

ГЛАВНАЯ ГЕОФИЗИЧЕСКАЯ ОБСЕРВАТОРИЯ им А.И. ВОЕЙКОВА

На правах рукописи

ЦЫРО Светлана Геннадьевна

**РЕГИОНАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ
ФИЗИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЗВЕШЕННЫХ ЧАСТИЦ
В ЕВРОПЕ**

Специальность 25.00.30 – метеорология,
климатология, агрометеорология

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург
2008

Работа выполнена в Главной геофизической обсерватории им. А. И. Воейкова

Научный руководитель:

кандидат физико-математических наук
Чичерин Сергей Семенович

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук,
Рябошапко Алексей Григорьевич

доктор физико-математических наук,
профессор,
Заслуженный деятель науки РФ,
Кароль Игорь Леонидович

Ведущая организация:

Российский государственный
гидрометеорологический университет

Защита диссертации состоится « ____ » _____ 2008 г. в _____ часов на заседании диссертационного совета Д327.005.01 по защитам докторских и кандидатских диссертаций при Главной геофизической обсерватории им. А. И. Воейкова.

Адрес: 194021 г. Санкт-Петербург, ул. Карбышева, 7

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Главной геофизической обсерватории им. А. И. Воейкова.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2008 г.

Ученый секретарь совета,
по защитам докторских и кандидатских диссертаций,
доктор географических наук

А.В. Мещерская

1. Общая характеристика работы

Актуальность темы

В последние десятилетия во всем мире отмечается значительное усиление обеспокоенности в связи с возрастающим загрязнением воздуха атмосферным аэрозолем или твердыми частицами (или РМ от английского Particulate Matter - вошедшее в широкое употребление сокращение). В первую очередь, это связано с вредным воздействием взвешенных частиц на здоровье человека. Результаты значительного объема эпидемиологических и токсикологических исследований указывают на наличие связи между повышенными уровнями концентраций РМ и увеличением случаев респираторных и сердечно-сосудистых заболеваний, а также снижением продолжительности жизни и ростом преждевременной смертности [24,25]. Далее, поглощая, отражая и рассеивая радиационные потоки, влияя на процессы облакообразования и изменяя свойства облаков, атмосферный аэрозоль вносит вклад в изменение радиационного баланса в системе земля-атмосфера, а, следовательно, в изменение погоды и климата [19]. При определенных условиях взвешенные в воздухе частицы могут приводить к существенному снижению видимости. Часть атмосферных аэрозолей, содержащие ионы сульфата, нитрата и аммония, наносят ущерб природным экосистемам, приводя к подкислению и эвтрофикации почв и водных бассейнов. Кроме того, аэрозоли способствуют коррозии металлов, деградации зданий и материалов, включая памятники культуры и другие возведенные человеком сооружения.

В отличие от газовых примесей РМ являются, в основном, сложной гетерогенной смесью многих компонентов, причем их свойства (спектр распределения по размерам, химический состав) широко изменяются во времени и пространстве. Свойства РМ определяются выбросами из различных источников, химическим режимом атмосферы и метеорологическими условиями и изучены значительно меньше по сравнению с газовыми примесями. Хотя большую часть массы глобального тропосферного аэрозоля составляют частицы природного происхождения (эрозионная пыль, морской аэрозоль, результаты извержений вулканов и лесных пожаров и др.), антропогенный компонент преобладает в РМ в районах развитой промышленной и сельскохозяйственной деятельности и в результате выбросов от автотранспорта. В настоящее время существует консенсус, что мелкодисперсный антропогенный аэрозоль оказывает существенное влияние на климат, в частности, повышая альбедо облаков [19], а будучи более токсичным, он также оказывает потенциально более сильный эффект на здоровье человека [24].

Большой объем результатов эпидемиологических исследований указывает на увеличение случаев заболеваемости, госпитализации и преждевременной смертности людей при повышении концентраций РМ₁₀ (частиц с диаметрами менее 10 мкм) и РМ_{2.5} (частиц с диаметрами менее 2.5 мкм), способных к проникновению в нижние отделы респираторного тракта [24,25]. РМ₁₀, и в особенности РМ_{2.5}, вследствие их медленного естественного выведения из атмосферы характеризуются относительно долгой продолжительностью жизни в атмосфере и поэтому могут переноситься на большие расстояния. Следствием этого является весьма значительный вклад фоновой (т.е. на значительном удалении от источников) составляющей в сельских и даже городских концентрациях РМ. Таким образом, проблема загрязнения воздуха взвешенными частицами носит не только местный, но и, в значительной степени, региональный, в том числе, трансграничный характер. В связи с этим становится очевидным, что эффективное решение задач снижения загрязнения воздуха РМ требует принятия скоординированных мер, осуществляемых в рамках программ международного сотрудничества.

В 1998-99 гг. взвешенные частицы были включены в число загрязняющих веществ, рассматриваемых в рамках Конвенции о Трансграничном Загрязнении Воздуха на Большие Расстояния Европейской Экономической Комиссии Организации Объединенных Наций (ЕЭК ООН), в число задач которой входит управление качеством атмосферного воздуха, регулирование и контроль выбросов загрязняющих веществ в атмосферу в Европе. В связи с расширением задач Конвенции на регулирование загрязнения воздуха РМ, наряду с

развитием инструментального мониторинга атмосферных аэрозолей, возникла необходимость разработки моделей переноса для описания загрязнения воздуха взвешенными частицами. В соответствии с решением руководящего органа ЕМЕП (Совместная программа наблюдения и оценки распространения загрязнителей воздуха на большие расстояния в Европе) задача разработки региональной аэрозольной модели как части Унифицированной программы ЕМЕП была поручена Метеорологическому Синтезирующему Центру - Запад (МСЦ-3), функционирующему в Норвежском метеорологическом институте.

Цель и задачи исследования

Основной целью настоящей диссертационной работы является разработка региональной модели переноса многокомпонентного атмосферного аэрозоля, учитывающей изменения его физических свойств, химического состава и распределения по размерам, предназначенной для исследования пространственно-временного распределения и свойств тропосферного аэрозоля и оперативных расчетов загрязнения воздуха РМ в Европе.

В соответствии с этой целью в диссертационной работе поставлены и решены следующие задачи:

1. Разработать модульную архитектуру построения модели, установить взаимосвязи между модулями, описывающими различные процессы с участием газообразных и аэрозольных примесей. На основе критического обзора существующего международного опыта в области аэрозольного моделирования разработать необходимые схемы, апробировать и/или модифицировать существующие параметризационные аэрозольных процессов.
2. Построить региональную модель многокомпонентного аэрозоля для включения в Унифицированную модель ЕМЕП.
3. Провести проверку адекватности разработанной аэрозольной модели путем сопоставления результатов расчетов с данными наблюдений о концентрациях РМ₁₀, РМ_{2,5} и отдельных аэрозольных компонентов.
4. Применить модель для исследования пространственно-временного распределения фоновых уровней аэрозолей в Европе и характеристики их химического состава; провести оценки существующей и перспективной ситуации загрязнения воздуха РМ_{2,5} и РМ₁₀ относительно стандартов качества воздуха ЕС и ВОЗ и оценить вклад различных источников в фоновое загрязнение воздуха РМ в различных регионах Европы.

Научная новизна работы

Настоящая диссертационная работа является одной из первых разработок региональной модели многокомпонентного аэрозоля, характеризующей также его распределение по размерам. К результатам, содержащим научную новизну, можно отнести следующие:

- Построен, адаптирован и апробирован ряд параметризационных схем для расчета аэрозольных процессов, в том числе, поступления в атмосферу морского аэрозоля и эрозийной пыли, модуль аэрозольной динамики, модули сухого и влажного выпадения частиц.
- Разработана аэрозольная модель ЕМЕП - одна из первых моделей в Европе для исследования и характеристики атмосферных аэрозолей с учетом их физической и химической трансформации в региональном масштабе, и первая модель, позволяющая проводить оперативный расчет трансграничного загрязнения воздуха по всей Европе взвешенными частицами.
- Впервые с помощью модели исследован эффект учета воды в составе частиц при сопоставлении расчетных концентраций РМ₁₀ и РМ_{2,5} с данными измерений, проведенных с помощью рекомендованных гравиметрических методов в соответствии с европейскими стандартами CEN 12341 и CEN 14907.

- Впервые дана характеристика концентраций и химического состава $PM_{2.5}$ и PM_{10} для всей Европы, а также проведены оценки вкладов от выбросов из антропогенных (как первичных PM , так и их газовых предшественников) и естественных источников в $PM_{2.5}$ и PM_{10} в различных регионах.
- Впервые проведены численные оценки загрязнения воздуха PM_{10} и $PM_{2.5}$ относительно стандартов Европейского Союза и рекомендаций ВОЗ по качеству воздуха, как существующего на 2004 г., так и прогностического на 2010 г., а также рассчитан вклад трансграничного переноса в загрязнение воздуха PM в Европейских странах.
- Проведены с применением модели предварительные оценки качества данных об антропогенных выбросах PM , в которых в качестве индикатора выбросов первичных PM использован элементарный углерод.
- Получены первые расчетные оценки и выполнена верификация счетных концентраций частиц и их распределения по размерам.

Научная и практическая значимость работы

Разработка аэрозольной модели является существенным вкладом, как в дальнейшее расширение Унифицированной модели ЕМЕП, играющей роль официальной модели Конвенции ЕЭК ООН по дальнему переносу загрязнителей, так и в общее развитие в области численного моделирования аэрозольных процессов в региональном масштабе. Так, модуль аэрозольной динамики (MONO32) [6], разработанный в ходе работы при тесном сотрудничестве с учеными из университетов г. Хельсинки и впервые апробированный в представленной аэрозольной модели, был рекомендован для использования в региональных и глобальных моделях и впоследствии был внедрен в такие европейские модели, как MATCH (Шведский Институт Метеорологии и Гидрологии), SILAM (Финский Метеорологический Институт) и др.

Оперативное использование аэрозольной модели в составе Унифицированной модели ЕМЕП связано с проведением большого количества расчетов трансграничного загрязнения воздуха PM , трендов и прогностических оценок загрязнения воздуха. Возможность реализации этого обеспечена вычислительной эффективностью модели при ее удовлетворительной точности, что достигнуто путем сочетания учета в модели всех ключевых процессов и источников, определяющих основные свойства аэрозолей и их пространственно-временное распределение с использованием физически адекватных и вычислительно эффективных параметризаций этих процессов.

Научная значимость работы подтверждается, в частности, использованием отдельных ее результатов в Докладе Европейского регионального бюро Всемирной Организации Здравоохранения (ВОЗ) «Оценка риска здоровью в результате воздействия трансграничного загрязнения воздуха взвешенными частицами» [24], а также в оценках влияния реализации существующих и намеченных мер по снижению выбросов PM и их газовых предшественников на изменения радиационного баланса и климата, проводимых Объединенным Научным Центром ЕС (JRC). Практическая значимость работы состоит в использовании результатов расчетов по модели при стратегическом планировании и оптимизации мероприятий по снижению загрязнения воздуха в Европе (например, в рамках КТЗВБР ЕЭК ООН, в Программе ЕС «Чистый Воздух для Европы» (CAFÉ), в ревизии Директивы ЕС по национальным потолочным выбросам (NEC Directive) и др.).

Достоверность и обоснованность результатов

Достоверность и обоснованность изложенных результатов обусловлена использованием для описания аэрозольных процессов в модели параметризаций, опирающихся на законы физики и химии, и надежно установленных эмпирических закономерностей. При разработке модели широко использовался международный опыт в области моделирования атмосферных аэрозольных процессов, адаптировались физически адекватные параметризации и алгоритмы, полученные ведущими учеными, тестированные

по данным наблюдений (что документировано в публикациях) и апробированные в моделях атмосферного рассеивания. Разработке модели способствовало тесное сотрудничество автора с ведущими Европейскими группами в области экспериментального исследования и численного моделирования атмосферных аэрозолей.

Достоверность и обоснованность полученных результатов обеспечена привлечением для их оценки большого объема данных наблюдений. Проверка адекватности результатов расчетов и установление области применимости модели проведены с использованием данных сети фоновых мониторинга ЕМЕП за период с 2001 по 2004 г., а также данных, полученных в ряде национальных исследовательских измерительных кампаний. Станции, число которых с измерениями отдельных аэрозольных компонентов варьировалось от 10 до 70, являлись репрезентативными для широкого разнообразия химических и метеорологических атмосферных режимов Европы. Точность и надежность использованных данных обеспечивалась гармонизацией наблюдений и обеспечением и контролем качества данных в соответствии с Руководством ЕМЕП.

В мае 2006 г был выполнен критический анализ и проведено публичное обсуждение аэрозольной модели при участии ведущих ученых в области теоретического и экспериментального исследования атмосферных аэрозолей (Маркку Кульмала (университет г. Хельсинки), Спирос Пандис (Карнеги Меллон университет г. Питтсбург, США и Университет г. Патрас, Греция) и Ханс-Кристиан Ханссон (университет г. Стокгольма)). Результаты обсуждения показали, что «аэрозольная модель ЕМЕП достигла зрелого уровня развития и адекватности в отношении описания большинства аэрозольных компонентов».

Основные результаты и положения, выносимые на защиту:

- Разработанная региональная аэрозольная модель, учитывающая формирование и изменения физических свойств, химического состава и распределения по размерам атмосферных аэрозолей.
- Результаты обширной верификации и тестирования аэрозольной модели по данным наблюдений, показавшие адекватность результатов расчетов характеристик фоновых концентраций РМ в Европе.
- Результаты исследования с помощью модели пространственно-временного распределения и химического состава РМ₁₀ и РМ_{2,5} в Европе.
- Численные оценки качества атмосферного воздуха в Европе относительно стандартов ЕС и рекомендаций ВОЗ, а также оценки вклада трансграничного переноса в загрязнение воздуха РМ в европейских странах.

Личный вклад автора

Автором лично была создана архитектура модели, проведен обзор международного опыта аэрозольного моделирования, на основе чего построены необходимые схемы, модифицированы и апробированы существующие параметризации аэрозольных процессов. Автором самостоятельно разработана региональная аэрозольная модель и проведена ее компьютерная реализация, как части Унифицированной модели ЕМЕП, а также верификация модели по данным наблюдений. Все представленные расчеты по аэрозольной модели и изложенные результаты выполнены и получены автором лично.

Апробация и реализация результатов работы

Результаты работы были представлены и обсуждены на ряде международных научных конференций и совещаний:

- Европейских аэрозольных конференциях (ЕАС) в 2000-2003, 2005 и 2007 гг.;
- Международных конференциях по Глобальной химии атмосферы (IGAC) в 2004 и 2006 гг.;
- Симпозиумах скандинавской аэрозольной ассоциации (NOSA) в 2002 и 2005 гг.;
- 1 Международном Симпозиуме проекта ЕС ACCENT «Изменение Составы Атмосферы» (12-16 сентября 2005 г.);

- на заседании рабочей группы Европейского регионального бюро Всемирной Организации Здравоохранения (27 марта 2007 г.);
- регулярно докладываются на совещаниях целевых и рабочих групп ЕМЕП;

Разработанная автором аэрозольная модель с 2003 г. используется в рамках Унифицированной модели ЕМЕП для проведения расчетов концентраций и трансграничных потоков, матриц "источник-рецептор" для европейских стран, трендов и сценариев загрязнения воздуха $PM_{2.5}$ и PM_{10} в Европе. Результаты расчетов используются в Конвенции ЕЭК ООН по Дальнему Трансграничному Переносу Загрязнителей Воздуха в разработках европейской стратегии по сокращению снижения загрязнения воздуха.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 6 статей в реферируемых отечественных и международных журналах, в том числе в журналах «Метеорология и Гидрология», Journal of Geophysic Research, Journal of Atmospheric Chemistry and Physics, Journal of Environmental Monitoring (Цыро, 2008; Pirjola, Tsyro и др., 2007; Tsyro, 2005; Tsyro и др., 2003). Описание аэрозольной модели, результаты ее регулярной верификации и результаты расчетов опубликованы с 2002 по 2007 г. в 11 официальных отчетах ЕМЕП.

Благодарности

Работа по разработке модели финансируется программой ЕМЕП и Советом Министров стран Северной Европы. Автор в особенности признателен М. Кульмала и Л. Пирьола из Университета г. Хельсинки и Х.-К. Ханссену из Университета г. Стокгольма за тесное сотрудничество при разработке модуля аэрозольной динамики. Автор приносит глубокую благодарность всем коллегам из ЕМЕП за конструктивные дискуссии, творческую и вдохновляющую рабочую атмосферу и поддержку.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения, списка литературы и приложения. Общий объем работы составляет 163 страницы, включая 48 рисунков и 18 таблиц. Список литературы содержит 171 наименование.

2. Содержание диссертации

Введение

Во введении дано обоснование актуальности проблем, которые решаются в диссертации, сформулированы цели и задачи работы и показана ее научная новизна. Приведены основные положения, выносимые на защиту, аргументированы достоверность и обоснованность полученных результатов, а также приведены сведения о практическом использовании результатов работы и ее апробации.

Глава 1. Состояние вопроса и постановка задачи

Первая глава носит вводно-обзорный характер.

В первом параграфе выполнен обзор работ по крупномасштабному аэрозольному моделированию и дана краткая характеристика основных типов аэрозольных моделей.

Во втором параграфе аргументирована потребность разработки новой аэрозольной модели и сформулированы основные требования, предъявляемые к модели.

В третьем параграфе дано описание Унифицированной модели ЕМЕП, являющейся платформой для построения аэрозольной модели. Модель является трехмерной Эйлеровой, построенной на сетке с горизонтальным разрешением 50×50 км² и покрывающей всю Европу. Расчетная область из 21 слоя по вертикали достигает 100 гПа.

Глава 2. Описание аэрозольной модели

В первом параграфе изложены основные принципы построения и структура аэрозольной модели. В модель включены следующие аэрозольные компоненты: сульфаты (SO_4^{2-}), нитраты (NO_3^-), аммоний-ион (NH_4^+), органический углерод (ОУ), элементарный углерод (ЭУ), морские аэрозоли и минеральную пыль; а также рассчитывается масса воды в

составе обводненных гигроскопических аэрозолей. Как показывают наблюдения, такой набор компонентов позволяет реалистично описать химический состав тропосферного аэрозоля. Распределение аэрозолей по размерам описывается с помощью 4 фракций: 1) ядрообразования (частицы с диаметрами $d < 0.02 \mu\text{м}$), 2) Айткена ($0.02 \mu\text{м} < d < 0.1 \mu\text{м}$), 3) накопления ($0.1 \mu\text{м} < d < 2.5 \mu\text{м}$) и 4) грубодисперсных частиц ($2.5 \mu\text{м} < d < 10 \mu\text{м}$). Такой выбор фракций позволяет оптимизировать учет наиболее существенных процессов и адекватно описать основные физические и химические свойства частиц с различных размеров, обеспечивая вычислительную эффективность расчетов [6]. В модели полагается, что внутри каждой отдельной фракции по размеру аэрозоль является монодисперсным и «внутренне» смешанным, что означает, что все частицы, принадлежащие одной той же фракции, имеют одинаковый размер и одинаковый химический состав. Модульная структура модели позволяет легко менять описание спектра аэрозолей, включать новые аэрозольные компоненты, а также модифицировать существующие и включать новые схемы расчета аэрозольных процессов.

Уравнение баланса массы любой газообразной и аэрозольной примеси записано в виде:

$$\frac{\partial}{\partial t}(C_{ij}p^*) = -m^2 \Delta_H \left(\frac{V_H}{m} (C_{ij}p^*) \right) - \frac{\partial}{\partial \sigma} (\dot{\sigma} C_{ij} p^*) + \frac{\partial}{\partial \sigma} \left[K_\sigma \frac{\partial}{\partial \sigma} (C_{ij} p^*) \right] + \frac{p^*}{p} (E_{ij} \pm Ch_{ij} \pm Dyn_{ij} - D_{ij} - W_{ij}) \quad (1)$$

где C_{ij} – удельная концентрация (отношение смесей) примеси i во фракции j , V_H – вектор горизонтальной скорости ветра, Δ_H – оператор горизонтальной дивергенции, m – параметр искажения карты, σ – вертикальная координата: $\sigma = (p - p_T) / p^*$, где $p^* = p_S - p_T$, где p , p_S и p_T – давление воздуха на уровне σ , на поверхности и верхнем уровне модельной сетки, $\dot{\sigma}$ – вертикальная скорость ветра и K_σ – коэффициент вертикальной турбулентности. Последний член в правой части описывает все источники и стоки примеси i во фракции j , где E_{ij} – интенсивность выбросов примеси в атмосферу, Ch_{ij} – интенсивность химических преобразований, Dyn_{ij} – интенсивность процессов аэрозольной динамики, D_{ij} и W_{ij} – интенсивности сухого выпадения и вымывания. Уравнение решается численно методом расщепления по процессам.

Во втором параграфе приводится описание антропогенных и естественных выбросов аэрозолей, включенных в модель. В разд. 2.2.1 описан препроцессор антропогенных выбросов РМ, характеризующий выбросы РМ₁₀ и РМ_{2.5} по химическому составу (т.е. их подразделение на ОУ, ЭУ и минеральную пыль) и их распределение по размерам. Количество частиц, выброшенных во фракциях Айткена, накопления и грубодисперсных частиц рассчитывается на основе их массовых выбросов, задавая для каждой фракции средний диаметр и плотность частиц.

В **разд. 2.2.1** изложен алгоритм расчета выноса в атмосферу морских аэрозолей. В модель включены две эмпирические параметризационные схемы для расчета потоков частиц морской соли: 1) с диаметрами свыше 2 мкм, предложенная в [22], и 2) с диаметрами меньше 2 мкм, основанная на материалах работы [23]. Потоки морских аэрозолей рассчитываются в зависимости от скорости ветра и температуры водной поверхности для 12 интервалов диаметров (0.03 до 10 мкм).

В **разд. 2.2.2** описана параметризация генерирования эрозионной пыли, основанная на результатах работ [18,20,26]. Основным условием для поднятия частиц почв с поверхности является превышение динамической скоростью ветра критической величины ($u_* > u_{*,th}$), определяемой на основании схемы распределения поверхностного напряжения турбулентного трения с учетом влажности почвы между эрозионными и не эрозионными элементами. Интенсивность выброса эрозионных пылевых частиц во фракции j рассчитывается как:

$$E_j = A_s \cdot \alpha \cdot \beta_j \cdot Q_s = A_s \cdot \alpha \cdot \beta_j \cdot \frac{K \rho_{air}}{g} u_*^3 \left(1 - \frac{u_{*,th}}{u_*} \right) \left(1 + \frac{u_{*,th}}{u_*} \right)^2 \quad (2)$$

где A_s – относительная площадь эродирующих участков, Q_s – поток сальтирующих частиц, K – параметр, учитывающий степень эродийности почвы, α – результативность пескоструйного эффекта сальтирующих частиц, β_j – доля частиц j -той фракции.

В третьем параграфе дано описание включенных в модель химических процессов, приводящих к образованию аэрозолей. В химическую схему модели ЕМЕП включена газообразная серная кислота, которая идет на образование новых частиц путем ядрообразования и на увеличение массы сульфатного аэрозоля в результате ее конденсации на атмосферные частицы (**разд. 2.3.1**). Формирование сульфатного аэрозоля в облачных каплях приводит к росту частиц и изменению их спектра (**разд. 2.3.2**). Полагается, что все частицы фракции накопления и частицы фракции Айткена, радиусы которых превышают критическое значение, активируются и формируются в облачные капли, создавая среду для протекания реакций окисления SO_2 в SO_4^{2-} . Для расчета распределения летучих неорганических веществ (NH_4NO_3 , NaNO_3) между газообразной и аэрозольной фазой в модели используется Упрощенная Равновесная модель (EQSAM), которая также используется для расчета массы воды в обводненных аэрозолях, описанных в **разд. 2.3.2** и **2.3.4**).

Четвертый параграф посвящен описанию процессов аэрозольной динамики. Ядрообразование, или нуклеация, является в настоящее время наименее изученным аэрозольным процессом, с точки зрения как ведущих механизмов ядрообразования, так и вовлеченных веществ. Поэтому в аэрозольную модель включены несколько альтернативных параметризаций скорости нуклеации для бинарной ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$), а также тройной ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$) системы (**разд. 2.4.1**). Для расчетов конденсационного роста аэрозолей и их коагуляции в аэрозольную модель включен модуль аэрозольной динамики MM32, описанный и апробированный в [6]. В MM32 рассчитывается конденсация газообразной серной кислоты на аэрозольные частицы (**разд. 2.4.2**), приводящая к изменению их химического состава и сужению спектра распределения по размерам. MM32 включает описание броуновской коагуляции, являющейся доминирующим механизмом коагуляции для частиц фракций нуклеации и Айткена, для которых процесс коагуляции наиболее эффективен (**разд. 2.4.3**). В целом, коагуляция приводит к уменьшению общего количества частиц и сужает их спектр по размерам. На каждом временном шаге рассчитываются новые диаметры частиц для каждой из четырех фракций. Расчеты изменения распределения аэрозолей по размерам вследствие их роста проводятся с использованием функции распределения ошибок, для чего в каждой фракции полагается логарифмически-нормальное распределение частиц по размерам (**разд. 2.4.3**).

В пятом параграфе дано описание схемы для расчета скоростей сухого осаждения аэрозольных частиц. Параметризация осаждения частиц основана на принципе «аналога электрического сопротивления» и позволяет рассчитывать скорости сухого осаждения частиц на различные типы подстилающей поверхности как функции их диаметра [10, 17].

В шестом параграфе приведены схемы расчета влажного выведения аэрозолей с осадками. Скорости вымывания аэрозолей их облачного слоя описываются с использованием эмпирических коэффициентов вымывания, зависящих от растворимости аэрозольных компонентов. Скорости вымывания частиц из подоблачного слоя рассчитываются, полагая распределение капель дождя по Маршаллу-Пальмеру, и учитывая зависимость эффективности захвата частиц дождевыми каплями от их размеров.

Аэрозольная модель реализована в виде комплекса программных модулей в векторной форме. Представленные в работе расчеты выполнены на суперкомпьютере SGI Origin3800 (г. Трондхейм, Норвегия). Для проведения расчетов для одного целого года с использованием 32 процессоров требуется около 10 часов (и около 5 часов на компьютерах нового поколения HP rx4640/Itanium2 или IBM p575+/Power5).

Глава 3. Верификация аэрозольной модели по данным наблюдений

Третья глава посвящена проверке результатов расчетов массовых концентраций PM_{10} и $PM_{2.5}$ и их компонентов по данным наблюдений на сети фонового мониторинга ЕМЕП, а так же полученные в ходе национальных измерительных кампаний в ряде Европейских стран.

В первом параграфе изложена методология верификации модели. Дана характеристика использованных данных наблюдений, включая краткую информацию об измерительных станциях, методах отбора проб и лабораторных анализов, а также погрешностях измерений.

Во втором параграфе представлены результаты верификации расчетных концентраций PM_{10} и $PM_{2.5}$ (являющимися рекомендованными ВОЗ индикаторами качества воздуха) по данным наблюдений на сети мониторинга ЕМЕП для периода с 2001 по 2004 г. В соответствии с Директивой ЕС требуемая точность расчетов среднегодовых концентраций PM_{10} по модели качества воздуха составляет 50%.

Результаты верификации PM_{10} и $PM_{2.5}$, обобщенные в табл.1, свидетельствуют о способности модели удовлетворительно воспроизводить региональные градиенты, уровни фоновых концентраций PM и их временные вариации в различных регионах Европы (**разд. 3.2.1**). Полученные стабильные результаты верификации для 4-х лет указывают на робастность модельных расчетов для изменяющихся условий химического состава атмосферы и рассеивания примесей. Как показано в **разд. 3.2.2**, модельные расчеты реалистично воспроизводят наблюдаемый годовой ход PM_{10} и, особенно хорошо для $PM_{2.5}$, в период с 2001 по 2004 г. (рис. 1).

Таблица 1. Статистические параметры сравнения рассчитанных по аэрозольной модели ЕМЕП концентраций PM_{10} и $PM_{2.5}$ с наблюдениями на станциях ЕМЕП, осредненные для периода с 2001 по 2004 г.

Компонент	Nст	Набл(мкг/м ³)	Расч(мкг/м ³)	COO (%)	СКО	Rпр	Rпв
PM_{10}	27-30	17.2	14.6	-14	5.28	0.71	0.52
$PM_{2.5}$	18-22	11.9	11.7	-3	3.89	0.80	0.54

Nст – число станций, Набл и Расч –наблюденные и расчетные концентрации, $COO = (\text{расч}-\text{набл})/\text{набл} \cdot 100\%$ – среднее относительное отклонение расчетных концентраций от наблюдаемых; $СКО = 1/N(\sum (\text{расч}-\text{набл})^2)^{1/2}$ – среднеквадратическая ошибка, Rпр – коэффициент пространственной корреляции между среднегодовыми расчетными и наблюдаемыми концентрациями, Rпв– коэффициент пространственно-временной корреляции для 24-х часовых концентраций по всем станциям.

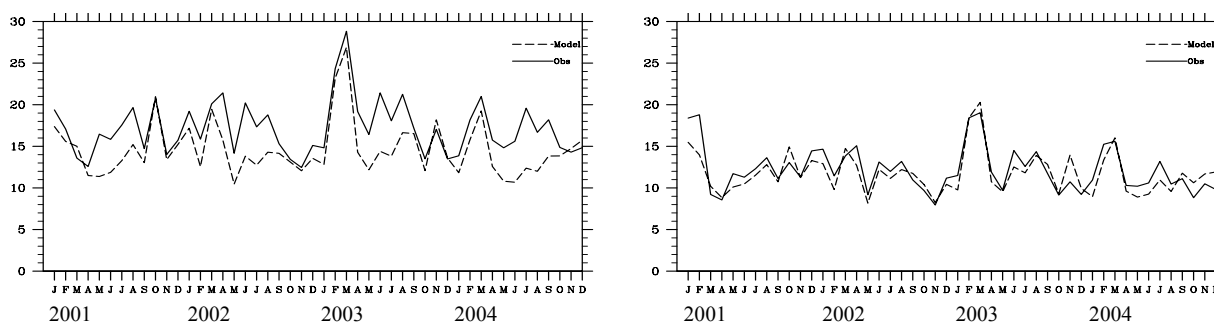


Рис. 1. Временные серии среднемесячных расчетных и измеренных концентраций PM_{10} and $PM_{2.5}$ в период с 2001 по 2004 г.: наблюдения – сплошная линия; модельные расчеты – пунктирная линия.

В **разд. 3.2.3** показано, что в среднем за период 2001-2004 г. расчетные 24-х часовые концентрации PM_{10} и $PM_{2.5}$ для 75% из рассмотренных станций ЕМЕП лежат в пределах 30% от измеренных значений. Для большинства станций коэффициенты временной корреляции между расчетными и наблюдаемыми концентрациями PM_{10} и $PM_{2.5}$ превышают 0.50, достигая 0.68 для PM_{10} и 0.72 для $PM_{2.5}$, что указывает на удовлетворительную способность

модели воспроизводить эпизоды регионального загрязнения воздуха. В целом, результаты сравнения модельных расчетов с данными мониторинга ЕМЕП показали, что точность расчетов среднегодовых концентраций PM_{10} по аэрозольной модели удовлетворяет требованию Директивы ЕС 1999/30/ЕС.

В разд. 3.2.4 приведены результаты исследования эффекта учета воды в составе частиц на результаты верификации расчетных концентраций PM_{10} и $PM_{2.5}$ с концентрациями PM_{10} и $PM_{2.5}$, измеренными с помощью гравиметрических методов в соответствии с европейскими стандартами CEN 12341 и CEN 14907 (требующих «кондиционирование» фильтров при 20°C и 50% относительной влажности). Найдено, что включение учета воды в частицах уменьшило модельную недооценку концентраций PM_{10} от 23 % до 14 % , а $PM_{2.5}$ от 16% до 4% в среднем для периода 2001-2004 г., а также улучшило временные корреляции между 24-х часовыми рассчитанными и измеренными концентрациями PM_{10} и $PM_{2.5}$ практически для всех станций ЕМЕП [Tsyro, 2005].

Атмосферный аэрозоль является смесью многих компонентов, поэтому в верификацию модели должна входить и проверка результатов расчетов отдельных аэрозольных компонентов и химического состава РМ. В третьем параграфе обсуждаются результаты верификации компонентов РМ (обобщенные в табл. 2 и 3). При этом большее внимание уделено проверке расчетов относительно «новых» аэрозольных компонентов, элементарного углерода, морской соли и минеральной пыли. Это связано с меньшим существующим опытом и большими неопределенностями их моделирования по сравнению с «классическими» вторичными неорганическими аэрозолями, моделирование и тестирование которых проводилось уже несколько десятилетий, и свойства и источники которых гораздо лучше изучены. Получено удовлетворительное согласие рассчитанных концентраций вторичных неорганических аэрозолей (ВНА), т.е. SO_4^{2-} , NO_3^- и NH_4^+ , с данными мониторинга ЕМЕП (разд. 3.3.1). В среднем за 4 года расчетные концентрации этих компонентов лежат в пределах от -14 до +26% от наблюдаемых величин. В модельных расчетах хорошо воспроизведены региональные градиенты ВНА по Европе (средняя пространственная корреляция составила от 0.77 до 0.85), а также их временные изменения (пространственно-временная корреляция между 24-х часовыми расчетными и измеренными концентрациями составила от 0.59 до 0.65).

Таблица 2. Статистические параметры верификации расчетных концентраций вторичных неорганических аэрозолей (ВНА) с наблюдениями на сети мониторинга ЕМЕП, осредненные за период с 2000 по 2004 г.

Компонент	Нст	Набл(мкг/м ³)	Расч(мкг/м ³)	COO (%)	СКО	Rпр	Rвр
ВНА	20	4.78	5.16	7	2.26	0.85	0.65
SO_4^{2-}	90	2.12	1.81	-14	0.75	0.77	0.59
NO_3^-	41	1.73	2.14	24	1.15	0.81	0.59
NH_4^+	33	0.89	1.12	26	0.5	0.84	0.63

Таблица 3. Статистические параметры верификации расчетных концентраций элементарного и суммарного углерода, морской соли и минеральной пыли в составе PM_{10} с данными исследовательских наблюдений на отдельных станциях в Европе.

Компонент	Нст	Период	COO(%)	Rпр	Rвр
ЭУ	12	7.2002-6.2003	-34	0.85	0.56
	2	10.2002-7.2004	(-71) ÷ 69	-	0.22– 0.77
СУ	12	7.2002-6.2003	-21	0.5	0.56
	2	10.2002-7.2004	(-74) ÷ 55	-	0.32 – 0.81
Мор. соль (Na^+)	9	2000-2004	7	0.93	0.57
	2	2001-2003	-40 ÷ 40	-	0.3– 0.8
Мин. пыль	2	2001-2003	(-70) ÷ 35	-	0.15-0.36

В **разд. 3.3.2** представлены результаты проверки расчетов углеродсодержащих аэрозолей. В целом, получено достаточно неплохое согласие рассчитанных концентраций элементарного углерода (ЭУ) с данными, полученными в ходе измерительных кампаний ЕМЕП, проекта ЕС CARBOSOL и австрийской национальной кампании (табл. 3). Одной из основных причин расхождений расчетов и наблюдений концентраций ЭУ является, по-видимому, серьезные неточности описания пространственно-временного распределения выбросов ЭУ от его основных источников, дорожных и вне-дорожных транспортных средств и, в особенности, от сектора отопления. Расчетные концентрации органического углерода (без учета первичных биогенных аэрозолей) ниже наблюдаемых концентраций в среднем на 39%, а пространственная корреляция составила 0.4. Разработка параметризации образования вторичных органических аэрозолей не входила в круг задач автора (см. Simpson и др., 2007).

В среднем за период 2001-2004 г. получено хорошее согласование расчетных концентраций натрия (Na^+) с данными наблюдений на 9 станциях ЕМЕП (табл. 3), расположенных в непосредственной близости или на небольших расстояниях от морских побережий (**разд. 3.3.3**). Среднегодовые отклонения расчетных концентраций Na^+ от измеренных величин для отдельных станций изменяются в пределах $\pm(10-15)\%$, а коэффициенты временной корреляции между 24-х часовыми расчетными и измеренными концентрациями Na^+ лежат в основном между 0.5 и 0.7. Также получено удовлетворительное согласование между расчетными и измеренными концентрациями морского аэрозоля для двух испанских станций (находящихся под влиянием Северо-Атлантического океана и Средиземного моря) и для двух континентальных австрийских станций.

В **разделе 3.3.4** отмечена существующая проблематичность расчетов минеральной пыли, связанная как с неточностями данных о выбросах антропогенной пыли, так и со сложностями моделирования эрозионной пыли. Результаты расчетов поступления частиц эрозионной пыли в атмосферу и их распределения по размерам чрезвычайно сильно зависят от таких эмпирических параметров, как эрозионная эффективность почвы, вероятность формирования почвенной корки после выпадения осадков и пескоструйная эффективность сальтирующих частиц. Значения этих параметров основаны на весьма ограниченном объеме измерений, которые, в принципе, являются характерными только для конкретных почв в районах измерений. В настоящее время регулярные измерения атмосферных концентраций минеральной пыли в Европе отсутствуют. Косвенным доказательством физической адекватности моделирования эрозионной пыли является полученное улучшение согласования расчетных концентраций PM_{10} с наблюдениями при включении эрозионной пыли в расчеты. Для двух станций в Испании найдено удовлетворительное согласование уровней расчетных и измеренных концентраций минеральной пыли для периода 2001-2003 г. Не высокая временная корреляция между расчетными и измеренными концентрациями является отчасти следствием использования в качестве граничных условий среднемесячных потоков пыли из африканских пустынь. Получено очень неплохое согласие расчетных концентраций мелкодисперсной и грубодисперсной минеральной пыли с наблюдениями для станции Монтелибретти (Италия) в июне 2006 г., где корреляция между ними составила 0.87.

Глава 4. Характеристика химического состава РМ в Европе по результатам расчетов и наблюдений

Химический состав РМ характеризуется значительными пространственно-временными вариациями в силу воздействия различных источников и атмосферных процессов и, в свою очередь, обуславливает свойства аэрозолей и их судьбу в атмосфере. Поскольку химический состав PM_{10} и $\text{PM}_{2.5}$ несет в себе информацию о происхождении и формировании частиц, сведения о нем используются при идентификации основных источников загрязнения воздуха РМ и при выявлении связей между токсичностью РМ и их физическими и химическими свойствами.

В первом параграфе дано описание данных наблюдений и других опубликованных материалов, включенных в исследование особенностей химического состава PM_{10} и $\text{PM}_{2.5}$.

- Во втором параграфе представлена характеристика среднего химического состава PM_{10} и $PM_{2.5}$ для ряда измерительных станций в Европе по результатам модельных расчетов и данным наблюдений (рис 2).

Исследованы географические особенности и сезонный ход химического состава фоновых, сельских и пригородных концентраций PM_{10} на основании расчетов по аэрозольной модели и имеющихся данных наблюдений. Найдено, что:

- вторичные неорганические аэрозоли ($SO_4^{2-}+NO_3^-+NH_4^+$) распределены относительно однородно, составляя для станций различного типа и расположенных в разных частях Европы 30-40% массы PM_{10} и 35-50% массы $PM_{2.5}$ (несколько меньше на городских и пригородных постах);
- доля первичных антропогенных частиц в концентрациях PM_{10} составляет 10-15% в центральной Европе и 5-20% в южной Европе;
- углеродсодержащие аэрозоли (элементарный и органический углерод) для всех типов станций составляют около 10-30% массы PM_{10} и 15-20% массы $PM_{2.5}$;
- присутствие элементарного углерода в PM обусловлено воздействием антропогенных источников, и доля ЭУ возрастает до 7-9% в концентрациях PM_{10} (и 10-15% в $PM_{2.5}$) на пригородных станциях по сравнению с 3-4% в фоновых концентрациях PM ;
- вклад морских аэрозолей составляет 7-12% в концентрациях PM_{10} и 3-7% в концентрациях $PM_{2.5}$ на станциях, расположенных недалеко от морей, но является незначительным на континентальных станциях;
- доля минеральной пыли в концентрациях PM_{10} возрастает от 5-15% в северной и центральной Европе до 20-40% в южной Европе;
- расчетный среднегодовой химический состав PM_{10} и $PM_{2.5}$ изменяется незначительно в период с 2001 г. по 2004 г.;
- в среднем 20-35% измеренной массы PM_{10} и $PM_{2.5}$ остается не идентифицированной (НИ) после проведения химического анализа проб.

Во втором параграфе представлен основанный на расчетах по аэрозольной модели анализ сезонных изменений химического состава PM_{10} для различных станций. Показано, что сульфатные аэрозоли вносят наибольший вклад в концентрации PM_{10} в летние месяцы, а наименьший – в зимние месяцы, что обусловлено годовым ходом эффективности фотохимических процессов. Нитратные аэрозоли вносят наименьший вклад в концентрации PM_{10} летом, поскольку повышение температуры и понижение влажности воздуха в теплое время года приводит к испарению частиц нитрата аммония и нитрата натрия. Сглаженный сезонный ход концентраций аммоний-иона объясняется сочетанием его летнего максимума в виде сульфата аммония с его повышенными уровнями в виде нитрата аммония в более холодные месяцы. Наибольший вклад минеральной пыли в концентрации PM_{10} приходится на теплый период года, что обусловлено влиянием эрозионных процессов.

Глава 5. Применение модели для характеристики загрязнения воздуха PM в Европе

В пятой главе представлены примеры использования аэрозольной модели для характеристики загрязнения воздуха PM_{10} и $PM_{2.5}$ в Европе в 2004 г.

В первом параграфе изложена методология проведения оценок качества воздуха с использованием модели. В качестве метрик (индикаторов) качества воздуха в настоящее время широко используются концентрации PM_{10} и $PM_{2.5}$. Это связано с тем, что больший объем данных мониторинга качества воздуха, характеризует именно концентрации PM_{10} и $PM_{2.5}$, а также с тем, что в большинстве эпидемиологических исследований о воздействии взвешенных частиц на здоровье человека PM_{10} (и до некоторой степени $PM_{2.5}$) использовались в качестве индикатора экспозиции. В качестве стандартов качества воздуха для PM в Европейском Союзе используются установленные в Директиве ЕС 1999/30/ЕС нормативные значения концентраций PM_{10} . А поскольку уровень современных знаний все еще не позволяет выполнять квантификацию и ранжирование вредных воздействий PM от

различных источников или различных компонентов РМ на здоровье, недавней рекомендацией ВОЗ было продолжать использовать в качестве индикаторов риска для здоровья массовые концентрации РМ₁₀ и РМ_{2.5} (WHO, 2007).

В разделе 5.1.2 приведена информация относительно стандартов ЕС и рекомендаций ВОЗ по качеству воздуха для РМ. В соответствии с требованиями Директивы ЕС среднегодовые концентрации РМ₁₀ не должны превышать предельного значения 40 мкг/м³, и суточные концентрации РМ₁₀ не должны превышать 50 мкг/м³ более чем 35 дней в календарном году. Новые, более строгие критерии качества воздуха, рекомендованные ВОЗ: для среднегодовых концентраций - 10 мкг/м³ для РМ_{2.5} и 20 мкг/м³ для РМ₁₀; для 24-часовых концентраций (99-й процентиль) - 25 мкг/м³ для РМ_{2.5} и 50 мкг/м³ для РМ₁₀.

В разделе 5.1.3 дана краткая характеристика данных об антропогенных выбросах РМ и их газообразных предшественников, использованных в модельных расчетах для 2004 г.

Во втором параграфе приведены оценки концентраций РМ по Европе в 2004 г. Расчетные распределения по Европе среднегодовых концентраций РМ₁₀ и РМ_{2.5} описаны в разделе 5.2.1. (рис. 3а, б). Приведены оценки относительной роли первичных и вторичных антропогенных РМ, представляющих особый интерес при разработках стратегий снижения выбросов, а также антропогенных и естественных источников в концентрациях РМ₁₀ в различных регионах Европы. Исследованы особенности пространственного распределения отдельных компонентов РМ по Европе.

В третьем параграфе изложены результаты полученных по модели оценок загрязнения воздуха РМ относительно Европейских стандартов для 2004 г.. Отмечено, что городские концентрации РМ₁₀, для которых требуется выполнение стандартов качества воздуха ЕС, могут быть существенно выше фоновых значений, рассчитанных по региональной аэрозольной модели.

Результаты расчетов (раздел 5.3.1) показали, что в 2004 г. среднегодовые фоновые концентрации РМ₁₀ находились в основном ниже предельно допустимого уровня 40 мкг/м³ на большей части Европы, кроме ряда южных территорий, подвергающихся значительному загрязнению воздуха эрозионной пылью. Стандарты ЕС для 24-х часовых концентраций РМ₁₀ превышены на территории Бельгии, в долине реки По (север Италии), в регионах Парижа и Милана, а также на юге Испании (рис. 3в).

Новые, рекомендованные ВОЗ предельные значения 20 мкг/м³ были превышены среднегодовыми концентрациями РМ₁₀ в странах Бенилюкса, долине реки По и юге Испании, а также на юге России, Украины и в Казахстане; 24-х часовые концентрации РМ₁₀ превысили рекомендованные ВОЗ 50 мкг/м³ более, чем 3 дня в 2004 г. на большей части Европы, кроме Скандинавии и севера России. По модельным расчетам ситуация в 2004 г. была значительно серьезней в отношении загрязнения европейского воздуха РМ_{2.5}. Среднегодовые расчетные концентраций РМ_{2.5} превысили рекомендованный ВОЗ уровень 10 мкг/м³ на большей территории Европы, а также рекомендации ВОЗ для 24-х часовых концентраций РМ_{2.5} были нарушены практически на всей Европе в 2004 г. (рис. 3г).

Модельные расчеты позволяют идентифицировать ряд мест в Европе (ячеек модельной сетки) с серьезными хроническими нарушениями рекомендованных ВОЗ критериев качества воздуха для 24-х часовых РМ₁₀ в течении всего периода 2001-2004 гг. как на территории ЕС (Париж, Милан и долина реки По в Италии, страны Бенилюкса), так и за его пределами. К примеру, рассчитанное по модели число дней с превышениями 24-х часового предельного уровня фоновыми концентрациями РМ₁₀ составляет в регионе Парижа – 25 дней в 2002 г., 31 день в 2003 г. и 34 дня в 2004 г. Соответствующее числа для региона Милана - 78, 88 и 74 дня, а для региона Москвы - 105 133 и 116 дней.

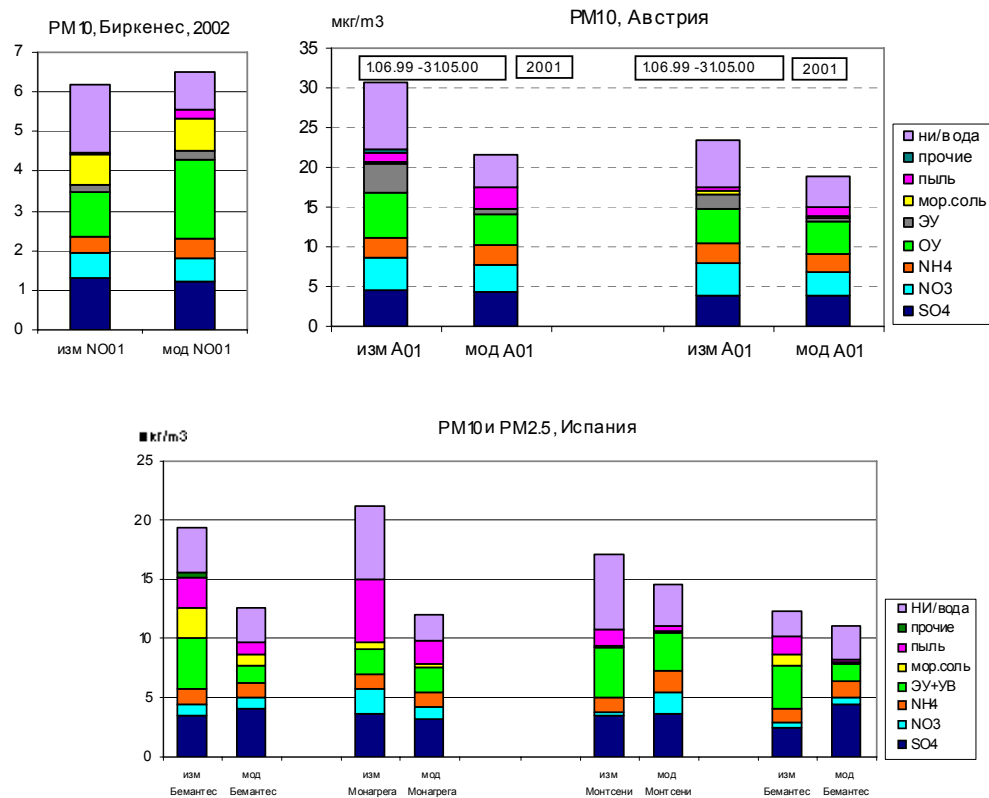


Рис. 2. Измеренный (изм) и расчетный (мод) химический состав PM_{10} и $PM_{2.5}$ для отдельных станций: Биркенес (юг Норвегии), А01–Вена и А02–Стрейтхофен (Австрия), Бемантес, Монагрега и Монтсени (Испания). Единицы: $мкг/м^3$. Здесь: ни/вода обозначает не идентифицированную массу РМ в наблюдениях и воду в составе РМ в расчетах, прочие включают металлы.

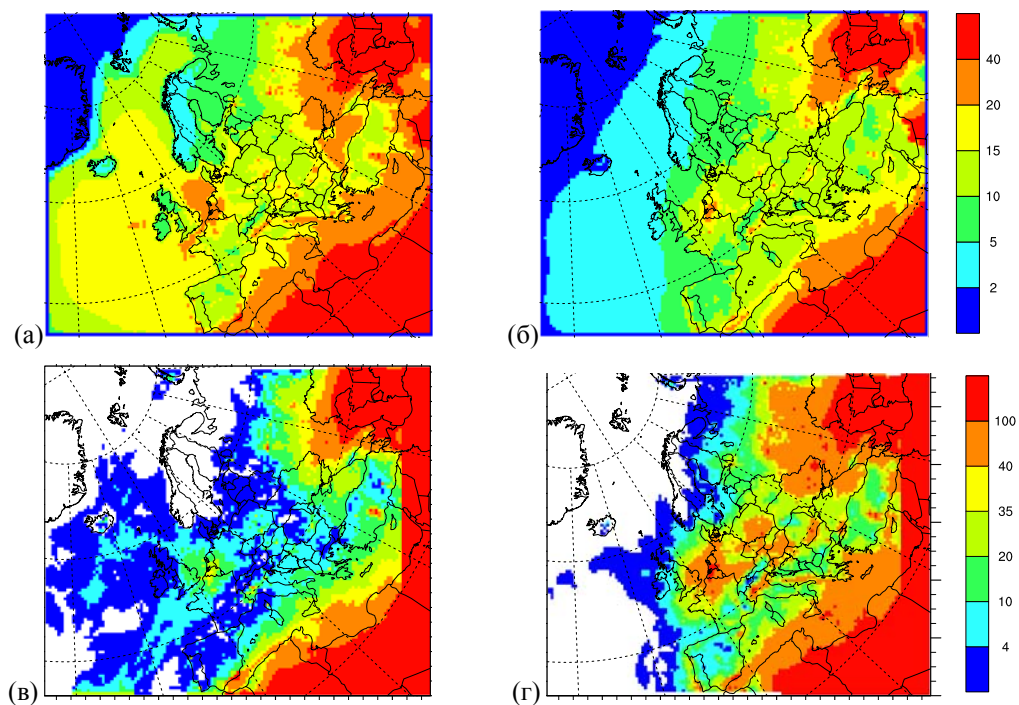


Рис. 3. Рассчитанные для 2004 г. по аэрозольной модели: среднегодовые концентрации (а) PM_{10} и (б) $PM_{2.5}$ ($мкг/м^3$) и число дней с превышениями предельных 24-х часовых концентраций ЕС/ВОЗ: (в) $50 мкг/м^3$ для PM_{10} и (г) $25 мкг/м^3$ для $PM_{2.5}$.

В разделе 5.3.2 приведены оценки относительного вклада антропогенных и естественных источников выбросов в превышения концентрациями РМ предельных значений. В Директиве ЕС допускаются исключения (а именно, со страны снимается требование о разработке и предоставлении плана по снижению выбросов) в тех случаях, когда нарушения установленных стандартов качества воздуха обусловлены влиянием естественных источников, если это может подтвердиться по данными инструментального или численного мониторинга. Результаты расчетов показали, что выбросы из антропогенных источников являются основной причиной превышения допустимых концентраций РМ₁₀ странах Бенилюкса, в долине реки По на севере Италии и в регионах городов Парижа, Милана и Москвы. С другой стороны, в странах южной и юго-восточной Европы, а также на юге Российской Федерации, в восточных областях Украины, на территориях стран Кавказа и Казахстана практически все превышения фоновыми концентрациями РМ стандартов качества воздуха являются следствием влияния эрозийной пыли. По мере сокращения антропогенных выбросов в результате предпринимаемых мер ожидается увеличение вклада частиц естественного происхождения в концентрации РМ на большей части Европейской территории.

В разделе 5.3.3 приведены оценки роли трансграничного переноса в загрязнение воздуха РМ в различных Европейских странах (рис. 4). Расчеты показали, что только в 3 европейских странах (России, Турции и Испании) доля собственных (национальных) выбросов в загрязнении воздуха РМ_{2.5} слегка превышает долю трансграничного загрязнения. В большинстве европейских стран загрязнение воздуха РМ_{2.5} обуславливается в большей степени выбросами в других странах, а в 20 странах доля трансграничного переноса в концентрации РМ_{2.5} превышает 75%. Фоновые уровни концентраций вторичных неорганических аэрозолей (ВНА) в наибольшей степени обуславливаются трансграничным загрязнением. В несколько меньшей степени влияет дальний перенос на фоновые концентрации первичных мелкодисперсных РМ, в то время как загрязнение воздуха грубодисперсными первичными РМ в большинстве стран находится под влиянием национальных выбросов. Результаты расчетов подтверждают трансграничный характер проблемы загрязнения воздуха РМ₁₀ и РМ_{2.5} в Европе, откуда следует, что для уменьшения загрязнения воздуха РМ помимо осуществления местных и национальных мер, требуется одновременно предпринимать и международные меры по сокращению выбросов загрязнителей воздуха.

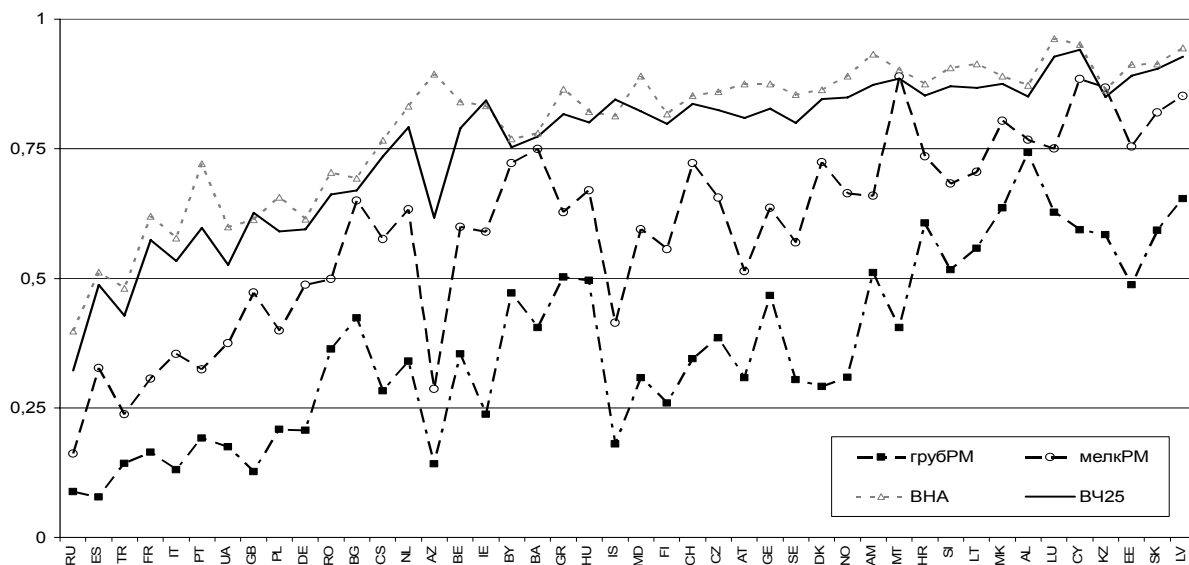


Рис. 4. Расчетная доля трансграничного загрязнения в средних по странам концентрациях РМ_{2.5}, первичных мелкодисперсных РМ (мелк РМ), первичных грубодисперсных РМ (груб РМ) и вторичных неорганических аэрозолей (ВНА) в 2003 г. (Страны ранжированы по мере возрастания доли трансграничного загрязнения в средней концентрации РМ_{2.5} на их территориях).

Глава 6. Использование модели для оценки качества данных об антропогенных выбросах РМ [Tsyro и др., 2007]

В первом параграфе изложена методология проведения оценок, основанная на использовании элементарного углерода (ЭУ) в качестве индикатора антропогенных выбросов РМ в результате процессов сжигания природного топлива. ЭУ является в настоящее время единственным из основных компонентов в составе антропогенных выбросов РМ, для которого имеются измерения атмосферных концентраций. Этот факт и то, что ЭУ является практически инертной примесью, позволяет использовать его для предварительной оценки качества данных по выбросам РМ. Метод оценки качества выбросов от отдельных источников заключался в сравнении рассчитанных по аэрозольной модели концентраций ЭУ с наблюдениями для летнего и зимнего сезона, отличающихся доминирующими выбросами.

Концентрации ЭУ рассчитывались по аэрозольной модели с использованием оценок выбросов ЭУ в европейских странах, выполненных Kupiainen and Klimont (2007). Два основных антропогенных источника выбросов ЭУ в Европе - сжигание топлива при отоплении зданий и транспорт (дорожный и прочие мобильные источники и механизмы), которые составили более 80% общих европейских выбросов ЭУ. Также учитывались выбросы ЭУ от лесных и степных пожаров, полученные из Глобальной Базы Данных по Выбросам от Пожаров (GFED2). Рассчитанные по аэрозольной модели концентрации ЭУ сравнивались с данными наблюдений, полученных в ходе двух измерительных кампаний, проведенных в рамках ЕМЕП и проекта ЕС CARBOSOL. Кроме того, проводилась оценка влияния ряда факторов (неопределенностей) на полученные результаты и сделанные выводы.

Во втором параграфе приведен анализ сопоставления рассчитанных концентраций ЭУ с данными измерений отдельно для летнего и зимнего сезона. Для зимнего периода, когда в существенной степени доминируют выбросы ЭУ от отопления зданий, получена модельная переоценка концентраций ЭУ для скандинавских станций, и значительная их недооценка для более южных станций (в Португалии, Италии и Венгрии). На основании этих результатов сделан вывод о том, что выбросы РМ (или доля ЭУ в их составе) от отопления, вероятно, завышены для стран северной Европы и занижены для отдельных стран южной Европы. Этот вывод подтверждается результатами, представленными Simpson и др. (2007), для левоглюкозана, который является индикатором выбросов от сжигания древесного топлива. Авторами получено соответствующее завышение и занижение моделью концентраций левоглюкозана для тех же измерительных станций, где концентрации ЭУ завышены/занижены.

Для летнего периода получено занижение моделью концентраций ЭУ по сравнению с наблюдениями, причем в наибольшей степени на станциях, расположенных в центральной и южной Европе. Поскольку транспортный сектор является источником, доминирующим в общих выбросах ЭУ летом, сделан вывод о вероятной недооценке выбросов РМ (или доли ЭУ в РМ) за счет выбросов автотранспорта.

В третьем параграфе приведены результаты исследования влияния отдельных факторов на расчетные концентрации ЭУ.

В **разделе 6.3.1** представлены результаты численного эксперимента, в котором выбросы от сжигания древесного топлива в странах увеличены или уменьшены в соответствии с поправочными коэффициентами, основанными на результатах сравнения расчетных концентраций левоглюкозана (индикатора выбросов от сжигания древесного топлива) с наблюдениями [3 и ссылки в ней]. Получено значительное улучшение согласования расчетных концентраций ЭУ с наблюдениями на отдельных станциях (уменьшение относительного отклонения и повышения временной корреляции) в зимний период, а средняя для зимнего периода пространственная корреляция между расчетными и измеренными концентрациями ЭУ повысилась от 0.73 до 0.85.

В **разделе 6.3.2** показано, что учет выбросов от лесных и степных пожаров приводит к увеличению рассчитанных концентраций ЭУ и улучшению их согласованности с

наблюдениями в теплый период для станций, подверженных непосредственному влиянию загрязнения от естественных пожаров. Однако, в целом (в европейском масштабе и в среднем за год) вклад в фоновые концентрации ЭУ от выбросов естественных пожаров незначителен по сравнению с вкладом выбросов от антропогенных источников. Поэтому погрешности в расчетах концентраций ЭУ, связанные с неточностями в выбросах от естественных пожаров, не меняют полученных выводов относительно качества данных об антропогенных выбросах.

Проведенные оценки влияния неопределенностей в описании гигроскопических свойств ЭУ и эффективности его вымывания на рассчитанные концентрации ЭУ (**раздел 6.3.3**) показали их относительно незначительное влияние на полученные результаты и сделанные на их основе выводы.

В четвертом параграфе сделано обобщение результатов и приведены заключительные комментарии. Также отмечена возможность значительных неточностей в измерениях концентраций ЭУ, связанных с использованием различных аналитических методов и термических протоколов. Количественной характеристики ошибок использованных здесь измерений не имелось.

Глава 7. Счетные концентрации и распределение частиц по размерам

В седьмой главе приведены результаты вычислений счетных концентраций РМ и распределения частиц по размерам, а также их проверка по данным наблюдений. Поскольку масса ультра мелких частиц (меньше 0.1 мкм), потенциально более вредных для здоровья человека, ничтожна, содержание ультра мелких частиц в воздухе принято характеризовать с помощью счетных концентраций, т.е. числом частиц в единице объема. Вычисление счетных концентраций частиц связано в настоящее время с наибольшими неопределенностями вследствие как отсутствия необходимой информации о спектре размерам выбросов РМ, так и существующими неточностями в моделировании процессов динамики аэрозолей из-за недостаточной их изученности. Кроме того, данные инструментальных измерений счетных концентраций частиц крайне ограничены, что затрудняет проверку результатов расчетов и дальнейшее усовершенствование модели.

В первом параграфе дано описание данных наблюдений, использовавшихся для проверки рассчитанных по модели счетных концентраций частиц.

Во втором параграфе представлены результаты тестирования влияния распределения частиц в выбросах РМ_{2.5} по размерам на результаты расчетов счетных концентраций.

В третьем параграфе проанализированы результаты проверки рассчитанных счетных концентраций РМ по данным наблюдений на 4-х скандинавских фоновых станциях в период с 1 июня по 31 декабря 2000 г. и 2 австрийских станциях (городской и сельской) в период 1 июня 1999 г. по 31 мая 2000 г.

В **разделе 7.3.1** приведено сравнение расчетных счетных концентраций частиц фракции ядрообразования (диаметры 0.003-0.02 мкм) с наблюдениями. На двух станциях на юге Скандинавии модели не удается предсказать все наблюдаемые случаи нуклеации и число образующихся частиц, в то время как на двух станциях на севере Скандинавии модель переоценивает частоту эпизодов ядрообразования и число образующихся аэрозолей. Недостаточная изученность процесса нуклеации и относительно грубое разрешение по сетке и по спектру размеров частиц в региональной модели являются, по-видимому, основными причинами погрешностей в расчетах нуклеации.

В **разделе 7.3.2** представлены результаты верификации расчетных численных концентраций частиц фракции Айткена (диаметры 0.02-0.1 мкм). Расчетные концентрации частиц Айткена лежат в пределах от -20% до 30% от наблюдаемых величин. Среднемесячные коэффициенты корреляции между часовыми расчетными и измеренными концентрациями изменяются в значительных пределах, от -0.2 до 0.5. Сделано предположение о том, что неточности в расчете нуклеации и роста новых частиц влияют на точность расчетов счетных концентраций частиц Айткена. Это проиллюстрировано для

станции Хютиала. Период с июня по октябрь 2000 г. характеризуется частыми эпизодами ядрообразования, а быстрый рост «новорожденных» частиц приводит к последующим резким увеличениям концентраций частиц Айткена. Поскольку нуклеация недостаточно точно рассчитывается моделью, полученная корреляция между расчетными и измеренными счетными концентрациями частиц Айткена в этот период очень низкая (0.09). С другой стороны, в период с ноября по декабрь, когда не было зарегистрировано случаев ядрообразования, получена значительно лучшая корреляция (0.36) между расчетными и измеренными концентрациями частиц Айткена.

Как показано в **разделе 7.3.3**, расчетные концентрации частиц фракции накопления (диаметры 0.1-0.5 мкм) лежат в пределах от -20 до +30% от наблюдаемых величин. Коэффициенты временной корреляции между расчетными и измеренными среднечасовыми счетными концентрациями частиц накопления составили от 0.13 до 0.43 (от 0.12 до 0.55 для среднесуточных концентраций). Полученное согласование с расчетами лучше для частиц этой фракции, чем для частиц Айткена, поскольку численные концентрации частиц накопления обуславливаются в меньшей степени процессами аэрозольной динамики и в большей степени региональными процессами (выбросы и перенос), лучше описанными в региональных моделях переноса.

В **разделе 7.3.4** представлены результаты верификации расчетных интегральных счетных концентраций частиц с измерениями на австрийских станциях. Получена удовлетворительная корреляция между расчетными и измеренными 24-х часовыми интегральными счетными концентрациями (0.46-0.50). Расчетные концентрации ниже измеренных значений в 2 раза на сельской станции и в 2-3 раза на городской станции, вследствие относительно грубого разрешения расчетной сетки модели, не позволяющего описывать воздействия локальных источников выбросов в городе/поселке, а также с отсутствием надежных данных по выбросам частиц.

В **четвертом параграфе** представлены среднегодовые расчетные карты распределения счетных концентраций частиц в 2003 г. в Европе. Интегральные счетные концентрации аэрозолей изменяются в пределах от 2000 до 5000 см⁻³ на большей части Европы, возрастая до 7000-10000 см⁻³ в районах крупных источников выбросов частиц. Высокие счетные концентрации частиц фракции нуклеации (1000-5000 см⁻³) отмечаются в районах крупных выбросов SO₂. Частицы Айткена преобладают в интегральных счетных концентрациях, составляя от 1000 до 8000 см⁻³, а их пространственное распределение характеризуется значительными градиентами при удалении от источников выбросов вследствие их эффективного стока в результате быстрой коагуляции и сухого осаждения. Счетные концентрации частиц накопления значительно ниже (500-2000 см⁻³), и распределены они более равномерно по территории Европы вследствие менее эффективного сухого осаждения этих частиц и поэтому их более продолжительной жизни в атмосфере.

Заключение

В заключении сформулированы основные результаты диссертационной работы и представлены полученные выводы.

1. Разработана региональная модель многокомпонентного атмосферного аэрозоля, учитывающая изменения его физических свойств, химического состава и распределения по размерам. Модель применяется для численного исследования пространственно-временного распределения и физико-химических свойств тропосферного аэрозоля и предназначена, в первую очередь, для оперативных расчетов фонового загрязнения воздуха в Европе аэрозольными частицами.

2. Одним из главных достоинств разработанной модели является ее вычислительная эффективность в сочетании с удовлетворительной точностью результатов, что достигнуто путем сочетания учета в модели всех ключевых процессов и источников, определяющих

основные свойства аэрозолей и их пространственно-временное распределение с использованием физически адекватных и вычислительно эффективных параметризаций.

3. Проведенная детальная верификация аэрозольной модели по данным инструментального мониторинга ЕМЕП за 4-летний период с 2001 по 2004 г. показала адекватность результатов расчетов фоновых концентраций РМ и их компонентов. Модель удовлетворительно воспроизводит наблюдаемые:

- уровни фоновых концентраций РМ₁₀ и РМ_{2.5} в различных частях Европы (недооценка средних 4-х летних наблюдаемых РМ₁₀ составила 14%, а РМ_{2.5} - 4%; расчетные 24-х часовые концентрации РМ₁₀ и РМ_{2.5} лежат в пределах 30% от измеренных значений для 75% из рассмотренных станций ЕМЕП);
- региональные градиенты фоновых РМ₁₀ и РМ_{2.5} (пространственная корреляция расчетных концентраций с наблюдениями составила соответственно 0.71 и 0.80);
- сезонный ход и эпизоды регионального загрязнения воздуха (коэффициенты временной корреляции между 24-х часовыми расчетными и наблюдаемыми концентрациями РМ₁₀ и РМ_{2.5} на станциях ЕМЕП составили соответственно 0.50 и 0.54, варьируя от 0.4 до 0.7 для отдельных станций);
- концентрации большинства химических компонентов РМ - вторичных неорганических аэрозолей (SO₄²⁻, NO₃⁻ и NH₄⁺), морской соли и элементарного углерода; неоднозначные результаты верификации получены для концентраций минеральной пыли вследствие весьма малого объема имеющихся наблюдений.

4. Впервые с помощью модели проведены количественные оценки массы воды в РМ₁₀ и РМ_{2.5}, измеренных путем гравиметрического метода в соответствии со стандартами CEN 12341 и CEN 14907. Показано, что включение учета воды в расчеты РМ позволяет существенно улучшить согласование рассчитанных концентраций РМ₁₀ и РМ_{2.5} с наблюдениями.

5. На основании расчетов по модели и данных наблюдений исследованы особенности химического состава РМ₁₀ и РМ_{2.5} и его сезонных вариаций в отдельных регионах Европы. Типичный средний состав фонового РМ₁₀: 30-40% вторичные неорганические аэрозоли (сульфаты, нитраты и аммоний-ион), характеризующие региональное загрязнение воздуха, 20-35% органический углерод, 3-5% элементарный углерод, 5-7% минеральная пыль, 1-2% морской аэрозоль. Показано, что в отдельных районах возможны значительные отклонения от среднего химического состава ВЧ₁₀ (например, возрастание содержания ЭУ в районах крупных антропогенных выбросов РМ до 7-10%, минеральной пыли до 20-30% в Испании, а также вклада морского аэрозоля до 10-20% на побережьях Норвегии и Испании). В среднем, около 10-20% (до 30-35%) измеренной массы РМ₁₀ и РМ_{2.5} оставались не идентифицированными после проведения химического анализа.

6. Дана характеристика пространственного распределения фоновых концентраций и химического состава РМ_{2.5} и РМ₁₀ для Европы. По результатам расчетов на 2004 г. среднегодовые фоновые концентрации РМ₁₀ составили от 10 до 25 мкг/м³, а РМ_{2.5} от 5 до 20 мкг/м³. Расчеты показали, что в восточной Европе преобладает загрязнение воздуха первичными РМ, главным образом, от отопления и автотранспорта (35 до 70% РМ₁₀), в то время как в западной Европе доминируют вторичные неорганические аэрозоли. Среднегодовые концентрации частиц естественного происхождения составили 0.5-3 мкг/м³ на большей части Европы.

7. Численные оценки состояния загрязнения воздуха РМ₁₀ и РМ_{2.5} по Европе для 2004 г. показали, что:

- рекомендованные ВОЗ предельные значения 20 мкг/м³ были превышены среднегодовыми концентрациями РМ₁₀ в странах Бенилюкса, долине реки По и юге Испании, а также на юге России, Украины и в Казахстане. Рекомендованный критерий качества воздуха для 24-х часовых концентраций РМ₁₀ (превышение 50 мкг/м³ не более 3-х дней в год) нарушен на большей части Европы, кроме Скандинавии и севера России. Что касается РМ_{2.5}, рекомендованные ВОЗ критерии качества воздуха были превышены

практически на всей территории Европы как для среднегодовых, так и 24-х часовых концентраций.

▪ выбросы из антропогенных источников являются основной причиной превышения допустимых концентраций PM_{10} в странах Бенилюкса, в долине реки По на севере Италии и в регионах городов Парижа, Милана и Москвы. С другой стороны, в странах южной и юго-восточной Европы, а также на юге Российской Федерации, в восточных областях Украины, на территориях стран Кавказа и Казахстана практически все превышения фоновыми концентрациями PM стандартов качества воздуха являются следствием влияния эрозийной пыли.

▪ в большинстве европейских стран загрязнение воздуха $PM_{2.5}$ обуславливается в большей степени выбросами в других странах, а в 20 странах доля трансграничного переноса в концентрации $PM_{2.5}$ превышает 75%, что подтверждает трансграничный характер проблемы загрязнения воздуха PM в Европе.

8. Проведенные с применением модели оценки качества данных об антропогенных выбросах PM (используя в качестве индикатора выбросов первичных PM элементарный углерод) указали на возможное завышение выбросов PM (или доли ЭУ в PM) в секторе отопления для стран северной Европы и их занижение для отдельных стран южной Европы. Также возможна недооценка выбросов PM (или доли ЭУ в PM) в транспортном секторе для ряда стран центральной и южной Европы.

9. Впервые проведенные с помощью модели оценки счетных концентраций частиц в Европе показали, что среднегодовые интегральные счетные концентрации в 2003 г. изменяются в пределах от 2000 до 5000 $см^{-3}$ на большей части Европы, возрастая до 7000-10000 $см^{-3}$ в районах влияния крупных источников выбросов первичных частиц. Высокие счетные концентрации частиц фракции нуклеации (1000-5000 $см^{-3}$) отмечаются в основном в районах крупных выбросов SO_2 . Частицы Айткена доминируют в интегральных счетных концентрациях и характеризуются значительными градиентами при удалении от источников выбросов. Счетные концентрации частиц накопления значительно ниже (500-2000 $см^{-3}$) и распределены более равномерно по территории Европы. Верификация расчетных счетных концентраций по небольшому объему измерений дала неоднозначные результаты: уровни расчетных концентраций удовлетворительно согласуются с наблюдениями, в то время как корреляция относительно низкая, главным образом вследствие отсутствия в настоящее время данных о распределении частиц в выбросах PM по размерам, а также сложностью описания процессов аэрозольной динамики.

10. Описание разработанной автором аэрозольной модели и результаты численных исследований свойств атмосферных аэрозолей в Европе опубликованы в официальных отчетах ЕМЕП и международных научных журналах, а также представлены на ряде международных конференций. Результаты расчетов принимаются во внимание соответствующими органами Конвенции ЕЭК ООН о Трансграничном Загрязнении Воздуха и Европейского Союза в процессе формирования политики регулирования выбросов загрязняющих веществ в Европе с целью снижения загрязнения воздуха PM .

Результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

Научно-исследовательские журналы

1. Цыро С.Г. Региональная модель формирования, трансформации и дальнего переноса атмосферного аэрозоля: Верификация модели и исследование свойств атмосферных аэрозолей в Европе // Метеорология и Гидрология.- 2008. (в печати).
2. Цыро С.Г. Региональная модель формирования, трансформации и дальнего переноса атмосферного аэрозоля: Описание модели // Метеорология и Гидрология.- 2008. - № 2. – С. 34-46.

3. S. Tsyro, D. Simpson, L. Tarrasón, Z. Klimont,, K. Kupiainen, C. Pio, and K.E. Yttri (2007). Modelling of elemental carbon over Europe. *J. Geophys. Res.*, 112, D23S19, doi:10.1029/2006JD008164.
4. Tsyro, S. (2005). To what extent can aerosol water explain the discrepancy between model calculated and gravimetric PM10 and PM2.5?. *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 602, 1-8, 2005.
5. Kahnert, M., Lazaridis, M., Tsyro, S. and Tørseth, K. (2004). Requirements for developing a regional monitoring capacity for aerosols in Europe within EMEP. *J. Environ. Monit.*, 6, 646-655.
6. Pirjola, L., Tsyro, S., Tarrasón, L., and Kulmala, M. (2002). A monodisperse aerosol dynamics module – a promising candidate for use in long-range transport models: Box-model tests. *J. Geophys. Res.*, 108, D9, 4258, doi:10.1029/2002JD002867, 2003.

Публикации в Научно-исследовательских отчетах ЕМЕП (могут быть найдены в Интернете <http://www.emep.int>)

7. Tsyro, S. (2007). Model assessment of particulate matter in Europe in 2005. In: Yttri, K. E. and Tørseth, K. (eds.) *Transboundary Particulate Matter in Europe*, EMEP Status Report 4/2007. Norwegian Institute for Air Research, Kjeller, Norway.
8. Tsyro, S. (2006). Model assessment of particulate matter in Europe in 2004. In: Yttri, K. E. and Tørseth, K. (eds.) *Transboundary Particulate Matter in Europe*, EMEP Status Report 4/2006. Norwegian Institute for Air Research, Kjeller, Norway.
9. Tsyro, S. (2005). Model assessment of particulate matter in Europe in 2003. In: Yttri, K. E. and Tørseth, K. (eds.) *Transboundary Particulate Matter in Europe*, EMEP Status Report 4/2005. Norwegian Institute for Air Research, Kjeller, Norway.
10. Tsyro, S. (2005). Particulate Matter concentrations, status in 2003. In: EMEP Status report 1/2005, 33-49. Norwegian Meteorological Institute, Oslo, Norway.
11. Tsyro, S. (2004). Model assessment of particulate matter in Europe in 2002. In: Tørseth, K. (ed.) *Transboundary Particulate Matter in Europe*, EMEP Status Report 4/2004. Norwegian Institute for Air Research, Kjeller, Norway.
12. Tsyro, S. (2003). Model performance for particulate matter. In: *Transboundary acidification, eutrophication and ground ozone level, Part II: Unified EMEP model performance*. EMEP/MSW Status report 1/2003 Part II, 105-154. Norwegian Meteorological Institute, Oslo, Norway.
13. Tsyro, S. Tarrasón, L., and Kahnert, M. (2003). Physical characterisation of particulate matter across Europe in 2000 and 2001. In: Kahnert and Tarrason (eds.) *Transboundary particulate matter in Europe*. EMEP Status report 4/2003. Norwegian Institute for Air Research, Kjeller, Norway.
14. Tsyro, S. Tarrasón, L., and Kahnert, M. (2003). Chemical composition of PM across Europe. In: Kahnert and Tarrason (eds.) *Transboundary particulate matter in Europe*. EMEP Status report 4/2003. Norwegian Institute for Air Research, Kjeller, Norway.
15. Tsyro, S. (2002) First estimates of the effect of aerosol dynamics in the calculation of PM10 and PM2.5. MSC-W Note 4/02. Norwegian Meteorological Institute, Oslo, Norway.
16. Tsyro, S. and Tarrasón, L. (2002) The Unified EMEP aerosol model version: initial results on particle mass, number and chemical composition. In: *Transboundary Particulate Matter in Europe: Status Report 2002*. EMEP Report 5/2002, Norwegian Institute for Air Research, Kjeller, Norway.
17. Tsyro, S. and Erdman, L. (2000) Parameterisation of aerosol deposition processes in EMEP MSC-E and MSC-W transport models. Joint EMEP MSC-E and MSC-W Note 7/00. Norwegian Meteorological Institute, Oslo, Norway.
18. Gomes, L., Rajot, S.C., Alfaro, S.G. and A. Gaudichet (2003). Validation of a dust production model from measurements performed in semi-arid agricultural areas of Spain and Niger. *Catena*, 52, 257-271.

19. IPCC (2007). *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment. Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 996 pp.
20. Marticorena, B. and Bergametti, G. (1995). Modelling the atmospheric dust cycle: 1. Design of a soil driven dust emission scheme. *J. Geophys. Res.*, 100, D8, 16415-16430.
21. Metzger, S., Dentener, F., Pandis, S., and Lelieveld, J. (2002). Gas/Aerosol Partitioning 1: A computationally efficient model. *J. Geophys. Res.* 107(D16), 10.1029/2001JD001102.
22. Monahan, E.C., Spiel, D.E., and Davidson, K.L. (1986). A model of marine aerosol generation via white caps and wave disruption. In: E.C. Monahan and G. MacNiochail (eds). *Oceanic Whitecaps*. Dordrecht, Reidel. 167-193.
23. Mårtensson, E.M., Nilsson, E.D., de Leeuw, G., Cohen, L.H., and Hansson, H.-C. (2003). Laboratory simulations and parameterisation of the primary marine aerosol production. *J. Geophys. Res.*, 108 (D9), 10.1029/2002 JD002263.
24. WHO (2006). *Health risk of particulate matter from long-range transboundary air pollution-Joint WHO/UNECE Convention Task Force on the Health Aspects of Air Pollution*. World Health Organisation, European Centre for Environment and Health, Bonn Office.
25. WHO (2007). *Health relevance of particulate matter from various sources, Report on a WHO Workshop, Bonn, Germany, 26-27 March 2007*.
26. Zender, C., Bian, H. and D. Newman (2003). Mineral Dust Entrainment and Deposition (DEAD) model: Description and 1990s dust climatology. *J. Geophys. Res.*, 108, 4416-4437.