

**Г.С. Голицын, В.Н. Арефьев, Е.И. Гречко, А.Н. Груздев,  
Н.Ф. Еланский, А.С. Елохов, В.К. Семенов**

## **ГАЗОВЫЙ СОСТАВ АТМОСФЕРЫ И ЕГО ИЗМЕНЕНИЯ**

Газовый состав атмосферы является одним из важнейших факторов, определяющих радиационный баланс на земной поверхности и климат Земли. Для его наблюдения используются различные средства, в том числе разветвленная сеть наземных станций.

Наблюдения ключевых для формирования климата примесей проведены на станциях бывшего СССР: «Звенигород», «Кисловодск», «Иссык-Куль». В статье приводятся и анализируются данные многолетних наблюдений содержания в атмосфере  $O_3$ ,  $NO_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  и ее прозрачности. Показаны основные особенности их долговременных изменений. Оценки трендов, выполненные для  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ , говорят об устойчивой тенденции к возрастанию их содержания в атмосфере. Исследуется влияние различных факторов, определяющих изменение состава атмосферы, в том числе оценивается вклад некоторых антропогенных и естественных источников и стоков.

### **Введение**

Продолжительные наблюдения климатически важных газов и аэрозоля дают информацию, которая необходима для оценки изменения состава атмосферы. Только на основе этой информации возможно предсказать будущее состояние земной климатической системы и возможные последствия ее изменений [1].

В настоящее время мониторинг содержания ключевых климатообразующих составляющих атмосферы и ее физико-химических параметров ведется на глобальной наблюдательной сети (Global Atmospheric Watch). Она включает в себя сеть фоновых станций мониторинга загрязнения атмосферы (Background Air Pollution Monitoring Network) и сеть озонметрических станций (Global Ozone Network), которые начали свою работу в 1960-х и 1950-х годах соответственно [2]. Благодаря работе этих сетей достигнуто понимание многих особенностей и причин изменения химического состава атмосферы и оценены тренды содержания отдельных компонентов. Определенный вклад в работу глобальных сетей вносят станции, расположенные на территории СССР. Эти станции также разделялись на две системы – сеть фонового мониторинга и озонметрическую сеть. Однако по сравнению с зарубежной сетью GAW отечественные станции оборудованы, как правило, менее точными приборами и их возможности сильно ограничены [3]. Так, сетевые фильтровые озонметры М-124 значительно уступают спектрофотометрам Добсона и Брюера по точностным характеристикам. Они не способны проводить измерения вертикальных профилей озона по наблюдениям эффекта обращения. На озонметрической сети не проводятся также пуски озонзондов. К тому же в последние годы в связи с общим кризисом в странах бывшего СССР резко сократилось количество станций и снизилось качество данных измерений.

Учитывая важность своевременного обнаружения величины и характера глобальных изменений ВМО, другие международные организации и отдельные страны прилагают усилия, направленные на развитие системы мониторинга. Прежде всего это касается более полного покрытия сетью станций территории Азии и создания опорных станций, на которых проводились бы наблюдения возможно большего числа примесей, причем не только их концентрации в приземном воздухе, но и во всей толще тропосферы и в стратосфере.

В республиках бывшего СССР можно выделить лишь несколько станций, которые удовлетворяют стандартам GAW. Среди них три станции могли бы рассматриваться в качестве опорных. Это две станции ИФА РАН – «Кисловодск», «Звенигород» и станция КирГУ и ИЭМ – «Иссык-Куль» [4, 5]. На этих станциях получены наиболее продолжительные и наиболее качественные ряды данных наблюдений климатически активных примесей.

Результаты в основном этих наблюдений приводятся в данной статье. Для характеристики пространственного распределения примесей представлены также отдельные результаты наблюдений, выполненные в других регионах.

### Измерения

Станция «Звенигород» (200 м над уровнем моря, 55,42° с. ш. и 36,47° в. д.) расположена в 50 км к юго-западу от Москвы в сельской местности. Влияние города на показания станции не очень велики, поскольку преобладающим направлением воздушного потока в регионе является западное направление [1].

Высокогорная станция «Кисловодск» (2070 м над уровнем моря, 43,73° с. ш., 42,66° в. д.) расположена на плато в предгорьях главного Кавказского хребта в 18 км к югу от курортного города Кисловодска. В окрестностях станции отсутствуют сколько-нибудь заметные источники загрязнения атмосферы [4].

Высокогорная станция «Иссык-Куль» (1650 м над уровнем моря, 42,63° с. ш., 76,98° в. д.) находится на берегу озера Иссык-Куль в сельской местности. Промышленные источники загрязнения практически не сказываются на получаемых здесь данных [5].

Наблюдаемые на научных станциях примеси и год начала регулярных измерений

Станция	Примесь							
	O <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	[O <sub>3</sub> ]	УФ-В
	Год							
«Звенигород»	–	1990	1970	1990	1972	1974	–	–
«Кисловодск»	1979	1979	1993	–	–	1993	1989	1993
«Иссык-Куль»	1979	1982	–	1980	–	1980	–	–

На этих станциях проводились наблюдения большого числа химически активных и парниковых малых составляющих атмосферы. В таблице показаны те из них, которые измеряются регулярно или непрерывно с целью оценки долговременных изменений их содержания. Ниже приведены результаты анализа долговременных рядов данных по отдельным компонентам.

### Озон

Общее содержание озона (ОСО) в вертикальном столбе измеряется на станции «Кисловодск» с 1979 г. сначала с помощью разработанного в ИФА спектрального прибора, а с 1987 г. – с помощью сетевого спектрофотометра Брюера №43 (рис. 1). Оба прибора регулярно калибровались, и их показания дают однородный ряд данных [4].

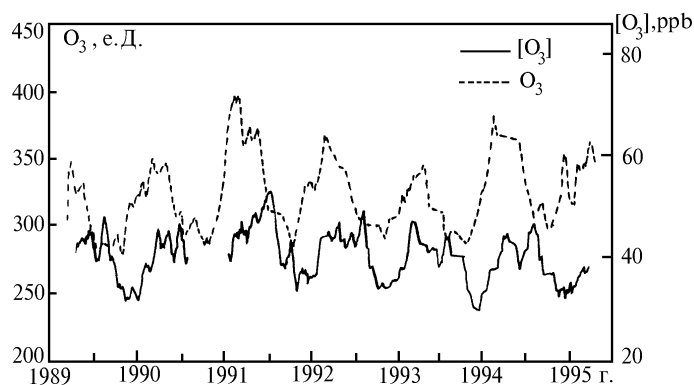


Рис. 1. Концентрация приземного озона и общее содержание озона (сглаженные по 21 значению) по наблюдениям на станции «Кисловодск»

Измерения ОСО на станции «Иссык-Куль» ведутся с 1979 г. также с помощью спектрального прибора, прокалиброванного по национальному эталону [5].

По наблюдениям на этих станциях ОСО снижалось с 1980 г. со скоростью примерно 1,4 е. Д. (единиц Добсона) в год. С 1990 по 1993 г. этот спад ускорился, и содержание озона достигло минимальных значений за весь период наблюдений. Подобное снижение было

зарегистрировано почти на всех озонметрических станциях, расположенных в средних и высоких широтах северного полушария. При этом максимальное снижение отмечалось в зимне-весенний период. В последующие два года содержание озона несколько выросло и в 1995 г. почти восстановилось до среднего уровня. Однако все это время аномалия озона продолжала углубляться в зимне-весенний период над Восточной Сибирью. Падение его содержания здесь в марте 1995 г. достигло 40% от среднего уровня. Это позволяет говорить о возможности развития озоновой дыры над Восточной Сибирью [6].

В отличие от ОСО, основной вклад в величину которого вносит стратосфера, концентрация озона в приземном воздухе [O<sub>3</sub>] в последние десятилетия в среднем по полушарию увеличивается. Для некоторых районов Западной Европы и США скорость увеличения достигает 1% в год [7]. Высокие концентрации озона уже оказывают неблагоприятное воздействие на человека, на урожайность сельскохозяйственных культур, окружающую среду. Народное хозяйство многих стран несет значительные потери [8].

Предпринятые в развитых странах энергичные усилия по развитию сети станций наблюдений приземного озона привели к выводу, что изменение озона резко меняется от региона к региону и основной его причиной является загрязнение атмосферы окислами азота и углеводородами [7, 8]. В марте 1989 г. на станции «Кисловодск» начались регулярные измерения концентрации приземного озона. Эти измерения решают две задачи. Во-первых, полученные здесь данные отражают изменчивость озона, характерную для свободной тропосферы не только регионального, но и глобального масштаба, а во-вторых, в условиях отсутствия загрязнений появляется возможность выделить влияние динамических процессов на режим озона.

Измерения ведутся круглосуточно с помощью прибора Dasibi 1008 АН [9]. Средняя годовая концентрация озона составляет 39 ppb (рис. 1). Максимальные значения наблюдаются летом, минимальные – зимой. Сезонные и суточные вариации озона здесь существенно меньше, чем в сельской местности на равнине и тем более в промышленных районах. Важным результатом является определение механизма формирования суточного хода озона. Он формируется горно-долинной циркуляцией и фотохимическим разрушением озона в условиях низких концентраций окислов азота и повышенной солнечной освещенности. Оценка тренда среднегодовой концентрации озона за период 1989–1995 гг. дает отрицательную величину, равную 1,2 ppb, что соответствует скорости уменьшения озона 0,5% в год. Этот результат демонстрирует противоположную тенденцию изменения концентрации озона по сравнению с равнинными районами Западной Европы. К сожалению, из-за отсутствия в России сети станций мониторинга тропосферного озона нет возможности оценить его изменения в других районах нашей страны.

Эпизодические измерения озона проводились в разных регионах. В частности, выполнены подробные исследования его распределения над Атлантическим океаном и морем Уэдделла [10]. В чистых условиях, над удаленными районами океана, фотохимические процессы, так же как и в высокогорных условиях, приводят к разрушению озона днем в условиях высокой солнечной освещенности. Здесь также малы суточные и сезонные вариации озона. При низкой освещенности (море Уэдделла) фотохимические процессы ослаблены и практически не участвуют в формировании временного режима озона вблизи поверхности. Среди динамических процессов основную роль играет адвекция воздуха с континентов и вертикальное перемешивание в тропосфере [10].

Резко отличный режим озона наблюдался в воздухе г. Москвы [11]. Измерения озона и других газов здесь проводились отдельными сериями, охватывающими разные сезоны. Было получено, что концентрация озона в городе существенно ниже, чем в окружающей сельской местности. Основное разрушение обусловлено реакцией с окисью азота (NO), которая выбрасывается в атмосферу двигателями автомобилей и промышленными предприятиями.

Важным результатом проведенных исследований является обнаружение квазианомального состояния, близкого к фотохимическому равновесию в светлый период суток между озоном и окислами азота в воздушном бассейне г. Москвы. Оказалось, что такое равновесие в пределах погрешностей измерений соблюдается в условиях невысокой освещенности (осенью, зимой и в облачных условиях весной и летом). Это говорит о том, что в загрязненном городском воздухе существенно слабее, чем в относительно чистом сельском воздухе, идут процессы окисления углеводородов. То есть огромное количество углеводородов, выбрасываемых в атмосферу в Москве, покидают ее, практически не разрушаясь. Очевидно, что эффективная химическая трансформация примесей происходит в факеле города, где, вероятно, могут генерироваться высокие, опасные для здоровья концентрации озона и других веществ.

## Двуокись азота

Регулярные измерения общего содержания (ОС) и вертикального распределения двуокиси азота ( $\text{NO}_2$ ) в атмосфере ведутся на станциях «Звенигород», «Кисловодск» и «Иссык-Куль». Отдельные серии наблюдений выполнены в Антарктике и в Атлантике [4, 5, 12–15].

### а) Наблюдения на станции Звенигород

Измерения содержания  $\text{NO}_2$  основаны на регистрации спектральной интенсивности рассеянного из зенита солнечного излучения в диапазоне длин волн 435–450 нм с помощью монохроматора МДР-23. Измерения выполняются в утренние и вечерние сумерки при зенитных углах солнца от 84 до 96°. Наклонное содержание  $\text{NO}_2$  определяется из регистрируемого спектра по дифференциальному поглощению  $\text{NO}_2$  с учетом поглощения озоном, ослабления однократным молекулярным и аэрозольным рассеянием и влияния Ринг-эффекта. Для определения ОС  $\text{NO}_2$  и вертикального распределения  $\text{NO}_2$  рассчитываются массы  $\text{NO}_2$  с применением сферической модели рассеяния солнечной радиации и фотохимической модели суточного хода  $\text{NO}_2$ . Вертикальный профиль  $\text{NO}_2$  складывается из содержания  $\text{NO}_2$  в слоях 5-километровой толщины и в тонком приземном слое и определяется из решения обратной задачи с помощью модифицированного метода [15], аналогичного методу, описанному в [16].

Содержание  $\text{NO}_2$  измеряется систематически с марта 1990 г. На рис. 2 представлен ход десятидневных скользящих средних значений ОС  $\text{NO}_2$  в стратосфере по данным утренних и вечерних измерений в период с марта 1990 по февраль 1996 г. ОС  $\text{NO}_2$  в стратосфере определяется как сумма содержания  $\text{NO}_2$  в слоях выше 10 км. Из рис. 2 следует, что ОС  $\text{NO}_2$  испытывает вариации в широком диапазоне временных масштабов. Доминирует типичный для внетропических широт северного полушария годовой ход  $\text{NO}_2$  с летним и зимним минимумом, обусловленный в основном фотохимическими процессами (см. ссылки на соответствующую литературу в [14]). Превышение вечерних значений содержания  $\text{NO}_2$  над уровнем отражает типичный для средних широт суточный ход стратосферной  $\text{NO}_2$ . Межсуточные вариации  $\text{NO}_2$  обусловлены синоптическими процессами.

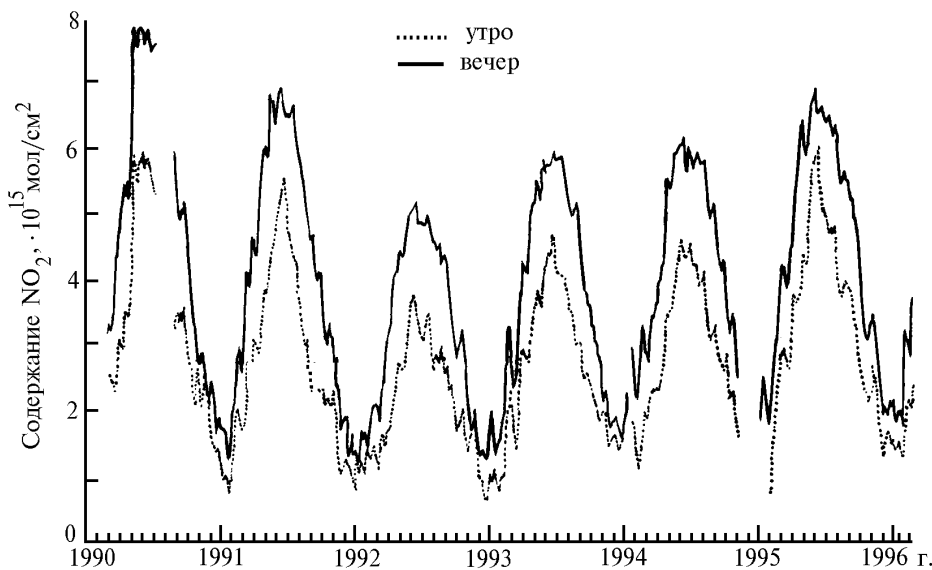


Рис. 2. Десятидневные скользящие средние значения общего содержания  $\text{NO}_2$  в стратосфере на станции «Звенигород»

Наряду с этим рис. 2 выявляет существенную межгодовую изменчивость ОС  $\text{NO}_2$  в стратосфере. В 1992 г. отмечено сильное уменьшение ОС  $\text{NO}_2$ , достигающее весной и летом 40% по отношению к соответствующим значениям ОС  $\text{NO}_2$  в 1991 г. Похожее уменьшение наблюдалось рядом авторов и в других регионах (см. ссылки в [14, 15]).

Предполагается, что оно частично обусловлено гетерогенными химическими процессами с участием вулканических аэрозолей, образовавшихся после извержения вулкана Пинатубо

летом 1991 г. К 1993 и 1994 гг. ОС  $\text{NO}_2$  в стратосфере частично восстанавливается, но еще не достигает уровня 1991 г. Отметим более медленный рост ОС  $\text{NO}_2$  от 1993 к 1994 г. по сравнению с ростом от 1992 к 1993 г.

На рис. 3 приведено высотно-временное распределение среднемесячных значений концентрации  $\text{NO}_2$  в стратосфере над Звенигородом за 1991–1994 гг., рассчитанное путем интерполяции значений содержания  $\text{NO}_2$  в 5-километровых слоях. При расчете содержания  $\text{NO}_2$  за 1992 г. учтено примерно 10-кратное увеличение содержания аэрозоля в вулканическом аэрозольном слое, центрированном около высоты 20 км [15]. На рис. 3 с очевидностью проявляется уменьшение содержания  $\text{NO}_2$  в 1992 г. и последующее частичное восстановление содержания  $\text{NO}_2$  в 1993 и 1994 гг. на различных высотах в стратосфере.

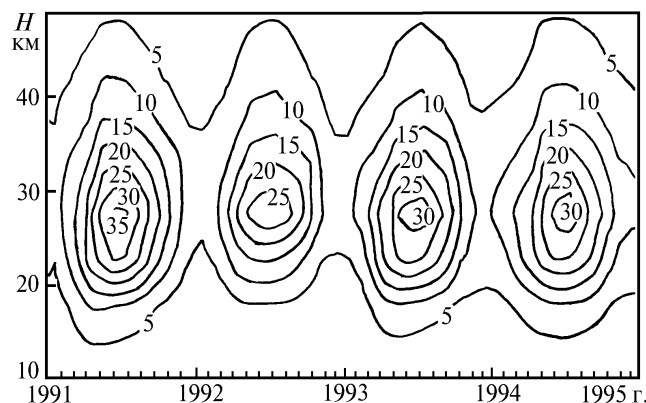


Рис. 3. Высотно-временной разрез среднемесячной концентрации  $\text{NO}_2$  по измерениям на станции «Звенигород» в 1991 – 1994 гг. Единицы: 10 мол/см

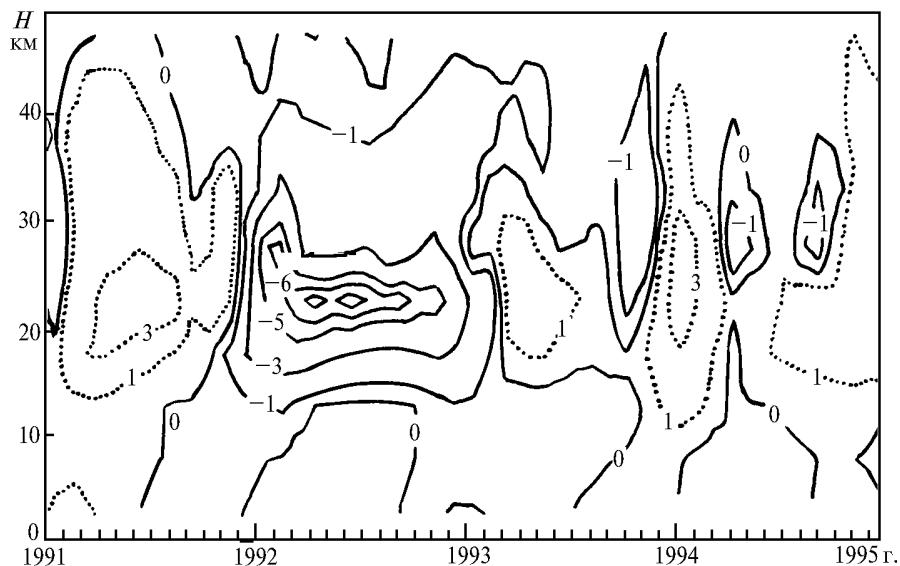


Рис. 4. Отклонения (в процентах) среднемесячных значений содержания  $\text{NO}_2$  в 5-километровых слоях от четырехлетних среднемесячных значений  $\text{NO}_2$ , нормированные на четырехлетние среднемесячные значения общего содержания  $\text{NO}_2$  в стратосфере, по измерениям на станции «Звенигород» в 1991 – 1994 гг.

Для того чтобы выделить эффект уменьшения содержания  $\text{NO}_2$  и его вертикальную структуру, были рассчитаны отклонения текущих среднемесячных значений содержания  $\text{NO}_2$  в 5-километровых слоях от среднемесячных значений за четыре года (1991–1994 гг.). На рис. 4 показано высотно-временное распределение полученных месячных отклонений, нормированных на четырехлетние среднемесячные значения ОС  $\text{NO}_2$  в стратосфере. Изолинии на рис. 4 получены интерполяцией между значениями, соответствующими центрам 5-

километровых слоев. Значения при изолиниях дают процентную долю изменений содержания  $\text{NO}_2$  в 5-километровых слоях относительно ОС  $\text{NO}_2$  в стратосфере.

На рис. 4 очевидным образом проявляется сильное уменьшение содержания  $\text{NO}_2$  в нижней стратосфере в 1992 г. Сокращение содержания  $\text{NO}_2$  в слое 20 – 25 км достигает в весенне-летний период 1992 г. 6–7% от ОС  $\text{NO}_2$  в стратосфере. Немаловажно также отметить, что первые признаки уменьшения содержания  $\text{NO}_2$  в стратосфере заметны уже осенью 1991 г. (с учетом того, что отрицательные отклонения содержания  $\text{NO}_2$ , аналогичные показанным на рис. 4, но рассчитанные относительно невозмущенного распределения  $\text{NO}_2$ , проявляются раньше, чем на рис. 4).

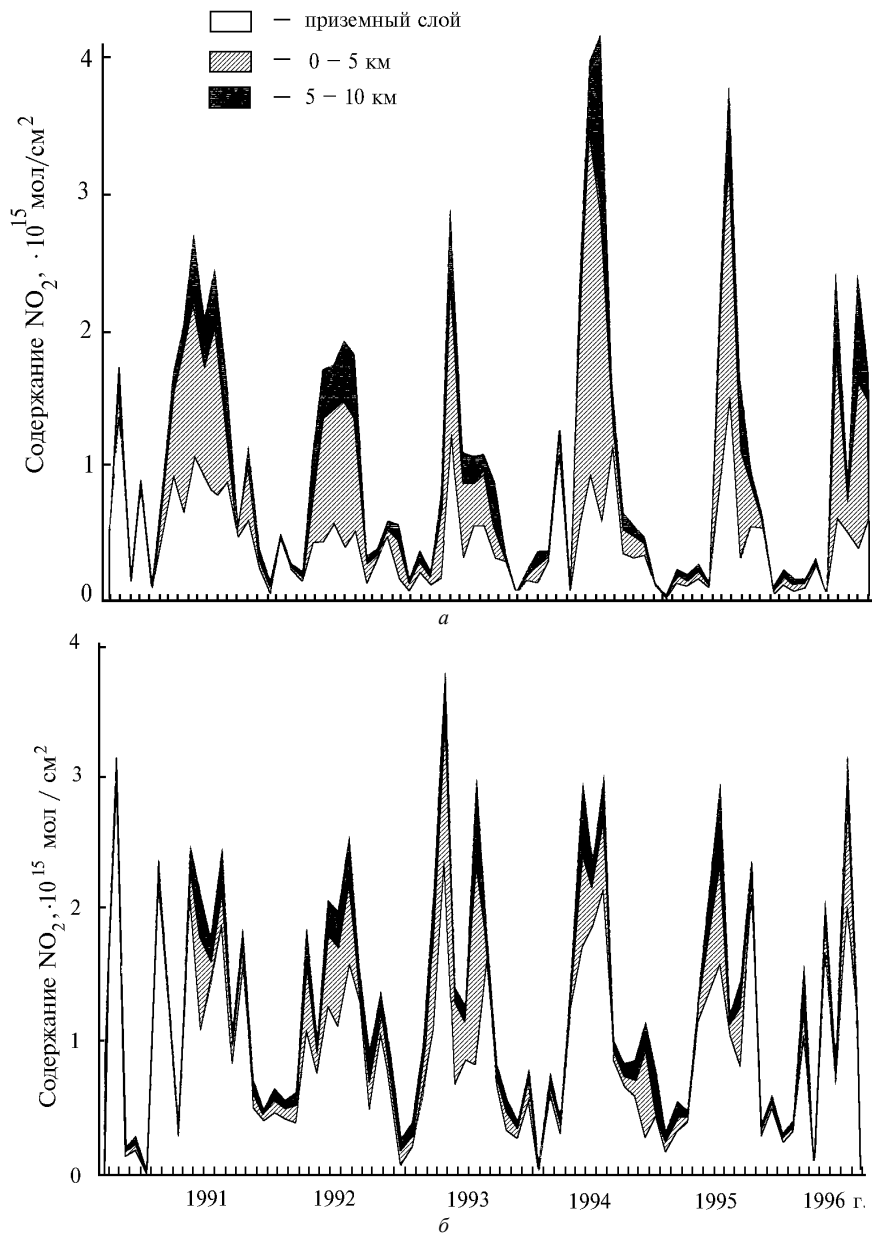


Рис. 5. Среднемесячные значения содержания  $\text{NO}_2$  в приземном слое, в слое 0–5 км (с исключением приземной  $\text{NO}_2$ ) и в слое 5–10 км за шесть лет (а) утренних и (б) вечерних измерений на станции «Звенигород»

Возвращаясь к вопросу о межгодовой изменчивости  $\text{NO}_2$ , отметим сильный рост ОС  $\text{NO}_2$  в стратосфере от 1994 к 1995 г., в результате которого содержание  $\text{NO}_2$  в 1995 г. достигает значений, наблюдавшихся в 1991 г. (см. рис. 2). С учетом того что рост содержания  $\text{NO}_2$  за предыдущий годовой период (с 1993 до 1994 г.) был значительно меньшим, можно заключить,

что увеличение содержания  $\text{NO}_2$  в 1995 г., так же как и уменьшение содержания  $\text{NO}_2$  в 1991 г. (по сравнению с 1990 г.), по крайней мере частично обусловлено процессами естественной изменчивости в химически невозмущенной стратосфере.

Наряду с содержанием  $\text{NO}_2$  в стратосфере на станции «Звенигород» определялось также содержание  $\text{NO}_2$  в тропосфере. На рис. 5, а, б приведены среднемесячные значения содержания  $\text{NO}_2$  в тонком приземном слое, в слое 0 – 5 км (без приземной  $\text{NO}_2$ ) и в слое 5 – 10 км по данным утренних и вечерних измерений за период с марта 1990 г. по февраль 1996 г. В содержании тропосферной  $\text{NO}_2$  отчетливо проявляется годовой ход, суточный ход, межсуточная и межгодовая изменчивость. Наиболее высокие значения содержания  $\text{NO}_2$  в тропосфере наблюдаются в периоды тропосферных загрязнений, которые наиболее часты зимой [15]. Как следует из рис. 5, содержание  $\text{NO}_2$  в приземном слое обычно выше вечером, чем утром, что отражает местное образование  $\text{NO}_2$  в течение дня. Содержание  $\text{NO}_2$  в слое 0 – 5 км обычно выше утром, чем вечером, что, возможно, связано с различиями геометрии прохождения солнечных лучей (в утреннее время со стороны Москвы с пригородами, с их более высоким уровнем загрязнения тропосферы окислами азота).

Периоды с высоким уровнем загрязнения тропосферы над Звенигородом двуокисью азота и периоды с чистой тропосферой сменяют друг друга с октября по март через 5–10 дней, т.е. с временным масштабом, типичным для синоптических процессов. Естественно предположить поэтому, что высокие содержания  $\text{NO}_2$  в тропосфере над Звенигородом в период с осени по весну связаны с переносом загрязняющих соединений.

#### б) $\text{NO}_2$ в Антарктике и Атлантике

Здесь приводятся некоторые результаты измерений содержания  $\text{NO}_2$  с борта научно-экспедиционного судна "Академик Федоров" во время его рейса к Антарктиде и обратно в конце 1989 г. В дополнение к результатам анализа временной изменчивости  $\text{NO}_2$  в Звенигороде выполненные измерения в Антарктике и Атлантике характеризуют некоторые особенности пространственной изменчивости  $\text{NO}_2$ .

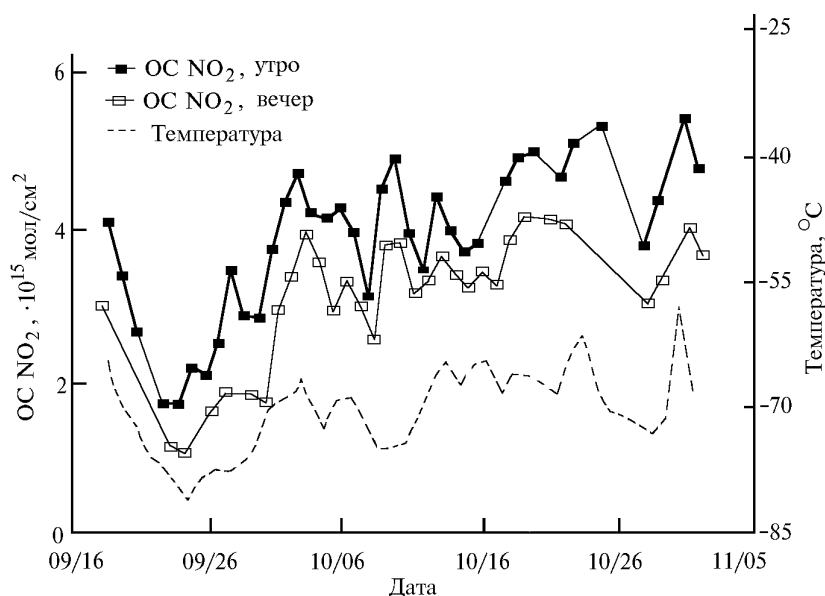


Рис. 6. Общее содержание  $\text{NO}_2$  и температура на высоте 20 км по измерениям в море Уэдделла в сентябре – октябре 1989 г.

На рис. 6 приведены значения  $\text{OC NO}_2$  по данным утренних и вечерних измерений в море Уэдделла (западная Антарктика) в сентябре – октябре 1989 г. при медленном движении судна в широтном поясе от 62 до 66° ю.ш. Показан также ход температуры на высоте 20 км по данным радиозондов. Прежде всего отметим большие межсуточные вариации  $\text{OC NO}_2$ , которые в целом хорошо коррелируют с вариациями температуры. Сезонный ход на рис. 6 не выражен (ср. с сезонным ходом  $\text{NO}_2$  на рис. 2 для марта – апреля). Минимальные значения  $\text{OC NO}_2$ , наблюдав-

шиеся в конце сентября, типичны для периода озоновой дыры в Антарктиде [12], а в средних широтах северного полушария наблюдаются зимой (рис. 2). Вариации ОС  $\text{NO}_2$  и температуры на рис. 6 связаны с эволюцией (смещением, деформацией) стратосферного циркумполярного вихря.

На рис. 7 приведено широтное распределение ОС стратосферной  $\text{NO}_2$  и ОС тропосферной  $\text{NO}_2$  (в слое 0–10 км), полученное по измерениям в ноябре – начале декабря 1989 г. в Атлантическом океане. Для стратосферной  $\text{NO}_2$  характерны большие значения ОС  $\text{NO}_2$  в южном полушарии (ЮП), чем в северном полушарии (СП), что отражает сезонные различия  $\text{NO}_2$  с максимальными значениями содержания  $\text{NO}_2$  в летнее время (ср. с широтными распределениями ОС  $\text{NO}_2$  в другие сезоны в [13, 14]. Тонкая структура широтного распределения стратосферной  $\text{NO}_2$  связана с циркуляционными процессами. Максимум  $\text{NO}_2$  в субтропических широтах СП расположен к северу от субтропического струйного течения. Аналогичная особенность была отмечена также по измерениям в мае 1988 г. [13].

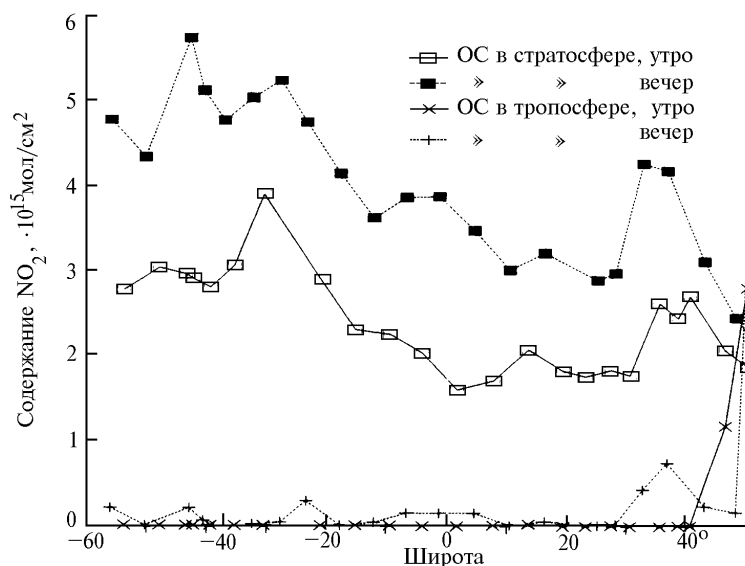


Рис. 7. Широтное распределение общего содержания  $\text{NO}_2$  в стратосфере и содержания  $\text{NO}_2$  в тропосфере (в слое 0–10 км) в Атлантическом океане по данным утренних и вечерних измерений

Фоновое содержание  $\text{NO}_2$  в тропосфере над Атлантикой очень низкое (рис. 7). Однако в широтном распределении ОС тропосферной  $\text{NO}_2$ , по данным вечерних измерений, отмечено шесть максимумов, пять из которых, как и единственный максимум в утренней серии, можно объяснить близостью континентов. Два максимума в ЮП на 55 и 45° ю.ш. наблюдались при приближении к Южноамериканскому континенту (Солнце со стороны континента во время вечерних измерений). Максимум на 25° ю.ш. наблюдался на траверзе Рио-де-Жанейро, максимум на 35° с.ш. – на траверзе Гибралтарского пролива, где сходятся интенсивные морские пути. Очень высокие значения ОС  $\text{NO}_2$  в тропосфере наблюдались в проливе Ла-Манш (50° с.ш). Они обусловлены, очевидно, высоким уровнем загрязнения тропосферы в Европе и Англии.

Интенсивная и важная особенность распределения тропосферного содержания  $\text{NO}_2$  на рис. 7 – невысокий, но устойчивый вечерний максимум в экваториальном поясе. Можно предположить две причины этого максимума: увеличение тропосферного содержания  $\text{NO}_2$  к вечеру за счет стратосферно–тропосферного обмена в результате проникающей конвекции во внутритропической зоне конвергенции и увеличение тропосферного содержания  $\text{NO}_2$  к вечеру за счет образования  $\text{NO}_2$  в разрядах молний, сопровождающих развитие конвективной облачности. Анализ высотного распределения содержания  $\text{NO}_2$  в тропосфере над экваториальным поясом показывает, что содержание  $\text{NO}_2$  в приводном слое пренебрежимо мало, а содержание в слоях 0–5 км и 5–10 км примерно одинаково. Таким образом, ни одной из двух гипотез нельзя отдать предпочтение.

#### в) Наблюдения на станциях «Кисловодск» и «Иссык-Куль»

Более продолжительные ряды наблюдений  $\text{NO}_2$  получены на станциях «Кисловодск» и «Иссык-Куль» (см. таблицу). На первой из них измерения содержания  $\text{NO}_2$  ведутся по прямо-



му солнечному излучению, на второй – по рассеянной в зените солнечной радиации в видимой области спектра. Данные наблюдений (рис. 8) и анализ долговременной изменчивости примеси приведены в работах [4, 5]. Характерной особенностью поведения  $\text{NO}_2$  явилось резкое снижение содержания, достигавшее 30–40% с конца 1991 к концу 1992 г. Таким образом, аномалия  $\text{NO}_2$  наблюдалась на всех трех станциях и она дает определенное представление о величине и характере воздействия вулканического извержения на состав стратосферы.

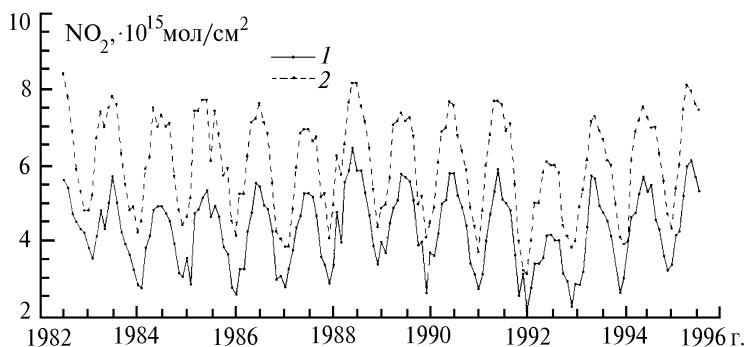


Рис. 8. Среднемесячные значения содержания  $\text{NO}_2$  по наблюдениям на станции «Иссык-Куль»

### Окись углерода

Окись углерода является одной из центральных малых газовых составляющих тропосферы. Ее равновесное содержание в значительной степени определяет концентрацию  $\text{OH}$ , который является, в свою очередь, стоком в тропосфере также для  $\text{NO}_x$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{DMS}$  и др. примесей. Окись углерода является и парниковым газом, радиационный эффект которого сравним с эффектом от  $F-11$ . Таким образом, мониторинг фонового содержания  $\text{CO}$  является одной из основных задач тропосферной химии.

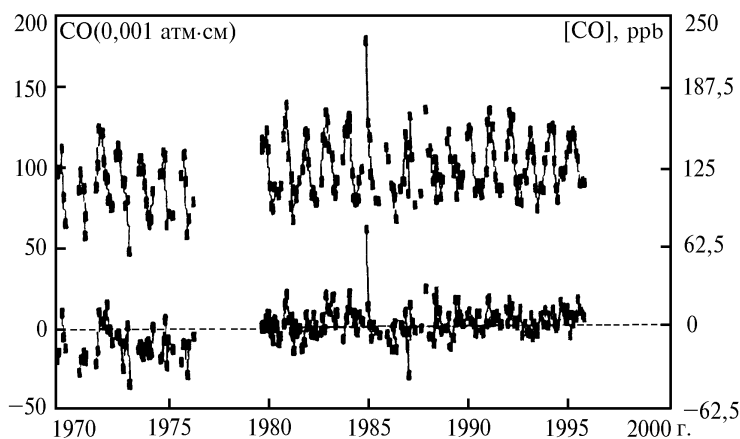


Рис. 9. Среднемесячные значения содержания  $\text{CO}$  на станции «Звенигород» и их отклонения ( $\Delta \text{CO}$ ) от средних значений за период 1970 – 1994 гг.

Для измерения содержания  $\text{CO}$  используется спектроскопический метод. Метод основан на регистрации прошедшего толщю атмосферы солнечного излучения в спектральных областях, где имеются ее линии поглощения. Связь между измеряемыми характеристиками поглощения и содержанием газа в толще определяется путем математического моделирования пропускания атмосферы методом *line by line* с использованием баз спектроскопических данных, характеристик аппаратуры и метеоусловий [17]. По сравнению с локальными методами спектроскопический метод при точности единичных измерений 3–5% позволяет избежать влияния местных антропогенных и природных источников. Для измерений применяются полевые спектрофотометры, оборудованные системой слежения за Солнцем и системой регистрации и обработки спектров [18].

Измерения содержания CO в атмосфере начались в 1970 г. на станции «Звенигород». Полученные данные представляют в настоящее время самый длинный ряд в мире. На рис. 9 представлены среднемесячные значения. Окись углерода испытывает сезонные вариации с максимумом весной (март–апрель) и минимумом осенью (сентябрь). Амплитуда сезонных вариаций составляет 50%. В нижней части рисунка представлены отклонения текущих месячных значений CO от средних за 1970–1994 г. Видно наличие общего положительного тренда содержания окиси углерода.

На рис. 10 представлены данные измерений содержания CO, усредненные для зимне-весеннего и летне-осеннего сезонов. В среднем в течение 25 последних лет содержание CO возрастало для зимне-весеннего периода со скоростью 0,7% в год, для летне-осеннего периода со скоростью 1% в год. В то же время если в течение 1970–1985 гг. эта скорость составляла 1,9 и 1,8% соответственно, то в последнее десятилетие наметилась тенденция к уменьшению роста CO для летне-осеннего сезона (0,5% в год) и даже к появлению отрицательного тренда для зимне-весеннего сезона (–0,2% в год). Аналогичную тенденцию обнаружили и другие группы исследователей [19] как для CO, так и для метана.

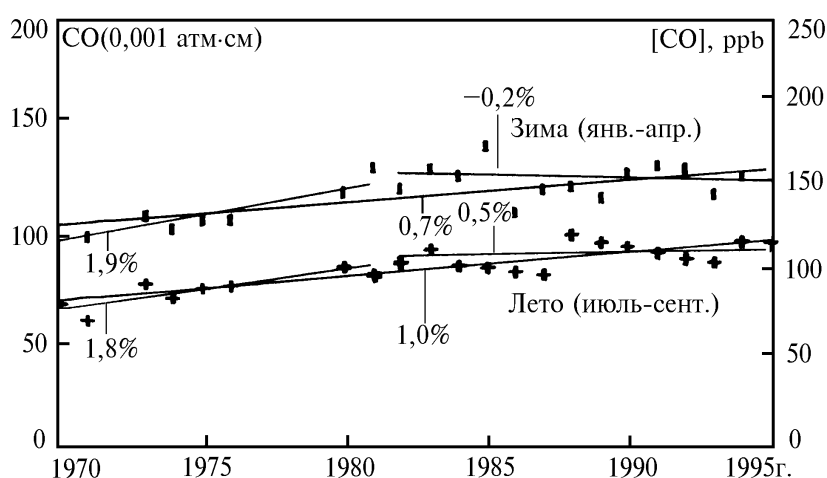


Рис. 10. Долговременные тренды содержания CO на станции «Звенигород» для разных сезонов

В настоящее время обсуждаются две причины, которые привели к уменьшению тренда CO. Первая причина связана с уменьшением ее выбросов в связи с применением двигателей внутреннего сгорания, имеющих малые выхлопы CO, а также с уменьшением интенсивности освоения новых земель в саваннах с применением подсечного земледелия, когда поджигаются большие пространства сухой травы. Вторая причина связана с уменьшением содержания стратосферного озона. В этом случае увеличивается количество УФ-радиации, активно влияющей в тропосфере на образование тропосферного гидроксила. Рост содержания OH, реакция с которым является основным стоком для CO, приводит в итоге к повышенному выведению этого газа из тропосферы путем превращения его в углекислый газ и водяной пар.

Насколько стабильны обнаруженные в последние 10 лет тенденции уменьшения скорости роста CO, покажут дальнейшие наблюдения.

### Метан

На рис. 11 представлены данные измерений содержания метана в атмосфере, выполненные на станции «Звенигород» начиная с 1974 г. Видно наличие тренда, который составляет 0,5% в год, в то же время в 1974–1987 гг. этот тренд составлял 1% в год. Скорость возрастания содержания метана, по данным других авторов, составляет порядка 0,5 – 1% в год [19, 21].

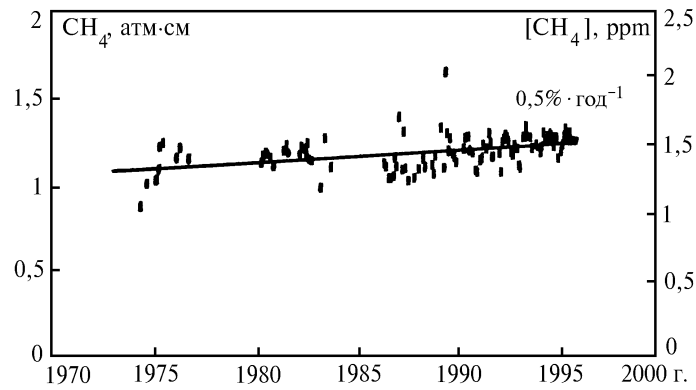


Рис. 11. Долговременный тренд содержания метана на станции «Звенигород»

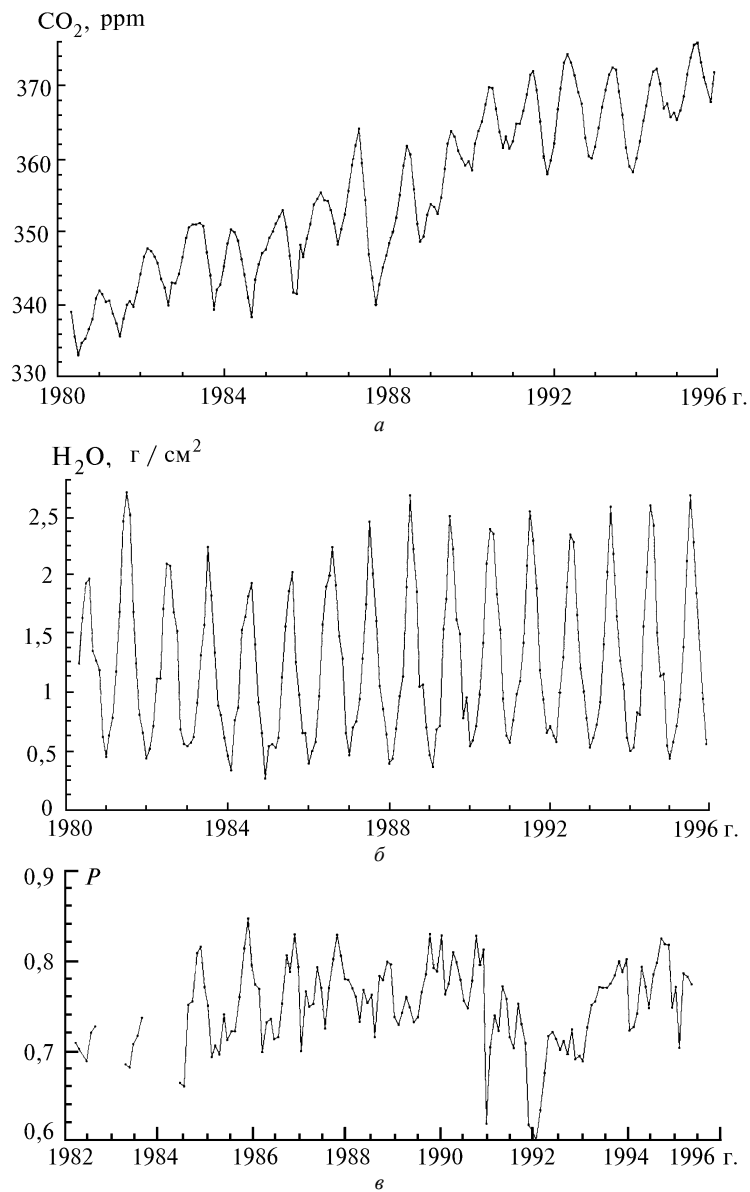


Рис. 12. Среднемесячные значения концентрации  $\text{CO}_2$  (а) и  $\text{H}_2\text{O}$  (б) и прозрачности атмосферы (в) по наблюдениям на станции «Иссык-Куль»

## **Углекислый газ**

Для мониторинга концентрации  $\text{CO}_2$  в атмосфере использовался спектроскопический метод, основанный на измерениях поглощения солнечного излучения в спектральной области 2,06 мкм. Разрешение спектрофотометра равно  $3 \text{ см}^{-1}$ . Содержание примеси определяется путем сравнения измеренной величины поглощения излучения с расчетными ее значениями. Метод расчета используется тот же, что и в случае измерений  $\text{CO}$ .

На рис. 12 представлены результаты измерений содержания  $\text{CO}_2$  на станции «Иссык-Куль». Сезонные вариации концентрации  $\text{CO}_2$  в течение года отражают сезонные изменения обмена углекислым газом между наземной биотой и атмосферой. Максимум изменений  $\text{CO}_2$  приходится на весну (май), минимум на осень (сентябрь).

Амплитуда сезонных вариаций в 1980–1982 гг. была равна 6–8 ppm. С 1982 по 1986 г. она увеличилась до 11 ppm, а в 1987 г. наблюдалось наибольшее значение 24 ppm. В последующие годы произошло уменьшение амплитуды до 6–8 ppm. Среднегодовые концентрации  $\text{CO}_2$ , полученные на Иссык-Куле с 1981 по 1995 г., подтверждают факт глобального увеличения содержания  $\text{CO}_2$  в атмосфере.

В 1980–1988 гг. увеличение  $\text{CO}_2$  совпадает в среднем с увеличением на других фоновых станциях. С 1990 г. (за исключением 1992 г.) по 1994 средние годовые концентрации практически не менялись. Лишь в последний 1995 г. вновь наметился рост  $\text{CO}_2$ .

Тренд концентрации  $\text{CO}_2$ , оцененный в линейном приближении, составил  $2,2 \text{ ppm/год}$ . Рассчитанные среднегодовые концентрации  $\text{CO}_2$  по данным об эмиссии  $\text{CO}_2$  из [20] для периода 1980 – 1988 гг. практически совпадают с измеренными. Среднеквадратичное отклонение расчетных данных от экспериментальных равно 1,5%. Данные об эмиссии  $\text{CO}_2$  за последние годы отсутствуют или ненадежны.

## **Водяной пар**

Наблюдения содержания ведутся на станции «Иссык-Куль». Измерения проводятся вышеопи-санным спектроскопическим методом. Используется тот же прибор и та же спектральная полоса, что и для измерений  $\text{CO}_2$ .

Среднемесячные значения содержания  $\text{H}_2\text{O}$  показаны на рис. 12, б. Минимальные значения  $0,3\text{--}0,6 \text{ г} \cdot \text{см}^{-2}$  наблюдаются зимой, максимальные  $2,3\text{--}2,8 \text{ г} \cdot \text{см}^{-2}$  – летом. Средняя амплитуда сезонных вариаций равна  $1,9 \text{ г} \cdot \text{см}^{-2}$ .

Для оценки долговременных изменений и тренда содержания  $\text{H}_2\text{O}$  проводилось скользящее усреднение по 12 месяцам. В период с 1981 по 1985 г. содержание  $\text{H}_2\text{O}$  упало с 1,4 до  $1,0 \text{ г} \cdot \text{см}^{-2}$ , а затем оно непрерывно росло. Коэффициент корреляции между сглаженными значениями  $\text{H}_2\text{O}$  и аналогичными сглаженными значениями температуры воздуха вблизи поверхности равен 0,7.

Оценка линейного тренда  $\text{CO}_2$  за весь период измерений дает увеличение содержания со скоростью  $0,18 \text{ г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$  или примерно  $1\% \cdot \text{год}^{-1}$ .

## **Прозрачность атмосферы (аэрозоль)**

Аэрозоль в земной климатической системе играет важную роль. Кроме участия в формировании радиационного баланса с ним связываются гетерогенные процессы в атмосфере, которые, в частности, ответственны за появление таких аномалий в содержании газов, как озоновая дыра.

Регулярные наблюдения прозрачности атмосферы и аэрозольной оптической толщины проводятся на станции «Иссык-Куль». По данным наблюдений (рис. 12, в) прослежены долговременные вариации прозрачности. В частности, результаты измерений указывают на ее значительное уменьшение со второй половины 1991 по 1992 г. Уменьшение вызвано вулканическим аэрозолем, выброшенным в атмосферу при извержении вулкана Пинатубо. Одновременные наблюдения озона и двуокси азота показали, что снижение содержания этих примесей совпадает по времени с увеличением концентрации стратосферного аэрозоля. Величина вариаций подтверждает содержание газов и аэрозоля, теоретические оценки интенсивности гетерогенных процессов и их возможной роли при образовании аномалий  $\text{O}_3$  и  $\text{NO}_2$  в полярных районах.

## **Оценка источников и стоков**

Изменение содержания примесей в атмосфере связаны с действием их источников и стоков. В данной работе представлены результаты некоторых исследований, проведенных в ИФА РАН.

Интенсивным источником одного из важнейших парниковых газов – метана – являются утечки из систем газопроводов и станций понижения давления. Природный газ состоит на 98% из метана. Экспериментальные исследования величины утечек  $\text{CH}_4$  были выполнены на станциях понижения давления в Московской области. Были использованы два метода: метод динамического моделирования и трассерный метод.

Сущность метода динамического моделирования состоит в определении мощности источника газа по измеренному полю концентрации  $\text{CH}_4$  вокруг источника. В процессе эксперимента на разных расстояниях от станции по направлению ветра одновременно брались пробы воздуха. Затем с помощью газохроматографа определялась концентрация  $\text{CH}_4$ . В ходе экспериментов измерялись метеоданные, скорость ветра, стратификация пограничного слоя атмосферы и тип облачности. Для решения обратной задачи применялась теория Паскуилла–Гиффорда о распределении концентрации в факеле.

Трассерный метод заключается в использовании газа-трассера. В качестве такого газа выбирается газ, который не имеет природных источников. В данном случае использовался  $\text{SF}_6$ . Тарированный источник  $\text{SF}_6$  устанавливается вблизи источника  $\text{CH}_4$ , и с подветренной стороны в зоне факелов как выпускаемого газа  $\text{SF}_6$ , так и измеряемого  $\text{CH}_4$  на достаточном отдалении (несколько сотен метров) производится регистрация концентрации этих двух газов. Считая, что факелы обоих газов перекрываются, можно определить мощность утечек исследуемого газа  $\text{CH}_4$  по соотношению:

$$Q_{\text{CH}_4} = Q_{\text{SF}_6} C_{\text{CH}_4} / C_{\text{SF}_6},$$

где  $Q$  – количество выпущенного в атмосферу газа;  $C$  – их концентрация.

Были проведены измерения мощности утечек  $\text{CH}_4$  на трех подмосковных станциях понижения давления с перепадом от 20 до 4 атм. В итоге измерения, выполненные двумя методами, показали удовлетворительное согласие между собой (в пределах 50%). Было установлено, что утечки метана в процентах от пропускной способности газопроводов варьировали от 0,02 до 0,4%. По порядку величин эти оценки согласуются с данными, полученными для аналогичных американских станций [21].

Исследование источников и стоков озона в приземном воздухе показало, что наиболее интенсивная генерация его идет в умеренно загрязненном воздухе в сельской местности (на станции «Звенигород», например). Его источником являются фотохимические реакции с участием окислов азота,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  и других летучих углеводородов. Происходящее на свету образование озона приводит в этих условиях к дневному росту его концентрации с максимумом в послеполуденные часы. Скорость образования  $\text{O}_3$  достигает 5 – 10 ppb/ч.

В загрязненных условиях крупного города (исследования проводились в Москве) скорость образования  $\text{O}_3$  намного меньше [11]. Даже в летних наиболее благоприятных для генерации озона условиях она не превышает в среднем 3 – 5 ppb/ч. Осенью и зимой фотохимическая генерация озона мала, а в условиях плотной облачности практически отсутствует полностью. Это связано с тем, что в городском воздухе днем озон находится в состоянии, близком к фотохимически равновесному с окислами азота  $\text{NO}_x$ . Это состояние могло бы нарушиться за счет включения в систему взаимодействий продуктов окисления углеводородов, но из-за малой концентрации  $\text{OH}$  углеводороды покидают городской воздушный бассейн, практически не разрушаясь. Этот результат имеет большое значение для объяснения механизмов загрязнения и изменения фотохимического состояния городского воздуха [11].

При малых концентрациях  $\text{NO}_x$  (менее 0,01 ppb) в дневных условиях вместо генерации озона происходит его разрушение. Такие условия реализуются в фоновых условиях в горной местности или над удаленными районами океанов. Так, дневной минимум на станции «Кисловодск» свидетельствует об активном стоке озона при высокой солнечной освещенности. Причем чем выше освещенность, тем сильнее сток [9].

Вторым по значению стоком озона в приземном воздухе является сухое осаждение на подстилающей поверхности. Оценка величины этого стока была выполнена как для умеренно чистых условий сельской местности, так и для городских условий. Такие измерения в нашей стране были проведены впервые [23, 24].

Оценка поверхностного стока  $\text{O}_3$  определяется величиной турбулентного потока озона вблизи поверхности. Для его измерения был разработан специальный хемилюминесцентный газоанализатор с временем реагирования 0,3–0,4 с. Синхронные измерения  $\text{O}_3$ , компонент ско-

рости ветра и температуры выполнены на научной станции ИФА в Цимлянске (Ростовская область) летом и в центре Москвы в апреле при устойчивой температурной стратификации.

Было показано, что использование пульсационного метода в условиях города позволяет получить направление и вполне достоверную оценку абсолютных значений вертикальных потоков газовых примесей и температуры, несмотря на неоднородные условия. Этот вывод следует из сравнения коэффициентов корреляции между вертикальной скоростью, температурой и концентрациями примесей в естественных и городских условиях. Сравнение показало также, что вариации  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}_3$  в городе имели в 2–3 раза большую интенсивность, чем естественные вариации над степью [24].

Поток озона летом над степью всегда направлен вниз и уменьшается от дня к ночи. Среднесуточное значение потока порядка  $0,5 \text{ мкг/м}^2 \cdot \text{с}$ . Корреляция между температурой и озоном достигает днем  $-0,7$ , ночью  $+0,5$ .

В городе вертикальные потоки как  $\text{O}_3$ , так и  $\text{CO}_2$  на высоте 8 м оказались близкими к нулю. Корреляция между  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}_3$  имела отрицательный знак, и ее значение достигало  $-0,5$  (наблюдения в апреле 1994 г.) [24].

### Заключение

Основой исследований изменения газового состава атмосферы и его возможных последствий для климата является развитие информационной базы данных. Это требует расширения сети регулярных наблюдений и увеличения числа контролируемых примесей и атмосферных параметров. Большое значение имеет также повышение точности измерений и привязка отечественных измерительных приборов к мировой наблюдательной сети. Учитывая большие финансовые трудности, в ближайшие годы, очевидно, придется ограничиться поддержанием непрерывных измерений на уже действующих станциях и проведением полевых измерений в районах, где изменения содержания примесей приобретают аномальный характер.

Долговременные наблюдения примесей дают информацию о процессах переноса, трансформации, источниках и стоках. Для ее усвоения и эффективного использования необходимы более полные математические модели. Включение в них гетерогенных процессов значительно повысило достоверность численных оценок возможных последствий антропогенного давления на атмосферу. Развитие численного моделирования в сочетании с качественными продолжительными рядами данных о составе атмосферы и ее физико-химических свойствах позволит повысить достоверность оценок возможных изменений атмосферы и климата и их последствий для человека.

1. Golytsyn G.S., Grechko E.I., Elansky N.F., Pugachev N.S. Some Soviet measurements of trace gases // *Tellus*. 1991. V. 43A. P. 164–175.
2. Miller J., Soudine A., Lincoln J. The WMO Global Atmospheric Watch system // *Conference on Atmospheric Chemistry* January 23–28, 1994. Nashville, Tennessee. American Meteorol. Society. 1994. P. 292–295.
3. Bojkov R.D., Fioletov V.E., Shalamjansky A.M. Total ozone changes over Eurasia since 1973 based on reevaluated filter ozonometer data // *J. Geophys. Res.* 1994. V. 99. D11. P. 22985–22999.
4. Еланский Н.Ф., Арабов А.Я., Елохов А.С., Савастюк В.В., Сеник И.А. Наблюдения малых атмосферных примесей и УФ-радиации на высокогорной научной станции «Кисловодск». // *Изв. АН. Сер. ФАО*. 1995. Т. 31. N 1. С. 104–108.
5. Арефьев В.Н., Каменоградский Н.Е., Семенов В.К., Синяков В.П. Озон и двуокись азота в атмосфере над северным Тянь-Шанем // *Изв. АН. Сер. ФАО*. 1995. Т. 31. N 1. С. 20–25.
6. Bojkov R.D., Fioletov V.E., Balis D.S., Zerefos C.S., Kadygrova T.V., Shalamjansky A.M. Further ozone decline during the northern hemisphere winter – spring of 1994–1995 and the new record low ozone over Siberia // *Geophys. Res. Lett.* 1995. V. 22. P. 2729–2732.
7. Low P.S., Kelly P.M., Davies T.D. Variations in surface ozone trends over Europe. // *Geophys. Res. Lett.* 1992. V. 19. N 11. P. 1117–1120.
8. Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1994 – WMO Global Ozone Res. And Monitor. Project – Report N 37. P. 1335.
9. Еланский Н.Ф., Сеник И.А. Измерения приземной концентрации озона на высокогорной научной станции Кисловодск: сезонные и суточные вариации // *Изв. АН. Сер. ФАО*. 1995. Т. 31. N 2. С. 251–259.
10. Еланский Н.Ф., Маркова Т.А. Концентрация озона в приземном слое атмосферы над Атлантическим океаном и морем Уэдделла // *Изв. АН. Сер. ФАО*. 1995. Т. 31. N 1. С. 92–103.
11. Еланский Н.Ф., Смирнова О.И. Концентрация озона и окислов азота в Москве // *Изв. АН. Сер. ФАО*. 1996. В печати.

12. Елохов А.С., Груздев А.Н. Измерения общего содержания озона и двуокиси азота на антарктических станциях Молодежная и Мирный весной 1987 – осенью 1988 г. // Оптика атмосферы. 1991. Т. 4. N 9. С. 1006–1009.
13. Елохов А.С., Груздев А.Н. Широтное распределение общего содержания озона и двуокиси азота над Атлантикой по измерениям в мае 1988 г. // Изв. АН СССР. Сер. ФАО. 1992. Т. 28. N 7. С. 739–744.
14. ElokhoV A.S., Gruzdev A.N. Spectrometric measurements of total NO<sub>2</sub> in different regions of the globe // SPIE. 1993. V. 2107. P. 111–121.
15. ElokhoV A.S., Gruzdev A.N. Estimation of tropospheric and stratospheric NO<sub>2</sub> from speeectrometric measurements of column NO<sub>2</sub> abundaces // SPIE. 1995. V. 2506. P. 444–453.
16. McKenzie R.L., Johnston P.V., McElroy C.T. et al. Altitude distributions of stratospheric constituents from ground-based measurements at twilight // J. Geophys. Res. 1991. V. 96. N D8. P. 15499–15511.
17. Пугачев Н.С., Тарабухин В.М., Юрганов Л.Н. О методике измерений содержания окиси углерода во всей толще атмосферы // Изв. АН СССР. Сер. ФАО. 1978. Т. 14. N 12. С. 1283–1289.
18. Арефьев В.Н., Дианов-Клоков В.И., Малков И.П. Полевой спектральный комплекс для исследования содержания в атмосфере загрязняющих газов // Тр. ИЭМ. 1978. Вып. 8(81). С. 73–78.
19. Vekki S., Law K.S. Py L. Effect of ozone depletion on atmospheric CH<sub>4</sub> and CO concentrations // Nature. 1994. V. 371. P. 347–348.
20. Trends 91: A Compendium of Data on Global Change Highlights / Ed. T.A. Boden, R.J. Sepansky, F.W. Stoss. Carbon Dioxide Information Analysis Center Oak Ridge National Laboratory. 1992. P. 60.
21. McManus J.В. et al. Measuring urban fluxes of methane. World Resource Review. 1991. V. 3. N 2. P. 162–183.
22. Арефьев В.Н., Каменоградский Н.Е., Кашин Ф.В. Систематические измерения концентраций углекислого газа в атмосфере // Изв. АН. Сер. ФАО. 1990. Т. 26. N 6. С. 584–593.
23. Еланский Н.Ф., Копров Б.М., Соколов Д.Ю., Тиме Н.С. Турбулентный поток озона над степью // Изв. АН. Сер. ФАО. 1995. Т. 31. N 1. С. 109–114.
24. Елагина Л.Г., Еланский Н.Ф., Копров Б.М., Тиме Н.С., Фокеева Е.В. Вертикальные потоки озона, углекислого газа, водяного пара и корреляция между вариациями их содержания, вертикальной скоростью и температурой в приземном слое воздуха над городом // Изв. АН. Сер. ФАО. 1996. В печати.

Институт экспериментальной метеорологии  
научно-производственного объединения "Тайфун", Обнинск  
Киргизский национальный университет, Бишкек  
Институт физики атмосферы РАН, Москва

Поступила в редакцию  
26 апреля 1996 г.

G.S. Golitsyn, V.N. Aref'ev, G.I. Grechko, A.N. Gruzdev, N.F. Elansky,  
A.S. ElokhoV, V.K. Semyonov. **Gaseous Composition of the Atmosphere and Its Variation.**

The gaseous composition of the atmosphere is thee important factor determining the radiation balance on the Earth surface and the Earth climate. The various means are used to observe it including the ramified net of the groundbased stations.

The observations for thee contaminants, being principal for the climate formation, were conducted at th following stations of thee former USSR: Zvenigorod, Kislovodsk, and Issyk-Kul. The data on the atmospheric contents of O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O for many years as well as the data on the atmospheric transparency are presented in the paper. The main peculiarities of their long – term variations are shown. The estimates of the trends for CO, CH<sub>4</sub>, and CO<sub>2</sub> demonstrate the stable tendency to their content increase in the atmosphere. Various factors determining the atmospheric content variation are examined, and thee contribution of some anthropogenic and natural sources and flows is estimated.