

УДК 551.509.68

**ДИНАМИКА ГАЗОВЫХ ПРИМЕСЕЙ И АЭРОЗОЛЕЙ В АТМОСФЕРЕ ПРИ ТОРФЯНЫХ ПОЖАРАХ<sup>1</sup>****Марчук Г. И.<sup>2</sup>, Алоян А. Е.<sup>3</sup>, Арутюнян В. О.<sup>4</sup>, Ермаков А. Н.<sup>5</sup>**

DYNAMICS OF ATMOSPHERIC GASEOUS POLLUTANTS AND AEROSOLS AT PEAT FIRES

Marchuk G. I., Aloyan A. E., Arutyunyan V. O., Yermakov A. N.

We consider a combined model of the hydrodynamics of mesoscale atmospheric processes and transport of multi-component gaseous pollutants and aerosols in the atmosphere, incorporating photochemical transformations, nucleation, condensation/evaporation, and coagulation. Within this model there were performed numerical calculations of the formation of organic aerosol particles at the given emissions of incomplete biomass burning products resulting from peat fires. We analyze the spatial and temporal variability of the concentrations of gaseous species arising from peat fires and the products of their photochemical reactions in the atmosphere. Over the fire source area, the concentration of peroxide radicals is tens of times greater than their background value, while the nitrogen oxides are available here mainly as NO<sub>2</sub>. Based on the results of numerical calculations, we study the spatial and temporal variability of accumulated organic substances in the aerosol phase depending on the particle size.

Keywords: mathematical modeling, peat fires, atmospheric chemical processes, organic aerosol, condensation, coagulation, photochemistry.

**Введение**

При горении лесов и торфяников в атмосферу выбрасывается огромное количество разнообразных органических веществ и частиц сажи, которые прямо и косвенно (через образование ядер конденсации) оказывают влияние на климатический режим атмосферы. Влияют на климат и витающие в воздухе частицы вторичного органического аэрозоля, предшественниками которого служат продукты фотохимических превращений неметановых летучих органических соединений (НМЛОС), возникающих при неполном сгорании биомассы (алканы, алкены, терпены, ароматические вещества и мн. др.) [1, 2]. Их суммарный выброс в атмосферу составляет ~400 Тг/год.

Слой торфа в почвах варьируется от нескольких сантиметров до десятков метров с содержанием влаги, иногда в разы превосходящим массу горючих компонентов. Удельная скорость потери массы образца торфа составляет ~6,1 г/(м<sup>2</sup>·с), что в большей степени обусловлено испарением воды. При воспламенении торф, гумус и другие горючие отложения естественного происхождения в почвах могут устойчиво гореть в беспламенном режиме. Отличием такого режима от пламенного горения является поверхностное тепловыделение. По этой причине температура во фронте пламени, скорость его распространения и динамика тепловыделения относительно малы в сравнении с пламенным горением. В зоне тления линейная скорость ее распространения составляет обычно 1–50 мм/час, а массовая скорость

<sup>1</sup>Работа выполнена в рамках проектов РФФИ (12-05-00278, 12-05-00236).

<sup>2</sup>Марчук Гурий Иванович, академик РАН, почетный директор ИВМ РАН; e-mail: guri@inm.ras.ru.

<sup>3</sup>Алоян Арташ Еремович, д-р физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник Института вычислительной математики ИВМ РАН; e-mail: aloyan@inm.ras.ru.

<sup>4</sup>Арутюнян Вардан Оганесович, канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник Института вычислительной математики РАН; e-mail: vardan@inm.ras.ru.

<sup>5</sup>Ермаков Александр Николаевич, д-р физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник Института энергетических проблем химической физики РАН; e-mail: aermakov@chph.ras.ru.

выгорания —  $15 \div 20$  г/час. Торф представляет собой сложную смесь различных полимерных органических соединений, весовая доля и теплота сгорания которых не всегда известны [3]. В естественных условиях органическая масса торфа сгорает не полностью, в толще горючего материала ощущается нехватка кислорода. Это приводит к появлению в газообразных продуктах реакции наряду с  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  также и НМЛОС. Тепловой поток в атмосферу при сгорании торфа составляет обычно  $\sim 20$  кВт/м<sup>2</sup>. Термодинамические и физико-химические процессы, протекающие в зоне горения, а также влияние влажности на скорость его горения торфа детально рассматривались в работе [4].

Примером ранних исследований, указавших на необходимость учета трансформации в атмосфере продуктов сгорания биомассы, являются работы [5, 6]. Развитая в них методология расчета эмиссии в атмосферу продуктов сгорания базируется на простой формуле, включающей так называемый фактор эмиссии ( $EF_i$ ). Его величина численно равна количеству данного компонента (г) на единицу массы сгоревшей биомассы (кг). Эти данные можно найти в [2, 7].

В качестве  $EF_i$  (г/кг сухой массы сгоревшей биомассы) в данной публикации использовались значения, заимствованные из работы [8]. В ней были обобщены как собственные (самолетные, FTIR идентификация), так и многочисленные литературные данные (самолетные, спутниковые) по эмиссии в атмосферу широкого круга НМЛОС и других газообразных соединений. Их значения разделены на 14 индивидуальных групп по типу и составу сгорающего растительного материала. Перечень компонентов, возникновение которых в торфяных пожарах ранее не принималось во внимание, был существенно расширен. Приведенные в [8] данные о  $EF_i$  впервые исключают влияние процессов происходящих непосредственно в факеле горения.

В непосредственной близости от места расположения пожара размеры частиц эмитируемых в атмосферу, много меньше 1 мкм, а их средний размер близок к 0,2 мкм. По мере удаления от этого места концентрация частиц, нормированная с учетом разбавления, в нуклеационной моде и моде накопления падает, а в грубодисперсной моде, напротив, растет, указывая на протекающий процесс коагуляции частиц. Все параметры пожара (тип, интенсивность и др.), а также

концентрации газовых примесей и аэрозолей существенно изменяются в процессе развития пожара. Поэтому для адекватного воспроизведения изменчивости газовых компонентов и аэрозольных частиц при лесных пожарах необходимо использовать модели формирования газовой и аэрозольной динамики аэрозолей в атмосфере достаточно высокого уровня, учитывающие гидродинамические и кинетические процессы. Наиболее сложной при этом оказывается задача оценки размеров частиц, возникающих при пожаре. Размер первичных частиц, образующихся при горении органических материалов, меньше 50 нм. Их высокая концентрация в зоне горения приводит к быстрой броуновской коагуляции, за счет которой они вырастают до размеров порядка 100 нм. Затем влияние коагуляции ослабевает, а дальнейшая эволюция их концентрации определяется в основном скоростью разбавления и процессами массообмена.

Моделированию динамики торфяных пожаров и их влиянию на химические процессы в атмосфере посвящено значительное число публикаций, например [9]. В работе [10] рассматривалось моделирование влияния динамики аэрозолей, возникающих в лесных пожарах, на формирование облачности. В настоящей статье основное внимание уделено описанию гидродинамических процессов при торфяном пожаре, динамике газовых примесей и аэрозолей, формированию частиц органического аэрозоля в атмосфере с учетом процессов нуклеации, конденсации/испарения, коагуляции, химической трансформации и обратимых процессов газ-частица. При этом в расчетах используется неравновесная функция распределения частиц по размерам [11–14]. Гидродинамическая модель региональных атмосферных процессов для воспроизведения атмосферной циркуляции при лесных пожарах рассматривалась ранее в [14]. В настоящей работе использована усовершенствованная модель свободной конвекции с учетом теплового потока из зоны горения. Формирование и эволюция аэрозольных частиц выбросами лесных горючих материалов из зоны горения рассматривались на фоне формирующихся течений с использованием кинетических уравнений нуклеации, конденсации и коагуляции. Эта модель была дополнена новыми блоками, описывающими эмиссию первичных газовых примесей из очага горе-

ния, а также химическими и фотохимическими процессами их трансформации в атмосфере. Разработанная модель наряду с процессами газовой и аэрозольной динамики позволяет моделировать процессы взаимодействия газовых компонентов — продуктов фотохимической трансформации с фоновыми и сажевыми аэрозольными частицами, завершающиеся формированием органического аэрозоля.

### 1. Модель гидротермодинамики

В настоящее время вопросы, связанные с описанием свободной конвекции в атмосфере, достаточно хорошо изучены. Практический интерес представляет описание конвекции, возникающей в результате горения торфа. В данной работе рассматривалось горение торфа в тлеющем режиме, поэтому движение фронта пламени не учитывалось. Температурные контрасты в приземном слое во время торфяного пожара составляют несколько сот градусов. Масштаб турбулентных пульсаций в случае свободной конвекции, как правило, больше, чем в случае вынужденной конвекции. Как и в случае вынужденной конвекции, можно пренебречь горизонтальными градиентами метеорологических величин среднего движения. Однако пульсации давления исключать из рассмотрения нельзя. На основе уравнения состояния идеального газа и определения потенциальной температуры получаем

$$\frac{\rho'}{\rho} \approx \frac{p'}{p} - \frac{T'}{T} - r\varepsilon'_v \approx -\frac{\vartheta'}{\bar{\theta}} + \frac{c_{va}}{c_{pa}} \left( \frac{p'}{\bar{p}} \right) - r\varepsilon'_v,$$

$$T' \approx \left( \frac{\bar{T}}{\bar{\theta}} \right) \vartheta' + \frac{p'}{\bar{p}} \left( \frac{1}{c_{pa}} \right) - r\varepsilon'_v.$$

Здесь  $\rho'$ ,  $p'$ ,  $T'$ ,  $\vartheta'$  — турбулентные пульсации плотности  $\rho$ , давления  $p$ , температуры  $T$  и потенциальной температуры  $\vartheta$  по отношению к соответствующим средним значениям  $\bar{\rho}$ ,  $\bar{p}$ ,  $\bar{T}$ ,  $\bar{\vartheta}$ ;  $\varepsilon'_v$  — отклонение удельной влажности,  $r = \left( \frac{R_v}{R_a} - 1 \right) \approx 0,6$ ;  $R_v$ ,  $R_a$  — удельные газовые постоянные водяного пара и сухого воздуха;  $c_{va}$ ,  $c_{pa}$  — удельные теплоемкости водяного пара и сухого воздуха соответственно.

Уравнения динамики атмосферы будем рассматривать в декартовой системе координат (ось  $y$  направлена по меридиану на север, а ось  $x$  — по параллели на восток). Тогда систему уравнений гидротермодинамики

свободной конвекции при горении торфяника можно представить в следующем виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial \hat{u}}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{u} \hat{u} &= \\ &= -\frac{\partial p'}{\partial x} - 2\omega_y \hat{w} + 2\omega_z \hat{v} + \frac{\partial \tau_{1j}}{\partial x_j}, \end{aligned} \quad (1.1)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \hat{v}}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{u} \hat{v} &= \\ &= -\frac{\partial p'}{\partial y} - 2\omega_z \hat{u} + 2\omega_x \hat{w} + \frac{\partial \tau_{2j}}{\partial x_j}, \end{aligned} \quad (1.2)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \hat{w}}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{u} \hat{w} &= -\frac{\partial p'}{\partial z} + \lambda_1 \hat{\vartheta}' - \lambda_2 p' - \\ &- 2\omega_x \hat{v} + 2\omega_y \hat{u} + \frac{\partial \tau_{3j}}{\partial x_j}, \end{aligned} \quad (1.3)$$

$$\frac{\partial \hat{\vartheta}'}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{u} \hat{\vartheta}' + \hat{w} S = \frac{\Theta}{T} \frac{\partial H_j}{\partial x_j} + \frac{L_w \Theta \rho}{c_p} \frac{\Theta}{T}, \quad (1.4)$$

$$\frac{\partial \hat{q}'}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{u} \hat{q}' = -\rho \Theta + \frac{\partial P_j}{\partial x_j}, \quad (1.5)$$

$$\frac{\partial \hat{u}}{\partial x} + \frac{\partial \hat{v}}{\partial y} + \frac{\partial \hat{w}}{\partial z} = 0, \quad (1.6)$$

где  $\hat{\varphi} = \rho \varphi$ ,  $\varphi = (u, v, w', \vartheta', q')$ ,

$$\operatorname{div} \mathbf{u} \hat{\varphi} = \frac{\partial u \hat{\varphi}}{\partial x} + \frac{\partial v \hat{\varphi}}{\partial y} + \frac{\partial w \hat{\varphi}}{\partial z},$$

$$\lambda_1 = \frac{g}{\Theta}, \lambda_2 = \frac{c_{va}}{c_{pa}} \frac{g}{T R_v},$$

$$R_v = R_a (1 + r\varepsilon'_v),$$

$S = \gamma_{ba} - \gamma$ ,  $\gamma_{ba}$  — влажно-адиабатический градиент температуры,  $\gamma$  — вертикальный градиент температуры, стандартной атмосферы,  $g$  — ускорение силы тяжести,  $u$ ,  $v$ ,  $w$  — компоненты скорости ветра по осям  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , соответственно,  $\tau_{ij}$  — компоненты тензора вязких напряжений Рейнольдса,  $H_j$  и  $P_j$  — турбулентные потоки тепла и влаги, соответственно ( $j = \overline{1,3}$ ), ( $x_1 = x$ ,  $x_2 = y$ ,  $x_3 = z$ ),  $\omega_x$ ,  $\omega_y$ ,  $\omega_z$  — составляющие вектора  $\omega$  угловой скорости суточного вращения Земли.

Если теперь ось  $y$  направить по меридиану на север, а ось  $x$  — по параллели на восток, то  $\omega_x = 0$ ,  $\omega_y = \omega \cos \varphi$ ,  $\omega_z = \omega \sin \varphi$ , где  $\varphi$  — широта местности,  $\omega$  — абсолютная величина угловой скорости Земли. Необходимость учета проекции  $\omega_y$  связана с тем, что вертикальные скорости при торфяных и лесных пожарах достигают значений 10–15 м/с

и вклад слагаемого  $\omega_y$  наряду с  $\omega_z$  оказывается значимым.

Скорость образования жидкой фазы в процессе конденсации избыточной влаги с точностью до турбулентных слагаемых представим в виде

$$\Theta = i \frac{c_p}{L_w} (\gamma_{da} - \gamma_{ma}) w, \quad (1.7)$$

$$i = \begin{cases} 1, & \text{если } q = q_s, \\ 0, & \text{если } q < q_s, \end{cases}$$

где  $\gamma_{da}$  — сухоадиабатический градиент температуры,  $\gamma_{ma}$  — влажноадиабатический градиент температуры,  $q_s$  — упругость насыщения водяного пара,  $L_w$  — скрытая теплота конденсации.

Коэффициент турбулентного обмена количества движения, тепла и влаги определяются через тензор вязких напряжений Рейнольдса. Структура приземного слоя атмосферы описывается на основе теории Монина–Обухова. Температура на поверхности земли вычисляется из уравнений баланса тепла и распределения тепла и влаги в почве с учетом теплового потока, обусловленного торфяным пожаром.

Система уравнений (1.1)–(1.6) решается в области

$$D_t = D \times [0, \bar{t}], \quad (1.8)$$

$$D = \{ (x, y, z) : \\ x \in [-X, X], y \in [-Y, Y], z \in [0, H] \}$$

при следующих граничных и начальных условиях:

$$\hat{u}' = \hat{v}' = \hat{w}' = 0, \quad \hat{\vartheta}' = 0, \quad \hat{q}' = 0 \\ \text{при } t = 0; \quad (1.9)$$

$$\hat{u}' = \hat{v}' = \hat{w}' = 0, \quad \hat{\vartheta}' = 0, \quad \hat{q}' = 0 \\ \text{при } z = H; \quad (1.10)$$

$$h \frac{\partial \hat{u}}{\partial z} = a_u \hat{u}, \quad h \frac{\partial \hat{v}}{\partial z} = a_v \hat{v}, \quad h \frac{\partial \hat{q}}{\partial z} = a_q (q^n - q_0^n),$$

$$h \frac{\partial \hat{\vartheta}}{\partial z} = a_\vartheta (\vartheta^n - \vartheta_0^n) + i \alpha_T \text{ при } z = h; \quad (1.11)$$

$$w = 0 \text{ при } z = 0, \quad (1.12)$$

где  $h$  — высота приземного слоя,  $\alpha_T$  — дополнительный тепловой поток, обусловленный

торфяным пожаром [14]. На боковых границах расчетной области нормальные производные искомым функций задаются равными нулю. Численный алгоритм решения задачи (1.1)–(1.12) детально изложен в работах [10, 14].

## 2. Модель переноса газовых примесей и аэрозолей

Уравнения переноса многокомпонентных газовых примесей и аэрозолей в атмосфере при торфяных пожарах представим в следующем виде [16–18]:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + u_j \frac{\partial C_i}{\partial x_j} = F_i^{\text{gas}} + P_i^{\text{nucl}} + P_i^{\text{cond}} + P_i^{\text{chem}} + \\ + \frac{\partial}{\partial x_j} K_{jj} \frac{\partial C_i}{\partial x_j}, \quad (2.1)$$

$$\frac{\partial \varphi_k}{\partial t} + (u_j - \delta_{j3} w_g) \frac{\partial \varphi_k}{\partial x_j} = F_k^{\text{aer}} + P_k^{\text{nucl}} + P_k^{\text{cond}} + \\ + P_k^{\text{coag}} + \frac{\partial}{\partial x_j} K_{jj} \frac{\partial \varphi_k}{\partial x_j}, \quad (2.2)$$

где  $x_1 = x$ ,  $x_2 = y$ ,  $x_3 = z$ ;  $u_1 = u$ ,  $u_2 = v$ ,  $u_3 = w$ ;  $w_g$  — скорость гравитационного оседания;  $C_i$  ( $i=1, \dots, N_g$ ) и  $\varphi_k$  ( $k=1, \dots, N_a$ ) — концентрации газовых примесей и аэрозолей, соответственно;  $N_g$  — число газовых компонент,  $N_a$  — спектр аэрозольных частиц в зависимости от радиуса;  $F^{\text{gas}}$  и  $F^{\text{aer}}$  — соответственно эмиссии газовых примесей и аэрозолей от точечных источников;  $P^{\text{nucl}}$ ,  $P^{\text{cond}}$ ,  $P^{\text{coag}}$ ,  $P^{\text{chem}}$  — операторы нуклеации, конденсации, коагуляции и химической трансформации соответственно.

Система уравнений (2.1)–(2.2) решается в области  $D_t = D \times [0, \bar{t}]$ ,

$$D = \{ (x, y, z) : \\ x \in [-X, X], y \in [-Y, Y], z \in [0, H] \}$$

при следующих граничных и начальных условиях:

$$C_i = C_i^0, \quad \varphi_i = \varphi_i^0 \text{ при } t = 0, \quad (2.3)$$

$$C_i = C_i^b, \quad \varphi_i = \varphi_i^b \text{ при } z = H. \quad (2.4)$$

На границе  $x = X$  или  $y = Y$

$$C_i \Big|_{\Gamma} = C_i^b, \quad \varphi_i \Big|_{\Gamma} = \varphi_i^b, \quad \text{если } u_n < 0, \quad (2.5)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial \mathbf{n}} \Big|_{\Gamma} = 0, \quad \frac{\partial \varphi_i}{\partial \mathbf{n}} \Big|_{\Gamma} = 0, \quad \text{если } u_n \geq 0. \quad (2.6)$$

На границе  $x = -X$  или  $y = -Y$

$$C_i \Big|_{\Gamma} = C_i^b, \varphi_i \Big|_{\Gamma} = \varphi_i^b, \text{ если } u_n \geq 0, \quad (2.7)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial \mathbf{n}} \Big|_{\Gamma} = 0, \frac{\partial \varphi_i}{\partial \mathbf{n}} \Big|_{\Gamma} = 0, \text{ если } u_n < 0, \quad (2.8)$$

где  $\Gamma$  — боковая поверхность,  $\mathbf{n}$  — внешняя нормаль к  $\Gamma$ ,  $u_n$  — нормальная компонента вектора скорости,  $C_i^b, \varphi_i^b$  являются заданными величинами (фоновые поля концентраций соответствующих компонент). Для граничного условия при  $z = h$  поверхностное сопротивление примеси представим в виде суммы трех слагаемых: аэродинамического сопротивления  $r_a$ , квазиламинарного сопротивления приземного слоя  $r_b$ , возникающего вследствие молекулярной диффузии вблизи Земли, и поверхностного сопротивления  $r_c$ , обусловленного поверхностным осаждением.

Тогда поток газовых примесей ( $\psi_p$ , молек/(м<sup>2</sup>сек)) и аэрозолей ( $\alpha_{ist}$ , частиц/(м<sup>2</sup>сек)) можно представить в следующем виде:

$$\nu \frac{\partial C_i}{\partial z} = \frac{C_i - C_{i,surf}}{r_a + r_b + r_c} + i\psi_p \text{ для газа,} \quad (2.9)$$

где  $\psi_p = EF_{p(i)}w$ ,  $w$  — удельная скорость горения сухой биомассы (т/(га·ч));

$$\nu \frac{\partial \varphi_k}{\partial z} = \frac{\varphi_k - \varphi_{k,surf}}{r_a + r_b + r_a r_b w_g} + w_g \varphi_k + i\alpha_{ist} \text{ для аэрозоля.} \quad (2.10)$$

Здесь  $\alpha_{ist} = M_C E_f \alpha_0$ ,  $M_C$  — удельная скорость потери массы сгоревшего торфа (кг/м<sup>2</sup> с),  $E_f$  — коэффициент выхода (г/кг),  $\alpha_0$  — доля легкосгорающих фракций биомассы торфа. При этом предполагается, что в зоне тления формируются аэрозольные частицы с радиусами 60 нм и 95 нм, а их общая масса составляет соответственно 40% и 60% от общей массы аэрозолей, возникающих при сгорании торфа. В уравнениях (2.9) и (2.10)  $i = 1$  в зоне горения и  $i = 0$  — вне зоны горения.

### 3. Химическая модель процессов в атмосфере при торфяных пожарах

В период горения торфяников в атмосферу выбрасывается большое количество аэрозолей (частицы сажи) и газовых компонентов — предшественников органического аэрозоля. За основу их химических и фотохимических превращений был взят химический

блок модели переноса и трансформации газовых примесей и аэрозольных частиц, разработанный ранее в ИВМ РАН [15]. Фотохимический блок был дополнен превращениями в атмосфере с участием НМЛОС [18, 19]. Используемый при этом перечень первичных компонентов НМЛОС и продуктов их химических и фотохимических превращений (их названия приводятся в соответствии с [19]) с достаточной полнотой передает разнообразие спектра органических веществ в периоды лесных и торфяных пожаров. Их включение в химический блок модели позволяет описывать динамику формирования как аммиачно-сульфатного аэрозоля, так и частиц органического аэрозоля (ОА), включающих гидрофильные и гидрофобные соединения.

Известные значения давлений насыщения индивидуальных компонентов ОА заимствовались из баз данных [20–24]. На этой основе были рассчитаны так называемые термодинамические коэффициенты распределения ( $K_i$ , м<sup>3</sup>/мкг [25, 26]) и их температурные зависимости. Расчеты динамики переноса индивидуальных компонентов между газом и аэрозольной фазой производили с использованием следующих уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{dC_{i(g)}}{dt} = & C_{i(g)}^{source} - C_{i(g)}^{sink} - \\ & - K_{t(i)} L \left( \sum_{i=1}^n C_{i,cond} + q \right) C_{i(g)} + \\ & + \frac{K_{t(i)} L N_a f_i \left( \sum_{i=1}^n C_{i,cond} + q \right)}{K_i M_i}, \quad (3.1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_{i(cond)}}{dt} = & C_{i(cond)}^{source} - C_{i(cond)}^{sink} + \\ & + \frac{K_{t(i)} L M_i \left( \sum_{i=1}^n C_{i,cond} + q \right) C_{i(g)}}{N_a} - \\ & - \frac{K_{t(i)} L f_i \left( \sum_{i=1}^n C_{i,cond} + q \right)}{K_i}. \quad (3.2) \end{aligned}$$

Здесь подстрочные индексы  $(g)$  и  $(cond)$  обозначают газовую и конденсированную фазы соответственно. Процессы адсорбции/абсорбции и десорбции газовых молекул растущими частицами аэрозоля рассматривались при этом как элементарный и обратимый процесс, эффективная константа ско-

рости которого  $K_t$  отражает скорость сопротивления вхождению и выходу из частиц ОА молекул данного компонента ( $\text{с}^{-1}$ ).

В приведенных выше уравнениях  $C_{i(g)}$  — концентрация данного органического компонента в газовой фазе ( $\text{см}^{-3}$ ),  $L$  — удельный объем частиц аэрозоля с массовой концентрацией  $1 \text{ мкг/м}^3$ ,  $(\Sigma C_{i(\text{cond})} + q)$  — суммарная массовая концентрация ( $\text{мкг/м}^3$ ) растущих частиц,  $q$  — массовая концентрация частиц сульфатного (аммиачно-сульфатного) аэрозоля,  $N_a$  — число Авогадро,  $f_i$  — мольная доля данного компонента в органическом аэрозоле,  $M_i$  — молекулярная масса газового компонента ( $\text{г/моль}$ ),  $n$  — число органических газовых компонентов, переходящих в конденсированную фазу.

В химической модели горения леса и торфа учитывалось осуществление около 300 химических реакций между 104 газовыми компонентами:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_4$ ,  $\text{O}^1\text{D}$ ,  $\text{O}^3\text{P}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{HCO}$ ,  $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OOH}$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HSO}_3$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ; продукты горения:  $\text{IAP}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CH}_2\text{CN}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{ETO}_2$ ,  $\text{ALD}$ ,  $\text{EHP}$ ,  $\text{MO}_2$ ,  $\text{MCO}_3$ ,  $\text{ACTA}$ ,  $\text{EO}_2$ ,  $\text{EO}_2\text{P}$ ,  $\text{O}_2\text{NOCH}_2\text{CH}_2\text{OO}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{PO}_2$ ,  $\text{HAC}$ ,  $\text{RCHO}$ ,  $\text{ROH}$ ,  $\text{PP}$ ,  $\text{MGLY}$ ,  $\text{RCO}_3$ ,  $\text{PPN}$ ,  $\text{PPN1}$ ,  $\text{PRPN}$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ ,  $\text{PIO}_2$ ,  $\text{MEK}$ ,  $\text{INO}_2$ ,  $\text{PIN}_2$ ,  $\text{PINT}$ ,  $\text{PIP}$ ,  $\text{MVK}$ ,  $\text{MACR}$ ,  $\text{ISN}_2$ ,  $\text{ISNP}$ ,  $\text{ISNR}$ ,  $\text{VRO}_2$ ,  $\text{MVN}_2$ ,  $\text{MAO}_3$ ,  $\text{MRO}_2$ ,  $\text{MAN}_2$ ,  $\text{ISN}_1$ ,  $\text{INPN}$ ,  $\text{GLYC}$ ,  $\text{PMN}$ ,  $\text{RCOOH}$ ,  $\text{MAOP}$ ,  $\text{MRP}$ ,  $\text{GCO}_3$ ,  $\text{GPAN}$ ,  $\text{GP}$ ,  $\text{RP}$ ,  $\text{ISOP}$ ,  $\text{RIO}_2$ ,  $\text{RIO}_1$ ,  $\text{IALD}$ ,  $\text{RIP}$ ,  $\text{IAO}_2$ ,  $\text{GLYX}$ , фенол,  $\text{ADDB}$ ,  $\text{POXY}$ ,  $\text{DIAL}$ ,  $\text{NITR}$ ,  $\text{R}_4\text{N}_2$ ,  $\text{R}_4\text{N}_1$ , бензол,  $\text{H}_2\text{O}$ , — включая переход  $\text{IAP}$ ,  $\text{PINT}$ ,  $\text{PIP}$ ,  $\text{ISN}_2$ ,  $\text{ISNP}$ ,  $\text{GPAN}$ ,  $\text{IALD}$ ,  $\text{RIP}$ , — из газовой в конденсированную фазу и обратно. Таким образом, численно решалась система из 104 дифференциальных уравнений совместно с 8 уравнениями, описывающими массообмен между газовой и конденсированной фазами с учетом изменяющегося во времени спектра размеров частиц.

По заданной удельной скорости горения торфа  $w$  (тонна сухой массы/ $\text{га}\cdot\text{ч}$ ) вычислялся поток (молекулы/ $\text{м}^2\cdot\text{с}$ ) первичных продуктов неполного сгорания биомассы:  $\psi_i = EF_i w$ , где  $EF_i$  — эмиссионный фактор ( $\text{гр/кг}$ ) вещества  $i$  [8]. В модели учитывались потоки следующих компонентов:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{ACTA}$ ,  $\text{ALD}$  [8].

#### 4. Кинетические уравнения коагуляции и конденсации

Для решения задачи динамики конденсации и коагуляции использовался метод расщепления, позволяющий последовательно учитывать процессы конденсационного роста и роста аэрозольных частиц за счет их коагуляции. На первом этапе решалась задача динамики коагуляции. Вводилась сетка по переменной  $g$  (массе частиц). Кинетические уравнения для описания коагуляции аэрозольных частиц для пространственно-однородного случая можно представить в виде [13, 27]:

$$\frac{\partial n(g, t)}{\partial t} = \frac{1}{2} \int_0^g K(g-s, s)n(g-s)n(s)ds - n(g) \int_0^\infty K(g, s)n(s)ds, \quad (4.1)$$

$$\frac{\partial m(g, t)}{\partial t} = \int_0^g K(g-s, s)n(g-s)m(s)ds - m(g) \int_0^\infty K(g, s)n(s)ds. \quad (4.2)$$

Здесь  $n(g)$  — функция распределения счетной концентрации аэрозольных частиц, а  $m(g)$  — функция распределения их массовой концентрации;  $m(g) = gn(g)$ ,  $K(x, y)$  — оператор, описывающий процессы коагуляции.

На втором этапе решается задача конденсации

$$\frac{\partial n(g)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial g}(v(g)n(g)) = J(g^*, t), \quad (4.3)$$

$$\frac{\partial m(g)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial g}(v(g)m(g)) = 0, \quad (4.4)$$

где  $V(g)$  — скорость роста частиц,  $J$  — скорость нуклеации,  $g^*$  — масса капли критического размера.

#### 5. Численные эксперименты

Описанные модели были использованы для исследования пространственно-временной изменчивости газовых компонентов и аэрозольных частиц в атмосфере при

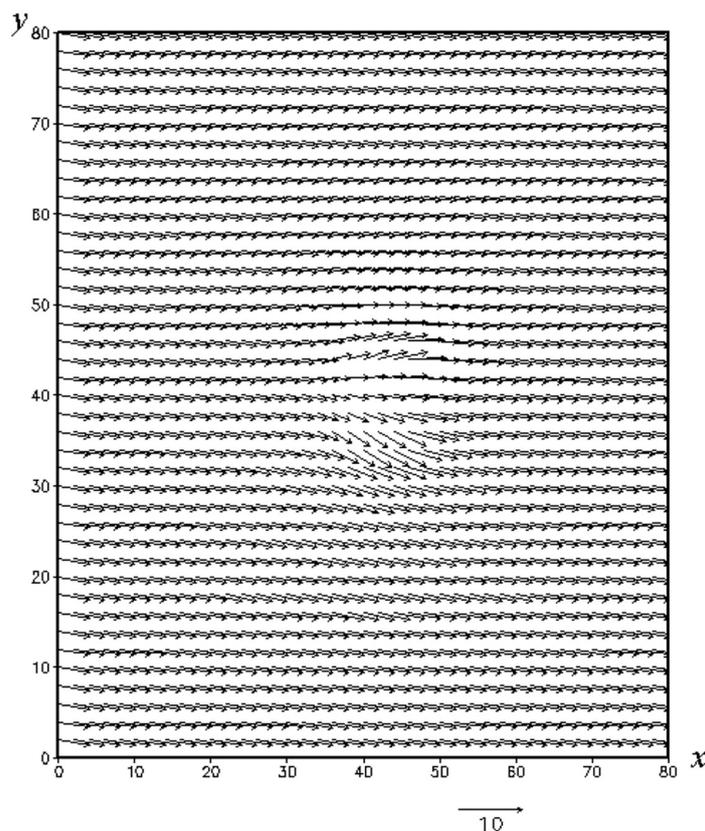


Рис. 1. Поле вектора скорости ветра над очагом торфяного пожара

торфяном пожаре. Численные расчеты проводились при следующих значениях входных параметров. Горизонтальные размеры области моделирования —  $80 \times 80$  км с шагом 2 км, высота области — 6 960 м от поверхности земли (41 вертикальных уровней с переменным шагом). В эксперименте задавалось значение фонового ветра  $U_b = 5$  м/с,  $V_b = 0$  м/с. Шаг интегрирования — 10 с. На подстилающей поверхности задавался тепловой поток, который в течение 30 минут линейно нарастал от нуля до величины  $15$  кВт/м<sup>2</sup>, а потом в течение 95 мин. постепенно линейно убывал со временем до  $0,5$  кВт/м<sup>2</sup>. Область моделируемого очага пожара располагалась в центре расчетной сетки с размерами по горизонтали  $8 \times 8$  км. Предполагалось, что выбрасываемые в воздух первичные аэрозольные частицы имеют радиусы 60 (40%) и 95 нм (60% от массы выбрасываемого аэрозоля). Удельное содержание горючей биомассы задавалось равным  $2,5$  кг/м<sup>2</sup>. Спектр размеров аэрозольных частиц разбивался на 30 интервалов от 5 нм до 10 мкм.

Численные расчеты в рамках единой модели проводились следующим образом. По модели влажной конвекции вычислялись характеристики атмосферной циркуляции, а также поля ветра, температуры, влажности и турбулентные характеристики в рассматриваемой области. Далее решались кинетические уравнения гомогенной нуклеации, конденсации/испарения и коагуляции для получения счетной и массовой концентраций частиц с использованием неравновесной функции распределения частиц по размерам. Наконец, совместно решалась задача фотохимической трансформации органических веществ и переноса низколетучих продуктов их превращений из газа в конденсированную фазу и обратно для изменяющегося во времени спектра размера частиц.

На рис. 1 представлено поле вектора скорости ветра в плоскости  $(x, y)$ , на высоте  $z=80$  м через 30 минут после возникновения пожара. Оно показывает область возмущения тепловым потоком атмосферной циркуляции над очагом горения в значительной мере повторяющая его форму, но характери-

зующаяся существенно большими линейными размерами.

На рис. 2 приведено поле рассчитанного в рамках модели индекса турбулентного обмена над очагом пожара в плоскости  $(x, z)$  при  $t=30$  мин. Максимальное его значение, как видно из рисунка, достигается в зоне наибольших градиентов полей метеоэлементов.

Вызванное пожаром изменение динамики процессов циркуляции атмосферы над очагом горения сказывается на концентрациях первичных газовых компонентов — продуктов неполного сгорания биомассы, а значит, и на скоростях их превращений, ведущих в том числе и к образованию частиц ОА. Влияет на распределение этих концентраций и протекание фотохимических реакций. Иллюстрацией влияния последних служат данные на рис. 3 и 4.

Здесь в той же плоскости ( $z = 80$  м), но при большем времени после возникновения пожара, чем рассматривалось при расчетах поля вектора ветра и индексов турбулентности ( $t = 400$  мин.), представлены данные о счетных концентрациях долгоживущей ( $\text{CH}_4$  ( $\text{м}^{-3}$ )) и короткоживущей (изопрен, (ISOP)) первичных компонентов. Их сравнение показывает, что соотношение концентраций  $\text{CH}_4$  и ISOP непосредственно над очагом пожара и даже на значительном удалении от него на порядок и более превосходит соотношение их эмиссионных факторов, что указывает на интенсивный процесс фотохимического окисления изопрена, ведущего к его расходованию. При этом соотношение концентраций метана и стабильного в атмосфере диоксида углерода в тех же условиях неплохо отвечает соотношению их эмиссионных факторов, подтверждая стойкость метана к процессу фотохимического окисления.

Рис. 5 иллюстрирует картину влияния процесса коагуляции на спектр частиц формирующегося над очагом пожара органического аэрозоля. Здесь для той же плоскости ( $z=80$  м) и того же времени после возникновения пожара ( $t = 400$  мин.) приведены поля счетных концентраций ( $\text{м}^{-3}$ ) для частиц с радиусом 30 нм и 950 нм, из которых отчетливо просматривается быстрое укрупнение аэрозольных частиц, свидетельствующее о сильном влиянии процесса коагуляции на спектр возникающих частиц ОА.

## 6. Фотохимические процессы в газовой фазе над очагом пожара

Наряду с эмиссией органических продуктов сгорания биомассы в атмосферу выбрасываются и компоненты минерального происхождения. Важнейшим из них для исследования является монооксид углерода ( $\text{EF}_{\text{CO}} \approx 180$  г/кг) [8]. Процесс его окисления в атмосфере сопровождается возникновением радикалов  $\text{HO}_2$  ( $\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CO}_2$ ). В сочетании с действием УФ излучения и присутствием в газовой фазе  $\text{NO}_x/\text{NO}_y$  даже в фоновых концентрациях (как это имеет место и в настоящих расчетах) это приводит к эффективному сопряжению окислительно-восстановительных процессов с участием оксидов азота и углерода. Усиливаемое дополнительно окислением поступающих в атмосферу органических продуктов сгорания биомассы их сопряжение приводит к росту концентраций частиц семейства  $\text{HO}_x$  в сравнении с их фоновыми значениями (рис. 6).

Из рисунка видно, что максимальная концентрация  $\text{HO}_2$ , например, в десятки раз превышает их фоновое значение. Свидетельством сопряжения процессов окисления  $\text{NO}_x/\text{CO}$  над очагом торфяного пожара служат и неожиданно высокие концентрации радикалов  $\text{OH}$  над очагом пожара ( $\approx 10^{11}$   $\text{м}^{-3}$ ). И это несмотря на присутствие в газовой фазе в достаточно высоких концентрациях как  $\text{CO}$ , так и множества органических компонентов, с высокой скоростью поглощающих гидроксильные радикалы. Причиной поддержания концентраций  $\text{OH}$  на достаточно высоком уровне служит их регенерация в цепочке процессов:  $\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{HO}_2$  и  $\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$  или  $\text{OH} + \text{RH} \rightarrow \text{HO}_2$  и  $\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$ , где  $\text{RH}$  — продукт неполного сгорания биомассы. Об эффективности рассматриваемой регенерации  $\text{OH}$ , несмотря на малые концентрации  $\text{NO}$ , говорит и выявленное необычное распределение концентраций компонентов семейств  $\text{NO}_x$  и  $\text{NO}_y$  в дневное время. Вопреки ожиданиям преобладающей формой  $\text{NO}_x$  над очагом пожара в это время суток оказывается не монооксид, а диоксид азота:  $[\text{NO}_2]/[\text{NO}] \gg 1$ . В условиях быстрой фото-диссоциации диоксида азота [28] это единственно возможно благодаря цепочке процессов регенерации  $\text{OH}$  и окислению  $\text{NO}$  с участием перекисных радикалов:  $\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$  или  $\text{RO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$ .

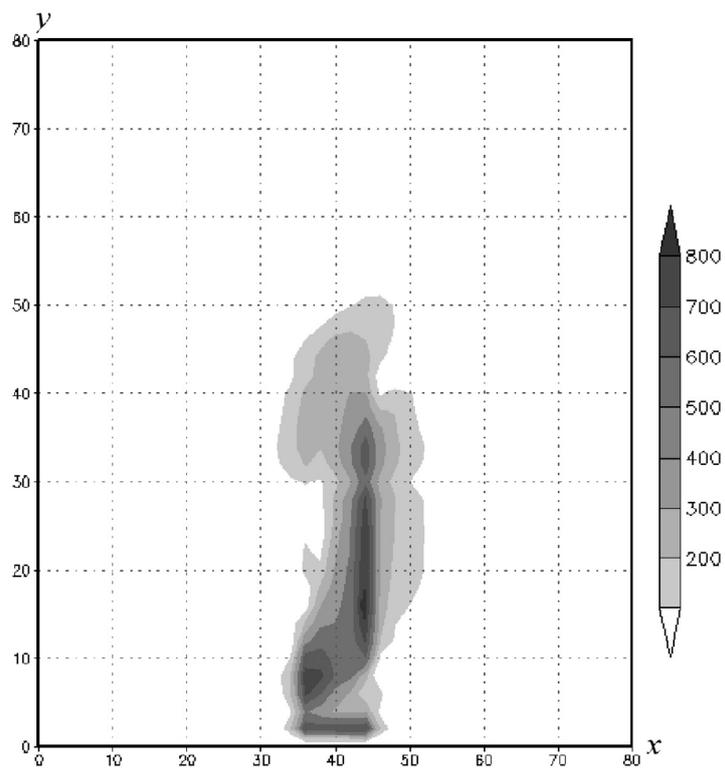


Рис. 2. Поле расчетных значений индекса турбулентного обмена над очагом пожара

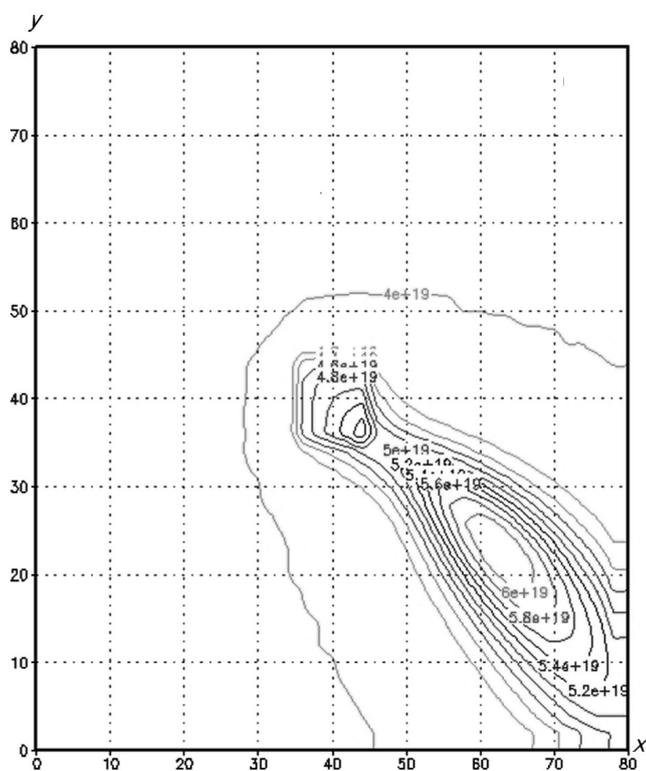


Рис. 3. Поле концентраций метана над очагом торфяного пожара ( $z = 80$  м,  $t = 400$  мин.)

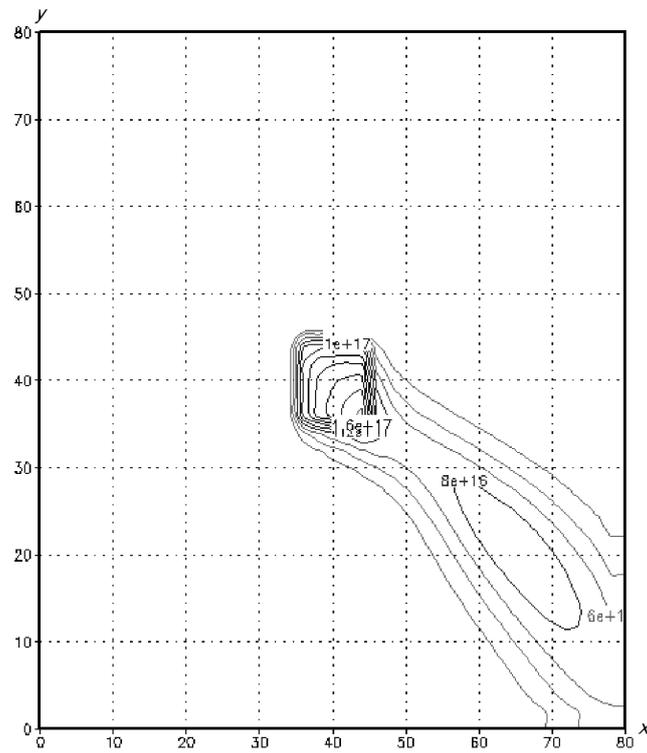


Рис. 4. Поле концентраций изопрена (ISOP) над очагом торфяного пожара ( $z = 80$  м,  $t = 400$  мин.)

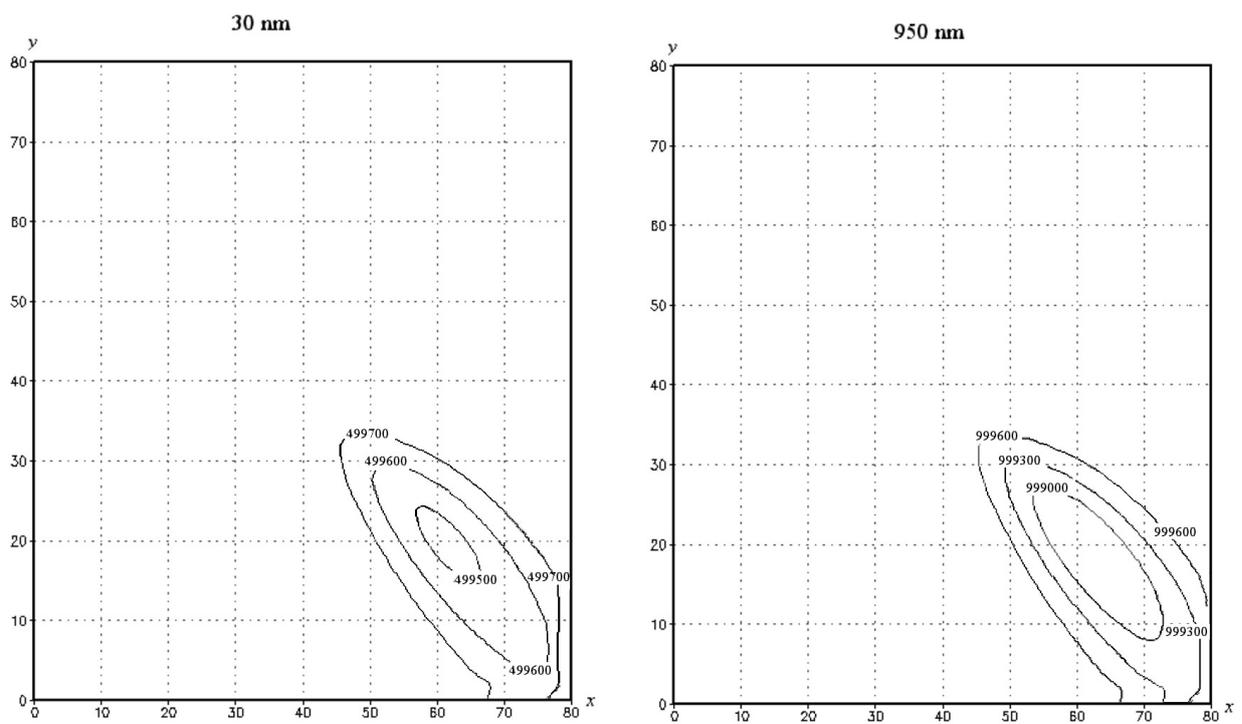


Рис. 5. Поля счетных концентраций частиц органического аэрозоля над очагом торфяного пожара, ( $z = 80$  м,  $t = 400$  мин.)

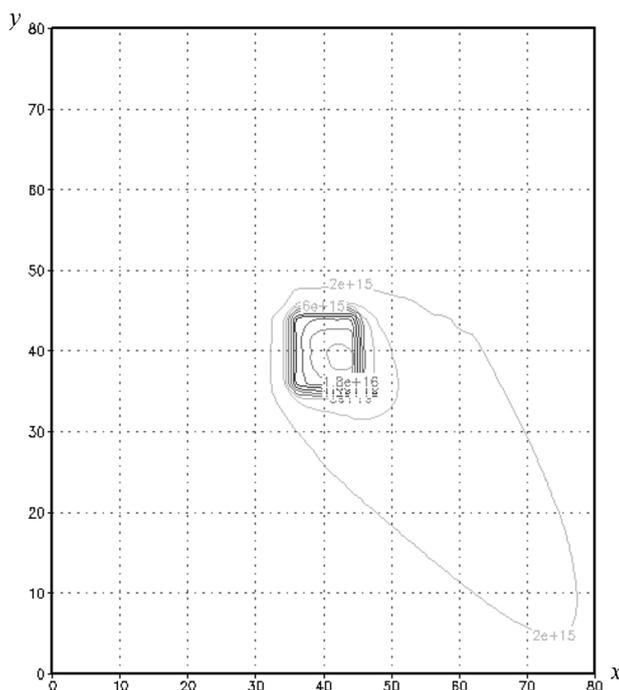


Рис. 6. Торфяной пожар. Поле концентраций радикалов  $\text{NO}_2$ ,  $\text{m}^{-3}$  над очагом торфяного пожара,  $z = 80$  м,  $t = 400$  мин.

Рассматриваемый рост окислительных свойств атмосферы над очагом пожара, проявляющийся в росте концентраций перекисных и других радикалов определяются размерами его очага и скоростью распространения пламени, т.е. тепловым потоком и динамикой поступления в атмосферу продуктов неполного сгорания. Чем обширнее очаг пожара и чем с большей скоростью поступают в атмосферу  $\text{CO}$  и  $\text{NO}_x$ , тем с большей скоростью будут протекать процессы фотохимической деградации первичных продуктов сгорания биомассы, ведущие в том числе и к образованию частиц аэрозоля.

### 7. Окисление первичных продуктов сгорания биомассы

Высокие локальные концентрации в воздухе семейства частиц  $\text{NO}_x$  над очагом пожара ускоряют окислительные превращения продуктов сгорания биомассы. Об этом говорят приводимые выше данные о снижении концентрации ISOP (рис. 4). Часть этих веществ превращается в низко летучие компоненты, включающие различные функциональные группы ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $\text{O}-\text{NO}_2$  и

др. [29]). Эти компоненты и формируют в конечном итоге частицы органического аэрозоля. Их образование при лесных и торфяных пожарах связано в основном с адсорбцией/абсорбцией этих соединений на поверхности витающих в воздухе аэрозольных частиц. В их числе фигурируют и сульфатные аэрозольные частицы, возникающие в фотохимических превращениях с участием фоновое диоксида серы.

В комплексных исследованиях массового содержания и химического состава аэрозольных частиц, формирующихся в весенний период времени (апрель–май 2006 года) в [28] сообщалось о наличии в аэрозольной фазе не только сульфатных, но и других неорганических ионов. Одновременно с регистрацией роста массового содержания аэрозоля в указанный период времени во фракции частиц  $\text{PM}_{10}$  был отмечен факт увеличения содержания левоглокозана, а также ионов калия и оксалатных ионов ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) в сравнении с их фоновыми значениями. Повышенное содержание этих компонентов, рассматриваемых обычно в качестве трасеров продуктов сгорания биомассы, позволило однозначно связать происхождение детектируе-

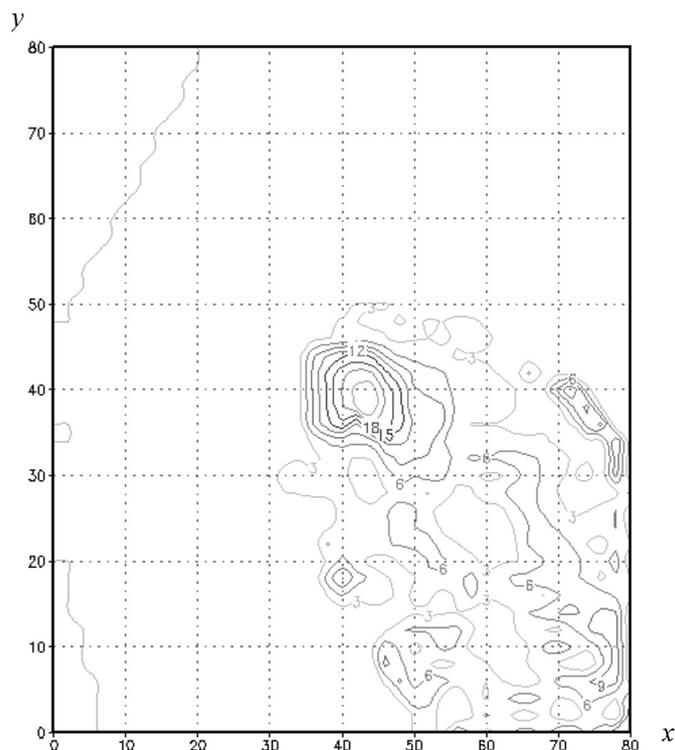


Рис. 7. Торфяной пожар. Распределение в атмосфере массовой концентрации частиц органического аэрозоля ( $\text{мкг}/\text{м}^3$ ),  $z=80$  м,  $t=400$  мин.

мых аэрозолей с лесными и торфяными пожарами, происходящими в этот период времени в Ленинградской области. По этим данным соотношение масс сульфатных ионов и органических компонентов в среднем составляет  $\approx 15\text{--}20$ , а в максимуме  $\approx 30\%$ . Доля других неорганических ионов примерно в половину меньше. Возможность аккумуляции части низко летучих органических веществ на поверхности сульфатного аэрозоля подтверждают и результаты наших расчетов. Однако образование таких композитных частиц характеризуется определенной задержкой, что обусловлено конечным временем фотохимических превращений в атмосфере диоксида серы в пары серной кислоты. Поэтому непосредственно над очагом пожара участие сульфатных аэрозолей в образовании композитных частиц проявляет себя достаточно слабо. Основная масса низколетучих органических веществ аккумулируется на поверхности первичных аэрозольных частиц, эмитируемых очагом пожара [8, 9].

## 8. Формирование органического аэрозоля

Процесс формирования органического аэрозоля рассмотрим на примере фотохимического окисления изопрена ( $EF_{ISOP} \approx 1$  г/кг). Основное участие в трансформации в атмосфере изопрена в низко летучие компоненты — предшественники ОА принимают радикалы ОН и озон. На рис. 7 показана картина распределения над очагом горения суммарной массовой концентрации в атмосфере 8 низколетучих органических веществ в аэрозольной фазе.

Эти данные, полученные интегрированием распределений компонентов по спектру частиц, показывают, что массовая концентрация органического аэрозоля достаточно велика. К рассматриваемому моменту времени (завершение пожара) его концентрация в максимуме достигает  $\approx 25$   $\text{мкг}/\text{м}^3$ , а доминирующая часть за это время успевает достаточно равномерно распределиться по всей расчетной сетке (рис. 7).

На более ранних стадиях развития пожара максимальная концентрация аэрозо-

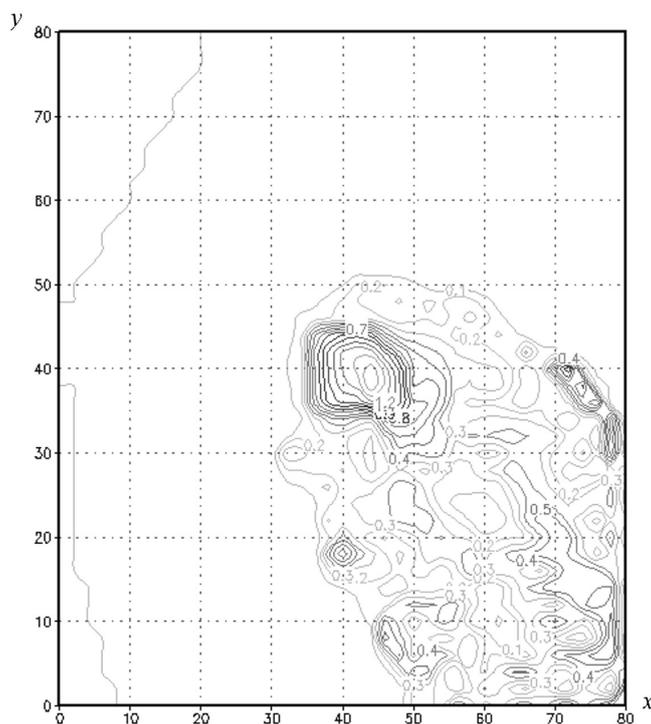


Рис. 8. Торфяной пожар. Распределение в атмосфере массовой концентрации IALD в частицах аэрозоля размером 30 нм,  $\mu\text{кг}/\text{м}^3$ ,  $z = 80$  м,  $t = 400$  мин.

ля над очагом пожара заметно выше. Спустя, например, чуть более одного часа (75 мин.) его концентрация в максимуме достигает  $\approx 40 \mu\text{кг}/\text{м}^3$ . При этом доминирующая его часть успевает за это времени равномерно распределиться по расчетной сетке лишь в направлении движения ветра. Основным компонентом органического аэрозоля оказывается IALD ( $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCHO}$ ). Накоплению IALD в аэрозольной фазе предшествует процесс его появления в газовой фазе. Его образование связано с атакой гидроксильными радикалами сопряженных двойных связей в молекуле изопрена с последующим быстрым присоединением к промежуточному радикалу  $\text{O}_2$ . Возникающий пероксидный радикал ( $\text{RIO}_2$ ) реагирует затем с  $\text{NO}$  в результате чего и появляется IALD и одновременно  $\text{NO}_2$ . Эта цепочка химических процессов над очагом пожара, лимитируемая реакцией с участием радикалов  $\text{OH}$ , протекает при этом столь быстро, что большая часть формирующегося в газе IALD переходит в аэрозольную фазу, несмотря на параллельное его расходование в газофазных реакциях с  $\text{OH}$  и  $\text{O}_3$ . На рис. 8 и 9 в качестве примеров приводятся сравнения данных о распределении над очагом пожара мас-

сового содержания IALD в частицах размером 30 нм (в максимуме до  $\approx 1,4 \mu\text{кг}/\text{м}^3$ ) и его концентрациях в газовой фазе (в максимуме до  $\approx 10^9 \text{ м}^{-3}$ ). Их соотношение не отвечает при этом термодинамически равновесным значениям, что указывает на относительно медленное установление фазового равновесия  $\text{IALD}_{(\text{г})} \Delta \text{IALD}_{(\text{конд})}$  в сравнении с химическими процессами образования и разрушения  $\text{IALD}_{(\text{г})}$  в газовой фазе.

Неожиданным, хотя и вполне ощутимым, оказалось выявленное по результатам расчетов участие «ночных» радикалов  $\text{NO}_3$  в образовании ОА. Вопреки короткому времени жизни в атмосфере  $\text{NO}_3$  в дневное время  $\tau \approx 5$  с [30], эти частицы могут принимать участие в процессах преобразования органических компонентов, ведущих к образованию ОА. Их участие в этих процессах является следствием упоминавшегося выше сопряжения процессов фотохимического окисления  $\text{NO}_x/\text{CO}$  и, как результат, — высокой концентрации молекул  $\text{NO}_2$ , реакции которых с озоном и приводят к формированию  $\text{NO}_3$ . Благодаря этому концентрация  $\text{NO}_3$  в газовой фазе по данным проведенных расчетов ( $z = 80$  м,  $t = 400$  мин) достигает  $\approx 10^4 \text{ см}^{-3}$ . Возможность их участия в формировании

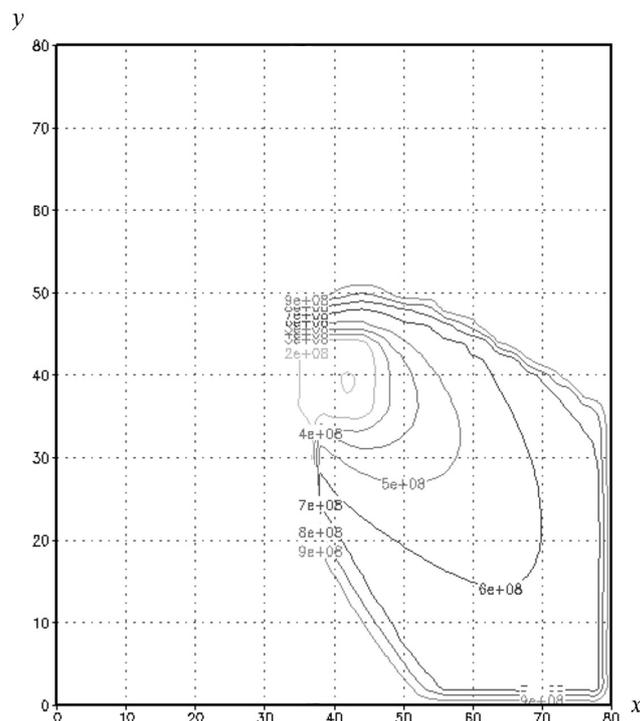


Рис. 9. Торфяной пожар. Распределение в атмосфере концентрации газообразного IALD радикалов,  $\text{м}^{-3}$ ,  $z = 80 \text{ м}$ ,  $t = 400 \text{ мин}$ .

ОА тестировалась на примере формирования наиболее низко летучего компонента ISNP ( $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{OOH})(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{ONO}_2)\text{CH}_2\text{OH}$ ) — продукта фотохимического превращения  $\alpha$ -пинена. Первым звеном окислительных превращений  $\alpha$ -пинена в ISNP является реакция с радикалами  $\text{NO}_3$ . Возникающий при этом промежуточный перекисный радикал реагирует далее с радикалами  $\text{HO}_2$ , что и приводит к появлению ISNP. И хотя EF для  $\alpha$ -пинена в [8] не приводится в расчетах, для проверки факта участия в образовании ОА в дневное время радикалов  $\text{NO}_3$  значение эмиссионного фактора для  $\alpha$ -пинена ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ ) было принято равным  $10^{-3} \text{ г/кг}$ . Лимитирующим звеном накопления ISNP в газовой фазе в целом является достаточно медленно протекающая реакция  $\alpha$ -пинена с радикалами  $\text{NO}_3$  (в силу малости  $[\text{NO}_3]$  и  $\alpha$ -пинена). Однако это не служит препятствием для образования этого соединения ISNP в дневное время и перехода этого низко летучего компонента в частицы аэрозоля. Как и в случае с IALD, содержание ISNP в газовой и конденсированной фазах не отвечает при этом термодинамически равновесным значениям.

## Заключение

Разработана физико-математическая модель для исследования изменчивости динамики и кинетики примесей и аэрозолей в атмосфере при торфяных пожарах. Модель основана на совместном решении задач динамики атмосферы при заданных тепловых потоках на поверхности земли при горении биомассы, фотохимической трансформации, нуклеации, конденсации/испарения и коагуляции. Комплексная модель позволяет воспроизвести пространственно-временную изменчивость газовых компонентов и аэрозольных частиц, выбрасываемых из очагов горения биомассы, в атмосфере. Решение совместной задачи фотохимической трансформации в газовой и конденсированной фазах позволяет воспроизвести образование органического аэрозоля в атмосфере при торфяных пожарах с учетом спектра размеров частиц. Разработанная модель может быть эффективно использована для мониторинга газовых примесей и аэрозольных частиц при лесных и торфяных пожарах.

## Литература

1. Reid J.S., Hobbs P.V., Ferek R.J., Blake D.R., Martins, J.V., Dunlap M.R., Liou C. Physical, chemical, and optical properties of regional hazes dominated by smoke in Brazil // *J. Geophys. Res.*, 1998. Vol. 103. P. 32059–32080.
2. Reid J.S., Hyer E.J., Prins E.M., Westphal D.L., Zhang J., Wang J., Christopher S.A., Curtis C.A., Schmidt C.C., Eleuterio D. P., Richardson K.A., Hoffman Jay P. Global monitoring and forecasting of biomass-burning smoke: description and lessons from the Fire Locating and Modeling of Burning Emissions (FLAMBE) program // *IEEE J. of Selected Topics in Applied Earth Observations and Remote Sensing*. 2009. Vol. 2, No. 3. P. 144–162
3. Masciandaro G., Ceccanti B. Assessing soil quality in different agroecosystems through biochemical and chemico-structural properties of humic substances // *Soil and Tillage Research*. 1999. Vol.51. No. 1-2. P. 129–137
4. Frandsen W.H. Ignition probability of organic soils // *Canadian Journal of Forest Research* 1997. Vol. 27. P. 1471–1477.
5. Crutzen P.J., Heidt L.E., Krasnec J.P., Pollock W.H., Seiler W. Biomass burning as a source of atmospheric gases CO, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, NO, CH<sub>3</sub>Cl and COS // *Nature*. 1979. Vol. 282. P. 253–256.
6. Seiler W., Crutzen P.J. Estimates of gross and net fluxes of carbon between the biosphere and atmosphere from biomass burning // *Climatic Change*. 1980. No. 2. P.207–247.
7. Van der Werf G.R., Randerson J.T., Giglio L., Collatz G.J., Mu M., Kasibhatla P.S., Morton D.C., DeFries R.S., Jin Y., Van Leeuwen T.T. Global fire emissions and the contribution of deforestation (GFED), savanna, forest, agricultural, and peat fires (1997–2009) // *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 2010. Vol. 10. P. 16153–16230.
8. Akagi S.K., Yokelson R.J., Wiedinmer C., Alvarado M.J., Reid J.S., Karl T., Crounse J.D., Wennberg P.O. Emission factors for open and domestic biomass burning for use in atmospheric models // *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 2010. Vol. 10. P. 27523–27602.
9. Гришин А.М. О математическом моделировании торфяных пожаров // *Вестник Томского государственного университета*. 2008. № 3(4). С. 85–95.
10. Алоян А.Е., Арутюнян В.О., Моделирование динамики аэрозолей и формирование облачности при лесных пожарах // *Экологический вестник научных центров ЧЭС*. 2008. № 3. С. 5–19.
11. Aloyan A.E., Egorov V.D., Marchuk, G.I., Piskunov V.N. Aerosol formation mathematical modelling with consideration for condensation kinetics. // *Russ. J. Num. Analysis Math. Modeling*. 1992. Vol. 7, No. 7. P. 457–471.
12. Aloyan A.E., Arutyunyan V.O., Lushnikov A.A., Zagaynov V.A. Transport of coagulating aerosol in the atmosphere // *J. Aerosol Sci.* 1997. Vol. 28, No. 1. P. 67–85.
13. Алоян А.Е., Пискунов В.Н., Моделирование региональной динамики газовых примесей и аэрозолей // *Изв. РАН: Физика атмосферы и океана*. 2005. Т. 41, № 3. С. 328–340.
14. Алоян А.Е. Моделирование динамики аэрозолей при лесных пожарах // *Изв. РАН. Физика атмосферы и океана*. 2009. Т. 45, № 1. С. 62–75.
15. Алоян А.Е. Моделирование динамики и кинетики газовых примесей и аэрозолей в атмосфере. М.: Наука. 2008. 201 с.
16. Aloyan A.E. Numerical modeling of the interaction of gas species and aerosols in the atmospheric dispersive systems // *Russ. J. Num. Analysis Math. Modeling*. 2000. Vol. 15, № 3–4. P. 211–224.
17. Алоян А.Е., Арутюнян В.О., Ермаков А.Н. Динамика газовых примесей и аэрозолей при лесных и торфяных пожарах // *Труды 16-ой международной школы-конференции молодых ученых*. Москва, 2012, С. 5–9.
18. Stockwell W.R., Kirchner F., Kuhn M., Seefeld S. A New Mechanism for Regional Atmospheric Chemistry Modeling // *J. Geophys. Res.* 1997. Vol. 102. P. 25847–25879.
19. Mao J., Carouge C., Evans M., Millet D. Paul Palmer group. GEOS-Chem Chemical Mechanism, [http://acmg.seas.harvard.edu/geos/wiki\\_docs/chemistry/chemistry\\_updates\\_v6.pdf](http://acmg.seas.harvard.edu/geos/wiki_docs/chemistry/chemistry_updates_v6.pdf). Version 8-02-04.
20. NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>).
21. DDBST (Dortmund Data Bank Software and Separation Technology, <http://www.ddbst.de>).
22. Nannoolal Y., Rarey J., Ramjugernath D., Cordes W. Estimation of pure component properties. Part 4: Estimation of the saturated liquid viscosity of non-electrolyte organic compounds via group contributions and group interactions // *Fluid Phase Equilibria*. 2004. Vol. 226. P. 45–63.
23. Stein S. E., Brown R.L. Estimation of Normal Boiling Points from Group Contributions // *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 1994. Vol. 34. P. 581–587.
24. Myrdal P.B., Yalkowsky S.H. Estimating pure component vapor pressures of complex organic molecules // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997. Vol. 36. P. 2494–2499.
25. Pankow J.F. An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere // *Atmos. Environ.* 1994. Vol. 28. P. 185–188.

26. *Pankow J.F.* An absorption model of gas/particle partitioning involved in the formation of 10 secondary organic aerosol // *Atmos. Environ.* 1994. Vol. 28. P. 189–193.
27. *Piskunov V.N., Golubev A.I., Goncharov E.A., Ismailova N.A.* Kinetic modeling of composite particles // *J.Aerosol Sci.* 1997. Vol. 28. P. 1215–1231.
28. *Saarikoski S., Sillanpa M., Sofiev M., Timonen H., Saarnio K., Teinila K., Karppinen A., Kukkonen J., Hil R.* Chemical composition of aerosols during a major biomass burning episode over northern Europe in spring 2006: Experimental and modeling assessments // *Atmos. Environ.* 2007. Vol. 41. P. 3577–3589.
29. *Zhang Y., Pun B., Vijayaraghavan K., Wu S-Yu., Seigneur C., Pandis S.N., Jacobson M.Z., Nenes A., Seinfeld J.H.* Development and application of the Model of Aerosol Dynamics, Reaction, Ionization, and Dissolution (MADRID) // *J. Geophys. Res.* 2004. Vol. 109. D01202.
30. *Sander S.P., Golden D.M., Kurylo M.J., Moortgat G.K., Wine P.H., Ravishankara A.R., Kolb C.E., Molina M.J., Finlayson-Pitts B.J., Huie R.E., Orkin V.L.* Chemical kinetics and photochemical data for use in Atmospheric Studies Evaluation Number 15 // JPL Publication 06-2. 2006.

Ключевые слова: математическое моделирование, торфяные пожары, химические процессы в атмосфере, органический аэрозоль, конденсация, коагуляция, фотохимия.

Статья поступила 14 августа 2013 г.

Институт вычислительной математики РАН, г. Москва

Институт энергетических проблем химической физики РАН, г. Москва

© Марчук Г. И., Алоян А. Е., Арутюнян В. О., Ермаков А. Н., 2013