

УДК 551.510 : 541.13

© 1990 г.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ В ЗАДАЧАХ
ХИМИИ АТМОСФЕРЫ*Пененко В. В., Скубневская Г. И.*

Рассмотрены особенности математического моделирования химических процессов в атмосфере, их взаимосвязь с геофизическими процессами, классификация по пространственно-временным масштабам, чувствительность моделей. Проанализированы возможности моделирования фотохимического механизма превращений О-, Н-, N-, S- и С-содержащих соединений в фоновой атмосфере и в воздухе загрязненных районов, выбор условий параметризации в соответствии с целями задач и гидрометеорологического режима. Обобщен опыт практического использования моделей качества воздуха при определении стратегии контроля и природоохранных мер.

Библиография — 113 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1757
II. Особенности построения математических моделей для описания химических процессов в атмосфере	1758
III. Классификация моделей по пространственно-временным масштабам	1760
IV. Анализ чувствительности моделей	1770
V. Модели химических превращений примесей в каплях и облаках	1772
VI. Особенности математических моделей фотохимического образования аэрозолей	1772
VII. Использование математических моделей для контроля за качеством воздуха	1773
VIII. Заключение	1774

I. ВВЕДЕНИЕ

С нарушением естественного химического баланса в составе атмосферы связывают такие явления, как потепление климата, изменение озонового слоя, кислотные дожди, угнетение и гибель лесов, смоговые явления в загрязненных промышленных районах [1—5]. Появление значительных количеств токсикантов в атмосфере неизбежно сказывается на экосистеме в целом [6—9]. Адекватное описание химических процессов, протекающих в таком сложном реакторе, каким является атмосфера, возможно лишь с привлечением математических моделей, способных в сочетании с системами мониторинга отобразить все многообразие явлений и их взаимодействие и позволяющих оценить последствия химических возмущений естественного состава атмосферы разными источниками.

За последние годы достигнут значительный прогресс в фундаментальных исследованиях атмосферы [10—15] и, в частности, в моделировании процессов распространения и превращения естественных и антропогенных примесей в атмосфере [16—19]. Успехи химической кинетики в изучении механизмов химических реакций позволили описать циклы превращений химических веществ в естественных атмосферных условиях и в атмосфере загрязненных промышленных районов. Детализация процессов на уровне элементарного химического акта выявила важную роль атомов и короткоживущих свободных радикалов в процессах трансформации веществ [10, 11, 20, 21].

Совокупности частиц, играющих существенную роль в превращениях химических элементов, для удобства объединены в семейства О-, Н-, N-, S-, C-, Cl-, Br-, I-содержащих соединений [10—13]. В особую группу вы-

делены органические вещества, механизмы реакций которых особенно интенсивно исследуются в последнее время в связи с необходимостью понимания превращений примесей органических соединений, в воздухе на автомагистралях, над лесами, в условиях загрязненной атмосферы [11, 12, 14]. Экспериментальные данные по химической кинетике и фотохимии газофазных реакций в последнее время обобщаются группой экспертов в рамках Подкомитета ИЮПАК по газофазной кинетике, который периодически издает сборники кинетических и фотохимических данных, касающихся химии атмосферы [22, 23].

Количественное описание отдельных семейств реакций, приближенное к реальным условиям, осуществляется с помощью математических моделей разной степени сложности и детализации, в зависимости от целей исследований и их практических приложений [24—29]. Математические модели, базирующиеся на данных химического мониторинга с использованием высокочувствительных и быстродействующих методов анализа, позволяют подойти к решению вопросов о прогнозировании химического состава атмосферы как в глобальном, так и локальном масштабах.

В настоящем обзоре сконцентрировано внимание на математических моделях, используемых при рассмотрении фотохимических превращений в атмосфере. Это сделано по двум причинам. Во-первых, фотохимический механизм превращения веществ под действием солнечной радиации является наиболее общим для всех слоев атмосферы, он формирует химический состав атмосферы в целом и ее термический баланс [2, 10, 11, 13]. Во-вторых, математические модели для описания фотохимических превращений в атмосфере достаточно хорошо разработаны и многообразны, что позволяет показать возможности математического моделирования в решении научных и прикладных задач химии атмосферы.

II. ОСОБЕННОСТИ ПОСТРОЕНИЯ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В АТМОСФЕРЕ

Теоретическую основу математических моделей, описывающих геофизические и химические процессы в атмосфере, составляют законы сохранения энергии, момента количества движения, массы, которые вместе с основными законами термодинамики и химии описывают формирование атмосферных движений, и на их фоне перенос и трансформацию различных веществ. В математическом выражении это системы уравнений гидротермодинамики атмосферы (с учетом переноса и трансформации влаги) и система уравнений процессов переноса и превращения примесей, которые описывают как прямые так и обратные связи [17]. Сложность взаимосвязей геофизических и химических процессов в атмосфере, а также неполнота знаний в этой области приводят к неоднозначности в постановках задач и в выборе путей их решения. Многообразие подходов к построению математических моделей переноса и трансформации примесей в атмосфере и принципы их практического применения достаточно подробно отражены в трудах Международного симпозиума, состоявшегося в 1986 г. в Ленинграде [18].

Для выявления особенностей протекания физических и химических явлений в атмосфере обычно применяют разомкнутый вариант математических моделей, в которых элементы гидрометеорологического режима атмосферной циркуляции предполагаются известными и исследуется протекание химических реакций на фоне атмосферных движений. При этом выделяют три случая в зависимости от соотношения между характерными химическими и динамическими (t_x , t_d) масштабами времени. Если $t_x < t_d$ (например, для короткоживущих атомов и свободных радикалов), то химические реакции можно рассматривать независимо от атмосферной динамики. В случае же $t_x > t_d$ роль динамики велика (что имеет место, например, при рассмотрении таких примесей, как хлорфторметан, карбонилсульфид, гемииоксид азота и др.). Случай $t_x \sim t_d$ наиболее сложен, поэтому и интерпретация натуральных наблюдений мо-

жет быть далеко неоднозначна (например, для озона и оксидов азота). При этом, чтобы описать поведение (изменение концентрации) данной примеси и оценить время ее пребывания в атмосфере, как правило, требуется совместный анализ гидрометеорологических, физических и химических процессов.

Анализ пространственно-временных масштабов определяет постановку задач химии атмосферы, которые условно можно разделить на химию стратосферы, химию тропосферы и химию атмосферы промышленных районов.

В общую структуру моделей переноса и трансформации примесей в атмосфере входит система уравнений следующего вида:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \operatorname{div} c_i \mathbf{u} - \operatorname{div}_S \mu \operatorname{grad}_S c_i - \frac{\partial}{\partial z} \nu \frac{\partial c_i}{\partial z} + B_i(\mathbf{C}) = f_i, \quad (1)$$

где c_i — концентрация компонента с номером i в точке пространства \mathbf{x} в момент времени t , \mathbf{u} — вектор скоростей воздушных масс и примесей; μ , ν — коэффициенты турбулентного перемешивания примесей в горизонтальных (x , y) и вертикальном (z) направлениях; $\mathbf{C} = \{c_i (i = \overline{1, n})\}$ — вектор концентраций примесей, n — число примесей; $B(\mathbf{C}) = \{B_i(\mathbf{C}), (i = \overline{1, n})\}$ — оператор, описывающий процессы трансформации примесей; $f_i(\mathbf{x}, t)$ ($i = \overline{1, n}$) — источники примесей. Операторы дивергенции и градиента определяются обычным способом в выбранной системе координат. Индексом S отмечены операторы, действующие в горизонтальных направлениях.

Задача рассматривается в области $D = \{D \times [0, \bar{t}]\}$, где $[0, \bar{t}]$ — интервал изменения времени t ; D — область пространственных координат $\mathbf{x} = \{x_\alpha, \alpha = \overline{1, k}, k \leq 3\}$, k — размерность пространства.

В этом случае вектор скорости \mathbf{u} имеет представление $\mathbf{u} = \{u_\alpha, \alpha = \overline{1, k}, k \leq 3\}$, где u_α — компонент в направлении координаты x_α . В трехмерном случае обычно используются обозначения $\mathbf{x} = (x, y, z)$. Источники $f_i(\mathbf{x}, t)$ ($i = \overline{1, n}$) задаются как входные параметры моделей в виде функций пространственных координат и времени. При этом учитываются источники естественного и антропогенного происхождения.

Для полноты описания модели задаются начальные и граничные условия

$$\text{при } z = Z_S(x, y) \quad R_{1i}(\mathbf{C}) = f_{1i}(x, y, t), \quad (2)$$

$$\text{при } z = H \quad R_{2i}(\mathbf{C}) = f_{2i}(x, y, t), \quad (3)$$

$$i = \overline{1, n}$$

Здесь R_{1i} , R_{2i} — некоторые операторы, f_{1i} , f_{2i} — источники и стоки примесей на нижней ($z = Z_S(x, y)$) и верхней ($z = H$) границах области D . Операторы $R_{1i}(\mathbf{C})$ описывают взаимодействие примесей между собой и с поверхностью Земли, включая обменные процессы между воздухом, водой, почвой, растительным покровом и др., а операторы $R_{2i}(\mathbf{C})$ — поведение примесей на верхней границе воздушных масс. Описания операторов $B_i(\mathbf{C})$, $R_{1i}(\mathbf{C})$, $R_{2i}(\mathbf{C})$ задаются для каждой конкретной задачи.

По горизонтальным переменным для глобальной модели задаются условия периодичности всех функций на поверхности сферы, а для моделей на ограниченной территории — условия на поля концентраций на боковых границах.

В вертикальной скорости учитывается скорость гравитационного осаждения частиц примесей, которые тяжелее воздуха, или подъема частиц, которые легче воздуха на соответствующей высоте, за счет сил плавучести.

Первые четыре слагаемых в системе (1) составляют линейную часть модели, процессы переноса и турбулентного обмена для каждой субстанции реализуются независимо от других. Оператор $B(\mathbf{C})$ в общем случае нелинейный, он описывает скорости изменения концентраций $\mathbf{C} = \{C_i, i = \overline{1, n}\}$ за счет химических и фотохимических реакций. Так как

примеси многокомпонентны, то число компонент n является входным параметром модели. На практике значение n определяется моделью трансформации примесей или количеством веществ, участвующих в реакциях.

Гидрометеорологический режим воздушных масс, на фоне которых осуществляются процессы переноса и трансформации примесей, описывается полями компонент вектора скорости ветра u и коэффициентами турбулентного обмена $\mu(x, t)$ и $\nu(x, t)$. Кроме этого параметрически задаются поля температуры, плотности, давления и характеристик поля влажности, которые в общем случае необходимы для описания моделей трансформации примесей и расчета скоростей реакций. Параметры гидрометеорологического режима обычно предполагаются заданными. Естественно, такое разделение гидротермодинамических и химических процессов в модели весьма условно и может быть приемлемым на относительно малых интервалах времени и только для упрощения изложения общей структуры и содержания моделей переноса и трансформации примесей.

Дело в том, что в общей ситуации нельзя обойтись без обратных связей. Многие из примесей относятся к числу оптически активных субстанций и влияют на радиационные процессы в атмосфере, а некоторые влияют и на процессы трансформации влаги, выступая, например, в роли ядер конденсации. Все это приводит к изменениям термических и влажностных процессов в атмосфере и в конечном итоге к изменениям гидрометеорологического режима, т. е. полей скоростей и турбулентного обмена. Проблема состоит в оценке характерных масштабов времени реализации таких обратных связей и интенсивности изменений фоновых процессов, обусловленных эффектами обратных связей.

В результате модификаций постановки задачи (1)–(3) получаются различные типы моделей. Эти модификации определяются:

- способом задания параметров гидрометеорологического режима, моделей турбулентного обмена;
- способами описания граничных условий и источников, процессов взаимодействия примесей с подстилающей поверхностью;
- выбором пространственно-временной структуры области, т. е. размерности задачи и предположениями о характере зависимости исследуемых явлений от переменных x, y, z, t ;
- способом описания операторов трансформации примесей;
- пространственно-временными масштабами исследуемых явлений, способами дискретизации моделей и методов их реализации на ЭВМ;
- комбинациями перечисленных вариантов.

Существенным этапом в построении численных моделей является дискретизация исходных задач в дифференциальной постановке. В настоящее время используются различные способы дискретизации — конечно-разностные, конечно-элементные, спектральные, спектрально-разностные и их различные комбинации. Выбор конкретной схемы определяется соотношениями пространственно-временных масштабов учитываемых в модели процессов. При этом наряду с моделями со строго детерминированными постановками разрабатываются модели, основанные на методах статистического моделирования (методах Монте-Карло).

III. КЛАССИФИКАЦИЯ МОДЕЛЕЙ ПО ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННЫМ МАСШТАБАМ

По отношению ко времени модели могут быть стационарными и нестационарными, а по отношению к пространственным переменным — «точечными», одномерными, двумерными и трехмерными.

В точечных моделях отсутствует описание процессов переноса. Такие модели возникают при усреднении характеристик состава атмосферы в предположении пространственной однородности и учитываются только стационарные и нестационарные процессы трансформации примесей. Они удобны для трактовки лабораторных экспериментов, напри-

мер, в смоговых камерах [30—33]. В таких моделях детально исследуются химические процессы, включая все элементарные стадии. Интегрирование на малых интервалах времени используется для изучения кинетики превращений реагентов и продуктов. Сопоставление результатов такого моделирования с данными измерений иногда служит поводом для направленного поиска новых процессов, учет которых способствует согласованию результатов моделирования и экспериментов [34].

Одномерные модели обычно используются, когда изменения полей концентраций примесей в результате переноса и турбулентного обмена существенны главным образом в одном направлении, а по другим можно ограничиться предположениями об однородности. Это имеет место, например, при решении задач химии стратосферы при изучении вертикальных движений и задач пограничного слоя атмосферы над однородной поверхностью Земли [25, 35—43].

1. Фотохимические модели стратосферы

Химия стратосферы относительно проста и описывается в компактных моделях. Обычно фигурируют 20—30 химических частиц, 100—200 реакций, температура 200—300 К, давление 1—100 торр. Наиболее важным аспектом этих задач является фотохимия озона [21]. При этом следует учитывать четыре группы частиц [13]: 1) «нечетный» кислород O_3 , $O(^1D)$, $O(^3P)$, реакции которого базируются на классическом цикле Чепмена, 2) долгоживущие газы тропосферного или биосферного происхождения, таких как H_2O , O_2 , N_2 , CO , CH_4 , H_2 , CH_3Cl , CF_2Cl_2 , COS и др., 3) короткоживущие радикалы, например OH , HO_2 , Cl , участвующие в каталитических циклах разрушения озона (заметим, что их учет позволил снять ряд вопросов относительно баланса по озону [11]), 4) продукты реакций короткоживущих радикалов, такие как HNO_2 , HNO_3 , HO_2NO_2 , $ClONO_2$, H_2SO_4 , H_2O_2 . Наиболее важным критерием адекватности таких моделей является совпадение рассчитанных и измеренных профилей концентрации частиц, наиболее чувствительных к вариациям входных параметров моделей. В таких моделях исследуется либо суточный ход короткоживущих частиц, либо рассчитываются высотные профили концентраций молекул, осредненных на больших интервалах по времени t . В последние годы повышенный интерес к химии озона в стратосфере привел к поиску дополнительных химических процессов, которые могут иметь место в загрязненной стратосфере. Так, для объяснения наблюдающегося уменьшения количества озона в полярных областях [26] требуется привлечение гетерогенных реакций с участием озона.

Попытки дальнейшего понимания и прогнозирования изменений в содержании примесей в стратосфере под действием антропогенных возмущений сейчас в основном базируются на двумерных моделях, которые способны моделировать изменения концентраций в зависимости от двух пространственных переменных — высоты и широты, а также сезона и времени суток. Пространственно-временное разрешение и алгоритмические возможности таких моделей определяются быстродействием и объемами памяти используемых компьютеров.

Двумерные модели более реалистичны чем одномерные, но также описывают только отдельные черты исследуемых явлений. Поскольку в последние годы наблюдается заметный прогресс в методах измерения некоторых примесей в атмосфере и их динамике, то появляется возможность сопоставления рассчитанных и измеренных концентраций. Это дает импульс к переосмыслению представлений о роли некоторых реакций в атмосфере.

Трехмерные модели наиболее соответствуют условиям реальной атмосферы. Обычно они объединяют процессы переноса частиц, взаимодействие с радиацией, фотохимические превращения частиц и являются хорошим инструментом для выявления особенностей формирования профилей концентраций примесей, таких как O_3 , CO , CO_2 , N - и S -содержа-

Классификация моделей по характерным пространственно-временным масштабам процессов и типичные задачи, решаемые с помощью этих моделей

Горизонтальный масштаб, км	Вертикальный масштаб, км	Специфика экологических задач
1—10	1—5	Влияние горнодобывающих карьеров, химических и аэрозольных методов в сельском хозяйстве, крупных промышленных объектов на природную среду
10—100	5—10	Микроклимат и загрязнение атмосферы городов
10—100	10—20	Воздействие сильных антропогенных источников тепла на природную среду с выделением загрязняющих примесей
100—1000	10	Природоохранные задачи для крупных территориально-промышленных комплексов, влияние больших гидротехнических объектов на гидротермодинамику атмосферы
1000—10000	10	Исследования циклогенеза и дальнего переноса примесей
Глобальный	10—30	Энергомассообмен в климатической системе, глобальный перенос примесей в атмосфере

щих веществ и др. и для определения уровня и последствий антропогенных нагрузок [45—48]. В трехмерных моделях значительное внимание уделяется их способности описывать дневные и сезонные изменения полей концентраций. Одни модели позволяют рассчитывать быстрые химические трансформации примесей в предположении медленных изменений других параметров под влиянием внешних условий, другие, наоборот, не дают возможности расчета быстрых процессов, а позволяют учитывать тип источников, стоков, переноса и транспорта долгоживущих примесей. Внешними определяющими параметрами при этом являются концентрации короткоживущих частиц, например ОН-радикала [13]. Для климатических прогнозов обычно используют модели, в которых предполагаются большие масштабы осреднения в пространстве и времени.

Большое внимание в последнее время уделяется развитию трехмерных моделей для изучения химии загрязненной атмосферы промышленных районов [44—61]. При этом отрабатывается множество подходов к построению и реализации таких моделей. Так, модели дисперсии примесей от мощных источников учитывают процессы переноса в масштабах региона, но пренебрегают деталями химических трансформаций. Локальные модели «качества воздуха» включают химию атмосферных загрязнений, но используют параметризованное описание процессов переноса. Такие модели, как правило, предназначаются для целей экологических прогнозов в масштабах регионов (в том числе и отдельных стран).

К малоразработанным аспектам трехмерных моделей можно отнести вопросы учета эффектов обратной связи, которые возникают при совместном рассмотрении химических процессов с процессами гидротермодинамики атмосферы. Построение комплексных моделей значительно усложняет постановку задачи и требует решения проблемы согласованного описания процессов различных пространственно-временных масштабов. Таким образом, конкретная задача и рассматриваемый круг явлений диктуют выбор структуры модели, ее дискретных аналогов и способов параметризации химических и физических факторов. В таблице приведена классификация моделей по пространственно-временным масштабам, которая дает представление о некоторых возможных сочетаниях гидротермодинамических моделей с моделями химических трансформаций примесей.

Технология моделирования химических процессов в атмосфере состоит из нескольких этапов, которые являются общими для большинства

ва модели. От выбора того или иного механизма трансформации (фотохимический механизм, реакции в каплях, гетерогенные реакции, процессы горения) для учета его в атмосферной модели и от степени его проработки во многом зависит и структура численных алгоритмов для реализации модели на ЭВМ.

Моделирование фотохимического процесса складывается из следующих этапов:

1. Формирование базы данных из констант скоростей реакций и составление системы кинетических уравнений.

2. Определение зависимости констант скоростей реакций от температуры, давления, интенсивности солнечной радиации, влаги и т. д.

3. Составление системы дифференциальных уравнений, описывающих кинетику процессов.

4. Анализ характерных временных масштабов протекания химических реакций и оценка времен жизни частиц, учитываемых в системе уравнений.

5. Исследование свойств решения системы дифференциальных уравнений при заданных значениях констант скоростей реакций и начальных концентраций примесей.

6. Анализ чувствительности и степени устойчивости определяющих уравнений к вариациям входных параметров.

7. Выбор схемы интегрирования системы уравнений трансформации примесей. Исследование возможности «сжатия» системы уравнений по заданному критерию с сохранением баланса веществ и свойств решения на основе анализа временных масштабов и чувствительности модели к вариациям входных параметров.

8. Интерпретация результатов численного моделирования, сопоставление их с данными экспериментальных исследований и натурных измерений. При необходимости, идентификация параметров моделей по фактической информации.

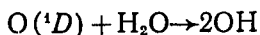
Следует отметить, что вопросы математического моделирования химических процессов, протекающих в атмосфере, представляют и самостоятельный интерес с точки зрения вычислительной математики [17]. Системы дифференциальных уравнений для их описаний, как правило, нелинейны. Количество реакций в реальных задачах может достигать нескольких сотен и протекают они в каждой точке трехмерной области на фоне относительно медленных гидротермодинамических циркуляций атмосферы. Константы скоростей реакций различаются между собой на несколько порядков. Системы определяющих дифференциальных уравнений по их свойствам можно отнести к так называемым «жестким» системам. Все перечисленное свидетельствует о сложности решения таких задач на современных ЭВМ.

Одним из удобных способов алгоритмической реализации моделей является метод расщепления. Этот метод интересен тем, что позволяет на небольших интервалах времени моделировать процессы таким образом, что на одном этапе расчет переноса идет параллельно и независимо для каждой частицы во всей области, а на другом совокупность систем уравнений, описывающих трансформацию примесей в каждой точке пространства, решается для всех частиц одновременно и независимо от их решения в других точках. Такая организация модели позволяет согласовывать характерные масштабы различных процессов и существенно облегчает решение вопросов параметризации процессов трансформации примесей в том случае, когда их характерные временные масштабы малы по сравнению с шагами дискретизации модели по времени. Вычислительные алгоритмы при этом получаются простыми в реализации и экономичными по числу арифметических операций.

2. Фотохимические модели тропосферы

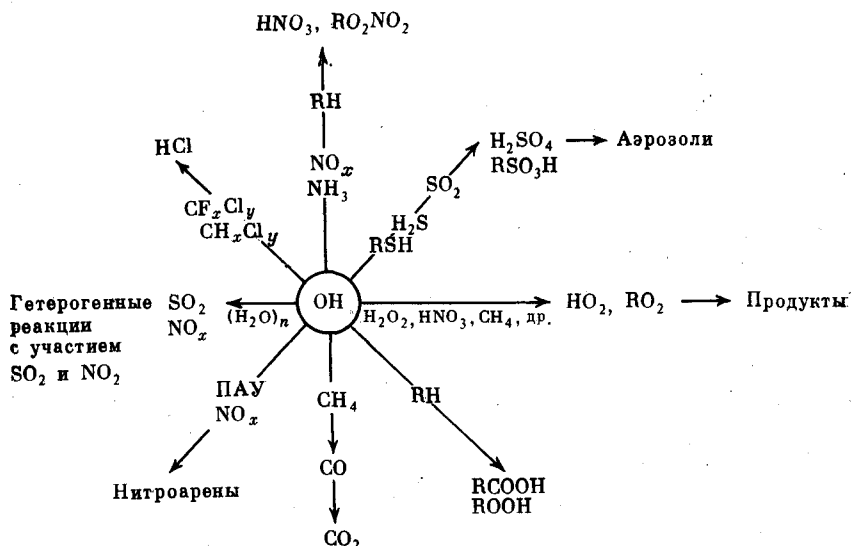
Химические модели тропосферы значительно сложнее стратосферных моделей в силу ряда причин. Во-первых, в тропосфере осуществляются значительно более сложные процессы переноса и диффузии примесей,

в которых важную роль играет турбулентность, характеризующаяся высокой пространственно-временной изменчивостью. Во-вторых, в тропосферу из-за фильтрации озоновым слоем проходит свет с длинами волн больше 290 нм. Поэтому первичные фотохимические процессы идут в тропосфере с иными константами скоростей. Из них наиболее важны фотолиз озона и оксидов азота с образованием атомарного кислорода. Реакция $O(^1D)$ с примесями паров воды в атмосфере



с образованием гидроксильного радикала OH играет ключевую роль в химии тропосферы (схема 1) [10—12]

Схема 1



Количественный и качественный состав примесей в тропосфере несравненно разнообразнее, чем в стратосфере. Значительные различия существуют в составе атмосферы приземного слоя над разными регионами. На рис. 1 сопоставлены концентрации примесей типичных для воздуха незагрязненных и промышленных районов. Горизонтальными линиями отмечены уровни предельно допустимых концентраций (ПДК), рекомендуемые как санитарно-гигиенические нормы качества атмосферы. Из рисунка видно, что концентрации примесей изменяются на несколько порядков как в незагрязненной, так и в загрязненной атмосфере. Обычно химический состав примесей в воздухе над океанами, лесами, пустынями существенно различен.

Поэтому принято понятие «фоновой» атмосферы, химический состав которой рекомендован как эталон для оценок качества воздуха. В загрязненной атмосфере для этих целей используются величины ПДК, которые весьма условно можно принимать за норму «чистоты» загрязненного воздуха. Поэтому моделирование химических процессов в фоновой и загрязненной атмосфере разных регионов — задачи разной степени сложности и входные параметры для их решения должны базироваться на данных о составе воздуха как в фоновой, так и в загрязненной атмосфере конкретного региона.

а) Фоновая тропосфера

Химия фоновой тропосферы во многих чертах близка к химии стратосферы. Так, в семействах O -, N -, S - и C -содержащих соединений происходят те же реакции (схемы 2—4), что и в стратосфере, но при этом

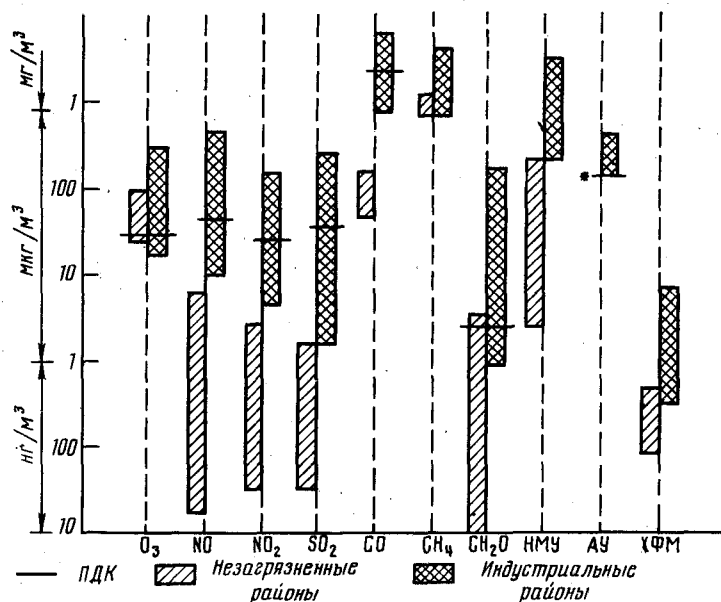


Рис. 1. Концентрации типичных примесей в воздухе незагрязненных и индустриальных районов
 НМУ — неметановые углеводороды, АУ — ароматические углеводороды, ХФМ — хлорфторметаны. * Приведена ПДК для ксилола, наиболее распространенного АУ в городах [8, 14, 15, 62, 63]

возрастает число возможных путей реакций и кроме того появляются дополнительные частицы ввиду большого разнообразия примесей и их концентраций в тропосфере. Отметим, что в химических реакциях, происходящих в воздухе над морями, активно участвуют галогены [10, 13, 49, 63].

Схема 2

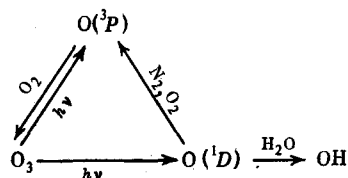
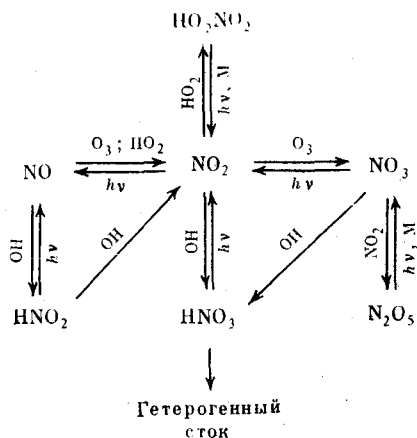
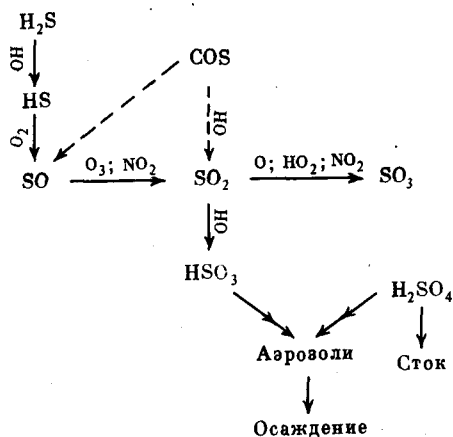


Схема 3





Особое место в фотохимии тропосферы занимают органические соединения. Если в стратосферу с земли проникают только немногие относительно устойчивые вещества в небольших концентрациях (например, хлорфторметаны, карбонилсульфид), то в тропосфере ситуация существенно иная. Незначительное усложнение по сравнению со стратосферой наблюдается лишь в атмосфере над морями. Над лесами из-за присутствия в воздухе терпенов схема трансформации примесей дополняется реакциями терпенов с озоном и оксидами азота [63, 64].

Углеводороды в общем случае резко отличаются по реакционной способности и механизмам превращений от других соединений. Их потенциал к генерации вторичных загрязнителей тоже неодинаков.

В таких ситуациях следует учитывать многокомпонентность и высокую пространственно-временную неоднородность в распределениях этих соединений. Поэтому при изучении фотохимии тропосферы в 70-х годах был сделан переход от рассмотрения индивидуальных органических соединений к изучению многостадийных фотохимических механизмов [32]. Доказательства правомерности такой трактовки химии атмосферы получены в многочисленных лабораторных кинетических экспериментах, в смоговых камерах, как при изучении простых смесей, так и для реальных выбросов [30, 53, 65—67].

Анализ результатов, полученных при проведении Программы глобального изучения тропосферы [68—70] с целью проверки существующих фотохимических моделей, во многом подтверждает правильность представлений о фотохимии атмосферы и поднимает круг проблем, нуждающихся в более детальном изучении. К числу наиболее актуальных относятся исследования атмосферы загрязненных районов для выработки стратегии контроля атмосферного воздуха с применением для этих целей математического моделирования.

б) Модели атмосферы загрязненных районов

Мониторинг состава атмосферы загрязненных районов выявил ряд факторов, которые нуждаются в интерпретации, особенно в условиях смога. Помимо оксида углерода, оксидов азота, диоксида серы и углеводородов, присутствующих в повышенных концентрациях в выбросах автотранспорта, факелах ТЭЦ и других объектах, были зарегистрированы также вещества, которые не присущи первичным промышленным выбросам, например пероксинитраты, органические серо- и азотсодержащие соединения, органические кислоты и пероксиды. Кроме того, были обнаружены аномалии суточного хода концентраций озона [11, 12, 15, 71]. Это свидетельствует о том, что во всех видах фотохимического смога имеет место образование вторичных фотохимических окислителей [11, 26, 51, 53, 57].

Модели химии атмосферы в областях с повышенной антропогенной нагрузкой, характерной для индустриально развитых районов, позволяют описывать динамику возникновения и развитие смоговых ситуаций. В качестве примера дадим краткое описание одной такой модели переноса и трансформации примесей на фоне гидрометеорежима промышленного района [17, 72, 73]. Структура ее типична для моделей такого класса, известных в литературе [18, 19]. Обычно реализуются два варианта расчетов — в линейном и нелинейном приближениях, и как правило модель отработывается на примерах наиболее типичных выбросов в атмосферу промышленных районов — SO_2 , NO , NO_2 , CO , CH_4 , CH_2O . Инициирование химических превращений этих соединений происходит под действием солнечного света, в результате которого осуществляется активация фотоактивных молекул, например, SO_2 , NO_2 , CH_2O . На промежуточных стадиях химических превращений участвуют атомы и свободные радикалы, а также некоторые продукты вместе с исходными выбросами.

Нелинейная модель используется при расчетах совокупности превращений азот-, серо- и углеродсодержащих соединений, наиболее характерных для атмосферы промышленных районов.

Для этих целей обычно рассматривают упрощенную схему превращений метана:

используемую, например, в глобальных моделях при оценке парникового эффекта. Высокие концентрации CH_4 , CH_2O , CO и более сложные сочетания примесей в загрязненной атмосфере требуют более полной схемы окисления метана (схема 5). Это необходимо при оценке общей токсичности воздуха загрязненных районов. Анализ результатов, полученных в рамках как упрощенной, так и полной схемы окисления CH_4 [73], показал необходимость увеличения числа рассматриваемых реакций превращения метана в условиях загрязненного воздуха. Полная схема расчетов учитывает около двухсот элементарных стадий, в упрощенной схеме их всего сорок.

Вследствие нелинейности решаемой задачи представляется интересным выяснить влияние интенсивности выбросов на конечный химический

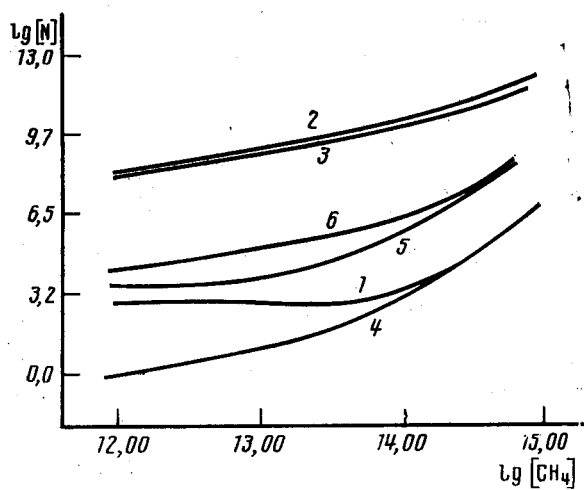


Рис. 2

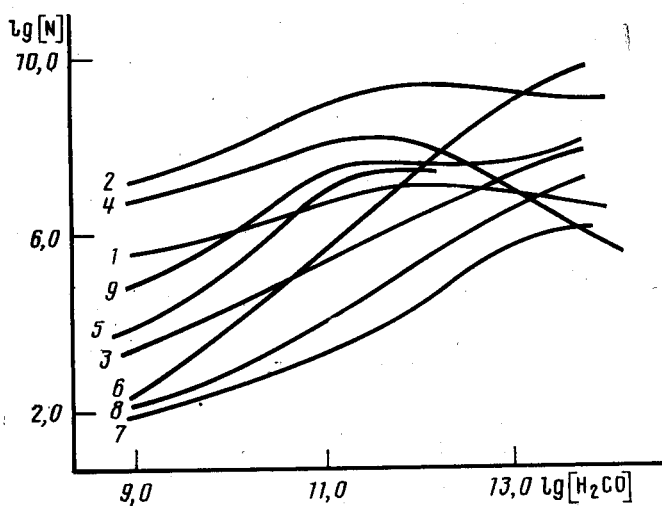


Рис. 3

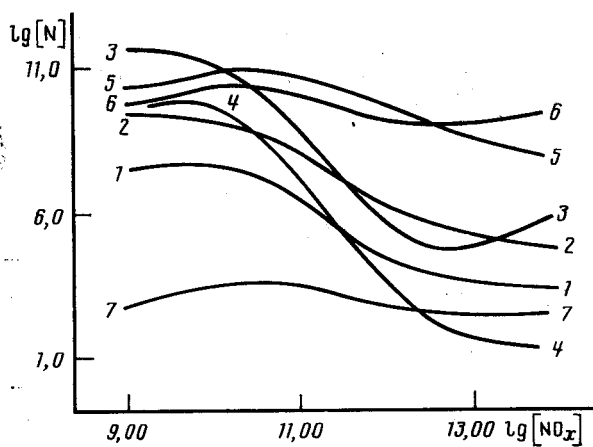


Рис. 4

состав загрязненного воздуха. Некоторые примеры таких расчетов приведены ниже. В первом из них (рис. 2) выброс CH_4 меняется в пределах трех порядков. Оказывается, что повышенный выброс метана сопровождается нелинейным ростом концентраций пероксидов, муравьиной кислоты и диоксида углерода. Зависимость выхода продуктов от величины выброса формальдегида носит более сложный характер (рис. 3). На концентрации многих промежуточных и конечных продуктов $\text{O}(^3P)$, O_3 , OH , HO_2 , NO_3 , CH_3O_2 , H_2O_2 , CH_3OH , CH_3OOH , HCOOH , HNO_2 , HNO_3 , HO_2NO_2 (рис. 4) влияет уровень выброса оксидов азота. Для зависимости от NO_x характерна нелинейность, что проявляется двояко: возрастает содержание кислот HNO_2 , HNO_3 и падает содержание других продуктов — пероксидов, органических кислот, пероксинитрата. Концентрация озона при этом мало изменяется, поскольку для него важно лишь отношение NO_2/NO .

Из рис. 5 видно, что в загрязненных условиях дневной ход концентраций радикалов OH не обязательно точно следует за суточным ходом Солнца, как в химии стратосферы и фоновой тропосферы — его максимум может наблюдаться и в другие утренние и вечерние часы.

Таким образом, из рассмотрения даже одного фотохимического окисления метана в загрязненной атмосфере видно, насколько усложняется как сама задача, так и получаемые на ее основе выводы и их интерпретация. На рис. 6 приведен пример такого расчета в условиях города.

Опыт показывает, что нельзя механически переносить результаты расчетов, полученные при использовании модели, адаптированной к одному району, на другие районы. Сильная нелинейность процесса (т.е. зависимость от сопутствующих примесей, например оксидов азота) не позволяет аппроксимировать его скорость простыми соотношениями.

Дальнейшее развитие фотохимической модели произошло в 80-е годы, когда была сформирована база данных для неметановых углеводородов, что и позволило ввести их в математические модели разных уровней [28, 76—81]. Как следствие этого увеличился уровень понимания основных закономерностей динамики фотохимического смога. Особое место в последнее время отводится химии ночной атмосферы, как последствию дневной фотохимии. В этих процессах ведущая роль отводится радикалу NO_3 , максимальные концентрации которого наблюдаются в атмосфере после захода солнца [22].

Ввиду значительной вычислительной трудоемкости большинства моделей обычно стараются по возможности упрощать схемы химических превращений органических примесей. Следует отметить, что прежде чем сокращать схему реакций, желательно иметь расчеты в рамках наиболее полной схемы и с помощью тестов убедиться, что упрощенная схема воспроизводит основные результаты в соответствии с целями исследований.

Недавно в работе Калверта и Мадронич [79] рассмотрен детальный химический механизм окисления углеводородов в атмосфере. В него включены 26 алканов ($\text{C}_1\text{—C}_8$), алкены (этилен, пропилен), ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилолы) и терпены (изопрен, α -пинен). Показано, что в атмосфере в отсутствие оксидов азота и в присутствии NO_x в значительных концентрациях продукты окисления суще-

Рис. 2. Логарифмическая зависимость образования H_2O_2 (кривая 1), CH_3O (2), CO (3), CH_3OOH (4), HCOOH (5), CO_2 (кривая 6) от концентрации метана (см^{-3}) для $t=12$ ч (сопутствуют концентрации $\text{NO}_x=10^{11}$, $\text{O}_3=2,6 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$) [73]

Рис. 3. Чувствительность концентраций OH (кривая 1), HO_2 (2), $\text{CO} \cdot 10^{-7}$ (3), CH_3O_2 (4), $\text{CH}_3\text{OOH} \cdot 10^{-3}$ (5), $\text{HCOOH} \cdot 10^{-4}$ (6), $\text{CH}_3\text{ONO}_2 \cdot 10^{-4}$ (7), $\text{HO}_2\text{NO}_2 \cdot 10^{-5}$ (8), CH_3OH (кривая 9) к вариациям формальдегида в логарифмическом масштабе, для $t=12$ ч (сопутствуют концентрации $\text{NO}_x=10^9$, $\text{CH}_4=3 \cdot 10 \text{ см}^{-3}$) [73]

Рис. 4. Чувствительность концентраций CH_3O_2 (кривая 1), HO_2 (2), H_2O_2 (3), CH_3OOH (4), HCOOH (5), HO_2NO_2 (6), CH_3O (7) к вариациям NO_x в логарифмическом масштабе, $t=12$ ч (сопутствуют выбросы $\text{CO}=2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-3}$; $\text{CH}_4=3 \cdot 10^{10}$; $\text{CH}_2\text{O}=2,4 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$) [73]

ственно разные. Ожидается строгая специфичность продуктов, их концентраций и времен жизни для каждого класса углеводов, в зависимости от условий, что может служить полезным индикатором поведения воздушных масс во времени.

Другой аспект химии органических веществ в атмосфере развит в работах Аткинсона с соавт. [74, 77, 78]. Сопоставление реакционной способности (констант скорости реакции ОН-радикала) с физико-химическими свойствами органических молекул (потенциалами ионизации, константами электрофильного замещения и др.) позволило получить эмпирические соотношения для расчета констант скоростей реакций для соединений разных классов со свободными радикалами и озоном. Выявлены корреляции между константами скоростей реакций, протекающих между ОН-радикалом и $O(^3P)$, а также радикалом NO_3 и озоном. Этот подход позволяет оценивать скорости реакций и времена жизни многих органических соединений и их гомологов в атмосфере, формировать основные схемы превращения органических примесей в загрязненной атмосфере.

Теоретические работы в области тропосферной химии органических соединений служат основой для оценок потенциальной токсичности всей совокупности примесей. Они полезны при рассмотрении путей разложения веществ, оценок времен их жизни в тропосфере, возможностей возникновения и дальнейшего преобразования вторичных продуктов.

IV. АНАЛИЗ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ МОДЕЛЕЙ

Исследование чувствительности модели к вариациям входных параметров и констант скоростей отдельных реакций является необходимым этапом численного моделирования. Оно включает расчет частных производных заданного набора характеристик и оценку изменений функций состояния моделируемых процессов по исследуемым параметрам. При этом используются несколько подходов, которые позволяют выяснить относительную значимость и степень неопределенности отдельных стадий полной схемы, возможности ее упрощения, а также тенденции развития основных закономерностей [67, 76, 83—91]. К числу таких подходов относятся: метод прямого моделирования; методы, основанные на решении задач в вариациях; вариационные методы с использованием сопряженных задач; моделирование реакции системы на заданные возмущения.

Наиболее простым и часто используемым является метод прямого моделирования. Он базируется на повторных решениях определяющих систем уравнений с вариациями входных параметров. Однако повторные решения в сложных системах со многими параметрами становятся непрактичными.

Главная неопределенность фотохимического механизма состоит в оценке скорости фотолиза соединений в реальных условиях. Наглядный пример — фотолиз ацетона. Оказалось, что в атмосфере квантовый выход этой реакции составляет всего 0,08—0,15 [69] вместо 1, полученной в лабораторных условиях [92]. Демедржан [92] табулировал некоторые данные по фотолизу ряда молекул в зависимости от широты, зенитного угла в реальных атмосферных условиях, однако сечения поглощения молекул и квантовые выходы фотохимических реакций многих соединений пока еще недостаточно изучены. Степень неопределенности усиливают гидрометеорологические условия, например облачность.

Если константы скоростей для реакций с участием неорганических соединений изучены достаточно подробно, то для реакций с органическими примесями существует значительно больше неопределенностей как в константах скоростей, так и в самих продуктах. В 1979 г. Сайнфилдом с соавт. [83] были проанализированы неопределенности фотохимического механизма и намечены приоритеты в их исследованиях. За десять лет произошел значительный прогресс в этих направлениях: были подробно изучены реакции озона с олефинами и образующиеся при

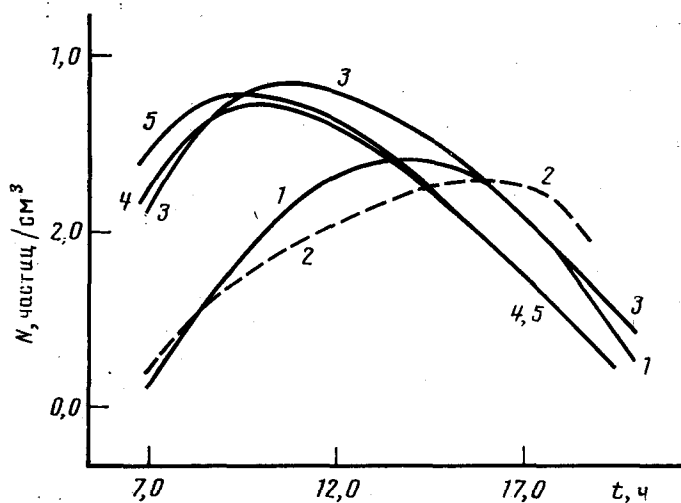


Рис. 5. Суточный ход концентраций гидроксильного радикала OH в зависимости от соотношения NO/NO_2 (сопутствуют концентрации $\text{CH}_4=3 \cdot 10^{13}$; $\text{CO}=2 \cdot 10^{13}$; $\text{CH}_2\text{O}=2.4 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$). 1 — $\text{OH} \cdot 0.5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-3}$ ($\text{NO}=10^{14}$, $\text{NO}_2=10^{12} \text{ см}^{-3}$); 2 — $\text{OH} \cdot 2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-3}$ ($\text{NO}=10^{13}$, $\text{NO}_2=10^{12} \text{ см}^{-3}$); 3 — $\text{OH} \cdot 0.4 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-3}$ ($\text{NO}=10^{12}$; $\text{NO}_2=10^{12} \text{ см}^{-3}$); 4 — $\text{OH} \cdot 3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-3}$ ($\text{NO}=10^{11}$; $\text{NO}_2=10^{12} \text{ см}^{-3}$); 5 — $\text{OH} \cdot 0.8 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-3}$ ($\text{NO}=10^{11}$, $\text{NO}_2=10^{11} \text{ см}^{-3}$)

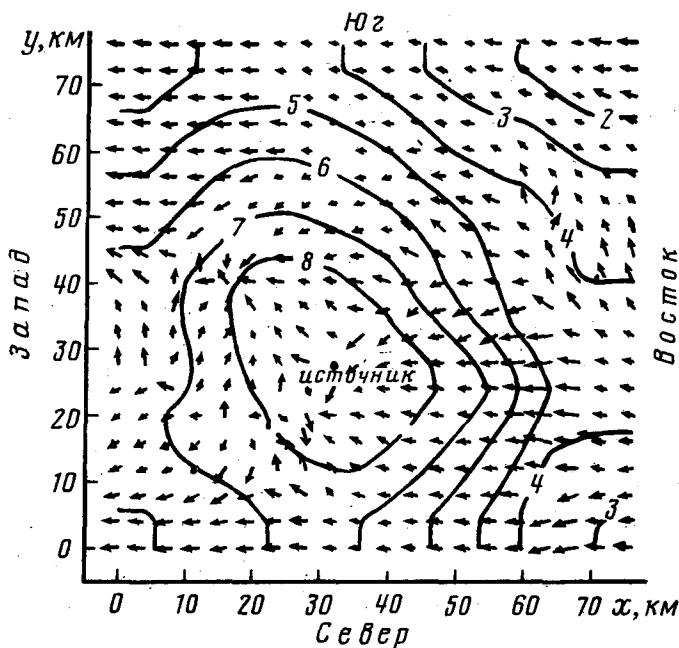


Рис. 6. Изолинии изменения концентраций (сплошные линии) пероксида водорода H_2O_2 (в логарифмическом масштабе) и векторного поля $V=|V^2+U^2|$ (стрелки) для $t=12 \text{ ч}$ в условиях города [73]

этом продукты, уточнены параметры образования и разложения пероксинитратов. В области изучения реакций ароматических соединений атмосфере появилась качественно новая и содержательная информация [11, 12, 23, 71, 77, 93]. Прогресс, произошедший в области измерения фотохимически активных примесей в атмосфере, позволяет с большей точностью определять исходные параметры для моделей [68—71].

Анализ чувствительности и неопределенности отдельных стадий полной схемы реакций — полезный советчик для постановки экспериментов и идентификации параметров, наиболее сильно влияющих на качество прогноза. В работе [28] использован метод «счетных частиц» для

анализа сложных механизмов с большим числом стадий, который позволяет проверить внутреннюю согласованность сложного механизма реакций в разных условиях.

Исследования чувствительности химических схем, используемых в моделях, проясняет многие вопросы, например вклад альдегидов и ароматических углеводородов в конверсию NO в NO₂, позволяет сравнивать несколько вариантов схем, описывающих систему, формировать принципы группировки углеводородов без ущерба для качества прогноза.

V. МОДЕЛИ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИМЕСЕЙ В КАПЛЯХ И ОБЛАКАХ

Одной из серьезных глобальных проблем является образование кислых осадков вследствие загрязнения атмосферы газовыми примесями, приводящими к образованию кислых продуктов — неорганических кислот H₂SO₄, HNO₂, HNO₃ и органических кислот, например HCOOH. В последнее время вопросы моделирования таких процессов интенсивно разрабатываются [76, 94—97]. Газофазные фотохимические реакции, рассмотренные выше, предшествуют реакциям закисления и изменению химического состава капель. В таких моделях необходимо дополнительно рассматривать процессы равновесия газ — жидкая фаза [11, 98] и учитывать возможность протекания гетерогенных и жидкофазных реакций. Например, при интерпретации результатов натуральных наблюдений за содержанием сульфатов в осадках оказалось недостаточным рассмотрение только газофазных превращений диоксида серы в сульфаты с последующим растворением, поэтому были привлечены представления о цепном механизме окисления диоксида серы в жидкой фазе [99].

Окисление NO₂ до HNO₃ в облаках теперь рассматривается не только с позиций фотохимии, но и в значительной мере с привлечением представлений о реакциях окислов азота в темноте, так называемой «ночной химии» [82, 97].

В целом математические модели вносят понимание в закономерности образования кислотных осадков и процессы их переноса как в глобальном, так и региональном масштабах, выявляют возможные экологические последствия этих выпадений, например, причины гибели лесных массивов [3, 5].

Следует отметить, что специфика построения этих моделей состоит в том, что их необходимо встраивать, согласовывая по пространственно-временным масштабам, в модели формирования микрофизических процессов трансформации влаги в атмосфере, что само по себе представляет достаточно сложную физико-математическую задачу.

VI. ОСОБЕННОСТИ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ФОТОХИМИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ АЭРОЗОЛЕЙ

Такие явления в климатической системе, как существование аэрозольного слоя в верхней тропосфере (например, слоя Юнге) и уменьшение прозрачности воздуха в областях с повышенным газовым загрязнением при определенных условиях связаны с процессами аэрозолеобразования под действием света [4, 11].

Предшественниками возникновения низколетучих продуктов — стимуляторов образования аэрозолей — являются газофазные фотохимические реакции, моделирование которых рассматривалось выше. Поэтому моделирование аэрозолеобразования является естественным развитием моделей трансформации примесей, направленным на то, что проследить за участками геохимических циклов превращений веществ, которые происходят в атмосфере от их появления до исчезновения, поскольку концентрации примесей в воздухе являются результатом динамического равновесия между их источниками и стоками.

Для моделирования кинетики образования атмосферных, аэрозолей и формирования их размеров и химического состава необходимо учиты-

вать химические процессы, приводящие к возникновению аэрозольных продуктов, транспорт газов к поверхности частиц, возникновение новых частиц в результате нуклеации, коагуляции и равновесие частиц с локальным газовым составом среды [11]. В ряде работ [52, 58, 100—105] решены ключевые вопросы моделирования эволюции городского аэрозоля. Объединение такой модели с трехмерной моделью атмосферной динамики позволило сопоставить результаты расчетов с натурными измерениями. Модель прогнозирует дневной и ночной состав неорганических аэрозолей при разной влажности, оценивает влияние летучих органических составляющих. Например, сделан вывод о том, что примеси формальдегида в облаках ингибируют образование сульфатов и стимулируют образование муравьиной кислоты [106]. В работе [107] развита секционная модель аэрозольной динамики и сделано сопоставление моделирования с результатами экспериментов, проведенных в смоговых камерах.

VII. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ЗА КАЧЕСТВОМ ВОЗДУХА

В этом разделе приведены некоторые примеры применения математических моделей с использованием фотохимического механизма при выработке стратегии контроля за качеством воздуха.

Участие диоксида серы в фотохимическом механизме проанализировано в работах [53, 108]. Натурные измерения структуры и эволюция факела с выбросом SO_2 , NO_x и углеводородов заложены в модель, учитывающую и фотохимию, и процессы переноса этих соединений. Обычно наблюдаемая скорость превращения диоксида серы в сульфаты в загрязненной атмосфере возрастает от 1—4% в час (в факелах с высоким содержанием углеводородов) до 12—13% в час. Сравнительный анализ результатов измерений и расчетов дал удовлетворительное объяснение резко возрастающей скорости окисления SO_2 . Ее связывают со значительным влиянием углеводородов и передачей эстафеты реакции от гидроксильных радикалов к перокси-радикалам. Ожидается, что такой механизм может привести к увеличению скорости превращений SO_2 до 40% в час [99].

Выяснению вопроса об образовании озона в атмосфере загрязненных районов уделено особенно большое внимание [12, 55, 60—62, 89, 108]. Это вызвано тем обстоятельством, что озон относится к наиболее существенным индикаторам качества воздуха и является репрезентативным выразителем вторичного загрязнения атмосферы в результате фотохимических реакций [44, 45, 108—113].

Для исследования химии озона используются модели разного уровня. Так, в работе [56], где рассматривается 12 углеводородов (HC), исследована зависимость концентрации озона от отношения $[\text{HC}]/[\text{NO}_x]$. Оказалось, что при малых значениях этого отношения важна природа самих углеводородов, а при больших образование озона лимитируется концентрацией оксидов азота. В другой модели [55] учитываются 37 углеводородов, 169 частиц и 320 реакций. В ней внимание сконцентрировано на особенностях гидрометеорологического режима атмосферы и разных концентрациях газов в источниках загрязнения. Оценен вклад отдельных источников и разных классов соединений в образование озона. Сделан вывод, что наиболее значительный из них — выбросы автотранспорта.

В США в основе стратегии контроля выбросов лежит региональная модель, разработка которой была инициирована наблюдениями аномальных концентраций озона в атмосфере загрязненных районов. Она описывает динамику атмосферных и химических процессов разного масштаба — как глобального, так и локального. Прогнозируется содержание озона, его суточный ход, выявляются неучтенные источники — предшественники озона. Большая детализация модели помогает ее использованию в практических целях в масштабе региона [44, 45].

Проблеме химии озона в тропосфере посвящена модель, предложенная в [89]. В ней сделан акцент на взаимозависимости последствий загрязнения метаном, оксидом углерода и оксидами азота. Показано, как специфика в выбросе одной примеси приводит к изменениям в концентрации O_3 , зависящим от уровня остальных примесей. В работе [108] развита гибридная модель для оценок поведения выбросов от разных точечных источников. Она сочетает в себе обработку данных натурных измерений с последующим расчетом. Выводы для выработки стратегии контроля и улучшения качества прогноза таковы, что в смоговых ситуациях для нормализации содержания озона в первую очередь необходимо снижать выбросы неметановых углеводородов, а уровень загрязнения оксидами азота менее важен. Этот вывод о приоритетности мер по уменьшению выбросов углеводородов получен и в других исследованиях. Работы последних лет продемонстрировали важность контроля за содержанием углеводородов для выработки оптимальной стратегии улучшения качества воздуха.

На этой основе вырабатывается научнообоснованная стратегия контроля и управление качеством воздуха. Использование математических моделей в сочетании с системой мониторинга позволяет давать прогноз химической обстановки и выявлять ключевые моменты в ее формировании, а также формировать необходимую программу наблюдений. При разработке природоохранных мероприятий математические модели являются удобным инструментом для согласования экономических, химических, геофизических и других аспектов этой проблемы.

VIII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, математическое моделирование способствует расширению возможностей изучения превращений химических соединений, начиная с момента их поступления в атмосферу до вывода из атмосферы. Дальнейший прогресс в химии атмосферы может быть достигнут при условии совершенствования программ экспериментальных измерений химического состава атмосферы и скоростей химических реакций, а также разработка комплексных химических и гидротермодинамических моделей с целью изучения круговорота веществ и взаимодействия химических и геофизических процессов в атмосфере. Совместное рассмотрение атмосферных процессов с динамикой химических реакций позволяет указать те явления, которые ответственны за превращения химических веществ под действием естественных и антропогенных факторов.

Численное моделирование широко применяется в качестве инструмента для исследований и выработки стратегии контроля загрязнения и улучшения качества воздуха с целью предотвращения отрицательных экологических последствий. Поскольку эта проблема имеет многоплановый и междисциплинарный характер, перспективный подход к ее решению состоит в создании интеллектуализированных систем управления качеством природной среды, базирующихся на содержательных математических моделях физико-химических и климатических процессов, сопряженных с системой экологического мониторинга.

ЛИТЕРАТУРА

1. Химия окружающей среды./Под ред. Дж. О. М. Бокриса. М.: Химия, 1982. 671 с.
2. Радиационно-фотохимические модели атмосферы./Под ред. И. Л. Кароля. Л.: Гидрометеониздат, 1986. 192 с.
3. Израэль Ю. А., Назаров И. М., Прессман А. Я. и др. Кислотные дожди. Л.: Гидрометеониздат, 1983. 206 с.
4. Кондратьев К. Я., Поздняков Д. В. Аэрозольные модели атмосферы. М.: Наука, 1981. 104 с.
5. Krause G. H. M./Air Pollution and Ecosystems. Proc. Intern. Sympos. Grenoble, France./Ed. P. Mathy. Dodrecht: Reidel, 1988. P. 168.
6. Израэль Ю. А. Экология и контроль состояния природной среды. М.: Гидрометеониздат, 1984. 560 с.
7. Берлянд М. Е. Прогноз и регулирование загрязнения атмосферы. Л.: Гидрометеониздат, 1985. 272 с.

8. Безуглая Э. Ю. Мониторинг состояния атмосферы в городах. Л.: Гидрометеониздат, 1986. 199 с.
9. Evans G. W., Colome S., Shearer D.//Environ. Research. 1988. V. 45. P. 1.
10. Warneck P. Chemistry of the Natural Atmosphere. N. Y.: Acad. Press, 1988. 735 p.
11. Seinfeld J. H. Atmospheric chemistry and physics of air pollution. N. Y.: Wiley, 1986. 729 p.
12. Finlayson-Pitts B. J., Pitts J. N., jr. Atmospheric Chemistry. N. Y.: Wiley, 1986. 1098 p.
13. Брасье Г., Соломон С. Аэрономия средней атмосферы. Л.: Гидрометеониздат, 1987. 413 с.
14. Исидоров В. А.//Органическая химия атмосферы. Л.: Химия, 1985. 265 с.
15. Ровинский Ф. Я., Егоров В. И.//Озон, окислы азота и серы в нижней атмосфере. Л.: Гидрометеониздат, 1986. 183 с.
16. Марчук Г. И. Математическое моделирование в проблеме окружающей среды. М.: Наука, 1982. 319 с.
17. Пененко В. В., Алоян А. Е. Модели и методы для задач охраны окружающей среды. Новосибирск: Наука, 1985. 256 с.
18. Proc. of the WMO Conference on Air Pollution modeling and its Application. Leningrad, USSR, 19—24 May, 1986//Technical document WMO/TD N 187, 1987.
19. Proc. of the XV NATO/CCMS Intern. Technical Meeting on Air Pollution Modeling and its application. St. Louis, Missouri. April 15—19, 1985. N. Y., 1986.
20. Кондратьев В. Н.//Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. С. 7.
21. Kaufman F.//Ann. Rev. Phys. Chem. 1979. V. 30. P. 411.
22. Baulch D. L., Cox R. A., Hampson R. F. et al.//J. Phys. Chem. Ref. Data. 1980. V. 9. P. 295; 1982. V. 11. P. 327; 1984. V. 13. P. 1259.
23. Atkinson R., Baulch D. L., Cox R. A. et al.//Ibid. 1989. V. 18. P. 881.
24. Кароль И. Л., Кудрявцев А. П.//Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана. 1983. Т. 19. С. 3.
25. Crutzen P. C., Gidel L.//J. Geophys. Res. 1983. V. 88. P. 6641.
26. Logan J. A.//Ibid. 1985. V. 90. P. 10463.
27. Fisher B. E. A.//Atmos. Environ. 1983. V. 17. P. 1965.
28. Leone J. A., Seinfeld J. H.//Ibid. 1985. V. 19. P. 437.
29. Chang J. S., Dwyer W. Y.//Ann. Rev. Phys. Chem. 1979. V. 30. P. 443.
30. Carter W. P. L., Lloyd A. C., Sprung J. L., Pitts J. N., jr.//Intern. J. Chem. Kinet. 1979. V. 11. P. 45.
31. Ryan P. B., Spengler J. D., Halfpenny P. F.//Atmos. Environ. 1988. V. 22. P. 1031.
32. Gelinas R. J., Skewes-Cox P. D.//J. Phys. Chem. 1977. V. 81. P. 2468.
33. Evans L. F., Weeks I. A., Eccleson A. J.//Atmos. Environ. 1986. V. 20. P. 1355.
34. Lammel G., Perner D.//J. Aerosol. Sci. 1988. V. 19. P. 1199.
35. Graedel T. E., Schiavone J. A.//Atmos. Environ. 1981. V. 15. P. 353.
36. Fishman J., Cagny T. A.//J. Atmos. Chem. 1984. V. 1. P. 351.
37. Owens A. J., Hales C. H., Filkin D. L. et al.//J. Geophys. Res. 1985. V. 90. P. 2283.
38. Берлянд М. Е., Генрихович Е. А., Грачева И. Г. и др.//Тр. главной геофизической обсерватории. Л.: Гидрометеониздат, 1985. Вып. 495. С. 3—23.
39. Stewart R., Hameed S., Matloff G.//J. Geophys. Res. 1983. V. 88. P. 10697.
40. Carmichael G. R., Peters L. K., Kitada T.//Atmos. Environ. 1986. V. 20. P. 173.
41. Rodhe H., Isaken I.//J. Geophys. Res. 1980. V. 85. P. 7401.
42. Ramanathan V., Cicerone R. J., Singh H. B., Kiehe J. T.//Ibid. 1985. V. 90. P. 5547.
43. Yeh G. T., Huang C. H.//Boundary Layer Meteor. 1975. V. 9. P. 381.
44. Lamb R. G., Leniak G. F. EPA/600/3—85/037. Special Report. 1985. US Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC.
45. Shere K. L., Wayland R. A. EPA Regional Oxidant Model. 1989, U. S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC.
46. Rudolph J.//J. Geophys. Res. 1988. V. 93. P. 8367.
47. Mahlman J. D., Levy H., Moxim W. J.//J. Atmos. Sci. 1980. V. 37. P. 655.
48. Hov Ø., Zlatev Z., Berkovicz R. et al.//Atmos. Environ. 1989. V. 23. P. 967.
49. Logan A., Prather M. J., Wofsy S. C. et al.//J. Geophys. Res. 1981. V. 86. P. 7210.
50. Calvert J. G., Stockwell W. R.//Environ. Sci. Technol. 1983. V. 17. P. 428A.
51. Derwent R. G., Hov Ø.//Ibid. 1980. V. 14. P. 1360.
52. McRae G. J., Goodin W. R., Seinfeld J. H.//Atmos. Environ. 1982. V. 16. P. 679.
53. Balko J. A., Peters L. K.//Ibid. 1983. V. 17. P. 1965.
54. Hov Ø.//Ibid. 1985. V. 19. P. 471.
55. Hough A. M., Derwent R. G.//Ibid. 1987. V. 21. P. 2015.
56. Dodge M. C.//Ibid. 1984. V. 18. P. 1657.
57. Liu S. C., Trainer M., Fehsenfeld F. C. et al.//J. Geophys. Res. 1987. V. 92. P. 4191.
58. Peters L. K., Carmichael G. R. Trace Atmospheric Constituents. Properties, Transformation and Fates./Ed. S. E. Schwartz. N. Y.: Wiley, 1983.
59. Janssen A. J., Asman W. A. H.//Atmos. Environ. 1988. V. 22. P. 359.
60. Isaken I., Hov Ø.//Tellus. 1987. V. 398. P. 271.
61. Gusten H., Heinrich G., Cvitas T. et al.//Atmos. Environ. 1988. V. 22. P. 1855.
62. Stockwell W. R., Melford J. B., McRae G. J., Chang J. S.//Ibid. 1988. V. 22. P. 2481.
63. Graedel T. E.//J. Geophys. Res. 1979. V. 84. P. 273.
64. How Ø., Schjoldager J., Wathne B. M.//Ibid. 1983. V. C88. P. 10679.
65. Heght T. A., Seinfeld J. H., Dodge M. C.//Environ. Sci. Technol. 1974. V. 8. P. 327.
66. Brewer D. A., Augustsson T. R., Levine J. S.//J. Geophys. Res. 1983. V. 88. P. 6683.
67. Chameides W. L., Davis D. D.//Ibid. 1980. V. 85. P. 7383.

68. Davis D. D.//Ibid. 1980. V. 85. P. 7285.
69. Global Tropospheric Experiment (GTE).//J. Geophys. Res. 1987. V. 92. N D2.
70. Chatfield R. B., Gardner E. P., Calvert J. G.//J. Geophys. Res. 1987. V. 92. P. 4208.
71. Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants./Eds B. Versino et al. Dordrecht, 1984.
72. Пененко В. В., Алоян А. Е., Бажин Н. М., Скубневская Г. И.//Метеорология и гидрология. 1984. № 4. С. 5.
73. Алоян А. Е., Бажин Н. М., Пененко В. В., Скубневская Г. И. Численное моделирование фотохимического окисления метана в атмосфере промышленных районов. Препринт 772, ВЦ СО АН СССР, Новосибирск.
74. Atkinson R., Lloyd A. C., Winkles L.//Atmos. Environ. 1982. V. 16. P. 1341.
75. Hameed S., Stewart R., Pinto W.//J. Geophys. Res. 1979. V. 84. P. 763.
76. Chameides W. L., Davis D. D.//Ibid. 1982. V. 87. P. 4863.
77. Atkinson R.//Chem. Rev. 1986. V. 86. P. 69.
78. Besemer A. C.//Atmos. Environ. 1982. V. 16. P. 1599.
79. Calvert J. G., Madronich S.//J. Geophys. Res. 1987. V. 92. P. 2211.
80. Thrane K. E.//Atmos. Environ. 1988. V. 22. P. 587.
81. Carter W. P. L., Winer A. M., Pitts J. N., jr.//Environ. Sci. Technol. 1981. V. 15. P. 829.
82. Stockwell W. R., Calvert J. G.//J. Geophys. Res. 1983. V. 88. P. 6673.
83. Falls A. H., McRae G. J., Seinfeld J. H.//Intern. J. Chem. Kinet. 1979. V. 11. P. 1137.
84. Dunker A. M.//J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 2385.
85. Fox D. G.//Bull. Amer. Meteor. Soc. 1984. V. 65. P. 27.
86. Demerjian K. L.//Ibid. 1985. V. 65. P. 1533.
87. Cho S. Y., Carmichael G. R., Rabitz H.//Atmos. Environ. 1987. V. 21. P. 2589.
88. Gauter O., Carr R. V., jr., Seigneur C.//Intern. J. Chem. Kinet. 1985. V. 17. P. 1343.
89. Thompson A. M., Stewart R. W., Owens M. A., Herwehe J. A.//Atmos. Environ. 1989. V. 23. P. 519.
90. Shim S.-G., Cho S. Y., Carmichael G. R., Kitada T.//Ibid. 1985. V. 19. P. 1979.
91. Lowenthal D. H., Rahn K. A.//Ibid. 1987. V. 21. P. 2006.
92. Demerjian K. L., Shere K. L., Peterson J. T.//Adv. Environ. Sci. Technol. 1980. V. 10. P. 369.
93. Martin D., Jourdain J. L., Le Bras G.//Intern. J. Chem. Kinet. 1988. V. 20. P. 897.
94. Huie R. E., Neta P.//Atmos. Environ. 1987. V. 21. P. 1743.
95. Hough A. M.//Ibid. 1987. V. 21. P. 1073.
96. Chang J. S., Brost R. A., Iaken I. S., Madronich S.//J. Geophys. Res. 1987. V. 92. P. 14681.
97. Kelly T. J., Schwartz S. E., Daum P. H.//Atmos. Environ. 1989. V. 23. P. 569.
98. Möller D.//Ibid. 1988. V. 22. P. 2607.
99. Kitada T., Carmichael G. R., Peters L. K.//Atmos. Environ. 1986. V. 20. P. 1999.
100. McMurry P. H., Wilson J. C.//J. Geophys. Res. 1983. V. 88. P. 5101.
101. Russel A. G., Case G. R.//Atmos. Environ. 1986. V. 21. P. 2011.
102. Saxena P., Hudishewskyi A. B., Seigneur C., Seinfeld J. H.//Ibid. 1986. V. 20. P. 1471.
103. Zetzch C., Pfahler G., Behnke W.//J. Aerosol Sci. 1988. V. 19. P. 1203.
104. Grosjean D., Seinfeld J. H.//Atmos. Environ. 1989. V. 23. P. 1733.
105. Pilinis Ch., Seinfeld J. H.//Ibid. 1988. V. 22. P. 1985.
106. Adewuyi Y. V., Cho S. Y., Tsay R. P., Carmichael G. R.//Ibid. 1984. V. 18. P. 2413.
107. Seigneur C.//Ibid. 1982. V. 16. P. 2207.
108. Hess G. D.//Ibid. 1989. V. 23. P. 643.
109. Fisher B. E. A.//Ibid. 1988. V. 22. P. 1977.
110. Janseen L. H. J., Elshout A. J.//Kema Sci. Techn. Reports. 1987. V. 5. P. 259.
111. Mill Th.//Environ. Toxicol. Chem. 1989. V. 8. P. 31.
112. Cocks A. T., Fletcher I. S.//Atmos. Environ. 1988. V. 22. P. 663.
113. Carhart R. A., Policastro A. J., Wastag M., Coke L.//Ibid. 1989. V. 23. P. 85.

Вычислительный центр СО АН СССР,
Институт химической кинетики
и горения СО АН СССР