

УДК 551.510.413.2, 551.510.412

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ АТМОСФЕРНОГО СОДЕРЖАНИЯ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ НА СТАНЦИИ NDACC St. PETERSBURG

© 2023 г. Я. А. Виролайнен^а, *, Ю. М. Тимофеев^а, А. В. Поляков^а, А. В. Поберовский^а

^аСанкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: yana.virolainen@spbu.ru

Поступила в редакцию 21.10.2022 г.

После доработки 10.11.2022 г.

Принята к публикации 11.01.2023 г.

Азотная кислота (HNO_3) в атмосфере оказывает значительное влияние на формирование озонового слоя, поэтому ее содержание регулярно измеряется с помощью различных локальных и дистанционных методов. Для получения информации о содержании HNO_3 в различных слоях атмосферы на наблюдательной станции NDACC St. Petersburg в Петергофе мы использовали наземные измерения спектров солнечного ИК-излучения Фурье-спектрометром Bruker I25HR. Полученные ряды значений HNO_3 продемонстрировали ярко-выраженный сезонный ход с максимумом зимой и ранней весной и с минимумом летом и ранней осенью. Вариации среднего сезонного хода азотной кислоты относительно средних за период 2009–2022 гг. величин менялись от –30 до +60%, от –25 до +25% и от –25 до +30% для слоев 0–15 км, 15–50 км и 0–50 км, соответственно. При этом не было выявлено статистически значимых трендов в рассматриваемых рядах данных. Сопоставление величин стратосферного содержания HNO_3 с данными независимых спутниковых измерений приборами MLS и ACE-FTS показало их качественное и количественное согласие; коэффициент корреляции между наземными и спутниковыми измерениями HNO_3 составил 0.88–0.93. Полученные данные по вертикальной структуре содержания азотной кислоты могут быть использованы как для анализа состояния озоносферы, так и для валидации спутниковых измерений и уточнения параметров атмосферных моделей.

Ключевые слова: азотная кислота, ИК Фурье-спектроскопия, спутниковые измерения, изменчивость газового состава атмосферы

DOI: 10.31857/S0002351523020074, **EDN:** HPRNWS

1. ВВЕДЕНИЕ

Азотная кислота (HNO_3) играет важную роль в химии стратосферного озона. Она участвует в озоноразрушающих каталитических циклах и в гетерогенных реакциях на поверхности частиц аэрозолей и полярных стратосферных облаков, а также является резервуаром для химически активных окислов азота. По уровню токсичности пары HNO_3 относятся к умеренно опасным веществам. Содержание HNO_3 в атмосфере регулярно измеряется с помощью различных локальных и дистанционных методов [WMO, 2018]. В последние десятилетия для определения содержания HNO_3 в глобальном и региональных масштабах активно используются спутниковые измерения с помощью различных методов и аппаратуры [Vigouroux et al., 2007; Lindenmaier et al., 2012; Wespes et al., 2009; Wolff et al., 2008; Livesey et al., 2011].

Первые долговременные наземные ИК-спектроскопические измерения содержания HNO_3 в атмосфере в средних широтах были описаны в работе [Rinsland et al., 1991]. Подобные измерения проводились и на других станциях международной измерительной сети NDACC (Network for the Detection of Atmospheric Composition Change), см., например, [Vigouroux et al., 2007; Dammers et al., 2017; Shan et al., 2021]. С 2009 года измерения общего содержания (ОС) HNO_3 осуществляются на станции NDACC St. Petersburg, расположенной на базе кампуса СПбГУ в Петергофе [Semakin et al., 2013; Timofeyev et al., 2016; Виролайнен и др., 2016, 2021]. Наземные ИК-спектроскопические измерения используются для исследования пространственно-временных вариаций содержаний HNO_3 , получения оценок долговременных трендов, сопоставления с численными моделями атмосферы и валидации спутниковых измерений различного типа. В работе [Виролайнен и др., 2022]

Таблица 1. Статистические характеристики ансамблей измерений содержания HNO_3 , погрешности измерений и оценки трендов на станции NDACC St. Petersburg. Здесь x – среднее значение содержания, σ – его изменчивость, $\epsilon_{\text{случ}}$ и $\epsilon_{\text{сист}}$ – средняя случайная и систематическая погрешности, соответственно

Слой	$x \pm \sigma$, $\cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$	$\epsilon_{\text{случ}}$, %	$\epsilon_{\text{сист}}$, %	Тренд, % в год
0–50 км	2.2 ± 0.6	3.9 ± 1.9	9.2 ± 1.6	0.23 ± 0.34
0–15 км	0.7 ± 0.4	14 ± 7	15 ± 6	0.25 ± 0.75
15–50 км	1.5 ± 0.3	1.7 ± 0.3	13.0 ± 2.6	0.22 ± 0.22

мы описали новую методику определения ОС и содержания азотной кислоты в двух слоях: в тропосфере и стратосфере, основанную на спектроскопических измерениях Фурье-спектрометра Bruker IFS 125HR (далее по тексту – FTIR).

В настоящей работе мы привели результаты анализа наземных измерений содержания HNO_3 в Петергофе, полученных с помощью новой методики за период 2009–2022 гг., оценки сезонного хода и долговременных трендов, а также результаты сопоставления наземных измерений со спутниковыми данными.

2. FTIR-ИЗМЕРЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ HNO_3 В ПЕТЕРГОФЕ

Для интерпретации FTIR-измерений на станции NDACC St. Petersburg в Петергофе (59.88° N , 29.82° E , 20 м над уровнем моря) мы применили программное обеспечение PROFFIT96 [Hase et al., 2004], использующееся также на ряде других станций NDACC. В течение дня число измерений солнечных спектров составляло от 1 до 20. Для получения каждого спектра накапливались интерферограммы (до 10 штук) за 12 минут, которые затем усреднялись и преобразовывались в спектр. Все спектроскопические измерения выполнялись с разностью хода 180 см, для решения обратной задачи использовались неаподизированные спектры, соответствующие спектральному разрешению 0.005 см^{-1} .

При обработке спектров задавались профили давления и температуры по данным ре-анализа NCEP CPC для каждого дня измерений (12 UTC), основанные на спутниковых и радиозондовых измерениях. Априорная информация о профилях содержания различных газов, влияющих на перенос излучения в рассматриваемых спектральных интервалах, бралась по данным численной модели WACCM v.6 [WACCM output].

В 2009–2022 гг. в Петергофе в течение 850 солнечных дней были измерены около 6000 спектров. На основе различных критериев оценки их качества, были отобраны 5182 измерения, полученные за 779 дней в указанный период. В качестве критериев оценки качества измерений мы использовали разность измеренных и рассчитанных спектров, число степеней свободы сигнала

относительно информации о содержании азотной кислоты в спектроскопических измерениях (DOFS) и др. Подробности схемы решения обратной задачи и другие особенности анализа измеренных спектров представлены в работе [Виролайнен и др., 2022]. Результаты измерений азотной кислоты на станции St. Petersburg можно найти на сайте [NDACC database]. В нашей работе мы использовали данные версии V004.

За период измерений 2009–2022 гг. среднее по всему ансамблю число DOFS составило 3.08 ± 0.38 , что означает, что из измеренных спектров можно извлечь информацию о трех независимых параметрах вертикальной структуры азотной кислоты. Минимум информативности приходится на летний период ($\text{DOFS} = 2.5\text{--}2.8$), что, возможно, связано с большим влиянием водяного пара на сигнал в летний период [Виролайнен и др., 2022]. Чтобы полученные результаты соответствовали вертикальному разрешению ИК-метода для любого сезона мы разбили атмосферу на 2 слоя: 0–15 км и 15–50 км, а также рассмотрели ОС HNO_3 в слое 0–50 км.

3. АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 приведены статистические характеристики измеренных величин содержания HNO_3 в трех атмосферных слоях: x – среднее, σ – изменчивость, а также оценки погрешностей измерений – $\epsilon_{\text{случ}}$ – средняя случайная погрешность, $\epsilon_{\text{сист}}$ – средняя систематическая погрешность. В последнем столбце табл. 1 приведена оценка линейного тренда за 2009–2022 гг. по методике, описанной в [Polyakov et al., 2021], для уровня конфиденциальности 95%.

Средние, изменчивость и погрешности остались практически без изменений по сравнению с данными, полученными в работе [Виролайнен и др., 2022] для периода 2009–2021 гг. Оценки трендов при добавлении дополнительного года измерений изменились для слоя 0–15 км $0.25 \pm 0.75\%$ в год против $-0.82 \pm 0.86\%$ в год) и для ОС HNO_3 $0.23 \pm 0.34\%$ в год против $-0.11 \pm 0.38\%$ в год, однако по-прежнему остались статистически незначимыми. Для слоя 15–50 км оценка тренда осталось такой же 0.22% в год, при этом конфиденциальный интервал уменьшился до уровня са-

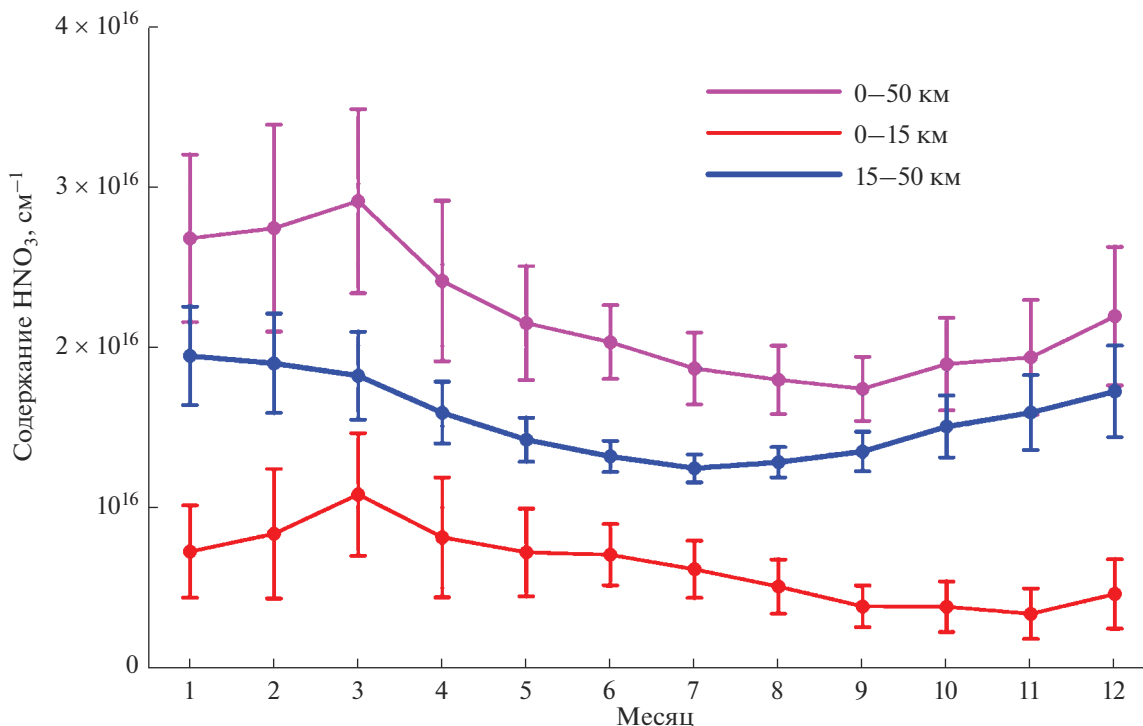


Рис. 1. Среднемесячные величины содержания HNO_3 в слоях 0–50, 0–15 и 15–50 км за 2009–2022 гг., а также их изменчивость, полученные на станции NDACC St. Petersburg.

мой оценки. Таким образом, при добавлении дальнейших измерений можно ожидать статистически значимую оценку роста содержания HNO_3 в слое атмосферы 15–50 км над Санкт-Петербургом.

Исследование трендов ОС HNO_3 было проведено в работе [Rinsland et al., 1991] на двух высокогорных станциях наблюдений NDACC – Jungfraujoch (Альпы, высота 3.6 км, широта 46.5°N , долгота 8.0°E) и Kitt Peak (высота 2.1 км, широта 31.9°N , долгота 111.6°W). Для станции Jungfraujoch использовались наземные измерения с 1951 года с помощью дифракционного спектрометра, а также Фурье-спектрометра за период июнь 1986–июнь 1990 гг. Полученные оценки трендов за период 40 лет составили $-0.16 \pm 0.50\%$ в год, что свидетельствует об отсутствии достоверных трендов. Оценки, полученные на высокогорных станциях и вблизи Санкт-Петербурга, сильно отличаются от долговременных трендов для станции Hefei в Китае [Shan et al., 2021]. На основе анализа трех лет измерений (2017–2019 гг.) на станции Hefei был получен тренд ОС HNO_3 в $(-9.45 \pm 1.20)\%$ в год. В работе [Ossouhou et al., 2019] исследована изменчивость приземных концентраций HNO_3 в трех регионах Африки и показано наличие достоверного тренды только в регионе Bomassa (1.07% в год).

В слое 0–15 км содержится около трети ОС азотной кислоты, при этом ее естественная изменчивость составляет более 50%, что может быть связано с тем, что в зависимости от высоты тро-

попаузы и с учетом вертикального разрешения FTIR-метода в тропосфере (10–15 км), при расчете содержания HNO_3 в этом слое в нем может также учитываться азотная кислота из нижней стратосферы [Виролайнен и др., 2022]. Естественная изменчивость HNO_3 в слое 15–50 км составляет около 20%.

На рис. 1 показан годовой ход среднемесячных величин содержания HNO_3 в различных слоях атмосферы и их изменчивость на станции St. Petersburg. Максимальные значения содержания HNO_3 в слое 15–50 км наблюдаются зимой, в слое 0–50 км и 0–15 км – в начале весны. Минимум содержания в слое 15–50 км приходится на летнее время, ОС – ранней осенью, а содержания в слое 0–15 км – осенью и в начале зимы. Из-за особенностей климата Санкт-Петербурга и неравномерного распределения солнечных дней в разные месяцы число дней, по которым проводилось осреднение, менялось от 15–20 в ноябре–декабре до 115–118 в апреле и мае, что может влиять на полученный годовой ход.

На рис. 2 представлен средний сезонный ход вариаций содержания азотной кислоты в разных слоях атмосферы относительно средних величин за весь период измерений. Сезонный ход получен после вычета тренда по методике из работы [Polyakov et al., 2021]. Сезонные вариации минимальны для слоя 15–50 км (до 25%), они положительны для конца весны и отрицательны для сере-

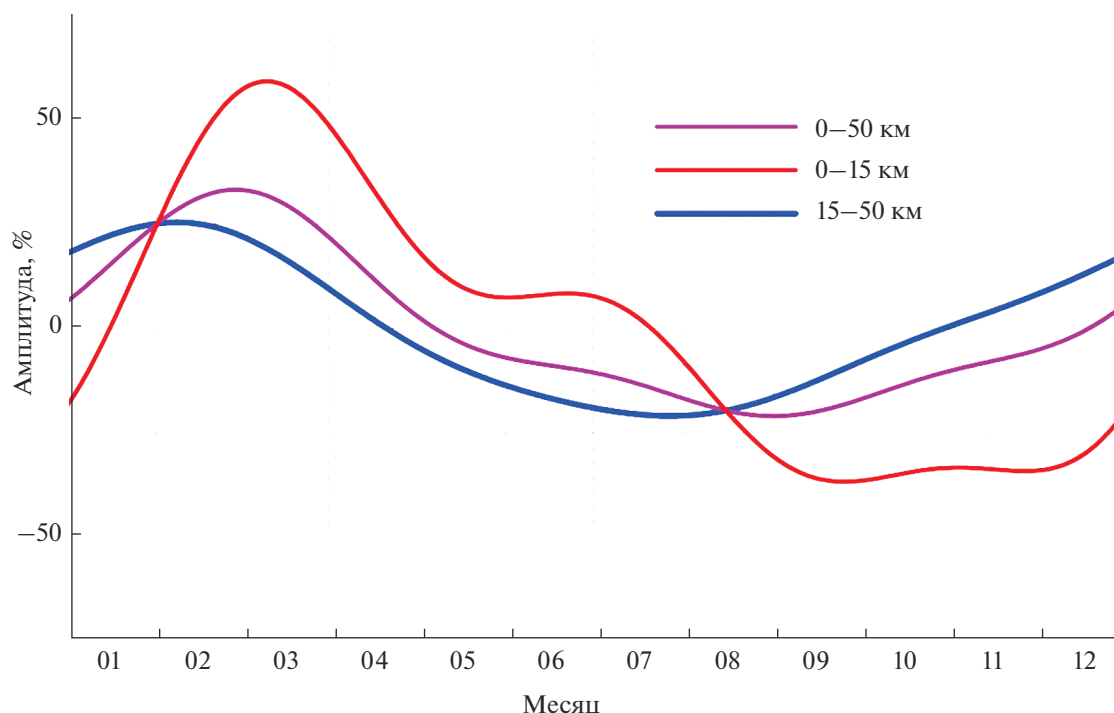


Рис. 2. Вариации сезонного хода содержания HNO_3 относительно его среднего значения в различных слоях атмосферы, полученные на станции NDACC St. Petersburg.

дины лета. Для ОС HNO_3 максимум отклонения от среднего значения составляет около +30% в марте и около -25% в сентябре. На станции Hefei [Shan et al., 2021] аналогичные максимумы и минимумы зафиксированы для стратосферного содержания азотной кислоты в слое 12–40 км. Максимальная вариация в слое 0–15 км доходит до +60% в середине марта и до -30% в период с сентября по декабрь. Значительный весенний максимум в этом слое может быть вызван динамическими факторами, например, горизонтальным перемещением воздуха из полярных широт, богатых азотной кислотой, или за счет изменения высоты тропопаузы и нисходящего движения воздушных масс в это время года.

Зарегистрированный в Петергофе сезонный ход ОС HNO_3 хорошо согласуется с измерениями на различных станциях NDACC [Rinsland et al., 1991; Shan et al., 2021; Semakin et al., 2013], в частности, на высокогорной станции NDACC Jungfraujoch [Rinsland et al., 1991]. У содержания азотной кислоты в слое 0–15 км также наблюдается вторичный небольшой максимум в середине лета. Содержание HNO_3 в слое 15–50 км начинает расти с конца лета, в то же время содержание HNO_3 в слое 0–15 км продолжает уменьшаться вплоть до начала зимы. Различия в сезонном ходе азотной кислоты в двух рассмотренных слоях и их причины требуют дополнительного анализа и исследования с привлечением данных моделирования.

4. СОПОСТАВЛЕНИЕ НАЗЕМНЫХ И СПУТНИКОВЫХ ИЗМЕРЕНИЙ СОДЕРЖАНИЯ HNO_3

Одним из основных источников спутниковых данных по содержанию HNO_3 является прибор MLS (Microwave Limb Sounder). Прибор измеряет миллиметровое и субмиллиметровое тепловое излучение горизонта планеты каждые 24.7 с и обеспечивает получение дневных и ночных профилей примерно через каждые 165 км вдоль суборбитального пути. Вертикальное разрешение MLS измерений содержания HNO_3 в диапазоне давлений 1–215 мбар варьируется от 3.5 до 5 км. Горизонтальное разрешение меняется от 250 до 800 км. Оценки случайных погрешностей (с помощью анализа вариаций измеренных профилей) составляют 0.6–1.2 ppbv, систематических погрешностей - 0.1–2.2 ppbv, в зависимости от высоты [Livesey et al., 2020]. Для сопоставления с данными измерений содержания HNO_3 в стратосфере на станции St. Petersburg мы отобрали профили MLS на расстоянии не более 500 км от станции. Для получения стратосферного содержания азотной кислоты мы интегрировали профили от нижней границы 100 мбар, что примерно соответствует высоте 15–16 км.

Вторым источником спутниковых данных о профилях азотной кислоты являются данные прибора ACE-FTS. Этот метод основан на измерениях прямого солнечного ИК-излучения при

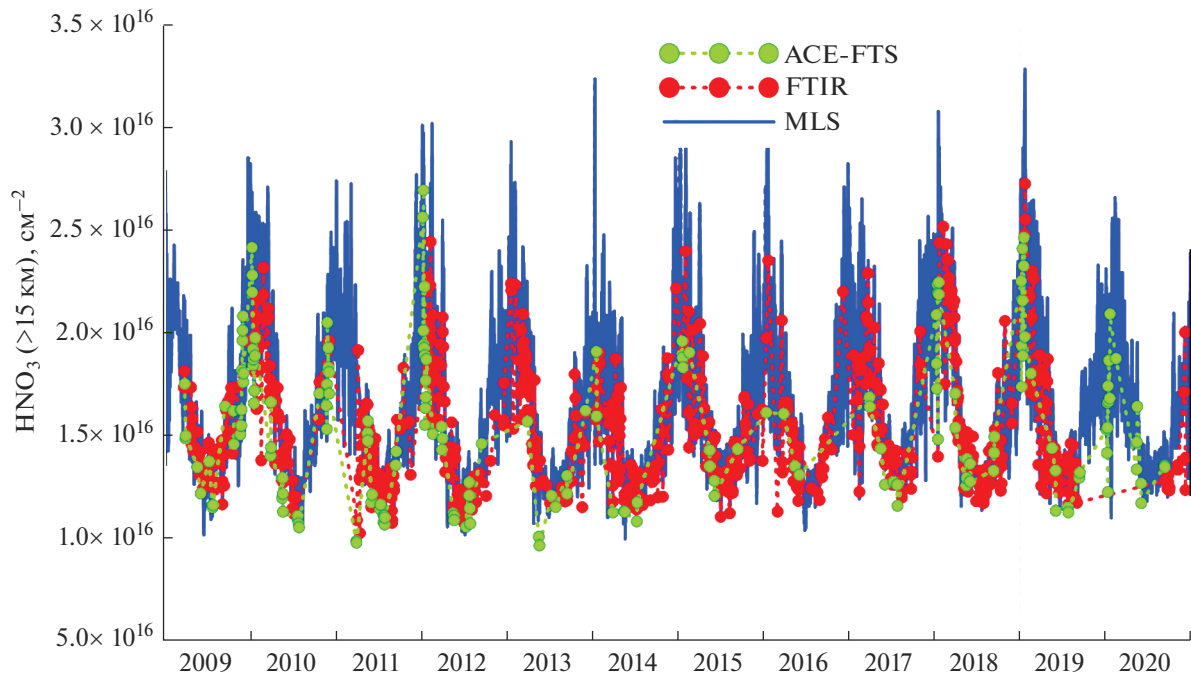


Рис. 3. Временной ход стратосферного содержания HNO_3 в районе станции St. Petersburg по данным наземных (FTIR) и спутниковых (MLS и ACE-FTS).

восходах и заходах Солнца за горизонт планеты. Он характеризуется вертикальным разрешением 1–3 км и горизонтальным разрешением 300–500 км на разных высотах. Определение профилей HNO_3 осуществляется с использованием солнечных спектров в спектральных интервалах $867\text{--}880\text{ см}^{-1}$ и $1691.5\text{--}1728.6\text{ см}^{-1}$, на высотах от 5 до 37 км. Систематические погрешности измерений, обусловленные использованием разных спектральных интервалов, составляют 5–11% [Wolff et al., 2008; Sheese et al., 2017]. Существенным отличием измерений ACE-FTS от измерений MLS является малое число измерений в сутки (30) и ограниченный пространственный охват наблюдениями. Так, например, в районе станции St. Petersburg измерения ACE-FTS происходят только в определенные месяцы, в частности, больше всего измерений приходится на зимние месяцы, когда число FTIR-измерений минимально. Для сопоставления с данными наземных измерений мы отобрали измерения ACE-FTS также в радиусе 500 км от станции St. Petersburg, получив стратосферное содержание интегрированием по высотам от 15 до 40 км.

На рис. 3 представлен временной ход измерений стратосферного содержания азотной кислоты, полученный по данным FTIR-измерений, а также отображенный по описанному выше критерию с данными спутниковых измерений. Для сопоставления со спутниковыми данными мы взяли средние значения FTIR-измерений в слое 15–50 км. Все данные измерений хорошо согласованы друг с другом и по абсолютным значениям,

и по описанию временной изменчивости стратосферного содержания HNO_3 с максимумами в зимний период и с минимумами летом.

Далее мы отобрали дни, в которые были одно-временные измерения и по наземным, и по спутниковым данным, составив таким образом пары измерений: наземные-спутниковые. За рассматриваемый период мы получили 489 пар данных FTIR-MLS и 55 пар данных FTIR-ACE-FTS. В табл. 2 приведены статистические характеристики сопоставления ансамблей одновременных наземных и спутниковых измерений содержания азотной кислоты в слое стратосферы 15 км и выше в районе Санкт-Петербурга: средние, изменчивость, средние разности и их стандартное отклонение, коэффициент корреляции.

Величины средних значений и естественных вариаций ансамблей наземных и спутниковых измерений HNO_3 хорошо согласованы друг с другом. Наибольшая изменчивость измеренных величин HNO_3 наблюдается для данных MLS — около 25%, изменчивость для других типов измерений не превышает 20%. Это может быть связано с разным горизонтальным разрешением методов, когда в сканируемую область конкретного измерения попадают различные воздушные массы. Систематическая разность между наземными и спутниковыми данными объясняется как различной вертикальной сеткой, на которой получены исходные профили (например, данные MLS приведены на сетке давлений в отличие от дан-

Таблица 2. Статистические характеристики сопоставления ансамблей измерений содержания стратосферного HNO_3 по наземным и спутниковым данным в районе Санкт-Петербурга: x – среднее, σ – изменчивость ансамблей измерений, разность представлена в виде средней разности и стандартного отклонения разностей. Все относительные величины берутся в отношении к FTIR-измерениям

Прибор (слой)	Число пар	$x \pm \sigma, *10^{16} \text{ см}^{-2}$	Разность, %	Коэффициент корреляции
FTIR (15–50 км)	489	1.51 ± 0.30	-5.4 ± 9.3	0.933 ± 0.006
MLS (15–50 км)		1.60 ± 0.37		
FTIR (15–50 км)	55	1.49 ± 0.27	5.7 ± 8.5	0.88 ± 0.03
ACE-FTS (15–40 км)		1.40 ± 0.25		

ных FTIR и ACE-FTS), так и пространственно-временным отличиям измерений. Кроме того, при решении обратной задачи в различных методах использовалась различная априорная информация о средних профилях азотной кислоты. Малые величины стандартного отклонения разностей (8.5% для пар FTIR-ACE-FTS и 9.3% для пар FTIR-MLS), а также высокие корреляции (0.88–0.93) говорят о том, что измерения согласованы между собой в пределах погрешностей измерений с учетом пространственно-временного рассогласования, а также одинаково описывают изменчивость стратосферного содержания азотной кислоты.

В работе [Shan et al., 2021] сопоставлялись данные FTIR-измерений на станции Nefei с данными спутниковых измерений MLS для разных лет в период с 2017 по 2019 гг. Систематическое рассогласование данных по стратосферному содержанию HNO_3 составило 8–9%, стандартное отклонение разностей – 11–13%. Сопоставления измерений ACE-FTS с данными спутниковых измерений MLS и MIPAS [Sheese et al., 2017] на высотах ниже 30 км показали согласие в среднем в пределах 10% и стандартным отклонением 7% вблизи максимума содержания HNO_3 и около 25% на более низких высотах. Выше 30 км данные ACE-FTS превышают данные MIPAS на 10–20%.

5. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Для получения информации о содержании азотной кислоты в различных слоях атмосферы использовались наземные измерения спектров солнечного ИК-излучения высокого спектрального разрешения Фурье-спектрометром Bruker 125HR (FTIR-измерения) на станции NDACC St. Petersburg в 2009–2022 гг.

1. Случайная погрешность FTIR-измерений HNO_3 в слоях 0–15 км (условная тропосфера), 15–50 км (условная стратосфера) и 0–50 км составляет 14, 2 и 4%, соответственно. В слое 0–15 км содержится примерно треть от общего содержания HNO_3 .

2. Изменчивость содержания азотной кислоты в рассмотренных слоях составляет 57, 20 и 27%

для тропосферы, стратосферы и общего содержания. Большая изменчивость тропосферного содержания HNO_3 связана с более высокими погрешностями измерений, а также вертикальными движениями воздушных масс, когда в слой 0–15 км попадает богатый азотной кислотой воздух из нижней стратосферы.

3. Максимальные значения содержания HNO_3 в слое 15–50 км наблюдаются зимой, в слое 0–50 км и 0–15 км – в начале весны. Минимум содержания в слое 15–50 км приходится на летнее время, ОС – ранней осенью, а содержания в слое 0–15 км – осенью и в начале зимы. Вариации среднего сезонного хода меняются от –30 до +60%, от –25 до +25%, от –25 до +30% для тропосферы, стратосферы и ОС HNO_3 .

4. За период 2009–2022 гг. не наблюдается статистически значимых трендов в содержании HNO_3 над Санкт-Петербургом в рассматриваемых атмосферных слоях.

5. Сопоставление FTIR-измерений с данными спутниковых измерений приборами MLS и ACE-FTS показало, что измерения согласованы между собой в пределах своих погрешностей с учетом пространственно-временного рассогласования. Все данные измерений одинаково описывают изменчивость стратосферного содержания азотной кислоты. Стандартное отклонение разностей составляет 8.5% для пар FTIR-ACE-FTS и 9.3% для пар FTIR-MLS, коэффициент корреляции – 0.88 и 0.93, соответственно. Систематическая разность между наземными и спутниковыми данными в 5–6% объясняется методическими аспектами проведения различных измерений и их анализа.

БЛАГОДАРНОСТИ

Наземные спектроскопические измерения были выполнены на научном оборудовании ресурсного центра СПбГУ “Геомодель”. FTIR-измерения азотной кислоты в различных слоях атмосферы были получены при поддержке гранта РФФИ № 20-05-00627. Сопоставления наземных и спутниковых измерений выполнены в рамках работы лаборатории “Исследования

Озонового слоя и верхней атмосферы” СПбГУ (соглашение с Минобрнауки РФ № 075–15-2021-583).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Виролайнен Я.А., Тимофеев Ю.М., Поляков А.В., Ионон Д.В., Курнер О., Поберовский А.В., Имхасин Х.* Сопоставление наземных измерений общего содержания O_3 , HNO_3 , HCl и NO_2 с данными численного моделирования // Изв. РАН ФАО. 2016. Т. 52. № 1. С. 64–73.
- Виролайнен Я.А., Поляков А.В., Тимофеев Ю.М.* Анализ изменчивости стратосферных газов по данным наземных спектроскопических наблюдений в районе Санкт-Петербурга // Изв. РАН. ФАО. 2021. Т. 57. № 2. С. 163–174.
- Виролайнен Я.А. Тимофеев Ю.М., Поберовский А.В., Поляков А.В.* Анализ информативности наземного ИК спектроскопического метода определения вертикальной структуры содержания HNO_3 в атмосфере // ОАО. 2022. Т. 35. № 11. С. 906–911.
- Dammers E., Shephard M.W., Palm M., Cady-Pereira K., Capps S., Lutsch E., Strong K., Hannigan J.W., Ortega I., Toon G.C., Stremme W., Grutter M., Jones N., Smale D., Siemons J., Hrpcek K., Tremblay D., Schaap M., Notholt J., and Erisman J.W.* Validation of the CrIS fast physical NH_3 retrieval with ground-based FTIR // Atmos. Meas. Tech. 2017. V. 10. № 7. P. 2645–2667.
- Hase H., Hannigan J.W., Coffey M.T., Goldman A., Hoepfner M., Jones N.B., Rinsland C.P., Wood S.W.* Inter-comparison of retrieval codes used for the analysis of high-resolution, ground-based FTIR measurements // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 2004. V. 87. № 1. P. 25–52.
- Lindenmaier R., Strong K., Batchelor R.L., Chipperfield M.P., Daffer W.H., Drummond J.R., Duck T.J., Fast H., Feng W., Fogal P.F., Kolonjari F., Manney G.L., Manson A., Meek C., Mittermeier R. L., Nott G. J., Perro C., Walker K. A.* Unusually low ozone, HCl , and HNO_3 column measurements at Eureka, Canada during winter/spring 2011 // Atmos. Chem. Phys. 2012. V. 12. № 8. P. 3821–3835.
- Livesey N.J., Read W.G., Froidevaux L., Lambert A., Manney G.L., Pumphrey H.C., Santee M.L., Schwartz M.J., Wang S., Cofeld R.E., Cuddy D.T., Fuller R.A., Jarnot R.F., Jiang J.H., Knosp B.W., Stek P.C., Wagner P.A., and Wu D.L.* Earth Observing System (EOS) Aura Microwave Limb Sounder (MLS) Version 3.3 Level 2 data quality and description document, Version 3.3x-1.0: Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, Pasadena, California, 2011.
- Livesey N.J., Read W.G., Wagner P.A., Froidevaux L., Santee M.L., Schwartz M.J., Lambert A., Millán Valle L.F., Pumphrey H.C., Manney G.L., Fuller R.A., Jarnot R.F., Knosp B.W., Lay R.R.* Version 5.0x Level 2 and 3 data quality and description document: Jet Propulsion Laboratory California Institute of Technology, Pasadena, California, 2020.
- NDACC database. <https://www-air.larc.nasa.gov/missions/ndacc/data.html>.
- Ossouhou M., Galy-Lacaux C., Yoboué V., Hickman J.E., Gardrat E., Adon M., Darras S., Laouali D., Akpo A., Ouafou M., Diop B., Opepa C.* Trends and seasonal variability of atmospheric NO_2 and HNO_3 concentrations across three major African biomes inferred from long-term series of ground-based and satellite measurements // Atmos. Environ. 2019. V. 207. P. 148–166.
- Polyakov A., Poberovsky A., Makarova M., Virolainen Y., Timofeyev Y., Nikulina A.* Measurements of CFC-11, CFC-12, and HCFC-22 total columns in the atmosphere at the St. Petersburg site in 2009–2019 // Atmos. Meas. Tech. 2021. V. 14. № 8. P. 5349–5368.
- Rinsland C.P., Zander R., Demoulin P.* Ground-based infrared measurements of HNO_3 total column abundances: Long-term trend and variability // J. Geophys. Res. Atmos. 1991. V. 96. P. 9379–9389.
- Semakin S.G., Poberovski, A.V., Timofeev Y.M.* Ground-based spectroscopic measurements of the total nitric acid content in the atmosphere // Izv. Atmos. Ocean. Phys. 2013. V. 49. P. 294–297.
- Shan C., Zhang H., Wang W., Liu C., Xie Y., Hu Q., Jones N.* Retrieval of Stratospheric HNO_3 and HCl Based on Ground-Based High-Resolution Fourier Transform Spectroscopy // Remote Sens. 2021. V. 13. № 11. P. 2159.
- Sheese P.E., Walker K.A., Boone C.D., Bernath P.F., Froidevaux L., Funke B., Raspollini P., von Clarmann T.* ACE-FTS ozone, water vapour, nitrous oxide, nitric acid, and carbon monoxide profile comparisons with MIPAS and MLS // J. Quant. Spectr. Radiat. Transf. 2017. V. 186. P. 63–80.
- 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. № 323. P. 2–14.
- Vigouroux C., De Maziere M., Errera Q., Chabrilat S., Mahieu E., Duchatelet P., Wood S., Smale D., Mikuteit S., Blumenstock T., Hase F., Jones N.* Comparisons between ground-based FTIR and MIPAS N_2O and HNO_3 profiles before and after assimilation in BASCOE // Atmos. Chem. Phys. 2007. V. 7. № 2. P. 377–396.
- Wespes C., Hurtmans D., Clerbaux C., Santee M.L., Martin R.V., Coheur P.F.* Global distributions of nitric acid from IASI/MetOP measurements // Atmos. Chem. Phys. 2009. V. 9. № 20. P. 7949–7962.
- Whole Atmosphere Community Climate Model (WACCM) Model Output ds313.6 | <https://doi.org/10.5065/G643-Z138> <https://rda.ucar.edu/datasets/ds313.6/#!description>.
- WMO (World Meteorological Organization), Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2018, Global Ozone Research and Monitoring Project—Report No. 58, 588 pp., Geneva, Switzerland, 2018.
- Wolff M.A., Kerzenmacher T., Strong K., Walker K.A., Toohay M., Dupuy E., Bernath P.F., Boone C.D., Brohede S., Catoire V., von Clarmann T., Coffey M., Daffer W.H., De Maziere M., Duchatelet P., Glatthor N., Griffith D.W.T., Hannigan J., Hase F., Höpfner M., Huret N., Jones N., Jucks K., Kagawa A., Kasai Y., Kramer I., Küllmann H., Kuttippurath J., Mahieu E., Manney G., McElroy C.T., McLinden C., Mébarki Y., Mikutei, S., Murtagh D., Piccolo C., Raspollini P., Ridolfi M., Ruhnke R., Santee M., Senten C., Smale D., Tétard C., Urban J., and Wood S.* Validation of HNO_3 , $ClONO_2$, and N_2O_5 from the Atmospheric Chemistry Experiment Fourier Transform Spectrometer (ACE-FTS) // Atmos. Chem. Phys. 2008. V. 8. № 13. P. 3529–3562.

Ground-Based FTIR-Measurements of the Atmospheric Nitric Acid at the NDACC Site of St. Petersburg

Ya. A. Virolainen^{1,*}, Yu. M. Timofeyev¹, A. V. Polyakov¹, and A. V. Poberovsky¹

¹St. Petersburg University, 7–9 Universitetskaya Emb., St. Petersburg, 199034 Russia

*e-mail: yana.virolainen@spbu.ru

Atmospheric nitric acid (HNO_3) has a significant impact on the formation of the ozone layer; therefore, its content is regularly monitored using various local and remote-sensing methods. We used ground-based measurements of solar IR spectra with a Bruker I25HR Fourier spectrometer to derive information on the HNO_3 content at the St. Petersburg observational NDACC site in Peterhof. The HNO_3 time series obtained showed a pronounced seasonal cycle with a maximum in winter and early spring and a minimum in summer and early autumn. The averaged seasonal variations in nitric acid varied from -30 to $+60\%$ for the 0–15 km layer, from -25 to $+25\%$ for the 15–50 km layer, and from -25 to $+30\%$ for total columns. For 2009–2022 measurement period, no statistically significant trend was found in the time series considered. Comparison of HNO_3 stratospheric columns with independent satellite measurements by the MLS and ACE-FTS instruments showed their qualitative and quantitative agreement; the correlation coefficient between ground-based and satellite measurements totals 0.88–0.93. Time series on the vertical structure of the atmospheric nitric acid measured at the St. Petersburg site can be used both to analyze the state of the ozonosphere and to validate satellite measurements and refine the parameters of atmospheric models.

Keywords: nitric acid, ground-based FTIR method, satellite measurements, atmospheric gas composition change