

УДК 551.510.42

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОЦЕНКИ АНТРОПОГЕННОЙ ЭМИССИИ ОКИСЛОВ АЗОТА С ТЕРРИТОРИИ САНКТ-ПЕТЕРБУРГА ПО ДАННЫМ МНОГОЛЕТНИХ МОБИЛЬНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

© 2024 г. Д. В. Ионов^а, *, М. В. Макарова^а, В. С. Косцов^а

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

*e-mail: d.ionov@spbu.ru

Поступила в редакцию 18.10.2023 г.

После доработки 16.01.2024 г.

Принята к публикации 28.02.2024 г.

Рассмотрены результаты серии спектроскопических измерений тропосферного содержания NO_2 , выполненных на замкнутом маршруте кольцевой автодороги (КАД) Санкт-Петербурга в различные сезоны в 2012, 2014, 2015 и 2016 гг. Единый подход к интерпретации всех экспериментальных данных с использованием численного моделирования распространения воздушного загрязнения и априорной информации о пространственном распределении его антропогенных источников позволил существенно повысить точность определения интегральной эмиссии NO_x . Суммарный объем NO_x , приведенный к валовому годовому антропогенному выбросу с территории Санкт-Петербурга, составил 81 ± 17 тыс. т. Эта величина несколько превышает официальные данные городской инвентаризации воздушного загрязнения (от 61 до 63 тыс. т в год), согласуясь в пределах погрешности с оценкой, полученной ранее на основе аналогичных мобильных измерений весной 2019 г. (75 ± 26 тыс. т в год).

Ключевые слова: окислы азота, двуокись азота, дифференциальная спектроскопия, мобильные измерения, антропогенная эмиссия, NO_x , NO_2 , DOAS, HYSPLIT

DOI: 10.31857/S0002351524020115 **EDN:** KPJFXD

1. ВВЕДЕНИЕ

Крупные города и промышленные центры представляют собой мощные источники антропогенного загрязнения, проявляющегося, в частности, в повышенных концентрациях различных примесей, обнаруживаемых в приземном слое атмосферы. Особую роль играют такие газовые составляющие, как окислы азота ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$), являющиеся не только радиационно и химически активными соединениями [Seinfeld, Pandis, 2006], но также несущие прямую угрозу здоровью человека и состоянию окружающей среды [Molina, Molina, 2004; Голдовская, 2005]. Наличие полос молекулярного поглощения видимого солнечного излучения двуокисью азота (NO_2) обеспечивает возможность определения атмосферного содержания этой компоненты по результатам дистанционных спектроскопических измерений, в частности методами DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy [Platt,

Stuz, 2008]). Зная соотношение между концентрациями NO_2 и NO в загрязненном NO_x воздухе и предполагая его относительно стабильным в процессе измерений, можно определить суммарную концентрацию окислов азота. Таким образом, результаты DOAS-измерений атмосферного содержания NO_2 , выполняемых в различных точках со стационарных или мобильных платформ, позволяют оценить интегральную мощность городской эмиссии NO_x .

Подобный подход, реализуемый, как правило, в схеме мобильных измерений на замкнутых кольцевых маршрутах, полностью огибающих исследуемые источники выброса, был за последние годы реализован в целом ряде исследований. В частности, таким образом оценивались антропогенные эмиссии NO_x в густонаселенных и промышленных регионах Германии [Ibrahim et al., 2010], Китая [Johansson et al., 2008; Wang et al., 2012; Wu et al., 2013; Li et al., 2015; Wu et al.,

2017; Wu et al., 2018; Cheng et al., 2020; Huang et al., 2020], Уругвая [Frins et al., 2014], Канады [Davis et al., 2019], Мексики [Johansson et al., 2009; Rivera et al., 2009; Rivera et al., 2013], Индии [Shaiganfar et al., 2011], Франции [Shaiganfar et al., 2015; Shaiganfar et al., 2017] и Румынии [Merlaud et al., 2020]. Наиболее часто для определения искомым интенсивностей исследуемых эмиссий в этих работах рассчитывается интеграл потока молекул NO_2 через замкнутый контур маршрута, содержащий внутри себя анализируемые источники – так называемый Метод Интегрирования по Контур, МИК (Closed Integral Method, CIM, см., например, работу Ibrahim et al., 2010). Погрешность оценки интенсивности эмиссии NO_x , рассчитываемой из DOAS-измерений содержания NO_2 методом интегрирования по контуру, определяется рядом факторов. В первую очередь это изменчивость поля ветра, направление и скорость которого принимаются постоянными при интегрировании результатов измерений, выполненных на маршруте. Также свой вклад вносит изменчивость отношения NO_x/NO_2 , информация о величине которого необходима для пересчета определяемого из измерений потока NO_2 в суммарный поток NO_x (учитывая, что большая часть антропогенной эмиссии NO_x первоначально поступает в атмосферу в форме NO). Кроме того, точность метода существенно зависит от неопределенности времени жизни NO_x в приземной атмосфере, составляющем в среднем несколько часов и определяющем скорость снижения концентрации NO_x (NO_2) по мере распространения загрязненной воздушной массы от источника к границам контура мобильных измерений. В целом, погрешности определения интенсивности эмиссий NO_x с использованием МИК-подхода относительно высоки и составляют, по разным оценкам, от 30% [Wu et al., 2017] или 40% [Shaiganfar et al., 2011] до 45% [Wu et al., 2013], 50% [Shaiganfar et al., 2017; Huang et al., 2020] и 55% [Wang et al., 2012].

Для сокращения погрешностей метода некоторые авторы привлекали различные численные модели атмосферы для расчетов трехмерных полей ветра. Например, модель TAPM (The Air Pollution Model) использовалась в работе [Johansson et al., 2008], модель WRF (Weather Research and Forecasting) в работах [Johansson et al., 2009; Rivera

et al., 2013; Davis et al., 2019; Cheng et al., 2020], модель ECMWF (European Centre for Medium-Range Weather Forecasts) в работе [Shaiganfar et al., 2011], модель MM5 (Mesoscale Model) в работах [Shaiganfar et al., 2017; Wu et al., 2017]. В ряде работ использовались также транспортно-химические модели, позволяющие дополнительно учесть изменчивость отношения NO_x/NO_2 и времени жизни NO_x в атмосфере. Так, в работе [Shaiganfar et al., 2017] с этой целью привлекалась модель CHIMERE, в работе [Cheng et al., 2020] – модель CMAQ (Community Multiscale Air Quality), в работе [Huang et al., 2020] – ECMWF CAMS (Copernicus Atmosphere Monitoring Service). Следует отметить, что, несмотря на разнообразие используемых специализированных моделей, процессы распространения и химической трансформации NO_x в атмосфере в большинстве указанных выше работ рассматривались довольно упрощенно, предполагая равномерное движение зондируемой воздушной массы в однородном поле ветра средней скорости к границам идеального контура в форме окружности с центром в условной точке основного источника эмиссии.

Первые мобильные DOAS-измерения атмосферного содержания NO_2 в окрестностях Санкт-Петербурга были начаты более десяти лет назад. В работе [Ionov, Poborovskii, 2015] была получена оценка суммарной эмиссии NO_x с территории мегаполиса на основе МИК-подхода к данным кольцевых измерений, выполненных в течение одного дня в августе 2012 г. В качестве информации о поле ветра использовались результаты наблюдений городских метеостанций. В дальнейшем это исследование было дополнено данными новых мобильных экспериментов, выполнявшихся в различные сезоны 2014–2015 гг. [Ионов, Поборовский, 2017]. Для уменьшения погрешности оценок эмиссии NO_x средние величины направления и скорости ветра определялись по результатам расчетов дисперсионного блока модели HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectories, [Draxler et al., 1998]), согласующихся с наблюдаемой пространственно-временной эволюцией шлейфа воздушного загрязнения. Источники антропогенной эмиссии были заданы в модели схематично, повторяя границы области плотной городской застройки Санкт-Петербурга. Позднее, при анализе расширенного

набора экспериментальных данных, включавшего в себя результаты мобильных измерений 2012 и 2014–2016 гг., был предложен новый подход к оценке эмиссии NO_x , состоящий в сопряжении DOAS-измерений с HYSPLIT-расчетами 3-мерного поля атмосферного содержания NO_2 по маршруту движения [Ionov, Poberovskii, 2019]. В этой работе априорная информация о пространственном распределении источников эмиссии NO_x была сформирована на основе официальных данных городской инвентаризации воздушного загрязнения. Интенсивности эмиссий, полученные с использованием расчетов модели HYSPLIT, продемонстрировали существенно меньшую неопределенность, чем аналогичные оценки на основе обычного МИК-подхода. В 2019 г. в рамках специализированной измерительной кампании EMME (Emission Monitoring Mobile Experiment, [Makarova et al., 2021]) была проведена серия новых мобильных DOAS-измерений вокруг Санкт-Петербурга, выполненных в течение 9 дней марта и апреля. Интерпретация полученных данных опиралась на расчеты модели HYSPLIT, дополненной источниками эмиссии NO_x , пространственное распределение которых соответствовало данным глобальной инвентаризации антропогенных эмиссий ODIAC (Open-source Data Inventory for Anthropogenic CO_2 [Oda, Maksyutov, 2011]). Кроме того, в расчетах HYSPLIT учитывался как химический распад NO_x (на основе заданного времени жизни окислов азота в тропосфере), так и имеющиеся данные о характерных суточной, недельной и сезонной изменчивостях эмиссий NO_x в Санкт-Петербурге [Ionov et al., 2022].

Целью настоящей работы является уточнение оценки эмиссии NO_x с территории Санкт-Петербурга на основе интерпретации всех результатов мобильных DOAS-измерений в 2012 и 2014–2016 гг. [Ionov, Poberovskii, 2019] с использованием усовершенствованной методологии, предложенной для анализа данных измерений 2019 г. [Ionov et al., 2022].

2. ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ АППАРАТУРА, ДАННЫЕ НАБЛЮДЕНИЙ И ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Экспериментальные данные, рассматриваемые в настоящей работе, получены с исполь-

зованием комплекса спектральной аппаратуры и алгоритма интерпретации результатов наблюдений, разработанных и ранее апробированных при реализации DOAS-измерений тропосферного содержания NO_2 в районе Санкт-Петербурга [Ионов, Поберовский, 2012; Ionov, Poberovskii, 2015]. Мобильные измерения основаны на автоматизированной регистрации спектров рассеянного из зенита видимого солнечного излучения, непрерывно выполняемой с борта движущегося по маршруту автомобиля. Спектральный комплекс собран на базе компактного USB-спектрометра (OceanOptics HR4000) с рабочей областью спектра ~400–610 нм и спектральным разрешением ~0.6 нм. Эффективное (или т.н. “наклонное”) содержание молекул NO_2 на трассе распространения солнечного излучения, определяемое из регистрируемых спектров в алгоритме DOAS [Platt, Stutz, 2008], приводится к общему вертикальному содержанию исходя из величины т.н. факторов воздушной массы (air mass factor), рассчитываемых с помощью модели переноса излучения в атмосфере SCIATRAN [Rozanov et al., 2002]. Состояние атмосферы задано стандартной среднегодовой моделью U.S. Standard Atmosphere 1976 [National Geophysical Data Center, 1992], за исключением вертикального распределения NO_2 , концентрация которой у поверхности принята равной 3×10^{10} молекул/см³. Характеристики аэрозоля в расчетах SCIATRAN были параметризованы одним из стандартных сценариев модели LOWTRAN [Kneizys et al., 1988] с городским типом аэрозоля в пограничном слое атмосферы (аэрозольная оптическая толщина 0.16). Наряду с NO_2 , интерпретация спектров включает также учет молекулярного поглощения озона, водяного пара и димера кислорода O_2-O_2 (O_4). Стратосферная составляющая вертикального содержания исключается по данным спутниковых измерений прибора OMI (Ozone Monitoring Experiment, спутник AURA [<http://avdc.gsfc.nasa.gov>]), выполненных в этот день в ближайшей к центру Санкт-Петербурга точке. При расчете искомого тропосферного содержания NO_2 учитывается также чувствительность метода к вариациям распределения NO_2 с высотой и ее зависимость от зенитного угла солнца в момент измерений. Более подробно особенности мобильной аппаратуры и примеры выполненных с ее помощью измерений, а также дета-

ли методики обработки данных представлены в [Ионов, Поберовский, 2015]. Погрешность зенитных DOAS-измерений тропосферного содержания NO_2 , обусловленная не только погрешностью самих спектроскопических измерений, но и естественной изменчивостью состояния атмосферы (включая сезонные вариации вертикального распределения NO_2 и аэрозоля), в безоблачных условиях составляет по нашим оценкам $\sim 20\%$, или $\sim 1.2 \times 10^{15}$ молекул/см² [Поберовский и др., 2007; Ионов, Поберовский, 2012].

Анализируемые мобильные DOAS-измерения выполнялись в течение 1 дня в августе 2012 г., 3 дней в июле, августе и сентябре 2014 г., 3 дней в марте, июне и октябре 2015 г. и 2 дней в мае 2016 г. Все измерения проводились в середине дня, между $\sim 12:00$ и $\sim 15:00$ местного времени. Общая информация о полевых измерениях представлена в табл. 1, там же приведены основные параметры, характеризующие метеорологические условия наблюдений – направление и скорость приземного ветра, а также доля облачности. Продолжительность проезда маршрута составляла от полутора до двух с половиной часов. Количество осредненных серий спектральных измере-

ний на маршруте в разные дни варьировалось от 113 до 271. Все измерения выполнялись в будние дни недели, с понедельника по четверг. Согласно данным наблюдений на одной из метеорологических станций, расположенной в центральной части города (синоптический индекс станции – 26063), в дни и сроки мобильных измерений преобладала ясная погода: в течение четырех из девяти дней облачность отсутствовала полностью, 5 мая 2016 г. облачность составляла менее 10%; 14 августа 2012 г., 24 июля 2014 г. и 10 июня 2015 г. – от 20 до 30%; 6 августа 2014 г. – до 40%. По данным наблюдений на той же станции на высоте 10–12 м над поверхностью преобладал в основном легкий ветер (1–3 м/с) переменных направлений, за исключением 10 июня 2015 г., когда наблюдался западный ветер со скоростью 4 м/с.

На рис. 1 приведены результаты измерений содержания NO_2 в точках маршрутов мобильных экспериментов (цветовая палитра) с указанием направления и силы приземного ветра по наблюдениям 3-х метеорологических станций (3 последних дня – 21 октября 2015 г., а также 5 мая и 24 мая 2016 г. данные наблюдений

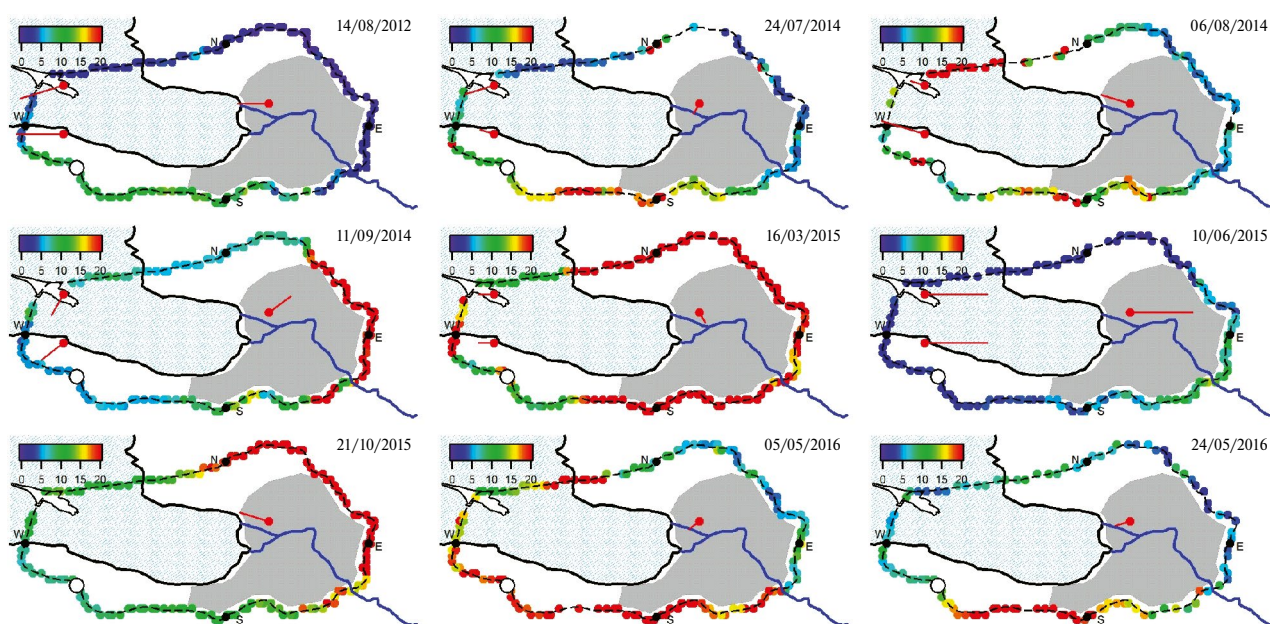


Рис. 1. Карты маршрутов мобильных DOAS-измерений вокруг Санкт-Петербурга в 2012 и в 2014–2016 гг. Цветовая палитра отображает измеренное содержание NO_2 в точках маршрута (от 0 до 20×10^{15} молекул см⁻²). Красными символами обозначено расположение трех метеорологических станций – “Санкт-Петербург”, “Ломоносов” и “Кронштадт”; прямые линии в этих точках указывают направление приземного ветра в 12:00 местного времени, длина прямой характеризует скорость ветра.

есть только на одной из станций, “Санкт-Петербург”). Результаты большинства кольцевых мобильных DOAS-измерений, выполненных в различные сезоны 2012–2016 гг., демонстрируют повышенное содержание NO_2 в секторе кольцевого маршрута с подветренной стороны от центральной части города. При этом приведенные на картах данные метеорологических наблюдений выявляют в отдельные дни существенную неоднородность поля приземного ветра. Так, например, 24 июля 2014 г., 11 сентября 2014 г. и 16 марта 2015 г. направление приземного ветра, наблюдаемое на станции “Санкт-Петербург” (центральная часть города), заметно отличалось от направлений, регистрируемых в тот же срок (12:00) на станциях “Ломоносов” и “Кронштадт” (западные окраины). Этим подтверждается необходимость использования численного моделирования, позволяющего выполнить корректную интерпретацию резуль-

татов дистанционных мобильных измерений на основе расчетов пространственно-временной эволюции шлейфа городского воздушного загрязнения. Следует отметить, что наиболее низкие значения измеренного содержания NO_2 (менее 10×10^{15} молекул см^{-2}) наблюдались в экспериментах, выполненных в условиях относительно стабильного поля приземного ветра средней силы (скорость 2–4 м/с) – 14 августа 2014 г. (когда на всех 3-х метеостанциях регистрировался ветер восточного направления) и 10 июня 2015 г. (когда на всех 3-х метеостанциях регистрировался ветер западного направления). Напротив, эксперименты, выполненные при относительно слабом ветре (со скоростью не выше 1 м/с) переменных направлений – 16 марта 2015 г. и 5 мая 2016 г., демонстрируют максимальные уровни регистрируемого содержания NO_2 (60×10^{15} молекул см^{-2} и выше). Очевидно, снижение скорости приземного ветра затруд-

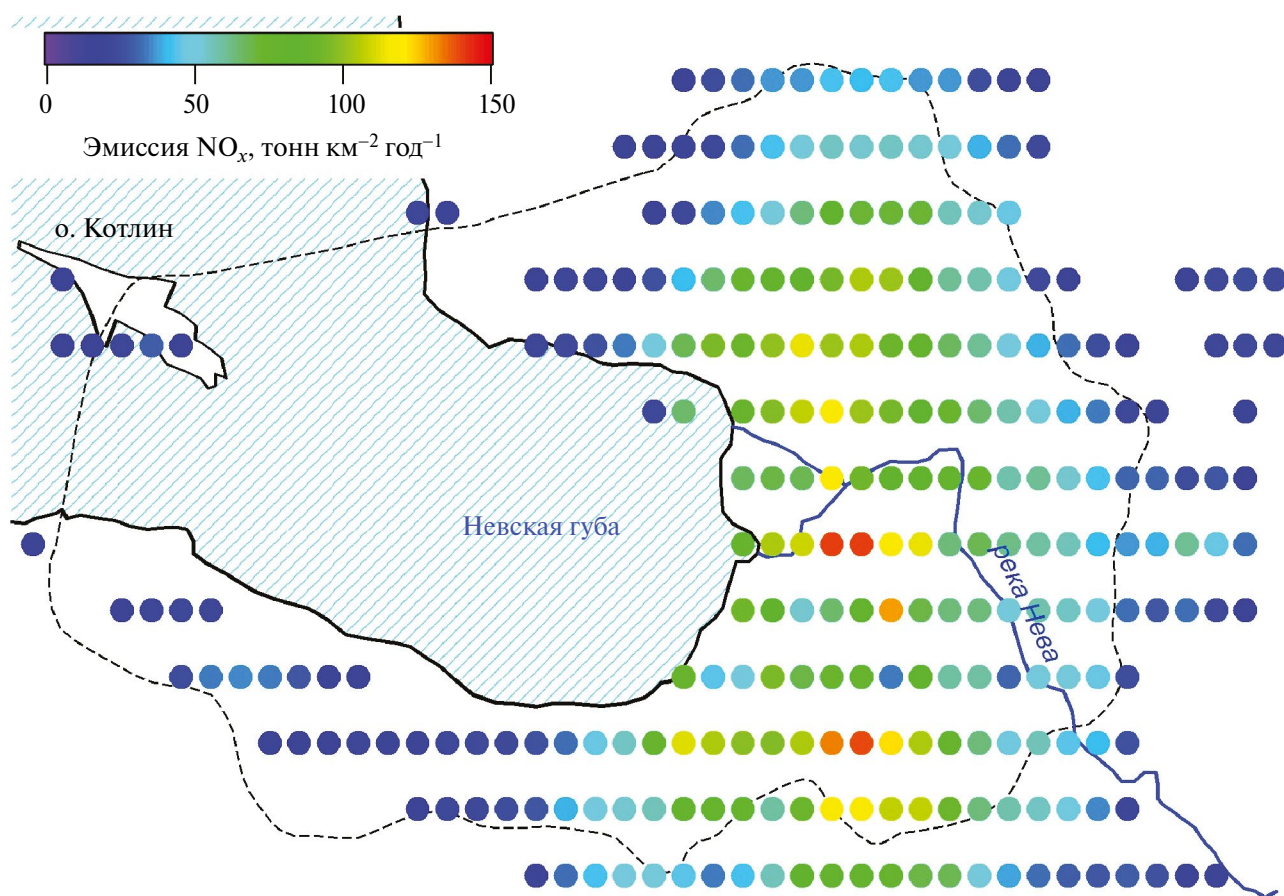


Рис. 2. Априорное пространственное распределение антропогенной эмиссии NO_x с территории Санкт-Петербурга, сформированное на основе данных глобальной инвентаризации об антропогенных эмиссиях CO_2 (ODIAC).

няет естественное рассеяние антропогенного воздушного загрязнения и его вынос за пределы города, приводя к накоплению загрязнений в пограничном слое с повышенным содержанием NO_2 .

Для моделирования процессов распространения воздушного антропогенного загрязнения использовалась модель HYSPLIT в оффлайн версии. Расчеты 3-мерного поля концентрации NO_2 в приземном слое атмосферы (0–1500 м) выполнялись с помощью дисперсионного блока модели, сконфигурированной для территории Санкт-Петербурга и его окрестностей по аналогии с расчетами в работе [Ionov et al., 2022]. Согласно многолетним данным реанализа ECMWF (European Centre for Medium-Range Weather Forecasts, <http://www.ecmwf.int>), средний дневной максимум высоты пограничного слоя атмосферы составляет вблизи Санкт-Петербурга от ~600 м зимой и ~800 м осенью до ~1300 м весной и ~1500 м летом. 3-мерная сетка модели задана 10 уровнями на высотах от поверхности до 1500 м с горизонтальным размером ячейки пространственного домена $0.05^\circ \times 0.05^\circ$ широты и долготы. Априорная информация о расположении источников городской эмиссии NO_x построена на основе данных глобальной инвентариза-

ции антропогенной эмиссий CO_2 ODIAC [Oda, Maksyutov, 2011]. Пространственные распределения выбросов NO_x и CO_2 предполагались схожими, поскольку антропогенная эмиссия обеих этих газовых примесей в существенной мере обусловлена сжиганием топлива – транспорт и теплоэнергетика (см. рис. 2). Интенсивности эмиссий источников, характеризующие в исходных данных ODIAC эмиссию CO_2 , были масштабированы таким образом, чтобы их суммарная величина составляла ~63 тыс. т, что соответствует официальным данным инвентаризации эмиссии NO_x с территории Санкт-Петербурга в 2019 г. [Беляев, Серебрицкий, 2020]). Период адаптации модели к условиям каждого полевого эксперимента (т.н. spin-up) составлял около 24 ч, т.е. начальное время всех расчетов – 12:00 предшествующих мобильным измерениям суток. Поскольку в HYSPLIT отсутствует специальный химический блок, соответствующая трансформация NO_x аппроксимировалась приближенно, используя опцию “in-line chemical conversion module”, позволяющую имитировать распад NO_x с заданным временем жизни.

Пространственную структуру шлейфа антропогенного загрязнения приземного слоя атмосферы над Санкт-Петербургом в периоды мо-

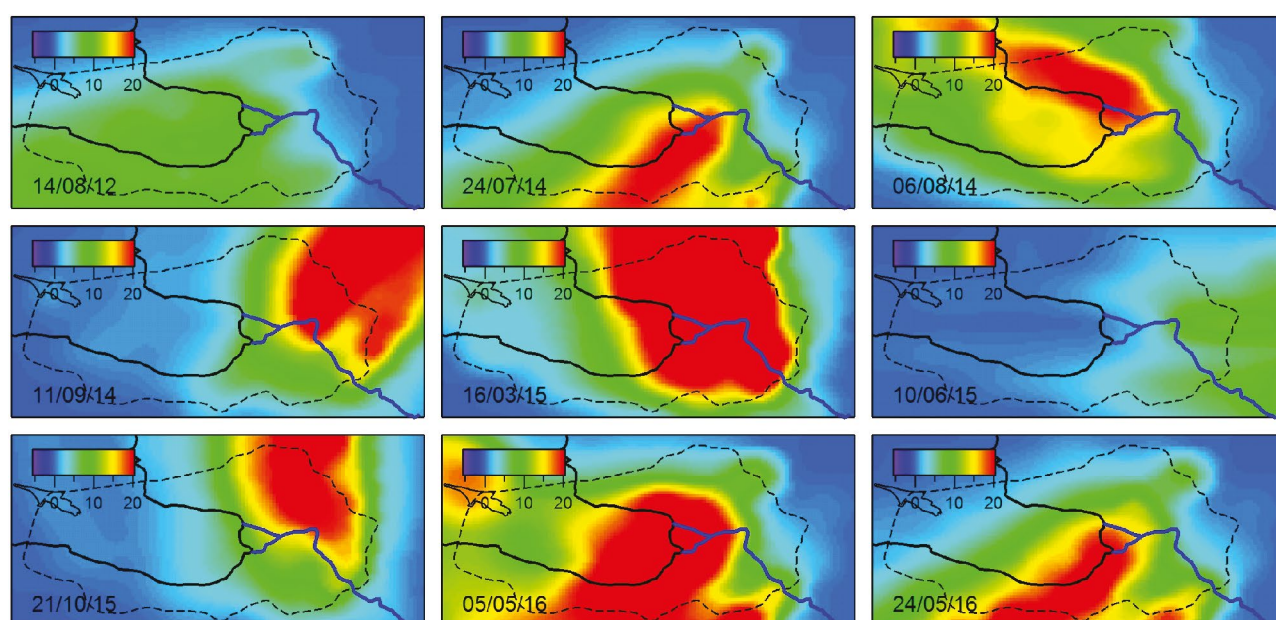


Рис. 3. Содержание NO_2 (10^{15} молекул см^{-2}) в приземном слое атмосферы (0–1500 м) во время мобильных DOAS-измерений вокруг Санкт-Петербурга в 2012 и в 2014–2016 гг. по результатам моделирования HYSPLIT на срок 13:00 местного времени.

бильных измерений 2012 и 2014–2016 гг. можно видеть на рис. 3, где изображены данные моделирования содержания NO_2 на срок 13:00 местного времени. Как и в данных измерений, наиболее низкий уровень загрязнений наблюдается 14 августа 2012 г. и 10 июня 2015 г. (см. выше). Следует отметить, что характер представленных пространственных распределений несколько отличается от аналогичных карт, ранее опубликованных в [Ionov, Poberovskii, 2019]. Наиболее заметно отличаются результаты моделирования, выполненные для 5 мая 2016 г. (см. рис. 2 на стр. 8 [Ionov, Poberovskii, 2019]). Причиной различий является, по-видимому, использование в последних расчетах новой априорной информации об источниках эмиссии NO_x (на основе глобальной инвентаризации ODIAC), а также более подробной входной метеорологической информации с пространственной сеткой $0.5^\circ \times 0.5^\circ$ вместо $1^\circ \times 1^\circ$ широты и долготы (NCEP GDAS [http://www.emc.ncep.noaa.gov/gmb/gdas]). На рис. 4 представлено содержание NO_2 вдоль маршрутов КАД по данным мобильных измерений и результатам моделирования в сроки измерений и в точках маршрута. Модельные расчеты приведены

здесь к результатам измерений с использованием коэффициента линейной регрессии, описанной ниже. Большая часть маршрутов мобильных экспериментов демонстрирует качественно близкое согласие между результатами DOAS-измерений и расчетами модели в воспроизводстве общего характера пространственно-временной изменчивости содержания NO_2 – плавный рост и спад при пересечении городского шлейфа.

3. ОЦЕНКА ИНТЕГРАЛЬНОЙ ЭМИССИИ NO_x С ТЕРРИТОРИИ САНКТ-ПЕТЕРБУРГА

Для корректного сопряжения данных измерений с результатами расчетов рассматривались средние значения содержания NO_2 по всей трассе наблюдений, полученные для каждого из экспериментов – как в данных мобильных DOAS-измерений, так и в результатах расчетов HYSPLIT (см. рис. 4). Чтобы исключить из осреднения результаты наблюдений вне шлейфа городского загрязнения, учитывались только участки трассы, на которых измеренное содержание NO_2 превышало уровень 10×10^{15} молекул см^{-2} . Участки трассы с содержанием NO_2 ниже 10×10^{15} молекул см^{-2} счита-

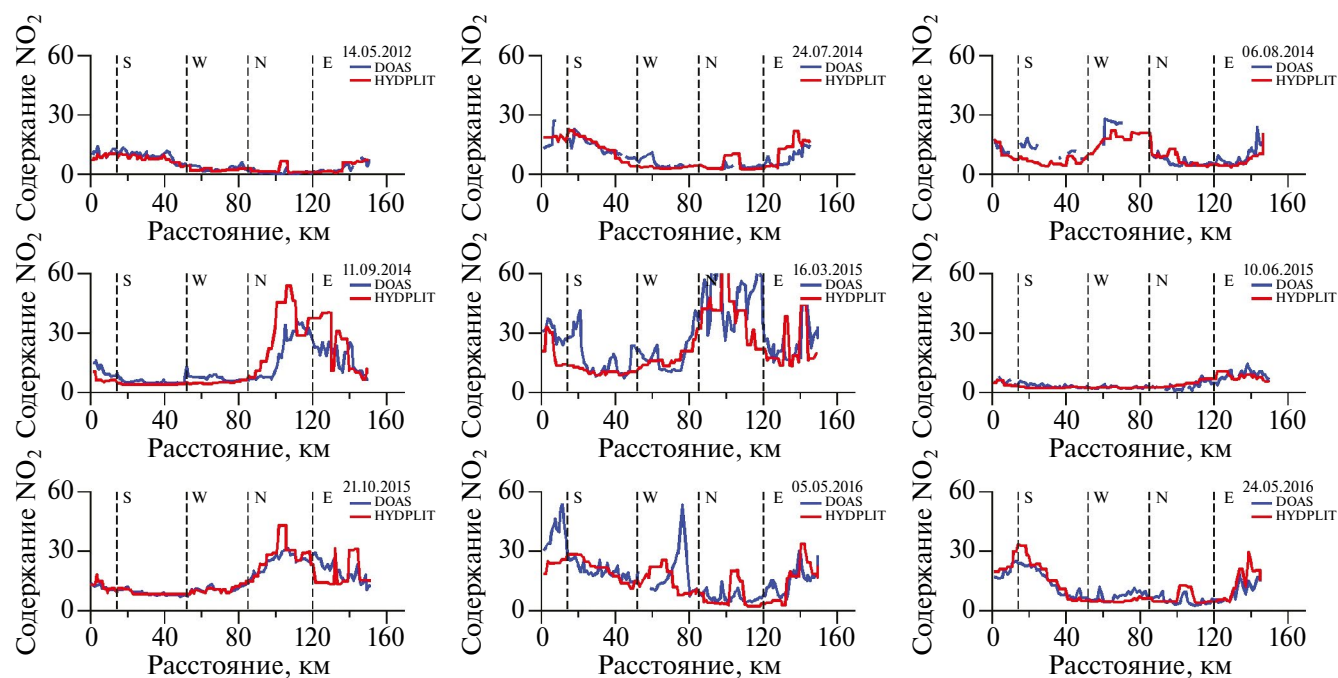


Рис. 4. Содержание NO_2 ($\times 10^{15}$ молекул см^{-2}) на маршрутах КАД в 2012 и 2014–2016 гг. по данным мобильных измерений (DOAS) и результатам моделирования (HYSPLIT) в сроки измерений в точках маршрута. Модельные расчеты приведены к результатам измерений с использованием коэффициента линейной регрессии, представленной на рис. 5.

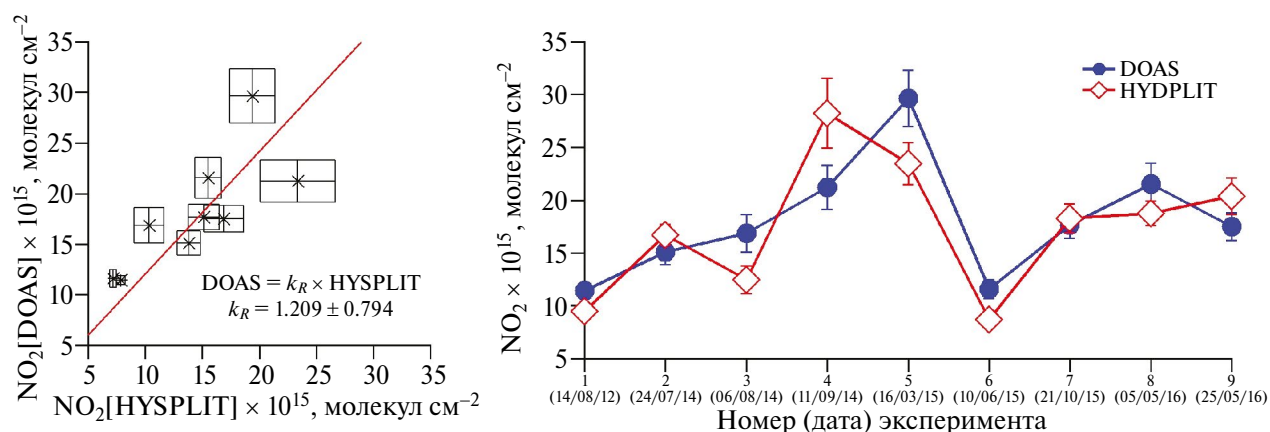


Рис. 5. Сопоставление средних значений содержания NO_2 в шлейфе городского загрязнения, полученных для каждого из мобильных экспериментов по данным DOAS-измерений и результатам расчетов HYSPLIT в 2012 и 2014–2016 гг. (слева). Справа представлена вариация среднего значения измеренного содержания NO_2 от эксперимента к эксперименту, в сравнении с данными моделирования, приведенными к результатам измерений (используя коэффициент линейной регрессии k_R на графике слева).

лись фоновыми, и соответствующие им результаты моделирования использовались для эмпирической коррекции фонового содержания NO_2 в HYSPLIT. Сравнение данных измерений с результатами моделирования показало, что в среднем модель заметно занижает наблюдаемый уровень загрязнения атмосферы окислами азота. При этом, коэффициент корреляции между измеренными и рассчитанными средними содержаниями NO_2 достигает 0.76. Более низкое, по сравнению с измеренным, содержание NO_2 в результатах модельных расчетов указывает на недооценку заданной в модели интенсивности антропогенной эмиссии NO_x . Среднее измеренное содержание NO_2 в шлейфе менялось от эксперимента к эксперименту от $\sim 11 \times 10^{15}$ молекул см^{-2} 14 августа 2012 г. и 10 июня 2015 г. до $\sim 30 \times 10^{15}$ молекул см^{-2} 16 марта 2015 г.

Коэффициенту линейной регрессии $1.209 \pm \pm 0.794$, приведенному на рис. 5, соответствует эмиссия NO_x , равная 104 ± 68 тыс. т в год. Относительно высокая неопределенность этой оценки ($\sim 65\%$), полученной из данных мобильных DOAS-измерений в 2012 и 2014–2016 гг., может быть связана с обобщением результатов наблюдений, которые выполнены в различные годы, сезоны, дни недели и время суток, и характеризуются изменчивостью как уровня эмиссии NO_x , так и времени жизни этих соединений в атмосфере. Последнее, составляющее по экспериментальным оценкам в загрязненной

городской среде средних широт от 4 ч летом до 8 ч зимой [Beirle et al., 2011], в настоящей работе было принято равным 6 ч. Все мобильные измерения были проведены в будние дни, около полудня (см. табл. 1). Очевидно, наличие сезонного, недельного и суточного циклов городской эмиссии NO_x снижает репрезентативность полученных экспериментальных данных для всего времени года и произвольного времени суток. Учесть эти факторы систематической ошибки в среднегодовой оценке эмиссии можно лишь приближенно, поскольку полная и достоверная информация о цикличности городских антропогенных выбросов отсутствует. Основная причина суточной вариации интенсивности эмиссии NO_x – цикличность выбросов от автотранспорта (более высокая интенсивность в рабочее время и часы пик, и ее снижение в ночные часы). Согласно нашим оценкам для Санкт-Петербурга, этот цикл можно упрощенно охарактеризовать соотношением эмиссии от автотранспорта в период времени 9:00–21:00 к эмиссии в остальное время суток (21:00–9:00) как 4 : 1 [Ионов, Поборовский, 2012]; при этом вклад автотранспорта в суммарную эмиссию NO_x в Санкт-Петербурге составляет $\sim 60\%$ [Беляев, Серебрицкий, 2020]. Существует также известная недельная цикличность эмиссии, заключающаяся в снижении выбросов от автотранспорта в нерабочие дни. Приближенно, за неимением точных данных об этом снижении, можно принять уровень этого класса

Таблица 1. Общая информация о проведенных мобильных DOAS-измерениях: дата (день недели), время эксперимента (среднее), продолжительность (общее время измерений), количество полученных данных о содержании NO₂ на маршруте (измерения DOAS). Дополнительно приведены параметры, характеризующие основные метеорологические условия наблюдений – направление и скорость приземного ветра, а также доля облачности; использованы данные метеорологической станции “Санкт-Петербург” (индекс ВМО 26063) на срок 12:00 местного времени (http://rp5.ru/Weather_archive_in_Saint_Petersburg)

Дата (день недели)	Среднее время, чч:мм	Общее время, ч	Число измерений DOAS	Скорость ветра, м/с	Направление ветра, румбы	Облачность, %
14.08.12 (вт)	13:21	1.50	162	2	В	20–30
24.07.14 (чт)	12:16	1.39	122	1	ССВ	20–30
06.08.14 (ср)	12:26	1.97	189	2	ВЮВ	40
11.09.14 (чт)	12:00	1.35	143	2	ЮЗ	0
16.03.15 (пн)	12:55	1.36	147	1	ССЗ	0
10.06.15 (ср)	13:35	1.94	204	4	З	20–30
21.10.15 (ср)	13:44	2.46	271	2	ВЮВ	0
05.05.16 (чт)	12:51	1.42	148	1	СВ	10
24.05.16 (вт)	13:22	1.35	113	1	ВСВ	0

эмиссии в воскресные дни равным 1/4 от средней эмиссии в остальные дни недели (по аналогии со снижением выбросов в ночные часы). Для Санкт-Петербурга можно также ожидать сезонную цикличность эмиссии, связанную с различной интенсивностью работы городских ТЭЦ в зависимости от времени года (более высокая эмиссия NO_x в отопительный сезон).

Принимая во внимание все перечисленные выше факторы, были рассчитаны поправочные коэффициенты, корректирующие оценку среднегодовой эмиссии с учетом основных закономерностей ее изменчивости (подробно расчет коэффициентов представлен в [Ionov et al., 2022]). В частности, корректирующие множители, учитывающие сезонную изменчивость антропогенной эмиссии, составляют 0.96, 1.07 и 1.02 для измерений в холодный период (с ноября по апрель), теплый период (с июня по сентябрь) и переходный период (май и октябрь) соответственно. С учетом этих поправок, а также коэффициентов коррекции на суточный (0.74) и недельный (0.93) циклы выбросов автотранспорта, окончательная экспериментальная оценка эмиссии NO_x по данным DOAS-измерений в 2012 и 2014–2016 гг. составит 81 ± 17 тыс. т в год.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

На рис. 6 представлены оценки эмиссии NO_x по данным мобильных DOAS-измерений в 2012

и 2014–2016 гг., полученные ранее двумя различными методами (интегрирование по замкнутому контуру и сопряжение результатов измерения с модельными расчетами, [Ionov, Poberovskii, 2019]), а также новые оценки, полученные в настоящей работе. Таблица 2 содержит итоговые оценки валовой эмиссии NO_x (тыс. т в год), полученные осреднением данных, представленных на рис. 6. Последовательные изменения в методологии определения интегральной антропогенной эмиссии NO_x из данных измерений сказываются на величине эмиссии – она увеличивается с 55 до 81 тыс. т. Одновременно заметно уменьшается погрешность оценки (среднеквадратическое отклонение среднего) – от первоначальных 73 и 37% (в зависимости от метода расчета, [Ionov, Poberovskii, 2019]) до 21% в настоящей работе. Уменьшение неопределенности оценки средней эмиссии достигнуто благодаря следующим усовершенствованиям:

Таблица 2. Оценки суммарной антропогенной эмиссии NO_x с территории Санкт-Петербурга (в тыс. т в год), по данным мобильных DOAS-измерений в 2012 и 2014–2016 гг., полученные различными методами: интегрирование по замкнутому контуру, МИК (С1М) [Ionov, Poberovskii, 2015], сопряжение с расчетами моделирования, HYSPLIT_1 [Ionov, Poberovskii, 2019], и сопряжение с расчетами моделирования с привлечением детальной априорной информации об источниках эмиссии, HYSPLIT_2 [настоящая работа]. Указаны также абсолютные и относительные (%) погрешности оценок.

МИК (С1М)	HYSPLIT_1	HYSPLIT_2
55 ± 40 ($\pm 73\%$)	62 ± 23 ($\pm 37\%$)	81 ± 17 ($\pm 21\%$)

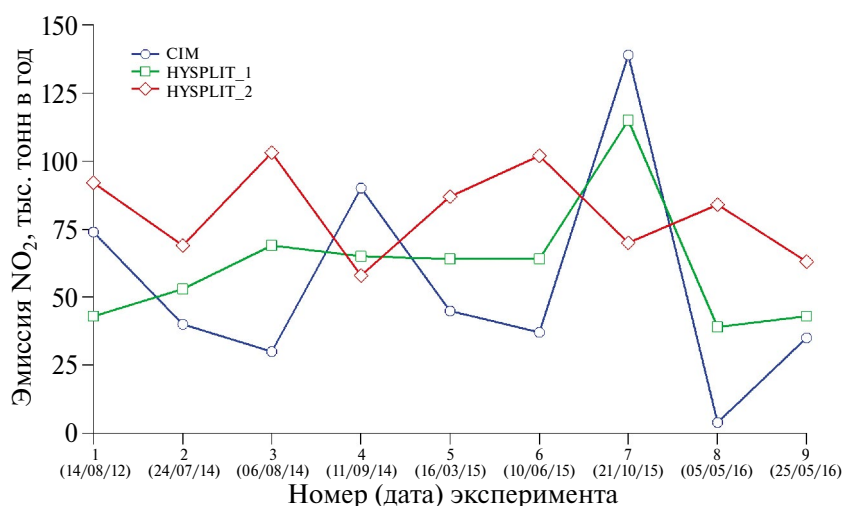


Рис. 6. Оценки суммарной антропогенной эмиссии NO_x с территории Санкт-Петербурга по данным мобильных DOAS-измерений в 2012 и 2014–2016 гг., полученные различными методами: интегрирование по замкнутому контуру, CIM [Ионов, Поберовский, 2015], сопряжение с расчетами моделирования, HYSPLIT_1 [Ионов, Поберовский, 2019], и сопряжение с расчетами моделирования с привлечением детальной априорной информации об источниках эмиссии, HYSPLIT_2 [настоящая работа].

– использование детализированной априорной информации о пространственном распределении городских источников антропогенной эмиссии, включая эмпирические данные о вкладе ТЭЦ;

– учет в расчетах моделирования конечного времени жизни NO_x в приземном слое атмосферы;

– коррекция результатов оценок эмиссии NO_x , полученных по измерениям, выполненным в различное время, на характерные закономерности суточной, недельной и сезонной вариаций.

Итоговая оценка интегральной эмиссии, являющаяся, очевидно, наиболее достоверной из рассмотренных выше, составляет 81 ± 17 тыс. т в год, что несколько превышает официальные данные городской инвентаризации выбросов NO_x в атмосферу: от 61 до 63 тыс. т, в зависимости от года [Беляев, Серебрицкий, 2020]. Одновременно, эта величина в пределах погрешности близка к оценке, ранее полученной по результатам мобильных DOAS-измерений весной 2019 г.: 75 ± 26 тыс. т в год [Ионов et al., 2022]. Следует отметить, что согласно официальным данным инвентаризации, опубликованным в 2020 г., суммарная эмиссия NO_x Санкт-Петербурга за 2019 г. составляла 63 тыс. т [Беляев, Серебриц-

кий, 2020]. Однако в аналогичных докладах правительства города, опубликованных в последующие годы, она была заметно снижена, и за тот же 2019 г. новая оценка составила 43 тыс. т [Герман, Серебрицкий, 2023]. Такое сокращение в оценке эмиссии связано с модернизацией алгоритма учета выбросов автотранспорта, используемого в новых версиях инвентаризации источников воздушного загрязнения. Отчасти тенденция к снижению городской эмиссии NO_x ожидаема на фоне обновления автомобильного парка и повышения качества используемого топлива. Вместе с тем, результаты независимых оценок, основанных на экспериментальных данных и представленных в настоящей работе, могут указывать на существенную недооценку выбросов NO_x автотранспортом в существующих инвентаризациях городских эмиссий.

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ “Геомодель” за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-27-00019, <https://rscf.ru/project/23-27-00019/>).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Беляев Д.С., Серебрицкий И.А. Доклад об экологической ситуации в Санкт-Петербурге в 2019 году. СПб:

- ООО “Типография Глори”, 2000, 180 с.
- Герман А.В., Серебрицкий И.А. Доклад об экологической ситуации в Санкт-Петербурге в 2022 году. СПб., 2023, 226 с.
- Голдовская Л.Ф. Химия окружающей среды. М.: “Мир”, 2005. 296 с.
- Ионов Д.В., Поберовский А.В. Двуокись азота в воздушном бассейне Санкт-Петербурга: дистанционные измерения и численное моделирование // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2012. Т. 48. № 4. С. 422–433.
- Ионов Д.В., Поберовский А.В. Интегральная эмиссия окислов азота с территории Санкт-Петербурга по данным мобильных измерений и результатам численного моделирования // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2017. Т. 53. № 2. С. 232–241.
- Поберовский А.В., Шашкин А.В., Ионов Д.В., Тимофеев Ю.М. Вариации содержания NO_2 в районе Санкт-Петербурга по наземным и спутниковым измерениям рассеянного солнечного излучения // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2007. Т. 43. № 4. С. 547–556.
- Beirle, S., Boersma, K.F., Platt, U., Lawrence, M.G., Wagner T. Megacity emissions and lifetimes of nitrogen oxides probed from space // Science. 2011. V. 333. P. 1737–1739.
<https://doi.org/10.1126/science.1207824>
- Cheng X., Ma J., Jin J., Guo J., Liu Y., Peng J., Ma X., Qian M., Xia Q., Yan P. Retrieving tropospheric NO_2 vertical column densities around the city of Beijing and estimating NO_x emissions based on car MAX-DOAS measurements // Atmos. Chem. Phys. 2020. V. 20. P. 10757–10774.
<https://doi.org/10.5194/acp-20-10757-2020>
- Davis Z.Y.W., Baray S., McLinden C.A., Khanbabakhani A., Fujs W., Csukat C., Deboşz J., McLaren R. Estimation of NO_x and SO_2 emissions from Sarnia, Ontario, using a mobile MAX-DOAS (Multi-AXis Differential Optical Absorption Spectroscopy) and a NO_x analyzer // Atmos. Chem. Phys. 2019. V. 19. P. 13871–13889.
<https://doi.org/10.5194/acp-19-13871-2019>
- Draxler R.R., Hess G.D. An overview of the HYSPLIT-4 modelling system for trajectories, dispersion and deposition // Australian Meteorological Magazine. 1998. V. 47. № 4. P. 295–308.
- Frins E., Bobrowski N., Osorio M., Casaballe N., Belsterli G., Wagner T., Platt U. Scanning and mobile multi-axis DOAS measurements of SO_2 and NO_2 emissions from an electric power plant in Montevideo, Uruguay // Atmospheric Environment. 2014. V. 98. P. 347–356.
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.03.069>
- Huang Y., Li A., Xie P., Hu Z., Xu J., Fang X., Ren H., Li X., Dang B. NO_x emission flux measurements with multiple mobile-DOAS instruments in Beijing // Remote Sensing. 2020. V. 12. № 16. P. 2527.
<https://doi.org/10.3390/rs12162527>
- Ibrahim O., Shaiganfar R., Sinreich R., Stein T., Platt U., Wagner T. Car MAX-DOAS measurements around entire cities: quantification of NO_x emissions from the cities of Mannheim and Ludwigshafen (Germany) // Atmos. Meas. Tech. 2010. V. 3. P. 709–721.
<https://doi.org/10.5194/amt-3-709-2010>
- Ionov D., Poberoovskii A. Quantification of NO_x emission from St. Petersburg (Russia) using mobile DOAS measurements around entire city // Int. J. Remote Sensing. 2015. V. 36. № 9. P. 2486–2502.
<https://doi.org/10.1080/01431161.2015.1042123>
- Ionov D.V., Poberoovskii, A.V. Observations of urban NO_x plume dispersion using the mobile and satellite DOAS measurements around the megacity of St. Petersburg (Russia) // Int. J. Remote Sensing. 2019. V. 40. № 2. P. 719–733.
<https://doi.org/10.1080/01431161.2018.1519274>
- Ionov D.V., Makarova M.V., Hase F., Foka S.C., Kostsov V., Alberti C., Blumenstock T., Warneke T., Virolainen Y. The CO_2 integral emission by the megacity of St. Petersburg as quantified from ground-based FTIR measurements combined with dispersion modelling // Atmos. Chem. Phys. 2021. V. 21. P. 10939–10963.
<https://doi.org/10.5194/acp-21-10939-2021>
- Ionov D.V., Makarova M.V., Kostsov V.S., Foka S.C. Assessment of the NO_x integral emission from the St. Petersburg megacity by means of mobile DOAS measurements combined with dispersion modelling // Atmospheric Pollution Research. V. 13. № 12. P. 101958.
<https://doi.org/10.1016/j.apr.2022.101598>
- Johansson M., Galle B., Yu T., Tang L., Chen D., Li H., Li J.X., Zhang Y. Quantification of total emission of air pollutants from Beijing using mobile mini-DOAS // Atmospheric Environment. 2008. V. 42. P. 6926–6933.
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.05.025>
- Johansson M., Rivera C., B. de Foy, Lei W., Song J., Zhang Y., Galle B., Molina L. Mobile mini-DOAS measurement of the outflow of NO_2 and HCHO from Mexico City // Atmos. Chem. Phys. 2009. V. 9. P. 5647–5653.
<https://doi.org/10.5194/acp-9-5647-2009>
- Kneizys F.X., Shettle E.P., Anderson G.P., Gallery W.O., Abreu L.W., Selby J.E.A., Chetwynd J.H., Clough S.A. Users guide to Lowtran 7. AFGL-TR-88-0177. Environ-

- mental Research Papers. № 1010. August 1988. 137 pp.
- Li A., Zhang J., Xie P., Hu Z., Xu J., Mou F., Wu F., Liu J., Liu W.* Variation of temporal and spatial patterns of NO₂ in Beijing using OMI and mobile DOAS // *Science China*. 2015. V. 58. № 9. P. 1367–1376.
<https://doi.org/10.1007/s11426-015-5459-x>
- Makarova M.V., Alberti C., Ionov D.V., Hase F., Foka S.C., Blumenstock T., Warneke T., Virolainen Y., Kostsov V., Frey M., Poberovskii A.V., Timofeyev Y.M., Paramonova N., Volkova K.A., Zaitsev N.A., Biryukov E.Y., Osipov S.I., Makarov B.K., Polyakov A.V., Ivakhov V.M., Imhasin H.Kh., Mikhailov E.F.* Emission Monitoring Mobile Experiment (EMME): an overview and first results of the St. Petersburg megacity campaign 2019 // *Atmos. Meas. Tech*. 2021. V. 14. P. 1047–1073.
<https://doi.org/10.5194/amt-14-1047-2021>
- Merlaud A., Belegante L., Constantin D.-E., Den Hoed M., Meier A.C., Allaart M., Ardelean M., Arseni M., Bösch T., Brenot H., Calcan A., Dekemper E., Donner S., Dörner S., Balanica Dragomir M.C., Georgescu L., Nemuc A., Nicolae D., Pinardi G., Richter A., Rosu A., Ruhtz T., Schönhardt A., Schuettemeyer D., Shaiganfar R., Stebel K., Tack F., Nicolae Văjâiac S., Vasilescu J., Vanhamel J., Wagner T., Van Roozendaal M.* Satellite validation strategy assessments based on the AROMAT campaigns // *Atmos. Meas. Tech*. 2020. V. 13. P. 5513–5535.
<https://doi.org/10.5194/amt-13-5513-2020>
- Molina J.M., Molina L.T.* Megacities and atmospheric pollution // *Journal of the Air & Waste Management Association*. 2004. V. 54. № 6. P. 644–680.
<https://doi.org/10.1080/10473289.2004.10470936>
- National Geophysical Data Center.* U.S. Standard Atmosphere (1976) // *Planetary and Space Science*. ISSN 0032-0633. 1992. V. 40. № 4. P. 553–554.
[https://doi.org/10.1016/0032-0633\(92\)90203-Z](https://doi.org/10.1016/0032-0633(92)90203-Z)
- Oda T., Maksyutov S.* A very high-resolution (1 km × 1 km) global fossil fuel CO₂ emission inventory derived using a point source database and satellite observations of nighttime lights // *Atmos. Chem. Phys*. 2011. V. 11. P. 543–556.
<https://doi.org/10.5194/acp-11-543-2011>
- Platt U., Stutz J.* Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS), Principles and Applications. Berlin-Heidelberg: Springer, 2008. 598 pp.
<https://doi.org/10.1007/978-3-540-75776-4>
- Rivera C., Sosa G., Wohrnschimmel H., B. de Foy, Johansson M., Galle B.* Tula industrial complex (Mexico) emissions of SO₂ and NO₂ during the MCMA 2006 field campaign using a mobile mini-DOAS system // *Atmos. Chem. Phys*. 2009. V. 9. P. 6351–6361.
<https://doi.org/10.5194/acp-9-6351-2009>
- Rivera C., Barrera H., Grutter M., Zavala M., Galle B., Bei N., Li G., Molina L.T.* NO₂ fluxes from Tijuana using a mobile mini-DOAS during Cal-Mex 2010 // *Atmospheric Environment*. 2013. V. 70. P. 532–539.
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.12.026>
- Rozanov V.V., Buchwitz M., Eichmann K.-U., de Beek R., Burrows J.P.* SCIATRAN – a new radiative transfer model for geophysical applications in the 240–2400 nm spectral region: the pseudo-spherical version // *Adv. Space Res*. 2002. V. 29. № 11. P. 1831–1835.
[https://doi.org/10.1016/S0273-1177\(02\)00095-9](https://doi.org/10.1016/S0273-1177(02)00095-9)
- Seinfeld J.H., Pandis S.N.* Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change (3rd edition). New York: John Wiley & Sons, 2016. 1152 pp.
- Shaiganfar R., Beirle S., Sharma M., Chauhan A., Singh R.P., Wagner T.* Estimation of NO_x emissions from Delhi using car MAX-DOAS observations and comparison with OMI satellite data // *Atmos. Chem. Phys*. 2001. V. 11. P. 10871–10887.
<https://doi.org/10.5194/acp-11-10871-2011>
- Shaiganfar R., Beirle S., Petetin H., Zhang Q., Beekmann M., Wagner T.* New concepts for the comparison of tropospheric NO₂ column densities derived from car-MAX-DOAS observations, OMI satellite observations and the regional model CHIMERE during two MEGAPOLI campaigns in Paris 2009/10 // *Atmos. Meas. Tech*. 2015. V. 8. P. 2827–2852.
<https://doi.org/10.5194/amt-8-2827-2015>
- Shaiganfar R., Beirle S., Denier van der Gon H., Jonkers S., Kuenen J., Petetin H., Zhang Q., Beekmann M., Wagner T.* Estimation of the Paris NO_x emissions from mobile MAX-DOAS observations and CHIMERE model simulations during the MEGAPOLI campaign using the closed integral method. *Atmos. Chem. Phys*. 2017. V. 17. P. 7853–7890.
<https://doi.org/10.5194/acp-17-7853-2017>
- Wang S., Zhou B., Wang Z., Yang S., Hao N., Valks P., Trautmann T., Chen L.* Remote sensing of NO₂ emission from the central urban area of Shanghai (China) using the mobile DOAS technique // *Journal of Geophysical Research*. 2012. V. 117. D13305.
<https://doi.org/10.1029/2011JD016983>
- Wu F.C., Xie P.H., Li A., Chan K.L., Hart A., Wang Y., Si F.Q., Zeng Y.M., Qin M., Xu J., Liu J.G., Liu W.Q., Wenig M.* Observations of SO₂ and NO₂ by mobile DOAS in the Guangzhou eastern area during the Asian Games 2010 // *Atmos. Meas. Tech*. 2013. V. 6. P. 2277–2292.
<https://doi.org/10.5194/amt-6-2277-2013>
- Wu F., Li A., Xie P., Chen H., Hu Z., Zhang Q., Liu J., Liu W.*

Emission flux measurement error with a mobile DOAS system and application to NO_x flux observations // *Sensors*. 2017. V. 17. № 231.

<https://doi.org/10.3390/s17020231>

Wu F., Xie P., Li A., Mou F., Chen H., Zhu Y., Zhu T., Liu J.,

Liu W. Investigations of temporal and spatial distribution of precursors SO_2 and NO_2 vertical columns in the North China Plain using mobile DOAS // *Atmos. Chem. Phys.* 2018. V. 18. P. 1535–1554.

<https://doi.org/10.5194/acp-18-1535-2018>

Experimental Assessments of Anthropogenic Emissions of Nitrogen Oxides from the Territory of St. Petersburg Based on Data from Long-Term Mobile Measurements

D. V. Ionov^{1,*}, M. V. Makarova¹, V. S. Kostsov¹

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

*e-mail: d.ionov@spbu.ru

The results of a series of spectroscopic measurements of NO_2 content in the troposphere, carried out on a closed route of the ring road (KAD) of St. Petersburg in different seasons of 2012, 2014, 2015 and 2016, are considered. A unified approach to the interpretation of all experimental data using numerical modeling of the dispersion of air pollution and a priori information on the spatial distribution of its anthropogenic sources made it possible to significantly reduce the error in determining the integral NO_x emission. The total amount, converted into gross annual anthropogenic emission from the territory of St. Petersburg, constitutes to 81 ± 17 thousand tons of NO_x . This value exceeds the official data of the city inventory of air pollution which is 61...63 thousand tons, but is consistent (within the error limits) with the estimate previously obtained on the basis of similar mobile measurements in the spring of 2019 (75 ± 26 thousand tons).

Keywords: nitrogen oxides, nitrogen dioxide, differential spectroscopy, mobile measurements, anthropogenic emission, NO_x , NO_2 , DOAS, HYSPLIT