ИЗВЕСТИЯ РАН. ФИЗИКА АТМОСФЕРЫ И ОКЕАНА, 2022, том 58, № 6, с. 658–668

УДК 551.510.42

НАЗЕМНЫЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ АММИАКА В РАЙОНЕ САНКТ-ПЕТЕРБУРГА

© 2022 г. Г. М. Неробелов[a, b, c, *], Ю. М. Тимофеев[a], А. В. Поберовский[a], Н. Н. Филиппов[a], Х. Х. Имхасин[a]

[a]Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

[b]СПб ФИЦ РАН – Научно-исследовательский центр экологической безопасности Российской академии наук, ул. Корпусная 18, Санкт-Петербург, 187110 Россия

[c]Российский государственный гидрометеорологический университет, Малоохтинский проспект 98, Санкт-Петербург, 195196 Россия

*e-mail: akulishe95@mail.ru

Поступила в редакцию 28.06.2022 г.
После доработки 02.07.2022 г.
Принята к публикации 11.08.2022 г.

Аммиак (NH_3) – токсичный газ, попадающий в атмосферу из антропогенных и естественных источников. NH_3 взаимодействует с азотной и серной кислотами, образуя взвешенные частицы, которые составляют большую часть всех аэрозолей в атмосфере. Аэрозоли образуют смог, негативно влияя на состояние здоровья человека, а также играют важную роль в формировании радиационного баланса Земли, воздействуя на изменение климата планеты. Около 85% антропогенных выбросов аммиака в атмосферу приходятся на использование азотсодержащих удобрений в сельском хозяйстве. Из-за короткого времени жизни газа в атмосфере его содержание значительно меняется в пространстве и времени. Поэтому, требуется регулярный мониторинг содержания аммиака в атмосфере для крупных городов и окружающих их территорий. В данном исследовании проведены оценка и анализ общего содержания (ОС) аммиака в районе Санкт-Петербурга (Россия) за период 2016–2021 гг. при помощи интерпретации результатов наземных измерений спектров прямого солнечного излучения в ИК диапазоне, выполненных спектрометром высокого разрешения Bruker 125HR. ОС NH_3 в районе Санкт-Петербурга существенно изменялось – с 10^{14} до 10^{16} мол. см$^{-2}$. Систематическая и случайная погрешности определения ОС аммиака составили 34 и 20%, соответственно. Среднее ОС NH_3 вблизи Санкт-Петербурга составило 3.6×10^{15} мол. см$^{-2}$ с естественной изменчивостью 3.5×10^{15} мол. см$^{-2}$. Был обнаружен слабовыраженный сезонный ход ОС аммиака с максимумом и минимумом в течение теплого и холодного сезонов, соответственно. Оценки ОС NH_3 в районе Санкт-Петербурга соответствуют результатам, полученным для других областей Земли.

Ключевые слова: NH_3, наземные измерения, дистанционное зондирование, Санкт-Петербург, Bruker 125HR, PROFFIT

DOI: 10.31857/S0002351522060128

1. ВВЕДЕНИЕ

Аммиак (NH_3) – токсичный газ, который поступает в окружающую среду как из антропогенных, так и естественных источников. По оценкам около 85% всех антропогенных эмиссий газа связаны с использованием азотсодержащих удобрений. К прочим антропогенным источникам относят промышленность, отстойники для очистки сточных вод, автомобили на бензиновых двигателях, оснащенных каталитическими преобразователями и др. [1, 2]. Из естественных источников можно выделить горение биомассы, выделение растительностью, выделение из почвы и водной поверхности и др. Среди некоторых свойств аммиака опасных для человека выделяют разъедание кожи, глаз и легких, воспламенение, при определенных условиях аммиак взрывоопасен. Местные концентрации могут быть повышены при большом количестве отходов животноводства, например, в условиях интенсивного разведения крупного рогатого скота, свиней и кур [1–4]. Выбросы азота в форме аммиака, которые в основном образуются в сельском хозяйстве, связаны с подкислением и этерификацией почв и поверх-

ностных вод [5, 6], что может привести к сокращению биоразнообразия в уязвимых экосистемах [7, 8]. Аммиак также реагирует с азотной и серной кислотами в атмосфере с образованием солей аммония, на которые приходится большая доля концентрации твердых аэрозольных частиц [9]. Твердые частицы являются основным источником смога и связаны с негативным воздействием на здоровье [10]. Кроме того, соли аммония играют важную роль в радиационном балансе Земли, оказывая тем самым косвенное влияние на изменение климата [11, 12]. Аммиак имеет малое время жизни (от нескольких часов до суток) и подвержен локальным эмиссиям, т.е. содержание газа очень изменчиво во времени и пространстве [13].

Все перечисленное делает необходимым регулярные измерений содержания аммиака в воздухе городов и окружающих территорий. Наземные локальные измерения приземной концентрации NH_3 проводятся в ряде городов и регионов, но они неравномерно распределены по всему земному шару, причем большинство наблюдательных станций расположены в Северном полушарии. Общее содержание (ОС, т.е. содержание газа во всем атмосферном столбе) аммиака в последние десятилетия измеряется с помощью наземного ИК метода, основанного на измерениях спектров прямого солнечного излучения в международной сети наблюдения NDACC (Network for the Detection of Atmospheric Composition Change) [14]. В последние годы для оценок общего содержания аммиака, кроме локальных и дистанционных наземных измерений, активно используются спутниковые методы, основанные на регистрации спектров уходящего ИК теплового излучения [15–19]. С 2009 г. в Петергофе на базе Санкт-Петербургского государственного университета (СПбГУ) проводятся наземные измерения спектров приходящего ИК излучения с помощью инфракрасного Фурье-спектрометра Bruker 125HR. Измеренные спектры затем интерпретируют для восстановления общего содержания ряда экологически и климатически важных газов. Данные измерения являются актуальными, т.к. Санкт-Петербург является крупным промышленным городом России, на территории которого расположено большое количество антропогенных источников газов и аэрозолей.

Целью исследования является определение изменения изменчивости общего содержания аммиака в районе Санкт-Петербурга за период 2016–2021 гг. при помощи интерпретации наземных измерений спектров прямого солнечного излучения в ИК диапазоне, а также сопоставление ОС аммиака в Петергофе с измерениями в других регионах Земли.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

2.1 Территория исследования

Измерения спектров приходящего ИК излучения выполнялись в Петергофе на базе СПбГУ. Петергоф – пригород Санкт-Петербурга (Россия), который располагается в лесной зоне с негустой сетью автомобильной дорог. Согласно спутниковым данным MODIS (MCD12Q1 v006, https://lpdaac.usgs.gov/products/mcd12q1v006/) всего около 25% территории Петергофа занято городской застройкой, тогда как на 75% приходится растительность. Севернее города расположена протяженная водная поверхность в виде Финского залива. С запада, востока и юга Петергоф окружен лугами и смешанным лесом. Санкт-Петербург, являясь крупным антропогенным источником газов и аэрозолей, располагается на востоке от Петергофа на удалении ~40 км.

2.2 Наземные измерения Фурье-спектрометра Bruker 125HR

Измерения спектров прямого солнечного излучения выполнялись Фурье-спектрометром Bruker 125HR со спектральным разрешением 0.005 см$^{-2}$ для неаподизированных спектров [20]. Данные измерения проводятся в Петергофе на базе СПбГУ (физический факультет, кафедра физики атмосферы) с 2009 г. Основываясь на методе оптимальных спектральных интервалов из статьи [21], в настоящей работе используются измерения в двух микроокнах полосы поглощения аммиака – 926.4–932.5 и 964.1–968.4 см$^{-1}$. Кроме того, при восстановлении ОС аммиака учитывалось поглощение излучения “мешающими газами” – H_2O, CO_2 и O_3. Определение содержания “мешающих газов” осуществлялось предварительно с помощью использования дополнительных спектральных окон (см., например, [20, 22]). Расчеты функций пропускания атмосферы для фонового содержания аммиака показывают, что поглощение солнечного излучения в линиях NH_3 в атмосфере очень мало и не всегда достигает 1% (рис. 1). С другой стороны, влияние “мешающих” газов” (“фон” на рис. 1) существенно.

Из-за климатических и погодных условий Санкт-Петербурга большая часть наземных спектроскопических измерений, проводившихся в отсутствие облачности, относится к весеннему и летнему сезонам (в среднем измерения осуществляются около 70 дней в году). Общее число ис-

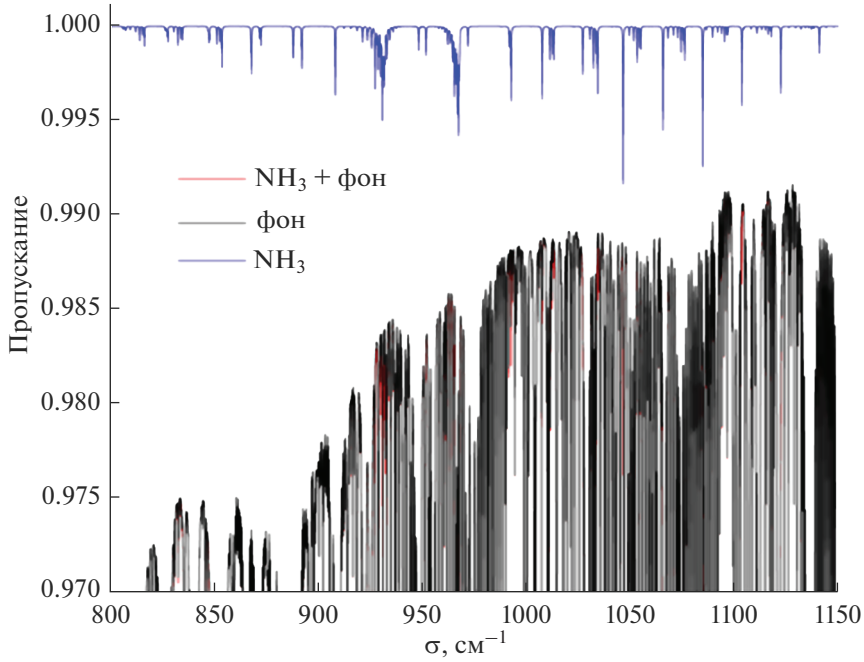

Рис. 1. Пример расчетных функции пропускания атмосферы для фонового содержания NH_3 с учетом поглощения "мешающих газов" в спектральной области 800–1150 см$^{-1}$.

пользованных в анализе измеренных спектров солнечного излучения и дней измерений прибором Bruker 125HR составили более 2 тысяч и около 340, соответственно.

2.3 ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ (ПО) PROFFIT

Определение ОС газов с помощью измеренных спектров поглощения прямого солнечного излучения является нелинейной обратной задачей атмосферной оптики [23]. Для ее решения применяются методы регуляризации, которые ограничивают искомое решение (например, метод регуляризации Тихонова-Филлипса [24, 25]). При таком подходе используется априорная информация об искомом решении различного вида и объема. В зависимости от метода решения обратной задачи к априорной информации может относиться первоначальное приближение искомого профиля газа (при поиске коэффициента масштабирования профиля), с которого начинается поиск решения, или средний априорный профиль, "вокруг" которого ищется решение (например, в методе статистической регуляризации).

Для интерпретации измеренных солнечных спектров и восстановления ОС аммиака в Петергофе использовалось программное обеспечение (ПО) PROFFIT (PROFile FIT) [26]. В данном ПО последовательно решаются две задачи – прямая задача расчета солнечных спектров, ослабленных при переносе от верхней границы атмосферы к нижней, и обратная задача по определению содержания аммиака в этом слое (искомое решение). Поиск решения происходит итеративно и может быть представлен в виде (1) [27]

$$x_{i+1} = x_i + \left(K_i^T S_\varepsilon^{-1} K_i\right)^{-1} K_i^T S_\varepsilon^{-1}\left[y - F\left(x_i\right)\right], \qquad (1)$$

где x_{i+1} – найденное решение; x_i – решение, найденное на предыдущей итерации; K_i – матрица вариационных производных излучения по атмосферным параметрам (профилю содержания аммиака); S_ε – матрица некоррелированных ошибок измерений спектров солнечного излучения; $F(x_i)$ – нелинейный оператор прямой задачи; y – измеренные спектры солнечного излучения.

На каждой итерации при решении прямой задачи подставляется профиль содержания аммиака, полученный на предыдущей итерации (на первой итерации используется начальное приближение). Итерации выполняются до тех пор, пока не будет достигнуто условие минимизации невязки рассчитанных и измеренных спектров солнечного излучения.

Для регуляризации искомого решения в данном исследовании использовалось масштабирование начального приближения профиля аммиака. При таком подходе достижение минимума невязки между измеренным и рассчитанным спектром сол-

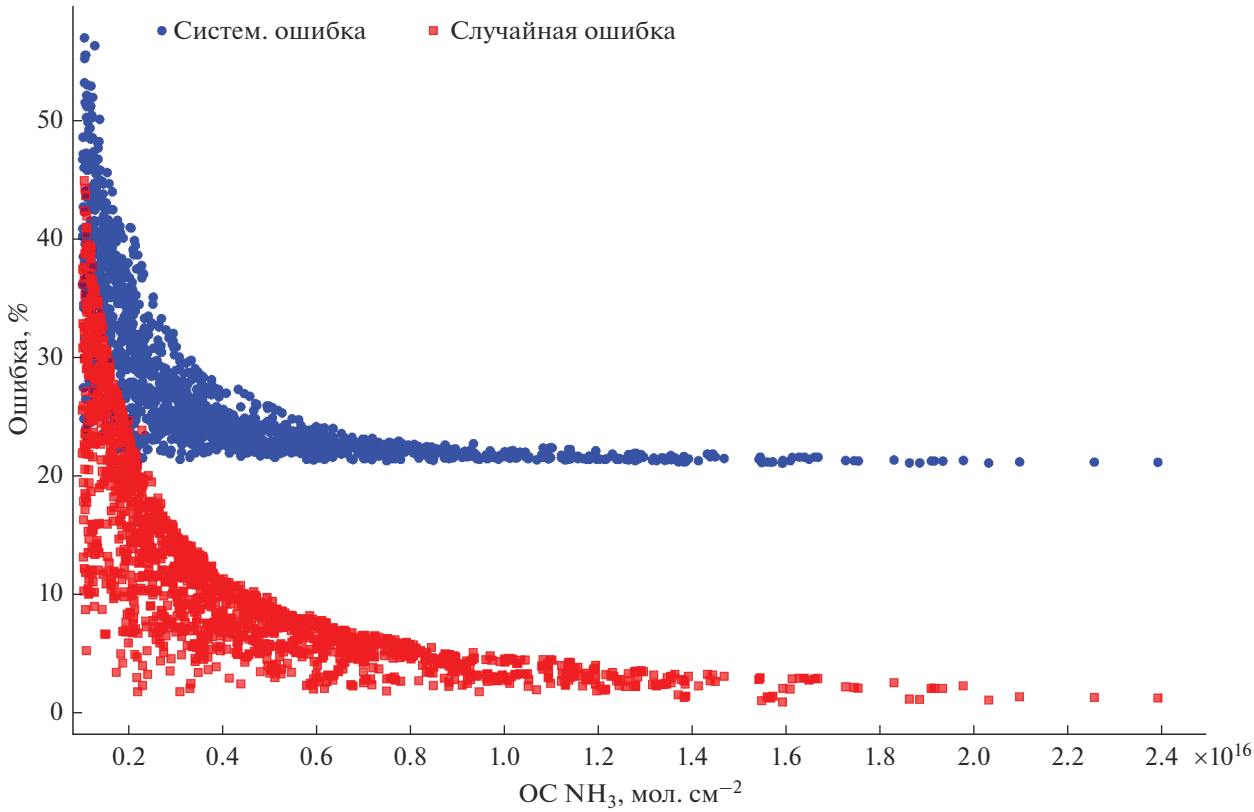

Рис. 2. Зависимость относительных случайной и систематической погрешностей определения ОС NH_3 от значений ОС в Петергофе.

нечного излучения выполняется при помощи масштабирования (домножения) начального приближения вертикального профиля содержания аммиака на искомый коэффициент. Поскольку это один коэффициент для всего профиля, решение прямо зависит от начального приближения – формы профиля аммиака.

ПО PROFFIT также позволяет оценивать погрешности решения (случайные и систематические) на основе расчета матриц ошибок с учетом следующих факторов – погрешностей измерений, качества используемой спектроскопической информации, влияния мешающих газов и т.д. (см., например, [20, 22]). Расчет матриц ошибок восстановления ОС аммиака S выполнялся по формуле (2) [27]

$$S = \left(K_i^T S_\varepsilon^{-1} K_i\right)^{-1}. \quad (2)$$

Оценки погрешностей определения содержания аммиака показали, что основной вклад в погрешность вносят случайные ошибки измерений, а также погрешности задания спектроскопической информации – интенсивностей и полуширин линий поглощения NH_3.

Погрешности определения ОС NH_3 значительно меняются в зависимости от величины ОС. На рис. 2. приведены оценки систематических и случайных погрешностей определения ОС NH_3 в Петергофе при различных содержаниях аммиака в атмосфере (более 10^{15} мол/см^2). Анализ графика показывает, что при увеличении значений ОС аммиака (более ~10^{15} молек. см$^{-2}$) систематическая погрешность измерений уменьшается от ~50 до 20%, случайная – от 40 до 10%. При ОС аммиака выше ~10^{16} мол/см^2 систематическая и случайная погрешности почти не меняются и составляют около 20 и 5%, соответственно. Необходимо отметить, что в некоторых исследованиях значения ОС NH_3 меньше 10^{15} мол/см^2 не используются в анализе (например, [19]) из-за погрешностей определения ОС, достигающих более 100%.

Из-за относительно малой информативности измеренных спектров солнечного излучения в микроокнах поглощения аммиаком, были проведены специальные исследования влияния априорной информации и методики решения обратной задачи (типа регуляризации) на получаемые значения ОС NH_3. Исследования показали, что

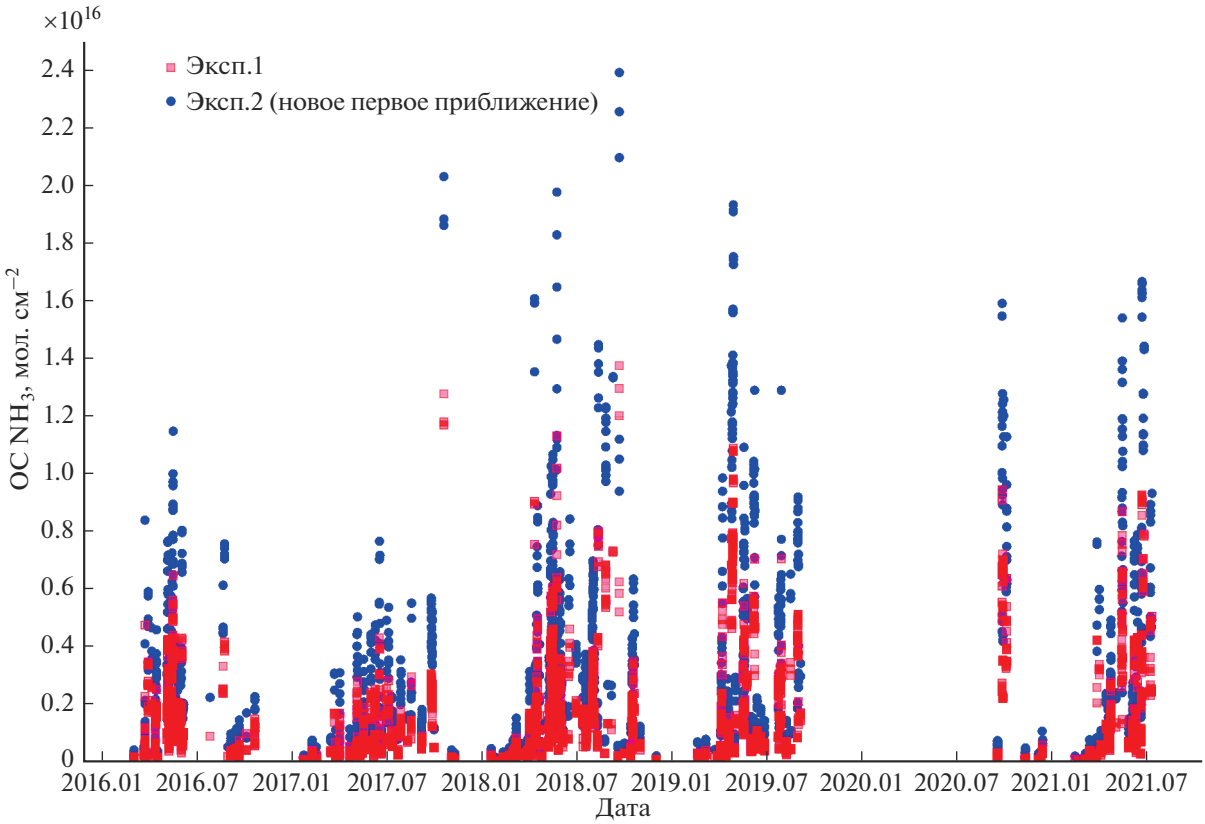

Рис. 3. Временной ряд ОС NH_3 на станции г. Петергоф за период 2016–2021 гг., полученное по данным измерений прибора Bruker 125HR.

существенное влияние оказывает только используемое начальное приближения. Это связано со спецификой решения нелинейной обратной задачи и используемыми критериями остановки итераций. Так первый вариант начального приближения, характерного для фонового содержания аммиака с мало изменяющимся вертикальным профилем, занижает ОС по сравнению с остальными вариантами численного анализа на 80–90%. Стоит заметить, что ОС в слое около 1.5 км по данному профилю в 2–17 раз меньше, чем по более реальному профилю для станции г. Петергофа, который мы использовали в последующих экспериментах. Другие варианты расчета, в которых изменялся тип регуляризации (метод масштабирования первого приближения на регуляризацию Тихонова-Филлипса), использовались не слишком существенно различающиеся средние априорные профили и начальные приближения по данным глобальной химико-климатической модели WACCMv7 [28] и т.д., изменяли значения ОС только на 5–10%. При изменчивости ОС аммиака в атмосфере на два порядка данные различия результатов численных экспериментов оказались пренебрежимо малыми.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 ОС NH_3 в Петергофе

На рис. 3 приведен временной ряд ОС NH_3 по данным наземных измерений Bruker 125HR за период 2016–2021 гг. на станции в Петергофе. График демонстрирует результаты восстановления ОС аммиака при помощи ПО PROFFIT с использованием фонового профиля аммиака в качестве первого приближения (эксперимент №1) и более реального для станции в Петергофе (эксперимент № 2). Следует отметить, что ОС NH_3 по данным эксперимента № 2 примерно в два раза превосходят ОС, полученные в эксперименте № 1 (рис. 3). При этом коэффициент корреляции между временными рядами ОС аммиака по данным экспериментов № 1 и 2 близок к 1. Оценка погрешностей показала, что минимальные значения ОС аммиака (менее ~10^{14} молек. см$^{-2}$) определяются с погрешностями, превышающими 100%. Далее в анализе мы рассматриваем только восстановленные ОС NH_3 с погрешностями восстановления ОС менее 100% и анализируем результаты эксперимента № 2, т.к. невязка между спектрами солнечного излучения по данным измерений и рас-

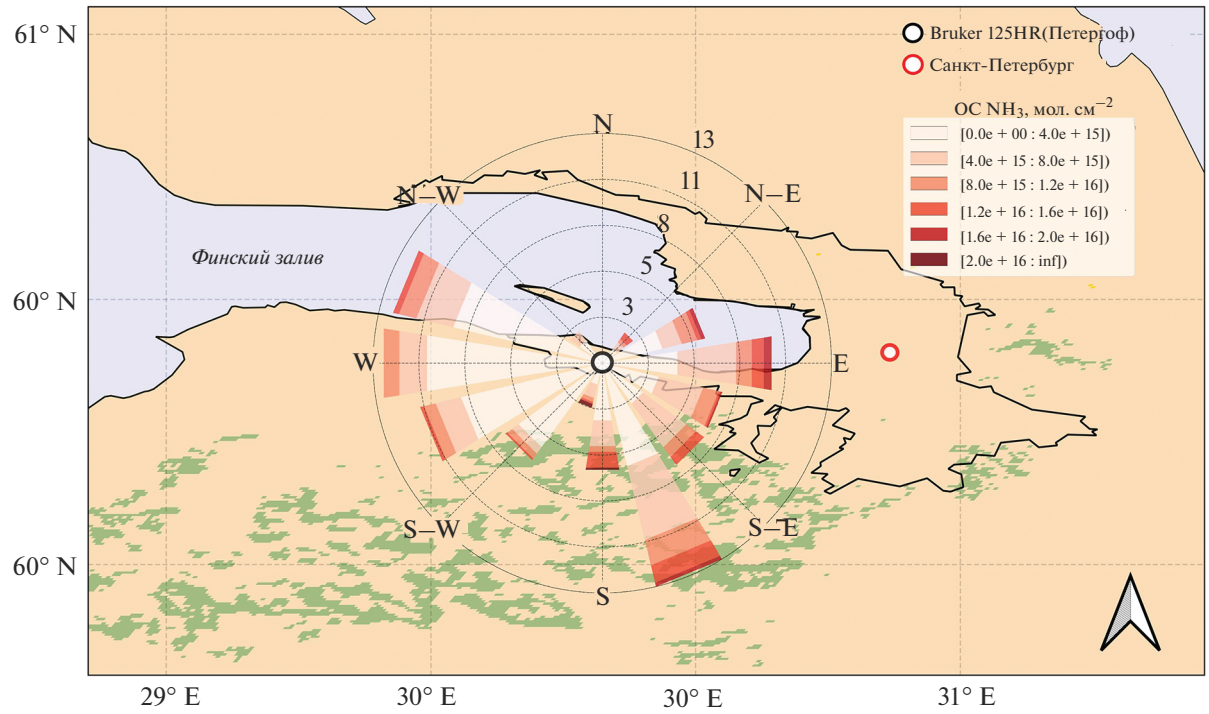

Рис. 4. Зависимость ОС NH_3 в Петергофе от направления ветра по результатам измерений в 2018–2021 гг. и расположение пахотных земель (зеленые области).

четом численного эксперимента №1 превышает аналогичные для эксперимента № 2 в среднем примерно на 5%.

Проведенные нами измерения показывают, что максимальные значения ОС наблюдаются во второй половине весны, летом и в первой половине осени, тогда как минимальные – во второй половине осени, зимой и в начале весны (рис. 3). Во многих работах [21, 29] по наземным измерениям ОС NH_3 наблюдалось аналогичное сезонное изменение с минимумом ОС NH_3 зимой и максимумом весной и летом, что объясняется использованием в весенний период азотсодержащих удобрений при обработке пахотных земель, а также летними метеорологическими условиями [1, 2].

ОС аммиака в Петергофе менялось за рассматриваемый период от 0.1×10^{15} до 24×10^{15} молек. см$^{-2}$. Среднее и естественная изменчивость (стандартное отклонение от среднего или СО) ОС NH_3 по данным экспериментов в период 2016–2021 гг. составили $3.6 \pm 3.5 \times 10^{15}$ молек. см$^{-2}$. Максимальное значение ОС NH_3 наблюдалось в сентябре 2018 г. (24×10^{15} молек. см$^{-2}$) и примерно в 7 раз больше среднего за весь анализируемый период. За период 2016–2019 гг отмечена слабо выраженная тенденция роста ОС аммиака. Далее наблюдалось небольшое снижение и стабилизация (рис. 3)

На рис. 4 приведена диаграмма повторяемости направления приземного ветра (роза ветров) в Петергофе и соответствующих им ОС NH_3 за доступный период метеорологических наблюдений (2018–2021 гг.). На круговой диаграмме приводятся числовые значения (в %), которые характеризуют повторяемость направлений ветра и соответствующих этим направлениям значений ОС аммиака относительно общего количества измерений. Анализ показал, что максимальные ОС NH_3 (от ~12–20 $\times 10^{15}$ молек. см^2 и выше) наблюдались при направлениях ветра в диапазоне от восточных до юго-юго-восточных. Однако общая повторяемость наиболее высоких значений ОС оказалась относительно небольшой и составила около 6%. Большая часть всех низких значений ОС NH_3 (до ~4×10^{15} молек. см^2) соответствовала западным направлениям приземного ветра (повторяемость более 30%) (рис. 4). Остальная часть значений может быть классифицирована, как ОС NH_3 выше среднего (т.е. 5–12 $\times 10^{15}$ молек. см^2) и преимущественно наблюдалась при южных и восточных направлениях приземного ветра. Дополнительно, на рис. 4 зелеными областями нанесены положения пахотных земель по результатам картирования типов растительности спутниками Terra/Aqua(MODIS) (Annual University of Mary-

Таблица 1. Статистические характеристики ОС NH_3 по данным наземных измерений в различных частях Земли; значения ОС даны в молек. см$^{-2}$ × 10^{15}; текущее исследование – 2016–2021; [29] – 2004–2013, [21] – 2009–2017, [30] – 2008–2014; значения с символом "~" были получены при помощи визуального анализа и оцифровки графиков из соответствующих работ и являются очень приближенными; СО – стандартное отклонение от среднего

Место	Среднее ± СО	Средние по сезонам, весна/зима	Амплитуда изменчивости	Случайная/систематическая ошибки, %	Примечания
Петергоф	3.6 ± 3.5	3.5/0.4	24	19.7/34.2	Данная работа
Бремен	13.7 ± 20.2	~20/3	~90	9.1/23.5	[29]
Бремен*	~23 ± 22	–	~90	Общая <30%	[30]
Лаудер	4.17 ± 6.0	~3/7	~35	12/27	[29]
Лаудер*	~7 ± 5.0	–	~32	Общая <30%	[30]
Реюнион	0.80 ± 1.1	~0.5/0.9	~6	15.3/20	[29]
Реюнион*	~1 ± 1	–	~5	Общая <30%	[30]
Юнгфрауйох	0.18 ± 0.2	~0.2/0.1	~2	25.3/23.1	[29]
Париж	8.4 ± 8.6	11.7/1.2	~90	6.7/20.8	[21]
Торонто	~8 ± 8	–	~36	Общая <30%	[30]
Боулдер	~7 ± 4		~24		
Тсукуба	~3 ± 2		~8		
Пасадена	~12 ± 6		~27		
Мексико сити	~15 ± 9		~36		
Воловгонг	~4 ± 3		~13		

land (UMD) https://lpdaac.usgs.gov/products/mcd12q1v006/). Как видно, данный тип поверхности занимает относительно большую площадь южнее Петергофа. Можно предположить, что эмиссии аммиака с данной территории сказались на повышенных ОС аммиака при переносе с южных направлений. В свою очередь, повышенные значения ОС с восточных направлений скорее всего связаны с переносом воздушных масс с территории г. Санкт-Петербурга (т.е. вклад в содержание аммиака от автомобильного транспорта, предприятий и других антропогенных источников).

3.2 Сравнения с ОС NH_3 в других городах

Измерения ОС NH_3 наземным спектроскопическим методом осуществлялись в ряде работ [21, 29, 30]. В табл. 1 приведены основные статистические характеристики ОС NH_3 по наземным ИК измерениям в различных регионах Земли. Часть данных была получена путем оцифровки графического представления результатов исследований, поэтому может включать в себя дополнительные ошибки (помечены в табл. 1).

В работе [29] приведены результаты наземных ИК измерений в г. Бремене (Германия), Лаудере (Новая Зеландия, 370 м над уровнем моря), Сен-Дени (о. Реюньон, восточнее Мадагаскара) и Юнгфрауйохе (Швейцария, 3580 м над уровнем моря). Средняя систематическая и случайная погрешности определения ОС составляли 23.5 и 9.1%, соответственно. Причем основной вклад внесли неопределенности спектроскопических параметров линий NH_3. Различия в ОС NH_3 на указанных станциях за период 2004–2014 гг. достигали двух порядков, с наибольшими значениями в Бремене (среднее ОС 13.47 × 10^{15} молекул см$^{-2}$) и самыми низкими в Юнгфрауйохе (среднее ОС 0.18 × × 10^{15} молекул см$^{-2}$) и в Сен-Дени (среднее ОС 0.8 × 10^{15} молекул см$^{-2}$).

Результаты длительных (9 лет) наземных спектроскопических измерений ОС NH_3 ИК в Париже, Франция проанализированы в работе [21]. В период 2009–2017 гг. было получено в общей

сложности 4920 измерений ОС NH_3 со средними случайными и систематическими погрешностями измерений ОС около 7% и 21%. Исследования выявили значительные межгодовые и сезонные колебания ОС NH_3 над регионом мегаполиса Парижа (население около 12 млн человек). Средние сезонные вариации ОС составляли примерно один порядок – с минимумом зимой (январь, среднемесячное менее 1×10^{15} молек. см$^{-2}$) и максимумом весной (март, среднемесячное около 16×10^{15} мол. см$^{-2}$). Авторы отметили, что максимум ОС NH_3 в Париже аналогичен с тем, что был зафиксирован в Бремене, Германия [29] (до около 90×10^{15} мол. см$^{-2}$). Также наблюдалась соответствие сезонного хода. Заметим, что сезонное изменение ОС аммиака в Петергофе также имеет общие черты с тем, что было получено для Парижа – с высокими значениями весной и в конце лета-начале осени. Возможно второй максимум в среднем ОС аммиака в августе в Париже и в сентябре в Петергофе связаны с периодами проведения уборочных работ на полях, когда вспашка полей приводит к поднятию остатков азотсодержащих удобрений в воздух.

Наземные ИК измерения ОС аммиака анализировались в работе [30], в частности, для валидации спутниковых измерений прибором IASI. В исследовании использовались измеренные спектры прямого солнечного ИК излучения на 9 станциях международной системы наблюдений NDACC за период 2008–2014 гг. на различных широтах. Погрешности наземных измерений ОС аммиака оцениваются в среднем в ~30%. Наблюдалась изменчивость ОС NH_3 от 10^{15} мол. см$^{-2}$ в Сен-Дени (о. Реюньон) до около 10^{17} мол. см$^{-2}$ в Бремене. На большинстве станций значения ОС NH_3 находились в диапазоне $0–36 \times 10^{15}$ мол. см$^{-2}$.

Анализируя всю совокупность данных, можно отметить, что максимальные значения ОС аммиака в ряде городов Европы и Северной Америке, (например, Париж, Бремен, Мехико Сити, Пасадена) заметно превосходят максимальные значения, зарегистрированные в Петергофе (24×10^{15} против 90×10^{15} молек. см$^{-2}$), а также средние ОС NH_3. Необходимо отметить, что наиболее близкие значения ОС аммиака к измеренным в Петергофе зафиксированы на станции г. Лаудера. Их средняя изменчивость и СО составили $3.6 \pm 3.5 \times 10^{15}$ мол. см$^{-2}$ и $4.2 \pm 6.0 \times 10^{15}$ мол. см$^{-2}$, а амплитуды (разность максимума и минимума) 24 и 35×10^{15} мол. см$^{-2}$, соответственно. Приведенные примеры указывают на существенную изменчивость ОС NH_3 в разных частях Земли (в среднем более, чем в 100 раз). Полученные различия между оценками ОС NH_3 в разных городах планеты могут быть связаны преимущественно с неоднородностью пространственного распределения источников газа. Так, приземные станции в основном подвержены влиянию самого распространенного источника аммиака – сельскохозяйственной деятельности. В свою очередь, высотные и удаленные от крупных городов станции находятся под влиянием эпизодических источников, таких как лесные пожары. Горные же станции (например, Юнгфрауйохе в Швейцарии, 3580 м над уровнем моря) обладают наименьшими значениями и изменчивостью ОС NH_3 во времени из-за почти полного отсутствия источников.

4. ВЫВОДЫ

1. На основе наземных измерений спектров прямого солнечного ИК излучения высокого спектрального разрешения (Фурье-спектрометр Bruker 125HR) получены данные об общем содержание аммиака вблизи Санкт-Петербурга (СПбГУ, Петергоф) за 2016–2021 гг. В связи с относительно малой информативностью ИК измерений спектров солнечного излучения (малое поглощение NH_3) было проанализировано влияние начального приближения и метода регуляризации на результаты решения некорректной обратной задачи, реализованной в ПО PROFFIT. Использование начального приближение соответствующего фоновым содержаниям NH_3 по отношению к более реальным содержаниям на станции в Петергофе занижает ОС аммиака на 80–90%. Регуляризация Тихонова-Филипса и масштабирование априорного профиля дают очень близкие результаты восстановления ОС NH_3.

2. В период 2016–2021 гг. ОС NH_3 в Петергофе по данным наземных ИК измерений ОС аммиака значительно изменялся – от ~10^{14} до 10^{16} молек. см$^{-2}$ (т.е. на два порядка). В этом же время, при интерпретации измеренных спектров ИК солнечного излучения были получены и более низкие значения ОС NH_3, но они обладали погрешностями более 100% и не использовались в работе.

3. Значительные погрешности при малых содержаниях аммиака связаны со слабым поглощением газа в атмосфере Земли (всего около 2% при содержаниях более 10^{16} молек. см$^{-2}$). Средние случайная и систематическая погрешности восстановления ОС аммиака по измерениям Bruker 125HR при помощи ПО за период 2016–2021 гг. составили около 20 и 34%, соответственно. Наибольший вклад в систематическую погрешность вносит неопределенность в задании параметров спектральных линий поглощения аммиака.

4. По данным наземных измерений в Петергофе среднее ОС аммиака за указанный период составило 3.6×10^{15} молек. см$^{-2}$ с естественной изменчивостью (СО) 3.5×10^{15} молек. см$^{-2}$. Наблюдался не слишком явный сезонный ход ОС газа с максимумами во второй половине весны, летом и в первой половине осени и с минимумами во второй половине осени, зимой и в начале весны. В серии опубликованных работ по наземным измерениям ОС NH_3 отмечено аналогичное сезонное изменение с минимумом ОС NH_3 зимой и максимумом весной и летом в районах крупных городов (Бремен, Париж и др.). Кроме того, данные измерений в Петергофе за шесть лет демонстрирует слабо выраженную тенденцию роста ОС аммиака в период 2016–2019 гг. с последующим небольшим снижением и стабилизацией.

5. Анализ влияния направления ветра на измерения в Петергофе показал, что максимальные ОС NH_3 наблюдаются при переносе воздушных масс преимущественно с востока и юго-юго-востока. Это может свидетельствовать об антропогенной природе пиков ОС NH_3. Так при переносе с южных направлений к высоким значениям ОС аммиака в Петергофе может приводить сельскохозяйственная деятельность, а при переносе с востока – автотранспорт и промышленность Санкт-Петербурга.

6. Анализ наземных измерений ОС аммиака на других станциях (в том числе на станциях NDACC) показал, что в глобальном масштабе содержание газа меняется примерно на два порядка. Значения ОС NH_3, сезонное изменение и амплитуда содержания газа, полученные на основе наземных спектроскопических измерений в Петергофе, хорошо согласуются с результатами, полученными в различных частях планеты. При этом, среднее ОС NH_3 в Петергофе в несколько раз меньше, чем содержания в таких городах, как Бремен (Германия), Париж (Франция), Пасадена (США), Мехико сити (Мексика) и др. Однако, это может быть связано с относительной удаленностью измерительной станции в Петергофе от антропогенных источников газа, тогда как некоторые измерения из приведенных исследований проводились в городской среде.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке государственного контракта № 13.2251.21.0005 Министерства науки и высшего образования РФ. Мы благодарим ресурсный центр “Геомодель”, который предоставил измерительный прибор Bruker 125HR.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. https://laboratoria.by/stati/ammiak-priroda
2. *Behera S., Sharma M., Aneja V., Balasubramanian R.* Ammonia in the atmosphere: a review on emission sources, atmospheric chemistry and deposition on terrestrial bodies // Environ. Sci. Pollut. Res. 2013. V. 20. P. 8092–8131. https://doi.org/10.1007/s11356-013-2051-9
3. *WHO.* Environmental Health Criteria 54: Ammonia. Geneva: WHO, 1986. P. 210.
4. *Гриднев И.И., Гриднева Т.Г., Шведов А.А.* Эмиссия аммиака и ее последствия для окружающей среды // Ежеквартальный научный журнал, Вестник ВНИИМЖ. 2018. 1. 29. С. 42–49.
5. *Krupa S.* Effects of atmospheric ammonia (NH_3) on terrestrial vegetation: a review // Environ. Pollut. 2003, V. 124. P. 179–221. https://doi.org/10.1016/S0269-7491(02)00434-7
6. *Vitousek P.M., Aber J., Howarth R.W., Likens G.E., Matson P.A., Schindler D.W., Schlesinger W.H., Tilman G.D.* Human alteration of the global nitrogen cycle: causes and consequences // Ecol. Appl. 1997. V. 7. № 3. P. 737–750.
7. *Bobbink R., Hornung M., Roelofs J.G.* The effects of airborne nitrogen pollutants on species diversity in natural and semi-natural European vegetation // J. Ecol. 1998. 86. P. 717–738.
8. *Bobbink R., Hicks K., Galloway J., Spranger T., Alkemade R., Ashmore M., Bustamante M., Cinderby S., Davidson E., Dentener F., Emmett B., Erisman J.W., Fenn M., Gilliam F., Nordin A., Pardo L., De Vries W.* Global assessment of nitrogen deposition effects on terrestrial plant diversity: a synthesis // Ecol. Appl. 2010. V. 20. P. 30–59.
9. *Schaap M., van Loon M., ten Brink H.M., Dentener F.J., Builtjes P.J.H.* Secondary inorganic aerosol simulations for Europe with special attention to nitrate. *Atmos. Chem. Phys.* 2004. V. 4. P. 857–874. https://doi.org/10.5194/acp-4-857-2004
10. *Pope III C.A., Ezzati M., and Dockery D.W.* Fine-Particulate Air Pollution and Life Expectancy in the United States // *N. Engl. J. Med.* 2009. V. 360. P. 376–386. https://doi.org/10.1056/NEJMsa0805646
11. *Charlson R.J., Langner J., Rodhe H., Leovy C.B., Warren S.G.* Perturbation of the Northern-Hemisphere radiative balance by backscattering from anthropogenic sulfate 15 aerosols // Tellus A. 1991. V. 43. P. 152–163.
12. *Erisman J.W., Bleeker A., Galloway J., Sutton M.S.* Reduced nitrogen in ecology and the environment // *Environ. Pollut.* 2007. V. 150. P. 140–149.
13. *Galloway J.N., Aber J.D., Erisman J.W., Seitzinger S.P., Howarth R.W., Cowling E.B., Cosby B.J.* The Nitrogen Cascade // BioScience. 2003. V. 53. P. 341–356.
14. https://www.ndsc.ncep.noaa.gov/.
15. *Beer R., Shephard M.W., Kulawik S.S., Clough S.A., Eldering A., Bowman K.W., Sander S.P., Fisher B.M., Payne V.H., Luo M., Osterman G.B., Worden J.R.* First satellite observations of lower tropospheric ammonia and

methanol // Geophys. Res. Lett. 2008. V. 35. P. 1–5. https://doi.org/10.1029/2008GL033642

16. *Coheur P.-F., Clarisse L., Turquety S., Hurtmans D., Clerbaux C.* IASI measurements of reactive trace species in biomass burning plumes // Atmos. Chem. Phys. 2009. V. 9. P. 5655–5667. https://doi.org/10.5194/acp-9-5655-2009
17. *Clarisse L., Clerbaux C., Dentener F., Hurtmans D., Coheur P.-F.* Global ammonia distribution derived from infrared satellite observations // Nat. Geosci. 2009. V. 2. P. 479–483.
18. *Shephard M.W., Cady-Pereira K.E., Luo M., Henze D.K., Pinder R.W., Walker J.T., Rinsland C.P., Bash J.O., Zhu L., Payne V.H., Clarisse L.* TES ammonia retrieval strategy and global observations of the spatial and seasonal variability of ammonia // Atmos. Chem. Phys. 2011. V. 11. P. 10743–10763. https://doi.org/10.5194/acp-11-10743-2011
19. *Shephard M.W., Cady-Pereira K.E.* Cross-track Infrared Sounder (CrIS) satellite observations of tropospheric ammonia. *Atmos. Meas. Tech.* 2015. V. 8. P. 1323–1336. https://doi.org/10.5194/amt-8-1323- 2015
20. *Timofeyev Yu., Virolainen Ya., Makarova M., Poberovsky A., Polyakov A., Ionov D., Osipov S., Imhasin H.* Ground-based spectroscopic measurements of atmospheric gas composition near Saint Petersburg (Russia) // J. Mol.Spectr. 2016. V. 323. P. 2–14. https://doi.org/10.1016/j.jms.2015.12.007
21. *Tournadre B., Chelin P., Ray M., Cuesta J., Kutzner R.D., Landsheere X., Fortems-Cheiney A., Flaud J.-M., Hase F., Blumenstock T., Orphal J., Viatte C., Camy-Peyret C.* Atmospheric ammonia (NH_3) over the Paris megacity: 9 years of total column observations from ground-based infrared remote sensing // Atmos. Meas. Tech. 2020. V. 13. P. 3923–3937. https://doi.org/10.5194/amt-13-3923-2020
22. *Virolainen Y.A.* Methodical Aspects of the Determination of Carbon Dioxide in Atmosphere Using FTIR Spectroscopy. // J. Appl Spectrosc 2018. V. 85. P. 462–469. https://doi.org/10.1007/s10812-018-0673-x
23. *Тимофеев Ю.М.* Исследования атмосферы Земли методом прозрачности // СПб.: Наука. 2016. С. 367.
24. *Phillips D.* A technique for the numerical solution of certain integral equations of the first kind // J. Assoc Comput Math 1962. V. 9. P. 84–97. https://doi.org/10.1145/321105.321114
25. *Tikhonov A.* On the solution of incorrectly stated problems and a method of regularisation // Dokl Acad Nauk SSSR 1963. V. 151. P. 501–504.
26. *Hase F., Hannigan J.W., Coffey M.T., Goldman A., Hoepfner M., Jones N.B., Rinsland C.P., Wood S.W.* Intercomparison of retrieval codes used for the analysis of high-resolution, ground-based FTIR measurements // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer 2003. V. 87. № 1. P. 25–52. https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2003.12.008
27. *Virolainen Y.A., Timofeev Y.M., Ionov D.V., Poberovskii A.V., Shalamyanskii A.M.* Ground-based measurements of total ozone content by the infrared method // Izv. Atmos. Ocean. Phys. 2011. P. 47. N. 480. https://doi.org/10.1134/S0001433811040104
28. *Marsh D., Mills M., Kinnison D.E., Lamarque J.-F.* Climate change from 1850 to 2005 simulated in CESM1(WACCM) // Journal Of Climate. 2013. V. 26. P. 7372–7391. https://doi.org/10.1175/JCLI-D-12-00558.1
29. *Dammers E., Vigouroux C., Palm M., Mahieu E., WarnekeT., Smale D., Langerock B., Franco B., Van Damme M., Schaap M., Notholt J., Erisman J.W.* Retrieval of ammonia from ground-based FTIR solar spectra // Atmos. Chem. Phys. 2015. V. 15. P. 12789–12803. https://doi.org/10.5194/acp-15-12789-2015
30. *Dammers E., Palm M., Van Damme M., Vigouroux C., Smale D, Conway S., Toon G.C., Jones N., Nussbaumer E., Warneke T., Petri C., Clarisse L., Clerbaux C., Hermans C., Lutsch E., Strong K., Hannigan J.W., Nakajima H., Morino I., Herrera B., Stremme W., Grutter M., Schaap M., Kruit W.R.J., Notholt J., Coheur P-F., Erisman J.W.* An evaluation of IASI-NH_3 with ground-based Fourier transform infrared spectroscopy measurements // Atmos. Chem. Phys. 2016. V. 16. P. 10351–10368. https://doi.org/10.5194/acp-16-10351-2016

Ground-Based Spectroscopic Measurements of Ammonia Total Column Near St. Petersburg

G. M. Nerobelov[1, 2, 3, *], Yu. M. Timofeyev[1], A. V. Poberovskii[1], N. N. Filippov[1], and H. H. Imhasin[1]

[1]*Saint-Petersburg State University, University Embankment, 7/9, Saint-Petersburg, 199034 Russia*

[2]*SPC RAS – Scientific Research Centre for Ecological Safety of the Russian Academy of Sciences, Korpusnaya st., 18, Saint-Petersburg, 187110 Russia*

[3]*Russian State Hydrometeorological University, Malookhtinskiy Prospekt, 98, Saint-Petersburg, 195196 Russia*

**e-mail: akulishe95@mail.ru*

Ammonia (NH_3) is a toxic gas which is emitted to the atmosphere from anthropogenic and natural sources. Moreover, ammonia reacts with nitric and sulfuric acids forming aerosols which constitute a large part of all solid particles in the atmosphere. Aerosols can form into smog negatively influencing people's health and play

an important role in the Earth radiation balance impacting climate change. Approximately 85% of the ammonia anthropogenic emissions are related to using nitrogen-containing fertilizers in agriculture. Due to the short gas life-time in the atmosphere its content varies in space and time significantly. Therefore, regular monitoring of NH_3 content in the air of cities and surrounding areas is needed. In this study we estimate and analyze ammonia total content (TC) near St. Petersburg for a period 2016–2021 by interpreting ground-based measurements of direct IR solar radiation specters with high spectral resolution (Bruker 125HR). TC NH_3 near St. Petersburg varies significantly – from 10^{14} to 10^{16} molecules cm^{-2}. Systematic and random errors of the TC retrieval constitute 34 and 20%, respectively. Mean ammonia TC near St. Petersburg is 3.6×10^{15} molecules cm^{-2} with natural variability of 3.5×10^{15} molecules cm^{-2}. Weak seasonal variation is registered with the maximum and minimum during warm and cold seasons respectively. The estimates of TC NH_3 near St. Petersburg coincide well with the results obtained for other Earth's territories.

Keywords: NH_3, ground-based measurements, remote sensing, St. Petersburg, Bruker 125HR, PROFFIT