

УДК 551.510.413.2, 551.510.412

## АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ МНОГОЛЕТНИХ ИЗМЕРЕНИЙ СОДЕРЖАНИЯ ОЗОНА В ТРОПОСФЕРЕ НА СТАНЦИИ СПБГУ В ПЕТЕРГОФЕ

© 2023 г. Я. А. Виролайнен<sup>а</sup>, \*, Д. В. Ионов<sup>а</sup>, А. В. Поляков<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Санкт-Петербургский государственный университет,  
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

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

Поступила в редакцию 03.02.2023 г.

После доработки 20.02.2023 г.

Принята к публикации 10.03.2023 г.

Тропосферный озон (ТО) является одним из основных парниковых газов и токсичным загрязнителем атмосферы. Кроме того, он играет ключевую роль в различных химических и фотохимических процессах в тропосфере. Содержание озона как в приземном слое атмосферы, так и в свободной тропосфере измеряется различными локальными и дистанционными методами. Станция СПБГУ в Петергофе (NDACC St. Petersburg) оснащена Фурье-спектрометром Bruker IFS 125HR, позволяющим измерять содержание озона в толще тропосферы, а также газоанализатором Thermo Scientific Model 49i для мониторинга приземных концентраций озона (ПКО). Проведен анализ временной изменчивости ТО в слое 0–8 км за период с апреля 2009 по октябрь 2022 г., а также ПКО за период с 2013 по 2021 гг., который позволил выявить сезонный ход ТО и ПКО, схожий с сезонным ходом общего содержания озона, но отстающий от него примерно на 1 и 1.5 месяца, соответственно. Максимум вариации ТО от среднего за период значения приходится на первую половину апреля  $\sim +16\%$ ; минимум – около  $-(12-14)\%$  наблюдается с середины октября до конца декабря. В середине лета также наблюдается небольшой рост вариации ТО на уровне  $+(7-8)\%$ . Также было получено статистически значимое уменьшение содержания ТО на величину  $0.34 \pm 0.22\%$  в год. Сопоставление осредненных за час данных по ТО с синхронизированными данными измерений ПКО выявило рост коэффициента корреляции (до 0.5 и больше) между двумя величинами спустя 3–4 ч после местного полудня в теплое время года, сопровождающийся увеличением ПКО. Рост корреляций хорошо согласуется с увеличением высоты пограничного слоя атмосферы.

**Ключевые слова:** тропосферный озон, ИК Фурье-спектроскопия, приземные концентрации озона, изменчивость газового состава тропосферы

DOI: 10.31857/S0002351523030094, EDN: TRYGIM

### 1. ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия в мире значительно возрос интерес к изучению тропосферного озона (ТО), поскольку озон в тропосфере – это токсичный загрязнитель; он играет ключевую роль в химических и фотохимических процессах, обуславливая окислительную способность тропосферы, и является одним из основных парниковых газов, влияющих на радиационный баланс и изменение климата [Звягинцев, 2013].

Основными источниками озона в тропосфере являются его поступление из стратосферы, а также образование в результате фотохимических реакций [Wu et al., 2007]. Мощность второго источника на порядок превышает первый [Young et al., 2013], при этом большая часть озона, образующегося в ходе фотохимических реакций, разрушается или осаждается на поверхности Земли. Различные модели по-разному описывают численный

вклад этих двух источников, однако, большинство из них сходятся на том, что в среднем за год общее количество озона в тропосферу поступает примерно одинаково из обоих источников [Gaudel et al., 2018]. В различные сезоны и в разных регионах относительный вклад источников может значительно меняться в зависимости от эмиссий прекурсоров озона (NO<sub>x</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, OH, антропогенных и биогенных летучих соединений) и метеорологической обстановки [Кароль и др., 2012; Звягинцев, 2013], что необходимо учитывать в современных численных моделях состава атмосферы, которые усваивают информацию большого количества измерений.

В настоящее время информацию о содержании ТО получают с помощью спутниковых приборов IASI [Dufour et al., 2012], TROPOMI [Hubert et al., 2021], совместных измерений приборами IASI и GOME-2 [Cuesta et al., 2013], OMI и MLS [Ziemke

et al., 2006] и др. Спутниковые данные предоставляют информацию о глобальном распределении  $TO$ , но, как правило, с некоторыми ограничениями. Так, прибор IASI измеряет  $TO$  только в безоблачных условиях, а такие приборы как OMI, GOME-2, TROPOMI и др. проводят измерения только при наличии солнечного излучения, т.е., например, полностью отсутствуют измерения в условиях полярной ночи. К тому же в настоящее время нет единой базы спутниковых данных по  $TO$ , доступных для всех регионов земного шара.

Наземные измерения  $TO$  используются как для исследования локальных изменений  $TO$ , так и для валидации спутниковых измерений и настройки численных моделей атмосферы в региональном масштабе. Первые измерения приземной концентрации озона (ПКО) начались в 1870-х гг., но вскоре были прекращены из-за невысокой точности измерений [Звягинцев, 2017]. Следующий этап измерений ПКО пришелся на 1930–40-е годы. Тогда же были начаты запуски озонзондов, которые дали представление о содержании озона во всей толще тропосферы [Tarasick et al., 2019]. В 1960–70 гг., наряду с усовершенствованием приборов для измерения ПКО и озонзондов, началось повсеместное исследование ПКО и вертикальных профилей озона. В базе данных WOUDC (<https://woudc.org/home.php>) представлены данные нескольких десятков наземных станций, проводящих запуски озонзондов. На отдельных наземных станциях содержание  $TO$  (вертикальные профили) периодически или в ходе измерительных кампаний измеряется с помощью лидарного метода и метода обращения Umkehr, использующего спектрофотометры Брюера и Добсона [Gaudel et al., 2018].

В России существует наземная сеть мониторинга ПКО в фоновых условиях, включающая в себя около 10 станций, в том числе и в Сибири, оборудованная современными газоанализаторами [Еланский, 2016]. Кроме того, в условиях антропогенного загрязнения эпизодические измерения ПКО проводятся на Государственной сети контроля загрязнения атмосферного воздуха. В настоящее время существует около 700 станций этой сети более чем в 250 городах, большая часть которых входит в систему Росгидромета. Регулярные измерения ПКО ведутся, в основном, на территории Москвы, Санкт-Петербурга, Томска и Улан-Удэ [Еланский, 2016]. Такие наблюдения могут использоваться для оценки качества воздуха, поскольку ПКО зависят от локальных источников и стоков озона. При этом они мало применимы для определения содержания  $TO$  ввиду малого времени жизни озона вблизи поверхности [Кароль и др., 2012].

Кроме измерений ПКО, в России периодически проводятся эксперименты по определению

содержания озона в тропосфере, охватывающие большие территории, например, самолетные измерения в Сибирском регионе [Antokhin et al., 2012; Paris et al., 2020] и трансконтинентальные измерения состава атмосферы на передвижной железнодорожной лаборатории TROICA [Еланский и др., 2021]. Вертикальные профили озона в тропосфере эпизодически измеряют с помощью озонзондов и лидаров [Dorokhov et al., 2013; Макштас, 2016], однако эти измерения, как правило, направлены на исследование стратосферного озона, соответственно, они выполняются в зимне-весенний период.

Содержание  $TO$  в безоблачные дни получают на станциях международной измерительной сети NDACC-IRWG (<https://www2.acom.ucar.edu/irwg>), оснащенной Фурье-спектрометрами Bruker высокого спектрального разрешения [Vigououx et al., 2008]. Информацию о содержании озона в различных слоях атмосферы с 2009 года также получают на наземной станции St. Petersburg, расположенной в кампусе СПбГУ в Петергофе, с помощью Фурье-спектрометра Bruker IFS 125HR [Виротайнен и др., 2015, Смышляев и др., 2017]. Настоящая работа посвящена определению и анализу изменчивости тропосферного озона на российской наблюдательной станции NDACC St. Petersburg.

## 2. ИЗМЕРЕНИЯ ТРОПОСФЕРНОГО ОЗОНА В ПЕТЕРГОФЕ

Наблюдательная станция St. Petersburg в Петергофе ( $59.88^\circ N$ ,  $29.82^\circ E$ , 20 м над уровнем моря) оснащена измерительным комплексом на базе Фурье-спектрометра Bruker IFS 125HR (далее по тексту – ФС Bruker), который в 2016 году был сертифицирован в международной наблюдательной сети NDACC (Network for the Detection of Atmospheric Composition Change). ФС Bruker измеряет прошедшее через атмосферу солнечное излучение в ИК-диапазоне спектра ( $650\text{--}5400\text{ см}^{-1}$ ), таким образом, спектральные измерения проводятся только в ясные солнечные дни или в больших разрывах облаков. Из-за особенностей климата и погодных условий, а также длины светового дня в различных сезонах, число дней измерений в среднем составляет около 70 в год, большинство из них относится к весенне-летнему периоду. Спектроскопические измерения выполняются с разностью хода 180 см, что соответствует спектральному разрешению неаподизированных спектров  $0.005\text{ см}^{-1}$ .

Для интерпретации ИК-измерений мы применили программное обеспечение PROFFIT96 [Hase et al., 2004], использующееся также и на других станциях NDACC. 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 рассматриваемой области спектра, заимствовалась из данных численной модели WACCM v.6 [WACCM].

За период с апреля 2009 по октябрь 2022 г. с помощью ФС Bruker в течение 850 солнечных дней на станции St. Petersburg были измерены около 6000 спектров в области 650–1400 см<sup>-1</sup>. Для определения содержания озона мы анализировали спектры в 4 интервалах: 991.25–993.80, 1001.47–1003.04, 1005.00–1006.90 и 1007.348–1009.000 см<sup>-1</sup>. На основе различных критериев оценки их качества, были отобраны 5246 измерений, полученных за 795 дней в указанный период. В качестве критериев оценки качества измерений мы использовали разность измеренных и рассчитанных спектров, число степеней свободы сигнала относительно содержания озона во всей толще атмосферы (DOFS – degrees of freedom for signal) и др. Подробности схемы определения содержания озона из спектроскопических измерений и анализ погрешностей измерений представлены в работе [Виролайнен и др., 2015]. В дополнение отметим, что при решении обратной задачи мы также определяли эффективность модуляции аппаратной функции прибора (modulation efficiency of instrument line shape), а в качестве параметров тонкой структуры полос поглощения атмосферных газов использовалась база данных HITRAN2020. Использование версии HITRAN2020 позволило уменьшить полученные ранее систематические рассогласования в величинах общего содержания озона (OCO) с данными измерений эталонного спектрофотометра Добсона № 108 на станции Воейково с 2.1% для версии HITRAN2008 [Виролайнен и др., 2017] до 0.6%. Результаты измерений профилей содержания озона на станции St. Petersburg можно найти на сайте [NDACC]. В нашей работе мы использовали данные версии V009.

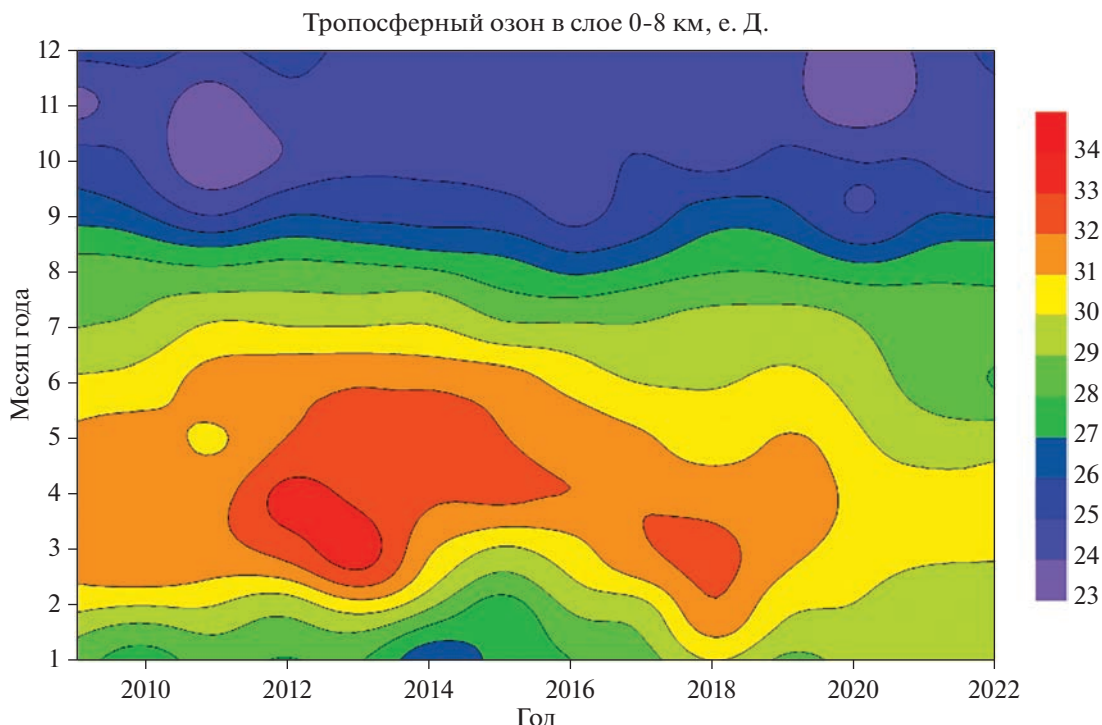
За 2009–2022 гг. среднее по всему ансамблю число DOFS составило  $4.37 \pm 0.33$ , что означает, что из измеренных спектров ФС Bruker можно извлечь информацию о четырех независимых параметрах вертикальной структуры содержания озона. При этом среднее число DOFS в слое 0–8 км, который мы взяли за “условную тропосферу”, чтобы уменьшить влияние на результаты расчетов ТО стратосферного озона, составило 1.1 (более единицы), т.е. предполагается, что мы можем независимо исследовать содержание ТО в этом выбранном слое.

Для оценки погрешности измерения ТО нами были рассмотрены приборные погрешности (случайный шум измерений, погрешности задания аппаратной функции, положения нулевого уров-

ня сигнала, точности наведения следящей системы), методические погрешности (качество спектроскопической информации различных газов, точность задания амплитуды и привязки солнечных линий) и неопределенность задания условий измерений (вертикальных профилей температуры). Численные расчеты показали, что систематическая погрешность измерения ТО, в основном, определяется погрешностями задания спектроскопической информации (полуширин и интенсивностей линий O<sub>3</sub>). Случайная погрешность во многом определяется приборным шумом спектральных измерений, а также (наряду с систематической) – погрешностями задания температурного профиля. Средняя по ансамблю случайная погрешность измерения ТО составила  $1.87 \pm 0.38\%$ , систематическая погрешность –  $3.86 \pm 0.66\%$ . При этом мы не принимали в расчет так называемые “погрешности сглаживания” (smoothing errors), определяемые конечным вертикальным разрешением метода.

Кроме измерений ФС Bruker, на измерительной станции СПбГУ в Петергофе с февраля 2013 года ведутся непрерывные измерения ПКО. Для мониторинга ПКО используется газоанализатор Thermo Scientific Model 49i, представляющий собой УФ-фотометр с двумя измерительными ячейками. Проба делится на два потока с помощью двух электромагнитных клапанов так, что один из них проходит через скруббер озона, формируя “нуль-газ”, и поступает в одну ячейку, а второй – в другую ячейку, минуя скруббер. Для повышения точности измерений клапаны каждые 10 с переключаются, меняя проходящие через ячейки потоки местами. Случайная погрешность измерений ПКО составляет около 0.5 мкг/м<sup>3</sup>. Для контроля шкалы измерений озона (коррекция систематической ошибки) проводилась поверка газоанализатора с использованием методики и аппаратуры, принадлежащих ГГУП “СФ “Минерал”, осуществляющему эксплуатацию станций городской автоматизированной системы мониторинга атмосферного воздуха Санкт-Петербурга. Последняя такая поверка, выполнявшаяся в конце 2017 года, не выявила существенных изменений, требующих коррекции коэффициентов первичной заводской калибровки прибора.

Поскольку измерительная станция расположена к западу от Санкт-Петербурга (около 35 км от центра города), а Санкт-Петербург является крупным мегаполисом, то в зависимости от метеорологической обстановки (направление и скорость ветра) и времени года, станция может быть подвержена антропогенному влиянию, находясь в шлейфе загрязнения от города; регистрируемые величины ПКО могут сильно меняться и периодически влиять на содержание озона в свободной тропосфере.



**Рис. 1.** Распределение величин ТО над станцией St. Petersburg в зависимости от года и месяца года по данным измерений ФС Bruker.

### 3. АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

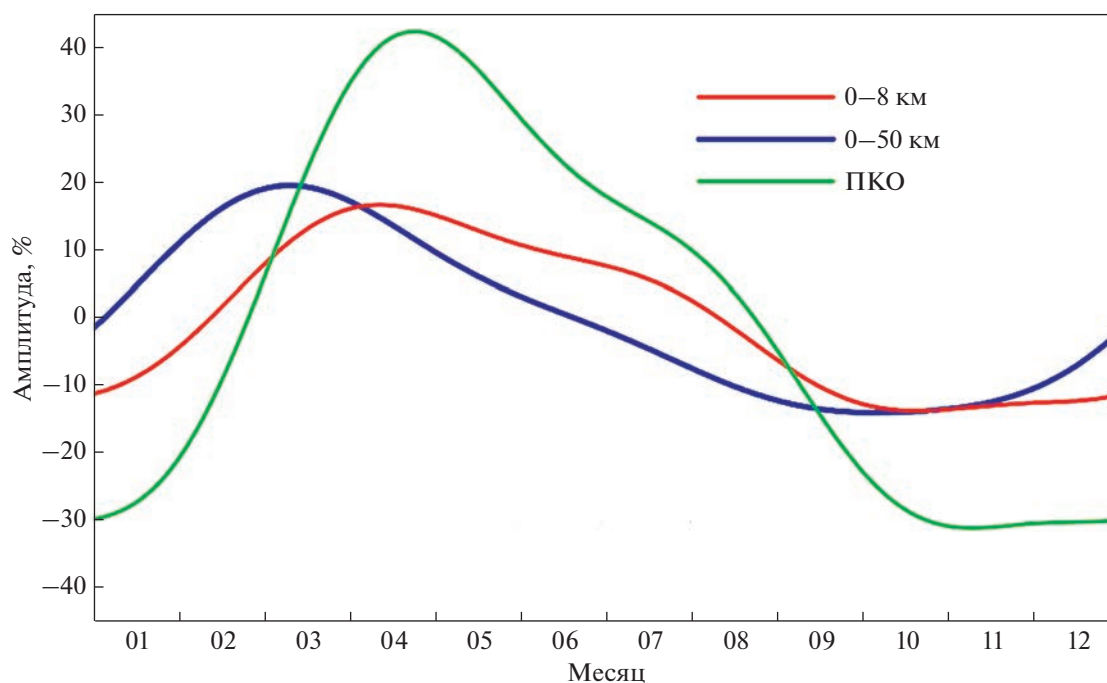
Мы проанализировали изменчивость ТО в Петергофе в зависимости от времени суток и времени года и не обнаружили сколь либо значимого суточного хода ТО ни в один из сезонов. При этом в разные годы амплитуда сезонного хода ТО имеет некоторые различия. На рис. 1 показано распределение ТО в слое 0–8 км на станции St. Petersburg в зависимости от года и месяца в году. Максимальные в течение года величины ТО наблюдаются в весенний период, что объясняется ростом ОСО в стратосфере над Санкт-Петербургом весной, связанным, в том числе, и с циркуляцией Брюера-Добсона. Интенсивность максимумов и их пики отличаются год от года, что может быть вызвано особенностям динамики атмосферы (волновой активности), а также различным температурным режимом в разные годы. После 2016 года и в большей степени после 2019 года наблюдается уменьшение величин ТО в атмосфере над станцией St. Petersburg в весенний период.

Ранее мы неоднократно проводили независимые оценки трендов ОСО в окрестностях Санкт-Петербурга, используя как дистанционные измерения (наземные и спутниковые), так и данные расчетов химико-климатических моделей (см., например, [Тимофеев и др., 2020; Virolainen et al., 2023]). Достоверного тренда для ОСО за период с 2009 по 2022 г. ни по одному из источников данных и методик оценки выявлено не было. В то же

время оценки гармонизированного ряда ОСО, включающего как данные различных моделей, так и данные различных измерений, показали статистически значимый рост ОСО в период с 2004 по 2021 гг. на величину  $+0.4 \pm 0.1$  е.Д. в год [Nerobelov et al., 2022].

Для ТО мы также провели оценку тренда за период 2009–2022 гг. по методике, предложенной авторами работы [Polyakov et al., 2021]; и с достоверностью 95% получили статистически значимое уменьшение содержания ТО за 14 лет в среднем на величину  $0.34 \pm 0.22\%$  в год. Таким образом, за рассматриваемый период среднее содержание озона в тропосфере в Петергофе уменьшилось примерно на 1 е.Д. По данным расчетов 11 моделей [Ramaswamy et al., 2001] нормированная величина радиационного воздействия (РВ) для ТО в условиях безоблачной атмосферы для широтного пояса 60 S–60 N оценивалась как  $0.05 \text{ Вт м}^{-2}$  на 1 е.Д. При этом на 2011 г. также по результатам расчетов ряда моделей вклад ТО в РВ за весь постиндустриальный период оценивался как  $+(0.40 \pm 0.20) \text{ Вт м}^{-2}$  [IPCC, 2013]. Таким образом, для региона Санкт-Петербург за последнее десятилетие наблюдается отрицательная величина РВ для ТО, потенциально ведущая к понижению температуры поверхности.

Различие в знаке трендов для ОСО и для ТО вызвано разными причинами. Для ОСО положительный тренд вызван, в первую очередь, ростом



**Рис. 2.** Вариации сезонного хода относительно средних значений для ПКО, содержания  $O_3$  в тропосфере и во всей толще атмосферы, полученные на станции NDACC St. Petersburg.

содержания озона в верхней стратосфере [Виролайнен и др., 2015], вызванным уменьшением концентрации свободного хлора в стратосфере вследствие принятия Монреальского протокола [WMO, 2022]. Уменьшение ТО в последние годы, скорее всего, вызвано уменьшением выбросов прекурсоров озона за счет переноса промышленных предприятий за пределы Санкт-Петербурга, а также возможным влиянием локдауна 2020 г.

На рис. 2 представлен средний сезонный ход вариаций ТО и ОСО относительно средних величин за весь период измерений. Сезонный ход получен после вычета тренда по методике из работы [Polyakov et al., 2021]. В целом сезонный ход ПКО, ТО и ОСО схож – с максимумом весной и минимумом осенью. Однако, наблюдается временной сдвиг примерно на месяц сезонного хода ТО и сдвиг на 1.5 месяца сезонного хода ПКО относительно сезонного хода ОСО. Временной сдвиг весной обусловлен постепенным нисходящим движением богатого озоном воздуха из стратосферы в тропосферу (см., например, [Антохин и Белан, 2012; Еланский и др., 2021]), а также ростом солнечного излучения и температуры, что способствует перемешиванию тропосферных слоев. Максимум отклонения от среднего значения для ОСО составляет около +20% в начале марта, минимум  $\sim -15\%$  в начале октября. Максимум вариации ТО от среднего приходится на первую половину апреля  $\sim +16\%$ ; минимум – около  $-12-14\%$  наблюдается с середины октября до

конца декабря. Максимум вариации ПКО наблюдается во второй половине апреля (более 40%), минимум – с середины октября до середины января. В середине и конце июля также просматривается формирование вторичного максимума отклонения от среднего значения ТО на уровне +7–8% и ПКО на уровне 10–12%. Этот вторичный максимум может быть связан с высокими температурами поверхности, ростом высоты пограничного слоя атмосферы, а также ростом солнечной инсоляции, способствующей генерации тропосферного озона даже на широтах Санкт-Петербурга.

Тропосферное содержание озона, как правило, определяется его общим содержанием, и его изменчивость связана, в первую очередь, с изменчивостью ОСО. Наблюдения за ПКО в основном используются для оценки качества воздуха, поскольку их результат зависит от локальных источников и стоков озона, но при этом такие измерения мало применимы для определения содержания ТО ввиду малого времени жизни озона вблизи поверхности. Тем не менее, в определенные периоды времени, при наличии вертикального перемешивания в пограничном слое атмосферы, корреляции между этими двумя количественными характеристиками атмосферного содержания озона могут усиливаться.

Для совместного анализа результатов измерений ТО и ПКО мы осреднили данные измерений ПКО, которые проводятся каждую минуту, до среднечасовых значений. Аналогичным образом

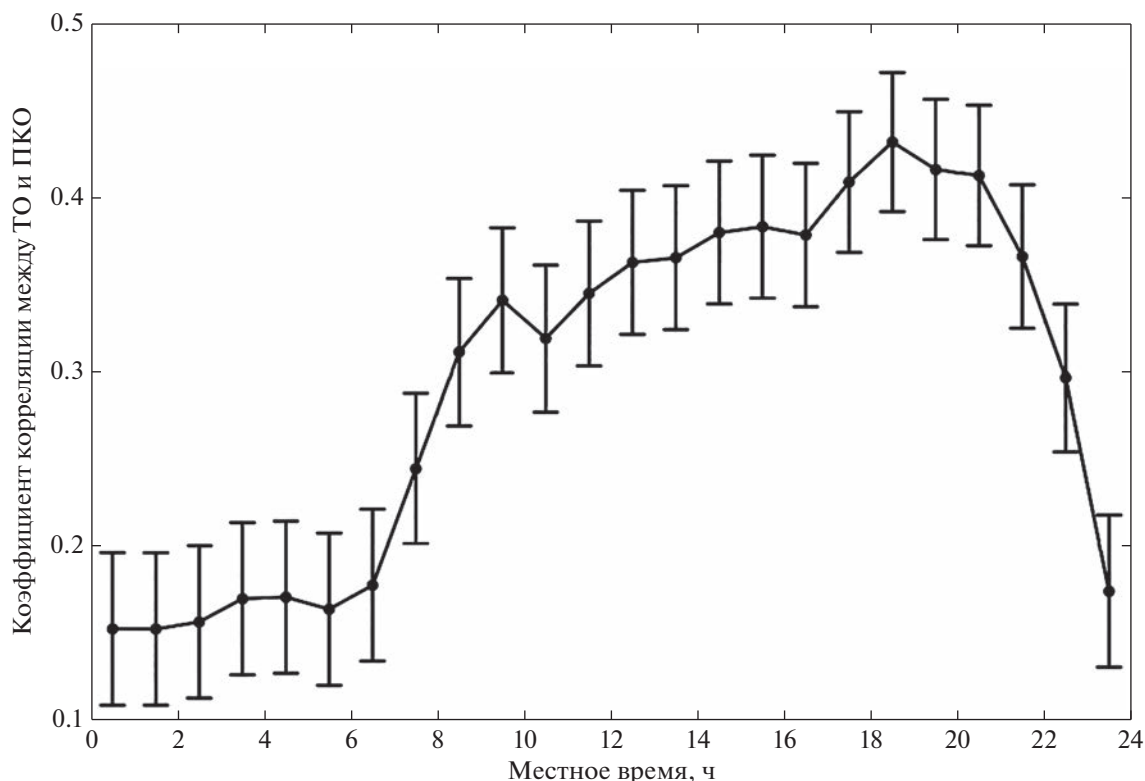


Рис. 3. Суточный ход коэффициента корреляции между среднечасовыми ПКО и среднедневными ТО на станции St. Petersburg. Вертикальными прямыми приведена оценка погрешности расчета КК с достоверностью 95%.

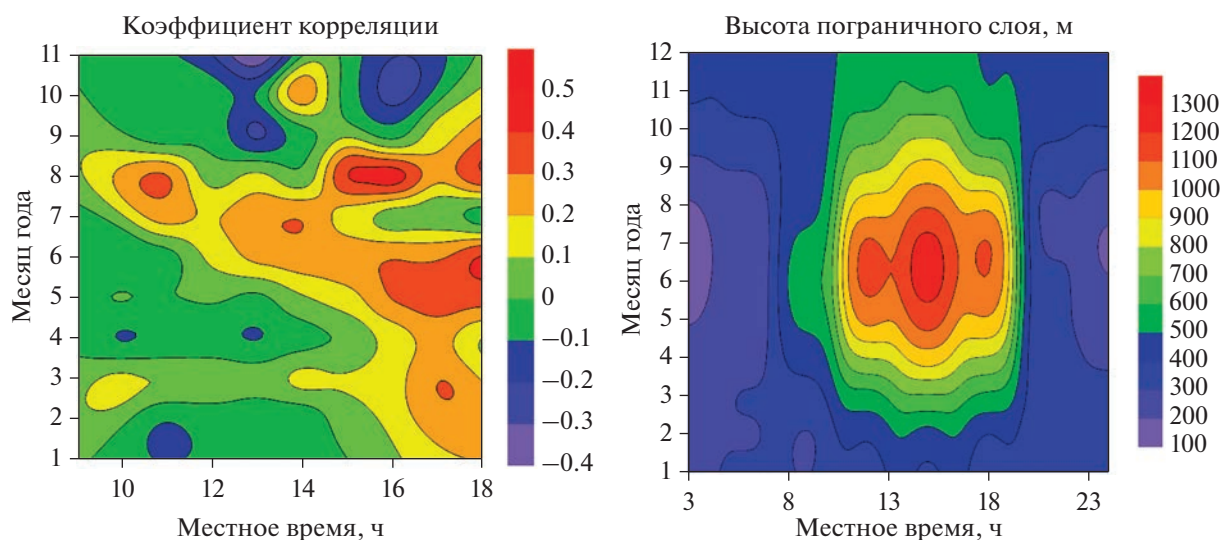
мы поступили и с данными ИК-измерений ТО, количество имеющихся измерений в отдельные часовые промежутки меняется от 1 до 5. Поскольку измерения ТО проводятся только при наличии солнечного излучения, мы рассматривали измерения ТО в интервале от 9 до 19 ч местного времени. Кроме среднечасовых мы также получили среднедневные величины ТО, чтобы проанализировать связь среднечасовых величин ПКО и с этой характеристикой ТО, которая может быть достаточно стабильной при устойчивых воздушных массах. Общее число дней сопоставлений за 2013–2021 гг., в которые проводились одновременные измерения ТО и ПКО, составило чуть более 500.

На рис. 3 показан суточный ход коэффициента корреляции (КК) между среднечасовыми величинами ПКО и среднедневными величинами ТО для всего периода измерений, а также погрешность его определения с достоверностью 95%. Отметим, что если, например, указано время 12 ч, то измерения осреднялись в интервале между 12 и 13 ч. Корреляции ПКО со среднедневными значениями ТО минимальны в ночные часы, КК достигает максимума в 17–20 ч по местному времени. Локальный полдень приходится примерно на 13 ч местного времени, таким образом, в среднем за 2013–2021 гг., максимум корреляций между ПКО

и ТО достигается спустя 4 ч после полудня. Примерно на эти часы приходится максимум суточного хода ПКО на станции St. Petersburg. В то же время максимум температур в послеполуденные часы приводит к более интенсивному перемешиванию приземного слоя и свободной тропосферы, следствием чего являются более высокие корреляции между ПКО и ТО.

Приведенные на рис. 3 коэффициенты корреляции отражают некоторые средние величины, вне зависимости от времени года, в то же время у ТО и ПКО присутствует сезонный ход, с максимумом в весенний период, определяемый сезонным ходом ОСО вследствие циркуляции Брюера-Добсона и тем фактом, что вблизи весеннего равноденствия скорость межсуточного изменения приземной температуры велика, а значит перемешивание в пограничном слое достаточно активно для поступления озона из свободной тропосферы. Кроме того, в отдельные периоды может наблюдаться преобладание тех или иных ветров или движения воздушных масс, например, с “антропогенными” выбросами из мегаполиса, которые могут влиять на корреляции между ПКО и ТО. В работе [Симакина и Крюкова, 2020] анализировалось пространственно-временное распределение ПКО в течение 2018–2019 гг. на территории Санкт-Петербурга и окрестностей на основании





**Рис. 4.** Коэффициент корреляции между парами среднечасовых ТО и ПКО (слева) на станции St. Petersburg, а также высота пограничного слоя атмосферы (справа) на станции Воейково в зависимости от времени суток и года.

измерений ПКО на 12 наземных станциях. На большинстве станций наблюдались максимумы ПКО в весенний и летний период, наибольшие величины ПКО были зафиксированы на станциях находящихся на отдалении нескольких десятков километров от центра города на территориях распространения шлейфов загрязненного воздуха. Кроме того, в работе была обнаружена обратная связь между облачностью и ростом ПКО. Таким образом, на станции St. Petersburg, расположенной в Петергофе, возможен рост корреляций между ПКО и ТО, поскольку станция может быть в шлейфе загрязнений и измерения ТО происходят только в солнечные дни.

На рис. 4 слева приведены коэффициенты корреляции между среднечасовыми ТО и ПКО за период измерений 2013–2021 гг. Коэффициент корреляции максимален в послеполуденное время в летний сезон, когда наблюдаются наиболее высокие температуры поверхности и, следовательно, активизируется перемешивание различных слоев тропосферы. Из общего количества согласованных по времени среднечасовых пар измерений (1698 пар) были отобраны только те часы и месяцы, в которые число сопоставлений при расчете КК превышало 10. Рисунок 4 (слева) показывает общие тенденции распределения величины КК в зависимости от времени суток и года. Поскольку здесь представлены только согласованные по времени данные, то распределение показано только для дневных часов, когда проводятся ИК-измерения. Причиной весеннего роста КК может быть усиление тропосферно-стратосферного обмена и вертикального перемешивания между приземным слоем и свободной тропосферой; причиной летнего роста КК может быть

возможная генерация озона в приземных слоях тропосферы в ходе фотохимических реакций. В обоих случаях может наблюдаться согласованный рост величин ТО и ПКО.

Справа на рис. 4 приведено распределение высоты пограничного слоя для станции Воейково за период 2010–2014 гг. Данные по высоте пограничного слоя для станции Воейково были скачаны в 2015 году с сайта Университета Вайоминга (<https://weather.uwyo.edu/upperair/sounding.html>), в настоящее время этих данных на сайте не представлено. Ранее данные по высоте пограничного слоя входили в состав банка данных радиозондирования. Станция Воейково расположена примерно в 50 км от станции St. Petersburg. Обе станции, как правило, характеризуются одними и теми же динамическими и метеорологическими процессами, так что распределение высоты пограничного слоя на обеих станциях примерно одинаковое. Максимальная высота пограничного слоя наблюдается в послеполуденные часы, в теплое время года, что хорошо согласуется с ростом корреляций между ТО и ПКО в этот период.

#### 4. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

За период с апреля 2009 по октябрь 2022 г. с помощью измерений ФС Bruker IFS 125HR в течение 850 солнечных дней на станции NDACC St. Petersburg, расположенной в кампусе СПбГУ в Петергофе, были получены данные о содержании озона в слое 0–8 км. Средняя по ансамблю случайная погрешность измерения ТО составила  $1.9 \pm 0.4\%$ , систематическая погрешность —  $3.9 \pm 0.7\%$ .

К анализу временной изменчивости ТО также были привлечены данные о ПКО, полученные с помощью измерений газоанализатором Thermo Scientific Model 49i за 2013–2021 гг.

Анализ временной изменчивости результатов измерений озона выявил сезонный ход ТО и ПКО, схожий с сезонным ходом ОСО, но отстающий от него примерно на 1 и 1.5 месяца, соответственно. Максимум вариации ТО от среднего приходится на первую половину апреля  $\sim +16\%$ ; минимум – около  $-12-14\%$  наблюдается с середины октября до конца декабря. Максимум вариации ПКО наблюдается во второй половине апреля (более  $40\%$ ), минимум – с середины октября до середины января. В середине и конце июля также наблюдается формирование вторичного максимума вариаций ТО на уровне  $+7-8\%$ , ПКО на уровне  $10-12\%$ .

Полученная оценка тренда ТО за период 2009–2022 гг. с достоверностью  $95\%$  показывает статистически значимое уменьшение содержания ТО на величину  $0.34 \pm 0.22\%$  в год. Наибольшее уменьшение ТО на станции NDACC St. Petersburg в Петергофе наблюдается после 2019 г. Достоверных трендов ОСО за этот период выявлено не было.

Сопоставление согласованных по времени и осредненных за час результатов измерений ТО и ПКО выявило рост коэффициента корреляции между ними в послеполуденные часы в теплое время года. Максимум КК (в отдельные периоды превышающий 0.5) достигается спустя 3–4 ч после местного полудня и сопровождается ростом ПКО. Рост КК хорошо согласуется с увеличением высоты пограничного слоя атмосферы, когда наблюдаются наиболее высокие температуры поверхности и, следовательно, имеет место наибольшее перемешивание различных слоев тропосферы.

В дальнейшем планируется привлечение данных моделирования и расчетов обратных траекторий для более детального анализа отдельных периодов увеличения ТО и роста его корреляций с ПКО.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Наземные спектроскопические измерения и прямые измерения ПКО были выполнены на научном оборудовании ресурсного центра СПбГУ “Геомодель”. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-27-00166, <https://rscf.ru/project/23-27-00166/>. Данные по высоте пограничного слоя на станции Воейково были получены в 2015 году с сайта Университета Вайоминга (<https://weather.uwyo.edu/upperair/sounding.html>). Авторы благодарят сотрудников кафедры физики атмосферы СПбГУ Макарову М.В. за участие в обсуждении результатов, а также Поберовского А.В. и Имхасина Х.Х.

за обеспечение и проведение спектроскопических измерений.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Антохин П.Н., Белан Б.Д. Регулирование динамики тропосферного озона через стратосферу // Оптика атмосферы и океана. 2012. Т. 25. № 10. С. 890–895.
- Виролайнен Я.А., Тимофеев Ю.М., Поберовский А.В., Еременко М., Дюфор Г. Определение содержания озона в различных слоях атмосферы с помощью наземной Фурье-спектрометрии // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2015. Т. 51. № 2. С. 191–200.
- Виролайнен Я.А., Тимофеев Ю.М., Поберовский А.В., Поляков А.В., Шаламянский А.М. Эмпирические оценки погрешностей измерения общего содержания озона различными методами и приборами // Оптика атмосферы и океана. 2017. Т. 30. № 2. С. 170–176.
- Еланский Н.Ф. Российские исследования атмосферного озона в 2011–2014 гг. // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2016. Т. 52. № 2. С. 150–166.
- Еланский Н.Ф., Голицын Г.С., Крутцен П.Й., Беликов И.Б., Бреннинкмайер К.А.М., Скороход А.И. Наблюдения состава атмосферы над Россией: Эксперименты TROICA // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2021. Т. 57. № 1. С. 79–98.
- Звягинцев А.М. Пространственно-временная изменчивость озона в тропосфере. Диссертация. Москва. 2013. 179 с.
- Звягинцев А.М., Кузнецова И.Н., Шалыгина И.Ю., Лезина Е.А., Лапченко В.А., Никифорова М.П., Демин В.И. Исследования и мониторинг приземного озона в России // Труды Гидрометцентра России. 2017. Вып. 365. С. 56–70.
- Кароль И.Л., Киселев А.А., Генихович Е.Л., Чичерин С.С. Короткоживущие радиационно-активные примеси в атмосфере и их роль в современных изменениях климата // Труды ГГО. 2012. № 567. С. 5–82.
- Макитас А.П. Существенное уменьшение содержания озона в арктической атмосфере зимой 2016 года // Российские полярные исследования. 2016. Т. 24. № 2. С. 9–10.
- Симакина Т.Е., Крюкова С.В. Пространственно-временное распределение концентрации приземного озона в Санкт-Петербурге // Гидрометеорология и экология. 2020. № 61. С. 407–420.
- Смышляев С.П., Виролайнен Я.А., Моцаков М.А., Тимофеев Ю.М., Поберовский А.В., Поляков А.В. Межгодовые и сезонные вариации содержания озона в разных высотных слоях атмосферы Санкт-Петербурга по данным наблюдений и численного моделирования // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2017. Т. 53. № 3. С. 343–359.
- Тимофеев Ю.М., Поляков А.В., Виролайнен Я.А., Макарова М.В., Ионов Д.В., Поберовский А.В., Имхасин Х.Х. Оценки трендов содержания климатически важных атмосферных газов вблизи Санкт-Петербурга // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2020. Т. 56. № 1. С. 97–103.
- Antokhin P.N., Arshinov M.Yu., Belan B.D., Davydov D.K., Zhidovkin E.V., Ivlev G.A., Kozlov A.V., Kozlov V.S.,



- Panchenko M.V., Penner I.E., Pestunov D.A., Simonenkov D.V., Tolmachev G.N., Fofonov A.V., Shamaev V.S., Shmargunov V.P.* Optik AN30 aircraft laboratory: 20 years of environmental research // *J. Atmos. and Oceanic Technology*. 2012. V. 29. № 1. P. 64–75.
- Cuesta J., Eremenko M., Liu X., Dufour G., Cai Z., Höpfner M., von Clarmann T., Sellitto P., Foret G., Gaubert B., Beekmann M., Orphal J., Chance K., Spurr R., Flaud J.-M.* Satellite observation of lowermost tropospheric ozone by multispectral synergism of IASI thermal infrared and GOME-2 ultraviolet measurements over Europe // *Atmos. Chem. Phys.* 2013. V. 13. № 19. P. 9675–9693.
- Dorokhov V., Yushkov V., Makshtas A., Ivlev G., Tereb N., Savinykh V., Shepelev D., Nakajima H., McElroy C.T., Tarasick D., Goutail F., Pommereau J.-P., Pazmino A.* Brewer, SAOZ and Ozonesonde Observations in Siberia // *Atmosphere-Ocean*. 2013. V. 51. № 3. P. 14–18.
- Dufour G., Eremenko M., Griesfeller A., Barret B., LeFlochmoën E., Clerbaux C., Hadji-Lazaro J., Coheur P.-F., Hurtmans D.* Validation of three different scientific ozone products retrieved from IASI spectra using ozonesondes // *Atmos. Mes. Tech.* 2012. V. 5. № 3. P. 611–630.
- Gaudel A., Cooper O.R., Ancellet G., Barret B., Boynard A., Burrows, J.P., Clerbaux C., Coheur P.-F., Cuesta J., Cuevas E., Doniki S., Dufour G., Ebojje F., Foret G., Garcia O., Granados-Muñoz M.J., Hannigan J.W., Hase F., Hassler B., Huang G., Hurtmans D., Jaffe D., Jones N., Kalabokas P., Kerridge B., Kulawik S., Latter B., Leblanc T., LeFlochmoën E., Lin W., Liu J., Liu X., Mahieu E., McClure-Begley A., Neu J.L., Osman M., Palm M., Petetin H., Petropavlovskikh I., Querel R., Rappoe N., Rozanov A., Schultz M.G., Schwab J., Siddans R., Smale D., Steinbacher M., Tanimoto H., Tarasick D.W., Thouret V., Thompson A.M., Trickl T., Weatherhead E., Wespes C., Worden H.M., Vigouroux C., Xu X., Zeng G., Ziemke J.* Tropospheric Ozone Assessment Report: Present-day distribution and trends of tropospheric ozone relevant to climate and global atmospheric chemistry model evaluation // *Elementa: Science of the Anthropocene*. 2018. V. 39. № 6.
- 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.
- Hubert D., Heue K.-P., Lambert J.-C., Verhoelst T., Allaart M., Compernelle S., Cullis P.D., Dehn A., Félix C., Johnson B.J., Keppens A., Kollonige D.E., Lerot C., Loyola D., Maata M., Mitro S., Mohamad M., Piders A., Romahn F., Selkirk H.B., da Silva F.R., Stauffer R.M., Thompson A.M., Veefkind J.P., Vömel H., Witte J.C., Zehner C.* TROPOMI tropospheric ozone column data: geophysical assessment and comparison to ozonesondes, GOME-2B and OMI // *Atmos. Meas. Tech.* 2021. V. 14. № 12. P. 7405–7433.
- IPCC: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change / Eds. Stocker T.F., Qin D., Plattner G.-K., Tignor M., Allen S.K., Boschung J., Nauels A., Xia Y., Bex V., Midgley P.M. NY (USA): Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, 2013. 1535 p.
- NDACC database. <https://www-air.larc.nasa.gov/missions/ndacc/data.html>.
- Nerobelov G., Timofeyev Y., Virolainen Y., Polyakov A., Solomatnikova A., Poberovskii A., Kirner O., Al-Subari O., Smyshlyayev S., Rozanov E.* Measurements and Modelling of Total Ozone Columns near St. Petersburg, Russia // *Remote Sens.* 2022. V. 14. P. 3944.
- Paris J.-D., Ciais Ph., Nédélec Ph., Stohl A., Belan B.D., Arshinov M.Yu., Carouge C., Golitsyn G., Granberg I.G.* New insights on the chemical composition of the Siberian air shed from the YAK-AEROSIB aircraft campaigns // *Bull. Amer. Meteorol. Soc.* 2010. V.91. № 5. P. 1–17.
- 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.
- Ramaswamy V., Boucher O., Haigh J., Hauglustaine D., Haywood J., Myhre G., Nakajima T., Shi G.Y., Solomon S.* Radiative forcing of climate change. In: *Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* / Eds. Houghton J.T., Ding Y., Griggs D.J., Noguer M., van der Linden P.J., Dai X., Maskell K., Johnson C.A. NY (USA): Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, 2001. 881 p.
- Tarasick D., Galbally I.E., Cooper O.R., Schultz M.G., Ancellet G., Leblanc T., Wallington T.J., Ziemke J., Liu X., Steinbacher M., Staehelin J., Vigouroux C., Hannigan J.W., Garcia O., Foret G., Zanis P., Weatherhead E., Petropavlovskikh I., Worden H., Osman M., Liu J., Chang K.-L., Gaudel A., Lin M., Granados-Muñoz M., Thompson A.M., Oltmans S.J., Cuesta J., Dufour G., Thouret V., Hassler B., Trickl T., Neu J.L.* Tropospheric Ozone Assessment Report: Tropospheric ozone from 1877 to 2016, observed levels, trends and uncertainties // *Elementa: Science of the Anthropocene*. 2019. V. 39. № 7.
- Vigouroux C., De Mazière M., Demoulin P., Servais C., Hase F., Blumenstock T., Kramer I., Schneider M., Mellqvist J., Strandberg A., Velasco V., Notholt J., Sussmann R., Stremme W., Rockmann A., Gardiner T., Coleman M., Woods P.* Evaluation of tropospheric and stratospheric ozone trends over Western Europe from ground-based FTIR network observations // *Atmos. Chem. Phys.* 2008. V. 8. № 23. P. 6865–6886.
- Virolainen Y., Polyakov A., Timofeyev Y., Poberovsky A.* FTIR measurements of stratospheric gases at the St. Petersburg site // *Problems of Geocompos-2022. Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences* / Eds. Kosterov A., Lyskova E., Mironova I., Baranov S., Apatenkov S. 2023. Springer, Cham. (submitted).
- 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>.
- World Meteorological Organization (WMO). Executive Summary. Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2022. GAW Report No. 278. WMO: Geneva, 2022. 56 p.

- Wu S., Mickley L.J., Jacob D.J., Logan J.A., Yantosca R.M., Rind D. Why are there large differences between models in global budgets of tropospheric ozone? // *J. Geophys. Res.* 2007. V. 112. № D05 P. 302.
- Young P.J., Archibald A.T., Bowman K.W., Lamarque J.-F., Naik V., Stevenson D.S., Tilmes S., Voulgarakis A., Wild O., Bergmann D., Cameron-Smith P., Cionni I., Collins W.J., Dalsøren S.B., Doherty R.M., Eyring V., Faluvegi G., Horowitz L.W., Josse B., Lee Y.H., MacKenzie I.A., Nagashima T., Plummer D.A., Righi M., Rumbold S.T., Skeie R.B., Shindell D.T., Sirode S.A., Sudo K., Szopa S., Zeng G. Pre-industrial to end 21st century projections of tropospheric ozone from the Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP) // *Atmos. Chem. Phys.* 2013. V. 13. № 4. P. 2063–2090.
- Ziemke J.R., Chandra S., Duncan B.N., Froidevaux L., Bhartia P.K., Levelt P.F., Waters J.W. Tropospheric ozone determined from Aura OMI and MLS: Evaluation of measurements and comparison with the Global Modeling Initiative's Chemical Transport Model // *J. Geophys. Res.* 2006. V. 111. № D19. P. 303.

## Analysis of Long-Term Measurements of Tropospheric Ozone at the SPBU Observational Site in Peterhof

Ya. A. Virolainen<sup>1</sup>\*, D. V. Ionov<sup>1</sup>, and A. V. Polyakov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>St. Petersburg University, 7–9 Universitetskaya Emb., St. Petersburg, 199034 Russia

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

Tropospheric ozone (TO) is one of the major greenhouse gases and a toxic air pollutant. It plays a key role in various chemical and photochemical processes in the troposphere. Ozone concentrations both at surface level and in free troposphere are measured by various local and remote-sensing methods. The SPBU observational site in Peterhof (NDACC site St. Petersburg) is equipped with the Bruker IFS 125HR Fourier spectrometer used for TO measurements and the Thermo Scientific Model 49i gas analyzer for monitoring surface ozone concentrations (SOC). The temporal variability of TO in the 0–8 km layer for the period from April 2009 to October 2022 and of SOC for the period from 2013 to 2021 has been analyzed. Seasonal cycle of TO and SOC is similar to that of total ozone columns, but it is shifted in time by about 1 and 1.5 months, respectively. The maximum variation of TO from the average value for the period falls on the first half of April ~+16%; a minimum of about –(12–14)% is observed from mid-October to the end of December. In the middle of summer, there is also a slight increase in the TO variation at the level of +(7–8)%. A statistically significant decrease in the TO content by  $0.34 \pm 0.22\%$  per year was also obtained. Comparison of hourly averaged data on TO with synchronized data of SOC measurements revealed an increase in the correlation coefficient (up to 0.5 or more) between the two values 3–4 hours after local noon in the warm season, accompanied by an increase in SOC. The increase in correlations is in good agreement with the increase in the height of the planet boundary layer.

**Keywords:** tropospheric ozone, FTIR-spectroscopy, ozone surface concentrations, variability of tropospheric trace gases