

Б.Д. Белан, В.Е. Мелешкин, И.Е. Мелешкина, Г.Н. Толмачев

РЕЗУЛЬТАТЫ КЛИМАТО-ЭКОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА НА TOR-СТАНЦИИ. Ч. 2. ГАЗОВЫЙ СОСТАВ ПРИЗЕМНОГО ВОЗДУХА

Проанализирована годовая и суточная динамика озона, оксида и диоксида углерода, метана в районе г.Томска в 1993 г. по данным TOR-станции. Выявлены и обсуждены особенности временного хода изменения концентрации указанных газов. Оценены пространственно-временные масштабы их изменчивости.

Данные о пространственно-временной изменчивости газового состава воздуха для оценки глобальных изменений окружающей среды и климата представляют интерес по двум причинам. Во-первых, вариации концентрации многих из них определяют величину поглощения солнечной радиации в земной атмосфере и тем самым ее радиационный баланс, усиливая или ослабляя суммарный <тепличный> эффект. Во-вторых, часть газов является продуктом антропогенной деятельности. Поэтому сведения об их концентрации будут говорить о качестве окружающей среды в том или ином месте. Перечисленные причины стали поводом для того, чтобы регулярный контроль газового состава воздуха стал неотъемлемой частью проекта Климато-экологического мониторинга Сибири (КЭМС) [1] и был организован на TOR-станции ИОА СО РАН [2].

Напомним, что TOR-станция работает в круглосуточном режиме с частотой отсчетов 1 ч. Газовый состав определяется приборами, параметры которых описаны в [2]. С их помощью измеряются концентрации озона (O_3), оксида (CO) и диоксида (CO_2) углерода. С августа 1993 г. начаты измерения концентрации метана (CH_4). Для определения содержания метана в воздухе применяется газовый хроматограф ХПМ-4 с пламенно-ионизационным детектором, колонкой длиной 2 м, наполненной силипором-200. Температура колонки $40^\circ C$, газомносителем является гелий с расходом 30 мл/мин. Для калибровки хроматографа используется газовая смесь Н-алканов в гелии (500 ppm CH_4). Проба воздуха объемом 2 мл подается на хроматограф без предварительного концентрирования.

Настоящая статья указанного в названии цикла посвящена анализу полученных в течение 1993 г. сведений о временной динамике газового состава воздуха в районе г. Томска по проектам КЭМС и TOR.

Вначале рассмотрим годовой ход газовых компонентов, для чего обратимся к рис. 1.

Из рис. 1, а следует, что в районе Томска происходит резкое возрастание концентрации озона от января к марту с 24 до 64 мкг/м^3 . С марта по май его содержание в приземном воздухе незначительно убывает до первичного минимума в мае 54 мкг/м^3 , затем снова возрастает до второго максимума в июле, величина которого 67 мкг/м^3 является максимальной за весь год. С июля по сентябрь концентрация падает до второго минимума в 24 мкг/м^3 . В ноябре концентрация опускается до своего минимального значения в 16 мкг/м^3 . В декабре происходит медленное возрастание концентрации озона.

В [3] был представлен средний ход озона, полученный на TOR-станции в период с 1989 по 1992 г. Из сравнения полученных в 1993 г. и в [3] графиков видно, что они значительно различаются между собой. В многолетнем ходе основной максимум наступает в марте и является единственным, минимум наблюдается в октябре – ноябре.

Такое различие между изменением концентрации озона в 1993 г. и средним многолетним ходом объясняется особенностями циркуляции воздуха в весенне-летний период рассматриваемого года. Как отмечалось в [3], увеличение концентрации озона в районе г. Томска обусловлено усилением жизнедеятельности растений и образованием фотохимического смога природного типа [4]. В 1993 г. волна тепла, пришедшая в район Томска в марте, активизирует

вала деятельность растений хвойных пород, которые выделяют до 35 мг/ч·кг терпенов, являющихся основой для фотохимического образования озона [5]. Длительный холодный период, наступивший затем и продолжавшийся до середины июня, затормозил развитие лиственных деревьев (листья появились только в конце июня). Это обусловило появление вторичного максимума в июле (рис. 1, *a*). Подчеркнем, что за период с 1989 по 1993г. такого позднего максимума концентрации озона не было зафиксировано. Его появление можно связать с выбросом изопрена лиственными деревьями, скорость эмиссии которого колеблется от 0,3 до 56 мг/ч·кг сухого вещества листьев. Изопрен, как известно, также является одним из элементов фотохимического механизма образования озона. Следовательно, в динамике годового хода концентрации озона в г. Томске в 1993 г. отразилось действие двух факторов: географического, а именно расположение района в зоне бореальных лесов, и циркуляционного.

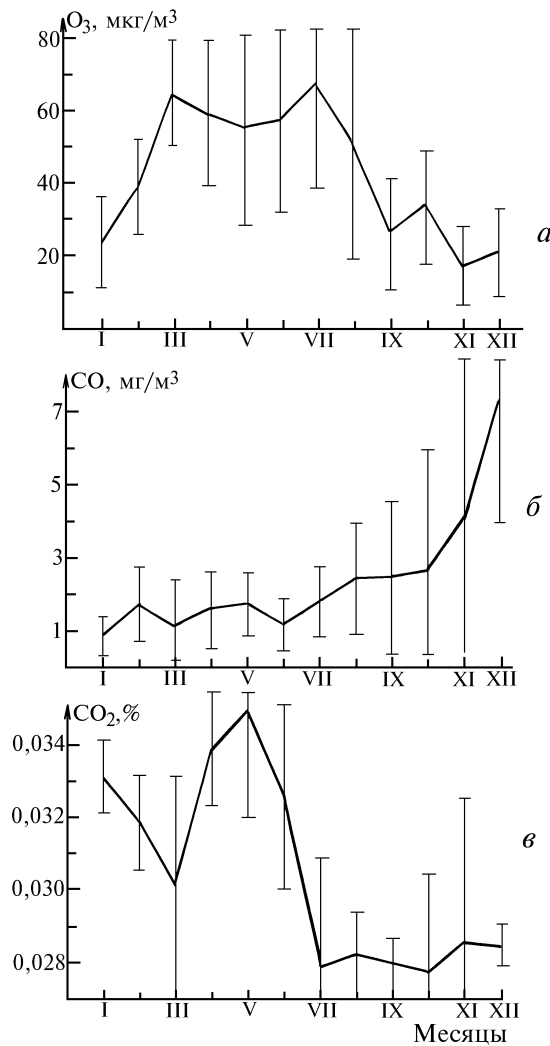


Рис. 1. Сезонный ход концентрации озона (*a*), оксида углерода (*б*) и диоксида углерода (*в*) в 1993 году в районе г. Томска; вертикальные отрезки – среднеквадратические отклонения

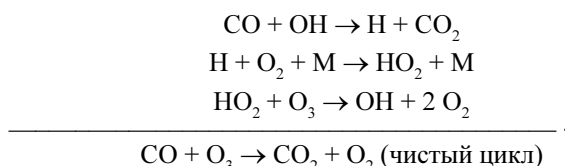
Годовой ход концентрации оксида углерода, приведенный на рис. 1, *б*, показывает почти монотонное увеличение его концентрации с января по октябрь и резкое увеличение в ноябре–декабре. Имея данные по 1994 году, укажем, что по сравнению с декабрем 1993 г. содержание CO уменьшилось затем в январе почти в 3 раза. Значения же концентрации CO, полученные в Томске, находятся в середине диапазона между фоновыми и городскими условиями [7–9], что, по-видимому, отражает его местоположение [2].

Подобный обнаруженному нами годовой ход концентрации СО зафиксирован только в [10]. Различия заключаются лишь в том, что максимум концентрации наступает не в декабре, а в октябре, и авторы работы не дают этому факту объяснения.

Диоксид углерода в районе г. Томска также обнаруживает особенности в своем сезонном ходе в 1993 г. (рис. 1, в). Его средние концентрации изменяются от 0,0345 до 0,0278%, что говорит об относительной чистоте воздуха в месте измерений. По своему виду график на рис. 1, в наиболее хорошо соответствует данным, обобщенным в [11], для станции Мыс Барроу. Отличия заключаются лишь в интенсивности минимума в марте и в более медленном восстановлении концентрации СО₂ в осенние месяцы. Большое падение концентрации в марте может быть обусловлено тем, что для этого месяца у нас неполный объем данных, о чем указывалось в [12]. Увеличение же продолжительности летнего минимума до начала зимы, по сравнению с обычно наблюдаемым годовым ходом [13], возможно, связано со следующими причинами.

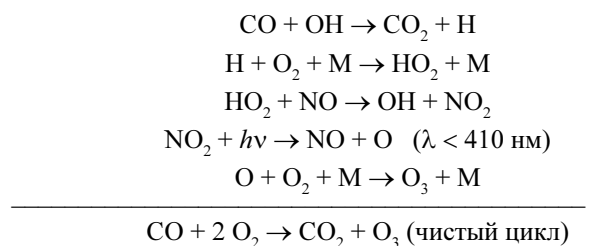
По мнению Р.С. Лумиса, дыхание экосистемы представляет собой углерод, освобождаемый в процессе жизнедеятельности растений и микроорганизмов в почве [14]. Раннее наступление осенних холодов в районе Томска приводит к резкому уменьшению интенсивности жизнедеятельности растений, а выпадающий в октябре снег отсекает источник, связанный с деятельностью микроорганизмов в почве.

Если же сравнивать все три графика, изображенных на рис. 1, то можно высказать еще одну возможную причину медленного нарастания СО₂ в осенне-зимний период. Она заключается в том, что в 1993 г. не полностью выполнялся известный цикл окисления СО в СО₂, который обычно осуществляется по цепочке [8]:



Данные рис. 1 показывают, что концентрации СО и О₃ достаточны для генерации СО₂ в отсутствие других источников. Нарушение же цикла, по-видимому, можно связывать с тем, что в нем не восстанавливался ключевой элемент – гидроксил ОН.

Для эффективного окисления СО в СО₂, по данным [15], необходимо, чтобы в этот цикл вошли окислы азота. Цепочка реакций тогда будет следующей:



В этом случае должны генерироваться два газа СО₂ и О₃, что для осеннего периода подтверждается данными рис. 1. Отсутствие же измерений NO и NO₂ в нашем эксперименте оставляет все сказанное на уровне гипотезы.

Остановимся еще на одном аспекте временной динамики газового состава. Одной из задач КЭМС является экологический мониторинг. Для О₃ и СО ГОСТ устанавливает предельно допустимые концентрации (ПДК) для воздуха населенных пунктов: максимальные разовые и среднесуточные. Так как TOR-станция расположена в пределах населенного пункта – Томского академгородка, то рассмотрим динамику указанных газов с экологических позиций.

На рис. 2 приведены среднесуточные значения концентрации О₃ и СО для каждого дня 1993 года, которые для озона с февраля по август превышают ПДК почти постоянно, а в течение остального времени периодически. В отдельные дни концентрация озона в г. Томске достигает 4-х ПДК. Для СО картина несколько иная. С января по октябрь наблюдается превыше-

ние уровня 1 ПДК эпизодически. В ноябре – декабре можно выделить длительные периоды превышения уровня 1 – 2 ПДК и в отдельные сутки 3 – 4 ПДК.

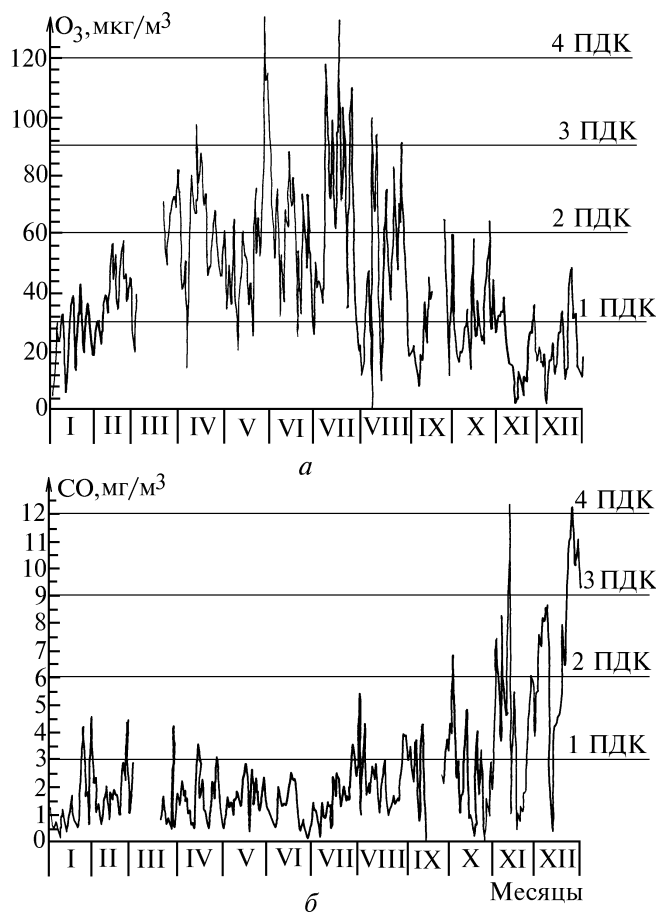
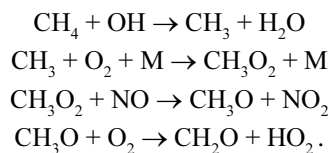


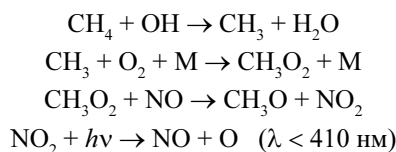
Рис. 2. Среднесуточные концентрации озона (а) и оксида углерода (б) в 1993 г. в г. Томске; горизонтальные линии – уровни ПДК

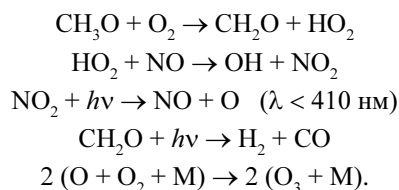
Данные рис. 2, полученные в районе, где отсутствуют промышленные предприятия [2], свидетельствуют о том, что для улучшения качества воздуха в нем необходима организация и проведение ряда природоохранных мероприятий.

Интерес к исследованию метана вызван рядом обстоятельств. Так, из данных [16] следует, что 1 кг (1,395 м³) CH₄ наносит в 70 раз больше вреда атмосфере, чем 1 кг (0,505 м³) CO₂ за счет более интенсивного поглощения ИК-излучения. Окисление метана в атмосфере приводит к образованию формальдегида, более ядовитого вещества, по схеме [17]:



В условиях дневного освещения этот цикл видоизменяется и вместе с формальдегидом начинает генерироваться озон [18]:





Таким образом, метан является одним из ключевых элементов в ряде задач атмосферной оптики и химии. Поскольку основными источниками поступления метана в атмосферу являются бореальные леса, болота, озера и реки [19], в большом количестве имеющиеся в районе г. Томска, то включение CH_4 в состав контролируемых элементов в рамках КЭМС не вызывает сомнения.

Из данных рис. 3 видно, что концентрация метана в районе Томска изменялась от 0,7 до 2,25 мг/м^3 . Минимум его концентрации наблюдается в октябре – декабре, максимум – в летние месяцы (август 1993 и июнь 1994). Полученные значения неплохо согласуются по абсолютным величинам с данными для других районов [7, 20 – 22], но отличаются по временной динамике. Так, в [22] отмечено, что минимум CH_4 наблюдается летом (август), максимум – в ноябре – апреле. Подобный ход зафиксирован и в [23]. Возможной причиной такого несоответствия являются лесные пожары, которые в летнее время часто наблюдаются на территории Томской области и выделяют в атмосферу большое количество метана. В холодное же время продолжительно существующий снежный покров экранирует основные его источники [19].

В пользу последнего предположения говорят данные расчета коэффициента корреляции между температурой воздуха и концентрацией метана по всему ряду, изображенному на рис. 3. Величина коэффициента корреляции между ними составила $0,77 \pm 0,02$.

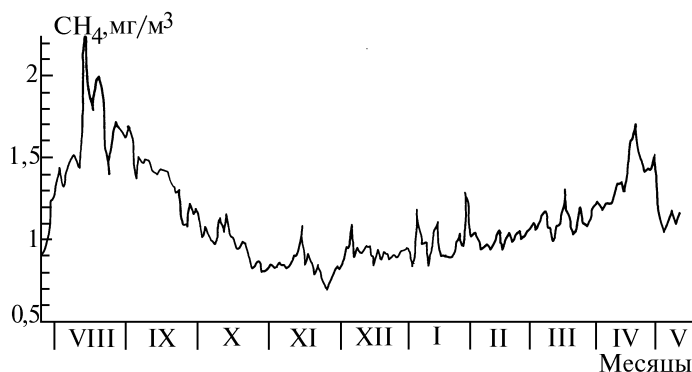


Рис. 3. Сезонный ход концентрации метана в районе г. Томска в 1993 – 1994 гг.

Описанный в [18] и приведенный выше цикл образования озона через окисление метана находит подтверждение в коэффициенте корреляции $R(\text{O}_3, \text{CH}_4)$, рассчитанном по данным всего 1993 года, который равен $0,59 \pm 0,07$ при значимой его величине 0,28 по уровню 0,9995 [25].

Большая динамика изменения концентрации CO , CO_2 и O_3 в течение года находит свое отражение и в суточных вариациях газов, что видно из рис. 4. Это проявляется в первую очередь в увеличении суточной амплитуды в период наступления сезонных максимумов.

Из рис. 4, а видно, что для озона в январе характерен почти нейтральный ход, в апреле амплитуда его изменения увеличивается и достигает максимальной величины в июле. В октябре суточные изменения составляют уже снова несколько мкг/м^3 . Очевидно, что это обусловлено фотохимическими процессами в атмосфере: днем идет генерация озона, ночью – сток. Приведенные данные хорошо укладываются в классические схемы и не отличаются от результатов, полученных в других районах [4, 26].

Суточный ход концентрации оксида углерода, приведенный на рис. 4, б, также отражает тенденцию увеличения амплитуды в период сезонных максимумов. Однако тенденции изменения его концентрации в течение суток зависят от сезона. В первую половину года (январь, апрель) максимум его концентрации наблюдается в утренние (7 – 9) часы. Во вторую половину года, наоборот, в этот период фиксируется четкий минимум.

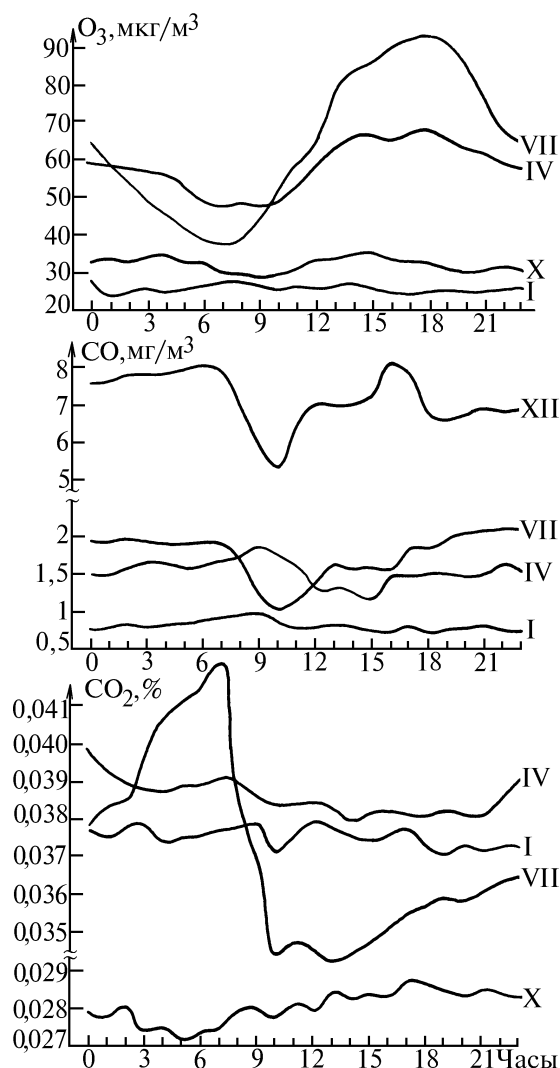


Рис. 4. Суточный ход концентрации озона (а), оксида (б) и диоксида (в) углерода в 1993 г. в г. Томске; цифры у кривых обо значают месяцы

В настоящее время трудно объяснить подобный суточный ход, так как имеющиеся данные в основном получены в городских условиях, где поведение CO отражает главным образом выбросы автотранспорта [9, 10, 27 – 29], которые дают два максимума концентрации оксида углерода в течение суток: утром и вечером. В месте же измерений потоки автотранспорта невелики [2], и согласно вышеприведенным циклам CO должен активно участвовать в фотохимических процессах. Поэтому полученный результат нуждается в дальнейшей экспериментальной проверке.

В отличие от CO и O_3 суточный ход концентрации CO_2 не отражает тенденции увеличения амплитуды в периоды сезонных максимумов. Из рис. 4, в видно, что амплитуда суточного хода CO_2 максимальна в июле, когда в годовом ходе наблюдается минимум (см. рис. 1). В остальные периоды изменение концентрации диоксида углерода относительно нейтрально. При этом в июле суточный ход имеет обычный характер, отражающий суточный ритм деятельности растительности: ночью дыхание и выделение CO_2 , днем фотосинтез и поглощение CO_2 [14]. В октябре он даже имеет обратный ход. Возможно, что такая особенность изменения суточной амплитуды концентрации диоксида углерода в течение года связана с возрастом растительности и ее составом. Так, по данным [30], дневной поток углекислого газа в среднем на 10 – 20% выше нетто-ассимиляции CO_2 растительностью. В период наиболее интенсивного роста он несколько ниже или равен нетто-ассимиляции. С прекращением роста превышение может составлять около 50%. Напомним, что в 1993 году период наиболее интенсивного роста

растительности пришелся как раз на июль [12]. Согласно [31] все виды растений можно разделить на 3 типа. У первого типа фиксация CO_2 осуществляется преимущественно ночью. Образующиеся органические кислоты днем подвергаются декарбоксилированию с освобождением CO_2 . У второго типа C_3 -растений потери ассимилированного углерода на фотодыхание достигают 50% чистой продуктивности. И, наконец, у третьей группы C_4 -растений видимый <выброс> CO_2 на свету практически отсутствует. Возможно, что в течение года максимальный рост наблюдается поочередно у того или иного типа растительности.

При измерениях атмосферных параметров в конкретной точке всегда возникает вопрос, на какой район можно распространять полученные результаты. Разработанный в [32] подход, базирующийся на методе Дроздова–Шепелевского [33], позволяет определить масштаб региона, если известна структурная или корреляционная функция соответствующего параметра. Правда, при этом возникает проблема определения радиуса корреляции, точнее, того уровня корреляционной функции, который является информативным. Имеется несколько подходов к решению этой задачи [34]: за информативный уровень принимается значение от 0,5 до 0. На наш взгляд, поскольку нормированная корреляционная функция представляет собой ряд коэффициентов корреляции, то к ней может быть применима обычная процедура оценки уровня значимости коэффициента корреляции с учетом временного или пространственного сдвига, с которым проводится расчет.

На рис. 5 приведены автокорреляционные временные функции трех газов для января и июля 1993 г. Горизонтальными линиями выделены радиусы корреляции по уровню значимости 0,9995 [25] для самого большого сдвига.

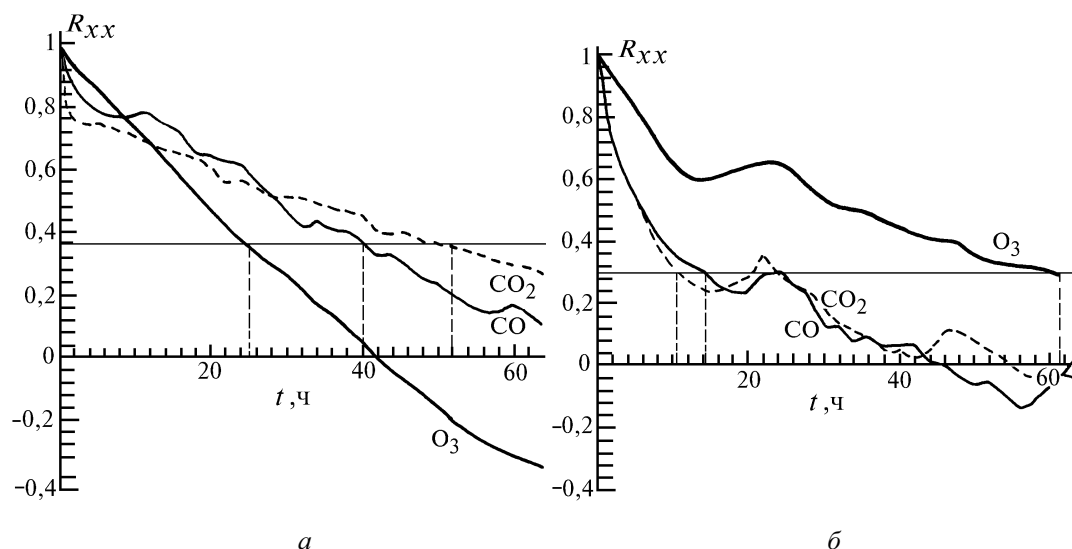


Рис. 5. Временные автокорреляционные функции газов для Томска: *a* – январь 1993, *б* – июль 1993

Из рис. 5, *a* видно, что радиусы корреляции в январе составляют 22,5, 40 и 52 ч для O_3 , CO_2 и CO соответственно. В июле их величина изменяется и становится равной 62 ч для O_3 , 10,5 для CO_2 и 14 ч для CO , что, по-видимому, и отражает характер атмосферных процессов в разные периоды года.

Для перехода к пространственным масштабам обратимся к данным о средней скорости ветра [12], которая составляет 3,6 в январе и 2,4 м/с в июле 1993 г. соответственно. Переход осуществим по известному соотношению, связывающему пространственную и временные корреляционные функции [35]:

$$R(L + \Delta L) = R[\bar{V}(t + \Delta t)].$$

Данные расчета приведены в таблице.

**Пространственные масштабы (км) изменчивости
газовых компонентов в районе г. Томска в 1993 г.**

Период	O ₃	CO	CO ₂
Январь	292	518	674
Июль	536	121	91

Из таблицы видно, что меньше всего изменяются масштабы <представительности> данных для озона. Зимой корреляционный радиус для него составляет 292, а летом – 536 км. Наибольшие вариации испытывает диоксид углерода, у которого масштаб уменьшается от 674 км зимой до 91 км летом. Та же тенденция наблюдается и для CO, только коэффициент уменьшения для него составляет 4.

Для детального объяснения этих фактов пока недостаточно сведений. Поэтому приведенные в таблице данные следует рассматривать как оценочные. Возможно, что такие различия обусловлены сложением нескольких факторов: циркуляционного, суточного, фотохимического и географического.

В заключение отметим, что не все особенности динамики газового состава 1993 года нам удалось объяснить в рамках данной статьи. Приведенные результаты отражают лишь первый этап мониторинга, который в настоящее время продолжается и в дальнейшем позволит ответить на многие из поставленных вопросов.

1. Кабанов М. В. // Оптика атмосферы и океана. 1994. Т. 7. N 2. С. 146–162.
2. Аршинов М. Ю., Белан Б. Д., Зуев В. В. и др. // Оптика атмосферы и океана. 1994. Т. 7. N 8. С. 1085–1092.
3. Белан Б. Д., Колесников Л. А., Лукьянов О. Ю. и др. // Оптика атмосферы и океана. 1992. Т. 5. N 6. С. 635–638.
4. Ровинский Ф. Я., Егоров В. И. Озон, окислы азота и серы в нижней атмосфере. Л.: Гидрометеоздат, 1986. 183 с.
5. Zimmerman P. R., Chatfield R. B., Fishman J. et al. // Geophys. Res. Lett. 1978. V. 5. N 8. P. 679–682.
6. Simoneit B. R. T., Mazurek M. A. // CRC. 1981. V. 11. N 3. P. 219–278.
7. Zimmerman P. R., Greenberg J. P., Westberg C. E. // J. Geophys. Res. 1988. D 93. N 2. P. 1407–1416.
8. Duce R. A., Mohnen V. A., Grosjean D. et al. // Res. Geophys. and Space Phys. 1983. V. 21. N 4. P. 921–952.
9. Безуглая Э. Ю., Расторгуева Г. П., Смирнова И. В. Чем дышит промышленный город. Л.: Гидрометеоздат, 1991. 256 с.
10. Poulida O., Dickerson R. R., Doddridge B. G. et al. // J. Geophys. Res. 1991. D 96. N 12. P. 22461–22475.
11. Бютнер Э. К., Кобак К. И., Кондрашова Н. Ю., Коваль Л. А. // Метеорология и гидрология. 1985. N 2. С. 45–49.
12. Аршинова В. Г., Белан Б. Д., Рассказчикова Т. М. // Оптика атмосферы и океана. 1995. Т. 8. N 5. С. 732–740.
13. Бютнер Э. К. Планетарный газообмен. Л.: Гидрометеоздат, 1986. 239 с.
14. Лумис З. С. // Проблемы атмосферного углекислого газа. Труды Советско-американского симпозиума. 1980. С. 86–94.
15. Fishman J., Seiler W. // J. Geophys. Res. 1983. C 88. N 6. P. 3662–3670.
16. Steele L. P., Fraser P., Rasmussen R. A. et al. // Atmos. Chem. 1987. V. 5. N 2. P. 125–171.
17. Aikin A. C., Herman J. R., Maier E. J., Mc Quillan C. J. // J. Geophys. Res. 1982. V. 87. N 3. P. 3105–3118.
18. Fishman J., Solomon S., Crutzen P. J. // Tellus. 1979. V. 31. N 4. P. 432–446.
19. Sheppard J. C., Westberg H., Hopper J. E. et al. // J. Geophys. Res. 1982. C 87. N 2. P. 1305–1312.
20. Зайденварг В. Е., Айруни А. Т. // Уголь. 1993. N 1. С. 6–10.
21. Delmas R. A., Servant J., Tathy J. P. // J. Geophys. Res. 1992. D 97. N 6. P. 6169–6179.
22. Harris J. M., Tans P. P., Dlugokencky E. J. et al. // J. Geophys. Res. 1992. D 97. N 5. P. 6003–6010.
23. Дианов-Клоков В. И., Лукшин В. В., Склярченко И. Я. // Изв. АН СССР. Сер. ФАО. 1975. Т. 11. N 9. С. 993–998.
24. Brice K. A., Dervent R. G. // Atmos. Environ. 1978. V. 12. N 11. P. 2045–2054.
25. Мюллер П., Нойман П., Шторм Р. Таблицы по математической статистике. М.: Финансы и статистика, 1982. 272 с.
26. Кадышев Е. А., Еланский Н. Ф. // Изв. РАН. Сер. ФАО. 1993. Т. 29. N 3. С. 346–352.
27. Безуглая Э. Ю. Метеорологический потенциал и климатические особенности загрязнения воздуха городов. Л.: Гидрометеоздат, 1980. 184 с.
28. Гречко Е. И., Ракитин В. С., Фокеева Е. В. и др. // Изв. РАН. Сер. ФАО. 1993. Т. 29. N 1. С. 11–18.
29. Белан Б. Д., Вавер В. И., Ковалевский В. К. и др. // Оптика атмосферы и океана. 1993. Т. 6. N 5. С. 559–592.
30. Кобак К. И., Яценко-Хмелевский А. А., Кондрашева Н. Ю. // Проблемы атмосферного углекислого газа. Труды Советско-американского симпозиума. 1980. С. 252–264.
31. Насыров Ю. С. // Там же. 1980. С. 223–231.

32. Г андин Л. С., Каган Р. Л. Статистические методы интерпретации метеорологических данных. Л.: Гидрометеоздат, 1976. 360 с.
33. Дроздов О. А., Шепелевский А. А. // Труды НИЦ ГУГМС. 1946. Сер. 1. Вып. 13. С. 65–115.
34. Гаргер Е. К. // Труды ИЭМ. 1984. Вып. 33(108). С. 75–90.
35. Яглом А. М. Корреляционная теория стационарных случайных функций. Л.: Гидрометеоздат, 1981. 280 с.

Институт оптики атмосферы СО РАН,
Томск

Поступила в редакцию
21 июля 1994 г.

B. D. Belan, V. E. Meleshkin, I. E. Meleshkina, G. N. Tolmachev. Results of Climatic-Ecological Monitoring at TOR-station. P. 2. Gaseous Composition of Surface Air.

Gaseous and 24-hourly dynamics of ozone, carbon oxide and dioxide, and methane in Tomsk region in 1993 is analyzed from the data obtained at TOR-station. The peculiarities of temporal variation of pointed gases' concentration is revealed and discussed. The spatial-temporal scale of their variability is estimated.