

ДИСТАНЦИОННЫЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ NO₂ В ГОРОДСКОМ ВОЗДУХЕ

Д. В. Ионов*, А. В. Поберовский, В. В. Ионов

УДК 543.42:551.510.41

Санкт-Петербургский государственный университет,
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7-9, Россия; e-mail: d.ionov@spbu.ru

(Поступила 10 июня 2016)

Представлены аппаратура и результаты дистанционных спектроскопических измерений атмосферного содержания NO₂ на основе регистрации спектров рассеянного из зенита видимого солнечного излучения, выполнявшейся в центральной части Санкт-Петербурга в 2009—2016 гг. Полученные данные качественно согласуются с результатами одновременных аналогичных измерений в пригороде Санкт-Петербурга (Петродворец), а также с данными ближайших спутниковых измерений.

Ключевые слова: диоксид азота, дифференциальная спектроскопия, антропогенная эмиссия, дистанционные спектроскопические измерения.

An apparatus for remote sensing and the results of spectroscopic measurements of atmospheric NO₂ content, carried out in the central part of St. Petersburg in 2009—2016, were presented. The method to determine NO₂ content was based on the spectral data of the visible solar radiation scattered from zenith. The obtained data are in qualitative agreement with the results of simultaneous similar measurements near St. Petersburg (Petrodvorets), as well as with the data of the nearby satellite measurements.

Keywords: nitrogen dioxide, differential spectroscopy, anthropogenic emission, DOAS.

Введение. Диоксид азота NO₂ и оксид азота NO входят в группу оксидов азота NO_x, играющих важную роль в атмосферной химии, в первую очередь в нижней тропосфере [1]. В промышленно развитых и густонаселенных районах наблюдаются повышенные концентрации NO₂, обусловленные высокотемпературным горением топлива при работе автотранспорта и различных промышленных установок [2]. В связи с этим проблема загрязнения воздуха оксидами азота актуальна для всех мегаполисов с интенсивным транспортным движением. Высокие концентрации NO₂ в приземном воздухе представляют прямую угрозу здоровью человека и состоянию окружающей среды [2, 3].

В большинстве мегаполисов для мониторинга качества городского воздуха эксплуатируются сети автоматизированных станций, выполняющих, в частности, прямые измерения приземных концентраций NO₂ (NO_x). С этой целью используются в основном хемилюминесцентные газоанализаторы, представляющие собой сложную аппаратуру, требующую регулярной калибровки и технического обслуживания. Кроме того, подобные измерения являются сугубо локальными и характеризуют уровень загрязнения воздуха в точке воздухозабора.

Наряду с прямыми измерениями существуют методы наземного дистанционного зондирования атмосферы, позволяющие определять интегральное содержание NO₂ в вертикальном столбе тропосферы. Эти методы основаны на зенитных измерениях спектра рассеянного солнечного излучения в видимом диапазоне. В данном подходе используется известная методика дифференциальной спектроскопии DOAS [4] в сочетании с численным моделированием переноса излучения в атмосфере. Хотя подобные методы измерений не нашли широкого применения в регулярном мониторинге городских воздушных бассейнов, в последнее время появились работы, посвященные практической реализации данной технологии наблюдений (см., например, [5—9]). По сравнению с прямыми изме-

SPECTROSCOPIC REMOTE MEASUREMENTS OF NO₂ CONTENT IN THE URBAN AIR

D. V. Ionov*, A. V. Poberovskii, V. V. Ionov (St. Petersburg State University, 7/9 Universitetskaya Emb., St. Petersburg, 199034, Russia; e-mail: d.ionov@spbu.ru)

рениями ее преимуществами являются относительная простота и широкий пространственный охват. Настоящая работа демонстрирует зенитные DOAS-измерения атмосферного содержания NO_2 с помощью спектрального комплекса, периодически устанавливаемого в центральной части Санкт-Петербурга в 2009—2016 гг.

Эксперимент. Использовались комплекс спектральной аппаратуры и алгоритм интерпретации данных измерений, разработанные и ранее апробированные при реализации стационарных [7, 10] и мобильных [11, 12] наблюдений за содержанием тропосферного содержания NO_2 в районе Санкт-Петербурга. Методика извлечения информации о тропосферной части общего содержания NO_2 в вертикальном столбе атмосферы из результатов зенитных DOAS-измерений подробно описана в [7, 10]. Представленные здесь измерения осуществлялись в различные сезоны 2009—2016 гг. с крыши астрономической башни здания Института наук о Земле СПбГУ (далее ИНОЗ) в центральной части Санкт-Петербурга (Васильевский остров) (рис. 1, *a*). На карте отмечена также станция аналогичных измерений в здании НИИ физики СПбГУ (далее НИИФ) в Петродворцовом районе Санкт-Петербурга, непрерывно осуществляемых с 2004 г.

Используемый измерительный комплекс (рис. 1, *б*) состоит из компактного USB-спектрометра (OceanOptics HR4000) с голографической дифракционной решеткой и многоэлементным фотоприемником типа ПЗС, а также гибкого оптоволоконного световода для регистрации рассеянного из зенита солнечного излучения. Входная часть световода фиксируется вертикально в зенит; на конце ее установлена линза, ограничивающая угловое поле зрения прибора в пределах $3^\circ (\pm 1.5^\circ)$. Спектрометр обеспечивает измерения спектров излучения в интервале $\sim 400\text{—}610$ нм с разрешением ~ 0.6 нм в автоматическом режиме по программе управляющего компьютера. Спектры рассеянного солнечного излучения непрерывно регистрируются и суммируются каждые 60 с (в среднем около 1000 спектров в течение 1 мин). Коррекция темнового тока спектрометра, присущего приемникам ПЗС, осуществляется на основе сигнала постоянно затемненной части матрицы (первые 15 пикселей) с учетом лабораторно измеренной зависимости темнового тока каждого пикселя матрицы от времени накопления (экспозиции). Для управления работой спектрометра и регистрации данных измерений использовалось программное обеспечение DOASIS [13]. Интерпретация спектров выполнялась с помощью программного обеспечения WinDOAS [14].

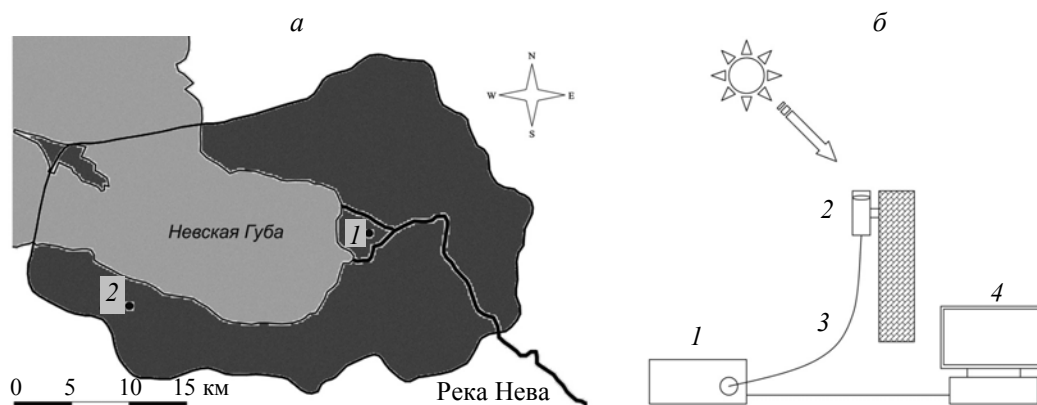


Рис. 1. Карта расположения пунктов спектроскопических DOAS-измерений в Санкт-Петербурге (*a*): 1 — ИНОЗ в центральной части города, 2 — НИИФ в Петродворцовом районе; схема используемого спектрального комплекса DOAS-измерений (*б*): 1 — спектрометр, 2 — входной объектив, 3 — оптоволоконный световод, 4 — управляющий компьютер

Примеры спектров рассеянного излучения представлены на рис. 2, *a* — так называемый опорный (референтный) спектр и спектр одного из измерений (в условных единицах отсчета АЦП спектрометра). Опорный спектр, или аналог “внеатмосферного”, т. е. соответствующего минимальному ослаблению солнечного излучения атмосферой, был зарегистрирован в НИИФ (Петродворец) в полдень безоблачного дня в отсутствие воздушного загрязнения 15 мая 2013 г. Измеренный спектр зарегистрирован в ИНОЗ (Санкт-Петербург) 7 июля 2013 г. На обоих спектрах хорошо заметны фраунгоферовы линии солнечного света (например, линии поглощения водорода при ~ 486 нм и магния при ~ 517 нм), используемые для автоматической спектральной калибровки с учетом смещения и сжа-

тия/растяжения пикселей ПЗС. На рис. 2, б представлены полученные оценки дифференциальной оптической плотности NO₂ и других газовых компонентов (озона O₃, водяного пара H₂O и димера молекул кислорода O₄), ответственных за молекулярное поглощение в спектральном интервале измерений содержания NO₂ (428—515 нм). Наиболее заметно проявляется поглощение NO₂, что позволяет уверенно определять его эффективное содержание на трассе распространения солнечного излучения (в этом измерении оно составило $(43 \pm 3) \cdot 10^{15}$ молек./см²). Вклады поглощения других компонентов выражены существенно слабее — поглощение озона в длинноволновой части спектрального интервала (полосы Шапнюи), полосы O₄ при ~477 нм и H₂O при ~500—515 нм (оценки эффективных содержаний: $(6 \pm 3) \cdot 10^{18}$, $(11 \pm 2) \cdot 10^{42}$ и $(28 \pm 8) \cdot 10^{22}$ молек./см² для озона, O₄ и H₂O соответственно).

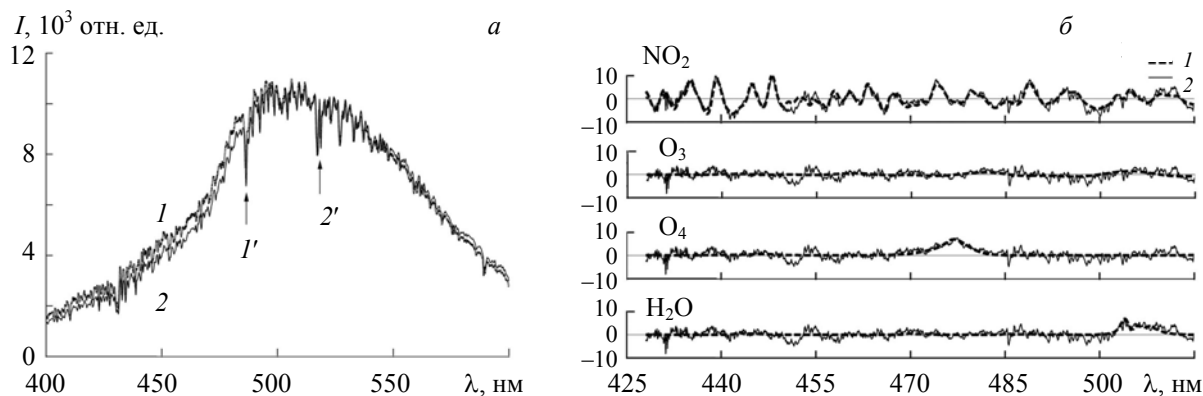


Рис. 2. Примеры спектров рассеянного излучения (а): 1 — опорный спектр (НИИФ, Петродворец, 15/05/2013), 2 — спектр одного из измерений (ИНОЗ, Санкт-Петербург, 07.07.2013), отмечены фраунгоферовы линии солнечного света — линия поглощения водорода при ~486 нм (I') и магния при ~517 нм (2'); б — рассчитанные (1) и измеренные (2) дифференциальные оптические плотности ($\times 10^{-3}$) NO₂, озона O₃, водяного пара H₂O и димера молекул кислорода O₄

Результаты и их обсуждение. Всего в различные периоды 2009—2016 гг. с башни здания ИНОЗ зарегистрировано около 115 тыс. спектров рассеянного из зенита видимого солнечного излучения в течение 456 дней. Среднее тропосферное содержание NO₂, измеренное в районе ИНОЗ, составляет $(8 \pm 11) \cdot 10^{15}$ молек./см², что более чем вдвое превышает среднее тропосферное содержание за тот же период по данным аналогичных измерений в НИИФ $(3 \pm 4) \cdot 10^{15}$ молек./см². Более корректным будет попарное сопоставление данных измерений среднедневного содержания NO₂ (± 2 ч от местного полудня), выполнявшихся одновременно в ИНОЗ и НИИФ. Такие одновременные наблюдения проводились в течение 370 дней. Коэффициент корреляции между данными этих измерений 0,48, причем данные измерений в Санкт-Петербурге (ИНОЗ) превышают результаты измерений в Петродворце (НИИФ) в среднем на $4 \cdot 10^{15}$ молек./см². Фрагмент сопоставления в виде временного ряда среднедневных тропосферных содержаний NO₂ в районе Санкт-Петербурга в период с 14 января по 5 февраля 2016 г. представлен на рис. 3. Для сравнения приведены данные одновременных спектроскопических измерений спутниковой аппаратурой OMI (Ozone Monitoring Experiment [15], спутник AURA). Прибор OMI представляет собой сканирующий спектрометр, установленный на околополярной солнечно-синхронной орбите и регистрирующий уходящее в надир отраженное и рассеянное солнечное излучение с пространственным разрешением $\sim 13 \times 24$ км². Как и в наземных наблюдениях, для определения атмосферного содержания NO₂ из данных спутниковых измерений OMI используется спектроскопический алгоритм DOAS [4] в видимой области спектра (405—465 нм). Данные OMI хорошо согласуются с результатами одновременных наземных измерений ИНОЗ, воспроизводя основные эпизоды высокого содержания NO₂ (21 и 25 января, 3 февраля), существенно менее заметные в данных наземных измерений НИИФ. Следует отметить высокие погрешности спутниковых измерений — в среднем ~100% от измеренного тропосферного содержания NO₂.

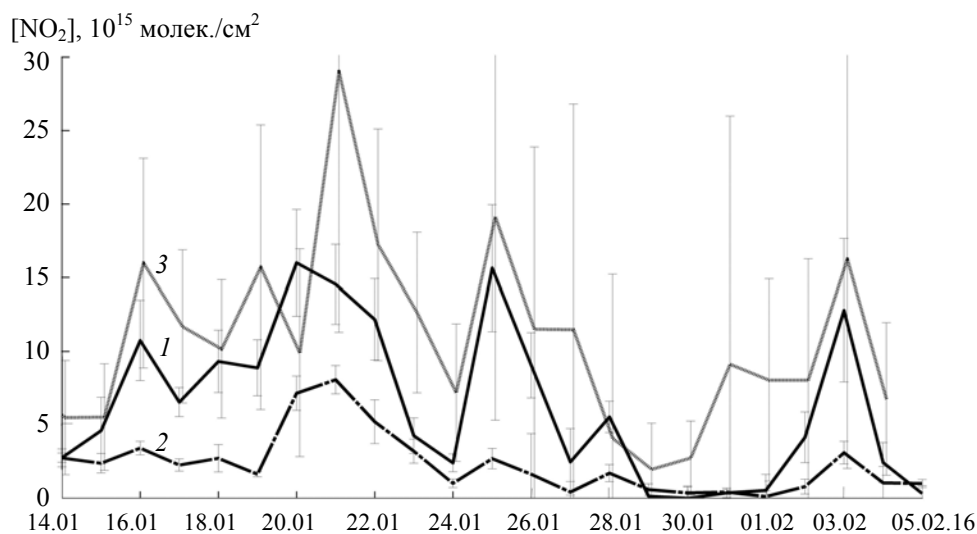


Рис. 3. Временной ряд среднедневных тропосферных содержаний NO_2 в районе Санкт-Петербурга в период с января по февраль 2016 г.: 1 — наземные измерения ИНОЗ, 2 — наземные измерения НИИФ, 3 — спутниковые измерения ОМІ

Примеры дневных вариаций тропосферного содержания NO_2 в районе Санкт-Петербурга, одновременно зарегистрированных в наземных измерениях в Петродворце (НИИФ) и Санкт-Петербурге (ИНОЗ), представлены на рис. 4. Для двух дней (17 и 25 мая 2014 г.) наблюдается повышенное содержание NO_2 , обусловленное интенсивным загрязнением тропосферы оксидами азота (NO_x) — до $(30\text{—}50) \cdot 10^{15}$ (17.05.2014) и до $(70\text{—}90) \cdot 10^{15}$ молек./см² (25.05.2014). В первый из дней, (17.05.2014) это загрязнение связано с длительным ночным накоплением антропогенных воздушных примесей в условиях безветрия (штиль в сроки наблюдений 0, 3 и 6 ч местного времени [16]) и приземной температурной инверсии (мощностью ~200 м и скачком температуры ~5 °С по данным ближайшего радиозондирования в пос. Воейково [17]). В другой день (25.05.2014) наблюдаются еще более высокие содержания NO_2 , связанные с высокотемпературной диссоциацией молекул азота N_2 и кислорода O_2 под действием мощных грозных разрядов, с последующим образованием NO и NO_2 (гроза в сроки наблюдений 12:30—15:30 местного времени [16]).

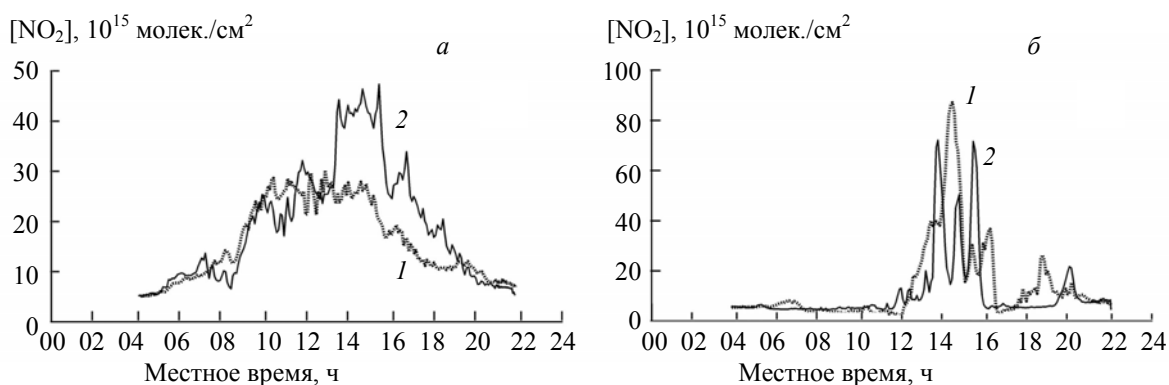


Рис. 4. Примеры дневных вариаций тропосферного содержания NO_2 в районе Санкт-Петербурга 17.05.2014 (а) и 25.05.2014 (б): 1 — наземные измерения ИНОЗ, 2 — наземные измерения НИИФ

Заключение. Спектроскопические измерения атмосферного содержания NO_2 , основанные на анализе молекулярного поглощения в спектрах рассеянного из зенита видимого солнечного излучения (428—515 нм), позволяют наблюдать вариации содержания NO_2 в приземном слое. Использование современных оптоволоконных спектрометров на основе многоканальных ПЗС-приемников дает возможность реализовать простую схему полностью автоматизированных всепогодных измерений.

Данная аппаратура устанавливалась в центральной части города Санкт-Петербурга для проведения периодических измерений содержания NO₂ в приземном слое атмосферы в 2009—2016 гг. Полученные данные качественно согласуются с результатами независимых спектроскопических измерений в пригороде Санкт-Петербурга (Петродворце), а также с данными ближайших спутниковых измерений. Дальнейший анализ собранной информации и развитие настоящего метода представляют интерес в задаче дистанционного мониторинга качества воздуха вблизи крупных мегаполисов. Подобные наблюдения могут использоваться для мониторинга процессов накопления и рассеяния антропогенных воздушных загрязнений в крупных мегаполисах.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №14-05-00897) и Российского научного фонда (проект №14-17-00096). Представленные экспериментальные данные получены с использованием оборудования ресурсного центра СПбГУ “Геомодель”.

- [1] **J. H. Seinfeld, S. N. Pandis.** Atmospheric Chemistry and Physics, 2nd ed., New York, John Wiley & Sons (2006)
- [2] **J. M. Molina, L. T. Molina.** J. Air Waste Managem. Assoc., **54**, N 6 (2004) 644—680; doi: 10.1080/10473289.2004.10470936
- [3] **Л. Ф. Голдовская.** Химия окружающей среды, Москва, Мир (2005)
- [4] **U. Platt, J. Stuz.** Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS), Principles and Applications, Berlin—Heidelberg, Springer (2008)
- [5] **D. Chen, B. Zhou, S. Beirle, L. M. Chen, T. Wagner.** Atm. Chem. Phys., **9** (2009) 3641—3662; doi:10.5194/acp-9-3641-2009
- [6] **В. А. Иванов, О. В. Постыляков.** Опт. атм., **23**, № 6 (2010) 471—474
- [7] **Д. В. Ионов, А. В. Поберовский.** Изв. РАН. Физ. атм. и океана, **48**, № 4 (2012) 422—433
- [8] **E. Dieudonné, F. Ravetta, J. Pelon, F. Goutail, J. P. Pommereau.** Geophys. Res. Lett., **40** (2013) 1247—1251; doi:10.1002/grl.50242
- [9] **F. Tack, F. Hendrick, F. Goutail, C. Fayt, A. Merlaud, G. Pinardi, C. Hermans, J.-P. Pommereau, M. Van Roozendael.** Atm. Measur. Tech., **8** (2015) 2417—2435; doi:10.5194/amt-8-2417-2015
- [10] **А. В. Поберовский, А. В. Шашкин, Д. В. Ионов, Ю. М. Тимофеев.** Изв. РАН. Физ. атм. и океана, **43**, № 4 (2007) 547—556
- [11] **D. Ionov, A. Poberovskii.** Int. J. Remote Sensing, **36**, N 9 (2015) 2486—2502; doi: 10.1080/01431161.2015.1042123
- [12] **Д. В. Ионов, А. В. Поберовский.** Изв. РАН. Физика атм. и океана, **53**, № 2 (2017) 1—10
- [13] **S. G. Kraus.** DOASIS, a Framework Design for DOAS, PhD diss., University of Mannheim (2006), http://hci.iwr.uni-heidelberg.de/publications/dip/2006/Kraus_PhD2006.pdf
- [14] **C. Fayt, M. van Roozendael.** WinDOAS 2.1 software user manual, Belgian Institute for Space Aeronomy, Brussels (2001), <http://uv-vis.aeronomie.be/software>
- [15] Aura Validation Data Center, <http://avdc.gsfc.nasa.gov>
- [16] Сервер “Расписание погоды”, архив погоды, <http://rp5.ru>
- [17] University of Wyoming, Upper Air Data, Soundings, <http://weather.uwyo.edu/upperair>