

УДК 551.510.41

## НАЗЕМНЫЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ В АТМОСФЕРЕ

© 2013 г. С. Г. Семакин, А. В. Поберовский, Ю. М. Тимофеев

Санкт-Петербургский государственный университет  
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, 1  
E-mail: tim@troll.phys.spbu.ru

Поступила в редакцию 24.02.2012 г., после доработки 10.04.2012 г.

Приведены результаты первых в России наземных спектроскопических измерений общего содержания (ОС) азотной кислоты в атмосфере вблизи Санкт-Петербурга за период апрель 2009—октябрь 2011 гг. Эти измерения показали наличие существенного сезонного хода ОС  $\text{HNO}_3$  с максимальными значениями в зимний период и в начале весны и минимальными значениями в летнее время. Сезонный ход и вариации среднедневных значений ОС  $\text{HNO}_3$  вблизи Санкт-Петербурга в зимний и весенний период хорошо согласуются с наблюдениями на станции Kiruna международной сети NDACC.

**Ключевые слова:** состав атмосферы, газовые составляющие, содержание  $\text{HNO}_3$ , наземные измерения, Фурье-спектрометр.

DOI: 10.7868/S0002351513030139

### ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на малую концентрацию в стратосфере азотной кислоты, она играет важную роль в процессах, контролируемых разрушением стратосферного озона [1, 2]. Так, азотная кислота является основным резервуаром для соединений нечетного азота, участвующих в каталитических реакциях разрушения озона [3]. Кроме того,  $\text{HNO}_3$  играет основную роль в процессах активации и дезактивации хлористых и бромистых соединений и таким образом косвенно регулирует интенсивность и продолжительность процессов разрушения озона [4].

Первые измерения спектров солнечного излучения с отождествлением полос поглощения  $\text{HNO}_3$  были осуществлены в 1951 году [5, 6]. В дальнейшем были проведены многочисленные наземные, самолетные, аэростатные измерения с помощью различных дистанционных методов, а позднее и спутниковые измерения. Эти измерения позволили изучить основные пространственные и временные вариации содержания  $\text{HNO}_3$ . В последние десятилетия регулярные измерения общего содержания (ОС)  $\text{HNO}_3$  осуществляются с помощью наземных спектроскопических методов на ряде станций международной сети NDACC (Network for the Detection of Atmospheric Composition Change) [7].

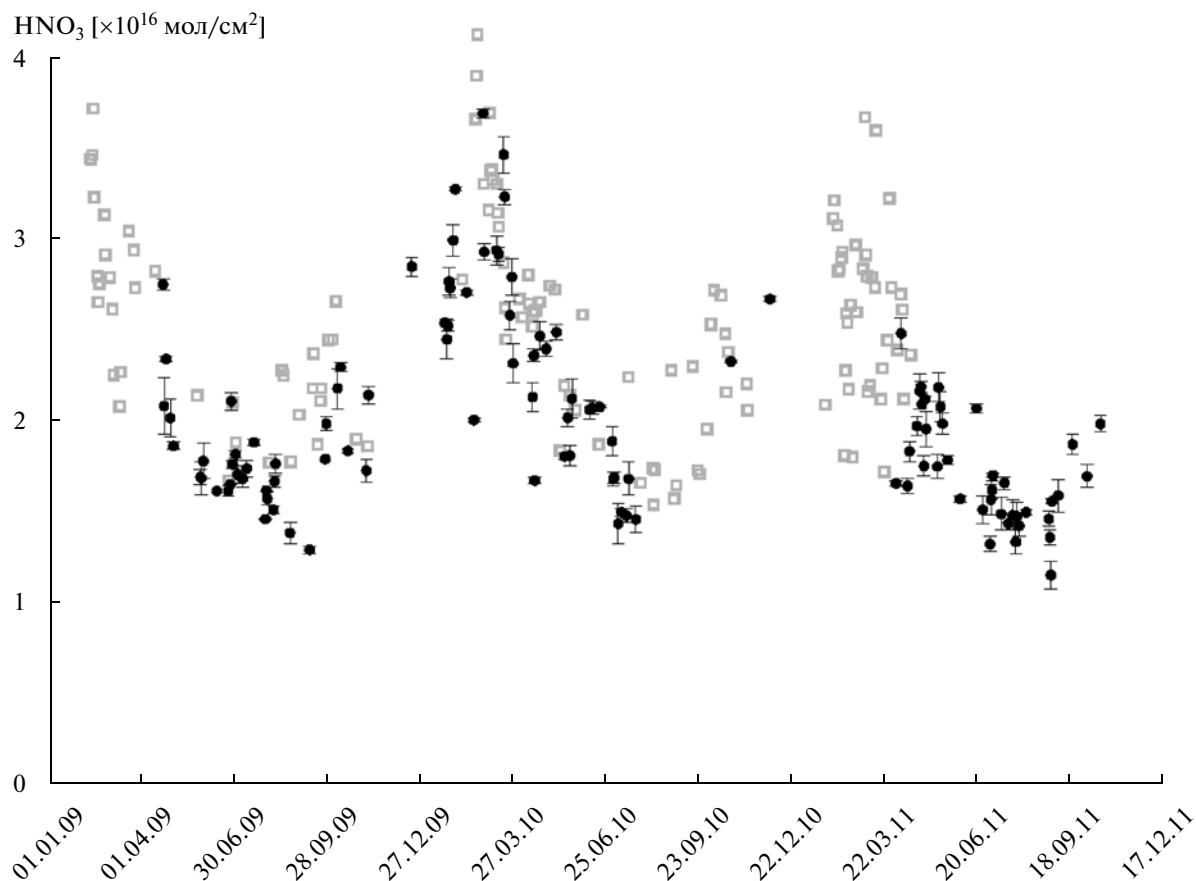
В данной работе приведены результаты первых в России наземных измерений ОС  $\text{HNO}_3$  спектроскопическим методом.

### МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

С января 2009 г. в СПбГУ на кафедре физики атмосферы физического факультета (в Старом Петергофе примерно в 35 километрах к юго-западу от центра Санкт-Петербурга ( $59^{\circ}88' \text{ N}$ ,  $29^{\circ}83' \text{ E}$ )) проводятся наземные измерения спектров прямого солнечного излучения в ИК-области спектральным комплексом на основе Фурье-спектрометра высокого разрешения Bruker IFS-125HR [8]. Примеры определения ОС различных газов с помощью спектрального комплекса приведены в работах [9–13]. В данной работе представлены результаты определения общего содержания  $\text{HNO}_3$  для периода апрель 2009—октябрь 2011 гг.

В процессе измерений солнечного излучения серии из 10 интерферограмм, полученных в течение ~15 мин, усреднялись и использовались для получения спектра солнечного излучения. Отношение сигнал/шум в используемом спектральном интервале находилось в диапазоне от ~300 до ~1500 в зависимости от условий измерений солнечного излучения. Таких измерений в течение дня (в зависимости от наличия облаков) осуществлялось от 1 до 15, что позволило в ряде случаев изучать дневные вариации ОС  $\text{HNO}_3$ .

На основе анализа данных атласа [14] и численного анализа погрешностей решения обратной задачи при измерениях в различных спектральных интервалах для определения ОС  $\text{HNO}_3$  был выбран спектральный интервал  $867.5\text{--}870.1 \text{ см}^{-1}$ , используемый для этих целей и на станциях NDACC. Определение ОС  $\text{HNO}_3$  производилось с помощью программного обеспечения SFIT v3.92, разрабо-



**Рис. 1.** Временные вариации среднедневных значений ОС  $\text{HNO}_3$ . СПбГУ – жирные точки с дневными вариациями в виде вертикальных линий, станция Kiruna – серые крестики.

танного коллективом авторов [15] для сети станций NDACC. В качестве источника информации о параметрах тонкой структуры линий молекулярного поглощения использовалась спектроскопическая база данных HITRAN 2004 [16]. При восстановлении общего содержания азотной кислоты в качестве “мешающих” параметров определялось содержание водяного пара,  $\text{CO}_2$  и OCS. Априорные относительные вариации отношения смеси  $\text{HNO}_3$  задавались в диапазоне от 27% (0 км) до 12% (80 км) в соответствии с современными данными о ее изменчивости [6, 17]. При определении ОС использовались ежедневные данные радиозондирования атмосферы на станции п. Воейково, расположенной примерно в 40 км от места наблюдений. Качество решения обратной задачи контролировалось величиной среднеквадратического отклонения между измеренными функциями пропускания и рассчитанными после определения ОС  $\text{HNO}_3$ , величины которого в большинстве случаев составляли 0.2–0.6%, что согласуется с отношением сигнал/шум в измерениях солнечных спектров. Случайные погрешности единичного измерения ОС  $\text{HNO}_3$  не превышали 1–1.7% в зависимости от условий измерений солнечного излучения (оценки получены с помощью расчетов

матрицы ошибок метода оптимального оценивания, реализованных в программе SFIT). По оценкам работы [17] систематические погрешности за счет различных факторов могут достигать 7%.

Для оценки состояния атмосферы и стабильности работы аппаратуры в процессе измерений проводился анализ интерферограмм и вариаций полученных величин ОС  $\text{HNO}_3$ . В частности, на этом этапе из анализа были исключены измерения и отдельные дни с вариациями ОС  $\text{HNO}_3$  более 10%, которые предполагается анализировать в дальнейшем с привлечением дополнительной информации.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И АНАЛИЗ

На рис. 1 приведен временной ход среднедневных значений ОС  $\text{HNO}_3$  вблизи Санкт-Петербурга в различные дни измерений, а также указаны величины дневных вариаций ОС с помощью вертикальных линий. Отсутствие вертикальных линий означает, что в течение дня было осуществлено только одно измерение. Дневные вариации в отобранном массиве спектров солнечного излучения не превышали 5%. В сезонном ходе ОС  $\text{HNO}_3$  максимальные значения наблюдаются в зимний период и минимальные значения – летом. Максимальное значение среднедневного ОС на-

Среднемесячные значения ОС  $\text{HNO}_3$  и амплитуды вариаций среднедневных значений  $\Delta$  ( $\times 10^{16}$  мол/см<sup>2</sup>)

Год/месяц	2009	$\Delta$	2010	$\Delta$	2011	$\Delta$
Апрель	2.21	0.44	2.21	0.40	2.02	0.42
Май	1.72	0.05	2.05	0.34	1.96	0.22
Июнь	1.76	0.25	1.96	0.20	1.62	0.37
Июль	1.67	0.21	1.54	0.13	1.52	0.18
Август	1.58	0.19	—	—	1.41	0.20
Сентябрь	1.69	0.34	—	—	1.73	0.14

блюдалось 24 февраля 2010 г. и составляло  $3.71 \times 10^{16}$  мол/см<sup>2</sup>. Высокие значения ОС наблюдались также в январе 2010 г. ( $3.09\text{--}3.28 \times 10^{16}$  мол/см<sup>2</sup>) и марте 2010 г. ( $\sim 3.5 \times 10^{16}$  мол/см<sup>2</sup>). Минимальное значение среднедневного ОС наблюдалось 28 августа 2010 г. ( $1.12 \times 10^{16}$  мол/см<sup>2</sup>). Низкие значения среднедневных ОС ( $1.29\text{--}1.34 \times 10^{16}$  мол/см<sup>2</sup>) наблюдались в конце июня—июле 2011 г. На рис. 1 приведены также результаты измерений ОС  $\text{HNO}_3$  на станции NDACC Kiruna ( $68^\circ \text{N}$ ,  $20^\circ \text{E}$ ), [18], хорошо согласующиеся с измерениями вблизи Санкт-Петербурга.

На рис. 2 приведены среднемесячные значения ОС  $\text{HNO}_3$ , а также величины вариаций (вертикальные линии) среднедневных значений для большинства месяцев периода наблюдений. Отсутствие среднедневных вариаций ОС  $\text{HNO}_3$  для

некоторых месяцев обусловлено единственным измерением среднедневного значения ОС  $\text{HNO}_3$  в этом месяце. Рисунок 2 демонстрирует те же сезонные особенности ОС  $\text{HNO}_3$  — максимальные значения ОС в зимний период или в начале весны (например, в марте 2010 г.) и значительные вариации среднедневных значений ОС в те же периоды. Так, например, в феврале 2010 г. амплитуда вариаций среднедневных значений составила 30%. В летний период относительные вариации, как правило, не превышали 10–15%.

В таблице приведены среднемесячные значения и амплитуды вариаций среднедневных значений ( $\Delta$ ) для ряда месяцев в течение трех лет. Относительно большие вариации ОС  $\text{HNO}_3$  наблюдались в апреле и июне 2011 г.

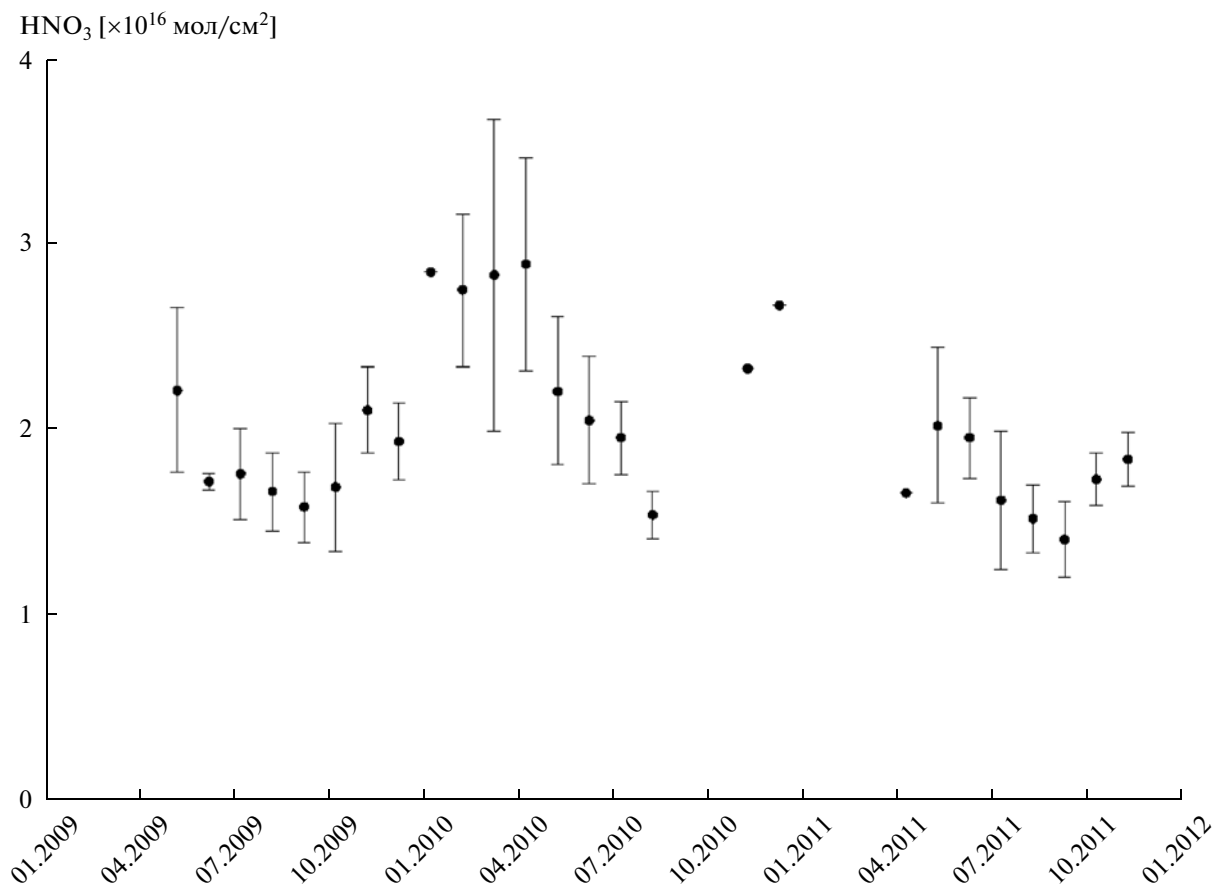


Рис. 2. Среднемесячные значения (точки) и вариации среднедневных значений ОС  $\text{HNO}_3$  (вертикальные прямые).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведены результаты первых в России наземных спектроскопических измерений общих содержаний азотной кислоты в атмосфере вблизи Санкт-Петербурга за период апрель 2009–октябрь 2011 гг. Наблюдается сезонный ход ОС  $\text{HNO}_3$  с максимальными значениями в зимний период и начале весны и минимальными значениями в летнее время. Минимальное значение ОС было зарегистрировано 28 августа 2010 г. ( $1.12 \times 10^{16}$  мол/см<sup>2</sup>), максимальное – 24 февраля 2010 г. ( $3.71 \times 10^{16}$  мол/см<sup>2</sup>).

Обнаружены существенные вариации среднесуточных значений ОС  $\text{HNO}_3$  в зимний и весенний период, что, вероятно, обусловлено проникновением в район наблюдений воздуха полярного вихря с большим содержанием  $\text{HNO}_3$ . Полученные сезонные вариации ОС  $\text{HNO}_3$  вблизи Санкт-Петербурга хорошо согласуются с наземными наблюдениями на станции Kiruna международной сети NDACC.

Работа выполнена при поддержке ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” (госконтракты № П969 от 27.05.2010 и № 16.740.11.0048) и НИР СПбГУ № 11.31.547.2010 и 11.37.28.2011.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Solomon S., Portmann R.W., Sanders R.W. et al. On the role of nitrogen dioxide in the absorption of solar radiation // J. Geophys. Res. 1999. V. 104. № D10. P. 12047–12058.
2. WMO Antarctic Ozone Bulletin. 2003. № 4. ([http://www.wmo.int/pages/prog/arep/03/bulletin\\_4\\_2003.pdf](http://www.wmo.int/pages/prog/arep/03/bulletin_4_2003.pdf))
3. Brasseur G., Solomon S. Aeronomy of the middle atmosphere. Dordrecht: Reidel Publishing Company, 1986. 452 p.
4. Molina L.T., Molina M.J. Production of  $\text{Cl}_2\text{O}_2$  from the self-reaction of the ClO radical // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 433–436.
5. Murcray D.G., Kyle T.G., Murcray F.M. et al. Nitric acid and nitric oxide in the lower stratosphere // Nature. 1968. V. 218. № 1. P. 78–79.
6. Rinsland C.P., Zander R., Demoulin P. Ground-based infrared measurements of  $\text{HNO}_3$  total column abundances: Long-term trend and variability // J. Geophys. Res. 1991. V. 96. № D5. P. 9379–9389.
7. Network for the Detection of Atmospheric Composition Change (NDACC) (<http://www.ndsc.ncep.noaa.gov/>).
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. Поберовский А.В., Поляков А.В., Тимофеев Ю.М. Измерения общего содержания фтористого водорода в атмосфере вблизи Санкт-Петербурга // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2010. Т. 46. № 2. С. 286–288.
11. Яговкина И.С., Поляков А.В., Поберовский А.В. и др. Спектроскопические измерения общего содержания фреона CFC-11 в атмосфере вблизи Санкт-Петербурга // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2011. Т. 47. № 2. С. 204–307.
12. Виролайн Я.А., Тимофеев Ю.М., Ионов Д.В. и др. Наземные измерения общего содержания озона ИК-методом // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2011. Т. 47. № 4. С. 521–532.
13. Поляков А.В., Тимофеев Ю.М., Поберовский А.В. и др. Сезонные вариации общего содержания фтористого водорода в атмосфере // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2011. Т. 47. № 4. С. 521–532.
14. Meier A., Toon G.C., Rinsland C.P. et al. Spectroscopic Atlas of Atmospheric Microwindows in the Middle Infra-Red, 2nd revised ed. Kiruna: Sweden IRF Inst. Rymdfysik (Swedish Institute of Space Physics). 2004. 607 p.
15. Rinsland C.P., Nicholas B.J., Connor B.J. et al. Northern and southern hemisphere ground-based infrared spectroscopic measurements of tropospheric carbon monoxide and ethane // J. Geophys. Res. 1998. V. 103. № D21. P. 28 197–28 218.
16. The HITRAN molecular spectroscopic database (<http://www.cfa.harvard.edu/hitran/>).
17. Rinsland C.P., Weisenstein D.K., Ko M.K.W. et al. Post-Mount Pinatubo eruption ground-based infrared stratospheric column measurements of  $\text{HNO}_3$ , NO, and  $\text{NO}_2$  and their comparison with model calculations // J. Geophys. Res. V. 108. № D15. P. 4437.
18. NDACC Data Table ([http://www.ndacc.org/data/data\\_tbl](http://www.ndacc.org/data/data_tbl)).

## Ground-Based Spectroscopic Measurements of the Total Nitric Acid Content in the Atmosphere

S. G. Semakin, A. V. Poberovskii, and Yu. M. Timofeev

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

e-mail: tim@troll.phys.spbu.ru

Received February 24, 2012; in final form, April 10, 2012

**Abstract**—The results of the first ground-based spectroscopic measurements in Russia of the total content (TC) of nitric acid in the atmosphere near St. Petersburg over the period April 2009–October 2011 are presented. These measurements show a substantial seasonal trend of the  $\text{HNO}_3$  TC with maximal values in the winter period and early in the spring and minimal values in the summer time. The seasonal trends and variations in the daily mean values of  $\text{HNO}_3$  TC near St. Petersburg in the winter and spring periods agree well with observations at the Kiruna station of the international NDACC network.

**Keywords:** atmospheric composition, gas constituents,  $\text{HNO}_3$  content, ground-based measurements, Fourier spectrometer.