

министерство науки и высшего образования российской федерации федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра метеорологических прогнозов

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

(бакалаврская работа)

На тему: «Численное моделирование физических и химических процессов, определяющих изменчивость качества атмосферного воздуха в Северо-Западном регионе»

Исполнитель

Безрученко Павел Антонович

(фамилия, имя, отчество)

Руководитель

Доктор физико-математических наук, профессор (ученая степень, ученое звание)

Смышляев Сергей Павлович

(фамилия, имя, отчество)

«К защите допускаю» заведующий кафедрой

(подпись)

кандидат физико-математических наук, доцент

(ученая степень, ученое звание)

Анискина Ольга Георгиевна

(фамилия, имя, отчество)

«7» июня 2022 г.

Санкт–Петербург 2022

Содержание

Введение	3
Глава 1. Физико-химические аспекты свойств основных загрязнителей в	5
атмосфере Земли	
1.1. Химические процессы в тропосфере	5
1.1.1. Оксиды азота NO _x	8
$1.1.2.$ Тропосферный озон O_3	12
1.1.3. Семейство ОН _х	15
1.1.4. Соединения серы	19
1.2. Пограничный слой и его влияние на динамику примесей в атмосфере	21
1.2.1. Суточная изменчивость структуры ППС	22
1.2.2. Турбулентная кинетическая энергия и техники приближения	24
Глава 2. Методы изучения компонентов загрязнения	28
2.1. Модель WRF-Chem	28
2.2. Параметризация Пограничного Слоя	29
2.2.1 Локальная схема МҮЈ	30
2.2.2 Нелокальная схема YSU	32
Глава 3. Проведение численных экспериментов	34
3.1. Настройка модели. Начальные и граничные условия	34
3.2. Результаты экспериментов	37
Заключение	45
Список литературы	47

Введение

Тема антропогенного загрязнения среды является одной из самых важный в настоящей повестке человечества. Особое внимание уделяется загрязнению атмосферного воздуха. Примеси в атмосфере приводят к ухудшению качества воздуха, что негативно влияет на окружающую среду, а также примеси влияют на изменение метеорологических параметров, таких как температура воздуха и радиационный баланс.

Всемирная организация здравоохранения в своих докладах обозначает несколько ключевых загрязнителей атмосферы с точки зрения наносимого урона здоровью и качества жизни человека. Такими веществами являются озон, диоксиды серы и азота, а также пылевые составляющие. Эти компоненты наносят серьёзный вред состоянию здоровья человека. Как правило, наиболее активному и качественному влиянию этих загрязнителей подвержены люди, проживающие в городах.

Присутствующие в атмосфере поллютанты не ограничиваются числом выбрасываемых эмиссий. Многие компоненты образуются уже непосредственно in situ в атмосфере. Например, наиболее токсичный и опасный газ-поллютант озон образуется в атмосфере преимущественно в результате фотохимического разложения диоксида азота. При этом существуют различные варианты как дальнейшего распространения поллютантов, так и различные пути выведения их из атмосферы.

Существуют различные способы наблюдения и контроля экологического состояния атмосферы, дающие исследователю представление о пространственных и временных масштабах выбросов и качестве загрязнения. К таким методам можно отнести спутниковое наблюдение и сеть наземных станций для мониторинга выбросов. И если спутниковые методы, пусть и с некоторыми ошибками, дают нам представление об эмиссиях на довольно обширных территориях, то наземные пункты наблюдений не обладают таким свойством ввиду ограниченной распространённости. А ведь для более полной

оценки степени загрязнённости и оценки влияния атмосферных поллютантов на состояние окружающей среды, необходимо рассматривать довольно обширную территорию.

Методы численного моделирования позволяют прогнозировать перенос и трансформацию примесей, а также диагностировать причины и механизмы загрязнения. Точность нашего моделирования будет зависеть от того, насколько полно мы адаптируем гидродинамическую модель к изучаемой области. Для такой адаптации необходимо определить, какие процессы и механизмы наиболее характерны для данной области, какие из схем параметризации физических наиболее различных химических процессов демонстрируют реальную ситуацию в исследуемом регионе. Одной из важных составляющих моделей, отвечающих за определение рассчитываемых метеорологических и химических параметров, являются схемы параметризации Планетарного пограничного слоя Земли.

В данной работе мною и была поставлена цель изучить взаимосвязь первичных и вторичных загрязнителей в Северо-Западном регионе и, в частности, в городской агломерации Санкт-Петербург, влияющих на изменчивость качества атмосферного воздуха, а также определить, как на эту изменчивость влияют процессы перемешивания в пределах Планетарного пограничного слоя Земли (ППС).

Чтобы решить достичь целей были определены следующие задачи:

- определить загрязнители и их взаимосвязь друг с другом;
- выбрать и адаптировать численную модель для Северо-Западного региона,
- выбрать схемы параметризации процессов перемешивания и определить их влияние на существование примесей,
- провести численные эксперименты и проанализировать полученные результаты.

1. Физико-химические аспекты свойств основных загрязнителей в атмосфере Земли

1.1 Химические процессы в тропосфере

На различные области атмосферы влияют различные наборы химических реакций. На свободную атмосферу влияют главным образом реакции между инородными, легкими органическими и некоторыми тяжелыми органическими газами. Городские районы подвержены воздействию в большей степени неорганических соединений, и в меньшей степени — легких органических и тяжелых органических газов. На стратосферу в первую очередь влияют неорганические, легкие органические и хлор- и бромсодержащие газы. Значимость каждого отдельного загрязнителя и его цепочек превращений так же варьируется в зависимости от времени суток и от времени года.

Фотохимические процессы в тропосфере за пределами городских районов определяются в первую очередь реакциями между неорганическими и низкомолекулярными органическими газами. Высокомолекулярные органические газы, имеющие антропогенное происхождение, такие как толуол и ксилол, химически разрушаются в течение нескольких часов или нескольких дней, поэтому их распространение на большие дистанции от городских территорий маловероятно. Воздух над территориями с обширными лесными зонами, такими как северо-запад Европейской территории России и Ленинградская область, в частности, подвержены воздействию продуктов реакции изопрена, гемитерпена и других терпенов, которые являются продуктами биологического синтеза зелёных растений.

Атмосферные аэрозоли образуются в результате конденсации газов и действия ветра на поверхность Земли. Мелкие аэрозольные частицы (радиусом менее 1 мкм) образуются почти исключительно в результате конденсации газовпредшественников. Типичный химический состав мелкодисперсного аэрозоля в нижней тропосфере показан на рис.1. Ключевым газом-предшественником

является серная кислота (H_2SO_4), которая образуется в атмосфере путем окисления диоксида серы (SO_2), выделяемого при сжигании ископаемого топлива, вулканах и других источниках. H_2SO_4 имеет низкое давление пара по сравнению с растворами H_2SO_4 - H_2O и конденсируется при любых атмосферных условиях с образованием водных сульфатных частиц. Состав этих сульфатных частиц затем может быть изменен путем конденсации других газов с низким давлением пара, включая NH_3 , HNO_3 и органические соединения. Органический углерод представляет собой основную долю мелкодисперсного аэрозоля (рис. 1) и этому способствует главным образом конденсация крупных углеводородов биогенного и антропогенного происхождения.

Для урбанизированных и индустриально развитых территорий, как изучаемая область, важными компонентами мелкодисперсного аэрозоля являются сульфат-ионы, нитрат-ионы, а также различного рода взвешенные частицы (как правило имеют наименование PM2,5 и PM10).

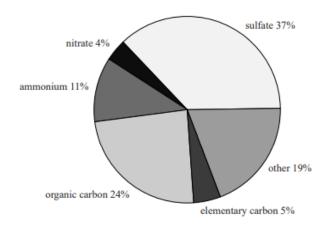


Рисунок 1 — Характерный состав мелкодисперсного аэрозоля в нижней тропосфере [6]

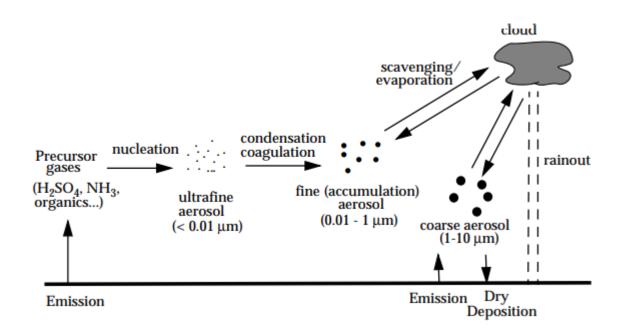


Рисунок 2 — Схема попадания, эволюции и удаления аэрозоля в атмосфере [6]

Рис. 2. иллюстрирует различные процессы, связанные с производством, ростом и последующим удалением частиц атмосферного аэрозоля. Молекулы газа обычно находятся в диапазоне размеров 10⁻⁴–10⁻³ мкм. Кластеризация молекул газа (нуклеация) приводит к образованию ультрадисперсных аэрозолей в диапазоне размеров 10^{-3} – 10^{-2} мкм. Эти ультрадисперсные аэрозоли быстро растут до диапазона размеров мелкодисперсного аэрозоля 0.01-1 мкм за счет конденсации газов и коагуляции (столкновения между частицами во время их случайных движений). Рост за пределами 1 мкм происходит гораздо медленнее, потому что частицы к тому времени слишком велики, чтобы быстро расти за счет конденсации газов, а также потому, что более медленное случайное движение крупных частиц снижает скорость коагуляции. Поэтому аэрозольные частицы, возникающие в результате конденсации газов, имеют тенденцию накапливаться в диапазоне размеров 0.01-1 мкм, часто называемом режимом (в отличие от ультрадисперсного накопления режима грубодисперсного режима). Эти частицы слишком малы, чтобы осаждаться со значительной скоростью, и удаляются из атмосферы в основном путем

удаления облачных капель и последующего выпадения дождя (или прямого удаления дождевых капель).

Крупные частицы, распространяемые ветром, аналогичным образом удаляются дождём. Кроме того, они осаждаются со значительной скоростью, обеспечивая еще один путь для удаления. Скорость осаждения частицы радиусом 10 мкм на уровне моря составляет 1,2 см/с по сравнению с 0,014 см/с для частицы 0,1 мкм [6].

Основная часть массы атмосферного аэрозоля присутствует в нижней тропосфере, в течении довольно короткого периода (~1–2 недели). Концентрации аэрозолей в верхней тропосфере обычно на 1–2 порядка ниже, чем в нижней тропосфере. Этот факт обуславливает постановку экспериментов по исследованию атмосферных аэрозолей в пределах нижней тропосферы (планетарного пограничного слоя) в течении двухнедельного периода.

Для оценки влияния аэрозолей на изменчивость качества атмосферного воздуха, необходимо обозначить химические процессы каждого рассматриваемого компонента и, наиболее важное, его связь с другими частицами, приводящие к качественным изменениям в атмосфере.

1.1.1. Оксиды азота NO_x

Под оксидами азота NO_x подразумевают сумму двух оксидов азота – монооксида азота NO и диоксида азота NO_2 .

Наиболее значительным источником NO_x в тропосфере является сжигание ископаемого топлива — в эту категорию можно отнести и сгорание топлива в автомобильных двигателях, и работа тепло- и электростанций на нефтепродуктах, и движение самолётов в области городских районах. Поэтому объективное рассмотрение изменчивости качества атмосферного воздуха в пределах высокоурбанизированных территорий без NO_x невозможно. Другим

важным источником оксидов азота являются процессы горения биомассы (лесные пожары).

Большая часть NO_x попадает в тропосферу в виде NO, в дальнейшем возможно окисление до NO_2 . Цикл такого преобразования "замкнут" в дневное время и имеет довольно малый временной масштаб — порядка одной минуты:

$$NO_2 + hv \rightarrow NO + O \tag{1.1.1}$$

$$O_2 + O + M \rightarrow O_3 + M$$
 (1.1.2)

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$$
 (1.1.3)

Также взаимные переходы $NO \leftrightarrow NO_2$ в дневное время суток могут проходить как каталитические циклы с участием озона O_3 . При этом, концентрация озона уменьшается, а концентрация NO и NO_2 остаётся неизменной. Это демонстрирует важность оценки соотношения NO/NO_2 для оценки озона в тропосфере.

Антропогенная активность является самым главным источником NO_x в тропосфере, однако оценить точный вклад человека в содержание NO_x не представляется возможным по причине слишком короткого времени жизни данного компонента в атмосфере. Одним из наиболее характерных механизмов выведения NO_x из атмосферы является их окисление до азотной кислоты гидроксил-ионом:

$$OH^- + NO_2 + M \rightarrow HNO_3 +$$

$$M \qquad (1.1.4)$$

Однако, из-за отсутствия OH в ночные часы схема окисления выглядит иначе:

$$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3^- + O_2$$
 (1.1.5)

$$NO_2 + NO_2 + M \rightarrow N_2O_5 +$$
 (1.1.6)

$$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3$$
 (1.1.7)

Схемы (1.1.1-1.1.4) представляют собой одновременно и механизм выведения NO_x и механизм негативного влияния на окружающую среду. Из атмосферы азотная кислота HNO_3 выводится в основном в виде жидких или твёрдых осадков. С одной стороны, это приводит к снижению кислотности атмосферы, но с другой стороны кислотность самих осадков и почв, а также других поверхностей, на которые они выпадают, резко возрастает. Но стоит отметить, что этот процесс не позволяет NO_x долго пребывать в атмосфере и распространяться на общирные территории.

За последние десятилетия многие исследования показали, что куда более эффективным механизмом, позволяющим антропогенным NO_x долго находится в атмосфере, является так называемый резервуар, образующийся путём смешения NO_x и некоторых углеводородов, как правило в урбанизированных зонах. В результате такого взаимодействия образуется крайне токсичное для человека соединение пероксиацетилнитрат (ПАН/РАN) – CH₃C(O)OONO₂. Он образуется в тропосфере путём фотохимического окисления карбонильных соединений в присутствии NO_x. Сами карбонильные соединения появляются в атмосфере тоже путём фотохимического окисления гидрокарбонатов различного рода (как биогенного, так и антропогенного). Рассмотрим появление PAN в атмосфере на примере окисления ацетатальдегида:

$$CH_3CHO + HO^- \rightarrow CH_3CO^- + H_2O \qquad (1.1.8)$$

$$CH_3CO^- + O_2 + M \rightarrow CH_3C(O)OO + M$$
 (1.1.9)

$$CH_3C(O)OO + NO_2 + M \to PAN + M$$
 (1.1.10)

Образование PAN является менее значимым в качестве поглотителя NO_x , чем образование азотной кислоты. Однако, преимущество PAN в качестве резервуара состоит в том, что он хуже растворяется в воде, а значит и менее подвержен быстрому осаждению в виде осадков. Из атмосферы PAN выводится в ходе реакции термического разложения:

$$PAN \rightarrow CH_3C(O)OO + NO_2 \qquad (1.1.11)$$

Время жизни РАN напрямую зависит от температуры окружающей среды: при температуре воздуха 295 К время жизни составляет 1 час, а при 275 К – несколько месяцев. В нижней тропосфере значимость РАN и HNO₃ как резервуаров NO_x примерно одинакова. Но при попадании PAN в среднюю и верхнюю тропосферу, ввиду более низких температур, PAN с высокой долей вероятности распространится на некоторое удаление от источника эмиссии:

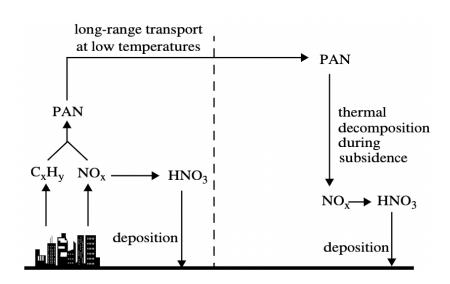


Рисунок 3 — Схема образования, переноса и выведения PAN в тропосфере [6]

В конечном итоге, выведение NO_x из атмосферы происходит по знакомым и довольно простым схемам (1.1.1–1.1.2). Важнейшее отличие – выведение NO_x ,

то есть образование и выпадение осадков с определённым содержанием азотной кислоты, происходит на значительном удалении от источника NO_x . Очевидно, этот механизм позволяет кислотным дождям выпадать на обширной территории, не ограничиваясь урбанизированной территорией.

1.1.2. Тропосферный озон О₃

Озон является важной составляющей атмосферы Земли. При этом, его присутствие в атмосфере можно оценить как в положительном ключе, так и в отрицательном. И оценка влияния озона зависит прежде всего от того, в какой части атмосферы он находится. Находясь в стратосфере, озон определяет её температурный режим, способствуя прогреву и формированию устойчивой стратификации в ней. Важнейшей, прежде всего для флоры и фауны, является роль озона в регулировании поступления ультрафиолетовой солнечной радиации. Количество приходящей в нижние слои атмосферы радиации определяет концентрации тропосферных малых газовых составляющих, их химический режим, а также радиационный режим тропосферы. Иную роль озон играет, находясь в тропосфере. Озон является токсичным газом, имеющим негативное влияние на растения и животных. Доля тропосферного озона составляет примерно десятую часть от его общего содержания в атмосфере и в связи с антропогенной активностью ежегодно растёт [7].

Помимо непосредственного влияния на окружающую среду, озон, будучи сильным окислителем, принимает активное участие в различных химических реакциях в тропосфере. Из стратосферы в тропосферу озон проникает в незначительных объёмах. Основным же источником озона в тропосфере являются реакции фотоокисления углеводородов в присутствии NO_x.

Такой комплекс реакций существует и успешно реализуется в условиях так называемого фотохимического смога. Фотохимический смог является результатом выбросов органических газов и оксидов азота в присутствии солнечной радиации. Смог состоит из смеси газов и аэрозольных частиц, одни

из которых попадают в атмосферу напрямую, а другие образуются непосредственно в атмосфере как вторичный аэрозоль. Такое явление распространено в высокоурбанизированных районах (мегаполисах), где высока плотность застройки и имеется большое количество источников выбросов, прежде всего автотранспорта [6.]

Как уже было сказано ранее, озон при фотохимическом смоге образуется из углеводородов (преимущественно из летучих органических соединений) при наличии оксидов азота. Коротко основной механизм можно описать следующим образом:

$$NMHC + NO + hv \rightarrow NO_2 + R \qquad (1.1.12)$$

где NMHC — неметановые углеводороды, R — другие продукты.

Сам озон образуется по уже известному механизму:

$$NO_2 + hv \rightarrow NO + O \tag{1.1.2}$$

$$O_2 + O + M \rightarrow O_3 + M$$
 (1.1.3)

Как уже было отмечено, реакции (1.1.1-1.1.3) представляют собой замкнутый цикл при постоянных концентрациях реагентов. Производства озона возможно при дополнительном поступлении NO_2 в среду протекания реакции. Таким источником дополнительного NO_2 может являться реакция окисления NO_1 гидроксил-радикалом OH.

Помимо этого, источником озона в тропосфере могут быть распространённые антропогенные поллютанты — метан СН₄ и СО. Схема для угарного газа выглядит следующим образом:

$$CO + OH \rightarrow CO_2 + HO_2 \tag{1.1.13}$$

$$HO_2 + NO \rightarrow HO^- + NO_2$$
 (1.1.14)

$$NO_2 + hv \rightarrow NO + O_3$$
 (1.1.15)

Как видно, образование озона протекает по всё той же реакции (1.1.1–1.1.2). Угарный газ лишь способствует образованию гидропероксила, который окисляет NO до NO₂. В достаточно длинном цикле окисления метана последней стадией, в результате которой образуется озон, также является реакция (1.1.2). Запишем лишь суммарный результат:

$$CH_4 + 10O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + 5O_3 +$$
 (1.1.16)

В результате окисления одной молекулы метана образуется пять молекул озона. Поэтому очевидна роль выбросов СО, CH_4 и NO_x в регулировании содержащихся объёмов озона в тропосфере. Нагляднее всего это процесс регулирования и взаимосвязи отображён на следующей диаграмме:

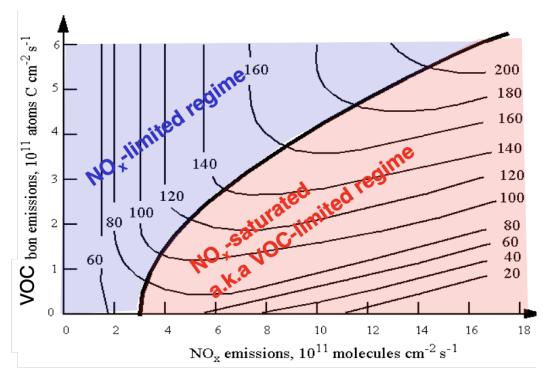


Рисунок 4 — Зависимость концентрации озона от концентрации NO_x и VOC [6]

На Рис.4 изображена зависимость концентрации озона от концентраций оксидов азота и летучих органических соединений (в англоязычной литературе их принято назвать Volatile organic compounds или сокращённо VOC). В состав VOC входит довольно широкий перечень углеводородов, включающий ароматические углеводороды, кетоны, альдегиды, спирты и др.. Этот механизм состоит из двух паттернов – лимитирующий режим NO_x (левая часть диаграммы) и лимитирующий режим VOC (правая часть диаграммы). Первый механизм предполагает, что при увеличении концентрации NO_x растёт и концентрация озона (изолинии на диаграмме), а второй, что при увеличении концентрации озона, концентрация оксидов азота лимитирующем режиме NO_x эмиссии VOC не оказывают влияния на уменьшение озона, а при лимитирующем режиме VOC оксиды азота приводят к увеличению концентрации озона [6].

1.1.3. Семейство OH_x

Водородные соединения являются одними из наиболее значимых и распространённых частиц в атмосфере Земли. Важнейшее водородное соединение – водяной пар. Основным источником воды в атмосфере являются процессы испарения с земной поверхности, а также вулканическая активности Земли. Большая часть воды представлена в атмосфере в газообразном виде – в виде водяного пара. Жидкая и твёрдная фазы представляют собой небольшую часть всего содержания воды в атмосфере. Основная часть этих агрегатных состояний находится в облаках в виде жидких капель и кристаллов льда. Водяной пар играет важную роль в атмосферных процессах как напрямую, так и опосредованно. Основное прямое воздействие состоит в участии в процессах облакообразования И влиянии на термических режим атмосферы. Опосредованно же водяной пар влияет на химический состав атмосферы по механизмам, описанным далее.

Помимо водяного пара важную роль в химических процессах в атмосфере играют так называемые водородные радикалы. Они являются одними из самых активных реагентов в атмосфере. Среди них наиболее распространенными и важными с точки зрения данной работы являются два радикала — гидроксил OH^- и гидропероксид OH^- 2. Их принято объединять и называть семейством OH_x .

Возникновение водородных радикалов в тропосфере происходит при фотодиссоциации различных соединений, от этого концентрация радикалов OH_x напрямую зависит от солнечной активности (времени суток).

Важным открытием в начале 1970-х годов было то, что в тропосфере радикалы ОН образуются в достаточном количестве по аналогичному механизму, что и в стратосфере:

$$O_3 + hv \rightarrow O_2 + O(^1D)$$
 (1.1.17)

$$O(^{1}D) + M \rightarrow O + M$$
 (1.1.18)

$$H_20 + O(^1D) \to 2OH$$
 (1.1.19)

Тропосферное образование $O(^{1}D)$ происходит в узком диапазоне длин волн от 300 до 320 нм; излучение с более короткими длинами волн не проникает в тропосферу, в то время как излучение с более длинными длинами волн не поглощается O_{3} . Хотя производство $O(^{1}D)$ в тропосфере значительно медленнее, чем в стратосфере, это компенсируется с точки зрения производства ОН более высокими коэффициентами смешивания $H_{2}O$ в тропосфере (примерно в 100 раз выше, чем в стратосфере).

Гидроксильный радикал ОН, производимый последовательностью (1.1.16-1.1.18), может вступать в реакцию с O_3 , образуя гидропероксидный радикал HO_2 , который, в свою очередь, реагирует с самим O_3 :

$$OH + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2$$
 (1.1.20)

$$HO_2 + O_3 \rightarrow OH + 2O_2$$
 (1.1.21)

Итог:
$$2 O_3 \rightarrow 3O_2$$
 (1.1.22)

Такой ансамбль ОН и HO_2 принято называть химическим семейством HO_x . Последовательность реакций (1.1.19–1.1.20) потребляет O_3 при сохранении HO_x . Поэтому HO_x действует как катализатор потери O_3 ; производство одной молекулы HO_x (1.1.18) может привести к потере большого количества молекул O_3 при циклировании HO_x через реакции (1.1.19) и (1.1.20). Прекращение каталитического цикла требует потери HO_x в результате реакции с гидроксид ионом OH^- , в результате которой образуется водяной пар H_2O и кислород O_2 (1.1.21).

Химическая активность радикалов OH_x может служить как очистителем атмосферы от некоторых веществ, так и инициатором возникновения уже так аэрозолей. Например, называемых вторичных при реакции OH диметилсульфидом CH₃SCH₃ (DMS), являющимся биогенным поллютантом, происходить быстрое образование сильной токсичной может И метансульфоновой кислоты (MSA):

$$OH + CH3SCH3 \rightarrow CH3SOH + CH-3$$
 (1.1.23)

$$CH_3SOH + O_2 \rightarrow CH_3SO_3H \qquad (1.1.24)$$

Проведённые исследования по изучению атмосферного фотоокисления DMS показала, что основным окислителем DMS является радикал OH, что приводит к образованию SO₂, а также метансульфоновой кислоты (MSA), диметилсульфоксида и диметилсульфона, но в меньших количества [22].

Взаимодействии с сероводородом H_2S приводит к образованию серной кислоты H_2SO_4 , которая значительно влияет на состояние окружающей среды, происходит по следующей схеме:

$$OH + H_2S \rightarrow HS^- + H_2O$$
 (1.1.25)

$$HS^- + O_2 \rightarrow HO + SO$$
 (1.1.26)

$$SO + O_3 \rightarrow SO_2^- + O_2 \rightarrow SO_2 + hv$$
 (1.1.27)

и далее

$$SO_2 + OH + M \rightarrow HSO_3 + M$$
 (1.1.28)

$$SO_2 + OH_2 \rightarrow SO_3 + OH$$
 (1.1.29)

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$
 (1.1.30)

Помимо образования сильных окислителей — неорганических кислот, OH_x радикалы образуют пероксид водорода, являющийся как достаточно сильным окислителем, так и восстановителем:

$$OH^- + OH^- + M \rightarrow H_2O_2 + M$$
 (1.1.31)

или

$$OH_2 + OH_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$$
 (1.1.32)

Важной положительной стороной присутствия ОН в атмосфере можно отметить преобразование токсичных и парниковых газов СО и CH₄:

$$CO + OH \rightarrow CO_2 + H^+ \tag{1.1.33}$$

$$CH_4 + OH^- \rightarrow CH_3 + H_2O$$
 (1.1.34)

В 1970-х, в то же время, что и открытие механизма выведения озона из тропосферы и образования ОН (1.1.20–1.1.22), встал вопрос об источниках озона для образования и баланса ОН в тропосфере. Изначально предполагалось, что озон в тропосферу поступает из стратосферы. Но на деле оказалось, что запаса стратосферного Оз не совсем достаточного для поддержания баланса ОН в тропосфере. Каждая молекула О₃, проникающая в нижнюю атмосферу через тропопаузу, может дать не более двух молей ОН в тропосфере в результате реакций (1.1.20-1.1.22), поскольку часть O_3 расходуется в результате других реакций в тропосфере, а часть осаждается на поверхности Земли. По данным, приведённым в [6], порядок переносимого озона из стратосферу в тропосферу оценивается в $1-2x10^{13}$ молей в год. При этом, количество ОН оценивается в 2- $4*10^{13}$ молей в год. Ещё более неочевидным оценка баланса ОН в тропосфере становится при сравнении с показателями объёмов СО и $CH_4 - 6-10*10^{13}$ и $3*10^{13}$ молей в год соответственно. Очевидно, что при таком соотношении тропосфера была бы катастрофически перенасыщена токсичным газом СО и парниковым газом СН₄, что привело бы к существенным последствиям для окружающей среды. Превентирующим процессом является наличие в тропосфере семейства NO_x ($NO_x = NO + NO_2$) [6, 7].

1.1.4. Соединения серы

В продолжении рассмотрения проблемы кислотных дождей, нельзя не затронуть серу и её соединения, играющие важную роль в химических процессах в атмосфере. Ранее уже были отмечены некоторые процессы, приводящие к трансформации серосодержащих соединений в серную кислоту (1.1.25–1.1.30). Но обозначим некоторые подробности.

Сера в атмосфере содержится в различных формах — в составе газообразных серосодержащих компонентов (H_2S , SO_2 , CH_3SCH_3 , COS), а также в виде аэрозолей (SO^{-2}_3 , H_2SO_4 , HSO^{-}_4 , SO^{-2}_4). Основным источником серы в

является приземный слой, поэтому большая часть сосредоточена в тропосфере. Источники и виды серосодержащих веществ в приземном слое разнятся в зависимости от типа подстилающей поверхности. Из океана в атмосферу попадают диметилсульфид (DMS) и карбонилсульфид (COS). Они образуются В океане как продукты жизнедеятельности фитопланктона. В прибрежных зонах, болотах, в районах морских донных отложений в атмосферу поступают сероводород H₂S и DMS. В этих зонах эти вещества так же попадают как биогенные соединения. Другим естественным источником серосодержащих соединений является вулканическая активность Земли. При вулканических извержениях в атмосферу попадает газообразный SO₂. Этот процесс позволяет сернистому газу распространяться на огромные расстояния как по горизонтали, так и по вертикали. В индустриальных и урбанизированных районах основными компонентами являются COS, SO₂ и SO^{-2}_{4} . Они попадают в тропосферу как продукты горения и процессов металлургии. В настоящее время антропогенные источники являются крупнейшими ресурсами серы в атмосфере [7].

Основной процесс, связанный с серосодержащими компонентами, это постепенное окисление содержащейся в них серы до высшей степени окисления +6, и как следствие, образование серной кислоты. Этот процесс является важнейшим с точки зрения влияния на окружающую среду. Н₂SO₄ образуется в атмосфере как вторичный аэрозоль в результате окисления сернистого ангидрида:

$$SO_2 + OH^- + M \rightarrow HSO_3 +$$
 (1.1.35)

$$SO_2 + OH_2^- \rightarrow SO_3 + OH^-$$
 (1.1.36)

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$
 (1.1.37)

При этом оксид серы (IV) может внесён в атмосферу уже готовым, а может образоваться непосредственно в тропосфере как вторичный аэрозоль. В реакциях (1.1.25–1.1.27) было показано образование SO_2 из сероводорода, который в свою очередь может образовываться из карбонилсульфида:

$$COS + H_2O \rightarrow H_2S + CO_2$$
 (1.1.38)

В отчёте межправительственной группы экспертов по изменению климата (IPCC) за 1995 год обозначены важнейшие эффекты влияния сульфатов на климат. Прямой эффект роста концентрации сульфатов в тропосфере и стратосфере состоит в понижении температуры воздуха. Это происходит в связи с отражением сульфатными аэрозолями приходящей коротковолновой радиации. Косвенное же сульфаты влияют на изменение размеров облачных капель, также приводящих к температурным изменениям в тропосфере.

Как горизонтальное, так и вертикальное распределение поллютантов в атмосфере Земли, в основном, происходит в рамках Планетарного пограничного слоя Земли (ППС). Поэтому следующим шагом необходимо рассмотреть то, как ППС формирует пространственное распределение аэрозолей и газов в нижней тропосфере.

1.2. Пограничный слой и его влияние на динамику примесей в атмосфере

Пограничным слоем (ПС) принято называть нижнюю часть тропосферы, толщиной от 500 до 3000 метров. При различных изучениях атмосферы ПС атмосферы выделяют по причинее наиболее значительной подверженности образовавшимся поверхностным потокам тепла, влаги и импульса. В потоке внутри ПС преобладают турбулентные вихри, возникающие в результате нагрева поверхности (турбулентность плавучести) и вертикального сдвига ветра (механическая турбулентность). Толщина слоя определяется

интенсивностью турбулентного перемешивания, которое, в свою очередь, зависит от степени инсоляции земной поверхности. Также толщина зависит от синоптической ситуации – в области повышенного давления ПС тоньше, чем в области пониженного давления. [8, 9]

1.2.1. Суточная изменчивость структуры ППС

Для ПС характерна своя структура и своя суточная изменчивость. Главные составляющие ПС — приземный, перемешанный, остаточный и стабильный (ночной) пограничный слои (Рис. 4). Приземный слой выделяют прежде всего по причине наибольших градиентов важнейших параметров (температуры, влажности, концентрации поллютантов). Также в самых нижних нескольких сантиметрах воздуха был обнаружен тонкий слой, называемый микрослоем или межфазным слоем, где молекулярный перенос доминирует над турбулентным переносом. [8]

Турбулентность в перемешанном слое обычно обусловлена конвекцией. Рост слоя связан и интенсивности конвективных движений связаны с солнечным нагревом поверхности. Начало роста отмечается примерно через полчаса после восхода Солнца. В этот момент начинает расти турбулентный способствующий И поток, вертикальному подъёмы поллютантов. При этом, конвективные потоки могут быть как восходящие (от нагретой поверхности Земли поднимается нагретый воздух), так и нисходящие (от холодного нижнего основания облака опускается холодный воздух). Ситуации с такими условиями провоцируют выбрасываемые примеси двигаться в атмосфере "петлёй". Такое явление в англоязычной литературе получило название looping, то есть петляющий. Максимальной толщины перемешанный слой и весь ППС достигает поздним вечером, ближе к заходу Солнца.

При прочих равных условиях, за полчаса до захода солнца термические потоки прекращают формироваться, позволяя турбулентности ослабевать в

перемешанном слое. При этом другие параметры и концентрации веществ остаются прежними. Такой слой называют остаточным слоем. Как правило, остаточный слой нейтрально стратифицирован, что приводит к турбулентности почти одинаковой интенсивности во всех направлениях. Это приводит к тому, что выбрасываемые из вертикальных труб примеси перемещаются в атмосфере во всех направлениях, образуя так называемый "конус".

С наступлением ночи нижняя часть остаточного слоя, соприкасающаяся с поверхностью, превращается в устойчивый пограничный слой. Слой характеризуется устойчивой стратификацией и, как следствие, слабой турбулентностью. Но если ветер у поверхности слабее ветра на высотах, такое положение может приводить к спорадической турбулентности. Загрязняющие вещества, попадающие в устойчивый слой, относительно мало рассеиваются по вертикали. Скорее всего, что их распространение будет горизонтальным.

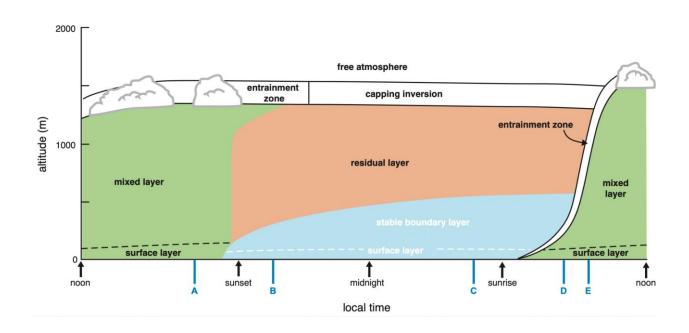


Рисунок 4 — Структура и суточная изменчивость пограничного слоя Земли [9].

1.2.2. Турбулентная кинетическая энергия и техники приближения

Кинетическая энергия турбулентности (*TKE*) является одной из наиболее важных величин в микрометеорологии, поскольку она является мерой интенсивности турбулентности. Это напрямую связано с переносом импульса, тепла и влаги через пограничный слой. Кинетическая энергия турбулентности также иногда используется в качестве отправной точки для аппроксимации турбулентной диффузии.

Отдельные члены в уравнении *ТКЕ* описывают физические процессы, которые порождают турбулентность. Относительный баланс этих процессов определяет способность потока поддерживать турбулентность или становиться турбулентным и, таким образом, указывает на стабильность, или наоборот, нестабильность потока воздуха. При общем рассмотрении *ТКЕ* как аналога средней кинетической энергии ветра, говорят о *ТКЕ*, приведённой к единичной массе воздуха. В общем виде это можно записать следующим образом:

$$\frac{\text{TKE}}{m} = \frac{1}{2} \left(u^{2} + v^{2} + w^{2} \right) = \underline{e}$$
 (1.2.1)

где u, v и w — компоненты скорости ветра, m — масса. При условиях неустойчивой атмосферы (то есть атмосферы с развитой конвекцией), TKE обычно имеет выраженные суточный ход с максимумом днём и минимумом в ночные часы. Основной вклад в TKE вносят горизонтальные компоненты ветра u и v, но в периоды развитой конвекции значительный вклад вносит и вертикальная компонента w, вследствие вертикальных движений частиц воздуха. В пасмурные дни и в ночные часы, когда поверхность Земли прогревается слабо, порывы ветра и обтекание препятствий создают турбулентность в приземном слое, интенсивность которой достаточно быстро уменьшается с высотой.

Для рассмотрения турбулентности существует целый набор уравнений, описывающих вклад каждого атмосферного процесса или даже подпроцесса. Основной же характеристикой для определения интенсивности турбулентности в микрометеорологии используют так называемое уравнение бюджета *ТКЕ*, включающее в себя несколько процессов по производству и потере турбулентности:

$$\frac{\partial \overline{e}}{\partial t} = \frac{g}{\overline{\rho}_{v}} \left(\overline{w' \rho_{v'}} \right) - \overline{u' w'} \frac{\partial \overline{U}}{\partial z} - \frac{\partial \left(\overline{w' e} \right)}{\partial z} - \frac{1}{\overline{\rho}} \frac{\partial \left(\overline{w' p'} \right)}{\partial z} - \varepsilon$$
 (1.2.2)

Первое слагаемое обозначает локальный запас или изменение ТКЕ. Второе слагаемое описывает образование или поглощение силы плавучести, которое зависит от знака слагаемого потока тепла $\underline{w'\theta'v}$ – значение потока над Землёй положительно в дневные часы и отрицательно в ночные. Третье слагаемое являет собой наличие или отсутствие сдвига ветра. Четвёртое слагаемое – это турбулентный перенос TKE (описывает как TKE движется вдоль турбулентного потока). Пятое слагаемое – изменение TKE под силой действия атмосферного давления. И шестое слагаемое отвечает за диссипацию TKE, то есть переход кинетической энергии в тепловую энергию. Этот параметр даже при нулевых значениях TKE. [8]

Как уже было отмечено, турбулентность в атмосфере полностью описывается набором дифференциальных уравнений в частных производных, решить которые не представляется возможным. Поэтому описание таких сложных процессов в численных моделях происходит путём параметризации исследуемого процесса с помощью приближений и эмпирических констант.

Параметризация турбулентности в приземном слое атмосферы строится на двух подходах – локальное и нелокальное приближение. Оба этих подхода

являются достаточно точными при сравнении с данными наблюдений, но при этом каждый подход разработан под определённые физические условия в атмосфере.

При локальном приближении неизвестная величина в любой точке пространства параметризуется значениями и/или градиентами известных величин в той же точке пространства. Локальное приближение рассматривает турбулентность как аналог молекулярной диффузии. Для определения коэффициента вихревой (турбулентной) диффузии К для локального вертикального перемешивания, локальные схемы используют масштаб длины перемешивания L и уравнение турбулентной кинетической энергии ТКЕ. Немецкий физик Людвиг Прандтль в 1925 году определил масштаб длины перемешивания как среднее расстояние, которое проходит частица воздуха в потоке перемешивания. Как уже было показано ранее, уравнение ТКЕ включает в себя плавучесть в атмосфере, сдвиг ветра, вертикальное перемешивание и диссипацию. Но при таком рассмотрении масштаб диффузионных механизмов (или турбулентного потока) должен быть значительно меньше среднего ветрового потока, на уравнении кинетической энергии которого построено уравнение ТКЕ.

Поэтому при случаях, когда турбулентный поток много больше и схож по масштабу с потоком ветра, лучше использовать схемы с нелокальным приближением. Для нелокального приближения неизвестные величины в точке пространства параметризуются значениями известных величин во многих точках пространства. Это предполагает, что турбулентность является суперпозицией всех вихрей в атмосфере и каждый вихрь в атмосфере переносит частицы воздуха как процесс адвекции, что позволяет рассматривать перемешивание не только между соседними модельными уровнями, но и между Схематически несмежными уровнями. разница между локальным нелокальным подходом проиллюстрирована на Рис. 5. Нелокальные схемы диагностируют высоту пограничного слоя по данным о стратификации

атмосферы или на основе числа Ричардсона, а также определяют вертикальный профиль коэффициента турбулентной диффузии K.

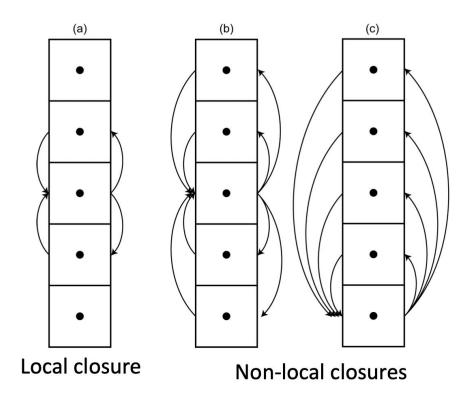


Рисунок 5 – Схематическое представление локального (a) и нелокального подхода (b,c) параметризации ПС [10].

Проблема приближения решается нахождением параметризации для искомых величин через их аппроксимацию на основе известных величин. Как правило, известной величиной является константа, определяемая эмпирическим путём. Наиболее значимая разница между различными локальными схемами параметризации состоит в подходе к расчёту масштаба длины. А нелокальные схемы параметризации отличаются по включению в расчётные формулы нелокального компонента Г или член, описывающий нелокальный поток массы в атмосфере между не соседними модельными уровнями. О детальных концепциях схем, используемых в данной работе, будет сказано далее.

2. Методы изучения компонентов загрязнения

Загрязняющие вещества оказывают негативное влияние на окружающую среду и человека, как часть этой среды. Изучать и наблюдать за загрязнителями среды стали уже после активного вмешательства человека в природу. Поэтому окружающие мониторинг И анализ состояния среды служат ДЛЯ диагностирования проблем и проведения мероприятий по минимизации ущерба от поллютантов. Существующие наземные, аэрологические и спутниковые методы мониторинга позволяют устанавливать лишь фактическое присутствие примесей в среде. Современные методы гидродинамического моделирования позволяют с высокой точностью обнаруживать не только фактическое присутствие примесей, но и прогнозировать их перенос и трансформацию во времени и пространстве, а также диагностировать процессы загрязнения, характерные для конкретного региона. Одной из такой моделей является гидродинамическая модель WRF-Chem.

2.1. Модель WRF-Chem

Мезомасштабная модель WRF (Weather Research and Forecasting Model) изначально разработана как региональная гидродинамическая модель. Позднее было разработано дополнение для моделирования переноса и трансформации газовых эмиссий и аэрозольных частиц с помощью химической части модели (WRF-Chem). В данной работе использовалась версия WRF-Chem 4.2.1.

WRF-Chem представляет собой не гидростатическую модель, позволяющую одновременно рассчитывать как метеорологические параметры, так и химические и аэрозольные реакции. Поэтому расчёты метеорологии и химии синхронизированы и не требуют последующей интерполяции. Модель

также имеет систему ассимиляции данных и программную архитектуру, обеспечивающую параллельные вычисления и расширяемость системы. Разработка модели началась в конце 1990-х годов Национальным центром Атмосферных исследований (NCAR) совместно с Национальной Океанической и Атмосферной Администрацией (NOAA), Погодным Агентством Воздушных Сил (AFWA), Исследовательской лабораторией Флота, Университетом Оклахомы и Федеральной и Авиационной Администрацией (FAA). Модель WRF-Chem используется более 20 000 пользователями по всему миру [19].

Химическая часть модели может быть представлена различными химическими механизмами, такими как RADM2, CB4, MOZART, NMHC9 и др.. В данной работе использовалась схема MOZART (The Model for Ozone and Related chemical Tracers). Данная схема представляет собой транспортную модель, преимущественно для тропосферы, описывающая различные процессы, такие как сухое осаждение, эмиссии изопрена и монотерпенов. Механизм MOZART содержит 85 газофазных частиц, 12 аэрозольных компонентов, 39 фотолитических и 157 газофазных химических реакций [21].

К химической части модели MOZART был подключен механизм, отвечающий за расчёт химии аэрозолей – MOSAIC (Model for Simulating Aerosol Interactions and Chemistry). Схема MOSAIC рассматривает ключевые аэрозоли, такие как сульфаты, нитраты, хлориды и чёрный углерод. Также осуществляется расчёт реакций с участием газовых компонентов в аэрозольных фракциях – прежде всего это серная, азотная и соляная кислоты, а также аммиак [21].

2.2. Параметризация Пограничного Слоя

Используемая версия модели WRF-Chem содержит 9 схем параметризации пограничного слоя. Основное отличие этих схем заключается в

различном представлении турбулентной диффузии K. Способ параметризации K зависит от порядка турбулентной параметризации и от способа приближения (локального или нелокального). Также разные схемы по-разному описывают взаимодействие ПС и свободной атмосферы.

2.2.1. Локальная схема МҮЈ

Из набора доступных локальных схем для данной работы была выбрана схема Mellor-Yamada-Janjic (MYJ) порядка 1.5. Как отмечалось в предыдущей главе, локальные схемы рассматривают турбулентное перемешивание только между соседними ячейками сетки. В литературе довольно часто встречается также другое название для локальных схем – *TKE*-схемы, потому что эти схемы используют уравнение TKE (*e*) для определения коэффициента турбулентной диффузии *K*. Уравнение *TKE* состоит из слагаемых, описывающих сдвиг ветра, возникновение и исчезание плавучести, диссипацию энергии и вертикальное перемешивание. Все схемы порядка 1.5 (уровня 2.5), в том числе и используемая МYJ, определяют *TKE* по следующему уравнению [15]:

$$\frac{\partial(e)}{\partial t} = \frac{1}{\underline{\rho}} \frac{\partial w'e}{\partial z} - u'w' \frac{\partial U}{\partial z} - v'w' \frac{\partial V}{\partial z} + \frac{g}{\underline{T}\underline{v}} \underline{w'Tv'} - \varepsilon$$
(2.2.1)

где первое слагаемое в правой части представляет вертикальную дивергенцию вертикального переноса *ТКЕ* за счет вертикальной скорости возмущения; второе и третье слагаемые представляют собой образование сдвига; четвертое слагаемое представляет собой образование плавучести, а пятое слагаемое представляет собой диссипацию. Горизонтальными

градиентами и адвекцией пренебрегают из-за рассмотрения только локального переноса. Высота пограничного слоя в схеме МҮЈ определяется тем уровнем, на котором TKE становится равной $0.2 \text{ M}^2/\text{c}^2$. Поэтому от того, насколько (по высоте) хватит бюджета TKE, зависит как высоко распространятся примеси.

В схеме МҮЈ порядка 1.5 предполагается наличие неизвестных потоков, которые параметризуются через диагностируемый схемой коэффициент турбулентной диффузии K:

$$\underline{w's'} = -Ks(\frac{\partial S}{\partial z} - \gamma s) + E \tag{2.2.2}$$

где K_s — коэффициент турбулентной диффузии, слагаемые γs и Е добавлены для нелокальных вертикальных потоков. В локальных схемах они равны нулю.

Уравнение для К принимает следующий вид:

$$K = FL_{mix}e^{0.5} (2.2.3)$$

где L_{mix} – основной масштаб длины, а F – функция вертикального сдвига, L_{mix} , e и виртуальной потенциальной температуры.

Уравнение вихревой диффузии принимает ту же форму для тепла и импульса, т.е. $K_H = K_M$. Для МҮЈ K_M- постоянная доля от K_H :

$$K_H = 1,25K_M \tag{2.2.4}$$

Решение уравнения бюджета TKE в схеме MYJ облегчается введением множества безразмерных переменных, параметризация которых отличает различные локальные схемы. Расчет K_M и K_H выражается через величины числа

Ричардсона потока R_{f} , масштаба длины l, $\partial u/\partial z$, $\partial v/\partial z$ и функций устойчивости $-S_M$ и S_H соответственно [15].

2.2.2. Нелокальная схема YSU

Из представленного набора нелокальных схем для данной работы была выбрана схема Yonsei University YSU. Как было отмечено ранее, нелокальные схемы рассматривают перемешивание не только между соседними модельными уровнями, но и между всеми модельными уровнями. Основываясь на матрице перехода, можно определить, какая доля конкретного количества войдёт в каждую ячейку сетки в пределах области модели [8]. Нелокальная схема YSU диагностирует высоту погранслоя по числу Ричардсона или по профилю потенциальной температуры. Высота погранслоя определяется как уровень, на котором число Ричардсона становится равным нулю:

$$h = \operatorname{Rib}_{cr} \frac{\theta_{va} |U(h)|^2}{g[\theta_v(h) - \theta_s]}$$
 (2.2.5)

где Rib_{cr} — критическое объёмное число Ричардсона, принимаемое равным 0,5; θ_{va} — виртуальная потенциальная температура на нижнем модельном уровне; U(h) — горизонтальная скорость ветра на высоте h; $\theta_v(h)$ — виртуальная потенциальная температура на высоте h; θ_s — температура у поверхности, определяемая:

$$\theta_s = \theta_{va} + \theta_T \left[= b \frac{\overline{(w'\theta_v')_0}}{w_s} \right] \tag{2.2.6}$$

где θ_T – виртуальный избыток температуры вблизи поверхности. Здесь w_s = $u^*\phi^{-1}_m$ – масштаб скоростей смешанного слоя, где u^* – масштаб скоростей поверхностного трения, а ϕ_m – функция профиля ветра, оцениваемая в верхней части приземного слоя. Виртуальный тепловой поток от поверхности $(w'\theta'v)$, а коэффициент пропорциональности b установлен равным 7,8. [14]

Схема YSU диагностирует вертикальный профиль коэффициента турбулентной диффузии K. Коэффициент вихревой диффузии импульса K_M определяется по следующей формуле:

$$K_M = k w_s z (1 - \frac{z}{h})^2$$
 (2.2.7)

для $\mathbf{z} \leq \mathbf{h}$, где h – высота конвективного пограничного слоя, k = 0,4 – постоянная Кармана, а w_s – коэффициент масштаба скорости. Коэффициент вихревой диффузии тепла K_H , затем определяется как:

$$K_H = K_M/Pr (2.2.8)$$

где Pr — число Прандтля. Вихревые потоки импульса, рассчитанные по формуле (2.2.2), в данном подходе вычисляются с членами, допускающими нелокальное перемешивание. YSU рассматривает распространение потока в верхней части пограничного слоя, добавляя асимптотический член потока уноса в инверсионном слое (слагаемое E в уравнении (2.2.2)), пропорциональный поверхностному потоку [14]. Следовательно, нелокальные схемы, особенно YSU, хорошо работают в конвективной среде, где доминируют большие конвективные вихри и перемешивают воздух внутри слоя.

3. Проведение численных экспериментов

3.1. Настройка модели. Начальные и граничные условия

Для проведения экспериментов по изучению влияния загрязняющих веществ атмосферного на качество воздуха И влияние процессов перемешивания на примеси были проведены серии численного моделирования. В качестве области моделирования была выбрана достаточно обширная территория, включающая в себя Северо-Запад Европейской территории России, часть стран Балтии, акваторию крупных водоёмов – Финского залива, Ладожского и Онежского озёр (Рис. 6). Центр модельной области находится над Санкт-Петербургом. Общий масштаб модельной области – 120х125 модельных ячеек, с шагом по пространству 10 км. Выбор такой крупной области связан с необходимостью минимизировать влияние границ модельной области на расчёт в центре, который на данном этапе представляет наибольший интерес.



Рисунок 6 – Спутниковый снимок модельной области, Google Earth

Для проведения численного эксперимента в первую очередь необходимы исходные данные, загружаемые в модель для нужного нам расчёта. В качестве метеорологических начальных и граничных условия был использован реанализ ERA5. Не будем вдаваться в технические подробности реанализа, отметим лишь базовые характеристики. Реанализ предоставляет большой объём переменных, включающий все базовые метеорологические параметры (температура воздуха и поверхности, давление, влажность и т.д.). ERA5 представляет данные в широком пространственном и временном диапазоне. Данный реанализ включает в себя данные с 1979 года по настоящее время. Пространственное разрешение реанализа составляет 0,25° по горизонтали с вертикальной протяжённостью до уровня 0,01 гПа [12]. Химические начальные и граничные условия представлены данными химической модели CAM-Chem (Community Atmosphere Model with Chemistry). Данные представлены с пространственным разрешением 0,9°x1,25° с вертикальным масштабом на 56 вертикальных уровнях. Также CAM-Chem содержит информацию об антропогенных и биогенных эмиссиях и об эмиссиях от пожаров [13].

Далее были выбраны настройки расчёта некоторых физических и химических параметров. Как уже обсуждалось в Главе 2, за расчёт химических процессов отвечает химическая схема MOZART с аэрозольным дополнением MOSAIC. Настройки некоторых физических параметров приведены в таблице ниже:

Таблица 1 – Схемы параметризации некоторых физических процессов при проведении экспериментов

Физический	WRF-Chem эксперименты	
процесс	С локальным приближением турбулентности	С нелокальным приближением турбулентности
Коротковолновое ЭМ излучение	Dudhia Shortwave Scheme	
Длинноволновое ЭМ излучение	RRTM Longwave Scheme	
Поверхность Земли	Unified Noah Land Surface Model	
Приземный слой	Eta Similarity Scheme	Revised MM5 Scheme
Пограничный слой Земли	Mellor–Yamada– Janjic Scheme (MYJ)	Yonsei University Scheme (YSU)
Конвекция и кучевая облачность	Grell–Freitas Ensemble Scheme	
Микрофизика облаков	Morrison 2-moment Scheme	
Газофазная химия	MOZART	
Динамика аэрозолей	MOSAIC	

Серии экспериментов с двумя различными схемами параметризации ПС были проведены в зимний и летний сезон для сравнения сезонной изменчивости как метеорологических, так и химических условий. Проводились численные эксперименты с одной начальной инициализацией метеорологических и химических начальных и граничных условий для двух периодов — с 15 по 31 января и с 1 по 15 июня 2019 года. Выбор январского периода основан на том соображении, что в первой половине января снижена антропогенная активность

из-за продолжительных выходных дней. Результатом эксперимента стало получение четырёх массивов данных рассчитанных метеорологических и химических параметров.

3.2. Результаты экспериментов

Из полученных массивов данных были выбраны метеопараметры и химические компоненты, представляющие наибольший интерес. Для анализа метеорологических условий были выбраны температура воздуха на высоте 2 метра, высота ПС и давление. Химические компоненты, выбранные для анализа – озон, NO_x, HO_x. Для анализа пространственного распределения примесей эти наборы данных были выбраны в двух точках – в центре города Санкт-Петербург (координаты 59.9247767, 30.222997) и в пригороде, в городе Зеленогорск (координаты 60.197584, 29.707031).

По результатам моделирования за зимний период с 15 по 31 января были выбраны пять дней с 20 по 25 января. Первые пять дней предполагается так называемый spin up модели, во время которого поля величин ассимилируются под заданные настройки и модельную область. Результаты расчётов температуры, давления и высоты ПС приведены на графиках ниже:



Рисунок 1 — Суточный ход температуры в Зеленогорске



Рисунок 2 – Суточный ход

температуры в Санкт- Петербурге



Рисунок 3 — Суточный ход приземного давления в Зеленогорске



Рисунок 4 — Суточный ход приземного давления в Санкт Петербурге



Рисунок 5 – Суточный ход высоты ПС над Зеленогорском



Рисунок 6 – Суточный ход высоты ПС над Санкт-Петербургом

Из анализа графиков суточного хода различных метеорологических параметров можно сказать о практически полном отсутствии разницы значений приземного давления (Рис. 3, 4). Есть некоторые различия в значениях температуры воздуха (Рис. 1, 2). Локальной схеме YSU свойственно рассчитывать несколько большее значение температуры, по сравнению с нелокальной МYJ. Вероятно, это заключается в различиях определения потенциальной температуры у каждой схемы параметризации. Оказывать влияние на такую разницу может нелокальный компонент потока Г, используемый в уравнении для определения стратификации атмосферы.

Существенной пространственной разницы в значениях и суточном ходе температуры и давления в городе и пригороде не наблюдается.

Зато существует разница в значениях погранслоя (Рис. 5, 6). В целом, высоту ПС над городом обе схемы определяют несколько выше, чем над пригородом. Это объясняется наличием в городе "острова тепла", который способствует развитию конвективных движений и, соответственно, большим градиентам метеорологических параметров. Обе схемы отмечают два момента качественного изменения состояния атмосферы. В самом начале графика (20.01.2019г.) и в конце графика (24.01.2019г.) происходит смена воздушных масс, находящихся над Петербургом и Зеленогорском. В обоих случаях повышение высоты ПС связано с прохождением циклонической воздушной массы. Это подтверждается как рассчитанным ходом давления, так и синоптическими картами за данный период. При возникновении ситуации с неустойчивой стратификацией, схемы параметризации показывают увеличение высоты ПС из-за увеличения сил плавучести.

Теперь посмотрим на результаты расчёта концентраций озона, окислов азота и гидроксил-радикалов:



Рисунок 7 – Суточный ход

концентраций озона и окислов азота в

Зеленогорске



Рисунок 8 — Суточный ход концентраций озона и окислов азота в Санкт-Петербурге

Суточный ход концентраций НОх в Зеленогорске, ppmv

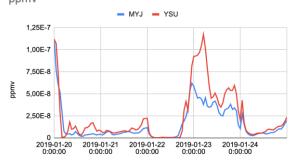


Рисунок 9 — Суточный ход концентраций гидроксил-ионов в Зеленогорске

Суточный ход концентраций НОх в C-Петербурге, ppmv

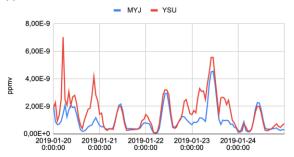


Рисунок 10 — Суточный ход концентраций гидроксил-ионов в Санкт-Петербурге

Из анализа хода концентраций озона и окислов азота видно, что эти компоненты существуют в противофазе (Рис. 7, 8). Это означает, что в городе и в пригороде преимущественно работает механизм удаления озона двуокисью азота. В среднем, локальная схема YSU прогнозирует несколько большую концентрацию озона и в городе и в пригороде, а локальная МҮЈ прогнозирует большую концентрацию окислов азота, по сравнению с нелокальным приближением. При использовании обеих схем отмечена зависимость концентрации веществ от изменения высоты ПС – чем толще ПС, тем меньше концентрация примесей у поверхности. Это связано с тем, что при увеличении высоты ПС, увеличивается и вертикальный масштаб перемешивания, следовательно, концентрация веществ у поверхности уменьшается. Ожидаемо, в городе выше концентрации окислов азота, чем в пригороде. А вот озона в пригороде в среднем немного больше, чем в городе. Вероятно, это связано с тем, что озон, являясь вторичным аэрозолем, образующимся преимущественно из диоксида азота, не вступает в химические реакции с другими компонентами (например, соединениями серы) ввиду их малого содержания или полного отсутствия.

По результатам моделирования за летний период с 1 по 15 июня были выбраны пять дней с 5 по 10 июня. Результаты расчётов температуры, давления и высоты ПС приведены на графиках ниже:



Рисунок 11 – Суточный ход температуры в Зеленогорске



Рисунок 13 — Суточный ход приземного давления в Зеленогорске



Рисунок 12 – Суточный ход температуры в Санкт- Петербурге



Рисунок 14 — Суточный ход приземного давления в Санкт Петербурге



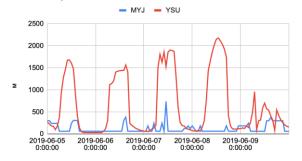


Рисунок 15 – Суточный ход высоты ПС над Зеленогорском

Высота Пограничного слоя Земли над С-Петербургом, м

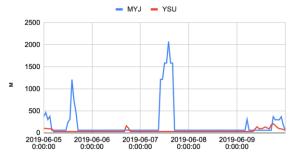


Рисунок 16 – Суточный ход высоты ПС над Санкт-Петербургом

Рассчитанные и по схеме YSU и по схеме MYJ значения температуры воздуха (Рис. 11, 12) в городе значительно ниже, чем реальные значения температуры в эти дни. Однако, в Зеленогорске температура, рассчитанная схемой YSU является близкой к наблюдаемым значениям, а вот схема МYJ также занижает значения температуры. Но и в Петербурге, и в Зеленогорске отмечают суточный ход температуры, связанный с разницей ночных и дневных притоков тепла на поверхность Земли. Скорее всего, это связано с наличием активной и масштабной турбулентности в этот период, для которой локальные схемы не очень хороши.

Отмечены некоторые различия в рассчитанных значениях давления, чего не наблюдалось в зимний период. И в городе, и в пригороде локальная схема МУЈ даёт несколько большие значения, чем нелокальная YSU (Рис. 13, 14). Скорее всего, это связано с определением геопотенциала, на основе которого рассчитывается давление.

Интересная ситуация сложилась с высотой ПС (Рис. 16, 17). Над городом заметны лишь несколько "пиков", когда высота погранслоя выше 100 метров. Во время случая, когда локальная схема МҮЈ показала высоту ПС больше 2000 метров, в городе проходил сильный ливень и была мощная гроза. Наибольшее значение высоты ПС в пригороде так же приходится на этот промежуток

времени 7 июня, но демонстрируется он не локальной МҮЈ, а нелокальной схемой YSU. Вероятно, над городом практически отсутствует конвекция в этот период.

Суточный ход температуры и высоты погранслоя, рассчитанные схемой YSU, имеют явно выраженный суточный ход. Скорее всего, такие значения температуры и высоты ПС связаны с активной и интенсивной турбулентностью. Причиной таких потоков может служить дневное нагревание и испарение воды с прибрежной поверхности Финского залива. Хорошо нагретый верхний слой воды активно испаряясь, забирает с собой вверх примеси, тем самым уменьшая приземную концентрацию поллютантов.

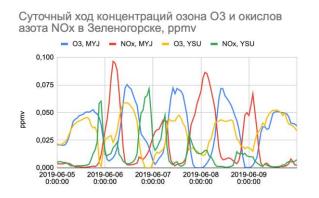


Рисунок 17 – Суточный ход концентраций озона и окислов азота в Зеленогорске

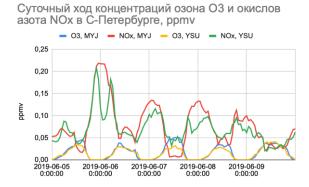
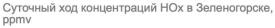


Рисунок 18 – Суточный ход концентраций озона и окислов азота в Санкт-Петербурге



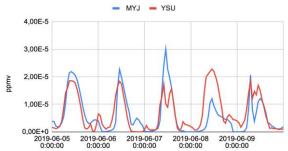


Рисунок 19 — Суточный ход концентраций гидроксил-ионов в Зеленогорске

Суточный ход концентраций НОх в С-Петербурге, ppmv

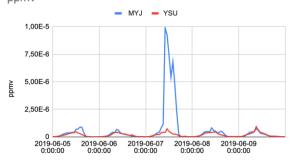


Рисунок 20 — Суточный ход концентраций гидроксил-ионов в Санкт-Петербурге

Как и зимой, озон и окислы азота находятся в противофазе (Рис. 17, 18). В городе по-прежнему концентрации озона меньше, чем в пригороде, а окислы азота всё так же имеют большее содержание в городе, чем в пригороде. Содержание гидроксил-ионов летом выше, чем зимой (Рис. 19, 20). Городская концентрация гидроксил-радикалов несколько ниже, чем в пригороде. Это можно объяснить уже упомянутым активным испарением воды с поверхности Финского залива. Водяной пар в атмосфере взаимодействует с атомарным кислородом с образованием гидроксил-радикалов. Атомарный кислород может возникать в результате распада озона, который в свою очередь образуется при разрядах молнии в атмосфере. Резкое повышение приземной концентрации НО_х так же, как и повышение высоты ПС на Рис. 16, объясняется активной грозовой деятельностью и наличием ливневых осадков в этот момент.

Заключение

В ходе данной работы были определены химические компоненты, влияющие на состояние атмосферного воздуха в Северо-Западном регионе, а именно оксиды азота, озон, соединения серы и гидроксил-радикалы. Отмечена роль процессов перемешивания в пограничном слое на существование и поведение примесей в атмосфере, и прежде всего у поверхности Земли в месте непосредственного контактирования поллютантов со средой. Прежде всего, обозначена роль высоты пограничного слоя на приземную концентрацию примесей.

Описана и экспериментально показана разница подходов параметризации пограничного слоя Земли в модели WRF-Chem на примере двух схем – локальной МУЈ и нелокальной YSU. По результатам численных расчётов продемонстрировано реагирование схем параметризации на сезонные колебания в приземной концентрации загрязняющих веществ, реагирование на различные метеорологические ситуации и атмосферные явления (например, грозовая активность и процессы конвекции).

Определены химические процессы, наиболее значимые для наблюдения и прогнозирования. Выяснено, что среди двух возможных ролей, которые могут играть NO_x по отношению к O_3 , в С-Петербурге и пригороде окислы азота играют роль разрушителя, в отличие от сельских районов, где окислы азота продуцируют озон.

Схемы параметризации по-разному отражают различные синоптические ситуации, которые влияют на распространение примесей. Например, было показано, что в условиях летней активной конвекции нелокальная схема параметризации пограничного слоя (схема YSU) даёт более реалистичный результат в расчёте концентрации поллютантов и большую высоту погранслоя, а при грозовой активности — локальная схема параметризации пограничного слоя (схема МУЈ). При этом в зимний период высота погранслоя не влияет однозначно, как в летний период. В зимний период большее влияние оказали

инверсии.

Как уже было сказано ранее, важным достоинством численных моделей является возможность диагностирования механизмов загрязнения атмосферы, а также возможность создания системы мониторинга и прогноза загрязнения различными примесями в режиме онлайн. При дальнейшей работе по адаптации модели для изучения и прогнозирования переноса и трансформации примесей в Северо-Западном регионе необходимо учитывать полученные результаты. Учесть, для каких синоптических ситуаций подходят каждая схема параметризации ПС и какие химические процессы происходят в регионе.

Список литературы

- 1. Алоян А.Е. ЧИСЛЕННОЕ моделирование фотохимического окисления метана в атмосфере промышленных районов / А.Е. Алоян, Н.М. Бажин, В.В. Пененко, Г.И. Скубневская. Новосибирск : ВЦ СО АН СССР, 1987.
- 2. Алоян А. Е. Моделирование динамики и кинетики газовых примесей и аэрозолей в атмосфере / А.Е. Алоян ; Рос. акад. наук, Ин-т вычисл. математики. Москва : Наука, 2008. 415 с
- 3. Пененко В.В., Алоян А.Е. Модели и методы для задач охраны окружающей среды / Отв. ред. М.М. Лаврентьев. Новосибирск : Наука. Сиб. отд-ние, 1985. 256 с.
- 4. M. Andreae, H. Annegarn, L. Barrie, 2001, Aerosols, their Direct and Indirect Effects, https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/03/TAR-05.pdf
- 5. Карапетьянц М. Х., Дракин С. И. Общая и неорганическая химия: Учеб. для студентов вузов / М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин; [Федер. прогр. книгоизд. России]. 4-е изд., стер. М.: Химия, 2000.
 - 6. Daniel J. Jacob, 1999, Introduction to atmospheric chemistry
- 7. Суркова Г.В. Химия атмосферы: Учеб. пособие/Под ред. чл.-кор. РАЕН, проф. Ю.К.Васильчука. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 202.–210с
- 8. Stull. RollInd B, 1950, 'An Introduction to Boundary Layer Meteorology': Kluwer Acadimic Publishers, Dordrecht. 667 p.
- 9. Paul Markowski, Yvette Richardson, Mesoscale Meteorology in Midlatitudes, 2010: Royal Meteorological Society RMets, Wiley-Blackwell. -430 p.

- 10. Jimy Dudhia, 2010, Overview of WRF Physics NCAR, http://homepages.see.leeds.ac.uk/~lecag/wiser/sample_wiser_files.dir/Physics_Dudh ia.ppt.pdf
- 11. Mark Z. Jacobson, Fundamentals of Atmospheric Modeling, Cambridge University

 Press,

 2005.
- 12. Данные реанализа ERA5, https://confluence.ecmwf.int/display/CKB/ERA5%3A+data+documentation
- 13. Данные химико-транспортной модели CAM-Chem, https://wiki.ucar.edu/display/camchem/CESM2.1%3ACAM- chem+as+Boundary+Conditions
- 14. Song-You Hong, Yign Noh, and Jimy Dudhia, 2006, A New Vertical Diffusion Package with an Explicit Treatment of Entrainment Processes: American Meteorological Society Journal, 2318–2341, https://doi.org/10.1175/MWR3199.1
- 15. Zaviša I. Janjić1, 1990: The Step-Mountain Coordinate: Physical Package, Monthly Weather Review, 1429–1443, <a href="https://doi.org/10.1175/1520-0493(1990)118<1429:TSMCPP>2.0.CO;2">https://doi.org/10.1175/1520-0493(1990)118<1429:TSMCPP>2.0.CO;2
- 16. WANG Zi Qian, DUAN AnMin,WU GuoXiong, July 2014, Impacts of boundary layer parameterization schemes and air-sea coupling on WRF simulation of the East Asian summer monsoon, Science China, Vol.57 No.7: 1480–1493, https://www.researchgate.net/publication/269106434_Impacts_of_boundary_l ayer_parameterization_schemes_and_air-sea coupling on WRF simulation of the East Asian summer monsoon

- 17. Xiao-Ming Hu, John W. Nielsen-Gammon, and Fuqing Zhang, 2010, Evaluation of Three Planetary Boundary Layer Schemes in the WRF Model, Journal of Applied Meteorology and Climatology, 1831–1844, https://doi.org/10.1175/2010JAMC2432.1
- 18. А. Ф. Курбацкий, Л. И. Курбацкая, Эффективность вихревого перемешивания в устойчиво стратифицированном атмосферном пограничном слое, 2011, Прикладная механика и техническая физика, Т52, №56, https://www.sibran.ru/upload/iblock/f73/f7308ffbcdeda8fbd249007babaaa487.pdf
- 19. WRF-Chem Version 4.4 User's Guide, https://ruc.noaa.gov/wrf/wrf-chem/Users_guide.pdf
- 20. ZAVERI ET AL.: MOSAIC AEROSOL MODEL, 2008, JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH, VOL. 113, https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1029/2007JD008782
- 21. L. K. Emmons et al.: MOZART-4 description,2010, Geosci. Model Dev., 3, 43–67, https://gmd.copernicus.org/articles/3/43/2010/gmd-3-43-2010.pdf
- 22. Meinrat O. Andreae and Paul J. Crutzen, Atmospheric Aerosols: Biogeochemical Sources and Role in Atmospheric Chemistry, Science 276 (5315), 1052-1058, https://ysuatmsymp.github.io/papers/SNU/SNU_05.pdf
- 23. Wang, Z., Huang, X., Ding, K., Ren, C., Cao, L., Zhou, D., et al. (2021). Weakened aerosol-PBL interaction during COVID-19 lockdown in northern China. Geophysical Research Letters, 48, https://doi.org/10.1029/2020GL090542
- 24. R.F. Banks et al.(2016), Sensitivity of boundary-layer variables to PBL schemes in the WRF model based on surface meteorological observations, lidar, and

radiosondes during the HygrA-CD campaign/ Atmospheric Research, 185–201. https://core.ac.uk/download/pdf/82441716.pdf

- 25. Shen, W.; Lu, Z.; Ye, G.; Zhang, Y.; Chen, S.; Xu, J. Exploring the Impact of Planetary Boundary Layer Schemes on Rainfall Forecasts for Typhoon Mujigae, 2015. *Atmosphere* **2022**, *13*, 220. https://doi.org/10.3390/atmos13020220
- 26. Janjic, Z. I., 2002: Nonsingular Implementation of the Mellor–Yamada Level 2.5 Scheme in the NCEP Meso model, NCEP Office Note, No. 437, 61 pp. https://www.researchgate.net/publication/228749162 Nonsingular Implementation of the Mellor-Yamada Level 25 Scheme in the NCEP Meso Model