

УДК 551.510.41

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ МЕТАНА В РАЙОНЕ САНКТ-ПЕТЕРБУРГА

© 2001 г. М. В. Макарова, А. В. Поберовский, Ю. М. Тимофеев

*Научно-исследовательский институт физики Санкт-Петербургского Государственного Университета,
Международный центр по окружающей среде и дистанционному зондированию им. Нансена*

*Научно-исследовательский институт физики Санкт-Петербургского Государственного Университета
Научно-исследовательский институт физики Санкт-Петербургского Государственного Университета*

Поступила в редакцию 23.12.1999 г.

Представлены результаты наземных спектроскопических измерений общего содержания метана в атмосфере в районе Санкт-Петербурга. Получены характеристики сезонного хода и оценки скоростей роста общего содержания метана за период наблюдений с 1991 по 1999 г.

ВВЕДЕНИЕ

Метан является одним из наиболее важных атмосферных газов, количественные изменения содержания которого способны повлиять на термическую структуру и химический состав атмосферы [1–3]. Интенсивные полосы поглощения метана в ИК области спектра делают его важнейшим парниковым газом. Метан также играет важную роль в тропосферной и стратосферной химии: в тропосфере важны его реакции с гидроксидом и озоном, в стратосфере он служит источником водяного пара и водорода, а также стоком хлора.

Содержание метана в атмосфере растет начиная с индустриальной революции. В 1992 г. глобальное отношение смеси CH_4 составляло около ~ 1714 ppbv [3]. В настоящее время это значение приближается к 1800 ppbv [1]. Существенно отметить, что большая часть метана выделяется из антропогенных источников: их вклад в настоящее время составляет около 2/3 от общей эмиссии CH_4 . Из-за преобладания антропогенных источников в Северном полушарии приземные концентрации в Южном полушарии ниже примерно на 6%.

Большая часть измерений содержания метана относится к измерениям его приземных концентраций. Измерения приземного отношения смеси CH_4 (q_0) постоянно осуществляются на сети станций NOAA/CMDL. Они показывают, что тренд q_0 в атмосфере в 70-е годы составлял около 1.2% в год, в 80-е годы около 0.8%. По последним оценкам рост приземного отношения смеси CH_4 в 1996–1997 гг. составлял 0.2% в год [1], причем скорость роста q_0 в 1996–1997 гг. является самой низкой за период наблюдений с 1940 г. (за исключением аномально низких значений в 1992–1993 гг.) [1]. Знание долговременных трендов метана в земной атмосфере и про-

странственно-временных вариаций атмосферного метана очень важно для прогноза изменений климата в будущем.

Измерения общего содержания (ОС) CH_4 в вертикальной толще атмосферы осуществляется с помощью спектроскопического метода – на основе анализа наземных измерений спектров пропускания прямого солнечного излучения. Эти измерения длительное время проводятся под Москвой на Звенигородской научной станции Института физики атмосферы РАН (ЗНС), на высокогорной станции Юнгфрау (Швейцария) и станции Китт-Пик (США). Наиболее длительный ряд наблюдений ОС метана в атмосфере был получен на ЗНС, где измерения ведутся с 1970 г. По данным измерений на станции Юнгфрау было получено, что скорость роста ОС CH_4 в середине 80-х годов составляла 0.73% в год и 0.44% в период 1991–1997 гг. [1]. Данные измерений на станции Китт-Пик дали следующие значения трендов: 1.1% в год в период 1979–1985 гг. и 1% с 1979 по 1989 г. [3].

Таким образом, данные различных измерений показывают, что содержание метана в атмосфере меняется со временем, тренд содержания метана в атмосфере непостоянен и имеет различные значения для различных районов наблюдений. Отметим также, что наблюдаются, естественно, некоторые отличия в трендах приземных концентраций и ОС CH_4 . Существенно также, что результаты измерений ОС CH_4 в толще атмосферы значительно меньше подвержены влиянию местных источников метана по сравнению с результатами локальных концентрационных измерений. В связи с этим тренды содержания метана, определенные по данным спектроскопических измерений ОС, представляют, по нашему мнению, большой интерес для изучения современных изменений климата

Таблица 1. Результаты измерений q_0 и ОС CH_4 (w)

Дата	q_0 , ppb	$q_{\text{сп}}^{\circ}$, ppb	$q_{\text{сп}}$, ppb	w° , атм-см	w , атм-см
30.11.1998 г.	2071 ± 7	1850	2110	1.47 ± 0.02	1.45 ± 0.02
01.12.1998 г.	1962 ± 4	1820	2080	1.45 ± 0.02	1.44 ± 0.02
22.12.1998 г.	1900 ± 5	1680	1920	1.34 ± 0.01	1.33 ± 0.01
02.02.1999 г.	1968 ± 6	1790	2040	1.45 ± 0.01	1.44 ± 0.01
10.02.1999 г.	1955 ± 3	1690	1930	1.36 ± 0.03	1.35 ± 0.03
11.02.1999 г.	2043 ± 10	1760	2000	1.41 ± 0.03	1.40 ± 0.03
05.03.1999 г.	1914 ± 4	1730	1980	1.37 ± 0.02	1.36 ± 0.02

Земли. В данной работе анализируются результаты измерений ОС CH_4 и приводятся первые оценки трендов ОС CH_4 вблизи Санкт-Петербурга.

МЕТОДИКА СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ МЕТАНА

С целью изучения временной изменчивости CH_4 в районе Санкт-Петербурга (59.9° N, 29.9° E, 20 м над уровнем моря) с 1991 г. проводятся спектроскопические измерения ОС CH_4 . ИК спектры прямого солнечного излучения регистрируются в спектральном диапазоне от 3.15 до 4.55 мкм с разрешением $0.3\text{--}1.0\text{ см}^{-1}$ при помощи дифракционного спектрометра с фотоэлектрической системой наведения на Солнце [4].

ОС CH_4 определяется с помощью спектроскопической методики, используемой для интерпретации солнечных ИК спектров в спектральном интервале $2890\text{--}2910\text{ см}^{-1}$. Случайные погрешности разового определения ОС CH_4 и величины среднесуточного ОС CH_4 составляют 4–6% и 1–4% соответственно [5].

Достоверность значений ОС газа, получаемых при использовании спектральной методики, проверялась путем сравнения восстановленного по солнечным спектрам значения ОС водяного пара с результатами радиозондирования [5]. Проведенная в сентябре 1997 г. на ЗНС взаимокалибровка методик измерений ОС CH_4 НИИФ СПбГУ (Научно-исследовательский институт физики Санкт-Петербургского государственного университета), ИФА РАН (Москва) и ИЭМ (Институт экспериментальной метеорологии, Обнинск) показала, что все использованные модификации спектроскопических методик позволяют получать среднесуточные значения ОС CH_4 , согласующиеся друг с другом в пределах погрешностей их определения [6].

Существенной особенностью спектроскопической методики определения общих содержаний атмосферных газов при среднем спектральном раз-

решении является необходимость использования априорного (модельного) вертикального профиля отношения смеси. Как показывают оценки, полученные при численном моделировании эксперимента, вид используемого вертикального профиля отношения смеси CH_4 не вносит существенной погрешности в получаемые значения ОС CH_4 [5]. Однако для возможности сравнения ОС CH_4 с измерениями q_0 необходимо использовать вертикальное распределение CH_4 , наиболее близкое к реальному, что особенно важно при измерениях вблизи крупных промышленных центров. Для этого в период с ноября 1998 г. по март 1999 г. в течение семи дней в районе Старого Петергофа проводилась регистрация солнечных спектров с одновременным забором проб приземного воздуха. Результаты газохроматографического анализа проб воздуха и определения ОС CH_4 представлены во втором столбце табл.1.

Интерпретация спектров проводилась по единой методике [5], но при этом использовались два различных модельных профиля отношения смеси метана (рис. 1). Профиль 1 соответствует случаю равномерного распределения метана и характерен для фонового состояния атмосферы. Профиль 2 имеет градиент отношения смеси метана в нижнем километровом слое и характерен для районов с локальными источниками метана у поверхности Земли. Вертикальное распределение $q(z)$ было выбрано, исходя из современных данных о распределении метана в тропосфере над городами [8] и измерений q_0 в районе Санкт-Петербурга (ГГО им. Воейкова).

Отметим, что среднее значение q_0 по прямым измерениям составило 1970 ± 20 ppb, что характерно для городских условий [7] и существенно больше фоновых значений (~ 1800 ppb), полученных на станциях NOAA/CMDL для средних широт [1]. Сравнение индивидуальных значений приземного отношения смеси CH_4 , измеренных прямым (q_0) и дистанционным методом ($q_{\text{сп}}^{\circ}$) при использовании

модельного профиля 1 показывает наличие существенных систематических отличий в результатах двух типов измерений (второй и третий столбцы табл. 1). Спектроскопические значения $q_{\text{сп}}^0$ во всех случаях систематически меньше значений q_0 . Среднее рассогласование по семи случаям сравнений составляет около 10%, что заведомо больше суммарных погрешностей двух методов измерений.

Использование при интерпретации спектров пропускания модельного профиля 2 (неравномерный профиль отношения смеси метана) позволяет получить существенно лучшее согласие между прямыми (q_0) и спектроскопическими ($q_{\text{сп}}$) измерениями приземного отношения смеси метана (4-й столбец табл. 1). В этом случае величина среднего отклонения составляет 1.5%. Таким образом, использование неравномерного модельного профиля CH_4 позволило добиться лучшего согласия между прямыми и спектроскопическими измерениями q_0 . Это косвенно подтверждает наличие градиентов отношения смеси для нашего района, а также правильность выбора модельного профиля. Как уже отмечалось выше, влияние типа модельного профиля метана на значение OS CH_4 , полученное спектроскопическим методом, незначительно. Это наглядно демонстрируют данные табл. 1 – различия OS CH_4 для двух модельных профилей находятся в пределах погрешности спектроскопического метода измерений [5]. При этом стоит отметить, что при использовании неоднородного модельного профиля OS CH_4 систематически ниже соответствующих значений, полученных для однородного профиля.

АНАЛИЗ ДАННЫХ ИЗМЕРЕНИЙ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ МЕТАНА

С учетом полученных выше результатов определение OS CH_4 было осуществлено по всему массиву ИК спектров солнечного излучения, полученных в 1991–1999 гг. с использованием выбранного типа вертикального профиля CH_4 . При этом в ряд значений OS CH_4 были внесены исправления, причиной которых являются случайные промахи при обработке экспериментального материала. На рис. 2 приведены средние значения OS CH_4 , которые вычислялись как средневзвешенное значений единичных измерений OS CH_4 в течение дня. В качестве веса отдельного измерения использовалась величина, обратно пропорциональная значению среднеквадратической разницы между измеренным и рассчитанным спектрами пропускания солнечного излучения, которая является объективной оценкой качества решения обратной задачи.

Анализ данных измерений OS CH_4 вблизи Санкт-Петербурга показывает, что минимальное среднее значение (1.24 атм см) наблюдалось в марте 1992 г., максимальное (1.46 атм-см) –

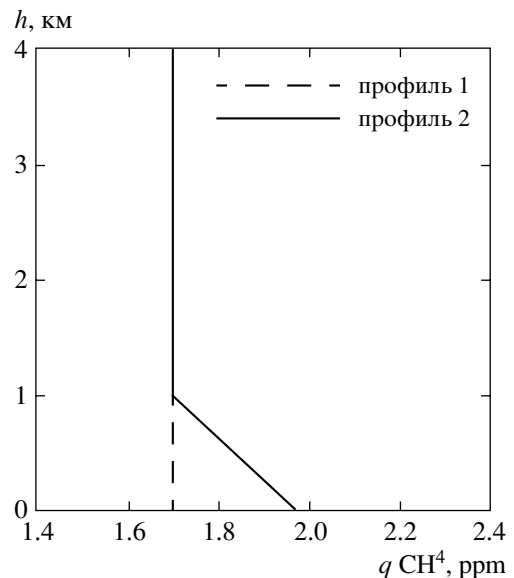


Рис. 1 Вертикальные распределения отношения смеси метана в нижних слоях тропосферы, используемые при определении OS CH_4 .

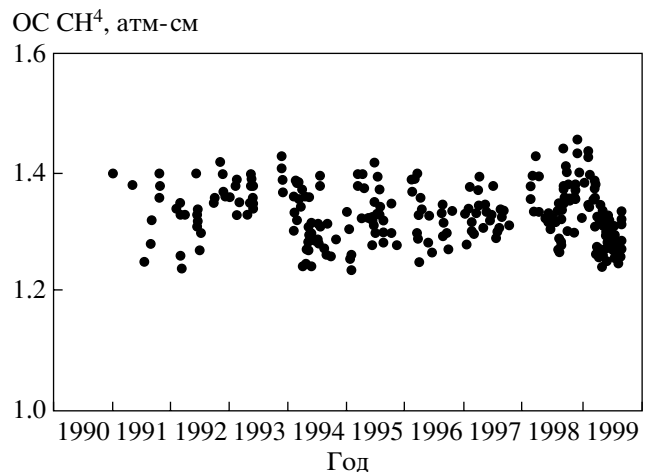


Рис. 2 Среднедневные значения OS CH_4 .

в ноябре 1998 г.; среднее значение OS CH_4 за весь период наблюдений составило 1.32 атм-см.

Временной ход OS CH_4 , содержащий периодические сезонные, долговременные, а также нерегулярные изменения, определяется поведением во времени различных источников (естественных и антропогенных) и стоков CH_4 . Для характеристики сезонных изменений OS CH_4 приведен рис. 3а, демонстрирующий средний годовой ход (d) для всего периода наблюдений. Величины d – отклонения от среднего значения OS CH_4 в процентах. Межгодовую изменчивость сезонного хода OS CH_4 характеризуют среднеквадратические отклонения

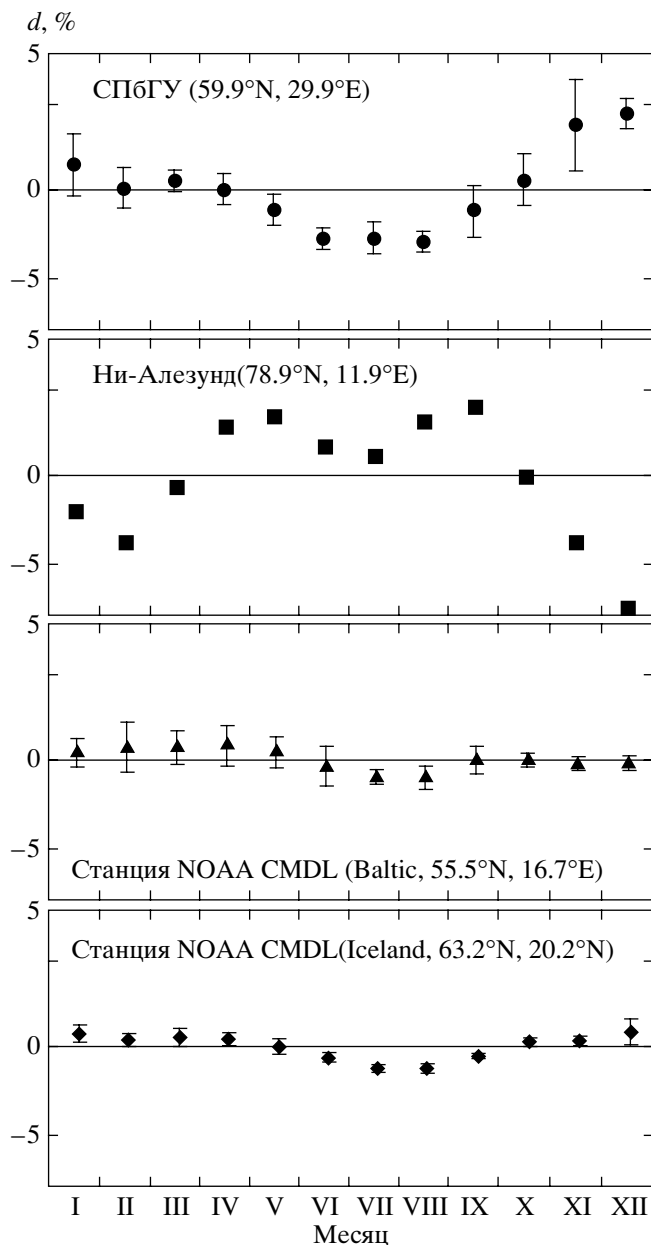


Рис. 3 Годовой ход атмосферного метана вблизи Санкт-Петербурга (а), на станции Ни-Алезунд (б), на двух станциях NOAA/CMDL (в,г).

величин d (s_d), приведенные на рис.3. С марта по август значения s_d для района Санкт-Петербурга меньше, чем для осенне-зимнего периода (за исключением декабря). Это может быть связано с небольшим количеством дней с наблюдениями в осенне-зимнее время и, в то же время, с большей изменчивостью ОС CH_4 в этот период (причиной чего может являться увеличение интенсивности антропогенных источников осенью и зимой). В декабре количество измерений мало, но все измеренные значения ОС CH_4 имеют близкие значения.

Полученный средний годовой ход ОС CH_4 за 1991–1999 гг. характеризуется максимальными значениями в ноябре-январе и минимальными в июне-августе. Анализ результатов наших измерений за период с 1991 по 1993 г. показал наличие двух минимумов (в феврале-марте и июле-августе) и двух максимумов (в мае и ноябре-декабре) годового хода ОС CH_4 [4]. Такое различие в характере сезонного хода можно объяснить естественной изменчивостью интенсивности источников и стоков CH_4 от года к году, влияющей на количество метана в атмосфере. В качестве дополнительного примера можно привести сухое и жаркое лето 1999 г. со стабильно низкими значениями ОС CH_4 . Причиной наблюдаемых низких значений ОС CH_4 могло послужить уменьшение эмиссии CH_4 вследствие высыхания заболоченных мест – мощного естественного источника метана в северо-западном регионе.

Сезонные колебания q_0 для двух ближайших по широте станций NOAA CMDL (рис. 3в, 3г), на которых осуществляются измерения q_0 CH_4 , имеют аналогичные особенности сезонных изменений атмосферного метана [7]. При этом амплитуды годового хода ОС CH_4 в районе Санкт-Петербурга составляют около 4%, в то время как для приземных отношений смеси на станциях NOAA CMDL они не превышают 2% [9]. Полученный нами годовой ход ОС CH_4 можно объяснить сезонным поведением концентрации атмосферного OH [10], а также высокой интенсивностью антропогенных источников поздней осенью и зимой. Спектроскопические измерения, проводимые на станции Китт-Пик (32°N , 112°W), не показали сезонных изменений ОС CH_4 [11]. Обсерватория Китт-Пик расположена на высоте 2.1 км над уровнем моря и, вероятно, условия на ней можно считать фоновыми, поскольку наиболее возмущенный и насыщенный метаном атмосферный слой не вносит вклада в результаты измерений ОС CH_4 . Анализ результатов спектроскопических измерений метана на ЗНС (55.4°N , 36.5°E , 200 м над уровнем моря) также не выявил годового хода ОС CH_4 [12]. Поскольку измерения q_0 на станциях NOAA CMDL проводятся в приземном слое, то можно предположить, что для нашего случая именно нижние тропосферные слои в значительной степени определяют сезонные изменения ОС CH_4 . С другой стороны, на рис.3б приведен пример противоположного сезонного хода (с амплитудой около 6%), полученного по результатам измерений ОС CH_4 на станции Ни-Алезунд на Шпицбергене (Ny Alesund, 78.9°N , 11.9°E), для приполярного района Арктики [13]. Авторы этой работы связывают подобный сезонный ход с особенностями зимней атмосферной циркуляции в полярных районах. Отметим, что на станции Ny Alesund, кроме глубокого зимнего минимума, наблюдается уменьшение ОС CH_4 в июне-июле, со-

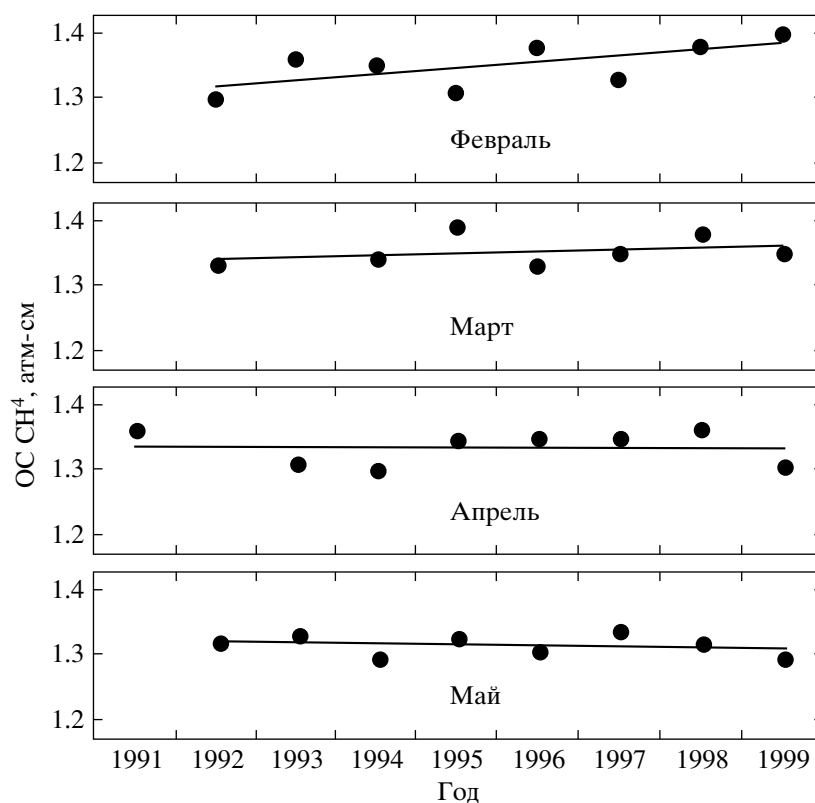


Рис. 4 Среднемесячные значения ОС CH₄.

ответствующее, вероятно, летнему возрастанию концентрации радикала гидроксила в атмосфере. Как мы видим, сезонные изменения ОС CH₄ по результатам спектроскопических измерений могут иметь различный характер в зависимости от места проведения наблюдений. Напротив, измерения q_0 на сети станций NOAA CMDL показывают, что сезонный ход имеет в среднем одинаковые особенности для всего Северного полушария [9]. Зависимость изменчивости ОС CH₄ от географического положения места проведения наблюдений (в частности, от географической широты) известна лишь в общих чертах, зависимость от местных условий имеет локальный характер. Поэтому при сопоставлении результатов долговременных измерений ОС CH₄ в разных пунктах, даже выполненных по единой методике и на однотипной аппаратуре, необходимо дополнительное обоснование соответствия таких результатов друг другу. Необходимость такого обоснования возрастает при

использовании различных методик и различной аппаратуры.

Для оценки возможных долговременных изменений ОС CH₄ в течение 1991-1999 гг. использовались среднемесячные значения ОС CH₄ (w_m) для месяцев с максимальным количеством измерений. Величины w_m рассчитывались по среднедневным значениям с весами, пропорциональными количеству единичных измерений, проведенных в данный день. Они приведены на рис. 4. Оценка скорости роста ОС CH₄ (r) для каждого месяца проводилась с помощью линейной регрессии (с весами, пропорциональными количеству проведенных измерений в течение каждого месяца). Результаты приведены в табл. 2.

Как видно из рис. 4, ход w_m для разных месяцев различен, и наблюдается межгодовая изменчивость среднемесячных значений ОС CH₄. Так, среднемесячные значения ОС CH₄ для апреля-августа в

Таблица 2. Оценки скорости роста ОС CH₄

	Февраль	Март	Апрель	Май	Июнь	Июль	Август
r , % в год	1.0 ± 0.8	0.4 ± 0.9	0.02 ± 0.9	-0.1 ± 0.8	0.03 ± 0.7	0.5 ± 1.0	0.3 ± 0.8

1997–1999 гг. уменьшаются, для февраля-марта – увеличиваются. Из приведенных оценок величины r видно, что достоверным является февральское значение r , остальные рассматриваются нами как оценочные значения.

Сопоставление величин r с сезонным ходом показывает, что наибольшие значения r приходятся на месяцы, когда ОС CH_4 относительно постоянно (февраль-март и июль-август).

ВЫВОДЫ

Проведенный анализ одновременных прямых и спектроскопических измерений приземных значений отношений смеси метана показал наличие заметных систематических отличий между двумя типами измерений при использовании в спектроскопической методике равномерного тропосферного модельного профиля CH_4 . При этом спектроскопические оценки q_0 были систематически ниже результатов прямых измерений. Использование модельного профиля отношения смеси CH_4 с градиентом в нижнем километровом слое (что характерно для районов, подверженных влиянию антропогенных источников CH_4 [8]) позволило получить существенно лучшее согласие между прямыми и спектроскопическими измерениями. Так, среднее отклонение между двумя типами измерений уменьшилось примерно в 7 раз и составило около 1.5 %.

Проведен анализ годового хода ОС CH_4 вблизи Санкт-Петербурга. ОС CH_4 испытывает годовой ход с минимумом в июне-августе и максимумом в ноябре-январе, аналогичный сезонным изменениям приземного отношения смеси, наблюдаемым на станциях NOAA/CMDL. Амплитуда сезонных изменений ОС CH_4 составляет ~4% от среднегодового значения этой величины. Сравнение с данными спектроскопических измерений ОС CH_4 , проводимых на Звенигородской научной станции ИФА РАН (55.4° N, 36.5° E), на станции Ни-Алезунд (78.9° N, 11.9° E), Китт-Пик (32° N, 112° W) показало, что для четырех станций характер годового хода ОС CH_4 различен. Амплитуды сезонных изменений ОС CH_4 , наблюдаемых для Санкт-Петербурга и на станции Ни-Алезунд, существенно выше аналогичных амплитуд отношений смеси, полученных на сети NOAA/CMDL. Таким образом, наблюдаемые особенности сезонного поведения ОС CH_4 зависят от географического расположения места измерений, а также могут зависеть от условий и способа проведения измерения.

Оценки скорости роста ОС CH_4 , для различных месяцев с февраля по август, проведенные по данным 1991–1999 гг., статистически значимы только для февраля ($1.0 \pm 0.8\%$ в год). Для остальных месяцев, кроме мая, значения величины r положитель-

ны, однако лежат в пределах погрешности их определения.

Авторы выражают искреннюю признательность А.И. Решетникову и В.И. Привалову (ГГО им. Воейкова) за предоставленные ими данные о приземном отношении смеси CH_4 в Санкт-Петербурге и за проведение газохроматографического анализа проб воздуха.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 98-05-655886) и NATO Collaborative Linkage Grant № 975873.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Scientific assessment of ozone depletion: 1998// WMO. Global Ozone Research and Monitoring Project – Report. № 44. Geneva. 1999.
2. Scientific assessment of ozone depletion: 1994// WMO. Global Ozone Research and Monitoring Project – Report № 37. Geneva. 1995.
3. Scientific assessment of ozone depletion: 1991// WMO. Global Ozone Research and Monitoring Project – Report. № 25. Geneva. 1992.
4. Мироненков А.В., Поберовский А.В., Тимофеев Ю.М. Спектроскопические измерения общего содержания метана в атмосфере вблизи Санкт-Петербурга. // Изв. АН. Физика атмосферы и океана. 1996. Т. 32. № 4. С. 471–478.
5. Мироненков А.В., Поберовский А.В., Тимофеев Ю.М. Методика интерпретации инфракрасных спектров прямой солнечной радиации для определения общего содержания атмосферных газов. // Изв. АН. Физика атмосферы и океана. 1996. Т. 32. № 2. С. 207–215.
6. Kamenogradski N.E., Kashin F.V., Grechko Ye.I., Dzholia A.V., Poberovski A.V., Divina S.A. Measurements of methane content in the atmosphere with the use of several modifications of the spectroscopic method and instrumentation.//Proc. SPIE, 5th International Symposium on Atmospheric and Oceanic Optics. Bellingham, Washington, USA. 1998. V. 3273. P. 6–10.
7. McManus J.B. et al. Field measurements of atmospheric methane with a HeNe laser-based real-time instrument// Proc. SPIE. Optical Methods in Atmospheric Chemistry. 1992. V. 1715. P.138–150.
8. Nakazawa T. et al. Measurements of the concentration of CO_2 , CH_4 and CO and the carbon and oxygen isotopic ratios in the troposphere over Russia// J. Geophys. Res. 1997. V. 102. № D3. P. 3843–3859.
9. Web-страница NOAA/CMDL. <http://www.cmdl.noaa.gov>.
10. Khalil M.A.K., Rasmussen R.A. Sources, sinks, and seasonal cycles of atmospheric methane// J. Geophys. Res. 1983. V. 88. № C9. P. 5131–5144.
11. Wallace L., Livingston W. Spectroscopic observations of atmospheric trace gases over Kitt Peak. 1. Carbon dioxide and methane from 1979 to 1985// J. Geophys. Res. 1990. V. 95. № D7. P. 9823–9827.

12. *Dianov-Klokov V.I., Yurganov L.N.* Spectroscopic measurements of atmospheric carbon monoxide and methane. 2: Seasonal variations and long-term trend.// *J. Atmos. Chem.* 1989. V.8. P. 153–164.
13. *Notholt J., Toon G., Stordal F., Solberg S., Schmidbauer N., Becker E., Meier A., Sen B.* Seasonal variations of atmospheric trace gases in the high arctic at 79° N.// *J. Geophys. Res.* 1997. V. 102. № D11. P. 12855–12861.

Abstract—@@@@@