

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Пономарёв Николай Андреевич

**Численное моделирование воздействия Московского
мегаполиса на состав региональной атмосферы**

Специальность 25.00.29 —
«Физика атмосферы и гидросферы»

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

профессор, доктор ф.-м.н., чл-кор. РАН

Николай Филиппович Еланский

Научный руководитель:

доцент, кандидат ф.-м.н.

Виктор Иванович Захаров

Москва — 2021 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4 стр
Глава 1. Современное состояние проблемы.....	14 стр
1.1. Химико-транспортные модели состава атмосферы.....	14 стр
1.2. Валидация модельных расчетов.....	21 стр
1.3. Решение обратных задач с помощью химико-транспортных моделей.....	28 стр
Глава 2. Анализ данных наблюдений о содержании загрязняющих примесей в приземном слое атмосферы Москвы.....	32 стр
2.1. Описание массива данных наблюдений.....	32 стр
2.2. Анализ пространственной изменчивости загрязнения приземного слоя атмосферы Москвы.	35 стр
2.3. Анализ временной изменчивости загрязнения приземного слоя атмосферы Москвы.	39 стр
Глава 3. Оценка эмиссий загрязняющих примесей атмосферы от городских источников.....	43 стр
3.1. Определение среднегодовых Московских эмиссий загрязняющих примесей атмосферы по концентрационным наблюдениям.	43 стр
3.2. Определение эмиссий загрязняющих примесей для территории Большой Москвы	51 стр
3.3. Сравнение рассчитанных эмиссий с данными инвентаризаций	55 стр
Глава 4. Суточная и недельная изменчивость загрязняющих примесей атмосферы в Москве.....	58 стр
4.1. Недельный эффект содержания загрязняющих примесей атмосферы.....	58 стр
4.2. Химический режим озона.....	64 стр

Глава 5. Моделирование содержания малых газовых составляющих в приземном слое атмосферы Москвы.....	73 стр
5.1. Описание химико-транспортной модели SILAM.....	73 стр
5.2. Оптимизация эмиссий загрязняющих примесей для моделирования качества воздуха в Москве.....	80 стр
5.3. Моделирование загрязнения атмосферы Москвы во время присутствия устойчивой воздушной массы.....	86 стр
5.4. Моделирование вертикальной структуры загрязнения атмосферы в Москве и на прилегающих территориях.	91 стр
5.5. Моделирование химического режим озона.....	96 стр
Глава 6. Анализ неопределенности расчетов химико-транспортной модели SILAM о загрязнении приземного слоя атмосферы Москвы.....	102 стр
6.1. Валидация транспортно-химических моделей.....	102 стр
6.2. Пространственная изменчивость ошибок модельных расчетов.....	104 стр
6.3. Временная изменчивость ошибок модельных расчетов.....	112 стр
6.4. Коррекция расчетов модели в ходе постобработки.....	118 стр
6.5. Связь неопределенности модельных расчетов с высотой пограничного слоя атмосферы.....	125 стр
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	128 стр
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	133 стр

Введение.

Исследования в области состава приземного слоя атмосферы и его загрязнения привлекают большой интерес со стороны научного сообщества. Многообразие и сложность физико-химических процессов, протекающих в широком диапазоне пространственных и временных масштабов, бросают серьезный вызов исследователям данного слоя атмосферы. Время жизни ключевых загрязняющих примесей изменяются от долей секунды до десятков лет. Пространственные масштабы движений, необходимых для описания динамики городского загрязнения приземного атмосферы, варьируют от десятков метров до десятков километров [1]. В последние десятилетия численное моделирование активно используется мировым научным сообществом для детального описания и изучения этих процессов. Стремительный прогресс вычислительной науки и техники, а также накопленный опыт специалистов в области моделирования состава атмосферы привели к созданию химико-транспортных моделей, позволяющих давать реалистичную картину процессов в четырех мерном пространстве-времени [2]. На сегодняшний день химико-транспортные модели составляют основу мировой практики изучения и прогноза состава атмосферы. Однако, для работы любых численных моделей необходимо задание начальных и граничных условий, в качестве которых берутся начальные поля концентраций загрязняющих примесей и эмиссии. Одной из наиболее важных проблем, не имеющих окончательного решения, является оценка величин эмиссий загрязняющих примесей атмосферы. Особенно остро эта проблема стоит для наиболее густо населенных территорий – мегаполисов, где сосредоточено большое количество антропогенных источников, таких как автотранспорт, промышленность, тепловые электростанции, очистные сооружения и свалки. Наиболее широко используемым подходом для решения этой проблемы является использование баз данных инвентаризаций, полученных на основе статистических данных о плотности населения, автотранспорте, промышленности и городской системе отопления. Как показывает практика и

результаты сравнения таких оценок эмиссий, полученных разными группами исследователей, приводят к достаточно большим погрешностям – десятки, а в некоторых случаях и сотни процентов [3, 4]. Решение проблем о задании величин эмиссий загрязняющих веществ на основе данных измерений, их использования для повышения точности численных расчетов, выявления природы ошибок и адаптации модели к городским условиям послужили главной мотивацией к написанию данной работы.

В связи с этим **целью данной работы** является оценка уровня загрязнения приземного слоя атмосферы Московского мегаполиса и его влияния на состав региональной атмосферы на основе данных наблюдений и расчетов химико-транспортной модели SILAM.

Для осуществления цели данной работы были поставлены следующие **задачи**:

1. Исследование особенностей изменчивости состава атмосферы, используя данные многолетних наблюдений за период 1 января 2005 - 31 декабря 2017 гг. о содержании газовых примесей и аэрозолей на около 50-ти наблюдательных станциях, входящих в систему «Мосэкомониторинг» (<https://mosecom.mos.ru/>). Определение пространственных и временных характеристик содержания ключевых загрязняющих примесей в атмосфере Москвы: CO, NO_x, SO₂, NMHC (неметановые углеводороды), PM₁₀ (аэрозольные частицы размером менее 10 μm).
2. Оценка значений среднегодовых эмиссий загрязняющих примесей со всей территории Москвы на основе данных концентрационных наблюдений.
3. Определение характеристик недельного цикла загрязняющих примесей и изучение его связи с химическим режимом озона в Москве и Московском регионе.
4. Восстановление пространственной структуры городских источников атмосферного загрязнения Москвы, а также их временной изменчивости на

основе проведения серии численных экспериментов с помощью химико-транспортной модели (XTM) SILAM (<http://silam.fmi.fi/>).

5. Исследование особенностей изменчивости состава и качества воздуха в приземном слое атмосферы Москвы в разные сезоны и при разных метеорологических условиях с помощью XTM SILAM.

6. Восстановление вертикальной структуры загрязнения приземного слоя атмосферы в Москве и Московском регионе, используя данные расчетов XTM SILAM и наблюдений.

7. Проведение анализа неопределенности расчетов химико-транспортной модели SILAM и их коррекция в ходе процедуры постобработки, с целью повышения точности диагностических и прогностических возможностей модели.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Достаточно плотная сеть автомагистралей, покрывающая всю территорию Московского мегаполиса, формирует пространственное распределение концентраций CO, NO, NO₂ близкое к однородному.
2. Содержание примесей антропогенного происхождения в Москве в период 2005-2017 гг., определяющих качество приземного воздуха, демонстрирует значимые отрицательные тренды.
3. Рассчитанные по данным наблюдений среднегодовые значения эмиссий для примесей CO, NO_x согласуются с данными европейских инвентаризаций EDGAR v 4.2 (<https://eccad3.sedoo.fr/>) и TNO (<https://www.tno.nl/en/>). Однако, эмиссии CH₄ и SO₂, полученные в данной работе, существенно меньше, чем приведенные в инвентаризациях.
4. Амплитуды недельного цикла концентраций загрязняющих примесей в Москве, которые определяются как разница между средними будними и воскресными концентрациями для дневных значений (08:00 – 22:00), усредненные за весь период измерений на 49 станциях, составляют 23.9, 16.7, 13.6, 6.3, 7.6 и 14.5 % для NO, NO₂, CO, NMHC, SO₂ и PM₁₀,

соответственно. Для Москвы характерен режим озона, более чувствительный к содержанию летучих органических соединений (ЛОС), чем к NO_x. Образование экстремально высоких концентраций озона с высокой степенью вероятности связано с ростом ЛОС в атмосфере Москвы.

5. Использование эмиссий, полученных на основе наблюдений, а не рассчитанных на основе статистических данных, повышает эффективность использования XTM SILAM для оценки качества воздуха в Москве и Московском регионе.
6. Расхождения между моделью и наблюдениями могут быть существенными в случае штилевых условий, характерных для ситуаций присутствия над городом блокирующего антициклона, как в теплый, так и в холодный сезоны года. Предложенная в данной работе процедура коррекции расчетов полей концентраций загрязняющих примесей в ходе постобработки, позволяет значительно повысить точность прогнозов состава и качества воздуха модельных расчетов.

Научная новизна работы состоит в том, что:

1. Получены ключевые характеристики пространственной и временной картины изменчивости состава и качества воздуха в приземном слое атмосферы Москвы и на прилегающих к ней территориях. Высокая степень достоверности результатов обеспечивается использованием уникального набора данных долговременных измерений сети станций наблюдения «Мосэкомониторинг» о содержании основных загрязняющих примесей атмосферы: CO, NO, NO₂, NMHC, SO₂, PM₁₀ за продолжительный период наблюдений: с 1 января 2005 по 31 декабря 2017 гг.
2. С применением нового метода по данным концентрационных наблюдений была проведена оценка величины одного из главных входных параметров

– матрицы эмиссий загрязняющих примесей, необходимых для работы современных численных моделей атмосферы. Эти оценки эмиссий были в дальнейшем использованы и уточнены в ходе проведения численных экспериментов с использованием химико-транспортной модели SILAM.

3. Создана система автоматических прогнозов с помощью модели SILAM для получения оперативной информации о полях загрязняющих примесей в Московском регионе. В настоящее время в качестве метеопараметров используются данные оперативных прогнозов модели ICON (<https://opendata.dwd.de/weather/nwp/icon-eu/grib/00/>), а также данные расчетов SILAM для Европы и Европейской части России (http://silam.fmi.fi/thredds/catalog/silam_europe_v5_7/runs/catalog.html), в качестве начальных и граничных условий.
4. Предложена новая процедура коррекции расчетов в ходе постобработки, основанная на использовании фильтра Калмана и статистических данных о внутрисуточной изменчивости величины неопределенности моделируемых концентраций загрязняющих примесей, позволившая повысить эффективность использования модели SILAM для диагностики и прогнозирования состава и качества воздуха в Московском мегаполисе и на прилегающих к нему территориях.

Научная значимость заключается в том, что при совместном использовании данных наблюдения и расчетов химико-транспортной модели были получены важные результаты о составе воздуха и его изменчивости в приземном слое атмосферы Московского мегаполиса. Представленные оценки были рассчитаны на основе современных методов и могут быть использованы не только для задач, связанных с качеством воздуха и экологией урбанизированных территорий, но и для решения фундаментальных задач об исследовании физико-химических процессов в атмосфере, принятии управленческих решений и для работ по усовершенствованию химико-транспортных моделей.

Степень достоверности полученных результатов обеспечивается сочетанием данных наблюдений и расчетов химико-транспортной модели SILAM. Полученные оценки были сопоставлены с результатами, описанными в публикациях других научных групп, специализирующихся по тематике данной работы. Отдельное внимание было уделено изучению неопределенности модельных расчетов и построению динамико-статистической модели ошибок, позволяющей корректировать модельные поля концентрации загрязняющих примесей в ходе постобработки данных.

Апробация работы. Результаты данной работы были доложены на следующих научных конференциях:

1. Пономарёв Н.А., "Качество приземного воздуха в Московском мегаполисе и его недельный цикл", XV Всероссийская открытая ежегодная конференция "Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса", Москва, 13-17 ноября 2017, <http://conf.rse.geosmis.ru/thesisshow.aspx?page=144&thesis=6314> (устный доклад)

2. Пономарёв Н.А., "Недельный цикл загрязняющих примесей в приземном слое атмосферы Московского мегаполиса", «Ломоносов 2018», Москва, МГУ имени М.В.Ломоносова, 9-13 апреля 2018 (устный доклад)

3. N. Elansky, Y. Verevkin, N. Ponomarev, V. Rakitin, A. Shilkin, P. Zakharova, E. Semutnikova, "Temporal variations of atmospheric pollutants in the Moscow megacity and estimate of their emissions", European Geosciences Union General Assembly 2018, Vienna, Австрия, 8-13 апреля 2018 (устный доклад)

4. Пономарёв Н.А., "Моделирование газовых примесей и аэрозолей в приземном слое атмосферы", Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»-2019, Москва, МГУ им. М.В.Ломоносова, 9-12 апреля 2019 (устный доклад)

5. Пономарёв Н.А., Юшков В. П., Еланский Н.Ф. "Изучение неопределенности результатов моделирования химико-транспортной модели

SILAM о загрязнении приземного слоя атмосферы Москвы", Турбулентность, динамика атмосферы и климата, Москва, ИФА им. А.М. Обухова РАН, 10-12 ноября 2020 (устный доклад)

6. Пономарёв Н.А., Юшков В. П., Еланский Н.Ф., Захаров В. И. "Анализ загрязнения воздушного бассейна Москвы на основе сопоставления результатов расчетов химико-транспортной модели SILAM с данными наблюдений", 6-ая Международной научной конференции-школы «Физическое и математическое моделирование процессов в геосредах», Москва, ИПМEX РАН, 21-23 октября 2020 (устный доклад)

Личный вклад автора. Все основные результаты работы были получены полностью или при непосредственном участии автора. Некоторые частные результаты по обработке данных наблюдений были получены совместно с Н.Ф. Еланским, Я.М. Веревкиным и А.В. Шилкиным, часть результатов моделирования была получена при сотрудничестве с Р.Д. Кузнецовым и А.А. Кирсановым.

Публикации. По теме диссертации было опубликовано 14 работ, из которых 6 статьи в журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus и Russian Scientific Citation Index и в базе ВАК, и 8 тезисов российских и международных конференций.

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК:

1. Elansky N.F., Ponomarev N.A., Verevkin Y.M. Air quality and pollutant emissions in the Moscow megacity in 2005–2014 // Atmospheric Environment. 2018. v.175. pp.54-64. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.11.057>

2. Еланский Н.Ф., Шилкин А.В., Семутникова Е.Г., Захарова П.В., Ракитин В.С., Пономарев Н.А, Веревкин Я.М. Недельный цикл содержания загрязняющих примесей в приземном воздухе г. Москвы // Оптика атмосферы и океана. 2018. т.31. с.829-836. DOI: 10.15372/AOO20181009

Перевод: Elansky N.F., Shilkin A.V., Semutnikova E.G., Zaharova P.V., Rakitin V.S., Ponomarev N.A., and Verevkin Y.M. Weekly Cycle of Pollutant Concentrations in Near-Surface Air over Moscow // *Atmospheric and Oceanic Optics*. 2019. v.32. pp.85–93. <https://doi.org/10.1134/S1024856019010068>

3. Elansky N.F., Shilkin A.V., Ponomarev N.A., Semutnikova E.G., Zakharova P.V. Weekly patterns and weekend effects of air pollution in the Moscow megacity // *Atmospheric Environment*, 2020. v. 224. pp.117303. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117303>

4. Ponomarev N., Yushkov V., Elansky N. Air Pollution in Moscow Megacity: Data Fusion of the Chemical Transport Model and Observational Network // *Atmosphere*. 2021. v.12. pp.374-393. <https://doi.org/10.3390/atmos12030374>

5. Пономарев Н.А., Еланский Н.Ф., Кирсанов А.А., Постыляков О.В., Боровский А.Н., Веревкин Я.М. Применение химико-транспортных моделей атмосферы для валидации эмиссий загрязняющих примесей в Москве // *Оптика атмосферы и океана*. 2020. т.33. с. 119-126. DOI: 10.15372/AOO20200206

Перевод: Ponomarev N.A., Elansky N.F., Kirsanov A.A., Postylyakov O.V., Borovski A.N., Verevkin Y.M. Application of Atmospheric Chemical Transport Models to Validation of Pollutant Emissions in Moscow // *Atmospheric and Oceanic Optics*. 2020. v.33(4). pp.362–371.

6. Пономарев Н.А., Еланский Н.Ф., Захаров В.И., Веревкин Я.М. Оптимизация эмиссий загрязняющих примесей для моделирования качества воздуха в Москве // *Процессы в геосредах*. 2019. № 1. с. 65-73

Перевод: Ponomarev N.A., Elansky N.F., Zakharov V.I., Verevkin Y.M. Optimization of Pollutant Emissions for Air Quality Modeling in Moscow // In: Olegovna C. (eds) *Processes in GeoMedia*. 2020. v.I. Springer Geology. Springer, Cham. pp.137-147. https://doi.org/10.1007/978-3-030-38177-6_16

Тезисы конференций:

1. Elansky N.F., Postilyakov O.V., Verevkin Y.M., Voloboev L.A., Ponomarev N.A. Estimations of pollution emissions by the Moscow megapolis basing on insitu measurements and optical remote sensing // Proc. SPIE 10466. 23rd International Symposium on Atmospheric and Ocean Optics: Atmospheric Physics. 2017. 104662D. doi: 10.1117/12.2285803

2. Borovski A.N., Elansky N.F., Ponomarev N.A., Postilyakov O.V. Comparison of measured and simulated by SILAM NO₂ integral content in atmospheric boundary layer in Moscow region // Proc. SPIE. 2019. v. 11152. Remote Sensing of Clouds and the Atmosphere XXIV. pp.111520. <https://doi.org/10.1117/12.2535492>

3. Elansky N.F., Kouznetsov R.D., Verevkin Y.M., Ponomarev N.A., Rakitin V.S., Shilkin A.V., Semutnikova E.G. and Zakharova P.V. Time variations in the concentration of pollutants in the atmosphere over Moscow and estimation of their emissions // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2019. v. 231. conference 1. 2019. doi:10.1088/1755-1315/231/1/012014

4. Еланский Н.Ф., Кузнецов Р.Д., Веревкин Я.М., Пономарев Н.А., Ракитин В.С., Шилкин А.В., Семутникова Е.Г., Захарова П.В. Временная изменчивость концентрации загрязняющих примесей в атмосфере Москвы и оценка их эмиссий // Тезисы докладов международной конференции, посвященная столетию со дня рождения академика Александра Михайловича Обухова. Турбулентность, динамика атмосферы и климата. 16-18 мая 2018. ИФА им. А.М. Обухова РАН. Москва.

5. Пономарёв Н. А. Применение химико-транспортной модели SILAM для изучения состава приземного слоя атмосферы в Москве // Состав атмосферы. Атмосферное электричество. Климатические процессы: тезисы докладов XXIII Всероссийской школы-конференции молодых ученых. 2020. Геофизическая

обсерватория «Борок» – филиал Института физики Земли им. О.Ю. Шмидта – Ярославль. Филигрань– 124 с.

6. Пономарёв Н.А., Юшков В. П., Еланский Н.Ф., Захаров В. И. Анализ загрязнения воздушного бассейна Москвы на основе сопоставления результатов расчетов химико-транспортной модели SILAM с данными наблюдений // Тезисы докладов 46-ой Международной научной конференции-школы "ФИЗИЧЕСКОЕ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ В ГЕОСРЕДАХ". 21-23 октября 2020г. ИПМEX РАН. Москва.

7. Пономарёв Н.А., Юшков В.П., Еланский Н.Ф. Изучение неопределенности результатов моделирования химико-транспортной модели SILAM о загрязнении приземного слоя атмосферы Москвы // Тезисы докладов Всероссийской конференции, посвященной памяти академика А.М. Обухова "Турбулентность, динамика атмосферы и климата 2020". 10–12 ноября 2020г. ИФА им. А.М. Обухова РАН. Москва.

8. Пономарёв Н.А. Качество приземного воздуха в Московском мегаполисе и его недельный цикл // Тезисы докладов XV Всероссийской открытой ежегодной конференции "Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса". 13-17 ноября 2017. ИКИ РАН. Москва. <http://conf.rse.geosmis.ru/thesisshow.aspx?page=144&thesis=6314>

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы. Диссертационная работа изложена на 145 страницах, из них 133 страниц текста, включая 37 рисунков и 16 таблиц. Список литературы содержит 109 наименований и представлен на 12 страницах.

Благодарности. Автор выражает свою искреннюю благодарность Николаю Филипповичу Еланскому за его поддержку, ценные советы, огромное количество идей и неугасаемый энтузиазм, без которых написание данной работы было бы невозможно. Большое спасибо Виктору Ивановичу Захарову за его помощь в организации учебного процесса во время аспирантуры, полезные

советы, моральную поддержку и менторство. Отдельные слова благодарности автор выражает Владиславу Пролетарьевичу Юшкову за большое количество времени, уделенное им для обсуждения проблем статической обработки данных наблюдений и модельных расчетов, за его ценные советы и плодотворное сотрудничество.

Автор признателен М.А. Софиеву и Р.Д. Кузнецову, являющихся сотрудниками Финского Метеорологического Института, за их конструктивные комментарии, уделенное ими время для ответов на возникающие вопросы о работе химико-транспортной модели SILAM, а также за предоставленный доступ к оригинальному коду модели SILAM, данным о граничных и начальных условиях, необходимых для проведения расчетов. Автор благодарит Я.М. Веревкина, А.В. Шилкина за их содействие в проведении расчетов по обработке и анализу данных наблюдений и расчетов модели SILAM.

Глава 1. Современное состояние проблемы.

1.1. Химико-транспортные модели состава атмосферы.

Зарождение интереса к изучению городского загрязнения атмосферы и возникновение термина городского смога можно отнести к 50-ым годам двадцатого века. Уже в 1952 году в одной из своих пионерских работ об исследовании химии городского смога в Лос-Анджелесе [5], А.Ж. Хааген-Смит, описал возможность образования токсичного газа озона (O_3) в городской атмосфере. Согласно его работе ЛОС (летучие органические соединения) и оксиды азота (NO , NO_2), выбрасываемые в атмосферу городским автотранспортом, могут вступать в химическое взаимодействие и полученные продукты реакции окисления в присутствии солнечной радиации могут приводить к формированию O_3 . Таким образом, уже тогда стало понятно, что наиболее загрязненная область городского воздуха располагается не в непосредственной близости от источника, а на некотором расстоянии от него, в

направлении по ветру. В последствии этот факт привлек большое внимание со стороны исследователей, в частности, стала понятна необходимость использования численных моделей для совместного описания процессов переноса и химических трансформаций загрязняющих примесей атмосферы. В 70-е годы двадцатого века, Дж. Сайнфелдом была создана одна из первых моделей, описывающая формирование озона и аэрозольных частиц в городском смоге [1].

Развитие науки и техники, в том числе и возникновение суперкомпьютеров в 60-е и 70-е годы, первые модели которых были разработаны с участием С.Р. Крэя [6], открыли новые возможности в области численного моделирования. Вместе с тем рос и интерес к задачам о составе атмосферы, изменении климата и прогноза погоды, в 1980-е рядом исследователей были созданы первые глобальные трехмерные модели химии тропосферы: Х. Леви [7], М. Пратер, П. Циммерманн [1]. Дальнейшие исследования в области состава атмосферы, развитие численных методов, рост объема наблюдений за счет появления данных спутниковых наблюдений и возникновения сетей наземных наблюдательных пунктов, привели к созданию современных моделей атмосферной химии. Однако, не смотря на все достижения в данной области, перед исследователями все еще стоят не решенные проблемы о задании величины источников атмосферного загрязнения - эмиссий, параметризации процессов перемешивания и химических трансформаций ключевых загрязняющих примесей, интегрировании моделей атмосферной химии в модели земной системы (Earth System Models).

Современные химико-транспортные модели (ХТМ) способны работать, как в Эйлеровых координатах, описывающих процессы относительно заданной координатной сетки модели, так и в Лагранживых координатах, когда уравнения решаются для траекторий каждой частицы в системе координат, движущейся с потоком частиц [8]. ХТМ обычно подразделяют на два типа: онлайн и офлайн. В первом случае, ХТМ интегрированы в модели метеорологического прогноза, где

уравнения для метеорологических параметров решаются одновременно с уравнениями переноса атмосферных примесей. В случае офлайн моделей переменные метеопараметров и их потоки, которые были заранее получены на других моделях, задаются отдельно в качестве входных параметров, определяющих процессы переноса и перемешивания загрязняющих примесей [1, 10, 11, 12]. Поскольку в данной работе рассматриваются результаты расчетов только для офлайн моделей, то в дальнейшем под ХТМ будем пониматься именно этот тип моделей.

Одной из основных задач ХТМ является решение уравнения неразрывности, описывающего закон сохранения массы в единичном объеме газа, с целью получения временной зависимости полей распределения атмосферных примесей. В Эйлеровых координатах общий вид этого уравнения можно записать в форме:

$$\frac{dC_i(x, y, t)}{dt} = \left(\frac{\partial C_i(x, y, t)}{\partial t} \right)_{adv} + \left(\frac{\partial C_i(x, y, t)}{\partial t} \right)_{diff} + \left(\frac{\partial C_i(x, y, t)}{\partial t} \right)_{cloud} + \left(\frac{\partial C_i(x, y, t)}{\partial t} \right)_{dry} + \left(\frac{\partial C_i(x, y, t)}{\partial t} \right)_{aeros} + R_i + E_i \quad (1)$$

где $C_i(x, y, t)$ – это концентрация i -й компоненты атмосферы, $\left(\frac{\partial C_i(x, y, t)}{\partial t} \right)_{adv, diff, cloud, dry, aeros}$ это скорости изменения концентрации i -й компоненты атмосферы, вызванные адвективным переносом, диффузией, процессами в облаках (процессы облачного вымывания, влажного осаждения, испарения, реакции в жидкой фазе), сухим осаждением и аэрозольными процессами (переходы между фазами газ – аэрозоль, аэрозольная динамика и т.п.), R_i это разница между истоками и стоками вещества i -й компоненты атмосферы, которые определяются химическими трансформациями, и E_i это величина, описывающая распределение эмиссионных потоков i -й примеси [2].

Слагаемые, входящие в уравнение (1), описываются отдельным набором уравнений и параметризаций, позволяющих описать связанные с ними явления. Каждый из таких наборов обычно называется блоком модели (например, адвективный блок, химический блок и т.п.). Таким образом, в действительности

задача химико-транспортных моделей представляет собой одновременное решение нескольких систем связанных между собой нелинейных дифференциальных уравнений. Подробнее о численных методах решения таких систем и способах разделения операторов можно найти в работах [9, 13, 2]. Поскольку как численные алгоритмы, так и наши представления о физико-химических механизмах явлений постоянно обновляются, то блоки, входящие в разные ХТМ, могут отличаться друг от друга, однако, основополагающие принципы и поставки решаемых уравнений остаются схожими.

Адвективный блок описывает поток массы вещества, вызванный наличием ветра, т.е. в случае Эйлеровых координат, слагаемое в уравнении (1) можно представить в виде $-\nabla p_i V$, где p_i это плотность i -й атмосферной примеси, а V – вектор скорости ветра. Для описания движений, связанных с турбулентными процессами и диффузией, используется уравнение Фика, содержащие в себе коэффициент турбулентной диффузии – тензор, который может существенно меняться со временем в зависимости от погодных условий [1]. Задание тензора турбулентной диффузии представляет собой отдельную задачу, которая обычно решается с помощью набора полуэмпирических параметризаций для каждого типа высотной стратификации пограничного слоя атмосферы [14, 15, 16].

Процессы, протекающие в облаках и включающие в себя параметризации влажного осаждения, облачного вымывания и т.п., описываются с разным уровнем детализации в разных моделях. Так, например, процесс облачного вымывания может быть описан в виде простого стока атмосферных аэрозолей и растворимых в каплях воды газов, в тоже время учет зависимости количества осадков от концентрации аэрозолей, служащих ядрами конденсации дождевых капель, приведет к наличию обратных связей и усложнению описания данного механизма. В самом простом случае снижение содержания аэрозоля за счет процессов облачного вымывания может быть описано, как некоторая функция $f(fr, r_i)$, зависящая от параметра fr , описывающего долю ячейки, в которой происходит выпадение осадков, и от параметра r_i , задающего скорость

вымывания осадками данного типа аэрозоля [1, 20]. Параметризация облачных процессов на сегодняшний день является одной из наиболее активно развивающихся областей физики атмосферы и для её полного описания обычно применяются отдельные модели с высоким разрешением (порядка 1 км), результаты работы которых потом используются в метеорологических и химико-транспортных моделях [17, 22, 23].

Химический блок модели позволяет учитывать химические и фотохимические преобразования атмосферных примесей. В его основе лежат уравнения химической кинетики для мономолекулярных, бимолекулярных и тримолекулярных реакций [18, 19]. В общем виде слагаемое R_i в уравнении (1) обычно записывают, как $R_i = P_i - C_i \cdot L_i$, где P_i это скорость образования i -го вещества, а L_i скорость его разрушения [1, 2], их величины характеризуются коэффициентами скоростей химических реакций, которые зависят от температуры, соотношения между содержаниями реагирующих веществ, актинического потока фотонов. Наличие огромного числа химических элементов в атмосфере требуют существенных вычислительных мощностей. Поэтому для снижения вычислительной нагрузки общее количество моделируемых компонент в ХТМ обычно уменьшается, при этом органические вещества делятся на подгруппы – семейства, и после этого моделируется уже содержание всего семейства целиком. На Рисунке 1 представлен пример блок-схемы алгоритма, позволяющего уменьшить число органических компонентов в химическом блоке ХТМ. Согласно этой схеме в ходе нескольких этапов: 1) деление органических пероксид радикалов RO_2 на 4 группы согласно их реакционной способности и использование упрощенной счетной схемы, описанной в [30], 2а) использование «химических операторов», описанных в [24], для снижения общего числа RO_2 , 2б) замена исходных ЛОС (летучих органических соединений) на семейства, с помощью метода углеродной связи [24], 3) выделение семейств для вторичных органических примесей атмосферы. В итоге, авторам работы [25] удастся снизить исходное количество органических

примесей и связанных с ними химических реакций с $4 \cdot 10^{10}$ и $4 \cdot 10^{11}$, соответственно, до 147 примесей и 472 реакций.

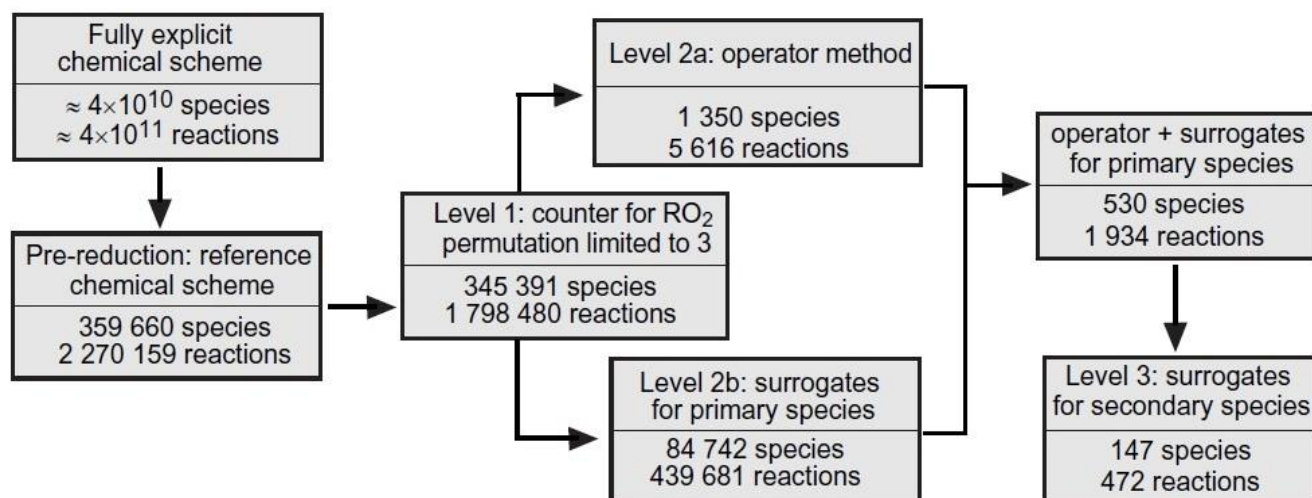


Рисунок 1. Блок-схема алгоритма по сокращению количества органических примесей и связанных с ними реакций в химическом блоке XTM [25].

Пример списка органических семейств, выделенных в зависимости от типа углеродной связи, можно найти в работе разработчика механизма Carbon Bond (CB) [21], этот механизм до сих пор активно развивается его последователями и широко используется в XTM. В случае возникновения задач, которые невозможно решить в рамках такого упрощенного рассмотрения органических веществ, специалисты в области атмосферной химии прибегают к помощи отдельных моделей органических трансформаций, которые могут включать в себя тысячи примесей и миллионы реакций [24, 25]. Процессы образования аэрозоля и его химических трансформаций обычно требуют отдельного описания, задаваемого либо с помощью некоторого аэрозольного блока, либо в усложненной версии химического блока, способного учитывать процессы коагуляции, переходы между состояниями газ-аэрозоль.

Последний блок модели обычно отвечает за учет соотношения между величиной потока выбрасываемых источниками эмиссий атмосферных примесей и величиной потока сухого осаждения. Под сухим осаждением подразумеваются процессы, в ходе которых атмосферные примеси переносятся

из атмосферы к земной поверхности. Основным параметром для описания этого процесса является скорость сухого осаждения, зависящая от величины коэффициента турбулентной диффузии K_z [1]. Задание величины эмиссий, их пространственной и временной изменчивости является одной из центральных проблем в области моделирования химии атмосферы. Обычно выделяют следующие типы эмиссий: антропогенные, биогенные, механические, вулканические, эмиссии пожаров. Если в случае механических эмиссий (минеральной пыли и морской соли) удастся достаточно точно параметризовать источники и их зависимость от скорости ветра, эмиссии вулканов задаются на основе величин индексов вулканической активности VEI (volcanic explosivity index) и проводимых измерений, то для других типов эмиссий все существенно осложняется. Присутствие большого числа, как антропогенных, так и биогенных, источников достаточно сложно параметризуются и приводят к значительным ошибкам расчетов. Неточности этих типов эмиссий вызваны использованием данных инвентаризаций, которые получены на основе статистических данных об активности автотрафика, промышленности, ТЭЦ, очистных сооружений, плотности жилой застройки. В данной работе будет уделено большое внимание рассмотрению подхода к оценке антропогенных эмиссий на основе данных измерений и использованию полученных результатов для проведения расчетов с помощью ХТМ. Именно совместное использование данных наблюдения и расчетов лежит в основе современного подхода к исследованию состава атмосферы [26, 27, 28].

В качестве входных параметров для ХТМ помимо метеопараметров, задаются начальные и граничные, необходимые для решения дифференциальных уравнений, а также параметры необходимые для учета топографии поверхности Земли. В качестве начальных и граничных условий обычно используются модельные поля концентраций, поскольку данные наблюдений расположены на нерегулярной сетке и содержат пропуски, что приводит к существенному росту ошибок при интерполяции измерений на

регулярную сетку модели. Для того, чтобы избежать проблем с заданием рельефа подстилающей поверхности, в ХТМ распространено использование сигма координат по вертикали [29], т.е. вместо высоты z , уравнения записываются для переменных зависящих от σ , которая может быть определена, как:

$$\sigma = \frac{p - p_t}{p_s - p_t} \quad (2)$$

где p – это давление, меняющиеся с высотой, p_t это давление на верхнем высотном уровне модели, а p_s это давление у поверхности. Значение такой координаты по вертикали будет варьироваться от 0 на верхнем модельном уровне, до 1 при $p = p_s$.

1.2. Валидация модельных расчетов.

На сегодняшний день для валидации расчетов ХТМ доступны данные о концентрации загрязняющих примесей атмосферы [3, 30, 31], полученные на наземных наблюдательных пунктах, атмосферных зондах и самолетах [32], а также спутниковые измерения интегрального содержания газов и аэрозолей в столбе атмосферы [33].

Большая временная и пространственная изменчивость малых газовых составляющих и аэрозолей в атмосфере требует проведения непрерывных измерений на достаточно равномерно распределенных по территории наблюдательных станциях. Поэтому наземные наблюдения обычно проводятся на сетях измерительных пунктов, их созданием и обслуживанием занимаются такие организации, как Environmental Protection Agency (EPA) (<https://www.epa.gov/>), European Union – программа The Copernicus Atmosphere Monitoring Service (CAMS) (<https://atmosphere.copernicus.eu/>), World Meteorological Organisation – программа Global Atmosphere Watch (GAW) (<https://public.wmo.int/en/programmes/global-atmosphere-watch-programme>), NASA и PHOTONS – проект AERONET (AErosol RObotic NETwork) (<https://aeronet.gsfc.nasa.gov/>), а также

государственные учреждения, на территории Российской Федерации за мониторинг состава атмосферы отвечает Гидрометцентр России. Организацией ЕРА была осуществлена попытка объединения информации о глобальном распределении качества воздуха, получаемой на станциях различных организаций. На Рисунке 2 приведено расположение 30000 наблюдательных пунктов по всему миру, ЕРА удалось организовать открытый доступ примерно к половине этих пунктов. На сегодняшний день на сайте (<https://aqicn.org/sources/>) открыт доступ к данным 15000 станций, расположенных в 2000 городах, 132 странах по всему миру.

Крупные мегаполисы мира, содержащие огромное количество источников загрязняющих примесей, представляют большой интерес для исследования состава атмосферы и оценки антропогенного влияния на качество воздуха. Поэтому в мегаполисах обычно создаются отдельные сети станций наблюдения, позволяющие проводить непрерывные измерения.



Рисунок 2. Карта расположения станций, осуществляющих мониторинг качества воздуха по всему миру (<https://aqicn.org/sources/>).

Так в Москве при поддержке правительства функционирует система мониторинга атмосферного загрязнения «Мосэкомониторинг»

(<https://mosecom.mos.ru/>). Данные этой сети являются основой полученных в настоящей работе результатов.

Различные физико-химические свойства измеряемых атмосферных примесей приводят к необходимости использования целого ряда инструментальных методов, включая гравиметрические, спектральные, хроматографические и электрохимические [34, 35, 36]. В таблице 10.1 работы [1] можно найти список ключевых малых газовых составляющих атмосферы и аэрозолей вместе с методами, с помощью которых они измеряются.

На сегодняшний день помимо наземных сетей станций наблюдения активно развиваются методы дистанционного зондирования. Большая часть данных, используемая для задач, связанных с изучением состава атмосферы и контроля качества воздуха, относится к наблюдениям «пассивного» спутникового зондирования. В «пассивных» методах измеряется электромагнитное излучение Солнца, которое поглощается и повторно излучается, отражается и рассеивается Землей и атмосферой. Поступающее излучение проходит через спектрометр, устройство, которое измеряет интенсивность энергии как функцию длины волны, чтобы создать спектр длин волн, который затем анализируется. Когда отдельные фотоны попадают на детектор прибора, энергия преобразуется в энергию электронов, тем самым удается получить информацию о количестве поступающей энергии на различных длинах волн. Инфракрасные (ИК), видимые и ультрафиолетовые (УФ) области электромагнитного спектра содержат наиболее полезные длины волн для наблюдения загрязняющих веществ, поскольку малые газовые составляющие и аэрозоли поглощают инфракрасные длины волн (например, водяной пар) или рассеивают видимые и ультрафиолетовые электромагнитные волны (например, частицы пыли, NO_2) [37, 38]. Существует достаточное большое количество спутников, ведущих регулярные наблюдения содержания малых газовых составляющих и аэрозолей в столбе атмосферы. В качестве примера можно привести - The Measurements of Pollution in the Troposphere

(MOPITT) спутниковый прибор, установленный на платформе Terra и проводящий измерения в тепловой инфракрасной и ближней инфракрасной областях. Полученные измерения позволяют определять не только общее содержание CO в столбе, но и оценивать его количество в тропосфере. Для восстановления профилей монооксида углерода, необходимо использование априорной информации о «фоновом» содержании CO, его сезонных и географических вариациях. С этой целью в версии 6 используются новые расчеты, полученные с помощью модели CAM-chem model (Community Atmosphere Model with Chemistry) и описанные в работе [39]. Еще одним примером, может служить The Ozone Monitoring Instrument (OMI) прибор, установленный на спутнике NASA EOS-Aura и проводящий измерения в ультрафиолетовой и видимой областях спектра. С помощью его наблюдений удастся восстановить содержание в вертикальном столбе атмосферы для таких малых газовых составляющих, как O₃, NO₂, SO₂, HCHO. Для восстановления NO₂, SO₂, HCHO требуются дополнительные модификации алгоритма. Например, для определения NO₂ по данным OMI используется алгоритм DOMINO, описанный в работе [40].

В целом, процесс восстановления содержания загрязняющих примесей по спутниковым наблюдениям проходит в несколько этапов. В результате каждого этапа изначально измеренный ряд данных пересчитывается с помощью определенного алгоритма для получения новой характеристики. Так, например, необработанные данные спутниковых наблюдений условно обозначаются, как данные «0» уровня. Данные «1» уровня получаются в результате перевода исходных значений в величины, характеризующие интенсивность излучения, а затем определения координат этих величин. Данные уровней «2» и «3» восстанавливаются из «1» путем пересчета их в значения искомого геофизического параметра, такого как АОТ (аэрозольная оптическая толщина) или содержание в вертикальном столбе NO₂. Для приложений, связанных с составом атмосферы, исследователи обычно пользуются данными «2» и «3»

уровня. Основное различие между «2» и «3» уровнями состоит в том, что данные уровня «2» являются исходными геолокационными наблюдениями и не имеют пространственной привязки, в то время как данные «3» уровня спроектированы на регулярную пространственную сетку (например, с шагом 0.25 широты и 0.25 долготы) и усреднены по времени, например, за день или за месяц. На Рисунке 3 показан пример изображения AOT данных спутника Terra MODIS «2» уровня. Пространственное разрешение данных «2» уровня сильно различается между приборами. Данные уровня «3» обычно имеют более низкое пространственное и временное разрешение, чем данные «2»-го, но они обладают преимуществом, в том смысле что их легче читать, визуализировать и анализировать [38].

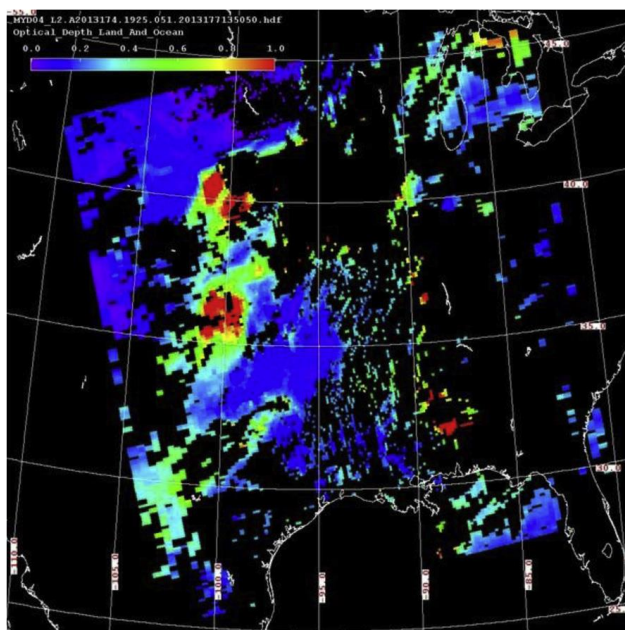


Рисунок 3. Изображение данных AOT уровня «2» MODIS, полученных на основе архива LAADS, показывающее повышенные уровни AOT из-за пожарной активности в центральной части США [38].

Для осуществления процедуры перевода данных из «1» во «2» уровень, большие погрешности могут возникать при переводе содержания примеси в наклонном столбе в содержание в вертикальном [37]. Причины этого могут быть разными, например, при проведении спутниковых измерений содержания газов

(например, CO или NO₂) выделяемых при лесных пожарах требуются специальные алгоритмы обработки данных «1» уровня для правильной оценки содержания в вертикальном столбе атмосферы. При этом необходимо: 1) учитывать наличие аэрозолей, которые поглощают и рассеивают свет и могут мешать обнаружению газовой примеси, и 2) предположить в качестве первого приближения некоторый вероятный для этих условий вертикальный профиль концентрации газовой примеси. В таких случаях зачастую используются модельные оценки. Однако, пожар может привести к тому, что содержание аэрозоля и вертикальный профиль газа будут резко отличаться от типичных профилей при нормальных условиях. В настоящее время это является предметом отдельных исследований. И в случае, если нет никаких оснований, подтверждающих верность первого приближения для вертикального профиля примеси, результаты таких спутниковых восстановлений в лучшем случае могут рассматриваться лишь как качественные оценки.

Спутниковые и наземные наблюдения состава приземного слоя атмосферы вместе представляют достаточно большой массив данных. Поскольку измерения осуществляются разными группами исследователей с помощью разных методов, то каждый набор данных перед тем как быть использованным для валидации данных моделирования должен быть систематизирован и проанализирован. После этого в ходе сопоставления временных рядов расчетов и наблюдений обычно используется критерий Стьюдента [41] и стандартный набор статистических параметров, включающий: среднее системное отклонение – MB (mean bias), среднеквадратическую ошибку – ME (mean error), их значения, нормированные на среднее значение измерений – NMB (normalized mean bias) и NME (normalized absolute error), а также коэффициент корреляции – Correlation (см. формулы (2-6):

$$MB = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (M - O) \quad (2)$$

$$ME = \frac{1}{n} \sum_1^n |M - O| \quad (3)$$

$$NMB = \frac{\sum_1^n (M - O)}{\sum_1^n (O)} \quad (4)$$

$$NME = \frac{\sum_1^n |M - O|}{\sum_1^n (O)} \quad (5)$$

$$\text{Correlation} = \frac{1}{(n-1)} \sum_1^n \left(\left(\frac{O - \bar{O}}{\sigma_o} \right) * \left(\frac{M - \bar{M}}{\sigma_m} \right) \right) \quad (6)$$

где M – данные модельных расчетов, O – данные наблюдений, σ – стандартное отклонение. Отдельную проблему представляет собой тот факт, что измеренные концентрации малых газовых составляющих и аэрозолей не являются реальными величинами, а представляют собой композиционные ряды данных, выраженные в долях ppm, ppb и т.п. Это приводит к необходимости совместного рассмотрения большей части примесей, а также к возникновению пиков и большой вариативности данных. Для того, чтобы это учесть рядом исследователей были предложены различные подходы, так, например, в ходе подсчета статистических параметров расхождения модели и наблюдений вместо арифметического среднего можно использовать геометрическое среднее, или вместо исходных рядов концентраций перейти к логарифмам концентраций. В работе [42] предлагается совместное рассмотрение концентрации примеси x , выраженное в долях, и соответствующего ей остатка $1-x$. Вместо использования стандартной метрики с арифметическим средним, авторы предлагают использовать метрику Эйтчинсона [43], ими демонстрируются преимущества такого подхода, на основании построения функций распределения, которые в случае предложенного ими подхода, оказываются симметричными и лучше аппроксимируются с помощью функции нормального распределения. Однако, в целом, использование таких нестандартных подходов всегда требует отдельного

обоснования, в следствии чего большинство результатов проводится авторами в рамках гипотезы нормальности распределений величин отклонений модельных расчетов от измерений и подсчёта стандартных статистических параметров.

Информация об ошибках расчетов, полученная в ходе сопоставлений с наблюдениями далее может быть использована для коррекции входных параметров с помощью процедур ассимиляции данных [44], либо для коррекции расчетов в ходе постобработки [45]. В данной работе будет отдельно разобран подход построения динамико-статистической модели ошибок расчетов, позволяющей учитывать временную изменчивость величины отношения расчетов к наблюдениям [46].

1.3. Решение обратных задач с помощью химико-транспортных моделей.

Данные измерений состава атмосферы, полученные на сетях наземных пунктов наблюдения, так и восстановленные по спутниковым измерениям, вместе с расчетами химико-транспортных моделей в совокупности представляют собой единую систему наблюдений за составом и качеством приземного слоя атмосферы. Химико-транспортные модели, активно развивающиеся в последние десятилетия, зарекомендовали себя, как эффективный диагностический инструмент для изучения ключевых процессов, описывающих атмосферное загрязнение атмосферы на региональных и трансконтинентальных масштабах, а также позволяющих выявлять величину и роль антропогенных факторов. Важность их использования была явно отмечена в директиве Европейского союза еще 2008 году (Directive 2008/50/EC - <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/HTML/?uri=CELEX:32008L0050#d1e89-30-1>). Одним из главных преимуществ использования моделей является тот факт, что они могут быть использованы не только для получения прогноза, но и для решения обратных задач по восстановлению входных параметров, таких как начальное

распределение полей концентрации загрязняющих примесей, их эмиссий, метеорологических параметров и т.п.

Ассимиляционные методы оказываются необходимы для решения обратных задачи с помощью численных моделей [1, 47]. Поскольку данные наблюдений содержат в себе ошибки и не являются непрерывными в пространстве и времени, то они не могут рассматриваться, как полная и достоверная информация об исследуемой системе. В тоже время модельные расчеты также содержат ошибки, связанные с неточностью параметризаций атмосферных процессов и использованием входных данных, полученных на основании измерений. Ассимиляционные методы позволяют объединить информацию, полученную на основании расчетов и наблюдений с целью получения некоторого оптимального состояния системы. Первые работы в данном направлении были написаны в 60-е годы двадцатого века. Изначально в их основе лежали алгоритмы, минимизирующие расхождения расчетов и наблюдений с целью получения наиболее вероятного состояния моделируемой системы. При этом для всех параметров модели рассчитывались априорные статистические параметры функций распределения $P(M)$, а потом на основе теоремы Байеса формулировалась задача о поиске апостериорных параметров условной функции распределения $P(M|O)$, где M это вектор модельных расчетов, а O это соответствующий ему вектор наблюдений. При этом наиболее оптимальным состоянием системы считается такой апостериорный вектор M , для которого градиент $\nabla_M(P(M|O))$ равен нулю [1, 48]. Такой подход является одним из методов регуляризации, когда оптимальное решение, непосредственно связывается с $P(M)$ на основе теоремы Байса, однако, существуют и другие методы, например, регуляризация Тихонова [49].

Современные методы ассимиляции включают в себя целый ряд подходов, таких как Оптимальная интерполяция, Вариационные методы (трехмерные и четырехмерные) и Калмановская фильтрация [1, 50]. Каждый подход обладает рядом преимуществ и недостатков, поэтому выбор одного из них требует

отдельного объяснения либо сравнения с результатами других. Так, например, в случае использования Калмановской фильтрации перед исследователем ставится задача о нахождении истинного значения некоторой физической величины (например, концентрации) x^n , при этом в самом простом случае можно считать, что она отличается от модельных оценок x^m на некоторую случайную величину β , при этом:

$$x^n(t_{i+1}) = M [x^n(t_i)] + \beta(t_i) \quad (7)$$

где величина β имеет среднее значение равное 0, и ковариационную матрицу C , а M это динамический оператор модели. Случайные отклонения модельных оценок от истинного значения можно объяснить присутствием подсеточных процессов, не описываемых используемыми в модели параметризациями физико-химических процессов. Процедура фильтрации Калмана осуществляется в два этапа, первый называется этап экстраполяции, позволяющий получить прогноз рассматриваемой переменной – x^n для момента времени t_i :

$$x^n(t_{i+1}) = M_i [x^n(t_i)] \quad (8)$$

$$P^n(t_{i+1}) = M_i P^n(t_i) M_{i+1}^T + C(t_i) \quad (9)$$

где P это матрица ковариации ошибок модельных расчетов по отношению к истинным значениям, которые мы хотим оценить. Второй этап — это коррекции, на котором вводится понятие матрицы коэффициентов усиления K (Kalman gain):

$$x^n(t_{i+1}) = x^n(t_{i+1}) + K_{i+1}d_{i+1} \quad (10)$$

$$P^n(t_{i+1}) = (I - K_{i+1}H_{i+1})P^n(t_{i+1}) \quad (11)$$

$$K_{i+1} = P^n(t_{i+1}) H_{i+1}^T [H_{i+1} P^n(t_{i+1}) H_{i+1}^T + R_i]^{-1} \quad (12)$$

где с помощью d_{i+1} обозначена величина вектора инновации, определяемая как разница между вектором наблюдений и величиной $H[x^n]$. Оператор H это оператор наблюдений, позволяющий связать истинные значения и наблюдаемые. Матрица R – это ковариационная матрица ошибок наблюдений,

связанных с приборными неисправностями и ошибками репрезентативности. Одной из главных проблем метода Калмана, как и других современных методов ассимиляции является определение матрицы ошибок P . Наиболее распространенным приближением, используемым в независимости от выбора метода ассимиляции, является приближение BLUE (Best Linear Unbiased Estimator). При этом предполагается, что оператор наблюдений H является линейным, ошибки модельных оценок и наблюдений не коррелируют, коррекция модельных оценок линейно пропорциональна разнице между наблюдениями и расчетами. В работе [51] авторами было проведено сравнение эффективности использования нескольких ассимиляционных методов: ансамблевый фильтр Калмана и оптимальная интерполяция, для данных наблюдений о содержании PM_{10} для северной части Италии. Для упрощения постановки задачи ими было применено приближение BLUE. При этом для ансамблевого фильтра Калмана в ходе 40 запусков входные параметры модели, включая эмиссии загрязняющей примеси, варьировались в пределах масштабов неопределённости их задания. В результате оценивались стандартные статистические параметры ошибок расчетов (MB, ME, NME, NMB, Correlation – см. формулы 2-6). Авторы отмечают, что ансамблевый фильтр Калмана дает лучшие результаты, несмотря на большее время счета (из-за проведения дополнительных запусков). Более того, в случае ансамблевого фильтра Калмана удастся продемонстрировать важную роль величины неопределенности выбросов для величины неопределенности результатов модели, как для первичных, так и вторичных загрязняющих примесей.

В заключение, следует отметить, что с ростом количества химико-транспортных моделей в последнее время, все большую популярность набирает ансамблевое моделирование. В этом случае специалисты используют данные расчетов многих моделей с целью получения ансамблевой выборки расчетов вместо проведения большого числа запусков одной модели. Одним из примеров проектов в данном направлении исследования является MarcoPolo and Panda

(<http://www.marcopolo-panda.eu/>), осуществляемых в рамках программы EU FP7 с целью контроля качества воздуха и оценки эмиссий в Китае. В проекте задействованы расчеты 7 химико-транспортных моделей. Авторы работ [52, 53] отмечают, что использование такого подхода позволяет улучшить прогнозы качества воздуха и уменьшить величину ошибки модельных расчетов. Однако, число моделей все еще остается сравнительно небольшим и в дальнейшем с появлением новых моделей и ростом ансамблевой выборки результаты такого подхода будут заметно точнее.

2. Анализ данных наблюдений о содержании загрязняющих примесей в приземном слое атмосферы Москвы.

2.1. Описание массива данных наблюдений.

Для описания пространственной и временной изменчивости содержания загрязняющих примесей в приземном слое Московского мегаполиса были использованы данные наблюдений сети станций ГПБУ (Государственное Природоохранное Бюджетное Учреждение) «Мосэкомониторинг» с 1 января 2005 по 31 декабря 2017 гг. Данная сеть была создана в начале 2000-ых годов и к 2005 году включала в себя более двух десятков станций, проводящих регулярные измерения с шагом 20 минут, как на территории города, так и в прилегающих к нему территориях и городах спутниках. Количество станций постепенно увеличивалось до 2010 года, а после этого, превысив отметку 35 станций, оставалось практически неизменным. Наблюдательные пункты были оборудованы современными приборами: «Thermo Environmental Instrument» для измерения O_3 , CO, SO_2 , NO_x ($NO+NO_2$), CH_4 , «Horiba» - NO_x , CH_4 , «Dasibi» - O_3 , «TSI» - аэрозольные частицы, и др.

Все средства измерений, используемые в работе сети станций, проходили регулярную калибровку в лаборатории «Мосэкомониторинг» в соответствии со

стандартизированными методиками, согласующимися с требованиями, как Российского научно-исследовательского института метрологии имени Д. И. Менделеева, так и зарубежных институтов, например, Институт Химии Макса Планка в Германии, Исследовательской Лабораторией Систем Земли в США. А также удовлетворяют всем установленным законодательствами Российской Федерации и Европейского союза требованиям и стандартам к системам мониторинга качества воздуха [3].



Рисунок 4. Расположение измерительных станций ГПГУ «Мосэкомониторинг».

На Рисунке 4 приведена карта расположения наблюдательных пунктов «Мосэкомониторинг». Наличие загородных станций позволяет оценивать влияние Московского мегаполиса на состояние региональной атмосферы и

проводить оценки выбросов от загрязняющих источников – эмиссии. Станция, расположенная в Звенигороде с западной наветренной стороны, позволяет оценить количество загрязняющих веществ в натекающем потоке воздуха, а станция, расположенная в Павловском Посаде на востоке, позволяет выявить долю загрязнения, вносимого Московскими источниками. Общее количество станций варьировалось от 25 до более чем 40 за рассматриваемый в данной работе период (2005-2020 год). Поэтому часть оценок для последних лет более точно описывает средние по городу характеристики содержания загрязняющих примесей. В дополнение сеть станций включала в себя многоуровневый наблюдательный пункт, расположенный на ТБ (телебашне) «Останкино». В данной работе были использованы данные для 4 высотных уровней: 10, 130, 248, 348 м за период 1 января 2007 года – 31 декабря 2014 года, так как данные за другие годы для высотных уровней 130, 248, 348 м были недоступны.

В целом станции достаточно плотно покрывают территорию Московского мегаполиса и позволяют охарактеризовать состав атмосферы для различных типов территорий: жилые территории, природные территории, автомагистрали и территории, где расположены смешанные типы источников. При этом следует отметить, что для некоторых примесей число регулярно работающих станций было несколько меньше: 16, 17, 20, 24 для O_3 , PM_{10} , SO_2 и CH_4 , соответственно. Для CO , NO , NO_2 количество станций, данные которых были использованы для расчетов средних характеристик составило: 42, 39, 38, соответственно.

Поскольку основной целью приведенных в данной работе оценок является определение некоторых средних, характерных величин, то большие значения концентраций, соответствующие экстремальным условиям, были исключены из усреднения. Порог таких аномально высоких величин измерений определялся на основании расчета трех сигма, т.е. все данные отклоняющиеся на более чем три сигма от среднего значения, определяющегося для каждой станции отдельно, исключались (в приближении нормальности функции распределения наблюдений это составило порядка 3% от полного количества данных). В

качестве критерия выбора нижнего порога данных для городских станций был использован тот факт, что измерения концентраций антропогенных примесей атмосферы в городе не могут быть меньше регионального фона. Также при расчете амплитуды гармоник недельного цикла не были учтены значения концентраций в праздничные дни. В ходе работы с данными главной целью было внесение минимального количества искажений и сохранение всей информации, содержащейся в исходных рядах концентраций.

2.2. Анализ пространственной изменчивости загрязнения приземного слоя атмосферы Москвы.

Полученный систематизированный массив данных наблюдений был использован для изучения пространственного распределения загрязняющих примесей на территории Московского мегаполиса. В качестве первого шага было предложено разделить город на 5 секторов: Центр (в пределах Садового кольца с диаметром 5 км), СВ, ЮВ, СЗ, ЮЗ. В таблице 1 представлены концентрации, усредненные по станциям, находящимся в соответственных секторах, а затем усредненные за рассматриваемый в данной работе период 1 января 2005 – 31 декабря 2017 года. Характерной особенностью для Москвы является высокий уровень загрязнения воздуха в северо-восточном и северо-западном секторах, поскольку здесь сосредоточены основные промышленные и транспортные источники CO, NO_x и PM₁₀. Как было отмечено ранее станций, измеряющих SO₂ и PM₁₀ несколько меньше, однако, полученные для них средние характеристики согласуются с расположением городских источников и данными других антропогенных примесей.

Воздух в центре Москвы чище, несмотря на интенсивное движение, потому что на этой территории запрещены автомобильные грузовые перевозки и нет промышленных предприятий. Максимум SO₂ находится в ЮВ секторе, где располагается Московский нефтеперерабатывающий завод. Минимум приземной концентрации для примесей CO, NO_x, PM₁₀ и SO₂ наблюдаются в юго-

западном секторе Москвы, где количество промышленных предприятий невелико.

СО			PM ₁₀		
Сектор (количество станций)	Все станции	Фоновые станции	Сектор (количество станций)	Все станции	Фоновые станции
СВ (4)	0.47±0.08	0.47±0.08	СВ (0)	-	-
ЮВ (14)	0.56±0.04	0.55±0.04	ЮВ (6)	0.028±0.06	0.028±0.06
ЮЗ (7)	0.45±0.03	0.45±0.04	ЮЗ (5)	0.023±0.04	0.023±0.04
СЗ (9)	0.67±0.10	0.52±0.04	СЗ (3)	0.028±0.04	0.028±0.04
Центр (8)	0.53±0.06	0.48±0.06	Центр (4)	0.026±0.05	0.025±0.04
SO ₂			NO _x		
Сектор (количество станций)	Все станции	Фоновые станции	Сектор (количество станций)	Все станции	Фоновые станции
СВ (2)	0.050±0.012	0.051±0.012	СВ (4)	0.079±0.09	0.079±0.09
ЮВ (13)	0.062±0.024	0.062±0.024	ЮВ (13)	0.072±0.06	0.071±0.05
ЮЗ (3)	0.038±0.006	0.038±0.006	ЮЗ (7)	0.060±0.02	0.058±0.03
СЗ (4)	0.043±0.007	0.035±0.01	СЗ (7)	0.078±0.08	0.068±0.05
Центр (4)	0.048±0.004	0.046±0.01	Центр (7)	0.064±0.05	0.061±0.05

Таблица 1. Средние приземные концентрации для примесей СО, NO_x, SO₂ и PM₁₀ в мг м⁻³ для четырех секторов и центра Москвы в период 2005-2017 гг., с указанием 95 % доверительного интервала погрешности.

Полученный результат, таким образом результат будет использован далее, как для оценки величин среднегодовых эмиссий на основании измерений концентраций загрязняющих примесей, так и при их задании и коррекции в ходе численных экспериментов с помощью химико-транспортной модели SILAM. Для того, чтобы продемонстрировать до какой высоты в среднем распространяется влияние антропогенных источников атмосферного загрязнения, были использованы данные многоуровневого наблюдательного пункта на ТБ «Останкино» за период 1 января 2007 года – 31 декабря 2014 года. На рисунке 5 представлены результаты средних за рассматриваемый период концентраций для четырех высотных уровней башни, на которых производились измерения, в виде ошибок изображен 95% доверительный интервал. Примеси NO и NO₂ участвуют в фотохимических преобразованиях, определяющих содержание озона. Таким образом их вертикальные профили явным образом связаны с вертикальным распределением озона.

В приземном слое атмосферы Московского мегаполиса концентрация озона в среднем ниже, чем в сельской местности [54], поскольку уменьшение концентрации озона за счет химических преобразований преобладает над его фотохимическим образованием. Поэтому быстрое увеличение концентрации озона с высотой характерно для городской атмосферы. Активно взаимодействующий с озоном NO быстро уменьшается с высотой, образуя при этом NO₂ и достигая своей средней фоновой концентрации на высотах около 150 метров. Концентрация NO₂ в слое до 150 метров почти не изменяется с высотой, при этом её среднее значение варьирует в достаточно широком диапазоне. Однако, начиная с высот выше 150 метров начинает стремительно убывать, как среднее значение содержания NO₂, так и его вариации, достигая своего фонового значения на высоте около 300 метров.

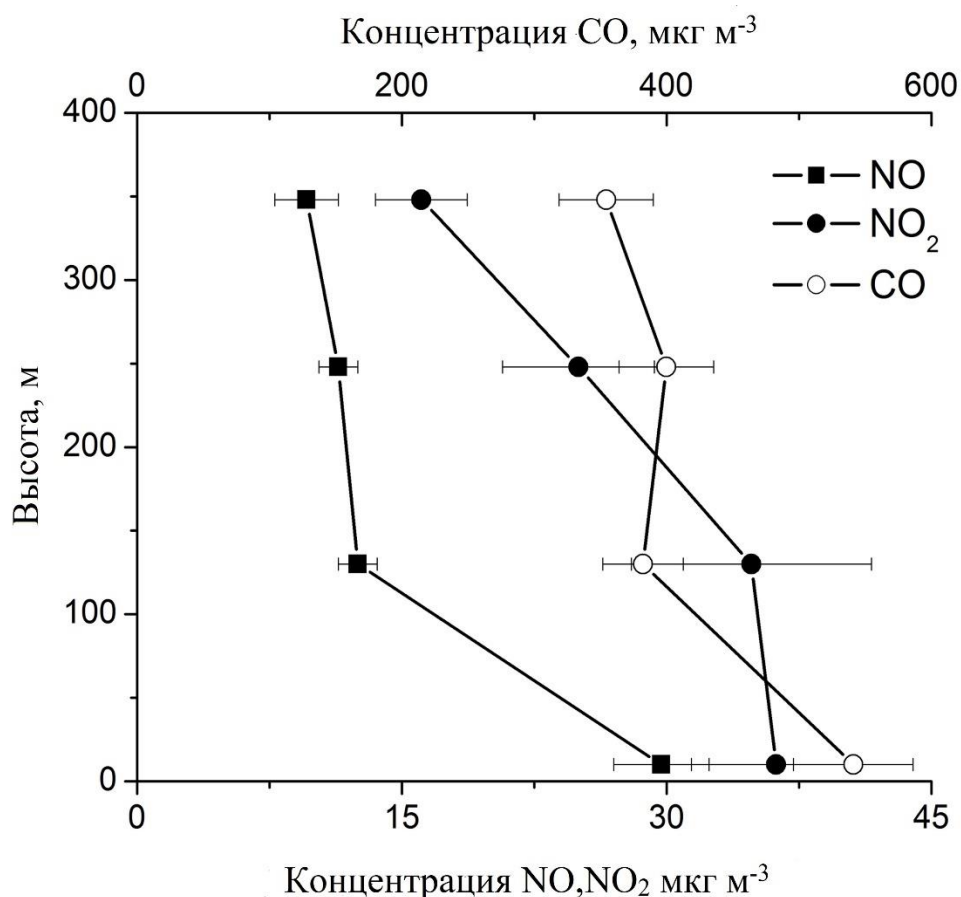


Рисунок 5. Средние вертикальные профили концентраций NO, NO₂ и CO на Останкинской башне измеренные на уровнях: 10, 130, 248, 348 метров в период 2007-2014 гг.

Как известно монооксид углерода имеет более продолжительное время жизни в сравнении с оксидами азота, поэтому его концентрация CO уменьшается до высоты 130 метров, поскольку его основной источник – автотранспорт расположен на поверхности. Однако, в пределах 130-248 метров, его содержание возрастает и достигает своего минимального уровня только на высоте 300-350 метров. Это явление было объяснено в работе [41], рост концентрации NO_x и CO на высотах 130-250 метров вызван выбросами из труб от крупных тепловых и электростанций, работающих на природном газе. Как было отмечено в работе [3], в сезонном цикле концентраций примесей NO_x и CO на высотах 130 и 248 м наблюдаются максимальные значения в январе и феврале, то есть в течение

наиболее интенсивного периода сжигания топлива. Также небольшое увеличение их концентраций наблюдается и в начале отопительного сезона в октябре с последующим снижением в конце апреля. Таким образом, можно предположить, что выбросы примесей NO_x , CO , SO_2 , CH_4 городскими источниками в основном оказывают влияние до высот 230-260 метров, что является необходимой информацией для оценки эмиссий.

2.3. Анализ временной изменчивости загрязнения приземного слоя атмосферы Москвы.

Данные концентрационных наблюдений содержат в себе целый набор временных гармоник. Источники этих вариаций представлены, как естественными, так и антропогенными процессами. К естественным обычно относят процессы, связанные с изменениями погоды, они включают в себя целый набор частот - от быстрых гармоник микромасштабной локальной турбулентности до медленных, связанных с погодными системами планетарного масштаба [42, 43]. Антропогенные в свою очередь могут быть связаны с изменением инфраструктуры городов, количества и типа автомобилей, недельного ритма жизни горожан. В самом простом виде временную изменчивость концентрации загрязняющих примесей атмосферы можно представить, как:

$$T(t)=L(t)+S(t)+w(t) \quad (13),$$

где, $T(t)$ – временной ряд наблюдений, $L(t)$ – компонента долговременной изменчивости или тренд, $S(t)$ – это компонента сезонных вариаций, $w(t)$ – краткосрочная компонента ряда [44].

Год	CO	NO	NO ₂	O ₃	PM ₁₀	NMHC	SO ₂
2005	0.74±0.06	0.049±0.004	0.041±0.004	0.018±0.003	0.029±0.005	0.33±0.04	0.007±0.001
2006	0.70±0.09	0.042±0.006	0.041±0.006	0.025±0.002	0.033±0.005	0.32±0.04	0.005±0.001
2007	0.61±0.08	0.044±0.005	0.039±0.005	0.031±0.004	0.037±0.005	0.28±0.03	0.005±0.001
2008	0.56±0.03	0.038±0.003	0.037±0.003	0.033±0.003	0.032±0.004	0.25±0.02	0.002±0.001
2009	0.56±0.03	0.036±0.003	0.038±0.004	0.030±0.003	0.032±0.004	0.23±0.02	0.004±0.001
2010	0.65±0.06	0.038±0.004	0.041±0.005	0.035±0.004	0.035±0.003	0.29±0.03	0.005±0.002
2011	0.53±0.04	0.028±0.002	0.039±0.003	0.039±0.003	0.023±0.004	0.21±0.02	0.006±0.001
2012	0.50±0.03	0.029±0.002	0.042±0.004	0.030±0.002	0.022±0.002	0.23±0.02	0.006±0.001
2013	0.48±0.03	0.029±0.002	0.043±0.003	0.032±0.002	0.023±0.003	0.25±0.02	0.007±0.001
2014	0.48±0.03	0.026±0.002	0.039±0.005	0.030±0.003	0.028±0.004	0.24±0.03	0.006±0.001
2015	0.42±0.04	0.022±0.003	0.035±0.006	0.033±0.003	0.021±0.006	0.21±0.03	0.004±0.002
2016	0.40±0.04	0.019±0.003	0.033±0.004	0.030±0.003	0.017±0.004	0.19±0.04	0.003±0.001
2017	0.36±0.03	0.018±0.003	0.034±0.005	0.027±0.002	0.020±0.004	0.16±0.04	0.003±0.001
Тренд, % год⁻¹	-5.2±0.5	-7.6±0.5	-1.2±0.6	1.4±1.2	-4.7±2,1	-4.5±1,8	-2.1±2.4

Таблица 2. Среднегодовые концентрации и линейные тренды загрязняющих примесей в приземном слое атмосферы Москвы в период 1 января 2005 - 31 декабря 2017 гг., с указанием 95 % доверительного интервала погрешности.

Для изучения медленных межгодовых вариаций содержания загрязняющих примесей атмосферы были рассчитаны среднегодовые тренды концентраций, представленные в таблице 2. Они были получены сначала усреднением концентраций по всем наблюдательным пунктам, на которых проводились регулярные измерения, и затем последующим усреднением среднегородских концентрации за период равный одному году. Для определения величины тренда межгодовой изменчивости примесей, данные о среднегодовых концентрациях аппроксимировались линейно. В целом продемонстрированные результаты говорят о том, что в Москве за период 1 января 2005 – 31 декабря

2017 года, наблюдается снижение содержания примесей CO, NO, NO₂, PM₁₀, NMHC (nonmethane hydrocarbons) их тренды межгодовой изменчивости оказались отрицательными и составили, соответственно: -5.2 ± 0.5 , -7.6 ± 0.5 , -1.2 ± 0.6 , -4.7 ± 2.1 , -4.5 ± 1.8 [% год⁻¹]. Изменения среднегодового содержания атмосферных загрязняющих примесей в основном определяются погодными условиями и активностью их антропогенных источников. Почти все московские ТЭЦ работают на природном газе. Однако, зимой при очень низких температурах воздуха может быть дополнительно использовано жидкое топливо, сжигание которого приводит к увеличению выбросов CO, NO_x и SO₂. Такие ситуации, когда температура снижалась до минус 30-35 °С, наблюдались в течение зимы 2005, 2006 и 2013 годов. Увеличение выбросов CO, NO_x и SO₂ в течение этих зимних периодов частично повлияло на их среднегодовые концентрации. Межгодовая изменчивость примесей O₃ и SO₂ получилась статистически не значимой. Теплые зимы 2007 и 2008 года, а также снижение активности экономики и транспорта в Москве, в связи с экономическим кризисом 2008-2009 гг., отразились на уменьшении концентрации антропогенных примесей CO, SO₂, NO, NO₂. Отдельно, следует отметить 2010 год, когда среднегодовое содержание примесей с отрицательным трендом CO, NO, NO₂, PM₁₀, NMHC, резко возросло, что можно связать с проявлением последствий влияния лесных и торфяных пожаров на Европейской части территории России, детальное описание и анализ этого аномального эпизода, можно найти, например, в работе [45]. После 2011 года концентрации загрязняющих примесей в атмосфере над Москвой начали в значительной степени уменьшаться, в связи с рядом мер, принятых для того, чтобы ограничить въезд грузовиков и транзитных перевозок в город, введением платных парковок, модернизацией сети автомагистралей и промышленных предприятий, а также из-за теплых зим 2013, 2014, 2015, 2019 гг. отразившихся на меньшей активности ТЭЦ.

Сезонная изменчивость концентрации загрязняющих примесей, была получена для среднегородских концентраций, усредненных для каждого месяца

года (см. Рисунок 6). Для CO, основным источником которого является автотранспорт, наблюдается понижение содержания в июне и июле, сменяющееся резким повышением в конце августа, начале сентября. Для примесей SO₂, NO, NO₂, CO выделяемых ТЭЦ, можно выделить возрастание средней концентрации в самые холодные месяцы года – январе и феврале. Химическое взаимодействие примесей NO, NO₂, O₃ проявляется и на их сезонных вариациях. Весенний максимум концентрации NO₂, образывающегося в ходе реакции NO и O₃, совпадает с весенним максимумом озона также, как и рост содержания NO₂ в августе и начале осени совпадает с минимальным содержанием озона.

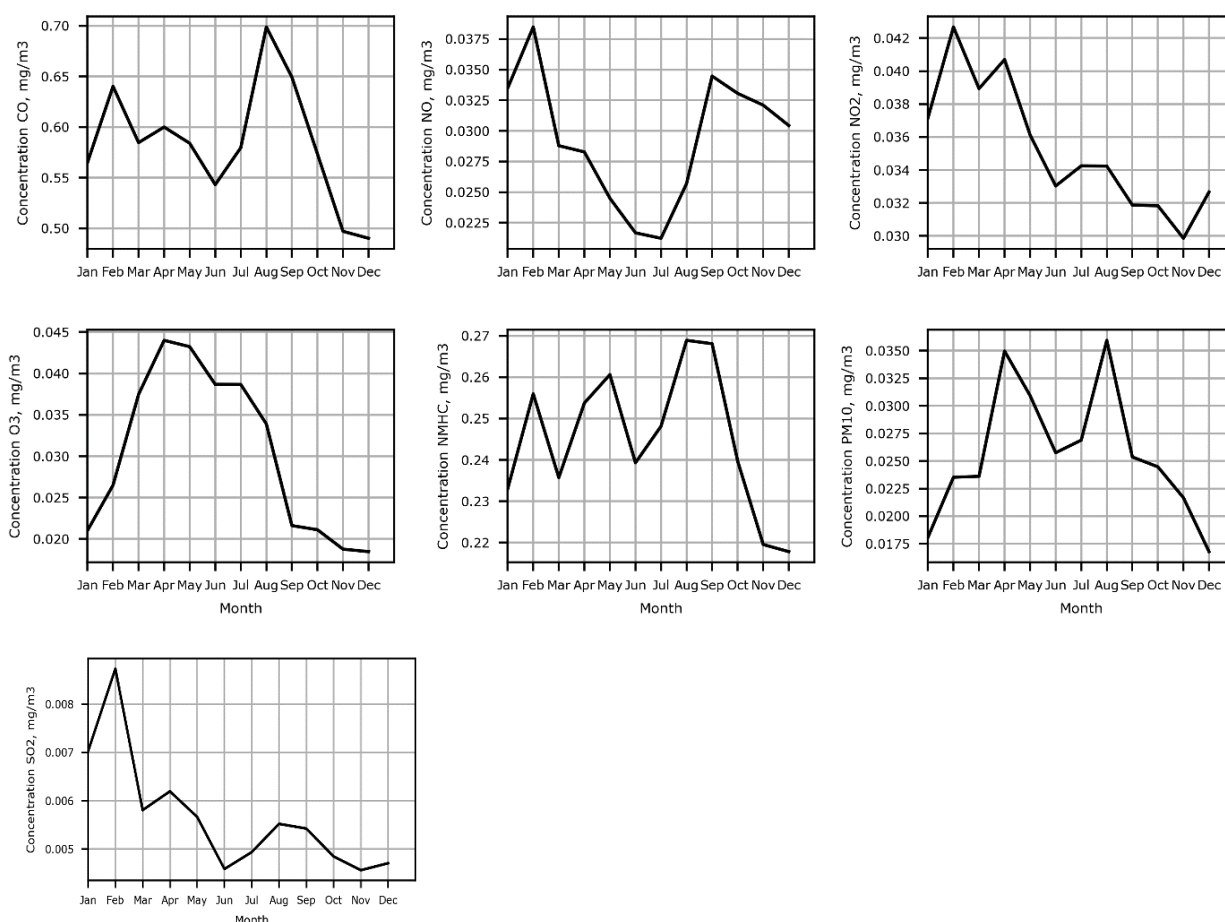


Рисунок 6. Сезонный ход загрязняющих примесей в приземном слое атмосферы Москвы, средний за период 1 января 2005 – 31 декабря 2017 гг.

При достаточно низком общем уровне содержания CO, наиболее отчетливо заметно влияние выбросов транспорта и адвективный перенос воздушных масс

от отдаленных источников. Сезонный ход СО наблюдается с минимумами в ноябре-декабре и значительными вариациями в другие месяцы, что характерно для Москвы [13]. Внутригодовые изменения PM_{10} характеризуется его существенным увеличением в апреле, что может быть связано с таянием снега и поднятием мелких частиц пыли и противогололедных реагентов в воздух [3]. В то время как сезонные вариации NMHC носят достаточно сложный характер, что скорее всего объясняется тем, что источники этой примеси могут быть как биогенного, так и антропогенного происхождения. Наличие пика в мае, может быть связано с вегетативным периодом, а пик в конце августа, начале сентября с ростом активности автотранспорта, когда люди возвращаются из летних отпусков и начинается новый учебный год.

3. Оценка эмиссий загрязняющих примесей атмосферы от городских источников.

3.1. Определение среднегодовых Московских эмиссий загрязняющих примесей атмосферы по концентрационным наблюдениям.

Одним из ключевых параметров, определяющих состав и качество воздуха в мегаполисе, является величина эмиссий. Данные, полученные при измерениях на станциях «Мосэкомониторинг» позволили определить среднегодовые значения антропогенных эмиссий для загрязняющих примесей CO, NO_x, SO₂, CH₄. Эмиссии CH₄ и NMHC не были рассчитаны из-за отсутствия измерений вертикального распределения аэрозоля и неметановых углеводородов.

Москва — это достаточно компактный и изолированный мегаполис, крупные промышленные предприятия населенных пунктов, окружающих её, не оказывают большого на состояние воздуха в городе, это обусловлено тем, что они находятся на достаточно удаленном расстоянии, в основном на юге и востоке от города, а по данным измерения ветрового профилемера описанным в статье [47] частота появления ветров с западной компонентой в слое от 40 до 500 метров в период с 2002 по 2009 год составила 74.4 процента.

Для оценки антропогенных эмиссий был использован метод, впервые предложенный и описанный в работе [3]. В его основе лежит простая бокс модель, обычно используемая для решения обратных задач [48]. Учитывая тот факт, что время жизни CO, SO₂, CH₄ (несколько дней для сернистого газа, несколько дней для угарного газа и около 9 лет для метана) превосходит время, в течение которого воздушная масса проходит через город, стоками на химические преобразование и осаждение можно пренебречь. Время жизни NO_x может варьироваться от 10 до 20 часов, в зависимости от сезона и погодных условий, предположение о консервативности этой примеси по результатам [49] приводит к занижению значений антропогенных эмиссий, примерно на 5 процентов за год. Этот эффект, а также эффект адвективного переноса загрязняющей примеси в мегаполис были учтены в расчетах. При этом для оценки среднегодовых эмиссий были использованы следующие выражения:

$$Q = F \cdot S \quad (14)$$

$$F = \Delta C_i \cdot H / \tau \quad (15)$$

где Q – это общее количество примеси, которое было выброшено со всей поверхности мегаполиса в течение времени τ , S – это площадь города, F – это поток загрязняющей примеси через поверхность единичной площади, в единицу времени, а ΔC_i это разница между концентрацией, измеренной в городе и на региональной, фоновой станции за городом.

В главе 2 при анализе пространственной изменчивости было показано, что концентрации загрязняющих примесей достаточно равномерно распределены по городу. Для того, чтобы это еще раз продемонстрировать также были рассчитаны зависимости среднегородской концентрации от расстояния до центра Москвы. В качестве центра города при этом были приняты координаты Московского Кремля. Согласно результатам, представленным на рисунке 7, концентрации NO_x и SO₂, усредненные за весь период 1 января 2005 года – 31 декабря 2014 год, достаточно равномерно распределены от центра Москвы до окраин. При

удалении от центра концентрация CO незначительно уменьшается вместе с плотностью дорожной сети. В свою очередь, содержание CH₄ наоборот немного увеличивается при удалении от центра, вместе с увеличением количества жилых зданий и плотности жилой застройки.

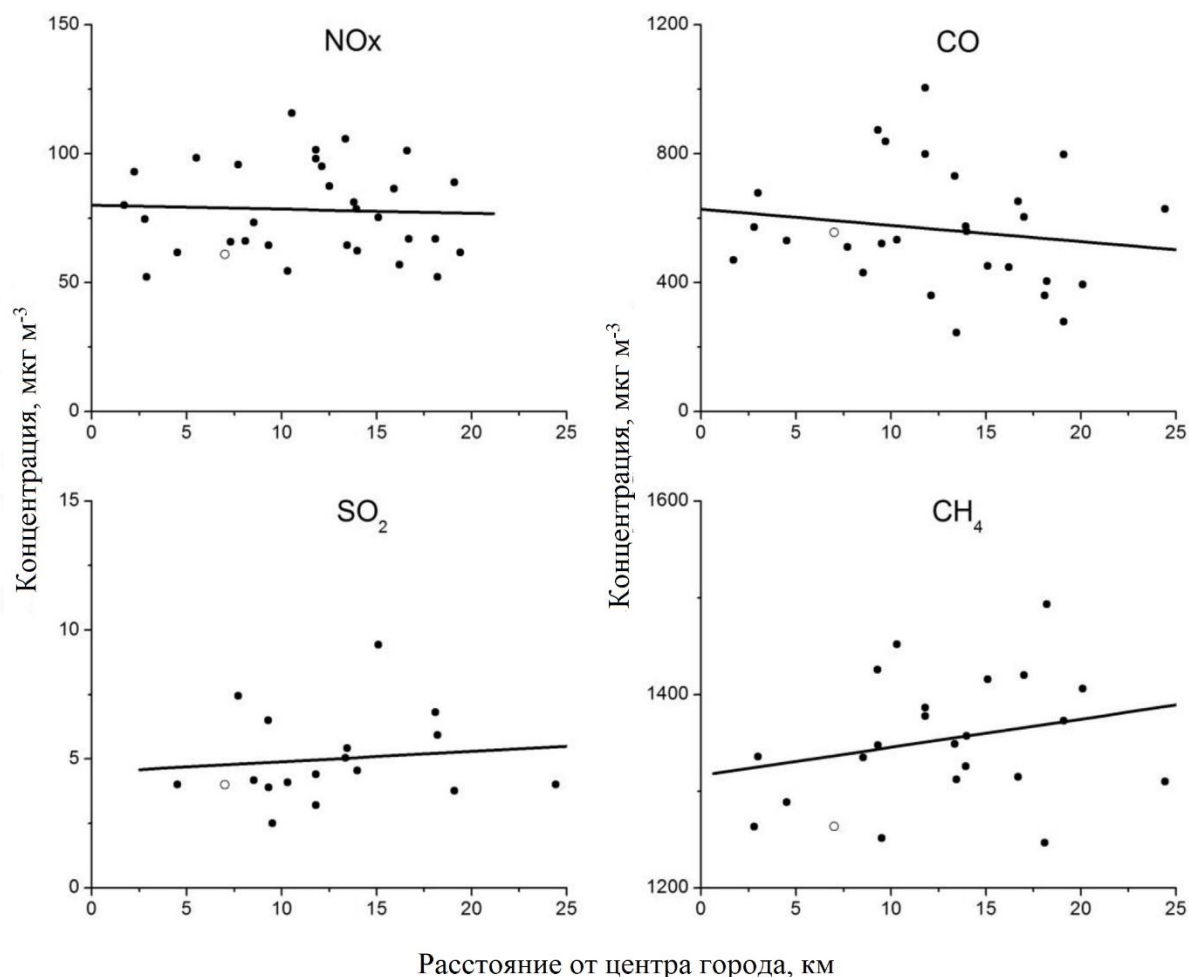


Рисунок 7. Средние приземные концентрации за период 2005-2014 гг. для примесей NO_x, CO, SO₂ и CH₄, наблюдаемые на станциях «Мосэкомониторинг» и экологической станции (светлый круг), в зависимости от расстояния до центра Москвы.

Таким образом, пренебрегая пространственной изменчивостью концентрации внутри города, можно получить формулу 14, где эмиссий Q

рассчитываются простым домножением среднегодовых потоков F на площадь мегаполиса S . В Таблице 3 приведены площадь мегаполиса в пределах Московской кольцевой дороги, население, средняя скорость ветра в слое перемешивания и высота слоя перемешивания.

Год	Численность населения, миллионов чел.	Площадь территории Москвы, км ²	H, м	V(10-245), м с ⁻¹
2005	12,1	1950	240±33	4,5±0,5
2006	12,3	1975	245±30	4,6±0,6
2007	12,5	2010	240±32	4,9±0,5
2008	12,6	2040	235±32	5,0±0,5
2009	12,8	2075	245±33	4,9±0,4
2010	13,0	2090	235±35	4,8±0,6
2011	13,2	2120	240±33	5,0±0,5
2012	13,4	2150	250±36	4,9±0,5
2013	13,6	2180	255±35	4,8±0,5
2014	13,8	2210	260±38	4,8±0,4
2015	13,9	2230	250±31	4,9±0,3
2016	14,1	2250	255±33	4,7±0,4
2017	14,3	2270	255±30	4,8±0,6

Таблица 3. Численность населения и площадь Москвы, высота слоя перемешивания (H), средняя скорость ветра в слое 10-245 метров в период с 2005 по 2017 гг.

Под высотой слоя перемешивания понимается высота слоя воздуха, отсчитываемая от поверхности, на протяжении которой выбрасываемая примесь

перемешивается за счет конвективных и турбулентных процессов в течение одного часа [50]. Верхняя граница слоя перемешивания была определена из данных о вертикальном распределении температуры, измеренном на телевизионной башне «Останкино» и по данным микроволнового зондирования, измеряемых на экологической станции с помощью прибора МТР-5 [51]. В качестве результата бралась высота точки пересечения профиля измеренной температуры и профиля температуры, изменяющейся с сухоадиабатическим градиентом, который был вычислен для влажности 92 процента. Разница между высотами слоя перемешивания, определенными по данным измерений экологической станции и башней «Останкино» не превысила 7 процентов. Таким образом, среднегодовые значения H варьировались в пределах между 235 и 280 метрами, погрешность которых составила 5-7 процентов, рассчитанная для 95 процентного доверительного интервала. Ошибка определения средней высоты слоя перемешивания для всего города возникает из-за наличия в мегаполисе «острова тепла» и его неоднородной структуры. В результате экспериментов передвижной исследовательской лаборатории TROICA 1995-2010 гг., из которых следует, что увеличение температуры воздуха в центре мегаполиса по сравнению с прилежащими территориями составляет 1.2 ± 0.1 °C. Если считать эту разницу постоянной в период с 2005 по 2017 гг., то 95 процентный доверительный интервал для высоты слоя перемешивания составит 12-16 процентов от абсолютного значения. Аналогичный результат был получен в Линденберге (Германия) и описан в статье [52], ночные значения высоты слоя перемешивания составили 180 метров, а утренние 300 метров, среднее значение при этом оказалось равным 230 метрам, что в пределах ошибки измерения совпадает с полученной в данной работе высотой.

Для того чтобы определить время, в течение которого воздушная масса пересекает город, представим форму его границы в виде окружности, тогда можно воспользоваться формулой $\tau = \pi S / 2V$. Средние скорости ветра, полученные на телевизионной башне «Останкино», метеорологической мачте в

Обнинске, а также в результате содарных измерений в Метеорологической Обсерватории МГУ, например, для 2007 года составили 4.7 ± 0.2 , 4.8 ± 0.2 , и 5.1 ± 0.1 м/с соответственно, в виде погрешности приведен 95 процентный доверительный интервал. Таким образом, ошибка определения скорости ветра не превосходит 12 процентов, а значит и ошибка определения τ , так как ошибка определения площади является систематической и не превосходит 10 процентов.

Для определения влияния мегаполиса на состав воздуха в слое перемешивания - ΔSi , были рассчитаны фоновые концентрации, полученные осреднением данных на трех региональных станциях, расположенных в чистых – «парковых» зонах. Для CO и NO_x, фоновые концентрации составили соответственно 290 мкг м⁻³ и 4.4 мкг (N)м⁻³ в 2005 году, а в 2014 году 180 мкг м⁻³ и 3.0 мкг (N) м⁻³. Причин уменьшения фоновых концентраций может быть несколько, например, переход всех тепловых электростанций на природный газ или смена старых автомобилей новыми моделями. Фоновые концентрации SO₂, оказались достаточно малыми относительно значений, полученных в городе, поэтому они брались равными нулю. А фоновые концентрации CH₄ получились больше городской добавки ΔSi и составили 1200 мкг м⁻³, что привело к увеличению погрешности её определения.

Вертикальное распределение загрязняющих примесей в слое перемешивания не является однородным. В статье [41] было показано, что для CO средние за год дневные вариации приземной концентрации и интеграл концентрации в слое 0 – 348 метров практически совпадают, с небольшим сдвигом по времени около 1 часа, аналогичный результат был получен в [46], где коэффициент корреляции между приземной концентрацией и общим содержанием CO в столбе воздуха над центром Москвы составляет 0.86 ± 0.12 . Все это говорит о том, что слой воздуха над мегаполисом 0 – Н метров хорошо перемешан, стабилен и высота его верхней границы не сильно сказывается на форме вертикального профиля примеси. В этом случае мы можем с достаточно

высокой точностью восстанавливать высотные профили концентраций в слое воздуха, на который оказывает влияние мегаполис.

Для определения концентрации загрязняющих примесей в слое перемешивания C_i , необходимой для определения городской добавки, были использованы данные многоуровневого поста наблюдений «Останкино» для CO и NO_x, а также данные с метеорологической мачты в Обнинске для CO. Считая, что в центре отношение концентрации в слое перемешивания H к значению приземной концентрации- C/C_0 , близко к значению отношения полученному на станции «Останкино» и составляет 0.72 ± 0.03 для CO и 0.67 ± 0.05 для NO_x, а на окраине города соответственно к величине рассчитанной для данных метеорологической мачты в Обнинске равное 0.75 ± 0.06 для CO, для всего города было взято их среднее значение, составившее 0.73 ± 0.06 и 0.69 ± 0.07 для CO и NO_x, соответственно. Небольшая разница между величинами в центре города и на окраинах, может быть объяснена тем, что большие по величине выбросы CO у поверхности в центре города, компенсируются более активной конвекцией. Отношения C/C_0 для примесей PM₁₀ и SO₂, были взяты такими же, как и у CO, так как их основные источники тоже расположены вблизи поверхности и имеют одно происхождение. В итоге, зная концентрации как фоновые, так и городские, учитывая небольшие различия в форме вертикальных профилей, то так как отношения C/C_0 мало меняются, мы можем определить среднюю величину городского влияния на концентрацию загрязняющих примесей ΔC_i . Погрешность этой величины была получена из изменчивости концентраций между станциями «Мосэкомониторинг», расположенными в мегаполисе, и составила 15, 18, 24 и 30% для CO, NO_x, SO₂ и PM₁₀ соответственно [3].

Погрешности для рассчитанных потоков и эмиссий определялись из ошибок измерения: высоты слоя перемешивания, скорости ветра и средней величины городского влияния на концентрацию загрязняющих примесей. В среднем погрешности, без учета систематической ошибки определения площади, составили 22, 24, 28, и 36% для CO, NO_x, SO₂, и PM₁₀, соответственно.

Год	Q(CO), Гг год ⁻¹	Q(NO _x), Гг N г ⁻¹	Q(SO ₂), Гг год ⁻¹	Q(PM ₁₀), Гг год ⁻¹
2005	760±167	42,3±10,4	9,9±2,9	21,3±6,7
2006	767±173	43,6±10,8	7,2±2,3	24,5±6,3
2007	719±159	42,0±10,4	7,1±2,1	29,1±6,2
2008	695±154	40,7±10,0	3,8±1,2	25,1±6,3
2009	718±156	38,7±9,3	6,7±1,9	25,9±6,3
2010	732±172	39,8±9,8	7,5±2,2	26,8±6,3
2011	678±147	36,3±8,6	9,0±2,3	20,3±6,3
2012	649±144	37,2±8,7	9,9±2,5	20,1±6,3
2013	639±135	39,3±9,1	11,7±3,1	20,9±6,3
2014	638±136	36,8±8,6	9,5±2,5	24,1±6,3
2015	616±124	31,2±7,3	7,1±2,3	18,9±6,3
2016	591±121	28,7±7,2	5,7±2,1	17,4±6,3
2017	580±119	23,6±5,8	5,4±2,1	18,6±6,3
Тренд, % год ⁻¹	-2,2±0,3	-3,6±0,7	0,3±2,1	-2,7±1,1

Таблица 4. Среднегодовые эмиссии загрязняющих примесей в Москве для 2005 - 2017 годов, для CO, NO_x, SO₂ и PM₁₀, а также их временные тренды.

Как было показано в [53] из спутниковых снимков и данных наблюдения о пространственном распределении примесей в слое атмосферы над Московским

мегаполисом и прилежащими к нему районами, систематическая ошибка составляет около 12-15 процентов. В Таблице 4 эмиссии приведены в единицах азота (N), поэтому их величина не зависит от соотношения NO и NO₂, однако, другие авторы часто пользуются предположением, что в среднем выбрасывается 90 процентов NO и 10 процентов NO₂, в этом случае $1 \text{ г(NO}_x\text{)} = 2.26 \text{ г(N)}$. А значения эмиссий NO_x приведенные в единицах (NO₂), часто используемые в России, будут больше в 3.28 раза.

Изменение общего количества эмиссий, выбрасываемых Московским мегаполисом Q, согласуются с трендами среднегодовых потоков загрязняющих примесей F, из-за того, что площадь городской территории изменялась практически линейно в рассматриваемый период времени (см. Таблица 4). Значимые отрицательные тренды Q получились для примесей CO, NO_x и PM₁₀, они, соответственно, составили -2.2 ± 0.3 , $-3,6 \pm 0.7$ и $-2,7 \pm 1,1$ [% год⁻¹]. Такая тенденция вполне согласуется с вариациями среднегодовых концентраций. На фоне общего уменьшения этих примесей заметны увеличения во время холодных зим 2006 и 2010 годов и уменьшения во время теплых зим 2007 и 2008, 2014 годов. Ещё одной причиной уменьшения эмиссий в 2008 году мог стать экономический кризис, который привел к уменьшению активности промышленности и автотранспорта. Эмиссии SO₂ не обладали значимым трендом, их величина существенно варьировалась в рассмотренный период времени, это связано с тем, что они зависят не только от количества сжигаемого топлива, но и от изменений в инфраструктуре. Незначительный положительный тренд эмиссий диоксида серы мог возникнуть в результате увеличения общего количества автомобилей в Москве, а также уменьшения их средней скорости движения, из-за низкой пропускной способности дорог в городе.

3.2. Определение эмиссий загрязняющих примесей для территории Большой Москвы

На территории Большой Москвы, за пределами Московского мегаполиса насчитывается 21 город с общим населением около 1,4 миллиона человек в 2000

году и 1,6 миллиона человек в 2010 году, площадь, занимаемая этими городами, составила примерно 380 км² в 2000 и 440 км² в 2012 году. В 2000-2010 годах передвижная лаборатория пересекла 15 городов от 2 до 16 раз. Средние приземные концентрации О₃, СО и NO_x, полученные на борту мобильной лаборатории, пересекающей Московский мегаполис в разных направлениях и разных сезонах представлены в работе [53]. Объединяя полученные данные наблюдений с данными, полученными по измерениям вдоль кольцевой железной



Рисунок 8. Территория Московского мегаполиса и Большой Москвы. Черные точки указывают на положение регулярно работающих станций

дороги [19] и других маршрутов вокруг Москвы, можно получить, что в течение 2000-2010 годов для 21 города, входящего в состав Большой Москвы, изображенной на рисунке 8, концентрации СО, SO₂, CH₄, и NO_x превысили

региональные фоновые концентрации в среднем более чем на 260, 3, 40 мкг/м³ и 10 мкг(N)/м³, соответственно.

Предполагая, что вертикальные профили концентраций загрязняющих веществ, высота слоя перемешивания и скорость переноса воздушной массы соответствуют значениям, ранее полученным для Москвы, можно оценить потоки эмиссий и интегральные выбросы загрязняющих веществ в этих городах. Конечно, могут наблюдаться заметные различия между вертикальной стратификацией атмосферы над мегаполисом и над небольшими городами. Однако, согласно наблюдениям, проведенным в Обнинске и оценкам выбросов, полученным для городов и поселков, расположенных вдоль Транссибирской железной дороги, эти различия являются незначительными, если они расположены на равнинной территории и на той же широте, что и мегаполис [40]. Можно рассмотреть эти различия, как случайные ошибки в определении выбросов для 21 города, которые значительно выше, чем в Москве: 35 % для CO, 40 % для NO_x, 45 % для SO₂ и 53 % для CH₄. Среднегодовые эмиссии, в период с 2000 по 2010 год, усредненные для 21 города приведены в таблице 5. Если считать временные тренды эмиссий линейными (см. таблицу 4), их среднее значение за этот период приблизительно равно значению в 2005 году.

Загрязняющая примесь	Города-спутники	Транспорт	Жилой сектор	Москва	Большая Москва
CO	81±28	21±8.4	18±6.3	760±167	884±210
NO _x	5.8±2.3	6.4±2.6	1.5±0.6	42.3±10.4	59±16
SO ₂	2.5±1.1	1.1±0.5	0.6±0.3	9.9±2.9	14±4.8
CH ₄	21±11	0.6±0.3	4±1.9	206±79	232±92

Таблица 5. Эмиссии загрязняющих примесей на территории Большой Москвы в 2005 году (CO, SO₂, CH₄ приведены в Гг год⁻¹, NO_x - в Гг(N)год⁻¹).

Относительно высокие выбросы CO и SO₂ вызваны работой промышленных предприятий, которые являются основой инфраструктуры для этих городов. Сельские населенные пункты, местные транспортные сети и транзитные перевозки являются основными источниками загрязняющих примесей на территории Большой Москвы. Используя статистические данные и методы инвентаризации, описанные в работе [54] можно приблизительно оценить вклад жилого сектора. Сельское население вместе с горожанами, живущими в коттеджах около 2 месяцев в год, составило около 380 тысяч человек в 2005 году. Поскольку часть природного газа, используемая в качестве горючего в Московской области, составляет около 90%, то загрязняющие выбросы для сельской местности значительно меньше, чем в городах-спутниках. Оценки выбросов для сельской местности приведены в Таблице 5. Ошибки такой инвентаризации составляют 35% для CO и 50% для SO₂.

Для того чтобы оценить выбросы от автотранспорта, были использованы данные местной дорожной полиции. Каждый день, в среднем, 320000 легковых автомобилей, использующих бензин - 70%, дизель - 25%, СПГ (сжиженный природный газ) - 5%, 22000 малотоннажных грузовиков, использующих бензин - 20%, дизель - 70%, СПГ - 10% и 10000 грузовиков большой грузоподъемности и автобусов, использующих дизельное топливо, движутся по дорогам, проходящим по сельской местности в Большой Москве [3]. Среднее дневное количество километров, пройденное автомобилями вдоль этих автомагистралей, распределяются следующим образом: 60-100 км (10% от общего количества автомобилей), 40-60 км (20%), 10-40 км (50%) и 0-10 км (20%). Последняя группа включает внедорожный транспорт. Распределение автомобилей в рассматриваемый период близко к наблюдаемому в Буэнос-Айресе. Поэтому мы использовали данные о транспортных выбросах для CO, NO_x, SO₂, и CH₄ в расчете на 1 км представленные в работе [55]. Суммируя все неопределенности, связанные с количеством и типами автомобилей, расчетом эмиссий загрязняющих примесей на 1 км, и распределением среднедневного расстояния,

пройденного транспортом, мы можем оценить ошибки определения транспортных эмиссий в сельской местности для Большой Москвы: 35% для CO, 40% для NO_x, 45% для SO₂ и 50% для CH₄. В Таблице 5 представлены выбросы от транспорта за 2005 год. Наиболее значимый вклад в общее количество выбросов в Большой Москве внесло движение автотранспорта для выбросов NO_x, и жилой сектор для выбросов CH₄. Однако, общее количество эмиссий загрязняющих примесей для этих двух типов источников значительно меньше, чем выбросы от региональных городов. В целом из общего объема выбросов загрязняющих веществ в Большой Москве, можно предположить, что Московский мегаполис изолирован. За пределами Москвы наиболее значимыми являются выбросы SO₂, вызванные работой промышленных предприятий. Эти предприятия в основном расположены в восточной части Большой Москвы. Во время преобладания западных ветров, их выбросы незначительно влияют на качество воздуха в Москве. Однако, из данных, полученных на борту мобильной железнодорожной лаборатории, неоднократно проводившей измерения вдоль кольцевой железной дороги вокруг Москвы, можно сделать вывод о том, что эти выбросы заметно загрязняют воздушные массы, проходящие через Москву, в особенности ароматическими углеводородами и другими летучими органическими соединениями [3].

3.3. Сравнение рассчитанных эмиссий с данными инвентаризаций

Сравнение полученных в данной работе эмиссий со значениями других инвентаризаций усложнено несколькими факторами: методы, применяемые для расчетов эмиссий, могут быть разными, помимо методов может отличаться число рассматриваемых источников так же, как и их мощность и пространственное распределение. В Таблице 6 приведены данные об эмиссиях инвентаризаций для мегаполисов, собранные системой GAW в отсчете 2012 года, данные EDGAR v4.2 для Москвы, а также оценённые значения эмиссий для Иль-де-франс инвентаризаций TNO-MACC и TNO-MACC_II (все эмиссии NO_x приведены в единицах NO₂).

Учитывая различия в численности населения, полученные в данной работе эмиссии хорошо согласуются со значениями для других мегаполисов. Значения эмиссий CO, NO_x в Москве и Большой Москве практически совпадают с интерполированными данными инвентаризации EDGAR v 4.2. Однако, аналогичные эмиссии SO₂ и CH₄ получились значительно меньше, чем значения, приведенные в инвентаризациях для Москвы и других мегаполисов, из анализа

	Население млн.	CO	NO _x	SO ₂	CH ₄	Инвентаризация
Москва	12,3	760	139	9,9	206	-
Большая Москва	14,5	872	184	13,5	232	-
Москва	12,3	730	347	328	2159	EDGAR v 4.2
Большая Москва	14,5	891	397	363	2525	EDGAR v 4.2
Иль-де-Франс	11,6	1024	123,7	51,8	144	TNO-MACC
Иль-де-Франс	11,6	251	117	27	42	TNO-MACC_II
Рейн-Рур	11,8	975	275	129	60	TNO-MACC_II
Дели	16,0	1086	290	30	-	местные
Тегеран	10,1	1373	156	63,3	-	местные
Буэнос-Айрес	13,1	579	176	22,5	-	местные
Рио-де-Жанейро	11,9	321	122	63,3	-	местные
Сан-Паулу	19,5	1572	376	25	-	местные

Таблица 6. Сравнение эмиссий для Москвы и Большой Москвы, рассчитанных для 2005 года, с данными инвентаризаций для Москвы и других мегаполисов (значения для CO, SO₂, CH₄ приведены в Гг·год⁻¹, а для NO_x – в Гг(NO₂)·год⁻¹).

поведения приземных концентраций для этих примесей можно заключить, что причиной снижения выбросов могла стать модернизация всех тепловых электростанций в городе, проведенная в начале 2000-ых.

Таким образом, из оценок EDGAR v 4.2, можно сделать вывод о том, что в данной версии инвентаризации не были учтены эти изменения в инфраструктуре Московского мегаполиса. В том числе не было учтено и централизованное теплоснабжение всего жилого сектора в городе. Данные EDGAR v4.2 по выбросам CH_4 для сектора «производство, транспортировка и распределение» - 1800 Гг год^{-1} для Москвы и 2080 Гг год^{-1} от Большой Москвы - существенно отличаются от их реальных значений. Аналогичные завышенные значения для CH_4 были оценены и для других Российских городов [40]. Оценки, приведенные в разных инвентаризациях для выбросов от всего города и эмиссий загрязняющих примесей из отдельных секторов, значительно отличаются, что было продемонстрировано в работах [4, 56]. Значения эмиссий могут также значительно изменяться в процессе изменения методик, применяемых инвентаризацией. В последней версии TNO-MASS-II выбросы CO , SO_2 и CH_4 для Иль-де-Франс в 2-4 раза ниже, чем в TNO_MASS [57]. Разногласия между местными, официальными национальными и Европейскими инвентаризациями были изучены в рамках проекта ЕС MEGAPOLI [56]. Антропогенные выбросы для одних и тех же категорий источников могут отличаться в два три раза.

Различия в данных, приведенных в разных инвентаризациях, частично вызванных реальным уменьшением выбросов загрязняющих веществ во многих крупных городах, особенно в Европе [71, 72, 73]. Вариации выбросов CO за 2004-2008 гг. по сравнению с эмиссиями в 2000-2003 гг., были оценены в работе [59] для 8 мегаполисов на основе, как MORITT, так и данных инвентаризаций. Временные тренды выбросов получились отрицательными для всех мегаполисов, за исключением Дели, например, тренд угарного газа в Париже составил $(-22,2 \pm 6,9) \%$, а в Мехико $(-39,9 \pm 2,6) \%$. Уменьшение, указанное для Московского мегаполиса, составляет $(-18,5 \pm 3,7) \%$. Однако, согласно данным MACCcity и инвентаризации EDGAR, выбросы CO для Москвы за этот период незначительно уменьшились на $(-10,7 \pm 31,5) \%$ и $(-12,9 \pm 44,6) \%$, соответственно [59]. В соответствии с данными «Мосэкомониторинг», в 2000

году 12 станций измеряли концентрации загрязняющих веществ, тренды выбросов CO для Москвы за тот же период составили $(-20,5 \pm 2,7) \%$, что близко к данным MOPITT и значительно отличается, как от инвентаризации MACCity, так и от данных EDGAR. Отрицательные временные тренды NO_x также характерны для большинства мегаполисов [58, 60]. Тренды выбросов SO_2 менее определены и часто противоположны по знаку. В частности, с 2000 по 2007 год, согласно данным наблюдений, выбросы SO_2 снизились на 30% в Пекине, увеличившись на 6% в Шанхае и остались неизменными в Гонконге [60].

4. Суточная и недельная изменчивость загрязняющих примесей атмосферы в Москве.

4.1. Недельный эффект содержания загрязняющих примесей атмосферы.

При изучении временной изменчивости загрязняющих примесей, часто пользуются предположением, что человеческая жизнь подчинена недельной цикличности, откуда следует что и активность антропогенных источников загрязнения тоже меняется с периодом равным 7 дням. Это приводит к тому, что концентрация некоторых примесей, например, тех для которых автотранспорт является главным источником, в среднем увеличивается в течение рабочей недели, с понедельника по пятницу, а затем уменьшается в выходные дни. Эта информация имеет важное практическое применение, как при изучении состава атмосферы на основе данных наблюдений, так и проведении расчетов модели SILAM, которая использовалась в данной работе, так как задание эмиссий осуществляется с шагом 10 минут по времени, а это значит необходимо учесть все гармоники больше 10 минут, в том числе необходимо учитывать и недельную изменчивость концентрации загрязняющих примесей в атмосфере над Москвой.

Для анализа недельного эффекта загрязнения атмосферы в Москве были рассчитаны средние суточные гармоники содержания загрязняющих примесей в среднем за период 1 января 2005 – 31 декабря 2017 года для каждого дня недели. На рисунке 9 изображен средний суточный ход (черная линия) антропогенных примесей CO, NO, NO_2 , PM_{10} , одним из основных источников которых является

автотранспорт. Кривые внутридневной изменчивости для этих веществ характеризуется ростом концентрации в утренние часы, при этом накопление содержания этих примесей продолжается до 12 – 14 часов, после чего появление развитой атмосферной конвекции приводит к перемешиванию нижних слоев атмосферы и некоторому уменьшению концентрации этих примесей. Затем вечерний час пик автотранспорта, приводит к появлению второго вечернего максимума этих примесей.

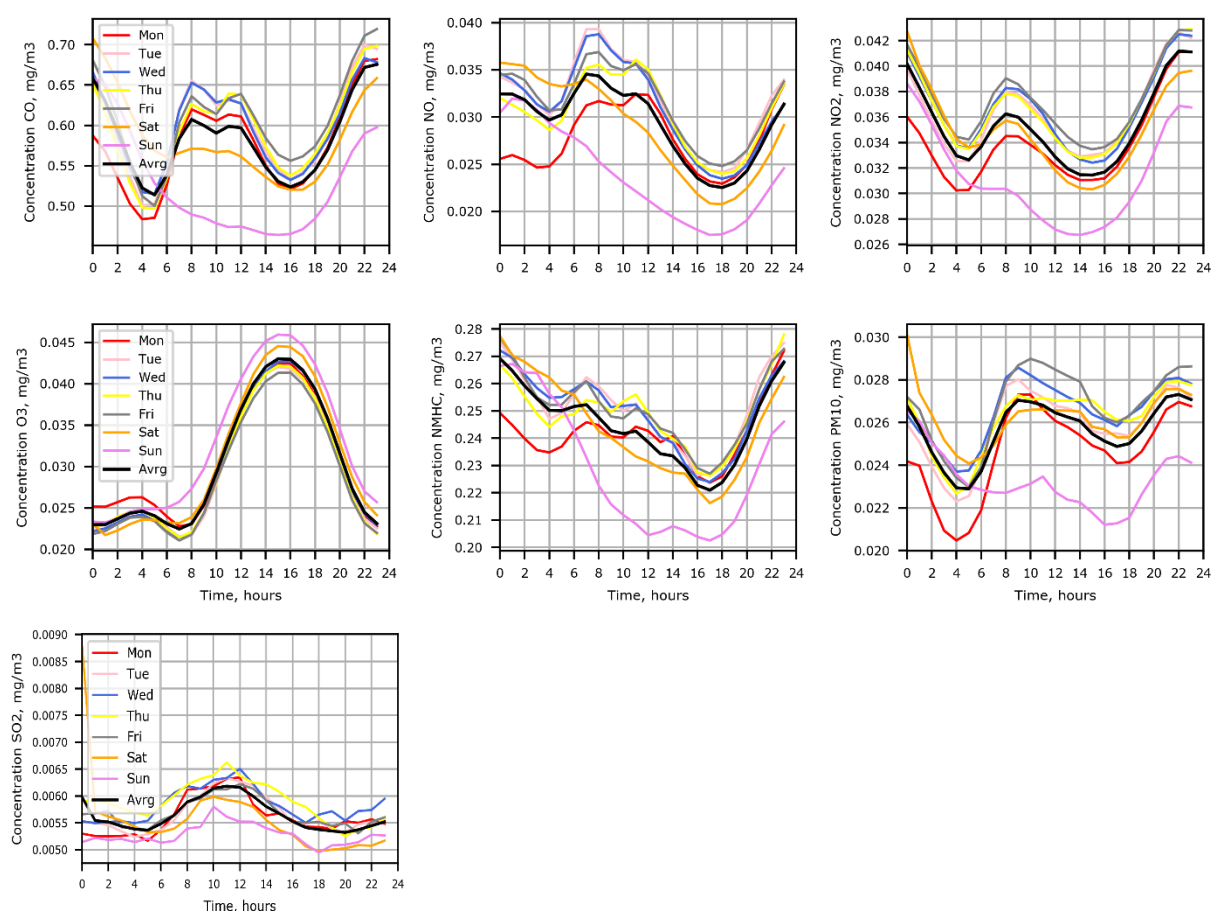


Рисунок 9. Суточные изменения для каждого дня недели и в среднем за неделю для приземных концентраций для примесей CO, NO, NO₂, O₃, NMHC, PM₁₀ и SO₂ в Москве, за период с 1 января 2005 по 31 декабря 2017 гг.

Суточный ход диоксида SO₂, на содержание которого в основном оказывает влияние работа промышленных предприятий и тепловых электростанций обладает лишь одним выраженным дневным пиком

концентрации. Озон, источником которого является не антропогенная деятельность, а сток из вышележащих слоев атмосферы и образование в ходе фотохимических реакций, имеет ярко выраженный максимум в дневное время после установления устойчивой конвекции в 14 - 16 часов. Для NMHC, которая лишь частично определяется антропогенными источниками явно проявляется ночной максимум, во время установления температурной инверсии в Москве.

Недельный цикл проявляется в изменении содержания примесей в выходные дни, по отношению к рабочим дням недели. Это прежде всего связывается с уменьшением активности автотранспорта в Москве в субботу и воскресенье, что приводит уменьшению концентрации для примесей CO, NO, NO₂, PM₁₀, NMHC (розовая линия). Для этих примесей отсутствует накопление в утренние часы воскресенья, в результате чего ночь с воскресенья на понедельник оказывается самой чистой за неделю. Озон в свою очередь связан фотохимическим равновесием с оксидами азота, что приводит к повышению его содержания в воскресенье. Недельный эффект SO₂ присутствует, но является не значительным по своей величине.

Для изучения недельных гармоник широко используется метод «наложенных эпох» [76], впервые примененный в работе [77] для изучения вариаций метеорологических вариаций в середине XIX века. Этот метод зачастую оказывается самым оптимальным в случаях, когда в исходном ряду содержится большое количество гармоник, и целью работы является выделение одной из них. Для того чтобы охарактеризовать временную изменчивость недельного цикла, с помощью метода «наложенных эпох» были рассчитаны среднесуточные значения для каждого дня недели, для каждой примеси, усредненные по всей территории мегаполиса в зависимости от месяца. Полученные концентрации позволили определить амплитуды недельного цикла, в виде величины $\Delta(X)$, рассчитываемой по формуле 1:

$$\Delta(X) = \frac{n_{p.d.} - n_{в.д.}}{n_{p.d.}} \cdot 100\% \quad (16)$$

где $n_{в.д.}$ - значение концентрации примеси, полученное при усреднении данных за субботу и воскресенье для определенного месяца, $n_{р.д.}$ - значение концентрации, полученное при усреднении данных со вторника по пятницу для каждого месяца, X -примесь, Δ -амплитуда недельного цикла в процентах.

Месяц	$\Delta(\text{CH}_4)$ [%]	$\Delta(\text{CO})$ [%]	$\Delta(\text{NO})$ [%]	$\Delta(\text{NO}_2)$ [%]	$\Delta(\text{SO}_2)$ [%]
Январь	1	14	-5	11	6
Февраль	-2	8	-6	7	2
Март	-1	10	3	9	-2
Апрель	-1	6	0	8	11
Май	-1	2	1	6	-1
Июнь	0	7	10	8	-2
Июль	-0.5	11	2	13	11
Август	-2	-0.5	5	8	7
Сентябрь	0	4	4	12	7
Октябрь	1	13	5	12	10
Ноябрь	-1	7	10	9	5
Декабрь	1	11	-5	10	5
Погрешность	3	3	4	4	10

Таблица 7. Средние амплитуды недельного цикла - Δ , в процентах для каждого месяца, осредненные за период с 2005 по 2014 гг. для Московского мегаполиса.

В таблице 7 представлены результаты такого осреднения, характеризующие сезонную изменчивость недельного цикла приземной концентрации загрязняющих примесей. Амплитуды недельного цикла CO, NO₂, большую часть года получились значимыми за исключением Мая, когда в Москве люди выезжают в праздники за город, что приводит к загруженности магистралей в выходные дни, а также в Августе, когда во второй половине месяца многие возвращаются из отпусков и родители начиная готовить детей к школе, отправляются в выходные дни для покупки необходимых для учебы

принадлежностей. Амплитуды недельного цикла NO, как ранее было получено для среднегодовых характеристик получилась менее значимой, а амплитуда CH₄, SO₂ незначимы с учетом погрешностей [78, 79].

Для того чтобы решить проблему небольшой величины амплитуды недельного цикла NO относительно её погрешности, в дальнейшем амплитуда недельного цикла, была рассчитана как отклонение значения концентрации в воскресенье относительно среднего значения с понедельника по пятницу, значения концентраций в субботу для примесей, обладающих недельным циклом, всегда оказывались несколько выше, чем в воскресенье, что приводило к уменьшению амплитуды и росту величины относительной ошибки, поэтому при подсчете средних амплитуд недельного этот день был исключен. Также было решено исключить месяцы с большим количеством праздников, такие как январь, май и август, когда люди возвращаются из отпусков и готовят детей к школе. В результате были получены амплитуды недельного цикла для каждой загрязняющей примеси, представленные на рисунке 10, в зависимости от сезона, а также времени осреднения, дневные – с 7:20 утра до 0:00 часов, ночные с 0:00 часов до 7:00 утра и среднесуточные. При такой оценке амплитуда недельного цикла NO оказалась существенно значимой в течение всего года, с максимумом в зимнее время года и минимумом – в весеннее. Это связано с тем, что NO находится в фотохимическом равновесии с озоном, поэтому зимой стоки окиси азота минимальны зимой, которыми являются атомарный азот (N), образующийся под действием УФ радиации, и озон, минимум которого наблюдается зимой, а максимум весной. По средним дневным значениям наибольшую амплитуду равную $(38.1 \pm 16.0) \%$ имеет недельный цикл зимних концентраций NO. Амплитуды недельного цикла CO и NO₂ максимальны зимой и соответственно равны $(29.2 \pm 13.1) \%$ и $(34.8 \pm 12.6) \%$. Значимости амплитуды недельного цикла для SO₂ и PM₁₀ также возросли, их максимум наблюдается осенью и соответственно равен $(22.7 \pm 16.2) \%$ и $(35.2 \pm 21.0) \%$. Ночные амплитуды недельных циклов для всех примесей значительно меньше дневных,

что согласуется с представлением об активности антропогенной деятельности в мегаполисе, значимая величина амплитуды для ночных значений получилась только для зимних данных NO_2 – $(13.2 \pm 9.5) \%$.

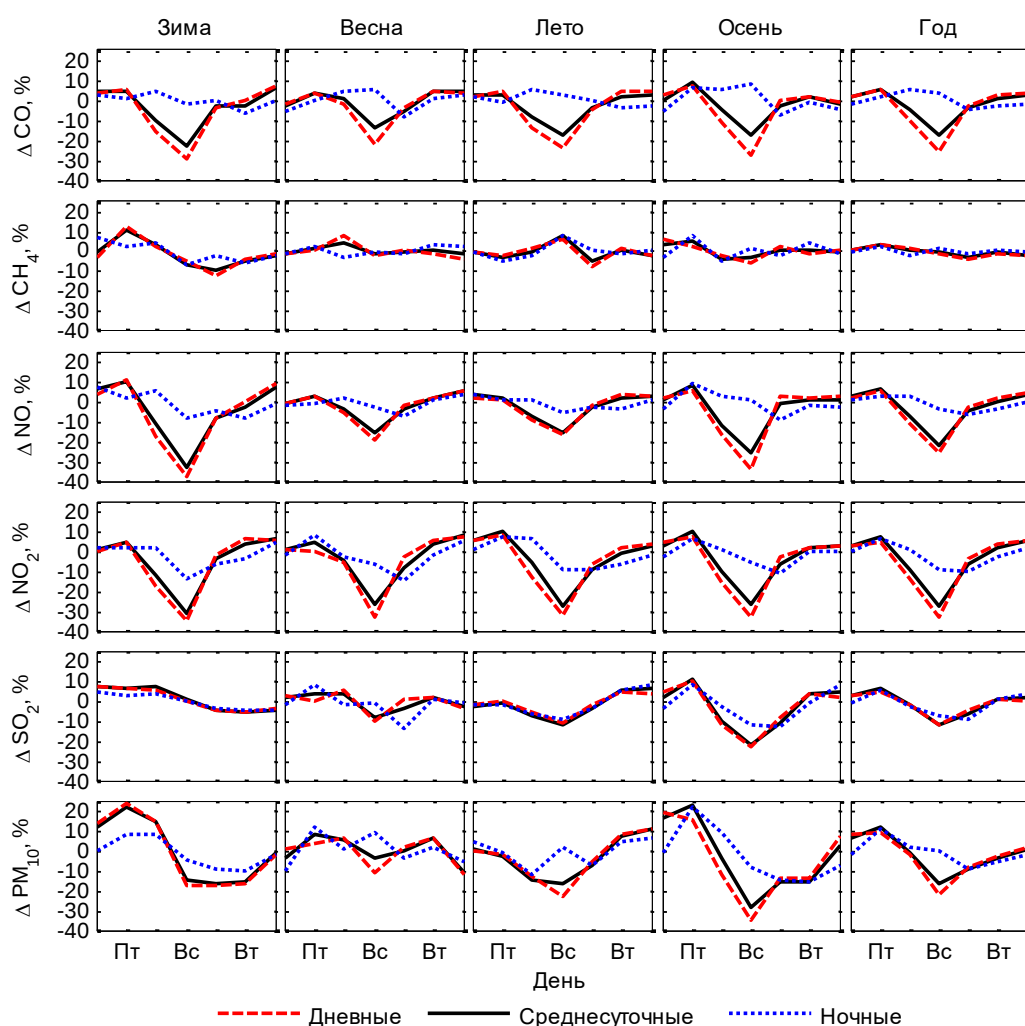


Рисунок 10. Средняя амплитуда недельного цикла загрязняющих примесей в Москве в зависимости от времени осреднения и сезона в период 2005-2014гг.

Амплитуда недельного цикла CH_4 осталась незначимой. Для описания пространственного распределения амплитуды недельного цикла Москва была разделена на 5 секторов: центральный, СЗ, СВ, ЮЗ, ЮВ. Данные станций ГПГУ «Мосэкомониторинг», расположенных в каждом из округов, были усреднены между собой в период с 2005 по 2014 годы, также отдельно был выделен зеленый пояс, при расчете амплитуд которого использовались данные станции «Лосиный остров», расположенной в чистой парковой зоне на юго-востоке Москвы.

Результаты представлены в Таблице 8. Откуда следует, что максимальные амплитуды недельных циклов получаются для CO, NO, NO₂, SO₂ при осреднении на станциях, расположенных в центре города, где максимальна активность движения автотранспорта и соответственно равны (39.2±3.4) %, (32.8±3.5) %, (36.5±3.5) %, (14.4±5.2) %, амплитуда недельного цикла PM₁₀, оказалась максимальной в юго-западном секторе. При осреднении данных на станциях, удаленных от магистралей и в парковой зоне, амплитуды недельного цикла для всех примесей становятся значительно меньше [79].

Сектор	CO	CH ₄	NO	NO ₂	SO ₂	PM ₁₀
Центр	39.2±3.4	4.0±4.0	32.8±3.5	36.5±3.5	14.4±5.2	24.8±4.6
СЗ	28.7±3.4	1.6±4.0	28.7±3.4	33.0±3.4	6.6±5.5	26.3±5.1
СВ	22.5±3.6	18.5±14.3	27.0±4.1	30.9±3.9	25.5±5.3	
ЮЗ	35.1±3.6	1.5±14.3	30.2±3.3	33.5±3.3	17.1±3.6	29.5±4.8
ЮВ	23.9±3.4	3.8±3.7	27.7±3.6	34.0±3.3	11.5±3.8	25.3±4.2
Все станции	25.4±6.1	3.8±7.1	26.1±6.3	33.0±5.3	12.0±7.9	22.5±8.7
Фоновые станции	22.8±5.8	4.5±7.3	24.9±6.1	32.3±5.3	11.1±7.5	22.3±8.8
Зеленый пояс	3.1±5.1	0.5±5.2	16.7±5.0	20.2±4.8	-0.3±7.6	9.8±11.1

Таблица 8. Пространственное распределение амплитуды недельного цикла в процентах для загрязняющих примесей в Московском мегаполисе в зависимости от сектора и расположения станций относительно магистралей в период 2005-2014гг.

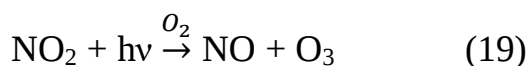
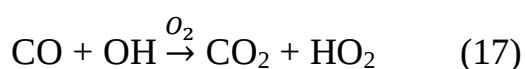
(36.5±3.5) %, (14.4±5.2) %, амплитуда недельного цикла PM₁₀, оказалась максимальной в юго-западном секторе. При осреднении данных на станциях, удаленных от магистралей и в парковой зоне, амплитуды недельного цикла для всех примесей становятся значительно меньше [79].

4.2. Химический режим озона.

Озон является одной из ключевых примесей, необходимых для описания атмосферных процессов. Его принципиальная значимость прежде всего

определяется его химической активностью и участием в фотохимических реакциях. Уже в 1921 году Фабри и Бюиссон доказали, что стратосферный озон поглощает ультрафиолетовое излучение, что приводит к нагреву атмосферы. В ходе дальнейших экспериментов исследователями была показана важность этой примеси в тепловом балансе стратосферы. Широко известно, что жесткое ультрафиолетовое излучение существенно влияет и на биологические процессы и озоновый слой защищает биосферу от большой части жесткого излучения [65]. Однако, если стратосферный озон играет положительную для нас роль, то его высокое содержание в тропосфере наоборот негативно сказывается на здоровье людей, поскольку он является токсичным газом. Тропосферный озон принято считать одним из основных компонентов фотохимического смога в атмосфере над крупными городами [5, 79, 81]. Он является основным источником радикалов гидроксила OH, контролирующего концентрацию ключевых климатообразующих газов, к которым по праву относят и сам озон. Главным источником озона в тропосфере являются фотохимические процессы и его перенос из стратосферы. Потери в содержании O₃ происходят за счет процессов сухого осаждения и фотохимии. В тропосфере фотохимическое образование озона управляется эмиссиями таких предшественников, как оксиды азота, монооксидом углерода, главными источниками которых в городе является автотранспорт, а также метаном и летучими органическими соединениями (ЛОС). Основные реакции описывающие источники и стоки тропосферного озона можно представить в виде формул 17 – 23 [1] и блок схемы циклов органических радикалов RO_x (рисунок 11), взятой из работы [82].

Реакции образования O₃ в тропосфере:



Формулы 17 – 19 описывают реакции фотохимического окисления CO, аналогичные реакции можно написать для образования O₃ из окисления ЛОС, заменив в формуле 17 CO на ЛОС и подставив RO₂ вместо HO₂ в формуле 18.

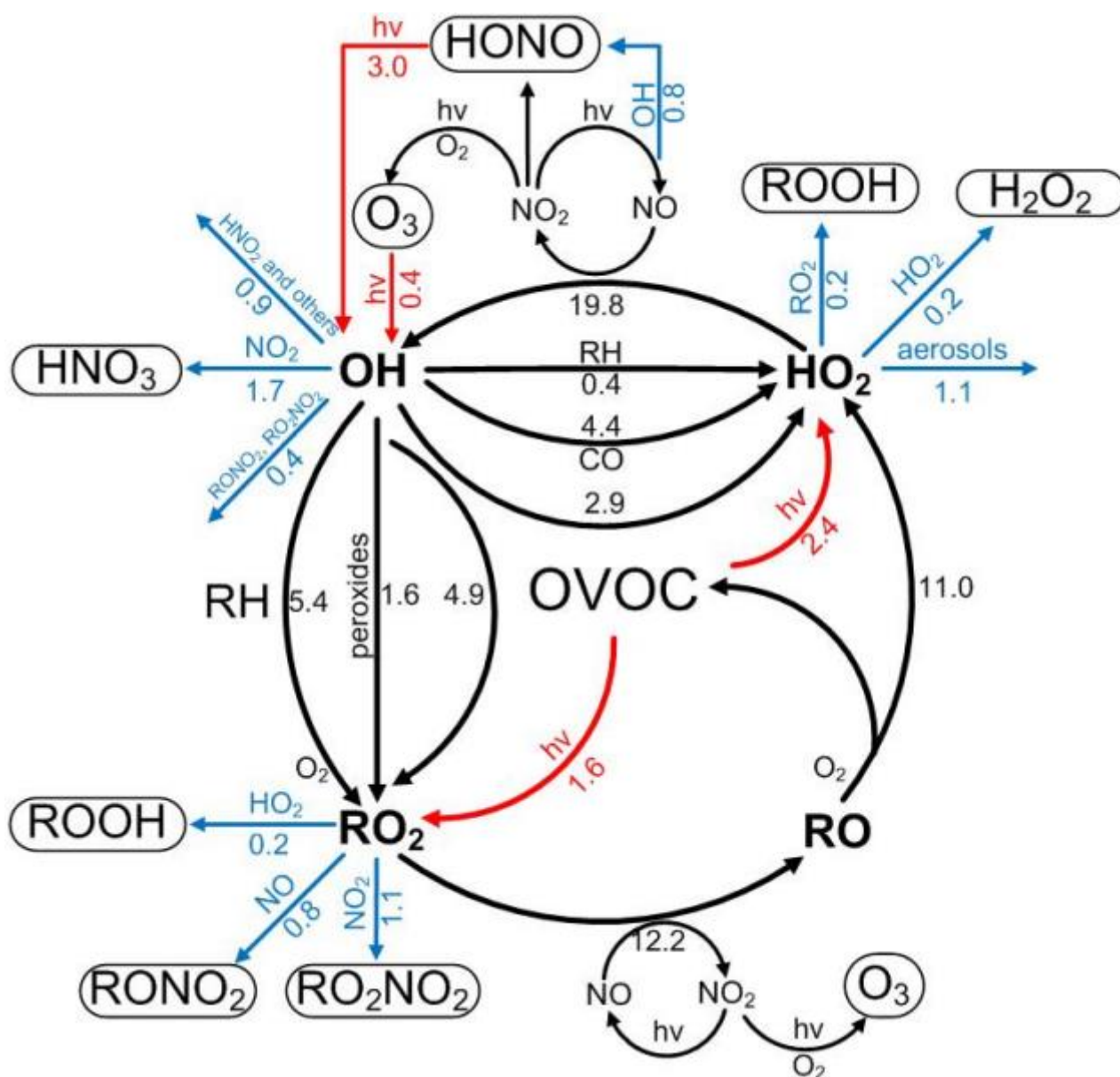
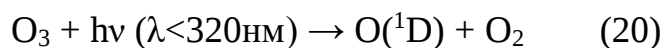
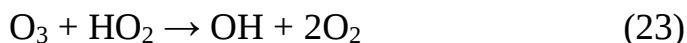
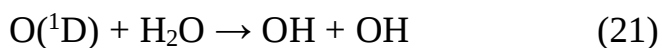


Рисунок 11. Схема фотохимических преобразований радикалов RO_x. Средние скорости реакций представлены в ppb/ч для времен 06:00 – 08:00 при внешних условиях, заданных для г. Пекин, Китай [82].

Реакции разрушения O₃ в тропосфере:





где $\text{O}(^1\text{D})$ – возбужденный атом кислорода.

Таким образом, можно заключить, что скорость образования озона в тропосфере в основном определяется содержанием CO , NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$) и ЛОС. Как было ранее отмечено, окисление ЛОС с помощью OH в ходе реакций вида (17) приводит к образованию радикалов RO_2 , которые в свою очередь могут реагировать с NO , образуя NO_2 и тем самым являться источником озона. В случае присутствия высокого содержания NO_x в приземном слое атмосферы, когда доминирует именно эта реакция для RO_2 и содержание озона оказывается прямо пропорционально содержанию ЛОС, то говорят, что для озона выполняется режим, контролируемый концентрацией ЛОС (VOC (volatile organic compounds)-limited). При этом содержание озона и оксидов азота находятся в обратной зависимости. Однако, в ситуации, когда содержание NO_x невелико, радикалы RO_2 преимущественно реагируют с HO_2 , т.е. являются стоком HO_x , в этом случае содержание озона перестает зависеть от концентрации ЛОС и оказывается прямо пропорционально концентрации NO_x , это так называемый NO_x – limited режим.

Одним из предложенных критериев определения химического режима озона является оценка величины отношения ЛОС к оксидам азота NO_x . Согласно работам [82, 83] пороговые отношения для концентраций в массовых единицах (мг/м^3) лежат в интервале 8-10, то есть при отношении большем этого порога режим озона считается NO_x -limited, а при меньшем VOC-limited. В таблице 9 представлены расчеты отношения NMHC/NO_x для каждого дня недели и для каждого сезона. Так как сеть станций «Москэкомониторинг» проводит измерения только для NMHC (nonmethane hydrocarbons), то содержание ЛОС было аппроксимировано с помощью данной примеси. Под амплитудой недельного цикла для данного отношения понималось величина отклонения

средней концентрации в воскресенье (Вс) от средней со вторника по пятницу (Д.н.). Таким образом, при оценке амплитуды недельного цикла не были учтены средние концентрации для понедельника и субботы, поскольку, как это видно из рисунка 7, данные дни являются переходными – в ночь с пятницы на субботу загрязнение атмосферы в Москве максимальное, а в ночь с воскресенья на понедельник минимальное.

	День недели	NMHC/NO _x				
		Зима	Весна	Лето	Осень	Год
Москва	Пн	4.26 ± 2.43	4.54 ± 2.83	5.42 ± 3.75	4.34 ± 2.58	4.64 ± 2.98
	Вт	4.14 ± 2.34	4.66 ± 2.97	5.35 ± 3.67	4.24 ± 2.57	4.60 ± 2.98
	Ср	4.13 ± 2.35	4.53 ± 3.03	5.39 ± 3.60	4.29 ± 2.55	4.59 ± 2.97
	Чт	4.10 ± 2.33	4.56 ± 3.00	5.33 ± 3.58	4.28 ± 2.50	4.57 ± 2.94
	Пт	4.12 ± 2.34	4.63 ± 3.12	5.28 ± 3.55	4.28 ± 2.50	4.59 ± 2.97
	Сб	4.34 ± 2.52	4.79 ± 3.11	5.55 ± 3.87	4.51 ± 2.65	4.80 ± 3.12
	Вс	4.48 ± 2.66	4.89 ± 3.11	5.73 ± 3.92	4.74 ± 2.84	4.95 ± 3.19
	$\frac{Вс - Д. н.}{Д. н.}, \%$	8.8 ± 5.5	6.5 ± 4.5	7.4 ± 5.4	10.9 ± 7.2	7.9 ± 5.5
Региональный фон	Пн	10.42 ± 5.97	10.20 ± 6.00	11.23 ± 6.81	11.49 ± 6.46	10.84 ± 6.31
	Вт	10.39 ± 6.01	11.07 ± 6.48	10.03 ± 6.25	11.61 ± 7.81	10.88 ± 6.81
	Ср	9.87 ± 5.72	11.16 ± 6.49	10.39 ± 6.08	11.32 ± 7.28	10.74 ± 6.54
	Чт	10.07 ± 5.92	10.77 ± 6.46	10.66 ± 6.65	11.19 ± 7.06	10.71 ± 6.58
	Пт	10.22 ± 6.17	10.41 ± 6.19	9.80 ± 6.22	11.28 ± 7.35	10.52 ± 6.60
	Сб	9.96 ± 5.37	10.01 ± 5.81	10.49 ± 6.59	12.10 ± 7.50	10.73 ± 6.48
	Вс	11.01 ± 6.28	11.31 ± 5.87	12.17 ± 7.54	13.35 ± 7.84	11.77 ± 7.04
	$\frac{Вс - Д. н.}{Д. н.}, \%$	8.6 ± 5.4	4.2 ± 2.4	19.1 ± 14.1	17.7 ± 12.9	9.8 ± 6.6

Таблица 9. Недельный ход и его амплитуда $\frac{Вс-Д.н.}{Д.н.}, \%$ для отношения NMHC/NO_x для разных сезонов в среднем по станциям для Москвы и Московской области, усредненные за период 2005–2014 гг.

Отношение NMHC / NO_x достаточно слабо меняется в зависимости от сезона. Его минимальные значения отмечаются зимой, а максимальные - летом, когда биогенные выбросы органических компонент в атмосферу добавляются к антропогенным. Также следует отметить, что отношение NMHC к NO_x

незначительно меняется со вторника по пятницу в течение каждого сезона. Все значения отношения $\text{NMHC} / \text{NO}_x$ для Москвы (от 4.1 до 5.7 в единицах массы мг/м^3) меньше пороговых значений 8–10. Это означает, что в среднем в течение года для Москвы химический режим озона определяется содержанием ЛОС (VOC-limited), при этом снижение выбросов NO_x от транспортных средств приводит к увеличению скорости образования озона. Изменения содержания озона и величины отношения $\text{NMHC} / \text{NO}_x$ наиболее ярко выражено в воскресенье, менее выражены в субботу и весьма незначительно в понедельник. Воскресное увеличение отношения $\text{NMHC} / \text{NO}_x$ составляет 6,5% весной и 10,9% осенью (см. таблица 9). При этом среднегодовая амплитуда недельного цикла для этого отношения составляет 7,9%.

Значения отношения $\text{NMHC} / \text{NO}_x$ для региональных фоновых станций в зеленой зоне Москвы, представленные в таблице 9, были получены из наблюдений, проведенных на Звенигородской научной станции (ЗСС) и на станции МЭМ в окрестностях городка Троицк. Эти станции расположены на расстоянии 53 и 35 км к западу и юго-западу от центра Москвы, соответственно. Обе станции находятся в зоне смешанных хвойно-широколиственных лесов и из-за преобладающих западных ветров находятся в шлейфе загрязненного воздуха из Москвы не более 15–20% годового периода. Значение отношения $\text{NMHC} / \text{NO}_x$ для фоновых условий примерно в два раза больше, чем для Москвы. Это результат повышенных концентраций NMHC биогенного происхождения и меньшего по сравнению с Москвой количества антропогенных выбросов NO_x . Отношение $\text{NMHC} / \text{NO}_x$ незначительно варьируется от 9,8 в будние дни летом до 13,3 в воскресенье осенью. Эти значения дня недели примерно соответствуют пороговому значению. Это означает переход от режима ограничения по ЛОС к режиму ограничения по NO_x (NO_x -limited), который характерен для планетарного пограничного слоя. Более низкие концентрации NMHC в зеленой зоне, чем в городе, означают меньшее влияние антропогенных ЛОС на химический режим O_3 . Изменения концентраций NO_x или ЛОС могут вызвать уменьшение или

увеличение скорости образования O_3 , то есть становятся менее предсказуемыми во время такого переходного режима.

В работе [84] авторами было справедливо отмечено, что отсутствие достаточного количества измерений отношения ЛОС к NO_x и чрезмерное упрощение, присущее представлению полной фотохимии озона с помощью лишь одного простого соотношения, приводят к необходимости рассмотрения других факторов, позволяющих детальнее описать процессы, влияющие на содержание озона. При этом авторы работы [84] опирались на выкладки публикации [85], где было показано, что доля радикалов, потерянных из-за химических реакций с NO_x , может служить индикатором того, какое значение имеют ЛОС и NO_x в формировании O_3 . Таким образом, критерием, характеризующим режим озона, считается величина отношения скорости потери органических радикалов в реакциях с NO_x (L_n) к скорости генерации органических радикалов (Q). Если величина L_n/Q превосходит 0.5, то это VOC - limited режим, а в ином случае NO_x - limited. В работе [85] было получено теоретическое выражение, позволяющие связать L_n/Q со скоростью генерации озона (P_{O_3}), содержанием NO_x и содержанием ЛОС:

$$\frac{d \ln P_{O_3}}{d \ln NO_x} = \frac{2 - \frac{3 L_n}{Q}}{2 - \frac{L_n}{Q}} \quad (24)$$

$$\frac{d \ln P_{O_3}}{d \ln \text{ЛОС}} = \frac{\frac{L_n}{Q}}{2 - \frac{L_n}{Q}} \quad (25)$$

Однако, проблемой формул 24 и 25, является тот факт, что напрямую измерить все входящие в выражения величины достаточно сложно, поэтому авторами работы [84] на их основе была предложена формула оценки отношения L_n/Q через амплитуды недельного цикла (δ) для концентраций O_x (сумма O_3 и NO_2 в молях), ЛОС, NO_x и J_{NO_2} – скорость фотолиза NO_2 , определяемая величиной интенсивности солнечного излучения и показателем поглощения атмосферы:

$$\frac{L_N}{Q} = \frac{2\delta O_x - 2\delta NO_x - \delta J_{NO_2}}{\delta O_x + \delta ЛОС - 3\delta NO_x} \quad (26)$$

Состав ЛОС достаточно сложен и проведение их измерений представляет трудности. Авторы публикации [84] предположили, что недельная изменчивость

Параметр	Время	05:00	07:30	09:00	12:00	15:00	18:00
NMHC NO_x	Д.н.	3.8 ± 1.7	3.3 ± 1.4	3.3 ± 1.3	3.4 ± 1.5	3.7 ± 1.7	3.7 ± 1.6
	Вс	4.0 ± 2.1	3.8 ± 2.0	3.8 ± 1.9	4.1 ± 2.1	4.3 ± 2.3	4.2 ± 2.2
	$\frac{Вс - Д.н.}{Д.н.}, \%$	5.1 ± 2.3	15.6 ± 7.6	16.0 ± 7.2	19.5 ± 8.0	16.4 ± 8.1	12.9 ± 7.4
NO₂	Д.н.	35.4 ± 15.0	39.2 ± 15.4	39.5 ± 14.9	35.3 ± 15.3	33.5 ± 15.2	36.8 ± 15.2
	Вс	32.3 ± 16.9	32.1 ± 16.2	31.5 ± 15.2	28.4 ± 15.3	27.7 ± 15.9	31.0 ± 16.1
O₃	Д.н.	22.1 ± 17.6	20.4 ± 15.6	23.5 ± 13.4	35.1 ± 17.0	41.0 ± 18.7	37.4 ± 18.1
	Вс	23.3 ± 19.7	24.8 ± 17.6	28.6 ± 15.0	39.2 ± 18.8	44.7 ± 21.6	41.2 ± 20.7
O_x	Д.н.	57.3 ± 18.9	59.4 ± 19.4	63.1 ± 18.7	70.9 ± 19.3	75.7 ± 20.0	75.7 ± 19.9
	Вс	55.1 ± 20.7	56.3 ± 20.0	59.7 ± 19.2	67.7 ± 20.2	73.5 ± 21.5	73.8 ± 20.8
	$\frac{Д.н. - Вс}{Д.н.}, \%$	3.8 ± 9.5	5.2 ± 3.0	5.3 ± 2.6	4.5 ± 4.6	2.9 ± 7.4	2.5 ± 4.6
$\frac{L_N}{Q}$	(δCO)	0.48 ± 1.94	0.93 ± 0.17	0.95 ± 0.14	0.96 ± 0.39	0.87 ± 0.35	0.92 ± 0.17
	($\delta NMHC$)	0.70 ± 2.99	0.74 ± 0.12	0.74 ± 0.10	0.72 ± 0.27	0.76 ± 0.30	0.79 ± 0.16

Таблица 10. Временная изменчивость отношений NMHC/NO_x и L_N/Q, а также содержания O_x, O₃, NO₂ (мкг/м³) в среднем для периода 05:00-18:00. Амплитуды недельного цикла $\frac{Вс-Д.н.}{Д.н.}$ и $\frac{Д.н.-Вс}{Д.н.}, \%$ для отношения NMHC/NO_x и O_x, соответственно. При расчете величин L_N/Q были использованы две аппроксимации $\delta ЛОС \approx \delta NMHC$ и $\delta ЛОС \approx \delta CO$.

для ЛОС аналогична изменчивости для CO. Поэтому они использовали δCO вместо $\delta ЛОС$. В Москве измерения NMHC проводились с использованием проб из колб, отбираемых один раз в сутки, а углеводороды C₂ – C₁₀ анализировались

с помощью газового хроматографа в лабораторных условиях [79]. Углеводороды $C_2 - C_{10}$ включают основные летучие органические соединения, которые определяют реактивность данных примесей атмосферы в городских воздушных массах и также регистрируются прибором NMHC. Поэтому в расчетах для Москвы в качестве δ ЛОС были использованы значения как в δ NMHC, так и δ CO. Полученные результаты представлены в таблице 10.

Исходя из полученных для Москвы расчетов можно сделать вывод о связи содержания озона и меньшем количестве выбросов NO в выходные дни, основным источником которого является автотранспорт. В Москве дневная норма O_3 составляет 67 мкг/м^3 в будние дни и $64,3 \text{ мкг/м}^3$ по воскресеньям. Эти высокие значения показывают, что непосредственно выбрасываемое NO имеет достаточно времени для взаимодействия с O_3 и RO_2 с переходом в O_3 . Различия в поведении O_3 и O_3 в течение недели предполагают, что взаимное превращение O_3 в NO_2 может вносить заметный вклад в недельный цикл этих атмосферных примесей. Эффект снижения содержания озона за счет выбросов NO проявляется в течение всего дня, однако этот эффект наиболее выражен в утренние часы пик, когда выбросы NO приводят к реакции титрования озона, хотя общий режим химии озона в Москве остается ограниченным по ЛОС (VOC-limited). В таблице 10 приведены рассчитанные суточные вариации Ln/Q , усредненные за весь период наблюдений. Поскольку полный состав ЛОС не измерялся, было рассмотрено два варианта, когда (1) δ ЛОС были заменены на δ NMHC, которые включают основные органические компоненты, участвующие в взаимодействии NO_x - O_3 -ЛОС; (2) замена δ ЛОС на δ CO (такая замена используется, по крайней мере, в работах для Мехико и Пекина [84, 86]). Вариации скорости фотолиза δJ_{NO_2} сравнимы с изменениями актиничных потоков на УФ-длинах волн. Используя соотношение между δPM_{10} и δJ , предложенные в работе [86] на основе измерений $PM_{2.5}$, PM_{10} и УФ-излучения в регионе Пекина, было установлено, что снижение PM_{10} по воскресеньям на 14,4% в Москве равносильно 4% увеличению δJ . Рано утром (05:00) в условиях слабой освещенности и небольших выбросов NO от транспорта скорость фотохимического образования O_3 достаточно низкая.

Отношение LN/Q составляет 0.70, с использованием $\delta NMHC$ в качестве δLOS , и 0.48 если использовать δCO . После 07:30 с началом утренних часов пик отношение LN/Q увеличивается и держится в пределах 0.72–0.79. Это означает, что около 75% общей потери радикалов происходит в ходе реакций с NO_x , и тем самым приводит к образованию озона (реакции вида 18-19, если вместо HO_2 подставить RO_2). Расчеты LN/Q для пространственных секторов Москвы дают схожие результаты, отношения LN/Q варьируются от 0.69 ± 0.15 в юго-западном секторе до 0.8 ± 0.17 в центре города, что позволяет предположить, что VOC-limited режим озона характерен для всей территории Москвы. Данные оценки подтверждают результат, основанный на расчетах таблицы 9 для отношения $NMHC/NO_x$. Аналогичные результаты были получены и для города Мехико авторами работы [84], однако, там при расчетах Ln/Q использовалось только одно приближение, когда бралось δCO в качестве δLOS . Отношение Ln/Q (для Мехико), рассчитанное по разнице трехчасовых измерений концентраций δX в будние дни (понедельник – пятница) и воскресенье (измерения 2004–2007 гг.), составляет 0.90–0.95 и совпадает со значениями Ln/Q для Москвы. Расхождения между Ln/Q полученными с заменой δLOS на δCO и $\delta NMHC$ подразумевают высокую чувствительность оценок к составу и концентрации ЛОС.

5. Моделирование содержания малых газовых составляющих в приземном слое атмосферы Москвы.

5.1. Описание химико-транспортной модели SILAM.

Данные об эмиссиях загрязняющих примесей, полученные на основе измерений приземной концентрации, были использованы при задании источников атмосферного загрязнения при работе химико-транспортной модели SILAM - System for Integrated modelIng of Atmospheric coMposition. Модель SILAM это мезо-глобальная дисперсионная модель, способная работать как в Эйлеровых, так и Лагранжевых координатах, использующая схему сухого осаждения применимую для широкого диапазона размеров частиц, включая крупные

аэрозоли, которые в основном удаляются путем осаждения [87]. Параметризации влажного осаждения включает в себя подоблачное поглощение и внутри-облачное вымывание посредством как дождя, так и снега. Модель способна работать как с трехмерными, так и с четырехмерными данными. Начальные и граничные условия задавались для прямоугольника с координатами 50.75-60.7 градусов по широте и 32.6-42.5 градуса по долготе, сетка модели имеет разрешение 0.1 градуса по горизонтали, 69 высотных уровней по вертикали для описания метеорологических параметров и 9 высотных уровней для описания химических преобразований. В качестве исходных данных брались значения эмиссий, рассчитанных по концентрационным наблюдениям для Московского мегаполиса CO, SO₂, NO_x, NH₃, а также эмиссии из базы данных инвентаризации TNO-2011 (www.tno.nl/emissions) для примесей CO, SO₂, NO_x, NH₃, PM_{2.5} и PM₁₀. Дополнительно были взяты эмиссии ЛОС из базы данных инвентаризации MACCity (<http://www.gmes-atmosphere.eu>). Для работы модели необходимо задание эмиссий загрязняющих примесей с шагом 10 минут по времени, с этой целью среднегодовые эмиссии для Москвы пересчитываются с учетом весов, определяемых из сезонного хода и недельного цикла приземных концентраций, рассчитанных по данным сети наблюдательных станций «Мосэкомониторинг» и экологической станции МГУ, а также с учетом весов суточного хода эмиссий, которые были взяты из данных инвентаризации TNO-2011.

Задание эмиссий, используемых для работы современных моделей является предметом большого количества дискуссий. В частности, в Европе для решения этой проблемы был организован проект MEGAPOLI - Megacities: Emissions, urban, regional and Global Atmospheric POLLution and climate effects, and Integrated tools for assessment and mitigation (www.megapoli.info), в цели которого входила разработка и оценка уже существующих методов определения эмиссий загрязняющих веществ в мегаполисах, а также оценка воздействия мегаполисов и других крупных источников загрязнения на местное, региональное, глобальное качество воздуха и климат [88]. При задании выбросов обычно используются

локальные данные об эмиссиях, оцененные специальными учреждениями при поддержке местными органами власти в рамках работы департаментов охраны окружающей среды, либо данные Европейских инвентаризаций, к которым относятся и эмиссии TNO-2011, использованные для задания источников выбросов за пределами Московской агломерации, основанные на национальных показателях рассчитанных для каждого из секторов источников загрязнения, которые затем распределяются по пространственной сетке с учетом пространственного распределения источников. Локальные данные и Европейские инвентаризации имеют разное пространственное разрешение, а иногда включают различный набор источников загрязнения, однако, поскольку области, охватываемые каждой инвентаризацией, точно определены, то в работе [89] было проведено сравнение эмиссий, полученных на основе данных Европейских инвентаризаций и локальных данных о выбросах. В Таблице 10 представлен результат в виде отношения рассмотренных двух типов эмиссий, свидетельствующий о наличии больших расхождений между данными различных инвентаризаций.

Мегаполис	NO _x	PM ₁₀	PM _{2.5}	NH ₃	SO ₂	NMVOC	CO
Лондон	1.6	3.9	-	-	9.4	1.5	3.6
Париж	1.1	3.0	3.2	2.2	1.9	1.9	4.1
Рейн-Рур	0.9	1.6	1.2	1.6	1.1	2.4	0.7
Долина реки По	0.9	0.9	-	1.0	1.2	0.8	1.4

Таблица 11. Отношение эмиссий Европейских инвентаризаций, пересчитанных для региональных масштабов, к локальным данным о выбросах [89].

Метеорологические параметры задавались с использованием данных реанализа модели HIRLAM, the High Resolution Limited Area Model (<http://hirlam.org>), спроецированные на сетку модели SILAM с шагом по времени равным трем часам.

Описание газофазного и аэрозольного химических механизмов производится с помощью работы 8 химико-физических модулей (химия основных кислот и образование вторичных аэрозолей, образование озона в тропосфере и стратосфере, радиоактивный распад, динамика аэрозолей в атмосфере, превращения частиц пылицы) [90]. В модели задаются эмиссии двух комплексов соединений: биогенные ЛОС и морская соль. Вычисления био-ЛОС следуют за алгоритмом вычислений, описанным в [91] и обеспечивают изопреновые и монотерпеновые выбросы. Определение параметров морской соли является оригинальной разработкой создателей модели, основанной на работе [93] с уточнениями описания механизма формирования, добавленными в версии модели 5.2. Пыль, переносимая ветром, в настоящее время берется из граничных условий CIFS - Composition Integrated Forecasting System.

(<https://www.ecmwf.int/en/research/modelling-and-prediction/atmospheric-composition>).

В настоящее время существует множество типов схем адвекции, используемых в дисперсионных моделях атмосферы. Две основные категории относятся к Лагранжеву или Эйлеровому описаниям: первый тип работает с физически бесконечно малыми частицами, обладающими массой (лагранжевы частицы), а второй с полями концентраций, заданными дискретно на модельной сетке. Эйлерова схема, используемая в SILAM, может быть нескольких типов: работающая с потоками концентраций конечных объемов, полулагранжевая или использующая функцию расширения схемы. Одной из основных проблем существующих схем является существенная численная диффузия, возникающая при дискретизации из-за конечного шага по пространству и времени. По-видимому, этого явления нельзя избежать при работе с Эйлеровыми схемами, однако, такой проблемы не существует в лагранжевых схемах адвекции, которые не содержат явной дискретизации движения частиц. Лагранжев домен является непрерывным пространством, а не набором заранее определенных ячеек сетки и положение частиц можно вычислить точно. В результате численная диффузия в

чисто лагранжевых схемы всегда равны нулю – но при этом получаются сильно немонотонные поля концентрации из-за ограниченной пространственной репрезентативности одной лагранжевой частицы и ограниченного числа частиц. Выходом из сложившейся ситуации, может быть использование полулагранжевого алгоритма, разработанного Майклом Гальпериным, модернизированная версия которого используется в модели SILAM пятой версии.

Данная схема решения уравнений адвекции, пока слабо представлена в международной литературе, позволяет эффективно проводить вычисления и безусловно устойчива относительно величины числа Куранта. Пятая версия отличается от первоначальной версии, несколькими обновлениями, позволяющими использовать её для расчётов распределения малых газовых составляющих, которые обладают большим временем жизни, с учетом сложных атмосферных течений. Одним из ключевых требований к моделированию состава атмосферного воздуха является точность и надежность числовых схем. Однако, менее оцененная, но не менее важная проблема заключается в согласованности между подходами, применяемыми в различных модулях системы моделирования. Обычно при построении модели используется специальный метод разделения процессов [2, 93, 94], поэтому, алгоритмы адвекции и диффузии вещества, схемы, описывающие физические и химические преобразования веществ, сухое и влажное осаждения рассматриваются отдельно. Эти и другие особенности транспортных алгоритмов, в первую очередь, адвекционной схемы, в значительной степени формируют модель и определяют область её практического применения. В настоящей модели схема адвекции связана с другими частями модели таким образом, что информация о распределения массы различных веществ в ячейке рассчитанная другими блоками сохраняется и, в последствии, является необходимой для проведения расчётов с помощью алгоритма Гальперина. Другие части модели включают в себя: специально разработанный алгоритм вертикальной диффузии,

учитывающий сухое осаждение, блок, позволяющий учитывать метеорологические процессы, а также модули, описывающие химические преобразования.

Качество работы алгоритма адвекции было оценено при проведении большого набора тестов, проведенных разработчиками модели. Вначале, результаты работы модели были сравнены с несколькими классическими алгоритмами, широко используемыми в других дисперсионных моделях. После этого основные испытания были повторены для обновленной схемы расчётов алгоритма с проведением серии дополнительных испытаний, во время которых были применены реальных данные о двумерном распределении ветра, этот метод был недавно предложен в литературе, что позволило оценить работу данной схемы расчётов по отношению к другим современным подходам. В итоге, при достаточно скромных вычислительными затратах, эффективность схемы адвекции была полностью сопоставима с другими алгоритмами. [95]

Сухое осаждение обычно учитывается, как граничное условие для уравнения вертикальной диффузии. Вычисление сухого осаждения для газов практически всегда следует из электрической аналогии, параметризация которой была впервые предложена Уэсли [96]. Модернизация этого подхода была предложена Софиевым [97], который объединил его с решением уравнения вертикальной диффузии и связал получающиеся решения с адвекционной схемой Гальперина. В алгоритме за счет диффузии не модифицируются центры масс ячеек, вместо этого используется эффективный коэффициент диффузии между соседними слоями обратно пропорциональный аэродинамическому сопротивлению между центрами масс слоев, на которые разбивается атмосфера и прямо пропорциональный эффективной толщине слоя, определяемой из величины градиента давления между соседними центрами масс, который в свою очередь вычисляется с учетом распределения коэффициента перемешивания. Для проведения расчётов необходимы метеорологические вертикальные профили высокого разрешения. Атмосфера разбивается на слои, определенные с

использованием доступной информации о ячейке, получаемой в результате расчётов схемы адвекции, что заметно повышает точность исходной схемы расчётов Уэсли.

Данные об эмиссиях являются единственным источником информации, описывающей ячейку в модели, кроме непосредственно самой адвекции: координаты расположения источников преобразуются в координаты положения центров масс. Для точечных источников масса добавляется к массе соответствующей ячейке сетки, изменяя, таким образом, координаты центра масс:

$$\begin{aligned}
 M'_{ijk} &= M_{ijk} + M_{ems} \\
 X'_{ijk} &= [X_{ijk} M_{ijk} + M_{ems} X_{ems}] / M'_{ijk} \\
 Y'_{ijk} &= [Y_{ijk} M_{ijk} + M_{ems} Y_{ems}] / M'_{ijk} \\
 Z'_{ijk} &= [Z_{ijk} M_{ijk} + M_{ems} Z_{ems}] / M'_{ijk}
 \end{aligned} \tag{27}$$

где M_{ems} это масса выбрасываемых эмиссий в ячейке (i, j, k) за время одного шага по времени, X_{ems} и Y_{ems} это координаты источника выбросов, Z_{ems} это эффективная высота выбросов, которая по умолчанию задается в середине слоя k.

Для не точечных источников подход зависит от исходных параметров эмиссий. Если информация о распределении источников в ячейках сетки отсутствует, то координаты центра масс считаются тождественными координатам середины ячейки, если же помимо абсолютных значений имеется информация о функции распределения источников в ячейках сетки модели, то в этом случае координат центра масс считаются с учетом функции плотности вероятности для заданных источников.

Модуль, отвечающий за химические преобразования устроен простым образом, он рассчитывает только изменения концентрации веществ во время химических реакций, не определяя изменения положения координаты центра

масс ячейки. Новая масса вещества, полученная в ходе работы этого блока, добавляется к исходной, при этом за её координаты берется центр соответствующей ячейки. Если в ходе химических преобразований было получено другое вещество, то оно также помещается в середину ячейки [95].

5.2. Оптимизация эмиссий загрязняющих примесей для моделирования качества воздуха в Москве.

Полученные ранее значения среднегодовых эмиссий загрязняющих веществ с учетом их суточной и сезонной изменчивости, были распределены по узлам сетки с разрешением 0.1^0 по долготе и широте, а также по высоте от 0 до 350 м. Величина эмиссий для каждой ячейки модели задавалась, как произведение среднегородской величины эмиссий в данный момент времени и двух пространственных коэффициентов: первый определялся из зависимости средней концентрации примеси от расстояния от центра города (см. рисунок 8), а второй из распределения концентраций по выбранным секторам (см. таблица 1). Так как для корректной работы модели необходимо задание эмиссий на сетке модели, с шагом 10 минут по времени, то среднегодовые эмиссии, рассчитанные для Москвы, необходимо было распределить еще и по времени. В качестве суточного хода эмиссий была использована информация из инвентаризации TNO-2011. Для задания недельной и сезонных гармоник были использованы данные TNO-2011, нормированные с учетом данных полученных на основе анализа измерений «Мосэкомониторинг» (см. рисунок 6 и таблица 7). После этого была проведена серия численных экспериментов для оптимизации данного исходного распределения источников атмосферного загрязнения в Москве. В ходе расчетов варьировалось задание величины интенсивности источников по вертикали и горизонтали. Для выбора вариантов задания были учтены особенности пространственно-временной изменчивости источников каждой загрязняющей примеси, а также сопоставления расчетов тестового запуска с данными наблюдений для исследуемого периода.

Периодом для проведения первых запусков модели SILAM было выбрано несколько недель для холодного периода года - 15 – 31 января 2014 года, а также несколько недель теплого времени года - 15-31 июля 2014 года. Как в теплый, так и в холодный периоды, Москва находилась в центре блокирующих антициклонов, что привело к существенному повышению концентрации загрязняющих примесей и позволило оценить способность модели предсказывать резкие ухудшения качества воздуха в мегаполисе. В качестве входных параметров были заданы метеорологические параметры, спроектированные на координатную сетку расчетов модели. Значения метеорологических параметров были получены на основе данных оперативных прогнозов модели HIRLAM (the High Resolution Limited Area Model, <http://hirlam.org>), с шагом 3 часа по времени. Также для работы модели необходимо было задать граничные и начальные условия для полей концентраций загрязняющих примесей, в качестве которых были использованы расчеты, полученные в Финском Метеорологическом Институте, на базе модели SILAM для Европы и Европейской части России (<https://silam.fmi.fi/thredds/catalog>).

Сравнение рядов наблюдений и расчетов, проводилось с помощью двух критериев: для сравнения по пространству использовался критерий Стьюдента, а для сравнения по времени была использована величина коэффициента корреляции между этими рядами. Так, например, при задании оксидов азота было учтено влияние выбросов тепловых электростанций и в ячейках, где они располагаются, были заданы дополнительные источники в слое 45–270 м, распределение которых, также варьировалось по высоте. Всего нами было предложено 4 варианта распределения источников по вертикали, 4 по горизонтали и дополнительно 4 вертикальных распределения в ячейках с ТЭЦ. Одновременно варьируя эти параметры было проведено 80 запусков. Предложенные варианты представлены в таблице 12 и 13.

Номер распределения CO	0-45 м [%]	45-100 м [%]	100-150 м [%]
1	85	0	15
2	25	45	30
3	40	45	15
4	55	15	30
Номер распределения NOx	0-10 м [%]	10-100 м [%]	100-150 м [%]
1	40	30	30
2	40	45	15
3	20	40	40
4	40	20	40
Номер распределения NOx, для ячеек с ТЭЦ	0-10 м [%]	10-100 м [%]	100-150 м [%]
1	30	0	70
2	15	0	85
3	20	10	70
4	40	0	60

Таблица 12. Процентное распределение эмиссий по высотам, закладываемые в модель SILAM при уточнении эмиссий для 15 - 31 января и 15 – 31 июля 2014 г., жирным шрифтом выделены оптимальные высотные распределения.

Номер распределения CO	К(ЮЗ) [%]	К(ЮВ) [%]	К(Центр) [%]	К(СЗ) [%]	К(СВ) [%]
1	73.8	81.9	94.4	128.1	120.0
2	78.8	76.9	99.4	128.1	115.0
3	76.8	76.9	98.4	131.1	115.0
4	74.8	71.9	102.4	134.1	110.0
Номер распределения NOx	К(ЮЗ) [%]	К(ЮВ) [%]	К(Центр) [%]	К(СЗ) [%]	К(СВ) [%]
1	80.5	88.9	93.7	114.1	122.6
2	85.5	83.9	98.7	114.1	117.6
3	83.5	83.9	97.7	117.1	117.6
4	81.5	78.9	101.7	120.1	112.6

Таблица 13. Коэффициенты относительных весов эмиссий К по секторам, указанным в скобках (ЮЗ, ЮВ, Центр, СЗ, СВ). Формула учета секторной структуры распределения эмиссий: $Q1=Q*K$, где Q1 – эмиссия в ячейке с учетом секторной структуры, Q – эмиссия в ячейке без учета секторной структуры.

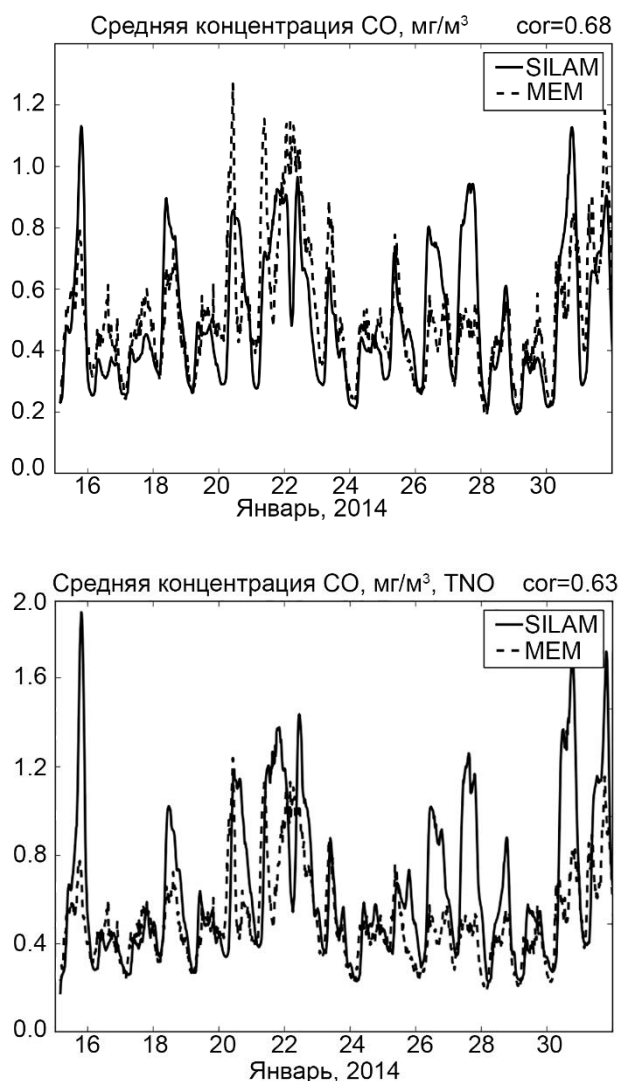


Рисунок 12. Временные ряды средней по Москве концентрации CO за 15-31 января 2014 г, рассчитанные с помощью модели для оптимального варианта эмиссий и эмиссий инвентаризации TNO-201 - SILAM, а также полученные в ходе наблюдений сети станций наблюдения «Мосэкомониторинг» - MEM.

Для каждого запуска определялся коэффициент корреляции между концентрацией средней по всем станциям наблюдений и рассчитанной концентрацией, осредненной по соответствующим этим станциям ячейкам сетки модели (C), а также параметр

критерия Стьюдента (S):

$$S = (N_{av}(\text{SILAM}) - N_{av}(\text{MEM})) / (\sigma^2(\text{SILAM}) + \sigma^2(\text{MEM}))^{0.5} \quad (28)$$

где N_{av} – средняя концентрация в ячейке, σ – среднеквадратическое отклонение концентрации в ячейке, (SILAM) – согласно расчетам модели SILAM, (MEM) – по наблюдениям. Далее рассчитывался параметр $F = (C+1/S)/2$. За оптимальное распределение эмиссий брался вариант с наибольшим значением F .

Для полученных в ходе численных экспериментов оптимальных Московских эмиссий для примесей CO, NO_x были проведены сравнения с аналогичными результатами расчетов SILAM v5_5, но с применением эмиссий TNO-2011 заданными для территории Москвы. Пример, сравнений средней по станциям концентрации CO, полученной в ходе наблюдений и двух запусков модели представлен на Рисунке 12. Коррекция эмиссий позволила улучшить результаты расчетов по сравнению с данными европейской инвентаризации сравнению с результатами расчетов с использованием эмиссий TNO-2011, расчеты с оптимальными эмиссиями, показали лучшее совпадения с наблюдениями, как для CO – коэффициент корреляции увеличился с 0.63 до 0.68, так и для NO_x. В случае оксидов азота коэффициент корреляции увеличился с 0.55 до 0.61 для NO и с 0.71 до 0.73 для NO₂. Также удалось уменьшить амплитуду пиков концентраций, не соответствующих наблюдениям во время присутствия устойчивой воздушной массы над территорией Москвы. Полученные результаты сравнения, а также применения расчетов с оптимальными эмиссиями для определения временной изменчивости качества воздуха в Москве были опубликованы в работе [98]. Одним из основных выводов данной работы является подтверждение возможности применения транспортно-химической модели SILAM v5_5 для определения состава и качества воздуха в Москве, в случае использования оптимизированных эмиссий.

В качестве критерия оценки качества воздуха в мегаполисе был выбран индекс загрязнения MPI – multipollutant index, предложенный в работе [70]. Он рассчитывается с помощью среднегородских концентраций для ряда ключевых загрязняющих примесей, нами было выбрано 4: CO, NO₂, SO₂, PM₁₀. Данные для этих концентраций были усреднены аналогично данным на Рисунке 5 для

расчетов SILAM и наблюдений «Мосэкомониторинг». Далее был определен индекс загрязнения MPI по формуле:

$$MPI = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N \frac{(n_i^{ср\text{ед}} - n_i^{п\text{дк}})}{n_i^{п\text{дк}}} \quad (29)$$

где $n_i^{ср\text{ед}}$ — это среднегодовая концентрация для i -ой примеси, усредненная по всем станциям, $n_i^{п\text{дк}}$ — это среднесуточное значение ПДК (предельно допустимая концентрация) для i -ой примеси, N — это общее количество примесей, используемое при расчете индекса загрязнения.

Пример, полученных результатов для 15 – 31 января 2014 года, представлен на Рисунке 13. Учитывая, тот факт, что величина погрешности этого параметра, определяется, как сумма погрешностей концентраций, использованных для его расчета, то величина корреляции 0.59 может рассматриваться, как успешный результат.

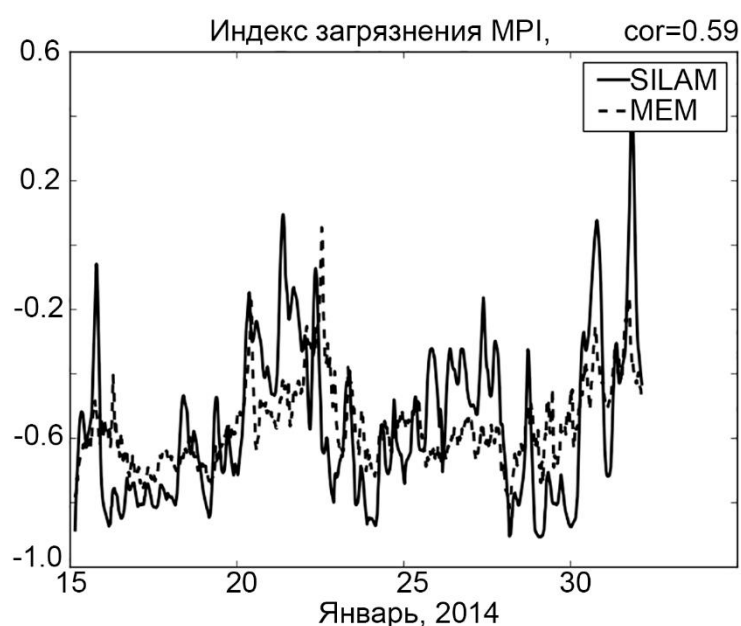


Рисунок 13. Временной ход индекса загрязнения MPI, за период 15–31 января 2014 г. для Московского мегаполиса, SILAM — данные расчетов, MEM — данные измерений.

5.3. Моделирование загрязнения атмосферы Москвы во время присутствия устойчивой воздушной массы.

Период моделирования для ранее описанных численных экспериментов был выбран с 15-31 января 2014 года, это было сделано не случайно, в это время скорость ветра была либо очень низкой, либо была равна 0. Температура при этом опускалась ниже нормы, все это свидетельствует о наличии блокирования, такие погодные условия представляют большой интерес для исследования, поскольку приводят к ситуации накопления примеси в мегаполисе и значительному повышению среднесуточной концентрации. Такие условия стационарирования воздушных масс подробно описаны для летних эпизодов, как было отмечено ранее, в работе [74] описано очень жаркое лето 2010 в России, во время которого из-за блокирования воздушных масс возникли, как лесные, так и торфяные пожары, распространяющиеся по всей территории Европейской России, вызвав повышение уровня СО и, частично, NO_x. Однако, аналогичные зимние ситуации стационарирования воздушных, приводящие к опасным уровням загрязнения окружающего воздуха мало отражены в современной литературе. На Рисунках 14 и 15 изображено отношение концентрации примеси в период с устойчивой воздушной массой и во время отсутствия стационарирования для зимних и летних случаев к ее среднемесячному значению при 95% доверительном, полученное при анализе данных наблюдений сети станций ГПГУ «Мосэкомониторинг». Всего в усреднении было использовано 9 зимних случаев продолжительностью от 4 до 17 дней: с 3-11 февраля 2005, 2-16 февраля 2006, 1-10 января 2008, 15-19 декабря 2009, 10-27 января 2010, 16-21 февраля 2011, 25-31 января 2012, 19-24 декабря 2012, 18 января-1 февраля 2014, а также 8 летних случаев продолжительностью от 7 до 30 дней: 17-25 июня 2006, 6-13 июля 2006, 10-18 августа 2007, 11-18 августа 2008, 18 июля-18 августа 2010, 25 июля-1 августа 2012, 15-22 августа 2013, 14 июля-3 августа 2014. Для описания суточных вариаций во время устойчивой воздушной массы используется

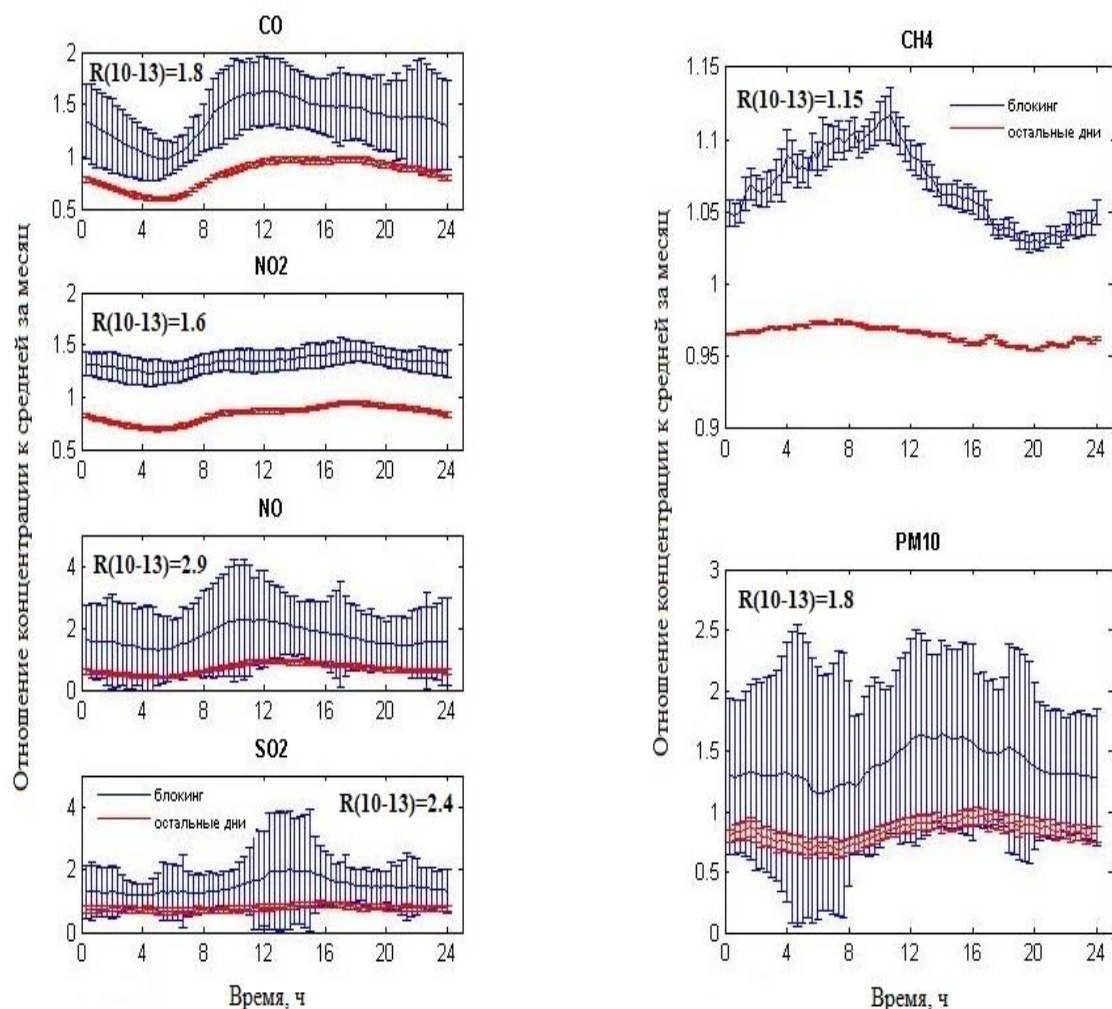


Рисунок 14. Средний суточный ход отношения концентрации загрязняющих примесей к среднемесячной концентрации в Москве, в зимние периоды 2005-2014 гг. (блокинг, синяя линия – устойчивая воздушная масса, остальные дни, красная линия – отсутствие устойчивой воздушной массы).

отношение концентрации к соответствующему ей среднемесячному значению, это позволяет избежать искажения результатов при усреднении всех случаев, за счет наличия межгодовых и сезонных вариаций во временной зависимости загрязняющих примесей. Поскольку максимальное отношение концентрации загрязняющей примеси во время устойчивой воздушной массы к концентрации примеси во время её отсутствия, может быть вычислено из отношения изображенных кривых, величиной $R(10-13)$, изображенной на рисунках, обозначена максимальная величина отношения кривых в период с 10-13 часов.

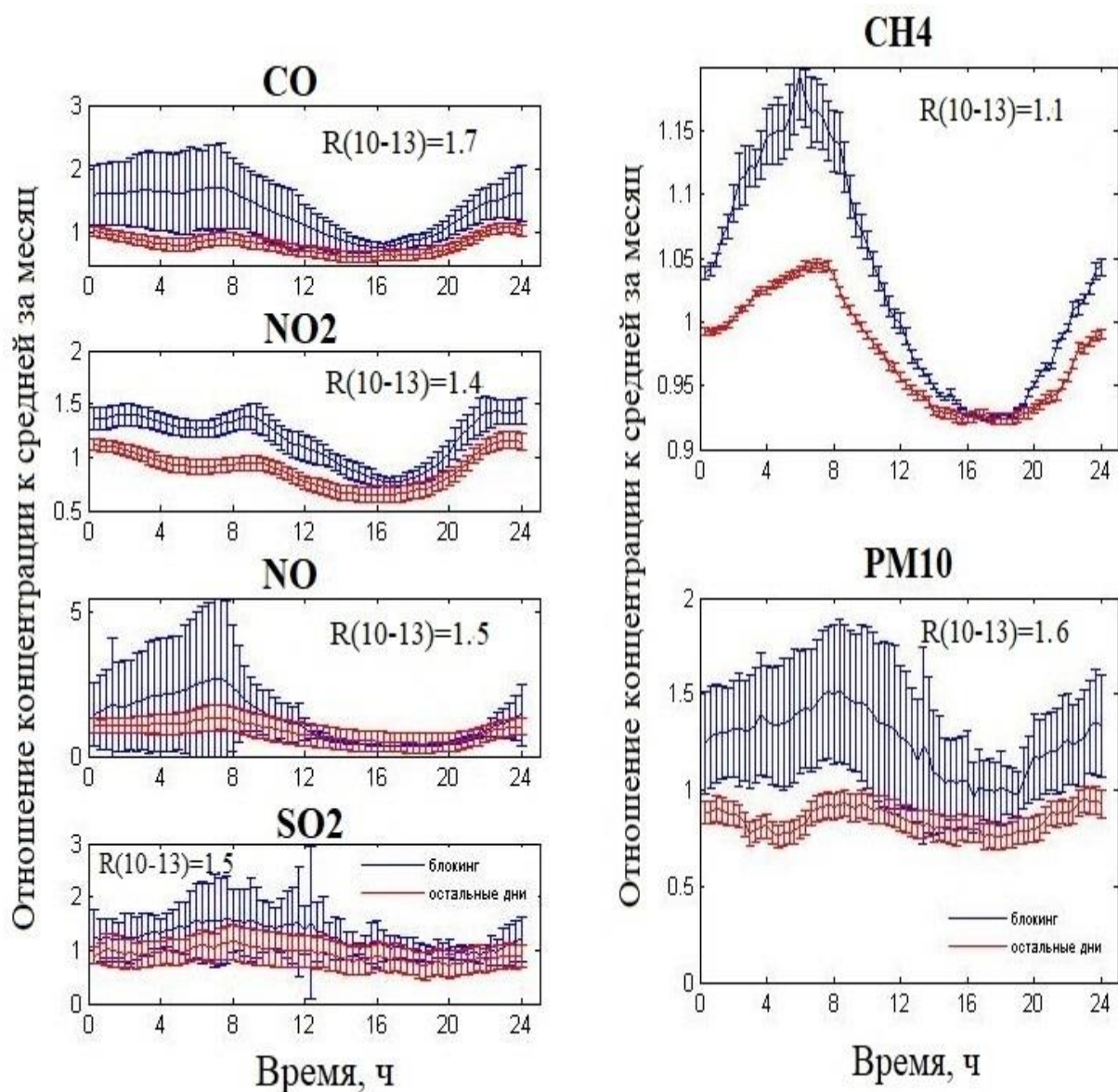


Рисунок 15. Средний суточный ход отношения концентрации загрязняющих примесей к среднемесячной концентрации в Москве, в летние периоды 2005-2014 гг. (блокинг, синяя линия – устойчивая воздушная масса, остальные дни, красная линия – отсутствие устойчивой воздушной массы).

Эта величина оказалась больше 1 для всех рассмотренных примесей и соответственно составила для CO, NO, NO₂, SO₂, PM₁₀ и CH₄: 1.8, 2.9, 1.6, 2.4, 1.8, 1.15 в зимний период и 1.7, 1.4, 1.5, 1.5, 1.6, 1.1 в летний. Таким образом, рассмотренные погодные условия одновременно приводят к увеличению приземной концентрации большого числа загрязняющих примесей в мегаполисе, причем это увеличение в среднем для всего мегаполиса и всех рассмотренных

ситуаций может достигать зимой 190 процентов для NO и 70 процентов для CO летом.

Провести расчеты для всех перечисленных периодов атмосферного блокирования в Москве является достаточно трудоемкой задачей. Поэтому было решено провести расчеты для двух таких периодов (летнего и зимнего) в 2014 году. Одной из главных задач моделирования состава атмосферы является способность предсказания ситуаций, представляющих угрозу для человека и окружающей среды. В ходе адаптации модели для выбранной области расчетов было произведено 80 запусков, в ходе которых варьировались пространственные и временные параметры задания эмиссий, а также варьирование пространственного распределения источников выбросов, с целью минимизации среднеквадратичного отклонения результатов расчетов и данных измерений, что позволило воспроизвести влияние блокирующего антициклона в Московском

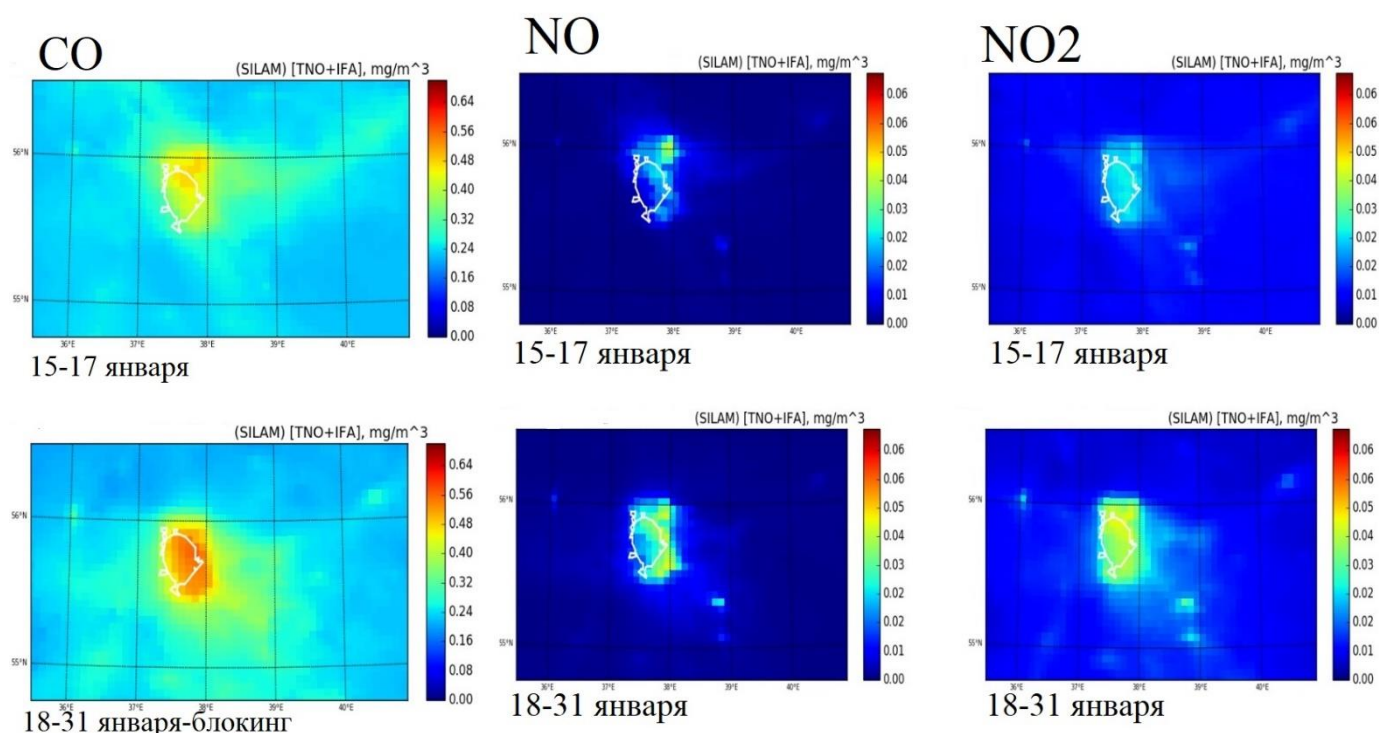


Рисунок 16. Сравнение средних полей приземной концентрации загрязняющих примесей CO, NO, NO₂ рассчитанные с помощью модели SILAM для случая устойчивой воздушной массы 18-31 января и в её отсутствие 15-17 января.

мегаполисе на приземную концентрацию загрязняющих примесей для эпизодов 18-31 января и 15 – 31 июля 2014 года.

На Рисунке 16, представлены результаты моделирования полей приземной концентрации загрязняющих примесей CO, NO, NO₂ в условиях устойчивой воздушной массы над Москвой, для 18-31 января 2014 года и в дни 15-17 января, когда устойчивая воздушная масса отсутствовала, белой линией изображена граница Московского мегаполиса. Полученные поля концентраций, с учетом полей для примесей SO₂ и PM₁₀ позволили рассчитать поле распределения индекса загрязнения MPI по формуле 29, приведенной ранее, его среднее за рассматриваемый период значение, составившее -0.75, а также корреляцию временной зависимости индекса загрязнения усредненного по всем ячейкам на сетке модели, в которых в указанный период времени производились измерения на станциях наблюдения в Москве, с MPI, полученным на основании усреднения всех данных наблюдений сети станций «Мосэкомониторинг» в аналогичный период времени, полученные результаты приведены на рисунке 13 и 17.

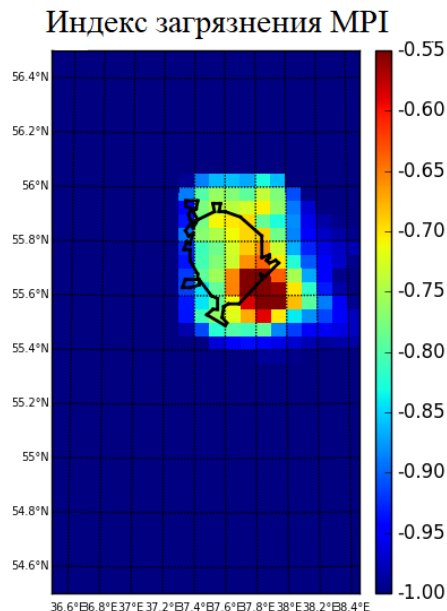


Рисунок 17. Пространственное распределение и временная изменчивость индекса загрязнения MPI, рассчитанное по результатам работы модели SILAM для Московского мегаполиса, в период с 15 по 31 января 2014 года (красная линия – MPI по данным наблюдения, черная линия- MPI по результатам расчетов SILAM).

Достаточно высокое значение корреляции временной изменчивости MPI, составившее 0.59 и совпадение, с учетом ошибки определения, величин среднего по времени и пространству значения MPI, составившего -0.75 для SILAM и -0.52 для данных сети наблюдения «Москэкомониторинг», позволяет произвести интегральную оценку работы химического и динамического блоков для примесей CO, NO₂, SO₂, PM₁₀, и сделать вывод о том, что модель корректно воспроизвела пространственную и временную изменчивости полей приземных концентраций в Москве для полей примесей CO, NO₂, SO₂ и PM₁₀, как в дни с устойчивой воздушной массой, так и в дни, когда устойчивая воздушная масса отсутствовала.

5.4. Моделирование вертикальной структуры загрязнения атмосферы в Москве и на прилегающих территориях.

Для того чтобы проверить способность модели SILAM рассчитывать вертикальное распределение загрязняющих примесей для запусков 2014 года были рассчитаны средние профили концентраций CO и NO₂ для расчетов, спроецированных в точку расположения многоуровневого наблюдательного пункта ТБ «Останкино». Пример полученных результатов для июля 2014 года приведен на рисунке 18. В целом, модель воспроизводит основные особенности изменения содержания загрязняющих примесей с высотой, об этом свидетельствует совпадение значений концентраций и величин их среднеквадратических отклонений. Как для наблюдений, так и для расчетов прослеживается уменьшение абсолютного значения градиента концентрации с высотой, что можно объяснить наличием основных источников этих атмосферных примесей у поверхности (сжигание полезных ископаемых – автотранспорт), а также присутствием источников на высотах 150 – 250 метров, таких как трубы ТЭЦ.

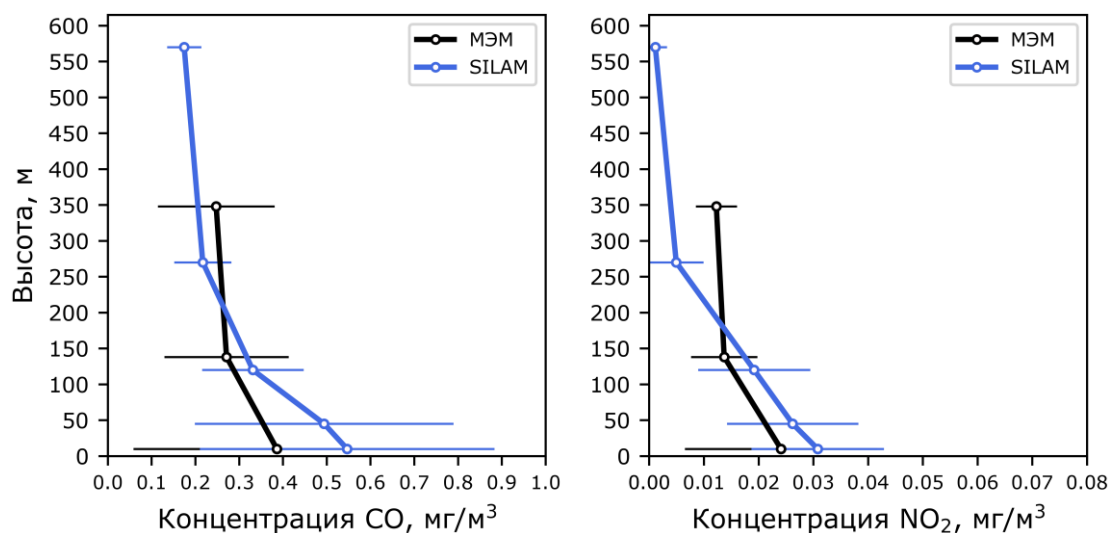


Рисунок 18. Вертикальные профили концентраций CO (мг/м^3) (а) и NO₂ (мг/м^3) (б), измеренных на многоуровневом пункте «Останкино» сети станций «Мосэкомониторинг» - МЭМ (черная кривая) и расчеты SILAM (синяя кривая), при использовании оптимального распределения эмиссий ИФА в модельных расчетах, осредненные для июля 2014 года.

Однако, в случае CO есть некоторые отличия у поверхности, модель занижает среднюю величину приземной концентрации. Как будет показано в главе 6, при подробном анализе ошибок расчетов, поля концентраций SILAM обладают большим радиусом пространственной корреляции и, следовательно, не всегда могут точно воспроизвести резкие возрастания уровня загрязнения вблизи источников. Для NO₂ приземные концентрации расчетов и наблюдений совпадают, но на вышележащих уровнях рассчитанные концентрации получились ниже измеренных. Это можно связать как с недооценкой фоновых значений концентраций, заниженными значениями эмиссий на этих высотах, а также с недостаточно активным выносом примесей в вышележащие слои в моделях, когда приземные значения выше измеренных. Описание процессов перемешивания между вертикальными слоями в моделях представляет собой актуальную на сегодняшний день проблему. Так как при выборе той или иной параметризации профиля коэффициента диффузии, который может существенно изменяться в зависимости от погодных условий и величины шероховатости

подстилающей поверхности, возникает множество проблем, связанных либо с большим числом упрощений, либо с нарастанием ошибок численных схем, при выборе сложных параметризаций [14]. Наличие городской застройки и особый тепловой баланс сильно усложняют параметризацию макротурбулентного перемешивания в атмосфере Москвы.

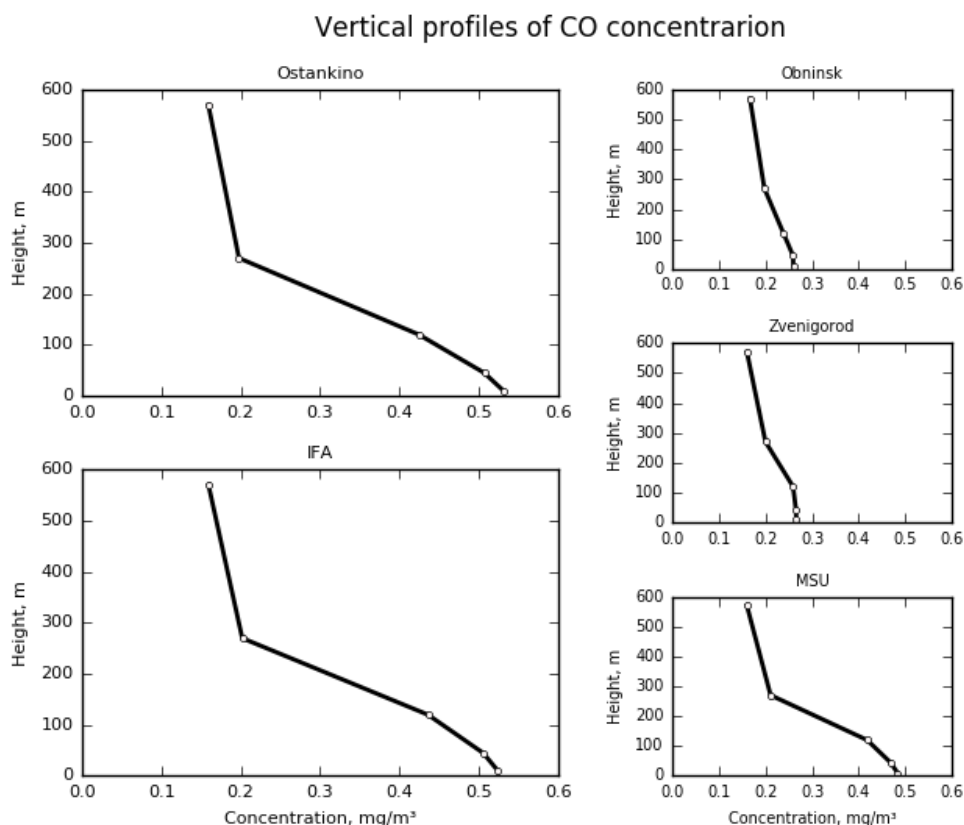


Рисунок 19. Вертикальные профили содержания CO (мг/м^3), рассчитанные с помощью SILAM и усредненные за период 15-31 января 2014 года.

Из высотных профилей для станции «Останкино» следует, что для диоксида азота имеет существенное значение фоновые концентрации, поэтому для нескольких городских и загородных точек были построены средние вертикальные профили концентраций CO, NO, NO₂. На рисунке 19 приведены результаты для 5 различных локаций: Останкино, МГУ, ИФА, Звенигород и Обнинск. Городские высотные профили концентрации угарного газа отличаются существенно большим наклоном и большей концентрацией у поверхности (где

непосредственно происходят выбросы примеси). Локального максимума на высоте 248 м, отмеченного в наблюдениях для концентрации CO, на рассчитанных с помощью SILAM профилях не наблюдается.

Рисунки 20 и 21 иллюстрируют аналогичные средние вертикальные профили для NO и NO₂ за период 15-31 января 2014 года. Приземная концентрация NO в городе выше из-за эмиссий, а при удалении от города и от поверхности его концентрация быстро спадает, так как он переходит в NO₂. Так как NO переходит в NO₂, время жизни которого больше, то его концентрация остается выше на верх лежащих слоях модели при удалении от города. На рассчитанных высотных профилях концентраций NO₂ зимой присутствует локальный максимум концентрации на высоте 130 м, отмеченный и для измерений летних профилей на многоуровневом пункте «Останкино» (см. рисунок 18). Хотя, как следует из рисунка 18, высотный градиент наблюдений на высотах выше 150 метров меньше, чем для расчетов. Для того, чтобы

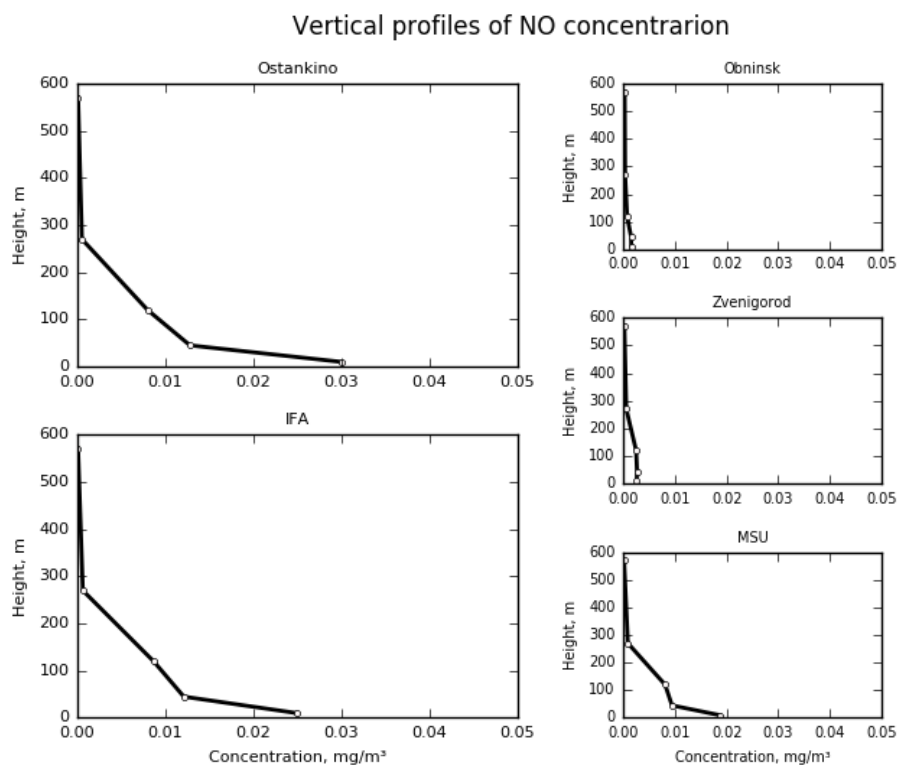


Рисунок 20. Вертикальные профили содержания NO (мг/м³), рассчитанные с помощью SILAM и усредненные за период 15-31 января 2014 года.

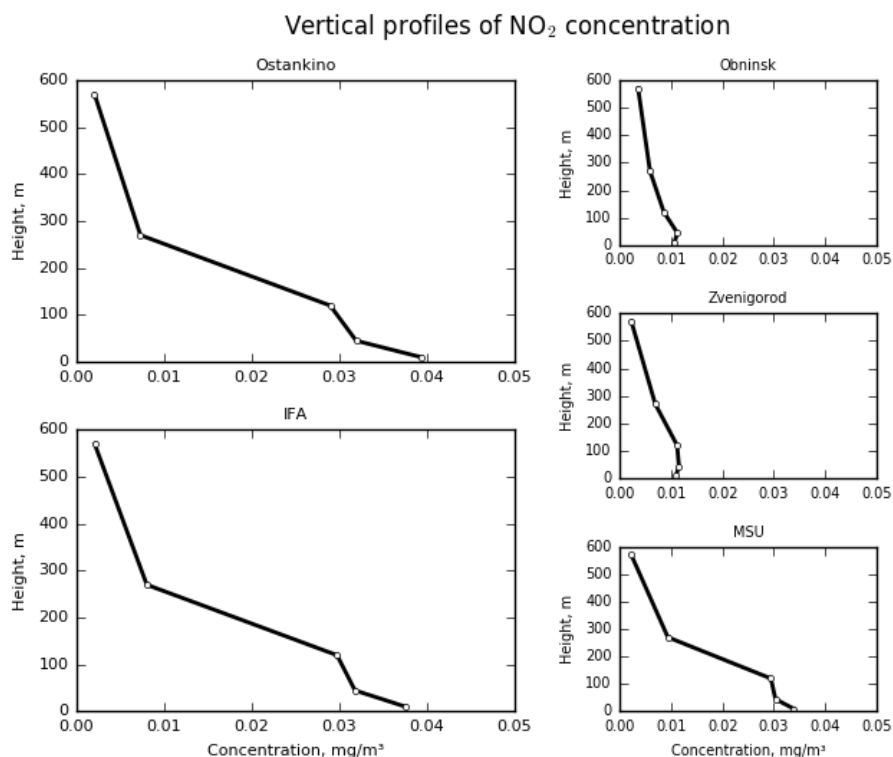


Рисунок 21. Вертикальные профили содержания NO₂ (мг/м³), рассчитанные с помощью SILAM и усредненные за период 15-31 января 2014 года.

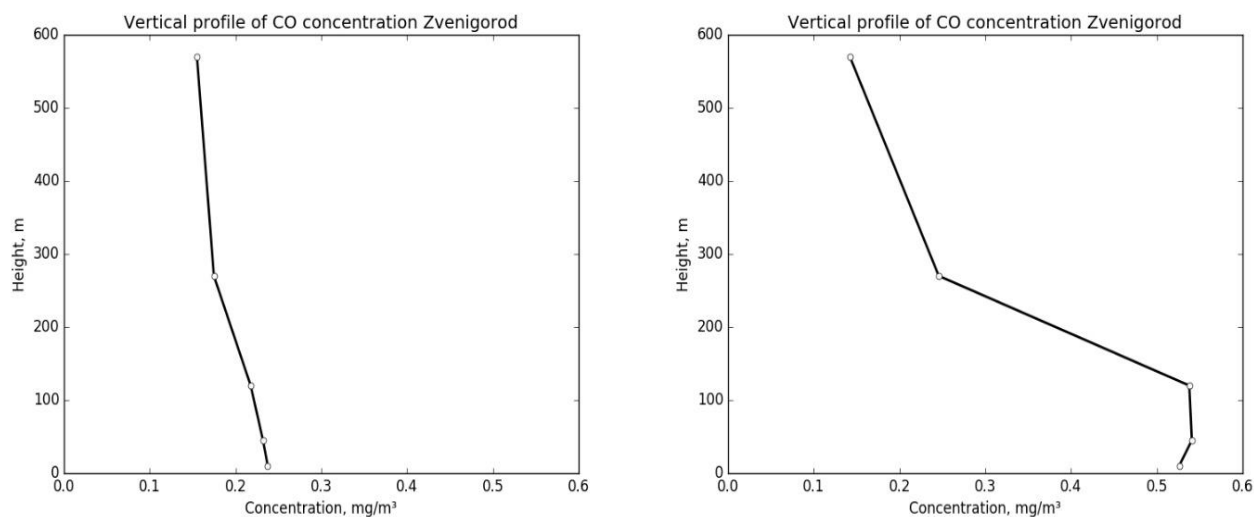


Рисунок 22. Зависимость вертикального профиля концентрации СО в Звенигороде от направления ветра: от Звенигорода на Москву (слева) и от Москвы на Звенигород (справа), усредненная для периода расчетов 15 – 31 января 2014 года.

проследить зависимость вертикальных профилей загрязнения атмосферы на загородных станциях от направления ветра, была выбрана станция, расположенная на территории Звенигорода. Разделим период 15-31 января 2014 года на дни, когда ветер дул со стороны Москвы на Звенигород и со стороны Звенигорода на Москву. Полученные вертикальные профили СО, обладающего большим по сравнению с оксидами азота временем жизни, изображены на рисунке 22. Из представленных результатов следует, что Московские источники оказывают существенное влияние на региональное загрязнение атмосферы. Однако, это влияние обладает большой чувствительностью к направлению ветра. Подобное поведение вертикального профиля в Звенигороде, как при ветре с Москвы на Звенигород, характерно и для территории мегаполиса. Особенно часто повышенная концентрация малых газовых примесей наблюдается на востоке от Москвы – с ее подветренной стороны.

5.5. Моделирование химического режим озона.

В главе 4 была подробно проанализирована временная изменчивость химического режима озона в Москве и на прилегающей к ней территориях. В качестве одного из основных критериев определения его типа было рассмотрено отношение концентраций NO_x и ЛОС (в качестве, которых был взят измерения NMHC). Поэтому представляется целесообразным рассмотреть это отношение и для расчетов химико-транспортной модели (XTM) SILAM, тем самым оценив возможность модели правильно воспроизводить чувствительность одной из ключевых примесей городского смога – O_3 .

В начале 2020 года на базе XTM SILAM была создана система автоматических прогнозов содержания загрязняющих веществ в приземном слое атмосферы для Московского региона. В совокупности с данными измерений это позволило не только регулярно проводить сопоставления с полученными расчетами, но и также иметь оперативный доступ к информации о состоянии качества воздуха и аномальных ситуациях загрязнения приземного слоя атмосферы в одном из самом густонаселенных регионов страны. Большинство

задаваемых при запусках параметров совпадает с теми, которые использовались для расчетов 2014 года. Однако, в качестве входных параметров в этот раз были использованы данные инвентаризации CAMS-REG-API (<https://eccad3.sedoo.fr/>), метеорологические параметры, полученные из оперативных прогнозов метеорологической модели ICON (<https://opendata.dwd.de/weather/nwp/icon-eu/grib/00/>), и в качестве начальных и граничных условий были взяты данные расчетов XTM SILAM, проведенные коллективом исследователей Финского Метеорологического Института для Европы и Европейской части России (http://silam.fmi.fi/thredds/catalog/silam_europe_v5_7/catalog.html). Полученные результаты расчетов для периода 10 января 2020 – 16 июня 2020 года были использованы в данной работе для проведения оценок возможности моделирования химического режима озона в Москве и на прилегающих территориях.

При проведении сравнений расчетов и наблюдений для отношения ЛОС и оксидов азота, важно отметить, что точный перечень органических компонент, входящих в измерения NMHC не известен, что вносит дополнительную неопределённость. В XTM SILAM, как это было описано в пункте 5.1., ЛОС представлены в виде набора семейств, что позволяет существенно уменьшить число моделируемых переменных и ускорить проведение расчетов. Органические семейства модели, которые в сумме дают концентрацию ЛОС (NMVOC – nonmethane hydrocarbons) включают в себя: формальдегид (HCHO), толуол (TOL - метилбензол $C_6H_5-CH_3$), этен (ETH - C_2H_4), ксилолы (XYL - $(CH_3)_2C_6H_4$), алканы (PAR – насыщенные углеводороды C_nH_{2n+2}), альдегиды (ALD2 - содержащие альдегидную группу $-CHO$), олефины (OLE - $R-C=C$). В качестве оценки молярной массы было взято значение 35 мг(С)/м^3 для расчетов и 65 мг(С)/м^3 для наблюдений, данный результат был получен Н. Ф. Еланским при анализе органических веществ, определяющих реактивность органических примесей атмосферы в городских воздушных массах и регистрируемых прибором NMHC [24, 79, 99]. На рисунке 23 представлены результаты для

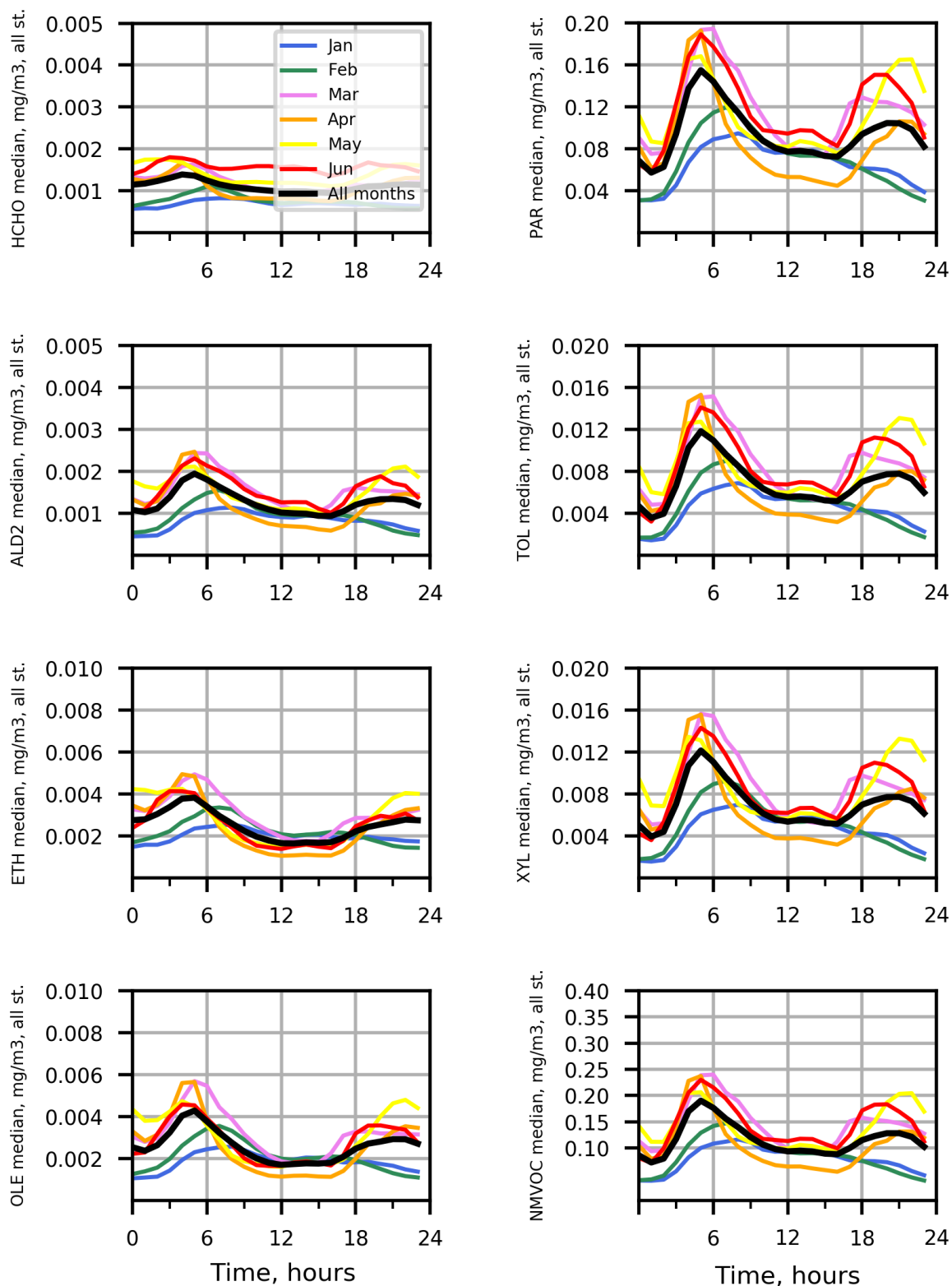


Рисунок 23. Суточный ход медианы NMVOC и входящих в них органических семейств в мг/м³, рассчитанные с помощью SILAM для каждого месяца за период 10 января 2020 – 16 июня 2020 гг. (время указано в UTC).

рассчитанных суточных ходов медиан ЛОС (NMVOC) и отдельно для каждого из входящих в них семейств по месяцам для рассматриваемого периода расчетов. Поскольку эмиссии NMVOC в XTM SILAM задаются, как для антропогенных, так и для биогенных источников, то на графиках заметно существенное возрастание концентрации всех органических примесей атмосферы в теплый вегетационный сезон года. Далее NMVOC были сопоставлены с наблюдениями NMHC сети станций «Мосэкомониторинг». На рисунке 24 и рисунке 25 приведены характерные графики временных рядов для станций, расположенных в городе (станция «МГУ») и за городом (станция «Звенигород»).

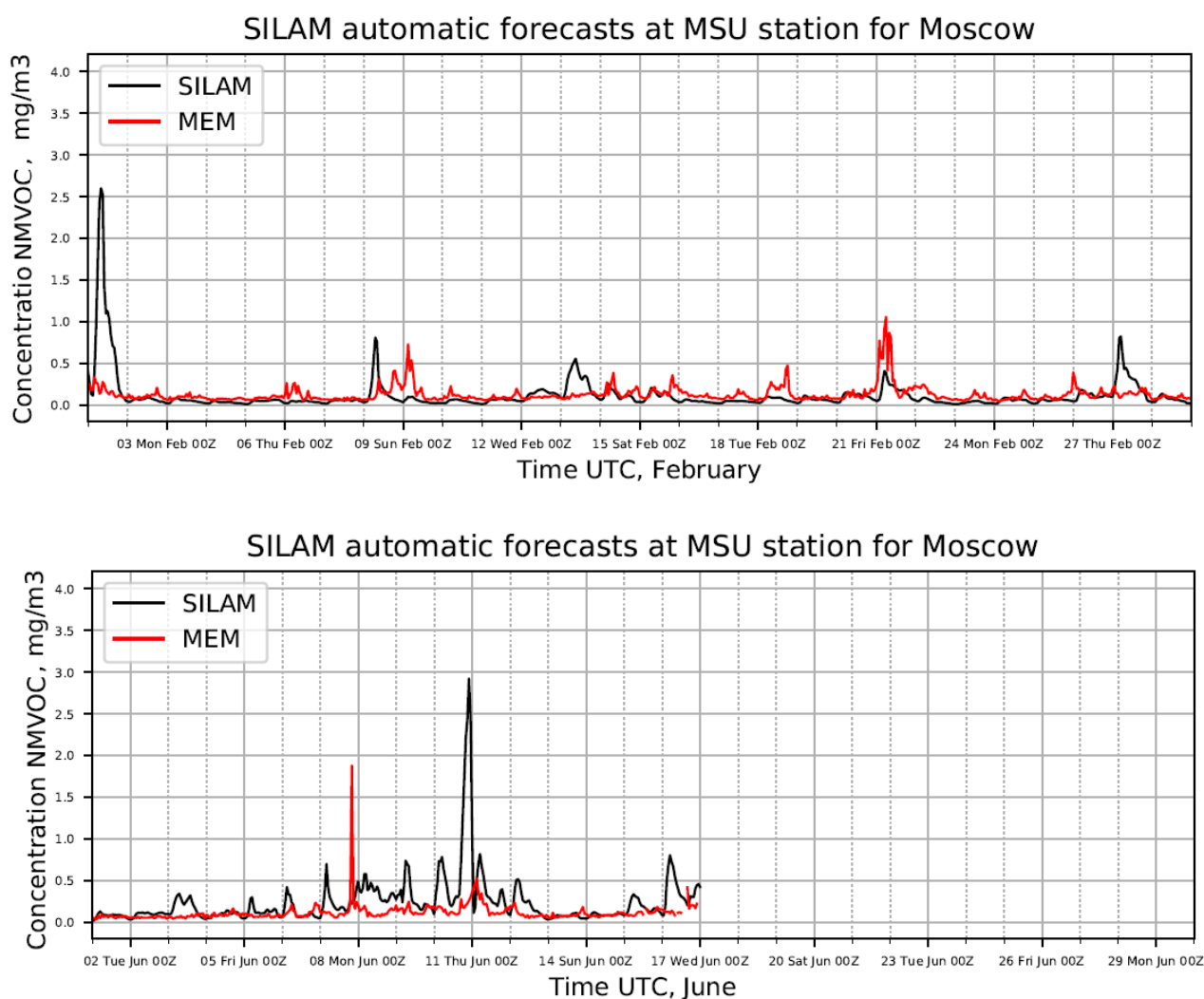


Рисунок 24. Временные ряды рассчитанных с помощью XTM SILAM концентрации NMVOC (мг/м³) и измеренные на станциях «Мосэкомониторинг»

ряды концентрации NMHC (мг/м^3) на станции «МГУ» для периодов 1 – 29 февраля и для 1 – 16 июня 2020 года. (время указано в UTC).

В целом концентрации, полученные для Московских станций, оказываются одного порядка, однако, при этом важно учитывать погрешность, вносимую разницей состава между рассчитанным NMVOC и измеренным NMHC. Пики резкого повышения концентрации в городе, полученные для расчетов и

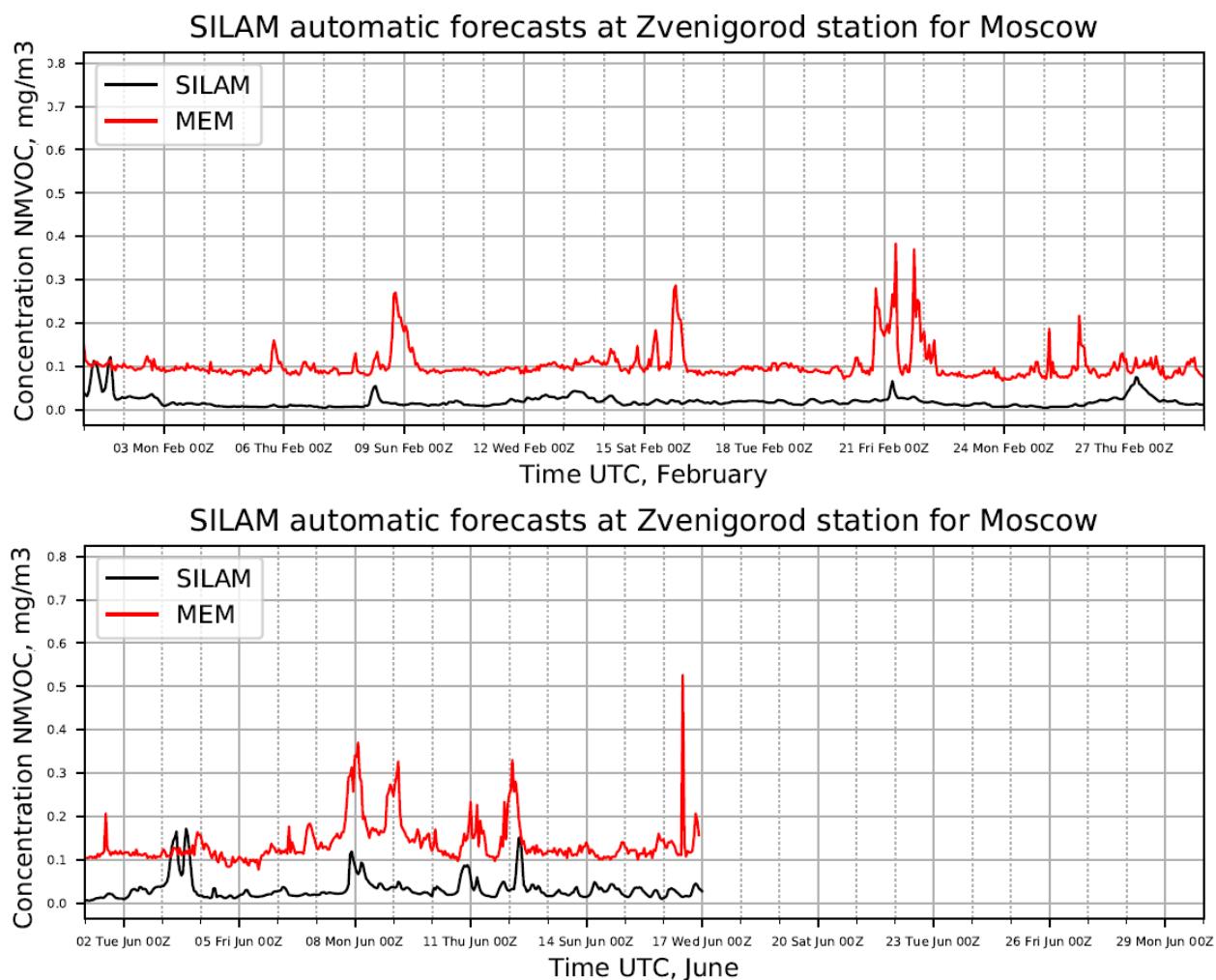


Рисунок 25. Временные ряды рассчитанных с помощью XTM SILAM концентрации NMVOC (мг/м^3) и измеренные на станциях «Мосэкомониторинг» ряды концентрации NMHC (мг/м^3) на станции «Звенигород» для периодов 1 – 29 февраля и для 1 – 16 июня 2020 года. (время указано в UTC).

отсутствующие в измерениях будут связаны с метеорологическими параметрами в главе 6 при подробном анализе ошибок XTM SILAM. Следует отметить, что если SILAM вполне отражает происходящие процессы в среднем по городу, то за городом есть выделяющиеся станции. Так на рисунке 25 приедены данные для станции «Звенигород», из которых следует, что модель существенно занижает фоновые концентрации на региональных станциях. Аналогичные результаты

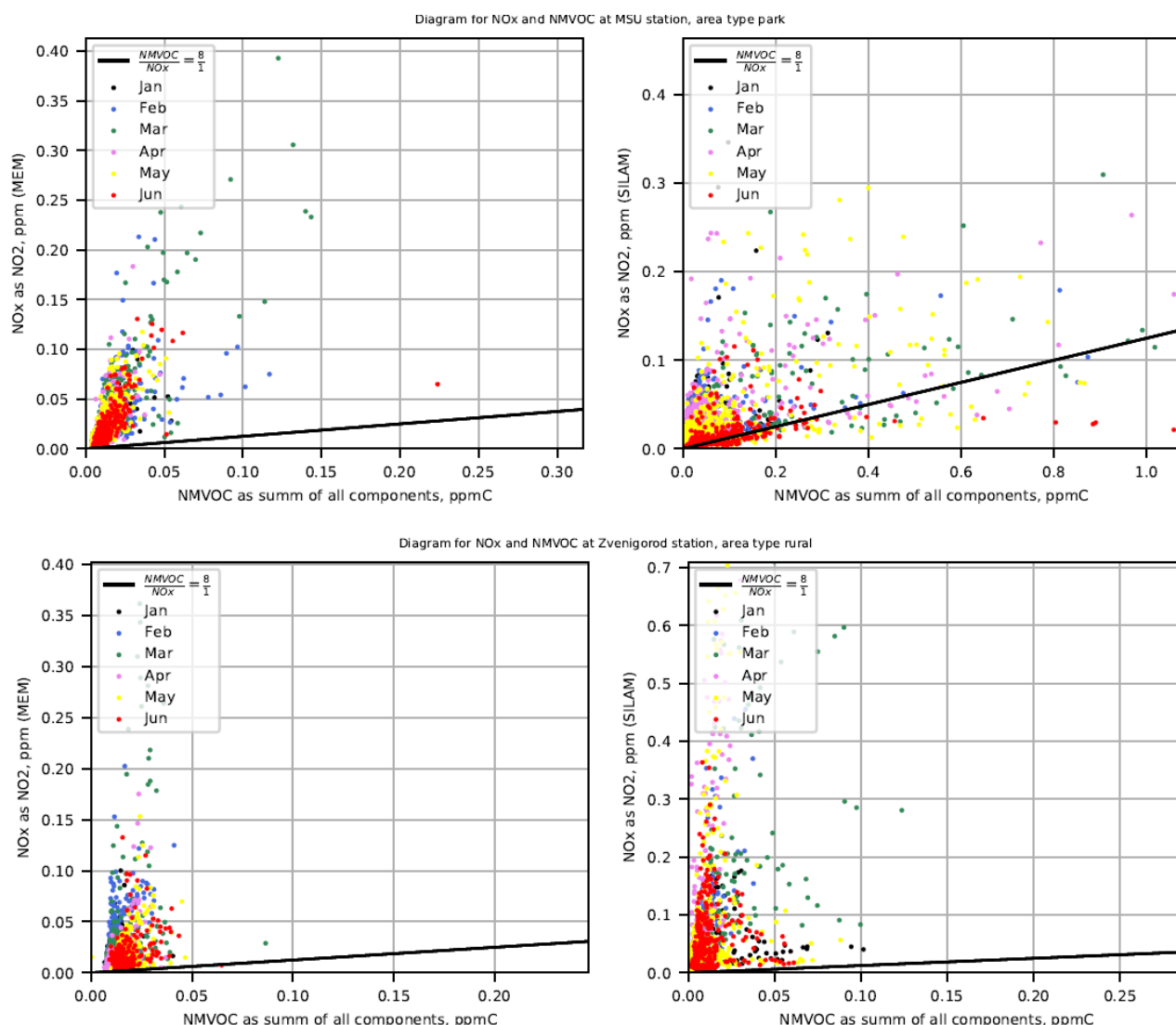


Рисунок 26. Диаграммы отношения NMVOC/NO_x, рассчитанные с помощью XTM SILAM и для измеренного отношения NMHC/NO_x на станциях «МГУ» и «Звенигород», за период расчетов 10 января 2020 – 16 июня 2020 года.

получаются и других загородных станций, которые не расположены вблизи автомагистралей. Можно сделать вывод о том, что в инвентаризация эмиссий

CAMS-REG-API недооценивает биогенные выбросы органических примесей для территории лежащей за пределами Москвы. Это приводит к наличию некоторой постоянной разницы между расчетами и наблюдениями. В главе 6 будет рассмотрен подход, позволяющий корректировать такую медленно изменяющуюся разницу концентраций на основе статистического подхода в ходе постобработки.

Согласно работам [1, 2] граничным значением отношения концентраций ЛОС и NO_x (в безразмерных единицах ppm), разделяющим NO_x -limited и VOC-limited режимы, является величина 8 к 1. Таким образом, если концентрация ЛОС более чем в 8 раз превосходит содержание оксидов азота, то такой режим будет считаться NO_x -limited, а в противном случае VOC-limited. На рисунке 26 приведена величина отношения для станций «МГУ» и «Звенигород». В соответствии с результатами главы 4 на характерной городской станции «МГУ» отношение NMHC к NO_x указывает на VOC-limited режим озона, расчеты XTM SILAM согласуются с измерениями, для тоже преобладает VOC-limited режим. Однако, следует отметить, что присутствие пиков концентрации NMVOC (см. рисунок 24) приводит к тому, что часть точек отношения NMVOC/ NO_x оказывается выше 8, особенно это заметно для июня (красные точки). Для загородной станции результаты расчетов согласуются друг с другом, несмотря на отличия в содержании органических примесей, отмеченные на рисунке 25. Это можно объясняется тем, что занижения рассчитанной концентрации NMVOC по сравнению с наблюдениями, приводят к еще большему уменьшению отношения и соответственно, значения как расчетов, так и наблюдений лежат на полуплоскости, соответствующей VOC-limited режиму озона.

6. Анализ неопределенности расчетов химико-транспортной модели SILAM о загрязнении приземного слоя атмосферы Москвы.

6.1. Валидация транспортно-химических моделей.

Валидация работы химико-транспортных моделей на сегодняшний день является достаточно сложной задачей, поскольку ошибки расчетов имеют существенно

неоднородную пространственную и временную структуру. Исследователям лишь приблизительно известны как интенсивность и состав выбросов, так и характеристики турбулентного переноса газовых примесей, особенно в сильно неоднородной городской среде [100]. Все это приводит к тому, что ошибки или неопределённости расчетов, имеющие разную природу происхождения, трудно отделить друг от друга, ведь они зачастую обладают пересекающимися спектрами [101, 102]. При использовании классических подходов (OI, 3D-Var, 4D-Var, KF) [50] статистические свойства неопределённостей считаются постоянными. Такое предположение является достаточно грубым, поэтому в данной работе рассматривается динамико-статистический подход при сопоставлении расчетов и наблюдений. Конечно полностью разделить и однозначно провести границу между ошибками, вызванными отсутствием точной информации о величине городских эмиссий, использованием достаточно грубых параметризаций в модели, а также ошибками измерений провести не удастся. Однако, выделение медленной и охватывающей всю территорию мегаполиса, а также быстрой и локальной компонент неопределенностей расчетов вполне возможно, что позволяет частично учесть разные времена жизни ошибок. Оценить эти компоненты возможно лишь при сопоставлении модельных полей и данных инструментальных измерений. При этом всегда возникают проблемы, связанные с отбором качественных наблюдений, а также проблемы сопоставления регулярных расчетов с данными измерений на нерегулярной сетке, имеющими пропуски. В результате, важно учитывать, что даже интенсивные периоды комплексных измерений многих параметров атмосферы в городских условиях, такие как, например, в эксперименте BUBBLE [102] не дают уверенности в том, что найденные характеристики эмиссий примесей в атмосферу или турбулентного перемешивания, не будут меняться при изменении внешних условий: метеоусловий, транспортной нагрузки, а также рыночной и индустриальной динамики в крупном мегаполисе. Поэтому построение модели ошибок расчетов является отдельной принципиальной

задачей, которая должна осуществляться параллельно работе по усовершенствованию блоков химико-транспортных моделей.

Валидация сложных и многокомпонентных химических моделей, оценка истинных значений эмиссий, является первым необходимым шагом в практическом применении таких моделей, как для оценки состояния атмосферы Москвы, так и для предупреждения о неблагоприятных ситуациях, анализа экстремальных выбросов при «транспортном коллапсе» или в чрезвычайных ситуациях. Целью данной главы является демонстрация подхода к анализу сопоставления расчетов и наблюдений, позволяющего сформулировать ключевые особенности ошибок результатов расчетов SILAM, а также, осуществить краткосрочные (24 - 48 часов) прогнозы величин этих ошибок. Это позволит определить гармоника, которые удастся правильно описать с помощью модели, т.е. совпадающие с концентрационными наблюдениями, а также понять насколько данные расчетов, оказались полезными для коррекции наблюдений. Преимущество такой процедуры усвоения данных после проведения расчетов заключается в том, что для этого требуется значительно меньше времени для вычислений, чем в случае, когда данные усваиваются до или во время работы модели. Это связано с тем, что в последнем случае, модель приходится несколько раз запускать, изменяя при этом сценарии задания эмиссий газовых составляющих (как это делалось в экспериментах, описанных главе 5), либо величины метеорологических параметров, результаты таких экспериментов с помощью SILAM, можно найти в работах [98, 103, 104]. Однако, проблемой такого подхода является, потеря ценности его результатов, ведь в случае ситуаций опасного для здоровья людей загрязнений атмосферы в мегаполисе, информацию необходимо получить до момента, а не после её наступления, когда уже достаточно данных наблюдения, чтобы судить о масштабах загрязнения.

6.2. Пространственная изменчивость ошибок модельных расчетов.

В качестве данных численных экспериментов были использованы расчеты SILAM для периодов 1-31 января и 1-31 июля 2014 года, параметры которых

описаны в пункте 5.2. Главная особенность, которая отличает пространственное распределение загрязняющих примесей, полученное по результатам наблюдений, от рассчитанного с помощью химико-транспортной модели - это наличие значительных локальных неоднородностей в данных наблюдений, что является причиной высокого уровня локальных ошибок. В месте расположения станций эти вариации приводят к тому, что в отдельных случаях разница между измеренной концентрацией и рассчитанной может составлять десятки и даже сотни процентов [100]. Такая локальная разница возникает при сопоставлении временных рядов измерений и модельных оценок интерполированных в место наблюдений. Однако, после осреднения концентраций по всем станциям, это условное среднее по мегаполису, значительно лучше совпадает с результатами моделирования. При этом с помощью модели значительно лучше воспроизводятся среднегородские характеристики, такие как, например, амплитуды суточного хода концентраций при изменении метеорологических условий (средней скорости ветра, интенсивности конвективного перемешивания в пограничном слое), прохождения циклонов или антициклонов над территорией мегаполиса, а также сменах воздушных масс с разными химическими историями. В целом, расчеты для наиболее химически активных примесей (с меньшим временем жизни) NO и O_3 , показывают меньшее согласие с данными наблюдений. Лучше всего согласуются как в летний, так и в зимний сезоны рассчитанные и измеренные временные ряды средних по городу концентраций CO и NO_2 .

Пространственная неоднородность и временная изменчивость разности между рассчитанными по модели и измеренными концентрациями, вполне может рассматриваться как случайная величина, поскольку нет данных о причинах этих отклонений вне рамок модели, но есть общее представление о случайности многих источников (выбросы от отдельных автомобилей вблизи станций наблюдений, аварийные и другие незапланированные промышленные выбросы, изменчивость турбулентного обмена и т. п.). Если предположить, что

средние по мегаполису концентрации описывают главные закономерности временной изменчивости химических примесей, то отношение локальной концентрации (q) к средней по Москве ($\langle q \rangle$) можно считать случайной величиной. Медиана распределения такой характеристики должна быть близка к 1, в то время как интерквартильный разброс может достигать больших значений, ввиду наличия локальных неоднородностей. Чтобы это продемонстрировать эмпирические функции распределения этого отношения, как для расчетов, так и для наблюдений были построены в полулогарифмическом масштабе. Они строились для множества вида: $\{\frac{q_{ij}}{\langle q \rangle_j}\}$, где $i = \overline{1, N}$, $j = \overline{1, M}$, N – это общее количество станций, на которых проводились измерения, M – это количество двадцатиминутных интервалов, входящих в рассматриваемый период расчетов (1-31 января 2014 года и 1-31 июля 2014 года), q_{ij} (мг/м³) – локальная концентрация на станции i для j -го двадцатиминутного интервала, рассчитанная с помощью SILAM и измеренная на станциях «Мосэкомониторинг», а $\langle q \rangle_j$ (мг/м³) – концентрация усредненная по всем станциям для данного момента времени j . Логарифмическая шкала оси абсцисс на рисунке 28 позволяет увидеть, что пространственная изменчивость концентраций достаточно велика и отклонения от средних по Москве значений могут составлять в отдельных случаях сотни процентов. Также можно видеть, что в отдельных случаях отклонения от среднего по городу значения в наблюдениях существенно превосходят локальные вариации по модельным расчётам.

Величиной, характеризующей размах локальных вариаций, может служить относительный интерквартильный разброс Q распределений, представленных на рисунке 27. При этом под величиной Q понимается отношение третьего квартиля P_{75} (величина, меньше которой располагается 75% значений выборки) к первому квартилю P_{25} (соответственно, величина, меньше которой располагается 25% значений выборки). Величины квартилей определялись отдельно, как для зимних, так и для летних периодов отдельно.

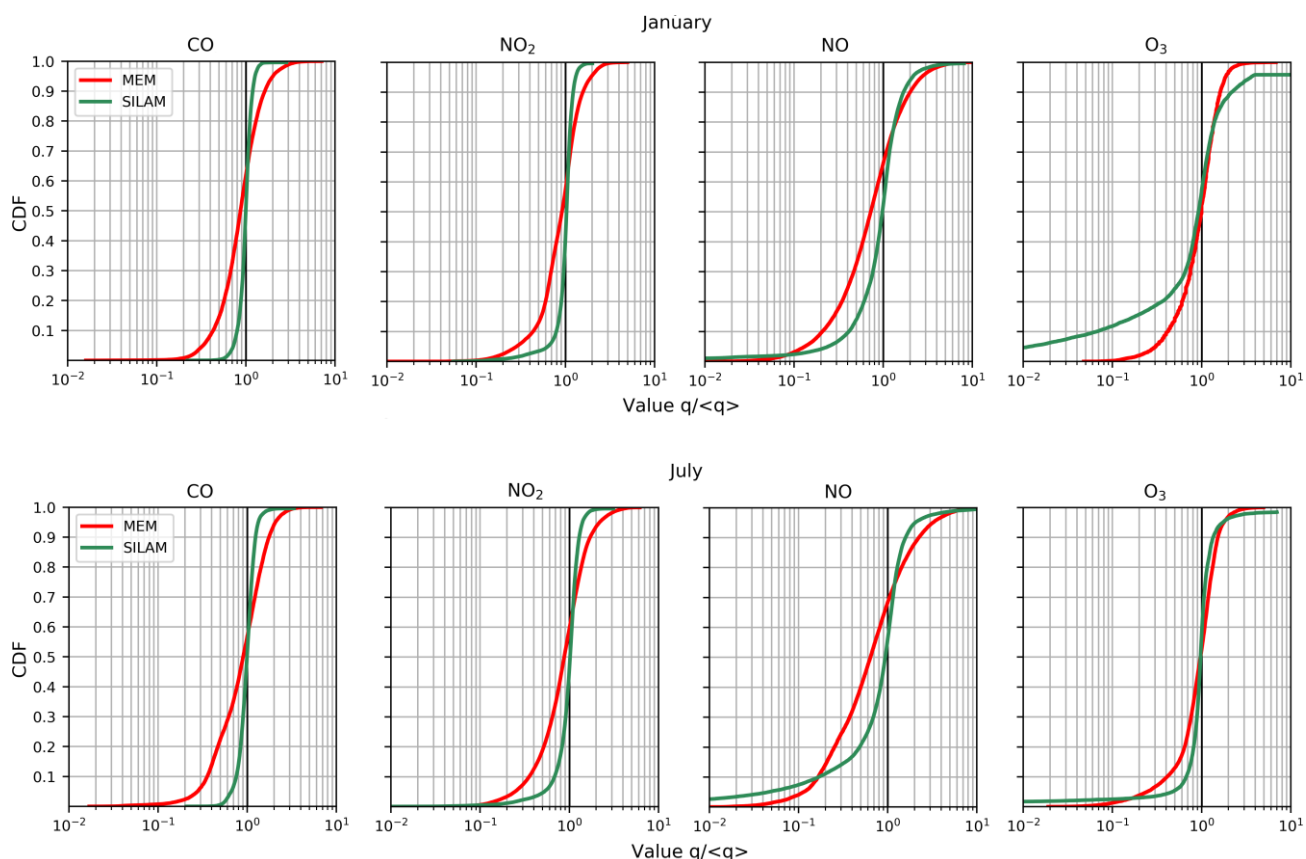


Рисунок 27. Функции распределения для нормированных величин $q/\langle q \rangle$ концентраций CO, NO₂, NO, O₃, рассчитанные с помощью модели SILAM (зеленая линия) и измеренные на станциях МЭМ (красная линия) в зимний период (1-31 января 2014 года, верхний ряд) и летом (1-31 июля 2014 года, нижний ряд).

Значения медиан и интерквартильных разбросов для зимнего и для летнего сезонов, для каждой из 4 примесей, отдельно для данных измерений и данных моделирования приведены в таблице 14. Разница между третьим и первым квантилями показывает в каком диапазоне располагается половина всей выборки значений. Как видно, примеси с большим временем жизни, CO и NO₂, имеют меньший интерквартильный разброс, что говорит о том, что они распределены по пространству более равномерно со значениями близкими к средней по городу концентрации. Другой важной особенностью распределений данных измерений, в наибольшей степени характерной для NO, является отклонение медианы функции распределения от 1.

Примесь	Период расчетов	Медиана		1 Квантиль		2 Квантиль		Q	
		МЭМ	SILAM	МЭМ	SILAM	МЭМ	SILAM	МЭМ	SILAM
СО	Январь	0.87	1.00	0.63	0.91	1.20	1.09	1.91	1.20
	Июль	0.90	0.99	0.54	0.87	1.32	1.12	2.44	1.28
NO ₂	Январь	0.92	1.03	0.65	0.93	1.20	1.12	1.86	1.20
	Июль	0.87	1.01	0.58	0.87	1.25	1.14	2.15	1.31
NO	Январь	0.72	0.98	0.41	0.69	1.22	1.25	3.00	1.80
	Июль	0.64	0.93	0.31	0.60	1.21	1.20	3.92	2.02
O ₃	Январь	1.00	0.89	0.68	0.49	1.30	1.21	1.91	2.47
	Июль	0.97	0.97	0.71	0.86	1.25	1.10	1.77	1.28

Таблица 14. Медиана, квантили (25 и 75 %) и относительный интерквартильный разброс Q, для отношения текущих (20-минутных) локальных концентраций q на станциях наблюдений МЭМ к их средним по всем станциям значениям $\langle q \rangle$, и аналогичные величины для модельных расчетов концентраций SILAM, интерполированных в точки расположения станций, за периоды 1-31 января и 1-31 июля 2014 года.

То есть, распределение отклонений концентрации NO от среднего значения не является, даже приближенно, нормальным и вклад меньшего числа высоких концентраций (превышающих среднее по городу значение), например, вблизи автомагистралей, превалирует над бóльшим числом низких концентраций (ниже среднего по городу значения). Некоторое число станций, менее 10%, показывают значительное, в 10 и более раз, отклонение мгновенных и локальных значений от средней по городу величины концентрации NO. Можно предположить, что эти отклонения от среднего значения не являются просто случайными, а могут быть связаны с особенностями их функционирования или расположением. Другими словами, такие эмпирические функции распределения позволяют проводить селекцию станций или их «кластеризацию» по расположению или типу городской инфраструктуры (автомагистрали, промышленные зоны, жилая застройка, лесопарки и др.). Еще одним приложением статистического подхода может стать учет в расчетах химико-транспортной модели случайных, но близких по статистике (величине моментов) к измеряемым гармоник,

характеризующих не учтенные во входных параметрах источники/стоки, как это делается в метеорологии в форме «наджинга» [105, 106].

В целом, для всех четырех примесей, бóльшая величина Q в данных измерений подтверждает гипотезу о пространственной гладкости рассчитываемых по модели полей концентраций. Измеренные на станциях обладают существенно меньшим масштабом пространственной корреляции. И поскольку модельные поля не могут полностью воспроизводить локальные особенности измерений, построение модели ошибок данных расчётов следует проводить для усредненных по городу оценок концентрации атмосферных примесей.

Для того чтобы явно продемонстрировать сложную структуру пространственной картины локальных неопределенностей модельных расчетов содержания загрязняющих примесей были проведены оценки для отношения рассчитанной концентрации (q_s) к измеряемой (q_m) - q_s/q_m на станциях наблюдений. Поскольку величина эта достаточно ведет себя достаточно случайным образом во времени, то закономерности пространственного распределения отклонений между модельными расчётами и измерениями выражаются через статистические характеристики распределения этой величины, например, медиану и интерквартильный разброс. Карты распределения этой величины по станциям показаны на рисунке 28. Величина медианы распределения отношений рассчитанной q_s к измеренной q_m концентрации, рассчитанная для каждого 20-минутного интервала, входящего в рассматриваемые периоды расчетов: зимний (1-31 января 2014 года) и летний (1-31 июля 2014 года), показана цветом маркера. Если медиана распределения больше 1, то модель чаще переоценивает значение концентрации примеси в данной точке, а значение меньшее 1 говорит о более частой недооценке моделью реальной концентрации атмосферного загрязнения. Синим прямоугольником указана область, для которой задавались скорректированные эмиссии примесей

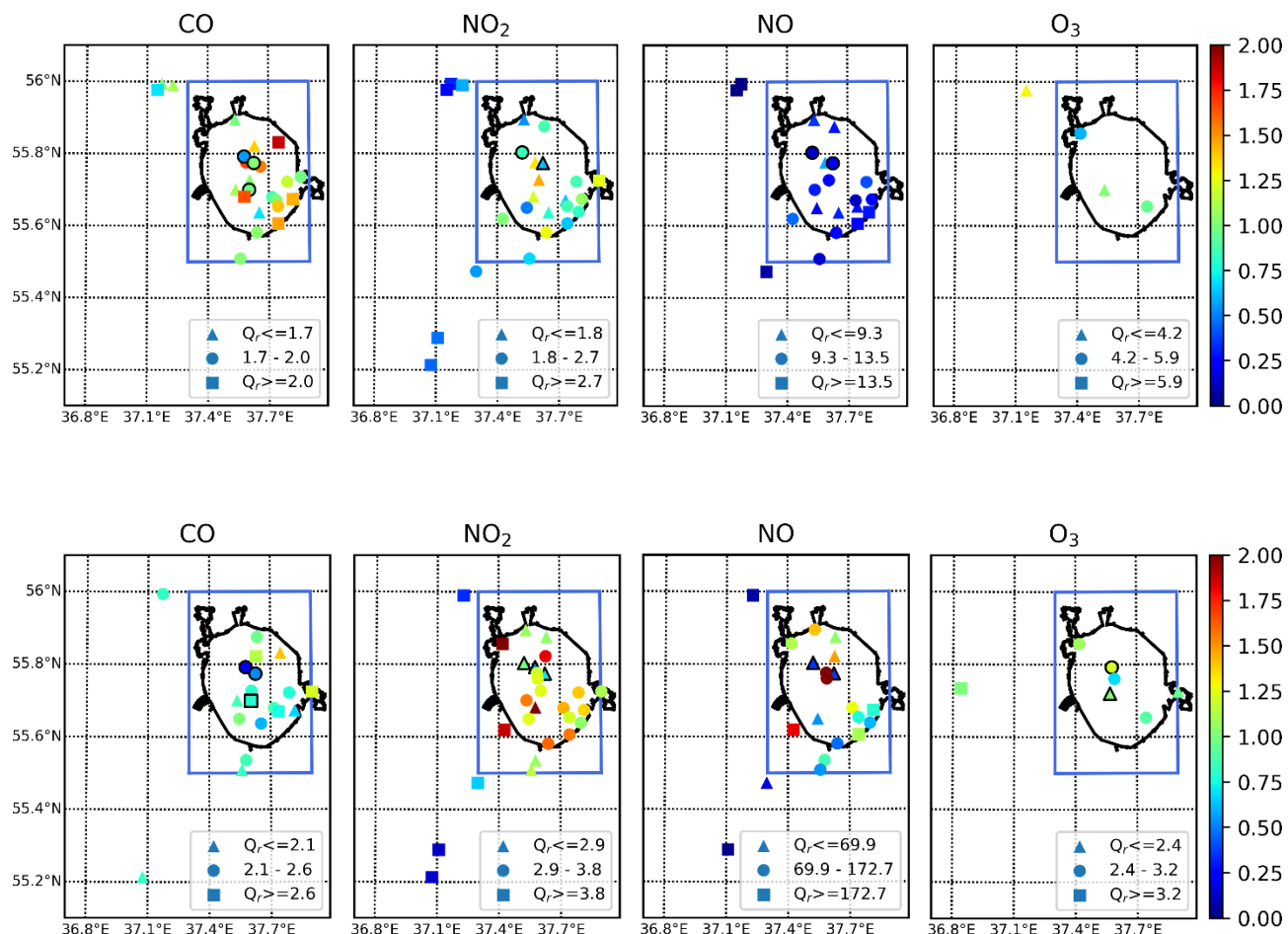


Рисунок 28. Пространственное распределение медиан отношения модельных расчётов и измерений на сети станций МЭМ концентраций CO, NO₂, NO и O₃ для периодов 1-31 января (вверху) и 1-31 июля (внизу) 2014 г. Характерная величина относительного интерквартильного разброса Q_r на каждой станции, представлена в виде типа маркера (треугольник, круг и квадрат).

атмосферы, полученные в ходе данной работы. За пределами этого прямоугольника были использованы данные европейской инвентаризации TNO-2011 (см. пункт 5.2.).

Для того, чтобы охарактеризовать, как пространственная картина ошибок расчетов меняется со временем для каждого пункта наблюдений был рассчитан относительный интерквартильный размах Q_r , то есть отношение третьего квартиля распределения к первому. При этом на рисунке 28 все станции распределялись по трём группам в зависимости от его величины. Первая группа

(треугольник) - первый квантиль (25%) выборки, состоящей из величин Q_r для каждого наблюдательного пункта, вторая группа (круг) - второй и третий квантили значений (25-75%) и, соответственно, третья группа (квадрат) - четвертый квантиль (75-100%). Другими словами, измерения на станциях первой группы имеют наименьший разброс по времени для величины q_s/q_m , а станции третьей группы - наибольший. Это означает, что прогноз на станциях последней группы, даже скорректированный на среднее значение относительной ошибки, будет редко совпадать с данными измерений, так как они содержат значительную случайную компоненту.

Как и следовало ожидать, наилучший результат, то есть близкие к 1 значения, показывают долгоживущие примеси, CO и NO₂. Они же имеют и меньший относительный интерквартильный разброс. Станции, расположенные у магистралей, дополнительно выделены черным цветом контура. Для этих станций отношение q_s/q_m для CO, NO, NO₂ оказалось меньше единицы, с небольшим интерквартильным разбросом Q_r . Для O₃ на станциях вблизи автомагистралей медиана q_s/q_m наоборот больше единицы, что можно объяснить влиянием автотранспорта, поскольку выделяемый автотранспортом в больших количествах NO реагирует с O₃ существенно снижая его концентрацию вблизи дорог и приводя к появлению завышений расчетов по отношению к наблюдениям. Важной особенностью пространственных вариаций отклонений между модельными и измеряемыми концентрациями является их быстрое и случайное чередование на карте города, что отражает факт мозаичного чередования автомагистралей и промышленных предприятий с рекреационными зонами и жилыми массивами.

В таблице 15 приведено распределение групп станций по квартилям отношения q_s/q_m и типам городской инфраструктуры. Из неё видно, что и жилые территории, и автомагистрали примерно одинаково распределены по уровню модельных ошибок.

Примесь	Группа	Тип станций							
		Жилые территории		Вблизи автомагистралей		Смешанные антропогенные источники		Природные территории	
		Январь	Июль	Январь	Июль	Январь	Июль	Январь	Июль
CO	1 (<25%)	4	1	0	0	2	3	1	1
	2 (25-75%)	2	1	3	2	6	6	0	1
	3 (75-100%)	2	1	0	1	2	0	1	0
NO ₂	1 (<25%)	3	1	1	3	3	4	0	0
	2 (25-75%)	0	3	1	0	11	8	0	1
	3 (75-100%)	3	2	0	0	2	4	0	0
NO	1 (25%)	1	0	0	2	5	4	0	0
	2 (25-75%)	1	4	2	0	6	6	0	0
	3 (75-100%)	2	0	0	0	3	5	0	0
O ₃	1 (<25%)	1	0	0	1	0	0	1	0
	2 (25-75%)	1	2	0	1	1	1	0	0
	3 (75-100%)	0	0	0	0	0	1	0	0

Таблица 15. Распределение относительных ошибок q_s/q_m на станциях различных типов инфраструктуры по величине относительного квартиля Q_r .

Таким образом, можно заключить, что в рамках химико-транспортной модели с пространственным разрешением в 1-10 км, едва ли возможно точно описать измеряемые концентрации в точках наблюдений. Поэтому, лишь осредняя их по большому числу точек измерений мы можем получить закономерную картину, как для загрязнения атмосферы Московского мегаполиса, так и для ошибок численного моделирования этого загрязнения.

6.3. Временная изменчивость ошибок модельных расчетов.

Исходя из выше изложенных результатов пространственной изменчивости ошибок расчетов, при анализе временной изменчивости неопределенности модельных оценок были использованы среднегородские концентрации. При этом

для того, чтобы сравнить, как отличаются средние по всем станциям, концентрации, полученные по наблюдениям (q_M) и расчетам на численной

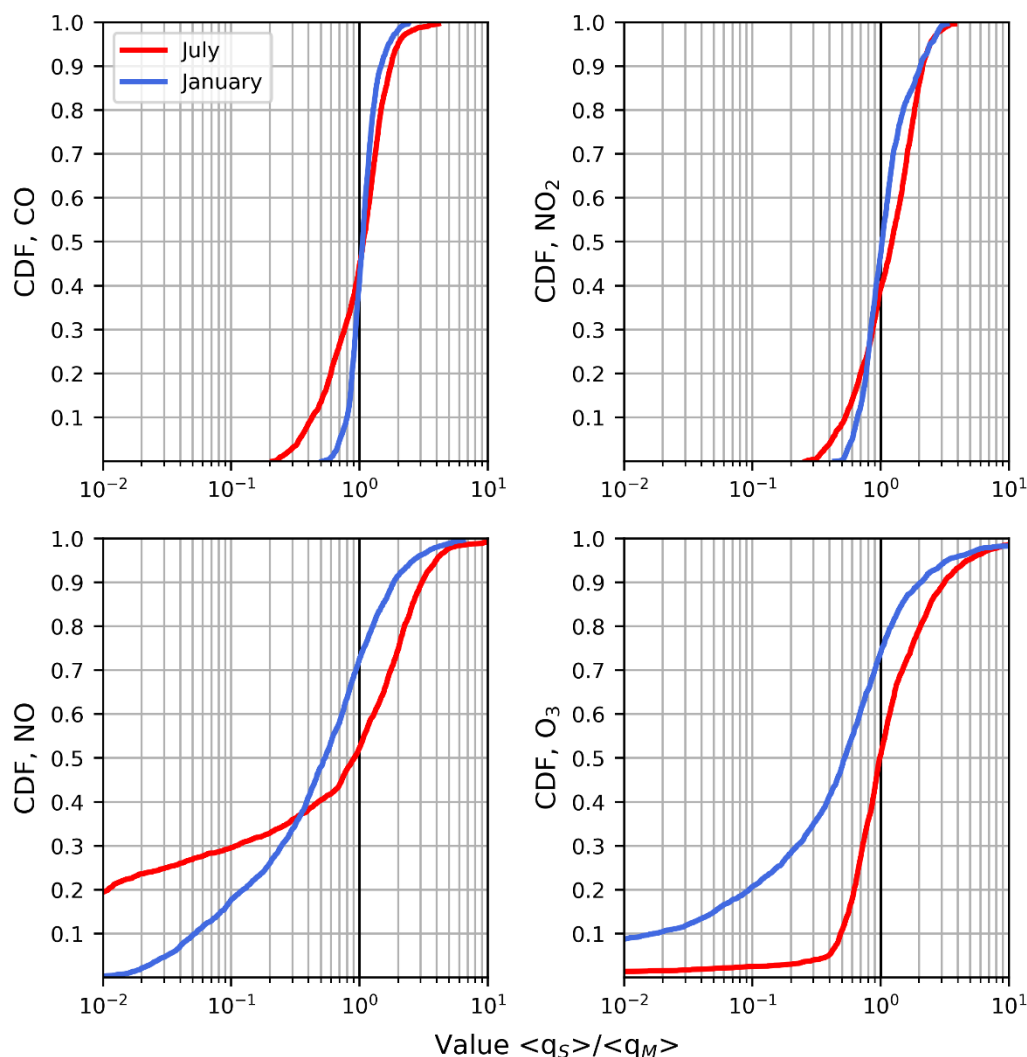


Рисунок 29. Функция распределения отношений средних по Москве концентраций (с шагом в 20 минут по времени), полученных в результате расчетов по модели SILAM, к измеренным на станциях МЭМ - q_s/q_M для CO, NO₂, NO и O₃, в период 1-31 января 2014 года (синяя линия) и 1-31 июля 2014 года (красная линия)

модели q_s (SILAM), на рисунке 29 показаны интегральные функции распределения (CDF – cumulative distribution function) для их отношения в летний и зимний периоды в полулогарифмическом масштабе.

Средняя величина отношения расчетов SILAM к наблюдениям, для монооксида углерода оказывается чуть ближе к 1 в зимний период времени, в то время, как для NO₂ в летний. Следует отметить, что даже для примесей с

большим временем жизни (CO , NO_2) примерно в 10% случаев средние наблюдаемые концентрации отличаются от модельных значений в 1.5-2 раза. Причем как в сторону недооценки, так и в сторону переоценки. Медианы распределений ошибок средних по городу концентраций весьма близки к 1, что говорит об адекватности модели SILAM в части предсказания общегородского загрязнения атмосферы. Для концентраций короткоживущих и химически активных NO и O_3 разница между модельными и измеряемыми средними по Москве концентрациями оказывается более существенной, как в зимний, так и в летний период. Летом и зимой в более, чем 25-30% случаев модель сильно (на порядок) занижает среднюю по Москве текущую (20-ти минутную) концентрацию NO . Причем распределение этих ошибок в летнее и зимнее время существенно различны. Ширина функции распределения относительных ошибок для NO и O_3 (т.е. интерквартильный разброс) оказывается также на порядок больше по сравнению с распределениями CO и NO_2 . Большое значение текущей (20-ти минутной), не осреднённой за длительный интервал времени, ошибки средней по Москве концентрации химически активных загрязнений указывает, что часть её может быть систематической и неслучайной, и изменяться как в течение суток, так и между сезонами.

Поскольку фотохимические процессы, эмиссии, сухое осаждение, а также турбулентное перемешивание, имеют ярко выраженный суточный цикл, то именно суточные вариации ошибок моделирования наиболее полно показывают слабые места любой химико-транспортной модели. И хотя анализ таких вариаций не говорит о причинах ошибок, следующие из этого статистического анализа рекомендации по совершенствованию модели должны приводить к изменению, и приближению к 1, отношения средних по Москве значений q_s/q_m . Осреднённый за месяц суточный ход этого отношения для каждой из четырех газовых примесей, зимой и летом, показан на рисунке 30.

В первую очередь мы видим, что суточный ход отношения средних по

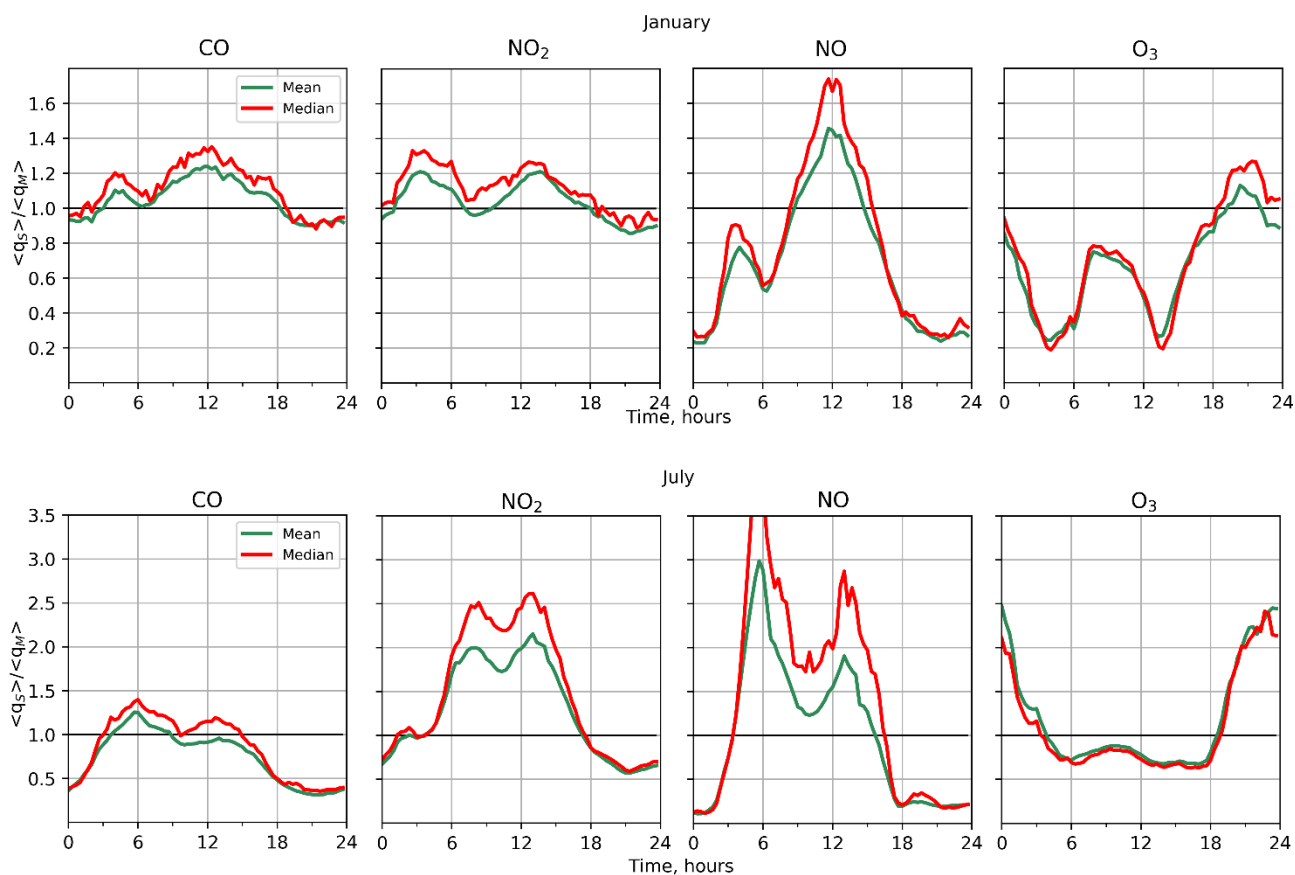


Рисунок 30. Суточный ход отношения средней по Москве концентрации, полученной в результате расчетов по модели SILAM к средней измеренной концентрации (MEM) - q_S/q_M , в точках наблюдения (красная линия) и, аналогично, медиана этого отношения (зеленая линия) для CO, NO₂, NO и O₃ зимой (1-31 января 2014 года), и летом (1-31 июля 2014 года). Время указано в UTC.

мегаполису концентраций в модельных расчётах и натурных наблюдениях существенен. Это отношение для химически активных примесей может достигать 3 (ошибка в 200%). Одновременно, мы видим, что суточный цикл отношения средних концентраций в модели и в наблюдениях сильно изменяется в зависимости от сезона. Этот важный результат показывает трудность общей оценки качества модели: даже если модель неплохо воспроизводит суточный цикл CO или NO₂, это не говорит о ее способности воспроизводить суточный цикл других важных компонент атмосферного загрязнения. А проверка и

валидация модели по данным измерений лишь в течение, например, одного месяца года не позволяет оценить ее ошибку в другие сезоны.

В зимний период, когда содержание NO в среднем невысокое, рассчитанная по модели концентрация может быть меньше измеренной в 2-5 раз, за исключением интервала времени с 10:00 до 14:00 UTC (14:00 - 18:00 LT в 2014г.), когда отношение расчетов и наблюдений близко и превышает единицу. В периоды времени 17:00 - 04:00 UTC (21:00 - 08:00 LT), когда концентрация оксида азота сильно занижается моделью, содержание озона наоборот, завышается достигая значения 1.1 в 20:00 (00:00 LT). Летом картина значительно меняется: NO оказывается сильно завышенным с 04:00 до 16:00 (08:00 - 20:00 LT), в 2-3 раза по сравнению с наблюдениями, а озон, в этот же период, заниженным, приблизительно, в 1.5 раза. Если предположить, что химико-транспортные модели способны лучше прогнозировать не 20-ти минутные, а только среднесуточные значения концентраций атмосферных загрязнений, то найденные кривые могут послужить корректирующими функциями численного прогноза. Умножая модельный внутрисуточный ход на эти корректирующие функции, мы получим концентрации в среднем более близкие к наблюдаемым. Конечно, без учета остающейся случайной компоненты изменчивости.

Более низкочастотные, сохраняющиеся на протяжении суток и более, почти систематические ошибки связаны с вариациями промышленных выбросов, неучтенными источниками, такими как возгорания на полигонах ТБО, а также систематическими ошибками в описании турбулентного переноса в АПС. Эти медленно меняющиеся ошибки моделирования, которые можно предсказать на 1-2 шага инерционного прогноза, можно отделить от внутрисуточных вариаций простым низкочастотным фильтром. Мы применили к исходным временным рядам данных измерений, полученных с шагом дискретизации 20 минут, и модельным расчётам, фильтрацию Колмогорова-Журбенко [44] с масштабом осреднения 12, 24 и 48 часов.

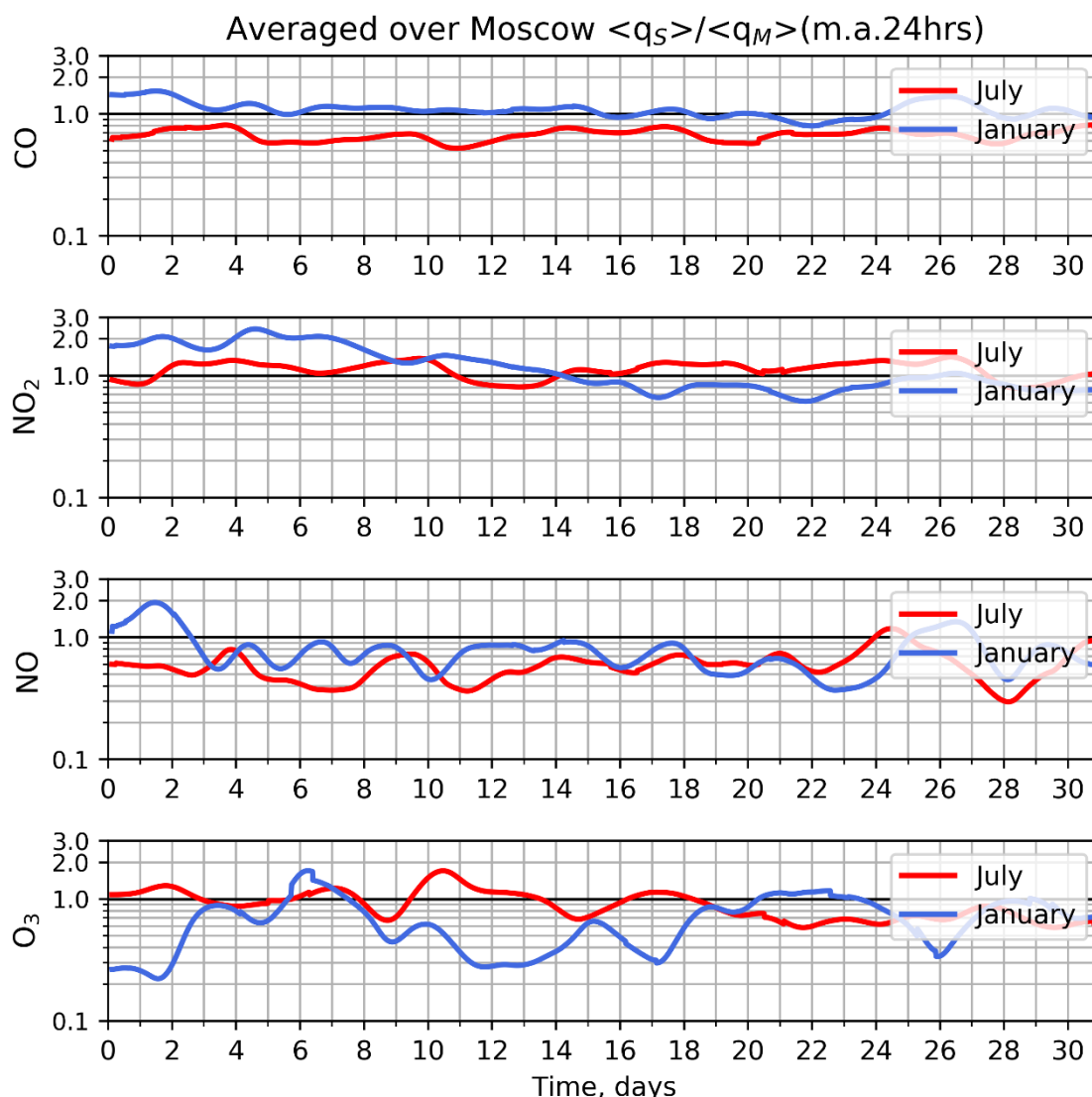


Рисунок 31. Отношение средних по Москве концентраций CO, NO₂, NO и O₃, рассчитанных с помощью модели SILAM к измеренным на станциях МЭМ, для 1 - 31 января 2014 года и 1-31 июля 2014 года. Ряды концентраций были сглажены с помощью фильтра Колмогорова-Журбенко с окном осреднения 24 часа.

При осреднении с окном 12 часов и менее внутрисуточная изменчивость начинает превалировать над межсуточной, а на масштабе 48 часов сильно подавляются вариации ошибок, которые можно предсказать, используя данные измерений за предыдущие сутки. Кроме того, среднесуточный интервал анализа естественным образом совпадает интервалом между последовательными прогнозами на мезомасштабной модели SILAM. Как показано на рисунке 31,

относительная ошибка между среднесуточными значениями данных измерений и численных расчётов медленно меняется с течением времени и может быть учтена с помощью или авторегрессионной модели (инерционного прогноза), или Калмановской фильтрации [107]. Хорошо видно, что наименьшая ошибка среднесуточных прогнозов получается для более долгоживущих примесей: СО и NO₂. Можно отметить, что в период 1 - 13 января модель завышала, например, концентрацию NO₂, а потом, 14 - 31 января, в период стационарной воздушной массы над Москвой, занижала её.

6.4. Коррекция расчетов модели в ходе постобработки.

Для коррекции модельных оценок среднегородской концентрации в данной работе было предложено совместное использование метода Калмановской фильтрации для медленно меняющихся гармоник (изображенных на рисунке 32), а также учета быстрой, внутрисуточной изменчивости ошибок на основе данных, представленных на рисунке 31. Общий смысл подхода коррекции можно представить, как применение двух коэффициентов k_1 и k_2 к исходным рядам расчетов XTM SILAM, в виде выражений:

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{72i+j} = \frac{\langle qS \rangle_{72i+j} k_2[i]}{k_1[j]} \\ k_1[j] = \left(\frac{\langle qS \rangle}{\langle qM \rangle} \right)_j \\ k_2[i] = \frac{\overline{\langle qKF \rangle}_i}{\overline{\langle qS \rangle}_i} \end{array} \right. \quad (30)$$

где $i=\overline{0,30}$ – число, соответствующее дню месяца (коэффициенты рассчитывались отдельно для каждого дня каждого месяца), $j=\overline{0,71}$ – количество 20-минутных отрезков времени в одном дне, C_{72i+j} – скорректированные ряды расчетов модели, оператор « $\langle \rangle$ » означает усреднение по всем станциям, а оператор « $\overline{}$ » означает усреднение за 24 часа, qS – исходные расчеты XTM SILAM, $\overline{\langle qKF \rangle}_i$ – значения, полученные после применения метода фильтрации Калмана, к концентрациям

усредненным за 24 часа. При этом коэффициент k_1 отвечает за коррекцию медленной, межсуточной компоненты расчетов (см. формула 30), а k_2 за коррекцию быстрой внутрисуточной компоненты.

Коррекцию низкочастотной компоненты ошибок, “квазисистематической”, на временах больше суток, можно рассматривать как Калмановскую фильтрацию, использующую знание корреляционных свойств ошибок модели для коррекции имеющихся численных прогнозов. Для оценки параметров фильтра Калмана на каждом шаге по времени и их предсказания на следующий шаг была выбрана простая линейная Гауссова модель [106]:

$$y_t = C_t x_t + \mu_t \quad (31)$$

$$x_{t+1} = A_t x_t + \mu_t \quad (32)$$

где y_t - значение концентрации, измеренной в момент времени t , а x_t и x_{t+1} - модельные оценки с помощью фильтра Калмана, для моментов времени t и $t+1$, C_t - коэффициент корреляции между наблюдениями и измерениями, т.е. в рассматриваемом здесь случае для двух рядов данных, состоящих из 31 значения, A_t - значение коэффициента автокорреляции для расчетов по модели SILAM и для времени задержки равного одному дню.

Далее, к значениям, определенным в (31 и 32) были применены процедуры Калмановской экстраполяции и коррекции. Первая процедура позволяет предсказать величину априорной оценки содержания примеси x_t «a priori» на основании наших знаний об истории изменения модельной концентрации, а вторая величину x_t «a posteriori» при учете значения вновь полученных (на шаге t) измерений y_t и обновлённой оценки их статистических свойств. Математические формулировки этих процедур и примеры их применения могут быть найдены, например, в работах [108, 109]. Результаты этих расчётов представлены на рисунке 32 и 33, для января и июля соответственно.

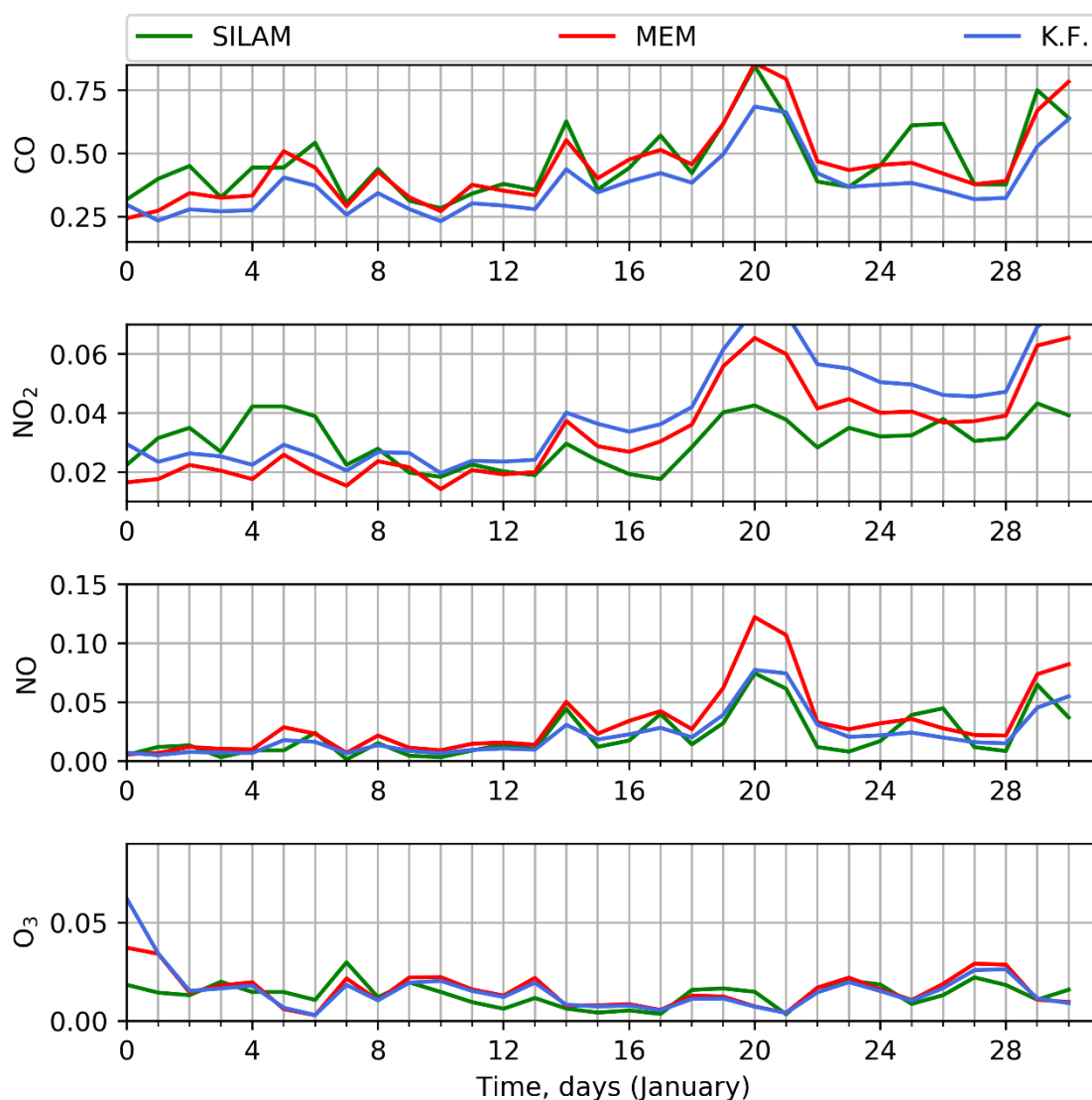


Рисунок 32. Средняя по Москве среднесуточная концентрация примесей, полученная по данным измерений на станциях МЭМ (красная линия), результатам численных расчетов по модели SILAM (зеленая линия) и коррекция этих расчётов с использованием фильтра Калмана (синяя линия) для CO, NO₂, NO и O₃ в январе 2014 г.

Использование такого подхода для рядов данных измерений в январе и июле 2014 года привело к очевидному улучшению предсказанных моделью результатов, особенно для CO и NO₂. Как известно, периоды атмосферного блокирования в Москве в летние месяцы, приводят к повышению концентраций

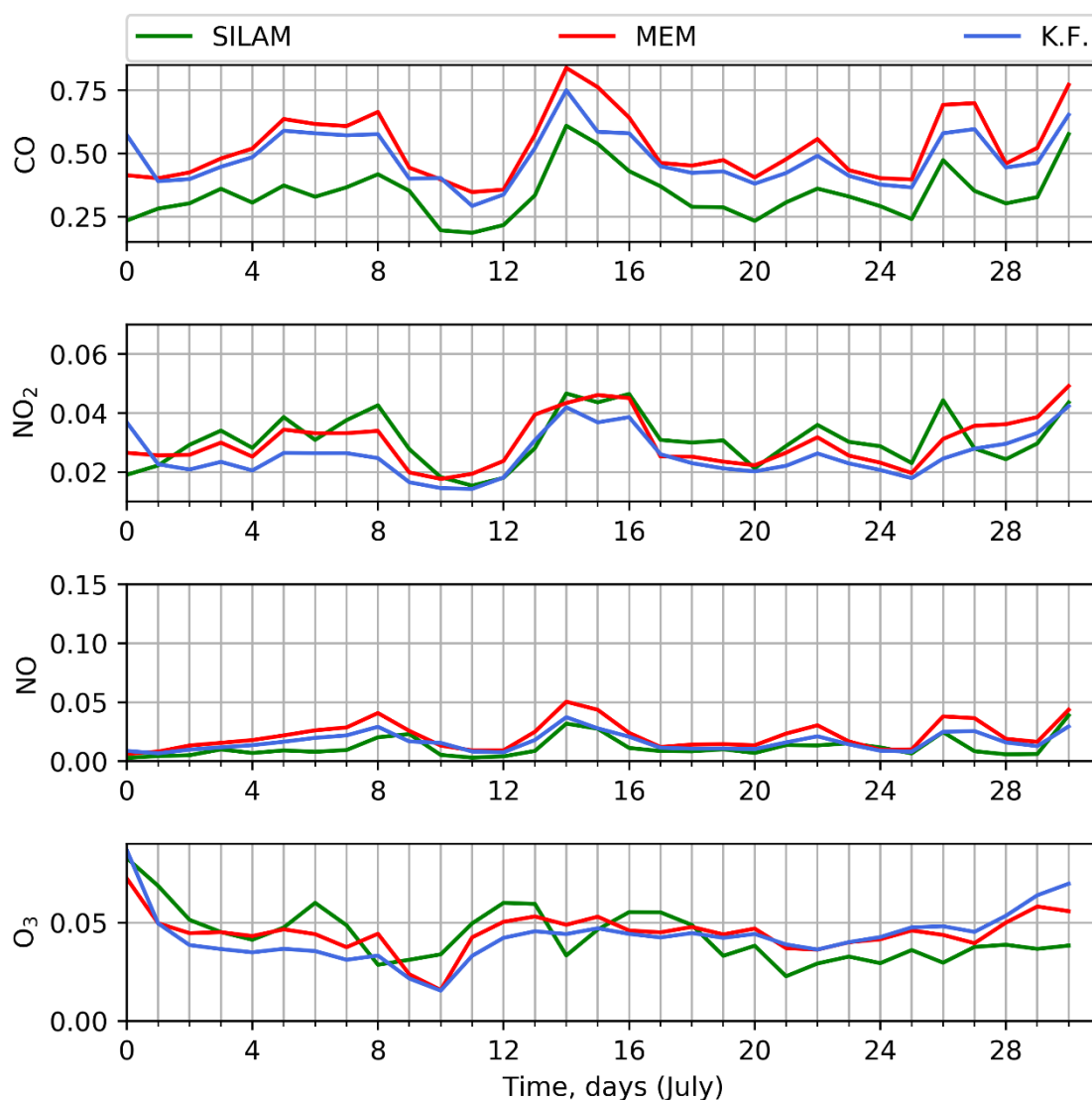


Рисунок 33. Средняя по Москве среднесуточная концентрация примесей, полученная по данным измерений на станциях МЭМ (красная линия), результатам численных расчетов по модели SILAM (зеленая линия) и коррекция этих расчётов с использованием фильтра Калмана (синяя линия) для CO, NO₂, NO и O₃ в июле 2014 г.

CO, NO и NO₂ (см., например, [59]). Менее изучено влияние зимних блокингов на состав городской атмосферы. Поэтому важно отметить, что в январе 2014 г. сохранявшийся в течение двух недель блокирующий антициклон также вызвал повышению среднесуточной концентрации загрязняющих примесей, достигшего максимума 20 января. Его отличительной особенностью было наличие одного явно выраженного пика концентрации, что привело к скачку

производной и ухудшению результатов работы фильтра Калмана для NO_2 . Поэтому для января 2014 года нами был опробован и алгоритм фильтра Калмана с этапом коррекции, но без этапа экстраполяции.

Величина средней внутрисуточной поправки (рисунок 30) и медленно меняющиеся коэффициенты межсуточной коррекции (рисунки 32 и 33),

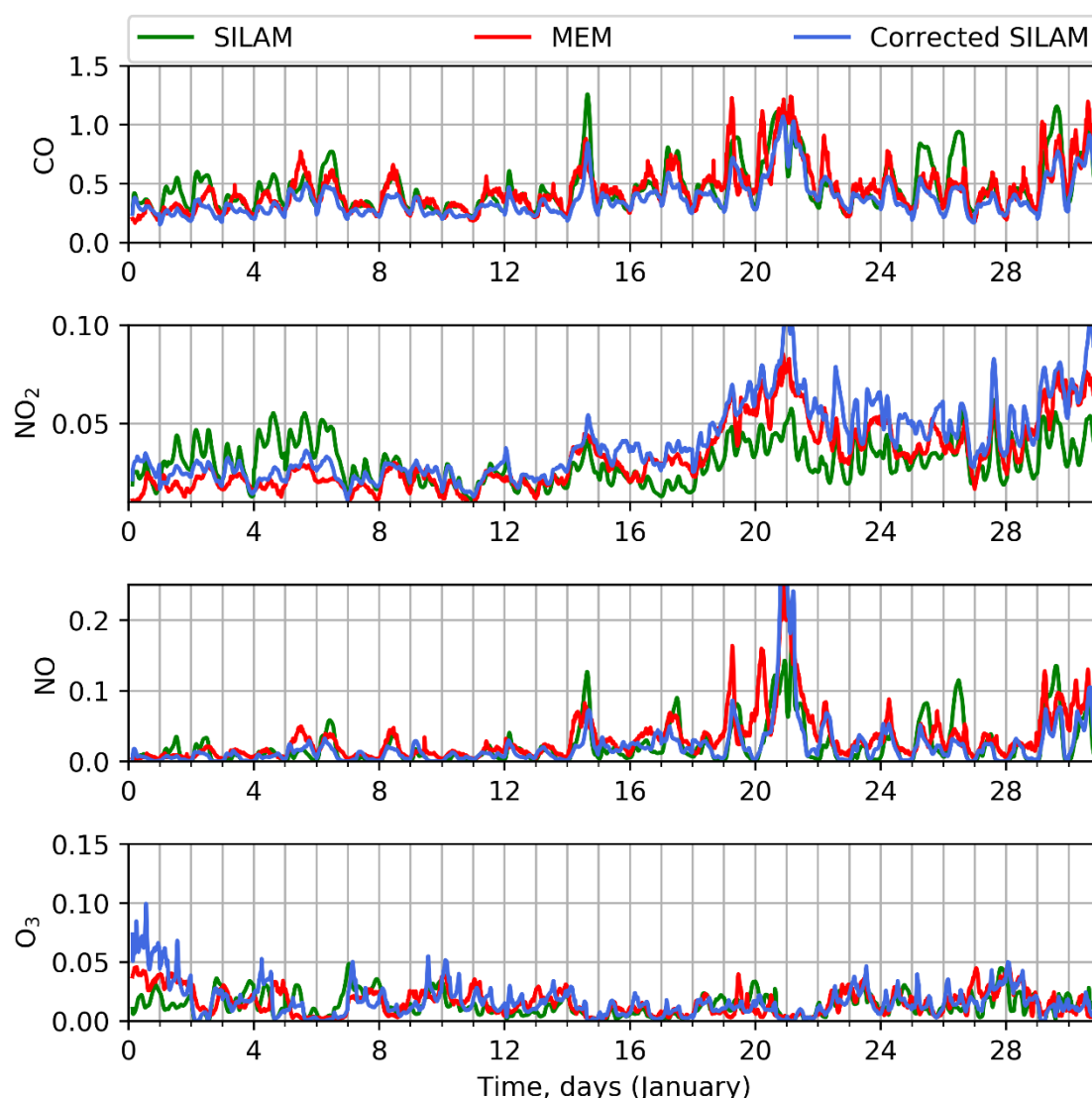


Рисунок 34. Результат применения Калмановской фильтрации и внутрисуточной коррекции для прогноза на ближайшие сутки средних по Москве концентраций CO , NO_2 , NO и O_3 (синяя линия), рассчитанных по модели SILAM (зеленая линия) и по данным измерений на станциях МЭМ (красная линия) для января 2014 года.

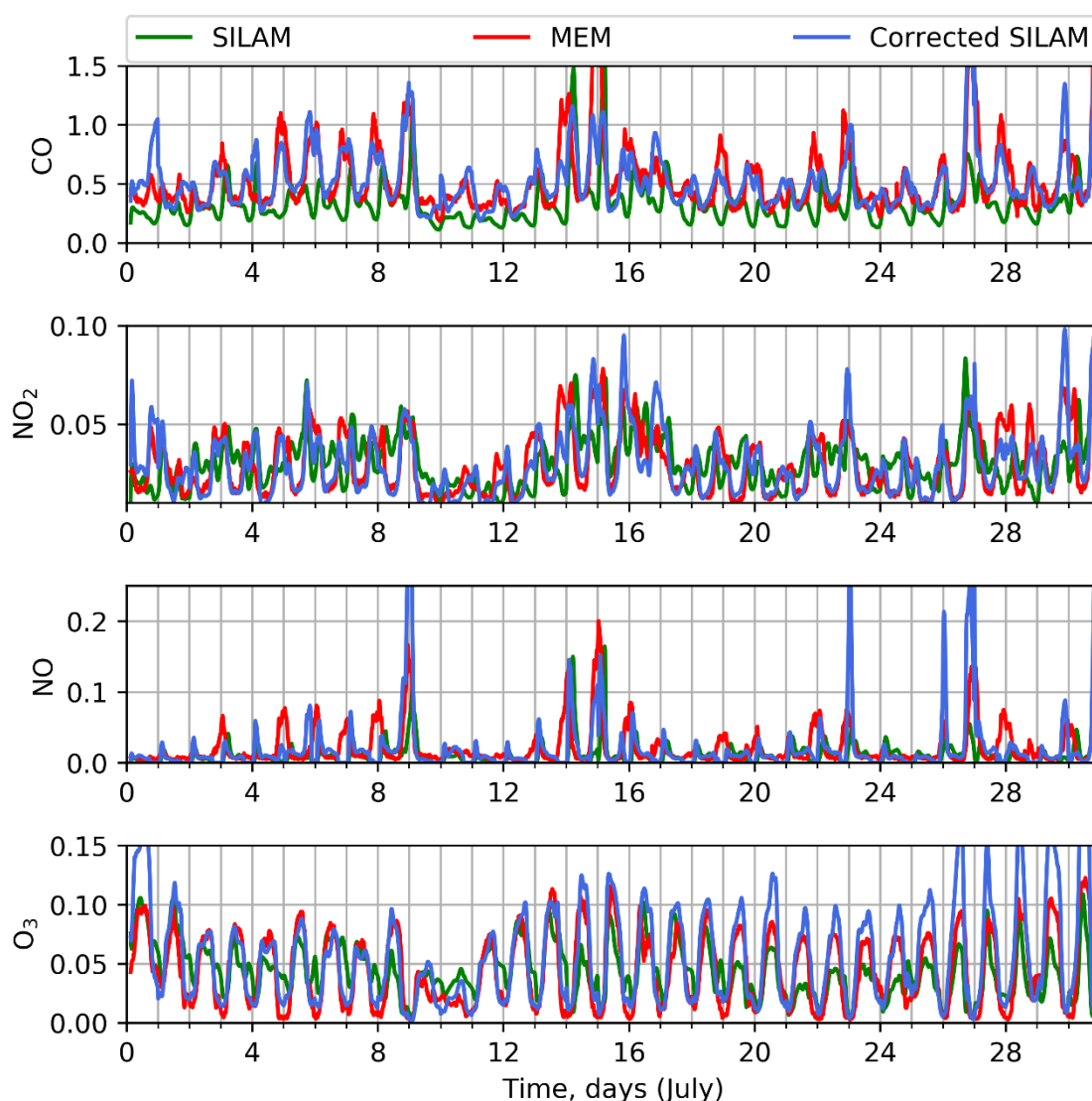


Рисунок 35. Результат применения калмановской фильтрации и внутрисуточной коррекции для прогноза на ближайшие сутки средних по Москве концентраций CO , NO_2 , NO и O_3 (синяя линия), рассчитанных по модели SILAM (зеленая линия) и по данным измерений на станциях МЭМ (красная линия) для июля 2014 года.

определяют корректирующие коэффициенты k_1 и k_2 для модельных прогнозов с помощью химико-транспортной модели SILAM. Исходные ряды суточных прогнозов по модели SILAM и скорректированные (умноженные на соответствующие коэффициенты k_1 и k_2 внутрисуточной и межсуточной коррекции) - Corrected SILAM, а также данные инструментальных наблюдений

(MEM), представлены на рисунках 34 и 35. В таблице 16 приведены стандартные статистические параметры (см. формулы 2-6), необходимые для качественного сравнения результатов. Как видим, учет спектральных свойств ошибок модели позволяет существенно снизить величину систематической ошибки. Большая часть максимумов и минимумов рядов Corrected SILAM, соответствует результатам наблюдений для всех примесей, как в летний, так и в зимний периоды года. Причем, в летний период динамико-статистическая модель ошибок позволила не только скорректировать амплитуду, но и разность фаз между наблюдениями и расчетами концентраций CO, NO, NO₂ и O₃.

Примесь	Январь, 2014					Июль, 2014				
	MB	NMB	ME	NME	Corr.	MB	NMB	ME	NME	Corr.
CO, SILAM	0.014	0.03	0.010	0.22	0.75	-0.19	-0.35	0.22	0.42	0.33
CO, Corrected	-0.009	-0.02	0.010	0.20	0.86	0.007	0.012	0.12	0.22	0.79
NO ₂ , SILAM	-0.003	-0.08	0.011	0.31	0.56	0.0007	0.022	0.013	0.45	0.42
NO ₂ , Corrected	0.002	0.07	0.007	0.21	0.94	-0.0003	-0.009	0.007	0.22	0.84
NO, SILAM	-0.011	-0.33	0.019	0.57	0.67	-0.010	-0.45	0.018	0.69	0.32
NO, Corrected	-0.010	-0.32	0.015	0.46	0.82	0.001	0.06	0.008	0.35	0.64
O ₃ , SILAM	-0.002	-0.12	0.008	0.51	0.42	-0.001	-0.03	0.02	0.39	0.71
O ₃ , Corrected	0.001	0.07	0.007	0.44	0.68	0.003	0.08	0.02	0.34	0.89

Таблица 16. Стандартные статистические параметры: MB - среднее системное отклонение, NMB - нормированное среднее системное отклонение, ME – среднеквадратическая ошибка, NME – нормированная среднеквадратическая ошибку, а также Corr - коэффициент корреляции для результатов сравнения скорректированных расчетов модели с наблюдениями – Corrected SILAM, а также аналогичные параметры для исходных расчетов SILAM, для атмосферных примесей CO, NO, NO₂ и O₃.

Конечно, целью данной главы является не просто корректировка данных модели двумя факторами: постоянным коэффициентом k_1 и коэффициентом динамичности k_2 , а в том, чтобы провести подробный анализ неопределенностей, содержащихся в расчетах XTM SILAM. Полученные результаты показывают, что предположение о случайности (независимости) и постоянстве статистических характеристик неопределенностей расчетов неверно. Учет спектральных свойств ошибок, на основе сопоставления с данными измерений, позволяет проводить постобработку результатов на этапе ее практического использования. Процесс улучшения модели может длиться годами, поэтому недостатки «текущей» версии не должны быть препятствием для ее использования «здесь и сейчас». Предлагаемый подход может найти широкое применение при анализе погрешностей подобных моделей при их практическом использовании [100].

6.5. Связь неопределенности модельных расчетов с высотой пограничного слоя атмосферы.

В завершении данной главы будет рассмотрен тип ошибок модельных расчетов, который достаточно сложно скорректировать как с помощью стандартных методов постобработки, так и с помощью метода, предложенного в данной работе. В пункте 5.5. были рассмотрены результаты расчетов XTM SILAM для периода 10 января – 16 июня 2020 года, при этом было отмечено наличие пиков концентраций в модельных оценках, которые отсутствовали в измерениях (см. рисунок 24). Можно предположить, что одним из факторов, вызвавших эти ошибки расчетов, была величина высоты пограничного слоя. Анализ сопоставления данных метеорологических параметров и ошибок расчетов показывает, что данные пики возникают в дни с малой скоростью приземного ветра, а также когда высота пограничного слоя атмосферы опускается до высот порядка 100 – 150 метров и ниже. На рисунке 36 приведены характерные примеры графиков таких сопоставлений, для O_3 и CO .

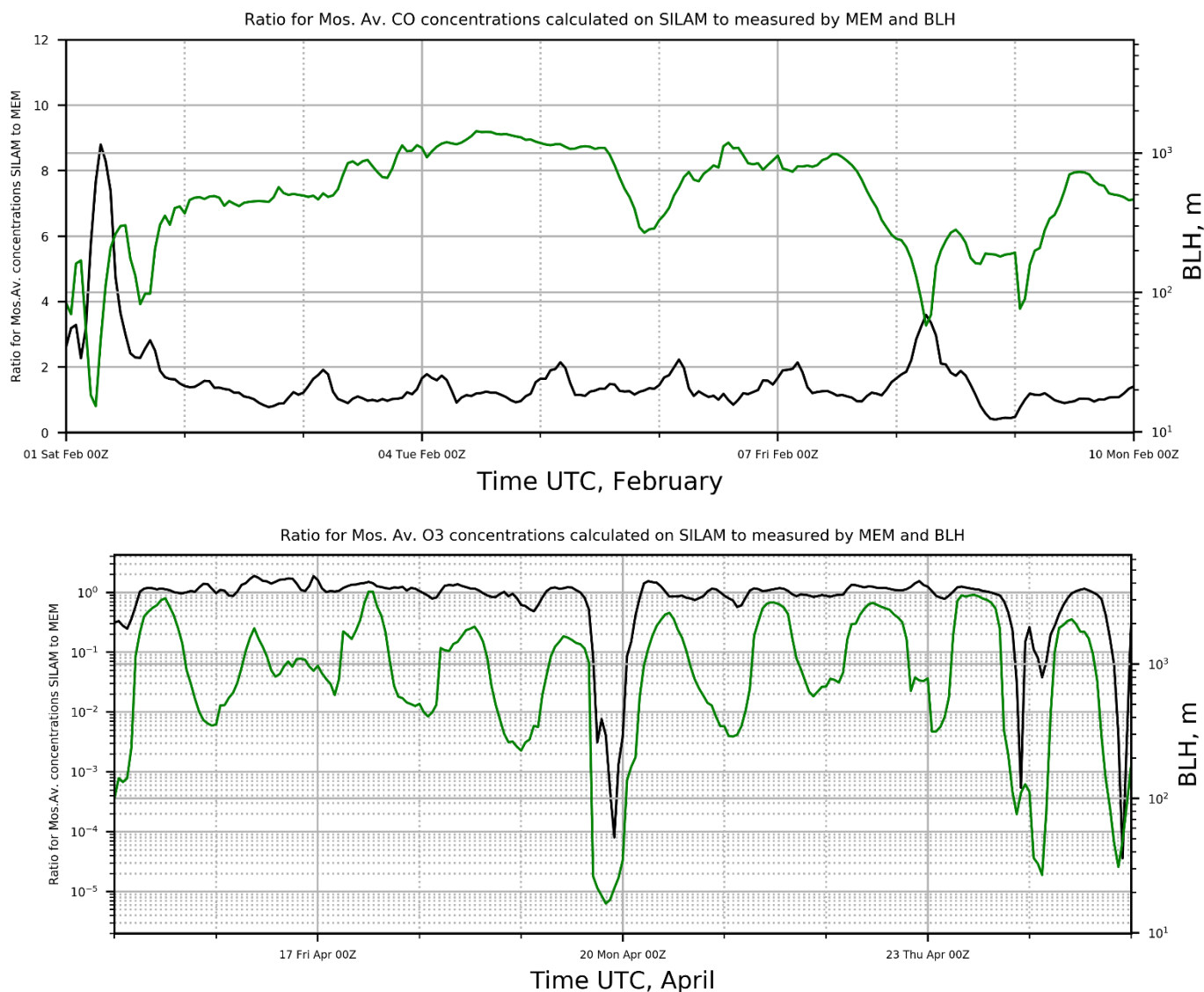


Рисунок 36. Сопоставление усредненных по Москве временных рядов высоты пограничного слоя атмосферы (BLH – boundary layer height) и отношения концентраций расчетов XTM SILAM - $\langle q_s \rangle$ к измеренной концентрации $\langle q_m \rangle$ для CO за период 1 – 10 февраля 2020 года, и для O₃ за период 15 – 25 апреля 2020 года.

Для того, чтобы продемонстрировать связь таких внезапно возникающих больших несоответствий модельных расчетов и наблюдений с высотой пограничного слоя атмосферы (BLH) в целом за весь период расчетов, ряды BLH были разделены на 10 групп одинакового размера в зависимости от величины BLH. Далее, поскольку каждому BLH взаимно однозначно соответствует значение ошибки расчетов (отношение средних по всем станциям концентраций расчетов и наблюдений - $\langle q_s \rangle / \langle q_m \rangle$), то для 10 групп BLH было получено 10

групп ошибок расчетов. Для каждой из таких групп ошибок расчетов была посчитана величина медианы. На рисунке 37 приведена полученная зависимость медианы неопределенности модельных оценок от величины обратной к высоте пограничного слоя атмосферы (м^{-1}).

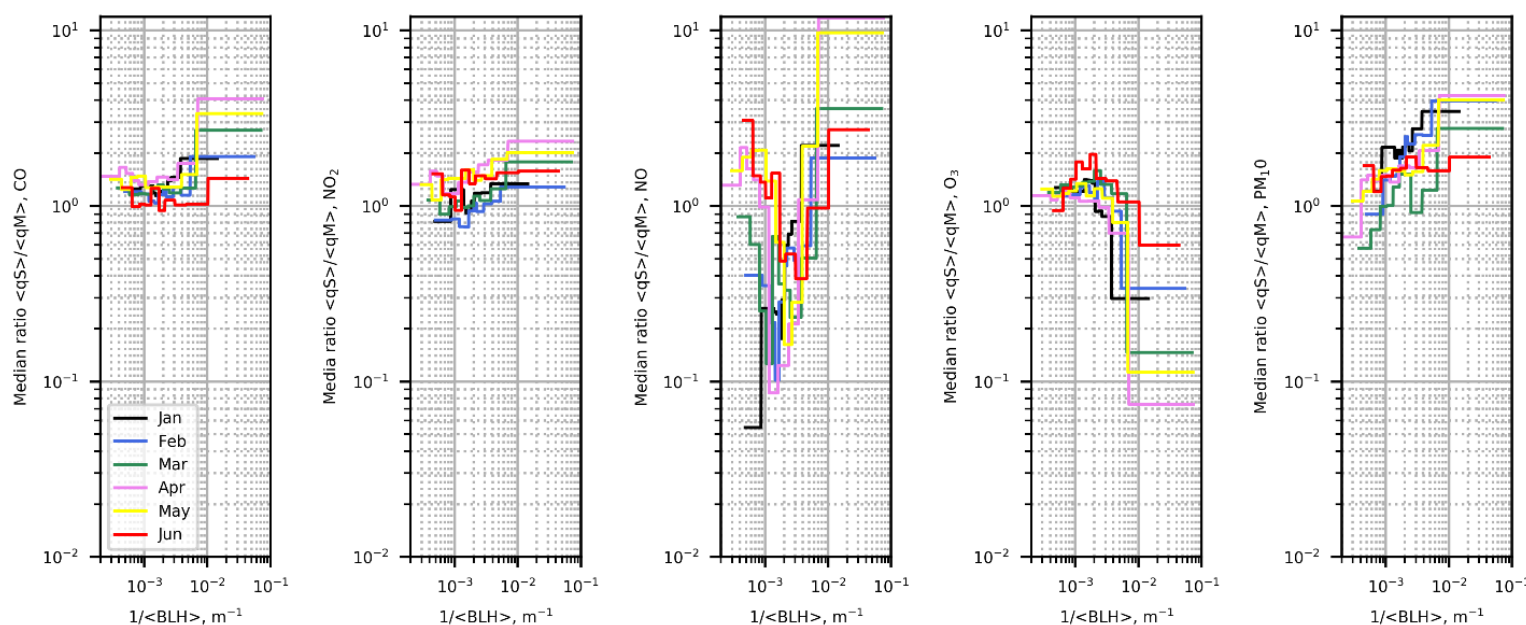


Рисунок 37. Зависимость медианы отношения усредненных по всем станциям рассчитанной и измеренной концентраций $\langle q_S \rangle / \langle q_M \rangle$ CO, NO, NO₂, O₃ и PM₁₀ от средней по Москве величины обратной к высоте пограничного слоя атмосферы ($1/\langle \text{BLH} \rangle$) м^{-1} , для каждого месяца за период расчетов 10 января – 16 июня 2020 года.

Для NO, как для химически активной примеси с наименьшим временем жизни, данная зависимость подавляется ошибками вызванными неточностями параметризации химических процессов. Однако, для остальных примесей: CO, NO₂, O₃ и PM₁₀ прослеживается явное увеличение абсолютной величины ошибки расчетов с уменьшением (ростом) величины $1/\text{BLH}$ (BLH), достигая максимума при значениях $1/\text{BLH}$ больших 10^{-2} м^{-1} . Этот результат говорит о том, что в отдельных случаях параметры, определяющие перемешивание воздуха между высотными слоями атмосферы, такие как, например, высота пограничного слоя

приводят к существенному росту ошибок модельных оценок содержания загрязняющих примесей. Для коррекции результатов численного моделирования в периоды таких случаев простого сопоставления концентраций расчетов с измерениями уже недостаточно, при этом необходимо учитывать и неточности задания метеорологических переменных и ошибки параметризаций процессов турбулентности в модели. Дальнейшее развитие методов статистической коррекции расчетов концентраций загрязняющих примесей атмосферы в ходе постобработки должно рассматривать вектор состояния переменных состояния системы, включающий не только концентрации и эмиссии, но и такие параметры, как скорость ветра, высота пограничного слоя и коэффициент диффузии.

Заключение.

В ходе проведения данной работы был систематизирован и проанализирован большой объем данных сети станций наблюдения «Мосэкомониторинг» о содержании ключевых загрязняющих примесей в приземном слое атмосферы Московского мегаполиса. Анализ пространственной изменчивости таких составляющих атмосферы, как: CO, NO, NO₂, CH₄, SO₂ и PM₁₀ показывает, что концентрации CO, NO, NO₂, SO₂ и PM₁₀, основным источником которых является автотранспорт, достаточно равномерно распределены по территории мегаполиса. В то время, как содержание CH₄ возрастает при удалении от центра города вместе с повышением плотности жилой застройки. Данные многоуровневого пункта наблюдений, расположенного на ТБ «Останкино» позволили проанализировать распределение концентраций по высоте. При этом было показано, что влияние источников загрязнения в Москве распространяется до высот порядка 250 метров.

Согласно анализу временной изменчивости измеренных концентраций, межгодовая изменчивость концентраций загрязняющих веществ вызвана изменением городской инфраструктуры и погодных условий. В данных для 2010 года проявляется эффект влияния лесных и торфяных пожаров, которые

охватывали всю территорию Европейской части России летом 2010 года. Выбросы продуктов сжигания природного газа, на котором работают все тепловые электростанции, увеличиваются в холодные зимы, вместе с выбросами SO_2 во время чрезвычайно холодных периодов, когда дополнительно используется жидкое топливо. С 2005 по 2017 год, в Москве, концентрации всех загрязняющих веществ, за исключением O_3 , снижались с более высокой скоростью, чем в городах Европейского Союза, США и Японии, скорость уменьшения составила -5.2 ± 0.5 , -7.6 ± 0.5 , -1.2 ± 0.6 , -4.7 ± 2.1 , -4.5 ± 1.8 и -2.1 ± 2.4 $\%/\text{Год}^{-1}$ для CO , NO , NO_2 , PM_{10} , NMHC и SO_2 соответственно, что в главным образом связано с модернизацией тепловых электростанций, заменой устаревших автомобилей на новые модели автомобилей, запрет проезда грузовиков через город в 2011 году, и общее улучшение муниципальных образований после 1990-х годов. Сезонные вариации концентраций загрязняющих веществ соответствуют характерным для мегаполисов, расположенных на равнинных территориях в средних широтах. Но в то же время проявляются некоторые особенности, связанные со сменой сезонов времени года и наличием отопительного сезона, который начинается и заканчивается почти одновременно во всем городе благодаря централизованной системе теплоснабжения.

Отдельное внимание в работе было уделено изучению недельного цикла составляющих атмосферы, а также его связи с химическим режимом озона. Полученные характеристики амплитуды недельной гармоник временных рядов загрязняющих веществ для Москвы показывают существенные различия между будними и воскресными концентрациями, для дневных значений (08: 00–22: 00) эти различия, усредненные за 10-летний период измерений на 49 станциях, составляют 23.9, 16.7, 13.6, 6.3, 7.6 и 14.5 % для NO , NO_2 , CO , NMHC , SO_2 и PM_{10} , соответственно. Среднесуточные (24 часа) различия между рабочими днями и воскресеньями для этих атмосферных примесей также оказываются значительными. Впервые для Москвы были рассчитаны и проанализированы

основные параметры, позволяющие описать ключевые процессы, связанные с химией озона (изменчивость во времени концентрации O_3 и соотношений NO_x / NO_x и L_n / Q). Эти параметры дают представление о характерных особенностях городского смога в Москве. Согласно полученным результатам, опубликованным в работе [79], высокие концентрации NO_x , вызванные сжиганием больших объемов горючих ископаемых в городе, приводят к тому, что ключевым фактором, определяющим изменчивость содержания озона в Москве, является присутствие ЛОС (VOC-limited режим). В этих условиях даже небольшое снижение концентрации ЛОС сопровождается заметным уменьшением концентрации озона. Согласно оценкам, приведенным в работе, на региональных фоновых станциях, удаленных от Москвы, происходит переход от режима ограничения по ЛОС к режиму ограничения по NO_x .

В целом, можно сделать вывод о том, что согласно наблюдениям, концентрации большинства загрязняющих веществ в атмосфере Москва невелики по сравнению с другими мегаполисами мира. Концентрации SO_2 особенно низки, поскольку почти все предприятия и жилые районы Москвы и Московской области газифицированы и используют натуральный газ. Используя индекс загрязнения MPI , можно продемонстрировать, что качество воздуха в Москве находится на высоком уровне и сопоставимо с самыми чистыми мегаполисами в Европе, США и Японии.

Все перечисленные результаты анализа данных измерений необходимы для адаптации химико-транспортных и климатических моделей к условиям Москвы и моделирования возможных изменений качества воздуха и регионального климата. Особенно важны результаты оценки эмиссий загрязняющих веществ, рассчитанные по концентрационным наблюдениям с помощью метода, впервые предложенного и описанного в работе [3]. Современные подходы к анализу изменений состава атмосферы предполагают совместное использование численных моделей атмосферы и баз данных наблюдений, как спутниковых, так и проведенных на наземных наблюдательных

пунктах. Однако, большой разброс оценок выбросов загрязняющих веществ из городских источников, присущий как для баз данных инвентаризаций, так и для оценок, основанных на наблюдениях, препятствует эффективному использованию химико-транспортных моделей при моделировании качества воздуха и принятии мер по его улучшению.

В данной работе была осуществлена оптимизация величин эмиссий, описывающих пространственную и временную изменчивость городских источников загрязнения атмосферы, с помощью проведения серии численных экспериментов химико-транспортной модели SILAM. При этом варьировалось распределение и интенсивность Московских источников, что позволило, сопоставляя расчеты и наблюдения, существенно снизить ошибки модельных оценок. В публикациях [4, 5, 9] было продемонстрировано, что использование полученных величин эмиссий, приводит к результатам сопоставимым с полученными при использовании данных европейских инвентаризаций, а в некоторых случаях приводит к их улучшению.

Расчеты, проведенные для летнего и зимнего периодов (15-31 января 2014 года и 18-31 июля 2014 года), показали, что использование оптимизированных эмиссий позволяет успешно проводить расчеты о составе и качестве воздуха в Московском мегаполисе в периоды аномальных погодных условий, приводящих к существенному росту атмосферного загрязнения в городе. При этом было также продемонстрировано, что модель успешно воспроизводит вертикальное распределение концентрации CO и NO_x. Построение высотных профилей содержания загрязняющих примесей атмосферы для станций, расположенных в городе и за городом, позволяет не только количественно и качественно оценить влияние Московского мегаполиса на региональный состав атмосферы, но и продемонстрировать влияние промышленных центров, расположенных на востоке от города в дни с восточным направлением ветра.

Для расчетов за период 10 января – 16 июня 2020 года, был проведен анализ характерных особенностей изменчивости содержания озона в городском

смоге Москвы. При этом были использованы оценки, полученные недавно созданной системой автоматических прогнозов состава атмосферы в Московском регионе на базе модели SILAM в Институте Физики Атмосферы им. А.М. Обухова РАН, создание которой велось при непосредственном участии автора данной работы. Сопоставления с данными наблюдений были осложнены отсутствием информации об органических компонентах, входящих в состав измеряемых NMHC. В модели органические соединения представлены виде набора химических семейств, позволяющего снизить общее количество наблюдаемых примесей, знание состава измерений, позволило бы подобрать подходящие семейства. Простое сопоставление моделируемых ЛОС и измеряемых NMHC, показывает, что в городе концентрации этих атмосферных компонент достаточно близки друг к другу, однако, за городом, разница существенно возрастает и измеренная концентрация начинает превалировать на рассчитанной. Оценка отношения содержаний оксидов азота и органических компонент (NMHC для измерений, ЛОС для расчетов) демонстрирует результаты, согласующиеся с ранее полученными и свидетельствует о том, что модели SILAM удастся воспроизвести ограниченный по ЛОС режим озона.

В заключение, отдельное внимание было уделено детальному анализу ошибок расчетов. В опубликованной работе [46] был предложен динамико-статистический подход, позволяющий описывать медленную и быструю компоненты неопределенности модельных оценок. Согласно результатам, учет спектральных свойств ошибок модели позволяет существенно снизить величину систематической ошибки. Большая часть максимумов и минимумов рядов, скорректированных в процессе постобработки расчетов SILAM, лучше соответствует результатам наблюдений для всех примесей, как в летний, так и в зимний периоды года. Причем, в летний период динамико-статистическая модель ошибок позволила не только скорректировать амплитуду, но и разность фаз между наблюдениями и расчетами концентраций CO, NO, NO₂ и O₃. В дальнейшем, развитие как непосредственно самих блоков, входящих в химико-

транспортные модели, так и процедуры усвоения данных наблюдений для коррекции модельных расчётов должно привести к существенному улучшению прогностических и диагностических возможностей численных моделей атмосферы.

Список использованных источников.

1. Brasseur G. P., Jacob D. J. Modeling of Atmospheric Chemistry // Cambridge Univ. Press. — 2017. — pp.574. — ISBN-13: 978-1107146969. doi:10.1017/9781316544754
2. Seinfeld J. H., Pandis S. N. Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change // Hoboken. — 2006. — pp.1152. — ISBN: 978-1-118-94740-1. — N.J: J. Wiley.
3. Elansky N. F., Ponomarev N. A., Verevkin Y. M. Air quality and pollutant emissions in the Moscow megacity in 2005–2014 // Atmospheric Environment. — 2018. — v.175. — pp.54-64. doi:583 10.1016/j.atmosenv.2017.11.057
4. Kuenen J., Denier van der Gon H., Visschedijk A., van der Brugh H. Finardi S., Radice P., d'Allura A., Beevers S., Theloke J., Uzbasich M., Honore C., Perrussel O. MEGAPOLI Scientific Report 10-17. A Base Year (2005) MEGAPOLI European Gridded Emission Inventory (Final Version) // Utrecht. Netherlands. — 2010. — pp.1-39.
5. Haagen-Smit A. J. Chemistry and Physiology of Los Angeles Smog // Industrial & Engineering Chemistry. — 1952. — v.44. — pp.1342-1346.
6. Gordon N. M. The Supermen: The Story of Seymour Cray and the Technical Wizards behind the Supercomputer // History: Reviews of New Books. — 1998. — pp.232. DOI: 10.1080/03612759.1998.10528041
7. Levy II H., Mahlman J. D., and Moxim W. Preliminary report on the numerical simulation of the three-dimensional structure and variability of atmospheric N₂O // Geophysical Research Letters. — 1979. — v.6(3). — pp.155-158.
8. Lin J. C., Brunner D., Gerbig C., Stohl A., Luhar A., Webley P. Lagrangian modeling of the atmosphere // American Meteorological Union. — 2012. — Geophysical monograph. — ISSN 0065-8448. — Washington DC. — pp. 200.

9. Boris J., Oran E., Kailasanath K. The Numerical Simulation of Compressible and Reactive Turbulent Structures // In: Borghi R., Murthy S.N.B. (eds) Turbulent Reactive Flows. Lecture Notes in Engineering. — 1989. — v. 40. — Springer. NY. — pp. 754-783. https://doi.org/10.1007/978-1-4613-9631-4_35
10. Huang L., Zhu Y., Zhai H., Xue S., Zhu T., Shao Y., Liu Z., Emery C., Yarwood G., Wang Y., Fu J., Zhang K., and Li L. Recommendations on benchmarks for numerical air quality model applications in China – Part 1: PM_{2.5} and chemical species // Atmos. Chem. Phys. — 2021. — v.21. — pp.2725–2743. <https://doi.org/10.5194/acp-21-2725-2021>
11. Wang P., Wang T., Ying Q. Regional source apportionment of summertime ozone and its precursors in the megacities of Beijing and Shanghai using a source-oriented chemical transport model // Atm. Env. — 2020. — v.224. — pp.117337. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117337>.
12. Akritidis D., Katragkou E., Georgoulas A. K., Zanis P., Kartsios S., Flemming J., Inness A., Douros J., and Eskes H. A complex aerosol transport event over Europe during the 2017 Storm Ophelia in CAMS forecast systems: analysis and evaluation // Atmos. Chem. Phys. — 2020. — v.20. — pp.13557–13578. <https://doi.org/10.5194/acp-20-13557-2020>, 2020.
13. Lanser D., Verwer J.G. Analysis of operator splitting for advection–diffusion–reaction problems from air pollution modelling // Journal of Computational and Applied Mathematics. — 1999. — v.111. — Iss. 1–2. — pp.201-216. [https://doi.org/10.1016/S0377-0427\(99\)00143-0](https://doi.org/10.1016/S0377-0427(99)00143-0)
14. Jeričević A., Kraljević L., Grisogono B., Fagerli H., Večenaj Ž., Parameterization of vertical diffusion and the atmospheric boundary layer height determination in the EMEP model // Atmospheric Chemistry and Physics. — 2010. — v.10(2). — pp.341–364. <https://doi.org/10.5194/acp-10-341-2010>
15. Wilson J. D. and Sawford B. L. Review of Lagrangian stochastic models for trajectories in the turbulent atmosphere // Boundary-Layer Meteorology. — 1996. — v.78. — pp.191–210.
16. McRae G. J., Goodin W. R., Seinfeld J. H. Numerical solution of the atmospheric diffusion equation for chemically reacting flows // Journal of Computational Physics.

- v.45(1). — ISSN:0021-9991. — pp.1-42. [https://doi.org/10.1016/0021-9991\(82\)90101-2](https://doi.org/10.1016/0021-9991(82)90101-2)
17. Blackadar A. K. High Resolution Models of the Planetary Boundary Layer // *Advances in Environmental and Scientific Engineering*. — 1979. — v.I. — Gordon and Breach: New York. — pp. 50–85
 18. Reynolds S.D., Roth P.M., Seinfeld J.H. Mathematical modeling of photochemical air pollution—I: Formulation of the model // *Atmospheric Environment*. — 1973. — v.7. — Iss.11. — pp.1033-1061. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(73\)90214-X](https://doi.org/10.1016/0004-6981(73)90214-X)
 19. Lipanov A.M., Bolkisev A.A. Solving chemical kinetics equations by explicit methods // *J. Appl. Ind. Math.*. — 2014. — v.8. — pp.337–348. <https://doi.org/10.1134/S1990478914030053>
 20. Mortier A., Gliß J., Schulz M., Aas W., Andrews E., Bian H., Chin M., Ginoux P., Hand J., Holben B., Zhang H., Kipling Z., Kirkevåg A., Laj P., Lurton T., Myhre G., Neubauer D., Olivie D., von Salzen K., Skeie R. B., Takemura T., and Tilmes S. Evaluation of climate model aerosol trends with ground-based observations over the last 2 decades – an AeroCom and CMIP6 analysis // *Atmos. Chem. Phys.* — 2020. — v.20. — pp.13355–13378. <https://doi.org/10.5194/acp-20-13355-2020>
 21. Gery M., Whitten G., Killus J. and Dodge M. A photochemical kinetics mechanism for urban and regional scale computer modeling // *Journal of Geophysical Research*. — 1989. — v.94. — pp.12925-12956. <https://doi.org/10.1029/JD094iD10p12925>
 22. Li M., Letu H., Peng Y., Ishimoto H., Lin Y., Nakajima T., Baran A., Guo Z., Lei Y., and Shi J. Assessment of ice cloud modeling capabilities for the irregularly shaped Voronoi models in climate simulations with CAM5 // *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* — 2021. — Preprint. <https://doi.org/10.5194/acp-2021-208>
 23. Amaladhasan D. A., Heyn C., Hoyle C. R., El Haddad I., Elser M., Pieber S. M., Slowik J. G., Amorim A., Duplissy J., Ehrhart S., Makhmutov V., Molteni U., Rissanen M., Stozhkov Y., Wagner R., Hansel A., Kirkby J., Donahue N. M., Volkamer R., Baltensperger U., Gysel-Beer M., and Zuend A. Modelling the gas–particle partitioning and water uptake of isoprene-derived secondary organic aerosol at high and low relative humidity // *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* — 2021. — Preprint. <https://doi.org/10.5194/acp-2021-251>

24. Stockwell W.R., Lawson C.V., Saunders E., Goliff W.S. A Review of Tropospheric Atmospheric Chemistry and Gas-Phase Chemical Mechanisms for Air Quality Modeling // Atmosphere. — 2012. — v.3. — pp.1-32. <https://doi.org/10.3390/atmos3010001>
25. Szopa S., Aumont B., Madronich S. Assessment of the reduction methods used to develop chemical schemes: Building of a new chemical scheme for VOC oxidation suited to three-dimensional multiscale HOx-NOx-VOC chemistry simulations // Atmos. Chem. Phys. — 2005. — v.5. — pp.2519–2538.
26. Baklanov A. Molina L.T., Gauss M. Megacities, air quality and climate, Atmospheric Environment // Atmospheric Environment. — 2016. — v.126. pp.235-249. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.11.059>
27. Barré J., Aben I., Agustí-Panareda A., Balsamo G., Bousserez N., Dueben P., Engelen R., Inness A., Lorente A., McNorton J., Peuch V.-H., Radnoti G., and Ribas R. Systematic detection of local CH₄ anomalies by combining satellite measurements with high-resolution forecasts // Atmos. Chem. Phys. — 2021. — v.21. — pp.5117–5136. <https://doi.org/10.5194/acp-21-5117-2021>
28. Siméon A., Waquet F., Péré J.-C., Ducos F., Thieuleux F., Peers F., Turquety S., and Chiapello I. Combining POLDER-3 satellite observations and WRF-Chem numerical simulations to derive biomass burning aerosol properties over the Southeast Atlantic region // Atmos. Chem. Phys. Discuss. — 2021. — Preprint. <https://doi.org/10.5194/acp-2021-256>
29. Pielke R.A. Mesoscale Meteorological Modeling // Academic Press. Pielke R.A. Mesoscale Meteorological Modeling. — 1984. — v.98. — pp.694. — ISBN 0-12-554766-8. — pp. 131–132. <https://doi.org/10.1256/00359000260384389>
30. Zhang Y., Xue L., Carter W. P. L., Pei C., Chen T., Mu J., Wang Y., Zhang Q., and Wang W. Development of Ozone Reactivity Scales for Volatile Organic Compounds in a Chinese Megacity // Atmos. Chem. Phys. Discuss. — 2021. — Preprint. <https://doi.org/10.5194/acp-2021-44>.
31. Xueref-Remy I., Zazzeri G., Bréon F.M., Vogel F., Ciais P., Lowry D., Nisbet E.G. Anthropogenic methane plume detection from point sources in the Paris megacity area and characterization of their $\delta^{13}\text{C}$ signature // Atmospheric Environment. — 2020. — v.222. — pp.117055. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.117055>.

32. Wehbe, Y., Tessorf, S. A., Weeks, C., Brintjes, R., Xue, L., Rasmussen, R. M., Lawson, P., Woods, S., and Temimi, M. Analysis of aerosol-cloud interactions and their implications for precipitation formation using aircraft observations over the United Arab Emirates // *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* — 2021. — Preprint. <https://doi.org/10.5194/acp-2021-200>.
33. Blechschmidt A.-M., Arteta J., Coman A., Curier L., Eskes H., Foret G., Gielen C., Hendrick F., Marécal V., Meleux F., Parmentier J., Peters E., Pinardi G., Pithers A. J. M., Plu M., Richter A., Segers A., Sofiev M., Valdebenito Á. M., Van Roozendaal M., Vira J., Vlemmix T., and Burrows J. P. Comparison of tropospheric NO₂ columns from MAX-DOAS retrievals and regional air quality model simulations // *Atmos. Chem. Phys.* — 2020. — v.20. — pp.2795–2823. <https://doi.org/10.5194/acp-20-2795-2020>
34. Брёккер Ю. Спектроскопия // М.: Техносфера. — 2009. — с.528.
35. Брёккер Ю. Хроматография. Инструментальная аналитика: методы хроматографии и капиллярного электрофореза // М.: Техносфера. — 2009. — с.472.
36. Миомандр Ф., Садки С., Одебер П., Меалле-Рено Р. Электрохимия // М.: Техносфера. — 2008. — с.360.
37. Madronich S. and Calvert J. G. Permutation reactions of organic peroxy radicals in the troposphere // *J. Geophys. Res.* — 1990. — v.95. — pp.5697–5715.
38. Duncan B. N., Prados A. I., Lamsal L. N., Liu Y., Streets D. G., Gupta P., Hilsenrath E., Kahn R. A., Nielsen J. E., Beyersdorf A. J., Burton S. P., Fiore A. M., Fishman J., Henze D. K., Hostetler C. A., Krotkov N. A., Lee P., Lin M., Pawson S., Pfister G., Pickering K. E., Pierce R. B., Yoshida Y., Ziemba L. D. Satellite data of atmospheric pollution for U.S. air quality applications: Examples of applications, summary of data end-user resources, answers to FAQs, and common mistakes to avoid // *Atmospheric Environment*. — 2014. — v.94. pp. 647-662.
39. Palmer P.I., Jacob D.J., Fiore A.M., Martin R.V., Chanc, K., Kurosu T.P. Mapping isoprene emissions over North America using formaldehyde column observations from space // *J. Geophys. Res.* — 2003. — v.108 (D6). — pp.4180. 2003
40. Boersma K. F., Eskes H. J., Dirksen R. J., van der A R. J., Veefkind J. P., Stammes P., Huijnen V., Kleipool Q. L., Sneep M., Claas J., Leit˜ao J., Richter A., Zhou Y., and

- Brunner D. An improved tropospheric NO₂ column retrieval algorithm for the Ozone Monitoring Instrument // *Atmos. Meas. Tech.* — 2011. — v.4. — pp.1905–1928.
41. Fay M. P., Proschan M. A. Wilcoxon-Mann-Whitney or t-test? On assumptions for hypothesis tests and multiple interpretations of decision rules // *Statist. Surv.* — 2010. — v.4. pp.1 – 39. <https://doi.org/10.1214/09-SS051>
 42. Filzmoser P., Hron K., Reimann, C. Univariate statistical analysis of environmental (compositional) data: Problems and possibilities // *Science of the Total Environment.* — 2009. — v.407. — Is. 23. — pp.6100–6108. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.08.008>
 43. Aitchison J. The statistical analysis of compositional data // London, UK: Chapman and Hall. — 1986. — pp. 416.
 44. Henze D. K., Hakami A., and Seinfeld J. H. Development of the adjoint of GEOS-Chem // *Atmos. Chem. Phys.* — 2007. — v.7. — pp.2413–2433. <https://doi.org/10.5194/acp-7-2413-2007>
 45. Sofiev M., Ritenberga O., Albertini R., Arteta J., Belmonte J., Bernstein C. G., Bonini M., Celenk S., Damialis A., Douros J., Elbern H., Friese E., Galan C., Oliver G., Hrga I., Kouznetsov R., Krajsek K., Magyar D., Parmentier J., Plu M., Prank M., Robertson L., Steensen B. M., Thibaudon M., Segers A., Stepanovich B., Valdebenito A. M., Vira J., and Vokou D. Multi-model ensemble simulations of olive pollen distribution in Europe in 2014: current status and outlook // *Atmos. Chem. Phys.* — 2017. — v.17. — pp.12341–12360. <https://doi.org/10.5194/acp-17-12341-2017>
 46. Ponomarev N., Yushkov V., Elansky N. Air Pollution in Moscow Megacity: Data Fusion of the Chemical Transport Model and Observational Network // *Atmosphere.* — 2021 — v.12. — pp.374-393. <https://doi.org/10.3390/atmos12030374>
 47. Ma J., Kooijmans L. M. J., Cho A., Montzka S. A., Glatthor N., Worden J. R., Kuai L., Atlas E. L., and Krol M. C. Inverse modelling of carbonyl sulfide: implementation, evaluation and implications for the global budget // *Atmos. Chem. Phys.* — 2021. — v.21. — pp.3507–3529. <https://doi.org/10.5194/acp-21-3507-2021>
 48. Houweling S., Kaminski T., Dentener F., Lelieveld J., and Heimann M. Inverse modeling of methane sources and sinks using the adjoint of a global transport model // *J. Geophys. Res.* — 1999. — v.104. — pp.26137-26160.

49. Тихонов А. Н., Арсенин В. Я. Методы решения некорректных задач // М.: Наука. — 1979. — с.283.
50. Blayo E., Bocquet M., Cosme E., Cugliandolo L. F. Advanced Data Assimilation for Geosciences // Oxford University Press. — lecture Notes of the Les Houches School of Physics: Special Issue. — June. — 2012. — pp.608. doi:10.1093/acprof:oso/9780198723844.001.0001
51. Candiani G., Carnevale C., Finzi G., Pisoni E., Volta M. A comparison of reanalysis techniques: Applying optimal interpolation and Ensemble Kalman Filtering to improve air quality monitoring at mesoscale // Science of The Total Environment. — 2013. — v.458–460. — pp.7-14. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.03.089>
52. Sofiev M., Ritenberga O., Albertini R., Arteta J., Belmonte J., Bernstein C. G., Bonini M., Celenk S., Damialis A., Douros J., Elbern H., Friese E., Galan C., Oliver G., Hrga I., Kouznetsov R., Krajsek K., Magyar D., Parmentier J., Plu M., Prank M., Robertson L., Steensen B., Thibaudon M., Segers A., Stepanovich B., Valdebenito A., Vira J., and Vokou D. Multi-model ensemble simulations of olive pollen distribution in Europe in 2014: current status and outlook // Atmos. Chem. Phys. — 2017. — v.17. — pp.12341–12360. <https://doi.org/10.5194/acp-17-12341-2017>
53. van der A R., Mijling B., Ding J., Koukouli M. E., Liu F., Li Q., Mao H., and Theys N. Cleaning up the air: effectiveness of air quality policy for SO₂ and NO_x emissions in China // Atmos. Chem. Phys. — 2017. — v.17. — pp.1775–1789. <https://doi.org/10.5194/acp-17-1775-2017>
54. Elansky N.F., Lavrova O.V., Skorokhod A.I., Belikov I.B. Trace gases in the atmosphere over Russian cities // Atmos. Environ. — 2016. — v.143. — pp.108–119. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.08.046>
55. Elansky N.F Air quality and CO emissions in the Moscow megacity // Urban Clim. — 2014. — v.8. pp.42–56. <http://dx.doi.org/10.1016/j.uclim.2014.01.007>
56. Lovejoy S. and Schertzer D. The Weather and Climate: Emergent Laws and Multifractal Cascades // Cambridge University Press. — 2013. Cambridge. UK. — pp.507. <https://doi.org/10.1017/CBO9781139093811>
57. Bowdalo D. R., Evans M. J., and Sofen E. D. Spectral analysis of atmospheric composition: application to surface ozone model–measurement comparisons // Atmos.

- Chem. Phys. — 2016. — v.16. — pp.8295–8308. <https://doi.org/10.5194/acp-16-8295-2016>
58. Wise E., Comrie A. Extending the Kolmogorov-Zurbenko Filter: Application to Ozone, Particulate Matter, and Meteorological Trends // Journal of the Air & Waste Management Association. — 2005. — v.55. — pp.1208-1216. DOI: 10.1080/10473289.2005.10464718
59. Elansky N. F., Mokhov I. I., Belikov I. B., Berezina E.V., Elokhov A. S., Ivanov V. A., Pankratova N. V., Postilyakov O. V., Safronov A. N., Skorokhod A. I., Shumskii R. A. Gaseous admixtures in the atmosphere over Moscow during the 2010 summer // Izv. Atmos. Ocean. Phys. — 2010. — v.47. — pp.672–681. <http://dx.doi.org/10.1134/S000143381106003X>
60. Rakitin V.S., Fokeeva E.V., Grechko E.I., Dzhola A.V., Kuznetsov R.D. Variations of the total content of carbon monoxide over Moscow megapolis // Izv.Atmos. Ocean. Phys. — 2011. — v.47. — pp.59–66.
61. М. А. Локощенко Направление ветра в Москве // Метеорол. Гидрол. — 2015. — т.40. — с.639–646.
62. Brasseur G.P., Jacob D.J. Inverse Modeling. Mathematical Modeling of atmospheric Chemistry. // Harvard University Press. — 2013. — Chapter 11. — pp.1-45.
63. Shaiganfar R., Beirle S., Sharma M., Chauhan A., Singh R.P., Wagner T. Estimation of NO_x emissions from Delhi using Car MAX-DOAS observations and comparison with OMI satellite data // Atmos. Chem. Phys. — 2011. — v.11. — pp.10871–10887. <https://doi.org/10.5194/acp-11-10871-2011>
64. Beyrich F. Mixing height estimation from sodar data-A critical discussion // Atmos. Environ. — 1997. — v.31. — pp.3941–3953.
65. Kadygrov E.N., Kuznetsova I.N. Methodical recommendation for the using of remote sensing microwave radiometric data of atmospheric boundary layer temperature profiles // Theory&Practice. — 2015. — RF Ministry of Natural Resources and Ecology: Dolgoprudny. Russia. — pp.171.
66. Hennemuth B., Kirtzel H.-J. Sodar detection of mixing height in flat a mountainous terrain // Int. Symp. For the Advancement of Boundary Layer Remote Sending. — IOP Conference Series: Earth and Environ. Science. — 2008. — v.1. — IOP Publishing. — pp.U205–B208.

67. Elansky N.F., Lavrova O.V., Rakin A.A., Skorokhod A.I. Anthropogenic disturbances of the atmosphere in Moscow region // *Dokl. Earth Sci.* — 2014. — v.454. — pp.158–162.
68. EMEP/EEA Air Pollutant Emission Inventory Guidebook // European Environment Agency. — 2013. Edition. — pp.26. doi:10.2800/92722
69. D'Angiola A., Dawidowski L., Gomez D. Development of Spatially Disaggregated On-road Transport Emission Inventories for the Metropolitan Area of Buenos Aires // *IGAC Newsletter*. — 2009. — v.40. — pp.12–22.
70. Butler T.M., Lawrence M.G., Gurjar B.R., van Aardenne J., Schultz M., Lelieveld J. The representation of emission from megacities in global emission inventories // *Atmos. Environ.* — 2008. — v.42. pp.703–719.
71. Kuenen J.J.P., Visschedijk A.J.H., Jozwicka M., Denier van der Gon H.A.C. TNOMACC_II emission inventory; a multi-year (2003-2009) consistent high-resolution European emission inventory for air quality modeling // *Atmos. Chem. Phys.* — 2014. — v.14. — pp.10963–10976. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-14-10963-2014>.
72. Schneider P., Lahoz W.A., van der A R. Recent satellite-based trends of tropospheric nitrogen dioxide over large urban agglomerations worldwide // *Atmos. Chem. Phys.* — 2015. — v.15. — pp.1205–1220. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-15-1205-2015>.
73. Solazzo E., Crippa M., Guizzardi D., Muntean M., Choulga M., and Janssens-Maenhout G. Uncertainties in the Emissions Database for Global Atmospheric Research (EDGAR) emission inventory of greenhouse gases // *Atmos. Chem. Phys.* — 2021. — v.21. — pp.5655–5683. <https://doi.org/10.5194/acp-21-5655-2021>
74. Pommier M., McLinden C.A., Deeter M. Relative changes in CO emissions over megacities based on observations from space // *Geophys. Res. Lett.* — 2013. — v.40. — pp. 3766-3771. <https://doi.org/10.1002/grl.50704>.
75. GAW WMO. Impacts of megacities on air pollution and climate // Rep. № 205. — 2012. — ISBN 978-0-9882867-0-2. — pp.298.
76. А.В. Дещеревский, А.Я. Сидорин Периодограммы наложенных эпох при поиске скрытых ритмов в экспериментальных рядах // *Сейсмические приборы*. — 2011. — т.47. — № 2. — с.21-43.

77. Buijs-Ballot C.H.D. Les Changement Periodiques de Temperature // Utrecht. — 1847. pp.123.
78. Elansky N. F., Shilkin A. V., Semutnikova E. G., Zaharova P. V., Rakitin V. S., Ponomarev N. A., Verevkin Y. M. Weekly Cycle of Pollutant Concentrations in Near-Surface Air over Moscow // *Atmospheric and Oceanic Optics*. — 2019. — v.32. — pp.85–93. <https://doi.org/10.1134/S1024856019010068>
79. Elansky N. F., Shilkin A. V., Ponomarev N. A., Semutnikova E. G., Zakharova P. V. Weekly patterns and weekend effects of air pollution in the Moscow megacity // *Atmospheric Environment*. — 2020. — v.224. — pp.117303. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117303>
80. Хргиан А. Х. Физика атмосферы // Гидрометеоиздат. — 1969. — с.645.
81. Pierce T., Hogrefe C., Rao S. T., Porter P. S., Ku J.-Y. Dynamic evaluation of a regional air quality model: Assessing the emissions-induced weekly ozone cycle // *Atm. Env.* — 2010. — v.44. — pp.3583-3596. doi:10.1016/j.atmosenv.2010.05.046
82. Larsen L.C., Austin J., Dolislager L., Lashgari A., McCauley E., Motallebi N., Tran H. The Ozone Weekend Effect in California // California Environment of Protection Agency. — 2003. — Sacramento. California. USA.
83. Murphy J.G., Day D.A., Cleary P.A., Wooldridge P.J., Millet D.B., Goldstein A.H., Cohen R.C. The weekend effect within and downwind of Sacramento – Part 1: observations of ozone, nitrogen oxides, and VOC reactivity // *Atmos. Chem. Phys.* — 2007. — v.7. — pp.5327–5339. <https://doi.org/10.5194/acp-7-5327-2007>
84. Stephens S., Madronich S., Wu F., Olson J.B., Ramos R., Retama A., Munoz R. Weekly patterns of Mexico City’s surface concentrations of CO, NO_x, PM₁₀, and O₃ during 1986–2007 // *Atmos. Chem. Phys.* — 2008. — v.8. — pp.5313–5325. <https://doi.org/10.5194/acp-8-5313-2008>
85. Kleinman L.I. The dependence of tropospheric ozone production rate on ozone precursors // *Atmos. Environ.* — 2005. — v.39. — pp.575–586. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.08.047>.
86. Wang Y. H., Hu B., Ji D. S., Liu Z. R., Tang G. Q., Xin J. Y., Zhang H. X., Song T., Wang L. L., Gao W. K., Wang X. K., and Wang Y. S. Ozone weekend effects in the

- Beijing–Tianjin–Hebei metropolitan area, China // *Atmos. Chem. Phys.* — 2014. — v.14. — pp.2419–2429. <https://doi.org/10.5194/acp-14-2419-2014>
87. M. Sofiev, U. Berger, M. Prank, J. Vira, J. Arteta, J. Belmonte, K.-C. Bergmann, F. Ch  roux, H. Elbern, E. Friese, C. Galan, R. Gehrig, D. Khvorostyanov, R. Kranenburg, U. Kumar, V. Mar  cal, F. Meleux, L. Menut, A.-M. Pessi, L. Robertson, O. Ritenberga, V. Rodinkova, A. Saarto, A. Segers, E. Severova, I. Sauliene, P. Siljamo, B. M. Steensen, E. Teinmaa, M. Thibaudon, and V.-H. Peuch MACC regional multi-model ensemble simulations of birch pollen dispersion in Europe // *Atmos. Chem. Phys.* — 2015. — v.15. — pp.8115–8130.
 88. Baklanov A., Mahura A. Megacities: Emissions, urban, regional and Global Atmospheric POLLution and climate effects, and Integrated tools for assessment and mitigation, MEGAPOLI // IOP Conference Series Earth and Environmental Science — 2009. — v.6. — Scientific Report. — pp. 11-24
 89. Denier van der Gon H.A.C., Kuenen J., Butler T. A Base Year (2005) MEGAPOLI Global Gridded Emission Inventory // MEGAPOLI Scientific Report. — 2010. — pp.10-13. (1st Version). <http://megapoli.dmi.dk/publ/> MEGAPOLI_sr10-13.pdf
 90. Sofiev M. A model for the evaluation of long-term airborne pollution transport at regional and continental scales // *Atmos. Environ.* — 2000. — v.34. — pp.2481–2493.
 91. Kukkonen J., Olsson T., Schultz D. M., Baklanov A., Klein T., Miranda A. I., Monteiro A., Hirtl M., Tarvainen V., Boy M., Peuch V.-H., Poupkou A., Kioutsioukis I., Finardi S., Sofiev M., Sokhi R., Lehtinen K. E. J., Karatzas K., San José R., Astitha M., Kallos G., Schaap M., Reimer E., Jakobs H., and Eben K. A review of operational, regional-scale, chemical weather forecasting models in Europe // *Atmos. Chem. Phys.* — 2012. — v.12. — pp.1–87. doi:10.5194/acp-12-1-2012
 92. Kouznetsov R. and Sofiev M. A methodology for evaluation of vertical dispersion and dry deposition of atmospheric aerosols // *J. Geophys. Res.* — 2012. — v.117. — pp.D01202. doi:10.1029/2011JD016366
 93. Yanenko N. N. The method of fractional steps: solution of problems of mathematical physics in several variables // Springer-Verlag. Berlin. Heidelberg. — 1971. — pp.160. [translated from Russian]

94. Marchuk G. Adjoint equations and analysis of complex systems // Kluwer Academic Publishers. — 1995. — v.268. — pp.464. Dordrecht. The Netherlands.
95. Sofiev M., Vira J., Kouznetsov R., Prank M., Soares J., and Genikhovich E. Construction of the SILAM Eulerian atmospheric dispersion model based on the advection algorithm of Michael Galperin // *Geosci. Model Dev.* — 2015. — v.8. — pp.3497–3522. doi:10.5194/gmd-8-3497-2015
96. Wesely M. Parameterization of surface resistances to gaseous dry deposition in regional-scale numerical models // *Atmos. Environ.* — 1989. — v.23. — pp.1293–1304.
97. Sofiev M. Extended resistance analogy for construction of the vertical diffusion scheme for dispersion models // *J. Geophys. Res.- Atmos.* — 2002. — v.107. — pp.ACH 10–1–ACH 10–8.
98. Ponomarev N.A., Elansky N.F., Zakharov V.I., Verevkin Y.M. Optimization of Pollutant Emissions for Air Quality Modeling in Moscow // *Processes in GeoMedia.* — 2020. — v.1. — Springer. Cham. doi: 10.1007/978-3-030-38177-6_16
99. Isidorov V.A. Organic Chemistry of the Atmosphere // St.-Petersburg. — 2001. — pp.352.
100. Ponomarev N., Yushkov V., Elansky N. Air Pollution in Moscow Megacity: Data Fusion of the Chemical Transport Model and Observational Network // *Atmosphere.* — 2021. — v.12. — pp.374-393. <https://doi.org/10.3390/atmos12030374>
101. Sokhi R. S., Baklanov A., Schlünzen K. H. Mesoscale Modelling for Meteorological and Air Pollution Applications // Anthem Press. — 2018. — pp.380.
102. Rotach M. W., Vogt R., Bernhofer C., Batchvarova E., Christen A., Clappier A., Feddersen B., Gryning S.-E., Martucci G., et al. BUBBLE—an urban boundary layer meteorology project // *Theor. and App. Clim.* — 2005. — v.81. — pp.231–261. doi:10.1007/s00704-004-0117-9
103. Sofiev M., Vankevich R., Lotjonen M., Prank M., Petukhov V., Ermakova T., Koskinen J., and Kukkonen J. An operational system for the assimilation of the satellite information on wild-land fires for the needs of air quality modelling and forecasting // *Atmos. Chem. Phys.* — 2009. — v.9. — pp.6833–6847. <https://doi.org/10.5194/acp-9-6833-2009>

104. Rémy S., Veira A., Paugam R., Sofiev M., Kaiser J. W., Marenco F., Burton S. P., Benedetti A., Engelen R. J., Ferrare R., and Hair J. W. Two global data sets of daily fire emission injection heights since 2003 // *Atmos. Chem. Phys.* — 2017. — v.17. — pp.2921–2942. <https://doi.org/10.5194/acp-17-2921-2017>
105. Zhang Y., Sartelet K., Wu S.-Y., Seigneur C. Application of WRF/Chem-MADRID and WRF/Polyphemus in Europe—Part 1: Model description, evaluation of meteorological predictions, and aerosol–meteorology interactions // *Atmos. Chem. Phys.* — 2013. — v.13. — pp.6807–6843.
106. Shumway R.H., Stoffer D.S. An approach to time series smoothing and forecasting using the EM algorithm // *J. Time Ser. Anal.* — 1982. — v.3. — pp.253–264.
107. Kalman R.E. A New Approach to Linear Filtering and Prediction Problems // *Trans. ASME J. Basic Eng.* — 1960. — v.82. pp.35–45.
108. Galanis G., Chu P.C., Kallos G. Statistical post processes for the improvement of the results of numerical wave prediction models. A combination of Kolmogorov-Zurbenko and Kalman filters // *J. Oper. Oceanogr.* — 2011. — v.4. — pp.23–31.
109. Maybeck P.S. *Stochastic Models, Estimation, and Control* // Academic Press: New York. NY. USA. — 1979. — v.1. pp. 444.