

ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ НИТРАТА ХЛОРА В АТМОСФЕРЕ ПО НАЗЕМНЫМ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМ ИЗМЕРЕНИЯМ

Я. А. Виролайнен^{1*}, А. В. Поляков¹, О. Кирнер²

УДК 543.42.062;551.51

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, 199034, Санкт-Петербург, Россия; e-mail: yana.virolainen@spbu.ru

² Технологический институт Карлсруэ, вычислительный центр им. К. Штайнбуха, 76344, Эггенштайн-Леопольдсхафен, Германия

(Поступила 22 ноября 2019)

Рассмотрены методические аспекты определения общего содержания нитрата хлора (ClONO_2) из наземных измерений спектров солнечного излучения с помощью Фурье-спектрометра Bruker 125HR на станции международной измерительной сети NDACC St. Petersburg (59.88° с.ш., 29.82° в.д., 20 м над уровнем моря). Разработанная методика применена к спектрам, измеренным в период с 2009 по 2019 гг., результаты сопоставлены с расчетами химико-климатической модели EMAC. Получено хорошее качественное и количественное согласие экспериментальных данных с результатами численного моделирования. За период 2009—2017 гг. среднее рассогласование между модельным и экспериментальным ансамблями составило 3%, среднеквадратическое 43%, коэффициент корреляции 0.79 ± 0.02 , что свидетельствует об адекватном описании моделью изменчивости общего содержания ClONO_2 . Оценка линейного тренда общего содержания ClONO_2 показала достоверное уменьшение общего содержания нитрата хлора в атмосфере над Санкт-Петербургом как по данным наземных измерений ($-2.3 \pm 1.9\%$ в год), так и по результатам моделирования ($-1.2 \pm 0.4\%$ в год).

Ключевые слова: атмосферная ИК-Фурье-спектрометрия, газовый состав атмосферы, озоновый слой, нитрат хлора, химико-климатические модели атмосферы, NDACC, EMAC.

The methodological aspects of determining the total content of chlorine nitrate (ClONO_2) from ground-based measurements of solar radiation spectra using a Bruker 125HR Fourier spectrometer at the St. Petersburg station (59.88° N, 29.82° E, 20 m above sea level) of the international observational network NDACC are considered. The developed technique was applied to the spectra measured in the period from 2009 to 2019, and the results were compared with the calculations by the EMAC chemistry-climate model. A good qualitative and quantitative agreement of the experimental data with the results of numerical modeling was obtained. For the period 2009—2017, the average mismatch between the model and experimental ensembles was 3%, the standard deviation was 43%, and the correlation coefficient was 0.79 ± 0.02 , which indicates an adequate description of the variability of the total ClONO_2 content by the model. The assessment of the linear trend of the total ClONO_2 content showed a significant decrease in the total chlorine nitrate content in the atmosphere over St. Petersburg both according to ground-based measurements ($-2.3 \pm 1.9\%$ per year) and modeling results ($-1.2 \pm 0.4\%$ per year).

Keywords: atmospheric IR Fourier spectrometry, atmospheric gas composition, ozone layer, chlorine nitrate, atmospheric chemistry-climate models, NDACC, EMAC.

Введение. Стратосферный озон защищает биосферу Земли от губительного воздействия УФ излучения Солнца [1]. Первые исследования каталитических циклов разрушения озона с участием со-

OPTIMIZATION OF DETERMINING CHLORINE NITRATE IN THE ATMOSPHERE FROM GROUND-BASED SPECTROSCOPIC MEASUREMENTS

Y. A. Virolainen^{1*}, A. V. Polyakov¹, O. Kirner² (¹ St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034, Russia; e-mail: yana.virolainen@spbu.ru; ² Karlsruhe Institute of Technology, Steinbuch Centre for Computing, Eggenstein-Leopoldshafen, 76344, Germany)

единений хлора были проведены еще в 70-х гг. [2]. В последующие годы измерения подтвердили повышение эффективности этого механизма разрушения озона, что связано, в частности, с увеличением антропогенных выбросов в атмосферу газов — источников активного хлора [3]. Хлор играет важную роль в процессах каталитического разрушения озона [1, 4]. Количество разрушаемого озона в реакциях с участием соединений хлора ($\text{Cl} + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$ и $\text{ClO} + \text{O} \rightarrow \text{Cl} + \text{O}_2$) определяется концентрациями озона и активных (озоноразрушающих) радикалов — атомарного хлора Cl и оксида хлора ClO, которые в свою очередь зависят от температуры стратосферы, наличия солнечного излучения и концентраций инертных газов-резервуаров ClONO_2 и HCl. Для понимания процессов, связанных с истощением озонового слоя, необходимо проводить регулярный мониторинг содержания в атмосфере как хлорных радикалов, так и их резервуаров, непосредственно не разрушающих молекулы озона.

Нитрат хлора образуется в результате трехсторонней химической реакции с участием озоноразрушающих молекул ClO и NO_2 и третьей молекулы M, являясь резервуаром не только для активного хлора, но и для активного азота. Разрушается нитрат хлора как в результате фотолиза, так и в химических реакциях с участием атомарного кислорода, атомарного хлора или гидроксила OH. Все эти механизмы в той или иной степени зависят от наличия солнечного УФ излучения. Впервые данные по содержанию ClONO_2 в стратосфере были получены с помощью спектроскопических измерений прямого солнечного ИК излучения с аэростатов [5] и со спутника прибором ATMOS [6]. В последующие годы содержание ClONO_2 измерялось с помощью спутниковых спектрометров ATMOS, ILAS, MIPAS, ACE-FTS [7—10]. В настоящее время регулярные наземные измерения ClONO_2 осуществляются с помощью ИК Фурье-спектрометров (ФС) высокого спектрального разрешения на станциях международной измерительной сети NDACC (Network for the Detection of Atmospheric Composition Change) [11].

Первые в России измерения общего содержания (ОС) ClONO_2 с помощью ФС Bruker 125HR были проведены вблизи Санкт-Петербурга в 2009—2012 гг. [12]. Для анализа спектров использовалась схема, разработанная для ряда станций измерительной сети NDACC [13]. Однако в связи с нестабильностью работы аппаратуры в период ее отладки и низкой информативностью измерений в отношении ОС ClONO_2 результаты этих измерений имели относительно невысокую точность. С 2012 г. качество измеренных на станции в Петергофе спектров существенно улучшилось, контроль качества стал осуществляться с помощью регулярных лабораторных кюветных измерений [14]. В 2016 г. измерительный комплекс на основе ФС Bruker 125HR [15] был сертифицирован в NDACC, и станция St. Petersburg принята в группу IRWG (InfraRed Working Group) международной сети NDACC. Отметим, что нитрат хлора — один из десяти обязательных для измерений климатически важных газов на станциях сети NDACC IRWG. В настоящей работе проведена оптимизация схемы определения ОС ClONO_2 по спектроскопическим измерениям на станции NDACC St. Petersburg, выполненным начиная с 2012 г. Результаты измерений ОС ClONO_2 , полученные с использованием разработанной методики, можно найти в открытом доступе на сайте NDACC [16].

Измерение содержания ClONO_2 . Для интерпретации спектроскопических измерений ФС Bruker 125HR на станции St. Petersburg в Петергофе (59.88° с.ш., 29.82° в.д., 20 м над уровнем моря) применен программный комплекс (ПК) PROFFIT [17], используемый также на других станциях NDACC. В течение дня количество измерений от 1 до 18. Все спектроскопические измерения выполнены с разностью хода 180 см, для решения обратной задачи использованы неаподизированные спектры, соответствующие спектральному разрешению 0.005 см^{-1} .

При обработке спектров для каждого дня брались профили давления и температуры NCEP CPC, основанные на спутниковых и радиозондовых измерениях [18]. Априорная информация о профилях содержания различных газов, влияющих на перенос излучения в рассматриваемых спектральных интервалах, задавалась по данным численной модели WACCM v.5 в виде средних профилей за период 1980—2020 гг. [19].

На рис. 1 показан пример измеренного спектра в одном из спектральных каналов, используемых для определения ОС ClONO_2 . Этот спектр зарегистрирован на станции St. Petersburg в Петергофе 23.03.2016 г., в начале весны, когда ОС нитрата хлора в атмосфере над Санкт-Петербургом максимально. Однако и в этом случае по сравнению с поглощением в линиях других газов (озона и углекислого газа) изменение регистрируемого сигнала за счет поглощения нитратом хлора не превышает 1—2 %. Отметим, что в спектральных интервалах, обычно используемых для определения содержания ClONO_2 , отсутствуют линии водяного пара, тем не менее суммарное поглощение в крыльях линий водяного пара в этих интервалах значительно превышает поглощение ClONO_2 . Для уменьшения

влияния интерференции линий ClONO_2 с линиями и крыльями линий поглощения мешающих газов предварительно и последовательно решаются обратные задачи по определению и уточнению профилей CO_2 [20], водяного пара [21] и озона [22]. Уточненные профили этих газов затем берутся в качестве первого приближения при решении обратной задачи по уточнению этих параметров уже в ходе определения ОС ClONO_2 .

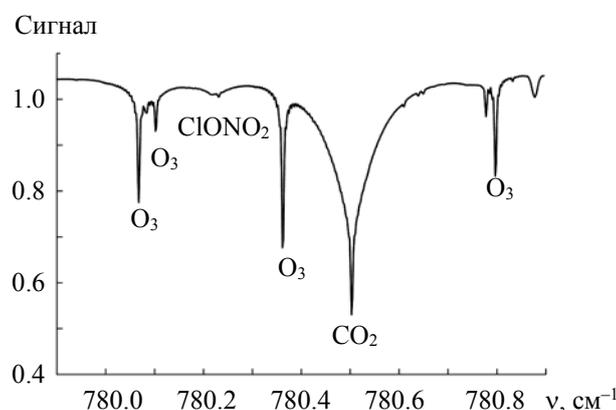


Рис. 1. Пример типичных спектральных измерений в области полосы поглощения ClONO_2 на станции St. Petersburg 23.03.2016, 08:22 UTC, зенитный угол Солнца 62.06°

ПК PROFFIT позволяет варьировать начальное приближение атмосферных параметров, метод регуляризации при решении обратной задачи, априорную информацию об атмосфере, ряде параметров прибора и условий наблюдения, а также фиксировать или уточнять дополнительные параметры атмосферы и ФС, задавать различную информацию о параметрах тонкой структуры полос поглощения, выбирать спектральные каналы для определения газов. Эти параметры варьировали для получения наилучших оценок ОС ClONO_2 по спектроскопическим измерениям в Петергофе. Отметим, что в марте 2016 г. используемый ранее нестандартный спектральный фильтр был заменен на стандартный фильтр для приборов, входящих в сеть NDACC, после чего из измерений исчезла квазигармоническая помеха, перекрывавшаяся с полосой поглощения нитрата хлора [23]. Вследствие использования различных оптических фильтров оптимизация схемы измерений проводилась независимо для периода 2012—2015 гг. (включая два дня измерений в январе 2016 г.) и для периода начиная с марта 2016 г. В качестве критериев отбора схем решения обратной задачи использованы такие параметры, как невязка излучения в рассматриваемых спектральных окнах (сумма среднеквадратичной разности в каждом канале между измеренным и рассчитанным спектрами), погрешность единичных измерений, среднедневная изменчивость полученных величин ОС ClONO_2 , число степеней свободы DOFS (degrees of freedom of signal), характеризующее количество независимых параметров, информация о которых содержится в сигнале, число отбракованных по различным критериям спектров и др. В итоге из нескольких десятков схем отобраны три схемы, отличительные особенности которых приведены в табл. 1. Отметим, что для периода 2012—2015 гг. для всех схем при решении обратной задачи также определялась амплитуда квазигармонической помехи.

Основные различия между отобранными для окончательного анализа схемами заключаются, во-первых, в выборе интервалов для анализа спектров, их количестве, ширине и расположении. Это может быть одно микроокно или два частично перекрывающихся микроокна. Последний выбор обусловлен тем, что обратная задача решается одновременно в двух интервалах: более широкий используется для уточнения содержания других поглощающих газов, более узкий — для определения нитрата хлора. Во-вторых, схемы различаются формой корректировки базовой линии спектра (БЛС). Так, например, при корректировке по одной точке подразумевается, что искомая коррекция постоянна для всех частот внутри интервала, при корректировке БЛС по двум точкам — коррекция линейна, при корректировке по трем точкам БЛС корректируется кусочно-линейной непрерывной функцией, задаваемой значениями в трех равноотстоящих точках. В-третьих, схемы различаются особенностями постановки и решения обратной задачи. Искомым параметром является профиль газа. При решении этой обратной задачи используется либо регуляризация Тихонова первого порядка [24], когда огра-

ничивается изменчивость первой производной искомого профиля, либо поиск единственного параметра — множителя, масштабирующего весь априорно задаваемый профиль газа [19].

Т а б л и ц а 1. Характеристики схем определения ОС ClONO₂

Схема	Спектральный канал, см ⁻¹	Корректировка БСЛ	Особенности решения обратной задачи
I	779.9—781.3 780—780.35	по 3 точкам по 2 точкам	регуляризация Тихонова
II	779.9—782.38	по 3 точкам	регуляризация Тихонова
III	779.9—782.38 779.9—780.32	по 3 точкам по 1 точке	масштабирование профиля

П р и м е ч а н и е. Для периода измерений 2012—2015 гг. также определена амплитуда синусоидальной помехи в спектре.

В схемах, представленных в табл. 1, в качестве спектроскопической информации для всех газов использована база данных HITRAN 2008 [25]. “Мешающие” газы (H₂O, CO₂, O₃, HNO₃, C₂H₂) также определялись во всех схемах. Кроме того, для измерений в 2012—2015 гг. определялась амплитуда квазигармонической помехи с периодом 1.12 см⁻¹ [23].

Для оценки погрешности измерения ОС ClONO₂ рассмотрим следующие источники погрешностей [12]: приборные (случайный шум измерений, погрешности задания аппаратной функции, положения нулевого уровня сигнала, точности наведения следящей системы); методические (качество спектроскопической информации различных газов, точность задания интенсивности и спектрального смещения солнечных линий, появляющегося в ходе спектроскопических измерений и определяемого при предварительном анализе спектров); неопределенность задания условий измерений (вертикальных профилей температуры).

Погрешность измерения ОС ClONO₂ (как систематическая, так и случайная) в основном определяется погрешностью задания БСЛ. В БСЛ входят континуальное поглощение, поглощение в крыльях линий газов, аэрозольное ослабление, квазигармонические искажения спектра за счет особенностей хода лучей в оптической схеме прибора и др. Кроме того, случайная погрешность определяется приборным шумом спектральных измерений, а систематическая — погрешностью задания спектроскопической информации о тонкой структуре полос поглощения атмосферных газов. Поскольку ОС ClONO₂ над Санкт-Петербургом имеет значительный сезонный ход, изменяясь на порядок в течение года [12], относительная суммарная погрешность измерения ClONO₂ также может изменяться на величину до одного порядка, составляя в среднем ~30—40 %, что хорошо согласуется с независимыми оценками этого метода [26, 27].

Результаты и их обсуждение. За период 2012—2018 гг. в течение 510 дней наблюдений измерены более 3500 спектров, потенциально пригодных для определения содержания ClONO₂. Для всех случаев рассчитаны профили, а также ОС ClONO₂ для каждой из рассматриваемых схем определения нитрата хлора (см. табл. 1). В табл. 2 приведены параметры и критерии для оценки оптимальной схемы определения ОС ClONO₂. Все оценки выполнены для двух периодов: 2012—2015 и 2016—2018 гг. Первоначально для анализа имелись 2102 спектра, измеренных в 2012—2015 гг., и 1416 спектров, измеренных в 2016—2018 гг. После решения обратной задачи проведен первичный отбор данных на основе полученных значений спектральной невязки в микроокнах, отобранных для анализа, и рассчитанного числа степеней свободы DOFS для ОС нитрата хлора. Эти параметры во многом определяют информативность спектроскопических измерений ОС ClONO₂. Учитывая, что максимальное изменение измеряемого сигнала за счет поглощения нитратом хлора не превышает 1—2 %, нецелесообразно использовать для оценок содержания ClONO₂ спектры, в которых случайный шум превышает эту величину, поэтому отобраны только спектры с отношением сигнал/шум $S/N > 130$. Также из рассмотрения исключены случаи восстановления, для которых $DOFS < 0.75$, поскольку из подобных измерений не может быть получена с достаточной достоверностью даже одна величина — ОС ClONO₂. Отметим, что DOFS имеет слабовыраженный сезонный ход с небольшим максимумом в период максимального содержания нитрата хлора в атмосфере, составляя в среднем ~1.

Для отобранных по этим критериям спектров и результатов их обращения проанализированы различные характеристики сопоставления, часть из которых приведена в табл. 2. Средняя невязка рассчитывается как среднеквадратичное отклонение измеренных и рассчитанных спектров на всех спектральных каналах. Средняя погрешность вычисляется как средняя по всему ансамблю теоретическая полная погрешность, рассчитанная с использованием ПК PROFFIT в соответствии с задаваемыми источниками ошибок. Эмпирическая случайная погрешность оценивается следующим образом. Стандартное отклонение средней разности σ^{A-B} для каждой пары сопоставляемых данных при условии некоррелированности отдельных случайных ошибок и в предположении равенства нулю средних случайных погрешностей может быть записано как $(\sigma^{A-B})^2 = (\sigma^A)^2 + (\sigma^B)^2$, где $(\sigma^A)^2$ и $(\sigma^B)^2$ — средние квадраты случайных ошибок измерения для каждого из ансамбля. Подставляя рассчитанные при сопоставлении ансамблей стандартные отклонения для каждой пары, получаем систему из трех линейных уравнений, решая которую, находим искомую эмпирическую случайную погрешность каждой схемы измерения ОС ClONO₂ [20].

Т а б л и ц а 2. Отдельные критерии сопоставления схем определения ОС ClONO₂

Схема	2012—2015 гг. (935 спектров)			2016—2018 гг. (964 спектра)		
	Средняя невязка	Средняя погрешность, 10 ¹⁴ см ⁻²	Эмпирическая случайная погрешность, 10 ¹⁴ см ⁻²	Средняя невязка	Средняя погрешность, 10 ¹⁴ см ⁻²	Эмпирическая случайная погрешность, 10 ¹⁴ см ⁻²
I	0.51	3.2	1.7	0.38	3.9	0.95
II	0.56	4.3	3.2	0.41	5.4	2.1
III	0.52	3.8	1.2	0.38	4.6	1.7

По приведенным в табл. 2 критериям схемы I и III имеют преимущество перед схемой II, в которой спектры анализируются только в одном микроокне (см. табл. 1). По средней полной теоретической погрешности преимущество имеет схема I ($3.2 \cdot 10^{14}$ см⁻², или 31 %, и $3.9 \cdot 10^{14}$ см⁻², или 42 %, для периодов 2012—2015 гг. и 2016—2018 гг.). Анализ оценок эмпирической случайной погрешности показывает, что для старого фильтра (период 2012—2015 гг.) лучшие результаты получены для схемы III ($1.2 \cdot 10^{14}$ см⁻², или 9 %), для нового фильтра (период 2016—2018 гг.) явное преимущество имеет схема I ($0.95 \cdot 10^{14}$ см⁻², или 7 %). Поскольку в дальнейшем для измерений будет использован новый стандартный фильтр, окончательно отобрана схема I как оптимальная для определения содержания нитрата хлора на станции St. Petersburg.

После выбора оптимальной методики определения ОС ClONO₂ применим ее и к более ранним спектрометрическим измерениям 2009—2011 гг. Для оценки качества работы методики сопоставим полученные результаты с данными численного моделирования по химико-климатической модели EMAC (ECHAM/MESSy Atmospheric Chemistry model), разработанной в институте химии им. Макса Планка в Майнце [28]. Модель EMAC неоднократно применялась к анализу экспериментальных данных о составе стратосферы, полученных на станции St. Petersburg [29]. Численное моделирование выполнено на горизонтальной сетке 2.8×2.8° и на 90 вертикальных уровнях давления от поверхности до 0.01 ГПа с шагом по времени 1 ч. Для сопоставления с осредненными за день значениями спектрометрических измерений ОС ClONO₂ взяты значения модельных ОС, которые по времени попадают в световой день (как правило, с 9 до 19 ч).

На рис. 2 представлены среднедневные ОС ClONO₂, полученные по схеме I в 2009—2018 гг., а также их изменчивость в течение дня и результаты численного моделирования EMAC для станции St. Petersburg. Сезонный цикл ОС ClONO₂ с максимумом в начале весны обусловлен тем, что при увеличении освещенности стратосферы солнечным УФ излучением ранней весной усиливается фотолиз молекул азотной кислоты HNO₃, что приводит к высвобождению большого количества молекул оксида азота NO₂, которые в свою очередь связываются с молекулами оксида хлора ClO с образованием молекул нитрата хлора. Таким образом происходит деактивация молекул активного хлора и азота. В разные годы эти процессы идут с разной интенсивностью в зависимости от динамики полярной стратосферы, а именно от устойчивости полярного стратосферного вихря и наличия внезапных стратосферных потеплений [30]. Величина и продолжительность максимумов ОС нитрата хлора в весенний период требуют дальнейшего изучения в конкретные годы с привлечением как результатов моделирования, так и данных о содержании других газов, вовлеченных в процессы разрушения

озона. В целом сопоставление экспериментальных и модельных данных показывает их хорошее качественное и количественное согласие, в том числе в период 2009—2011 гг., что свидетельствует как об адекватности описания моделью ЕМАС изменчивости нитрата хлора в районе Санкт-Петербурга, так и об оптимальности выбора методики обращения спектров, измеренных ФС Bruker 125HR на станции St. Petersburg. Можно также отметить более сильную изменчивость ОС нитрата хлора, полученную по данным наземных спектрометрических измерений, с большими значениями в периоды максимумов весеннего роста ОС ClONO_2 и с меньшими фоновыми ОС в остальное время года. Как для всего периода сопоставления 2009—2017 гг., так и для периода, на котором проводился отбор методики 2012—2017 гг., корреляции между экспериментальными данными и результатами численного моделирования составили 0.79 ± 0.02 , что указывает на достоверную взаимосвязь этих величин; систематическая разность между ансамблями сопоставлений $\leq 1\text{—}3\%$, среднее квадратическое рассогласование 43% , что согласуется с теоретическими погрешностями определения ОС ClONO_2 наземным спектроскопическим методом. За 483 дня наблюдений в период с 2009 по 2019 гг. средняя относительная теоретическая погрешность единичных измерений ОС ClONO_2 в соответствии с задаваемыми источниками ошибок составила $\sim 40\%$. Отметим, что погрешность единичных измерений имеет явный сезонный максимум в летний период, возможно, связанный с увеличением влагосодержания в атмосфере и с ростом погрешностей определения БЛС в это время. Для периодов вне максимума содержания нитрата хлора в атмосфере, особенно летом, относительная погрешность измерения в отдельных случаях может даже превышать 100% , что приводит к росту средней относительной погрешности метода и, соответственно, влияет на статистические характеристики сопоставления экспериментальных данных с другими ансамблями. Подчеркнем, что проведенное нами сравнение экспериментальных (наземные спектроскопические измерения ИК излучения) и модельных (ЕМАС) данных указывает на их лучшее согласие, чем полученное ранее в среднем по 12 станциям NDACC [13].

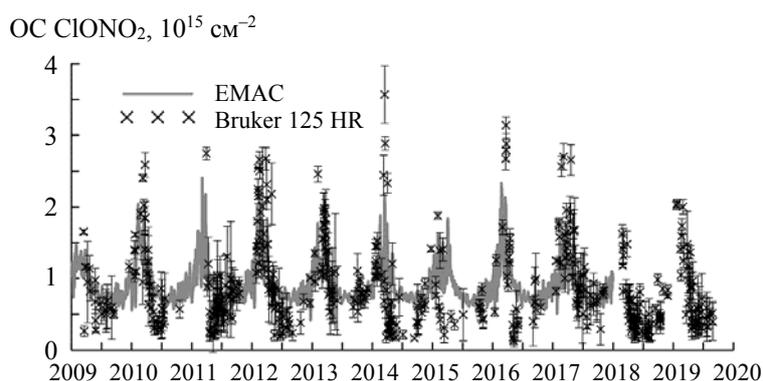


Рис. 2. Временной ход среднедневных ОС ClONO_2 на станции St. Petersburg

Оценка тренда ОС ClONO_2 в линейном приближении по данным наземных измерений за 483 дня наблюдений в период 2009—2019 гг. дает $-2.3 \pm 1.9\%$ в год. Аналогичная оценка по данным моделирования ЕМАС за период с 2009 по 2017 гг. составляет $-1.2 \pm 0.4\%$ в год. В обоих случаях наблюдается достоверный отрицательный тренд ОС нитрата хлора в атмосфере над Санкт-Петербургом, связанный с реализацией Монреальского протокола, ограничивающего применение в промышленности и быту хлорфторуглеродов — источников активного хлора в стратосфере. Оценки трендов ОС ClONO_2 на станции St. Petersburg хорошо согласуются с данными, полученными на других станциях [13].

Заключение. Проведено сопоставление различных методик определения общего содержания нитрата хлора с помощью ПК PROFFIT из ИК спектров, измеренных с помощью Фурье-спектрометра Bruker 125HR. На основе анализа и сопоставления параметров выбрана оптимальная схема решения обратной задачи, которая применена к анализу спектров за период 2009—2019 гг. на станции St. Petersburg международной измерительной сети NDACC. Средняя по ансамблю из 483 дней наблюдений полная теоретическая погрешность единичных измерений общего содержания ClONO_2 составила $\sim 40\%$; эмпирическая случайная погрешность измерений общего содержания ClONO_2 , полученная при сопоставлении различных схем решения обратной задачи за период с 2012 по 2018 гг., $\sim 12\%$. Для обращения спектроскопических измерений с целью получения информации о содержании

в атмосфере нитрата хлора рекомендовано использовать два микроокна 779.9—781.3 и 780—780.35 см⁻¹, уточняя при этом базовую линию спектра по двум и трем точкам в этих спектральных интервалах, соответственно, а при решении обратной задачи следует применять метод регуляризации Тихонова.

Сопоставление общего содержания ClONO₂ с данными расчетов химико-климатической модели ЕМАС продемонстрировало их качественное и количественное согласие. За период сопоставления 2009—2017 гг. коэффициент корреляции между ансамблями составил 0.79±0.02, в среднем по всему ансамблю модель превышает экспериментальные данные на 3 %, среднеквадратическое рассогласование ансамблей составляет 43 %. По данным наземных измерений наблюдается более выраженный сезонный ход общего содержания ClONO₂. Оценка линейного тренда общего содержания ClONO₂ показывает достоверное его уменьшение в атмосфере над Санкт-Петербургом как по данным наземных измерений (-2.3±1.9 % в год), так и по данным моделирования (-1.2±0.4 % в год).

Обработка спектральных данных выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №18-05-00426). Разработка методики и обсуждение результатов поддержаны грантом СПбГУ COLLAB2019_2 (№39455678). Измерения солнечного излучения высокого спектрального разрешения выполнены на оборудовании ресурсного центра СПбГУ “Геомодель”.

- [1] S. Solomon. *Rev. Geophys.*, **37**, N 3 (1999) 275—316
- [2] M. J. Molina, F. S. Rowland. *Nature*, **249** (1974) 810—812
- [3] J. C. Farman, B. G. Gardiner, J. D. Shanklin. *Nature*, **315** (1985) 207—210
- [4] R. Nassar, P. F. Bernath, C. D. Boone, C. Clerbaux, P. F. Coheur, G. Dufour, L. Froidevaux, E. Mahieu, J. C. McConnell, S. D. McLeod, D. P. Murtagh, C. P. Rinsland, K. Semeniuk, R. Skelton, K. A. Walker, R. Zander. *J. Geophys. Res.*, **111**, D22312 (2006); doi: 10.1029/2006JD007073
- [5] D. G. Murcray, A. Goldman, F. H. Murcray, F. J. Murcray, W. J. Williams. *Geophys. Res. Lett.*, **6**, N 11 (1979) 857—859
- [6] R. Zander, C. P. Rinsland, C. B. Farmer, L. R. Brown, R. H. Norton. *Geophys. Res. Lett.*, **13**, N 8 (1986) 757—760
- [7] C. P. Rinsland, M. R. Gunson, R. J. Salawitch, H. A. Michelsen, R. Zander, M. J. Newchurch, M. M. Abbas, M. C. Abrams, G. L. Manney, A. Y. Chang, F. W. Irion, A. Goldman, E. Mahieu. *Geophys. Res. Lett.*, **23**, N 17 (1996) 2365—2368
- [8] H. Nakajima, T. Sugita, H. Irie, N. Saitoh, H. Kanzawa, H. Oelhaf, G. Wetzel, G. C. Toon, B. Sen, J.-F. Blavier, W. A. Traub, K. Jucks, D. G. Johnson, T. Yokota, Y. Sasano. *J. Geophys. Res.*, **111**, D11S01 (2006); doi: 10.1029/2005JD006441
- [9] M. Höpfner, T. von Clarmann, H. Fischer, B. Funke, N. Glatthor, U. Grabowski, S. Kellmann, M. Kiefer, A. Linden, M. Milz, T. Steck, G. P. Stiller, P. Bernath, C. E. Blom, Th. Blumenstock, C. Boone, K. Chance, M. T. Coffey, F. Friedl-Vallon, D. Griffith, J. W. Hannigan, F. Hase, N. Jones, K. W. Jucks, C. Keim, A. Kleinert, W. Kouker, G. Y. Liu, E. Mahieu, J. Mellqvist, S. Mikuteit, J. Notholt, H. Oelhaf, C. Piesch, T. Reddman, R. Ruhnke, M. Schneider, A. Strandberg, G. Toon, K. A. Walker, T. Warneke, G. Wetzel, S. Wood, R. Zander. *Atm. Chem. Phys.*, **7**, N 1 (2007) 257—281
- [10] E. Mahieu, R. Zander, P. Duchatelet, J. W. Hannigan, M. T. Coffey, S. Mikuteit, F. Hase, T. Blumenstock, A. Wiacek, K. Strong, J. R. Taylor, R. L. Mittermeier, H. Fast, C. D. Boone, S. D. McLeod, K. A. Walker, P. F. Bernath, C. P. Rinsland. *Geophys. Res. Lett.*, **32**, N 15 (2005) L15S08; doi: 10.1029/2005GL022396
- [11] Наблюдательная сеть IRWG/NDACC: <https://www2.acom.ucar.edu/irwg>
- [12] Я. А. Виролайнен, Ю. М. Тимофеев, А. В. Поберовский, О. Кирнер, М. Хепфнер. *Изв. РАН ФАО*, **51**, № 1 (2015) 60—68 [Ya. A. Virolainen, Yu. M. Timofeyev, A. V. Poberovskii, O. Kirner, M. Hoepfner. *Izv. Atm. Ocean. Phys.*, **51**, N 1 (2015) 49—56]
- [13] R. Kohlhepp, R. Ruhnke, M. P. Chipperfield, M. De Mazière, J. Notholt, S. Barthlott, R. L. Batchelor, R. D. Blatherwick, Th. Blumenstock, M. T. Coffey, P. Demoulin, H. Fast, W. Feng, A. Goldman, D. W. T. Griffith, K. Hamann, J. W. Hannigan, F. Hase, N. B. Jones, A. Kagawa, I. Kaiser, Y. Kasai, O. Kirner, W. Kouker, R. Lindenmaier, E. Mahieu, R. L. Mittermeier, B. Monge-Sanz, I. Morino, I. Murata, H. Nakajima, M. Palm, C. Paton-Walsh, U. Raffalski, Th. Reddman, M. Rettinger, C. P. Rinsland, E. Rozanov, M. Schneider, C. Senten, C. Servais, B.-M. Sinnhuber, D. Smale, K. Strong, R. Sussmann, J. R. Taylor, G. Vanhaelewyn, T. Warneke, C. Whaley, M. Wiehle, S. W. Wood. *Atm. Chem. Phys.*, **12**, N 7 (2012) 3527—3556

- [14] **М. В. Макарова, А. В. Поберовский, Ф. Хазе, Ю. М. Тимофеев, Х. Х. Имхасин.** Журн. прикл. спектр., **83**, № 3 (2016) 437—444 [**M. V. Makarova, A. V. Poberovskii, F. Hase, Yu. Timofeyev, Kh. Kh. Imhasin.** *J. Appl. Spectr.*, **83**, N 3 (2016) 429—436]
- [15] **Y. Timofeyev, Y. Virolainen, M. Makarova, A. Poberovsky, A. Polyakov, D. Ionov, S. Osipov, H. Imhasin.** *J. Mol. Spectr.*, **323** (2016) 2—14
- [16] База данных наблюдательной сети IRWG/NDACC:
<ftp://ftp.cpc.ncep.noaa.gov/ndacc/station/st.petersburg/hdf/ftir/>
- [17] **F. Hase, J. W. Hannigan, M. T. Coffey, A. Goldman, M. Höpfner, N. B. Jones, C. P. Rinsland, S. W. Wood.** *J. Quantum. Spectr. Radiat. Transfer.*, **87** (2004) 25—52
- [18] База данных NCEP CPC: https://acd-ext.gsfc.nasa.gov/Data_services/met/
- [19] **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.: Atmospheres*, **118**, N 4 (2013) 1964—1980
- [20] **Я. А. Виролайнен.** Журн. прикл. спектр., **85**, № 3 (2018) 453—460 [**Ya. A. Virolainen.** *J. Appl. Spectr.*, **85**, N 3 (2018) 462—469]
- [21] **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. Tech.*, **10**, N 11 (2017) 4521—4536
- [22] **Я. А. Виролайнен, Ю. М. Тимофеев, А. В. Поберовский, М. Еременко, Г. Дюфор.** Изв. РАН ФАО, **51**, № 2 (2015) 191—200 [**Ya. A. Virolainen, Yu. M. Timofeyev, A. V. Poberovskii, M. Eremenko, G. Dufour.** *Izv. Atm. Ocean. Phys.*, **51**, N 2 (2015) 167—176]
- [23] **А. В. Поляков, Я. А. Виролайнен, М. В. Макарова.** Журн. прикл. спектр., **85**, № 6 (2018) 962—970 [**A. V. Polyakov, Ya. A. Virolainen, M. V. Makarova.** *J. Appl. Spectr.*, **85**, N 6 (2018) 1085—1093]
- [24] **А. Н. Тихонов.** ДАН СССР, **151**, № 3 (1963) 501—504
- [25] **L. S. Rothman, I. E. Gordon, A. Barbe, D. Chris Benner, P. F. Bernath, M. Birk, V. Boudon, L. R. Brown, A. Campargue, J.-P. Champion, K. Chance, L. H. Coudert, V. Dana, V. M. Devi, S. Falty, J.-M. Flaud, R. R. Gamache, A. Goldman, D. Jacquemart, I. Kleiner, N. Lacome, W. J. Lafferty, J.-Y. Mandin, S. T. Massie, S. N. Mikhailenko, C. E. Miller, N. Moazzen-Ahmadi, O. V. Naumenko, A. V. Nikitin, J. Orphal, V. I. Perevalov, A. Perrin, A. Predoi-Cross, C. P. Rinsland, M. Rotger, M. Šimečková, M. A. H. Smith, K. Sung, S. A. Tashkun, J. Tennyson, R. A. Toth, A. C. Vandaele, J. Vander Auwera.** *J. Quantum. Spectr. Radiat. Transfer*, **110**, N 9-10 (2009) 25—52
- [26] **R. Kohlhepp, S. Barthlott, T. Blumenstock, F. Hase, I. Kaiser, U. Raffalski, R. Ruhnke.** *Atm. Chem. Phys.*, **11**, N 10 (2011) 4669—4677
- [27] **J. W. Hannigan, M. T. Coffey, A. Goldman.** *J. Atm. Ocean. Technol.*, **26** (2009) 1814—1828
- [28] **P. Jöckel, H. Tost, A. Pozzer, C. Brühl, J. Buchholz, L. Ganzeveld, P. Hoor, A. Kerkweg, M. G. Lawrence, R. Sander, B. Steil, G. Stiller, M. Tanarhte, D. Taraborrelli, J. van Aardenne, J. Lelieveld.** *Atm. Chem. Phys.*, **6**, N 12 (2006) 5067—5104
- [29] **Я. А. Виролайнен, Ю. М. Тимофеев, А. В. Поляков, Д. В. Ионов, О. Кирнер, А. В. Поберовский, Х. Имхасин.** Изв. РАН ФАО, **52**, № 1 (2016) 64—73 [**Ya. A. Virolainen, Yu. M. Timofeyev, A. V. Polyakov, D. V. Ionov, O. Kirner, A. V. Poberovskii, Kh. Imkhasin.** *Izv. Atm. Ocean. Phys.*, **52**, N 1 (2016) 57—65]
- [30] **T. von Clarmann, S. Johansson.** *Atm. Chem. Phys.*, **18** (2018) 15363—15386; <https://doi.org/10.5194/acp-18-15363-2018>