

УДК 551.510.42

НАЗЕМНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ФРЕОНОВ В АТМОСФЕРЕ В ОКРЕСТНОСТИ САНКТ-ПЕТЕРБУРГА (2009–2017 гг.)

© 2018 г. А. В. Поляков^{a, *}, Ю. М. Тимофеев^a, Я. А. Виролайнен^a,
М. В. Макарова^a, А. В. Поберовский^a, Х. Имхасин^a

^aСанкт-Петербургский государственный университет
Россия, 199034 Санкт-Петербург, Университетская наб. 7–9

*E-mail: a.v.polyakov@spbu.ru

Поступила в редакцию 22.09.2017 г.

После доработки 22.11.2017 г.

Приведены результаты первых в России долговременных (2009–2017 гг.) наземных спектроскопических измерений общего содержания (ОС) ряда фреонов. По данным измерений в Петергофе падение ОС CFC-11 и CFC-12 происходит со скоростью ~0.6% в год, а рост ОС HCFC-22 со скоростью ~2.7% в год, что хорошо согласуется с независимыми измерениями. Зарегистрирован сезонный ход ОС фреонов в районе Санкт-Петербурга: максимумы ОС CFC-11 и CFC-12 наблюдаются летом, а минимумы – в конце зимы и весной. Для ОС HCFC-22 наблюдаются противоположный сезонный ход с максимумом зимой и минимумом летом.

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

DOI: 10.1134/S0002351518050103

1. ВВЕДЕНИЕ

Галогенсодержащие атмосферные газы играют существенную роль в разрушении озонового слоя в атмосфере Земли [1]. Так, например, основным продуктом фотолиза CFC-11 (химическая формула CCl_3F), CFC-12 (CCl_2F_2) и HCFC-22 (CHF_2Cl), рассматриваемых нами, являются атомы хлора, играющие важную роль в разрушении стратосферного озона [2]. Кроме того, эти газы поглощают тепловое инфракрасное излучение и вносят заметный вклад в парниковый эффект [3]. Наконец, из-за длительного времени жизни (CFC-11 от 43 до 67 лет, CFC-12 от 88 до 122 лет, HCFC-22 ~ 12 лет, указанные оценки по данным различных публикаций приведены в [4]) эти газы являются хорошими индикаторами для изучения процессов переноса в верхней тропосфере и нижней стратосфере [5, 6].

Измерения содержания фреонов в атмосфере начались в 70-х годах прошлого столетия с помощью различных локальных и дистанционных методов (см., например, [7]). Приземные концентрации фреонов измеряются на ряде станций сетей Advanced Global Atmospheric Gases Experiment (AGAGE) и NOAA's Halocarbons & other Atmospheric Trace Species Group (HATS). Общее содержание (ОС) ряда фреонов уже длительное время определяется с помощью наземного спектроско-

пического ИК метода [8–10]. Первые результаты измерения ОС CFC-12 в России приведены в работе [11].

Большую роль в изучении глобального распределения содержания ряда фреонов и оценках их долговременных трендов сыграли спутниковые дистанционные методы [7]. В спутниковых наблюдениях использовались ИК затменные методы измерения по Солнцу (приборы ATMOS, ILAS, ACE) и измерения собственного ИК-излучения лимба планеты (приборы CIRRIS, CRISTA, CLAES, HIRDLS и MIPAS) [12].

Наземные и спутниковые измерения показали, что содержание фреонов в 70–80-х годах прошлого столетия постоянно возрастало, а приземные концентрации CFC-11 и CFC-12 в тропосфере достигали максимумов соответственно в 1992 и 2003 гг.. В связи с отрицательным влиянием этих газов на слой озона в сентябре 1987 г. было принято международное соглашение (Монреальский протокол) о прекращении их использования и замене в промышленности и быту другими газами [13]. В дальнейшем, благодаря введенным ограничениям, наблюдалось снижение содержания фреонов в атмосфере [14–16].

Тем не менее, HCFC-22 продолжает широко использоваться в развивающихся странах и в на-

Таблица 1. Параметры, используемые при обращении результатов спектральных измерений, и число степеней свободы полезного сигнала (Degrees of freedom of signal, DOFS [19])

Исследуемый газ	CFC-11	CFC-12	HCFC-22
Спектральный интервал, см ⁻¹	830–860	922.5–923.6	828.75–829.4
Восстанавливаемые профили	Исследуемый газ		
Восстанавливаемые ОС влияющих газов	H ₂ O, CO ₂ , O ₃ , HNO ₃ , COCl ₂	H ₂ O, CO ₂ , O ₃	H ₂ O, CO ₂ , O ₃
Спектроскопическая информация	ПЛ ¹ , HITRAN-2008, 2009		
Априорный профиль исследуемого газа	Средний профиль модели WACCM за 1980–2020 гг		
Уточняемые при решении обратной задачи параметры калибровки	Наклон (slope), изгиб (curvature), параметры синусоидального искажения (beam), глубина модуляции и сдвиг фазы интерферометра (ILS parameters) ²		
DOFS, среднее	1.3	0.9	0.8

¹ ПЛ – псевдолинии (<http://mark4sun.jpl.nasa.gov/pseudo.html>), моделирующие спектроскопические параметры поглощения CFC-11, CFC-12, HCFC-22. ² В скобках указаны термины программы SFIT4.

стоящее время наблюдается рост как его приземных концентраций, так и ОС.

2. НАЗЕМНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ СОЛНЕЧНЫХ СПЕКТРОВ

Измерения ИК спектров солнечного излучения выполнялись в г. Петергофе, пригороде Санкт-Петербурга, на станции сети NDACC (Network for the Detection of Atmospheric Composition Change) St. Petersburg (29°49'15" E 59°52'56" N, высота прибора 21 м над ур. моря). В настоящей работе мы представляем результаты измерений, полученные в период с апреля 2009 г. по март 2017 г. Спектры регистрировались прибором Bruker 125HR со спектральным разрешением 0.005 см⁻¹ [17]; преобразование интерферограмм в спектры проводилось без аподизации (boxcar). Отношение сигнал/шум, рассчитанное по темновому шуму, достигало 700, типичные значения 400–500. Измерения атмосферных параметров основаны на интерпретации ИК-спектров солнечного излучения с помощью международной программы (компьютерного кода) SFIT4 [18]. Для анализа были отобраны результаты решения обратной задачи, полученные при выполнении условий сходимости и устойчивости решения и величине спектральной невязки не более 2%.

В табл. 1 дана информация о ряде параметров решения прямой и обратной задачи (спектральные

интервалы; газы, влияющие на прозрачность атмосферы в этих интервалах и уточняемые при интерпретации спектров; другие уточняемые параметры; спектроскопическая и априорная информация и т.д.). Спектральные интервалы измерений выбираются на основе как максимизации поглощения исследуемыми газами, так одновременно и минимизации вклада поглощения прочими атмосферными газами, в первую очередь водяным паром. Поэтому мы использовали набор спектральных интервалов работы [20], так как спектральные интервалы более поздней работы [12] ориентированы на влажную тропическую атмосферу и не оптимальны для рассматриваемой станции.

Приведенные в последней строке табл. 1 величины числа степеней свободы полезного сигнала – DOFS (Degrees of freedom of signal) [19] близки 1, что свидетельствует о практическом отсутствии в спектральных измерениях информации о вертикальных профилях исследуемых газов, а только об их ОС.

На рис. 1 приведены типичные примеры функций пропускания (ФП) для условий лета 2016 г. в спектральных интервалах, использованных для измерений. Там же приведены разности между измеренными и рассчитанными (после решения обратной задачи) величинами ФП (спектральная невязка). Как правило, они невелики во всех интервалах и не превосходят долей процента. Как можно ви-

Рис. 1. Примеры ФП атмосферы различных газов в используемых спектральных окнах: а – CFC-11, б) CFC-12, в – HCFC-22 (верхние части рисунков). Нижние части рисунков – спектральные невязки в спектрах, “эксперимент минус расчет” после решения обратной задачи. Расчеты выполнены для условий измерения летом 2016 г. На рисунке (а) пропускание O₃, CO₂, COCl₂ и HNO₃ обозначено одинаково – тонкой черной линией, для всех этих газов пропускание близко 1 и соответствующие кривые большей частью взаимно перекрываются.

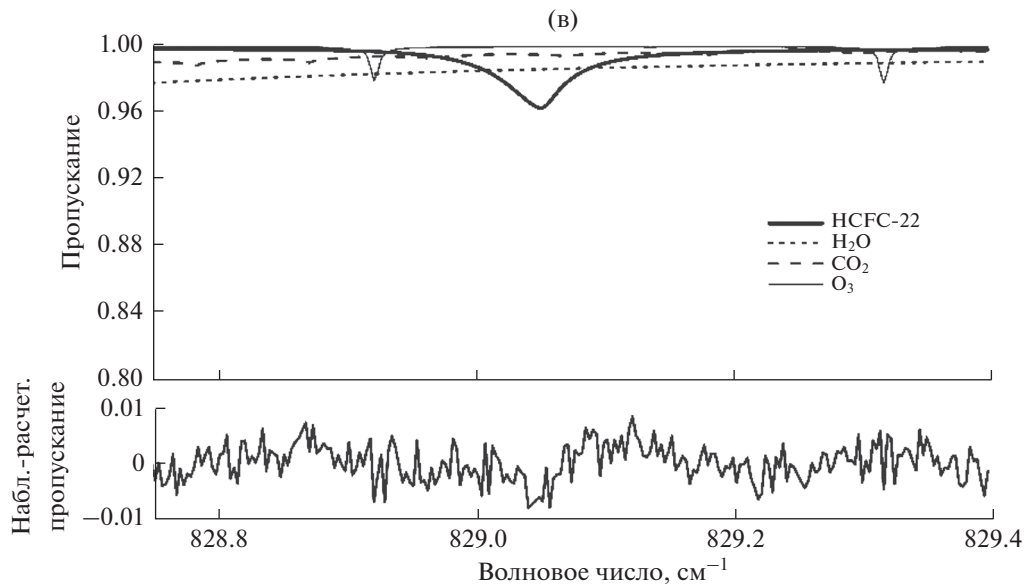
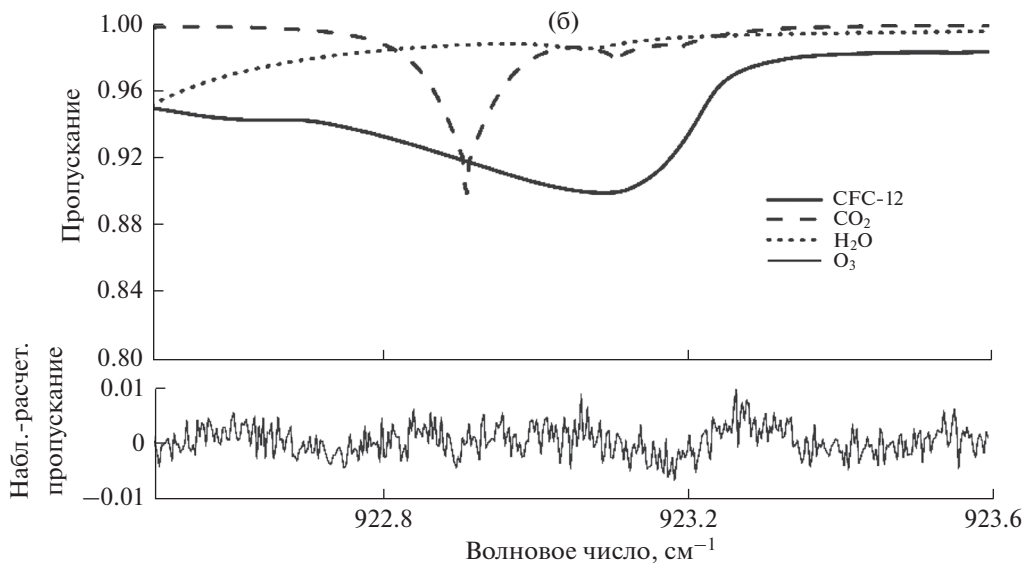
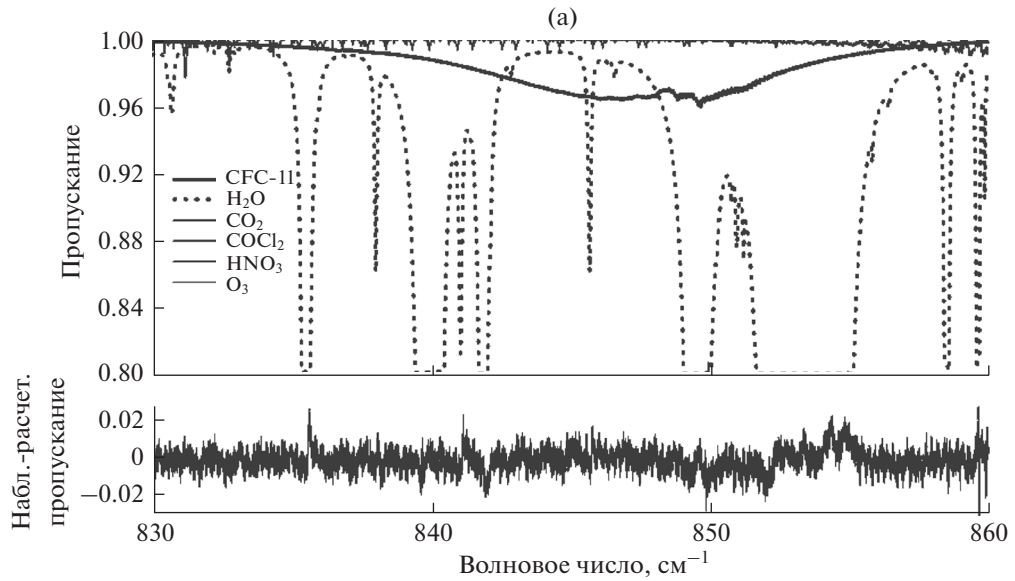


Таблица 2. Суммарные (систематические и случайные) погрешности (%) определения ОС CFC-11, CFC-12 и HCFC-22

Газ	Суммарная погрешность	
	систематическая	случайная
CFC-11	7.5	3.7
CFC-12	3.2	3.5
HCFC-22	4.6	3.4

деть из рис. 1, все три анализируемых в нашей работе газа поглощают незначительную (менее 10%) долю солнечного излучения, что приводит к относительно низкой точности измерений ОС.

Поглощение CFC-11 (рис. 1а) не превышает 4%, и фактически вся используемая спектральная область перекрывается рядом линий поглощения водяного пара, в центрах некоторых из которых наблюдается полное поглощение (на рисунке не показано из-за масштаба). Поглощение в крыльях этих линий остается заметным во всей спектральной области вплоть до удаления на несколько см^{-1} от центров линий. Очевидно, такая картина свидетельствует как о важности точного определения и задания содержания водяного пара, так и о невысокой информативности спектральных измерений относительно CFC-11 и, следовательно, невысокой точности определения его содержания в атмосфере. Тем не менее за счет большой ширины используемого спектрального интервала — 30 см^{-1} и, следовательно, большого количества используемых значений ФП (~ 6000) и соответствующего подавления случайного шума число независимых определяемых параметров (DOFS) оказывается больше, чем для двух других газов (1.3). Отметим, что ОС водяного пара, существенное для оценки CFC-11, уточнялось независимо из тех же солнечных измерений в ходе решения обратной задачи, а априорный профиль его объемной концентрации предварительно определялся для каждого дня по спектральным измерениям в специально выбранных спектральных интервалах с помощью используемой в сети NDACC программы интерпретации спектральных измерений PROFFIT [18, 21].

Рисунок 1б показывает, что максимальное поглощение для CFC-12 достигает около 10%, причем в области его поглощения частично расположены линии поглощения углекислого газа и крыло линии поглощения водяного пара. В результате DOFS оказывается в среднем даже несколько меньше 1 (0.9), что обусловлено в том числе используемым относительно узким спектральным интервалом (1.1 см^{-1}).

Поглощение HCFC-22 (рис. 1в) достигает около 4% в максимуме, и вся область поглощения также частично перекрывается крылом линии водяного пара. Используется узкий спектральный интервал (0.65 см^{-1}), как следствие, относительно малое число спектральных отсчетов, что приводит к тому, что DOFS для этого газа минимально (0.8).

3. МЕТОДИКА ИНТЕРПРЕТАЦИИ И ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Программное обеспечение SFIT4 [18], с помощью которого анализировались измеренные спектры, использует метод оптимального оценивания (статистической регуляризации) [19] и включает в себя решение прямой и обратной задач, использующее разнообразную априорную информацию и расчет оценок погрешностей получаемых решений, обусловленных многочисленными факторами — характеристиками прибора, качеством априорной информации (спектроскопические параметры, априорные профили и т.д.), условиями проведения измерений (в общем случае более 20 факторов).

SFIT4 также был использован для расчета всех основных случайных и систематических погрешностей, обусловленных измерительным шумом, сглаживанием вариации профиля в процессе решения обратной задачи, качеством разнообразной априорной информации, как то: профилей температуры, влажности и других мешающих газов, интенсивностями и полуширинами спектральных линий (и псевдолиний) и их зависимостями от температуры и давления и т.д. В табл. 2 приведены суммарные погрешности определения ОС исследуемых газов.

Случайные погрешности определения ОС исследуемых газов составляют 3.4–3.7%, систематические — 3.2–7.5%. Систематическая и случайная погрешности максимальны для CFC-11, что, в первую очередь, вызвано большой (7%) погрешностью задания параметров спектроскопии для этого газа. Погрешности задания спектроскопических параметров доминируют и при определении ОС CFC-12 и HCFC-22. Другими важнейшими факторами, влияющими на погрешности определения ОС, являются погрешности задания температуры атмосферы, погрешности фиксации высоты Солнца и сглаживание (особенно для HCFC-22).

Сравнивая наши погрешности с погрешностями работы [12], можно отметить, что средние погрешности в Петергофе в ~ 1.5 раза больше для CFC-11 и CFC-12, что обусловлено тем, что измерения в указанной выше работе проводились в более благоприятных условиях в низких широтах

Таблица 3. Основные характеристики полученных результатов

№	Газ	CFC-11	CFC-12	HCFC-22
1	Число дней измерений	502	458	390
2	Число единичных измерений	2976	2250	1631
3	Среднеквадратичная изменчивость ОС в течение дня, %	1.4	2.2	3.9

Таблица 4. Тренды ОС фреонов по измерениям в Петергофе, по данным спутниковых измерений в районе острова Ре-Юнион [12] и по данным WMO [4]

Тип измерений/период оценки тренда		Величина тренда, % (полуширина доверит. интервала для 95% вероятности)		
		CFC-11	CFC-12	HCFC-22
Наземные/04.2009–04.2017		–0.57(0.14)	–0.61(0.21)	2.73(0.34)
ACE-FTS/2004–2010		–0.9 (0.1)	–0.4 (0.1)	3.7 (0.1)
MIPAS/2004–2011		–1.07 (0.06)	–0.48 (0.05)	4.05(0.30)
WMO [4]	AGAGE, <i>in situ</i>	–0.9	–0.5	2.6
	NOAA, flask & <i>in situ</i>	–1.0	–0.5	2.5
	UCI, flask	–1.1	–0.5	2.6

(станция Réunion Island – 20° S) для сравнительно малых зенитных углов Солнца.

В табл. 3 приведены некоторые характеристики полученных в Петергофе результатов – число дней и единичных измерений, среднеквадратическая (СК) изменчивость в течение дня величин ОС. Число измерений заметно разное, как и число дней измерений для каждого газа, что определяется работой критериев сходимости и устойчивости решения и величиной спектральной невязки.

СК изменчивость ОС в течение дня характеризует суммарную изменчивость как за счет случайных погрешностей измерений, так и за счет естественной изменчивости ОС исследуемых газов. Эта СК изменчивость для CFC-11 и CFC-12 (1.4 и 2.2% соответственно) заметно меньше приведенных ранее численных оценок случайных погрешностей, а для HCFC-22 очень близка к нашим численным оценкам случайных компонент ошибок (см. табл. 2 – 3.7, 3.5 и 3.4%). По-видимому, это вызвано завышенной оценкой систематической погрешности используемого профиля температуры, задаваемой нами согласно рекомендациям NDACC, в диапазоне 1–4 К в зависимости от высоты в атмосфере.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

На рис. 2 приведены результаты измерений ОС фреонов на станции Петергоф (даны среднесуточные значения в см⁻²) за 2009–2017 гг.

Из приведенных рисунков видны следующие особенности:

1. ОС CFC-11 и CFC-12 убывают, а ОС HCFC-22 растет с течением времени. Падение обусловлено, как мы уже упоминали, запретом в 1987 г. использования указанных соединений в промышленности и в быту. Рост ОС HCFC-22 обусловлен продолжением использования этого соединения в развивающихся странах.

2. Наблюдаются заметные временные вариации ОС исследуемых газов, которые по амплитуде достигают для CFC-11 и CFC-12 ~15%, а для HCFC-22 – 30%. Стандартные отклонения ОС CFC-11 и CFC-12 составляют ~5.5%, а HCFC-22 ~11%. Эти вариации обусловлены как случайными погрешностями измерений, так и естественной изменчивостью ОС.

3. Измерения показывают сезонную изменчивость ОС исследуемых газов. Минимальные значения ОС CFC-11 и CFC-12 в Петергофе наблюдаются весной, максимальные значения – летом. ОС HCFC-22 имеет максимум зимой, а минимум – летом. Амплитуды сезонных ходов ОС фреонов заметно меняются год от года.

Результаты наших измерений позволяют оценить долговременные тренды исследуемых фреонов. Отметим, что тренды рассматриваемых газов определялись неоднократно по данным измерений приземных концентраций, наземных спектроскопических измерений ОС на разных станциях, различных спутниковых измерений

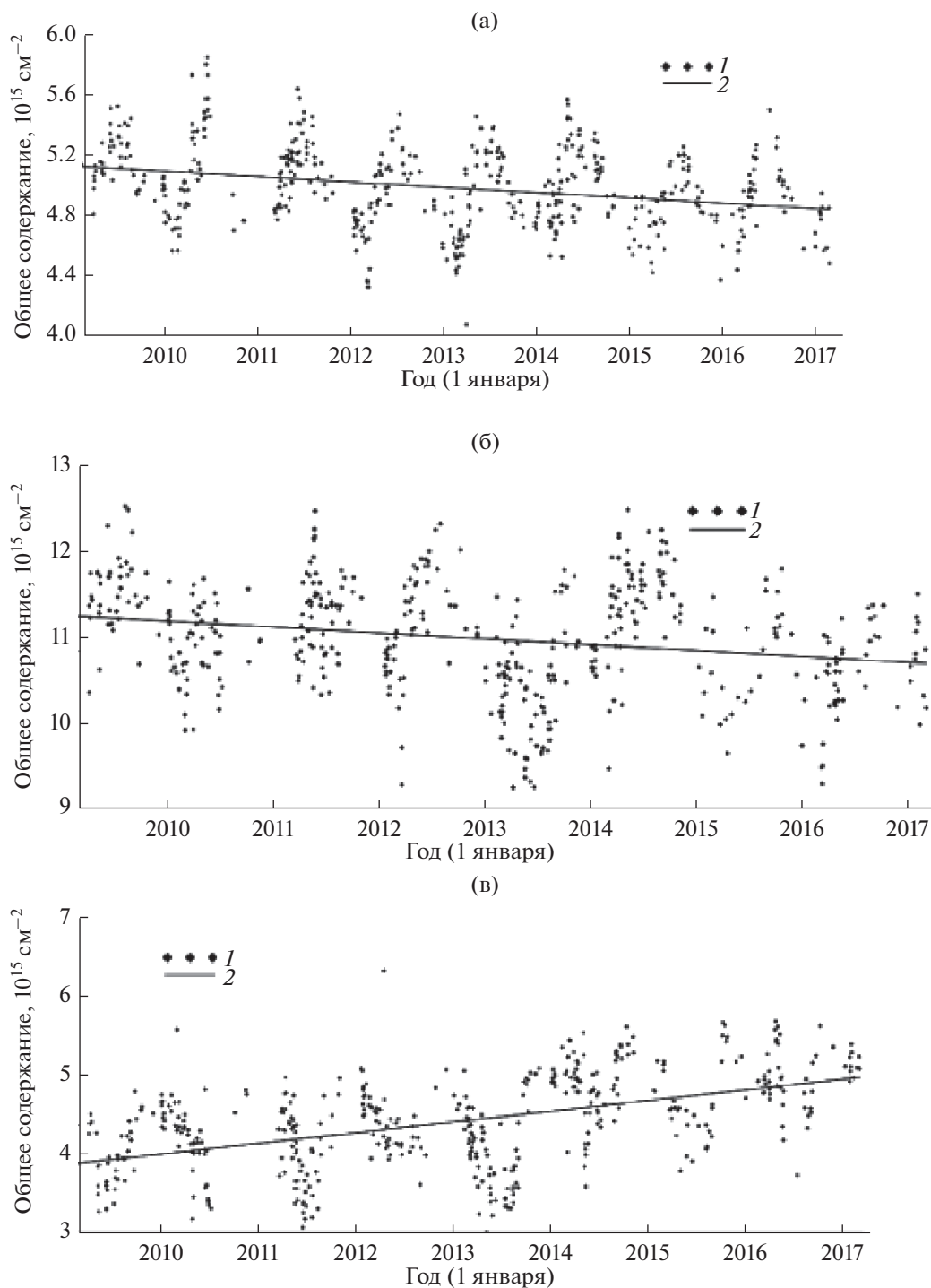


Рис. 2. Среднедневные значения ОС CFC-11 (а), CFC-12 (б) и HCFC-22 (в), измеренные в Петергофе (1) и регрессионные прямые для всего периода измерений (2).

(MIPAS, ACE и т.д.). В табл. 4 даны величины трендов и их неопределенностей по данным измерений в Петергофе. В ней же для сравнений приведены тренды, полученные по данным спутниковых измерений приборами ACE-FTS и

MIPAS [12], и данные отчета WMO [4]. Сравнения показывают, с учетом различия анализируемых временных периодов измерений, различных рассматриваемых характеристик (общих содержаний, содержаний в отдельных слоях и

приземных концентраций), а также пространственных усреднений, различные данные достаточно хорошо согласуются.

Глобальный тренд CFC-11 по всем независимым оценкам хорошо согласован в пределах погрешностей, и может быть оценен величиной 1%. При этом измерения в Петергофе показывают заметно меньшую величину, как видно из табл. 4, что, вероятно, связано с влиянием мегаполиса. Для CFC-12 все оценки величины тренда согласуются в пределах приведенных погрешностей. Для HCFC-22 из таблицы можно заметить различие между оценками тренда, полученными по спутниковым (3.7 и 4.05%) и наземными (2.5–2.73%) измерениям приземных концентраций, которые проведены в фоновых условиях.

5. АНАЛИЗ ИЗМЕРЕНИЙ

Временные вариации содержания фреонов исследовались по данным наземных и спутниковых измерений. Так, наземные измерения [8] для арктических регионов обнаружили схожую с Петергофом сезонную зависимость ОС CFC-12 (максимум – летом) и отсутствие таковой для ОС CFC-11. В измерениях на станции Юнгфрау отмечается, что сезонные вариации CFC-11, CFC-12 и HCFC-22 демонстрируют подобное же поведение – максимальные ОС летом – осенью и минимальные – в конце зимы – начале весны [22]). Представленные в презентации [23] данные измерений ОС рассматриваемых газов на станции NDACC Eureka (89.05° N, 86.42° W) также близки к указанным выше зависимостям. Спутниковые приборы (MIPAS, ACE-FTS, HIRDLS) использовали лимбовую геометрию измерений и поэтому в основном давали информацию о содержании исследуемых газов в стратосфере. Сравнениям климатологии содержания CFC-11 и CFC-12, полученных с помощью указанных приборов, посвящен обзор [24]. По данным указанных выше спутниковых измерений сезонные и межгодовые вариации ОС CFC-11 определяются квазидвухлетними осцилляциями (QBO) в тропиках и годичным циклом в высоких широтах (см., например, [25]). Годовой цикл в высоких широтах определяется нисходящими потоками воздуха в зимнем полярном вихре, что было зарегистрировано всеми тремя спутниковыми приборами в Северном полушарии.

В работе [12] приведены результаты анализа сезонного хода содержания CFC-11, CFC-12 и HCFC-22 в слое 6–30 км, полученного с помощью спектроскопических наземных измерений на станциях южного полушария Saint-Denis и Maïdo на острове Ре-Юнион (~20° S) и данных

измерений спутникового прибора MIPAS. Оба типа измерений дают сходные вариации – значения максимальны в феврале–апреле (лето–начало осени в южном полушарии) и минимальны – в августе–октябре (конец зимы–начало весны), но вариации значительно меньшие по амплитуде, чем наблюдаемые нами вариации ОС в Петергофе. Последнее объясняется тем, что в работе [12] не учитывается слой 0–6 км.

6. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Приведены основные особенности наземных измерений спектров прямого солнечного ИК-излучения Фурье-спектрометром высокого спектрального разрешения в районе Санкт-Петербурга (Петергоф), использованных для определения ОС CFC-11, CFC-12 и HCFC-22.

Показано, что поглощение солнечного излучения исследуемыми газами невелико и не превышает в среднем 10%.

2. Дана информация об особенностях интерпретации наземных измерений спектров солнечного ИК излучения с помощью международной программы SFIT4. Суммарные систематические и случайные погрешности определения ОС CFC-11, CFC-12 и HCFC-22 находятся в диапазоне 3.2–7.5% и 3.4–3.7% соответственно.

3. Проведены первые в России долговременные регулярные наземные спектроскопические измерения ОС ряда фреонов в России (2009–2017 гг.). Показано, что ОС CFC-11 и CFC-12 убывает, а ОС HCFC-22 растет с течением времени. Падение и рост обусловлены запретом использования CFC-11 и CFC-12 в промышленности и в быту и продолжением использования HCFC-22 в ряде развивающихся стран. По данным измерений в Петергофе падение ОС CFC-11 и CFC-12 происходит со скоростью ~0.6% в год, а рост ОС HCFC-22 со скоростью ~2.7% в год, что достаточно хорошо согласуются с независимыми измерениями, учитывая различия методов и мест измерений.

4. Зарегистрирован сезонный ход ОС фреонов в районе Санкт-Петербурга: максимумы ОС CFC-11 и CFC-12 наблюдаются летом, а минимумы – в конце зимы и весной. Для ОС HCFC-22 наблюдается противоположный сезонный ход с максимумом зимой и минимумом летом. Особенности сезонного хода требуют дальнейших исследований и моделирования.

Наземные спектроскопические измерения выполнены на оборудовании ресурсного центра “Гео-модель” при поддержке гранта РНФ 14-17-00096, сбор и предварительный анализ данных о содержании газов профинансированы грантом РФФИ 18-05-00426.

Работа выполнена в Санкт-Петербургском государственном университете.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. WMO. Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2010, World Meteorological Organization, Global Ozone Research and Monitoring Project—Report No. 52. Geneva: WMO, 2011. 517 p.
2. Molina M.J., Rowland F.S. Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone // *Nature*. 1974. V. 249. № 5460. P. 810–812. doi 10.1038/249810a0
3. Lashof D.A., Ahuja D.R. Relative contributions of greenhouse gas emissions to global warming // *Nature*. 1990. V. 344. P. 529–531. doi 10.1038/344529a0
4. WMO, Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2014, World Meteorological Organization, Global Ozone Research and Monitoring Project—Report No. 55, Geneva, Switzerland, 2014, 416 p.
5. Hoffmann L., Riese M. Quantitative transport studies based on trace gas assimilation // *Adv. Space Res.* 2004. V. 33. P. 1068–1072. doi 10.1016/S0273-177(03)00592-1
6. Lovelock J.E. Atmospheric fluorine compounds as indicators of air movements // *Nature*. 1971. V. 230. Issue 5293. P. 379. doi 10.1038/230379a0
7. Kellmann S., von Clarmann T., Stiller G.P., Eckert E., Glatthor N., Hopfner M., Kiefer M., Orphal J., Funke B., Grabowski U., Linden A., Dutton G.S., Elkins J.W. Global CFC-11 (CCl₃F) and CFC-12 (CCl₂F₂) measurements with the Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding (MIPAS): retrieval, climatologies and trends // *Atmos. Chem. Phys.* 2012. V. 12. P. 11857–11875. doi 10.5194/acp-12-11857-2012
8. Notholt J. FTIR measurements of HF, N₂O and CFCs during the Arctic polar night with the moon as light source, subsidence during winter 1992/93 // *Geophys. Res. Lett.* 1994. V. 21. P. 2385–2388. doi 10.1029/94GL02351
9. Zander R., Mahieu E., Demoulin P., Duchatelet P., Servais C., Roland G., Delbouille L., De Mazière M., Rinsland C.P. Evolution of a dozen non-CO₂ greenhouse gases above Central Europe since the mid-1980s // *Environ. Sci.* 2005. V. 2. Issue 2–3. P. 295–303.
10. Rinsland C.P., Goldman A., Mahieu E., Zander R., Chiou L.S., Hannigan J. W., Wood S.W., Elkins J.W. Long-term evolution in the tropospheric concentration of chlorofluorocarbon 12 (CCl₂F₂) derived from high-spectral resolution infrared solar absorption spectra: retrieval and comparison with in situ surface measurements // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 2005. V. 92. P. 201–209.
11. Яговкина И.С., Поляков А.В., Поберовский А.В., Тимофеев Ю.М. Спектроскопические измерения общего содержания фреона CFC-11 // *Изв. РАН. Физика атмосферы и океана*. 2011. Т. 47. № 2. С. 204–207.
12. Zhou M., Vigouroux C., Langerock B., Wang P., Dutton G., Hermans C., Kumps N., Metzger J.-M., Toon G., De Mazière M. 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.
13. Murdoch J.C., Sandler T. The voluntary provision of a pure public good: The case of reduced CFC emissions and the Montreal Protocol // *J. Public. Econ.* 1997. V. 63. P. 331–349. doi 10.1016/S0047-2727(96)01598-8
14. Elkins J., Thompson T., Swanson T., Butler J., Hall B., Cummings S., Fisher D., Raffo A. Decrease in the growth rates of atmospheric chlorofluorocarbons 11 and 12 // *Nature*. 1993. V. 364. P. 780–783. doi 10.1038/364780a0
15. Montzka S., Butler J.H., Myers R. C., Thompson T.M., Swanson T.H., Clarke A.D., Lock L.T., Elkins J.W. Decline in the tropospheric abundance of halogen from halocarbons: Implications for stratospheric ozone depletion // *Science*. 1996. V. 272. P. 1318–1322. doi 10.1126/science.272.5266.1318
16. Walker S., Weiss R., Salameh P. Reconstructed histories of the annual mean atmospheric mole fractions for the halocarbons CFC-11, CFC-12, CFC-113, and carbon tetrachloride // *J. Geophys. Res.—Oceans*. 2000. V. 105. P. 14285–14296. doi 10.1029/1999JC900273
17. Timofeyev Yu., Virolainen Ya., Makarova M., Poberovsky A., Polyakov A., Ionov D., Osipov S., Imhasin H. Ground-based spectroscopic measurements of atmospheric gas composition near Saint Petersburg (Russia) // *J. Mol. Spectr.* 2016. V. 323. P. 2–14.
18. Hase F., Hannigan J.W., Coffey M., Goldman A., Hopfner M., Jones N.B., Rinsland C.P., Wood S.W. Intercomparison of retrieval codes used for the analysis of high-resolution, ground-based FTIR measurements // *J.Q.S.R.T.* 2004. V. 87. P. 25–52.
19. Rodgers C.D. Inverse methods for atmospheric sounding. Theory and practice. Ser. on Atmospheric, Oceanic and Planetary Physics. V. 2. Singapore—New Jersey—London—Hong—Kong: World Scientific, 2000. 238 p.
20. Mahieu E., Rinsland C.P., Gardiner T., Zander R., Demoulin P., Chipperfield M.P., Ruhnke R., Chiou L.S., De Mazière M. Recent trends of inorganic chlorine and halogenated source gases above the Jungfraujoch and Kitt Peak stations derived from high-resolution FTIR solar observations. EGU General Assembly 2010, Katlenburg-Lindau, Germany, 2–7 May 2010, European Geophysical Society, 2010. <https://core.ac.uk/download/pdf/13465722.pdf>.
21. Virolainen Y.A., Timofeyev Y.M., Kostsov V.S., Ionov D.V., Kalinnikov V.V., Makarova M.V., Poberovsky A.V., Zaitsev N.A., Imhasin H.H., Polyakov A.V., Schneider M., Hase F., Barthlott S., Blumenstock T. Quality assessment of integrated water vapour measurements at St. Petersburg site, Russia: FTIR vs. MW and GPS techniques // *Atmos. Meas. Tech.* 2017. V. 10. P. 4521–4536.
22. Mahieu E., Bader W., Franco B. Recent results derived from regular ground-based FTIR observations at the Jungfraujoch and other NDACC stations // ACE Science Team Meeting, 20–21 May, 2015.
23. Conway S., Strong K., Kolonjari F., Walker K.A., Mahieu E., Bernath P.F., Boone C.D. CFC-11, CFC-12 and HCFC-22 retrievals at Eureka, Nunavut, Canada / Joint TCCON / NDACC IRWG Meeting, Toronto, ON, 8–12 June 2015.
24. Tegtmeier S., Hegglin M.I., Anderson J., Funke B., Gille J., Jones A., Smith L., Clarmann T. von, Walker K.A. The

- SPARC Data Initiative: comparisons of CFC-11, CFC-12, HF and SF₆ climatologies from international satellite limb sounders // *Earth Syst. Sci. Data*. 2016. V. 8. P. 61–78.
25. *Kellmann S., von Clarmann T., Stiller G.P., Eckert E., Glatthor N., Höpfner M., Kiefer M., Orphal J., Funke B., Grabowski U., Linden A., Dutton G.S., Elkins J.W.* Global CFC-11 (CCI3F) and CFC-12 (CCI2F2) measurements with the Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding (MIPAS): retrieval, climatologies and trends // *Atmos. Chem. Phys.* 2012. V. 12. P. 11857–11875. doi 10.5194/acp-12-11857-2012

Ground-Based Measurements of Total Column of Freons Near Saint-Petersburg (2009–2017)

© 2018 A. V. Polyakov^{1, *}, Yu. M. Timofeyev¹, Ya. A. Virolainen¹, M. V. Makarova¹, A. V. Polerovskii¹, and H. K. Imhasin¹

¹*Saint-Petersburg state university,
Universitetskaya Emb., 7–9, St. Petersburg, 199034 Russia*

**E-mail: a.v.polyakov@spbu.ru*

The results of the first in Russia long-term (2009–2017) ground-based spectroscopic measurements of the total content (TC) of a number of freons are presented. According to measurements in Petergof, the CFC-11 and CFC-12 TCs decreased with the rate of about 0.6% per year, and the HCFC-22 TC increased with the rate of about 2.7% per year, that agrees well with data of independent measurements. The seasonal behavior of freons in the St. Petersburg area was also registered. The CFC-11 and CFC-12 maxima were observed in the summer, and the minima – at the end of winter and in the spring. The opposite seasonal trend with a maximum in winter and a minimum in summer was revealed for HCFC-22 TC.

Keywords: chlorofluorocarbons (freons), total content in the atmosphere, ground-based transmittance method.