

УДК

ФОНОВАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ ОКИСИ УГЛЕРОДА В ПРИЗЕМНОМ ВОЗДУХЕ (СТАНЦИЯ МОНИТОРИНГА “ОБНИНСК”)

© 2016 г. **Ф. В. Кашин**, В. Н. Арефьев, Н. И. Сизов, Р. М. Акименко, Л. Б. Упэнэк

Научно-производственное объединение “Тайфун”, 249038 Обнинск, Калужская обл., ул. Победы, 4 Россия

E-mail: LAS@rpatyphoon.ru

Поступила в редакцию 30.04.2015 г.,

после доработки 03.06.2015 г.

Приведены данные мониторинга методом Фурье-спектроскопии объемной концентрации окиси углерода в пробах приземного воздуха в европейской части России. За 16 лет наблюдений измеряемая концентрация уменьшилась на 28%. Данные измерений разделены на региональную естественную фоновую концентрацию СО и антропогенную добавку. Из фоновой выделены ее сезонные вариации. Определены их экстремумы внутри года и средняя амплитуда. Предложена эмпирическая модель временных изменений концентрации СО. Антропогенная добавка СО в атмосферу за время наблюдений уменьшилась на ~61 млрд⁻¹.

Ключевые слова: атмосфера, окись углерода, фоновая сезонная концентрация, антропогенная добавка.

DOI: 10.7868/S0002351516030056

ВВЕДЕНИЕ

Атмосферная окись углерода (угарный газ, СО) относится к газам, участвующим во многих физических и химических, в первую очередь окислительно-восстановительных, процессах. Газ токсичен и при высоких концентрациях опасен для жизни. В доиндустриальную эпоху содержание СО в атмосфере формировалось находящимися в равновесии его естественными источниками и стоками. Основными природными источниками СО являются реакции окисления метана, изопрена и других углеводородов, генерация растительностью и поступление СО в атмосферу из океанов и при извержениях вулканов [1]. При среднем времени жизни 0,1 года СО находится в быстром круговороте, сток его происходит в реакции с гидроксидом и при поглощении в почвах. Равновесное состояние стало нарушаться в индустриальную эпоху, когда в атмосферу стал поступать СО антропогенного происхождения. Основными антропогенными источниками СО являются автотранспорт, топливно-энергетические предприятия и чаще всего возникающее по вине человека горение лесов и торфяников [2–4]. Таким образом, атмосферный СО состоит из СО естественного и антропогенного происхождения, изменяющихся во времени и в пространстве, в связи с чем интерес представляет задача разделения измеряемой в приземном воздухе концентра-

ции СО на естественную фоновую часть и антропогенную добавку.

Ниже представлены данные анализа концентрации СО в приземном воздухе на научно-исследовательской станции мониторинга атмосферы ФБГУ НПО “Тайфун” (г. Обнинск; 55.1° N, 36.9° E, 186 м над ур. моря) и результаты разделения концентрации на фоновую и антропогенную части.

Объемная концентрация СО измерялась в пробах воздуха при помощи аппаратного комплекса, состоящего из Фурье-спектрометра, регистрирующего излучение в спектральном диапазоне 5000–400 см⁻¹ с разрешением 0,5 см⁻¹, и оптической многоходовой кюветы, обеспечивающей получение поглощающих слоев воздуха толщиной до 30 м. Величина концентрации СО определялась из сопоставления экспериментально зарегистрированного спектра и спектра, рассчитанного методом line by line. Статистическая оценка случайной ошибки единичного измерения СО составила ±10 млрд⁻¹ [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

За период с февраля 1998 по январь 2014 г. выполнены измерения концентрации СО в более чем 17 тысячах проб приземного воздуха (рис. 1). Примерно в 18% проб зарегистрированы повышенные концентрации СО, относительно кратковременно существовавшие при температурной

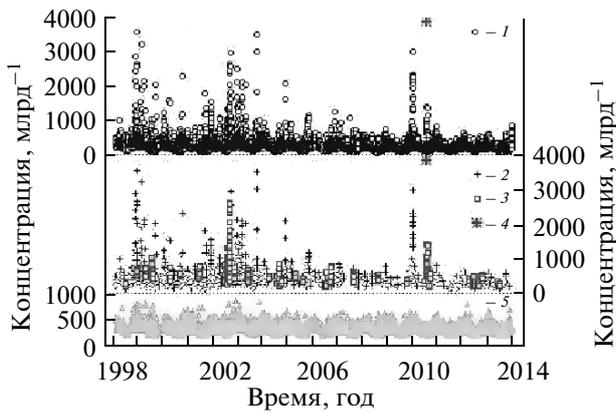


Рис. 1. Концентрация окиси углерода: 1 – исходные значения, 2 – при инверсии температуры, 3 – при пожарах, 4 – максимальные, 5 – без инверсии и пожаров.

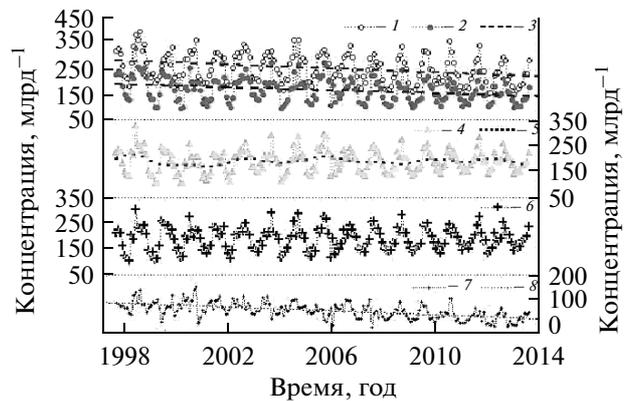


Рис. 2. Средние месячные концентрации атмосферной окиси углерода. Исходные измеренные – 1, минимальные – 2, их линейные тренды – 3; фоновые – 4, сглаженные (годовые) – 5, сезонные – 6; антропогенная добавка – 7 и ее линейный тренд – 8.

инверсии (2 на рис. 1) и при приходе к пункту наблюдений обогащенных СО воздушных масс из районов лесных пожаров и горения торфяников (3 на рис. 1).

В условиях приземной температурной инверсии, препятствующей вертикальному перемешиванию воздуха и способствующей увеличению содержания СО в приземном слое, концентрации СО могут достигать высоких значений, особенно при слабом ветре. При разрушении инверсии концентрация быстро уменьшается до “нормальной” величины. Примеры изменений концентрации СО в течение суток при инверсиях приведены в [5].

Увеличение концентрации СО при лесных пожарах и горении торфяников иногда достигало огромных величин. Так, например, 4 августа 2010 г. в 14 ч 30 мин концентрация СО в пункте наблюдений достигла величины 14723 млрд⁻¹ (4 на рис. 1). При смене направления ветра концентрация быстро уменьшалась до “нормальной”.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Далее рассматриваются климатически значимые средние месячные величины концентрации СО ($C_{СРМ}$, млрд⁻¹; 1 на рис. 2), вычисленные как средние значения по данным измерений в течение месяца, из которых предварительно исключены

данные, полученные в условиях инверсии температуры и во время пожаров (2 и 3 на рис. 1). Из этих же отобранных экспериментальных данных в каждом месяце выбраны самые минимальные величины концентрации СО, которые приняты за минимальные месячные значения ($C_{МИН}$, млрд⁻¹; 2 на рис. 2). Можно, так же как и в [6–9], полагать, что $C_{МИН}$, в наибольшей степени определяются естественными причинами, а также антропогенным трендом (3 на рис. 2; табл. 1), при исключении которого получают региональные средние месячные фоновые концентрации СО ($C_{Ф}$, млрд⁻¹; 4 на рис. 2).

На рис. 2 также приведены “сглаженные” концентрации СО ($C_{Г}$, млрд⁻¹; 5 на рис. 2), характеризующие межгодовые изменения СО и указывающие на наличие вариаций с периодами больше года.

Разность $C_{Ф}$ и $C_{Г}$ представляет внутригодовые (сезонные) вариации СО ($C_{СЕЗ}$, млрд⁻¹; 6 на рис. 2), а разность $C_{СРМ}$ и $C_{Ф}$ – антропогенную добавку ($C_{АД}$, млрд⁻¹; 7 на рис. 2).

Средние месячные концентрации СО, показанные на рис. 2, в целом подтверждают известные факты наличия сезонных вариаций и отрицательного тренда (штриховые прямые 3, рис. 2), причем до 90-х годов XX столетия тренд СО был положительным и обуславливался ростом коли-

Таблица 1. Параметры линейного тренда

C	C_0 , млрд ⁻¹	B , млрд ⁻¹ в мес.	B , млрд ⁻¹ в год	$B\%$ в год
$C_{СРМ}$	279.7 ± 7.7	-0.32 ± 0.07	-3.8	-1.4
$C_{МИН}$,	188.1 ± 6.4	-0.24 ± 0.06	-2.9	-1.6
$C_{Ф}$	188.2 ± 3.7	0.00 ± 0.03	–	–
$C_{АД}$	91.6 ± 5.4	-0.32 ± 0.03	-3.8	-4.1

Таблица 2. Месяцы сезонных экстремумов CO

Год	Макс.	Мин									
1998	11	8	2002	4	7	2006	2	5	2010	2	8
1999	11	8	2003	2	8	2007	12	9	2011	2	6
2000	12	8	2004	2	6	2008	12	8	2012	2	6
2001	11	8	2005	2	8	2009	2	7	2013	2	6

Таблица 3. Параметры колебаний

P_i , мес.	A_i , млрд ⁻¹	Ψ_i , рад	P_i , мес.	A_i , млрд ⁻¹	Ψ_i , рад
12	50.95	-0.26	28	5.30	-1.90
2	11.87	1.66	34	1.57	0.36
6	3.14	2.41	40	4.79	-2.77
8	5.48	-0.63	49	5.29	1.02
10	3.15	-2.83	83	3.57	0.39
13	4.08	3.40	101	6.77	1.02
23	1.93	-2.82	137	5.51	0.65

чества автомобилей – основных антропогенных источников CO [10–12]. Момент начала уменьшения концентрации CO в разных местах северного полушария разный [13–17], а его причины остаются дискуссионными.

Тренд CO на коротком временном интервале (16 лет) можно описать линейной регрессией:

$$C_{ЛТР} = C_0 + Bt/12, \quad (1)$$

где $C_{ЛТР}$, млрд⁻¹ – концентрация CO в заданный момент времени t , t – порядковый номер месяца измерений, $t = 1$ – февраль 1998 г.; C_0 , млрд⁻¹ – концентрация в начальный момент измерений $t = 0$; B , млрд⁻¹ в год – показатель линейного тренда.

Параметры тренда (табл. 1), определенные методом наименьших квадратов по средним месячным концентрациям CO, показывают, что за 16 лет наблюдений $C_{СРМ}$ уменьшилось на ~61 млрд⁻¹ (21.8%) и $C_{мин}$, на ~46.6 млрд⁻¹ (24.8%). У фоновой концентрации тренд отсутствует.

Сезонные вариации $C_{сез}$ определяются сезонными изменениями солнечной радиации через изменения мощности источников и стоков CO. Отрицательный коэффициент корреляции $C_{сез}$ с температурой составил -0.81, а коэффициент вариации ~22%. Месяцы экстремумов сезонных вариаций в году показаны в табл. 2. Средняя полная амплитуда изменения $C_{сез}$ составляет (106.3 ± 21.8) млрд⁻¹.

Спектральные характеристики фоновой концентрации CO анализировались при помощи Фурье- и вэйвлет-преобразований [18, 19]. Фурье-анализ при искусственном десятикратном удлинении временного ряда данных позволил выявить составные колебания с периодами от 2 до 137 месяцев (рис. 3), которые не противоречат литературным данным (например, [20–25]), где они со-

относятся с различными гелиогеофизическими явлениями.

Параметры составных колебаний (период (P_i , мес.), амплитуда (A_i , млрд⁻¹), и сдвиг фазы (Ψ_i)) находились мультирегрессионным методом по экспериментальным данным (табл. 3).

В качестве первого приближения в расчетах использовались значения периодов, полученные в Фурье-анализе. Сначала вычислялись параметры 12-ти месячного колебания, а потом, исключив его, снова уточнялись периоды колебаний при помощи Фурье-анализа и вычислялись параметры следующего, наибольшего колебания и так далее. В завершение для дальнейшего уточнения параметров рассчитывалась сумма сразу всех колебаний.

Частотно-временные изменения концентрации CO, полученные в процессе вэйвлет-преобразований, демонстрирует рис. 4.

Из рис. 3 и 4 видно, что не все выявленные колебания являются чисто гармоническими со ста-

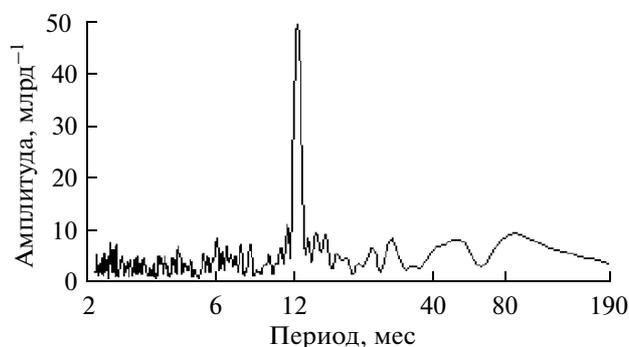


Рис. 3. Спектр фоновой концентрации.

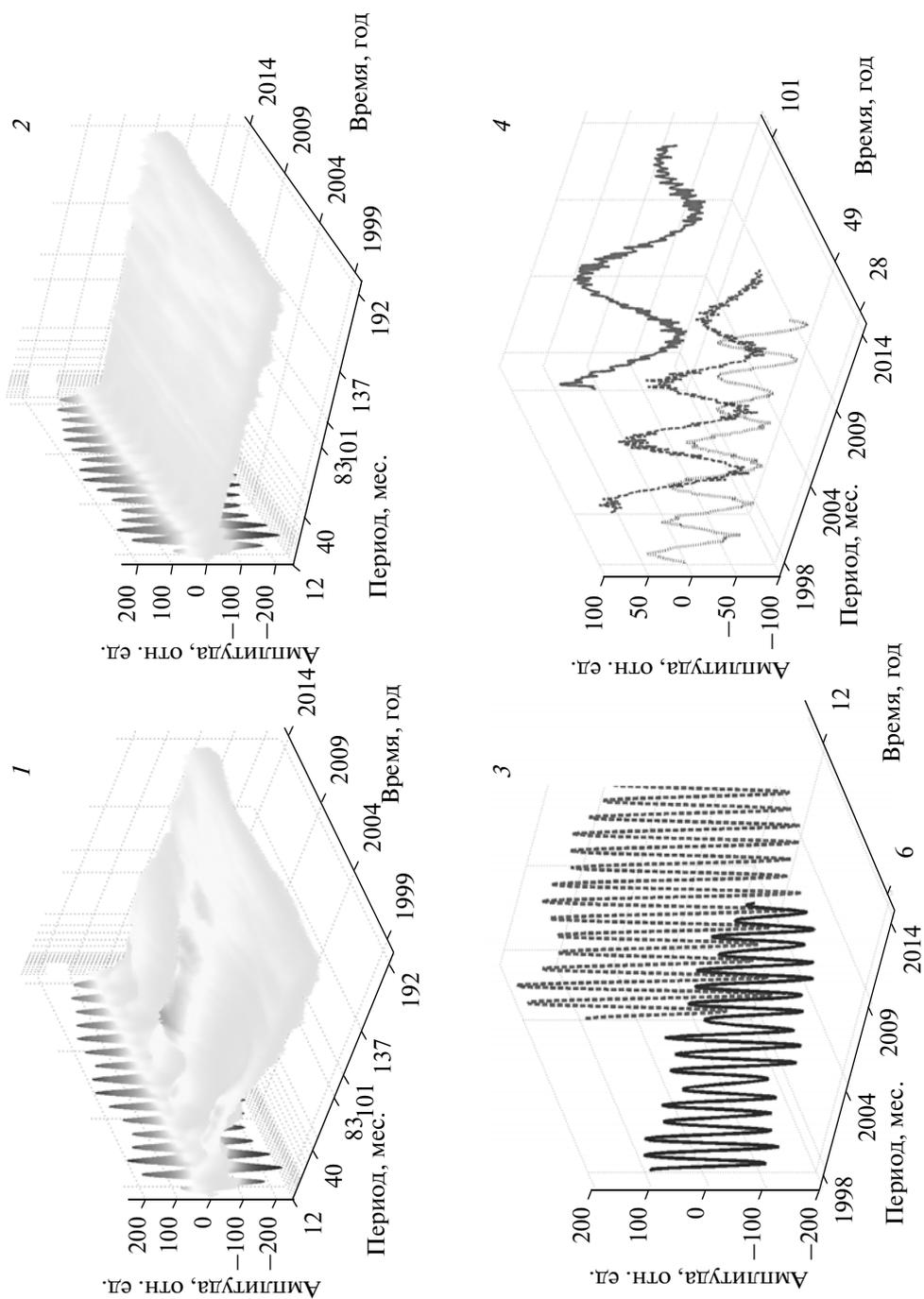


Рис. 4. Частотно-временная изменчивость концентрации SO: 1 – фоновая, 2 – сезонная; 3 и 4 – примеры отдельных колебаний. Вертикальные оси – концентрация, отн. ед.)

бильными во времени периодами и амплитудами, но отклонения от гармоничности невелики. Самое большое по амплитуде 12-ти месячное колебание определяет более 60% величины дисперсии фоновой концентрации CO, а все остальные колебания по 1–5% каждое. Фазы всех колебаний в основном стабильны.

Амплитуда 12-ти месячного колебания, заметно превосходящая амплитуды остальных колебаний, непостоянна: максимальные величины наблюдались в 1999, 2004 и 2009 гг., а минимальные в 2002, 2006 и 2010 гг. Характер изменений амплитуд колебаний с периодами от 8 до 16 месяцев примерно подобен 12-месячному.

Амплитуды колебаний с периодами 2–6 месяцев нестабильны, они пульсируют, и различие в их величинах может достигать двух раз. Большие амплитуды повторяются примерно через 2–3 года. Кроме того, в этом интервале спектра имеется ряд слабоинтенсивных колебаний, имеющих сложную структуру и внешне схожих со спектром случайных флуктуаций концентрации CO, вызываемых сменой воздушных масс в месте наблюдения с периодами меньше месяца. У других выявленных колебаний незначительные отклонения от гармоничности наблюдаются в отдельные годы: в 1999–2001 и 2007–2009 у колебаний с $P_i = 28$ мес., в 2002–2006 гг. у $P_i = 49$ мес., в 2004–2006 гг. у $P_i = 18$ мес., в 2007–2009 гг. у $P_i = 23$ мес., в 2007–2013 гг. у $P_i = 34$ и 40 мес. Параметры 83-, 101- и 137-месячных колебаний относительно стабильны.

Временные изменения концентраций CO можно описать моделью Райса [18] с использованием параметров из табл. 1 и 3:

$$C_M(t) = C_{ЛТР} + \sum A_i \cos(2\pi t / P_i + \Psi_i), \quad (2)$$

где $C_M(t)$, млрд⁻¹ – концентрация в заданный месяц t , $t = 1$ – февраль 1998 г., $C_{ЛТР}$, млрд⁻¹ – линейный тренд CO по (1) и табл. 1; P_i , мес. – период, A_i , млрд⁻¹ – амплитуда, Ψ_i , рад – сдвиг фазы (табл. 3).

Для расчета по (2) месячных фоновых концентраций используются параметры всех колебаний, для годовых и сезонных концентраций – параметры с $P_i \geq 20$ и с $P_i \leq 20$ мес. соответственно, а для минимальных к фоновым добавляется тренд минимальных. Расчетные и экспериментальные данные согласуются удовлетворительно (рис. 5). Погрешности составили около ~10% для фоновых и сезонных концентраций и ~0.5% для годовых.

АНТРОПОГЕННАЯ ДОБАВКА

Особенностью атмосферной окиси углерода, как отмечалось выше, является факт падения ее концентрации в последние 10–20 лет. Ранее считалось, что это может быть связано с улучшением

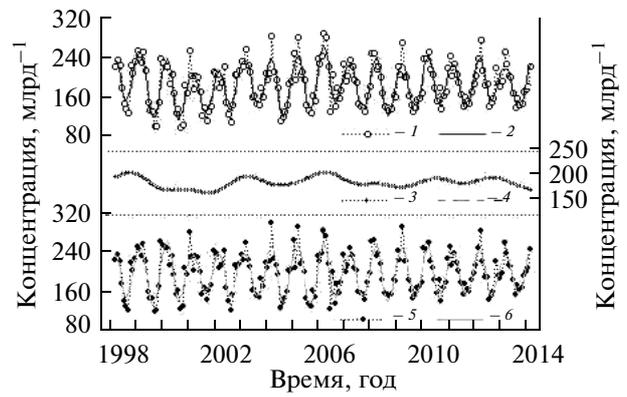


Рис. 5. Экспериментальные (нечетные) и расчетные (четные) концентрации CO: 1 и 2 – фоновые, 3 и 4 – годовые, 5 и 6 – сезонные.

качества бензина и двигателей внутреннего сгорания автомобилей. В настоящее время более вероятным представляется, что вместе с продолжающим ростом CO из-за роста количества автомобилей существует другой сложный антропогенный механизм, приводящий к падению концентрации CO [17]: парниковый эффект, усиливающийся по мере увеличения антропогенного воздействия на состав атмосферы, вызывает глобальное потепление, что приводит к сокращению времени жизни метана. Это ведет к увеличению содержания в атмосфере радикала OH – основного стока CO, а это, в свою очередь, – к уменьшению CO. В целом уменьшение антропогенной добавки CO ($C_{Ад}$, млрд⁻¹) превалирует над ее ростом (7 на рис. 2). В линейном приближении (8 на рис. 2) за 16 лет наблюдений $C_{Ад}$ уменьшилось на ~61 млрд⁻¹ при средней скорости –3.8 млрд⁻¹ в год, совпадающей со скоростью уменьшения $C_{срм}$ (табл. 1).

Частотно-временные изменения $C_{Ад}$ (рис. 6а) в основном носят случайный характер. Коэффициент вариации составляет ~52%. Проявившаяся в спектре $C_{Ад}$ и отсутствующая в спектре $C_{ф}$ 11-ти месячная гармоника требует дальнейших исследований. Функция распределения $C_{Ад}$ (рис. 6б) также указывает на ее случайный характер: распределение $C_{Ад}$ относительно близко к нормальному – величины среднего значения (61.2 млрд⁻¹), медианы (60.3 млрд⁻¹) и моды (42.2 млрд⁻¹) согласуются в пределах погрешности измерений; коэффициенты эксцесса (0.29) и асимметрии (–0.17) мало отличаются от нуля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

За период 16-ти летнего мониторинга в европейской части России концентрация CO в пробах приземного воздуха снизилась на ~21.8%. Данные измерений разделены на региональные фоновые

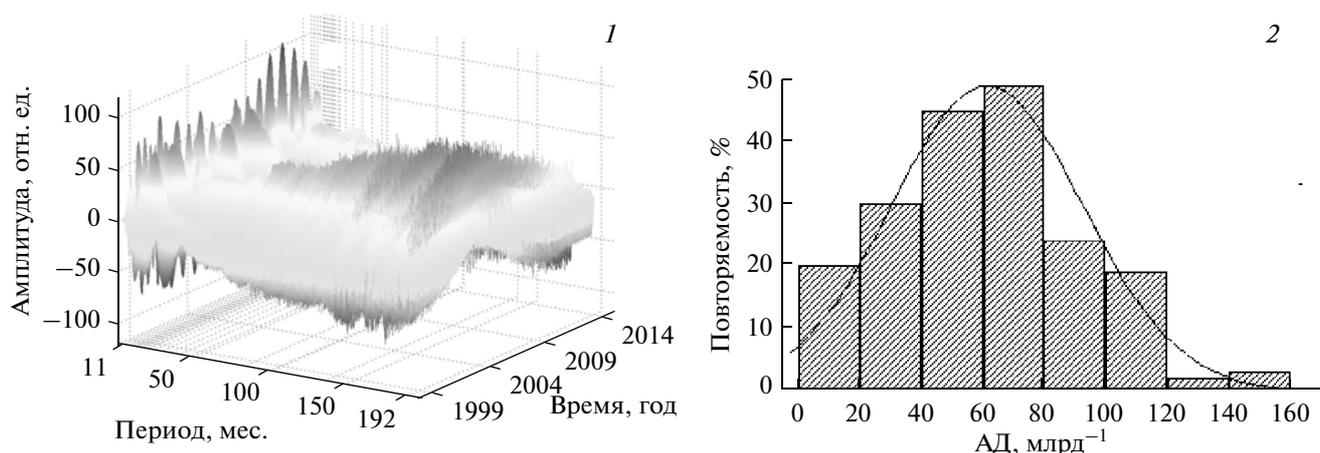


Рис. 6. Частотно-временной спектр и функция распределения C_{AD} : 1 – частота-временные изменения C_{AD} , 2 – функция распределения C_{AD} .

концентрации CO и уменьшающуюся со временем антропогенную добавку. Из фоновых выделены внутригодовые (сезонные) концентрации CO.

Фоновое содержание CO формируется в основном равновесным обменом CO между ее естественными источниками и стоками, регулируемые температуры.

Экстремумы сезонных вариаций концентрации CO типичны для средних широт Северного полушария Земли. Средняя амплитуда сезонных вариаций в годовом цикле составляет $(106.3 \pm \pm 21.8)$ млрд⁻¹ при средней за период измерений сезонной концентрации: (188.2 ± 3.1) млрд⁻¹.

Спектральный анализ выявил большое количество составных колебаний вариаций фоновой концентрации CO с периодами от 2 до 137 месяцев. Величины периодов не противоречат литературным данным. Простая модель с использованием параметров этих колебаний удовлетворительно описывает временные изменения фоновой концентрации CO, свидетельствуя о том, что изменения фоновой концентрации CO в приземном слое атмосферы в основном обусловлены известными естественными геологофизическими явлениями.

Антропогенная добавка CO в атмосферу за 16 лет наблюдений уменьшилась на ~61 млрд⁻¹ при средней скорости -3.8 млрд⁻¹ в год.

Авторы выражают благодарность коллегам из ФБГУ “НПО “Тайфун” за участие в спектроскопических измерениях концентрации CO (лаборатория “Исследования газового и аэрозольного состава атмосферы”) и за предоставление данных измерений метеопараметров на Высотной метеорологической мачте (лаборатория “Физики пограничного слоя атмосферы и тропической метеорологии”).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-05-00113).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бримблум П. Состав и химия атмосферы. М.: Мир, 1988. 352 с.
2. Исидоров В.А. Экологическая химия. СПб.: Химиздат, 2001. 305 с.
3. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. М.: Изд. центр “Академия”, 2003. 743 с.
4. Глобальный центр мониторинга пожаров, г. Фрайбург, Германия. <http://www/fire/uni-freiburg/de/current/globalfire/>.
5. Акименко Р.М., Арефьев В.Н., Баранов Ю.И. и др. Окись углерода в приземном воздухе (Станция мониторинга Обнинск) // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2010. Т. 46. № 1. С. 33–39.
6. Арефьев В.Н., Баранов Ю.И., Баранова Е.Л. и др. Изменчивость содержания метана в приземном слое и в толще атмосферы // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2004. Т. 40. № 3. С. 403–409.
7. Виноградова А.А., Федорова Е.И., Беликов И.Б. и др. Временные изменения концентрации углекислого газа и метана в городских условиях // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2007. Т. 43. № 5. С. 651–663.
8. Kashin. F. Variations of CO₂ Mixing Ratios in the Air near the Ground in the European Territory of Russia // J. Environ. Sci. Engineer. A. 2013. V. 2. № 9. P. 531–536.
9. Арефьев В.Н., Каменогородский Н.Е., Кашин Ф.В., Шилкин А.В. Фоновая составляющая концентрации двуокиси углерода в приземном воздухе (станция мониторинга “Обнинск”) // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2014. Т. 50. № 6. С. 655–662.
10. Dianov-Klokov V.I., Yurganov L.N. Spectroscopic Measurements of Atmospheric Carbon Monoxide and

- Methane. 2. Seasonal Variations and Long – Term Trends. // *J. Atmos. Chem.* 1989. V. 8. P. 153–164.
11. *Novelli P.S., Masarie K.A., Long P.M.* Distributions and recent changes of carbon monoxide in the lower troposphere. // *J. Geophys. Res.* 1998. V. 103. № D15. P. 19.015–19.033.
 12. *Yurganov L.N., Grechko E.I., Dzhola A.V.* Zvenigorod carbon monoxide total column time series: 27 yr of measurements // *Chemosphere.* 1999. № 1. P. 127–136.
 13. *Karlsdottir S., Isakseen I.S.A., Myhre G., Berntsen T.K.* Trend analysis of O₃ and CO in the period 1980–1996: A three-dimensional model study // *J. Geophys. Res.* 2000. V. 105. № D23. P. 28.907–28.933.
 14. *Макарова М.В., Поберовский А.В., Тимофеев Ю.М.* Временная изменчивость общего содержания окиси углерода в атмосфере в районе Санкт-Петербурга. // *Изв. РАН. Физика атмосферы и океана.* 2004. Т. 40. № 3. С. 355–365.
 15. *Clark H., Huijnen V., Gaudel A. et al.* On the wintertime low bias of Northern Hemisphere carbon monoxide found in global model simulations // *Atmos. Chem. Phys.* 2014. 14. P. 9295–9316.
 16. *Беликов И.Б., Бреннинкмайер К.А.М., Еланский Н.Ф., Ралько А.А.* Приповерхностная концентрация метана и оксидов углерода над континентальной территорией России по результатам экспериментов TROICA // *Изв. РАН. Физика атмосферы и океана.* 2006. Т. 42. № 1. С. 50–63.
 17. *Дзюба А.В., Елисеев А.В., Мохов И.И.* Оценка изменений скорости стока метана из атмосферы при потеплении климата. // *Изв. РАН. Физика атмосферы и океана.* 2012. Т. 48. № 3. С. 372–382.
 18. *Рожков В. А.* Теория вероятностей случайных событий, величин и функций с гидрометеорологическими примерами. СПб: Прогресс-Погода, 1996. 156 с.
 19. *Чуи Ч.К.* Введение в вэйвлеты. М.: Мир, 2001. 412 с.
 20. *Borisenkov Ye.P., Tsvetkov A.V., Eddy J.A.* Combined effect of Earth orbit perturbations and Solar activity on terrestrial insolation // *J. Atm. Sci.* 1985. V. 42. № 9. P. 933–940.
 21. *Keelling C.D., Whorf T.P., Wahlen M., J. van der Plicht.* Interannual extremes in the rate of rise of atmospheric carbon dioxide since 1980 // *Nature.* 1995. V. 375(6533): P. 666–670.
 22. *Монин А. С., Шишков Ю. А.* О пятилетней цикличности глобальной погоды // *ДАН.* 1998. Т. 358. № 3. С. 395–398.
 23. *Rivin Yu. R.* The 22-year cycle of geomagnetic activity // *Intern. J. Geom. Aeron.* 1999. V. 1. № 2. P. 111–116.
 24. *Иванов В. В.* Периодические колебания погоды и климата // *УФН.* 2002. Т. 172. № 7. С. 777–811.
 25. *Labitzke K.* The global signal of the 11 -year sunspot cycle in the atmosphere: when do we need the QBO // *Meteor. Zeitschr.* 2003. V. 12. № 4. P. 209–216.

ФОНОВАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ ОКИСИ УГЛЕРОДА В ПРИЗЕМНОМ ВОЗДУХЕ (СТАНЦИЯ МОНИТОРИНГА “ОБНИНСК”)

© 2016 г. **Ф. В. Кашин**, В. Н. Арефьев, Н. И. Сизов, Р. М. Акименко, Л. Б. Упэнэк

Научно-производственное объединение “Тайфун”, 249038 Обнинск, Калужская обл., ул. Победы, 4 Россия

E-mail: LAS@rpatyphoon.ru

Поступила в редакцию 30.04.2015 г.,
после доработки 03.06.2015 г.

Приведены данные мониторинга методом Фурье-спектроскопии объемной концентрации окиси углерода в пробах приземного воздуха в европейской части России. За 16 лет наблюдений измеряемая концентрация уменьшилась на 28%. Данные измерений разделены на региональную естественную фоновую концентрацию СО и антропогенную добавку. Из фоновой выделены ее сезонные вариации. Определены их экстремумы внутри года и средняя амплитуда. Предложена эмпирическая модель временных изменений концентрации СО. Антропогенная добавка СО в атмосферу за время наблюдений уменьшилась на ~61 млрд⁻¹.

Ключевые слова: атмосфера, окись углерода, фоновая сезонная концентрация, антропогенная добавка.