

А.П. Филиппенко, С.П. Смышляев, П.А. Блаkitная

**ХИМИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ ТРАНСФОРМАЦИИ
ТОКСИЧНЫХ ГАЗОВ В АТМОСФЕРЕ**

A.P. Filippenko, S.P. Smyshlyayev, P.A. Blakitnaya

**MECHANISMS OF TOXIC GASES TRANSFORMATION
IN THE ATMOSPHERE**

Приводится описание разработанного фотохимического механизма в боксовой модели трансформации токсичных газов атмосферы. Модель используется для составления цепочек реакций, удовлетворяющих требованию сохранения газов, вступающих и образующихся в результате цикла реакций; для сравнения скоростей реакций, входящих в каталитические циклы для различных диапазонов характерных для атмосферы температур, влажности, потоков солнечной радиации при различных зенитных углах солнца и содержания основных атмосферных газов и выделения каталитических циклов, учет которых необходим для правильного описания процессов разрушения токсичных газов в атмосфере.

Ключевые слова: токсичные газы, атмосфера, химические реакции в атмосфере, времена жизни токсичных газов.

Description of developed photochemical mechanisms to use in the box model of toxic gases transformation is presented. The model is used to form chemical reaction chains to keep gases conservation during their chemical production and destruction, to compare catalytic reaction rates for different atmospheric temperatures, humidity, solar radiation fluxes for different zenith angles and basic gases composition and for deriving catalytic cycles to include in to chemical models for correct simulation toxic gases transformation.

Keywords: toxic gases, atmosphere, atmospheric chemical reactions, lifetime.

Исследования микроклимата приобретают все большее значение, поскольку необходимо уловить и спрогнозировать вариации параметров среды жизнедеятельности человека в условиях наблюдаемых изменений глобального климата. Особое место в этих исследованиях занимает расчет энергетического баланса. В атмосфере происходит интенсивная химическая трансформация первичных токсичных газов, попадающих в нее с земной (подстилающей) поверхности [Seinfeld, 1998]. В результате химических реакций могут образовываться вторичные токсичные газы, не имеющие источников на поверхности. Основная экологическая роль химических реакций с участием первичных токсичных газов в нижней атмосфере определяется ее окислительными свойствами [Jacob, 1999]. Процесс окисления в атмосфере заключается в отделении атомов от химически активных газов земного происхождения что инициирует процесс их химической трансформации, т.е. изменения их экологических свойств.

Способность газов поверхностного происхождения к окислению в атмосфере зависит от их химических свойств. Например, углекислый газ CO_2 прак-

тически не окисляется в атмосфере, а угарный газ CO – окисляется довольно интенсивно. Многие токсичные газы вымываются из атмосферы главным образом в результате окисления: это парниковые газы, такие как метан (CH_4), токсичные продукты горения, такие как угарный газ (CO), участники разрушения стратосферного озона, такие как хлорфторуглеродороды (HCFCs), и другие [Еланский, 2004].

Эти газы имеют относительно слабую химическую активность и большие времена жизни в атмосфере, в результате чего они достаточно интенсивно переносятся атмосферной циркуляцией, перемешиваются по всей атмосфере и играют экологическую роль не только в местах их выбросов с поверхности, но и прилегающих и отдаленных регионах [Seinfeld, 1998]. Тем не менее, химические реакции с их участием в атмосфере являются очень важными, т.к. они определяют региональные и глобальные стоки этих экологически важных газов, которые можно назвать источниковыми, т.к. они приносят в атмосферу атомы углерода, азота, водорода, хлора, брома и другие. Таким образом, их химическая активность определяет, во-первых, их вклад в парниковый эффект, во-вторых, в нагрев и охлаждение атмосферы, в-третьих, в источники и баланс химических элементов в атмосфере.

Другие химически активные газы земного происхождения могут испытывать в атмосфере не окислительные, а восстановительные химические реакции, влияя тем самым на процессы окисления и на процессы формирования химически активных вторичных токсичных газов, таких как озон [Gery et al, 1989]. К таким газам относятся азотные радикалы, водородосодержащие газы, серные, хлорные и бромные газы. Их химическая активность в атмосфере, благодаря способности к восстановительным реакциям, значительно выше химической активности источниковых газов. В результате их химическое время жизни в атмосфере небольшое, существенно меньше постоянной времени атмосферного переноса, в результате чего эти газы, которые из-за высокой химической активности называют радикалами, имеют, в основном, местные эффекты и практически не влияют на глобальный баланс химических элементов, входящих в их состав.

Для классификации первичных токсичных газов на имеющие только локальное значение и подверженные трансграничному переносу необходимо изучать механизмы их химической трансформации в атмосфере и, на этой основе, оценивать их время жизни в атмосфере. Исследование химических механизмов трансформации первичных газов необходимо также для расчета скоростей формирования и эволюции вторичных токсичных газов, экологическая роль которых может быть даже более важной, чем роль первичных химически активных газов.

В этой связи, главной целью настоящей работы является разработка механизмов атмосферной трансформации химически активных токсичных газов земного происхождения и разработка методологии оценки их времени жизни в атмосфере, с тем, чтобы разделить их на источниковые и радикальные газы, а также изучить их потенциал для формирования вторичных токсичных газов, таких как озон.

Методология

Составление химических механизмов атмосферной трансформации токсичных газов может быть реализовано путем описания химических циклов отдельно выбранных газов с учетом особенностей региона исследования (урбанизированная территория, прибрежная зона, горная местность), характера выбросов в подстилающую поверхность атмосферы, характерных метеорологических полей в регионе. Для оценок времени нахождения в атмосфере химически активных газов необходимо создавать модель их эволюции на основе разработанных химических механизмов их трансформации.

Математические модели химических процессов в атмосфере требуют разработки химических механизмов, т.е. оптимального набора газовых составляющих урбанизированной атмосферы и химических реакций, описывающих циклы продукции и разрушения газов в приземном слое атмосферы и приповерхностном слое подстилающей поверхности, а также система дифференциальных уравнений, описывающих эти реакции. Определяются константы этих реакций и зависимости скоростей химических реакций от окружающих метеорологических и радиационных условий и начальных концентраций газовых выбросов с поверхности Земли. Химический механизм также включает список реакций индивидуальных, первичных и вторичных газовых загрязнителей, количественную оценку выбросов первичных газовых загрязнителей, а также промежуточные и результирующие реакции [JPL, 2003].

Химический состав воздуха в региональном масштабе представляет интерес не только с точки зрения качества воздуха, но и с метеорологической и климатической точек зрения [Pielke, 1984]. В этой связи химические механизмы должны встраиваться в химико-динамические модели, ориентированные на урбанизированные зоны, которые позволяют изучать химические трансформации токсичных газов в приповерхностном слое атмосферы, а также оценивать способность таких газов к локальной трансформации и трансграничному переносу.

Практическая реализация химической транспортной модели требует создания алгоритмов численного решения жестких систем математических уравнений, описывающих временную эволюцию каждой из исследуемых химически активных примесей, реализация разработанных алгоритмов на алгоритмическом языке Фортран и создание численных моделей на современных вычислительных машинах [Stockwell, 1997].

Исторически сложилось так, что развитие численного моделирования и моделирования химических процессов развивались независимо. Еще в предыдущем десятилетии разрешение численных моделей прогноза погоды не позволяло прогнозировать состав атмосферного воздуха в региональном масштабе. Такие модели должны учитывать множество атмосферных процессов. Сегодня проблема интегрирования моделей химического переноса и региональных климатических моделей прогноза погоды является ключевой в области атмосферного моделирования [Stull, 1988]. Таким образом, региональные численные мо-

дели прогноза погоды, интегрированные с моделью химических трансформаций являются новым поколением прогностических моделей с более точным метеорологическим прогнозом, прогнозом химического загрязнения окружающей среды, имеющим в составе описание фотохимических процессов и химических реакций [Chan et al, 1996].

Общее математическое описание механизмов влияния данных процессов на концентрации газов уравнениями неразрывности является основой для создания химических транспортных моделей. Современные ХТМ учитывают множество атмосферных процессов влияющих на атмосферную химию (облачность, осадки, тип подстилающей поверхности или альбедо и т.д.), тем самым усложняя модель, так что уравнение неразрывности не может быть решено точно.

При изучении геохимических циклов, разработке химического механизма обращаются к простым моделям атмосферы – боксовым моделям, представляющих Эйлеровский подход к нахождению приближенного решения уравнения неразрывности. Примером такой модели может послужить боксовая модель VAQM, разработанная на кафедре Метеорологических прогнозов РГГМУ. Моделирование проводилось на языке Фортран 90. Модельные расчеты были проведены на недельный период, с 6 минутным шагом по времени, начиная с полуночи и на следующие 24 часа.

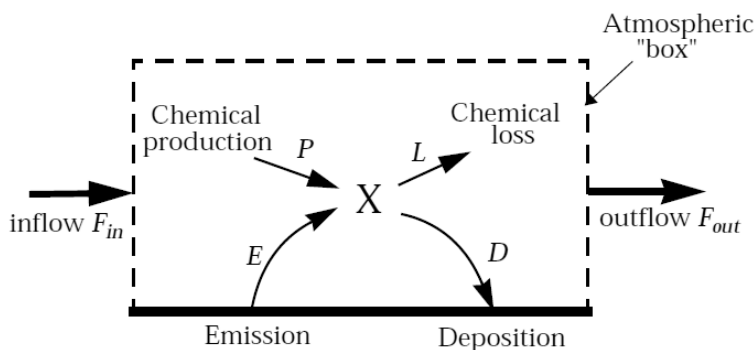


Рис. 1. Схема боксовой модели атмосферы. [Jacob, 1999]

Она описывает поведение газа внутри ограниченного объема, представляющего собой выбранную область атмосферы, которая может быть урбанизированной зоной, территорией РФ или глобальной атмосферой. Перенос газа представлен как приток X в область (F_{in}) и отток из области (F_{out}). Если данной областью является глобальная атмосфера, то $F_{in} = F_{out} = 0$. На скорости образования и разрушения газа X внутри области влияют новые выбросы (E), химическая продукция (P), химическое разрушение (L), и осаждение (D). Составляющие F_{in} , E , и P являются источниками газа X в выбранной области; составляющие F_{out} , L , и D являются разрушителями газа X . Масса вещества X в области обычно называется инвентарем (*inventory*) а сама рассматриваемая область называется резервуаром (*reservoir*).

Модель один-бокс не позволяет решить проблему пространственного распределения концентрации X внутри области. Для упрощения расчетов притоков и оттоков газа предполагают, что концентрация газа в области бокса со временем выравнивается вследствие перемешивания. Влажное вымывание из атмосферы описывается как часть химического оттока газа из атмосферы, сухое осаждение описывается по методологии Дракслера и Хисса в [1997] по классической аналогии сопротивления мультиуровня и как функция скорости трения, поверхностные характеристики Монино-Обухова.

Характерный временной масштаб перемещения воздуха, и следовательно загрязнителей в тропосфере представлен на рис. 2. Перемещение в долготном направлении является наиболее протяженным, вследствие геострофического перемещения из-за изменения широтного градиента температуры.

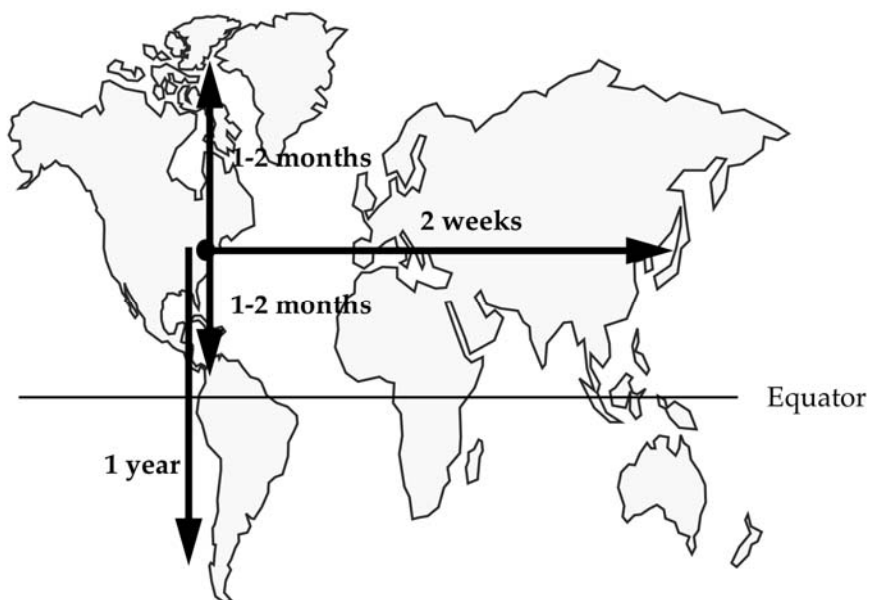


Рис. 2. Временной масштаб глобального горизонтального перемещения воздуха в тропосфере [Jacob, 1999]

Скорость ветра в долготном направлении составляет порядок 10 м/с. Меридиональный перенос более медленный, скорость переноса составляет около 1 м/с и перемешивание воздуха средних широт с тропическим или полярным занимает от 1 до 2 месяцев. Межполушарный перенос является еще более медленным вследствие отсутствия термического форсинга на экваторе. Таким образом, атмосферный обмен между полушариями занимает около года и осуществляется путем горизонтального перемешивания конвективных потоков из внутритропической зоны конвергенции.

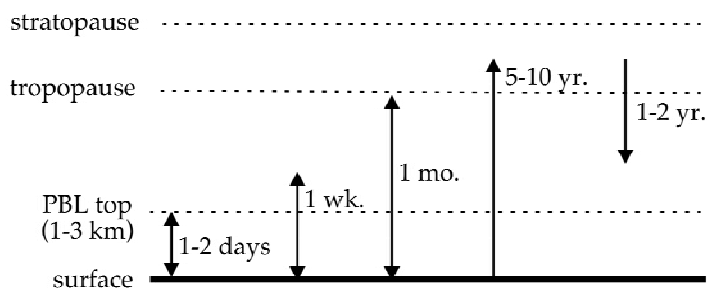


Рис. 3. Временной масштаб вертикального переноса примесей в тропосфере

Простая боксовая модель позволяет описать важный и основной аспект атмосферной химии, время жизни. Время жизни t газа X в боксе определяется как среднее время нахождения молекулы X в боксе, а именно отношение массы m (кг) газа X в боксе к скорости разрушения $F_{out} + L + D$:

$$\tau = \frac{m}{F_{out} + L + D}$$

Времена жизни газов в атмосфере можно разделить на динамические и химические – обратно-пропорциональная величина химического разрушения газа L . Также можно определить отношение стока концентрации к притоку ($t_{out} = m/F_{out}$), химическое разрушение ($t_c = m/L$), и осаждение ($t_d = m/D$).

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{out}} + \frac{1}{\tau_c} + \frac{1}{\tau_d}$$

Анализ химического времени жизни газов является более точным методом, в отличие от динамического времени жизни при использовании которого в химических транспортных моделях может возникать эффект малой разности больших величин. Стоки F_{out} , L , и D являются пропорциональными массе вещества внутри бокса (чем больше массы, тем больший сток возможен). В этом случае время жизни является независимым от инвентария X в боксе. Рассматривая, например, бокс с хорошо перемещаемым веществом с размерами l_x , l_y , l_z переносимым ветром со скоростью U в направлении x . Пусть r_X представляет среднюю массу концентрации X в боксе. Масса X в боксе равна $r_X l_x l_y l_z$, а масса стока X из бокса в единицу времени равна $r_X U l_y l_z$, таким образом t_{out} можно рассчитать как

$$\tau_{out} = \frac{m}{F_{out}} = \frac{\rho_X l_x l_y l_z}{\rho_X U l_y l_z} = \frac{l_x}{U}$$

В качестве другого примера, рассмотрим химический сток для газа X с константой скорости k_c . Скорость химического стока равна $L = k_{cm}$ таким образом t_c является обратной величиной k_c :

$$\tau_c = \frac{m}{L} = \frac{1}{k_c}$$

Мы можем обобщить определение констант скорости для определения скорости разрушения газа к притоку ($k_{out} = 1/t_{out}$) или стоку ($k_d = 1/t_d$). Таким образом мы определяем общую константу скорости стока $k = 1/t = k_{out} + k_c + k_d$ для удаления газа X из бокса:

$$F_{out} + L + D = (k_{out} + k_c + k_d)m = km$$

или,

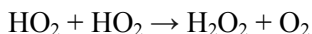
$$T = \frac{n}{P - Ln} = \frac{n}{V \frac{\partial n}{\partial y} + U \frac{\partial n}{\partial x} + W \frac{\partial n}{\partial z}}$$

где L – разрушение газа путем химического взаимодействия или осаждения, P – продукция газа, n – концентрация данного газа.

Результаты создания механизмов химической трансформации токсичных газов

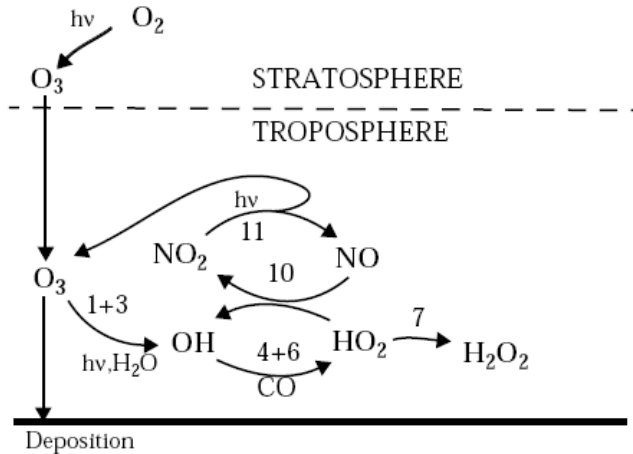
Среди поверхностных газов первого типа, т.е. являющихся токсичными по своим свойствам, можно выделить угарный газ, метан, углеводороды неметановой группы (этаны, бутаны, ацетоны и др.) пары кислот (соляной, серной, фторовой и др.) сернистые газы (сероводород, двуокись серы) и окислы азота [Dentener, 2006].

Разрушение токсичных газов химическими составляющими поверхностного происхождения может происходить как в результате прямых химических реакций с токсичными примесями, так за счет прерывания приведенных выше цепочек образования атмосферного озона [Hofzumahaus et al., 2008]. В этом ряду особую роль играют водородные и азотные составляющие, которые могут формировать растворимые в облаках составляющие, выводимые из атмосферы с облаками и осадками [Lelieveld, 2006]:



Перекись водорода H_2O_2 и пары азотной кислоты HNO_3 легко растворяются в воде, в результате чего выводятся из атмосферы с осадками.

Среди газов, способствующих формированию вторичных токсичных составляющих, имеющих атмосферное происхождение, прежде всего, следует выделить примеси, влияющие на образование приземного озона. Среди подобных газов основную роль играют окислы азота и углеводороды метановой и неметановой групп [Simpson, 1993].

Рис. 4. Механизм химического взаимодействия O₃-HO_x-NO_x-CO в тропосфере

Окисление в тропосфере является особо важным, т.к. тропосфера содержит большую часть массы всей атмосферы (около 85%), а также, потому что газы попадают в атмосферу с земной поверхности, т.е. сначала в тропосферу, а только потом могут переноситься в стратосферу и выше.

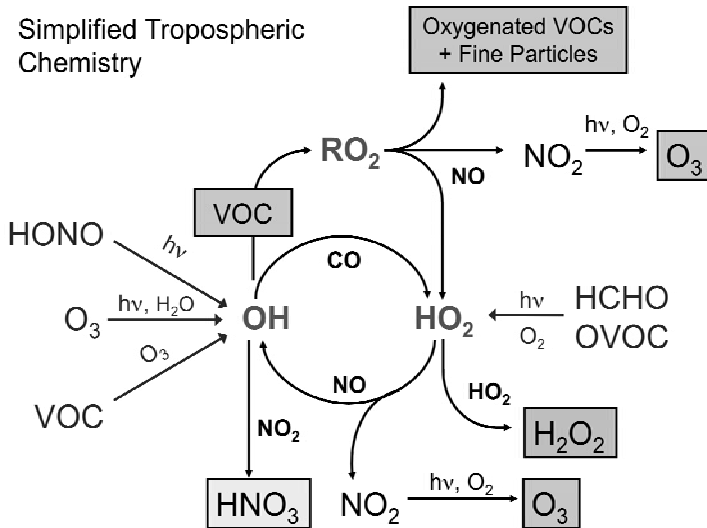
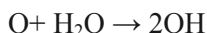
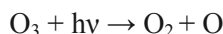


Рис. 5. Упрощенная схема химии тропосферы [Jacob, 1999]

Газ, содержащий больше всего окислителя – молекулярный кислород, является практически химически инертным, поэтому мало вносит в окислительные свойства атмосферы. С середины 1950х годов стало известно, что гидроксильный радикал OH является сильным окислителем. По своим химическим свойствам OH быстро реагирует с большинством из не радикальных газов и

особенно реактивен с молекулами, содержащими Н, образуя водяной пар. Продукция ОН в атмосфере происходит в результате реакции водяного пара с возбужденным атомарным кислородом [Seinfeld, 1998]. Основная реакция в ходе которой генерируется возбужденный атомарный кислород в тропосфере, который при дальнейшей реакции с водой даёт радикал гидроксила выглядит следующим образом:



Гидроксил-радикал является ключевым в химии атмосферы, как инициатор окисления углеводородов в атмосфере.

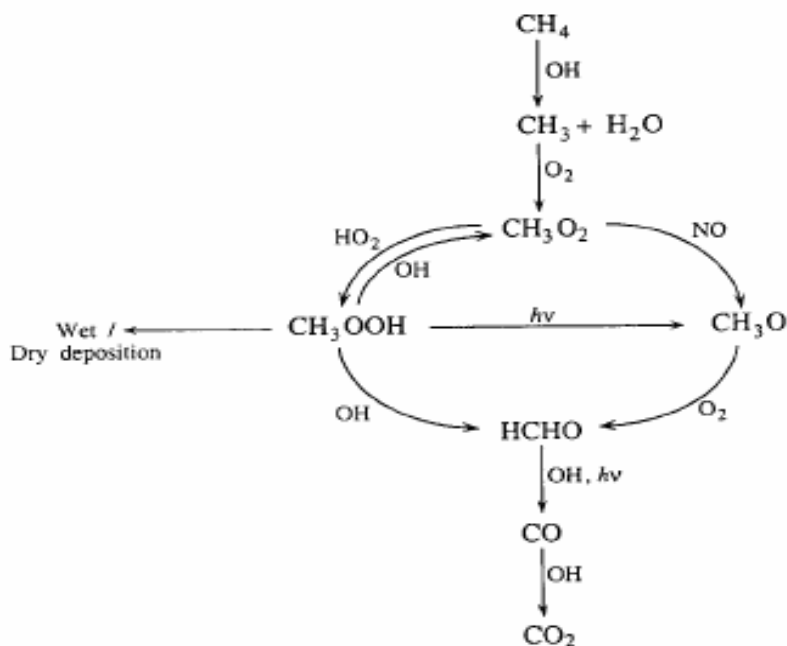
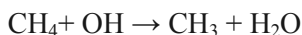
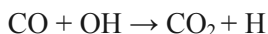
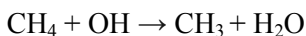


Рис. 6. Цикл окисления метана в атмосфере

Критичным для производства ОН является образование атомарного кислорода – О. Довольно долго предполагалось, что продукция О в тропосфере является пренебрежимо малой из-за почти полного поглощения жесткой УФ радиации стратосферным озоном в УФ-В и УФ-С спектральных диапазонах. Полагалось, что окисление газов с поверхностным источником, таких как СО и СН₄, требует переноса в стратосферу, где достаточно ОН с последующими реакциями [Lelieveld, 2006].



Этот механизм подразумевал долгое атмосферное время жизни СО и СН₄, т.к. воздуху требуется время для переноса из тропосферы в стратосферу, а стратосфера содержит только около 15% общей массы атмосферы. Исходя из этих положений, в середине XX века предполагалось, что накопление СО в тропосфере выбрасываемое двигателями внутреннего сгорания скоро станет глобальной проблемой загрязнения воздуха. Однако в начале 70х годов было обнаружено, что достаточное количество ОН в действительности образуется в тропосфере в результате фотолиза озона, что приводит к значительному окислению таких газов как СО и СН₄ еще в тропосфере.

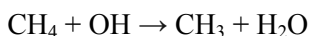
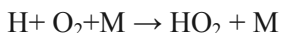
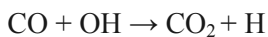


Тогда как при окислении атмосферного метана поверхностного происхождения может формироваться до пяти молекул озона в результате цепочки реакций

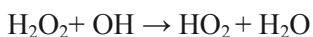
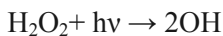
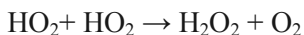


Таким образом, в присутствии азотных радикалов имеющие токсичные свойства метан и угарный газ существенно ухудшают токсичную обстановку в атмосфере за счет продукции значительного количества молекул озона.

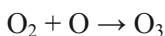
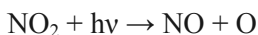
Окисление СО при помощи ОН приводит к появлению атома водорода, который в свою очередь быстро соединяется с О₂:



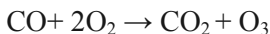
Возникший таким образом НО₂ продуцирует пероксид водорода, который разлагается в реакции фотолиза:



Далее:

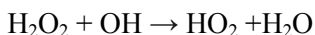
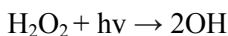


В итоге можно обобщить цепочки реакций до:

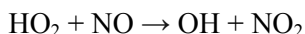


«Долгоживущие» газы СО и метан могут переноситься в тропосферу 5–10 лет. Они разрушаются главным образом химическим способом в атмосфере, а именно окислением гидроксильным радикалом, играя при этом основную роль при контроле концентраций ОН.

Выбросы СО являются, по сути, следствием процессов неполного сжигания продуктов горения в двигателях, котельных, неконтролируемого сжигания мусора, металлоплавильных работ. Пероксид водорода хорошо растворим в воде, и вымывается из атмосферы в течение недели. Также газ может подвергаться фотолизу или вступать в реакцию с ОН:



В результате первой реакции образуется ОН, в то время как вторая производит дополнительный источник ОН. В присутствии высокой концентрации NO, альтернативной реакцией с HO₂ является:



В результате данной реакции образуется 3 дополнительные молекулы ОН, усиливающие окислительные свойства тропосферы.

Данная цепочка реакция описывает путь образования озона, в котором окисление СО кислородом катализируется химическим семейством HO_x (HO_x = Н + ОН + HO₂) и окислами азота NO_x [Kleinman, 1994]:

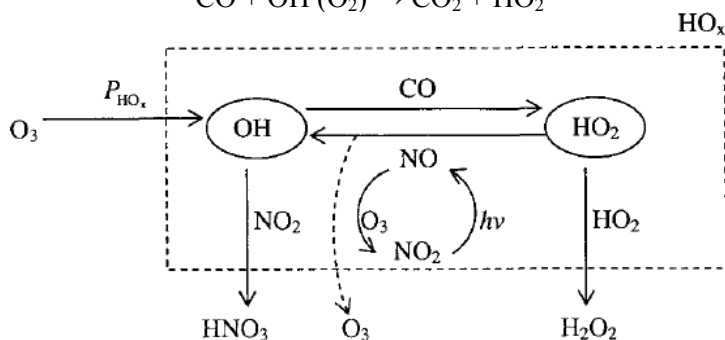
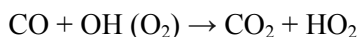
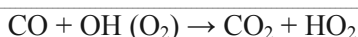
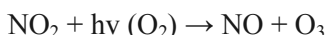
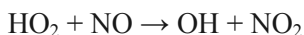
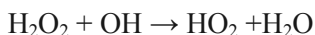
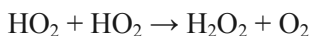
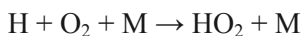
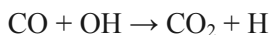
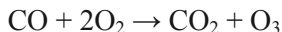


Рис. 7. Схема реакций вовлеченных в цикл окисления окиси углерода

В результате атмосферного окисления окиси углерода может формироваться молекула озона в результате цепочки реакций:

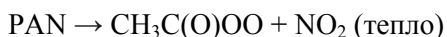
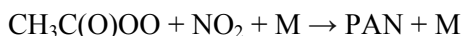
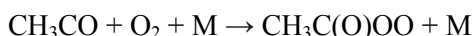
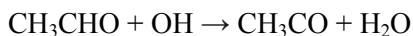


Суммарная реакция:



Соединения азота, поступающие в атмосферу от объектов АТК, представлены в основном NO и NO₂. Выделяемый в атмосферу монооксид азота под воздействием солнечного света интенсивно окисляется атмосферным кислородом до диоксида азота. Кинетика дальнейших превращений диоксида азота определяется его способностью поглощать ультрафиолетовые лучи и диссоциировать на монооксид азота и атомарный кислород в процессах фотохимического смога [Kleinman, 1994]. Окислы азота (NO и NO₂) являются ключевыми элементами окислительных процессов в атмосфере. От их концентрации зависит содержание свободных радикалов и интенсивность стока органических соединений. При высоких концентрациях (несколько десятков ppbv) они оказывают прямое негативное воздействие на здоровье человека.

Углеводороды неметановой группы могут способствовать формированию озона по сходной с метановой цепочкой реакций, при этом может образовываться до двух молекул озона при окислении одной молекулы углеводорода [JPL, 2003]. Если обозначить углеводород неметановой группы как RH, то схема его окисления будет выглядеть как



Углеводороды в атмосфере подвергаются окислению и полимеризации, взаимодействуя с другими атмосферными загрязнителями. При этом образуются перекиси, свободные радикалы, соединения с оксидами азота и серы [Jenkin et al, 2003].

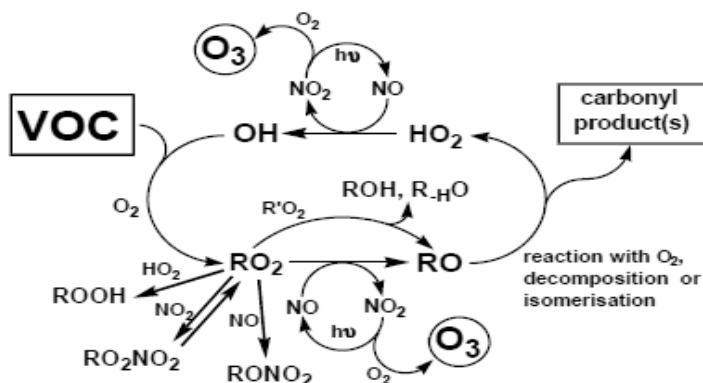
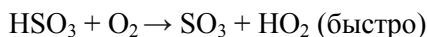


Рис. 8. Схематичное представление перехода ЛОС в первичные продукты

В свободной атмосфере сернистый газ (SO_2) выбрасывается с поверхности земли в результате индустриальной деятельности и через некоторое время окисляется до сернистого ангидрида (SO_3) или вступает во взаимодействие с другими соединениями, в частности углеводородами [Dentener et al, 2006]. Окисление сернистого ангидрида в серный происходит в свободной атмосфере при фотохимических и каталитических реакциях. В обоих случаях конечным продуктом является аэрозоль или раствор серной кислоты в дождевой воде. Сероводород и сероуглерод при взаимодействии с другими загрязнителями подвергаются в свободной атмосфере медленному окислению до серного ангидрида.



Время жизни PAN в реакции около часа при температуре 295 K и около месяца при температуре 250 K. В нижней тропосфере NO_x и PAN обычно находятся в химическом равновесии. В средней и верхней тропосфере PAN может переноситься на большие расстояния и разрушаться с образованием NO_x далеко от его источника, как показано на Рис. 9.

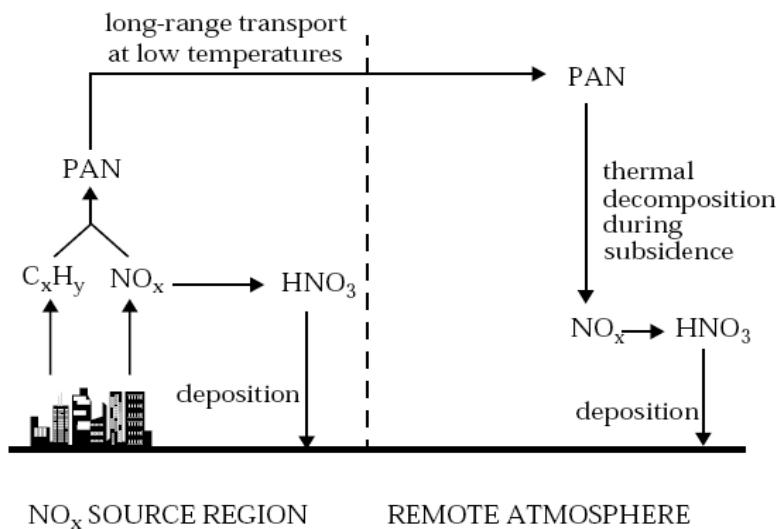


Рис. 9. PAN как резервуар для крупно-масштабного переноса NO_x в тропосфере.

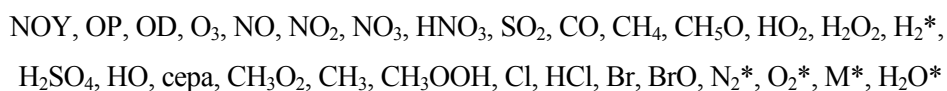
Измерения концентраций PAN за последние десятилетия показали, что крупномасштабный перенос в высоких широтах играет критическую роль во влиянии антропогенных источников на содержание окислов азота в глобальной тропосфере. PAN является одним из органических нитратов, образовавшихся при окислении углеводородов в присутствии больших концентраций окислов азота. Другие образующиеся нитраты не имеют значимых времен жизни.

Заключение

В данной работе приводится описание разработанного фотохимического механизма в боксовой модели трансформации токсичных газов атмосферы. На первом этапе боксовая модель BAQM, используя в качестве входных параметров данные сборника JPL [2003], составляет всевозможные цепочки реакций, удовлетворяющие требованию сохранения газов, вступающих и образующихся в результате цикла реакций. На втором этапе алгоритм производит сравнение скоростей реакций, входящих в каталитические циклы со скоростью реакции прямого разрушения газов для различных диапазонов характерных для атмосферы температур, влажности, потоков солнечной радиации при различных зенитных углах солнца и содержания основных атмосферных газов. На третьем этапе производится выделение каталитических циклов, учет которых необходим для правильного описания процессов разрушения газов в атмосфере.

Помимо объективного рассмотрения всей совокупности важных для озона химических реакций, разработанный алгоритм кардинально упрощает процесс изменения используемой химической схемы и параметров химических реакций, т.к. не требует внесения изменений в программные блоки модели. Процесс изменений, необходимость которого возникает по мере получения новых лабораторных данных о кинетике важных для атмосферы реакций, заключается в изменении параметров и, при необходимости, числа реакций в учитываемом механизме.

Для правильного рассмотрения процессов каталитического разрушения озона в атмосфере Земли, в комплекс модели газового состава BAQM необходимо включить следующие каталитические циклы и газовые составляющие:



Применение химических механизмов в моделях позволяет решать целый ряд научно-исследовательских задач, таких как изучение трансформации экологически важных примесей в приземном слое атмосферы, реализация контроля за качеством воздуха и его изменчивостью, а также контроль загрязнения почвы с учетом обмена химически активными газами между атмосферой и подстилающей поверхностью и обратных связей между процессами в атмосфере и в приповерхностном слое подстилающей поверхности.

Современные тенденции ведут к значительному упрощению химических механизмов, но с условием сохранения точности описания фотохимических процессов в атмосфере. Современные химические механизмы совершенствуют путем добавления модулей параметризации процессов гетерогенной химии, взаимодействия газов и атмосферного аэрозоля, образования вторичных загрязнителей и т.д.

Литература

1. Еланский Н.Ф. Мониторинг атмосферы: вклад России // Наука в России. 2004. № 6. С. 20–26.
2. Chang M., D. Hartley, C. Cardelino, W.-L. Chang, Inverse modeling of biogenic emissions, *Geophys. Res. Lett.*, 23 (1996), p. 3007.
3. Dentener, F., et al. (2006), Nitrogen and sulfur deposition on regional and global scales: A multi-model evaluation, *Global Biogeochem. Cycles*, 20, GB4003, doi:10.1029/2005GB002672.
4. Gery, M.W., G.Z. Whitten, J.P. Killus, and M.C. Dodge. 1989: A Photochemical Kinetics Mechanism for Urban and Regional Scale Computer Modeling. *J. Geophys. Res.*, 94, 925–956.
5. Hofzumahaus A., *Forschungszentrum J.*, Germany New Chemistries – Evidence From Field Experiments Atmospheric Chemical Mechanisms Davis, December 10–12, 2008
6. Jacob D., Introduction to Atmospheric Chemistry, Princeton University Press, 1999
7. Jenkin ME, Saunders SM, et al. (2003). "Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part B): tropospheric degradation of aromatic volatile organic compounds." *ATMOSPHERIC CHEMISTRY AND PHYSICS* 3: 181–193.
8. JPL Publication 02-25 "Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies" Evaluation Number 14, NASA Panel for Data Evaluation: Jet Propulsion Laboratory Pasadena, California, 2003.
9. Kleinman L. Low and high NO_x tropospheric photochemistry, *J. Geophys. Res.*, 99 (1994), pp. 16831–16838.
10. Lelieveld J. Watching over tropospheric hydroxyl (OH), *Atmos. Env.*, 40 (2006), pp. 5741–5743.
11. Pielke R., Mesoscale Meteorological Modelling, Academic Press, 1984
12. Seinfeld, J.H. Atmospheric Chemistry and Physics / J.H. Seinfeld, S.N. Pandis // Wiley Interscience. 1998. P. 22–26.
13. Simpson, D., Andersson-Sköld, Y., and Jenkin, M. E., 1993, Updating the chemical scheme for the EMEP MSC-W oxidant model : current status, Norwegian Meteorological Institute, EMEP MSC-W Note 2/93.
14. Stockwell, W. R. A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling / W. R. Stockwell, F. Kirchner, M. Kuhn // *J. Geophys. Res.*, 102, 25,847–825,879. 1997. P. 20–21.
15. Stull R. An Introduction to Boundary Layer Meteorology, Kluwer Academic Publishers, 1988

Работа выполнена в рамках мероприятия 1.3.1 Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (государственный контракт № П2190 от 09 ноября 2009 г.) по направлению «Геохимия»