

Предварительные результаты наблюдения интегрального содержания двуокиси азота в приземном слое земной атмосферы в московском мегаполисе

В.А. Иванов, И.Б. Беликов, 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*

Приводятся предварительные результаты измерения двуокиси азота в пограничном слое атмосферы, выполненные на территории метеостанции МГУ им.М.В.Ломоносова. Кратко изложена методика оценки интегрального содержания двуокиси азота в пограничном слое атмосферы по комбинации спектральных измерений приходящего из зенита рассеянного солнечного излучения в дневное время и в сумеречный период. Выявлены временные вариации интегрального содержания NO_2 в широких пределах от фоновых значений (ниже порога обнаружения прибора $5 \cdot 10^{14}$ мол/см²) до величины $4 \cdot 10^{17}$ мол/см², что на два порядка превышает стратосферное содержание примеси.

Ключевые слова: двуокись азота, зенитный метод, пограничный слой атмосферы, урбанизированные районы, мониторинг.

Введение

Двуокись азота (NO_2) – одна из ключевых компонент участвующих в фотохимии озона и оказывающая влияние на кислотность дождевых осадков. Основным источником двуокиси азота является высокотемпературное сгорание топлива [1,2], поэтому ее содержание в пограничном слое атмосферы урбанизированных районов может значительно превышать содержание в фоновых условиях.

Проведенные наблюдения

Для разработки метода мониторинга содержания NO_2 в пограничном слое атмосферы над мегаполисом нами были выполнены измерения приходящего из зенита рассеянного излучения. Измерения выполнялись на территории метеостанции Московского Государственного Университета им. М.В. Ломоносова с апреля 2008 по май 2009 года с перерывами. Для восстановления содержания NO_2 использовался разработанный нами спектральный дистанционный метод, основанный на регистрации рассеянного в зените солнечного излучения [3].

Для регистрации спектра солнечного излучения, мы применяли прибор на основе спектрометра изображения ORIEL™ MS-260i и охлаждаемой до -60°C ПЗС матрицы InstaSpec™ VI CCD (1024*256 пикселей). В спектрометре была установлена дифракционная решётка с 1200шт/мм и входная щель шириной 200мкм, позволяющие получать спектры со спектральным разрешением 0.7нм. Для подвода света к щели спектрометра от входного объ-

ектива с полем зрения 6° использовался 0.75м световод, устраняющий влияние поляризации рассеянного атмосферой света. Для обработки спектров использовался спектральный диапазон 430-455нм. Использовались сечения поглощения NO_2 [4], O_4 [5], O_3 [6], H_2O [7] и сечение Ринг-эффекта [8]. Учитывался спектральный сдвиг и сжатие спектра.

Методика обработки измерений

Метод состоит из пяти этапов. На первом этапе: напрямую из спектральных измерений днем и в сумерки с помощью метода дифференциальной спектроскопии (DOAS) [9] определяют наклонное содержание двуокиси азота во всей толще атмосферы. Чтобы учесть вклад стратосферы и свободной тропосферы используют сумеречный метод восстановления профиля газовой примеси в этих слоях [10]. Поскольку измерения за содержанием двуокиси азота в пограничном слое атмосферы проводятся в светлое время суток, необходимо привести стратосферное содержание NO_2 ко времени дневного наблюдения.

На четвертом этапе: решается основное уравнение метода (1), где коэффициент послойной воздушной массы рассчитывается с помощью метода переноса излучения и зависит от входных параметров модели переноса излучения.

$$X - \int m_{cmp}(h) \cdot n_{cmp}(h) dh = \int m_{ПСА}(h) \cdot n_{ПСА}(h) dh \quad (1)$$

Суммарная ошибка метода восстановления (2) состоит из ошибки восстановления наклонного содержания (для нашего прибора это $\varepsilon_{НС} \sim 5 \cdot 10^{14}$ мол/см²), ошибки восстановления профиля распределения содержания NO_2 в стратосфере и свободной тропосфере ($\varepsilon_{проф_cmp} \sim 7\%$), ошибки расчета послойной воздушной массы для стратосферы и свободной тропосферы ($\varepsilon_{ПВМ_cmp} \sim 1\%$) и ошибки расчета послойной воздушной массы (ПВМ) для пограничного слоя атмосферы ($\varepsilon_{ПСА}$), зависящей от величины неопределенностей во входных параметрах модели переноса излучения при различных зенитных углах солнца (ZA). Это такие параметры, как, альbedo земной поверхности (A), характеристики облачности (его оптическая толщина (τ), нижняя граница облачности (h), вид высотного профиля NO_2 ($проф_NO_2$), а также некоторые другие (например: аэрозоль).

$$\varepsilon = \varepsilon_{НС} + \varepsilon_{проф_cmp} + \varepsilon_{ПВМ_cmp} + \varepsilon_{ПСА}(ZA, A, \tau, h, проф_NO_2, аэрозоль, \dots) \quad (2)$$

В работе [3] нами был проведен анализ влияния неопределенностей входных параметров модели переноса излучения ($A, \tau, h, проф_NO$) на погрешность $\varepsilon_{ПСА}$ расчета послой-

ной воздушной массы. Причем неопределенности в задании входного параметра могут быть вызваны, как погрешностью измерения параметра, так и отсутствием данных о нем. Для каждого параметра были определены границы изменения ПВМ приземного слоя атмосферы при вариации параметра в пределах его неопределенности. Для этого использовалась модель переноса излучения (МПИ) МСС++ [11]. Среднее значение ПВМ

$$\bar{A} = \frac{A_{\max} + A_{\min}}{2} \quad (3)$$

используется при восстановлении содержания двуокиси азота. Ошибка, вносимая такой оценкой ПВМ будет определяться равенством

$$\varepsilon = \left(\frac{A_{\max}}{\bar{A}} - 1 \right) * 100, [\%] \quad (4)$$

Ошибки восстановления приведены в Таблицах 1 и 2.

Таблица 1. Ошибки восстановления интегрального содержания NO_2 в ПСА, вносимые возможными вариациями параметров МПИ в безоблачных условиях (А-альbedo земной поверхности)

Варьируемый параметр МПИ	Ошибки (дополнительные условия)	
	А=0.05 (лето)	А=0.34 (зима)
Тип нормированного профиля	15%	10%
Альbedo	4% (А±0.02)	10% (А±0.09)

Таблица 2. Ошибки восстановления интегрального содержания NO_2 в ПСА, вносимые возможными вариациями параметров МПИ. А-альbedo земной поверхности, τ -оптическая толщина облачности, h – высота нижней границы облачности

Варьируемый параметр МПИ	Ошибки (дополнительные условия)	
	А=0.05 (лето)	А=0.34 (зима)
Тип нормированного профиля	5.5% ($\tau=16$; h=1.5 км)	2.5% ($\tau=16$; h=1.5 км)
Нижняя граница облачности	0.3%	1.5%
Оптическая толщина облачности	6%	15%
Альbedo (±0.02 для А=0.05; ±0.09 для А=0.34)	1.5% ($\tau=16$)	6% ($\tau=16$)

Предварительные результаты наблюдений

С апреля 2008г по май 2009г. на территории МГУ было выполнено 15410 измерений спектра рассеянного излучения. В июле-августе 2008г., ноябре 2008г. – январе 2009г. наблюдения не проводились. Время измерения каждого спектра зависело от потока излучения и занимало в среднем 2 секунды. На основе каждого измерения была получена оценка интегрального содержания примеси в пограничном слое. Максимальное значение интегрального содержания (ИС) за период наблюдений составило $3.6 \cdot 10^{17}$ мол/см². Минимальное значение ИС было равно порогу обнаружения прибора $5 \cdot 10^{14}$ мол/см².

20.02.2009 Москва, МГУ

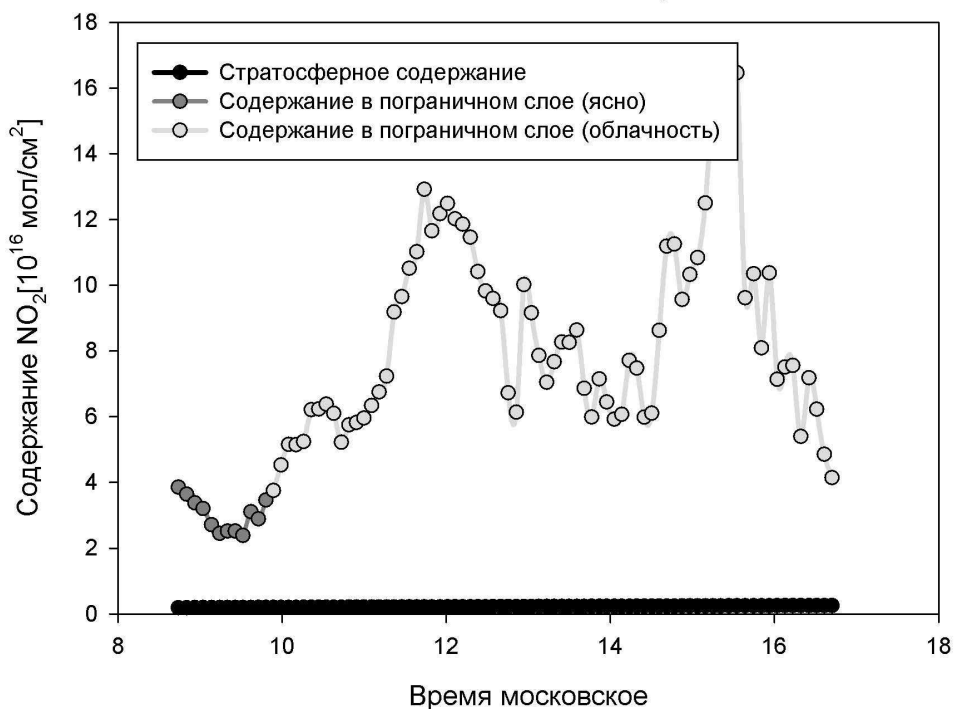


Рис. 1. Интегральное содержание двуокиси азота над территорией метеостанции МГУ в день с наличием сплошной облачности (20.02.2009). Зеленым цветом выделены измерения при наличии сплошной облачности. Красный цвет означает наличие просветов. Черный цвет – интегральное содержание в стратосфере

23.04.2009 Москва, МГУ

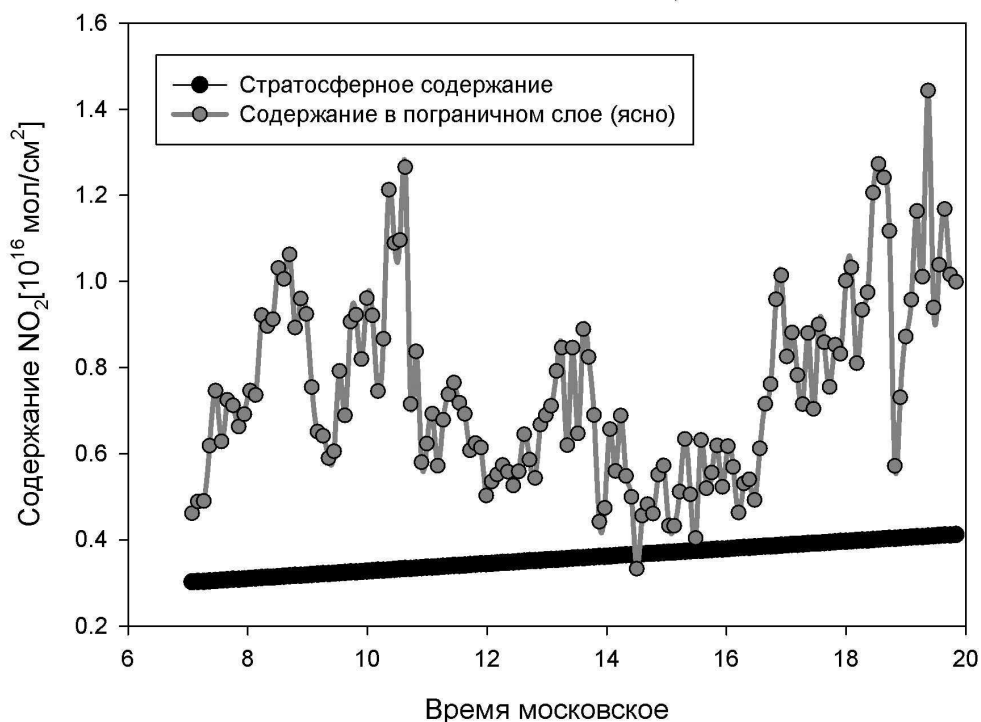


Рис. 2. Содержание двуокиси азота над территорией метеостанции МГУ в день, когда облачность отсутствовала (23.04.2009). Красным цветом выделены измерения при отсутствии облачности. Черный цвет – интегральное содержание в стратосфере

В нашем методе оценки содержания NO_2 в пограничном слое атмосферы предполагается наличие сплошной облачности или полное отсутствие ее. На рис. 2 и 3 показаны два характерных примера восстановления содержания NO_2 в пограничном слое атмосферы. По виду графика потока регистрируемого излучения и данным интернет источника [http://meteo.infospace.ru] были отобраны день со сплошной облачностью 20.02.2009 (рис. 2) и день с ясными условиями 23.04.2009 (рис. 3). Содержания примеси в эти дни отличались значительно (на порядок). Для сравнения на графиках приведены восстановленные содержания NO_2 в стратосфере (единицы на 10^{15} мол/см², черная кривая).

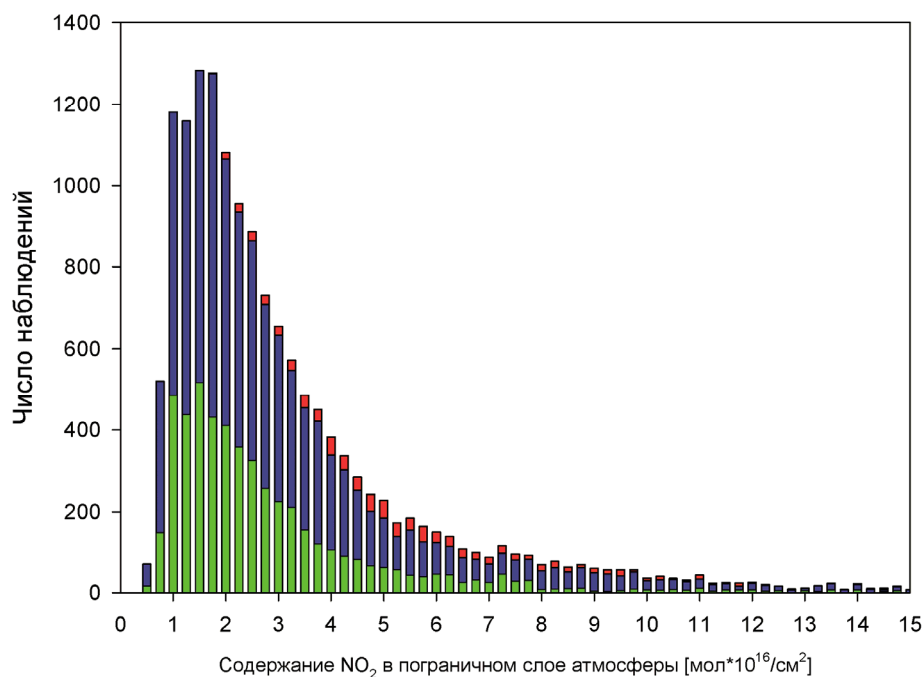


Рис. 3. Гистограмма распределения содержания двуокиси азота по числу наблюдаемых значений содержания. Зеленым цветом выделены дни с отсутствием облачности (бальность облачности меньше 3) и возможной ошибкой восстановления 25%. Синий цвет показывает дни с высокой облачностью (высота нижней границы облачности выше 450 м) и возможной ошибкой восстановления 15% (лето) и 30% (зима). Красным цветом показаны наблюдения при низкой облачности со значительной ошибкой восстановления, которая может достигать нескольких сотен процентов

На Рисунке 1 показана гистограмма распределения ИС двуокиси азота в пограничном слое атмосферы по числу наблюдений. ИС примеси в интервале $1.5-2 \cdot 10^{16}$ мол/см² наблюдалось наиболее часто в период наблюдений.

Зеленым цветом выделены дни с отсутствием облачности (бальность облачности меньше 3). Число таких измерений – 5141. Относительная суммарная ошибка восстановления ИС в соответствии с формулой (1) и таблицей 1 при условии, что общее наклонное содержание равно $1.5 \cdot 10^{16}$ мол/см², а содержания NO_2 в стратосфере $0.4 \cdot 10^{16}$ мол/см², равна:

$$\varepsilon = 4\% + 2\% + 0.3\% + 20\% \sim 26\% \quad (\text{зима и лето}) \quad (5)$$

Синий цвет показывает дни с высокой облачностью (высота нижней границы облачности выше 450 м). На такие дни пришлось 9393 измерения. В этом случае ошибка восстановления для тех же условий, равна:

$$\varepsilon = 4\% + 2\% + 0.3\% + 25\% \sim 31\% \text{ (зима)} \quad (6.1)$$

$$\varepsilon = 4\% + 2\% + 0.3\% + 15\% \sim 21\% \text{ (лето)} \quad (6.2)$$

Красным цветом показаны наблюдения при низкой облачности со значительной ошибкой восстановления, которая может достигать нескольких сотен процентов. Число дней с низкой облачностью было невелико. В эти дни было зарегистрировано 845 измерений.

Заключение

По предварительным результатам наших наблюдений на территории МГУ, выполненным в 2008-2009 г.г., наиболее вероятное значение ИС NO₂ в пограничном слое атмосферы составляет $1.5-2 \cdot 10^{16}$ мол/см². При этом зарегистрировано значительное число случаев наблюдения высокого ИС двуокиси азота ($>4 \cdot 10^{16}$ мол/см²). Разработанный нами спектральный метод может успешно применяться в урбанизированных районах в условиях сильного загрязнения пограничного слоя для мониторинга NO₂ и валидации спутниковых измерений. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №08-05-01046.

Литература

1. *Solomon S., Qin D., Manning M., Chen Z., Marquis M., Averyt K.B., Tignor M., Miller H.L.* IPCC, 2007: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change // Cambridge, United Kingdom: Cambridge University Press. 2007.
2. *Delmas R., Serça D., Jambert C.* Global inventory of NO_x sources // *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 1997. V.48. №.1-2. P. 51 – 60.
3. *Иванов В.А., Постыляков О.В.* Оценка интегрального содержания NO₂ в пограничном слое атмосферы по наблюдениям рассеянной в зените солнечной радиации // *Журнал оптики атмосферы*, 2010, №6, в печати.
4. *Bogumil, K., Orphal, J. & Burrows, J.P.*, 2000. Temperature dependent absorption cross sections of O₃, NO₂, and other atmospheric trace gases measured with the SCIAMACHY spectrometer. // Paper presented at ERS-ENVISAT Symposium, Eur. Space Agency, Gothenburg, Sweden. 2002.

5. *Harder, J.W. & Brault, J.W.*, 1997. Atmospheric measurements of water vapor in the 442-nm region. // *J. Geophys. Res.*, 1997. V.102. №5. P.6245-6252.
6. *Hermans, C. et al.*, Absorption cross-section of the collision-induced bands of oxygen from UV to the NIR. St. Peterburg, Russia // paper present at NATO Advanced Research Workgroup, Weakly Interacting Molecular Pairs: Unconventional Absorbers of Radiation in the Atmosphere. 2002.
7. *Vandaele, A.C. et al.*, Measurements of the NO₂ absorption cross-section from 42,000cm⁻¹ to 10000cm⁻¹ (238-1000nm) at 220 K and 294 K. // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1998. V.59. №3-5 P.171-184.
8. *Chance K.V., Spurr R. J. D.* Ring effect studies: Rayleigh scattering, including molecular parameters for rotational Raman scattering, and the Fraunhofer spectrum // *Applied Optics*, 1997. V.36, №21, P. 5224-5230.
9. *Platt U., Slutz J.* Optical Absorption Spectroscopy. Principles and Applications. // Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2008. 597 p.
10. *Елохов А.С., Груздев А.Н.* Измерения общего содержания и вертикального распределения NO₂ на Звенигородской научной станции. // *Известия РАН. Физика атмосферы и океана*, 2000, Т.36, №6, С. 831-846.
11. *О.В. Постыляков.* Модель переноса радиации в сферической атмосфере с расчетом послонных воздушных масс и некоторые ее приложения. // *Известия РАН, Физика атмосферы и океана*. 2004. Т. 40. №3. С. 314-329.

Preliminary results of boundary layer nitrogen dioxide integral content in Moscow area.

V.A. Ivanov, A.S. Elokhov, O.V. Postylyakov, I.B. Belikov

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

Preliminary results on the integral nitrogen dioxide content in the atmospheric boundary layer measured at the territory of the meteorological station of M.V.Lomonosov Moscow State University is presented. A new method for the estimation of the integral NO₂ content in the boundary layer of the atmosphere by a combination of spectral measurements incoming from the zenith scattered solar radiation in the daytime and in the twilight period is described shortly. Nitrogen dioxide contents have significant time variation from background value ($5 \cdot 10^{14}$ mol/cm²) to high value $4 \cdot 10^{17}$ mol/cm²

Keywords: *nitrogen dioxide, zenith scattering observations, boundary layer, monitoring, urban areas.*