

**МЕТОДИКА ОБРАЩЕНИЯ СПЕКТРОВ ПРОЗРАЧНОСТИ ДЛЯ ОЦЕНКИ СОДЕРЖАНИЯ ФРЕОНА CCl<sub>3</sub>F В АТМОСФЕРЕ**

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

УДК 535.33:551.51

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

(Поступила 6 ноября 2019)

Выполнен подбор оптимальных параметров и разработана методика решения обратной задачи определения общего содержания (ОС) фреона R-11 (CCl<sub>3</sub>F) по наземным спектрометрическим измерениям солнечного излучения на станции NDACC St. Petersburg с использованием Фурье-интерферометра IFS125HR и программного обеспечения SFIT4. Основные особенности методики: интервал спектра 830–860 см<sup>-1</sup>, предварительно измерена функция спектральной чувствительности прибора, учитываются континуальное поглощение излучения водяным паром и ослабление излучения пленкой аморфного льда, осаждающейся на приемнике. При решении обратной задачи для компенсации изменчивости толщины пленки льда форма базовой линии спектра корректируется полиномом второй степени, уточняется вертикальное распределение водяного пара. С помощью методики определено ОС R-11 в период 2009–2019 гг., получены оценки погрешностей измерений: средняя систематическая погрешность 7.4 % и случайная 2.9 % за весь период наблюдений. Оценка долговременного тренда ОС составляет  $-0.29 \pm 0.07$  %/год, средней объемной концентрации  $-0.31 \pm 0.07$  %/год.

**Ключевые слова:** трихлорфторметан, содержание фреонов в атмосфере, наземный метод прозрачности.

We developed a technique and selected the optimal parameters for solving the inverse problem of determining the total content of R-11 freon (CCl<sub>3</sub>F) from ground-based spectrometric measurements of solar radiation at the NDACC St. Petersburg station using a IFS125HR Fourier interferometer and SFIT4 software. The main features of the technique: the used spectral interval is 830–860 cm<sup>-1</sup>, the previously measured spectral sensitivity function of the device is taken into account, and the continuum absorption of radiation by water vapor and attenuation of radiation by amorphous ice deposited on the receiver are also taken into account. Moreover, when solving the inverse problem to compensate the variability of the thickness of the ice film, the shape of the baseline of the spectrum is corrected by a polynomial of the second degree and the vertical distribution of water vapor is specified. Using the technique, the total content of R-11 was determined in the period 2009–2019, and an estimation of measurement errors was obtained: the average systematic error was 7.4% and the random error was 2.9% for the entire observation period. The assessment of the long-term total content trend is  $-0.29 \pm 0.07$ %/year, and the mean molar fraction trend is  $-0.31 \pm 0.07$ %/year.

**Keywords:** trichlorofluoromethane, atmospheric freon content, ground-based transparency method.

**Введение.** Трихлорфторметан CCl<sub>3</sub>F, называемый также фреон-11, ХФУ-11, CFC-11 или R-11, принадлежит к хлорфторуглеродам. Как и другие подобные вещества антропогенного происхождения, благодаря подходящим физическо-химическим свойствам активно использовался в климатической и холодильной технике, а также как пропеллент. Однако в 1974 г. было показано [1], что фотоллиз CCl<sub>3</sub>F и других хлорфторуглеродов приводит к появлению активного хлора, разрушающего озон стратосферы. Хотя основная масса газа сосредоточена в тропосфере, глобальная циркуляция выносит

**TECHNIQUE OF INVERSION OF THE TRANSPARENCY SPECTRA FOR EVALUATING THE CONTENT OF CCl<sub>3</sub>F FREON IN THE ATMOSPHERE**

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

его в экваториальной области в стратосферу и далее в высокоширотные области, где и происходит разрушение озонового слоя. Монреальским соглашением, действие которого началось в 1989 г., использование R-11 прекращено. Однако вследствие низкой химической активности R-11 в тропосфере срок его жизни составляет ~60 лет [2], и накопленный в тропосфере R-11 по-прежнему обеспечивает четверть всего хлора, достигающего стратосферы. Поэтому своевременное восстановление озонового слоя зависит от устойчивости снижения концентрации R-11. Рост содержания в атмосфере фреона R-11 прекратился в начале 1990-х гг., и с тех пор наблюдалось его уменьшение со средней скоростью 0.7—1.2 % в год. Однако по недавним данным (2015—2017 гг.) скорость его изменения уменьшилась примерно вдвое (до -0.4 %/г) [3]. По мнению авторов [3], это замедление вызвано появлением новых незарегистрированных источников, что увеличивает важность мониторинга содержания R-11. Поглощая излучение в ИК области спектра, R-11 также вносит вклад в парниковый эффект.

До недавнего времени для исследования как трендов, так и сезонных колебаний содержания фреонов преимущественно использовались данные локальных измерений приземных концентраций (например, сети AGAGE [4] и NOAA's Halocarbons & other Atmospheric Trace Species Group NOAA CAMP [5], а также спутниковые измерения при касательной геометрии наблюдений (эксперименты ILAS, ACE-FTS, MIPAS [6—10]). Измерения общего содержания R-11 наземными спектроскопическими методами носили скорее эпизодический характер [11—13].

В отличие от локальных измерений и спутникового метода наземный метод измерения прозрачности атмосферы по Солнцу чувствителен к концентрациям газа во всей толще атмосферы, что дополняет получаемую с использованием первых двух методов информацию. В последние десятилетия в рамках сети NDACC (см. <http://www.ndsc.ncsr.noaa.gov>) выполняются измерения с помощью ИК-Фурье-интерферометров, что позволяет, в частности, получать общее содержание (ОС) ряда фреонов, включая R-11. Например, в [14] приведены результаты измерений ОС R-11 на двух станциях сети NDACC на острове Ре-Юнион в период 2004—2016 гг., получены оценки трендов, выполнено сопоставление с данными спутниковых измерений. Оценки ОС фреона R-11 по наземным ИК измерениям прозрачности приведены в [15, 16].

Результаты измерений солнечного излучения, выполняемых на станции NDACC St.Petersburg начиная с 2009 г., могут быть использованы для получения данных об ОС R-11. В настоящей работе представлены разработанная методика решения обратной задачи (РОЗ) на основе анализа ее результатов для оценки ОС R-11 и результаты определения ОС фреона R-11 по ИК спектрам прямого солнечного излучения, измеренным в 2009—2019 гг. на станции NDACC St.Petersburg.

**Измерительная аппаратура и используемый подход.** Основой измерительного комплекса является Фурье-интерферометр IFS125HR (Bruker). Регистрируемые ИК спектры прямого солнечного излучения имеют спектральное разрешение  $0.005 \text{ см}^{-1}$ . Географическая широта  $59.88 \text{ N}$  обуславливает зимние измерения при низком Солнце, вплоть до высоты  $5^\circ$ . В летнее время измерения проводятся при высоте Солнца  $>10^\circ$ . Подробно характеристики аппаратуры и методика измерения спектров прозрачности атмосферы по Солнцу описаны в [16], особенности измеряемых спектров — в [17]. До февраля 2016 г. в измерениях использовался нестандартный спектральный фильтр F3, что приводило к появлению квазигармонической составляющей шума, или помехи (КГП) с периодом  $\sim 1.12 \text{ см}^{-1}$  (далее КГП1.12) и амплитудой до единиц процентов. Позднее указанный фильтр заменен на рекомендуемый в сети NDACC IRWG NDACC filter № 6 (далее f6). В течение всего периода измерений в спектрах присутствует КГП с периодом  $\sim 0.225 \text{ см}^{-1}$  заметно меньшей амплитуды, этиология которой не установлена.

В работе [16] с помощью наземных спектральных измерений солнечного излучения, проводимых с 2009 г., получены данные об ОС R-11 с использованием программного обеспечения (ПО) SFIT4 [18], при этом необходима настройка алгоритма РОЗ атмосферной оптики с помощью задания различных параметров. В [16] выбор указанных параметров основан на данных [13, 14] и общих рекомендациях рабочей группы по ИК измерениям сети NDACC. Результаты, полученные по данным измерений на станции St.Petersburg с использованием SFIT4 и параметров из [16], показали большой разброс ОС газа и большой сезонный ход. В связи с этим в настоящей работе наряду с доработкой методики обработки спектров осуществлен систематический подбор оптимальных параметров для ПО SFIT4.

В работе [17] сформулирован подход к оптимизации методики и подбору параметров, на который будем опираться. Напомним некоторые его принципы.

1. Используются следующие основные критерии оптимальности РОЗ: минимизация стандартного отклонения ОС R11 в течение каждого из дней измерений; минимизация стандартного отклонения

среднесуточных ОС (за вычетом тренда) газа за весь рассматриваемый период измерений; минимизация спектральной невязки, а именно среднеквадратичной разности нормированных к единице измеренного и рассчитанного спектров, ниже обозначаемой, как принято в ПО SFIT4, FITRMS. Применение перечисленных критериев требует учета их взаимосвязи и дополнительных обстоятельств в некоторых случаях.

2. Для оптимизации ПОЗ варьировались следующие параметры: границы спектрального интервала (микроокон — в терминологии NDACC); учет (исключение) КГП (см. ниже) с двумя различными периодами; учет формы базовой линии спектра (БЛС, см. [17]); априорная информация, в том числе спектроскопическая, об атмосфере.

В отличие от рассмотренных в [17, 19] фреонов R-12 и R-22, более плавный спектральный ход коэффициента поглощения R-11 требует использования значительно более широкого спектрального интервала (десятки против единиц обратных сантиметров). Как следствие — необходимость тщательной оценки формы БЛС.

**Построение оптимальной методики ПОЗ.** Рассмотрим вопрос о выборе спектрального интервала. На рис. 1, *a* показана интенсивность псевдолиний R-11 (о псевдолиниях см. [mark4sun.jpl.nasa.gov/pseudo.html](http://mark4sun.jpl.nasa.gov/pseudo.html)) в интервале 800—1200  $\text{см}^{-1}$ , в котором проявляется поглощение излучения рассматриваемым фреоном, на рис 1, *б* — в укрупненном масштабе области спектра, содержащей заметные полосы поглощения R-11. Видно, что интервал спектра вблизи 850  $\text{см}^{-1}$  предпочтителен по трем причинам: интенсивность псевдолиний в нем примерно втрое выше, чем в альтернативном интервале спектра; ширина максимума вблизи 850  $\text{см}^{-1}$  примерно вдвое меньше, чем при ~1080  $\text{см}^{-1}$ ; количество и вклад в поглощение линий мешающих газов вблизи 850  $\text{см}^{-1}$  существенно меньше, чем вблизи 1080  $\text{см}^{-1}$ . Таким образом, ограничим рассмотрение интервалом вблизи 850  $\text{см}^{-1}$ . Отметим, что в [13, 14] используется интервал 830—860  $\text{см}^{-1}$ , что согласуется с нашим выбором.

Рассмотрим вопрос о ширине интервала. На рис. 2 покажем вклад различных газов в поглощение. Как видно, наиболее заметный вклад в поглощение излучения в области рассматриваемой полосы поглощения R-11 вносит водяной пар. При этом интенсивные линии водяного пара разделены промежутками, ширина которых позволяет наблюдать как крылья, так и центр полосы поглощения R-11.

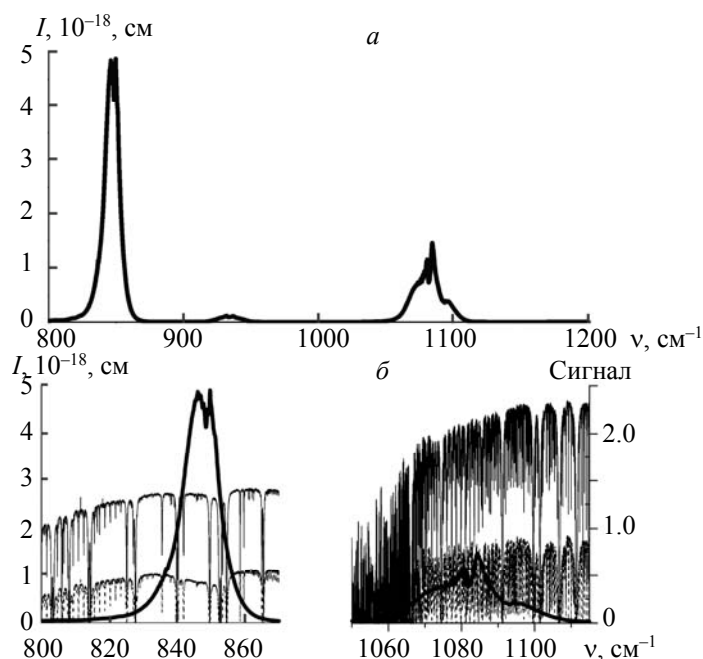


Рис. 1. Интенсивность псевдолиний фреона R-11 и спектр Солнца 2017/11/07, 16:01:  
*a* — масштаб, позволяющий охватить полосы поглощения целиком,  
*б* — крупный масштаб для анализа вблизи максимумов поглощения

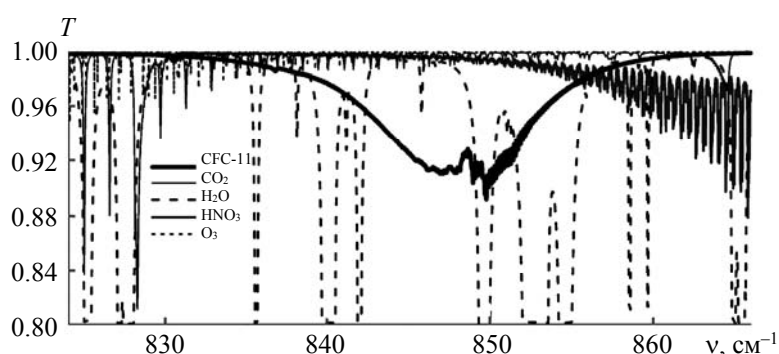


Рис. 2. Поглощение различными газами вблизи полосы поглощения R-11; условия измерения спектра: 2017/11/07, 12 ч 57 мин, высота Солнца 14°

Вблизи границ интервала присутствуют линии поглощения углекислого газа, вклад которых быстро возрастает при уменьшении волнового числа  $< 830 \text{ см}^{-1}$ , и паров азотной кислоты, поглощение которыми также увеличивается при  $\nu > 860 \text{ см}^{-1}$ . Заметны слабые линии поглощения озона. Таким образом, выбор спектрального интервала  $830\text{—}860 \text{ см}^{-1}$  целесообразен, что подтверждается нашими расчетами: при увеличении его ширины на  $10 \text{ см}^{-1}$  существенно увеличиваются и дневная (до 3 %), и общая (до 6 %) изменчивости получаемого ОС R-11.

Большая ширина спектрального интервала необычна при получении информации о содержании газов из ИК спектров высокого разрешения и требует использования нестандартных подходов, не предусмотренных непосредственно в SFIT4. Для анализа влияния различных факторов на результат РОЗ выполнена серия (несколько сотен) расчетов, в соответствии с подходом [17] дополненная детализацией приближения БЛС.

Основным фактором, определяющим форму БЛС, является функция спектрального пропускания фильтра (СПФ). На рис. 3 приведены измеренные СПФ. Как видно, имеются особенности спектрального хода СПФ различного масштаба. Мелкомасштабные могут быть устранены, например, осреднением скользящим средним, но имеются и крупномасштабные особенности. Поэтому предпочтительно использовать результаты измерения, а не их аналитические аппроксимации. Анализ текстов программ в составе SFIT4 показывает, что такая возможность потенциально реализована и для ее применения понадобилась лишь незначительная доработка управляющего скрипта. Большая ширина спектрального интервала в сочетании с наличием в нем относительно узких линий мешающих газов требует длительного времени расчета для РОЗ, поэтому для оценок использованы не все измерения за 10 лет, а периоды в один год для каждого из фильтров. Исходя из значений сигнал/шум, равномерности распределения измерений в течение года и желательной близости используемых периодов выбранны 2015 и 2017 гг.

Используется осреднение по 11 точкам спектра (соответствует ширине интервала осреднения  $1.325 \text{ см}^{-1}$ ), что позволяет получить наилучшую стабильность получаемой оценки ОС газа и минимум спектральной невязки для обоих фильтров. Дальнейшие расчеты выполнены с СПФ, осредненными по 11 точкам, при этом измеренные спектры корректировались делением на СПФ.

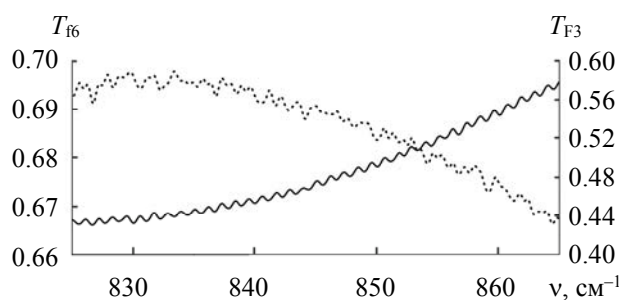


Рис. 3. Спектральное пропускание фильтров F3 (до 02/2016) (сплошная кривая) и F6 (после 02/2016) (пунктир)

В ПО SFIT4 не учитывается так называемое континуальное поглощение излучения водяным паром [20], хотя, как показали расчеты, его вклад в рассматриваемой области спектра в условиях станции St.Petersburg может существенно превышать 50 %. Поскольку это поглощение малоселективно, пренебрежение его вкладом не оказывает заметного влияния в случае сравнительно узких спектральных интервалов, типичном для большинства применений ПО SFIT4. Для интервала шириной  $30 \text{ см}^{-1}$  селективность континуального поглощения достаточна, чтобы влиять на результат РОЗ. Для расчета континуального поглощения по свободно доступной компьютерной программе [21] использован среднедневной профиль водяного пара, независимо полученный из спектральных измерений тем же прибором [22]. Рассчитанное континуальное поглощение водяным паром учитывалось умножением на него СПФ для каждого дня измерений.

Повторные измерения СПФ показали, что со временем в них проявляется характерный спектр поглощения излучения аморфным льдом [23, 24], образующимся при температуре охлаждаемого жидким азотом приемника (далее — криоосадок). Поглощение излучения криоосадком зависит от его толщины, которая возрастает в период измерений и уменьшается в период бездействия прибора, когда приемник не охлаждается. Кроме того, водяной пар атмосферного воздуха постепенно (в масштабе месяцев) просачивается в вакуумируемую зону прибора, что также ведет к увеличению толщины криоосадка. Принимая во внимание плавный спектральный ход поглощения излучения криоосадком в рассматриваемой области, для компенсации его изменчивости использовано уточнение формы БЛС полиномом второй степени, реализованное в SFIT4. Введение еще одной переменной — коррекции изгиба БЛС, задаваемого коэффициентом при второй степени волнового числа (далее — изгиб), — может привести к дополнительному “разбалтыванию” решения. Поэтому необходим компромисс, сочетающий возможность подгонки изгиба БЛС для компенсации толщины криоосадка с ограничением его изменения, которого можно достичь, ограничив априорно допустимую изменчивость изгиба.

Подобраны параметры для компенсации формы БЛС двухшаговым способом. Прежде всего отметим, что толщина криоосадка в момент измерений функции спектральной чувствительности приемно-региструющего тракта мала, так как измерения выполнены вскоре после включения прибора, когда толщина криоосадка еще незначительна. Выполнена серия расчетов РОЗ с заданием априорных значений и неопределенности изгиба нулевыми и изменением корректирующей толщины пленки аморфного льда. Затем для оптимальной компенсирующей толщины криоосадка выполнены расчеты при априорной неопределенности изгиба от  $10^{-7}$  до  $3 \cdot 10^{-5}$ . Оптимальны в обоих случаях значения, позволяющие получить минимум дневной и общей изменчивостей ОС R-11. Оптимальная компенсирующая толщина криоосадка для измерения с фильтром F3 составила 0.3 мкм, с фильтром f6 0.9 мкм, оптимальная априорная изменчивость изгиба  $10^{-6}$  для обоих периодов.

**Результаты и их обсуждение.** Рассмотрим влияние параметров на результат решения РОЗ (табл. 1). Сопоставление строк 1 и 2, 9 и 10 показывает, что учет измеренного СПФ позволяет многократно уменьшить суточную и общую изменчивости как для 2015 г., так и для 2017 г. При этом невязка FITRMS уменьшается не так значительно. Это связано с тем, что форма спектральной зависимости коэффициента поглощения (интенсивностей псевдолиний) R-11 затрудняет разделение переменных — изгиба БЛС и ОС фреона.

Сравнение строк 4 и 8, 13 и 14 показывает незначительное уменьшение общей изменчивости для 2015 и 2017 гг. при учете континуального поглощения. Очевидно, дневная изменчивость при этом уменьшиться не может, так как для учета континуального поглощения используется среднедневной профиль водяного пара. Следует иметь в виду, что нелинейность спектрального хода континуального поглощения, во-первых, частично компенсируется приближением БЛС полиномом второй степени, во-вторых, существенно проявляется только при наиболее высокой влажности атмосферы. Поэтому при высокой влажности учет континуального поглощения приводит к заметным изменениям результата, хотя таких измерений немного и в средних величинах изменчивости их вклад мал. Так, 26 июля изменения среднедневной величины ОС R-11 составило  $\sim 1\%$ , что значимо при дневной изменчивости  $< 1\%$ . Поэтому мы принимаем во внимание поглощение континуумом водяного пара.

Выполнены расчеты для вариантов банка данных спектральных линий HITRAN (<https://hitran.org/>) 2009 и 2016 гг. Из сопоставления строк 3 и 4, 11 и 12 видно преимущество более новой версии.

При РОЗ происходит уточнение содержания мешающих газов. Наиболее заметно влияние поглощения водяным паром. Возможно уточнение всего профиля водяного пара, включая его высотное распределение, или только ОС при неизменной форме профиля. При сравнении строк 7 и 8, 13 и 15

видно, что уточнение формы профиля позволяет получить более стабильные результаты, как суточные, так и глобальные.

Анализ влияния учета КГП 1.12 показывает (строки 4, 5), что его учет заметно уменьшает дневную изменчивость с 0.74 до 0.56 % и невязку FITRMS 0.90 до 0.63, в то время как общая изменчивость уменьшается незначительно — с 1.90 до 1.84. Учет КГП 1.12 необходим в силу фактического наличия этой помехи [17]. При этом КГП 0.25 (строки 4 и 6, 12 и 16) учитывать не имеет смысла, так как эта помеха не влияет фактически ни на какие параметры РОЗ, что связано с плавным спектральным ходом поглощения R-11. Таким образом, оптимальные сочетания параметров РОЗ для фильтра F3 представлены в строке 4, для f6 — в строке 12.

Резюмируем: используется измеренное СПФ с учетом компенсирующей толщины криосадка 0.3 мкм для F3 и 0.9 для f6, учитывается континуальное поглощение водяным паром, учитывается КГП 1.12 (только для F3) и не учитывается 0.25, форма БЛС корректируется полиномом второй степени с априорной неопределенностью старшего коэффициента  $10^{-6}$ , версия параметров линий водяного пара HITRAN 2016, уточняется вертикальное распределение водяного пара. В качестве априорного профиля водяного пара и для расчета континуального поглощения используем наиболее доступную информацию, т. е. упомянутый выше среднедневной профиль отношения смеси [22].

**Т а б л и ц а 1. Некоторые результаты расчетов ОС R-11 для подбора оптимальных параметров РОЗ**

№	Фильтр, Континуум, КГП1.12,0.25, Изгиб, HITRAN, профиль H <sub>2</sub> O	Дневная $\sigma U$ , %	Общая $\sigma X$ – тренд, %	FITRMS, %
F3, 2015 г.				
1	F3, <del>конт</del> , КГП1.12, 0.25, Изгиб, Н9, <del>проф</del>	5.05	17.4	1.11
2	F3, <del>конт</del> , КГП1.12, 0.25, Изгиб, Н9, <del>проф</del>	0.71	2.78	0.95
3	F3, конт, КГП1.12, <del>0.25</del> , Изгиб= $10^{-6}$ , Н9, проф	0.58	2.40	0.66
4	F3, конт, КГП1.12, <del>0.25</del> , Изгиб= $10^{-6}$ , Н16, проф	0.62	1.95	0.63
5	F3, конт, <del>КГП1.12, 0.25</del> , Изгиб= $10^{-6}$ , Н16, проф	1.05	2.82	0.92
6	F3, конт, КГП1.12, 0.25, Изгиб= $10^{-6}$ , Н16, проф	0.62	1.95	0.62
7	F3, <del>конт</del> , КГП1.12, <del>0.25</del> , Изгиб= $10^{-6}$ , Н16, <del>проф</del>	0.64	2.07	0.64
8	F3, <del>конт</del> , КГП1.12, <del>0.25</del> , Изгиб= $10^{-6}$ , Н16, проф	0.60	2.02	0.63
f6, 2017 г.				
9	f6, <del>конт</del> , КГП0.25, Изгиб, Н9, <del>проф</del>	3.35	8.34	0.53
10	f6, <del>конт</del> , КГП0.25, Изгиб, Н9, <del>проф</del>	1.06	2.90	0.51
11	f6, конт, КГП0.25, Изгиб= $10^{-6}$ , Н9, проф	0.83	2.82	0.50
12	f6, конт, <del>КГП0.25</del> , Изгиб= $10^{-6}$ , Н16, проф	0.62	2.34	0.43
13	f6, конт, КГП0.25, <del>Изгиб</del> , Н16, проф	0.70	2.53	0.43
14	f6, <del>конт</del> , КГП0.25, <del>Изгиб</del> , Н16, проф	0.71	2.60	0.43
15	f6, конт, <del>КГП0.25</del> , Изгиб= $10^{-6}$ , Н16, <del>проф</del>	0.90	2.56	0.44
16	f6, конт, КГП0.25, Изгиб= $10^{-6}$ , Н16, проф	0.62	2.34	0.43

П р и м е ч а н и е. “F3” или “f6” — учет измеренного при использовании фильтров F3 или f6 СПФ; “конт” — учет континуального поглощения излучения водяным паром; “КГП1.12” и “КГП0.253” — компенсация соответствующей КГП; “изгиб” — коррекция БЛС в форме полинома второй степени, зачеркнутый символ — в форме линейной зависимости. Приведенное здесь числовое значение — априорная неопределенность изгиба; “Н9” или “Н16” — использованная версия спектроскопической информации о водяном паре, HITRAN2009 или HITRAN2016; “проф” — уточнение формы профиля отношения смеси водяного пара, в отсутствие “проф” форма профиля водяного пара остается априорной, уточняется только его ОС;  $\sigma U$  — дневная изменчивость (среднеквадратичное стандартное отклонение);  $\sigma X$  — общая изменчивость полученного молекулярного отношения смеси за вычетом тренда; FITRM — относительная спектральная невязка FITRMS, нормированная на максимальное пропускание.

На основе описанной выше методики и архива спектров за 2009—2019 гг. получены значения ОС R-11 в вертикальном столбе атмосферы над г. Петергоф (рис. 4).

Весь массив данных за 2009—2019 гг. показывает следующие характеристики: 4221 отдельных измерений, 711 дней измерений, среднее ОС  $4.69 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  при дневной изменчивости 0.82 % и общей 3.7 %, средняя молярная концентрация 222.0 ppbv при дневной изменчивости 0.82 % и общей 3.6 %. Число степеней свободы сигнала  $1.36 \pm 0.23$  позволяет считать полученные величины информационно обеспеченными.

Оценки тренда ОС  $-0.29 \pm 0.07 \text{ %/г}$ , тренда концентрации  $-0.31 \pm 0.07 \text{ %/г}$ . (указана полуширина доверительного интервала 95 %-ной вероятности), что согласуется с падением скорости убывания в последнее десятилетие [3]. Оценки систематической погрешности  $7.4 \pm 0.1 \text{ %}$ , случайной —  $2.9 \pm 0.9 \text{ %}$ .

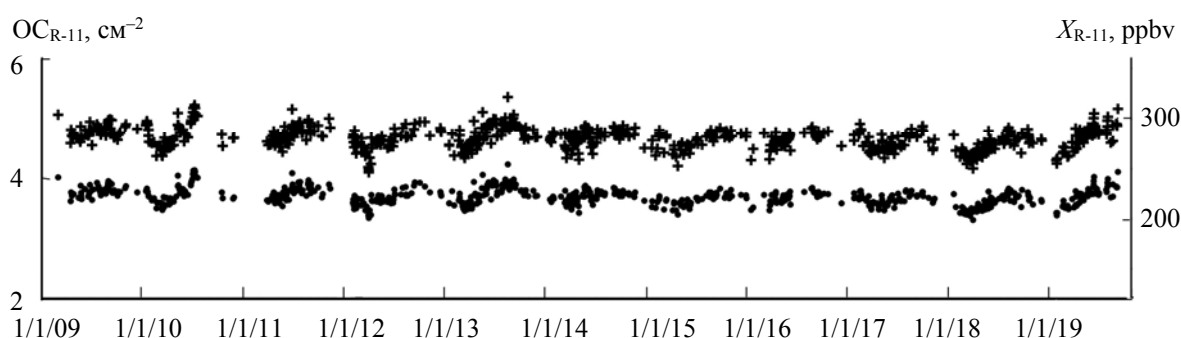


Рис. 4. Среднедневные общее содержание (+) и приведенные к средней объемные концентрации (•) фреона R-11 в атмосфере над Петергофом

Интересно сопоставить полученные результаты с [16]. Так, дневная изменчивость уменьшилась с 1.4 до 0.82 %, полная — с 5.5 до 3.7 %, существенно уменьшился сезонный ход ОС (см. рис. 4 и рис. 2 [16]). Тренд уменьшился по абсолютной величине с  $-0.57$  до  $-0.31 \text{ %/г}$ ., и точность его оценки улучшилась вдвое от 0.14 до 0.07 %/г., причем оба изменения могут быть отчасти вызваны продолжением временного ряда до сентября 2019 г. за счет реального уменьшения скорости убывания ОС и увеличения объема данных.

**Заключение.** Описанный в [17] подход к подбору оптимальных параметров решения обратной задачи применен для разработки методики определения ОС фреона R-12 и дополнен использованием измеренного спектрального пропускания фильтра, учетом континуального поглощения излучения водяным паром и пленки льда на приемнике. С использованием разработанной методики получено ОС R-12 за период 2009—2019 гг. на станции NDACC St. Petersburg. Дневная и полная изменчивости ОС R-12, его сезонный ход, как и оценки погрешности и отдельных измерений, и тренда газа существенно уменьшились по сравнению с результатами в [16]. Полученная величина тренда средней молярной концентрации  $-0.31 \pm 0.07 \text{ %/г}$  подтверждает результаты [3], свидетельствуя о замедлении спада содержания R-11 в атмосфере в последнее десятилетие.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований 18-05-00426 а.

Спектроскопические данные получены на оборудовании ресурсного центра “Геомодель”. Благодарим Д. А. Козлова (Центр Келдыша) за полезные обсуждения.

[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, N 6, WCRP-15/2013 (2013)

[3] S. A. Montzka, G. S. Dutton, P. Yu, E. Ray, R. W. Portmann, J. S. Daniel, L. Kuijpers, B. D. Hall, D. Mondeel, C. Siso, J. D. Nance, M. Rigby, A. J. Manning, L. Hu, F. Moore, B. R. Miller, J. W. Elkins. *Nature*, **557** (2018) 413—417

[4] B. Dunse, L. Steele, S. Wilson, P. Fraser, P. Krummel. *Atm. Environ.*, **39** (2005) 6334—6344

- [5] S. A. Montzka, R. C. Myers, J. H. Butler, J. W. Elkins, S. O. Cummings. *Geophys. Research Lett.*, **20**, N 8 (1993) 703—706; doi:10.1029/93GL00753, data are regularly updated at <ftp://ftp.cmdl.noaa.gov/hats/hcfc/hcfc22/flasks/>
- [6] F. Khosrawi, R. Müller, H. Irie, A. Engel, G. Toon, B. Sen, S. Aoki, T. Nakazawa, W. Traub, K. J. Jucks. *J. 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. Caatoire, 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. Measur. Techn.*, **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.*, N 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** (2010) EGU2010-2420-3; <https://meetingorganizer.copernicus.org/EGU2010/EGU2010-2420-3.pdf>
- [14] M. Zhou, C. Vigouroux, B. Langerock, P. Wang, G. Dutton, C. Hermans, N. Kumps, J.-M. Metzger, G. Toon, M. De Mazière. *Atm. Measur. Techn.*, **9** (2016) 5621—5636
- [15] Yu. Timofeyev, Ya. Virolainen, M. Makarova, A. Poberovsky, A. Polyakov, D. Ionov, S. Osipov, H. Imhasin. *J. Mol. Spectr.*, **323** (2016) 2—14
- [16] А. В. Поляков, Ю. М. Тимофеев, Я. А. Виролайнен, М. В. Макарова, А. В. Поберовский, Х. Имхасин. *Изв. РАН. ФАО*, **54** № 5 (2018) 487—494
- [17] 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]
- [18] F. Hase, J. W. Hannigan, M. T. Coffey, A. Goldman, M. Hopfner, N. B. Jones, C. P. Rinsland, S. W. Wood. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **87** (2004) 25—52
- [19] А. В. Поляков, Я. А. Виролайнен, М. В. Макарова. *Журн. прикл. спектр.*, **86**, № 3 (2019) 417—424 [A. V. Polyakov, Y. A. Virolainen, M. V. Makarova. *J. Appl. Spectr.*, **86** (2019) 449—456]
- [20] E. J. Mlawer, V. H. Payne, J.-L. Moncet, J. S. Delamere, M. J. Alvarado, D. D. Tobin. *Phil. Trans. Roy. Soc. A*, **370** (2012) 1—37; doi: 10.1098/rsta.2011.0295
- [21] MT\_CKD, continuum software package: [http://rtweb.aer.com/continuum\\_code.html](http://rtweb.aer.com/continuum_code.html)
- [22] 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. Measur. Techn.*, N 10 (2017) 4521—4536
- [23] D. M. Hudgins, S. A. Sandford, L. J. Allamandola, A. G. G. M. Tielens. *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, **86** (1993) 713—870
- [24] D. K. Lynch. *Space Science Applications Laboratory Operations. Aerospace Report No. TR-2006(8570)-1* (2006)