

УДК 551.510.42

ИЗМЕНЧИВОСТЬ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕЙ ФРАКЦИИ АТМОСФЕРНОГО АЭРОЗОЛЯ ВБЛИЗИ САНКТ-ПЕТЕРБУРГА

© 2019 г. С. С. Власенко*, К. А. Волкова, Д. В. Ионов, Т. И. Рышкевич,
О. А. Иванова, Е. Ф. Михайлов

Санкт-Петербургский Государственный Университет
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9

*E-mail: s.vlasenko@spbu.ru

Поступила в редакцию 07.02.2019 г.

Принята к печати 07.08.2019 г.

Представлены результаты пятилетних измерений (2013–2017 гг.) содержания в аэрозолях органического (ОС) и элементарного (ЕС) углерода, выполненных на станции атмосферного мониторинга вблизи Санкт-Петербурга (Петергоф, 59.88° с.ш., 29.83° в.д.). Показано, что большую часть времени (~74%) станция наблюдений находится под влиянием локальных источников загрязнений. Медианные значения концентрации углеродсодержащего аэрозоля в загрязненных условиях составляют 0.46 мкг/м³ для ЕС и 2.62 мкг/м³ для ОС. В среднем, максимальное превышение концентрации ЕС фоновому уровню достигается зимой (в 2.4 раза в январе). Анализ соотношения между ОС и ЕС в суммарном углероде указывает на преимущественно антропогенное происхождение исследуемого аэрозоля. По сравнению с данными аналогичных измерений в центральной Сибири, фоновые летние концентрации углеродсодержащего аэрозоля в Петергофе существенно ниже. Показано, что отдельные эпизоды повышенных концентраций ОС и ЕС обусловлены интенсивным накоплением воздушных загрязнений, поступающих от близлежащего мегаполиса.

Ключевые слова: состав атмосферы, углеродсодержащий аэрозоль, термооптический анализатор аэрозольного углерода.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0002-3515556147-156>

1. ВВЕДЕНИЕ

Рассеивающие и поглощающие способности атмосферного аэрозоля являются важными факторами, определяющими оптические характеристики атмосферы и влияющими на составляющие радиационного баланса системы Земля–атмосфера [1–5]. Особое внимание при анализе потенциального аэрозольного воздействия на климат уделяется вкладу углеродсодержащих аэрозолей [6, 7]. По разным оценкам глобальная эмиссия аэрозольного углерода в атмосферу составляет от 50 до 240 Тг/год [8].

Основными источниками аэрозольного углерода являются выбросы продуктов горения биомассы при лесных пожарах [9–12]. Вблизи населенных пунктов дополнительные антропогенные эмиссии в атмосферу возникают в результате сжигания ископаемого топлива на предприятиях топливно-энергетического комплекса и в двигателях автотранспорта, а также при сжигании бытового мусора и сельскохозяйственных отходов. Углерод может входить в состав атмосферных аэрозолей как в элементарной форме (элементар-

ный или «черный» углерод — ЕС), так и в состав различных органических соединений (органический углерод — ОС). Элементарный углерод образуется главным образом при неполном сгорании биогенных материалов (древесина, нефть и ее производные, уголь), поэтому он является основным компонентом так называемого сажевого аэрозоля. Такие частицы активно поглощают солнечное излучение на всех длинах волн, и оценки вклада элементарного аэрозольного углерода в радиационный форсинг составляют 0.5–0.75 Вт/м² [7, 13, 14]. Органический углерод отличается большим разнообразием источников и, соответственно, физико-химических свойств. Основная его масса также попадает в атмосферу в результате горения и пиролиза органических соединений, причем это могут быть как антропогенные, так и естественные эмиссии. Существенная часть аэрозольного органического углерода — так называемый вторичный органический аэрозоль — формируется прямо в атмосфере путем фотохимического окисления низколетучих циклических углеводородов (изопрен, терпены, ароматические углеводороды), которые выделяются как при сгорании

биомассы, так и в результате жизнедеятельности растений [15]. В большинстве климатических моделей ОС рассматривается как практически непоглощающий компонент, в результате чего за счет рассеяния органический аэрозоль обуславливает отрицательный форсинг до -0.4 Вт/м^2 [14, 16, 17]. Тем не менее, например, в работе [14] показано, что часть органических соединений, входящих в состав аэрозольных частиц, может заметно поглощать излучение в коротковолновой области (так называемый «brown carbon» — BrC), что приводит к почти нулевому суммарному влиянию аэрозолей на радиационные свойства атмосферы. С другой стороны, водорастворимые органические соединения, входящие в состав аэрозолей, могут обуславливать их высокую конденсационную активность. Следовательно, углеродсодержащий аэрозоль участвует и в косвенном радиационном эффекте [18], что только увеличивает неопределенность климатических оценок.

Поскольку углеродсодержащие аэрозоли имеют сильную пространственно-временную изменчивость, проблема корректного учета этих компонент в климатических моделях различного уровня до сих пор остается актуальной [16–20], в связи с чем возникает задача наблюдений за вариациями состава и концентрации таких частиц в различных регионах. Решению этой задачи посвящены усилия многих научных коллективов. Например с 2011 г. проводится мониторинг органического и неорганического углерода в окрестностях Новосибирска. Измерения выполнялись 30-суточными сериями для каждого сезона [21]. Анализ полученных данных показал возрастающий тренд концентрации ОС и отношения ОС/ЕС, и наличие сезонных вариаций содержания аэрозольного углерода. Непрерывные в течение 8 месяцев измерения концентрации элементарного и органического углерода в центре Афин [22] позволили выделить суточные и недельные вариации ОС и ЕС, связанные с изменениями интенсивности движения автотранспорта. Комплексные исследования состава городского аэрозоля в Шанхае [12], включающие определение ОС и ЕС также позволили проанализировать вклад различных антропогенных источников в аэрозольное загрязнение приземного слоя атмосферы. Важно отметить, что прямое сопоставление результатов измерений содержания аэрозольного углерода, выполненных в различных пунктах различными исследователями, затруднено разнообразием используемой аппаратуры и применяемых методик [15]. В этой связи особый интерес представляют данные, полученные в раз-

ных местах по одной и той же методике и на одинаковом оборудовании. В качестве примера можно привести многолетние (1992–2012) измерения аэрозольного загрязнения атмосферы Москвы и Пекина, выполненные сотрудниками ИФА им. А.М. Обухова [23]. Идентичность измерительной процедуры позволила напрямую сравнивать массовые концентрации сажевого аэрозоля и тенденции их изменения в этих мегаполисах. С 2013 г. организованы непрерывные измерения концентраций элементарного (ЕС) и органического (ОС) углерода в Петергофе (35 км от центра Санкт-Петербурга) на базе ресурсного центра «Геомодель» Научного Парка Санкт-Петербургского государственного университета (СПбГУ). В настоящей работе представлены первые результаты непрерывных измерений ОС и ЕС в Петергофе за период с января 2013 г. по декабрь 2017 г. Отметим, что аналогичные измерения с 2010 г. проводятся в центральной Сибири (61° с.ш., 89° в.д.) на международной станции ZOTTO (Zotino Tall Tower Observatory) [24–26], которая удалена от антропогенных источников загрязнений и может рассматриваться как фоновая. В дальнейшем, по мере накопления данных, планируется провести сравнительный анализ изменчивости аэрозольного углерода на территории удаленной от антропогенных источников и в мегаполисе.

2. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Наблюдательная станция Петергоф (59.88° с.ш., 29.83° в.д.) находится в малонаселенном пункте (~80 тыс. человек) на юго-западной границе Санкт-Петербурга — крупнейшего мегаполиса в северо-западном регионе. Таким образом, хотя условия расположения станции схожи с фоновыми, при определенных направлениях ветра они могут быть ближе к городским за счет выноса загрязненных воздушных масс со стороны Санкт-Петербурга. Это позволяет оценить влияние как промышленных выбросов мегаполиса и сельскохозяйственной деятельности, так и проанализировать вариации естественных источников углеродсодержащего аэрозоля в Северо-Западном регионе.

Массовые концентрации углеродсодержащих компонентов аэрозоля определялись по данным анализа фильтровых проб. Аэрозольные частицы отбирались на кварцевый фильтр диаметром 47 мм марки Tissuquartz™ 2500 QAT. Отбор проводился на высоте 35 м над уровнем моря (15 м над земной поверхностью). Скорость потока воздуха при заборе составляла 15 л/мин,

при этом смена фильтров осуществлялась раз в 5–7 суток. Массовая концентрация частиц в воздухе вычислялась делением массы осажденных частиц на объем прокачанного за период отбора воздуха [27], который измерялся с относительной погрешностью менее 1%. Взвешивание каждого фильтра проводилось 3–5 раз на весах ХР6 (Mettler Toledo, чувствительность 0.6 мкг). За период с января 2013 по декабрь 2017 г. было получено и проанализировано 290 фильтровых проб. Статистический разброс определения массы аэрозолей составил 0.04 мг.

Содержание ОС и ЕС в пробах определялось с помощью термооптического анализатора (Thermal/Optical-Transmittance Carbon Aerosol Analyzer; Sunset Laboratory Inc., USA). Анализ осуществлялся с использованием температурной программы протокола NIOSH870 (The National Institute for Occupational Safety and Health) с максимальной температурой нагрева образца равной 870 °С [28]. Используемый метод измерений позволяет определять содержание в пробах органического (ОС) и элементарного углерода (ЕС), а также общего углерода (ТС), представляющего из себя сумму ОС и ЕС. Ошибка нахождения концентраций ОС и ЕС главным образом обусловлена погрешностью измерения массы углерода на фильтре термооптическим анализатором. Эта погрешность включает постоянную часть (предел обнаружения), которая определяется изготовителем через по-

верхностную концентрацию и составляет 0.2 мкг углерода/см² и переменную часть (случайная погрешность), не превышающую 6% от массы углеродного материала на фильтре. Более детально методика анализа фильтровых проб описана в работах [26, 27].

Кроме отбора проб на наблюдательной станции проводятся измерения оптических характеристик аэрозоля в толще атмосферы с использованием автоматического солнечного фотометра CIMEL, входящего в международную сеть наблюдений AERONET [29].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Временной ход содержания в аэрозолях ЕС и ОС с января 2013 г. по декабрь 2017 г., полученный по данным обработки фильтровых аэрозольных проб представлен на рис. 1. За дату каждого измерения концентраций ОС и ЕС принята середина периода отбора соответствующей пробы. Длительность полученных рядов достаточна для надежного определения фоновой концентрации каждого углеродного компонента с помощью т.н. REBS (Robust Extraction of Baseline Signal) алгоритма [30]. В рамках данного подхода измеряемая в некоторый момент времени t_i концентрация какого-либо атмосферного компонента u определяется как сумма фоновой концентрации $g(t_i)$, вклада региональных источников $m(t_i)$ и ошибок измерения E_i , для которых

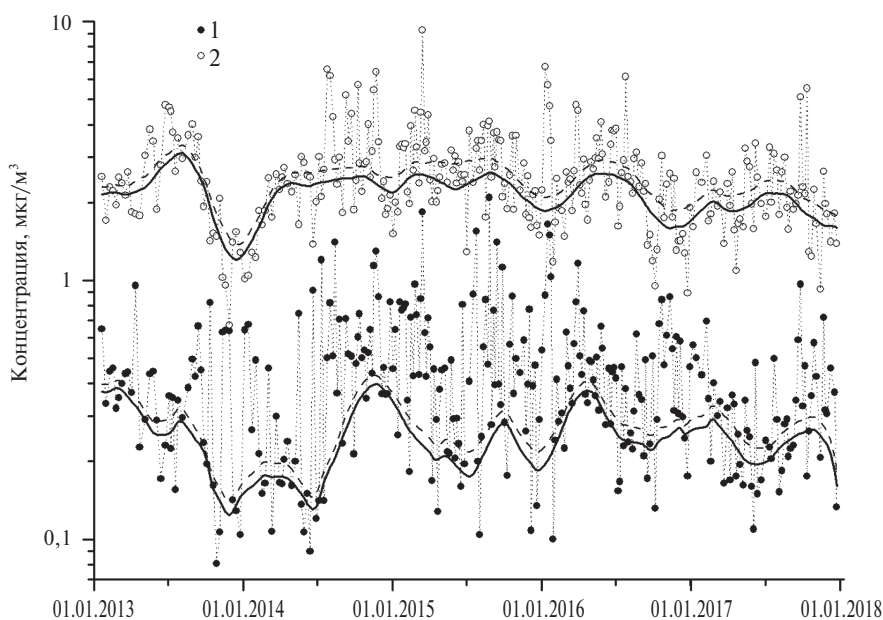


Рис. 1. Временной ход массовой концентрации аэрозольного углерода по данным измерений в Петергофе в 2013–2017 гг. 1 — элементарный углерод (ЕС); 2 — органический углерод (ОС). Сплошными линиями показаны рассчитанные фоновые концентрации, пунктиром — пороговые концентрации для разграничения фоновых и загрязненных условий («фоновая концентрация» + 3σ). Пояснения в тексте.

предполагается нормальное распределение с нулевым средним и дисперсией σ^2

$$y(t_i) = g(t_i) + m(t_i) + E_i. \quad (1)$$

Математически разделение фоновой и региональной составляющих представляет собой некорректную задачу, в качестве априорной информации полагается, что фоновый сигнал $g(t)$ изменяется гораздо медленнее, чем региональный $m(t)$, причем во многие моменты времени $m(t) = 0$, а в остальные $m(t) > 0$, т.е. региональные источники имеют «импульсный» характер. При данных предположениях для оценки фоновой концентрации можно локально применять метод линейной регрессии с весовыми функциями быстро убывающими в зависимости от времени и амплитуды сигнала [31]. То есть считать, что в каждый момент времени t_j функция $g(t)$ представима в виде: $\hat{g}(t_j) = a_j + b_j(t - t_j)$, где коэффициенты a_j и b_j определяются минимизацией суммы:

$$S_j = \sum_{i=1}^n w(t_i) K(t_i, t_j) [y(t_i) - \{a_j + b_j(t_i - t_j)\}]^2. \quad (2)$$

Весовая функция K имеет вид:

$$K(t_i, t_j) = \left[\max \left\{ 1 - \left| \frac{t_i - t_j}{h} \right|^3, 0 \right\} \right]^3 \quad (3)$$

и определяет временное окно, измерения из которого учитываются в минимизируемой сумме. Ассиметричная робастная весовая функция $w(t)$ ограничивает вклад измерений с высокими значениями концентраций (т.е. не фоновых) и задается в виде:

$$w(t_i) = \begin{cases} 1, & \text{если } y_i - \hat{g}(t_i) < 0 \\ \left[\max \left\{ 1 - \left(\frac{y_i - \hat{g}(t_i)}{\sigma b} \right)^2, 0 \right\} \right]^2, & \text{если } y_i - \hat{g}(t_i) \geq 0. \end{cases} \quad (4)$$

Параметры h и b — настроечные для данного алгоритма, критерии их выбора подробно обсуждаются в работах [30, 31]. При обработке рассматриваемых временных рядов использовались значения $h = 70$ суток и $b = 3.5$. При недостаточной априорной информации о величине σ , характеризующей точность определения фоновой

концентрации, она может быть оценена по данным измерений следующим образом:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{y_i \leq \hat{g}(t_i)} (y_i - \hat{g}(t_i))^2}, \quad (5)$$

т.е. как стандартное отклонение, рассчитанное на множестве точек, когда измеренная концентрация не превосходит фоновую, иными словами когда отсутствует вклад региональных источников; N — число таких точек. Процедура, описанная уравнениями (2)–(5) применяется итеративно с нулевым начальным приближением к обрабатываемым временным рядам. Удовлетворительная сходимость (относительное поточечное расхождение) достигалась за 6–10 итераций.

Рассчитанные таким образом фоновые массовые концентрации ЕС и ОС так же показаны на рис. 1. Важно еще раз отметить, что фоновая концентрация определяется эмиссией естественных источников и дальним переносом. При таком определении терминов фоновые условия соответствуют не низким уровням загрязнений, а тем ситуациям, когда концентрация аэрозольного углерода близка к минимальным значениям, характерным для данного региона и сезона. Данный подход использовался, в частности, для выделения фоновых концентраций ЕС и ОС из результатов аналогичных измерений на Сибирской фоновой станции атмосферного мониторинга ZOTTO [26].

Содержание углерода, как элементарного, так и органического, является хорошим индикатором процессов горения и уровня мутности атмосферы [3, 31–33]. Таким образом, измеренные концентрации ЕС и ОС могут использоваться для разделения периодов фоновых условий и периодов воздушного загрязнения. Так, периоды времени, характеризующиеся концентрациями ЕС или ОС, превышающими фоновые значения более чем на 3σ , были отнесены к условиям загрязненной атмосферы (согласно классификации, предложенной в [30]; здесь σ — робастная оценка стандартного отклонения (5)).

В таблице приведены медианные значения массовых концентраций ЕС и ОС, а также доли ЕС в суммарном углероде, ТС (отношение ЕС/ТС в %), отдельно для фоновых и загрязненных условий (для всего периода измерений и по четырем сезонам). Фоновыми считались условия, при которых обе концентрации не превышали уровень фона более чем на 3σ . В таблице также приведены суммарные продолжительности

Таблица. Количество наблюдений с фоновыми и загрязненными условиями атмосферы (частота в % от общего числа наблюдений) и медианные значения массовых концентраций ЕС и ОС (в мкг/м³), а также отношение ЕС/ТС (в %) по данным измерений в 2013–2017 гг. (ТС = ЕС + ОС). Фоновые и загрязненные условия определяются пороговыми уровнями концентраций углеродсодержащих компонент аэрозоля, ЕС и ОС (см. текст)

Условия:	Частота, %	ЕС, мкг/м ³	ОС, мкг/м ³	ЕС/ТС, %
Зима				
Загрязненные	71	0.47	2.17	18
Фоновые	29	0.20	1.67	12
Весна				
Загрязненные	74	0.44	2.71	14
Фоновые	26	0.18	1.85	10
Лето				
Загрязненные	71	0.38	3.08	11
Фоновые	29	0.17	2.17	8
Осень				
Загрязненные	81	0.51	2.47	17
Фоновые	19	0.21	1.83	11
Все сезоны				
Загрязненные	74	0.46	2.62	15
Фоновые	26	0.19	1.85	9

периодов с фоновыми и загрязненными условиями (в % от общего времени наблюдений). Большую часть времени измерений атмосфера была загрязненной — в среднем 74% (от 71% зимой и летом, до 81% осенью). Медианные значения концентраций по всему ансамблю данных составляют 0.19/0.46 мкг/м³ и 1.85/2.62 мкг/м³ для фоновых/загрязненных условий, ЕС и ОС соответственно.

Приведенные в таблице данные показывают существенную межсезонную изменчивость содержания аэрозольного углерода. Для наглядности сезонный ход массовой концентрации ОС и ЕС, а также их отношения ОС/ЕС представлен на рис. 2. Приведены медианные значения и межквартильный диапазон каждого месяца за весь период измерений. Видно, что если для ЕС минимальные концентрации наблюдаются летом (июнь–июль), а максимальные осенью и зимой (ноябрь и январь), то для ОС зависимость обратная — минимальные концентрации наблюдаются зимой (декабрь и февраль), а максимальные летом (август). Это различие обусловлено сезонным характером источников углерода. Более высокие зимние концентрации элементарного углерода (ЕС) связаны с интенсивным сжиганием различного топлива в отопительный сезон, а также с уменьшением высоты пограничного слоя перемешивания. Повышенные летние концентрации органиче-

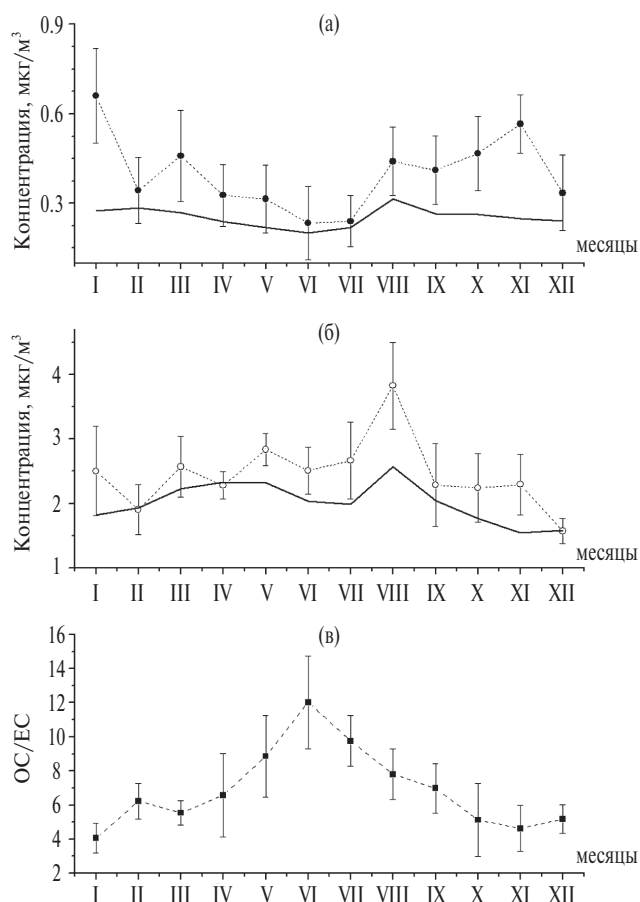


Рис. 2. Годовой ход массовой концентрации элементарного (а) и органического (б) углерода, а так же их отношения (в) по данным измерений в 2013–2017 гг.

ского углерода (ОС) скорее всего вызваны вторичными органическими частицами биогенного происхождения, образующимися в результате фотохимической конверсии летучих органических соединений, главным образом, изопрена и монотерпенов [15, 24], а также аэрозолями горения, поступающими в атмосферу в результате лесных пожаров и сельскохозяйственных палов.

Влияние смены источников на углеродный состав аэрозолей особенно отчетливо проявляется в сезонном ходе отношения органического и элементарного углерода ОС/ЕС (рис. 2в). Летний максимум этого отношения (июнь) приходится на пик вегетационного периода и почти в 3 раза превышает минимальный зим-

ний уровень, когда действуют в основном техногенные источники. Стоит отметить, что эти результаты согласуются с данными измерений альbedo однократного рассеяния (АОР) атмосферного аэрозоля в Петергофе, выполненными в 2013–2016 гг. с помощью солнечного фотометра CIMEL [29]. Согласно этим данным средняя величина АОР максимальна летом (0.96) и минимальна зимой (0.92). Низкие зимние значения АОР указывают на увеличение в аэрозольной массе доли компонентов, поглощающих солнечное излучение, что согласуется с наблюдаемым зимой в Петергофе возрастанием доли ЕС в суммарном углероде.

В отличие от Санкт-Петербурга, данные аналогичных измерений, выполняющиеся на сибирской фоновой станции ZOTTO [27], демонстрируют максимальные концентрации ЕС не в холодное время, а летом (0.84 мкг/м^3), хотя отношение ОС/ЕС, как и в Петергофе, максимально летом (36.0) и минимально зимой (8.4) [24]. Более высокие концентрации углеродсодержащего аэрозоля в центральной Сибири летом (особенно ОС) обусловлены существенно большим вкладом лесных пожаров. В то же время, схожее с Петергофом сезонное распределение доли ЕС в суммарном углероде также указывает на антропогенные источники этой фракции в холодный отопительный сезон.

Таким образом, отношение ОС/ЕС может использоваться в качестве индикатора происхождения углеродсодержащих аэрозолей. Для анализа вклада различных источников в уровень загрязненности атмосферы корректно рассматривать отношение не самих концентраций ОС и ЕС, а их превышений над уровнем фона, т.е. $\Delta\text{ОС}/\Delta\text{ЕС}$, где $\Delta\text{ОС}$ и $\Delta\text{ЕС}$ определялись как разности между измеренными концентрациями и рассчитанными фоновыми значениями соответствующих компонент. Поскольку соотношение между органическим и элементарным аэрозольным углеродом характеризуется ярко выраженной сезонной изменчивостью (рис. 2в), анализ углеродного состава проводился отдельно для «холодного» (октябрь–март) и «теплого» (апрель–сентябрь) периодов (рис. 3).

Видно, что в осенне-зимний период корреляция между $\Delta\text{ОС}$ и $\Delta\text{ЕС}$ достаточно высокая (коэффициент корреляции $R = 0.84$), причем среднее отношение $\Delta\text{ОС}/\Delta\text{ЕС}$ составляет 2.5. По-видимому, в этот период года эмиссия ОС и ЕС формируется одними и теми же источниками. В то же время в весенне-летний сезон о значимой корреляции между анализируемыми вели-

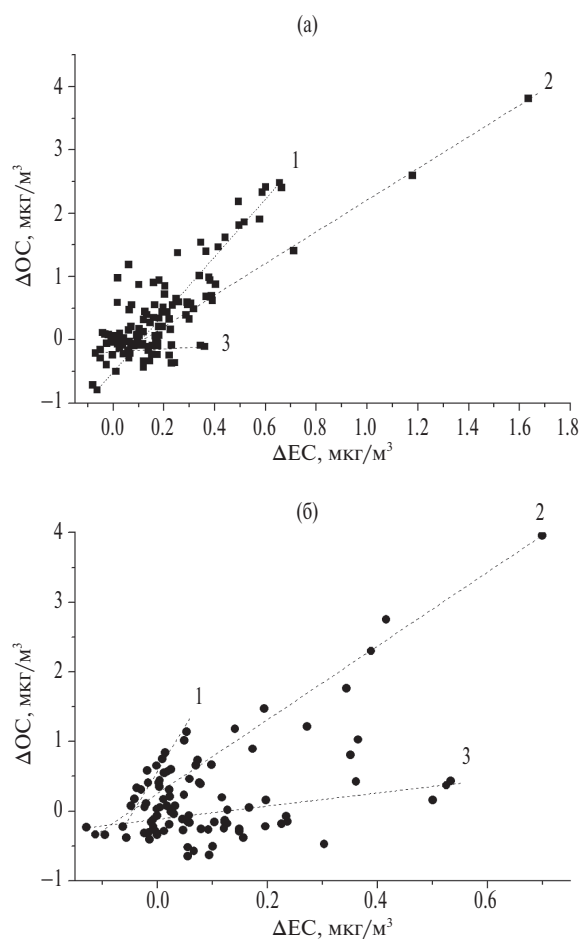


Рис. 3. Взаимосвязь вариаций массовой концентрации элементарного и органического углерода, пунктирными линиями показана линейная регрессия для наиболее характерных эпизодов с сильным ростом аэрозольного загрязнения; (а) — осенне-зимний период (октябрь–март); 1: 8–26 марта 2015 г., $\Delta\text{ОС}/\Delta\text{ЕС} = 4.6 \pm 0.1$; 2: 27 декабря 2015 г.–25 января 2016 г., $\Delta\text{ОС}/\Delta\text{ЕС} = 2.5 \pm 0.1$; 3: 21 декабря 2014 г.–9 января 2015 г., $\Delta\text{ОС}/\Delta\text{ЕС} = 0.24 \pm 0.03$; (б) — весенне-летний период (апрель–сентябрь); 1: 19 июня 2016 г.–2 июля 2016 г., $\Delta\text{ОС}/\Delta\text{ЕС} = 13 \pm 0.5$; 2: 2–23 сентября 2014 г., $\Delta\text{ОС}/\Delta\text{ЕС} = 5.3 \pm 0.2$; 3: 10–24 сентября 2015 г., $\Delta\text{ОС}/\Delta\text{ЕС} = 0.9 \pm 0.1$.

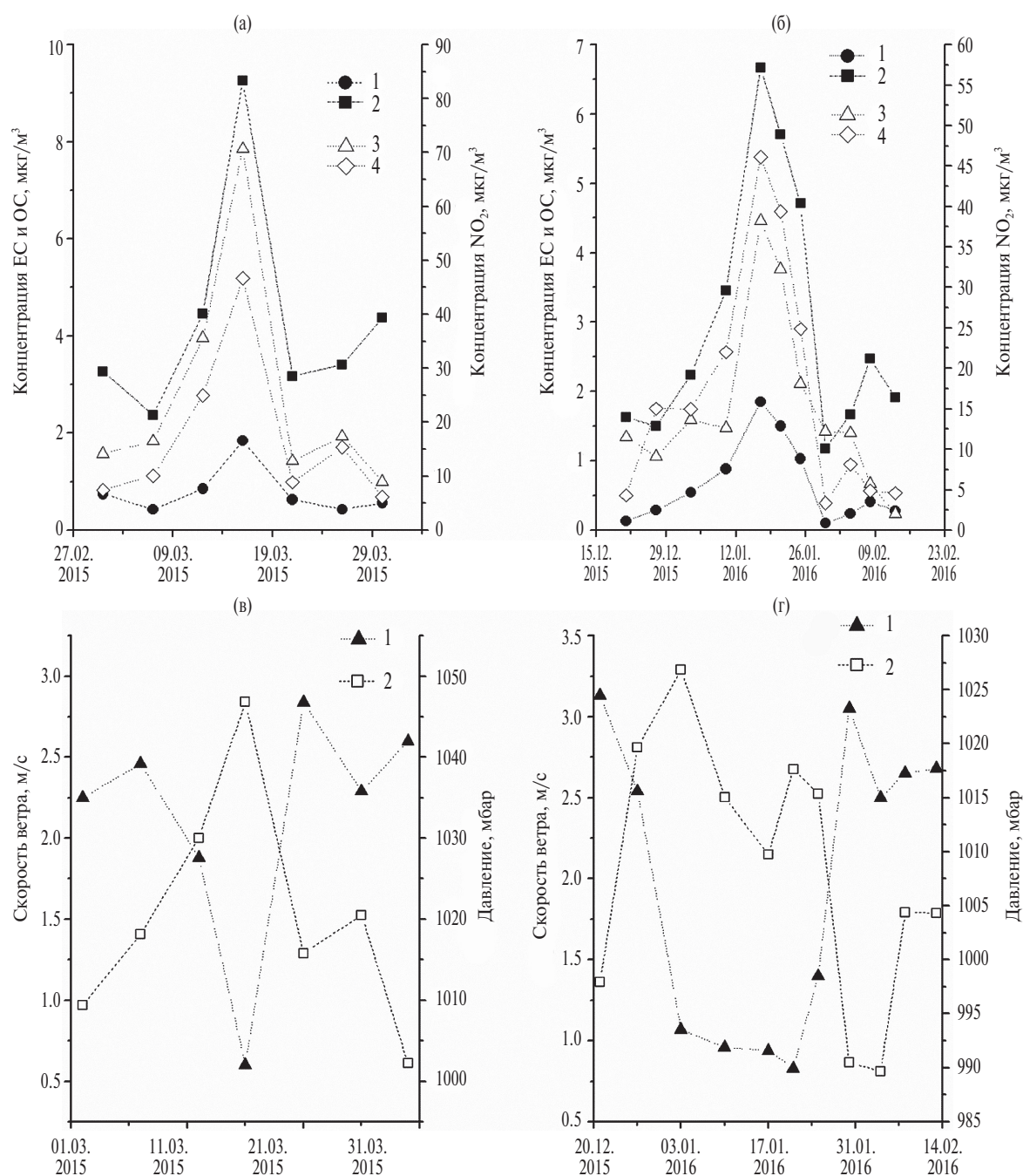


Рис. 4. Влияние городских источников на содержание углеродсодержащих аэрозолей в Петергофе в периоды сильных загрязнений атмосферы; (а), (б) — измеренная массовая концентрация элементарного (1) и органического (2) углерода и рассчитанная по модели HYSPLIT (3) и измеренная (4) концентрация NO_2 — трасера распространения загрязнений от городских источников — в марте 2015 г. и январе 2016 г. соответственно; (в), (г) — вариации метеопараметров в указанные периоды (скорость приземного ветра (1) и давление (2)). Концентрация NO_2 и метеорологические параметры осреднены по времени отбора на фильтр пробы углеродсодержащего аэрозоля.

чинами говорить нельзя ($R = 0.53$), а среднее отношение $\Delta\text{OC}/\Delta\text{EC}$ составляет 2.7, что несколько выше зимнего значения. Вместе с тем более тщательный анализ временного хода концентрации ЕС и ОС показывает, что в течение всего года загрязнение атмосферы углеродсодержащим аэрозолем носит «импульсный» характер с длительностью 10–20 суток (рис. 4) и пример-

но постоянным отношением $\Delta\text{OC}/\Delta\text{EC}$. В качестве примера это отношение показано на рис. 3 пунктирными прямыми для наиболее заметных подобных эпизодов. Можно сделать вывод, что в отличие от холодного времени года, в весенне-летний сезон различные ситуации с высокой концентрацией углеродсодержащих аэрозолей обусловлены действием различных источников,

так как наблюдается заметный разброс в значениях $\Delta\text{OC}/\Delta\text{EC}$ (от 0.9 до 13).

Близость Санкт-Петербурга к месту отбора проб позволяет предположить влияние мегаполиса в качестве главной причины высокого содержания углеродсодержащих аэрозолей. Для более подробного анализа на рис. 4 показаны два события (март 2015 г. и январь 2016 г.) с высоким содержанием обеих фракций ЕС и ОС.

В марте 2015 г. наблюдается синхронный рост массовой концентрации ЕС и ОС, достигающий максимума 16 марта (1.84 мкг/м³ для ЕС и 9.26 мкг/м³ для ОС). В январе 2016 г. рост ЕС и ОС также происходит практически одновременно, с максимумами 10 и 16 января для ОС (6.67 мкг/м³) и ЕС (1.85 мкг/м³) соответственно. На нижних графиках рисунка представлены основные метеорологические параметры за те же периоды — приземные температура воздуха, атмосферное давление и скорость ветра. Очевидно, наблюдавшиеся погодные условия способствовали интенсивному накоплению аэрозольного загрязнения в приземном слое атмосферы: высокое атмосферное давление (до 1047 гПа в марте 2015 г. и 1027 гПа в январе 2016 г.) и безветрие. (средняя скорость ветра в период отбора воздуха снижалась до 1 м/с).

Чтобы проследить процесс накопления антропогенного загрязнения вблизи Санкт-Петербурга, были рассмотрены результаты моделирования рассеяния городского воздушного загрязнения на основе дисперсионной модели HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectories, [34]). Данный подход, заключающийся в расчете эволюции поля приземной концентрации двуокиси азота (NO_2) в районе Санкт-Петербурга [35], был ранее специально разработан для анализа результатов мобильных спектроскопических измерений NO_2 в тропосфере [36–38]. NO_2 , являясь короткоживущей газовой примесью, служит хорошим трассером распространения городского антропогенного загрязнения за границы агломерации. При проведении измерений на окраине мегаполиса повышение концентрации двуокиси азота, в отличие от более долгоживущих газовых компонент (например оксидов углерода), можно однозначно связать с действием близкорасположенных городских источников. Координаты и мощность источников эмиссии NO_2 (как стационарных промышленных, так и мобильных транспортных) были заданы в модели согласно данных официальной инвентаризации городских воздушных загрязнений Санкт-Петербурга [39]. Рассчитанная таким

образом для указанных периодов приземная концентрация NO_2 приведена на рис. 4 совместно с данными измерений содержания двуокиси азота хемилюминесцентным газоанализатором, установленным в Петергофе. Видно, что, во-первых, рассчитанные и измеренные значения концентрации NO_2 достаточно близки между собой и изменяются практически синхронно, что демонстрирует достоверность предложенного подхода к моделированию городских загрязнений. Более подробно этот вопрос рассмотрен в работе [37]. Во-вторых, можно заметить, что временные зависимости концентрации двуокиси азота и содержания углерода так же аналогичны, в частности, максимальная концентрация достигается NO_2 одновременно с максимумами ЕС и ОС. Поскольку в модели были заданы исключительно городские источники, согласие временного хода рассчитанной концентрации NO_2 и аэрозоля указывает на антропогенное происхождение наблюдаемого роста концентрации ЕС и ОС за счет накопления городского воздушного загрязнения.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ данных о составе углеродсодержащей фракции атмосферного аэрозоля вблизи Санкт-Петербурга (Петергоф), полученных по результатам измерений, выполненных в период с января 2013 г. по декабрь 2017 г. Большую часть времени (74%) условия наблюдений соответствуют загрязненной атмосфере, вследствие относительно близкого расположения станции измерений к мегаполису. Соотношение между ОС и ЕС фракциями в суммарном аэрозольном углероде характеризуется ярко выраженной сезонной изменчивостью, что указывает на существование различных типов источников (техногенных и биогенных). В среднем, доля ЕС максимальна зимой, что по-видимому обусловлено более интенсивным сжиганием различных видов ископаемого топлива в отопительный сезон. По сравнению с результатами аналогичных измерений углеродсодержащего аэрозоля в центральной Сибири (фоновая станция ZOTTO), данные наблюдений вблизи Санкт-Петербурга демонстрируют существенно более низкие концентрации ОС и ЕС в летнее время. Детальный анализ отдельных периодов заметного роста обеих фракций углеродсодержащего аэрозоля с привлечением данных одновременных измерений приземной концентрации NO_2 и результатов численного моделирования ее городской эмиссии, показал антропогенное происхождение зарегистрированных эпи-

зодов роста аэрозоля, вызванное интенсивным накоплением воздушного загрязнения в неблагоприятных метеорологических условиях (штилевая антициклональная погода).

Благодарности. Авторы выражают благодарность Г.Н. Миронову и А.Б. Павлову за помощь в подготовке аэрозольных фильтров для отбора проб.

Источники финансирования. Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 16-05-00718 и № 18-05-00011, гранта РНФ № 18-17-00076 и ресурсного центра СПбГУ «Геомодель».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ramanathan V., Carmichael G. Global and regional climate changes due to black carbon // *Nature Geoscience*. 2008. V. 1. № 4. P. 221–227.
2. Hansen J., Sato M., Ruedy R., Lacis A., Oinas V. Global warming in the twenty-first century: An alternative scenario // *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2000. V. 97. № 18. P. 9875–9880. doi: 10.1073/pnas.170278997
3. Andreae M.O., Merlet P. Emission of trace gases and aerosols from biomass burning // *Global Biogeochemical Cycles*. 2001. V. 15. № 4. P. 955–966.
4. Jacobson M.Z. Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols // *NATURE*. 2001. V. 409. № 6821. P. 695–697. doi: 10.1038/35055518
5. Jacobson M.Z. Control of fossil-fuel particulate black carbon and organic matter, possibly the most effective method of slowing global warming // *Journal of Geophysical Research*. 2002. V. 108. № 24. P. 4768. doi: 10.1029/2001JD001376
6. Maenhaut W., Claeys M. Characterisation and sources of carbonaceous atmospheric aerosols: final report // *Belgian Science Policy*. 2007. P. 92.
7. Husain L., Dutkiewicz V.A., Khan A., Ghauri B.M. Characterization of carbonaceous aerosols in urban air // *Atmospheric Environment*. 2007. V. 41. № 32. P. 6872–6883. doi: 10.1016/j.atmosenv.2007.04.037
8. Hallquist M., Wenger J.C., Baltensperger U. et al. The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues // *Atmos. Chem. Phys.* 2009. V. 9. № 1. P. 5155–5236.
9. Кондратьев К.Я. Лесные пожары как компонент природной экодинамики // *Оптика атмосферы и океана*. 2004. Т. 17. № 4. С. 279–292.
10. Arneth A., Unger N., Kulmala M., Andreae M. Clean the Air, Heat the Planet // *Science*. 2009. V. 326. № 5953. P. 672–673.
11. Bond T.C., Streets D.G., Yarber K.F. et al. A technology-based global inventory of black and organic carbon emissions from combustion // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 2004. V. 109. D14203. doi: 10.1029/2003JD003697
12. Cao J.-J., Zhu C.-S., Tie X.-X. et al. Characteristics and sources of carbonaceous aerosols from Shanghai // *Atmos. Chem. Phys.* 2013. V. 13. № 2. P. 803–817. doi: 10.5194/acp-13-803-2013
13. Sato M.J., Hansen J.E., Koch D. et al. Global atmospheric black carbon inferred from AERONET // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 2003. V. 100. P. 6319–6324.
14. Chung C.E., Ramanathan V., Decremier D. Observationally constrained estimates of carbonaceous aerosol radiative forcing // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 2012. V. 109. P. 11624–11629. doi: 10.1073/pnas.1203707109
15. Cheng Y.K., He K., Duan F. et al. Ambient organic carbon to elemental carbon ratios: Influence of the thermal-optical temperature protocol and implications // *Sci. Total. Environ.* 2014. V. 468–469. P. 1103–1111.
16. Myhre G., Bellouin N., Berglen T.F. et al. Comparison of the radiative properties and direct radiative effect of aerosols from a global aerosol model and remote sensing data over ocean // *Tellus B*. 2007. V. 59. № 1. P. 115–129.
17. Stier P., Seinfeld J.H., Kinne S., Boucher O. Aerosol absorption and radiative forcing // *Atmos. Chem. Phys.* 2007. V. 7. № 19. P. 5237–5261.
18. Carslaw K.S., Lee L.A., Reddington C.L. et al. Large contribution of natural aerosols to uncertainty in indirect forcing // *Nature*. 2013. V. 503. № 7. P. 67–71.
19. Hoose C., Kristjansson J.E., Iversen T. et al. Constraining cloud droplet number concentration in GCMs suppresses the aerosol indirect effect // *Geophys. Res. Lett.* 2009. V. 36. L12807. P. 1–5.
20. Anderson T.L., Charlson R.J., Schwartz S.E. et al. Climate forcing by aerosols—a hazy picture // *Science*. 2003. V. 300. № 5622. P. 1103–1104. doi: 10.1126/science.1084777
21. Сафатов А.С., Буряк Г.А., Олькин С.Е. и др. Анализ данных мониторинга органического/неорганического углерода и суммарного белка в аэрозоле приземного слоя атмосферы юга Западной Сибири // *Оптика атмосферы и океана*. 2013. Т. 26. № 12. С. 1054–1058.
22. Grivas G., Cheristandis S., Chaloulakou A. Elemental and organic carbon in the urban environment of Athens. Seasonal and diurnal variations and estimates of secondary organic carbon // *Sci. Total. Environ.* 2012. V. 414. № 1. P. 535–545. doi: 10.1016/j.scitotenv.2011.10.058
23. Голицын Г.С., Гречко Е. И., Генчен В. и др. Исследование загрязнения атмосферы Москвы и Пекина окисью углерода и аэрозолем // *Известия РАН. Физика атмосферы и океана*. 2015. Т. 51. № 1. С. 8–19.
24. Михайлов Е.Ф., Миронова С.Ю., Макарова М.В. и др. Исследование сезонной изменчивости углеродсодержащей фракции атмосферного аэрозоля Центральной Сибири // *Известия РАН. Физика атмосферы и океана*. 2015. Т. 51. № 4. С. 484–492.
25. Mikhailov E.F., Mironov G.N., Pöhlker C. et al. Chemical composition, microstructure, and hygro-

- scopic properties of aerosol particles at the Zotino Tall Tower Observatory (ZOTTO), Siberia, during a summer campaign // *Atmos. Chem. Phys.* 2015. V. 15. P. 8847–8869. doi: 10.5194/acp15-8847-2015
26. Mikhailov E.F., Mironova S., Mironov G. et al. Long-term measurements (2010–2014) of carbonaceous aerosol and carbon monoxide at the Zotino Tall Tower Observatory (ZOTTO) in central Siberia // *Atmos. Chem. Phys.* 2017. V. 17. P. 14365–14392. doi: 10.5194/acp-17-14365-2017
 27. Birch M.E., Cary R. A. Elemental carbon-based method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust // *Aeros. Sci. Technol.* 1996. V. 25. № 3. P. 221–241.
 28. Birch M.E. Analysis of carbonaceous aerosols: interlaboratory comparison // *Analyst.* 1998. V. 123. № 5. P. 851–857.
 29. Волкова К.А., Поберовский А.В., Тимофеев Ю.М. и др. Аэрозольные оптические характеристики по данным измерений солнечного фотометра CIMEL (AERONET) вблизи Санкт-Петербурга // *Оптика атмосферы и океана.* 2018. Т. 31. № 6. С. 425–431.
 30. Ruckstuhl A.F., Henne S., Reimann S. et al. Robust extraction of baseline signal of atmospheric trace species using local regression // *Atmos. Meas. Tech.* 2012. V. 5. № 11. P. 2613–2624. doi:10.5194/amt-5-2613-2012
 31. Andreae M.O. Aerosols before pollution // *Science.* 2007. V. 315. P. 50–51.
 32. Hamilton D.S., Lee L.A., Pringle K.J. et al. Occurrence of pristine aerosol environments on a polluted planet // *P. Natl. Acad. Sci. USA.* 2014. V. 111. № 52. P. 18466–18471. doi: 10.1073/pnas.1415440111
 33. Novakov T., Menon S., Kirchstetter T.W. et al. Aerosol organic carbon to black carbon ratios: analysis of published data and implications for climate forcing // *Journal of Geophysical Research.* 2005. V. 110. D21205. doi: 10.1029/2005JD005977
 34. Draxler R.R., Hess G.D. An overview of the HYSPLIT-4 modelling system for trajectories, dispersion and deposition // *Australian Meteorological Magazine.* 1998. V. 47. № 4. P. 295–308.
 35. Поберовский А.В., Шашкин А.В., Ионов Д.В., Тимофеев Ю.М. Вариации содержания NO₂ в районе Санкт-Петербурга по наземным и спутниковым измерениям рассеянного солнечного излучения // *Известия РАН, Физика атмосферы и океана.* 2007. Т. 43. № 4. С. 547–556.
 36. Ionov D., Poborovskii A. Quantification of NO_x emission from St. Petersburg (Russia) using mobile DOAS measurements around entire city // *International Journal of Remote Sensing.* 2015. V. 36. № 9. P. 2486–2502. doi: 10.1080/01431161.2015.1042123
 37. Ионов Д.В., Поберовский А.В. Интегральная эмиссия окислов азота с территории Санкт-Петербурга по данным мобильных измерений и результатам численного моделирования // *Известия РАН. Физика атмосферы и океана.* 2017. Т. 53. № 2. С. 232–241
 38. Ionov D., Poborovskii A. Observations of urban NO_x plume dispersion using the mobile and satellite DOAS measurements around the megacity of St. Petersburg (Russia) // *International Journal of Remote Sensing.* 2018. doi: 10.1080/01431161.2018.1519274
 39. Доклад об экологической ситуации в Санкт-Петербурге в 2017 г. // Под редакцией И.А. Серебряцкого // СПб.: ООО «Сезам-принт». 2018. С. 158.

Variation of Carbonaceous Atmospheric Aerosol near Saint Petersburg

S. S. Vlasenko*, K. A. Volkova, D. V. Ionov, T. I. Ryshkevich, O. A. Ivanova, E. F. Mikhailov

Saint Petersburg State University
Universitetskaya nab., 7/9, St. Petersburg, 199034, Russia
*E-mail: s.vlasenko@spbu.ru

Received: 07.02.2019

Accepted: 07.08.2019

The results of 5-year (2013–2017) measurements of organic (OC) and elemental (EC) carbon aerosol fractions observed at the atmospheric monitoring station near St. Petersburg (Peterhof, 59.88° N, 29.83° E) are presented. It is shown that the site of observations is under the influence of local pollution sources most of the time (~74%). The median values of carbonaceous aerosol in polluted conditions are 0.46 µg/m³ for EC and 2.62 µg/m³ for OC. On average, the maximum excess of the EC background level is achieved in winter (2.4 times in January). The analysis of the ratio between the OC and the EC in the total carbon indicates the predominantly anthropogenic origin of the aerosol under study. In comparison with the data of similar measurements in Central Siberia, the background summer concentrations of carbonaceous aerosol in Peterhof are significantly lower. Some episodes of increased concentrations of OC and EC are attributed to the intensive accumulation of air pollution coming from the nearby megalopolis.

Keywords: atmospheric composition, carbonaceous aerosol, thermal optical analyzer of aerosol carbon.