

УДК: 551.510.42

## НАЗЕМНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА В АТМОСФЕРЕ ВБЛИЗИ САНКТ-ПЕТЕРБУРГА

© 2013 г. А. В. Поляков, Ю. М. Тимофеев, А. В. Поберовский

Санкт-Петербургский государственный университет  
198504 Санкт-Петербург, Петергоф, ул. Ульяновская, 3  
E-mail: polyakov@troll.phys.spbu.ru

Поступила в редакцию 21.06.2012 г., после доработки 26.09.2012 г.

Приведены результаты наземных спектроскопических измерений общего содержания (ОС) хлористого водорода в атмосфере в Петергофе вблизи Санкт-Петербурга с апреля 2009 по март 2012 гг. Для интерпретации спектров солнечного ИК-излучения использовался известный компьютерный код SFIT-2 (Zephyr-2). Случайные и систематические погрешности измерений ОС HCl не превышали 3.8 и 4.5%. Сезонный ход ОС HCl в Петергофе характеризуется наличием максимума в марте–апреле и минимума в октябре–ноябре. Наблюдаются также экстремально малые значения ОС в январе–феврале. Временной ход, полученный для Петергофа, хорошо согласуется с данными ближайших станций международной сети NDACC. Данные наземных измерений ОС HCl сопоставлены с результатами спутниковых измерений с помощью приборов ACE-FTS и MLS. Прямые сравнения спутниковых и наземных измерений, согласованных по времени (в течение суток) и месту (не далее 500 км), показали соответствие результатов в пределах их суммарных погрешностей.

**Ключевые слова:** состав атмосферы, хлористый водород, общее содержание, спектроскопические измерения, временные вариации, спутниковые измерения.

DOI: 10.7868/S0002351513040081

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Хлористый водород (HCl) наряду с нитратом хлора (ClONO<sub>2</sub>) является важнейшим газом-резервуаром активных соединений хлора (Cl и ClO) в стратосфере, участвующих в каталитическом процессе разрушения озона [1, 2]. Первые спектроскопические измерения HCl были осуществлены в азростатных экспериментах [3–5]. В настоящее время измерения общего содержания (ОС) HCl регулярно осуществляются на наземных станциях международной сети NDACC [6]. С 50-х годов прошлого столетия наблюдалось увеличение содержания HCl из-за антропогенного влияния. Оно было обусловлено ростом содержания в стратосфере хлорфторуглеродов и их фотодиссоциацией УФ-излучением, приводящей к появлению атомов Cl и реакцией атомов хлора с метаном [7]. Это увеличение продолжалось до начала 90-х годов прошлого столетия [8]. С середины 90-х годов наблюдалась стабилизация содержания HCl, связанная с мерами, принятыми по ограничению использования хлорфторуглеродов в соответствии с Монреальским протоколом и его дополнениями. Анализ данных измерений на станции NDACC Kiruna за период 1996–2009 гг. позволил определить уже наличие отрицательно-

го тренда в ОС HCl, равного  $-0.81 \pm 0.23\%$  за год [9]. Примерно к тем же выводам пришли авторы работы [10], посвященной анализу результатов измерений уже на 17 станциях NDACC, расположенных от 80° N до 77°82' градусов S.

Для проверки эффективности международных мер по восстановлению и стабилизации озонового слоя очень важно контролировать содержание озоноразрушающих газов. В частности, из измерений содержания HCl и ClONO<sub>2</sub> можно определить количество активных хлоринов, которые способны разрушать озон.

С января 2009 г. в СПбГУ на кафедре физики атмосферы физического факультета, в Петергофе, в 28 километрах к западу от центра Санкт-Петербурга (59°88' N, 29°82' E), проводятся наземные измерения спектров прямого солнечного излучения в ИК-области спектра измерительным спектральным комплексом на основе Фурье-спектрометра высокого спектрального разрешения IFS-125HR [11]. Эти измерения позволяют определять общие содержания ряда важных климатически активных газов [12]. Эти же измерения могут быть использованы и для валидации результатов различных спутниковых экспериментов. В данной работе приведены результаты пер-

**Таблица 1.** Сводка источников и величин погрешностей измерений ОС HCl

Фактор	Систематическая, %	Случайная, %
Расчетная воздушная масса	0	1
Априорный профиль	0.7	1.9
Ковариационная матрица	0.6	3.4
Интенсивность спектральных линий	2	0
Полуширина спектральных линий	0.5	2.0
Случайный сигнал/шум	0	0.5
Суммарные величины	3.8	4.5

вых в России измерений ОС HCl и их сопоставления с независимыми наземными и спутниковыми измерениями.

К моменту работы над настоящей статьей общая продолжительность измерений достигла трех лет. Это позволяет провести как анализ временной изменчивости ОС газа разного масштаба (от суточной до сезонного хода), так и выполнить сопоставления результатов измерений с независимыми данными станций сети NDACC и известных спутниковых приборов ACE-FTS и MLS. Подобные сопоставления, как и любые другие взаимные сопоставления результатов измерений различными методами, позволяют провести перекрестную валидацию получаемых данных, уточнить и отработать все методики.

## 2. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ ОС HCl

В течение солнечного дня число измерений составляло от 1 до 15 спектров, типичные значения 5–6. Измеренные спектры при использовании функции аподизации Norton-Beer medium имели спектральное разрешение  $0.0083 \text{ см}^{-1}$ , отношение сигнал/шум, определенное по шумовой дорожке “нулевого” сигнала, колебалось в пределах 300–1600, типичное значение около 1000.

В качестве методики интерпретации измерений использовалась программа SFIT2, применяемая на станциях сети NDACC. Использовались рекомендованные в сети NDACC для измерения ОС HCl спектральные интервалы: (2727.73–2727.83), (2775.70–2775.80), (2925.80–2926.0)  $\text{см}^{-1}$ . Помимо HCl, на поглощение в указанных интервалах оказывают влияние метан, водяной пар, озон и окислы азота  $\text{NO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}$ . Количественные характеристики молекулярного поглощения для всех атмосферных газов были заимствованы из базы данных HITRAN 2008 [13].

Для определения ОС газа программой SFIT2 мы использовали режим, при котором восстанав-

ливается профиль отношения смеси газа, а общее содержание рассчитывается его интегрированием. Поскольку промежуточным этапом является восстановление профиля, программа использует для регуляризации решения некорректной обратной задачи априорную информацию в виде средних профилей и ковариационных матриц.

В качестве априорного профиля был взят постоянный средний профиль по модели WACCM [14, 15] для Санкт-Петербурга. Использовалась экспоненциальная априорная ковариационная матрица при относительной изменчивости 20% на всех уровнях. Поскольку информативность задачи мала, то спектры не могут содержать информацию о мелкомасштабных деталях профиля, и величина радиуса корреляции матрицы была выбрана 15 км, чтобы подавить высокочастотный шум в решении. При решении обратной задачи уточняются профили мешающих газов, в качестве априорной информации о которых также использовались данные модели WACCM о среднемесячных профилях для каждого месяца и года. Укажем также, что использовались данные о профиле температуры в атмосфере и (в качестве начального приближения) профиле отношения смеси водяного пара из данных уровня 3 измерений спутника AQUA (приборы AIRS и AMSU-A) [16] для каждого дня измерений и окрестностей Санкт-Петербурга. Решение обратной задачи осуществлялось в итерационном режиме (среднее число итераций составило 8). Среднеквадратичная относительная разность расчетных (после решения обратной задачи) и экспериментальных солнечных спектров составляла 0.6%.

Существует много факторов, определяющих погрешности восстановления общих содержаний атмосферных газов по измерениям спектров прямого солнечного ИК-излучения (см., например, [17]):

- приборные (погрешности измерений, погрешности задания аппаратной функции, спектральной привязки, положения нулевого уровня сигнала и т.д.);

- методические (качество спектроскопической информации различных газов, адекватность априорной информации – начальные профили и ковариационные матрицы);

- неопределенности задания условий измерений (точность определения воздушных масс, времени измерений, вертикальных профилей температуры и давления и т.д.).

Нами были проведены специальные численные оценки влияния ряда указанных выше факторов на точность определения ОС HCl, приведенные в табл. 1, что позволило оценить случайные и систематические погрешности измерений.

По приведенным исследованиям суммарные систематические и случайные погрешности не превышают значений 3.8% и 4.5%, что хорошо согласуется с независимыми оценками (см., напри-

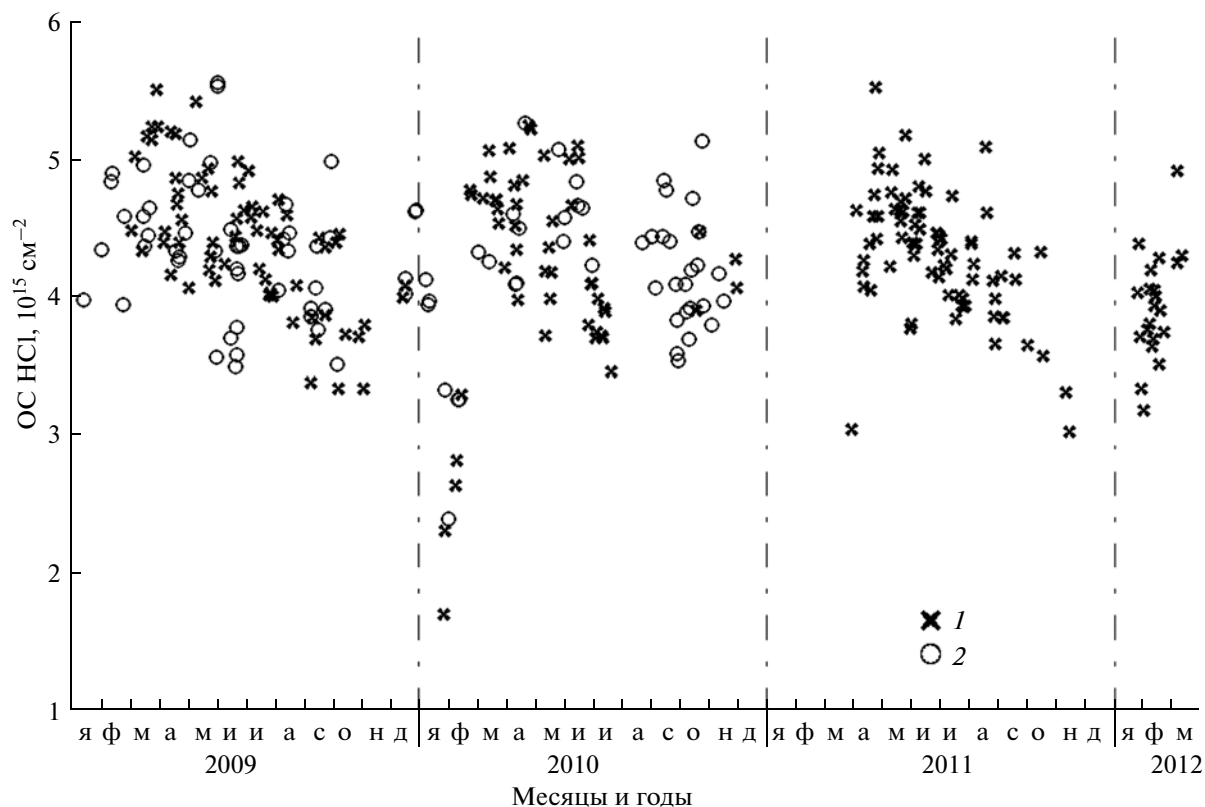


Рис. 1. Сравнение результатов среднесуточных значений ОС HCl по данным наземных измерений в Петергофе (1) с данными станции Harestua (2).

мер, [17]). При этом отметим, что в оптически стабильных условиях измерений и при стабильной работе аппаратуры дневные вариации ОС составляли менее 1%. В другие дни изменчивость результатов определения ОС заметно больше и достигает в отдельные дни максимально 10–15% при среднеквадратичной величине ~3.0%.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ НАЗЕМНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ ОС HCL

На рис. 1 приведен временной ход ОС HCl, иллюстрирующий сезонное поведение ОС в Петергофе и на станции NDACC Harestua, расположенной примерно на той же широте, но на 1000 км к западу. Из рис. 1 видно хорошее, с учетом вариаций и несовпадения дней и мест измерений, качественное и количественное взаимное согласие данных двух независимых измерений. Можно отметить следующие характерные особенности сезонного хода среднесуточных ОС HCl: максимальные значения наблюдаются в марте–апреле, минимальные – в октябре–ноябре. Отметим также сходство временного хода ОС в двух различных пунктах наблюдения, в частности, резкий минимум ОС HCl в конце января–феврале 2010 г. обусловленный особенностями трансформации полярного вихря. Для подтверждения данного

вывода приведем табл. 2, где сопоставляются значения измеренных ОС HCl с значениями потенциальной завихренности для Санкт-Петербурга на уровне с давлением 10 мб для января 2009–февраля 2010 г. (данные получены с сайта <http://www.ecmwf.int>).

Данные табл. 2 свидетельствуют, что с 27.01.2010 по 15.02.2010 г. измерения ОС HCl проходили в полярном вихре (выделено жирным шрифтом).

Таблица 2. Сравнения измеренных ОС HCL с характеристиками завихренности

Дата, день и месяц 2009–2010 гг.	ОС HCl, $10^{15} \text{ см}^{-2}$	Потенциальная завихренность, PVU ( $\text{K м}^2 \text{ кг}^{-1} \text{ с}^{-1} \times 10^{-6}$ )
15/12	4.011	303
17/12	4.095	406
<b>27/01</b>	<b>1.702</b>	<b>815</b>
<b>28/01</b>	<b>2.309</b>	<b>947</b>
<b>08/02</b>	<b>2.643</b>	<b>629</b>
<b>10/02</b>	<b>2.825</b>	<b>720</b>
<b>15/02</b>	<b>3.302</b>	<b>731</b>
24/02	4.788	303
25/02	4.755	416

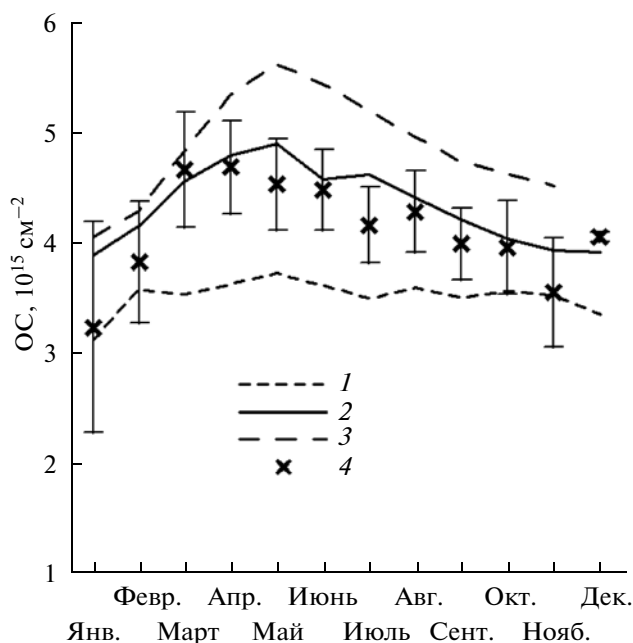
**Таблица 3.** Статистические характеристики ОС HCl и их среднесуточных значений в Петергофе

Год	Период	Отдельные измерения			Среднесуточные		
		Кол-во	Среднее $10^{15} \text{ см}^{-2}$	СКО $10^{15} \text{ см}^{-2}$	Кол-во	Среднее $10^{15} \text{ см}^{-2}$	СКО $10^{15} \text{ см}^{-2}$
1	2	3	4	5	6	7	8
2009	5.03–17.12	294	4.49	0.50	64	4.42	0.52
2010	27.01–01.12	252	4.17	0.69	51	4.24	0.74
2011	31.03–15.11	478	4.30	0.41	77	4.32	0.45
2012	25.01–12.03	117	4.00	0.40	21	4.00	0.39
2009–2012	5.03–12.03	1141	4.29	0.53	214	4.30	0.56

В табл. 3 приведены статистические характеристики полученных значений ОС для отдельных периодов наблюдений и за весь период.

Анализ индивидуальных измерений показал, что средние значения для различных периодов (в том числе годовых) наблюдений меняются от значения 4.0 до  $4.49 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , а их СКО варьируют в пределах  $0.40–0.69 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , что составляет ~10–16%. Отметим, что аналогичные значения для среднесуточных значений достаточно близки к средним индивидуальным наблюдениям.

На рис. 2 показаны среднемесячные значения ОС HCl для всего периода наблюдений в Петер-



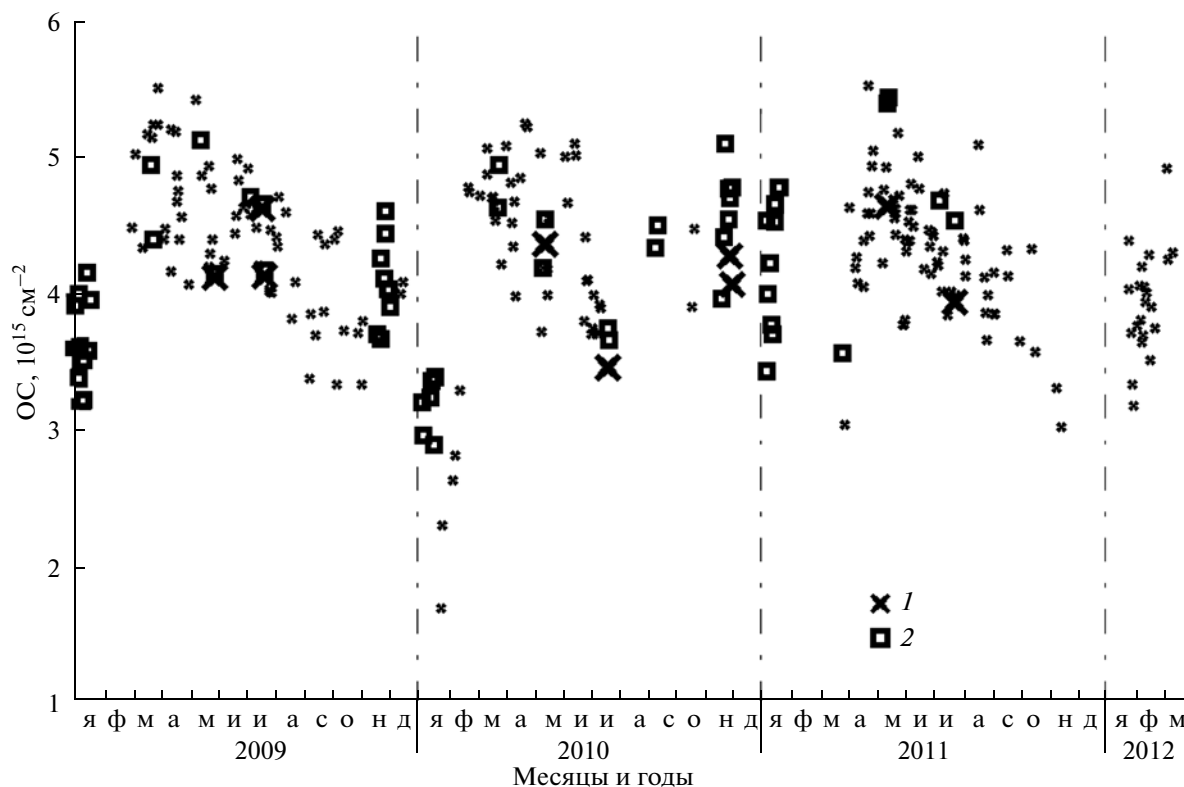
**Рис. 2.** Среднемесячные значения ОС HCl по многолетним данным за различные периоды для разных станций. Бремен:  $53^{\circ}10' \text{ N}$ , с 12/2002 по 08/2011 – (1), Harestua:  $60^{\circ}20' \text{ N}$ , с 11/1994 по 11/2010 – (2), Kiruna:  $67^{\circ}84' \text{ N}$ , с 03/1996 по 11/2007 – (3), Петергоф:  $59^{\circ}88' \text{ N}$ , с 04/2009 по 03/2012 – (4). Для Петергофа указаны СКО вариации в течение месяцев.

гофе и для сравнения – для ближайших трех станций NDAСС. Видно, как качественное согласие сезонного хода для всех четырех станций наблюдения, так и систематическое различие между их данными, связанное с широтным распределением ОС газа (ростом ОС HCl с ростом широты). Значения в Бремене, расположенном на  $7^{\circ}$  южнее Петергофа, систематически меньше наших данных на величину порядка  $0.5–1 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , а значения для станции Kiruna, лежащей, напротив, на  $7^{\circ}$  севернее, систематически больше с апреля до конца года более чем на  $0.5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$  и на меньшую величину в январе–марте. Наилучшее (за исключением января и февраля) согласие наших результатов наблюдается со значениями станции Harestua, лежащей на той же широте на расстоянии 1000 км от Петергофа. Различия в январе–феврале для этих двух станций могут быть вызваны двумя причинами:

- 1) различием периодов наблюдений и конкретных дней измерений;
- 2) локальными особенностями околополярной циркуляции.

#### 4. СРАВНЕНИЯ НАЗЕМНЫХ И СПУТНИКОВЫХ ИЗМЕРЕНИЙ ОС HCl

Вертикальные профили содержания HCl в рассматриваемый период наземных измерений в Петергофе измерялись с помощью двух спутниковых приборов – ACE-FTS и MLS. Прибор ACE-FTS измерял газовый состав атмосферы затменным методом [18]. В этом методе можно осуществлять в сутки ~28 измерений, широта места которых медленно меняется в течение года. Подбор измерений прибора в круге радиусом 500 км вокруг Петергофа дает выборку 162 измерений за все время работы прибора ACE-FTS (с 2004 до июля 2011 г.) и 63 измерения начиная с 2009 г., т.е. в период проведения наземных измерений. Измерения ACE-FTS, как правило, прекращаются на высотах ниже 10–15 км из-за наличия облачности и высокой оптической толщины на касательных



**Рис. 3.** Сопоставление среднесуточных ОС HCl по наземным данным Петергофа и рассчитанных по профилям, измеренным спутниковым прибором ACE-FTS в круге радиусом 500 км с центром в Петергофе. Петергоф – (1), ACE-FTS – (2). Увеличенные значки показывают данные наземных измерений в Петергофе, полученные в один день с данными ACE-FTS.

трассах. Оценки показали, что вклад профиля HCl на высотах ниже 10–15 км в общее содержание газа в вертикальном столбе достаточно высок, достигая  $1.5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ . Поэтому при получении ОС HCl из измерений ACE-FTS приходилось достраивать восстановленные вертикальные профили снизу, используя среднеклиматический профиль для Санкт-Петербурга [12, 13].

На рис. 3 приведено сравнение ОС HCl, рассчитанных по профилям ACE, с результатами наземных измерений. Среднее значения для этих 63 измерений ACE-FTS составило  $4.15 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , что незначительно (на 3.2%) меньше среднего по наземным измерениям в Петергофе ( $4.29 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ). СКО ОС по данным спутниковых измерений составило  $0.37 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$  (8.2% от среднего), что на 30% меньше, чем по наземным измерениям ( $0.53 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ). Это отличие вариаций может быть связано с различным числом спутниковых и наземных измерений в различные сезоны вблизи Петергофа

(в табл. 4 приведено количество измерений в месяц), а также большим горизонтальным усреднением спутниковых измерений.

Как видно из таблицы 4 и рис. 3, максимальное количество (39, т.е. более 50%) измерений ACE-FTS выполнено в январе и ноябре, а в январе наземных измерений мало и по нашим данным январь захватывает минимум ОС HCl. Аналогичная ситуация – мало наземных и много спутниковых измерений в ноябре, когда наблюдается плавный минимум в конце года. В период максимума ОС (март–май) количество измерений спутниковых мало, а наземных велико. Тем не менее имеющиеся в круге радиуса 500 км с центром в пункте наземных наблюдений данные прибора ACE-FTS позволяют заключить, что характер временной изменчивости и типичные значения наземных и спутниковых измерений близки.

В табл. 5 приведены результаты сопоставления спутниковых и наземных измерений для девяти

**Таблица 4.** Количество спутниковых и наземных измерений вблизи Петергофа в разные месяцы

Месяц	Я	Ф	М	А	М	И	И	А	С	О	Н	Д
ACE-FTS	27	0	5	0	5	1	7	0	2	0	12	4
Наземные	7	18	17	35	27	30	35	16	11	10	5	3

**Таблица 5.** Сравнения наземных и спутниковых измерений, выполненных в один день вблизи Петергофа

Дата	Наземные ОС, $10^{15} \text{ см}^{-2}$	Спутниковые ОС, $10^{15} \text{ см}^{-2}$	Разность, %
2009/06/01	4.13	4.15	0.5
2010/05/17	4.37	4.56	4.3
2011/05/15	4.65	5.40	16.2
2009/07/21	4.64	4.67	0.7
2009/07/24	4.14	4.18	1.1
2010/07/22	3.47	3.76	8.3
2010/11/29	4.29	4.71	9.8
2010/12/01	4.08	4.79	17.4
2011/07/25	3.95	4.54	15.2

**Таблица 6.** Средние и СКО вариации ОС HCl по данным наземных и MLS измерений

Тип измерений	Количество	Среднее, $10^{15} \text{ см}^{-2}$	СКО, $10^{15} \text{ см}^{-2}/\%$
Спутниковые	4049	4.42	0.55/12.3
Наземные	1141	4.29	0.53/12.3

случаев, когда оба измерения проходили в один и тот же день.

Для приведенных в табл. пяти случаев сопоставлений средняя разность между спутниковыми и наземными измерениями составляет  $0.34 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$  (8.1%), среднеквадратическая разность  $0.44 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$  (10.4%) и СКО разности  $0.29 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$  (7.0%). Коэффициент корреляции спутниковых и наземных данных составил  $0.78 \pm 0.14$ .

Приведенные данные показывают наличие систематического различия между спутниковыми и наземными измерениями в 8%. Наиболее вероятной причиной его является дистраивание спутникового профиля средним климатическим профилем в тропосфере, который, разумеется, во многих случаях может оказаться далеким от реального состояния атмосферы. Коэффициент корреляции 0.78 показывает значимую связь между двумя типами измерений. В работе [19] приведены результаты сопоставлений наземных измерения ОС HCl с данными измерений ACE-FTS для десяти станций NDACC: средние отличия наземных и спутниковых измерений находятся в диапазоне от  $-5.7$  до 15.4%, СКО от 6.25 до 25.38%. Заметим, что по данным источника [20] общие содержания HCl практически не имеют дневного хода, поэтому различие времени наземных и спутниковых измерений в пределах одного дня не может оказать влияния на результаты сопоставлений.

Прибор MLS определяет вертикальные профили содержания HCl на основе интерпретации измерений MKB собственного (теплого) излучения горизонта Земли и выполняет на порядки больше измерений в течение суток по сравнению с ACE-FTS [21]. В частности, анализ данных прибора MLS показал, что за период 01.01.2009–14.03.2012 гг. в том же круге радиуса 500 км было выполнено 8096 измерений.

Сравнения средних значений ОС и среднеквадратических вариаций по данным наземных и спутниковых (MLS) измерений (табл. 6) показали, что они близки, хотя спутниковое среднее незначительно превышает наземное значение.

На рис. 4 приведено сопоставление среднесуточных наземных и спутниковых (MLS) измерений ОС за весь период наблюдений. Рисунок демонстрирует, что, хотя общий сезонный ход по результатам двух типов измерений и имеет сходный характер, во второй половине года, когда наблюдается уменьшение ОС по наземным наблюдениям, спутниковые значения ОС уменьшаются на меньшие величины и систематически превосходят наземные. Причиной этого может быть использование постоянного профиля для учета тропосферного содержания в спутниковых измерениях. Это же сезонное превышение влияет на средние величины.

Статистический анализ 141 случаев наземных и спутниковых измерений в один и тот же день (в радиусе 500 км от Петергофа) обнаружил наличие средних отклонений в  $0.19 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$  (4.5%), среднеквадратических отличий  $-0.51 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$  (11.9%) и СКО в  $0.47 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$  (11.0%).

Сезонный ход ОС по данным спутниковых и наземных измерений хорошо согласуется, при этом характерные особенности временного поведения ОС в различные годы воспроизводятся обоими методами наблюдений. Например, глубокий минимум в значениях ОС в январе–феврале 2010 г. Весной (с марта–апреля по июнь–июль) по спутниковым измерениям наблюдается максимум, несколько смещенный по срокам в разные годы.

На рис. 5. проведено сопоставление среднемесячных значений ОС HCl по спутниковым (MLS и ACE-FTS) и наземным наблюдениям, демонстрирующее хорошее согласие. Отметим, что, как уже упоминалось выше, измерения ACE-FTS распределены по месяцам крайне неравномерно (см. табл. 4), что ухудшает точность рассчитанных среднемесячных значений. Так, например, в апреле, августе и октябре измерений ACE вблизи Петергофа не было. В июне, сентябре, декабре, феврале этих измерений было менее десяти, поэтому различия с наземными данными в эти месяцы могут быть вызваны недостаточным объемом данных.

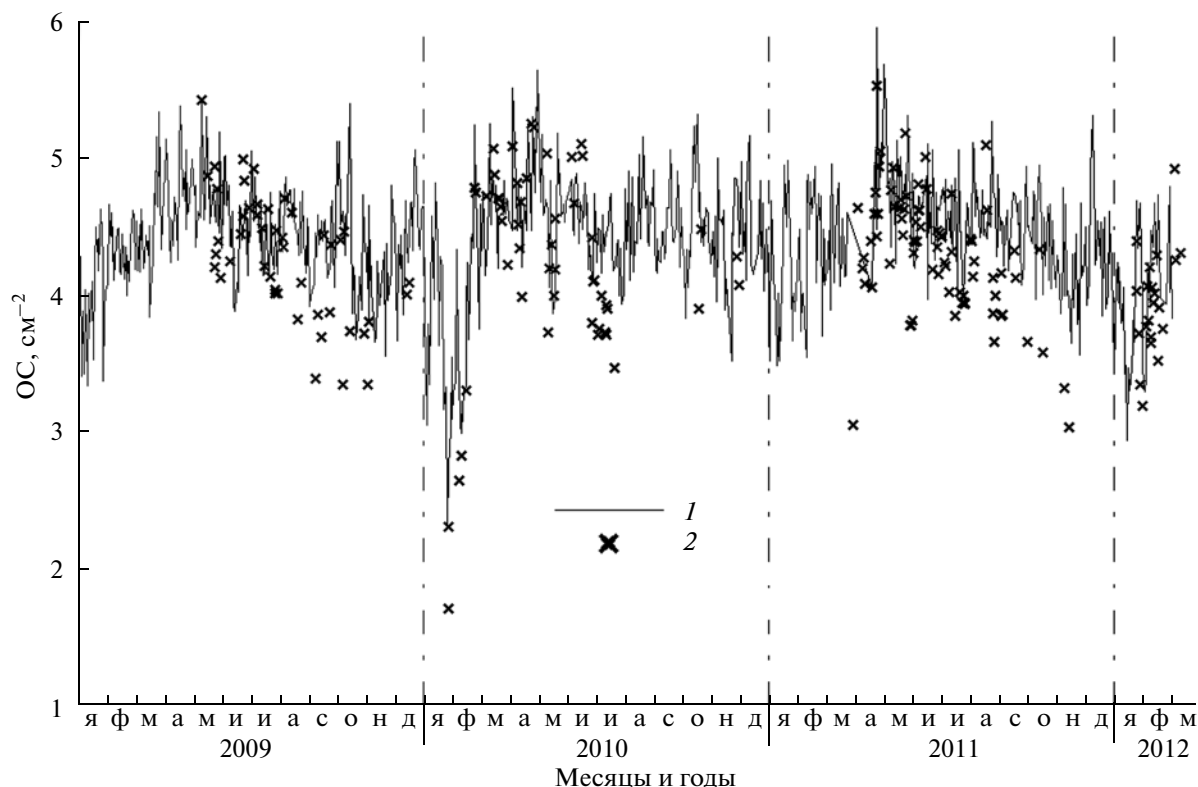


Рис. 4. Средние дневные ОС HCl по данным MLS (линия 1) и среднесуточные по результатам наземных измерений (точки 2).

### 5. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В период с марта 2009 по март 2012 гг. на физическом факультете СПбГУ (Петергоф) получено 1140 наземных измерений спектров солнечного ИК-излучения с высоким спектральным разрешением. На основе этих измерений с помощью международной программы SFIT2 получены данные ОС HCl для 214 дней. На основе численного моделирования решения обратной задачи показано, что систематическая погрешность единичных измерений не превосходит 3.8%, случайная 4.5%. Дневные вариации ОС HCl не превышают 1% в стабильных условиях работы аппаратуры и состояния атмосферы, что можно рассматривать как оценку минимального значения случайной погрешности измерений.

1. Средние величины полученных результатов за весь период наблюдений в Петергофе составили  $4.30 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , СКО  $0.56 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , или 13%, среднеквадратичная величина суточного СКО  $0.14 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , или 3.2%.

2. Наземные измерения показали наличие сезонного хода ОС HCl над Петергофом, как для среднесуточных, так и для среднемесячных значений:

– максимум ОС наблюдается в марте–апреле, среднесуточные значения при этом достигают  $5.5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , а среднемесячные  $4.7 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ .

– с мая по ноябрь–декабрь наблюдается постепенное уменьшение наблюдаемых ОС HCl, при этом среднемесячные величины падают с 4.7 до  $\sim 3.6 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , среднесуточные значения в последние 2 месяца года достигают минимальных значений  $\sim 3 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ .

3. В 2010 г. наблюдался резко выраженный минимум ОС в январе–феврале, когда были получены среднесуточные значения менее  $2 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , а среднемесячные до  $3.2 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ . Подобное поведение ОС обусловлено особенностями трансформации полярного вихря.

4. Сопоставления наземных измерений в Петергофе со среднесуточными и среднемесячными значениями, полученными на ближайших станциях сети NDACC, показали хорошее согласие результатов, с учетом широтных зависимостей ОС HCl.

5. Сопоставления наземных измерений со спутниковыми данными приборов ACE-FTS и MLS показали удовлетворительное согласие среднесуточных и среднемесячных значений ОС и общего сезонного хода. Средние значения и стандартное отклонение ОС HCl по спутниковым измерениям вблизи Петергофа в течение исследуемого перио-

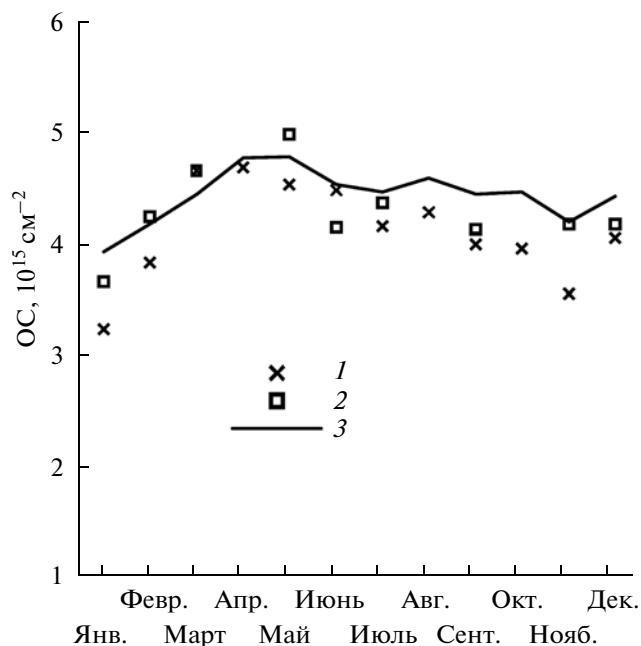


Рис. 5. Среднемесячные значения данных наземных измерений (1) и двух спутниковых приборов: ACE-FTS (2) и MLS (3) вблизи Петергофа.

да составляют для ACE-FTS  $4.53$  и  $0.44 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$  (9.7%), по данным MLS  $4.50$  и  $0.41 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$  (9.3%), что хорошо согласуется с наземными измерениями. Для прямого сравнения ОС (измерения в один день на расстоянии, не превышающем 500 км) для ACE-FTS средние отличия спутниковых и наземных измерений составили 8.1%, СКО разности 7.0%, а для MLS 4.5% и 11.0%, что согласуется в пределах суммарных погрешностей измерений и с учетом пространственно-временного взаимного рассогласования и дополнительных погрешностей при учете тропосферного вклада.

В работе использованы измерения спутникового эксперимента The Atmospheric Chemistry Experiment (ACE), поддержанного Космическим агентством Канады и Национальным Центром научных и инженерных исследований Канады. Данные ECMWF ERA-Interim, использованные в данной работе, получены с сервера данных ECMWF <http://data-portal.ecmwf.int>. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 12-05-00596), ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” (госконтракты № П969 от 27.05.2010 и № 16.740.11.0048 от 30.08.2010) и НИР СПбГУ (№ 11.31.547.2010 и 11.37.28.2011).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Molina M.J., Rowland F.S. Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atomcatalysed destruction of ozone // *Nature*. 1974. V. 249. P. 810–812.

2. Crutzen P.J., Isaksen I.S.A., McAfee J.R. The impact of the chlorocarbon industry on the ozone layer // *J. Geophys. Res.* 1978. V. 83. P. 345–363.
3. Farmer C.B., Raper O.F., Norton R.H. Spectroscopic detection and vertical distribution of HCl in the troposphere and stratosphere // *Geophys. Res. Lett.* 1976. V. 3. P. 13–16.
4. Ackerman M., Frimout D., Girard A. et al. Stratospheric HCl from infrared spectra // *Geophys. Res. Lett.* 1976. V. 3. P. 81–83.
5. Williams W.J., Kusters J.J., Goldman A., Murcray D.G. Measurement of the stratospheric mixing ratio of HCl using infrared absorption technique // *Geophys. Res. Lett.* 1976. V. 3. P. 383–385.
6. Сайт сети NDACC, URL: <http://www.ndsc.ncep.noaa.gov/>
7. Solomon S. Antarctic ozone: Progress towards a quantitative understanding of ozone depletion // *Nature*. 1990. V. 347. P. 347–354.
8. Rinsland C.P., Mahieu E., Zander R. et al. Long-term trends of inorganic chlorine from ground-based infrared solar spectra: Past increases and evidence for stabilization // *J. Geophys. Res.* 2003. V. 108. № D8. P. 4252. doi:10.1029/2002JD003001
9. Kohlhepp I R., Barthlott S., Blumenstock I 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. <http://www.atmos-chem-phys.net/11/4669/2011/acp-11-4669-2011.pdf> doi:10.5194/acp-11-4669-2011.
10. Kohlhepp I R., Ruhnke I 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. Discuss.* 2011. V. 11. P. 32085–32160. [www.atmos-chem-phys-discuss.net/11/32085/2011/](http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/11/32085/2011/) doi:10.5194/acpd-11-32085-2011.
11. Поберовский А.В. Наземные измерения ИК-спектров солнечного излучения с высоким спектральным разрешением // *Оптика атмосферы и океана*. 2010. Т. 23. № 1. С. 56–58.
12. Поберовский А.В., Макарова М.В., Ракитин А.В. и др. Изменчивость общих содержаний климатически активных газов по наземным спектроскопическим измерениям с высоким разрешением // *ДАН*. 2010. Т. 432. № 2. С. 257–259.
13. Банк спектроскопических данных HITRAN 2004, 2008. Интернет-ресурс в свободном доступе. URL: <http://www.cfa.harvard.edu/hitran/>
14. Eyring V., Waugh D.W., Bodeker G.E. et al. Multi-model projections of stratospheric ozone in the 21st century // *J. Geophys. Res.* 2007. V. 112. D16303. doi:10.1029/2006JD008332.
15. Garcia R.R., Marsh D.R., Kinnison D.E. et al. Simulation of secular trends in the middle atmosphere, 1950–2003 // *J. Geophys. Res.* 2007. V. 112. D09301. doi:10.1029/2006JD007485.
16. Данные спутникового зондирования AQUA. Интернет-ресурс в свободном доступе. URL: [http://airs.jpl.nasa.gov/data\\_products/data\\_products\\_toc/](http://airs.jpl.nasa.gov/data_products/data_products_toc/)
17. Kagawa A., Kasai Y., Jones N.B. et al. Characteristics and error estimation of stratospheric ozone and ozone-



- related species over Poker Flat (65° N, 147° W), Alaska observed by a ground-based FTIR spectrometer from 2001 to 2003 // *Atmos. Chem. Phys.* 2007. V. 7. P. 3791–3810. [www.atmos-chem-phys.net/7/3791/2007/](http://www.atmos-chem-phys.net/7/3791/2007/)
18. *Wolff M.A., Kerzenmacher T., Strong K. et al.* Validation of HNO<sub>3</sub>, ClONO<sub>2</sub>, and N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> from the Atmospheric Chemistry Experiment Fourier Transform Spectrometer (ACE-FTS) // *Atmos. Chem. Phys.* 2008. V. 8. P. 3529–3562. [www.atmos-chem-phys.net/8/3529/2008/](http://www.atmos-chem-phys.net/8/3529/2008/)
19. *Mahieu E., Duchatelet P., Demoulin P. et al.* Validation of ACE-FTS v2.2 measurements of HCl, HF, CCl<sub>3</sub>F and CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> using space-, balloon- and ground-based instrument observations // *Atmos. Chem. Phys.* 2008. V. 8. P. 6199–6221. [www.atmos-chem-phys.net/8/6199/2008/](http://www.atmos-chem-phys.net/8/6199/2008/)
20. *Khosravi M., Baron P., Urban J., Froidevaux L.* Diurnal variation of stratospheric HOCl, ClO and HO<sub>2</sub> at the equator: comparison of 1-D model calculations with measurements of satellite instruments // *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 2012. V. 12. P. 21065–21104. [www.atmos-chem-phys-discuss.net/12/21065/2012](http://www.atmos-chem-phys-discuss.net/12/21065/2012)
21. *Waters J.W., Froidevaux L., Harwood R.S. et al.* The Earth Observing System Microwave Limb Sounder (EOS MLS) on the Aura satellite // *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.* 2006. V. 44. № 5. P. 1075–1092. doi:10.1109/TGRS.2006.873771.

## Ground-Based Measurements of Total Hydrogen Chloride Content in the Atmosphere near St. Petersburg

A. V. Polyakov, Yu. M. Timofeev, and A. V. Poberovskii

*St. Petersburg State University, Peterhof, ul. Ulyanovskaya 3, St. Petersburg, 198504 Russia*

*e-mail: polyakov@troll.phys.spbu.ru*

Received June 21, 2012; in final form, September 26, 2012

**Abstract**—We present ground-based spectroscopic measurements of the total hydrogen chloride in the atmosphere of Peterhof near St. Petersburg from April 2009 to March 2012. The well-known computer code SFIT-2 (Zephyr-2) was used to interpret the spectra of the solar IR radiation. The random and systematic errors of total HCl measurements did not exceed 3.8 and 4.5%. The seasonal behavior of total HCl in Peterhof is characterized by the presence of a maximum in March–April and a minimum in October–November. There are also extremely small total HCl values in January–February. The time behavior obtained for Peterhof agrees well with data from nearest stations in the NDACC international network. The ground-based measurements of the total HCl were compared with satellite measurements with the help of ACE-FTS and MLS instruments. The direct comparisons of coincident (within a day) and collocated (within 500 km) satellite and ground-based measurements showed a correspondence of results within their total errors.

**Keywords:** atmospheric composition, hydrogen chloride, total content, ground-based spectroscopic measurements, time variations, satellite measurements.