

МЕТОДИКА ОБРАЩЕНИЯ СПЕКТРОВ ПРОЗРАЧНОСТИ ДЛЯ ОЦЕНКИ СОДЕРЖАНИЯ ФРЕОНА CCl_2F_2 В АТМОСФЕРЕ

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

УДК 543.42.062

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

(Поступила 4 февраля 2019)

Выполнен подбор оптимальных параметров решения обратной задачи определения общего содержания (ОС) фреона R-12 (CCl_2F_2) по наземным спектрометрическим измерениям солнечного излучения на станции NDACC St. Petersburg с помощью Фурье-интерферометра Bruker FS125HR. На основе полученного оптимального набора параметров проведено восстановление ОС R-12 над станцией в период 2009—2018 гг., получены средняя систематическая погрешность 2.7 %, случайная 2.5 % за весь период наблюдений. Предварительная оценка тренда -0.46 ± 0.06 % за год.

Ключевые слова: фреон R-12, содержание фреонов в атмосфере, наземный метод прозрачности.

The problem of determining the total column (TC) of R-12 freon (CCl_2F_2) from IR solar spectra is considered. The spectra were measured by the Bruker FS125HR Fourier interferometer at the NDACC St. Petersburg station. A set of optimal parameters of the inverse problem solution was obtained. The R-12 TC was retrieved above the station in 2009–2018. Estimation of the systematic and random errors were 2.7% and 2.5%, respectively. Preliminary trend estimate was $-0.46 \pm 0.06\%$ per year.

Keywords: freon R-12, freon content in the atmosphere, ground-based transparency method.

Введение. Малые газовые составляющие (МГС) антропогенного происхождения, молекулы которых содержат галогены, играют важную роль в процессах разрушения озонового слоя. Так, R-12 (CCl_2F_2) наряду с другими хлорфторуглеродами и гидрохлорфторуглеродами, обычно называемыми фреонами, в стратосфере в результате фотолитического разложения приводит к появлению хлора, который ведет к разрушению озона [1]. Хотя основная масса R-12 сосредоточена в тропосфере, распространяясь за счет глобальной циркуляции в стратосфере и попадая в высокоширотные области, он участвует в разрушении озонового слоя. Кроме того, R-12 вносит вклад в парниковый эффект. Отметим также длительный (~120 лет) срок жизни R-12 [2]. По этим причинам необходим постоянный контроль его содержания в атмосфере.

После введения Монреальского соглашения (1989 г.) содержание в атмосфере R-12 снижается со средней скоростью 0.4—0.5 %/год [3]. До недавнего времени для исследования содержания R-12 использовались данные локальных (например, сеть AGAGE) [4, 5] и спутниковых измерений (эксперименты PLAS, ACE-FTS, MIPAS) [6—10]. Результаты измерений общего содержания (ОС) газа спектроскопическими наземными методами [11—16] носили, скорее, эпизодический характер.

Метод прозрачности по Солнцу, хотя и не позволяет получить информацию о вертикальном распределении газа, чувствителен к его концентрации во всей толще атмосферы в отличие от спутникового метода и метода контактных измерений. В последние десятилетия в сети NDACC (<http://www.ndaccdemo.org/>) регулярно и с большим пространственным охватом выполняются измерения с помощью ИК-Фурье-интерферометров, которые позволяют получать ОС ряда МГС атмосферы, в том числе R-12. В частности, в работе [16] приведены результаты измерений ОС R-12 на остро-

TECHNIQUE OF INVERSION OF THE TRANSPARENCY SPECTRA FOR EVALUATING THE CONTENT OF CCl_2F_2 IN THE ATMOSPHERE

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

ве Реюньон в 2004—2016 гг. Архив наземных спектральных измерений солнечного излучения на станции сети NDACC St. Petersburg [17], содержащий данные с 2009 г. и пополняемый в настоящее время, может быть использован для получения оценок ОС R-12. В [18] ОС R-12 оценено с использованием программного обеспечения (ПО) SFIT4. Указанное ПО является универсальным инструментом, и при его применении необходима настройка на конкретную задачу с помощью выбора многочисленных параметров. В [18] подбор этих параметров основан на данных [13, 16] и общих рекомендациях рабочей группы сети NDACC по ИК измерениям (IRWG), однако полученные результаты вызвали ряд вопросов. Так, наблюдались необоснованно большой разброс величины ОС газа и выраженный сезонный ход. Настоящая работа посвящена отработке методики восстановления ОС R-12.

Необходимые сведения и используемый подход. Основные характеристики аппаратуры и методика измерения спектров прозрачности атмосферы по Солнцу описаны в [17]. Ряд особенностей измерений, как и общий подход к оптимизации методик оценки содержания различных фреонов из спектроскопических измерений, даны в [19]. Кратко напомним основные принципы подхода.

В качестве критериев оптимальности решения обратной задачи (РОЗ) определения ОС фреонов по спектроскопическим измерениям примем следующие: минимизация стандартного отклонения ОС R-12 в течение каждого из дней измерений; минимизация стандартного отклонения среднесуточных ОС газа за весь рассматриваемый период измерений (за вычетом тренда); максимизация и стабильность числа степеней свободы сигнала (DOFS) [20]; минимизация оценок суммарных систематической и случайной погрешностей измерений; минимизация спектральной невязки, а именно среднеквадратичной разности нормированных к единице измеренного и рассчитанного спектров, как принято в ПО SFIT4, FITRMS.

Применение перечисленных критериев в некоторых случаях требует учета дополнительных факторов. Например, оценку погрешности определения ОС газа как один из критериев следует принимать во внимание, учитывая адекватность используемой модели измерений. Для оптимизации РОЗ мы варьировали следующие параметры: границы спектральных интервалов (микроокон — в терминологии NDACC); учет (исключение) квазигармонической помехи (КГП) с двумя различными периодами; учет изгиба базовой линии спектра (БЛС) [19].

Отметим влияние априорного профиля искомого газа. Концентрация R-12 в тропосфере достигла максимума в 1992 г. и с тех пор снижается [21—23]. По этой причине использование осредненных за 40 лет значений в качестве априорной информации приведет к превышению априорных ОС над современными. Анализ результатов [18] показывает, что за счет указанного превышения возникает ложный сезонный ход полученных ОС. Поскольку результат РОЗ стремится к среднему априорному значению тем больше, чем меньше информативность спектроскопических измерений, а информативность измерений при параметрах РОЗ [18] имеет выраженный сезонный ход, то и полученная оценка ОС газа имеет сезонный ход. В настоящей работе используется средний профиль R-12 за период 2009—2018 гг., рассчитанный на основе среднемесячных профилей модели WACCM [24]. В качестве начального приближения профиля отношения смеси водяного пара взята оценка, полученная по спектроскопическим измерениям тем же прибором [25].

Методика обращения спектров для определения ОС R-12. По данным HITRAN-2012 [26], фреон R-12 имеет полосы поглощения в окне прозрачности атмосферы в областях $860\text{--}940\text{ см}^{-1}$ (максимум поглощения 923 см^{-1}) и $1075\text{--}1180\text{ см}^{-1}$ (максимум 1161 см^{-1}). На рис. 1 показаны интенсивности псевдолиний (ПЛ) газа, пропорциональные сечению поглощения (СП), а также примеры зарегистрированных на станции NDACC St. Petersburg спектров Солнца, на которых видны поглощение атмосферными составляющими, фраунгоферовы линии, искажения спектров в процессе измерений для низкого (зимой) и высокого (летом) положений Солнца и т. д. Хотя СП R-12 в коротковолновой области спектра более чем вдвое превосходит СП в длинноволновой области, этот максимум, локализованный в сравнительно узкой ($\sim 1\text{ см}^{-1}$) области спектра, существенно перекрывается линиями поглощения мешающих газов. При этом соседние с максимумом значения СП, наоборот, заметно больше в длинноволновой области спектра.

На рис. 2 представлены вклад различных газов в поглощение и примеры измерений в обсуждаемых областях спектра. Видно, что в длинноволновой области спектра присутствуют широкие прозрачные интервалы между линиями мешающих газов (водяного пара) (рис. 1, б, рис. 2, б). В коротковолновой области (рис. 2, а) линии мешающих газов (N_2O , O_3 , водяного пара), хотя и менее интенсивны, расположены значительно плотнее и полностью прозрачные промежутки между ними отсутствуют. Эти обстоятельства не позволяют однозначно выбрать область спектра для измерения R-12

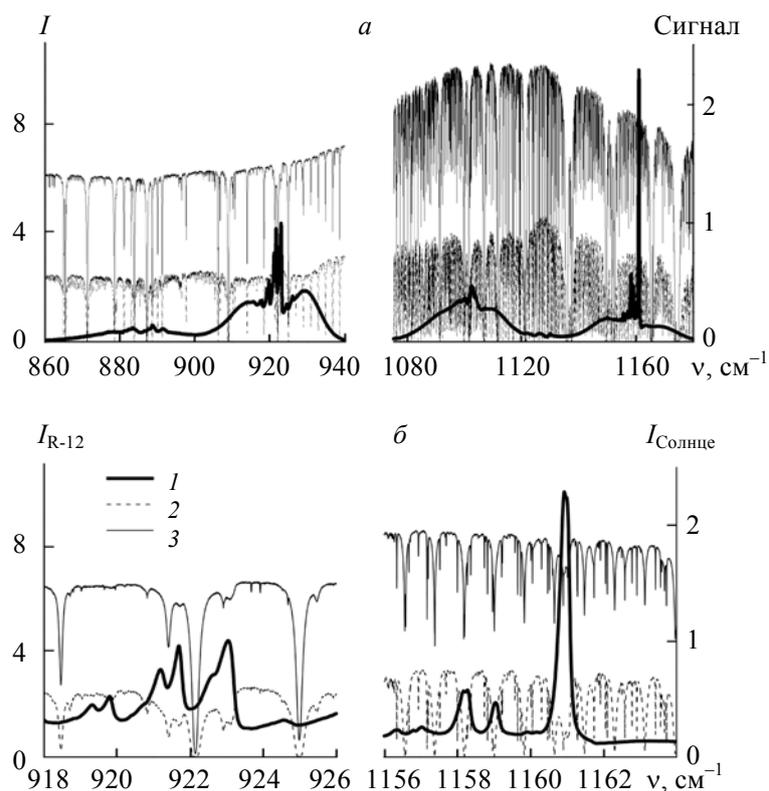


Рис. 1. Интенсивность псевдолиний фреона R-12 и спектры Солнца при низком Солнце зимой и высоком Солнце летом; *a* — масштаб, охватывающий полосы поглощения в целом, *б* — крупный масштаб для анализа вблизи максимумов поглощения: 1 — псевдолинии R-12 при 761 Торр, 293.7 К; 2 — спектр 2017/11/07, 15.45 (Мск), зенитный угол 85°; 3 — спектр 2017/06/07, 12.15 (Мск), зенитный угол 38°

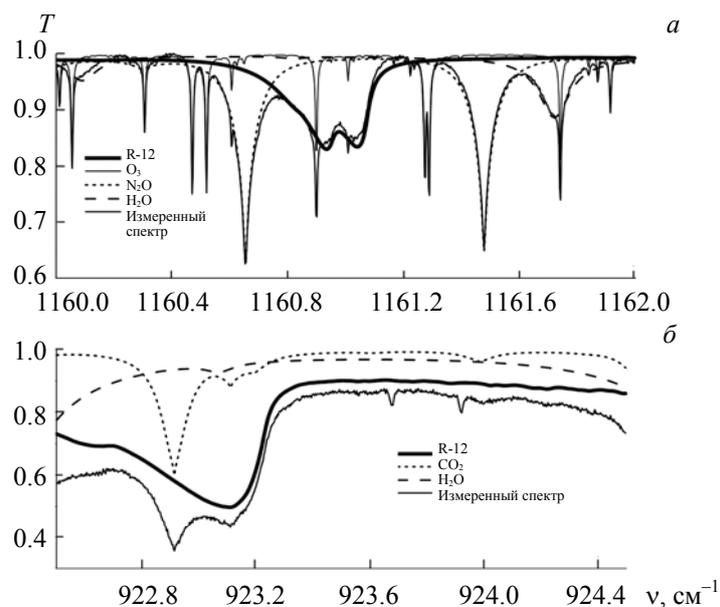


Рис. 2. Вклад в поглощение различных газов и измеренный спектр поглощения: *a* — в области полосы поглощения R-12 1160 cm^{-1} , 2017/06/19, 10:25, зенитный угол Солнца 37°; *б* — в области полосы поглощения R-12 922 cm^{-1} , 2017/11/07, 12:51, зенитный угол Солнца 85°

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

№	Вариант	Дневная изменчивость, %	DOFS	Погрешность, %		Спектральная невязка	SDX, %
				систематическая	случайная		
2009 г. — февраль 2016 г., область 923 см ⁻¹							
1	922.5—923.6	6.08	1.24 ±0.25	3.77	3.11	0.432	12.35
2	922.5—923.6 КГП1.12	3.02	1.13 ±0.25	4.10	3.02	0.310	4.78
3	922.5—924.5 КГП1.12	1.90	1.30 ±0.28	4.06	3.06	0.305	3.56
4	922.5—924.5 КГП1.12 КГП0.225	1.88	1.29 ±0.28	4.08	3.07	0.298	3.80
5	922.5—924.5 КГП1.12+C+КГП0.225	1.63	1.20 ±0.25	3.40	3.09	0.293	3.09
2009 г. — февраль 2016 г., область 1160 см ⁻¹							
6	1160.2—1161.4	1.05	1.78 ±0.09	2.42	2.15	0.453	2.50
7	1160—1162	0.92	1.79 ±0.09	2.57	2.27	0.442	2.28
8	1160—1162 КГП1.26	1.02	1.74 ±0.09	2.68	2.56	0.435	2.28
9	1160—1162 КГП1.26+C	1.18	1.68 ±0.10	2.52	2.13	0.408	2.93
10	1160—1162 КГП1.26 КГП0.253	1.03	1.74 ±0.10	2.69	2.56	0.445	2.26
Март 2016 г. — март 2018 г., область 923 см ⁻¹							
11	922.5—923.6	1.38	1.27 ±0.17	3.75	3.13	0.290	3.23
12	922.5—924.5	1.75	1.39 ±0.19	3.69	3.05	0.289	3.31
13	922.5—924.5+C	1.46	1.28 ±0.17	3.52	3.06	0.282	3.40
14	922.5—924.5 +КГП0.225	1.79	1.38 ±0.19	3.72	3.06	0.275	3.24
Март 2016 г. — март 2018 г., область 1160 см ⁻¹							
15	1160.2—1161.4	0.46	1.71 ±0.06	2.45	2.21	0.442	1.57
16	1160—1162	0.46	1.72 ±0.06	2.58	2.31	0.431	1.26
17	1160—1162 +C	0.49	1.69 ±0.07	2.39	2.07	0.419	1.82
18	1160—1162 КГП0.253	0.46	1.71 ±0.06	2.58	2.31	0.447	1.27
2009 г. — 2018 г., оптимальные варианты							
19	1160—1162	0.94	1.73 ±0.09	2.66	2.49	0.445	2.12
20	922.5—924.5 и 1160—1162	0.93	1.81 ±0.09	2.62	2.45	0.398	2.29

без привлечения дополнительных данных. В работе [13] используется микроокно 922.50—923.60 см⁻¹, но в [16] показано, что в условиях высокой тропической влажности на острове Реюньон целесообразно выбирать микроокно 1160.2—1161.4 см⁻¹. Таким образом, авторы [13, 16] также не дают однозначного ответа на вопрос о выборе микроокна.

Мы провели серию расчетов по восстановлению ОС R-12 из спектров Солнца, используя каждый из упомянутых спектральных диапазонов, изменяя ряд параметров расчетов, и сравнили некоторые параметры. Поскольку в измерениях на станции NDACC St. Petersburg до февраля 2016 г. использовался фильтр F3, а позднее — фильтр IRWG NDACC f6 [19], для каждого фильтра и каждого из двух микроокон необходимо подобрать оптимальную методику обращения данных, что требует отработки методики для четырех вариантов сочетания фильтра и области спектра. Напомним, что использование плоскопараллельного фильтра F3 ведет к появлению в спектрах КГП с периодами 1.12 см⁻¹ (вблизи 923 см⁻¹) и 1.26 см⁻¹ (вблизи 1160 см⁻¹) — КГП1.12 и КГП1.26. Клиновидный фильтр f6 такой КГП не порождает. Представим основные результаты некоторых наиболее информативных расчетов для R-12, позволяющих выбрать оптимальные сочетания параметров обращения (табл. 1) и проанализируем влияние параметров расчета на перечисленные критерии оптимальности.

Микроокно 923 см⁻¹, период до февраля 2017 г. (нестандартный фильтр). Сравнение строк 1 и 2 табл. 1 показывает влияние учета КГП1.12. Видно, что учет рассматриваемой КГП необходим: благодаря ему и глобальная, и дневная величины стандартного отклонения ОС газа уменьшаются более чем в два раза, а спектральная невязка FITRMS — с 0.43 до 0.31 %.

Ширина используемого микроокна 922.50—923.60 см⁻¹ практически равна периоду КГП1.12, поэтому спектр в нем может содержать недостаточно информации для оценки параметров последней. Расширив микроокно в прозрачную область (рис. 2, б), рассмотрим интервал 922.5—924.5 см⁻¹. При расширении микроокна становятся видны две фраунгоферовы линии вблизи 923.7 и 923.9 см⁻¹. Расширение микроокна позволяет существенно улучшить результаты за счет двух факторов — более

точных учета КГП1.12 и оценки БЛС в рамках линейного приближения последней. Строки 2 и 3 табл. 1 показывают, что при увеличении ширины микроокна как общая, так и дневная изменчивость существенно уменьшается ($>1\%$).

Амплитуда КГП0.225 [19] значительно меньше, чем КГП1.12, и, как показывает сопоставление строк 3 и 4, ее учет ведет к небольшому уменьшению FTRMS (на 0.007%) и дневной изменчивости ОС газа (на 0.02%) (что свидетельствует в пользу целесообразности ее учета), но вместе с тем и к росту общей изменчивости ОС. С учетом первых двух обстоятельств последнее может быть объективным фактом. КГП0.225 объективно присутствует в ряде измерений, но ее амплитуда часто невелика и находится на грани обнаружения. Поскольку введение в задачу переменных, информационно недостаточно обеспеченных, может приводить к “разбалтыванию” решения, т. е. необоснованному росту изменчивости результата, сложно сделать однозначный выбор. Вместе с тем в данном случае величина такого “разбалтывания” не может быть большой. По-видимому, в некоторых случаях точность решения улучшается, а в некоторых, напротив, ухудшается.

Как показывает сравнение строк 4 и 5 табл. 1, включение в модель измерений параметра изгиба БЛС (обозначен С) и уточнение его значения позволяют заметно уменьшить стандартное отклонение и оценки погрешностей. Тем не менее в отличие от добавления в модель измерений КГП1.12, о наличии которой нам точно известно, мы не можем априори утверждать, что в измерениях присутствует изгиб БЛС. Анализ рис. 2, б позволяет предположить, что к эффекту, сходному с изгибом БЛС, может привести, в частности, поглощение водяным паром и в меньшей степени поглощение R-12, что в свою очередь приведет к кажущемуся уменьшению его изменчивости. Об отсутствии реального изгиба БЛС также свидетельствует пренебрежимо малое (с 0.298 до 0.293%) уменьшение апостериорной невязки FTRMS, т. е. добавление этого фактора практически не улучшает взаимного согласия измеренного и рассчитанного в соответствии с используемой моделью измерений спектров. Поэтому отсутствуют основания для однозначного вывода о целесообразности учета изгиба БЛС. Согласно известному принципу — не привлекать без необходимости гипотез (в данном случае о наличии изгиба, тем более переменного) — используем вариант модели эксперимента без учета изгиба БЛС.

Таким образом, при использовании области вблизи 922 см^{-1} для оценки ОС R-12 по измерениям с фильтром F3 считаем целесообразным использовать микроокно $922.5\text{—}924.5\text{ см}^{-1}$, учесть неопределенность амплитуды КГП1.12, допускаем учет КГП0.225 и не допускаем предположение об изгибе БЛС.

Микроокно 1160 см^{-1} , период до февраля 2016 г. (фильтр F3). Как видно из DOFS (табл. 1), в этой области измерения заметно более информативны относительно R-12, чем в рассмотренной выше (~ 1.8 против ~ 1.3) благодаря более интенсивному поглощению R-12. Начнем с предложенного в [16] микроокна $1160.2\text{—}1161.4\text{ см}^{-1}$. Из рис. 2, а видна сложная структура спектра в этой области, связанная с обилием линий поглощения мешающих газов, в первую очередь N_2O и O_3 , что, очевидно, затрудняет определение параметров как БЛС, так и КГП. Расширение микроокна (строки 7 и 6), увеличивая общее количество спектральной информации, несколько улучшает результаты: уменьшаются дневная (с 1.05 до 0.92%) и общая (с 2.50 до 2.28) изменчивости ОС R-12, возрастает DOFS (с 1.78 до 1.79). При этом незначительно растут обе компоненты оценки погрешности определения ОС, что, очевидно, является объективным фактом.

Из строк 7 и 8 следует, что учет КГП1.26 (период КГП растет с увеличением волнового числа, рассматриваемому интервалу соответствует период 1.26 см^{-1}) приводит к росту дневной изменчивости. Тем не менее учитываемая КГП1.26 реально присутствует в измерениях, что подтверждается уменьшением, хотя и незначительным, невязки FTRMS (с 0.442 до 0.435). Ее учет необходим для корректного расчета погрешностей результатов и, конечно, ведет к их росту. При этом общая изменчивость не увеличивается при введении КГП1.26. С учетом всех перечисленных обстоятельств учет КГП1.26 целесообразен. Аналогично, сопоставление строк 8 и 9 демонстрирует нецелесообразность введения изгиба БЛС, а строк 10 и 8 — целесообразность введения КГП0.253. В итоге выбираем вариант с широким микроокном, учетом двух КГП и исключением изгиба БЛС.

С марта 2016 г. используется фильтр f6, который не дает эффекта многолучевого пучка и, соответственно, в измерениях отсутствует КГП1.12 (1.26). Очевидно, для измерений после марта 2016 г. следует использовать методику без учета КГП1.12 (1.26). В остальном анализ табл. 1, аналогичный проведенному выше, приводит к сходным выводам.

Таким образом, во всех случаях целесообразно расширение микроокон по сравнению с предлагаемыми другими исследователями. До февраля 2016 г. необходим учет КГП1.12 (1.26). Учет изгиба БЛС не нужен. Учет КГП0.225 (0.253) незначительно влияет на результат. Исходя из соображений

упрощения задачи его можно считать малоцелесообразным. Тем не менее его наличие в некоторых случаях является фактором, увеличивающим погрешность, поэтому для единообразия методики его следует учитывать всегда.

При использовании спектральной области вблизи 1160 см^{-1} дневная изменчивость результатов существенно (в 2—3 раза и более) меньше, чем для 923 см^{-1} . При этом DOFS заметно больше, а общая изменчивость меньше. Эти соотношения, безусловно, свидетельствуют о преимуществе использования окна 1160 см^{-1} . Вместе с тем невязка FITRMS и количество итераций больше, чем для 923 см^{-1} , что вызвано, очевидно, сложной структурой спектра вблизи 1160 см^{-1} . Обращает на себя внимание рост среднего ОС R-12 на 5—8 % при переходе к коротковолновому окну, впрочем последнее объясняется различными систематическими погрешностями задания интенсивности псевдолиний для разных спектральных окон. Таким образом, целесообразно использование микроокна $1160\text{—}1162\text{ см}^{-1}$ либо одного, либо с микроокном $922.6\text{—}924.5\text{ см}^{-1}$. Чтобы выбрать вариант использования одного или двух микроокон, проведена серия расчетов, результаты которых приведены в строках 19 и 20 табл. 1. Как видно, использование двух микроокон дает небольшое преимущество в оценке информативности DOFS и погрешностей, но ведет к росту общей изменчивости. Причем изменения эти малозначимы и не позволяют однозначно решить, какая схема (с одним или двумя микроокнами) предпочтительнее.

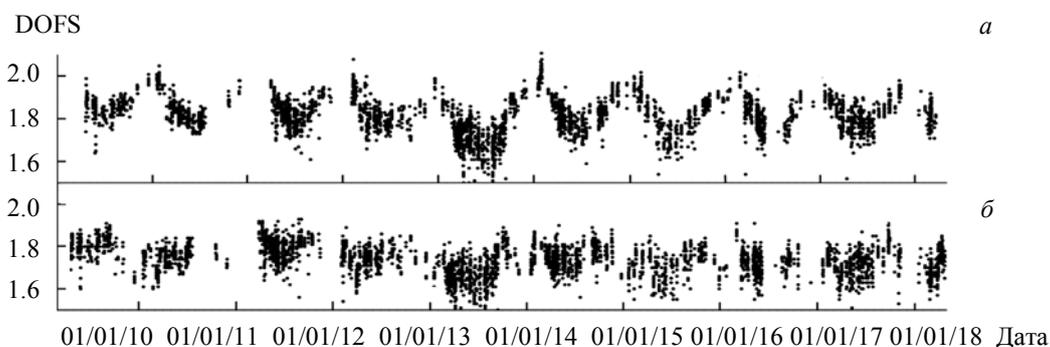


Рис. 3. Число степеней свободы сигнала DOFS при использовании двух микроокон (а) или одного микроокна 1160 см^{-1} (б)

Следует принять во внимание сезонный ход информативности измерений, который может привести к ложному сезонному ходу измерений ОС. На рис. 3 представлена DOFS как характеристика информативности измерений при использовании одного или двух микроокон. Видно, что для двух микроокон наблюдается заметный сезонный ход числа степеней свободы сигнала с минимумом летом и максимумом зимой, а для одного микроокна $1160\text{—}1162\text{ см}^{-1}$ он существенно меньше. Такой сезонный ход информативности привел к появлению визуально заметного ложного сезонного хода в результатах (соответствующие графики не приведены). Поэтому на основании совместного анализа строк 19, 20 табл. 1 и рис. 3 делаем вывод о целесообразности использования одного микроокна $1160\text{—}1162\text{ см}^{-1}$.

В табл. 2 приведены краткие характеристики предложенной методики и результаты, полученные с ее применением. Сопоставление с [18] показывает, что величина тренда $-0.61\pm 0.21\%$ [18] не противоречит полученной нами $-0.46\pm 0.06\%$ (доверительные интервалы перекрываются), хотя точность новой оценки существенно выше. Вместе с тем дневная изменчивость уменьшилась более чем вдвое (0.94 вместо 2.2%), так же как и общая изменчивость ОС (с 5.5 до 2.5%). Все изменения соответствуют ожидаемой стабильности (за исключением систематического тренда) ОС газа. На рис. 4 показаны рассчитанные с использованием описанной методики среднедневные ОС R-12 за весь период измерений. Видно, что результаты стали значительно стабильнее и исчез ложный сезонный ход по сравнению с рис. 2, б из [18], на котором он явно выражен. Заметные выбросы (серия превышающих типичную изменчивость значений в 2011 г. и несколько отдельных значений, занижающих ее в 2012 и 2016 гг.) требуют дальнейшего анализа, выходящего за рамки данной работы. Хорошо видно систематическое уменьшение содержания R-12, соответствующее полученной оценке тренда.

Т а б л и ц а 2. Общие результаты восстановления общего содержания R-12

Период	До февраля 2016 г.	После февраля 2016 г.	Весь период
Микроокно, см ⁻¹	1160.0—1162.0		
Учет КГП	1.26, 0.253	0.253	—
Изгиб базовой линии	Не учитывается		
Систематическая погрешность, %	2.7	2.6	2.7
Случайная погрешность, %	2.6	2.3	2.5
Дневная изменчивость ОС, %	1.0	0.46	0.94
Общая изменчивость X, без тренда, %	2.3	1.3	2.1
Оценка тренда X, %	—		-0.46±0.06

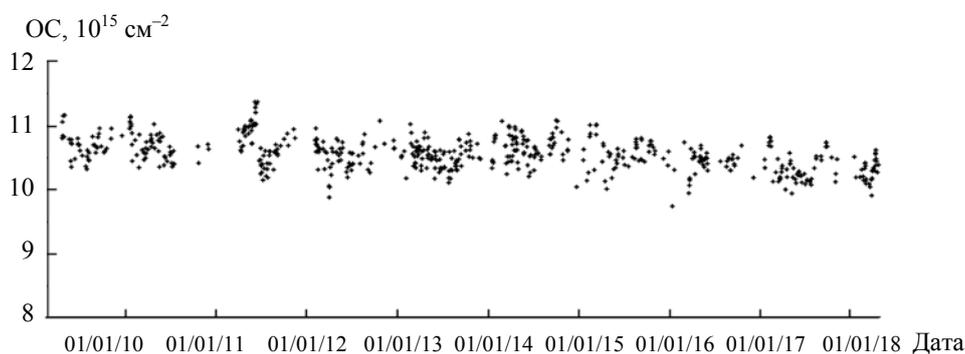


Рис. 4. Результат применения методики — общее содержание R-12 за период до апреля 2018 г.

Заключение. Описанный в работе [19] подход к подбору оптимальных параметров решения обратной задачи восстановления общего содержания фреонов применен для фреона R-12. Получены предварительные результаты измерений общего содержания R-12 за период 2009—2018 гг. на станции NDACC St. Petersburg. Средняя систематическая погрешность 2.7 %, случайная 2.5 % за весь период наблюдений, что заметно меньше по сравнению с 3.2 и 3.5 %, полученными в [18]. Также уменьшились общая (с 5.5 до 2.5 %) и суточная (с 2.2 до 0.94 %) изменчивости общего содержания газа, что лучше согласуется с длительным сроком жизни R-12 и отсутствием его действующих источников и активных стоков в период измерений. Полученная величина тренда -0.46 ± 0.06 % не противоречит результату [18], причем точность новой оценки существенно выше.

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

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. SPARC, Report No. 6, WCRP-15/2013 (2013)
- [3] 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
- [4] D. Cunnold, R. Weiss, R. Prinn, D. Hartley, P. Simmonds, P. Fraser, B. Miller, F. Alyea, L. J. Porter. *Geophys. Res.: Atm.*, **102** (1997) 1259—1269
- [5] B. Dunse, L. Steele, S. Wilson, P. Fraser, P. Krummel. *Atm. Environ.*, **39** (2005) 6334—6344
- [6] 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
- [7] 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

- [8] E. Mahieu, P. Duchatelet, P. Demoulin, K. A. Walker, E. Dupuy, L. Froidevaux, C. Randall, V. Catoire, K. Strong, C. D. Boone, P. F. Bernath, J.-F. Blavier, T. Blumenstock, M. Coffey, M. DeMazière, 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
- [9] E. Eckert, A. Laeng, S. Lossow, S. Kellmann, G. Stiller, T. von Clarmann, N. Glatthor, M. Höpfner, M. Kiefer, H. Oelhaf, J. Orphal, B. Funke, U. Grabowski, F. Haenel, A. Linden, G. Wetzel, W. Woiwode, P. F. Bernath, C. Boone, G. S. Dutton, J. W. Elkins, A. Engel, J. C. Gille, F. Kolonjari, T. Sugita, G. C. Toon, K. A. Walker. *Atm. Meas. Technol.*, 9 (2016) 3355—3389
- [10] S. Kellmann, T. von Clarmann, G. P. Stiller, E. Eckert, N. Glatthor, M. Höpfner, M. Kiefer, J. Orphal, B. Funke, U. Grabowski, A. Linden, G. S. Dutton, J. W. Elkins. *Atm. Chem. Phys.*, 12 (2012) 11857—11875
- [11] J. Notholt. *Geophys. Res. Lett.*, 21 (1994) 2385—2388
- [12] 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
- [13] 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>
- [14] 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>
- [15] 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
- [16] 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
- [17] Yu. Timofeyev, Ya. Virolainen, M. Makarova, A. Poberovsky, A. Polyakov, D. Ionov, S. Osipov, H. Imhasin. *J. Mol. Spectr.*, 323 (2016) 2—14
- [18] 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 [A. V. Polyakov, Yu. M. Timofeyev, Ya. A. Virolainen, M. V. Makarova, A. V. Poberovskii, H. K. Imhasin. *Izv. RAN, Atmospheric and Oceanic Physics*, 54, N 5 (2018) 487—494]
- [19] А. В. Поляков, Я. А. Виролайнен, М. В. Макарова. *Журн. прикл. спектр.*, 85, № 6 (2018) 962—970 [A. V. Polyakov, Y. A. Virolainen, M. V. Makarova. *J. Appl. Spectr.*, 85 (2018) 1085—1093]
- [20] C. D. Rodgers. *Inverse Methods for Atmospheric Sounding*, River Edge NJ, World Sci. (2000) 27
- [21] J. Elkins, T. Thompson, T. Swanson, J. Butler, B. Hall, S. Cummings, D. Fisher, A. Raffo. *Nature*, 364 (1993) 780—783
- [22] 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
- [23] S. Walker, R. Weiss, P. J. Salameh. *Geophys. Res.: Oceans*, 105 (2000) 14285—14296
- [24] M. Park, W. J. Randel, D. E. Kinnison, L. K. Emmons, P. F. Bernath, K. A. Walker, C. D. Boone, M. Livesey. *J. Geophys. Res.: Atm.*, 118, N 4 (2013) 1964—1980
- [25] 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
- [26] 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. LeRoy, 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