ИЗВЕСТИЯ РАН. ФИЗИКА АТМОСФЕРЫ И ОКЕАНА, 2013, том 49, № 5, с. 565–575

УДК 551.510.41

# СОДЕРЖАНИЕ $NO_2$ В СТРАТОСФЕРЕ ПО ДАННЫМ НАЗЕМНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ СОЛНЕЧНОГО ИК-ИЗЛУЧЕНИЯ

**© 2013 г. Д. В. Ионов, М. А. Кшевецкая, Ю. М. Тимофеев, А. В. Поберовский**

*Санкт-Петербургский государственный университет 198504 Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, 1*

*E-mail: ionov@troll.phys.spbu.ru*

Поступила в редакцию 29.05.2012 г., после доработки 26.09.2012 г.

Рассмотрены результаты регулярных наблюдений за содержанием $NO_2$ в атмосфере по измерениям солнечного ИК-излучения в районе Санкт-Петербурга с помощью спектрометра высокого спектрального разрешения. Спектры поглощения мультиплета $NO_2$ в окрестности ~2915 см$^{-1}$ позволили извлечь информацию о вариациях общего содержания $NO_2$ в стратосфере в 2009–2011 гг. Точность этих данных оценена путем их сопоставления с данными независимых наземных и спутниковых измерений. Оценены параметры сезонного цикла стратосферного содержания $NO_2$. Накопленный массив данных измерений в ИК-области позволил выделить компоненту дневного фотохимического роста $NO_2$ в стратосфере и оценить его скорость.

**Ключевые слова:** двуокись азота, спектроскопические измерения, Фурье-интерферометр.

**DOI:** 10.7868/S0002351513040056

## ВВЕДЕНИЕ

В отсутствие нижнетропосферного загрязнения основная масса атмосферной двуокиси азота ($NO_2$) сосредоточена в стратосфере. $NO_2$ входит в группу окислов азота (NO, $NO_2$ и $NO_3$), тесно связанных между собой через реакции фотолиза и окисления [1]. Взаимно превращающиеся друг в друга NO и $NO_2$ ($NO_x$) образуются в стратосфере главным образом в результате окисления закиси азота $N_2O$ [2]. При этом группа $NO_x$, с одной стороны, участвует в каталитическом разрушении озона, а с другой стороны, замедляет это разрушение, преобразуя активные в отношении озона соединения хлора и водорода в неактивные – такие как $ClONO_2$ и $HNO_3$ [2]. Таким образом, регулярные измерения стратосферного содержания $NO_2$ актуальны в задаче мониторинга озоносферы. Вместе с тем современные оценки многолетних трендов $NO_2$ в стратосфере носят противоречивый характер, и причины этих долговременных изменений до конца не ясны (см., например [3, 4]).

Наблюдения $NO_2$ в атмосфере ведутся несколько десятилетий с использованием различных методик и инструментальных средств. Большая часть наземных дистанционных наблюдений выполняется в рамках международной сети NDACC (Network for the Detection of Atmospheric Composition Change, [5]), представляющей собой глобальную сеть станций долговременных наблюдений газового состава атмосферы. Для измерений стратосферного содержания $NO_2$ на этих станциях используется спектрометрия рассеянного из зенита видимого солнечного излучения в условиях сумерек, а также прямого солнечного ИК-излучения в дневных условиях [5]. Одними из первых мониторинг стратосферного содержания $NO_2$ начали осуществлять в конце 80-х–начале 90-х годов в СССР на Кисловодской высокогорной научной станции (измерения по прямому солнечному излучению) и Звенигородской научной станции (измерения по рассеянному из зенита солнечному излучению) ИФА РАН [6, 7]. Измерения содержания $NO_2$ в глобальном масштабе осуществлялись в течение многих лет и выполняются сейчас в ряде спутниковых экспериментов. В частности, большое количество информации о вертикальном распределении $NO_2$ получено благодаря затменным измерениям солнечного ИК-излучения с помощью спутниковых приборов HALOE, ACE-FTS и видимого излучения с помощью приборав SAGE I–III, ACE-MAESTRO, лимбовым измерениям ИК-излучения с помощью приборов ILAS I–II, MIPAS и измерениям видимого излучения с помощью прибора OSIRIS, а также измерениям видимого излучения при заходе звезд с помощью прибора GOMOS. Помимо затменных и лимбовых спутниковых экспериментов мониторинг глобального распределения содержания $NO_2$ в толще атмосферы осуществляется в течение последних десятилетий сканирующими спутниковыми спектрометрами по надирным измерени-

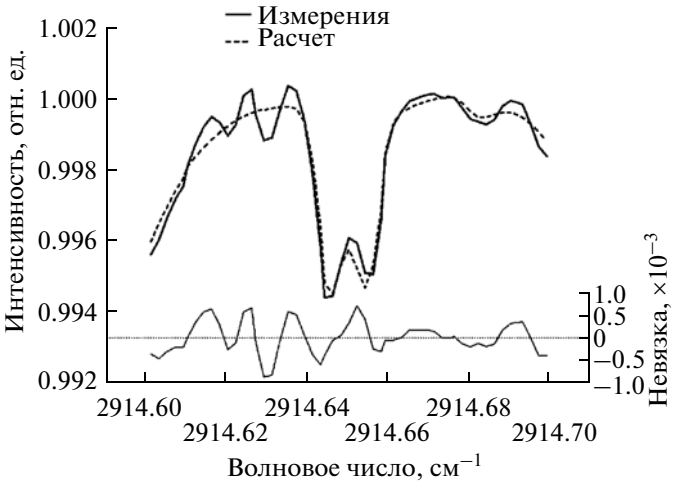


**Рис. 1.** Пример интерпретации спектра прямого солнечного ИК-излучения, зарегистрированного в НИИФ СПбГУ 11 апреля 2010 г. Время измерений 11:59, зенитный угол солнца 56°, измеренное вертикальное содержание $NO_2$ составило $2.51 \times 10^{15}$ молек/см$^2$.

ям уходящего видимого излучения (GOME 1–2, SCIAMACHY и OMI).

Начиная с 2009 г., НИИ физики СПбГУ осуществляет в районе Санкт-Петербурга (Петергоф, 59°88′ N, 29°82′ E) регулярные измерения содержания $NO_2$ в толще атмосферы методом ИК-спектрометрии по прямому солнечному излучению [8, 9]. В настоящей работе представлены характеристики вариаций стратосферного содержания $NO_2$, полученные на основе анализа результатов измерений в 2009–2011 гг., проведен анализ точности ИК-метода на основе сопоставлений с данными независимых (наземных и спутниковых) измерений, определены параметры сезонного цикла стратосферного содержания $NO_2$, получены оценки скорости фотохимического роста дневного содержания $NO_2$ в стратосфере.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ $NO_2$ ПО ИЗМЕРЕНИЯМ ИК-ИЗЛУЧЕНИЯ

В основе методики определения содержания $NO_2$ в толще атмосферы лежит анализ спектра молекулярного поглощения прямого ИК солнечного излучения. В ИК-области спектра расположено несколько полос сильного поглощения $NO_2$, однако большинство из них перекрываются полосами интенсивного поглощения водяного пара ($H_2O$), что делает эти участки спектра малопригодными для наземных измерений содержания $NO_2$ ввиду обычно высоких концентраций $H_2O$ у поверхности земли. В этой связи ряд линий поглощения $NO_2$, расположенных в окрестности 3.4 мкм, оказывается предпочтительнее для наземных измерений [10].

Измерения спектров солнечного излучения осуществлялись на созданном в НИИФ СПбГУ спектральном комплексе на базе спектрометра высокого разрешения Bruker-IFS125 HR и солнечной следящей системы для наведения на диск солнца. Прибор Bruker-IFS125 представляет собой инфракрасный Фурье-интерферометр со спектральным разрешением, достигающим 0.002 см$^{-1}$ в спектральной области 1–15 мкм [8]. Для определения атмосферного содержания $NO_2$ использовались измерения в спектральном микроокне 2914.6–2914.7 см$^{-1}$, которое включает в себя двойную колебательно-вращательную линию поглощения $NO_2$ с центрами около 2914.6434 и 2914.6520 см$^{-1}$ (рис. 1). Интерпретация спектров выполнялась с помощью программного обеспечения SFIT2 v3.93 [11], специально разработанного для решения обратных задач по восстановлению вертикальных распределений различных газов по наземным измерениям на ИК Фурье-интерферометрах. Алгоритм SFIT2 основан на методе оптимальной оценки (статистической регуляризации) и использует прямой подход в расчете спектров пропускания атмосферы (line-by-line). Необходимые для расчетов параметры тонкой структуры полос молекулярного поглощения были заимствованы из спектроскопической базы данных HITRAN-2004 [12]. Априорная информация о состоянии атмосферы (о профилях температуры и давления) на каждый день измерений заимствовалась из данных ежедневного аэрологического зондирования на станции Воейково (59°95′ N, 30°71′ E) [13].

Используемая для определения содержания $NO_2$ полоса поглощения в микроокне ~2914 см$^{-1}$ представлена на рис. 1. Рисунок содержит пример интерпретации спектра прямого солнечного излучения 11 апреля 2010 г. При решении обратной задачи минимизируется расхождение между измеренным и рассчитанным на основе модели радиационного переноса спектрами излучения. Помимо $NO_2$, в расчете учитывались также вклады молекулярного поглощения некоторых других компонентов – водяного пара ($H_2O$), метана ($CH_4$) и изотопа воды HDO. Поиск решения (общего содержания (ОС) $NO_2$) представляет собой итерационный процесс, критерием завершения которого является сходимость задачи, т.е. соответствие спектральной невязки величине приборного шума. Поэтому оценка шума имеет важное значение при интерпретации измерений и учитывается в алгоритме решения как параметр отношения сигнал/шум. Для спектра на рис. 1 это отношение составило 921 (в среднем отношение сигнал/шум составляло ~550). Следует подчеркнуть малость молекулярного поглощения в рассматриваемых линиях $NO_2$: его вклад в оптическую толщу атмо-

сферы даже в центрах линий составляет лишь тысячные доли (см. рис. 1).

Реализованная в алгоритме SFIT2 схема интерпретации спектров предполагает варьирование профиля вертикального распределения $NO_2$ в атмосфере относительно априорного профиля. В качестве последнего использовался известный профиль из стандартной среднегодовой модели U.S. Standard [14] (см. ниже). Априорная неопределенность этого профиля была задана в форме модельной ковариационной матрицы с радиусом корреляции 5 км и величиной неопределенности 50% на каждом уровне. Вертикальные профили концентраций других компонент – $H_2O$, $CH_4$ и HDO – не варьировались, а изменялись только их общие содержания (профили масштабировались по высоте). Следует отметить, что реальное вертикальное распределение $NO_2$ в атмосфере, по-видимому, существенно отличается от выбранного нами априорного профиля – главным образом, в тропосфере и особенно в приземном слое. Вблизи Санкт-Петербурга содержание $NO_2$ в нижней тропосфере может существенно превышать фоновые значения, что подтверждается результатами независимых наземных и спутниковых измерений [15–17]. Однако проведенные тесты и численные эксперименты с использованием различных видов априорного профиля с повышенным тропосферным содержанием $NO_2$ не выявили на достоверном уровне сколь-нибудь значимой чувствительности данного метода измерений к вариациям содержания $NO_2$ в тропосфере. Эта особенность уже была описана в ряде работ [18, 19], и было показано, что подобные измерения содержат информацию о содержании $NO_2$ преимущественно в стратосфере (см. ниже).

Оценки случайной погрешности единичного измерения ОС $NO_2$ в алгоритме SFIT2 составляют в среднем ~8%. Следует отметить, что систематические ошибки определения содержания $NO_2$ ИК-методом, обусловленные неопределенностью вертикального профиля $NO_2$, могут составлять ~30% [20].

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ СОДЕРЖАНИЯ $NO_2$ С ПОМОЩЬЮ ИК-СПЕКТРОМЕТРА

Всего в период с апреля 2009 г. по октябрь 2011 г. было получено и обработано 1052 спектра ИК-излучения с полосой поглощения $NO_2$ в окрестности 2914 см$^{-1}$ в течение 182 дней наблюдений (53 дня в 2009 г., 56 дней в 2010 г. и 73 дня в 2011 г.). Основная доля измерений приходится на весенне-летний период (апрель–июль), что определяется благоприятными погодными условиями. Количество дней с наблюдениями в эти месяцы максимально (около 30 дней в месяц за период 2009–2011 гг.); минимальное количество наблюдений выполнено в ноябре и декабре (по 3 дня за период 2009–2011 гг.). Количество спектров, зарегистрированных в течение дня, составляло от 1 до 16.

По результатам интерпретации индивидуальных спектров рассчитывались среднедневные значения ОС $NO_2$. При этом в качестве среднего использовалось средневзвешенное, где весом являлась оценка случайной погрешности определения содержания $NO_2$ при интерпретации индивидуального спектра в алгоритме SFIT2. Поскольку стратосферное содержание $NO_2$ имеет выраженный суточный цикл, включающий дневной рост $NO_2$, эти вариации учитывались при расчете средних – данные измерений приводились к моменту местного полдня (исходя из времени регистрации каждого спектра). Соответствующая коррекция выполнялась с помощью фотохимической модели аналогично [17, 21] (подробнее о модели см. ниже). Стандартные отклонения полученных среднедневных значений составили от 2.1% до 9.7%, а в среднем 4.1 ± 1.6%. Результаты интерпретации в виде среднедневных содержаний $NO_2$ за весь период наблюдений представлены на рис. 2. Как видно из рисунка, измеренные значения содержания $NO_2$ меняются примерно от $1.5 \times 10^{15}$ молек/см$^2$ в январе до $5 \times 10^{15}$ молек/см$^2$ в июне–июле, что соответствует известному сезонному циклу стратосферной $NO_2$, обусловленному, в первую очередь, продолжительностью светового дня (определяет продолжительность фотолиза $N_2O_5$), и также температурой стратосферы (определяет скорость химических, влияя на соотношение концентраций окислов азота в группе $NO_x$) [22]. В качестве иллюстрации на том же графике приведены соответствующие этим циклам параметры – продолжительность дня (в часах) и температура стратосферы на уровне 30 гПа в районе Санкт-Петербурга по данным Европейского центра среднесрочных прогнозов погоды (ECMWF [23]). Сезонный ход стратосферной температуры повторяет цикл продолжительности светового дня, но в отдельные периоды наблюдаются резкие изменения температуры (зимой и весной), которые могут отражаться на вариациях стратосферного содержания $NO_2$.

## ДАННЫЕ НЕЗАВИСИМЫХ ИЗМЕРЕНИЙ СОДЕРЖАНИЯ $NO_2$

Для анализа качества интерпретации измерений наземного ИК-спектрометра использовались данные независимых спектроскопических измерений рассеянного излучения в видимой области (ВО) в наземной и спутниковой методиках наблюдений. В измерениях этого типа определение ОС $NO_2$ осуществляется по спектрам излучения в области 400–450 нм с разрешением ~1 нм (или лучше), используя традиционную методику диф-

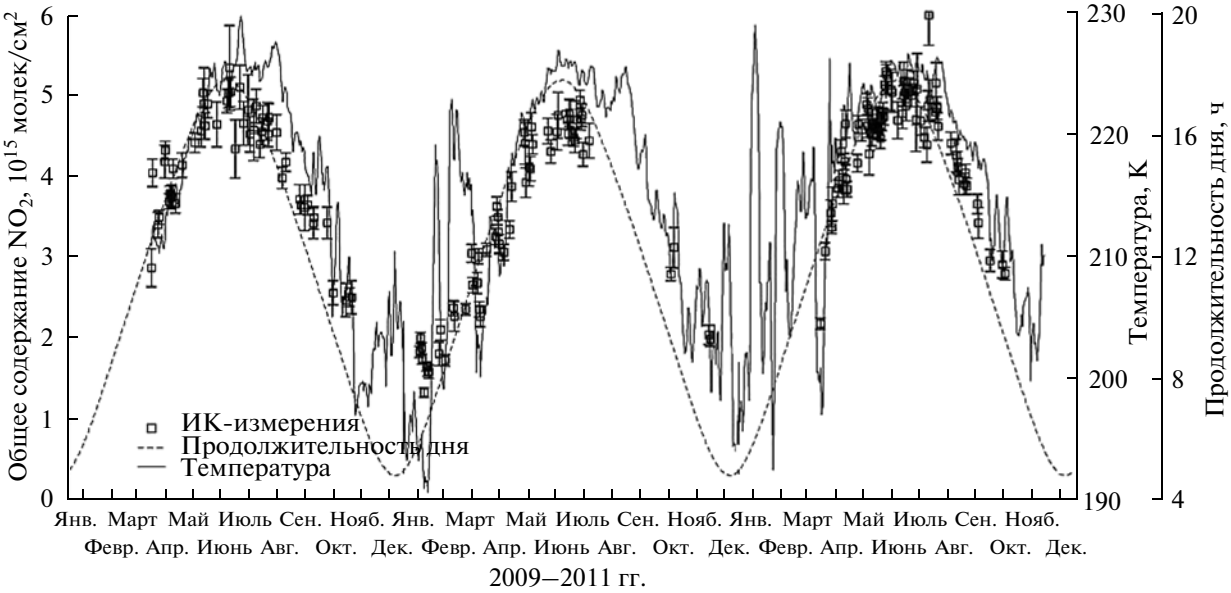


**Рис. 2.** Среднедневные значения общего содержания $NO_2$ по результатам ИК-измерений в НИИФ СПбГУ, продолжительность светового дня и температура стратосферы в районе Санкт-Петербурга по данным Европейского центра среднесрочных прогнозов погоды (ECMWF [20]) на изобарической поверхности 30 гПа на 13:00 местного времени в 2009–2011 гг.

ференциального поглощения DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy) [24].

Регулярные измерения содержания $NO_2$ в толще атмосферы по рассеянному из зенита видимому солнечному излучению выполняются в НИИФ СПбГУ, начиная с 2004 г. [15]. Наблюдения ведутся как в сумеречных условиях – на восходе/заходе солнца, так и в дневное время. Результаты измерений в сумерки преимущественно несут информацию о содержании $NO_2$ в стратосфере и характеризуются пониженной чувствительностью к содержанию $NO_2$ в нижней тропосфере. Обычно для повышения точности наземного сумеречного зондирования результаты измерений усредняются в диапазоне зенитных углов Солнца 86°–91° [25]. При интерпретации измерений в НИИФ СПбГУ для уменьшения влияния тропосферного загрязнения от городских источников Санкт-Петербурга этот диапазон был сужен до 90°–91°. Интерпретация спектральных измерений выполнялась с помощью программного обеспечения WinDOAS [26]. Случайная погрешность измерений ОС $NO_2$ составляет ~10%, а систематическая ошибка может достигать 20% [25]. Всего в анализируемый период измерений ИК-спектрометра (04.2009–10.2011) было выполнено более 1000 сумеречных измерений содержания $NO_2$ (500 утром и 523 вечером). Регистрация спектров осуществлялась с помощью наземного прибора на базе спектрометра OceanOptics HR4000 фирмы OceanOptics [27].

Помимо результатов независимых наземных измерений по методу DOAS, в анализе использовались данные измерений ОС $NO_2$ на спутниковой аппаратуре ERS-2 GOME [28], Envisat SCIAMACHY [29], Aura OMI [30] и MetOp GOME-2 [31]. Эти приборы представляют собой сканирующие по пространству спектрометры, осуществляющие измерения уходящего (отраженного и рассеянного) солнечного излучения. Измерения выполняются с околополярных солнечно-синхронных орбит в близкое в полуденному время. Номинальное пространственное разрешение составляет ~40 × 320 км$^2$ для GOME, ~30 × 60 км$^2$ для SCIAMACHY, ~13 × 24 км$^2$ для OMI и ~40 × 40 км$^2$ для GOME-2. Точность определения стратосферного содержания $NO_2$ по данным этих измерений близка к оценкам, приведенным выше для результатов наземных измерений по методу DOAS [32]. В настоящей работе использовались данные GOME версии ESA [33], OMI версии NASA [34], данные SCIAMACHY и GOME-2 версии IUPB [35] над ближайшими к Санкт-Петербургу точками. На широте Санкт-Петербурга измерения содержания $NO_2$ на всех четырех приборах выполнялись практически ежедневно.

## РЕЗУЛЬТАТЫ СОПОСТАВЛЕНИЯ С ДАННЫМИ НЕЗАВИСИМЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

Среднедневные значения ОС $NO_2$, полученные по данным измерений с помощью ИК-спектрометра, сравнивались с ближайшими по времени и расстоянию данными независимых измерений, а именно с данными наземных сумеречных измере-

ний (ВО), и данными спутниковых измерений с помощью приборов GOME, SCIAMACHY, OMI и GOME-2. Как было отмечено выше, временны́е вариации содержания $NO_2$ в стратосфере характеризуются выраженным суточным циклом, поэтому для сопоставления с результатами измерений в ИК-области спектра данные всех независимых спутниковых и наземных измерений приводились по времени к моменту местного полдня. В расчетах использовалась боксовая фотохимическая модель суточного цикла $NO_2$ [36]. Суточная эволюция $NO_2$ на 17 вертикальных уровнях рассчитывалась для условий Санкт-Петербурга с интервалом 1 минута, а полученные профили интегрировались для описания суточного цикла вертикального содержания $NO_2$ и его сезонных вариаций.

Результаты сопоставления в виде средних расхождений и коэффициентов корреляции приведены в табл. 1. Количество сравниваемых между собой среднедневных значений содержания $NO_2$ составило от 140 до 180 в зависимости от источника независимых данных. Согласно табл. 1, все данные (за исключением GOME) демонстрируют близкие оценки рассогласований с данными измерений в ИК-области: среднее расхождение составляет ~8% при среднеквадратичном расхождении ~10–13% и коэффициенте корреляции 0.84–0.95. По сравнению с другими данными, данные GOME хуже согласуются с результатами ИК-измерений: среднеквадратичное расхождение составляет 28%, а коэффициент корреляции всего 0.42. Причины этих отличий можно понять, если принять во внимание фактическое пространственное разрешение спутниковых данных. Так, хотя использованные данные OMI относятся к ближайшим к Санкт-Петербургу пунктам (среднее расстояние от них до Санкт-Петербурга составляет ~30 км), стандартная процедура разделения стратосферного и тропосферного вкладов в ОС $NO_2$ предполагает предварительное пространственное сглаживание глобального поля измеренных значений содержания $NO_2$ [32]. Данные SCIAMACHY и GOME-2 интерпретируются без использования пространственного сглаживания, но для сопоставления с результатами наземных измерений использовались средние значения всех данных SCIAMACHY и GOME-2 в 200-километровых окрестностях Санкт-Петербурга. Из спутниковых данных только данные GOME представлены индивидуальными измерениями, выполненными на минимальном удалении от Санкт-Петербурга. Однако с учетом грубого пространственного разрешения этих данных (номинальный горизонтальный масштаб, соответствующий одному пикселу GOME, составляет $40 \times 320$ км$^2$, причем масштаб, отображаемый каждым 4-м пикселом, достигает $40 \times 960$ км$^2$), реальное удаление может составлять сотни километров, и измеренное ОС $NO_2$ может соответствовать области, включающей низкозагрязненную территорию и территорию с существенно загрязненной тропосферой вблизи Санкт-Петербурга. Таким образом, по сравнению с результатами других спутниковых измерений, а также относительно результатов локальных наземных измерений с помощью прибора OceanOptics и измерений с помощью прибора Bruker, данные GOME в большей степени подвержены влиянию антропогенного загрязнения, что приводит к более значительному расхождению этих данных с данными ИК-измерений.

**Таблица 1.** Среднее ($\Delta$) и среднеквадратичное ($\sigma$) расхождения между результатами ИК-измерений и данными независимых измерений общего содержания $NO_2$ в районе Санкт-Петербурга в 2009–2011 гг. ("ИК – другой прибор") в относительных единицах (%) и коэффициент корреляции между ними ($R$)

| Прибор | $\Delta$ | $\sigma$ | $R$ |
|---|---|---|---|
| ВО | +8 | 11 | 0.89 ± 0.02 |
| ERS-2 GOME | +4 | 28 | 0.42 ± 0.07 |
| Envisat SCIAMACHY | +8 | 13 | 0.84 ± 0.02 |
| Aura OMI | +9 | 10 | 0.95 ± 0.01 |
| MetOp GOME-2 | +8 | 11 | 0.89 ± 0.02 |

Следует отметить систематическое превышение результатов ИК-измерений по сравнению с другими данными, составляющее в среднем 8% (за исключением данных GOME, среднее расхождение с которыми 4%). Причиной этого систематического отличия являются, по-видимому, существенные различия в чувствительности сравниваемых методик измерений к вертикальному распределению $NO_2$ и несоответствия в используемой априорной информации о вертикальном распределении $NO_2$. В качестве иллюстрации на рис. 3 приведены рассчитанные на основе моделей переноса излучения усредняющие ядра (averaging kernel) различных методов, используемых для измерений ОС $NO_2$. Для расчета усредняющих ядер в видимой области спектра использовалась радиационная модель SCIATRAN [37], а усредняющие ядра для измерений в ИК-области спектра рассчитывались с помощью алгоритма SFIT2 [11]. Как видно из рис. 3, все три метода измерений демонстрируют высокую чувствительность к вариациям содержания $NO_2$ в стратосфере (значение ядра близко к 1 на высотах 20–30 км), но в тропосфере с уменьшением высоты чувствительность падает, особенно быстро в случае наземных ИК-измерений. Последнее связано с сильным уширением линий поглощения $NO_2$ в тропосфере – от ~0.001 см$^{-1}$ в стратосфере до ~0.1 см$^{-1}$ у поверхности Земли: регистрируемое в центре линии моле-

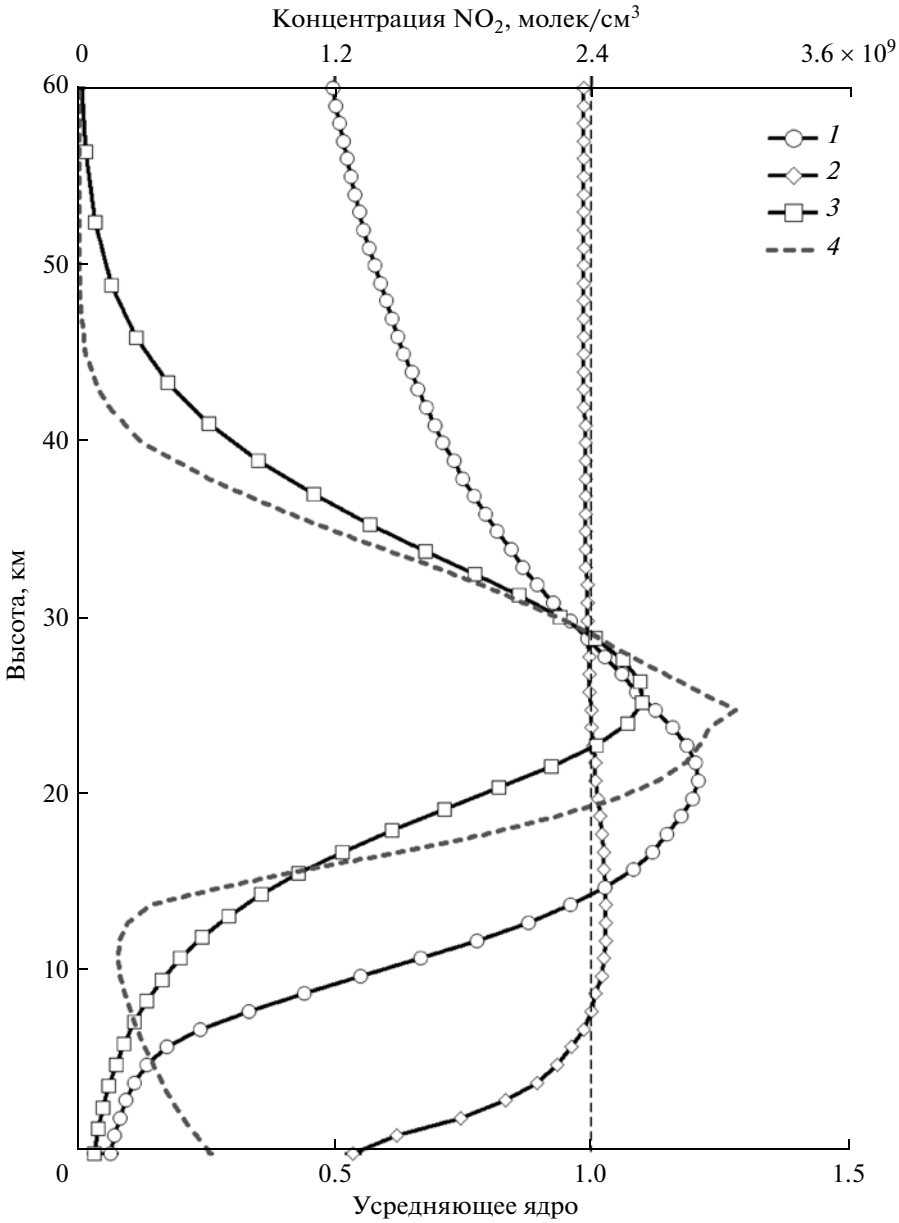


**Рис. 3.** Усредняющие ядра задачи для различных методик измерения общего содержания $NO_2$: наземные сумеречные измерения (ВО) при зенитном угле солнца 90° (*1*), надирные спутниковые измерения при зенитном угле солнца 50° (*2*) и наземные ИК-измерения (*3*). Кривой *4* показан априорный профиль $NO_2$, U.S. Standard.

кулярное поглощение определяется лоренцевским контуром линии, который характеризуется уменьшением коэффициента поглощения с ростом давления (т.е. с падением высоты). Расчеты показывают, что даже 100-кратное увеличение содержания $NO_2$ в нижнем километровом слое (которое соответствует слою постоянной концентрации, равному максимальному наблюдаемому в точке измерений приземному значению 50 мкг/м$^3$), не может быть детектировано в ИК-измерениях. Сумеречные измерения несколько более чувствительны к аналогичным вариациям приземного содержания $NO_2$: рассчитанный вклад в определяемое из измерений общее содержание $NO_2$ может составлять 10–30% в зависимости от времени года. Однако такие высокие концентрации с мощным вертикальным перемешиванием в районе измерений регистрируются редко. Таким образом, можно считать, что результаты наземных сумеречных (ВО) и ИК-измерений несут информацию преимущественно о стратосферной компоненте общего содержания $NO_2$ и малочувствительны к содержанию $NO_2$ в тропосфере. В отличие от наземных, надирные спутниковые измерения

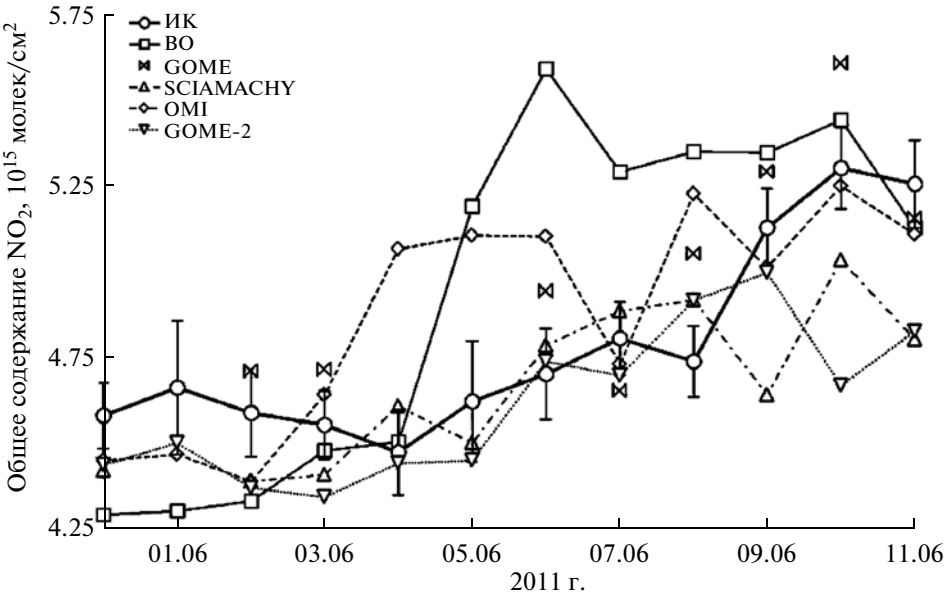


**Рис. 4.** Среднедневные значения общего содержания $NO_2$, полученные по результатам ИК-измерений НИИФ СПбГУ (ИК), наземных сумеречных измерений в видимой области спектра (ВО) и дневных спутниковых измерений с помощью приборов GOME, SCIAMACHY, OMI и GOME-2, в период 30.05.2011–11.06.2011 г. Для данных ИК-измерений приведены погрешности определения среднедневного значения.

имеют некоторую чувствительность к тропосферному содержанию $NO_2$, что может приводить к завышению спутниковой оценки содержания $NO_2$ в стратосфере при измерениях в условиях интенсивного загрязнения тропосферы. Низкая чувствительность наземных ИК-измерений к тропосферному содержанию $NO_2$ одновременно означает высокую зависимость результатов измерений ОС от априорной информации о концентрации $NO_2$ в тропосфере. В отличие от используемых здесь результатов независимых измерений, априорное тропосферное содержание $NO_2$ в которых принято равным нулю (см., например [38]), при интерпретации наземных ИК-измерений в качестве априорного использовался исходный профиль U.S. Standard (см. рис. 3), содержание тропосферной $NO_2$ в котором составляет ~8% от ОС $NO_2$. Эта величина соответствует оценкам систематических отличий, приведенных в табл. 1. В действительности систематическое расхождение может быть несколько меньше, поскольку надирные спутниковые измерения обладают некоторой чувствительностью к тропосферному слою $NO_2$ (см. рис. 3), но она существенно зависит от дневной высоты солнца, т.е. от времени года (чувствительность ниже при низком положении солнца зимой). Относительно малое среднее расхождение между данными наземных ИК-измерений и данными GOME (~4%) отчасти можно объяснить более высокой чувствительностью результатов спутниковых измерений к тропосферной $NO_2$ в сочетании с низким пространственным разрешением GOME (большая вероятность захвата территории, относящейся к мегаполису Санкт-Петербурга, без осреднения по соседним пикселам). Исходя из результатов сопоставления, полученные данные наземных ИК-измерений будут представлять собой некоторую оценку стратосферного содержания $NO_2$, если их уменьшить на постоянный априорный вклад тропосферного содержания $NO_2$ (~$0.4 \times 10^{15}$ молек/см$^2$).

Рисунок 4 иллюстрирует сопоставление всех сравниваемых данных измерений в короткий период с 30 мая по 11 июня 2011 г., когда благоприятные погодные условия позволили выполнить серию ежедневных ИК-измерений. Сопоставление демонстрирует значительные расхождения с данными наземных сумеречных измерений (ВО) и спутниковых измерений с помощью прибора OMI, что может объясняться эпизодическим значительным вкладом тропосферного содержания в оценку общего содержания $NO_2$ (в гораздо меньшей степени – в данных SCIAMACHY и GOME-2 ввиду их осреднения по большому количеству индивидуальных измерений; данные измерений GOME в этот период содержат много пропусков). Тем не менее все представленные на рис. 4 данные воспроизводят постепенный рост стратосферного содержания $NO_2$, а средние расхождения с данными ИК-измерений составляют для разных приборов не более 3%.

Рассмотрим подробнее, как проявляется сезонная компонента вариаций содержания $NO_2$ в данных наземных и спутниковых измерений. Не-

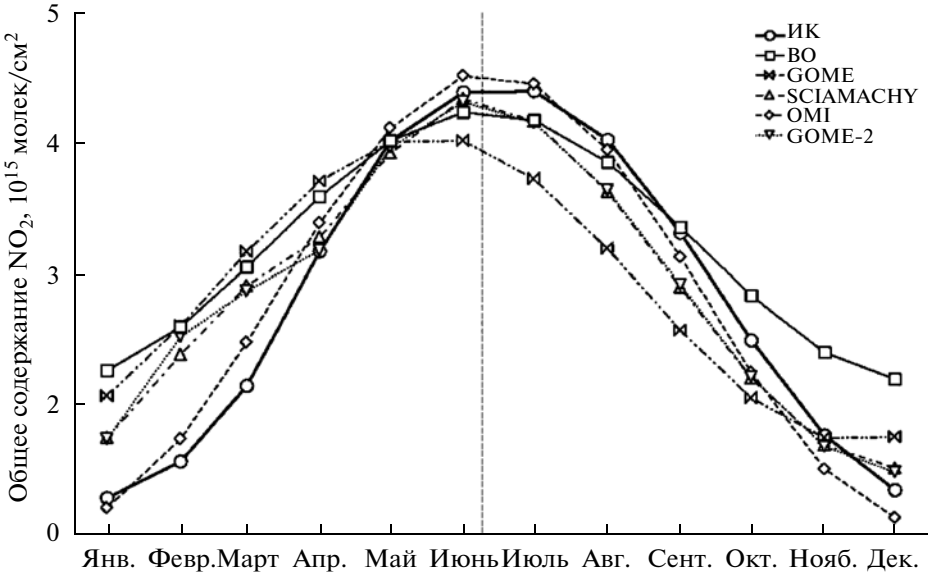


**Рис. 5.** Сезонный цикл общего содержания $NO_2$ по результатам ИК-измерений в НИИФ СПбГУ (ИК), наземных сумеречных измерений в видимой области спектра (ВО) и дневных спутниковых измерений с помощью приборов GOME, SCIAMACHY, OMI и GOME-2. Данные ИК-измерений скорректированы (уменьшены) на величину тропосферного содержания $NO_2$, $0.4 \times 10^{15}$ молек/см$^2$. Вертикальной линией отмечен момент летнего солнцестояния 22 июня.

смотря на то, что основным фактором, определяющим сезонный ход этих вариаций, является годовой цикл освещенности атмосферы солнцем (см. рис. 2), в ряде аналогичных представленному здесь исследований были отмечены отличия наблюдаемой в результатах измерений годовой цикличности от строго синусоидальной формы. В частности, авторы [18] предложили использовать для аппроксимации годового хода в данных измерений ОС $NO_2$ аналитическую функцию вида (1). Такая аппроксимация позволяет учесть различия в радиусах кривизны максимума и минимума кривой, а также смещение максимумов и минимумов, приводящее к асимметрии кривой.

$$f = b - a + 2a\left\{\left[\sin\left(\pi\frac{x - x_0}{365\left(1 + ce^{-\left(\frac{x-x_p}{\sigma}\right)^2}\right)}\right)\right]^2\right\}^{\gamma}. \quad (1)$$

Здесь $f$ – измеренное дневное содержание $NO_2$ в день $x$. Среди параметров аппроксимации – 7 коэффициентов, причем коэффициенты $a$, $b$ и $x_0$ относятся к обычной синусоидальной функции (амплитуда и начальное значение в день $x_0$ соответственно). Коэффициент $\gamma$ отвечает за уменьшение/увеличение радиуса кривизны минимума (максимума) кривой при – $\gamma < 1/\gamma > 1$ ($\gamma > 1/\gamma < 1$) соответственно. Оставшиеся коэффициенты отвечают за смещение минимума и максимума относительно друг друга за счет локального гауссовского возмущения шириной $\sigma$ и интенсивностью $c$ в день $x_p$.

Результаты аппроксимации среднедневных данных различных измерений содержания $NO_2$, приведенные к среднемесячным значениям, приведены на рис. 5 (данные ИК-измерений скорректированы (уменьшены) на величину тропосферного содержания $NO_2$, $0.4 \times 10^{15}$ молек/см$^2$). В целом, представленные кривые близки к синусоидам с максимумом 22 июня, что соответствует максимальной продолжительности светового дня (летнее солнцестояние). Вместе с тем максимум содержания $NO_2$ несколько смещен к более раннему моменту времени в данных SCIAMACHY и GOME-2, и особенно заметно – в данных GOME. Этот эффект может быть связан с влиянием антропогенного тропосферного вклада в измеренное содержание $NO_2$: с одной стороны, этот вклад максимален в зимнее время (отопительный сезон, приземные инверсии температуры), а с другой стороны, чувствительность спутниковых измерений к тропосферной $NO_2$ повышается с ростом высоты солнца, т.е. с наступлением весны. Влияние тропосферного вклада проявляется, по-видимому, и в сокращении амплитуды сезонного цикла (уменьшение глубины зимнего минимума) в данных GOME, SCIAMACHY и GOME-2 по сравнению, например, с данными OMI и данными наземных ИК-измерений. Последние демонстрируют симметричную относительно летнего солнцестояния сезонную изменчивость, что подтверждает преимущественно стратосферное происхождение измеренного этими

приборами общего содержания $NO_2$. Данные наземных сумеречных измерений (ВО) также симметричны относительно летнего максимума, хотя частично подвержены влиянию зимнего тропосферного загрязнения, что проявляется в уменьшении амплитуды сезонного цикла $NO_2$. При этом, в отличие от данных GOME, SCIAMACHY и GOME-2, указанный тропосферный вклад в данные наземных сумеречных измерений (ВО) не приводит к асимметрии сезонного цикла, поскольку геометрия этих измерений не зависит от времени года. Следует также отметить, что, в отличие от других рассматриваемых данных, максимум содержания $NO_2$ в данных наземных ИК-измерений несколько смещен к июлю. Причины этого смещения не ясны.

## ОЦЕНКИ ДНЕВНОГО ФОТОХИМИЧЕСКОГО РОСТА СОДЕРЖАНИЯ $NO_2$

Важное преимущество наземных ИК-измерений по сравнению со спутниковыми и наземными сумеречными измерениями состоит в возможности многократных измерений в течение всего светового дня в одной точке наблюдений. Это позволяет использовать результаты таких измерений для анализа вариаций содержания $NO_2$ в дневное время. Поскольку число ИК-измерений в разные сезоны неодинаково, собранные за все время наблюдений данные были сгруппированы по четырем периодам: октябрь–март, июнь–июль, апрель и сентябрь, май и август. Выбранные периоды соответствуют не столько астрономическим временам года, сколько особенностям эволюции содержания $NO_2$ в соответствии с его сезонным циклом (см. рис. 5). Зависимость результатов ИК-измерений ОС $NO_2$ от времени регистрации ИК-спектра аппроксимировалась прямой отдельно для каждого из четырех периодов.

Дневные ходы содержания $NO_2$ для зимнего и летнего периодов представлены на рис. 6. Для сравнения подобные оценки были выполнены с использованием данных наземных сумеречных измерений и фотохимического моделирования. В этих оценках для аппроксимации использовались только утренние и вечерние значения содержания $NO_2$ (на восходе и заходе солнца). Данные сумеречных измерений (ВО) и модельные расчеты систематически превышают данные ИК-измерений, так как сумеречные значения содержания $NO_2$ выше дневных. Как видно из рис. 6, все данные демонстрируют дневной рост содержания $NO_2$, однако оценки скорости роста (угол наклона прямой) для разных данных несколько отличаются. Эти оценки для всех 4-х периодов осреднения приведены в табл. 2. Все они положительны и составляют ~1 × $10^{14}$ молек/см$^2$ в час (варьируясь

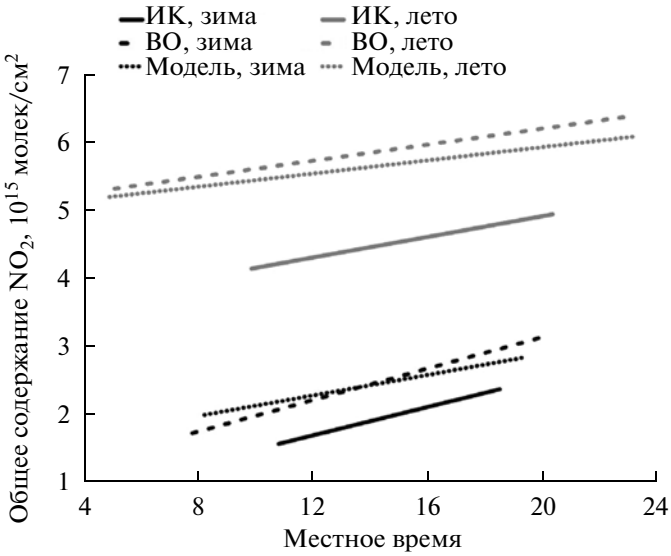


**Рис. 6.** Линейная аппроксимация дневных вариаций содержания $NO_2$, осредненных по различным периодам (зима, лето), по данным наземных ИК-измерений, сумеречных измерений в видимой области спектра (ВО) и по расчетам фотохимической модели.

от ~0.5 × $10^{14}$ до ~1.2 × $10^{14}$ молек/см$^2$ в час), что примерно соответствует результатам, полученным ранее другими авторами по измерениям в средних широтах Северного полушария [4, 18, 39]. Учитывая погрешности полученных оценок, нельзя выделить какую-либо закономерность в их сезонных различиях, за исключением несколько более низких скоростей роста в летнее время (заметных в данных сумеречных измерений (ВО) и в результатах модельных расчетов, и, в меньшей степени, – в данных ИК-измерений). В целом, этот дневной рост представляет собой медленную компоненту суточного цикла стратосферного содержания $NO_2$, обусловленную фотолизом $N_2O_5$ [1].

**Таблица 2.** Линейные оценки скорости дневного роста общего содержания $NO_2$ по данным наземных ИК-измерений, сумеречных измерений в видимой области спектра (ВО) и по расчетам фотохимической модели и их среднеквадратичные отклонения в единицах $10^{14}$ молек/см$^2$ в час в различные периоды года

| Период | ИК | ВО | модель |
|---|---|---|---|
| октябрь–март | 1.04 ± 0.29 | 1.16 ± 0.06 | 0.75 ± 0.44 |
| июнь–июль | 0.76 ± 0.09 | 0.59 ± 0.03 | 0.48 ± 0.07 |
| апрель, сентябрь | 0.75 ± 0.13 | 1.17 ± 0.04 | 0.78 ± 0.22 |
| май, август | 0.85 ± 0.13 | 1.02 ± 0.04 | 0.66 ± 0.15 |

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определение ОС $NO_2$ по наземным измерениям солнечного ИК-излучения основано на использовании спектрометров высокого спектрального разрешения, позволяющих регистрировать очень малое молекулярное поглощение в центрах линий. Сложность и громоздкость этой аппаратуры затрудняет автоматизацию подобных измерений, а необходимость прямого солнечного излучения существенно ограничивает период наблюдений условиями безоблачной погоды. Вместе с тем этот метод имеет ряд преимуществ по сравнению с методами наземных и спутниковых измерений по рассеянному излучению видимого диапазона. Прежде всего, результаты ИК-измерений малочувствительны к вариациям тропосферного содержания $NO_2$ и, таким образом, могут быть использованы для измерений стратосферного содержания $NO_2$ даже в условиях интенсивного антропогенного загрязнения тропосферы (как, например, в районе Санкт-Петербурга). Кроме того, в отличие от одного-двух сеансов измерений в сутки в случае сумеречных наземных и дневных спутниковых наблюдений, использование нескольких серий ИК-измерений (при благоприятных погодных условиях) позволяет выделить дневную компоненту суточных вариаций стратосферного содержания $NO_2$.

Результаты интерпретации регулярных измерений прямого солнечного ИК-излучения в окрестности ~3.4 мкм с помощью спектрометра высокого спектрального разрешения в районе Санкт-Петербурга продемонстрировали их довольно хорошую точность: среднеквадратичные расхождения с данными независимых измерений составили около 10%. С учетом оценок погрешностей независимых измерений случайная компонента ошибки ИК-измерений стратосферного содержания $NO_2$ составляет менее 10%. Согласно данным измерений в 2009–2011 гг., дневное значение стратосферного содержания $NO_2$ в районе Санкт-Петербурга изменяется в среднем примерно от $1.3 \times 10^{15}$ молек/см$^2$ зимой до $4.4 \times 10^{15}$ молек/см$^2$ летом. Во все сезоны наблюдается дневной фотохимический рост содержания $NO_2$ со средней скоростью ~$1 \times 10^{14}$ молек/см$^2$ в час.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Федеральной целевой программы “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” (госконтракты № П969 от 27.05.2010 и № 16.740.11.0048 от 31.08.2010), Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 12-05-00596) и НИР СПбГУ № 11.37.28.2011. Авторы благодарны научному редактору за внимательное отношение к нашей работе.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Брасье Г., Соломон С.* Аэрономия средней атмосферы. Л.: Гидрометеоиздат, 1987. 413 с.
2. *Solomon S.* Stratospheric ozone depletion: A review of concepts and history // Rev. Geophys. 1999. V. 37. № 3. P. 275–316.
3. *Liley J.B., Johnston P.V., McKenzie R.L. et al.* Stratospheric $NO_2$ variations from a long time series at Lauder, New Zealand // J. Geophys Res. 2000. V. 105. № D9. P. 11633–11640.
4. *Груздев А.Н.* Широтная зависимость вариаций стратосферного содержания $NO_2$ // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2008. Т. 44. № 3. С. 345–359
5. Network for the Detection of Atmospheric Composition Change, http://www.ndacc.org.
6. *Еланский Н.Ф., Арабов А.Я., Сеник И.А.* О временной изменчивости общего содержания $NO_2$ в атмосфере по наблюдениям на Северном Кавказе // Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана. 1986. Т. 22. № 4. С. 363–372.
7. *Елохов А.С., Груздев А.Н.* Измерения общего содержания и вертикального распределения $NO_2$ на Звенигородской научной станции // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2000. Т. 36. № 6. С. 831–846.
8. *Поберовский А.В.* Наземные измерения ИК-спектров солнечного излучения с высоким спектральным разрешением // Оптика атмосферы и океана. 2010. Т. 23. № 1. С. 56–58.
9. *Поберовский А.В., Макарова М.В., Ракитин А.В. и др.* Изменчивость общих содержаний климатически активных газов по наземным спектроскопическим измерениям с высоким разрешением // ДАН. 2010. Т. 432. № 2. С. 257–259.
10. *Camy-Peyret C., Flaud J.M., Laurent J., Stokes G.M.* First infrared measurement of atmospheric $NO_2$ from the ground // Geophys. Res. Lett. 1983. V. 10. № 1. P. 35–38.
11. *Hase F., Hannigan J.W., Coffey M.T. et al.* Intercomparison of retrieval codes used for the analysis of high-resolution groundbased FTIR measurements // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2004. V. 87. P. 25–52.
12. *Rothman L.S., Jacquemart D., Barbe A. et al.* The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2005. V. 96. P. 139–204.
13. University of Wyoming, Upper Air Data, Soundings, http://weather.uwyo.edu/upperair.
14. U.S. Standard Atmosphere, http://modelweb.gsfc.nasa.gov/atmos/us_standard.html.
15. *Поберовский А.В., Шашкин А.В., Ионов Д.В., Тимофеев Ю.М.* Вариации содержания $NO_2$ в районе Санкт-Петербурга по наземным и спутниковым измерениям рассеянного солнечного излучения // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2007. Т. 43. № 4. С. 547–556.
16. *Ионов Д.В., Тимофеев Ю.М.* Региональный космический мониторинг содержания двуокиси азота в тропосфере // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2009. Т. 45. № 4. С. 467–476.
17. *Ионов Д.В., Поберовский А.В.* Двуокись азота в воздушном бассейне Санкт-Петербурга: дистанционные измерения и численное моделирование // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2012. Т. 48. № 4. С. 422–433.
18. *Sussmann R., Stremme W., Burrows J.P. et al.* Stratospheric and tropospheric $NO_2$ variability on the diurnal and annual scale: a combined retrieval from ENVI-

SAT/SCIAMACHY and solar FTIR at the Permanent Ground-Truthing Facility Zugspitze/Garmisch // Atmos. Chem. Phys. 2005. V. 5. P. 2657–2677.

19. *Taylor J.R., Strong K., McLinden C.A. et al.* Comparison of OSIRIS stratospheric $NO_2$ and $O_3$ measurements with ground-based Fourier transform spectrometer measurements at the Toronto Atmospheric Observatory // Can. J. Phys. 2007. V. 85. P. 1301–1316.
20. *Rinsland C.P., Weisenstein D.K., Ko M.K.W. et al.* Post-Mount Pinatubo eruption ground-based infrared stratospheric column measurements of $HNO_3$, NO, and $NO_2$ and their comparison with model calculations // J. Geophys. Res. 2003. V. 108. № D15. P. 4437, doi:10.1029/2002JD002965,D15.
21. *Ionov D.V., Timofeyev Y.M., Sinyakov V.P. et al.* Ground-based validation of EOS-Aura OMI $NO_2$ vertical column data in the midlatitude mountain ranges of Tien Shan (Kyrgyzstan) and Alps (France) // J. Geophys. Res. 2008. V. 113, D15S08, doi:10.1029/2007JD008659.
22. *Jacob D.J.* Introduction to Atmospheric Chemistry. Princeton: Princeton University Press, 1999. 264 p., http://acmg.seas.harvard.edu/publications/jacobbook/
23. European Centre for Medium-Range Weather Forecasts, http://www.ecmwf.int.
24. *Platt U., Stuz J.* Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS), Principles and Applications, ISBN 978-3-540-21193-8, Berlin-Heidelberg: Springer, 2008. 272 c.
25. *Van Roozendael M., De Maziere M., Simon P.C.* Ground-based visible measurements at the Jungfraujoch station since 1990 // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1994. V. 52. № 3/4. P. 231–240.
26. *Fayt C., Van Roozendael M.* WinDOAS 2.1 Software User Manual. Brussels: Belg. Inst. for Space Aeron., 2001, 90 p., http://uv-vis.aeronomie.be/software.
27. Ocean Optics, Inc., http://www.oceanoptics.com.
28. *Burrows J.P., Waber M., Buchwitz M. et al.*. The Global Ozone Monitoring Experiment (GOME): Mission Concept and First Scientific Results // J. Atmos. Sci. 1999. V. 56. № 2. P. 151–175.
29. *Bovensmann H., Burrows J.P., Buchwitz M. et al.* SCIAMACHY – Mission objectives and measurement modes // J. Atmos. Sci. 1999. V. 56. № 2. P. 127–150.
30. *Levelt P.F., Hilsenrath E., Leppelmeier G.W. et al.* Science objectives of the Ozone Monitoring Instrument // IEEE Trans. Geosci. And Remote Sensing. 2006. V. 44. № 5. IGRSD2. P. 1199–1208.
31. *Munro R., Eisinger M., Anderson C. et al.* GOME-2 on Metop: From in-orbit verification to routine operations. 2006 EUMETSAT Meteorological Satellite Conference, Helsinki, Finland, 12–16 June. Helsinki: Eumetsat, 2006. 48 p.
32. *Bucsela E., Celarier E., Wenig M. et al.* Algorithm for $NO_2$ vertical column retrieval from the Ozone Monitoring Instrument // IEEE Trans. Geosci. And Remote Sensing. 2006. V. 44. № 5. IGRSD2. P. 1245–1258.
33. GDP 4.0 Search Engine, http://atmos.caf.dlr.de/cgi-bin/gdp4/gdp4_search.cgi.
34. Aura Validation Data Center, http://avdc.gsfc.nasa.gov.
35. IUP Bremen DOAS Data products, http://www.iup.uni-bremen.de/doas/data_products.htm.
36. *Denis L., Roscoe H.K., Chipperfield M.P. et al.* A new software suite for $NO_2$ vertical profile retrieval from ground-based zenith-sky spectrometers // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2005. V. 92. № 3. P. 321–333.
37. *Rozanov V.V., Buchwitz M., Eichmann K.-U. et al.* SCIATRAN – a new radiative transfer model for geophysical applications in the 240–2400 nm spectral region: the pseudo-spherical version // Adv. Space Res. 2002. V. 29. № 11. P. 1831–1835.
38. *Richter A., Begoin M., Hilboll A., Burrows J.P.* An improved $NO_2$ retrieval for the GOME-2 satellite instrument // Atmos. Meas. Tech. 2011. V. 4. P. 1147–1159.
39. *Dirksen R.J., Boersma K.F., Eskes H.J. et al.* Evaluation of stratospheric $NO_2$ retrieved from the Ozone Monitoring Instrument: Intercomparison, diurnal cycle, and trending // J. Geophys. Res. 2011. V. 116. D08305, doi:10.1029/2010JD014943.

# Stratospheric $NO_2$ Content according to Data from Ground-Based Measurements of Solar IR Radiation

**D. V. Ionov, M. A. Kshevetskaya, Yu. M. Timofeev, and A. V. Poberovskii**

*St. Petersburg State University, ul. Ul'yanovskaya 1, Petrodvorets, 198504 Russia*

*e-mail: ionov@troll.phys.spbu.ru*

Received May 29, 2012; in final form, September 26, 2012

**Abstract**—Atmospheric $NO_2$ content data obtained from regular ground-based measurements of solar IR radiation in the St. Petersburg region using a spectrometer with a high spectral resolution are analyzed. The absorption spectra of the $NO_2$ multiplet in the vicinity of ~2915 $cm^{-1}$ allow one to obtain data on variations in the stratospheric total content of $NO_2$ in 2009–2011. The accuracy of these data is estimated from their comparison with data obtained from independent ground-based and satellite measurements. The parameters of the seasonal cycle of the stratospheric content of $NO_2$ are estimated. The body of data accumulated during these measurements in the IR region made it possible to isolate the component of a daytime photochemical increase in the stratospheric content of $NO_2$ and estimate its rate.

*Keywords*: nitrogen dioxide, spectroscopic measurements, Fourier interferometer.