

LACOM
(Local Atmospheric Chemistry and Ozone Model)

OHJELMAN KÄYTTÖOPAS

Liisa Pirjola
1996

Sisällys

1.	Johdanto	3
1.1.	Mitä ohjelmalla voidaan tutkia?	3
1.2.	Mihin malleja tarvitaan?	3
1.3.	Ohjelman rakenne	4
2.	Ohjelman asennus ja käynnistäminen	6
3.	Syöttötiedostojen laatiminen	8
3.1.	INPUT1.DAT	8
3.2.	INPUT2.DAT	9
3.2.1.	Alkukonsentraatiot	9
3.2.2.	Depositionopeudet	9
3.2.3.	Emissionopeudet	10
3.3.	TEMP.DAT	11
3.4.	HUMI.DAT	12
3.5.	CLOU.DAT	12
4.	Tulostustiedostojen käsittely ja tulosten esittäminen	14
5.	Esimerkkejä	15
5.1.	Esimerkki 1: Maaseutu Värriössä Itä-Lapissa keväällä	15
5.2.	Esimerkki 2: Kaupunkialue Helsingissä syksyllä	16
5.3.	Esimerkki 3: Maaseutu Värriössä talvella	19
6.	Ehdotuksia tutkimuskohteiksi	21
7.	Ohjelman fysikaalis-kemiallinen teoria	22
7.1.	Differentiaaliyhtälöt	22
7.2.	Reaktionopeusvakiot	23
7.3.	Fotolyysireaktioiden reaktionopeusvakiot	24
7.4.	Vesihöyryn konsentraation laskeminen	25
7.5.	Märkädepositio	25
7.6.	Pilvisyydestä johtuva vaimennuskerroin	25
7.7.	Jäykkien differentiaaliyhtälöiden ratkaiseminen	26
8.	Liitteet	27
Liite A.	Mallissa olevien kemiallisten aineiden numerointi	27
Liite B.	Typenoksidien ja rikkipäästöjen alueellinen jakauma	29
Liite C.	Reaktioyhtälöt ja niiden reaktionopeusvakiot	30

1. Johdanto

LACOM (Local Atmospheric Chemistry and Ozone Model) on FL Liisa Pirjolan Helsingin yliopiston fysiikan laitoksella tieteelliseen tutkimustyöhön kehittämä tietokoneohjelma, joka simuloi ilmakehässä olevien kaasumaisten aineiden mm. otsonin pitoisuuksia ajan funktiona. Ohjelmasta on nyt tehty Opetushallituksen tuella lukion ympäristöfysiikan opetukseen, erikoisesti GLOBE-kouluihin, soveltuva versio. Ohjelma tarjoaa uuden menetelmän tukea ja painottaa koulujen luonnontieteellistä opetusta, johdattaa oppilaat tieteellisen ajattelun ja tutkimusmenetelmän käyttöön sekä lisätä kiinnostusta nyky-yhteiskunnassa tärkeää ympäristötutkimusta kohtaan. Samalla luodaan uudentyyppinen fysiikan oppimisympäristö, jossa yhdistyvät fysiikan kokeellisuus, tietotekniikan käyttö ja ilmiöiden mallintamisen merkitys.

1.1. Mitä ohjelmalla voidaan tutkia?

Ilmakehä sisältää n. 78 % typpeä, n. 21 % happea ja n. 1 % jalokaasuja ja hivenaineita. Yksi tärkeimmistä hivenaineista on otsoni O_3 . Alailmakehän (troposfäärin) otsonipitoisuuteen vaikuttavat monenlaiset prosessit. Otsonia kulkeutuu stratosfääristä, jossa sitä syntyy valokemiallisesti happimolekyyleistä. Sitä depositoituu maan pintaan ja se osallistuu troposfäärissä moniin kemiallisiin reaktioihin, joissa sitä tuhoutuu tai syntyy valokemiallisesti typen oksidien (NO_x) ja haihtuvien hiilivetyjen (VOC) läsnäollessa. Koska typen oksidien ja haihtuvien hiilivetyjen päästöt ovat teollistuneissa maissa jatkuvasti lisääntyneet, troposfäärin otsonipitoisuus on lisääntynyt n. 1-2 % vuosivauhdilla viimeisen 40 vuoden aikana. Alailmakehän otsoni on haitallista hengityselimistölle ja kasvillisuudelle. Lisäksi otsonilla on suuri merkitys ilmastoon. Se on kasvihuonekaasu, koska se voi absorboida maan pinnan lähettämää infrapunäteilyä. Se sätelee ilmakehässä olevien happoja synnyttävien hydroksyyli-radikaalien määrää. Kasvanut happopitoisuus lisää maaperän happamoitumista ja ilmakehän aerosolihiukkasten ja pilvien määrää. Stratosfäärissä olevan otsoniaukon seurauksena maan pinnalle pääsee aikaisempaa enemmän ultraviolettisäteilyä. Yksi tämän hetken ajankohtaisista tutkimuskohteista onkin selvittää lisääntyneen ultraviolettisäteilyn vaikutuksia alailmakehässä.

LACOM simuloi edellä mainittuja alailmakehän ilmiöitä ja sen avulla voidaan tutkia ja ennustaa erilaisten päästöjen vaikutuksia mm. otsonikonsentraatioon ja happopitoisuuksiin.

1.2. Mihin malleja tarvitaan?

Maapallon ilmastomuutoksen tutkiminen, sen ymmärtäminen ja syiden selvittäminen sekä tulevan ilmastokehityksen ennustaminen ovat tämän hetken tärkeimpiä ympäristöömme liittyviä tutkimusaiheita. Koska mittaustuloksia ei ole saatavilla riittävän kattavasti koko maapallolta ja koska pitkän ajan mittaustuloksen saaminen on hidasta, tarvitaan malleja, joilla voidaan simuloida ilmakehän fysikaalisia ja kemiallisia

ilmiöitä ajan ja paikan funktioina. Käytettäessä nk. laatikkomalleja erotetaan kaksi eri lähestymistapaa: Lagrangian-tyyppisessä mallissa tarkasteltava ”ilmalaatikko” liikkuu pitkin ns. trajektoria. Siihen emittoituu aineita, sen sisällä tapahtuu kemiallisia reaktioita ja siitä depositioituu aineita maan pintaan. Eulerian- tyyppisessä mallissa tarkastelukohta on paikoillaan ja ilmassa kulkee sen yli. Koska ilmakehän ilmiöt ovat tavattoman monimutkaisia, joudutaan malleissa tekemään approksimaatioita. Mallien avulla voidaan kuitenkin arvioida eri päästölähteiden vaikutuksia pitoisuuksiin ja tulosten pohjalta kehitellä ilmansuojeluohjelmia ja testata niiden vaikutuksia etukäteen. Malleja käytetään myös ennustamaan ilmanlaadun kehittymistä tulevaisuudessa ja niillä voidaan simuloida kuviteltujen episodien ja katastrofitilanteiden seurauksia. Malleja voidaan myös hyödyntää tutkimuksessa ja pyrkiä niiden avulla paremmin ymmärtämään ilmakehän fysikaalisia ja kemiallisia ilmiöitä.

1.3. Ohjelman rakenne

LACOM-ohjelmassa ilmakehän ilmiöitä kuvataan paikallaan olevalla ilmapaketilla, jonka korkeus on 1000 m ja pohjan sivu muutaman sadan kilometrin luokkaa. Ilmapaketin sisällä ilma on hyvin sekoittunutta, jolloin tilanne siellä on homogeeninen. Tuloksena saatavat pitoisuudet ovat keskimääräisiä. Mukaan tarkasteluun on otettu 54 ilmakehän kaasua (epäorgaanisia ja orgaanisista edustajat alkaaneista, alkeeneista, aromaattisista aineista ja luontoperäisistä dieeneistä) ja niille 107 reaktioyhtälöä. Ohjelma laskee kullekin aineelle pitoisuuden ajan funktiona huomioiden niiden kemialliset reaktiot, kuivadepositiot, emissiot ja haluttaessa märkädeposition. Ohjelmakoodi on toteutettu FORTRAN-kielellä käyttäen NAG-kirjastorutiinia differentiaaliyhtälöiden ratkaisemisessa. Ohjelman rakenne on esitetty alla olevassa kaaviossa:

Syöttötiedot:

sijainti
aika
lämpötila
suhteellinen kosteus
pilvisuus
rajakerroksen korkeus
alkukonsentraatiot
emissionopeudet
depositionopeudet

Ohjelman suoritus:

reaktiot
reaktionopeusvakiot
differentiaaliyhtälöt
Fortranin NAG-
kirjastorutiini

Tulostustiedot:

aika

jokaisen aineen konsentraatio tunnin välein

- Ohjelma kysyy tarkastelupaikan pituus- ja leveysasteen sekä simuloinnin alkamisajan ja laskee niiden avulla auringon zeniittikulman. Sen jälkeen ohjelma lukee valmiiksi tehdystä tiedostosta auringon säteilyn intensiteetin. Sitä voidaan korjata pilvisyydestä johtuvalla kertoimella, jonka ohjelma laskee oppilaiden pilvisyyshavaintojen perusteella. Oppilaat arvioivat kerran vuorokaudessa tai useammin pilvien tyyppin ja määrän, jonka pilvet peittävät taivaankannesta. Lisäksi ultravioletisäteilyn osalta intensiteettiä voidaan kasvattaa erillisellä kertoimella, jonka käyttäjä saa määrätä.
- Lämpötilan mittaamiseen tarvitaan MAX-MIN-lämpömittari, jonka lukemat oppilaat tallentavat kerran vuorokaudessa. Näiden perusteella ohjelma mallittaa lämpötilalle funktion ja käyttää sitä kerran tunnissa.
- Suhteellisen kosteuden oppilaat mittaavat kerran vuorokaudessa. Mitattu arvo ajanhetkineen syötetään ohjelmalle, joka laskee sen ja samanaikaisesti mitatun lämpötilan avulla vesihöyryn absoluuttisen kosteuden. Tämä oletetaan vakioksi seuraavan vuorokauden mittaustulokseen asti.
- Erillisessä syöttötiedostossa on annettu kullekin aineelle konsentraatioiden alkuarvot, depositionopeudet ja päästö- eli emissionopeudet. Kaikkia näitä arvoja oppilaat voivat muuttaa ja kokeilla, mitä vaikutuksia niillä on lopputulokseen. Päästöt ilmoitetaan typen oksideille, rikkidioksidille ja haihtuville hiilivedyille, joilla kaikilla on sekä antropogeenisiä että luontoperäisiä lähteitä. Emissionopeudet riippuvat vuorokaudenajasta, vuodenajasta sekä havaintopaikasta. Depositionopeudet riippuvat vuorokaudenajasta ja vuodenajasta.

Ohjelma tulostaa taulukkona kahteen erilliseen tiedostoon jokaisen aineen konsentraation tunnin välein tarkasteluaikana. Tämän jälkeen tulokset on helppo esittää graafisesti taulukkolaskentaohjelman tai piirto-ohjelman (esim. Excel, Works tai Matlab) avulla.

2. Ohjelman asennus ja käynnistäminen

Ohjelmaan kuuluvalla levykkeellä on varsinaisen ohjelmatiedoston ja käynnistystiedoston lisäksi fotolyysireaktioiden reaktionopeusvakioiden laskemiseksi liittyviä DAT-tiedostoja:

LACOM.EXE
 LAC.BAT
 O3KRATE.DAT
 NO2.DAT
 NO3.DAT
 HNO3.DAT
 H2O2.DAT
 HCHO.DAT
 CH3CHO.DAT
 CHOCHO.DAT
 CH3OOH.DAT
 CH3COCHO.DAT
 AFLUX3.DAT

sekä FORTRAN90- kääntäjän tarvitsemat tiedostot:

DBOS.EXE
 DBOS.LIB
 F90LIB.LIB
 LIBRARIE.DIR
 WDBOS.386
 CONFIGDB.EXE.

Käyttäjän on tehtävä viisi syöttötiedostoa ennen ohjelman käynnistämistä (ohjeet löytyvät tiedostosta LUO.TXT):

INPUT1.DAT
 INPUT2.DAT
 TEMP.DAT
 HUMI.DAT
 CLOU.DAT

Ohjelmalevykkeellä on näistä tiedostoista kolme malliesimerkkiä alihakemistoissa <ESIM1>, <ESIM2> ja <ESIM3>.

Tee kovalevyille C-asemaan LACOM-niminen alihakemisto ja kopioi levykkeeltä kaikki tiedostot sinne. Jos haluat tallettaa ne jonnekin muualle, muuta tiedostoon LIBRARIE.DIR oikea polku tiedoston F90LIB.LIB löytymiseksi. Jos haluat kokeilla valmista esimerkkitiedostoa 1, kopioi alihakemistosta <ESIM1> kaikki viisi DAT-tiedostoa LACOM-alihakemistoon.

Ohjelma käynnistetään kirjoittamalla ”LAC”. HUOM! Jos et käytä C-aseman LACOM-alihakemistoa, muuta oikea polku tiedostoon LAC.BAT. Ohjelman voi keskeyttää milloin tahansa painamalla CTRL Pause. Ohjelma laskee ensimmäiseksi käyttäjän antamien syöttötietojen perusteella auringon zenittikulman (= auringon säteen ja maanpinnan normaalin välinen kulma) tunnin välein simulointiajankohdasta lähtien.

Ohjelma tallettaa tulokset ZENI.DAT-nimiseen ASCII-tiedostoon neljänä pystysarakkeena. Ensimmäiseen tulee päivä (1-31), toiseen kuukausi (1-12), kolmanteen tunti (0 - 23)) ja neljanteen zenittikulma asteina. Aika tulostuu GMT- (Greenwich Mean Time) eli UT-aikana (Universal Time), joten jos sitä halutaan verrata paikallisaikaan LT (Local Time) Suomen oloissa, siihen on lisättävä kaksi tuntia. Paikallisajalla tarkoitetaan tässä talviaikaa. Kaikissa muissa tiedostoissa käytetään paikallisaikaa.

Ruudulle tulostuu simuloinnin aloitushetkestä lähtien kulunut aika sekunteina, jotta käyttäjä voi seurata ohjelman etenemistä. Yhden malliajon kesto riippuu tietenkin simulointiajan pituudesta, simulointiajankohdasta ja tietokoneen tehokkuudesta, mutta esimerkiksi 486-PC:llä (50MHz) yhden vuorokauden simulointi kestää puolen tunnin luokkaa ja kolmen vuorokauden n. 2 tuntia.

Tulostustiedostot, joihin ohjelma tallettaa tunnin välein aineiden konsentraatiot, TEST1.RES ja TEST2.RES ovat niinkään ASCII-tiedostoja. Niitä voidaan tarkastella millä tahansa PC-tekstieditorilla tai avata taulukkolaskentaohjelmissa. Ne luodaan samaan LACOM-alihakemistoon. Joka kerta kun simulointiajo aloitetaan, ohjelma tyhjentää tiedostot TEST1.RES ja TEST2.res ja tallettaa näihin uuden ajon tulokset. Jos haluat säilyttää edellisen ajon tulokset, täytyy tulostustiedostot nimetä uudelleen.

3. Syöttötiedostojen laatiminen

Käyttäjän on tehtävä tekstieditorilla tai jollakin taulukkolaskentaohjelmalla viisi erilaista vain numeerista tietoa sisältävää syöttötiedostoa: INPUT1.DAT, INPUT2.DAT, TEMP.DAT, HUMI.DAT ja CLOU.DAT. Talletuksen täytyy tapahtua muodossa ”TEXT” (ASCII).

3.1. INPUT1.DAT

Tiedostoon INPUT1.DAT syötetään samalle vaakariville simulointiaika tunteina, rajakerroksen korkeus senttimetreinä (100000), sijaintipaikan leveysaste (minuutit muutettu asteiksi), pituusaste (minuutit muutettu asteiksi), simulointijakson alkamishetken vuosiluku (4 numeroa), päivä (1 - 31), kuukausi (1 - 12), tunti (0 - 23), albedo (0.0 - 1.0), ultraviolettisäteilyn kerroin ja parametri (0 tai 1), joka kertoo ohjelmalle, jättääkö käyttäjä huomioimatta märkädeposition vai huomioiko sen (kts. s. 25). Lukujen välissä erottimena käytetään vähintään yhtä välilyöntiä. Simulointituntien määrä, vuosiluku, päivä, kuukausi, tunti ja märkädepositioniin liittyvä parametri on ohjelmassa määritelty kokonaisluvuiksi (INTEGER) ja muut reaalityyppiluvuiksi (REAL). Desimaalierottimena käytetään pistettä. Jos desimaaliluku on kokonaisluku, sen täytyy päättyä pisteeseen. Ohjelma ei osaa käsitellä vuodenvaihteen yli menevää simulointiajanjaksoa.

Simulointiajan alaraja on yksi tunti, ylärajaa ei ole, mutta koska ohjelman ilmapaketti ei liiku, kahta kolmea vuorokautta pitempää simulointiaikaa ei ole yleensä järkevä käyttää.

Albedo tarkoittaa maan pinnan heijastavaa vaikutusta, joka riippuu maan pinnan peitteestä seuraavasti saatavilla olevien mittaustulosten perusteella (Finlayson-Pitts B.J. and Pitts J.N. Jr. (1986). Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques, John Wiley & Sons, Inc., p. 105):

lumi	0.46 - 0.85	kaikilla aallonpituusalueilla
avoin vesi	0.03 - 0.45	näkyvän valon alueella
metsä	0.05 - 0.18	näkyvän valon alueella
niitty/pelto	0.15 - 0.30	näkyvän valon alueella
paljas maaperä	0.10 - 0.20	näkyvän valon alueella

Jos albedoa ei haluta huomioida, käytetään lukua 0. Ohjelmassa auringonvalon intensiteetti ko. aallonpituusalueella kerrotaan luvulla (1+albedo).

Ultraviolettisäteilyn kertoimena käytetään normaalisti lukua 1. Keväällä stratosfäärin otsoniaukon vaikutuksesta maan pinnalle pääsee jopa 30 % normaalia enemmän UV-säteilyä. Sen vaikutuksia voi tutkia antamalla ko. kertoimen arvoksi 1.3.

3.2. INPUT2.DAT

Tiedostoon INPUT2.DAT syötetään vaakariveittäin kunkin aineen i ($i = 1,54$) numero, alkukonsentraatio (molekyyliä cm^{-3}), depositionopeus (cm/s) ja emissiovauhti (molekyyliä $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) vähintään yhdellä välilyönnillä erotettuina. Aineiden numerointi on esitetty liitteessä A.

3.2.1. Alkukonsentraatiot

Alkukonsentraatioina käytetään yleensä vapaan troposfäärin arvoja, jotka on esitetty alla olevassa taulukossa. Kaikille muille aineilla annetaan alkuarvoksi 1 (ja piste), koska alkuarvo 0 voi aiheuttaa numeerisia ongelmia differentiaaliyhtälöiden ratkaisurutiinissa. Kirjallisuudesta löytyvät arvot ovat yleensä yksiköissä ppb (yksi molekyyli miljardia ilmamolekyyliä kohti) ja ne muutetaan yksiköiksi molekyyliä cm^{-3} kertomalla luvulla $2.46 \cdot 10^{10}$. Ohjelman mukana tuleviin tiedostoihin INPUT2.DAT on syötetty esimerkkiarvot ja niitä ei välttämättä tarvitse muuttaa.

<i>Aine (numero ja nimi)</i>	<i>Alkukonsentraatio (molekyyliä cm^{-3})</i>
1. O ₃	$98.4 \cdot 10^{10}$
4. O ₂	$0.515 \cdot 10^{19}$
5. NO	$0.492 \cdot 10^{10}$
6. NO ₂	$1.968 \cdot 10^{10}$
9. OH	$3.0 \cdot 10^6$
14. SO ₂	$2.46 \cdot 10^{10}$
15. CO	$492.0 \cdot 10^{10}$
16. CO ₂	$861.0 \cdot 10^{13}$
20. HCHO	$2.46 \cdot 10^{10}$
21. C ₂ H ₆	$12.3 \cdot 10^{10}$
24. CH ₃ CHO	$0.77 \cdot 10^{10}$
27. C ₄ H ₁₀	$7.38 \cdot 10^{10}$
34. C ₂ H ₄	$1.23 \cdot 10^{10}$
35. C ₃ H ₆	$0.49 \cdot 10^{10}$
37. O-KSYLEENI	$3.69 \cdot 10^{10}$

3.2.2. Depositionopeudet

Depositionopeus määrää vauhdin, millä kaasumolekyylejä kiinnittyy eri pintoihin (maahan, kasvillisuuteen ym.) ja siten poistuu ilmakehästä. Depositionopeus riippuu pinnan rosoisuudesta ja peitteestä sekä vuoden- ja vuorokaudenajasta. Kasvukaudella, jolloin päivittäinen keskimääräinen lämpötila ylittää 5 °C eli Suomen oloissa toukokuu - syys/lokakuu, depositionopeuksina suositellaan käytettäväksi alla olevia arvoja. Ohjelma huomioi automaattisesti yöajan (zeniittikulma = 90°) kertomalla ko. arvot 0.25:llä. Talviaikaa (marraskuu - huhtikuu) simuloitaessa depositionopeuksia kannattaa vähentää 75 %. Alla oleva

taulukko antaa mittaustuloksiin perustuvia depositionopeuden arvoja, kaikille muille aineille syötetään arvoksi nolla (ja piste).

<i>Aine (numero ja nimi)</i>	<i>Depositionopeus (cm/s)</i>
1. O ₃	0.5
5. NO	0.1
6. NO ₂	0.4
12. H ₂ O ₂	1.0
13. HNO ₃	4.0
14. SO ₂	0.8
20. HCHO	0.1
24. CH ₃ CHO	0.1
26. PAN	0.25
30. CH ₃ COC ₂ H ₅	0.1
32. CH ₃ COCOCH ₃	0.1
40. CH ₃ COCHO	0.1
41. CHOCHO	0.1
44. CH ₃ COCH=CH ₂	0.1
46. CH ₃ OOH	1.0

3.2.3. Emissionopeudet

Päästöjä on kahdenlaisia: antropogeenisiä eli ihmisen toiminnasta johtuvia ja luontoperäisiä. Emissionopeudet riippuvat siten paikkakunnan sijainnista ja luonnosta, liikenteestä ja teollisuudesta. Sopiva projekti oppilaille olisi mennä paikkakuntansa ympäristö/tiedekeskukseen tai ympäristöasiantuntijoiden luo selvittämään oman alueensa päästöjä. Mikäli mittaustuloksia ei ole saatavilla, voi käyttää tyypen oksideille ja rikkidioksidille liitteessä B olevaa koko Suomen kattavaa 150x150 km² verkkokarttaa.

Typenoksidipäästöjä NO_x (= NO + NO₂) syntyy lähinnä polttoprosesseissa polttoaineen ja ilman sisältämän tyypen hapettuessa sekä liikenteestä että energiantuotannosta. Jonkin verran sitä vapautuu myös luontoperäisesti suoalueilla tapahtuvan mikrobien toiminnan tuloksena. Suurin osa (n. 90 %) typpipäästöistä on typpimonoksidia, joka hyvin nopeasti reagoi otsonin kanssa muodostaen typpidioksidia.

Rikkiyhdisteitä vapautuu ilmakehään teollisuuden prosesseissa ja fossiilisia polttoaineita poltettaessa sekä maaperästä biologisen hajoamisen tuloksena pääasiassa rikkidioksidiksi hapettuneena.

Koko Suomen antropogeenisistä haihtuvista hiilivetyypäästöistä (VOC), kun ei oteta huomioon metaania, n. 42 % on peräisin kiinteistä lähteistä (liuotteiden käyttö, öljynjalostamot, kemian teollisuus, kemikaalivarastot, elintarviketeollisuus, metalliteollisuus, jätteiden ja jätevesien käsittely, energian tuotanto) ja loput n. 58 % liikenteestä. Luontoperäisiin VOC-päästöihin lasketaan kuusimetsästä peräisin olevat isopreenipäästöt ja havumetsien terpeenipäästöt. Yleisimmin esiintyvät terpenit on

alfapineeni, beetapineeni, 3-kareeni ja d-limoneeni. Luontoperäiset VOC-päästöt tulee huomioida vain kasvukaudella, joka Suomessa on toukokuu-syys/lokakuu, muulloin emissionopeudeksi annetaan nolla (ja piste). Sekä antropogeenisten että luontoperäisten hiilivetyypäästöjen ollessa kyseessä aktiivisempi päivätoiminta huomioidaan ohjelmassa automaattisesti kertomalla tiedostossa INPUT2.DAT annetut päästönopeudet päiväaikaan 1.5:llä ja yöaikaan 0.5:llä.

Hiilivetyjen päästöistä saa tietoa esim. Ympäristötietokeskuksen julkaisemista Ympäristökatsaus-lehdistä, YTV:n julkaisusta Haihtuvien orgaanisten yhdisteiden (VOC) päästöt pääkaupunkiseudulla 1995, VTT:n julkaisusta U-M.Roueh: Haihtuvien orgaanisten yhdisteiden (VOC) päästöt vuonna 1993, VTT tiedotteita 1609, Valtion Teknillinen Tutkimuskeskus sekä P. Aarnio, T. Koskentalo ja K. Hämekoski: Ilmanlaatu pääkaupunkiseudulla vuonna 1995, YTV, Pääkaupunkiseudun julkaisusarja C 1996:12. Valitettavasti tarkkaa tietoa, miten päästömäärät jakautuvat eri aineiden osalle, ei ole todennäköisesti saatavilla. Tällöin voi karkeasti arvioida, että antropogeenisista VOC-päästöistä esim. 30 % on etaania, 20 % butaania, 20 % eteeniä, 10 % propeenia ja 20 % o-ksyleeniä.

Alla olevassa taulukossa on esitetty karkeat arviot em aineiden emissionopeuksille, muille aineille päästönopeuden arvoiksi annetaan nolla (ja piste).

<i>Aine (numero ja nimi)</i>	<i>Emissionopeudet (molekyylä $cm^{-2} s^{-1}$)</i>
5.-6. NO+NO ₂	$5.53 \cdot 10^9 - 2.77 \cdot 10^{11}$
14. SO ₂	$2.65 \cdot 10^9 - 8.48 \cdot 10^{10}$
15. CO	$1.027 \cdot 10^{11}$
16. CO ₂	$1.05 \cdot 10^{12}$
17. CH ₄	$7.099 \cdot 10^9$
20. HCHO	$0.67 \cdot 10^9$
21. C ₂ H ₆	$1.285 \cdot 10^9$
24. CH ₃ CHO	$0.195 \cdot 10^9$
27. C ₄ H ₁₀	$1.813 \cdot 10^9$
30. CH ₃ COC ₂ H ₅	$6.68 \cdot 10^7$
34. C ₂ H ₄	$1.294 \cdot 10^{10}$
35. C ₃ H ₆	$0.430 \cdot 10^{10}$
37. O-KSYLEENI	$1.71 \cdot 10^9$
42. ISOPREENI	$0 - 1.89 \cdot 10^{11}$
51. ALFAPINEENI	$0 - 1.496 \cdot 10^{11}$
52. BEETAPINEENI	$0 - 2.13 \cdot 10^{10}$
53. 3-KAREENI	$0 - 2.13 \cdot 10^{10}$
54. D-LIMONEENI	$0 - 2.13 \cdot 10^{10}$

3.3. TEMP.DAT

Kerran vuorokaudessa luetaan lämpömittarista vuorokauden minimi- ja maksimilämpötila. Oletetaan approksimatiivisesti, että maksimi-lämpötila on saavutettu päivällä klo 15 ja minimi-lämpötila yöllä klo 3. Jos tarkemmat ajankohdat ovat

tiedossa, niitä toki kannattaa käyttää. Tiedostoon TEMP.DAT talletetaan kullekin vaakariville päivä, kuukausi, tunti (3 tai 15) ja max- tai min-lämpötila Celsius-asteina vähintään yhdellä välilyönnillä erotettuna. Jotta ohjelma pystyy mallintamaan lämpötilan ajan funktiona, on huomattava syöttää myös simulointiajankohtaa edeltävä ja sitä seuraava max- tai min-lämpötila ajanhetkineen, siis klo 3 tai klo 15.

3.4. HUMI.DAT

Ilman suhteellinen kosteus määritetään kerran vuorokaudessa, esimerkiksi päivällä klo 11-13 välillä. Samalla luetaan myös lämpötila. Tiedostoon HUMI.DAT talletetaan kullekin vaakariville mittarin lukemishetken aika muodossa päivä, kuukausi ja tunti sekä suhteellinen kosteus prosentteina ja lämpötila Celsius-asteissa, kukin arvo vähintään yhdellä välilyönnillä erotettuna. Ohjelma laskee vesihöyryn pitoisuuden yksiköissä molekyyliä cm^{-3} ja pitää sitä vakiona seuraavan kerran luettavaan suhteellisen kosteuden arvoon asti. Jotta ohjelma pystyy laskemaan alkuarvon vesihöyrypitoisuudelle, on huomattava syöttää simulointiajankohtaa edeltävä suhteellisen kosteuden arvo ja lämpötila ajanhetkineen.

3.5. CLOU.DAT

Pilvet luokitellaan pilvikartan perusteella ala-, keski- ja yläpilviin. Pilvisyytyypeille käytetään seuraavia numeroita (0 = ei pilviä):

Alapilvet:

- 1 = stratus
- 2 = stratocumulus
- 3 = cumulus
- 4 = cumulonimbus

Keskipilvet:

- 5 = nimbostratus
- 6 = altostratus
- 7 = altocumulus

Yläpilvet:

- 8 = cirrus
- 9 = cirrocumulus
- 10 = cirrostratus

Pilvisyys havainnoidaan vähintään kerran vuorokaudessa, mieluummin useammin. Esimerkiksi Ilmatieteen laitos suorittaa omilla mittausasemillaan pilvisyyshavainnot aina kolmen tunnin välein. CLOU.DAT-tiedostoon syötetään kustakin havainnosta päivä, kuukausi ja tunti sekä tyypillisin pilvisyystyyppi (0-10) ja pilvien yhteenlaskettu määrä (0-3). Kaksi viimeksi mainittua muuttujaa ovat kokonaislukumuuttujia, ja siis niiden tyyppimäärittely on INTEGER. Pilvisyyden määrässä koodiluku 0 - 3 ilmaisee, kuinka suuri osa taivaankannesta on pilvien peitossa:

0 = ei pilviä,

1 = 10 - 50 % pilvien peitossa,

- 2 = 50 - 90 % pilvien peitossa,
- 3 = taivaankansi kokonaan pilvien peitossa

Ohjelmassa pilvisuus pysyy tiettytyyppisenä siihen asti kunnes uusi havainto tehdään. Jos pilvisyydestä ei ole jostakin syystä tehty tai saatu luotettavia havaintoja, voidaan simulointiajo kuitenkin suorittaa olettamalla taivaan olleen pilvetön. Tällöin tiedostoon CLOU.DAT kirjoitetaan kaksi riviä, toinen simulointiajan alkamishetki tai aiempi em. muodossa ja toinen simulointiajan päättymisen jälkeinen hetki, ja annetaan sekä pilvisyytyypiksi että pilvisyyden arvoksi 0.

4. Tulostustiedostojen käsittely ja tulosten esittäminen

Kummassakin tulostustiedostossa TEST1.RES ja TEST2.RES on 28 pystysarakeita, joista ensimmäisellä on aika sekunteina. Seuraavilla pystysarakkeilla on aineiden 1-27 konsentraatiot (molekyyliä cm^{-3}) tiedostossa TEST1.RES ja aineiden 28-54 konsentraatiot (molekyyliä cm^{-3}) tiedostossa TEST2.RES. Aineiden numerointi on esitetty liitteessä A. Jos ajojen tulokset halutaan säilyttää, täytyy tulostustiedostot ennen seuraavaa ajoa nimetä uudelleen.

Tulostustiedostot kannattaa avata esim. Matlab-piirto-ohjelmassa tai Excel-taulukkolaskentaohjelmassa ja piirtää siellä graafit, jotka esittävät pitoisuuksia ajan funktiona. Kun tiedosto avataan Excel-ohjelmassa, täytyy avaa-ikkunassa Teksti-nappulan takana käydä tarkistamassa, että sarake-erottimena on Tila. Lisäksi suomenkielisessä versiossa desimaalipisteet on korvattava pilkuilla.

5. Esimerkkejä

5.1. Esimerkki 1. Maaseutu Värriössä Itä-Lapissa keväällä

Simuloidaan 3 vuorokautta vuoden 1993 toukokuun 6. päivästä klo 00.00 lähtien. Albedon oletetaan olevan 0.0, UV-säteilyn normaali ja pilvisyydestä ei ole havaintoja. Märkädepositio on kuitenkin huomioitu. Koska lähettyvillä ei ole paljon liikennettä eikä teollisuutta, oletetaan, että kaikki typenoksidipäästöt ovat hapettuneet typpidioksidiksi. Alla olevat syöttötiedostot löytyvät alihakemistosta <ESIM1>:

INPUT1.DAT

```
72 100000. 67.77 29.58 1993 6 5 0 0. 1. 1
```

INPUT2.DAT

1	98.4D10	0.5	0.	28	1.	0.	0.
2	1.	0.	0.	29	1.	0.	0.
3	1.	0.	0.	30	1.	0.1	6.68D7
4	0.5153D19	0.	0.	31	1.	0.	0.
5	0.492D10	0.1	0.	32	1.	0.1	0.
6	1.968D10	0.4	2.767D10	33	1.	0.	0.
7	1.	0.	0.	34	1.23D10	0.	1.294D10
8	1.	0.	0.	35	0.492D10	0.	0.430D10
9	3.0D6	0.	0.	36	1.	0.	0.
10	1.	0.	0.	37	3.69D10	0.	1.71d9
11	1.	0.	0.	38	1.	0.	0.
12	1.	1.0	0.	39	1.	0.	0.
13	1.	4.0	0.	40	1.	0.1	0.
14	1.d10	0.8	2.65e9	41	1.	0.1	0.
15	492.D10	0.	1.027D11	42	1.	0.	1.890D11
16	861.D13	0.	1.05D12	43	1.	0.	0.
17	3936.D10	0.	7.099D9	44	1.	0.1	0.
18	1.	0.	0.	45	1.	0.	0.
19	1	0.	0.	46	1.	1.	0.
20	2.46D10	0.1	0.674D9	47	1.	0.	0.
21	12.3D10	0.	1.285D9	48	1.	0.	0.
22	1.	0.	0.	49	1.	0.	0.
23	1.	0.	0.	50	1.	0.	0.
24	1.7688D10	0.1	0.195D9	51	1.	0.	1.496D11
25	1.	0.	0.	52	1.	0.	2.137D10
26	1.	0.25	0.	53	1.	0.	2.137d10
27	7.38D10	0.	1.813D9	54	1.	0.	2.137D10

TEMP.DAT

```
5 5 18 0.66
6 5 2 -0.25
6 5 14 7.16
7 5 3 2.00
7 5 16 10.32
8 5 3 6.03
8 5 15 15.43
9 5 7 1.31
9 5 17 8.76
```

HUMI.DAT

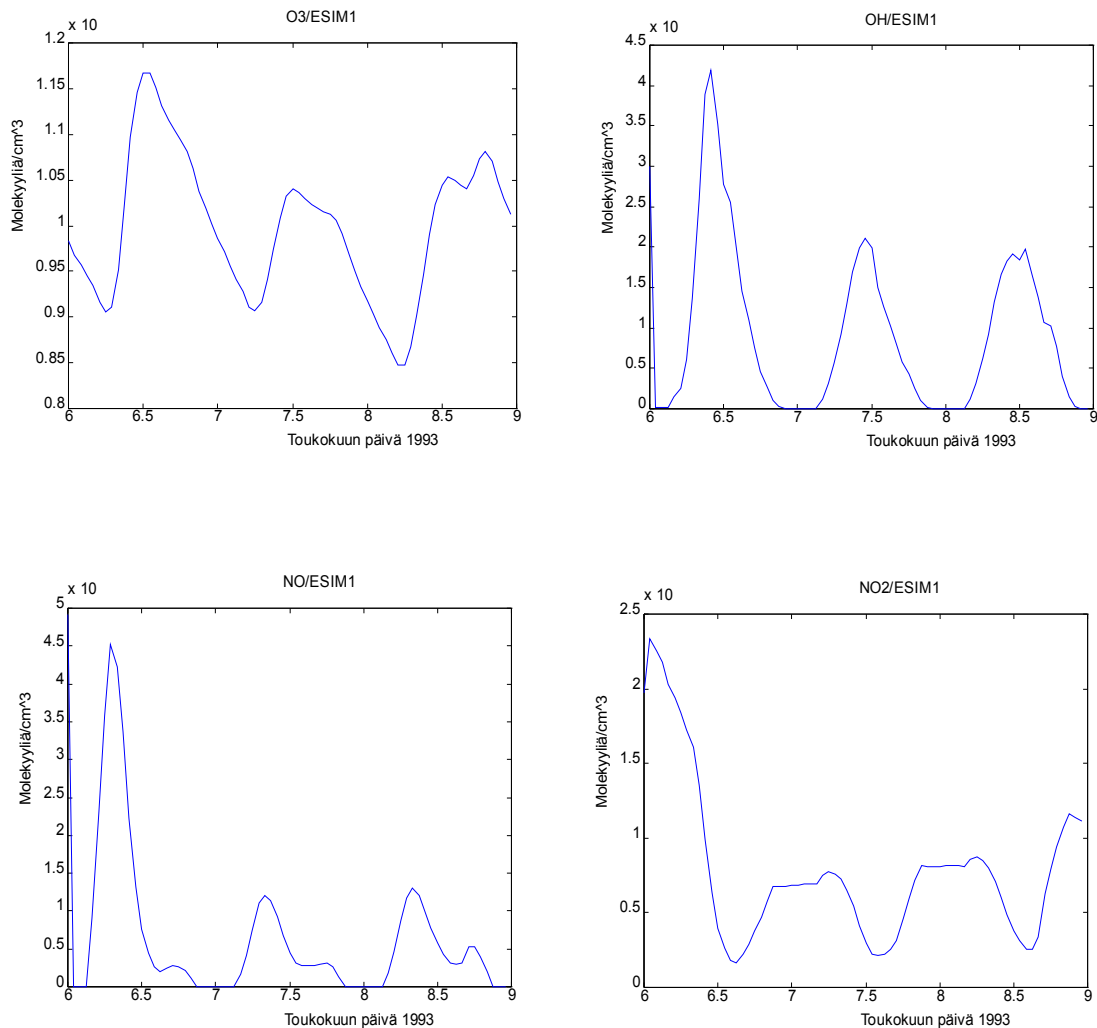
```
5 5 12 98 -1.04
6 5 12 96 5.00
7 5 12 52 9.07
8 5 12 74 10.75
9 5 12 98 6.47
```

CLOU.DAT

```
5 5 0 0 0
10 5 0 0 0
```

Ohessa esitetyt otsonin, typen oksidien ja OH-radikaalien konsentraatiot on piirretty Matlab-ohjelmalla tulostustiedostojen AJO1A.RES ja AJO1B.RES mukaisesti.

Vuorokausirytmä on kullekin aineelle selvästi näkyvissä. Typpidioksidin fotolyysi päivällä tuottaa otsonia.



5.2. Esimerkki 2. Kaupunkialue Helsingissä syksyllä

Simuloidaan 3 vuorokautta vuoden 1996 syyskuun 15. päivästä klo 06.00 lähtien. Albedon oletetaan olevan 0.0, UV-säteilyn normaali ja taivaan pilvetön. Märkädepositiota ei huomioida. Otsonikonsentraation oletetaan olevan aluksi 20 ppb ($49.2 \cdot 10^{12}$ molekyylit cm^{-3}). Koska kaupunkialueella on paljon liikennettä, typenoksidipäästöjen arvioidaan olevan 80 % typpimonoksidia ja 20 % typpidioksidia, ja NO-päästön suuruudeksi arvioidaan $2.22 \cdot 10^{11}$, $4.44 \cdot 10^{11}$ ja $1.11 \cdot 10^{12}$ molekyylit $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. Seuraavat syöttötiedostot ovat alihakemistossa <ESIM2>, samassa hakemistossa ovat myös tulostustiedostot AJO2A.RES ja AJO2B.RES:

INPUT1.DAT

```
72 100000. 60.25 25.05 1996 15 9 6 0. 1. 0
```


INPUT2.DAT

1	49.2D10	0.5	0.	28	1.	0.	0.
2	1.	0.	0.	29	1.	0.	0.
3	1.	0.	0.	30	1.	0.1	6.68D7
4	0.5153D19	0.	0.	31	1.	0.	0.
5	0.492D10	0.1	2.22D11	32	1.	0.1	0.
6	1.968D10	0.4	5.54D10	33	1.	0.	0.
7	1.	0.	0.	34	1.23D10	0.	1.294D10
8	1.	0.	0.	35	0.492D10	0.	0.430D10
9	3.0D6	0.	0.	36	1.	0.	0.
10	1.	0.	0.	37	3.69D10	0.	1.71d9
11	1.	0.	0.	38	1.	0.	0.
12	1.	1.0	0.	39	1.	0.	0.
13	1.	4.0	0.	40	1.	0.1	0.
14	2.46D11	0.8	7.96D10	41	1.	0.1	0.
15	492.D10	0.	1.027D11	42	1.	0.	1.890D10
16	861.D13	0.	1.05D12	43	1.	0.	0.
17	3936.D10	0.	7.099D9	44	1.	0.1	0.
18	1.	0.	0.	45	1.	0.	0.
19	1.	0.	0.	46	1.	1.	0.
20	2.46D10	0.1	0.674D9	47	1.	0.	0.
21	12.3D10	0.	1.285D9	48	1.	0.	0.
22	1.	0.	0.	49	1.	0.	0.
23	1.	0.	0.	50	1.	0.	0.
24	0.7688D10	0.1	0.195D9	51	1.	0.	1.496D10
25	1.	0.	0.	52	1.	0.	2.137D9
26	1.	0.25	0.	53	1.	0.	2.137d9
27	7.38D10	0.	1.813D9	54	1.	0.	2.137D9

TEMP.DAT

15	9	3	2.0
15	9	15	13.0
16	9	3	3.4
16	9	15	10.2
17	9	3	-0.1
17	9	15	12.3
18	9	3	1.6
18	9	15	12.2

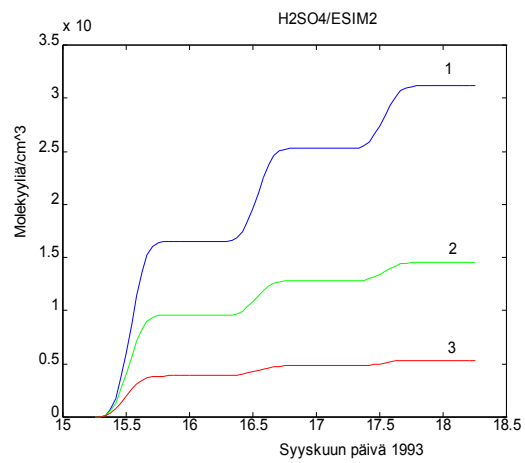
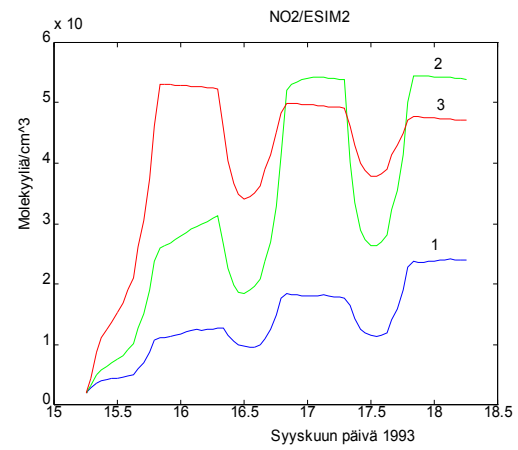
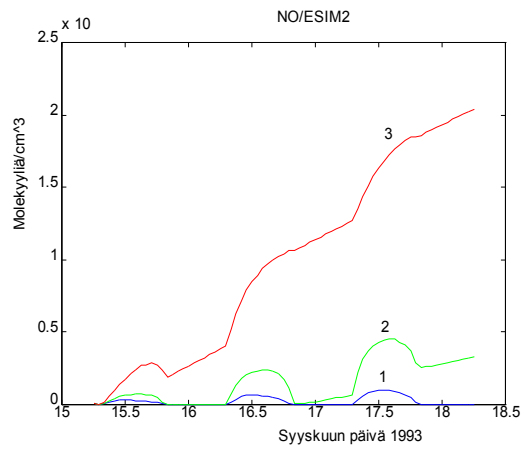
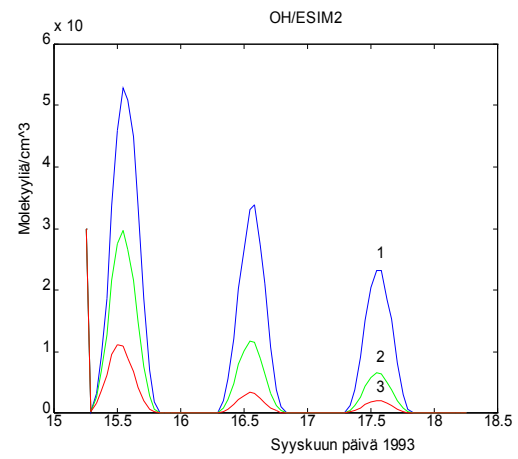
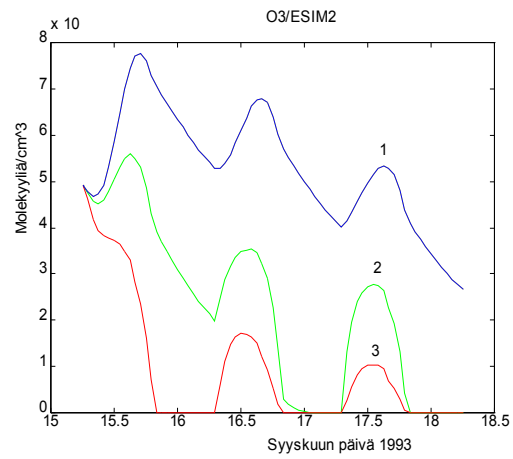
HUMI.DAT

14	9	12	35.1	14.0
15	9	12	40.4	11.1
16	9	12	65.2	8.9
17	9	12	56.0	10.3
18	9	12	38.3	11.2

CLOU.DAT

15	9	0	0	0
19	9	0	0	0

Kuvissa käyrä 1 vastaa typpimonoksidipäästöä $2.22 \cdot 10^{11}$ molekyyliä $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, käyrä 2 $4.44 \cdot 10^{11}$ molekyyliä $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ja käyrä 3 päästöä $1.11 \cdot 10^{12}$ molekyyliä $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. NO-päästöjen lisääntyessä otsonitaso alenee, koska otsoni hapettaa typpimonoksidin nopeasti typpidioksidiksi reaktiolla $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$. Otsonin väheneminen vähentää OH-radikaalien määrää, ja tällöin myös rikkihappopitoisuus vähenee. Rikkihappopitoisuus kasvaa ajan funktiona, koska nielureaktioita kuten märkädepositio, nukleaatio (uusien aerosolihiukkasten muodostuminen) ja kondensaatio (rikkihapon kondensoituminen jo olemassa oleviin aerosolihiukkasiin) ei huomioida.



5.3. Esimerkki 3. Maaseutu Värriössä talvella

Simuloidaan 3 vuorokautta vuoden 1993 joulukuun 22. päivästä klo 12.00 lähtien. Albedon oletetaan olevan 0.5, UV-säteilyn normaali ja pilvisyydestä käytetään 3 tunnin välein saatuja havaintoarvoja. Märkädepositio on huomioitu. Alihakemistosta <ESIM3> löytyvät sekä tulostustiedostot AJO3A.RES ja AJO3B.RES että seuraavat syöttötiedostot:

INPUT1.DAT

```
72 100000. 67.77 29.58 1993 22 12 12 0.5 1. 1
```

INPUT2.DAT

1	49.2D10	0.125	0.	28	1.	0.	0.
2	1.	0.	0.	29	1.	0.	0.
3	1.	0.	0.	30	1.	0.025	6.68D7
4	0.5153D19	0.	0.	31	1.	0.	0.
5	0.492D10	0.025	0.	32	1.	0.025	0.
6	1.968D10	0.1	2.767D10	33	1.	0.	0.
7	1.	0.	0.	34	1.23D10	0.	1.294D10
8	1.	0.	0.	35	0.492D10	0.	0.430D10
9	3.0D6	0.	0.	36	1.	0.	0.
10	1.	0.	0.	37	3.69D10	0.	1.71D9
11	1.	0.	0.	38	1.	0.	0.
12	1.	0.25	0.	39	1.	0.	0.
13	1.	1.0	0.	40	1.	0.025	0.
14	1.D10	0.2	2.65D9	41	1.	0.025	0.
15	492.D10	0.	1.027D11	42	1.	0.	0.
16	861.D13	0.	1.05D12	43	1.	0.	0.
17	3936.D10	0.	7.099D9	44	1.	0.025	0.
18	1.	0.	0.	45	1.	0.	0.
19	1.	0.	0.	46	1.	0.25	0.
20	2.46D10	0.025	0.674D9	47	1.	0.	0.
21	12.3D10	0.	1.285D9	48	1.	0.	0.
22	1.	0.	0.	49	1.	0.	0.
23	1.	0.	0.	50	1.	0.	0.
24	0.7688D10	0.025	0.195D9	51	1.	0.	0.
25	1.	0.	0.	52	1.	0.	0.
26	1.	0.05	0.	53	1.	0.	0.
27	7.38D10	0.	1.813D9	54	1.	0.	0.

TEMP.DAT

```
21 12 15 -5.48
22 12 12 -7.00
22 12 18 -7.53
23 12 12 -6.93
23 12 13 -7.05
24 12 10 -9.66
24 12 12 -9.62
25 12 8 -16.25
25 12 16 -14.41
```

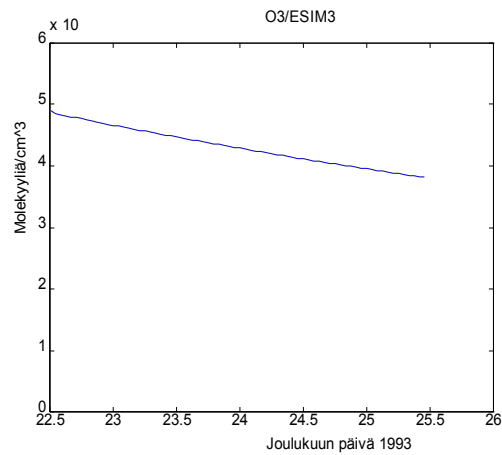
HUMI.DAT

```
22 12 12 93.3 -7.00
23 12 12 92.7 -6.90
24 12 12 90.4 -9.62
25 12 12 84.2 -15.16
26 12 12 81.5 -17.69
```

CLOU.DAT

22	12	12	2	2	24	12	6	2	3
22	12	15	2	2	24	12	9	2	3
22	12	18	2	2	24	12	12	1	2
22	12	21	2	2	24	12	15	1	2
23	12	0	2	3	24	12	18	1	2
23	12	3	2	2	24	12	21	1	1
23	12	6	2	3	25	12	0	1	1
23	12	12	2	3	25	12	3	3	1
23	12	18	2	3	25	12	6	3	1
23	12	21	2	3	25	12	9	2	2
24	12	0	1	1	25	12	12	2	1
					25	12	15	2	2

Joulukuussa aurinko ei nouse lainkaan Värriön leveysasteilla, joten fotolyysireaktiot eivät ole mahdollisia. Otsonilla ei ole vuorokausirytmää eikä sitä synny kemiallisesti. Depositio maan pintaan on vähäistä.



6. Ehdotuksia tutkimuskohteiksi

- Koska eri paikkakunnilla on erisuuruisia typenoksidi-, rikkidioksidi- ja hiilivety päästöjä, syöttämällä vastaavat emissionopeudet oppilaat voivat verrata esimerkiksi kaupunki-ilmaa ja maaseutuilmää keskenään. Suomen typenoksidi- ja rikkidioksidipäästöt on kartoitettu koko Suomen kattavalla 150 km x 150 km -verkolla, mutta hiilivety päästöt on saatavissa vain keskimääräisinä koko Suomen osalta.
- Jos simulointiaika on riittävän pitkä, aineiden pitoisuuksille voidaan havaita vuorokausivaihtelu. Simulointiajankohtaa muuttelemalla voidaan tarkastella ainepitoisuuksien käyttäytymistä talvella ja kesällä.
- Oppilaat voivat simuloida samaa ajankohtaa eri paikkakunnilla, jolloin voidaan tutkia paikallisten tekijöiden (mm. leveysasteen ja pilvisyyden) vaikutuksia tuloksiin. Sähköposti tarjoaa mahdollisuuden siirtää mittausdataa ja tuloksia koulusta toiseen.
- Koska ultraviolettisäteilyn intensiteetti on myös parametrisoitu, ohjelma antaa mahdollisuuden tutkia stratosfäärin otsonikadon seurauksia ilmakehässä maan pinnan lähellä. Lisääntynyt UV-säteily kasvattaa rikkihappopitoisuutta. Näin oppilaat pääsevät lähelle yhtä tämän hetken tärkeimmistä ympäristöfysiikan tieteellisistä kysymyksistä.

7. Ohjelman fysikaalis-kemiallinen teoria

7.1. Differentiaaliyhtälöt

Yleisesti on voimassa massan säilymisyhtälö

$$\nabla \cdot \vec{J} + \frac{\partial \rho(x, y, z, t)}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

missä on J massavuon tiheys ($\text{kgm}^{-2} \text{s}^{-1}$) ja $\rho(x, y, z, t)$ aineen tiheys (kgm^{-3}).

Tarkastellaan lähellä maan pintaa olevaa paikallaan pysyvää ilmapakettia (valitussa koordinaatistossa xy -taso kuvaa maan pintaa ja z -akseli osoittaa ylöspäin). Kullekin aineelle i on voimassa

$$\frac{d\rho_i}{dt} = -\nabla \cdot \vec{J}_i \quad (2)$$

missä $\nabla \cdot \vec{J}_i$ kuvaa kaikkea aineen i massan nettotuottoa tai -hävikkiä ilmapakettiin tai siitä pois. Koska $c_i = N_A \rho_i / M_i$, missä N_A on Avogadron vakio ja M_i aineen i moolimassa (g/mol), voidaan yhtälö (6.2) kirjoittaa konsentraation c_i avulla muotoon

$$\frac{dc_i}{dt} = -\nabla \cdot \vec{j}_i \quad (3)$$

missä j_i on aineen i hiukkasvuon tiheys ($\text{molecule cm}^{-2} \text{s}^{-1}$). Mallissa ajatellaan, että $-\nabla \cdot \vec{j}_i$ sisältää aineen i kemialliset tuotto- ja hävikkireaktiot, ilmapaketin ulkopuolelta tulevan emission, kuivadeposition maan pintaan ja kasvillisuuteen sekä märkädeposition. Näin yhtälö (3) saadaan muotoon

$$\frac{dc_i}{dt} = p_i - l_i c_i + \frac{e_i}{h} - \frac{v_d c_i}{h} - \Lambda_i c_i \quad (4)$$

missä p_i on aineen i kemiallinen tuotto ($\text{molekyyliä cm}^{-3} \text{s}^{-1}$), $l_i c_i$ kemiallinen hävikki ($\text{molekyyliä cm}^{-3} \text{s}^{-1}$), e_i emissiovauhti ($\text{molekyyliä cm}^{-2} \text{s}^{-1}$), v_d kuivadepositionopeus (cm s^{-1}), Λ_i washout-kerroin (s^{-1}) ja h maan pinnalla olevan nk. rajaimmakerroksen paksuus. Tässä kerroksessa tapahtuu voimakasta sekoittumista ja sen paksuus vaihtelee 100 m - 1800 m riippuen vuorokaudenajasta. Tässä ohjelmassa käytetään approksimaationa vakioarvoa 1000 m.

7.2. Reaktionopeusvakiot

Useimmat bimolekulaariset kemialliset reaktiot ovat lämpötilasta riippuvia. Reagoimishalukkuutta kuvaa ns. reaktionopeusvakio k . Sen lämpötilariippuvuuden antaa yleensä Arrheniuksen kaava

$$k = A_o \exp(-E_A/RT) \quad (5)$$

missä A_o on vakio, E_A aktivaatioenergia, R yleinen kaasuvakio ja T lämpötila (K). Muutamille bimolekulaarisille reaktioille saadaan mittaustetaan paremmin sopiva tulos käyttämällä riippuvuutena kaavaa

$$k = AT^{-n} \text{ tai } k = CT^n \exp(-D/T) \quad (6)$$

missä A, C, D ja n ovat vakioita. Yksimolekulaarisen reaktion k -arvon yksikkö on s^{-1} , kaksimolekulaarisen cm^3 molekyyliä $^{-1}$ s^{-1} ja kolmimolekulaarisen cm^6 molekyyliä $^{-2}$ s^{-2} .

Joissakin reaktioyhtälöissä lopputuloksena syntyvä molekyyli on viritetyssä tilassa. Se luovuttaa ylimääräisen energiansa törmäyksessä ilmamolekyylin (O_2 tai N_2) kanssa ja palaa perustilalle. Tällaisten reaktioiden 2. kertaluvun reaktionopeusvakiot k riippuvat monimutkaisella tavalla lämpötilasta ja ilmamolekyylikonsentraatiosta $[M]$. Niille pätee seuraava approksimatiivinen kaava tavanomaisilla lämpötilan arvoilla

$$k = \frac{k_o}{1 + \frac{k_o}{k_\infty}} F \quad (7)$$

missä $k_o = \lim_{[M] \rightarrow 0} k$ ja $k_\infty = \lim_{[M] \rightarrow \infty} k$ sekä

$$F = F_c \frac{1}{1 + (\lg(k_o/k_\infty))^2} \quad (8)$$

k_o riippuu ilmamolekyylikonsentraatiosta ja yleensä myös lämpötilasta, kun taas k_∞ on vakio tai riippuu vain lämpötilasta. Parametri F_c on niin ikään lämpötilasta riippuva suure, joka voidaan lausua kokeellisesti määritetyn vakion T_l avulla muodossa

$$F_c = \exp(-T/T_l) \quad (9)$$

Liitteessä C on esitetty käytetyt reaktioyhtälöt ja niille kirjallisuudesta etsityt kokeelliset k -arvot.

7.3. Fotolyysireaktioiden reaktionopeusvakiot

Fotodissosiaatioreaktioissa 1. kertaluvun reaktionopeusvakio aineelle A voidaan laskea lausekkeesta

$$k_A = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_A(\lambda, T) \phi_A(\lambda, T) I(\lambda) d\lambda \quad (10)$$

missä $\sigma_A(\lambda, T)$ on molekyylin A absorptiovaikutusala (cm^{-2}), kun säteilyn aallonpituus on λ ja lämpötila T . $\phi_A(\lambda, T)$ on kvanttisuhde (quantum yield) eli todennäköisyys sille, että molekyyli A hajoaa absorboidessaan lämpötilassa T säteilyä, jonka aallonpituus on λ . $I(\lambda)$ on valokemiallinen säteilyvuon tiheys ja $I(\lambda)d\lambda$ säteilyvuo ($\text{photons cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$).

Kaavassa (10) olevaa integraalia voidaan troposfäärissä approksimoida summana

$$k_A = \sum_{\lambda=290}^{720} \bar{\sigma}(\lambda, T) \bar{\phi}(\lambda, T) \bar{I}(\lambda) \Delta\lambda \quad (11)$$

missä symbolien yläpuolinen viiva merkitsee keskiarvoa aallonpituusvälillä $\Delta\lambda$, jonka keskikohta on λ . $\Delta\lambda$:ksi valitaan 5 nm. Kvanttisuhteita ja absorptiovaikutusaloja on mitattu laboratorio-olosuhteissa, ja ko. arvoja käytetään ohjelmassa.

Kun auringosta tuleva säteily kulkee maan ilmakehän läpi, niin ilmakehässä olevat kaasut ja hiukkaset absorboivat ja sirottavat sitä. Tällöin säteilyn intensiteetti ja spektrijakauma muuttuvat. Intensiteetin vaimeneminen tapahtuu Lambert-Beerin lain mukaan

$$I(\lambda) = I_o(\lambda) e^{-tm} \quad (12)$$

missä $I_o(\lambda)$ on aallonpituutta λ vastaavan säteilyn intensiteetti ilmakehän yläpuolella ja $I(\lambda)$ sen intensiteetti maan pinnalla. Ilmamassa m määritellään säteilyn ilmakehässä kulkeman matkan suhteena ilmakehän paksuuteen eli hyvänä approksimaationa $m = \cos^{-1} \theta$, missä θ on zeniittikulma. Vaimennuskerroin t pitää sisällään sekä kaasujen että hiukkasten aiheuttaman sironnan sekä absorption.

Intensiteetti eli säteilyvuon tiheys riippuu vuorokaudenajasta, vuodenajasta, leveysasteesta, pinta-albedosta eli maan pinnalta heijastuneen säteilyn suuruudesta, pilvisyydestä ja siitä, millä korkeudella tarkastelukohta on maan pinnasta. Ohjelma käyttää kirjassa Finlayson-Pitts and Pitts (1986) sivulla 121 säteilyvuolle (fotonia $\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) maan pinnalla laskettuja taulukkoarvoja, joista on interpoloimalla saatu Suomen olosuhteita vastaavat arvot.

7.4. Vesihöyryn konsentraation laskeminen

Vesihöyryn konsentraatio on lämpötilasta ja paineesta riippuva. Kylläisen vesihöyryn osapaine $p_s(T)$ (Nm^{-2}) noudattaa yhtälöä

$$\ln p_s(T) = A_1 - A_2/(T-A_3) - A_4 \ln T + A_5 T \quad (13)$$

missä $A_1 = 77.344913$, $A_2 = 7235.4247$, $A_3 = 0$, $A_4 = 8.2$ ja $A_5 = 0.0057113$. Lämpötila T annetaan Kelvin-asteina. Tietyissä lämpötilassa T suhteellinen kosteus RH määritellään veden osapaineen $p(T)$ ja kylläisen veden osapaineen suhteena

$$RH = 100 p(T)/p_s(T) \quad (14)$$

Ideaalikaasun konsentraatiolla on lauseke $n/V = p/RT$. Tällöin suhteelliseksi kosteudeksi saadaan

$$RH = 100 \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot RT/p_s(T) = 100 \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot T \cdot 1.381 \cdot 10^{-17}/p_s(T) \quad (15)$$

ja vesihöyryn konsentraatioksi eli absoluuttiseksi kosteudeksi

$$[\text{H}_2\text{O}] = RH \cdot p_s(T)/(100 \cdot T \cdot 1.381 \cdot 10^{-17}) \quad (16)$$

yksiköissä molekyylä cm^{-3} , kun lämpötila ilmoitetaan Kelvin-asteina.

7.5. Märkädepositio

Märkädepositiolla tarkoitetaan molekyylien kiinnittymistä pisaroihin, jotka putoavat sateena maahan. Tästä johtuva kaasujen konsentraatioiden muutosnopeus määritellään washout-kertoimen Λ ja kaasun konsentraation tulona. Kun suhteellinen kosteus on vähintään 95 %, märkädepositio voidaan ohjelmassa huomioida rikkihapolle, typpihapolle, vetyperoksidille ja metyylihydroperoksidille. Tällöin käytetään ko. aineiden washout-kertoimille arvoa $1.0 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, muulloin arvoa 0.

7.6. Pilvisyydestä johtuva vaimennuskerroin

Mitään yleispätevää menetelmää mallintaa pilvien vaimentavaa vaikutusta ei ole olemassa. Approksimatiivisesti auringon säteilyn intensiteetti voidaan kertoa luvulla

$$c = 1 - n_h(1 - d), \quad (17)$$

missä n_h on pilvien kokonaismäärä ja d auringon säteilyn läpäisykerroin pilvien läpi. d riippuu pilvien tyypistä seuraavasti:

Pilven tyyppi	Läpäisykerroin d
stratus	0.2684 - 0.0101M

stratocumulus	0.3658 - 0.0149M
cumulus	0.3658 - 0.0149M
cumulonimbus	0.2363 + 0.0145M
nimbostratus	0.4130 - 0.0014M
altostratus	0.4130 - 0.0014M
altocumulus	0.5456 - 0.0236M
cirrus	0.8717 - 0.0179M
cirrocumulus	0.9055 - 0.0638M
cirrostratus	0.9055 - 0.0638M

$M = \text{paine maanpinnalla}/(1013\cos\alpha)$, missä $\alpha = \text{zeniittikulma} (< 87.5^\circ)$

7.7. Jäykkien differentiaaliyhtälöiden ratkaiseminen

Koska toisten ilmakehän kaasumaisten aineiden pitoisuudet muuttuvat hyvin nopeasti ja toisten aika hitaasti, kutsutaan konsentraatioiden aikaderivaatoista saatujen differentiaaliyhtälöiden joukkoa jäykäksi (stiff), mikä tekee niiden numeerisen käsittelemisen hankalaksi. Niiden ratkaisemiseksi käytetään FORTRANin kirjastorutiinia D02EAF, joka käyttää numeerisena menetelmänä takaisinpäin derivointia. Integroinnin alarajana on $1 \cdot 10^{-5}$ s. Simulointiaika eli integroimisväli on jaettu osaväleihin, joista kullakin kutsutaan em. kirjastorutiinia. Osavälien pituus kasvaa aluksi logaritmisesti 1 sekuntiin asti ja sen jälkeen on vakio 60 s.

8. Liitteet

Liite A. Mallissa olevien kemiallisten aineiden numerointi

1	O ₃	otsoni
2	O(¹ D)	happiatomi (viritetty tila)
3	O(³ P)	happiatomi (perustila)
4	O ₂	happi
5	NO	typpimonoksidi
6	NO ₂	typpidioksidi
7	NO ₃	nitraattiradikaali
8	N ₂ O ₅	dinitropentoksidi
9	OH	hydroksyyli-radikaali
10	HO ₂	hydroperoksisiradikaali
11	H ₂ SO ₄	riikkihappo
12	H ₂ O ₂	vetyperoksidi
13	HNO ₃	typpihappo
14	SO ₂	rikkidioksidi
15	CO	hiilimonoksidi
16	CO ₂	hiilidioksidi
17	CH ₄	metaani
18	CH ₃	metyyli-radikaali
19	CH ₃ O ₂	metyyli-peroksisiradikaali
20	HCHO	formaldehydi
21	C ₂ H ₆	etaani
22	C ₂ H ₅ O ₂	etyyli-peroksisiradikaali
23	C ₂ H ₅ O	etoksisiradikaali
24	CH ₃ CHO	asetaldehydi
25	CH ₃ COO ₂	metyyli-peroksisiradikaali
26	CH ₃ COO ₂ NO ₂	PAN (peroksisetyylinitraatti)
27	nC ₄ H ₁₀	n-butaani
28	secC ₄ H ₉ O ₂	butyli-peroksisiradikaali
29	secC ₄ H ₉ O	butoksisiradikaali
30	CH ₃ COC ₂ H ₅	metyylietyyliketoni
31	CH ₃ COCHO ₂ CH ₃	
32	CH ₃ COCOCH ₃	diasetyyli
33	CH ₂ O ₂ CH ₂ OH	
34	C ₂ H ₄	eteeni
35	C ₃ H ₆	propeeni
36	CH ₃ CHO ₂ CH ₂ OH	
37	C ₈ H ₁₀	o-ksyleeni
38	CH ₃ COCH=CHCHO	
39	CH ₃ COCHOH-CHO ₂ CHO	
40	CH ₃ COCHO	metyyliyglyoksaali
41	(HCO) ₂	glyoksaali
42	C ₅ H ₈	isopreeni
43	OHC ₅ H ₈ O ₂	
44	CH ₃ COCH=CH ₂	metyylivinyyliketoni
45	OHCH ₃ COCHCH ₂ O ₂	

46	CH_3OOH	metyylihydroperoksidi
47		
48	CH_3O	metoksiradikaali
49	SO_3	
50	HSO_3	
51		α -pineeni ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$)
52		β -pineeni ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$)
53		Δ^3 -kareeni ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$)
54		d-limoneeni ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$)

Liite B. Typenoksidien ja rikkipäästöjen alueellinen jakauma

(Laurila, Tuovinen, Lättinen: Lapin ilmansaasteet. Ilmatieteen laitos 1991)