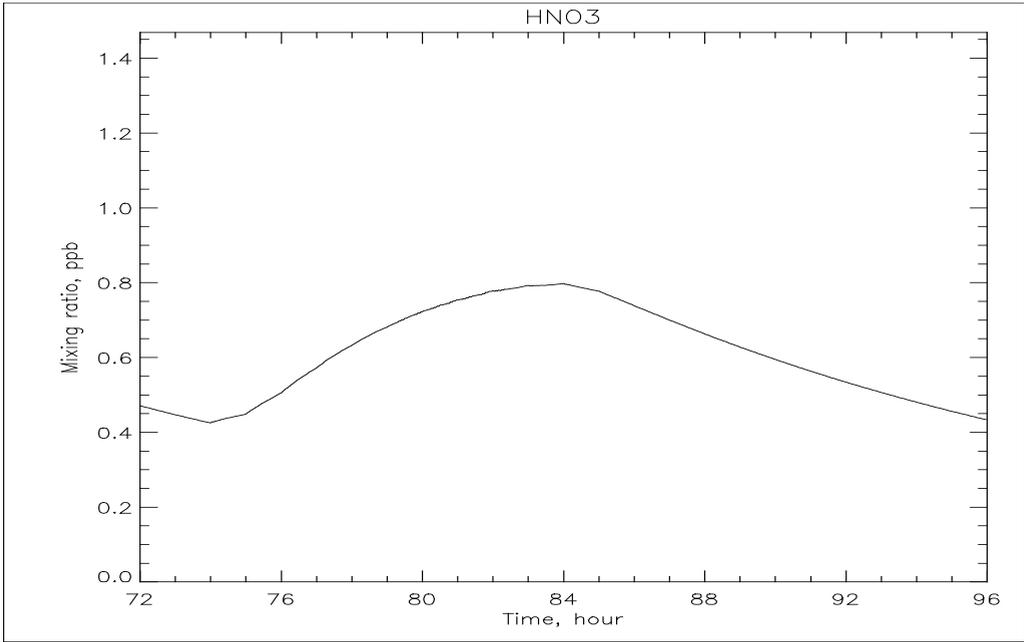


Рис. 10 – Суточное изменение концентрации паров азотной кислоты для С-Петербурга

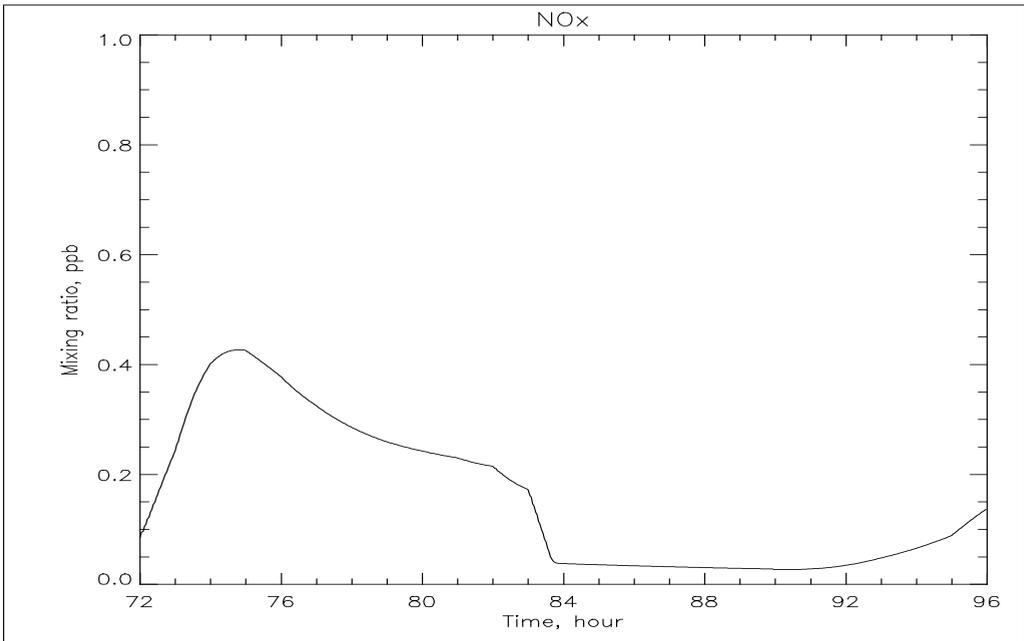


Рис. 11 – Суточное изменение концентрации азотных составляющих в геосфере Новосибирска

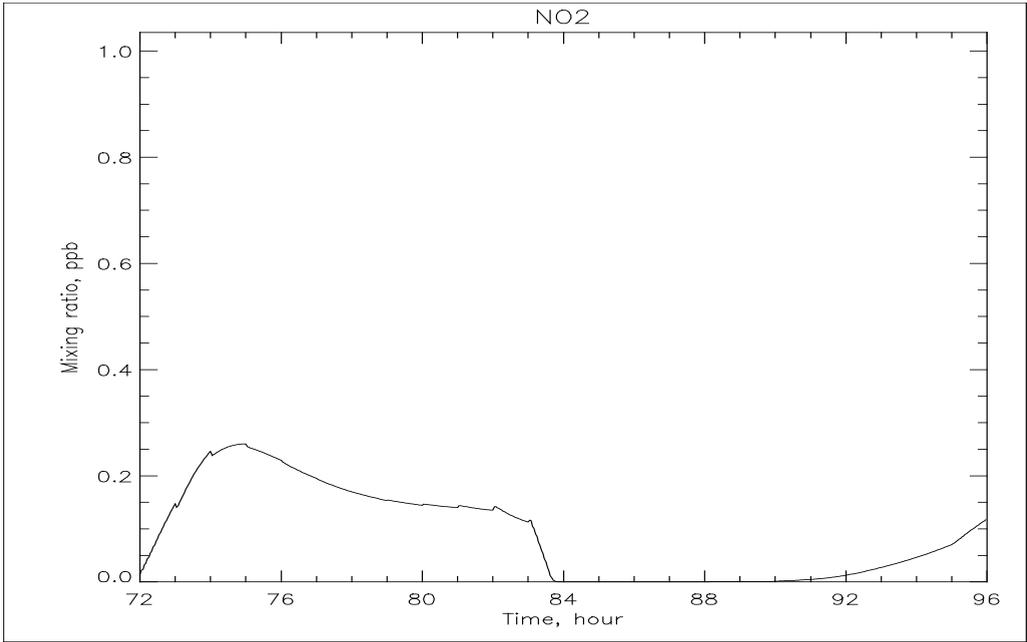


Рис. 12 – Суточное изменение концентрации двуокиси азота в геосфере Новосибирска

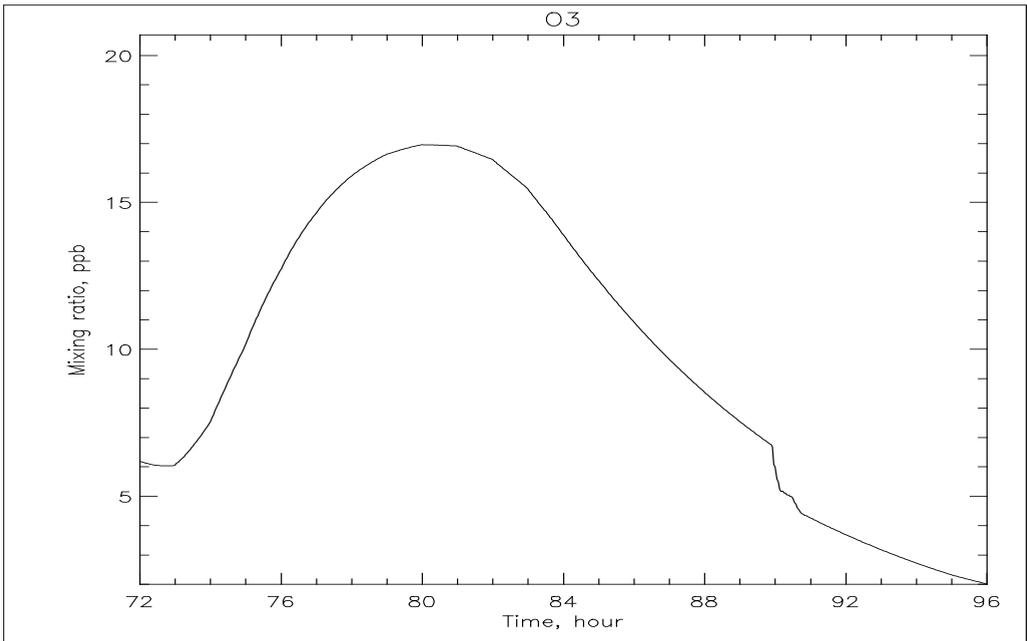


Рис. 13 – Суточное изменение концентрации озона в геосфере Новосибирска

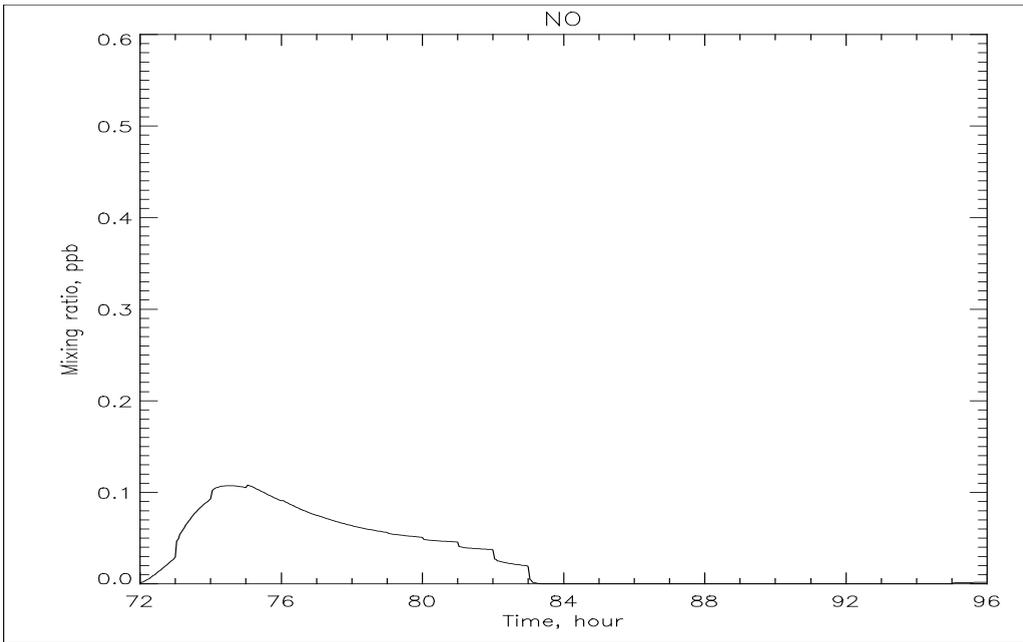


Рис. 14 – Суточное изменение концентрации окиси азота в геосфере Новосибирска

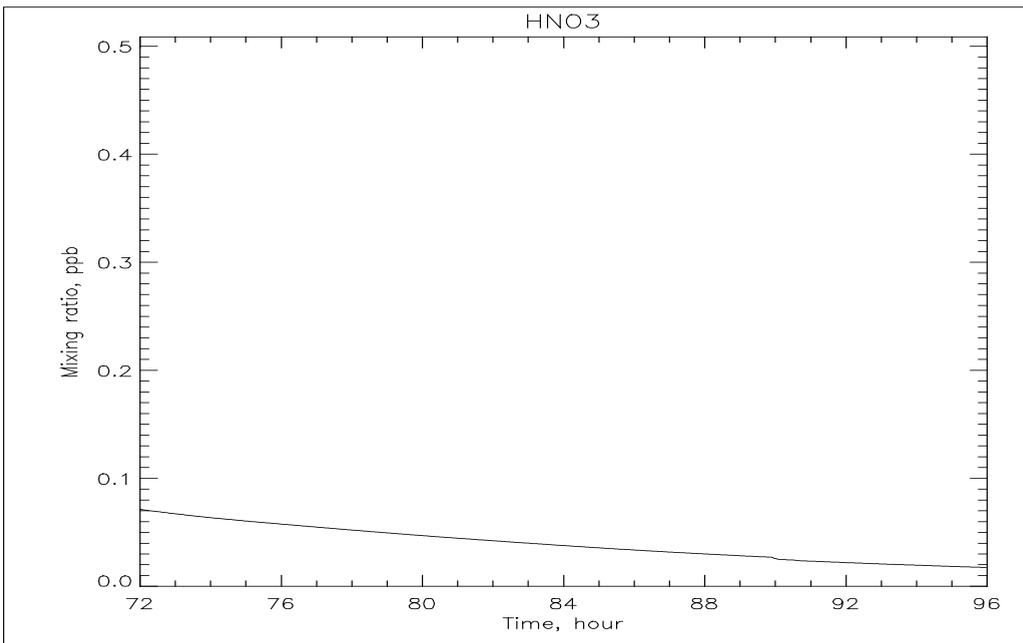


Рис. 15 – Суточное изменение концентрации паров азотной кислоты в геосфере Новосибирска

На рис. 11 показано суточное изменение содержания азотных составляющих для условий характерных для Новосибирского региона. Концентрация азотных составляющих по абсолютной величине не превышает 0.5 ррв, а в ночные часы уменьшается меньше 0.1 ррв. Уменьшение в ночные часы связано с фазовыми переходами азотных составляющих и химическим разрушением на поверхности.

Для двуокиси азота, являющейся предвестником озона, характерно также значительное изменение концентрации в течение суток с малыми абсолютными значениями (рис. 12).

Соответствующее изменение концентрации озона для условий Новосибирска приведено на рис. 13. Обращает внимание малое содержание озона, не превышающее 20 ррв, что является даже меньше среднестатистических значений 35 ррв. В суточном ходе отмечается повышение содержания в течение светлого времени и резкое падение после полудня. При этом, максимальные значения при малых уровнях загрязнения достигаются раньше чем при высоких (пример Москвы) и средних (условия С-Петербурга) уровнях загрязнения.

Изменение содержания окиси азота для региона Новосибирска (рис. 14). В дневное время в результате фотолиза двуокиси азота концентрация двуокиси азота растет, а в ночное время падает, т.к. нет атмосферного источника для ее формирования, а поверхностные потоки азотных составляющих в регионе исследования невелики.

Малые значения окислов азота в геосфере региона Новосибирска не позволяют окислам азота выступать в качестве эффективных разрушителей озона. Таким образом, разрушение озона в ночное время происходит в других каталитических циклах или при химическом взаимодействии с другими составляющими геосферы.

На рис. 15 приведено изменение содержания паров азотной кислоты, содержание которой может характеризовать подверженность газов геосферы к фазовым переходам. Следует заметить, что качественное изменение паров азотной кислоты для региона Новосибирска сильно отличается от загрязненных регионов (Москва и С-Петербург). Для региона Новосибирска HNO_3 плавно и монотонно уменьшается в течение суток в отличие от загрязненных регионов.

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 № П734 от 20 мая 2010 г.), мероприятие 1.2.1 по направлению «Геохимия».

Литература

1. Seinfeld, J.H. Atmospheric Chemistry and Physics / J.H. Seinfeld, S.N. Pandis // Wiley Interscience. 1998. P. 22-26.
2. Jacob, D.J. Introduction to Atmospheric Chemistry / D.J. Jacob // Princeton Univ. Press. 1999. P.23-24.
3. Андруз Дж., Бримблекумб П., Джикелз Т., Лисе П. Введение в химию окружающей среды. Пер с англ. М.: Мир, 1999.
4. Smyshlyaev S.P., Geller M.A., Yudin V.A. Sensitivity of model assessments of high-speed civil transport effects on stratospheric ozone resulting from uncertainties in the NO_x production from lightning // Journal of Geophysical Research. 1999. V.104. No. D21, P. 26401-26417.
5. Меньшиков В.В., Швыряев А.А. Опасные химические объекты и техногенный риск: Учебное пособие. М.: Изд-во Химия, фак. Моск. ун-та, 2003.