

УДК 551.510.41

Измерения общего содержания закиси азота вблизи Санкт-Петербурга

М.А. Кшевецкая, А.В. Поберовский, Ю.М. Тимофеев*

Санкт-Петербургский государственный университет
198504, г. Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, 1

Поступила в редакцию 5.09.2011 г.

На основе наземных измерений солнечного ИК-излучения с высоким спектральным разрешением впервые в России получено общее содержание (ОС) N_2O за период более года (1 апреля 2009 – 1 мая 2010 гг.) вблизи Санкт-Петербурга. Оценки сверху случайной компоненты погрешностей измерений ОС дают значение ~ 3%, систематические погрешности не превышают 5–7%. Измеренные значения ОС N_2O находятся в диапазоне $(6,25–6,8) \cdot 10^{18}$ молек./см². Среднегодовые значения ОС N_2O для разных спектральных интервалов находятся в диапазоне значений $(6,46–6,52) \cdot 10^{18}$ молек./см² и хорошо согласуются со среднегодовыми значениями ОС, полученными для ряда станций NDACC.

Ключевые слова: газовый состав, дистанционные методы, закись азота, тренды; gas composition, remote sensing, nitrous oxide, trends.

Введение

Закись азота входит в четверку наиболее важных антропогенных парниковых газов в атмосфере Земли (после CO_2 , CH_4 и CFC-12). Ее относительный вклад в процессы радиационного нагревания атмосферы составляет примерно 6% [1], при этом необходимо отметить большое время жизни N_2O в атмосфере, превышающее 100 лет [2]. Закись азота также играет ключевую роль в фотохимии стратосферного озона, поскольку основная часть N_2O , разрушаясь в стратосфере (процессы фотодиссоциации и реакции с возбужденным кислородом), является важнейшим источником реактивного азота (NO , NO_2).

Согласно современным оценкам вклад антропогенных источников (сельскохозяйственные земли, промышленность, сгорание ископаемого топлива) в глобальный бюджет N_2O составляет примерно 30–40% [3]. Среди естественных источников (~ 60–70% бюджета N_2O) необходимо отметить эмиссии океанов, тропических почв, влажных тропических лесов.

Измерения тропосферного N_2O показывают постоянный рост его содержания ~ 3% за 10-летие [1], при этом содержание закиси азота с 1950 г. увеличилось более чем на 15%. Мониторинг содержания N_2O в атмосфере регулярно осуществляют локальными и дистанционными (наземными и спутниковыми) методами. Необходимо отметить, что на данный момент спутниковые затменные измерения позволяют получать информацию о содержании N_2O только для верхней тропосферы, стратосферы и мезосферы

[4]. Данные надирного зондирования (прибор IASI) позволяют получать общее содержание N_2O [5].

Основной объем информации о содержании N_2O в тропосфере обеспечивают две международные сети наземных станций: NOAA/ESRL/GMD CCGG (локальные измерения концентраций N_2O в пограничном слое тропосферы) [6] и NDACC (наземные спектроскопические измерения общего содержания N_2O) [7].

Регулярный мониторинг общего содержания (ОС) N_2O в России до сих пор не производился. Только в 1974–1976 гг. сотрудниками ИФА были осуществлены измерения ОС N_2O в различных регионах СССР [8].

1. Измерения спектров солнечного излучения и методика интерпретации

Регулярные наземные спектроскопические измерения ОС N_2O проводятся вблизи Санкт-Петербурга (г. Петродворец, около 30 км к юго-западу от центра мегаполиса; 59,88° с.ш., 29,83° в.д., 20 м над уровнем моря) начиная с января 2009 г. Регистрация ИК-спектров прямого солнечного излучения с высоким спектральным разрешением осуществляется с помощью комплекса, созданного на физическом факультете СПбГУ на базе Фурье-спектрометра Брукер, описанного в работах [9–11]. В настоящей статье анализируются результаты измерений ОС N_2O за период с апреля 2009 г. по май 2010 г.

За указанный период измерения проводились 89 солнечных дней, при этом для разных дней было проведено от одной до пяти серий из 3–7 измерений со спектральным разрешением $0,005 \text{ см}^{-1}$. Отношение

* Марина Алексеевна Кшевецкая (kshevetskaya.marina@gmail.com); Анатолий Васильевич Поберовский; Юрий Михайлович Тимофеев.

сигнал-шум в различные дни и для различных спектральных интервалов варьировалось примерно от 300 до 500 (см. далее). Определение ОС N_2O по ИК-спектрам прямого солнечного излучения осуществлялось с помощью международной программы SFIT2 (version 3.92), рекомендованной для использования на станциях NDACC.

В качестве источника информации о параметрах тонкой структуры линий молекулярного поглощения использовалась спектроскопическая база данных HITRAN-2004. В табл. 1 указаны спектральные интервалы, используемые для определения ОС N_2O в атмосфере, и их характеристики (информативность интервала и интенсивность поглощения в центре линии согласно [12], а также среднее отношение сигнал-шум (по результатам анализа наших измерений)).

Таблица 1

Характеристики спектральных интервалов, используемых для определения ОС N_2O в атмосфере

Номер интервала	Спектральный интервал, cm^{-1}	Информативность	Интенсивность поглощения в центре линии, %	Отношение сигнал-шум
1	2446,250–2446,995	726	63,9	298
2	2447,300–2447,750	531	63,7	269
3	2551,435–2552,400	1199	99,1	572

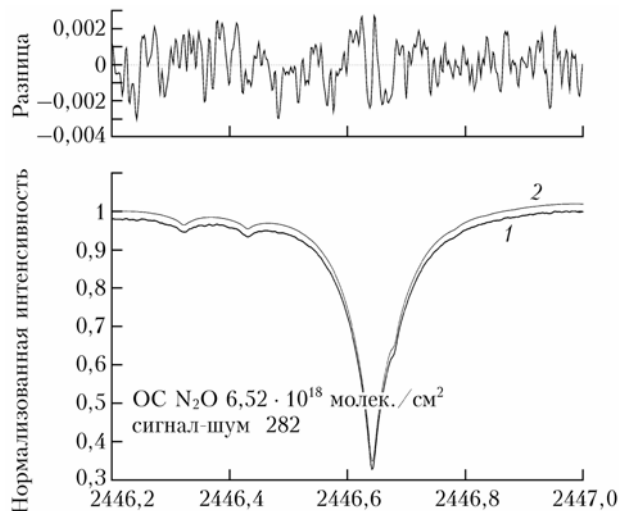
Видно, что максимальная информативность и наибольшее отношение сигнал-шум при значительном поглощении характерны для третьего спектрального интервала ($2551,435–2552,400 cm^{-1}$).

На рис. 1 приведены измеренные и рассчитанные спектры прямого солнечного излучения, а также разница между ними для трех спектральных интервалов.

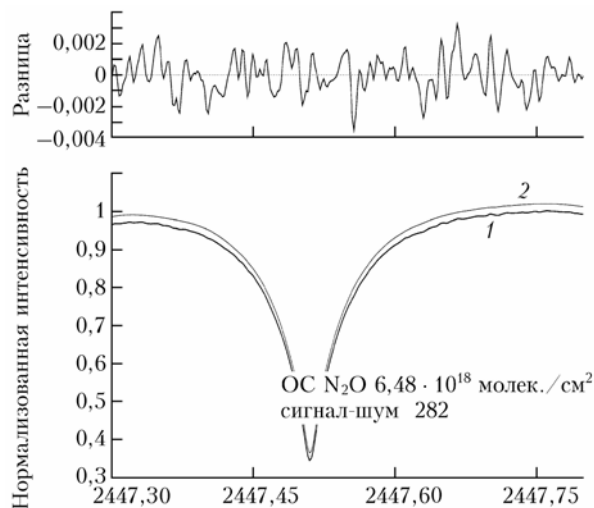
Расчетный и измеренный спектры на рис. 1 сдвинуты относительно друг друга на 0,02 отн. ед. Указаны также соотношение сигнал-шум и величина ОС N_2O , полученные при интерпретации данных спектров. Значения разницы (между измеренными и рассчитанными спектрами) составляют 0,2–0,6% пропускания и согласуются с величинами отношений сигнал-шум, реализованными в наших измерениях в соответствующих спектральных интервалах.

Погрешность, оцениваемая при решении обратной задачи программой SFIT2, учитывает только случайную компоненту погрешностей измерения спектров солнечного излучения и составляет 0,8–1,0%. Значения случайных погрешностей измерений ОС газа в атмосфере можно также оценить, анализируя изменчивость ОС в течение продолжительных серий измерений при стабильном состоянии атмосферы и постоянной работе аппаратуры. Наш анализ таких серий дает верхнюю границу погрешностей измерений ОС ~ 3%.

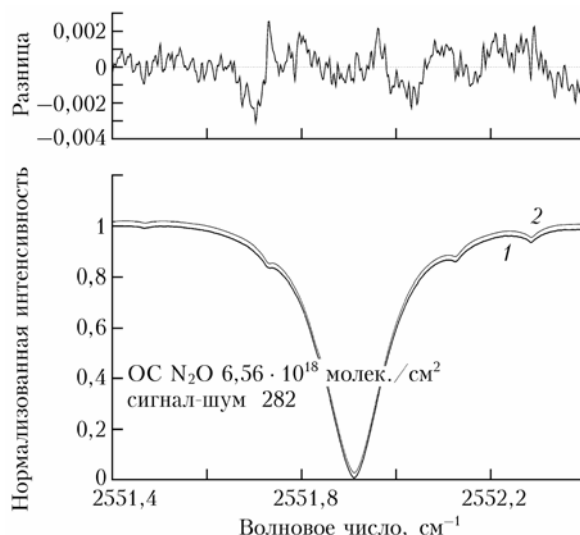
Другими источниками погрешностей являются погрешности задания параметров тонкой структуры



а



б



в

Рис. 1. Измеренные (11 сентября 2009 г. в 17:20, кривая 1) и рассчитанные (2) спектры прямого солнечного излучения: а – 2446,250–2446,995; б – 2447,300–2447,750; в – 2551,435–2552,400 cm^{-1}

молекулярного поглощения (задание интенсивностей, полуширин и т.д. спектральных линий), отличие используемых входных данных о состоянии атмосферы и характеристиках измерительной аппаратуры от реальных. Оценки полной погрешности измерений ОС N₂O, приведенные в различных работах (см., например, [13–15]), составляют, в зависимости от используемого спектрального интервала, порядка 5–7%.

2. Результаты измерений ОС N₂O и их анализ

На рис. 2 представлены три ряда значений ОС N₂O, полученных при независимой интерпретации спектров в спектральных интервалах, указанных в табл. 1.

Средние значения ОС, рассчитанные для этих трех рядов за весь период наблюдения (апрель 2009 г. – май 2010 г.), составили: $6,48 \cdot 10^{18}$ молек./см² (2446,250–2446,995 см⁻¹), $6,46 \cdot 10^{18}$ молек./см² (2447,300–2447,750 см⁻¹) и $6,52 \cdot 10^{18}$ молек./см² (2551,435–2552,400 см⁻¹). Таким образом, систематическая разница между рядами значений ОС N₂O, представленными на рис. 2, составляет менее 1%.

В дальнейшем будем анализировать значения ОС, полученные для третьего, наиболее информативного спектрального интервала 2551,435–2552,400 см⁻¹. За указанный период значения ОС N₂O варьировались от $6,25 \cdot 10^{18}$ до $6,8 \cdot 10^{18}$ молек./см². Из имеющихся данных измерений и рис. 2 трудно однозначно указать на наличие сезонного хода в ОС закиси азота вблизи Санкт-Петербурга. Можно заметить, однако, небольшое превышение значений ОС в зимний период. Отметим, что авторы [16] обнаружили сезонный ход в данных приземных концентраций N₂O на некоторых наземных станциях локальных измерений с амплитудой ~ 0,1–0,3% с максимумом также в зимние месяцы.

Сравнение результатов наших измерений с измерениями на ряде станций NDACC с близкими широтами (рис. 3) показало хорошее согласие, хотя измерения на этих станциях относятся к 2006 и 2007 гг.

(данные заимствованы с сайта [7], данные измерений за 2009–2010 гг. в настоящее время недоступны). Разброс значений ОС N₂O на разных станциях составляет $(6,25–6,9) \cdot 10^{18}$ молек./см². Еще больший разброс $(5,8–7,3) \cdot 10^{18}$ молек./см² получен в работе [14].

Количественное сравнение результатов измерений ОС N₂O, проведенных на различных станциях NDACC, приведено в табл. 2, в которой даны среднегодовые значения ОС N₂O и характеристики среднеквадратической изменчивости ОС в течение года (%).

Таблица 2
Сравнение измерений СПБГУ с измерениями ОС N₂O на различных станциях NDACC

Станция	Среднегодовое ОС N ₂ O, 10 ¹⁸ молек./см ²	СКО, %
Бремен (Германия 53°04' с.ш.)	6,46	1,5
Торонто (Канада 43°39' с.ш.)	6,49	1,6
Харестуа (Норвегия 60°12' с.ш.)	6,58	2,1
Сен-Дени (Франция 48°56' с.ш.) [13]	6,6	–
СПБГУ* (Россия 59°53' с.ш.)	6,52	1,7

* Данные для спектрального интервала 2551,435–2552,400 см⁻¹.

Все среднегодовые значения ОС N₂O на различных станциях измерений близки и находятся в диапазоне значений $(6,46–6,6) \cdot 10^{18}$ молек./см². Из табл. 2 видно, что СК вариации ОС N₂O в течение года для различных станций имеют близкие значения и в среднем составляют ~ 2%.

Сравнение результатов измерений 1974–1976 гг. в различных регионах СССР [8] с нашими данными с учетом малости пространственных вариаций ОС N₂O позволяет оценить долговременный тренд за период 1975–2009 гг.

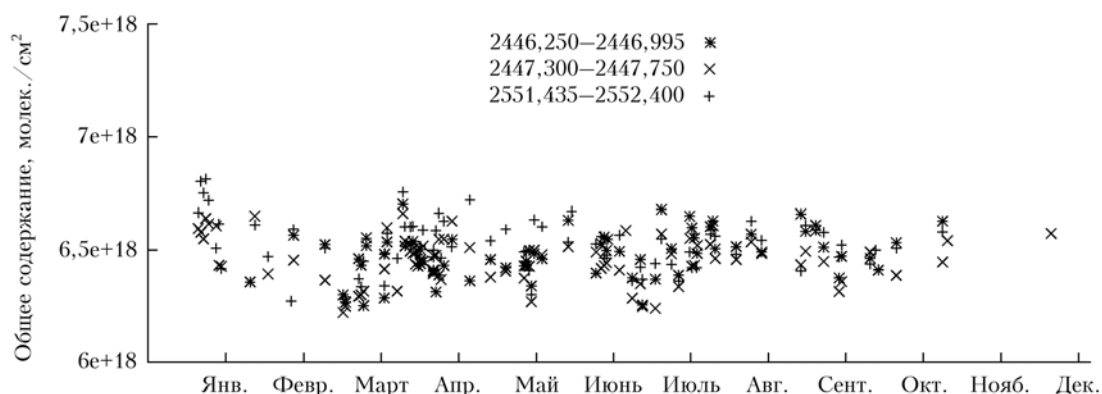


Рис. 2. Общее содержание N₂O вблизи Санкт-Петербурга, полученное по измерениям в различных спектральных интервалах

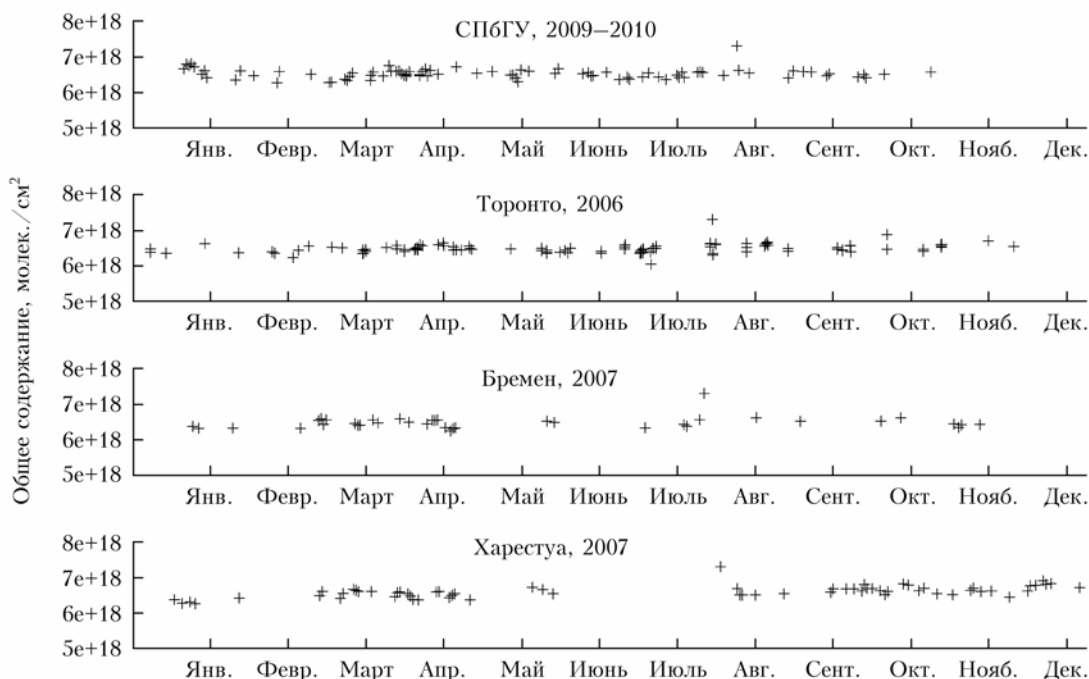


Рис. 3. Сравнение результатов измерений, полученных нами, и на ряде станций NDACC с близкими широтами

Если использовать приведенное в заключении статьи [8] значение ОС N_2O , равное $0,220 \text{ атм} \cdot \text{см}$, что соответствует $5,92 \cdot 10^{18} \text{ молек./см}^2$, то оценка тренда дает завышенное значение $\sim 3\%$ за 10-летие (по отношению к значению 1975 г.). Это завышение, вероятно, обусловлено относительно высокой погрешностью измерений в работе [8].

Заключение

На основе наземных измерений солнечного ИК-излучения с высоким спектральным разрешением впервые в России получены ОС N_2O за период более года (1 апреля 2009 — 1 мая 2010 гг.). Интерпретация этих измерений была осуществлена с помощью международной программы SFIT. Оценки сверху случайной компоненты погрешностей измерений ОС дают значение $\sim 3\%$, систематические погрешности не превышают $5\text{--}7\%$.

1. Измеренные значения ОС N_2O зависят в определенной степени от используемого спектрального интервала спектра солнечного излучения и находятся в диапазоне $(6,25\text{--}6,8) \cdot 10^{18} \text{ молек./см}^2$. Такая изменчивость обусловлена погрешностями измерений спектров солнечного излучения, вариациями состояния атмосферы и т.д.

2. Среднегодовые значения ОС N_2O для разных спектральных интервалов находятся в диапазоне значений $(6,46\text{--}6,52) \cdot 10^{18} \text{ молек./см}^2$ и хорошо согласуются со среднегодовыми значениями ОС, полученными для ряда станций NDACC.

3. С 1975 г. ОС N_2O увеличилось примерно на 9% по сравнению с измерениями [8], что соответствует оценке тренда ОС $\sim 3\%$ за десятилетие.

Данные, использованные в настоящей статье, были получены на сайте Network for the Detection of Atmospheric Composition Change (см. <http://www.ndacc.org>).

Работа выполнена при частичном финансировании РФФИ, грант № 08-05-00857-а, Минобрнауки, гранты РНП № 2.1.1/1138 и 2.2.1.1/3846, госконтрактов № П969 от 27.05.2010 и № 16.740.11.0048 ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы».

1. *Climate Change 2007: The Physical Sciences Basis*. IPCC. <http://ipcc-wg1.ucar.edu/wg1/wg1-report.html>
2. *Montzka S.A., Fraser P.J. (lead authors)*. WMO (World Meteorological Organization), Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2002, Global Ozone Research and Monitoring Project – Report N 47. P. 498. Geneva, 2003.
3. URL: <http://www.epa.gov/nitrousoxide/sources.html>
4. *Strong K., Wolff M.A., Kerzenmacher T.E., Walker K.A., Bernath P.F., Blumenstock T., Boone C., Catoire V., Coffey M., De Maziure M., Demoulin P., Duchatelet P., Dupuy E., Hannigan J., Höpfner M., Glatthor N., Griffith D.W.T., Jin J.J., Jones N., Jucks K., Kuellmann H., Kuttippurath J., Lambert A., Mahieu E., McConnell J.C., Mellqvist J., Mikuteit S., Murtagh D.P., Notholt J., Piccolo C., Raspollini P., Ridolfi M., Robert C., Schneider M., Schrems O., Semeniuk K., Senten C., Stiller G.P., Strandberg A., Taylor J., Tétard C., Toohay M., Urban J., Warneke T., Wood S.* Validation of ACE-FTS N_2O measurements // *Atmos. Chem. Phys.* 2008. V. 8. P. 4759–4786. doi: 10.5194/acp-8-4759-2008.
5. *Ricaud P., Attie J.-L., Teysseire H.* Equatorial total column of nitrous oxide as measured by IASI on MetOp-A: implications for transport processes // *Atmos. Chem. Phys.* 2009. V. 9. P. 3947–3956.
6. URL: <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/flask.html>
7. URL: <http://www.ndsc.ncep.noaa.gov>

8. *Ахмедов Ш.А., Габриелян А.Г., Фокеева Ф.Е., Юрганов Л.Н.* Определение содержания закиси азота во всей толще атмосферы // Изв. РАН. Физ. атмосфер. и океана. 1978. Т. 14, № 9. С. 939–944.
9. *Поберовский А.В.* Наземные измерения ИК-спектров солнечного излучения с высоким спектральным разрешением // Оптика атмосфер. и океана. 2010. Т. 23, № 1. С. 56–58.
10. *Поберовский А.В., Поляков А.В., Тимофеев Ю.М.* Измерения общего содержания фтористого водорода в атмосфере вблизи Санкт-Петербурга // Изв. РАН. Физ. атмосфер. и океана. 2010. Т. 46, № 2. С. 286–288.
11. *Поберовский А.В., Макарова М.В., Ракутин А.В., Ионов Д.В., Тимофеев Ю.М.* Изменчивость общих содержаний климатически активных газов по наземным спектроскопическим измерениям с высоким разрешением // Докл. РАН. 2010. Т. 432, № 2. С. 257–263.
12. *Meier A., Toon G.C., Rinsland C.P., Goldman A., Hase F.* Spectroscopic Atlas of Atmospheric Microwindows in the Middle Infra Red. Kiruna: Sweden IRF Inst. Space Phys. 2004. doi: 10.1016/j.jqsrt.2005.04.002.
13. *Senten C., De Maziere M., Dils B., Hermans C., Kruglanski M., Neefs E., Scolas F., Vandaele A.C., Vanhaelewyn G., Vigouroux C., Carleer M., Coheur P.F., Fally S., Barret B., Baray J.L., Delmas R., Leveau J., Metzger J.M., Mahieu E., Boone C., Walker K.A., Bernath P.F., Strong K.* Technical Note: New ground-based FTIR measurements at Ile de La Reunion: observations, error analysis, and comparisons with independent data // Atmos. Chem. Phys. 2008. V. 8. P. 3483–3508. doi: 10.5194/acpd-8-827-2008.
14. *De Maziere M., Barret B., Blumenstock T., Buchwitz M., de Beek R., Demoulin P., Fast H., Gloudemans A., Griessfeller A., Griffith D., Ionov D., Janssens K., Jones N., Mahieu E., Melleqvist J., Mittermeier R.L., Notholt J., Rinsland C., Schrijve H., Schultz A., Smale D., Strandberg A., Strong K., Sussmann R., Warneke T., Wood S.* Comparisons between SCIAMACHY scientific products and ground-based FTIR data for total column of CO, CH₄ and N₂O // Proc. of the Second Workshop on the Atmospheric Chemistry Validation of ENVISAT (ACVE-2) ESA-ESRIN, Frascati, Italy, 3–7 May 2004 (ESA SP-562, August 2004) ESC02MDM.
15. *Sung K., Skelton R., Walker K.A., Boone C.D., Fu D., Bernath P.F.* N₂O and O₃ arctic column amounts from PARIS-IR observations: Retrievals, characterization and error analysis // J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer. 2007. V. 107, N 3. P. 385–406. doi: 10.1016/j.jqsrt.2007.03.002.
16. *Xun Jiang, Wai Lim Ku, Run-Lie Shia, Qinbin Li, James W.E., Ronald G.P., Yuk L. Yung.* Seasonal cycle of N₂O: Analysis of data // Global biogeochemical cycles. 2007. V. 21. GB1006. P. 12. doi: 10.1029/2006GB002691.

M.A. Kshevetskaya, A.V. Poberovsky, Yu.M. Timofeyev. Measurements of N₂O total column amount in the vicinity of St. Petersburg.

For the first time in Russia, N₂O total column amounts have been retrieved from ground-based IR measurements of solar radiation with a high spectral resolution during more than 1 year (1 April 2009 – 1 May 2010). The upper estimate of random errors of N₂O measurements are about 3%, systematic errors are not more than 5–7%. Measured values of N₂O total column amounts are in $(6.25–6.8) \cdot 10^{18}$ mol./cm². Annual average values of N₂O total column amount are $(6.46–6.52) \cdot 10^{18}$ mol./cm² and well fit values determined at a number of NDACC stations.