

Определение тропосферного содержания NO_2 по наземным FTIR-измерениям прямого солнечного излучения

М.В. Макарова^{✉ 1}, Д.В. Ионов¹, Х.Х. Имхасин¹, А.В. Поберовский¹,
А.В. Поляков¹, В.С. Косцов¹, Б.К. Макаров^{1, 2}, С.Ч. Фока^{1*}

¹ Санкт-Петербургский государственный университет
199034, г. Санкт-Петербург, Университетская набережная, 7/9

² Научно-исследовательский технологический институт им. А.П. Александрова
188540, г. Сосновый Бор, Ленинградская обл., Копорское шоссе, 72

Поступила в редакцию 5.05.2023 г.;
после доработки 22.08.2023 г.;
принята к печати 1.09.2023 г.

На основе анализа FTIR-спектров высокого спектрального разрешения, зарегистрированных на станции атмосферного мониторинга СПбГУ в период 2009–2022 гг., исследована возможность определения тропосферного содержания NO_2 по наземным измерениям прямого солнечного излучения в среднем ИК-диапазоне. Наилучшее согласие (коэффициент корреляции $r = 0,68$) с одновременными независимыми DOAS-измерениями тропосферного содержания NO_2 на той же станции продемонстрировала методика, основанная на использовании спектрального интервала $2914,30\text{--}2914,85\text{ см}^{-1}$ в сочетании с регуляризацией Тихонова–Филлипса. Показано, что FTIR-измерения позволяют уверенно детектировать высокие уровни тропосферного содержания NO_2 на станции СПбГУ. Результаты, представленные в работе, могут быть использованы на FTIR-станциях международной сети NDACC, что в дальнейшем позволит значительно расширить географию мониторинга тропосферного содержания NO_2 .

Ключевые слова: диоксид азота, наземные FTIR-измерения, наземные DOAS-измерения, тропосферное содержание, обратные задачи атмосферной оптики; nitrogen dioxide, ground-based FTIR measurements, ground-based DOAS measurements, tropospheric column, inverse problems of atmospheric optics.

Введение

Уровни загрязнения атмосферы крупных городов и промышленных центров определяются объемами выбросов газовых и аэрозольных компонентов из различных антропогенных источников. На территории Санкт-Петербурга действует сеть станций единой государственной системы мониторинга загрязнения атмосферного воздуха, где осуществляется контроль концентраций взвешенных веществ, диоксида серы, оксида углерода, диоксида азота, оксида азота, фенола, сероводорода, аммиака, хлористого водорода, озона, формальдегида, бенз(а)пирена и ароматических углеводородов [1]. Диоксид азота (NO_2),

большая часть антропогенных выбросов которого связана с работой автотранспорта, относится к веществам второго класса опасности. Высокие концентрации NO_2 в атмосферном воздухе представляют угрозу здоровью человека и окружающей среде [2]. В тропосфере NO_2 играет важную роль в процессах формирования фотохимического смога, участвует в образовании тропосферного озона, является одной из причин кислотных осадков [3].

Кроме сети станций единой государственной системы мониторинга загрязнения атмосферного воздуха [1], осуществляющей локальные измерения концентрации NO_2 на территории Санкт-Петербурга, необходимо отметить многолетние исследования в Санкт-Петербургском государственном университете (СПбГУ) в области дистанционных измерений NO_2 в атмосфере средствами наземной DOAS- (Differential Optical Absorption Spectroscopy) и FTIR- (Fourier-Transform InfraRed) спектроскопии [4, 5]. DOAS-измерения рассеянного солнечного излучения — один из методов пассивного дистанционного зондирования газового состава атмосферы, позволяющий извлекать информацию о тропосферном

* Мария Владимировна Макарова (m.makarova@spbu.ru); Дмитрий Викторович Ионов (d.ionov@spbu.ru); Хамуд Халаф Имхасин (kh.imkhasin@spbu.ru); Анатолий Васильевич Поберовский (a.poberovsky@spbu.ru); Александр Викторович Поляков (a.v.polyakov@spbu.ru); Владимир Станиславович Косцов (v.kostsov@spbu.ru); Борис Константинович Макаров (s2906888371@yandex.ru); Стефани Чарльзовна Фока (s.foka@spbu.ru).

содержании (TrC, tropospheric column) NO_2 [6]. Долговременные исследования состава атмосферы, основанные на методе FTIR-спектроскопии, проводятся в настоящее время на 22 станциях международной измерительной сети NDACC (Network for the Detection of Atmospheric Composition Change, основана в 1991 г.). Это дает возможность осуществлять комплексный глобальный мониторинг более чем 20 малых газовых составляющих атмосферы (CH_4 , N_2O , CO_2 , CO , HCN , C_2H_6 , H_2O , HCl , HF , O_3 , HNO_3 , ClONO_2 , CFC-11, CFC-12, HCFC-22, H_2CO , CH_3OH , HCOOH , C_2H_2 , OCS , NH_3 , NO_2 , N_2 и др.) [7–9], в число которых входит и NO_2 [10]. Для некоторых газов FTIR-измерения в среднем ИК-диапазоне информативны относительно не только общего содержания, но и элементов вертикального профиля.

Основная цель настоящей работы — исследовать возможности определения тропосферного содержания NO_2 по наземным FTIR-спектрам прямого солнечного излучения в диапазоне $650\text{--}5400\text{ см}^{-1}$, зарегистрированным на станции СПбГУ в районе Санкт-Петербурга (входит в международную измерительную сеть NDACC), включая разработку оптимальной методики определения тропосферного содержания NO_2 и ее тестирование. Новизна работы связана с тем, что опубликованные работы посвящены восстановлению общего и стратосферного содержания NO_2 по наземным FTIR-измерениям прямого солнечного излучения [5, 13], подходов к решению задачи об определении тропосферного содержания NO_2 по FTIR-измерениям к настоящему моменту предложено не было. Хорошо известно, что измерения в наиболее сильных спектральных линиях позволяют разделить вклад различных высотных слоев в общее поглощение. К особенностям поставленной задачи стоит отнести, во-первых, малое количество интенсивных линий NO_2 в регистрируемых FTIR-спектрах в среднем ИК-диапазоне (что, в том числе, обусловлено спектральной чувствительностью используемой аппаратуры) и, во-вторых, наличие сильных полос поглощения «мешающих» атмосферных газов. Актуальность представленного исследования обусловлена преобладанием на сети NDACC станций DOAS-наблюдений, официально сертифицированных для измерений лишь стратосферной части атмосферного содержания NO_2 , без определения его тропосферной компоненты. Результаты настоящей работы могут быть использованы на 22 FTIR-станциях международной сети NDACC, оснащенных аналогичной аппаратурой высокого спектрального разрешения. Это позволит кардинально расширить географию мониторинга тропосферного содержания NO_2 и в дальнейшем использовать FTIR-измерения для валидации глобальных спутниковых данных.

Материалы и методы

В исследовании мы использовали архивы измерений прямого солнечного ИК-излучения (FTIR-

измерения) за 2009–2022 гг. и видимого рассеянного солнечного излучения (DOAS-измерения) за 2008–2022 гг., имеющиеся на станции атмосферного мониторинга СПбГУ. Станция СПбГУ, входящая в состав международной измерительной сети NDACC (<https://ndacc.larc.nasa.gov/index.php/stations/st-petersburg-russian-federation>), расположена в пригороде Санкт-Петербурга (г. Петергоф, $59,88^\circ$ с.ш., $29,83^\circ$ в.д.), примерно в $30\text{--}35\text{ км}$ к западу от центральной части мегаполиса. Измерения FTIR-спектров в среднем ИК-диапазоне $650\text{--}5400\text{ см}^{-1}$ с высоким спектральным разрешением ($0,005\text{ см}^{-1}$) осуществляются при помощи Фурье-спектрометра (ФС) Bruker IFS125 HR (предельное разрешение ФС $\sim 0,002\text{ см}^{-1}$) [11]. DOAS-измерения тропосферного содержания NO_2 ведутся с помощью автоматического спектрометра OceanOptics HR4000 с разрешением $\sim 0,6\text{ нм}$ в интервале $398\text{--}607\text{ нм}$ [4].

Решение поставленной задачи осуществлялось в три этапа. Предварительно отметим, что при анализе FTIR-измерений значения тропосферного содержания NO_2 рассчитывались интегрированием по высоте от 0 до 10 км профиля концентрации NO_2 , полученного в результате решения обратной задачи. На *первом этапе* был сформирован список наиболее перспективных стратегий (методик) определения тропосферного содержания NO_2 по спектроскопическим измерениям прямого солнечного излучения в среднем ИК-диапазоне (отметим, что в рассматриваемых спектральных интервалах среднего ИК-диапазона влиянием собственного атмосферного излучения можно пренебречь [12]). На основе работ [13], а также анализа спектроскопической информации о линиях NO_2 в среднем ИК-диапазоне (базы данных HITRAN2016 [14] и ATM20 [15]) для последующего тестирования были выбраны три методики:

а) 2_mw_std — спектральные диапазоны $2914,55\text{--}2914,74\text{ см}^{-1}$ и $2925,84\text{--}2925,95\text{ см}^{-1}$; определяемые компоненты: NO_2 , CH_4 , H_2O , O_3 , C_2H_6 , H_2CO , OCS , CH_3D , HDO и HCL . Это традиционно применяемая на сети станций IRWG NDACC стратегия определения общего содержания NO_2 [13];

б) 1_mw — спектральный диапазон $2914,30\text{--}2914,85\text{ см}^{-1}$; определяемые компоненты: NO_2 , CH_4 , H_2O , O_3 , C_2H_6 , H_2CO , OCS , CH_3D и HDO (данная стратегия была предложена К. Вигуру для определения стратосферного содержания NO_2 в рамках валидационной кампании спутниковой аппаратуры TROPOMI Sentinel-5P [16]). Более узкий спектральный интервал $2914,6\text{--}2914,7\text{ см}^{-1}$, включающий в себя ту же двойную колебательно-вращательную линию поглощения NO_2 , был ранее использован в работе [5] для определения стратосферного содержания NO_2 ;

в) 2_mw — спектральные диапазоны $2890,275\text{--}2890,378\text{ см}^{-1}$ и $2914,30\text{--}2914,85\text{ см}^{-1}$; определяемые компоненты: NO_2 , CH_4 , H_2O , O_3 , C_2H_6 , H_2CO , OCS , CH_3D и HDO (методика, впервые предложенная в настоящей работе).

Для всех методик использовалась входная информация о вертикальных профилях метеорологических параметров, однородная для всех станций NDACC: суточные профили температур и высот геопотенциала на 18 уровнях давления — от 1000 до 0,4 ГПа, предоставляемые NCEP (National Centers for Environmental Prediction) [17].

На *втором этапе* проводилось тестирование выбранных методик с различными типами и степенями регуляризации. Использовались статистическая регуляризация (OE, Optimal Estimation) и регуляризация Тихонова—Филлипса (T-P, Tikhonov—Phillips). Для OE степень регуляризации определяется матрицей $\mathbf{R} = \mathbf{S}_a^{-1}$, где $\mathbf{S}_a$ — априорная ковариационная матрица, задающая априорную изменчивость профиля NO_2 в атмосфере [18]. Для OE был протестирован набор из трех матриц $\mathbf{S}_a$, которые формировались по результатам расчетов химико-климатической модели WACCM [19] для географической точки расположения измерительной станции СПбГУ. Структура матриц $\mathbf{S}_a$ была следующей: одинаковая для всех трех матриц стратосферная часть σ комбинировалась с тремя вариантами тропосферной части $\{\sigma, 2\sigma, \text{max}\}$, где σ и max — средняя и максимальная априорные изменчивости профиля NO_2 в атмосфере согласно расчетам WACCM. При регуляризации T-P используется матрица $\mathbf{R} = \alpha \mathbf{L}_1^T \mathbf{L}_1$, где α — параметр, задающий степень регуляризации, $\mathbf{L}_1$ — оператор первой производной [20, 21]. Мы использовали набор значений параметра $\alpha = \{1, 10, 100, 1000, 10000\}$.

Таким образом, для каждой из трех методик тестировались восемь ее вариантов: три варианта с использованием OE и пять вариантов с использованием T-P (в совокупности 24 варианта расчетов). Все тестовые расчеты проводились на массиве FTIR-измерений 2013–2014 гг., содержащем 1399 спектров. Обработка спектров осуществлялась при помощи специализированного комплекса программ SFIT4 (v. 4.09.4.4) [22]. Используемая входная спектроскопическая информация — база данных ATM20 [15].

На *третьем этапе* был выполнен анализ результатов восстановления тропосферного содержания NO_2 , полученных по различным стратегиям (методикам) с различными вариантами регуляризации, с целью оценки возможности определения тропосферного содержания NO_2 по наземным FTIR-измерениям прямого солнечного излучения и выбора наилучшей стратегии определения $\text{TgC}_{\text{FTIR}} \text{NO}_2$.

Результаты и обсуждение

Конкретный набор критериев/функций, используемых при оценке эффективности методики, находится в зависимости от решаемых задач. Обычно при выборе лучшей методики определения содержания газа в атмосфере могут применяться следующие целевые критерии/функции, характеризующие качество решения обратной задачи атмосферной оптики [8, 23–25]:

а) RMS (Root mean square) — значение среднеквадратического рассогласования между измеренным и рассчитанным спектрами (невязка);

б) DOFS (Degrees of freedom for signal) — количество независимо восстанавливаемых элементов вертикального профиля газа в атмосфере, которое показывает, может ли быть определено общее содержание (т.е. $\text{DOFS} \geq 1,0$) или элементы вертикального распределения газа в атмосфере (т.е. $\text{DOFS} \geq 2,0$);

в) δ_{sys} и δ_{rand} — случайная и систематическая погрешности определения содержания газа.

Предполагается, что оптимальная методика обеспечивает минимум RMS, δ_{sys} , δ_{rand} и максимум DOFS. Для долгоживущих газов используется также критерий минимума средней вариации общего содержания газа в течение дня (NO_2 не относится к этому классу газов, поскольку имеет короткое время жизни в тропосфере). Кроме того, полученные результаты должны иметь физический смысл: например, методика, оптимальная с точки зрения критериев, перечисленных в пунктах а, б и в (обеспечивающая минимумы и максимумы соответствующих величин), но дающая в результате решения обратной задачи атмосферной оптики неадекватную форму вертикального распределения газа, противоречащую результатам независимых измерений (сильно осциллирующий профиль или профиль с отрицательными концентрациями в отдельных атмосферных слоях), не может считаться оптимальной.

При количественной оценке погрешностей (неопределенностей) нами были использованы алгоритмы, основанные на формализме, разработанном Роджерсом [18] и включенные в программный пакет SFIT4. При оценке бюджета погрешностей мы учитывали:

— систематическую погрешность, которая обусловлена систематическими неопределенностями следующих модельных/входных параметров: спектроскопия (интенсивность линий, зависимости их уширения от давления и температуры, интенсивность Фраунгоферовых линий), солнечный зенитный угол, кривизна огибающей линии спектра, аппаратная функция (фаза, оптическая разность хода, апертура);

— случайную погрешность, которая включает погрешность измерения (шум измерений), случайные неопределенности модельных/входных параметров, неопределенности восстанавливаемых параметров при решении обратной задачи и погрешность сглаживания.

Основной вклад в систематическую погрешность вносят неопределенности спектроскопической информации [13]. Основными факторами, влияющими на случайную неопределенность, являются: шум измерения, неопределенность огибающей линии спектра и неопределенности в используемом профиле температуры [8, 13].

В табл. 1 представлены следующие основные результаты, полученные при тестировании вариантов методик определения тропосферного содержания NO_2 по наземным FTIR-измерениям за период

Таблица 1

Средние значения оценок эффективности методик (стратегий) определения тропосферного содержания NO₂ (расшифровку обозначений см. в тексте)

Методика: спектральные интервалы, см ⁻¹	Тип и степень регуляризации	RMS, %	DOFS _{TC}	DOFS _{TrC}	δ _{rand} , %	δ _{sys} , %	r _{FTIR-DOAS}
2_mw_std: 2914,55–2914,74; 2925,84–2925,95	OE, S _a = 2σ	0,12 ± 0,09	1,2 ± 0,2	0,2 ± 0,1	52 ± 33	13,8 ± 6,8	0,10
	T–P, α = 100	0,11 ± 0,04	1,2 ± 0,1	0,09 ± 0,04	21 ± 13	10,8 ± 1,8	0,20
1_mw: 2914,30–2914,85	OE, S _a = 2σ	0,11 ± 0,03	1,7 ± 0,2	0,68 ± 0,12	35 ± 16	24 ± 11	0,64
	T–P, α = 10	0,11 ± 0,03	2,4 ± 0,2	0,65 ± 0,09	33 ± 14	19,8 ± 8,2	0,69
	T–P, α = 100	0,11 ± 0,03	1,6 ± 0,2	0,31 ± 0,08	18,7 ± 6,9	11,7 ± 1,7	0,68
2_mw: 2890,275–2890,378; 2914,30–2914,85	OE, S _a = 2σ	0,12 ± 0,03	1,8 ± 0,2	0,70 ± 0,12	42 ± 23	23 ± 15	0,53
	T–P, α = 100	0,12 ± 0,03	1,6 ± 0,2	0,31 ± 0,08	19,4 ± 6,8	11,7 ± 4,5	0,65

Примечание. Результаты получены для соответствующих методик, характеризующихся спектральными интервалами и типом/степенью регуляризации, указанными в колонках 1 и 2 соответственно.

2013–2014 гг.: среднее среднеквадратическое рассогласование между измеренным и рассчитанным спектрами (RMS); DOFS_{TC} и DOFS_{TrC} для всей толщи атмосферы и тропосферы соответственно; оценки случайной (δ_{rand}) и систематической (δ_{sys}) составляющих погрешности определения NO₂; коэффициент корреляции r_{FTIR-DOAS} между одновременными измерениями FTIR (TrC_{FTIR} NO₂) и DOAS (TrC_{DOAS} NO₂). Данные DOAS при необходимости усреднялись за период регистрации FTIR-спектра. Отметим, что из полного набора 24 протестированных вариантов для всех трех рассматриваемых методик (2_mw_std, 1_mw и 2_mw) в табл. 1 представлены только семь, которые показали наиболее высокие коэффициенты корреляции между TrC_{FTIR} NO₂ и TrC_{DOAS} NO₂: по два варианта для 2_mw_std и 2_mw и три варианта для 1_mw.

При анализе результатов, полученных в ходе тестирования вариантов методик, в первую очередь уделялось внимание значению коэффициента корреляции r_{FTIR-DOAS} между одновременными FTIR- и DOAS-измерениями тропосферного содержания NO₂. Предполагалось, что r_{FTIR-DOAS} является объективным критерием возможности определения тропосферного содержания NO₂ по FTIR-измерениям. Для нескольких вариантов методик 1_mw и 2_mw r_{FTIR-DOAS} ~ 0,7, что явно свидетельствует о возможности определения тропосферного содержания NO₂ по FTIR-измерениям. Выбор оптимального варианта методики определения тропосферного содержания NO₂ проводился следующим образом:

– по каждому из критериев (r_{FTIR-DOAS}, RMS, DOFS_{TC}, случайная и систематическая составляющие погрешности) выделялись варианты методик, имеющие наилучшие целевые значения, и каждому из таких вариантов присваивался условный 1 балл (в табл. 1 данные варианты выделены полужирным);

– варианты методик ранжировались по количеству «набранных баллов».

Результаты, приведенные в табл. 1, позволяют заключить, что наиболее перспективными (наибольшее количество «баллов») являются два варианта методики 1_mw, основанные на измерениях в спектральном интервале 2914,30–2914,85 см⁻¹ и использующие регуляризацию Тихонова–Филлипса с параметрами α = 10 (r_{FTIR-DOAS} = 0,69; DOFS_{TrC} = 0,65; RMS = 0,11; δ_{rand} = 33% и δ_{sys} = 19,8%) и α = 100 (r_{FTIR-DOAS} = 0,68; DOFS_{TrC} = 0,31; RMS = 0,11; δ_{rand} = 18,7%; δ_{sys} = 11,7%). Эти варианты в табл. 1 выделены курсивом. Формально определение содержания NO₂ в тропосфере возможно при DOFS_{TrC} ≥ 1,0, что в нашем случае не выполняется. Однако по сравнению с традиционно применяемой на сети станций IRWG NDACC стратегией определения общего содержания NO₂ (2_mw_std: два спектральных интервала 2914,55–2914,74 см и 2925,84–2925,95 см⁻¹ [13]) выбранные нами варианты методики 1_mw, использующие регуляризацию Тихонова–Филлипса (α = 10 и α = 100), показывают более высокую чувствительность к тропосферным слоям — это следует как из значения коэффициента корреляции r_{FTIR-DOAS}, так и из значения DOFS_{TrC}. Дополнительно отметим, что стратегия определения TrC_{FTIR} NO₂, использующие один спектральный интервал 2914,30–2914,85 см⁻¹, характеризуются наилучшей сходимостью итерационного процесса.

Из двух вариантов (α = 10 и α = 100) стратегия определения содержания NO₂ в тропосфере для α = 100 является, с нашей точки зрения, более предпочтительной (несмотря на более низкое значение DOFS), поскольку, во-первых, она характеризуется меньшими значениями случайной и систематической погрешностей определения TrC_{FTIR} NO₂ и, во-вторых, при близких значениях коэффициента корреляции r_{FTIR-DOAS} систематическая разница diff_{FTIR-DOAS} и среднеквадратическая разность σ_{FTIR-DOAS} между массивами TrC_{FTIR} NO₂ и TrC_{DOAS} NO₂ за 2013–2014 гг. имеют меньшие значения для этой стратегии:

- при $\alpha = 100$
 $\text{diff}_{\text{FTIR-DOAS}} = (2,1 \pm 3,2) \cdot 10^{15} \text{ молек./см}^2$,
 $\sigma_{\text{FTIR-DOAS}} = (3,9 \pm 5,3) \cdot 10^{15} \text{ молек./см}^2$;
- при $\alpha = 10$
 $\text{diff}_{\text{FTIR-DOAS}} = (4,9 \pm 3,5) \cdot 10^{15} \text{ молек./см}^2$,
 $\sigma_{\text{FTIR-DOAS}} = (6,1 \pm 6,4) \cdot 10^{15} \text{ молек./см}^2$.

Диаграмма рассеяния, построенная для соответствующих массивов одновременных измерений $\text{TrC}_{\text{FTIR}} \text{NO}_2$ и $\text{TrC}_{\text{DOAS}} \text{NO}_2$ (2013–2014 гг., $N = 1399$ пар измерений), представлена на рис. 1.

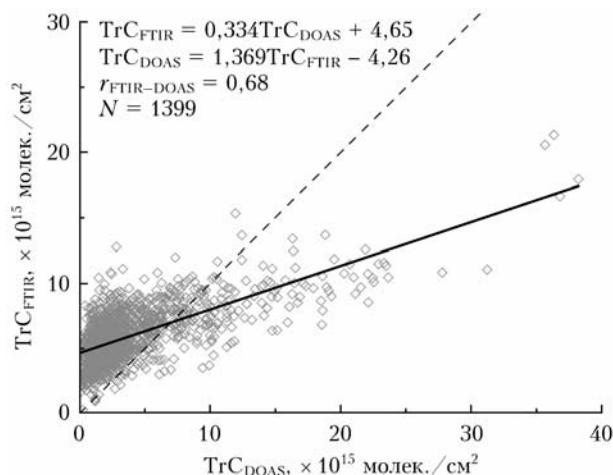


Рис. 1. Диаграмма рассеяния для массивов одновременных измерений $\text{TrC}_{\text{FTIR}} \text{NO}_2$ и $\text{TrC}_{\text{DOAS}} \text{NO}_2$ за период 2013–2014 гг. Вариант методики 1_mw, T–P, $\alpha = 100$

На рис. 2, а для выбранной нами стратегии (2914,30–2914,85 см^{-1} , T–P $\alpha = 100$) приведены измеренный 13.09.2013 г. в 11:11:03 UTC при зенитном угле солнца $\text{SZA} = 58,04$ и рассчитанный спектры, а также разница между ними. На рис. 2, б представлена чувствительность двух методов измерений [26] (так называемые усредняющие ядра для общего содержания) для того же спектра. Как видно из рис. 2, б, чувствительность FTIR-измерений имеет минимум у поверхности земли и увеличивается с высотой в тропосфере.

Необходимо отметить, что DOAS- и FTIR-методы имеют различную геометрию и чувствительность измерений к различным слоям атмосферы, поэтому значения $\text{TrC}_{\text{DOAS}} \text{NO}_2$ и $\text{TrC}_{\text{FTIR}} \text{NO}_2$, получаемые при помощи этих двух методов дистанционного зондирования атмосферы, относятся к пространственно близким, но не идентичным областям тропосферы. Учитывая тот факт, что станция СПбГУ расположена в пригороде Санкт-Петербурга, мы полагаем, что вероятны значительные пространственные (от сотен метров до нескольких километров) неоднородности поля содержания NO_2 в нижних слоях атмосферы, обусловленные выбросами множества источников различной локализации и интенсивности. Эти факторы, наряду с ограниченной чувствительностью FTIR-измерений NO_2 к тропосферным слоям ($\text{DOFS} = 0,3\text{--}0,6$), определяют степень коррелированности ($r_{\text{FTIR-DOAS}}$) рядов $\text{TrC}_{\text{DOAS}} \text{NO}_2$ и $\text{TrC}_{\text{FTIR}} \text{NO}_2$ (т.е. результатов одновременных DOAS- и FTIR-измерений).

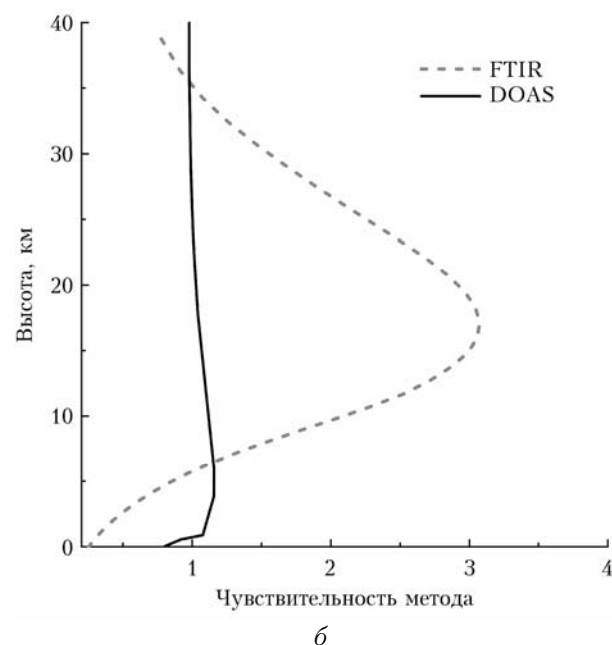
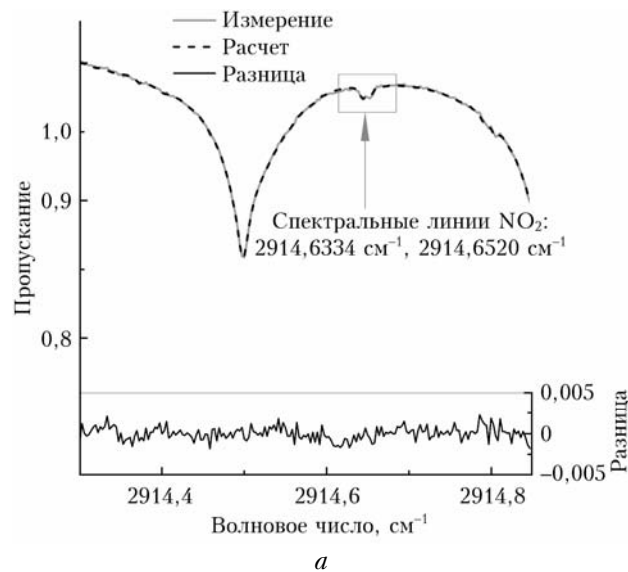


Рис. 2. Измеренный 13.09.2013 г. в 11:11:03 UTC и рассчитанный FTIR-спектры, а также разница между ними (а); сравнение чувствительности FTIR- и DOAS-методов, рассчитанной для типичных условий измерений (б)

В качестве примера сравним результаты единичных измерений $\text{TrC}_{\text{FTIR}} \text{NO}_2$ и $\text{TrC}_{\text{DOAS}} \text{NO}_2$ в период с 12 по 15 сентября 2013 г. (рис. 3), когда были зарегистрированы максимальные за 2013–2014 гг. значения $\text{TrC} \text{NO}_2$ как по результатам FTIR-, так и по результатам DOAS-мониторинга атмосферы. Данные на рис. 3 показывают согласованные временные изменения, что подтверждается высокими значениями коэффициента корреляции $r = 0,91$ (r рассчитан для 31 пары совпадающих по времени FTIR- и DOAS-измерений). Отметим, что он существенно выше, чем значение $r = 0,68$, полученное для всего массива единичных измерений за 2013–2014 гг.

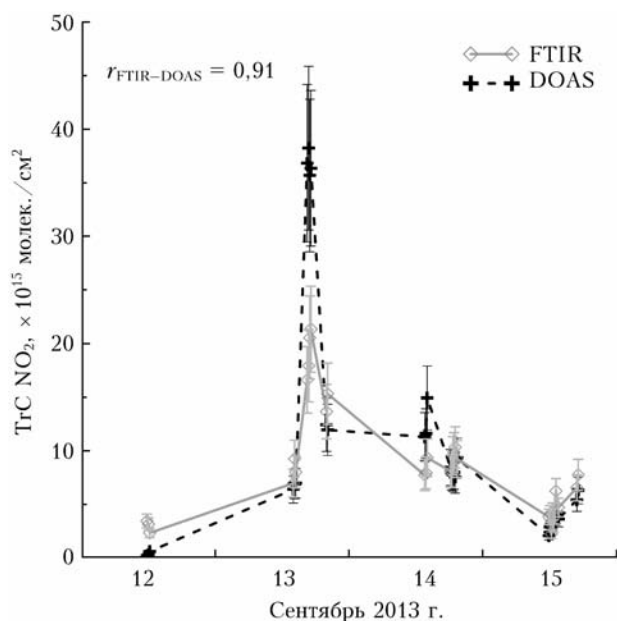


Рис. 3. Результаты одновременных измерений $\text{TrC}_{\text{FTIR}} \text{NO}_2$ и $\text{TrC}_{\text{DOAS}} \text{NO}_2$ 12–15.09.2013 г. и оценки их случайных погрешностей

Особенностью рассматриваемого четырехдневного периода также являются значительные вариации тропосферного содержания NO_2 — от фоновых значений (min) до уровней, свидетельствующих о наличии сильных антропогенных загрязнений (max):

— $\text{TrC}_{\text{FTIR}} \text{NO}_2$: max = $21,3 \cdot 10^{15}$ молек./см², min = $2,2 \cdot 10^{15}$ молек./см² при mean = $(8,5 \pm 5,2) \times 10^{15}$ молек./см²;

— $\text{TrC}_{\text{DOAS}} \text{NO}_2$: max = $38,2 \cdot 10^{15}$ молек./см², min = $0,17 \cdot 10^{15}$ молек./см² при mean = $(10,2 \pm 11,0) \cdot 10^{15}$ молек./см².

Совместный анализ рядов среднедневных значений TrC_{FTIR} и TrC_{DOAS} для совпадающих дат измерений за 2009–2022 гг. показал, что коэффициент корреляции этих рядов составил $r_{\text{FTIR-DOAS}} = 0,61$. Важно отметить, что оба ряда представляют собой результаты измерений в специфических атмосферных условиях при отсутствии облачности, поскольку FTIR-спектры регистрируются в условиях ясного неба. Средние, медианные, максимальные значения для TrC_{FTIR} и TrC_{DOAS} , а также среднеквадратический разброс (σ) для этих массивов приведены в табл. 2. Массив среднедневных значений TrC_{FTIR} за 2009–2022 гг. представлен на рис. 4.

Таблица 2

Средние, медианные, максимальные значения и среднеквадратический разброс (σ) для массивов TrC_{FTIR} и TrC_{DOAS} с совпадающими датами измерений (2009–2022 г.)

Параметр	TrC_{FTIR} , $\times 10^{15}$ молек./см ²	TrC_{DOAS} , $\times 10^{15}$ молек./см ²
Среднее	5,86	3,78
Медиана	5,71	2,61
Максимум	14,4	33,7
σ	1,95	3,92

Данные FTIR-измерений на станции атмосферного мониторинга СПбГУ (рис. 4) свидетельствуют об увеличении содержания NO_2 в тропосфере. Полученные простейшие оценки скорости роста ($\pm 95\%$ доверительный интервал) составляют $0,71 \pm 0,01\%$ в год. Оценка тренда TrC_{FTIR} в основном характеризует долговременные тенденции в тех тропосферных слоях, где используемый метод измерений имеет максимальную чувствительность: для FTIR это слои на высотах 5–10 км с максимумом на верхней границе тропосферы. Заметим, что детальный анализ трендов не предполагался в рамках данной работы.

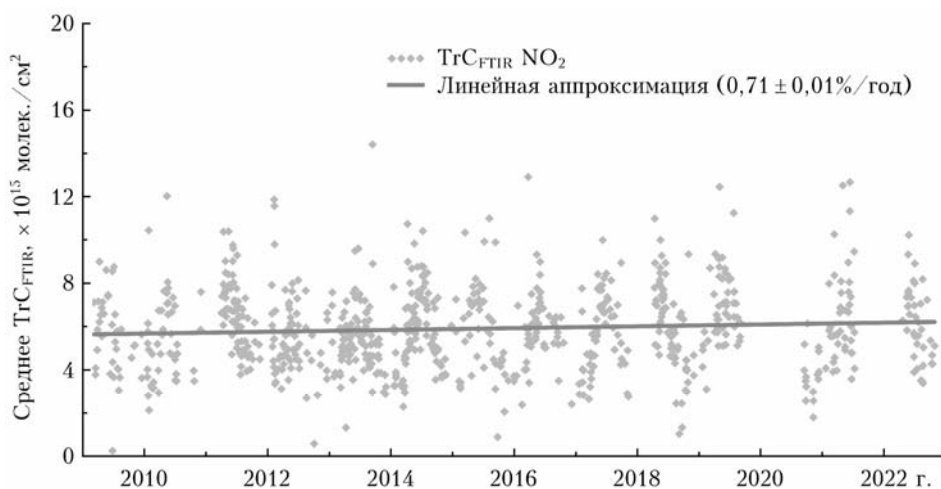


Рис. 4. Ряд среднедневных значений $\text{TrC}_{\text{FTIR}} \text{NO}_2$ и соответствующая линейная аппроксимация за период 2009–2022 гг.

Заключение

На основе анализа FTIR-спектров высокого спектрального разрешения, зарегистрированных на станции атмосферного мониторинга СПбГУ за 2009–2022 гг., исследована возможность определения тропосферного содержания NO_2 по наземным измерениям прямого солнечного излучения в среднем ИК-диапазоне.

Среди протестированных вариантов методик наилучшее согласие с одновременными независимыми DOAS-измерениями тропосферного содержания NO_2 показала методика, основанная на использовании спектрального интервала $2914,30\text{--}2914,85\text{ см}^{-1}$ в сочетании с регуляризацией Тихонова–Филлипса. Чувствительность FTIR-измерений для выбранной методики определения тропосферного содержания NO_2 имеет минимум у поверхности земли и увеличивается с высотой в тропосфере. Для периода 2013–2014 гг., использовавшегося при тестировании FTIR-методики, значения коэффициента корреляции между совпадающими по времени единичными FTIR- и DOAS-измерениями составляет $r_{\text{FTIR-DOAS}} = 0,68$, систематическая разница $\text{diff}_{\text{FTIR-DOAS}} = (2,1 \pm 3,2) \cdot 10^{15}$ молек./ см^2 , средне-квадратическая разность $\sigma_{\text{FTIR-DOAS}} = (3,9 \pm 5,3) \times 10^{15}$ молек./ см^2 . В случае значительных вариаций тропосферного содержания NO_2 , наблюдавшихся, например, 12–15 сентября 2013 г., значение коэффициента корреляции r между единичными FTIR- и DOAS-измерениями может составлять $\sim 0,9$ и выше. Следовательно, FTIR-измерения позволяют уверенно детектировать высокие уровни тропосферного содержания NO_2 на станции СПбГУ. Результаты долговременного (2009–2022 гг.) FTIR-мониторинга на станции СПбГУ свидетельствуют об увеличении содержания NO_2 в тропосфере (в диапазоне 5–10 км) со скоростью $0,71 \pm 0,01\%$ в год.

Благодарности. Авторы благодарят Dr. Corinne Vigouroux (BIRA-IASB, Belgium) за участие в постановке задачи, консультации и обсуждение результатов. Фурье-спектрометрические измерения проведены с использованием оборудования ресурсного центра «Геомодель» (Научный парк СПбГУ).

Финансирование. Исследование выполнено при поддержке РНФ (грант № 23-27-00019).

Список литературы

1. Экологический портал Санкт-Петербурга. Комитет по природопользованию, охране окружающей среды и обеспечению экологической безопасности. Состояние окружающей среды. Атмосферный воздух. URL: <https://www.infoeco.ru/index.php?id=53>.
2. Molina J.M., Molina L.T. Megacities and atmospheric pollution // J. Air Waste Manag. Associat. 2004. V. 54, N 6. P. 644–680. DOI: 10.1080/10473289.2004.10470936.
3. Seinfeld J.H., Pandis S.N. Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 2006. P. 1232.
4. Ионов Д.В., Поберовский А.В., Ионов В.В. Дистанционные спектроскопические измерения содержания

- NO_2 в городском воздухе (на примере Санкт-Петербурга) // Журн. прикладной спектроскопии. 2017. Т. 84, № 1. С. 127–131.
5. Ионов Д.В., Кшевецкая М.А., Тимофеев Ю.М., Поберовский А.В. Содержание NO_2 в стратосфере по данным наземных измерений солнечного ИК-излучения // Изв. РАН. Физ. атмосф. и океана. 2013. Т. 49, № 5. С. 565–575.
 6. Platt U., Stutz J. Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS), Principles and Applications. Berlin–Heidelberg: Springer, 2008. P. 598. DOI: 10.1007/978-3-540-75776-4.
 7. Макарова М.В., Курнер О., Тимофеев Ю.М., Поберовский А.В., Имхасин Х.Х., Осипов С.И., Макаров Б.К. Анализ изменчивости атмосферного метана вблизи Санкт-Петербурга по данным наземных измерений и моделирования // Изв. РАН. Физ. атмосф. и океана. 2015. Т. 51, № 2. С. 201–209. DOI: 10.7868/S0002351515010083.
 8. Vigouroux C., Bauer Aquino C.A., Bauwens M., Becker C., Blumenstock T., De Mazière M., García O., Grutter M., Guarin C., Hannigan J., Hase F., Jones N., Kivi R., Koshelev D., Langerock B., Lutsch E., Makarova M., Metzger J.-M., Müller J.-F., Notholt J., Ortega I., Palm M., Paton-Walsh C., Poberovskii A., Rettinger M., Robinson J., Smale D., Stavroukou T., Strömme W., Strong K., Sussmann R., Té Y., Toon G. NDACC harmonized formaldehyde time series from 21 FTIR stations covering a wide range of column abundances // Atmos. Meas. Tech. 2018. V. 11. P. 5049–5073. DOI: 10.5194/amt-11-5049-2018.
 9. Lutsch E., Strong K., Jones D.B.A., Blumenstock T., Conway S., Fisher J.A., Hannigan J.W., Hase F., Kasai Y., Mahieu E., Makarova M., Morino I., Nagahama T., Notholt J., Ortega I., Palm M., Poberovskii A.V., Sussmann R., Warneke T. Detection and attribution of wildfire pollution in the Arctic and northern midlatitudes using a network of Fourier-Transform infrared spectrometers and GEOS-Chem // Atmos. Chem. Phys. 2020. V. 20. P. 12813–12851. DOI: 10.5194/acp-20-12813-2020.
 10. IRWG NDACC. URL: <https://www2.acom.ucar.edu/irwg> (дата обращения: 16.08.2023).
 11. Поберовский А.В. Наземные измерения ИК-спектров солнечного излучения с высоким спектральным разрешением // Оптика атмосф. и океана. 2010. Т. 23, № 1. С. 56–58; Poberovskii A.V. High-resolution ground measurements of the IR spectra of solar radiation // Atmos. Ocean. Opt. 2010. V. 23, N 2. P. 161–164.
 12. Тимофеев Ю.М., Васильев А.В. Теоретические основы атмосферной оптики. СПб.: Наука, 2003. 474 с.
 13. García O.E., Schneider M., Sepúlveda E., Hase F., Blumenstock T., Cuevas E., Ramos R., Gross J., Barthlott S., Röhling A.N., Sanromá E., González Y., Gómez-Peláez Á.J., Navarro-Comas M., Puenteadura O., Yela M., Redondas A., Carreño V., León-Luis S.F., Reyes E., García R.D., Rivas P.P., Romero-Campos P.M., Torres C., Prats N., Hernández M., López C. Twenty years of ground-based NDACC FTIR spectrometry at Izaña Observatory – overview and long-term comparison to other techniques // Atmos. Chem. Phys. 2021. V. 21. P. 15519–15554. DOI: 10.5194/acp-21-15519-2021.
 14. Gordon I.E., Rothman L.S., Hill C., Kochanov R.V., Tan Y., Bernath P.F., Birk M., Boudon V., Campargue A., Chance K.V., Drouin B.J., Flaud J.-M., Gama-che R.R., Hodges J.T., Jacquemart D., Perevalov V.I., Perrin A., Shine K.P., Smith M.-A.H., Tennyson J., Toon G.C., Tran H., Tyuterev V.G., Barbe A., Császár A.G., Devi V.M., Furtenbacher T., Harrison J.J.,

- Hartmann J.-M., Jolly A., Johnson T.J., Karman T., Kleiner I., Kyuberis A.A., Loos J., Lyulin O.M., Massie S.T., Mikhailenko S.N., Moazzen-Ahmadi N., Müller H.S.P., Naumenko O.V., Nikitin A.V., Polyansky O.L., Rey M., Rotger M., Sharpe S.W., Sung K., Starikova E., Tashkun S.A., Vander Auwera J., Wagner G., Wilzewski J., Wcislo P., Yu S., Zak E.J. The HITRAN2016 molecular spectroscopic database // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2017. V. 203. P. 3–69. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2016.06.038.
15. Toon G.C., Blavier J.F., Keeyoon Sung, Rothman L.S., Gordon I.E. HITRAN spectroscopy evaluation using solar occultation FTIR spectra // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2016. V. 182. P. 324–336. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2016.05.021.
 16. S5P Routine Operations Consolidated Validation Report. Issue 18.01.00. 3 April 2023. P. 196. URL: <https://mpc-vdaf.tropomi.eu/ProjectDir/report/pdf/S5P-MPC-IASB-ROCVR-18.01.00-FINAL.pdf>.
 17. NDACC, NCEP Data Access. URL: <https://www-air.larc.nasa.gov/missions/ndacc/data.html?NCEP=ncep-list>.
 18. Rodgers C.D. *Inverse Methods for Atmospheric Sounding: Theory and Practice*. Singapore: World Scientific Publishing, 2000. V. 2. 256 p. DOI: 10.1142/3171.
 19. Garcia R.R., Marsh D.R., Kinnison D.E., Boville B.A., Sassi F. Simulation of secular trends in the middle atmosphere, 1950–2003 // *J. Geophys. Res.* 2007. V. 112. P. D09301. DOI: 10.1029/2006JD007485.
 20. Тихонов А.Н. О решении некорректно поставленных задач и методе регуляризации // Докл. АН СССР. 1963. Т. 151, № 3. С. 501–504.
 21. Vigouroux C., Stavrakou T., Whaley C., Dils B., Dufolot V., Hermans C., Kumps N., Metzger J.-M., Sco-
 - las F., Vanhaelewyn G., Müller J.-F., Jones D.B.A., Li Q., De Mazière M. FTIR time-series of biomass burning products (HCN, C₂H₆, C₂H₂, CH₃OH, and HCOOH) at Reunion Island (21° S, 55° E) and comparisons with model data // *Atmos. Chem. Phys.* 2012. V. 12. P. 10367–10385. DOI: 10.5194/acp-12-10367-2012.
 22. Hase F., Hannigan J.W., Coffey M.T., Goldman A., Höpfner M., Jones N.B., Rinsland C.P., Wood S.W. Intercomparison of retrieval codes used for the analysis of high-resolution, ground-based FTIR measurements // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2004. V. 87. P. 25–52.
 23. Chesnokova T.Yu., Makarova M.V., Chentsov A.V., Kostsov V.S., Poberovskii A.V., Zakharov V.I., Rokotyan N.V. Estimation of the impact of differences in the CH₄ absorption line parameters on the accuracy of methane atmospheric total column retrievals from ground-based FTIR spectra // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2020. V. 254. P. 107187. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2020.107187.
 24. Steck T. Methods for determining regularization for atmospheric retrieval problems // *Appl. Opt.* 2002. V. 41, N 9. P. 1788–1797. DOI: 10.1364/ao.41.001788.
 25. Sussmann R., Forster F., Rettinger M., Jones N. Strategy for high-accuracy-and-precision retrieval of atmospheric methane from the mid-infrared FTIR network // *Atmos. Meas. Tech.* 2011. V. 4. P. 1943–1964. DOI: 10.5194/amt-4-1943-2011.
 26. Ionov D., Poberovskii A. Quantification of NO_x emission from St. Petersburg (Russia) using mobile DOAS measurements around entire city // *Int. J. Remote Sens.* 2015. V. 36, N 9. P. 2486–2502. DOI: 10.1080/01431161.2015.1042123.

M.V. Makarova, D.V. Ionov, H.H. Imkhasin, A.V. Poberovskii, A.V. Polyakov, V.S. Kostsov, B.K. Makarov, S.C. Foka. **Retrieval of NO₂ tropospheric column from ground-based FTIR measurements of direct solar radiation.**

Based on the analysis of high-resolution FTIR spectra recorded at the atmospheric monitoring station of St. Petersburg State University during 2009–2022, a possibility of deriving NO₂ tropospheric column from ground-based measurements of direct solar radiation in the mid-IR range is studied. The best agreement (correlation coefficient $r = 0.68$) with simultaneous DOAS measurements of tropospheric NO₂ column at the same monitoring station is demonstrated by a retrieval strategy based on the use of the spectral range 2914.30–2914.85 cm⁻¹ in combination with Tikhonov–Phillips regularization. It is shown that FTIR measurements make it possible to detect high levels of tropospheric NO₂ at the SPbU monitoring station. Our results can be used at the FTIR stations of the NDACC network for significant expansion of the geography of tropospheric NO₂ monitoring.