

ОБРАТНЫЕ ЗАДАЧИ ОПТИКИ АТМОСФЕРЫ И ОКЕАНА

УДК 528.8.044.6+528.813

С.И. Долгий, В.В. Зуев, В.Н. Маричев, А.А. Мицель, И.В. Пташник, В.П. Сорокин

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ОЗОНА И ДИОКСИДА АЗОТА ПО ДАННЫМ СПЕКТРАЛЬНОЙ ЯРКОСТИ НЕБА В ЗЕНИТЕ

Представлено краткое описание метода определения общего содержания (ОС) O_3 и NO_2 на основе измерения спектральной яркости неба в зените. Проведен детальный учет возможных ошибок восстановления ОС 2- и 4-волновыми методами дифференциального поглощения на основе модели однократного рассеяния. Реализована идея сканирования по спектру используемых для обработки пар длин волн, позволяющая осуществлять статистически наглядное восстановление ОС исследуемых газов. Приведены результаты численного расчета погрешностей восстановления ОС указанных газов при обработке реальных сигналов, полученных в диапазоне длин волн 280–450 нм в дневное время суток над г. Томском. Полученные средние значения относительных погрешностей восстановления составили примерно $5 \div 7\%$ для озона и $40 \div 76\%$ для диоксида азота.

Введение

Проблема атмосферного озона имеет более чем полувековую историю [10]. Начало ее восходит к 20-м годам нашего столетия, когда в 1923 г. был открыт теплый слой в верхней атмосфере. В результате проведенных исследований за прошедший период выяснилось, что озон, несмотря на его малое содержание в атмосфере, играет чрезвычайно важную роль как в радиационных и физико-химических процессах, так и в биологической жизни на Земле. В связи с этим атмосферный озон постоянно притягивает к себе внимание специалистов в области мониторинга атмосферы оптическими методами.

Наряду с исследованиями содержания озона в атмосфере весьма важным представляется изучение тех газовых составляющих, которые участвуют в фотохимических циклах разрушения и образования озона, и, в частности, NO_2 .

В данной статье представлены краткое описание аппаратуры для измерения спектральной яркости атмосферы в диапазоне длин волн 280–1200 нм, методы обработки данных и результаты определения общего содержания O_3 и NO_2 в дневное время суток над г. Томском.

Имеется большое количество как отечественных, так и зарубежных работ, посвященных проблемам определения общего содержания (ОС) атмосферных газов пассивными методами. Приведем лишь некоторые из них [1–30]. Основная часть этих работ, однако, исследует вопросы зондирования по прямому солнечному излучению. И хотя измерения по зениту неба составляют, как известно [14, 16, 17], до половины всех измерений ОС озона (ОСО), доля методических изысканий в этой области заметно скромнее [1, 4, 9, 12, 14, 16–18, 24, 27, 30]. Это замечание тем более справедливо, что даже среди этих работ только в четырех [4, 9, 24, 30] исследуется возможность обработки результатов зенитных наблюдений напрямую, т.е. без использования озонных номограмм, полученных по солнечным измерениям. Обычно определение ОСО из измерений по зениту неба производится на основе привязки к измерениям по Солнцу при помощи так называемого зенитного коэффициента градуировки [3, 12, 16, 17], определяемого, как правило, эмпирически (реже – из расчетов на основе моделей атмосферы [27]).

Таким образом, результаты восстановления ОС газов по зениту получаются привязанными к измерениям по Солнцу, поэтому основные теоретические исследования ведутся по методу пропускания. Минусы и плюсы такого подхода очевидны. Формула для расчета сигналов прямого излучения имеет более простой (и, следовательно, более легкий для изучения) аналитический вид, чем для сигналов рассеянного излучения. Однако привязка зенитных наблюдений к прямым, т.е. построение зенитного коэффициента градуировки, требует периодической довольно длительной калибровки прибора.

В [4] была высказана идея о возможности построения озонных зенитных номограмм без привязки к измерениям по Солнцу, а лишь на основе расчета по модели однократного рассея-

ния света в атмосфере. Эта идея базировалась на хорошем совпадении эмпирических и рассчитанных значений зенитного коэффициента градуировки. Развивая эту мысль, сделаем попытку более детально исследовать влияние разных факторов на погрешность определении ОС озона и NO₂ указанным способом по результатам измерений яркости неба на конкретной установке.

1. Аппаратура и методика измерений спектральной яркости неба

Блок-схема спектрофотометра представлена на рис. 1. Излучение от вертикального столба атмосферы с помощью плоского зеркала 1 направлялось на зеркальный телескоп 2 диаметром 30 см и фокусом 2 м. Оптическая ось и фокальная плоскость телескопа совмещались с оптической осью и плоскостью входной щели монохроматора МДР-23 3, входящего в измерительный комплекс КСВУ-23 4. Запись спектра осуществлялась в двух диапазонах: 280 – 350 и 400 – 500 нм. Сигнал регистрировался либо ФЭУ-100 5 либо ФЭУ-62 6 в зависимости от спектрального диапазона. Блок сменных фильтров 7 служит для устранения спектров высшего порядка в МДР-23. Спектральное разрешение составляло 0,1 нм в области 280 – 350 нм и 0,4 нм в области 400 – 500 нм. Время записи единичного спектра с шагом 0,1 нм составляло около 1 мин. Линейный угол наблюдений не превышал $7,5 \cdot 10^{-3}$ рад.

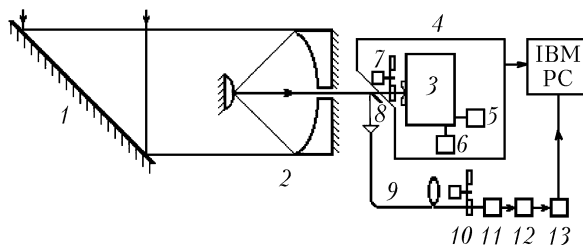


Рис. 1. Блок-схема спектрофотометра

Для устранения влияния флуктуаций сигнала в условиях разрывной облачности на снимаемую спектральную зависимость сигнал основного канала нормировался на сигнал опорного канала, регистрирующего излучение на фиксированной длине волны в выбранном диапазоне. Опорный канал состоит из зеркала 8, отводящего часть оптического потока на вход световода 9, по которому он передается на ФЭУ-84 11. Блок сменных фильтров 10 служит для выделения участков спектра, в которых регистрируется опорный сигнал. Сигнал с ФЭУ подается на усилитель-формирователь 12, а затем на двенадцатиразрядный АЦП 13. Данные как с основного, так и с опорного каналов передаются в IBM-PC для нормировки и дальнейшей обработки. Измерения проводились в течение дня с регистрацией времени измерения, по которому определялся угол положения Солнца. Типичные спектры яркости, регистрируемые в интервале 280 – 705 нм, приведены на рис. 2.

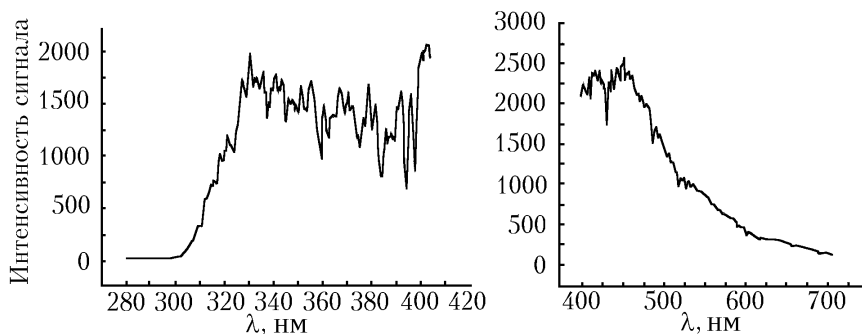


Рис. 2. Спектры яркости, полученные 24.06.94 г. для диапазонов 280–405 и 400–705 нм

2. Методы интерпретации данных измерений спектральной яркости неба

Математической основой для создания методов интерпретации данных является хорошо известное решение уравнения переноса в приближении однократного рассеяния [31]. Выра-

жение для сигнала на выходе приемника (для прибора наземного базирования с линией визирования в направлении в зенит) на длине волны λ в этом приближении имеет вид

$$J(\lambda) = S_0(\lambda) C(\lambda) \int_{\Delta\lambda} d\lambda' h(\lambda - \lambda') \int_0^H d(\lambda', \theta, z) \exp \left[- \int_0^z \alpha_{\Sigma}(\lambda', z') dz' - \int_z^H B(z, z', \theta) \alpha_{\Sigma}(\lambda', z') dz' \right] dz; \quad (1)$$

$$\alpha_{\Sigma}(\lambda, z) = k_g(\lambda, z) \rho_g(z) \alpha_a(\lambda, z) + \alpha_m(\lambda, z) + \sum_{i \neq g} k_i(\lambda, z) \rho_i(z);$$

$$d(\lambda, \theta, z) = \alpha'_a(\lambda, z) g_a(\theta) + \alpha_m(\lambda, z) g_m(\theta);$$

$$B(z, z', \theta) = 1/\sqrt{1 - \left(\frac{R+z}{R+z'} \frac{n(z)}{n(z')} \sin\theta \right)^2},$$

где $S_0(\lambda)$ – солнечная постоянная; $C(\lambda)$ – аппаратная константа, включающая угол поля зрения приемной системы, площадь приемной апертуры, пропускание оптики, квантовую эффективность приемника и другие параметры; θ – зенитный угол Солнца; $d(\lambda, \theta, z)$ – суммарный коэффициент аэрозольного и молекулярного рассеяния под углом θ от первоначального направления на высоте z от уровня моря; $k_g(\lambda, z)$ и $k_i(\lambda, z)$ – высотные профили коэффициентов поглощения исследуемого газа и i -й мешающей газовой компоненты; H – эффективная верхняя граница атмосферы; $\rho_g(z)$ и $\rho_i(z)$ – высотные профили плотностей исследуемого и мешающих (т.е. всех остальных) газов; $\alpha'_a(\lambda, z)$ и $\alpha_m(\lambda, z)$ – профили коэффициентов аэрозольного и молекулярного светорассеяния; $g_a(\theta)$ и $g_m(\theta)$ – соответствующие индикатрисы рассеяния; $\alpha_a(\lambda, z)$ – коэффициент аэрозольного ослабления; R – радиус Земли; $h(\lambda - \lambda')$ – аппаратная функция прибора.

В дальнейшем полагаем, что в пределах интервала $\Delta\lambda$ (0,1 нм для озона и 0,4 нм для NO_2) изменением оптических характеристик можно пренебречь [6], поэтому влияние аппаратной функции на результаты интерпретации данных мы далее не рассматриваем.

Домножая подынтегральное выражение в (1) на величину

$$\exp \left[- \int_z^H \alpha_{\Sigma}(\lambda', z') dz' + \int_z^H \alpha_{\Sigma}(\lambda', z') dz' \right]$$

и группируя члены, получим выражение, подобное выведенному в [4]:

$$J(\lambda) = S_0(\lambda) C(\lambda) \exp \left[- \int_0^H \alpha_{\Sigma}(\lambda, z) dz \right] IS(\lambda, \theta);$$

$$IS(\lambda, \theta) = \int_0^H d(\lambda, \theta, z) \exp \left\{ \int_z^H \alpha_{\Sigma}(\lambda, z') [1 - B(z, z', \theta)] dz' \right\} dz. \quad (2)$$

Вводя далее ОС исследуемого газа в вертикальном столбе атмосферы – $X = \int_0^H \rho_g(z) dz$, полагая, как принято в озонметрии, k_g не зависящим от высоты, т.е. заменяя его на некое среднее эффективное значение

$$k_g(\lambda, z) = k_g(\lambda) = \left[\int k_g(\lambda, z) \rho_g(z) dz \right] / \left[\int \rho_g(z) dz \right],$$

и логарифмируя (2), получим

$$X = (1/k_g(\lambda)) \{ \ln[S_0(\lambda) C(\lambda)/J(\lambda)] - [\tau_a(\lambda) + \tau_m(\lambda) + \tau(\lambda)] + \ln[IS(\lambda, \theta)] \}. \quad (3)$$

Здесь

$$\tau_a(\lambda) = \int_0^H \alpha_a(\lambda, z) dz, \quad \tau_m(\lambda) = \int_0^H \alpha_m(\lambda, z) dz, \quad \tau_f(\lambda) = \int_0^H \sum_{i \neq g} [k_i(\lambda, z) \rho_i(z)] dz$$

– это вертикальные оптические толщи, обусловленные соответственно аэрозольным ослаблением, молекулярным рассеянием и поглощением мешающих газовых составляющих.

Таким образом, используя литературные данные о k_g , S_0 и модельные представления α_a , α_m , α_f , g_a , g_m с известной погрешностью, можно восстанавливать ОС из результатов измерений сигналов от рассеянного в зените излучения. В связи с этим наша цель – оценить средние погрешности определения X , к которым может приводить отклонение реальных значений перечисленных величин от их модельного представления.

Следует уточнить далее, что поскольку (3) не является истинным решением относительно X (X входит в IS), необходима также модельная информация о профиле исследуемого газа $\rho_g(z)$. При этом X определяется методом последовательных итераций $X_{i+1} = F(X_i)$ (F соответствует правой части (3)) до тех пор, пока $|X_{i+1} - X_i|$ не станет меньше некоторой заданной величины.

Для уменьшения влияния слабоселективных составляющих (аэрозоля, молекулярного рассеяния) и изменчивости солнечной постоянной на результат определения ОС на практике обычно применяется двухволновая или четырехволновая методика. Рассмотрим каждую из них.

1) Двухволновая методика

Используя (3) для двух длин волн, получим

$$X = (1/\Delta k_g) \{ \ln[S_0^{1,2} C^{1,2}/J^{1,2}] - [\Delta\tau_a + \Delta\tau_m + \Delta\tau_f] + \ln[IS^{1,2}] \}, \quad (4)$$

где верхний индекс «1,2» означает отношение соответствующих величин на длинах волн λ_1 и λ_2 (например, $J^{1,2} = J(\lambda_1)/J(\lambda_2)$); $\Delta\tau = \tau(\lambda_1) - \tau(\lambda_2)$; $\Delta k_g = k_g(\lambda_1) - k_g(\lambda_2)$.

2) Четырехволновая методика

Если спектральная зависимость оптической толщи исследуемого газа носит нелинейный характер на фоне слабоселективного ослабления мешающей компоненты, то может быть эффективна 4-волновая методика, позволяющая в этом случае в большей степени, чем 2-волновая, уменьшить влияние аэрозоля [23, 26]. Такая методика используется, например, в приборе Добсона [13]. Выражение для X в этом случае будет похоже на (4):

$$X = (1/\tilde{\Delta} k_g) \{ \ln[S_0^{1,2} C^{1,2} J^{3,4}/(S_0^{3,4} C^{3,4} J^{1,2})] - [\tilde{\Delta}\tau_a + \tilde{\Delta}\tau_m + \tilde{\Delta}\tau_f] + \ln[IS^{1,2}/IS^{3,4}] \}, \quad (5)$$

где символом $\tilde{\Delta}$ обозначены вторые разности соответствующих величин.

3. Погрешность определения ОС

Для оценки возможных ошибок восстановления ОС исследуемых газов по формулам (4) и (5) в данной работе использовался известный метод определения погрешностей косвенных измерений [43–45], поскольку в рассматриваемом случае погрешность искомой величины зависит от погрешностей ряда других измеряемых и задаваемых параметров. При этом полная относительная погрешность определения X из измерений на конкретной паре длин волн (или четверке длин волн – для 4-волновой методики) рассчитывалась по формуле

$$\delta X_\Sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^n (\delta X_i)^2}, \quad \delta X_i = \left(\frac{\Delta X_i}{X_i} \right), \quad (6)$$

где δX_i – относительная погрешность определения ОС, обусловленная погрешностью (Δy_i) i -го аргумента функции $X(y_1, y_2, \dots, y_i, \dots, y_n)$;

$$\Delta X_i = X(y_1, y_2, \dots, y_i + \Delta y_i, \dots, y_n) - X(y_1, y_2, \dots, y_i, \dots, y_n);$$

n – число аргументов, погрешности которых принимаются во внимание. Обычно формула, подобная (6), используется для случайных Δy_i [13, 19]. Однако в [45, 46], например, справедливо

обосновываются возможность и корректность использования этой формулы и в случае систематических погрешностей. В силу того что знак Δy_i может быть случайным образом разным для разных i , найденная таким образом полная ошибка будет характеризовать не максимальное (как в случае простого сложения), а среднеквадратическое отклонение искомой величины от истинной.

Погрешности аргументов y_i были взяты в основном из опубликованных данных. Ниже приведены использованные в данной работе абсолютные (Δy_i) и относительные ($\delta y_i = \Delta y_i / y_i$) погрешности.

1) δk_g – относительная погрешность знания коэффициента поглощения исследуемого газа, которая принималась равной 3% для всех длин волн как для озона, так и для NO_2 [1, 10, 13, 19, 26, 38, 41].

2) $\delta J^{1,2}$ – относительная погрешность измерения отношения сигналов на двух длинах волн (сигнальная погрешность). Для озона, ввиду сильного изменения отношения «сигнал-шум» в области 295 – 330 нм, $\delta J^{1,2}$ определялась для каждой пары длин волн на основе средней величины шума. В области минимума суммарной погрешности δX_Σ для озона ($\lambda \approx 304\text{--}305$ нм) сигнальная погрешность обычно составляла 2–3%. Для NO_2 сигнальная погрешность принималась равной 1% на всех длинах волн, что согласуется также с оценками этой величины, принятыми в литературе [15, 19].

3) $\delta S_0^{1,2}$ – относительная погрешность знания отношения солнечных постоянных на двух длинах волн, которая принималась равной 3% при определении ОС озона и 1% – для NO_2 [15, 19, 39, 40], хотя, как считают авторы [19] например, эти оценки следует считать заниженными.

4) $\Delta \theta$ – абсолютная погрешность определения зенитного угла Солнца, которая, исходя из условий измерений, полагалась равной 20'.

5) $\delta \tau_m$ – относительная погрешность знания вертикальной оптической толщи, обусловленной молекулярным рассеянием. Она принималась равной 5%, что можно считать даже завышенной оценкой [13, 15, 19].

6) $\delta \tau_a$ – относительная погрешность знания вертикальной оптической толщи аэрозоля. Принимая во внимание сильную изменчивость атмосферного аэрозоля, $\delta \tau_a$ полагалась равной 200%. Учитывая, что оптическая толщина аэрозоля безоблачной атмосферы в видимой и ближней УФ-областях спектра колеблется в пределах $0,02 \div 0,4$ [19] (для основания десятичного логарифма), а в нашей аэрозольной модели она равна 0,15 для $\lambda = 369$ нм [22, 47], можно сказать, что при заданной $\delta \tau_a$ флуктуация аэрозоля, в среднем, вполне покрывает указанный диапазон изменчивости.

7) $\Delta \lambda$ – абсолютная погрешность калибровки спектрофотометра по длине волны. Оценка влияния этой погрешности на ошибку определения ОС для измерений по Солнцу довольно подробно рассмотрена, например, в [21]. В наших измерениях $\Delta \lambda$ принималась равной 0,05 нм.

8) $\delta \tau_r$ – относительная погрешность знания вертикальной оптической толщи мешающих газов. При определении ОС NO_2 в качестве мешающего рассматривался озон, а $\delta \tau_{\text{O}_3}$ принималась равной 50%, что при среднем значении $\text{OCO} \approx 330$ е.Д. также покрывает основной интервал возможных значений OCO в атмосфере [5, 48, 49]. При определении OCO в качестве мешающего рассматривались газы SO_2 и NO_2 , а $\delta \tau_{\text{NO}_2}$ и $\delta \tau_{\text{SO}_2}$, учитывая большую изменчивость ОС этих газов в атмосфере, принимались равными 1000% каждая [13, 15, 42].

4. Используемые модели

Определение ОС газов и погрешностей их восстановления проводилось на основе перечисленных ниже моделей.

а) Высотные профили газов брались из метеомодели для лета средних широт [32]. Модельные ОС при этом варьировались домножением $\rho_i(z)$ на постоянный для всех высот множитель.

б) Аэрозольная модель $\alpha_a(\lambda, z)$ была взята из [33] (фоновая) и домножена на всех высотах на коэффициент 2,5, чтобы вертикальная оптическая толщина аэрозоля составила 0,15 (по основанию «10»), что соответствует средним многолетним значениям оптической плотности атмосферного аэрозоля по станциям бывшего СССР для $\lambda = 369$ нм [22, 47]. Если использовать для аппроксимации оптической толщи аэрозоля известную формулу Ангстрема $\tau_a(\lambda) = C\lambda^{-b}$, то в нашей модели $b = 0,82$, а $C = 0,0656$ (0,151 – для основания натурального логарифма).

в) Коэффициент молекулярного рассеяния рассчитывался по формуле

$$\alpha_m(\lambda, z) = \frac{4,85 \cdot 10^4 P(z)}{\lambda^4 T(z)} \left(77,6 + \frac{584000}{\lambda^2} \right)^2 [\text{км}^{-1}],$$

где $P(z)$ – давление воздуха (мбар); λ – длина волны (нм); $T(z)$ – температура (К).

г) Индикатрисы молекулярного и аэрозольного рассеяния вычислялись по формулам:

$$g_m(\theta) = \frac{3}{16\pi} (1 + \cos^2 \theta), \quad g_a(\theta) = \frac{36,6 \cdot 10^{-3}}{(1,49 - 1,4 \cos \theta)^{3/2}} [\text{ср}^{-1}].$$

Последняя формула является аппроксимацией $g_a(\theta)$ из модели [33] формулой Хеньи–Гринштейна [31]. Коэффициент аэрозольного светорассеяния $\alpha'_a(\lambda, z)$ в используемой нами области спектра с хорошей точностью можно положить равным коэффициенту аэрозольного ослабления $\alpha_m(\lambda, z)$.

д) Мешающие при определении ОСО газы – SO_2 и NO_2 учитывались на основе данных по их коэффициентам поглощения [34, 35, 41] и концентрациям [36, 37]. Сечения поглощения озона заимствованы из [38].

е) Спектральная зависимость $S_0(\lambda)$ взята из работы [40]. Попытка использовать данные о солнечной постоянной, полученные Текаекарой [39], дали худшие в смысле достоверности и стабильности результаты. При этом в области 300 – 350 нм наблюдались сдвиги экстремумов $S_0(\lambda)$ Текаекары по сравнению с аналогичной кривой, получаемой на основе обработки регистрируемых сигналов. Величина сдвига достигала 1 нм в области 300 – 315 нм. Подобное расхождение отмечалось ранее также авторами [28].

5. Результаты обработки сигналов спектральной яркости атмосферы

На рис. 2 приведена одна из серий измерения спектра яркости неба, полученная 24.06.94 г. Для определения содержания озона использовался участок спектра с $\lambda = 300$ – 330 нм и 430 – 450 нм для NO_2 . Для обработки данных по описанным выше методикам была реализована идея сканирования дифференциальных пар длин волн по спектру с одинаковым или разным шагом для «оп» и «of». Подобная техника использовалась, например, в [23, 28, 29]. Полученные таким образом спектральные (от $\lambda_{\text{он}}$, например) зависимости восстановленных концентраций озона и NO_2 имеют вид флуктуирующих (вследствие случайной ошибки) линий (ломаных) с более или менее явно выраженной «полкой» в области минимальной погрешности восстановления. Уровень такой полки и разброс значений на ней позволяют проводить в дальнейшем статистический анализ с целью определения искомой величины ОС исследуемого газа.

Среднее значение ОС, относительные погрешности и среднеквадратические ошибки восстанавливаемого таким образом ОС определялись по формулам:

$$\bar{X} = \sum_{j=1}^m X(j) P(j), \quad \delta X_{\Sigma}(j) = \sqrt{\sum_{i=1}^n [\delta X_i(j)]^2}; \quad (7)$$

$$\sigma_{\Sigma} = \sqrt{\sum_{i=1}^n \sigma_i^2}, \quad \sigma_i = \sqrt{\sum_{j=1}^m [\delta X_i(j)]^2 P(j)}, \quad (8)$$

где i и n – индекс и число аргументов функции $X(y_1, y_2, \dots, y_i, \dots, y_n)$, погрешности которых принимаются во внимание (в нашем случае $n = 8$, см. (3)), а i и m – индекс и число пар (или четверок – для 4-волновой методики) длин волн, участвующих в обработке; $P(j)$ – нормированная весовая функция, определяющая достоверность $X(j)$ (ОС, полученного из обработки сигналов на j -й паре) и зависящая от суммарной погрешности восстановления на j -й паре, т.е. $P(j) = F(\delta X_{\Sigma}(j))$.

Одно из преимуществ такого подхода заключается в возможности осуществления выбора оптимального рабочего диапазона (т.е. участка, где $\delta X_{\Sigma}(j)$ – минимальна) в зависимости от условий конкретных измерений, что отмечается, например, в [26].

Мы не совсем согласны с замечанием авторов [23] о том, что влияние систематических погрешностей (например, $\delta S_0^{1,2}$ или δk_g) не может быть ослаблено путем простого перехода к многоволновой методике измерений. Дело в том, что эти погрешности, будучи даже система-

тическими в смысле их постоянства для каждой длины волны, могут переводиться в квазислучайные в многоволновой методике, аналогичной нашей, если их знак для разных длин волн меняется квазислучайным образом. Это будет находить свое отражение в квазислучайных флуктуациях ОС, восстанавливаемых на разных парах длин волн, вокруг (как больше, так и меньше) действительного (среднего) значения, которое в этом случае может быть найдено с точностью, пропорциональной \sqrt{m} (см., например, рис. 3). О возможности подобного перевода некоторых систематических ошибок в квазислучайные говорится, например, в [44]. При таких y_i выражение для среднеквадратической ошибки σ_i в (8) будет иметь вид

$$\sigma_i = \sqrt{\frac{1}{m} \sum_{j=1}^m [\delta X_i(j)]^2 P(j)}. \quad (9)$$

Рассмотрим подробнее результаты обработки сигналов для определения ОС озона и NO_2 .

а) Озон

В качестве примера на рис. 3 приведены результаты обработки сигналов за 24.06.94 г., полученных при зенитном угле Солнца $56,8^\circ$. Кривая 1 представляет $X(j)$, полученное двухволновым (а) и четырехволновым (б) методами дифференциального поглощения. Горизонтальная сплошная прямая 2 – ОСО, полученное в результате усреднения $X(j)$ по формуле (7). Горизонтальная штриховая прямая 2' – ОСО, полученное измерителем М-124 с погрешностью восстановления 5%. Штриховой кривой 3 в относительных единицах показана суммарная относительная ошибка восстановления ОСО для j -й пары – $\delta X_{\Sigma}(j)$ (см. (7)). Длины волн на рис. 3, а, б изменялись по правилу $\lambda_1 = 298,0$ (0,5), $\lambda_2 = 319,0$ (0,1) нм – для двухволновой и $\lambda_1 = 298,0$ (0,5), $\lambda_2 = 319,0$ (0,1), $\lambda_3 = 304,0$ (0,5), $\lambda_4 = 319,0$ (0,1) нм – для четырехволновой методик. В скобках указан шаг сканирования длины волны. Из рис. 3 видно, что спектральная область наиболее стабильных результатов (минимальных флуктуаций восстанавливаемого ОСО) вполне совпадает с областью минимума рассчитанной погрешности $\delta X_{\Sigma}(j)$ ($\sim 5 \div 7\%$), которая соответствует $300,5 \div 310$ нм для двухволновой методики. Левее этой области возрастание погрешности обусловлено сигнальной ошибкой $\delta J^{1,2}$ (сигнал становится сравним с шумом) и ошибкой калибровки $\Delta\lambda$. Правее – рост суммарной ошибки обусловлен главным образом возрастанием роли погрешностей $\delta\delta_0^{1,2}$, δk_g , $\delta\tau_a$ и $\Delta\lambda$.

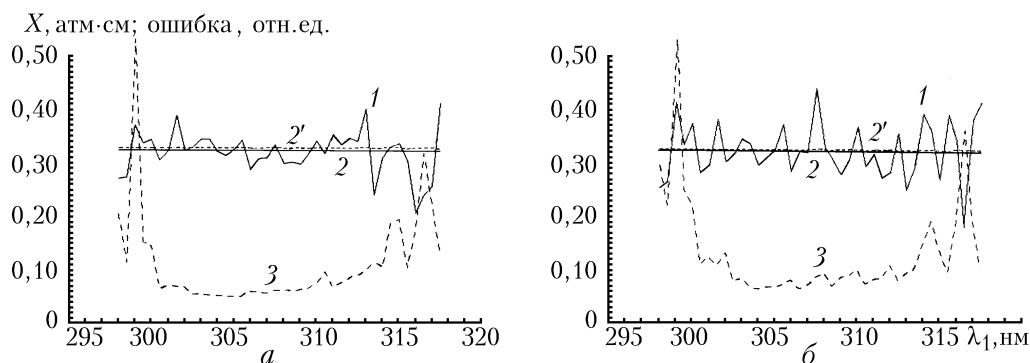


Рис. 3. Результаты восстановления ОСО из сигналов от 24.06.94 г. Зенитный угол Солнца равен $56,8^\circ$

Для четырехволновой методики минимум $\delta X_{\Sigma}(j)$ несколько смещен в длинноволновую область ($304,5 \div 313$ нм) по сравнению с двухволновой. Это обусловлено большим влиянием сигнальной погрешности (левее 304 нм) и меньшим влиянием $\delta\tau_a$ и $\Delta\lambda$ правее 310 нм.

Более детально вклад каждой погрешности в суммарную можно определить из табл. 1–2, которые соответствуют результатам восстановления ОС на рис. 3, а, б. В этих таблицах приведены значения исходных погрешностей (δy_i) всех аргументов и соответствующие погрешности $\delta X_i(j)$ восстановления ОС, к которым они приводят. Над таблицами указаны: исследуемый газ; зенитный угол Солнца, при котором проводилось измерение; восстановленное ОС исследуемого газа (и его значение по озонметру М-124); модельные ОС мешающих газов; исполь-

зубые для обработки пары длин волн, с шагом сканирования каждой из них. В первом столбце приведены пары длин волн, во втором – суммарная погрешность для данной пары. В остальных столбцах приведены отдельные составляющие суммарной погрешности. Сигнальная погрешность $\delta J^{1,2}$, как уже говорилось выше, рассчитывалась в случае озона отдельно для каждой пары и приводится в скобках в соответствующей колонке рядом с $\delta X_{j^{1,2}}$. Для четырехволновой методики (см. табл. 2) в целях экономии места приведены только первые пары длин волн. Внизу обеих таблиц приведены значения σ_i и σ_Σ (см. (8)). При этом значение $\sigma_{j^{1,2}}$ рассчитывалось по формуле (9) для случайных ошибок, а σ_{k_g} , $\sigma_{S_0^{1,2}}$, σ_λ как по (8) (верхнее число), так и по (9) (нижнее число в скобках) в предположении их квазислучайного характера (см. комментарии к (9)). Получаемая при этом σ_Σ также приведена ниже в скобках.

Таблица 1

Результаты расчета погрешностей (%) восстановления ОСО по двухволновой методике, соответствующие рис. 3, а.

Исследуемый газ O_3 ; $\theta = 56,8^\circ$; $X_{O_3} = 0,326$ атм·см (по М-124: $X_{O_3} = 0,330$ атм·см); $X_{SO_2} = 0,738 \cdot 10^{-4}$ атм·см;
 $X_{NO_2} = 4,00 \cdot 10^{-4}$ атм·см; $\lambda_1 = 300,0$ нм (шаг 0,5 нм); $\lambda_2 = 319,4$ нм (шаг 0,1 нм)

$\lambda_1 - \lambda_2$, нм	δX_Σ	δk_g 3%	$\delta X_{j^{1,2}}$ ($\delta J^{1,2}$)	$\delta S^{1,2}$ 2%	$\delta \theta$ 20'	$\delta \tau_m$ 5%	$\delta \tau_a$ 200%	$\delta \lambda$ 0,05 нм	$\delta \tau_{SO_2}$ 1000%	$\delta \tau_{NO_2}$ 1000%
		δX_{k_g}		$\delta X_{S^{1,2}}$	δX_θ	δX_{τ_m}	δX_{τ_a}	δX_λ	δX_{SO_2}	δX_{NO_2}
300,0–319,4	14,58	3,24	11,30(53,6)	0,43	0,63	0,18	1,94	8,36	0,04	0,37
300,5–319,5	6,44	3,27	4,72(21,0)	0,46	0,62	0,23	2,30	1,53	0,04	0,47
301,0–319,6	7,13	3,30	3,86(16,0)	0,50	0,64	0,24	2,27	4,36	0,04	0,48
301,5–319,7	6,77	3,33	5,32(20,8)	0,52	0,68	0,22	1,92	1,34	0,03	0,41
302,0–319,8	6,76	3,35	2,79(10,5)	0,56	0,66	0,28	2,39	4,46	0,04	0,50
302,5–319,9	5,37	3,39	2,88(10,1)	0,60	0,67	0,29	2,45	1,38	0,04	0,51
303,0–320,0	5,43	3,45	2,21(7,1)	0,67	0,69	0,32	2,52	2,25	0,04	0,53
303,5–320,1	5,16	3,44	1,71(5,3)	0,70	0,69	0,34	2,59	1,92	0,03	0,55
304,0–320,2	5,09	3,42	1,48(4,6)	0,72	0,69	0,36	2,77	1,69	0,03	0,62
304,5–320,3	4,97	3,42	1,28(3,7)	0,78	0,69	0,40	2,97	0,87	0,03	0,68
305,0–320,4	4,97	3,44	1,05(2,9)	0,87	0,70	0,43	3,08	0,51	0,03	0,70
305,5–320,5	4,97	3,44	1,03(2,6)	0,93	0,71	0,43	3,05	0,65	0,02	0,73
306,0–320,6	5,96	3,42	0,93(2,4)	0,96	0,70	0,52	3,65	2,67	0,02	0,89
306,5–320,7	5,89	3,41	0,90(2,3)	0,98	0,71	0,48	3,39	2,92	0,01	0,79
307,0–320,8	5,51	3,43	0,74(1,7)	1,11	0,72	0,53	3,67	1,37	0,00	0,80
307,5–320,9	6,21	3,46	0,71(1,5)	1,26	0,73	0,56	3,72	3,04	0,01	0,81
308,0–321,0	6,33	3,42	0,67(1,4)	1,26	0,72	0,60	4,04	2,88	0,05	0,93
308,5–321,1	5,96	3,46	0,69(1,4)	1,37	0,72	0,63	4,20	1,30	0,35	0,95
309,0–321,2	6,27	3,48	0,70(1,3)	1,44	0,72	0,65	4,35	1,99	0,35	0,81
309,5–321,3	6,56	3,56	0,79(1,3)	1,66	0,74	0,69	4,48	2,26	0,36	0,78
310,0–321,4	7,54	3,62	0,80(1,2)	1,81	0,75	0,68	4,39	4,32	0,34	0,87
310,5–321,5	9,74	3,65	0,71(1,0)	1,91	0,74	0,74	4,80	7,22	0,36	0,97
311,0–321,6	6,77	3,79	0,68(0,9)	2,05	0,75	0,68	4,43	2,31	0,32	0,84
311,5–321,7	7,68	3,91	0,69(0,9)	2,15	0,75	0,73	4,73	3,77	0,32	0,88
312,0–321,8	8,73	4,27	0,85(0,9)	2,68	0,76	0,86	5,41	4,26	0,36	1,05
312,5–321,9	9,14	4,66	0,99(0,9)	3,18	0,77	1,01	6,24	2,97	0,39	1,10
313,0–322,0	10,17	5,08	1,10(0,9)	3,60	0,78	0,93	5,74	5,24	0,34	1,17
313,5–322,1	11,66	4,74	0,97(0,8)	3,28	0,75	1,31	8,32	5,05	0,48	2,09
314,0–322,2	10,58	5,11	1,16(0,8)	3,94	0,77	1,18	7,40	2,79	0,43	2,02
314,5–322,3	19,02	5,92	1,59(0,8)	5,44	0,79	1,49	9,05	14,30	0,54	2,27
315,0–322,4	19,69	5,90	1,62(0,8)	5,58	0,79	1,41	8,63	15,43	0,51	1,90
315,5–322,5	10,62	5,12	1,27(0,8)	4,38	0,77	1,12	7,16	3,02	0,42	1,84
316,0–322,6	17,64	5,96	1,83(0,8)	6,29	0,79	2,26	14,03	3,29	0,84	4,32
316,5–322,7	32,15	6,77	2,29(0,8)	7,95	0,81	2,33	14,32	26,19	0,86	4,68
317,0–322,8	22,64	6,53	2,14(0,7)	7,69	0,80	1,96	12,20	15,51	0,73	3,44
$\sigma(\%)$:	7,00 (4,70)	3,73 (0,94)	0,75	1,93 (0,49)	0,71	0,63	4,18	3,53 (0,90)	0,23	0,96

В связи с этим следует заметить, что характер флуктуаций $X(j)$ на рис. 3 и сравнение измерений, выполненных в разное время, позволяют утверждать, что эти флуктуации обусловлены не столько случайным характером сигнальной погрешности $\delta J^{1,2}$, сколько именно квазислучайным изменением знака (на разных длинах волн) следующих погрешностей: δk_g , $\delta S_0^{1,2}$, $\delta \lambda$. Это вполне подтверждает высказанное выше предположение.

Результаты расчета погрешностей (%) восстановления ОСО по четырехволновой методике, соответствующие рис. 3, б. Приведены первые пары длин волн.
Исследуемый газ O_3 ; $\theta = 56,8^\circ$; $X_{O_3} = 0,329$ атм·см (по М-124; $X_{O_3} = 0,330$ атм·см); $X_{SO_2} = 0,738 \cdot 10^{-4}$ атм·см;
 $X_{NO_2} = 4,00 \cdot 10^{-4}$ атм·см; $\lambda_1 = 300$ нм (шаг 0,5 нм); $\lambda_2 = 319,4$ нм (шаг 0,1 нм); $\lambda_3 = 306$ нм (шаг 0,5 нм);
 $\lambda_4 = 319,4$ нм (шаг 0,1 нм)

$\lambda_1 - \lambda_2$, нм	δX_{Σ}	δk_g	$\delta X_{\lambda_1,4} (\delta J^{1,2})$	$\delta S_0^{1,2}$	$\delta \theta$	$\delta \tau_m$	$\delta \tau_a$	$\delta \lambda$	$\delta \tau_{SO_2}$	$\delta \tau_{NO_2}$
		3%		2%	20'	5%	200%	0,05 нм	1000%	1000%
		δX_{k_g}		$\delta X_{S_0^{1,2}}$	δX_{θ}	δX_{τ_m}	δX_{τ_a}	δX_{λ}	δX_{SO_2}	δX_{NO_2}
300,0–319,4	22,35	5,93	19,40(53,6)	0,73	0,60	0,01	1,10	9,28	0,06	0,16
300,5–319,5	11,17	6,09	8,51(21,0)	0,83	0,53	0,04	1,62	3,37	0,09	0,30
301,0–319,6	12,65	5,88	6,60(16,0)	0,85	0,57	0,06	1,54	8,85	0,09	0,34
301,5–319,7	10,96	5,63	8,46(20,8)	0,83	0,65	0,06	1,16	3,80	0,07	0,24
302,0–319,8	13,44	5,79	4,59(10,5)	0,91	0,61	0,09	1,58	11,05	0,05	0,21
302,5–319,9	7,93	5,80	4,65(10,1)	0,96	0,63	0,11	1,57	1,91	0,15	0,19
303,0–320,0	8,78	6,18	3,67(7,1)	1,10	0,66	0,14	1,57	4,60	0,15	0,27
303,5–320,1	6,89	5,77	2,71(5,3)	1,10	0,66	0,15	1,62	1,53	0,15	0,30
304,0–320,2	6,51	5,49	2,28(4,6)	1,09	0,65	0,16	1,83	1,41	0,16	0,30
304,5–320,3	7,00	5,67	2,00(3,7)	1,20	0,66	0,19	1,88	2,70	0,16	0,30
305,0–320,4	6,96	6,04	1,72(2,9)	1,40	0,68	0,24	2,04	1,49	0,17	0,37
305,5–320,5	7,44	6,47	1,77(2,6)	1,58	0,70	0,25	1,96	1,81	0,16	0,43
306,0–320,6	8,25	5,67	1,46(2,4)	1,48	0,67	0,29	2,43	4,97	0,19	0,60
306,5–320,7	6,68	5,39	1,34(2,3)	1,45	0,69	0,25	2,11	2,51	0,15	0,56
307,0–320,8	7,30	5,66	1,71(1,7)	1,69	0,70	0,32	2,43	3,20	0,17	0,52
307,5–320,9	8,88	6,98	1,29(1,5)	2,22	0,73	0,34	2,25	4,20	0,16	0,39
308,0–321,0	9,63	5,98	1,11(1,4)	2,00	0,71	0,38	2,72	6,59	0,10	0,55
308,5–321,1	7,18	5,33	1,03(1,4)	1,96	0,71	0,40	2,89	2,94	0,31	0,70
309,0–321,2	8,97	5,41	1,06(1,3)	2,09	0,70	0,47	3,35	5,76	0,34	0,73
309,5–321,3	9,16	7,06	1,45(1,3)	2,93	0,72	0,65	4,14	2,15	0,42	0,70
310,0–321,4	10,43	6,13	1,29(1,2)	2,77	0,74	0,50	3,27	7,06	0,31	0,57
310,5–321,5	7,65	5,59	1,07(1,0)	2,71	0,72	0,61	4,02	1,03	0,35	0,72
311,0–321,6	8,58	5,86	1,02(0,9)	2,91	0,73	0,61	3,98	3,50	0,32	0,81
311,5–321,7	8,88	6,05	1,04(0,9)	3,05	0,72	0,74	4,86	2,33	0,36	1,29
312,0–321,8	11,24	6,45	1,24(0,9)	3,66	0,74	0,88	5,53	5,95	0,39	1,57
312,5–321,9	8,48	5,72	1,17(0,9)	3,51	0,75	0,66	4,23	2,39	0,27	0,84
313,0–322,0	9,85	5,52	1,19(0,9)	3,64	0,74	0,97	6,24	3,19	0,35	1,10
313,5–322,1	10,83	6,38	1,22(0,8)	3,85	0,75	0,87	5,61	5,05	0,32	1,37
314,0–322,2	15,41	8,08	1,65(0,8)	5,24	0,77	0,92	5,62	10,25	0,33	1,91
314,5–322,3	19,64	7,03	1,72(0,8)	5,55	0,78	1,05	6,45	15,98	0,38	1,94
315,0–322,4	14,16	5,52	1,46(0,8)	4,73	0,76	1,17	7,42	9,32	0,43	1,27
315,5–322,5	10,04	4,92	1,17(0,8)	3,79	0,76	0,62	4,15	6,49	0,24	0,73
316,0–322,6	19,62	8,51	2,24(0,8)	7,25	0,80	1,44	8,81	12,98	0,53	2,32
316,5–322,7	36,97	8,61	2,67(0,8)	8,69	0,82	3,25	19,85	27,62	1,20	6,38
317,0–322,8	19,59	7,20	2,12(0,7)	7,08	0,80	1,23	7,72	14,51	0,46	2,13
σ (%):	9,25	5,95	1,06	2,66	0,70	0,53	3,56	5,27	0,25	0,80
	(4,45)	(1,52)		(0,68)				(1,35)		

Из табл. 1 – 2 видно, что основными источниками ошибки восстановления ОСО по обоим методикам являются:

1) погрешность в задании коэффициентов поглощения озона: $\delta k_g = 3\%$ приводит к $\sigma_{k_g} \approx 3,7$ и 6% для 2- и 4-волновой методик соответственно;

2) погрешность знания аэрозольной составляющей: $\delta \tau_a = 200\% \rightarrow \sigma_{\tau_a} \approx 4,2$ и 3,6% соответственно;

3) погрешность, обусловленная неточностью определения длины волны: $\Delta \lambda = 0,05$ нм $\rightarrow \sigma_{\lambda} \approx 3,5$ и 5,3%;

4) погрешность, обусловленная неточным знанием солнечной постоянной: $\delta S_0^{1,2} = 2\% \rightarrow \sigma_{S_0^{1,2}} \approx 1,9$ и 2,7%.

Однако принимая во внимание тот факт, что 1, 3 и 4-я из перечисленных погрешностей, видимо, имеют квазислучайный по длинам волн характер и их влияние может быть уменьшено усреднением по многим парам длин волн, на первое место выходит погрешность знания аэрозольной составляющей. Последняя, впрочем, может быть уменьшена как более аккуратным выбором пар длин волн в четырехволновой методике, так и одновременной обработкой сигнала

лов (например, методом наименьших квадратов) на многих длинах волн, т.е. при помощи многоволновой методики, аналогичной используемой, например, в [2, 11, 26] по методу пропускания. При этом речь может идти даже не столько об обработке многих пар (или четверок) длин волн, сколько о совокупной обработке, учитывающей корреляционные связи между сигналами на всех длинах волн в наборе. На настоящее время нам неизвестна подобная методика, разработанная для наблюдений по рассеянному излучению неба в зените.

Из табл. 1–2 видно, что погрешности, обусловленные незнанием содержания SO_2 и NO_2 , не превышают одного процента при значениях $X_{\text{SO}_2} \approx 0,7 \cdot 10^{-4}$ и $X_{\text{NO}_2} = 4,0 \cdot 10^{-4}$ атм·см [36]. Следует заметить, однако, что при экстремальных значениях содержания этих газов, возможных в промышленных районах и достигающих по оценкам [42] величин $\sim 0,05$ атм·см, погрешность восстановления ОСО, обусловленная неучетом этих составляющих, может достигать согласно нашим расчетам до 2,5% ($\lambda_1 < 308$ нм) ÷ 20% ($\lambda_1 > 308$ нм) для SO_2 , и до 6 ÷ 10% – для NO_2 . Это вполне согласуется с аналогичными оценками, выполненными в [13], для измерений ОСО по Солнцу.

В заключение отметим, что предварительные результаты обработки сигналов в разные дни (в том числе и несколько облачных дней) показали отклонение восстановленных по нашей методике ОСО от полученных на М-124 в среднем на 2 ÷ 4%. Лишь в один день отличие составило около 7%, что также согласуется с полученными нами оценками среднеквадратической ошибки определения ОСО. Как правило (это также видно и на рис. 3, а, б), реальная дисперсия восстановленных значений ОСО для двухволновой методики меньше, чем для 4-волновой. При этом, однако, для двухволновой методики иногда наблюдался несколько больший (чем для четырехволновой) систематический сдвиг восстановленного ОСО от результатов, получаемых измерителем М-124.

Согласно нашим расчетам, приведенным в табл. 1 и 2, итоговая погрешность определения ОС, которую дает 4-волновой метод, может быть как меньше, так и больше таковой для 2-волновой методики. Уменьшая влияние аэрозоля (это – плюс), 4-волновой метод увеличивает влияние как сигнальной погрешности, так и погрешностей δk_g , $\delta S_0^{1,2}$ и $\delta \lambda$, добавляя в (6) дополнительные параметры u_i (это – минус). Соотношение суммарных погрешностей σ_Σ для этих двух методик зависит как от степени компенсации этих плюсов и минусов 4-волнового метода, так и от степени квазислучайности указанных выше погрешностей. Мы надеемся, что этим замечанием хотя бы в некоторой степени проясним недоразумение по поводу небольшой дискусии, развернувшейся в [19, 20, 25], о влиянии числа используемых длин волн на погрешность восстановления ОСО.

б) NO_2

Наиболее стабильные результаты восстановления содержания NO_2 были получены в области изменения $\lambda_1 - 438,0 - 441,0$ нм. Вторая длина волны λ_2 при этом оставалась постоянной – 441,7 нм, что соответствует минимуму поглощения NO_2 в этой области спектра [41] (рис. 4).

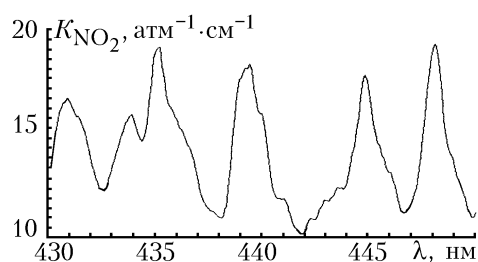


Рис.4. Коэффициент поглощения NO_2 из [41] для нормальных условий ($T = 273$ К), усредненный с разрешением 0,4 нм

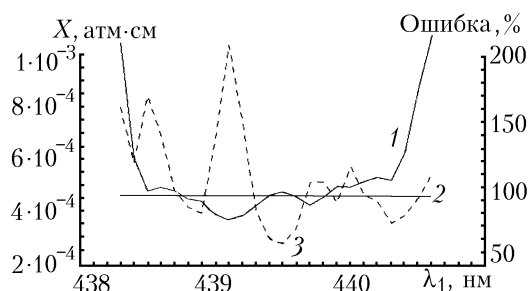


Рис. 5. Результаты восстановления ОС NO_2 из сигналов от 14.07.95 г., полученных при зенитном угле Солнца $89,0^\circ$. Длины волн изменялись по правилу $\lambda_1 = 438,0$ (шаг 0,1 нм); $\lambda_1 = 441,7$ нм (не сканировалась)

Результаты восстановления ОС NO_2 за 14.07.95 г., полученные при зенитном угле Солнца $89,0^\circ$, приведены на рис. 5. Согласно авторам [9], а также оценочным формулам, приведенным в [13], для области спектра 440 нм, вплоть до зенитных углов $93-94^\circ$, вкладом многократно

рассеянного излучения в общее излучение от зенита неба можно пренебречь. Как и в случае для озона, наблюдается полка восстановленного ОС (на уровне $4,6 \cdot 10^{-4}$ атм·см) с погрешностью в минимуме порядка 55 ÷ 60%. Обращают на себя внимание более резко выраженные по сравнению с озоном экстремумы $\delta X_{\Sigma}(j)$, обусловленные более селективным спектральным поведением коэффициента поглощения NO_2 в исследуемой области.

В табл. 3 (аналогично табл. 1–2) приведены значения суммарной и составляющих ее погрешностей восстановления ОС NO_2 . Сигнальная погрешность $\delta J^{1,2}$ принималась равной 1% для всех длин волн. Видно, что основной вклад в среднеквадратическую суммарную ошибку восстановления дают погрешности, обусловленные:

- а) неточным знанием солнечной постоянной, 18–48%,
- б) неточным определением длины волны, 19–50%,
- в) сигнальной погрешностью, 17%,
- г) неучетом поглощения озона, 21%.

Таблица 3

Результаты расчета погрешностей (%) восстановления ОС NO_2 по двухволновой методике, соответствующие рис. 5. Исследуемый газ NO_2 ; $\theta = 89,0^\circ$; $X_{\text{NO}_2} = 4,6 \cdot 10^{-4}$ атм·см; $X_{\text{O}_3} = 0,330$ атм·см; $\lambda_1 = 438,3$ нм (шаг 0,1 нм); $\lambda_2 = 441,7$ нм (шаг 0 нм)

$\lambda_1 - \lambda_2$, нм	δX_{Σ}	δk_g	$\delta J^{1,2}$	$\delta S^{1,2}$	$\delta \theta$	$\delta \tau_m$	$\delta \tau_a$	$\delta \lambda$	$\delta \tau_{\text{O}_3}$
		3%	1%	1%	20'	5%	200%	0,05 нм	50%
		δX_{k_g}	$\delta X_{J^{1,2}}$	$\delta X_{S^{1,2}}$	δX_{θ}	δX_{τ_m}	δX_{τ_a}	δX_{λ}	δX_{O_3}
438,3–441,7	99,80	24,97	61,44	61,44	10,55	1,71	3,50	36,58	17,92
438,4–441,7	117,09	18,08	66,02	66,02	6,57	2,87	5,21	59,34	32,63
438,5–441,7	168,19	14,17	76,26	76,26	1,97	3,76	5,60	119,23	46,82
438,6–441,7	138,85	11,61	54,83	54,83	5,11	2,28	2,32	109,93	31,80
438,7–441,7	96,10	9,83	46,97	46,97	5,56	1,68	0,53	62,82	27,32
438,8–441,7	83,18	8,83	48,97	48,97	3,92	1,56	0,84	33,78	29,74
438,9–441,7	78,49	8,28	47,64	47,64	3,62	1,30	1,89	26,59	28,79
439,0–441,7	134,90	7,88	81,89	81,89	7,38	2,09	5,55	40,07	54,73
439,1–441,7	207,33	7,61	125,47	125,47	21,43	2,74	11,40	58,90	85,87
439,2–441,7	149,30	7,47	82,32	82,32	8,26	1,42	8,27	75,93	52,72
439,3–441,7	81,34	7,49	46,86	46,86	3,14	0,62	4,55	38,57	25,50
439,4–441,7	59,08	7,71	36,58	36,58	6,81	0,42	3,17	20,17	17,09
439,5–441,7	55,56	7,88	34,52	34,52	7,83	0,34	2,89	19,02	14,50
439,6–441,7	67,10	8,04	39,74	39,74	6,87	0,35	3,51	30,99	16,11
439,7–441,7	102,38	8,36	53,85	53,85	3,89	0,51	4,77	63,76	22,56
439,8–441,7	102,91	8,75	45,28	45,28	6,64	0,40	3,43	77,89	16,98
439,9–441,7	87,09	9,27	39,42	39,42	8,65	0,34	2,42	64,36	12,97
440,0–441,7	114,74	10,00	44,15	44,15	8,41	0,41	2,28	94,32	13,96
440,1–441,7	93,08	10,84	44,96	44,96	9,02	0,42	1,83	65,19	13,01
440,2–441,7	87,64	12,01	48,48	48,48	9,29	0,48	1,45	50,78	12,98
440,3–441,7	71,40	13,57	45,06	45,06	10,77	0,41	0,78	25,30	9,85
440,4–441,7	77,28	15,69	45,42	45,42	11,66	0,37	0,35	37,41	8,00
440,5–441,7	90,62	19,06	49,98	49,98	12,26	0,37	0,03	51,54	6,82
440,6–441,7	109,15	22,68	54,12	54,12	12,81	0,32	0,12	73,13	5,45
$\sigma(\%)$:	76,40	12,10	17,65	47,90	8,10	1,06	3,02	50,40	21,53
	(39,10)	(4,45)		(17,65)				(18,56)	

Среднеквадратическая суммарная ошибка σ_{Σ} составила при этом от 40 до 76%, в зависимости от степени усреднения квазислучайных погрешностей. Вклад, обусловленный неточным знанием коэффициента поглощения NO_2 (4–12%) и неточным определением зенитного угла Солнца (8%), заметно меньше.

Отметим, что полученный выше как для озона, так и для NO_2 приоритет типов ошибок и их величины вполне согласуются с оценками других авторов [10, 11, 13, 15, 19, 20, 25] для измерений по Солнцу и по зениту. Однако далее в табл. 3 обращает на себя внимание аномально малый вклад в погрешность определения ОС NO_2 аэрозоля и составляющей молекулярного рассеяния.

Так, согласно оценкам авторов [7] например (и наши расчеты подтверждают это), для пары длин волн 447,7 и 442,0 нм соотношение вертикальных дифференциальных оптических толщ, обусловленных молекулярным рассеянием $\Delta \tau_m$, аэрозолем в незамутненной атмосфере $\Delta \tau_a$ и двуокисью азота $\Delta \tau_g$, составляет пропорцию 45:12:11, на основании чего авторы [7] делают логичный вывод о необходимости учета селективного поглощения аэрозолем при опре-

делении ОС NO₂. Для нашей пары 439,5 и 441,7 нм это соотношение (52:12:35) несколько лучше. Тем не менее погрешность знания аэрозоля, которую мы закладываем при расчетах, должна была бы привести к ошибке определения ОС NO₂ порядка 66% ($\approx \delta\tau_g \cdot \Delta\tau_g / \Delta\tau_a$) согласно формуле определения ОС при зондировании по Солнцу [14, 15, 19]. В нашем же случае погрешность δX_{τ_a} для названной пары составляет всего 2,9%. Как показали расчеты, этот эффект наблюдается только при больших зенитных углах Солнца и обусловлен взаимной компенсацией изменения членов $\ln[IS^{1,2}]$ и $-\Delta\tau_a$ в уравнении (4) при вариации τ_a . То есть при изменении τ_a величина $\ln[IS^{1,2}] - \Delta\tau_a$ в (4) при больших θ меняется очень слабо.

Влияние зенитного угла Солнца на этот эффект отражено в табл. 4, где приведены значения ошибок, полученных при моделировании изменения θ от 70 до 89°. Моделирование выполнено для пары 439,5 – 441,7 нм. Там же, для сравнения, приведены значения оптических толщ основных атмосферных компонент. Видно, что погрешность, обусловленная аэрозолем, падает более чем на порядок, в отличие, например, от δX_{O_3} , которая даже растет при увеличении зенитного угла. Подобный эффект, хотя и менее ярко выраженный, наблюдается и для молекулярного рассеяния.

Таблица 4

Значения ошибок (%) восстановления ОС NO₂, полученные при моделировании изменения зенитного угла Солнца θ от 70 до 89°. Моделирование выполнено для пары $\lambda_1 = 439,5$; $\lambda_2 = 441,7$ нм.
Исследуемый газ NO₂; $X_{NO_2} = 4,6 \cdot 10^{-4}$ атм·см; $X_{O_3} = 0,330$ атм·см; $\lambda_1 = 439,5$ нм ($\tau_{NO_2} = 0,0080$; $\tau_m = 0,2532$; $\tau_a = 0,2956$; $\tau_{O_3} = 0,00096$); $\lambda_2 = 441,7$ нм ($\tau_{NO_2} = 0,0045$; $\tau_m = 0,2480$; $\tau_a = 0,2944$; $\tau_{O_3} = 0,00133$); ($\Delta\tau_{NO_2} = 0,0035$; $\Delta\tau_m = 0,0052$; $\Delta\tau_a = 0,0012$; $\Delta\tau_{O_3} = 0,00037$)

θ°	δX_Σ	δk_g	$\delta J^{1,2}$	$\delta S^{1,2}$	$\delta\theta$	$\delta\tau_m$	$\delta\tau_a$	$\delta\lambda$	$\delta\tau_{O_3}$
		3%	1%	1%	20'	5%	200%	0,05 нм	50%
		δX_{kg}	$\delta X_{J1,2}$	$\delta X_{S1,2}$	δX_θ	δX_{τ_m}	δX_{τ_a}	δX_λ	δX_{O_3}
70,0	232,5	7,9	142,1	142,1	1,3	3,2	86,1	78,3	7,3
71,0	226,6	7,9	139,1	139,1	1,4	3,3	81,6	76,6	7,4
72,0	218,7	7,9	134,9	134,9	1,4	3,3	76,2	74,3	7,6
73,0	210,7	7,9	130,6	130,6	1,5	3,3	70,7	71,9	7,7
74,0	202,5	7,9	126,2	126,2	1,6	3,4	65,0	69,5	7,9
75,0	194,4	7,9	121,7	121,7	1,8	3,4	59,4	67,0	8,1
76,0	186,1	7,9	117,1	117,1	1,9	3,4	53,9	64,5	8,2
77,0	177,8	7,9	112,5	112,5	2,0	3,4	48,4	61,9	8,5
78,0	169,6	7,9	107,7	107,7	2,1	3,4	43,4	59,3	8,7
79,0	161,1	7,9	102,8	102,8	2,2	3,4	37,9	56,6	9,0
80,0	152,6	7,9	97,9	97,9	2,4	3,3	32,6	53,9	9,3
81,0	144,0	7,9	92,7	92,7	2,5	3,3	27,6	51,0	9,6
82,0	135,2	7,9	87,4	87,4	2,7	3,2	22,7	48,1	10,1
83,0	126,3	7,9	81,9	81,9	2,9	3,0	18,2	45,1	10,6
84,0	117,1	7,9	76,1	76,1	3,1	2,8	13,8	41,9	11,2
85,0	107,7	7,9	70,0	70,0	3,1	2,5	9,8	38,5	11,9
86,0	97,7	7,9	63,4	63,4	3,2	2,1	6,2	34,9	12,9
87,0	87,0	7,9	56,3	56,3	3,3	1,6	2,8	31,0	14,0
88,0	75,1	7,9	48,1	48,1	3,6	1,0	0,5	26,5	15,5
89,0	61,0	7,9	38,0	38,0	6,9	0,4	3,3	20,9	16,5

Таким образом, на основании этих результатов можно сделать вывод о том, что влияние неучета аэрозоля на погрешность восстановления ОС NO₂ из зенитных измерений при больших θ гораздо меньше, чем для измерений по Солнцу. Физическая суть этого эффекта связана с тем, что при низком положении Солнца излучение, прошедшее нижние наклонные слои атмосферы, слишком слабое вследствие аэрозольного и молекулярного рассеяния. Поэтому основной вклад в сигнал прибора дает излучение, прошедшее достаточно высокие наклонные слои, где содержание NO₂, как правило, максимальное, а оптическая толщина аэрозоля и молекулярного рассеяния гораздо меньше, чем для приземных слоев атмосферы. Влияние же озона на погрешность восстановления ОС NO₂, наоборот, растет с увеличением зенитного угла Солнца, т.к. максимум содержания O₃ обычно приходится на те же высоты, что и для диоксида азота. В связи с этим можно предположить, что плотные аэрозольные образования в стратосфере (например, вследствие извержения вулкана) могут оказывать заметно большее влияние

на погрешность определения содержания NO_2 , чем в приведенных нами оценках, полученных на основе приземной модели аэрозоля.

В заключение отметим, что описанный выше эффект используется в методе спектрометрии сумеречного неба [9], который вследствие этого довольно чувствителен для определения ОС NO_2 в стратосфере и малочувствителен к содержанию NO_2 в тропосфере [18]. В этом же методе используется возможный вариант снижения одной из основных погрешностей восстановления ОС NO_2 , связанной с неточным знанием солнечной постоянной [9]. Для исключения из спектра сумеречного неба фраунгоферовых линий его нормируют на спектр дневного неба. Полученный в результате спектр (обычно в пределах 437–448 нм) имеет структуру, характерную для спектра поглощения NO_2 .

Наряду с представленными в табл. 1–3 погрешностями нами была проведена оценка ошибки определения ОС исследуемых газов, обусловленная отклонением модельного профиля, задаваемого в (4) или (5) от реального. При этом использовались два разных профиля озона и диоксида азота: среднегодовая модель USA [37] и модель ИОА (лето средних широт) [36]. Если для озона разница восстанавливаемых значений ОС при этом не превысила 1%, то для NO_2 она составила в среднем $20 \div 25\%$. Это связано, по-видимому, с тем, что в модели [36] максимум содержания NO_2 лежит в нижней тропосфере ($h \sim 0$ км), тогда как в [37] этот максимум находится на высоте ~ 25 км.

Заключение

Проведен детальный учет возможных случайных и систематических ошибок восстановления общего содержания озона и диоксида азота для двух алгоритмов (двухволнового и четырехволнового) при сканировании по спектру используемых для обработки пар длин волн. Полученные при этом значения среднеквадратических ошибок определения ОС ($5 \div 7\%$ для озона и $40 \div 76\%$ для диоксида азота) и перспективы их снижения подтверждают продуктивность идеи [4] о возможности построения озоновых зенитных номограмм на основе расчета по модели однократного рассеяния света в атмосфере.

В заключение авторы выражают признательность С.В. Смирнову за любезно предоставленные результаты измерений общего содержания озона на М-124, а также С.М. Сакерину за плодотворные обсуждения и ценные замечания на стадии подготовки статьи.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект N 94–01–01328).

1. Гуштин Г. П. Исследование атмосферного озона. Л.: Гидрометеоздат, 1963. 269 с.
2. Кузнецов Г. И. // Изв. АН СССР. Сер. ФАО. 1975. Т. 11. N 6. С. 647–651.
3. Гуштин Г. П., Ромашкина К. И., Шаламянский А. М. // Труды ГГО. 1976. Вып. 357. С. 106–120.
4. Шаламянский А. М. // Труды ГГО. 1976. Вып. 357. С. 205–213.
5. Гуштин Г. П. // Труды ГГО. 1978. Вып. 406. С. 63–74.
6. Большакова Л. Г. // Изв. АН СССР. Сер. ФАО. 1976. Т. 12. N 9. С. 969–978.
7. Кузнецов Г. И., Нигматуллина К. С. // Изв. АН СССР. Сер. ФАО. 1977. Т. 13. N 8. С. 896–899.
8. Garrison L. M., Doda D. D., Green A. E. S. // Appl. Opt. 1979. V. 18. N 6. P. 850–855.
9. Noxon J. F., Whipple E. C., Jr., Hyde R. S. // J. Geophys. Res. 1979. V. 84. N 8. P. 5047–5065.
10. Перов С. П., Хргиан А. Х. Современные проблемы атмосферного озона. Л.: Гидрометеоздат, 1980. 288 с.
11. Хргиан А. Х., Кузнецов Г. Н. Проблема наблюдений и исследований атмосферного озона. М.: МГУ, 1981. 216 с.
12. Гуштин Г. П. Методические указания по производству и обработке наблюдений за общим содержанием атмосферного озона. Л.: Гидрометеоздат, 1981. 46 с.
13. Гуштин Г. П., Виноградова Н. Н. Суммарный озон в атмосфере. Л.: Гидрометеоздат, 1983. 240 с.
14. Шаламянский А. М., Ромашкина К. И. // Труды ГГО. 1980. Вып. 445. С. 116–123.
15. Гуштин Г. П., Корницкая Г. В., Павлюченкова Т. А. // Труды ГГО. 1984. Вып. 472. С. 24–30.
16. Гуштин Г. П., Соколенко С. А. // Труды ГГО. 1984. Вып. 472. С. 31–35.
17. Ромашкина К. И. // Труды ГГО. 1984. Вып. 472. С. 100–107.
18. Назаров И. М., Николаев А. Н., Фридман Ш. Д. Основы дистанционных методов мониторинга загрязнения природной среды. Л.: Гидрометеоздат, 1983. 280 с.
19. Гуштин Г. П. // Метеорология и гидрология. 1984. N 4. С. 53.
20. Гуштин Г. П. // Атмосферный озон. Труды VI Всес. симпозиума. Л.: Гидрометеоздат, 1987. С. 22.
21. Людчик А. М., Красовский А. Н., Турышев Л. Н., Чернявский А. Ф. // Изв. АН СССР. Сер. ФАО. 1988. Т. 24. N 1. С. 75–81.
22. Гуштин Г. П., Соколенко С. А., Жукова М. П. // Труды ГГО. 1988. Вып. 519. С. 64–73.
23. Людчик А. М., Жучкевич В. В., Красовский А. Н., Турышев Л. Н. // Изв. АН СССР. Сер. ФАО. 1989. Т. 25. N 1. С. 45–52.

24. Giovanelli G., Bonasoni P., Evangelisti F., Georgiadis T. // SIF: Conference Proceedings. Vol. 20. «Italian Research on Antarctic Atmosphere». Bologna, 1989. P. 197–213.
25. Красовский А.Н., Людчик А.М., Неверович Л.Ч., Сергеева Н.В., Турышев Л.Н., Чернявский А.Ф. // Оптика атмосферы. 1989. Т. 2. N 4. С. 422–427.
26. Красовский А.Н., Людчик А.М., Неверович Л.Ч., Турышев Л.Н. // Журн. прикл. спектр. 1991. Т. 55. N 3. С. 472–477.
27. Елохов А.С., Груздев А.Н. // Оптика атмосферы. 1991. Т. 4. N 9. С. 1006–1009.
28. Ашкинадзе С.Д., Балин А.А., Долгий С.В., Кольцов И.В., Красовский А.Н., Людчик А.М., Неверович Л.Ч., Турышев Л.Н., Шарапов С.В. // Оптика атмосферы и океана. 1992. Т. 5. N 1. С. 101–105.
29. Красовский А.Н., Людчик А.М., Неверович Л.Ч., Турышев Л.Н., Долгий С.В., Климов Ю.А. // Оптика атмосферы и океана. 1992. Т. 5. N 5. С. 504–508.
30. Маричев В.Н. // Оптика атмосферы и океана. 1995. Т. 8. N 8. С. 1175–1179.
31. Соболев В.В. Рассеяние света в атмосферах планет. М.: Наука, 1972. 350 с.
32. Ипполитов И.И., Комаров В.С., Мицель А.А. // Спектроскопические методы зондирования атмосферы. Новосибирск: Наука, 1985. С. 4–44.
33. Креков Г.М., Рахимов Р.Ф. Оптическая модель атмосферного аэрозоля. Томск: Изд. ТФ СО РАН, 1986. 294 с.
34. Thomsen O., Bisling P., Weitkamp C., Michaelis W. // Proc 15 ILRC. Tomsk. 1990. Part 2. P. 180–183.
35. Thomsen O., Harteck P., and Reeves R.R. // J. Geoph. Res. 1963. V. 68. N 24. P. 6431–6436.
36. Зуев В.Е., Комаров В.С. Статистические модели температуры и газовых компонент атмосферы. Л.: Гидрометеоздат, 1986. 264 с.
37. Anderson G.P., Clough S.A., Kueizys F.X., Chetwynd J.H., Shettle E.P. AFGL Atmospheric constituent profiles (0–120 km). AFGL–TR–86–0110. Hanscom AFB Ma 01731. 1986.
38. Molina L.T., Molina M.J. // J. Geoph. Res. 1986. V. 91. N D13. P. 14.501–14.508.
39. Thekaekara M.P. // Appl. Opt. 1974. V. 13. N 3. P. 518–522.
40. Arvesen J.C., Griffin R.N., Pearson B.D. // Appl. Opt. 1969. V. 8. N 11. P. 2215–2232.
41. Brion J., Coquart B., Daumont D., Jenouvrier A., Malicet J., Merienne M.J. Proc. EUROTRAC Symposium 92. P. 423.
42. Komhyr W.D., Evans R.D. // J. Geoph. Res. Lett. 1980. V. 7. N 2. P. 157–160.
43. Сквайрс Дж. Практическая физика. М.: Мир, 1971. 248 с.
44. Рабинович С.Г. Погрешность измерений. Л.: Энергия, 1978. 262 с.
45. Зайдель А.Н. Погрешности измерения физических величин. Л.: Наука, 1985. 112 с.
46. Шенк Х. Теория инженерного эксперимента. М.: Мир, 1972. 381 с.
47. Гушин Г.П., Павлюченкова Т.А. // Труды ГГО. 1991. Вып. 533. С. 62–66.
48. Гушин Г.П., Павлюченкова Т.А. // Труды ГГО. 1991. Вып. 533. С. 153–157.
49. Комаров В.С., Михайлов С.А., Ромашов Д.Н. Статистическая структура вертикального распределения атмосферного озона. Н.: Наука, 1988. 78 с.

Институт оптики атмосферы СО РАН,
Томск

Поступила в редакцию
17 июля 1995 г.

S.I. Dolgii, V.V. Zuev, V.N. Marichev, A.A. Mitsel, I.V. Ptashnik,
V.P. Sorokin. **Determination of O₃ and NO₂ Total Content From Data on Skylight Spectral Intensity at the Zenith.**

A short description of the method of total content (TC) of O₃ and NO₂ determination based on the skylight spectral intensity at the zenith is presented in the paper. Possible errors in the TC reconstruction by two-wave and four-wave methods of differential absorption on the basis of single scattering model are thoroughly accounted. The idea of scanning over the spectrum of wavelength pairs used in the processing is realized, which allows the statistically obvious reconstruction of the TC of the gases under study. The calculation results for errors of the studied gases TC reconstruction are presented for the case of the realistic signal processing. The results correspond to the signals of 280–450 nm wavelength region obtained during daytime over Tomsk town. They are about 5–7% for O₃ and 40–76% for NO₂.