

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ ФИЗИКИ АТМОСФЕРЫ ИМ. А.М. ОБУХОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи
УДК 551.510.4

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»

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
член-корреспондент Российской Акаде-
мии наук, доктор физико-математиче-
ских наук, профессор
Еланский Николай Филиппович

Москва — 2017

Оглавление

	Стр.
Введение	5
Глава 1. Двоокись азота и формальдегид в атмосфере	13
1.1 Роль окислов азота в фотохимических процессах в атмосфере . . .	13
1.2 Формальдегид в системе фотохимических превращений	16
1.3 Постановка задачи	20
Глава 2. Спектрометрические измерения содержания двоокиси азота и формальдегида в столбе атмосферы в видимой и ультрафиолетовой частях спектра	23
2.1 Усовершенствование общего подхода к восстановлению содержания примеси в атмосфере по данным спектральных наблюдений	24
2.1.1 Основы метода дифференциальной спектроскопии	24
2.1.2 Разработка метода определения содержания примеси в наклонном столбе атмосферы во время регистрации опорного спектра	26
2.1.3 Усовершенствование градуировки спектров по длинам волн и подготовка сечений поглощений примесей	28
2.1.4 Улучшение определения содержания примеси в наклонном столбе атмосферы и оценка его ошибки	29
2.1.5 Определение содержания примеси в вертикальном столбе атмосферы и оценка его ошибки	30
2.2 Восстановление общего содержания двоокиси азота в атмосфере по измерениям спектров поглощения прямого солнечного излучения на Кисловодской высокогорной научной станции	31
2.2.1 Развитие и сравнение методов измерений содержания двоокиси азота в атмосфере	32
2.2.2 Характеристика условий наблюдений на высокогорной станции	34

	Стр.	
2.2.3	Методика измерений спектров прямого солнечного излучения	35
2.2.4	Разработка процедуры контроля качества измеренных спектров	36
2.2.5	Определение содержания двуокиси азота в наклонном столбе атмосферы	37
2.2.6	Гармонизация ряда	39
2.3	Восстановление интегрального содержания формальдегида в пограничном слое атмосферы по измерениям спектров поглощения рассеянного солнечного излучения	40
2.3.1	Методики измерения содержания примеси в нижней тропосфере	41
2.3.2	Характеристика условий наблюдения формальдегида на Звенигородской научной станции	43
2.3.3	Характеристики прибора	44
2.3.4	Улучшение метода определения содержания формальдегида в наклонном столбе атмосферы	45
2.3.5	Определение интегрального содержания формальдегида в пограничном слое атмосферы	51
2.3.6	Оценка полной ошибки определения интегрального содержания формальдегида в пограничном слое атмосферы	57
2.3.7	Контроль качества данных и идентификация облачных и безоблачных условий	59
2.4	Валидация улучшенных алгоритмов определения содержания двуокиси азота и формальдегида в атмосфере	62
2.4.1	Валидация улучшенного алгоритма определения содержания двуокиси азота	65
2.4.2	Подготовка измерительного комплекса и участие в международной кампании сравнений инструментов для измерений двуокиси азота и формальдегида	68
2.5	Основные выводы	79
Глава 3. Анализ временной изменчивости содержания двуокиси азота		81

	Стр.	
3.1	Метод анализа временной изменчивости общего содержания NO_2 в атмосфере	81
3.2	Характерные особенности изменчивости общего содержания NO_2 в атмосфере по наблюдениям на Кисловодской высокогорной научной станции	83
3.3	Сезонные и суточные изменения	84
3.4	Влияние продуктов вулканических извержений	86
3.5	Влияние 11-летнего цикла солнечной активности	87
3.6	Оценка трендов временной изменчивости	88
3.7	Влияние квазипериодических изменений крупномасштабной атмосферной циркуляции	90
3.8	Основные выводы	93
Глава 4. Анализ временной изменчивости содержания формальдегида в пограничном слое атмосферы по наблюдениям на Звенигородской научной станции		94
4.1	Характеристики временного ряда интегрального содержания формальдегида в пограничном слое атмосферы	94
4.2	Зависимость интегрального содержания формальдегида от температуры воздуха	95
4.3	Влияние Московского мегаполиса на интегральное содержание формальдегида в районе Звенигорода	97
4.4	Определение содержания формальдегида в пограничном слое атмосферы в облачных условиях	99
4.5	Основные выводы	102
Заключение		103
Список литературы		107
Список рисунков		121
Список таблиц		126

Введение

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 практиче-

ски 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 формальдегида 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 ис-

пользование 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 Звенигородской 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, [71]).

Для анализа временной изменчивости общего содержания двуокиси азота использовалась модель нелинейной множественной регрессии, вейвлет- и кросс-вейвлетный анализ [60]. 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 (квазидвухлетней

- циклическостью 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 исследова-

ниях 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 0.9×10^{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 двуокси 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 конференциях 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.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения и двух приложений. Полный объём диссертации составляет 127 страниц, включая 28 рисунков и 15 таблиц. Список литературы содержит 109 наименований.

Глава 1. Двуокись азота и формальдегид в атмосфере

Важнейшей компонентой атмосферы, оказывающей влияние на условия для жизни на Земле, является озон. Главным свойством, определяющим важность озона для живых организмов, является поглощение ультрафиолетовой радиации. Благодаря этому свойству, сформированный в стратосфере озоновый слой защищает их от губительного воздействия на них коротковолнового излучения. Исследование изменчивости содержания стратосферного озона привели к выявлению важных факторов, определяющих его вариации. Так, попытки объяснить уменьшения содержания озона над Антарктикой в весенние периоды привели к выявлению влияния галоген-содержащих примесей атмосферы, а также стратосферных облаков [7; 99]. В нижней тропосфере, напротив, озон, является одним из сильнейшим окислителем и опасным загрязнителем. Важное влияние на содержание озона оказывает семейство окислов азота NO_x ($NO + NO_2$), которое способствует образованию озона в тропосфере и разрушению его в стратосфере. Наличие большого количества водяного пара и органических соединений в тропосфере в присутствии NO_x приводит к благоприятным условиям для генерации озона. Среди летучих органических соединений в атмосфере особую роль в химии тропосферы играет формальдегид. Это короткоживущее органическое соединение образуется в пограничном слое атмосферы в результате фотохимического окисления других летучих органических соединений. Поэтому по его содержанию в атмосфере можно судить о загрязнении атмосферы летучими органическими соединениями, а также об интенсивности фотохимических процессов. В данной главе описывается влияние окислов азота и органических соединений (главным образом, формальдегида) на содержание озона в стратосфере и тропосфере.

1.1 Роль окислов азота в фотохимических процессах в атмосфере

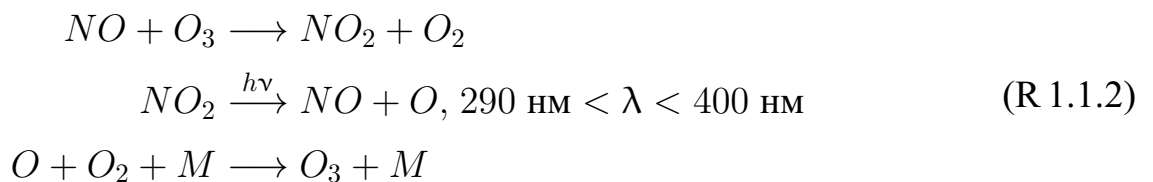
Окислы азота ($NO_x = NO + NO_2$) играют важнейшую роль в формировании состава атмосферы, в частности, содержание их в атмосфере оказывает

сильное влияние на содержание озона [46]. В целом, взаимодействие окислов азота с озоном одинаково как в стратосфере, так и в тропосфере. Однако условия, в которых проходят химические превращения примесей, в тропосфере и стратосфере существенно отличаются. Это приводит к тому, что химия окислов азота в контексте их связи с озоном имеет ряд особенностей, зависящих от слоя атмосферы. Поскольку перемешивание примесей в тропосфере эффективнее, чем тропосферно-стратосферный обмен, то химические превращения NO_x в стратосфере могут быть рассмотрены независимо от тропосферы.

Главной особенностью стратосферы, определяющей ее химические свойства, является высокий уровень коротковолновой радиации. Энергии коротковолнового излучения достаточно для разрушения связей в молекулах кислорода, что приводит к образованию озонового слоя в стратосфере. Подвергаясь воздействию излучения высокой энергии, в стратосфере фотодиссоциируют и другие примеси атмосферы, которые инертны в нижних слоях атмосферы и поднимаются в стратосферу. Одной из таких примесей является закись азота, которая попадает в атмосферу из природных (денитрификация почвы и океана, горение биомассы) и антропогенных (сельскохозяйственные почвы, разведение крупного рогатого скота) источников. Фотодиссоциация закиси азота приводит к формированию окиси азота в стратосфере:



В отсутствие других компонент атмосферы в дневное время между образовавшимися окислами азота и существующим в стратосфере озоном быстро устанавливается фотохимическое равновесие:

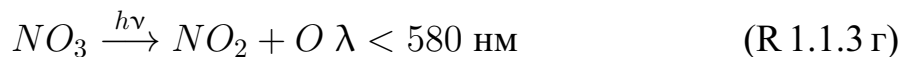
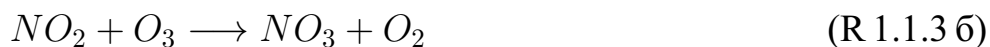


Из фотохимического равновесия между участниками цикла (1.1) следует важная связь концентраций озона и окислов азота:

$$[O_3] = \frac{j [NO_2]}{k [NO]} \quad (1.1)$$

где квадратные скобки означают концентрацию соответствующей примеси, j — скорость фотолиза NO_2 , k — коэффициент реакции разрушения озона в цикле (R 1.1.2).

Помимо реакций цикла (R 1.1.2), между озоном и оксидами азота проходят также другие реакции [99]:



В дневное время скорость реакций (R 1.1.3 а) – (R 1.1.3 д) меньше по сравнению с реакциями цикла (R 1.1.2). В ночное время, когда энергии солнечного излучения недостаточно для диссоциации NO_2 , происходит нарушение фотохимического равновесия за счет консервации окислов азота в молекулах-резервуарах (N_2O_5) через реакции (R 1.1.3 б) и (R 1.1.3 д). С восходом Солнца фотохимическое равновесие между озоном и оксидами азота быстро восстанавливается. Следует отметить, что одним из основных стоков окислов азота в атмосфере является гидролиз образующегося в ночное время комплекса N_2O_5 с образованием азотной кислоты. Поскольку скорость реакции N_2O_5 с H_2O в газовой фазе мала, более эффективным является взаимодействие N_2O_5 с водой, сконденсировавшейся на поверхности аэрозольных частиц.

Таким образом, содержание окислов азота в стратосфере напрямую влияет на содержание стратосферного озона. Главным источником окислов азота в стратосфере является инертная в нижних слоях атмосферы закись азота, попадающая в атмосферу в результате антропогенных и природных процессов. В дневное время между озоном и оксидами азота быстро устанавливается состояние, близкое к фотохимическому равновесию, которое нарушается во время захода Солнца. В ночное время окислы азота консервируются в молекулах-резервуарах, через которых проходит основной сток окислов азота из стратосферы.

Описанные выше механизмы взаимодействия озона и NO_x сохраняются также и в тропосфере. Однако тропосфера гораздо более подвержена влиянию эмиссий других химически активных примесей с поверхности Земли. Поэтому при описании химических процессов, проходящих в тропосфере, нельзя исключать такие примеси, как органические соединения, гидроксил- и перокси-радикалы.

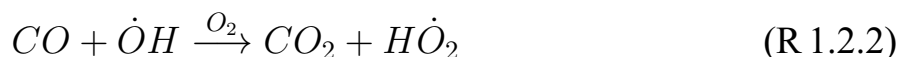
1.2 Формальдегид в системе фотохимических превращений

В настоящее время одной из ключевых задач наук об окружающей среде является исследование изменения состава атмосферы, обусловленного увеличением антропогенных эмиссий загрязняющих веществ. Поскольку попадающие в атмосферу загрязняющие вещества удаляются из нее главным образом через процессы окисления, то окислительные свойства атмосферы являются важным индикатором ее способности к самоочищению.

Интенсивность процессов окисления в атмосфере зависит от содержания молекулярного кислорода O_2 . Фотодиссоциация O_2 приводит к образованию атома кислорода O , который соединяясь с O_2 образует озон. При поглощении озоном ультрафиолетовой радиации на длинах волн меньших 310 нм образуется возбужденный атом кислорода $O(^1D)$, который при столкновении с водяным паром может образовать гидроксил-радикал (R 1.2.1).



Гидроксил-радикал является сильнейшим окислителем в атмосфере и его содержание определяет окислительные свойства атмосферы. Обычно он реагирует с монооксидом углерода (CO), образуя диоксид углерода (CO_2), а также атом водорода, который быстро соединяется с кислородом, образуя перокси-радикал ($H\dot{O}_2$):



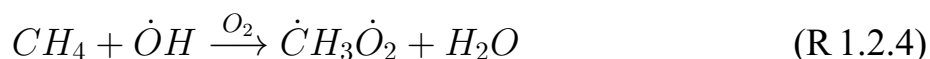
Другой ключевой примесью, оказывающей влияние на окислительные свойства атмосферы, является оксид азота (NO), который в тропосфере может быть образован в результате удара молнии, горением и нитрификацией/денитрификацией бактерий в почвах, отложениях, воде. NO может реагировать как с озоном (запуская тем самым цикл R 1.1.2), так и с образовавшимся в результате окисления CO перокси-радикалом, образуя NO_2 :



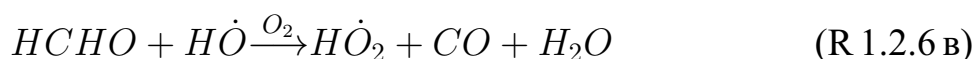
Реакция NO и HO_2 (R 1.2.3 б) особая, так как приводит к регенерации OH и, что также важно, приводит к трансформации NO в NO_2 без гибели озона.

Образовавшаяся таким образом молекула NO_2 при фотодиссоциации регенерирует NO и производит атомарный кислород, который взаимодействуя с молекулярным кислородом образует озон. Эффективность фотодиссоциации NO_2 в тропосфере обуславливается отсутствием полос поглощения O_2 и O_3 в диапазоне длин волн, вынуждающих NO_2 к фотодиссоциации (290–400 нм). Таким образом, присутствие в тропосфере свободных радикалов и органических соединений приводит к возникновению условий для генерации озона [6].

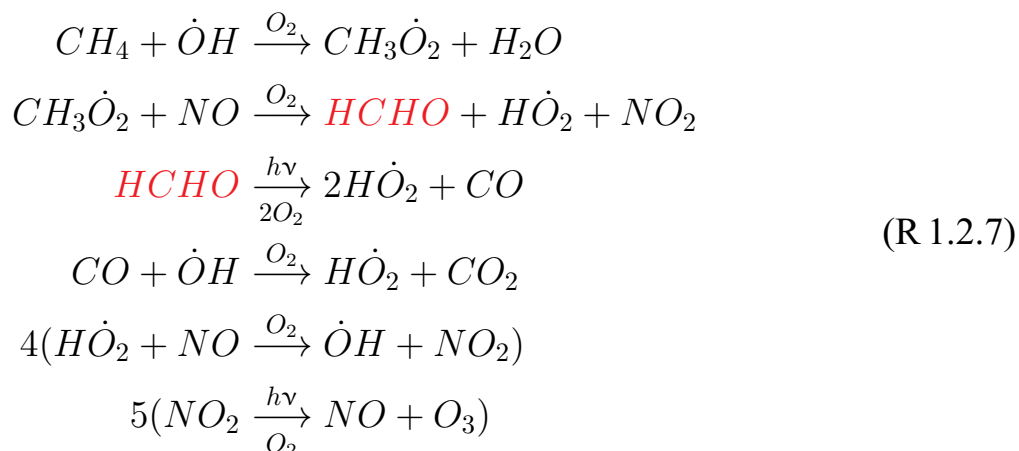
Важным отличием проходящих в тропосфере фотохимических процессов от таковых в стратосфере является разнообразие фотохимически активных примесей в тропосфере. На примере окисления CO показано, что в отличие от стратосферы, условия тропосферы таковы, что NO в ней может активно и эффективно трансформироваться в NO_2 без уничтожения молекулы озона. Возможность такой трансформации нарушает фотохимическое равновесие (1.1) и оказывает влияние на окислительные свойства атмосферы. Этому способствуют процессы окисления органических соединений. Влияние органических соединений на изменение содержания озона более заметно, если обратить внимание на результат цепочки реакций окисления более сложных органических соединений, например, метана как наиболее распространенной органической примеси атмосферы. Окисление метана в тропосфере начинается с его реакции с гидроксил-радикалом, которая приводит к образованию метил-перокси-радикала. Метил-перокси-радикал аналогично реакции (R 1.2.3 б) трансформирует NO в NO_2 без участия озона:



Реакция (R 1.2.5) приводит к образованию формальдегида и перокси-радикала ($H\dot{O}_2$), который может участвовать в реакции R 1.2.3 б. Образовавшийся формальдегид ($HCHO$) разрушается путем фотолиза и окисления гидроксил-радикалом, образуя CO . В результате разрушения формальдегида может образоваться также перокси-радикал:



Теоретически, в результате окисления одной молекулы метана пять молекул NO может трансформироваться в NO_2 без участия озона, что в итоге может привести к образованию пяти молекул озона:



Показанная цепочка окисления метана является общей для многих летучих органических соединений (ЛОС). Источником большого количества ЛОС являются растения. Соединения биогенного происхождения чрезвычайно активны в атмосфере. В большинстве своем это алкены или циклоалкены. Подобно метану, эти молекулы подвержены окислению гидроксил-радикалами, а из-за наличия двойной связи $C=C$ они также подвержены окислению озоном и нитрат-радикалом.

Особое место в фотохимии тропосферы занимает формальдегид, который является промежуточным продуктом окисления метана и, потенциально, всех высших ЛОС. Формальдегид является одной из ключевых примесей атмосферы, позволяющих оценить фотохимическую активность примесей в атмосфере. Прямые эмиссии формальдегида невелики и в основном представлены процессами, связанными с неполным сгоранием биомассы и топлива в двигателях внутреннего сгорания. Главным глобальным источником формальдегида является промежуточное окисление летучих органических соединений, поэтому его содержание в атмосфере зависит от содержания свободных радикалов и связано с соотношением между содержаниями окислов азота, содержанием озона и других примесей, влияющих на окислительные свойства атмосферы. Поскольку такие летучие органические соединения как метан перемешаны в атмосфере практически равномерно, их фотохимическое окисление гидроксил-радикалом (OH) приводит к глобальному фоновому уровню формальдегида величиной в $(0.2 - 0.8) \times 10^{16}$ $\text{мол} \times \text{см}^{-2}$, который наблюдается в удаленных регионах. Среди неметановых ЛОС наиболее значимый вклад в образование формальдегида вносит фотохимическое окисление изопрена. Принимая во внимание, что

формальдегид в течение нескольких часов разрушается посредством фотолиза и реакции с гидроксил-радикалом, прямые эмиссии формальдегида и разрушение короткоживущих ЛОС могут привести к случаям превышения его фонового уровня. Такие случаи могут трактоваться как случаи с локальным фотохимическим загрязнением атмосферы и загрязнением органическими соединениями. Так, например, измерения интегрального содержания формальдегида в пограничном слое атмосферы из космоса с горизонтальным разрешением в несколько десятков км инструментами GOME, SCIAMACHY, OMI и GOME 2 показывают локальное превышение содержания формальдегида (достигающее 2×10^{16} $\text{мол} \times \text{см}^{-2}$) в некоторых индустриальных районах и летом в тропических лесах [48; 49]. Локальные наземные измерения показывают эпизоды с содержанием формальдегида в пограничном столбе атмосферы до $(4 - 10) \times 10^{16}$ $\text{мол} \times \text{см}^{-2}$ [71].

Таким образом, условия протекания фотохимических реакций в тропосфере сильно отличаются от таковых в стратосфере. Большую роль в химии тропосферы играют органические соединения и свободные радикалы, которые составляют конкуренцию с озоном в реакциях трансформации NO в NO_2 , тем самым влияя на содержание озона в тропосфере и определяя окислительные свойства атмосферы. Об уровне фотохимического загрязнения атмосферы, а также загрязнения атмосферы летучими органическими соединениями может свидетельствовать превышение фонового уровня содержания формальдегида, который является промежуточным продуктом окисления ЛОС.

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, где сильно сказывается влияние органических соединений на окислительные свойства атмосферы — одну из важнейших характеристик атмосферы. Большая роль органических соединений в химии тропосферы заключается в том числе в генерации озона, поскольку их окисление способствует возникновению путей трансформации NO в NO_2 без разрушения озона.

Таким образом, окислы азота являются важнейшими участниками химии тропосферы и оказывают большое влияние на ее окислительные свойства. Окислы азота попадают в атмосферу в основном в форме NO , источники которого представлены антропогенными и природными процессами. К антропогенным

источникам относятся высокотемпературное сгорание топлива, сельскохозяйственная деятельность, полеты авиации, к природным — горение биомассы, грозы, (де)нитрификация почвы и океана. В тропосфере окислы азота в основном антропогенного происхождения и, следовательно, их содержание в тропосфере являются показателем антропогенной деятельности. В стратосфере окислы азота являются продуктами естественного образования из окисления закиси азота. Время жизни окислов азота достаточно для того, чтобы они переносились с воздушными массами. Поэтому окислы азота в стратосфере могут служить индикаторами изменчивости атмосферной циркуляции, трендов, солнечной активности.

Совместные измерения окислов азота и формальдегида позволяют судить об антропогенной активности, служат индикаторами фотохимических и динамических процессов в атмосфере, по которым можно определять колебательные процессы, волновую структуру, строить их визуализацию. Эти примеси входят в перечень веществ, по которым оценивается качество воздуха, окислительные свойства атмосферы. Совместный анализ изменчивости содержания формальдегида и окислов азота позволяет изучить взаимодействие атмосферы и экосистем.

1.3 Постановка задачи

Как следует из раздела 1.1, активность фотохимических преобразований окислов азота зависят от уровня солнечной инсоляции и солнечной активности. Большое влияние на содержание NO_x в стратосфере оказывают вулканические извержения взрывного типа, во время которых продукты извержения выбрасываются в стратосферу. Аэрозольные частицы аэрозольного происхождения способствуют удалению NO_x из стратосферы. Поскольку двуокись азота имеет полосы поглощения в видимой области спектра, его общее содержание (ОС) в столбе атмосферы может быть измерено дистанционными спектроскопическими методами. Проведение измерений спектров интенсивности прямой солнечной радиации в видимой области спектра на фоновой Кисловодской высокогорной научной станции (КВНС) позволяет получить ряд данных об ОС двуокиси азота. Уникальная продолжительность измерений на КВНС позволяет оценить характеристики временной изменчивости ОС NO_2 , выявить связи изменчивости ОС NO_2 с крупномасштабной циркуляцией атмосферы и оценить эту связь количественно.

Важность наблюдений формальдегида как индикатора фотохимического загрязнения атмосферы и загрязнения атмосферы ЛОС требует развития существующего метода дифференциальной спектроскопии для измерений интегрального содержания формальдегида в тропосфере и его отработки. Как показано в разделе 1.2, рост эмиссий предшественников формальдегида с ростом температуры может привести к повышенным содержаниям формальдегида в тропосфере. Продолжительность измерений спектров поглощения рассеянного солнечного излучения на Звенигородской научной станции позволяет выявить и статистически оценить зависимость содержания формальдегида от температуры воздуха.

В связи с этим, в диссертационной работе были поставлены следующие задачи:

1. разработать процедуры обработки и оценки качества спектров поглощения прямого солнечного излучения, полученных с 1979 по 2008 гг на Кисловодской высокогорной научной станции;
2. получить и гармонизировать 30-летний ряд общего содержания двуокиси азота в атмосфере над Кисловодской высокогорной научной станцией;
3. проанализировать долговременную изменчивость 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. развить спектрометрический метод дистанционного зондирования для определения интегрального содержания формальдегида в пограничном слое атмосферы в безоблачных условиях;
5. получить продолжительный ряд интегрального содержания формальдегида в пограничном слое атмосферы из проводившихся с 2009 по 2016 гг на Звенигородской научной станции измерений спектров поглощения рассеянного солнечного излучения;
6. проанализировать временную изменчивость интегрального содержания формальдегида в пограничном слое атмосферы на предмет связи его с температурой воздуха;
7. оценить влияние Московского мегаполиса на состав региональной атмосферы с использованием интегрального содержания формальдегида

в пограничном слое атмосферы как индикатора антропогенного воздействия.

Глава 2. Спектрометрические измерения содержания двуокиси азота и формальдегида в столбе атмосферы в видимой и ультрафиолетовой частях спектра

Поскольку двуокись азота имеет структурированные полосы поглощения в видимой, а формальдегид — в УФ области спектра, их содержание в атмосфере может быть измерено спектроскопическими методами дистанционного зондирования. Проводящиеся на Сети станций, созданной Институтом физики атмосферы им. А.М. Обухова РАН совместно с другими институтами России и Беларуси, регулярные долговременные измерения спектров ослабления прямого (Кисловодская высокогорная научная станция) и рассеянного (Звенигородская научная станция) солнечного излучения позволяют получить длинные ряды данных о содержании двуокиси азота и формальдегида в атмосфере. Целью этой главы является описание усовершенствованных методов определения общего содержания двуокиси азота в вертикальном столбе атмосферы и интегрального содержания формальдегида в пограничном слое атмосферы. В главе приведен общий алгоритм определения содержания примеси в столбе атмосферы и описаны разработанные автором его улучшения. Также описано развитие автором общего алгоритма для использования его в целях определения 1) ОС NO_2 в атмосфере из измерений спектров ослабления прямого солнечного излучения, проводившихся на Кисловодской высокогорной научной станции, и 2) ИС $HCHO$ в ПСА из измерений спектров ослабления рассеянного в зените солнечного излучения, проводящихся на Звенигородской научной станции. Развитие метода определения ИС $HCHO$ в ПСА из измерений спектров ослабления рассеянного в зените солнечного излучения важно с точки зрения возможности его последующего использования на созданной Сети станций, где проводятся измерения спектров ослабления рассеянного в зените солнечного излучения. Полученный алгоритм также может использоваться для определения ИС $HCHO$ в ПСА из спектров ослабления рассеянного солнечного излучения, зарегистрированных под несколькими углами возвышения телескопа над горизонтом (методика MAX-DOAS).

2.1 Усовершенствование общего подхода к восстановлению содержания примеси в атмосфере по данным спектральных наблюдений

Многие примеси атмосферы имеют структурные полосы поглощения излучения. Это позволяет в качестве дистанционного метода определения количества той или иной примеси в атмосфере использовать метод оптической абсорбционной спектроскопии (DOAS - *differential optical absorption spectroscopy*). Главное преимущество DOAS состоит в том, что он является бесконтактным дистанционным методом, позволяющим определять интегральное содержание примеси в некотором слое атмосферы либо во всей атмосфере.

2.1.1 Основы метода дифференциальной спектроскопии

Метод DOAS основан на законе Бугера-Ламберта-Бера, определяющем ослабление интенсивности излучения при прохождении его через среду, содержащую поглощающее вещество. Применительно к измерениям интенсивности прошедшего через атмосферу излучения на N длинах волн закон Бугера-Ламберта-Бера, с учетом рассеяния излучения, может быть записан как:

$$I(\lambda_j) = I_0(\lambda_j) \exp\left(-\sum_{i=0}^P a_i \lambda_j^i - \sum_{i=1}^M \sigma_i(\lambda_j) s_i\right), j = 1 \dots N \quad (2.1)$$

где $I_0(\lambda)$ – интенсивность излучения до его взаимодействия с атмосферой, $I(\lambda)$ – зарегистрированная детектором интенсивность излучения, прошедшего через всю атмосферу или ее часть, a_i – коэффициенты полинома степени P , $\sigma_i(\lambda)$ – сечение поглощения i -ой примеси атмосферы, M – количество примесей атмосферы, поглощающих на длине волны λ , s_i – интегральное содержание примеси атмосферы вдоль всех пучков излучения, достигших детектора измерительного комплекса (так называемое содержание примеси в наклонном столбе атмосферы). Полином в уравнении (2.1) учитывает эффекты, влияние которых на измеряемое излучение медленно меняется с длиной волны (рассеяние молекулярное, на частицах аэрозоля и облака).

По источнику излучения методики измерений содержания примеси в атмосфере, основанные на методе *DOAS*, могут быть разделены на 2 типа: активные

и пассивные. При измерениях по методикам первого типа используется излучение от искусственных источников (лампы, лазеры, светодиоды и т.д.), второго — от естественных (Солнце, Луна, звезды). Поскольку излучение от естественных источников проходит через все слои атмосферы и, соответственно, несет в себе информацию о содержании примеси во всем столбе атмосферы, именно солнечное излучение используется для измерений содержания примесей в атмосфере. Так, общее содержание озона в атмосфере было впервые определено методом *DOAS* по поглощению озоном солнечного излучения в ультрафиолетовой области спектра [50; 54]. Методики второго типа часто используются для определения содержания примеси в приземном слое атмосферы [5; 9].

Следует отметить, что спектр интенсивности солнечного излучения $I_0(\lambda)$ должен быть получен в отсутствие поглощения целевой примеси. Такой спектр мог бы быть получен при измерениях солнечного излучения вне атмосферы или с использованием модельных расчетов. Вместо внеатмосферного спектра в методе *DOAS* в качестве $I_0(\lambda)$ обычно используется другой спектр. Этот спектр, называемый опорным, регистрируется тем же прибором в определенных условиях. Такой выбор опорного спектра позволяет уменьшить ошибки, связанные с неопределенностями расчета внеатмосферного спектра. Поскольку в этом случае во время регистрации опорного спектра в атмосфере присутствует некоторое количество примеси, то продуктом разрешения системы уравнений (2.1) является так называемое дифференциальное содержание примеси в наклонном столбе атмосферы $ds_i = s_i - s_{REF}$, где s_{REF} — содержание примеси в наклонном столбе атмосферы во время регистрации опорного спектра. Таким образом, при восстановлении содержания примеси в столбе атмосферы необходимо учитывать ее содержание во время регистрации опорного спектра. К качеству опорного спектра предъявляются высокие требования, поскольку оно напрямую влияет на качество результата восстановления содержания примеси. Для увеличения соотношения сигнал/шум опорный спектр должен быть измерен в то время, когда s_{REF} минимально. Обычно минимум s_{REF} достигается в полдень, когда путь лучей через атмосферу является наименьшим.

До проведения *DOAS*-анализа опорный спектр должен быть выбран и откалиброван по длинам волн. В случаях измерений спектров поглощения прямой или рассеянной в зените солнечной радиации обычно используется один опорный спектр для анализируемых спектров, зарегистрированных в течение достаточно продолжительного периода времени (от нескольких месяцев до несколь-

ких лет). Благодаря этому относительные вариации содержания газа не подвержены ошибкам оценки содержания примеси во время регистрации опорного спектра. Однако при измерениях спектров поглощения рассеянной радиации под несколькими углами возвышения телескопа над горизонтом часто используется другой подход. При такой технике измерений регистрируется серия спектров при разных углах возвышения телескопа, один из которых получен при направлении телескопа в зенит и в дальнейшем используется в качестве опорного спектра при анализе других спектров серии [70].

В данной работе используется стратегия с минимальным количеством опорных спектров на весь период наблюдений. Поскольку при таком подходе ошибка в определении содержания примеси в наклонном столбе атмосферы не сказывается на временной изменчивости и, как следствие, ожидаются более точные результаты исследования изменчивости содержания примеси в атмосфере. Кроме этого, такой подход позволяет использовать один и тот же алгоритм для получения содержаний примеси из спектров поглощения как прямой, так и рассеянной солнечной радиации, в том числе и измеренных под несколькими углами возвышения телескопа над горизонтом.

2.1.2 Разработка метода определения содержания примеси в наклонном столбе атмосферы во время регистрации опорного спектра

Существует несколько методов для оценки содержания примеси в наклонном столбе атмосферы во время регистрации опорного спектра. Одним из таких методов является долгий метод Бугера, основная идея которого состоит в восстановлении содержания примеси в наклонном столбе атмосферы в течение некоторого периода времени с использованием одного спектра в качестве опорного. При известных значениях коэффициентов воздушных масс возможно построить линейную регрессию зависимости дифференциального содержания примеси в наклонном столбе атмосферы от коэффициента воздушной массы:

$$ds_i = v \times AMF_i - s_{REF} \quad (2.2)$$

где ds_i и AMF_i — дифференциальные значения содержаний примеси в наклонном столбе атмосферы и послойные коэффициенты воздушных масс i -ого измерения, а параметры регрессии v и s_{REF} — содержание примеси в вертикальном

столбе атмосферы и искомое содержание примеси в наклонном столбе атмосферы во время регистрации опорного спектра, соответственно. Ограничением такого метода является требование постоянного значения содержания примеси для каждого измерения, участвующего в регрессии.

Другим популярным методом определения содержания примеси в наклонном столбе атмосферы во время регистрации опорного спектра является проведение DOAS-анализа, в котором исследуемый опорный спектр является анализируемым, а в качестве опорного спектра для анализа используется внеатмосферный спектр с заведомо нулевыми значениями содержанием примеси в наклонном столбе (например, [74]). Точность такого метода ограничена неопределенностями относительно формы и полуширины аппаратной функции спектрометра.

В [41] автором предложен новый способ определения содержания примеси в наклонном столбе атмосферы во время регистрации опорного спектра, который использует измерения спектров из двух направлений визирования телескопа, проведенных попарно и одновременно. Такие измерения доступны при измерении методом MAX-DOAS. Для каждого угла возвышения телескопа над горизонтом α прибора MAX-DOAS, содержание примеси в вертикальном столбе атмосферы может быть записано как:

$$v = \frac{ds_{\alpha} + s_{REF}}{AMF_{\alpha}} \quad (2.3)$$

где ds_{α} — измеренные содержания примеси в наклонном столбе атмосферы, AMF_{α} — рассчитанные с помощью модели переноса излучения коэффициенты воздушной массы, соответствующие некоторому углу возвышения телескопа над горизонтом α , s_{REF} — искомое содержание примеси в наклонном столбе атмосферы во время регистрации опорного спектра. Пренебрегая изменением содержания примеси в вертикальном столбе атмосферы между измерениями под разными углами возвышения телескопа над горизонтом, можно записать систему из двух уравнений (2.3):

$$\begin{aligned} v &= \frac{ds_{90} + s_{REF}}{AMF_{90}} \\ v &= \frac{ds_{30} + s_{REF}}{AMF_{30}} \end{aligned} \quad (2.4)$$

Разрешая систему (2.4) относительно s_{REF} , получим

$$s_{REF} = \frac{ds_{30}AMF_{90} - ds_{90}AMF_{30}}{AMF_{30} - AMF_{90}} \quad (2.5)$$

Предложенный подход позволяет оценить содержание примеси в наклонном столбе атмосферы во время регистрации опорного спектра для любых пар измеренных спектров. Ограничение этого метода является требование постоянного содержания примеси в атмосфере между двумя измерениями.

2.1.3 Усовершенствование градуировки спектров по длинам волн и подготовка сечений поглощений примесей

Зарегистрированный детектором прибора спектр интенсивности солнечного излучения представляет собой набор интенсивностей на некоторой дискретной шкале длин волн (ШДВ), которую необходимо точно знать при составлении системы уравнений (2.1). ШДВ может быть получена с помощью процедуры градуировки спектров интенсивности по длинам волн. ШДВ может искажаться в зависимости от внешних параметров (например, температуры [44]). Искажение ШДВ выражается в сдвиге или растяжении/сжатии ее как целого относительно другой ШДВ. Поэтому процедуру градуировки необходимо проводить как для опорного спектра, так и для каждого анализируемого спектра. Однако на практике процедуру градуировки проводят только для опорного спектра, а при DOAS-анализе сигнальных спектров учитывают возможное искажение ШДВ анализируемого спектра относительно ШДВ опорного включением в 2.1 соответствующих нелинейных параметров.

В уравнении (2.1) фигурируют также сечения поглощений примесей $\sigma_i(\lambda)$, которые зачастую не могут быть измерены прибором, проводящим наблюдения. Поэтому при DOAS-анализе используются сечения поглощения $\sigma_{HD}(\lambda)$, измеренные с высоким спектральным разрешением другими приборами и свернутые с аппаратной функцией (АФ) прибора, которая может зависеть от длины волны. Следовательно, точность результата DOAS-анализа зависит от характеристик АФ прибора и зависимости их от длины волны. С учетом параметризации зависимости параметров АФ от длины волны свертка сечения поглощения некоторой примеси запишется как:

$$\sigma(\lambda) = \frac{1}{s_0} \ln \int_{-\infty}^{+\infty} F_a(\lambda, \vec{f}(\lambda')) \exp(-\sigma_{HD}(\lambda - \lambda') s_0) d\lambda' \quad (2.6)$$

где s_0 — некоторое типичное содержание примеси в наклонном столбе атмосферы, $F_a(\lambda, \vec{f}(\lambda))$ — аппаратная функция на длине волны λ ($\vec{f}(\lambda)$ — вектор параметризации ее зависимости от длины волны).

Автором разработана процедура градуировки спектров, учитывающая сдвиг и растяжение/сжатие ШДВ спектров относительно ее начального приближения. При градуировке опорного спектра в этой процедуре реализована возможность определения зависимости полуширины АФ от длины волны [41; 85]. Часть процедуры градуировки интегрирована в процедуру DOAS-анализа спектров, что позволяет учитывать искажение ШДВ непосредственно при определении содержания примеси в наклонном столбе атмосферы. Интеграция реализована за счет добавления в систему уравнений DOAS нелинейных параметров, описывающих искажение ШДВ и, в случае градуировки опорного спектра, описывающих зависимость полуширины АФ от длины волны.

2.1.4 Улучшение определения содержания примеси в наклонном столбе атмосферы и оценка его ошибки

Обычно измерения спектров поглощения солнечного излучения проводятся в широком диапазоне длин и количество каналов детектора много превышает количество неизвестных системы уравнений (2.1). Принимая во внимание зависимость от длин волн полуширины аппаратной функции прибора и сдвига анализируемого спектра по длинам волн, система уравнений может быть линеаризована относительно наклонных толщ:

$$\hat{d}s_i : g(w_0, w_1, \vec{f}) = \sum_{j=1}^N \left(\frac{I_{REF}(\lambda_j)}{I(\lambda_j, w_0, w_1)} - \sum_{i=1}^{M+P+1} \sigma_i(\lambda_j, \vec{f}(\lambda_j)) ds_i \right)^2 \rightarrow \min$$

$$ds_i = \begin{cases} i > P : ds_{i-P} \\ i \leq P : a_i \end{cases} \quad \sigma_i(\lambda_i) = \begin{cases} i > P : \sigma_{i-P} \\ i \leq P : \lambda_i^j \end{cases} \quad (2.7)$$

Задача (2.7) решается нелинейным методом наименьших квадратов. Автором разработана процедура решения системы уравнений (2.7). В качестве алгоритма минимизации в разработанной процедуре используется алгоритм Левенберга-Марквардта [77]. Параметр $\vec{f}(\lambda_j)$ определяется однократно для каждого опорного спектра на этапе его градуировки по длинам волн.

Ошибки восстановления содержания примеси в наклонном столбе атмосферы обусловлены шумом измерения, ошибках в градуировке спектров по длинам волн, изменениями характеристик спектрометра из-за температуры, связан-

ные с несовершенством системы температурной стабилизации спектрометра, изменением состояния атмосферы в течение регистрации одного спектра, и т.д. Ковариационная матрица ошибки восстановления содержания формальдегида в наклонном столбе атмосферы оценивается как:

$$\Theta = \frac{1}{M - N - P} \varepsilon^T \varepsilon (X^T X) \quad (2.8)$$

диагональные элементы которой являются дисперсиями σ_j^2 распределения содержания j -ой примеси в наклонном столбе атмосферы, входящей в анализ *DOAS*. В (2.8) M — количество длин волн, N — количество примесей, включенных в анализ *DOAS*, P — количество членов полинома, включенного в анализ *DOAS* (включая нулевой член), ε — вектор остаточного ряда (размерность вектора равна M), X — матрица, составленная из членов полинома и сечений поглощений примесей, включенных в *DOAS*-анализ (количество строк равно M , количество столбцов — $N + P$).

2.1.5 Определение содержания примеси в вертикальном столбе атмосферы и оценка его ошибки

Восстановленные из (2.7) значения ds_i , поправленные на значения s_{REF} , связаны с содержанием примеси в вертикальном столбе атмосферы v_i соотношением

$$v_i = s_i \times A \quad (2.9)$$

где A — величина, обратная воздушной массе и может интерпретироваться как отношение толщины атмосферы к некоторой средней длине пути луча в атмосфере. Расчет A зависит от методики проведения измерений [22; 23; 27; 88].

Оценка общей ошибки восстановления содержания примеси в вертикальном столбе атмосферы ε_v дается соотношением

$$\varepsilon_v = s_i \varepsilon_A + A \varepsilon_s \quad (2.10)$$

где ε_A — оценка ошибки коэффициента A , ε_s — оценка ошибки определения содержания примеси в наклонном столбе атмосферы, которая определяется ошибкой определения ds и s_{REF} .

Таким образом, общий алгоритм восстановления содержания примеси в атмосфере методом *DOAS* заключается в следующем:

1. выбор опорного спектра и его градуировка по длинам волн;
2. подготовка сечений поглощений примесей, поглощение которых будет учтено при восстановлении;
3. восстановление дифференциального содержания примеси в наклонном столбе атмосферы;
4. оценка содержания примеси в наклонном столбе атмосферы во время регистрации опорного спектра;
5. расчет воздушных масс;
6. восстановление содержания примеси в вертикальном столбе атмосферы.

Реализация первых трех пунктов алгоритма не зависят от конкретной методики проведения измерений, в то время как оставшиеся пункты могут изменяться от методики к методике. Далее рассматриваются конкретные реализации этого алгоритма для восстановления 1) общего содержания (ОС) двуокиси азота в атмосфере из спектров прямого солнечного излучения, измеренных на Кисловодской высокогорной научной станции и 2) интегрального содержания (ИС) формальдегида в тропосфере из спектров рассеянного солнечного излучения, измеренных на Звенигородской научной станции.

2.2 Восстановление общего содержания двуокиси азота в атмосфере по измерениям спектров поглощения прямого солнечного излучения на Кисловодской высокогорной научной станции

Регулярные непрерывные измерения спектров поглощения прямого солнечного излучения проводились в течение 30-и лет с 1979 по 2008 г на Кисловодской высокогорной научной станции. В этом разделе описывается метод определения общего содержания двуокиси азота в атмосфере из спектров поглощения прямого солнечного излучения, его преимущества и недостатки по сравнению с другими методами дистанционного зондирования.

2.2.1 Развитие и сравнение методов измерений содержания двуокиси азота в атмосфере

Спектрометрические методы измерения общего содержания NO_2 в атмосфере начали активно развиваться в 1970-х годах. Первые данные об общем содержании NO_2 в вертикальном столбе атмосферы были получены по результатам измерения поглощения прямого солнечного излучения в синей области спектра одновременно за рубежом [42] и в СССР [26]. Однако использование данного метода связано с определенными ограничениями условий наблюдения. Из-за малой оптической толщины и незначительного содержания диоксида азота в атмосфере его общее содержание необходимо измерять при больших зенитных углах Солнца ($78 - 89^\circ$), что возможно только при наличии прямой видимости Солнца на восходе и заходе и в отсутствие облачности на пути луча. На равнинных станциях эти условия редко выполнимы, кроме того необходимость контроля облачности на пути луча затрудняет автоматизацию процесса измерений.

Одновременно был предложен метод измерения общего содержания NO_2 в течение утренних и вечерних сумерек по спектрам пропускания рассеянной в зените солнечной радиации (далее — зенитный метод) [42; 83]. Преимуществом этого метода являются отсутствие необходимости слежения за Солнцем и возможность проведения измерений при наличии облачности. Это позволяет автоматизировать процесс измерений и проводить их практически ежедневно. Благодаря этому зенитный метод измерения общего содержания NO_2 получил наибольшее распространение.

Первые наблюдения за общим содержанием NO_2 носили эпизодический характер, но позволили определить его суточные и сезонные изменения [26; 42; 65; 72; 79; 83; 84], а наблюдения с борта самолета-лаборатории Ил-14 — и некоторые характерные особенности его пространственного распределения в области атмосферных фронтов и горных подветренных волн [3; 21]. Проведены первые советские измерения содержания NO_2 на Антарктических станциях [18], впервые построен широтный разрез его содержания [19]. Первые регулярные измерения содержания NO_2 по прямому солнечному излучению были начаты в 1979 г. в нашей стране на Кисловодской высокогорной научной станции, зенитным методом — в 1981 г. на новозеландской станции Лаудер [76], а в 1983 г. на советской станции Иссык-Куль [4].

Особенность зенитного метода состоит в том, что измерения выполняются во время быстрых изменений содержания NO_2 на восходе и заходе Солнца [20; 62]. Это требует использования фотохимического моделирования при решении обратной задачи. В отсутствие информации о вертикальном распределении содержания NO_2 в атмосфере при его повышенном содержании в тропосфере интерпретация данных измерений зенитным методом затруднена. Это характерно для станций, расположенных в местах, подверженных антропогенному загрязнению. Несмотря на то что зенитный метод обладает меньшей чувствительностью к содержанию NO_2 в тропосфере [84], его использование в фоновых условиях позволяет акцентировать внимание на содержании NO_2 в стратосфере. Кроме того, использование данного метода в широком диапазоне зенитных углов Солнца позволяет не только определять общее содержание NO_2 , но и восстанавливать его вертикальное распределение в атмосфере [20; 80]. Подобные измерения проводятся на регулярной основе на Звенигородской научной станции Института физики атмосферы им. А. М. Обухова Российской академии наук [52; 53; 63].

Измерения содержания NO_2 по прямому солнечному излучению одинаково чувствительны к содержанию NO_2 во всех слоях атмосферы и проводятся при зенитных углах Солнца от 78° до 88° , когда содержание NO_2 не подвержено быстрому изменению, обусловленному фотохимическими превращениями в период восхода и захода Солнца.

Таким образом, важное различие методов состоит в том, что при измерении по прямому солнечному излучению можно определить общее содержание NO_2 в атмосфере, а при измерении зенитным методом — преимущественно содержание NO_2 в стратосфере. Поскольку при измерении в фоновых условиях содержание NO_2 в пограничном слое и в свободной тропосфере незначительно, то основной вклад в его общее содержание вносит его стратосферная часть. Поэтому результаты измерений по зенитному методу, полученные на фоновых станциях, будем считать равными общему содержанию NO_2 . Основная погрешность измерения общего содержания NO_2 зенитным методом связана с изменением его вертикального распределения в атмосфере при смене воздушных масс и в результате мощных вулканических извержений. Дополнительную неопределенность при этом методе измерений вносят изменение химического состава атмосферы и активизация гетерогенных взаимодействий в стратосфере, которые

недостаточно известны. Особенности проведения измерений зенитным методом в таких условиях рассмотрены в работах [20; 24; 25].

Помимо методов измерения содержания NO_2 с поверхности Земли активно развиваются также методы его измерения спутниковыми приборами [34; 37; 75; 78; 95; 96]. Их преимуществом является возможность получения данных о глобальном поле содержания NO_2 в атмосфере. Однако, как и при использовании зенитного метода измерений с поверхности земли, применение спутниковых методов затруднено при наличии облачности и (или) повышенного содержания NO_2 в нижних слоях атмосферы [62].

Поскольку основной интерес к данным наблюдений за содержанием NO_2 связан с его влиянием на состояние стратосферного озонового слоя, простота организации наблюдений и возможность проведения измерений в облачных условиях способствовали широкому распространению зенитного метода. Такие измерения регулярно проводятся на станциях глобальной Сети обнаружения изменений состава атмосферы (NDACC). Поэтому практически вся информация о пространственно-временном изменении общего содержания NO_2 в атмосфере получена по данным спутниковых измерений и измерений рассеянного в зените солнечного излучения [4; 12; 13; 18–20; 34; 61; 66; 68; 76; 79; 84; 89; 100].

2.2.2 Характеристика условий наблюдений на высокогорной станции

Кисловодская высокогорная научная станция расположена на плато Шаджатмаз на Северном Кавказе (43.7° с. ш. и 42.7° в. д., на высоте 2070 м над уровнем моря). Загрязненный воздух из г. Кисловодск, расположенного в 18 км к северу от станции на высоте 750–900 м над уровнем моря, не достигает станции. Большую часть времени условия наблюдений на станции можно считать фоновыми. Отдельные случаи загрязнения приземного слоя атмосферы в районе станции связаны с дальним переносом воздушных масс, в том числе из Западной Европы. Открытый горизонт и большое число солнечных дней в году позволяют измерять содержание NO_2 на станции по прямому солнечному излучению при больших зенитных углах солнца (вплоть до 90°). Кроме того, на станции регулярно проводятся измерения УФ-радиации, общего содержания озона, приземных концентраций озона и окислов азота, других составляющих атмосферы [15; 28].

2.2.3 Методика измерений спектров прямого солнечного излучения

Измерения спектров поглощения прямого солнечного излучения на Кисловодской высокогорной научной станции с 1979 по 2008 г. проводились при помощи спектрометра на базе монохроматора МДР-3. В качестве детектора в спектрометре использовался фотоэлектронный умножитель. С 1979 по 2000 г. регистрация спектров проводилась при помощи самописца. Записанные таким образом спектры были затем оцифрованы: с каждого спектра были вручную сняты показания на 5 длинах волн, две из которых совпадали с полосами поглощения NO_2 (434.9, 437.9, 438.8, 441.2 и 442.0 нм, см. рис. 2.1).

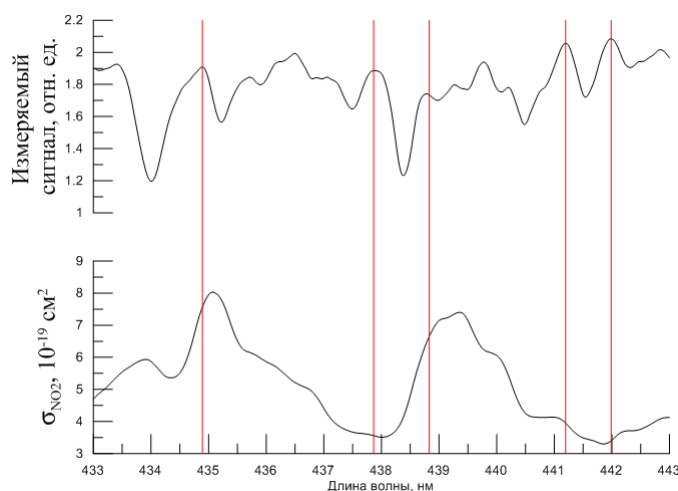


Рисунок 2.1 — Измеряемые спектрометром МДР-3 длин волн в период с 1979 по 2000 гг. Положение длин волн в спектре солнца (сверху) и сечения поглощения NO_2 (снизу) показано красными линиями.

В 2000 г. была проведена модернизация регистрирующей части измерительного комплекса, которая позволила автоматически оцифровывать спектр в диапазоне длин волн 435–453 нм с шагом 0.01 нм. В течение всего периода наблюдений регистрация каждого спектра проводилась с разрешением около 0,4 нм в течение 25 с. Измерения выполнялись в утреннее и вечернее время в отсутствие облачности на пути луча при зенитных углах Солнца от 84° до 88° .

2.2.4 Разработка процедуры контроля качества измеренных спектров

Наличие видимой облачности контролировалось во время регистрации спектров оператором. Однако на качестве определения содержания двуокиси азота может сказаться влияние полупрозрачных облаков верхнего яруса. Влиянию облачности также способствует время записи единичного спектра, которое составляет 25 с — время, за которое могут измениться оптические характеристики атмосферы в связи с появлением полупрозрачной облачности. Пример таких спектров приведен на рис. 2.2.

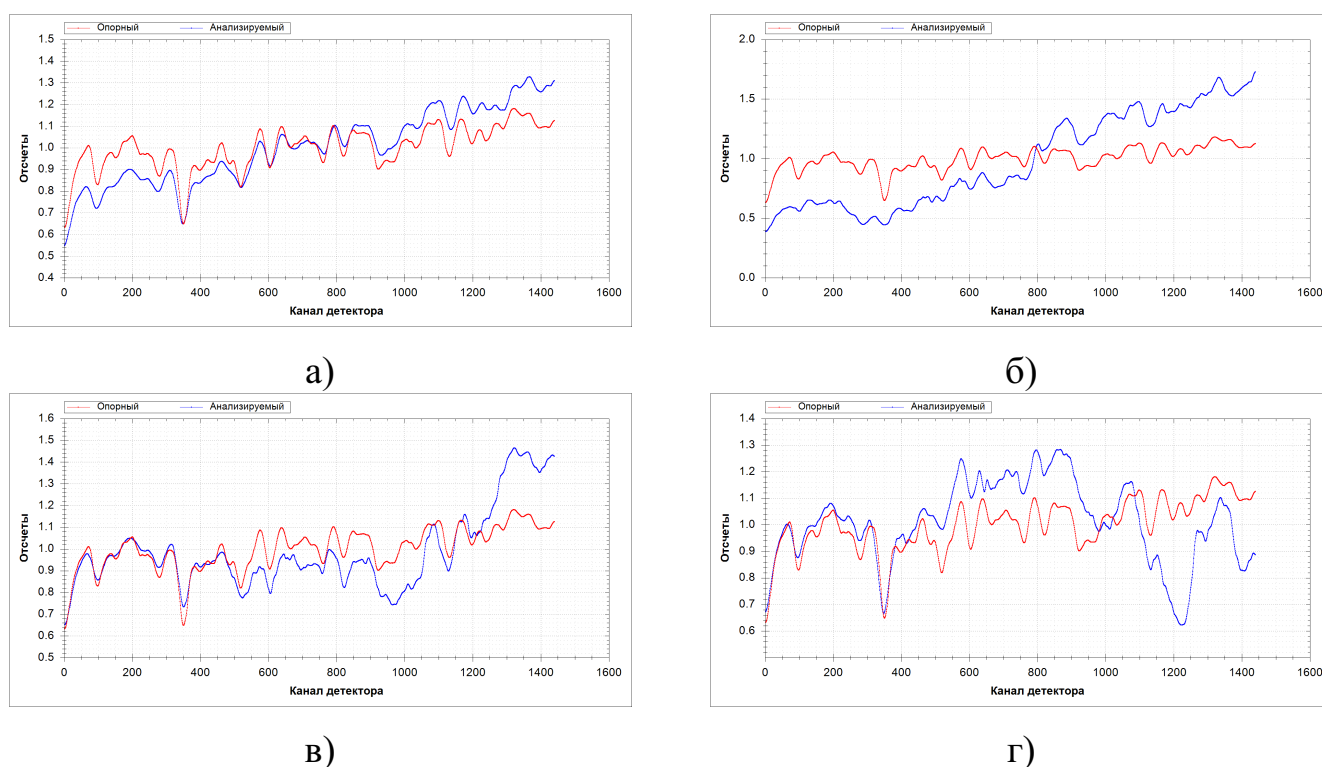


Рисунок 2.2 — Примеры влияния полупрозрачной облачности на регистрируемые спектры: а) — неподверженный влиянию облачности спектр; б)–г) — спектры, подверженные влиянию переменной полупрозрачной облачности). Красными линиями показан спектр, использованный в качестве опорного, синими — анализируемые спектры.

Спектры, искаженные влиянием полупрозрачных облаков верхнего яруса, отбраковывались. Их идентификация проводилась по скорости изменения сигнала в спектре. Реализация процедуры идентификации зависела от того, зарегистрирован спектр до модернизации измерительного комплекса или после. В

случае регистрации спектра до модернизации идентификация проводилась визуально на этапе оцифровки спектров.

Для идентификации спектров, искаженных влиянием переменной полупрозрачной облачности и зарегистрированных после модернизации, автором разработана интеллектуальная процедура контроля качества спектров, анализирующая максимальный и минимальный сигнал в спектре в зависимости от зенитного угла Солнца и напряжения питания ФЭУ, а также производную сигнала по длине волны.

2.2.5 Определение содержания двуокиси азота в наклонном столбе атмосферы

Измерения спектров прямого солнечного излучения проводились в видимой области (435–453 нм). Такой интервал длин волн выбран потому что двуокись азота (NO_2) имеет сильные структурированные полосы поглощения в этой области спектра. Это позволяет использовать описанный выше метод для получения содержания NO_2 в атмосфере. В этом диапазоне длин волн, помимо двуокиси азота, полосы поглощения имеют озон, водяной пар и димер кислорода.

При определении общего содержания NO_2 из спектров, зарегистрированных до модернизации измерительного комплекса, учитывалось ослабление излучения озоном и молекулярным рассеянием. При определении общего содержания NO_2 из спектров, зарегистрированных после модернизации измерительного комплекса, помимо озона и молекулярного рассеяния учитывалось также ослабление солнечного излучения водяным паром и димером кислорода, которые имеют полосы поглощения в области 435–453 нм и определяют тонкую структуру спектров (рис. 2.3).

Настройки алгоритма DOAS-анализа приведены в таблице 1. Для определения содержания двуокиси азота из спектров поглощения прямого солнечного излучения, зарегистрированных после модернизации, использовался диапазон длин волн 435 – 453 нм. Для учета молекулярного рассеяния и случаев влияния постоянной полупрозрачной облачности верхнего яруса использовался полином 3-й степени (4 коэффициента).

Для проведения DOAS-анализа спектров, зарегистрированных непосредственно после (до) восхода (захода) Солнца использовался опорный спектр, зарегистрированный в полдень. Содержание двуокиси азота в наклонном столбе

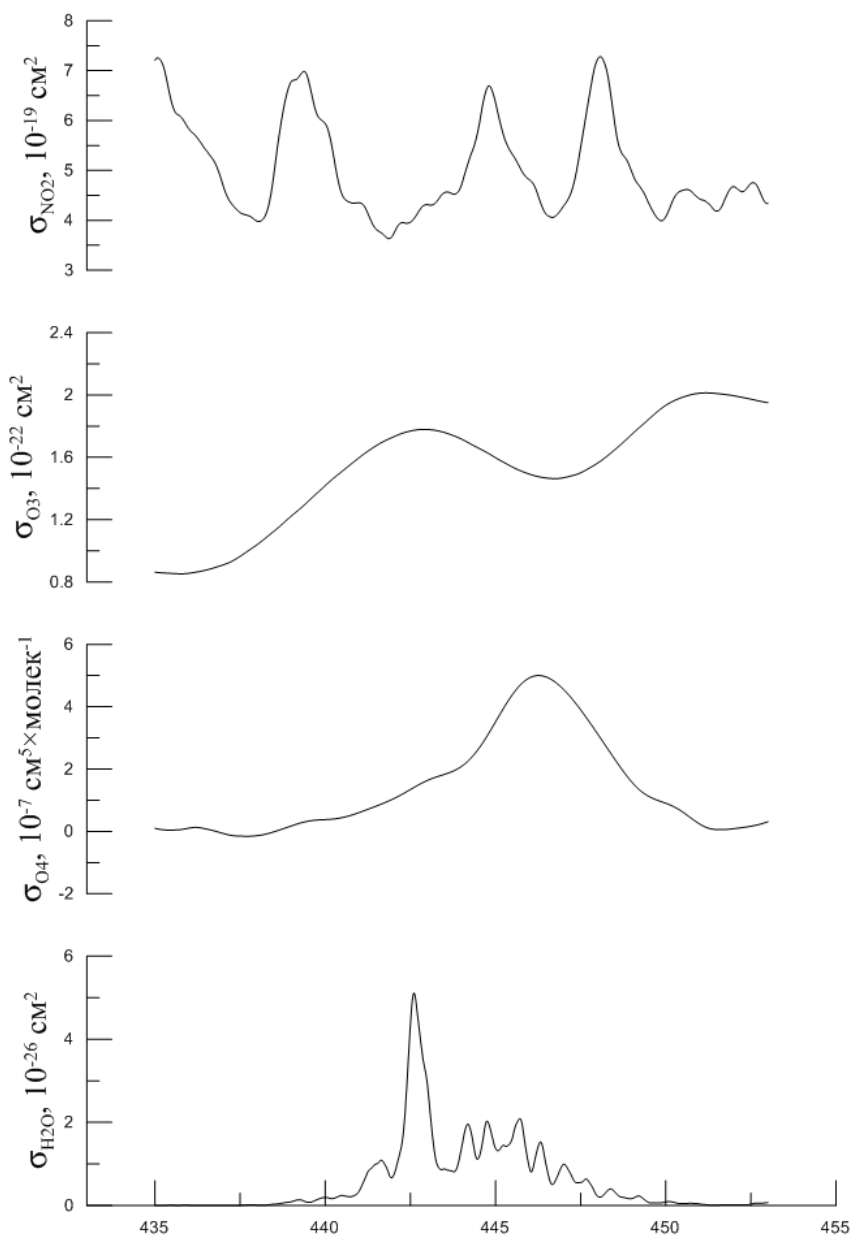


Рисунок 2.3 — Сечения поглощений примесей в диапазоне 435–453 нм.

атмосферы во время записи опорного спектра определялось "долгим" методом Бугера. Оценка s_{REF} много меньше содержания двуокиси азота в наклонном столбе атмосферы в утренние и вечерние часы и сопоставима со случайной ошибкой единичного измерения (10%). Систематическая ошибка, связанная с возможно некорректной оценкой s_{REF} может привести к постоянному сдвигу значений содержания NO_2 на некоторую постоянную величину и не может повлиять на абсолютную оценку вариаций содержания NO_2 .

Таблица 1 — Параметры восстановления содержания NO_2 в наклонном столбе атмосферы

Параметр	Описание
Диапазон длин волн	435 – 453
Степень полинома	3
Учитываемые примеси и их сечения поглощений	
NO_2	220К [104]
O_3	220К [39]
O_4	[67]
H_2O	НТЕМР [98]

2.2.6 Гармонизация ряда

Массивы данных до и после модернизации в 2000 г. получены по разным методикам и имели разные характеристики. Так, размах сезонных вариаций части ряда до модернизации практически в два раза превышал размах сезонных вариаций части ряда, полученного после модернизации. Для получения гармонизированного 30-летнего ряда была разработана процедура гармонизации частей рядов с привлечением сторонних данных, пересекающихся с полученным рядом как до модернизации, так и после. В качестве такого стороннего ряда данных автором использовался ряд данных, полученный на станции Юнгфаруйох из измерений по рассеянному солнечному излучению. По этому ряду был проведен первый этап гармонизации ряда: были рассчитаны коэффициенты согласования частей ряда ОС NO_2 , полученных до и после модернизации.

Как обсуждалось выше, измерения содержания NO_2 по зенитному методу слабо чувствительны к содержанию NO_2 в тропосфере по сравнению с измерениями по прямому методу. Поэтому второй этап гармонизации ряда состоял в поправке согласованного с помощью зенитных измерений ряда содержания NO_2 на содержание NO_2 в тропосфере. Оценка содержания NO_2 в тропосфере относительно общего содержания проведена по данным измерений спутникового инструмента OMI [38]. Проведенная в работе [14] валидация измерений содержания NO_2 , полученного с борта космического аппарата, по данным наземной

станции показала хорошее согласование результатов измерений, проводящихся в незагрязненных условиях и учитывающих главным образом стратосферное содержание NO_2 (коэффициент корреляции 0.9, содержание NO_2 , полученное по прибору OMI, занижено на 11%). Большие расхождения наблюдаются при анализе тропосферного содержания NO_2 (коэффициент корреляции 0.4, содержание NO_2 , полученное по прибору OMI, занижено на 34% при среднеквадратичном расхождении около 200%). Валидация в работе [14] проводилась по данным Звенигородской научной станции, где состав нижних слоев атмосферы (тропосфера и пограничный слой атмосферы) часто подвержены влиянию Московского мегаполиса, и, как предполагается в работе [14], пространственная неоднородность поля NO_2 в загрязненной тропосфере над Звенигородом вносит искажения при измерении спутниковым прибором, имеющим пространственное разрешение порядка десятков км.

Поскольку Кисловодская высокогорная научная станция расположена в фоновых условиях вдали от мощных источников NO_x , ожидается, что определение содержания NO_2 в тропосфере и стратосфере производится с необходимой для коррекции согласованного ряда на тропосферное содержание NO_2 . Таким образом, по данным спутниковых измерений автором оценена доля тропосферной части NO_2 в общем содержании с учетом ее сезонной изменчивости (рис. 2.4), которая на втором этапе гармонизации была добавлена к содержанию NO_2 , полученного на первом этапе.

2.3 Восстановление интегрального содержания формальдегида в пограничном слое атмосферы по измерениям спектров поглощения рассеянного солнечного излучения

На Звенигородской научной станции ИФА им. А.М. Обухова РАН проводились измерения спектров поглощения рассеянного солнечного излучения в ультрафиолетовой области спектра. Поскольку формальдегид имеет полосы поглощения в измеряемой области спектра (УФ), его содержание в атмосфере может быть получено из этих измерений. Данный раздел посвящен описанию метода восстановления интегрального содержания формальдегида в пограничном слое атмосферы.

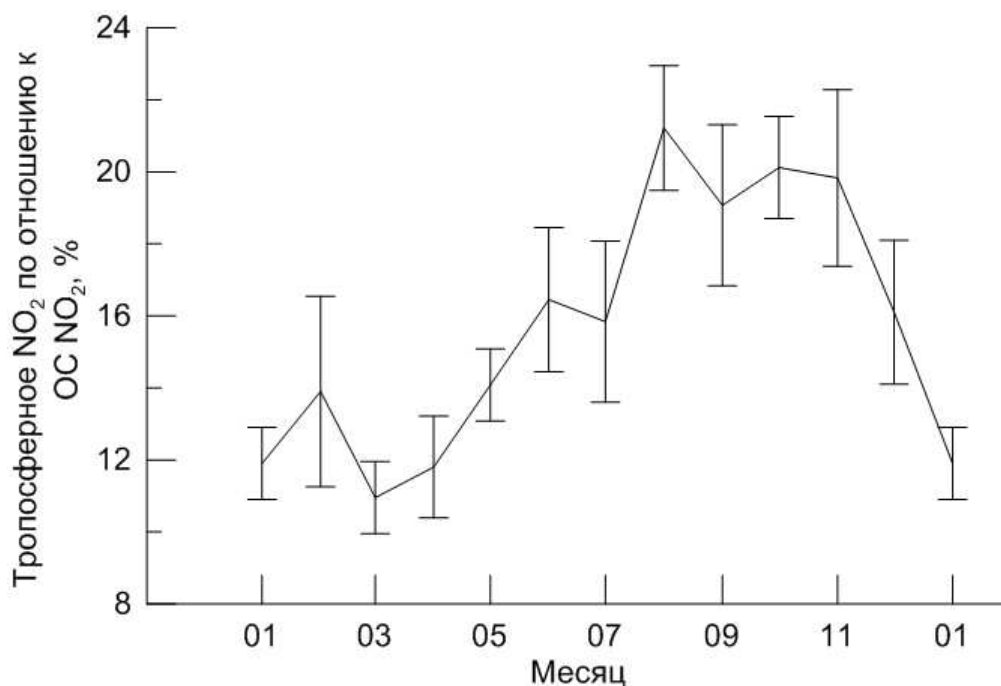


Рисунок 2.4 — Содержание NO_2 в тропосфере относительно ОС NO_2 по данным спутникового прибора OMI.

2.3.1 Методики измерения содержания примеси в нижней тропосфере

Описанный в разделе 2.1 пассивный ¹ метод дифференциальной спектроскопии может, в зависимости от задачи, использоваться для многих приложений. В разделе 2.2 описаны наиболее распространенные методики, основанные на методе дифференциальной спектроскопии: измерения прямого и рассеянного в зените солнечного излучения. Важным отличием этих методик является направленность зенитной методики главным образом на определение содержания примеси в стратосфере, в то время как измерения по прямой методике позволяют получить содержание примеси во всем вертикальном столбе атмосферы (общее содержание). Принципиальным недостатком прямой методики является невозможность получить вертикальное распределение содержания примеси в атмосфере, в отличие от зенитной, где измерения в достаточно широком диапазоне зенитных углов Солнца позволяют оценить вертикальный профиль содержания примеси, включая содержания примеси в тропосфере и пограничном слое атмосферы [20; 53].

¹Пассивным называется метод, использующий в качестве источника излучения естественные объекты (Солнце, Луна, звезды, см. 2.1)

Однако низкая чувствительность зенитной методики к содержанию примеси в нижних слоях атмосферы приводит к большим неопределенностям в оценке содержания примеси в этих слоях. В настоящее время широко распространена и быстро развивается методика, обладающая высокой чувствительностью к содержанию примеси в тропосфере и особенно в пограничном слое атмосферы. Проведение измерений по этой методике подразумевает измерение спектров поглощения рассеянного солнечного излучения при нескольких углах возвышения телескопа над горизонтом. Такая методика получила название MAX-DOAS (multi-axis DOAS) [43; 69; 103; 109]. При измерениях по этой методике высокая чувствительность к содержанию примеси в нижних слоях атмосферы достигается увеличением пути луча в пограничном слое атмосферы благодаря геометрии наблюдений 2.5.

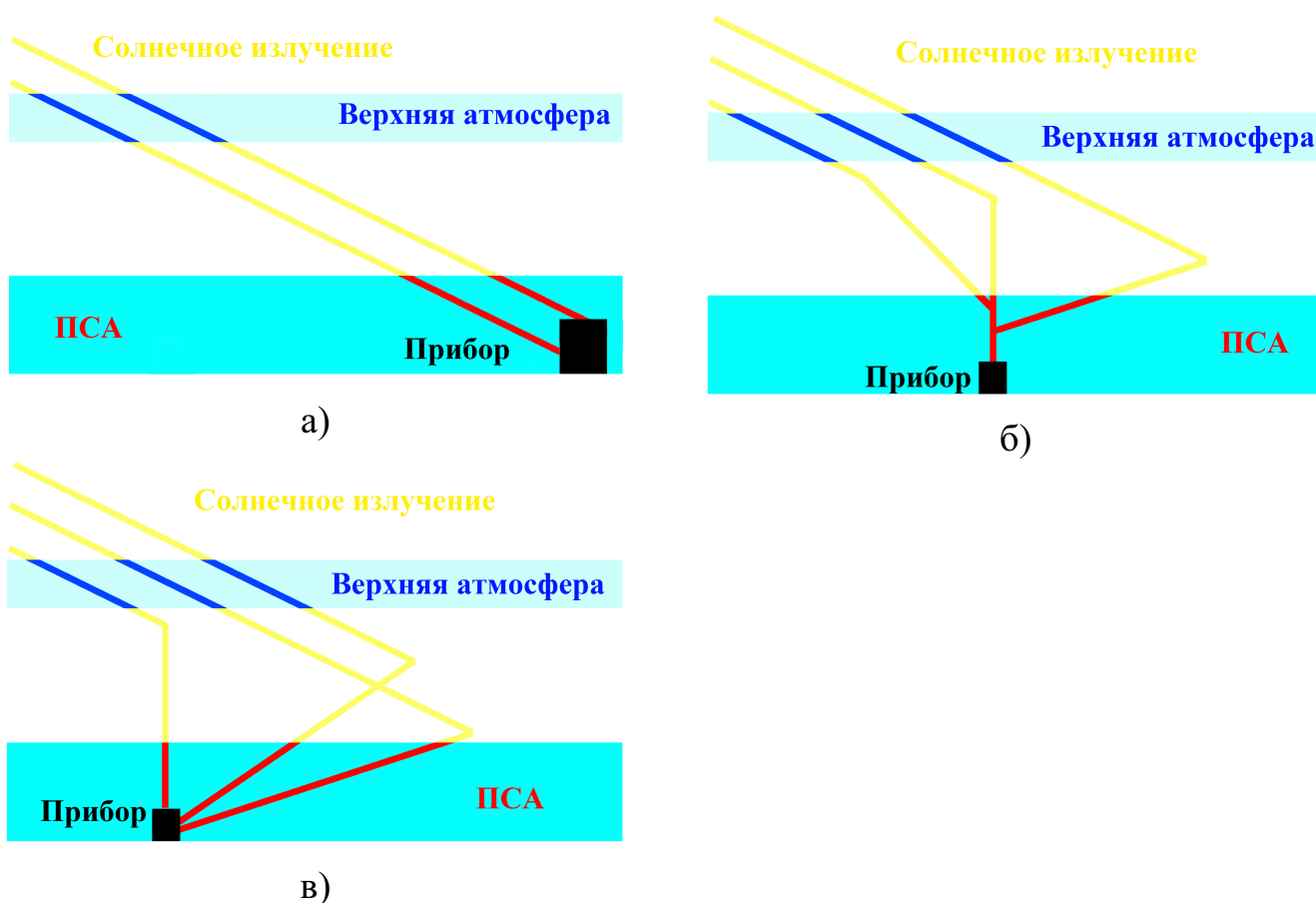


Рисунок 2.5 — Геометрия наблюдений различных методик DOAS: а) прямая, б) зенитная, в) MAX-DOAS методики.

2.3.2 Характеристика условий наблюдения формальдегида на Звенигородской научной станции

Звенигородская научная станция (ЗНС) расположена в 38 км к западу от Москвы ($55^{\circ}41'49''\text{N}$, $36^{\circ}46'29''\text{E}$). Преобладание западного переноса в умеренных широтах приводит к тому, что примерно 80% времени на ЗНС регистрируются региональные фоновые значения параметров атмосферы. В случаях преобладания ветров восточных направлений качество воздуха на ЗНС подвержено влиянию Московского мегаполиса, поскольку загрязненные воздушные массы, сформированные над Москвой, могут достигать ЗНС за 2–4 часа. ЗНС является главной станцией российской сети спектроскопических наблюдений, построенной ИФА РАН с участием других институтов ([1; 16; 17; 20; 25; 92]. Здесь расположено несколько приборов, которые проводят измерения спектров поглощения рассеянной в зените солнечной радиации. Приборы некоторых станций сети и периоды измерений на этих станциях приведены в Таблице 2). ЗНС является членом международной сети по обнаружению изменения состава атмосферы (NDACC, Network for the Detection of Atmospheric Composition Change) в качестве станции, на которой проводятся регулярные измерения общего содержания двуокиси азота ([64] <http://ndacc-uvvis-wg.aeronomie.be/instruments.php>).

Таблица 2 — Некоторые станции сети измерений двуокиси азота ИФА им. А.М. Обухова РАН

Место	Координаты	Прибор	Период измерений	Метод ^a
ЗНС	55.70° N , 36.78° E	МДР-23	1991 — ...	Z
		JAMSTEC	2008 — ...	M
		ORIEL MS257	2010 — ...	Z
Москва	55.74° N , 37.62° E	ORIEL MS260i	2010 — ...	Z
	55.70° N , 37.53° E	ORIEL MS260i	2010 — 2015	Z
КВНС	43.7° N , 42.7° E	МДР-3	1979 — 2008	D
		МДР-23	1992 — 1996	Z
		ORIEL MS257	2004 — 2005	Z
		ORIEL MS260i	2012 — ...	Z

^a Измерение спектров поглощения солнечной радиации: Z — рассеянной в зените, D — прямой, M — рассеянной (на нескольких углах возвышения телескопа)

В 2008 г. японским агентством морских геологических наук и технологий (JAMSTEC, Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology) на ЗНС был установлен прибор, проводящий измерения спектров поглощения рассеянной солнечной радиации по методике MAX-DOAS (<http://ebcrpa.jamstec.go.jp/maxdoashp/>). Таким образом, являясь главной измерительной станцией ИФА РАН, ЗНС вошла в японскую измерительную сеть приборов MAX-DOAS, установленных в России и Азии (MADRAS, MAX-DOAS network over Asia and Russia, [71]). Пересечение двух региональных сетей на ЗНС позволяет проводить сравнение и валидацию данных, полученных с помощью разных методик DOAS.

Для получения интегрального содержания формальдегида в пограничном слое атмосферы (ПСА) автором использовались спектры поглощения рассеянной солнечной радиации, зарегистрированные прибором японского производства.

2.3.3 Характеристики прибора

Прибор состоит из блока ввода излучения и спектрометра, расположенных на открытом воздухе на крыше одной из башен ЗНС на высоте около 16 м над поверхностью Земли. Прибор проводит измерения спектров поглощения рассеянной солнечной радиации по методике MAX-DOAS 2.5 при 6-и углах возвышения телескопа над горизонтом: 3° , 5° , 10° , 20° , 30° и 90° . Изменение угла визирования осуществляется поворотом зеркала в блоке ввода излучения. В качестве детектора миниатюрного спектрометра используется 3648-канальная ПЗС-линейка, которая позволяет регистрировать спектр излучения в диапазоне длин волн между 223 и 558 нм с разрешением (полушириной аппаратной функции) порядка 0.5 нм на длине волны 350 нм. Форма аппаратной функции прибора приближена к Гауссовой. Время регистрации спектра при одном положении телескопа составляет 4 мин, время записи 6-и спектров, т.е. полного сканирования от 3° до направления в зенит, составляет 30 мин. Азимут направления телескопа при незенитных измерениях равен 0° относительно направления на север.

Для достижения более высокого качества оценки обычно низких концентраций формальдегида в атмосфере важно стабилизировать характеристики прибора и уменьшить инструментальные эффекты в различных внешних условиях. Стабилизация температуры прибора позволяет уменьшить ошибки, связанные

с зависящим от длины волны сдвигом анализируемых спектров относительно опорного, а также ошибки, связанные с определением аппаратной функции прибора. В приборе JAMSTEC MAX-DOAS реализована система температурной стабилизации, которая поддерживает температуру спектрометра и блока ввода излучения постоянной на уровне $(40.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ в летний и $(20.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ или $(20.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ в зимний периоды.

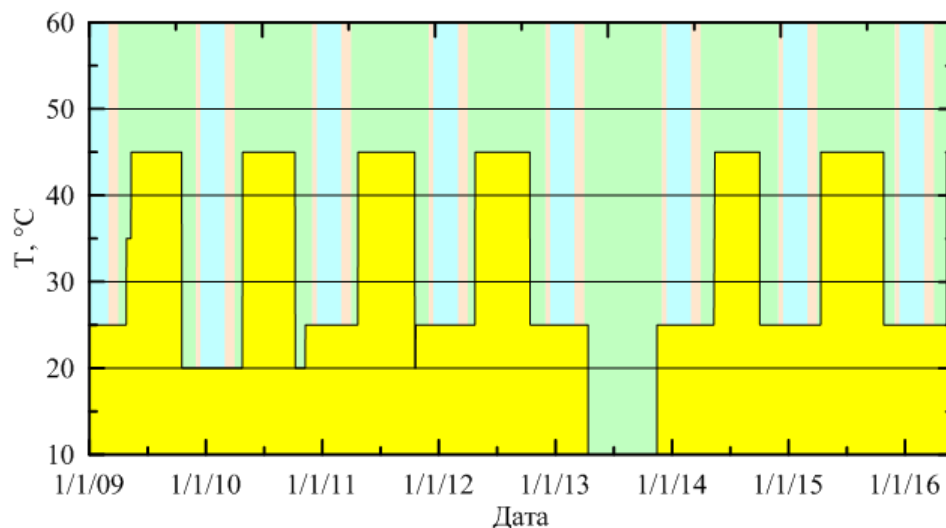


Рисунок 2.6 — Изменение температуры прибора JAMSTEC MAX-DOAS в течение анализируемого периода времени. Оттененные зеленым периоды соответствуют сценарию с альбедо 5%, голубым — 34%, красным — неизвестному альбедо, которое варьирует от 5% до 34%.

2.3.4 Улучшение метода определения содержания формальдегида в наклонном столбе атмосферы

Автором разработан алгоритм для определения ИС формальдегида из измерений JAMSTEC MAX-DOAS в безоблачных [40; 41; 90–92] условиях. Начата разработка алгоритма восстановления формальдегида, которая может быть применима как в безоблачных, так и в облачных условиях [92; 93] и в условиях сплошной облачности. Как описано в разделе 2.1, получение содержания примеси в вертикальном столбе атмосферы состоит из нескольких этапов. В этом разделе описана реализация этих этапов для восстановления содержания интегрального содержания формальдегида в пограничном слое атмосферы из измерений прибора, описанного в разделе 2.3.3, установленного на Звенигородской научной станции 2.3.2.

Выбор и подготовка опорных спектров

Поскольку температурная стабилизация прибора JAMSTEC MAX-DOAS работала в нескольких режимах, для анализа спектров, зарегистрированных в каждом из этих режимов, автором были выбраны отдельные опорные спектры. Использование одного опорного спектра для каждой из групп позволяет сравнивать полученные содержания формальдегида в наклонном столбе атмосферы и судить о качестве его восстановления внутри каждой из групп. Опорные спектры выбирались из зенитных спектров таким образом, чтобы их регистрация была проведена в безоблачных условиях в полдень. Как отмечалось выше, опорные спектры должны быть качественно откалиброваны по длинам волн в том диапазоне, в котором формальдегид имеет полосы поглощения и который выбран для определения интегрального содержания формальдегида в пограничном слое атмосферы.

Разработанная автором процедура калибровки по длинам волн опорных спектров, измеренных в ультрафиолетовой области спектра, состоит из двух этапов. На первом этапе измеренный спектр, который будет использоваться в качестве опорного, предварительно калибруется с использованием свернутого с аппаратной функцией прибора внеатмосферным солнечным спектром высокого разрешения, который имеет известную и точную калибровку [74]. Предполагается, что предварительная калибровка опорного спектра может быть сдвинута и растянута (сжата) относительно истинной. Также предполагается, что форма аппаратной функции во всем диапазоне остается неизменной, а зависимость ее полуширины (ширина на половине высоты) от длины волны описывается полиномом второй степени (три коэффициента).

На втором этапе спектральный интервал, в котором необходимо откалибровать спектр, разбивается на 10 частей одинаковой ширины. Для уменьшения краевых эффектов в процедуре калибровки опорных спектров по длинам волн калибруемый интервал был расширен до 335.9 — 360 нм. Для каждой из этих частей проводится DOAS-анализ спектра, который будет использоваться в качестве опорного для получения $SHCHO$, с настройками, аналогичными тем, которые используются для определения содержания формальдегида в наклонном столбе атмосферы (см. раздел 2.3.4). В качестве опорного спектра при калибровке используется внеатмосферный солнечный спектр высокого разрешения с известной калибровкой, свернутый с аппаратной функцией прибора. Предпо-

лагается, что в каждом из анализируемых при градуировке достаточно узких спектральных интервалах (≈ 2.4 нм) зависимостью сдвига спектра и полуширины аппаратной функции прибора от длины волны можно пренебречь. Поэтому для каждой из частей калибруемого спектрального интервала определялась пара нелинейных параметров DOAS-анализа: сдвиг части калибруемого спектра как целого относительно предварительной калибровки и полуширина аппаратной функции прибора. Таким образом, на этом этапе калибровки опорного спектра по длинам волн оценивается полуширина аппаратной функции прибора и сдвиг длин волн для центров каждого из 10 интервалов. Для получения значений этих параметров между центрами интервалов полученная зависимость была аппроксимирована полиномом 2-й степени.

Сечения поглощения, используемые в дальнейшем для определения содержания формальдегида в наклонном столбе атмосферы, были свернуты с аппаратной функцией с учетом полученной зависимости ее полуширины от длины волны.

Определение содержания формальдегида в наклонном столбе атмосферы во время записи опорных спектров

Для определения содержания формальдегида в наклонном столбе атмосферы во время записи каждого из использованных опорных спектров S_{REF} использовался разработанный автором подход (раздел 2.3.4), основанный на использовании квазисовременных измерений спектров поглощения рассеянной солнечной радиации под двумя углами возвышения телескопа над горизонтом. Характеристики опорных спектров, выбранных для определения содержания формальдегида в наклонном столбе атмосферы, приведены в таблице 3. Оставшиеся неопределенности в оценке содержания формальдегида в наклонном столбе атмосферы во время записи опорных спектров приводят к некоторой постоянной разнице между содержаниями формальдегида в наклонном столбе атмосферы, полученными с использованием разных опорных спектров.

Для оценки S_{REF} по формуле 2.5 использовались только те пары измерений, которые были проведены в безоблачных условиях и разница проведения которых по времени не превышала 5 минут. Методика детектирования облачности описана в разделе 2.3.7. Оставшиеся неопределенности в оценке S_{REF} приводят

Таблица 3 — Характеристики опорных спектров, выбранных для определения содержания формальдегида в наклонном столбе атмосферы

Опорный спектр	REF20	REF45	REF25
Температура спектрометра, °C	20	25	45
Дата	25.03.2010	21.08.2010	01.03.2011
Время	6:26	4:56	9:56
Зенитный угол Солнца, °	66.27513	68.70027	63.3868
$s_{REF}, 10^{16} \text{ мол} \times \text{см}^{-2}$	-0.81	-1.73	0.37
$\Delta s_{REF}, 10^{16} \text{ мол} \times \text{см}^{-2}$	1.49	1.75	1.28
Кол-во отобранных пар	67	3661	311

к некоторым постоянным сдвигам между группами значений, полученными при разных режимах работы системы температурной стабилизации спектрометра.

Определение содержания формальдегида в наклонном столбе атмосферы

Для определения содержания формальдегида в наклонном столбе атмосферы автором использованы настройки DOAS-алгоритма, описанные в [86] как базовые (Таблица 4), за двумя исключениями: 1. не учитывались дополнительные сечения поглощения озона при температуре 243K; 2. в качестве квази-сечения поглощения эффекта Шефова-Ринга [29; 59] использовалось сечение, сгенерированное программным обеспечением QDoas (<http://uv-vis.aeronomie.be/software/QDOAS/index.php>). Другие настройки соответствуют базовым настройкам [40; 41; 86; 90]. Сечения поглощения примесей, учитываемых при определении содержания формальдегида в наклонном столбе атмосферы показаны на рис. 2.7.

Все измеренные спектры были разделены на три группы, которые соответствуют трем режимам работы системы температурной стабилизации спектрометра. Содержания формальдегида в наклонном столбе рассчитывались с настройками алгоритма, принятого за основной в течение первой кампании сравнений CINDI [86].

Таблица 4 — Параметры восстановления содержания *HCHO* в наклонном столбе атмосферы

Параметр	Описание
Диапазон длин волн	336.5 — 359 нм
Степень полинома	3 (4 коэффициента)
Учитываемые примеси и их сечения поглощений	
<i>HCHO</i>	293К [81]
<i>O₃</i>	220К [58]
<i>NO₂</i>	298К [104]
<i>BrO</i>	223К [55]
<i>O₄</i>	[102]
Эффект Шефова-Ринга	ПО QDoas
Калибровка по длинам волн анализируемых спектров	Сдвиг и растяжение/сжатие
Интерполяция сигнала в спектре	Полином Лагранжа 3-й степени

При восстановлении содержания формальдегида в пограничном слое атмосферы автором использовались оптимизированные настройки DOAS (таблица 4). Выбор некоторых параметров и связанное с этим уменьшение шума остаточного ряда исследовано в [90]. Уменьшение шума позволило использовать уменьшенное ограничение для шума остаточного ряда до 0.0025 (предыдущее значение 0.004) в алгоритме очистки данных без уменьшения количества спектров, прошедших контроль качества. Такое значение шума остаточного ряда приблизительно соответствует шуму содержания формальдегида в наклонном столбе атмосферы, меньшему чем 1.3×10^{16} мол \times см $^{-2}$ (в предыдущей версии было 3.2×10^{16} мол \times см $^{-2}$).

Как показывают исследования [90], использование различных сечений *O₄* и *O₃* слабо влияют на точность восстановления формальдегида, в отличие от учета растяжения/сжатия анализируемого спектра относительно опорного при его калибровке. Наибольшее влияние на качество восстановления формальдегида оказывает метод интерполяции измеренного сигнала в анализируемом спектре на дискретную сетку длин волн опорного спектра. Исследованы методы интер-

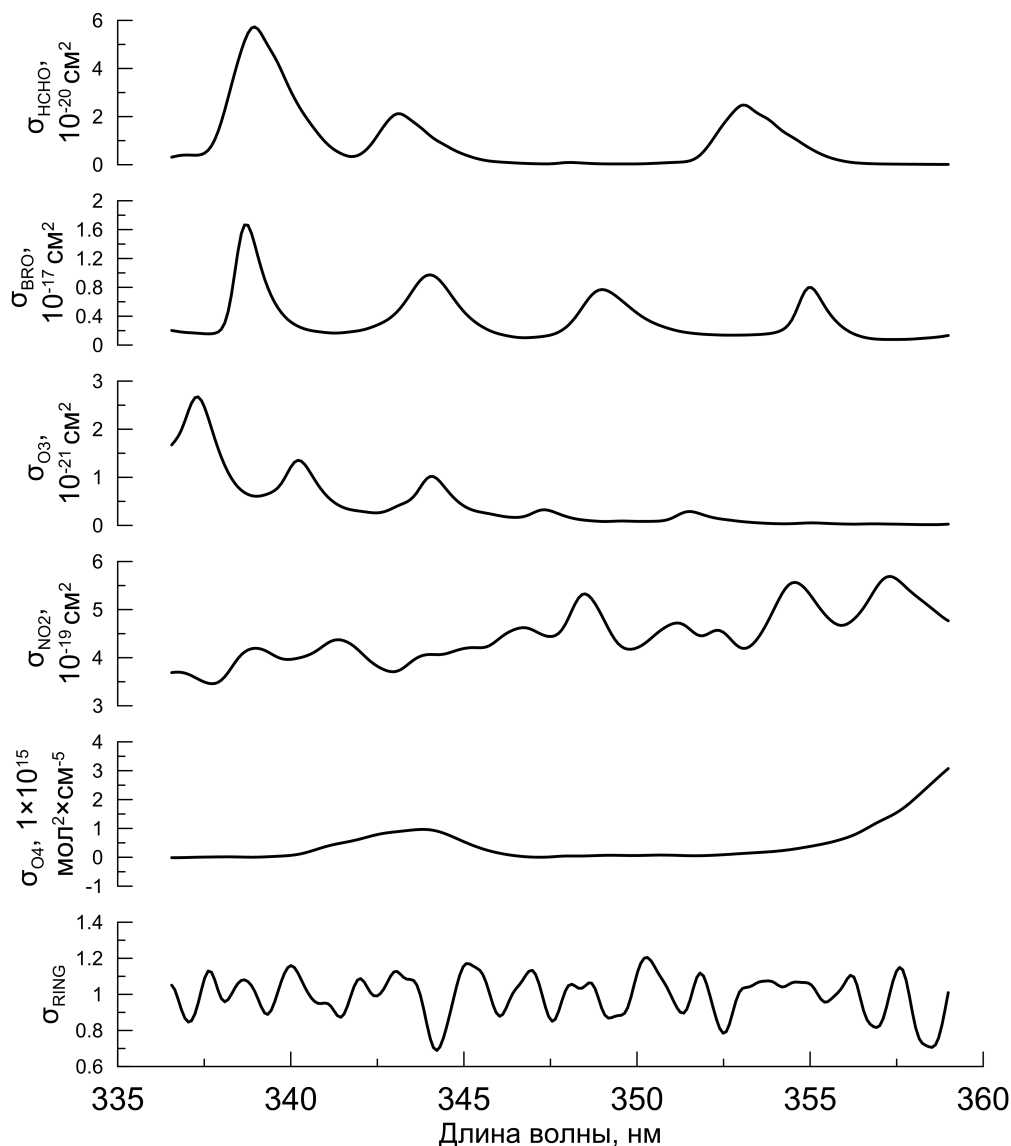


Рисунок 2.7 — Сечения поглощений примесей, учитываемых при определении содержания формальдегида в наклонном столбе атмосферы.

поляции полиномом Лагранжа первого (линейная), 3-го и 5-го порядка. Сравнение ошибок восстановления, полученных с применением различных методов интерполяции, приведено на рис. 2.8 и 2.9. Показанные результаты сравнения методов интерполяции получены при анализе части ряда данных с 2010 по 2012 гг. Улучшения в точности восстановления относительно линейного метода значительны. Полином 5-й степени дает худший результат, чем полином 3-й. В обоих случаях значения формальдегида изменяются незначительно. Как показано на рис. 2.10, уменьшение ошибки происходит при больших сдвигах шкалы длин волн.

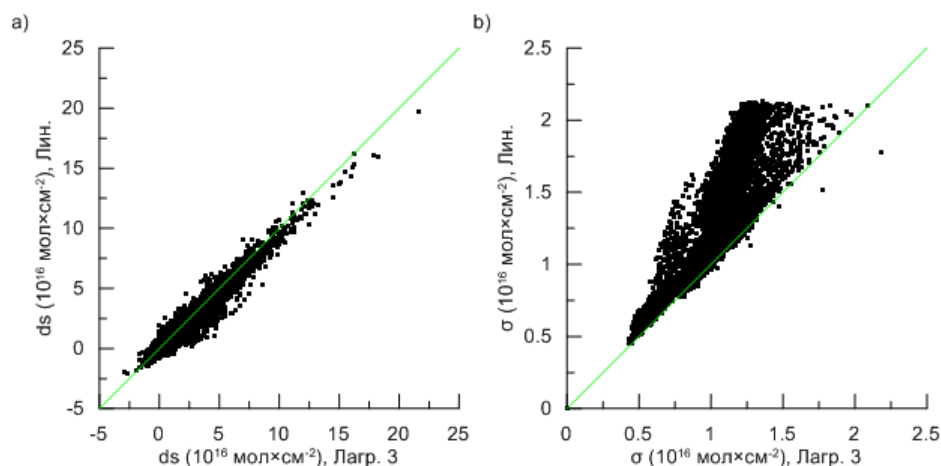


Рисунок 2.8 — Сравнение содержаний (а) и оценки ошибки определения (б) формальдегида в наклонном столбе атмосферы, полученных с использованием интерполяции сигнала в спектре полиномом Лагранжа 3-й степени и линейной интерполяции.

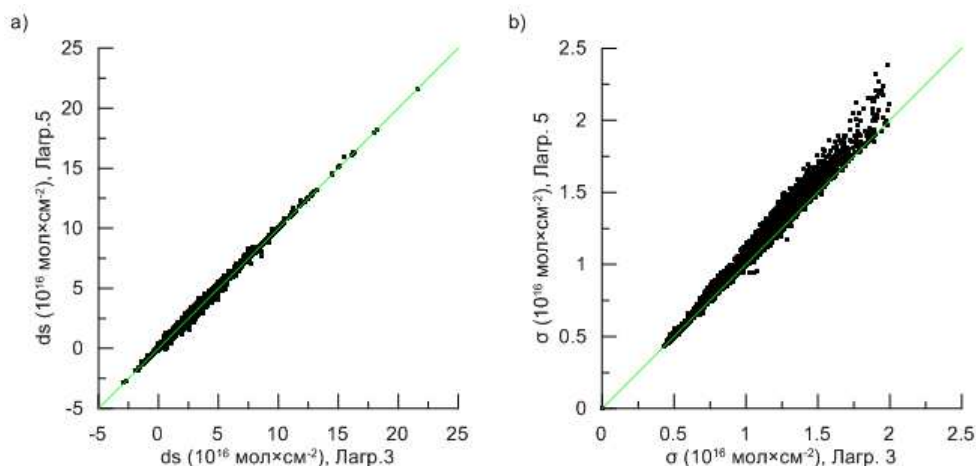


Рисунок 2.9 — Сравнение содержаний (а) и оценки ошибки определения (б) формальдегида в наклонном столбе атмосферы, полученных с использованием интерполяции сигнала в спектре полиномом Лагранжа 3-й и 5-й степени.

2.3.5 Определение интегрального содержания формальдегида в пограничном слое атмосферы

Расчет коэффициентов воздушных масс

Продуктом DOAS-анализа является содержание формальдегида в наклонном столбе атмосферы, которое может быть интерпретировано как взвешенное среднее концентрации формальдегида $n(h)$ вдоль высоты h :

$$S = \int m(h) n(h) dh \quad (2.11)$$

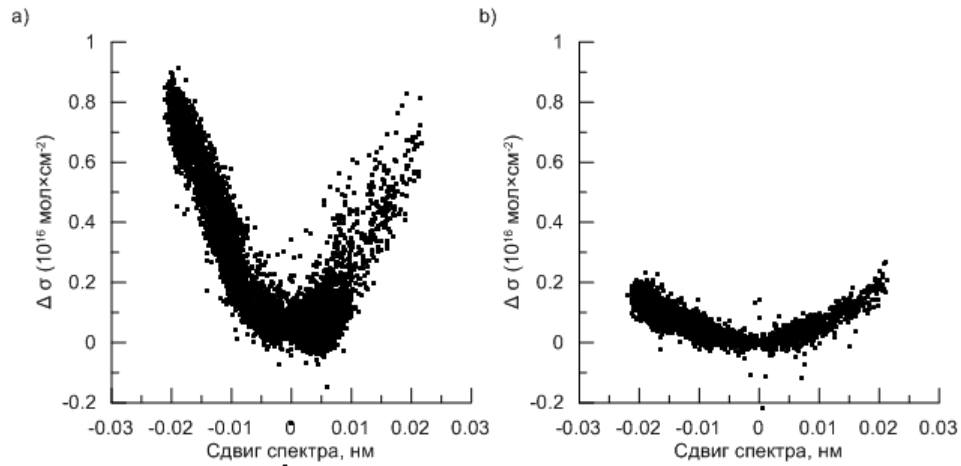


Рисунок 2.10 — Разность оценки ошибок, полученных при восстановлении содержания формальдегида в наклонном столбе атмосферы при использовании интерполяции полиномом Лагранжа 3-й степени и линейно (а) и интерполяции полиномом Лагранжа 3-й и 5-й степени (б) в зависимости от сдвига ШДВ анализируемого спектра относительно ШДВ опорного.

Весовой коэффициент $m(h)$ интеграла 2.11 совпадает с эффективным коэффициентом послойной воздушной массы [88], который может быть рассчитан с использованием модели переноса излучения [27; 88].

Вертикальное содержание примеси определяется как

$$V = \int n(h)dh \quad (2.12)$$

следовательно, содержание примеси в вертикальном столбе атмосферы может быть оценено как

$$V = \frac{S}{\int m(h)k(h)dh} \quad (2.13)$$

где $k(h)$ — нормализованный профиль вертикального распределения формальдегида в атмосфере.

Т.е. коэффициент A в уравнении (2.9) определяются как

$$A = \frac{1}{\int m(h)k(h)dh} \quad (2.14)$$

и зависит от послойных коэффициентов воздушных масс $m(h)$ и формы вертикального профиля формальдегида $k(h)$. Форма вертикального профиля формальдегида $k(h)$ определена здесь как нормализованная плотность газа $\int k(h)dh = 1$. Послойные воздушные массы могут быть оценены с использованием модели переноса излучения в случае если известны характеристики рассеяния и содержание сильных поглотителей в атмосфере во время наблюдений [89]. Профиль

вертикального распределения формальдегида может быть установлен с использованием некоторых модельных предположений.

Расчеты автором послойных коэффициентов воздушной массы проводились с помощью модели переноса излучения MCC++ для безоблачной атмосферы ([27; 108]). Данная модель линеаризована относительно послойных коэффициентов воздушных масс и учитывает множественное рассеяние и поляризацию излучения в сферической атмосфере. Для расчета воздушных масс с помощью модели переноса излучения необходимо задать корректные входные параметры, которые максимально приближены к параметрам атмосферы на момент проведения измерения. Эти входные параметры включают в себя общее содержание озона, альbedo подстилающей поверхности, параметры аэрозоля (профиль, оптическая толща), наличие облачности и ее характеристики, зенитный угол Солнца и азимут направления визирования телескопа относительно направления на Солнце.

Поскольку значения многих из этих параметров во время проведения измерений неизвестны, расчеты коэффициентов воздушных масс автором проводились для определенных сценариев атмосферных параметров, которые наиболее вероятно соответствовали действительным во время измерений. Расчеты были проведены для безоблачной атмосферы и при наличии сплошной облачности. Расчеты с учетом облачности позволили оценить ошибки восстановления ИС формальдегида в ПСА, связанные с наличием облачности и неопределенностями в ее параметрах. Для получения интегрального содержания формальдегида в пограничном слое атмосферы было использовано два сценария альbedo подстилающей поверхности: 5% для бесснежной поверхности, 34% для поверхности покрытой снегом. Кроме этого, рассматривался третий сценарий альbedo для переходного сезона, когда наблюдается неустойчивый снежный покров. Городской аэрозоль с оптической толщей 0.47 был использован для всех дней.

Важным параметром для расчета воздушных масс является форма вертикального распределения формальдегида. Предполагалось, что большая часть содержания формальдегида (90%) равномерно перемешана в пограничном слое атмосферы, а выше пограничного слоя экспоненциально спадает с увеличением высоты. Верхняя граница пограничного слоя атмосферы была получена из архивов модели NYSPLIT [101]. Похожий подход использовался ранее в методе восстановления содержания двуокиси азота из спектров поглощения рассеянной

солнечной радиации, измеренных на станциях наблюдений в Москве и Звенигороде ([24; 25]).

Для оценки коэффициента воздушной массы \hat{A} , которая будет использоваться в выражении (2.9), автором использовался минимаксный подход. С помощью модели переноса излучения производился расчет послойных коэффициентов воздушных масс внутри набора возможных параметров атмосферы, для каждого из которых находился коэффициент воздушной массы A . Из полученного набора значений A выбирались минимальные и максимальные значения (A_{\min} и A_{\max} соответственно), а оптимальная минимаксная оценка \bar{A} , используемая в выражении (2.9), определялась как

$$\bar{A} = \frac{A_{\min} + A_{\max}}{2} \quad (2.15)$$

Ошибка определения интегрального содержания формальдегида в пограничном слое атмосферы

Полная ошибка индивидуального восстановления интегрального содержания формальдегида в пограничном слое атмосферы $\hat{\varepsilon}$ состоит из оценки относительной ошибки определения содержания формальдегида в наклонном столбе атмосферы $\hat{\varepsilon}_S$ и относительной ошибки $\hat{\varepsilon}_K$, связанной с неопределенностями параметров атмосферы при расчете коэффициентов воздушных масс. В этом разделе описывается подход к оценке полной ошибки определения ИС НСНО в ПСА и приведены ее предварительные значения.

Ошибка оценки коэффициента воздушной массы Ошибка $\hat{\varepsilon}_A$ оценки \hat{A} коэффициента воздушной массы, связанная с неопределенностью параметров атмосферы p , определяется с помощью минимаксного подхода. Наилучшая оценка \hat{A} (2.15) имеет относительную ошибку

$$\varepsilon_A = \frac{A_{\max} - A_{\min}}{2\bar{A}} \quad (2.16)$$

Входные параметры модели переноса излучения для расчета послойных коэффициентов воздушных масс являются одним из основных источников ошибки при восстановлении интегрального содержания формальдегида в пограничном слое атмосферы. Наибольший вклад вносят неопределенности в альbedo подстилающей поверхности и рассеянии в тропосфере (облачность, аэрозоль).

Определим ошибку $\mathbf{R}(\tilde{V})$ оценки \tilde{V} содержания формальдегида в вертикальном столбе атмосферы V , связанную с неопределенностью некоторого параметра атмосферы p с использованием минимаксного подхода как:

$$\mathbf{R}(\tilde{V}) = \max_p \left| \tilde{V} - V(p) \right| \quad (2.17)$$

Для определения ошибки восстановления формальдегида, связанной с неопределенностью некоторого параметра p , рассчитывался набор эффективных послойные воздушные массы $m(p, h)$ при варьировании параметра p , а затем по формуле 2.14 насчитывался набор коэффициентов $A = A(p)$, их минимум $A_{\min} = \min_p A(p)$ и максимум $A_{\max} = \max_p A(p)$. Оптимальная минимаксная оценка \hat{V} содержания формальдегида в вертикальном столбе атмосферы V определялась как решение минимаксной задачи

$$\mathbf{R}(\hat{V}) = \min_{\tilde{V}} \mathbf{R}(\tilde{V}) = \min_{\tilde{V}} \max_p \left| \tilde{V} - V(p) \right| \quad (2.18)$$

Выражение

$$\hat{V} = S \times \hat{A} \quad (2.19)$$

где

$$\hat{A} = \frac{A_{\min} + A_{\max}}{2} \quad (2.20)$$

дает оптимальную минимаксную оценку (решение задачи 2.18) содержания формальдеида в вертикальном столбе атмосферы. Наилучшая оценка \hat{V} имеет относительную ошибку, соответствующую неопределенности в параметре p

$$\varepsilon \equiv \frac{\mathbf{R}(\hat{V})}{\hat{V}} = \frac{A_{\max} - A_{\min}}{2\hat{A}} \quad (2.21)$$

Сценарии альbedo и характеристик облачности Здесь рассматриваются ошибки восстановления формальдегида, связанные с неизвестными параметрами облачности. Оценка полной ошибки восстановления формальдегида должна также включать ошибки определения содержания формальдегида в наклонном столбе атмосферы (в том числе, во время записи опорного спектра), моделирования формы профиля формальдегида и т.д.

На основе величины и точности информации об альbedo подстилающей поверхности автором рассматривались следующие сценарии альbedo подстилающей поверхности:

- «зимний» сезон — дни с покрытой снегом поверхности, предполагается, что альbedo для таких дней составляет 34%;
- «летний» сезон — бесснежные дни, предполагается, что альbedo для таких дней составляет 5%;
- «переходный» период — снежный покров нестабилен, или же информация о покрытии снегом отсутствует, предполагается, что альbedo может варьировать от 5% до 34%.

При анализе влияния облачности на восстановление формальдегида анализировалось два случая, зависящих от знания характеристик облачности. В первом случае предполагалось, что известна нижняя граница облачности, а ее оптическая толща неизвестна. Во втором случае известны как нижняя граница облачности, так и ее оптическая толща. Далее показаны ошибки коэффициента A для высоты пограничного слоя атмосферы, типичных для каждого периода измерений: 1000 м для летнего сезона и 400 м для переходного и зимнего сезонов. При восстановлении реальных данных использовалась информация о высоте пограничного слоя атмосферы из модели HYSPLIT [101].

Случай 1. Известна нижняя граница облачности, оптическая толща облачности неизвестна. Информация о нижней границе облачности может быть получена из измерений селиметра или других методов [35; 36]. На рис. 2.11 приведены ошибки коэффициента A для этого случая. Ошибки были оценены для высоты пограничного слоя атмосферы, типичной для каждого сезона. Когда ПСА ниже нижней границы облачности, ошибка менее 10% для зимнего сезона, меньше 5% для летнего и достигает 40–45% в переходный сезон. Ошибка стремительно возрастает, когда облачность проникает в ПСА (штрихованная часть кривой).

Случай 2. Известны нижняя граница облачности и ее оптическая толща. Оптическая толща атмосферы может быть определена с использованием абсолютных измерений рассеянного солнечного излучения. Кроме этого, недавние исследования показывают, что этот параметр облачности может быть получен непосредственно из MAX-DOAS измерений [56; 106; 107]. На рис. 2.12 приведены ошибки коэффициента A в этом случае информации об облачности. Когда ПСА ниже облачности, ошибка A составляет около 5% в зимний сезон, менее 2.5% в летний и варьирует от 10 до 30% в переходный сезон. Ошибки стремительно увеличиваются, когда облачность проникает в ПСА.

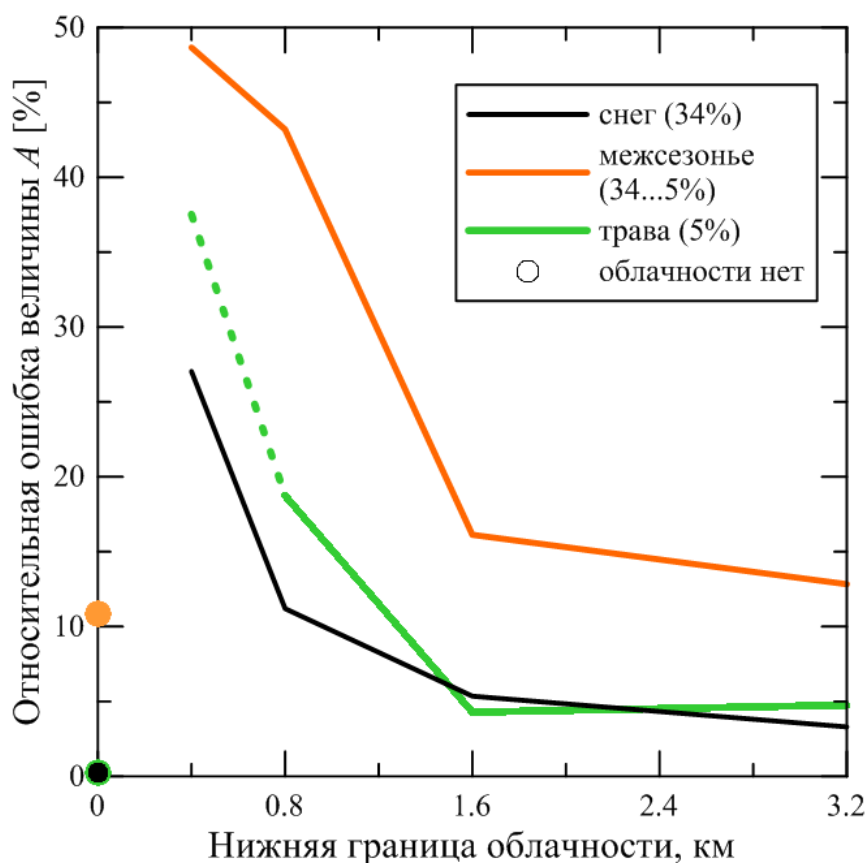


Рисунок 2.11 — Типичная ошибка коэффициента A восстановления содержания формальдегида в вертикальном столбе атмосферы в различные сезоны с неизвестной оптической толщиной атмосферы и известной нижней границы облачности. Черная кривая — «зимний» сезон (альbedo 34%, высота ПСА 400 м); зеленая кривая — «летний» сезон (альbedo 5%, высота пограничного слоя атмосферы 1000 м); оранжевая кривая — «переходный» период (неизвестное альbedo, высота ПСА 400 м). Кружками показаны ошибки в безоблачных условиях. Штрихованная часть кривых означает пересечение слоя облачности с ПСА.

2.3.6 Оценка полной ошибки определения интегрального содержания формальдегида в пограничном слое атмосферы

Оценка полной относительной ошибки индивидуального восстановления интегрального содержания формальдегида в пограничном слое атмосферы $\hat{\epsilon}$ состоит из оценки относительной ошибки определения содержания формальдегида в наклонном столбе атмосферы $\hat{\epsilon}_S$ и относительной ошибки $\hat{\epsilon}_K$, связанной с неопределенностями параметров атмосферы при расчете коэффициентов воз-

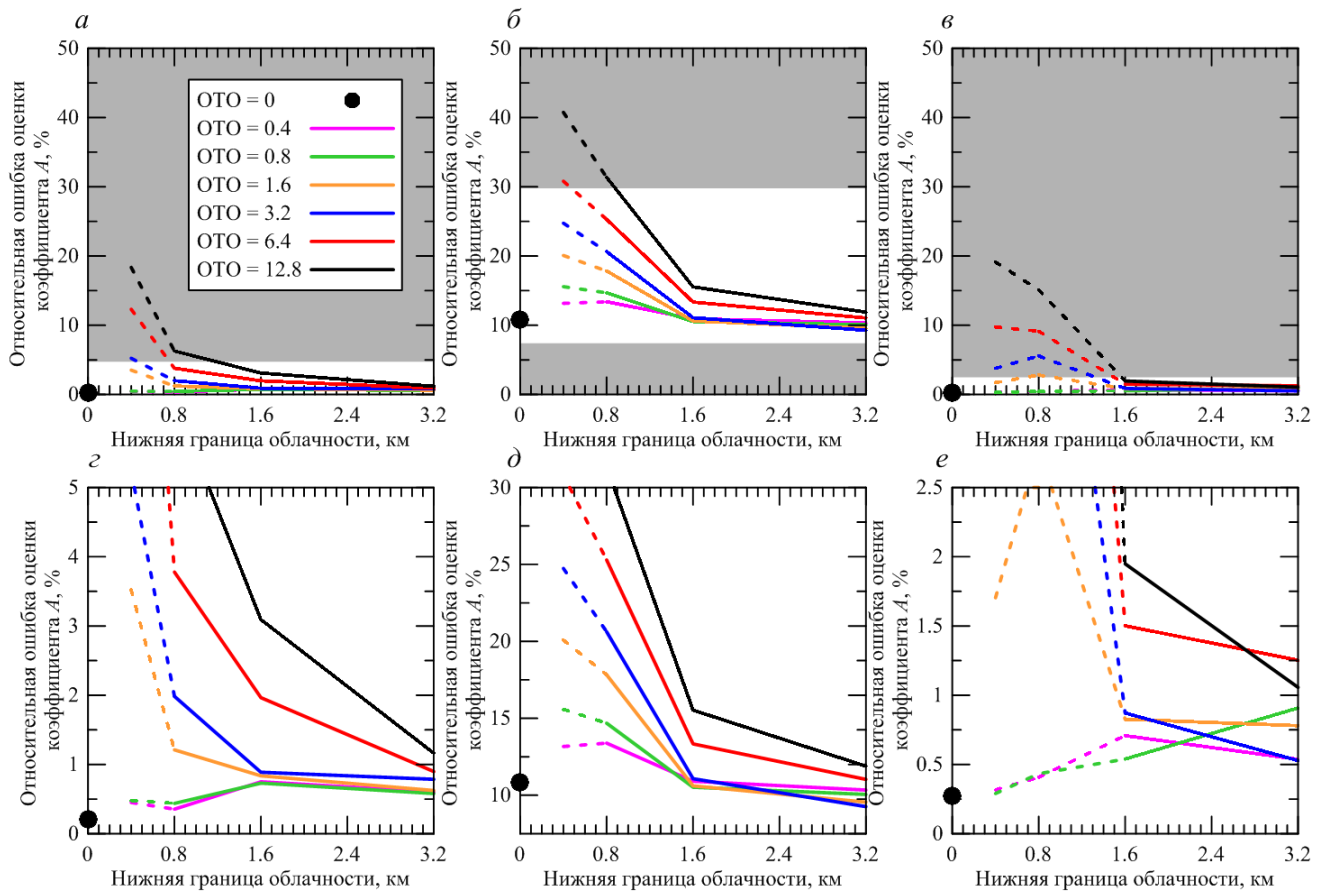


Рисунок 2.12 — Типичные ошибки A для различных сезонов в случае известной информации о нижней границе облачности и оптической толщине облачности для различных сезонов: а) и г) зима (альбеда 34%, высота ПСА 400 м), б) и д) переходный сезон (неизвестное альбеда, высота ПСА 400 м), в) и е) лето (альбеда 5%, высота ПСА 1000 м). г), д) и е) увеличенные белые области рисунков а), б) и в) соответственно. Кружками отмечены ошибки, характерные для безоблачных условий. Штрихованная часть линий означает наложение слоя облачности на ПСА.

душных масс:

$$\hat{\varepsilon} = \hat{\varepsilon}_A + \hat{\varepsilon}_S = \hat{\varepsilon}_A + \frac{\sigma_S}{S} \quad (2.22)$$

Значение ошибки σ_S , получаемое из (2.8), слабо меняется в течение периода наблюдений и составляет порядка 1.2×10^{16} мол \times см $^{-2}$, в то время как s варьирует в пределах $(1.2 - 4.5) \times 10^{16}$ мол \times см $^{-2}$ от сезона к сезону. Средние значения полной ошибки восстановления интегрального содержания формальдегида в пограничном слое атмосферы в безоблачных условиях приведены в таблице (5).

Таблица 5 — Средние ошибки восстановления интегрального содержания формальдегида в пограничном слое атмосферы в безоблачных условиях

Параметр	Сезон							
	Лето			Зима		Переходный		
Опорный спектр ^a	R45	R20	R25	R20	R25	R20	R25	R45
$\hat{\varepsilon}_S, 10^{16} \text{ мол} \times \text{см}^{-2}$	1.31	1.26	1.38	0.73	1.14	0.74	0.89	1.20
$\hat{\varepsilon}_A, \%$	0.27	0.27	0.27	0.21	0.21	7.50	7.78	6.79
$\hat{\varepsilon}, \%$	30.51	58.90	50.59	47.08	82.46	40.06	53.2	43.88

^a Значения, соответствующие R45, R25 и R20 относятся к массивам данных, которые анализировались с использованием опорных спектров, выбранных для трех режимов работы температурной стабилизации прибора (45°, 25° и 20°C соответственно)

2.3.7 Контроль качества данных и идентификация облачных и безоблачных условий

Описываемая в этой главе методика определения ИС формальдегида в ПСА разработана автором только для применения в безоблачных условиях. Однако использование метода DOAS также возможно и в условиях сплошной облачности, как было показано для восстановления содержания двуокиси азота в вертикальном столбе атмосферы [24]. Развитие описанной в этой главе методики для приложения к измерениям формальдегид как в безоблачных, так и в облачных условиях сейчас находится в разработке [92].

Поскольку методики определения содержания формальдегида различаются в облачных и безоблачных условиях, возникает задача идентификации облачных и безоблачных условий. Эта задача была решена автором разработкой процедуры детектирования облачности и контроля качества измерений. Разработанная процедура основана на использовании информации о метеоусловиях по данным метеостанции ближайшего к точке наблюдений аэропорта (Внуково, ≈ 32 км) и об индексе цветности, который может быть получен непосредственно из измеренных спектров поглощения рассеянной солнечной радиации. Ниже приведено описание разработанной методики.

Первым этапом в процедуре контроля качества и детектирования облачности является сбор и систематизация метеорологической информации, получен-

ной по данным авиационных метеорологических телеграмм аэропорта Внуково, расположенного в 32 км от ЗНС. Телеграммы Внуково с метеорологической информацией классифицируют покрытие небосвода облачностью флагами, описанными в таблице 6.

Таблица 6 — Расшифровка флагов покрытия небосвода облачностью в данным авиационных телеграмм Внуково

Флаг	Расшифровка
SKC	ясно (sky clear)
CAVOK	видимость 10 км и более, нет кучево-дождевых облаков и облаков с нижней границей менее 1.5, нет особых явлений погоды
FEW	незначительная облачность — 1–2 октанта (1–2 балла)
SCT	разбросанная (отдельная облачность (scattered)) — 3–4 октанта (3–5 баллов)
BKN	значительная (рассеянная, разорванная) облачность (broken), 5–7 октантов (6–9 баллов)
VV	форму облаков определить невозможно — при тумане, метели, пыльной буре, сильном снеге. В этом случае указывается дальность вертикальной видимости

Как безоблачные, автором были отобраны периоды измерений, которые соответствовали покрытию облачности не более 25% небосвода (флаги SKC, CAVOK и FEW в метеорологических телеграммах). 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 $\lesssim 3.2 \times 10^{16}$ мол \times см $^{-2}$.

Следующим этапом является анализ индексов цветности, полученных из оставшихся после первого этапа измеренных спектров. Индекс цветности определяется как отношение интенсивности на двух длинах волн УФ-диапазона. Как показано в работах [56; 106; 107], значения индекса цветности значительно изменяются в присутствии облачности и/или аэрозоля в поле зрения прибора. Индекс цветности рассчитывался автором как отношение спектральной интенсивности на 370 нм к спектральной интенсивности на 340 нм. При таком определении индекса цветности имеет минимальные значения при минимальном рассеянии из-

лучения нерэлеевскими частицами, такими, как капли облачности или аэрозоль. Распределение экспериментальных значений индекса цветности как функция зенитного угла Солнца приведено на рис. 2.13. Наблюдаемые значения индекса цветности распределены главным образом в пределах 0.5 от нижней огибающей кривой.

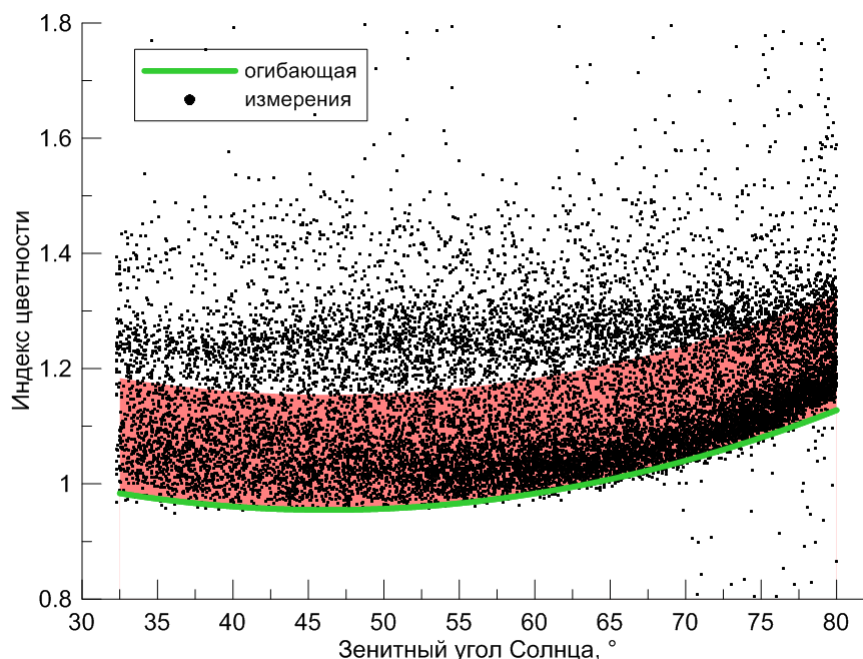


Рисунок 2.13 — Наблюдаемый индекс цветности как функция зенитного угла Солнца. Черные точки соответствуют индивидуальным измерениям, зеленая линия — их нижней огибающей. Используемые в дальнейшем анализе точки затенены красным.

При очистке данных на втором этапе из анализа исключаются те данные, для которых индекс цветности лежит на расстоянии более 0.2 от нижней огибающей. Общее количество зенитных спектров, измеренных с октября 2009 по март 2016, составляет порядка 36000. После применения алгоритма фильтрации было получено около 9000 значений содержаний формальдегида в наклонном столбе атмосферы для дальнейшего анализа.

Необходимо отметить, что абсолютные значения индекса цветности зависят от спектральной чувствительности прибора и для сравнения индексов цветности, полученных от разных инструментов необходимо проведение специальной процедуры по согласованию спектральных чувствительностей приборов. Поэтому прямое сравнение показанных индексов цветностей и индексов цветностей, полученных из других измерений не может быть проведено.

2.4 Валидация улучшенных алгоритмов определения содержания двуокиси азота и формальдегида в атмосфере

Промежуточным продуктом измерений пассивными спектрометрическими дистанционными методами является содержание примеси в наклонном столбе атмосферы s , получаемое решением системы уравнений (2.7), от точности которого зависит качество конечного продукта — интегральное или общее содержание примеси в вертикальном столбе атмосферы. Соответствие рассчитанных s реальным значениям s_R зависит как от используемых алгоритмов, так и от качества аппаратуры, применяемой для измерения спектров ослабления солнечного излучения.

Валидация алгоритмов, использующихся для определения содержания примеси в наклонном столбе атмосферы, может проводиться путем сравнения результатов обработки одного и того же набора спектров алгоритмами, разработанными разными участниками научного сообщества, например, [47; 73; 94]. Автор принял участие в такой валидации улучшенного им алгоритма определения содержания двуокиси азота в наклонном столбе атмосферы.

Для оценки качества измерительной аппаратуры организуется их сравнения. Участвующие в сравнениях измерительные комплексы свозятся на некоторый полигон или станцию наблюдений, где они одновременно проводят регистрацию спектров ослабления солнечного излучения. Полученные после обработки измеренных спектров содержания примеси в наклонном столбе атмосферы затем сравниваются с некоторыми эталонными значениями. По результатам таких сравнений выносится заключение о качестве измерительной аппаратуры и используемого алгоритма для определения содержания примеси в наклонном столбе атмосферы. Институтом физики атмосферы им. А.М. Обухова РАН при активном участии автора подготовлен измерительный комплекс для наблюдений содержания двуокиси азота и формальдегида, который принял участие в международной кампании сравнений приборов. Участие в этой кампании позволило оценить качество подготовленного прибора и усовершенствованных автором методов определения содержания двуокиси азота и формальдегида в наклонном столбе атмосферы.

В данном разделе приведены результаты валидации описанного в данной главе усовершенствованного метода определения содержания двуокиси азота в наклонном столбе атмосферы, а также результаты международной кампании

сравнений, в которой участвовал подготовленный Институтом физики атмосферы им. А.М. Обухова РАН измерительный комплекс. Научные группы, алгоритмы и измерительные комплексы которых сравнивались с разработанными в ИФА им. А.М. Обухова РАН, перечислены в таблице 7.

Таблица 7 — Участники валидации алгоритмов и некоторые участники кампании сравнений CINDI-2

Аббревиатура	Алгоритм ²	Расшифровка
AUTH	QDOAS	Университет Аристотеля в Салониках, Салоники, Греция
BIRA	QDOAS	Королевский бельгийский Институт космической Аэрономии, Брюссель, Бельгия
BOKU		Университет агрикультур, Вена, Австрия
Boulder	QDOAS	Университет Колорадо, Боулдер, штат Колорадо, США
BSU	WinDOAS	Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
CMA/CAMS		Китайское метеорологическое управление, Пекин, Китай
CSIC	QDOAS	Испанский Национальный исследовательский Совет, Мадрид, Испания
DLR+USTC		Немецкий аэрокосмический центр, Весслинг, Германия Университет науки и техники Китая, Хэфэй, Аньхой, Китай
IAP	RS.DOAS	Институт физики атмосферы им. А.М. Обухова РАН, Москва, Россия
IISER		Индийский институт науки образования и науки, Мохали, Индия
INTA	LANA	Национальный институт аэрокосмической техники, Мадрид, Испания
IUPB		Бременский университет, Бремен, Германия

Продолжение таблицы 7

Аббревиатура	Алгоритм	Расшифровка
IUPHD	DOASIS	Гейдельбергский университет, Гейдельберг, Германия
JAMSTEC	QDOAS	Японское агентство мореземледческой науки и техники, Япония
KNMI		Королевский нидерландский метеорологический институт, Де Билт, Нидерланды
LATMOS		Институт Пьера-Симона Лапласа, Гюйанкур, Франция
LuftBlick		Компания LuftBlick, Муттерс, Австрия
LMU		Мюнхенский университет Людвиг-Максимиллиана, Мюнхен, Германия
NASA		Центр космических полетов им. Р.Х. Годдарда, NASA, Гринбелт, штат Мэриленд
MPIC	MDOAS (WD) WinDOAS (MD)	Институт химии им. Макса Планка, Майнц, Германия
NIWA	STRATO	Национальный институт водных и атмосферных исследований, Лаудер, Новая Зеландия
NUST	QDOAS	Национальный университет науки и технологии, Исламабад, Пакистан
Toronto	QDOAS	Университет Торонто, Торонто, Канада
UNAM	QDOAS	Национальный автономный Университет Мехико, Мексика
USTC	QDOAS	Университет науки и технологии, Хэфэй, Китай

²Указан при условии, что группа участвовала в сравнении алгоритмов.

2.4.1 Валидация улучшенного алгоритма определения содержания двуокиси азота

Летом 2013 г. в Майнце, Германия, проводились сравнения MAX-DOAS приборов для измерения малых газовых примесей атмосферы и аэрозоля (MAD-CAT, Multi-Axis DOAS Comparison campaign for Aerosols and Trace gases, [30]). Для валидации алгоритмов были выбраны спектры, зарегистрированные на этих сравнениях измерительным комплексом, разработанным Институтом окружающей среды Бременского университета. Это прибор хорошо себя зарекомендовал во время предыдущих сравнений [87; 97]. Измерительный комплекс оборудован системой температурной стабилизации и измеряет рассеянное солнечное излучение при нескольких углах возвышения телескопа над горизонтом. Для валидации алгоритмов были отобраны спектры, измеренные 18 июня 2013 г., когда наблюдались хорошие погодные условия, благоприятные для сравнений. Хотя измерительный комплекс Бременского университета оснащен системой температурной стабилизации, необычайно жаркая погода 18 июня и отсутствие кондиционера в помещении, где располагался прибор, привела к перегреву аппаратуры. В результате обычно хорошая стабильность спектральных характеристик прибора в этот день была нарушена. Такие условия позволили исследовать способность различных алгоритмов обрабатывать ситуации с потенциальными искажениями шкалы длин волн в течение дня.

Данные были распространены 17-и международным группам, которые занимаются наземными измерениями малых газовых примесей по DOAS методике. В таблице 7 приведен список принимавших участие научных групп и используемые ими алгоритмы определения содержания двуокиси азота в наклонном столбе атмосферы [85]. Каждая группа провела анализ предоставленных им спектров с заданными настройками DOAS (таблица 8). Результирующие содержания NO_2 в наклонном столбе атмосферы, полученные от всех групп, были затем сравнены с результатам, полученными группой Института физики окружающей среды Бременского университета, которые были выбраны в качестве базовых. Была проведена оценка уровня согласия и систематических различий результатов. При таком подходе были исключены почти все источники возможных разногласий между результатами, кроме тех, которые связаны с алгоритмами.

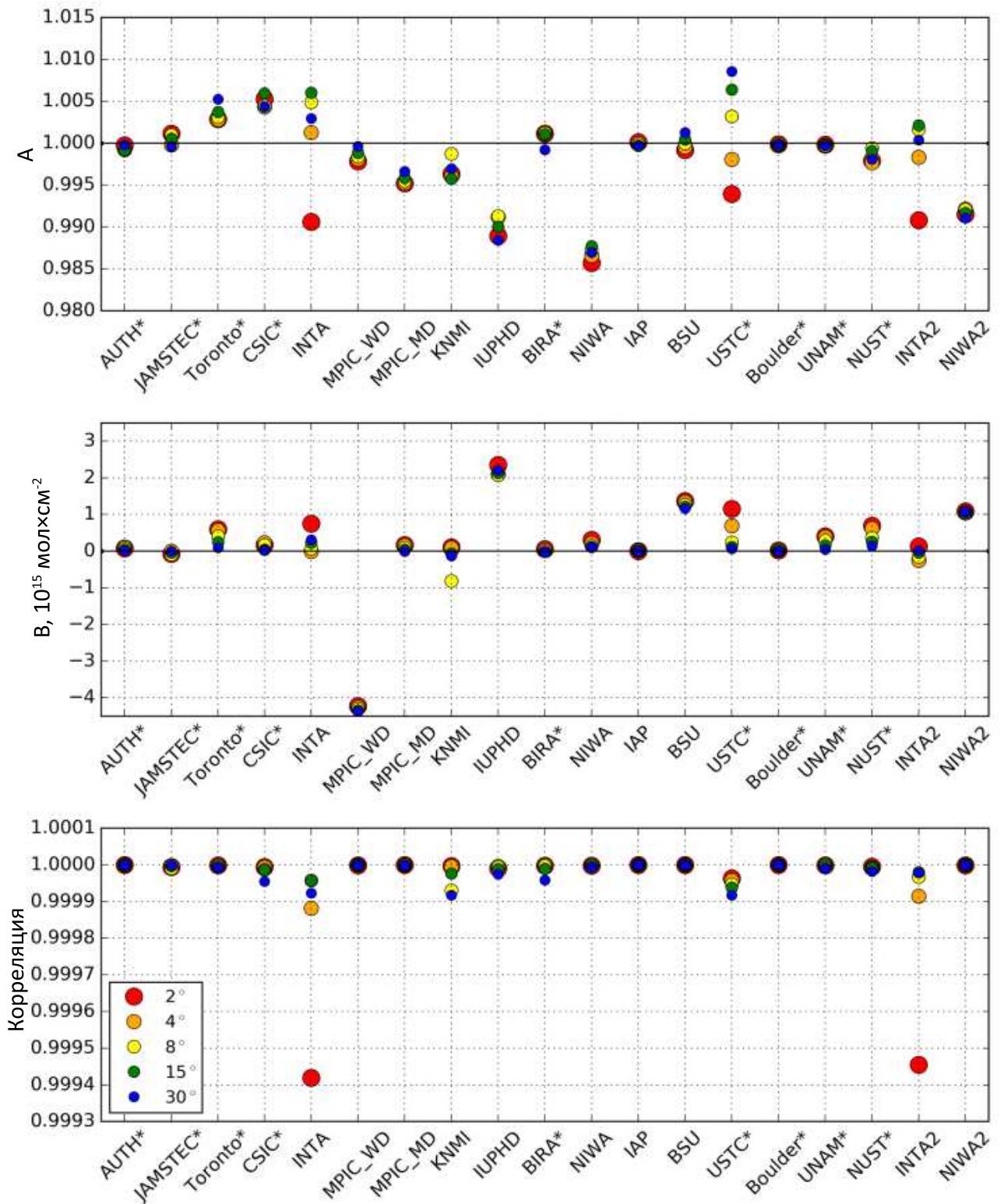


Рисунок 2.14 — Сверху и посередине коэффициенты A и B линейной регрессии ($y = A \times x + B$, где y — результаты, полученные соответствующей группой, x — опорные результаты); снизу — коэффициенты корреляции. Расшифровка групп приведена в таблице 7. Звездочкой отмечены группы, использующие алгоритм QDOAS.

Таблица 8 — Настройки алгоритма DOAS для определения содержания NO_2 в наклонном столбе атмосферы

Версия настроек	1	2
Интервал длин волн, нм	425—490	411—445
Сечения поглощений	1, 2, 4, 5, 6, 7	1, 3, 4, 5, 6, 7
Степень полинома	5 (6 коэфф.)	4 (5 коэфф.)
Сечения поглощений		
1	NO_2 при $T=298K$ [104]	
2	NO_2 при $T=220K$ [104]	
3	NO_2 при $T=220K$ [104]	
4	O_3 при $T=223K$ [39]	
5	O_4 [31]	
6	H_2O , [98]	
7	Ring [45]	

Результаты определения содержания двуокиси азота в наклонном столбе атмосферы, полученные с использованием усовершенствованного автором алгоритма, приведены на рис. 2.15. Повышенные содержания двуокиси азота в утренние часы, полученные при низких углах возвышения телескопа, свидетельствуют об антропогенном загрязнении вблизи пункта наблюдений. Для метода измерений MAX-DOAS такая ситуация является нормальной, поскольку этот метод разрабатывается для применений в условиях загрязнений и главным его преимуществом является повышенная чувствительность к содержанию примеси в нижней тропосфере.

Для оценки качества определения содержания NO_2 в наклонном столбе рассчитывался коэффициент корреляции между опорными результатами и результатами каждой из групп. Также строилась линейная регрессия результатов каждой из групп по отношению к опорным результатам. Результаты валидации приведены на рис. 2.14.

Как следует из таблицы 7 и рис. 2.14, научные группы, использующие один и тот же алгоритм (например, AUTH, BIRA, USTC и др., использующие QDOAS), не показывают систематически одинаковые результаты, что указывает

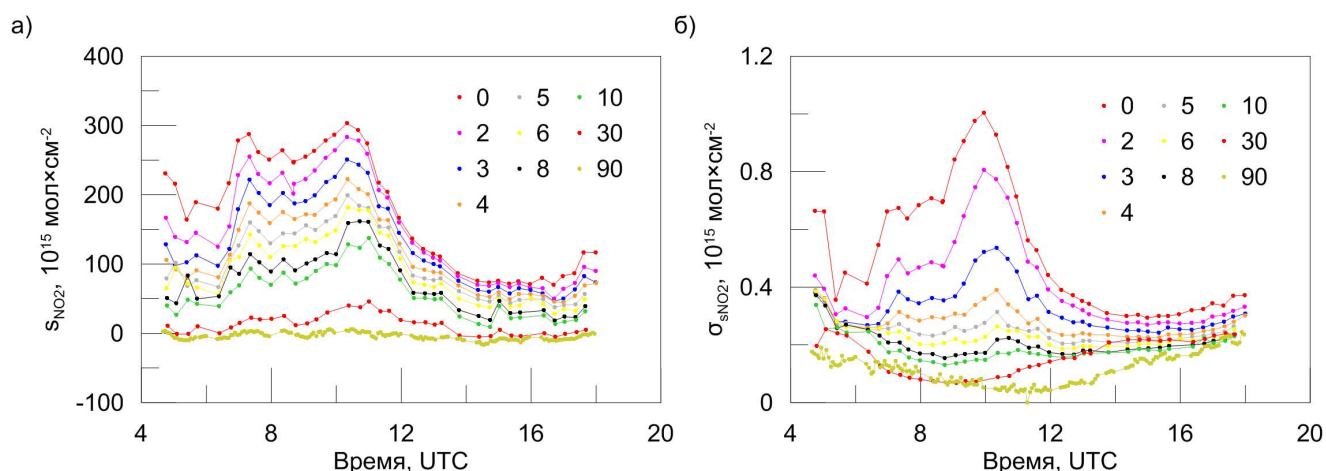


Рисунок 2.15 — Содержание двуокиси азота в наклонном столбе атмосферы (а) и его ошибка (б), полученные с использованием усовершенствованного алгоритма. Цветом показаны значения, полученные из спектров, зарегистрированных при разных углах возвышения телескопа над горизонтом.

на то, что указанные в таблице 8 настройки не полностью определяют работу алгоритмов. Отличия между результатами этих групп могут объясняться использованием различных версий алгоритма QDOAS и различных настроек некоторых параметров алгоритма, не указанных в таблице 8.

По результатам валидации, усовершенствованный автором алгоритм определения содержания NO_2 в наклонном столбе атмосферы входит в четверку алгоритмов, между результатами которых было найдено наилучшее соответствие в единицах коэффициентов регрессии и корреляции.

2.4.2 Подготовка измерительного комплекса и участие в международной кампании сравнений инструментов для измерений двуокиси азота и формальдегида

В сентябре 2016 г. в Кабау, Нидерланды, была организована вторая международная кампания сравнений инструментов для измерений двуокиси азота (2nd Cabauw Intercomparison of Nitrogen Dioxide Measuring Instruments, CINDI-2). Целью сравнений было проведение интеркалибровки усовершенствованных измерительных комплексов нового поколения, использующихся для наземных пассивных спектрометрических измерений состава атмосферы. Задачи сравнения включали выявление и оценку различий между подходами к измерениям и построению измерительных систем внутри научного сообщества, занимающегося

дистанционным зондированием атмосферы с поверхности земли, а также достижение гармонизации параметров и методов измерений спектров ослабления солнечного излучения, проводящихся с использованием похожих, но не одинаковых измерительных комплексов. В задачи сравнения также входили обобщение и разработка рекомендованных параметров алгоритмов определения содержания примеси в атмосфере с использованием методики DOAS.

Достижение обозначенной цели и решение поставленных задач имеет важное значение для обеспечения согласованной глобальной валидации спутниковых измерений, направленных на оценку качества воздуха (Sentinel 4, 5 и 5P Европейского космического агентства, а также планируемые запуски спутников TEMPO и GEMS в США и Южной Корее, соответственно). В сравнении приняло участие 26 научных групп с 36 измерительными комплексами, некоторые из которых перечислены в табл. 7, 12, 11.

Институт физики атмосферы им. А.М. Обухова РАН подготовил собственный измерительный комплекс, который принял участие в этих сравнениях. В течение сравнений работа измерительного комплекса была протестирована автором в нескольких режимах, в которых проводилась регистрация спектров, позволяющих определять содержание двуокиси азота и/или формальдегида в атмосфере. Обработка измеренных в течение сравнений спектров и получение содержаний двуокиси азота и формальдегида в наклонном столбе атмосферы проводились с использованием усовершенствованных методов, описанных в данной главе. Сравнение полученных результатов с результатами других групп, использующих различные измерительные комплексы и алгоритмы определения содержания примеси в атмосфере, позволило оценить качество как подготовленной аппаратуры, так и усовершенствованных методов.

Подготовка измерительного комплекса Института физики атмосферы им. А.М. Обухова РАН для определения содержания малых газовых примесей атмосферы

Для участия в сравнениях Институт физики атмосферы им. А.М. Обухова РАН при участии автора подготовил собственный измерительный комплекс, собранный на базе спектрографа изображения Shamrock 303i [44]. Прибор оснащен системой ввода излучения с двумя оптическими входами, реализованного с помощью оптического волокна. Для ввода излучения в оптическое волокно

могут использоваться зафиксированные телескопы или системы сканирования небосвода. Возможность использования системы сканирования позволит проводить измерения с помощью методов, которые имеют большую чувствительность к содержанию примеси в нижних слоях атмосферы (MAX-DOAS). Это особенно актуально при исследовании содержания примесей, которые в большей степени имеют антропогенное происхождение и основное их содержание сосредоточено в пограничном слое атмосферы.

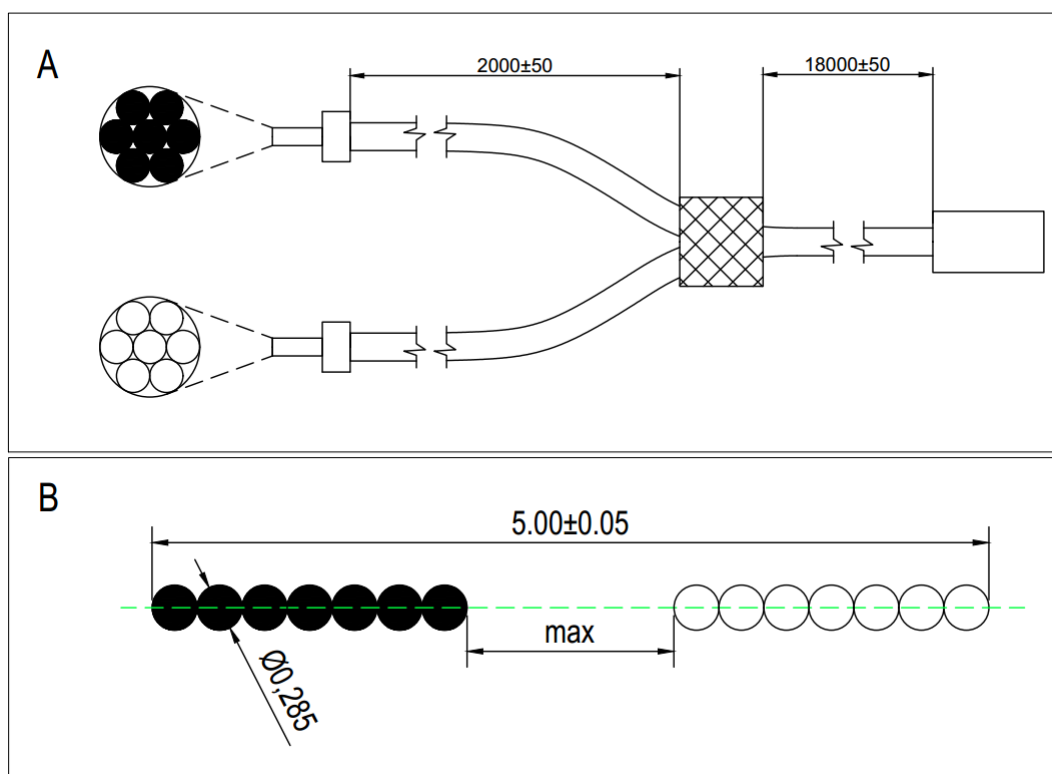


Рисунок 2.16 — Эскиз оптического волокна, которое используется для ввода излучения в измерительный комплекс ИФА им. А.М. Обухова РАН. Сверху — общий вид и конфигурация отдельных волокон на входе, снизу — конфигурация отдельных волокон на выходе.

В качестве детектора в измерительном комплексе используется ПЗС-детектор (512×2048 элементов). Использование матричного детектора для регистрации сигнала в спектрографе изображения позволяет зарегистрировать спектральное изображение входной щели: верхняя часть детектора регистрирует спектр, поступающий от верхней части щели, нижняя — от нижней. Таким образом, освещение верхней и нижней частей щели спектрографа излучением, полученным из разных оптических входов, позволяет пространственно разделить сигналы на детекторе. Так, направляя один из оптических входов в зенит, а другой — в произвольную область небосвода можно одновременно регистрировать спектры

от двух источников. Такой подход предоставляет возможность более точно проводить оценку содержания примеси во время записи опорного спектра по методу, описанному в разделе 2.3.4. Система ввода излучения для описанного метода наблюдений представляет собой оптическое волокно с двумя входами, на выходе из которого отдельные волокна от каждого входа собраны в два пространственно разделенных отрезка, лежащих на одной прямой (рис. 2.16). Выход оптического волокна таким образом является входной щелью спектрографа. Максимальное расстояние между концами отрезков на выходе волокна должно учитывать размер детектора по вертикали и увеличение спектрографа. Поле зрения каждого из оптических входов формируется одной линзой с фокусным расстоянием таким, чтобы минимизировать поле зрения оптического входа и максимально эффективно использовать передачу волокном излучения. Для этого используются линзы с фокусным расстоянием 4 дюйма и диаметром 1 дюйм. С учетом диаметра сечения оптического волокна, поле зрения каждого оптического входа оценивается в 0.3° .

Во время сравнений один из оптических входов измерительного комплекса был зафиксирован в зенитном направлении, поскольку такая методика измерения содержания малых газовых примесей атмосферы (прежде всего, двуокиси азота) широко распространена по всему миру и на станциях Сети, созданной Институтом физики атмосферы им. А.М. Обухова (см. разделы 2.2 и 2.3). Вторым оптический вход был зафиксирован под углом 5° к горизонту и азимутом 287° относительно направления на север. Такая ориентация второго оптического входа измерительного комплекса обусловлена протоколом проведения измерений, утвержденного организаторами. Согласно этому протоколу, измерительные комплексы, оснащенные системой сканирования небосвода (по углу возвышения и/или азимуту места) должны проводить регистрацию спектра на фиксированном наборе углов возвышения и азимута. Выбранное из протокольных углов возвышения телескопа над горизонтом значение 5° по предварительным оценкам обеспечивает компромиссное решение между достижением максимального уровня измеряемого сигнала (содержания примеси в наклонном столбе атмосферы) и возрастающим требованиям точности ориентации оптического входа, которые быстро увеличивается с уменьшением угла возвышения телескопа над горизонтом. Азимут визирования приборов, оснащенных системой сканирования только по углу возвышения, по протоколу сравнений должен составлять 287° относительно направления на север. Такая ориентация обеспечивала наилучшие

условия наблюдений при низких углах возвышения телескопов приборов над горизонтом.

В связи с малой оптической толщиной некоторых примесей атмосферы, содержание которых может быть измерено с использованием методики DOAS, большое значение при регистрации спектров ослабления солнечной радиации имеет стабильность спектральных характеристик измерительного комплекса [44]. Поэтому с целью улучшения качества регистрируемых спектров ослабления солнечного излучения созданный измерительный комплекс оборудован системой стабилизации температуры спектрографа, которая поддерживается постоянной на уровне 37°C с точностью до 0.1°C .

Спектрометр измерительного комплекса оборудован двумя дифракционными решетками, которые (с учетом ширины входной щели 200 мкм) обеспечивали регистрацию спектров со спектральным разрешением (полушириной аппаратной функции) около 0.4 и 0.8 нм и ширины регистрируемых спектральных диапазонов около 70 и 140 нм соответственно. В определенный момент времени измерительным комплексом может использоваться только одна решетка в фиксированном положении. Однако спектрограф оборудован автоматической турелью, которая позволяет оперативно изменять дифракционные решетки и их положения (что приводит к изменению измеряемого спектрального интервала) от измерения к измерению.

Для оценки стабильности работы измерительного комплекса и выявления факторов, влияющих на точность определения содержания примесей в атмосфере, в течение кампании измерительный комплекс работал в нескольких режимах, обеспечивающих регистрацию спектров в ультрафиолетовой и видимой областях спектра. В течение кампании использовались две дифракционные решетки, положение которых в разные моменты времени фиксировалось. Измерения проводились при положениях дифракционных решеток, описанных в таблице 9. Прибор работал в нескольких режимах (таблица 10), во время которых положение той или иной дифракционной решетки фиксировалось или поочередно менялось. Также был протестирован режим, в котором измерения проводились поочередно с обоими решетками.

Таблица 9 — Фиксированные положения дифракционных решеток, при которых проводились измерения в течение CINDI-2.

Обозначение	Дифракционная решетка	Спектральное разрешение, нм	Диапазон длин волн, нм	Целевые примеси
a			424—490	NO_2
b	№1	≈ 0.5	397—464	NO_2
c			313—382	NO_2 , $HCHO$, O_3
d	№2	≈ 1	389—532	NO_2

Таблица 10 — Режимы работы измерительного комплекса в течение CINDI-2.

Обозначение	Положения решеток, поочередно сменяемые во время режима
Vis	a (фикс.)
UV-Vis	a, b, c
UV	c (фикс.)
2UV-2Vis	a, b, c, d

Результаты сравнений измерительных комплексов содержания двуокиси азота в атмосфере

Все режимы работы измерительного комплекса (таблицы 9 и 10) позволяют определять содержание двуокиси азота в атмосфере. Однако наилучшая точность достигается при фиксированном положении дифракционной решетки в видимой области спектра 1-й решетки (режим работы Vis), что соответствует ожиданиям: неподвижность дифракционной решетки приводит к удалению такого фактора, влияющего на искажения шкалы длин волн измеряемого спектра, как неточность возвращения дифракционной решетки в то же положение после ее вращения. Лучшее качество измерений с 1-й дифракционной решеткой обусловлено лучшим разрешением (≈ 0.5 нм против ≈ 1), что позволяет четче

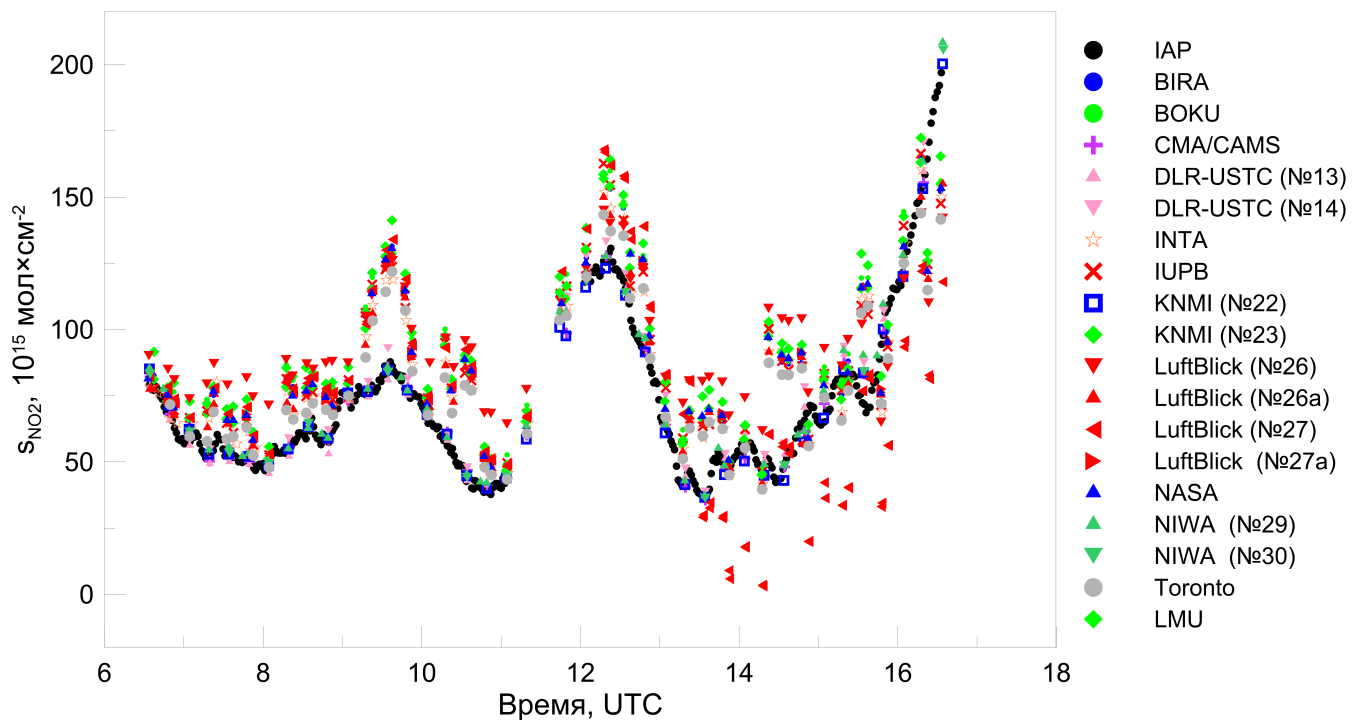


Рисунок 2.17 — Результаты измерений содержания NO_2 в наклонном столбе атмосферы во время CINDI-2 19.09.2016 без учета содержания двуокиси азота в наклонном столбе атмосферы во время регистрации опорного спектра. Угол возвышения телескопа над горизонтом — 5° .

выделить полосы поглощения NO_2 в анализируемом спектре. Лучшая точность при измерениях в видимой области спектра достигается за счет увеличенного отношения сигнал-шум по сравнению с ультрафиолетовой областью. Пример дневного хода содержания двуокиси азота в наклонном столбе атмосферы, полученного из измерений 19.09.2016 г. измерительными комплексами ИФА им. А.М. Обухова РАН и других научных групп, приведен на рис. 2.17.

Результаты групп хорошо согласуются между собой, описывая вариации содержания NO_2 в наклонном столбе атмосферы в течение дня. У всех групп прослеживаются локальные максимумы около 10 и 12 часов и минимумы около 11 и 14 часов (время по Гринвичу). Однако прослеживается тенденция разделения результатов на две группы: дневной ход содержания NO_2 в наклонном столбе атмосферы по данным измерений BIRA, BOKU, INTA, Toronto, NASA, LMU, IUPB, всех приборов LuftBlick и одного из приборов KNMI имеет более высокие содержания в пиках дневного хода, чем по данным измерительного комплекса ИФА им. А.М. Обухова РАН (IAP), CMA/CAMS, DLR-USTC, обоих приборов NIWA и одного из приборов KNMI. Такая группировка результатов, полученных от разных приборов, может быть объяснена оптическими характеристиками

измерительных комплексов. Так, более ярко выраженные пики дневного хода содержания NO_2 наблюдаются в результатах, полученных из измерений приборами, поле зрения входного объектива которых составляет 1 и более градус, в то время как у других приборов поле зрения составляет менее 1° (таблица 11). Таким образом, содержание NO_2 в наклонном столбе атмосферы, регистрируемое приборами с полем зрения более 1° , складывается из измеренного приборами с меньшим полем зрения содержания NO_2 и дополнительного содержания NO_2 вдоль путей лучей, которые не попадают в поле зрения приборов с меньшим полем зрения.

Таким образом, при сравнении результатов измерений содержания NO_2 в наклонном столбе атмосферы, проводящихся разными приборами, необходимо учитывать поле зрения оптического входа измерительного комплекса.

Результаты сравнений измерительных комплексов содержания формальдегида в атмосфере

Хотя сравнения, проводимые в Кабау, Нидерланды, в сентябре 2016 г. главным образом были сосредоточены на оценке качества измерений содержания двуокиси азота в атмосфере приборами разных групп, в рамках сравнений также проводилась оценка качества измерений содержания формальдегида. Определить содержание формальдегида из измерений разработанного Институтом физики атмосферы им. А.М. Обухова РАН прибора можно только из тех спектров ослабления рассеянной солнечной радиации, которые были измерены в диапазоне длин волн от 336.5 до 359 нм. Такие измерения во время сравнений проводились с использованием дифракционной решетки №1 в положении *c* (таблицы 9, 10). В таком положении спектры регистрировались в 3-х режимах работы спектрографа: положение дифракционной решетки №1 фиксировано (режим UV), положение дифракционной решетки №1 изменялось, переключаясь поочередно между положениями *a*, *b* и *c* (режим UV-Vis), и при поочередной регистрации спектров обоими решетками (режим 2UV-2Vis). Наилучшее качество определения содержания формальдегида в наклонном столбе атмосферы достигается, аналогично случаю с измерениями NO_2 , при фиксированном положении дифракционной решетки в позиции *c*. Для измерений содержания формальдегида фиксация позиции дифракционной решетки играет более значительную роль, поскольку оптическая толща формальдегида очень мала (примерно в 100 раз

Таблица 11 – Характеристики измерительных комплексов, проводивших регистрацию спектров в спектральной области полос поглощения двуокиси азота (425–490 нм).

Организация ¹	№	А/П ²	Поле зрения, °	Диапазон, нм	Разрешение, нм
IAP	2	-/-	0.3	420–490	0.5
BIRA	4	+/+	<1	300–400	0.6
BOKU	6	+/-	1	406–579	0.85
CMA/CAMS	8	-/-	0.8	399–712	0.6-0.8
DLR+USTC	13	+/-	0.4	300–460	0.6
	14			450–600	0.6
INTA	17	+/-	1	400–550	0.55
IUPB	18	+/-	1	406–579	0.85
KNMI	22	-/-	0.4	400–600	0.5
	23	+/+	1.5–2	290–530	0.6
LuftBlick	26,26a	+/+	1.5–2.8	280–540	0.6
	27,27a			400–900	1.1
NIWA	29	-/-	<0.5	410–550	0.7
	30	-/-	0.5	400–460	0.6
NASA	32	+/+	1.5	285–530	0.6
LMU	35	+/-	0.4	300–460	0.6
Toronto	36	+/+	0.62	300–500	0.4–0.5

¹ Согласно таблице 7

² Положительное значение флага А означает возможность сканирования по азимуту места; флага П – возможность проведения измерений по прямому солнечному излучению

меньше оптической толщи двуокиси азота) и полосы поглощения формальдегида в спектре регистрируются на уровне шума.

Пример дневного хода содержания формальдегида в наклонном столбе атмосферы, полученного из измерений 22.09.2016 г. измерительными комплексами

Таблица 12 — Характеристики измерительных комплексов, проводивших регистрацию спектров в спектральной области полос поглощения формальдегида (320–360 нм).

Организация ¹	№	А/П ²	Поле зрения, °	Диапазон, нм	Разрешение, нм
IAP	2	-/-	0.3	320–390	0.5
AUTH	3	+/+	1	297–452	0.34–0.42
BIRA	4	+/+	<1	300–400	0.6
BSU	5	-/-	0.2	320–400	0.4
CMA/CAMS	7	-/-	0.8	292–447	0.6–0.8
CSIC	10	-/-	1	300–500	0.5
Boulder	11	+/+	0.7	327–470	0.7
	12	-/-	0.7	300–466	0.77
DLR+USTC	13	+/-	0.4	300–460	0.6
IISER	16	-/-	0.7	317–466	1.0
IUPHD	19	+/+	<0.5	296–459	0.6
KNMI	23	+/+	1.5–2	290–530	0.6
LuftBlick	26, 26a	+/+	1.5–2.8	280–540	0.6
MPIC	28	-/-	1	316–474	0.6
NIWA	29	-/-	<0.5	305–457	0.7
	30		0.5	290–363	0.6
NASA	31	+/+	1.5	285–530	0.6
	32				1.1
NUST	33	-/-	1.2	320–465	1.2
LMU	35	+/-	0.4	300–460	0.6

¹ Согласно таблице 7

² Положительное значение флага А означает возможность сканирования по азимуту места; флага П — возможность проведения измерений по прямому солнечному излучению

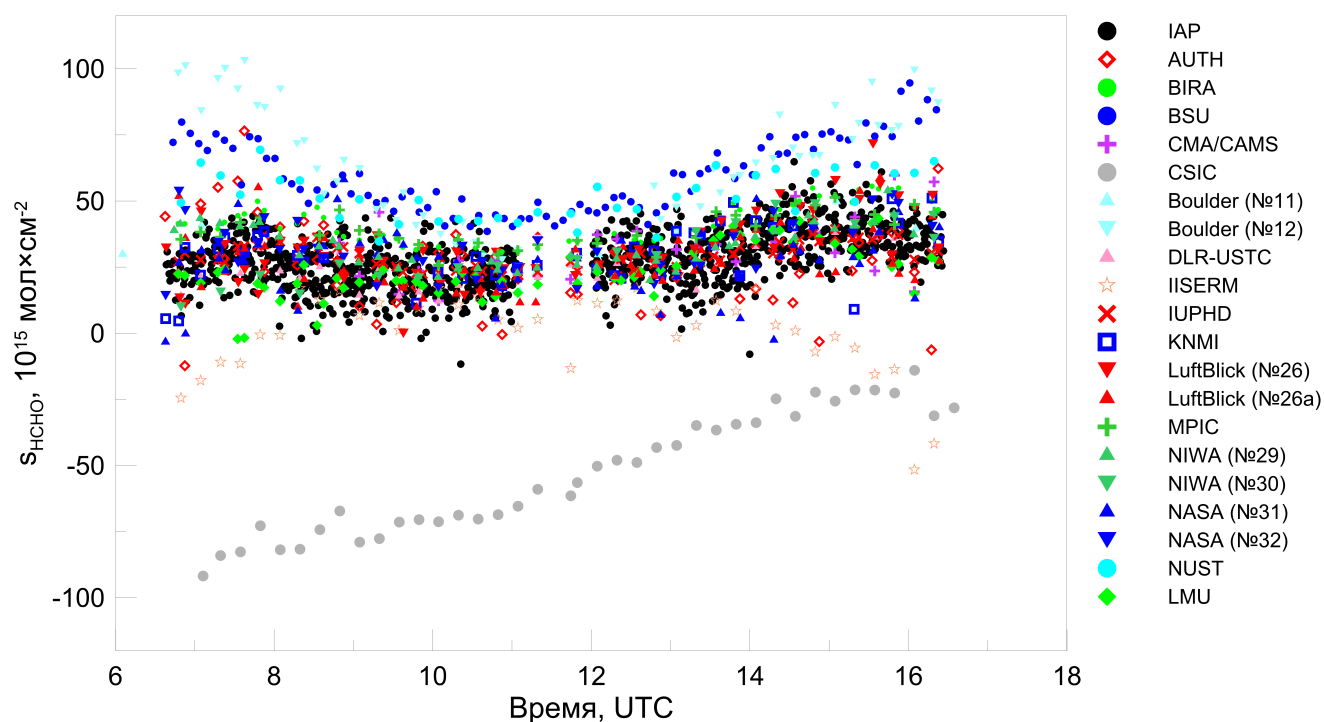


Рисунок 2.18 — Результаты измерений содержания $HCHO$ в наклонном столбе атмосферы во время CINDI-2 22.09.2016 без учета содержания формальдегида в наклонном столбе атмосферы во время регистрации опорного спектра. Угол возвышения телескопа над горизонтом — 5° .

ИФА им. А.М. Обухова РАН и других научных групп, приведен на рис. 2.18. Характеристики приборов научных групп, предоставивших данные о содержании формальдегида в выбранный день, приведены в таблице 12. Результаты дневного хода содержания формальдегида в наклонном столбе из измерений прибора, разработанного в Институте физики атмосферы им. А.М. Обухова РАН, получены в день, когда прибор работал в режиме UV (положение дифракционной решетки зафиксировано в позиции c). Результаты практически всех групп (за исключением группы CSIC) с учетом шума измерений хорошо согласуются между собой, хотя дневной ход дифференциального содержания формальдегида в наклонном столбе атмосферы, полученный группами BSU и NUST показывает систематически бОльшие значения. К такому систематическому отличию может привести отличие моментов регистрации опорного спектра между группами BSU и NUST и другими группами.

2.5 Основные выводы

Автором проведено усовершенствование спектрометрических пассивных методов для определения содержания двуокиси азота и формальдегида в атмосфере. Предложена новая методика определения содержания примеси в наклонном столбе атмосферы во время регистрации опорных спектров при проведении измерений под несколькими углами возвышения телескопа над горизонтом. Предложенная методика позволяет проводить оценку этого содержания статистически, что увеличивает ее точность и уменьшает систематическую ошибку определения содержания примеси в вертикальном столбе атмосферы, связанную с неопределенностью содержания примеси во время регистрации опорного спектра. Усовершенствованная процедура градуировки спектров, учитывающей сдвиг и растяжение/сжатие шкалы длин волн спектров относительно ее начального приближения, а в случае градуировки опорного спектра — позволяющей определить зависимость полуширины аппаратной функции от длины волны позволила улучшить качество определения содержания примесей атмосферы с малой оптической толщиной, в частности, формальдегида. Валидация усовершенствованных автором методов проводилась в рамках международных сравнений алгоритмов, а также в рамках интеркалибровки измерителей содержания двуокиси азота в атмосфере. В обоих случаях усовершенствованные методы показали качество результатов, соответствующее мировому уровню. Для участия в интеркалибровке измерителей содержания двуокиси азота Институтом физики атмосферы им. А.М. Обухова подготовил измерительный комплекс, который также показал хорошие результаты.

Автором разработана процедура оценки качества измеряемых на Кисловодской высокогорной научной станции спектров для последующего получения из них общего содержания двуокиси азота. Проведены оценки ошибки определения содержания формальдегида в атмосфере и описана процедура детектирования облачных и безоблачных условий измерений для повышения точности оценки содержания формальдегида в атмосфере. Проанализированы предварительные результаты исследования методики определения ИС формальдегида в ПСА с использованием DOAS-измерений, применимого как для сплошной облачности, так и для безоблачных условий. Анализ ошибок показывает уровень ожидаемых ошибок восстановления, связанный с неопределенностями характеристик облачности. В случае известной нижней границы облачности и неизвест-

ной оптической толщии ошибка составляет порядка 10% в зимний сезон, 5% в летний и варьирует от 15 до 45% в переходные сезоны, если ПСА ниже слоя облачности. В случае, если известны высота нижней границы облачности и ее оптическая толщина, ошибка составляет порядка 5% в зимний сезон, менее 2.5% в летний и в пределах 10 — 30 % в переходный, если ПСА ниже облачности. Ошибка стремительно увеличивается, когда облака проникают в ПСА в обоих случаях. Разработанный алгоритм определения содержания формальдегида в безоблачных условиях позволяет оценить содержание формальдегида с точностью до 30% и 80% в летний и зимний сезон соответственно.

Глава 3. Анализ временной изменчивости содержания двуокиси азота

С использованием описанной в п. (2.2) метода определения общего содержания (ОС) двуокиси азота (NO_2) в вертикальном столбе атмосферы из измерений спектров поглощения прямого солнечного излучения автором получен уникальный 30-летний ряд изменчивости ОС NO_2 . Измерения таких спектров проводились на Кисловодской высокогорной научной станции (КВНС) с 1979 по 2008 гг. в течение утренних и вечерних сумерек. Большая продолжительность наблюдений (почти 3 полных 11-летних цикла солнечной активности) позволяет более корректно оценить линейный тренд изменчивости ОС NO_2 , оценить влияние на ОС NO_2 солнечной активности и вулканических извержений, оценить связь изменчивости ОС NO_2 с крупномасштабной атмосферной циркуляцией (КДЦ и Эль-Ниньо). Данные анализа части полученного ряда приведены в работах [15; 51]. Первые результаты анализа всего 30-летнего ряда общего содержания NO_2 , включающие оценки его сезонного хода и линейного тренда, влияния на него вулканической активности и 11-летнего цикла солнечной активности, вариаций общего содержания NO_2 , связанных с квазидвухлетней цикличностью (КДЦ) и Эль-Ниньо — южное колебание (ЭНЮК), были получены автором [2], а в работе [8] приведены результаты анализа ряда с применением метода множественной регрессии. В данной главе приводятся характеристики временной изменчивости ОС NO_2 , полученные автором в результате ее анализа различными методами.

3.1 Метод анализа временной изменчивости общего содержания NO_2 в атмосфере

Оценка вариаций общего содержания NO_2 разных временных масштабов проводилась с использованием модели множественной линейной регрессии,

приведенной в работах [11; 61]:

$$y(t_n) = a_0 + a_1 t_n + a_2 \Gamma(t_n) + a_3 I_{SA}(t_n) + a_4 U_{QBO}(t_n + t_{dQBO}) + \\ + a_5 I_{SO}(t_n + t_{dSO}) + a_6 V_P(t_n) + a_7 V_{EC}(t_n) + \varepsilon(t_n), \\ n = 1, \dots, N \quad (3.1)$$

где y — ряд среднемесячных значений содержания NO_2 ; t_n — время; N — число членов ряда; Γ — периодически продленный годовой ход NO_2 (среднемесячные значения за весь период наблюдений, исключая периоды влияния извержений вулканов Эль-Чичон в Мексике и Пинатубо на Филиппинах); I_{SA} — индекс солнечной активности (среднемесячные значения спектральной плотности потока радиоизлучения Солнца $F_{10.7}$ на длине волны 10.7 см [32]); U_{QBO} — среднемесячные значения зональной скорости экваториального ветра на изобарической поверхности 30 гПа [32] как индекс КДЦ; I_{SO} — среднемесячные значения индекса ЭНЮК [32]; V_P и V_{EC} — индексы, характеризующие содержание аэрозоля в стратосфере после извержения вулканов Пинатубо (1991 г.) и Эль-Чичон (1982 г.) соответственно; t_{dQBO} и t_{dSO} — временные задержки; a_0, a_1, \dots, a_7 — искомые регрессионные коэффициенты; ε — остаточный ряд, включающий неучтенные в модели зависимости и случайные ошибки. Индекс VP представлен в следующем виде [11; 61]:

$$V_P(t_n) = \begin{cases} 0, & t_n \leq T_P + t_{dP} \\ (1 - \exp(-t_n/\tau_{ox})) \exp(-t_n/\tau_r) (1 + g\gamma(t_n)), & t_n > T_P + t_{dP} \end{cases} \quad (3.2)$$

где T_P — момент извержения вулкана Пинатубо (июнь 1991 г.); t_{dP} — период времени до появления продуктов извержения вулкана в атмосфере над Кисловодской высокогорной научной станцией; τ_{ox} — постоянная времени окисления SO_2 , характеризующая увеличение содержания аэрозоля в стратосфере; τ_r — постоянная времени убывания содержания аэрозоля в стратосфере; γ — нормированный сезонный ход ОС NO_2 ; g — константа. Аналогичное уравнение использовалось для V_{EC} за тем исключением, что в выражении для его расчета отсутствует последний множитель, а значения постоянных времени увеличения и уменьшения содержания аэрозоля принимались в соответствии с данными работы [76] и составляли 5.8 недели и 1 год соответственно.

Система уравнений (3.1) решалась методом наименьших квадратов при варьировании параметров t_{dQBO} , t_{dSO} , t_{dP} , t_{dEC} , τ_{ox} и τ_r и g в уравнениях

(3.1,3.2). Окончательные значения параметров определялись из условия минимизации дисперсии остаточного ряда. Доверительные интервалы для искоемых коэффициентов определялись при решении системы (3.1).

Эта модель позволяет оценить линейный тренд общего содержания NO_2 , влияния 11-летнего цикла солнечной активности, КДЦ, ЭНЮК и извержений вулканов Пинатубо и Эль-Чичон. Оценка влияний КДЦ и ЭНЮК на общее содержание NO_2 проводилась с учетом возможного сдвига фаз вариаций содержания NO_2 и индексов КДЦ и ЭНЮК. Анализ с помощью регрессионной модели (3.1) проводился как для всего набора данных, так и для данных отдельных сезонов.

3.2 Характерные особенности изменчивости общего содержания NO_2 в атмосфере по наблюдениям на Кисловодской высокогорной научной станции

Для анализа временной изменчивости ОС NO_2 автором были отобраны данные измерений в дни, когда условия наблюдений оставались стабильными в течение утреннего или вечернего сеансов измерений. На КВНС число таких дней в году по данным наблюдений утром составляет в среднем около 100 и вечером — около 80. Качество данных, измеренных утром и вечером, неодинаково, поскольку влияние облачности и аэрозольной дымки на пути луча, как правило, сильнее в вечернее время. Поэтому при анализе в первую очередь будут учитываться 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. 3.1 и в табл. 13. 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 (3.1), приведены в табл. 14. Как видно из приведенного на рис. 3.1 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. Общее содержание NO_2 вечером в среднем больше,

чем утром; данные, полученные вечером, характеризуются большим среднеквадратичным отклонением. Распределение значений общего содержания NO_2 , измеренных утром и вечером, близко к нормальному, причем все значения имеют ярко выраженный сезонный ход и отрицательный линейный тренд. Отчетливо прослеживается влияние извержения вулкана Пинатубо (июнь 1991 г.) и менее существенны влияния 11-летнего цикла солнечной активности, КДЦ и ЭНЮК.

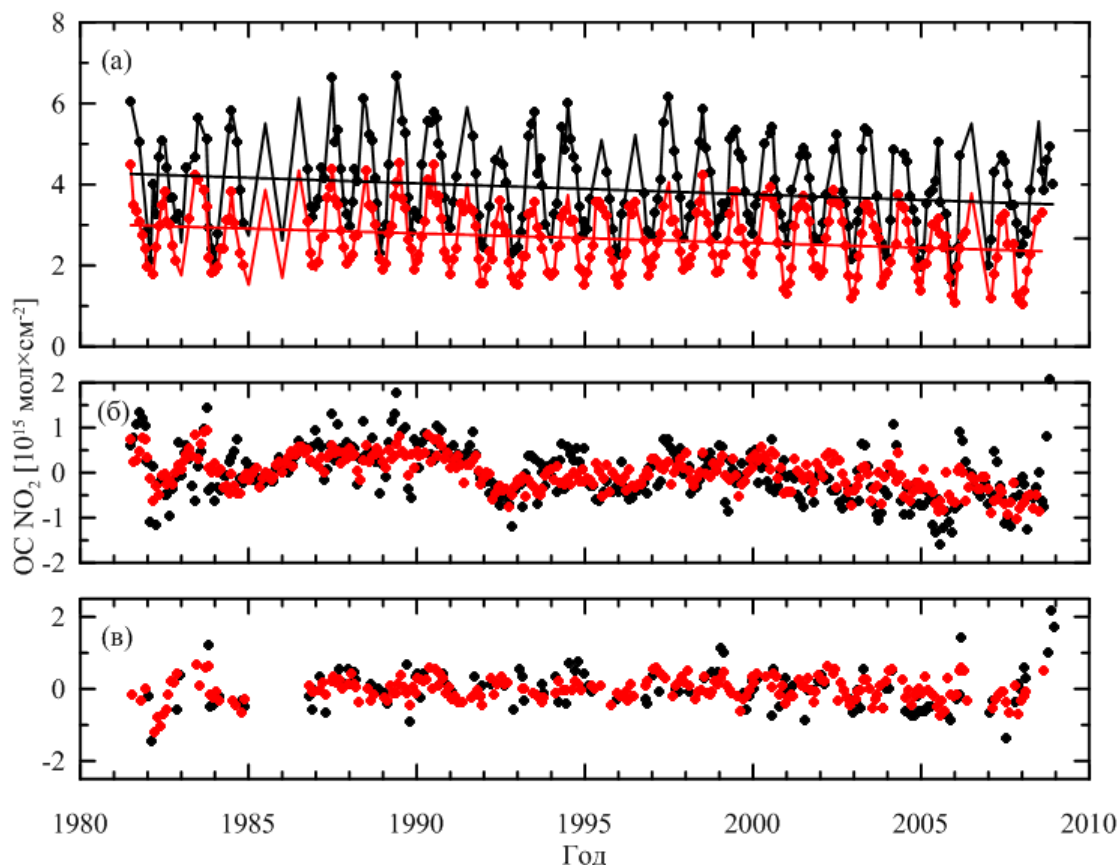


Рисунок 3.1 — Среднемесячные значения содержания NO_2 по результатам утренних (красные точки) и вечерних (черные точки) измерений (а), ряды с удаленной сезонной изменчивостью (б) и остаточные ряды общего содержания NO_2 (в). Прямыми линиями соответствующего цвета на рисунке а показаны линейные тренды; стрелками на рисунке (а) отмечены моменты извержений вулканов с индексом $VEI \geq 4$ [33]. Стрелки большего размера соответствуют большим значениям VEI .

3.3 Сезонные и суточные изменения

ОС NO_2 на КВНС имеет ярко выраженный годовой ход (рис. 3.2), который в основном повторяет его известные особенности в средних широтах Северного

Таблица 13 — Статистические характеристики общего содержания NO_2 (10^{15} мол \times см $^{-2}$) по результатам утренних и вечерних наблюдений на Кисловодской высокогорной научной станции 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 14 — 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

полушария [4; 11; 15; 20; 61] и следует за уровнем инсоляции. Июльские максимумы по данным измерений вечером и утром составляют в среднем 6.6×10^{15} мол \times см $^{-2}$ и 4.6×10^{15} мол \times см $^{-2}$, а январские минимумы — 3.0×10^{15} мол \times см $^{-2}$ и 1.9×10^{15} мол \times см $^{-2}$ соответственно. Соотношение значений, измеренных вечером и утром, в течение года изменяется незначительно. В среднем значения, измеренные вечером, больше, чем утром, на 45% относительно их полусуммы (рис. 3.2в). Сезонная изменчивость разности содержания δNO_2 по данным наблюдений зенитным методом на ближайшей по широте к КВНС станции Иссук-Куль (42.6° с. ш.) составляет 30–55%, а в среднем — 53% [4; 11; 61]. Получен-

ные оценки разности общего содержания NO_2 на КВНС ближе к ее значениям для станций NDACC Юнгфрауйох (Jungfraujoch) и От Прованс (Haute Provence Observatory) ($\delta NO_2 = 40 - -50\%$ [61]), расположенных в европейском секторе.

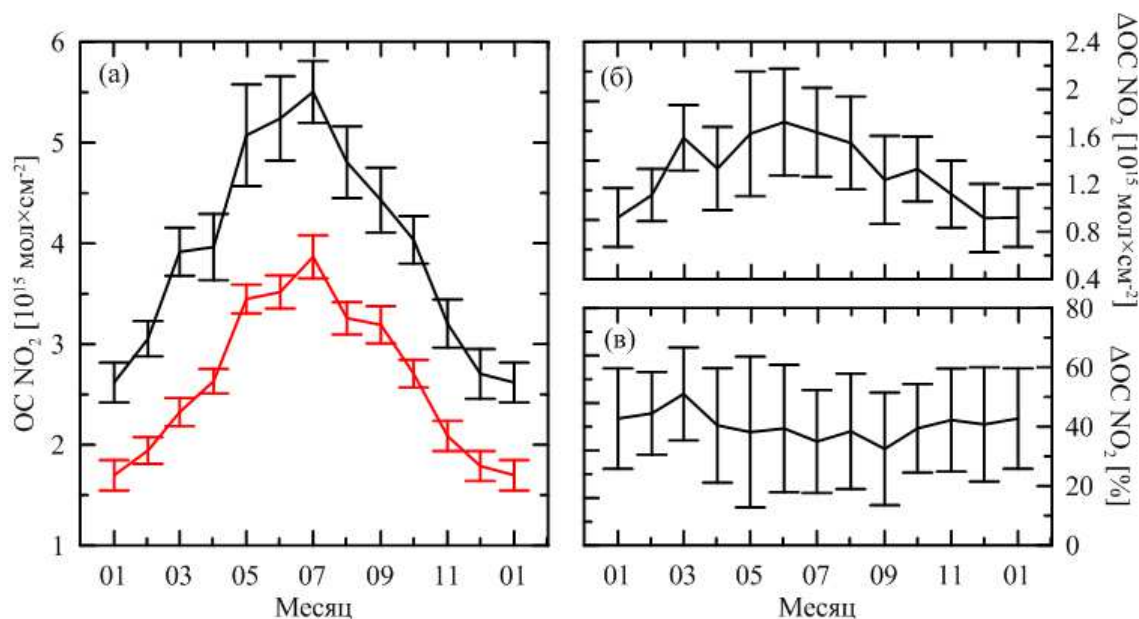


Рисунок 3.2 — Годовой ход общего содержания NO_2 по данным утренних (красные точки) и вечерних (черные точки) наблюдений (а) и разность их значений вечером и утром в абсолютных (б) и относительных (в) единицах по отношению к их полусумме. Вертикальные отрезки — 95%-ные доверительные интервалы.

3.4 Влияние продуктов вулканических извержений

Данные рис. 3.1б 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. Таких извержений за период наблюдений на КВНС было несколько, самые мощные из них — извержения вулканов Эль-Чичон (Мексика, март - апрель 1982 г.) и Пинатубо (Филиппины, июнь 1991 г.). Наиболее мощным было извержение вулкана Пинатубо (индекс VEI = 6, volcanic explosivity index — показатель интенсивности извержения [33; 82]). По результатам анализа с помощью модели множественной регрессии (3.1), максимум связанного с извержением вулкана Пинатубо уменьшения общего содержания NO_2 на Кисловодской высокогорной научной станции составил $0.85 \times 10^{15}\ \text{мол}\times\text{см}^{-2}$ (–18.5%) и $0.66 \times 10^{15}\ \text{мол}\times\text{см}^{-2}$ (–15.1%) по данным наблюдений утром и вечером соответственно. Влияние извержения вулкана

прослеживалось до начала 1996 г. Возможно, столь продолжительный эффект частично связан с дополнительным влиянием извержения вулкана Серро-Хадсон (Чили, август 1991 г.) и нескольких других вулканов с индексом $VEI = 4$ в этот период (рис. 3.3). Хотя измерения на Кисловодской высокогорной научной станции начались за 2 года до извержения вулкана Эль-Чичон, получить достоверную оценку его влияния на общее содержание NO_2 не удалось из-за недостаточного количества и качества данных в начале измерений. При сопоставлении данных наблюдений на Кисловодской высокогорной научной станции и на станциях Лаудер и Иссык-Куль [4; 76] было установлено, что по влиянию извержения на общее содержание NO_2 в атмосфере над КВНС вулканы Эль-Чичон и Пинатубо аналогичны. Анализ данных, полученных на КВНС, показал, что извержение вулкана Эль-Чичон вызвало менее продолжительное уменьшение общего содержания NO_2 , но примерно такое же по величине (20%), что и извержение вулкана Пинатубо. Возможно, это объясняется высокой активностью в этот период других вулканов взрывного типа (рис. 3.1). Более значительный эффект от извержения вулкана Пинатубо наблюдался на ближайшей по широте к КВНС станции Иссык-Куль. Согласно данным работ [11; 13; 61], 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.

3.5 Влияние 11-летнего цикла солнечной активности

Данные об общем содержании NO_2 , полученные на КВНС, представляют большой интерес с точки зрения возможного влияния на него вариаций уровня солнечной активности, поскольку период наблюдений на Кисловодской высокогорной научной станции один из самых продолжительных и включает три 11-летних цикла. Анализ данных измерений общего содержания NO_2 утром с использованием модели множественной линейной регрессии 3.1 показал наличие статистически значимой связи содержания NO_2 с солнечной активностью. Общее содержание NO_2 в атмосфере при максимуме солнечной активности в целом больше, чем при ее минимуме. Изменение общего содержания NO_2 в утренние часы в солнечном цикле составляет около 6% среднегодового значе-

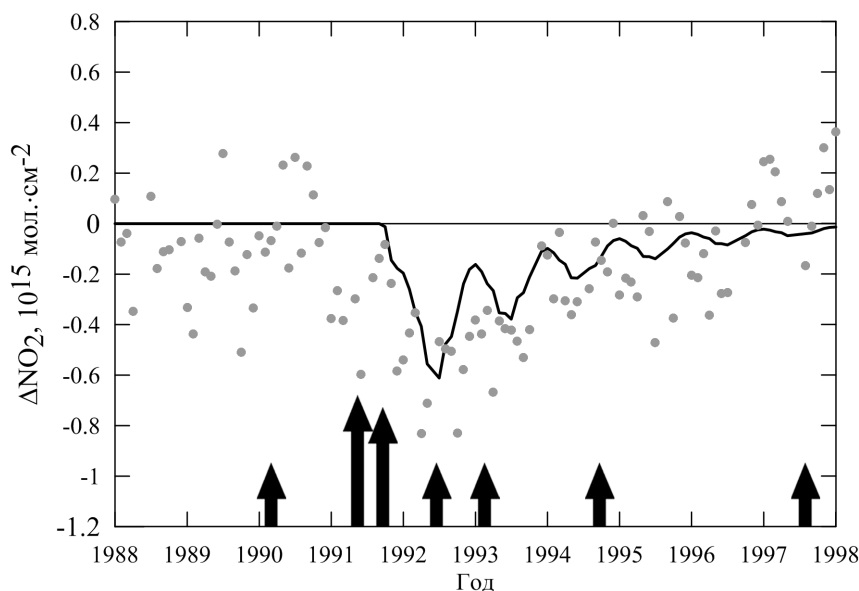


Рисунок 3.3 — Фрагмент остаточного ряда общего содержания NO_2 , иллюстрирующий влияние на NO_2 продуктов извержения вулкана Пинатубо. Из значений общего содержания NO_2 удалены годовой ход, линейный тренд и эффект 11-летнего цикла солнечной активности. Сплошной линией показан результат параметризации влияния извержения Пинатубо на общее содержание NO_2 (член $a_6 V_P(t_n)$ регрессионной модели (3.1)). Стрелками отмечены моменты извержений вулканов с индексом $VEI \geq 4$ [33]. Стрелки большего размера соответствуют большим значениям VEI .

ния (табл. 14) и варьируется с сезоном. Максимальные изменения отмечаются весной - летом, а минимальные — осенью - зимой. Несколько меньшие среднегодовые отклонения приведены в работах [13; 61] для общего содержания NO_2 на станциях, близких к КВНС по широте (Юнгфрауйох 4% и Иссък-Куль 3%). Отметим, что по данным Звенигородской научной станции в работах [13; 61] приведен противоположный эффект влияния солнечной активности — содержание NO_2 в фазе минимума на 6% больше, чем в фазе максимума.

3.6 Оценка трендов временной изменчивости

Период наблюдений за содержанием NO_2 на Кисловодской высокогорной научной станции включает три 11-летних цикла солнечной активности, что позволяет достаточно корректно учесть влияние солнечного цикла при оценке тренда общего содержания NO_2 . Линейные тренды общего содержания NO_2 за период с 1979 по 2009 г. с 95%-ми доверительными интервалами по данным, по-

лученным в утреннее время, составляют $-10.8 \pm 1.8\%$ за 10 лет, в вечернее — $-7.8 \pm 3.1\%$ за 10 лет (таблица 14).

Значения линейного тренда в абсолютных единицах по данным, полученным утром, изменяется от сезона к сезону в диапазоне от $-0.22 \pm 0.14 \times 10^{15}$ мол \times см $^{-2}$ / 10 лет в весенний период до $-0.42 \pm 0.10 \times 10^{15}$ мол \times см $^{-2}$ / 10 лет в зимний. Относительные значения сезонных трендов также максимальны зимой и минимальны весной (-19.9% и -7.0% за 10 лет соответственно). Тренд по данным, полученным вечером, статистически значим лишь зимой и осенью ($-12.4 \pm 6.0\%$ и $-6.9 \pm 5.9\%$ за 10 лет соответственно). Весной и летом число наблюдений вечером незначительно, и полученные оценки отрицательных трендов статистически незначимы.

Оценки трендов общего содержания NO_2 , приведенные в работах [11; 61] по данным наблюдений на сети станций NDAСС до 2004-2006 гг., обычно заметно меньше, чем на КВНС, и изменяются от отрицательных (-11% / 10 лет) до положительных (2.6% / 10 лет) значений. На ближайшей по широте к КВНС станции Иссык-Куль, входящей в NDAСС, отмечен положительный тренд содержания NO_2 ($2.6 \pm 2.1\%$ / 10 лет). Однако тренды на среднеширотных станциях Юнгфрауйох и Звенигородской научной станции европейского сектора NDAСС отрицательные. На Звенигородской научной станции они составляют -6.5% (утро) и -6.7% (вечер), на станции Юнгфрауйох они равны -9.3% (утро) и -12.0% (вечер) [11; 61]. Следует отметить, что Юнгфрауйох является ближайшей к Кисловодской высокогорной научной станции по широте в европейском секторе станцией, а Звенигородская научная станция — ближайшей к ней по расстоянию станцией из одного сектора долготы. Таким образом, достоверность отрицательного тренда на Кисловодской высокогорной научной станции дополнительно подтверждается отрицательными значениями трендов на этих станциях. Принципиальные различия трендов для Кисловодской высокогорной научной станции и станции Иссык-Куль могут быть обусловлены региональными (в том числе долготными) особенностями долговременной изменчивости стратосферного содержания NO_2 .

Значение тренда на Кисловодской высокогорной научной станции близко к значению тренда на ближайшей к ней по широте в европейском секторе станции Юнгфрауйох. Значения трендов на этих станциях по абсолютным значениям заметно больше, чем на Звенигородской научной станции. Дополнительной причиной большого по абсолютной величине отрицательного тренда на Кисловод-

ской высокогорной научной станции могло бы служить уменьшение содержания NO_2 в тропосфере, чувствительность к которому при измерениях по прямому солнечному излучению (Кисловодская высокогорная научная станция) больше, чем при измерениях зенитным методом (Звенигородская научная станция и станция Юнгфрауйох).

В условиях преобладания западного переноса содержание NO_2 в тропосфере над Кисловодской высокогорной научной станцией может зависеть от эмиссий NO_x в европейском регионе. Практически над всей территорией Европы до 1985 г. эмиссия NO_x увеличивалась, с 1985 по 1990 г. она изменялась незначительно, с 1990 г. быстро уменьшалась [105], а с 2003 по 2011 г. интегральное содержание NO_2 в тропосфере над Европой уменьшилось примерно на 18% [57]. По данным работы [105], с 1990 по 2005 г. эмиссии NO_x в атмосфере России уменьшилась на 22%, на Украине — на 45%, в Европе в целом — на 32%.

При значимой роли эмиссии NO_x в трендах NO_2 на КВНС наибольшее ее влияние можно ожидать в зимне-весенний период с интенсивным переносом, когда время жизни NO_x в атмосфере по сравнению с летним периодом относительно велико. Оценка влияния уменьшения эмиссий NO_x в европейском регионе на изменчивость общего содержания NO_2 в атмосфере над КВНС требует специального анализа.

3.7 Влияние квазипериодических изменений крупномасштабной атмосферной циркуляции

Существенное влияние на атмосферные процессы в средних широтах оказывает Эль-Ниньо — Южное колебание (ЭНЮК) с характерными периодами от 2 до 8 лет, квазидвухлетняя цикличность (КДЦ) экваториального стратосферного ветра и североатлантическое колебание в Северном полушарии. Впервые зависимость общего содержания NO_2 от КДЦ была отмечена в работе [51], а первые данные о влиянии КДЦ на общее содержание NO_2 по результатам наземных измерений на станциях NDACC приведены в работе [12].

Анализ фазовых соотношений межгодовой изменчивости общего содержания NO_2 с характеристиками крупномасштабной атмосферной циркуляции с помощью кросс-вейвлетного анализа [60], результаты которого представлены на рис. 3.4. В качестве индексов ЭНЮК использованы значения температуры по-

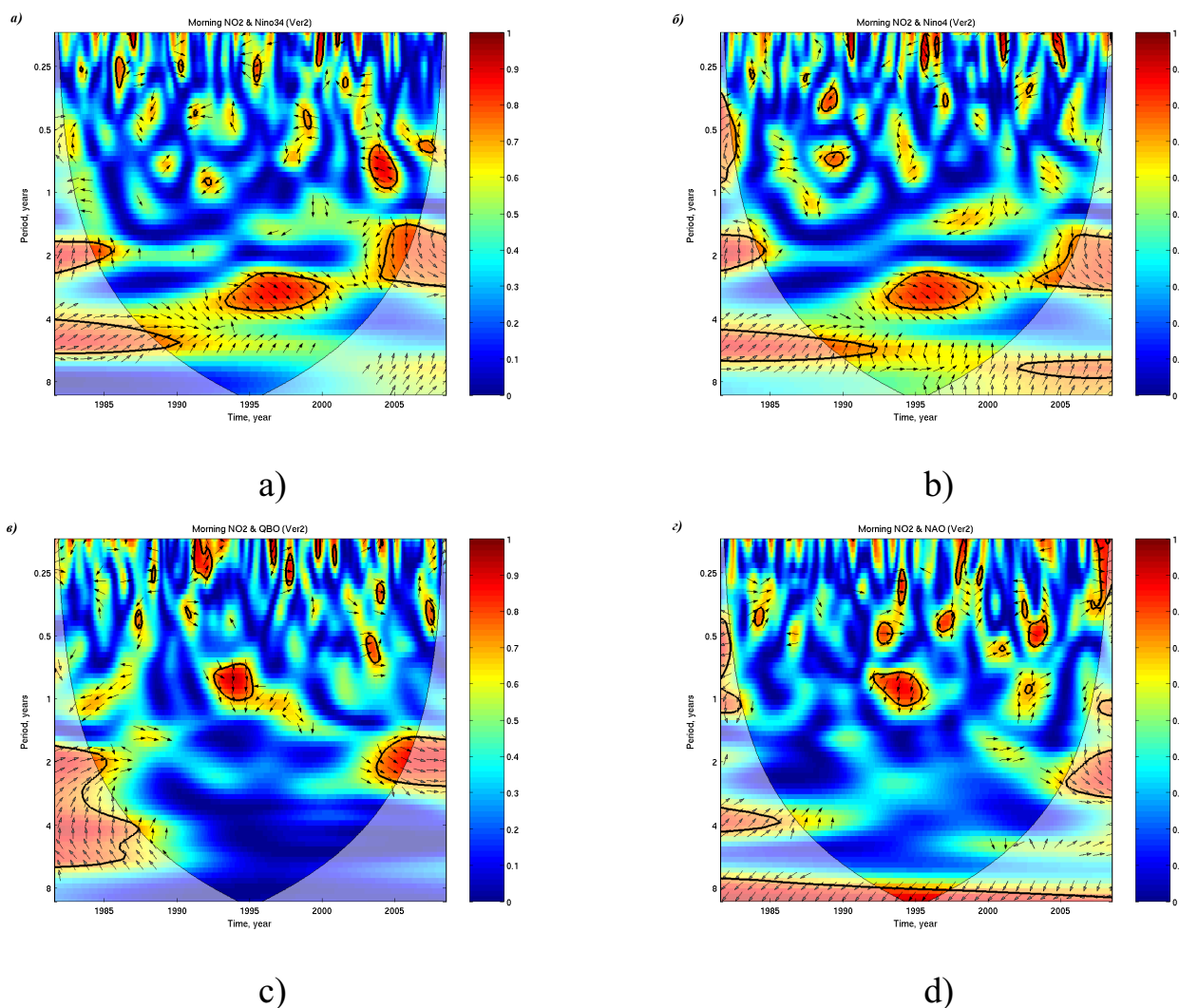


Рисунок 3.4 — Вейвлет-когерентность вариаций содержания NO_2 (без годового хода) и индексов ЭНЮК Niño34 (а), Niño4 (б), КДЦ (в), североатлантического колебания (г). Жирными кривыми выделены области, где вейвлет-когерентность статистически значима с доверительной вероятностью 95%. Стрелки характеризуют сдвиг фаз анализируемых вариаций: горизонтальная стрелка слева направо — колебания в фазе; отклонение стрелки от горизонтали вниз соответствует запаздыванию вариаций общего содержания NO_2 относительно софазных вариаций индекса; отклонение стрелки от горизонтали вверх — запаздыванию этих вариаций относительно противофазных вариаций индекса. Угол между направлением стрелки и горизонталью количественно характеризует запаздывание вариаций общего содержания NO_2 относительно вариаций индекса (направление стрелки на юго-запад означает запаздывание вариаций общего содержания NO_2 относительно софазных вариаций индекса на четверть периода).

верхности в центральной ($Ni\tilde{n}o4$) и восточной ($Ni\tilde{n}o3.4$) тропических областях Тихого океана [32]; индекса КДЦ — значения зональной скорости экваториального стратосферного ветра на изобарической поверхности 30 гПа [32]; индекса североатлантического колебания — разности нормированных значений давления между станциями на Азорских островах и в Исландии [32]. Учет индексов КДЦ и ЭНЮК в регрессионной модели (3.1) позволяет количественно оценить влияние этих эффектов на изменчивость общего содержания NO_2 . Значимая когерентность вариаций общего содержания NO_2 с индексом североатлантического колебания наблюдается в последние годы (рис. 3.4г). Количественная оценка этих вариаций, ассоциированных с североатлантическим колебанием, требует проведения отдельного исследования, связанного с модификацией и адаптацией регрессионной модели, используемой для анализа авторами данной статьи. На масштабах периодов, характерных для ЭНЮК, отмечается значимая когерентность вариаций общего содержания NO_2 с индексами ЭНЮК в 1990-х годах и в последние годы наблюдений (рис. 3.4а, 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., что хорошо согласуется с выявленным с помощью модели (3.1) отрицательным сдвигом вариаций общего содержания NO_2 относительно вариаций индекса ЭНЮК величиной в 8 месяцев. Анализ общего содержания NO_2 с помощью регрессионной модели (3.1) показывает наличие статистически значимой его связи с индексом ЭНЮК в утреннее и вечернее время (табл. 14). 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 общего содержания NO_2 с индексом КДЦ проявляется на масштабах периодичностей, характерных для КДЦ, в частности, в последние годы (рис. 3.4в). Запаздывание квазидвухлетних вариаций общего содержания NO_2 относительно вариаций индекса КДЦ составляет несколько месяцев, а по результатам анализа с помощью модели (3.1) они изменяются в фазе. Такие результаты хорошо согласуются с оценками квазидвухлетних вариаций общего содержания NO_2 , полученными при анализе данных измерений зенитным методом [12]. Амплитуда таких квазидвухлетних вариаций по результатам анализа с помощью модели

(3.1) составляет порядка 1.4 и 1.9% для значений, измеренных утром и вечером соответственно. Согласно данным работы [12], для средних широт амплитуда квазидвухлетних вариаций общего содержания NO_2 не превышает 2–3%, а фазовая задержка этих вариаций относительно КДЦ скорости экваториального ветра на изобарической поверхности 30 гПа в средних широтах Северного полушария варьируется вблизи нулевого значения.

3.8 Основные выводы

В данной главе описан уникальный ряд общего содержания двуокиси азота в атмосфере над Северным Кавказом, полученный из измерений прямого солнечного излучения. Автором получены результаты анализа временной изменчивости ОС NO_2 , в частности, оценки линейного тренда, влияния 11-летнего цикла солнечной активности и вулканических извержений. Важным результатом анализа временной изменчивости ОС NO_2 является выявление и оценка связи ОС NO_2 с крупномасштабными периодическими процессами. Так, выявлена связь ОС NO_2 с КДЦ и, впервые, Эль-Ниньо.

Глава 4. Анализ временной изменчивости содержания формальдегида в пограничном слое атмосферы по наблюдениям на Звенигородской научной станции

Используя описанную в разделе 2.3 методику определения интегрального содержания (ИС) формальдегида в пограничном слое атмосферы (ПСА) из спектров поглощения рассеянного солнечного излучения, измеренных на Звенигородской научной станции японским прибором MAX-DOAS, автором получен ряд ИС формальдегида в ПСА с декабря 2009 по март 2016 г. В этой главе приводится анализ полученного ряда на предмет связи ИС формальдегида с температурой воздуха. Также анализируется влияние Московского мегаполиса на состав региональной атмосферы с использованием ИС формальдегида как индикатора этого влияния.

4.1 Характеристики временного ряда интегрального содержания формальдегида в пограничном слое атмосферы

Полученный автором ряд ИС формальдегида в ПСА приведен на рис. 4.2. Гистограмма его распределения приведена на 4.1 вместе с гистограммой его ошибки. Общее количество измерений (полученных из 30-минутных циклов измерений) составляет порядка 9000. Основные вариации (около 90% всех измерений) происходят в пределах $(0 — 3.5 \times 10^{16} \text{ мол} \times \text{см}^{-2})$ (рис. 4.2). Наиболее вероятная ошибка восстановления составляет $1.0 \times 10^{16} \text{ мол} \times \text{см}^{-2}$.

Случаи с отрицательными значениями содержания формальдегида в вертикальном столбе атмосферы редки (около 1.3%) и могут объясняться ошибкой определения содержания формальдегида в наклонном столбе атмосферы и неопределенностями альбедо и параметров атмосферы, используемых при расчетах коэффициентов воздушной массы.

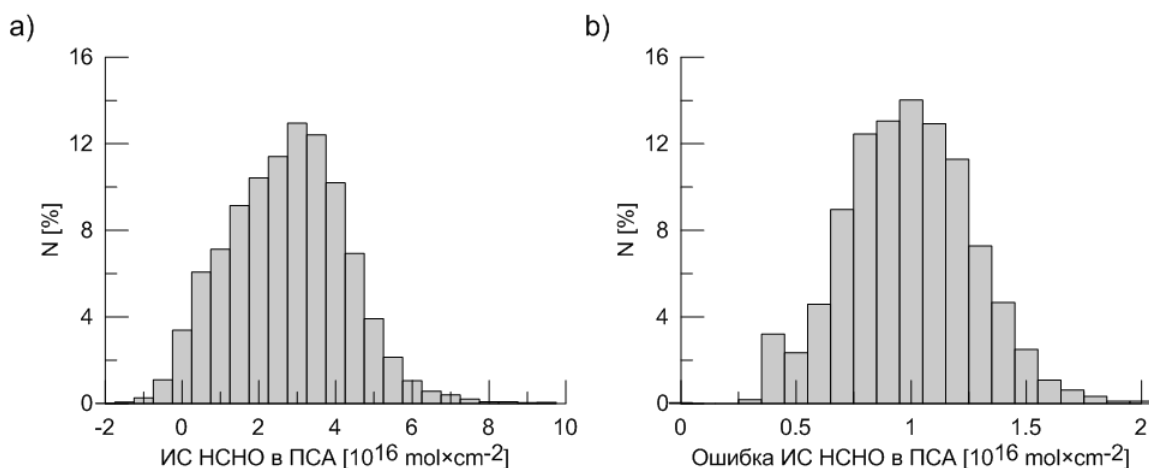


Рисунок 4.1 — Гистограммы распределений ИС формальдегида в ПСА (а) и его ошибки (б).

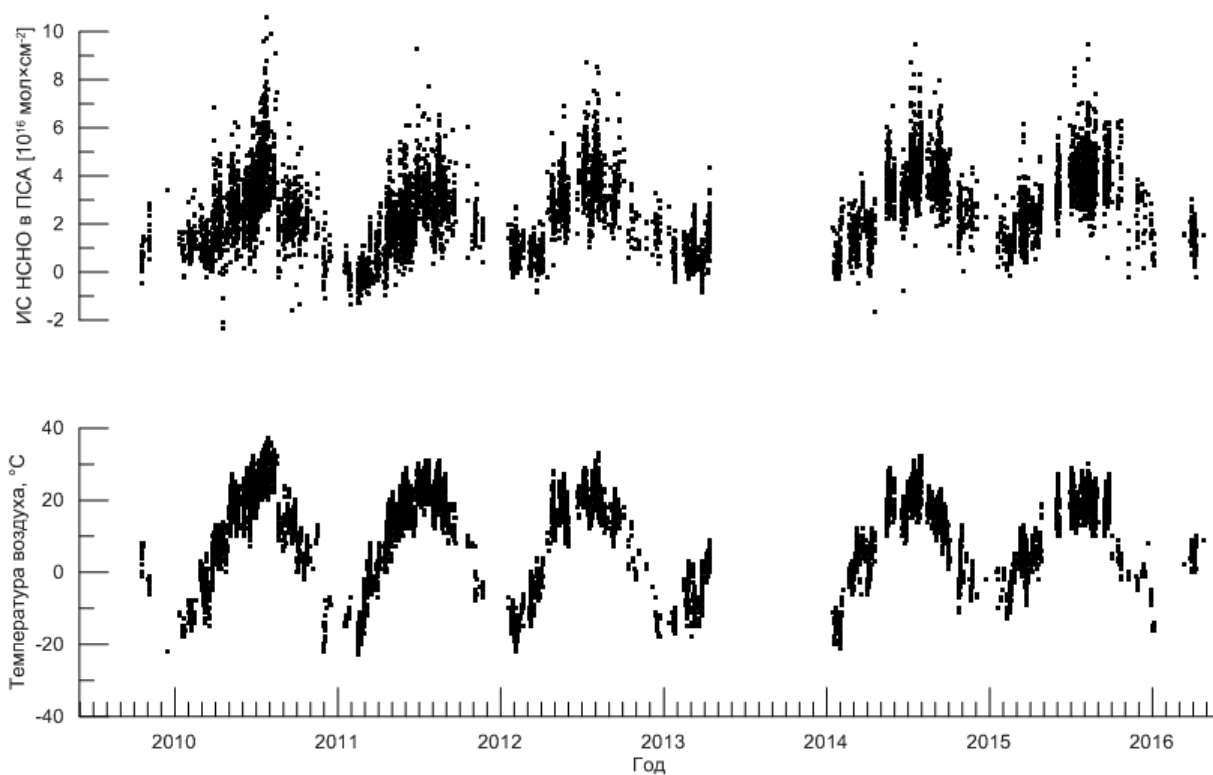


Рисунок 4.2 — Временная изменчивость содержания формальдегида в ПСА (сверху) и температуры воздуха (снизу).

4.2 Зависимость интегрального содержания формальдегида от температуры воздуха

Как ожидалось, на рис. 4.2 наблюдается зависимость формальдегида от температуры воздуха, связанное с более интенсивным прямым образованием формальдегида и его предшественников при повышенных температурах (см. раздел 1.2). Температура воздуха в течение наблюдений варьирует между -25

и $+37^{\circ}\text{C}$. Для количественной оценки связи ИС формальдегида с температурой воздуха и влияния Московского мегаполиса на содержание формальдегида в атмосфере над Звенигородом данные были разделены автором на группы с шагом в 10°C по температуре и с шагом в 90° по направлению ветра. Температура воздуха получена из метеорологических телеграмм аэропорта Внуково, расположенного в 33 км к юго-западу от ЗНС ($55^{\circ}35'\text{N}$, $37^{\circ}15'\text{E}$). Данные из Внуково доступны каждые 30 минут и были интерполированы на время измерений содержания формальдегида. Происхождение воздушной массы определялось по направлению ветра в момент измерения на высоте 10–12 м над поверхностью земли, полученному также по данным авиационных телеграмм. 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. Количество измерений (30-минутных циклов) варьирует от приблизительно 300 до 3000 для всех 10°C интервалов температур воздуха. Количество наблюдений варьирует от 1300 до 2400 для всех направлений ветра.

Зависимость среднего значения формальдегида от направления ветра при различных температурах воздуха показана на рис. 4.3, а зависимость ИС формальдегида от температуры и ее линейные аппроксимации приведена на рис. 4.4. Хотя на рис. 4.3 зависимость ИС формальдегида от направления ветра неочевидна, линейные аппроксимации зависимости ИС формальдегида от температуры воздуха показывают значимое на уровне 95% интервалов превышение содержания формальдегида при восточном направлении ветра над содержанием при западном. В таблице 15 приведены значения коэффициентов линейной аппроксимации этой зависимости для всех направлений ветра при температуре от $+5^{\circ}\text{C}$ до $+35^{\circ}\text{C}$.

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 фоновым источником формальдегида: образование формальдегида из неметановых ЛОС, в основном, изопрена. Изопрен образуется и испускается в атмосферу многими сортами деревьев. Эмиссии изопрена

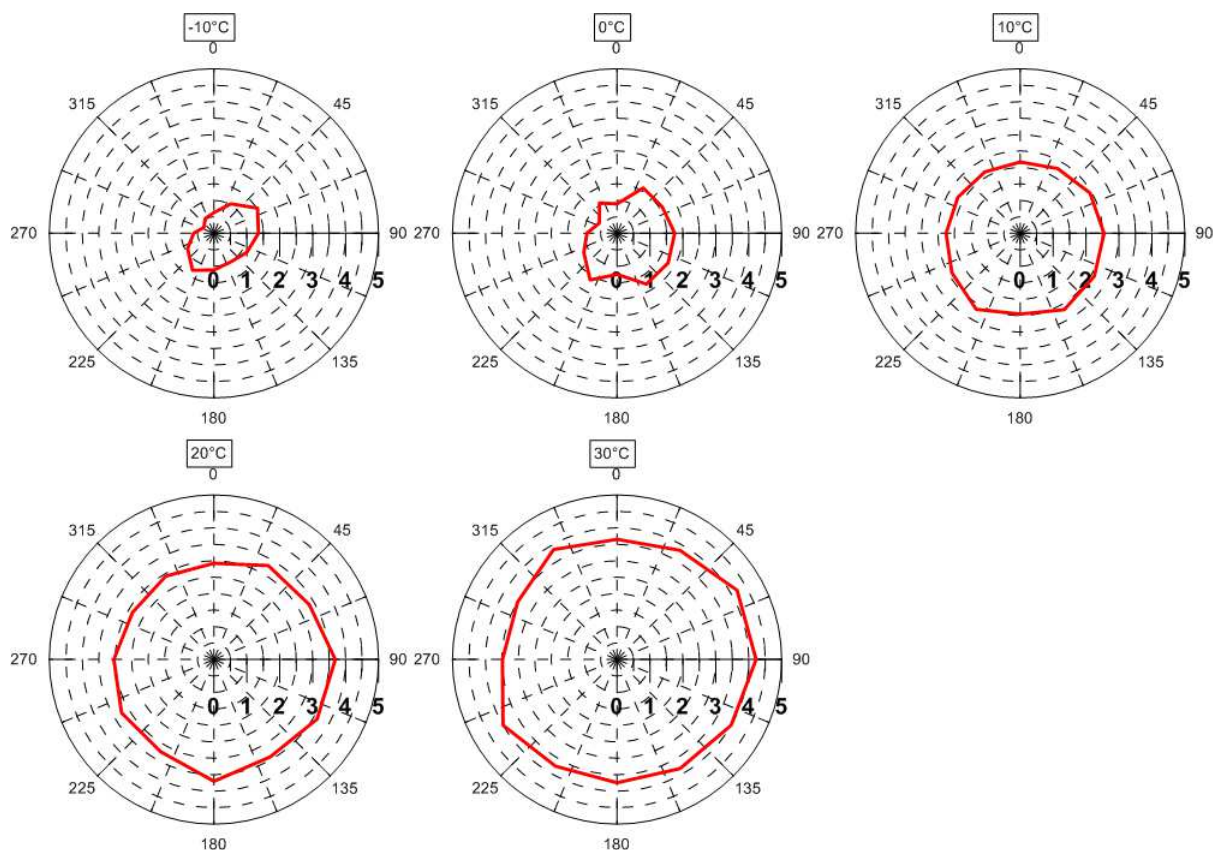


Рисунок 4.3 — Зависимость ИС формальдегида в ПСА от направления ветра при различных температурах воздуха.

растениями сильно увеличиваются с температурой и достигают своего максимума при 40°C , поэтому высокие значения формальдегида ожидаются летом, особенно при высоких температурах [70]. Повышенные по сравнению с другими летними периодами 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 [10; 17]. Здесь необходимо все же отметить, что выявление значимой зависимости содержания формальдегида от температуры при отрицательных температурах может быть затруднено в связи с количеством измерений в ясных условиях при таких температурах, которое примерно в 4 раз меньше, чем при высоких температурах.

4.3 Влияние Московского мегаполиса на интегральное содержание формальдегида в районе Звенигорода

Московский мегаполис сильно влияет на качество воздуха: большее количество формальдегида при всех температурах соответствуют восточным ветрам,

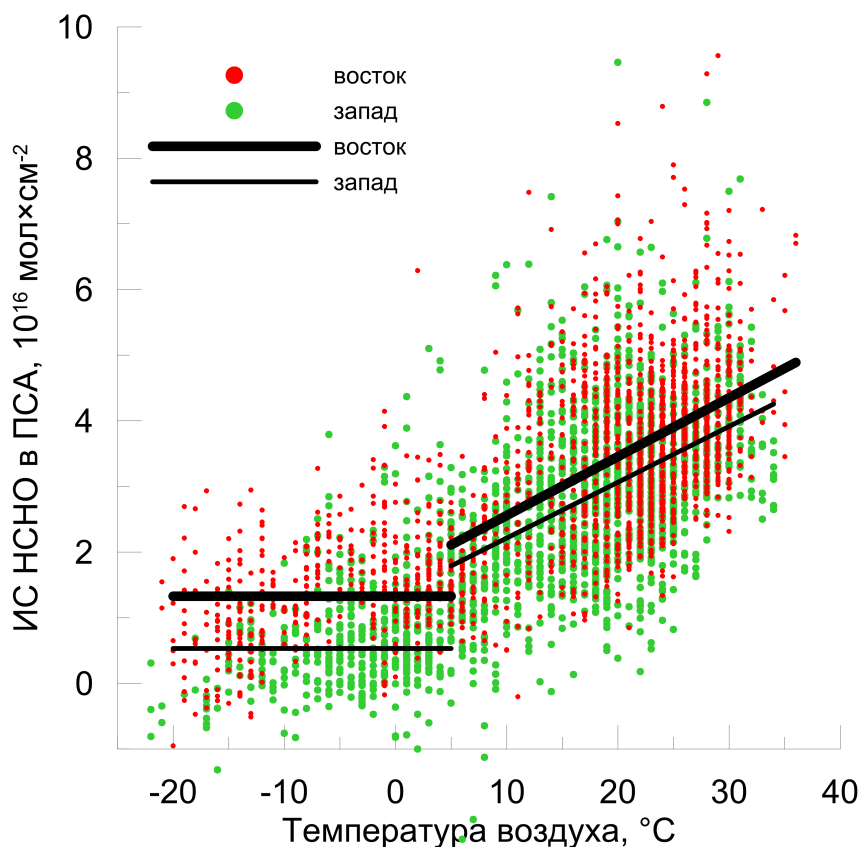


Рисунок 4.4 — Зависимость ИС формальдегида от температуры воздуха при восточном (красные точки) и западном (зеленые точки) направлениях ветра и их линейные аппроксимации.

дующим из Москвы. Оценка влияния Московского мегаполиса на содержание формальдегида в Звенигороде может быть получена из средней разницы ИС формальдегида 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 $(0.4 \pm 0.1) \times 10^{16}$ мол \times см $^{-2}$ при температуре от $+5^\circ$ до $+35^\circ\text{C}$ и $(0.8 \pm 0.1) \times 10^{16}$ мол \times см $^{-2}$ при температуре от -20° до $+5^\circ\text{C}$. ИС формальдегида, соответствующие северному и южному направлениям ветра обычно имеют средние значения между данными восточных и западных направлений. Такой эффект может происходить из-за ограничений используемого метода определения происхождения воздушных масс: в отличие от воздушных масс, приходящих к Звенигороду при западном ветре, воздушные массы при северном или южном восточном ветре могут подвергаться влиянию Москвы. Более точные результаты для фоновых случаев с северными и южными ветрами могут быть получены при использовании траекторного анализа. Влияние Москвы на содержание

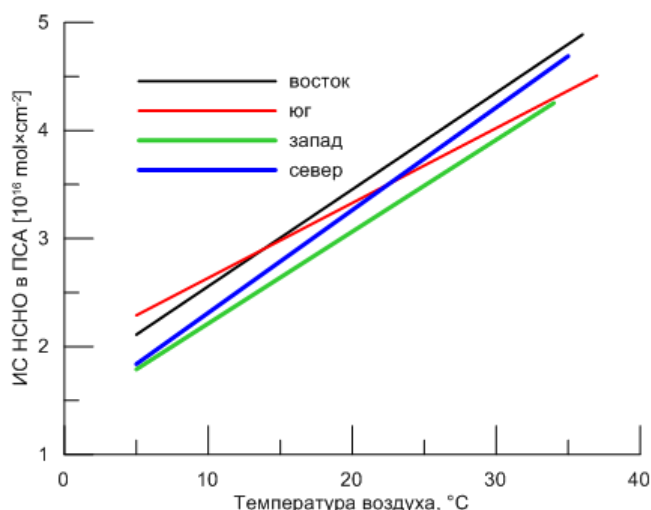


Рисунок 4.5 — Зависимость ИС формальдегида в ПСА от направления ветра при различных температурах воздуха.

Таблица 15 — 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 температур, °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

формальдегида было ранее отмечено в работе [41] на основе индивидуальных наблюдений.

4.4 Определение содержания формальдегида в пограничном слое атмосферы в облачных условиях

В 2.3 частично описана методика для восстановления ИС формальдегида в ПСА в облачных условиях, которая в данный момент находится в разработке. По результатам измерений формальдегида в безоблачных условиях, описанным в предыдущем разделе, содержание формальдегида сильно зависит от темпера-

туры. Одновременно показано, что влияние Московского мегаполиса на качество воздуха в Звенигороде можно оценить в единицах формальдегида, если сравнить его содержание при преобладании ветров восточных и западных направлений. Для корректной оценки влияния Московского мегаполиса температура воздуха в выбранные дни должны быть похожими. Для валидации разрабатываемой автором методики определения ИС формальдегида в ПСА в облачных условиях и демонстрации возможности построения такой методики необходимо отобрать два близких дня с примерно совпадающими характеристиками облачности и преобладанием восточного направления ветра в один из них и западного — в другой.

На рис. 4.6 показаны результаты определения содержания формальдегида в ПСА, полученные автором в течение двух следующих друг за другом дней (15 и 16 июня 2010 г) и которые удовлетворяют описанным требованиям. Азимут направления ветра относительно направления на север варьирует от 70 до 90° 15 июня и от 280 до 330° 16 июня. Азимут 90° соответствует ветру из Москвы, 270° — из малозаселенных районов. Скорость ветра в оба дня была 2 м/с. Малые вариации индекса цветности указывают на малые изменения в оптических свойствах облачности и аэрозоля в выбранные дни. Температура воздуха была около 15°С в оба дня. Ошибка коэффициента A 16 июня больше, чем 15 июня, поскольку нижняя граница облачности близка к ПСА 16 июня. Как показано выше, в безоблачных условиях среднее содержание формальдегида при восточных и западных направлениях ветра при 15°С составляет 3×10^{16} мол \times см $^{-2}$ и 2×10^{16} мол \times см $^{-2}$ соответственно, и средняя разница значений порядка 1×10^{16} мол \times см $^{-2}$. Индивидуальные значения формальдегида в безоблачных условиях отклоняются от средних значений более чем на 1×10^{16} мол \times см $^{-2}$. Значения формальдегида в условиях сплошной облачности 15 и 16 июня варьируют между $2.5 - 4.5 \times 10^{16}$ мол \times см $^{-2}$ и, принимая во внимание ошибки оценки коэффициентов A , статистически отличаются друг от друга. Среднее значение формальдегида 15 июня (восточный ветер) 4.1×10^{16} мол \times см $^{-2}$, 16 июня (западный ветер) — 3.3×10^{16} мол \times см $^{-2}$. Разность ИС формальдегида в эти дни составляет около 0.8×10^{16} мол \times см $^{-2}$. Это достаточно хорошее согласие с результатами, полученными из измерений в безоблачных условиях.

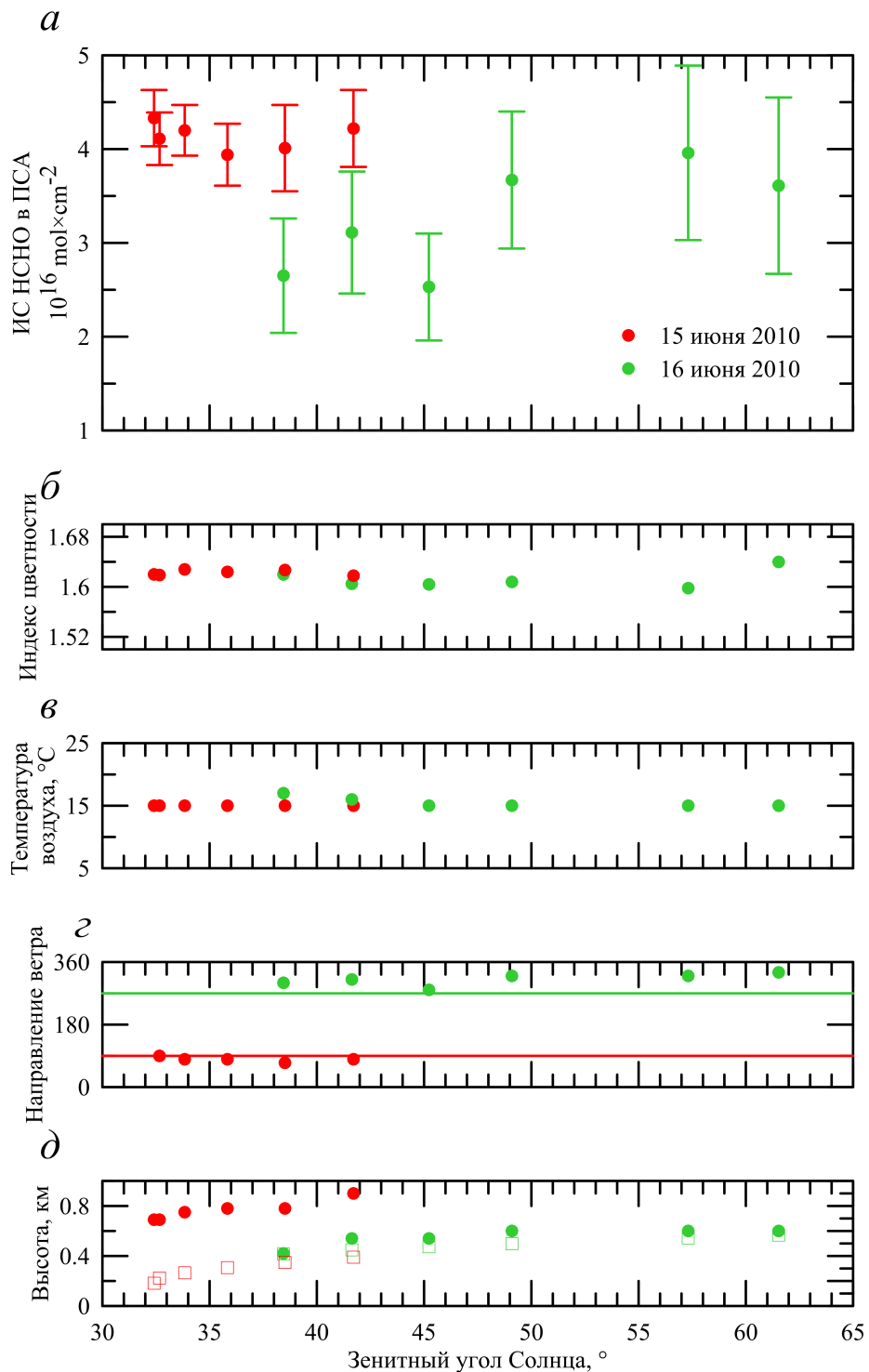


Рисунок 4.6 — Пример восстановления содержания формальдегида 15 (красным) и 16 июня (зеленым) 2010 г: а) ИС НСНО в ПСА (вертикальными отрезками показаны ошибки, связанные с ошибкой оценки коэффициента \bar{A} , см. раздел 2.3.5); б) индекс цветности; в) температура воздуха; г) азимут направления ветра относительно направления на север, красные и зеленые линии соответствуют восточному и западному ветру соответственно; д) высота нижней границы облачности (кружки) и ПСА (квадраты).

4.5 Основные выводы

Представлены результаты анализа наблюдений ИС формальдегида в ПСА, полученных автором на Звенигородской научной станции в безоблачных условиях. Это первые измерения ИС формальдегида в ПСА в России. Анализируемые наблюдения покрывают 2009 – 2016 гг, включая экстремально жаркое лето 2010 г [10; 17]. Среднее значение формальдегида в столбе атмосферы во время восточных ветров больше, чем во время западных. Влияние Московского мегаполиса на качество воздуха приводит к наблюдаемой разнице между этими значениями, оценка которой составляет $0.4 \pm 0.1 \times 10^{16}$ мол \times см $^{-2}$ при температуре воздуха от $+5^\circ\text{C}$ и $+35^\circ\text{C}$. Предполагается, что наблюдаемая разница обусловлена более мощными эмиссиями предшественников формальдегида в Москве. Заметна зависимость ИС формальдегида в ПСА от температуры. Данные показывают статистически значимый положительный температурный эффект в формальдегиде для фоновых и загрязненных условий в диапазоне температур от $+5^\circ\text{C}$ и $+35^\circ\text{C}$. Температурный тренд в данных формальдегида равен $0.86 \pm 0.07 \times 10^{15}$ мол \times см $^{-2}\times$ °C $^{-1}$ и практически не зависит от направления ветра. Приведены первые предварительные результаты восстановления с использованием новой разрабатываемой методики, позволяющей получать ИС формальдегида в ПСА в условиях сплошной облачности.

Заключение

Основные результаты работы 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 ряд 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.

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} $\text{мол} \times \text{см}^{-2} \times \text{°C}^{-1}$ 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 $(0.3 - -0.9) \times 10^{16}$ $\text{мол} \times \text{см}^{-2}$.
12. Подготовлен современный измерительный комплекс, который может использоваться для измерения общего содержания NO_2 в атмосфере и интегрального содержания НСНО 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.

В заключение автор выражает благодарность и большую признательность научному руководителю Н.Ф. Еланскому за поддержку, помощь, обсуждение результатов и научное руководство; А.С. Елохову и О.В. Постылякову — за помощь в разработке метода оценки качества спектральных измерений и усовершенствовании метода дифференциальной спектроскопии; коллективу Кисловодской высокогорной научной станции в лице А.Я. Арабова, И.А. Сенник и В.В. Савиных — за проведение измерений спектров ослабления прямой солнечной радиации в течение 30 лет; Ю. Каная, Е.И. Гречко и А.В. Джолле — за организацию и проведение измерений спектров ослабления рассеянного солнечного излучения на Звенигородской научной станции; А.Н. Груздеву — за консультации по теме работы и помощь в статистическом анализе временной изменчивости рядов данных; И.И. Бручковскому — за помощь в подготовке измерительного комплекса к международной кампании интеркалибровки приборов; И.И. Мохову, А.В. Тимажеву — за помощь в анализе временной изменчивости рядов данных. Автор также выражает благодарность Лаборатории воздушных ресурсов Национального управления океанических и атмосферных исследований США (NOAA ARL)

за обеспечение доступа к дисперсионной модели переноса HYSPLIT и сайту READY (<http://www.ready.noaa.gov>), использованных в этой работе.

Список литературы

1. *Агеева В. Ю., Груздев А. Н., Елохов А. С., Гришаев М. В.* Зимне-весенние аномалии стратосферного содержания NO_2 по результатам наземных измерений // Известия РАН. ФАО. — 2015. — Т. 51, № 4. — С. 455—463.
2. *Арабов А. Я., Боровский А. Н., Еланский Н. Ф., Елохов А. С., Сенник 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.
3. *Арабов А. Я., Еланский Н. Ф., Трутце Ю. Л.* Некоторые результаты измерений общего содержания озона и двуокиси азота в атмосфере с самолета // Труды Всесоюзного совещания по озону. — Москва : Гидрометеиздат, 1980. — С. 32—35.
4. *Арефьев В. Н., Кашин Ф. В., Семенов В. К., Синяков В. П.* Вариации двуокиси азота в атмосфере центральной части Евразии (станция мониторинга “Иссык-Куль”) // Известия РАН. Физика атмосферы и океана. — 2009. — Т. 45, № 5. — С. 617—624.
5. *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.
6. *Белан Б. Д.* Озон в тропосфере. — Томск : Изд-во Ин-та оптики атмосферы СО РАН, 2010.
7. *Беликов Ю. Е., Николайшвили С. Ш.* Возможный механизм разрушения озона на ледяных кристаллах в полярной стратосфере // Метеорология и гидрология. — 2012. — № 10. — С. 33—43.
8. *Боровский А. Н., Арабов А. Я., Голицын Г. С., Груздев А. Н., Еланский Н. Ф., Елохов А. С., Мохов И. И., Савиных В. В., Сенник И. А., Тимажев 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.

9. *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.
10. *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.
11. *Груздев А. Н.* Широтная зависимость вариаций стратосферного содержания NO_2 // *Известия РАН. Физика атмосферы и океана.* — 2008. — Т. 44, № 3. — С. 345—359.
12. *Груздев А. Н.* Квазидвухлетние вариации общего содержания NO_2 // *Доклады Академии наук.* — 2011. — Т. 438, № 5. — С. 678—682.
13. *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.
14. *Груздев А. Н., Елохов А. С.* Валидация результатов измерений содержания NO_2 в вертикальном столбе атмосферы с помощью прибора OMI с борта спутника EOS-Aura по данным наземных измерений на Звенигородской научной станции // *Известия РАН. Физика атмосферы и океана.* — 2009. — Т. 45, № 4. — С. 477—488.
15. *Еланский Н. Ф., Арабов А. Я., Сеник И. А.* О временной изменчивости общего содержания NO_2 в атмосфере по наблюдениям на Северном Кавказе // *Известия АН СССР. Физика атмосферы и океана.* — 1986. — Т. 22, № 4. — С. 363—372.
16. *Еланский Н. Ф., Митин И. В., Постыляков О. В.* Исследование предельных возможностей повышения точности измерения вертикального распределения озона с помощью спектрофотометра Брюера // *Известия АН. ФАО.* — 1999. — Т. 35, № 1. — С. 73—85.

17. *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.
18. *Елохов А. С., Груздев А. Н.* Измерения общего содержания озона и двуокиси азота на антарктических станциях Молодежная и Мирный весной 1987 г. — осенью 1988 г // Оптика атмосферы. — 1991. — Т. 4, № 9. — С. 1006–1009.
19. *Елохов А. С., Груздев А. Н.* Широтное распределение общего содержания озона и двуокиси азота над Атлантикой по измерениям в мае 1988 г // Известия РАН. Физика атмосферы и океана. — 1992. — Т. 28, № 7. — С. 739–744.
20. *Елохов А. С., Груздев А. Н.* Измерения общего содержания и вертикального распределения NO_2 на Звенигородской научной станции // Известия РАН. Физика атмосферы и океана. — 2000. — Т. 36, № 6. — С. 831–846.
21. *Елохов А. С., Груздев А. Н., Еланский Н. Ф.* Вариации общего содержания NO_2 над Приполярным Уралом по наблюдениям с самолета // Известия АН СССР. Физика атмосферы и океана. — 1988. — Т. 24, № 7. — С. 687–694.
22. *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.
23. *Журавлева Т. Б.* Моделирование переноса солнечного излучения в различных атмосферных условиях. Часть I: стохастическая атмосфера // Оптика атмосферы и океана. — 2008. — Т. 21, № 3. — С. 189–202.
24. *Иванов В. А., Елохов А. С., Постыляков О. В.* О возможности оценки объемов выбросов NO_2 в городах по зенитным спектральным наблюдениям рассеянной солнечной радиации вблизи 450 нм // Оптика атмосферы и океана. — 2012. — Т. 25, № 6. — С. 544–549.

25. *Иванов В. А., Постыляков О. В.* Оценка интегрального содержания NO_2 в пограничном слое атмосферы по наблюдениям рассеянной в зените солнечной радиации // *Оптика атмосферы и океана.* — 2010. — Т. 23, № 6. — С. 471—474.
26. *Кузнецов Г. И., Нигматуллина К. С.* Определение содержания двуокиси азота в атмосфере оптическим методом // *Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана.* — 1977. — Т. 13, № 8. — С. 896—899.
27. *Постыляков О. В.* Модель переноса радиации в сферической атмосфере с расчетом послойных воздушных масс и некоторые ее приложения // *Известия РАН, Физика атмосферы и океана.* — 2004. — Т. 40, № 3. — С. 314—329.
28. *Сеник И. А., Еланский Н. Ф., Беликов И. Б., Лисицына Л. В., Галактионов В. В., Коршинова З. В.* Основные закономерности временной изменчивости приземного озона на высотах 870 и 2070 м в районе г. Кисловодска // *Известия РАН. Физика атмосферы и океана.* — 2005. — Т. 41, № 1. — С. 59—71.
29. *Шефов Н. Н.* Интенсивности некоторых эмиссий сумеречного и ночного неба // *Спектральные, электрофотометрические и радиолокационные исследования полярных сияний и свечения ночного неба.* — Москва : АН СССР, 1959. — С. 25—29.
30. http://joseba.mpch-mainz.mpg.de/mad_cat.htm.
31. <http://spectrolab.aeronomie.be/o2.htm>.
32. <http://www.esrl.noaa.gov/psd/data/climateindices/list/>.
33. <http://volcano.si.edu/>.
34. *A R. J. van der, Peters D. H. M. U., Eskes H., Boersma K. F., Van Roozen dael M., De Smedt I., Kelder H. M.* Detection of the trend and seasonal variation in tropospheric NO_2 over China // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres.* — 2006. — Vol. 111, no. D12. — n/a–n/a. — D12317.
35. *Andreev M. S., Chulichkov A. I., Emilenko A. S., Medvedev A. P., Postylyakov O. V.* Estimation of cloud height using ground-based stereophotography: methods, error analysis and validation // *Proc. SPIE.* — 2014. — Vol. 9259. — 92590N-92590N-6.

36. *Andreev M. S., Chulichkov A. I., Medvedev A. P., Postylyakov O. V.* Estimation of cloud base height using ground-based stereo photography: method and first results // Proc. SPIE. — 2014. — Vol. 9242. — P. 924219-924219–7.
37. *Beirle S., Platt U., Wenig M., Wagner T.* Weekly cycle of NO₂ by GOME measurements: a signature of anthropogenic sources // Atmospheric Chemistry and Physics. — 2003. — Vol. 3, no. 6. — P. 2225–2232.
38. *Boersma K. F., Bucsela E. J., Brinksma E. J., Gleason J. F.* OMI Algorithm Theoretical Basis Document, vol. 4, OMI Trace Gas Algorithms, ATB-OMI-04, Version 2.0 // / ed. by K. Chance. — NASA Distrib. Active Archive Cent. Greenbelt, Md., August, 2002. — P. 13–36.
39. *Bogumil K., Orphal J., Homann T., Voigt S., Spietz P., Fleischmann O., Vogel A., Hartmann M., Kromminga H., Bovensmann H., Frerick J., Burrows J.* Measurements of molecular absorption spectra with the {SCIAMACHY} pre-flight model: instrument characterization and reference data for atmospheric remote-sensing in the 230–2380 nm region // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. — 2003. — Vol. 157, no. 2/3. — P. 167–184.
40. *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.
41. *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.
42. *Brewer A. W., McElroy C. T., Kerr J. B.* Nitrogen Dioxide Concentrations in the Atmosphere // Nature. — 1973. — Vol. 246, no. 5429. — P. 129–133.
43. *Brinksma E. J., Pinardi G., Volten H., Braak R., Richter A., Schönhardt A., Roozendaal M. van, Fayt C., Hermans C., Dirksen R. J., Vlemmix T., Berkhout A. J. C., Swart D. P. J., Oetjen H., Wittrock F., Wagner T., Ibrahim O. W., Leeuw G. de, Moerman M., Curier R. L., Celarier E. A., Cede A., Knap W. H., Veefkind J. P., Eskes H. J., Allaart M., Rothe R., Peters A. J. M., Levelt P. F.* The 2005 and 2006 DANDELIONS NO₂ and aerosol intercomparison cam

- paigns // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. — 2008. — Vol. 113, no. D16. — n/a–n/a. — D16S46.
44. *Bruchkouski I., Borovski A., Elovkov A., Postylyakov 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.
 45. *Chance K. V., Spurr R. J. D.* Ring effect studies: Rayleigh scattering, including molecular parameters for rotational Raman scattering, and the Fraunhofer spectrum // *Appl. Opt.* — 1997. — July. — Vol. 36, no. 21. — P. 5224–5230.
 46. *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.
 47. *Dankaert T., Fayt C., Van Roozendael M., De Smedt I., Letocart V., Merlaud A., Pinardi G.* QDOAS Software user manual Version 2.106. — 2013.
 48. *De Smedt I., Stavrakou T., Hendrick F., Danckaert T., Vlemmix T., Pinardi G., Theys N., Lerot C., Gielen C., Vigouroux C., Hermans C., Fayt C., Veefkind P., Müller J.-F., Van Roozendael M.* Diurnal, seasonal and long-term variations of global formaldehyde columns inferred from combined OMI and GOME-2 observations // *Atmospheric Chemistry and Physics*. — 2015. — Vol. 15, no. 21. — P. 12519–12545.
 49. *De Smedt I., Van Roozendael M., Stavrakou T., Müller J.-F., Lerot C., Theys N., Valks P., Hao N., A R. van der.* Improved retrieval of global tropospheric formaldehyde columns from GOME-2/MetOp-A addressing noise reduction and instrumental degradation issues // *Atmospheric Measurement Techniques*. — 2012. — Vol. 5, no. 11. — P. 2933–2949.
 50. *Dobson G. M. B., Harrison D. N.* Measurements of the Amount of Ozone in the Earth's Atmosphere and Its Relation to Other Geophysical Conditions // *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. — 1926. — Vol. 110, no. 756. — P. 660–693.
 51. *Elansky N. F., Arabov A. Y., Makarov O. V., Savastyuk V. V., Senik I. A.* Measurements of the total column amount of NO_2 at Kislovodsk Observatory in 1979 - 1990 // — *NASA Conf. Publ.*, 1994. — P. 675–678.

52. *Elokhov A. S., Gruzdev A. N.* Estimation of tropospheric and stratospheric NO_2 from spectrometric measurements of column NO_2 abundances // Proc. SPIE. — 1995. — Vol. 2506. — P. 444–454.
53. *Elokhov A. S., Gruzdev A. N.* Measurements of column content and vertical distribution of NO_2 at Zvenigorod Scientific Station // Proc. SPIE. — 1999. — Vol. 3583. — P. 547–554.
54. *Fabry C., Buisson H.* L'absorption de l'ultra-violet par l'ozone et la limite du spectre solaire // J. Phys. Theor. Appl. — 1913. — Vol. 3, no. 1. — P. 196–206.
55. *Fleischmann O. C., Hartmann M., Burrows J. P., Orphal J.* New ultraviolet absorption cross-sections of BrO at atmospheric temperatures measured by time-windowing Fourier transform spectroscopy // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. — 2004. — Vol. 168, no. 1/2. — P. 117–132.
56. *Gielen C., Van Roozendaal M., Hendrick F., Pinardi G., Vlemmix T., De Bock V., De Backer H., Fayt C., Hermans C., Gillotay D., Wang P.* A simple and versatile cloud-screening method for MAX-DOAS retrievals // Atmospheric Measurement Techniques. — 2014. — Vol. 7, no. 10. — P. 3509–3527.
57. *Gilge S., Plass-Duelmer C., Fricke W., Kaiser A., Ries L., Buchmann B., Steinbacher M.* Ozone, carbon monoxide and nitrogen oxides time series at four alpine GAW mountain stations in central Europe // Atmospheric Chemistry and Physics. — 2010. — Vol. 10, no. 24. — P. 12295–12316.
58. *Gorshchev V., Serdyuchenko A., Weber M., Chehade W., Burrows J. P.* High spectral resolution ozone absorption cross-sections — Part 1: Measurements, data analysis and comparison with previous measurements around 293 K // Atmospheric Measurement Techniques. — 2014. — Vol. 7, no. 2. — P. 609–624.
59. *Grainger J. F., J. R.* Anomalous Fraunhofer Line Profiles // Nature. — 1962. — Vol. 193. — P. 762–762.
60. *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.

61. *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.
62. *Gruzdev A. N., Elokhov A. S.* Validation of Ozone Monitoring Instrument NO_2 measurements using ground based NO_2 measurements at Zvenigorod, Russia // *Intern. J. Remote Sensing*. — 2010. — Vol. 31, no. 2. — P. 497–511.
63. *Gruzdev A. N., Elokhov A. S.* Variability of stratospheric and tropospheric nitrogen dioxide observed by the visible spectrophotometer at Zvenigorod, Russia // *International Journal of Remote Sensing*. — 2011. — Vol. 32, no. 11. — P. 3115–3127.
64. *Gruzdev A. N., Elokhov A. S.* Ground-based spectrometric measurements of vertical distribution and column abundance of NO_2 at Zvenigorod, Russia // *Proc. SPIE*. — 2005. — Vol. 5832. — P. 292–299.
65. *Harrison A. W.* Midsummer stratospheric NO_2 at latitude 45S // *Canadian Journal of Physics*. — 1979. — Vol. 57, no. 8. — P. 1110–1117.
66. *Hendrick F., Mahieu E., Bodeker G. E., Boersma K. F., Chipperfield M. P., De Mazière M., De Smedt I., Demoulin P., Fayt C., Hermans C., Kreher K., Lejeune B., Pinardi G., Servais C., Stübi R., A R. van der, Vernier J.-P., Van Roozendaal M.* Analysis of stratospheric NO_2 trends above Jungfraujoch using ground-based UV-visible, FTIR, and satellite nadir observations // *Atmospheric Chemistry and Physics*. — 2012. — Vol. 12, no. 18. — P. 8851–8864.
67. *Hermans C., Vandaele A. C., Fally S., Carleer M., Colin R., Coquart B., Jenouvrier A., Merienne M.-F.* Absorption Cross-section of the Collision-Induced Bands of Oxygen from the UV to the NIR // *Weakly Interacting Molecular Pairs: Unconventional Absorbers of Radiation in the Atmosphere* / ed. by C. Camy-Peyret, A. A. Vigasin. — Dordrecht : Springer Netherlands, 2003. — P. 193–202. — ISBN 978-94-010-0025-3.
68. *Hilboll A., Richter A., Burrows J. P.* Long-term changes of tropospheric NO_2 over megacities derived from multiple satellite instruments // *Atmospheric Chemistry and Physics*. — 2013. — Vol. 13, no. 8. — P. 4145–4169.

69. *Hönninger G., Friedeburg C. von, Platt U.* Multi axis differential optical absorption spectroscopy (MAX-DOAS) // *Atmospheric Chemistry and Physics*. — 2004. — Vol. 4, no. 1. — P. 231–254.
70. *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.
71. *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., Dzhalilova A., Postylyakov 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.
72. *Kerr J. B., McElroy C. T., Evans W. F. J.* Mid-latitude summertime measurements of stratospheric NO₂ // *Canadian Journal of Physics*. — 1982. — Vol. 60, no. 2. — P. 196–200.
73. *Kraus S.* DOASIS – A Framework Design for DOAS, Dissertation : PhD thesis / Kraus S. — University of Heidelberg, 2006.
74. *Kurucz R. L., (U.S.) N. S. O.* Solar flux atlas from 296 to 1300 nm. — [Sunsport, N.M. : National Solar Observatory], 1984.
75. *Leue C., Wenig M., Wagner T., Klimm O., Platt U., Jähne B.* Quantitative analysis of NO_x emissions from Global Ozone Monitoring Experiment satellite image sequences // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. — 2001. — Vol. 106, no. D6. — P. 5493–5505.
76. *Liley J. B., Johnston P. V., McKenzie R. L., Thomas A. J., Boyd I. S.* Stratospheric NO₂ variations from a long time series at Lauder, New Zealand // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. — 2000. — Vol. 105, no. D9. — P. 11633–11640.
77. *Marquardt D. W.* An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters // *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*. — 1963. — Vol. 11, no. 2. — P. 431–441.

78. *Martin R. V., Chance K., Jacob D. J., Kurosu T. P., Spurr R. J. D., Bucselo E., Gleason J. F., Palmer P. I., Bey I., Fiore A. M., Li Q., Yantosca R. M., Koelemeijer R. B. A.* An improved retrieval of tropospheric nitrogen dioxide from GOME // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. — 2002. — Vol. 107, no. D20. — ACH 9-1–21.
79. *McKenzie R. L., Johnston P. V.* Seasonal variations in stratospheric NO_2 at 45S // *Geophysical Research Letters*. — 1982. — Vol. 9, no. 11. — P. 1255–1258.
80. *McKenzie R. L., Johnston P. V., McElroy C. T., Kerr J. B., Solomon S.* Altitude distributions of stratospheric constituents from ground-based measurements at twilight // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. — 1991. — Vol. 96, no. D8. — P. 15499–15511.
81. *Meller R., Moortgat G. K.* Temperature dependence of the absorption cross sections of formaldehyde between 223 and 323 K in the wavelength range 225–375 nm // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. — 2000. — Vol. 105, no. D6. — P. 7089–7101.
82. *Newhall C. G., Self S.* The volcanic explosivity index (VEI) an estimate of explosive magnitude for historical volcanism // *Journal of Geophysical Research: Oceans*. — 1982. — Vol. 87, no. C2. — P. 1231–1238.
83. *Noxon J. F.* Nitrogen dioxide in the stratosphere and troposphere measured by ground-based absorption spectroscopy // *Science*. — 1975. — Vol. 189, no. 4202. — P. 547–549.
84. *Noxon J. F., Whipple E. C., Hyde R. S.* Stratospheric NO_2 : 1. Observational method and behavior at mid-latitude // *Journal of Geophysical Research: Oceans*. — 1979. — Vol. 84, no. C8. — P. 5047–5065.
85. *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-Comas M., Gómez L., Yela González M., Piters A., Remmers J., Wang Y., Wagner T., Wang S., Saiz-Lopez A., García-Nieto D., Cuevas C. A., Benavent N., Querel R., Johnston P., Postlyakov 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.
86. *Pinardi G., Van Roozendael M., Abuhassan N., Adams C., Cede A., Clémer K., Fayt C., Frieß U., Gil M., Herman J., Hermans C., Hendrick F., Irie H., Merlaud A., Navarro Comas M., Peters E., Piters A. J. M., Puentedura O., Richter A., Schönhardt A., Shaiganfar R., Spinei E., Strong K., Takashima H., Vrekoussis M., Wagner T., Wittrock F., Yilmaz S.* MAX-DOAS formaldehyde slant column measurements during CINDI: intercomparison and analysis improvement // *Atmospheric Measurement Techniques*. — 2013. — Vol. 6, no. 1. — P. 167–185.
87. *Piters A. J. M., Boersma K. F., Kroon M., Hains J. C., Van Roozendael M., Wittrock F., Abuhassan N., Adams C., Akrami M., Allaart M. A. F., Apituley A., Beirle S., Bergwerff J. B., Berkhout A. J. C., Brunner D., Cede A., Chong J., Clémer K., Fayt C., Frieß U., Gast L. F. L., Gil-Ojeda M., Goutail F., Graves R., Griesfeller A., Großmann K., Hemerijckx G., Hendrick F., Henzing B., Herman J., Hermans C., Hoexum M., Hoff G. R. van der, Irie H., Johnston P. V., Kanaya Y., Kim Y. J., Klein Baltink H., Kreher K., Leeuw G. de, Leigh R., Merlaud A., Moerman M. M., Monks P. S., Mount G. H., Navarro-Comas M., Oetjen H., Pazmino A., Perez-Camacho M., Peters E., Piesanie A. du, Pinardi G., Puentedura O., Richter A., Roscoe H. K., Schönhardt A., Schwarzenbach B., Shaiganfar R., Sluis W., Spinei E., Stolk A. P., Strong K., Swart D. P. J., Takashima H., Vlemmix T., Vrekoussis M., Wagner T., Whyte C., Wilson K. M., Yela M., Yilmaz S., Zieger P., Zhou Y.* The Cabauw Intercomparison campaign for Nitrogen Dioxide measuring Instruments (CINDI): design, execution, and early results // *Atmospheric Measurement Techniques*. — 2012. — Vol. 5, no. 2. — P. 457–485.
88. *Postylyakov O. V.* Linearized vector radiative transfer model MCC++ for a spherical atmosphere // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. — 2004. — Vol. 88, no. 1–3. — P. 297–317.
89. *Postylyakov O. V., Belikov I. B., Elansky N. F., Elokhov A. S.* Observations of the ozone and nitrogen dioxide profiles in the TROICA-4 experiment // *Advances in Space Research*. — 2006. — Vol. 37, no. 12. — P. 2231–2237.

90. *Postylyakov 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.
91. *Postylyakov 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.
92. *Postylyakov 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.
93. *Postylyakov 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.
94. *Richter A.* Absorptionsspektroskopische Messungen stratosphaerischer Spurengase ueber Bremen, 53 N : PhD thesis / Richter A. — University of Bremen, 1997.
95. *Richter A., Burrows J. P.* Tropospheric NO_2 from GOME measurements // Advances in Space Research. — 2002. — Vol. 29, no. 11. — P. 1673-1683.
96. *Richter A., Burrows J. P., Nüß H., Granier C., Niemeier U.* Increase in tropospheric nitrogen dioxide over China observed from space // Nature. — 2005. — Vol. 437. — P. 129-132.
97. *Roscoe H. K., Johnston P. V., Van Roozendaal M., Richter A., Sarkissian A., Roscoe J., Preston K. E., Lambert J.-C., Hermans C., DeCuyper W., Dzinus S., Winterrath T., Burrows J., Goutail F., Pommereau J.-P., D'Almeida E., Hottier J., Coureul C., Didier R., Pundt I., Bartlett L. M., McElroy C. T., Kerr J. E., Elokhov A., Giovanelli G., Ravegnani F., Premuda M., Kostadinov I., Erle F., Wagner T., Pfeilsticker K., Kenntner M., Marquard L. C., Gil M., Puentedura O., Yela M., Arlander D. W., Kastad Hoiskar B. A., Tellefsen C. W., Karlsen Tornkvist K., Heese B., Jones R. L., Aliwell S. R., Freshwater R. A.* Slant Column Measurements of O_3 and NO_2 During the NDSC Intercomparison of Zenith-Sky UV-Visible Spectrometers in June 1996 // Journal of Atmospheric Chemistry. — 1999. — Vol. 32, no. 2. — P. 281-314.

98. Rothman L. S., Gordon I. E., Barber R. J., Dothe H., Gamache R. R., Goldman A., Perevalov V. I., Tashkun S. A., Tennyson J. HITEMP, the high-temperature molecular spectroscopic database // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. — 2010. — Vol. 111, no. 15. — P. 2139–2150.
99. 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.
100. Solomon S., Portmann R. W., Sanders R. W., Daniel J. S., Madsen W., Bartram B., Dutton E. G. On the role of nitrogen dioxide in the absorption of solar radiation // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. — 1999. — Vol. 104, no. D10. — P. 12047–12058.
101. Stein A. F., Draxler R. R., Rolph G. D., Stunder B. J. B., Cohen M. D. NOAA's HYSPLIT Atmospheric Transport and Dispersion Modeling System // *Bulletin of the American Meteorological Society*. — 2015. — Vol. 96, no. 12. — P. 2059–2077.
102. Thalman R., Volkamer R. Temperature dependent absorption cross-sections of O₂-O₂ collision pairs between 340 and 630 nm and at atmospherically relevant pressure // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2013. — Vol. 15, issue 37. — P. 15371–15381.
103. Van Roozendael M., Fayt C., Post P., Hermans C., Lambert J. Retrieval of Tropospheric BrO and NO₂ from UV-Visible Observations // *Sounding the Troposphere from Space: A New Era for Atmospheric Chemistry* / ed. by P. Borrell, P. M. Borrell, J. P. Burrows, U. Platt. — Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2004. — P. 155–165. — ISBN 978-3-642-18875-6.
104. Vandaele A. C., Hermans C., Simon P. C., Van Roozendael M., Guilmot J. M., Carleer M., Colin R. Fourier transform measurement of NO₂ absorption cross-section in the visible range at room temperature // *Journal of Atmospheric Chemistry*. — 1996. — Vol. 25, no. 3. — P. 289–305.
105. Vestreng V., Ntziachristos L., Semb A., Reis S., Isaksen I. S. A., Tarrasón L. Evolution of NO_x emissions in Europe with focus on road transport control measures // *Atmospheric Chemistry and Physics*. — 2009. — Vol. 9, no. 4. — P. 1503–1520.

106. *Wagner T., Apituley A., Beirle S., Dörner S., Friess U., Remmers J., Shaiganfar R.* Cloud detection and classification based on MAX-DOAS observations // *Atmospheric Measurement Techniques*. — 2014. — Vol. 7, no. 5. — P. 1289–1320.
107. *Wagner T., Beirle S., Remmers J., Shaiganfar R., Wang Y.* Absolute calibration of the colour index and O₄ absorption derived from Multi AXis (MAX-)DOAS measurements and their application to a standardised cloud classification algorithm // *Atmospheric Measurement Techniques*. — 2016. — Vol. 9, no. 9. — P. 4803–4823.
108. *Wagner T., Burrows J. P., Deutschmann T., Dix B., Friedeburg C. von, Frieß U., Hendrick F., Heue K.-P., Irie H., Iwabuchi H., Kanaya Y., Keller J., McLinden C. A., Oetjen H., Palazzi E., Petritoli A., Platt U., Postlyakov O., Pukite J., Richter A., Roozendaal M. van, Rozanov A., Rozanov V., Sinreich R., Sanghavi S., Wittrock F.* Comparison of box-air-mass-factors and radiances for Multiple-Axis Differential Optical Absorption Spectroscopy (MAX-DOAS) geometries calculated from different UV/visible radiative transfer models // *Atmospheric Chemistry and Physics*. — 2007. — Vol. 7, no. 7. — P. 1809–1833.
109. *Wagner T., Dix B., Friedeburg C. v., Frieß U., Sanghavi S., Sinreich R., Platt U.* MAX-DOAS O₄ measurements: A new technique to derive information on atmospheric aerosols—Principles and information content // *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. — 2004. — Vol. 109, no. D22. — n/a–n/a. — D22205.

Список рисунков

- 2.1 Измеряемые спектрометром МДР-3 длин волн в период с 1979 по 2000 гг. Положение длин волн в спектре солнца (сверху) и сечения поглощения NO_2 (снизу) показано красными линиями. 35
- 2.2 Примеры влияния полупрозрачной облачности на регистрируемые спектры 36
- 2.3 Сечения поглощений примесей в диапазоне 435–453 нм. 38
- 2.4 Содержание NO_2 в тропосфере относительно ОС NO_2 по данным спутникового прибора OMI. 41
- 2.5 Геометрия наблюдений различных методик DOAS 42
- 2.6 Изменение температуры прибора JAMSTEC MAX-DOAS в течение анализируемого периода времени. Оттененные зеленым периоды соответствуют сценарию с альбедо 5%, голубым — 34%, красным — неизвестному альбедо, которое варьирует от 5% до 34%. 45
- 2.7 Сечения поглощений примесей, учитываемых при определении содержания формальдегида в наклонном столбе атмосферы. 50
- 2.8 Сравнение содержаний (а) и оценки ошибки определения (б) формальдегида в наклонном столбе атмосферы, полученных с использованием интерполяции сигнала в спектре полиномом Лагранжа 3-й степени и линейной интерполяции. 51
- 2.9 Сравнение содержаний (а) и оценки ошибки определения (б) формальдегида в наклонном столбе атмосферы, полученных с использованием интерполяции сигнала в спектре полиномом Лагранжа 3-й и 5-й степени. 51
- 2.10 Разность оценки ошибок, полученных при восстановлении содержания формальдегида в наклонном столбе атмосферы при использовании интерполяции полиномом Лагранжа 3-й степени и линейно (а) и интерполяции полиномом Лагранжа 3-й и 5-й степени (б) в зависимости от сдвига ШДВ анализируемого спектра относительно ШДВ опорного. 52

- 2.11 Типичная ошибка коэффициента A восстановления содержания формальдегида в вертикальном столбе атмосферы в различные сезоны с неизвестной оптической толщиной атмосферы и известной нижней границы облачности 57
- 2.12 Типичные ошибки A для различных сезонов в случае известной информации о нижней границе облачности и оптической толщине облачности. 58
- 2.13 Наблюдаемый индекс цветности как функция зенитного угла Солнца. Черные точки соответствуют индивидуальным измерениям, зеленая линия — их нижней огибающей. Использованные в дальнейшем анализе точки затенены красным. 61
- 2.14 Сверху и посередине коэффициенты A и B линейной регрессии ($y = A \times x + B$, где y — результаты, полученные соответствующей группой, x — опорные результаты); снизу — коэффициенты корреляции. Расшифровка групп приведена в таблице 7. Звездочкой отмечены группы, использующие алгоритм QDOAS. 66
- 2.15 Содержание двуокиси азота в наклонном столбе атмосферы (а) и его ошибка (б), полученные с использованием усовершенствованного алгоритма. Цветом показаны значения, полученные из спектров, зарегистрированных при разных углах возвышения телескопа над горизонтом. 68
- 2.16 Эскиз оптического волокна, которое используется для ввода излучения в измерительный комплекс ИФА им. А.М. Обухова РАН. Сверху — общий вид и конфигурация отдельных волокон на входе, снизу — конфигурация отдельных волокон на выходе. 70
- 2.17 Результаты измерений содержания NO_2 в наклонном столбе атмосферы во время CINDI-2 19.09.2016 без учета содержания двуокиси азота в наклонном столбе атмосферы во время регистрации опорного спектра. Угол возвышения телескопа над горизонтом — 5° 74
- 2.18 Результаты измерений содержания $HCHO$ в наклонном столбе атмосферы во время CINDI-2 22.09.2016 без учета содержания формальдегида в наклонном столбе атмосферы во время регистрации опорного спектра. Угол возвышения телескопа над горизонтом — 5° 78

- 3.1 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 рисунке (а) отмечены моменты извержений вулканов с индексом $VEI \geq 4$ [33]. Стрелки большего размера соответствуют большим значениям VEI 84
- 3.2 Годовой ход общего содержания NO_2 по данным утренних (красные точки) и вечерних (черные точки) наблюдений (а) и разность их значений вечером и утром в абсолютных (б) и относительных (в) единицах по отношению к их полусумме. Вертикальные отрезки — 95%-ные доверительные интервалы. 86
- 3.3 Фрагмент остаточного ряда общего содержания 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 общее содержание NO_2 (член $a_6 V_P(t_n)$ регрессионной модели (3.1)). Стрелками отмечены моменты извержений вулканов с индексом $VEI \geq 4$ [33]. Стрелки большего размера соответствуют большим значениям VEI 88

- 3.4 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: горизонтальная стрелка слева направо — колебания в фазе; отклонение стрелки от горизонтали вниз соответствует запаздыванию вариаций общего содержания NO_2 относительно софазных вариаций индекса; отклонение стрелки от горизонтали вверх — запаздыванию этих вариаций относительно противофазных вариаций индекса. Угол между направлением стрелки и горизонталью количественно характеризует запаздывание вариаций общего содержания NO_2 относительно вариаций индекса (направление стрелки на юго-запад означает запаздывание вариаций общего содержания NO_2 относительно софазных вариаций индекса на четверть периода). 91
- 4.1 Гистограммы распределений ИС формальдегида в ПСА (а) и его ошибки (б). 95
- 4.2 Временная изменчивость содержания формальдегида в ПСА (сверху) и температуры воздуха (снизу). 95
- 4.3 Зависимость ИС формальдегида в ПСА от направления ветра при различных температурах воздуха. 97
- 4.4 Зависимость ИС формальдегида от температуры воздуха при восточном (красные точки) и западном (зеленые точки) направлениях ветра и их линейные аппроксимации. 98
- 4.5 Зависимость ИС формальдегида в ПСА от направления ветра при различных температурах воздуха. 99

- 4.6 Пример восстановления содержания формальдегида 15 (красным) и 16 июня (зеленым) 2010 г: а) ИС НСНО в ПСА (вертикальными отрезками показаны ошибки, связанные с ошибкой оценки коэффициента \bar{A} , см. раздел 2.3.5); б) индекс цветности; в) температура воздуха; г) азимут направления ветра относительно направления на север, красные и зеленые линии соответствуют восточному и западному ветру соответственно; д) высота нижней границы облачности (кружки) и ПСА (квадраты). 101

Список таблиц

1	Параметры восстановления содержания NO_2 в наклонном столбе атмосферы	39
2	Некоторые станции сети измерений двуокиси азота ИФА им. А.М. Обухова РАН	43
3	Характеристики опорных спектров, выбранных для определения содержания формальдегида в наклонном столбе атмосферы	48
4	Параметры восстановления содержания $HCHO$ в наклонном столбе атмосферы	49
5	Средние ошибки восстановления интегрального содержания формальдегида в пограничном слое атмосферы в безоблачных условиях	59
6	Расшифровка флагов покрытия небосвода облачностью в данным авиационных телеграмм Внуково	60
7	Участники валидации алгоритмов и некоторые участники кампании сравнений CINDI-2	63
8	Настройки алгоритма DOAS для определения содержания NO_2 в наклонном столбе атмосферы	67
9	Фиксированные положения дифракционных решеток, при которых проводились измерения в течение CINDI-2.	73
10	Режимы работы измерительного комплекса в течение CINDI-2.	73
11	Характеристики измерительных комплексов, проводивших регистрацию спектров в спектральной области полос поглощения двуокиси азота (425—490 нм).	76
12	Характеристики измерительных комплексов, проводивших регистрацию спектров в спектральной области полос поглощения формальдегида (320—360 нм).	77
13	Статистические характеристики общего содержания NO_2 (10^{15} мол \times см $^{-2}$) по результатам утренних и вечерних наблюдений на Кисловодской высокогорной научной станции в 1979—2008 гг	85
14	Оценка линейных трендов общего содержания NO_2 , влияния на него солнечной активности, КДЦ и ЭНЮК	85

- 15 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) 99