

**В.К. Аргучинцев, К.П. Куценогий, В.Л. Макухин,
В.А. Оболкин, В.Л. Потемкин, Т.В. Ходжер**

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АЭРОЗОЛЕЙ И ГАЗОВЫХ ПРИМЕСЕЙ В АТМОСФЕРЕ ЮЖНОГО БАЙКАЛА

Рассматривается распределение аэрозольных и газовых соединений серы и азота, полученное на основе экспериментальных данных и результатов математического моделирования в регионе оз. Байкал. По результатам измерений оценивалась массовая концентрация аэрозолей, определялись спектр их размеров до 100 мкм и химический состав. С помощью трехмерной численной модели распространения и трансформации примесей рассчитаны усредненные поля концентраций окислов серы и азота, сульфатов и нитратов, удовлетворительно согласующиеся с данными измерений.

К настоящему времени опубликован ряд работ, посвященных экспериментальному изучению атмосферных аэрозолей в районе озера Байкал [1–7]. Так как постановка натуральных экспериментов в реальных условиях оказывается слишком дорогостоящей, то при оценке антропогенного воздействия на атмосферу наряду с инструментальными исследованиями существенную роль играет математическое моделирование. Краткий обзор работ по использованию моделей распространения и трансформации аэрозолей и газовых примесей на Байкале приведен в [8]. С помощью модели эйлера типа была предпринята попытка оценить влияние антропогенного загрязнения пылью, окислами серы и азота на оз. Байкал и окружающие его территории при различных метеорологических ситуациях [9–11] с учетом эволюции атмосферных аэрозолей за счет коагуляции [12]. Отметим, что все численные эксперименты в этих работах проведены с шагом по пространству 25 км, что больше средней ширины хребтов в регионе озера. Исследования распространения и трансформации соединений серы, азота и углерода от промышленных объектов Иркутско-Черемховского промышленного комплекса, Слюдянки и Байкальска, их влияния на озеро Байкал были выполнены с помощью нелинейной нестационарной трехмерной эйлеровой модели [13], верифицированной с использованием данных полевых измерений на Байкале в 1992 г. [8]. Проводились также численные расчеты загрязнения Южного Байкала пылью, выбрасываемой этими же предприятиями [14].

В данной статье приведены результаты дополнительного анализа данных, полученных при проведении комплексных исследований байкальского аэрозоля летом 1991 г. [6, 7]. Измерения выполнялись на двух стационарных пунктах на побережье Южного Байкала в п. Листвянка и одном передвижном – на научно-исследовательском судне. Отбор аэрозольных проб осуществлялся на фильтры «Ватман-41» и АФА-ХА-20 с помощью высокообъемного заборника со скоростью прокачки воздуха около 0,5 м³/мин. Для разделения аэрозолей по размерам использовались пятиступенчатый каскадный импактор с подложками – кварцевыми резонаторами – и десятиступенчатая сетчатая диффузионная батарея типа TSI-3040. Измерение счетной концентрации аэрозольных частиц диаметром до 1 мкм проводилось счетчиком ядер конденсации TSI-3020 с точностью определения 10 % и фотоэлектрическим счетчиком ПКЗВ-06. Методика восстановления спектра размеров изложена в [6].

Химический анализ растворимой части аэрозолей после экстракции с фильтров бидистиллированной водой проводился на анионы методами высокоэффективной жидкостной хроматографии с погрешностью 4–5 %, на катионы – атомно-абсорбционным методом с погрешностью 4–6 %.

Обработанные результаты измерений байкальского аэрозоля использовались для оценки их массовой концентрации, определения спектра размеров до 100 мкм и химического состава. Согласно этой оценке массовая концентрация субмикронных (диаметром до 1 мкм) частиц в среднем за период наблюдений составила 12 мкг/м³, а крупных (диаметром более 1 мкм) – около 5 мкг/м³. Исследование химического состава аэрозоля показало преобладание из анионов сульфатного компонента (35–40 % общей массы), а из катионов – кальция и натрия.

Установлены зависимости между счетной концентрацией и размерами аэрозольных частиц. Выявлены два пика в суточном ходе счетной концентрации аэрозолей: утренний и вечерний. Показано, что это связано с фотохимическими превращениями газообразных примесей в аэрозольные частицы и изменением толщины пограничного слоя атмосферы.

Все наблюдения за атмосферными аэрозолями сопровождались стандартными метеорологическими измерениями, проводимыми на сети гидрометслужбы. Анализ синоптических карт, приземных и барической топографии, позволил выявить явное преобладание за исследуемый период северо-западных ветров, осуществляющих вынос загрязняющих веществ на озеро от промышленных предприятий, расположенных в долине Ангары. Подобные воздушные движения возникают, в частности, под влиянием области высокого давления над верховьями Енисея. Во время комплексных полевых исследований отмечались три периода с дождями.

Для получения пространственного распределения соединений серы и азота в атмосфере Южного Байкала использовалась математическая модель [13], основанная на решении полуэмпирического уравнения турбулентной диффузии и учитывающая химические взаимодействия 82 веществ. В качестве исходной используется система уравнений в следующем виде:

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \mathbf{V} \text{ grad } S - W_g \frac{\partial S}{\partial x_3} = \sum_{i=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_i} K_i \frac{\partial S}{\partial x_i} - A S + F. \quad (1)$$

Здесь t – время; $\mathbf{V} = (u, v, w)$ – вектор скорости; u, v – горизонтальные и w – вертикальные компоненты вектора скорости движения воздуха вдоль осей декартовой прямоугольной системы координат (x_1, x_2, x_3) ; $S = \{S_j\}$ – тензор массовых концентраций исследуемых примесей ($j = \overline{1, n}$); K_1, K_2, K_3 – коэффициенты турбулентной диффузии по осям x_1, x_2, x_3 соответственно; $A(x_i, t) = \{A_{jk}(x_i, t)\}$ – матричный оператор, описывающий взаимодействие различных субстанций между собой и их локальные изменения; $i = \overline{1, 3}$, $k = \overline{1, K}$; $K = (n+1)(n+2)(n+3)/6$; $F(x_i, t)$ – вектор-функция, описывающая источники примесей; $W_g = \{W_{gj}\}$ – тензор скоростей гравитационного оседания субстанций; n – количество субстанций в многокомпонентной среде.

В качестве начальных условий приняты $S_j = 0$. Краевые условия имеют вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial S_j}{\partial x_1} &= 0 \quad \text{при } x_1 = 0, X; \\ \frac{\partial S_j}{\partial x_2} &= 0 \quad \text{при } x_2 = 0, Y; \\ \frac{\partial S_j}{\partial x_3} &= 0 \quad \text{при } x_3 = H, \end{aligned} \quad (2)$$

где $x_1 = 0, x_1 = X, x_2 = 0, x_2 = Y, x_3 = H$ – границы области счета. На уровне подстилающей поверхности при $x_3 = \delta(x_1, x_2)$ поставлено граничное условие, учитывающее отражение и поглощение примесей в зависимости от свойств подстилающей поверхности.

Для построения вычислительного алгоритма решения дискретных аналогов уравнения (1) использовался метод расщепления [15]. На каждом малом интервале времени рассматривалась схема, состоящая из двух этапов. На первом этапе реализуются перенос и диффузия для каждой субстанции независимо от других, а на втором, этапе локальных преобразований и влияния источников, осуществляются взаимная адаптация и взаимодействие всех субстанций

$$\frac{\partial S_j}{\partial t} + \sum_{p=0}^n \sum_{q=p}^n \sum_{r=q}^n a_f(p, q, r) S_p S_q S_r = F_j, \quad (3)$$

$$\left\{ \sum_{p=0}^n \sum_{q=p}^n \sum_{r=q}^n a_f(p, q, r) S_p S_q S_r \right\} = A_{jk}, \quad S_0 = 1,$$

$$j = \overline{1, n}, k = \overline{1, K}, K = (n+1)(n+2)(n+3)/6.$$

Метод численного интегрирования системы (1)–(3) подробно изложен в [16].

Важной составной частью исследований явилось рассмотрение взаимодействий различных веществ в атмосфере, которую можно рассматривать как огромную окислительную систему с высоким содержанием основного окислителя – кислорода. Соединения, содержащие атомы С, Н, S и N природного и антропогенного происхождения, попадая в атмосферу, превращаются в стабильные долгоживущие соединения (например, CO₂) или в короткоживущие вещества кислотного характера (оксиды азота и серы). В превращениях кроме кислорода участвуют озон O₃, гидроксильный радикал HO·, гидропероксидный радикал HO₂·, органические пероксидные радикалы (ROO·), пероксиацетилнитрат (ПАН), пероксид водорода H₂O₂, нитрат-ион NO₃⁻. Имеющиеся теоретические и экспериментальные результаты убедительно свидетельствуют о ключевой роли водородных радикалов во всем комплексе проблем атмосферной фотохимии [17]. Наиболее реакционноспособный гидроксильный радикал HO· [18], он участвует в окислении оксидов азота и серы в азотную и серную кислоты (реакции R25, R28, R42, R149, R153, R154 [13]), а также инициирует окисление CO, CH₄, C₂H₆, C₃H₈, CH₃CHO, CH₃OH, CH₃SCH₃, C₃H₆ и ряда других компонентов естественного и антропогенного происхождения (реакции R47, R57, R65, R71, R74, R82, R83, R87, R99, R101, R105, R125, R129 [13]). Генерация радикала HO· в тропосфере в основном происходит в результате реакции R3. Атомы O(¹D) появляются в результате фотолиза (R1), поэтому скорость генерации HO· сильно зависит от облачности, рассеивающей солнечную радиацию. Образование HO· происходит также при взаимодействии O(¹D) с метаном (R48). Радикалы HO₂· образуются по реакциям R14, R23, R45, R46, R58, R64, R66, R68, R75, R76, R85, R131, R154.

Газофазные фотохимические стоки HO_x в тропосфере связаны с реакциями, в которых образуются молекулы H₂O (R18, R23, R57). Вместе с тем наличие жидкокапельной воды приводит к возрастанию роли гетерогенных процессов в деструкции «нечетного» водорода [17]. Это, в частности, означает, что процессы вымывания ряда резервуарных компонентов, образующихся при участии HO· и HO₂· в газовой фазе (реакции (R19, R28)), являются стоком для семейства HO_x.

Пероксиацетилнитрат, являющийся активным компонентом фотохимического смога, образуется при взаимодействии ацилпероксидного радикала с двуокисью азота (реакция R92). Нитрат-ион NO₃⁻ образуется по реакции R29, в результате которой в ночное время в городах резко снижается концентрация озона [19]. Стационарная концентрация нитрат-иона определяется равновесным процессом образования N₂O₅ (реакции R35, R39). NO₃⁻ довольно активен и взаимодействует с С–Н-связями альдегидов и ароматических соединений фенольного типа с образованием азотной кислоты (R62, R89).

Проведены численные эксперименты, характеризующие распространение атмосферных примесей от промышленных предприятий, расположенных на юге Иркутской области. В рассмотрение были включены индустриальные объекты городов: Иркутск, Ангарск, Усолье-Сибирское, Черемхово, Зима, Шелехов, Слюдянка, Байкальск. Данные об интенсивности источников представлены Иркутским областным комитетом по экологии и природопользованию. Необходимо отметить, что в крупных городах средней полосы России суммарный суточный выброс оксидов серы и азота в холодное время года в 4 – 5 раз выше, чем в теплое [18].

Для моделирования была выбрана область интегрирования площадью 400×250 км² и высотой 2 км над подстилающей поверхностью. Шаги по времени и горизонтали составляли соответственно 300 с и 5 км; шаги по вертикали задавались следующим образом:

$$\Delta z = \begin{cases} 50 \text{ м} & \text{для} & x_3 \leq 300 \text{ м} \\ 200 \text{ м} & \text{—''—} & 300 < x_3 \leq 500 \text{ м} \\ 1000 \text{ м} & \text{—''—} & 500 < x_3 \leq 1500 \text{ м} \\ 2000 \text{ м} & \text{—''—} & x_3 > 1500 \text{ м.} \end{cases}$$

Коэффициент турбулентной диффузии по вертикали задавался равным $10 \text{ м}^2/\text{с}$; $K_1 = (0,5 + \sqrt{V^2/2}) \Delta x_1 \text{ м}^2/\text{с}$; $K_2 = (0,5 + \sqrt{V^2/2}) \Delta x_2 \text{ м}^2/\text{с}$. Константы скоростей реакций, использованные в расчетах, взяты из работ [19–24].

В результате проведенных численных экспериментов рассчитаны усредненные за рассматриваемый период комплексных полевых работ поля окислов серы и азота, сульфатов и нитратов, удовлетворительно согласующиеся с данными измерений (относительная ошибка не превышала 40 %). Изолинии полей значений приземных концентраций сульфатов и нитратов представлены на рис. 1–2.

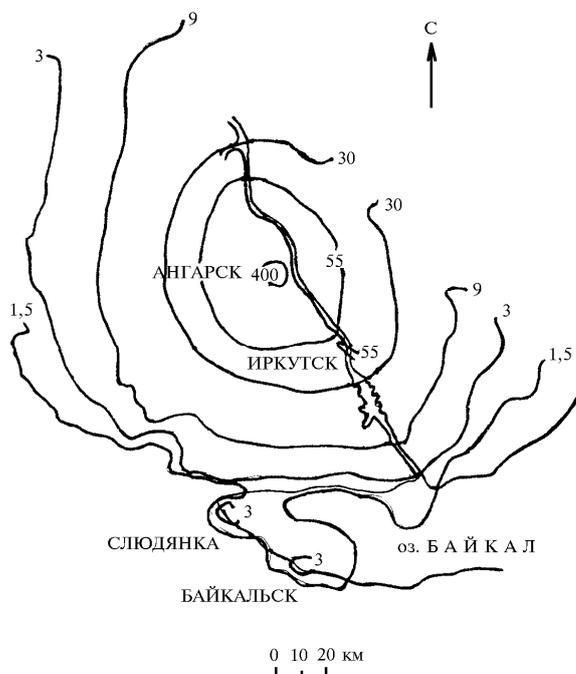


Рис. 1. Изолинии усредненных концентраций SO_4^{2-} у подстилающей поверхности ($\text{мкг}/\text{м}^3$)

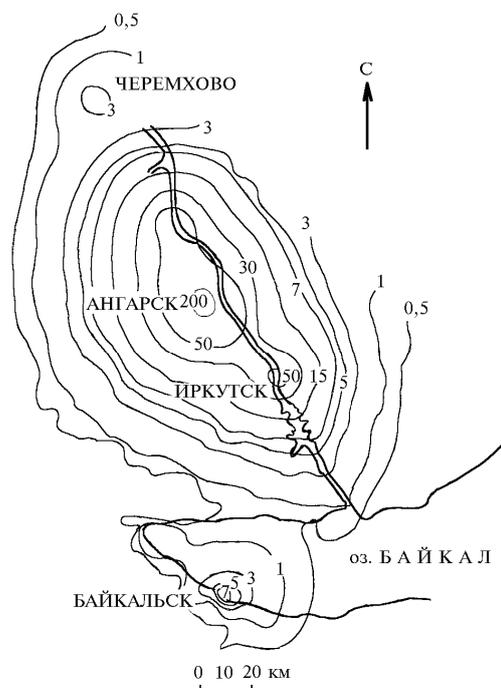


Рис. 2. Изолинии усредненных концентраций NO_3^- у подстилающей поверхности ($\text{мкг}/\text{м}^3$)

Выполненные с помощью модели расчеты позволили оценить средние годовые выпадения сульфатной серы и нитратного азота в южной части Байкала, составившие соответственно $0,32$ и $0,06 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{г.})$. Отметим, что по данным наблюдений сети контроля снежного покрова за 1987 г. [25] эти величины на Южном Байкале оцениваются следующим образом: $0,17\text{--}0,33 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{г.})$ для серы и $0,02\text{--}0,04 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{г.})$ для азота. Полученные в результате модельных расчетов оценки выпадений серы и азота на Южном Байкале близки к определенным по данным измерений значениям выпадений на территории США и Канады в лесах скального дуба в весенне-летний период, составляющим соответственно $0,323$ и $0,091 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{г.})$ [18].

1. Мониторинг состояния озера Байкал/ Под ред. Ю.А. Израэля, Ю.А. Анохина. Л.: Гидрометеиздат, 1991. 258 с.
2. Новиков Г.Н., Пашенко С.Э., Прохорова Т.А. и др. Методология измерения концентрации руги и морфология аэрозоля в атмосфере озера Байкал и статистическая модель турбулентного переноса. Новосибирск: Наука, 1989. 243 с.
3. Зайганов В.А., Лушников А.А., Никитин О.Н. и др. // Доклады АН СССР. 1989. Т. 308. N 5. С. 1087–1090.
4. Оболкин В.А., Ходжер Т.В. // Метеорология и гидрология. 1990. N 7. С. 71–76.
5. Региональный мониторинг состояния оз. Байкал/Под ред. Ю.А. Израэля, Ю.А. Анохина. Л.: Гидрометеиздат, 1987. 258 с.
6. Bashurova V.S., Dreiling V., Hodger T.V. et al. // J. Aerosol Sci. 1992. V. 23. N 2. P. 191–199.
7. Ходжер Т.В., Буфетов Н.С., Голобокова Л.П. и др. // География и природные ресурсы. 1996. N 1. С. 73–79.
8. Аргунинцев В.К., Макухин В.Л., Оболкин В.А. и др. // Оптика атмосферы и океана. 1996. Т. 9. N 6. С. 748–754.
9. Пененко В.В., Алоян А.Е. // Изв. АН. Сер. ФАО. 1995. Т. 31. N 3. С. 372–384.

10. Марчук Г.И., Алоян А.Е. // Проблемы механики и некоторые современные аспекты науки. М.: Наука, 1993. С. 12–25.
11. Марчук Г.И., Алоян А.Е. Математическое моделирование в задачах экологии. М., 1989. 36 с. (Препринт/Отдел выч. матем. АН СССР, N 234).
12. Алоян А.Е., Загайнов В.А., Лушников А.А. и др. // Изв. АН. Сер. ФАО. 1991. Т. 27. N 11. С. 1232–1240.
13. Аргучинцев В.К., Макухин В.Л. // Оптика атмосферы и океана. 1996. Т. 9. N 6. С. 804–814.
14. Аргучинцев В.К., Аргучинцева А.В., Макухин В.Л. // География и природные ресурсы. 1996. N 1. С. 152–158.
15. Марчук Г.И. Математическое моделирование в проблеме окружающей среды. М.: Наука, 1982. 320 с.
16. Аргучинцев В.К. // Оптика атмосферы и океана. 1994. Т. 7. N 8. С. 1106–1111.
17. Гершензон Ю.М., Звенигородский С.Г., Розенштейн В.Б. // Успехи химии. 1990. Т. 59. Вып. 10. С. 1601–1626.
18. Зайков Г.Е., Маслов С.А., Рубайло В.Л. Кислотные дожди и окружающая среда. М.: Химия, 1991. 141 с.
19. Huertas M.L. and Lopez A. // Atmospheric Research. 1990. V. 25. P. 363–374.
20. Керр Дж.А. // Успехи химии. 1990. Т. 59. В. 10. С. 1627–1653.
21. Atkinson R. et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1989. V. 18. P. 881–1109.
22. Stockwell W.R. and Calvert J.G. // J. of Geophysical Research. 1983. V. 88. C11. P. 6673–6682.
23. Gidel L.T., Crutzen P.J., Fishman J.A. // J. of Geophysical Research. 1983. V. 88. C11. P. 6622–6640.
24. Derwent R.G. // Air pollution by nitrogen oxides. Amsterdam: Elsevier, 1982. P. 309–325.
25. Обзор фоновое состояние окружающей природной среды в СССР за 1987 г. М.: Гидрометеоздат, 1988. 97 с.

Лимнологический институт СО РАН,
г. Иркутск

Поступила в редакцию
16 января 1997 г.

V.K. Arguchintsev, K.P. Kutsenogii, V.L. Makukhin, V.A. Obolkin,
V.L. Potemkin, T.V. Khodzher. **Experimental Study and Numerical Simulation of Aerosol and Gaseous Impurities in the Atmosphere of Southern Baikal.**

Distribution of aerosols and gaseous compounds of sulphur and nitrogen, obtained from results of mathematical simulation and measurements in Lake Baikal region, is treated in the paper. The aerosols' mass concentrations, size spectrum to 100 μm , and chemical composition were found from the measurements. By means of three-dimensional numerical model of the impurities distribution and transformation, the averaged fields of sulphur and nitrogen oxides, sulphates, and nitrates were calculated, which agree satisfactorily with the measurements.