

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

Институт физики атмосферы им. А.М. Обухова РАН

Отдел исследований состава атмосферы

Лаборатория газовых примесей атмосферы

На правах рукописи

УДК 551.510.4, 551.588.6, 551.588.74

Штабкин Юрий Александрович

**РЕГИОНАЛЬНЫЕ ИСТОЧНИКИ ТРОПОСФЕРНОГО
ОЗОНА В СЕВЕРНОЙ ЕВРАЗИИ**

Специальность 25.00.29 – Физика атмосферы и гидросферы

Диссертация на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

кандидат физико-математических наук

Моисеенко Константин Борисович

Москва 2020

Оглавление.....	1
Введение.....	3
Глава 1. Современное состояние исследований фотохимической системы нижней тропосферы в Северной Евразии. Описание модели GEOS-Chem и наблюдений состава приземного воздуха на высотной мачте ZOTTO	20
1.1. Современное состояние исследований фотохимической системы нижней тропосферы в Северной Евразии	20
1.2. Глобальная атмосферная транспортно-химическая модель GEOS-Chem	32
1.3. Наблюдения состава приземного воздуха на высотной мачте ZOTTO. Валидация TXM GEOS-Chem	40
1.4. Заключение к главе 1	45
Глава 2. Влияние регионального и дальнего переноса на содержание монооксида углерода в континентальных районах Северной Евразии	46
2.1. Сценарии модельных расчетов	47
2.2. Анализ результатов численных расчетов полей атмосферного отклика в поле CO на региональные эмиссии монооксида углерода от природных и антропогенных источников	51
2.3. Функция вклада источников CO для ZOTTO	54
2.4. Факторы сезонной изменчивости приземного содержания CO ...	56
2.5. Заключение к главе 2	59
Глава 3. Влияние региональных источников эмиссий NO_x(≡NO+NO₂), CO и биогенных летучих органических соединений на фотохимическую генерацию приземного озона в Северной Евразии	61
3.1. Режимы фотохимической генерации и эффективность производства озона в фотохимической системе NO _x -ЛОС-O _x -HO _x ...	61

3.2. Сценарии модельных расчетов	67
3.3. Анализ результатов численных расчетов полей атмосферного отклика в поле озона на региональные эмиссии соединений – предшественников озона. Эффективность производства озона в NO _x -контролируемом цикле окисления ЛОС и СО	70
3.4. Влияние региональных антропогенных источников NO _x и биогенных эмиссий ЛОС на фотохимическую генерацию озона по данным ZOTTO	82
3.5. Оценки суммарного баланса приземного озона для модельного макрорегиона Северная Евразия с использованием ТХМ GEOS-Chem	87
3.6. Выводы к главе 3	96
Заключение	98
Список литературы	101

Введение

Обширные данные наблюдений и результаты численного моделирования показывают, что воздействие атмосферных выбросов фотохимически активных соединений на состав воздуха в высокоиндустриальных регионах имеет существенно нелокальный характер и во многих случаях прослеживается на региональном и трансконтинентальном масштабах [Wild and Akimoto, 2001; Wild et al., 2004; Вивчар и др., 2009; Chi et al., 2014; Li et al., 2014]. Характерными примерами такого влияния являются крупномасштабные шлейфы загрязненного воздуха от индустриальных районов Юго-Восточной Азии, Северной Америки и Европы, устанавливаемые по данным спутникового мониторинга монооксида углерода (CO) [Zhang et al., 2008; Huang et al., 2016], самолетных наблюдений трассерных (долгоживущих) соединений: CO, суммарного реактивного азота ($= \text{NO}_x + \text{продукты окисления}$, где $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ – суммарный нечетный азот), ряда органических соединений, в ходе измерительных кампаний [Parrish et al., 2004; Li et al., 2004; Bertram et al., 2013] и результатам численного моделирования [Stohl et al., 2002; Li et al., 2014; Wild et al., 2004]. Обусловленные региональной и дальней адвекцией эпизоды повышенных концентраций озона (O_3) и его предшественников¹ в «подветренных», относительно регионов-источников выброса, областях регулярно наблюдаются на фоновых станциях мониторинга состава приземного воздуха вдоль тихоокеанского побережья Северной Америки [Zhang et al., 2008] и на атлантическом побережье Западной Европы [Auvray et al., 2005; Fiore et al., 2009; Wu et al., 2009]. Характерное время адвекции, временной и пространственный масштабы когерентности в подобных шлейфах определяются сезонными особенностями поля крупномасштабной атмосферной циркуляции, а протекающие в них химические процессы – термодинамическими параметрами воздуха и интенсивностью солнечной

¹ Для соединений – предшественников озона нами используется также термин «прекурсорные соединения» (от англ. ozone precursors)

радиации. Согласно общепринятой терминологии, источники антропогенных эмиссий в перечисленных выше регионах принято относить к *климатически значимым* [Zhang et al., 2008], ввиду их заметного воздействия на тропосферную фотохимическую систему (далее – ФХС), наряду с природными (биогенными) источниками таких соединений, как монооксид углерода (CO), окислы азота (NO+NO₂) и летучие органические соединения (ЛОС).

Для многих районов Северной Евразии значительный интерес с точки зрения влияния на *фоновую* (антропогенно невозмущенную) тропосферную ФХС, включая фотохимическую генерацию озона (O₃) в нижней тропосфере, представляют индустриальные регионы Западной Европы, Европейской территории России (ЕТР) и юга Сибири и связанный с ними шлейф антропогенно загрязненного воздуха, прослеживаемый в приземных полях CO и O₃ в средних широтах вплоть до ~120° в.д. [Stohl et al., 2002; Pochanart et al., 2003; Штабкин и др., 2015, 2016; Shtabkin et al., 2020], тогда как далее к востоку (Восточная Сибирь, Приморский Край) начинают доминировать выбросы из Юго-Восточной Азии [Roiger et al., 2011]. Характерным примером подобного влияния являются, в частности, эпизоды повышенной концентрации озона в крупных городах Приморского Края, установленные по данным экспедиции TROICA-6 летом 1999 г. [Еланский и др., 2005]. Было показано, что для наблюдавшихся эпизодов высоких концентраций приземного озона в городах Хабаровского Края наряду с местными источниками NO_x важную роль в каталитических циклах наработки озона играют вторичные органические соединения, образующиеся при окислении антропогенных ЛОС в ходе адвективного переноса из северного Китая и Японии в условиях интенсивной солнечной радиации и высоких дневных температур воздуха, характерных для периода наблюдений. Влияние «наветренных» индустриальных регионов на химический состав воздуха в удаленных районах Сибири отчетливо проявляется и в данных наблюдений на фоновой наблюдательной станции ZOTTO в Красноярском Крае (60.8°

с.ш., 89.4° в.д., 114 м н.у.м., см. далее Главу 1) в виде сезонного колебания содержания CO (с максимумом ~200 ppbv в конце зимы и минимумом ~90 ppbv в середине лета, а также кратковременных эпизодов повышенных концентраций CO, O₃ и NO_x при адвекции антропогенно загрязненного воздуха от промышленных регионов Сибири [Vasileva et al., 2011; Вивчар и др., 2009; Штабкин и др., 2016]. (Здесь и далее используются объемные концентрации, *parts per billion by volume*, выраженные, как правило, в миллиардных долях [1 ppbv ≡ 10⁻⁹].)

На субсезонном и сезонном масштабах региональный баланс озона в нижней тропосфере над континентом определяется совокупностью нескольких факторов: общим нисходящим потоком озона из стратосферы, крупномасштабной адвекцией, стоком на подстилающей поверхности, а также эффективностью его фотохимического производства в процессах окисления CO, метана, биогенных и антропогенных ЛОС при наличии заметных концентраций нечетного азота NO_x [Sillman, 1999; Pierce et al., 1998; Monks et al., 2015]. Последнее обстоятельство обуславливает географическую локализацию областей с высокими (относительно условий в чистом воздухе) дневными концентрациями приземного озона в подветренной зоне от мощных антропогенных источников NO_x, суммарный региональный эффект от которых, согласно имеющимся оценкам для ряда регионов Северной Америки и Юго-Восточной Азии, может составлять до 30–40% от общего содержания озона в нижней тропосфере [Sillman, 2003; Pierce et al., 1998; Kunhikrishnan et al., 2006; Monks et al., 2015]. Основной вклад при этом дает окисление биогенных ЛОС, CO и ряда промежуточных продуктов окисления антропогенных углеводородов ввиду больших объемов эмиссий и высокой реакционной способности (по отношению к ОН) данных соединений [Liu et al., 1987; Guenter et al., 1995, 2000]. Важная роль биогенных ЛОС (преимущественно изопрена и монотерпенов) и ароматических углеводородов, составляющих значительную часть первичных антропогенных ЛОС, в фотохимической генерации озона в системе O₃–NO_x–

ЛОС в крупных городах на территории России в условиях жаркой и сухой погоды установлена в [Березина и др., 2017; Skorokhod et al., 2017] по результатам обработки данных наблюдений в ходе летней измерительной кампании TROICA-12.

Количественные оценки вклада региональных и удаленных источников атмосферного загрязнения в региональный баланс приземного озона могут быть выполнены с привлечением транспортно-химических моделей (ТХМ) при задании реалистичных полей эмиссий, что позволяет сформулировать данную задачу в рамках её наиболее общей постановки, с учетом разнообразия источников эмиссий и общих нелинейных свойств атмосферной ФХС. Помимо теоретических аспектов фотохимии озона, подобные исследования представляют несомненный интерес, как часть общей задачи прогнозирования изменений атмосферного окислительного потенциала и частоты возникновения неблагоприятных экологических ситуаций, связанных с загрязнением атмосферы, в связи с региональными изменениями климата и трендами эмиссий климатически значимых примесей – предшественников озона [Seinfeld et al., 1998]. Несмотря на очевидную актуальность подобных исследований, надежные количественные оценки роли фотохимического фактора, процессов регионального и дальнего переноса в балансе приземного озона в Северной Евразии отсутствуют, прежде всего, ввиду сильной ограниченности данных по комплексному мониторингу фонового состава воздуха. Особую значимость указанная проблема приобретает для регионов России, характеризующихся повышенной антропогенной нагрузкой, для которых негативный эффект от трансграничного переноса антропогенно загрязненного воздуха может значительно усиливаться региональными антропогенными и биогенными эмиссиями предшественников озона.

Целью работы является количественная оценка вклада региональных климатически значимых антропогенных и биогенных источников эмиссий соединений – предшественников озона: NO_x , CO , летучих органических

соединений, в общее содержание и фотохимическую генерацию озона в нижней тропосфере в Северной Евразии с использованием экспериментальных данных и результатов численного моделирования с глобальной TXM GEOS-Chem.

Основные задачи исследования:

- Проведение количественных оценок влияния антропогенных выбросов CO, NO_x и эмиссий биогенных ЛОС на поле озона в нижней тропосфере над континентом.
- Оценка эффективности фотохимического производства озона (ЭПО) в расчете на единицу эмиссии NO_x. Установление пространственного распределения данной величины над континентом.
- Проведение количественных оценок вклада региональных климатически значимых источников атмосферного загрязнения в Северной Евразии в наблюдаемую сезонную и краткосрочную изменчивость содержания CO в нижней тропосфере.
- Сравнение расчетных концентраций O₃ и CO с данными наблюдений на высотной мачте ZOTTO в 2007–2012 гг.
- Количественные оценки основных составляющих регионального баланса озона в нижней тропосфере в макрорегионе Северная Евразия: фотохимического производства, стока на подстилающую поверхность, горизонтального и вертикального переноса, с использованием TXM GEOS-chem.

Методы исследования

Количественные оценки ЭПО и чувствительности полей O₃ и CO к региональным эмиссиям выполнены при помощи глобальной TXM GEOS-Chem с использованием баз данных по антропогенным (EDGAR) и биогенным (MEGAN, GFED) эмиссиям CO, NO_x и биогенных ЛОС за 2007–2012 гг. Валидация GEOS-chem для модельного региона Сибирь выполнена

на основе многолетних данных наблюдений CO, NO_x и озона на фоновой станции мониторинга ZOTTO (Красноярский край, 60.8° с.ш., 89.4° в.д.).

При проведении модельных оценок влияния дальнего переноса на приземное содержание CO и NO_x в районе высотной мачты ZOTTO с целью упрощения анализа был использован региональный подход: в каждом из 8 выбранных регионов величины эмиссий CO и NO_x варьировались в заданных интервалах, после чего результаты расчетов полей концентраций по заданному эмиссионному сценарию сравнивались с аналогичными результатами для стандартной модели эмиссий (EDGAR 4.2). Расчеты чувствительности поля озона к эмиссиям прекурсорных соединений выполнены для трех модельных регионов: Западная Европа, Европейская территория России (ЕТР) и Сибирь, величины суммарных антропогенных и биогенных эмиссий в этих регионах уменьшались последовательно на 50 и 100 % от исходной величины.

Расчеты эффективности производства озона выполнены на основе корреляций между концентрациями O₃ и NO_z, где NO_z (\equiv NO_y-NO_x) представляет сумму резервуарных соединений азота (HNO₃, HNO₄, N₂O₅ и др.).

Научная новизна работы

- Впервые проведено исследование влияния климатически значимых региональных источников эмиссий NO_x, CO и биогенных летучих органических соединений (ЛОС) на содержание озона в нижней тропосфере для всей территории Северной Евразии.
- Впервые получены количественные оценки величины эффективности производства озона (ЭПО) и пространственного распределения данной величины над континентом.
- Впервые проведена количественная оценка вкладов климатически значимых природных и антропогенных источников эмиссий в Северной

Евразии в наблюдаемую сезонную изменчивость CO и O₃ в центральной Сибири по данным измерений на высотной мачте ZOTTO.

- Впервые для рассматриваемых регионов Северной Евразии получены количественные оценки вклада процессов фотохимического производства, стока на подстилающую поверхность, зонального, меридионального и вертикального переноса в региональный баланс тропосферного озона на сезонном масштабе.
- Для Центральной Сибири выполнена валидация транспортно-химической модели (ТХМ) GEOS-Chem на основе данных наблюдений приземных концентраций CO, NO_x и озона на станции ZOTTO.

Научная и практическая значимость работы

Разработанные в рамках диссертационной работы методы и подходы, реализованные в виде программно-математического комплекса, позволили провести анализ уникальных долговременных рядов наблюдений приземного содержания CO, NO_x и озона на фоновой станции атмосферного мониторинга ZOTTO, выполнить валидацию ТХМ GEOS-Chem на основе этих данных для континентальных районов Сибири, и получить количественные оценки вклада региональных климатически значимых источников атмосферного загрязнения в Северной Евразии в наблюдаемую сезонную и краткосрочную изменчивость приземных концентраций CO и O₃ в районе наблюдательной станции.

В рамках исследования общих свойств тропосферной фотохимической системы (ФХС) Северной Евразии получена количественная оценка чувствительности ФХС к региональным антропогенным эмиссиям NO_x и биогенным ЛОС, рассчитаны значения ЭПО на единицу эмиссий NO_x для всей территории Северной Евразии. Проведены количественные оценки компонент баланса тропосферного озона в Европе, в Сибири и на ЕТР.

Основные положения выносимые на защиту:

- Исследовано влияния климатически значимых региональных источников эмиссий NO_x , CO и биогенных летучих органических соединений (ЛОС) на содержание озона в нижней тропосфере для всей территории Северной Евразии. Рассчитанный сезонный вклад региональных источников в приземное содержание O_3 (атмосферный отклик) составляет 20–30 % от фоновой концентрации озона в средних широтах над континентом (~35 ppbv).
- Получены количественные оценки величины эффективности производства озона (ЭПО) и пространственного распределения данной величины над континентом. Рассчитанные по модели средние величины ЭПО за летние месяцы (~10–30 мол. O_3 /мол. NO_x) характеризуются устойчивой воспроизводимостью по отдельным годам и находятся в хорошем соответствии с выводами фотохимической теории тропосферного озона для условий слабо загрязненного воздуха.
- Показано, что величина фотохимической наработки озона в летние месяцы хорошо коррелирует с фотохимическим возрастом воздушной массы, устанавливаемым по отношению NO_x к суммарному реактивному азоту NO_y .
- Проведена количественная оценка вкладов климатически значимых природных и антропогенных источников эмиссий в Северной Евразии в наблюдаемую сезонную изменчивость CO и O_3 в центральной Сибири по данным измерений на высотной мачте ZOTTO. Показано, что формирование устойчивого континентального шлейфа загрязнений от источников в Западной Европе, на Европейской территории России и в Сибири играет важную роль в региональном балансе указанных соединений и позволяет объяснить 55–80 % амплитуды наблюдаемого на станции годового хода CO и 15–17 % годового хода O_3 .
- Получены количественные оценки вклада процессов фотохимического производства, стока на подстилающую поверхность, зонального,

меридионального и вертикального переноса в региональный баланс тропосферного озона на сезонном масштабе для рассматриваемых регионов Северной Евразии. В теплый период основным источником озона в нижней тропосфере являются фотохимические процессы окисления его прекурсорных соединений, а суммарный перенос и осаждение являются стоком O_3 . В холодный период главным источником озона является вертикальный перенос из свободной тропосферы, в то время как процессы горизонтального переноса дают отрицательный вклад в суммарный баланс O_3 . Смена режимов генерации озона в умеренных и высоких широтах Северной Евразии происходит в апреле и октябре.

- Выполнена валидация транспортно-химической модели (ТХМ) GEOS-Chem на основе данных наблюдений приземных концентраций CO , NO_x и озона на станции ZOTTO. Результаты модельных расчетов в целом хорошо согласуются с данными многолетних измерений, что свидетельствует о корректности выполненных оценок атмосферного отклика (АО) и ЭПО для выбранных регионов.

Достоверность результатов работы подтверждается:

- Согласованностью количественных оценок фотохимического производства озона (атмосферного отклика на поля эмиссий прекурсоров озона) полученных по независимым расчетным методикам.
- Качественным согласием результатов работы с основными выводами теории фотохимического образования озона.
- Согласованностью модельных количественных оценок эффективности производства озона с независимыми расчетами на основе данных прямых измерений озона в ZOTTO.
- Многочисленными результатами валидации модели GEOS-Chem, включая регион исследований.

Результаты работы могут быть использованы при решении ряда актуальных практических задач:

- Разработки национальной стратегии по защите окружающей среды и предотвращении чрезвычайных ситуаций, связанных с загрязнением воздушной среды в результате природных катаклизмов и климатических изменений.
- Инвентаризации природных и антропогенных источников загрязнений на территории Российской Федерации;
- Подготовки рекомендации в нормативно-правовой сфере, направленных на смягчение последствия климатических изменений и роста антропогенной нагрузки на природно-климатические системы в России в 21-м веке.
- При разработке учебно-методических пособий по курсам начального образования, разработки спецкурсов для студентов ВУЗов по разделам «Физика и химия атмосферы» и «Экология».

Личный вклад автора

Автор принимал активное участие во всех этапах работы, включая постановку задач, проведение численных экспериментов и анализ полученных результатов. Всё программное обеспечение для подготовки начальных условий для химико-транспортной модели, обработки данных численного моделирования и анализа данных наблюдений разработано лично автором. Основные результаты работы представлены в научных публикациях и материалах конференций, подготовленных при непосредственном участии автора.

Апробация работы.

Результаты работы докладывались автором на российских и на международных научных конференциях, школах и семинарах. Основные

результаты диссертации опубликованы в 22 работах, из которых 4 вышли в отечественных и зарубежных рецензируемых журналах.

Структура и объём диссертации.

Диссертационная работа состоит из трех глав, введения и заключения, содержит 22 рисунка и 7 таблиц, список цитируемой литературы состоит из 114 наименований.

Содержание диссертации

Во **введении** обосновывается актуальность темы диссертации, представлен краткий обзор предшествующих работ, сформулированы основные цели и задачи, а также перечислены главные результаты работы.

В **первой главе** приводится подробное описание исследований приземного озона над континентальными районами Северной Евразии в последние десятилетия, а также дается информация об используемой для численных расчетов модели. В **разделе 1.1** представлен полный обзор работ, посвященных анализу влияния антропогенного загрязнения и дальнего переноса на состав приземного воздуха в отдельных регионах России. Особое внимание уделено данным многолетних стационарных наблюдений приземного озона и его предшественников. Приведен обзор немногочисленных количественных оценок влияния атмосферного загрязнения на фотохимическую систему нижней тропосферы в рассматриваемом макрорегионе. В **разделе 1.2** представлено подробное описание используемой автором глобальной TXM GEOS-Chem, приведены общие сведения о модели, ее характеристиках и расчетных сетках, обосновано использование достаточно грубого горизонтального разрешения $4^{\circ} \times 5^{\circ}$ в проведенных расчетах. Дано подробное описание применяемых для расчетов метеорологических полей MERRA и баз данных, используемых для задания антропогенных (EDGAR 4.2) и природных (MEGAN 2.1 – биогенные ЛОС и GFED 4 – природные пожары) эмиссий в модели. Подробная

информация о высотной мачте ZOTTO, используемом на ней приборном комплексе и наблюдениях приземного содержания CO, NO_x и O₃, а также результатах валидации TXM GEOS-Chem приведены в **разделе 1.3**. Основные выводы второй главы сформулированы в **разделе 1.4**.

Во **второй главе** исследуется влияние климатически значимых природных и антропогенных источников эмиссий в Северной Евразии на наблюдаемую сезонную изменчивость приземного содержания монооксида углерода и озона в Северной Евразии. При этом CO рассматривалось не только как прекурсор озона, но и как трассерное соединение, позволяющее идентифицировать крупномасштабные шлейфы загрязненного воздуха от антропогенных источников эмиссий и природных пожаров. В **разделе 2.1** детально описаны используемые для численных расчетов сценарии биогенных и антропогенных эмиссий. В **разделе 2.2** представлены оценки вклада дальнего переноса от крупномасштабных источников атмосферного загрязнения в наблюдаемую сезонную изменчивость приземного содержания CO в Северной Евразии по результатам численных экспериментов. В **разделе 2.3** с использованием методом анализа обратных траекторий, основываясь на данных наблюдений CO в ZOTTO, была рассчитана двумерная функция вклада источника, позволяющая выполнить пространственную локализацию основных региональных источников CO, «различимых» по данным наблюдений. Полученные результаты свидетельствуют о значимой роли промышленных регионов Юга Сибири, что независимо подтверждается результатами прямого численного моделирования. В **разделе 2.4** приведены сводные количественные оценки влияния антропогенных и природных эмиссий CO по данным EDGAR (антропогенные эмиссии), MEGAN (эмиссии биогенных ЛОС) и GFED (природные пожары) на состав воздуха в Центральной Сибири (ZOTTO) по результатам численных экспериментов. Наибольший вклад в увеличение приземного содержания CO в холодный период относительно фоновой величины (обусловленной дальним переносом от планетарных источников) вносит региональный перенос от антропогенных

источников в Западной Европе (до 20 ppbv для района ZOTTO), на Европейской территории России (ЕТР) (до 35 ppbv), на Урале и юге Сибири (до 28 ppbv). В теплый период влияние антропогенного фактора резко ослабевает и фоновое содержание CO контролируется, в первую очередь, окислением биогенных ЛОС (26 ppbv), а также пожарной активностью в восточной Сибири и на севере Дальнего Востока (до 12 ppbv). В целом, региональный перенос от антропогенных источников и районов с высокой пожарной активностью играет важную роль в суммарном региональном балансе CO, что необходимо учитывать при количественном анализе факторов, определяющих долговременную эволюцию фотохимической системы нижней тропосферы над континентом. Основные выводы второй главы сформулированы в **разделе 2.5**.

Третья глава посвящена изучению влияния климатически значимых региональных источников эмиссий $\text{NO}_x (= \text{NO} + \text{NO}_2)$ и биогенных летучих органических соединений (ЛОС) на фотохимическую генерацию приземного озона (O_3) в Северной Евразии. В **разделе 3.1** дается подробное описание режимов фотохимической генерации озона в фотохимической системе NO_x -ЛОС- O_x - NO_x , приведены основные реакции, описывающие процессы генерации и стока озона, определено понятие эффективности производства озона (ЭПО) как количество произведенных молекул озона в расчете на одну молекулу NO_x . В **разделе 3.2** детально описаны используемые для численных расчетов сценарии биогенных и антропогенных эмиссий. Результаты исследования чувствительности поля приземного озона к величинам суммарных эмиссий NO_x и ЛОС в исследуемых регионах, полученные с помощью глобальной ТХМ GEOS-Chem с использованием баз данных по антропогенным (EDGAR) и биогенным (MEGAN, GFED) эмиссиям за 2007–2012 гг. представлены в **разделе 3.3**. Показано, что величина фотохимической наработки озона хорошо коррелирует с возрастом воздушной массы, устанавливаемым по отношению NO_x к суммарному

реактивному азоту NO_y , при среднем вкладе региональных источников на уровне 20% от фоновой концентрации озона ($\Delta\text{O}_3 \sim 10\text{--}15$ ppbv). Проведены количественные оценки величины эффективности производства озона (ЭПО) $\Delta\text{O}_3/\Delta(\text{NO}_y - \text{NO}_x)$ за летние месяцы указанного периода. Найденные величины ЭПО ($\sim 10\text{--}30$ мол. $\text{O}_3/\text{мол. NO}_x$) находятся в хорошем соответствии с выводами фотохимической теории тропосферного озона для условий слабо загрязненного воздуха.

Природные и антропогенные факторы изменчивости приземного содержания тропосферного озона в Центральной Сибири рассмотрены в **разделе 3.4**. В связи с малой (<1 ppbv) величиной атмосферного отклика на антропогенные эмиссии CO в поле приземного озона основное внимание уделено антропогенным NO_x и природным ЛОС. Приводится анализ результатов расчетов приземного содержания озона для района высотной мачты ZOTTO. Необходимо отметить, что данные стационарных наблюдений отражают ключевые особенности ФХС нижней тропосферы не только для Центральной Сибири, но и в целом для регионов Северной Евразии с умеренной антропогенной нагрузкой. Показано, что вклад дальнего переноса воздушных масс от климатически значимых источников загрязнения в приземную концентрацию озона на фоне локальных эмиссий биогенных ЛОС составляет в летний период более 5 ppbv, или около 15% от среднесезонного значения (~ 37 ppbv). В зимний период в связи с изменением режима генерации озона (с NO_x -чувствительный на HO_x -чувствительный) атмосферные эмиссии NO_x , обусловленные в основном антропогенными источниками, приводят к разрушению O_3 (до -4 ppbv). В целом, сезонный ход озона на станции определяется в первую очередь сезонным ходом солнечной радиации, запускающей химические циклы образования и разрушения озона и крупномасштабными атмосферными циркуляционными процессами, контролирующими вертикальный перенос озона из стратосферы и пространственное распределение долгоживущих соединений-

предшественников. Конкретные особенности региональных режимов циркуляции в отдельные годы играют при этом подчиненную роль. Количественные оценки факторов (общий нисходящий поток озона из стратосферы, крупномасштабная адвекция, сток на подстилающую поверхность, а также фотохимическое производство в процессах окисления CO, метана, биогенных и антропогенных ЛОС при наличии заметных концентраций NO_x), определяющих баланс приземного озона в Западной Европе, на ЕТР и в Сибири представлены в **разделе 3.5**.

Основные выводы третьей главы сформулированы в **разделе 3.6**.

Основные результаты диссертационной работы приведены в **Заключении**:

По результатам численного моделирования установлен среднеширотный крупномасштабный шлейф антропогенно загрязненного воздуха, формируемый антропогенными источниками эмиссий в наветренной зоне: промышленные регионы Сибири, ЕТР и Западной Европы. Наличие данного шлейфа контролирует основные свойства ФХС нижней тропосферы над континентом до Восточной Сибири включительно, в то время как далее к востоку (Приморский Край) преобладающую роль начинают играть эмиссии северного Китая и промышленных районов Юго-Восточной Азии в целом.

1. Согласно расчетам по ТХМ GEOS-Chem, на оси шлейфа превышение приземного содержания CO над соответствующей фоновой концентрацией, обусловленной региональными природными эмиссиями и дальним переносом от крупномасштабных источников антропогенного загрязнения, в холодный период составляет от 20 ppbv в Забайкалье до 100 ppbv и более в Западной Европе, на ЕТР и на юге Западной Сибири. В теплый период вклад антропогенных эмиссий превышает 20 ppbv только вблизи источников антропогенного загрязнения.

2. Величина фотохимической наработки озона хорошо коррелирует с возрастом воздушной массы, устанавливаемым по отношению NO_x к суммарному реактивному азоту NO_y, при среднем вкладе региональных

источников в теплый период на уровне 20% от фоновой концентрации озона ($\Delta O_3 \sim 10-15$ ppbv). В холодный период антропогенные выбросы NO_x приводят к разрушению озона в реакции титрования с NO, на долю которого приходится основной объем антропогенных эмиссий NO_x (до -9 ppbv на оси шлейфа вблизи источников). Вклад в приземное содержание O_3 непосредственно от эмиссий CO не превышает 1 ppbv даже вблизи источников эмиссий. Роль CO при исследованиях фотохимии озона, таким образом, сводится к количественному оцениванию уровня общей антропогенной загрязненности воздуха, с учетом сложного состава первичных загрязнителей.

3. Характерные значения эффективности производства озона в расчете на единицу содержания NO_x в приземном слое атмосферы в фотохимически активный период года составляют 8 – 50 для условий умеренно либо слабо загрязненного воздуха ($NO_x > 0.3$ ppbv). Наибольший атмосферный отклик в поле озона (до 13 ppbv) наблюдается вблизи региональных источников NO_x , в то время как эффективность производства озона в расчете на одну молекулу NO_x возрастает по мере удаления от источников вместе с фотохимическим возрастом загрязненной воздушной массы. Характерная величина ЭПО в нижней тропосфере над континентом составляет ~ 30 на ЕТР, ~ 20 в Западной Европе и ~ 45 в Сибири.

4. В теплый период года (1 апреля - 30 сентября) в Европе, ЕТР и Сибири имеет место фотохимическая наработка озона, которая оказывается наибольшей на ЕТР (3.2–3.3 ppbv/день) и наименьшей – в Сибири (1.8–2. ppbv/день). Величина суммарного источника озона (фотохимическая наработка + вертикальный перенос) наибольшая в Западной Европе (2.0–2.1 ppbv/день), далее – на ЕТР (~1.1 ppbv/день), и наименьшей – в Сибири (0.2–0.6 ppbv/день). Суммарный источник озона компенсируется горизонтальным переносом, при этом все рассматриваемые регионы являются регионами–донорами для областей подветренного сноса. В холодный период (1 октября – 31 марта) величина фотохимической наработки озона закономерно убывает

от Западной Европы (до 0.75 ppbv/день) к Сибири (0.13 ppbv/день) и для регионов ЕТР и Сибири оказывается примерно на порядок ниже по сравнению с летними значениями.

5. Эмиссии CO от природных пожаров составляют 0.1–9.5 (GFED 3) Тг С/год в зависимости от конкретного региона. Антропогенные эмиссии по данным EDGAR 3.2 составляют 0.1–38.1 Тг С/год. Наиболее интенсивные очаги природных пожаров наблюдаются в Восточной Сибири, наиболее интенсивные антропогенные эмиссии – в Европе и на ЕТР. В теплый период для центральных районов Сибири вклад природных пожаров в приземное содержание CO сравним с антропогенным.

6. Эмиссии NO_x от горения биомассы составляют в зависимости от региона 0.05–0.18 Тг N/год (GFED 4). Эмиссии от растительности и почв дают 0.28–0.50 Тг N/год (MEGAN 2.1). Антропогенные выбросы составляют 0.6–3.5 Тг N/год (EDGAR 4.2). Несмотря на то, что эмиссии от горения биомассы значительно ниже антропогенных, на слабозагрязненных территориях природные пожары могут оказывать существенное влияние на региональную фотохимическую систему. Так, интенсивные лесные пожары – одна из вероятных причин высокого содержания озона в Сибири в 2012 году (выше, чем на ЕТР).

Глава 1. Современное состояние исследований фотохимической системы нижней тропосферы в Северной Евразии. Описание модели GEOS-Chem и наблюдений состава приземного воздуха на высотной мачте ZOTTO.

В данной главе приводится подробное описание работ, посвященных анализу влияния антропогенного загрязнения и дальнего переноса на состав приземного воздуха в отдельных регионах России. Особое внимание уделено данным многолетних стационарных наблюдений приземного озона и его предшественников. Приведен обзор существующих количественных оценок влияния атмосферного загрязнения на фотохимическую систему нижней тропосферы в рассматриваемом макрорегионе.

Дано подробное описание станции ZOTTO, представлены данные многолетних наблюдений приземного содержания CO, NO_x и O₃, проведено сопоставление данных наблюдений и модельных расчетов

Представлено подробное описание используемой автором глобальной ТХМ GEOS-Chem, приведены общие сведения о модели, ее характеристиках и расчетных сетках. На основании данных наблюдений на высотной мачте ZOTTO проведена валидация модели.

1.1. Современное состояние исследований фотохимической системы нижней тропосферы в Северной Евразии

Изменения состава приземного воздуха отмечаются не только в промышленно развитых регионах, но и в удаленных районах земного шара, традиционно считающихся «экологически чистыми». Обширные данные наземных наблюдений и модельных расчетов показывают, что химические процессы в шлейфах крупных городов и промышленных районов способны приводить к образованию вторичных загрязнителей, значительно изменяя изначальный химический состав загрязненной воздушной массы, и, таким образом, существенно ухудшать экологическую ситуацию на значительном расстоянии от источников выбросов [Holloway et al., 2000; Vasileva et al., 2011; Вивчар и др., 2009].

Загрязнение атмосферы окислами азота, летучими углеводородами и монооксидом углерода приводит к новой проблеме — образованию вторичных загрязнителей, в том числе тропосферного озона, причем интенсивность образования O_3 увеличивается с ростом температуры и интенсивности солнечной радиации [Котельников и др., 2015а].

Влияние на биосферу стратосферного и тропосферного озона существенно различается. В то время как стратосферный озон поглощает жесткую солнечную ультрафиолетовую радиацию, обеспечивая тем самым биологически безопасный уровень УФ излучения у поверхности Земли [Ларин, 2013], тропосферный озон, особенно в приземном слое воздуха, непосредственно взаимодействует с живыми организмами, обнаруживая свои токсические свойства. Озон является сильнейшим окислителем, способным разрушать резину, каучук и вызывать коррозию промышленных сплавов металлов [Разумовский, 1974], и относится к веществам высшей категории опасности. В повышенных концентрациях [выше ПДК = 80 ppb] озон отрицательно влияет на здоровье человека и животных, угнетает рост и жизнедеятельность растений [Грушко, 1987; Трешоу, 1988; Prinz, 1988]. Как показали биологические и медицинские исследования, тропосферный озон помимо общетоксического действия обладает такими свойствами, как мутагенность и канцерогенность, а также радиомиметическим эффектом (воздействие на клетки, ткани и организм животных и человека сходно с биологическим воздействием ионизирующего излучения) [Белан, 2000, 2010; Котельников, 2015б].

Вследствие продолжительного времени жизни в атмосфере (от нескольких дней до нескольких месяцев, в зависимости от температуры, интенсивности солнечного излучения и загрязненности атмосферы окислами азота) и интенсивного поглощения ИК-излучения, тропосферный озон играет ощутимую роль в радиационном балансе атмосферы и парниковом эффекте [Akimoto, 1995; Котельников, 2015а]. По данным ВМО тропосферный озон является четвертым по интенсивности воздействия

парниковым газом (после водяного пара, диоксида углерода и метана). По оценкам [Akimoto, 1995] вклад тропосферного озона в общее нагревание воздуха, обусловленное поглощением солнечного излучения парниковыми газами, превышает 8%.

Рост приземного содержания озона (ПСО) значительно увеличивает риски для здоровья людей. В частности, в Европе и США, где в силу климатических особенностей проблеме тропосферного озона уделяется большое внимание на протяжении последних 30 лет, увеличение частоты эпизодов высокого содержания приземного озона (>100 ppbv) вызывает ежегодную преждевременную смерть нескольких десятков тысяч людей (в Европе более 20 тыс. в год) [Котельников и др., 2015б].

Таким образом, в свете наблюдаемых изменений химического состава тропосферы и климатических трендов, всестороннее исследование источников и стоков тропосферного озона, особенностей их пространственно-временного распределения и долговременной изменчивости является одним из актуальных направлений в фундаментальной проблеме изучения земной атмосферы и её отклика на антропогенное воздействие. Существуют национальные программы мониторинга и изучения озона в США, Канаде, Англии, Германии, Франции, скандинавских странах. В европейской программе по изучению комплекса биосфера/атмосфера EURONRAC/BIATEX также предусматриваются озонные исследования. Значительное внимание проблеме атмосферный озон уделяется и в европейских программах исследования атмосферного переноса и трансформации загрязнителей воздуха EMEP и EUROTRAC. В рамках программы EUROTRAC с 1988 года действует отдельная подпрограмма Tropospheric Ozone Research (TOR), целиком направленная на исследования механизмов образования и закономерностей распределения тропосферного озона. Особое внимание в рамках этих проектов уделяется мониторингу озона в пограничном слое атмосферы (ПСА).

Обширные данные наблюдений и результаты численного моделирования

показывают, что воздействие атмосферных выбросов фотохимически активных соединений на состав воздуха в высокоиндустриальных регионах имеет существенно нелокальный характер и во многих случаях прослеживается на региональном и трансконтинентальном масштабах [Wild and Akimoto, 2001; Wild et al., 2004; Вивчар и др., 2009; Chi et al., 2014; Li et al., 2014]. Характерными примерами такого влияния являются крупномасштабные шлейфы загрязненного воздуха от индустриальных районов Юго-Восточной Азии, Северной Америки и Европы, устанавливаемые по данным спутникового мониторинга монооксида углерода (CO) [Zhang et al., 2008; Huang et al., 2016; Ракитин и др., 2017; Rakitin et al., 2018; Wang et al., 2018], самолетных наблюдений трассерных (долгоживущих) соединений (CO, реактивного азота, ряда органических соединений) в ходе измерительных кампаний [Parrish et al., 2004; Li et al., 2004; Bertram et al., 2013] и результатам численного моделирования [Stohl et al., 2002; Li et al., 2014; Wild et al., 2004]. Обусловленные региональной и дальней адвекцией эпизоды повышенных концентраций озона (O₃) и его предшественников в «подветренных», относительно регионов – источников выброса, областях регулярно наблюдаются на фоновых станциях мониторинга состава приземного воздуха вдоль тихоокеанского побережья Северной Америки [Zhang et al., 2008] и на атлантическом побережье Западной Европы [Auvray et al., 2005; Fiore et al., 2009; Wu et al., 2009]. Характерное время адвекции, временной и пространственный масштабы когерентности в подобных шлейфах определяются сезонными особенностями поля крупномасштабной атмосферной циркуляции, а протекающие в них химические процессы – термодинамическими параметрами воздуха и интенсивностью солнечной радиации. Согласно общепринятой терминологии, источники антропогенных эмиссий в перечисленных выше регионах принято относить к *климатически значимым* [Zhang et al., 2008], ввиду их заметного воздействия на тропосферную фотохимическую систему (далее – ФХС), наряду с природными (биогенными) источниками таких соединений, как монооксид

углерода (CO), окислы азота ($\text{NO}+\text{NO}_2\equiv\text{NO}_x$) и летучие органические соединения (ЛОС).

Для многих районов Северной Евразии значительный интерес с точки зрения влияния на *фоновую* (антропогенно невозмущенную) тропосферную ФХС, включая фотохимическую генерацию озона (O_3) в нижней тропосфере, представляют индустриальные регионы Западной Европы, Европейской территории России (ЕТР) и юга Сибири и связанный с ними шлейф загрязненного воздуха, прослеживаемый в приземных полях CO и O_3 в средних широтах вплоть до $\sim 120^\circ$ в.д. [Stohl et al., 2002; Pochanart et al., 2003; Штабкин и др., 2015, 2016; Shtabkin et al., 2020], тогда как далее к востоку (Восточная Сибирь, Приморский Край) начинают доминировать выбросы из Юго-Восточной Азии [Roiger et al., 2011]. Характерным примером подобного влияния являются, в частности, эпизоды повышенной концентрации озона в крупных городах Приморского Края, установленные по данным экспедиции TROICA-6 летом 1999 г. приведены в [Еланский и др., 2005]. Было показано, что, наряду с местными источниками NO_x , важную роль в каталитических циклах наработки озона играют вторичные органические соединения, образующиеся при окислении антропогенных ЛОС в ходе адвективного переноса из северного Китая и Японии в условиях интенсивной солнечной радиации и высоких дневных температур воздуха, характерных для периода наблюдений. Влияние «наветренных» индустриальных регионов на химический состав воздуха в удаленных районах Сибири отчетливо проявляется, например, в данных наблюдений на фоновой наблюдательной станции ZOTTO (60.8° с.ш., 89.4° в.д.) в виде сезонного колебания содержания CO (с максимумом ~ 200 ppbv в конце зимы и минимумом ~ 90 ppbv в середине лета), а также кратковременных эпизодов повышенных концентраций CO, O_3 и NO_x при адвекции антропогенно загрязненного воздуха от источников на юге Сибири [Vasileva et al., 2011; Вивчар и др., 2009; Штабкин и др., 2016]. (Здесь и далее используются объемные концентрации, выраженные, как правило, в миллиардных долях [$1\text{ppb}=10^{-9}$].)

На субсезонном и сезонном масштабах региональный баланс озона в нижней тропосфере над континентом, в т.ч. в приземном слое, определяется совокупностью нескольких факторов: общим нисходящим потоком озона из стратосферы, крупномасштабной адвекцией, а также эффективностью его фотохимического производства в процессах окисления СО, метана, биогенных и антропогенных ЛОС при наличии заметных концентраций нечетного азота ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) [Sillman, 1999; Pierce et al., 1998; Monks et al., 2015]. Последнее обстоятельство обуславливает географическую локализацию областей с высокими (относительно условий в чистом воздухе) дневными концентрациями приземного озона вблизи от мощных антропогенных источников NO_x , суммарный региональный эффект от которых, согласно имеющимся оценкам для ряда регионов Северной Америки и Юго-Восточной Азии, может составлять до 30–40% от общего содержания озона в нижней тропосфере [Sillman 2003; Pierce et al., 1998; Kunhikrishnan et al., 2006; Monks et al., 2015]. Основной вклад при этом дает окисление биогенных ЛОС, СО и ряда промежуточных продуктов окисления антропогенных углеводородов (т. н. вторичных ЛОС) ввиду больших объемов эмиссий и высокой реакционной способности (по отношению к ОН) данных соединений [Liu et al., 1987; Guenter et al., 1995, 2000]. Важная роль биогенных ЛОС (преимущественно изопрена и монотерпенов) и ароматических углеводородов, составляющих значительную часть первичных антропогенных ЛОС, в фотохимической генерации озона в системе $\text{O}_3\text{--NO}_x\text{--ЛОС}$ в крупных городах на территории России в условиях жаркой и сухой погоды установлена в [Березина и др., 2017; Skorokhod et al., 2017] по результатам обработки данных наблюдений в ходе летней измерительной кампании TROICA-12.

Количественные оценки вклада региональных и удаленных источников атмосферного загрязнения в региональный баланс приземного озона могут быть выполнены с привлечением транспортно-химических моделей (ТХМ) при задании реалистичных полей эмиссий, что позволяет сформулировать

данную задачу в рамках её наиболее общей постановки, с учетом разнообразия источников эмиссий и общих нелинейных свойств атмосферной ФХС. Помимо теоретических аспектов фотохимии озона, подобные исследования представляют несомненный интерес, как часть общей задачи прогнозирования изменений атмосферного окислительного потенциала и частоты возникновения неблагоприятных экологических ситуаций, связанных с загрязнением атмосферы, в связи с региональными изменениями климата и трендами эмиссий климатически значимых примесей – предшественников озона [Seinfeld et al., 1998]. Несмотря на очевидную актуальность подобных исследований, надежные количественные оценки роли регионального и дальнего переноса в балансе приземного озона в регионах России, характеризующихся повышенной антропогенной нагрузкой, в настоящее время крайне редки. Указанное обстоятельство обусловлено в значительной мере сильной ограниченностью экспериментальных данных по фоновому составу приземного воздуха, необходимых для валидации численных моделей и интерпретации результатов численных экспериментов.

К сожалению, территорию России не охватывают мировые и региональные сети станций фоновоего мониторинга, составляющие основу наблюдений долговременных вариаций состава приземного воздуха, однако некоторые измерительные компании все же имеют место быть [Еланский, 2016]. Так, долговременные наблюдения приземного содержания CO , O_3 и NO_x ведутся на ряде фоновых станций на ЕТР и в Сибири.

На ЕТР наблюдения проводились на фоновой станции Ловозеро (68.5°с.ш. , 35.0°в.д. , 250 м н.у.м.) [Демин, Белоглазов, 2012]. Расположение станции позволяет считать данные наблюдений репрезентативными для анализа фотохимических процессов в нижней тропосфере над Кольским полуостровом и прилегающими территориями [Белоглазов и др., 1999]. Кроме того, полученные временные ряды могут быть использованы для оценки роли дальнего переноса в приземном балансе озона. С одной стороны, станция эпизодически оказывается на пути переноса загрязненного

воздуха из индустриальных районов Западной и Центральной Европы в Арктику. С другой стороны, большую часть года этот район оказывается внутри арктической воздушной массы, определяемой границей распространения арктического фронта, что позволяет использовать данные наблюдений для мониторинга состава фоновой высокоширотной атмосферы и его отклика на региональные источники загрязнения [Виноградова и др., 1997]. Максимальные среднедневные значения ПСО (до 45 ppb) достигаются в конце марта – начале апреля, минимальные (10 – 15 ppb) – в середине сентября. Вторичный летний максимум, связанный с фотохимической генерацией, отсутствует, что говорит о слабости данного источника озона на Кольском полуострове. Сезонный ход, подобный приведенному выше (с максимумом весной и минимумом поздним летом или осенью) наблюдается на ряде станций фоновое атмосферного мониторинга в Северном полушарии, расположенных в умеренных и высоких широтах и достаточно удаленных от источников загрязнения [Monks, 2000].

В [Karpetchko et al., 2001] даны оценки влияния переноса на ПСО в 1999 и 2000 годах. Анализ ансамблей обратных траекторий воздушных масс показал, что в весенне-летнее время положительные аномалии ПСО на Кольском полуострове связаны с переносом воздуха из индустриально развитых регионов Центральной России и Западной Европы. Чаще всего подобные явления происходят при антициклоническом характере погоды, при этом среднечасовые значения ПСО могут достигать 55 ppb. Кроме того, показано, что случаи аномально низких значений ПСО (до 7 ppb) в весеннее время (апрель – май) на Кольском полуострове объясняются адвекцией обедненного фотохимически активными соединениями воздуха со стороны ледовых полей Баренцева моря, а в осенний (октябрь – ноябрь) период – выносом загрязнений из промышленных районов Европы. В настоящий момент, к сожалению, измерения на станции Ловозеро не ведутся.

Значительный интерес при исследованиях тропосферного озона представляют данные Кисловодской высокогорной научной станции (КВНС)

ИФА им. А.М. Обухова РАН, расположенной в отрогах г. Эльбрус (43.7°с.ш., 42.7°в.д., 2070 м.н.у.м.) [Senic et al., 2005; Tarasova et al., 2009]. Благодаря удаленности КВНС от основных региональных источников загрязнения, наблюдения на КВНС представляют особую ценность при исследованиях дальнего переноса в нижней и средней тропосфере, в т.ч. влияния трансграничного переноса прекурсорных соединений на общее содержание и климатологию приземного озона на юге ЕТР.

Характерными особенностями сезонных изменений ПСО на КВНС является малая амплитуда годовых колебаний (не более 15 ppbv) и наличие двойного максимума (в мае – марте и в июле–августе) и минимума осенью. Такая структура является типичной для ряда высокогорных станций (например, Zugspitze [Monks, 2000]) и отражает усиление влияния динамических факторов наряду с фотохимическими. Амплитуда и фаза сезонного хода демонстрируют квазидвухлетнюю изменчивость, свидетельствующую о существенной модулирующей роли крупномасштабной циркуляции в формировании режима озона в тропосфере [Еланский и др., 1995].

На юге Сибири измерения озона и его предшественников проводятся на наблюдательных пунктах Института оптики атмосферы СО РАН [Аршинов и др., 2002]. Наличие газоанализаторов озона в четырех пунктах Томской области, расположенных на относительно небольшом удалении друг от друга (до 60 км) и отличающихся по уровню антропогенной нагрузки (город, пригород, фоновый, лесной районы), позволяет исследовать мезомасштабную изменчивость ПСО. При анализе фоновых данных интерес представляют расположенные с наветренной стороны относительно далеко (~60 км) от Томской городской агломерации станции «Фоновая» (56.25°с.ш., 84.04°в.д., 80 м.н.у.м.) и «Березоречка» (56.08°с.ш., 84.19°в.д., 80 м.н.у.м.). Обе станции характеризуются ярко выраженным весенним максимумом (март – апрель, 50 – 55 ppb) и минимумом, достигаемым в конце лета – начале осени (~ 20 ppb) [Аршинов и др., 2015].

Особый интерес в рамках данной работы представляют наблюдения на станции ZOTTO в центральной Сибири (60.8°с.ш., 89.4°в.д., 120 м.н.у.м.). Эти измерения важны для исследования дальнего переноса, поскольку район станции, в зависимости от конкретного режима атмосферной циркуляции, может находиться в шлейфе антропогенно загрязненного воздуха, формируемого наветренными источниками эмиссий в Западной Европе, на ЕТР, юге Урала и в Сибири, а также в шлейфах продуктов горения биомассы при лесных и степных пожарах в Западной и Восточной Сибири [Vivechar et al., 2011]. Для района станции получены количественные оценки влияния дальнего и регионального переноса воздушных масс для озона [Штабкин и др., 2015; Shtabkin et al., 2020] и его предшественников [Вивчар и др., 2009, Штабкин и др., 2016]. Так, при расчетах с помощью ТХМ GEOS-Chem получено, что вклад в ПСО удаленных природных и антропогенных источников атмосферного загрязнения составляет до 6 ppbv в теплый период [Штабкин и др., 2015].

Рядом с поселком Монды расположена другая высокогорная фоновая научная станция на территории России - Саянская обсерватория Института солнечно-земной физики СО РАН (52°с.ш., 101°в.д., 2006 м.н.у.м.) [Потемкин и др., 1999, 2015]. В работе [Wild et al., 2004], посвященной исследованию влияния дальнего переноса воздушных масс от климатически значимых источников антропогенного загрязнения в Европе и Северной Америке на состав приземного воздуха в восточной части Евразии, приводятся численные оценки антропогенного влияния на озон в районе этой станции. Полученный по результатам расчетов с помощью транспортно-химической модели GISS вклад антропогенных источников эмиссий в ПСО на станции Монды составляет 0.5 – 3.5 ppbv при среднемесячных значениях 35 – 50 ppbv, что в целом сопоставимо с результатами численных экспериментов с ТХМ для ZOTTO (см. Главу 3).

Указанный одномодальный характер сезонного хода озона в целом характерен и для других фоновых станций (Ловозеро, Института оптики

атмосферы, Монды), что, наряду с близкими амплитудами сезонного хода ПСО на указанных станциях свидетельствует, по-видимому, о достаточной однородности тропосферной фотохимической системы над континентом.

Помимо перечисленных выше, существует еще ряд наблюдательных пунктов [Еланский, 2016], однако по ряду причин (расположение в загрязненном районе, малый ряд наблюдений и т.д.) в рамках данного исследования они интереса не представляют. Фоновые станции не образуют единой сети мониторинга и позволяют оценить вариации состава приземного воздуха в лучшем случае для прилегающего региона, оставляя неисследованными огромные территории. На Дальнем Востоке, к примеру, измерительных пунктов нет совсем.

Наиболее полную информацию о составе воздуха на ЕТР, юге Сибири и Дальнего Востока предоставляют измерения вдоль Транссибирской железнодорожной магистрали, выполненные в ходе экспедиций TROICA в период с 1997 по 2009 гг. (измерения с помощью передвижной железнодорожной лаборатории) [Еланский, 2009]. Подробный анализ данных наблюдений состава атмосферы в экспедициях TROICA 1 – TROICA6 (1996 – 2000 гг.) выполнен в [Маркова и др., 2000]. Проведено исследование суточного и сезонного хода приземного содержания озона, оценено влияние на ПСО антропогенных источников загрязнения и природных пожаров. В урбанизированных и индустриальных районах наблюдается пониженное содержание O_3 , однако в слабопрветриваемых горных долинах может происходить увеличение приземного содержания озона вплоть до 166 ppbv. Вклад природных пожаров приводит к увеличению концентрации O_3 на 20 – 30 ppbv и прослеживается на расстоянии до нескольких сотен километров [Маркова, 1998].

Результаты анализа наблюдений озона и его предшественников в экспедициях TROICA 1 – 12 (1995 – 2008гг) представлены в [Панкратова и др., 2011]. Проведено исследование крупномасштабных особенностей пространственной и временной изменчивости приземного содержания озона

в континентальных районах. Установлено, что фоновые условия ($\text{NO} \leq 0.4$ ppbv, $\text{CO} \leq 0.2$ ppmv) реализуются от 35% времени наблюдений летом и до 52% зимой, что свидетельствует об относительно невысокой антропогенной нагрузке на большей части маршрута вагона-лаборатории на пути от Москвы до Владивостока. На региональном масштабе ярко выделяются шлейфы загрязненного воздуха от городов, их воздействие прослеживается на расстоянии 200 – 300 км. Невысокие на большей части рассматриваемых территорий концентрации предшественников озона, включая ЛОС антропогенного и биогенного происхождения, при относительно низком уровне освещенности не способствуют активному фотохимическому образованию O_3 . Там же, где антропогенное загрязнение значительно, преобладает фотохимическое разрушение озона. Как следствие, его концентрация в загрязненных условиях в среднем ниже, чем в фоновых.

Отдельные эпизоды резкого увеличения приземного содержания озона могут иметь как динамическую, так и фотохимическую природу. В зимний и весенний периоды они чаще связаны со стратосферным вторжением (прирост 7–20 ppbv), а летом – с активной генерацией озона в загрязненном воздухе при высокой температуре и значительной УФ освещенности (концентрации более 50–60 ppbv).

Итоговые результаты по проекту TROICA представлены в работе [Еланский, 2009]. Найденные в ходе экспедиций TROICA закономерности сезонной изменчивости и суточного хода приземного содержания O_3 , NO_x , суммы неметановых углеводородов, биогенных ЛОС и парниковых газов могут быть обобщены, с известной осторожностью, и на другие территории Северной Евразии со сходными климатическими условиями, не охваченные к настоящему времени данными наблюдений.

Согласно полученным данным измерений состава приземного воздуха на фоновых станциях (кроме КВНС) и наблюдениям в ходе экспедиций TROICA, сезонный ход приземного озона в континентальных районах России (ЕТР, юг Сибири) имеет в целом одномодальный характер, с весенним

максимумом (~40 – 50 ppbv) и осенним минимумом (< 20 ppbv). Как отмечается в обзорной работе [Monks, 2000], данный тип сезонной изменчивости характерен для условий слабо загрязненной континентальной тропосферы при значительном влиянии процессов дальнего переноса соединений – предшественников озона и стратосферно-тропосферного обмена. Регионы ЕТР, Урала и юга Сибири в среднем характеризуются относительно невысоким приземным содержанием NO_x [Вивчар и др., 2009; Еланский, 2009], при котором для атмосферной ФХС можно предполагать NO_x-лимитирующий режим генерации озона, по аналогии с другими внетропическими регионами с умеренной антропогенной нагрузкой, при котором фотохимическая наработка озона в процессе окисления CO, CH₄ и ЛОС растет пропорционально объему региональных эмиссий NO_x [Liu et al., 1987; Sillman et al., 2002]. В целом же вопрос о количественном вкладе региональных антропогенных источников эмиссий NO_x в баланс приземного озона для отдельных физико-географических регионов Северной Евразии так и остается нерешенным.

1.2. Глобальная атмосферная транспортно-химическая модель GEOS-Chem

Общие сведения. Модель GEOS-Chem (Goddard Earth Observing System chemical model, веб-сайт поддержки <http://acmg.seas.harvard.edu/geos/>, используемая версия 12-01) – численная эйлерова глобальная трехмерная транспортно-химическая модель атмосферы) разрабатываемая Гарвардским Университетом при участии научных коллективов из США, Европы и Азии в рамках международного консорциума. Модель свободно распространяется в рамках лицензионного соглашения о некоммерческом использовании результатов научной деятельности. Исходные коды свободно предоставляются научным коллективам и отдельным пользователям, зарегистрированным на веб-сайте поддержки модели. Коды модели, написанные на языке Fortran 90, открыты для пользователей, что позволяет

вносить, при необходимости, изменения в отдельные блоки модели с учетом специфики решаемых задач.

В модели учитываются все основные химически активные газы и аэрозоли, существенные для фотохимии озона (далее – модельные субстанции), атмосферного радиационного баланса и задач региональной климатологии, в т.ч. все основные природные и антропогенные источники данных соединений. Модель позволяет рассчитывать трехмерные поля субстанций методом численного интегрирования конечно-разностных аналогов соответствующих дифференциальных уравнений, описывающих пространственно-временную эволюцию каждой из модельных субстанций с учетом адвекции (переноса в синоптическом поле ветра), диффузии (переноса подсеточными вихрями), сухого и влажного осаждения и химических превращений. Расчет переноса осуществляется с использованием двух- и трехмерных метеорологических полей, предоставляемых Центром глобальной ассимиляции модельных данных GMAO (Global Modeling Assimilation Office) Национального управления по воздухоплаванию и исследованию космического пространства (NASA) США. Метеорологические поля репроецируются на расчетную сетку модели с учетом заданных параметров конечно-разностной сетки (горизонтального и вертикального размеров ячеек). Расчетные блоки модели основаны на новейших достижениях в области численного решения уравнений адвективно-диффузионного переноса (схема адвекции TPCORE [Lin et al., 1994; Lin, Rood, 1996]), интегро-дифференциальных уравнений переноса излучения и расчета скорости фотолиза (алгоритм FAST-JX [Wild et al., 2000]), и жесткой системы обыкновенных дифференциальных уравнений химической кинетики [Eller et al., 2004]. Детальные расчеты кинетики аэрозольных частиц проводятся на основе микрофизических программных кодов TOMAS (Two-Moment Aerosol Sectional microphysics package, схема на основе двухмоментной параметризации микрофизики [Trivitayanurak et al., 2008; D'Andrea et al., 2013] и APM (Advanced Particle Microphysics, модель на

основе дискретной аппроксимации распределения частиц по размерам [Yu et al., 2012]).

Расчетная сетка модели. В модели GEOS-Chem расчет полей концентраций осуществляется на глобальной широтно-долготной конечно-разностной сетке с горизонтальными размерами ячеек $4^\circ \times 5^\circ$, $2^\circ \times 2.5^\circ$, либо $0.5^\circ \times 0.666^\circ$. Численное интегрирование уравнений адвекции/диффузии/химической кинетики осуществляется на основной (72 модельных уровня), либо уменьшенной (47 уровней) сетке в сигма- p системе координат, основанной на гидростатическом давлении, в диапазоне высот (в пересчете на стандартный вертикальный профиль атмосферного давления) от 0 до 80.5 км над уровнем моря (далее - н.у.м.). Особенностью использованной сетки является переменный шаг по высоте, позволяющий рассчитывать поля концентраций с максимальной степенью подробности вблизи нижней границы (подстилающей поверхности), где и сосредоточено большинство климатически значимых природных и антропогенных источников эмиссий химически активных соединений и вертикальные градиенты примесей наиболее велики. Первый модельный уровень расположен на высоте 58 м над подстилающей поверхностью. Для основной сетки, средний шаг по высоте составляет примерно 130 м в слое 0 – 1700 м (пограничный слой и нижняя свободная тропосфера), 480 м в слое 1700 – 9400 м (свободная тропосфера), 970 м в слое 9400 м – 16200 м (верхняя тропосфера, нижняя стратосфера), 1960 м на высоте 50 км (стратопауза), и >2000 м в мезосфере. Основное отличие уменьшенной сетки состоит в более грубом вертикальном разрешении на высотах выше 11 км (примерной высоты среднеширотной тропопаузы в субтропической воздушной массе), тогда как в тропосфере расположение расчетных уровней для обоих типов сеток практически совпадает. Применительно к исследованиям тропосферных процессов, это позволяет ограничиться расчетами на уменьшенной сетке без сколько-нибудь заметных отличий в результатах расчетов на уровнях ниже 7 – 9 км. Численное интегрирование эволюционных уравнений, описывающих

перенос трассерных соединений, проводится с шагом по времени 30 мин, что позволяет исследовать эволюцию химической системы с учетом суточных вариаций условий освещенности и вертикального обмена вблизи земной поверхности (конвективный перенос, стагнация воздуха под слоем температурной инверсии, осаждение на подстилающую поверхность).

Специальные исследования показали, что глобальные сетки $4^\circ \times 5^\circ$ и $2^\circ \times 2.5^\circ$ могут использоваться не только для расчетов дальнего (трансконтинентального) переноса от основных регионов атмосферного загрязнения, но и в региональных задачах. В частности, данные сетки позволяют с достаточной степенью надежности воспроизводить эволюцию полей концентраций, включая озон и его предшественники, первичные и вторичные органические аэрозоли, в отдельных районах Земного шара, в том числе в районах с повышенной антропогенной нагрузкой, на временах, превышающих нижнюю границу синоптического временного диапазона (>3 ч).

Метеорологические поля. Метеорологические поля используются в GEOS-Chem при расчетах вклада адвекции (переноса в синоптическом поле ветра), турбулентности (переноса подсеточными вихрями) и осаждения на подстилающую поверхность в суммарную изменчивость полей концентраций на эйлеровой сетке модели. В стандартной конфигурации GEOS-Chem используются метеорологические поля GEOS, репроецированные на заданную расчетную сетку. Помимо архива GEOS, использование которого предусмотрено в стандартном варианте модели, могут быть использованы метеополы из других архивов реанализа (MERRA2, NCEP FNL и др.), либо результаты расчетов по какой-либо глобальной, либо региональной (при расчетах на региональной сетке) численной гидродинамической модели с пространственным разрешением, соответствующим условиям конкретной решаемой задачи.

Модельные эмиссии. В GEOS-Chem предусмотрено задание следующих основных типов эмиссий:

Антропогенные эмиссии. Для задания антропогенных эмиссий CO, NO_x и SO₂ использовались данные EDGAR4.2 за 2008 г. (Emissions Database for Global Atmospheric Research [Olivier et al., 2005], <http://edgar.jrc.ec.europa.eu>) на сетке 0.1°×0.1°. EDGAR включает данные о выбросах для основных типов антропогенных источников: промышленных предприятий, транспорта, объектов энергетики, а также эмиссии, связанные с добычей и переработкой ископаемого топлива, сельскохозяйственными работами и переработкой отходов. Объемы выбросов в более поздние годы и их сезонные вариации учитываются в модели стандартным образом при помощи поправочных коэффициентов, учитывающих долговременные тренды эмиссий (см. техническое описание модели на веб-сайте поддержки). При задании антропогенных эмиссий неметановых летучих органических соединений (НМЛОС) по умолчанию используются ежемесячные глобальные значения из базы данных RETRO (REanalysis of the TROpospheric chemical composition), основанной на реанализе данных по химическому составу тропосферы за последние 40 лет.

Данные EDGAR 4.2 по эмиссиям окислов азота и монооксида углерода используются также для задания ряда сопутствующих НМЛОС, включая ацетилен, этилен и ароматические углеводороды. Нормировка полей эмиссий этих соединений проводится с использованием поправочных коэффициентов (эмиссионных соотношений, основанных на объёмах выбросов CO и NO_x). Величины коэффициентов могут выбираться в том числе исходя из экономических данных, что позволяет выполнять корректировку суммарных объемов эмиссий для регионов, по которым есть достаточно надежная инвентаризация источников загрязнений. Основная структура баз данных антропогенных эмиссий описана в [van Donkelaar et al., 2011], в том числе суточные профили и алгоритмы обновления отдельных лет. Национальные оценки выбросов используются для США (NEI05 - National Emissions Inventory 2005, национальная база данных эмиссий 2005), Канады (CAC — Criteria Air Contaminants, критерии загрязнения воздуха), Мексики (BRAVO -

Big Bend Regional Aerosol and Visibility Observational, региональные наблюдения аэрозолей и видимости), Европы (EMEP - European Monitoring and Evaluation Programme, Европейская программа мониторинга и оценки) и Восточной Азии [Streets et al., 2006]. Данные по эмиссиям NO_x за отдельные годы также могут быть обновлены в версии 12-01 с использованием данных OMI (Ozone Monitoring Instrument, прибор для измерения озона, установлен на спутнике EOS-Aura). Глобальные эмиссии биотоплива описаны в [Yevich, Logan, 2003]. Глобальные антропогенные выбросы углеродсодержащих аэрозолей (BC / OC — Black Carbon / Organic Carbon, черный углерод / органический углерод) описаны в [Bond et al., 2007], и реализованы в GEOS-Chem.

Биогенные эмиссии. Для расчётов природных эмиссий газов и аэрозолей используется глобальная модель MEGAN2.1 (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature – Модель природных эмиссий газов и аэрозолей, [Guenther et al., 1995, 2000, 2006], <http://bai.acd.ucar.edu/MEGAN/>). Модель представляет интерактивную систему для расчётов потоков всех основных биогенных ЛОС и аэрозолей (более 150 соединений) из наземных экосистем в атмосферу с учетом почвенно-растительного покрова и метеорологических параметров. В текущей версии GEOS-Chem, модель MEGAN2.1 используется для расчетов полей эмиссий изопрена, метилбутенола и ряда монотерпенов (горизонтальное разрешение 0.1°×0.1°, шаг по времени – 3 часа). Ввиду относительно короткого атмосферного времени жизни последних, реакции их окисления можно рассматривать как эффективный источник поступления в атмосферу монооксида углерода, имеющий пространственную привязку к первичным биогенным эмиссиям.

Эмиссии от горения биомассы. Для учета эмиссий от природных пожаров используются стандартные данные GFED4 [van der Werf, 2010] (Global Fire Emission Data, <http://www.globalfiredata.org>). В GFED расчет эмиссий осуществляется на основе спутниковых данных MODIS (MODerate resolution Imaging Spectroradiometer, <http://modis.gsfc.nasa.gov/>) о выгоревших

площадях и очагах открытого горения, карте растительности и данных биогеохимической модели CASA (Carnegie-Ames-Stanford-Approach, <https://unfccc.int/5323>). Эмиссии по отдельным категориям (сельскохозяйственные земли, вырубки, внетропические леса, торфяные болота, саванна, тропические леса) представлены на глобальной сетке $0.25^\circ \times 0.25^\circ$ с разрешением 1 месяц для 25 соединений, включая CO, NO_x, CO₂, CH₄, SO₂, NH₃, ЛОС и сажевый аэрозоль.

Химический блок модели. Тропосферная химическая система в общем случае включает многие сотни фото- и гетерохимических реакций, в которых участвуют тысячи органических и неорганических соединений, отличающихся по реакционной способности, химическому времени жизни, давлению насыщения (газы), летучести (тяжелые органические молекулы), способности к фотодиссоциации и взаимодействию с органическими и неорганическими радикалами, составу, гигроскопичности (аэрозоли), специфике источников и стоков и другим свойствам. В зависимости от конкретных целей исследований и с целью уменьшения времени счета, в GEOS-Chem предусмотрено несколько вариантов моделирования атмосферной химии: (1) стандартный, (2) только аэрозоли, (3) углекислый газ, (4) метан, (5) ртуть, (6) монооксид углерода, (7) озон, (8) радон – свинец – бериллий. Вариант 2 используется при детальном расчете кинетики аэрозолей, при этом достигается существенная экономия вычислительных ресурсов за счет сильно упрощенного представления газовой химии. Варианты (3) – (5) используются для расчетов глобальных полей соответствующих соединений без рассмотрения атмосферной химической системы в целом. В вариантах (6) и (7) расчеты полей монооксида углерода и озона выполняются с привязкой к специфическим источникам эмиссий, что позволяет идентифицировать основные региональные источники этих соединений и их вклад в итоговые поля концентраций. Вариант (8) используется в основном в целях верификации адвективно-диффузионного блока модели, прежде всего, проверки корректности блока расчета

вертикального переноса: страто-тропосферного обмена, перемешивания в конвективном пограничном слое, а также турбулентной диффузии вблизи подстилающей поверхности.

Аэрозольный блок модели. Аэрозольный блок модели в стандартном режиме расчетов с использованием химической модели $\text{NO}_x\text{-O}_x\text{-hydrocarbon-aerosol}$ (т.н. режим «полной химии») включает расчеты кинетики частиц первичного органического аэрозоля (POA, primary organic aerosol), поля природных и антропогенных эмиссий которого задается как часть граничных условий для химического блока, а также вторичного аэрозоля (SOA) в т.ч. низколетучих частиц, участвующих в гетерофазные реакции с участием различных фотооксидантов (радикалы семейств нечетного кислорода и азота). Для каждого конкретного момента времени и точки пространства соотношение между массовой концентрацией аэрозольных частиц и ЛОС определяется на основе гипотезы локального равновесия между газовой и сконденсированной фазами в зависимости от конкретных значений температуры, влажности, освещенности, содержания радикалов и др. параметров химической системы.

Валидация модели. Достаточно грубое вертикальное разрешение модели накладывает ограничения на воспроизводимость наблюдаемых приземных концентраций в условиях быстрых изменений высоты пограничного слоя, обусловленных суточным ходом радиации. Общая рекомендация состоит в использовании дневных значений концентраций (11:00 – 17:00), как характеризующих средний состав воздуха в условиях развитого конвективного слоя перемешивания в дневное время. Проведенные ранее исследования показали, что расчеты на стандартных модельных сетках $4 \times 5^\circ$ и $2 \times 2.5^\circ$ в целом позволяют реалистично воспроизводить данные стационарных наблюдений O_3 , NO_x , NO_z , CO , ряда первичных и вторичных ЛОС, на уровне среднемесячных статистик для дневных концентраций [Bey et al., 2001; Zhang et al., 2011; Liu et al., 2010]. Хорошее соответствие между расчетными и наблюдаемыми полями CO , O_3 и NO_x в центральной Сибири установлено в

[Штабкин и др., 2015, 2016; Shtabkin et al., 2020; см. также раздел 1.3] по результатам обработки данных измерений на высотной мачте ZOTTO. В целом, задание реалистичных полей эмиссий оказывается более значимым при исследованиях основных региональных закономерностей ФХС в нижней тропосфере, по сравнению с формальным выбором более высокого пространственного разрешения, по крайней мере, на сезонном масштабе. Указанная особенность относится в т.ч. и к регионам с высокой антропогенной нагрузкой, характеризующихся достаточно сильной пространственной неоднородностью источников эмиссий, что определяет широкое использование модели при исследованиях региональных процессов [Auvray et al., 2005, Wu et al., 2007, Emery et al., 2012, Christian et al., 2016].

1.3. Наблюдения состава приземного воздуха на высотной мачте ZOTTO. Валидация TXM GEOS-Chem.

Высотная мачта ZOTTO (ZOtino Tall Tower Observatory, 60.80 с.ш., 89.35 в.д., 300 м н.у.м.) расположена на восточной окраине Западно-Сибирской равнины в 30 км к западу от реки Енисей в зоне бореальных лесов в 600 км к северу от Красноярска. В холодный период года станция оказывается примерно на климатологической границе полярного фронта, которая в теплый период года проходит значительно севернее. Эта особенность важна при исследовании дальнего переноса, поскольку район станции, в зависимости от конкретного режима атмосферной циркуляции, может находиться как под влиянием воздушных масс из северной Атлантики, проходящих над Европейским континентом и Западной Сибирью, так и арктических воздушных масс, приходящих из районов Арктики и северо-востока Сибири [Kozlova et al., 2009; Lavrich et al., 2011].

Измерения концентрации CO на высоте 300 м над поверхностью земли проводились на станции в период с января 2007 г. по декабрь 2012 г. (Рис.1а). Наблюдения на базе автоматизированного приборного комплекса осуществлялись с помощью прибора AeroLaser AL5002, оперирующего в

непрерывном режиме со временем единичного отсчёта концентрации 3 сек. (детальное описание дано [Gerbig et al., 1999] и на http://www.aero-laser.de/gas_analyzers/co_al50015002/al5002_co_ultra.html). Калибровка прибора выполнялась на основе стандарта CO, предоставленного американской компанией Scott-Marrin Inc. (Riverside, Cal., США). Контроль качества измерений проводился в Институте Биогеохимии им. Макса Планка методом бивариационного регрессионного анализа с использованием данных независимых измерений концентраций методом отбора проб воздуха, которые сравнивались с непрерывными измерениями CO, осредненными по интервалам в 15 мин, соответствующим времени отбора проб [Kozlova et al., 2009]. Регрессионный анализ показал достаточно хорошее согласование между двумя независимыми наборами данных измерений, с коэффициентом корреляции 0.97 ± 0.03 (стандартное отклонение), при типичных наблюдаемых концентрациях в диапазоне 80–200 ppbv [Mayer et al., 2012, Вивчар и др., 2010]. Наличие продолжительных пробелов в данных связано с техническими проблемами на ранних этапах измерений (2007 – 2008 гг.) и необходимостью проведения дополнительных калибровок после интенсивных природных пожаров в 2011 г. Тем не менее, представленный на Рис.1а ряд – наиболее продолжительный среди всех аналогичных измерений на территории России, что позволяет выявить многие характерные особенности вариаций CO на синоптическом [Vasileva et al., 2011] и сезонном масштабе.

В целом, основываясь на среднемесячных величинах, результаты расчетов для ZOTTO неплохо согласуются с данными наблюдений (Рис.1а), учитывая ограниченное пространственное разрешение модели. В качестве критериев согласованности использовались среднее смещение $\delta = \bar{O} - \bar{C}$, среднеквадратическая ошибка $RMSE = \left(\overline{(O - C)^2} \right)^{1/2}$ и коэффициент корреляции $COR = \overline{(O - \bar{O})(C - \bar{C})} / (\sigma_o \sigma_c)$, где O и C – наблюдаемые и рассчитанные по модели среднемесячные концентрации, σ_o , σ_c – соответствующие стандартные отклонения, а верхняя черта означает

усреднение по всем значениям. Было получено: $\delta=16.6$ (11.0–22.6) ppbv, $RMSE=16.1$ (12.6–21.8) ppbv и $COR=0.77$ (0.53–0.89), где в скобках указаны границы 95% доверительного интервала, рассчитанные методом бутстрепа [Hanna, 1989]. Наблюдаемое систематическое занижение моделью величин концентраций CO в отдельные сезоны связано, как уже отмечалось, с невозможностью корректного воспроизведения высокочастотных (синоптических) вариаций поля CO, дающих ощутимый вклад в общую изменчивость CO. Другой причиной является установленное ранее систематическое занижение моделью фотохимического времени жизни CO, особенно в высоких широтах, ввиду недостаточно корректного воспроизведения химии водородных радикалов с учетом гетерофазных процессов [Holloway et al., 2000].

Для измерения концентрации озона в составе комплекса применен газоанализатор DASIBI-1008. Принцип действия этого прибора основан на измерении ослабления ультрафиолетового (УФ) излучения на длине волны 253 нм при прохождении последнего через кювету с пробой исследуемого воздуха. Для повышения точности измерений в приборе применен метод сравнения, для чего измерительная кювета последовательно заполняется пробой анализируемого воздуха, и пробой воздуха, прошедшего через т.н. нулевой фильтр, полностью разрушающий весь содержащийся в пробе озон. Измеренные значения ослабления УФ излучения анализируются микропроцессором прибора, в результате чего по известному уравнению Бэра вычисляется концентрация озона с учетом поправок на температуру и давление воздуха, также измеряемые имеющимися в приборе датчиками. Индикация измеренного значения концентрации озона производится с помощью 5-разрядного цифрового индикатора. Также предусмотрен вывод аналогового сигнала в диапазоне 0...1 В, пропорционального измеренному значению концентрации озона с погрешностью не более 0.5%.

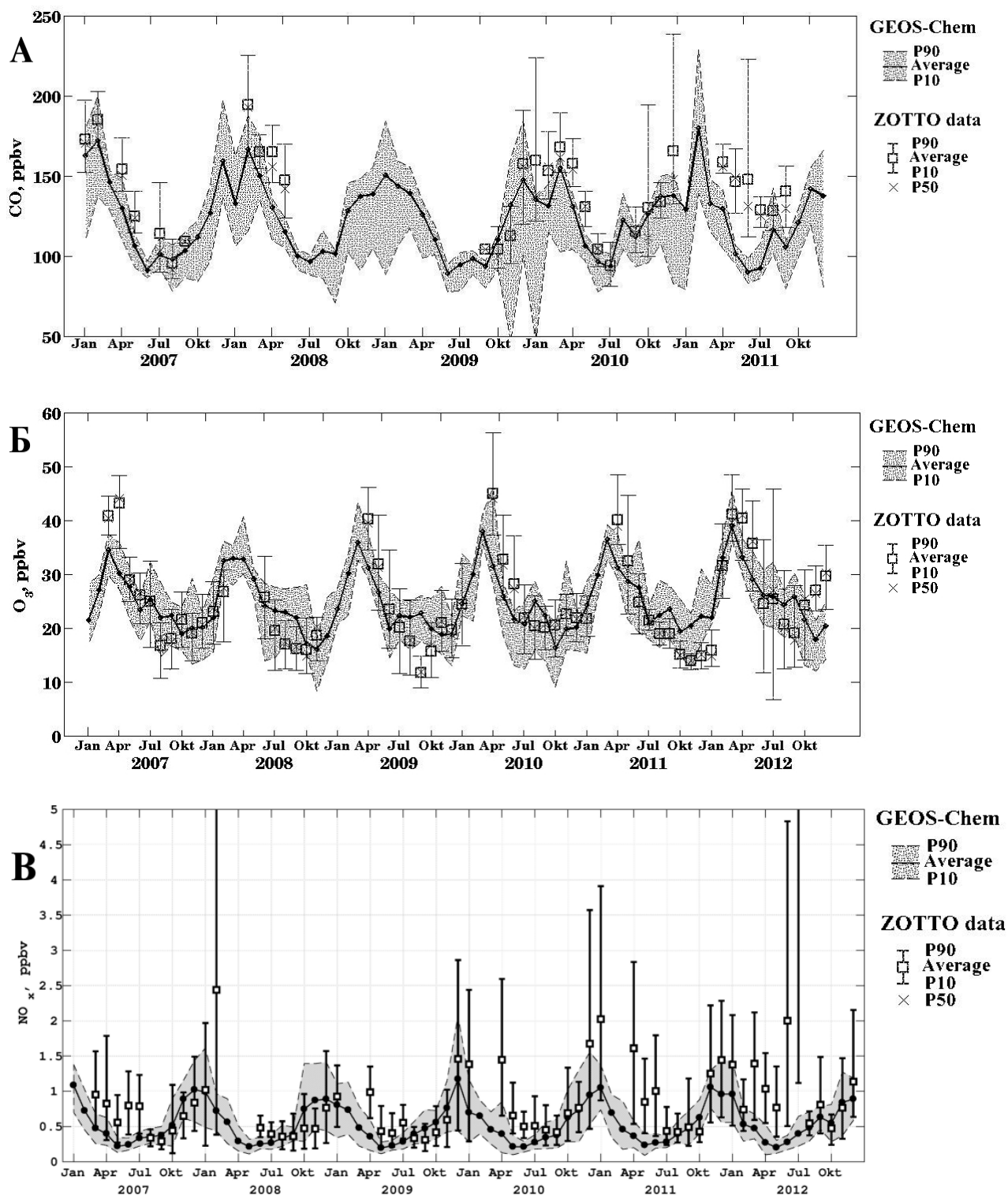


Рис. 1. Среднесуточные концентрации CO (А) на высоте 300 м над землей, O₃ (Б) и NO_x (В) на высоте 5 м над землей по данным наблюдений на высотной мачте ZOTTO. Приведены статистики по месяцам: P_{10,50,90} – перцентили, □ – среднее. Сплошная линия – расчет по модели GEOS-Chem (среднемесячные концентрации, вывод на первом (Б, В) и третьем (А) модельном уровне, ~320 (А) и ~60 (Б, В) м над землей).

В работе использован ряд измерений концентраций озона на станции ZOTTO на высоте 5 м над землёй за период с 03.2007 г. по 12.2012 г. (Рис. 1б).

Годовой ход озона на станции типичен для фоновых континентальных условий средних широт северного полушария [Monks, 2000] Максимум приземного содержания O_3 (40 – 45 ppbv) достигается в апреле в связи с увеличением потока солнечной радиации и сходом снежного покрова, вследствие чего в атмосферу начинают поступать в больших количествах озonoобразующие вещества и растительные углеводороды (изопрен, терпены), что способствует активной генерации озона [Аршинов и др., 2015], а также в связи с активизацией страто-тропосферного обмена и зонального переноса. К осени интенсивность химической генерации и атмосферного переноса ослабевает, и среднегодовой минимум приземного содержания озона (15 – 25 ppbv) приходится на сентябрь – октябрь. Выпадение снега и низкие температуры существенно замедляет процессы естественного стока вследствие сухого осаждения и химического разрушения и поэтому в зимний период концентрация озона снова начинает расти.

В целом, основываясь на среднемесячных данных, результаты расчетов приземной концентрации озона для ZOTTO хорошо согласуются с данными наблюдений (Рис. 1б). Было получено: $\delta = -3.5$ (-4.8 – -2.2) ppbv, RMSE=6.2 (5.3–7.2) ppbv и COR=0.79 (0.67–0.87), где в скобках указаны границы 95% доверительного интервала.

Для определения содержания оксидов азота ($NO_x = NO + NO_2$) в составе комплекса имеется прибор TE42C-TL производства компании "Thermo ELectron Inc." (США). Принцип действия прибора основан на измерении интенсивности хемилюминесцентного излучения, возникающего при реакции NO и озона. Поток анализируемого воздуха поступает в реакторную камеру, в которую также подается озон от специального генератора. Инфракрасное хемилюминесцентное излучение, с интенсивностью, пропорциональной измеряемой концентрации NO, воспринимается ФЭУ, после чего вычисляется измеренная концентрация NO. Для оптимального протекания хемилюминесцентной реакции реакторная камера подогревается и термостатируется при температуре 50 °С.

Результаты измерений приземного содержания окислов азота (NO_x) на высоте 5 м в 2007 – 2012 годах представлены на Рис.1в. В целом, основываясь на среднемесячных данных, результаты расчетов приземной концентрации NO_x для ZOTTO удовлетворительно согласуются с данными наблюдений (Рис. 1в). Было получено: $\delta=0.44$ (0.36 – 0.54) ppbv, $\text{RMSE}=0.36$ (0.30–0.43) ppbv и $\text{COR}=0.31$ (0.05–0.53), где в скобках указаны границы 95% доверительного интервала.

1.4. Заключение к главе 1

К сожалению, на территории России практически отсутствуют станции фонового мониторинга, составляющие основу наблюдений долговременных вариаций состава приземного воздуха. Сильная ограниченность экспериментальных данных по фоновому составу приземного воздуха, необходимых для валидации численных моделей и интерпретации результатов численных экспериментов, обуславливает крайнюю редкость надежных количественных оценок роли регионального и дальнего переноса в балансе приземного озона в регионах России, характеризующихся повышенной антропогенной нагрузкой. Ввиду очевидной актуальности подобных оценок, в данной работе исследуется влияние региональных климатически значимых антропогенных и биогенных источников эмиссий соединений – предшественников озона: NO_x , CO и летучих органических соединений, и дается количественная оценка их вклада в приземное содержание и фотохимическую генерацию озона в нижней тропосфере в Северной Евразии с использованием данных наблюдений ZOTTO и результатов численного моделирования с глобальной TXM GEOS-Chem.

Глава 2. Влияние регионального и дальнего переноса на содержание монооксида углерода в континентальных районах Северной Евразии.

Исследования состава нижней атмосферы, включая приземный слой воздуха, занимают отдельное место в атмосферной химии, поскольку именно этот слой непосредственно связан с планетарными биологическими процессами и наиболее важными природными и антропогенными источниками малых атмосферных газов [Forster et al., 2007]. Основу наблюдений долговременных вариаций состава приземного воздуха составляют мировые и региональные сети станций фоновоего мониторинга [Müller et al., 2008], не охватывающие, к сожалению, территорию России. Осуществляемые на обширной территории северной Евразии измерительные компании [Еланский, 2009] носят в целом эпизодический и ограниченный характер, что сильно затрудняет обобщение полученных результатов в масштабах континента, а также их использование в задачах климатологии и атмосферной химии. Отсутствие данных систематических наблюдений состава воздуха также затрудняет проведение количественных оценок роли отдельных природных и антропогенных факторов в региональном балансе химически активных и парниковых газов, в том числе в регионах, традиционно относящихся к «экологически чистым».

Частично данный пробел восполняется долговременными наблюдениями на станции атмосферного мониторинга (высотной мачте) ZOTTO (Zotino Tall Tower Observatory), введённой в эксплуатацию в начале 2007 г. на базе исследовательского полигона Института леса им. В.Н. Сукачева РАН (г. Красноярск) (www.zottoproject.org, см. также [Kozlova et al., 2009; Lavric et al., 2011]).

Интерес к данным ZOTTO, при исследованиях состава приземного воздуха обусловлен климатологическими особенностями района расположения станции. Тропосферная фотохимическая система в регионе имеет отчётливо выраженный континентальный характер [Еланский и др., 2005], что позволяет, с известной осторожностью, обобщать результаты на

континентальные районы Сибири в целом. Наличие крупномасштабных антропогенных источников эмиссий в Западной Европе и на ЕТР приводит к формированию устойчивого трансконтинентального шлейфа слабо загрязнённого воздуха в полосе 50 – 70° с.ш., определяющего состав приземного воздуха в подветренной области наряду с климатически значимыми региональными источниками загрязнения: природными (окисление биогенных ЛОС, горение биомассы) и антропогенными (эмиссии от промышленных регионов юга Сибири). Влияние обоих типов источников хорошо прослеживается в данных измерений ZOTTO как на синоптическом, так и сезонном масштабах.

Ниже проведены подробные количественные оценки влияния природных и антропогенных факторов, определяющих сезонные вариации приземного содержания CO в районе ZOTTO. Количественная оценка антропогенного и биогенного сигналов в измеренных концентрациях CO проведена с использованием глобальной ТХМ GEOS-Chem с учётом всех основных источников и стоков данного соединения. Пространственная локализация наиболее значимых для района станции эмиссий CO выполнена на основе ансамблевой траекторной модели [Vasileva et al., 2011; Вивчар и др. 2009].

2.1. Сценарии модельных расчетов

Составной частью наблюдений в ZOTTO являются измерения приземной (~300 м над поверхностью земли) концентрации монооксида углерода (CO). Ценность подобных наблюдений определяется исключительно важной ролью данного соединения в атмосферной химии: выбросы CO, наряду с летучими органическими соединениями (ЛОС) и окислами азота (NO_x), являются одним из основных факторов, определяющих окислительные свойства атмосферы и запускающих тропосферные каталитические циклы с образованием и разрушением озона [Crutzen et al., 1999].

Значительное время жизни CO в атмосфере, составляющее во внетропических широтах от полутора недель летом до года зимой [Holloway

et al., 2000], определяет его более стабильное поведение как индикатора атмосферного переноса по сравнению с NO_x , в т.ч. более однородное распределение в атмосфере и преобладание сезонной изменчивости над синоптической, что связано с более равномерным вкладом локальных и удалённых источников в его атмосферный баланс. Эта особенность делает CO удобным трассером загрязнённой воздушной массы и позволяет привлекать результаты наблюдений данного соединения для исследований влияния удаленных эмиссий на фоновый химический состав воздуха в региональном масштабе [Stohl et al., 2002; Vasileva et al., 2011].

Оценка вклада регионального переноса в наблюдаемую сезонную изменчивость CO выполнена на основе ТХМ GEOS-Chem (версия 9-01-03, общее описание дано [Bey et al., 2001], <http://acmg.seas.harvard.edu/geos/>). Для расчетов использовалась горизонтальная сетка $4^\circ \times 5^\circ$, вывод на трех нижних сигма-уровнях, соответствующих высотам ~58, 189 и 320 м над землёй., при этом для сравнения с измерениями ZOTTO использовался вывод на третьем уровне. Расчёты химической эволюции проводились в стандартном режиме “ $\text{NO}_x\text{--O}_x\text{--hydrocarbon--aerosol}$ ” (т.н. режим “полной химии” для тропосферы, 236 реакций, шаг по времени 60 мин.) учитывающем в общей сложности 53 "трассерных" соединения, для которых решаются уравнения переноса на сфере (шаг по времени 30 мин.).

Выбор достаточно грубой сетки продиктован в первую очередь требованиями экономичности счёта. Проведенные нами численные эксперименты показали, однако, что переход на более подробную сетку $2.0^\circ \times 2.5^\circ$ не приводит к сколько-нибудь заметным отличиям в расчетных полях при значительном увеличении времени расчётов. Эта особенность численного решения отчасти может быть объяснена относительно низким пространственным разрешением исходных полей эмиссий и, как следствие, сильному сглаживанию сигнала от наиболее близких к станции региональных источников. Другой возможной причиной «неулучшаемости» модельного прогноза в рассматриваемых нами сценариях являются, однако, эффекты

численной дисперсии, присущие моделям данного класса и обусловленные недостаточным пространственным разрешением полей ветра на обеих указанных выше конечно-разностных сетках [Rastigejev et al., 2010]. Действительно, в рассматриваемых нами модельных сценариях поля эмиссий за исключением биогенных ЛОС характеризуются значительной пространственной и временной (в случае горения биомассы) изменчивостью, что обуславливает наличие высоких градиентов концентраций в эмиссионных шлейфах, невозпроизводимых на модельных сетках.

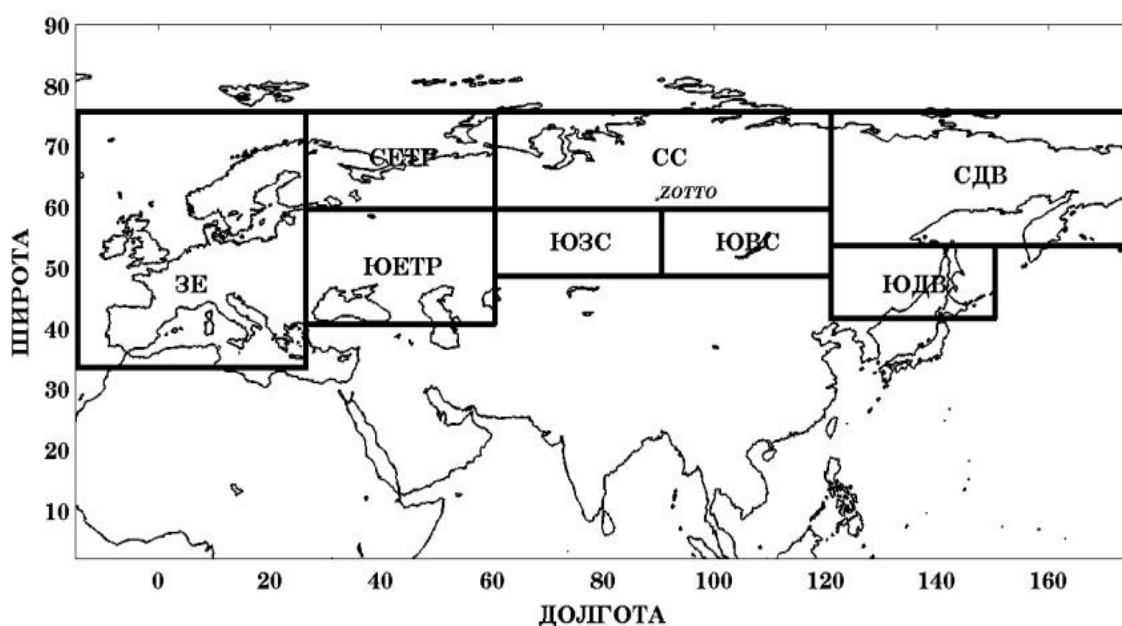


Рис. 2. Географические районы, выбранные при проведении оценок влияния эмиссий CO: СЕТР – север ЕТР (60–75 N, 37–60 E), ЮЕТР – юг и средняя полоса ЕТР (41–60 N, 37–60 E), СС – север Сибири (60–75 N, 60–120 E), ЮЗС – юг Западной Сибири (49–60 N, 60–90 E), ЮВС – юг Восточной Сибири (49–60 N, 90–120 E), СДВ – север Дальнего Востока (54–75 N, 120–180 E), ЮДВ – юг Дальнего Востока (42–54 N, 120–150 E), ЗЕ — Западная Европа (35—75 N, -15—37 E). Оценки величины эмиссий CO в данных регионах приведены в таблице 1.

Количественные оценки вклада различных источников эмиссий в атмосферное поле концентрации CO были выполнены на основе регионального подхода [Вивчар и др., 2010], при этом дополнительно определены два макрорегиона: европейская территория России (СЕТР+ЮЕТР) и Сибирь (ЮЗС+ЮВС+СС). Для каждого из 8 регионов (Рис. 2) все эмиссии были разделены на 3 категории: антропогенные, биогенные и природные пожары. Для любой географической точки атмосферный отклик

(далее – АО) на эмиссии от заданного региона (РЕГ) рассчитывается как разность между концентрацией $\chi(\text{CO})_0$ (ppbv), полученной из базового модельного расчёта, в котором учитываются все эмиссии, и концентрацией, рассчитанной из модели при выключении эмиссий данной категории в данном регионе, $\chi(\text{CO})_{\text{РЕГ}}$:

$$\text{АО}_P = \chi(\text{CO})_0 - \chi(\text{CO})_{\text{РЕГ}} \quad (\text{ppbv}).$$

Таким образом, всего было рассчитано $8 \times 3 \times 5 = 120$ среднемесячных полей откликов за 2007 – 2011 гг., осреднённых по первым трем модельным уровням (слой от поверхности земли до 387 м) за зимние и летние месяцы каждого года. Расчёты по GEOS-Chem проводились за период с 1 июля 2006 г. от исходного startup-файла модели с глобальными полями концентраций, игравшими роль начальных условий, по 31 декабря 2011 г., при этом первые 6 месяцев использовались для разгона модели (адаптации полей атмосферных концентраций к редуцированным полям эмиссий) и из дальнейшего анализа исключались. Сравнительный анализ величин АО_P проводился для района расположения станции ZOTTO и Северной Евразии в целом.

Средние величины эмиссий от пожаров для каждого региона, рассчитанные по моделям GFED3 и эмиссионной модели [Vasileva et al., 2011], наряду с данными EDGAR, приведены в Таблице 1. Сопоставление величин эмиссий по двум независимым моделям GFED3 и [Vasileva et al., 2011] наглядно иллюстрирует диапазон неопределенностей итоговых оценок, возникающих при проведении подобных расчётов, с учетом неопределенностей в задании параметров эмиссионных моделей, включая эмиссионные коэффициенты, а также данные о плотности биомассы и полноте сгорания, характеризующей разные интенсивности горения [Вивчар др., 2010]. Учитывая, однако, что суммарные массы эмиссий CO по всем регионам в обоих случаях оказываются близкими (22.9 и 20.2 Тг С), полученные оценки АО на эмиссии от пожаров можно считать достаточно надежными, по крайней мере, за рассматриваемый период.

Таблица 1. Сводная таблица эмиссий CO [Тг С] по отдельным регионам (см. Рис.2). В скобках приведены диапазоны вариаций за 2007 – 2011 гг.

Регион	EDGAR4.2	Горение биомассы	
		GFED3	[Vasileva et al., 2011]
СЕТР	0.8	0.1 (<0.01 .. 0.3)	<0.01
ЮЕТР	19.2	2.9 (1.9 .. 3.5)	8.0 (0.9 .. 11.4)
СС	0.3	0.5 (0.2 .. 0.7)	0.1 (0.03 .. 0.7)
ЮЗС	1.6	1.2 (0.6 .. 1.6)	3.8 (0.6 .. 8.1)
ЮВС	0.6	4.1 (0.7 .. 9.8)	3.5 (0.6 .. 20.7)
СДВ	0.08	9.5 (1.2 .. 13.7)	1.6 (0.1 .. 4.2)
ЮДВ	3.3	4.0 (0.4 .. 14.4)	3.2 (1.2 .. 11.9)
ЗЕ	38.1	0.6 (0.4 .. 1.3)	-

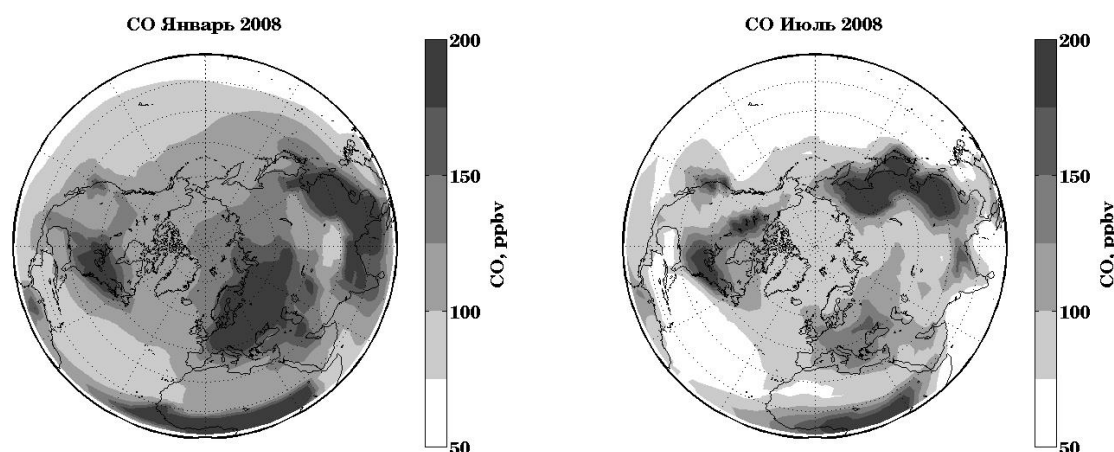


Рис. 3. Модель GEOS-Chem: поле среднемесячной концентрации CO (первый модельный уровень, ~60 м над поверхностью) в январе и июле 2008 гг.

2.2. Анализ результатов численных расчетов полей атмосферного отклика в поле CO на региональные эмиссии монооксида углерода от природных и антропогенных источников.

На протяжении большей части года район ZOTTO находится в зоне отчетливо выраженного влияния источников атмосферного загрязнения в Западной Европе, на ЕТР и юге Сибири (Рис.3). Связанный с этими источниками континентальный подветренный шлейф формирует область повышенных концентраций соединений – предшественников озона, включая CO, распространяющуюся практически на всю Северную Евразию (для восточных окраин континента это влияние экранируется другим регионом с

большими антропогенными эмиссиями CO – Восточной Азией).

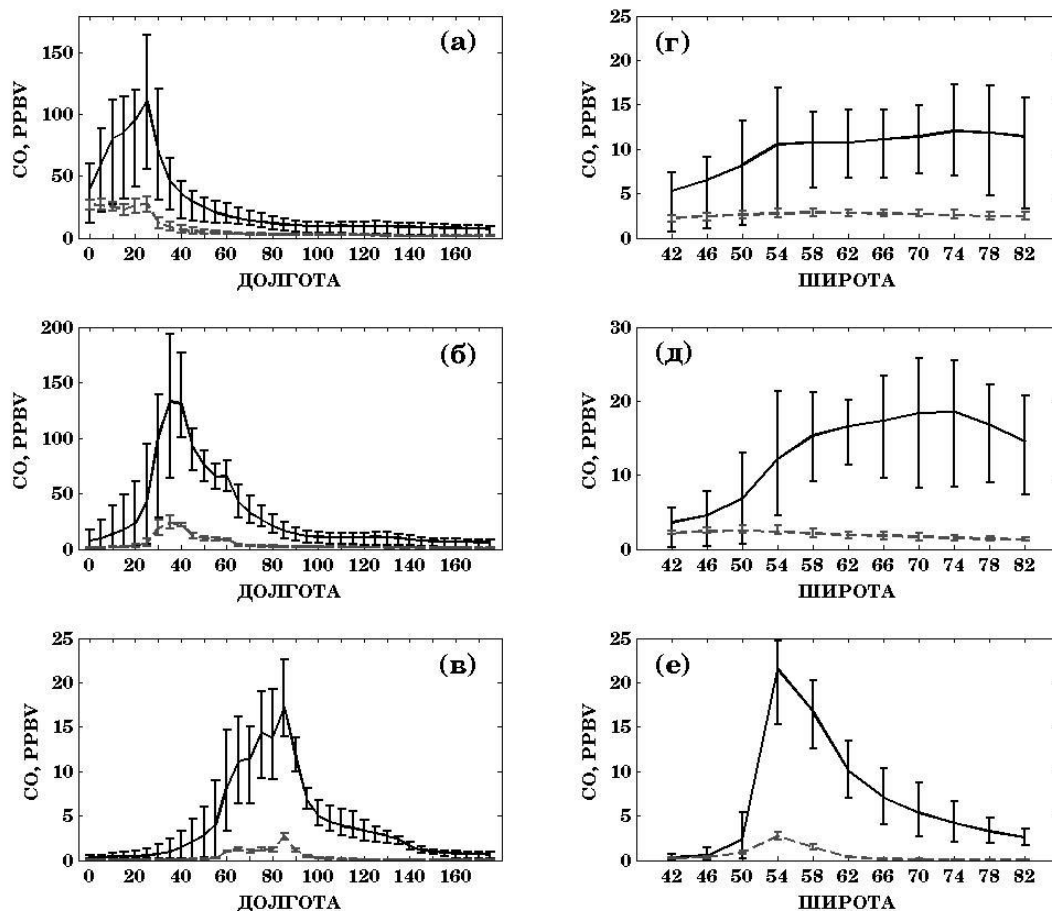
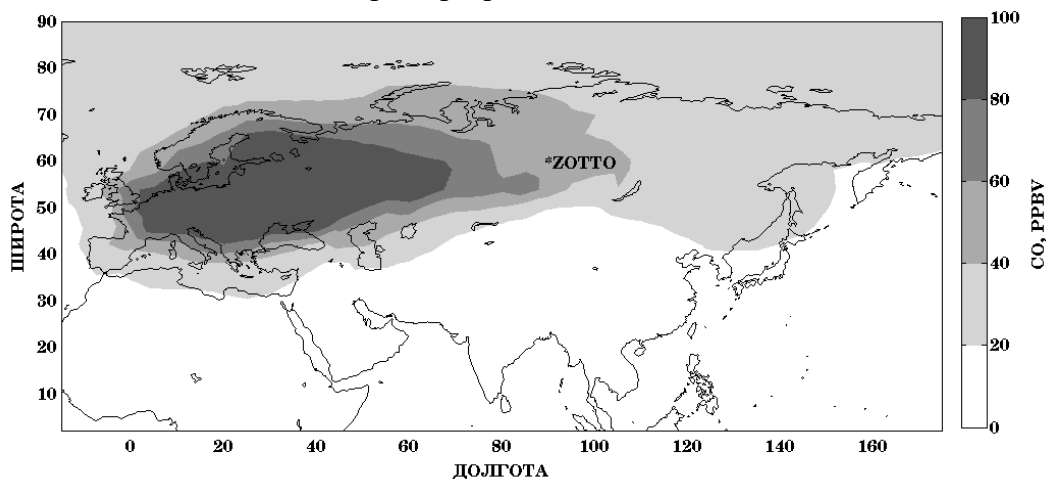


Рис. 4. Средние за 2007–2011 гг. величины АО на антропогенные эмиссии CO в отдельных регионах (см. Рис.2): Западная Европа (ЗЕ) (а,г), Европейская территория России (СЕТР и ЮЕТР) (б,д), юг Западной Сибири (ЮЗС) (в,е). Сплошная линия: декабрь – февраль, пунктир: июнь – август. Приведены усредненные в широтном поясе 50°–70° зависимости АО от долготы (а,б,в) и зависимости АО от широты для меридиана ZOTTO (90° в.д.) (г,д,е). Вертикальными линиями показан разброс величин АО (минимальные и максимальные) за отдельные годы.

Широтные и долготные вариации АО на эмиссии в отдельных регионах приведены на Рис.4. В целом, влияние дальнего переноса от регионов климатически значимых эмиссий CO в северном полушарии (Северная Америка, Европа, Юго-Восточная Азия) на содержание CO в нижней тропосфере (рис.3) и величину АО (Рис. 4 и 5) проявляется наиболее сильно в холодный период, что обусловлено сразу несколькими факторами: высоким фотохимическим временем жизни CO в зимний период (> 6 мес.) [Holloway

et al., 2000], сезонным увеличением эмиссий при сжигании ископаемого топлива [Holloway et al., 2000; Elansky, 2007] и увеличением времени пребывания атмосферных трассеров в нижней тропосфере в связи с уменьшением роли конвективного переноса и более высокой статической устойчивостью тропосферы в целом [Elansky, 2007].

Декабрь – февраль, 2007 – 2012 гг.



Июнь – август, 2007 – 2012 гг.

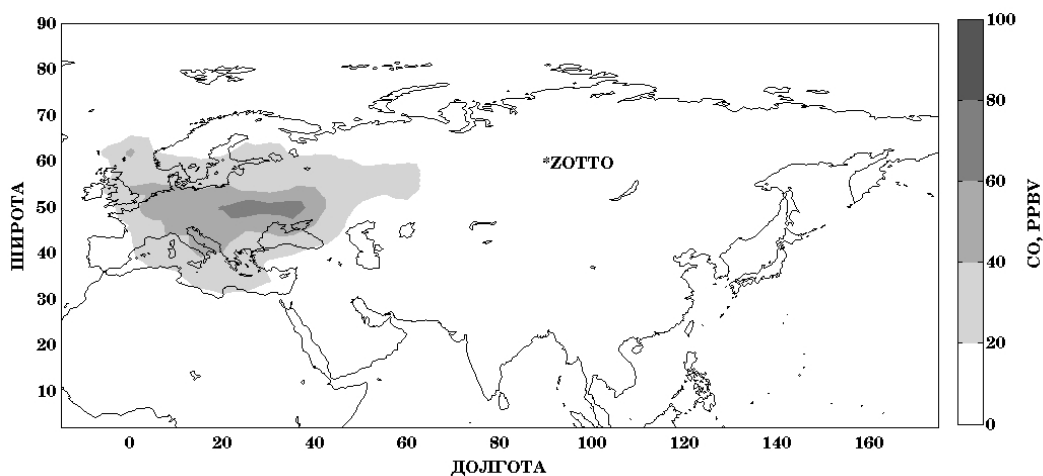


Рис.5. Средние за 2007–2011 гг. поля AO_{CO} на суммарные антропогенные эмиссии CO в Западной Европе (ЗЕ), на ЕТР и юге Западной Сибири (ЮЗС).

В холодный период, долгота станции ZOTTO ($\sim 90^\circ$) примерно соответствует границе области эффективного влияния регионов ЗЕ и ЕТР: среднее $AO_{ЗЕ+ЕТР} = 35.1$ ppbv при фоновых $CO > 180-200$ ppbv. Влияние антропогенных выбросов юга Западной Сибири на ZOTTO в холодный период, $AO_{ЮЗС} = 19.2$ ppbv, сопоставимо с приведенной выше оценкой суммарного вклада $AO_{ЗЕ+ЕТР}$; в целом, однако, вклад эмиссий юга Сибири в

зимний континентальный фон CO в регионах Сибири оказывается заметно ниже по сравнению с вкладом переноса из Западной и Восточной Европы (ср. Рис. 4а, 4б и 4в). Тем не менее, регионы юга Сибири играют важную роль в балансе приземного CO в высоких широтах ($>60^\circ$ с.ш., см. Рис. 4е).

2.3. Функция вклада источников CO для ZOTTO.

Совместный эффект выноса загрязненного воздуха от региональных и удаленных источников для района станции может быть охарактеризован функцией вклада источника (ФВИ) [Vasileva et al., 2011, Вивчар и др., 2010], определяемой на регулярной широтно-долготной сетке (в данной работе берется размер ячеек $1 \times 1^\circ$).

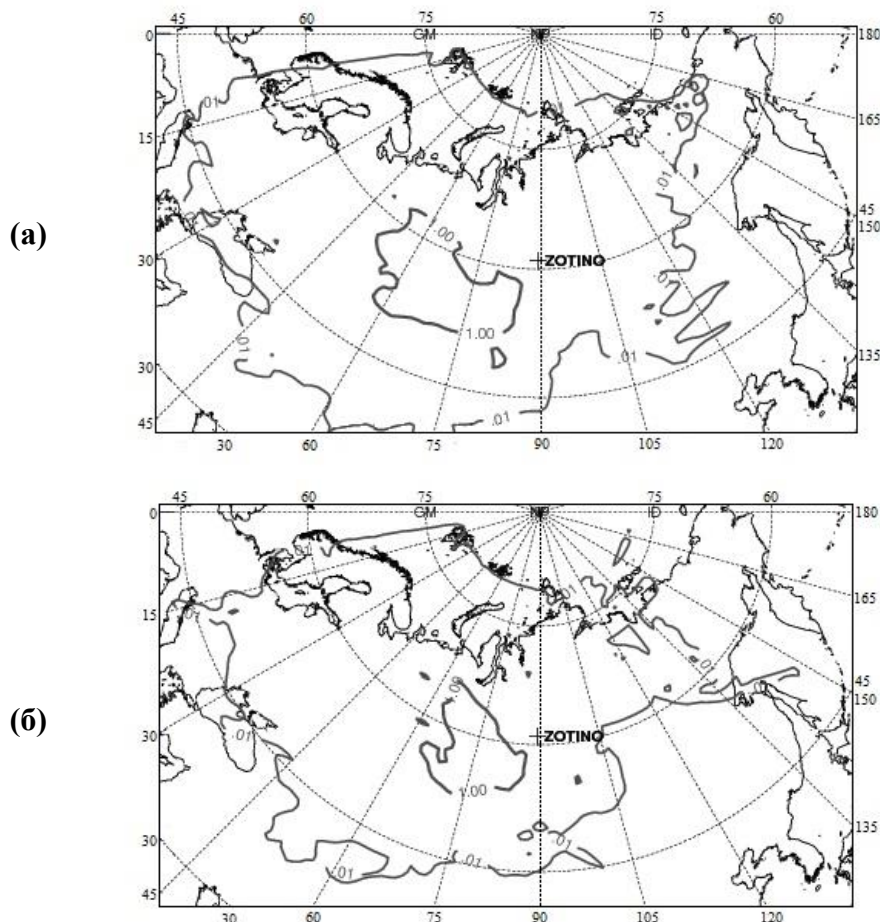


Рис.6. Функция вклада источников CO для станции ZOTTO. Изолиниями околнурены области выноса в район станции воздуха с высоким содержанием CO с вероятностями 1. и 0.01 (в условных единицах) (см. пояснения ниже).

Значения ФВИ в каждой ячейке рассчитываются из ансамбля обратных Лагранжевых траекторий, начинающихся в пункте наблюдений, и

представляют отношение времени пребывания воздушных частиц с измеренными концентрациями CO, превышающими некоторую пороговую величину (например, 75-перцентиль для средних 3- или 12-часовых концентраций, взятую по отдельным месяцам), к общему времени пребывания воздуха в данной ячейке (см. подробнее [Вивчар и др., 2010]).

Величина ФВИ, имеющая смысл частоты прихода загрязнённого воздуха из отдельной ячейки в точку наблюдения, характеризует эффективность данной ячейки как возможного источника высоких концентраций CO. Функция ФВИ была рассчитана по методике [Вивчар и др., 2010] для тёплого (апрель–сентябрь, время природных пожаров в Сибири и на ЕТР) и холодного (октябрь – март) сезонов за 2007–2011 гг. (Рис. 6). В целом, область влияния континентальных источников CO на район станции характеризуется долготной асимметрией с выраженным западным переносом, в соответствии с преобладающими направлениями движения воздушных масс во внетропических широтах. Основные региональные источники CO, в зоне влияния которых станция находится как в тёплый, так и холодный периоды, расположены в ЮЗ–СЗ квадранте (контур ФВИ=1.0). Вклад отдельных типов этих источников (антропогенных, биогенных) в региональный фон CO, однако, сильно меняется от сезона к сезону. Если на протяжении холодного периода абсолютно преобладает антропогенный вклад от промышленных районов ЮЗС, ЮЕТР и ЗЕ, то в тёплый период определяющую роль играет окисление биогенных ЛОС при заметном вкладе эмиссий от природных пожаров в этом же регионе (см. Рис. 7). Такая пространственная локализация областей с высокой антропогенной нагрузкой и значительной пожарной активностью зачастую делает затруднительным идентификацию и анализ шлейфов продуктов горения по наблюдениям ZOTTO, поскольку эффект эмиссий от горения биомассы приходится выделять на фоне мощного антропогенного сигнала [Vasileva et al., 2011]. Тем не менее, рассчитанный по модели GEOS-Chem атмосферный отклик на эмиссии от пожаров в Сибири в апреле (11.6 ppbv), мае (20.3 ppbv) и июне (12.7 ppbv) 2008 г. (года с высокой

пожарной активностью в регионе), количественно согласуется с результатами анализа ФВИ (~8–15 ppbv) [Vasileva et al., 2011] по данным измерений в ZOTTO за 2008 гг.

2.4. Факторы сезонной изменчивости приземного содержания CO.

Ограниченный ряд измерений не позволяет, к сожалению, количественно оценить факторы, ответственные за долговременные тренды приземного содержания CO. Тем не менее, сопоставление данных для отдельных сезонов за последовательные годы позволяет установить некоторые характерные особенности наблюдаемых сезонных и межгодовых вариаций с учетом описанных выше общих закономерностей в атмосферном отклике на климатически значимые эмиссии CO.

В целом, амплитуда и фаза сезонного хода CO обусловлены обще-планетарными атмосферными процессами и сезонной динамикой атмосферной фотохимической системы во внетропических широтах, связанной с годовым ходом солнечной радиации. Указанное обстоятельство отчетливо проявляется в данных наблюдений (см. Рис.1а, статистики по месяцам). Как видно из рисунка, амплитуда сезонного хода (~70–90 ppbv, основываясь на разности между годовыми экстремумами медианных (P_{50}) значений в зимние и летние месяцы) существенно превышает короткопериодные (синоптические) вариации на протяжении холодного и большей части тёплого сезонов. Характерная величина последних, взятая как разность P_{90} - P_{10} , составляет ~20–50 ppbv.

Годовой ход CO в ZOTTO обнаруживает ряд особенностей, связанных с географическим положением станции. По данным многолетних наблюдений на шести фоновых высокоширотных (53–82° с.ш.) станциях сети NOAA/CMDL (Shemya Island, Cold Bay, Barrow – на Аляске; Mould Bay, Alert – Канадский Арктический Архипелаг; Heimaey – Исландия), сезонный ход CO на всех станциях примерно одинаков, имеет годовую амплитуду около 100 ppbv и характеризуется устойчивыми положениями весеннего максимума

и летнего минимума, в марте и июле, соответственно [Holloway et al., 2000]. Прибрежное, либо островное, расположение использованных в [Holloway et al., 2000] станций мониторинга, обуславливает их фоновый, для внетропических широт Северного полушария, характер в целом, и, как следствие, – сходные закономерности в сезонных вариациях CO.

По сравнению с данными наблюдений на указанных выше станциях, амплитуды и фазы сезонного хода приземного CO в ZOTTO характеризуется относительно большими межгодовыми вариациями (ср. Рис. 1а с Plate 1а из [Holloway et al., 2000]). Действительно, максимум годового хода CO в 2007–2011 гг. совпадал с положением среднеклиматического максимума CO в нижней тропосфере Северного полушария (в марте–апреле) лишь в 2010 г. В 2007 и 2008 гг. сезонный максимум CO в ZOTTO наблюдался в феврале, т.е. примерно на 1.5 – 2 месяца раньше, что было связано с аномальной атмосферной циркуляцией в высоких широтах и усилением междуширотного обмена на фоне необычно раннего наступления весны в Западной Сибири [Vasileva et al., 2011].

Наряду с сезонными циркуляционными аномалиями, заметную роль в сезонных вариациях CO в континентальных районах Сибири играет межгодовая изменчивость пожарной активности, которая для Северной Евразии имеет ярко выраженный региональный характер [Sukhinin et al., 2004; Вивчари др., 2010]. В месяцы с высокой пожарной активностью в Сибири и на ЕТР, влияние эмиссий от пожаров проявляется как в сезонном повышении регионального фонового уровня CO, так и в резком увеличении экстремальных концентраций CO, систематически наблюдаемых в ZOTTO при прохождении шлейфов продуктов горения над районом станции [Vasileva, 2011; Вивчар и др., 2010]. Согласно представленным на Рис. 1а результатам, высокие (>170 ppbv) медианные P₅₀-величины среднесуточных концентраций CO в периоды высокой пожарной активности на юге Сибири наблюдались в апреле 2008 и 2011 гг. Высокая пожарная активность в регионе летом 2011 года привела к увеличению медианных CO до 128–146 ppbv (2011 г.), что на

40 % выше по сравнению с летними месяцами в годы с низкой пожарной активностью в Сибири (91 – 106 ppbv летом 2007 и 2010 гг.).

Для сезонов с высокой пожарной активностью на фоне повышенного содержания приземного СО в регионе в целом также наблюдались аномально высокие короткопериодные всплески СО длительностью от нескольких часов до 1–3 суток, проявившиеся в аномально высоких P_{90} -величинах среднесуточных концентраций. По данным ZOTTO, кратковременное увеличение СО при прохождении над станцией шлейфов от пожаров составило порядка 180 ppbv (апрель 2008 г.), 170 ppbv (апрель 2011 г.) и 220 ppbv (июнь 2011 г.), соответственно.

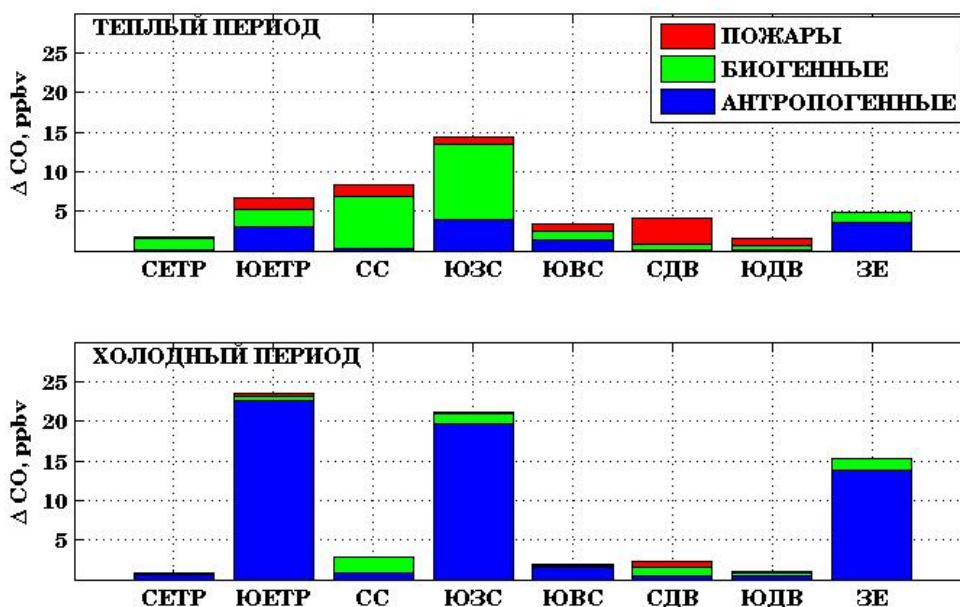


Рис. 7. Сводная диаграмма значений AO_{CO} в ZOTTO для разных типов эмиссий СО. Средние за 2007 – 2011 гг. значения за теплый (июнь - август) и холодный (декабрь-февраль) период.

Средние за рассматриваемые годы величины АО для ZOTTO приведены в таблице 2 и построенной на её основе сводной диаграмме на Рис. 7. Максимальные значения АО отмечаются в холодный период для антропогенных эмиссий в YUETP (11.4 – 35.1 ppbv), YUZS (10.7 – 27.8 ppbv) и ZE (6.6 – 19.8 ppbv). В теплый период влияние антропогенного фактора резко ослабевает, и наибольшие величины АО наблюдаются для эмиссий,

вызванных окислением биогенных ЛОС на ЮЗС (5.4 – 13.5 ppbv) и СС (2.5 – 11.5 ppbv), а также пожарами на юге Якутии (СДВ) и в Сибири (ЮЗС, ЮВС и СС), с максимальными величинами 11.2 и 12.1 ppbv, соответственно.

Таблица 2. Атмосферный отклик в поле СО (АО, ppbv) для станции ZOTTO на высоте измерений (300 м над землей) на эмиссии СО в отдельных регионах (см. Рис.2) и в Северной Евразии в целом (Σ).

Декабрь – февраль, 2007 – 2011 гг.

Регион	Антропогенные			Пожары			Биогенные		
	Мин.	Среднее	Макс.	Мин.	Среднее	Макс.	Мин.	Среднее	Макс.
СЕТР	0.09	0.62	1.21	<0.01	0.02	0.09	<0.01	0.13	0.25
ЮЕТР	11.36	21.78	35.08	0.04	0.41	1.45	0.04	0.36	0.83
СС	<0.01	0.81	1.95	<0.01	0.06	0.15	<0.01	1.88	4.01
ЮЗС	10.69	19.20	27.81	<0.01	0.13	0.40	0.08	1.08	2.19
ЮВС	0.06	1.03	4.15	<0.01	0.16	0.82	<0.01	0.19	0.70
СДВ	<0.01	0.01	0.04	<0.01	0.69	2.09	<0.01	1.11	2.37
ЮДВ	<0.01	0.35	0.55	<0.01	0.19	0.53	0.24	0.35	0.57
ЗЕ	6.61	12.75	19.83	<0.01	0.05	0.10	0.05	1.34	2.82
Σ	38.79	59.79	74.47	0.84	1.80	3.95	0.63	7.17	14.01

Июнь – август, 2007 – 2011 гг.

Регион	Антропогенные			Пожары			Биогенные		
	Мин.	Среднее	Макс.	Мин.	Среднее	Макс.	Мин.	Среднее	Макс.
СЕТР	0.03	0.06	0.09	<0.01	0.28	2.45	0.67	1.45	2.70
ЮЕТР	1.49	3.11	4.86	0.11	1.45	5.70	1.26	2.66	7.16
СС	0.12	0.23	0.35	0.01	1.51	5.72	2.49	7.07	11.44
ЮЗС	2.10	2.64	3.73	0.11	0.99	2.63	5.43	10.00	13.54
ЮВС	<0.01	0.03	0.35	0.06	0.95	3.79	0.11	1.53	4.93
СДВ	<0.01	<0.01	<0.01	0.03	3.21	11.22	0.37	1.25	2.13
ЮДВ	0.09	0.15	0.26	0.04	0.92	5.55	0.10	0.46	1.07
ЗЕ	2.47	3.54	4.80	<0.01	0.05	0.28	0.87	1.68	2.87
Σ	9.01	12.57	17.23	1.89	9.26	24.70	11.21	23.18	31.16

2.5. Заключение к главе 2

Результаты модельных расчетов свидетельствуют о значительной роли региональных факторов, определяющих сезонную и межгодовую изменчивость приземного содержания СО в континентальных районах Северной Евразии. Наличие крупномасштабных антропогенных источников эмиссий в Западной Европе и на ЕТР приводит к формированию устойчивого трансконтинентального шлейфа слабо загрязнённого воздуха в полосе 50 –

70° с.ш., определяющего баланс СО в подветренной области наряду с климатически значимыми региональными источниками загрязнения: природными (окисление биогенных ЛОС, горение биомассы) и антропогенными (эмиссии от промышленных регионов юга Сибири). Влияние обоих типов источников хорошо прослеживается в данных измерений ZOTTO как на синоптическом, так и сезонном масштабах.

Наблюдаемый нелокальный эффект антропогенных эмиссий (Рис. 4, 5) играет заметную роль в тропосферных фотохимических циклах в регионах, традиционно относящихся к экологически чистым. По современным представлениям [Sillman, 1999], деградация эмиссионных шлейфов от крупных антропогенных источников сопровождается смещением фотохимической системы озон–ЛОС+СО–NO_x к NO_x–лимитирующему режиму, при котором интенсивность фотохимической генерации озона контролируется содержанием нечетного азота. В теплый период, наличие мощных региональных источников СО и биогенных ЛОС на фоне регионального и дальнего переноса антропогенного NO_x может предоставлять эффективный механизм фотохимической генерации приземного озона [Pierce et al., 1998; Chameides et al., 1988]. Наличие повышенного континентального фона СО в связи с антропогенным загрязнением и природными пожарами должно проявляться, таким образом, в увеличении в целом окислительной способности атмосферы, что ранее было отмечено в [Elansky, 2007].

Глава 3. Влияние региональных источников эмиссий NO_x ($\equiv \text{NO} + \text{NO}_2$), CO и биогенных летучих органических соединений на фотохимическую генерацию приземного озона в Северной Евразии.

В данной главе исследуется влияние региональных источников эмиссий предшественников озона на фотохимическую систему (ФХС) нижней тропосферы в Северной Евразии с использованием результатов крупномасштабного численного моделирования, позволяющего выполнить количественные оценки чувствительности атмосферной ФХС к климатически значимым источникам атмосферного загрязнения в Северной Евразии. На основе численных экспериментов с ТХМ GEOS-Chem для регионов Западной Европы, Европейской территории России, Западной Сибири и Юго-Восточной Азии проводятся количественные оценки чувствительности поля приземного озона к величинам антропогенных эмиссий NO_x и CO и биогенных эмиссий ЛОС, а также эффективности производства озона в расчете на одну молекулу NO_x , с учетом общих нелинейных свойств системы NO_x -ЛОС- O_x - NO_x .

Проведено исследование природных и антропогенных факторов, регулирующих общий баланс озона в Сибири, Западной Европе и на ЕТР, оценено влияние регионального и дальнего переноса от климатически значимых источников эмиссий предшественников озона в Северной Евразии на фотохимическую генерацию O_3 в районе фоновой станции мониторинга ZOTTO.

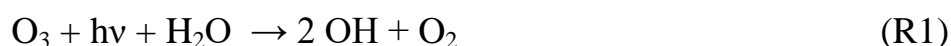
Приводятся интегральные оценки вклада фотохимических источников и стоков, крупномасштабной адвекции и сухого осаждения в суммарный баланс озона в нижней тропосфере.

3.1. Режимы фотохимической генерации и эффективность производства озона в фотохимической системе NO_x -ЛОС- O_x - NO_x .

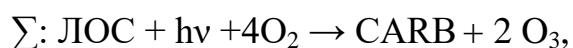
Попадая в атмосферу, первичные ЛОС трансформируются под влиянием химических реакций: фотолиза, реакции с озоном (O_3), гидроксильным (ОН)

и нитратным (NO₃) радикалами, а также в результате сухого и влажного осаждения [Sillman et al., 2002]. В условиях континентальной нижней тропосферы, реакция с ОН является основным химическим стоком для первичных ЛОС ввиду высокой реакционной способности гидроксила. Абсолютный вклад отдельных ЛОС в суммарное производство озона зависит от мощности источников эмиссии данного соединения и величины максимальной добавочной реактивности, численно равной величине линейного отклика в концентрации озона в случае малого приращения данного ЛОС при фиксированных параметрах ФХС [Carter, 1994], важнейшими из которых являются общее содержание и состав ЛОС, концентрация NO_x, температура воздуха и освещенность.

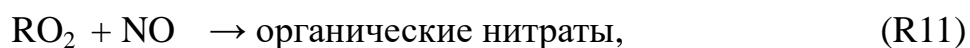
Окисление ЛОС (под которыми далее также понимаются СО и метан) по радикально-цепному механизму включает реакции инициирования:



реакции продолжения цепи:



(в которых радикалы NO_x и HO_x играют роль переносчиков цепи) и реакции обрыва цепи



где RH – первичные ЛОС, R – радикал углеводорода, RO₂ – органические

перокси радикалы, CARB – вторичные ЛОС (соединения карбонильной группы, альдегиды), дальнейшее окисление которых в результате фотолиза и реакции с ОН представляет дополнительный значимый источник О₃, α и β – выходы реакций. Приведенная выше упрощенная система (R1–R11) включает лишь наиболее значимые для дневной химии озона реакции, характерные для условий континентального слабозагрязненного воздуха (см. подробнее [Atkinson 2000; Monks 2005]):

$$(0.1-0.5 \text{ ppb}) < [\text{NO}_x] < (5-10 \text{ ppbv}). \quad (1)$$

([·] здесь и далее обозначает концентрацию данного химического соединения).

Присутствие в атмосфере молекул NO_x катализирует процесс окисления летучих органических соединений и является важнейшим фактором, определяющим длину цепи (R1–R11) и тем самым скорость производства озона по описанному выше механизму. В соответствии с результатами [Fishman et al., 1979; Liu et al., 1987], в условиях (1) скорость фотохимической генерации озона ограничивается скоростью поступления в атмосферу молекул NO_x, в связи с чем в качестве величины, характеризующей фундаментальные свойства системы (R1–R11), было предложено использовать эффективность производства озона (ЭПО) ($\delta \text{O}_3 / \delta \text{NO}_x \equiv \partial_{\text{NO}_x} \text{O}_3$) [Liu et al., 1987], численно равную величине приращения концентрации озона в расчете на единицу эмиссии NO_x, E_{NO_x} (ppb·c⁻¹), при фиксированных параметрах ФХС. Пользуясь данным выше определением, имеем:

$$P_{\text{O}_3} = \partial_{\text{NO}_x} \text{O}_3 \cdot E_{\text{NO}_x} \quad (2)$$

где P_{O_3} (ppb·c⁻¹) – скорость производства озона. Результаты модельных расчетов и прямые наблюдения показывают, что $\partial_{\text{NO}_x} \text{O}_3$ является нелинейной функцией от величины [NO_x] и растет с уменьшением последней [Liu et al., 1987; Sillman, 1990].

При выполнении (1) и достаточном количестве солнечной радиации

реакции (R5,R6) являются основными для перокси радикалов, вклад (R8,R9) в баланс нечетного водорода $\text{HO}_x(=\text{OH}+\text{HO}_2+\text{RO}_2)$ незначителен и обрыв цепи обусловлен радикальными реакциями (R10,R11) с образованием относительно долгоживущих резервуарных соединений азота $\text{NO}_z(=\text{HNO}_3+\text{HNO}_4+\text{другие соединения})$. Лимитирующей по скорости производства озона $P_{\text{O}_3}(\text{ppb}\cdot\text{c}^{-1})$ в этом случае является реакция (R4) [Sillman, 1990], поскольку образующиеся в ней перокси радикалы почти полностью участвуют в реакциях конвертации NO в NO_2 (R5,R6), скорость которых намного превышает скорость (R4). При выполнении (1) справедлива приближенная формула (Sillman, 1990; Kleinman et al., 2002):

$$P_{\text{O}_3} = \sum_i Y_i k_i [\text{RH}_i] [\text{OH}] \quad (3)$$

где Y_i – выход озона в результате производства радикалов в реакции (R4), k_i – константы реакций отдельных ЛОС с гидроксилем. Величину $\partial_{\text{NO}_x} \text{O}_3$ при этом можно рассчитать, пользуясь выражением

$$\partial_{\text{NO}_x} \text{O}_3 = \frac{P_{\text{O}_3} - L_{\text{O}_3}}{P_{\text{NO}_z}}, \quad (4)$$

где L_{O_3} – скорость стока озона (в основном, в реакции фотолиза R1), P_{NO_z} – скорость накопления NO_z в реакциях обрыва (R10,R11 и др.) [Kleinman et al., 2002]. При высоких NO_x , когда основной сток HO_x происходит по (R10), $P_{\text{O}_3} \gg L_{\text{O}_3}$ и справедлива аппроксимация:

$$\partial_{\text{NO}_x} \text{O}_3 \approx \frac{P_{\text{O}_3}}{P_{\text{HNO}_3}} \approx \frac{\sum_i Y_i k_i [\text{RH}_i]}{k_{\text{NO}_2} [\text{NO}_2]}, \quad (5)$$

где $P_{\text{HNO}_3} = k_{\text{NO}_2} [\text{NO}_2] [\text{OH}]$ – скорость производства азотной кислоты, k_{NO_2} – коэффициент реакции (R10). Величина $\partial_{\text{NO}_x} \text{O}_3$ выражает в этом случае длину цепи (R1–R11) [Sillman, 1990; Monks, 2005] и численно равна количеству циклов реакций продолжения (R4–R7) с участием одной молекулы NO_x до её удаления по реакциям (R10,R11).

В силу данного выше определения (2), $\partial_{\text{NO}_x} \text{O}_3$ является эйлеровой характеристикой, характеризующей мгновенные свойства ФХС в данной

точке пространства, либо замкнутом равномерно перемешанном объеме воздуха (в лабораторных экспериментах). Применительно к реальной атмосфере, интерес представляет оценка суммарного накопленного эффекта от пространственно распределенных источников эмиссий и связанного с ними поступления NO_x в первоначально фотохимически невозмущенную (фоновую) воздушную массу на её пути к пункту измерений, за время от t_0 до t . Обозначим через $[\text{O}_3]_b$ и $[\text{NO}_x]_b$ фоновые концентрации O_3 и NO_x . Рассматривая $\partial_{\text{NO}_x} \text{O}_3$ как функцию $[\text{NO}_x]$ и полагая $[\text{O}_3](t_0) = [\text{O}_3]_b$, $[\text{NO}_x](t_0) = [\text{NO}_x]_b$, с учетом (2) будем иметь:

$$[\text{O}_3](t) - [\text{O}_3]_b \equiv \Delta[\text{O}_3] = \int_{t_0}^t \partial_{\text{NO}_x} \text{O}_3 \cdot (d \text{NO}_x / dt)_e dt, \quad (6)$$

где $\Delta[\text{O}_3]$ – атмосферный отклик в поле озона (AO_{O_3}) при фиксированном NO_x , а $(\cdot)_e$ обозначает скорость изменения средней концентрации NO_x в воздушной массе за счет источников эмиссий и процессов, ведущих к удалению NO_x из атмосферы. Используя (4,6) и учитывая, что $d \text{NO}_z / dt = -d \text{NO}_x / dt$ в среднем по рассматриваемому объему воздуха, определим среднюю лагранжеву ЭПО за время от t_0 до t как

$$\partial_{\text{NO}_x, \text{lag}} \text{O}_3 = \frac{\Delta[\text{O}_3]}{\Delta[\text{NO}_z]}, \quad (7)$$

где $\Delta[\text{NO}_z] = [\text{NO}_z](t) - [\text{NO}_z](t_0)$, с точностью до величины, определяемой вкладом процессов удаления NO_y из атмосферы, есть разность между общим количеством поступивших молекул NO_x за время $t - t_0$ и количеством NO_x к моменту времени t .

На практике, значения $[\text{O}_3]$ и $[\text{NO}_z]$ в начальный момент времени, как и соответствующие фоновые величины, остаются неизвестными, а их формальное определение зачастую оказывается невозможным, в связи с чем величину $\Delta[\text{O}_3] / \Delta[\text{NO}_z]$ рассчитывают на основе (7) по результатам стационарных измерений абсолютных концентраций O_3 и NO_z за продолжительный период времени, как угол наклона соответствующей

прямой при регрессии $[O_3]$ на $[NO_z]$ [Hirsh et al., 1996; Trainer et al. 1993]. Свободный член уравнения регрессии, который далее будем обозначать как $[O_3]_0$, по своему смыслу представляет среднюю за продолжительный временной интервал в данной точке пространства (где проводятся измерения) концентрацию озона, обусловленную лишь процессами переноса (в отсутствие источников NO_x).

Использование описанного выше эйлерового подхода к оценке $\Delta[O_3]/\Delta[NO_z]$, основанного на измерениях абсолютных значений концентраций, налагает ограничения на фотохимический возраст воздушной массы ввиду конечного времени жизни отдельных членов семейства NO_z [Liu et al., 1987; Lin et al., 1988]. Основными процессами, ведущими к удалению NO_z из атмосферы, являются взаимодействие с гидрометеорами, с характерным временем τ^* порядка 3–5 суток, и сток на подстилающую поверхность, преимущественно в виде HNO_3 величина которого особенно велика для территорий с лесной растительностью ($\tau^* = H_c/V_d \approx 4.5\text{--}9$ часов, основываясь на данных прямых измерений скорости сухого осаждения HNO_3 (V_d) $\sim 3\text{--}6$ см/сек [Dentener and Crutzen, 1993] и толщине H_c конвективного пограничного слоя в летние месяцы порядка 1 км [Engeln and Teixeira, 2013]). Использование данных измерений абсолютных концентраций будет приводить к недооценке фактической разности $\Delta[NO_z]$, при этом ошибка будет нарастать с увеличением времени адвекции. Рассчитанные на основе описанной выше методики значения $\Delta[O_3]/\Delta[NO_z]$ будут представлять, таким образом, оценку сверху для реальных величин эффективности производства озона (см. далее п. 2.4) при несколько заниженных значениях $[O_3]_0$, что необходимо учитывать при интерпретации результатов подобных расчетов для удаленных районов с характерным временем адвекции от наветренных источников, превышающим τ^* .

Для оценки интегрального эффекта от эмиссий NO_x на поле приземного озона (6) были рассмотрены модельные сценарии, в которых антропогенные

эмиссии NO_x и биогенные эмиссии ЛОС в выбранных регионах последовательно уменьшались на 50 и 100 % от исходной величины, принятой в базовом модельном расчете (см. п. 3.2). Величину среднего за время от t_1 до t_2 атмосферного отклика (AO_{O_3}) в поле озона в данной точке пространства \mathbf{r} можно определить при таком подходе, как разность между концентрацией озона $[\text{O}_3]^*$, полученной из базового модельного расчёта с полными эмиссиями, и концентрацией $[\text{O}_3]_R$, рассчитанной при уменьшенной величине эмиссий:

$$\text{AO}_{\text{O}_3}(\mathbf{r}) = ([\text{O}_3]^* - [\text{O}_3]_R)(\mathbf{r}) = (t_2 - t_1)^{-1} \int_{t_1}^{t_2} ([\text{O}_3] - [\text{O}_3]_b) dt. \quad (8)$$

В качестве альтернативного определения AO_{O_3} , соответствующего сценарию с 100% уменьшением эмиссий NO_x , можно принять

$$\text{AO}_{\text{O}_3}(\mathbf{r}) = ([\text{O}_3]^* - [\text{O}_3]_0)(\mathbf{r}), \quad (9)$$

где $[\text{O}_3]_0$ – свободный член уравнения регрессии $[\text{O}_3]$ на $[\text{NO}_z]$ (см. выше). В соответствии с (6,8,9), величину AO_{O_3} можно интерпретировать как среднюю (по большому ансамблю реализаций траекторий воздушных масс, приходящих в \mathbf{r}) величину наработки озона при заданном сценарии эмиссий.

Количественные оценки средних сезонных величин AO_{O_3} и $\Delta[\text{O}_3]/\Delta[\text{NO}_z]$, рассматриваемых как функции широты и долготы, и величины $\Delta[\text{O}_3]/\Delta[\text{NO}_z]$ в зависимости от фотохимического возраста воздушной массы, приводятся в Разделе 3.3.

3.2. Сценарии модельных расчетов

Расчеты полей O_3 , NO_x и NO_y проводились на стандартной широтно-долготной сетке с горизонтальными размерами ячеек $4^\circ \times 5^\circ$ и вертикальной сигма- p координатой, основанной на гидростатическом давлении (47 модельных уровней от 0 до ~80 км), при среднем шаге по высоте ~130 м в диапазоне высот 0–1700 м, 480 м в слое 1700–9400 м, 970 м в слое 9400–16200 м и ≥ 2000 м в стратосфере и мезосфере. Численное интегрирование

уравнений переноса осуществлялось на основе метеополей реанализа MERRA, репроецированных на расчетную сетку модели.

Таблица 3. Суммарные эмиссии NO_x (Тг N в год) для модельных регионов Западная Европа (ЗЕ), европейская территория России (ЕТР) и Сибирь (Рис.8) за 2007–2012 гг., использованных в базовом расчете по модели GEOS-chem.

Источники NO_x	ЗЕ	ЕТР	Сибирь
Антропогенные	3.5	1.5	0.6
Растительность и почвы	0.30 – 0.41	0.44 – 0.50	0.28 – 0.36
Горение биомассы	0.06 – 0.13	0.05 – 0.11	0.08 – 0.18

Анализ полей AO_{O_3} и $\Delta[\text{O}_3]/\Delta[\text{NO}_z]$ за период с 1 декабря 2006 г. по 30 ноября 2012 гг. выполнен для трех географических регионов: Западной Европы (далее – ЗЕ), Европейской территории России (ЕТР) и Сибири (СИБ) (см. Рис.8) (далее – макрорегион Евразия). Как следует из Таблицы 3, для рассматриваемых ниже регионов Европы и Сибири (Рис.8) антропогенные эмиссии NO_x являются преобладающими по сравнению с другими источниками в нижней тропосфере, что обуславливает их определяющее влияние на условия фотохимической генерации озона в нижней тропосфере на фоне биогенных источников и эмиссий от природных пожаров. Кроме того, анализ полей AO_{O_3} выполнен для региона Юго-Восточная Азия (ЮВА)

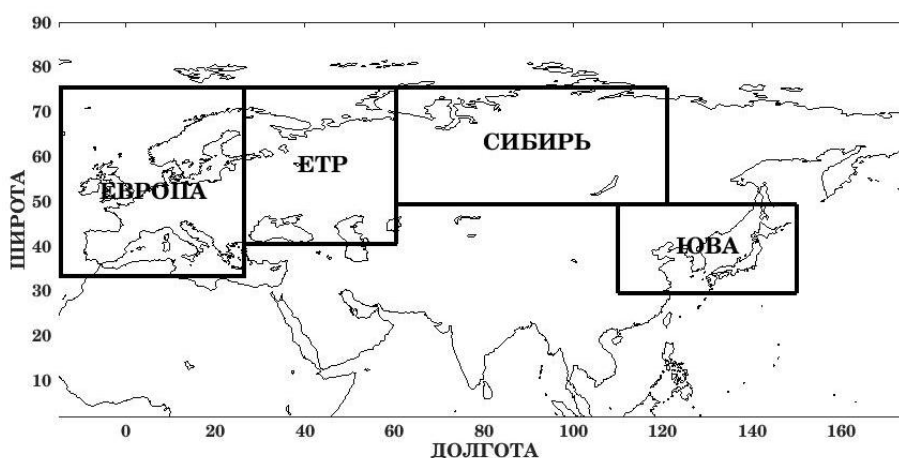


Рис.8. Географические районы, выбранные для анализа приземного поля озона: Западная Европа (ЗЕ) (35–75 N, 15–27E), Европейская территория России (ЕТР) (41–75 N, 27–60 E), Сибирь (СИБ) (49–75 N, 60–120 E) и Юго-Восточная Азия (ЮВА) (30–49 N, 110–150 E).

Суммарные эмиссии NO_x в макрорегионе Евразия формируют

устойчивый континентальный шлейф антропогенно загрязненного воздуха, прослеживаемый, например, в величине NO_x/NO_y (наряду с повышенными концентрациями NO_x и CO), которую можно рассматривать, как меру фотохимического возраста воздушной массы. Высокие значения данного отношения (>0.7) имеют тенденцию локализоваться в регионах с высокими эмиссиями NO_x и подветренных областях (Рис.9). Ввиду преобладающего зонального переноса воздуха во внетропических широтах, среднее содержание NO_x и NO_y в шлейфе меняется при смещении в восточном направлении с включением новых порций загрязненного воздуха на фоне относительного роста содержания NO_z . Величина последнего, в свою очередь, ограничивается стоком азотной кислоты и других резервуарных соединений на подстилающую поверхность, что обуславливает пространственную привязку высоких величин NO_z , наряду с отношением NO_x/NO_y , к региональным источникам эмиссий NO_x . Отметим, что конкретный выбор границ регионов при проведении расчетов является условным, а сами регионы определены лишь для удобства представления результатов расчетов с редуцированными эмиссиями и анализа пространственной структуры полей $\Delta[\text{O}_3]/\Delta[\text{NO}_z]$ и AO_{O_3} , имеющих отчетливо выраженную зональную тенденцию.

Анализ проведен с использованием средних часовых концентраций соединений для первого модельного уровня (~60 м над подстилающей поверхностью). Результаты расчетов максимальных дневных (11:00 – 17:00 местного времени) концентраций O_3 и соответствующих им концентраций NO_x и NO_y использовались для расчетов средних, за зимние и летние месяцы рассматриваемого периода, полей $\Delta[\text{O}_3]/\Delta[\text{NO}_z]$ (методом линейной регрессии) и AO_{O_3} (по формулам (8) и (9)). При таком подходе вклад циркуляционных и температурных аномалий за отдельные месяцы и годы эффективно сглаживался, а главные особенности искомым полей, характеризующие среднесезонные параметры тропосферной ФХС, оказались устойчиво воспроизводимыми (в пределах 10–15 %) на межгодовых

масштабах.

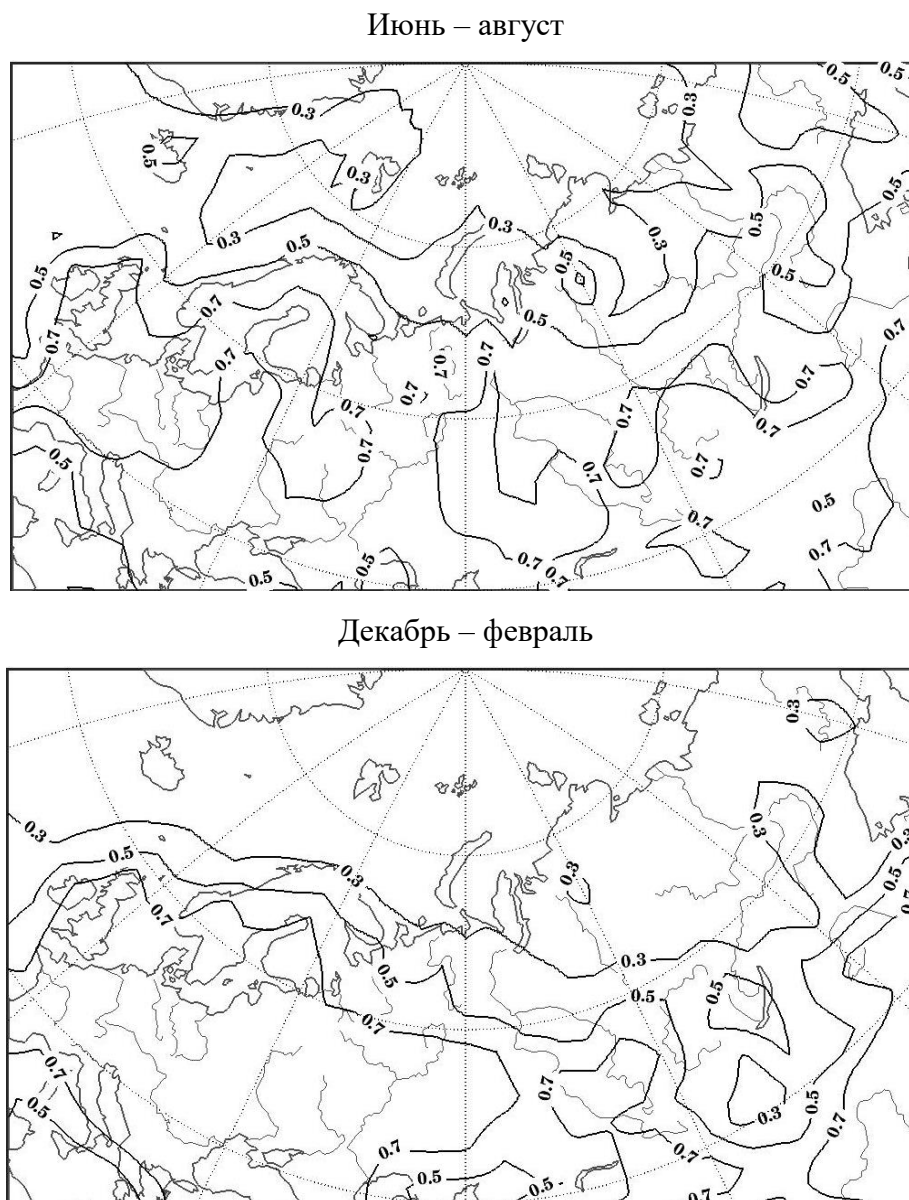


Рис.9 Средние за летние и зимние месяцы 2007–2012 гг. приземные поля NO_x/NO_y .

3.3. Анализ результатов численных расчетов полей атмосферного отклика в поле озона на региональные эмиссии соединений – предшественников озона. Эффективность производства озона в NO_x -контролируемом цикле окисления ЛОС и СО.

Поля AO_{O_3} . Для оценки интегрального эффекта эмиссий антропогенных NO_x и биогенных ЛОС на поле приземного озона в Дальневосточном регионе РФ были проведены расчеты, в которых суммарные мощности источников данных соединений в модельных ячейках, входящих в макрорегион Евразия,

последовательно уменьшались на 0, 50 и 100 % от исходной величины (9 модельных сценариев, включая расчет с фактическими эмиссиями, которому соответствует поле $[O_3]^*$). Поле AO_{O_3} рассчитывалось далее на основе (8), где $[O_3]_R$ – концентрация озона в сценарии с уменьшенными эмиссиями. Как следует из Рис.10, влияние источников эмиссий NO_x в Юго-Восточной Азии на поле озона в средних широтах ограничено Приморским Краем, достигая в летние месяцы 8 ppb (расчеты при 100% уменьшении эмиссий NO_x) при среднем фоновом уровне озона (наблюдения TROICA вдоль Транссибирской ж.-д. магистрали на участке Хабаровск – Владивосток) на уровне 45 – 50 ppb. Учитывая пространственную локализацию атмосферного отклика в поле озона, а также недостаточное количество данных прямых наблюдений в Дальневосточном регионе РФ, приведенные выше результаты рассматриваются нами как предварительные и далее в работе не рассматриваются.

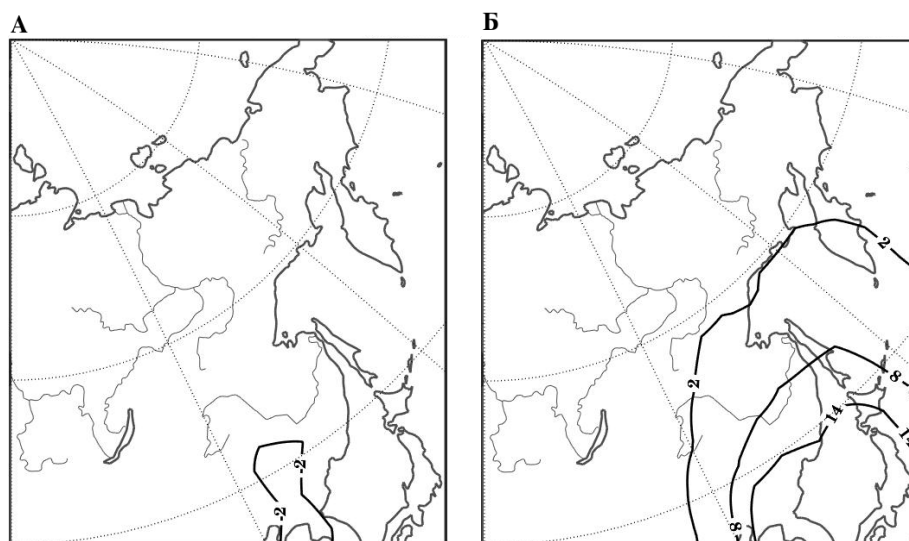


Рис.10. Средние за зимние (а) и летние (б) месяцы 2007–2012 гг. поля AO_{O_3} при уменьшении на 100% эмиссий NO_x в регионе ЮВА.

Средние по остальным регионам величины AO_{O_3} приведены в Таблице 4. Средние за лето и зиму 2007–2012 гг. поля AO_{O_3} при 100% уменьшении эмиссий NO_x в макрорегионе Евразия (ЗЕ, ЕТР и Сибирь) и регионе Западная Европа (ЗЕ) представлены на Рис. 11. Для оценки влияния дальнего переноса из Западной Европы на поле озона на ЕТР и в Сибири был также проведен

расчет с уменьшенными на 100% эмиссиями NO_x в Западной Европе (Рис. 12). Поле AO_{O_3} при 100% уменьшении биогенных эмиссий ЛОС и антропогенных эмиссий CO в макрорегионе Евразия для летних месяцев 2007–2012 гг. приведено на Рис.13.

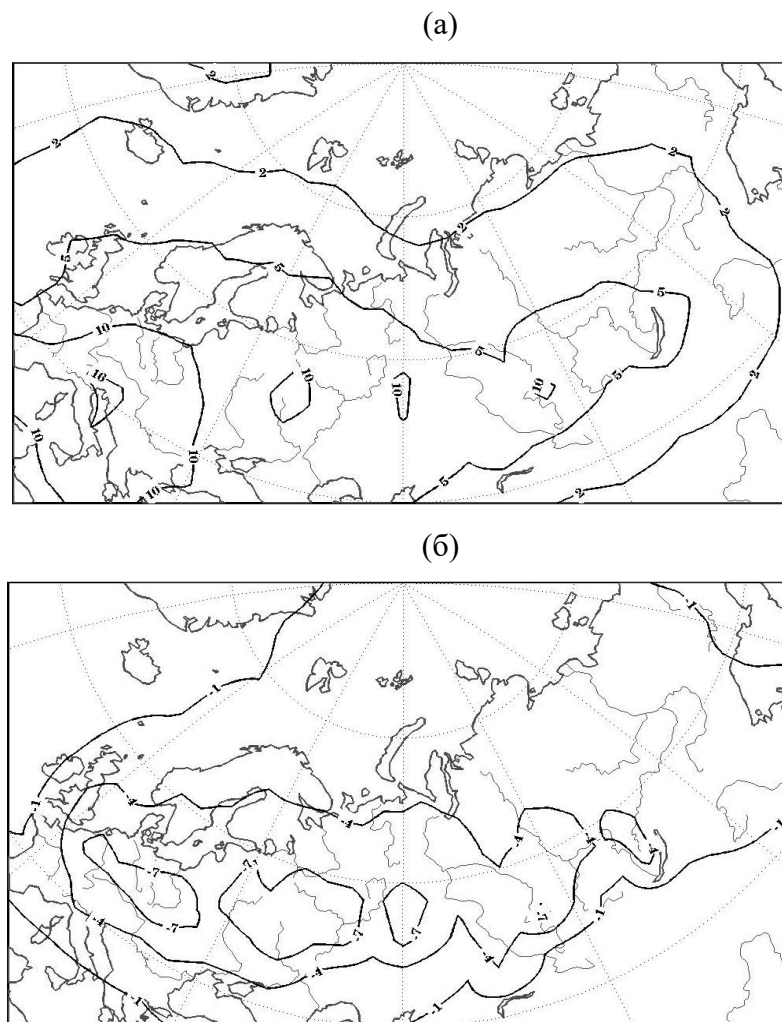


Рис.11. Средние за летние (а) и зимние (б) месяцы 2007–2012 гг. поля AO_{O_3} при уменьшении на 100% эмиссий NO_x в макрорегионе Евразия.

Наибольшие значения AO_{O_3} на ЕТР и в Сибири приходятся на широтный пояс 50–55° с.ш. (Рис.11) и имеют, таким образом, отчетливо выраженную пространственную привязку к оси шлейфа CO , формируемого региональными антропогенными источниками (см. Рис.3 из [Штабкин и др., 2016]). Как следует из Рис.11а и 13, антропогенные эмиссии NO_x вносят определяющий вклад в фотохимическую наработку озона (по сравнению с биогенными ЛОС и антропогенным CO), величина которого закономерно уменьшается при смещении к востоку ввиду общего уменьшения объемов

антропогенных выбросов NO_x в Сибири и на ЕТР по сравнению с Западной Европой. Значимый эффект от эмиссий NO_x в поле приземного озона на уровне $\text{AO}_{\text{O}_3}=5-10$ ppbv (или 15–30 % относительно средней концентрации приземного озона в летние месяцы на уровне 35 ppbv), прослеживается в средних широтах до $\sim 110^\circ$ в.д. (оз. Байкал), а на уровне $\text{AO}_{\text{O}_3}>2$ ppbv – до 130° в.д., охватывая значительную часть Дальневосточного региона.

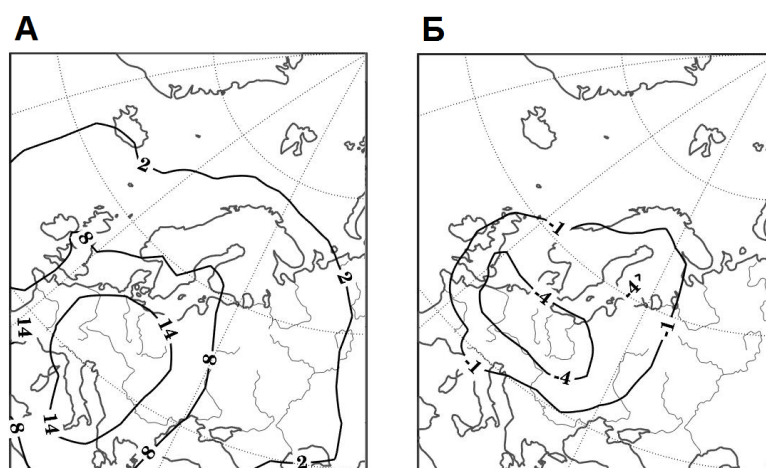


Рис.12. Средние за летние (а) и зимние (б) месяцы 2007–2012 гг. поля AO_{O_3} при уменьшении на 100% эмиссий NO_x в регионе Западная Европа

По сравнению с климатически значимыми регионами антропогенных эмиссий в Северной Америке и Юго-Восточной Азии, влияние дальнего переноса от источников загрязнений в Европе на ФХС в подветренных областях в теплое время года в целом имеет сильно ограниченный характер. Такая картина может быть объяснена сравнительно меньшим вертикальным развитием слоя конвективного перемешивания (по сравнению с континентальными субтропическими районами) на фоне умеренной циклонической активности, при характерном времени вентиляции конвективного пограничного слоя (обусловленной вертикальным переносом в фронтальных системах.) $\sim 5-7$ суток, т.е. того же порядка, что и время жизни синоптических вихрей [Stohl et al., 2002]. Тем самым, основная масса выбросов от источников загрязнения в рассматриваемых регионах остается захваченной в пределах конвективного пограничного слоя и удаляется из атмосферы на временах, соответствующих процессам сухого и влажного

осаждения, что ограничивает пространственный масштаб непосредственного фотохимического воздействия источников NO_x на поле озона, соответствующий времени адвекции порядка суток. Данную особенность наглядно иллюстрирует сравнительный анализ полей AO_{O_3} Рис. 11а и 12а (см. также Таблицу 4), позволяющий оценить вклад от источников NO_x в Западной Европе в суммарную наработку озона на ЕТР и в Сибири. Согласно Рис.14, влияние последних на уровне 5 ppbv ограничивается в летний период $\sim 35^\circ$ в.д. и высотами < 4 км, а на уровне 2 ppbv – меридианом $\sim 90^\circ$ в.д. в диапазоне высот 2–7 км. На высотах ниже 1–2 км влияние источников NO_x в Западной Европе на поле озона практически не прослеживается к востоку дальше Уральских гор (60° в.д.).

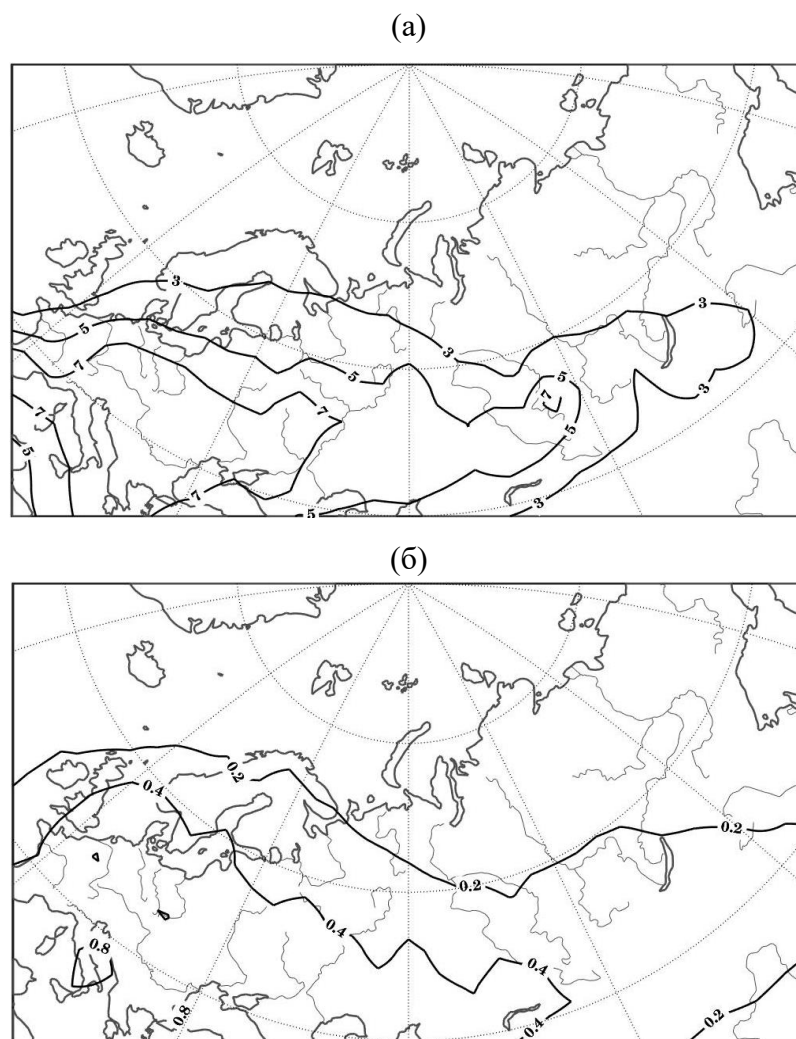


Рис.13. Средние за летние месяцы 2007–2012 гг. поля AO_{O_3} при уменьшении на 100% эмиссий биогенных ЛОС (а) и антропогенного СО (б) в макрорегионе Евразия.

Сходные результаты, свидетельствующие о пространственной ограниченности влияния антропогенных источников NO_x на поле озона, получены и для регионов ЕТР и Сибири. Полученные результаты хорошо согласуются с данными прямых измерений приземного содержания NO_x и O_3 на фоновой станции ЗОТТО в Центральной Сибири в 2007–2008 гг. [Вивчар и др., 2009]. По результатам расчетов ансамблей обратных траекторий было установлено, что периодически наблюдаемые эпизоды повышенных концентраций NO_x (0.7–8. ppbv при медианной величине $\text{NO}_x=0.37$ ppbv), длительностью от нескольких часов до суток, обусловлены выносом антропогенно загрязненного воздуха от региональных источников на юге Сибири (500–700 км до пункта наблюдений) и практически не прослеживается на расстояниях более 1000 км (Южный и Средний Урал, ЕТР).

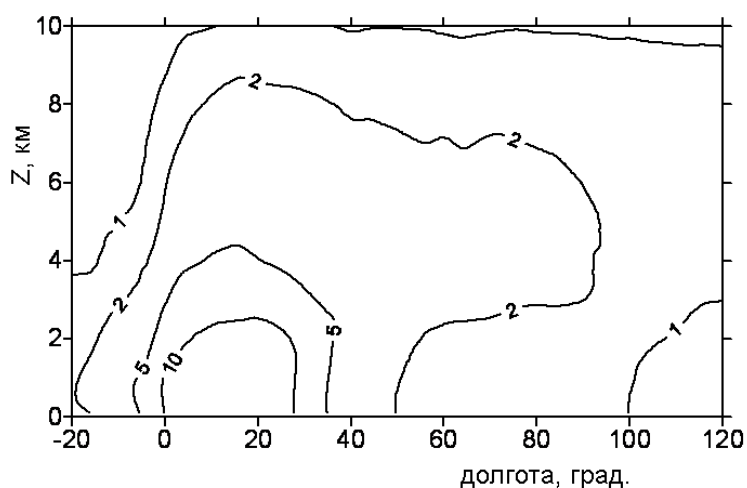


Рис.14. Среднезональное (50–55° с.ш.) поле AO_{O_3} (долгота–высота) при уменьшении на 100% эмиссий NO_x в регионе Западная Европа за летние месяцы 2007–2012 гг. поля.

В холодное время года поля атмосферного отклика в приземном озоне на эмиссии NO_x имеют аналогичную пространственную привязку к региональным источникам (Рис. 11б и 12б), однако величины AO_{O_3} всюду отрицательны. Обращение знака в поле отклика обусловлено практически полным прекращением фотохимической наработки озона в зимний период в связи с ограниченным притоком солнечной радиации, недостаточным для

образования возбужденного атомарного кислорода и инициирования реакции образования гидроксила (R1), запускающего каталитический цикл окисления первичных ЛОС и СО. Более 90% антропогенных эмиссий NO_x приходится на монооксид азота NO , поступление которого в атмосферу немедленно приводит к реакции титрования $\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$, приводящей к уменьшению общего содержания озона в нижней тропосфере в данных регионах. Горизонтальные масштабы областей заметного воздействия региональных эмиссий NO_x на поле озона в холодный период обусловлены в основном сглаживающим влиянием процессов вертикального и горизонтального переноса ввиду значительного времени жизни тропосферного озона в зимний период.

Таблица 4. Средние значения величины атмосферного отклика (AO_{O_3}) на оси континентального шлейфа ($50\text{--}55^\circ \text{N}$) загрязнений в отдельных регионах за 2007–2012 гг. при различных сценариях эмиссий NO_x и ЛОС в макрорегионе Евразия (ЗЕ, ЕТР, Сибирь) (см. Рис.9). Величина δ характеризует относительное уменьшение суммарной эмиссии NO_x или ЛОС в макрорегионе в % от фактической величины, использованной в базовом расчете. В скобках даны соответствующие значения AO_{O_3} при уменьшении на 100% эмиссий NO_x в регионе Западная Европа (ЗЕ). Во втором столбце (сценарий $\delta\text{NO}_x=0\%$, $\delta\text{ЛОС}=0\%$) приведены средние концентрации фонового приземного озона $[\text{O}_3]^*$ на оси шлейфа в базовом расчете.

Июнь – август

Регион	$\delta \text{NO}_x = 0 \%$			$\delta \text{NO}_x = 50 \%$			$\delta \text{NO}_x = 100 \%$		
	$\delta \text{БЛОС}, \%$			$\delta \text{БЛОС}, \%$			$\delta \text{БЛОС}, \%$		
	0	50	100	0	50	100	0	50	100
ЗЕ	60.3	2.6	6.4	3.8	5.7	8.6	10.2 (10.6)	11.3	13.1
ЕТР	52.4	2.5	6.2	3.5	5.4	8.4	8.8 (2.3)	10.1	12.2
Сибирь	51.4	1.6	4.3	2.7	3.9	6.1	6.7 (0.3)	7.4	9.0

Декабрь – февраль

Регион	$\delta \text{NO}_x = 0 \%$			$\delta \text{NO}_x = 50 \%$			$\delta \text{NO}_x = 100 \%$		
	$\delta \text{БЛОС}, \%$			$\delta \text{БЛОС}, \%$			$\delta \text{БЛОС}, \%$		
	0	50	100	0	50	100	0	50	100
ЗЕ	34.5	0.1	0.2	-1.6	-1.5	-1.4	-1.6 (-1.1)	-1.6	-1.5
ЕТР	18.7	0.1	0.1	-4.5	-4.4	-4.3	-9.1 (-0.4)	-9.1	-9.0
Сибирь	29.8	0.1	0.1	-2.4	-2.4	-2.3	-4.6 (0.1)	-4.5	-4.4

Значения AO_{O_3} в рассматриваемых регионах для сценариев с уменьшенными эмиссиями NO_x и ЛОС на оси шлейфа ($50-55^\circ$ с.ш.) представлены в Таблице 4. Для каждого из трех сценариев эмиссий NO_x , в таблице приведены величины атмосферного отклика при последовательном уменьшении эмиссий биогенных ЛОС на 0, 50 и 100 % от исходной величины. Из приведенных результатов следует, что объемы эмиссий NO_x являются основным фактором, контролирующим суммарную наработку озона в рассматриваемых регионах (по сравнению с эмиссиями ЛОС и СО), при этом величина AO_{O_3} растет нелинейно (с показателем >1) с ростом эмиссий, в соответствии с описанными выше общими свойствами тропосферной ФХС. При фактических значениях эмиссий, средняя приземная концентрация озона в регионах в летний период последовательно уменьшается с 60.3 ppbv в Западной Европе до 52.4 ppbv на ЕТР и 51.4 ppbv в Сибири, что связано с сравнительно меньшими объемами выбросов NO_x в последних двух регионах. Суммарный вклад в формирование озона процессов окисления ЛОС (сценарий $\delta NO_x = 0$, $\delta ЛОС = 100$ %) при этом составляет около 10% от концентраций озона, полученных в базовом расчете. Сравнительно большие абсолютные величины вклада биогенных ЛОС в Западной Европе (6.4 ppbv) и на ЕТР (6.4 ppbv) по сравнению с Сибирью (4.3 ppbv) наблюдаются не только в среднем, но и за отдельные годы. Это позволяет сделать вывод о преобладающей роли растительных экосистем, наряду со средними погодноклиматическими условиями в Западной Европе и на ЕТР за теплые сезоны 2007–2012 гг., в формировании суммарных биогенных эмиссий ЛОС – предшественников озона, по сравнению с имевшими место сезонными погодными флуктуациями. Данное предположение косвенно подтверждается результатами прямых измерений приземного содержания изопрена и других ЛОС биогенного происхождения в экспедициях TROICA, свидетельствующими о том, что регионы юга Сибири в целом характеризуются умеренными биогенными эмиссиями, обусловленными общим характером растительности вдоль маршрута поезда [Березина и др.,

2017].

Из приведенных в Таблице 4 оценок следует, что суммарная наработка озона за счет окисления биогенных ЛОС возрастает с увеличением объемов эмиссий NO_x . Например, для ЕТР последовательное увеличение суммарных объемов эмиссий NO_x в макрорегионе Евразия от 0 до 50 и 100 % от текущих значений (сценарии $\delta \text{NO}_x = 100, 50$ и 0 %) приводит к увеличению наработки озона от 2.9 ppbv до 4.8 и 6.4 ppbv, соответственно, где последние цифры представляют разности между величинами, полученными при $\delta \text{ЛОС} = 100\%$ и $\delta \text{ЛОС} = 0$, для соответствующих сценариев NO_x .

Поле $\Delta[\text{O}_3]/\Delta[\text{NO}_z]$. Средняя величина эффективности производства озона за рассматриваемые летние периоды представлена на Рис.15. На этом же рисунке представлена изолиния средней концентрации $\text{NO}_x = 0.3$ ppbv, примерно соответствующая границе применимости использованного нами подхода к оцениванию данной величины в соответствии с общим критерием (1). В качестве примера, на Рис.16 представлены расчеты (NO_z , O_3) для модельных ячеек, включающих Московский мегаполис (высокие эмиссии NO_x ; $\Delta[\text{O}_3]/\Delta[\text{NO}_z] = 17.2$, $[\text{O}_3]_0 = 30$ ppbv, $r = 0.82$) и высотную мачту ЗОТТО в центральной Сибири (антропогенные эмиссии NO_x минимальны; $\Delta[\text{O}_3]/\Delta[\text{NO}_z] = 39.8$, $[\text{O}_3]_0 = 20$ ppbv, $r = 0.72$) за летние месяцы 2007 г. Отметим, что высокая ($r > 0.7 - 0.8$) корреляция между полями NO_z и O_3 характерна практически для всей области $\text{NO}_x > 0.3$ ppbv (Рис.17), что непосредственно указывает на сильную взаимосвязь между величинами наработки NO_z и озона в процессе фотохимического окисления его предшественников.

Величина $\Delta[\text{O}_3]/\Delta[\text{NO}_z]$ характеризуется общей тенденцией к уменьшению с ростом NO_x [Liu et al., 1987] ввиду увеличения вклада последних в суммарный сток водородных радикалов и пропорциональному уменьшению длины цепи (R1–R11). Сравнительно низкие концентрации NO_x в рассматриваемом макрорегионе обуславливают высокие (> 20 мол./мол.)

значения ЭПО в умеренных и высоких широтах над континентом, при этом пространственное распределение поля данной величины имеет отчетливо выраженную зональность (в отличие от поля ΔO_3 с максимальными величинами в полосе средних широт), обусловленную широтной зависимостью притока солнечной радиации, интенсивность которой определяет скорость образования молекул гидроксила ОН.

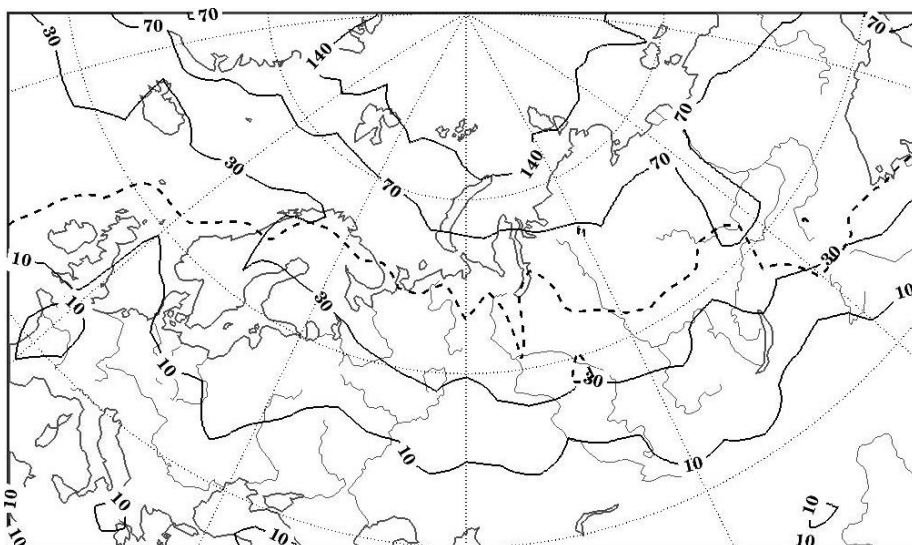


Рис.15. Средняя за летние месяцы 2007–2012 гг. эффективность производства озона (поле $\Delta[O_3]/\Delta[NO_z]$).

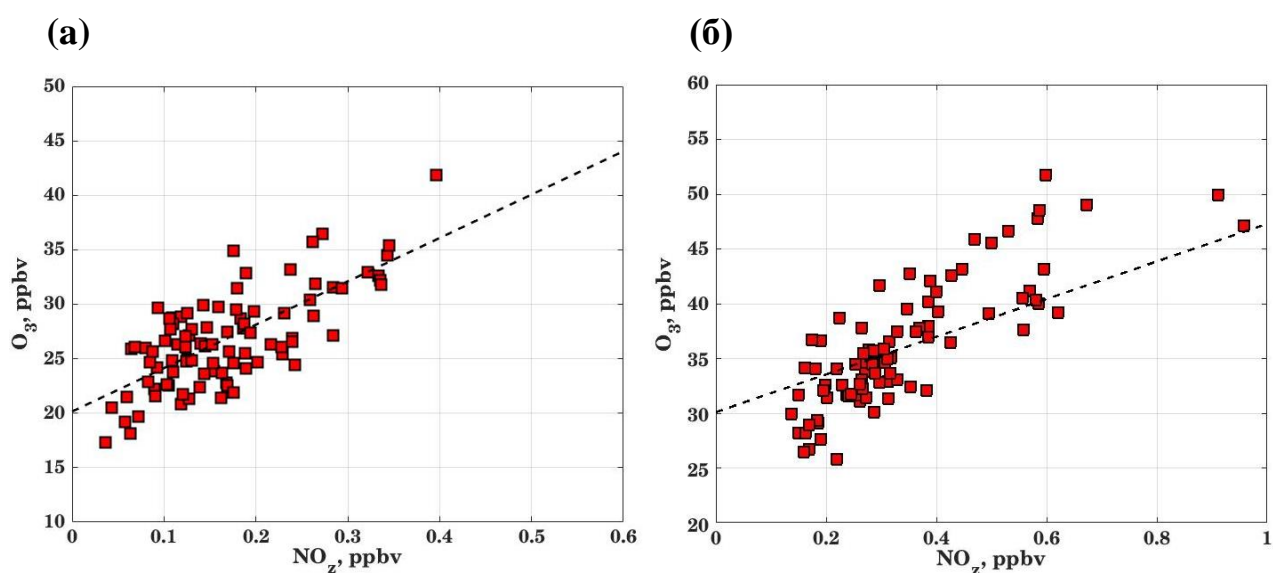


Рис.16. Средние дневные концентрации O_3 в зависимости от NO_z за лето 2007 г. для модельных ячеек, соответствующих высотной мачте ZOTTO (60° с.ш., 90° в.д.) (а) и Московскому мегаполису (б).

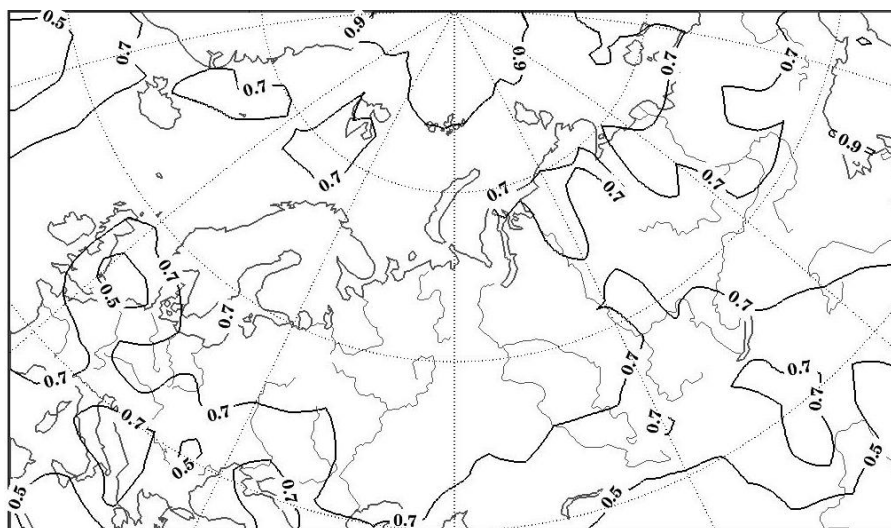


Рис.17. Коэффициент корреляции между полями O_x и NO_z .

Зависимость величины эффективности производства озона от отношения NO_x/NO_y , которое можно рассматривать в качестве меры фотохимического возраста воздушной массы, для отдельных регионов, представлена на Рис.18. Рисунок демонстрирует устойчивую тенденцию роста ЭПО с увеличением фотохимического возраста во всех регионах, при этом характерные значения $\Delta[O_3]/\Delta[NO_z]$ при фиксированном NO_x/NO_y в Западной Европе в целом заметно ниже, чем на ЕТР и в Сибири, ввиду сравнительно бóльших объемов эмиссий и сопутствующих приземных концентраций NO_x . Разность между средними полями озона, рассчитанными при 100% уменьшении эмиссий NO_x в макрорегионе Евразия (поле $[O_3]_R$) и из уравнения регрессии O_x на NO_z (поле $[O_3]_0$), за летние месяцы 2007–2012 г. представлена на Рис.19.

Из рисунка видно, что между «фоновыми» полями озона (т.е. полями озона в отсутствие региональных источников NO_x), рассчитанными по двум независимым методикам, имеется хорошее согласование для модельных ячеек с высокими антропогенными эмиссиями, для которых влияние процессов стока NO_y , не учитываемого при использованном нами подходе, на итоговую оценку ЭПО оказывается незначительным. Вдали от основных источников NO_x между рассчитанными полями озона наблюдается систематическое расхождение, закономерно нарастающее с уменьшением отношения NO_x/NO_y (увеличением фотохимического возраста) в сторону

недооценки фоновой концентрации озона (поля $[O_3]_0$) и соответствующей переоценки величины ЭПО, рассчитанной из соотношения (9). Установленная закономерность согласуется с сформулированными выше выводами (см. п. 3.1) о характере погрешностей при расчете величины ЭПО и поля антропогенно невозмущенного (фонового) озона в рамках лагранжева подхода.

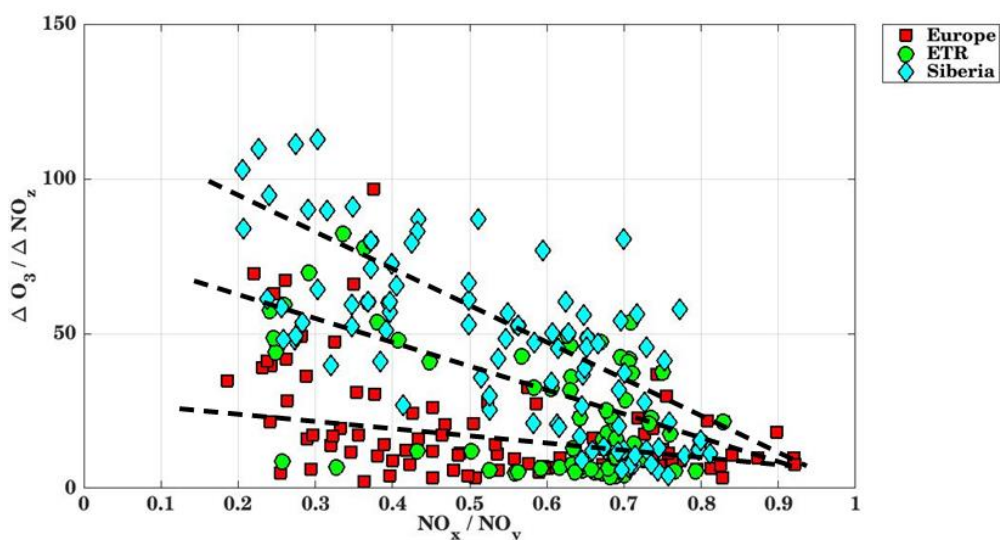


Рис.18. Средние за теплый период 2007 г. величины эффективности производства озона $E_{O_3,lag}$ (7) в зависимости от отношения NO_x/NO_y (меньшие значения NO_x/NO_y соответствуют большому фотохимическому возрасту воздушной массы).

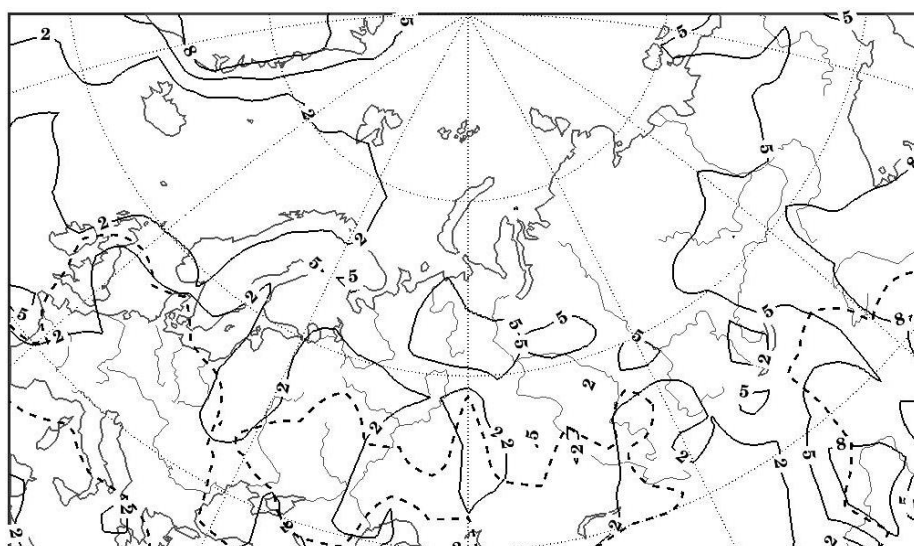


Рис.19. Разность между средними полями озона, рассчитанными при 100% уменьшении эмиссий NO_x в макрорегионе Евразия (поле $[O_3]_R$) и из уравнения регрессии O_x на NO_x (поле $[O_3]_0$), за летние месяцы 2007–2012 г. Пунктиром обозначены области со значениями $NO_x > 2.5$ ppbv.

3.4. Влияние региональных антропогенных источников NO_x и биогенных эмиссий ЛОС на фотохимическую генерацию озона по данным ZOTTO.

Для многих районов Северной Евразии большой интерес с точки зрения влияния на тропосферную фотохимическую систему, включая фотохимическую генерацию озона в нижней тропосфере, представляют индустриальные регионы Западной Европы, ЕТР и юга Сибири, и связанный с ними шлейф загрязненного воздуха, прослеживаемый в приземном поле монооксида углерода. Влияние «наветренных» регионов на химический состав воздуха в удаленных районах Сибири отчетливо прослеживается в данных наблюдений на фоновой наблюдательной станции ZOTTO в виде сезонного колебания содержания CO (с максимумом ~ 200 ppbv в конце зимы) и эпизодов повышенных концентраций CO, O_3 и NO_x [Vasileva et al., 2011; Вивчар и др., 2009].

Влияние шлейфа загрязненного воздуха может проявляться не только в увеличении концентрации антропогенных загрязнителей, но и в образовании вторичных загрязняющих веществ, наиболее важным из которых является приземный (тропосферный) озон [Crutzen et al., 1999; Mauzerall et al., 2005]. Основными источниками приземного озона являются его перенос из стратосферы и фотохимическое образование при взаимодействии с окислами азота (NO_x) в присутствии CO и летучих органических соединений (ЛОС) [Sillman, 1999; Pierce et al., 1998; Monks et al., 2015], причем окислы азота имеют в основном антропогенное происхождение. Проведенные модельные расчеты показали, что вклад антропогенных эмиссий CO в приземное содержание озона мал (почти повсеместно < 1 ppbv, см. Рис. 13б из раздела 3.3), поэтому в качестве основных факторов, оказывающих влияние на приземное содержание озона в Центральной Сибири, в дальнейшем будут рассматриваться антропогенные эмиссии NO_x и выбросы биогенных ЛОС.

Сценарии модельных расчетов. Количественные оценки чувствительности приземного озона к биогенным эмиссиям ЛОС и антропогенным NO_x были выполнены для трех макрорегионов: Западной

Европы, Европейской территории России и Сибири (Рис. 20), рассмотренных ранее в [Vasileva et al., 2011; Штабкин и др., 2016] при исследовании вклада природных и антропогенных источников эмиссий в наблюдаемую сезонную изменчивость CO. Антропогенные эмиссии в указанных регионах определяют условия фотохимической генерации озона на большей части Северной Евразии, включая удаленные районы западной и центральной Сибири. Преобладание зонального переноса определяет последовательное возрастание его роли на фоне климатически значимых региональных источников загрязнений для рассматриваемых «подветренных» регионов – ЕТР и Сибири. Сравнительный анализ полученных количественных оценок для указанных регионов позволяет, таким образом, полнее выявить роль отдельных факторов, определяющих региональный баланс озона в нижней тропосфере и особенности режимов его генерации.

Для проведения модельного эксперимента был выбран 2007 год, который для всех обозначенных регионов характеризуется как теплый с нормальным количеством осадков. На средних широтах Евразии зональный перенос был интенсивнее обычного, а меридиональный ослаблен (по данным Гидрометеоцентра, <http://meteoinfo.ru>). Была проведена серия расчетов, в ходе которых эмиссии NO_x и ЛОС в обозначенном макрорегионе последовательно уменьшались на 50 и 100%. В данной работе рассматриваются только ЛОС биогенного происхождения, результаты проведенных ранее расчетов показали, что вклад антропогенных ЛОС на фоне эмиссий NO_x пренебрежимо мал.

Значения атмосферного отклика (AO_C, ppbv) рассчитывались как разность между концентрацией $\chi(O_3)_0$ (ppbv), полученной из базового модельного расчёта, в котором учитываются полные эмиссии, и концентрацией, рассчитанной моделью при изменении эмиссий в соответствии с используемым сценарием, $\chi(O_3)_C$:

$$AO_C = \chi(O_3)_0 - \chi(O_3)_C \quad (10)$$

При проведении количественных оценок в данной работе используются максимальные дневные значения O_3 с целью акцентировать внимание на фотохимические процессы образования и разрушения озона.

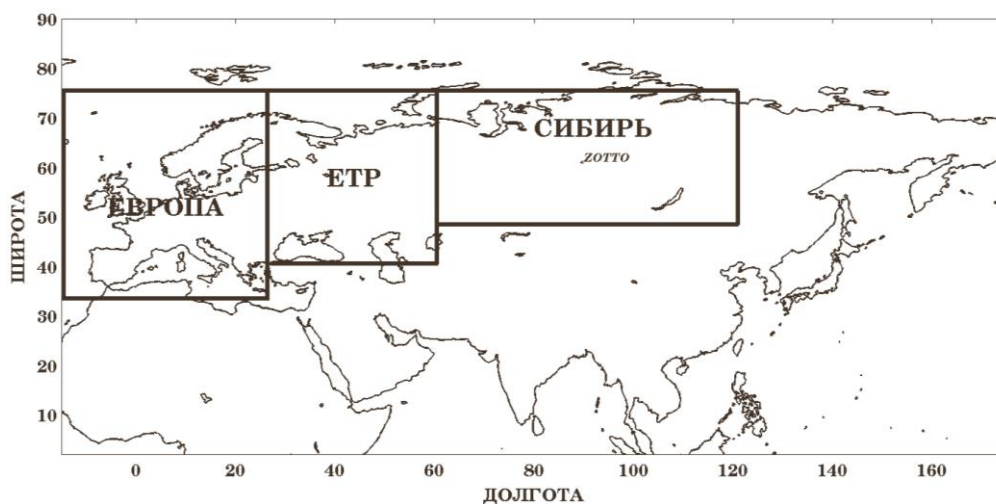


Рис. 20. Географические районы, выбранные для расчетов: Европа (35–75 N, 15W–27E), Европейская территория России – ЕТР (41–75 N, 27–60 E) и Сибирь (49–75 N, 60–120 E).

Факторы сезонной изменчивости приземного содержания озона. Для сезонного хода озона фаза и амплитуда обусловлены общепланетарными атмосферными процессами и сезонной динамикой атмосферной фотохимической системы в средних широтах, связанной с годовым ходом солнечной радиации. Указанное обстоятельство отчетливо проявляется в данных наблюдений (Рис. 13б, статистики по месяцам). Как видно из рисунка, амплитуда сезонного хода (~20–25 ppbv, основываясь на разности между средними значениями в разные сезоны) существенно превышает короткопериодные вариации на протяжении холодного и большей части тёплого сезонов. Характерная величина последних, взятая как разность P_{90} - P_{10} , обычно не превышает 15 ppbv.

Станция ZOTTO находится на таком расстоянии от антропогенных источников загрязнения, на котором шлейф из эмиссий почти полностью деградирован. Тем не менее, антропогенные эмиссии NO_x оказывает ощутимое влияние на фотохимическую наработку озона в районе станции. В целом же, ход озона на станции определяется в первую очередь

крупномасштабными атмосферными циркуляционными процессами и глобальной среднеширотной фотохимией, однако при смещении ближе к источникам выбросов эффект наработки озона в присутствии NO_x возрастает в 2 – 3 раза (см. раздел 3.3). Средне-сезонные величины AO_C для ZOTTO за рассматриваемый период приведены в таблице 5 и построенной на её основе сводной диаграмме на Рис. 21. Высокие значения AO_C отмечаются в летний период для всех сценариев со 100% уменьшением антропогенных эмиссий NO_x : до 3.6 ppbv при полных эмиссиях биогенных ЛОС (около 10% приземной концентрации). При полных антропогенных и выключенных биогенных эмиссиях значение отклика не превышает 2.2 ppbv. Если рассматривать антропогенные и биогенные эмиссии как отдельные факторы, влияющие на приземный озон, то их влияние относительно невелико, однако, если рассматривать их суммарный интегральный эффект, то он оказывается выше, чем сумма эффектов каждого из этих факторов, рассматриваемых по отдельности и достигает летом 5.8 ppbv.

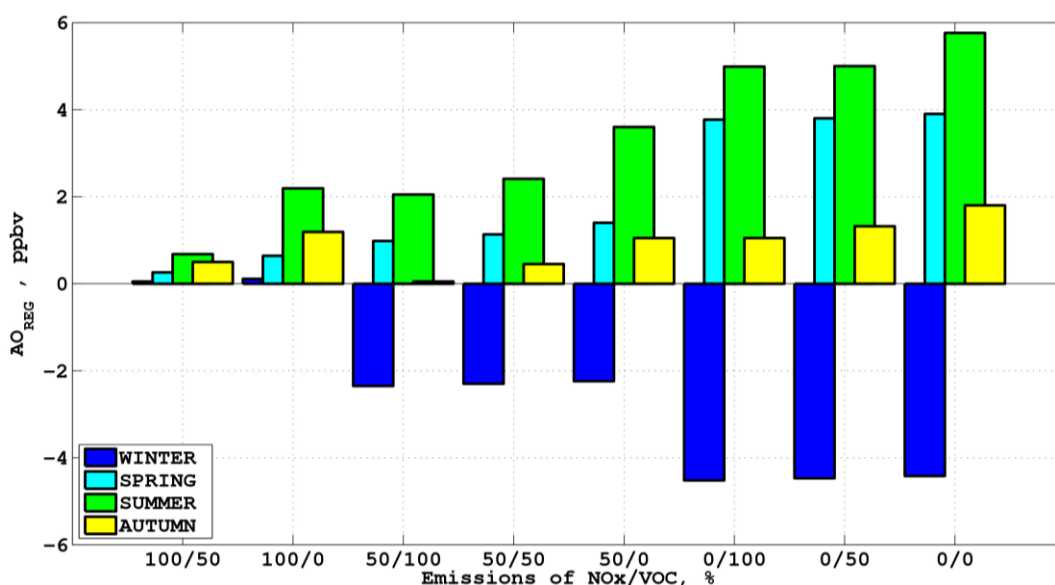


Рис.21. Сводная диаграмма величин AO_{O_3} для станции ZOTTO при разных значениях величин эмиссий биогенных ЛОС и NO_x в Сибири, на ЕТР и в Европе (Рис. 20). Приведены средние значения для всех сезонов 2007 года.

Зимой влияние антропогенного фактора также заметно: при полных

выбросах NO_x для всех сценариев максимальные величины AO_C близки к нулю, но при уменьшении антропогенных эмиссий на 50% и 100% наблюдаются отрицательные значения отклика до -2.3 ppbv и -4.5 ppbv, соответственно. Отрицательные величины AO_C объясняются разрушением озона активными выбросами NO_x в холодный период [Parrish et al., 1991].

Таблица 5. Среднесезонные максимальные дневные значения приземной концентрации озона в районе наблюдательной станции ZOTTO. Среднесезонные максимальные дневные значения атмосферного отклика на разного рода эмиссии при разных сценариях. Все данные приведены для 2007 года.

Сезон	O_3 , ppbv	0% уменьшение NO_x		50% уменьшение NO_x			100% уменьшение NO_x		
		Уменьшение БЛОС		Уменьшение БЛОС			Уменьшение БЛОС		
		50%	100%	0%	50%	100%	0%	50%	100%
Зима	26.0	0.05	0.11	-2.35	-2.30	-2.24	-4.52	-4.47	-4.42
Весна	37.4	0.26	0.64	0.98	1.13	1.40	3.77	3.80	3.90
Лето	37.2	0.68	2.19	2.05	2.41	3.60	4.99	5.00	5.76
Осень	28.9	0.50	1.19	0.05	0.45	1.05	1.05	1.32	1.80

Результаты, представленные в таблице 5, демонстрируют, что в теплый период (весна – лето – осень) в районе станции реализуется NO_x -чувствительный режим генерации озона, при котором величина отклика в поле озона определяется региональными эмиссиями NO_x , контролирующими интенсивность реакций окисления предшественников озона. В зимний период доминирует NO_x -чувствительный режим генерации, при котором интенсивные выбросы окислов азота приводят к разрушению озона в реакции титрования с NO , на долю которого приходится основной объем антропогенных эмиссий NO_x .

Эффективность производства озона в ZOTTO. Используя наблюдения приземных концентраций озона (O_3) и окислов азота ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) на высотной мачте ZOTTO в 2007–2015 гг., были получены оценки эффективности производства озона (ЭПО) в расчете на одну молекулу NO_x (ΔP) в фотохимически активные дни ($T > 15^\circ\text{C}$, суммарное облачное

покрытие $\leq 100\%$), в условиях развитого конвективного пограничного слоя [Моисеенко и др., 2019]. При этом был применен подход, альтернативный описанному в разделе 3.1 и основанный на определении ЭПО как отношении скорости производства озона $P_O (=P_{O_3} - L_{O_3})$ к скорости фотохимического стока NO_x [Kleimann et al., 2002]. Экспериментальные данные хорошо аппроксимируются степенной зависимостью $\Delta P \propto [NO_x]^{-n}$ $n=0.82 \pm 0.06$ (коэффициент детерминации $R^2=0.66$), соответствующей NO_x -лимитирующему режиму генерации озона в условиях слабо загрязненного воздуха. Среднее за летние месяцы значение $\Delta P \sim 30.0 - 43.7$ [мол. O_3 /мол. NO_x], рассчитанное на основе данных измерений ZOTTO, хорошо согласуется с величиной ЭПО 39.8 [мол. O_3 /мол. NO_x], полученной из численных экспериментов с глобальной транспортно-химической моделью GEOS-Chem (см. раздел 3.3 и [Моисеенко и др., 2018]), что существенно для валидации модели и является дополнительным независимым указанием на корректность оценок ЭПО, сделанных в оаделе 3.3.

3.5. Оценки суммарного баланса приземного озона для модельного макрорегиона Северная Евразия с использованием ТХМ GEOS-Chem.

Средний за теплые и холодные сезоны 2007 и 2012 гг. суммарный бюджет озона в каждом из рассматриваемых *модельных* регионов (см. Рис. 20) можно рассчитать, интегрируя по пространству и времени конечно-разностный аналог модельного уравнения адвекции/диффузии с правой частью, описывающей источники и стоки. Итоговое выражение имеет вид

$$\Delta M(O_3) = P_x + L_x + V_d + Z + H + W, \quad (11)$$

где все величины имеют размерность Тг ($=10^{12}$ г), левая часть (11) $\Delta M(O_3) = M(O_3)|_{t_2} - M(O_3)|_{t_1}$ есть разность между конечным и начальным значениями суммарной массы озона в данном регионе за временной интервал от t_1 до t_2 , $P_x (>0)$ и $L_x (<0)$ – величины фотохимического производства и стока озона, $V_d (<0)$ – суммарный сток на подстилающую поверхность, $Z, W,$

H – величина зонального, меридионального и вертикального переноса, соответственно (последние три величины могут быть как положительными, так и отрицательными). В соответствии с первоначальным смыслом адвективных слагаемых в уравнении переноса, зональный (Z) перенос определен как интеграл по времени от разности между потоками озона на западной и восточной границах региона, меридиональный (W) – на южной и северной границах, соответственно. Горизонтальные потоки через границы области в восточном и южном направлениях приняты положительными. Вертикальный перенос (H) принят положительным, если воздушный поток через верхнюю границу области интегрирования направлен сверху вниз. Поскольку содержание озона обычно растет с высотой, условие $H > 0$ соответствует притоку озона в рассматриваемую область через её верхнюю границу. При расчете отдельных компонент баланса вместо концентрации озона бралась общая концентрация соединений семейства нечетного кислорода $O_x = O_3 + NO_2 + 2NO_3 + PANs + HNO_4 + HNO_3 + 3N_2O_5$, что позволяет корректно учитывать вклад быстрых фотохимических процессов, ответственных за установление фотохимического равновесия между отдельными членами семейства O_x . Правомерность такого подхода непосредственно следует из определяющего вклада озона (~95 %) в семейство O_x [Auvray et al., 2005].

Отдельные компоненты баланса озона для модельных регионов Западная Европа, ЕТР и Сибирь (Рис. 20) рассчитывались для «фотохимически активного» (апрель – сентябрь) и «зимнего» (октябрь – март) сезонов 2007 и 2012 гг. По данным Гидрометцентра РФ, выбранные годы существенно отличаются режимами циркуляции в тропосфере. Так, в 2007 г. в средних широтах Евразии зональный перенос был интенсивнее обычного (особенно в теплый период), а меридиональный ослаблен, при этом выпало нормальное количество осадков. В 2012 г. более значимую роль играл меридиональный перенос, зональный был ослаблен, осадков выпало мало, что привело в теплый период к многочисленным лесным пожарам,

особенно интенсивным в Сибири (см.: <http://meteoinfo.ru>). Результаты расчетов бюджета озона в нижней тропосфере (слой от поверхности до 800 гПа, модельные уровни 1–14) по отдельным регионам и периодам приведены в табл. 6 и составленной на её основе сводной таблице 7, в которой приведены суммы для сходных по своему физическому смыслу, *в контексте решаемой задачи*, составляющих баланса (11). Сравнительный анализ приведенных величин за 2007 и 2012 гг. позволяет оценить возможный размах междугодовой изменчивости отдельных составляющих баланса с учетом сезонных особенностей синоптических режимов, а также оценить вклад эмиссий от горения биомассы в величину фотохимической наработки озона в годы с высокой пожарной активностью.

Теплый период. Как следует из приведенных данных, суммарная фотохимическая наработка озона ($P_x + L_x$) в регионах ЗЕ, ЕТР и СИБ составляла 27.1, 20.4, 12.1 Тг в 2007 г. и 27.0, 20.9 и 13.6 Тг в 2012 г., соответственно. Последовательное уменьшение величины $P_x + L_x$ обусловлено меньшими объемами выбросов антропогенных загрязнителей, включая NO_x , на ЕТР и в Сибири по сравнению с Западной Европой. Как уже отмечалось выше, сравнительно невысокое время жизни NO_x ограничивает влияние антропогенных выбросов на фотохимическое производство озона на масштабах, соответствующих времени адвекции порядка 1–2 суток, т.е. порядка 1000 км, что и определяет пространственную корреляцию величины $P_x + L_x$ с полями эмиссий на сезонном масштабе.

При отсутствии антропогенных источников загрязнения концентрация NO_x остается низкой, величина $P_x + L_x$ мала и фоновое содержание озона на рассматриваемых высотах определяется из баланса между нисходящим потоком озона из стратосферы и стоком на подстилающую поверхность. Согласно Таблице 6, разность между указанными величинами ($H - |V_d|$) всюду отрицательна и составляла примерно -7, -13.5 и -10 Тг в регионах ЗЕ, ЕТР и СИБ, соответственно, т.е. величина стока за счет осадения

преобладает над вертикальным переносом, выполняющим роль источника озона в нижней тропосфере. При интегрировании по достаточно большой территории, как это имеет место в рассматриваемом случае, превышение реального содержания озона над фоновым (величина среднего атмосферного отклика АО в поле озона на эмиссии прекурсоров и приток из стратосферы) определяется суммой $(P_x + L_x) + (H - |V_d|) = \text{АО}$ и составляло 20.9 Тг (ЗЕ), 6.9 Тг (ЕТР) и 2.1 Тг (СИБ) в 2007 г. и 19.1 Тг (ЗЕ), 7.4 Тг (ЕТР) и 4.6 Тг (СИБ) в 2012 г. Учитывая конечные размеры областей интегрирования, величина АО должна компенсироваться горизонтальной адвекцией ($Z+W$), обеспечивающей, в силу положительности АО для всех трех регионов, в среднем за сезон сток озона, что и следует непосредственно из приведенных в таблице величин Z и W . Исходя из приведенных выше величин АО, регион ЗЕ в целом являлся регионом – экспортером озона для подветренных регионов ЕТР и Сибири, а ЕТР – для Сибири.

Перенос озона из Западной Европы на ЕТР и далее в Сибирь определялся в основном его зональной компонентой. Как следует из таблицы 6, строка Z , зональный перенос для региона ЗЕ в среднем обеспечивал убыль озона, как за счет положительной адвекции через его восточную границу, так и относительно меньшим содержанием озона в воздухе, поступающем со стороны Атлантического океана в теплый период. В то же время, вклад зонального переноса для подветренных регионов – ЕТР и Сибири – обеспечивал приток озона и последовательно возрастает с 2–4 Тг для ЕТР до 8–14 Тг для Сибири.

Холодный период. Средняя за холодный период величина $P_x + L_x$ в регионах ЗЕ, ЕТР и СИБ составляла 7.3, 3.4, 0.9 Тг в 2007 г. и 6.6, 3.1 и 0.9 Тг в 2012 г., соответственно. В Западной Европе, где объемы антропогенных выбросов высоки, величина фотохимической наработки озона в холодный период оказалась в 4 раза меньше по сравнению с фотохимически активным полугодьем (апрель–сентябрь). В Сибири, где объем антропогенных

выбросов сравнительно мал, величина $P_x + L_x$ в летний период оказался в 15 раз выше по сравнению с аналогичной величиной для зимнего периода. Такое различие можно объяснить значительно большими объемами эмиссий биогенных ЛОС, окисление которых в присутствии антропогенных NO_x вносит определяющий вклад (см. раздел 3.1) в фотохимическое производство озона, в Западной Европе по сравнению с биогенными эмиссиями на ЕТР и в Сибири в холодный период года. Величина среднего атмосферного отклика без учета адвекции (сумма $(P_x + L_x) + (H - |V_d|)$) в холодный период составляла 9.3 (9.1), -8.1 (-4.7) и 9.5 (12.4) в 2007 г. (2012 г.) в ЗЕ, ЕТР и Сибири, соответственно. Большие положительные значения АО в ЗЕ и Сибири, обусловлены существенно меньшими, по сравнению с летним периодом, величинами скорости осаждения озона на подстилающую поверхность. Ввиду снежного покрова, величина сухого осаждения озона в Сибири оказывается на порядок меньше, чем в теплый период, тогда как для Европы отношение величин стока составляет примерно 2. Указанные величины АО компенсируются убылью озона за счет горизонтальной адвекции, имеющей отрицательный знак для данных регионов. Обратная ситуация наблюдалась на ЕТР, где в оба указанных года зимняя величина АО была отрицательной в силу отрицательного вклада вертикального переноса (Н), тогда как горизонтальная адвекция, напротив, в среднем обеспечивала прирост озона ($Z+W>0$) (Таблица 6, строки Z, W, H). Можно предположить, что наблюдаемая последовательная смена знаков для горизонтального и вертикального потоков озона в исследуемых регионах обусловлена особенностями крупномасштабной структуры поля ветра над западной частью континента в холодный период года, в т.ч. динамикой планетарных волн (Holton 2004; Lim 2015), однако подробный анализ данного вопроса выходит за рамки диссертационной работы.

Таблица 6. Бюджет озона (см. выражение (11)) в нижней тропосфере (от поверхности до 800 гПа) в теплый (1 апреля – 30 сентября) и холодный (1 октября – 31 марта) периоды за 2007 и 2012 г. для регионов Западная Европа, Европейская территория России (ЕТР) и Сибирь (Рис. 20). Расчеты по модели GEOS-Chem.

Вклад, Тг	Тёплый период					
	2007 г.			2012 г.		
	ЗЕ	ЕТР	СИБ	ЗЕ	ЕТР	СИБ
Хим. источники (P_x)	48.3	32.7	20.7	47.3	33.4	22.4
Хим. сток (L_x)	-21.2	-12.3	-8.6	-20.3	-12.5	-8.8
Осаждение* (V_d)	-32.5	-31.0	-29.0	-32.0	-31.2	-29.5
Перенос:						
Зональный (Z)	-2.1	2.1	7.9	-1.0	4.1	13.8
Меридиональный (W)	-19.0	-9.1	-9.8	-18.6	-11.6	-18.8
Вертикальный (H)	26.3	17.5	18.4	24.1	17.7	20.5
$M(O_3)$	2.2	1.4	1.5	2.5	1.4	1.5
$\Delta M(O_3)$	-0.2	-0.1	-0.4	-0.5	-0.1	-0.4

Вклад, Тг	Холодный период					
	2007 г.			2012 г.		
	ЗЕ	ЕТР	СИБ	ЗЕ	ЕТР	СИБ
Хим. источники (P_x)	14.7	6.5	2.2	14.1	6.1	2.1
Хим. сток (L_x)	-7.4	-3.1	-1.3	-7.5	-3.0	-1.2
Осаждение* (V_d)	-15.9	-8.1	-3.8	-16.0	-7.6	-3.5
Перенос:						
Зональный (Z)	7.0	3.2	4.1	12.7	8.1	3.1
Меридиональный (W)	-16.5	5.0	-9.7	-21.8	-3.4	-15.1
Вертикальный (H)	17.9	-3.4	8.6	18.5	-0.2	14.9
$M(O_3)$	2.2	1.3	1.4	2.2	1.2	1.5
$\Delta M(O_3)$	-0.2	0.1	0.1	0	0	0.3

* Включает не только сухое осаждение на поверхность, но и влажное осаждение связанных с O_3 веществ (т.е. HNO_3)

С целью упрощения анализа результатов на основе данных таблицы 6 построена таблица 7, в которой компоненты баланса сгруппированы в соответствии с современными представлениями об их роли в глобальной фотохимии тропосферного озона: фотохимическая наработка в нижней тропосфере ($PO_{x,net} = P_x + L_x$), вертикальный перенос ($V_d + H$), горизонтальная адвекция ($Z+W$) и средняя концентрация озона $\chi(O_3)$. Для удобства восприятия все величины усреднены и представлены в единицах измерения, эквивалентных ppbv.

Таблица 7. Сводный баланс озона на основе Таблицы 6 ($PO_{x_net} = (P_x + L_x)$ – суммарный вклад фотохимических источников и стоков). Регионов Западная Европа (ЗЕ), Европейская территория России (ЕТР) и Сибирь (СИБ) (см. Рис. 20). Расчеты по модели GEOS-Chem.

Вклад, ppbv/день	Тёплый период					
	2007 г.			2012 г.		
	ЗЕ	ЕТР	СИБ	ЗЕ	ЕТР	СИБ
Хим. источники (PO_{x_net})	2.80	3.20	1.76	2.80	3.27	1.96
Вертикальный перенос $V_d + H$	-0.65	-2.11	-1.55	-0.81	-2.11	-1.31
Горизонтальный перенос $W + Z$	-2.18	-1.09	-0.26	-2.02	-1.18	-0.72
Среднее содержание озона	40.8	39.5	36.7	43.5	36.7	37.5

Вклад, ppbv/день	Холодный период					
	2007 г.			2012 г.		
	ЗЕ	ЕТР	СИБ	ЗЕ	ЕТР	СИБ
Хим. источники (PO_{x_net})	0.75	0.54	0.13	0.69	0.48	0.13
Вертикальный перенос $V_d + H$	0.20	-1.80	0.70	0.25	-1.21	1.64
Горизонтальный перенос $W + Z$	-0.97	1.28	-0.82	-0.94	0.72	-1.73
Среднее содержание озона	39.8	35.5	34.6	40.1	35.3	35.4

На основании таблицы 7 можно сделать следующие выводы. (i) В теплый период года во всех модельных регионах имеет место фотохимическая наработка озона (в химических реакциях, производство озона преобладает над его стоком, $PO_{x_net} > 0$), величина которой оказывается наибольшей на ЕТР (3.2–3.3 ppbv/день) и наименьшей – в Сибири (1.8–2. ppbv/день). Достижения максимума величины PO_{x_net} на ЕТР обусловлено значительно более низкими (почти в два раза), по сравнению с Западной Европой, скоростями фотохимического стока семейства нечетного кислорода (см. Таблицу 6), что и определяет, в конечном итоге, величину полного баланса. (ii) Если суммарный источник озона определить как сумму химического производства, вертикального переноса и стока (величина $PO_{x_net} + V_d + H$), его величина оказывается наибольшей в Западной Европе (2.0–2.1 ppbv/день), далее – на ЕТР (~1.1 ppbv/день), и наименьшей – в Сибири (0.2–0.6 ppbv/день). (iii) Определенный выше суммарный источник озона компенсируется горизонтальным переносом, при этом, как следует из приведенных выше величин ($PO_{x_net} + V_d + H$), все рассматриваемые регионы

являются регионами–донорами для областей подветренного сноса. Учитывая преобладание зональной компоненты переноса над меридиональной, наличие регионов – доноров и определяет в конечном итоге повышенный уровень приземного озона над континентом в теплое время года, включая регионы с низкой антропогенной нагрузкой,

В холодный период величина фотохимической наработки озона закономерно убывает от Западной Европы (до 0.75 ppbv/день) к Сибири (0.13 ppbv/день) и для регионов ЕТР и Сибири оказывается примерно на порядок ниже по сравнению с летними значениями. Последовательная смена знаков величин горизонтальной адвекции и вертикального переноса при смещении к востоку, как уже упоминалось, может отражать волновой характер макроциркуляционных процессов, определяющих, в том числе и условия вертикального переноса озона для нижней тропосферы в целом. Таким образом, горизонтальный перенос воздуха в холодное время года выступает в роли источника озона (приносит более богатый озоном воздух) для ЕТР, и стока озона – для Западной Европы и Сибири.

Стоит отметить, что среднее содержание озона в 2012 году в Сибири выше, чем на ЕТР, причем как в теплый, так и в холодный период. Это может быть объяснено высокой чувствительностью фотохимической системы в Сибири (см. рис. 11), а также очень жарким и сухим летом, в которое происходило активное накопление в воздухе веществ–предшественников озона, в том числе в результате природных пожаров.

Сезонные вариации компонент баланса озона для региона Сибирь.

Для региона Сибирь был выполнен анализ сезонного хода отдельных компонент баланса озона для 2007 и 2012 годов (Рис. 22а). Для химических процессов (химическое производство $P_{x_net}=P_x+L_x$ и осаждение V_d) характерен устойчивый сезонный ход с минимумом в декабре - январе (P_{x_net} и $V_d < 0.5$ Тг) и максимумом в июне – июле (P_{x_net} до 3 Тг, V_d до 7 Тг). Межгодовые вариации невелики и не превышают 5% (для V_d) или 8% (для

$P_{x_{net}}$). Химические процессы в рассматриваемом регионе приводят к стоку озона, так как осаждение повсеместно значительно интенсивнее химического производства. Активному притоку озона способствует страто-тропосферный обмен (H). Процессы вертикального переноса наиболее активны в весенне-летний период (а 2012 и зимой), максимальные значения достигаются в июле (до 5.5 Тг), минимальные (~ 1 Тг) – в октябре (2007) или ноябре (2012). Межгодовые вариации очень значительны и для отдельных месяцев могут достигать 2 – 2.5 Тг. Структура горизонтального переноса еще более неоднородна, значительные вариации отдельных компонент (Z , W) наблюдаются от года к году и от сезона к сезону (см. Рис. 22а). Зональный перенос (Z) способствует притоку озона в регион, меридиональный (W) – наоборот стоку. Процессы горизонтального переноса наиболее интенсивны в апреле – мае, наименее – в феврале – марте. В 2012 году интенсивность меридионального переноса значительно выше, чем в 2007. Все эти факторы обуславливают значительные сезонные вариации суммарной массы озона в данном регионе. Значения варьируются в пределах 1.2 .. 1.7 Тг, при этом наибольшие величины достигаются летом (июнь) или зимой (январь 2012). Минимум суммарной массы наблюдается весной (1.3 Тг – апрель 2007 или март и май 2012) и в конце лета – начале осени (1.2 Тг – сентябрь 2007, 1.3 Тг – август 2012). Таким образом, наблюдаемые сезонные вариации содержания приземного озона в Сибири (см. Рис. 13б) обусловлены, главным образом, вариациями атмосферной циркуляции во внетропических широтах.

Для упрощения анализа представленных на рис. 22а величин сделан рис. 22б, на котором компоненты баланса объединены в три отдельные категории в соответствии с современными представлениями об их роли в глобальной фотохимии тропосферного озона: фотохимическая наработка в нижней тропосфере ($PO_{x_{net}} = P_x + L_x$), вертикальный перенос ($V_d + H$), горизонтальная адвекция ($Z+W$). Согласно представленным результатам, в теплый период (апрель-сентябрь) основной положительный вклад вносится фотохимическими процессами ($PO_{x_{net}}$), вертикальный перенос способствует

стоку озона, а горизонтальный перенос дает отрицательный (2012) или околонулевой вклад (2007). В холодный период (октябрь-март) интенсивность фотохимических процессов ослабевает и их вклад приближается к нулю, горизонтальный перенос обеспечивает сток, а вертикальный, наоборот, способствует интенсивному притоку озона.

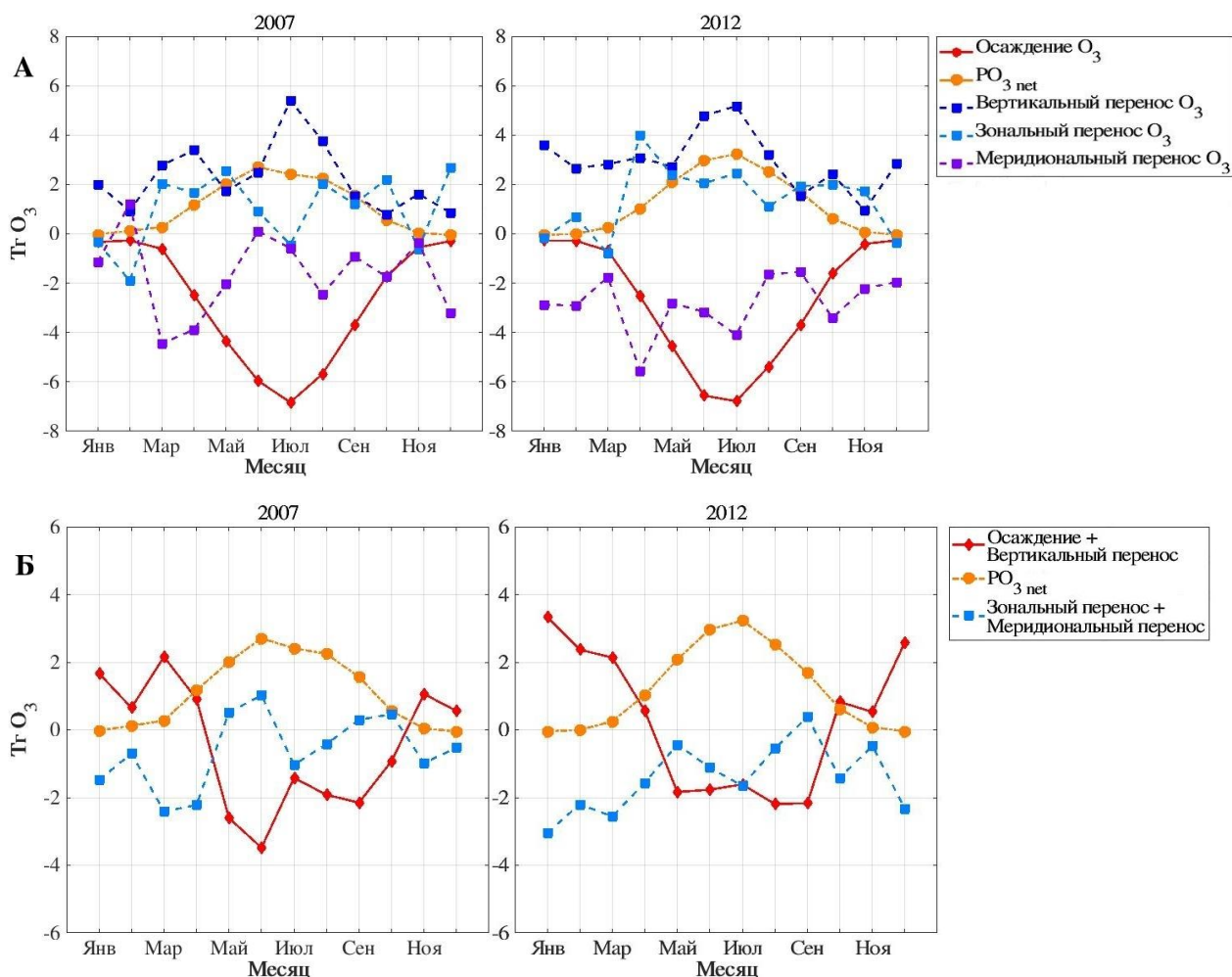


Рис. 22. Модельные оценки среднего по региону Сибирь (см. Рис.20) годового хода величин P_x, L_x, V_d, Z, H, W (см. формулу (3)) в 2007 и 2012 гг.

3.6. Заключение к главе 3

С помощью ТХМ GEOS-Chem проведены количественные оценки чувствительности поля приземного озона к эмиссиям антропогенных NO_x и СО и биогенных ЛОС методом пропорционального уменьшения эмиссий в расчетной области. В фотохимически активный период года в нижней тропосфере над континентом реализуется NO_x-чувствительный режим

генерации озона, при котором величина отклика в поле озона ΔO_3 определяется региональными эмиссиями NO_x , контролирующими интенсивность реакций окисления предшественников озона. Наиболее высокие значения ΔO_3 наблюдаются в Европе, тогда как при смещении на восток вдоль оси шлейфа величина отклика уменьшается в связи с общим уменьшением антропогенной нагрузки на атмосферу. В холодный период над континентом реализуется зимний (ОН-лимитирующий) режим генерации озона, при котором содержание O_3 уменьшается в реакции титрования с NO , составляющего основной объем антропогенных эмиссий NO_x . Величина фотохимической наработки озона хорошо коррелирует с возрастом воздушной массы, устанавливаемым по отношению NO_x к суммарному реактивному азоту, при среднем вкладе региональных источников на оси среднеширотного шлейфа антропогенно загрязненного воздуха на уровне 10–15 ppbv, или ~20–30% от фоновой величины озона в континентальном приземном слое (35 – 45 ppbv). Полученные оценки свидетельствуют о значительном влиянии регионального фотохимического фактора в балансе приземного озона для рассмотренных областей на фоне адвективной составляющей, обусловленной макроциркуляционными процессами.

Заключение

По результатам численного моделирования установлен среднеширотный крупномасштабный шлейф антропогенно загрязненного воздуха, формируемый антропогенными источниками эмиссий в наветренной зоне: промышленные регионы Сибири, ЕТР и Западной Европы. Наличие данного шлейфа контролирует основные свойства ФХС нижней тропосферы над континентом до Восточной Сибири включительно, в то время как далее к востоку (Приморский Край) преобладающую роль начинают играть эмиссии северного Китая и промышленных районов Юго-Восточной Азии в целом.

- Согласно расчетам по ТХМ GEOS-Chem, на оси шлейфа превышение приземного содержания CO над соответствующей фоновой концентрацией, обусловленной региональными природными эмиссиями, в холодный период составляет от 20 ppbv в Забайкалье до 100 ppbv и более в Западной Европе, на ЕТР и на юге Западной Сибири. В теплый период вклад антропогенных эмиссий превышает 20 ppbv только вблизи источников антропогенного загрязнения.
- Наибольший вклад в приземное содержание озона вносят антропогенные эмиссии NO_x на фоне локальных выбросов биогенных ЛОС, их суммарное влияние превышает 13 ppbv на оси шлейфа антропогенного загрязнения в теплый период, при этом основной эффект дают региональные источники атмосферного загрязнения. В холодный период интенсивные антропогенные выбросы NO_x приводят к разрушению озона (до -9 ppbv на оси шлейфа). Вклад в приземное содержание O₃ от эмиссий CO не превышает 1 ppbv даже вблизи источников эмиссий.
- Средние за летние месяцы 2007–2012 гг. значения эффективности производства озона в расчете на единицу содержания NO_x в приземном слое атмосферы составляют до 50 ppbv O₃/ppbv NO_x в пределах рассматриваемой теории (NO_x>0.3 ppbv). Наибольшая

чувствительность приземного поля озона к антропогенному загрязнению наблюдается вблизи региональных источников эмиссий NO_x (АО до 13 ppbv), в то время как эффективность производства озона в расчете на одну молекулу NO_x возрастает по мере удаления от источников вместе с фотохимическим возрастом воздушной массы. Характерная величина ЭПО в нижней тропосфере над континентом составляет ~ 35 на ЕТР, ~ 20 в Западной Европе и ~ 45 в Сибири.

- В теплый период года (1 апреля - 30 сентября) в Европе, ЕТР и Сибири имеет место фотохимическая наработка озона, которая оказывается наибольшей на ЕТР (3.2–3.3 ppbv/день) и наименьшей – в Сибири (1.8–2. ppbv/день). Величина суммарного источника озона (фотохимическая наработка + вертикальный перенос) наибольшая в Западной Европе (2.0–2.1 ppbv/день), далее – на ЕТР (~ 1.1 ppbv/день), и наименьшей – в Сибири (0.2–0.6 ppbv/день). Суммарный источник озона компенсируется горизонтальным переносом, при этом все рассматриваемые регионы являются регионами–донорами для областей подветренного сноса. В холодный период (1 октября – 31 марта) величина фотохимической наработки озона закономерно убывает от Западной Европы (до 0.75 ppbv/день) к Сибири (0.13 ppbv/день) и для регионов ЕТР и Сибири оказывается примерно на порядок ниже по сравнению с летними значениями. Эмиссии CO от природных пожаров составляют 0.1–9.5 (GFED 3) Тг С/год в зависимости от конкретного региона. Антропогенные эмиссии по данным EDGAR 3.2 составляют 0.1–38.1 Тг С/год. Наиболее интенсивные очаги природных пожаров наблюдаются в Восточной Сибири, наиболее активные антропогенные эмиссии – в Европе и на южной части ЕТР. Эмиссии NO_x от горения биомассы составляют в зависимости от региона 0.05–0.18 Тг N/год (GFED 4).

Эмиссии от растительности и почв дают 0.28–0.50 Тг N/год (MEGAN 2.1). Антропогенные выбросы составляют 0.6–3.5 Тг N/год (EDGAR 4.2). Наибольшие значения антропогенные эмиссии достигают в Европе, наименьшего – в Сибири, где выше всего эмиссии от пожаров. Эмиссии от растительности и почв наиболее интенсивны на ЕТР.

Список литературы

1. *Wild O. and Akimoto H.* Intercontinental transport of ozone and its precursors in a three-dimensional CTM // *J. Geophys. Res.* 2001. V. 106. PP. 27729–27744
2. *Wild O., Pochanart P. and Akimoto H.* Trans-Eurasian transport of ozone and its precursors // *J. Geophys. Res.* 2004. V. 109. № D11302. doi:10.1029/2003JD004501.
3. *Вивчар А.В., Мусеенко К.Б., Шумский Р.А., Скороход А.И.* Идентификация антропогенных источников эмиссий окислов азота по расчётам Лагранжевых траекторий и данным наблюдений на высотной мачте в Сибири весной – летом 2007 г. // *Изв. РАН. Физика атмосферы и океана.* 2009. Т.45. № 3. С. 325-336.
4. *Chi X., Winderlich J., Mayer J.-C., Panov A. V., Heimann M., Birmili W., Heintzenberg J., Cheng Y. and Andreae M. O.* Long-term measurements of aerosol and carbon monoxide at the ZOTTO tall tower to characterize polluted and pristine air in the Siberian taiga // *Atmos. Chem. Phys.* 2013. V. 13. P. 12271–12298.
5. *Li X., Liu J., Mauzerall D. L., Emmons L. K., Walters S., Horowitz L. W. and Tao S.* Effects of trans-Eurasian transport of air pollutants on surface ozone concentrations over Western China // *J. Geophys. Res. Atmos.* 2014. V. 119. PP. 12.338–12.354. doi:10.1002/2014JD021936.
6. *Zhang L., Jacob D.J., Boersma K.F., Jaffe D.A., Olson J.R., Bowman K.W., Worden J.R., Thompson A.M., Avery M.A., Cohen R.C., Dibb J.E., Flock F.M., Fuelberg H.E., Huey L.G., McMillan W.W., Singh H.B. and Weinheimer A.J.* Transpacific transport of ozone pollution and the effect of recent Asian emission increases on air quality in North America: an integrated analysis using satellite, aircraft, ozonesonde, and surface observations // *Atmos. Chem. Phys.* 2008. V. 8. PP. 6117–6136
7. *Huang M., Carmichael G.R., Pierce R.B., D.S. Jo, Park R.J., Flemming J., Emmons L.K., Bowman K.W., Henze D.K., Davila Y., Sudo K., Jonson J.E., Lund M.T., Janssens-Maenhout G., Dentener F.J., Keating T.J., Oetjen H., and Payne*

- V.H. Impact of Intercontinental Pollution Transport on North American Ozone Air Pollution: An HTAP Phase II Multi-model Study // Atmos. Chem. Phys. Discuss. doi:10.5194/acp-2016-958. 2016
8. Parrish D.D., Dunlea E.J., Atlas E.L., Schauffler S., Donnelly S., Stroud V., Goldstein A.H., Millet D.B., McKay M., Jaffe D.A., Price H.U., Hess P.G., Flocke F., and Roberts J.M. Changes in the photochemical environment of the temperate North Pacific troposphere in response to increased Asian emissions // Journal of Geophysical Research. Vol. 109. D23S18. doi:10.1029/2004JD004978. 2004
 9. Li Q., Jacob D.J., Munger J.W., Yantosca R.M., and Parrish D.D. Export of NO_y from the North American Boundary Layer: Reconciling Aircraft Observations and Global Model Budgets // Journal of Geophysical Research 109 (D2). doi:10.1029/2003jd004086. 2004.
 10. Bertram T.H., Perring A.E., Wooldridge P.J., Dibb J., Avery M.A. and Cohen R.C. On the export of reactive nitrogen from Asia: NO_x partitioning and effects on ozone // Atmos. Chem. Phys. V. 13. PP. 4617–4630. doi:10.5194/acp-13-4617-2013. 2013
 11. Stohl, A., Eckhardt S., Forster C., James P. and Spichtinger N. On the pathways and timescales of intercontinental air pollution transport // J. Geophys. Res. V. 107(D23). P. 4684. doi:10.1029/2001JD001396. 2002.
 12. Auvray, M. and Bey I. Long-range transport to Europe: Seasonal variations and implications for the European ozone budget // J. Geophys. Res. 2005. V. 110. D11303. doi:10.1029/2004JD005503.
 13. Fiore A. M. et al. Multimodel estimates of intercontinental source-receptor relationships for ozone pollution // J. Geophys. Res. 2009. V. 114. D04301. doi:10.1029/2008JD010816.
 14. Wu S., Duncan B. N., Jacob D. J., Fiore A. M. and O. Wild Chemical nonlinearities in relating intercontinental ozone pollution to anthropogenic emissions // Geophys. Res. Letters. 2009. V. 36. L05806. doi:10.1029/2008GL036607.

15. *Pochanart P., Akimoto H., Kajii Y., Potemkin V. M., Khodzher T. V.* Regional background ozone and carbon monoxide variations in remote Siberia/East Asia // *J. Geophys. Res.* 2003. V.108(D1). P. 4028.
16. *Штабкин Ю.А., Моисеенко К.Б.* Сезонные вариации приземной концентрации СО и озона в Центральной Сибири: наблюдения и численное моделирование // XIV Конференция молодых ученых «Взаимодействие полей и излучения с веществом». 14 – 18 сентября 2015 года. Иркутск. Сборник трудов, с. 352 – 354.
17. *Штабкин Ю.А., Моисеенко К.Б., Скороход А.И., Васильева А.В. и М. Хайманн* Источники и вариации тропосферного СО в центральной Сибири: численные эксперименты и наблюдения на высотной мачте ZOTTO // *Известия РАН. Физика Атмосферы и Океана.* 2016. Т. 52. № 1. С. 51.
18. *Shtabkin Yu.A., Moiseenko K.B., Skorokhod A.I., Berezina E.V., Vasileva A.V.* Sources and variations of tropospheric ozone in central Siberia: observations and model simulations // *IOP Conf.Series: Earth and Environmental Science.* 2020. EESE6061-058.
19. *Roiger A., Schlager H., Schäfler A., Huntrieser H., Scheibe M., Aufmhoff H., Cooper O. R., Sodemann H., Stohl A., Burkhart J., Lazzara M., Schiller C., Law K. S., and Arnold F.* In-situ observation of Asian pollution transported into the Arctic lowermost stratosphere // *Atmos. Chem. Phys.* 2011. V. 11, PP. 10975-10994, <https://doi.org/10.5194/acp-11-10975-2011>
20. *Еланский Н.Ф., Моисеенко К.Б., Панкратова Н.В.* Фотохимическая генерация озона в шлейфах антропогенных выбросов над Хабаровским краем: численные эксперименты и наблюдения // *Известия РАН, Физика атмосферы и океана.* 2005. Т.41. №4. С.461-468.
21. *Vasileva A.V., Moiseenko K.B., Mayer J.-C., Jurgens N., Panov A., Heimann M., Andreae M.O.* Assessment of the regional atmospheric impact of wildfire emissions based on CO observations at the ZOTTO tall tower station in central Siberia // *J.Geophys. Res.*, 116, D07301, 2011, doi:10.1029/2010JD014571.

22. *Sillman, S.* The relation between ozone, NO_x and hydrocarbons in urban and polluted rural environments // Millennial Review series, Atmos. Environ., 33, 12, 1821-1845, 1999.
23. *Pierce T., Geron C., Bender L. et al.* Influence of increased isoprene emissions on regional ozone modeling // Journal of Geophysical Research. 1998. V. 103. P. 25611–25629.
24. *Monks P. S., Archibald A. T, Colette A. et al.* Tropospheric ozone and its precursors from the urban to the global scale from air quality to short-lived climate forcer // Atmos. Chem. Phys. V. 15. PP. 8889–8973. 2015. doi:10.5194/acp-15-8889-2015
25. *Sillman S.* Tropospheric Ozone and Photochemical Smog // Elsevier Science, 2003. 648 p.
26. *Kunhikrishnan, T., Lawrence M. G., von Kuhlmann R., Wenig M. O., Asman W. A. H., Richter A. and Burrows J. P.* Regional NO_x emission strength for the Indian subcontinent and the impact of emissions from India and neighboring countries on regional O₃ chemistry // J. Geophys. Res. V. 111. D15301. doi:10.1029/2005JD006036. 2006
27. *Liu, S. C., Trainer M., Fehsenfeld F. C., Parrish D. D., Williams E. J., Fahey D. W., Hübler G. and Murphy P. C.* Ozone production in the rural troposphere and the implications for regional and global ozone distributions // J. Geophys. Res. V. 92(D4). PP. 4191–4207. doi:10.1029/JD092iD04p04191. 1987
28. *Guenther A., Hewitt C.N., Erickson D., Fall R., Geron C., Graedel T., Harley P., Klinger L., Lerdau M., McKay W.A., Pierce T., Scholes B., Steinbrecher R., Tallamraju R., Taylor J., Zimmermann P.* A global model of natural volatile organic compound emissions // Journal of Geophysical Research. V. 100. 8873-8892. 1995.
29. *Guenther A., Geron C., Pierce T., Lamb B., Harley P., Fall R.* Natural emissions of non-methane volatile organic compounds, carbon monoxide, and oxides of nitrogen from North America // Atmospheric Environment. V. 34. 2205-2230. 2000.

- 30.Березина Е. В., Моисеенко К. Б., Скороход А.И., Еланский Н.Ф., Беликов И.Б. Ароматические летучие органические соединения и их роль в формировании приземного озона на территории России // ДАН. 2017. Т.474. №3. 356–360.
- 31.Skorokhod A. I., Berezina E. V., Moiseenko K. B., Elansky N. F. and Belikov I. B. Benzene and toluene in the surface air of northern Eurasia from TROICA-12 campaign along the Trans-Siberian Railway // Atmos. Chem. Phys. V. 17. 5501-5514. <https://doi.org/10.5194/acp-17-5501-2017>. 2017.
- 32.Seinfeld J.H., Pandis S.N. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1998. 1326 p.
- 33.Holloway T., Levy H., Kasibhatla P., Global distribution of carbon monoxide // Journal of Geophysical Research, Vol. 105, No. D10, PP 12.123-12.147, May 27, 2000
- 34.Котельников С.Н., Степанов Е.В., Щербаков И.А., Ивашкин В.Т. Актуальность проблемы тропосферного озона в России // Труды Института Общей Физики им. А.М. Прохорова. 2015. Том 71. С. 3-9.
- 35.Ларин И.К. Химическая физика озонового слоя. – М.: ГЕОС, 2013. – 160 с.
- 36.Разумовский С.В., Зайков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями (кинетика и механика). М.: Наука, 1974. 322 с.
- 37.Грушко Я.М. Вредные неорганические соединения в промышленных выбросах в атмосферу. Л.: Химия, 1987. 352 с.
- 38.Трешоу М. Влияние атмосферных загрязнителей на растительность. // Защита атмосферы от промышленных загрязнений. Справочник под ред. Калверта С. и Инглунда Г.М., Металлургия, 1988, т.1, с.34-65.
- 39.Prinz B. Ozone effect on vegetation. // Tropospheric ozone. Regional and global scale interactions. Ed. Isaaksen I.S.A., D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, 1988, p.161-184.
- 40.Белан Б.Д., Складнева Т.К., Толмачев Г.Н. Результаты 10-летнего мониторинга приземной концентрации озона в районе Томска // Оптика атмосферы и океана, 2000, т.13, No 9, с. 826-832.
- 41.Белан Б.Д. Озон в тропосфере. Томск. Издательство Института оптики

атмосферы СО РАН. 2010. 488 с.

42. *Котельников С.Н.* Основные механизмы взаимодействия озона с живыми системами и особенности проблемы приземного озона для России // Труды Института Общей Физики им. А.М. Прохорова. 2015. Том 71. С. 10-41.
43. *Akimoto H.* Major concerns and research needs for our understanding of the chemistry of the atmosphere // *Pure Appl. Chem.* 1995. Vol. 67, N 12. P. 2057–2064.
44. *Ракитин В.С., Еланский Н.Ф., Панкратова Н.В., Скороход А.И., Джола А.В., Штабкин Ю.А., Ван П., Ван Г., Васильева А.В., Макарова М.В., Гречко Е.И.* Исследование трендов общего содержания СО и СН₄ над Евразией на основе анализа наземных и орбитальных спектроскопических измерений // *Оптика атмосферы и океана.* 2017. Т. 30. № 6. С. 449-456.
45. *Rakitin V.S., Elansky N.F., Wang P., Wang G., Pankratova N.V., Shtabkin Yu.A., Skorokhod A.I., Safronov A.N., Makarova M.V., Grechko E.I.* Changes in trends of atmospheric composition over urban and background regions of Eurasia: estimates based on spectroscopic observations // *Geography, Environment, Sustainability.* 2018. Т. 11. № 2. С. 84-96.
46. *Wang P., Wang G., Ran L., Wang T., Elansky N.F., Golitsyn G.S., Rakitin V.S., Shtabkin Y., Skorokhod A.I., Grechko E.I., Fokeeva E.V., Safronov A.N., Timofeev Y.M., Makarova M.V.* Long-term trends of carbon monoxide total columnar amount in urban areas and background regions: ground- and satellite-based spectroscopic measurements // *Advances in Atmospheric Sciences.* 2018. Т. 35. № 7. С. 785-795.
47. *Еланский Н.Ф.* Российские исследования атмосферного озона в 2011–2014 гг. // *Известия РАН. Физика Атмосферы и Океана.* 2016. Т. 52. No 2. С. 150–166
48. *Демин В. И., Белоглазов М. И.* Динамика крупномасштабной циркуляции атмосферы и долговременные изменения приземной концентрации озона в Арктике // *Оптика Атмосферы и Океана.* 2012, Т. 25. № 8. С. 684–687.
49. *Белоглазов М.И., Карпечко А.Ю., Никулин Г.Н., Румянцев С.А.* О суточных вариациях концентраций озона в приземном слое атмосферы центрального и

- прибрежного районов Мурманской области. - Экологическая химия, 1999, т.8, No4, с.242-245.
50. *Виноградова А.А., Егоров В.А.* Оценка вкладов промышленных регионов северного полушария в загрязнение атмосферы Российской Арктики. // Известия РАН. Физика атмосферы и океана. 1997. Т. 33. No 6. С. 750-758.
51. *Monks P.S.* A review of the observations and origins of the spring ozone maximum // Atmos. Environ. 2000. V. 34. No 21. P. 3545–3561
52. *Karpetchko A.Yu., Elansky N.F., Kuznetsov G.I., Tarasova O.A., Beloglazov M.I., Rumyantsev S.A.* The role of air transfer processes in the formation of surface ozone concentration fields over the Kola Peninsula // Izvestiya of Russian Academy of Science. Series Physics of the Atmosphere and Ocean. V. 37 (5). PP. 692–699. 2001.
53. *Senik I. A., Elansky N. F., Belikov I. B., Lisitsyna L. V., Galaktionov V. V., Kortunova Z. V.* Main Patterns of the Temporal Variability of Surface Ozone in the Region of the Town of Kislovodsk at 870 and 2070 m above Sea Level // Izvestiya, Atmospheric and Oceanic Physics. 2005. V. 41. №. 1. P. 67–79.
54. *Tarasova O. A., Senik I. A., Sosonkin M. G., Cui J., Staehelin J., Prevot A. S. H.* Surface ozone at the Caucasian site Kislovodsk High Mountain Station and the Swiss Alpine site Jungfrauoch: data analysis and trends (1990–2006) // Atmos. Chem. Phys. 2009. V. 9. P. 4157–4175.
55. *Еланский Н.Ф., Сеник И.А.* Измерения приземной концентрации озона на высокогорной научной станции Кисловодск: сезонные и суточные вариации // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 1995. Т. 31. No 2. С. 251–259.
56. *Аршинов М.Ю., Белан Б.Д., Зуев В.Е., Краснов О.Ф., Пирогов В.А., Складнева Т.К., Толмачев Г.Н.* Многолетние вариации приземной концентрации озона, как отражение солнечной активности // Оптика атмосферы и океана. 2002. Т. 15. № 11. С. 987-992.
57. *Аршинов М.Ю., Белан Б.Д., Давыдов Д.К., Савкин Д.Е., Складнева Т.К., Толмачев Г.Н., Фофонов А.В.* Мезомасштабные различия в концентрации

- озона в приземном слое воздуха в Томском регионе (2010 – 2012 гг.) // Труды Института Общей Физики им. А.М. Прохорова. 2015. Т. 71. С. 106 – 117.
58. *Потемкин В.Л., Нецветаева О.Г., Ходжер Т.В., Акимото Н., Каджи И., Почанарт Р.* Длительные наблюдения приземных концентраций озона и окиси углерода в Восточной Сибири // Сибирский экологический журнал. 1999. №6. С.601 – 603.
59. *Потемкин В.Л., Потемкина Т.Г., Гусева Е.А.* Динамика атмосферного озона в условиях высокогорья // Вестник ИрГТУ. 2015. №3 (98). С.93 – 98.
60. Состав атмосферы над Северной Евразией: эксперименты TROICA / под ред. Н. Ф. Еланского. — М.: Агроспас, 2009.— 82 с.
61. *Маркова Т.А., Еланский Н.Ф.* Пространственные и временные особенности распределения озона и других малых примесей над территорией России. // Труды 6-й всероссийской конференции молодых ученых “Малые примеси атмосферы. Атмосферное электричество”, Н.Новгород, стр 87-91. 2000
62. *Маркова Т.А.* Некоторые особенности распределения озона над континентальными районами по наблюдениям вдоль Транссибирской магистрали. // Труды конференции молодых ученых “Малые примеси в атмосфере”, препринт №4, с.44-52. 1998
63. *Панкратова Н.В., Еланский Н. Ф., Беликов И. Б., Лаврова О. В., Скороход А. И. и Шумский Р. А.* Озон и окислы азота в приземном воздухе Северной Евразии по наблюдениям в экспериментах TROICA // Известия РАН. Физика Атмосферы и Океана. 2011. Т. 47. № 3. С. 1–16.
64. *Sillman S. and He D.* Some theoretical results concerning O₃-NO_x-VOC chemistry and NO_x-VOC indicators // Journal of Geophysical Research. V. 107. NO. D22. 4659. doi:10.1029/2001JD001123. 2002
65. *Lin S.-J., Chao W. C., Sud Y. C., Walker G. K.* A class of the van Leer-type transport schemes and its applications to the moisture transport in a General Circulation Model, Mon. Wea. Rev., 122, 1575-1593, 1994.
66. *Lin, S.-J., Rood R. B.* Multidimensional flux form semi-Lagrangian transport schemes, Mon. Wea. Rev., 124, 2046-2070, 1996.

67. Wild O., Zhu X., Prather M. J. Fast-J: Accurate simulation of in- and below-cloud photolysis in tropospheric chemical models, *J. Atmos. Chem.*, 37, 245–282, 2000.
68. Eller P., Singh K., Sandu A., Bowman K., Henze D.K., Lee M. Implementation and evaluation of an array of chemical solvers in the Global Chemical Transport Model GEOS-Chem, *Geosci. Model Dev.*, 2, 89-96, doi:10.5194/gmd-2-89-2009, 2009.
69. Trivitayanurak W., Adams P. J., Spracklen D. V., Carslaw K. S. Tropospheric aerosol microphysics simulation with assimilated meteorology: model description and intermodel comparison. *Atmos. Chem. Phys.*, 8(12), 3149-3168, 2008.
70. D'Andrea S. D., Hakkinen S.A.K., Westervelt D.M., Kuang C., Levin E.J.T., Kanawade V.P., Leitch W.R., Spracklen D.V., Riipinen I., Pierce J. R. Understanding global secondary organic aerosol amount and size-resolved condensational behavior, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 11519-11534, doi:10.5194/acp-13-11519-11534, 2013.
71. Yu F., Luo G., Ma X. Regional and global modeling of aerosol optical properties with a size, composition, and mixing state resolved particle microphysics model. *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 5719-5736, doi:10.5194/acp-12-5719-2012, 2012.
72. Olivier J.G.J., Van Aardenne J.A., Dentener F., Pagliari V., Ganzeveld L.N. and Peters J.A.H.W. Recent trends in global greenhouse gas emissions: regional trends 1970-2000 and spatial distribution of key sources in 2000. // *Env. Sc.*, 2 (2-3), 81-99. DOI: 10.1080/15693430500400345. 2005
73. Donkelaar van A., Martin R.V., Levy R. C., da Silva A., Krzyzanowski M., Chubarova N.E., Semutnikova E., Cohen A. J. Satellite-based estimates of ground-level fine particulate matter during extreme events: A case study of the Moscow fires in 2010, *Atmospheric Environment* 45 6225-6232, 2011.
74. Streets, D.G., Zhang Q., Wang L., He K., Hao J., Wu Y., Tang Y., Carmichael G.C. Revisiting China's CO emissions after the Transport and Chemical Evolution over the Pacific (TRACE-P) mission: Synthesis of inventories, atmospheric modeling, and observations. *J. Geophys. Res.*, 111, D14306, doi:10.1029/2006JD007118, 2006.
75. Yevich R., Logan J. A. An assesment of biofuel use and burning of agricultural

- waste in the developing world. *Global Biogeochem. Cycles*, 17(4), 1095, doi:10.1029/2002GB001952, 2003.
76. *Bond T.C.* Historical emissions of black and organic carbon aerosol from energy related combustion. 1850-2000, *Global Biogeochem. Cycles*, 21, GB2018, doi: 10.1029/2006GB002840, 2007.
77. *Guenther A., Harley P., Wiedinmyer C., Palmer P. I., Geron C.* Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature). *Atmos. Chem. Phys.* 2006. V. 6 (11). P. 3181-3210.
78. *van der Werf G. R., Randerson J. T., Giglio L., Collatz G. J., Mu M., Kasibhatla P. S., Morton D. C., DeFries R. S., Jin Y., van Leeuwen T. T.* Global fire emissions and the contribution of deforestation, savanna, forest, agricultural, and peat fires (1997 - 2009) // *Atmos. Chem. Phys.* 2010. V. 10. P. 11707-11735. doi:10.5194/acp-10-11707-2010.
79. *Bey I., Jacob D. J., Yantosca R. M., Logan J. A., Field B.D., Fiore A.M., Li Q.B., Liu H.G.Y., Mickley L.J. and Schultz M.G.* Global modeling of tropospheric chemistry with assimilated meteorology: Model description and evaluation // *J. Geophys. Res.*, 106, 23073–23095, doi:10.1029/2001JD000807. 2001.
80. *Zhang, L., Jacob, D.J., Downey, N.V., Wood, D.A., Blewitt, D., Carouge, C.C., van Donkelaar, A., Jones, D.B.A., Murray, L.T., Wang, Y.* Improved estimate of the policy-relevant background ozone in the United States using the GEOS-Chem global model with $1/2^\circ \times 2/3^\circ$ horizontal resolution over North America // *Atmospheric Environment*. V. 45. I. 37. PP. 6769–6776. 2011.
81. *Liu J., Logan J. A., Jones D. B. A., Livesey N. J., Megretskaia I., Carouge C. and Nedelec P.* Analysis of CO in the tropical troposphere using Aura satellite data and the GEOS-Chem model: insights into transport characteristics of the GEOS meteorological products // *Atmos. Chem. Phys.* 10. 12207–12232. doi:10.5194/acp-10-12207-2010. 2010.
82. *Wu, S., Mickley, L. J., Jacob, D. J., Logan, J. A., Yantosca, R. M., and Rind, D.* Why are there large differences between models in global budgets of tropospheric

- ozone? // *J. Geophys. Res.-Atmos.* V. 112. D05 302. doi:10.1029/2006JD00780. 2007.
83. *Emery C., Jung J., Downey N., Johnson J., Jimenez M., Yarwood G. and Morris R.* Regional and global modeling estimates of policy relevant background ozone over the United States // *Atmospheric Environment*. V. 47. PP 206–217. 2012.
84. *Christian K. E., Brune W. H. and Mao J.* Global sensitivity analysis of the GEOS-Chem chemical transport model: Ozone and hydrogen oxides during ARCTAS (2008) // *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* doi:10.5194/acp-2016-863. 2016.
85. *Kozlova, E. A., A. C. Manning, Y. Kisilyakhov, T. Seifert, and M. Heimann,* 2009, Methodology and calibration for continuous measurements of biogeochemical trace gas and O₂ concentrations from a 300-m tall tower in central Siberia, *Atmos. Meas. Tech. Discuss.*, 1, 281–330.
86. *Lavric et al.* (2011): A look up at the Zotino Tall Tower Observatory, *Meteorol. Techn. Intern.*, Sept. 2011, pp. 6-10
87. *Gerbig C., Schmitgen S., Kley D., Volz-Thomas A., Dewey K., Haaks D.,* An improved fast-response vacuum-UV resonance fluorescence CO instrument, *J. Geophys. Res.* **104** D1 (1999) 1699
88. *Mayer, J.-C., Wolfram Birmili, Martin Heimann, Jost Heintzenberg, Niklas Jürgens, Yegor Kisilyakhov, Alexey Panov, Meinrat O. Andreae,* Long-Term Measurements of Carbon Monoxide and Aerosols at the ZOTTO tall tower, Siberia, *Eos Trans. AGU*, 90(52), Fall Meet. Suppl., Abstract GC31A-0686, 2012
89. *Вивчар А.В., Мусеенко К.Б., Панкратова Н.В.* Оценки эмиссий монооксида углерода от природных пожаров в Северной Евразии в приложении к задачам регионального атмосферного переноса и климата. // *Известия РАН. Физика атмосферы и океана*. 2010. Т.46, №3. С. 307-320.
90. *Hanna S.R.* Confidence limits for air quality model evaluations, as estimated by bootstrap and jackknife resampling methods // *Atmospheric Environment*. 1989. № 23. P. 1385–1398.
91. *Forster, P., V. Ramaswamy, P. Artaxo, T. Berntsen, R. Betts, D. W. Fahey, J. Haywood, J. Lean, D. C. Lowe, G. Myhre, J. Nganga, R. Prinn, G. Raga, M.*

- Schulz, and R. Van Dorland* Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing, in *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, edited by S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. B. Averyt, M. Tignor, and H. L. Miller, pp. 129-234, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. 2007
92. *Müller, G. et al.*, 2008, WMO Global Atmosphere Watch (GAW). Strategic Plan: 2008–2015. GAW Report No. 172, World Meteorological Organization.
93. *Crutzen P. J., Mark G. L., Poschl U.* On the background photochemistry of tropospheric ozone // *Tellus*. 1999. № 51A-B. P. 123–146.
94. *Rastigejev, Y., R. Park, M. P. Brenner, and D. J. Jacob* (2010), Resolving intercontinental pollution plumes in global models of atmospheric transport, *J. Geophys. Res.*, 115, D02302, doi:10.1029/2009JD012568.
95. *Elansky, N.F.* (2007), Spatial and temporal variations of trace gases surface concentrations over Russia from TROICA observations, *Proceedings of the International Symposium on Atmospheric Physics and Chemistry*, May 15 – 19, 2007. Eds. Huijun Wang and G. S. Golitsyn, Beijing, 49–56.
96. *Sukhinin A.I., et al.* Satellite-based mapping of fires in Eastern Russia: New products for fire management and carbon cycle studies // *Remote Sensing of Environment*. 2004. V. 93. P.546–564.
97. *Chameides, W. L., R. W. Lindsay, J. Richardson, and C. S. Kiang*, The role of biogenic hydrocarbons in urban photochemical smog: Atlanta as a case study, *Science*, 241, 1473–1475, 1988
98. *Carter W.P.L.* Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds // *J. Air Waste Manage. Assoc.* 1994. V.44. P.881–899.
99. *Atkinson R.* Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x // *Atmos. Environ.* 34. 2063–2101. 2000.
100. *Monks P.S* Gas-Phase Radical Chemistry in the Troposphere // *Chem Soc. Rev.* 34. 37679. 2005.

101. *Fishman, J., Solomon S. and Crutzen P. J.* Observational and theoretical evidence in support of a significant in-situ photochemical source of tropospheric ozone // *Tellus*. 31. 432-446. 1979.
102. *Sillman, S., J. A. Logan, and S. C. Wofsy* The sensitivity of ozone to nitrogen oxides and hydrocarbons in regional ozone episodes // *J. Geophys. Res.*, 95, 1837 – 1851, 1990.
103. *Kleinman L.I., Daum P.H., Lee Y., Nunnermacker L.J., Springston S.R., Weinstein-Lloyd J., Rudolph J.* Ozone production efficiency in an urban area // *J. Geophys. Res.* 2002. V. 107. D23. P. 4733.
104. *Hirsch A. I., Munger J. W., Jacob D. J., Horowitz L. W. and Goldstein A. H.* Seasonal variation of the ozone production efficiency per unit NO_x at Harvard Forest, Massachusetts // *J. Geophys. Res.* 101(D7). 12659–12666. doi:10.1029/96JD00557. 1996
105. *Trainer M.* Correlation of ozone with NO_y in photochemically aged air // *J. Geophys. Res.* 98(D2). 2917–2925. doi:10.1029/92JD01910. 1993.
106. *Lin X., Trainer M. and Liu S. C.* On the nonlinearity of the tropospheric ozone production // *J. Geophys. Res.* 93. 15.879– 15.888. 1988.
107. *Dentener F. J. and Crutzen P. J.* Reaction of N₂O₅ on tropospheric aerosols: Impact on the global distributions of NO_x, O₃, and OH // *J. Geophys. Res.* 98. 7149–7163. 1993.
108. *von Engel A. and Teixeira J.* A Planetary Boundary Layer Height Climatology Derived from ECMWF Reanalysis Data // *J. Climate*. 26. 6575–6590. <https://doi.org/10.1175/JCLI-D-12-00385.1>. 2013.
109. *Mauzerall D.L., Sultan B., Kima N. et al.* NO_x emissions from large point sources: variability in ozone production, resulting health damages and economic costs // *Atmos. Environ.* 2005. V. 39. P. 2851–2866.
110. *Мoiseенко К.Б., Березина Е.В., Васильева А.В., Штабкин Ю.А., Скороход А.И., Еланский Н.Ф., Беликов И.Б.* NO_x-лимитирующий режим фотохимической генерации озона в слабо загрязнённом конвективном пограничном слое: наблюдения на высотной мачте ZOTTO в центральной

Сибири в 2007–2015 гг. // Доклады Академии Наук. 2019. Том 487. No 6. С. 669–673.

111. *Мусеенко К.Б., Штабкин Ю.А., Березина Е.В., Скороход А.И.* Региональные фотохимические источники приземного озона в Европе и западной Сибири // Известия РАН. Физика Атмосферы и Океана. 2018. Т. 54. № 6. С. 645-658.
112. *Parrish D.D., Trainer M., Buhr M.P., Watkins B.A., Fehsenfeld F.C.* Carbon monoxide concentrations and their relation to concentrations of total reactive nitrogen at two rural U.S. sites // Journal of Geophysical Research. 1991. V. 96. P. 9309-9320.
113. *Holton J. R.* An Introduction to Dynamic Meteorology. Forth Edition. Elsvier Academic Press. 2004. 535 P.
114. *Lim, Y.* The East Atlantic/West Russia (EA/WR) teleconnection in the North Atlantic: climate impact and relation to Rossby wave propagation. // *Clim Dyn* **44**, 3211–3222 (2015). <https://doi.org/10.1007/s00382-014-2381-4>