

Tartu Ülikool
Loodus- ja täppisteaduste valdkond
Ökoloogia ja maateaduste instituut
Geograafia osakond

Magistritöö loodusgeograafias ja maastikuökoloogias (30 EAP)

**N₂O sisalduse dünaamika stratosfääris Aura satelliidi andmete
põhjal**

Silver Põlgaste

Juhendajad: prof Ülo Mander
PhD Margit Aun

Infoleht

N₂O sisalduse dünaamika stratosfääris Aura satelliidi andmete põhjal

Magistritöö eesmärgid oli välja selgitada, kas Aura satelliidi mõõdetud N₂O kontsentratsioone stratosfääri allosas on võimalik seostada maapealsete N₂O mõõtmistega, analüüsida N₂O ajalist ja ruumilist dünaamikat stratosfääri allosas, ning hinnata N₂O ning O₃ kontsentratsioonide vahelist korrelatsiooni. N₂O on üks olulisimaid inimtekkelisi kasvuhoonegaase ning stratosfääris on ta peamine osooni lõhustava toimega gaas, mida Montréali protokoll ei reguleeri. Töös uuriti kontsentratsioone 10 uurimisala kohal neljal kõrgusel stratosfääri allosas. Andmete analüüs viidi läbi Pythoni programmeerimiskeelt kasutades. Tulemustena leiti, et stratosfääriliste N₂O kontsentratsioonide ning maapealsete emissioonide vahel on edasist uurimist vajav seos ning et N₂O ja O₃ korrelatsiooni tugevus ja suund stratosfääri allosas sõltuvad nii kõrgusest kui geograafilisest laiusel. Lisaks kirjeldati töös mõlema gaasi aastaajalisust ning kontsentratsioonide muutusi aastatel 2005-2021.

Märksõnad: Aura satelliit, kõrgus maapinnast, N₂O, O₃, stratosfäär

CERCS kood: P510 - Füüsiline geograafia, geomorfoloogia, mullateadus, kartograafia, klimatoloogia

Dynamics of stratospheric N₂O based on the Aura satellite data

The goals of this Master's thesis were to determine whether nitrous oxide (N₂O) concentrations measured by the Aura satellite in the lower stratosphere can be correlated with N₂O measurements taken at ground level, to analyze the temporal and spatial dynamics of N₂O in the lower stratosphere, and to evaluate the correlation between the concentrations of N₂O and ozone (O₃). N₂O is among the most important anthropogenic greenhouse gases and in the stratosphere, it is the primary ozone depleting gas not regulated by the Montréal protocol. The thesis focused on 10 study regions, at four distinct altitudes in the lower stratosphere. The data were analyzed using the Python programming language. The thesis concluded that stratospheric N₂O concentrations and emissions measured at ground level are correlated in a way that warrants further study and that the strength and direction of the correlation between N₂O and O₃ concentrations in the lower stratosphere are determined by both the altitude and geographic latitude. In addition, the seasonality and changes in the concentrations of both gases between 2005-2021 were described in the thesis.

Keywords: altitude, Aura satellite, N₂O, O₃, stratosphere,

CERCS code: P510: Physical geography, geomorphology, pedology, cartography, climatology

Sisukord

Sisukord	3
1. Sissejuhatus	5
2. Teoreetiline ülevaade.....	7
2.1. N ₂ O.....	7
2.1.1. Üldine iseloomustus.....	7
2.1.2. N ₂ O atmosfääris	7
2.1.3. N ₂ O looduslikud allikad.....	8
2.1.4. N ₂ O antropogeensed allikad	9
2.1.5. Regionaalsed emissioonid.....	9
2.1.6. Stratosfääri tsirkulatsioon	10
3. Andmed ja meetodika.....	12
3.1. Aura satelliit	12
3.1.1. <i>Microwave Limb Sounder</i> (MLS) instrument	12
3.2. NASA <i>Earthdata</i> andmebaas	13
3.2.1. N ₂ O ja O ₃ kontsentratsiooni andmed	13
3.3. Uurimisalad	13
4. Tulemused	17
4.1. Seosed maapealsete mõõtmistulemustega.....	17
4.2. N ₂ O keskmised kontsentratsioonid	18
4.3. O ₃ keskmised kontsentratsioonid	20
4.4. N ₂ O ja O ₃ kontsentratsioonide vahelised seosed.....	21
4.5. N ₂ O ja O ₃ sesoonne dünaamika	25
5. Arutelu.....	32
5.1. N ₂ O stratosfääri kontsentratsioon ja maapinnal mõõdetud voogude vastavus	32
5.2. N ₂ O ja O ₃ keskmised kontsentratsioonid stratosfääris ning nende pikaajalised trendid.....	32
5.3. N ₂ O ja O ₃ kontsentratsioonide vaheline seos stratosfääri alumises kihis	33
5.4. N ₂ O ja O ₃ kontsentratsiooni sesoonne dünaamika.....	34
5.5. N ₂ O ja O ₃ kontsentratsiooni sõltuvus kõrgusest	35
6. Kokkuvõte	36
Summary	38
Tänuavaldused	40

Kirjanduse loetelu	41
Lisad.....	46

1. Sissejuhatus

Dilämmastikoksiid ehk N_2O , tuntud ka kui naerugaas, on Maa kliimasüsteemi vaatepunktist vaadatuna oluline, kuna CO_2 ja CH_4 järel on ta summaarse mõju tugevuselt kolmas otsese inimtegevuse tulemusena Maa atmosfääri alates tööstusrevolutsioonist aina suuremates kogustes lisanduv kasvuhoonegaas (IPCC, 2021). Lisaks sellele osaleb N_2O stratosfääris reaktsioonides, mis viivad osooni lõhustumiseni. Erinevalt teistest sellise mõjuga gaasidest (nagu freoonid) ei ole N_2O inimtekkeliste emissioonidele otseseid piiranguid ning käesoleva sajandi jooksul on gaasi kontsentratsioon atmosfääris pidevalt kasvanud (Tian et al., 2020).

Mõlemad eelmainitud aspektid muudavad N_2O uurimise ajakohaseks, viimastel aastakümnetel on kasvanud emissioonid ja N_2O pikk eluiga atmosfääris viinud tema kliimat soojendava mõju osatähtsuse tõusuni teiste kasvuhoonegaasidega võrreldes (IPCC, 2021). Kõrgem N_2O kontsentratsioon mõjutab ka O_3 , mille vähenemine viiks otsese tagajärjena ohtlikutel lainepikkustel UV kiirguse intensiivsema maapinnani jõudmise, mõjudes ohtlikult nii inimestele kui elusloodusele üldiselt. Kaudsemad tagajärjed võivad ulatuda aineringete ning kasvuhoonegaaside mõjutamiseni.

N_2O emissioonidest või kontsentratsioonist võrdlemisi pideva globaalse ülevaate olemasolu võimaldaks selle mõjusid paremini prognoosida. Gaasi muutuste ajalise ja ruumilise dünaamika mõistmise aitaks regionaalsed probleemkohti tuvastada. Satelliitkaugseire on mõlema eesmärgi saavutamiseks potentsiaalselt kasulik tööriist.

Üheks probleemiks N_2O jaoks spetsiifiliselt on see, et teda on troposfääris satelliitidelt tehniliselt üsna keeruline mõõta (Chalinel et al., 2022). N_2O kontsentratsioone stratosfääris on aga NASA Aura satelliit mõõtnud pidevalt alates 2004. aastast (Parkinson et al., 2006). Kuigi stratosfäär asub maapinnast võrdlemisi kaugel, on atmosfäär siiski terviklik süsteem ning seal pärinevate andmete võrdlemine maapinnal tehtud mõõtmistega väärib paremate variantide vähesuse puhul proovimist. Aura satelliit mõõdab ka O_3 kontsentratsioone (Parkinson et al., 2006), mis annab hea võimaluse kahe gaasi vaheliste seoste uurimiseks.

N_2O üldisest olulisusest konkreetsemalt olid käesoleva töö ajenditeks kolm artiklit. Esiteks Pärn et al. (2018), kus mõõdeti ülemaailmsete välitööde käigus N_2O emissioone orgaanilistelt muldadelt, peamiselt soodest. Osa artikli jaoks kogutud andmetest võrreldakse käesolevas töös Aura satelliidi mõõtmistulemustega. Teiseks ajendiks oli Ricaud et al. (2009) artikkel, milles

tuletati väga intensiivseid N₂O emissioone ekvatoriaalsete Lõuna-Ameerika, Aafrika ja Indoneesia kohal. Kolmandaks artiklik oli Ball et al. (2018), kus leiti, et madalal stratosfääris on ka peale Montréali protokolliga ratifitseerimist jätkunud O₃ kontsentratsiooni langus, mis on osoonikihi taastumist pidurdanud. Aura andmed keskenduvad suuresti madalale stratosfäärile ning on mõõdetud rohkem kui 17 aasta jooksul, mis võimaldab tulemust kontrollida ning negatiivse trendi puhul potentsiaalselt hinnata, kas sellel on seos N₂O kontsentratsiooni dünaamikaga.

Käesoleva töö eesmärgid olid:

- välja selgitada, kas Aura MLS instrumendi N₂O andmeid saab regionaalselt seostada maapealsete mõõtmistulemustega.
- analüüsida Aura MLS instrumendi andmete põhjal N₂O sesoonset ning aastate vahelist dünaamikat ning määrata, millised on N₂O kontsentratsiooni seosed kõrguse, geograafilise asukoha ja O₃ kontsentratsiooniga
- selgitada, kas O₃ kontsentratsioonil on Aura andmete põhjal stratosfääri alaosas negatiivne trend ning selle olemasolu korral hinnata, milline roll selle kujunemises on N₂O kontsentratsioonil

Eesmärkidega seotult sõnastati ka järgmised hüpoteesid:

- Aura MLS instrumendi andmeid on võimalik pikaajaliste maapealsete trendidega seostada
- üldiste N₂O emissioonide kasvu tõttu on kontsentratsioonid kõigil kõrgustel läbi aastate tõusva trendiga, O₃ kontsentratsioon on stratosfääri allosas kahaneva trendiga
- N₂O kontsentratsioon on kõrgeim troopikas (intensiivsete emissioonidega vihmametsade kohal)
- N₂O sesoonne dünaamika avaldub selgemini parasvöötmes kui troopikas
- N₂O ja O₃ kontsentratsioonide vahel on korrelatsioon. Kuna N₂O on osooni lõhustav gaas, siis on kõrgema N₂O kontsentratsiooni korral madalam O₃ kontsentratsioon

2. Teoreetiline ülevaade

2.1. N₂O

2.1.1. Üldine iseloomustus

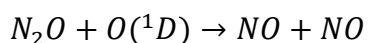
N₂O on kergelt magus, lõhnatu ja värvusetu gaas (RX.ee, i.a. Kasutatud 23.02.2023). Ta on vees lahustuv, õhust raskem ning mittesüttiv, aga surve all olevat mahutit kuumutades on N₂O plahvatusohtlik ning tulle sattudes kiirendab gaas süttinud materjali põlemist. Vedelikuna on N₂O samuti värvusetu, tema keemistemperatuuriks on -89 °C (PubChem, i.a. Kasutatud 03.03.2023.). Kasutust leiab ta meditsiinis (RX.ee i.a. Kasutatud 23.02.2023), toiduainetööstuses (Smartwhip, 2020) ning teatud juhtudel ka kütustes (Bonk, 2015).

2.1.2. N₂O atmosfääris

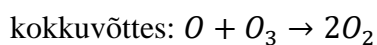
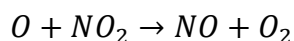
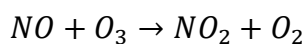
Atmosfääris on N₂O kasvuhoonegaas, mille kliimat soojendav mõju on CO₂ omast massiühiku kohta ligikaudu 300 korda suurem (Shankman, 2019). N₂O on atmosfääris pika elueaga, üks tihedamini kasutatud hinnanguid on 116±9 aastat (Prather et al., 2015), aga hiljuti on näidatud, et kontsentratsiooni suurenemisega N₂O eluiga (spetsiifiliselt stratosfääris) väheneb (Prather et al., 2023).

N₂O kontsentratsioon troposfääris on viimase 140 000 a jooksul püsinud üldiselt alla 280 ppb, madalseisuga 200 ppb läheduses 15 000-25 000 a tagasi (Schilt et al., 2010), aga inimtegevuse tulemusena on kontsentratsioon viimase sajandi jooksul kiiresti tõusnud ning oli 2019. a seisuga 332 ppb, mis on kõrgeim N₂O kontsentratsioon vähemalt viimase 800 000 a jooksul (IPCC, 2021).

Lisaks kasvuhooneefekti põhjustavatele omadustele on N₂O ka stratosfäärilist osooni lõhustav gaas (Ravishankara et al., 2009). Erinevalt kloori ja broomi sisaldavatest halogeeniühenditest ei piira Montreali protokoll N₂O emissioone ning selle kontsentratsioon jätkuv ja kiirenev kasv atmosfääris võib osoonikihi taastumist tugevalt pärssida (Ravishankara et al., 2009; Stolarski et al., 2015; Tian et al., 2020). Täpsemalt on N₂O troposfääris stabiilne, aga stratosfääri jõudes saab ta seal tänu UV-kiirgusele eksisteerivate vabade hapniku radikaalidega reageerida (Macenzie, 2009):



Reaktsiooni saadused võivad osooniga edasi reageerida (Ravishankara et al., 2009):



2.1.3. N₂O looduslikud allikad

N₂O-l on mitmeid looduslikke ning antropogeenseid allikaid. Aastatel 2007-2016 moodustasid looduslikud allikad ligikaudu 57% kõigist globaalsetest emissioonidest (Tian et al., 2020). Looduslikult emiteerivad N₂O-d nii maismaaökosüsteemid (Tian et al., 2016) kui ka ookeanid (Freing et al., 2012). Peamiste allikatega võrreldes väikeses koguses lisavad N₂O-d atmosfääri ka äike ja siseveekogud (Tian et al., 2020). Ookeanide osakaaluks kõigist globaalsetest N₂O emissioonidest hinnatakse keskmiselt veidi üle 20% (Bange et al., 2019; Tian et al., 2020), looduslike pinnaste osakaaluks on üle 30% (Tian et al., 2020).

Üldpildis on nii ookeanides kui looduslikes pinnastes N₂O-d genereerivateks protsessideks mikroobide tegevusel toimuvad denitrifikatsioon, kus N₂O on vahesaadus, ning nitrifikatsioon, kus N₂O-d võib tekkida kõrvalsaadusena (Butterbach-Bahl et al., 2013; Freing et al., 2012). Ookeanides muudavad N₂O emissioone keskkonnatingimuste nagu temperatuuri, happelisuse ning vee hapnikusisalduse muutumine, aga muutuste paremaks mõistmiseks on vaja täielikumat ja struktureeritumat ülevaadet ookeanide emissioonide dünaamikast (Bange et al., 2019). Domineerivaks N₂O-d tootvaks protsessiks on ookeanides nitrifikatsioon (Freing et al., 2012). Üle poole emissioonidest tuleb troopilistest ookeanidest, eriti ekvatoriaalsetest uhkvooluga regioonidest, kõrgematel laiustel olevate alade osakaaludele annavad ülalt-alla ja alt-üles lähenemised erinevaid tulemusi (Tian et al., 2020).

Maismaal on emissioonide varieeruvuse paremaks mõistmiseks vajalikud uuritavad aspektid pinnase mikrobioomi kompositsioon, mitmekesisus ning mikroobide interaktsioonid taimedega, piirkonna kliima ja maakasutus (Butterbach-Bahl et al., 2013). Protsessid on tihti mitmekülgsed. Näiteks kliimasoojenemine ühelt poolt suurendab N₂O emissioone, aga samas kõrgem CO₂ kontsentratsioon suurendab lämmastiku hulka, mida taimed kasutada saavad, kuigi kahe mõjuri lõplik efekt on emissioone suurendav (Tian et al., 2020, 2019). Seejuures on enamikes looduslikes ökosüsteemides võimalik leida kliimasoojenemisest põhjustatud muutusi, mis eriti selgelt väljenduvad soodes sagenevate põudade tõttu. Nii on Bahram et al. (2022) globaalse soomuldade mikrobioomi uuringute alusel selgunud, et praktiliselt kõigis soodes esineb või on esinenud põuaperioode, mis on mõjutanud ka N₂O emissioonide kasvu.

2.1.4. N₂O antropogeensed allikad

Inimtegevuse valdkondadest lisab N₂O-d kindlasti kõige rohkem atmosfääri põllumajandus. Haber-Boschi protsessi loomine on lämmastikväetiste efektiivse tootmise võimaldamise abil olnud väga oluline Maa kasvava rahvastiku toitmises (Davidson & Kanter, 2014). Tian et al. (2020) hinnangul põhjustab põllumajandus 52% kõigist antropogeensetest N₂O emissioonidest. Lämmastikku sisaldavad väetised leiavad kasvava rahvaarvuga aina rohkem kasutust ning lisavad seeläbi, kaunviljade rohkema kasvatusena koosmõjul, keskkonda aina rohkem keemiliselt reaktiivset lämmastikku, mis põhjustab muuhulgas kõrgemaid N₂O emissioone põllumaadelt (Tian et al., 2019). Lämmastiku vee ja õhu kaudu edasi kandumine peale väetamist viib kaudse mõjuna suuremate N₂O emissioonideni looduslikelt pinnastelt (Thompson et al., 2019).

Otsestest inimtekkelistest emissioonidest järgnevad põllumajandusele muud tööstused ja biomassi põletamine (Davidson & Kanter, 2014; Tian et al., 2020). Looduslikult kõrge N₂O tootlikkusega troopiliste metsade põllumaaga asendamine on teatud määral emissioone isegi vähendanud, aga seda vähendamist tasakaalustab välja ajutine metsalangetusele järgnev emissioonide tõus ja uutelt põllumaadelt tulenevad emissioonid (Tian et al., 2020).

2.1.5. Regionaalsed emissioonid

Tööstusrevolutsioonieelsel ajal tulenes põhiosa N₂O emissioonidest troopikast, suurima emissioonide tihedusega pindalaühiku kohta olid Kongo ja Amazonase vihmametsad (Tian et al., 2019). Tänapäeval on nii Aafrikas kui Lõuna Ameerikas looduslikud mullad jätkuvalt peamised emiteerijad, aga inimtegevus on koguemissioone arvestataval määral suurendanud (Tian et al., 2020, 2019). Mõlemas regioonis on ka kõrge biomassi põletamisest tulenevate emissioonide tihedus (Davidson & Kanter, 2014). Kõiki regioone arvestades oli vahemikus 2007-2016 suurim emiteerija Aafrika, teisel kohal Lõuna Ameerika (Tian et al., 2020).

Absoluutväärtuselt suurim emissioonide kasv on toimunud Ida-Aasias, kuna piirkonnas on globaalselt kõige rohkem põllumajanduslikke N₂O emissioone, kusjuures kiireim kasv on toimunud viimasel paaril aastakümnel (Tian et al., 2020, 2019). Indias on emissioonide tõus samuti olnud hiljuti kiirenev (Tian et al., 2019). Kagu-Aasias on aga jätkuvalt ülekaalus looduslikud emissioonid (Davidson ja Kanter, 2014; Tian et al., 2020). Seejuures on soode kuivendamisel, eriti troopikas, oluline roll N₂O emissioonide suurenemisel (Pärn et al., 2018).

Ainukesed perioodil 1980-2016 kahanenud emissioonidega piirkonnad olid Euroopa, kus vähenemine tuli nii põllumajandusest kui muudest tööstussektoritest, ja Venemaa, kus vähenemine tulenes peamiselt põllumajandusest (Tian et al., 2020).

2.1.6. Stratosfääri tsirkulatsioon

Stratosfäär on Maa atmosfäärikiht mille alumine piir varieerub troopikas ~16 km ja polaaraladel ~8 km vahel ning ülemine piir jääb üldiselt 50 km lähedusse (Brasseur ja Solomon, 2005). Stratosfäärile on iseloomulik kõrguse kasvuga kaasnev positiivne temperatuurigradient, mis tuleneb stratosfääri koostises võrdlemisi suure osakaaluga osoonist, mis neelab seal UV-kiirgust (Ahrens, 2009).

Stratosfääri kõrguse ning sellest tuleneva raskendatud ligipääsetavuse tõttu on stratosfääri süstemaatiliselt uuritud alates 1970ndatest (Brasseur ja Solomon, 2005). Sellest mõnevõrra varasemast ajast pärineb erinevate gaaside globaalset segunemist ja levikut stratosfääris kirjeldav Brewer-Dobsoni tsirkulatsioonimudel, mille algne eesmärk oli põhjendada veeauru ja osooni mõõtetulemusi stratosfääris (Monge-Sanz ja Birner, 2022.). Tsirkulatsioon algab troopikas, kus troposfääri õhk tõuseb stratosfääri ning liigub seal algul jätkuvalt tõustes, aga suuremate laiusteni jõudes jätkub laskudes pooluste suunas (Butchart, 2014). Juba käesoleva sajandi algusest on prognoositud, et kasvuhoonegaaside kontsentratsioonide suurenemine ja globaalse keskmise temperatuuri jätkuv tõus võib viia tsirkulatsiooni kiirenemiseni (Butchart ja Scaife, 2001), aga hilisemate uuringute tulemustes ei ole olnud piisavalt kooskõla, et kiirenemise mehhanisme või esinemist üheselt kinnitada (Butchart, 2014). Mudelite ja vaatlusandmete vahel on küll leitud mõõtemääramatuste piires arvestatavaid kattuvusi (Abalos et al., 2021), aga erinevad andmestikud näitavad siiski kohati isegi erisuunalisi trende (Monge-Sanz ja Birner, 2022).

Kvaasi-kaheaastane ostsillatsioon (*quasi-biennial oscillation*) on madalatel laiustel ekvaatoriga paralleelselt liikuvate stratosfääri õhuvoolude perioodiline suunamuutus (Baldwin et al., 2001). Õhujoad laskuvad kõrg-stratosfäärist vertikaalse kiirusega 1 km kuus 70 hPa rõhu lähedusse, kusjuures tuulte horisontaalne kiirus laskudes arvestatavalt ei muutu ning on tavapäraselt lääne suunas 30 m/s ja ida suunas 15 m/s (Brasseur ja Solomon, 2005). Horisontaalse liikumise suund varieerub üsna regulaarse kahe-kolme aastase perioodiga (keskmiselt 28 kuud) lääne- ja idatuulte vahel (Baldwin et al., 2001). Päikese aktiivsuse ja ostsillatsiooni vahel näib olevat märgatav seos (Sagir et al., 2015), aga peamiselt mõjutavad perioodi pikkust ekvatoriaalses troposfääris toimuvad häiringud (Coy et al., 2022). Lisaks

ekvatoriaalsele stratosfäärile mõjutab ostsillatsioon ka mesosfääri liikuvaid atmosfäärilisi laineid ning troopikavälist stratosfääri läbi polaarpooriste kevadise nõrgendamise (Brasseur ja Solomon, 2005).

Lisaks otsesele osooni lõhustavale mõjule prognoositakse, et N₂O ja teistes kasvuhoonegaaside põhjustatud soojenemine hakkab 21. sajandi jätkudes aina rohkem stratosfäärilist tsirkulatsiooni mõjutama ning seeläbi ka osooni kontsentratsiooni muutma (WMO, 2018).

3. Andmed ja metoodika

3.1. Aura satelliit

Aura satelliit on 15. juulil 2004 orbiidile saadetud NASA, Hollandi, Soome ja Suurbritannia koostööna välja arendatud satelliit, mille pardal on neli erinevat instrumenti – MLS (*Microwave Limb Sounder*), HIDRLS (*High Resolution Dynamics Limb Sounder*), OMI (*Ozone Monitoring Instrument*) ja TES (*Tropospheric Emission Spectrometer*) (Parkinson et al., 2006). Aura missiooni eesmärgiks on koguda igapäevaseid globaalseid andmeid erinevate gaaside ja aerosoolide kohta Maa atmosfääris (NASA kodulehekülg. (i.a). Kasutatud 21.02.2023). Aura kuulub koos kolme teise satelliidiga (Aqua, GCOM-W1 ja OCO-2) nn *A-Train*'i ehk *Afternoon Constellation*'i koosseisu. Selle näol on tegemist omavahel koordineeritud satelliitide grupiga, mis teevad mõõtmisi sarnastest asukohtadest üksteisele lähedastel kellaaegadel (NASA kodulehekülg, (i.a). Kasutatud: 21.02.2023). *A-Train*'is olevate satelliitide koostöö idee seisneb selles, et mõõtetulemusi kombineerides on võimalik uurida protsesse, mida erinevatel aegadel ja kohtades tehtud mõõtmised samal viisil jälgida ei võimalda (Parkinson et al., 2006).

3.1.1. *Microwave Limb Sounder* (MLS) instrument

MLS instrument kasutab mõõtmisteks ribasid 118, 190, 240, 640 GHz ning 2,5 THz sageduste ümbruses olevaid kanaleid (Parkinson et al., 2006). N₂O kontsentratsioonide mõõtmiseks olid algselt kasutuses 190 ning 640 GHz kanalid, aga 2013. aasta suvel märgati 640 GHz kanali andmetes piisavalt suuri kvaliteedi languse märke, et kanal otsustati sama aasta 6. augustil kasutusest eemaldada (Livesey et al., 2020).

MLS-i N₂O versioon 5 andmete hulgas on teadustööks kasutamiseks sobilikud alates 100 hPa (ehk ligikaudu 15 km). Madala stratosfääri mõõtmistest tuvastati versioon 4-s mõõtmistulemuste negatiivne triiv, mida versioon 5 arendades vähendati, aga täielikult ei suudetud eemaldada. See ei põhjusta probleeme MLS-i andmete põhjal N₂O aastasisese või regionaalse dünaamika hindamisel, aga pikaajaliste trendide uurimisel soovitatakse järeltööd tehes ettevaatlikkust üles näidata. (Livesey et al., 2022, 2021)

Töös kasutatud satelliitandmed on mõõdetud rõhkude 68, 46, 32 ja 22 hPa juures. Nendele rõhkudele vastavad kõrgused merepinnast võivad küll atmosfääritingimustest tulenevalt varieeruda, aga loetavuse huvides viidatakse ülejäänud töös neile kõrgustega vastavalt 18, 21, 24 ja 26 km.

3.2. NASA *Earthdata* andmebaas

NASA *Earthdata* EOSDIS (*Earth Observing System Data and Information System*) andmebaas on 2023. aasta aprilli seisuga rohkem kui 5000 TB erinevaid satelliitmõõtmiste andmeid sisaldav kogu, mille terve kataloog on kõigile soovijatele avalikult tasuta kättesaadav. Andmebaasis leidub muuhulgas informatsiooni atmosfääri kompositsiooni, kliimatingimuste varieeruvuse, vee- ja aineriingete ning pilvkatte kohta. (GES'i kodulehekülg (i.a). Kasutatud 10.04.2023)

3.2.1. N₂O ja O₃ kontsentratsiooni andmed

Töös olid kasutuses MLS-i 2. taseme andmed, mis tähendab, et andmed on seostatud kartograafilise koordinaatsüsteemiga, aga koordinaatide täpsuses pole tingimata veel veendunud (DeCurtins, 2015). Tööd alustades oli hilisem kättesaadav variant Aura MLS teise taseme andmetest versioon 4, mida dokumentatsioon on Livesey et al. (2020).

2022. aasta alguses avaldati 5. versioon teise taseme andmetest. 190 GHz kanali N₂O väärtused 100 ja 68 hPa juures on varasematest versioonidest väiksemad ja realistlikumad. Suurematel kõrgustel muutusid väärtused mõne protsendi võrra. 640 GHz kanali andmetele tõi uuendus kaasa kõigil kõrgustel 10% piiresse jäävaid muutuseid. Tulevastes versioonides loodetakse suurema kui 100 hPa rõhkude juurest N₂O väärtuseid kättesaadavaks teha. O₃ väärtuste kokkulangevus teiste andmekogudega paranes uuenduse järel, aga täiendused olid võrreldes eelmises versioonis tehtud parandustega üsna väikesed. (Livesey et al., 2022)

Uuenduse järel andmete struktuur ei muutunud. Tänu sellele toimus töö käigus andmete töötlemiseks asendamine uuema versiooni vastu üsna kergesti, põhiline ajakulu oli andmete uuesti alla laadimine.

Kõik töös kasutatud Aura satelliitandmed olid HDF5 (*Hierarchical Data Format*) andmeformaadis. HDF5 on kasutuses erinevates tööstuste ja teaduse harudes ning võimaldab keerukate ning suuremahuliste andmete säilitamist ja kasutamist ("HDF5," (i.a).). Seda tüüpi andmete kasutamiseks on erinevaid võimalusi, käesolevas töös kasutati Pythoni h5py paketti, millega tehtud kirjeldatakse hilisemas alapeatükis.

3.3. Uurimisalad

Uurimiseks valiti 10 piirkonda, mis on välja toodud tabelis 1. Alade valikul võeti suuresti aluseks Pärn et al. (2018) uuringus vahetult maapinnal teostatud mõõtmiste piirkonnad. Samuti

oli vaja arvestada alade lisamisest tuleneva töömahu ja sellega, et töös oleks esindatud piirkondi nii ekvaatori lähedusest kui mõlema poolkera kõrgematelt laiustelt. Selline varieeruvus võimaldab näha, millised on nii erineva geograafilise laiuse kui pikkuse mõjud N₂O kontsentratsioonile ning N₂O ja O₃ kontsentratsioonide vahelistele seostele.

Uurimisalade mõõtmed olid geograafilistes koordinaatides 3°x3°, joonis 1 näitab nende asukohti kaardil, alade keskpunktid on toodud tabelis 1. Mõõtmete valimisel arvestati Aura orbiidi ja MLS instrumendi horisontaalse resolutsiooniga. MLS-i mõõtmiste metaandmetes on kahe järjestikkuse mõõtepunkti suuringide vahe 1,5° (Livesey et al., 2022). Alade 3° geograafiline laius tähendab, et sobiva nurga all toimuva ülelennu korral on instrumendil potentsiaalselt mitu võimalust mõõtmisi teha. Satelliidi orbiit on määratud 16 päevase tsükliga (Parkinson et al., 2006) mis tähendab, et sama päeva järjestikused orbiidid on teineteisest keskmiselt geograafiliselt pikkuselt rohkem kui 20° kaugusel.

Tabel 1. Uurimispiirkonnad ja nende keskpunktide geograafilised koordinaadid.

	Asukoht	Keskpunkti geog. laius	Keskpunkti geog. pikkus
1	Montana edelaosa	45,63° N	111,06° W
2	Montréal	45,07° N	74,17° W
3	Peruu Amasoonase madalik	3,8° S	73,3° W
4	Tulemaa	53,96° S	69,1° W
5	Eesti	58,05° N	26,10° E
6	Kongo Vabariigi põhjaosa	1,35° N	17,46° E
7	Handi- Mansimaa	60,88° N	68,70° E
8	Habarovsk	48,47° N	134,95° E
9	Kalimantani keskosa	0,87° N	113,22° E
10	Tasmaania	41,92° S	146,0° E



Joonis 1. Uurimisalade kaart. Alad on ümbritsetud riskülikutega ning tähistatud tabelis 1 esitatud numbritega.

3.4. Andmetöötlus

Andmete analüüsi alustati NASA GISS (*Goddard Institute for Space Studies*) tarkvara Panoply, millega on võimalik satelliitandmete failide struktuurile ligi pääseda ning andmeid kergesti visualiseerida. Panoply oli kasulik töö alguses, et lihtsustada failidest vajalike andmeväljade üles leidmist.

Uurimisalade kohta käivate andmete eraldamine ning enamik andmeanalüüsist ja joonistest tehti Pythoni programmeerimiskeelt (versioon 3.9.13) (k.a. *jupyter notebook*) kasutades. Koodi kirjutamisel oli ühe ressursina kasutuses ka ChatGPT (OpenAI, 2023). Veidi oli tulemuste esialgseks visualiseerimiseks ning loetavate tabelite koostamiseks kasutuses ka Microsoft Excel.

Andmetega tegutsemise esimene samm oli nende *Earthdata* kodulehelt alla laadimine, mis viidi andmete rohkuse tõttu läbi vajalikku skripti Unixi-laadses Cygwini keskkonnas käitades.

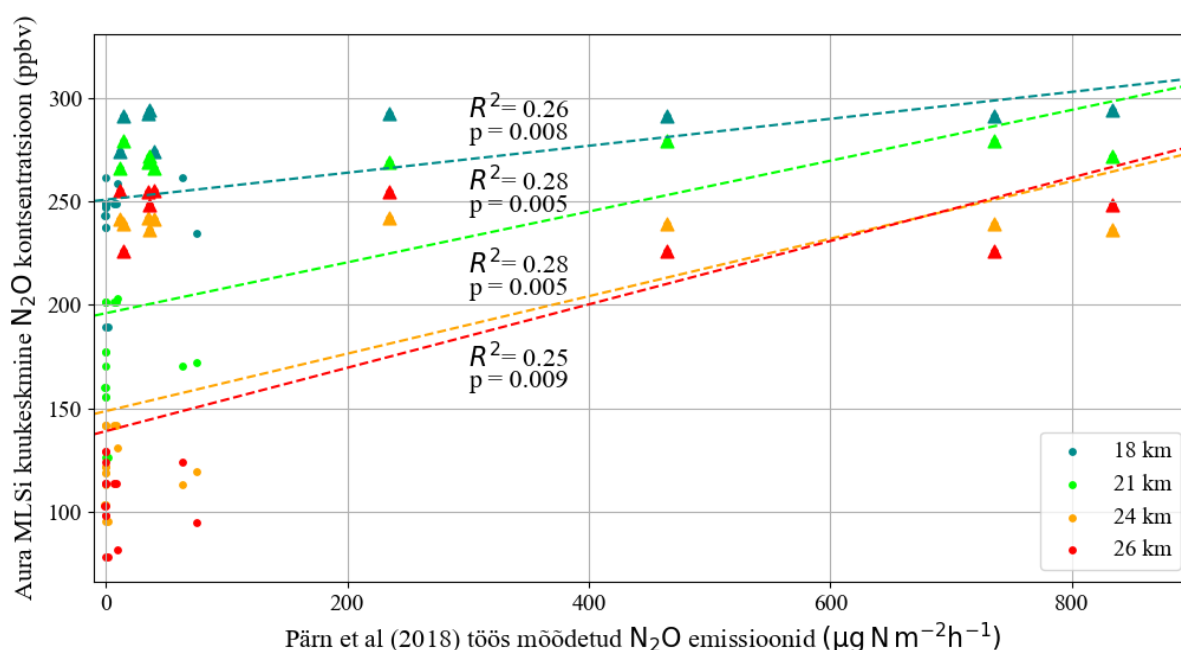
Esimene tegeliku andmetöötluse osa oli Pythonis koodi kirjutamine, mis kontrolliks kõigist andmefailidest, kas neis leidub uurimispiirkonda jäävaid andmeid. Koodilõik on välja toodud lisas 1. Selle koodilõigu abil saadud andmetest omakorda sorteeriti välja piisava kvaliteediga andmepunktid (failides olevate *Quality* ja *Convergence* väljade põhjal), mida vastavalt vajadusele edasi töödeldi – aastate dünaamika leidmiseks arvutati samas Pythoni failis keskmised väärtused, sesoonsete muutuste uurimiseks grupeeriti andmed kuudesse (ning hiljem aastaegadesse), N₂O ja O₃ vahelise korrelatsiooni määramiseks ei grupeeritud andmeid selle sammu juures, aga hiljem leiti päevad, kus mõlema gaasi kontsentratsiooni kohta oli usaldusväärseid mõõtetulemusi. Eeltöödeldud andmed kirjutati CSV (*comma-separated-values*) failidesse.

Failidesse grupeeritud andmete edasine statistiline analüüs ja tulemuste visualiseerimine viidi läbi Jupyter Notebookis. Kõik 3. peatükis tulemusi kujutavad joonised koostati seal Pythoni matplotlib teeki kasutades. Andmetöötluses oli N₂O ja O₃ aastaegade vaheliste erinevuste statistiliseks hindamiseks kasutusel ka R programmeerimiskeel, kus viidi läbi Tukey'i test ning leiti omavahel statistiliselt sarnased aastaajad CLD (*Compact Letter Display*) meetodit kasutades.

4. Tulemused

4.1. Seosed maapealsete mõõtmistulemustega

Käesoleva töö 10 uurimisalast 8 katsid piirkondi, kust mõõdeti Pärn et al. (2018) töö käigus N₂O voogusid. On 2 piirkonda, mis ei kata ühtki mõõtmispunkti, aga asuvad neile võrdlemisi lähedal (Kalimantani ala asub saare keskel, maapealne mõõtepunkt saare kirdeosas; Kongo uurimisala asub Uganda mõõtepunktidega sarnaselt Aafrika keskosas, aga rohkem kui 1000 km kaugusel), olles samas ekvaatori läheduses. Võttes nende puhul eelduseks, et ekvaatori läheduses on stratosfääri N₂O kontsentratsioonid ka erinevatel pikkuskraadidel sarnased, saab võrrelda satelliitandmeid ka nende alade maapealsete tulemustega. Lisas 2 on tabeli kujul väljavõte käesoleva töö uurimisalale jäävatest Pärn et al. (2018) mõõtmistulemustest.



Joonis 2. Aura satelliidilt mõõdetud N₂O kuukeskmiste kontsentratsioonide vastavus maapinnal mõõdetud N₂O emissioonide väärtustega (Pärn et al., 2018). Kolmnurkadega on tähistatud ekvaatori lähedusest pärinevad mõõtmised.

Arvestades seda, et Pärn et al. (2018) töös ei kajastu uurimisalade pikaajalised keskmised N₂O emissioonide intensiivsused ega pikemate perioodide (vähemalt mitme kuu jooksul) saadud mõõtmistulemused, selgus andmetöötamise käigus, et neid on Aura MLSi N₂O andmetega võimalik vaid piiratud määral seostada. Joonisel 2 on kõik võrreldavad tulemused joonisele kantud. Kuigi võrdluskohti on meetodikate erinevuse tõttu kokkuvõttes vähe, esineb N₂O

maapinnal mõõdetud emissioonide ja Aura MLS instrumendi mõõdetud N₂O kuukeskmiste kontsentratsioonide vahel siiski statistiliselt usaldusväärne korrelatsioon.

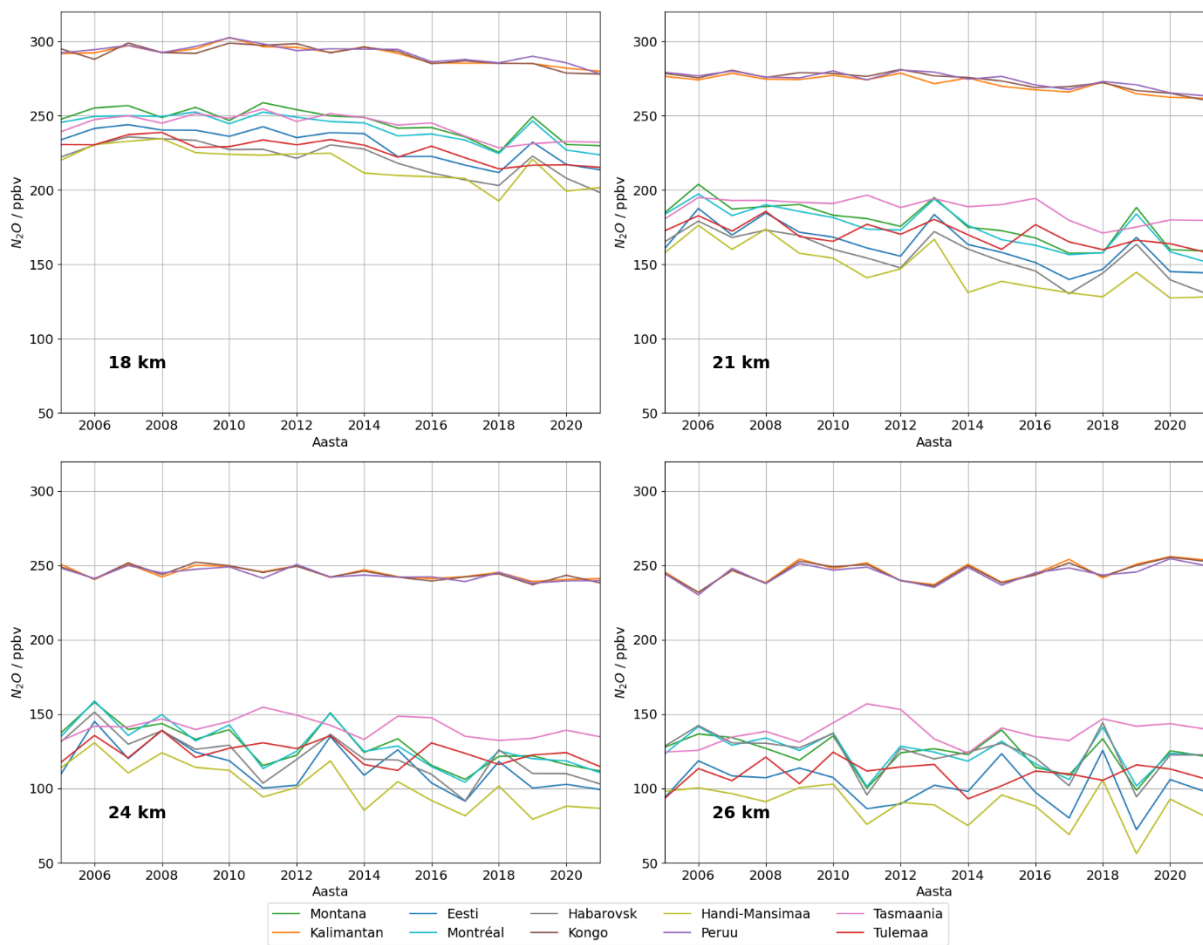
4.2. N₂O keskmised kontsentratsioonid

Joonisel 3 on kujutatud N₂O aasta keskmisi kontsentratsioone kõigis uuritud piirkondades 18, 21, 24 ja 26 km kõrgusel. Kõigil kõrgustel eristuvad selgesti ekvatoriaalsete ning kõrgemate laiuste uurimisalade N₂O kontsentratsioonid. Geograafilise laiuse suurenedes üldiselt kontsentratsioonid langevad, põhja- ja lõunapoolkera kõrgemate laiuskraadide vahel on erinevusi keerulisem näha. Ajalised trendid on aastakeskmiste kontsentratsioonide põhjal negatiivsed. Kasvava kontsentratsiooni trendiga on vaid 26 km kõrgusel ekvaatori läheduses ja lõunapoolkeral asuvad alad. Kõikide piirkondade N₂O kontsentratsioonide determinatsioonikordajad ja p väärtused on välja toodud lisas 3 olevas tabelis. Trendid on eriti tugevad (ning ka joonisel 3 visuaalselt märgatavad) 18 ja 21 km kõrgusel. Need kõrgused langevad kokku kõrgustega, mille juures MLS-i N₂O kontsentratsioonide mõõtmistes on aja möödudes märgatud jätkuvat negatiivset triivi. (Livesey et al., 2022, 2021).

Ekvatoriaalsete uurimisalade (Peruu, Kongo ja Kalimantan) vahel on kontsentratsioonide erinevused väga väikesed. Kõigi aastate lõikes jäävad nende aastakeskmiste erinevused kõigi rõhkude juures üldiselt alla 1% mõõtetulemuste väärtustest. Ka suurimad erinevused ei ole üle 3%. 18 km juures on keskmiselt suurim erinevus Peruu ja Kongo vahel, madalamate rõhkude juures on suurim erinevus Kongo ja Kalimantan vahel. See näitab, et ekvaatori läheduses on stratosfäär aastate lõikes väga homogeenne.

Lõunapoolkeral asuvate uurimisalade (Tasmaania ja Tulemaa) vahel on erinevused juba joonise 3 põhjal suuremad. Suhteline erinevus kontsentratsioonide vahel kasvab koos kõrgusega maapinnast.

Põhjapoolkeral üldiselt suhtelised erinevused samuti suurenevad koos kõrguse kasvuga. Samuti on üksteisest kaugemal asuvate alade vahelised erinevused madalamatel kõrgustel üldiselt suuremad. See erinevus aga väheneb piisavalt sarnaste geograafiliste pikkuste korral. Näiteks Montréali ja Habarovski ning Montana ja Habarovski vahel on 18 km kõrgusel üle 10% suhteline erinevus. Kuni 21 km-ni erinevused kasvavad, aga 26 km kõrgusel on need mõlemas võrdluses langenud vähem kui 4%-ni. Vastupidise näitena on 18 km kõrgusel Habarovski ja Handi-Mansimaa keskmiste kontsentratsioonide suhteline erinevus alla 3%, aga kõrguse kasvuga tõuseb erinevus 26 km juures üle 30%



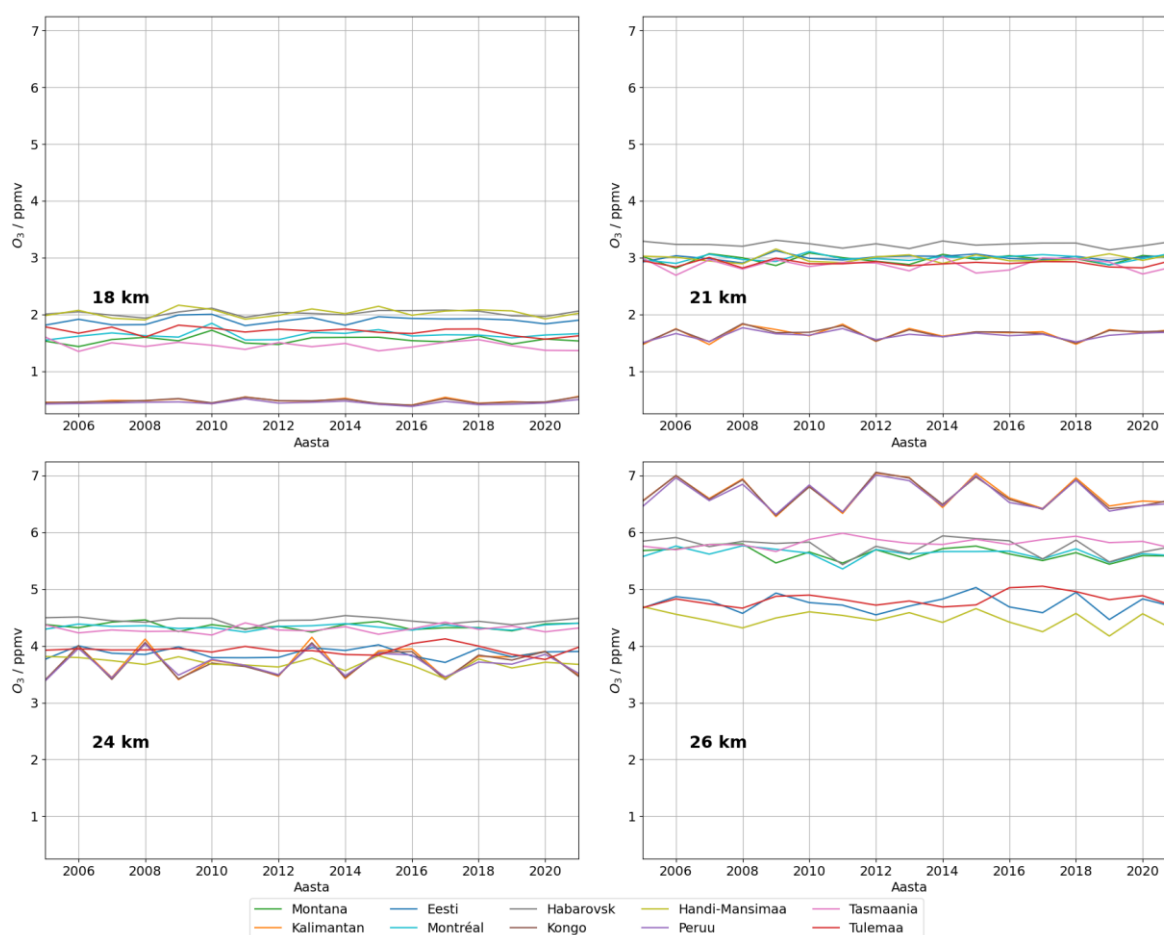
Joonis 3. N₂O aastakeskmised kontsentratsioonid 18, 21, 24 ja 26 km kõrgusel uurimisalade kohal. Uurimisalade täpsemad asukohad on leitavad tabelis 1 ning kaardil välja toodud joonisel 1

Mõlema poolkera näidete põhjal kahaneb N₂O kontsentratsioon ekvaatorist kaugenedes. Samal ajal intensiivistuvad kõrguse kasvuga suhtelised erinevused. Osaliselt tuleneb see kasv madalamatest N₂O kontsentratsioonidest suurematel kõrgustel, aga siiski kasvavad erinevused üldiselt ka absoluutväärtuselt.

Joonisel 3 on visuaalselt üsna lihtsasti eristatavad üksikud N₂O kontsentratsiooni aastased hüpped, mis ei kajastu ekvaatori läheduses ega lõunapoolkeral asuvatel uurimisaladel. 18 km kõrgusel toimub üks selline hüpe 2019. aastal. 2019 langeb kokku kõige nõrgema osooniauguga Antarktika kohal alates Montréal'i protokoll'i ratifitseerimisest ("NASA Ozone Watch: Latest status of ozone," 2023). See tõsiasi ei selgita aga, miks ei toimunud järsku muudatust lõunapoolkeral ega troopikas. Sama muutus on näha ka 21 km kõrgusel, 26 km juures on 2019. aasta järsk aastane kasv pöördunud languseks ja tõus on nihkunud 2018. aastasse. Osooniauk oli 2018. aastal üsna tugev, aga mitte erakordne ("NASA Ozone Watch:

Latest status of ozone,” 2023). 24 ja 26 km kõrgusel näib jooniseid 3 ja 4 võrreldes olevat teatud kokkulangevus põhjapoolkera parasvöetmelise N₂O ja ekvatoriaalse O₃ kontsentratsioonide muutuste vahel (26 km kõrgusel on ka kerge seos parasvöetmelise O₃ kontsentratsiooniga), aga see ei kajastu väiksematel kõrgustel märgatavalt.

4.3. O₃ keskmised kontsentratsioonid



Joonis 4. O₃ aastakeskmised kontsentratsioonid aastatel 2005-2021 18, 21, 24 ja 26 km kõrgusel uurimisalade kohal. Uurimisalade täpsemad asukohad on leitavad tabelis 1 ning kaardil välja toodud joonisel 1

Osooni keskmise kontsentratsiooni sõltuvus kõrgusest on joonisel 4 kujutatud tulemuste põhjal N₂O muutustega võrreldes vastupidine. Kõrguse kasvuga O₃ kontsentratsioon tõuseb. Samal ajal muutub kontsentratsioonide sõltuvus geograafilisest laiusest. 18 ning 21 km kõrgusel on O₃ kontsentratsioon madalam ekvaatoril ja üldiselt tõuseb koos kauguse suurenemisega ekvaatorist. 24 km juures muutuvad erinevused ekvaatori ja suuremate laiuuste vahel väiksemaks ning aastate vahelised erinevused suurenevad. 26 km kõrgusel on ekvatoriaalsetel uurimisaladel kõrgemad O₃ kontsentratsioonid kui suurematel laiuskraadidel asuvatel aladel.

Kõrguse kasvuga suureneb ka O₃ aastatevaheline varieeruvus, eriti märgatav on see ekvaatori läheduses asuvate uurimispiirkondade kohal.

Pikaajalistest aastakeskmistest O₃ kontsentratsioonide trendidest on lineaarse regressiooniga ainus usaldusväärne tulemus Tulemaa kohal 18 km kõrgusel, kus trend on kergelt negatiivne ($p < 0,05$). Ülejäänud trendide suunad varieeruvad, kõrgemal on üldiselt rohkem negatiivseid trende, aga ükski neist ei ole statistiliselt usaldusväärne. O₃ aastakeskmiste kontsentratsioonide determinatsioonikordajad ja p väärtused on välja toodud lisa 4.

4.4. N₂O ja O₃ kontsentratsioonide vahelised seosed

Joonistel 5 ja 6 on kujutatud kaht väga erineva geograafilise laiuse, aga võrdlemisi sarnase geograafilise pikkusega kolme ala sisaldavat gruppi. Üks grupp asub Ameerika kohal ning koosneb Montréali, Peruu ja Tulemaa uurimisaladest (suurim erinevus geograafiliste pikkuste vahel on ligikaudu 5°). Teine grupp asub Aasia ja Okeania kohal, koosnedes Habarovski, Kalimantani ja Tasmaania uurimispiirkondadest. Alade paigutust illustreerib ka joonis 1. Nii joonised 3 ja 4 kui tabel 2 illustreerivad N₂O ja O₃ korrelatsioone kõigi töös käsitletud kõrguste juures. Kasutatud on kogu uurimisperioodi (2005-2021) kõiki päevi, kus MLS sai piirkondade kohal usaldusväärseid andmeid mõlema gaasi kontsentratsioonidest.

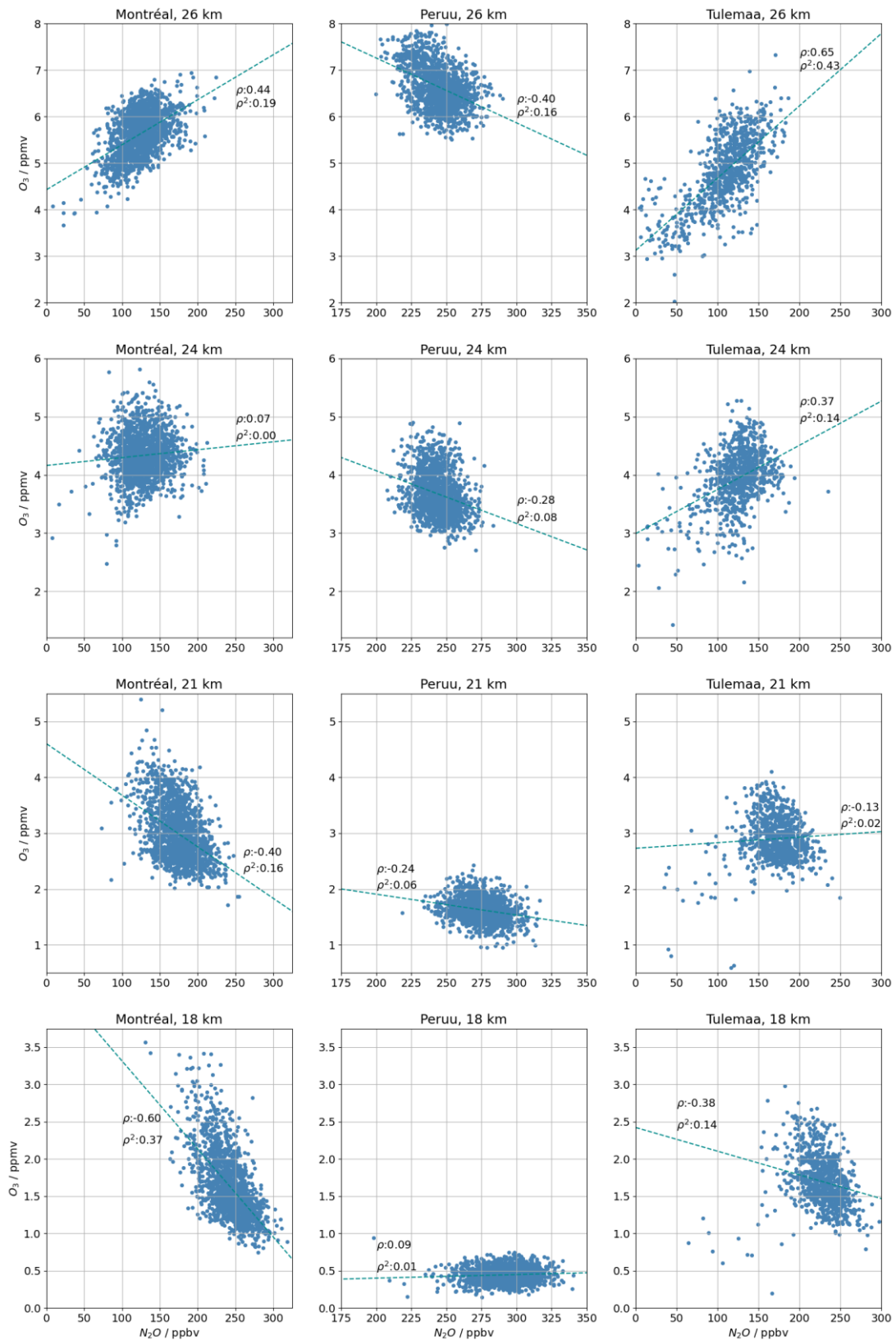
Ameerika kohal asuvate alade hulgas on korrelatsioon Peruu kohal absoluutväärtuselt keskmiselt nõrgim, 18 km kõrgusel on Spearmani korrelatsioonikordaja nullilähedane ($\rho = 0,09$, $\rho^2 = 0,01$), kõrguse kasvuga muutub see negatiivseks – kõrgema N₂O kontsentratsiooni korral on suurematel kõrgustel osooni kontsentratsioon madalam. Tugevaim on kontsentratsioon 26 km kõrgusel ($\rho = -0,60$, $\rho^2 = 0,37$). Samas suuremate laiuskraadide juures on nii põhja- kui lõunapoolkeral kordaja 18 km juures negatiivne, aga vastupidiselt ekvaatorile pöördub 21 ja 24 km vahel positiivseks ning jätkab 26 km kõrguseni tõusu. Montréali kohal on 18 km kõrgusel tugevamalt negatiivne korrelatsioon ($\rho = -0,40$, $\rho^2 = 0,16$) kui Tulemaa kohal ($\rho = -0,38$, $\rho^2 = 0,14$). Mõlema ala kohal on kordajad igal kõrgusel küll erineva väärtusega, aga muutuste trendid on sarnased ning alates 46 hPa kõrgusest kiiremad kui Peruu kohal toimuvad muutused. 26 km kõrgusel on Montréali kohal trend nõrgem ($\rho = 0,44$, $\rho^2 = 0,19$) kui Tulemaa kohal ($\rho = 0,65$, $\rho^2 = 0,42$).

Aasia ja Okeania kohal asuvad alade geograafiliste laiuste vahel on küll suuremad erinevused (maksimum Kalimantani ja Tasmaania vahel veidi üle 33°), aga näitavad sarnaseid trende kui Ameerika kohal asuvad alad. Kõrgematel laiustel asuvates Habarovskis ja Tasmaanias on 18

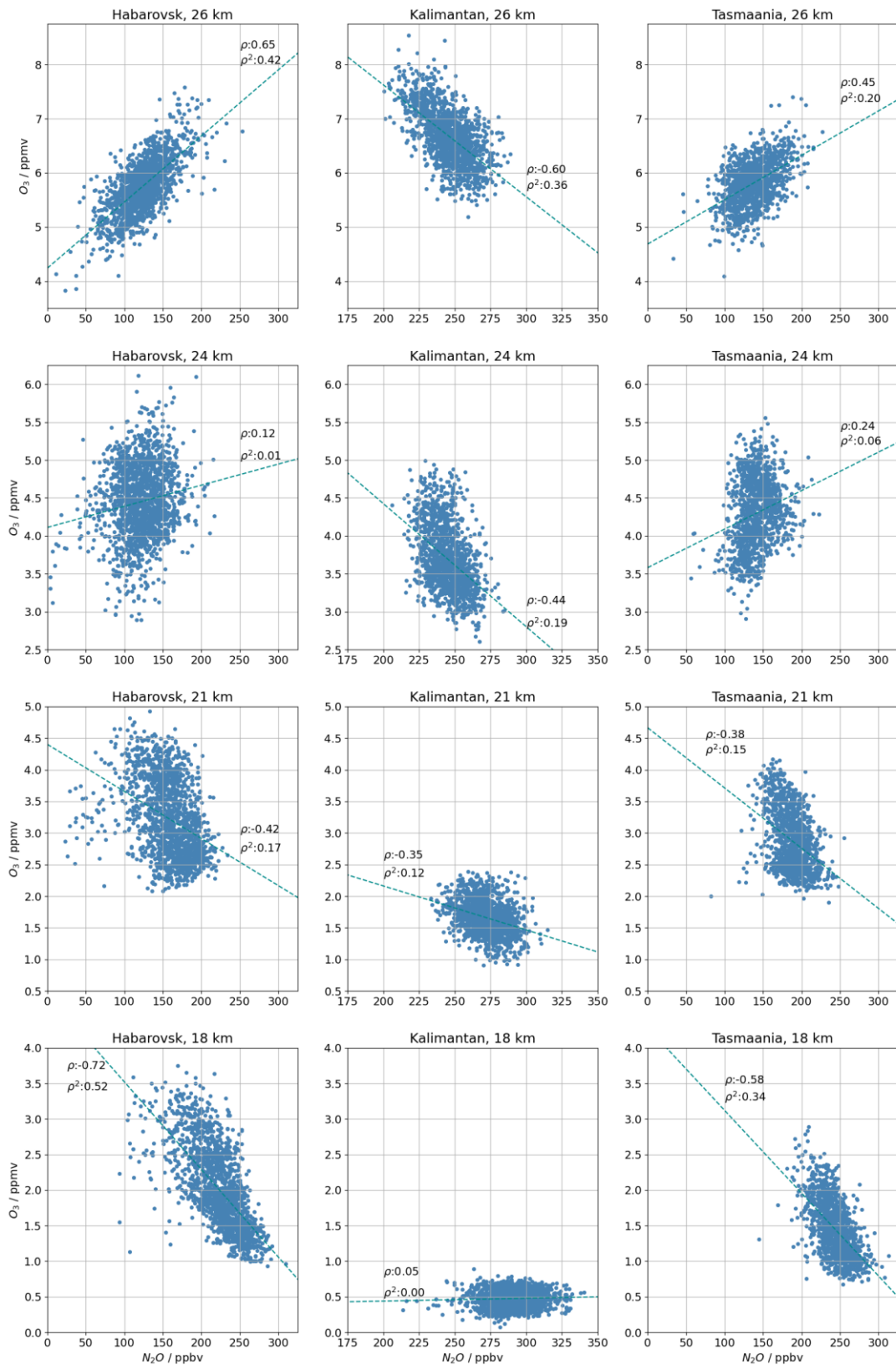
km juures korrelatsioonid negatiivsed (vastavalt Habarovskis $\rho = -0,72$, $\rho^2 = 0,52$ ja Tasmaanias ($\rho = -0,58$, $\rho^2 = 0,34$), aga kõrguse kasvuga pöörduvad positiivseks. Ekvaatori läheduses Kalimantani kohal samas (sarnaselt Peruuga) on korrelatsioon madalamal nullilähedane ($\rho = 0,05$, $\rho^2 = 0,003$), kõrguse kasvades muutub aina tugevamalt negatiivseks (26 km kõrgusel $\rho = -0,60$ $\rho^2 = 0,42$).

Tabel 2. Spearmani determinatsioonikordajad (ρ^2) ning p väärtused N₂O ja O₃ kontsentratsioonide vahel erinevatel kõrgustel erinevate uurimispiirkondade kohal. $p \ll 0,001$ tähistab olukordi, kus p on vähemalt 3 suurusjärku väiksem kui 0,001

Asukoht	18 km		21 km		24 km		26 km	
	ρ^2	p	ρ^2	p	ρ^2	p	ρ^2	p
Montréal	0,365	$\ll 0,001$	0,162	$\ll 0,001$	0,005	0,004	0,189	$\ll 0,001$
Peruu	0,008	$< 0,001$	0,056	$\ll 0,001$	0,078	$\ll 0,001$	0,156	$\ll 0,001$
Tulemaa	0,143	$\ll 0,001$	0,016	$< 0,001$	0,135	$\ll 0,001$	0,426	$\ll 0,001$
Habarovsk	0,518	$\ll 0,001$	0,174	$\ll 0,001$	0,014	$\ll 0,001$	0,424	$\ll 0,001$
Kalimantan	0,003	0,045	0,122	$\ll 0,001$	0,191	$\ll 0,001$	0,364	$\ll 0,001$
Tasmaania	0,340	$\ll 0,001$	0,145	$\ll 0,001$	0,056	$\ll 0,001$	0,205	$\ll 0,001$



Joonis 5. O_3 kontsentratsiooni sõltuvus N_2O kontsentratsioonist Montréali, Peruu ja Tulemaa uurimisalade kohal 18, 21, 24 ja 26 km kõrgusel. Kujutatud on ka lineaarsed regressioonisirged, Spearmani korrelatsioonikordajad ja determinatsioonikordajad.



Joonis 6. O_3 kontsentratsiooni sõltuvus N_2O kontsentratsioonist Habarovski, Kalimantanani keskosa ja Tasmaania uurimisalade kohal 18, 21, 24 ja 26 km kõrgusel. Kujutatud on ka lineaarsed regressioonisirged, Spearmani korrelatsioonikordajad ja determinatsioonikordajad.

4.5. N₂O ja O₃ sesoonne dünaamika

Uurimispiirkondade N₂O ja O₃ kontsentratsioonide aastaegade vahelise varieeruvuse võrdlemiseks jagati kogu vaadeldud perioodi kohta käivad satelliitandmed kuudesse, kuukeskmised N₂O ja O₃ kontsentratsioonid on välja toodud joonisel 7. Aastaegade alusel arvutatud kontsentratsioonid on peatükis 4.4 võrreldud uurimispiirkondade näitel välja toodud joonistel 8 ja 9. Neil joonistel toodud Habarovski ja Tasmaania näited iseloomustavad N₂O ja O₃ kontsentratsioonide sesoonset dünaamikat kõige ilmekamalt. Ülejäänud piirkondade vastavad on toodud lisades 5 kuni 8. Nendel joonistel aastaegadesse jagamisel on nimetustes lähtutud põhjapoolkera parasvöötme meteoroloogilistest aastaegadest (talv – detsember, jaanuar, veebruar; kevad – märts, aprill, mai; suvi – juuni, juuli, august; sügis – september, oktoober, november). N₂O kuukeskmistes kontsentratsioonides eristuvad sarnaselt peatükis 3.2 kirjeldatud tulemustele selgelt ekvatoriaalsed ning kõrgematel laiustel asuvad uurimisalad. Ekvaatori läheduses on kontsentratsioonid pidevalt kõrgemad, samas on seal kuude vahel igal kõrgusel protsentuaalselt väiksem kontsentratsioonide varieeruvus kui suuremate laiuskraadide juures, ainsa erandiga on Tasmaania kohal 21 km kõrgusel, kus suhteline varieeruvus on ekvatoriaalsete alade omadega võrreldav. Suurim varieeruvus nii protsentuaalselt kui absoluutväärtuselt on ekvaatori kohal 21 km kõrgusel (erandiks Kalimantan, kus kõrgeim suhteline erinevus on 24 km kõrgusel), varieeruvuste muutused kõrguste vahel on väikesed ning jäävad nagu tabelis 3 välja on toodud 2,9 – 6,2% või 7,0 – 17,1 ppbv vahele.

Ekvaatorist kaugemal on olukord keerukam. Lõunapoolkera aladest on Tasmaania kohal N₂O kontsentratsiooni aastase varieeruvuse miinimum (nagu varem mainitud) 21 km kõrgusel, kus see on 6,0% või 11,2 ppbv kõrguse kasvu jätkuga varieeruvus tõuseb ning on 26 km kõrgusel 21,9% või 30,1 ppbv. Tulemaa kohal on varieeruvus üldiselt kõrgem ning tõuseb kõrguse kasvades 12,5% või 28,5 ppbv-lt 18 km kõrgusel 23,6% või 32,6% või 35,5 ppbv-ni 26 km kõrgusel.

Põhjapoolkera alade N₂O kontsentratsioonid käituvad kõrguse kasvades erinevalt. Montréali ja Montana kohal on absoluutsed varieeruvused kõrguse suurenedes kahaneva trendiga, samas protsentuaalsed varieeruvused mõlema ala kohal suurenevad. Habarovski kohal toimub kõrguse kasvuga intensiivne absoluutse varieeruvuse vähenemine, varieeruvus väheneb ka protsentuaalselt. Samas Handi-Mansimaa kohal absoluutne varieeruvus kasvab koos kõrgusega. Eesti kohal varieeruvus absoluutväärtuselt kõrguse suurenedes pidevalt ei tõuse, aga suhteline varieeruvus on kasvava trendiga.

Ekvaatori läheduses on küll madal varieeruvus, aga mõningane sesoonne muster on siiski eristatav. 18 km kõrgusel on kontsentratsioonid kõrgeimad on septembri ja novembri vahemikus, madalaimad märtsis ning aprillis. 21 km kõrgusel on maksimumid jaanuaris ja veebruaris, miinimumid augustist oktoobrini. 24 km kõrgusel nihkuvad miinimumid veidi varasemaks ning maksimumid muutuvad raskemini eristatavaks. 26 km kõrgusel on olukord sarnane, pole enam üht kindlat maksimumi.

Lõunapoolkera alade N₂O kuukeskmiste kontsentratsioonide aastastes käikudes on üsna palju omavahelisi erinevusi. Tasmaania kohal 18 km kõrgusel on kontsentratsiooni miinimum septembris, samal ajal on Tulemaa kohal selle kõrguse maksimum. Tulemaa miinimum on novembris, Tasmaania kontsentratsioon on samal ajal tõusva trendiga. 21 km kõrgusel ei eristu Tasmaania kohal üht selget kontsentratsiooni maksimumi, madalaimad väärtused jäävad septembri ja detsembri vahemikku. Tulemaa maksimum on lõunapoolkera talvel juulis, miinimum novembris. 24 km kõrgusel on mõlema ala maksimum mai ja juuli vahemikus, Tasmaania kohal on miinimum on detsembrist veebruarini, Tulemaa kohal püsivad kontsentratsioonid samas vahemikus madalatena, aga miinimum on novembris. 26 km kõrgusel on Tasmaania kohal kõrgeimad kontsentratsioonid juunist augustini, madalaimad jaanuarist märtsini. Tulemaa kohal maksimum kuigi selgelt ei eristu, aga kõrgeimad kontsentratsioonid on detsembris ja jaanuaris, miinimum on samas üsna selgelt eristuvalt septembris.

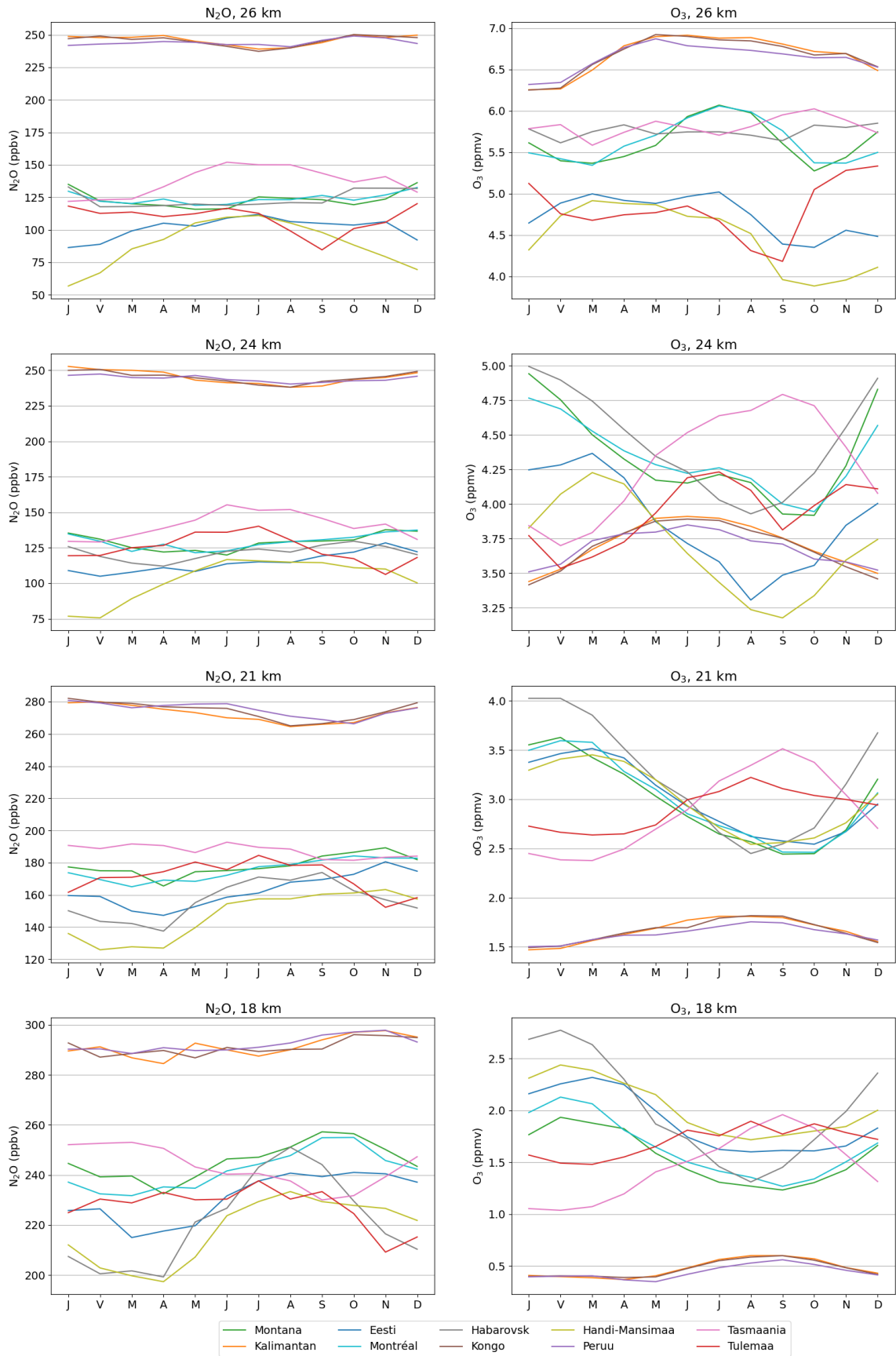
Põhjapoolkera aladel on 18 km kõrgusel N₂O kontsentratsioonide maksimumid suve- või sügiskuudel (sõltuvalt asukohast juuli ja oktoobri vahel), miinimumid talve lõpus või kevadel (veebruarist maini). Teistest visuaalselt kõige rohkem eristub Habarovski uurimisala, kus N₂O kontsentratsioon saavutab maksimumi augustis kiire tõusu järel ning langeb peale augustit samuti kiiresti. Teiste uurimisalade kohal võib tõus kohati samuti üsna kiire olla, (Handi-Mansimaa kohal) aga kõrgemad väärtused püsivad pikemat aega. 21 km kõrgusel esinevad maksimumid üldiselt samadel kuudel või nihkuvad aastast veidi hilisemaks, miinimumid on vahemikus veebruarist aprillini. 24 ja 26 km kõrgusel toimub muutus, kus Montana, Montréali ja Habarovski uurimisalade N₂O kontsentratsioonide miinimumid nihkuvad mai ja juuni suunas, maksimumid detsembrisse ja jaanuari. Handi-Mansimaa ja vähemal määral Eesti kohal toimub aga üsna vastupidine muutus, miinimumid on detsembris ja jaanuaris, maksimumid suvel (kuigi Eesti kohal on 24 km kõrgusel ka novembris kõrge N₂O kontsentratsioon).

Tabel 3. N₂O 2005-2021 kuukeskmiste kontsentratsioonide varieeruvus.

Asukoht	18 km		21 km		24 km		26 km	
	%	ppbv	%	ppbv	%	ppbv	%	ppbv
Montana	10,1	27,8	13,3	23,8	13,8	17,8	16,6	20,5
Kalimantan	4,5	13,2	5,7	15,4	6,0	14,6	4,4	10,9
Eesti	11,3	26,1	20,5	33,3	20,5	23,5	25,1	25,5
Montréal	9,6	23,3	10,9	19,1	12,4	16,0	11,0	13,7
Habarovsk	23,5	51,9	23,2	36,4	14,5	17,6	12,3	15,2
Kongo	3,2	9,3	6,2	17,1	5,1	12,5	5,3	12,9
Handi-Mansimaa	16,6	36,0	25,4	37,4	40,0	41,1	60,9	51,2
Peruu	3,2	9,3	5,3	14,5	2,9	7,0	3,4	8,2
Tasmaania	9,5	23,0	6,0	11,2	18,6	26,2	22,0	30,1
Tulemaa	12,5	28,5	18,9	32,3	27,2	34,0	32,6	35,5

Tabel 4. O₃ 2005-2021 kuukeskmiste kontsentratsioonide varieeruvus.

Asukoht	18 km		21 km		24 km		26 km	
	%	ppmv	%	ppmv	%	ppmv	%	ppmv
Montana	45,2	0,70	39,8	1,19	23,5	1,02	14,1	0,80
Kalimantan	48,5	0,23	20,4	0,34	12,7	0,47	9,9	0,66
Eesti	38,0	0,71	32,4	0,97	27,4	1,06	14,1	0,67
Montréal	52,4	0,86	37,9	1,13	18,9	0,82	12,7	0,72
Habarovsk	72,3	1,46	48,7	1,58	23,9	1,06	4,1	0,24
Kongo	44,5	0,21	19,5	0,32	12,9	0,48	10,1	0,67
Handi-Mansimaa	35,6	0,72	30,4	0,91	28,4	1,05	23,1	1,03
Peruu	47,7	0,21	15,5	0,25	9,2	0,34	8,3	0,55
Tasmaania	63,5	0,92	39,6	1,14	25,4	1,09	7,6	0,44
Tulemaa	24,5	0,42	20,2	0,58	17,7	0,70	23,9	1,15

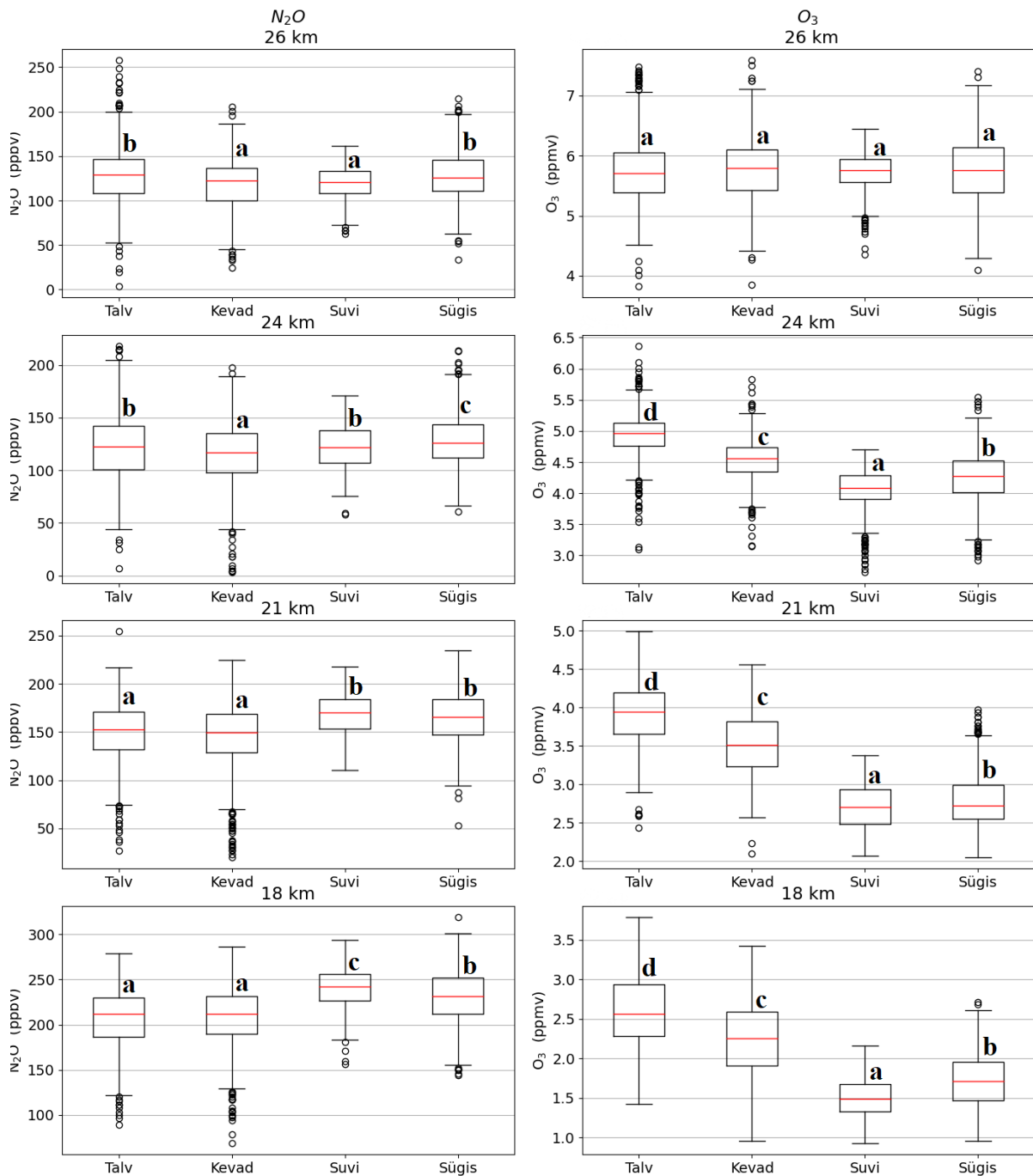


Joonis 7. 2005-2021 kuude keskmised N_2O ja O_3 kontsentratsioonid uurimisalade kohal.

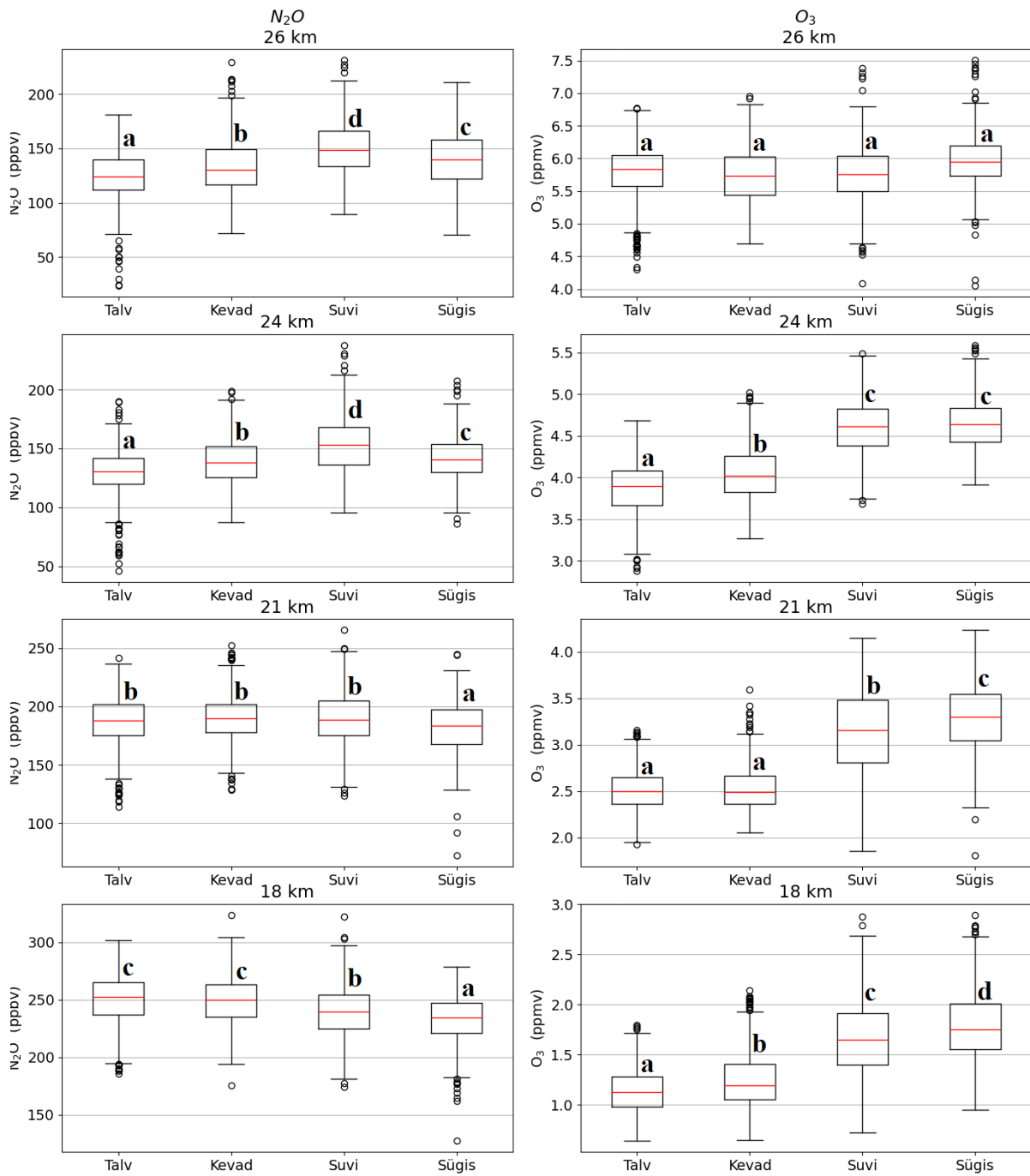
O₃ kontsentratsioonid käituvad ekvatoriaalseid ülejäänutega võrreldes sarnaselt aastakeskmistele. 18 ja 21 km kõrgusel on O₃ kontsentratsioon ekvaatoril madalam, 24 km kõrgusel on ekvatoriaalsed kontsentratsioonid kõrgemate laiuste omadega sarnased, 26 km kõrgusel on kõrgeim kontsentratsioon ekvaatori läheduses.

Nagu tabelist 4 näha, tõuseb kuukeskmiste O₃ kontsentratsioonide varieeruvus ekvaatori läheduses absoluutväärtuselt koos kõrguse kasvuga, aga üldise O₃ kontsentratsiooni samaaegse kasvu tõttu protsentuaalne varieeruvus väheneb. Sarnane protsentuaalse varieeruvuse muutus toimub ka kõigis kõrgematel laiustel asuvate uurimisalade kohal peale Tulemaa, kus 24 ja 26 km vahel protsentuaalne osakaal tõuseb. Absoluutsed varieeruvused ekvaatorist kaugemal kõrguse kasvades esmalt tõusevad, aga enamikel juhtudel esineb kas 24 või 26 km juures varieeruvuse langus. Erandiks on jällegi Tulemaa, mille kohal O₃ absoluutne varieeruvus tõuseb kõrguse kasvades pidevalt.

18, 21 ja 24 km kõrgusel on sesoonsus poolkerade vahel selgelt eristatav. Põhjapoolkeral on maksimumid talve- või kevadkuudel (detsembri ja märtsi vahel) ning miinimumid suve- või sügiskuudel (augusti ja oktoobri vahel). Lõunapoolkeral on O₃ kontsentratsioonide käik sisuliselt vastupidine., kuigi Tulemaa kohal on 24 km kõrgusel maksimum juulis. 26 km kõrgusel eristuvad alad kolme rühma geograafilise laiuse alusel. 40-50° vahele jäävatel aladel on O₃ kontsentratsioon ~5.5-6 ppmv, neist kuni ~10° kõrgematel laiustel olevate alade keskmised kontsentratsioonid jäävad 4-5 ppmv vahele (erandiks Tulemaa, kus kontsentratsioon on . Muutus on mastaabilt võrreldav esimese grupi ja ekvatoriaalsete alade erinevusega, aga toimub palju väiksema vahemaade erinevuse jooksul. Poolkerade vahel on 26 km kõrgusel on kontsentratsioonide käigid samuti erinevad, aga erinevus on vähem markantne kui madalamatel kõrgustel.



Joonis 8. N_2O ja O_3 aastasisene dünaamika Habarovski kohal. Ristkülikutes on kontsentratsioonide väärtused esimesest kolmanda kvartiilini, punased jooned näitavad mediaane, erandid on tähistatud punktidega. Aastaaegade statistiline sarnasus on tähistatud CLD meetodit kasutades



Joonis 9. N_2O ja O_3 aastasisene dünaamika Tasmaania kohal. Ristkülikutes on kontsentratsioonide väärtused esimesest kolmanda kvartiilini, punased jooned näitavad mediaane, erandid on tähistatud punktidega. Aastaaegade statistiline sarnasus on tähistatud CLD meetodit kasutades

5. Arutelu

5.1. N₂O stratosfääri kontsentratsioon ja maapinnal mõõdetud voogude vastavus

Hetkeseisuga ei saanud hüpoteesi, et Aura MLS instrumendi andmeid on võimalik pikaajaliste maapealsete trendidega seostada, lõplikult kinnitada. Siiski näitab ka võrdlemisi väikese arvu maapinnal mõõdetud voogude (Pärn et al., 2018) ja Aura satelliidilt mõõdetud stratosfäärsete N₂O kontsentratsioonide vahel esinev statistiliselt usaldusväärne korrelatsioon (vt joonis 2).

Imnenud seose kontrollimiseks ning põhjalikuks selgituseks oleks vaja andmeid rohkematest võrdluspiirkondadest ning tehes pikemaajalisi mõõtmiskampaaniaid juba olemasolevatel uurimisaladel. Samuti oleks vaja kasutada satelliitandmeid N₂O voogude kohta vertikaalses profiilis ning kogu õhusambas, nt EUMETSAT IASI andmete alusel, mille mõõtetulemuste vastavust kõrg-troposfääris erinevate piirkondade kohal maapealsete ning lennukitelt tehtud mõõtmistega on hiljuti demonstreeritud (Chalinel et al., 2022; Ricaud et al., 2009).

Ebakindlam võimalus on, et Aura MLS instrumendi tulevastes andmeversioonides on võimalik andmete usaldusväärne tõlgendamine suuremate rõhkude kui 100 hPa (madalamal kui ~15 km) juures. MLS instrumendi andmete 5. versiooni dokumentatsioonis avaldatakse lootust, et see võib võimalik olla, aga kindlaid lubadusi ei anta (Livesey et al., 2022), seega oleks hetkel kasulikum kaaluda teise satelliitinstrumendi võrdlusesse kaasamist.

5.2. N₂O ja O₃ keskmised kontsentratsioonid stratosfääris ning nende pikaajalised trendid

Töö tulemustest lähtuvalt ei saanud hüpoteesi, et N₂O kontsentratsioon on Aura MLS instrumendi mõõdetud andmete põhjal läbi aastate kasvava trendiga, kinnitust, aga selline tulemus on mõjutatud sensori mõõtetulemuste pikaajalisest negatiivsest triivist.

Lineaarset regressiooni kasutades on N₂O keskmine kontsentratsioon stratosfääri alaosas Aura mõõtetulemuste põhjal uurimisperioodi jooksul sõltuvalt asukohast enamikel juhtudel vähenenud. Ainsad erandid on 26 km kõrgusel Kalimantani, Peruu (Amasoonase madalik), Kongo ja Tasmaania uurimisalad, kus üle kogu perioodi vaadeldes näitab regressioonisirge kerget kontsentratsiooni tõusu, kuigi see tulemus ei ole statistiliselt usaldusväärne (mainitud juhtudel $p > 0,05$, kõik R^2 ja p väärtused on välja toodud lisas 3).

Üldiselt on languste trendid suuremad madalamatel kõrgustel. Langustrendi võib selgitada Livesey et al. (2021) N₂O andmete analüüsi järeldus, et MLS instrumendi 190 GHz kanali N₂O mõõtmistes esineb triiv madalamate kontsentratsioonide suunas. See triiv on tugevaim stratosfääri allosas. MLSi andmete 5. versioonis andmetes on triivi mõju vähendatud, aga kaotada pole seda suudetud (Livesey et al., 2022, 2021). Triiv muudab pikaajaliste trendide korrektse hindamise probleemseks, aga ei sega kindla piirkonna aastasiseste muutuste või mitme piirkonna samaaegsete kontsentratsioonide võrdlemist. Käesolevas töös arvutatud lineaarsete lähendite põhjal on tugevaim kahanemine üldiselt 21 km juures. Lisaks sellele on vähenemine tugevam kõrgemal laiuskraadidel asunud piirkondades.

Hüpotees, et N₂O kontsentratsioon on kõrgeim troopikas, leidis töös selget kinnitust.

Sama tulemust on varem Aura MLS instrumendi mõõdetud N₂O kontsentratsioone kasutades näidanud 18 km kõrgusel ka Stolarski et al. (2014), aga käesolev töö näitab, et seos jätkub ka kõrguse kasvul ning ei näi MLS sensori triivist mainitud artiklile järgnenud aastatel kvalitatiivselt mõjutatud olevat. Kõrgem kontsentratsioon troopikas on ka Ricaud et al. (2009) töös tuletatud kõrgete N₂O emissioonidega aladega vihmametsadega vastavuses. Kontsentratsioonide langus toimub mõlemal poolkeral võrdlemisi sarnase kiirusega, mis on selgitatav stratosfääri tsirkulatsiooniga.

Hüpotees, et osooni kontsentratsioon on stratosfääri allosas kahaneva trendiga, ei saanud kinnitust.

Kuigi aastakeskmiste O₃ kontsentratsioonide hulgas on lineaarse regressiooni põhjal kerge O₃ langustrendiga piirkondi, on kõigi tulemuste hulgas ainult üks kõrgus ja piirkond, kus trend ka statistiliselt usaldusväärne on ($p < 0,05$).

5.3. N₂O ja O₃ kontsentratsioonide vaheline seos stratosfääri alumises kihis

Hüpotees, et N₂O ja O₃ kontsentratsioonide vahel on seos, leidis kinnitust. Erinevalt hüpoteesis sõnastatust on korrelatsioon negatiivne (kõrgemale N₂O kontsentratsioonile vastab madalam O₃ kontsentratsioon) vaid teatud juhtudel.

Tulemuste põhjal on N₂O ja osooni kontsentratsioonide vahel enamikel juhtudel juba graafiliselt tuvastatav korrelatsioon. Seos muutub ekvaatori lähedal kõrguse kasvuga nullilähedasest negatiivseks, ekvaatorist kaugemal aga on korrelatsioon madalamal negatiivne,

kõrguse kasvuga esmalt läheneb nullile ning seejärel muutub positiivseks. Vastavad korrelatsioonid ilmselt sarnaselt nii lääne- kui idapoolkeral maismaa kohal.

Mingisuguse korrelatsiooni olemasolu oli oodatav, kuna N₂O on osooni lõhustav gaas. Vähem ootuspärane oli see, et eri laiuskraadidel muutub korrelatsioonikordaja erinevas suunas. Üht kindlat põhjendust sellele on raske välja tuua, aga see võib seotud olla stratosfääri tsirkulatsiooniga: troposfäärist tõuseb õhk läbi tropopausi peamiselt ekvaatori läheduses, seejärel liigub õhk üldiselt edasi tõustes kuni keskmiste laiusteni ning kõrgemate laiuskraadideni jõudes hakkab taas laskuma. Seejuures N₂O kontsentratsioon ekvaatori kohal tõusvas õhus tropopausi läbides oluliselt ei muutu (vt Seinfeld & Pandis, 2016, joonis lisas 9).

5.4. N₂O ja O₃ kontsentratsiooni sesoonne dünaamika

Hüpotees, et N₂O sesoonne dünaamika avaldub Aura andmete põhjal selgemini parasvöötmes kui troopikas, leidis üldiselt kinnitust. Kuigi parasvöötmes leidis piirkondi, mille aastaegade keskmiste N₂O kontsentratsioonide vahelised erinevused olid võrreldavad ekvatoriaalsete uurimispiirkondadega, oli kõrgematel laiustel N₂O keskmiste kontsentratsioonide varieeruvus siiski üldiselt suurem. Poolkerade võrdluses oli aastaajaline käik teatud määral eristatav, aga kõrguse suurenedes keerulisem. Lõunapoolkera uurimisaladel N₂O sesoonne varieeruvus kõrguse kasvuga suureneb. Põhjapoolkera aladel on näiteid kõrguse kasvades nii sesoonsuse kasvust kui langusest, mis viitab sellele, et N₂O sesoonsuse määramises on lisaks käesolevas töös käsitletutele ka muid olulisi tegureid. N₂O kontsentratsiooni varieeruvuse pidev tõus Handi-Mansimaa uurimisola kohal on töö kontekstis erandlikult intensiivne ning võib viidata sellele, et poolustele lähenedes N₂O sesoonne varieeruvus Aura andmete põhjal suurematel kõrgustel tõuseb, aga selle kontrollimiseks oleks vaja läbi viia laialdasemaid võrdlusi sarnase geograafilise laiuse juures.

Võrreldes Stolarski et al. (2014) töö tulemustega olid käesolevas töös leitud N₂O kontsentratsioonid ekvaatori lähedal mõnevõrra madalamad. See on potentsiaalselt jällegi selgitatav MLS sensori N₂O mõõtetulemuste negatiivse triiviga. Sama artikli tulemusena leiti erinevus põhja- ja lõunapoolkera troopiliste laiuste (0-20°) N₂O ja O₃ aastaste käikude vahel 18 km kõrgusel. Selle olemasolu kontrollimiseks käesolevas töös piisavalt alasid ei valitud, aga erinevuse uurimine suurematel kõrgustel oleks potentsiaalne teema edasiseks uurimiseks.

O₃ kõiki aastaagu arvestades käituvad kontsentratsioonid eelduspäraselt sarnaselt aastakeskmistele kontsentratsioonidele. Üldiselt avaldub O₃ sesoonsus aastaegade keskmiste

kontsentratsioonide võrdlusest tugevamini kui N₂O sesoonsus, mis on põhjendatav sellega, et osooni lõhustavad hapniku radikaalid vajavad olemasoluks päikesekiirgust, mida suvisel ajal on rohkem. Samuti eristuvad O₃ kontsentratsiooni aastases käigus põhja- ja lõunapoolkera uurimisalad selgemalt kui N₂O kontsentratsiooni käigus.

5.5. N₂O ja O₃ kontsentratsiooni sõltuvus kõrgusest

N₂O kontsentratsioon kõrguse kasvades väheneb, sesoonsus püsib ekvaatoril kas püsib sarnasena või pigem suureneb. Sesoonsus on ekvaatori läheduses statistiliselt eristatav, aga muutused on absoluutväärtuselt võrdlemisi väikesed. Parasvöötmes põhjapoolkeral sesoonsus kõrguse kasvuga pigem väheneb või jääb sarnaseks. Lõunapoolkeral on varieeruvus märgatav igal kõrgusel, kontsentratsiooni maksimum ning miinimum nihkuvad rohkem kuui põhjapoolkeral. Sesoonsuse muutuse suund ja kiirus sõltuvad asukohast ning

N₂O ja muude lämmastikühenditega atmosfääris toimuvatest protsessidest annab ülevaate lisas 9 olev joonis (Seinfeld & Pandis, 2016). Enne stratosfääri jõudmist on N₂O troposfääris stabiilne ning läbib tropopausi ilma kontsentratsiooni languseta. Stratosfääris võimaldab intensiivsem UV kiirgus N₂O kiiremat lagunemist ja seeläbi osooni lõhustamist. N₂O kontsentratsiooni läbi troposfääri õhusambas üsna stabiilsena püsivusest lähtumine (Chalinel et al., 2022; Ricaud et al., 2009) koos käesolevas töös väljendunud korrelatsiooniga maapealsete N₂O voogude mõõtmiste ning stratosfääriliste N₂O kontsentratsioonide vahel viitab potentsiaalselt õhusamba suhtelise stabiilsuse jätkumisele ka stratosfääri alaossa ning annab alust järgnevatel uuringutes lisada maapealsetele mõõtmiste ning stratosfääriliste satelliitandmete võrdlusesse ka andmeid N₂O kohta troposfääri õhusambas.

Töö tulemuste põhjal O₃ kontsentratsioon tõuseb kõrguse kasvuga, mis on ka oodatav tulemus, kuna nii varasemate Aura MLSi andmete (Stolarski et al., 2014) kui muude mõõtmiste põhjal (Portmann et al., 2012) tõuseb O₃ kontsentratsioon käesolevas töös uuritud kõrguste vahemikus ja saavutab maksimumi ~30 km kõrgusel või veidi madalamal. O₃ kontsentratsioonide sesoonsus tuleb enamikel juhtudel selgemini esile kui N₂O oma. Kõrguse kasvades aastaegade varieeruvus üldiselt kas väheneb või jääb kokkuvõttes sarnaseks.

6. Kokkuvõte

Magistritöö eesmärgid olid kasutada Aura satelliidi andmeid N_2O kohta, et välja selgitada, kas stratosfääris Aura satelliidilt MLS instrumendiga mõõdetud tulemusi on võimalik seostada maapealsete mõõtmistega; uurida N_2O ja O_3 kontsentratsioonide sõltuvusi kõrgusest, aastaajast ning geograafilisest asukohast; uurida kontsentratsioonide muutuseid aastatel 2005-2021 ja hinnata N_2O ja O_3 kontsentratsioonide vahelist korrelatsiooni. Töös kasutatud andmed pärinevad avalikult ligipääsetavast NASA *Earthdata* EOSDIS andmebaasist. Andmetöötlus ja tulemuste joonistel kujutamine viidi läbi Pythoni programmeerimiskeele abil, veidi oli kasutuses ka R.

Töö tulemusena leiti esiteks, et stratosfäärilise N_2O kontsentratsiooni ja maapinnal mõõdetud N_2O emissioonide vahel on positiivne korrelatsioon. Selle statistiline usaldusväärsus isegi vähese arvu võrdluskohtade korral viitab sellele, et seose edasine uurimine, kaasates ka satelliitandmeid troposfääri õhusamba N_2O voogude kohta, on kindlasti soovitatav.

N_2O kontsentratsiooni dünaamikaga seoses leiti, et kontsentratsioon väheneb kõrgusega, on pidevalt kõrgeim ekvaatori läheduses ning ka varieerub seal sesoonselt kõige vähem. Kõrgematel laiustel sesoonse varieeruvuse muutus kõrguse kasvuga näib sõltuvat ka mõnest tegurist, mida töös ei käsitletud. O_3 kontsentratsioon stratosfääri allosas kasvab koos kõrgusega. Madalamatel kõrgustel on O_3 kontsentratsioon suurem ekvaatorist kaugemal. Kõrgemal on O_3 kontsentratsioon kõrgeim ekvaatori läheduses. O_3 sesoonsus avaldub üldiselt selgemini kui N_2O oma.

N_2O aastakeskmistes kontsentratsioonides ilmnese enamikul juhtudel negatiivsed (ning üldiselt statistiliselt usaldusväärsed) trendid, aga dokumenteeritud pikaajalise negatiivse triivi tõttu sensori N_2O kontsentratsiooni mõõtmistes on põhjust trendide tegelikus olemasolus kahelda. O_3 kontsentratsiooni trendid varieeruvad suunalt eri uurimisalade kohal, aga on üldjuhul nõrgad. Ilmnes ainult üks statistiliselt usaldusväärne trend.

N_2O ja O_3 kontsentratsioonide vahel ilmnes nii kõrgusest kui geograafilisest laiuusest sõltuv seos. Ekvaatoril on stratosfääri allosas gaaside vahel nullilähedane kontsentratsioon, mis kõrguse kasvades muutub negatiivseks. Ekvaatorist kaugemal laiustel on kontsentratsioon madalamal negatiivne, kõrguse kasvades läheneb nullile ning seejärel pöördub positiivseks – seos muutub kõrguse kasvades ekvaatoriga võrreldes vastupidi. Selline tulemus võib

potentsiaalselt olla põhjustatud stratosfääri globaalsest tsirkulatsioonimustrist, aga selle kinnitamine vajaks edasisi uuringuid.

Dynamics of stratospheric N₂O based on the Aura satellite data

Silver Pölgaste

Summary

Among greenhouse gases with a substantial anthropogenic component to their emissions, N₂O has overall the third strongest global climate forcing effect after CO₂ and CH₄ (IPCC, 2021). While N₂O is mostly non-reactive in the troposphere, it is currently the primary ozone depleting gas in the stratosphere which is not regulated by the Montréal protocol (Ravishankara et al., 2009; Stolarski et al., 2015; Tian et al., 2020).

The instigating articles for this thesis were Ricaud et al. (2009), where comparatively very high N₂O emissions were derived from satellite measurements of N₂O in total air column above tropical rainforests, and Ball et al. (2018), which showed a continuous decline in lower stratospheric O₃.

Expanding from those starting points, this Master's thesis has three main objectives. Firstly, to determine whether N₂O concentrations measured by the Aura satellite in lower stratosphere can be correlated with N₂O flux measurements taken at ground level. Secondly, to analyze how height, geographic latitude and time of year influence the concentration of N₂O in the lower stratosphere. Thirdly, to evaluate the correlation between N₂O and O₃ concentrations in the lower stratosphere.

N₂O and O₃ concentrations from NASA's Aura satellite's MLS (Microwave Limb Sounder) instrument at pressure levels 68, 46, 32, and 22 hPa (corresponding to approximately 18, 21, 24, and 26 km respectively) were used in the thesis. 10 areas from various geographic locations were chosen while also taking into account N₂O flux measurements done for Pärn et al. (2018). The time period chosen was 2005-2021. Almost all of the data analysis for the thesis was done using Python.

For the first objective, though the number of possible comparison points was lower than ideal due to differences in methods, a statistically significant positive correlation between N₂O ground fluxes and stratospheric concentrations was found, though it warrants further study and possible comparisons with satellite data regarding the troposphere added to the analysis.

The results show that N₂O's concentration is highest near the equator and decreases at all latitudes as altitude increases. The seasonal variation of N₂O is smallest near the equator. At

higher latitudes, the changes in N₂O's seasonal variation from an increase in altitude seem to be influenced by some factor not included in the thesis since there are examples of both increasing and decreasing seasonal variation in regards to altitude. O₃'s concentration increases with altitude. While at 18 km, its concentration is lower at the equator than at higher latitude, by 26 km, the situation has flipped and O₃'s highest concentration is near the equator. O₃'s seasonal variation is generally more noticeable than N₂O's.

N₂O's concentrations' yearly averages generally show statistically significant negative trends in low stratosphere according to Aura's MLS instrument's measurements but it is documented that N₂O measurements taken by the MLS have been showing a negative drift for several years by now (Livesey et al., 2022, 2021), which likely is the cause for the negative N₂O trends found in this thesis since N₂O emissions have been increasing in recent decades (Tian et al., 2020). The trends in O₃ concentrations vary in their direction and nearly none of them are statistically significant.

The data showed statistically significant correlations between N₂O and O₃ concentrations. At the equator, the correlation is close to zero at 18 km but with an increase in altitude, the correlation becomes negative. Higher latitudes instead show negative correlations at 18 km becoming positive correlations by 26 km. The reason for this difference between the equator and higher latitudes is not entirely clear. It may be caused by large-scale stratospheric circulation patterns but further study is needed confirm that general assessment.

Tänuavaldused

Täna oma juhendajaid Ülo Mandrit ja Margit Auna sisukate soovitude eest kuidas töö koostamisele läheneda ning konstruktiivse tagasiside eest töö kirjutamisel. Ilma nendeta poleks töö võimalik olnud.

Kirjanduse loetelu

Abalos, M., Calvo, N., Benito-Barca, S., Garny, H., Hardiman, S.C., Lin, P., Andrews, M.B., Butchart, N., Garcia, R., Orbe, C., Saint-Martin, D., Watanabe, S., Yoshida, K., 2021. The Brewer–Dobson circulation in CMIP6. *Atmospheric Chem. Phys.* 21, 13571–13591.

<https://doi.org/10.5194/acp-21-13571-2021>

Ahrens, C.D., 2009. *Meteorology today: an introduction to weather, climate, and the environment, 9th ed.* Brooks/Cole, Cengage Learning, Belmont, CA.

Bahram, M., Espenberg, M., Pärn, J., Lehtovirta-Morley, L., Anslan, S., Kasak, K., Kõljalg, U., Liira, J., Maddison, M., Moora, M., Niinemets, Ü., Öpik, M., Pärtel, M., Soosaar, K., Zobel, M., Hildebrand, F., Tedersoo, L., Mander, Ü., 2022. Structure and function of the soil microbiome underlying N₂O emissions from global wetlands. *Nat. Commun.* 13, 1430.

<https://doi.org/10.1038/s41467-022-29161-3>

Baldwin, M.P., Gray, L.J., Dunkerton, T.J., Hamilton, K., Haynes, P.H., Randel, W.J., Holton, J.R., Alexander, M.J., Hirota, I., Horinouchi, T., Jones, D.B.A., Kinnerson, J.S., Marquardt, C., Sato, K., Takahashi, M., 2001. The quasi-biennial oscillation. *Reviews of Geophysics.* 39, 179–229. <https://doi.org/10.1029/1999RG000073>

Ball, W.T., Alsing, J., Mortlock, D.J., Staehelin, J., Haigh, J.D., Peter, T., Tummon, F., Stübi, R., Stenke, A., Anderson, J., Bourassa, A., Davis, S.M., Degenstein, D., Frith, S., Froidevaux, L., Roth, C., Sofieva, V., Wang, R., Wild, J., Yu, P., Ziemke, J.R., Rozanov, E.V., 2018. Evidence for a continuous decline in lower stratospheric ozone offsetting ozone layer recovery. *Atmospheric Chem. Phys.* 18, 1379–1394. <https://doi.org/10.5194/acp-18-1379-2018>

Bange, H.W., Arévalo-Martínez, D.L., de la Paz, M., Farías, L., Kaiser, J., Kock, A., Law, C.S., Rees, A.P., Rehder, G., Tortell, P.D., Upstill-Goddard, R.C., Wilson, S.T., 2019. A Harmonized Nitrous Oxide (N₂O) Ocean Observation Network for the 21st Century. *Frontiers in Marine Sci.* 6.

Bonk, A., 2015. How Nitrous Oxide Works. *MotorTrend*. <https://www.motortrend.com/how-to/1512-how-nitrous-oxide-works/> (vaadatud 03.03.2023).

Brasseur, G.P., Solomon, S., 2005. *Aeronomy of the Middle Atmosphere: Chemistry and Physics of the Stratosphere and Mesosphere*, Third edition. Springer. <https://link.springer.com/book/10.1007/1-4020-3824-0>

Butchart, N., 2014. The Brewer-Dobson circulation. *Rev. Geophys.* 52, 157–184. <https://doi.org/10.1002/2013RG000448>

Butchart, N., Scaife, A.A., 2001. Removal of chlorofluorocarbons by increased mass exchange between the stratosphere and troposphere in a changing climate. *Nature* 410, 799–802. <https://doi.org/10.1038/35071047>

Butterbach-Bahl, K., Baggs, E.M., Dannenmann, M., Kiese, R., Zechmeister-Boltenstern, S., 2013. Nitrous oxide emissions from soils: how well do we understand the processes and their controls? *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* 368, 20130122. <https://doi.org/10.1098/rstb.2013.0122>

- Chalinel, R., Attié, J.-L., Ricaud, P., Vidot, J., Kangah, Y., Hauglustaine, D., Thompson, R., 2022. Evaluation and Global-Scale Observation of Nitrous Oxide from IASI on Metop-A. *Remote Sens.* 14, 1403. <https://doi.org/10.3390/rs14061403>
- Coy, L., Newman, P.A., Molod, A., Pawson, S., Alexander, M.J., Holt, L., 2022. Seasonal Prediction of the Quasi-Biennial Oscillation. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 127, e2021JD036124. <https://doi.org/10.1029/2021JD036124>
- Davidson, E.A., Kanter, D., 2014. Inventories and scenarios of nitrous oxide emissions. *Environ. Res. Lett.* 9, 105012. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/9/10/105012>
- DeCurtins, P., 2015. A Quick Data Product Levels Primer. <https://www.13harrisgeospatial.com/Learn/Blogs/Blog-Details/ArtMID/10198/ArticleID/15493/A-Quick-Data-Product-Levels-Primer> (vaadatud 16.04.2023).
- Freing, A., Wallace, D.W.R., Bange, H.W., 2012. Global oceanic production of nitrous oxide. *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* 367, 1245–1255. <https://doi.org/10.1098/rstb.2011.0360>
- GES DISC i.a. <https://disc.gsfc.nasa.gov/> (vaadatud 10.04.2023).
- HDF5, i.a. . Confluence. <https://confluence.hdfgroup.org/display/HDF5/HDF5> (vaadatud 16.04.2023).
- IPCC, 2021: Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Masson-Delmotte, V., P. Zhai, A. Pirani, S.L. Connors, C. Péan, S. Berger, N. Caud, Y. Chen, L. Goldfarb, M.I. Gomis, M. Huang, K. Leitzell, E. Lonnoy, J.B.R. Matthews, T.K. Maycock, T. Waterfield, O. Yelekçi, R. Yu, B. Zhou (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom & New York, NY, USA, 2391 pp. doi:10.1017/9781009157896
- Livesey, N.J., Read, W.G., Froidevaux, L., Lambert, A., Santee, M.L., Schwartz, M.J., Millán, L.F., Jarnot, R.F., Wagner, P.A., Hurst, D.F., Walker, K.A., Sheese, P.E., Nedoluha, G.E., 2021. Investigation and amelioration of long-term instrumental drifts in water vapor and nitrous oxide measurements from the Aura Microwave Limb Sounder (MLS) and their implications for studies of variability and trends. *Atmospheric Chem. Phys.* 21, 15409–15430. <https://doi.org/10.5194/acp-21-15409-2021>
- Livesey, N.J., Read, W.G., Wagner, P.A., Froidevaux, L., Lambert, A., 2020. Version 4.2x Level 2 and 3 data quality and description document. California Institute of Technology. Pasadena, California
- Livesey, N.J., Read, W.G., Wagner, P.A., Froidevaux, L., Santee, M.L., Schwartz, M.J., Lambert, A., Millán Valle, L.F., Pumphrey, H.C., Manney, G.L., Fuller, R.A., Jarnot, R.F., Knosp, B.W., Lay, R.R., 2022. Version 5.0x Level 2 and 3 data quality and description document. California Institute of Technology. Pasadena, California
- Macenzie, R., 2009. Stratospheric Chemistry and Ozone Depletion. In: Hewitt, C.N. & Jackson, A.V. (Eds) *Atmospheric Science for Environmental Scientists*. Blackwell Publishing Ltd.

Monge-Sanz, B.M., Birner, T., 2022. SPARC Reanalysis Intercomparison Project (S-RIP) Final Report Chapter 5: Brewer-Dobson Circulation. In: SPARC Report No. 10, WCRP-17/2020, doi: 10.17874/800dee57d13

NASA, i.a. About Aura. Aura. <https://aura.gsfc.nasa.gov/> (vaadatud 21.02.23).

NASA, 2023. Ozone Watch: Latest status of ozone. https://ozonewatch.gsfc.nasa.gov/statistics/annual_data.html (vaadatud 16.05.23).

NASA, i.a. The Afternoon Constellation - A-Train. <https://atrain.nasa.gov/> (vaadatud 21.02.23).

OpenAI, 2023. ChatGPT (23. märtsi versioon), suur keelemudel, <https://chat.openai.com/>

Parkinson, C.L., Ward, A., King, M.D. (Eds.), 2006. Earth Science Reference Handbook.

Pärn, J., Verhoeven, J.T.A., Butterbach-Bahl, K., Dise, N.B., Ullah, S., Aasa, A., Egorov, S., Espenberg, M., Järveoja, J., Jauhiainen, J., Kasak, K., Klemedtsson, L., Kull, A., Laggoun-Défarge, F., Lapshina, E.D., Lohila, A., Löhmus, K., Maddison, M., Mitsch, W.J., Müller, C., Niinemets, Ü., Osborne, B., Pae, T., Salm, J.-O., Sgouridis, F., Sohar, K., Soosaar, K., Storey, K., Teemusk, A., Tenywa, M.M., Tournebize, J., Truu, J., Veber, G., Villa, J.A., Zaw, S.S., Mander, Ü., 2018. Nitrogen-rich organic soils under warm well-drained conditions are global nitrous oxide emission hotspots. *Nat. Commun.* 9, 1135. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-03540-1>

Portmann, R.W., Daniel, J.S., Ravishankara, A.R., 2012. Stratospheric ozone depletion due to nitrous oxide: influences of other gases. *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* 367, 1256–1264. <https://doi.org/10.1098/rstb.2011.0377>

Prather, M.J., Froidevaux, L., Livesey, N.J., 2023. Observed changes in stratospheric circulation: decreasing lifetime of N₂O, 2005–2021. *Atmospheric Chem. Phys.* 23, 843–849. <https://doi.org/10.5194/acp-23-843-2023>

Prather, M.J., Hsu, J., DeLuca, N.M., Jackman, C.H., Oman, L.D., Douglass, A.R., Fleming, E.L., Strahan, S.E., Steenrod, S.D., Søvde, O.A., Isaksen, I.S.A., Froidevaux, L., Funke, B., 2015. Measuring and modeling the lifetime of nitrous oxide including its variability. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 120, 5693–5705. <https://doi.org/10.1002/2015JD023267>

PubChem, i.a. Nitrous Oxide <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/948> (vaadatud 03.03.2023).

Ravishankara, A.R., Daniel, J.S., Portmann, R.W., 2009. Nitrous Oxide (N₂O): The Dominant Ozone-Depleting Substance Emitted in the 21st Century. *Science* 326, 123–125. <https://doi.org/10.1126/science.1176985>

Ricaud, P., Attié, J.-L., Teyssèdre, H., El Amraoui, L., Peuch, V.-H., Matricardi, M., Schuessel, P., 2009. Equatorial total column of nitrous oxide as measured by IASI on MetOp-A: implications for transport processes. *Atmospheric Chem. Phys.* 9, 3947–3956. <https://doi.org/10.5194/acp-9-3947-2009>

RX.ee. i.a. Dilämmastikoksiid - meditsiiniline gaas (100%) <https://rx.ee/d/5506-dilammastikoksiid-gaas-100-10l-n1-40l-n1-50l-n1-27l-n12-40l-n12-40l-n14-50l-n12?showall=1> (vaadatud 23.02.2023).

Sagir, S., Karatay, S., Atici, R., Yesil, A., Ozcan, O., 2015. The relationship between the Quasi Biennial Oscillation and Sunspot Number. *Adv. Space Res.* 55, 106–112. <https://doi.org/10.1016/j.asr.2014.09.035>

Schilt, A., Baumgartner, M., Schwander, J., Buiron, D., Capron, E., Chappellaz, J., Louergue, L., Schüpbach, S., Spahni, R., Fischer, H., Stocker, T.F., 2010. Atmospheric nitrous oxide during the last 140,000 years. *Earth Planet. Sci. Lett.* 300, 33–43. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.09.027>

Shankman, S., 2019. What Is Nitrous Oxide and Why Is It a Climate Threat? *Clim. News.* <https://insideclimatenews.org/news/11092019/nitrous-oxide-climate-pollutant-explainer-greenhouse-gas-agriculture-livestock/> (vaadatud 23.02.2023).

Seinfeld, H., Pandis, S.N. (Eds.) 2016. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change, 3rd Edition*, Wiley & Sons, 1152 p.

Smartwhip, 2020. Food-Grade Nitrous Oxide (What Is It?). <https://smartwhip.com/blog/food-grade-nitrous-oxide-common-uses-and-effects/> (vaadatud 03.03.2023).

Stolarski, R.S., Douglass, A.R., Oman, L.D., Waugh, D.W., 2015. Impact of future nitrous oxide and carbon dioxide emissions on the stratospheric ozone layer. *Environ. Res. Lett.* 10, 034011. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/10/3/034011>

Stolarski, R.S., Waugh, D.W., Wang, L., Oman, L.D., Douglass, A.R., Newman, P.A., 2014. Seasonal variation of ozone in the tropical lower stratosphere: Southern tropics are different from northern tropics: Seasonal Ozone. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 119, 6196–6206. <https://doi.org/10.1002/2013JD021294>

Thompson, R.L., Lassaletta, L., Patra, P.K., Wilson, C., Wells, K.C., Gressent, A., Koffi, E.N., Chipperfield, M.P., Winiwarter, W., Davidson, E.A., Tian, H., Canadell, J.G., 2019. Acceleration of global N₂O emissions seen from two decades of atmospheric inversion. *Nat. Clim. Change* 9, 993–998. <https://doi.org/10.1038/s41558-019-0613-7>

Tian, H., Lu, C., Ciais, P., Michalak, A.M., Canadell, J.G., Saikawa, E., Huntzinger, D.N., Gurney, K.R., Sitch, S., Zhang, B., Yang, J., Bousquet, P., Bruhwiler, L., Chen, G., Dlugokencky, E., Friedlingstein, P., Melillo, J., Pan, S., Poulter, B., Prinn, R., Saunio, M., Schwalm, C.R., Wofsy, S.C., 2016. The terrestrial biosphere as a net source of greenhouse gases to the atmosphere. *Nature* 531, 225–228. <https://doi.org/10.1038/nature16946>

Tian, H., Xu, R., Canadell, J., Thompson, R., Winiwarter, W., Suntharalingam, P., Davidson, E., Ciais, P., Jackson, R., Janssens-Maenhout, G., Prather, M., Regnier, P., Pan, N., Pan, S., Peters, G., Shi, H., Tubiello, F., Zaehle, S., Zhou, F., Yao, Y., 2020. A comprehensive quantification of global nitrous oxide sources and sinks. *Nature* 586, 248–256. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2780-0>

Tian, H., Yang, J., Xu, R., Lu, C., Canadell, J.G., Davidson, E.A., Jackson, R.B., Arneth, A., Chang, J., Ciais, P., Gerber, S., Ito, A., Joos, F., Lienert, S., Messina, P., Olin, S., Pan, S., Peng, C., Saikawa, E., Thompson, R.L., Vuichard, N., Winiwarter, W., Zaehle, S., Zhang, B.,

2019. Global soil nitrous oxide emissions since the preindustrial era estimated by an ensemble of terrestrial biosphere models: Magnitude, attribution, and uncertainty. *Glob. Change Biol.* 25, 640–659. <https://doi.org/10.1111/gcb.14514>

WMO, 2018. Executive Summary: Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2018 (No. 58). World Meteorological Organization, Global Ozone Research and Monitoring Project, Genf, Šveits.

Lisad

Lisa 1. Koodilõik HDF failidest uurimisalade kohta käivate andmete kätte saamiseks

```
1 import h5py
2 import numpy as np
3 import os
4 loc_lat = -53.96
5 loc_lon = -69.1
6 loc_halfsize = 1.5
7 loc_name = 'tierra_del_fuego'
8 loc_pressure = "68"
9 location = geo_loc(loc_name, loc_lat-loc_halfsize, loc_lat+loc_halfsize,
10 loc_lon-loc_halfsize, loc_lon+loc_halfsize)
11 data_arr=np.array([[[]],[[]],[[]],[[]],[[]],[[]],[[]],[[]])
12 for file in os.listdir(directory):
13     h5file = os.fsdecode(file)
14     if h5file.endswith(".he5"):
15         print(h5file)
16         f = h5py.File(h5file, mode='r')
17         # Kasutatav andmerida, N20 jaoks on rida 7 = 68 hPa (~18 km)
18         subset=7
19         # Andmete asukoht HDF failis
20         name = '/HDFEOS/SWATHS/N20/Data Fields/L2gpValue'
21         # Pikkus- ja lauskraadid HDF failis
22         latitude = f['/HDFEOS/SWATHS/N20/Geolocation Fields/Latitude'][:]
23         longitude = f['/HDFEOS/SWATHS/N20/Geolocation Fields/Longitude'][:]
24         # "Quality" ja "Convergence" märgistused,
25         # andmed on usaldusväärsed kui quality >= 1.0 ja convergence <= 2.0
26         quality = f['/HDFEOS/SWATHS/N20/Data Fields/Quality'][:]
27         convergence = f['/HDFEOS/SWATHS/N20/Data Fields/Convergence'][:]
28         # defineerib "kasti" (ruudu), millesse jäävad andmepunktid välja tuua
29         lat_index = np.logical_and(latitude > location.box_lat1, latitude < location.box_lat2)
30         lon_index = np.logical_and(longitude > location.box_lon1, longitude < location.box_lon2)
31         box_index = np.logical_and(lat_index, lon_index)
32         year = [str(h5file[-12:-8])]
33         dateindex = [str(h5file[-7:-4]).lstrip('0')]
34         # Lisab sobivad andmed järjendisse
35         data = np.array([f[name][:subset][box_index]*10**9, latitude[box_index], longitude[box_index],
36 dateindex*len(latitude[box_index]), quality[box_index], convergence[box_index],
37 year*len(latitude[box_index])], dtype=np.float32)
38         data_arr=np.hstack((data_arr, data))
39         continue
40     else:
41         continue
```

Lisa 2. Väljavõte Pärn et al (2018) tööks kogutud N₂O emissioonide andmetest

Site	Date	Latitude	Longitude	N ₂ O, microg N m ⁻² h ⁻¹
Quebec_drained_bog	22.07.2012 03:00	45,1189	-74,2039	63,61034779
Quebec_transitional_bog	22.07.2012 03:00	45,1273	-74,2191	-0,070963992
Estonia_drained_floodplain	16.10.2012 03:00	58,4236	26,5123	74,74922435
Uganda_drained_fen_1	20.06.2013 15:00	-1,2311	29,9605	464,235097
Uganda_fen	21.06.2013 03:00	1,2349	29,971943	14,28829562
Uganda_rice_paddy	25.06.2013 03:00	0,93382	34,027762	735,4884164
Siberia_bog	03.08.2013 11:00	60,88	68,7	-0,27810539
Siberia_fen	07.08.2013 03:00	60,9111	68,751171	0,10019263
Estonia_floodplain	31.10.2013 02:00	58,4142	26,4839	9,730078627
Tasmania_blanket_bog	19.01.2014 02:00	-42,881	146,3799	0,099376634
Tasmania_drained_fen_1	22.01.2014 02:00	-40,8665	145,06539	8,309026583
Tasmania_drained_fen_2	22.01.2014 02:00	-40,9231	144,8703	6,994189016
Tasmania_peat_extraction	24.01.2014 02:00	-42,1726	146,57037	0
Tasmania_raised_bog	24.01.2014 02:00	-42,1737	146,57289	-0,202982171
Tierra_del_Fuego_fen	19.11.2014 02:00	-54,7404	-67,87811	0
Tierra_del_Fuego_bog	22.11.2014 02:00	-54,7404	-67,87811	1,48871456
Khabarovsk_drained_fen	08.08.2015 03:00	48,4936	135,39629	0
Khabarovsk_fen	08.08.2015 03:00	48,4973	135,41263	0
Borneo drained swamp	15.03.2017 11:47	5,3223	115,6581	833,2152088
Borneo swamp forest	15.03.2017 12:26	5,3223	115,6581	36,47473904
Montana_bog_2	17.08.2017 03:00	45,5826	-111,6612	-0,202898722
Montana_Bog_1	17.08.2017 03:00	45,5249	-111,0181	-0,920561934
Peru_arable_Sept	21.09.2019 15:00	-3,85	-73,37939	34,53045782
Peru_arable_March	03.03.2020 02:00	-3,85	-73,37939	39,77463993
Peru_swamp_forest_Sept	20.09.2019	-3,83104	-73,32416	234,2686967
Peru_swamp_forest_March	04.03.2020 02:00	-3,83104	-73,32416	11,55765275

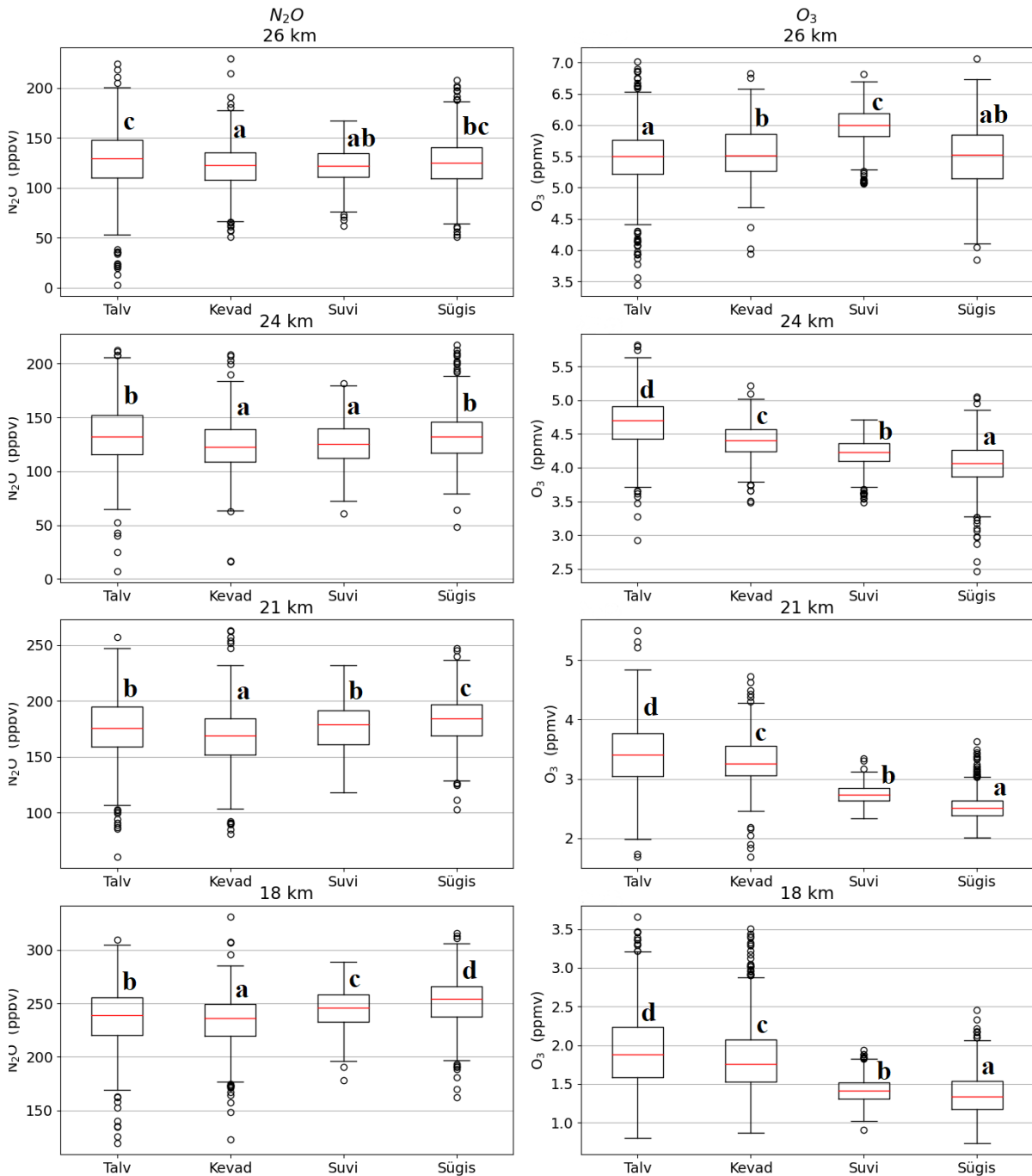
Lisa 3. Aura N₂O kontsentratsioonide aastakeskmiste väärtuste determinatsioonikordajad (R²) ja p-väärtused,

Asukoht	18 km		21 km		24 km		26 km	
	R2	p	R2	p	R2	p	R2	p
Montana	0,557	0,001	0,569	0,000	0,530	0,001	0,119	0,175
Kalimantan	0,559	0,001	0,689	0,000	0,345	0,013	0,183	0,087
Eesti	0,643	0,000	0,470	0,002	0,327	0,016	0,049	0,395
Montréal	0,609	0,000	0,585	0,000	0,488	0,002	0,123	0,168
Habarovsk	0,635	0,000	0,589	0,000	0,502	0,001	0,130	0,155
Kongo	0,521	0,001	0,705	0,000	0,402	0,006	0,184	0,086
Handi-Mansimaa	0,654	0,000	0,673	0,000	0,636	0,000	0,216	0,060
Peruu	0,515	0,001	0,633	0,000	0,409	0,006	0,142	0,136
Tasmaania	0,457	0,003	0,361	0,011	0,077	0,282	0,109	0,196
Tulemaa	0,677	0,000	0,423	0,005	0,129	0,157	0,003	0,832

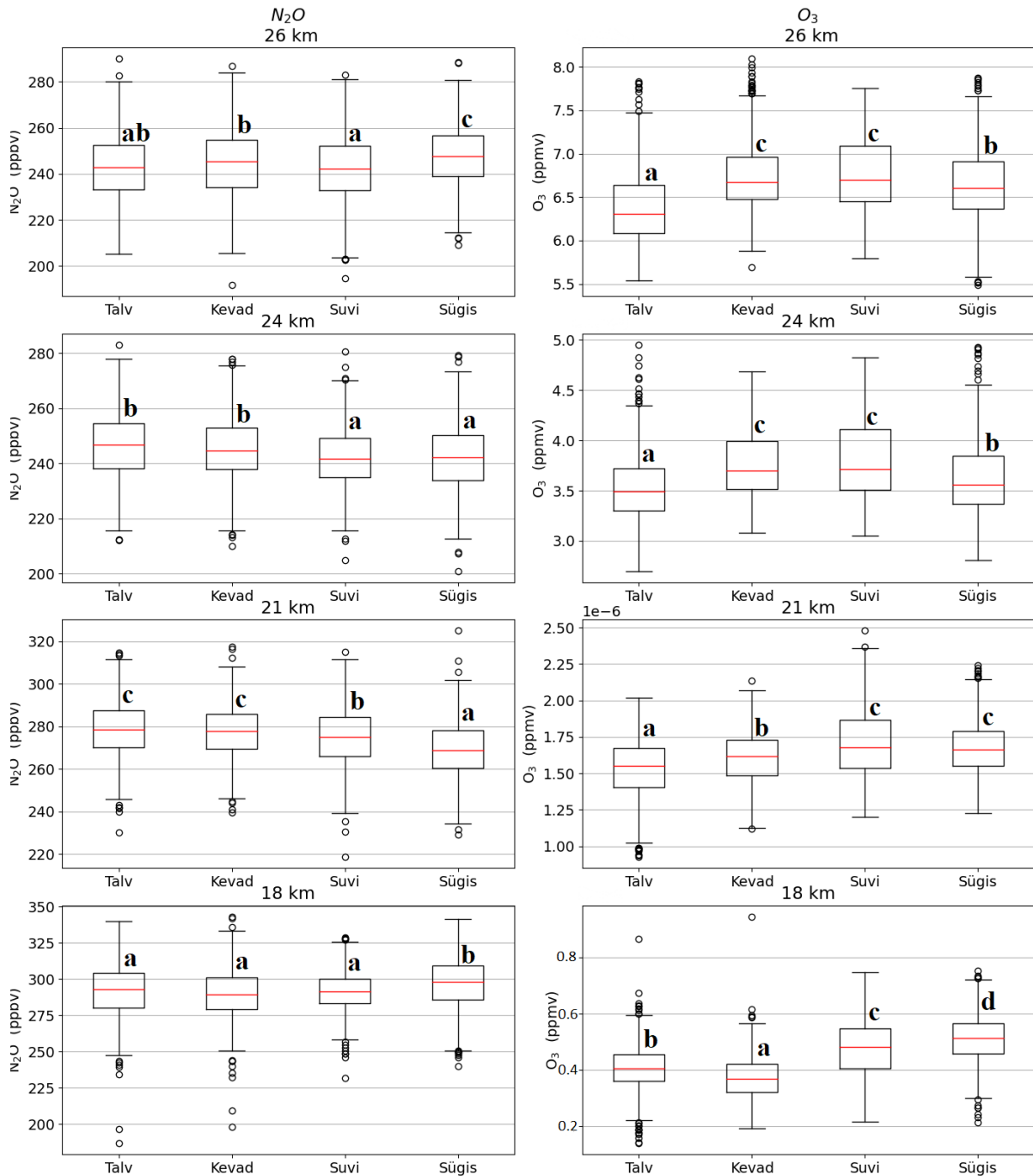
Lisa 4. Aura O₃ kontsentratsioonide aastakeskmiste väärtuste determinatsioonikordajad (R²) ja p-väärtused,

Asukoht	18 km		21 km		24 km		26 km	
	R2	p	R2	p	R2	p	R2	p
Montana	0,003	0,836	0,006	0,773	0,016	0,631	0,162	0,110
Kalimantan	0,005	0,779	0,019	0,602	0,008	0,741	0,023	0,558
Eesti	0,029	0,511	0,034	0,478	0,000	0,972	0,008	0,740
Montréal	0,010	0,709	0,042	0,430	0,016	0,627	0,056	0,361
Habarovsk	0,022	0,573	0,016	0,630	0,044	0,418	0,098	0,221
Kongo	0,002	0,851	0,008	0,734	0,007	0,742	0,036	0,468
Handi-Mansimaa	0,011	0,682	0,006	0,777	0,151	0,124	0,171	0,099
Peruu	0,001	0,910	0,017	0,620	0,002	0,877	0,029	0,516
Tasmaania	0,077	0,281	0,006	0,770	0,028	0,521	0,073	0,293
Tulemaa	0,240	0,046	0,018	0,608	0,002	0,880	0,117	0,179

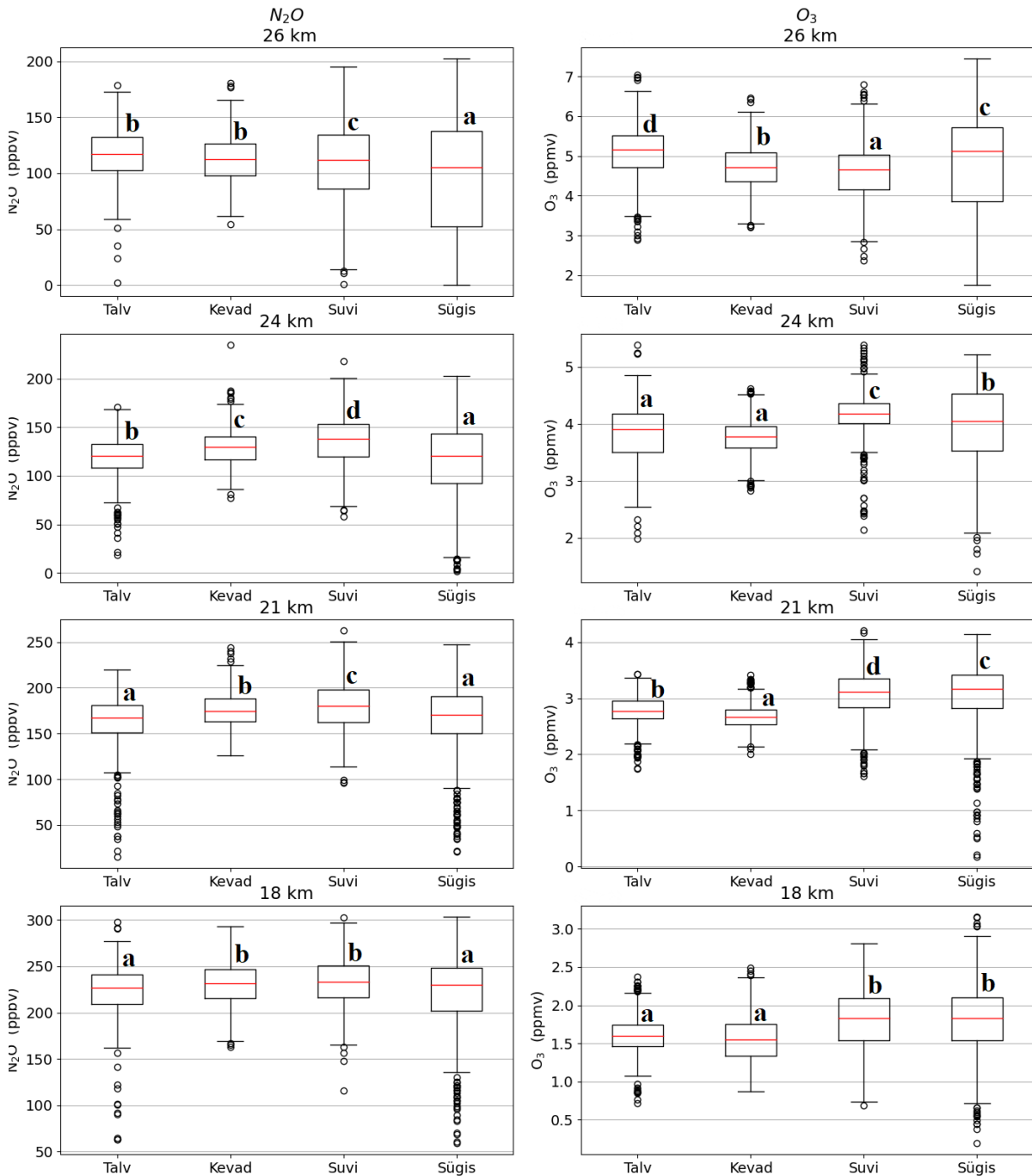
Lisa 5. N₂O ja O₃ aastasisene dünaamika Montréali kohal. Ristkülikutes on kontsentratsioonide väärtused esimesest kolmanda kvartiilini, punased jooned näitavad mediaane, erandid on tähistatud punktidega. Aastaegade statistiline sarnasus on tähistatud CLD meetodit kasutades.



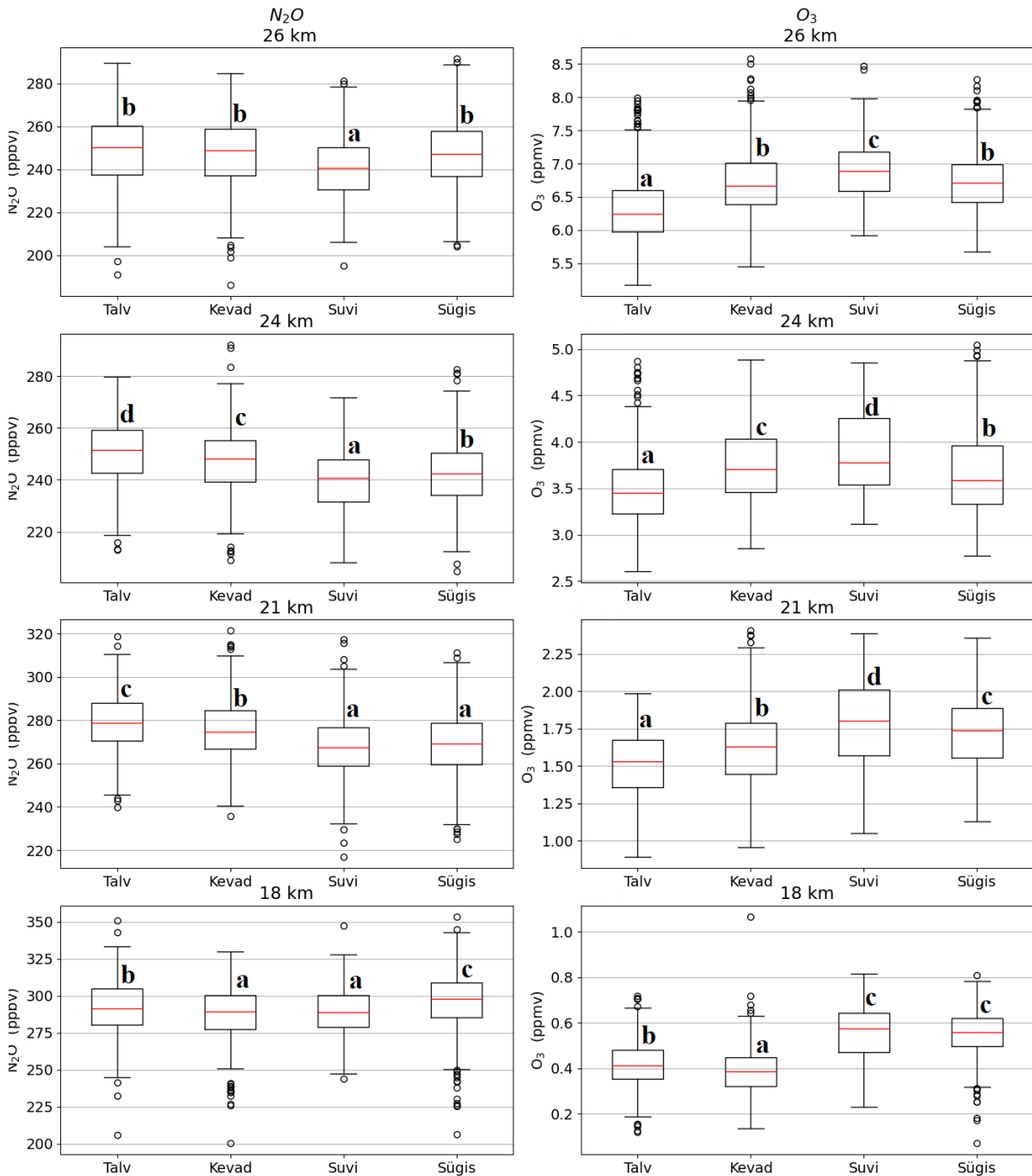
Lisa 6. N₂O ja O₃ aastasisene dünaamika Peruu (Amasoonase madaliku) kohal. Ristkülikutes on kontsentratsioonide väärtused esimesest kolmanda kvartiilini, punased jooned näitavad mediaane, erandid on tähistatud punktidega. Aastaegade statistiline sarnasus on tähistatud CLD meetodit kasutades.



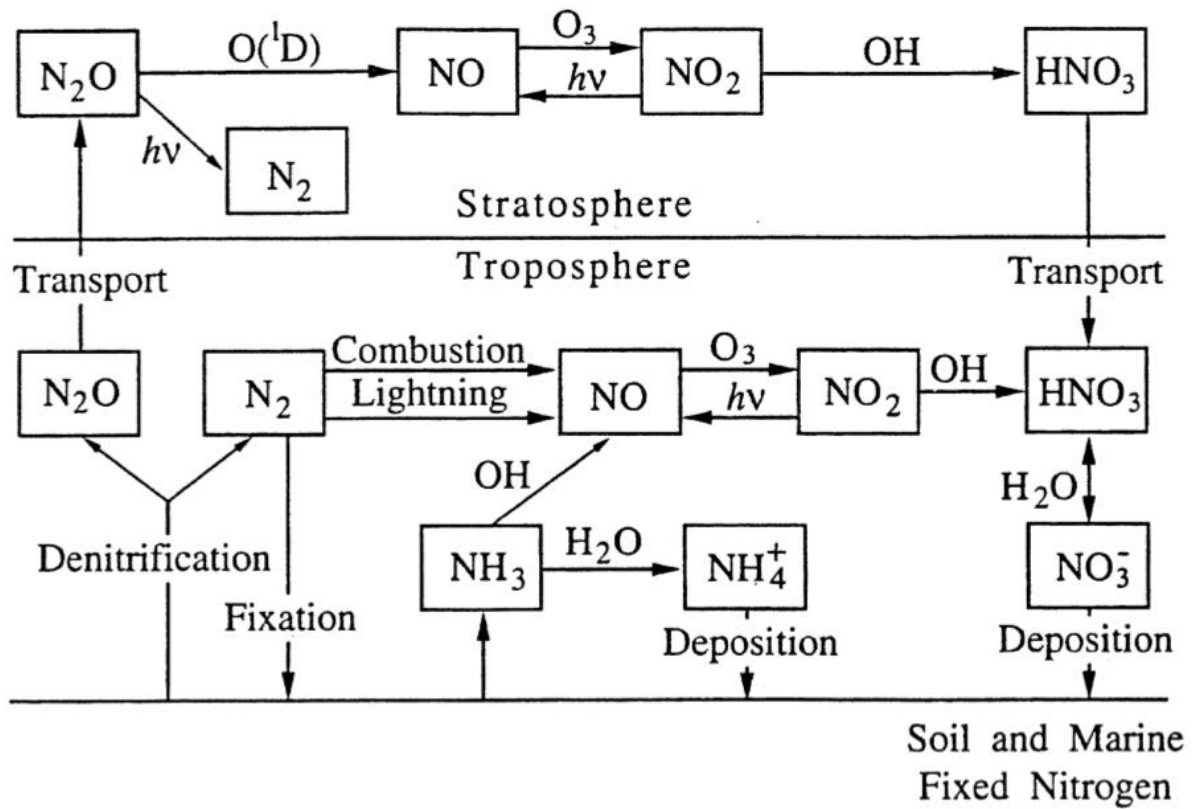
Lisa 7. N₂O ja O₃ aastasisene dünaamika Tulemaa kohal. Ristkülikutes on kontsentratsioonide väärtused esimesest kolmanda kvartiilini, punased jooned näitavad mediaane, erandid on tähistatud punktidega. Aastaegade statistiline sarnasus on tähistatud CLD meetodit kasutades.



Lisa 8. N₂O ja O₃ aastasisene dünaamika Kalimantanani kohal. Ristkülikutes on kontsentratsioonide väärtused esimesest kolmanda kvartiilini, punased jooned näitavad mediaane, erandid on tähistatud punktidega. Aastaaegade statistiline sarnasus on tähistatud CLD meetodit kasutades



Lisa 9. Protsessid lämmastikuühendite atmosfääriringes. Noole kohale kirjutatud ainerine komponent tähistab reaktsiooni ühendiga, millest nool lähtub (Senfeld & Pandis 2016 alusel).



Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Silver Põlgaste,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose „**N₂O sisalduse dünaamika stratosfääris Aura satelliidi andmete põhjal**“,

mille juhendajad on Ülo Mander ja Margit Aun,

reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.

2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 4.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Silver Põlgaste
29.05.2023