

**Отчет за второй этап по проекту CAMS27  
(за ускоренное предоставление качественных данных измерений для NDAСС  
ЗЕСМWFСAMS27/450100)**

Основные цели проекта в 2020г.:

- предоставление высококачественных данных измерений CO и CH<sub>4</sub> за 2020г. для международной сети NDAСС;
- разработка и тестирование оптимальной методики восстановления формальдегида (H<sub>2</sub>CO) по высокоразрешенным ИК спектрам.

*Предоставление высококачественных данных измерений CO и CH<sub>4</sub> за 2020г. для международной сети NDAСС.* Данный этап работы был основан на результатах, полученных в рамках выполнения проекта CAMS27 в течение 2019г., а именно на разработанных и протестированных оптимальных методиках восстановления CO и CH<sub>4</sub> по ИК высокоразрешенным спектрам.

Обработка ИК спектров высокого спектрального разрешения, зарегистрированных в 2020г., осуществлялась с использованием алгоритмов решения некорректных обратных задач, реализованных в специализированном программном обеспечении SFIT4 V.9.4.4. Основные параметры проведения эксперимента:

- спектральные интервалы 2057.70-2058.00 см<sup>-1</sup>, 2069.56-2069.76 см<sup>-1</sup>, 2157.50-2159.15 см<sup>-1</sup>, зарегистрированные с использованием фильтра F2 (для определения CO);
- спектральные интервалы 2613.70–2615.40 см<sup>-1</sup>, 2835.50–2835.80 см<sup>-1</sup>, 2921.00–2921.60 см<sup>-1</sup>, зарегистрированные с использованием фильтра F2 (для определения CH<sub>4</sub>);
- спектральное разрешение: 0.005см<sup>-1</sup>.

Всего было обработано 255 ИК спектров высокого спектрального разрешения, зарегистрированных в 2020г.

*Разработка и тестирование оптимальной методики восстановления формальдегида (H<sub>2</sub>CO) по высокоразрешенным ИК спектрам.* Определение H<sub>2</sub>CO возможно с использованием FTIR-измерений (FTIR - Fourier Transform Infrared), осуществленных при помощи двух оптических фильтров F1 и F2 – спектральное пропускание этих фильтров имеет пересекающиеся диапазоны 2350-5400 см<sup>-1</sup> и 1700-3400 см<sup>-1</sup>, соответственно. Сравнение спектров, записанных с использованием фильтров F1 и F2 показывает, один из фильтров обычно имеет преимущество из-за более высокого отношения сигнал/шум (signal-to-noise ratio – SNR) в интересующем нас спектральном интервале – именно это являлось основным критерием выбора конкретного фильтра для отработки методики восстановления H<sub>2</sub>CO. Так, отношение SNR для диапазона 2760-2790 см<sup>-1</sup>, включающего в себя микроокна, используемые при определении формальдегида, примерно в 1.5 - 2 раза выше для фильтра F2 чем для фильтра F1. Отметим, что спектры, записанные с использованием фильтра F2, свободны (или практически свободны) от синусоидальных помех, их влияние на результаты восстановления газов несущественно и в алгоритме решения обратной задачи не учитывается. В то же время, при обработке определенных спектральных диапазонов, измеренных с фильтром F1, может встать необходимость учета синусоидальных помех.

При разработке методики определения формальдегида были использованы программные инструменты, реализованные в специализированном пакете программ SFIT4 V.9.4.4.

При тестировании и совершенствовании методики восстановления H<sub>2</sub>CO в качестве априорной информации о содержании водяного пара использовались результаты

предварительного восстановления  $H_2O$  с использованием четырех микроокон (фильтр F2): 2732.05-2732.8750  $cm^{-1}$ , 2818.80-2820.1250  $cm^{-1}$ , 2878.70-2880.70  $cm^{-1}$  и 2892.45-2893.45  $cm^{-1}$ .

В случае использования регуляризации Тихонова-Филлипса степень регуляризации подбиралась таким образом, чтобы достичь минимума суммы квадратов случайной погрешности и погрешности сглаживания.

При выборе наиболее перспективной методики определения  $H_2CO$  использовались следующие целевые критерии (целевые функции):

а. RMS (root mean squares) – СКО рассчитанного спектра от измеренного (предполагается, что оптимальная методика обеспечивает минимум этой величины);

б. DOFS (degrees of freedom for signal) – количество степеней свободы для исследуемого газа. DOFS примерно соответствует количеству восстанавливаемых независимых слоев газа (предполагается, что оптимальная методика обеспечивает максимум этой величины);

в. Случайная и систематическая погрешности, погрешность сглаживания (предполагается, что оптимальная методика обеспечивает минимум всех этих величин);

г. Полученные результаты должны иметь физический смысл: например, стратегия восстановления, оптимальная с точки зрения критериев, перечисленных в пунктах а, б и в (обеспечивающая минимумы и максимумы соответствующих величин), но дающая в результате решения обратной задачи неадекватные значения физических параметров (содержание газа, и т.д.), не может быть признана оптимальной.

Определение  $H_2CO$  основано на использовании спектральных интервалов с линиями поглощения  $H_2CO$ , принадлежащими двум фундаментальным полосам:  $\nu_1 = 2782.457 cm^{-1}$  и  $\nu_2 = 2843.326 cm^{-1}$ . При разработке использовались различные сочетания микроокон, которые были ранее опубликованы в работах Jones 2009 (тихоокеанский регион), Vigouroux 2009 (тропическая станция), Franco 2015 (условия высокогорья), Viatte 2014 (арктическая станция).

Нами были протестированы следующие основные методики:

- №1 – шесть микроокон: 2763.425 - 2763.6  $cm^{-1}$  (1mw), 2765.725 – 2765.975  $cm^{-1}$  (2mw), 2778.2 - 2778.59  $cm^{-1}$  (3mw), 2780.8 – 2781.15  $cm^{-1}$  (4mw), 2810.0 - 2810.35  $cm^{-1}$  (5mw) и 2855.65 - 2856.4  $cm^{-1}$  (6mw);

- №2 – четыре первых микроокна (1mw, 2mw, 3mw, 4mw) методики №1;

- №3 – четыре первых микроокна методики №1 с расширенными границами: 2763.42–2764.17  $cm^{-1}$ , 2765.65–2766.01  $cm^{-1}$ , 2778.15–2779.1  $cm^{-1}$ , 2780.65–2782.0  $cm^{-1}$ ;

- №4 – широкий спектральный интервал 2734.97-2818.0  $cm^{-1}$ , который показал существенно худшие результаты, чем для первых трех методик с узкими микроокнами.

Анализ результатов восстановлений (целевые критерии) показал, что оптимальной из перечисленных четырех стратегий является №3. Методики №1 и №2 для нашей станции имеют значения DOFS < 1.0 (0.74 и 0.68 соответственно), что не позволяет определять с достаточной точностью  $H_2CO$ . Детали методики №3 можно найти в работе Vigouroux 2018.

Основная информация об оптимальной методике определения  $H_2CO$ , усовершенствованной в рамках настоящего проекта (см. Рис. 1):

Спектральные интервалы: 2763.42-2764.17  $cm^{-1}$ , 2765.65-2766.01  $cm^{-1}$ , 2778.15-2779.10  $cm^{-1}$ , 2780.65-2782.00  $cm^{-1}$  (фильтр F2);

Определяемые компоненты:  $H_2CO$ ,  $CH_4$ ,  $O_3$ ,  $HDO$ ,  $N_2O$ ;

Входная и априорная информация: профили  $p, T$  – NCEP; априорные профили концентрации газов – модель WACCM; спектроскопическая информация – atm16 (что соответствует HITRAN2012 для  $H_2CO$ );

Тип регуляризации: регуляризация Тихонова-Филлипса (L1);

Значение SNR: SNR определяется для каждого спектра индивидуально;

Спектральное разрешение: 0.005  $cm^{-1}$ ;

Среднее значение DOFS: 1.3;

Среднее значение RMS: 0.17;

Средние значения погрешностей определения ОС H<sub>2</sub>CO (случайная, сглаживания, систематическая), % : 3.6, 2.0, 13.6.

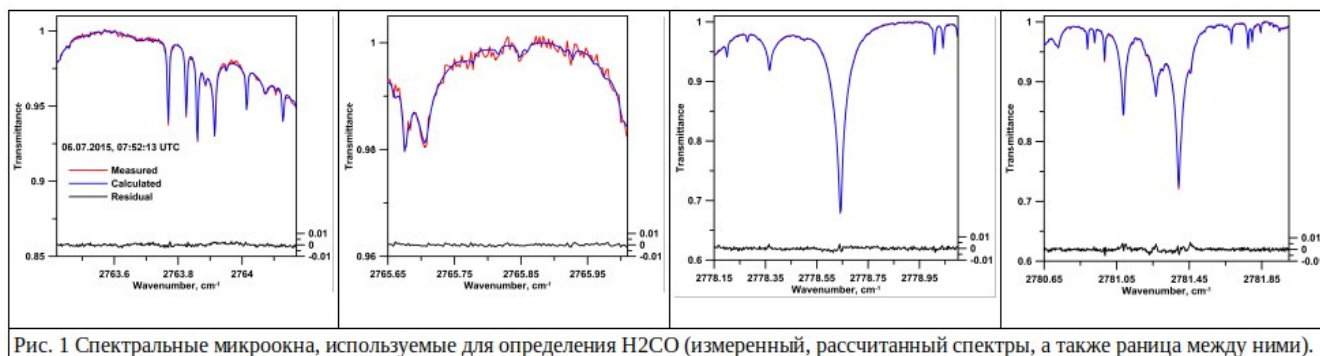


Рис. 1 Спектральные микрокна, используемые для определения H<sub>2</sub>CO (измеренный, рассчитанный спектры, а также разница между ними).

#### Литература:

Viatte, C., Strong, K., Walker, K. A., and Drummond, J. R.: Five years of CO, HCN, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH, HCOOH and H<sub>2</sub>CO total columns measured in the Canadian high Arctic, *Atmos. Meas. Tech.*, 7, 1547-1570, <https://doi.org/10.5194/amt-7-1547-2014>, 2014.

Vigouroux, C., Bauer Aquino, C. A., Bauwens, M., Becker, C., Blumenstock, T., De Mazière, M., García, O., Grutter, M., Guarin, C., Hannigan, J., Hase, F., Jones, N., Kivi, R., Koshelev, D., Langerock, B., Lutsch, E., Makarova, M., Metzger, J.-M., Müller, J.-F., Notholt, J., Ortega, I., Palm, M., Paton-Walsh, C., Poberovskii, A., Rettinger, M., Robinson, J., Smale, D., Stavrakou, T., Stremme, W., Strong, K., Sussmann, R., Té, Y., and Toon, G.: NDACC harmonized formaldehyde time series from 21 FTIR stations covering a wide range of column abundances, *Atmos. Meas. Tech.*, 11, 5049-5073, <https://doi.org/10.5194/amt-11-5049-2018>, 2018.

Franco, B., Hendrick, F., Van Roozendael, M., Müller, J.-F., Stavrakou, T., Marais, E. A., Bovy, B., Bader, W., Fayt, C., Hermans, C., Lejeune, B., Pinardi, G., Servais, C., and Mahieu, E.: Retrievals of formaldehyde from ground-based FTIR and MAX-DOAS observations at the Jungfraujoch station and comparisons with GEOS-Chem and IMAGES model simulations, *Atmos. Meas. Tech.*, 8, 1733-1756, <https://doi.org/10.5194/amt-8-1733-2015>, 2015.

Jones, N. B., Riedel, K., Allan, W., Wood, S., Palmer, P. I., Chance, K., and Notholt, J.: Long-term tropospheric formaldehyde concentrations deduced from ground-based fourier transform solar infrared measurements, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 7131-7142, <https://doi.org/10.5194/acp-9-7131-2009>, 2009.

15.12.2020

с.н.с. кафедры физики атмосферы СПбГУ  
М.В.Макарова