

УДК 551.5

СОДЕРЖАНИЕ CH_4 , CO_2 , CO И $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ В ПРИЗЕМНОМ ВОЗДУХЕ ПО ИЗМЕРЕНИЯМ НА СТАНЦИИ ИФА ИМ. А.М. ОБУХОВА РАН В МОСКВЕ

© 2023 г. Е. В. Березина^{а, *}, А. В. Васильева^а, К. Б. Моисеенко^а, Н. В. Панкратова^а,
А. И. Скороход^{а, б}, И. Б. Беликов^а, В. А. Белоусов^а, А. Ю. Артамонов^а

^аИнститут физики атмосферы им. А.М. Обухова РАН, Пыжевский пер., д. 3, Москва, 119017 Россия

^бУниверситет Вены, пл. Йозефа Холаубека, 2, Вена, 1090 Австрия

*e-mail: e_berezina_83@mail.ru

Поступила в редакцию 03.03.2023 г.

После доработки 13.06.2023 г.

Принята к публикации 26.06.2023 г.

Приведены результаты анализа межгодовых, сезонных и суточных вариаций отношений смеси CH_4 , CO_2 , CO , бензола и $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ в приземном воздухе г. Москвы по измерениям на станции ИФА им. А.М. Обухова РАН в 2018–2020 гг. Годовой максимум содержания CH_4 , CO_2 и CO (>2.2, 430 и 0.20 млн⁻¹, соответственно) приходится на зимние месяцы в связи с сезонным ростом антропогенной нагрузки от основных источников городского загрязнения – автотранспорта и теплоэнергетического сектора, и уменьшением роли вертикального перемешивания воздуха. Наибольший вклад локальных и удаленных микробных источников в содержание CH_4 отмечен в летние месяцы на фоне низких значений $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ (–50...–60‰). Во все сезоны, пики приземных концентраций CH_4 , CO_2 и CO , продолжительностью до нескольких часов, обусловлены переносом от промышленных объектов в В–ЮВ секторе. Рассчитанные средние эмиссионные отношения в городском воздухе составили: $\text{CH}_4/\text{бензол} = 0.52\text{--}0.54$ млн⁻¹/млрд⁻¹, $\text{CH}_4/\text{CO} = 0.56\text{--}0.75$ млн⁻¹/млн⁻¹, $\text{CO}_2/\text{бензол} = 77\text{--}93$ млн⁻¹/млрд⁻¹, $\text{CO}_2/\text{CO} = 81\text{--}131$ млн⁻¹/млн⁻¹, $\text{CO}/\text{бензол} = 0.65\text{--}1.11$ млн⁻¹/млрд⁻¹. Приведенные отношения характеризуют преобладающий вклад эмиссий от автотранспорта и теплоэнергетического сектора и могут быть использованы для уточнения абсолютных величин выбросов, в том числе на основе существующих инвентаризаций источников антропогенного загрязнения воздуха.

Ключевые слова: малые газовые примеси, мегаполис, источники загрязнения, изотопная сигнатура, эмиссионные отношения

DOI: 10.31857/S0002351523050036, **EDN:** XUSLEP

1. ВВЕДЕНИЕ

На долю городских источников приходится более 70% антропогенных выбросов основных парниковых газов: углекислого газа (CO_2) и метана (CH_4) [Canadell et al., 2010]. Основными источниками CH_4 в городах являются утечки и хранение природного газа, автотранспорт, коммунальные стоки, полигоны твердых бытовых отходов (ТБО), а также водоочистительные станции и городские водоемы. Городские выбросы CO_2 , как и CO , преимущественно связаны с автотранспортом и работой централизованной системы отопления (ТЭЦ). В вегетативный период года значи-

мый вклад могут давать также биогенные источники CO_2 , выделяющегося при дыхании растений, и CO , образующегося при окислении биогенных летучих органических соединений (ЛОС) [Kelvin et al., 2019]. Однако прямые оценки вклада биогенных эмиссий CO_2 и CO в крупных городах по данным прямых наблюдений состава воздуха сильно затруднены ввиду сильной неоднородности полей эмиссий от природных источников на фоне значительно более мощного антропогенного сигнала.

Для расчетов величин эмиссий парниковых и химически активных газов широко используется метод, основанный на расчете эмиссионного отношения X/Y (ЭО) [Ammoura et al., 2014; Wennberg et al., 2012; Wong et al., 2015; Berezina et al., 2022], в котором соединение Y является трассером эмиссий от источника определенного типа (например, от автотранспорта). Концентрация Y

Статья подготовлена на основе устного доклада, представленного на IV Всероссийской конференции с международным участием “Турбулентность, динамика атмосферы и климата”, посвященной памяти академика А.М. Обухова (Москва, 22–24 ноября 2022 г.).

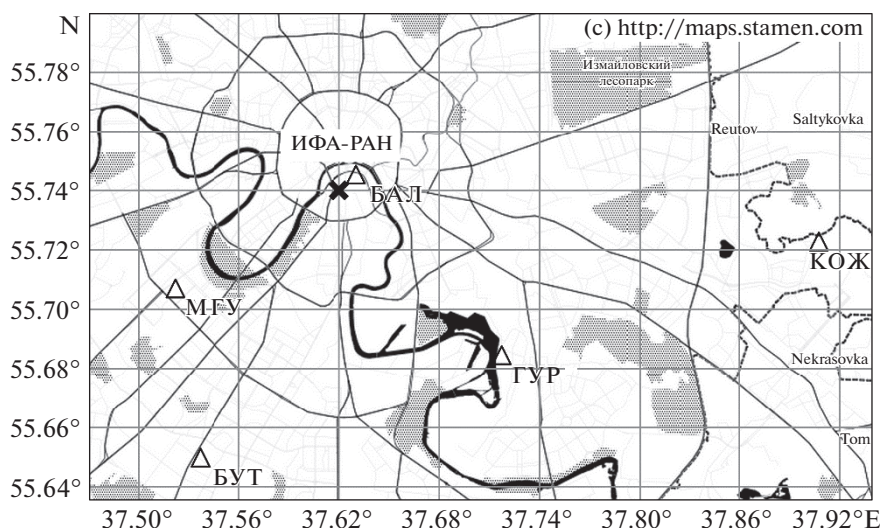


Рис. 1. Расположение станции ИФА – РАН (крестик), станций МЭМ (треугольники: МГУ, БУТ, КОЖ и ГУР) и метеорологической станции Балчуг (БАЛ).

не должна при этом значительно варьировать вследствие локальных изменений фотохимических или метеорологических условий, определяющих состав воздуха в точке измерения, что не характерно для условий загрязненного городского воздуха. Для уменьшения неопределенностей в расчетах ЭО в условиях города, используются различные пространственные и/или временные фильтры, позволяющие сократить влияние случайных, плохо определимых факторов на итоговые оценки. Получение согласованных величин ЭО для нескольких измеряемых соединений можно рассматривать в этом случае, как своего рода тест на репрезентативность данных измерений в выбранном пункте для городского воздушного бассейна в целом.

Совместные наблюдения отношения смеси метана и содержащегося в нем тяжелого изотопа ^{13}C предоставляют дополнительную возможность для выделения основных источников данного соединения для городского воздушного бассейна, в условиях, когда измерения проводятся в широких диапазонах химического возраста и состава измеряемого воздуха [Fisher et al., 2006; Levin et al., 1999; Townsend-Small et al., 2012]. Различаются изотопные сигнатуры $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ атмосферных эмиссий метана, связанных с сжиганием ископаемого топлива и горением биомассы (-15‰ – -45‰), хранением и утечками природного газа (-36‰ – -50‰), а также городскими микробными источниками метана (свалки, пресные водоемы, водоочистные станции) и нефтехранилищами (-50‰ – -70‰) [Lopez et al., 2017; Zazzeri et al., 2017; Varga et al., 2021; Xueref-Remy et al., 2020; Bakkaloglu et al., 2022].

В работе приведены результаты наблюдений приземного содержания CH_4 , CO_2 , CO , бензола и

$\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ на измерительной станции ИФА им. А.М. Обухова РАН в г. Москве в 2018–2020 гг. Следует отметить, что измерения $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ в Московском мегаполисе были выполнены впервые. Задачами проводимого на станции научного мониторинга состава воздуха является количественный анализ долгосрочных изменений содержания малых газовых и аэрозольных примесей, влияния городских источников на фотохимическую систему городского воздушного бассейна, а также оценки влияния неблагоприятных погодных условий на качество воздуха в московском мегаполисе в условиях меняющегося климата. На основе полученных данных проведены оценки межгодовой, сезонной и суточной изменчивости содержания рассматриваемых примесей. Полученные эмиссионные отношения, наряду с измерениями $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$, позволили выделить основные типы городских источников, влияющие на содержание измеряемых газов, их сезонную и краткосрочную изменчивость.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Измерительная станция расположена во внутреннем дворе здания ИФА им. А.М. Обухова РАН недалеко от центра г. Москвы (Пыжевский пер., 3, $55^{\circ}740\text{ N}$, $37^{\circ}620\text{ E}$). В непосредственной близости от станции проходит улица Большая Ордынка с достаточно интенсивным автомобильным движением (см. рис. 1). Район станции в целом характеризуется плотной городской застройкой, интенсивным дорожным движением и отсутствием сколько-нибудь значимых посадок деревьев и кустарников. Таким образом, основными локальными источниками атмосферных выбросов, ока-

Таблица 1. Технические характеристики приборов

№	Тип, модель прибора	Производитель	Измеряемый параметр	Диапазон измерений	Общая погрешность	Время отклика	Режим наблюдений
1	G2132-i	Picarro Inc. (США)	Концентрация CH ₄ Концентрация CO ₂ Концентрация H ₂ O Концентрация δ ¹³ C–CH ₄	1.8–12 ppm 200–2000 ppm 0–2.4% –	± 5 ppb ±1 ppm ±0.01% ±0.8 ‰	30 сек	Непрерывный, кроме периодов морских экспедиций (2–4 мес. в год)
2	TE48S	Thermo Inc. (США)	Концентрация CO	0.05–10 ppm	±1%	60 сек	Непрерывный
3	Compact PTR-MS	Ionicon Inc. (Австрия)	Концентрация бензола, а также ряда некоторых других летучих органических соединений	0.5–1000 ppb	±0.5 ppb	0.5 сек	Непрерывный
4	МТП-5	НПО «АТТЕХ» (Россия)	Вертикальный профиль температуры в слое 0–1000 м	–40–+50°C	±0.2...±0.5°C	5 мин	Непрерывный

зывающими непосредственное влияние на станцию, являются автотранспорт и объекты городской инфраструктуры.

Измерения приземных отношений смеси CH₄, CO₂, CO, δ¹³C–CH₄ и бензола проводились на основе разработанного в лаборатории газовых примесей атмосферы (ЛГПА) ИФА РАН автоматизированного интегрированного комплекса аппаратуры. В состав комплекса входят измерительные приборы производства ведущих зарубежных и отечественных компаний. Оборудование комплекса размещается во всепогодных шкафах, установленных на открытом воздухе [Berezina et al., 2022; Berezina et al., 2023].

В состав приборного комплекса входят:

– анализатор типа G2132-i производства компании Picarro Inc. (США) для измерения концентраций CH₄, CO₂ и δ¹³C–CH₄. Данный анализатор использовался нами ранее для измерений концентраций CH₄ и δ¹³C–CH₄ с борта научно-исследовательского судна в морях российской Арктики [Pankratova et al., 2018; Pankratova et al., 2022], по результатам которых, в частности, была установлена высокая надежность G2132-i;

– газоанализатор концентрации CO типа TE48S производства компании Thermo Inc. (США);

– протонный масс-спектрометр типа Compact PTR-MS производства компании Ionicon Inc. (Австрия) для измерения концентрации бензола и некоторых других летучих органических соединений в приземном воздухе;

– метеорологический температурный профилемер типа МТП-5 производства НПО «АТТЕХ» (Россия) [Shyin et al., 2017; Кадыгров Е.Н., 2009] для измерения вертикального профиля температуры в приземном слое атмосферы.

Основные технические характеристики использованных приборов приведены в табл. 1. Используемое оборудование обеспечивает возможность определения концентраций указанных примесей в широком диапазоне, от значений на уровнях предельно допустимых концентраций, до величин, характерных для не загрязненной атмосферы.

Воздухозаборники комплекса для каждого газоанализатора представляют обращенные вниз воронки, расположенные на высоте 2.5 м над землей, с тефлоновыми трубопроводами наружным диаметром 1/4" и длиной около 3 м.

В процессе измерений регулярно проводились контроль функционирования и калибровка приборов.

В частности, анализатор G2132-i был откалиброван с помощью вторичного эталона, в качестве которого был использован баллон со сжатым воздухом емкостью 1 л, предоставленный Норвежским институтом исследований воздуха (NILU), с известными концентрациями CH₄, CO₂ и δ¹³C–CH₄, измеренными в NILU с относительной погрешностью, не превышающей 0.03% для CH₄, 0.25% для CO₂ и 0.1% для δ¹³C–CH₄, по первичным эталонам, описанным в [Dlugokencky et al., 2005] для CH₄ и CO₂, и в [Fisher et al., 2006] для δ¹³C–CH₄. После определения калибровочного коэффициента прибора, последний был использован для определения значений концентраций CH₄ и δ¹³C–CH₄ в поверочных газовых смесях (ПГС) производства компании Linde Gas Rus (Россия) с погрешностью около 0.05%, т.е. существенно лучшей, чем у самих ПГС. Эти ПГС в дальнейшем были использованы для исследования долговременной стабильности показаний анализатора, которое показало, что при многократных калиб-

ровках с периодом в 2–3 месяца на протяжении более 1.5 лет различие в показаниях анализатора не превышает 0.005 млн^{-1} , что соответствует характеристикам, заявленным компанией-производителем.

Протонный масс-спектрометр типа Compact PTR-MS [Berezina et al., 2020; Berezina et al., 2022] использовался в режиме, установленном компанией-производителем, а именно $E/N = 149.9 \text{ Td}$ ($1 \text{ Td} = 10^{-21} \text{ В м}^2$), $U_{\text{drift}} = 600 \text{ В}$, $P_{\text{drift}} = 2.0 \text{ мбар}$ и $T_{\text{drift}} = 333 \text{ К}$ (60°C). Уровни ионов примесей NO^+ (m/z 30), O_2^+ (m/z 32) и кластерных ионов $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$ (m/z 37) не превышали 0.1–0.2, 3–4 и 0.3–0.4%, соответственно, от уровня первичных ионов H_3O^+ . Контроль функционирования осуществлялся с использованием источника микропотока бензола производства компании ООО “Мониторинг” (Россия) и генератора газовых смесей типа ГДП-102 производства компании “Аналитприбор” (Россия).

Первичный контроль качества данных и их обработка осуществлялись с использованием специально разработанных в ЛГПА программных утилит. В результате были сформированы ряды концентраций измеряемых примесей с осреднением по интервалам 1 мин (соответствует характерному быстродействию большинства газоанализаторов комплексов), 20 мин, 3 ч (соответствует стандартному периоду метеорологических наблюдений) и 1 сутки. Величина потерь данных (преимущественно вследствие случаев нештатной работы оборудования) невелика и в общем случае не превышала указанных в РД 52.04.667–2005 (документы о состоянии загрязнения атмосферы в городах для информирования государственных органов, общественности и населения) пределов для корректного вычисления среднесуточных, среднемесячных и среднегодовых значений.

Для анализа метеорологических условий в период измерений использовались данные метеостанции Балчуг (WMO ID 27605), расположенной на расстоянии примерно одного километра к северу от места проведения наблюдений (см. рис. 1).

Полученные нами данные хорошо коррелируют, на уровне средних часовых значений, с измерениями на четырех ближайших сетевых станциях Мосэкомониторинга (Кожухово, Гурьянова, МГУ, Черемушки, см. рис. 1) ($R > 0.6$), что позволяет сделать вывод о репрезентативности данных станции ИФА РАН, по крайней мере, для городского воздушного бассейна над центральной частью города.

В данной работе анализируются средние часовые данные за период с 1 января 2018 г. по 31 декабря 2020 г. Для уменьшения влияния случайных факторов, проявившихся в виде эпизодов кратковременного роста содержания примесей,

из первичных (минутных) рядов отфильтрованы измерения, отличающиеся от средней часовой величины более чем на два стандартных отклонения. Оставшиеся данные были усреднены в окне ± 30 мин центрированном относительно 00, 01, ... 23 ч местного времени, при наличии в данном часовом интервале не менее 50% от исходных (отфильтрованных) данных.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1. Метеорологические условия

Анализируемый период в целом характеризуется значительными положительными аномалиями температуры воздуха и (в отдельные сезоны) осадков.

Начало 2018 г. в Москве характеризовалось теплой погодой и обильными снегопадами. В январе температура воздуха превысила климатическую норму почти на 5°C (рис. 2), а осадков выпало в 1.5 раза больше климатической нормы. Летом температура воздуха превысила средние климатические значения, а осень стала 3-й в ранге самых теплых за всю историю метеонаблюдений. Температура воздуха и количество осадков в декабре были близки к их многолетним средним значениям. Вторая половина зимы 2019–2020 гг. в Москве была теплее на 2.6°C в январе и 6.3°C в феврале по сравнению с климатической нормой. Январь 2020 г. оказался самым теплым месяцем за всю историю наблюдений в Москве, при этом стабильный снежный покров установился только 23 января. Лето и вторая половина 2020 г. также были аномально теплыми.

На протяжении всего года, на станции велика повторяемость условий, близких к штилевым, со скоростями ветра $\leq 1 \text{ м/с}$ (рис. 2). Суммарная продолжительность штилевых условий достигает максимума в летние месяцы в ночные часы в связи с приземными температурными инверсиями. Летом установление и разрушение инверсий имели место в 19–21 ч и 06–08 ч, соответственно, что создавало условия для накопления примесей в приземном слое. Для зимних месяцев, низкие скорости ветра характерны для условий приподнятых температурных инверсий, с нижней границей на высотах от 100–200 м. Условия приподнятых инверсий наблюдаются как в ночные, так и дневные часы, что обуславливает отсутствие существенных различий в скорости ветра в этот период года (рис. 3).

В качестве примера, на рис. 3а–3в представлены типичные для станции ИФА-РАН ситуации образования и разрушения приподнятой (рис. 3а) и приземной (рис. 3б, 3в) инверсии зимой (рис. 3а, 3б) и летом (рис. 3в) 2020 г. Зимой нижняя и верхняя границы приподнятого слоя инверсии в период его наибольшего развития обычно

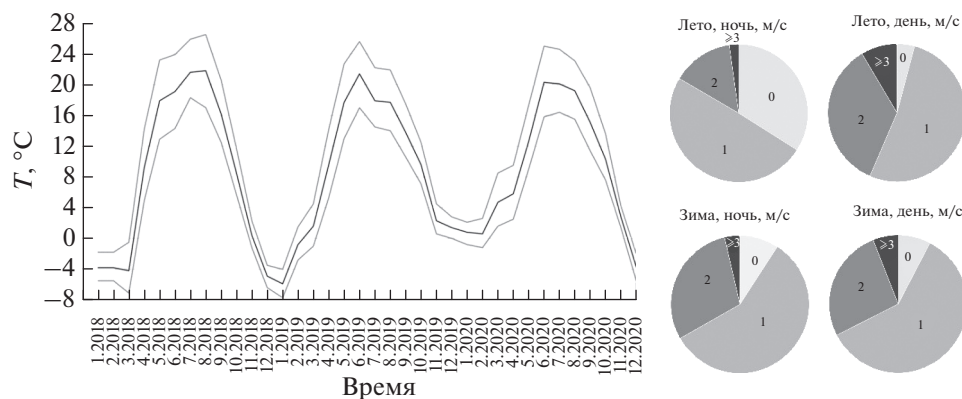


Рис. 2. Средняя (черная кривая), максимальная и минимальная (серые кривые) температура воздуха по месяцам 2018–2020 гг. (слева) и диаграммы скорости ветра для зимних и летних месяцев за дневные (09:00–21:00) и ночные (09:00–21:00) часы (справа).

располагаются на высотах 100–300 и 400–850 м, соответственно (с мощностью инверсий 300–700 м и величиной до 4°C). При этом, приподнятая инверсия держится в течение суток, и ее нижняя граница не поднимается выше 400–500 м над земной поверхностью. В летний период наряду с приподнятыми инверсиями наблюдаются и приземные, а существование инверсионного слоя (мощностью от 200 до 600 м и величиной от 0.3 до 1.5°C) ограничивается ночными и ранними утренними часами с последующим развитием термической конвекции в период с 06 ч утра до 18 ч вечера.

Формирование ночного слоя инверсии в теплый период года, на фоне суточного минимума эмиссий от автотранспорта, проявилось не только в виде суточного максимума для измеряемых примесей, но и в значительных амплитудах флуктуаций концентраций, вероятной причиной которых стало эпизодическое влияние локальных, плохо идентифицируемых источников. В связи с этим, для анализа данных в ряде случаев использовалось подмножество дневных наблюдений, характеризующихся минимальным вкладом локальных эмиссий и наиболее репрезентативных для городского воздушного бассейна в целом.

3.2. Годовой ход и суточные вариации CH_4 , CO_2 , CO и $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$

Годовой ход содержания CH_4 , CO_2 и CO характеризуется устойчивыми максимумами и минимумами в зимние и летние месяцы, соответственно. Данная особенность является общей для всех региональных станций атмосферного мониторинга, расположенных во внетропических широтах Северного полушария, и обусловлена сезонным уменьшением интенсивности вертикального обмена воздухом между атмосферным пограничным слоем и свободной тропосферой, высоты слоя перемешивания и атмосферного окислительного потенциала в холодный период года

(Derwent et al., 2020). Средние отношения смеси составили 2033 ± 43 млн⁻¹ CH_4 , 206 ± 76 млн⁻¹ CO и 425 ± 07 млн⁻¹ CO_2 в зимние и 1992 ± 39 млн⁻¹ CH_4 , 163 ± 56 млн⁻¹ CO и 402 ± 10 млн⁻¹ CO_2 в летние месяцы 2018–2020 гг. Наличие отчетливо выраженного годового хода долгоживущих примесей в городских условиях указывает на ограниченный вклад городских источников в содержание долгоживущих соединений в воздушном бассейне мегаполиса, на фоне общепланетарных радиационных и динамических процессов, включая трансграничный перенос от наветренных источников в западной части континента.

Дополнительный вклад городских источников в увеличение приземного содержания парниковых газов и CO в холодный период обусловлен сезонным максимумом эмиссий (при сжигании природного газа и ископаемого топлива) в теплоэнергетическом секторе, особенно в сильные морозы, а также с большей автотранспортной нагрузкой в это время года. Следует также отметить, что годовой ход анализируемых примесей в исследуемый период в целом может быть выражен слабее, по сравнению со “среднеклиматическими” годами, в связи с аномально теплыми зимами 2019 и 2020 гг. (рис. 4) и, соответственно, меньшими нагрузками на теплоэнергетический сектор и меньшими выбросами CO от автотранспорта при холодном запуске двигателей.

Годовые вариации содержания ^{13}C в метане (<–50‰) характеризуются значительно меньшей регулярностью и большей межгодовой изменчивостью, по сравнению с долгоживущими соединениями. Наблюдаемый минимум в летние месяцы указывает на активизацию его микробных источников (коммунальные стоки, свалки, река Москва). Межгодовые различия заметны преимущественно в концентрации метана и его изотопного состава в зимние месяцы, что связано с колебаниями температуры воздуха в разные годы

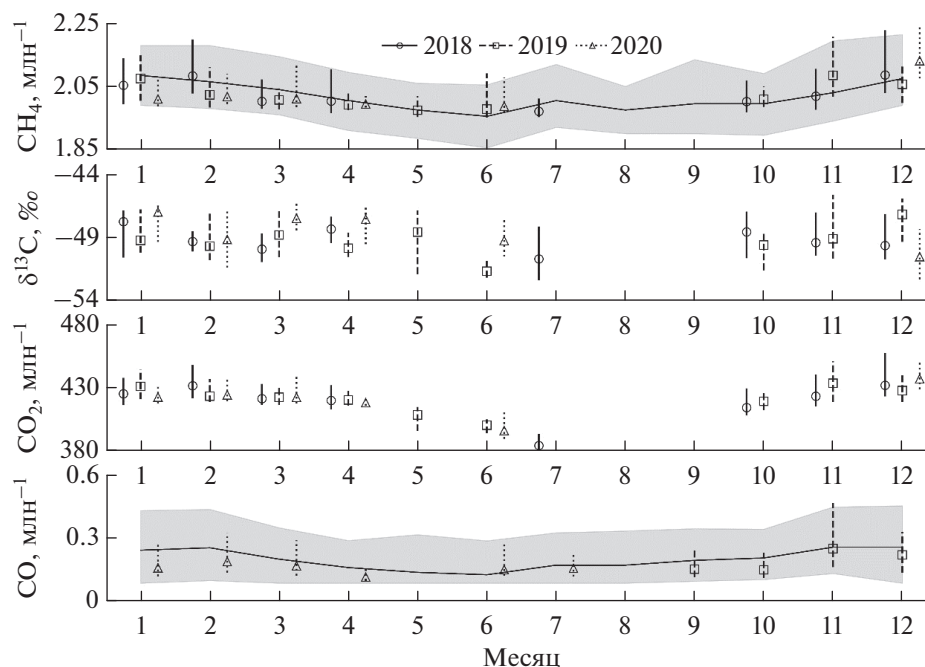


Рис. 4. Ежемесячные статистики средних часовых концентраций CH₄, δ¹³C, CO₂ и CO в дневные часы (09:00–21:00) в ИФА РАН: медианы за 2018 (○), 2019 (□) и 2020 (Δ) годы и соответствующие диапазоны 10–90 перцентилей; черной линией и серой областью показана медиана и диапазон 10–90 перцентилей за 2018–2020 гг. на станциях МЭМ (Кожухово, Гурьянова, МГУ, Черемушки), данные которых высоко коррелируют с измерениями на станции ИФА РАН ($R > 0.5$).

тогда как аналогичные максимумы CH₄ и CO₂ приходятся на период 05:00–06:00 утра. Отметим, что влияние инверсионного слоя хорошо прослеживается и в суточном ходе озона, минимум которого достигается в те же часы, что и максимумы CH₄ и CO₂. Причиной указанных расхождений между суточными максимумами CO и парниковых газов может быть наличие биогенных источников CH₄ и CO₂ и обусловленный ими рост приземного содержания парниковых газов на протяжении всей ночи вплоть до начала разрушения инверсионного слоя (06:00–07:00 утра). Для ночного накопления метана, определенную роль могут играть также его городские источники с невыраженным суточным ходом (коммунальные стоки, утечки газа), включая эмиссии от нефтехранилищ и нефтеперерабатывающих предприятий. С другой стороны, отсутствие значимых биогенных источников CO в городе приводит к прямой зависимости его содержания от эмиссий автотранспорта, минимум которых приходится как раз на ночные часы.

Зимой суточный ход CH₄ выражен слабо (рис. 6), при этом сравнительно большую роль на протяжении суток играют эпизоды высоких (>2.2 млн⁻¹) концентраций, в связи с переносом в когерентных шлейфах от удаленных источников CH₄ с востока — юго-востока г. Москвы (см. ниже, в 3.3). Суточные ходы CO и CO₂ в целом противоположны

аналогичным ходам за летние месяцы, с широким максимумом в период с 09:00 до 21:00. Отсутствие выраженного суточного хода приземной температурной инверсии и связанного с последней ночного накопления рассматриваемых соединений, наряду с широким развитием слоев приподнятой инверсии как в ночные, так и дневные часы, обуславливает прямую зависимость содержания CO и CO₂ от эмиссий автотранспорта. Как следствие, повышенное содержание указанных соединений в приземном слое наблюдается в дневные часы в период наиболее интенсивного дорожного движения.

Средние значения δ¹³C—CH₄ как в летние, так и зимние месяцы на протяжении суток остается почти постоянным на уровне –50 and –48.7‰, соответственно, что указывает на основной источник эмиссий метана в городе — использование жидкого топлива и природного газа.

Частотные распределения отношений смеси CH₄, CO₂ и CO (рис. 7) указывают на то, что зимой доля более высоких концентраций CH₄, CO₂ и CO (>2.2, 430 и 0.2 млн⁻¹, соответственно) выше, чем летом. Доля δ¹³C—CH₄ < –50‰ выше летом (~60%), что указывает на заметный вклад локальных и удаленных микробных источников в содержание городского CH₄. Зимой, наоборот, преобладают значения δ¹³C—CH₄ > –50‰, что

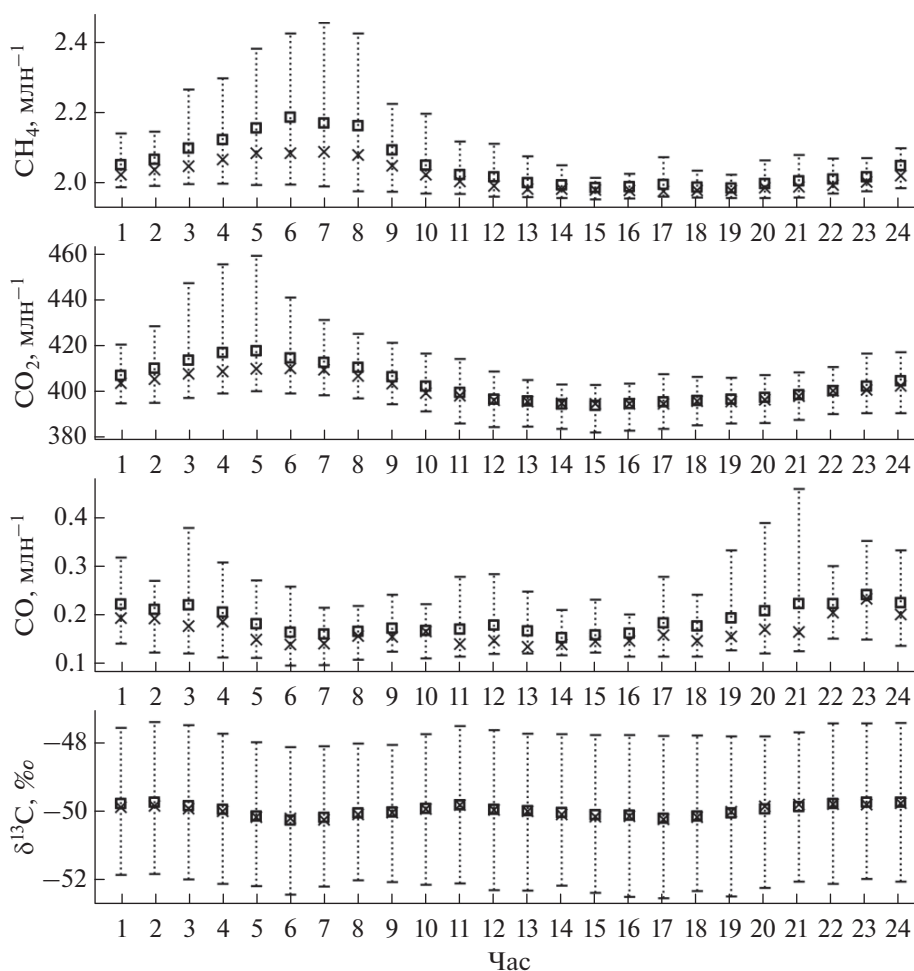


Рис. 5. Суточные вариации CH_4 (млн^{-1}), CO_2 , CO и $\delta^{13}\text{C}$ (‰) в летние месяцы 2018–2020 гг. по измерениям на станции ИФА РАН. Приводятся статистики, основанные на средних часовых концентрациях за рассматриваемый период (\times – медиана, \square – среднее, вертикальные отрезки ограничивают диапазон 10–90 перцентилей).

характеризует влияние источников, связанных с использованием ископаемого топлива и природного газа.

3.3. Зависимость содержания примесей от направления ветра

Построенные розы концентраций (рис. 8 и 9) указывают на преобладание выноса в район станции воздуха с высоким содержанием CH_4 и CO_2 из В–СВ сектора летом, тогда как зимой преобладает вынос с западного направления, а также из В–ЮВ сектора. Перенос CO осуществляется преимущественно с западной части г. Москвы как зимой, так и летом (рис. 9). Следует отметить, что наиболее высокие концентрации всех исследуемых примесей ($>2.2 \text{ млн}^{-1} \text{ CH}_4$, $>480 \text{ млн}^{-1} \text{ CO}_2$ и $>0.3 \text{ млн}^{-1} \text{ CO}$), соответствующие примерно 5–10% данных, приходятся на СВ–ЮВ сектор, в котором расположены потенциально значимые источники биогенного метана – полигоны твердых

бытовых отходов, станции аэрации и река Москва. Вывод о значимом вкладе микробных эмиссий подтверждается и данными изотопного анализа, согласно которым наибольшая доля обедненного (микробного) метана ($\delta^{13}\text{C} < -50\text{‰}$) также ассоциируется с переносом из восточного сектора (рис. 8).

3.4. Эмиссионные отношения

Содержание исследуемых примесей в городском воздухе определяется в первом приближении аддитивным вкладом городских эмиссий на фоне регионального и дальнего переноса от наветренных источников. Анализ корреляций между измеренным содержанием CH_4 , CO_2 , CO и бензола позволяет рассчитать эмиссионные отношения (ЭО) для некоторых видов городских источников, определяющих загрязнение городского воздушного бассейна.

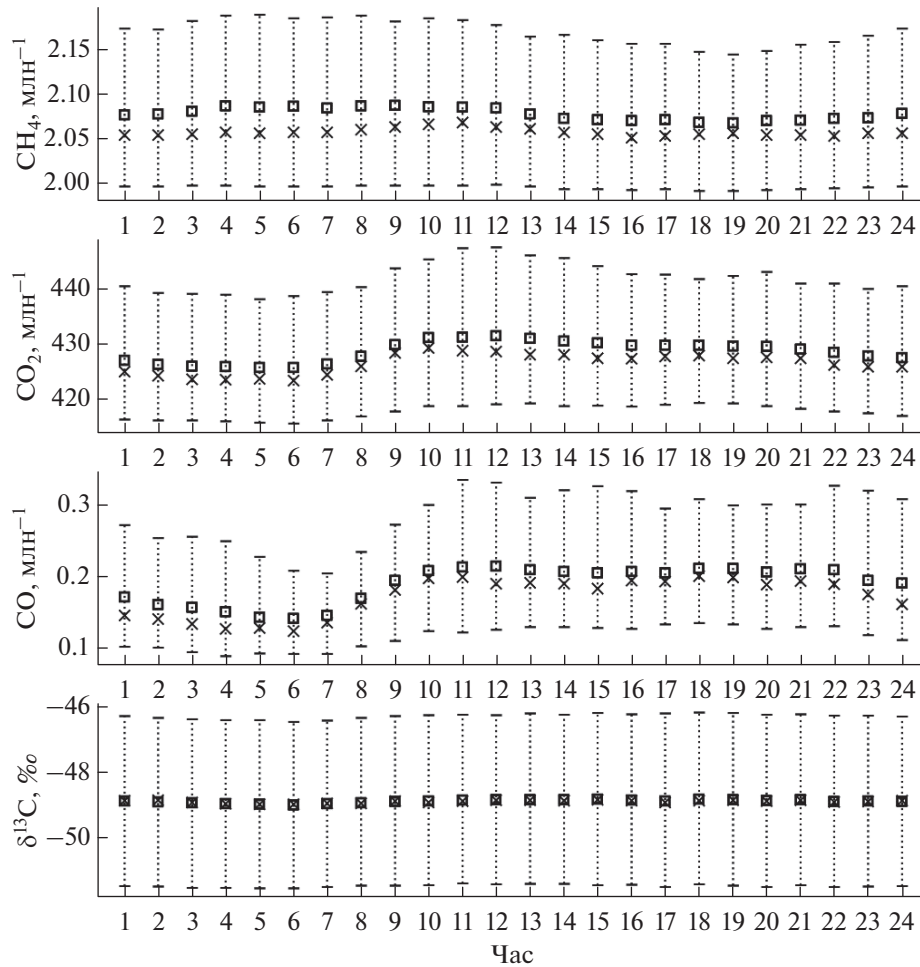


Рис. 6. Аналогично рис. 5, но для зимних месяцев 2018–2020 гг.

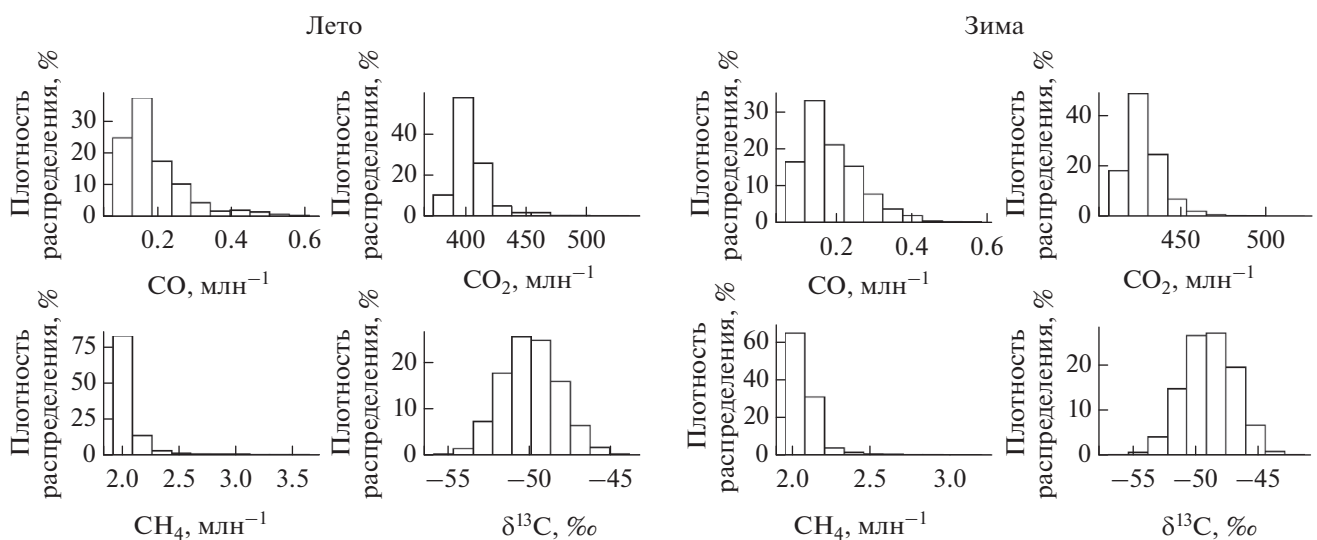


Рис. 7. Распределения средних часовых отношений смеси CH_4 , CO_2 , CO и $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ летом (слева) и зимой (справа) 2018–2020 гг.

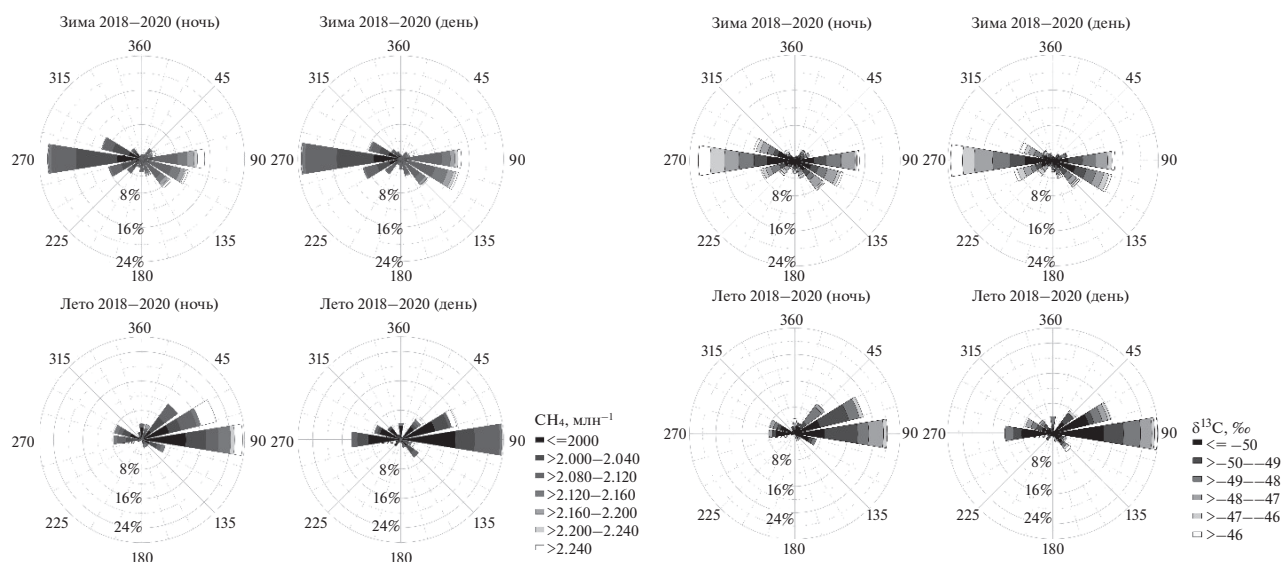


Рис. 8. Розы концентраций CH₄ (слева) и δ¹³C–CH₄ (справа) по данным измерений скорости ветра на станции Балчуг в зимние и летние месяцы 2018–2020 гг.

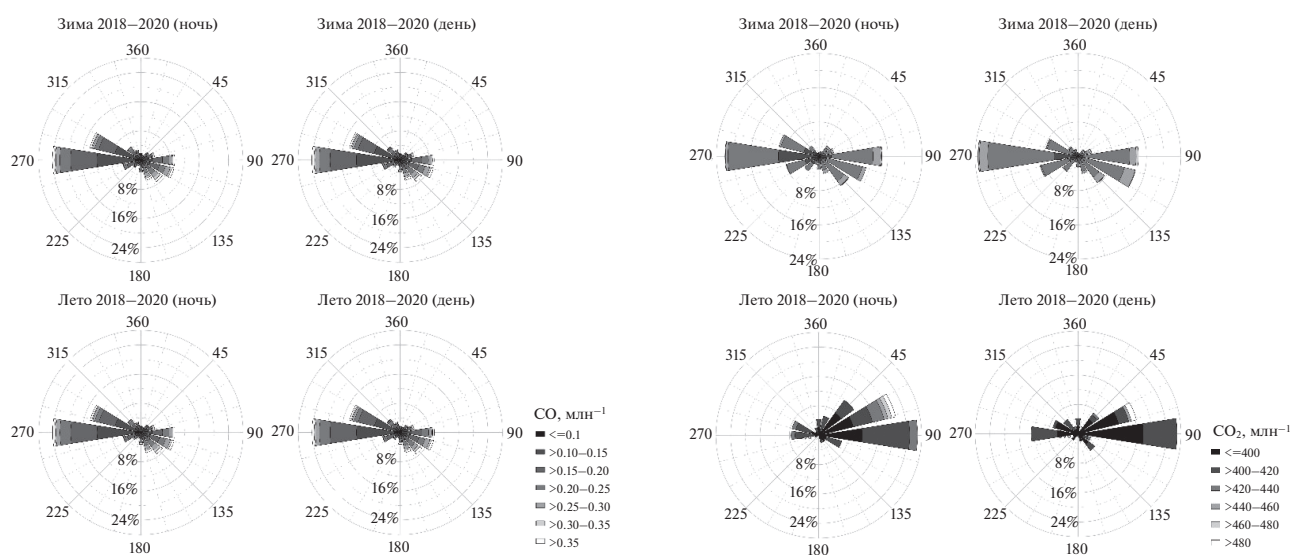


Рис. 9. Аналогично рис. 8, но для CO (слева) и CO₂ (справа).

Дневные и ночные зависимости между измеренными отношениями смеси для CH₄, CO₂, CO и бензола в зимний и летний периоды измерений представлены на рис. 10 и 11, соответственно. Эпизоды повышенного содержания CH₄ (>2.2 млн⁻¹) исключены из корреляционного анализа (до 5% данных), в связи со значительным снижением корреляции при учете данных эпизодов.

Наиболее высокие корреляции CH₄ и CO₂ с бензолом, рассматривавшемся в качестве трассера выбросов автотранспорта, отмечены в дневное время (09–21 ч.) летом (рис. 10), когда наблюдается пик автотранспортной активности ($R = 0.81$ и

0.75, соответственно). Летом корреляция CO с бензолом остается высокой как днем ($R = 0.93$), так и ночью ($R = 0.91$), что указывает на автотранспорт, как на основной источник CO в районе станции ИФА РАН в данный период года. Вклад биогенного источника CO связанного с фотохимическим окислением формальдегида, изопрена и других ЛОС на фоне автотранспорта оказывается ожидаемо малым ввиду удаленности станции от крупных лесных массивов. Несколько более низкие корреляции CO с бензолом наблюдаются зимой ($R = 0.70–0.79$), что может быть объяснено влиянием выбросов теплоэнергетического сектора в связи с дополни-

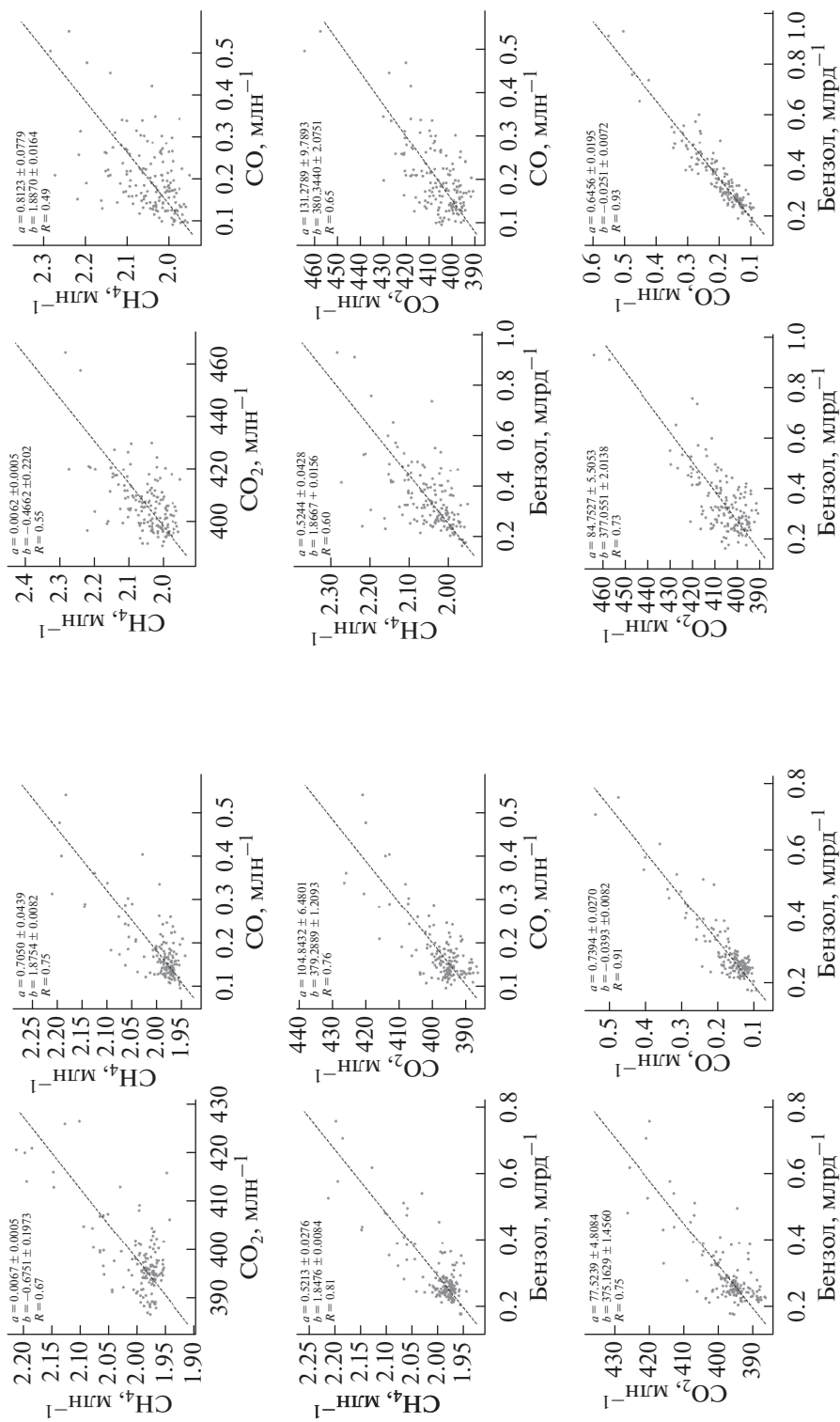


Рис. 10. Ортогональные регрессии часовых дневных (слева) (09–21 ч) и ночных (21–09 ч) значений летом 2019–2020 гг.

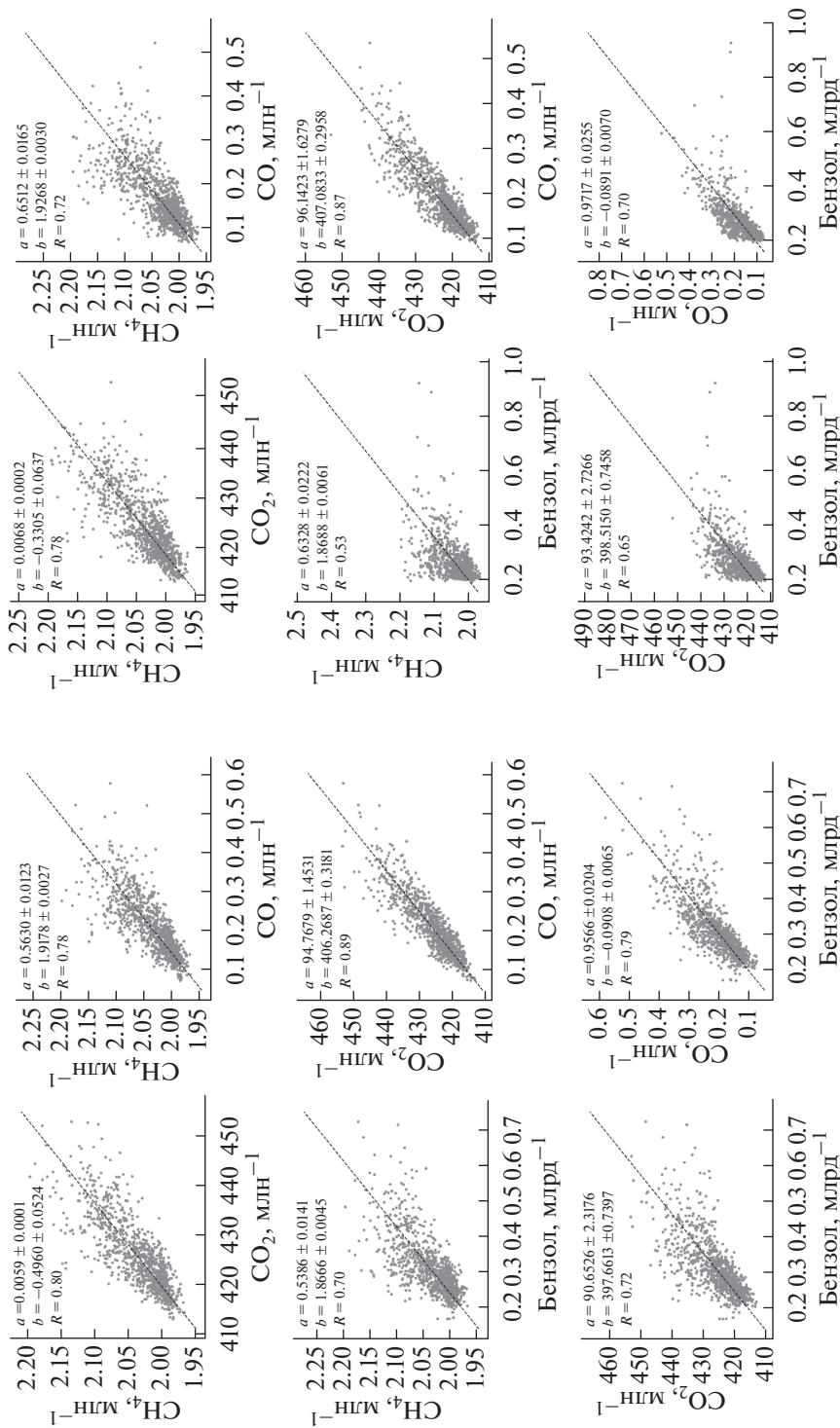


Рис. 11. Аналогично рис. 10, но для зимы 2019–2020 гг.

Таблица 2. Рассчитанные средние сезонные концентрации (CH₄, CO, CO₂) и эмиссионные отношения (ЭО) ±σ по наблюдениям в г. Москве в 2018–2020 гг. Жирным шрифтом выделены ночные значения (21:00–09:00), прочерк – ЭО при R < 0.5, * – ЭО при R > 0.8 (R – коэффициент корреляции)

Сезон	[CH ₄], млн ⁻¹	[CO], млн ⁻¹	[CO ₂], млн ⁻¹	CH ₄ /B (млн ⁻¹ / млрд ⁻¹)	CO/B (млн ⁻¹ / млрд ⁻¹)	CO ₂ /B (млн ⁻¹ / млрд ⁻¹)	CH ₄ /CO (млн ⁻¹ / млн ⁻¹)	CH ₄ /CO ₂ (млн ⁻¹ /млн ⁻¹)	CO ₂ /CO (млн ⁻¹ / млн ⁻¹)
Зима	2033 ± 43	206 ± 76	425 ± 07	0.54 ± 0.01 –	0.95 ± 0.02 0.97 ± 0.03	90.6 ± 2.3 93.4 ± 2.8	0.56 ± 0.01 0.65 ± 0.02	0.006 ± 0.0001* 0.007 ± 0.0002	94.8 ± 1.5 96.1 ± 1.6*
Весна	2038 ± 53	199 ± 83	426 ± 07	0.54 ± 0.03* –	0.86 ± 0.04* 1.11 ± 0.06	76.7 ± 3.6 89.9 ± 5.2	0.63 ± 0.03 0.63 ± 0.05	0.007 ± 0.0004 0.008 ± 0.0005	89.0 ± 3.7* 81.2 ± 3.7*
Лето	1992 ± 39	163 ± 56	402 ± 10	0.52 ± 0.03* 0.52 ± 0.04	0.74 ± 0.03* 0.65 ± 0.02*	77.5 ± 4.8 84.8 ± 5.5	0.71 ± 0.04 –	0.007 ± 0.001 0.006 ± 0.001	104.8 ± 6.5 131.3 ± 9.8
Осень	2013 ± 26	167 ± 54	427 ± 13	– –	0.77 ± 0.03 0.76 ± 0.03	83.1 ± 3.6 –	0.62 ± 0.02* 0.75 ± 0.02	0.006 ± 0.0001* 0.006 ± 0.002*	107.9 ± 1.9* 118.3 ± 2.5*

тельным использованием жидкого топлива при аномально низких температурах воздуха в г. Москве в зимний период [Еланский, 2022].

Высокая корреляция между CO₂ и CO в зимние месяцы (рис. 11) также указывает на теплоэнергетический сектор ($R_{CO_2/CO} = 0.87–0.89$), как основной источник CO₂, по сравнению с автотранспортом ($R_{CO_2/бензол} = 0.70–0.72$). Летом корреляция CO₂ с CO несколько выше, чем с бензолом ($R_{CO_2/CO} = 0.73–0.75$, $R_{CO_2/бензол} = 0.65–0.76$), что может быть связано с дополнительным источником CO₂ в виде биогенных эмиссий (дыхание растений и фотохимическое образование из изопрена).

Высокая корреляция установлена также для CH₄ с бензолом и CO ($R_{CH_4/бензол} = 0.81$, $R_{CH_4/CO} = 0.75$) летом в дневное время, что указывает на статистически значимый (хотя и малый по абсолютной величине) вклад выхлопов автотранспорта в городское содержание метана. Ночью разброс точек довольно велик и корреляция CH₄ со всеми соединениями, характеризующими сжигание ископаемого топлива, падает ($R_{CO_2/бензол} = 0.49–0.60$), что вероятно связано с влиянием локальных и удаленных микробных источников метана (коммунальные стоки, свалки, станции аэрации, Москва-река). По сравнению с летними месяцами, зимой имеют место высокие корреляции CH₄ с CO₂ и CO ($R_{CH_4/CO_2} = 0.78–0.80$, $R_{CH_4/CO} = 0.72–0.78$) и более низкие – с бензолом ($R_{CH_4/бензол} = 0.53–0.70$), что может быть связано с выбросами от теплоэнергетических предприятий, работающих преимущественно на природном газе и сжиганием большей доли природного газа в жилом секторе. Совокупный вклад обоих типов источников увеличивает долю выбросов CH₄ в городском воздухе.

Следует отметить, что корреляции между исследуемыми примесями оказываются в целом выше в дневные часы, по сравнению с ночными. Особенно это характерно для зависимости CH₄ – бензол, что может быть обусловлено суточным ростом эмиссий от автотранспорта.

Используя бензол, CO, либо CO₂ в качестве соединений – маркеров городского воздуха, мы рассчитали ЭО между концентрациями измеренных примесей (табл. 2) для разных сезонов 2019–2020 гг., дневных (09–21) и ночных (21–09) часов, на основе линейной подгонки с использованием метода ортогональных регрессий (рис. 10 и 11). Расчет величин ЭО проводился по формуле:

$$\text{ЭО}_{y/x} = \Delta Y / \Delta X, \quad (1)$$

где X – относительно маркирующая примесь с преобладающими эмиссиями от источников известного вида. Полученные ЭО (табл. 2), как правило, выше в ночные часы, что может быть связано с приподнятыми инверсиями в ночное время в районе станции измерений и спецификой локальных источников, не отражающих суммарный эффект от всех городских эмиссий распределенных по достаточно большой территории.

Приведенные в таблице отношения CH₄/B, CO₂/B и CO/B, где B – бензол, определяют ЭО от автотранспорта. CH₄/B и CO/B максимальны в холодное время и минимальны летом, вследствие повышенной автотранспортной загрязненности дорог в холодное время года (данные Яндекс <https://yandex.ru/company/researches/2017/>) и соответствующего сезонного максимума эмиссий от автотранспорта. Схожие сезонные вариации характерны и для величины CO₂/B. В холодный период года, отношение CO₂/CO в целом характеризует от вклад автотранспорта и теплоэнергетического сектора в рост концентрации CO₂ в приземном воздухе. Дополнительный источник CO₂,

связанный с дыханием растений и окислением ЛОС, обуславливает летний максимум CO_2/CO в его годовом ходе.

Отношения CH_4/CO и CH_4/CO_2 в холодный период года характеризуют эмиссии CH_4 от источников сжигания ископаемого топлива, на что указывают высокие коэффициенты корреляций ($R > 0.8$) в эти месяцы. Весной и летом, отношения CH_4/CO и CH_4/CO_2 определяются преимущественно выхлопами автотранспорта, что следует из установленных высоких корреляций CO , CH_4 и CO_2 с бензолом. Тем не менее, судя по максимальным значениям CH_4/CO и CH_4/CO_2 в теплое время года, к эмиссиям метана от автотранспорта мог добавиться другой источник CO_2 , к примеру, удаленный перенос воздуха от болот и лесных пожаров. В целом, рассчитанные ЭО отражают преобладающий вклад автотранспорта и теплоэнергетического сектора в рост концентрации приземных газов в г. Москве и хорошо согласуются с эмиссионными отношениями, представленными в литературе [Ammoura et al., 2014; Wennberg et al., 2012; Wong et al., 2015] для городского воздуха и измерений на автомагистралях.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты анализа межгодовых, сезонных и суточных вариаций содержания CH_4 , CO_2 , CO , бензола и $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ в приземном воздухе г. Москвы по измерениям на станции ИФА им. А.М. Обухова РАН в 2018–2020 гг. позволяют заключить, что основными факторами сезонного роста атмосферного содержания CH_4 и CO_2 в холодные месяцы являются использование природного газа и ископаемого топлива в теплоэнергетическом секторе, а также автотранспортная нагрузка, достигающая максимума в этот период года. Наибольший вклад локальных и удаленных микробных источников в содержание CH_4 наблюдался в летние месяцы 2018–2020 гг. и в аномально теплый зимний период 2020 г., на что указывают низкие значения $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ ($< -50\%$).

В суточных вариациях CH_4 , CO_2 и CO в летние месяцы отмечается небольшой рост концентраций в ночное время с 20:00 до 05:00–07:00, что связано с накоплением примесей в инверсионном слое в условиях низкого вертикального турбулентного обмена с более высокими слоями воздуха. Зимой значительных суточных вариаций исследуемых примесей не отмечено. Для атмосферы над городом в этот период года характерными являются условия круглосуточных приподнятых инверсий с нижней границей на высотах от 100 до 300 м. Поэтому суточный ход исследуемых газов зимой не выражен, отмечается лишь небольшой рост в приземном содержании CO_2 и CO

в утренние и дневные часы из-за выхлопов автотранспорта.

Частотные распределения измеренных концентраций указывают на сравнительно большую долю высоких концентраций CH_4 , CO_2 и CO (> 2.2 , 430 и 0.2 млн⁻¹, соответственно) и преобладание значений $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4 > -50\%$, что обусловлено зимними источниками использования природного газа и ископаемого топлива. Летом доля низких значений $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ ($< -50\%$) выше, чем зимой ($\sim 60\%$), что указывает на заметный вклад локальных и удаленных микробных источников в измеренное содержание CH_4 .

Установлено преобладание восточного направления переноса CH_4 и CO_2 к станции ИФА РАН в летний период измерений и западного – в зимний, а для CO – западного как зимой, так и летом. Наиболее высокие концентрации всех исследуемых примесей (> 2.2 млн⁻¹ CH_4 > 480 млн⁻¹ CO_2 и > 0.3 млн⁻¹ CO) приходится на восточное направление переноса воздуха, где расположены источники в виде полигонов ТБО, станций аэрации, и реки Москвы.

Летом основным источником CO и CH_4 в Москве является автотранспорт, а зимой, также, как и для CO_2 , автотранспорт и теплоэнергетический сектор. Помимо сжигания ископаемого топлива, в приземное содержание CO_2 в теплое время года могут вносить вклад биогенные эмиссии (дыхание растений, фотохимическое окисление изопрена), однако на фоне автотранспорта он оказывается ожидаемо малым ввиду удаленности станции измерений от крупных лесных массивов. На протяжении всего года значимое влияние на изменение приземной концентрации CH_4 оказывают локальные (коммунальные стоки) и удаленные (полигоны ТБО, станции аэрации, Москва-река) микробные источники.

Рассчитанные отношения CH_4/B , CO_2/B и CO/B (где B – бензол) отражают эмиссии от автотранспорта. Отношения CH_4/B и CO/B максимальны в холодное время (0.54 и 0.76 – 1.11 млн⁻¹/млрд⁻¹, соответственно) и минимальны летом (0.52 и 0.65 – 0.74 млн⁻¹/млрд⁻¹, соответственно), вследствие повышенной автотранспортной загруженности дорог в холодное время года и соответствующего сезонного максимума выбросов от автотранспорта. Схожие сезонные вариации характерны и для величины CO_2/B . В холодный период года отношение CO_2/CO (81.20 – 118.25 млн⁻¹/млн⁻¹) в целом может быть связано с эмиссиями CO_2 от автотранспорта и теплоэнергетического сектора. Дополнительный источник CO_2 , связанный с дыханием растений и окислением ЛОС, обуславливает летний максимум CO_2/CO (104.8 – 131.3 млн⁻¹/млн⁻¹) в его годовом ходе.

Отношения CH₄/CO (0.56–0.75 млн⁻¹/млн⁻¹) и CH₄/CO₂ (0.006–0.007 млн⁻¹/млн⁻¹) в холодный период года характеризуют эмиссии CH₄ от источников сжигания ископаемого топлива, на что указывают высокие коэффициенты корреляций ($R > 0.8$) в эти месяцы. Весной и летом, отношения CH₄/CO (0.63–0.71 млн⁻¹/млн⁻¹) и CH₄/CO₂ (0.006–0.008 млн⁻¹/млн⁻¹) определяются преимущественно выхлопами автотранспорта, что следует из установленных высоких корреляций CO, CH₄ и CO₂ с бензолом. Тем не менее, судя по максимальным значениям CH₄/CO и CH₄/CO₂ в теплое время года, в выбросы метана от автотранспорта может вносить вклад другой источник, связанный с удаленными эмиссиями CO₂, к примеру, от болот и лесных пожаров.

В целом, рассчитанные ЭО отражают преобладающий вклад автотранспорта и теплоэнергетического сектора в рост концентраций приземных газов в г. Москве и хорошо согласуются с эмиссионными отношениями, представленными в литературе для городского воздуха.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 21-17-00021 (анализ данных измерений состава атмосферы) и № 20-17-00200 (определение и уточнение источников атмосферного метана). Авторы благодарят сотрудников ГПБУ “Мосэкомониторинг” за предоставление данных CH₄ и CO для сравнения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Еланский Н.Ф., Шилкин А.В., Пономарев Н.А., Захарова П.В., Качко М.Д., Поляков Т.И. Пространственно-временные вариации содержания загрязняющих примесей в воздушном бассейне Москвы и их эмиссии // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2022. Т. 58. С. 92–108.
https://doi.org/10.31857/s0002351522010023
- Кадыгров Е.Н. Микроволновая радиометрия атмосферного пограничного слоя-метод, аппаратура, результаты измерений // Оптика атмосферы и океана. 2009. Т. 22. № 7. С. 697–704.
- Ammoura L., Xueref-Remy I., Gros V., Baudic A., Bonsang B., Petit J.-E., Perrussel O., Bonnaire N., Sciare J., Chevallier F. Atmospheric measurements of ratios between CO₂ and co-emitted species from traffic: a tunnel study in the Paris megacity // Atmos. Chem. Phys. 2014. V. 14. P. 12871–12882.
https://doi.org/10.5194/acp-14-12871-2014
- Bakkaloglu S., Lowry D., Fisher R.E., Menoud M., Lanoisell'e M., Chen T., Rockmann, T., Nisbet E.G.A. Stable isotopic signatures of methane from waste sources through atmospheric measurements // Atmos. Environ. 2022. Article 119021.
- Berezina E., Moiseenko K., Skorokhod A., Pankratova N.V., Belikov I., Belousov V., Elansky N.F. Impact of VOCs and NOx on Ozone Formation in Moscow // Atmosphere. 2020. V. 11. P. 1262.
https://doi.org/10.3390/atmos11111262
- Berezina E., Moiseenko K., Vasileva A., Pankratova N., Skorokhod A., Belikov I., Belousov V. Emission Ratios and Source Identification of VOCs in Moscow in 2019–2020 // Atmosphere. 2022. V. 13. P. 257.
https://doi.org/10.3390/atmos13020257
- Berezina E., Vasileva A.; Moiseenko K.; Pankratova N.; Skorokhod A., Belikov I.; Belousov V. Atmospheric CH₄ and Its Isotopic Composition (δ¹³C) in Urban Environment in the Example of Moscow, Russia. Atmosphere. 2023. V. 14. P. 830.
https://doi.org/10.3390/atmos14050830
- Canadel J.G., Ciais P., Dhakal S., Dolman H., Friedlingstein P., Gurney K.R., Held A., Jackson R.B., Le Quééré C., Malone E.L., Ojima D.S., Patwardhan A., Peters G.P., Raupach M.R. Interactions of the carbon cycle, human activity, and the climate system: a research portfolio // Curr. Opin. Environ. Sustain. 2010. V. 2. P. 301–311.
https://doi.org/10.1016/j.cosust.2010.08.003
- Derwent R.G., Parrish D.D., Simmonds P.G., O'Doherty S.J., Spain T.G. Seasonal cycles in baseline mixing ratios of a large number of trace gases at the Mace Head, Ireland atmospheric research station // Atmos. Env. 2020. V. 233. 117531.
- Dlugokencky E.J., Myers R.C., Lang P.M., Masarie K.A., Crotwell A.M., Thoning K.W., Hall B.D., Elkins J.W., Steele L.P. Conversion of NOAA atmospheric dry air CH₄ mole fractions to a gravimetrically prepared standard scale // J. Geophys. Res. 2005. V. 110. D18306.
https://doi.org/10.1029/2005JD006035
- Fishe, R., Lowry D., Wilkin O., Sriskantharaja S., Nisbet E.G. High-precision, automated stable isotope analysis of atmospheric methane and carbon dioxide using continuous flow isotope-ratio mass spectrometry // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2006. V. 20. P. 200–208.
- GAW WMO. Impacts of megacities on air pollution and climate // Rep. № 205. 2012. P. 298.
- Ilyin G.N., Troitsky A.V. Determining the Tropospheric Delay of a Radio Signal by the RadioMetric Method // Radiophysics and Quantum Electronics. 2017. V. 60. № 4. P. 291–299.
- Kelvin H.B., Jacob D.J. A new model mechanism for atmospheric oxidation of isoprene: global effects on oxidants, nitrogen oxides, organic products, and secondary organic aerosol // Atmos. Chem. Phys. 2019. V. 19. P. 9613–9640.
https://doi.org/10.5194/acp-19-9613-2019
- Levin I., Glatzel-Mattheier H., Marik T., Cuntz M., Schmidt M., Worthy D.E.J. Verification of German methane emission inventories and their recent changes based on atmospheric observations // J. Geophys. Res. 1999. V. 104. P. 3447–3456.
- Lopez M., Sherwood O.A., Dlugokencky E.J., Kessler R., Giroux L. et al. Isotopic signatures of anthropogenic CH₄ sources in Alberta, Canada // Atmospheric Environment. 2017. V. 164. P. 280–288. ff
https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.06.021
- Pankratova N., Skorokhod A., Belikov I., Belousov V., Muravya V., Flint M. Ship-Borne Observations of Atmospheric CH₄ and δ¹³C Isotope Signature in Methane

- over Arctic Seas in Summer and Autumn 2021 // *Atmosphere*. 2022. V. 13. P. 390–458.
<https://doi.org/10.3390/atmos13030458>
- Pankratova N., Skorokhod A., Belikov I., Elansky N., Rakitin V., Shtabkin Y., Berezina E. Evidence of atmospheric response to methane emissions from the east Siberian arctic shelf. // *Geogr. Environ. Sustain.* 2018. V. 11. P. 85–92.
<https://doi.org/10.24057/2071-9388-2018-11-1-85-92>
- Townsend-Small A., Tyler S.C., Pataki D.E., Xu X., Christensen L.E. Isotopic measurements of atmospheric methane in Los Angeles, California, USA: influence of “fugitive” fossil fuel emissions // *J. Geophys. Res. Atmos.* 2012. V. 117(D7). P. D07308.
<https://doi.org/10.1029/2011JD016826>
- Varga T., Fisher R.E., France J.L., Haszpra L., Jull A.J.T., Lowry D. et al. Identification of potential methane source regions in Europe using $\delta^{13}\text{CCH}_4$ measurements and trajectory modeling // *J. Geophysical Research: Atmospheres*. 2021. V. 126. e2020JD033963.
<https://doi.org/10.1029/2020JD033963>
- Wennberg P.O., Mui W., Wunch D., Kort E.A., Blake D.R., Atlas E.L., Santoni G.W., Wofsy S.C., Diskin G.S., Joeng S., Fischer M.L. On the sources of methane to the Los Angeles atmosphere // *Environ. Sci. Technol.* 2012. V. 46. P. 9282–9289.
<https://doi.org/10.1021/es301138y>
- Wong K.W., Fu D., Pongetti T.J., Newman S., Kort E.A., Duran R., Hsu Y.-K., Miller C.E., Yung Y.L., Sander S.P. Mapping CH_4 : CO_2 ratios in Los Angeles with CLARS-FTS from MountWilson // *California, Atmos. Chem. Phys.* 2015. V. 15. P. 241–252.
<https://doi.org/10.5194/acp-15-241-2015>
- Xueref-Remy I., Zazzeri G., Br’eon F.M., Vogel F., Ciais P., Lowry D., Nisbet E.G. Anthropogenic methane plume detection from point sources in the Paris megacity area and characterization of their $\delta^{13}\text{C}$ signature // *Atmos. Environ.* 2020. V. 222. 117055.
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.117055>
- Zazzeri G., Lowry D., Fisher R.E., France J.L., Lanoisellé M., Grimmond C.S.B., Nisbet E.G. Evaluating methane inventories by isotopic analysis in the London region // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. 4854.
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-04802-6>

Near-Surface Air Content of CH_4 , CO_2 , CO and $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ in Moscow According to *In Situ* Observations

E. V. Berezina^{1, *}, A. V. Vasileva¹, K. B. Moiseenko¹, N. V. Pankratova¹, A. I. Skorokhod^{1, 2}, I. B. Belikov¹, V. A. Belousov¹, and A. Y. Artamonov¹

¹Obukhov Institute of Atmospheric Physics, Russian Academy of Sciences, Pyzhevsky lane, 3, Moscow, 119017 Russia

²University of Vienna, Josef-Holaubek-Platz, 2, Vienna, 1090 Austria

*e-mail: e_berezina_83@mail.ru

Near-surface observations of air mixing ratios of CH_4 , CO_2 , CO , benzene, and $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ at the IAP-RAS site in Moscow for years 2018–2020 are analyzed to describe typical interannual, seasonal, and diurnal variations. The highest mixing ratios of CH_4 , CO_2 , and CO (above 2.2, 430, and 0.2 ppmv, respectively) are mostly observed in winter as a result of the seasonal maxima in the emissions of these gases from motor transport and energy sectors and the slow removal of the emissions from the near-surface air due to suppressed turbulent vertical mixing in the cold season. The highest impact of local and distant microbial emissions on the CH_4 mixing ratios is observed in summer, as follows from the low $\delta^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ values from -50 to -60% . The highest increase in the mixing ratios of all the measured species is associated with air transport from the industrial area located at the east – southeast from the site. The estimated emission ratios $\text{CH}_4/\text{benzene} = 0.52\text{--}0.54$ ppmv/ppbv, $\text{CH}_4/\text{CO} = 0.56\text{--}0.75$ ppmv/ppmv, $\text{CO}_2/\text{benzene} = 77\text{--}93$ ppmv/ppbv, $\text{CO}_2/\text{CO} = 81\text{--}131$ ppmv/ppmv, $\text{CO}/\text{benzene} = 0.65\text{--}1.11$ ppmv/ppbv show the prevailing contribution of emissions from motor transport and energy sectors to the content of trace gases in the near-surface air in Moscow and are consistent with other similar estimates published on the basis of observations in large cities.

Keywords: trace gases, megacity, isotopic signature, urban pollution, emission ratios