

СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 551.510, PACS 92.60.Sz

Наблюдения интегрального содержания формальдегида в нижней тропосфере в городских агломерациях Москвы и Томска методом дифференциальной спектроскопии

И.И. Бручковский¹, А.Н. Боровский², А.В. Джола², Н.Ф. Еланский²,
О.В. Постыляков², О.Е. Баженов³, О.А. Романовский³,
С.А. Садовников³, Y. Kanaya^{4*}

¹Национальный научно-исследовательский центр мониторинга озоносферы
Белорусский государственный университет
220030, г. Минск, пр. Независимости, 4, Беларусь

²Институт физики атмосферы им. А.М. Обухова РАН
119017, г. Москва, Пыжевский пер. 3, Россия

³Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1, Россия

⁴Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology
3173-25 Showa-machi, Kanazawa-ku, Yoko-hama, Kanagawa 236-0001, Japan

Поступила в редакцию 12.10.2018 г.

С 2009 г. в зоне влияния городской агломерации Москвы (Звенигородская научная станция – ЗНС) и в юго-восточной части города Томска (Сибирская лидарная станция) проводятся регулярные измерения интегрального содержания (ИС) формальдегида в нижней тропосфере. В работе кратко описываются используемые аппаратура и методики измерения, а также приводятся первые результаты измерений. Показано превышение среднего уровня содержания формальдегида на ЗНС над его уровнем в Томске. Наиболее вероятной причиной повышенных значений формальдегида при восточных ветрах на ЗНС является поступление загрязненного московского воздуха. По наблюдениям в Томске возможное влияние загрязненного городского воздуха на содержание формальдегида начинает проявляться при температурах выше 25 °С. На обеих станциях выявлена положительная зависимость ИС формальдегида от температуры воздуха.

Ключевые слова: формальдегид, НСНО, дифференциальная спектроскопия, дистанционное зондирование, пограничный слой атмосферы, Звенигородская научная станция, Сибирская лидарная станция; formaldehyde, HCHO, differential spectroscopy, remote sensing, atmospheric boundary layer, Zvenigorod scientific station, Siberian lidar station.

Введение

Формальдегид (H₂CO) занимает особое место в фотохимии тропосферы. Его основным источником является окисление летучих органических соединений (ЛОС). Прямые источники в глобальном масштабе незначительны и связаны с жизнедеятельностью растений [1], с неполным сгоранием биомассы и топлива [2–4], в особенности биотоплива в двигателях внутреннего сгорания [5, 6]. Иницируемое гидро-

ксылным радикалом (ОН) окисление метана, который практически равномерно перемешан в атмосфере, определяет глобальный фоновый уровень H₂CO в 0,2–1,0 ppbv [7–9]. Среди неметановых ЛОС наиболее значимый вклад в образование формальдегида вносит фотохимическое окисление выделяемого растительностью изопрена (C₅H₈) – около 30% его общей глобальной генерации [10, 11]. Поскольку время жизни формальдегида в атмосфере составляет в дневное время всего 4–9 ч из-за разрушения в результате фотоллиза на длинах волн короче 400 нм, окисления гидроксил-радикалами и влажного осаждения [12, 13], измерение его содержания совместно с химическим-транспортным моделированием дает возможность оценки выбросов неметановых ЛОС – широкого класса предшественников формальдегида, выбрасываемых в атмосферу растительностью, пожарами и в результате человеческой деятельности [10, 14–16].

Измерения содержания формальдегида в толще атмосферы выполняются со спутников [17, 18]

* Илья Игоревич Бручковский (bruchkovsky2010@yandex.by); Александр Николаевич Боровский (alexander.n.borovski@gmail.com); Анатолий Васильевич Джола (dzhola@yandex.ru); Николай Филиппович Еланский (n.f.elansky@mail.ru); Олег Вадимович Постыляков (oleg.postylyakov@gmail.com); Олег Елисеевич Баженов (boe@iao.ru); Олег Анатольевич Романовский (roa@iao.ru); Сергей Александрович Садовников (sadsa@iao.ru); Yugo Kanaya (yugo@jamstec.go.jp).

и с поверхности Земли. Для этого используется метод дифференциальной спектроскопии в полосе поглощения примеси, лежащей в УФ-диапазоне спектра. Наземные измерения примеси выполняются не только в УФ-диапазоне [19–26], но также с использованием Фурье-спектроскопии ИК-диапазона [27, 28].

Фоновое содержание формальдегида, связанное с окислением метана, наблюдается в отдаленных океанических районах и составляет примерно $(0,1–0,7) \cdot 10^{16}$ мол./см² [14, 29, 30]. Спутниковые наблюдения, обеспечивающие пространственное разрешение в несколько десятков километров, дают содержание формальдегида, превышающее $2 \cdot 10^{16}$ мол./см² в некоторых индустриальных районах, а также в летний период на территориях, покрытых тропическими лесами [10, 14, 31, 32]. Локальные наземные измерения фиксируют эпизоды с содержанием формальдегида до $(4–10) \cdot 10^{16}$ мол./см² в воздушных массах индустриальных и городских районов [20–22, 26].

С 2009 г. измерения интегрального содержания (ИС) формальдегида в нижней тропосфере выполняются в зоне влияния городской агломерации Москвы и Томска однотипными приборами, использующими метод дифференциальной спектроскопии.

В настоящей работе кратко описываются используемая аппаратура и методики измерения интегрального содержания формальдегида, а также приводятся первые результаты измерений.

Аппаратура для измерения формальдегида методом дифференциальной спектроскопии

В 2008 г. Звенигородская научная станция (ЗНС; 55°41,9' с.ш., 36°46,1' в.д.) ИФА РАН и Сибирская лидарная станция (СЛС; 56°28,67' с.ш., 85°03,23' в.д.) ИОА СО РАН были оснащены однотипными спектрометрами УФ-видимого диапазонов, выполняющими измерения методом MAX-DOAS. Приборы были включены в международную сеть наблюдений MADRAS (Multi-Axis Differential optical absorption spectroscopy network in Russia and ASia) [33]. Работа выполнялась в кооперации с Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology (JAMSTEC).

Спектрометры состоят из спектрографа Ocean Optics USB4000, соединенного оптоволоконном с объективом с фокусным расстоянием 40 мм, который освещается зеркалом, сканирующим направления от зенита до горизонта. В качестве детектора используется ПЗС-линейка Toshiba TCD1304AP с 3648 элементами. Спектрометр регистрирует излучение с полем зрения менее 1° и спектральным разрешением лучше 0,7 нм. Выполнялись измерения спектра рассеянного солнечного излучения, входящего из направлений 3, 5, 10, 20, 30, 90° над горизонтом. Для каждого направления производилось накопление сигнала в течение 5 мин, а полный цикл измерений составлял 30 мин. Азимут измерений соот-

ветствовал направлению на север. Приборы в обоих пунктах наблюдения расположены вне помещения. Влияние внешних условий на характеристики спектрометров минимизируется температурной стабилизацией. Для расчетов содержания формальдегида используется часть измеренного спектра от 336,5 до 359 нм.

Характеристика расположения станций наблюдения

Звенигородская научная станция расположена в 53 км к западу от центра Москвы. Население Москвы оценивается в 12,5 млн жителей по состоянию на 2017 г., а агломерации в целом – до 17 млн. Преобладание западного переноса в умеренных широтах приводит к тому, что примерно 80% времени на ЗНС регистрируются региональные фоновые значения параметров атмосферы. При ветрах восточных направлений качество воздуха на ЗНС подвержено влиянию Московской агломерации. Загрязненные воздушные массы, сформированные над Москвой, могут достигать ЗНС за 4 ч при скорости ветра 2 м/с. В Подмоскovie преобладают смешанные леса.

Сибирская лидарная станция расположена в юго-восточной части г. Томска. Население города оценивается в 574 тыс. жителей, а агломерации в целом – до 784 тыс. Город расположен на краю таежной природной зоны: к северу простираются таежные леса и болота, к югу чередуются широколиственные и смешанные леса и лесостепи [34].

Метод дифференциальной спектроскопии определения интегрального содержания газовой примеси в атмосфере

Метод измерения интегрального содержания формальдегида основан на методике дифференциальной спектроскопии [35, 36]. Он состоит из двух этапов. На первом этапе выполняется измерение спектра прямого [37] или рассеянного [38] солнечного излучения и вычисляются так называемые наклонные содержания S_i каждой примеси, имеющей специфический ход сечения поглощения в измеряемом спектральном диапазоне. На втором этапе по наклонному содержанию (либо набору наклонных содержаний, полученных в разных условиях наблюдения) вычисляется интегральное содержание примеси в столбе атмосферы (в другой терминологии – вертикальное содержание примеси).

На основе указанных подходов был разработан метод определения интегрального содержания формальдегида в нижней тропосфере по измерениям спектра рассеянного солнечного излучения [22]. Первоначально метод был использован для интерпретации измерений, выполняемых в ясных условиях [23], а в дальнейшем развит для наблюдений при сплошной облачности [23, 25, 39] при условии контроля ее нижней границы [40, 41].

Метод состоит в следующем. При малой оптической толщине измеряемого газа или малых вариациях его сечения поглощения в используемом спектральном диапазоне сигнал (пропорциональный интенсивности прямого или рассеянного излучения) $I(\lambda_k)$ в каждом канале k детектора можно записать в линеаризованном виде [42]:

$$I(\lambda_k) = \int H_k(\lambda_k - \lambda) I'_0(\lambda) \times \exp\left(-\sum_i \sigma_{0i}(\lambda) S_i - \sum_{j=0}^N p_j \lambda_k^j\right) d\lambda, \quad (1)$$

где $I'_0(\lambda)$ – внеатмосферная интенсивность солнечного излучения; $\sigma_{0i}(\lambda)$ – сечение поглощения i -й примеси атмосферы; $H_k(\lambda)$ – аппаратная функция прибора вблизи канала k детектора. Полином степени N с коэффициентами p_j учитывает эффекты, влияние которых на измеряемое излучение медленно меняется с длиной волны в отличие от сечений поглощения исследуемых газов. За счет полинома удается отсечь влияние молекулярного рассеяния, аэрозоля и облачности.

С учетом зависимой от длины волны полуширины аппаратной функции и искажения шкалы длин волн анализируемого спектра относительно шкалы длин волн опорного спектра система уравнений (1) может быть линеаризована относительно S_i :

$$\ln\left(\frac{I_0(\lambda_k)}{I(\lambda_k + s_k)}\right) = \sum_i \sigma_i(\lambda_k, \omega_k) S_i + \sum_{j=0}^N p_j \lambda_k^j. \quad (2)$$

Здесь $\sigma_i(\lambda_k, \omega_k)$ – сечение поглощения i -й примеси, свернутое с аппаратной функцией прибора, полуширина которой ω_k ; s_k – сдвиг шкалы длин волн около k -го спектрального канала детектора.

Для более точного учета аппаратной функции прибора вместо внеатмосферного спектра в методе DOAS в качестве $I'_0(\lambda)$ обычно используется спектр, зарегистрированный тем же прибором и называемый опорным (reference spectrum). Возможное искажение шкалы длин волн анализируемого спектра относительно шкалы длин волн опорного обычно аппроксимируется линейной функцией. Так как во время регистрации опорного спектра в атмосфере присутствует некоторое количество примеси, то продуктом разрешения системы уравнений (2) является так называемое дифференциальное содержание примеси в наклонном столбе атмосферы $DS_i = S_i - S_R$, где S_R – содержание примеси в наклонном столбе атмосферы во время регистрации опорного спектра. В дальнейшем при восстановлении содержания примеси в столбе атмосферы необходимо учитывать s_k .

Таким образом, на первом этапе находят наклонные содержания DS_i каждой примеси как решение задачи на минимизацию:

$$\min \left\{ \sum_k \left[\ln\left(\frac{I_R(\lambda_k)}{I(a_0 + a_1 \lambda_k)}\right) - \sum_i \sigma_i(\lambda_k) DS_i - \sum_{j=0}^N p_j \lambda_k^j \right]^2 \right\} \quad (3)$$

(a_0, a_1 – коэффициенты линейной функции, аппроксимирующей искажение шкалы длин волн анализируемого спектра).

Для определения наклонного содержания формальдегида использовались настройки алгоритма, перечисленные в таблице. Эти настройки совпадают с настройками, которые применялись в сравнении приборов и алгоритмов CINDI-2 [43].

Параметр	Описание
Спектральный интервал	336,5–359 нм
Сечения поглощения:	
НСНО 297 К	[46]
NO ₂	[47]
О ₃ 223 К	[48]
О ₃ 243 К	Ортогональная часть от сечения О ₃ 223 К [48]
О ₄	[49]
Ring	[50]
Степень полинома	4 (5 коэффициентов)

В качестве примера выполненного анализа спектра на рис. 1 показаны восстановленные оптические толщины газов и искажающий их шум для одного из наблюдений на ЗНС.

Получаемое на первом этапе обработки спектров наклонное содержание формальдегида представляет собой взвешенное содержание примеси вдоль всех лучей, достигающих детектора измерительного комплекса:

$$S = \int n(h) m(h) dh, \quad (4)$$

где весовые коэффициенты $m(h)$ являются так называемыми эффективными послойными воздушными массами (ПВМ) [44]; $n(h)$ – вертикальное распределение примеси. Поскольку вертикальное содержание примеси определяется как

$$V = \int n(h) dh, \quad (5)$$

то его можно оценить как

$$V = (DS + S_R) \cdot F, \quad (6)$$

где коэффициент $F \equiv \left(\int k(h) m(h) dh\right)^{-1}$ зависит от ПВМ $m(h)$ и формы вертикального профиля формальдегида $k(h)$. Мы определяем форму профиля примеси как ее нормированное вертикальное распределение $\int k(h) dh = 1$. ПВМ $m(h)$ вычисляются с использованием модели переноса излучения в атмосфере при известных характеристиках основных рассеивателей и поглотителей атмосферы [44].

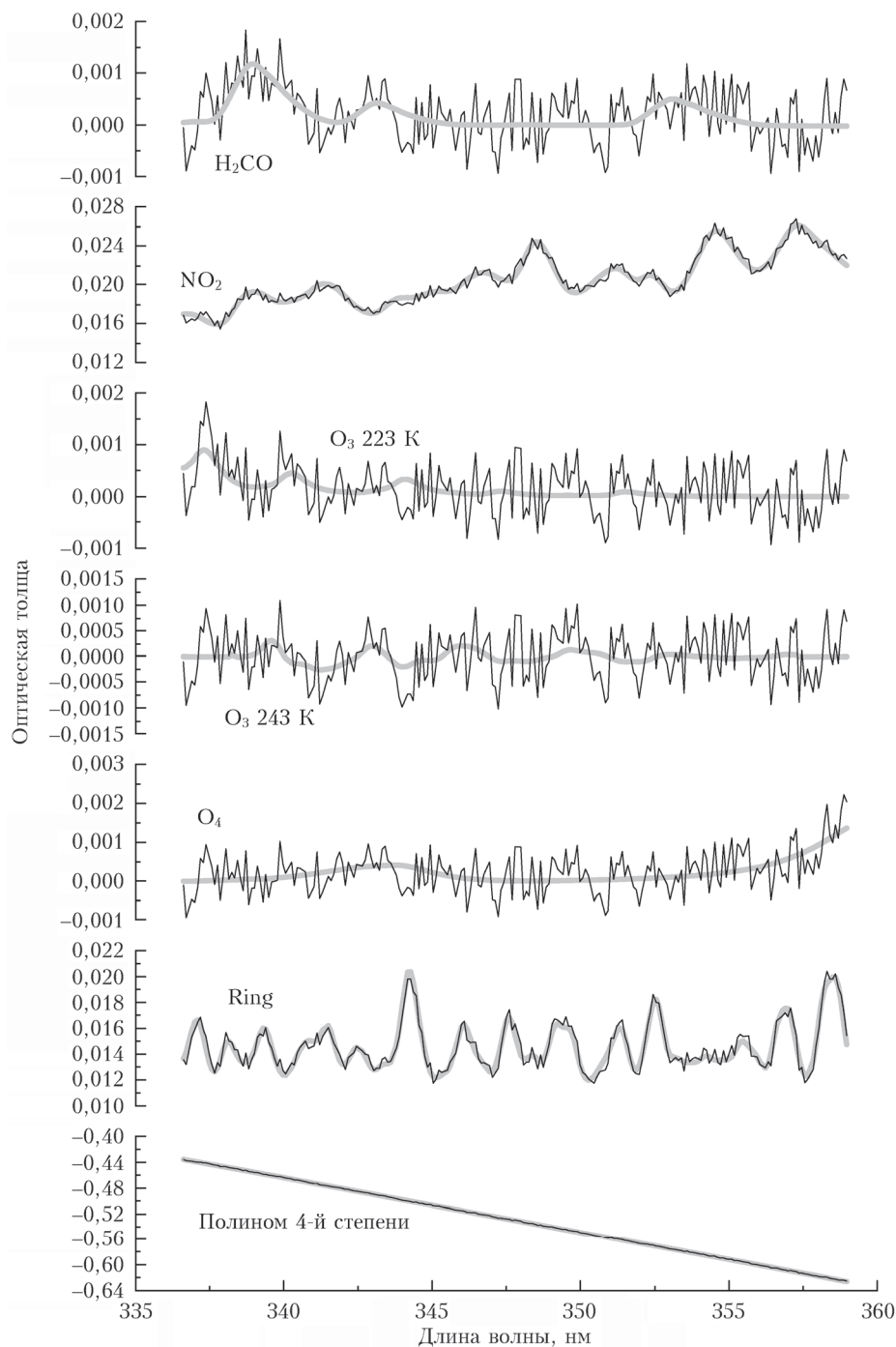


Рис. 1. Пример определения содержания H_2CO в наклонном столбе атмосферы. Оптические толща примесей: серые линии – восстановленные величины, черные – с искажающим их шумом

Анализ результатов

Для сравнительного анализа содержания формальдегида в атмосфере двух городов были отобраны измерения, выполненные в теплое время года (с середины марта до середины октября) в ясных условиях наблюдения. Такой выбор обусловлен ожидаемым ростом содержания примеси летом в связи с увеличением выбросов изопрена растительностью. Для контроля безоблачных в зените условий измерений использовались метеорологические данные

с ближайших к пунктам наблюдений аэропортов. Аэропорт Внуково расположен в 30 км на восток-юго-восток от ЗНС, аэропорт Богашево – в 10 км на юго-восток от СЛС. Метеоданные с информацией об облачности, температуре воздуха, скорости и направлении ветра доступны каждые 30 мин. В данной работе условия считаются безоблачными в том случае, когда метеостанции сообщают об отсутствии значительной облачности (не более 3 баллов) [45]. Для анализа привлекались измерения, выполненные при скорости ветра более 2 м/с. Как по-

казано в [45], наиболее вероятная ошибка определения ИС формальдегида по единичному измерению в этих условиях составляет $1 \cdot 10^{16}$ мол./см².

Для анализа статистических характеристик ИС формальдегида были отобраны 8978 измерений, выполненных с ноября 2009 г. по июнь 2017 г. на ЗНС, и 5253 измерений, выполненных с мая 2014 г. по август 2017 г. на СЛС. Гистограммы распределения

ИС примеси показаны на рис. 2. Для Томска распределение ИС формальдегида близко к гауссовскому с наиболее вероятной величиной $2 \cdot 10^{16}$ мол./см². Для Звенигорода она больше и составляет $2,25 \cdot 10^{16}$ мол./см², при этом заметна повышенная частота больших содержаний формальдегида.

На рис. 3 показаны доверительные интервалы оценок средних ИС формальдегида в зависимости

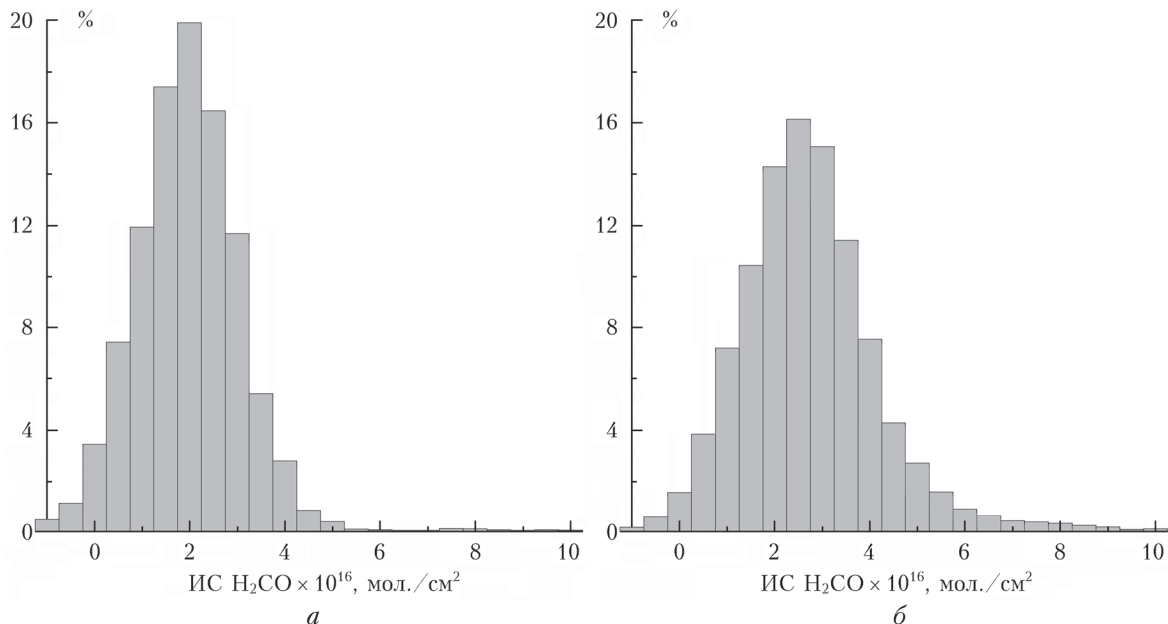


Рис. 2. Гистограммы распределения ИС H₂CO по данным измерений в Томске (а) и Звенигороде (б)

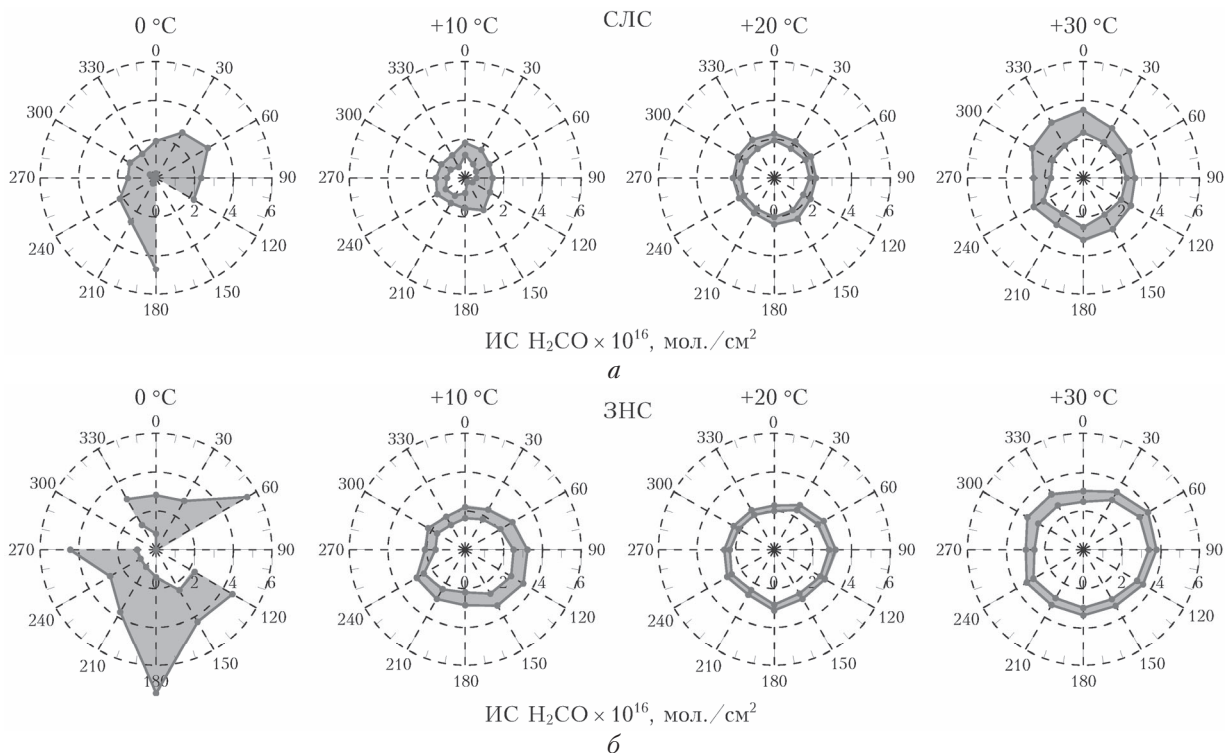


Рис. 3. Зависимость ИС H₂CO от направления ветра при разных температурах воздуха по данным измерений в Томске (а) и Звенигороде (б). Закрашенная область – область между границами 95%-х доверительных интервалов. На диаграммах кривые «0 °C» не замкнуты из-за отсутствия данных с соответствующими направлениями ветра

от направления ветра и приземной температуры с учетом количества наблюдений. Метеорологические данные взяты из телеграмм METAR аэропортов Внуково и Богашево. При расчете средних значений данные объединены в пределах $\pm 5^\circ\text{C}$ от обозначенной температуры и $\pm 15^\circ$ от обозначенного направления ветра. Для наблюдений при $T = (0 \pm 5)^\circ\text{C}$ имеются измерения не при всех направлениях ветра, поэтому в указанном интервале результат слабо статистически обеспечен, что приводит к большим погрешностям оценки. Для остальных температурных интервалов имеется от нескольких сотен до двух тысяч наблюдений. Для Томска распределение ИС формальдегида слабо зависит от направления ветра. Исключение составляют наблюдения при $T = (30 \pm 5)^\circ\text{C}$, когда заметно повышение содержания H_2CO при ветрах северных и северо-западных направлений. Для Звенигорода характерно повышенное содержание формальдегида при ветрах восточных направлений. В целом содержания H_2CO в Звенигороде превышают значения, наблюдаемые в Томске.

На рис. 4 показаны ИС формальдегида в зависимости от температурных интервалов для основных групп направлений ветра. ИС примеси усреднены в границах $\pm 45^\circ$ от обозначенного направления ветра. При $T > 5^\circ\text{C}$ на обеих станциях наблюдается повышение содержания формальдегида с ростом температуры. Для Томска рост ИС примеси не зависит от направления ветра, т.е. от объема городской застройки в этом направлении. Это может быть связано с тем, что основным источником формальдегида в этот период является изопрен, выделяемый растительностью. Исключением является статистически значимое превышение ИС формальдегида при ветрах с севера $((3,17 \pm 0,27) \cdot 10^{16} \text{ мол./см}^2)$ и с направления $(330 \pm 45)^\circ$ $((3,24 \pm 0,3) \cdot 10^{16} \text{ мол./см}^2)$, на рисунке не показано) средних значений, наблюдаемых при других направлениях $((2,63 \pm 0,2) \times 10^{16} \text{ мол./см}^2)$. Более быстрое повышение содержания H_2CO с ростом температуры для этих направлений может быть связано с расположением массива лесов в этих направлениях и более быстрым ростом выделения формальдегидом изопрена по сравнению с лесостепью. Другой возможной причиной может быть ускоренное при высоких температурах и инсоляции окисление ЛОС, выбрасываемых городом, основная застройка которого расположена в этих направлениях.

Интегральное содержание примеси для Звенигорода при всех температурах имеет повышенные значения при восточных ветрах. По-видимому, ветра других направлений отражают фоновый уровень ЛОС Центрально-Европейского региона России, в то время как воздушная масса с востока формируется под воздействием загрязнений Московской агломерации. Для Томска характерен линейный температурный тренд ИС формальдегида $1,97 \cdot 10^{15} + 5,0 \times 10^{14} \cdot T$ (мол./см²). Для наблюдений в Звенигороде можно разделить температурный ход H_2CO при восточных и западных ветрах. Для фоновых условий (западные ветра) наблюдается линейный тренд

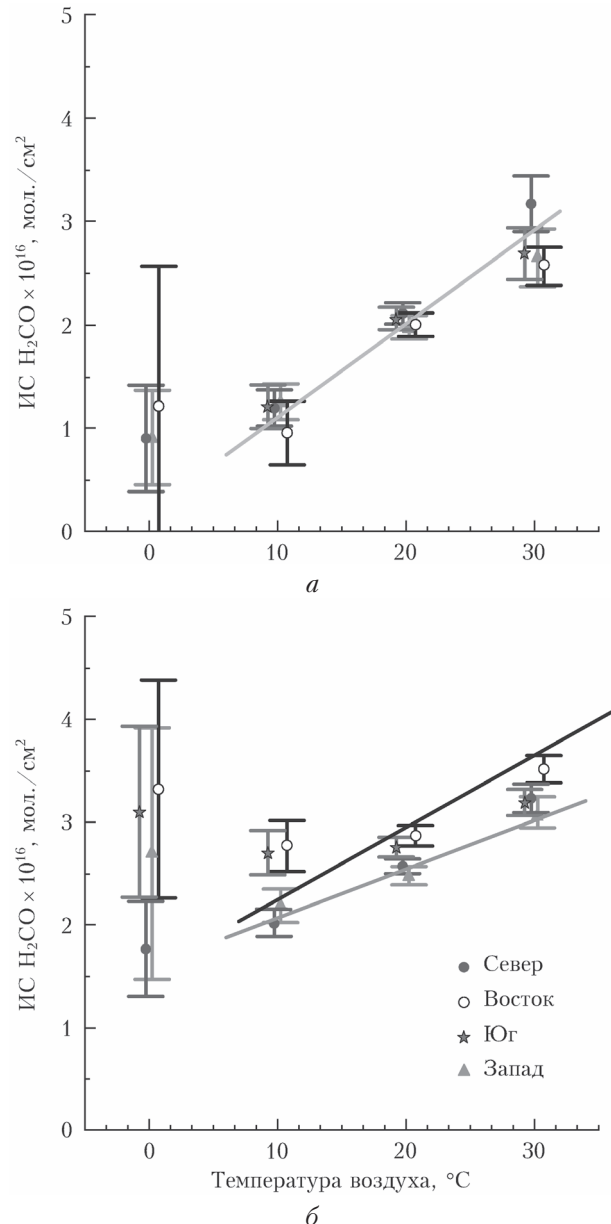


Рис. 4. Зависимость ИС H_2CO от температуры воздуха при основных направлениях ветра по данным измерений в Томске (а) и Звенигороде (б). Показаны 95%-е доверительные интервалы. Линии линейных трендов для $T > 5^\circ\text{C}$: Томск — по всем направлениям ветра, Звенигород — отдельно для западных и восточных ветров

$1,59 \cdot 10^{16} + 4,75 \cdot 10^{14} \cdot T$ (мол./см²), для загрязненных условий (восточные ветра) — $1,54 \cdot 10^{16} + 7,02 \times 10^{14} \cdot T$ (мол./см²). Превышение ИС H_2CO при восточных ветрах ИС при западных составляет в среднем $0,40 \cdot 10^{16}$ и $0,63 \cdot 10^{16}$ мол./см² при температурах 20 и 30 °C соответственно.

Заключение

Для интерпретации регулярно выполняемых на ЗНС ИФА РАН и СЛС ИОА СО РАН измерений

спектров рассеянного солнечного излучения в области длин волн от 336,5 до 359 нм разработан метод оценивания интегрального содержания формальдегида в нижней тропосфере. По результатам наблюдений получены первые оценки изменчивости ИС формальдегида в зоне влияния Московской агломерации и в г. Томске. Несмотря на значительную удаленность от Москвы, наблюдаемые на ЗНС значения в целом на 10% выше наблюдаемых в Томске. На обеих станциях содержания формальдегида повышается с ростом температуры при $T > 5^\circ\text{C}$. Получены оценки линейного температурного тренда. Превышение ИС при восточных ветрах над ИС при западных ветрах составляет в среднем $0,40 \cdot 10^{16}$ и $0,63 \cdot 10^{16}$ мол./см² при температурах 20 и 30 °C соответственно. В Томске зафиксировано статистически значимое превышение ИС формальдегида при направлениях ветра со стороны основной городской застройки ($(3,24 \pm 0,3) \cdot 10^{16}$ мол./см²) по сравнению с величинами, наблюдаемыми при других направлениях ветра ($(2,63 \pm 0,2) \cdot 10^{16}$ мол./см²).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 16-05-01062 (восстановление содержания формальдегида), № 17-35-50172 (сравнительный анализ данных), № 16-05-00109 (методы оценки временной изменчивости) и № 17-29-05102 (анализ данных Томской агломерации)).

1. *Seco R., Peñuelas J., Filella L.* Short-chain oxygenated VOCs: Emission and uptake by plants and atmospheric sources, sinks, and concentrations // *Atmos. Environ.* 2007. V. 41, N 12. P. 2477–2499. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2006.11.029.
2. *Holzinger R., Warneke C., Hansel A., Jordan A., Lindinger W., Scharffe D.H., Schade G., Crutzen P.J.* Biomass burning as a source of formaldehyde, acetaldehyde, methanol, acetone, acetonitrile, and hydrogen cyanide // *Geophys. Res. Lett.* 1999. V. 26, N 8. P. 1161–1164. DOI: 10.1029/1999GL900156.
3. *Yokelson R.J., Goode J.G., Ward D.E., Susott R.A., Babbitt R.E., Wade D.D., Bertschi I., Griffith D.W.T., Hao W.M.* Emissions of formaldehyde, acetic acid, methanol, and other trace gases from biomass fires in North Carolina measured by airborne Fourier transform infrared spectroscopy // *J. Geophys. Res. D.* 1999. V. 104, N 23. P. 30109–30125. DOI: 10.1029/1999JD900817.
4. *Andreae M.O., Merlet P.* Emission of trace gases and aerosols from biomass burning // *Global Biogeochem. Cycles.* 2001. V. 15, N 4. P. 955–966. DOI: 10.1029/2000GB001382.
5. *Kohse-Hinghaus K., Osswald P., Cool T.A., Kasper T., Hansen N., Qi F., Westbrook C.K., Westmoreland P.R.* Verbrennungschemie der Biokraftstoffe: Von Ethanol bis Biodiesel // *Angew. Chem.* 2010. V. 122. P. 3652–3679.
6. *Leitner W., Klankermayer J., Pischinger S., Pitsch H., Kohse-Hinghaus K.* Advanced Biofuels and Beyond: Chemistry Solutions for Propulsion and Production // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 2017. V. 56, N 20. P. 5412–5452. DOI: 10.1002/anie.201607257.
7. *Weller R., Schrems O., Boddenberg A., Gäb S., Gautrois M.* Meridional distribution of hydroperoxides and formaldehyde in the marine boundary layer of the Atlantic (48°N–35°S) measured during the Albatross campaign // *J. Geophys. Res. D.* 2000. V. 105, N 11. P. 14401–14412. DOI: 10.1029/1999JD901145.
8. *Singh H.B., Chen Y., Staudt A., Jacob D., Blake D., Heikes B., Snow J.* Evidence from the Pacific troposphere for large global sources of oxygenated organic compounds // *Nature.* 2001. V. 410, N 6832. P. 1078–1081. DOI: 10.1038/35074067.
9. *Singh H.B., Salas L.J., Chatfield R.B., Czech E., Fried A., Walega J., Evans M.J., Field B.D., Jacob D.J., Blake D., Heikes B., Talbot R., Sachse G., Crawford J.H., Avery M.A., Sandholm S., Fuelberg H.* Analysis of the atmospheric distribution, sources, and sinks of oxygenated volatile organic chemicals based on measurements over the Pacific during TRACE-P // *J. Geophys. Res.* 2004. V. 109. P. D15S07. DOI: 10.1029/2003JD003883.
10. *Stavrakou T., Müller J.-F., De Smedt I., Van Roozendael M., van der Werf G.R., Giglio L., Guenther A.* Global emissions of non-methane hydrocarbons deduced from SCIAMACHY formaldehyde columns through 2003–2006 // *Atmos. Chem. Phys.* 2009. V. 9. P. 3663–3679. DOI: 10.5194/acp-9-3663-2009.
11. *Kaiser J., Jacob D.J., Zhu L., Travis K.R., Fisher J.A., González Abad G., Zhang X., Zhang X., Fried A., Crouse J.D., St. Clair J.M., Wisthaler A.* High-resolution inversion of OMI formaldehyde columns to quantify isoprene emission on ecosystem-relevant scales: application to the southeast US // *Atmos. Chem. Phys.* 2018. V. 18. P. 5483–5497. <https://doi.org/10.5194/acp-18-5483-2018>.
12. *Arlander D., Brüning D., Schmidt U., Ehhalt D.* The tropospheric distribution of formaldehyde during TROPOZ II // *J. Atmos. Chem.* 1995. V. 22, N 3. P. 251–269. DOI: 10.1007/BF00696637.
13. *Seinfeld J.H., Pandis S.N.* Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change. 2nd ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2006. 1232 pp.
14. *Stavrakou T., Müller J.-F., De Smedt I., Van Roozendael M., van der Werf G.R., Giglio L., Guenther A.* Evaluating the performance of pyrogenic and biogenic emission inventories against one decade of space-based formaldehyde columns // *Atmos. Chem. Phys.* 2009. V. 9. P. 1037–1060.
15. *Bauwens M., Stavrakou T., Müller J.-F., De Smedt I., van Roozendael M., van der Werf G.R., Wiedinmyer C., Kaiser J.W., Sindelarova K., Guenther A.* Nine years of global hydrocarbon emissions based on source inversion of OMI formaldehyde observations // *Atmos. Chem. Phys.* 2016. V. 16. P. 10133–10158. DOI: 10.5194/acp-16-10133-2016.
16. *Иванов В.А., Елохов А.С., Постыляков О.В.* О возможности оценки объема выбросов NO₂ в городах по зенитным спектральным наблюдениям рассеянной солнечной радиации вблизи 450 нм // *Оптика атмосф. и океана.* 2012. Т. 25, № 6. С. 539–543. DOI: 10.1134/S1024856012060061; *Ivanov V.A., Elokhov A.S., Postylyakov O.V.* On the possibility of estimating the volume of NO₂ emissions in cities using zenith spectral observations of diffuse solar radiation near 450 nm // *Atmos. Ocean. Opt.* 2012. V. 25, N 6. P. 434–439.
17. *Zhu L., Jacob D.J., Kim P.S., Fisher J.A., Yu K., Travis K.R., Mickley L.J., Yantosca R.M., Sulprizio M.P., De Smedt I., González Abad G., Chance K., Li C., Ferrare R., Fried A., Hair J.W., Hanisco T.F., Richter D., Jo Scarino A., Walega J., Weibring P., Wolfe G.M.* Observing atmospheric formaldehyde (HCHO) from space: Validation and intercomparison of six retrievals from four satellites (OMI, GOME2A, GOME2B, OMPS) with SEAC4RS aircraft observations over the southeast US // *Atmos. Chem. Phys.* 2016. V. 16. P. 13477–13490. DOI: 10.5194/acp-16-13477-2016.

18. OMI algorithm theoretical basis document. Volume IV: OMI trace gas algorithms // ATBD-OMI-02. Version 2.0, 2002. 78 p.
19. Pinardi G., Van Roozendaal 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., Píters 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 // *Atmos. Meas. Tech.* 2013. V. 6. P. 167–185. DOI: 10.5194/amt-6-167-2013.
20. Wagner T., Beirle S., Brauers T., Deutschmann T., Frieß U., Hak C., Halla J. D., Heue K.P., Junkermann W., Li X., Platt U., Pundt-Gruber I. Inversion of tropospheric profiles of aerosol extinction and HCHO and NO₂ mixing ratios from MAX-DOAS observations in Milano during the summer of 2003 and comparison with independent data sets // *Atmos. Meas. Tech.* 2011. V. 4. P. 2685–2715. DOI: 10.5194/amt-4-2685-2011.
21. Lee X., Brauers T., Hofzumahaus A., Lu K., Li Y.P., Shao M., Wagner T., Wahner A. MAX-DOAS measurements of NO₂, HCHO and CHOCHO at a rural site in Southern China // *Atmos. Chem. Phys.* 2013. V. 13. P. 2133–2151. DOI: 10.5194/acp-13-2133-2013.
22. Borovski A.N., Dzhola A.V., Elokhov A.S., Grechko E.I., Postilyakov O.V., Kanaya Y. First measurements of formaldehyde integral content at Zvenigorod Scientific Station // *Int. J. Remote Sens.* 2014. V. 35, N 15. P. 5609–5627. DOI: 10.1080/01431161.2014.945011.
23. Postilyakov O.V., Borovski A.N., Dzhola A.V., Elokhov A.S., Grechko E.I., Kanaya Y. Measurements of formaldehyde total content in troposphere using DOAS technique in Moscow Region: Preliminary results of 3 year observations // *Proc. SPIE.* 2014. V. 9242. P. 92420T-7. DOI: 10.1117/12.2069824.
24. Vlemmix T., Hendrick F., Pinardi G., De Smedt I., Fayt C., Hermans C., Píters A., Wang P., Levelt P., van Roozendaal M. MAX-DOAS observations of aerosols, formaldehyde and nitrogen dioxide in the Beijing area: Comparison of two profile retrieval approaches // *Atmos. Meas. Tech.* 2015. V. 8. P. 941–963. DOI: 10.5194/amt-8-941-2015.
25. Ivanov V., Borovski A., Postilyakov O. First comparison of formaldehyde integral contents in ABL retrieved during clear-sky and overcast conditions by ZDOAS technique // *Proc. SPIE.* 2017. V. 10424. P. 104240O-1–9. DOI: 10.1117/12.2278235.
26. Spinei E., Whitehill A., Fried A., Tiefengraber M., Knepp T.N., Herndon S., Herman J.R., Müller M., Abuhassan N., Cede A., Richter D., Walega J., Crawford J., Szykman J., Valin L., Williams D.J., Long R., Swap R.J., Lee Y., Nowak N., Poche B. The first evaluation of formaldehyde column observations by improved Pandora spectrometers during the KORUS-AQ field study // *Atmos. Meas. Tech.* 2018. V. 11. P. 4943–4961. DOI: 10.5194/amt-11-4943-2018.
27. Vigouroux C., Bauer Aquino C.A., Bauwens M., Becker C., Blumenstock T., De Maziure M., Garcia O., Grutter M., Guarín C., Hannigan J., Hase F., Jones N., Kivi R., Koshelev D., Langerock B., Lutsch E., Makarova M., Metzger J.-M., Müller J.-F., Notholt J., Ortega I., Palm M., Paton-Walsh C., Poberovskii A., Rettinger M., Robinson J., Smale D., Stavrakou T., Stremme W., Strong K., Sussmann R., Té Y., Toon G. NDACC harmonized formaldehyde time series from 21 FTIR stations covering a wide range of column abundances // *Atmos. Meas. Tech.* 2018. V. 11. P. 5049–5073. DOI: 10.5194/amt-11-5049-2018.
28. Макарова М.В., Поберовский А.В., Визуру К., Имхасин Х.Х. Измерения общего содержания формальдегида на станции St. Petersburg методами наземной ИК Фурье-спектрометрии // *Материалы XXIV Международ. симпози. «Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы», 2–5 июля 2018 г. Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2018. С. С448–С451.*
29. Boeke N.L., Marshall J.D., Alvarez S., Chance K.V., Fried A., Kurosu T.P., Rappenglück B., Richter D., Walega J., Weibring P., Millet D.B. Formaldehyde columns from the Ozone Monitoring Instrument: Urban versus background levels and evaluation using aircraft data and a global model // *J. Geophys. Res.* 2011. V. 116. P. D05303. DOI: 10.1029/2010JD014870.
30. Vigouroux C., Hendrick F., Stavrakou T., Dils B., De Smedt I., Hermans C., Merlaud A., Scolas F., Senten C., Vanhaelewyn G., Fally S., Carleer M., Metzger J.-M., Müller J.-F., van Roozendaal M., De Mazière M. Ground-based FTIR and MAX-DOAS observations of formaldehyde at Reunion Island and comparisons with satellite and model data // *Atmos. Chem. Phys.* 2009. V. 9. P. 9523–9544. DOI: 10.5194/acp-9-9523-2009.
31. De Smedt I., Van Roozendaal M., Stavrakou T., Müller J.-F., Lerot C., Theys N., Valks P., Hao N., van der A R. Improved retrieval of global tropospheric formaldehyde columns from GOME-2/MetOp-A addressing noise reduction and instrumental degradation issues // *Atmos. Meas. Tech.* 2012. V. 5. P. 2933–2949. DOI: 10.5194/amt-5-2933-2012.
32. 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., Veeffkind P., Müller J.-F., Van Roozendaal M. Diurnal, seasonal and long-term variations of global formaldehyde columns inferred from combined OMI and GOME-2 observations // *Atmos. Chem. Phys.* 2015. V. 15. P. 12519–12545. DOI: 10.5194/acp-15-12519-2015.
33. Kanaya Y., Irie H., Takashima H., Iwabuchi H., Akimoto H., Sudo K., Gu M., Chong J., Kim Y.-J., Lee H., Li A., Si F., Xu J., Xie P.-H., Liu W.-Q., Dzhola A., Postilyakov O., Ivanov V., Grechko E., Terpuogova 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 // *Atmos. Chem. Phys.* 2014. V. 14. P. 7909–7927. DOI: 10.5194/acp-14-7909-2014.
34. Евсеева Н.С. География Томской области: Природные условия и ресурсы. Томск: Том. гос. ун-т, 2001. 223 с.
35. Тимофеев Ю.М., Васильев А.В. Теоретические основы атмосферной оптики. М.: Наука, 2003. 472 с.
36. Тимофеев Ю.М. Глобальная система мониторинга параметров атмосферы и поверхности. СПб.: Санкт-Петербургский ун-т, 2010. 129 с.
37. Тимофеев Ю.М. Исследования атмосферы Земли методом прозрачности. М.: Наука, 2016. 344 с.
38. Platt U., Stutz J. Differential Optical Absorption Spectroscopy, Principles and Applications. Berlin: Springer, 2008. 597 p.
39. Postilyakov O., Borovski A., Ivanov V. On determination of formaldehyde content in atmospheric boundary layer for overcast using DOAS technique // *Proc. SPIE.* 2015. V. 9680. P. 96804O.1–10. DOI: 10.1117/12.2205925.
40. Andreev M., Chulichkov A.I., Medvedev A.P., Postilyakov O.V. Estimation of cloud base height using ground-based stereo photography: Method and first results // *Proc. SPIE.* 2014. V. 9242. P. 924219-1–7. DOI: 10.1117/12.2069826.

41. Чуличков А.И., Андреев М.С., Голицын Г.С., Еланский Н.Ф., Медведев А.П., Постыляков О.В. Об определении нижней границы облачности по цифровой стереосъемке с поверхности Земли // Оптика атмосфер. и океана. 2016. Т. 29, № 11. С. 980–986. DOI: 10.15372/AOO20161112; Chulichkov A.I., Andreev M.S., Golitsyn G.S., Elansky N.F., Medvedev A.P., Postilyakov O.V. On cloud bottom boundary determination by digital stereo photography from the Earth's surface // Atmos. Ocean. Opt. 2017. V. 30, N 2. P. 184–190.
42. Postilyakov O.V., Belikov I.B., Elansky N.F., Elovhov A.S. Observations of the ozone and nitrogen dioxide profiles in the TROICA-4 experiment // Adv. Space Res. 2006. V. 37, N 12. P. 2231–2237. DOI: 10.1016/j.asr.2005.07.023.
43. Borovski A., Elovhov A., Postilyakov O., Bruchkouski I. Study of different operational modes of the IAP 2-port-DOAS instrument for investigation of atmospheric trace gases during CINDI-2 campaign // Proc. SPIE. 2017. V. 10424. DOI: 10.1117/12.2278234.
44. Постыляков О.В. Модель переноса радиации в сферической атмосфере с расчетом послойных воздушных масс и некоторые ее приложения // Изв. РАН. Физ. атмосфер. и океана. 2004. Т. 40, № 3. С. 314–329.
45. Postilyakov O.V., Borovski A.N., Ivanov V. A., Dzholala A.V., Elovhov A.S., Grechko E.I., Kanaya Y. Formaldehyde integral content in troposphere of Moscow
46. Region: Preliminary results of 6 years of measurements using DOAS technique // Proc. SPIE. 2016. V. 10035. DOI: 10.1117/12.2248630.
47. 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 // J. Geophys. Res. 2000. V. 105. P. 7089–7101.
48. 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 // J. Atmos. Chem. 1996. V. 25. P. 289–305.
49. Serdyuchenko A., Gorshlev V., Weber M., Chehade W., Burrows J.P. High spectral resolution ozone absorption cross sections. Part 2: Temperature dependence // Atmos. Meas. Tech. 2014. V. 7, N 2. P. 625–636. URL: <https://doi.org/10.5194/amt-7-625-2014> (last access: 12.09.2018).
50. Thalman R.M., 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. V. 15, N 15. P. 15,371–15,381. URL: <https://doi.org/10.1039/c3cp50968k> (last access: 12.09.2018).
51. Chance K.V., Spurr R.J. Ring effect studies: Rayleigh scattering, including molecular parameters for rotational Raman scattering, and the Fraunhofer spectrum // App. Opt. 1997. V. 36, N 21. P. 5224–5230.

I.I. Bruchkouski, A.N. Borovski, A.V. Dzholala, N.F. Elansky, O.V. Postilyakov, O.E. Bazhenov, O.A. Romanovskii, S.A. Sadoznikov, Y. Kanaya. Observations of the formaldehyde integral content in the lower troposphere in urban agglomerations of Moscow and Tomsk using DOAS technique.

Regular measurements of the formaldehyde integral content (IC) in the lower troposphere have been carried out in the area of influence of the Moscow urban agglomeration (Zvenigorod scientific station – ZSS) and in the southeastern part of Tomsk (Siberian lidar station – SLS) since 2009. The paper briefly describes the equipment and measurement techniques and presents the first results of the measurements. The excess of the mean level of the formaldehyde content at the ZSS above its level at Tomsk is shown. The most probable cause of higher values of formaldehyde during the east winds at the ZSS is the polluted Moscow air. According to the observations in Tomsk, the possible influence of polluted urban air on the formaldehyde content appears at temperatures greater than 25 °C. According to observations at both stations, the positive dependence of the formaldehyde content on the air temperature was revealed.