

К.Н. Вишератин

Парниковые и климатически -активные газы в атмосфере Земли и методы измерений (аналитический обзор)

Раздел 1. Малые газовые составляющие атмосферы (МГС) и климат

1.1 Влияние МГС на климат

1.2 Основные источники и стоки климатически активных компонент атмосферы

1.2.1 Углекислый газ CO_2

1.2.2 Метан CH_4

1.2.3 Закись азота N_2O

1.2.4 Угарный газ (окись углерода) CO

1.2.5 Озон O_3

1.2.6 Фторированные газы

Раздел 2. Современное состояние сети наблюдений содержания парниковых газов в атмосфере на территории России

2.1 Измерения содержания метана и диоксида углерода в приземном слое атмосферы на станции мониторинга в Приокско-Тerrasном заповеднике (ПТЗ)

2.2 Измерения содержания и изменений диоксида углерода и метана в приземном слое атмосферы в северных районах РФ

2.3 Измерения содержания метана, диоксида углерода, закиси азота в приземном слое и во всей толще атмосферы в центральной части ЕТР (станция «Обнинск»)

Раздел 3. Современная аппаратура для измерений содержания парниковых газов

3.1. Зарубежная аппаратура

3.2. МР-32/МГС. Направления модернизации и усовершенствования комплекса

1. Малые газовые составляющие атмосферы (МГС) и климат

1.1. Влияние МГС на климат

Проблема изменений климата и их влияния на человеческое общество является сейчас одной из первостепенно важных. Вопросами анализа колебаний и изменений климата занимаются многочисленные коллективы ученых. Накоплены огромные базы прямых и косвенных (палеоклиматических) данных, многие из которых общедоступны через Интернет. Анализ климатических данных соединяет две основные области, измерения и моделирование. Регулярные экспертные доклады об изменении состояния климата и окружающей среды на Земле, и оценки перспектив и рисков воздействия человеческой деятельности на изменение климата планеты публикует Межправительственная группа экспертов по изменению климата, МГЭИК (Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC). Первую часть шестого по счету регулярного экспертного доклада МГЭИК представила в августе 2021 года (IPCC, 2021). Также, как и начиная с первого доклада МГЭИК от 1990 года, было продемонстрировано, что человеческая деятельность способствует повышению концентрации парниковых газов и глобальному потеплению климата.

Парниковое потепление Земли — известный физический процесс. Еще в 1859 г. *Джон Тиндалл* (1861 г.) в экспериментах по поглощению теплового излучения сложными молекулами отметил, что изменения концентрации любого из радиационно-активных компонентов атмосферы, таких как водяной пар или CO_2 , может влиять на климат. Через столетие, в 1970-х годах, к парниковым газам были добавлены метан CH_4 , закись азота N_2O , хлорфторметаны и другие синтетические галоидоуглеводороды, гидрофторуглероды, перфторуглероды, галлоны, гексафторид серы и тропосферный озон O_3 . Примерно в это же время были опубликованы исследования по влиянию атмосферных аэрозолей (аэрозольных облаков) на охлаждение поверхности Земли за счет отражения солнечного света. Потепление поверхности суши и океана в свою очередь приводит к прямому и косвенному влиянию на различные процессы в атмосфере, гидросфере, криосфере и биосфере (*Кондратьев, 2004*), что значительно усложняет модели климата (рис. 1.1). Многочисленные исследования связаны с влиянием на климат вариаций солнечной активности (например, *Монин, Сонечкин, 2005, Calisesi, 2007*).

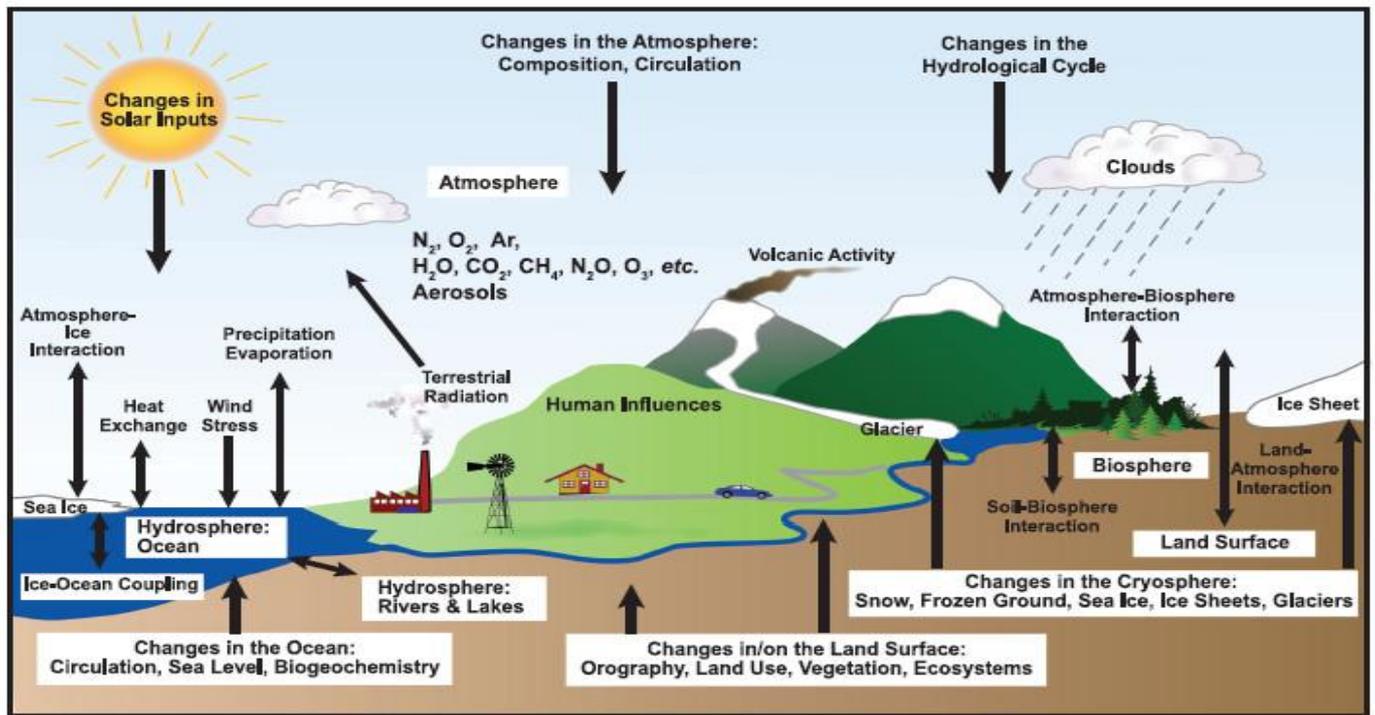


Рис. 1.1. Основные механизмы и связи климатической системы Земли (IPCC, 2021).

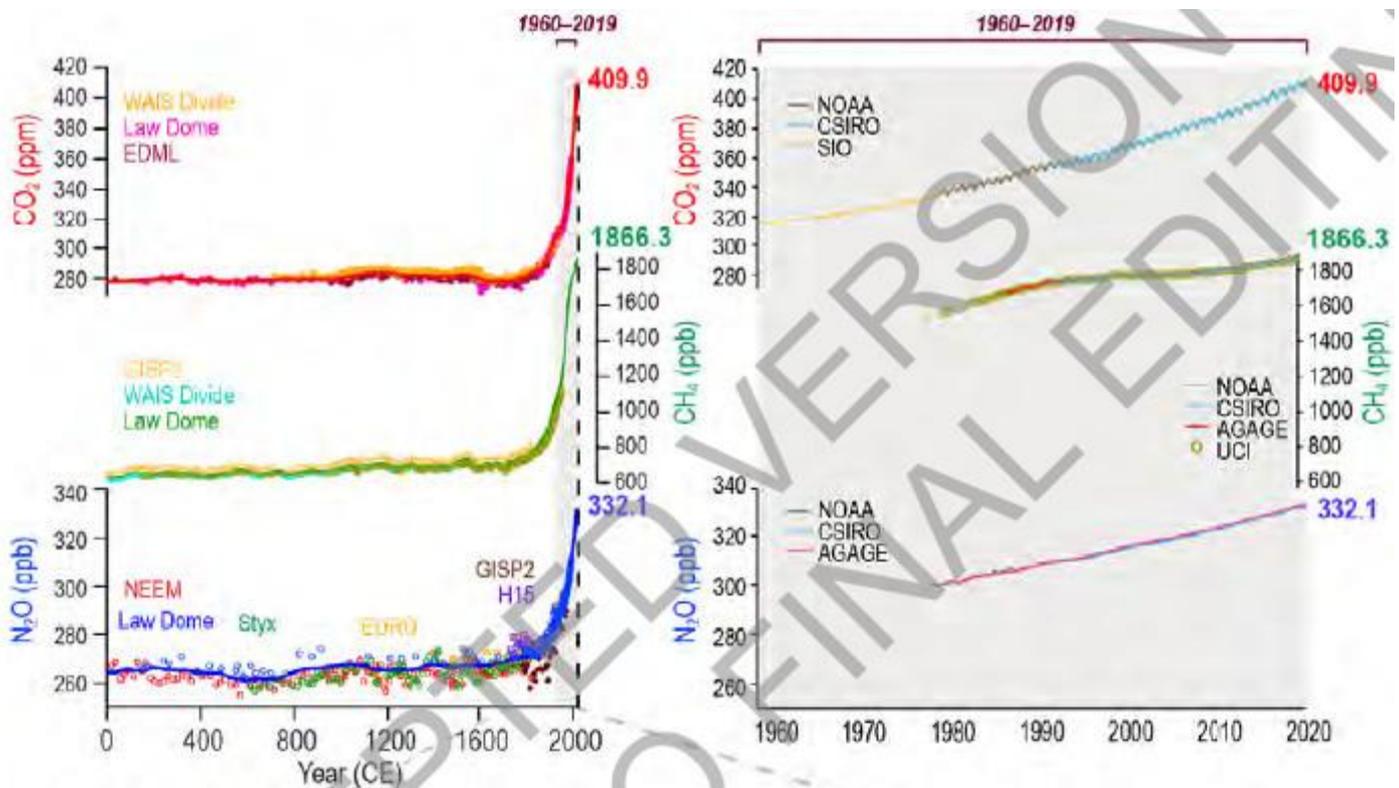


Рис. 1.2. Вариации CO_2 , CH_4 , N_2O за последние 2000 лет и 60 лет (IPCC, 2021)

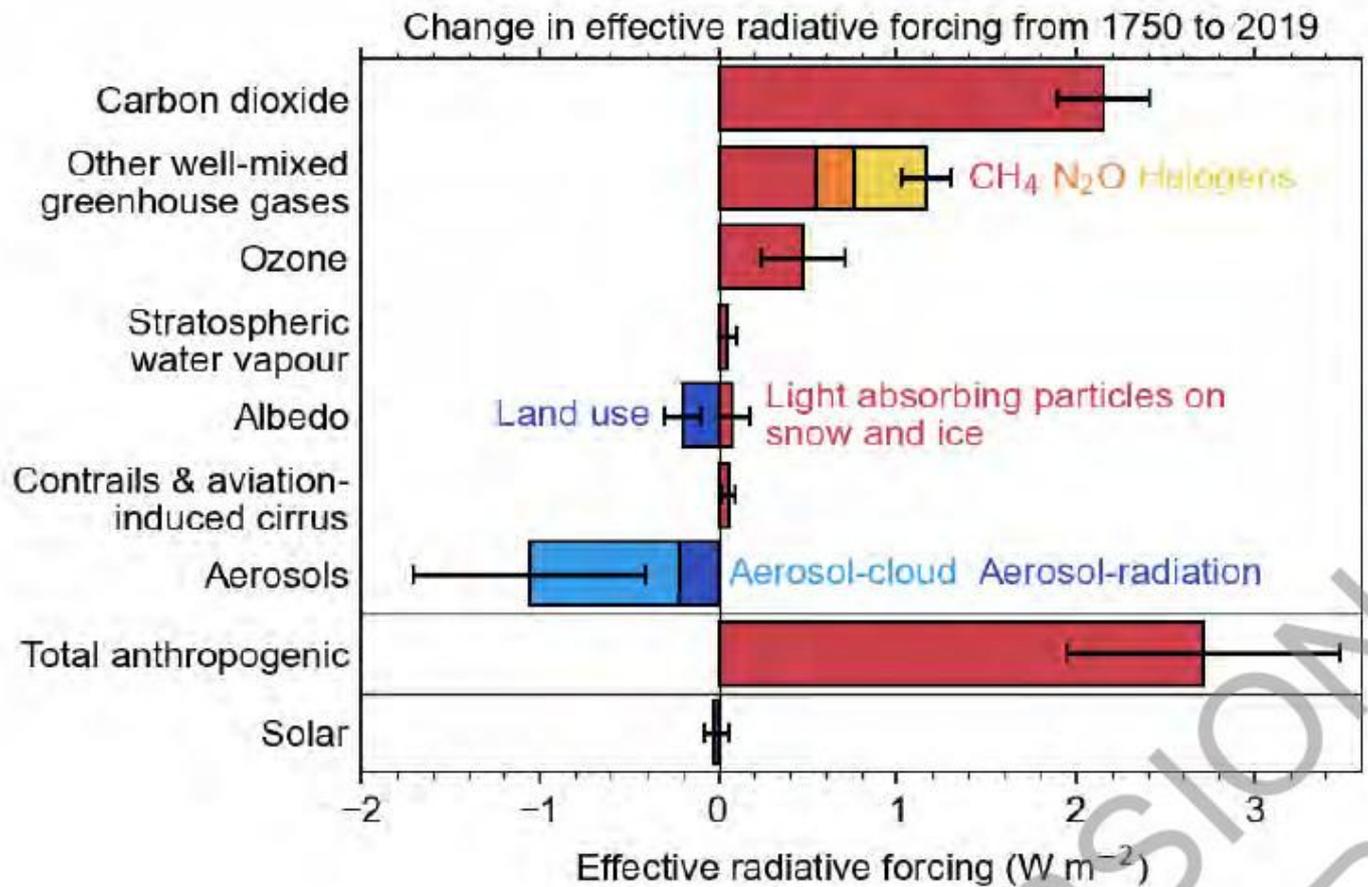
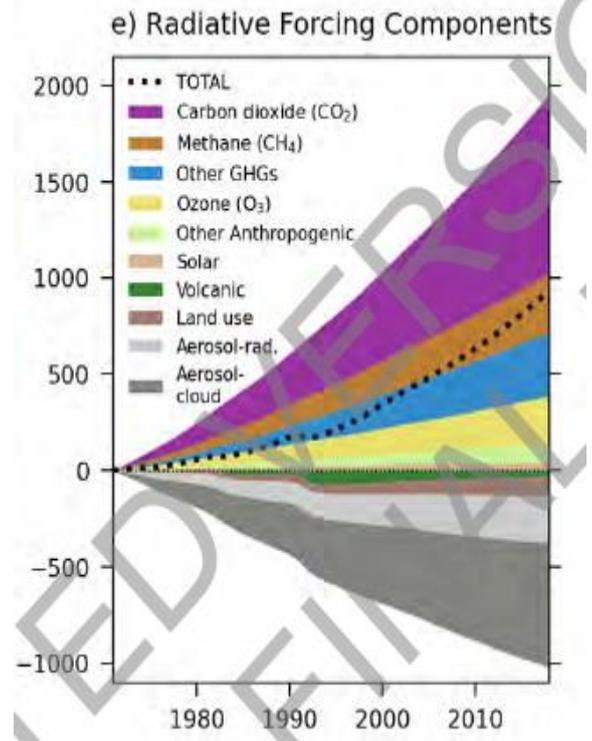
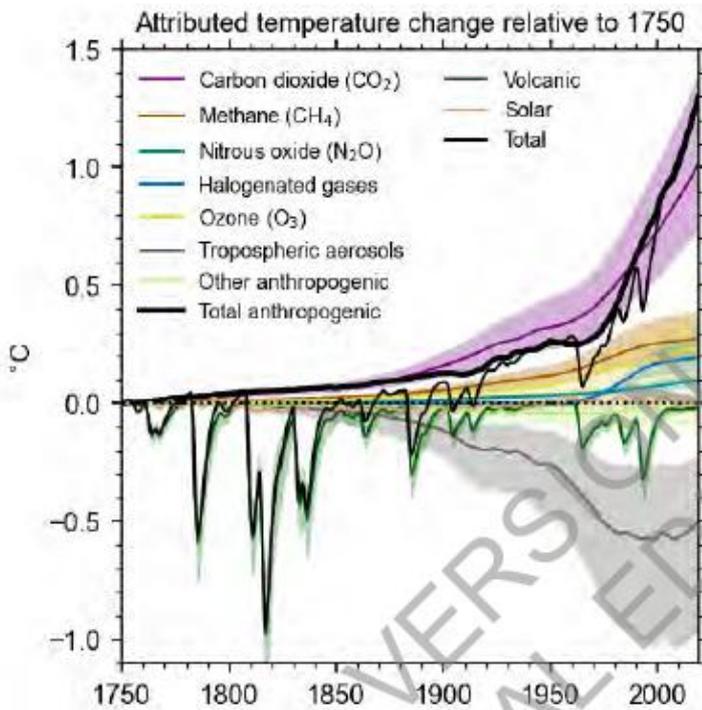


Рис. 1.3. Компоненты радиационного форсинга в последние 50 лет, с 1750 по 2019 гг. и эффективный суммарный радиационный форсинг за 1750-2019 гг. (IPCC, 2021)

По представленным в докладе *IPCC, 2021* данным, деятельность человека стала доминирующей силой и ответственна за большую часть потепления (рис. 1.2 и 1.3). Отметим, что IPCC не проводит собственных исследований. Ведущие специалисты МГЭИК оценивают информацию на основе отбора имеющихся научных публикаций. В ряде работ содержится серьезная критика полученных экспертами МГЭИК выводов. В обширном обзоре (*Connolly et al., 2021*) показано, что для всех имеющихся температурных рядов Северного полушария **различные оценки приходящей солнечной радиации** предполагают все: от отсутствия роли Солнца в последние десятилетия (подразумевается, что недавнее глобальное потепление в основном вызвано деятельностью человека), до доминирующего влияния солнечной активности (что состоит в том, что недавнее глобальное потепление в основном естественное).

1.2 Основные источники и стоки климатически активных компонент атмосферы

1.2.1 Углекислый газ CO₂

Углекислый газ попадает в атмосферу в результате сжигания ископаемого топлива (уголь, природный газ и нефть), твердых отходов, деревьев и других биологических материалов, дыхания животных и человека, а также в результате определенных химических реакций (например, при производстве цемента). Слабый фотосинтез и сильное дыхание растений в холодный сезон зимой и весной также является потенциальной причиной повышения концентрации CO₂. Двуокись углерода удаляется из атмосферы в основном при поглощении растениями в рамках биологического цикла углерода. Помимо нагрева тропосферы, увеличение содержания CO₂ приводит к радиационному охлаждению стратосферы, причем наибольшее охлаждение наблюдается в верхних слоях стратосферы.

1.2.2 Метан CH₄

Метан является вторым по важности антропогенным парниковым газом (ПГ) после двуокиси углерода (CO₂). Его потенциал глобального потепления примерно в 28 раз больше, чем у CO₂ за 100-летний период. Метан выделяется при добыче и транспортировке угля, природного газа и нефти. Эмиссия метана характерна для животноводства и других методов ведения сельского хозяйства (рисовые поля) и

распада органических отходов на свалках бытовых отходов. Метан имеет значительно более короткое время жизни, чем CO_2 (около 12 лет) и, следовательно, стабилизация или сокращение выбросов CH_4 в течение нескольких десятилетий приводит к стабилизации или уменьшению его концентрации в атмосфере. Метан также важен для химии как тропосферы, так и стратосферы, реагируя с гидроксильными радикалами, и тем самым снижая окислительную способность атмосферы и образуя озон. CH_4 удаляется из атмосферы в результате реакции с гидроксильными радикалами (ОН). Содержание CH_4 в атмосфере обычно достигает минимума летом, когда наиболее высоки концентрации ОН (WMO, 2000, Stocker et al., 2013).

1.2.3 Закись азота N_2O

Закись азота выделяется при сельскохозяйственной и промышленной деятельности, сжигании ископаемого топлива и твердых отходов, при очистке сточных вод, а также в результате микробной деятельности. Конкретные действия, которые способствуют выбросам N_2O с сельскохозяйственных земель, включают применение синтетических и органических удобрений, выращивание азотфиксирующих культур, осушение органической почвы и методы орошения. Потенциал глобального потепления N_2O более чем на два порядка выше, чем у CO_2 . Время жизни закиси азота более 100 лет.

1.2.4 Угарный газ (окись углерода) CO

Окись углерода CO часто называют «косвенным» парниковым газом. Угарный газ сам по себе является слабым парниковым газом, но влияет на содержание метана в атмосфере посредством химических реакций. Рост концентрации CO способствует удалению гидроксила (ОН) из атмосферы, что приводит к росту концентрации метана (замедляет окисление метана в химической реакции). CO также участвует в производстве тропосферного озона (O_3) и углекислого газа (CO_2). С учетом косвенных воздействий радиационное воздействие от CO оценивается больше, чем, например, для закиси азота (N_2O) и галогенуглеводородов (Stocker et al., 2013). Важную роль в производстве CO играют летучие органические соединения, которые выбрасываются в атмосферу при неполном сгорании (например, транспортные средства,

промышленность и сжигание биомассы). Время жизни CO относительно короткое и колеблется от недель до месяцев (*Novelli et al., 1998*).

1.2.5 Озон O_3

Восстановление озона в нижней стратосфере в настоящее время является предметом дискуссий (*Sofieva et al, 2021, SPARC, 2019*). Более того, некоторая наблюдаемая стабилизация общего содержания озона в последнее десятилетие вероятно связана с компенсацией за счет роста тропосферного озона, являющегося парниковым газом. По имеющимся оценкам, влияние увеличения концентрации парниковых газов (CO_2 , N_2O , CH_4) на глобальный озон растёт и станет доминирующим во второй половине века, в основном из-за положительного влияния увеличения CO_2 , который охлаждает верхнюю стратосферу и способствует восстановлению озона за счет замедления зависимости скорости реакции от температуры и ускорения переноса озона через меридиональную циркуляцию Брюера-Добсона (BDC). Рост CH_4 влияет на распределение хлора в верхней стратосфере и также ведет к увеличению озона. Напротив, увеличение N_2O ведет к уменьшению содержания озона за счет увеличения потерь, катализируемых NO_x .

1.2.6 Фторированные газы

Хотя содержание ХФУ и большинства галонов снижается, растёт концентрация таких газов как гидрофторуглероды, перфторуглероды, гексафторид серы и трифторид азота. Они являются синтетическими парниковыми газами, которые выделяются в результате различных промышленных процессов. Фторированные газы иногда используются в качестве заменителей стратосферных озоноразрушающих веществ (например, хлорфторуглеродов, гидрохлорфтор-углеродов и галонов). Эти газы обычно выбрасываются в меньших количествах, но поскольку они являются мощными парниковыми газами, их иногда называют газами с высоким потенциалом глобального потепления («газы с высоким ПГП»). Например, гексафторид серы (SF_6) является очень долгоживущим газом с сильным поглощением инфракрасного излучения и примерно в 22500 раз более эффективен в качестве агента воздействия на климат, чем CO_2 (*GGMT-2017*).

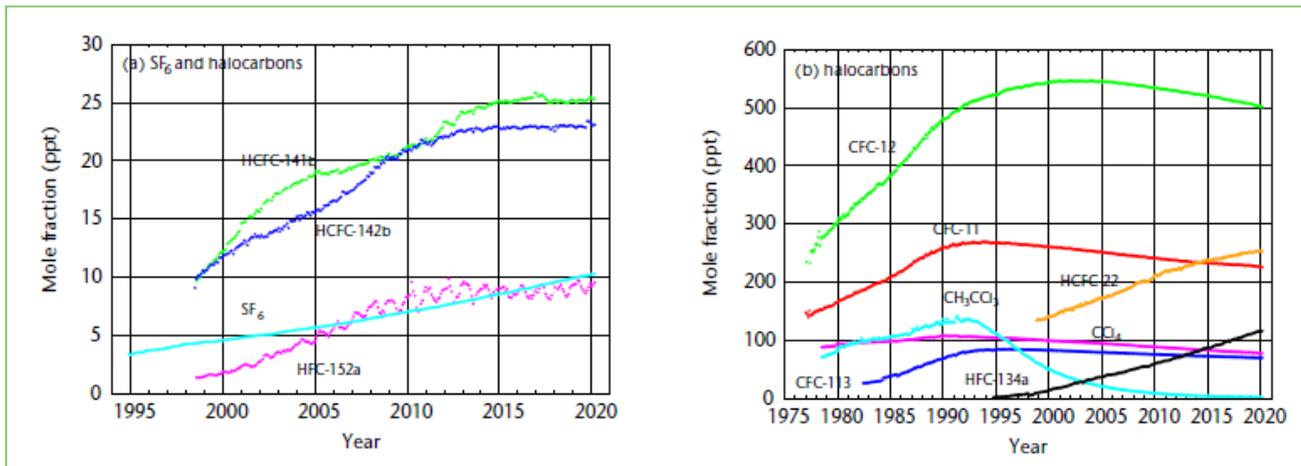


Рис. 1.4. Вариации SF₆ и наиболее важных галоидоуглеводородов (WMO, 2021)

В заключение этого раздела на рис. 1.5 приведем сопоставление оценок эмиссии CO₂ (<http://www.globalcarbonproject.org>) с ростом населения Земли (United Nations, 2015). Человек и весь животный мир вдыхают кислород и выдыхают углекислый газ. Подсчитано, что за 60 лет жизни один человек выдыхает около 8 тонн углекислого газа (Справочник химика).

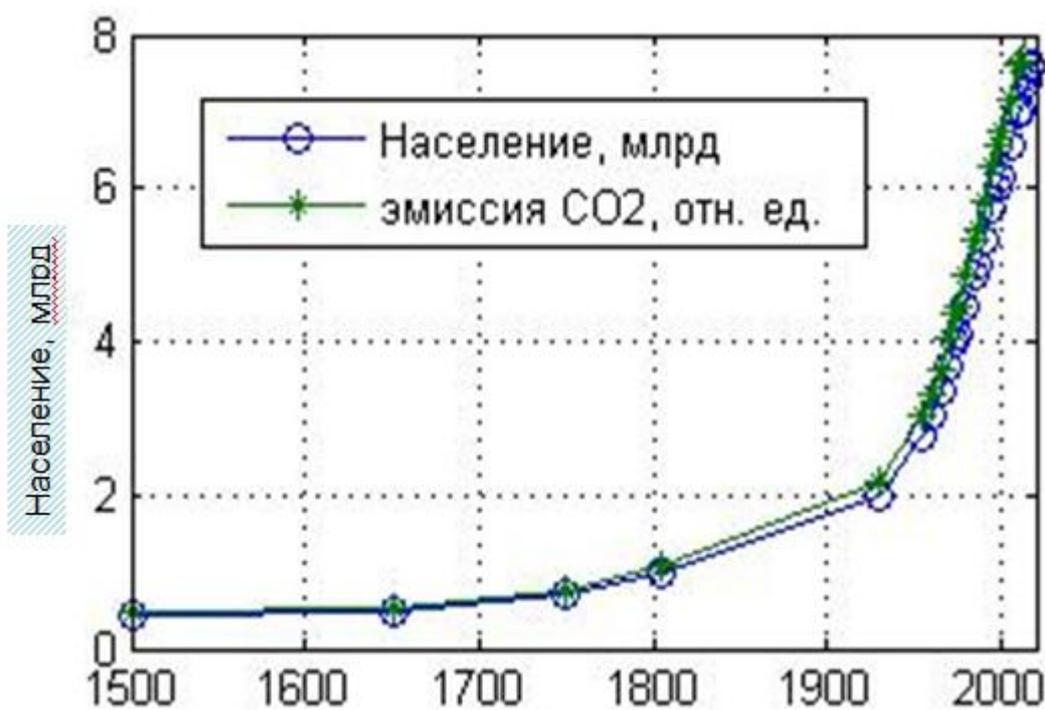


Рис. 1.5. Рост населения Земли (United Nations, 2015) и эмиссия CO₂

Почему рост CO₂ за счет дыхания населения не является причиной климатических изменений? Основной довод: весь выдыхаемый нами углекислый газ уже учтен. Весь углерод в нашем организме прямо или косвенно поступает из растений, которые совсем недавно брали его из воздуха. Осуществляя клеточное дыхание, мы просто возвращаем в воздух тот самый углерод, который был там изначально. В этом и аналогичных доводах нет ответа на вопрос: может быть растительность (рост которой не наблюдается) перестала справляться с ростом CO₂ за счет дыхания человечества?

Литература к разделу 1

Кондратьев К.Я., Крапивин В.Ф. Моделирование глобального круговорота углерода. М. : Физматлит, 2004. -336 с.

Монин А.С., Сонечкин Д.М. Колебания климата по данным наблюдений : тройной солнечный и другие циклы . - М. : Наука, 2005. -191 с.

Справочник химика 21. Химия и химическая технология. Стр. 15.
<https://chem21.info/page/178220125149151201056038029077055085012053003053>

Arrhenius, S., 1896: On the influence of carbonic acid in the air upon the temperature on the ground, *Philos. Mag.*, **41**, 237–276.

Calisesi Y., R.-M. Bonnet, L. Gray, J. Langen and M. Lockwood (eds.): *Solar Variability and Planetary Climates* ISBN 978-0-387-48339-9. Springer –2007

Connolly R., Soon W., Connolly M., S. Baliunas, J. Berglund, C. J. Butler, R. G. Cionco, A. G. Elias, V. M. Fedorov, H. Harde, G. W. Henry, D. V. Hoyt, O. Humlum, D. R. Legates, S. Luning, N. Scafetta, J.-E. Solheim, L. Szarka, H. van Loon, V. M. Velasco Herrera, R. C. Willson, H. Yan (晏宏) and W. Zhang (2021). How much has the Sun influenced Northern Hemisphere temperature trends? An ongoing debate. *Research in Astronomy and Astrophysics*, doi: [10.1088/1674-4527/21/6/131](https://doi.org/10.1088/1674-4527/21/6/131)

IPCC, 2021. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC): Working Group I contribution to the Sixth Assessment Report (AR6), Climate Change 2021: The Physical Science Basis, 2021. Available online: <https://www.ipcc.ch/assessment-report/ar6/> (last accessed on 22 February, 2022).

GGMT-2017. GAW Report No. 242. 19th WMO/IAEA Meeting on Carbon Dioxide, Other Greenhouse Gases and Related Measurement Techniques (Dübendorf, Switzerland, 27-31 August 2017)

Haszpra L., Z. Ferenczi, Z. Barcza. Estimation of greenhouse gas emission factors based on observed covariance of CO₂,CH₄,N₂O and CO mole fractions //Environ Sci Eur (2019) 31:95 <https://doi.org/10.1186/s12302-019-0277-y>

Novelli P. C., Masarie, K. A., and Lang, P. M. Distributions and recent changes of carbon monoxide in the lower troposphere, Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 103, 19 015–19 033, <https://doi.org/10.1029/98JD01366>, <https://doi.org/10.1029/98JD01366>, 1998.

Sofieva et al , 2021. Sofieva V. F. et al. Regional trends of stratospheric ozone Atmos. Chem. Phys., 21, 6707–6720, 2021 <https://doi.org/10.5194/acp-21-6707-2021>

SPARC 2019. SPARC/IO3C/GAW Report on Long-term Ozone Trends and Uncertainties in the Stratosphere., doi: 10.17874/f899e57a20b, available at www.sparc-climate.org/publications/sparc-reports.

Stocker, T. F., Qin, D., Plattner, G.-K., Alexander, L., et al. Technical Summary, in: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2013.

Tyndall, J., 1861: On the absorption and radiation of heat by gases and vapours, and on the physical connection, *Philos. Mag.*, **22**, 277–302.

WMO, 2021. The State of Greenhouse Gases in the Atmosphere Based on Global Observations through 2020. GREENHOUSE GAS BULLETIN. No. 17 | 25 October 2021.

United Nations (2015) World population prospects: the 2015 revision, methodology of the United Nations Population estimates and projections. Working Paper No. ESA/P/WP.242. New York, USA

2 Современное состояние сети наблюдений содержания парниковых газов в атмосфере на территории России

Одной из задач мониторинга содержания парниковых газов в атмосфере в России является получение, анализ высококачественных экспериментальных данных, о современном содержании, тенденциях их многолетних изменений и изменчивости ПГ, для их возможного использования в климатических прогностических моделях, практическое применение которых позволит оценить современное состояние и прогноз на ближайшее будущее влияния изменений содержания парниковых газов в атмосфере на климатические изменения и оценить последствия их воздействия на состояние окружающей природной среды, экономику и социальные аспекты.

В настоящее время наблюдательная сеть мониторинга парниковых газов Росгидромета состоит из 5 станций, 4 из которых выполняют функции пунктов отбора проб воздуха в приземном слое атмосферы. Две станции, расположенные на Кольском полуострове – «Териберка» и в республике САХА - «Тикси», обеспечивают получение данных о фоновом содержании диоксида углерода и метана в приполярной зоне (измерения содержания ПГ в пробах воздуха приземного слоя атмосферы выполняются в лаборатории ФГБУ «ГГО»). Результаты измерений диоксида углерода и метана, выполняемые на станции «Териберка», поступают в Мировой центр данных по парниковым газам. Две станции, расположенные на полуострове Ямал – «Новый ПОРТ» (измерения содержания CO_2 и CH_4 в пробах воздуха выполняется в ФГБУ «ГГО») и в Приокско-Тerrasном биосферном заповеднике (измерения концентрации CH_4 и CO_2 в пробах проводится в лаборатории ФГБУ «ИГКЭ Росгидромета и РАН»), подвержены эпизодическому влиянию региональных антропогенных источников ПГ. Систематические измерения концентрации CO_2 и CH_4 в приземном слое атмосферы с 1998 г. выполняются спектроскопическим методом на станции мониторинга «Обнинск» ФГБУ НПО «Тайфун». С 2015 г. список измеряемых в приземном воздухе компонент пополнен закисью азота и окисью углерода, а также проводятся измерения общего содержания ПГ в столбе атмосферы.

Таблица 2.1 - Географическое расположение станций мониторинга и период наблюдений ПГ

Станция	Широта	Долгота	Период наблюдений	Программа наблюдений
Обнинск	55°11'	36° 58'	с 1998 с 2015 с 2015	CO ₂ , CH ₄ N ₂ O, CO, H ₂ O Общее содержание N ₂ O, CO, CO ₂ , CH ₄ , O ₃ , H ₂ O
Приокско-Тerrasный заповедник	54°54'	37°48'	с 2006	CH ₄ , CO ₂
Териберка	69°12'	35°06'	с 1988 с 1996	CO ₂ CH ₄
Новый порт	67°41'	72° 53'	с 2002	CO ₂ , CH ₄
Тикси	71°35'	128°55'	с 2011	CO ₂ , CH ₄

Результаты измерений, выполненных на станциях мониторинга, изменений и изменчивости диоксида углерода и метана в приземном воздухе опубликованы в ежегодных докладах Росгидромета «Об особенностях климата на территории РФ», 2015 -2021 годы (Доклад, 2020). С 2020 г. в докладах публикуются также данные измерений CO₂ и CH₄ в столбе атмосферы.

Лаборатории мониторинга ПГ, выполняющие измерения ПГ (CO₂ и CH₄, оснащены современными средствами измерений содержания ПГ в атмосфере и вспомогательной аппаратурой, соответствующей уровню мировых исследований в области мониторинга ПГ, однако, до настоящего времени в недостаточной степени решены вопросы метрологического обеспечения лабораторий поверочным оборудованием, эталонными газовыми смесями, отечественного или зарубежного производства, необходимыми для калибровки средств измерений ПГ.

2.1 Измерения содержания метана и диоксида углерода в приземном слое атмосферы на станции мониторинга в Приокско-Тerrasном заповеднике (ПТЗ)

Станция комплексного фонового мониторинга Приокско-Тerrasного биосферного заповедника расположена в районе, удалённом от крупных источников

антропогенного загрязнения атмосферы (города, промышленные предприятия и агропромышленные комплексы). Поступление ПГ в приземный слой атмосферы в районе расположения станции обусловлено преимущественно процессами дальнего атмосферного переноса ПГ и загрязняющих веществ от указанных выше крупных антропогенных источников загрязнения атмосферы, а также от региональных источников.

В программу наблюдений, выполняемых на станции комплексного фоновый мониторинга, включен систематический отбор проб воздуха в приземном слое атмосферы, для последующего определения содержания диоксида углерода и метана в пробах в лабораторных условиях газовым хроматографом в аналитической лаборатории (ФГБУ «ИГКЭ Росгидромета и РАН»). Градуировка средства измерений проводится регулярно перед проведением серии измерений. В качестве градуировочной газовой смеси используется аттестованная смесь метана и диоксида углерода в сухом воздухе с концентрацией метана 1892 ± 10 ppb (млрд^{-1}) и концентрацией диоксида углерода $405,9 \pm 2,0$ ppm (млн^{-1}). Изготовитель смеси ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева».

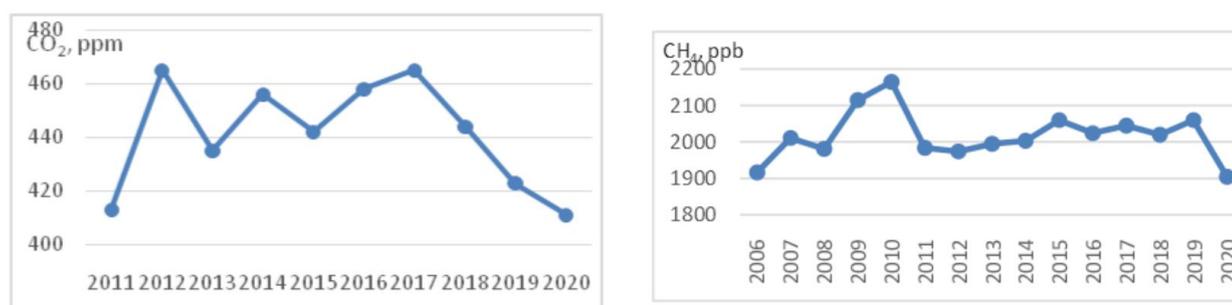


Рис. 2.1. Вариации углекислого газа и метана на станции ПТЗ в 2006-2020 гг.

2.2 Измерения содержания и изменений диоксида углерода и метана в приземном слое атмосферы в северных районах РФ

Наблюдательная сеть станций мониторинга концентрации парниковых газов в приземном слое атмосферы включает три станции (таблица 2.1). Станция Териберка (Кольский полуостров, побережье Баренцева моря) и станция Тикси (Арктическое побережье, море Лаптевых, залив Сого) расположены в условиях близких к фоновым. Станция Новый Порт (полуостров Ямал, берег Обской губы) находится в районе крупномасштабных антропогенных (газовые месторождения Западной Сибири) и

естественных (увлажненные территории, естественные арктические резервуары метана) источников парниковых газов.

Измерения выполняются путем отбора проб воздуха и последующего их анализа в газоаналитической лаборатории ФГБУ ГГО Росгидромета. Отбор проб осуществляется 4 раза в месяц одновременно в 2 фляги. Для измерений используются рекомендованные ВМО методы. Концентрация CO_2 измеряется с помощью установки УГАН- CO_2 на базе недисперсионного инфракрасного оптико-акустического газоанализатора. Концентрация метана в пробах воздуха определяется газохроматографическим методом с использованием детектора ионизации в пламени.

Калибровка аппаратуры осуществляется относительно газовых стандартов, полученных непосредственно из Центральной калибровочной лаборатории ВМО. Результаты официального сравнения, проведенного в 2015 г., показали, что по результатам измерений концентрации метана и диоксида углерода лаборатория ГГО находится в числе станций, не превысивших диапазон допустимых отклонений от приписанных значений.

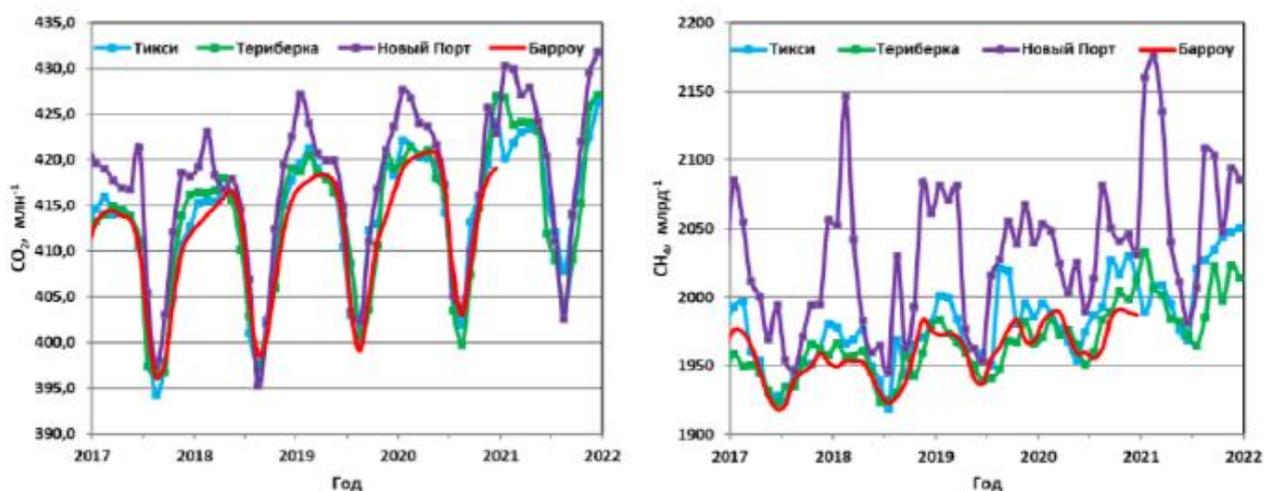


Рис. 2.2. Вариации углекислого газа и метана в 2016-2021 гг. на российских арктических станциях в сравнении с станцией Барроу (США)

2.3 Измерения содержания метана, диоксида углерода, закиси азота в приземном слое и во всей толще атмосферы в центральной части ЕТР на станции мониторинга «Обнинск»

Для измерений концентрации диоксида углерода и метана в приземном воздухе с 1998 до 2015 г. на станции Обнинск ФГБУ НПО «Тайфун» использовался аппаратный комплекс, включающий Фурье-спектрометр Bruker IFS-113V,

оптическую многоходовую кювету (с поглощающим слоем 30 м) и технологическую систему для напуска и откачки воздуха и контроля температуры и давления (*Baranov et.al, 2000, Арефьев и др., 2010, Visheratin et.al, 2014*).

Разработанные в НПО "Тайфун" и апробированные в течение десятилетий приборы и методы газоанализа, привели к концепции газоаналитического комплекса MR-32/МГС, являющегося более современным аналогом экспериментальных установок, используемых ранее для регулярных и систематических измерений содержания водяного пара, метана, углекислого газа, закиси азота и окиси углерода в толще атмосферы и в приземном воздухе. Общий вид газоаналитического комплекса аппаратуры MR-32/МГС, состоящего из инфракрасного спектрометра с многоходовой кюветой (разработка НПО «Тайфун» совместно с фирмой «Infraspec» (Санкт-Петербург), показан на рис. 2.3. Комплекс предназначен для мониторинга вариаций малых газовых составляющих (МГС) атмосферы и используется в двух режимах:

- режим регистрации спектров поглощения излучения искусственного источника прошедшего однородный оптический путь в оптической многоходовой кювете.

- режим регистрации спектров поглощения солнечного излучения атмосферой;

Для перехода от режима измерений концентраций газов в приземном слое к режиму измерений общего содержания газов в столбе атмосферы изменяется положение подвижных зеркал (8). Многоходовая оптическая кювета обеспечивает получение поглощающих слоев газа толщиной до 30 м. Технологическая система осуществляет откачку и заполнение кюветы воздухом от пробоотборника, расположенного на высоте 3 м от поверхности земли. Во втором режиме следящая система, расположенная на крыше здания, сканирует положение Солнца и направляет на вход спектрофотометра сфокусированный поток солнечного излучения.

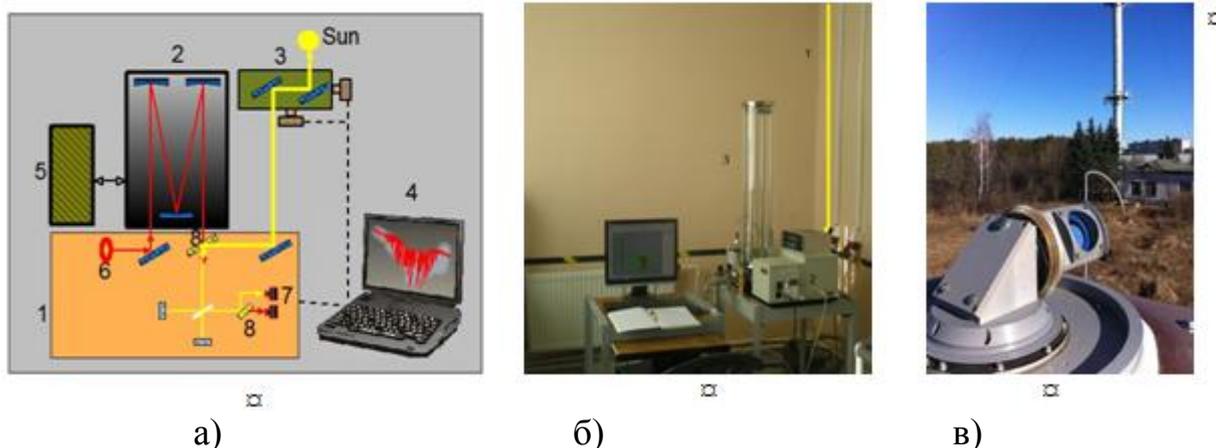


Рис.2.3. а) – Блок-схема комплекса МР-32/МГС. 1- спектрометр ИФС-М, 2- кювета, 3- тракер (солнцеследящая система), 4- управляющий компьютер, 5- система откачки и заполнения кюветы, 6- глобар, 7- приемники излучения, 8- перемещаемые зеркала. б) – общий вид. в) – следящая система

Таблица 2.2 – Спектральные диапазоны для определения содержания МГС

Газ	Общее содержание	Приземные концентрации
H ₂ O	4685-4710	3059–3061
CO ₂	6173-6390; 6225-6227	2243-2250; 2251-2255
O ₃	2126-2129; 2130-2132	-
N ₂ O	2155-2160; 2525-2535	2209-2211; 2215-2218
CH ₄	2920-2922; 5897-6145	2998-3000; 3037-3041
CO	2126-2129; 2155-2160	2144-2150; 2164-2181

Концентрации газов в приземном слое и во всей толще атмосферы определяются спектроскопическим методом в спектральных интервалах, приведенных в таблице 2.2 (Visheratin, et al., 2021). Концентрации газов в пробах **приземного воздуха** определяются из сравнения экспериментального спектра пропускания пробы со спектром, рассчитанным по параметрам спектральных линий базы данных HITRAN. Случайная погрешность концентрации газов, найденная из разброса результатов, полученных при повторных анализах одной и той же пробы воздуха не превышает 1 ppm для CO₂, 20 ppb для CH₄, 5 ppb для N₂O и 6 ppb для CO.

Для оценки систематических погрешностей был проведен ряд калибровочных измерений концентраций газов в многоходовой кювете. Для этого использовались

баллоны со стандартными смесями ФГУП ВНИИМ им. Менделеева с абсолютной погрешностью CO₂ (3-4)%, CH₄ (4-5)%, N₂O (6-10)%, CO 10%. В конце 2018 г. была проведена калибровка баллонов со смесями в лаборатории мониторинга малых газовых компонент атмосферы ГГО им А.И. Воейкова, что позволило снизить систематическую погрешность определения содержания CO₂ до 0,02% и метана до 0,01%.

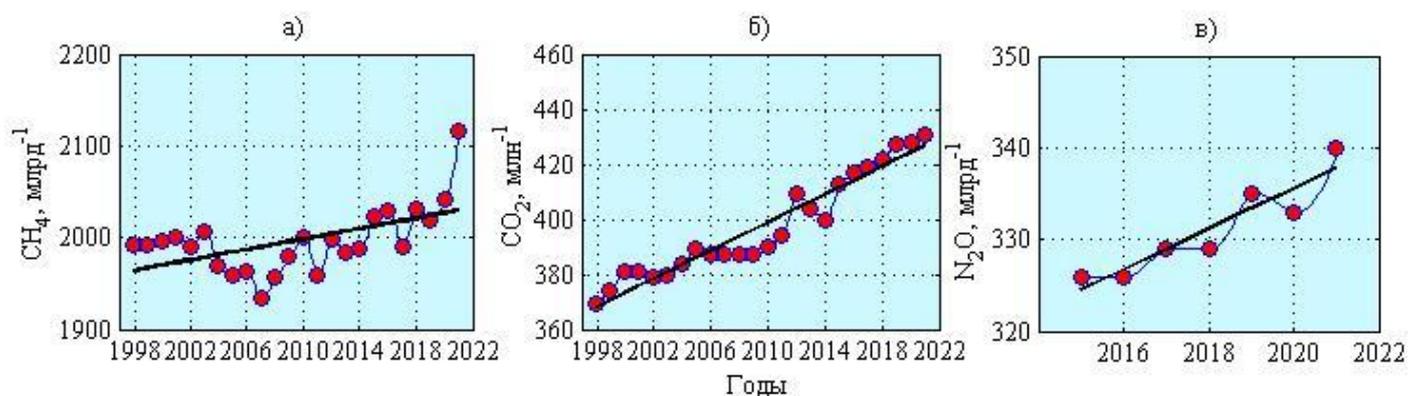


Рис. 2.4 – Динамика многолетней изменчивости средних годовых значений CH₄ (а), CO₂ (б), N₂O (в) в приземном слое атмосферы

За время наблюдений с 1998 по 2021 г. величина положительного линейного тренда среднегодовых концентраций CO₂ равна 2.6 ± 0.6 млн⁻¹ в год. Для CH₄ тренд равен 2.8 ± 1.1 млрд⁻¹ в год для всего периода измерений и 8.3 ± 2.6 млрд⁻¹ в год для периода роста с 2007 г. Линейный тренд N₂O за период 2015 по 2021 г. составил 2.2 ± 1.0 млрд⁻¹ в год. Для сравнения, за период 2015 - 2020 гг., расчет глобально усредненных трендов по данным ESRL (www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/) дает значения 8.9 ± 4.0 млрд⁻¹, 2.4 ± 1.1 млн⁻¹ и 1.0 ± 0.5 млрд⁻¹ для CH₄, CO₂ и N₂O соответственно.

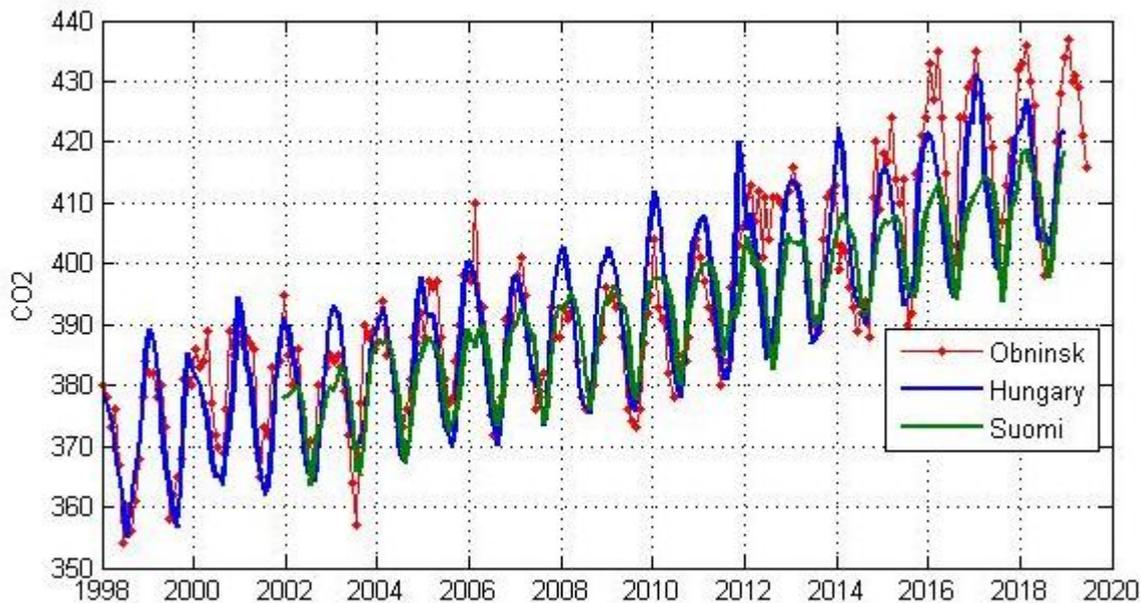


Рис. 2.5 – Сопоставление приземных концентраций CO₂

В качестве основы для расчетов **общего содержания** газов был использован распространяющийся свободно пакет программ SFIT4 V0.9.4.4 (*The University Corporation for Atmospheric Research, <https://wiki.ucar.edu/display/sfit4>*). Сопоставление с данными измерений с помощью приборов Bruker IFS-120/125 HR на европейских станциях Network for the Detection of Atmospheric Composition Change (NDACC) и Total Carbon Column Observing Network (TCCON) показало, что для метана и для углекислого газа наблюдается небольшое систематическое превышение. Для привязки к данным NDACC и TCCON были введены поправочные коэффициенты, равные 0,97 для метана и 0,98 для углекислого газа.

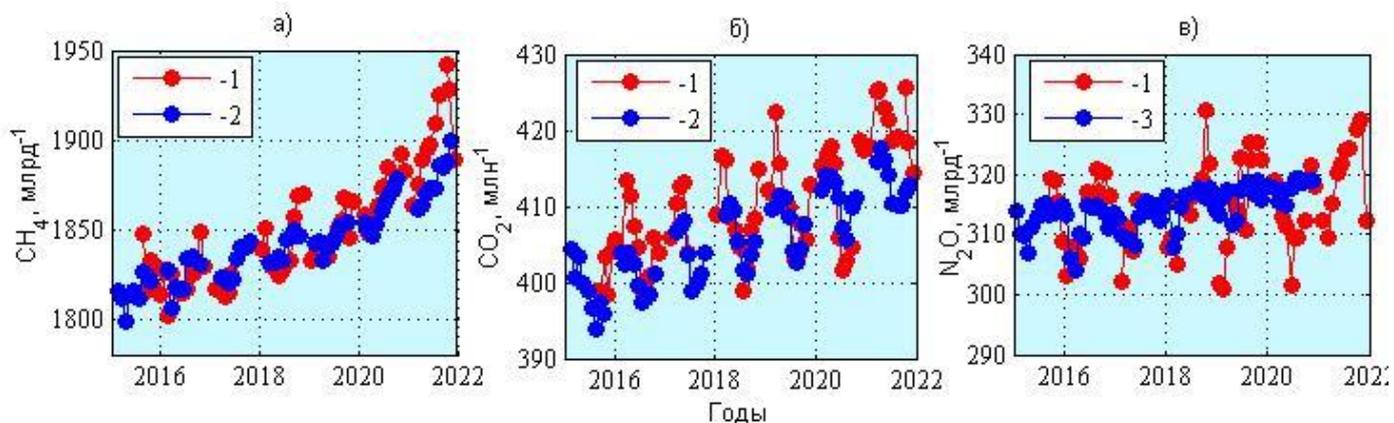


Рис. 2.6. Средняя по высоте объемная концентрация CH₄ (а), CO₂ (б), N₂O (в). 1 – ст. «Обнинск», 2 – спутниковые данные GOSAT, 3 - данные ст. Карлсруэ

Средние по высоте объемные концентрации CO_2 и CH_4 сопоставлены на рис. 2.5(а, б) с результатами измерений спутниковым прибором GOSAT (Greenhouse Gases Observing Satellite, <https://data2.gosat.nies.go.jp>). Спутниковые данные, имеющие пропуски по времени и в пространстве, были усреднены для области ($34^\circ - 38^\circ$) в.д. и ($53^\circ - 57^\circ$) с.ш.). Для сопоставления результатов измерений N_2O рис. 2.5(в) использовались данные станции «Карлсруэ» ($49,1^\circ$ с.ш., $8,44^\circ$ в.д.), входящей в сеть TCCON.

Усредненный за период с 2015 по 2021 гг. сезонный ход изменчивости парниковых газов в приземном слое и во всей толще атмосферы на ст. Обнинск показан на рис. 2.6.

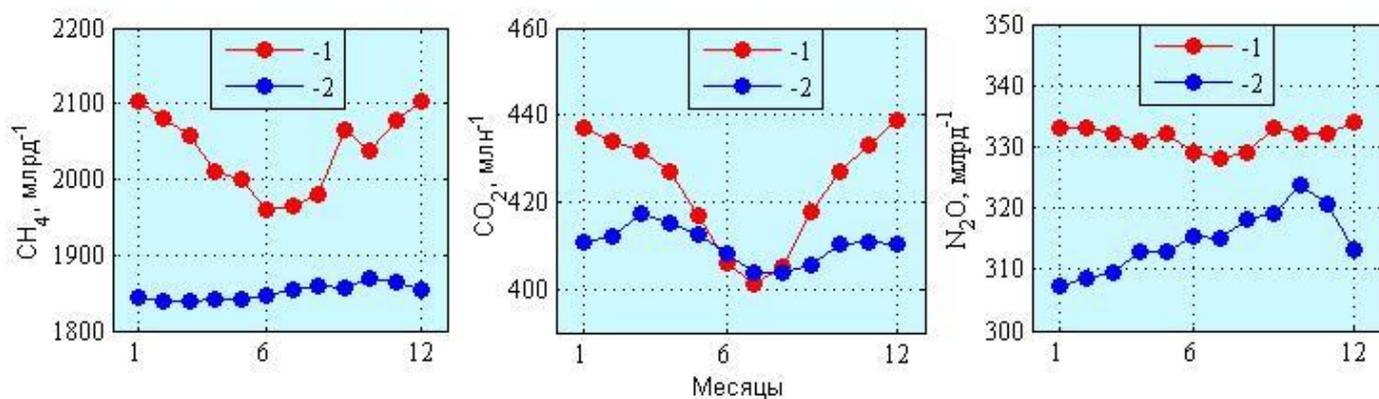


Рис. 2.7 – Усредненный за 2015-2021 гг. сезонный ход приземных (1) и средних по высоте (2) концентраций CH_4 , CO_2 и N_2O

Концентрация углекислого газа в приземном слое близка по величине к средней концентрации в толще атмосферы в конце весны и в летний период. Максимальные превышения приземных концентраций над концентрациями в толще атмосферы для всех парниковых газов наблюдаются в зимний период и достигают для CH_4 , CO_2 и N_2O 250 млрд^{-1} , 29 млн^{-1} и 26 млрд^{-1} соответственно и могут быть обусловлены местными источниками и региональным переносом.

В 2021 г. в отличие от 2015-2020 гг. отмечались anomalously высокие концентрации метана ($3000-4000 \text{ млрд}^{-1}$) 15-19 января, 24-25 марта и 8 октября. По расчетам обратных траекторий HYSPLIT, воздушные массы в январе и марте пришли с северо-восточного направления из района г. Москва. Для определения источника повышенных концентраций 8 октября нужны дополнительные исследования.

Одновременно в эти периоды наблюдались повышенные концентрации углекислого газа, окиси углерода и закиси азота.

В целом результаты измерений с помощью комплекса МР-32/МГС приземных концентраций и общего содержания основных парниковых газов CH_4 , CO_2 и N_2O показывают достаточно хорошее согласие данных ст. Обнинск со спутниковыми данными и измерениями на ближайших европейских станциях, как для внутригодовых вариаций (сезонного хода), так и для длиннопериодной изменчивости (трендов). Кроме того, проведенный в последние годы анализ и разработка усовершенствованных алгоритмов позволяет включить в список определяемых с помощью комплекса МР-32/МГС газов приземные концентрации и общее содержание «косвенного» парникового газа - окиси углерода CO , а также и общее содержание озона O_3 .

Литература к разделу 2

Арефьев В. Н., Кашин Ф. В., Акименко Р. М., Баранов Ю. И., Бугрим Г. И., Вишератин К. Н., Кальсин А. В., Каменоградский Н. Е., Сизов Н. И., Устинов В. П., Упэнэк Л. Б. Исследования в области атмосферной спектроскопии. // Сборник «Проблемы гидрологии и мониторинга окружающей среды». Обнинск: ГУ НПО «Тайфун». – 2010. – С.85-104.

Доклад об особенностях климата на территории Российской Федерации за 2021 год. М: 2022, с. 90-95. http://climatechange.igce.ru/index.php?option=com_docman&Itemid=73&gid=27&lang=en

Baranov Yu.I., Baranova E.L., Bougrim G.I., Kashin F.V. Temporal variability of methane, carbon oxide and dioxide and dinitrogen oxide in surface air // Proc. SPIE. 2000. V. 4341. P. 438-442.

Visheratin K.N., Aref'ev V.N., Kashin F.V., Sinyakov V.P., Sorokina L.I. Flask sample and total column greenhouse gas measurements at Obninsk and Issyk-Kul stations. // WMO Global Atmosphere Watch, Report No.213. July 2014. – P.144-148.

Visheratin K.N., Baranova E.L., Bugrim G.I., Ivanov V.N., Krasnopeeveva E.I., Sakhibgareev D.G., Ustinov V.P., Shilkin A.V., Baranov Yu.I. and Kashin F.V. MR-32/MGS SETUP FOR MONITORING GAS COMPOSITION OF ATMOSPHERE. XXVII

International Symposium "Atmospheric and Ocean Optics. Atmospheric Physics" JULY 05-09, 2021, MOSCOW. https://symp.iao.ru/files/symp/aoo/27/presentation_13663.pdf

Раздел 3. Современная аппаратура для измерений содержания парниковых газов

3.1. Зарубежная аппаратура

В большинстве станций Global Atmosphere Watch (GAW) и Earth System Research Laboratory (NOAA) производится забор проб воздуха в фляги, и дальнейший анализ приземных концентраций CO_2 и CH_4 производится на стационарных установках различных производителей с использованием прецизионных калибровочных смесей. На некоторых станциях дополнительно проводятся непрерывные измерения различными калиброванными газоанализаторами. Данные измерений фильтруются и помещаются в открытый доступ с задержкой 1-2 года

Для регистрации спектров поглощения атмосферой солнечного излучения и определения содержания парниковых и других атмосферных газов в столбе атмосферы используются Фурье-спектрометры высокого спектрального разрешения Bruker IFS-120 HR и Bruker IFS-125 HR со спектральным разрешением $0.002 - 0.01 \text{ см}^{-1}$ (Рис. 3.1). Высокое и сверхвысокое разрешение этих приборов позволяет на основе обработки спектров солнечного поглощения получать информацию об общем содержании значительного числа атмосферных газовых компонент.



Рис 3.1. Общий вид прибора Bruker IFS-120 HR и солнцеследящей системы (слева)

Эти приборы предназначены для стационарного размещения и обслуживания высококвалифицированным персоналом. К настоящему времени на основе длительной работы многих научных коллективов по усовершенствованию алгоритмов программ и методик измерений и калибровочных измерений с помощью зондов и самолетов

разработан ряд программных пакетов с закрытым кодом, поставляемых вместе со спектрометром.

Измерения общего содержания атмосферных газов в настоящее время проводятся на сети станций NDACC (Network for the Detection of Atmospheric Composition Change) и TCCON (Total Carbon Column Observation Network) (*Ostler, et al., 2014, Buschmann et al., 2015*) и служат для валидации для спутниковых наблюдений. Хотя на обеих сетях используются приборы Bruker IFS-125 HR или Bruker IFS-120, имеются отличия в методиках обработки данных измерений. На сети NDACC в основном анализируются данные наблюдений в узких спектральных интервалах в средней инфракрасной области MIR (mid infrared region). Основные измеряемые газовые составляющие CO_2 , O_3 , HNO_3 , HCl , HF , CO , N_2O , CH_4 , HCN , C_2H_6 и ClONO_2 . На сети TCCON в анализ включаются более широкие спектральные интервалы в ближней инфракрасной области NIR (near infrared region), определяется общее содержание CO_2 , CH_4 , N_2O , HF , CO , H_2O и HDO . Есть ряд других отличий в методиках обработки спектров поглощения солнечного излучения, что приводит к небольшому отличию в результатах наблюдений.

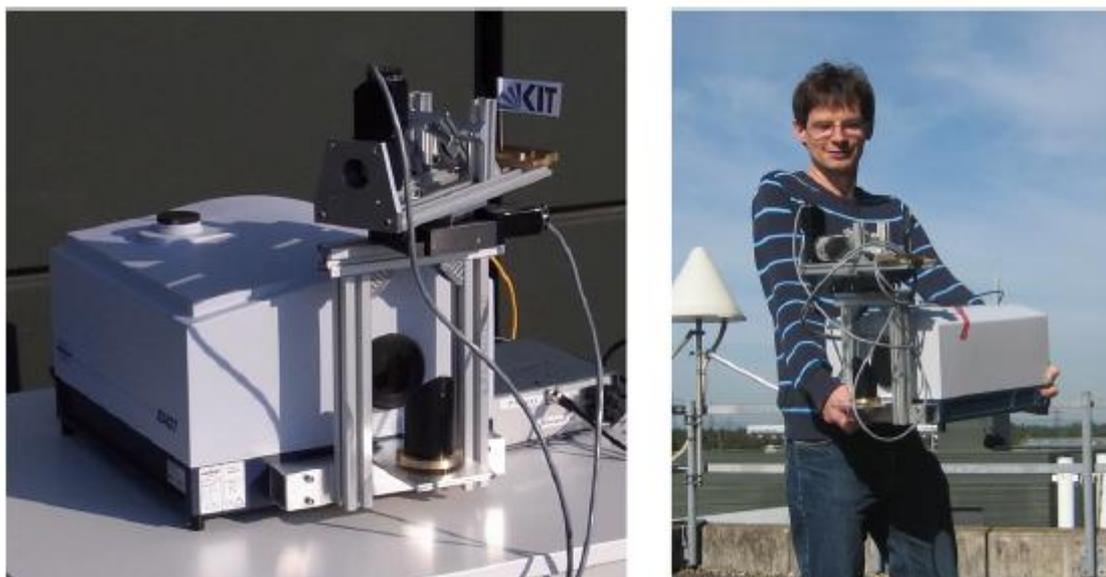


Рис. 3.2. Общий вид прибора Bruker EM27/SUN

Одно из новых и перспективных направлений оценки изменчивости газового состава атмосферы в последние годы связано с разработанным фирмой Bruker портативным ИК-Фурье спектрометром со встроенной следящей системой серии EM27/SUN с разрешением $0,5 \text{ см}^{-1}$. В разработке, доработке и валидации программ

принимали участие более 20 институтов Америки и Европы. EM27/SUN используется на сети станций COCCON (COLlaborative Carbon Column Observing Network) (Frey, et al. 2019). Наблюдения возможны при температуре от -10°C до 40°C .

Наряду со стационарными наблюдениями за общим содержанием CO_2 и CH_4 , мобильность приборов EM27/SUN позволяет использовать их для количественного определения источников и стоков парниковых газов в региональном и меньших (городских) масштабах (Hase, et al., 2015, Alberti, et al., 2021).

3.2. Направления модернизации и усовершенствования комплекса МР-32/МГС

МР-32/МГС занимает среднее положение между стационарными приборами фирмы Bruker IFS-125/120 с высоким разрешением и передвижными приборами Bruker EM27/SUN с низким разрешением. Являясь стационарным прибором, МР-32/МГС уступает IFS-125/120 по числу определяемых компонент. В то же время, превосходя по числу измеряемых компонент приборы EM27/SUN, МР-32/МГС не приспособлен для использования в мобильных условиях.

Измерительный комплекс сочетает преимущества локальных (в кювете) и интегральных (во всей толще атмосферы) методов измерений МГС. В то же время эта особенность служит и источником недостатков. Инфракрасный источник, глобар, используется в приземных измерениях и установлен внутри корпуса спектрометра. Расположение глобара внутри корпуса интерферометра приводит к нестабильности теплового режима прибора и температурному дрейфу, причины которого в настоящий момент неясны и могут быть связаны как с оптической, так и электронной частями прибора. Ряд входящих в программы обработки спектров параметров индивидуальны для каждого прибора и должны уточняться после каждой переюстировки многоходовой кюветы и самого интерферометра. Для уменьшения систематической погрешности измерений необходимы прецизионные калибровочные смеси.

Оптимальным направлением создания модернизированного прибора является исключение из его конструкции оптических и электронных узлов, связанных с измерениями проб приземного воздуха в многоходовой кювете и сохранением узлов, связанных с измерениями в толще атмосферы. Оснащение МР-32/МГС встроенной системой слежения за Солнцем создало бы мобильный прибор, по сути, конкурента

прибора Bruker EM27/SUN, с существенно расширенным списком измеряемых компонент: CO₂, O₃, CO, N₂O, CH₄, H₂O.

Следующий шаг модернизации – автоматизация измерений в случае стационарного использования. Для такого исполнения можно сохранить имеющуюся систему слежения за Солнцем, расположенную на крыше павильона. Для защиты от неблагоприятных воздействий необходимо устройство купола, автоматически открывающегося только в солнечную погоду по сигналам дополнительных датчиков солнечной радиации. Эти же датчики можно использовать для увеличения числа измерений (для включения сканирования спектра в разрывах облаков). Такие автоматические стационарные системы реализованы на некоторых станциях NDACC.

Литература к разделу 3

Alberti, C., Tu, Q., Hase, F., Makarova, M. V., Griбанov, K., Foka, S. C., Zakharov, V., Blumenstock, T., Buchwitz, M., Diekmann, C., Ertl, B., Frey, M. M., Imhasin, H. Kh., Ionov, D. V., Khosrawi, F., Osipov, S. I., Reuter, M., Schneider, M., and Warneke, T.: Investigation of space-borne trace gas products over St. Petersburg and Yekaterinburg, Russia by using COCCON observations. // Atmos. Meas. Tech. Discuss. [preprint], <https://doi.org/10.5194/amt-2021-237>, in review, 2021.

Buschmann M., Deutscher N. M., Sherlock V., et al. Retrieval of xCO₂ from ground-based mid-infrared (NDACC) solar absorption spectra and comparison to TCCON // Atmos. Meas. Tech Discuss. – 2015. – V. 8. – P. 10523–10548, doi:10.5194/amtd-8-10523-2015.).

Frey M., Sha M. K., Hase F., et al. Building the COllaborative Carbon Column Observing Network (COCCON): long-term stability and ensemble performance of the EM27/SUN Fourier transform spectrometer. // Atmos. Meas. Tech. – 2019. – V.12. - P. 1513–1530. <https://doi.org/10.5194/amt-12-1513-2019>.

Hase, F., Frey, M., Blumenstock, T., Groß, J., Kiel, M., Kohlhepp, R., Mengistu Tsidu, G., Schäfer, K., Sha, M. K., and Orphal, J.: Application of portable FTIR spectrometers for detecting greenhouse gas emissions of the major city Berlin// Atmos. Meas. Tech., 8, 3059–3068, <https://doi.org/10.5194/amt-8-3059-2015>, 2015.

Ostler A., Sussmann R., Rettinger M., et al. Multistation intercomparison of column-averaged methane from NDACC and TCCON: impact of dynamical variability // Atmos. Meas. Tech. – 2014. – Vol. 7. – P. 4081–4101. doi:10.5194/amt-7-4081-2014.