

На правах рукописи



Боровский Александр Николаевич

**СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ СОДЕРЖАНИЙ
ДИОКСИДА АЗОТА И ФОРМАЛЬДЕГИДА В АТМОСФЕРЕ
И ХАРАКТЕРИСТИКИ ИХ ВРЕМЕННОЙ
ИЗМЕНЧИВОСТИ**

Специальность 25.00.29 —
«Физика атмосферы и гидросферы»

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Москва — 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт физики атмосферы им. А.М. Обухова Российской академии наук.

Научный руководитель: член-корреспондент Российской академии наук, доктор физико-математических наук, профессор
Еланский Николай Филиппович

Официальные оппоненты: **Беликов Юрий Евгеньевич**,
доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник,
Федеральное государственное бюджетное учреждение Институт прикладной геофизики им. академика Е.К. Федорова,
заведующий лабораторией

Захаров Виктор Иванович,
кандидат физико-математических наук, доцент по кафедре,
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
доцент

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева Сибирского отделения Российской академии наук, г. Томск

Защита состоится 22 июня 2017 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 002.096.01 при Институт физики атмосферы им. А.М. Обухова РАН по адресу: г. Москва, Пыжевский пер., д.3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института физики атмосферы им. А.М. Обухова РАН.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью учреждения, просьба направлять по адресу: г. Москва, Пыжевский пер., д.3, ученому секретарю диссертационного совета Д 002.096.01.

Автореферат разослан «___» мая 2017 года.
Телефон для справок: +7 (495) 951 55 65.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 002.096.01,
канд. геогр. наук

Краснокутская Людмила Дмитриевна

Общая характеристика работы

Актуальность темы. В контексте растущего влияния антропогенных факторов на окружающую среду важной частью исследований в физике атмосферы является определение причин и механизмов изменения состава атмосферы. Наиболее чувствительна к антропогенному воздействию тропосфера, в частности, из-за выбросов летучих органических соединений (ЛОС). Окисление ЛОС способствует генерации озона в тропосфере, что в свою очередь оказывает влияние на окислительные свойства атмосферы — одну из важнейших характеристик атмосферы.

Важнейшими участниками в химии как тропосферы, так и стратосферы являются окислы азота ($NO_x = NO + NO_2$). NO_x играет важную роль в системе взаимодействий экосистем и атмосферы. Двуокись азота (NO_2) вносит вклад в образование кислотных дождей, которые оказывают отрицательное воздействие на качество поверхностных и грунтовых вод, повышая их кислотность до такого уровня, который вызывает деградацию и гибель флоры и фауны. Высокая концентрация NO_2 может приводить к хроническим заболеваниям дыхательных путей. Источники NO_x в тропосфере представлены природными (горение биомассы, грозы, (де)нитрификация почвы и океана) и антропогенными (сгорание топлива, сельскохозяйственная деятельность) процессами. В стратосфере окислы азота образуются естественным образом при окислении закиси азота. Время жизни NO_x составляет в разных условиях от нескольких часов до нескольких дней, что позволяет судить по изменчивости содержания NO_x в атмосфере о возможных изменениях ее химического состава, радиационного баланса, а также изменениях атмосферной циркуляции. NO_x являются ключевыми элементами азотного цикла, который играет главную роль в образовании озона в тропосфере и разрушении его в стратосфере. В дневное время в атмосфере между озоном и окислами азота устанавливается состояние, близкое к фотохимическому равновесию.

В тропосфере это состояние нарушается за счет присутствия ЛОС и свободных радикалов, которые могут замещать озон в цикле взаимодействия озона с окислами азота, что приводит к генерации озона в тропосфере. Индикатором интенсивности фотохимических процессов и загрязнения тропосферы летучими органическими соединениями может служить содержание в тропосфере формальдегида, который является промежуточным продуктом окисления практически всех ЛОС. Формальдегид в чистом виде токсичен, негативно действует на генетический материал, репродуктивные органы, дыхательные пути, глаза, кожный покров. Он оказывает сильное действие на центральную нервную систему. В целях уменьшения риска заболеваемости, предельно допустимые концентрации формальдегида установлены на уровне $0.05 \text{ мг} \times \text{м}^{-3}$ (среднесуточная) и $0.01 \text{ мг} \times \text{м}^{-3}$ (разовая). В связи с этим, в настоящее время измерения содержания формальдегида проводятся в приземном воздухе в основном контактными методами. В России измерения приземной концентрации формаль-

дегида проводятся на государственной сети станций мониторинга загрязнения атмосферы, а в Москве еще на сети станций Мосэкомониторинга.

С помощью концентрационных измерений также можно получить информацию о содержании NO и NO_2 . Однако контактные методы измерений позволяют анализировать лишь небольшой объем воздуха, поэтому такие измерения чувствительны к влиянию близкорасположенных источников. Поскольку NO_2 имеет полосы поглощения в видимой области спектра, для обеспечения стандартизованных долговременных измерений NO_2 в глобальном масштабе была построена международная Сеть по контролю изменения состава атмосферы (NDACC, Network for the Detection of Atmospheric Composition Change). В настоящее время Сеть включает в себя 30 регулярно работающих наблюдательных станций, на которых проводятся измерения общего содержания NO_2 в вертикальном столбе атмосферы. На всех станциях Сети измерения проводятся зенитным методом в сумерки. Под зенитным методом измерений понимаются измерения спектров поглощения рассеянной в зените солнечной радиации. Особенностью такого метода наблюдений NO_2 является меньшая его чувствительность к содержанию NO_2 в нижних слоях атмосферы по сравнению с методом, основанным на измерении прямого солнечного излучения (прямой метод). Таким образом, измерения на фоновых станциях NDACC позволяют акцентировать внимание на *стратосферном* содержании NO_2 , и вся полученная информация о долговременных изменениях содержания NO_2 в фоновых условиях относится к его *стратосферной* части. При повышенном содержании NO_2 в тропосфере в отсутствие информации о вертикальном его распределении интерпретация измерений зенитным методом затруднена. Это сказывается при измерениях на станциях, которые расположены в местах, подверженных антропогенному загрязнению. В отличие от зенитного метода, прямой метод измерения NO_2 одинаково чувствителен к содержанию NO_2 во всех слоях атмосферы, однако использование его ограничено условиями прямой видимости Солнца на его восходе и заходе. Кисловодская высокогорная научная станция (КВНС) ИФА им. А.М. Обухова РАН удовлетворяет таким условиям наблюдений. Регулярные наблюдения ОС NO_2 впервые в мире начались на КВНС в 1979 г прямым методом и продолжались до 2008 г. На сегодняшний день это единственный в мире долговременный ряд *общего* содержания NO_2 , полученный из измерений спектров поглощения *прямой* солнечной радиации.

Поскольку формальдегид имеет сильные полосы поглощения в УФ области спектра, его содержание в атмосфере, аналогично NO_2 , может быть измерено спектрометрическими методами дистанционного зондирования с поверхности Земли. Измерения спектров поглощения рассеянной солнечной радиации, обработка которых позволяет получить содержание формальдегида в атмосфере, проводятся на Сети станций, созданной ИФА им. А.М. Обухова РАН совместно с другими институтами России и Беларуси.

NO_x является хорошим индикатором локального и регионального загрязнения атмосферы антропогенными газами, так как не менее 45% эмиссий NO_x

в тропосфере имеют антропогенное происхождение. Поскольку как NO_2 , так и формальдегид являются в основном продуктами антропогенной деятельности, то по их содержанию в атмосфере можно судить об активности антропогенной деятельности, получить информацию о взаимодействии атмосферы и экосистем, а также оценить качество воздуха и окислительную способность атмосферы. Совместно измеренные содержания формальдегида и NO_x являются также индикаторами фотохимических и динамических процессов в атмосфере, которые позволяют определять, визуализировать и оценивать волновые процессы в атмосфере.

Таким образом, актуальность работы связана с необходимостью:

- 1) получения информации о долговременной изменчивости общего содержания двуокиси азота в атмосфере;
- 2) определения особенностей временной изменчивости общего содержания азота в атмосфере, в том числе в контексте ее связи с процессами крупномасштабной атмосферной циркуляции;
- 3) разработки метода измерения интегрального содержания формальдегида в тропосфере;
- 4) анализа вариаций интегрального содержания формальдегида в тропосфере, в частности для использования его в качестве индикатора влияния антропогенной деятельности на состояние атмосферы.

Целью данной работы является совершенствование спектральных методов наблюдения двуокиси азота и формальдегида в атмосфере, играющих важную роль в химических процессах и оказывающих влияние на состав атмосферы и ее радиационные характеристики, исследование вариаций их содержания в атмосфере, а также выявление факторов, определяющих временную изменчивость этих примесей.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. разработка процедуры обработки и оценки качества спектров поглощения прямого солнечного излучения, полученных в 30-летний период измерений спектров солнечного излучения на КВНС;
2. получение и гармонизация 30-летнего ряда общего содержания двуокиси азота в атмосфере над Кисловодской высокогорной научной станцией;
3. анализ долговременной изменчивости общего содержания двуокиси азота на предмет оценки ее линейного тренда, влияния вулканических извержений и солнечной активности, а также ее связи с процессами крупномасштабной атмосферной циркуляции;
4. развитие спектрометрического метода дистанционного зондирования для определения интегрального содержания формальдегида в пограничном слое атмосферы в безоблачных условиях;
5. получение ряда интегрального содержания формальдегида в пограничном слое атмосферы из проводившихся с 2009 по 2016 гг на Звениго-

родской научной станции измерений спектров поглощения рассеянного солнечного излучения;

6. анализ временной изменчивости интегрального содержания формальдегида в пограничном слое атмосферы на предмет связи его с температурой воздуха;
7. оценка влияния Московского мегаполиса на состав региональной атмосферы с использованием интегрального содержания формальдегида в пограничном слое атмосферы как индикатора антропогенного воздействия.

Методология и методы исследования. Ряд общего содержания двуокиси азота в атмосфере над Кисловодской высокогорной научной станции получен с помощью измерительного комплекса, построенного на базе монохроматора МДР-3. Эти измерения начались в 1979 г. одними из первых в мире и продолжались до 2008 г. в течение 30 лет. Общее содержание двуокиси азота определялось методом дифференциальной спектроскопии из спектров поглощения прямого солнечного излучения, измеренного до 2000 г. на 5-ти длинах волн, после 2000 г. — в диапазоне длин волн 435 — 453 нм. В 2000 г. была проведена модернизация измерительного комплекса, главным результатом которой являлась замена системы записи спектров на носитель информации.

Интегральное содержания формальдегида в пограничном слое атмосферы определялось методом дифференциальной спектроскопии из измерений спектров рассеянного излучения под несколькими углами возвышения телескопа над горизонтом (MAX-DOAS) на Звенигородской научной станции. Такие измерения проводятся с 2008 г. прибором японского производства. Этот прибор входит в японскую сеть MAX-DOAS для измерения содержания двуокиси азота в атмосфере над Россией и Азией (MADRAS, [18]).

Для анализа временной изменчивости общего содержания двуокиси азота использовалась модель нелинейной множественной регрессии, вейвлет- и кросс-вейвлетный анализ [15]. В качестве источника метеорологических данных использовались телеграммы с метеорологической информацией аэропорта Внуково, расположенного в 32 км от Звенигородской научной станции. Такие телеграммы доступны ежедневно с частотой 1 сообщение каждые полчаса и содержат информацию о температуре воздуха и точки росы, давлении, скорости и направлении ветра, высоте и балльности облачности, погодных условиях.

Научная новизна:

1. впервые получен, обработан и систематизирован уникальный 30-летний ряд данных об общем содержании (ОС) NO_2 по наблюдениям на фоновой Кисловодской высокогорной научной станции;
2. в результате полного анализа полученного долговременного ряда ОС NO_2 выявлены влияния продуктов вулканических извержений на ОС NO_2 , 11-летнего солнечного цикла, уточнен линейный тренд ОС NO_2 в том числе по сезонам, а также получены оценки связи изменчивости ОС NO_2 с крупномасштабной атмосферной циркуляцией (квизидвух-

- летней цикличностью зональной скорости тропического стратосферного ветра и, впервые, явлением Эль-Ниньо);
3. разработана процедура выделения безоблачных условий с использованием спектральных характеристик, полученных непосредственно из измеренных спектров поглощения рассеянного солнечного излучения, и метеорологических данных;
 4. впервые в России получен продолжительный ряд данных об интегральном содержании (ИС) формальдегида в пограничном слое атмосферы (ПСА) в безоблачных условиях на основе данных измерений на Звенигородской научной станции;
 5. впервые, оценена зависимость ИС формальдегида в ПСА от температуры воздуха;
 6. выявлено и количественно оценено влияние Московского мегаполиса на региональную атмосферу в Звенигороде в единицах содержания формальдегида.

Практическая значимость Полученные из измерений спектров поглощения прямого солнечного излучения на фоновой Кисловодской высокогорной научной станции данные о временной изменчивости общего содержания (ОС) NO_2 представляют большой интерес как новые данные о распределении NO_2 в атмосфере Земли. Эти измерения хорошо согласуются с данными, полученными на других станциях из измерений спектров поглощения рассеянного солнечного излучения. В то же время качественное преимущество используемого метода измерений (большая чувствительность метода к содержанию NO_2 в тропосфере) позволил получить информацию об *общем* содержании NO_2 , что в свою очередь позволяет использовать полученный ряд для валидации других методов измерений ОС NO_2 . Большая продолжительность наблюдений позволила более достоверно оценить связи временной изменчивости ОС NO_2 с геофизическими процессами. Развитый метод дифференциальной спектроскопии для определения интегрального содержания формальдегида в пограничном слое атмосферы может быть использован на сети станций мониторинга окружающей среды, где проводятся измерения спектров поглощения рассеянной солнечной радиации. Полученные результаты измерений ИС формальдегида могут быть использованы для оценки качества воздуха в районе измерений, влияния антропогенной активности на состояние атмосферы. Таким образом, полученные результаты могут использоваться в прикладных и фундаментальных научных исследованиях для анализа глобальных и региональных изменений состава атмосферы, валидации спутниковых измерений, расчетов с использованием транспортных и транспортно-химических моделей, при решении вопросов рационального природопользования и прогнозирования уровня загрязнения атмосферы, в том числе мегаполисами.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Статистически значимый отрицательный линейный тренд общего содержания двуокиси азота в атмосфере во все сезоны для утреннего и

- вечернего наборов данных, за исключением летнего сезона вечернего набора данных;
2. Статистически значимая количественная оценка влияния 11-летнего цикла солнечной активности на общее содержание двуокиси азота в атмосфере;
 3. Статистически значимая связь изменчивости общего содержания двуокиси азота с крупномасштабной атмосферной циркуляцией (квазидвухлетней цикличностью зональной скорости тропического стратосферного ветра и, впервые, явлением Эль-Ниньо)
 4. Интегральное содержание формальдегида в пограничном слое атмосферы с ростом температуры воздуха увеличивается в среднем на $0.9 \times 10^{15} \text{ мол} \times \text{см}^{-2} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ для всех направлений ветра в диапазоне температур воздуха от $+5^\circ\text{C}$ до $+35^\circ\text{C}$.
 5. При рассмотрении формальдегида как индикатора антропогенного воздействия Москвы на состав региональной атмосферы получено, что эмиссии его предшественников в Москве приводят к увеличению содержания формальдегида в среднем на $0.4 \pm 0.1 \times 10^{16} \text{ мол} \times \text{см}^{-2}$ (7.5 – 30%) при температуре воздуха выше $+5^\circ\text{C}$ и на $0.8 \pm 0.2 \times 10^{16} \text{ мол} \times \text{см}^{-2}$ (>30%) при температуре воздуха ниже $+5^\circ\text{C}$

Личный вклад. Автором проводилась обработка, предварительный анализ и подготовка спектров поглощения прямого и рассеянного солнечного излучения для получения содержания примесей в атмосфере. Разработка процедуры контроля качества измеренных спектров, реализация и валидация алгоритмов для получения содержания примесей в атмосфере также проводилась лично автором. Вычисление содержания исследуемых в работе примесей в атмосфере, их интерпретация и анализ временной изменчивости проводились при активном участии автора. Основные результаты работы, связанные с анализом временной изменчивости содержаний анализируемых в работе примесей, получены автором лично.

Достоверность полученных в диссертации результатов исследований подтверждается их сопоставлением с данными, полученными из других источников. Полученные характеристики долговременного ряда общего содержания двуокиси азота на Кисловодской высокогорной научной станции подтверждаются долговременными рядами, полученными на других станциях, близких к Кисловодской по широте, долготе и расстоянию.

Реализованный алгоритм определения интегрального содержания формальдегида в пограничном слое атмосферы успешно прошел валидацию в результате международных сравнений приборов, проводившихся в Кабау (Нидерланды) с 5 сентября по 3 октября 2016 г.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались семинарах Лаборатории атмосферной спектроскопии, Сектора дистанционного исследования состава атмосферы и Отдела исследования состава атмосферы ИФА им. А.М. Обухова, а также на 29 общероссийских и международных конферен-

циях и симпозиумах: Atmosphere, Ionosphere, Safety (2016); Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы (2015, 2016); Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса (2013, 2014, 2015, 2016); Quadrennial Ozone Symposium (2016); International Geographical Union Regional Conference (2015); Doas Workshop (2011, 2013, 2015); Атмосферная Радиация и Динамика (2011, 2013, 2015); Состав атмосферы. Атмосферное электричество. Климатические процессы (2011, 2012, 2013, 2014, 2015); Аэрозоль и оптика атмосферы (2014); SPIE AsiaPacific Remote Sensing (2014); Изменения климата и окружающей среды Северной Евразии: анализ, прогноз, адаптация (2014); SPIE Remote Sensing (2014); 13th EMS Ann.Meet. (2013); EGU General Assembly (2013); Гиперспектральные приборы и технологии (2013); Atmospheric Chemistry in the Anthropocene (2012); Atmospheric Physics, Climate and Environment (2012).

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 56 печатных изданиях, 10 из которых изданы в журналах, рекомендованных ВАК, 46 – в тезисах докладов.

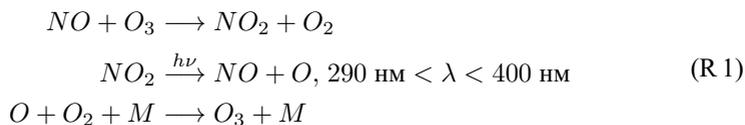
Содержание работы

Во **введении** обосновывается актуальность исследований, проводимых в рамках данной диссертационной работы, формулируется цель, ставятся задачи работы, излагается методология, методы, научная новизна и практическая значимость представляемой работы, сформулированы положения, выносимые на защиту и кратко дано описание структуры диссертации.

В первой главе описано влияние окислов азота и органических соединений (главным образом, формальдегида) на окислительные свойства атмосферы. Поскольку озон является важнейшей малой газовой примесью атмосферы и одним из сильнейших окислителей, в главе уделено пристальное внимание влиянию окислов азота и органических соединений на содержание озона в атмосфере. Окислы азота являются ключевыми элементами азотного цикла, который играет главную роль в химии озона в атмосфере. В целом, окислы азота взаимодействуют с озоном как в стратосфере, так и в тропосфере. Однако условия, в которых проходят химические превращения примесей, в тропосфере и стратосфере существенно отличаются. Так, в стратосфере взаимодействие озона и окислов азота при солнечном освещении приводит к тому, что между их концентрациями устанавливается состояние, близкое к фотохимическому равновесию (цикл реакций R 1)[14]:

$$[O_3] = \frac{j [NO_2]}{k [NO]}, \quad (1)$$

где квадратные скобки означают концентрацию соответствующей примеси, j — скорость фотолиза NO_2 , k — коэффициент реакции разрушения озона через его взаимодействие с NO .



Поскольку NO_x в стратосфере образуется в форме NO за счет фотодиссоциации инертной закиси азота (N_2O), то в соответствии с (1), увеличение концентрации NO приводит к уменьшению равновесной концентрации озона. Таким образом, в стратосфере NO_x играет главную роль в разрушении озона.

В тропосфере, напротив, формируются условия для генерации озона [2; 21]. Этому способствует наличие в тропосфере в большом количестве летучих органических соединений (ЛОС) как антропогенного, так и естественного происхождения, и гидрокисл-радикала, содержание которого определяется количеством водяного пара и озона. Показано, что окисление органических соединений свободными радикалами приводит к возникновению путей трансформации NO в NO_2 без разрушения озона. Увеличение концентрации NO_2 и одновременное уменьшение NO согласно (1) приводит к увеличению равновесной концентрации озона.

Таким образом, ЛОС, свободные радикалы и семейство NO_x напрямую влияют на содержание озона в тропосфере и, тем самым, определяют окислительные свойства атмосферы. Показано, что мерой интенсивности фотохимических реакций в тропосфере и загрязнения тропосферы органическими соединениями может служить формальдегид ($HCHO$). Поскольку формальдегид является промежуточным продуктом окисления ЛОС, а время жизни его составляет в разных условиях порядка 3–4 ч, повышенное его содержание может интерпретироваться как последствия увеличения содержания в атмосфере ЛОС. Поскольку двуокись азота и формальдегид имеют ярко выраженные полосы поглощения, соответственно, в видимой и ультрафиолетовой областях спектра, их содержание в атмосфере может быть измерено спектрометрическими пассивными методами дистанционного зондирования.

Вторая глава посвящена описанию общего подхода к измерениям содержания примесей спектрометрическими пассивными методами дистанционного зондирования и их усовершенствованию для определения содержания двуокиси азота по спектрам ослабления прямого солнечного излучения, полученным на Кисловодской высокогорной научной станции (КВНС), и формальдегида по спектрам ослабления рассеянного солнечного излучения, полученным на Звенигородской научной станции (ЗНС).

Определение содержания примеси в атмосфере основано на методе дифференциальной спектроскопии оптического поглощения (DOAS — *differential optical absorption spectroscopy* [20]), который в свою очередь основан на за-

коне Бугера-Ламберта-Бера. В качестве источника излучения при измерениях методом DOAS используется Солнце, а также искусственные источники [1; 3]. Зарегистрированный спектр ослабления солнечного излучения представляет собой набор интенсивностей на некоторой дискретной шкале длин волн (ШДВ), которую необходимо точно знать при составлении системы DOAS-уравнений. Поскольку ШДВ при измерениях спектров может искажаться в зависимости от внешних параметров, градуировку спектров по длинам волн необходимо проводить для *каждого* анализируемого спектра. Однако обычно такую градуировку проводят только для опорного спектра, а анализируемые спектры градуируют относительно опорного. Усовершенствованная в работе процедура позволяет провести градуировку спектра с учетом искажения ШДВ относительно ее начального приближения, а в случае градуировки опорного спектра – также определить зависимость полуширины аппаратной функции от длины волны. Процедура градуировки спектра включена в качестве составной части процедуры получения содержания примеси в наклонном столбе атмосферы (ds) методом DOAS.

Проведено две валидации усовершенствованных алгоритмов определения ds формальдегида и двуокиси азота. Первая валидация заключалась в обработке одних и тех же спектров алгоритмами, разработанными разными участниками научного сообщества [19]. Для валидации алгоритмов были выбраны спектры, зарегистрированные прибором, который измеряет рассеянное солнечное излучение при нескольких углах возвышения телескопа над горизонтом. Нарушение стабильности характеристик прибора в выбранный день позволило исследовать способность различных алгоритмов обрабатывать ситуации с потенциальными искажениями ШДВ. Спектры были переданы 17-ти международным группам, которые занимаются наземными измерениями малых газовых примесей методом DOAS. При валидации проводилась оценка уровня согласия и систематических различий результатов от разных групп (рис. 1). По результатам этой валидации усовершенствованный автором алгоритм определения содержания NO_2 в наклонном столбе атмосферы входит в четверку алгоритмов, между результатами которых было найдено наилучшее соответствие в значениях коэффициентов регрессии и корреляции.

Вторая валидация проведена по результатам второй международной кампании сравнений инструментов для измерений двуокиси азота (2nd Cabauw Intercomparison of Nitrogen Dioxide Measuring Instruments, CINDI-2), проводившейся в сентябре 2016 г. в Кабау, Нидерланды. В сравнении принимало участие 26 научных групп с 36 измерительными комплексами. В рамках работы был подготовлен измерительный комплекс [13], который принял участие в сравнениях. Сравнение результатов между группами, использующими различные измерительные комплексы и алгоритмы определения содержания примеси в атмосфере, показало хорошее качество как подготовленной при участии автора аппаратуры, так и усовершенствованных им методов. Примеры дневного хода содержания двуокиси азота (19.09.2016) г.и формальдегида (22.09.2016 г.) в

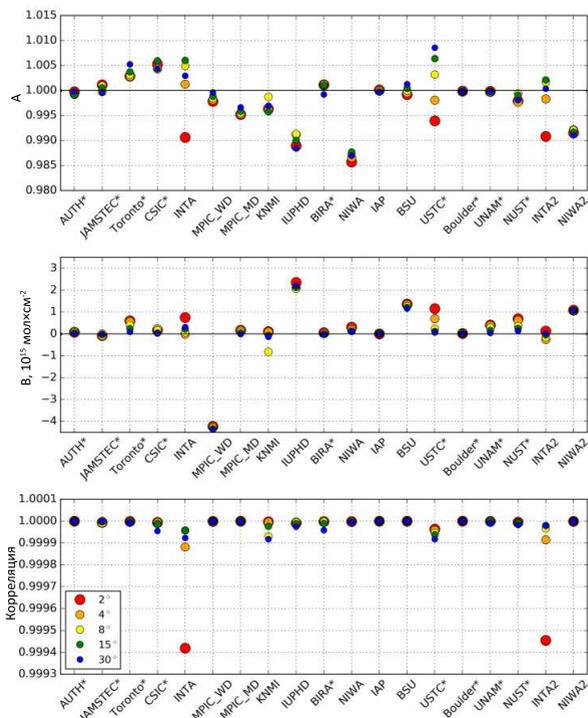


Рис. 1 — Вверху и в середине коэффициенты A и B линейной регрессии ($y = A \times x + B$, где y — результаты, полученные соответствующей группой, x — опорные результаты); внизу — коэффициенты корреляции.

наклонном столбе атмосферы приведены на рис. ???. Результаты групп хорошо согласуются между собой, в описывая вариации содержания NO_2 и $HCHO$ в наклонном столбе атмосферы в течение дня.

Поскольку часто в качестве опорного спектра используется спектр ослабления солнечного излучения, зарегистрированный прибором в определенных условиях, продукт DOAS-анализа представляет собой дифференциальное содержание примеси в наклонном столбе атмосферы, т.е. разность между истинным содержанием примеси в наклонном столбе атмосферы s и содержанием в наклонном столбе атмосферы в момент записи опорного спектра s_{REF} равна $ds = s - s_{REF}$. Наибольший интерес представляет содержание примеси в вертикальном столбе атмосферы v , которое получается из s умножением его на коэффициент A . С учетом s_{REF} , v может быть записано в виде $v = (ds + s_{REF}) \times A$. В работе предложен новый метод оценки неизмеряемого s_{REF} при условии проведения квазиодновременных измерений спектров ослабления рассеянного солнечного излучения при нескольких углах возвышения телескопа прибора над горизонтом [12]. Предложенный подход позволяет оценить s_{REF} для

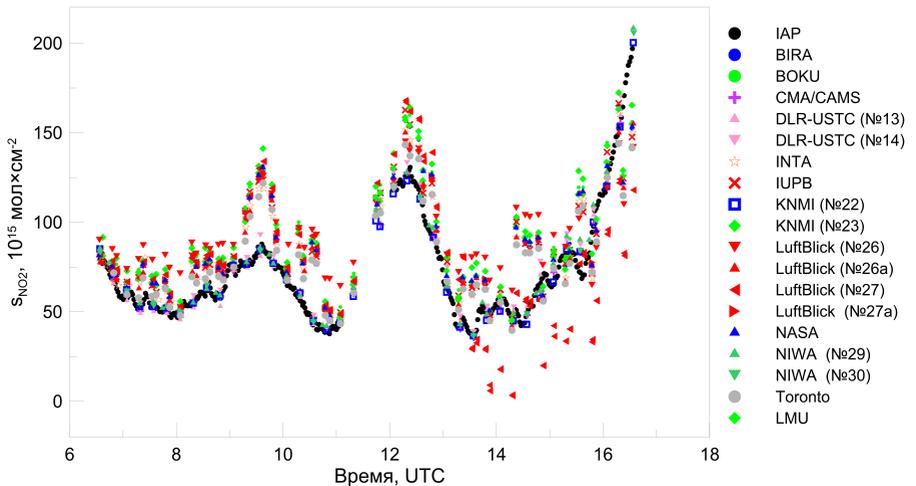


Рис. 2 — Результаты измерений содержания NO_2 в наклонном столбе атмосферы во время CINDI-2 19.09.2016 без учета содержания в наклонном столбе атмосферы во время регистрации опорного спектра. Угол возвышения телескопа над горизонтом — 5° .

любых пар измеренных спектров. Ограничение этого метода является требование постоянного содержания примеси в атмосфере между двумя измерениями. Преимуществом этого метода перед другими является ожидаемое повышение точности оценки s_{REF} за счет большего объема данных.

На КВНС измерения спектров поглощения прямого солнечного излучения проводились с 1979 по 2008 г. Важным ограничением такого метода наблюдений является критерий отсутствия облачности на пути луча, что контролировалось во время регистрации спектров оператором. Однако на качестве определения содержания двуокиси азота может сказаться влияние полупрозрачных облаков верхнего яруса. В работе разработана процедура контроля качества измеренных спектров, которая анализирует максимальный и минимальный сигнал в спектре в зависимости от зенитного угла Солнца и параметров регистрации спектра, а также производную сигнала по длине волны. Поскольку в 2000 г. на Кисловодской высокогорной научной станции была проведена модернизация регистрирующей части измерительного комплекса, части полученного ряда общего содержания NO_2 до и после модернизации имели разные характеристики. В рамках работы разработана процедура гармонизации ряда с привлечением данных измерений на станции Юнгфрауйох (ближайшая по широте станция к КВНС в европейском долготном секторе), а также данных измерений спутниковыми приборами.

На ЗНС в 2008 г. японским агентством морских геологических наук и технологий (JAMSTEC, Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology) был установлен прибор, проводящий измерения спектров ослабления рассеянной

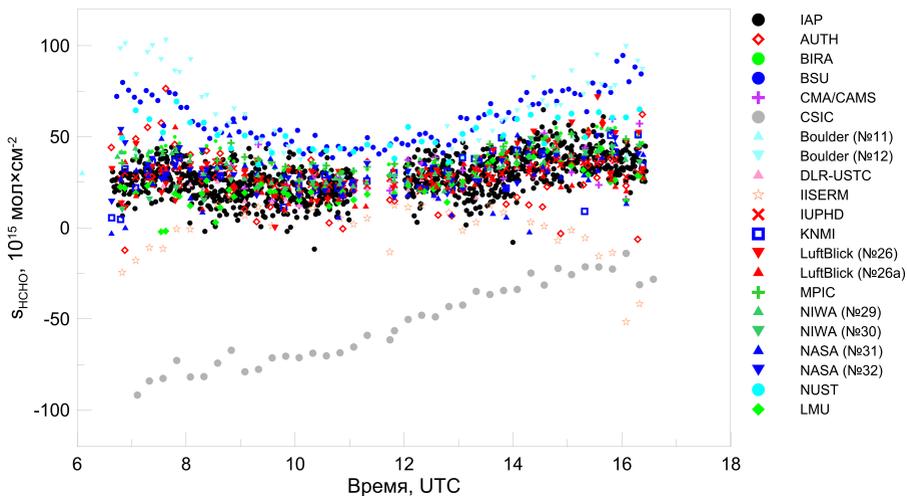


Рис. 3 — Результаты измерений содержания $HCHO$ в наклонном столбе атмосферы во время CINDI-2 22.09.2016 без учета содержания в наклонном столбе атмосферы во время регистрации опорного спектра. Угол возвышения телескопа над горизонтом — 5° .

солнечной радиации при 6-и углах возвышения телескопа над горизонтом: 3° , 5° , 10° , 20° , 30° и 90° . Определение содержания формальдегида из спектров, измеренных этим прибором, осложнено оценкой коэффициента A , который в этом случае зависит от формы вертикального распределения формальдегида и характеристик атмосферы. Для этого была построена модель вертикального распределения формальдегида, в которой предполагается, что большая часть его содержания (90%) равномерно перемешана в пограничном слое атмосферы (ПСА). Также для определения коэффициента A в этом случае необходимо привлекать результаты расчетов модели переноса излучения (МПИ) [9; 10]. Для запуска расчетов МПИ необходимо задать корректные входные параметры, которые максимально приближены к параметрам атмосферы на момент проведения измерения, многие из которых во время проведения измерений неизвестны. Поэтому для оценки A были разработаны сценарии атмосферных параметров, которые наиболее вероятно соответствовали действительным во время измерений. В работе описан разработанный минимаксный подход для оптимальной оценки коэффициента \hat{A} , которая определяется как среднее между минимальным и максимальным значением коэффициента A , получающихся при расчетах с помощью МПИ внутри набора возможных параметров атмосферы. Проведена оценка ошибки определения интегрального содержания формальдегида в пограничном слое атмосферы. Средние значения полной ошибки восстановления ИС формальдегида в ПСА в безоблачных условиях варьируют от 30% летом до 80% зимой.

Усовершенствованная в работе методика может быть использована для определения содержания формальдегида в пограничном слое атмосферы только в безоблачных условиях. Задача выделения значений v формальдегида, полученных в безоблачных условиях, решена разработкой процедуры детектирования облачности и контроля качества измерений. Разработанная процедура основана на использовании информации о метеоусловиях и об индексе цветности, который рассчитывался как отношение спектральной интенсивности на 370 нм к спектральной интенсивности на 340 нм. При таком определении индекс цветности имеет минимальные значения при минимальном рассеянии излучения нерэлеевскими частицами, такими, как облачные капли или аэрозоль. Были отобраны также данные с зенитным углом Солнца не более 84° , что обусловлено низким значением отношения сигнал/шум при больших зенитных углах Солнца. Остаточный шум DOAS-анализа при отборе данных ограничивался сверху величиной 1.5×10^{-5} , что соответствует $\approx 3.2 \times 10^{16}$ мол \times см $^{-2}$. Общее количество зенитных спектров, измеренных с октября 2009 по март 2016, составляет порядка 36000. После применения алгоритма фильтрации было отобрано около 9000 спектров для дальнейшего анализа.

Третья глава посвящена анализу временной изменчивости общего содержания (ОС) NO_2 в атмосфере над Северным Кавказом. Для оценки вариаций общего содержания NO_2 использовалась модель множественной линейной регрессии [5; 16], которая позволяет оценить линейный тренд общего содержания NO_2 , влияния 11-летнего цикла солнечной активности, КДЦ, ЭНЮК и извержений вулканов Пинатубо и Эль-Чичон. Поскольку качество данных, измеренных утром выше, чем вечером, при анализе в первую очередь учитывались характеристики изменчивости ОС NO_2 , полученные по данным измерений в утреннее время.

Среднемесячные значения ОС NO_2 и основные характеристики рядов данных, полученных в утреннее и вечернее время, приведены на рис. 4 и в табл. 1. Оценки линейного тренда общего содержания NO_2 , эффектов 11-летнего цикла солнечной активности, КДЦ и ЭНЮК на общее содержание NO_2 , полученные с использованием регрессионной модели, приведены в табл. 2. Как видно из приведенного на рис. 4 остаточного ряда данных для наблюдений в утреннее и вечернее время регрессионная модель хорошо описывает вариации общего содержания NO_2 . Коэффициент детерминации регрессионной модели для рядов данных, полученных в утреннее и вечернее время, составляет 0.9 и 0.8 соответственно.

Данные, приведенные на рис. 4б, свидетельствуют о том, что общее содержание NO_2 уменьшается после мощных вулканических извержений взрывного типа с выбросами газов и пепла в стратосферу до высоты 25–28 км. Самым мощным таким извержением за период наблюдений на КВНС было извержение Пинатубо (Филиппины, июнь 1991 г.). По результатам анализа с помощью модели множественной регрессии, максимум связанного с извержением вулкана Пинатубо уменьшения общего содержания NO_2 на КВНС составил

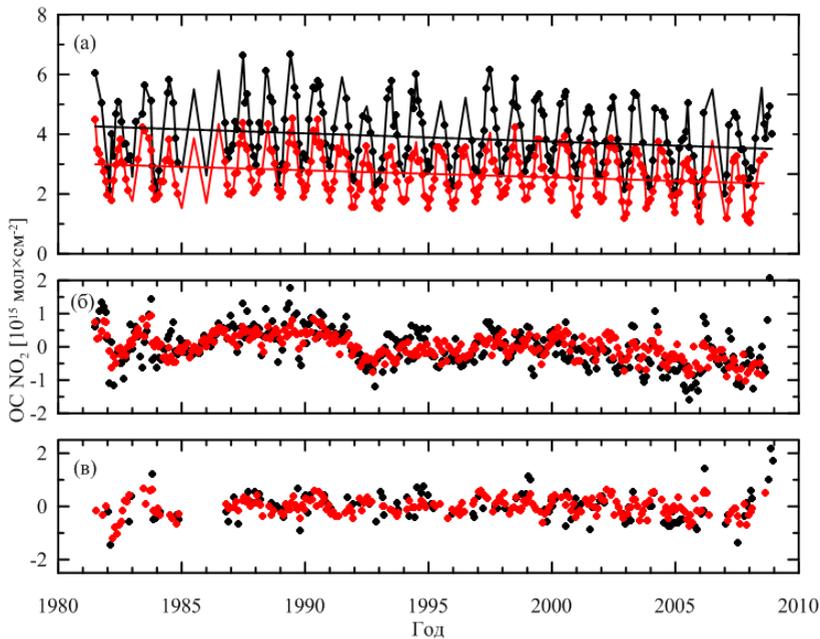


Рис. 4 — Среднемесячные значения содержания NO_2 по результатам утренних (красные точки) и вечерних (черные точки) измерений (а), ряды с удаленной сезонной изменчивостью (б) и остаточные ряды общего содержания NO_2 (в). Прямыми линиями соответствующего цвета на рисунке а показаны линейные тренды; стрелками на рис. (а) отмечены моменты извержений вулканов с индексом VEI > 4 [11]. Стрелки бóльшего размера соответствуют бóльшим значениям VEI

0.85×10^{15} мол \times см $^{-2}$ (–18.5%) и 0.66×10^{15} мол \times см $^{-2}$ (–15.1%) по данным наблюдений утром и вечером соответственно. Влияние извержения вулкана прослеживалось до начала 1996 г. Более значительный эффект от извержения вулкана Пинатубо наблюдался на ближайшей по широте к КВНС станции Иссык-Куль. Согласно данным работ [5; 7; 16], под влиянием извержения вулкана Пинатубо содержание NO_2 в атмосфере над этой станцией утром и вечером уменьшилось на 27 и 20% соответственно. Однако в абсолютных единицах с учетом доверительных интервалов данные о влиянии извержения вулкана Пинатубо, полученные на КВНС и станции Иссык-Куль, согласуются.

Данные об ОС NO_2 , полученные на КВНС, представляют большой интерес с точки зрения возможного влияния на него вариаций уровня солнечной активности, поскольку период наблюдений на КВНС один из самых продолжительных и включает три 11-летних цикла. Анализ данных измерений ОС NO_2 утром с использованием модели множественной линейной регрессии показал наличие статистически значимой связи содержания NO_2 с солнечной активностью. ОС NO_2 в атмосфере при максимуме солнечной активности в целом

Таблица 1 — Статистические характеристики общего содержания NO_2 (10^{15} мол \times см $^{-2}$) по результатам утренних и вечерних наблюдений на КВНС в 1979–2008 гг

| | N | Значение | | | СКО | Медиана | Мода | Перцентиль, % | | |
|-------|------|----------|-----|------|-----|---------|------|---------------|-----|-----|
| | | Макс | Мин | Сред | | | | 25 | 75 | 95 |
| Утро | 1590 | 6,5 | 0,1 | 3,1 | 1,1 | 3,1 | 3,2 | 2,3 | 4,0 | 4,9 |
| Вечер | 776 | 8,8 | 0,3 | 4,4 | 1,4 | 4,1 | 2,9 | 3,2 | 5,4 | 6,8 |
| День | 409 | 7,0 | 0,8 | 3,6 | 1,2 | 3,4 | 5,5 | 2,7 | 4,4 | 5,5 |

Таблица 2 — Оценка линейных трендов общего содержания NO_2 , влияния на него солнечной активности, КДЦ и ЭНЮК

| Характеристика | Единица измерения | Время измерения | |
|----------------------|--|-----------------|----------------|
| | | Утро | Вечер |
| Линейный тренд | % / 10 лет | -10.8 ± 1.8 | -7.8 ± 3.1 |
| | 10^{14} мол \times см $^{-2}$ / 10 лет | -3.5 ± 0.6 | -3.8 ± 1.5 |
| Солнечная активность | % | 5.8 ± 3.0 | -1.9 ± 4.8 |
| | 10^{14} мол \times см $^{-2}$ | 1.9 ± 1.0 | -0.9 ± 2.3 |
| КДЦ | % / 10 м/с | 1.4 ± 0.6 | 1.9 ± 1.1 |
| | 10^{13} мол \times см $^{-2}$ / 10 м/с | 4.5 ± 2.1 | 9.3 ± 5.5 |
| ЭНЮК | % | -0.1 ± 0.1 | 0.2 ± 0.2 |
| | 10^{13} мол \times см $^{-2}$ | 0.4 ± 0.3 | 1.2 ± 0.9 |

больше, чем при ее минимуме. Изменение ОС NO_2 в утренние часы в солнечном цикле составляет около 6% среднегодового значения (табл. 2) и варьируется с сезоном. Несколько меньшие среднегодовые отклонения приведены в работах [7; 16] для ОС NO_2 на станциях, близких к КВНС по широте.

Период наблюдений за содержанием NO_2 на КВНС позволяет достаточно корректно оценить тренд ОС NO_2 . Линейные тренды ОС NO_2 за период с 1979 по 2008 г. с 95%-ми доверительными интервалами по данным, полученным в утреннее время, составляют $-10.8 \pm 1.8\%$ за 10 лет, в вечернее — $-7.8 \pm 3.1\%$ за 10 лет (таблица 2). Оценки трендов ОС NO_2 , приведенные в работах [5; 16] по данным наблюдений на сети станций NDACC до 2004–2006 гг., обычно заметно меньше, чем на КВНС, и изменяются от отрицательных до положительных значений. На ближайшей по широте к КВНС станции Иссык-Куль, входящей в NDACC, отмечен положительный тренд содержания NO_2 ($2.6 \pm 2.1\%$ / 10 лет). Однако тренды на среднеширотных станциях Юнгфрауйох и ЗНС европейского сектора NDACC отрицательные. На ЗНС они составляют -6.5% (утро) и -6.7% (вечер), на станции Юнгфрауйох они равны -9.3% (утро) и -12.0% (ве-

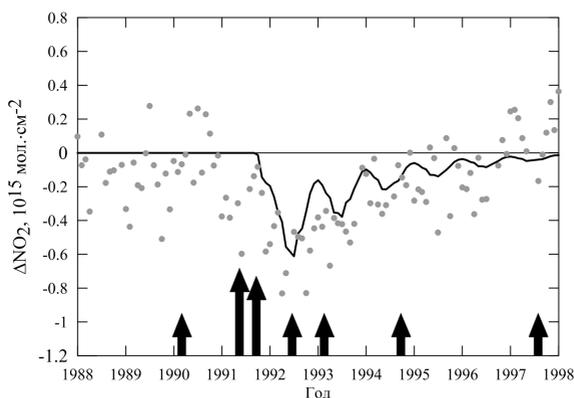


Рис. 5 — Фрагмент ряда ОС NO_2 , иллюстрирующий влияние на NO_2 продуктов извержения вулкана Пинатубо. Из значений общего содержания NO_2 удалены годовой ход, линейный тренд и эффект 11-летнего цикла солнечной активности. Сплошной линией показан результат параметризации влияния извержения Пинатубо на ОС NO_2 . Стрелками отмечены моменты извержений вулканов с индексом $VEI > 4$ [11]. Стрелки бóльшего размера соответствуют бóльшим значениям VEI

чер) [5; 16]. Следует отметить, что Юнгфрауйох является ближайшей к КВНС по широте в европейском секторе станцией, а ЗНС — ближайшей к ней по расстоянию станцией из одного сектора долготы. Таким образом, достоверность отрицательного тренда на КВНС дополнительно подтверждается отрицательными значениями трендов на этих станциях.

Анализ фазовых соотношений межгодовой изменчивости ОС NO_2 с характеристиками крупномасштабной атмосферной циркуляции (КДЦ, ЭНЮК и североатлантического колебание) выполнен с помощью кросс-вейвлетного анализа, результаты которого представлены на рис. 6. Значимая когерентность вариаций ОС NO_2 с индексом североатлантического колебания наблюдается в последние годы (рис. 6г). На масштабах периодов, характерных для ЭНЮК, отмечается значимая когерентность вариаций ОС NO_2 с индексами ЭНЮК в 1990-х годах и в последние годы наблюдений (рис. 6а, б). В это время на указанных масштабах периодов по данным кросс-вейвлетного анализа отмечается отставание этих вариаций относительно вариаций индексов ЭНЮК, составляющее около 10 мес. Анализ ОС NO_2 с помощью регрессионной модели показывает наличие статистически значимой его связи с индексом ЭНЮК в утреннее и вечернее время (табл. 2). С учетом отмеченного сдвига общее содержание NO_2 , измеренное утром, изменяется примерно в одной фазе с индексом ЭНЮК. Количественная оценка этих вариаций, которые ассоциируются с влиянием ЭНЮК, составляет порядка долей процента для данных, полученных утром и вечером.

По данным кросс-вейвлетного анализа, значимая когерентность вариаций ОС NO_2 с индексом КДЦ проявляется на масштабах периодичностей, харак-

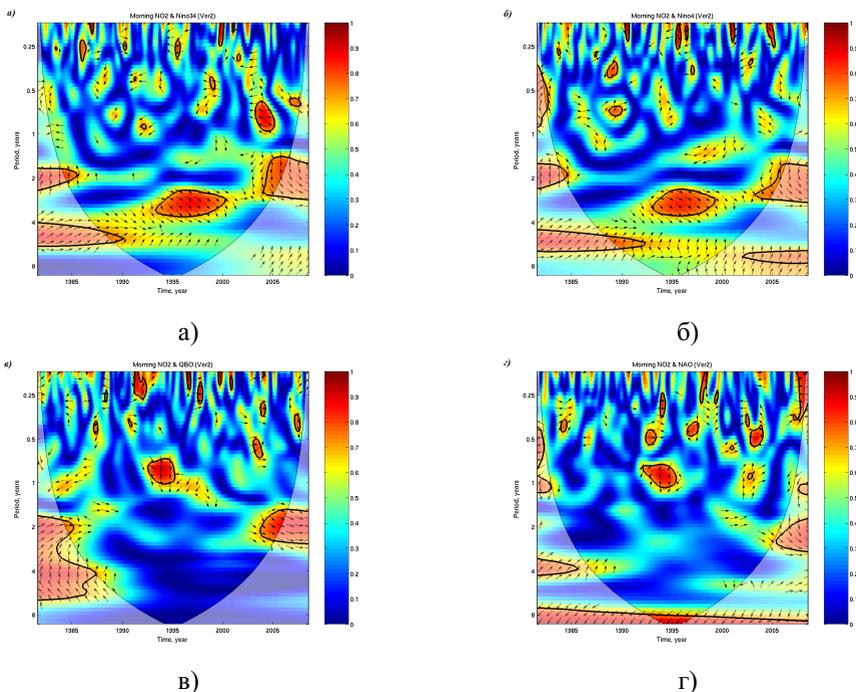


Рис. 6 — Вейвлет-когерентность вариаций содержания NO_2 (без годового хода) и индексов ЭНЮК Niño34 (а), Niño4 (б), КДЦ (в), североатлантического колебания (г). Жирными кривыми выделены области, где вейвлет-когерентность статистически значима с доверительной вероятностью 95%. Стрелки характеризуют сдвиг фаз анализируемых вариаций.

терных для КДЦ, в частности, в последние годы (рис. 6в). Запаздывание квазидвухлетних вариаций ОС NO_2 относительно вариаций индекса КДЦ составляет несколько месяцев. Такие результаты хорошо согласуются с оценками квазидвухлетних вариаций общего содержания NO_2 , полученными при анализе данных измерений зенитным методом [6]. Амплитуда таких квазидвухлетних вариаций по результатам анализа с помощью регрессионной модели составляет порядка 1.4 и 1.9% для значений, измеренных утром и вечером соответственно.

В четвертой главе приводится анализ полученного на ЗНС ряда данных об интегральном содержании (ИС) формальдегида в ПСА (рис. 7). Основные вариации (около 90% всех измерений) происходят в пределах $(0 - 3.5 \times 10^{16} \text{ мол} \times \text{см}^{-2})$. Наиболее вероятная ошибка восстановления составляет $1.0 \times 10^{16} \text{ мол} \times \text{см}^{-2}$. На рис. 7 наблюдается зависимость формальдегида от температуры воздуха, связанная с более интенсивным прямым образованием формальдегида и его предшественников при повышенных температурах. Для количественной оценки связи ИС формальдегида с температурой воздуха и влияния Москов-

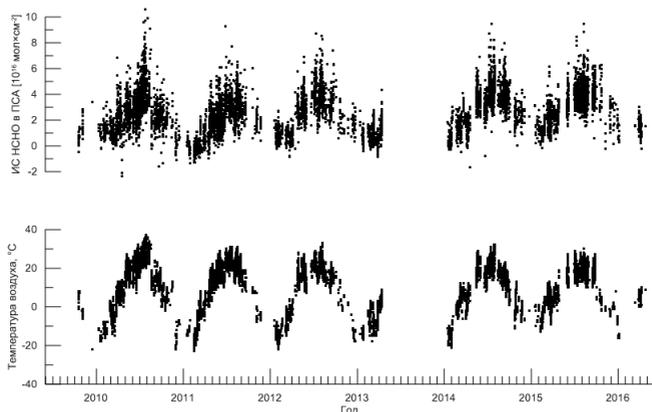


Рис. 7 — Временная изменчивость содержания формальдегида в ПСА (сверху) и температуры воздуха (снизу).

ского мегаполиса на содержание формальдегида в атмосфере над Звенигородом данные были разделены на группы с шагом в 10°C по температуре и с шагом в 90° по направлению ветра. Происхождение воздушной массы определялось по направлению ветра в момент измерения на высоте 10–12 м над поверхностью земли. При анализе зависимости содержания формальдегида от направления ветра в расчет принимались только те случаи, когда скорость ветра была более 2 м/с. В этом случае воздушные массы от Москвы могут достигать ЗНС за время менее чем 5.3 часа. Зависимость среднего значения формальдегида от направления ветра при различных температурах воздуха показана на рис. 8, а зависимость ИС формальдегида от температуры и ее линейные аппроксимации приведена на рис. 9.

Температурная зависимость имеет похожие параметры градиентов для всех направлений ветра при температуре воздуха более $+5^{\circ}\text{C}$: коэффициент пропорциональности варьирует между 6.9 и 9.5×10^{14} $\text{мол} \times \text{см}^{-2} \times ^{\circ}\text{C}^{-1}$. При отрицательных температурах значимая зависимость содержания формальдегида в ПСА от температуры не выявлена. Большие содержания формальдегида при больших значениях температуры и его постоянство при отрицательных температурах согласуются с главным источником формальдегида: образование его из неметановых ЛОС, в основном, изопрена. Эмиссии изопрена растениями сильно увеличиваются с температурой и достигают своего максимума при 40°C , поэтому высокие значения формальдегида отмечаются летом [17]. Повышенные значения формальдегида в течение Московского лета 2010, связаны, по-видимому, с увеличением площади лесных и торфяных пожаров при увеличении температуры, которые могли дополнительно вызывать образование формальдегида и генерацию его предшественников [4; 8].

Московский мегаполис сильно влияет на качество воздуха: большее количество формальдегида при всех температурах соответствуют восточному пере-

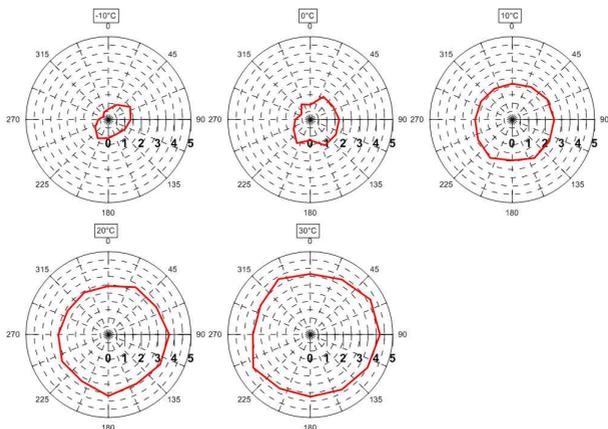


Рис. 8 — Зависимость ИС формальдегида в ПСА от направления ветра при различных температурах воздуха.

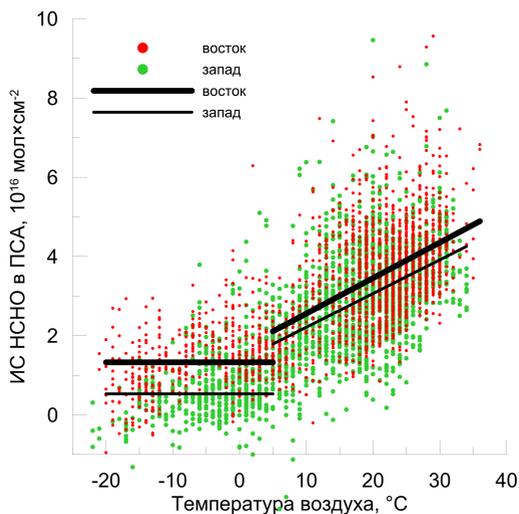


Рис. 9 — Зависимость ИС формальдегида от температуры воздуха при восточном (красные точки) и западном (зеленые точки) направлениях ветра и их линейные аппроксимации.

носу из Москвы. Так, линейные аппроксимации зависимости ИС формальдегида от температуры воздуха показывают значимое на уровне 95% доверительных интервалов превышение содержания формальдегида при восточном направлении ветра над содержанием при западном (табл. 3) при температуре от +5°C до +35°C. Оценка влияния Московского мегаполиса на содержание формальдегида в Звенигороде может быть получена из средней разницы ИС формальде-

Таблица 3 — Коэффициенты линейной аппроксимации зависимости ИС формальдегида в ПСА от температуры ($v = a + b \times T$) и их ошибки (σ_a и σ_b — 95-процентные доверительные интервалы). Размерность $a = [10^{16} \text{ мол} \times \text{см}^{-2}]$, $b = [10^{14} \text{ мол} \times \text{см}^{-2} \times \text{°C}^{-1}]$.

| Диапазон тем-ператур, °C | Направление ветра, ° ±45° | N | a , | σ_a | b , | σ_b |
|--------------------------|---------------------------|------|-------|------------|-------|------------|
| +5...+35 | Север | 2607 | 1.36 | 0.11 | 9.50 | 0.56 |
| | Восток | 1383 | 1.66 | 0.16 | 8.97 | 0.08 |
| | Юг | 1434 | 1.94 | 0.15 | 6.93 | 0.75 |
| | Запад | 1500 | 1.36 | 0.13 | 8.50 | 0.68 |

гида во время ветра восточного и западного направления. Это значение может быть использовано в качестве меры эмиссий Москвы, оказывающих влияние на качество воздуха в Звенигороде. Среднее превышение формальдегида для восточных ветров составляет около $(0.4 \pm 0.1) \times 10^{16} \text{ мол} \times \text{см}^{-2}$ при температуре от +5° до +35°С и $(0.8 \pm 0.1) \times 10^{16} \text{ мол} \times \text{см}^{-2}$ при температуре от -20° до +5°С.

В **заключении** приведены основные результаты работы, которые заключаются в следующем:

1. Для решения задачи определения общего содержания двуокиси азота из спектров поглощения прямого солнечного излучения, измеренных на Кисловодской высокогорной научной станции Института физики атмосферы им. А.М. Обухова РАН, разработана процедура контроля качества измеренных спектров поглощения прямого солнечного излучения на предмет детектирования полупрозрачной облачности.
2. Получен уникальный по продолжительности однородный ряд данных измерений общего содержания NO_2 по наблюдениям на Кисловодской высокогорной научной станции с 1979 по 2008 гг.
3. В результате анализа полученного 30-летнего ряда выявлен статистически значимый отрицательный линейный тренд общего содержания NO_2 в атмосфере над Северным Кавказом, оценка которого составляет -10.80 ± 1.78 и -7.80 ± 3.06 %/10 лет для утренних и вечерних значений соответственно. Также выявлен и оценен статистически значимый отрицательный линейный тренд по сезонам для утренних и вечерних значений.
4. Анализ временной изменчивости общего содержания двуокиси азота в атмосфере показал наличие статистически значимых связей общего содержания NO_2 с 11-летним циклом солнечной активности и квазидвухлетней цикличности атмосферной циркуляции.
5. Впервые выявлена статистически значимая связь общего содержания двуокиси азота с явлением Эль-Ниньо. Амплитуда вариаций общего содержания двуокиси азота, связанная с влиянием явления Эль-Ниньо,

- для утренних значений составляет -0.14 ± 0.11 % от их среднего значения.
6. Выявлен продолжительный (порядка 4 лет) эффект влияния извержения вулкана Пинатубо на общее содержание NO_2 . Максимум влияния извержения составил порядка 0.85×10^{15} мол \times см $_2$, или $\approx 20\%$.
 7. Характеристики ряда общего содержания NO_2 , полученного на Кисловодской высокогорной научной станции по прямому солнечному излучению, хорошо согласуются с характеристиками рядов, полученных по рассеянному солнечному излучению на станциях Сети по обнаружению изменения состава атмосферы (NDACC, Network for the Detection of Atmospheric Composition Change).
 8. Усовершенствован метод восстановления содержания примеси в атмосфере из спектров поглощения солнечной ультрафиолетовой радиации в безоблачных условиях, что позволило применить его для восстановления интегрального содержания формальдегида в пограничном слое атмосферы. Показана важность детектирования безоблачных условий для корректного применения усовершенствованного метода и разработан метод отбора данных, полученных в безоблачных условиях.
 9. Получен единственный в России ряд интегрального содержания формальдегида в пограничном слое атмосферы из измерений спектров поглощения рассеянной солнечной радиации в ультрафиолетовой области спектра на Звенигородской научной станции с 2009 по 2016 гг.
 10. Анализ временной изменчивости интегрального содержания формальдегида в пограничном слое атмосферы подтвердил наличие его зависимости от температуры и позволил оценить рост содержания формальдегида при увеличении температуры. Увеличение интегрального содержания формальдегида в пограничном слое атмосферы с увеличением температуры воздуха изменяется между 5.2 и 9×10^{14} мол \times см $^{-2} \times ^\circ\text{C}^{-1}$ для всех направлений ветра.
 11. Среднее содержание формальдегида, наблюдаемое во время преобладания ветров восточных направлений, больше, чем наблюдаемое во время преобладания ветров других направлений. Это может быть связано с влиянием Московского мегаполиса на качество воздуха в Звенигороде, оценка которого в единицах формальдегида составляет $(0.3 - -0.9) \times 10^{16}$ мол \times см $^{-2}$.
 12. Подготовлен современный измерительный комплекс, который может использоваться для измерения общего содержания NO_2 в атмосфере и интегрального содержания $HCHO$ в пограничном слое атмосферы. Подготовленный измерительный комплекс принял участие в международной кампании сравнений инструментов для измерений содержания двуокиси азота и формальдегида. При получении содержаний двуокиси азота и формальдегида из измеренных на сравнениях спектров использовались усовершенствованные автором методы. Результаты этой

интеркалибровки показали соответствие подготовленной аппаратуры и улучшенных методов мировому уровню. Также проведена валидация усовершенствованных методов при анализе одного набора спектров несколькими реализациями метода, разработанными другими научными группами, по итогам которой улучшенный автором алгоритм входит в четверку алгоритмов, между результатами которых обнаружено наилучшее согласие.

Полученные в работе результаты открывают широкие возможности для решения других задач, в частности, для анализа глобальных и региональных изменений состава атмосферы. Полученные результаты могут быть использованы в качестве входных параметров для транспортных и транспортно-химических моделей, а также для валидации спутниковых измерений. Усовершенствованный метод дифференциальной спектроскопии, позволяющий получать интегральное содержание формальдегида в пограничном слое атмосферы в безоблачных условиях, может быть развит для определения содержаний других химически активных примесей атмосферы, в том числе и параметров аэрозоля, оказывающих влияние на состав атмосферы, ее радиационные и окислительные свойства и экологическую ситуацию в целом. Дальнейшее развитие метода позволит получать содержания примесей не только в безоблачных, но и в облачных условиях.

Наиболее значимые публикации автора по теме диссертации

1. *Арабов А. Я., Боровский А. Н., Еланский Н. Ф., Елохов А. С., Сеник И. А., Савиных В. В.* Двуокись азота в атмосфере над Северным Кавказом: 30 лет наблюдений // Доклады Академии наук. — 2012. — Т. 446, № 3. — С. 318–324.
2. *Боровский А. Н., Арабов А. Я., Голицын Г. С., Груздев А. Н., Еланский Н. Ф., Елохов А. С., Мохов И. И., Савиных В. В., Сеник И. А., Тумажев А. В.* Вариации общего содержания диоксида азота на Северном Кавказе в период с 1979 по 2008 гг. // Метеорология и гидрология. — 2016. — № 2. — С. 29–44.
3. *Borovski, A. N., Dzhola A. V., Grechko E. I., Postylyakov O. V., Ivanov V. A., Kanaya Y.* Measurements of formaldehyde total content in troposphere using DOAS technique in Moscow Region // Proc. SPIE. — 2015. — Vol. 9680. — 96804Q-96804Q-7.
4. *Borovski A.N., Dzhola A. V., Elokhov A. S., Grechko E. I., Kanaya Y., Postylyakov O. V.* First measurements of formaldehyde integral content in the atmosphere using MAX-DOAS in the Moscow region // International Journal of Remote Sensing. — 2014. — Vol. 35, no. 15. — P. 5609–5627.

5. *Bruchkouski I., Borovski A., Elokhov A., Postlylyakov O.* A layout of two-port DOAS system for investigation of atmospheric trace gases based on laboratory spectrograph // Proc. SPIE. — 2016. — Vol. 10035. — P. 100353C-100353C-9.
6. *Peters E., Pinardi G., Seyler A., Richter A., Wittrock F., Bösch T., Van Roozen dael M., Hendrick F., Drosoglou T., Bais A. F., Kanaya Y., Zhao X., Strong K., Lampel J., Volkamer R., Koenig T., Ortega I., Puentedura O., Navarro-Cornas M., Gómez L., Yela González M., PETERS A., Remmers J., Wang Y., Wagner T., Wang S., Saiz-Lopez A., García-Nieto D., Cuevas C. A., Benavent N., Querel R., Johnston P., Postlylyakov O., Borovski A., Elokhov A., Bruchkouski I., Liu H., Liu C., Hong Q., Rivera C., Grutter M., Stremme W., Khokhar M. F., Khayyam J., Burrows J. P.* Investigating differences in DOAS retrieval codes using MAD-CAT campaign data // Atmospheric Measurement Techniques. — 2017. — Vol. 10, no. 3. — P. 955-978.
7. *Postlylyakov O. V., Borovski A. N.* Measurement of formaldehyde total content in troposphere using DOAS technique: improvements in version 1.3a of IAP retrieval algorithm // Proc. SPIE. — 2016. — Vol. 9876. — 98761N-98761N-8.
8. *Postlylyakov O. V., Borovski A. N., Ivanov V. A., Dzhola A. V., Grechko E. I., Kanaya Y.* Formaldehyde integral content in troposphere of Moscow region: preliminary results of 6 years of measurements using DOAS technique // Proc. SPIE. — 2016. — Vol. 10035. — 100353A-100353A-8.
9. *Postlylyakov O., Borovski A.* Measurements of formaldehyde total content using DOAS technique: a new retrieval method for overcast // Proc. SPIE. — 2014. — Vol. 9259. — P. 925918-925918-7.
10. *Postlylyakov O., Borovski A., Ivanov V.* On determination of formaldehyde content in atmospheric boundary layer for overcast using DOAS technique // Proc. SPIE. — 2015. — Vol. 9680. — 96804O-96804O-10.

Список литературы

1. *Бабченко С. В., Матвиенко Г. Г., Суханов А. Я.* Оценки возможностей зондирования парниковых газов CH_4 и CO_2 над подстилающей поверхностью IPDA лидаром космического базирования // Оптика атмосферы и океана. — 2015. — Т. 28, № 1. — С. 37-45.
2. *Белан Б. Д.* Озон в тропосфере. — Томск : Изд-во Ин-та оптики атмосферы СО РАН, 2010.
3. *Бурлаков В. Д., Долгий С. И., Макеев А. П., Матвиенко Г. Г., Невзоров А. В., Солдатов А. Н., Романовский О. А., Харченко О. В., Яковлев С. В.* Лидарные технологии дистанционного зондирования параметров атмосферы // Оптика атмосферы и океана. — 2013. — Т. 26, № 10. — С. 829-837.

4. Горчаков Г. И., Кадыгров Е. Н., Куницын В. Е., Захаров В. И., Семутникова Е. Г., Карпов А. В., Курбатов Г. А., Миллер Е. А., Ситанский С. И. Московский остров тепла в блокирующем антициклоне летом 2010 г. // Доклады академии наук. — 2014. — Т. 456, № 5. — С. 591–595.
5. Груздев А. Н. Широтная зависимость вариаций стратосферного содержания NO_2 // Известия РАН. Физика атмосферы и океана. — 2008. — Т. 44, № 3. — С. 345–359.
6. Груздев А. Н. Квазидвухлетние вариации общего содержания NO_2 // Доклады Академии наук. — 2011. — Т. 438, № 5. — С. 678–682.
7. Груздев А. Н. Оценка эффектов извержения вулкана Пинатубо в стратосферном содержании O_3 и NO_2 с учетом вариаций уровня солнечной активности // Оптика атмосферы и океана. — 2014. — Т. 27, № 6. — С. 506–514.
8. Еланский Н. Ф., Мохов И. И., Беликов И. Б., Березина Е. В., Елохов А. С., Иванов В. А., Панкратова Н. В., Постыляков О. В., Сафронов А. Н., Скороход А. И., Шумский Р. А. Газовый состав приземной атмосферы в Москве в экстремальных условиях лета 2010 г. // Доклады академии наук. — 2012. — Т. 437, № 1. — С. 357–362.
9. Журавлева Т. Б. Моделирование переноса солнечного излучения в различных атмосферных условиях. Часть I: детерминированная атмосфера // Оптика атмосферы и океана. — 2008. — Т. 21, № 2. — С. 99–114.
10. Постыляков О. В. Модель переноса радиации в сферической атмосфере с расчетом послонных воздушных масс и некоторые ее приложения // Известия РАН, Физика атмосферы и океана. — 2004. — Т. 40, № 3. — С. 314–329.
11. <http://volcano.si.edu/>.
14. Crutzen P. J. The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content // Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society. — 1970. — Vol. 96, issue 408. — P. 320–325.
15. Grinsted A., Moore J. C., S. J. Application of the cross wavelet transform and wavelet coherence to geophysical time series // Nonlin. Proc. Geophys. — 2004. — Vol. 11. — P. 561–566.
16. Gruzdev A. N. Latitudinal structure of variations and trends in stratospheric NO_2 // International Journal of Remote Sensing. — 2009. — Vol. 30, no. 15/16. — P. 4227–4246.
17. Irie H., Takashima H., Kanaya Y., Boersma K. F., Gast L., Wittrock F., Brunner D., Zhou Y., Van Roozendaal M. Eight-component retrievals from ground-based MAX-DOAS observations // Atmospheric Measurement Techniques. — 2011. — Vol. 4, no. 6. — P. 1027–1044.

18. *Kanaya Y., Irie H., Takashima H., Iwabuchi H., Akimoto H., Sudo K., Gu M., Chong J., Kim Y. J., Lee H., Li A., Si F., Xu J., Xie P.-H., Liu W.-Q., Dzhola A., Postolyakov O., Ivanov V., Grechko E., Terpugova S., Panchenko M.* Long-term MAX-DOAS network observations of NO₂ in Russia and Asia (MADRAS) during the period 2007-2012: instrumentation, elucidation of climatology, and comparisons with OMI satellite observations and global model simulations // *Atmospheric Chemistry and Physics*. — 2014. — Vol. 14, no. 15. — P. 7909–7927.
20. *Platt U., Stutz J.* Differential Optical Absorption Spectroscopy: Principles and Applications. — Berlin : Springer, 2008.
21. *Seinfeld J. H., Pandis S. N.* Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change. — 2nd ed. — Hoboken : Wiley-Interscience, 2006. — 1232 p. — ISBN 978-0-471-72018-8.

Боровский Александр Николаевич

**СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ СОДЕРЖАНИЙ ДИОКСИДА АЗОТА И
ФОРМАЛЬДЕГИДА В АТМОСФЕРЕ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ИХ ВРЕМЕННОЙ
ИЗМЕНЧИВОСТИ**

Автореф. дис. на соискание ученой степени **канд. физ.-мат. наук**

Подписано в печать _____._____._____. Заказ № _____

Формат 60×90/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз.

Типография _____