

УДК 551.510.42

## НАЗЕМНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ HF В СТРАТОСФЕРЕ ВБЛИЗИ САНКТ-ПЕТЕРБУРГА (2009–2013 гг.)

© 2014 г. А. В. Поляков, Ю. М. Тимофеев, Я. А. Виролайнен, А. В. Поберовский

*Санкт-Петербургский государственный университет  
198504 Санкт-Петербург, Петергоф, ул. Ульяновская, 1  
E-mail: polyakov@troll.phys.spbu.ru*

Поступила в редакцию 15.10.2013 г., после доработки 10.01.2014 г.

Проанализированы результаты наземных спектроскопических измерений общего содержания фтористого водорода (ОС HF) в районе Санкт-Петербурга за 4 года измерений (2009–2013 гг.). Среднее значение ОС HF составляло  $1.93 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , а среднеквадратические вариации (естественная изменчивость) для всего ансамбля измерений около 20%. Данные измерений хорошо согласуются с измерениями на станциях сети NDACC (Бремен и Harestua) с учетом широтных отличий. Среднемесячные значения ОС HF демонстрируют сезонный ход с максимумами в конце зимы–начале весны и минимальными значениями в период ноябрь–январь. Изменчивость среднемесячных значений максимальна в зимне-весенний период. Сопоставление наземных измерений ОС HF со спутниковыми затменными измерениями прибора ACE-FTS показало, что наземные ОС на 12% меньше данных спутниковых измерений, а среднеквадратические различия зависят от используемой версии обработки спутниковых данных и составляют 13 и 16% для версий 2.2 и 3.0 соответственно. Рассчитанное отношение ОС HCl и HF существенно уменьшается в конце зимы–весной. Линейный тренд этого отношения 2.5% за год, хотя и недостаточно статистически обоснованный из-за краткости периода наблюдений, обусловлен как уменьшением содержания HCl в стратосфере, так и небольшим ростом ОС HF за рассмотренный период и согласуется с данными литературы.

**Ключевые слова:** газовые составляющие, атмосфера, антропогенное загрязнение, озоноразрушающие газы, инфракрасная спектроскопия.

DOI: 10.7868/S0002351514060133

### ВВЕДЕНИЕ

Фтористый водород возникает в стратосфере в основном как продукт фотодиссоциации фтороводородных соединений антропогенного происхождения, и поэтому его содержание является удобным показателем антропогенного влияния на атмосферу [1]. HF не участвует интенсивно в фотохимии озона, но значительное время жизни в стратосфере (более 10 лет) позволяет использовать его как индикатор динамических процессов в атмосфере [2]. Отношение содержаний HCl/HF характеризует также интенсивность гетерогенных процессов на частицах полярных стратосферных облаков [2].

Присутствие в атмосфере HF впервые было зафиксировано в наземных спектроскопических измерениях в 1975 г. [3]. В дальнейшем регулярные измерения общего содержания (ОС) HF проводились различными научными группами, а в последние годы на станциях международной сети наблюдений NDACC (Network for the Detection of

Atmospheric Composition Change). Проводились также аэростатные и самолетные измерения вертикальных и широтных распределений содержания HF (см., например, [4]). Спутниковые измерения профилей HF были осуществлены с помощью прибора ATMOS [5], а в период с сентября 1991 по ноябрь 2005 гг. – прибора HALOE [6], что позволило создать глобальную климатологию содержания этого газа в земной стратосфере [7]. В настоящее время спутниковые измерения профилей HF осуществляются с помощью затменного метода аппаратурой ACE-FTS [8].

Наземные измерения на станциях NDACC позволили определять долговременные тренды ОС этого газа. В 70–80-х годах прошлого столетия наблюдался быстрый рост ОС HF, достигавший  $10.9 \pm 1.1\%$  в год на станции Кит-Пик [9]. В дальнейшем увеличение содержания HF на этой станции происходило существенно медленнее – за период 1977–2001 гг. со скоростью  $4.3 \pm 0.15\%$  в год [10]. Оценки тренда за период 1996–2009 гг. по из-

мерениям на станции Кируна (Швеция) дали увеличение ОС HF, близкое к нулю ( $0.65 \pm 0.25\%$  в год) [11]. Аналогичные данные были получены и в работе [12], где анализировались измерения на 17 станциях, расположенных от  $80.05^\circ$  N до  $77.88^\circ$  S.

В данной работе анализируются измерения ОС HF в течение четырех лет вблизи Санкт-Петербурга, в частности, его сезонные вариации, а также результаты сопоставлений проведенных измерений с наземными измерениями на ближайших станциях сети NDACC и спутниковыми измерениями. В предыдущей работе авторов аналогичные исследования охватывали два года измерений [13].

### ДЕТАЛИ ИЗМЕРЕНИЙ И ИНТЕРПРЕТАЦИИ ДАННЫХ

Измерения ИК-спектров прямого солнечного излучения высокого спектрального разрешения выполнялись с помощью спектрального комплекса, созданного на физическом факультете СПбГУ на базе Фурье-спектрометра Bruker IFS125 [14], с января 2009 по апрель 2013 гг. В течение дня число измерений составляло от 1 до 15 спектров, чаще всего в течение дня число спектров составляло 5–6. В данной статье анализируются результаты определения средневзвешенных значений ОС HF.

Измерения солнечного излучения выполнялись с разностью хода  $180 \text{ см}^{-1}$ , использовались полученные с функцией аподизации Norton-Beer medium спектры, спектральное разрешение которых составило  $0.008 \text{ см}^{-1}$ . Отношение сигнал/шум, определенное по шумовой дорожке “нулевого” сигнала, колебалось в пределах 400–1600, типичное значение около 1200. Для интерпретации измерений использовалась программа SFIT2 v. 3.92 в варианте, при котором первоначально восстанавливается вертикальный профиль содержания исследуемого газа, затем полученный профиль интегрируется для получения ОС. Это программное обеспечение используется на большинстве станций международной сети NDACC. При этом нами использовались рекомендованные на той же сети для получения ОС HF спектральные интервалы 4000.86–4001.10, 4038.81–4039.07, 4109.77–4110.07  $\text{см}^{-1}$ . Укажем также, что при интерпретации наземных измерений использовались данные о профиле температуры в атмосфере и (в качестве начального приближения при уточнении) о профиле отношения смеси водяного пара из данных радиозондирования метеостанции Воейково (26063 ULLI, расстояние до места спектральных измерений 50 км), дополненные выше потолка радиозондирования или при отсутствии измере-

ний данными спутника AQUA (приборы AIRS и AMSU-A) [15]. Из результатов моделирования по модели WACCM [16, 17], версия 6 для Санкт-Петербурга, взяты следующие профили: в качестве априорного профиля для HF использовался среднегодовой профиль, а в качестве начального приближения для мешающих газов, кроме уже упомянутого водяного пара, ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_3$ ) среднемесячные значения для соответствующего месяца.

Наши оценки случайной компоненты погрешности определения ОС, основанные как на расчетах матрицы ошибок при решении обратной задачи, так и (оценка снизу) изменчивости ОС в периоды стабильных состояния атмосферы и функционирования прибора, позволяют оценить ее величину в  $\sim 2\text{--}3\%$ . Отметим, что исследование различных источников погрешностей определения ОС HF с помощью Фурье-спектрометров было осуществлено в работе [18]. По оценкам этой работы случайная компонента погрешностей измерений ОС (при близких значениях сигнал/шум) составляет 2.7%, а основной вклад в систематическую погрешность вносит погрешность задания интенсивности линии HF (4.3%). Аналогичные оценки в работе [19] дали общую случайную компоненту погрешности в 6% и систематическую погрешность в  $\sim 5\%$  (в основном за счет погрешностей задания интенсивности линии поглощения HF). Оценки работы [20] дали случайную компоненту погрешности в 2%, а полную систематическую погрешность в 6%. Отметим, что небольшие вариации оценок погрешностей в различных работах обусловлены использованием различных спектральных интервалов, различиями в характеристиках аппаратуры, условиях измерений (зенитные углы Солнца и т.д.) и в состоянии атмосферы в моменты измерений. Другие детали измерений и интерпретации данных, остававшиеся неизменными в течение последних двух лет измерений, описаны в нашей работе [13].

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ ОС HF И ИХ АНАЛИЗ

Основные характеристики ансамбля спектров солнечного излучения и ОС HF приведены в таблице. В течение исследуемого периода общее число спектров солнечного излучения, принятых к обработке, составило 2110. На основе анализа этих спектров было получено 1832 ОС HF (ряд спектров не позволили получить приемлемые величины среднеквадратичных разностей между расчетными и измеренными спектрами и были отбракованы по этой или другим техническим причинам). Осреднение полученных значений

Сравнение ОС HF по данным наземных измерений в Петергофе и прибором ACE-FTS (для двух версий обработки – 2.2. и 3.0) в единицах  $10^{15} \text{ см}^{-2}$  и %

Версия ACE	N	Среднее		Средняя разность	Среднекв. разность	Стандартное отклонение разности	Амплитуда изменчивости	
		Петергоф	ACE				Петергоф	ACE
2.2	8	1.70	1.90	0.20 (12%)	0.22 (13%)	0.11 (6%)	0.13 (8%)	0.20 (11%)
3.0	7	1.83	2.06	0.23 (12%)	0.28 (16%)	0.20 (11%)	0.56 (30%)	0.48 (23%)

Примечание. N – число сопоставлений.

позволило получить средние значения ОС HF для 303 дней в течение четырехлетнего периода. Из-за метеоусловий большая часть измерений была осуществлена в весеннее и летнее время. Имелись также значительные пропуски в измерениях, связанные с состоянием аппаратуры (например, немногим менее четырех месяцев с декабря 2010 по март 2011 гг.)

Среднее значение ОС HF составляло для окрестностей Санкт-Петербурга (2009–2013 гг.)  $1.93 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ . Средняя изменчивость ОС в течение дня составляла  $0.082 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$  или 4.3%. Эту величину можно считать оценкой сверху случайной погрешности измерений ОС. Среднеквадратические вариации (естественная изменчивость)

ОС HF для всего ансамбля измерений составляли  $0.38 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$  (около 20%).

На рис. 1 приведены результаты наземных спектроскопических измерений ОС HF в Петергофе за 4 года. Значения средних значений ОС HF находятся в диапазоне  $1.5–3.0 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$  с явно выраженным максимумом в январе–марте. В летнее время и осенью наблюдаются пониженные значения ОС HF. На этом же рисунке приведены доступные нам данные измерений станций NDACC Bremen (2009–2011 гг.) и Harestua (2009 и 2011 гг.). На станции Bremen ( $53.1^\circ \text{ N}$ ) значения ОС HF ниже, чем в Петергофе ( $59.9^\circ \text{ N}$ ) и Harestua ( $60.2^\circ \text{ N}$ ) в соответствии с общим широтным ходом ОС HF (см., например, [13]).

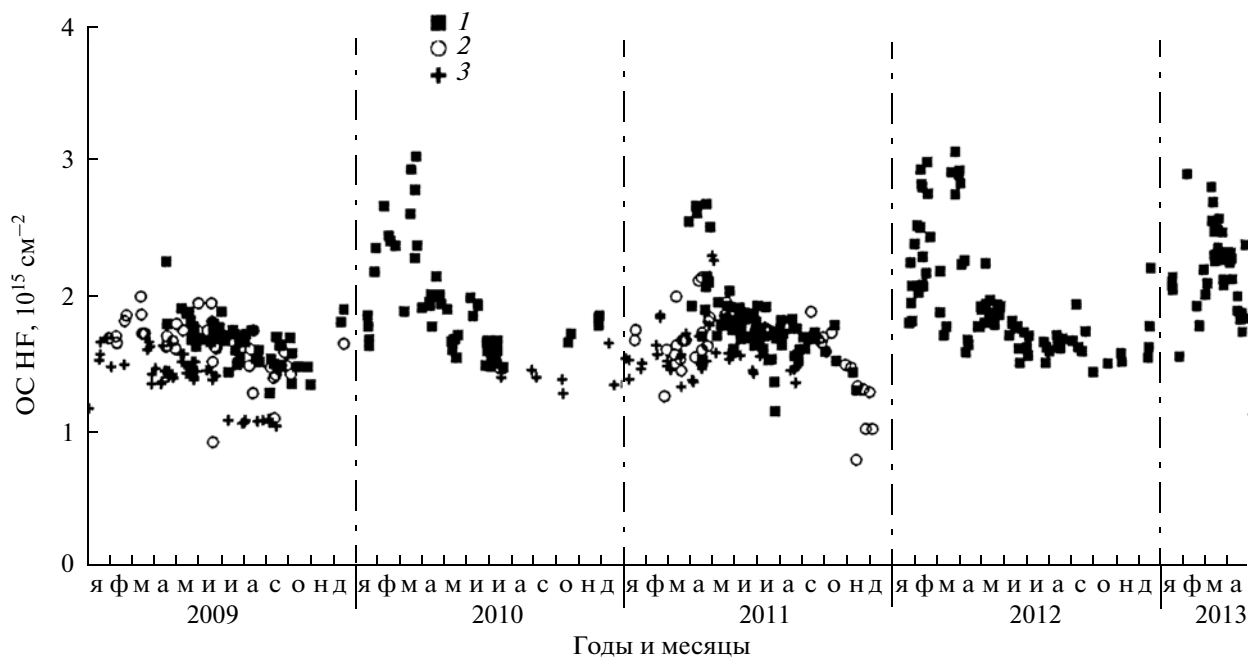


Рис. 1. Среднедневные значения ОС HF по данным Петергоф (1), Harestua (2) и Bremen (3).

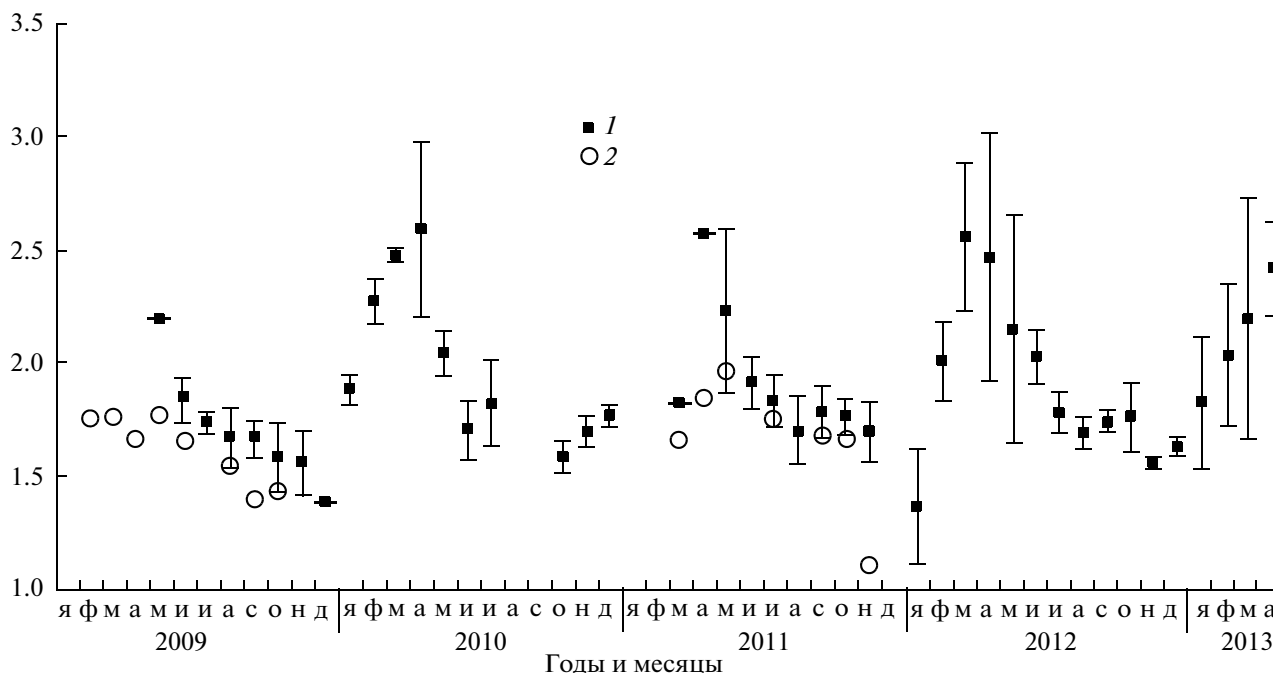


Рис. 2. Среднемесячные значения ОС HF по данным Петергоф (1) и Harestua (2). Вертикальные отрезки показывают изменчивость данных Петергоф в течение месяца.

Фотодиссоциация хлорфторуглеродов (CFC) в тропиках и стратосферный перенос определяют широтное распределение HF, которое в общих чертах характеризуется минимумом в тропической области и максимальными значениями в полярных районах. Сезонные вариации ОС HF сильно отличаются для различных широт. Они очень малы в тропиках и значительны в полярных районах. В средних и высоких широтах максимумы наблюдаются зимой—ранней весной, а минимумы — летом. Интенсивность нисходящих движений воздушных масс определяет величины ОС в разные сезоны в полярных районах. Там типичные значения ОС летом составляют  $\sim 1.0\text{--}1.5 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , а в зимне-весенний период они достигают  $1.5\text{--}2.0 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$  и более, т.е. увеличиваются на 50–100% и более. В средних широтах также наблюдаются значительные вариации ОС и, в частности, заметный их рост в зимне-весенний период за счет проникновения полярного воздуха в средние широты при разрушении зимних полярных вихрей. В этом случае ОС могут достигать  $\sim 3 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ .

Среднемесячные значения ОС HF и вариации этих значений в течение месяца для того же периода измерений приведены на рис. 2. Эти значения демонстрируют сложный сезонный ход с максимумами в конце зимы—начале весны и минимальными значениями летом и в ноябре—декабре. Изменчивость среднемесячных ОС HF максимальна

в зимне-весенний период, что обусловлено динамическими характеристиками полярного вихря. Для сравнения приведены также среднемесячные значения для Harestua, которые в большинстве случаев близки к значениям для Петергофа (напомним, что широты Петергофа и Harestua практически совпадают, но расстояние между ними порядка 1000 км). Можно отметить, что в 2012 г. наблюдалась максимальная изменчивость среднемесячных значений ОС HF в Петергофе.

На рис. 3 приведены средние для четырех лет измерений месячные значения ОС HF и их стандартные погрешности. Там же для сравнения приведены средние среднемесячные значения ОС для Harestua (по имеющемуся в доступе данным, для 2009 и 2011 гг.). С мая по декабрь наблюдается очень хорошее согласие среднемесячных ОС в Петергофе и Harestua. Зимой и в начале весны заметны существенные отличия ОС для двух пунктов наблюдений. Так, весенний максимум, наблюдающийся в данных Петергофа, в данных Harestua отсутствует. Наблюдающиеся отличия могут быть объяснены спецификой расположения полярного вихря в зимне-весенний период. Заметные превышения ОС для Петергофа обусловлены проникновением воздушных масс полярного вихря в этот район.

Сравнение наземных измерений ОС HF со спутниковыми измерениями прибора ACE-FTS

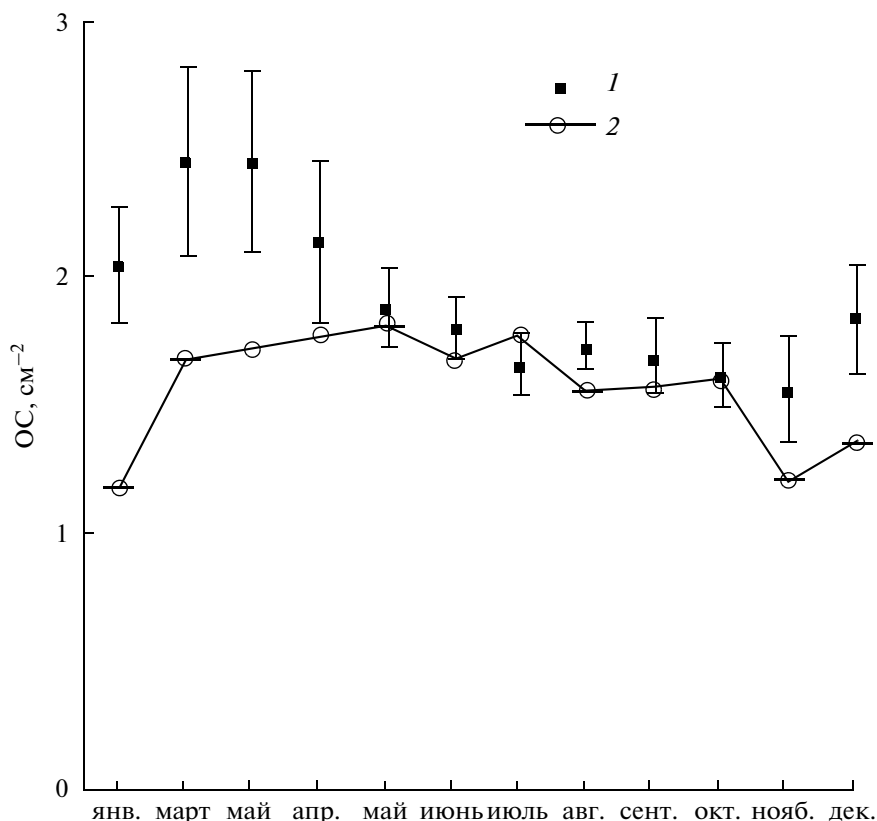


Рис. 3. Средние за 4 года среднемесячные значения ОС HF для Петергофа (1) и Harestua (2) – за 2 года. Вертикальные отрезки – стандартная погрешность среднемесячных величин.

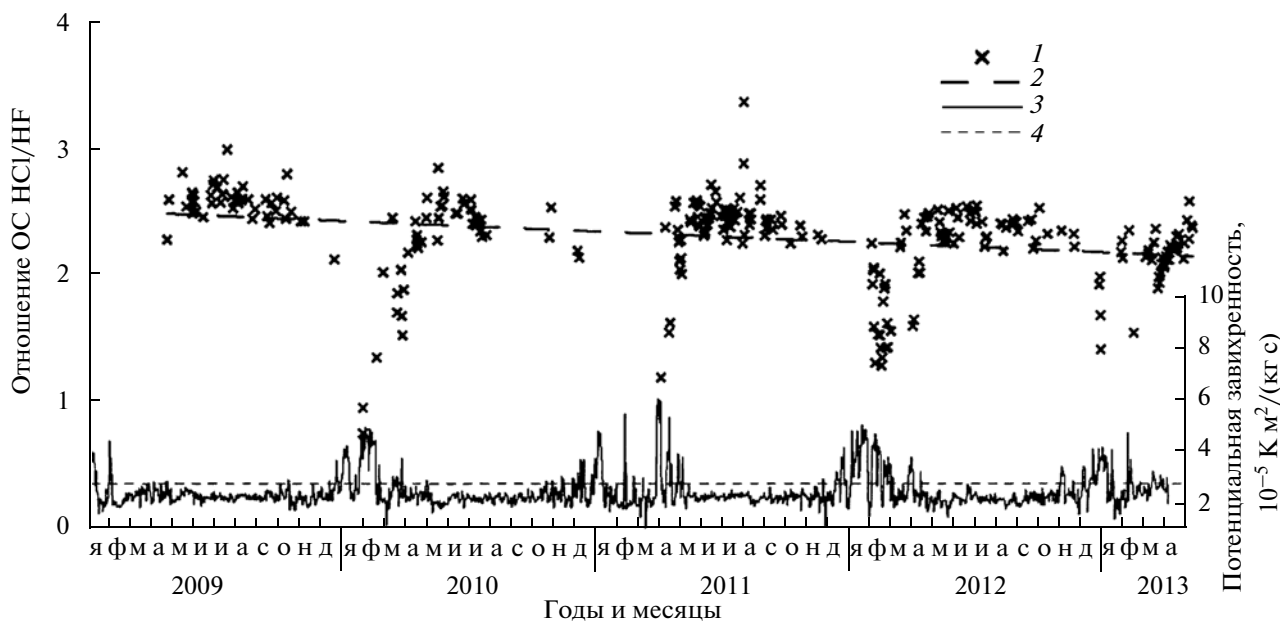
осуществлялось при измерениях в один и тот же день и пространственном смещении менее 500 км. Коллектив исследователей, проводящий эксперимент ACE, предоставляет доступ к двум версиям данных измерений прибора 2.2 и 3.0 (сайт <http://www.ace.uwaterloo.ca/data.html>). При этом для разных версий представлены разные ансамбли данных измерений.

Обе версии обработки данных ACE-FTS (таблица) дают более высокие значения ОС по сравнению с наземными измерениями. При этом в процентном отношении систематические отличия составляют для обеих версий 12%. Среднеквадратические отличия меньше для версии 2.2. Обращает на себя внимание существенное различие амплитуд изменчивости ОС HF как для двух версий обработки – 11 и 23%, так и для данных соответствующих массивов наблюдений в Петергофе, 8 и 30%. Это различие вызвано крайне малым количеством синхронных спутниковых и наземных измерений и их неравномерным распределением по сезонам. А именно, учтенные измерения версии 3, в отличие от 2.2, включают аномально высокое значение 18 февраля 2012 г., превосходящее  $2.8 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$  по данным обоих типов наблюде-

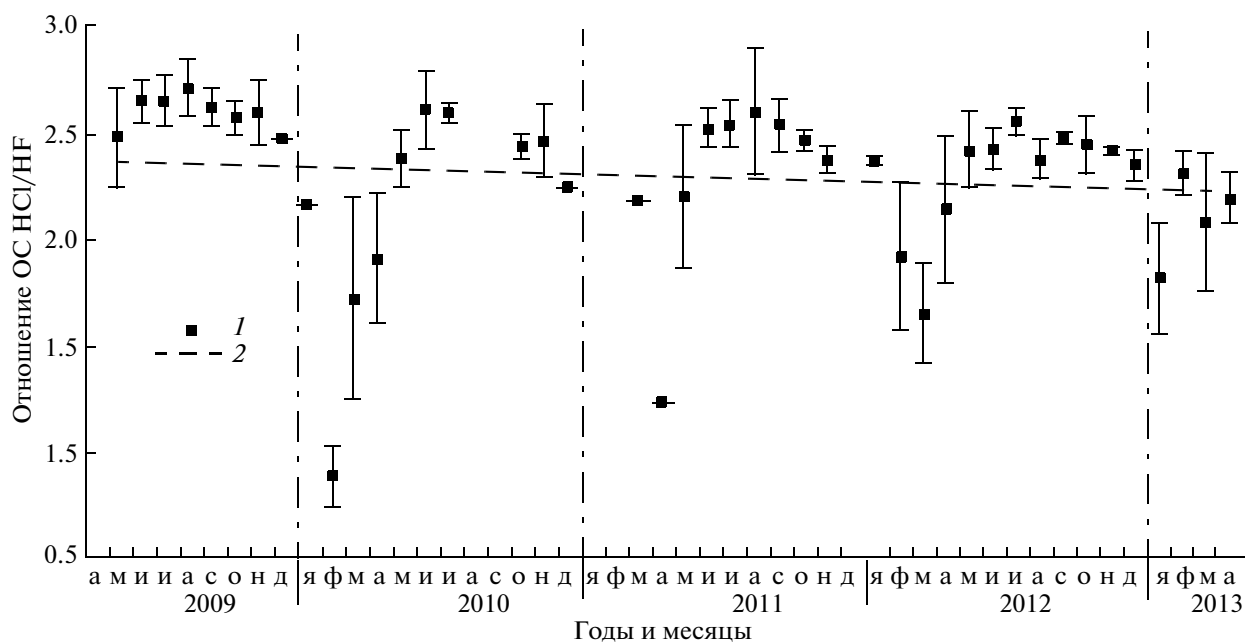
ний, при средних значениях  $1.7$  и  $1.8 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , что и приводит к указанным выше значениям изменчивости.

Важную информацию о состоянии стратосферы может дать отношение ОС HCl и HF, так как, исключая динамику благодаря химической инертности HF, оно позволяет анализировать изменение состава стратосферы за счет только химических процессов [2]. Определение ОС HCl было осуществлено с помощью интерпретации солнечных спектров, но в другой спектральной области, и более подробно будет рассмотрено в отдельной статье. В рассматриваемый период было 283 дня с одновременными измерениями ОС HF и HCl.

На рис. 4 видна структура сезонного хода: характерный минимум отношений ОС HCl к ОС HF наблюдается в декабре–марте и связан с прохождением полярного вихря с пониженным содержанием HCl в стратосфере. Максимумы отношений наблюдаются в летнее время. Присутствие полярного вихря над Петергофом характеризуется на рисунке значениями потенциальной завихренности на уровне потенциальной температуры 475 К (данные получены с сайта <http://www.ecmwf.int>). Анализ рис. 4 позволяет заметить связь между ве-



**Рис. 4.** Отношение средневзвешенных значений ОС HCl к ОС HF за весь период измерений и потенциальная завихренность. 1 – отношение средневзвешенных общих содержаний, 2 – линейная аппроксимация отношения, 3 – потенциальная завихренность, 4 – критическое значение потенциальной завихренности, превышение которого свидетельствует о наличии полярного вихря.



**Рис. 5.** Среднемесячные значения отношений ОС HCl к ОС HF за весь период измерений. Вертикальные линии характеризуют среднеквадратичную изменчивость отношения. 1 – среднемесячные отношения средневзвешенных ОС, 2 – линейная аппроксимация.

личинами отношения ОС HCl к ОС HF и потенциальной завихренности. Действительно, расчет показывает заметную отрицательную корреляцию (коэффициент корреляции  $-0.72 \pm 0.04$ ) между этими величинами. Иными словами, низ-

кие значения обсуждаемого отношения соответствуют прохождению полярного вихря в районе наблюдений.

На рис. 5 представлены среднемесячные отношения ОС HCl и HF. Вертикальные отрезки пока-

зывают СКО этих величин в течение каждого месяца. Минимум отношений HCl/HF наблюдается в зимнее и весеннее время и характеризует минимальные значения HCl в стратосфере, обусловленные фотолизом молекул HCl. Картина среднемесячных отношений на рис. 5 еще более наглядна, чем отношение среднедневных величин, так как содержит меньше точек, но сохраняет все основные особенности сезонного хода за исключением колебаний зимой 2012–2013 гг. Одной из таких общих особенностей является наличие линейного отрицательного тренда отношения ОС HCl/ОС HF. Его оценки составляют ~2.5%/год при большой погрешности оценки из-за малого периода измерений. Коэффициент детерминации этого тренда составляет 0.089, что показывает незначимость оценки полученного тренда из-за небольшой продолжительности наблюдений. Тем не менее его присутствие на рис. 4 и 5 подтверждается тем, что по данным независимых исследований ОС HCl хотя и незначительно, но уменьшается (например, по данным работ [11, 12] тренд составляет около -1%/год), а ОС HF незначительно растет [21].

### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Наземные измерения спектров солнечного ИК-излучения с высоким разрешением позволили получить значения общего содержания фтористого водорода в районе Санкт-Петербурга за четыре года измерений (2009–2013 гг.). Анализ этих данных позволил сделать следующие выводы:

1. Среднее значение ОС HF составляло для окрестностей Санкт-Петербурга (2009–2013 гг.)  $1.93 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , а среднеквадратические вариации (естественная изменчивость) для всего ансамбля измерений – около 20%. Данные измерений в Петергофе хорошо согласуются с измерениями на станциях сети NDACC (Bremen и Harestua) с учетом широтных отличий.

2. Среднемесячные значения ОС HF демонстрируют сезонный ход с максимумом в конце зимы–начале весны и минимальными значениями летом и в период ноябрь–январь. Изменчивость среднемесячных значений максимальна в зимне-весенний период. В 2012 г. наблюдалась максимальная изменчивость среднемесячных значений ОС HF в Петергофе.

3. Результаты сопоставлений наземных измерений ОС HF со спутниковыми затменными измерениями прибора ACE-FTS показали, что наземные ОС на 12% меньше спутниковых данных, а среднеквадратические отличия зависят от используемой версии обработки спутниковых данных и составляют 13 и 16% для версий 2.2, и 3.0 соответственно. Однако делать выводы о качестве

различных версий обработки данных спутниковой информации преждевременно из-за малого числа сравнений спутниковых и наземных измерений.

4. Анализ отношения ОС HCl и HF демонстрирует уменьшение этого отношения в конце зимы–весной, что свидетельствует о существенном уменьшении содержания HCl за счет фотодиссоциации. Этот минимум коррелирует с прохождением полярного вихря над Петергофом (местом измерений), о чем свидетельствует отрицательная корреляция ( $-0.72 \pm 0.04$ ) отношения ОС HCl и HF с потенциальной завихренностью. В отношениях ОС проявляется линейный тренд (предварительная оценка – 2.5%/год), хотя и недостаточно статистически достоверный, но согласующийся с независимыми данными и свидетельствующий об уменьшении содержания HCl в стратосфере за рассмотренный период и небольшом росте ОС HF.

Авторы благодарят ресурсный центр “Геомодель” (СПбГУ) за предоставление аппаратуры, использованной для измерений, проект ECMWF ERA-40 за предоставленные данные, полученные с сервера ECMWF <http://www.ecmwf.int>.

Измерения и накопление данных выполнены при финансовой поддержке гранта РФФИ № 12-05-00596, анализ данных выполнен за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-17-00096).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2006 // WMO. Rep. № 50. 2007. 572 p.
2. Chipperfield M.P., Burton M., Bell W. et al. On the use of HF as a reference for the comparison of stratospheric observations and models // J. Geophys. Res. 1997. V. 102. № D11. P. 12901–12919.
3. Zander R. Recent observations of HF and HCl in upper stratosphere // Geoph. Res. Lett. 1981. V. 8. № 4. P. 413–416.
4. Mankin V.G., Coffey M.T. Latitudinal Distributions and Temporal Changes of Stratospheric HCl and HF // J. Geophys. Res. 1983. V. 88. № C15. P. 10776–10784.
5. Zander R., Gunson M.R., Foster J.C. et al. Stratospheric CLONO<sub>2</sub>, HCL, and HF concentration profiles derived from atmospheric trace molecule spectroscopy experiment spacelab-3 observations – an update // J. Geophys. Res. – Atmospheres. 1990. V. 95. № D12. P. 20519–20525, doi: 10.1029/JD095iD12p20519.
6. Russell J.M.III., Gordley L.L., Park J.H. et al. The Halogen Occultation Experiment // J. Geophys. Res. 1993. V. 98. № D6. P. 10777–10797.
7. Beaver G.M., Russell J.M.III. The climatology of stratospheric HCL and HF observed by HALOE // Adv. Space Research. 1998. V. 21. № 10. P. 1373–1382.
8. Bernath P.F., McElroy T., Abrams M.C. et al. Atmospheric Chemistry Experiment (ACE): Mission overview // Geophys. Res. Lett. 2005. V. 32. L15S01, doi:10.1029/2005GL022386.

9. Rinsland C.P., Levine J.S., Goldman A. et al. Infrared measurements of HF and HCl total column abundances above Kitt Peak, 1977–1990 – seasonal cycles, long-term increases, and comparisons with model-calculations // *J. Geophys. Res. – Atmospheres*. 1991. V. 96. № D8. P. 15523–15540, doi: 10.1029/91jd01249.
10. Rinsland C.P., Zander R., Mahieu E. et al. Stratospheric HF column abundances above Kitt Peak (31.9 degrees N latitude): trends from 1977 to 2001 and correlations with stratospheric HCl columns // *J. Q. S. R. T.* 2002. V. 74. № 2. P. 205–216. doi: 10.1016/S0022-4073(01)00233-3.
11. 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. www.atmos-chem-phys.net/11/4669/2011/ doi:10.5194/acp-11-4669-2011.
12. Kohlhepp R., Ruhnke R., Chipperfeld 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. 3527–3557. www.atmos-chem-phys.net/12/3527/2012/ doi:10.5194/acp-12-3527-2012.
13. Поляков А.В., Тимофеев Ю.М., Поберовский А.В. и др. Сезонные вариации общего содержания фтористого водорода в атмосфере // *Изв. РАН. Физика атмосферы и океана*. 2011. Т. 47. № 6. С. 823–828.
14. Поберовский А.В. Наземные измерения ИК-спектров солнечного излучения с высоким спектральным разрешением // *Оптика атмосферы и океана*. 2010. Т. 23. № 1. С. 56–58.
15. Данные спутникового зондирования системы 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/)
16. 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.
17. 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.
18. Schneider M., Blumenstock T. Subtropical trace gas profiles determined by ground based FTIR spectroscopy at Izana (28° N, 16° W): Five year record, error analysis, and comparison with 3-D CTMs // *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 2004. V. 4. P. 5261–5301.
19. Senten C., De Maziere M., Dils B. et al. Technical Note: New ground-based FTIR measurements at Ile de La Reunion: observations, error analysis, and comparisons with independent data // *Atmos. Chem. Phys.* 2008. V. 8. P. 3483–3508.
20. Duchatelet P., Demoulin P., Hase F. et al. Hydrogen fluoride total and partial column time series above the Jungfraujoch from longterm FTIR measurements: Impact of the line-shape model, characterization of the error budget and seasonal cycle, and comparison with satellite and model data // *J. Geophys. Res.* 2010. V. 115. D22306, doi:10.1029/2010JD014677.
21. Brown A.T., Chipperfield M.P., Boone C et al. Trends in atmospheric halogen containing gases since 2004. // *J. Q. S. R. T.* V. 112. № 16. 2011. P. 2552–2566.

## GROUND-BASED MEASUREMENTS OF HF TOTAL COLUMN ABUNDANCES IN THE STRATOSPHERE NEAR ST. PETERSBURG (2009–2013)

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

*St. Petersburg State University, ul. Ul'yanovskaya 3, Peterhof, St. Petersburg, 198504 Russia*

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

Received October 15, 2013; in final form, January 10, 2014

**Abstract**—An analysis of ground-based spectroscopic measurements of hydrogen fluoride total column abundances (HF TCAs) near St. Petersburg for a 4-year period (2009–2013) is performed. The average HF TCA is  $1.93 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ , and the RMS variation (natural variability) for the measurement ensemble is about 20%. The data are in good agreement with measurements collected at the NDACC stations (Bremen and Harestua), taking into account the differences in latitude. The monthly average HF TCAs show seasonal variation with peaks in late winter and early spring and troughs in the period from November to January. The variability of the monthly averages is at a maximum in winter and spring. A comparison of the HF TCAs from ground-based measurements with those from ACE-FTS solar occultation measurements shows that the total abundances from the ground-based data are 12% lower than those from the ACE-FTS data, and the RMS differences depend on the version of the satellite data processing system, being 13 and 16% for versions 2.2 and 3.0, respectively. The calculated ratio between HCl and HF total column abundances is significantly lower in late winter and spring. The linear trend of this ratio is 2.5% per year. Although the trend statistics is insufficient due to the short observation period, the pattern is explained both by the decrease in the stratospheric HCl content and the small increase in HF TCAs over the studied period and is consistent with literature data.

**Keywords:** minor atmospheric gaseous constituents, anthropogenic pollution, ozone-depleting gases, infrared spectroscopy of the atmosphere