

М.М. Макогон, Л.И. Несмелова, О.Б. Родимова

О влиянии поглощения атмосферного водяного пара на определение общего содержания озона в УФ-диапазоне

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 12.09.2003 г.

Одним из наиболее распространенных и, по существу, эталонным является метод определения общего содержания озона (ОСО) по измерениям дифференциального ослабления солнечной радиации атмосферой в ближней УФ-области спектра (300–350 нм). При этом учитывается аэрозольное и молекулярное рассеяние и традиционно полагается, что молекулярное поглощение в этом спектральном участке обусловлено только озоном.

Проведенные в ИОА СО РАН в 80–90-х гг. исследования показали, что в этом участке имеется также слабое поглощение водяного пара, интегральное содержание которого в атмосфере достаточно велико, чтобы вносить вклад в измеряемую разность оптических толщ атмосферы и приводить к некоторой систематической ошибке. Таким образом, значение ОСО, определенное без учета водяного пара, оказывается завышенным. Проведенные оценки показывают, что величина поправки может составить десятки процентов.

Проблемам атмосферного озона и, в частности, методам его измерения посвящены сотни статей и крупные монографии [1–6]. Озон является одним из наиболее важных компонентов атмосферы, его регулярный контроль ведется на более чем 100 озонометрических станциях в мире. Общее (интегральное по всей толще атмосферы) содержание озона (ОСО) измеряется по поглощению прямой, рассеянной в атмосфере или отраженной Луной солнечной радиации, в ряде случаев использовалось излучение ярких звезд. В основе спектрофотометрического метода определения ОСО лежит закон Бугера, с помощью которого учитывается ослабление в атмосфере солнечной радиации, происходящее за счет рэлеевского рассеяния, аэрозольного ослабления и поглощения озоном.

Как правило, оптическая толщина атмосферы измеряется на двух близких длинах волн, одна из которых лежит в области локального максимума, а другая — в области локального минимума поглощения озона. Такая дифференциальная методика позволяет значительно ослабить влияние различных мешающих факторов. Наибольшее число измерений ведется в ближней УФ-области (305–340 нм, полосы Хаггинса поглощения озона, рис. 1), гораздо реже — в видимой (470–722 нм, полосы Чапруса) и ИК-области (полоса 9,59 мкм).

Для работы в УФ-области созданы различные приборы: спектрофотометр Добсона, являющийся основным измерителем ОСО на мировой озонометрической сети, спектрофотометр Брюера, фильтровые приборы М-83, М-124, различные спектрорадиометры, устанавливаемые на космических аппаратах, и пр. [3, 6]. Не вдаваясь в анализ различий между ними, отметим, что все они используют одну и ту же «технологию».

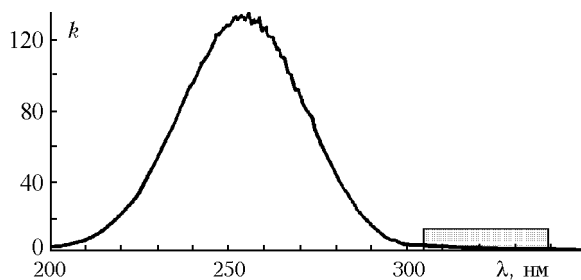


Рис. 1. Спектр поглощения озона [7]. Выделена область полос Хаггинса. Значение k дано в $\text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$, основание 10

Традиционно полагается, что дифференциальная оптическая толщина $\Delta\tau_{12}$ атмосферы, измеренная на длинах волн λ_1 и λ_2 , складывается из дифференциальной оптической толщи озона $\Delta\tau_{\text{O}_3}$, дифференциального молекулярного рассеяния $\Delta\beta_{12}$ и дифференциального аэрозольного ослабления $\Delta\delta_{12}$:

$$\Delta\tau_{12} = \Delta\tau_{\text{O}_3} \mu + \Delta\beta_{12} m + \Delta\delta_{12} m'$$

(здесь μ , m и m' — массы озона, воздуха и аэрозоля в относительных единицах, учитывающие направление на Солнце).

Полагая для простоты, что измерения ОСО ведутся в зенит и поэтому нет необходимости принимать во внимание относительные массы озона, воздуха и аэрозоля, общее содержание озона X находится из выражения

$$X = (\Delta\tau_{12} - \Delta\beta_{12} - \Delta\delta_{12}) / \Delta\alpha_{12},$$

где $\Delta\alpha_{12}$ — разность коэффициентов поглощения озона на длинах волн λ_1 и λ_2 . В спектрофотометре Добсона используются 4 пары длин волн A, B, C, D [1], дифференциальный коэффициент поглощения в которых отличается примерно в 5 раз.

Зависимость $\beta(\lambda)$ для атмосферного воздуха известна достаточно хорошо [8]. Значение $\Delta\delta$ в простейшем случае можно считать равным нулю («серое» аэрозольное рассеяние), но это приводит к существенным ошибкам. Чаще считается, что спектральную зависимость ослабления аэрозоля в области используемых для определения ОСО длин волн можно интерпретировать линейным законом. Тогда при совместной обработке данных по двум (или более) парам длин волн аэрозольная зависимость исчезает.

Анализ погрешностей измерения ОСО на спектрофотометре Добсона по двум парам линий AD был проведен экспертами Всемирного метеорологического общества (ВМО) [9], полученный результат приведен в табл. 1.

Таблица 1
Оценка относительных погрешностей измерения ОСО, произведенная экспертами ВМО [9]

Тип погрешности	Оценка, %
Систематические погрешности	
Показатель поглощения озона	$\pm 0,7$
Температура стратосферы	$\pm 0,5$
Дрейф градуировки прибора	± 3
Влияние аэрозоля	± 1
Загрязнение тропосферы:	
а) озон	± 1
б) другие поглотители (SO_2 , NO_2 , HNO_3 , CH_2O , N_2O , N_2O_5 , H_2S)	± 2
Облачность	± 1
Случайные погрешности	
Прямое солнечное излучение, пара AD :	
оптимальные	± 1
средние	± 3
Излучение от зенита неба:	
оптимальные	$\pm 2,5$
средние	± 5

В [5] приводятся результаты детального анализа [10] влияния приземных двуокисей серы и азота на измерение ОСО прибором Добсона. Для максимально возможных концентраций указанных примесей погрешность измерения ОСО по паре линий A составляет 29,5 и 14,5%, а по двум парам линий AD – 25,6 и 5,4% для SO_2 и NO_2 соответственно. Однако в непромышленных районах, где, как правило, располагаются озонометрические станции, загрязнения атмосферы на 1–2 порядка меньше, и, следовательно, погрешность измерения ОСО будет также на один или два порядка величины меньше [5].

Прямые сравнения различных образцов и типов наземных приборов показывают [2, 6], что максимальное расхождение составляет около 8% при средней величине 4,8%, неплохо согласующейся с оценкой экспертов ВМО.

Вместе с тем неоднократно указывалось на различия в определении ОСО на приборах Добсона по различным парам длин волн [11–13]. Фильтровые озонометры с использованием нескольких полос также характеризуются устойчивыми различиями в оценке X по разным парам [14, 15]. Весьма заметное (до 14%) расхождение результатов имеет место

при определении ОСО в океанических районах [16] и на морских акваториях [3]. Авторы [3] полагают, что за это расхождение ответствен аэрозоль.

Ни в цитируемых выше, ни в вышедшей в 2003 г. [17] работах не обсуждается возможное влияние атмосферного водяного пара на определение ОСО в ближней УФ-области спектра. Исследования, выполненные в ИОА СО РАН в 80–90-е гг. [18–25], показали, что водяной пар в области 265–350 нм имеет слабое неселективное поглощение (рис. 2).

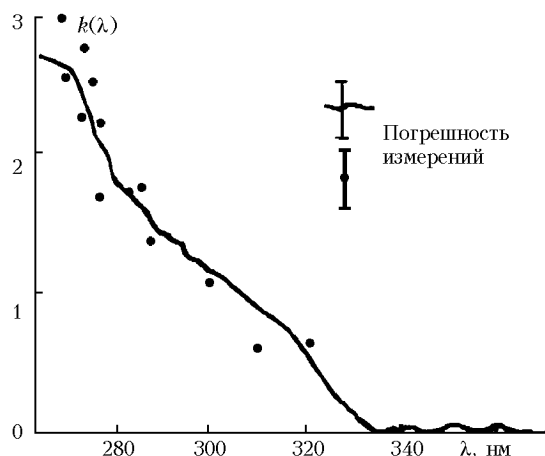


Рис. 2. Поглощение водяного пара по [19, 21]. Значение k дано в $\text{см}^{-1} \cdot \text{торр}^{-1} \cdot 10^{-6}$, основание e

Измерение спектра поглощения во всей этой области было выполнено с использованием многоходовой газовой кюветы с расстоянием между зеркалами 2,2 м, в более узких интервалах – кюветы с расстоянием между зеркалами 110 м и фотоакустическим методом. Измеренные значения коэффициентов поглощения в [19, 21] превышают полученные в [24] в 20 раз (детальный анализ совокупных данных проведен в [26], там же рассмотрены возможные причины столь значительного расхождения).

Законченное физическое представление о природе обсуждаемого поглощения водяного пара в ближней ультрафиолетовой области и, соответственно, теоретическое описание спектра в настоящее время отсутствуют. Традиционно считается, что колебательно-вращательный спектр поглощения H_2O в ближней УФ-области весьма слабый и наиболее сильные полосы могут быть связаны только с высокими обертонами валентных колебаний.

Последние проведенные модельные расчеты [27, 28] показали, что для колебательных состояний вблизи диссоциационного предела, волновые функции которых локализованы около линейной конфигурации НОН, неадиабатические эффекты усиливают соответствующие переходы за счет переноса интенсивности от сильной электронной полосы B^1A_1 . Это взаимодействие состояний вызывается сильным центробежным искажением вращающейся молекулы вблизи линейной конфигурации. Доля переносимой интенсивности составляет 10^{-4} – 10^{-6} от интенсивности полосы B , что приводит к коэффициентам поглощения порядка 10^{-6} – 10^{-7} $\text{см}^{-1}/\text{торр}$, согласующимся с экспериментальными данными. Поскольку

возбужденное электронное состояние B^1A_1 является распадным, то вследствие преддиссоциации «усиливающаяся» полоса должна быть диффузной (что также полностью соответствует эксперименту).

Отметим, что ранее Теннисон и Муса [29] провели расчет колебательных состояний H_2O вплоть до энергии диссоциации. Согласно их анализу волновых функций среди 200 наиболее высоких состояний H_2O имеются состояния [с энергией около 4,5 эВ (278 нм)], волновые функции которых сильно локализованы по изгибной координате. Это означает, что такие состояния должны рассматриваться как высокие обертоны изгибного колебания, для которых должен наблюдаться указанный выше эффект.

Первая попытка учесть поглощение водяного пара в ближней УФ-области как фактор, имеющий атмосферно-оптическое проявление, была предпринята в [30]. Авторы оценивали влияние водяного пара на измерение озона методом лидарного зондирования. Использование значений поглощения из [19, 21] (как теперь известно, завышенных) привело к «поправкам», которые меняли значение концентрации озона в несколько (до 8) раз. Однако специальные измерения, выполненные учеными США [31], не подтвердили сделанные в [30] выводы.

Более успешно данные [19, 21] о спектре поглощения водяного пара были использованы в [32] для согласования спектра прозрачности атмосферы с расчетом. Погрешность измерений спектральной прозрачности атмосферы в УФ-диапазоне не превышала 1% в области 310 нм и 0,2% в области 400 нм, и для объяснения полученных данных авторам пришлось учесть вклад H_2O в ослабление УФ-радиации, который на длине волны 310 нм составляет около 3% от общей величины ослабления. Для согласования данных пришлось уменьшить измеренные в [19, 21] коэффициенты поглощения также в 20 раз. Поэтому есть определенные основания считать, что этот исправленный спектр поглощения водяного пара соответствует действительности (рис. 3).

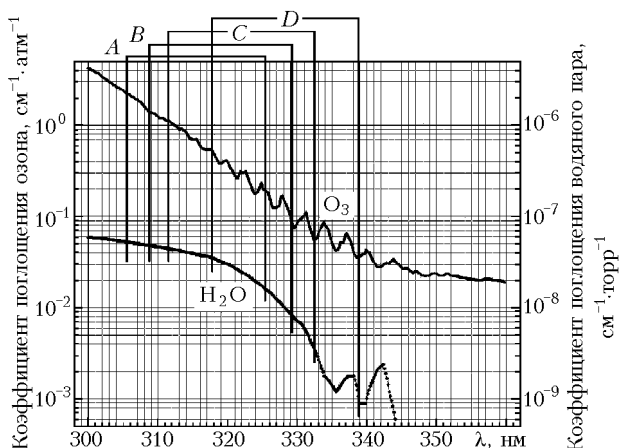


Рис. 3. Спектр поглощения озона [7] и водяного пара (скорректированные данные [21]); коэффициенты поглощения для озона взяты по основанию 10, для водяного пара — по основанию e . $A-D$ — пары линий, используемые для определения ОСО в спектрофотометре Добсона

Скорректированная таким образом спектральная зависимость поглощения водяного пара и была использована нами для оценки величины дифференциальной оптической толщи $\Delta\tau_{H_2O}$ и возможного вклада поглощения водяного пара в измерения ОСО.

Проведем оценку влияния атмосферного водяного пара на определение ОСО следующим образом. Сначала определим суммарное содержание водяного пара во всей толще атмосферы для разных моделей, затем найдем дифференциальную оптическую толщину водяного пара на разных линиях и поправку в ΔX в определяемую величину ОСО по формуле

$$\Delta X = X_{II} - X = -\Delta\tau_{H_2O}/\Delta\alpha_{12},$$

где X_{II} — истинное значение ОСО. Спектральный ход коэффициента поглощения H_2O аналогичен ходу коэффициента поглощения озона, поэтому поправка должна быть отрицательной, и значения ОСО, определенные без учета обсуждаемого эффекта, оказываются завышенными. Значения используемых величин $\Delta\alpha_{12}$ являются стандартными для измерений озона [1].

Оцененные таким образом величины систематической поправки при измерении ОСО всей толщи атмосферы для разных моделей атмосферы приведены в табл. 2 [33].

Специально отметим, что в области слабого поглощения озона коэффициенты поглощения водяного пара определены с большой погрешностью и приведенная оценка весьма ненадежна. В силу этого же нельзя считать оптимистическим результат в последнем столбце табл. 2. Тем не менее из нее следует, что обсуждаемая систематическая поправка в величину ОСО, среднее значение которой составляет 370 е. Д, в ряде случаев заметно превышает другие возможные погрешности измерения ОСО (см. табл. 1). В случае определения ОСО прибором, установленным на возвышенности, оптическая толща водяного пара уменьшается и величина систематической ошибки уменьшается тоже.

Определенным подтверждением необходимости введения такой систематической поправки может служить сравнение показаний озонметрического прибора, установленного на спутнике (система TOMS, США) и наземных приборов в Лервике (Великобритания) и в Якутске [6, 34]. В Лервике использовался спектрофотометр Добсона, в Якутске — модернизированный озонметр М-83. Сравнивались данные, полученные в течение двух лет — в 1981 г. в Якутске и в 1982 г. в Лервике. Отклонения в показаниях колебались в пределах от +10 до -15% и в среднем значения ОСО, измеренные спутниковым прибором, *меньше* измеренных наземными приборами на 3–4% (Якутск) и 5–8% (Лервик). Меньшие значения показаний спутникового прибора представляются вполне объяснимыми, поскольку трасса наблюдения не проходит через нижние слои атмосферы, где сосредоточен водяной пар.

Оценка систематической поправки в определении ОСО

Пары длин волн		A	B	C	D	AD
λ_1 , нм		305,5	308,8	311,4	317,6	
λ_2 , нм		325,4	329,1	332,4	339,8	
$\Delta\alpha_{O_3}$, $\text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ (по основанию 10)		1,748	1,140	0,800	0,360	1,388
$\Delta\alpha_{O_3}$, $\text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ (пересчитанный по основанию e)		4,026	2,625	1,842	0,829	3,197
$\Delta\alpha_{H_2O}$, $10^{-8} \text{см}^{-1} \cdot \text{торр}^{-1}$ (по основанию e)		3,64	3,95	4,07	3,44	0,20
Атмосферная толща H_2O , $10^6 \text{см} \cdot \text{торр}$	тропики			4,238		
	лето средних широт			2,936		
	зима средних широт			0,786		
	субарктическое лето			2,011		
	субарктическая зима			0,388		
$\Delta\tau_{H_2O}$	тропики	0,1543	0,1675	0,1726	0,1459	0,0085
	лето средних широт	0,1069	0,1160	0,1195	0,1010	0,0059
	зима средних широт	0,0286	0,0310	0,0320	0,0270	0,0016
	субарктическое лето	0,0732	0,0794	0,0818	0,0692	0,0040
	субарктическая зима	0,0141	0,0153	0,0158	0,0134	0,0008
Поправка в X, е.д.	тропики	38	64	94	176	2,7
	лето средних широт	26	44	65	122	1,8
	зима средних широт	7	11	17	33	0,5
	субарктическое лето	18	30	44	83	1,2
	субарктическая зима	3	6	9	16	0,2

Отметим, что в [35] для корректировки спутниковых измерений ОСО в ИК-диапазоне и при согласовании результатов с измерениями в УФ-области спектра учитывалось влияние атмосферной воды, край линии поглощения которой приходится на $\lambda = 9,59 \text{ мкм}$.

Поправки в определяемые значения ОСО, обусловленные обсуждаемым эффектом, могут оказаться существенными, так как на озон «завязаны» многие атмосферные процессы. Так, при изменении концентрации озона в атмосфере изменяются радиационные потоки и, как следствие, высотный профиль температуры атмосферы, см., например, [36, 37]. Затем изменение ОСО приводит к изменению интенсивности ультрафиолетовой радиации, достигающей поверхности Земли. Оптическая толщина атмосферы в области максимального поглощения озона составляет около 40, поэтому 10%-е уменьшение ОСО приводит к увеличению потока радиации в этом интервале спектра более чем в 10 раз, что, возможно, должно быть учтено биологами. Таким образом, обсуждаемый эффект не может быть проигнорирован и должен быть детально проанализирован на основе тщательных специальных измерений поглощения водяного пара.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 01-05-65338 и Минпромнауки РФ № НШ-373.2003.5.

1. Хргиан А.Х. Физика атмосферного озона. Л.: Гидрометеониздат, 1973. 291 с.
2. Перов С.П., Хргиан А.Х. Современные проблемы атмосферного озона. Л.: Гидрометеониздат, 1980. 287 с.
3. Хргиан А.Х., Кузнецов Г.И. Проблема наблюдений и исследований атмосферного озона. М.: Изд-во МГУ, 1981. 215 с.
4. Гуцин Г.П. Исследование атмосферного озона. Л.: Гидрометеониздат, 1963. 267 с.

5. Гуцин Г.П., Виноградова Н.Н. Суммарный озон в атмосфере. Л.: Гидрометеониздат, 1983. 238 с.
6. Атмосферный озон: Труды VI Всесоюз. симп. / Под ред. Г.П. Гуцина, А.М. Шаламянского. Л.: Гидрометеониздат, 1987. 304 с.
7. Окабе Х. Фотохимия малых молекул. М.: Мир, 1981. 500 с.
8. Радиационные характеристики атмосферы и земной поверхности / Под ред. К.Я. Кондратьева. Л.: Гидрометеониздат, 1969. 384 с.
9. Гуцин Г.П. Оптические методы и приборы для измерения атмосферного озона и оценка погрешности измерений // Атмосферный озон: Труды VI Всесоюз. симп. Ленинград, 15–17 мая 1985 г. Л.: Гидрометеониздат, 1987. С. 22–36.
10. Komhyr W.D., Evans R.D. Dobson spectrophotometer total ozone measurement errors caused by interfering absorbing species such as SO_2 , NO_2 and photochemically produced O_3 in polluted air // Geophys. Res. Lett. 1980. V. 7. N 2. P. 157–160.
11. Странц Д. Измерения озона во время солнечного затмения // Озон в земной атмосфере. Л.: Гидрометеониздат, 1966. С. 138–144.
12. Losigova A.D., Walshaw C.D. The international comparison of ozone spectrophotometers at Belsk, 24.VI–6.VII 1974 // Publ. Inst. Geophys. Pol. Acad. Sci. 1975. V. 89. P. 3–59.
13. Kerr J.B., Mateer C.L., McElroy C.T., Wardle D. Intercomparison of the Dobson and grating ozone spectrophotometer // Proc. Joint Symp. Atm. Ozone. Dresden, 1977. V. 1. P. 109–120.
14. Matthews W.A. Filter ozone spectrophotometer // PAGEOPH. 1974. V. 112. P. 938–939.
15. Farkas E. Comparison of total ozone measurements between a Dobson spectrophotometer and a new filter photometer // Proc. Joint Symp. Atm. Ozone. Dresden, 1977. V. 1. P. 121–128.
16. Гуцин Г.П. Основные результаты исследований общего содержания атмосферного озона над акваториями океанов // II Всесоюз. симп. пробл. атм. озона: Тезисы докл. Тбилиси, 1978. С. 4–6.

17. Тимофеев Ю.М., Васильев А.В. Теоретические основы атмосферной оптики. СПб.: Наука, 2003. 475 с.
18. Климкин В.М., Федорищев В.Н. Новая полоса поглощения атмосферы в УФ-диапазоне спектра // Оптика атмосфер. 1989. Т. 2. № 2. С. 220–221.
19. Лукьяненко С.Ф., Новаковская Т.И., Потапкин И.Н. Исследование спектра поглощения паров H₂O в области 270–330 нм // Оптика атмосфер. 1989. Т. 2. № 7. С. 706–709.
20. Пономарев Ю.Н., Тырышкин И.С. Спектрофотометрический комплекс для измерения поглощения лазерного излучения ИК-, видимого и УФ-диапазонов молекулярными газами // Оптика атмосфер. и океана. 1993. Т. 6. № 4. С. 360–368.
21. Лукьяненко С.Ф., Новаковская Т.И., Потапкин И.Н. Исследование поглощения паров H₂O в области 265–350 нм с помощью спектрофотометра на базе КСВУ-12М // Оптика атмосфер. 1990. Т. 3. № 11. С. 1190–1192.
22. Климкин В.М., Лукьяненко С.Ф., Потапкин И.Н., Федорищев В.Н. Исследование функции возбуждения флуоресценция паров H₂O // Оптика атмосфер. 1989. Т. 2. № 3. С. 322–323.
23. Kapitanov V.A., Tikhomirov V.A., Troitskii V.O., Tyryshkin I.S. Pulse photoacoustic spectroscopy of water vapor in UV spectral region with space-time resolution of photoacoustic signals // Proc. SPIE. 1997. V. 3090. P. 204–207.
24. Tikhomirov V.A., Troitskii V.O., Kapitanov V.A., Evtushenko G.S., Ponomarev Yu.N. Photo-acoustic measurements of water vapor absorption coefficient in UV spectral region // Acta phys. sin. Overseas. 1998. V. 7. № 3. P. 190–195.
25. Лукьяненко С.Ф., Кармазин С.Е., Климкин В.М., Макогон М.М., Федорищев В.Н., Потапкин И.Н., Цветков А.Л. Исследование флуоресцентных свойств газовых компонент атмосферы // IX Всесоюз. симп. по молекулярной спектроскопии высокого разрешения: Тезисы докл. Томск: ИОА СО РАН, 1989. С. 50.
26. Макогон М.М. Спектральные характеристики водяного пара в УФ-области спектра // Оптика атмосфер. и океана. 2001. Т. 14. № 9. С. 764–775.
27. Быков А.Д., Воронина С.С., Макогон М.М. Оценка поглощения излучения 0,27 мкм атмосферным водяным паром // Оптика атмосфер. и океана. 2003. Т. 16. № 4. С. 317–321.
28. Быков А.Д., Воронина С.С., Макогон М.М. Полоса поглощения водяного пара в области 270 нм: механизм переноса интенсивности // Оптика атмосфер. и океана. 2003. Т. 16. № 11. С. 998–1002.
29. Mussa H.Y., Tennyson J. Calculation of the rotation-vibration states of water up to dissociation // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. № 24. P. 10885–10892.
30. Зуев В.В., Мицель А.А., Пташник И.В. Влияние вариации оптических свойств атмосферы на точность зондирования озона нижней тропосферы в УФ-области спектра // Оптика атмосфер. и океана. 1992. Т. 5. № 10. С. 1041–1049.
31. Зуев В.В. Частное сообщение.
32. Борисова Н.Ф., Осипов В.М. Ослабление УФ-радиации на атмосферных трассах // Оптика атмосфер. и океана. 1998. Т. 11. N 5. С. 440–444.
33. Makogon M.M., Nesmelova L.I., Rodimova O.B. Possible impact of the atmospheric water vapor absorption on the total ozone amount // Atmospheric and ocean optics. Atmospheric physics. X Joint International symposium, June, 24–28, 2003: Abstracts. Tomsk. P. 52.
34. Ozone data for the World. Catalogue of ozone stations and Catalogue of ozone data for 1980–1983. Downsview – Ontario, Canada, 141 p.
35. Кашкин В.Б., Гомонов А.А., Сухинин А.И. О спутниковых измерениях общего содержания озона в ИК-диапазоне // Оптика атмосфер. и океана. 2002. Т. 15. № 2. С. 170–172.
36. Несмелова Л.И., Родимова О.Б., Творогов С.Д. Изменение высотного хода температуры при вариациях концентраций поглощающих веществ // Вычисл. технол. 2002. Т. 7. Специальный выпуск. С. 71–77.
37. Гордов Е.П., Родимова О.Б., Фазлиев А.З. Атмосферно-оптические процессы: простые нелинейные модели. Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2002. 248 с.

M.M. Makogon, L.I. Nesmelova, O.B. Rodimova. On impact of atmospheric water vapor absorption on determination of total ozone in the UV-region.

The method of determination of total ozone (TO) from measurements of the differential extinction of the solar radiation by the atmosphere in the near UV spectral region (300–350 nm) is, in essence, the standard method and one of the most commonly used methods. In this method, the aerosol and molecular scattering are taken into account and it is conventionally suggested that molecular absorption in this region be conditioned only by ozone.

Investigations made in the IAO SB RAS in the 1980–1990s have shown that there is weak water vapor absorption in this region. Total water vapor content in the atmosphere is large enough to contribute to the measured difference of the atmospheric optical depths and lead to a systematic error. In this case, the TO value determined neglecting water vapor may appear to be overestimated. Conservative estimates obtained indicate that the correction can reach tens of percent.