

О восстановлении вертикального профиля двуокиси азота в атмосфере Земли по сумеречным измерениям рассеянного в зените солнечного излучения

В.А. Иванов, А.С. Елохов, О.В. Постыляков

*Институт физики атмосферы им. А.М. Обухова РАН,
119017, Москва, Пыжевский пер., 3
e-mail: victor.ivanov@list.ru*

Начиная с 1990 года, на Звенигородской научной станции ИФА РАН выполняются спектральные измерения интенсивности рассеянной из зенита солнечной радиации спектрофотометром на базе монохроматора МДР-23. Наблюдения проводятся в сумерки при зенитных углах солнца 84-96°. В работе представлены первые результаты разработки нового метода восстановления профиля NO_2 по сумеречным наблюдениям. Метод обладает строгим математическим подходом к использованию априорной информации, анализу ошибок и оценке качества измерений. Для стратосферы точность восстановления содержания NO_2 около 10%. Для пограничного слоя атмосферы она зависит от величины содержания NO_2 в этом слое и составляет 1-3·10¹⁵ мол/см². Сравнения стратосферных содержаний NO_2 , восстановленных новым и используемым на сети ИФА РАН методами, показали, что данные в целом хорошо согласуются.

Ключевые слова: двуокись азота, зенитный метод, вертикальное распределение, стратосфера, профиль.

Введение

Двуокись азота (NO_2) играет одну из ключевых ролей в фотохимии стратосферы. В частности, двуокись азота, участвуя в каталитическом цикле, приводит к уменьшению озонового слоя атмосферы (Jacob, 1999). Измерения стратосферного содержания NO_2 проводятся со спутников, баллонов и с поверхности земли. Спутники позволяют получить глобальную картину распределения стратосферного содержания NO_2 , но слабо чувствительны к нижним слоям тропосферы и требуют валидации по наземным измерениям. Баллонные измерения относительно дороги и поэтому проводятся редко. На наземных станциях данные о содержании NO_2 в толще атмосферы основываются, в основном, на измерениях рассеянного в зените солнечного излучения. В сумерки высота эффективного слоя рассеяния света увеличивается по мере захода Солнца за горизонт и подъема границы тени от края Земли. Это является физической основой для постановки обратной задачи восстановления вертикального профиля NO_2 в атмосфере. Первым широкое распространение получил метод решения обратной задачи из работы (McKenzie и др., 1991), в котором используется итерационный метод Шахина (Chahine) не имеющий собственной методики оценки ошибки восстановления. Метод был усовершенствован в работе (Елохов, Груздев, 2000), где дополнительно был выделен пограничный слой атмосферы (ПСА) и разработана статистическая методика оценки ошибки восстановления. Данный метод применяется для анализа данных полученных на Звенигородской научной станции (ЗНС) (55.7° с.ш., 36.8° в.д.) с 1990 года. Восстановленные по этому методу стратосферные содержания NO_2 используются для валидации данных спутниковой аппаратуры OMI. Показано, что данные OMI для стратосферы и свободной тропосферы коррелируют с соответствующими данными ЗНС с коэффициентом 0.9 (Груздев, 2009). В других работах (Hendrick и др., 2004; Preston et al., 1997) применяется метод статистического оценивания, описанный в частности в монографии (Rodgers, 2000).

В данной статье рассмотрены первые результаты разработки нового метода восстановления профиля NO_2 на ЗНС с более строгим математическим подходом к использованию априорной информации, анализу ошибок и оценке качества данных.

Схема и математическая модель измерений

На Звенигородской научной станции выполняются спектральные измерения интенсивности рассеянной из зенита солнечной радиации в спектральном диапазоне 435–450 нм со спектральным разрешением 0.7 нм спектрофотометром на базе монохроматора МДР-23. Наблюдения проводятся в сумерки при зенитных углах солнца 84–96°. Из измеренного спектра, при каждом зенитном угле солнца, наклонное содержание NO_2 определяется с помощью метода DOAS, описанного в работах (Platt, Stutz, 2008; Елохов, Груздев, 2000). Для расчета наклонного содержания NO_2 используются сечения поглощения NO_2 , O_4 , O_3 , H_2O , квазисечение Ринг-эффекта и сечение Релеевского рассеяния. Рассеяние Ми описывается полиномом первой степени от длины волны.

Рассмотрим задачу оптимального оценивания *вертикального распределения* NO_2 по *наклонным содержаниям* NO_2 при зенитных углах Солнца от 84° до 96°.

В общем виде связь вектора состояния атмосферы x с вектором измеряемых характеристик атмосферы y описывается уравнением $y=F(x)+\epsilon$, где $F(x)$ – оператор, описывающий физику измерения и особенности измеряющей аппаратуры, ϵ – ошибка измерения.

Для двуокиси азота, в связи со слабой зависимостью оператора $F(x)$ от параметров состояния атмосферы, задачу можно линеаризовать:

$$y=F(x_a) + K_a(x-x_a)+\epsilon \quad (1)$$

где $K_a = \frac{dF(x_a)}{dx}$ – производная оператора $F(x)$, названная в (Rodgers, 2000) весовыми функциями обратной задачи.

Вектор измерений y построен по набору измерений наклонных содержаний NO_2 при нескольких зенитных углах солнца. Компоненты шума измерения S_e считаются независимыми со средним 0 и дисперсией равной остаточному члену оценки наклонного содержания метода DOAS.

Весовая функция обратной задачи K представлена для 11-слойной атмосферы. Девять слоев по 5 км для высот от 5 до 50 км и нижний слой 0-5 км разбитый на 2 подслоя: пограничный слой и слой свободной тропосферы. Расчет матрицы K описан в работе (Елохов, Груздев, 2000). Весовые функции K были посчитаны с учетом фотохимической модели изменения содержания NO_2 в сумерках и однократного рассеяния излучения.

Априорный средний профиль x_a и априорная матрица ковариации S_a получены из следующих соображений. Вектор x_a и матрица S_a построены для каждого календарного месяца на основе статистической обработки восстановленных в течение 20 лет на ЗНС профилей содержания NO_2 по методу (Елохов, Груздев, 2000). Для пограничного слоя в силу небольшого времени жизни NO_2 (около суток) и наличия основных источников эмиссии NO_2 в этом слое, использовалась другая процедура. Априорное приближение содержания $x_a^{\text{пор}}$ и его дисперсия $\sigma_{\text{пор}}$ для ПСА оцениваются из наклонного содержания двуокиси азота y_{84} , измеренного при зенитном угле 84°, по формуле:

$$x_a^{\text{погр.}} = \frac{y_{84} - K_{84}^{\text{стр}} y_{84}^{\text{стр}}}{K_{84}^{\text{погр}}} \quad (2)$$

$$\sigma_{\text{погр}} = 0.7x_a^{\text{погр.}}, \quad \text{если } x_a^{\text{погр.}} > 30 * 10^{14} \left[\frac{\text{МОЛ}}{\text{СМ}^2} \right] \quad (3)$$

$$\sigma_{\text{погр}} = 0.1x_a^{\text{погр.}}, \quad \text{если для } x_a^{\text{погр.}} \leq 30 * 10^{14} \left[\frac{\text{МОЛ}}{\text{СМ}^2} \right] \quad (4)$$

где $K_{84}^{\text{стр}} = 7.14$ – весовая функция для слоя стратосферы (Fayt, Van Roozendael, 2001), $y_{84}^{\text{стр}}$ – модельное содержание NO_2 в стратосфере (Елохов, Груздев, 2000), $K_{84}^{\text{погр}}$ – весовая функция для слоя. Все параметры относятся зенитному углу Солнца 84° .

Содержание NO_2 в пограничном слое полагалась статистически независимым от других слоев.

Восстановление профиля NO_2

В рассматриваемой схеме измерения оптимальной линейной оценкой с точки зрения минимальности среднеквадратичной погрешности является оценка (Пытьев, 2002):

$$\hat{x} = x_a + (K^T S_e^{-1} K + S_a^{-1})^{-1} K^T S_e^{-1} (y - K x_a) \quad (5)$$

$$S = S_a^{-1} + K S_e^{-1} K^T \quad (6)$$

На рис. 1(а) показан пример восстановления вертикального профиля NO_2 для вечерних сумерек 11 апреля 2010 г. Восстановленный профиль содержания NO_2 имеет все типичные черты для распределения NO_2 в атмосфере.

3. Анализ ошибок

Следуя рассматриваемой схеме измерения, общую ошибку восстановления можно разделить на комбинацию двух ошибок: ошибки сглаживания и ошибки связанной с шумом измерения (Rodgers, 2000). Общая ошибка описывается уравнением (6).

Усредняющим ядром (average kernel) (Rodgers, 2000) называется матрица описывающая чувствительность обратной задачи к вариациям в реальном профиле:

$$A = \frac{d\hat{x}}{dx} \quad (7)$$

Для каждого восстановленного в i -ом слое содержания NO_2 можно построить соответствующую строку матрицы A (рис. 2). В идеальной обратной задаче матрица A единичная, однако, в реальной обратной задаче профиль сглажен матрицей A . Пик i -ой строки матрицы A должен соответствовать i -ому элементу строки, а полуширина задает разрешение метода обратной задачи. Из рис. 2 следует, что метод чувствителен к слоям от 20 до 40 км и для этих

слоев разрешение составляет около 7 км. Восстановленный профиль можно рассматривать как реальный профиль в атмосфере с ошибкой, вносимой сглаживанием:

$$S_s = SS_a^{-1}S \quad (8)$$

Ошибка восстановления, связанная с шумом в измеряемой величине, характеризуется матрицей ковариации S_m :

$$S_m = SK^T S_e^{-1}KS \quad (9)$$

На рис. 1(б) построены стандартные отклонения для различных видов ошибок. Для стратосферы точность восстановления содержания NO_2 порядка 10%. Для пограничного слоя атмосферы она зависит от величины содержания NO_2 в этом слое и не превышает единиц на 10^{15} мол/см².

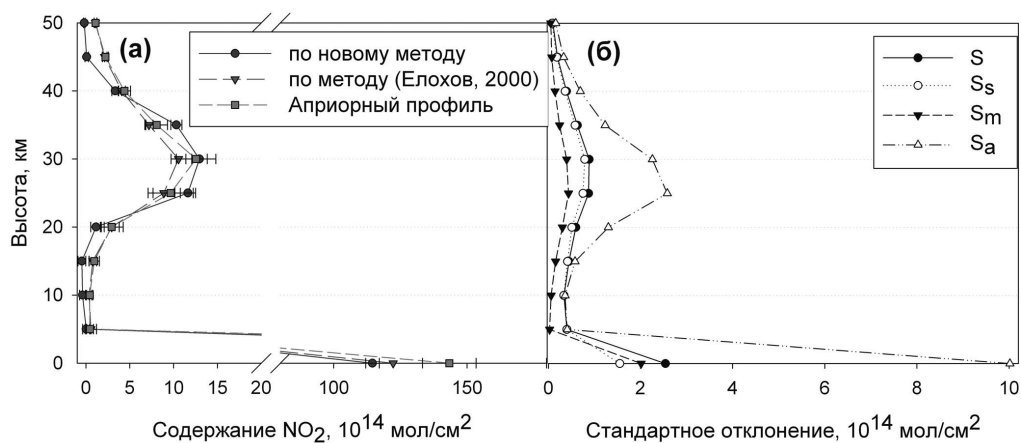


Рис. 1. (а) Профили NO_2 восстановленные для вечерних сумерек 11 апреля 2010 года: кружок – по новому методу, треугольник по методу (Елохов, Груздев, 2000), квадрат – априорный профиль; (б) стандартное отклонение для априорной ошибки, для общей ошибки для шума восстановления и для ошибки сглаживания

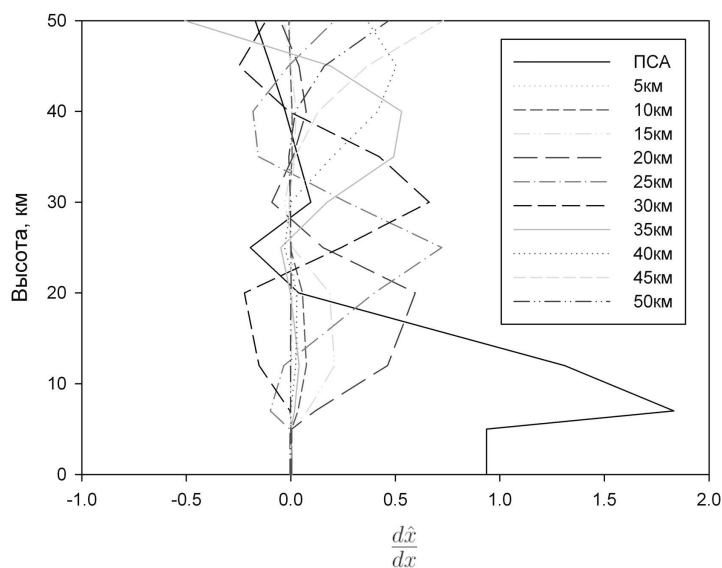


Рис. 2. Усредняющее ядро A для соответствующего восстанавливаемого слоя. Полуширина задает разрешение метода обратной задачи

Предварительная валидация нового метода

Валидация экспериментальных данных может быть выполнена на основе разных подходов. Один из подходов – проверка непротиворечивости математической модели результатам эксперимента. Для проверки такой непротиворечивости была рассчитана статистика $t = \sum_k \mathbf{S}^{-1} (\mathbf{y} - \mathbf{Kx}_a)$, которая обычно применяется при проверке статистических гипотез. В случае нормально распределенных \mathbf{y} и ϵ , статистика t имеет распределение χ_k^2 , где k – размерность \mathbf{y} и ϵ . При большом количестве степеней свободы $k \rightarrow \infty$ статистика t сходится по распределению к нормальному распределению $t \rightarrow N(k, 2k)$. В случае соответствия модели измерению, при использовании одностороннего критерия проверки гипотез высокие значения t маловероятны. В связи с этим единичные измерения с большим t должны быть подставлены под сомнения в первую очередь.

На рис. 3 показан ход стратосферного содержания NO_2 для всего массива данных вечерних наблюдений 2010 года. Для восстановленных содержаний NO_2 , имеющих малые значения статистики t , характерен существенно меньший разброс, чем для дней с большими значениями статистики t . Дни, имеющие большие значения t , будут подвергаться дальнейшему исследованию для определения возможных причин расхождения модели с экспериментом.

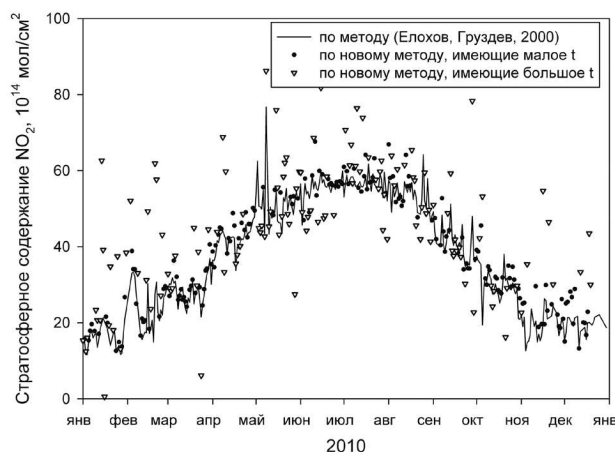


Рис. 3. Ход ежедневных стратосферных содержаний NO_2 восстановленный по методу (Елохов, Груздев, 2000) (чёрная линия) и по новому методу (точками) для вечерних наблюдений 2010 г. Кружок – измерения, имеющие большое значение t , треугольник – измерения, имеющие малое значение t

Также был использован второй подход к валидации – сравнение с результатами обработки ранее разработанным методом. Показанные на рис. 3 данные двух методов показывают совпадение основных черт сезонного хода и ежедневных вариаций содержания NO_2 в дни с низкими значениями статистики t .

В дальнейшем предполагается провести сравнения со спутниковыми измерениями.

Заключение

Представлено краткое описание нового метода восстановления профиля NO_2 по зенитным измерениям и первые результаты его применения. Для стратосферы метод имеет погрешность восстановления содержания NO_2 около 10%. Для пограничного слоя атмосферы точность зависит от величины содержания NO_2 в этом слое и составляет $1-3 \cdot 10^{15}$ мол/см². Для слоя 20-40 км, высотное разрешение метода составляет около 7 км. Первые сравнения

стратосферных содержаний NO_2 , восстановленных новым и используемым на сети ИФА РАН методами, показали, что данные в целом хорошо согласуются. Для оперативного контроля качества измерений предлагается использовать статистику χ^2 .

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантов РФФИ № 10-05-90014, 11-05-01175.

Литература

1. *Jacob D.* Introduction to Atmospheric Chemistry // Princeton University Press, 1999. 264 p.
2. *Fayt C., Van Roozendael M.* WinDOAS 2.1 Software User Manual // BELGIUM, 2001. 91 p.
3. *Hendrick F., Barret B., Van Roozendael M.* et al. Retrieval of nitrogen dioxide stratospheric profiles from ground-based zenith-sky UV-visible observations: validation of the technique through correlative comparisons // Atmospheric Chemistry and Physics Discussions. 2004. Т. 4. № 3. С. 2091-2106.
4. *McKenzie R.L., Johnston P.V., McElroy C.T.* et al. Altitude distributions of stratospheric constituents from ground-based measurements at twilight // Journal of Geophysical Research. 1991. Т. 96. № 8. p. 15499-15511.
5. *Platt U., Stutz J.* Differential Optical Absorption Spectroscopy: Principles and Applications. Springer, 2008. 597 p.
6. *Preston K.E., Jones R.L., Roscoe H.K.* Retrieval of NO_2 vertical profiles from ground-based UV-visible measurements: Method and validation // Journal of Geophysical Research. 1997. Т. 102. № D15. p. 19089-19097.
7. *Rodgers C.D.* Inverse Methods for atmospheric sounding // Singapore World Scientific, 2000. 240 С.
8. *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.
9. *Елохов А.С., Груздев А.* Измерения общего содержания и вертикального распределения NO_2 на Звенигородской научной станции // Физика атмосферы и океана, 2000. Т. 36. № 6. С. 831-846.
10. *Пытьев Ю.* Методы математического моделирования измерительно-вычислительных систем. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. 384 с.

On retrieval of nitrogen dioxide profile in Earth atmosphere from zenith scattering sunlight observations during twilight

V.A. Ivanov, A.S. Elokhov, O.V. Postylyakov

*A.M. Obukhov Institute of Atmospheric Physics,
Moscow Russian Academy of Sciences
119017, Moscow, Pyjevskiy per. 3
e-mail: victor.ivanov@list.ru*

Since 1990 spectral observations of the zenith scattering sunlight radiation are carried out at Zvenigorod Scientific Station of IAPh RAS. The observations are performed with MDR-23 spectrometer at twilight when solar zenith angle run from 84° to 96° . The paper presents the first results of development of a new method of NO_2 profile retrieval using these observations. The method has accurate mathematical approach to a priori information using, errors analysis and the estimation of measurement quality. The error of the stratosphere NO_2 content retrieval is approximately 10%. The error for the atmospheric boundary layer depends on the NO_2 content in the layer and is between $1 \cdot 10^{15}$ and $3 \cdot 10^{15}$ mol/cm². A comparison of the stratospheric NO_2 columns obtained by the new and the standard IAPh methods showed that data were generally good agreed.

Keywords: nitrogen dioxide, zenith scattering observations, profile, vertical distribution, stratosphere.