



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
Кафедра ФИЗИКИ  
ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА  
Бакалаврская работа

**На тему:** Анализ изменчивости концентрации парниковых газов на  
территории Санкт-Петербурга

**Исполнитель:** Мороз Артём Андреевич

**Руководитель:** Доктор технических наук, доцент  
Дьяченко Наталия Владимировна

«К защите допускаю»

**Заведующий кафедрой** \_\_\_\_\_

(подпись)

кандидат физико-математических наук

Бобровский Анатолий Петрович

«\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2021г.

Санкт-Петербург

2021

## Оглавление

Введение .....	3
Глава 1. Парниковый эффект .....	7
1.1 Понятия .....	7
1.2 Парниковые газы .....	8
1.3 Причины возникновения .....	12
Глава 2. Методы мониторинга концентрации парниковых газов .....	14
2.1 Приборы и методы измерения наземного мониторинга ПГ .....	14
2.2 Приборы и методы измерения дистанционного мониторинга ПГ .....	32
Глава 3. Оценка трендов содержания климатически важных атмосферных газов на территории Санкт-Петербурга .....	35
Глава 4. Изменения, связанные с парниковым эффектом .....	46
Глава 5. Действия Санкт-Петербурга, направленные на сокращение выбросов парниковых газов .....	50
Список использованной литературы .....	54

## Введение

*Актуальность темы:* Мир становится теплее, и человечество в порядочной мере повинно в этом, сообщают специалисты. Однако некоторые моменты, действующие на смену климата, еще не изучены. Отдельные засушливые участки в Африке за прошедшие 25 лет стали еще более сухими. Особенности водоёмов, дающие человечеству воду, высыхают. Обостряются песчаные бури. В семидесятых там прекратились дожди. Все более актуальной становится проблема пригодной для питья воды. Согласно компьютерным моделям такие места продолжают иссушаться и вскоре станут вовсе непригодными для проживания.

В таких экологических изменениях виноват парниковый эффект, механизм которого объясняется так: поверхность Земли, нагреваясь под действием солнечной радиации, становится источником длинноволнового инфракрасного (теплого) излучения. Часть этого излучения уходит в космос, часть отражается от атмосферы и возвращается назад на Землю, а часть поглощается определенными газами и нагревает слои воздуха вблизи поверхности Земли. Это явление, как и сохранение тепла под прозрачным листом теплицы, называется парниковым эффектом.

Основными парниковыми газами на планете являются:

водяной пар (Наиболее интенсивными являются полосы поглощения в инфракрасной области спектра, между  $\lambda$  от 0,7 до 4,9 мкм. В области  $\lambda > 5$  мкм происходит почти полное поглощение длинноволновой радиации водяным паром, за исключением 8—12 мкм);

углекислый газ (Поглощение радиации в инфракрасной области спектра атмосферным углекислым газом, наиболее сильное в интервале  $\lambda$  от 12,9 до 17,1 мкм с максимумом около 14,7 мкм, менее сильное в областях от 2,3 до 3,0 и от 1,2 до 4,4 мкм.);

метан (Основная линия поглощения метана в ИК области  $\lambda$  от 3,2 до 3,4 мкм.);  
озон (Обладает слабым поглощением в видимой части спектра, в диапазоне длин волн от 440 до 850 нм. Ряд колебательно-вращательных полос поглощения озона расположены в инфракрасной части спектра. Из них наиболее интересна узкая, но сильная полоса поглощения при  $\lambda = 9,57$  мкм);

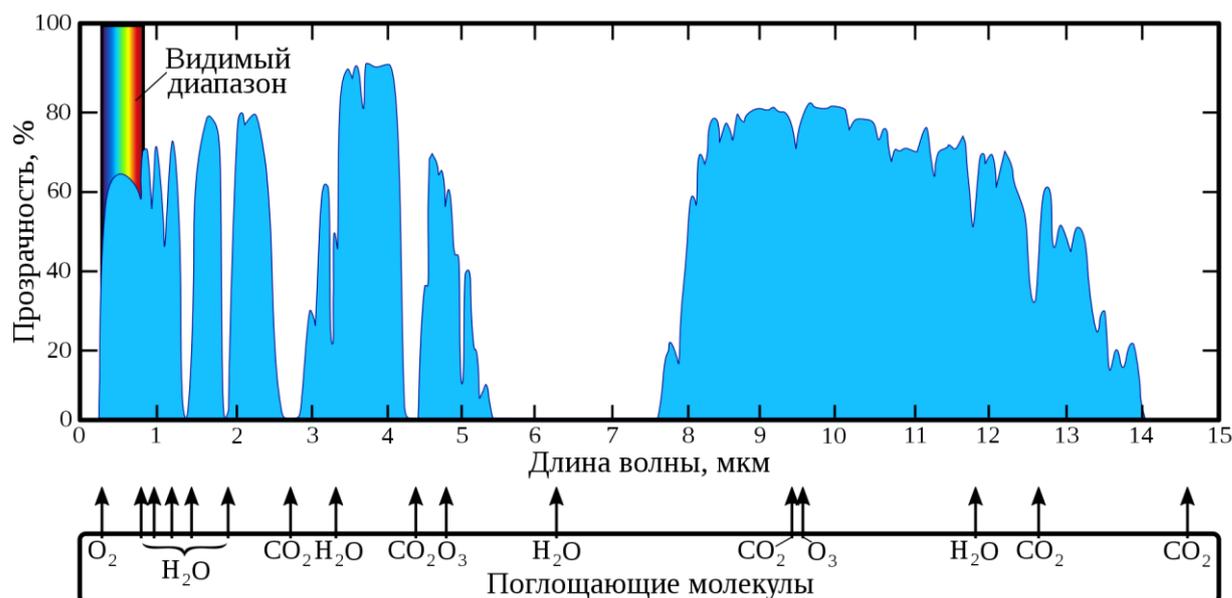


Рисунок – Спектр пропускания атмосферы Земли в оптической и инфракрасной областях

Антропогенные галогенированные углеводороды и оксиды азота могут потенциально способствовать парниковому эффекту, однако из-за низких концентраций в атмосфере оценить их вклад проблематично.

Одним из главных положительных последствий парникового эффекта является дальнейшее «потепление» поверхности нашей планеты, благодаря которому возникновение жизни на Земле стало возможным. Без парникового эффекта средняя годовая температура воздуха у поверхности земли составила бы всего  $-18^{\circ}\text{C}$ .

Причиной парникового эффекта стало огромное количество водяного пара и углекислого газа, которые попали в атмосферу Земли сотни миллионов лет назад из-за чрезвычайно высокой вулканической активности. Из-за высокой концентрации углекислого газа, в тысячи раз превышающей

сегодняшнюю, наблюдался «суперпарниковый» эффект, в результате которого температура воды в мировом океане была близка к точке кипения.

Со временем, с появлением зеленой растительности, углекислый газ начал активно поглощаться из атмосферы Земли, парниковый эффект стал уменьшаться, пока не установился баланс, позволяющий поддерживать среднегодовую температуру на уровне  $+ 15^{\circ} \text{C}$ .

С активизацией промышленной деятельности человека огромное количество углекислого газа и других парниковых газов было повторно выброшено в атмосферу.

Добыча угля распространена по всей планете. При сжигании угля в атмосферу выбрасывается большое количество углекислого газа ( $\text{CO}_2$ ). По мере того как развивающиеся страны пойдут по стопам своих промышленных соседей, выбросы  $\text{CO}_2$  в XXI веке увеличатся вдвое. Большинство экспертов, изучающих сложность климатической системы Земли, связывают повышение глобальной температуры и будущее изменение климата с увеличением уровня  $\text{CO}_2$  в атмосферном воздухе. В течение четырех миллиардов лет климатические колебания были драматичными: от ледникового периода, который длился 10 000 лет, до эпохи быстрого потепления. С каждым изменением неопределенное количество видов форм жизни изменялось, развивалось и выживало. Другие ослабевали или просто исчезали. Сегодня многие эксперты считают, что человечество ставит под угрозу глобальную экологическую систему из-за глобального потепления, вызванного парниковым эффектом.

Последствия парникового эффекта описываются как изменение температуры прямо пропорционально к дозе радиоактивного излучения. Эксперты уже рассчитали, если количество  $\text{CO}_2$  удвоится, это вызовет потепление с  $1,5^{\circ} \text{C}$  до  $4,5^{\circ} \text{C}$  - это так называемая чувствительность климата. Концентрация углекислого газа уже в 1,5 раза превышает доиндустриальный уровень.

Все эти воздействия и изменения в климате не остались незамеченными. Ещё в 2005 году был принят «Киотский протокол», целью которого является сокращения выбросов парниковых газов в атмосферу Земли для противодействия глобальному потеплению. Протокол основан на принципе совместной, но дифференцированной компетенции: он признает, что страны имеют разные возможности для борьбы с изменением климата из-за разного экономического развития, и поэтому обязуется сокращать текущие выбросы в промышленно развитых странах и странах с переходной экономикой в соответствии с количественными обязательствами, основанными на их исторической ответственности за нынешний уровень парниковых газов в атмосфере. Кроме того, для каждой страны была установлена квота на выбросы парниковых газов. В случае, если государство выбрасывает в атмосферу меньше парниковых газов, чем его выделенная квота, оно может продать излишки другому государству, что открывает возможность выброса большего количества парниковых газов.

В целом мониторинг состояния концентрации важная деятельность, благодаря которой можно анализировать изменения в парниковых газах, а впоследствии, строить модели изменения климата и корректировать количество выбросов, а также изучать антропогенные факторы воздействия на климат.

Цель работы: Оценка и анализ изменений концентрации парниковых газов на территории Санкт-Петербурга, как в индустриальном мегаполисе

Задачи:

- 1) Рассмотреть понятие и источники образования парникового эффекта
- 2) Описать методы мониторинга концентрации газов, влияющих на парниковый эффект
- 3) Провести анализ данных мониторинга концентрации газов на территории Санкт-Петербурга
- 4) Рассмотреть мероприятия по снижению концентрации парниковых газов.

# Глава 1. Парниковый эффект

## 1.1 Понятия

Что такое парниковый эффект? Это повышение температуры нижних слоев атмосферы из-за накопления тепловой энергии, которая улавливается парниковыми газами. Атмосфера Земли (ее нижние слои) за счет газов оказывается достаточно плотной и не позволяет тепловой энергии проходить в космос. В результате поверхность Земли нагревается.

По данным на 2005 год, среднегодовая температура земной поверхности увеличилась на 0,74 градуса за последнее столетие. Ожидается, что в ближайшие годы он будет быстро расти на 0,2 градуса за десятилетие. Это необратимый процесс глобального потепления. Если динамика сохранится, то через 300 лет произойдут непоправимые изменения в окружающей среде. Следовательно, человечество находится под угрозой.



## 1.2 Парниковые газы

Как известно, атмосфера, помимо основных компонентов газа: азота ( $N_2$ )  $\approx 78\%$ , кислорода ( $O_2$ ) - 20,8%, аргона (Ar) 0,9%, водяной пар ( $H_2O$ ), концентрация которого в атмосфере значительно варьируется и его максимальное значение может достигать 2% в тропических широтах, углекислый газ ( $CO_2$ ) - 0,038%, а также газы с концентрацией около  $\%$  и менее. Эти газы обычно называют газовыми следами (MGO) атмосферы. К ним относятся: метан ( $CH_4$ ), окись углерода (CO), закись азота ( $N_2O$ ), озон ( $O_3$ ) и другие.



Рисунок – основные парниковые газы

Эти газы, несмотря на их низкие концентрации, играют важную роль в химии тропосферы и стратосферы, а также вносят значительный вклад в радиационное воздействие. Человеческая деятельность внесла значительный вклад в формирование существующего содержания этих газов в атмосфере. Также следует отметить, что ряд газов чисто техногенного происхождения, ранее отсутствовавших в атмосфере,

появился в атмосфере в период интенсивной производственной деятельности. Эти газы включают галогенированные МГМ из ряда метана и этана, а также гексафторид серы ( $SF_6$ ).

Водяной пар  $H_2O$  является основным парниковым газом, влияние которого на тепловой режим тропосферы больше и современнее, поскольку по мере потепления климата ожидается увеличение его содержания в атмосфере. Но вклад в поглощение  $H_2O$  и облачность, особенно над мегаполисами и за их пределами, за исключением перистых облаков, парниковый эффект атмосферы компенсируется отрицательной обратной связью, вызванной самым высоким альбедо в облаках, что способствует охлаждению глобального климата. В конце концов, продолжительность образования водяного пара и облачности рассчитывается в днях, региональные и сезонные колебания концентрации  $H_2O$  важны, а оценка воздействия  $H_2O$  на климат в мире связана с большими неопределенностями и, как всем известно, стремительные изменения в фокусе.

Двуокись углерода является важным парниковым газом, который после водяного пара оказывает большее влияние на глобальный климат. Следует подчеркнуть, что более 96% вклада в создание баланса  $CO_2$  (поверхностный субстрат) оправдывается естественными факторами, и примерно 57% вынуждающего излучения (радиационного воздействия) оправдывается этим газом. Фактически, парниковый потенциал  $CO_2$  принимается за единицу, и парниковые потенциалы остальных парниковых газов измеряются по отношению к нему. В основном, в выбросах  $CO_2$ , почвенном и атмосферном стоках  $CO_2$  (его накоплении в растительности в виде углерода) участвуют два механизма: дыхание микробов, червей и корней растений, растущих на поверхности земли, и фотосинтез биосферы Земли. Излишне говорить, что остальные механизмы обмена задействованы в системе атмосферы океана. Деятельность человека приводит к дополнительным выбросам  $CO_2$  в

атмосферу в результате сжигания органического топлива и землепользования, в то время как более половины антропогенного CO<sub>2</sub> не поглощается биосферой суши и океана, а остается в атмосфере.

Метан (CH<sub>4</sub>) является вторым по значимости парниковым газом, концентрация которого в атмосфере обеспечивает 16% общего радиационного воздействия. Потенциал парникового газа CH<sub>4</sub> характеризуется тропосферным сроком службы от 8 до 12 лет. Следует отметить, что, в отличие от CO, почти 2/3 наблюдаемой сегодня концентрации оправдано деятельностью человека. Природные источники - болота, рисовые поля, термиты, океаны; антропогенные источники включают сжигание биомассы, разработку месторождений и транспортировку ископаемого топлива. Его сток происходит в основном за счет химических реакций с радикалами OH. До реального времени существует значительная неопределенность в оценках интенсивности источников и стоков метана. Особенно это актуально для Российской Федерации, более половины ее территории находится в зоне бесконечной вечной мерзлоты, которая на протяжении 1000 лет являлась накопителем CH<sub>4</sub>, а более 11% занимают болота, являющиеся источником метана.

Закись азота (N<sub>2</sub>O), в отличие от двух основных парниковых газов, характеризуется самым продолжительным сроком жизни в тропосфере и самым высоким парниковым потенциалом. Ее концентрация за реальный период изменилась незначительно, составляет 320 миллиардов (до индустриального периода было 270 миллиардов). Однако из-за ее значительно более низкой концентрации в атмосфере вклад в парниковый эффект оценивается примерно в 5%. Кроме того, он имеет фундаментальное значение для химии атмосферы, поскольку является источником диоксида азота - NO<sub>2</sub>, который разрушает озоновый слой в стратосфере и одновременно способствует образованию озона в тропосфере. N<sub>2</sub>O выбрасывается в атмосферу из естественных и антропогенных источников, и более 40% N<sub>2</sub>O, выбрасываемого в

атмосферу, связано с хозяйственной деятельностью. Надо сказать, что единственный известный сток  $N_2O$  - это его фотодиссоциация в стратосфере.

Тропосферный озон ( $O_3$ ) характеризуется высокой химической активностью и, соответственно, коротким временем жизни в тропосфере (до одного месяца в верхней тропосфере, дней и часов в нижней тропосфере), и его концентрация может быстро меняться под влиянием многих факторов. Озон также играет важную роль в радиационных и химических процессах в тропосфере, интенсивно поглощая тепловое излучение земной поверхности и атмосферы (колебательно-вращательная полоса с центром на 9,6 мкм), тем самым создавая парниковый эффект. Вклад тропосферного озона в парниковый эффект оценивается почти в 12%. Существенные вариации концентраций  $O_3$  в нижней части тропосферы отражают ее высокую реактивность и влияние на состав тропосферы, включая концентрацию парниковых газов, таких как  $CH_4$ , и некоторую степень  $N_2O$ . Предшественниками  $O_3$ , особенно в нижних слоях тропосферы, являются  $CH_4$ , летучие органические соединения,  $NO_x$  и  $CO$ .

### **1.3 Причины возникновения парникового эффекта**

Ученые называют такие причины глобального потепления, как: крупномасштабная промышленная деятельность человека. Это приводит к увеличению выбросов газов в атмосферу, что меняет ее состав и приводит к увеличению запыленности;

1. сжигание ископаемого топлива (нефть, уголь, газ) на тепловых электростанциях, в двигателях автомобилей. В результате увеличиваются выбросы углекислого газа. Кроме того, увеличивается интенсивность энергопотребления - при ежегодном росте населения мира на 2% потребность в энергии увеличивается на 5%;

2. быстрое развитие сельского хозяйства. Результат - увеличение выбросов метана в атмосферу.
3. увеличение количества свалок, что увеличивает выбросы метана;
4. вырубка леса. Замедляет поглощение углекислого газа из атмосферы.

Последствия глобального потепления ужасны для человечества и жизни на планете. И они таковы:

1. Самая большая проблема заключается в том, что из-за повышения температуры на поверхности Земли начинают таять полярные льды, из-за чего повышается уровень моря.
2. Это приводит к затоплению плодородных земель в долинах.
3. Затопление крупных городов (Санкт-Петербург, Нью-Йорк) и целых стран (Нидерланды) приведет к социальным проблемам, связанным с необходимостью переселения людей. Это делает возможными конфликты и беспорядки.
4. Потепление атмосферы сокращает время таяния снега: он быстрее тает, и сезонные дожди заканчиваются быстрее. В результате увеличивается количество засушливых дней. По оценкам экспертов, если среднегодовая температура повысится на один градус, около 200 миллионов гектаров леса превратятся в степи.
5. Из-за уменьшения количества зеленых насаждений уменьшается переработка углекислого газа в результате фотосинтеза. Усилится парниковый эффект и ускорится глобальное потепление.
6. Из-за потепления земной поверхности увеличивается испарение воды, что усиливает парниковый эффект.

## Глава 2. Методы мониторинга концентрации парниковых газов

### 2.1 Приборы и методы измерения наземного мониторинга ПГ

Инструментальные методы измерения парниковых газов при наземном мониторинге может выполняться путем отбора проб воздуха из флакона, обычно один раз в неделю, с последующим использованием в лабораторных условиях газовая хроматография, газовая хроматография или Фурье-спектрометрия, в зависимости от требований к погрешности измерения. На фоновые станции мониторинга парниковых газов непрерывно записывают основан на использовании дисперсионных газоанализаторов. Погрешность приборного измерения, например, CO<sub>2</sub> должна быть на уровне 0,6 ppm (для метана). CH<sub>4</sub> - 2 частей на миллиард. Мониторинг парниковых газов в атмосфере осуществляется во всем мире. Метеорологической организацией (ВМО) через национальные метеорологические службы стран-членов ВМО, а также через ряд национальных служб защиты природная среда развитых промышленно развитых стран, в частности национальных океанических и Управление атмосферы / Лаборатория научных исследований Земли (NOAA / ESRL) – США и Организация научных промышленных исследований Содружества (CSIRO) - Правительственная исследовательская организация (Австралия). Измерения CO<sub>2</sub> производится почти на 150 стационарных станциях, небольшая часть из которых имеет статус станций глобального мониторинга и, как правило, проводятся непрерывные измерения концентрации газов в приземном слое атмосферы, результаты исследований публикуются на сайте Мирового центра данных по парниковым газам.

(WDCGG) - Мировой центр данных по парниковым газам со среднечасовой, день и месяц. На станциях NOAA / ESRL и CSIRO, которые обычно расположены рядом с станциями ВМО отбор проб воздуха с аэростата организуется, как правило, раз в неделю.

### **2.1.1 Хроматография. Основы хроматографии**

Хроматография - это метод разделения и определения веществ, основанный на распределении компонентов между двумя фазами - подвижной и неподвижной. Стационарная (стационарная) фаза - это пористое твердое тело (часто называемое сорбентом) или жидкая пленка, нанесенная на твердое тело. Подвижная фаза - это жидкость или газ, проходящий через неподвижную фазу, иногда под давлением.

В молекулярной хроматографии взаимодействие сорбента с компонентами анализируемой смеси осуществляется за счет межмолекулярных сил типа Ван дер Ваальса, это может быть адсорбция и абсорбция.

Компоненты анализируемой смеси (сорбаты) вместе с подвижной фазой движутся по неподвижной фазе. Обычно его помещают в стеклянную или металлическую трубку, называемую колонкой. В зависимости от силы взаимодействия с поверхностью сорбента компоненты будут двигаться по колонке с разной скоростью. Некоторые компоненты останутся в верхнем слое сорбента, другие, в меньшей степени взаимодействуя с сорбентом, окажутся в нижней части колонки, а некоторые полностью покинут колонку вместе с подвижной фазой (такие компоненты называются не удерживаемыми, а их время удерживания определяет «мертвое время» колонки). Таким образом, сложные смеси компонентов быстро разделяются. Следует подчеркнуть следующие преимущества хроматографических методов;

1. Разделение носит динамический характер и акты сорбции и десорбции разделенных компонентов повторяются несколько раз. Это причина значительно более высокой эффективности хроматографического разделения по сравнению со статическими методами сорбции и экстракции.

2. При разделении используются разные типы взаимодействия сорбатов неподвижной фазы: от чисто физического до хемосорбционного. Это позволяет выборочно разделять широкий спектр веществ.

3. К разделяемым веществам могут быть приложены различные дополнительные поля (гравитационные, электрические, магнитные и т. Д.), которые, изменяя условия деления, расширяют возможности хроматографии.

4. Хроматография - это гибридный метод, сочетающий одновременное разделение и определение нескольких компонентов.

5. Хроматография позволяет решать как аналитические задачи (разделение, идентификация, определение), так и препаративные задачи (очистка, выделение, концентрирование). Решение этих задач можно совместить, выполняя их в режиме «онлайн».

Многочисленные методы классифицируются в зависимости от физического состояния фаз, механизма разделения и техники разделения. Многочисленные методы различаются по способу проведения процесса разделения на фронтальный, вытеснительный и элюентный. Элюентный метод используется для решения аналитических задач и имеет следующие преимущества:

- дает наиболее полное разделение, так как зоны сорбатов разделены зонами элюента;
- сорбент постоянно регенерируется;
- Параметры удерживания легко воспроизводимы.

Хроматограмма элюирования, которая представляет собой зависимость сигнала прибора (ордината) от времени или объема подвижной фазы (абсцисса), представляет собой серию пиков разделенных компонентов. Обычно единственный пик представляет собой гауссову кривую. Стандартная хроматограмма представлена на рисунке 1.1.

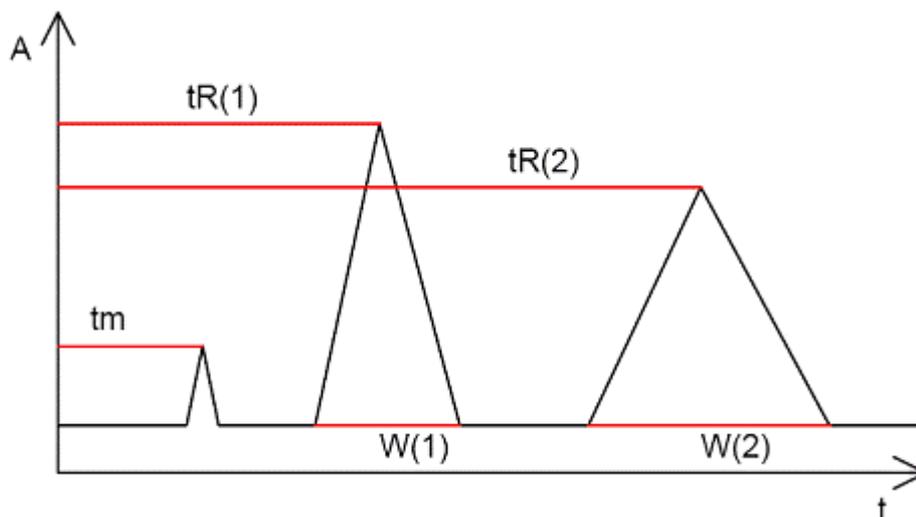


Рисунок 1.1 - Хроматограмма смеси двух веществ

Полученная хроматограмма анализируемой смеси позволяет определить ее качественный и количественный состав. Качественные свойства веществ, которые необходимо определить, - это их время удерживания (удерживание объема) и другие свойства удерживания. Для идентификации также используются корреляционные зависимости параметров удерживания с определенными физико-химическими свойствами соединений в гомологическом ряду (например, количество метиленовых групп, температура кипения). Сравнивая площади или высоту хроматографических пиков, вы можете оценить количественный состав смеси. Хроматография использует три основных метода количественного анализа. Основными методами количественной хроматографии являются методы нормализации, методы нормализации с коэффициентами калибровки, метод абсолютной калибровки и метод внутреннего стандарта. В аналитической практике типичными

вариантами хроматографического разделения являются: жидкость или газ; столбчатые или плоские; адсорбционная, распределительная или ионообменная хроматография.

Газовая хроматография - это метод разделения летучих термостабильных соединений. Около 5% известных органических соединений удовлетворяют этим требованиям, но именно эти соединения оставляют 70-80% соединений, которые используются людьми в сфере производства и в повседневной жизни. Подвижная фаза представляет собой инертный газ (газ-носитель), который проходит через неподвижную фазу с большой площадью поверхности. В качестве подвижной фазы можно использовать водород, гелий, азот, аргон и диоксид углерода. Чаще используется азот, поскольку он более доступен и дешевле. Газ-носитель гарантирует перенос разделяемых компонентов через хроматографическую колонку и не взаимодействует с разделяемыми веществами или неподвижной фазой. Преимущества газовой хроматографии:

- сравнительно простая конструкция оборудования;
- очень широкие пределы применимости (можно определить соединения, для которых достигается давление насыщенных паров 0,001–1 мм рт. ст.);
- возможность определения небольших количеств газов органических соединений с высокой точностью; Скорость анализа; широкий выбор сорбентов и неподвижных фаз; высокая гибкость в изменении условий разделения; возможность проводить химические реакции в хроматографической колонке или детекторе, тем самым расширяя спектр анализируемых соединений (реакционная газовая хроматография);
- Повышение информативности в сочетании с различными инструментальными методами (масс-спектрометрия и ИК (Фурье)

спектрометрия). На рисунке 1.2 представлена принципиальная схема хроматографа. Газовый хроматограф - это совокупность нескольких единиц.

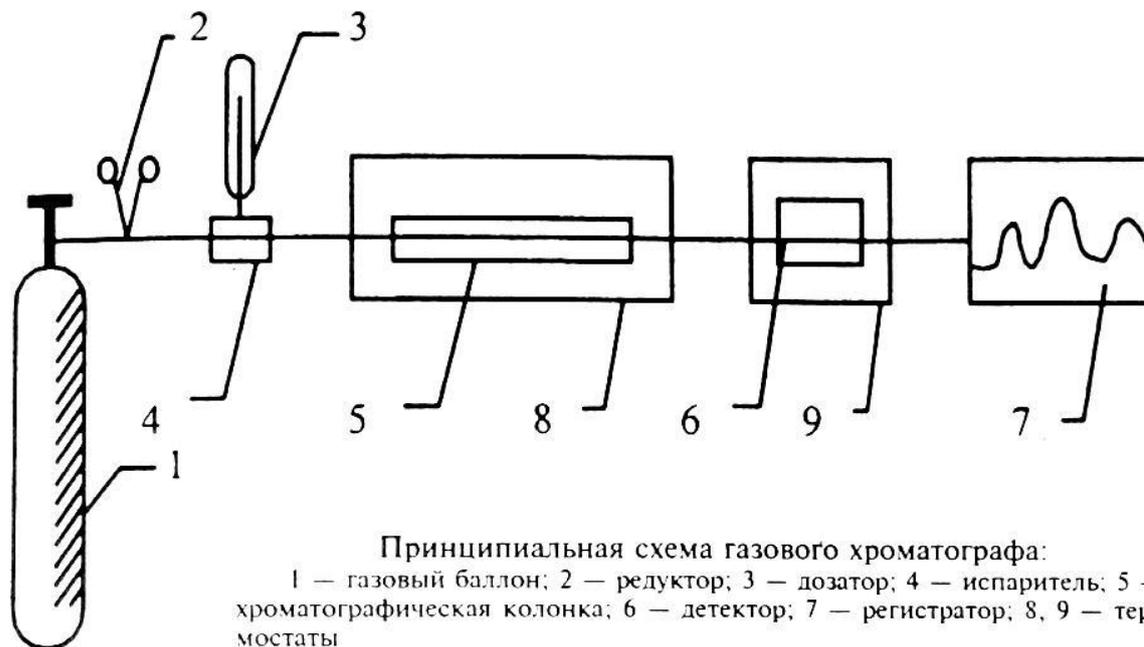


Рисунок 1.2 – Принципиальная схема газового хроматографа

Стабилизация и очистка газовых потоков происходит в системе подготовки газа, состоящей из баллона с газом-носителем (1) и блока подготовки газа (2). В состав блока подготовки газа входят: ускоритель, регулятор давления, регулятор расхода.

Дозирование и введение пробы осуществляются с помощью медицинского шприца или микрошприца (для пробы пара или жидкости соответственно) или схемы дозирования (3). Образцы вводятся через резиновую мембрану в испаритель (4) - специальное устройство для испарения образцов. Затем проба переносится потоком газа-носителя в колонку (5), которая находится в термостате (6). Для более точного дозирования или введения нестандартных образцов можно использовать специальные дозирующие устройства: дозирование под давлением; микродозатор-микродиппер (образцы <1 мкл); устройство для ввода твердых образцов; герметичные колонки для отбора проб.

При отправке образца должны быть соблюдены следующие условия:

- минимальный видимый объем;

проба не должна быть направлена против потока газа-носителя и искажать характеристики потока;

- воспроизводимость образцов с высокой точностью;

- испарение без разложения;

- смеси ингредиентов следует вводить и упаривать без изменения состава;

- количество вещества в пробе должно быть намного меньше вместимости колонки.

Система обнаружения состоит из детектора (7) с источником питания (8), усилителя сигнала детектора (9) и регистрирующего устройства (10). В систему обнаружения может быть включен электронный интегратор для измерения параметров хроматографических пиков. Испаритель и детектор, а также колонка термостатированы. В газовой хроматографии используются фасованные капиллярные и поликарбонатные трубки. Использование капиллярных колонок позволяет значительно повысить эффективность разделения, а поликапиллярные колонки - не только для высокой эффективности, но и для достижения разделения за очень короткое время.

В газовой хроматографии используется широкий спектр детекторов, которые можно разделить на интегральные и дифференциальные.

Интегральный - регистрирует изменение во времени общего количества всех компонентов, дифференциал - измеряет мгновенную концентрацию компонентов. На рис. 1.3 показан общий вид интегральной (а) и дифференциальной (б) хроматограмм. Дифференциальные детекторы, в свою очередь, подразделяются на детекторы концентрации и детекторы потока. В детекторе концентрации сигнал определяется текущей концентрацией в

ячейке и записывается много раз, в зависимости от скорости потока. Датчик потока регистрирует сигнал один раз, сигнал определяется мгновенным значением концентрации, не зависит от расхода.

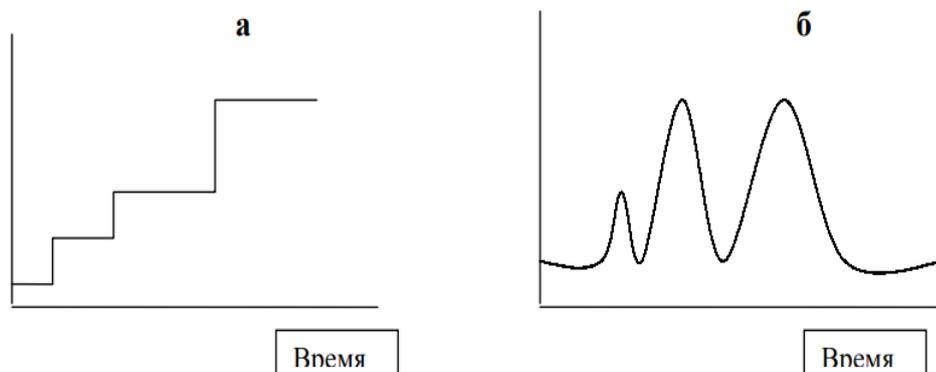


Рисунок 1.3 – Общий вид дифференциальной(б) и интегральной(а) хроматограмм.

Общие требования к детекторам следующие:

- достаточная чувствость для решения конкретной проблемы;
- низкая инерция;

низкая зависимость от показаний параметров эксперимента (температура, давление, расход и т. д.);

- линейная зависимость между показаниями и концентрацией в широком диапазоне их изменения;

- устойчивость «нулевой линии»;
- средство дистанционной записи и передачи сигналов;
- простота, невысокая стоимость.

Детекторы предназначены для непрерывного измерения концентрации веществ на выходе из хроматографической колонки. Принцип работы детектора должен быть основан на измерении такого свойства аналитического компонента, которого подвижная фаза не имеет. В большинстве детекторов

сигнал пропорционален концентрации образца (выраженной в молекулярных долях).

В газовой хроматографии используются следующие типы детекторов:

- пламенно-ионизационный детектор
- детектор теплопроводности (катарометр)
- детектор электронного захвата
- пламенный фотометрический детектор
- термоэмиссионный детектор
- фотоионизационный детектор
- масс-спектрометр
- ИК-Фурье спектрометр

Газоадсорбционная хроматография - способ анализа консистенций газов и летучих веществ. Разделение основано на различии адсорбции на поверхности твердого носителя (адсорбента). Адсорбция быть может вызвана неспецифическим (ориентационным, индуктивным и дисперсионным) и специфическим взаимодействиями методом (комплексообразования либо образования водородной связи) и зависит от природы адсорбента и сорбата. Используемые адсорбенты представляют собой пористые носители, которые являются химически, на физическом уровне и термически стабильными; однородная поверхность, равномерное распределение пор по размеру и популярная адсорбционная активность. Адсорбционная активность зависит от удельной площади поверхности (определяемой геометрической структурой носителя) и удельной поверхностной энергии (определяемой химической структурой поверхности).

Преимуществами адсорбентов как стационарных фаз являются способность выдерживать высокие температуры, отсутствие фонового сигнала при использовании ионизационных детекторов и высокая селективность.

Адсорбенты делятся на неорганические, полимерные (органические) и модифицированные.

Газоадсорбционная хроматография обычно используется для оценки содержания кислорода, водорода, метана, диоксида углерода, оксида углерода, оксидов азота, хлора, диоксида серы, сероводорода и сероуглерода в атмосферном воздухе. Достигнуты очень низкие пределы обнаружения соединений. Область применения этого метода - также анализ выхлопных газов двигателей и оценка загрязнения атмосферы выхлопными газами, определение углеводородов C1-C4. Возможно определение примесей в газообразных углеводородах, например, метана в этилене. Газоадсорбционная хроматография - это экономичный метод определения малотоксичных газов (до 0,03 мкг / л), таких как фосфин и арсин, в воздухе без предварительного концентрирования с использованием ТИД или ФИД. Возможно обнаружение в воздухе токсичных и реактивных соединений, таких как  $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $COS$  и меркаптаны.

### 2.1.2 Основы фурье-спектрометрии

Как известно, основная задача ИК-спектрофотометров - получить колебательный спектр не обедненного соединения. К концу XX века были разработаны различные конструкции спектральных инструментов. ИК-спектрофотометры, в которых информация о спектральных интервалах, вырезанных щелью, записывается один за другим, называются сканирующими. При сканировании каждого такого спектрального интервала, ширина которого определяется спектральной шириной щели, лучистая энергия принимается одноканальным приемником. Устройства с пространственным разделением, в которых используются многоканальные приемники, практически не используются в отличие от видимого диапазона в среднем ИК диапазоне. Примером многоканального устройства для видимого

диапазона является спектрограф, который регистрирует спектр излучения на фотографической пластинке. Многоканальные спектрометры - это устройства, в которых приемник одновременно принимает множество ситуаций, соответствующих различным частям спектра. Эти сигналы декодируются таким образом, что они предоставляют информацию о каждом отдельном спектральном элементе. Поскольку инфракрасная область характеризуется низкой энергией, конструкция инфракрасных спектрофотометров направлена на максимальное увеличение энергии, протекающей через устройство и поступающей в приемник.

В классическом спектроскопическом эксперименте полихроматическое излучение (белый свет), попадающее в призму или сетку монохроматора, разделяется на бесконечное количество монохроматических лучей. Спектр получается путем пространственного разделения лучей разных длин волн, выходящих из призмы. Дифракционная решетка работает аналогично, за исключением того, что количество лучей равно количеству канавок решетки и на выходе получается более одного максимума для каждой длины волны. Перекрывающиеся спектры разных порядков следует разделять. Разрешение, достигаемое в спектрометре, определяется шириной щели, которая устанавливает полосу, длиной волны, попадающей на фотоприемник, и последовательностью спектра.

В 1970-х годах классические сканирующие спектрометры были заменены устройствами нового поколения - на основе интерферометров с преобразованием Фурье - и теперь этот процесс подошел к концу. Оптическая схема типового Фурье-спектрометра основана на схеме интерферометра Майкельсона, разработаны и другие системы.

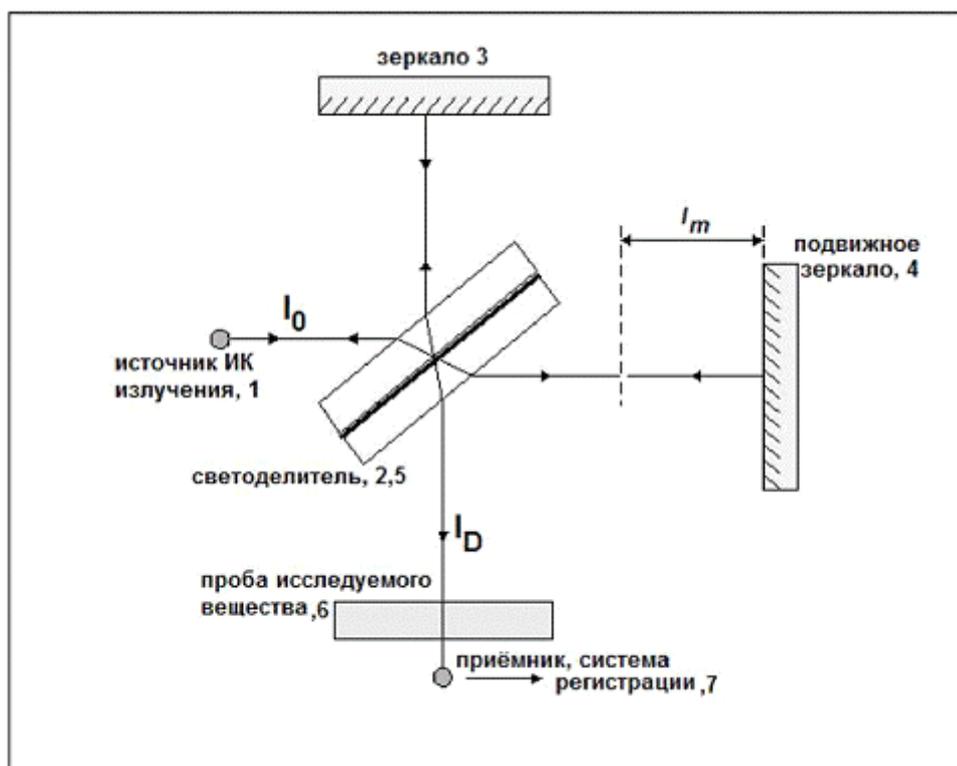


Рисунок 2.1 – Принципиальная схема интерферометра Майкельсона.

Свет от источника излучения 1 разделяется полупрозрачным плоскопараллельным зеркалом - светоделителем 2 на два когерентных луча. Материалы, из которых изготовлен светоделитель (и компенсационная пластина 5), выбираются в зависимости от исследуемой области спектра. Луч направляется на неподвижное плоское зеркало 3 и отражается от него на светоделитель, попадает в плоское зеркало 4 и также возвращается, они соединены с светоделителем. два когерентных луча интерферируют друг с другом, в результате они могут усиливаться или ослабляться в зависимости от разницы хода между ними. В фокальной плоскости линзы появляются полосы, которые можно наблюдать визуально любым способом (детектор 7). Зеркало 4 совершает возвратно-поступательное движение по балке этого зеркала по отношению к нулевому положению, где разность оптического пути в плечах интерферометра равна нулю. Наибольшие перемещения зеркала  $\pm l_m$ . Когда

зеркало 4 сдвигается на четверть длины волны, светлые полосы сменяются темными и наоборот.

Для регистрации интенсивности интерференционной картины ее направляют на фотоприемник 7, подключенный через усилитель с аналого-цифровым преобразователем. АЦП преобразует электрический сигнал в цифровой код. Полученная таким образом матрица представляет собой интерферограмму источника. Он вводится в память компьютера, который вычисляет диапазон с помощью преобразования Фурье. Наличие компьютера в эксперименте позволяет, помимо расчета дальности, создавать другие операции обработки полученного экспериментального материала, а также контролировать и контролировать работу ФС.

Интерферограмма является результатом рабочего цикла сканирующего интерферометра по оси 1 от 0 до  $l_m$  одностороннего или от  $-l_m$  до  $+l_m$  двустороннего. При движении зеркала 4 на приемник попадает луч, интенсивность которого закономерно изменяется в случае монохроматического света. Если  $I(x)$  - интенсивность света, падающего на приемник,  $x$  - смещение зеркала 4 в сантиметрах,  $B(\nu)$  - интенсивность источника как функция волнового числа  $\nu$  в  $\text{см}^{-1}$ , то интенсивность сигнала для монохроматического источника  $\nu_1$  изменяется по закону:

$$I(x) = B(\nu_1) \cos(2\pi\nu_1 \times x)$$

В случае «классического» сканирующего спектрометра диапазон будет состоять из одной полосы с максимумом.

Если посмотреть на полихроматические источники, такие как лампа накаливания или источник тепла глобар, то на приемнике появится сигнал суммы косинусоидальных волн - интерферограмма:

$$I(x) = \int_{-\infty}^{\infty} B(\nu) \cos(2\pi\nu \times x) d\nu$$

Интерферограмма содержит в кодированном виде всю спектральную информацию об излучении, попадающем в интерферометр.

Большая амплитуда интерферограммы соответствует одинаковому расстоянию между обоими зеркалами пластины делителя пучка. На данный момент для нас колебания с частотами для всех длин волн находятся в фазе и усиливают друг друга, образуя более интенсивную полосу интерференции. Это положение на интерферограмме называется положением интерференции нулевого порядка или положением стационарной фазы колебаний.

Чтобы получить дальность излучения источника, необходимо подвергнуть выражение (2.2) преобразованию Фурье в косинусах. Восстановленный диапазон описывается следующим уравнением:

$$B(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} I(x) \cos(2\pi\nu \times x) dx$$

Уравнения (2.2.2) и (2.2.3) определяют связь между интерферограммой и спектром. Если впитывающий образец помещается в один из каналов интерферометра, используются аналогичные рассуждения. В этом случае из полихроматического излучения источника вычитается ряд волновых чисел, соответствующих полосам поглощения образца. Полученная интерферограмма образца состоит из всех волновых чисел, кроме поглощенных.

Чтобы получить спектр образца, необходимо записать с аналогичными критериями эталонную интерферограмму (сравнение)  $B_{ref}(\nu)$  и интерферограмму с образцом  $B_{sample}(\nu)$ , соотношение их изображений Фурье даст спектр пропускания (Т) образца:

$$T = \frac{B_{sample}(\nu)}{B_{ref}(\nu)}$$

Также возможно получить спектр поглощения образца в координатах волнового числа оптической плотности (поглощения), что имеет первостепенное значение при проведении количественных измерений. Для выполнения этих преобразований было создано обычное программное обеспечение.

В настоящее время выпускаются Фурье-спектрометры с быстрым сканированием, в которых с помощью гелий-неонового лазера (632,8 нм) проверяется четкое положение оптических блоков (скорость движения, положение движущегося зеркала и разность оптического пути), а использование современных технологий сделало их небольшими и относительно дешевыми.

Фурье-спектрометр отличается от других спектрометров возможностью одновременной регистрации всего исследуемого спектра.

Сложность получения спектров на ФС обусловлена его преимуществами перед другими спектральными приборами:

1. Выигрыш Фелжета (мультиплекс фактор). В ФС для каждого конкретного момента отображается информация обо всем спектральном диапазоне, потому что ФС имеет отношение сигнал / шум, которое является самым высоким по сравнению с дифракционными или призматическими устройствами.
2. Победитель Жакино (геометрический фактор). В ФС можно применять огромные телесные углы к источнику и приемнику, таким образом, передавая огромное количество энергии с самым высоким разрешением.
3. Высочайшая точность определения волновых чисел в спектре.
4. Постоянное разрешение во всем исследуемом спектральном диапазоне.

5. Широкий спектр изучаемого ассортимента. Возможность исследования пространственно неоднородных объектов обеспечивается использованием интерферометра в качестве диспергирующего элемента и матрицы фотоприемников на выходе из прибора.

Так же к наземным методам относятся такие как:

1. **Манометрия**- это ключевой инструмент для измерения содержания углекислого газа в атмосфере, когда объем, температура и давление определенного количества сухого воздуха измеряются впервые. Образец воздуха сушат, пропуская его через несколько ловушек с сухим льдом, а затем собирая его в пятилитровую банку. Температура измеряется термометром, а давление рассчитывается с помощью манометра. Затем добавляется жидкий азот, так что углекислый газ конденсируется и становится измеримым по объему. Точность закона идеального газа в этих условиях давления составляет 0,3%.

2. **Инфракрасный газоанализатор**- Инфракрасные анализаторы использовались в обсерватории Мауна-Лоа и Океанографическом институте Скриппса в период с 1958 по 2006 год. Инфракрасные анализаторы работают, прокачивая неизвестный образец сухого воздуха через 40-сантиметровую кювету. В контрольной ячейке содержится сухой воздух, не содержащий углекислого газа. Светящаяся нихромовая нить излучает широкополосное инфракрасное излучение, которое разделяется на два луча и проходит через газовые ячейки. Двуокись углерода поглощает часть излучения, позволяя большему количеству излучения, которое проходит через испытательную ячейку, достигать детектора, чем излучения, которое проходит через ячейку для образца. Данные собираются в графическом записывающем

устройстве. Концентрация диоксида углерода в образце определяется количественно путем калибровки стандартным газом с известным содержанием диоксида углерода.

3. **Титриметрия**- это еще один метод измерения углекислого газа в атмосфере, который впервые был использован скандинавской группой на 15 различных наземных станциях. Они начали пропускать 100,0 мл пробы воздуха через раствор гидроксида бария, содержащий индикатор крезолфталеин.
4. **Мониторинг метана - Лидар дифференциального поглощения в инфракрасном диапазоне с разрешением по дальности (DIAL)** - это инструмент для измерения выбросов метана из различных источников, включая действующие и закрытые свалки. Комплект выполняет вертикальное сканирование источников метана, а затем пространственно разделяет сканированные изображения для точного измерения выбросов метана от каждого источника. Измерение выбросов метана является важным аспектом исследования изменения климата, поскольку метан является одним из самых опасных типов газообразных углеводородов.
5. **Мониторинг закиси азота - Атмосферный химический эксперимент-спектрометр с преобразованием Фурье** - Закись азота - один из самых распространенных озоноразрушающих антропогенных газов в атмосфере. Он выбрасывается в атмосферу в основном из естественных источников, таких как почва и камни, а также в результате антропогенных процессов, таких как сельское хозяйство. Закись азота в атмосфере также создается в атмосфере как продукт электронно-возбужденной реакции между азотом и озоном в нижней термосфере. Спектрометр атмосферного химического экспериментального преобразования Фурье (ACE-FTS) - это прибор, используемый для измерения концентрации закиси азота в верхней и нижней тропосфере. Этот прибор,

подключенный к канадскому спутнику SCISAT, показал, что закись азота присутствует во всей атмосфере в любое время года, в основном из-за осаждения частиц высокой энергии. Измерения, проведенные прибором, показывают, что закись азота в нижней термосфере образуется в иных реакциях, чем в средней и верхней мезосфере. ACE-FTS является ключевым ресурсом в прогнозировании будущего истощения озонового слоя в верхних слоях атмосферы путем сравнения различных способов выброса закиси азота в атмосферу.

**6. *Интегрированная система наблюдения за углеродом (ICOS) -***

Интегрированная система наблюдения за углеродом была создана в октябре 2015 года в Хельсинки, Финляндия, под названием European Research Infrastructure Consortium (ERIC). Основная цель ICOS - создать исследовательскую инфраструктуру Интегрированной системы наблюдения за углеродом (ICOS RI), которая будет способствовать исследованиям выбросов парниковых газов, поглотителей и их причин. ICOS ERIC стремится связать свои собственные исследования с другими исследованиями выбросов парниковых газов, чтобы генерировать согласованные данные о продуктах и способствовать образованию и инновациям.

**2.2 Приборы и методы измерения дистанционного мониторинга**

**III**

Спутниковые измерения парниковых газов выполняются на базе Aqua или GOSAT в спектральном диапазоне 13,4-15,4 мкм с помощью инфракрасного спектрометра - AIRS или CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> на основе ACOS в полосах 1,56-1,72 мкм и 1,92-2,08 мкм соответственно. AIRS имеет 2378 каналов и работает совместно с AIRS / VisNIR (AIRS / Visible Near InfraRed),

микроволновые радиометры AMSU-A1 (улучшенный Блок СВЧ-зонда A1) и AMSU-A2. Центральным инструментом этого комплекса, это AIRS - первый космический гиперспектральный прибор, измерения исходящего излучения в диапазоне 3,74-4,61 мкм ( $2181-2665 \text{ см}^{-1}$ ), 6,20–8,22 мкм ( $1217-1613 \text{ см}^{-1}$ ), 8,8–15,4 мкм ( $650-1136 \text{ см}^{-1}$ ) с высотой спектральное разрешение ( $\lambda / \Delta\lambda$ )  $\approx 1200$ .

К спутниковым методами относятся такие как:

1. **Орбитальная углеродная обсерватория** - Орбитальная углеродная обсерватория (OCO) была впервые запущена в феврале 2009 года, но была потеряна из-за неудачного запуска. Спутник был снова запущен в 2014 году, на этот раз он был назван орбитальный Carbon Observatory-2, с расчетным сроком службы около двух лет. Устройство использует спектрометры для измерения 24 концентраций углекислого газа в секунду в атмосфере Земли. Измерения, выполненные OCO-2, могут быть использованы для глобальных моделей атмосферы и позволят ученым определять местонахождение источников углерода при сравнении их данных с моделями ветра. Орбитальная углеродная обсерватория-3 готова к запуску в 2018 году и будет независимой от Международной космической станции (МКС).



Рисунок - Художественное изображение спутника ОСО, как бы он выглядел на орбите.

## **2. *Спутник наблюдения за парниковыми газами (GOSat) -***

Спутниковые наблюдения обеспечивают точные показания концентраций углекислого газа и метана, как для краткосрочных, так и для долгосрочных целей, чтобы обнаруживать изменения во времени. Запущенный в январе 2009 года этот спутник предназначен для мониторинга содержания углекислого газа и метана в атмосфере и определения их источников. GOSat - это проект трех основных организаций: Японского агентства аэрокосмических исследований (JAXA), Министерства окружающей среды (MOE) и Национального института экологических исследований (NIES).

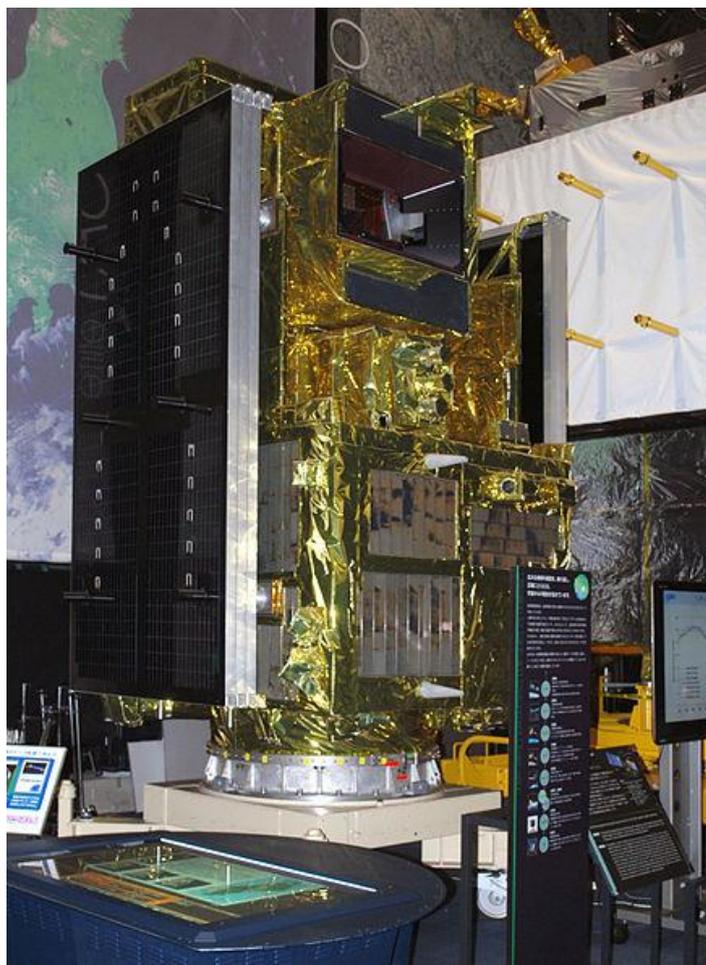


Рисунок - Модель GOSAT на космическом куполе космического центра Цукуба

### **Глава 3. Оценка трендов содержания климатически важных атмосферных газов на территории Санкт-Петербурга**

С помощью наземных Фурье-спектрометрических измерений в Петергофе получены данные об общем содержании более 20 различных атмосферных газов за период 2009–2018 гг. На основе этих измерений впервые в России получены и проанализированы комплексные оценки тенденций содержания 13 климатически важных газов. Для 10 из них эти оценки оказались достоверными. Тренды основных парниковых газов CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> и N<sub>2</sub>O определены с высокой точностью (погрешность ~ 0,02%), они положительны и составляют 0,52, 0,42 и 0,28% / год соответственно.

Сравнение трендов метана с более ранними оценками показывает, что тренд метана возле Санкт-Петербурга в последние годы усилился.

Измерения спектров прямого солнечного излучения с наивысшим спектральным разрешением проводились на физическом факультете Санкт-Петербургского государственного университета в Петергофе (59,88 ° с.ш., 29,82 ° в.д., 20 м над уровнем моря), примерно в 30 км к западу от г. центр Санкт-Петербурга, с 2009 года. Интерферограммы снимаются при безоблачном небе или при наличии достаточно длинных промежутков в облачности. Традиционно измерения проводятся при разности оптических путей 180 см, что соответствует спектральному разрешению 0,005 см<sup>-1</sup>.

Стабильность ПС, а также его свойства иногда контролируют путем измерения поглощения в клетке с HBr, обработанного программой LINEFIT [1]. Интерпретация измеренных спектров, т.е. решение обратной задачи определения общего содержания (ОС) атмосферных газов, осуществляется с помощью программ SFIT4 и PROFFIT96, разработанных для сети NDACC [2]

В текущее время эта аппаратура в Петергофе дает информацию о содержании ~25 атмосферных газов и их изотопологов. Эти измерения разрешают изучить временные варианты разных КВ газов, валидировать спутниковые измерения, сопоставлять измерения с результатами численного моделирования газового состава атмосферы для предстоящего совершенствования моделей, также оценивать тренды этих газов [3-10].

Газ	Погрешность измерений, в %	Тренды в Петергофе, в год	Независимые оценки трендов, в год
CO <sub>2</sub>	0.4–0.6 [9]	0.52 ± 0.02%, ~2.0 ppm	1.62–2.86 ppm [16–21]
CH <sub>4</sub>	0.5–1.0 [5]	0.42 ± 0.02%	6.9–7.6 ppb, 0.38% [22, 23]
N <sub>2</sub> O	1–2 [5]	0.28 ± 0.02%	0.74–0.93 ppb, 0.27–0.32% [28, 29]
O <sub>3</sub> (0–8 км)	1–2 [11]	–0.75 ± 0.56%, –0.22 ± 0.17 е.д.	от –0.31 до +0.16 е.д. [31–33]

*Таблица 1. Исследуемые газы, погрешности измерений, оценки трендов в Петергофе, тренды по литературным данным*

Хорошо известно, что тренды показывают пространственные и временные вариации. Они позволяют косвенно оценить наличие и изменчивость различных источников и стоков исследуемых газов. Сравнение тенденций, полученных разными исследователями в разных местах, проведенное в десятках работ, является важным элементом современных исследований. В большинстве случаев сравнения проводятся с аналогичными наземными спектроскопическими измерениями, а локальные измерения часто используются для парниковых газов.

Содержание CO<sub>2</sub> увеличивалось за 39-летний период (1979–2017 гг.) со средней скоростью 1,81 ppm / год [11].

Самый важный антропогенный парниковый газ в настоящее время растет примерно на 0,5% в год [11,12]. Например, за 10 лет (2006–2015 гг.) среднее увеличение уровней CO<sub>2</sub> на глобальном уровне соответствовало 2,11 ppm [11]. Среднегодовые тенденции по данным станции Мауна-Лоа (Гавайи, США) в 2018 г. составили 2,86 ppm [11]. Несколько меньшее увеличение (1,8 ppm) можно наблюдать на железнодорожной станции Цугшпитце (Германия) (за 1981–2016 годы) [14]. Тенденция в Финляндии оценивается в 2,2 промилле в год [15]. В Петергофе ОС метана ( $0,42 \pm 0,02$ )% и оксида азота ( $0,28 \pm 0,02$ )% растет медленнее (см. Табл. 1). Тренд метана меняется в зависимости от периода анализа. Итак, в 80-е гг. до начала 1990-х годов ОС метана увеличивалось примерно на 0,7% в год [16], но стабилизировалось в период 1999–2006 годов. [17]. Многие исследования посвящены объяснению этой стабилизации, например, сокращение антропогенных выбросов, компенсация увеличения антропогенных выбросов за счет сокращения естественных выбросов (выбросов водно-болотных угодий) и т. Д. (См., Например, [18])

Сравнения трендов метана в разных регионах и в периоды измерений приведены в статьях [13,15-20]. Данные измерений PS в районе Санкт-

Петербурга и результаты расчетов модели EMAC показали увеличение содержания метана в атмосфере со скоростью около 0,2% / год (2009–2012) [21]. Включение данных измерений за 2013 г. приводит к снижению тренда до ~ 0,13% / год. Данные аналогичных измерений в Гармиш-Партенкирхене и Цугшпитце (Германия)[19] показали значительно большие (в 1,5–2 раза) тенденции примерно в те же периоды времени. Последующие измерения [21] на наземных станциях NDACC в течение 10 лет показывают средний тренд метана  $0,31 \pm 0,03\%$  / год, что довольно близко к значению, полученному для Санкт-Петербурга. Сравнивая эти данные с нашими предыдущими оценками, можно сделать вывод, что темпы роста метана в районе Санкт-Петербурга в последние годы увеличились.

Третий антропогенный парниковый газ, N<sub>2</sub>O, хотя и играет незначительную роль в радиационном воздействии в атмосфере Земли (7%), имеет очень высокий парниковый эффект (почти в 300 раз больше, чем CO<sub>2</sub>), и его ОС увеличился по сравнению с доиндустриальными значениями. На ~ 18%. Оценки приземных концентраций показывают тенденции в 1-2 ppb / год, или 0,26% / год (см., пример, [22]). Полученные измерения в Петергофе дают очень близкое значение тенденции N<sub>2</sub>O, равное  $0,28 \pm 0,02\%$  / год.

Не лишним подтверждением этих данных будут, график изменчивости концентрации CO<sub>2</sub> для Санкт-Петербурга на основе спутниковых измерений прибором AIRS и графики суточного хода концентрации CH<sub>4</sub>



Рисунок – Тренд изменчивости концентрации  $CO_2$  для

Санкт-Петербурга на основе спутниковых измерений прибором AIRS

Спутниковые измерения по тренду изменчивости концентрации  $CO_2$  только подтверждают данные Петергофа о росте концентрации, к примеру на графике за сентябрь 2002 года значения были  $\sim 371$  ppm, когда через 5 лет концентрация увеличилась до  $\sim 383$  ppm

Программа также осуществляет вычисление полного содержания каждого газа составляющего атмосферу в молях в вертикальном столбе с площадью основания в  $1 \text{ см}^2$ .

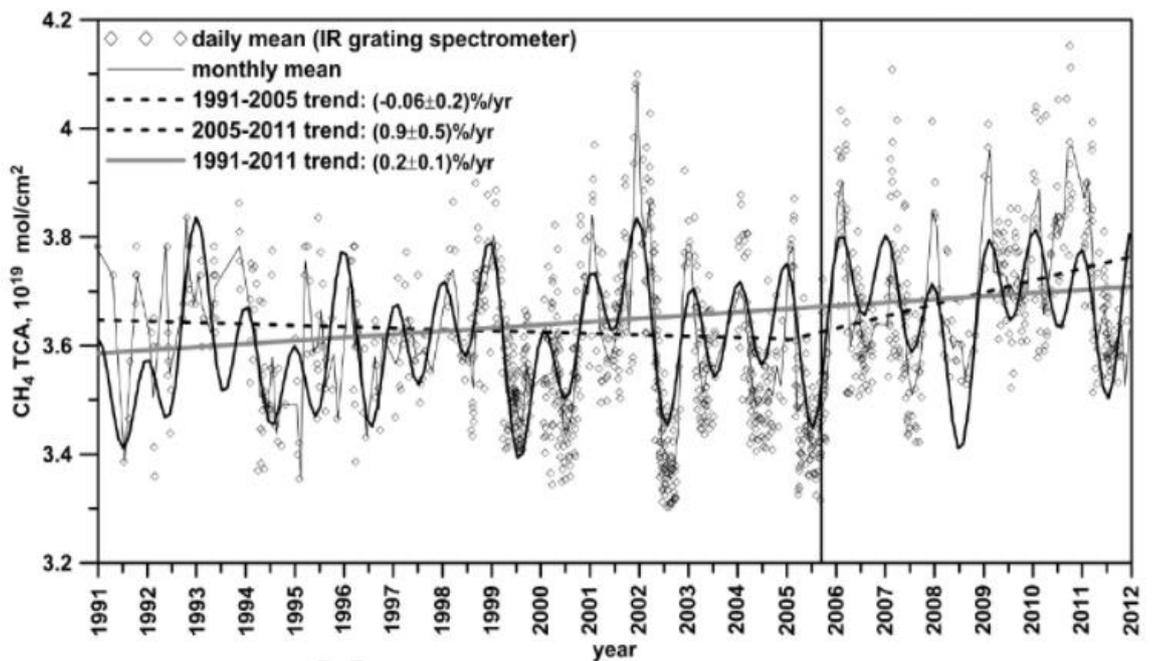


Рисунок – Мониторинг  $CH_4$  при помощи Фурье-спектрометрии под Санкт-Петербургом[23]

При анализе данных Фурье-спектрометрии по метану мы наблюдаем отрицательную тенденцию концентрации до 2005 года, до этого момента, как и после него среднемесячные значения практически не меняются, но с каждым годом очень сильно растут среднесуточные максимумы.

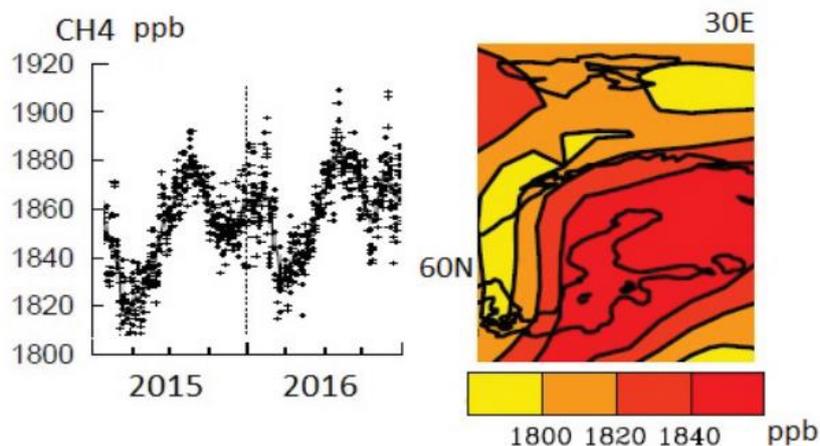


Рис – Изменчивость концентрации метана в атмосфере над Санкт-Петербургом и приграничными районами по данным дистанционных измерений

- а) изменчивость концентрации метана в атмосфере по данным измерений с помощью прибора ВОЗДУХ, установленного на спутнике Вода;
- б) среднемесячная концентрация метана на изобарической поверхности 700 гПа за январь 2016 г. для региона Балтийского моря по данным Aqua [24].

Из-за циркуляционных процессов объемная концентрация метана в верхней тропосфере как над Санкт-Петербургом, так и над приграничными районами характеризуется среднегодовыми значениями на уровне 1860 ppb, а по наземным измерениям концентрация CH<sub>4</sub> в них регионы выше и достигают 1900–2300 ppb.

Среднегодовая концентрация метана на территории Санкт-Петербурга составляла  $2060 \pm 5$  ppb, а за его пределами -  $1950 \pm 5$  ppb, т.е. вклад метана в загрязнение атмосферного воздуха в городе на  $110 \pm 10$  частей на миллиард выше, чем соответствующая концентрация в пригородной зоне [25]

По заказу Санкт-Петербурга в 2019 году (первая оценка проводилась в 2006 году) проведены расчеты по оценке выбросов парниковых газов в Санкт-Петербурге за 2017–2018 годы.

Для проведения расчетов объемов выбросов парниковых газов по категориям источников были разработаны формы для предоставления исходной информации в рамках проведения инвентаризации выбросов парниковых газов по категориям источников. Разработанные формы могут использоваться в дальнейшем при проведении инвентаризации выбросов парниковых газов по Санкт-Петербургу.

Оценка выбросов парниковых газов проводилась по национальным Методическим рекомендациям.

Суммарные выбросы парниковых газов по Санкт-Петербургу за 2017 год в единицах CO<sub>2</sub>-экв. составили 35666,875 тыс. т, из них: CO<sub>2</sub> – 33464,453 тыс. т CO<sub>2</sub>-экв., CH<sub>4</sub> – 1077,424 тыс. т CO<sub>2</sub>-экв., N<sub>2</sub>O – 529,935 тыс. т CO<sub>2</sub>-экв., ГФУ – 589,888 тыс. т CO<sub>2</sub>-экв., ПФУ – 5,175 тыс. т CO<sub>2</sub>-экв.

Суммарные выбросы парниковых газов по Санкт-Петербургу за 2018 год в единицах CO<sub>2</sub>-экв. составили 34831,256 тыс. т, из них: CO<sub>2</sub> – 32922,337 тыс. т CO<sub>2</sub>-экв., CH<sub>4</sub> – 848,397 тыс. т CO<sub>2</sub>-экв., N<sub>2</sub>O – 465,458 тыс. т CO<sub>2</sub>-экв., ГФУ – 589,888 тыс. т CO<sub>2</sub>-экв., ПФУ – 5,175 тыс. т CO<sub>2</sub> — экв.

Вклад суммарных выбросов парниковых газов Санкт-Петербурга в суммарные выбросы по Российской Федерации составил за 2017 год 1,65%. Оценить вклад суммарных выбросов парниковых газов Санкт-Петербурга в суммарные выбросы по Российской Федерации за 2018 год не представляется возможным, поскольку данные о выбросах парниковых газов в Российской Федерации за 2018 год появятся только в 2022 году в «Национальном докладе о кадастре антропогенных выбросов из источников и абсорбции поглотителями парниковых газов, не регулируемых Монреальским протоколом за 1990– 2018 гг.» (к моменту подготовки материалов не опубликован).

Доминирующим парниковым газом является диоксид углерода, его вклад в суммарные выбросы парниковых газов по Санкт-Петербургу составил 93,9% и 94,5% в ед. CO<sub>2</sub>-экв. за 2017-й и 2018 год соответственно. Вклад выбросов метана в суммарные выбросы составил 3,0% и 2,4% в ед. CO<sub>2</sub>-экв., закиси азота – 1,5% за 2017-й и 1,3% за 2018 год в ед. CO<sub>2</sub>-экв. Вклад выбросов ПФУ и ГФУ составил 1,7% за 2017-й и 2018 год в ед. CO<sub>2</sub>-экв.

Сектор «Энергетика» играет доминирующую роль (95,3% в 2017 году и 95,8% в 2018-м) в совокупном выбросе парниковых газов по Санкт-Петербургу и включает в себя выбросы парниковых газов от стационарного сжигания топлива и сжигания топлива передвижными источниками. Наибольший вклад (более 50%) в выбросы парниковых газов сектора «Энергетика» вносит категория 1A1 «Энергетические отрасли» (сжигание топлива электростанциями и котельными).

Категория 1А3 «Транспорт» вносит вклад 38% в суммарные выбросы сектора «Энергетика» в 2017–2018 годах. Анализ результатов расчета выбросов парниковых газов за 2017-й и 2018 год от транспорта показал, что наибольший вклад в выбросы вносит дорожный автотранспорт (65,4% и 64,1% соответственно), среди остальных категорий источников наиболее значительный вклад вносит гражданская авиация (17,4% и 18,9% соответственно) и железнодорожный транспорт (7,4% и 6,4% соответственно), вклад остальных видов транспорта в сумме составляет 9,8% в 2017-м и 10,7% в 2018.

Вклад в выбросы парниковых газов от сжигания топлива в коммерческом и жилом секторах, в сельском, лесном и рыбном хозяйствах (в сумме категории 1А4 «Другие сектора» и 1А5 «Другое сжигание топлива») составил 7,1% в 2017 году и 4,8% в 2018-м.

Вклад категории 1А2 «Промышленность и строительство» в суммарные выбросы сектора «Энергетика» составил 4% в 2017–2018 годах. Основной объем выбросов парниковых газов (26,9% в 2017 году и 38,7% в 2018-м) от данной категории источников обусловлен сжиганием топлива в металлургической промышленности (при прокате черных металлов и производстве стали и готовых металлических изделий).

Летучие (фугитивные) выбросы от распределения газа вносят наименьший вклад (0,1%) в суммарные выбросы от категории «Энергетика» в 2017–2018 годах.

На втором месте по вкладу в суммарные выбросы парниковых газов – сектор «Отходы» (2,9% в 2017 году и 2,4% в 2018-м), который включает в себя выбросы парниковых газов от захоронения отходов и от сброса и очистки сточных вод.

Выбросы парниковых газов от сжигания осадка сточных вод отнесены к сектору «Энергетика», так как сжигание осадка сточных вод используется для целей получения энергии.

Выбросы от сжигания осадка сточных вод малы, и их вклад в выбросы от сжигания топлива составляет в среднем 0,4%. Выбросы парниковых газов от сектора «Промышленные процессы и использование продукции», не связанные со сжиганием топлива (технологические выбросы), составили 1,8% от суммарных выбросов парниковых газов по Санкт-Петербургу в 2017–2018 годах.

Выбросы парниковых газов от сектора «Сельское хозяйство» вносят вклад 0,1% в суммарные выбросы.

В 2017–2018 годах наблюдается незначительное (2,2% и 2,3% соответственно) снижение выбросов парниковых газов по Санкт-Петербургу, вызванное, в первую очередь, снижением выбросов метана от сектора «Отходы». Снижение выбросов метана от захоронения отходов связано с увеличением количества отходов, вовлеченных во вторичное использование (увеличение промышленной обработки, утилизации, обезвреживания твердых коммунальных отходов, что позволило максимально увеличить количество и объем извлекаемых из отходов полезных фракций и уменьшить объем отходов, направляемых на захоронение). Так, по данным Росприроднадзора, на собственных объектах захоронения отходов Санкт-Петербурга в 2016 году было захоронено 1,14 млн т отходов, в 2017-м – 0,41 млн т, в 2018-м – 0,237 млн т. В настоящее время объекты захоронения отходов в Санкт-Петербурге отсутствуют.

Инвентаризация объема выбросов парниковых газов в Санкт-Петербурге позволяет получить объективную картину современного состояния выбросов как отдельных парниковых газов, так и суммарных; оценить вклад, вносимый хозяйственной и иной деятельностью в Санкт-

Петербурге, в общие выбросы парниковых газов в Российской Федерации; разработать эффективную политику в области снижения выбросов парниковых газов и борьбе с изменением климата.

Необходимо отметить, что уровень загрязнения атмосферного воздуха в Санкт-Петербурге в 2019 году (как и в 2018-м) определен Северо-Западным управлением Гидрометеорологической службы как «низкий».

Категории источников выбросов парниковых газов	Выбросы				
	$CO_2$	$CH_4$	$N_2O$	ПФУ	ГФУ
	33464,453	1077,424	529,935	589,888	5,175
Энергетика	95,3 %				
Транспорт	38 %				
Энергетические отрасли	>50 %				
Другие сектора	7,1 %				
Промышленность	4 %				
Отходы	2,9 %				
Техногенные выбросы	1,8 %				

Таблица 1 – Сводные данные по выбросам за 2017

Категории источников выбросов парниковых газов	Выбросы				
	$CO_2$	$CH_4$	$N_2O$	ПФУ	ГФУ
	32922,337	848,397	465,458	589,888	5,175
Энергетика	95,8 %				
Транспорт	38 %				
Энерг.отросли	>50 %				
Другие сектора	4,8 %				
Промышленность	4 %				
Отходы	2,4 %				
Техногенные выбросы	1,8 %				

Таблица 2 – Сводные данные по выбросам за 2018

## Глава 4. Изменения, связанные с парниковым эффектом

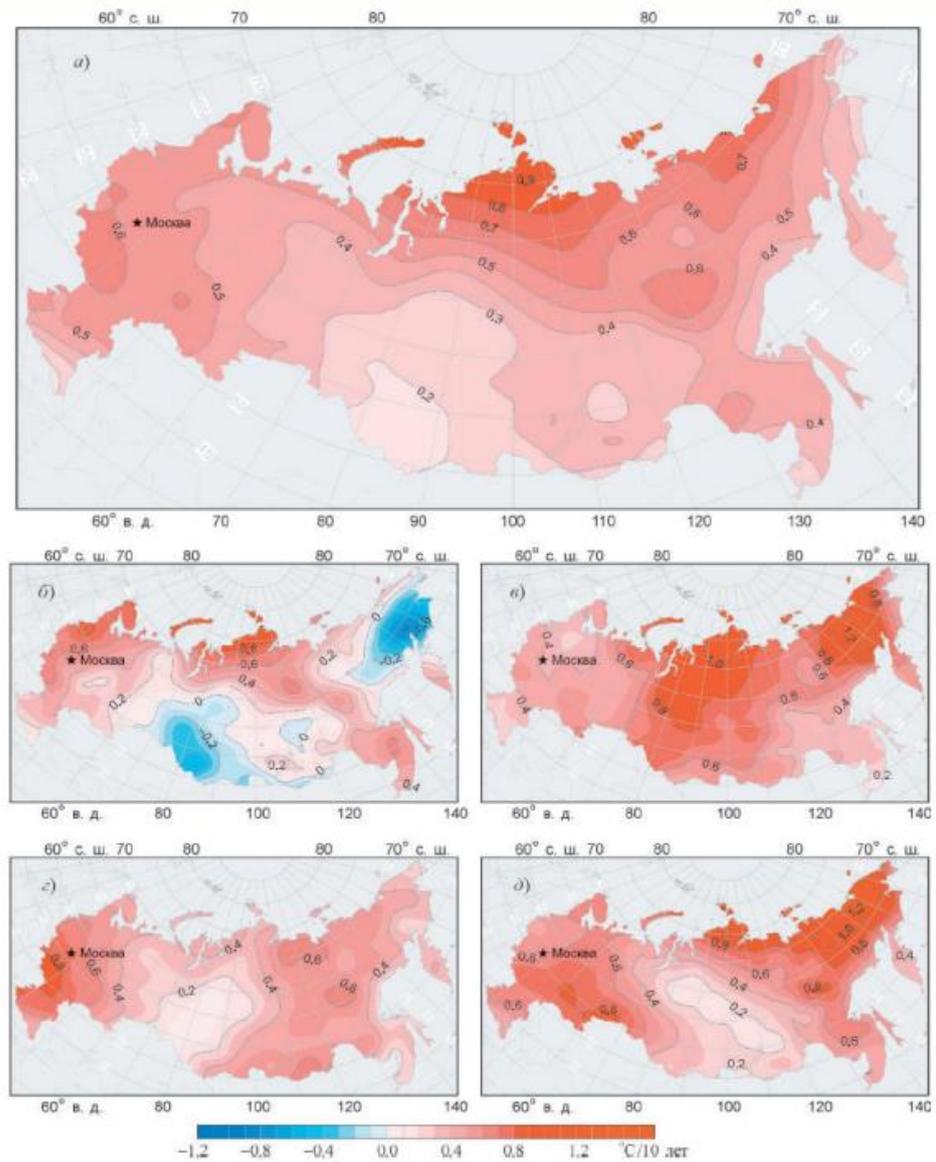


Рисунок - Географическое распределение коэффициентов линейного тренда среднегодовой (а) и средней сезонной температуры (б-д) на территории России за 1976-2012 гг.: б) зима; в) лето; г) весна; д) осень. Оценки получены

по данным наблюдений на сети Росгидромета (данные накоплены за период с 1886 г.; база данных поддерживается ИГКЭ).[25]

По данным Росгидромета видно, что с 76 года температура на территории России растет в среднем на 0.43 градуса, в частности в Санкт-Петербурге рост держится на отметке 0.4 градуса во все периоды кроме зимнего, там рост наблюдается на 0.6 градусов

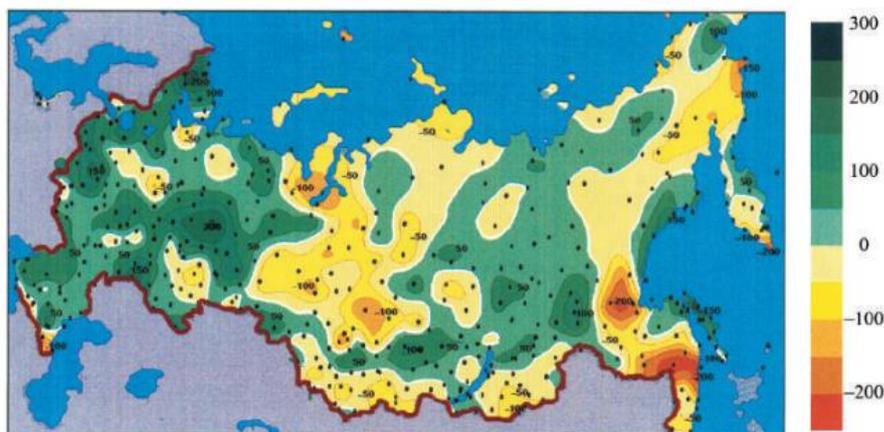


Рисунок - Временные изменения годового количества осадков (мм за 75 лет) на территории России за период с 1936 по 2010 г. Оценки получены по массиву ГГО.[25]

За период с 1976 по 2010 год оценка динамики годовых сумм осадков с учетом указанных изменений положительная (0,3 мм / мес за 10 лет). При этом, как и в оценках, без учета этих изменений максимум сезонного увеличения количества осадков приходится на весну. Его значение составляет 1,6 мм / месяц в течение 10 лет. За период 1936-2010 гг. Годовое количество осадков увеличивается практически во всей европейской части России.

В настоящее время более полные и долгосрочные данные наблюдений и расчетов с использованием климатических моделей нового поколения позволяют обнаруживать антропогенное влияние. В изменениях, наблюдаемых во многих компонентах климатической системы Земли. В

Пятом оценочном докладе МГЭИК (2013–2014 гг.) Говорится, что с вероятностью более 95% человеческий грипп был основной причиной наблюдаемого потепления с середины 20 века. Согласованность наблюдаемых и рассчитанных изменений климата всей системы, включая глобальные и региональные значения температуры, температуры тропосферы и стратосферы, глобальный круговорот влаги, глобальный энергетический баланс, изменения в криосфере и мировом океане, указывают на то, что наблюдаемые изменения климата в основном вызвано увеличением концентрации парниковых газов в атмосфере в результате деятельности человека. В то же время масштабы и пространственная структура наблюдаемого потепления в различных компонентах хорошо согласуются с реакцией климатической системы на внешние антропогенные и естественные воздействия, ожидаемые из модельных расчетов.

Во многих частях мира региональные экстремальные температуры меняются, в частности, количество морозных дней уменьшается, максимальные и минимальные температуры повышаются, а частота необычно теплых сезонов, например, тех, которые случаются раз в десятилетие, увеличивается.

## **Глава 5. Действия Санкт-Петербурга, направленные на сокращение выбросов парниковых газов**

Постепенное снижение выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферный воздух промышленных предприятий, предприятий топливно-энергетического комплекса и других источников этих выбросов путем стимулирования внедрения наилучших доступных технологий в соответствии с требованиями действующего законодательства. Поэтапное сокращение использования угля и мазута в качестве топлива для котельных. В период с 2008 по 2011 годы проводились работы по снижению валовых выбросов загрязняющих веществ в атмосферу от существующих генерирующих источников и котельных путем их реконструкции и модернизации, а также путем переноса котельных, использующих в качестве топлива уголь и мазут, к природному газу.

В рамках соглашения о сотрудничестве между Санкт-Петербургом и ОАО «Газпром» реализованы долгосрочные целевые программы реконструкции систем теплоснабжения Петроградского, Курортного и Петродворцового районов города. В результате общий выброс загрязняющих веществ снизился в 5,6 раза по сравнению с 2007 годом, выбросы диоксида серы и частиц сажи уменьшились более чем в 5000 раз.

В 2013-2017 годах на предприятиях ГУП ТЭК СПб снижение выбросов загрязняющих веществ составило 1857 тонн, в том числе по следующим мероприятиям. Закрытие трехадресных котлов. В результате принятых мер

выбросы сократились на 182 т. Реконструкция трех мазутных и угольных котлов с переводом на топливный газ. В результате принятых мер выбросы сократились на 1270 тонн при общем сокращении выбросов в 2013 году на 1452 тонны.

2014 год. Закрытие котельной по двум адресам. В результате принятых мер выбросы сократились на 22 тонны. 2015. Закрытие котельной по четырем адресам. В результате принятых мер выбросы сократились на 8 тонн.

2016 год. Реконструкция угольной котельной с переоборудованием в ТЭЦ. В результате проведенных мероприятий выбросы сократились на 246 т. Закрытие котельной по двум адресам, в результате проведенных мероприятий выбросы снизились на 60 т. Реконструкция системы теплоснабжения в районе Малая Охта. с закрытием котельной по 11 адресам. В результате принятых мер выбросы сократились на 31 тонну, а общее сокращение выбросов в 2016 году на 337 тонн.

2017 г. Закрытие котельной по трем адресам. В результате принятых мер выбросы сократились на 37 тонн.

В 2018 году введены в эксплуатацию два блока газовых турбин мощностью по 50 МВт каждая в составе ЭС-1 Центральной ТЭЦ (Санкт-Петербург, наб. Обводного канала, 76), а также объединенный вспомогательный комплекс Первомайской ТЭЦ-14.

Котлы ООО «Петербургтеплоэнерго» согласно Постановления Правительства РФ от 28 сентября 2015 г. № 1029 «Об утверждении критериев отнесения объектов, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду, для объектов I, II, III и IV категорий». III относятся к объектам категории III, оказывающим воздействие на окружающую среду. Организация не эксплуатирует объекты категории I со значительным негативным воздействием на окружающую среду, где законодательством предусмотрено внедрение наилучших доступных технологий.

В марте 2018 года из 279 коммунальных котельных (всего 15 ТЭЦ, 1086 котлов в Санкт-Петербурге) 246 (88,2%) работали на природном газе, 29 (10,4%) на угле, 2 - на мазуте. (0,7%), дизельное топливо - 2 (0,7%).

По данным Комитета энергетического и инженерного обеспечения Санкт-Петербурга, в системе теплоснабжения Санкт-Петербурга 69 котельных, которые в настоящее время используют в качестве основного топлива жидкое или твердое топливо, в том числе 27 котельных ГУП «ТЭК СПб». », остальная котельная находится в ведении Минобороны России. Схема теплоснабжения предусматривает газификацию этих котельных или их остановку, перевод потребителей на другие источники тепловой энергии. Из 27 котельных ГУП «ТЭК СПб» две котельные с установленной мощностью более 50 Гкал / ч являются самыми крупными. Доля этих котельных в годовом потреблении условного топлива составляет 0,22% от расхода топлива теплоснабжающих организаций города.

Наименование	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022*	2023*
Количество линейного подвижного состава на конец периода, в том числе:	1781	1741	1818	1933	1931	1931	1954	2117	2140	2228*	2566*
с экологическим классом ЕВРО-5	118	201	375	594	773	834	874	1187	1519	1847	2121
на компримированном природном газе	15	45	51	102	102	163	163	223	277	331	385
электробусы							10	10	30	50	60

Рисунок - Динамика увеличения подвижного состава за период 2013–2019 годов (единиц) с плановыми показателями до 2023 года

Доля условного годового расхода топлива остальных 25 котельных составляет 0,07%. Большинство этих котельных расположены в пригородной зоне с низкой плотностью застройки, поэтому они не оказывают существенного влияния на экологическую обстановку. Показатели газификации котельной, представленные на схеме теплоснабжения, максимально приближены по времени и соответствуют существующим

планам ГУП «ТЭК СПб». При этом самые крупные котельные будут обеспечены газом в период с 2022 по 2023 год. Окончание газификации всех котлов ГУП «ТЭК СПб» намечено на 2026 год. 2022 год », утвержденное постановлением Губернатора Санкт-Петербурга от 14.02.2018 № 14-пг.



Рисунок – Доля неэффективных видов топлива в общем расходе

Перевод котлов Минобороны РФ на газ - дело сложное и требует помощи Министра России в связи с фактическим отказом эксплуатирующей организации от сотрудничества по данному вопросу.

Как видно на рис. 2, доля угля, мазута и дизельного топлива, используемых в Санкт-Петербурге, в настоящее время составляет всего 0,3% от общего расхода условного топлива, что, несомненно, является значительным достижением в сокращении выбросов газов. Парниковый эффект от энергии сектор.



Рисунок - Расход условного топлива в Санкт-Петербурге в 2019 году

В 2017 году в городе появились первые электробусы различных производителей, проходившие тестирование. С 2019 года начались плановые закупки электробусов для нужд Санкт-Петербурга.

## Список использованной литературы

1. Макарова М.В., Поберовский А.В., Хазе Ф. и др. Определение характеристик наземной ИК спектральной аппаратуры в задачах экологического мониторинга атмосферы // Журн. Прикладной спектроскопии. 2016. Т. 83. No 3. С. 437–444.
2. Hase F., Hannigan J.W., Coffey M.T. et al. Intercomparison of retrieval codes used for the analysis of high-resolution, ground-based FTIR measurements // J. Quant. Spectr. Radiat. Trans. 2004. V. 87. P. 25–52.
3. Timofeyev Y., Virolainen Y., Makarova M. et al. Ground based spectroscopic measurements of atmospheric gas composition near Saint Petersburg (Russia) // J. Mol. Spectr. 2016. V. 323. P. 2–14.
4. Тимофеев Ю.М. Исследования атмосферы Земли методом прозрачности. СПб: Наука, 2016. 367 с.
5. Тимофеев Ю.М., Березин И.А., Виролайнен Я.А. и др. Пространственно-временные вариации содержания CO<sub>2</sub> по данным спутниковых и наземных измерений вблизи Санкт-Петербурга // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2019. Т. 55. No 1. С. 65–72.
6. Макарова М.В., Кирнер О., Тимофеев Ю.М. и др. Годовой ход и долговременный тренд содержания атмосферного метана в районе Санкт-Петербурга // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2015. Т. 51. No 4. С. 493–501.
7. Виролайнен Я.А., Тимофеев Ю.М., Поберовский А.В. и др. Определение содержания озона в различных слоях атмосферы с помощью наземной Фурье-спектрометрии // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2015. Т. 51. No 2. С. 191–200.

8. Виролайнен Я.А., Тимофеев Ю.М., Поберовский А.В. и др. Содержание нитрата хлора в атмосфере над Санкт-Петербургом // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2015. Т. 51. No 1. С. 60–68.
9. Поляков А.В., Тимофеев Ю.М., Виролайнен Я.А. и др. Наземные измерения общего содержания фреонов в атмосфере в окрестности Санкт-Петербурга (2009–2017 гг.) // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2018. Т. 54. No 5. С. 575–583.
10. Тимофеев Ю.М., Поляков А.В., Поберовский А.В. Рост содержания хлороводорода в атмосфере северного полушария прекращается // Доклады АН. 2016. Т. 470. No 3. С. 344–346.
11. Dlugokencky E., Tans P. Trends in atmospheric carbon dioxide / National Oceanic & Atmospheric Administration, Earth System Research Laboratory (NOAA/ESRL)  
(available at [www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/](http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/)).
12. Обзор наблюдений сети ГСА in situ за 2017 год. Бюллетень ВМО по парниковым газам. 2018. No 14(22 ноября 2018 г.). С. 2–6.
13. Макарова М.В., Кирнер О., Тимофеев Ю.М. и др. Годовой ход и долговременный тренд содержания атмосферного метана в районе Санкт-Петербурга // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2015. Т. 51. No 4. С. 493–501.
14. Ye Y., Ries L., Petermeier H. et al. On the diurnal, weekly, and seasonal cycles and annual trends in atmospheric CO<sub>2</sub> at Mount Zugspitze, Germany, during 1981–2016 // Atmos. Chem. Phys. 2019. V. 19. P. 999–1012.
15. Kivi R., Heikkinen P. Fourier transform spectrometer measurements of column CO<sub>2</sub> at Sodankylä, Finland // Geosci. Instrum. Method. Data Syst. 2016. V. 5. P. 271–279.

16. Nisbet E.G., Dlugokencky E.J., Bousquet P. Methane on the rise – again // *Science*. 2014. V. 343. P. 493–495.
17. Dlugokencky E.J., Houweling S., Bruhwiler L. et al. Atmospheric methane levels off: Temporary pause or a new steady-state? // *Geophys. Res. Lett.* 2003. V. 30. No 19.  
<https://doi.org/10.1029/2003GL018126>
18. Bader W., Bovy B., Convey S. et al. The recent increase of atmospheric methane from 10 years of ground-based NDACC FTIR observations since 2005 // *Atmos. Chem. Phys.* 2017. V. 17. P. 2255–2277.
19. Sussmann R., Forster F., Rettinger M., Bousquet P. Renewed methane increase for five years (2007–2011) observed by solar FTIR spectrometry // *Atmos. Chem. Phys.* 2012. V. 12. P. 4885–4891.
20. Forster P., Ramaswamy V., Artaxo P. et al. Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing. / In: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Solomon S., Qin D., Manning M., Chen Z., Marquis M., Averyt K.B., Tignor M. and Miller H.L. (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
21. Zhou M., Langerock B., Vigouroux C. et al. Atmospheric CO and CH<sub>4</sub> time series and seasonal variations on Reunion Island from ground-based in situ and FTIR (NDACC and TCCON) measurements // *Atmos. Chem. Phys.* 2018. V. 18. P. 13881–13901.
22. Ishijima T., Nakazawa T., Aoki S. Variations of atmospheric nitrous oxide concentration in the northern and western Pacific // *Tellus*. 2009. V. 61B. P. 408–415.

23. Y. Timofeyev, Y. Virolainen, M. Makarova, A. Poberovsky, A. Polyakov, D. Ionov, S. Osipov, H. Imhasin, Ground-based spectroscopic measurements of atmospheric gas composition near Saint Petersburg (Russia), *Journal of Molecular Spectroscopy* (2015)
24. Greenhouse Gas // *Bulletin WMO*. 2016. No 12.
25. Второй оценочный доклад Росгидромета об изменениях климата и их последствиях на территории Российской Федерации / А.В. Фролов и др. М.: Группа Море, 2014. 60 с.