

МЕТОДИКА ОБРАЩЕНИЯ СПЕКТРОВ ПРОЗРАЧНОСТИ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ФРЕОНОВ

А. В. Поляков*, Я. А. Виролайнен, М. В. Макарова

УДК 535.34

Санкт-Петербургский государственный университет,
199034, Санкт-Петербург, Университетская набережная, 7-9, Россия; e-mail: a.v.polyakov@spbu.ru

(Поступила 20 июля 2018)

Предлагается подход к подбору оптимальных параметров решения обратной задачи определения общего содержания (ОС) фреонов по наземным спектрометрическим измерениям солнечного излучения. Подход разработан для измерений на станции NDACC С.-Петербург с помощью фурье-интерферометра Bruker FS125HR и реализован применительно к измерениям ОС гидрохлорфторуглерода R-22 (HCF_2Cl). На основе полученного оптимального набора параметров выполнено восстановление ОС R-22 над станцией С.-Петербург в период 2009—2018 гг., получены оценки погрешностей измерений: средняя систематическая погрешность 4.8 %, случайная 3.7 % за весь период наблюдений. Предварительная оценка тренда 2.64 ± 0.22 % за год.

Ключевые слова: фреон, содержание фреонов в атмосфере, наземный метод измерения прозрачности.

A technique is proposed for the selection of optimal parameters for solving the inverse problem of determining the total content (TC) of freons by ground-based spectrometric measurements of solar radiation. The technique is designed for measurements at the NDACC station "St. Petersburg" using a Fourier interferometer Bruker FS125HR. The proposed technique is implemented with reference to measurements of the total content of hydrochlorofluorocarbon R-22 (HCF_2Cl). Based on the obtained optimal set of parameters, the retrieval of the R-22 TC over the St. Petersburg station was performed in the period 2009-2018. Estimates of measurement errors are obtained: the average systematic error is 4.8%, a random 3.7% for the entire observation period. Preliminary assessment of the trend was $2.64 \pm 0.22\%$ per year.

Keywords: freon, content of freons in the atmosphere, ground-based transparency method.

Введение. Галогеносодержащие малые газовые составляющие антропогенного происхождения играют важную роль в разрушении озонового слоя. В частности, фотолиз соединений CCl_3F , CCl_2F_2 и CHF_2Cl (фреоны R-11, R-12, R-22 соответственно) в стратосфере приводит к появлению хлора, который участвует в реакциях разрушения озона [1]. Хотя основная масса указанных газов сосредоточена в тропосфере, глобальная циркуляция выносит их в экваториальной области в нижнюю и среднюю стратосферу. Далее они распространяются в стратосфере в высокоширотные области, где и происходит разрушение озонового слоя, вплоть до возникновения так называемых озоновых дыр. Кроме того, фреоны поглощают ИК излучение и поэтому являются парниковыми газами. Из-за длительного срока жизни (R-11 ~60 лет, R-12 до 120 лет, R-22 ~12 лет [2]) они выступают хорошими индикаторами для изучения процессов переноса и смешения в верхней тропосфере и нижней стратосфере [3]. Вследствие введения Монреальского соглашения в 1989 г. содержание в атмосфере фреонов R-11 и R-12 снижается со средними скоростями 0.7—1.2 и 0.4—0.5 % в год [4]. Содержание R-22 продолжает расти в настоящее время на ~3 % в год, что связано с его использованием в ряде стран.

A METHOD OF THE TRANSPARENCY SPECTRA INVERSION FOR THE FREONES CONCENTRATION MEASUREMENT

A. V. Polyakov*, Ya. A. Virolainen, M. V. Makarova (St. Petersburg State University, 7-9 Universitetskaya Emb., St. Petersburg, 199034, Russia; e-mail: a.v.polyakov@spbu.ru)

До недавнего времени для исследования трендов и сезонных колебаний содержания рассматриваемых газов преимущественно использовались данные локальных измерений приземных концентраций (например, сеть AGAGE) [5, 6] и спутниковые измерения при касательной геометрии наблюдений (см. эксперименты ILAS, ACE-FTS, MIPAS [7—9]). Результаты измерений общего содержания (ОС) фреонов спектроскопическими наземными методами представлены в [10—13].

Наземный метод измерения прозрачности атмосферы по Солнцу в отличие от спутникового метода чувствителен к его концентрациям вплоть до поверхности Земли, хотя и не позволяет получать детальную информацию о вертикальном распределении газа. В последние десятилетия в рамках сети NDACC (<http://www.ndsc.ncsr.noaa.gov>) регулярно и с большим пространственным охватом (на 19 из 77 станций сети, расположенных на широтах от 78° ю.ш. до 80° с.ш.) выполняются измерения с помощью ИК-фурье-интерферометров, которые позволяют, в частности, получать ОС ряда фреонов. Так, в [14] представлены измерения R-142b методом наземной фурье-интерферометрии, выполнены их сопоставления с независимыми данными и получены оценки трендов. В работе [15] приводятся результаты измерений ОС R-11, R-12, R-22 на двух станциях сети NDACC на острове Ре-Юнион в период 2004—2016 гг., получены оценки трендов, выполнено сопоставление с данными спутниковых измерений.

Первые в России оценки ОС фреонов (R-11) по наземным ИК измерениям прозрачности приведены в работе [16]. Архив наземных спектральных измерений солнечного излучения, выполняемых на станции NDACC С.-Петербург начиная с 2009 г., может быть использован для получения данных об ОС R-11, R-12, R-22. В [17] приведены предварительные результаты оценок ОС этих газов, полученные с использованием распространенного в сети NDACC программного обеспечения (ПО) SFIT4. Указанное ПО является универсальным инструментом, и при его использовании необходима настройка на конкретную задачу с помощью выбора многочисленных параметров. В работе [17] подбор этих параметров, или методика решения обратной задачи (РОЗ) обращения спектральных данных, основан на данных [15, 12] и общих рекомендациях рабочей группы сети NDACC по ИК измерениям (IRWG). Полученные результаты вызвали ряд вопросов. В частности, имеется большой разброс ОС газов и необъясненный сезонный ход. Настоящая работа посвящена систематической обработке методики РОЗ на основе анализа результатов РОЗ при варьировании параметров SFIT4. Такая обработка методики выполнена для ОС R-22.

Спектроскопические наблюдения на станции С.-Петербург. Основные характеристики аппаратуры и методика измерения спектров прозрачности атмосферы по Солнцу описаны в [18]. Остановимся на некоторых важных особенностях измерений. Станция NDACC С.-Петербург расположена в г. Петергофе, на расстоянии 30 км к западу от Санкт-Петербурга. Географическая широта места 59.88 с. ш. обуславливает зимние измерения при низком Солнце: в период декабрь—январь максимальная высота Солнца лишь незначительно превосходит 20°, поэтому измерения выполняются вплоть до высоты Солнца 5°. Из-за особенностей локальной погоды измерения преимущественно выполняются весной и летом. Спектры получены без дополнительной аподизации интерферограмм, спектральное разрешение 0.005 см⁻¹.

Основой измерительного комплекса является фурье-интерферометр Bruker FS125HR, но часть оборудования нестандартна. В частности, используется разработанная в СПбГУ специально для данного измерительного комплекса следящая система [18] и до февраля 2016 г. для измерений в интересующей нас спектральной области использовался нестандартный спектральный фильтр F3. Поскольку фильтр плоскопараллельный, в нем возникала паразитная интерференция, приводящая к появлению периодической квазигармонической составляющей шума, или помехи (КГП). Ее период определяется материалом и толщиной фильтра и в области 800—900 см⁻¹ (период КГП зависит от волнового числа) близок 1.1 см⁻¹ (далее КГП1.1), а амплитуда изменяется от нуля до единиц процентов. Начиная с марта 2016 г. указанный фильтр заменен на рекомендуемый в сети NDACC IRWG NDACC фильтр f6. Его клиновидная конструкция обуславливает отсутствие упомянутой КГП. Помимо КГП1.1 в течение всего периода измерений в спектрах присутствует КГП с периодом ~0.225 см⁻¹ (КГП0.225) в области 800—900 см⁻¹ заметно меньшей амплитуды, этиология которой не установлена.

На рис. 1 показаны основные характеристики шумов в регистрируемых спектрах в течение периода измерений. Для расчета отношения сигнал/шум (ОСШ) оценивалось стандартное отклонение (СО) сигнала в заведомо непрозрачном интервале спектра 660—680 см⁻¹, затем к полученной величине отнесено максимальное во всем измеренном спектре значение сигнала. Для анализа наличия и амплитуд КГП выполнен фурье-анализ в наиболее прозрачном интервале 892—905 см⁻¹, где вы-

числена отнесенная к максимальной величине сигнала амплитуда КГП. Проанализированы гармонические составляющие с периодами 1—1.25 и 0.21—0.25 см^{-1} , выбранными на основе предварительного анализа всех спектральных данных. Из рис. 1, *а* видно, что ОСШ колеблется в широких пределах: от нуля (в очевидном не пригодных для обработки измерениях) до 1000 и выше. Значения >600 соответствуют высокому коэффициенту усиления, использование которого, как полагаем, может приводить к проявлениям нелинейности. Поэтому используем только измерения при ОСШ в пределах 50—600, доля которых >98%. Типичные значения ОСШ 300—500 соответствуют шуму 0.2—0.3%, определяя порог значимости амплитуды КГП. Видно резкое падение ОСШ в 2013 г., которое вызвано деградацией поверхности зеркала следящей системы, связанной с погодными условиями в указанный период, и устранено в начале 2014 г. Постепенное общее уменьшение ОСШ в период 2009—2015 гг. вплоть до <400 к 2015 г. связано, по-видимому, с деградацией элементов оптического тракта измерительной системы. Отметим восстановление уровня ОСШ после замены фильтра в 2016 г. до значений, существенно превосходящих 400 и достигающих 600.

КГП0.225 (рис. 1, *б*) имеет относительно небольшую амплитуду, как правило, <0.5%. Большая величина наблюдается лишь в период первоначальной отработки методики измерений в 2009 г. Заметен также рост амплитуды в период 2014—2016 гг., особенно в начале осени 2016 г. В 2017 г. происходит уменьшение амплитуды до значений, близких к периоду 2011—2013 гг.

Амплитуду КГП1.1 демонстрирует рис 1, *в*. Поскольку появление этой составляющей шумов вызвано использованием нестандартного фильтра, после замены фильтра в 2016 г. она полностью исчезла. Амплитуда КГП1.1 изменяется в широких пределах, так как зависит от случайных параметров позиционирования фильтра. Анализ РОЗ показывает целесообразность исключения из рассмотрения спектров с амплитудой обсуждаемой КГП >2% максимального сигнала. В результате из 3350 спектров, измеренных до февраля 2016 г., отобрано для интерпретации 2900, т. е. 86%.

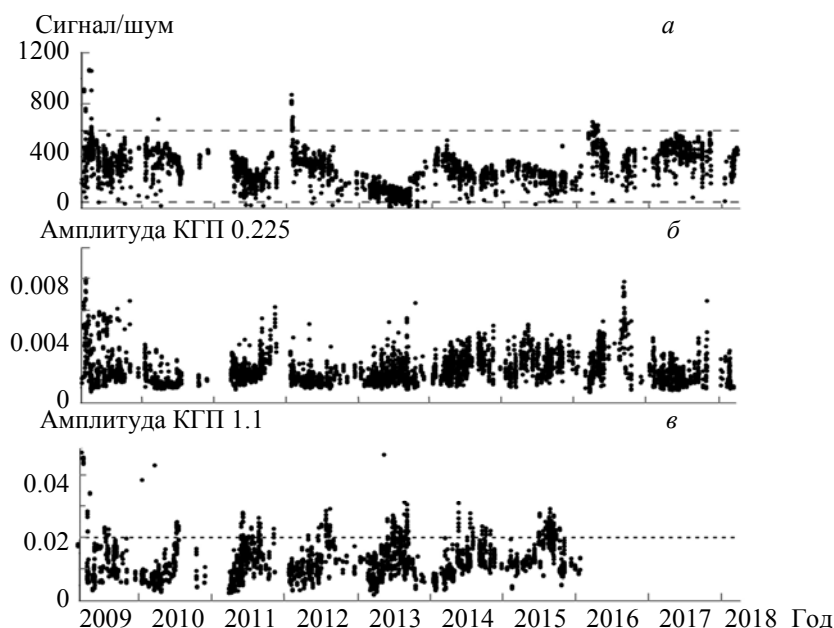


Рис. 1. Основные характеристики шумов измерений: отношение сигнал/шум по темновому шуму (*а*), КГП с периодом 0.225 см^{-1} (*б*), КГП с периодом 1.1 см^{-1} (*в*)

Общий подход к оптимизации методик оценки ОС фреонов из спектроскопических измерений.
Критерии оптимальности. Как отмечалось, время жизни в атмосфере рассматриваемых газов >10 лет. Кроме того, R-11 и R-12 не имеют активных источников. Поэтому можно ожидать высокого постоянства их содержания в атмосфере в течение как всего периода измерений (за вычетом систематического тренда), так и каждого дня измерений. Хотя и в меньшей степени из-за продолжающегося применения, те же соображения верны и для R-22, по крайней мере, относительно изменчивости в течение дня. Поэтому считаем стабильность ОС критерием качества РОЗ. Удобным для оценивания

является среднеквадратичное значение CO OS газа по всем дням измерений. Другой критерий — CO среднесуточных OS газа за весь рассматриваемый период измерений за вычетом тренда.

Важная характеристика эксперимента — информативность измерений, в качестве меры которой используем число степеней свободы сигнала относительно измеряемой величины (DOFS) [19]. ПО SFIT4 позволяет вычислить эту величину для каждого измерения, мы используем ее среднее значение и CO за рассматриваемый период. Изменчивость, т. е. CO DOFS, предпочтительно минимизировать, как покажем ниже при обсуждении влияния априорного профиля измеряемого газа. Также при оптимизации методики РОЗ необходимо принимать во внимание оценки суммарных систематической и случайной погрешностей измерений, которые вычисляются с помощью ПО SFIT4 для каждого измерения. Наконец, важным параметром, свидетельствующим как о качестве РОЗ, так и об адекватности используемых при восстановлении параметров реальной измерительной системе, может служить спектральная невязка — различие измеренного и рассчитанного на восстановленном состоянии атмосферных спектров. Для ее оценки используем среднеквадратичную разность нормированных к единице измеренного и рассчитанного спектров, также вычисляемую в ПО SFIT4 и обозначаемую FITRMS. Отметим, что сами по себе без учета дополнительных соображений перечисленные критерии не определяют однозначно оптимальность методики РОЗ. Так, оценку погрешности определения OS газа можно считать одним из критериев, однако ее следует принимать во внимание, учитывая адекватность используемой модели измерений. Задав параметры присутствия в измеренных спектрах КГП, конечно, получим большие оценки погрешностей определения OS , чем не задав наличие КГП. Тем не менее, если при исключении учета КГП спектральная невязка FITRMS также вырастет, это укажет на неадекватность используемых параметров реальным измерениям, т. е. фактическое наличие КГП в спектрах. Кроме того, изменение оценки погрешности OS при изменении ширины интервала является объективным показателем оптимальности методики независимо от величины FITRMS.

Варьируемые параметры. Для оптимизации РОЗ мы варьировали несколько наиболее существенных параметров. Прежде всего это границы используемых спектральных интервалов (далее в терминологии NDACC — микроокон). Следующий по важности параметр — априорная информация о решении в смысле теории некорректных обратных задач [19, 20]. Задаем априорную информацию о решении в виде среднего профиля и априорной ковариационной матрицы, используя метод статистической регуляризации (OE) [19, 20] для РОЗ. Для оценки OS газа оценивается его профиль, затем интегрированием вычисляется OS .

Выделим ряд параметров собственно спектроскопических измерений: форму базовой линии спектра (БЛС), наличие КГП и их неопределенности. БЛС в данном контексте — линия, соответствующая единичному пропусканию в рассматриваемом спектральном интервале. Ее отличие от константы вызвано спектральным ходом солнечного излучения, пропускания оптического тракта прибора и чувствительности приемника. Оценка БЛС — необходимый элемент РОЗ. Как правило, в узком (доли обратного сантиметра) спектральном интервале хорошим приближением БЛС является наклонная прямая линия, но при использовании интервалов шириной несколько обратных сантиметров и более может возникнуть необходимость учета ее изгиба. БЛС представляется в форме линейной или квадратичной функции волнового числа с возможностью уточнения коэффициентов при линейном и квадратичном членах, свободный член нормируется к единице.

Перечислим параметры обращения спектроскопических данных, которые мы варьировали при отработке методики: границы микроокон, средний профиль измеряемого газа, величина и изменчивость уровня нуля, учет (исключение) КГП с двумя различными периодами, учет искривления БЛС.

Остановимся на влиянии среднего (априорного) профиля искомого газа. В [18] использован средний за 40 лет с 1980 по 2020 гг. профиль модели WACCM [21]. Как отмечено выше, гидрохлорфторуглероды (ГХФУ), в частности R-22, применялись для замены хлорфторуглеродов (ХФУ), поскольку они вступают в реакцию с тропосферным гидроксидом (ОН), что приводит к сокращению срока жизни по сравнению с ХФУ. В результате ускоренный рост ГХФУ наблюдался с 2004 г. в глобальной атмосфере [22] и продолжается до настоящего времени. Концентрации ХФУ R-11 и R-12 в тропосфере, напротив, достигли максимумов в 1992 и 2003 гг. и с тех пор снижаются [23—25]. Таким образом, использование усредненных за 40 лет значений в качестве априорной информации неминуемо приведет к превышению априорных величин над современными для R-11 и R-12 и, наоборот, занижению для R-22. В результате в [17] получен ложный сезонный ход значений OS фреонов. Он возникает, поскольку результат РОЗ стремится к среднему априорному значению тем больше, чем меньше информативность спектроскопических измерений, а информативность измерений обоих рас-

смаатриваемых газов DOFS при параметрах РОЗ в [17] имеет выраженный сезонный ход. Причин этого сезонного хода две. Во-первых, летом в расположении станции С.-Петербург влажность атмосферы выше, чем зимой, что приводит к частичному экранированию солнечного излучения водяным паром и уменьшению информативности спектров относительно целевого газа. Во-вторых, зимой из-за меньшей высоты Солнца во время измерений растет оптическая толщина и увеличивается поглощение целевым газом, растет информативность измерений. Поэтому летние измерения менее информативны, чем зимние, и получаемые летом значения ближе к средним априорным. Это означает летний максимум для R-11 и R-12 и, наоборот, летний минимум для R-22, что и показано в [17]. Чтобы избежать такого эффекта, нами использованы средние профили целевых газов за период измерений 2009—2018 гг., рассчитанные на основе среднемесячных профилей модели WACCM. В качестве начальных значений профилей водяного пара взяты их оценки, полученные из измеренных на том же приборе спектров [26].

Методика обращения спектров для определения ОС R-22. По данным HITRAN-2012 [27], фреон R-22 имеет полосы поглощения вблизи 800, 1100 и 1300 см^{-1} . Последнюю можно не рассматривать по причине ее незначительной интенсивности и перекрывания полосами поглощения других газов. На рис. 2 представлены две полосы поглощения R-22.

В полосе поглощения $\sim 1120 \text{ см}^{-1}$ характерные особенности спектрального поведения интенсивностей псевдолиний газа (см. mark4sun.jpl.nasa.gov/pseudo.html), пропорциональных его сечению поглощения, имеют масштаб десятки обратных сантиметров. Чтобы метод был чувствителен к содержанию газа, микроокно должно включать в себя области со значительным перепадом сечения поглощения, т. е. в данном случае быть шириной десятки обратных сантиметров. В интервалах такой ширины вследствие спектральной неравномерности характеристик приемно-усилительного тракта неизбежно искажение формы БЛС, учет и коррекция которого в данном случае затруднены из-за наличия многочисленных линий поглощения посторонних газов. Поэтому использование полосы поглощения $\sim 1120 \text{ см}^{-1}$ для РОЗ малоперспективно. В то же время, как видно из рис. 2, *a*, имеется два узких максимума при 809 и 829 см^{-1} , перекрывание которых линиями поглощения посторонних газов в этой области спектра значительно меньше, чем в коротковолновой. Максимум $\sim 809 \text{ см}^{-1}$ не проявляется в измеренных спектрах. Вместе с тем максимум 829 см^{-1} располагается в прозрачном участке спектра

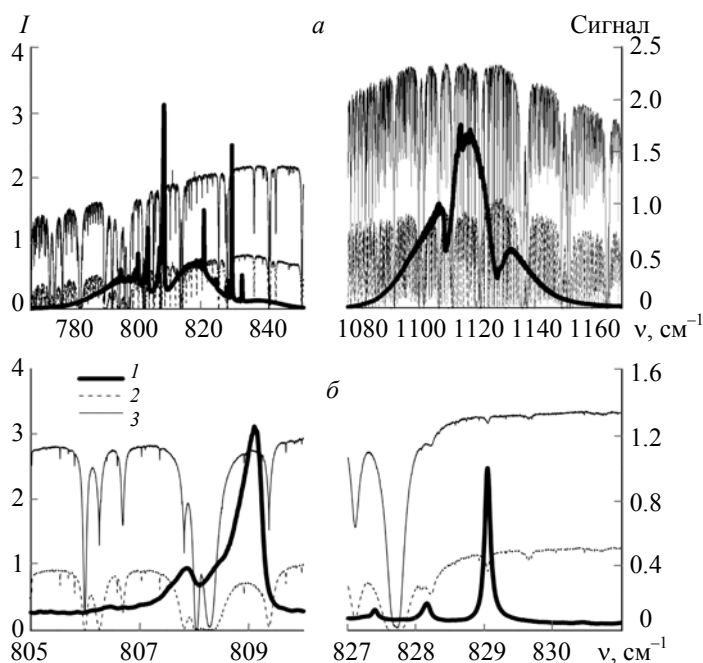


Рис. 2. Интенсивность псевдолиний фреона R-22 (левая ось ординат) и спектры Солнца (правая ось ординат) при низком Солнце зимой и высоком Солнце летом; *a* — масштаб, охватывающий полосы поглощения в целом, *b* — крупный масштаб для анализа вблизи максимумов поглощения: 1 — псевдолинии R-22, 761.6 Торр, 295.8 К; 2 — спектр 2017/11/07, 15.45 (Мск), зенитный угол 85°; 3 — спектр 2017/06/07, 12.15 (Мск), зенитный угол 38°

и заметен в виде небольших минимумов на измеренных спектрах. Таким образом, именно интервал спектра вблизи 829 см^{-1} перспективен для измерений R-22. В работе [15] использовано микроокно $828.6\text{—}831.0 \text{ см}^{-1}$, в [12] $828.75\text{—}829.4 \text{ см}^{-1}$. Согласно [15], использование широкого микроокна позволяет лучше оценить БЛС. Причем в случае наших измерений, выполненных до 2016 г., можно предположить, что в широком микроокне лучше оценивается вклад КГП1.1.

На рис. 3 представлен спектр пропускания в обсуждаемой области и поглощение различными газами летом при высоком (53°) Солнце и влажной атмосфере и зимой при низком (5°) Солнце и сухой атмосфере.

Проведена серия расчетов по восстановлению ОС R-22 из спектров Солнца с изменением ряда параметров расчетов и сопоставлены некоторые полученные результаты. Поскольку в измерениях на станции С.-Петербург использованы различные фильтры, для каждого фильтра необходимо подобрать оптимальную методику обращения спектральных данных. Проведем сравнительный анализ результатов наиболее информативных расчетов (табл. 1). Сопоставив строки 1 и 2, видим, что учет КГП1.1 позволяет существенно уменьшить как дневную (с 16.3 до 5.7 %), так и общую (с 20.2 до 7.0 %) изменчивость измеряемых величин ОС. При этом, хотя и не столь значительно, уменьшается невязка FITRMS и оценки как случайной, так и систематической погрешностей измеряемого ОС фреона. Таким образом, учет КГП1.1 необходим. Ширина микроокна составляет 0.65 см^{-1} , что немного превышает половину периода КГП1.1. Поэтому возникает предположение, что расширение микроокна может улучшить аппроксимацию КГП1.1 и результат в целом. Тем не менее сопоставление строк 2 и 3, а также 2 и 4 показывает, что использование микроокна шириной 2.4 см^{-1} , как и микроокна промежуточной ширины 1.27 см^{-1} , увеличивает оба вида изменчивости и спектральную невязку, мало влияя на оценку погрешности. Это может быть вызвано положением участка максимального поглощения фреоном в области крыльев линий водяного пара и углекислоты. В результате для определения ОС фреона становится важным исключение лишь ближайшего суммарного “фона” поглощения, в то время как расширение микроокна требует более точного учета поглощения мешающими газами и БЛС. Строки 5 и 6 в сопоставлении со строкой 2 показывают нецелесообразность введения параметра кривизны БЛС и КГП0.225, демонстрируя рост обоих видов изменчивости при незначительном изменении оценок погрешностей и невязки. Причина в том, что в силу невысокой информативности измерений относительно целевого газа введение дополнительных неопределенных параметров лишь “разбалтывает” решение из-за плохого разделения вводимых параметров и ОС газа. Аналогичный, за исключением рассмотрения КГП1.1, анализ для фильтра NDACC f6 дает сходный результат — предпочтительно использование узкого микроокна без введения дополнительных неопределенных параметров.

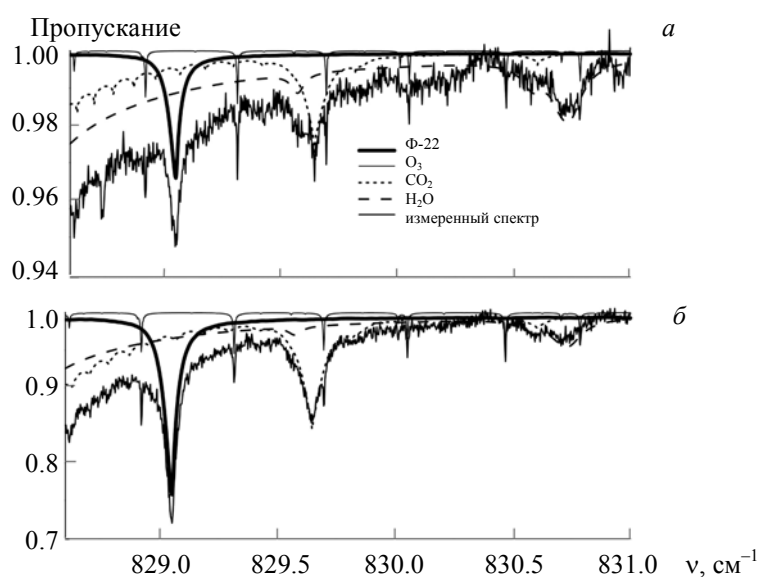


Рис. 3. Поглощение газами и измеренный спектр в области $828.25\text{—}831 \text{ см}^{-1}$:
а — 2017/06/19, UTC 10:25, зенитный угол Солнца 37° ; *б* — 2017/11/07,
 UTC 12:51, зенитный угол Солнца 85°

Таким образом, оптимальным для РОЗ относительно определения ОС R-22 является вариант: микроокно 828.75–829.4 см⁻¹, учет КГП1.1, отсутствует изгиб БЛС до февраля 2016 г. и те же параметры, исключая учет КГП1.1 позднее. Учет КГП0.225 нецелесообразен.

Т а б л и ц а 1. Основные результаты вариантов расчетов

Вариант параметров расчета	Дневная изменчивость, %	DOFS	Погрешность		FITRMS	Общая изменчивость, %
			систематическая	случайная		
<i>2009—февраль 2016, фильтр F3</i>						
828.75–829.4	16.3	1.10±0.36	5.03	4.20	0.559	20.53
828.75–829.4+КГП1.1	5.73	1.02 ±0.35	4.78	4.07	0.493	7.04
828.6–831.0+КГП1.1	7.00	1.12 ±0.36	4.99	4.02	0.529	11.37
828.74–830.1+КГП1.1	6.89	1.08 ±0.36	4.87	4.00	0.509	10.3
828.75–829.4+КГП1.1+C	6.72	1.01 ±0.36	4.70	4.19	0.464	8.86
828.75–829.4+КГП1.1+КГП0.225	7.45	1.00 ±0.36	4.70	4.25	0.463	8.78
<i>Март 2016—март 2018, фильтр IRWG NDACC f6</i>						
828.75–829.4	2.63	1.40±0.26	5.37	3.05	0.284	3.67
828.75–829.4+КГП0.225	3.01	1.40±0.26	5.36	3.09	0.307	4.28
828.75–829.4+C	2.91	1.32±0.25	5.37	3.23	0.279	4.67
828.6–831.0	2.91	1.42±0.26	5.33	3.05	0.340	6.39

Основные результаты. На рис. 4 показаны полученные при таком выборе параметров среднесуточные величины ОС R-22 и число степеней свободы DOFS. Видно, что DOFS демонстрирует ярко выраженный сезонный ход с максимумом зимой и минимумом летом, причем в летнее время до замены фильтра в феврале 2016 г. преобладают значения меньше единицы. Причины такого поведения DOFS обсуждались выше, оно вызвано большей влажностью атмосферы и измерениями при более высоком Солнце в летний период. По нашему мнению, использование недостаточно информационно обеспеченных данных при DOFS <1 нецелесообразно, так как в них заведомо преобладает априорная, а не содержащаяся в спектрах информация. В дальнейшем планируем разработать подходы к отбору среди всех полученных значений ОС фреона, удовлетворяющих требованиям по достоверности и погрешности результатов. Заметно уменьшение DOFS в 2013 г., вызванное обсуждаемым выше падением ОСШ. Обращает на себя внимание резкое улучшение качества получаемых ОС при переходе к использованию фильтра NDACC f6: приблизительно вдвое уменьшаются дневная и общая изменчивость и FITRMS, от 1.0 до 1.4 увеличивается среднее DOFS. Эти улучшения хорошо видны на рис. 4. В табл. 2 даны результаты, полученные с применением предложенной методики. Как видно из сравнения столбцов, соответствующих различным периодам измерений, замена фильтра в 2016 г. позволила уменьшить как дневную, так и общую изменчивость результатов практически вдвое, что, очевидно, связано с устранением КГП1.1 и ростом ОСШ. Интересно сравнить данные табл. 2 с результатами [17], хотя такое сравнение не совсем корректно из-за различных периодов измерений, отсутствия

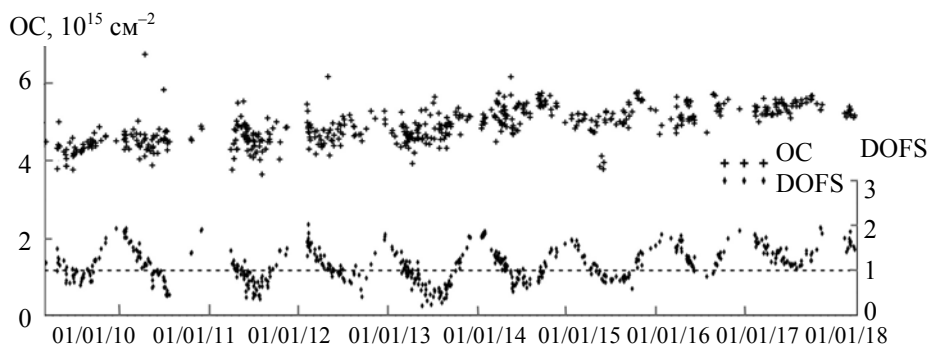


Рис. 4. ОС R-22 и DOFS при использовании оптимальных параметров восстановления

в настоящей работе отбора результатов и т. д. Тем не менее в [17] получены дневная изменчивость 3.9 %, что существенно меньше 5.3 % (табл. 2), и общая изменчивость 11 % против 6.5 %. При этом оценки погрешностей и величины тренда, полученные в обеих работах, близки. Как меньшая величина дневной, так и большая величина общей изменчивости в [17] объясняются в первую очередь использованием неадекватной априорной информации и привлечением излишних неопределенных параметров, что привело как к необоснованной стабилизации значений ОС в течение дня, так и к появлению ложного сезонного хода и росту общей изменчивости.

Т а б л и ц а 2. Общие результаты по методике восстановления R-22

Период	До февраля 2016 г.	После февраля 2016 г.	Весь период измерений 2009—2018 гг.
Систематическая погрешность, %	4.7±0.9	5.3±0.1	4.8
Случайная погрешность, %	3.9±0.9	2.9±0.7	3.7
Дневная изменчивость ОС, %	5.9	2.6	5.3
Общая изменчивость, без тренда, %	7.1	3.7	6.5
Оценки тренда, %	—		+2.64±0.22

Заключение. Предложен подход к подбору оптимальных параметров решения обратной задачи восстановления общего содержания фреонов с помощью программного обеспечения SFIT4, реализованный на примере фреона R-22. Получены предварительные результаты измерений общего содержания фреона за период 2009—2018 гг. на станции NDACC С.-Петербург, оценки погрешности определения общего содержания R-22: средняя систематическая погрешность 4.8 %, случайная 3.7 % за весь период наблюдений. По предварительным оценкам среднее значение общего содержания R-22 за период измерений $4.92 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, среднее значение за период измерений усредненного по высоте отношения смеси 233 pptv, тренд 2.64 ± 0.22 %. Использование стандартного фильтра IRWG NDACC f6 позволило существенно улучшить информативность измерений и стабильность результатов.

Спектроскопические данные получены на оборудовании ресурсного центра “Геомодель”. Благодарим J. W. Hannigan (NCAR, Boulder, CO, США) за предоставленные данные модели WACCM, локализованные для станции NDACC С.-Петербург.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 18-05-00426).

- [1] M. J. Molina, F. S. Rowland. *Nature*, **249** (1974) 810—812
- [2] M. Ko, P. Newman, S. Reimann, S. Strahan, R. Plumb, R. Stolarski, J. Burkholder, W. Mellouki, A. Engel, E. Atlas. *Lifetimes of Stratospheric Ozone-depleting Substances, Their Replacements, and Related Species*, SPARC Report No. 6 WCRP-15/2013 (2013)
- [3] L. Hoffmann, M. Riese. *Adv. Space Res.*, **33** (2004) 1068—1072
- [4] A. T. Brown, M. P. Chipperfield, C. Boone, C. Wilson, K. A. Walker, P. F. Bernath. *J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer*, **112** (2011) 2552—2566
- [5] D. Cunnold, R. Weiss, R. Prinn, D. Hartley, P. Simmonds, P. Fraser, B. Miller, F. Alyea, L. Porter. *J. Geophys. Res.: Atm.*, **102** (1997) 1259—1269
- [6] B. Dunse, L. Steele, S. Wilson, P. Fraser, P. Krummel. *Atmos. Environ.*, **39** (2005) 6334—6344
- [7] F. Khosrawi, R. Müller, H. Irie, A. Engel, G. Toon, B. Sen, S. Aoki, T. Nakazawa, W. Traub, K. J. Jucks. *Geophys. Res.: Atm.*, **109** (2004) D06311
- [8] L. Hoffmann, M. Kaufmann, R. Spang, R. Müller, J. J. Remedios, D. P. Moore, C. M. Volk, T. von Clarmann, M. Riese. *Atm. Chem. Phys.*, N 8 (2008) 3671—3688
- [9] E. Mahieu, P. Duchatelet, P. Demoulin, K. A. Walker, E. Dupuy, L. Froidevaux, C. Randall, V. Caatoire, K. Strong, C. D. Boone, P. F. Bernath, J.-F. Blavier, T. Blumenstock, M. Coffey, M. De Mazière, D. Griffith, J. Hannigan, F. Hase, N. Jones, K. W. Jucks, A. Kagawa, Y. Kasai, Y. Mebarki, S. Mikuteit, R. Nassar, J. Notholt, C. P. Rinsland, C. Robert, O. Schrems, C. Senten, D. Smale, J. Taylor, C. Tétard, G. C. Toon, T. Warneke, S. W. Wood, R. Zander, C. Servais. *Atm. Chem. Phys.*, N 8 (2008) 6199—6221
- [10] J. Notholt. *Geophys. Res. Lett.*, **21** (1994) 2385—2388

- [11] R. Zander, E. Mahieu, P. Demoulin, P. Duchatelet, C. Servais, G. Roland, L. Delbouille, M. De Mazière, C. P. Rinsland. *Environ. Sci.*, N 2 (2005) 295—303
- [12] E. Mahieu, C. P. Rinsland, T. Gardiner, R. Zander, P. Demoulin, M. P. Chipperfield, R. Ruhnke, L. S. Chiou, M. De Mazière. *Geophys. Res. Abstr.*, 12, EGU2010-2420-3 (2010), <https://meetingorganizer.copernicus.org/EGU2013/EGU2013-5690.pdf>
- [13] E. Mahieu, S. O'Doherty, S. Reimann, M. Vollmer, W. Bader, B. Bovy, B. Lejeune, P. Demoulin, G. Roland, C. Servais. *Geophys. Res. Abstr.*, 15, EGU2013-1185-1 (2013), <https://meetingorganizer.copernicus.org/EGU2010/EGU2010-2420-3.pdf>
- [14] E. Mahieu, B. Lejeune, B. Bovy, C. Servais, G. C. Toon, P. F. Bernath, C. D. Boone, K. A. Walker, S. Reimann, M. K. Vollmer. *J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer*, 186 (2017) 96—105
- [15] M. Zhou, C. Vigouroux, B. Langerock, P. Wang, G. Dutton, C. Hermans, N. Kumps, J.-M. Metzger, G. Toon, M. De M. *Atm. Meas. Technol.*, 9, (2016) 5621—5636
- [16] И. С. Яговкина, А. В. Поляков, А. В. Поберовский, Ю. М. Тимофеев. *Изв. РАН, ФАО*, 47, № 2 (2011) 204—207
- [17] А. В. Поляков, Ю. М. Тимофеев, Я. А. Виролайнен, М. В. Макарова, А. В. Поберовский, Х. Имхасин. *Изв. РАН. ФАО*, 54, № 5 (2018) 575—583
- [18] Yu. Timofeyev, Ya. Virolainen, M. Makarova, A. Poberovsky, A. Polyakov, D. Ionov, S. Osipov, H. Imhasin. *J. Mol. Spectr.*, 323 (2016) 2—14
- [19] C. D. Rodgers. *Inverse Methods for Atmospheric Sounding: Theory and Practice*, River Edge, World Sci. (2000)
- [20] В. Ф. Турчин, В. П. Козлов, М. С. Малкевич. *УФН*, 102 (1970) 345—386
- [21] M. Park, W. J. Randel, D. E. Kinnison, L. K. Emmons, P. F. Bernath, K. A. Walker, C. D. Boone, M. J. Livesey. *Geophys. Res.: Atm.*, 118, N 4 (2013) 1964—1980
- [22] S. Montzka, B. Hall, J. Elkins. *Geophys. Res. Lett.*, 36 (2009) L03804
- [23] J. Elkins, T. Thompson, T. Swanson, J. Butler, B. Hall, S. Cummings, D. Fisher, A. Raffo. *Nature*, 364 (1993) 780—783
- [24] S. Montzka, J. H. Butler, R. C. Myers, T. M. Thompson, T. H. Swanson, A. D. Clarke, L. T. Lock, J. W. Elkins. *Science*, 272 (1996) 1318—1322
- [25] S. Walker, R. Weiss, P. Salameh. *J. Geophys. Res.: Oceans*, 105 (2000) 14285—14296
- [26] Y. A. Virolainen, Y. M. Timofeyev, V. S. Kostsov, D. V. Ionov, V. V. Kalinnikov, M. V. Makarova, A. V. Poberovsky, N. A. Zaitsev, H. H. Imhasin, A. V. Polyakov, M. Schneider, F. Hase, S. Barthlott, T. Blumenstock. *Atm. Meas. Technol.*, N 10 (2017) 4521—4536
- [27] L. S. Rothman, I. E. Gordon, Y. Babikov, A. Barbe, D. Chris Benner, P. F. Bernath, M. Birk, L. Bizzocchi, V. Boudon, L. R. Brown, A. Campargue, K. Chance, E. A. Cohen, L. H. Coudert, V. M. Devi, B. J. Drouin, A. Fayt, J.-M. Flaud, R. R. Gamache, J. J. Harrison, J.-M. Hartmann, C. Hill, J. T. Hodges, D. Jacquemart, A. Jolly, J. Lamouroux, R. J. Le Roy, G. Li, D. A. Long, O. M. Lyulin, C. J. Mackie, S. T. Massie, S. Mikhailenko, H. S. P. Müller, O. V. Naumenko, A. V. Nikitin, J. Orphal, V. Perevalov, A. Perrin, E. R. Polovtseva, C. Richard, M. A. H. Smith, E. Starikova, K. Sung, S. Tashkun, J. Tennyson, G. C. Toon, V. G. Tyuterev, G. Wagner. *J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer*, 130 (2013) 4—50