



# ПЯТНАДЦАТЬ ЛЕТ FTIR - ИЗМЕРЕНИЙ ГАЗОВОГО СОСТАВА АТМОСФЕРЫ В СПБГУ

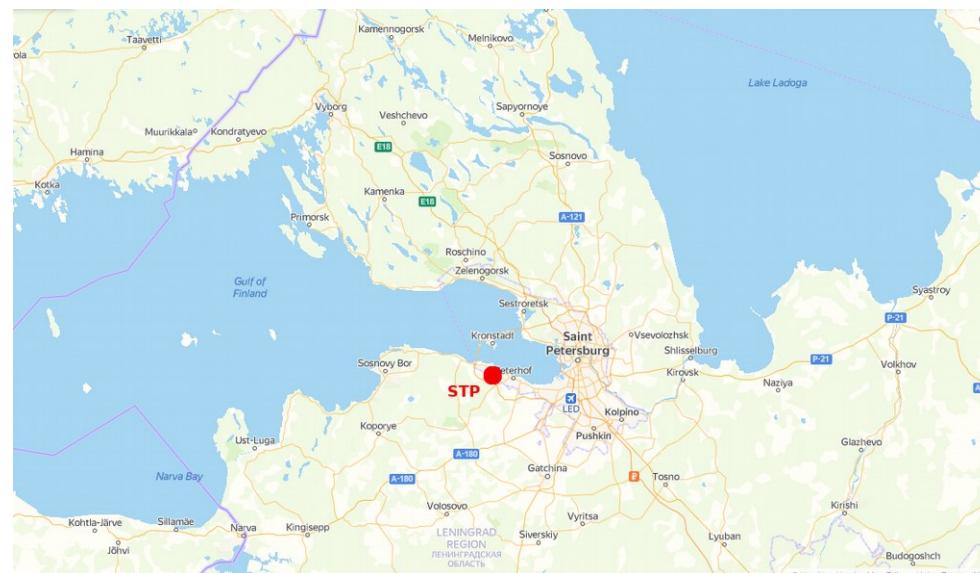
Макарова М.В. (m.makarova@spbu.ru),  
Ионов Д.В., Поберовский А.В., Поляков А.В.,  
Имхасин Х.Х., Косцов В.С., Фока С.Ч.

# Станция атмосферного мониторинга СПбГУ

**Измерительная станция (Saint Petersburg, STP)** расположена в 35 км к юго-западу от центра Санкт-Петербурга,  $59,88^{\circ}$  с.ш.,  $29,83^{\circ}$  в.д., 20-30 м над уровнем моря. Аппаратура размещена в зданиях физического факультета и НИИФ СПбГУ (РЦ «Геомодель»).

**Основное оборудование** для исследований газового состава атмосферы:

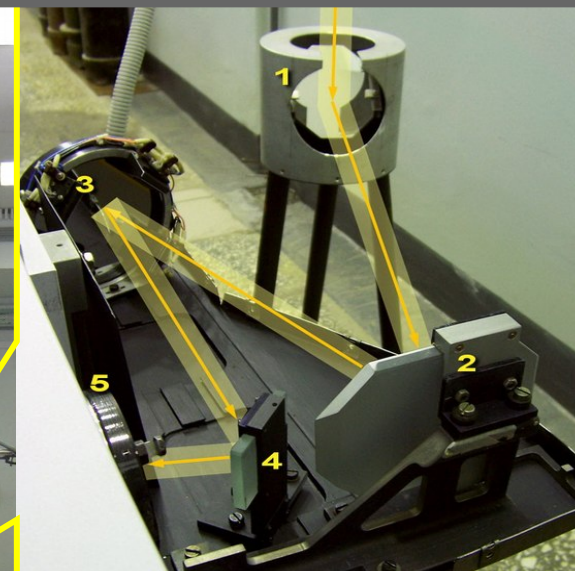
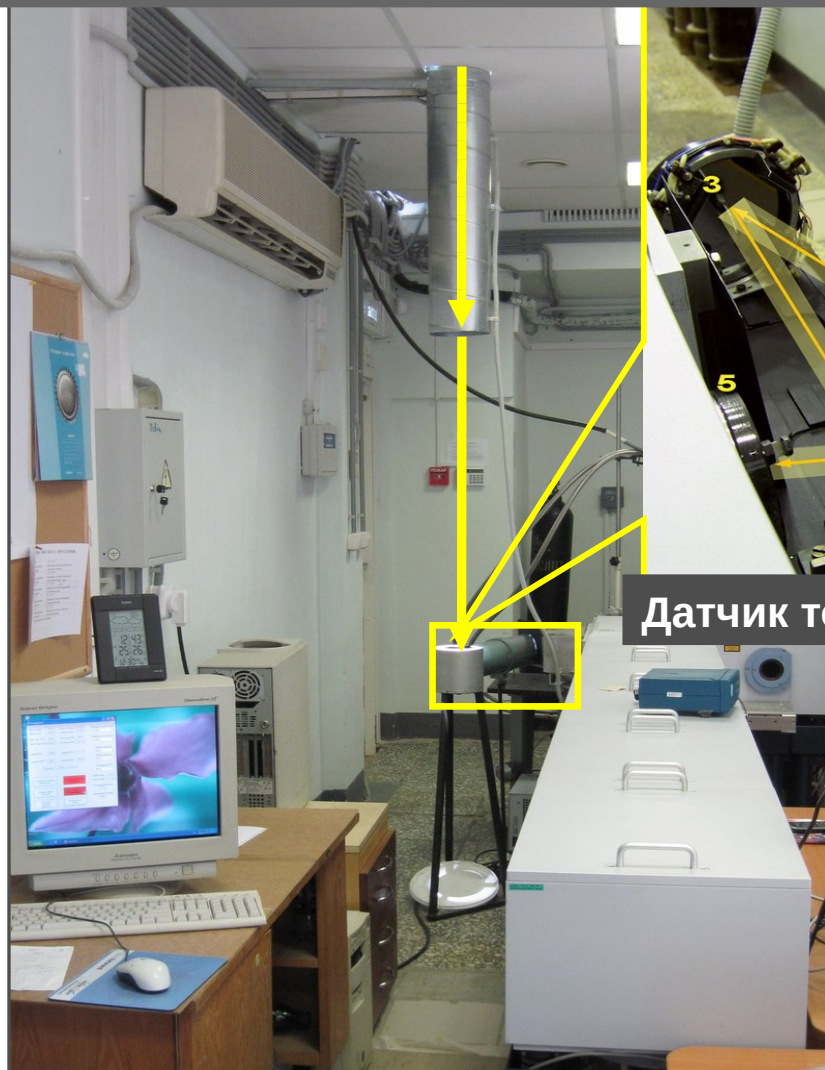
- **Фурье-спектрометр (FTIR spectrometer) Bruker IFS 125HR;**
- спектрометры OceanOptics HR4000-UV, HR4000-VIS;
- микроволновый радиометр RPG-HATPRO;
- комплекс газоанализаторов Los Gatos Research и ThermoScientific.



# Стационарный измерительный FTIR-комплекс



Наземные FTIR-измерения прямого ИК солнечного излучения

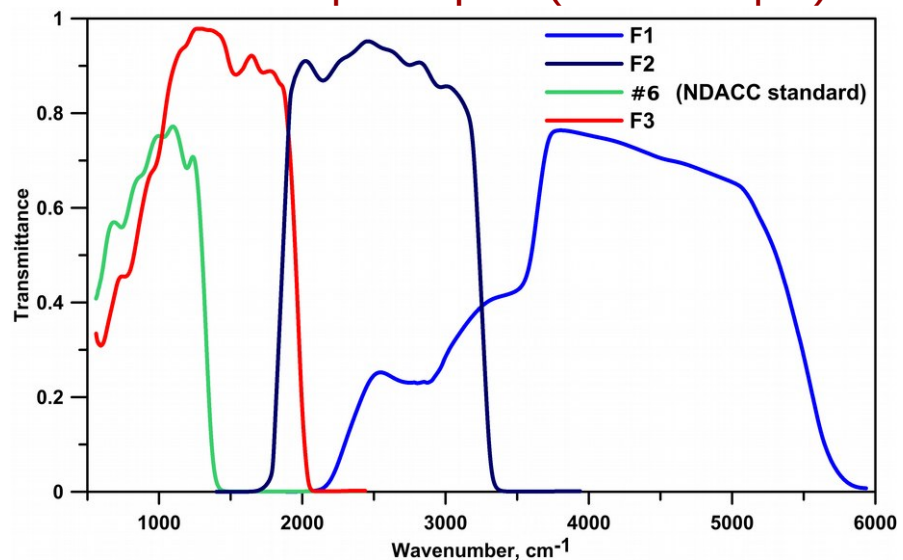


Датчик точного наведения

Фурье-спектрометр  
Bruker IFS 125HR  
+  
солнечная  
следающая система  
(2009 – 2023 гг.)

# Характеристики FTIR-комплекса

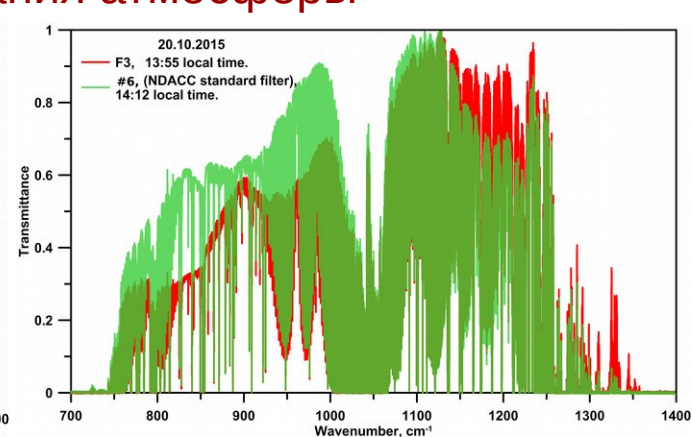
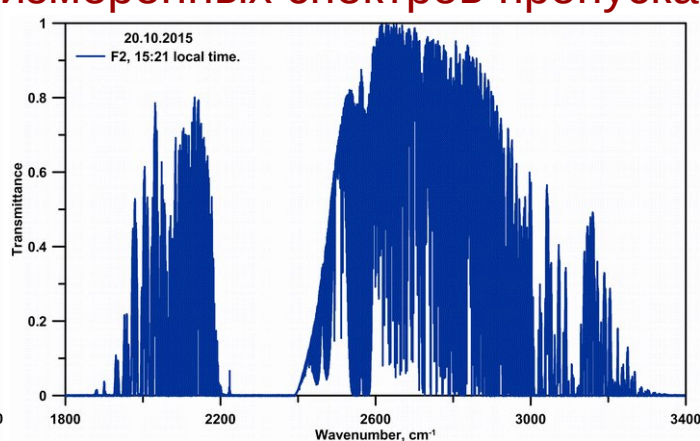
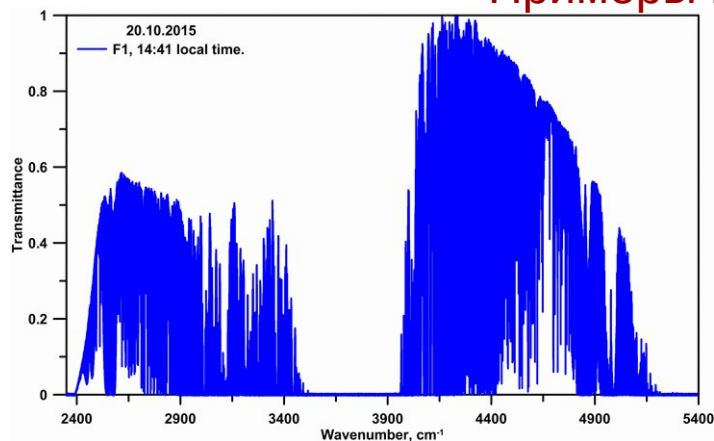
Пропускание используемых оптических фильтров (оглашающая)



Типичные характеристики (ФС Bruker IFS 125HR) при ИК измерениях прямого солнечного излучения

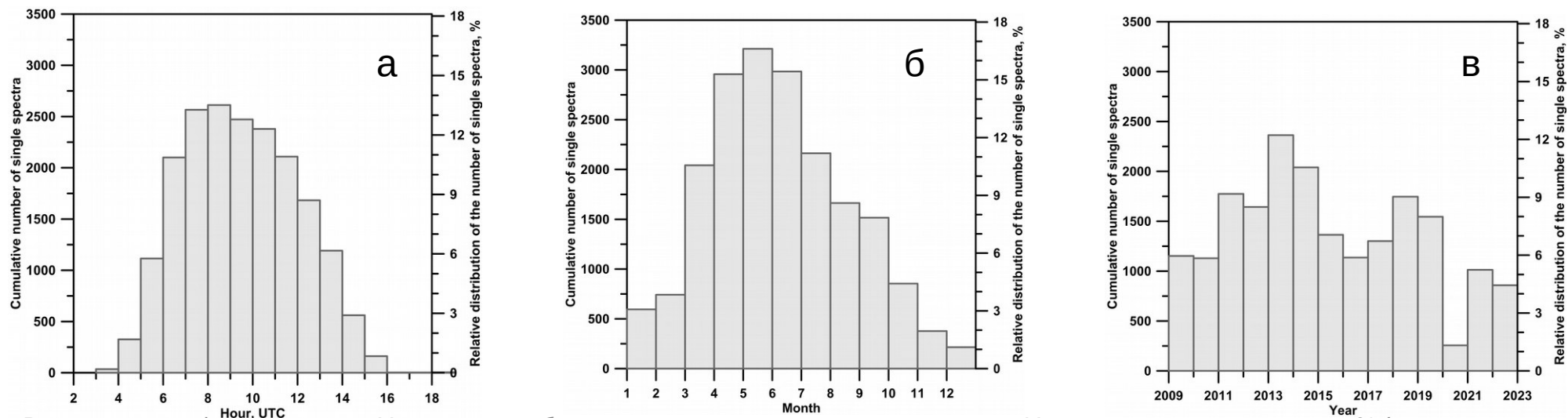
	Оптический фильтр			
	F1	F2	F3*	#6**
Приемник излучения	LN-cooled InSb		LN-cooled MCT	
Делитель	KBr			
Апертура, мм	0.8 – 1.3		2.0 – 2.5	
Спектр. разрешение, см <sup>-1</sup> (оптич. разность хода, см)	0.005 (180)			
Регистрируемый диапазон, см <sup>-1</sup>	2350 – 5400	1700 – 3400	650 - 1400	
Количество сканов	4-10		6-10	

Примеры измеренных спектров пропускания атмосферы



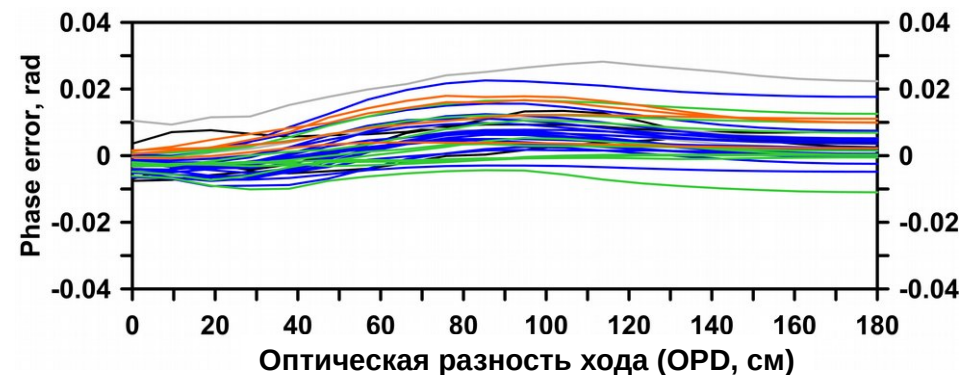
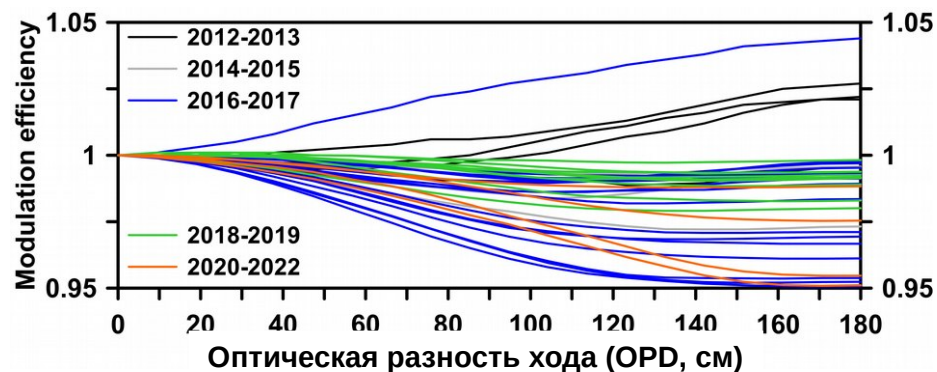
# “Количество и качество” FTIR-измерений

Суточное (а), месячное (б) и годовое (в) распределение суммарного числа спектров за 2009-2022гг.



Верхние три графика: левая ось Y показывает абсолютное количество спектров; правая ось Y – относительное значение в % (нормализованное к суммарному числу спектров за 2009-2022гг.).

Контроль юстировки ФС Bruker IFS 125HR с использованием HBr-кюветы: определение эффективности модуляции (Modulation efficiency) и фазовой ошибки (Phase error)



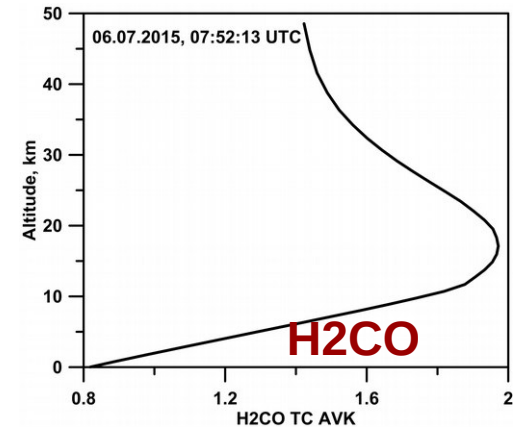
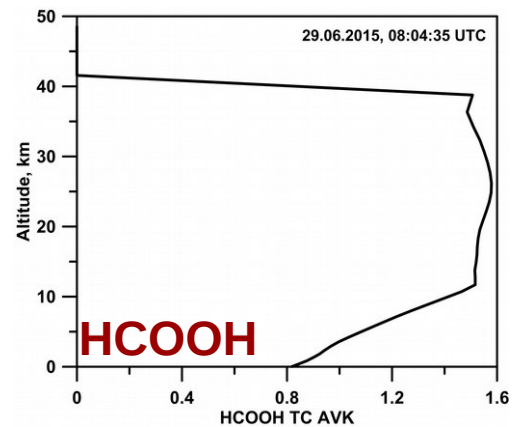
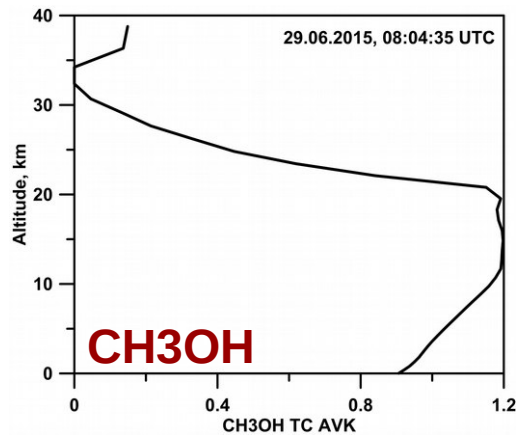
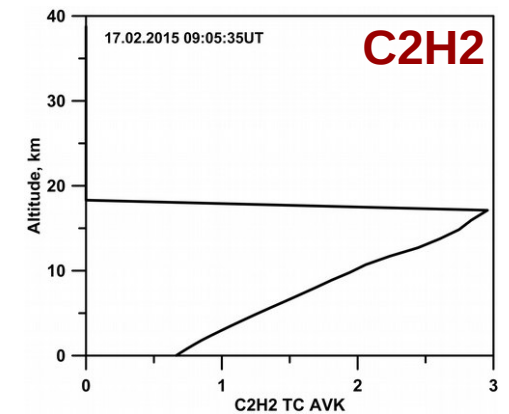
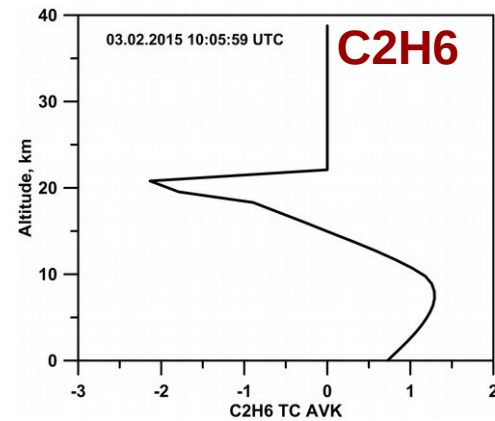
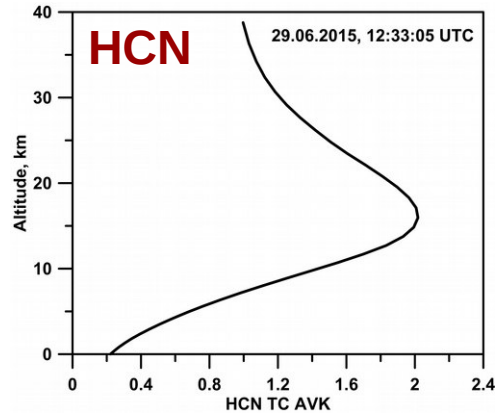
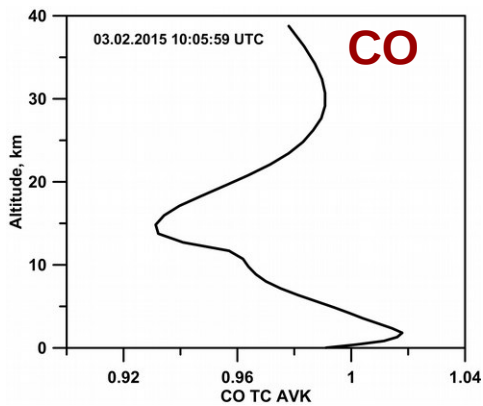
# FTIR-мониторинг газового состава: методики и результаты (1)

**Список измеряемых газов:** CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, SF<sub>6</sub>, CO, HCN, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, H<sub>2</sub>O, HCl, HF, O<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, ClONO<sub>2</sub>, CFC-11, CFC-12, HCFC-22, H<sub>2</sub>CO, CH<sub>3</sub>OH, HCOOH, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, OCS, NH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>

	Спектральные интервалы, см <sup>-1</sup>	Мешающие газы, тип регуляризации (OE – стат.регуляризация, T-P – регуляризация Тихонова-Филлипса, PO)	Среднее TC <sub>ср</sub> , молек/см <sup>2</sup>	Среднее X <sub>GAS</sub> , parts per volume	Degrees of freedom for signal (DOFS)	Погрешность	
						Случ., %	Сист., %
CH <sub>4</sub>	2613.70 – 2615.40 2835.50 – 2835.80 2921.00 – 2921.60	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> T-P, SFIT4	3.887·10 <sup>19</sup>	1.809 ppmv	2.54	1.5	3.6
OCS	2030.75 – 2031.06 2047.85 – 2048.24 2049.77 – 2050.18 2051.18 – 2051.46 2054.33 – 2054.67	CO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , CO, <sup>16</sup> O <sup>12</sup> C <sup>18</sup> O, H <sub>2</sub> <sup>16</sup> O, H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O OE, SFIT4	9.474·10 <sup>15</sup>	440.8 pptv	2.52	1.7	3.4
CO	2057.70 – 2058.00 2069.56 – 2069.76 2157.50 – 2159.15	O <sub>3</sub> , N <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> O, OCS, CO <sub>2</sub> OE, SFIT4	2.042·10 <sup>18</sup>	95.01 ppbv	2.61	1.9	3.0
HCN	3268.05 – 3268.35 3331.40 – 3331.80	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, N <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> <sup>17</sup> O, H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O OE, SFIT4	5.457·10 <sup>15</sup>	254.1 pptv	1.40	15	5.4
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2976.66 – 2976.95 2983.20 – 2983.55	H <sub>2</sub> O, O <sub>3</sub> , CH <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> Cl OE	2.289·10 <sup>16</sup>	1.064 ppbv	1.27	3.4	4.6
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	3250.25 – 3251.11	H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O T-P, SFIT4	3.510·10 <sup>15</sup>	163.0 pptv	1.50	36	6.6
CH <sub>3</sub> OH	992.00 – 998.70 1029.00 – 1037.00	O <sub>3</sub> , O <sub>3</sub> <sup>686</sup> , O <sub>3</sub> <sup>668</sup> , O <sub>3</sub> <sup>676</sup> , O <sub>3</sub> <sup>667</sup> , H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> T-P, SFIT4	2.13810 <sup>16</sup>	996.4 pptv	1.00	27	26

# FTIR-мониторинг газового состава: методики и результаты (2)

**Чувствительность (ТС AVK) - типичные примеры для некоторых газов:**  
CO, HCN, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, H<sub>2</sub>CO, CH<sub>3</sub>OH, HCOOH, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>



# FTIR-мониторинг газового состава: методики и результаты (3)

**Анализ трендов общего содержания (ТС) газов по данным FTIR-измерений и результатам расчетов ХКМ ЕМАС (KIT): 2009 – 2020 годы**

**Алгоритм:** неравномерные ряды ТС ► гармонический анализ методом Ломба-Скарля ► метод кросс-валидации для определения количества значимых гармоник  $N$  ► МНК – аппроксимация ряда функцией = (линейный тренд +  $N$  гармоник) ► оценка погрешности линейного тренда методом бутстрэппинга (Монте-Карло).

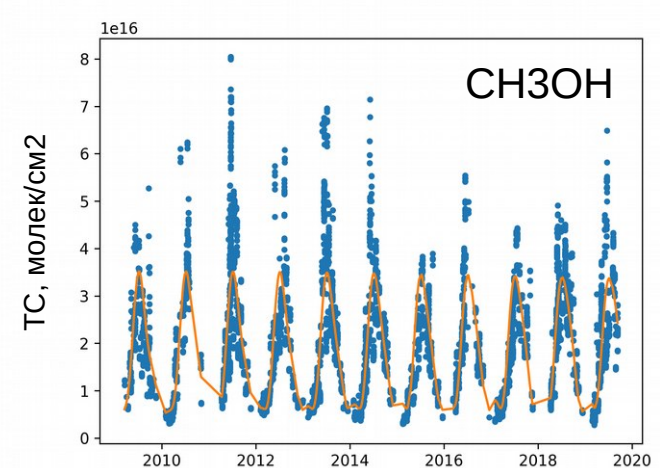
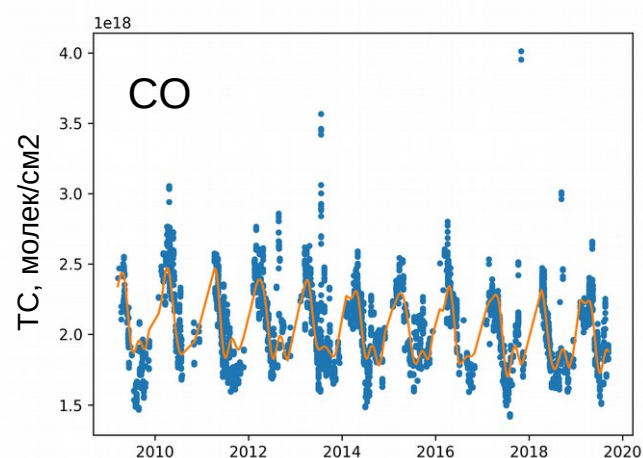
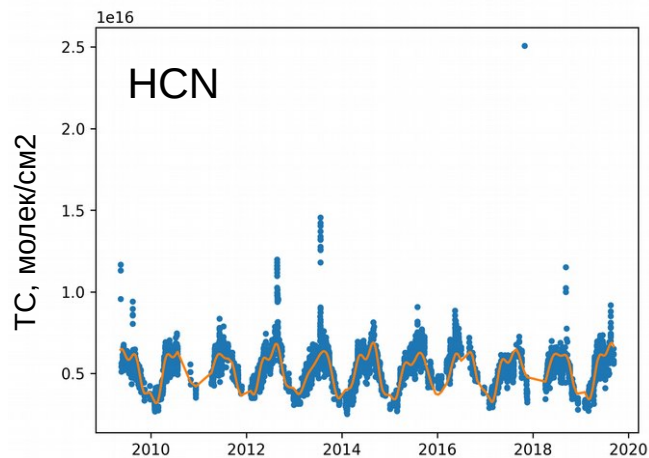
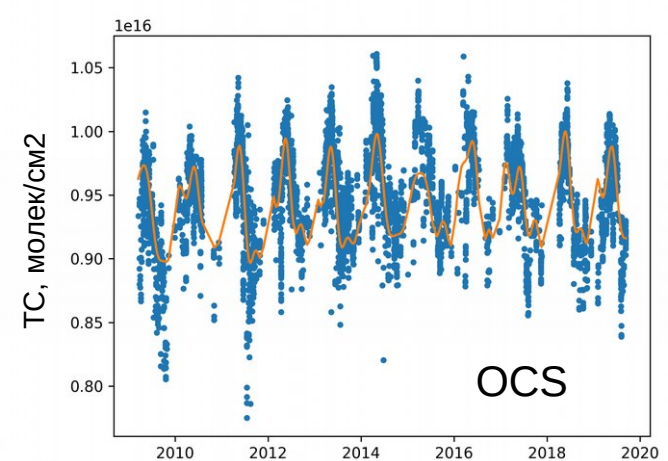
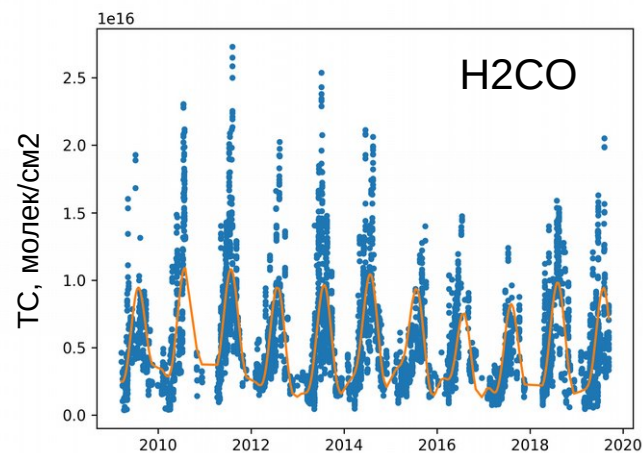
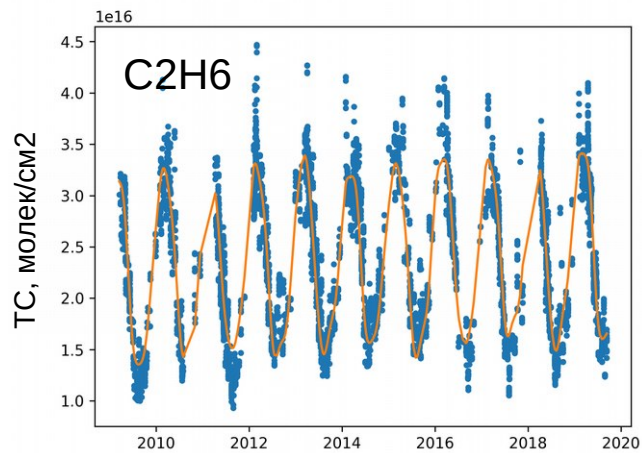
Газ	Значение тренда $\pm \sigma$ , % в год	
	FTIR	EMAC
CO <sub>2</sub>	<b>0.58 <math>\pm</math> 0.01</b>	<b>0.51 <math>\pm</math> 0.01</b>
CH <sub>4</sub>	<b>0.39 <math>\pm</math> 0.01</b>	<b>0.16 <math>\pm</math> 0.01</b>
N <sub>2</sub> O	<b>0.26 <math>\pm</math> 0.01</b>	<b>0.20 <math>\pm</math> 0.01</b>
OCS	<b>0.16 <math>\pm</math> 0.05</b>	–
CO	<b>-0.69 <math>\pm</math> 0.08</b>	<b>-0.26 <math>\pm</math> 0.04</b>
HCN	0.08 $\pm$ 0.19	–

Газ	Значение тренда $\pm \sigma$ , % в год	
	FTIR	EMAC
–		
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	<b>1.02 <math>\pm</math> 0.14</b>	<b>-0.21 <math>\pm</math> 0.04</b>
H <sub>2</sub> CO	<b>-3.1 <math>\pm</math> 0.5</b>	-0.50 $\pm$ 0.26
CH <sub>3</sub> OH	0.26 $\pm$ 0.24	-0.13 $\pm$ 0.11
HCOOH	<b>-1.14 <math>\pm</math> 0.37</b>	-0.44 $\pm$ 0.33
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	<b>-2.8 <math>\pm</math> 0.3</b>	–
NO <sub>2</sub>	<b>1.91 <math>\pm</math> 0.12</b>	-0.18 $\pm$ 0.10



# FTIR-мониторинг газового состава: методики и результаты (4)

Результаты FTIR-измерений газового состава на станции атмосферного мониторинга СПбГУ (на примере  $C_2H_6$ ,  $H_2CO$ ,  $OCS$ ,  $HCN$ ,  $CO$  и  $CH_3OH$ ).



# Трехлетняя мобильная измерительная кампания ЕММЕ\* 2019-2021

---

## Основная цель:

- ▶ Осуществить экспериментальную оценку эмиссии  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  and  $\text{NO}_2$  с территории Санкт-Петербурга

## Организаторы и участники ЕММЕ 2019-2021:

СПбГУ



KIT



UoB



- ▶ Мобильные эксперименты проводились: в марте – апреле 2019 (11 дней); в марте – начале мая 2020 (3 дня до карантина *COVID-19* и 3 дня во время карантина); в апреле 2021 (4 дня – дневные и ночные измерения).

\* *EMME*  $\equiv$  *Emission Monitoring Mobile Experiment*

# Санкт-Петербургская агломерация

**Мегаполигон** для тестирования технологий, физико-математических методов и моделей по оценке эмиссий и потоков:



- второй по численности населения город России и четвертый в Европе;

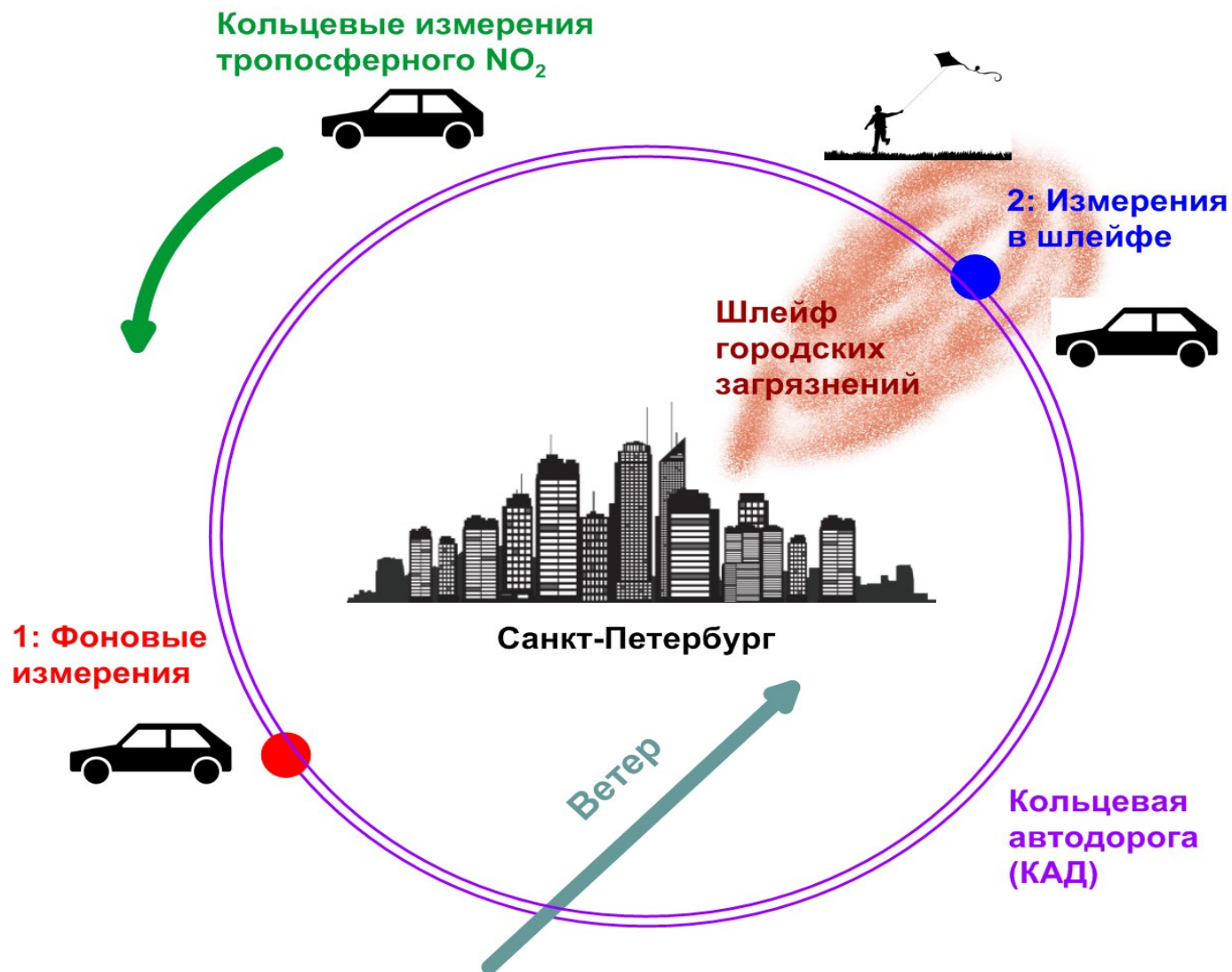
- данные о численности населения: 5.4\* - 7\*\* млн человек.

\* - по официальным данным;

\*\* - по неофициальным данным.

- наличие источников различного вида и интенсивности;
- большая номенклатура загрязнителей;
- сложная структура объекта (прибрежное расположение, плотная застройка).

# Схема мобильного эксперимента



# Измерительная аппаратура ЕММЕ

---

- ▶ **два портативных Фурье-спектрометра** (ФС) Bruker EM27/SUN для измерения содержания  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}$  во всей толще атмосферы;
- ▶ **дифракционный спектрометр** OceanOptics для мобильных измерений содержания  $\text{NO}_2$  в тропосфере;
- ▶ **GPS приемники** – информация о географическом местоположении аппаратуры;
- ▶ **устройства и пакеты для отбора проб воздуха - для дальнейшего анализа концентраций**  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$  и  $\text{O}_3$  в атмосферном воздухе;
- ▶ **воздушный змей большой площади** для отбора проб воздуха на высоте (50-100 м);
- ▶ **метеостанция** для проведения метеорологических наблюдений;
- ▶ **3 легковых автомобиля** – для транспортировки измерительной аппаратуры.

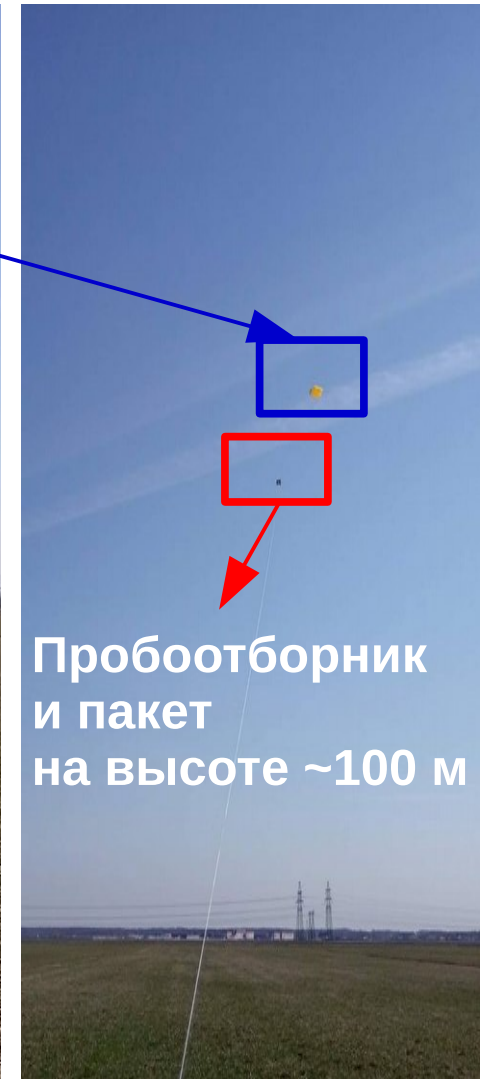
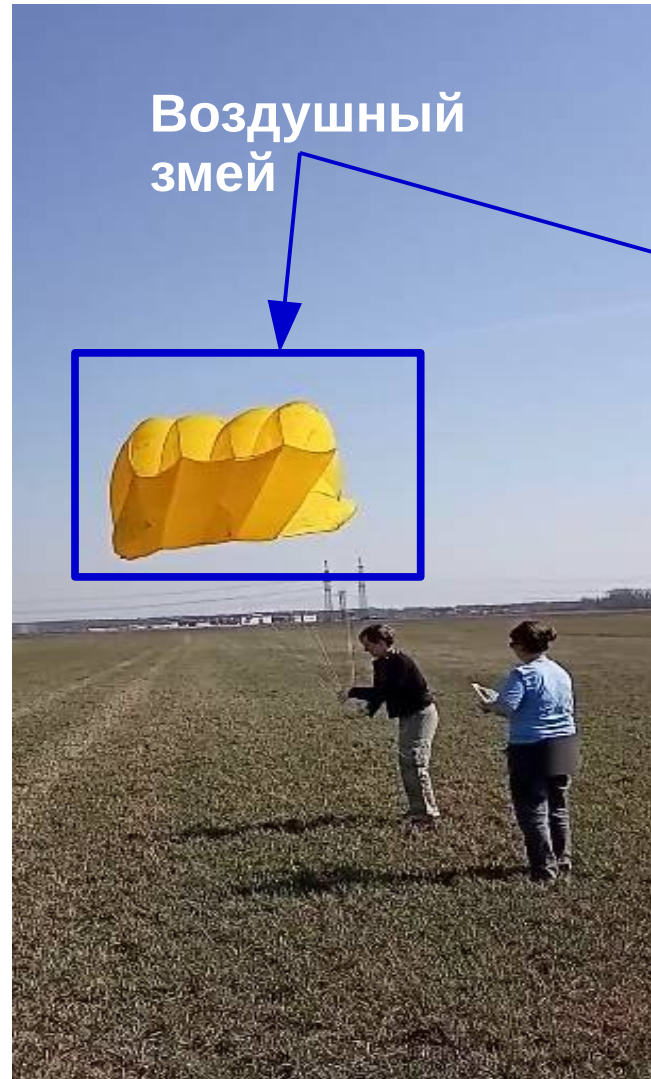
# Концепция ЕММЕ (1)

## ► мобильный эксперимент – комплексный подход

ФС\*\* №1 – фоновые измерения



ФС №2 – измерения в шлейфе

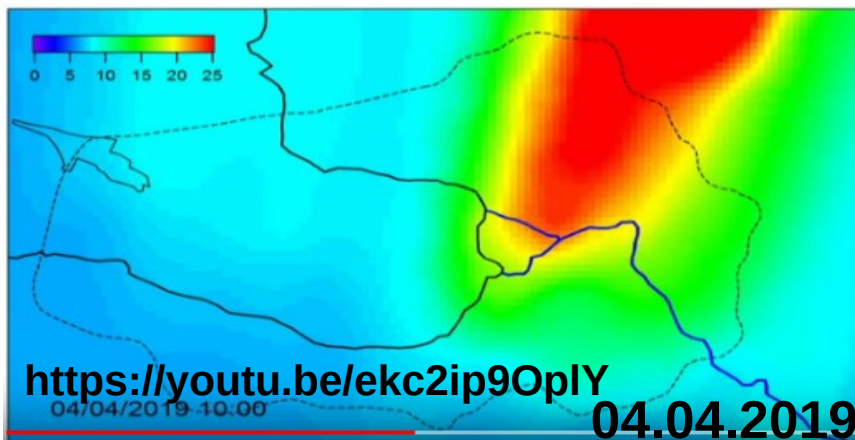


# Концепция ЕММЕ (2)

## ▶ подготовительный этап (конец 2018 – начало 2019)

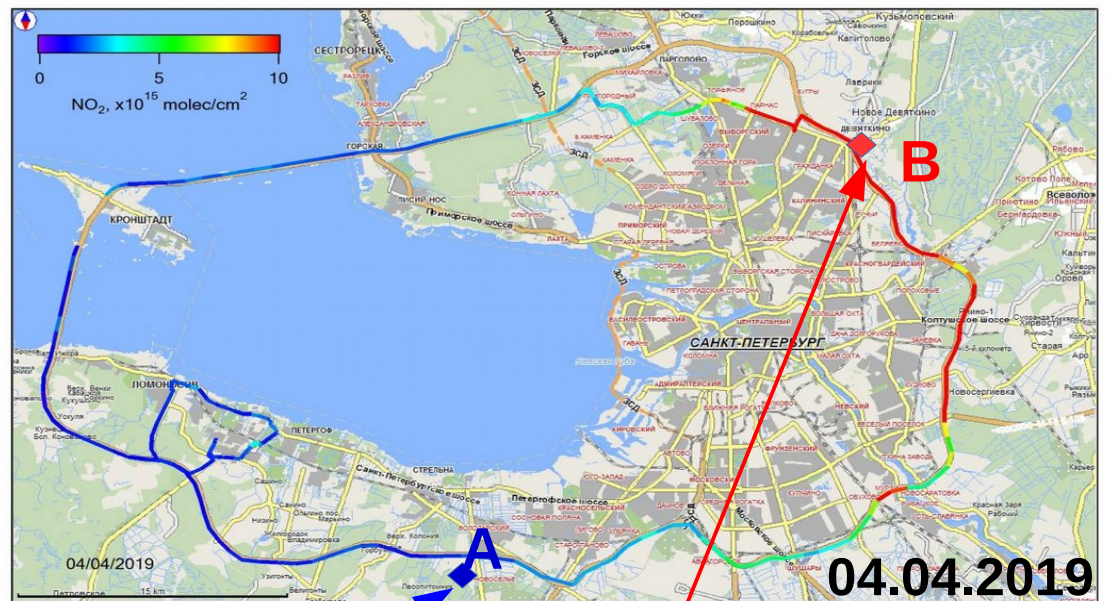
Выбрана 21 точка по периметру кольцевой автодороги Санкт-Петербурга для проведения наветренных и подветренных измерений общего содержания  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}$  с использованием портативных Фурье-спектрометров.

## ▶▶ за 12 часов до



**Распространение шлейфа  $\text{NO}_2$  прогнозировалось с помощью дисперсионной модели HYSPLIT.** Прогноз позволял предварительно определить положение наветренной и подветренной измерительных точек для Фурье-спектрометров.

## ▶▶▶ мобильный мониторинг положения городского шлейфа ( $\text{NO}_2$ ) в реальном времени

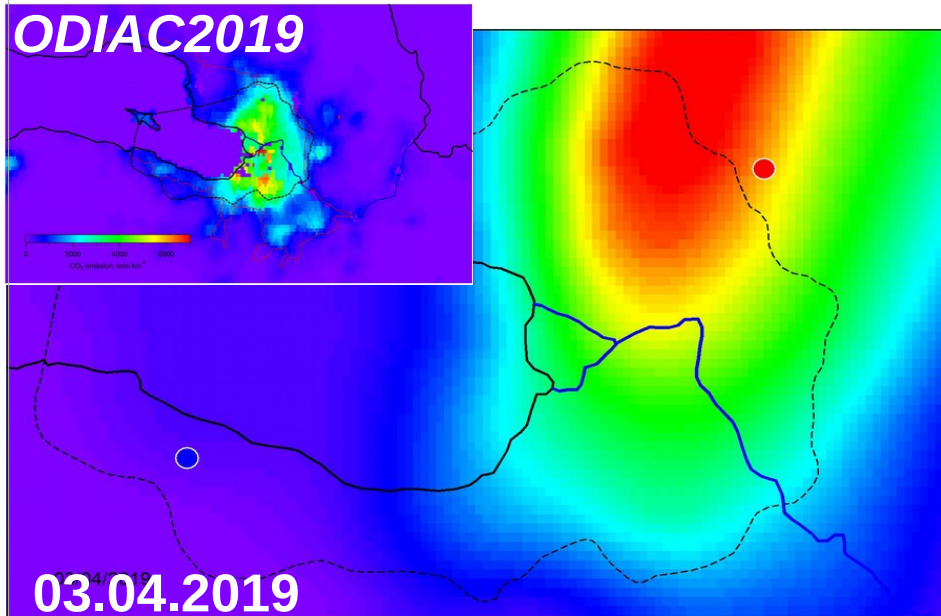


Расположение Фурье-спектрометров:  
**№1 (точка А)** и **№2 (точка В)**

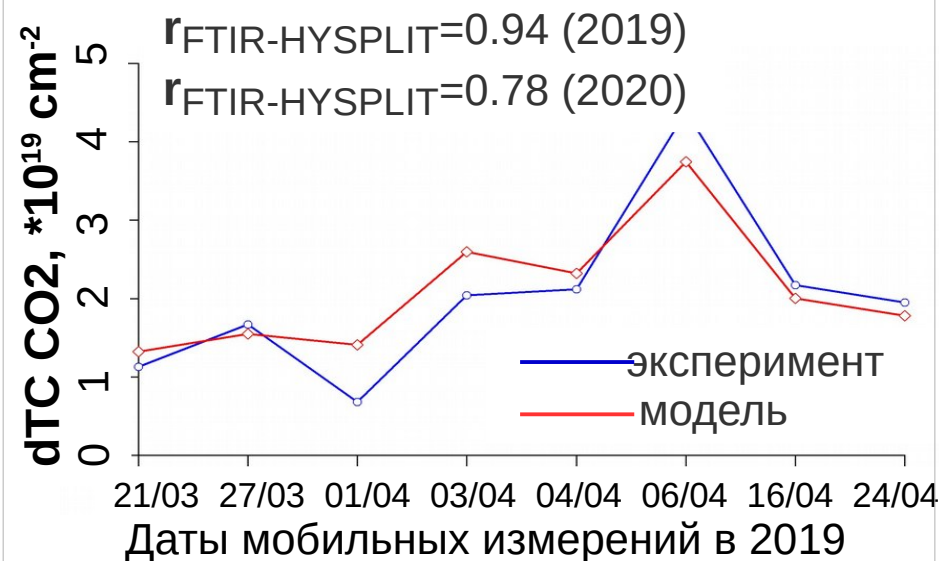
# Интегральная эмиссия CO<sub>2</sub> для Санкт-Петербурга

## ► Совместный анализ данных измерительной кампании EMME 2019-2020 и результатов моделирования

Априорная информация об эмиссиях CO<sub>2</sub>:  
база данных ODIAC



Антропогенная добавка CO<sub>2</sub>



## ► ► Интегральная эмиссия CO<sub>2</sub> для Санкт-Петербурга, кт/год:

**2019 - 75800±5400**

**2020 - 68400±7100 (~10% ниже чем для 2019г.)**



# Заключение

---

---

- ▶ В СПбГУ накоплен значительный опыт:
  - проведения стационарного и мобильного FTIR-мониторинга климатически и экологически важных газов на территории Санкт-Петербургской агломерации;
  - моделирования и прогноза газового состава атмосферы.
- ▶ Результаты исследований используются:
  - для изучения изменчивости содержания газов в атмосфере различного временного масштаба;
  - для валидации спутниковых измерений газового состава атмосферы;
  - для «top-down» оценок выбросов крупных городов;
  - для идентификации и классификации мощных антропогенных (нефте- и газодобывающие предприятия, ТЭЦ, полигоны ТБО, и др.) и естественных (лесные и торфяные пожары) источников загрязнений;
  - для верификации кадастровых оценок эмиссий;
  - для моделирования/прогноза качества атмосферного воздуха.

## ► ССЫЛКИ:

Makarova M. V., et al.: Emission Monitoring Mobile Experiment (EMME): an overview and first results of the St. Petersburg megacity campaign 2019, *Atmos. Meas. Tech.*, **14**, 1047–1073, <https://doi.org/10.5194/amt-14-1047-2021>, 2021.

Ionov, D. V., et al.: The CO<sub>2</sub> integral emission by the megacity of St Petersburg as quantified from ground-based FTIR measurements combined with dispersion modelling, *Atmos. Chem. Phys.*, **21**, 10939–10963, <https://doi.org/10.5194/acp-21-10939-2021>, 2021.

Draxler, R. R. and Hess, G.D.: An overview of the HYSPLIT<sub>4</sub> modelling system for trajectories, dispersion, and deposition. *Aust. Meteor. Mag.*, **47**, 295-308, 1998.

Serebriy, I.A., (Ed.): The Report on Environmental Conditions in St. Petersburg for 2017, [https://www.gov.spb.ru/static/writable/ckeditor/uploads/2018/06/29/Doklad\\_EKOLOGIA2018.pdf](https://www.gov.spb.ru/static/writable/ckeditor/uploads/2018/06/29/Doklad_EKOLOGIA2018.pdf), 2018 (in Russian).

Oda, T. and Maksyutov, S. (2015), ODIAC Fossil Fuel CO<sub>2</sub> Emissions Dataset (Version name: ODIAC2019), Center for Global Environmental Research, National Institute for Environmental Studies, doi:10.17595/20170411.001.18).

## ► Благодарности:

При проведении стационарных и мобильных измерений было задействовано оборудование Научного парка СПбГУ (РЦ “Геомодель”).

Авторы благодарят: NOAA ARL за предоставление атмосферной транспортной дисперсионной модели HYSPLIT и/или ресурсов web-сайта READY (<http://www.ready.noaa.gov>), которые использовались в подготовке публикаций; КИТ и лично Оливера Кирнера за предоставление результатов ХКМ ЕМАС.