

УДК 551.510

Московская дымная мгла в октябре 2014 г. Вариации газовых компонент загрязнения атмосферы

Г.И. Горчаков¹, Е.Г. Семутникова², А.В. Карпов¹, Г.А. Кузнецов^{1*}

¹Институт физики атмосферы им. А.М. Обухова РАН
119017, г. Москва, Пыжевский пер., 3

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
119991, г. Москва, ГСП-2, Ленинские горы, 1/2

Поступила в редакцию 13.01.2017 г.

Выполнено исследование состава атмосферы Москвы при совместном задымлении ближними пожарами Подмосковья и удаленными лесными пожарами в октябре 2014 г. По данным экологического мониторинга, отношение массовых концентраций оксидов азота и угарного газа в «свежих» дымах ближних пожаров достигало 0,35, а в «старых» дымах удаленных пожаров снижалось до 0,025. Отношение концентрации оксида азота к сумме концентраций оксида и диоксида достигало 0,87 в «свежих» дымах и падало до нуля в «старых». Показано, что статистические характеристики вариаций и эмпирические распределения вероятностей концентраций угарного газа и оксида азота в задымленной атмосфере Москвы в октябре 2014 г. радикально отличаются от соответствующих характеристик и эмпирических распределений в незадымленной атмосфере и при задымлениях 2002 и 2010 гг. Эмпирическая функция распределения концентрации для угарного газа аппроксимируется кусочными экспоненциальными функциями, а для оксида азота — кусочными степенными функциями. При задымлении Москвы в октябре 2014 г. наблюдалась тесная корреляция концентрации угарного газа и суммарной концентрации оксидов азота в широком диапазоне временных масштабов, что свидетельствует о совместном образовании указанных примесей при лесных пожарах. Коэффициент спектральной корреляции концентраций озона и диоксида азота на различных временных масштабах менялся от +1 до -1, что говорит о сложности взаимосвязей озона с оксидами азота в задымленной атмосфере.

Ключевые слова: газовый состав задымленной атмосферы, совместное влияние ближних и дальних лесных пожаров, синхронные всплески концентраций, угарный газ, оксиды азота, озон, статистические характеристики, эмпирические функции распределения, экспоненциальные и степенные аппроксимации; gas composition of smoky atmosphere, combined effect of near and far forest fires, synchronous bursts of concentrations, carbon monoxide, nitrogen oxides, ozone, statistical characteristics, empirical function distributions, exponential and power approximations.

Введение

Исследованиям состава задымленной атмосферы европейской территории России и Сибири посвящено много работ [1–15]. Особый интерес представляют результаты исследований вариаций массовой концентрации аэрозоля в задымленной атмосфере Московского региона в октябре 2014 г., когда задымление воздушного бассейна Москвы было обусловлено совместным влиянием дальнего переноса дымового аэрозоля и близких к Москве пожаров в Московской обл. [16]. Оказалось, что для указанной дымной мглы статистические характеристики вариаций массовой концентрации аэрозоля PM_{10} радикально отличались от аналогичных статистических характеристик при интенсивных задымлениях в 2002 и 2010 гг. [2, 3, 5], а также от статистических характеристик вариаций массовой концентрации типичного (фонового) аэрозоля [17].

Целью настоящей статьи является исследование закономерностей изменчивости концентраций газовых компонент загрязнения городской атмосферы в октябре 2014 г., включая концентрации угарного газа ($[CO]$), оксида азота ($[NO]$), диоксида азота ($[NO_2]$) и их суммарную концентрацию $[NO_x] = [NO] + [NO_2]$, а также озона ($[O_3]$) и метана ($[CH_4]$) на основе экологического мониторинга сети автоматических постов контроля качества атмосферного воздуха ГБПУ «Мосэкомониторинг» (<http://mosecom.ru/>). Вариации концентраций газовых компонент загрязнения сопоставлены с вариациями концентрации аэрозоля PM_{10} . Отметим, что описание методики измерений и аппаратуры содержится в опубликованных ранее работах [2, 3, 5, 16, 18, 19].

Угарный газ в задымленной атмосфере Московского региона

При лесных, лесо-торфяных и степных пожарах в атмосферу наряду с дымовым аэрозолем поступает большое количество угарного газа CO .

* Геннадий Ильич Горчаков (gengor@ifaran.ru); Евгения Геннадьевна Семутникова (egsemutnikova@mail.ru); Алексей Владимирович Карпов (karpov@ifaran.ru); Герман Алексеевич Кузнецов (german-710@yandex.ru).

В рассматриваемом эпизоде задымления концентрация угарного газа достигала 3 мг/м^3 .

На рис. 1, *a* (кривая 1) показаны результаты мониторинга концентрации угарного газа [CO] в период с 5 по 17 октября 2014 г. в Москве на посту Мелитопольская ул. Здесь в период с 6 по 9 октября отчетливо проявляются сильные короткопериодные (4–5 ч) вариации (всплески) [CO], обусловленные близкими лесными пожарами [16] в Московской обл. (сжигание порубочных остатков). В период с 9 по 16 октября 2014 г. повышенные концентрации угарного газа на этом посту определялись в большей степени дальним переносом дыма из северо-восточных областей Украины и западных областей России. Следует отметить синхронность всплесков концентраций угарного газа и дымового аэрозоля, что наглядно свидетельствует об их совместном происхождении.

Были рассчитаны статистические характеристики [20] вариаций [CO] в период с 5 по 17 октября 2014 г. на постах Мелитопольская ул. и Кожухово (табл. 1 и 2). Средние концентрации CO на этих постах составляли $0,59$ и $0,43 \text{ мг/м}^3$. В табл. 1 и 2 также приведены стандартные отклонения σ , коэффициенты вариаций γ (отношения стандартных отклонений к средним значениям), параметры асимметрии A (средний куб отклонений, нормированный на куб стандартного отклонения) и эксцесса E (нормированное среднее значение четвертых степеней отклонений концентраций от соответствующих средних значений за вычетом $3,0$, что обеспечивает равенство эксцесса нулю для нормального распределения) [20].

Безразмерные статистические характеристики γ , A и E для [CO] отличаются от характеристик PM_{10} , особенно на посту Мелитопольская ул.

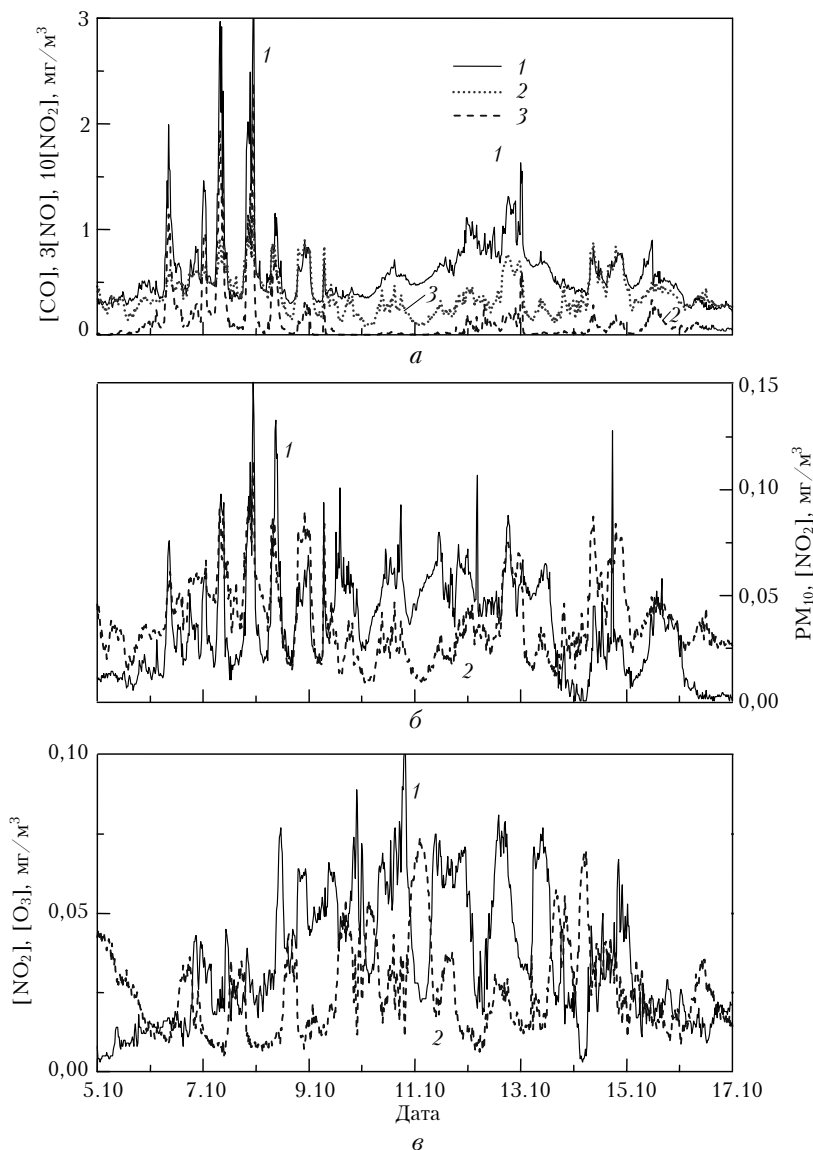


Рис. 1. Вариации концентраций угарного газа (1), оксида азота (2) и диоксида азота (3) на посту Мелитопольская ул. (*a*); сопоставление вариаций массовой концентрации аэрозоля PM_{10} (1) и диоксида азота (2) на посту Мелитопольская ул. (*b*); вариации концентраций диоксида азота (1) и озона (2) на посту Кожухово (*v*)

Таблица 1

Статистические характеристики вариаций концентраций компонент загрязнения атмосферного воздуха на посту Мелитопольская ул.

Статистическая характеристика	Компонент загрязнения					
	[CO]	[NO]	[NO ₂]	[NO _x]	[CH ₄]	PM ₁₀
\bar{X} , мг/м ³	0,59	0,040	0,038	0,078	1,32	0,036
σ , мг/м ³	0,35	0,081	0,019	0,094	0,12	0,024
γ	0,58	2,02	0,50	1,21	0,09	0,67
A	3,26	4,71	0,96	4,08	3,14	0,80
E	15,7	27,8	0,57	22,3	14,0	1,09

Таблица 2

Статистические характеристики вариаций концентраций компонент загрязнения атмосферного воздуха на посту Кожухово

Статистическая характеристика	Компонент загрязнения					
	[CO]	[NO]	[NO ₂]	[NO _x]	[O ₃]	PM ₁₀
\bar{X} , мг/м ³	0,43	0,023	0,035	0,058	0,025	0,029
σ , мг/м ³	0,30	0,041	0,021	0,050	0,014	0,022
γ	0,71	1,75	0,59	0,86	0,56	0,75
A	1,33	3,13	0,58	2,10	1,08	1,22
E	2,51	12,0	-0,65	6,74	0,90	2,34

Несмотря на то что коэффициент вариаций [CO] γ меньше значения для PM₁₀, параметры асимметрии и эксцесса для [CO] (3,26 и 15,7 соответственно) на этом посту намного больше, чем для PM₁₀ (0,8 и 1,09) (см. табл. 1). На посту Кожухово, где вклад ближних пожаров был заметно меньше, параметры A и E для [CO] и PM₁₀ близки (см. табл. 2). Интересно отметить, что эти параметры для метана на посту Мелитопольская ул. оказались примерно такими же, как для угарного газа.

Эмпирические функции распределения (ЭФР) концентрации угарного газа в рассматриваемый период времени (с 5 по 17 октября 2014 г.) радикально отличаются от ЭФР [CO] для других эпизодов задымления и для фоновой аэрозоля. На рис. 2, *a* (кривая 1) представлена ЭФР [CO], построенная по данным измерений на посту Мелитопольская ул.

Качественно она подобна ЭФР PM₁₀ для рассматриваемого периода времени [16]. В диапазоне значений $[CO] \geq 0,4$ мг/м³ указанная ЭФР с удовлетворительной точностью аппроксимируется функцией $\lg w = -1,43[CO] + 2,82$ (рис. 2, *a*, кривая 2), которую можно представить в виде $w \cong 660 \exp(-3,3 [CO])$, где [CO] измеряется в мг/м³, а плотность вероятности w – в относительных единицах. В другом диапазоне ($[CO] \leq 0,4$ мг/м³) ЭФР [CO] аппроксимируется функцией $\lg w = 2,0[CO] + 1,45$ или $w = 28 \exp(4,6 [CO])$. В целом ЭФР [CO] аппроксимируется кусочно-экспоненциальной функцией.

Отношения средних концентраций CO и аэрозоля PM₁₀ на постах Кожухово и Мелитопольская ул. оказались примерно равными 15, что близко к аналогичному отношению концентраций в задымленной атмосфере Московского региона летом 2010 г. [3].

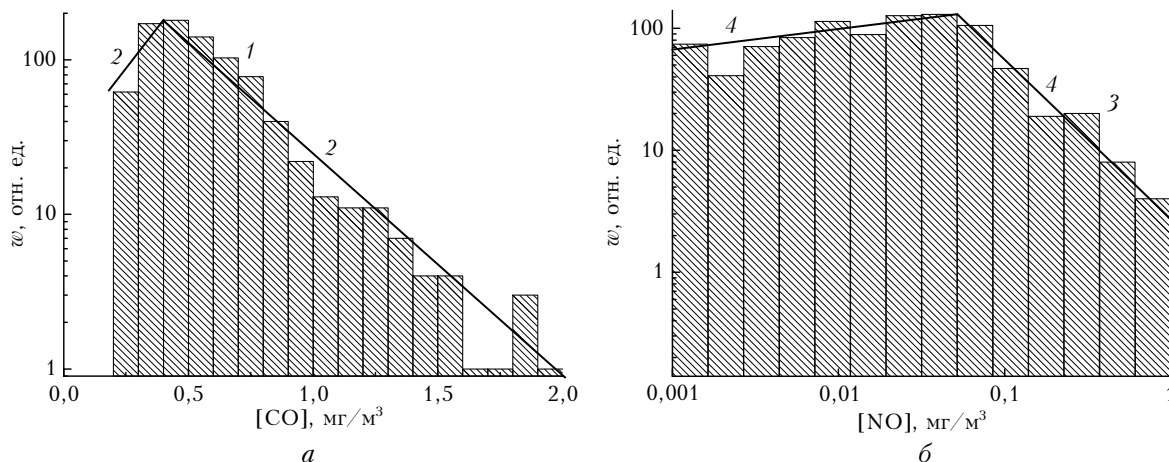


Рис. 2. Эмпирическая функция распределения концентрации угарного газа по данным измерений на посту Мелитопольская ул. (1) и ее кусочно-экспоненциальная аппроксимация (2) (а); эмпирическая функция распределения концентрации оксида азота (непрерывная составляющая) (3) и ее кусочно-степенная аппроксимация (4) (б)

Вариации концентраций оксидов азота и озона в задымленной атмосфере

В период с 6 по 9 октября 2014 г. синхронно с всплесками [CO] и PM₁₀ происходили всплески концентраций оксидов азота. Об этом свидетельствуют, в частности, временные вариации концентраций оксида азота NO (см. рис. 1, а, кривая 2) и диоксида азота NO₂ (см. рис. 1, а, кривая 3, рис. 1, б, кривая 2) на посту Мелитопольская ул.

Из рис. 1 следует, что в дымах от ближних пожаров преобладает оксид азота NO, максимальная концентрация которого на посту Мелитопольская ул. достигала 0,8 мг/м³ 7 октября 2014 г. Максимальные концентрации диоксида азота NO₂ на постах Мелитопольская ул. и Кожухово наблюдались в дымовых шлейфах и составляли примерно 0,1 мг/м³.

Представляют также интерес вариации относительных концентраций оксидов азота. Отношение [NO_x]/[CO] на посту Мелитопольская ул. достигало 0,28±0,35 в шлейфах дыма от ближних пожаров (в период с 6 по 9 октября 2014 г.); с 10 по 13 октября 2014 г. указанное отношение снижалось иногда до 0,025–0,030.

В широких пределах менялось и отношение [NO]/[NO_x]. В период с 6 по 8 октября 2014 г. во время всплесков (в шлейфах ближних пожаров) на посту Мелитопольская ул. оно достигало 0,85–0,87, а с 9 по 11 октября 2014 г., а также 13 октября 2014 г., когда преобладал вклад дальних пожаров в загрязнение атмосферного воздуха, отношение [NO]/[NO_x] снижалось до 0,1–0,2 и даже до нуля.

Подобные изменения газового состава задымленной атмосферы обусловлены, в частности, постепенным превращением оксида азота в диоксид азота в ходе его реакции с озоном: NO + O₃ = NO₂ + O₂, константа скорости которой примерно равна 1,8 × 10⁻¹⁴ см³/мол./с [21]. При наблюдаемых в шлейфах ближних дымов концентрациях оксида азота время жизни озона в приближении закрытой системы [21] порядка минуты. Наблюдаемые при всплесках большие концентрации NO и преобладание NO в NO_x свидетельствуют о слабом влиянии турбулентного перемешивания на пути переноса задымленного воздуха от очага пожара до пункта наблюдения.

При дальнем переносе дыма оксиды азота NO и NO₂ постепенно удаляются из атмосферы благодаря процессам превращения газ–частица (gas-to-particle conversion) [21, 22] (включая процессы гетерогенной конденсации паров аэрозолеобразующих соединений на частицах аэрозоля [23], конденсации водяного пара и химические реакции на поверхности и внутри частиц [21, 22]) и процессу сухого осаждения [21], что приводит, в том числе, к уменьшению отношения концентраций NO_x и CO. Суммарный эффект этих процессов можно оценить, анализируя связи [NO_x] и [CO].

Были рассчитаны статистические характеристики вариаций [NO], [NO₂] и [NO_x] по данным

измерений на постах Мелитопольская ул. и Кожухово (см. табл. 1 и 2). Средние концентрации NO на указанных постах были практически одинаковыми (0,40 и 0,41 мг/м³), а средние концентрации NO₂ несколько различались (0,035 и 0,038 мг/м³). Если коэффициенты вариаций γ для [NO₂] сравнительно малы (0,5–0,6), то для [NO] они оказались очень большими (2,02 и 1,75) по сравнению с коэффициентами вариаций для угарного газа и аэрозоля PM₁₀. Параметр асимметрии A для [NO₂] сравним с соответствующим параметром для PM₁₀, в то время как для [NO] он намного больше (4,71 на Мелитопольской ул. и 3,13 на посту Кожухово). Распределение вероятностей для [NO] довольно своеобразно и отличается, в частности, большими значениями эксцесса E (27,8 и 12,0 на постах Мелитопольская ул. и Кожухово соответственно), что заметно больше, чем для [CO]. Эксцесс E для ЭФР [NO₂] меньше единицы или отрицателен. Нетрудно заметить, что [NO₂] сравнительно хорошо коррелирует с PM₁₀ (см. рис. 1, б).

Эмпирическая функция распределения [NO] является дискретно-непрерывной. Дискретная составляющая характеризуется вероятностью p_1 наличия нулевых или близких к нулю значений [NO]. По данным измерений на Мелитопольской ул. $p_1 \cong 10\%$, если приравнять нулю значения [NO] < 0,001 мг/м³. Непрерывная часть ЭФР для [NO] (см. рис. 2, б, кривая 3) может быть аппроксимирована кусочно-линейными функциями в координатах $\lg \omega - \lg [NO]$ (см. рис. 2, б, кривая 4), что соответствует кусочно-степенной функции. По данным измерений на Мелитопольской ул. для диапазона 0,001 мг/м³ ≤ [NO] ≤ 0,05 мг/м³, для которого полная вероятность $p_2 \cong 70\%$, справедлива аппроксимация (см. рис. 2, б, кривая 4) $\lg \omega = 1,3 + 0,16 \lg [NO]$ или $\omega = 20[NO]^{0,16}$, а диапазон [NO] ≤ 0,05 мг/м³ – аппроксимация $\lg \omega = -0,4 - 1,14 \lg [NO]$ или $\omega = 0,4[NO]^{-1,14}$ (полная вероятность $p_3 \cong 20\%$).

Статистические характеристики вариаций [NO_x] определяются совместным влиянием вариаций [NO] и [NO₂], что и сказалось на параметрах γ , A и E для [NO₂] (см. табл. 1 и 2).

Концентрация озона O₃ [24–28] в задымленной атмосфере менялась сложным образом, что видно, например, по данным синхронных измерений [O₃] и [NO₂] на посту Кожухово (см. рис. 1, в). В некоторые периоды времени [O₃] достигала 0,060–0,065 мг/м³ (при среднем значении 0,025 мг/м³). Статистические характеристики γ , A и E для [O₃] сравнимы с соответствующими параметрами для [NO₂] и PM₁₀ (см. табл. 2).

Отметим также, что средние концентрации NO_x были примерно в 7,5 раза меньше средних концентраций CO и в 2 раза больше средних значений для PM₁₀.

В рассматриваемой нами нестандартной ситуации представляют интерес статистические взаимосвязи между концентрациями газовых компонент загрязнения.

Статистические связи между концентрациями примесей в задымленной атмосфере

Из рис. 1 следует, что между концентрациями ряда примесей существовали достаточно тесные корреляционные связи.

Наибольший интерес представляют связи между [CO] и концентрациями оксидов азота. Самой устойчивой и определенной должна быть статистическая связь между [CO] и [NO_x], на которую слабо влияет протекающий в атмосфере процесс превращения NO в NO₂.

На рис. 3 представлена корреляционная диаграмма [NO_x] – [CO], построенная по данным измерений на посту Мелитопольская ул.

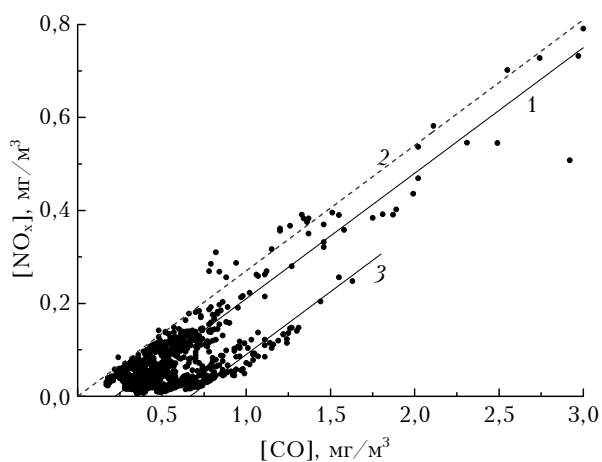


Рис. 3. Характеристики статистической взаимосвязи между концентрацией угарного газа и суммарной концентрацией оксидов азота: прямая регрессия (1); статистическая оценка верхнего предела условных средних [NO_x] (прямая 2); оценка нижнего предела вариаций [NO_x] (прямая 3)

Линия регрессии (1) описывается уравнением (концентрации [NO_x] и [CO] рассматриваются как равноправные величины)

$$[\text{NO}_x] = 0,27[\text{CO}] - 0,06, \quad (1)$$

которому соответствует уравнение регрессии [CO] = 3,7 [NO_x] + 0,22.

Определяемые по формуле (1) значения [NO_x] представляют собой условные средние (при заданных [CO]), а свободный член 0,06 мг/м³ — «дефицит» NO_x относительно линейной связи [NO_x] = 0,27 [CO]. Это предположение имеет смысл для дымового шлейфа, в котором CO и NO являются продуктами сгорания биомассы.

В связи с этим можно представить модель трансформации состава дыма, когда в «начальный момент» в различных объемах задымленного воздуха [NO_x] = k[CO] (см. рис. 3, прямая 2), где k = const. Затем постепенно за счет химических и фотохимических процессов, а также осаждения на подстилающую поверхность [21] относительная концентрация NO_x уменьшается. Если в среднем вышеуказанные процессы привели к дефициту 0,06 мг/м³,

то для популяции точек, примыкающих к прямой 3 («старый» дым) дефицит достигает уже 0,18 мг/м³. Следует подчеркнуть, что данная концепция не может заменить модели динамики состава задымленного воздуха. Отметим также сложность учета процесса турбулентного перемешивания при распространении дыма.

Коэффициент корреляции *r* между [NO₂] и PM₁₀ равен 0,76 (на посту Кожухово), а между [NO₂] и [O₃] — 0,12 ± 0,07 (с доверительной вероятностью 95% [20]).

Коэффициент корреляции *r* между [NO_x] и [CO], согласно данным измерений на Мелитопольской ул., равен 0,85. Однако он не отражает все особенности взаимосвязи между [NO_x] и [CO]. Поэтому представляют интерес спектральные корреляции между вариациями концентраций компонент загрязнения атмосферы [16, 29].

Спектральная корреляция вариаций концентраций газовых компонент загрязнения атмосферы

Были рассчитаны спектры плотности мощности вариаций *S(f)* (*f* — частота [29]) концентраций рассматриваемых примесей для периода с 5 по 17 октября 2014 г. Время осреднения при измерениях концентраций примесей составляет 20 мин.

На рис. 4 в качестве примера представлены спектры *S(f)* для [CO] (кривая 1) и [NO_x] (кривая 2) для диапазона частот *f* примерно от 0,5 до 45 сут⁻¹ (по данным измерений на Мелитопольской ул.). Сходство формы спектров в широком диапазоне частот косвенно свидетельствует о сильной спектральной корреляции [CO] и [NO_x] в задымленной атмосфере г. Москвы. Указанные спектры в грубом приближении аппроксимируются степенной функцией (прямая 3) с показателем $-5/3$.

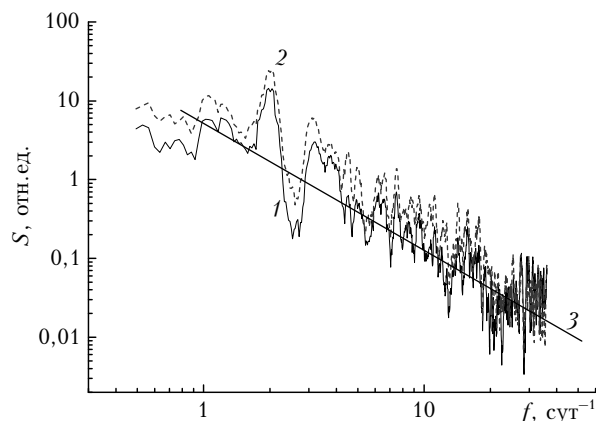


Рис. 4. Спектры плотности мощности вариаций концентраций CO (1) и NO_x (2) по данным измерений на посту Мелитопольская ул.

На спектрах вариаций [CO] и [NO_x] сильно выражены полусуточные вариации ($f = 2 \text{ сут}^{-1}$), как для спектра вариаций PM₁₀ на Мелитопольской ул. [16]. Кроме того, достаточно сильно выражены

моды с близкими к суточному периодами и периодами длительностью несколько часов.

Далее были рассчитаны взаимные спектры [29] и коэффициенты спектральной корреляции $R(f)$ для некоторых пар примесей.

На рис. 5 показан коэффициент спектральной корреляции для угарного газа и NO_x (кривая 1), рассчитанный по данным измерений концентраций на посту Мелитопольская ул. Очевидна очень тесная спектральная корреляция между $[\text{CO}]$ и $[\text{NO}_x]$ в широком диапазоне частот, за исключением области самых «высоких» частот $20\text{--}35 \text{ сут}^{-1}$ (с периодами порядка часа). Существенно более слабой (в среднем на уровне 0,5) оказалась на этом посту спектральная корреляция между $[\text{CO}]$ и $[\text{NO}_2]$ (кривая 2), что свидетельствует о существенной роли процесса превращения NO в NO_2 . Максимум $R([\text{CO}], [\text{NO}_2])$ на частоте 2 сут^{-1} обусловлен синхронностью полусуточных вариаций $[\text{CO}]$ и $[\text{NO}_2]$.

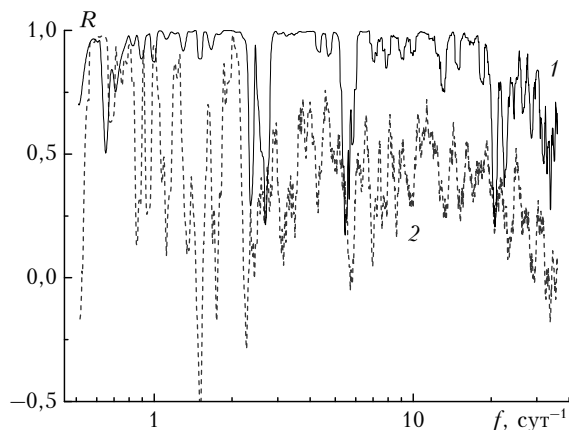


Рис. 5. Коэффициенты спектральной корреляции между $[\text{CO}]$ и $[\text{NO}_x]$ (кривая 1) и между $[\text{CO}]$ и $[\text{NO}_2]$ (кривая 2) по данным измерений на посту Мелитопольская ул.

Анализ взаимосвязей между вариациями газовых компонент загрязнения и дымовым аэрозолем показал, что наиболее тесная спектральная корреляция между ними, а также с концентрацией аэрозоля, имеет место в области «низких» частот (в частности, для суточной и полусуточной гармоник). На рис. 6 представлены в качестве примера коэффициенты спектральной корреляции между PM_{10} и $[\text{NO}_2]$, рассчитанные по данным измерений на постах Мелитопольская ул. (кривая 1) и Кожухово (кривая 2). В первом случае максимальная корреляция наблюдается для моды с периодом примерно 4 ч помимо суточной и полусуточной гармоник. Отчетливо видна тенденция снижения корреляции с увеличением частоты.

О сложных взаимосвязях между вариациями $[\text{NO}_2]$ и $[\text{O}_3]$ свидетельствует их спектральная корреляция (рис. 7), рассчитанная по данным измерений на посту Кожухово. На «низких» частотах (суточная и двухсуточная моды) наблюдается очень тесная положительная корреляция. На более высоких частотах концентрации O_3 и NO_2 антикоррелируют, что, по-видимому, обусловлено, влиянием процесса превращения NO в NO_2 при реакции оксида азота

с озоном. На «высоких» частотах (вариации с периодами порядка часа) наблюдается существенное снижение корреляции (по модулю).

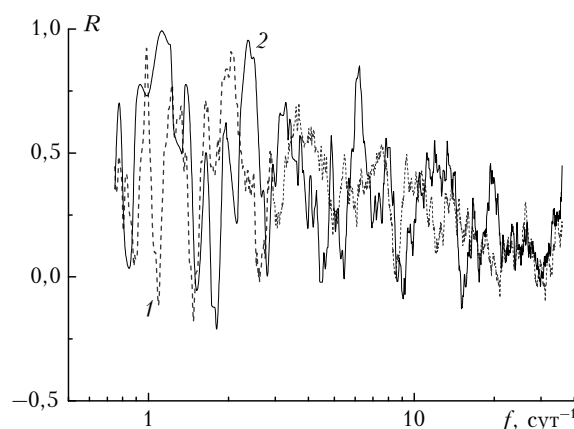


Рис. 6. Коэффициент спектральной корреляции между $[\text{NO}_2]$ и PM_{10} по данным измерений на постах Мелитопольская ул. (1) и Кожухово (2)

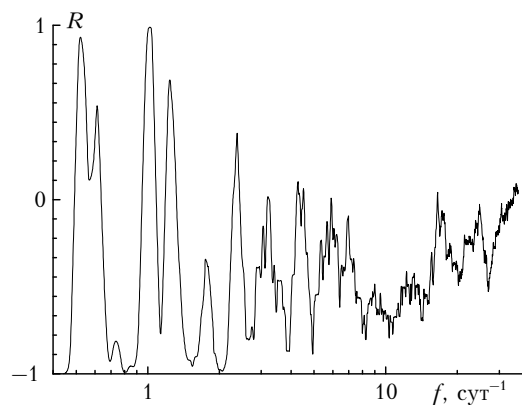


Рис. 7. Коэффициент спектральной корреляции между $[\text{NO}_2]$ и $[\text{O}_3]$ по данным измерений на посту Кожухово

В целом детальная информация о спектральной корреляции концентраций примесей в задымленной атмосфере будет способствовать разработке реалистических моделей физико-химической трансформации состава атмосферы.

Заключение

Проанализированы вариации концентрации газовых компонент загрязнения при совместном задымлении Московского региона ближними и дальними пожарами.

Выявлены синхронные всплески длительностью до 4–5 ч концентраций угарного газа, оксида и диоксида азота, а также аэрозоля PM_{10} в дымовых шлейфах ближних пожаров, что свидетельствует о синхронности генерации CO , NO и аэрозоля при горении биомассы в Московском регионе в октябре 2014 г.

Установлено, что в «свежих» дымах ближних пожаров, в отличие от «старых» дымов удаленных пожаров, наблюдаются большие абсолютные концентрации оксида азота (до $0,8 \text{ мг/м}^3$) и большие относительные концентрации NO (отношение $[\text{NO}]/[\text{NO}_x]$

достигало $0,85 \pm 0,87$, а отношение $[\text{NO}]/[\text{CO}] - 0,25 \pm 0,27$).

Выполнен статистический анализ вариаций концентраций газовых компонент загрязнения в задымленной атмосфере. Показано, что статистические характеристики (в первую очередь, параметры асимметрии и эксцесса) вариаций $[\text{CO}]$, $[\text{NO}]$ и $[\text{NO}_x]$, так же как и вариации PM_{10} , существенно отличаются от аналогичных статистических характеристик при задымлениях Московского региона в 2002 и 2010 гг. и для незадымленной атмосферы. Вследствие этого эмпирические функции распределения $[\text{CO}]$ и $[\text{NO}]$ радикально отличаются от соответствующих ЭФР как для задымленной (2002 и 2010 гг.), так и для незадымленной атмосферы. ЭФР концентрации угарного газа с удовлетворительной точностью аппроксимируются кусочно-экспоненциальной функцией, а непрерывная составляющая ЭФР концентрации оксида азота аппроксимируется кусочно-степенной функцией.

Проанализированы корреляционные связи между концентрациями газовых компонент загрязнения в задымленной атмосфере. В частности, показано, что между $[\text{NO}_x]$ и $[\text{CO}]$ существует достаточно тесная корреляционная связь (коэффициент корреляции на посту Мелитопольская ул. равен 0,85). Получены регрессионное соотношение между $[\text{NO}_x]$ и $[\text{CO}]$ и оценки «дефицита» NO_x при переносе от ближних источников ($0,06 \text{ мг/м}^3$) и удаленных источников ($0,18 \text{ мг/м}^3$).

Выполнен спектральный анализ вариаций концентраций газовых компонент загрязнения задымленной атмосферы. Рассчитаны спектры плотности мощности вариаций концентраций, взаимные спектры и спектральные коэффициенты корреляции.

Спектральная корреляция между $[\text{CO}]$ и $[\text{NO}_x]$ оказалась очень тесной в широком диапазоне частот, что отчетливо свидетельствует о совместном образовании CO и NO_x при лесных пожарах.

Показано, что при близком к нулю коэффициенте корреляции между концентрациями озона и диоксида азота соответствующая спектральная корреляция имеет сложную структуру. С одной стороны, наблюдается тесная положительная корреляция между вариациями $[\text{O}_3]$ и $[\text{NO}_2]$ для суточной и двухсуточной мод, а с другой стороны, — сильная антикорреляция для полусуточной гармоники и гармоник с периодами примерно от 1 до 8 ч.

Таким образом, для случая уникального задымления Московского региона ближними и дальними пожарами в октябре 2014 г. выявлены нетипичные закономерности изменчивости газовых компонент загрязнения задымленной атмосферы, включая особенности генерации и трансформации оксидов азота при лесных пожарах.

1. Горчаков Г.И., Аникин П.П., Волох А.А., Емиленко А.С., Исаков А.А., Копейкин В.М., Пономарева Т.Я., Семутникова Е.Г., Свириденков М.А., Шукуров К.А. Исследование состава задымленной атмосферы Московского региона // Докл. АН. 2003. Т. 390, № 5. С. 251–254.

2. Горчаков Г.И., Аникин П.П., Волох А.А., Емиленко А.С., Исаков А.А., Копейкин В.М., Пономарева Т.Я., Семутникова Е.Г., Свириденков М.А., Шукуров К.А. Исследование состава задымленной атмосферы Москвы во время пожаров торфяников летом–осенью 2002 г. // Изв. АН. Физ. атмосф. и океана. 2004. Т. 40, № 3. С. 370–384.
3. Горчаков Г.И., Семутникова Е.Г., Исаков А.А., Копейкин В.М., Карпов А.В., Курбатов Г.А., Пономарева Т.Я., Соколов А.В. Московская дымная мгла 2010 г. Экстремальное аэрозольное и газовое загрязнение воздушного бассейна Московского региона // Оптика атмосф. и океана. 2011. Т. 24, № 6. С. 452–458.
4. Горчаков Г.И., Свириденков М.А., Семутникова Е.Г., Чубарова Н.Е., Холбен Б.Н., Смирнов А.В., Емиленко А.С., Исаков А.А., Копейкин В.М., Карпов А.В., Лезина Е.А., Задорожная О.С. Оптические и микрофизические характеристики аэрозоля задымленной атмосферы Московского региона в 2010 году // Докл. АН. 2011. Т. 437, № 5. С. 686–690.
5. Gorchakov G., Semoutnikova E., Karpov A., Lezina E. Air Pollution in Moscow Megacity // Adv. Topics Environ. Health Air Pollution Case Studies. Rijeka: Intech, 2011. P. 211–236.
6. Gorchakov G.I., Sitnov S.A., Sviridenkov M.A., Semoutnikova E.G., Emilenko A.S., Isakov A.A., Kopeikin V.M., Karpov A.V., Gorchkova I.A., Verichev K.S., Kurbatov G.A., Ponomareva T.Ya. Satellite and ground-based monitoring of smoke in the atmosphere during the summer wildfires in European Russia in 2010 and Siberia in 1212 // Int. J. Remote Sens. 2014. V. 35, N 15. P. 5698–5721.
7. Голицын Г.С., Горчаков Г.И., Гречко Е.И., Семутникова Е.Г., Ракитин В.С., Фокеева Е.В., Карпов А.В., Курбатов Г.А., Байкова Е.С., Сафрыгина Т.П. Экстремальное загрязнение угарным газом пограничного слоя атмосферы в Московском регионе летом 2010 г. // Докл. АН. 2011. Т. 441, № 4. С. 532–538.
8. Бондур В.Г. Космический мониторинг природных пожаров в России в условиях аномальной жары 2010 г. // Исслед. Земли из космоса. 2011. № 3. С. 3–13.
9. Бондур В.Г. Космический мониторинг эмиссий малых газовых компонент и аэрозолей при природных пожарах в России // Исслед. Земли из космоса. 2015. № 6. С. 21–25.
10. Фокеева Е.В., Сафронов А.Н., Ракитин В.С., Юрганов Л.Н., Гречко Е.И., Шумский Р.А. Исследование влияния пожаров в июле–августе 2010 г. на загрязнение окисью углерода атмосферы Москвы и окрестностей // Изв. АН. Физ. атмосф. и океана. 2011. Т. 47, № 6. С. 739–756.
11. Складнева Т.К., Ивлев Г.А., Белан Б.Д., Аршинов М.Ю., Симоненков Д.В. Радиационный режим г. Томска в условиях дымной мглы // Оптика атмосф. и океана. 2015. Т. 28, № 3. С. 215–222.
12. Ситнов С.А. Анализ спутниковых наблюдений аэрозольных оптических характеристик и газовых примесей атмосферы над Центральным районом Российской Федерации в период аномально высоких летних температур и массовых пожаров 2010 года // Оптика атмосф. и океана. 2011. Т. 24, № 7. С. 572–581.
13. Панченко М.В., Журавлева Т.Б., Козлов В.С., Нарсрдинюв И.М., Полькин В.В., Терпугова С.А., Чернов Д.Г. Оценка радиационных эффектов аэрозоля в дымовых и задымленных условиях атмосферы Сибири // Метеорол. и гидрол. 2016. № 2. С. 45–54.
14. Ситнов С.А., Горчаков Г.И., Свириденков М.А., Карпов А.В. Эволюция и радиационные эффекты экстремального задымления Европейской России летом 2010 года // Докл. АН. 2012. Т. 445, № 5. С. 561–567.

15. Ситнов С.А., Горчаков Г.И., Свириденков М.А., Горчакова И.А., Карпов А.В., Колесникова А.Б. Аэрокосмический мониторинг дымового аэрозоля на европейской территории России в период массовых пожаров лесов и торфяников в июле–августе 2010 г. // Оптика атмосф. и океана. 2012. Т. 25, № 12. С. 1062–1076; *Sitnov S.A., Gorchakov G.I., Sviridenkov M.A., Gorchakova I.A., Karpov A.V., Kolesnikova A.B.* Aerospace monitoring of smoke aerosol over the european part of Russia in the period of massive forest and peat-bog fires in July–August of 2010 // *Atmos. Ocean. Opt.* 2013. V. 26, N 4. P. 265–280.
16. Горчаков Г.И., Копейкин В.М., Ситнов С.А., Семутникова Е.Г., Свириденков М.А., Карпов А.В., Лезина Е.А., Емиленко А.С., Исаков А.А., Кузнецов Г.А., Пономарева Т.Я. Московская дымная мгла в октябре 2014 г. Вариации массовой концентрации аэрозоля // Оптика атмосф. и океана. 2015. Т. 28, № 10. С. 872–878; *Gorchakov G.I., Kopeikin V.M., Sitnov S.A., Semoutnikova E.G., Sviridenkov M.A., Karpov A.V., Lezina E.A., Emilenko A.S., Isakov A.A., Kuznetsov G.A., Ponomareva T.Ya.* Moscow smoke haze in October 2014. Variations in the aerosol mass concentration // *Atmos. Ocean. Opt.* 2016. V. 29, N 1. P. 5–11.
17. Горчаков Г.И., Семутникова Е.Г., Аношин Б.А. Статистический анализ вариаций массовой концентрации грубодисперсного аэрозоля в г. Москве // Оптика атмосф. и океана. 2007. Т. 20, № 6. С. 501–505.
18. Горчаков Г.И., Семутникова Е.Г., Аношин Б.А., Карпов А.В., Колесникова А.Б. Углеводороды в городской атмосфере // Изв. АН. Физ. атмосф. и океана. 2009. Т. 45, № 3. С. 337–347.
19. Горчаков Г.И., Семутникова Е.Г., Зоткин Е.В., Карпов А.В., Лезина Е.А., Ульяненко А.В. Вариации газовых компонент загрязнения в воздушном бассейне г. Москвы // Изв. АН. Физ. атмосф. и океана. 2006. Т. 42, № 2. С. 176–190.
20. Смирнов Н.В., Душин-Барковский И.В. Краткий курс математической статистики для технических приложений. М.: Физматгиз, 1959. 264 с.
21. *Seinfeld J.H., Pandis S.N.* Atmospheric chemistry and physics. New York: John Wiley & Sons, 1998. 1326 p.
22. *Friedlander S.K.* Smoke, dust and haze. Fundamentals of aerosol behavior. New York: John Wiley & Sons, 1977. 317 p.
23. Розенберг Г.В. Возникновение и развитие аэрозоля – кинетически обусловленные параметры // Изв. АН СССР. Физ. атмосф. и океана. 1983. Т. 19, № 1. С. 21–35.
24. Хргиан А.Х. Физика атмосферного озона. Л.: Гидрометеиздат, 1973. 280 с.
25. Ровинский Ф.Я., Егоров В.И. Озон, окислы азота и серы в нижней атмосфере. Л.: Гидрометеиздат, 1986. 184 с.
26. Белан Б.Д. Озон в тропосфере. Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2010. 485 с.
27. Белан Б.Д. Проблема тропосферного озона и некоторые результаты его исследований // Оптика атмосф. и океана. 1996. Т. 9, № 9. С. 1184–1213.
28. Белан Б.Д., Скляднева Т.К. Тропосферный озон. 4. Фотохимия образования тропосферного озона: роль солнечной радиации // Оптика атмосф. и океана. 2008. Т. 21, № 10. С. 885–868.
29. Бендат Дж., Пирсол А. Прикладной анализ случайных данных. М.: Мир, 1989. 540 с.

G.I. Gorchakov, E.G. Semoutnikova, A.V. Karpov, G.A. Kuznetsov. Moscow smoke haze in October 2014. Air pollution variations.

The air composition of Moscow is studied for the conditions of joint smoke screening by near forest fires in Moscow region and far forest fires in October 2014. According to ecological monitoring data the ratio of nitrogen oxides and carbon monoxide mass concentrations attained 0.35 in “fresh” smokes of near fires and reduced to 0.025 in “old” smokes of far fires. The ratio of nitrogen oxide mass concentration to the sum of nitrogen oxide and dioxide concentrations attained 0.87 in “fresh” smokes and reduced to zero in “old” smokes. It is shown that statistical parameters and empirical probability distributions of carbon monoxide and nitrogen oxide in smoky atmosphere of Moscow in October 2014 are distinguished radically from the corresponding characteristics in clear atmosphere and during smoke screenings of 2002 and 2014. Two-segment approximations by exponential functions for carbon monoxide concentration empirical distribution and by power functions for nitrogen monoxide concentration empirical distribution are used. The carbon monoxide and nitrogen oxides concentrations strongly spectrally correlated in a wide range of frequencies in smoky air of Moscow in October 2014. This indicates simultaneous generation of the above impurities during forest fires. The spectral correlation coefficient of nitrogen dioxide and ozone varied from +1 to –1 on different time scales, which witnesses complex relationships between ozone and nitrogen oxides in smoky atmosphere.