

УДК 551.510.41

## ОЦЕНКИ ТРЕНДОВ СОДЕРЖАНИЯ КЛИМАТИЧЕСКИ ВАЖНЫХ АТМОСФЕРНЫХ ГАЗОВ ВБЛИЗИ САНКТ-ПЕТЕРБУРГА

© 2020 г. Ю. М. Тимофеев<sup>а</sup>, \*, А. В. Поляков<sup>а</sup>, Я. А. Виролайнен<sup>а</sup>, М. В. Макарова<sup>а</sup>, Д. В. Ионов<sup>а</sup>, А. В. Поберовский<sup>а</sup>, Х. Х. Имхасин<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Санкт-Петербургский государственный университет,  
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

\*e-mail: y.timofeev@spbu.ru

Поступила в редакцию 11.04.2019 г.

После доработки 01.08.2019 г.

Принята к публикации 25.09.2019 г.

С помощью наземных Фурье-спектрометрических измерений в Петергофе получены данные по общему содержанию более 20 различных атмосферных газов за период 2009–2018 гг. На основе этих измерений впервые в России получены и проанализированы комплексные оценки трендов содержания 13 климатически важных газов. Для 10 из них эти оценки оказались достоверны. Тренды основных парниковых газов CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> и N<sub>2</sub>O определяются с высокой точностью (погрешности ~0.02%), они положительны и составляют 0.52, 0.42 и 0.28%/год соответственно. Сравнения трендов метана с более ранними оценками позволяют предположить, что в последние годы тренд метана вблизи Санкт-Петербурга возрос. Также по данным спектрометрических измерений наблюдаются отрицательные тренды содержания тропосферного озона ( $-0.75 \pm 0.56\%/год$ ), CFC-11 и CFC-12 (~0.5–1.0%/год) и ClONO<sub>2</sub> (~2%/год). Содержание таких газов как HF и HCFC-22 в окрестностях Санкт-Петербурга растет, составляя ~1–2%/год.

**Ключевые слова:** тренды атмосферных газов, наземная Фурье-спектрометрия, мониторинг газового состава атмосферы

DOI: 10.31857/S0002351520010113

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Актуальность измерений содержания климатически важных (КВ) атмосферных газов обусловлена их важностью в формировании современного климата Земли и сохранении озоносферы [1, 2]. В настоящее время газовый состав атмосферы измеряется различными наземными и спутниковыми методами. Важную роль в мониторинге КВ газов играют наземные спектроскопические методы, в частности, в рамках международных сетей NDACC (Network for the Detection of Atmospheric Composition Change – <https://www.ndsc.ncep.noaa.gov/>) и TCCON (Total Carbon Column Observing Network – <http://www.tcccon.caltech.edu/>). Наземные спектроскопические измерения содержания КВ газов в СССР были начаты в 70-х гг. прошлого столетия В.И. Диановым-Клоковым с коллегами в ИФА РАН [3]. Спектроскопические наземные исследования газового состава в СПбГУ начались в 90-х гг. прошлого столетия [4] и активно продолжаются уже более 25 лет. В первый период (90-е гг. и начало 21 в.) в СПбГУ использовалась аппаратура среднего спектрального разрешения с ограни-

ченной информативностью (измерения содержания CO, метана и водяного пара). С 2009 г. для этих целей используются измерения прямого солнечного излучения с высоким спектральным разрешением с помощью Фурье-спектрометра (ФС) Bruker 125HR [5]. С 2016 г. эти измерения стали выполняться в рамках сети NDACC. Данная статья посвящена описанию первых в России комплексных оценок трендов содержания КВ газов на основе наземных спектроскопических измерений.

### 2. СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ГАЗОВ

Измерения спектров прямого солнечного излучения высокого спектрального разрешения проводятся на физическом факультете СПбГУ в Петергофе (59.88° N, 29.82° E, 20 м над уровнем моря), примерно в 30 км к западу от центра Санкт-Петербурга, с 2009 года. Регистрация интерферограмм происходит в условиях безоблачного неба или при наличии достаточно длительных разрывов в облачности. Обычно измерения ведут-

ся при разности оптического пути 180 см, что соответствует спектральному разрешению  $0.005 \text{ см}^{-1}$ . Стабильность работы ФС, а также его характеристики периодически контролируются по измерениям поглощения в кювете с HBr, обрабатываемым программой LINEFIT [6]. Интерпретация измеренных спектров, т.е. решение обратной задачи по определению общего содержания (ОС) атмосферных газов, осуществляется при помощи программного обеспечения SFIT4 и PROFFIT96, разработанных для сети NDACC [7].

В настоящее время эта аппаратура в Петергофе дает информацию о содержании ~25 атмосферных газов и их изотопологов. Эти измерения позволяют исследовать временные вариации различных КВ газов, валидировать спутниковые измерения, сопоставлять измерения с результатами численного моделирования газового состава атмосферы для дальнейшего совершенствования моделей, а также оценивать тренды этих газов [5, 8–14]. В нашей работе впервые выполнены одновременные оценки 13 КВ газов для всего периода измерений (2009–2018 гг.). Уникальность представленных данных, кроме объема информации о составе атмосферы, состоит, в том числе, и в единообразной оценке трендов атмосферных газов. Так, из измеряемых в Петергофе газов девять дали достоверные оценки трендов, которые приведены в табл. 1. Кроме того, в таблице указаны случайные погрешности определения содержания исследуемых газов.

Погрешности спектроскопических измерений содержания газов определялись численным моделированием решения обратной задачи с учетом всех важнейших факторов [5]. Отметим, что уровень случайных погрешностей измерений и длительность рядов измерений в значительной степени определяют погрешности оценок их трендов. Полученные величины случайных погрешностей определения ОС основных антропогенных парниковых газов:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  и тропосферного озона меньше или близки к 1%. На парниковый эффект в атмосфере Земли влияют также и другие газы, например, хлорфторуглероды (CFC-11, CFC-12 и т.д.), гидрофторуглероды (HCFC-22, HCFC-21 и HFCs). Кроме того, они играют важную роль в процессах разрушения и восстановления озонового слоя в атмосфере Земли. Случайные погрешности измерения ОС CFC-11, CFC-12 и HCFC-22 составляют 3–4%. Относительно малые случайные погрешности измерения ОС характерны для HF (около 2%). Случайные погрешности определения содержания  $\text{NO}_2$  и  $\text{ClONO}_2$  составляют более 10%, что обусловлено очень малым поглощением сол-

нечного излучения в спектральных линиях этих газов в земной атмосфере.

### 3. ОЦЕНКИ И СРАВНЕНИЯ ТРЕНДОВ

Оценка трендов выполнена на основе простой методики, применимой ко всем рассматриваемым газам. Методика учитывает сезонные вариации содержания газа вычитанием среднемесячных значений. На первом этапе расчета грубо оценивается тренд как регрессионная прямая по всем среднедневным значениям. Затем рассчитываются среднемесячные отклонения от этой прямой, которые вычитаются из среднедневных значений. Полученные величины, из которых исключен таким образом сезонный ход, повторно используются для построения регрессионной прямой, коэффициент наклона которой мы и считаем оценкой тренда. Для оценки погрешности полученной величины мы рассчитываем (полу)ширину доверительного интервала, в котором оцениваемый коэффициент наклона находится с вероятностью 95%.

Использованная нами методика оценки трендов часто применяется при анализе наземных спектроскопических измерений содержания различных газов в сети NDACC, см., например, [15]. В этой работе показано, что использование более сложной параметризации, например, с тремя Фурье компонентами не изменяет заметно результатов оценки трендов. Более того, сравнение трех различных методов оценки трендов, в том числе с учетом различных факторов, показало, что отличие простого метода (используемого нами) от учитывающего дополнительно многие факторы несущественно в большинстве случаев.

Хорошо известно, что тренды имеют пространственные и временные вариации. Они позволяют косвенно оценить наличие и изменчивость различных источников и стоков исследуемых газов. Сопоставления трендов, полученных различными исследователями в разных местах, проведены в десятках работ, они являются важным элементом современных исследований. В большинстве случаев сравнения осуществляются с однотипными наземными спектроскопическими измерениями, а для парниковых газов часто используются и локальные измерения.

Содержание  $\text{CO}_2$  увеличивалось за период в 39 лет (1979–2017 гг.) в среднем со скоростью  $1.81 \text{ ppm/год}$  [16]. Спектроскопические измерения в 1980–2005 гг.  $\text{CO}_2$  на станции мониторинга “Иссык-Куль” давали значения тренда  $1.62 \text{ ppm/год}$  [17]. В последние десятилетия скорость роста  $\text{CO}_2$  уве-

**Таблица 1.** Исследуемые газы, случайные погрешности измерений их ОС, оценки трендов в Петергофе, тренды по литературным данным.

Газ	Погрешность измерений, в %	Тренды в Петергофе, в год	Независимые оценки трендов, в год
CO <sub>2</sub>	0.4–0.6 [9]	$0.52 \pm 0.02\%$ , ~2.0 ppm	1.62–2.86 ppm [16–21]
CH <sub>4</sub>	0.5–1.0 [5]	$0.42 \pm 0.02\%$	6.9–7.6 ppb, 0.38% [22, 23]
N <sub>2</sub> O	1–2 [5]	$0.28 \pm 0.02\%$	0.74–0.93 ppb, 0.27–0.32% [28, 29]
O <sub>3</sub> (0–8 км)	1–2 [11]	$-0.75 \pm 0.56\%$ , $-0.22 \pm 0.17$ е.Д.	от –0.31 до +0.16 е.Д. [31–33]
CFC-11	3.9 [13]	$-0.69 \pm 0.11\%$	–(0.6–0.9)% [35–37]
CFC-12	3.5 [13]	$-0.42 \pm 0.06\%$	–(0.4–0.76)% [35–37]
HCFC-22	3.6 [13]	$2.24 \pm 0.18\%$	2.7–3.5% [35–37]
HF	2–3 [5]	$0.6 \pm 0.4\%$	от –1.11 до +1.61% [38, 39] 4.97% (1991–1997 гг.), 1.12% (1998–2005 гг.) 0.52% (2004–2012 гг.) [39]
ClONO <sub>2</sub>	14–19 [5, 12]	$-2.0 \pm 1.6\%$	от –4.56 до +6.79% [38, 39]

личилась с 1.5–1.6 до ~2.2 ppm (для 2008–2017 гг.). Сейчас важнейший антропогенный парниковый газ растет примерно со скоростью 0.5% в год [16, 18, 19]. Так, например, в течение 10 лет (2006–2015 гг.) средний рост содержания CO<sub>2</sub> в глобальном масштабе соответствовал 2.11 ppm [16]. Средние годовые тренды по данным станции Мауна-Лоа (Гавайи, США) составили в 2018 г. 2.86 ppm [16]. Несколько меньший рост (1.8 ppm) наблюдается на станции Zugspitze (Германия) (для 1981–2016 гг.) [20]. Тренд в Финляндии оценивается в 2.2 ppm/год [21].

С меньшей скоростью растет в Петергофе (см. табл. 1) ОС метана ( $0.42 \pm 0.02\%$ ) и оксида азота ( $0.28 \pm 0.02\%$ ). Тренд метана меняется в зависимости от анализируемого периода. Так в период 80-х гг. до начала 90-х ОС метана увеличивалось со скоростью около 0.7%/год [22], но стабилизировалось в период 1999–2006 гг. [23]. Многие исследования были посвящены объяснению этой стабилизации, например, уменьшению антропогенных эмиссий, компенсации роста антропогенных эмиссий уменьшением естественных эмиссий (болотных эмиссий) и т.д. (см., например, [24]). Сравнения трендов метана в разных регионах и периоды измерений приведены в работах [10, 22–26]. Данные измерений ФС в районе Санкт-Петербурга и результаты расчетов модели ЕМАС показали рост содержания метана в атмосфере со скоростью около 0.2%/год (2009–2012 гг.) [10]. Включение данных измерений за 2013 г. приводит к уменьшению тренда до ~0.13%/год. Данные подобных же

измерений в Garmisch-Partenkirchen и Zugspitze (Германия) [25] демонстрировали заметно большие (в 1.5–2 раза) тренды примерно в те же периоды. Более поздние измерения [27] на наземных станциях NDACC за 10 лет дают средний тренд метана  $0.31 \pm 0.03\%$ /год, что достаточно близко к значению, полученному для Санкт-Петербурга. Сравнивая эти данные с нашими более ранними оценками, можно прийти к выводу, что скорость роста содержания метана в районе Санкт-Петербурга в последние годы возросла.

Третий антропогенный парниковый газ N<sub>2</sub>O, хотя играет небольшую роль в радиационных воздействиях в земной атмосфере (7%), имеет очень большой потенциал парникового эффекта (почти в 300 раз больше, чем у CO<sub>2</sub>), и его ОС увеличилось с доиндустриальных значений на ~18%. Оценки по приземным концентрациям дают тренды, достигающие 1–2 ppb/год, или 0.26%/год (см., например, [28]). Наши измерения в Петергофе дают очень близкое значение тренда N<sub>2</sub>O  $0.28 \pm 0.02\%$ /год. В работе [29] приведены оценки трендов N<sub>2</sub>O для 2007–2017 гг., которые оказались в пределах 0.27–0.32%/год.

Аналізу трендов ОС озона посвящено большое количество работ (см., например, [30]). Поскольку для Петергофа получен статистически незначимый отрицательный тренд ОС озона –  $0.30 \pm 0.45\%$ /год, то мы не будем его сравнивать с литературными данными. В то же время нами получено статистически значимое уменьшение содер-

жания тропосферного озона в  $(-0.75 \pm 0.56\%/год)$  или  $-0.22 \pm 0.17$  е.Д./год). Подобный отрицательный тренд был отмечен также в ряде других регионов, в разные периоды и разными измерительными системами [31–33]. Например, измерения спутника IASI за период 2008–2017 гг. [33] для области широт  $40-75^\circ$  в северном полушарии показывают уменьшение тропосферного озона со скоростью  $-0.31 \pm 0.17$  е.Д./год. Для периода 2008–2013 гг. и области широт  $30-50^\circ$  в северном полушарии уменьшение озона несколько меньше  $-0.19 \pm 0.05$  е.Д./год. В целом же, по данным наземных измерений не наблюдается однозначной картины трендов тропосферного озона, они либо статистически незначимы, либо меняются в зависимости от места и периода измерений от  $-0.16$  до  $+0.16$  е.Д./год [31, 32].

Содержание CFC-11 и CFC-12 достигли своих максимальных значений в середине 90-х и в начале 21 в. соответственно [34]. В дальнейшем их содержания монотонно убывали с разной скоростью. По данным различных исследований (см., например, [13, 34–37]), ОС CFC-11 и CFC-12 в настоящее время уменьшается со скоростью  $0.5-1.0\%/год$ . Полученные в Петергофе оценки трендов для ОС CFC-11, CFC-12 и  $ClONO_2$  величиной  $-0.69 \pm 0.11$ ,  $-0.60 \pm 0.21$ ,  $-2.0 \pm 1.6\%/год$  соответственно хорошо согласуются с независимыми наземными и спутниковыми измерениями.

ОС HF,  $NO_2$  и HCFC-22 в окрестностях Санкт-Петербурга растут, причем последние два газа значительно  $\sim 3-4\%/год$ . Рост содержания HF на станции Кируна составил  $0.65\%/год$  [38]. Глобальные исследования трендов ОС HF (17 станций NDACC) обнаружили (для периода 2000–2009 гг.) противоречивую картину: на 4-х станциях наблюдалось уменьшение содержания HF, а на 12-ти – рост [39]. Анализируя последние исследования [39], можно утверждать, что в среднем наблюдается небольшой рост содержания HF, в том числе и в Петергофе. Динамика уменьшения трендов HF для различных периодов измерений для наглядности представлена в табл. 1.

Наблюдаемый в Петергофе по наземным измерениям значительный рост ОС HCFC-22 также был зарегистрирован и в спутниковых измерениях ( $3.7\%/год$ ) [35, 36].

Противоречивая картина наблюдается для стратосферного содержания  $NO_2$ . В ряде работ (см., например, [40]) зарегистрировано уменьшение содержания  $NO_2$  в стратосфере ( $-0.37\%$  (1990–2009 гг.);  $-(0.24-0.43)\%$  (1996–2009 гг.)), в то же время в работе [41] отмечен его небольшой рост  $+0.06\%$  в период 2004–2010 гг. Данные измерений в Петергофе показывают слабый рост стратосферного  $NO_2$  в  $0.45 \pm 0.58\%/год$ , но оценка статистически незна-

чимая, т.е. можно утверждать, что достоверного тренда стратосферного  $NO_2$  в Петергофе не наблюдается.

Отметим, что оценки трендов, полученные для ОС HCl и  $HNO_3$ , также являются статистически незначимыми ( $-0.30 \pm 0.83$  и  $+0.21 \pm 0.57\%/год$  соответственно). Большая погрешность определения тренда ОС HCl обусловлена немонотонным поведением ОС этого газа в последнее десятилетие в связи с изменением динамики атмосферы [14, 42].

#### 4. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

На основе измерений спектров прямого солнечного ИК излучения высокого разрешения ФС Bruker 125HR в Петергофе ( $59.88^\circ N$ ,  $29.82^\circ E$ , 20 м над уровнем моря) получены данные о содержании различных климатически важных газов за  $\sim 10$ -летний период (2009–2018 гг.). На основе этих измерений впервые в России получены одновременные оценки трендов содержания 13 КВ газов по единой методике. Для 9 газов эти оценки являются статистически значимыми. Основные выводы из проведенных исследований можно сформулировать следующим образом:

1. Численный анализ погрешностей наземных спектроскопических измерений общих содержания различных газов показал, что случайные погрешности определения ОС газов варьируются от менее 1 ( $CO_2$ ) до 19% ( $ClONO_2$ ). Эти погрешности, а также длительность исследуемого периода в значительной степени определяют погрешности оценок трендов.

2. Тренды основных парниковых газов  $CO_2$ ,  $CH_4$  и  $N_2O$  определяются с высокой точностью (погрешности  $\sim 0.02\%/год$ ). Они положительны и составляют значения  $0.52$ ,  $0.42$  и  $0.28\%/год$  соответственно. Эти значения близки к полученным ранее в других регионах земного шара.

3. Сравнения трендов метана с более ранними оценками позволяет предположить, что в последние годы скорость роста метана вблизи Санкт-Петербурга увеличилась.

4. Тренд общего содержания озона определяется для Санкт-Петербурга как отрицательный, но статистически незначимый. В то же время содержание тропосферного озона имеет достоверный отрицательный тренд ( $-0.75 \pm 0.56\%/год$ ), что наблюдается и в ряде регионов земного шара, в частности, в Европе в сельской местности.

5. ОС таких газов, как CFC-11 и CFC-12, уменьшается со скоростью  $0.5-1.0\%/год$ , ОС  $ClONO_2$  – со скоростью  $2\%/год$ , что связано с реализацией

Монреальского протокола, ограничивающего применение фреонов в промышленности и быту.

6. Содержание HF и HCFC-22 в окрестностях Санкт-Петербурга растет, составляя 0.6 и 2.24%/год соответственно.

7. Данные о трендах NO<sub>2</sub> для разных регионов земного шара противоречивы: для одних они отрицательны, для большинства — положительны. В Петергофе наблюдается незначительный рост стратосферного содержания NO<sub>2</sub>.

Исследования выполнены с использованием оборудования ресурсного центра СПбГУ “Геомодель” при частичном финансировании гранта РФФИ 18-05-00426. Обсуждение методики интерпретации спектроскопических измерений осуществлено при поддержке гранта СПбГУ COLLAB2018 № 28883514.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. IPCC, 2013: Summary for Policymakers. In: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Stocker T.F., Qin D. et al.(eds.)] / Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. 33 p.
2. WMO, 2014: Global Ozone Research and Monitoring Project-Report No. 55 / WMO, Geneva, Switzerland (available at <https://www.esrl.noaa.gov/csd/assessments/ozone/>).
3. Дианов-Клоков В.И. Спектроскопические исследования фонового содержания газовых примесей в атмосфере // Вестн. АН СССР. 1980. Т. 4. С. 33–41.
4. Мироненков А.В., Поберовский А.В., Тимофеев Ю.М. Измерения общего содержания метана спектроскопическим методом вблизи г. Санкт-Петербурга // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 1996. Т. 32. № 4. С. 471–478.
5. Timofeyev Y., Virolainen Y., Makarova M. et al. Ground-based spectroscopic measurements of atmospheric gas composition near Saint Petersburg (Russia) // J. Mol. Spectr. 2016. V. 323. P. 2–14.
6. Макарова М.В., Поберовский А.В., Хазе Ф. и др. Определение характеристик наземной ИК спектральной аппаратуры в задачах экологического мониторинга атмосферы // Журн. прикладной спектроскопии. 2016. Т. 83. № 3. С. 437–444.
7. Hase F., Hannigan J.W., Coffey M.T. et al. Intercomparison of retrieval codes used for the analysis of high-resolution, ground-based FTIR measurements // J. Quant. Spectr. Radiat. Trans. 2004. V. 87. P. 25–52.
8. Тимофеев Ю.М. Исследования атмосферы Земли методом прозрачности. СПб: Наука, 2016. 367 с.
9. Тимофеев Ю.М., Березин И.А., Виrolainen Я.А. и др. Пространственно-временные вариации содержания CO<sub>2</sub> по данным спутниковых и наземных измерений вблизи Санкт-Петербурга // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2019. Т. 55. № 1. С. 65–72.
10. Макарова М.В., Курнер О., Тимофеев Ю.М. и др. Годовой ход и долговременный тренд содержания атмосферного метана в районе Санкт-Петербурга // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2015. Т. 51. № 4. С. 493–501.
11. Виrolainen Я.А., Тимофеев Ю.М., Поберовский А.В. и др. Определение содержания озона в различных слоях атмосферы с помощью наземной Фурье-спектрометрии // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2015. Т. 51. № 2. С. 191–200.
12. Виrolainen Я.А., Тимофеев Ю.М., Поберовский А.В. и др. Содержание нитрата хлора в атмосфере над Санкт-Петербургом // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2015. Т. 51. № 1. С. 60–68.
13. Поляков А.В., Тимофеев Ю.М., Виrolainen Я.А. и др. Наземные измерения общего содержания фреонов в атмосфере в окрестности Санкт-Петербурга (2009–2017 гг.) // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2018. Т. 54. № 5. С. 575–583.
14. Тимофеев Ю.М., Поляков А.В., Поберовский А.В. Рост содержания хлороводорода в атмосфере северного полушария прекращается // Доклады АН. 2016. Т. 470. № 3. С. 344–346.
15. Angelbratt J., Mellqvist J., Blumenstock T. et al. A new method to detect long term trends of methane (CH<sub>4</sub>) and nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) total columns measured within the NDACC ground-based high resolution solar FTIR network // Atmos. Chem. Phys. 2011. V. 11. P. 6167–6183.
16. Dlugokencky E., Tans P. Trends in atmospheric carbon dioxide / National Oceanic & Atmospheric Administration, Earth System Research Laboratory (NOAA/ESRL) (available at [www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/](http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/)).
17. Арефьев В.Н., Каменоградский Н.Е., Кашин Ф.В., Шилкин А.В. Фоновая составляющая концентрации двуокиси углерода в приземном воздухе (станции мониторинга “Обнинск”) // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2014. Т. 50. № 6. С. 655–662.
18. Фока С.Ч., Макарова М.В., Поберовский А.В. и др. Временные вариации концентрации CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> в пригороде Санкт-Петербурга (Петергоф) // Оптика атмосферы и океана. 2019 (послана в печать).
19. Обзор наблюдений сети ГСА in situ за 2017 год. Бюллетень ВМО по парниковым газам. 2018. № 14 (22 ноября 2018 г.). С. 2–6.
20. Ye Y., Ries L., Petermeier H. et al. On the diurnal, weekly, and seasonal cycles and annual trends in atmospheric CO<sub>2</sub> at Mount Zugspitze, Germany, during 1981–2016 // Atmos. Chem. Phys. 2019. V. 19. P. 999–1012.
21. Kivi R., Heikkinen P. Fourier transform spectrometer measurements of column CO<sub>2</sub> at Sodankylä, Finland // Geosci. Instrum. Method. Data Syst. 2016. V. 5. P. 271–279.
22. Nisbet E.G., Dlugokencky E.J., Bousquet P. Methane on the rise – again // Science. 2014. V. 343. P. 493–495.
23. Dlugokencky E.J., Houweling S., Bruhwiler L. et al. Atmospheric methane levels off: Temporary pause or a new

- steady-state? // *Geophys. Res. Lett.* 2003. V. 30. № 19. <https://doi.org/10.1029/2003GL018126>
24. *Bader W., Bovy B., Convey S. et al.* The recent increase of atmospheric methane from 10 years of ground-based NDACC FTIR observations since 2005 // *Atmos. Chem. Phys.* 2017. V. 17. P. 2255–2277.
  25. *Sussmann R., Forster F., Rettinger M., Bousquet P.* Renewed methane increase for five years (2007–2011) observed by solar FTIR spectrometry // *Atmos. Chem. Phys.* 2012. V. 12. P. 4885–4891.
  26. *Forster P., Ramaswamy V., Artaxo P. et al.* Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing. / In: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Solomon S., Qin D., Manning M., Chen Z., Marquis M., Averyt K.B., Tignor M. and Miller H.L. (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
  27. *Zhou M., Langerock B., Vigouroux C. et al.* Atmospheric CO and CH<sub>4</sub> time series and seasonal variations on Réunion Island from ground-based in situ and FTIR (NDACC and TCCON) measurements // *Atmos. Chem. Phys.* 2018. V. 18. P. 13881–13901.
  28. *Ishijima T., Nakazawa T., Aoki S.* Variations of atmospheric nitrous oxide concentration in the northern and western Pacific // *Tellus.* 2009. V. 61B. P. 408–415.
  29. *Zhou M., Langerock B., Wells K.C. et al.* An intercomparison of total column-averaged nitrous oxide between ground-based FTIR TCCON and NDACC measurements at seven sites and comparisons with the GEOS-Chem model // *Atmos. Meas. Tech.* 2019. V. 12. P. 1393–1408.
  30. *Weber M., Coldewey-Egbers M., Fioletov V.E. et al.* Total ozone trends from 1979 to 2016 derived from five merged observational datasets – the emergence into ozone recovery // *Atmos. Chem. Phys.* 2018. V. 18. P. 2097–2117.
  31. *Vigouroux C., De Maziere M., Demoulin P. et al.* Evaluation of tropospheric and stratospheric ozone trends over Western Europe from ground-based FTIR network observations // *Atmos. Chem. Phys.* 2008. V. 8. P. 6865–6886.
  32. *Gaudel A., Cooper O.R., Ancellet G. et al.* Tropospheric Ozone Assessment Report: Present-day ozone distribution and trends relevant to climate and model evaluation // *Elem. Sci. Anth.* 2018. V. 6. № 39. <https://doi.org/10.1525/elementa.291>
  33. *Wespes C., Hurtmans D., Clerbaux C. et al.* Decrease in tropospheric O<sub>3</sub> levels in the Northern Hemisphere observed by IASI // *Atmos. Chem. Phys.* 2018. V. 18. P. 6867–6885.
  34. *Montzka S., Reimann S.* Ozone-depleting substances (ODSs) and related chemicals. Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2010. / Rep. 52. Chap. 1. Global Ozone Res. and Monit. Proj., 2011. World Meteorol. Organ., Geneva, Switzerland. P. 1–112.
  35. *Brown A.T., Chipperfield M.P., Boone C. et al.* Trends in atmospheric halogen containing gases since 2004 // *J. Quant. Spectr. Radiat. Trans.* 2011. V. 112. P. 2552–2566.
  36. *Zhou M., Vigouroux C., Langerock B. et al.* CFC-11, CFC-12 and HCFC-22 ground-based remote sensing FTIR measurements at Réunion Island and comparisons with MIPAS/ENVISAT data // *Atmos. Meas. Tech.* 2016. V. 9. P. 5621–5636.
  37. *Kellmann S., von Clarmann T., Stiller G.P. et al.* Global CFC-11 (CCl<sub>3</sub>F) and CFC-12 (CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>) measurements with the Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding (MIPAS): retrieval, climatologies and trends // *Atmos. Chem. Phys.* 2012. V. 12. P. 11857–11875.
  38. *Kohlhepp R., Barthlott S., Blumenstock T. et al.* Trends of HCl, ClONO<sub>2</sub>, and HF column abundances from ground-based FTIR measurements in Kiruna (Sweden) in comparison with KASIMA model calculations // *Atmos. Chem. Phys.* 2011. V. 11. P. 4669–4677.
  39. *Kohlhepp R., Ruhnke R., Chipperfield M.P. et al.* Observed and simulated time evolution of HCl, ClONO<sub>2</sub>, and HF total column abundances // *Atmos. Chem. Phys.* 2012. V. 12. P. 3527–3556.
  40. *Hendrick F., Mahieu E., Bodeker G.E. et al.* Analysis of stratospheric NO<sub>2</sub> trends above Jungfraujoch using ground-based UV-visible, FTIR, and satellite nadir observations // *Atmos. Chem. Phys.* 2012. V. 12. P. 8851–8864.
  41. *Dirksen R.J., Boersma K.F., Eskes H.J. et al.* Evaluation of stratospheric NO<sub>2</sub> retrieved from the ozone monitoring instrument: intercomparison, diurnal cycle, and trending // *J. Geophys. Res.* 2011. V. 116. D08305. <https://doi.org/10.129/2010JD014943>
  42. *Mahieu E., Chipperfield M.P., Notholt J. et al.* Recent Northern Hemisphere Stratospheric HCl Increase due to Atmospheric Circulation Changes // *Nature.* 2014. V. 515. P. 104–107.

## The Estimates of Climate Important Atmospheric Gases Trends near St. Petersburg

Yu. M. Timofeyev<sup>1</sup>, \*, A. V. Polyakov<sup>1</sup>, Ya. A. Virolainen<sup>1</sup>,

M. V. Makarova<sup>1</sup>, D. V. Ionov<sup>1</sup>, A. V. Poberovsky<sup>1</sup>, and H. H. Imhasin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Saint-Petersburg State University, Universitetskaya nab., 7/9, St. Petersburg, 199034 Russia*

\**e-mail: y.timofeev@spbu.ru*

Total column amounts (TCAs) of various climate important atmospheric gases were determined in Peterhof for the period between 2009 and 2018. These measurements were performed using ground-based IR Fourier trans-

form spectrometer Bruker 125HR, which registered the spectra of direct solar radiances. For the first time in Russia, we estimated the trends for TCAs of 13 climate important gases. For 9 of them, these estimates are reliable. Trends of the main greenhouse gases  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , and  $\text{N}_2\text{O}$ , determined with high accuracy ( $\sim 0.02\%$ ), are positive and equal to 0.52, 0.42, and 0.28% per year, respectively. The comparison of methane trend estimates with earlier ones demonstrates that in recent years the trend of methane TCAs near St. Petersburg has been increased. Moreover, we observe the negative trends in TCAs of tropospheric ozone ( $-0.75 \pm 0.56\%/yr$ ), CFC-11 and CFC-12 ( $\sim -0.5-1.0\%/yr$ ), and  $\text{ClONO}_2$  ( $-2\%/yr$ ). Trends for HF and HCFC-22 TCAs near St. Petersburg are positive, giving  $\sim 1-2\%/yr$ .

**Keywords:** trends of atmospheric gases, ground-based Fourier-spectroscopy, monitoring of atmospheric gaseous composition