

ОПТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ И БАЗЫ ДАННЫХ ОПТИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ
ОБ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

УДК 551.510.42

**Вертикальное распределение молекулярного водорода
над югом Западной Сибири по данным
самолетных измерений**

**М.Ю. Аршинов^{1,2}, Б.Д. Белан¹, Д.К. Давыдов¹, Г. Иноуйе³,
Ш. Максютгов³, Т. Мачида³, А.В. Фофонов^{1*}**

¹*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1, Россия*

²*Томский государственный университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, Россия*

³*Национальный институт исследования окружающей среды
16-2 Onogawa, 305-8506, Tsukuba, Japan*

Поступила в редакцию 23.09.2010 г.

По данным самолетного зондирования, выполнявшегося с 1997 по 2010 г., проведено исследование годового и многолетнего вертикального распределения молекулярного водорода. Показано, что концентрация водорода за рассматриваемый период изменялась в пределах от 391 до 597 млрд⁻¹ и возрастала с высотой в течение всего периода наблюдений. Максимум концентрации наблюдается весной, минимум — в конце осени. Градиенты вертикального содержания ведут себя противоположно: минимальный фиксируется в феврале, максимальный — в ноябре. В многолетнем ходе концентрации водорода не имеется однозначного тренда. Можно выделить два максимума в 1998 и 2008 гг. и один минимум в 2001 г.

Ключевые слова: атмосфера, вертикальный, водород, воздух, газ, распределение; atmosphere, vertical, hydrogen, air, gas, distribution.

Введение

Молекулярный водород H₂ является малой газовой примесью атмосферного воздуха, имеет среднюю глобальную концентрацию 530 млрд⁻¹ и время жизни в атмосфере около 1,4 года [1]. В последнее время внимание к его исследованию повысилось в связи с возрастанием использования H₂ в транспортных системах [2]. Водород очень активно взаимодействует с гидроксильным радикалом OH, увеличивая время жизни в атмосфере метана и озона, выступая как парниковый газ непрямого действия. В реакции водорода с гидроксидом образуется водяной пар, который поступает в стратосферу, создавая дополнительный охлаждающий эффект [3]. Кроме того, поступление самого водорода в стратосферу может приводить к гибели озона [4].

Все источники поступления водорода в атмосферу можно разделить на две большие группы: поверхностные (почвенные) источники с прямой эмис-

сией H₂ и фотохимические источники [5]. Поверхностные включают в себя поступления водорода при сжигании топлива и от лесных пожаров, а также при фиксации азота почвенными бактериями. Менее значимыми являются эмиссия водорода при вулканических извержениях и прямые выделения некоторыми бактериями [6]. Эти источники дают вклад в атмосферный баланс водорода порядка 25 Тг/год. Фотохимические вносят значительно больший вклад — 40 Тг/год. Образование водорода происходит при фотохимическом окислении метана и неметановых углеводородов, фотолизе формальдегида и ряда других малых примесей воздуха [5].

Сток водорода из атмосферы происходит двумя путями [5]: оседание на подстилающую поверхность и удаление за счет окисления гидроксильным радикалом. По оценкам [7, 8] основным является оседание. По этому механизму удаляется от 75 до 95% атмосферного водорода. Скорость оседания по многочисленным оценкам может сильно варьировать в диапазоне 0–9 · 10⁻² см/с [9].

Измерения концентрации водорода в приземном слое воздуха выполнены впервые в 1937 г. [5]. В настоящее время мониторинг ведется на нескольких десятках пунктов. Вертикальное распределение изучено значительно хуже. В обзоре [5] упоминается

* Михаил Юрьевич Аршинов (michael@iao.ru); Борис Денисович Белан (bbd@iao.ru); Денис Константинович Давыдов; Ген Иноуйе; Шамиль Максютгов; Тошинобу Мачида; Александр Владиславович Фофонов (alenfo@iao.ru).

только 6 работ (с 1977 г.). Данных о вертикальном распределении водорода над территорией России обнаружить не удалось. В настоящей статье авторы попытаются восполнить этот пробел.

1. Методы и оборудование

Для проведения измерений использовался самолет-лаборатория АН-30 «Оптик-Э», полное описание которого дается в [10]. Его современное состояние частично представлено в [11]. Во время полета воздух отбирался в стеклянные колбы на высотах 0,5; 1; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 5,5 и 7 км. Для наполнения колб воздухом использовался безмаслянный диафрагменный насос GAST DOA-P108, который обеспечивал в них давление 2 МПа. Воздух из колб анализировался затем в лаборатории Национального института исследования окружающей среды с помощью газохроматографического метода. Диапазоны измерений и погрешности анализа составляли: 400–700 млрд⁻¹ и 3,1 млрд⁻¹ соответственно.

Забор проб и измерение газового состава воздуха производится ежемесячно (в 20-х числах, при ясной погоде) начиная с июля 1997 г. по настоящее время. Место проведения зондирования – постоянное, находится юго-западнее Новосибирска для исключения влияния города. Маршрут работ пролегает над сосновым лесом, вблизи населенных пунктов Зырянка и Ордынское, вдоль правого берега Обского водохранилища, и имеет начальные координаты 54°35' с.ш., 82°40' в.д. Карта района исследований и схема полета приведены в [12].

К настоящему времени накоплен 12-летний ряд непрерывных измерений. Даже с имеющимися не-

удачными полетами анализируемый ниже ряд превышает 130 вертикальных профилей отношения смеси Н₂.

2. Результаты и их обсуждение

Данные результатов измерения молекулярного водорода по всем выполненным полетам приведены на рис. 1.

Видно, что концентрация водорода за рассматриваемый период изменялась в широких пределах от 391 до 597 млрд⁻¹, хотя в среднем была несколько ниже, чем глобальное среднее (530 млрд⁻¹ [1]). При этом сложно выделить какой-либо однозначный тренд. Так, максимальная концентрация фиксировалась в 1998 г. Затем произошло уменьшение содержания Н₂ на всех высотах до минимума в 2001 и 2002 гг. В 2003 г. концентрация водорода возросла примерно до 500 млрд⁻¹, и с небольшими вариациями она сохранялась вплоть до 2010 г.

Ранее переменный характер изменения концентрации в этом же эксперименте был зафиксирован для О₃, СО и СН₄ [13, 14]. Подобные результаты по наземным экспериментам получены и другими авторами. Так, в [15] для периода 1985–1989 гг. зафиксировано увеличение концентрации водорода до (0,6 ± 0,1)%/год, в [1] для периода 1991–1996 гг. – (–2,3 ± 0,1) млрд⁻¹/год. Для 1994–1998 гг. в [16] получен тренд (+1,4 ± 0,8) млрд⁻¹/год.

На рис. 1 обращает на себя внимание заметный годовой ход концентрации Н₂, изменяющийся год от года. На рис. 2 рассчитан средний многолетний (1998–2009 гг.) годовой ход концентрации молекулярного водорода.

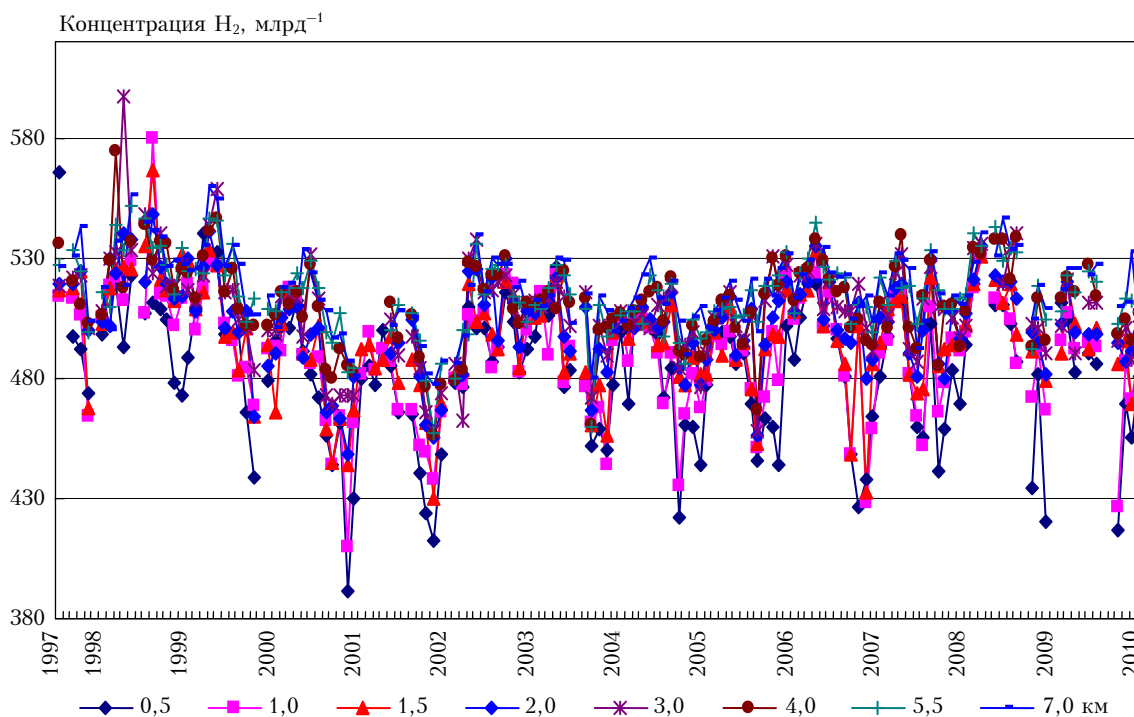


Рис. 1. Концентрация водорода на разных высотах над югом Западной Сибири

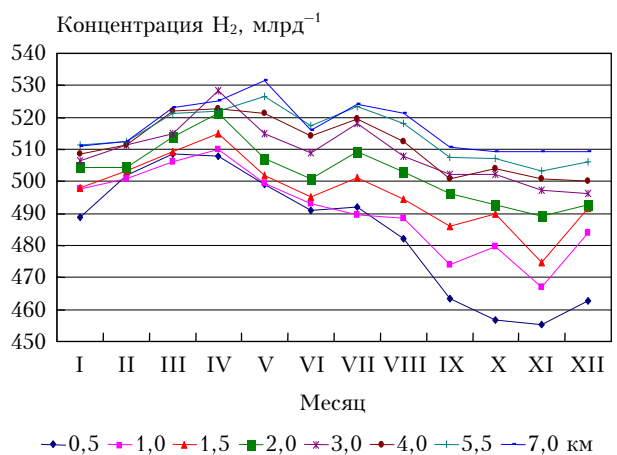


Рис. 2. Средний многолетний годовой ход концентрации водорода на разных высотах

Рис. 2 показывает, что минимальная амплитуда колебаний концентрации H_2 наблюдается на максимальной высоте измерений 7 км, максимальная, наоборот, — на самой нижней высоте 0,5 км. С учетом того что все основные источники и стоки водорода находятся на подстилающей поверхности, такой результат закономерен.

Максимальная концентрация в годовом ходе, в зависимости от высоты, наблюдается с марта по май. В это время, как правило, на территории района измерений исчезает снежный покров и, по-видимому, в воздух поступают соединения, накопившиеся за зимний период на подстилающей поверхности или в верхнем слое почвы. Минимальные значения H_2 наблюдаются на всех высотах в ноябре. Такой годовой ход является типичным для районов в умеренных и высоких широтах [17] и зафиксирован многими авторами [1, 5, 9].

Из рис. 2 следует, что минимальный вертикальный градиент концентрации водорода наблюдается в феврале и составляет $2 \text{ млрд}^{-1}/\text{км}$. Максимальный градиент — в ноябре и равен $8 \text{ млрд}^{-1}/\text{км}$. Таким образом, перенос H_2 по вертикали изменяется в течение года в 4 раза. Очевидно, что такой характер изменения вертикального распределения отражает сезонный ход эмиссии и стоков водорода с подстилающей поверхности.

Характер вертикального распределения концентрации H_2 показан на рис. 3 для каждого месяца года. Здесь представлены среднемесячные профили за 1997–2009 гг.

Видно, что во все месяцы концентрация водорода возрастает с высотой. В этом плане характер вертикального распределения на приведенных профилях такой же, как и для других районов [18–20]. Речь идет в первую очередь о возрастании концентрации водорода с высотой. На рис. 3 также хорошо отражаются ранее отмеченные закономерности, а именно минимум концентрации в осенний период и максимум в летний.

Вместе с тем обращает на себя внимание высокий градиент в нижнем 2-км слое воздуха в осенний период с сентября по декабрь, который достигает

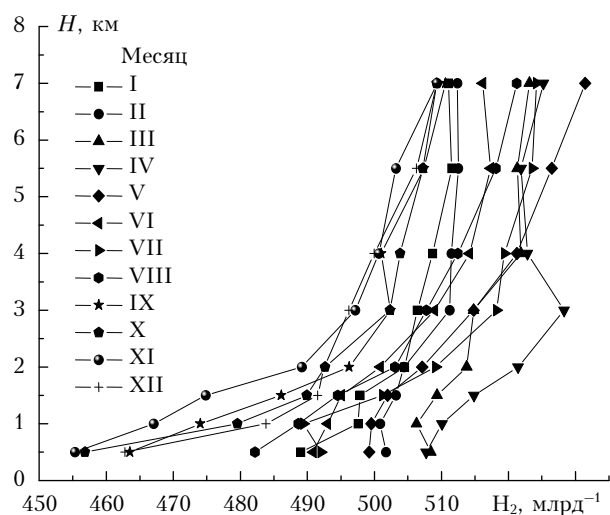


Рис. 3. Среднемесячные вертикальные профили водорода

$23 \text{ млрд}^{-1}/\text{км}$. В весенний и летний периоды его значение резко падает до $1\text{--}2 \text{ млрд}^{-1}/\text{км}$. Такое сезонное изменение вертикального распределения H_2 в пограничном слое атмосферы позволяет предположить, что в осенний период в пограничный слой поступают какие-то соединения, антагонисты водороду, которые резко увеличивают его сток из атмосферы. Они должны отличаться от ранее упоминавшихся механизмов: осаднение на подстилающую поверхность и фотохимическое окисление. Первый не должен сильно изменяться, так как в начале осени характер подстилающей поверхности почти не меняется. Фотохимические процессы этого периода по сравнению с летним периодом значительно ослабевают в связи с уменьшением притока ультрафиолетовой радиации [21, 22]. Возможно, появляются какие-то соединения, обусловленные жизнедеятельностью растительности или почвенных бактерий.

Пересечение линий на рис. 3 не позволяет проанализировать полностью динамику вертикального распределения H_2 в годовом ходе, поэтому приведем эти данные в другом виде (рис. 4).

Анализ распределения H_2 показывает, что динамика концентрации водорода в пограничном слое и свободной тропосфере различна. В пограничном слое она, скорее всего, определяется обменом с подстилающей поверхностью, в свободной атмосфере — поступлением газа из пограничного слоя и обменом со стратосферой. По крайней мере, максимум концентрации водорода наблюдается в весенне-летний период под тропопаузой. Причиной этого может быть накопление водорода за счет ее задерживающих свойств, а может быть и перенос из стратосферы.

Равномерность выполнения полетов в течение года позволяет также рассмотреть межгодовую изменчивость концентрации водорода на разных высотах. Эти данные приведены на рис. 5, который, несмотря на осреднение, в целом повторяет данные, полученные в разовых экспериментах.

Вместе с тем он позволяет четче разделить максимумы и минимумы концентрации в многолетнем ходе.

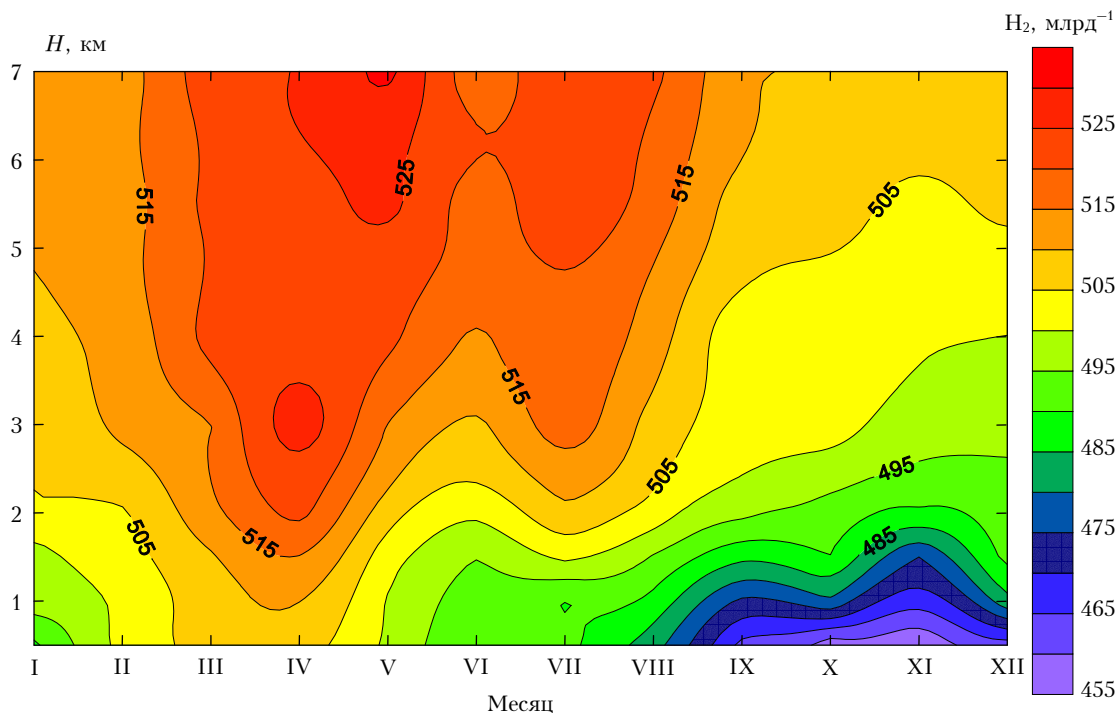


Рис. 4. Годовой ход вертикального распределения водорода

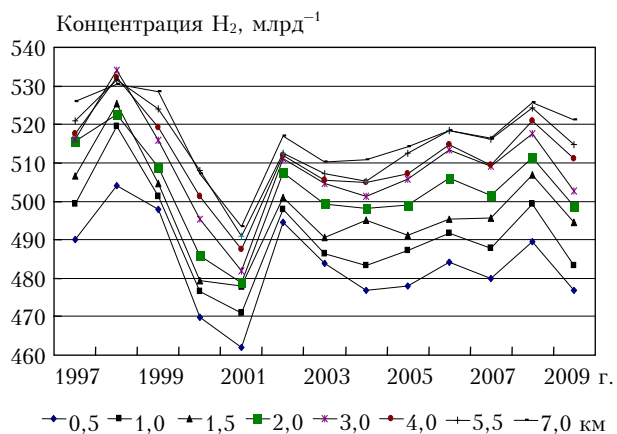


Рис. 5. Среднегодовые концентрации водорода на разных высотах

Видно, что в период с 1997 по 2009 г. содержание H_2 максимально на высоте 7 км и минимально на уровне 0,5 км. Исключение составляет 1998 г., когда наблюдался абсолютный максимум за весь период измерений. Минимум концентрации, в отличие от рис. 1, четко фиксируется в 2001 г.

Характер вертикального распределения водорода для разных лет можно оценить из рис. 6.

Видно, что у водорода не наблюдается однозначного тренда концентрации во всем слое тропосферы. Выделяются лишь профили, полученные для максимальных и минимальных концентраций. Наиболее сильно пересекаются кривые в пограничном слое атмосферы, что свидетельствует о значительной изменчивости интенсивности источников и стоков, расположенных на подстилающей поверхности.

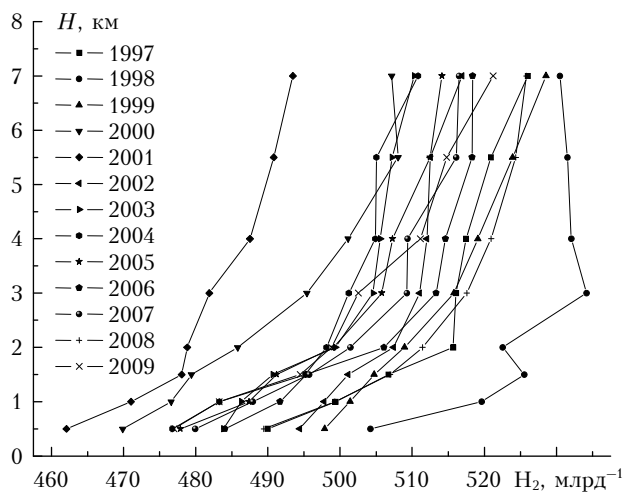


Рис. 6. Среднегодовые вертикальные профили концентрации водорода

Для того чтобы избавиться от неоднозначности в анализе вертикального многолетнего хода концентрации водорода, приведем эти же данные в другом виде (рис. 7).

Выделяются три периода: 1998 г., когда наблюдался максимум концентрации водорода на всех высотах, 2001-й — минимум концентрации и 2008-й — вторичный минимум. В целом же, как и при анализе годового хода, можно сказать, что концентрация водорода во все годы возрастает с высотой.

Итак, можно предположить, что основным источником водорода в тропосфере является его поступление из стратосферы, так же как и озона [23–28], поскольку подобие профилей озона и водорода очевидно.

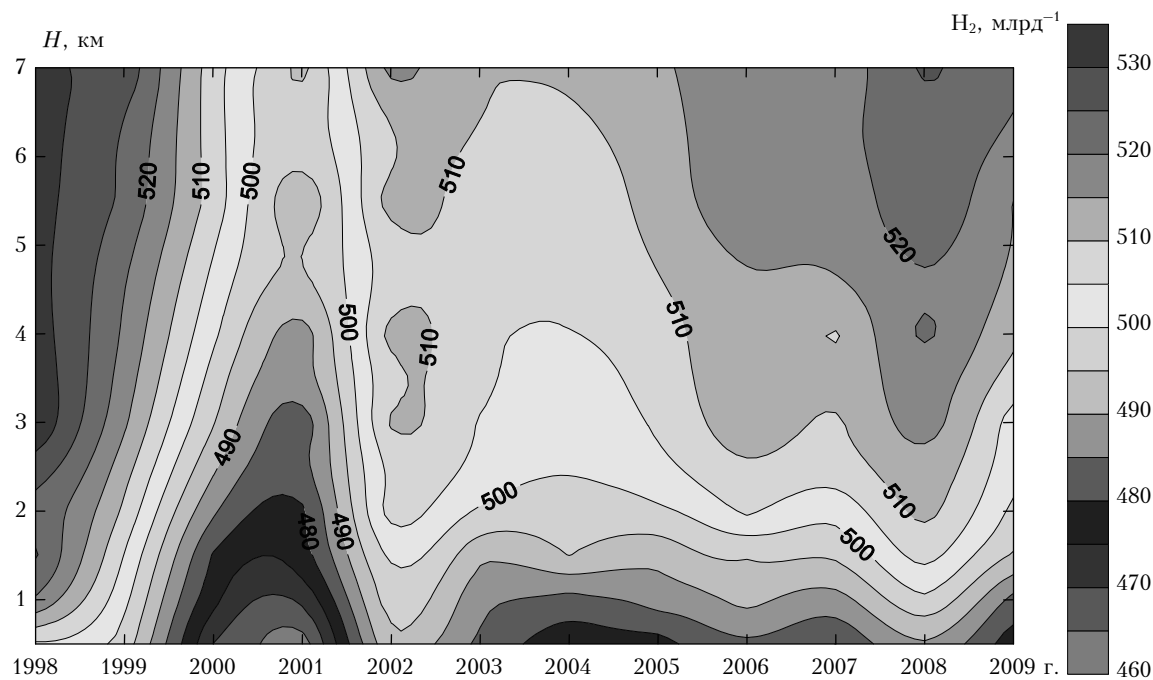


Рис. 7. Многолетний ход динамики вертикального распределения водорода

А если это так, то стратосферный источник водорода должен очень сильно зависеть от солнечной активности [29–31]. Легко объяснить отмеченные максимумы и минимумы. Согласно [32–34] максимумы 1998 и 2008 гг. приходятся на минимум солнечной активности, минимум концентрации водорода 2001 г. — на максимум солнечной активности, т.е. ход концентрации водорода и солнечная активность находятся в противофазе. Конечно, этот вывод нуждается в дальнейшей проверке.

Заключение

Проведенное исследование показывает, что концентрация водорода за рассматриваемый период изменялась в широких пределах от 391 до 597 млрд⁻¹. В годовом ходе максимум концентрации наблюдается в период с марта по май (в зависимости от высоты). Минимум — поздней осенью, в ноябре. Минимальный вертикальный градиент концентрации водорода наблюдается в феврале и составляет 2 млрд⁻¹/км. Максимальный градиент — в ноябре и равен 8 млрд⁻¹/км. В осенний период в нижнем 2-км слое его величина может достигать 23 млрд⁻¹/км. В многолетнем ходе концентрации водорода не имеется однозначного тренда. Можно выделить два максимума в 1998 и 2008 гг. и один минимум в 2001 г. В целом концентрация водорода как в течение года, так и в многолетнем разрезе, возрастает в тропосфере с высотой, что позволяет выдвинуть гипотезу о стратосферном источнике водорода в тропосфере.

Работа выполнена при поддержке программ: the Global Environment Research Account for National Institutes of the Ministry of the Environment, Japan; Президиума РАН № 4 «Окружающая среда в условиях изменяющегося климата: экстремальные природные явления и катастрофы»; Отделения наук

о Земле РАН № 5 «Наноразмерные частицы в природе и в техногенных продуктах: условия нахождения, физические и химические свойства и механизмы образования»; гранта РФФИ № 08-05-92499; госконтрактов Минобрнауки № 02.518.11.7153, 02.740.11.0674 и 14.740.11.0204.

1. Novelli P.C., Lang P.M., Masarie K.A., Hurst D.F., Myers R., Elkins J.W. Molecular hydrogen in the troposphere: Global distribution and budget // *J. Geophys. Res.* D. 1999. V. 104, N 23. P. 30427–30444.
2. Wang G., Ogden J.M., Chang D.P.Y. Estimating changes in urban ozone concentrations due to life cycle emissions from hydrogen transportation systems // *Atmos. Environ.* 2007. V. 41, N 39. P. 8874–8890.
3. Tromp T.K., Shia R.-L., Allen M., Eiler J.M., Yung Y.L. Potential Environmental Impact of a Hydrogen Economy on the Stratosphere // *Science*. 2003. V. 300, N 5626. P. 1740–1742.
4. Сывороткин В.Л. Рифтогенез и озоновый слой. М.: Геоинформмарк, 1996. 62 с.
5. Ehhalt D.H., Rohrer F. The tropospheric cycle of H₂: a critical review // *Tellus*. B. 2009. V. 61, N 3. P. 500–535.
6. Rhee T.S., Brenninkmeijer C.A.M., Röckmann T. The overwhelming role of soils in the global atmospheric hydrogen cycle // *Atmos. Chem. Phys.* 2006. V. 6, N 6. P. 1611–1625.
7. Xiao X., Prinn R.G., Simmonds P.G., Steele L.P., Novelli P.C., Huang J., Langenfelds R.L., O'Doherty S., Krummel P.B., Fraser P.J., Porter L.W., Weiss R.F., Salameh P., Wang R.H.J. Optimal estimation of the soil uptake rate of molecular hydrogen from the Advanced Global Atmospheric Gases Experiment and other measurements // *J. Geophys. Res.* 2007. V. 112, D07303, doi: 10.1029/2006JD007241.
8. Price H., Jaeglé L., Rice A., Quay P., Novelli P.C., Gammon R. Global budget of molecular hydrogen and its deuterium content: Constraints from ground station, cruise, and aircraft observations // *J. Geophys. Res.* 2007. V. 112, D22108, doi: 10.1029/2006JD008152.

9. Grant A., Witham C.S., Simmonds P.G., Manning A.J., O'Doherty S. A 15 year record of high-frequency, in situ measurements of hydrogen at Mace Head, Ireland // *Atmos. Chem. Phys.* 2010. V. 10, N 3. P. 1203–1214.
10. Зуев В.Е., Белан Б.Д., Кабанов Д.М., Ковалевский В.К., Лукьянов О.Ю., Мелешихин В.Е., Микушев М.К., Панченко М.В., Пеннер И.Э., Покровский Е.В., Сакерин С.М., Терпугова С.А., Тумаков А.Г., Шаманаев В.С., Щербатов А.И. Самолет-лаборатория АН-30 «Оптик-Э» для экологических исследований // *Оптика атмосфер. и океана.* 1992. Т. 5, № 10. С. 1012–1021.
11. Аршинов М.Ю., Белан Б.Д., Давыдов Д.К., Ивлев Г.А., Козлов А.В., Козлов В.С., Панченко М.В., Пеннер И.Э., Пестунов Д.А., Симоненков Д.В., Толмачев Г.Н., Фофанов А.В., Шаманаев В.С., Шмаргунов В.П. Самолет-лаборатория АН-30 «Оптик-Э»: 20 лет исследования окружающей среды // *Оптика атмосфер. и океана.* 2009. Т. 22, № 10. С. 950–957.
12. Анкилов А.Н., Бакланов А.М., Белан Б.Д., Бородулин А.И., Буряк Г.А., Власенко А.Л., Марченко Ю.В., Олькин С.Е., Панченко М.В., Пененко В.В., Пьянков О.В., Резникова И.К., Сафатов А.С., Сергеев А.Н., Цветова Е.А. Годовое изменение концентрации белака в биогенной компоненте атмосферного аэрозоля на юге Западной Сибири. // *Оптика атмосфер. и океана.* 2001. Т. 14, № 6–7. С. 520–525.
13. Аршинов М.Ю., Белан Б.Д., Давыдов Д.К., Иноуе Г., Максюттов Ш., Мачида Т., Фофанов А.В. Вертикальное распределение парниковых газов над Западной Сибирью по данным многолетних измерений // *Оптика атмосфер. и океана.* 2009. Т. 22, № 5. С. 457–464.
14. Белан Б.Д., Толмачев Г.Н., Фофанов А.В. Вертикальное распределение озона в тропосфере над югом Западной Сибири // *Оптика атмосфер. и океан.* 2010. Т. 23, № 9. С. 777–783.
15. Khalil M.A.K., Rasmussen R.A. Global increase of atmospheric molecular hydrogen // *Nature (Gr. Brit.).* 1990. V. 347, N 6295. P. 743–745.
16. Simmonds P.G., Derwent R.G., O'Doherty S., Ryall D.B., Steele L.P., Langenfelds R.L., Salameh P., Wang H.J., Dimmer C.H., Hudson L.E. Continuous high-frequency observations of hydrogen at the Mace Head baseline atmospheric monitoring station over the 1994–1998 period // *J. Geophys. Res. D.* 2000. V. 105, N 10. P. 12105–12121.
17. Hauglustaine D.A., Ehhalt D.H. A three-dimensional model of molecular hydrogen in the troposphere // *J. Geophys. Res. D.* 2002. V. 107, N 17, 4330, doi: 10.1029/2001JD001156.
18. Ehhalt D.H., Schmidt U., Heidt L.E. Vertical Profiles of Molecular Hydrogen in the Troposphere and Stratosphere // *J. Geophys. Res.* 1977. V. 82, N 37. P. 5907–5911.
19. Schmidt U. The Latitudinal and Vertical Distribution of Molecular Hydrogen in the Troposphere // *J. Geophys. Res. C.* 1978. V. 83, N 2. P. 941–946.
20. Cofer W.R.III, Harriss R.C., Levine J.S., Edahl R.A., Jr. Vertical Distributions of Molecular Hydrogen off the Eastern and Gulf Coasts of the United States // *J. Geophys. Res. D.* 1986. V. 91, N 13. P. 14561–14567.
21. Складнева Т.К., Белан Б.Д. Радиационный режим в районе Томска за 1995–2005 гг. // *Оптика атмосфер. и океана.* 2007. Т. 20, № 1. С. 62–67.
22. Белан Б.Д., Ивлев Г.А., Складнева Т.К. Вариации ультрафиолетовой В-радиации в Томске // *Оптика атмосфер. и океана.* 2008. Т. 21, № 7. С. 619–624.
23. Leung Y., Chang W.L. Some Characteristics of ozone profiles above Hong Kong // *Meteorol. Atmos.* 2004. V. 87, N 4. P. 279–290.
24. Gupta S., Lal S., Venkateramani S., Rajesh T.A., Askarya Y.B. Variability in the vertical distribution of ozone over a subtropical city in India during a winter month // *J. Atmos. Sol.-Terr. Phys.* 2007. V. 69, N 13. P. 1502–1512.
25. Deshler T., Hofmann D.J., Hereford J.V., Sutter C.B. Vertical profiles of ozone and aerosol at Mc Murdo Station, Antarctica, in the spring of 1989 // *Antarct. J. US.* 1990. V. 25, N 5. P. 243–244.
26. Богданов С., Виденов П. Измерване на съдържанието на озона над София // *Пробл. метеорол. и хидрол.* 1990. № 7. С. 21–26.
27. Newchurch M.J., Ayoub M.A., Oltmans S., Johnson B., Schmidlin F.J. Vertical distribution of ozone at four sites in the United States // *J. Geophys. Res.* 2003. V. 108, D1, 4301, doi: 10.1029/2002JD002059.
28. Юшков В.А., Накане Х., Цветкова Н.Д., Дорохов В.М., Ситникова В.И., Лукьянов А.Н. Исследование состояния озонового слоя в зимне-весенний период 2000 г. с помощью баллонных измерений и наземных наблюдений в Сибири // *Метеорол. и гидрол.* 2002. № 12. С. 27–35.
29. Владимирский Б.М., Темурьянц Н.А. Влияние солнечной активности на биосферу-ноосферу (Гелиобиология от А.Л. Чижевского до наших дней). М.: Изд-во МНЭПУ, 2000. 374 с.
30. Логинов В.Ф., Ракитова Л.Р., Сухомазова Г.И. Эффекты солнечной активности в стратосфере. Л.: Гидрометеонаиздат, 1980. 80 с.
31. Labitzke K., Austin J., Butchart N., Knight J., Takahashi M., Nakamoto M., Nagashima T., Haigh J., Williams V. The global signal of the 11-year solar cycle in the stratosphere: observations and models // *J. Atmos. Sol.-Terr. Phys.* 2002. V. 64, N 2. P. 203–210.
32. Livingston W., Penn M. Are Sunspots different during this solar minimum? // *EOS.* 2009. V. 90. P. 257–258.
33. Белов А.В., Гаїдау С.П. Аномально низкая солнечная и геомагнитная активность в 2007 году // *Геомагнетизм и аэрон.* 2009. Т. 49, № 5. С. 595–602.
34. Иванов К.Г., Харшладзе А.Ф. Начало нового, 24-го цикла солнечной активности в крупномасштабном открытом магнитном поле Солнца // *Геомагнетизм и аэрон.* 2008. Т. 48, № 3. С. 291–296.

M. Yu. Arshinov, B.D. Belan, D.K. Davydov, G. Inoue, Sh. Maksutov, T. Machida, A.V. Fofonov. Vertical distribution of molecular hydrogen above the south of West Siberia from data of aircraft measurements.

Study of annual and long-term vertical distribution of molecular hydrogen has been done based on the data of aircraft sounding, carried out from 1997 to 2010. It is shown, that concentration of hydrogen for this period varied in the range from 391 to 597 ppb and increased with height during the observational period. The concentration maximum is observed in spring, minimum in the end of the autumn. Gradients of vertical content behave inversely: minimum falls on February, maximum – on November. There is no definite trend in the long-term variation of H₂ mixing ratio. It is possible to isolate two maxima in 1998 and 2008 and one minimum in 2001.