



РГГУ

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования**

**«РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Кафедра "ФИЗИКИ"

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

**На тему «Сравнительный анализ фонового состава
аэрозолей экосистем Сибири и Амазонии»**

Исполнитель : студентка гр. Ф-Б13-1
Агафонова Дарья Андреевна

Руководитель : проф. каф. физики, д.т.н., доцент
Дьяченко Наталия Владимировна

Консультант: зав.каф.физ.атм., проф., д.ф.-м.н.
Михайлов Евгений Федорович

«К защите допускаю»

Заведующий кафедрой _____

канд.ф.-м.н., доцент

Бобровский Анатолий Петрович

« » _____ 2017 г.

Санкт-Петербург

2017

Оглавление

Введение	4
1. Глава 1. Атмосферные аэрозоли	7
1.1. Определение.....	7
1.2. Источники образования аэрозолей.....	7
1.3. Классификации аэрозолей.....	7
1.4. Форма и размеры аэрозолей.....	8
1.5. Классификация аэрозолей по размеру.....	10
1.6. Химический состав аэрозолей.....	11
1.7. "Жизненный цикл" аэрозолей.....	12
1.8. Углеродосодержащие аэрозоли.....	14
1.9. "Фоновое" состояние.....	15
1.10. Влияние углеродосодержащих аэрозолей на климат.....	15
2. Глава 2. Техника эксперимента	17
2.1. Места отбора проб.....	17
2.2. Методика отбора и химического анализа аэрозольных проб.....	18
2.2.1. Забор проб.....	18
2.2.2. Термооптический метод спектроскопии.....	18
2.3. Алгоритм робастного оценивания REBS.....	21
3. Глава 3. Анализ полученных данных	24
3.1. Анализ временных рядов концентраций углеродосодержащих компонентов частиц.....	24
3.2. Выделение фоновых и антропогенных концентраций.....	29
3.3. Изучение траекторий переноса источников частиц.....	35
3.3.1. Модель HYSPLIT и дистанционное зондирование очагов пожаров.....	35

3.3.2. Временные интервалы ,используемые для траекторного анализа.....	36
3.3.3. Траектории переноса воздушных масс в фоновые периоды в Амазонии.....	38
3.3.4. Траектории переноса воздушных масс в фоновые периоды в Сибири.....	41
3.3.5. Траектории переноса воздушных масс в периоды загрязнений...44	
3.3.5.1. Зимние периоды.....	44
3.3.5.2. Весенние периоды.....	47
3.3.5.3. Летние периоды.....	50
3.4. Фоновые значения концентрации компонентов аэрозолей для двух регионов и их сравнение.....	56
Результаты и выводы.....	63
Список литературы.....	65

ВВЕДЕНИЕ

Присутствие аэрозольных частиц определяет многие свойства газовых сред, в том числе важнейшие для существования человека свойства атмосферного воздуха как среды обитания [1]. Ученые многих стран давно пришли к выводу, что атмосферные аэрозоли играют важную роль в быстропротекающих климатических изменениях, являясь важнейшим климатообразующим фактором. Их наличие существенно влияет на термический режим атмосферы и земной поверхности. Известно, что количество приходящей солнечной радиации зависит от состава атмосферы и прежде всего от наличия аэрозолей, которые поглощают и рассеивают коротковолновую солнечную радиацию, уменьшая тем самым величину потока, приходящего на подстилающую поверхность[3].

Исследование состава и физических свойств фоновых аэрозолей имеет большое значение для построения моделей, описывающих естественные климатические изменения. Такие модели необходимы для корректной оценки уровня климатических изменений, вызванных антропогенной деятельностью [6]. Задача выделения фоновых составляющих весьма актуальна, т.к. на планете осталось совсем немного мест, где можно пренебречь влиянием антропогенных факторов на формирование климата. К их числу относятся Амазонский бассейн (Бразилия) и Сибирский регион (Россия). Именно эти регионы и были выбраны для анализа фонового состава аэрозолей.

В 2004 году уже были проведены исследования аэрозольных образцов на содержание ОС и ЕС и детальное изучение органических составляющих аэрозоля в лесах Финляндии, однако были изучены отдельные сезоны и короткие временные ряды. Похожие исследования проводились в смешанных лиственных

лесах в городе Йулих (Германия), который расположен в области, слабо подверженной антропогенным загрязнениям.

Целью данной работы является исследование временных зависимостей фоновых значений концентрации углеродосодержащих компонентов аэрозоля, а так же сравнение этих значений в экосистемах Сибири и Амазонии.

Основными задачами работы является анализ временных рядов концентраций углеродосодержащих компонентов аэрозоля, изучение их источников и стоков, анализ фоновых значений концентрации, полученных с помощью алгоритма робастного оценивания и сравнение их в двух экосистемах Сибири и Амазонии.

Научная и практическая значимость работы:

1. Данные о сезонных концентрациях аэрозолей и содержании в них углеродных компонентов могут быть использованы для построения уточненных моделей аэрозольного форсинга бореальных и тропических лесов.
2. Полученные результаты могут служить базисом для оценки степени климатических изменений.
3. Они также важны для оценки экологической обстановки в Сибири и Амазонии и ее влияния на здоровье людей.

Материалы исследований данной работы подразделены на главы:

В первой главе даны основные определения и классификация аэрозолей. Рассмотрен химический состав, источники и стоки атмосферных аэрозолей. Отдельно рассмотрены источники углеродсодержащей фракции частиц, их свойства и механизмы трансформации в атмосфере, роль углеродсодержащего компонента в задачах радиационного форсинга.

Во второй главе описывается место и методика отбора аэрозольных проб, аппаратура, используемая для анализа углеродного состава аэрозоля, приводятся инструментальные погрешности аппаратуры, а также метод выделения фоновых концентраций аэрозоля.

В третьей главе приводятся данные измерений содержания органического и элементарного углерода полученных за период измерений с апреля 2010 по июнь 2014 на станции ZOTTO в Сибири и участках ZF2, TIWA Hotel и UEA в период с января 2014 по март 2015 года. В последующих разделах отдельно рассматривается состав фоновых аэрозолей. Статистический материал предоставляется в виде рисунков и таблиц. Приведен сравнительный анализ фонового состава аэрозолей двух регионов. Отдельный раздел главы посвящен анализу сезонных источников загрязнений за весь период измерений.

ГЛАВА 1. АТМОСФЕРНЫЕ АЭРОЗОЛИ

1.1 Определение

Аэрозолем называют дисперсную систему, состоящей из газообразной дисперсной среды и твердой или жидкой дисперсной фазой или, иначе говоря, это взвесь твердых или жидких частиц в газе [9]. Они участвуют в ряде процессов, протекающих в атмосфере. В их числе и влияние на формирование радиационного режима нашей планеты. Аэрозоли, в зависимости от размера и состава частиц, вносят существенный вклад в отражение, рассеяние и поглощение коротковолновой радиации Солнца и восходящего потока теплового излучениястилающей поверхности. Изменение содержание взвешенных частиц в атмосфере в значительной степени влияет на климат планеты [2].

1.2 Источники образования аэрозолей

Основными источниками аэрозолей являются поверхности океанов, морей и суши, извержение вулканов, лесные и степные пожары, жизнедеятельность растений, химические и фотохимические реакции в атмосфере и в растительном покрове, а также источники связанные с деятельностью человека .

Появление частиц происходит в результате поступления в атмосферу уже готовых частиц из первичного источника или частицы образуются уже в атмосфере, в результате превращений из вторичных источников [4].

1.3 Классификации аэрозолей

По виду образования аэрозоли делятся на конденсационные и диспергированные (дисперсионные). Конденсированные аэрозоли образуются в результате конденсации различных газообразных продуктов. Диспергированные

аэрозоли образуются за счет диспергирования (измельчение, дробление) вещества поверхности Земли и океана и продуктов, выбрасываемых в атмосферу.

Все аэрозоли можно разделить на три класса: пыли, туманы и дымы.

Пыли - это дисперсная система с твердой дисперсионной средой, образовавшаяся в процессе диспергации твердых тел. Размеры пылей составляет 5 -100 мкм.

Туманы - это дисперсная система с жидкой дисперсной фазой, образованной как при конденсационном, так и диспергационном способе. Размеры частиц туманов от 0,3 до 5 мкм.

Дымы - это аэрозоли как с твердой, так и с жидкой дисперсной фазой, образованные конденсационным способом. Размеры частиц в дымах достаточно малы (от 0,1 мкм до 5 мкм).

Химический состав и распределение частиц по размерам определяют радиационно-оптические свойства аэрозоля, и в первую очередь его способность рассеивать и поглощать коротковолновую и длинноволновую радиацию (прямое радиационное воздействие аэрозоля) [17].

1.4 Форма и размеры аэрозолей

К основным морфологическим свойствам аэрозольных частиц относится форма, структура и характерные размеры. Форма частиц зависит от способа образования аэрозоля, последующих процессов его эволюции, природы вещества частиц и его физико-химических свойств. Различают первичные и вторичные частицы аэрозоля.

Конденсационные первичные аэрозоли образуются в виде сфер, впоследствии такие частицы могут приобретать и другую форму (например,

переохлажденная капелька воды может кристаллизоваться). Первичные частицы диспергационного происхождения крайне редко бывают сферическими, но удобно считать их сферами с некоторым эффективным (эквивалентным) диаметром, который может существенно варьироваться при рассмотрении различных физических свойств частиц.

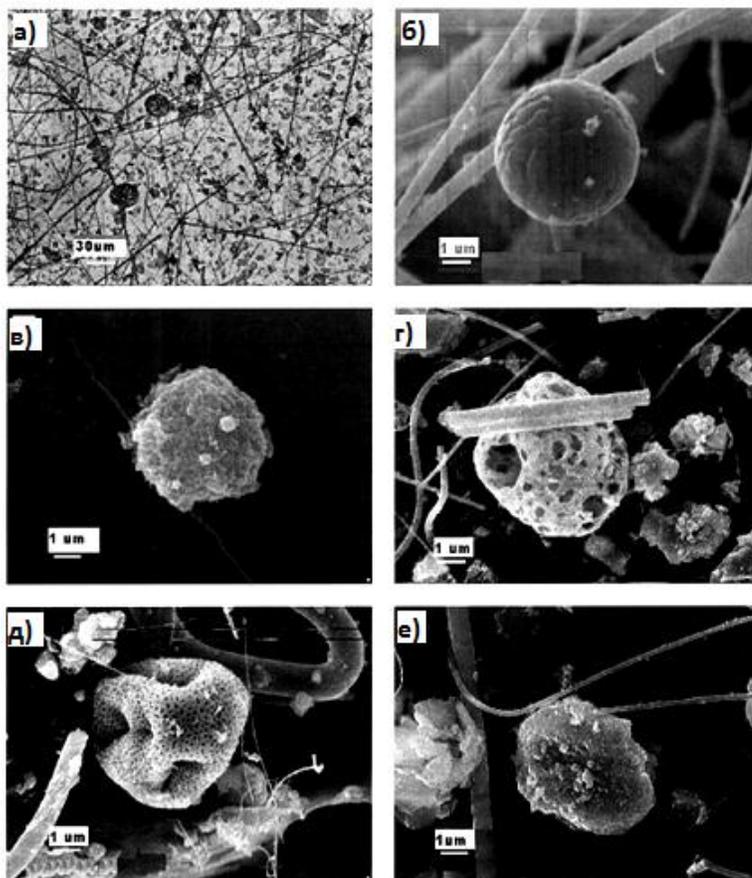


Рисунок 1.1- Микрофотографии атмосферных частиц: а) частицы на фильтре РМ 10; б) углеродные частицы, образовавшиеся при горении; в) частица промышленных выбросов с высоким содержанием железа и меди; г) частица с большим содержанием ванадия; д) органическая частица; е) глинистая почвенная частица, содержащая алюминий, серу, железо и кальций.

Вторичные частицы образуются при агрегации первичных частиц. К явлению агрегации частиц приводит их коагуляция - процесс встречного

движения частиц, их столкновения и последующее слипание под действием адгезионных (ван-дер-ваальсовских) сил [1].

1.5 Классификация аэрозолей по размеру

Размер аэрозолей лежит в пределах от 10^{-9} до 10^{-4} м [21]. Размер аэрозольных частиц зависит от способа их образования и процессов старения аэрозолей в атмосфере. По степени дисперсности аэрозоли традиционно принято подразделять на :

1. Ультрадисперсные аэрозоли или наночастицы с размерами в интервале $0,001 \div 0,01$ мкм;
2. Высокодисперсные аэрозоли (ВДА) с размерами частиц в интервале $0,01 \div 0,1$ мкм;
3. Среднедисперсные аэрозоли (иногда используется термин тонкодисперсные) с размерами в интервале $0,1 \div 10$ мкм;
4. Грубодисперсные аэрозоли с размерами в диапазоне $10 \div 100$ мкм.

Существует и классификация атмосферного аэрозоля отражающая одновременно и их происхождение (механизм генерации), и распределение по размерам. Выделяют три характерных диапазона (моды) [4]:

1. Ядра Айткена. Радиус частиц менее $0,1$ мкм. Появление их в атмосфере связано с гомо или гетеромолекулярной нуклеацией - образованием устойчивых частиц из исходных газообразных частиц.

2. Коагуляционная мода. Радиус частиц от 0,1 до 1 мкм. Возникают за счет коагуляции уже существующих частиц ядерной моды или их роста в результате гетерогенной конденсации газов.
3. Грубодисперсная мода. Радиус частиц более 1 мкм. Частицы появляются в атмосфере в результате процессов разрушения (дисперсии) конденсированной фазы.

1.6 Химический состав аэрозолей

Химический состав аэрозольных частиц определяется происхождениями и превращениями в процессе атмосферного переноса, протекающими под действием изменчивых условий внешней среды. По химическому составу морские, континентальные, городские и стратосферные аэрозоли сильно различаются.

Основной компонентой морских аэрозолей являются хлориды, содержание сульфатов и органики может быть также весьма существенным.

Наиболее хорошо изучен химический состав минеральной составляющей атмосферных аэрозолей над континентами (массовые %): SiO_2 - 40 ÷ 50%, Al_2O_3 - 15%, Fe - 5,4 ÷ 6,0%, CaO - 2,4 ÷ 0,9%, Na_2O - 2 ÷ 1,5%, K_2O - 1,9 ÷ 1,1%, MgO - 1,5 ÷ 1,2%, TiO - 1,0 ÷ 0,2%, MnO - 0,08 ÷ 0,05%. Кроме этих компонентов наблюдается относительно большое содержание Cu, Ba, Ni, Sc, Cr, Zn. Особенности поведения аэрозолей разной химической природы ответственны за различия в химическом составе аэрозолей в атмосфере на разных высотах. Вертикальная структура химического состава аэрозолей в тропосфере характеризуется слабым убыванием массовой концентрации большинства элементов, входящих в состав неорганических аэрозолей.

Городские аэрозоли отличаются от естественных более высокой концентрацией, дисперсностью, микроструктурой частиц и химическим составом.

Сложные индустриальные атмосферные загрязнения называют смогом. В смогах кроме токсичных аэрозолей присутствуют газообразные оксиданты, например, озон, а также пероксиацетилнитрат (ПАН). В воздухе крупных промышленных центров обнаруживается присутствие HNO_2 , H_2SO_4 , NH_3 , SO_2 , H_2S , пепла, дегтя, пылевых частиц, содержащих Si, окислов Fe, Zn, Ba, As, Cu и растительной пыльцы, а также канцерогенных углеводов.

Для химического состава аэрозолей верхней тропосферы и стратосферы характерно высокое содержание в аэрозольном веществе аниона SO_4^{2-} , относительно высокое содержание Fe и других элементов, характерных для минеральных веществ [3].

1.7 "Жизненный цикл" аэрозолей

Общее количество аэрозольного вещества, выделяющегося в земную атмосферу, составляет $10^9 \div 10^{10}$ т/год. Однако соотношение между аэрозольными веществами различного происхождения сильно изменяется в пространстве. Оно зависит не только от распределения и мощности источников аэрозолей, но и от времени существования аэрозольных частиц разного происхождения.

Количественная оценка вкладов первичного и вторичного атмосферного аэрозоля в эмиссию атмосферного аэрозоля осложняется из-за изменения их свойств в результате различных реакций в атмосфере. Процессы старения, такие как коагуляция, адсорбция и гетерогенные реакции на поверхности органических аэрозолей, приводят к изменению их химического состава. Старение также сопровождается укрупнением частиц [15].

Удаление (сток) аэрозолей из атмосферы происходит в результате вымывания аэрозольных частиц облаками, осадками, туманами, а также в

результате сухого осаждения. Удаление из атмосферы газовых примесей, образующих аэрозольные частицы, также будет регулировать концентрацию аэрозолей в атмосфере [3].

Принадлежащие к разным модам частицы осаждаются по различным механизмам и с разными скоростями. Прежде всего, выделяют сухое и влажное осаждение. В случае более крупных частиц ($r > 1 \mu\text{м}$) основными способами удаления из атмосферы оказываются гравитационное осаждение и подоблачное вымывание, включающее инерционный захват частиц каплями дождя или снежинками. По мере уменьшения размеров частиц вклад того и другого механизма и формирования нисходящего потока аэрозолей снижаются и становятся минимальным для частиц с радиусами $0,05 - 0,5 \mu\text{м}$. Однако при дальнейшем уменьшении размеров, эффективность сухого осаждения и вымывания снова возрастает. Это объясняется тем, что осаждение мелких частиц происходит по механизму броуновской диффузии и поток частиц на поверхность описывается уравнением:

$$F = -V_d C,$$

где V_d - скорость осаждения, определяемая скоростью диффузии; C - концентрация частиц.

Броуновская диффузия лимитирует скорость захвата частиц каплями облачной воды, дождя и тумана, то есть скорость влажного осаждения.

Сухое и влажное осаждение имеют наибольшие скорости в случае частиц с радиусом более $0,5 - 1 \mu\text{м}$ и менее $0,05 \mu\text{м}$. Поэтому наиболее долгоживущими оказываются частицы второй (коагуляционной) моды. Среднее время жизни частиц второй моды в нижних слоях атмосферы оценивается величиной порядка 10 суток. В реальных же условиях продолжительность пребывания в тропосфере частиц той или иной моды может сильно варьироваться. Например, она

возрастает в чистой атмосфере фоновых районов, а так же при забросе частиц на большие высоты [4].

1.8 Углеродосодержащие аэрозоли

Источниками поступления аэрозольных форм углерода в атмосферу являются лесные пожары [5]. Основные компоненты аэрозольных частиц содержат как органический (ОС), так и элементарный углерод (ЕС) [12].

Элементарный углерод образуется при сжигании угля в топочных котлах, при сгорании нефтепродуктов в двигателях автотранспорта и при горении растительного материала (древесина, травяной покров) .

Молекулярный состав органической фракции частиц до сих пор хорошо не изучен, но известно, что наибольший вклад в органическую массу вносят продукты термического разложения растительной целлюлозы и лигнина. К ним относятся ангидриды сахаров (левоглюкоозан, галактоза), фенольные соединения (салициловая, ванильная и сиреневая кислоты), а так же кислоты жирного ряда, спирты сложные эфиры альдегиды и кетоны [12, 18]. В летний период эмиссия от биогенных источников обеспечивает дополнительное поступление биоаэрозолей (споры грибков, пыльца растений) и низколетучих циклических углеводов (изопрופן, терпены и ароматические углеводороды).

Процессы горения являются источниками эмиссии как органического, так и элементарного углерода. Соотношение между ними зависит от режима горения и природы горючего материала. При сжигании угля в топочных котлах или нефтепродуктов в двигателях внутреннего сгорания степень конверсии углеводов выше, чем при горении древесины или сухой травы, поэтому отношение ОС/ЕС может служить индикатором источника загрязнений.

1.9 "Фоновое" состояние

Рост выбросов вредных веществ в атмосферу в результате индустриализации и урбанизации вызывает увеличение содержания примесей на значительном расстоянии от источников загрязнения, а также глобальные изменения в составе атмосферы, что в свою очередь может привести ко многим нежелательным последствиям, в том числе и к изменению климата.

Под «фоновым» состоянием обычно понимается такое состояние атмосферы, состав которой формируется только за счет эмиссий от естественных источников и от очень удаленных антропогенных источников. Говоря иными словами, фоновое состояние наблюдается при отсутствии локальных или региональных источников загрязнений атмосферы [6].

Зная информации о фоновых уровнях концентрации атмосферных составляющих, их вариациях и временных изменениях, можно уже судить о влиянии человеческой деятельности на состояние атмосферы. Такая система позволяет накопить материал для оценки возможных изменений климата, перемещения и выпадения вредных веществ.

1.10 Влияние углеродсодержащего аэрозоля на климат

Влияние углеродсодержащих компонентов аэрозоля на климат проявляется в их способности к перераспределению радиационного баланса системы Земля-атмосфера. Прямой эффект связан с оптическими свойствами аэрозолей, косвенный эффект определяется их способностью вызывать изменения характеристик облачности.

Процессы "старения" сопровождаются укрупнением частиц и изменением их химического состава. В результате формируется климатически активная

субмикронная фракция (0,1 - 1,0 мкм) органо-солевых частиц. Частицы данного размера поглощают и рассеивают излучение в видимой и ИК- области спектра (прямой аэрозольный форсинг) [10], а также являются активными облачными ядрами конденсации (косвенный аэрозольный форсинг) [13]. Органический компонент рассеивает излучение, тогда как элементарный углерод его поглощает. Соотношение этих величин и определяет суммарный эффект воздействия углеродосодержащей фракции частиц на радиационный баланс атмосферы [19, 25].

По данным IPCC (2003 г.) значения глобального прямого радиационного форсинга для аэрозоля, который образуется за счет сгорания биомассы, составляет $-0,2 \text{ Вт/м}^2$ (разброс оценок от $-0,07$ до $-0,6 \text{ Вт/м}^2$). Этот форсинг в большинстве регионов отрицательный, однако в ограниченных областях с высоким альбедо подстилающей поверхности он может быть и положительным.

Значения для органического и сажевого аэрозоля, который образуется за счет сгорания ископаемого топлива, оценивается $-0,1 \text{ Вт/м}^2$ и $+0,2 \text{ Вт/м}^2$ (разброс оценок составляет от $-0,03$ до $-0,30 \text{ Вт/м}^2$ и от $+0,1$ до $+0,4 \text{ Вт/м}^2$).

Неопределенности оценок аэрозольно - радиационного форсинга связаны с неопределенностью оптических параметров аэрозоля, неопределенностью атмосферных концентраций и доли в них аэрозоля антропогенного происхождения, различиями в структуре моделей, схемах включения в модель оптических параметров и концентраций аэрозоля [7].

ГЛАВА 2. ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1 Места отбора аэрозольных проб.

Отбор аэрозольных проб в Сибири отмечался на научной станции ZOTTO ($60^{\circ}48'$ с.ш.; $89^{\circ}23'$ в.д.) (Zotino Tall Tower Observation Facility), расположенной в Туруханском районе Красноярского края, недалеко от населенного пункта Зотино. Станция расположена на базе Средне - Енисейского стационара Института леса, предназначена для мониторинга парниковых газов приземного слоя атмосферы сибирских лесов. Главным элементом является металлическая мачта высотой 302 м, на которой установлены метеоприборы и проведены трубопроводы для откачки образцов воздуха с различных высот для последующего анализа на комплексной измерительной системе, установленной в лабораторном бункере. Мачта позволяет собирать информацию об участке площадью примерно 150 кв.км.

Ближайший населенный пункт находится на расстоянии 25 км - поселок Зотино, ближайший крупный населенный пункт находится на расстоянии 600 км - город Красноярск.

Отбор аэрозольных проб в Амазонии происходил на трех станциях из девяти в окрестностях города Манауса в центральном регионе бассейна Амазонки. Участки располагаются от нулевой точки, направленной против ветра, и далее ближе к источникам загрязнения.

Первая станция - ZF2 (2.59° ю.ш.; 60.20° з.д.), находится в лесных территориях к северу от Манауса. Вторая станция - TIWA Hotel (3.14° ю.ш.; 60.13° з.д.), расположен рядом с рекой Амазонкой, с подветренной стороны, ширина реки от 7,5 до 11,7 м в зависимости от направления господствующих ветров. Третья станция - UEA (3.29° ю.ш.; 60.62° з.д.), находится на территории Amazonas State University в Малакапуру.

Измерения проводились с двух башен высотой 80 м, хотя в данный момент открыта башня высотой 325 метров, самое высокое сооружение Южной Америки. Башни предназначены для изучения климата расположенных вокруг дождевых лесов, остающихся по большей части нетронутыми человеком [20].

2.2 Методика отбора и химического анализа аэрозольных проб.

2.2.1 Забор проб.

На станции ZOTTO и участках ZF2, TIWA Hotel и UEA забор проб осуществлялся похожим образом. Концентрация частиц в воздухе измерялась делением массы осажденных частиц на объем прокаченного через фильтр воздуха, со скоростью 19 л/мин. Пробы отбирались на кварцевые фильтры диаметром 37 мм марки Tissuqartz 2500 QAT. Фильтры предварительно выдерживались в муфельной печи при температуре 800 °С в течение 12 часов. При каждом проботборе использовалось два фильтра, расположенных один за другим. Масса аэрозоля определялась как разность осажденных масс на верхнем и нижнем фильтрах. Взвешивание каждого фильтра проводилось 3 - 5 раз на весах. Статистический разброс определения массы аэрозолей составил 0,04 мг атмосферы [6].

Среднее время отбора одной пробы составляли 5 суток некоторые пробы были отбракованы в основном из-за повышенной влажности воздуха в системе отбора (> 90%).

2.2.2 Термооптический метод спектроскопии

Содержание органического углерода (OC), элементарного углерода (EC) и общего углерода (TC = OC + EC) в пробах определялось с помощью коммерческого термооптического анализатора (Sunset Laboratory Inc., USA).



Рисунок 2.1 - Термооптический анализатор (Sunset Laboratory Inc., USA)

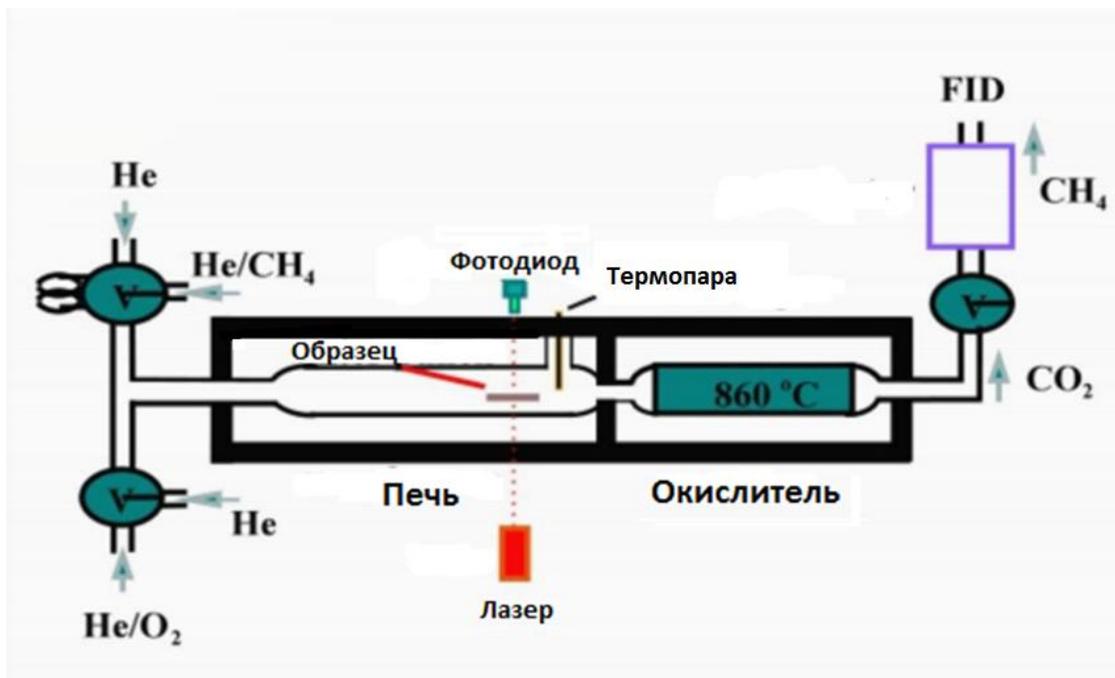


Рисунок 2.2 - Схема теплооптического анализатора для определения содержания органического и элементарного углерода в аэрозольных пробах.

Принцип его работы заключается в следующем . Из кварцевого фильтра вырезается фрагмент прямоугольной формы площадью 1,5 см² , который помещается в печь. На первой стадии при отсутствия кислорода происходит постепенный контролируемый нагрев пробы до температуры 870 °С. При нагревании пробы начинается испарение органического углерода. В конце первой стадии кварцевую печь охлаждают до 550 °С. При охлаждении органического углерода происходит его термическая деструкция (разрушение), при этом образуется пиролитический углерод. На этом первая стадия заканчивается и начинается вторая.

На второй стадии нагрева через печь пропускается газовая смесь гелия (He) и кислорода (O₂). На этой стадии максимальная температура нагрева также составляет 870 °С. При высокой температуре, благодаря кислороду, элементарный углерод, который содержится в пробе, и образованный пиролитический углерод в присутствии катализатора (MnO₂) окисляются до двуокиси углерода (CO₂). С помощью метанатора выделенная двуокись углерода стехиометрически превращалась в метан (CH₄). Концентрация метана измерялась с помощью ионизационно-пламенного детектора (FID) [14].

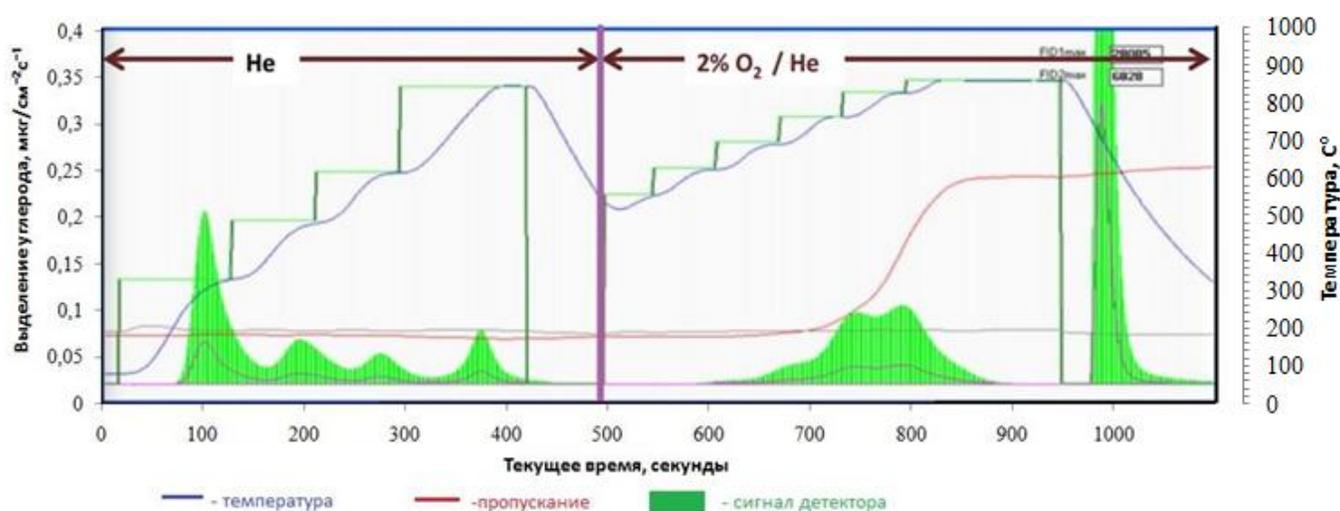


Рисунок 2.3 - Пример термограммы аэрозольного образца.

Весь процесс фиксируется на мониторах компьютера.

На рис. 2.3 синяя линия показывает изменение температуры образца на первой и второй стадиях. Зеленая линия показывает соответствующее изменение количества выделенного углерода. Красная линия отслеживает изменение пропускания лазерного луча (670 нм) через фильтр. В ходе бескислородного этапа значение пропускания остается постоянным. Его значение зависит от пропускающей способности фильтра и оптических свойств осажденного аэрозоля, т.е от рассеивающих и поглощающих свойств (наличие в пробе элементарного углерода). На второй кислородной стадии нагрева пропускание начинает расти.

Ошибка измерения концентраций ОС и ЕС включает постоянную часть (предел обнаружения), которая составляет 0,2 мкг углерода/см² и переменную часть (случайная погрешность), не превышающую 6% от массы углеродного материала на фильтре [6].

2.3 Алгоритм робастного оценивания REBS.

Для выделения фоновых концентраций был использован алгоритм робастного оценивания REBS (Robust extraction of background signal), который представляет собой сглаживание на основе локальной регрессии [23, 24]. Данный метод может быть применен к любым фоновым участкам.

Наблюдаемая концентрация складывается из нескольких составляющих:

$$Y(t_i) = g(t_i) + m(t_i) + E_i, \quad (1)$$

где $Y(t_i)$ - наблюдаемая концентрация; $g(t_i)$ - фоновая концентрация; $m(t_i)$ - вклад региональных загрязненных воздушных масс; E_i - погрешность измерений.

Сам метод работает следующим образом:

1. Для каждого $Y(t_i)$ рассчитываем фоновую концентрацию $g(t_i)$ с помощью локальной регрессионной оценки уравнения (2), с весом ядра, определяемым из уравнения (3), и весовым коэффициентом $w_r(t_i) = 1$.

$$\hat{g}(t_0) = \operatorname{argmin}_{\theta} \sum_{i=1}^n w_r(t_i) k\left(\frac{t_i-t_0}{h}\right) [y_i - \{\theta_0 + \theta_1(t_i - t_0)\}]^2, \quad (2)$$

где h - пропускная способность; θ - оценка регрессии.

В данном случае параметр $\hat{g}(t_0) = (\hat{\theta}_0; \hat{\theta}_1)^T$ зависит от t_0 .

$$k\left(\frac{t_i-t_0}{h}\right) = \left(\max\left\{1 - \left|\frac{t_i-t_0}{h}\right|^3, 0\right\}\right)^3 \quad (3)$$

2. Используя формулу (5), оцениваем параметр масштаба (шума) σ и рассчитываем весовые коэффициенты $w_r(x_i)$, путем применения уравнения (4).

$$w_r(x_i) = \begin{cases} 1 & \text{если } r_i \leq 0 \\ \left(\max\left\{1 - \left(\frac{r_i}{b}\right)^2, 0\right\}\right)^2 & \text{иначе} \end{cases}, \quad (4)$$

где $r_i = [y_i - b(x_i)]/\sigma$; b - константа надежности ($b = 3,5$).

$$\hat{\sigma} = \sqrt{\frac{1}{\#\{i:r_i \leq 0\}} \sum r_i^2} \quad (5)$$

3. Для каждого наблюдения $Y(t_i)$ вычисляем новое фиксированное значение $g(t_i)$, используя надежную оценку локальной регрессии уравнения (2) с весом ядра, определяемым уравнением (3).

4. Повторяем шаги 2 и 3 до схождения (обычно требуется около 5 - 10 итераций). Окончательно установленные значения дают оценочную кривую $g(t_i)$.

5. Все значения $Y(t_i)$ с $Y(t_i) \leq g(t_i) + 3\sigma$ классифицируются как «фоновые» значения, все остальные значения классифицируются как «загрязненные».

Данный метод был реализован на языке программирования FORTRAN. Этот подход был успешно использован в работах Ruckstuhl et al. (2012) для выделения фоновых значений концентрации оксида углерода. Данный метод может быть применен к любым фоновым участкам.

ГЛАВА 3. АНАЛИЗ ПОЛУЧЕННЫХ ДАННЫХ

3.1 Анализ временных рядов концентраций углеродосодержащих компонентов частиц

Для проведения анализа было отобрано и обработано 291 проба со станции ZOTTO в Сибири и 156 проб на Амазонских станциях ZF2, TIWA Hotel и UEA.

Рассматривая временную изменчивость концентраций ОС и ЕС на станции ZOTTO, можно отчетливо выделить периоды с повышенным содержанием компонентов относительно фоновых значений. Наиболее высокие значения аэрозольного органического и элементарного углерода наблюдаются в летний период при высоких значениях температур. Максимальное значение органического углерода достигает $106,48 \text{ мкг/м}^3$ (7.07.2012), что видно из рис.3.1. В летний период возникают очаги лесных пожаров, и, естественно, это приводит к повышению содержания ОС и ЕС в аэрозольных пробах. В зимний период, при отсутствии пожаров, источниками повышенного содержания углеродосодержащих компонентов являются промышленные центры Сибири.

Если рассматривать элементарный углерод, то из рис. 3.1 так же можно видеть, что наиболее высокие значение наблюдаются в летний период, а максимальное значение составляет $4,02 \text{ мкг/м}^3$, которое было достигнуто 7.07.2012.

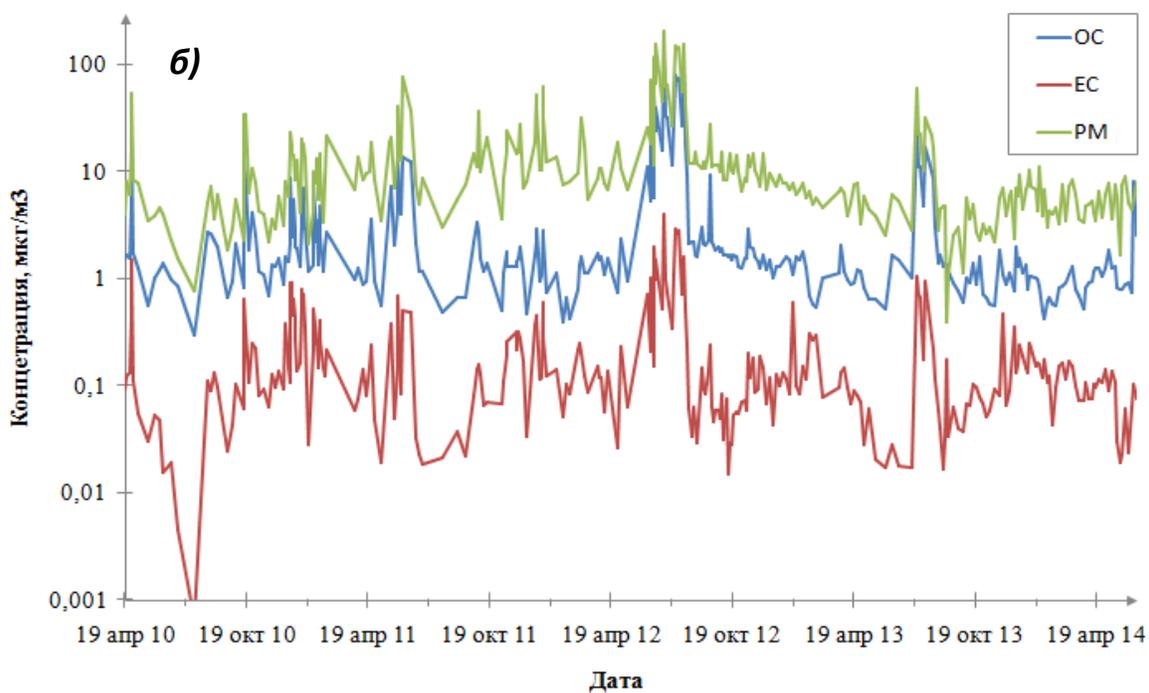
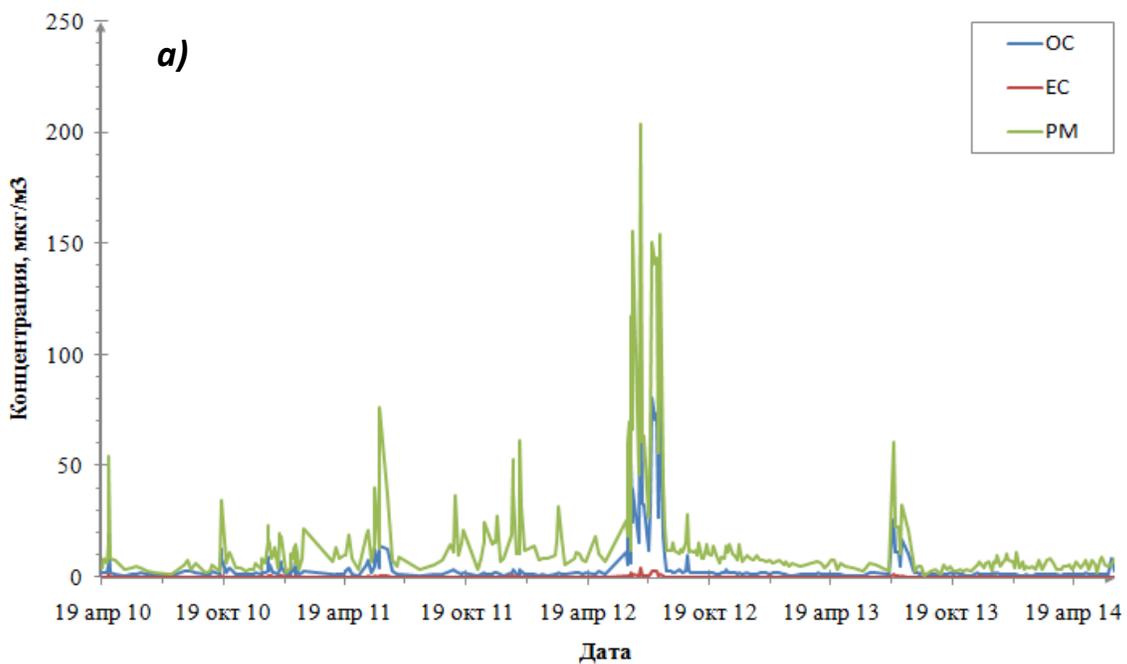


Рисунок 3.1- Временная изменчивость содержания органического (OC) и элементарного (EC) углерода в аэрозольных пробах и полной массовой концентрации аэрозолей (PM) на станции ZOTTO в период с 2010 по 2014 год ;"а)"- линейный масштаб, "б)"- логарифмический масштаб.

Рассмотрим временную изменчивость концентраций ОС и ЕС на станциях UEA, TIWA Hotel и ZF2. Наиболее высокие значения аэрозольного органического и элементарного углерода наблюдаются в ноябре - месяце высоких температур. Максимальное значение органического углерода достигает $121,77 \text{ мкг/м}^3$ (30.11.2014) на станции TIWA Hotel, что видно из рис. 3.3. В это время в Амазонии возникают очаги лесных пожаров, что приводит к повышению содержания ОС и ЕС в аэрозольных пробах. Промышленные центры также являются причиной высоких значений концентраций углеродосодержащих компонентов.

Если рассматривать элементарный углерод, то из рис.3.3 можно видеть, что максимальное значение составляет $4,02 \text{ мкг/м}^3$ на станции TIWA Hotel в Амазонии.

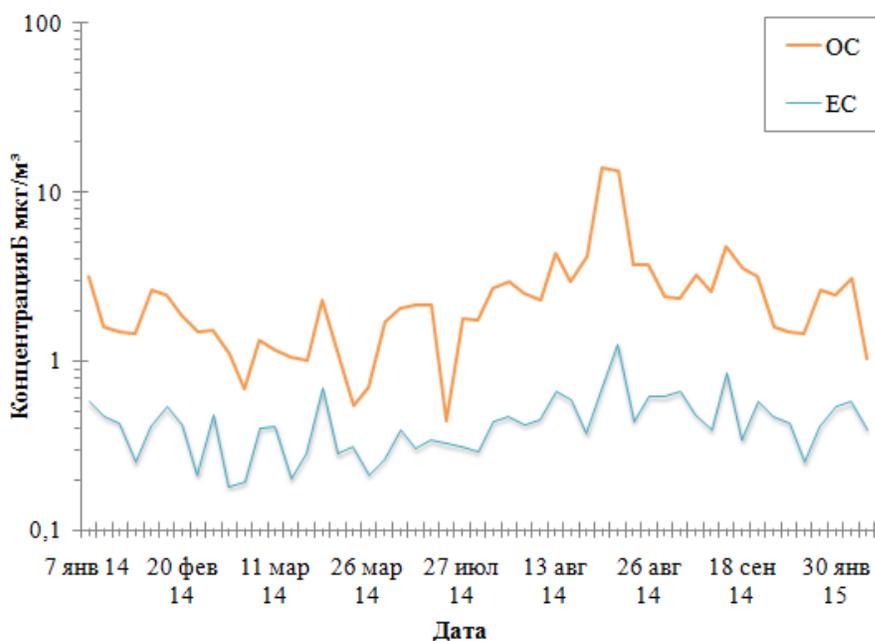


Рисунок 3.2 - Временная изменчивость органического (ОС) и элементарного(ЕС) углерода на станции UEA в Амазонии в период 2014 - 2015г.

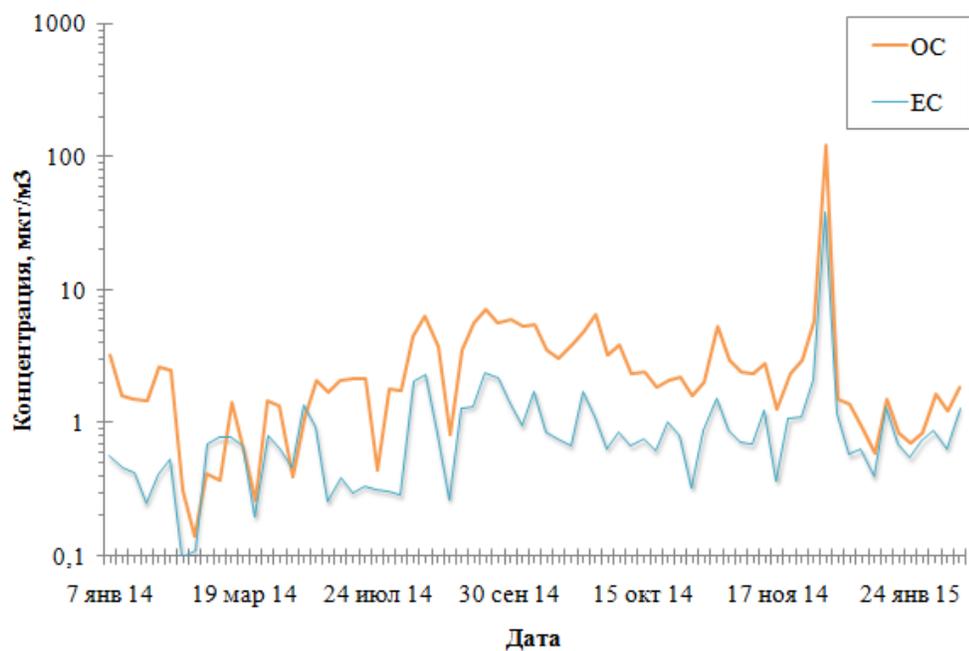


Рисунок 3.3 - Временная изменчивость органического (OC) и элементарного (EC) углерода на станции TIWA Hotel в Амазонии в период 2014 - 2015 г..

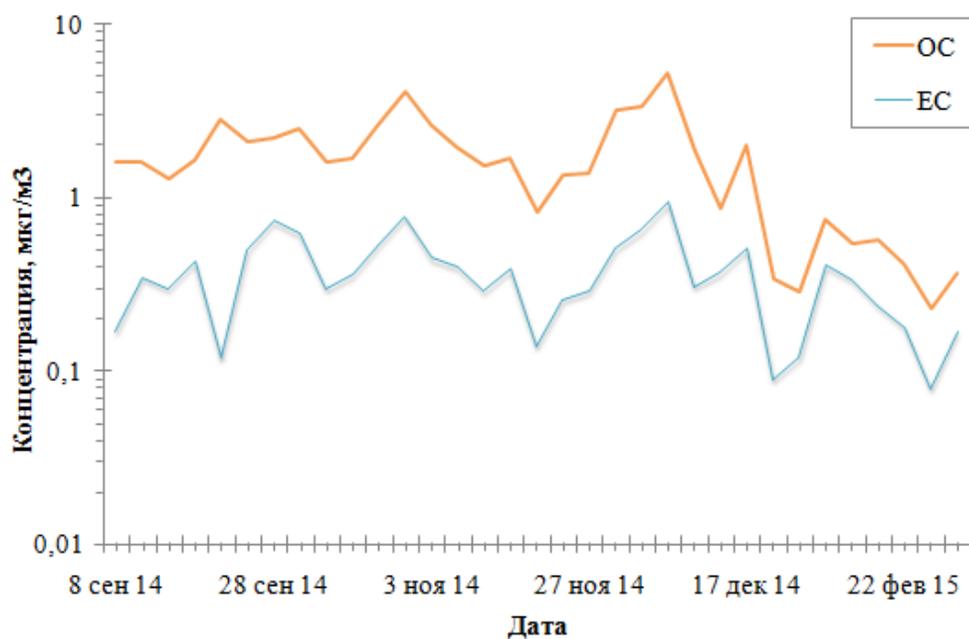


Рисунок 3.4 - Временная изменчивость органического (OC) и элементарного (EC) углерода на станции ZF2 в Амазонии в период 2014 - 2015г.

Вариация углеродосодержащих компонентов ОС и ЕС тесно связана с изменением температуры и количеством выпавших осадков в течении года. И действительно, если посмотреть на рис. 3.5, то можно увидеть, что в Сибири максимум концентрации будет достигаться в июле - августе, а в Амазонии - в сентябре и ноябре, так как именно эти месяцы являются самыми теплыми за весь год. Именно эта картина и наблюдается на рис. 3.1 -3.4.

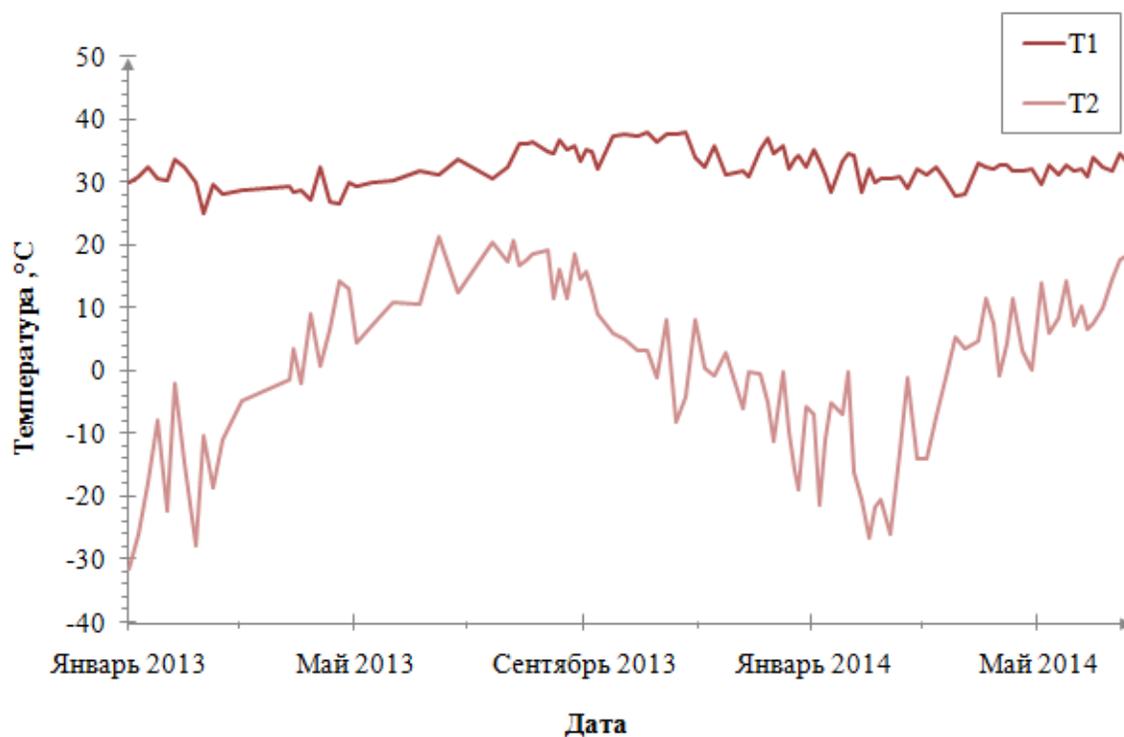


Рисунок 3.5 - Изменение температуры воздуха в Амазонии в г. Манаусе (Т1) и в Сибири в пос. Зотино (Т2) в период с 2013 по 2014 год.

Из рис. 3.5 видно, что сезонный ход температуры в г. Манаус слабо выражен, в отличие от Сибирской станции-поселка Зотино. Среднегодовое количество осадков так же различное, так как Сибирь и Амазония находятся в разных климатических поясах (умеренный и субэкваториальный пояс), что сказывается на климатических условиях и, следовательно, на эмиссию углеродосодержащих компонентов.

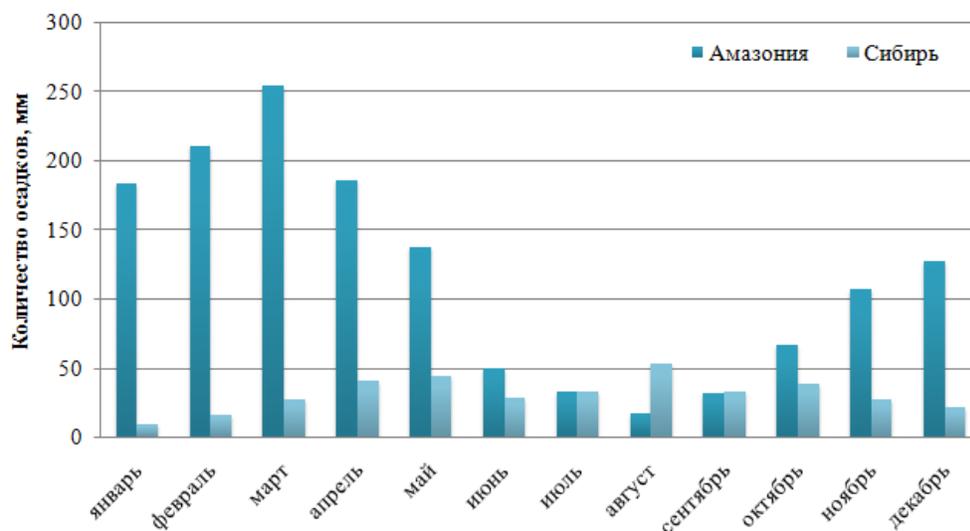


Рисунок 3.6 - Среднегодовое количество осадков в Амазонии в г. Манаусе и в Сибири в пос. Зотино в период с 2013 по 2014 год.

3.2. Выделение фоновых и антропогенных концентраций

Под «фоновым» состоянием понимается состояние атмосферы, состав которой формируется только за счет эмиссий от естественных источников и от удаленных антропогенных источников.

В данном разделе проанализированы сезонные изменения фонового состава аэрозолей и состава аэрозолей в период загрязнений. Ведь для построения некоторых моделей, описывающих естественные климатические изменения имеет большое значение исследования состава и физических свойств фоновых аэрозолей. Эти модели необходимы для корректной оценки уровня изменения климата, которые были вызваны антропогенной деятельностью.

Для выделения фоновых концентраций был использован алгоритм робастного оценивания REBS (Robust extraction of background signal), который представляет собой сглаживание на основе локальной регрессии [24, 25]. Временные интервалы,

внутри которых концентрация элементарного углерода не превышает значение 3σ , отнесены к фоновым периодам. Ниже представлены графики с результатами выделения фоновых значений.

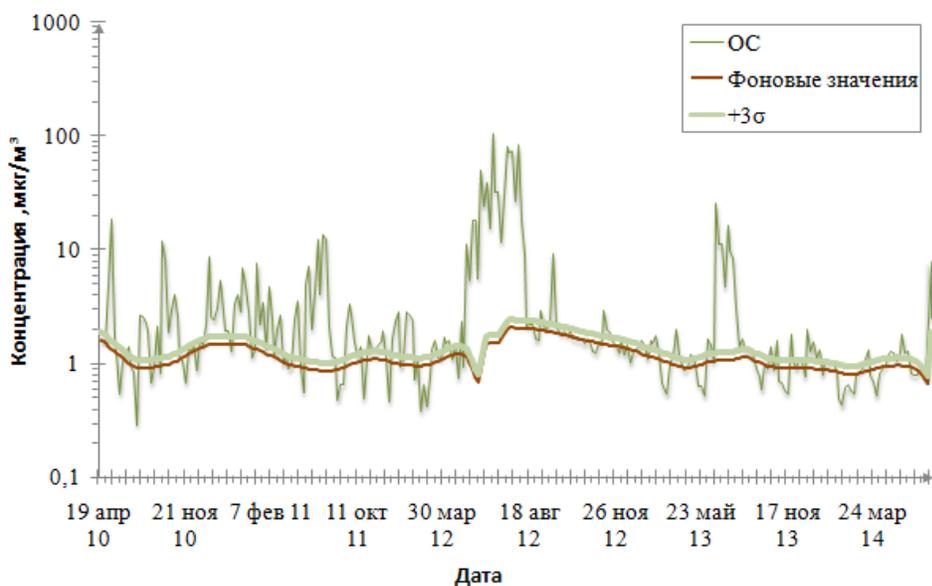


Рисунок 3.7 - Результат выделения фоновых концентраций органического углерода на станции ZOTTO при помощи метода REBS.

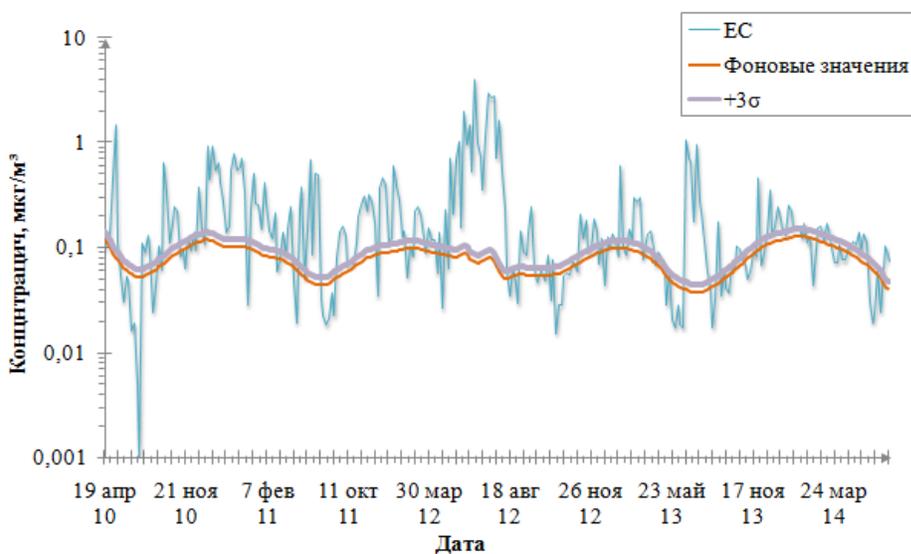


Рисунок 3.8 - Результат выделения фоновых концентраций элементарного углерода на станции ZOTTO при помощи метода REBS.

Из рисунков 3.7 и 3.8 хорошо видно, что периодический характер имеют только вариации фоновых значений элементарного углерода, причем фоновые значения в летний период минимальны, а зимний период приобретают максимальные значения, в отличие от органического углерода, у которого отсутствует периодический сезонный ход.

Если рассматривать вариацию фоновых концентраций в Амазонии (рис. 3.7 и 3.8), то полученные значения отличаются от значений в Сибири. Периодичность на станциях UEA и TIWA Hotel в случае органического и элементарного углерода можно проследить. На обеих станциях минимальные фоновые значения наблюдаются в феврале-марте. Этот временной интервал совпадает с сезоном дождей (рис. 3.6.), проходящим в Амазонии. Наибольшие фоновые значения достигаются во всех случаях с августа по октябрь. Станция ZF2 не была рассмотрена из-за слишком малого количества отобранных проб.

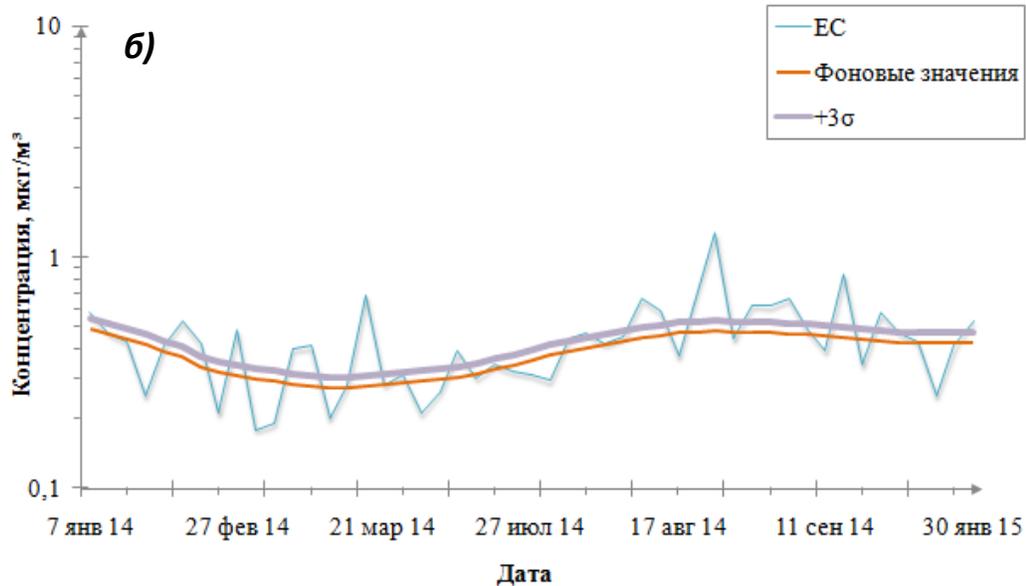
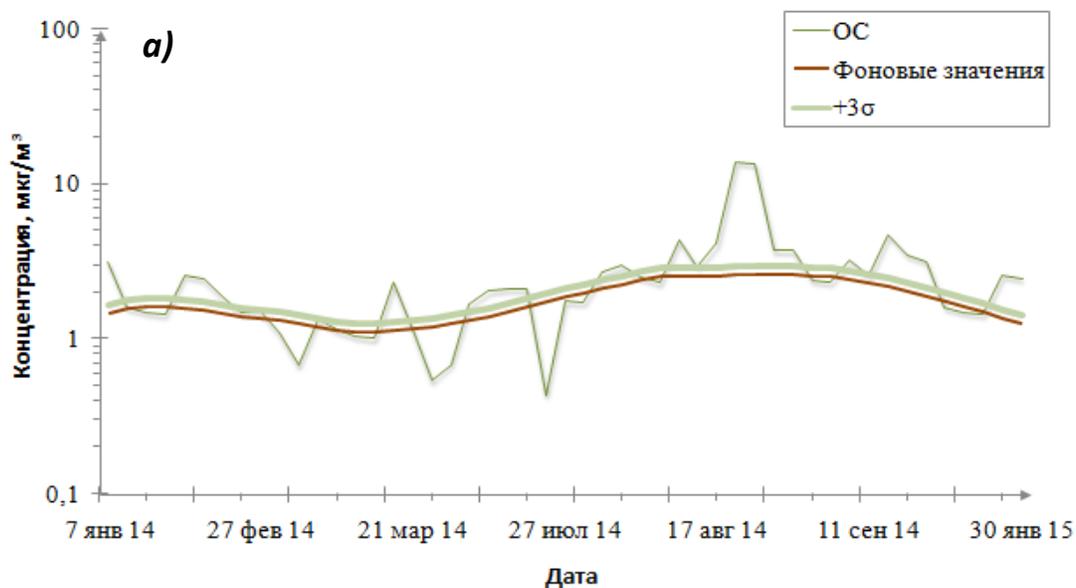


Рисунок 3.9 - Результат выделения фоновых концентраций *а)* - органического (OC) и *б)* - элементарного углерода (EC) в аэрозольных пробах на станции UEA при помощи метода REBS.

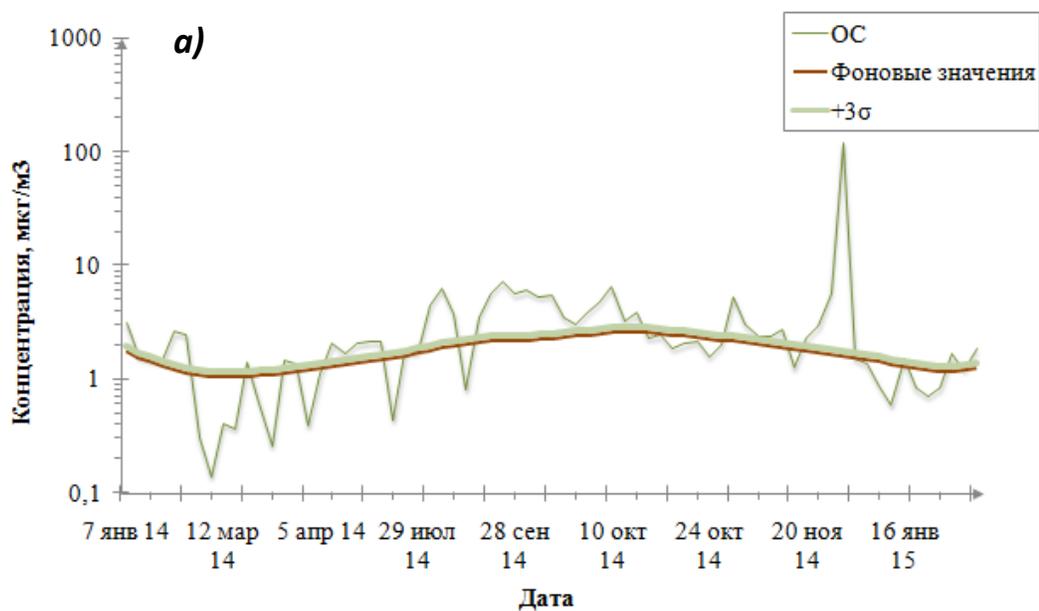


Рисунок 3.10 - Результат выделения фоновых концентраций **а)** - органического (OC) и **б)** - элементарного углерода (EC) в аэрозольных пробах на станции TIWA Hotel при помощи метода REBS.

В таблице 1 приведены средние значения фоновых концентраций углеродосодержащих компонентов. Видно, что значения, полученные на станциях UEA и TIWA Hotel, несколько выше значений со станции ZOTTO. Это объясняется различными климатическими условиями. Среднегодовая температура и влажность в Амазонии велики, поэтому интенсивность разложения целлюлозы, в результате которого образуется большая часть органического углерода, выше, чем в Сибири. Следовательно, среднее значение фоновых концентраций ОС выше на Амазонских станциях.

Станции UEA и TIWA Hotel расположены на окраинах крупно населенного города Манаус. Станция ZOTTO же расположена в 600 км от крупного промышленного центра - города Красноярска. Это будет влиять на фоновые значения концентраций элементарного углерода, который образуется при сжигании угля в топочных котлах, при сгорании нефтепродуктов в двигателях автотранспорта. Среднее значение будет выше в Амазонии, как и в случае органического углерода.

Более подробно вариации фоновых значений углеродосодержащих компонентов будут рассмотрены в следующих главах.

Таблица 1 - Средние значения фоновых концентраций углеродосодержащих компонентов в Амазонии и Сибири, полученные с помощью алгоритма робастного оценивания REBS.

Компоненты	Станция ZOTTO	Участок UEA	Участок TIWA - Hotel
ОС, мкг/м ³	1,17±0,11	1,79±0,15	1,71±0,13
ЕС, мкг/м ³	0,08±0,01	0,38±0,03	0,45±0,04

3.3 Изучение траекторий переноса источников частиц

3.3.1 Модель HYSPLIT и дистанционное зондирование очагов пожаров

Анализ источников загрязнений, поступавших на станции ZOTTO, UEA и Tiwa-Hotel, выполнен с помощью модели HYSPLIT 4 (Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model), разработанной NOAA и австралийским Бюро Метеорологии [22]. Модель HYSPLIT представляет собой полную систему для расчета простых траекторий воздушного потока, а также комплексного переноса, дисперсии, химического преобразования и моделирования осаждения. В данной работе модель использована для анализа обратных траекторий переноса воздушных масс. Метод расчета модели представляет собой гибрид между лагранжевым подходом, использующим движущуюся систему отсчета для расчетов адвекции и диффузии, когда траектории или воздушные массы перемещаются из своего первоначального местоположения, и метод Эйлера, который использует фиксированную трехмерную сетку в качестве системы отсчета. Все траектории были рассчитаны для конечной высоты, равной высоте отбора аэрозольных проб: 300 м в Сибири, 100 м в Амазонии.

Программа NASA позволяет использовать данные оперативной съемки очагов пожаров, осуществляемой с помощью камер MODIS и VIIRS, установленных на борту спутников Terra, Aqua и NPP [16]. Архивные данные были взяты у компания СКАНЭКС, которая ведет прямой прием данных на станции в приемных центрах в Москве, Иркутске и Магадане [8].

Камера MODIS имеет 36 спектральных каналов с радиометрическим разрешением 12 бит на один канал. Пространственное разрешение составляет 250 - 1000 м. Ширина полосы съемки достигает 2330 км. Алгоритмы детектирования пожаров в автоматическом режиме основаны на их сильном излучении в

инфракрасном диапазоне. Выходным продуктом работы алгоритма является маска пикселей, классифицированных как "термоточки" (hotspots) и их характеристики. Камера VIIRS, обладая схожими характеристиками по захвату изображения, содержит в ИК диапазоне принципиально лучшие по разрешению L-каналы (375м/пк VIIRS против 1000м/пк MODIS).

3.3.2 Временные интервалы, используемые для траекторного анализа

В предыдущем разделе были выделены фоновые концентрации углеродсодержащих компонентов аэрозоля для районов Сибири и Амазонии. В таблице 2 и 3 представлены временные интервалы сезонных периодов загрязнений, выделенных с помощью REBS алгоритма. Для этих дат получены медианные значения концентраций углеродсодержащих компонентов, в скобках указан интерквартильный размах. В таблице 2 и 3 также представлены высоты траекторий (BT).

Таблица 2 - Концентрации углеродсодержащих компонентов (ОС и ЕС) и высоты траекторий перемещения воздушных масс (BT) в фоновые периоды и периоды загрязнений в Амазонии на станциях UEA и TIWA Hotel.

Период	ОС, мкг/м ³	ЕС, мкг/м ³	BT, м
Фоновый период			
20.02.2014 - 29.02.2014	1,48 (0,2)	0,18 (0,08)	167 (150)
16.03.2014 - 25.03.2014	1,07 (0,47)	0,25 (0,02)	123 (95)
21.01.2015 - 30.01.2015	0,83 (0,38)	0,20 (0,03)	201 (96)
Период загрязнений			
7.01.2014 - 30.01.2014	2,47 (1,04)	0,45 (0,1)	97 (115)
21.06.2014 - 3.07.2014	2,03 (0,5)	0,58 (0,21)	135 (87)
21.09.2014 - 15.10.2014	4,35 (2,16)	1,05 (0,5)	210 (101)
2.11.2014 - 14.11.2014	2,77 (0,64)	1,1 (0,6)	205 (115)

Таблица 3 - Концентрации углеродсодержащих компонентов (ОС и ЕС) и высоты траекторий перемещения воздушных масс (ВТ) в фоновые периоды и периоды загрязнений в Сибири на станции ZOTTO.

Период	ОС, мкг/м ³	ЕС, мкг/м ³	ВТ, м
Фоновый период			
7.07.2010 - 29.07.2010	0,58 (0,28)	0,003 (0,003)	190 (201)
12.08.2011 - 3.09.2011	1,23 (0,21)	0,04 (0,03)	150 (200)
19.09.2013 - 11.10.2013	1,3 (0,11)	0,06(0,02)	400 (325)
Период загрязнений			
Зима			
14.01.2011 - 5.02.2011	2,84 (3,33)	0,25 (0,18)	209 (135)
18.12.2013 - 29.12.2013	1,5(0,5)	0,17 (0,03)	167 (191)
Весна			
24.03.2013 - 5.04.2013	2,09 (0,44)	0,13 (0,02)	391 (265)
Лето			
20.08.2010 - 31.08.2010	2,49(0,43)	0,11 (0,02)	130 (130)
20.06.2011 - 30.06.2011	12,36 (2,49)	0,48 (0,16)	491 (309)
21.06.2012 - 2.07.2012	24,14(10,1)	0,96 (0,53)	390 (209)
5.07.2012 - 30.07.2012	32,6 (12,1)	1,12 (1,01)	433 (301)
29.07.2013 - 20.08.2013	9,91 (4,6)	0,28 (0,2)	230 (289)

3.3.3 Траектории переноса воздушных масс в фоновые периоды в Амазонии

На рис. 3.11 и 3.12 представлены траектории перемещения воздушных масс в летний фоновый период в Амазонии. Звездочкой на всех рисунках помечен самый близлежащий населенный пункт. Под рисунками можно увидеть высоты перемещения воздушных масс. В основном воздушные массы приходят с северо-востока, со стороны Атлантического океана, проходя через штаты Пара, Амазонас и Амапа.

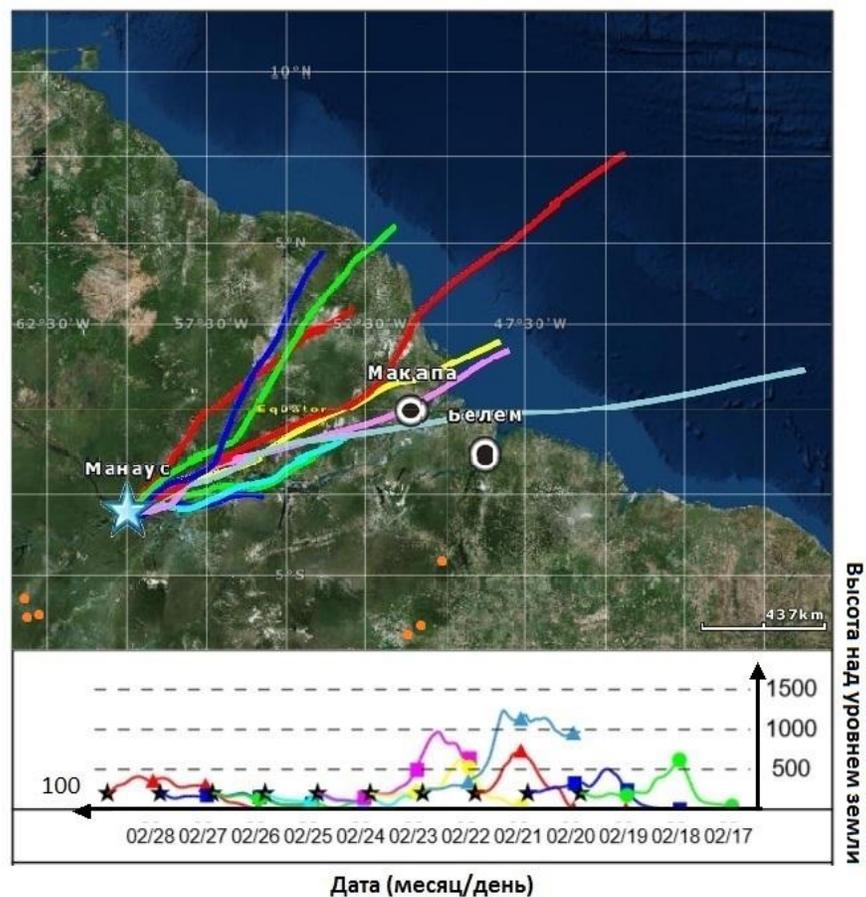


Рисунок 3.11 - Обратные траектории движения воздушных масс и очаги пожаров (оранжевые точки) в период с 20.02.2014 по 29.02.2014 на станциях в Амазонии. Траектории построены с интервалом 24 часов, продолжительность каждой - 72 часа. Дополнительно указаны даты прихода траекторий.

Воздушные массы перемещались на средних высотах (123-201 м). Из рис. 3.11 и 3.12 видно, что траектории не затрагивают области пожаров, которые в основном сосредоточены на юго-востоке и севере от наблюдаемых участков. Значения элементарного ($0,18 - 0,25 \text{ мкг/м}^3$) и органического ($1,07 - 1,48 \text{ мкг/м}^3$) углерода в этот период невысоки (таблица 2).

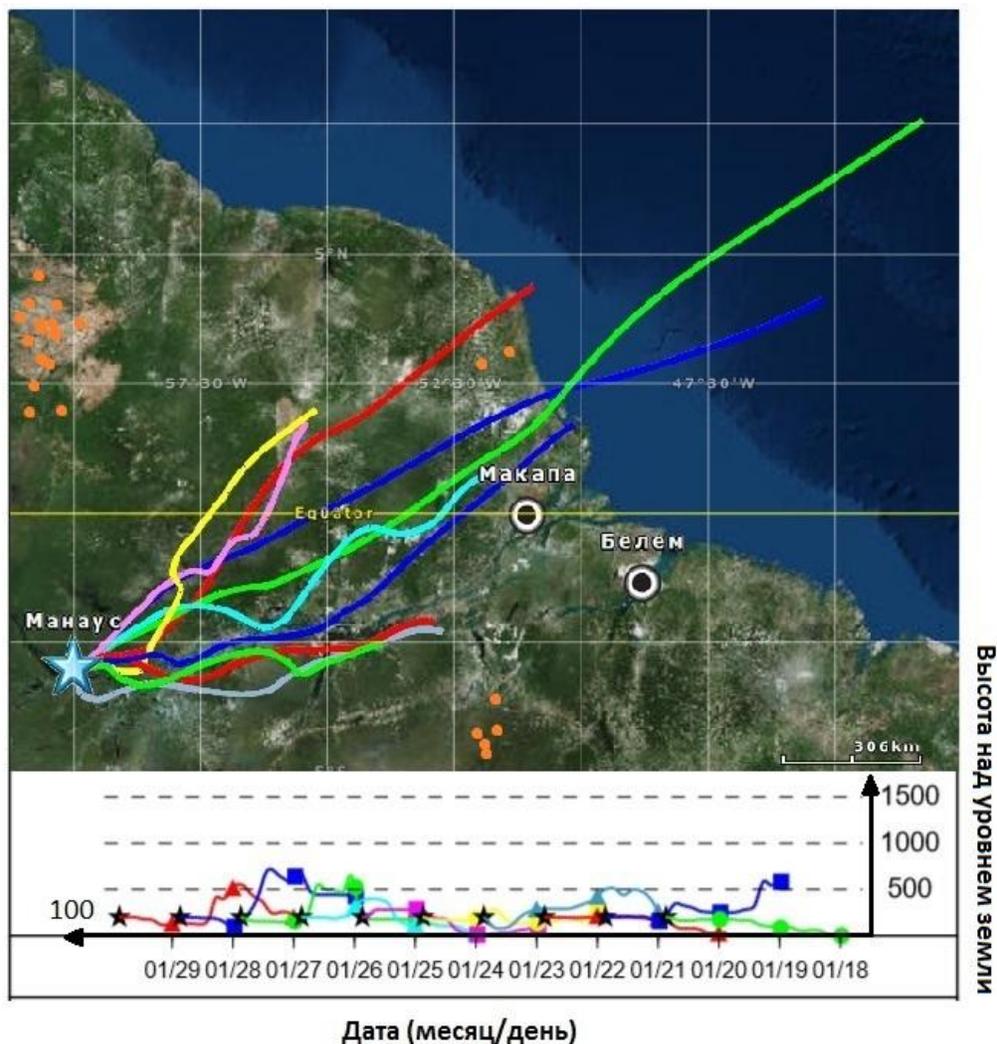


Рисунок 3.10 - Обратные траектории движения воздушных масс и очаги пожаров (оранжевые точки) в период с 21.01.2015 по 30.01.2015 на станциях в Амазонии. Траектории построены с интервалом 24 часа, продолжительность каждой - 72 часа. Дополнительно указаны даты прихода траекторий.

На рис. 3.11 представлены перемещения воздушных масс в осенний фоновый период с 16.03.2014 по 25.03.2014 г. в Амазонии. Как и в рассмотренных ранее летних периодах, траектории не затрагивают области горения. Непосредственно вблизи участков пожаров не наблюдалось. Измеренные концентрации углеродсодержащих компонентов в осенний период оказались минимальными за всё время измерений 2014 - 2015 года (элементарный углерод - 0,20 мкг/м³; органический углерод - 0,83 мкг/м³).

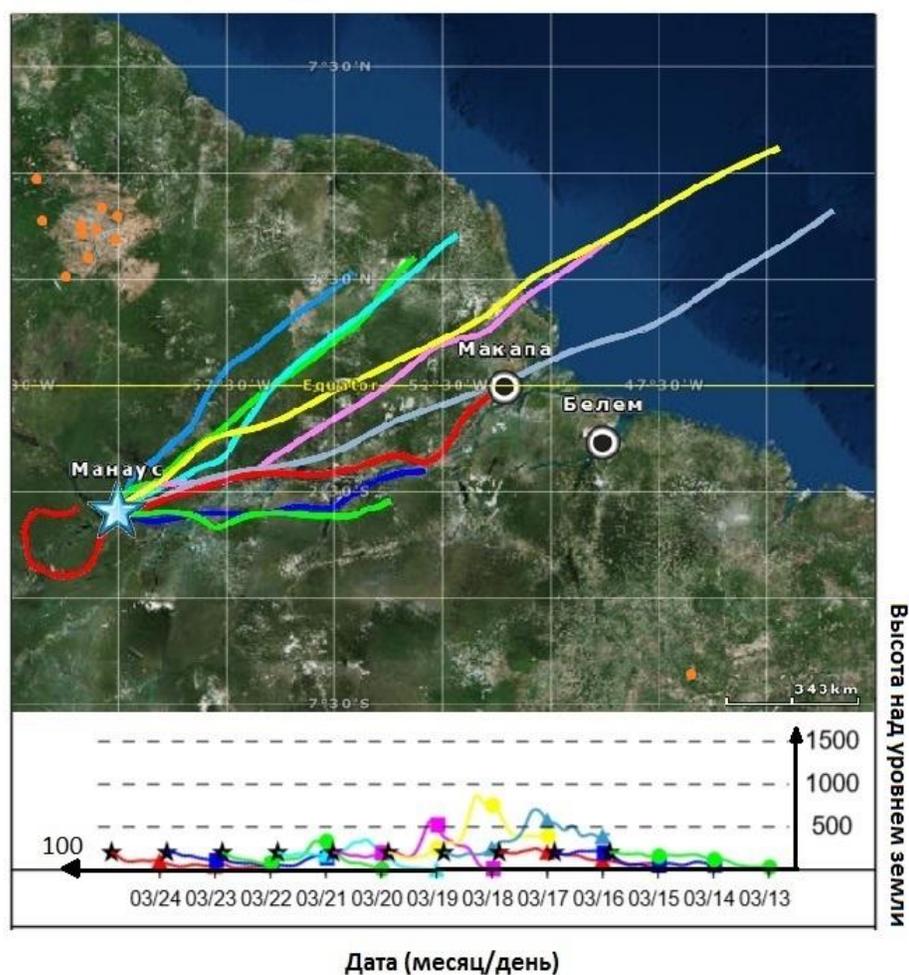


Рисунок 3.11 - Обратные траектории движения воздушных масс и очаги пожаров (оранжевые точки) в период с 16.03.2014 по 25.03.2014 на станциях в Амазонии. Траектории построены с интервалом 24 часов, продолжительность каждой - 72 часа. Дополнительно указаны даты прихода траекторий.

Из рис. 3.6 можно видеть, что очень большое количество осадков приходится именно на летний - осенний период, так как в Амазонии временной интервал с конца декабря по начало апреля приходится на сезон дождей. Из представленных данных можно сделать вывод, что неорганический компонент активно вымывался осадками, что и привело к низким значениям концентраций. Основным "поставщиком" органического углерода в данные периоды являлись естественные биогенные источники, так как вблизи участков очагов возгорания не наблюдалось.

3.3.4 Траектории переноса воздушных масс в фоновые периоды в Сибири

На рис. 3.12 и 3.13 показаны траектории переноса воздушных масс в районе станции ZOTTO в Сибири в летние фоновые периоды: с 7.07.2010 по 29.07.2010 (рис. 3.12) и с 12.08.2011 по 3.09.2011 (рис. 3.13). В основном очаги пожаров были сосредоточены в юго-западной части Сибири, в Томской, Омской и Новосибирской областях. Можно видеть, что воздушные массы приходят с северо-запада и высота траекторий довольно небольшая (150 - 190 м). Некоторые траектории проходят рядом с очагами горения, однако это происходит на дальних расстояниях от станции и незначительно влияет на повышение значений концентраций углеродосодержащих компонентов.

Рассмотренные летние периоды объединяют низкие значения элементарного ($0,003- 0,04 \text{ мкг/м}^3$) и органического ($0,58- 1,23 \text{ мкг/м}^3$) углерода (таблица 3). Причиной низких значений концентраций элементарного углерода может быть то, что в летний фоновый период, как и в Амазонии, выпадает большое количество осадков, что способствует вымыванию неорганического компонента аэрозоля.

Источником же органического углерода в летние фоновые периоды являются биогенные источники естественного происхождения.

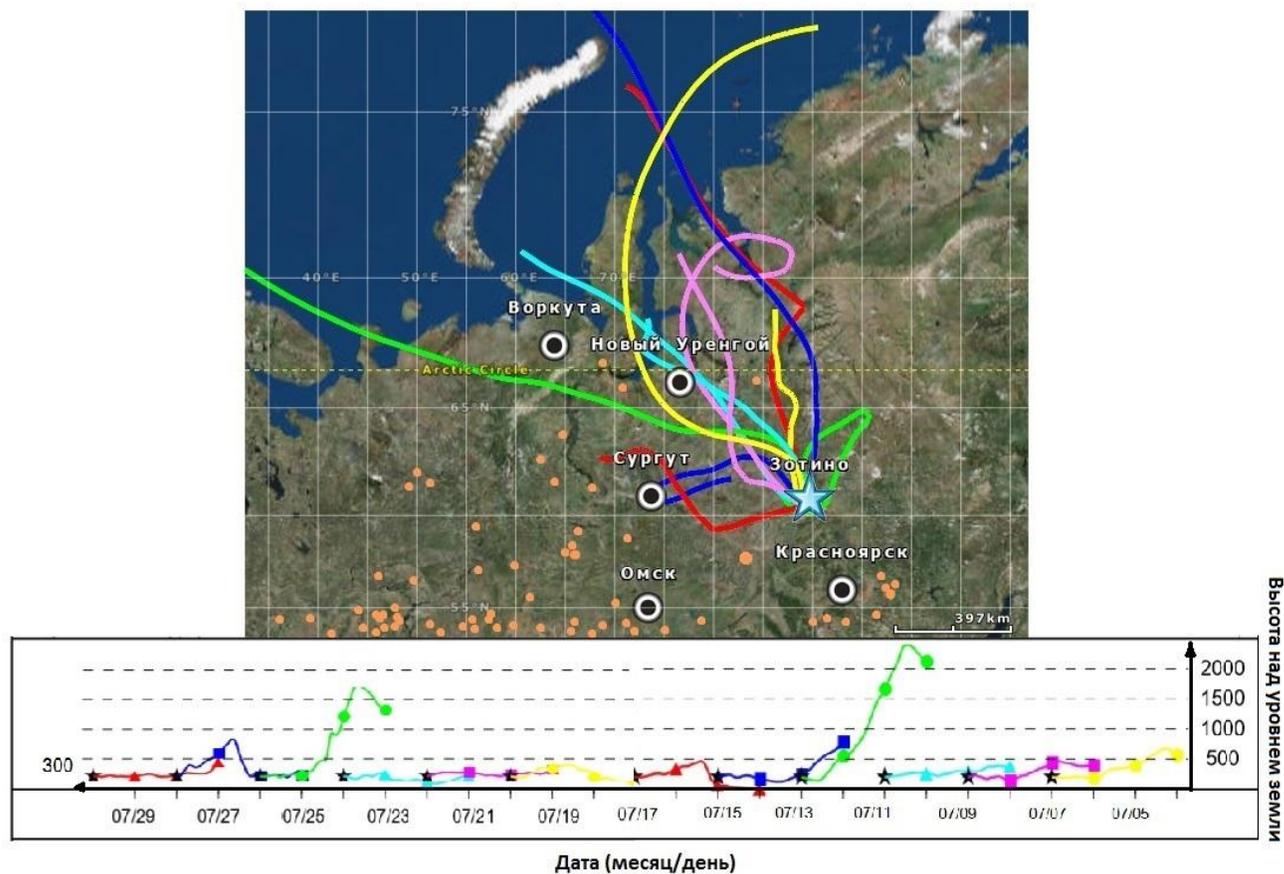


Рисунок 3.12 - Обратные траектории движения воздушных масс и очаги пожаров (оранжевые точки) в период с 7.07.2010 по 29.07.2010 на станции в Сибири. Траектории построены с интервалом 48 часов, продолжительность каждой - 72 часа. Дополнительно указаны даты прихода траекторий.

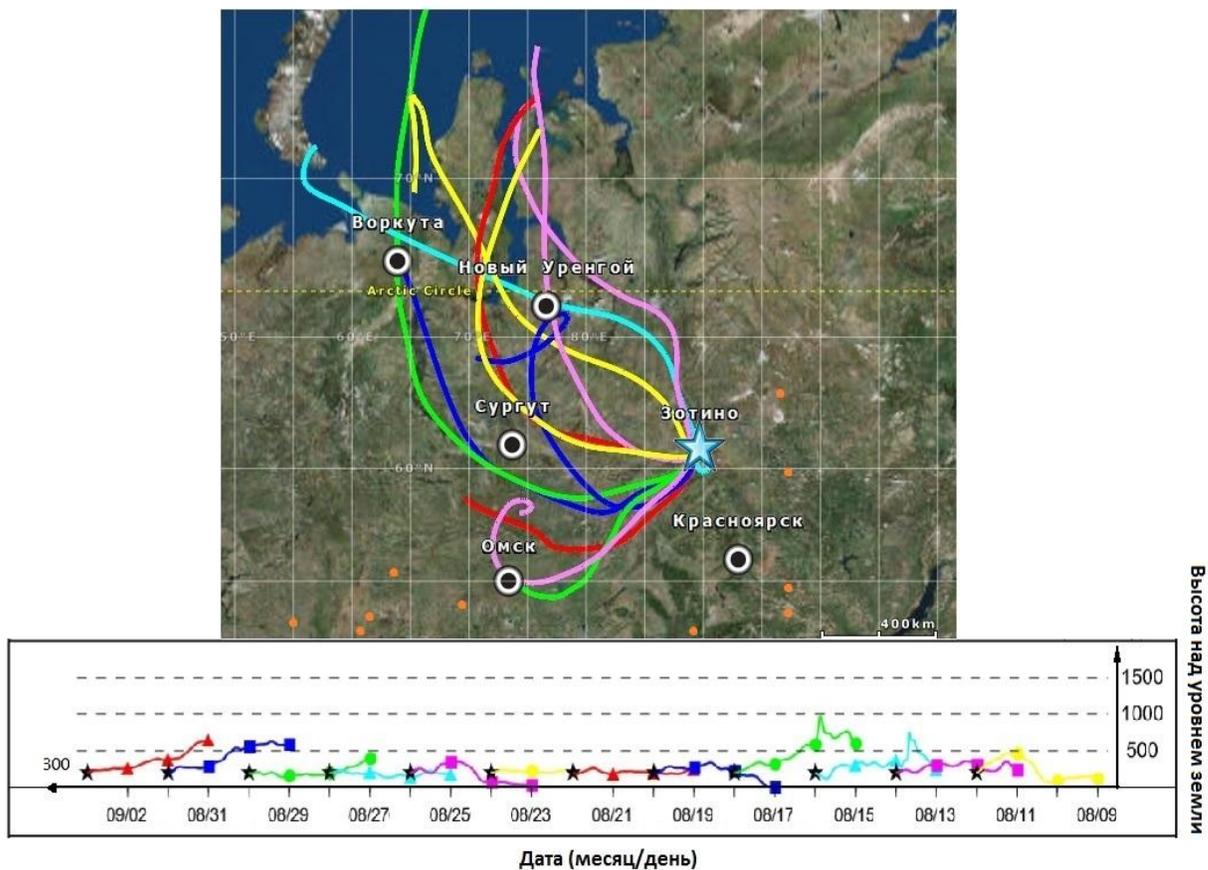


Рисунок 3.13 - Обратные траектории движения воздушных масс и очаги пожаров (оранжевые точки) в период с 12.08.2011 по 3.09.2011 на станции в Сибири. Траектории построены с интервалом 48 часов, продолжительность каждой - 72 часа. Дополнительно указаны даты прихода траекторий.

3.3.5 Траектории переноса воздушных масс в периоды загрязнения

3.3.5.1 Зимние периоды

В Амазонии годовой ход температуры почти не изменяется, что видно из рис. 3.5, поэтому температура воздуха зимой довольно высока, что способствует возникновению лесных пожаров. На рис. 3.14 можно видеть, что траектории переноса воздушных масс проходят по территории штата Пара, где были зафиксированы очаги возгорания, что является основной причиной повышенных значений концентрации относительно фоновых. В рассмотренный зимний период значения элементарного ($0,45 \text{ мкг/м}^3$) и органического ($2,47 \text{ мкг/м}^3$) повышены (таблица 2).

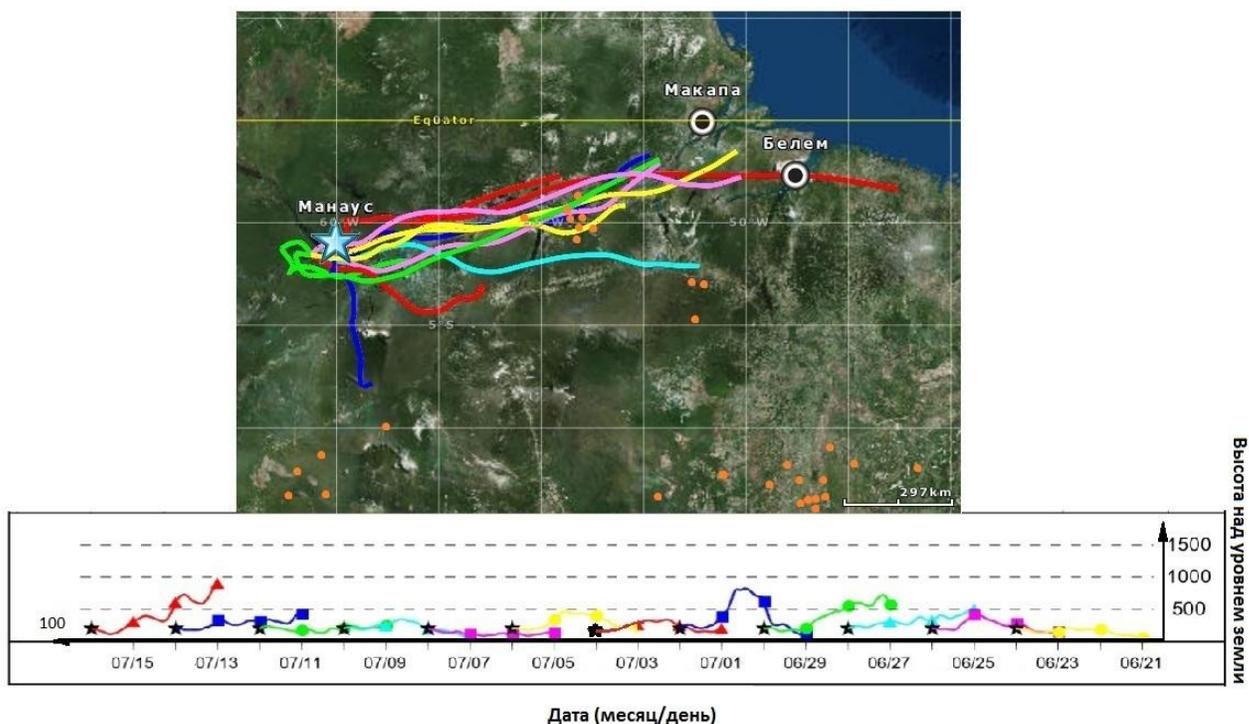


Рисунок 3.14 - Обратные траектории движения воздушных масс и очаги пожаров (оранжевые точки) в период с 21.06.2014 по 3.07.2014 на станциях в Амазонии. Траектории построены с интервалом 48 часов, продолжительность каждой - 72 часа. Дополнительно указаны даты прихода траекторий.

В отличие от рассмотренного зимнего периода в Амазонии, в Сибири очаги пожаров вблизи станции и на пересечении с траекториями не наблюдались. Но из рис. 3.15 и 3.16 видно, что в основном воздушные массы приходят с запада и юго-запада, затрагивая основные промышленные центры Западной Сибири (Омск, Новокузнецк, Томск и т.д.). Так как в зимний период присутствует инверсия температуры, и высота траекторий переноса невысока (167 - 209 м), то конвективное перемешивание не происходит на больших высотах и разбавление загрязненных воздушных масс отсутствует.

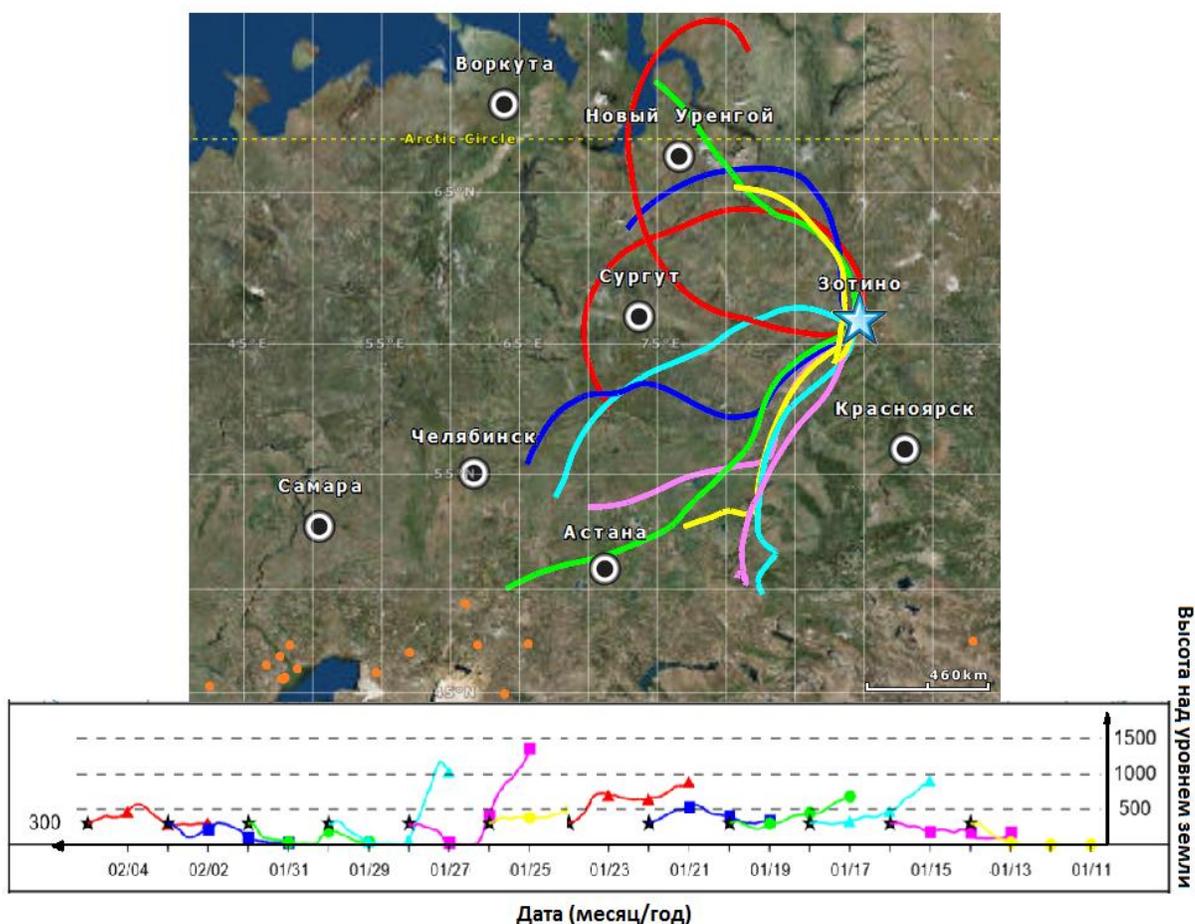


Рисунок 3.15 - Обратные траектории движения воздушных масс и очаги пожаров (оранжевые точки) в период с 14.01.2011 по 5.02.2011 на станции в Сибири. Траектории построены с интервалом 48 часов, продолжительность каждой - 120 часов. Дополнительно указаны даты прихода траекторий.

Именно промышленные центры и являются источниками повышенных концентраций углеродосодержащих компонентов. Так в период с 14.01.2011 по 5.02.2011 значение элементарного углерода достигает $0,25 \text{ мкг/м}^3$, а органического - $2,84 \text{ мкг/м}^3$. В период же с 18.12.2014 по 29.12.2014 значения элементарного и органического углерода несколько ниже, но всё равно превышают фоновые значения, и равны $0,17$ и $1,5 \text{ мкг/м}^3$ соответственно.

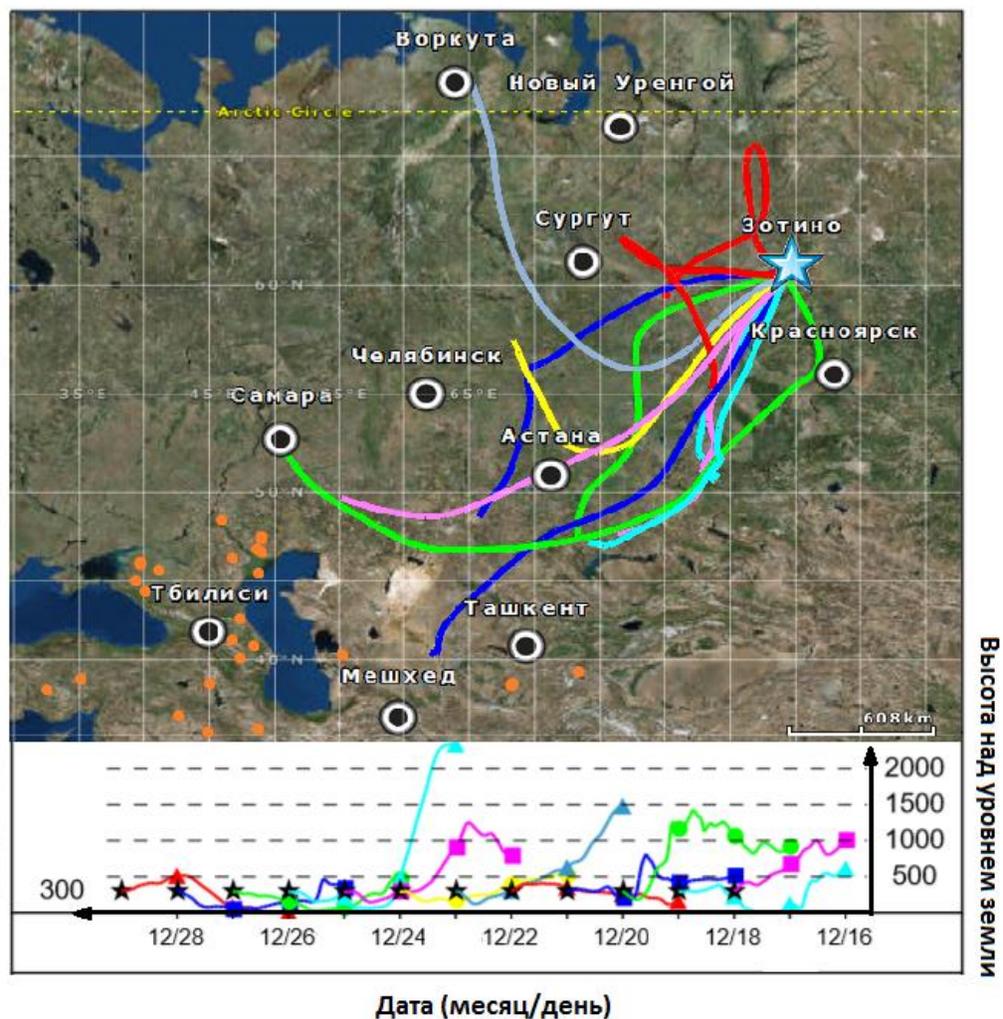


Рисунок 3.16 - Обратные траектории движения воздушных масс и очаги пожаров (оранжевые точки) в период с 18.12.2014 по 29.12.2014 на станции в Сибири. Траектории построены с интервалом 24 часов, продолжительность каждой - 120 часов. Дополнительно указаны даты прихода траекторий.

3.3.5.2 Весенние периоды

На рисунках ниже показаны траектории переноса воздушных масс в весенние периоды в Амазонии с 23.09.2014 по 11.10.2014 (рис. 3.17) и с 2.11.2014 по 14.11.2014 (рис. 3.18). Можно видеть, что в зоны пожаров очень обширны в весенний период. Они сконцентрированы в штатах Амазонас, Пара и Рорайма. Помимо этого очаги пожаров так же были зафиксированы непосредственно вблизи с рассматриваемыми станциями, около города Манаус.

Именно пожары являются основной причиной повышенных значений концентраций углеродосодержащих компонентов аэрозоля.

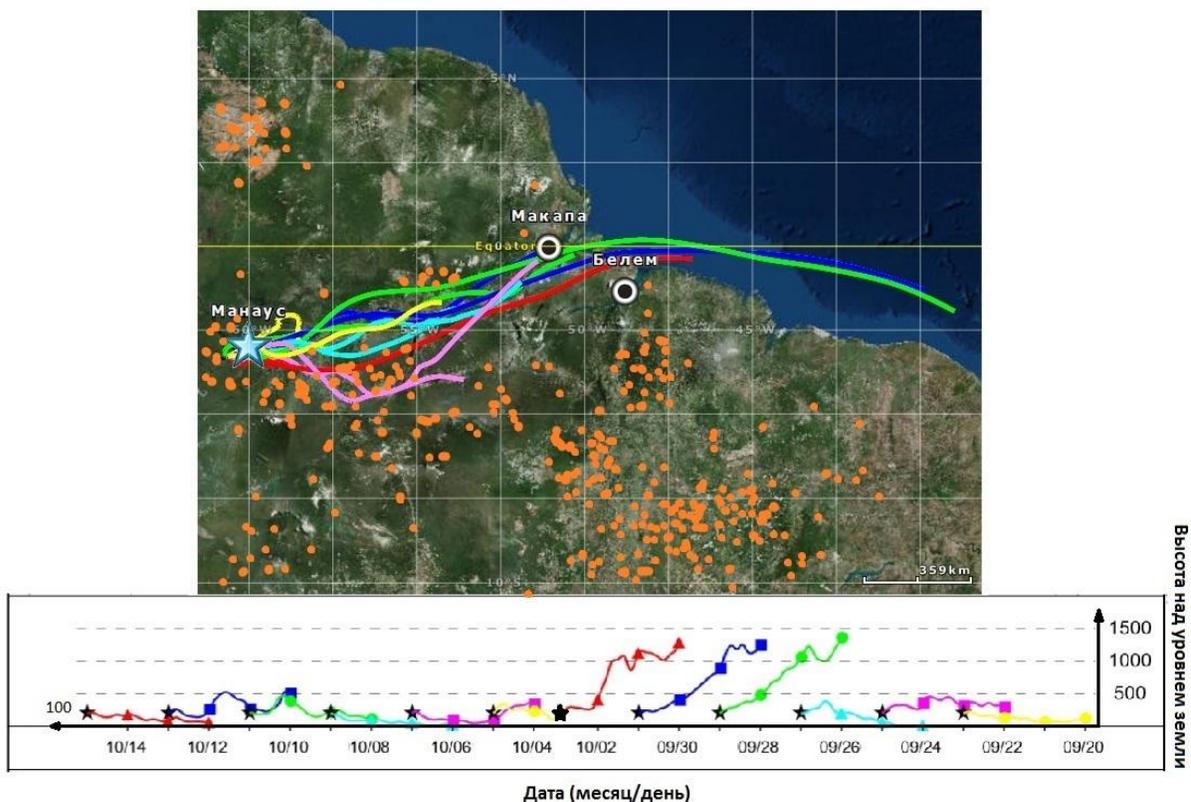


Рисунок 3.17 - Обратные траектории движения воздушных масс и очаги пожаров (оранжевые точки) в период с 23.09.2014 по 11.10.2014 на станциях в Амазонии. Траектории построены с интервалом 48 часов, продолжительность каждой - 72 часа. Дополнительно указаны даты прихода траекторий.

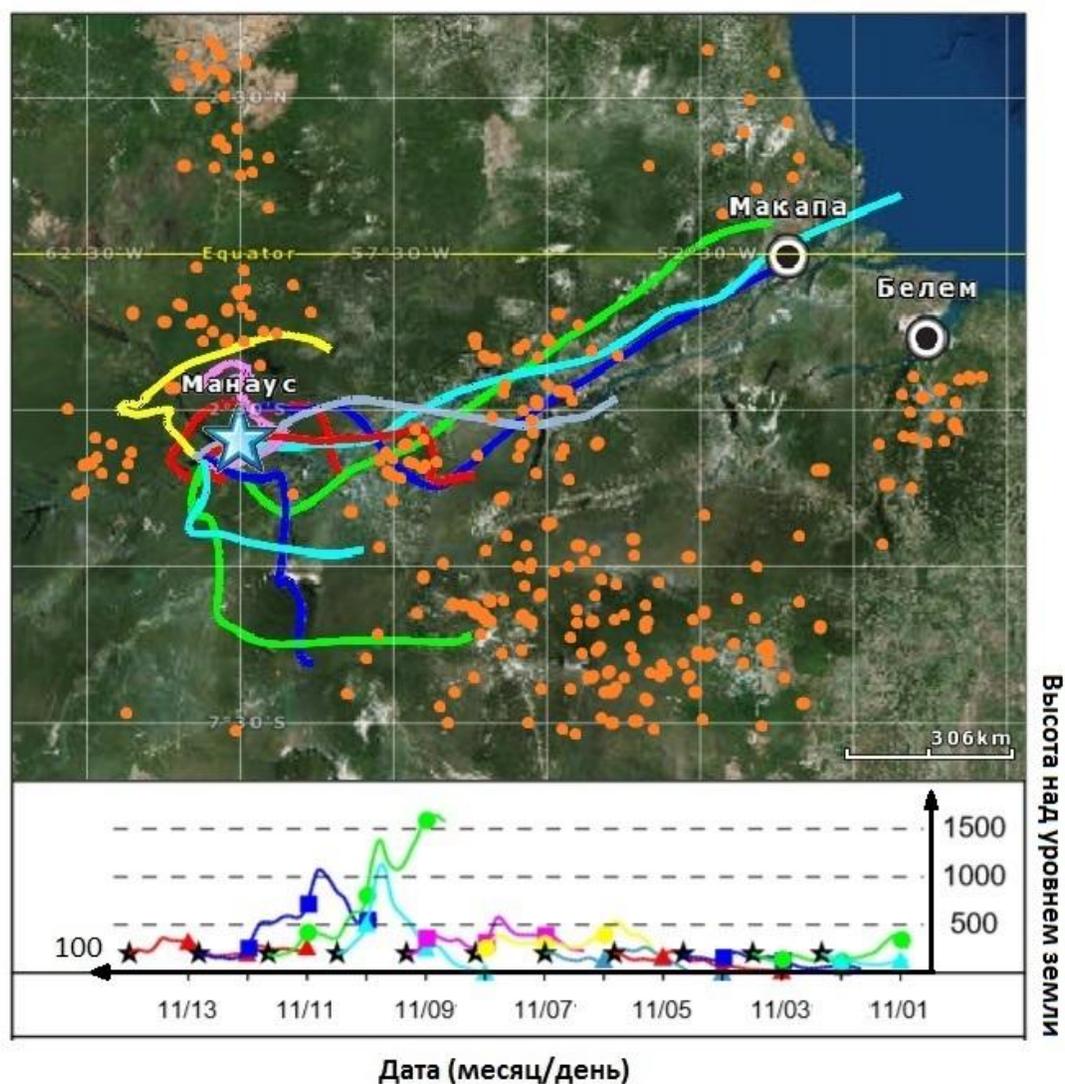


Рисунок 3.18 - Обратные траектории движения воздушных масс и очаги пожаров (оранжевые точки) в период с 2.11.2014 по 14.11.2014 на станциях в Амазонии. Траектории построены с интервалом 24 часов, продолжительность каждой - 72 часа. Дополнительно указаны даты прихода траекторий.

Из таблицы 2 видим, что эти периоды с самыми высокими значениями концентрации элементарного и органического углерода за всё время измерений 2014 - 2015 г. Концентрация элементарного углерода лежит в диапазоне 2,77 - 121,77 мкг/м³, а элементарного углерода - 1,05 - 39,23 мкг/м³ (диапазон - от медианного до максимального значения).

Из рис. 3.19 можно сделать вывод, что причиной высоких значений концентрации углеродосодержащих компонентов в Сибири, как и в Амазонии, являются очаги пожаров, которые сосредоточены в юго-восточной части Красноярского края и в Иркутской области. Высота траекторий находится на средних высотах (391 м), а значения концентрации элементарного и органического углерода соответственно равны 0,13 и 2,09 мкг/м³.

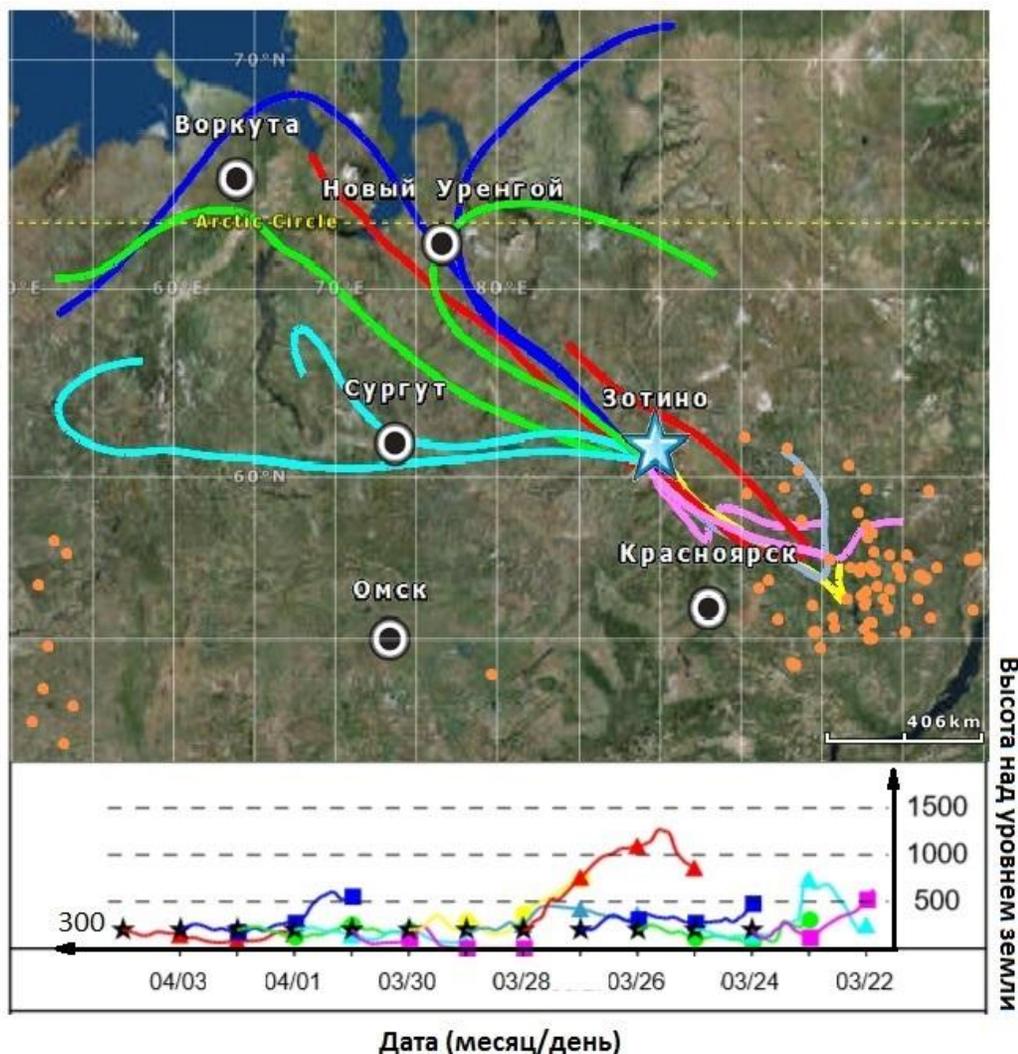


Рисунок 3.19 - Обратные траектории движения воздушных масс и очаги пожаров (оранжевые точки) в период с 24.03.2013 по 5.04.2013 на станции в Сибири. Траектории построены с интервалом 24 часов, продолжительность каждой - 72 часов. Дополнительно указаны даты прихода траекторий.

3.3.5.3 Летние периоды

На рис. 3.20 представлены траектории переноса воздушных масс в летний период в Амазонии с 7.01.2014 по 30.01.2014. Очаги возгорания были замечены около реки Амазонки. Они пересекаются несколькими траекториями. Пожары, локализованные в штате Рорайма около города Боа-Виста, находятся слишком далеко от рассматриваемых участков. Воздушные массы двигались с востока и северо-востока, а высота траекторий была довольно низкая (97 м).

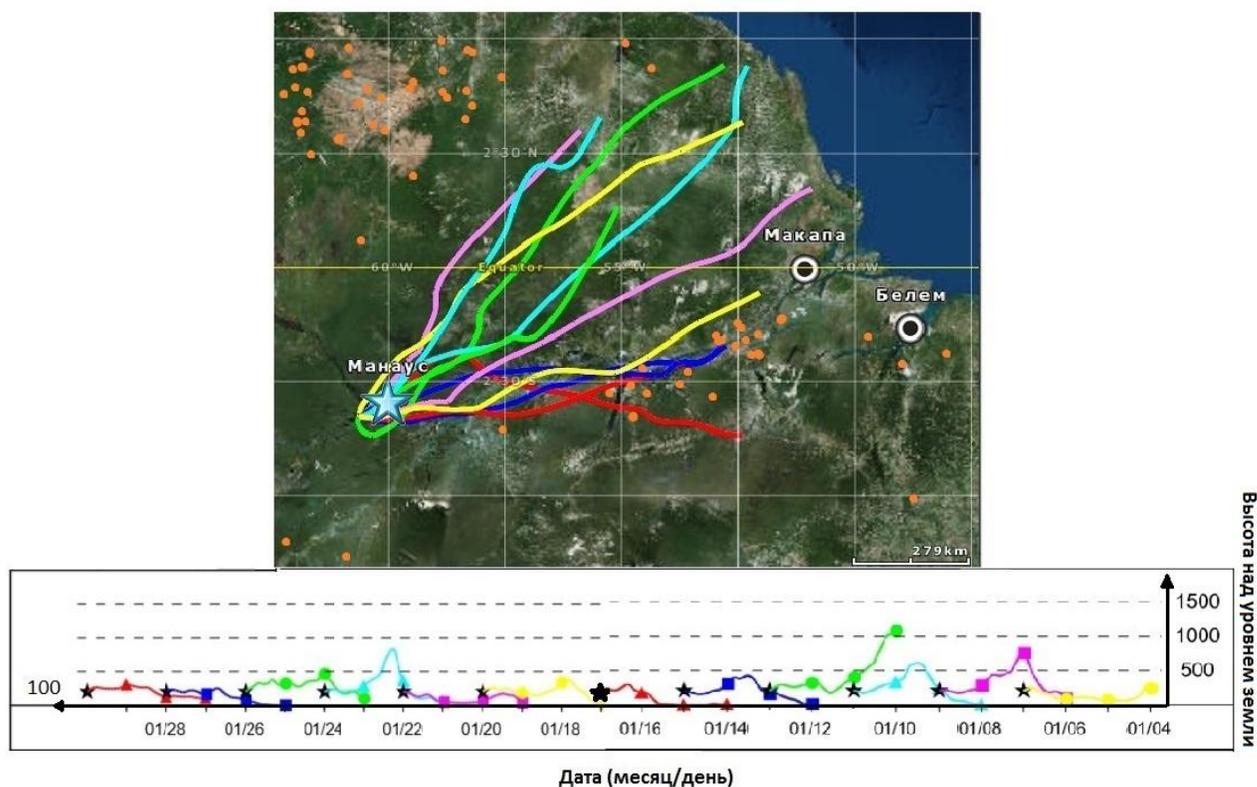


Рисунок 3.20 - Обратные траектории движения воздушных масс и очаги пожаров (оранжевые точки) в период с 7.01.2014 по 30.01.2014 на станциях в Амазонии. Траектории построены с интервалом 48 часов, продолжительность каждой - 72 часа. Дополнительно указаны даты прихода траекторий.

Повышенные значения концентрации были вызваны именно пожарами, в результате которых образуется как органический, так и элементарный углерод, концентрации которых в эти периоды были соответственно равны 2,47 и 0,45 мкг/м³ (таблица 2).

Если рассматривать таблицу 3 и рис. 3.21, 3.22, 3.23 и 3.24, то можно заметить, что в летний период в Сибири пожары сконцентрированы в непосредственной близости от рассматриваемой станции. На рис. 3.21 видно, что пожары были локализованы в Красноярском крае, Иркутской области, Ханты-Мансийском автономном округе и затрагивали Ямало-Ненецкий автономный округ.

В период с 20.06.2011 по 30.06.2011 на станции ZOTTO значение органического углерода варьировалось в пределах от 12,36 до 13,80 мкг/м³, а значение элементарного углерода - от 0,48 до 0,68 мкг/м³ (таблица 3).

В следующие периоды с 21.06.2012 по 2.07.2012 (рис. 3.22) и с 05.07.2012 по 30.07.2012 (рис. 3.23) значения концентрации органического и элементарного углерода достигло самых высоких значений за весь период наблюдения с 2010 по 2014 год. Значение органического и элементарного углерода лежало в диапазоне от 24,14 до 106 мкг/м³ и от 0,96 до 4,02 мкг/м³ соответственно.

Очаги пожаров в эти периоды, как видно из рис. 3.22 и 3.23, локализованы в Ханты-Мансийском автономном округе, Красноярском крае, Иркутской, Омской и Томской областях. Траектории перед поступлением на станцию затрагивали районы с очагами возгорания.

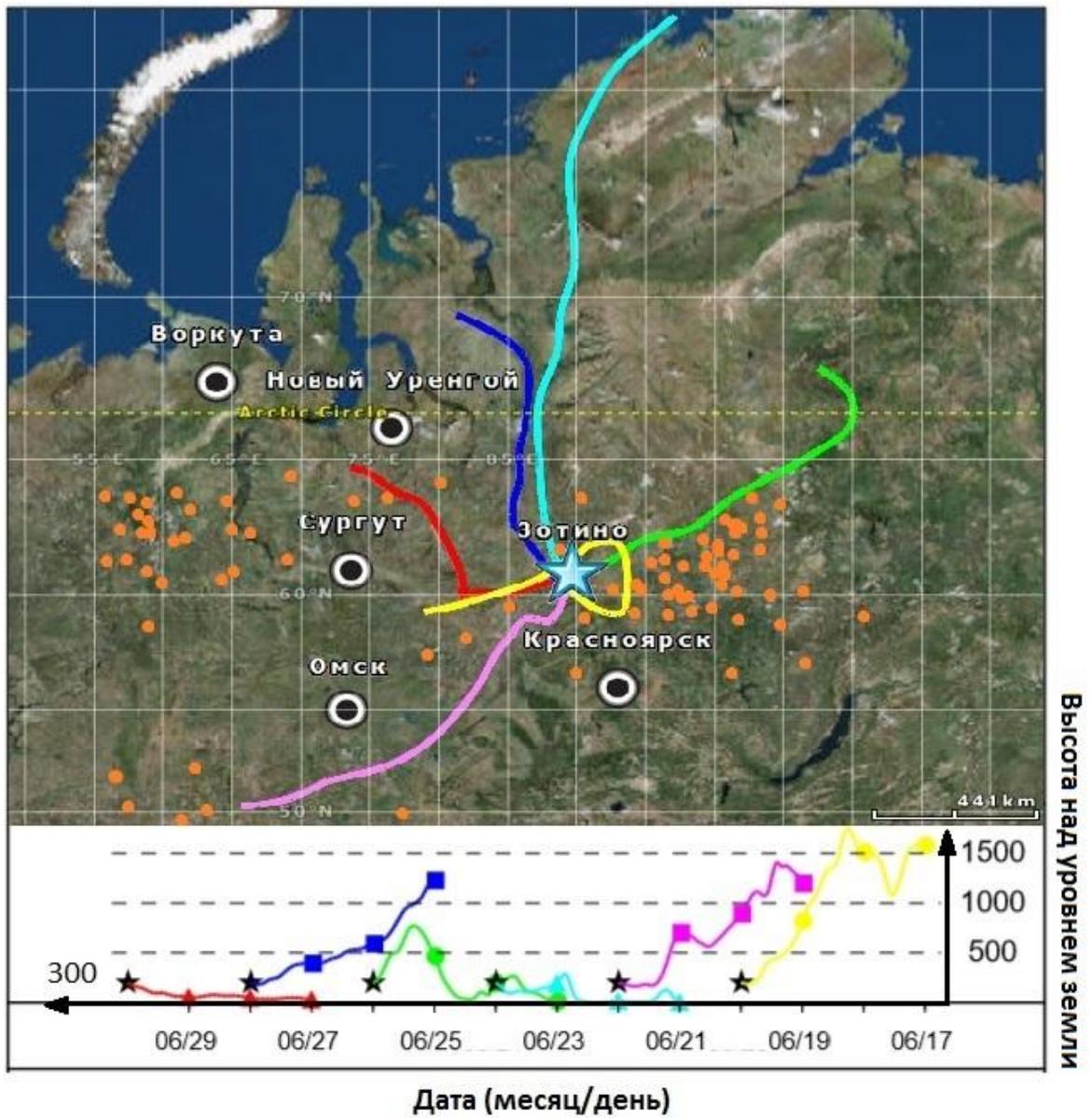


Рисунок 3.21 - Обратные траектории движения воздушных масс и очаги пожаров (оранжевые точки) в период с 20.06.2011 по 30.06.2011 на станции в Сибири. Траектории построены с интервалом 48 часов, продолжительность каждой - 72 часов. Дополнительно указаны даты прихода траекторий.

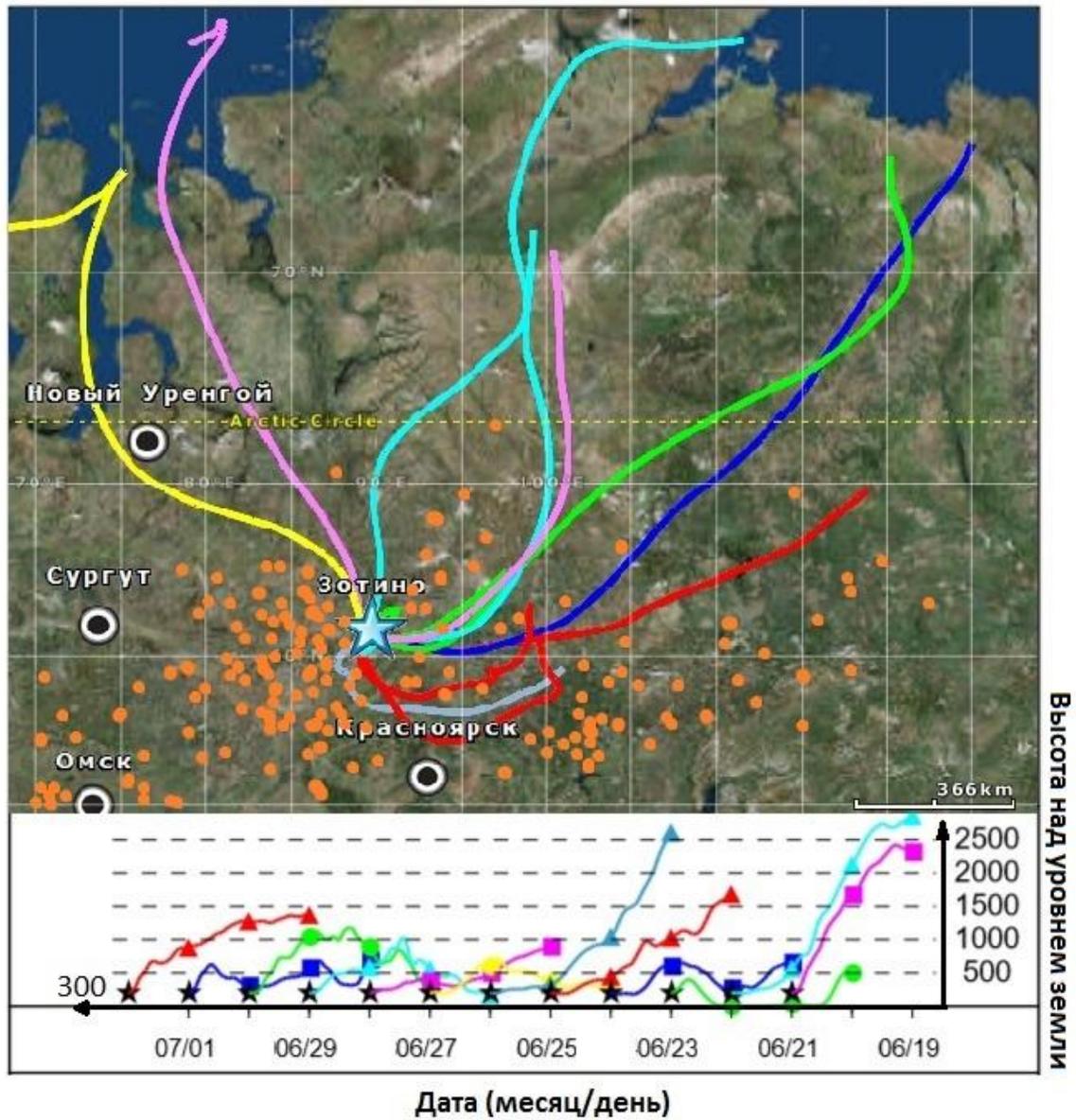


Рисунок 3.22 - Обратные траектории движения воздушных масс и очаги пожаров (оранжевые точки) в период с 21.06.2012 по 2.07.2012 на станции в Сибири. Траектории построены с интервалом 24 часов, продолжительность каждой - 72 часов. Дополнительно указаны даты прихода траекторий.

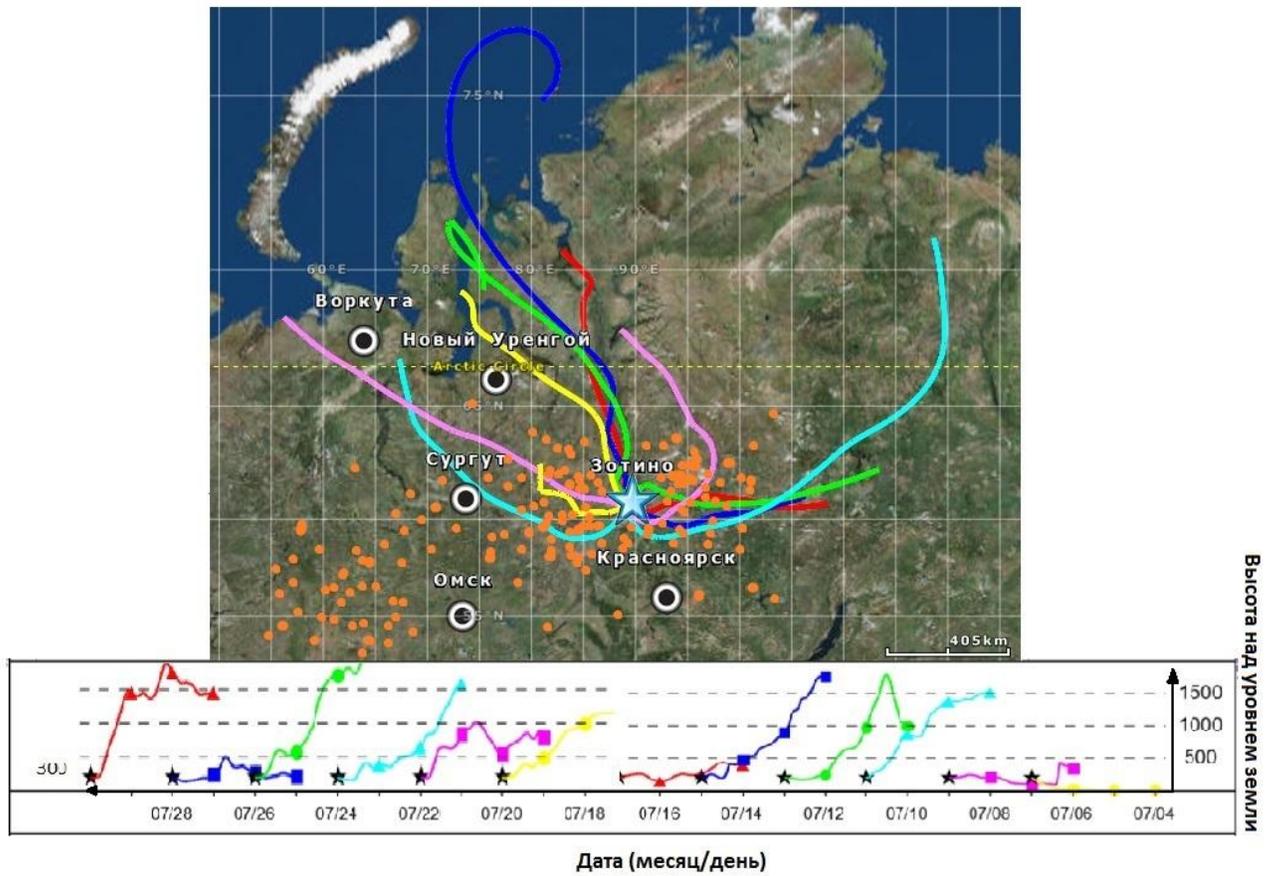


Рисунок 3.23 - Обратные траектории движения воздушных масс и очаги пожаров (оранжевые точки) в период с 05.07.2012 по 30.07.2012 на станции в Сибири. Траектории построены с интервалом 48 часов, продолжительность каждой - 72 часов. Дополнительно указаны даты прихода траекторий.

В период с 29.07.2013 по 20.08.2013(рис. 3.24) пожары сосредоточены с восточной стороны станции (Красноярский край и Иркутская область). Так же очаги возгорания локализованы в Ханты-Мансийском автономном округе и Омской области, но траектории не пересекают эти территории. Значения концентрации органического и элементарного углерода выше фоновых значения и варьируются в пределах 9,91 - 25,51 мкг/м³ и 0.28 - 1,04 мкг/м³ (таблица 3).

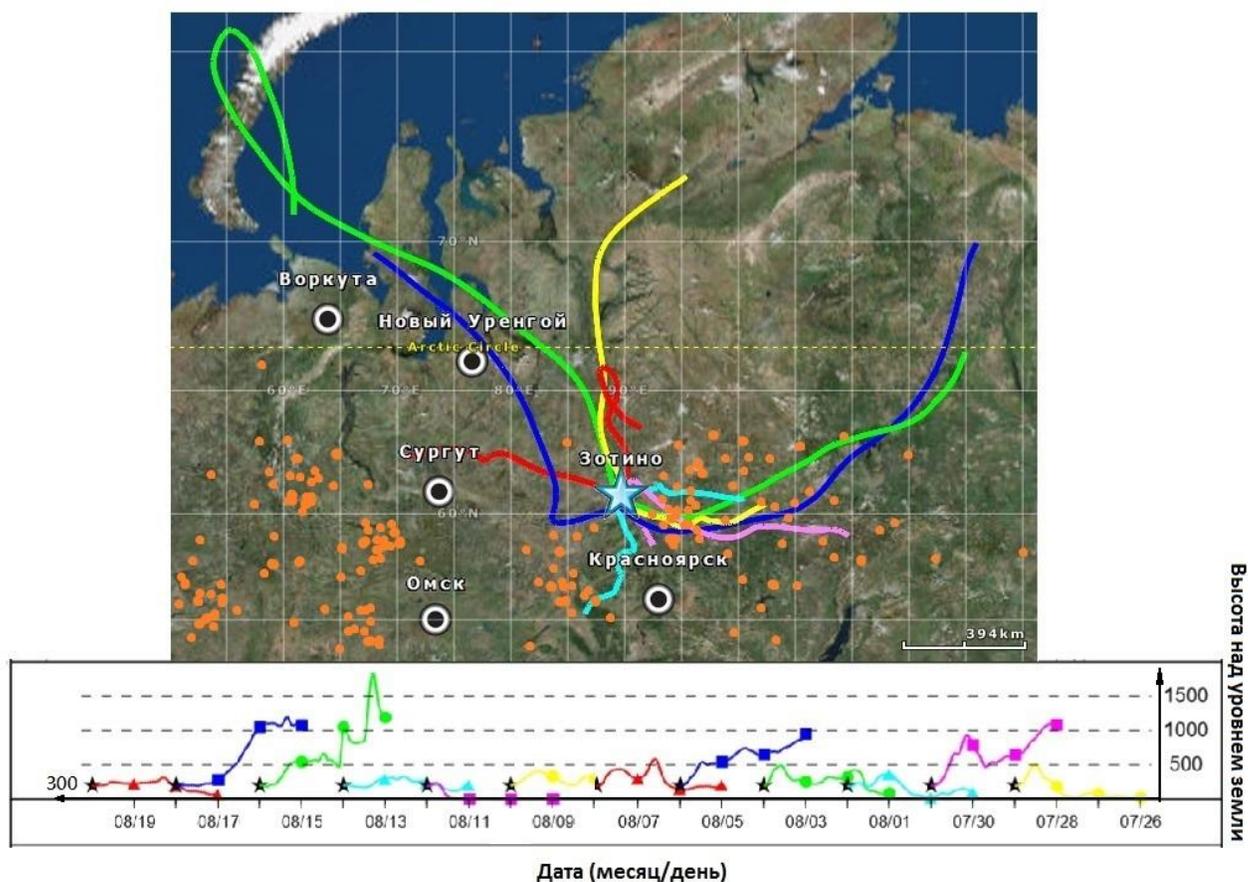


Рисунок 3.24 - Обратные траектории движения воздушных масс и очаги пожаров (оранжевые точки) в период с 29.07.2013 по 20.08.2013 на станции в Сибири. Траектории построены с интервалом 48 часов, продолжительность каждой - 72 часов. Дополнительно указаны даты прихода траекторий.

В целом результаты траекторного анализа показывают, что в летний сезон лесные пожары являются основными источниками загрязнений воздушных масс, поступающих в точку наблюдений, как в Сибири, так и в Амазонии.

3.4 Фоновые значения концентрации компонентов аэрозолей для двух регионов и их сравнение

В таблице 4 и 5 приведены вариации фоновых значений углеродосодержащих компонентов аэрозолей в Амазонии на станциях UEA, TIWA Hotel, ZF2 и в Сибири на станции ZOTTO. Видно, что большинство значений в разные сезоны имеют большой разброс.

Таблица 4 - Медианные значения сезонных фоновых концентраций углеродсодержащих компонентов на станциях UEA, TIWA Hotel и ZF2 в Амазонии в период с 2014 по 2015 год (в скобках указан интерквартильный размах).

Время	Компненты	
	ОС, мкг/м ³	ЕС, мкг/м ³
2014 год		
Лето	1,35 (0,87)	0,25 (0,15)
Осень	0,65(0,6)	0,28 (0,32)
Зима	1,63 (1,29)	0,31 (0,03)
Весна	1,69 (0,14)	0,36 (0,06)
2015 год		
Лето	0,57 (0,43)	0,25 (0,24)
Осень	0,37(0,01)	0,17 (0,01)
Зима	-	-
Весна	-	-
Среднее значение по сезонам с 2014 по 2015 год	1,51(0,79)	0,28 (0,15)

Таблица 5 - Медианные значения сезонных фоновых концентраций углеродсодержащих компонентов на станции ZOTTO в период с 2010 по 2014 год (в скобках указан интерквартильный размах).

Время	Компоненты	
	ОС, мкг/м ³	ЕС, мкг/м ³
2010 год		
Зима	1,41 (0,23)	0,1 (0,02)
Весна	1,36 (0,21)	0,07 (0,05)
Лето	0,91 (0,34)	0,01 (0,03)
Осень	0,87 (0,07)	0,06 (0,03)
2011 год		
Зима	1,27 (0,57)	0,09 (0,05)
Весна	0,94 (0,34)	0,05 (0,01)
Лето	0,99 (0,53)	0,02 (0,01)
Осень	1,29 (0,28)	0,06 (0,02)
2012 год		
Зима	1,15 (0,63)	0,09 (0,04)
Весна	1,09 (0,28)	0,07 (0,05)
Лето	2,11 (0,55)	0,05 (0,02)
Осень	1,63 (0,32)	0,06 (0,02)
2013 год		
Зима	1,24 (0,44)	0,1 (0,03)
Весна	0,98 (0,34)	0,07 (0,02)
Лето	1,32 (0,35)	0,02 (0,02)
Осень	0,87 (0,32)	0,06 (0,02)
2014 год		
Зима	0,88 (0,36)	0,12 (0,02)
Весна	0,81(0,18)	0,07 (0,04)
Лето	0,87 (0,08)	0,06 (0,02)
Осень	-	-
Средние значения по всем сезонам с 2010 по 2014 год	1,18 (0,69)	0,07 (0,04)

Причиной большого разброса значений являются постоянно меняющиеся метеорологические условия, которые включают в себя направление и скорость ветра, температуру, влажность, количество выпавших осадков и т.д.

Значения элементарного углерода в Амазонии, как видно из таблиц, в 1,5 - 2 раза выше, чем в Сибири. Станции UEA, TIWA Hotel лежат в окрестностях города Манауса, в котором хорошо развита транспортная сеть и промышленность, в отличие от станции ZOTTO, которая находится далеко от промышленных центров. Именно поэтому наблюдается разница фоновых значений концентрации элементарного углерода, который образуется в результате сжигания угля в топочных котлах, при сгорании нефтепродуктов в двигателях автотранспорта.

Фоновые значения концентрации органического углерода больше в Амазонии. Благодаря теплomu и влажному климату Амазонии фоновые значения концентрации органического углерода выше значений на станции ZOTTO, находящейся в резко континентальном климате.

Рисунки 3.25 и 3.26 демонстрируют связь между концентрациями ЕС и ОС в Амазонии и Сибири, когда значения не превышали фоновые. Хорошо видно, что регрессия между компонентами в обоих случаях практически отсутствует. В Амазонии (рис. 3.25) для зимы и осени коэффициент детерминации R^2 не высок и составляет 0.054 и 0.093, для лета он и вовсе равен нулю. Исключением является весенний период, где степень корреляции между ЕС и ОС намного выше, в этот период $R^2 = 0,452$. Аналогичная ситуация видна в Сибири (рис. 3.26). Для зимы и осени значения коэффициента детерминации составляют 0,040 и 0,014 соответственно. В весенний и летний периоды коэффициент корреляции между элементарном и органическим углеродом выше (R^2 равен 0,262 и 0,122). Можно сделать вывод, что наибольшая корреляция наблюдается весенний - летний период, именно в это время возникают очаги пожаров (разделы 3.3.5.2 и 3.3.5.3),

которые являются источниками как элементарного, так и органического углерода. Зимний и осенний период указывает на то, что у элементарного и органического углерода разные источники.

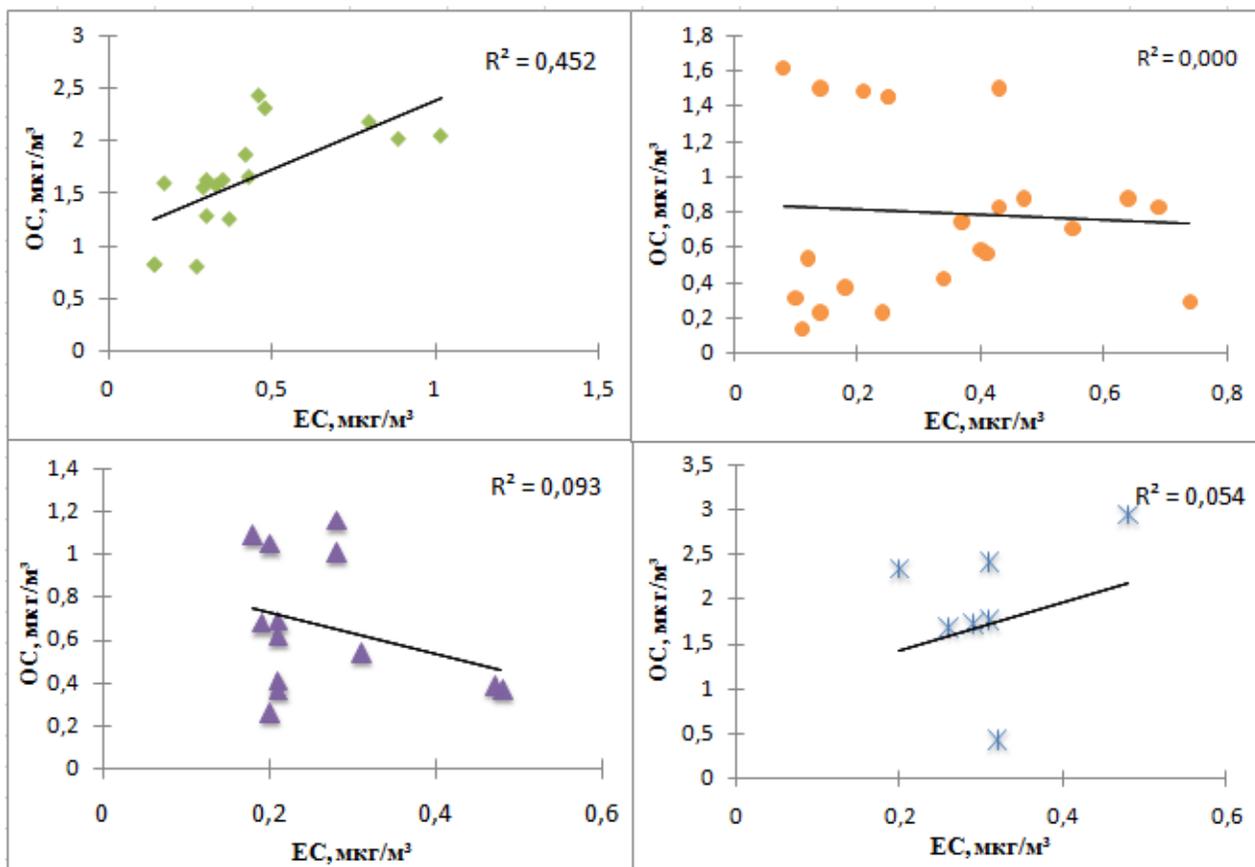


Рисунок 3.25 - Регрессия между концентрациями элементарного (ЕС) и органического (ОС) углерода по сезонам в фоновые периоды в Амазонии.

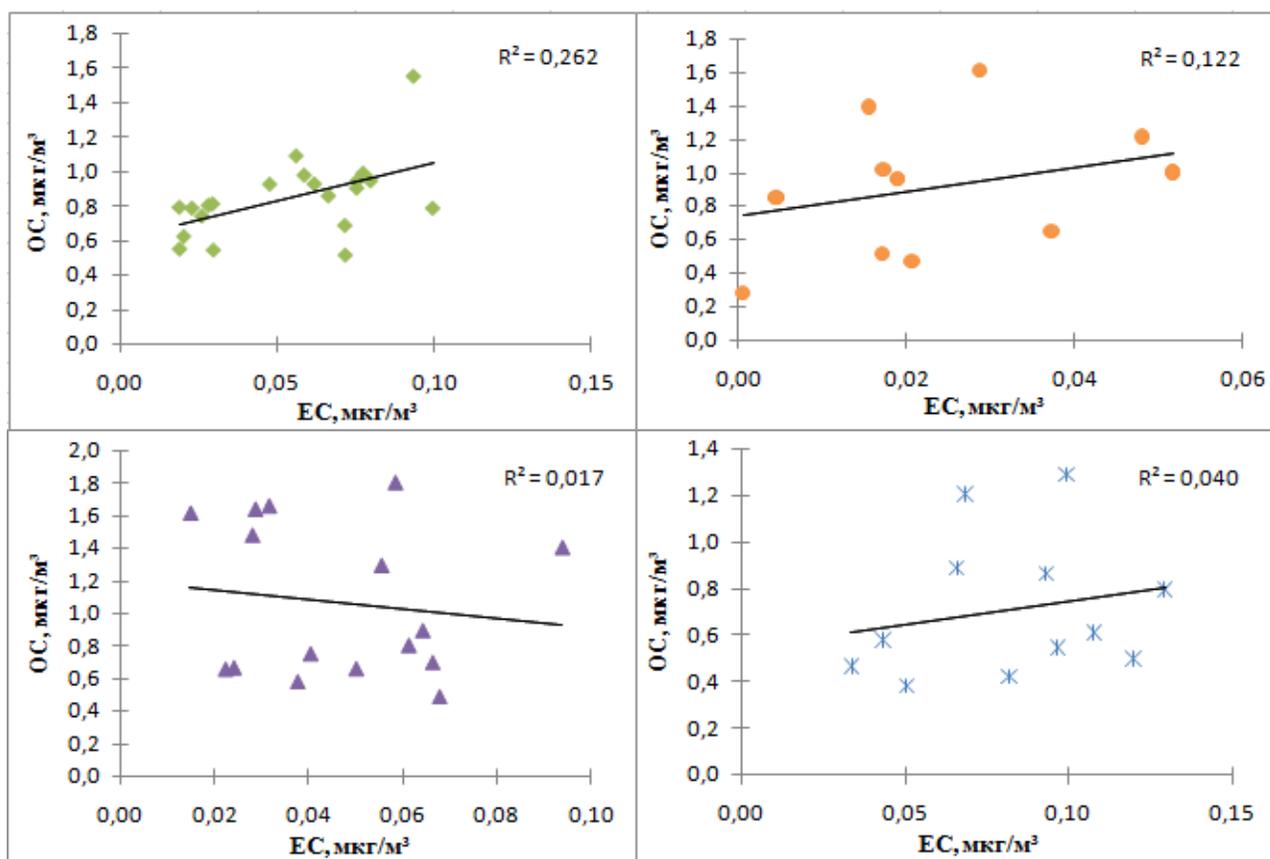


Рисунок 3.26 - Регрессия между концентрациями элементарного (ЕС) и органического (ОС) углерода по сезонам в фоновые периоды в Сибири.

На рисунках 3.27 и 3.28 представлены среднемесячные вариации аэрозольных компонентов в Амазонии и Сибири. Из рисунке 3.27 можно проследить периодичность изменения фоновых концентраций. Минимальные значения наблюдаются с февраля по март, затем значения значительно повышаются. Это объясняется тем ,что сезон дождей приходится с декабря по апрель, но самое большое количество осадков выпадает в феврале - мае (рис. 3.6). Неорганический компонент активно вымывается осадками. Максимальные значения достигаются в сухой период с высокими температурами. Это способствует возникновению лесных пожаров, которые являются источниками как органического, так и элементарного углерода.

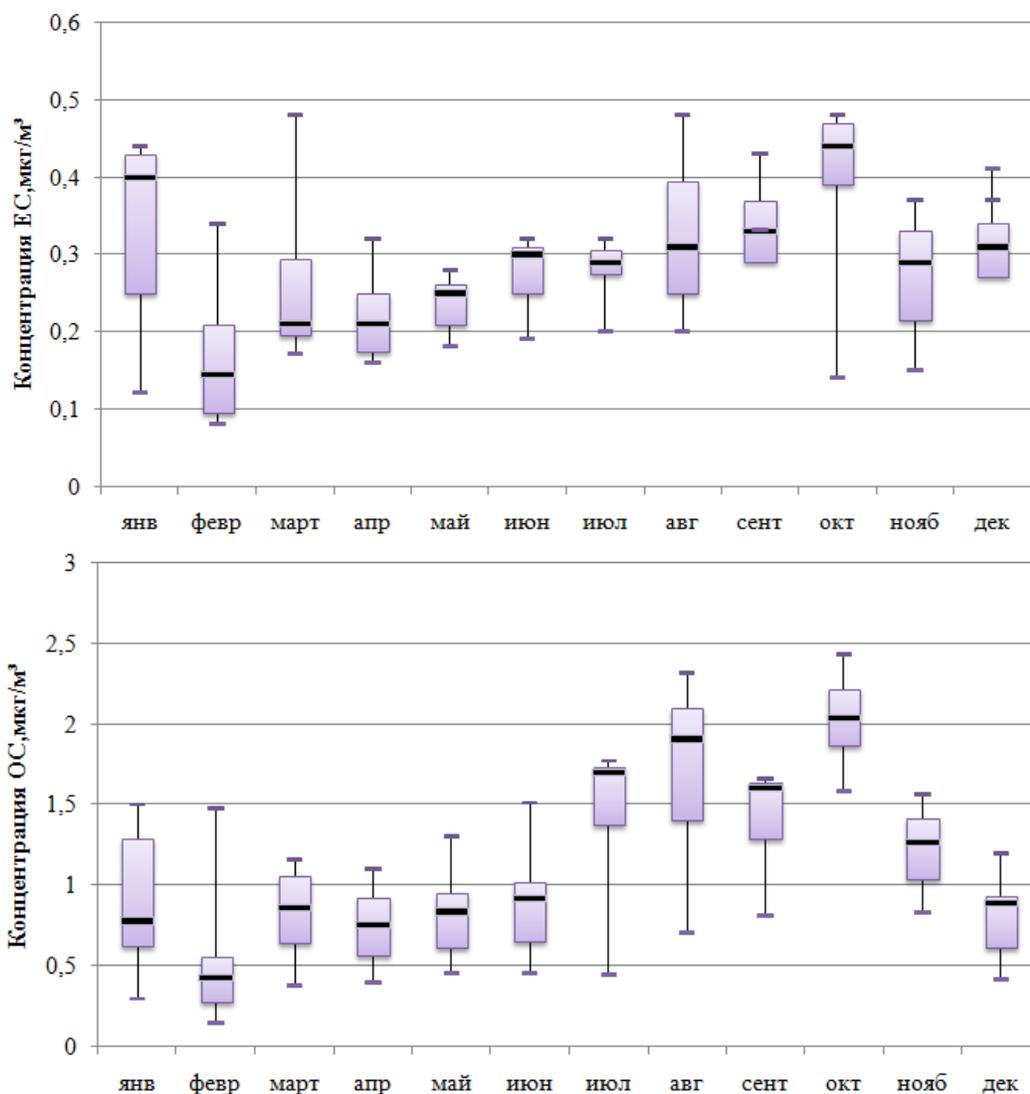


Рисунок 3.27 - Среднемесячные вариации углеродосодержащих компонентов в фоновый период в Амазонии; горизонтальная линия – медиана распределения, точка – среднее значение, нижняя и верхняя границы прямоугольника 25 и 75 процентиля, концы усов - максимальное и минимальное значение.

На рисунке 3.28 прослеживается периодичность значений только элементарного углерода, причем максимальные значения достигаются в зимний - весенний период. Это связано с переносом загрязненных воздушных масс от дальних промышленных городов (раздел 3.3.5.1).

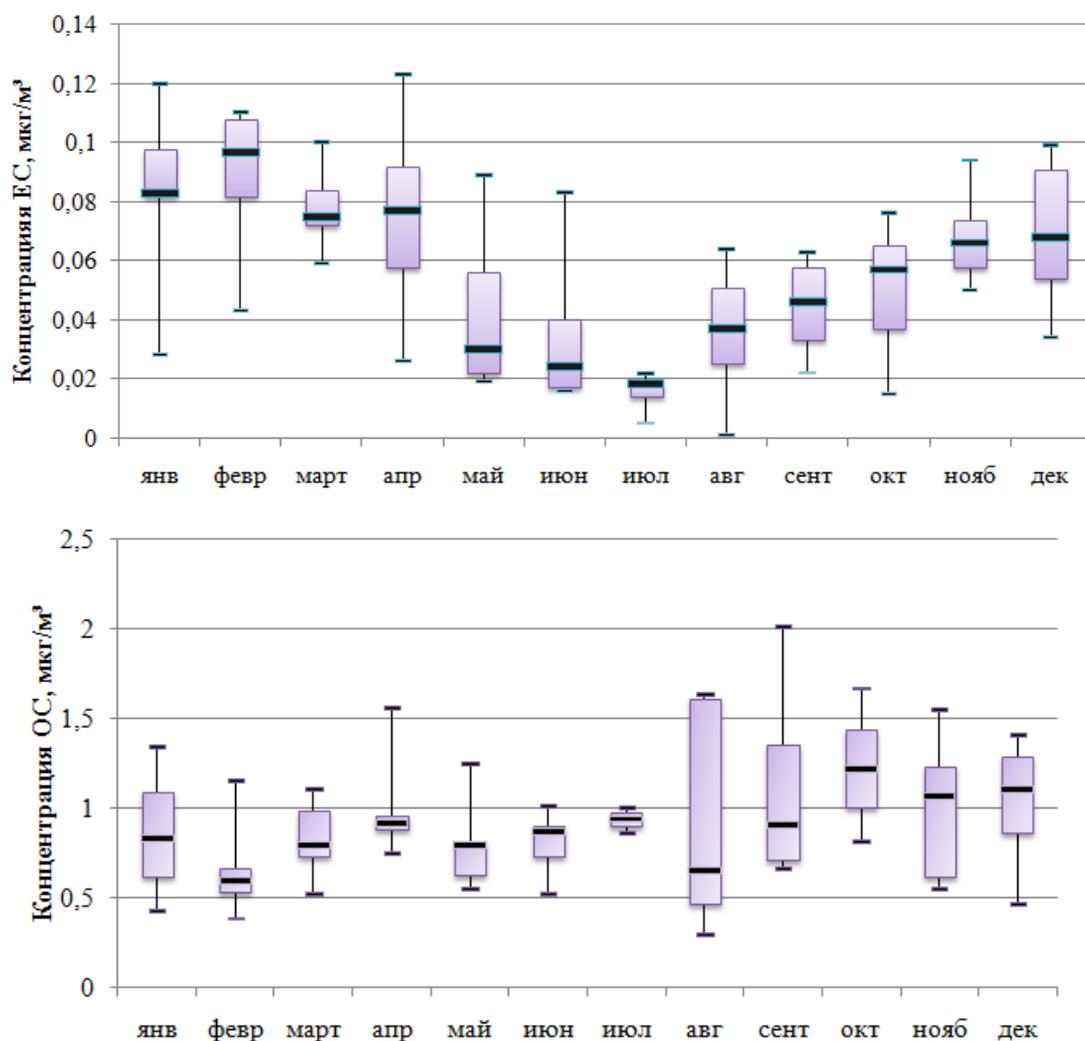


Рисунок 3.28 - Среднемесячные вариации углеродосодержащих компонентов в фоновый период в Сибири; горизонтальная линия – медиана распределения, точка – среднее значение, нижняя и верхняя границы прямоугольника 25 и 75 процентиля, концы усов - максимальное и минимальное значение.

Помимо этого, интенсивность загрязнений особенно высока в отопительный сезон (увеличивается расход угля). Источниками эмиссии органического углерода, в отсутствие лесных пожаров, будут являться естественные биогенные источники. Значение ОС будет главным образом зависеть от температуры воздуха, так как при высокой температуре разложение растительной биомассы происходит более интенсивно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В данной работе представлены результаты измерений углеродсодержащих компонентов, содержащихся в аэрозольных пробах, отобранных на Сибирской станции ZOTTO в период с апреля 2010 по июнь 2014 года и Амазонских станциях ZF2, TIWA Hotel и UEA в период с января 2014 по март 2015 года.

Были выделены фоновые концентрации углеродсодержащих компонентов с помощью алгоритма робастного оценивания REBS (Robust extraction of background signal) для двух регионов и проведен их сравнительный анализ.

К числу наиболее важных результатов, полученных в ходе исследований, можно отнести следующие:

- 1) Были получены многолетние данные о фоновом составе аэрозолей для двух регионов Сибири и Амазонии. Показано, что вариации фоновых концентраций элементарного (EC) и органического (OC) углерода в Амазонии носят периодический характер и связаны с постоянно меняющимися метеорологическими условиями. В Сибири периодический ход имеют лишь вариации фоновых концентраций элементарного углерода, которые связаны с различной природой дальнего переноса загрязнений.
- 2) Обнаружено, что в летний период проявляется устойчивая связь между температурой воздуха и фоновым содержанием аэрозольного органического углерода, что указывает на преимущественный вклад биогенных источников на формирование органического компонента частиц.
- 3) В зимний сезон основными источниками поступления элементарного углерода на станцию ZOTTO являются техногенные выбросы промышленных центров Сибири, а на Амазонских станциях - выбросы от автомобильного транспорта и промышленных предприятий города Манаус.

- 4) Средние значения фоновых концентраций органического углерода выше на Амазонских станциях. Среднегодовая температура и влажность в Амазонии велики и интенсивность разложения целлюлозы, в результате которого образуется большая часть органического углерода, выше, чем в Сибири.
- 5) Средние значения фоновых концентраций элементарного углерода выше в Амазонии в 1.5 - 2 раза, так как станции расположены в непосредственной близости от города Манаус, в отличие от станции ZOTTO, расположенной в 600 км от ближайшего промышленного центра - города Красноярска.
- 6) В периоды поступления загрязненных воздушных масс на станцию ZOTTO, ZF2, TIWA Hotel, UEA существенно увеличиваются концентрации углеродосодержащих компонентов антропогенного происхождения, достигая пика в весенний и летний периоды, когда пожары охватывают огромные территории Сибири и Амазонии.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Береснев С.А., Грязин В.И.: Физика атмосферных аэрозолей: курс лекций. // Екатеринбург, Изд-во Урал.ун-та, 2008, - 227 с.
2. Довгалюк Ю.А., Ивлев Л.С.: Физика водных и других атмосферных аэрозолей: учеб. пособие. //СПб., НИИХ СПбГУ, 1998,. -324 с.
3. Довгалюк Ю.А. Ивлев Л.С.: Физика атмосферных аэрозольных систем. // СПб., НИИХ СПбГУ, 1999, - 194с.
4. Исидоров В.А. Экологическая химия: учеб. пособие. // СПб., Химиздат, 2001, - 304 с.
5. Кондратьев К.Я.: Лесные пожары как компонент природной экодинамики. // Оптика атмосферы и океана том 17, вып.4. 2004, -279 – 292с.
6. Михайлов Е.Ф., Миронова С.Ю., Макарова М.В., Власенко С.С. , Рышкевич Т.И., Панов А.В., и Андреае М. О.: Исследование сезонной изменчивости углеродсодержащей фракции атмосферного аэрозоля Центральной Сибири. // Изв. РАН, Физика атмосферы и океана, 2015, Т. 51, № 4 - 484 - 492 с.
7. Плахина И.Н., Махоткина Е.Л.: Аэрозольно-радиационный форсинг в атмосфере. Обзор современных данных. // СПб, Изд.РГГМУ- №6, 2008, - 20 - 36 с.
8. СКАНЭКС [интернет-ресурс] // 2017, URL: <http://www.scanex.ru> (Дата обращения : 15.05.2016)
9. Фукс Н.А.: Механика аэрозолей. // Изд. АН СССР, М. 1955, - 351с.
10. Adler G., Flores J.M., Abo Riziq A. et al.: Chemical, physical, and optical evolution of biomass burning aerosols: a case study. // Atmos. Chem. Phys., V. 11, № 4, 2011, - 1491–1503P.
11. Almut Arneth, Nadine Unge., Markku Kulmala, Meinrat O. Andreae.: Clean the Air, Heat the Planet. // SCIENCE VOL 326, 30 OCTOBER 2009, - 672-673P.

12. Andreae M.O. and Merlet P.: Emission of trace gases and aerosols from biomass burning.// *Global Biogeochemical Cycles*, V. 15, № 4,2001, - 955-966 P.
13. Andreae, M. O., and Rosenfeld, D.: Aerosol–cloud–precipitation interactions. Part 1.The nature and sources of cloud-active aerosols.// *Earth-Science Reviews.*, 89, 2008, - 13-41P.
14. Concord Analytical [интернет - ресурс] . // 2010 - 2017, URL: <http://www.concordanalytical.com> (Дата обращения: 21.03.2017)
15. Fuzzi S., AndreaeM. O., HuebertB. J. et.al.: Critical assessment of the current state of scientific knowledge, terminology, and research needs concerning the role of organicaerosols in the atmosphere, climate, and global change. // *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 2006, - 2017–2038 P.
16. Giglio, L.: MODIS Collection 5 Active Fire Product User's Guide. Version 2.4. 18 // University of Maryland, Department of Geography, 2010, - 61 P.
17. Haywood J. and Boucher O.: Estimates of the direct and indirect radiative forcing due to tropospheric aerosols: A review. // *Reviews of Geophysics*, 38(4), 2000, - 513-543 P.
18. Hoffer A. et al.: Optical properties of humic-like substances (HULIS) in biomass-burning aerosols. // *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 2006, - 3563–3570 P.
19. Kanakidou M., SeinfeldJ. H., PandisS. N. et al.: Organic Aerosol and Global Climate Modeling: A Review. // *Atmos. Chem. Phys.* V. 5, 2005, - 1053–1123 P.
20. Martin S. T., P. Artaxo, L. A. T. Machado, A. O. Manzi, R. A. F. Souza, C. Schumacher6, J. Wang et.al.: Observations and Modeling of the Green Ocean Amazon (GoAmazon2014/5). // *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 2016, - 4785–4797 P.
21. Pöschl U.: Atmospheric Aerosols: Composition, Transformation,Climate and Health Effects. // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 2005, - 7520 – 7540 P.
22. Roland R. Draxler: HYSPLIT_4 USER's GUIDE. // Maryland, Air Resources Laboratory, 1999, - 51 P.

23. Ruckstuhl A. F., Jacobson M. P., Field R. W. et. al.: Baseline subtraction using robust local regression estimation. // JQSRT, V.68, 2001, - 179-193 P.
24. Ruckstuhl A. F., Henne S., Reimann S., et. al.: Robust extraction of baseline signal of atmospheric trace species using local regression. //Atmos. Meas. Tech., V.5, 2012, - 2613–2624 P.
25. Smith S. J. and Bond T. C.: Two hundred fifty years of aerosols and climate: the end of the age of aerosols. // Atmos. Chem. Phys., V.14, N.2, 2014, - 537–549 P.