

УДК: 551.510.42

СОДЕРЖАНИЕ НИТРАТА ХЛОРА В АТМОСФЕРЕ НАД САНКТ-ПЕТЕРБУРГОМ

© 2015 г. Я. А. Виролайнен*, Ю. М. Тимофеев*, А. В. Поберовский*,
О. Кирнер**, М. Хёпфнер***

*Санкт-Петербургский государственный университет ул. Ульяновская, 1
198504 Санкт-Петербург, Петергоф

E-mail: yana.virolainen@spbu.ru

**Технологический Институт Карлсруэ, Вычислительный Центр им. К. Штайнбуха
Германн-фон-Гельмгольц-Платц 1
76344 Эггенштайн-Леопольдсхафен, Германия

***Технологический Институт Карлсруэ, Институт метеорологии и исследования климата,
Германн-фон-Гельмгольц-Платц 1
76344 Эггенштайн-леопольдсхафен, Германия

Поступила в редакцию 17.10.2013 г., после доработки 30.01.2014 г.

Впервые в России проведены наземные измерения общего содержания (ОС) нитрата хлора ClONO_2 в атмосфере с помощью инфракрасного Фурье-спектрометра (ФС) Bruker IFS-125HR. Средняя величина погрешности измерений ОС ClONO_2 , выполненных в 2009–2012 гг. в Петергофе, составляет $(25 \pm 10)\%$. Результаты сопоставлены с измерениями аналогичными приборами на станциях сети NDACC, со спутниковыми измерениями прибором MIPAS, а также с результатами численного моделирования ОС ClONO_2 с помощью химико-климатической модели EMAC. Сезонный ход ОС ClONO_2 одинаков для трех рассмотренных станций наблюдений (Петергоф, Kiruna и Eureka) с максимумом в феврале–марте, ярче выраженным в более высоких широтах. Выявлены высокие корреляции ($R = 0.7–0.9$) между данными спутникового прибора MIPAS, данными наземных измерений вблизи Санкт-Петербурга и рассчитанными по модели EMAC значениями. В среднем результаты моделирования меньше как наземных, так и спутниковых измерений. Как показал анализ сезонного хода среднемесячных значений ОС ClONO_2 в районе Санкт-Петербурга, это различие обусловлено недооценкой моделью максимальных значений ОС ClONO_2 в атмосфере.

Ключевые слова: Озоноразрушающие газы, нитрат хлора, Фурье-спектроскопия.

DOI: 10.7868/S0002351515010113

1. ВВЕДЕНИЕ

Нитрат хлора (ClONO_2), наряду с хлористым водородом (HCl), является основным резервуаром активных соединений хлора в стратосфере. Молекулы ClONO_2 играют важную роль в процессах каталитического разрушения озона [1, 2]. Количество разрушаемого озона в реакциях с участием хлорных соединений определяется соотношением между активными (озоноразрушающими) газами, такими как Cl и ClO и неактивными газами-резервуарами ClONO_2 и HCl. Поэтому для понимания процессов, происходящих в озоносфере, необходимо регулярно измерять содержание обоих газов-резервуаров активного хлора.

Впервые данные по содержанию ClONO_2 в стратосфере были получены с помощью спектроскопических измерений прямого солнечного из-

лучения в ИК-области с аэростатов [3] и со спутника прибором ATMOS (Atmospheric Trace Molecule Spectroscopy) [4]. В последующие годы содержание ClONO_2 измерялось с помощью космических приборов ATMOS, ILAS, MIPAS, ACE (см., например, [5–8]). Наземные спектроскопические измерения содержания ClONO_2 впервые были осуществлены на станциях Jungfraujoch [9] и McMurdo [10]. В дальнейшем наземные измерения ClONO_2 осуществлялись на многих станциях международной измерительной сети NDACC (Network for the Detection of Atmospheric Composition Change) [11].

В данной работе приведены результаты первых в России измерений общего содержания (ОС) ClONO_2 с помощью инфракрасного Фурье-спектрометра (ФС) Bruker IFS-125HR высокого спектрального разрешения вблизи Санкт-Петербурга

Таблица 1. Характеристики измерений ФС Bruker и данные для интерпретации спектров

Параметр	Характеристика
Спектроскопия	НITRAN 2008
Профили температуры T(p)	Дневные профили NCEP
Используемые спектральные окна, см ⁻¹	779.0–779.8 780.0–780.3 780.3–781.3
Используемая климатология (априорные профили)	WACCM (одна для всех сезонов)
Влияющие газы	H ₂ O, CO ₂ , O ₃ , HNO ₃ , C ₂ H ₂
Спектральное разрешение	~0.008 см ⁻¹ при аподизации Norton-Beer medium [20]
Место измерений	Петергоф (59.88° N 29.82° E)
Период измерений	04.2009–03.2012 (89 дней)

в 2009–2012 гг. [12]. В статье проведено сопоставление результатов с наземными измерениями ОС ClONO₂ на ближайших станциях NDACC, со спутниковыми измерениями прибором MIPAS (Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding) [13], а также с результатами численного моделирования ОС ClONO₂ для Санкт-Петербурга с помощью химико-климатической модели EMAC [14].

2. НАЗЕМНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ ОС ClONO₂

Для интерпретации результатов ИК-измерений солнечного излучения в настоящей работе использовался программный комплекс PROFFIT [15], разработанный в Технологическом институте университета Карлсруэ (Германия) и использующийся на ряде станций международной измерительной сети NDACC. Для расчетов ОС ClONO₂ для каждого дня спектрометрических измерений задавались профили давления и температуры NCEP (National Center for Environmental Prediction), основанные на спутниковых и радиозондовых измерениях [16], а также априорная информация о профилях содержания ClONO₂ и влияющих газов (см. табл.1) по данным численной модели WACCM (The Whole Atmosphere Community Climate Model) [17]. Для решения обратной задачи использовался алгоритм, основанный на методе регуляризации Тихонова–Филлипса [18, 19].

Основная информация об особенностях измерений ФС Bruker и интерпретации получаемых спектров приведена в табл. 1.

При интерпретации спектров первоначально восстанавливался вертикальный профиль содержания исследуемого газа, который потом интегрировался для получения ОС. Отметим, что в течение дня число измерений составляло от 1 до 18 спектров (типичные значения 5–6 спектров).

В данной статье анализируются результаты определения среднедневных значений ОС ClONO₂,

т.е. полученные отдельные измерения ОС осреднялись за день. Измерения солнечного излучения выполнялись с разностью хода 180 см⁻¹, для обращения использовались спектры, полученные с широко используемой в Фурье-спектроскопии функцией аподизации Norton-Beer medium [20], спектральное разрешение при этом составляло 0.008 см⁻¹. Из-за слабоселективного поглощения плавные по спектру систематические погрешности измерения сильно влияют на результат восстановления ОС ClONO₂, поэтому все измеренные спектры были подвергнуты строгому отбору на предмет отсутствия в них существенных систематических погрешностей. В результате за все время измерений для определения ОС ClONO₂ были отобраны 374 спектра за 89 дней измерений.

Следует отметить, что линии поглощения ClONO₂ довольно слабые, функция пропускания в них составляет 0.98–0.99, поэтому погрешность определения ОС достаточно велика. Для оценки суммарной погрешности измерения ОС ClONO₂ нами были рассмотрены следующие типы погрешностей:

- приборные (случайный шум измерений, погрешности задания аппаратной функции, положения нулевого уровня сигнала, точности наведения следящей системы);

- методические (качество спектроскопической информации различных газов, точность задания амплитуды и привязки солнечных линий);

- неопределенность задания условий измерений (вертикальных профилей температуры).

В табл. 2 перечислены задаваемые погрешности основных из указанных выше параметров, влияющих на точность определения ОС ClONO₂, их относительный вклад в систематическую и случайную погрешность измерения, а также итоговые погрешности (систематическая, случайная и полная) для одного из типичных дней измерений. Вклад других источников ошибок в суммар-

Таблица 2. Характеристики погрешностей, вносимые различными источниками ошибок измерения ОС ClONO₂

Источник	Величина	$\Psi_{\text{сист}}$	$\Psi_{\text{случ}}$	$ \sigma_{\text{сист}} $	$\sigma_{\text{случ}}$	Σ
Сдвиг нулевой линии спектра	0.5%	0.5	0.5	1.48 (12%)	1.48 (12%)	2.09 (17%)
Эффективность модуляции	1%	0.5	0.5	0.12 (1%)	0.12 (1%)	0.17 (1.4%)
Фазовая ошибка	0.01 рад					
Температурный профиль	1К (<9 км)	0.3	0.7	0.02 (0.2%)	0.16 (1.3%)	0.16 (1.3%)
	2К (9–35 км)					
	5К (>35 км)					
Интенсивность спектральных линий	10%	1.0	0.0	1.13 (9%)	0	1.13 (9%)
Полуширина спектральных линий	5%					
Шум измерений	Из невязки	0.0	1.0	0	1.17 (10%)	1.17 (10%)
Вклад всех ошибок				1.87 (15%)	1.90 (16%)	2.67 (22%)

Примечание. $\Psi_{\text{сист}}$ и $\Psi_{\text{случ}}$ – веса систематической и случайной компонент погрешности, $\sigma_{\text{сист}}$ и $\sigma_{\text{случ}}$ – величины систематической и случайной погрешности, Σ – полная погрешность, в 10^{14} см^{-2} .

ную погрешность измерения ОС меньше на несколько порядков.

Отметим, что систематическая погрешность приведена по модулю. Она может вносить как положительный, так и отрицательный вклад в суммарную систематическую погрешность. Так, например, для ошибок задания аппаратной функции вклад может быть положительным, для ошибок спектроскопической информации – отрицательным, знак вклада погрешностей задания температурного профиля также может зависеть от высоты [21].

Из таблицы хорошо видно, что погрешность измерения ОС ClONO₂ (как систематическая, так и случайная) в основном определяется погрешностью задания нулевого уровня сигнала. В этот источник погрешности входят все континуальные источники, в том числе спектральные подставки, задание континуального поглощения, синусоидальные добавки в спектр за счет хода лучей в оптической схеме прибора и т.д. Вклад этих ошибок тем выше, чем меньше содержание исследуемого газа в атмосфере на пути распространения излучения. В случайную погрешность также вносит существенный вклад шум измерений, который можно уменьшить за счет осреднения результатов большего числа идущих подряд наблюдений. При расчете систематической погрешности также нельзя пренебрегать погрешностью задания спектроскопической информации, которая, как правило, уменьшается с каждой последующей версией базы сданных спектральных линий атмосферных газов [22].

Подводя итог анализу погрешностей определения ОС ClONO₂ ФС Bruker в Петергофе, следует отметить, что средняя величина погрешности измерений по всему ансамблю составляет (25 ± 10)%, при этом ее случайная составляющая – (18.7 ± 7.3)%, систематическая – (17.6 ± 7.3)%. В зимнее и весеннее время за счет более высоких

значений ОС относительная погрешность меньше. Летом же, когда молекулы ClONO₂ активно распадаются под действием фотолиза, относительная погрешность больше. Для сравнения укажем, что в работе [23] для ФС Bruker станции Kiruna (67.84° N и 20.41° E) указана погрешность единичного измерения ОС ClONO₂ – 29%, в работе [24] для ФС Bruker станции Thule (76.53° N , 68.74° W) – погрешность 23% (со случайной составляющей – 15% и систематической – 8%).

ОС ClONO₂ определяется на целом ряде станций NDACC, оборудованных ФС высокого спектрального разрешения Bruker 120M, 120HR и 125HR (последняя модификация ФС функционирует на станции СПбГУ в Петергофе). В качестве иллюстрации возможностей наземной Фурье-спектрометрии приведем на рис. 1 временной ход ОС ClONO₂, полученный на станции Петергоф и на двух станциях NDACC Северного полушария, сведения об ОС ClONO₂ на которых в исследуемый период времени (2009–2012 гг.) имелись в свободном доступе на сервере NDACC [11]. Данные приведены для станций Eureka в Канаде (80.05° N и 86.42° W) и Kiruna в Швеции. Более близкая к Петергофу – станция Kiruna находится в 1000 км к северу-северо-западу, станция Eureka – в 4000 км в том же направлении. В целом, анализируя рисунок, можно видеть, что сезонный ход ОС одинаков для всех рассматриваемых станций. В более высоких широтах абсолютный максимум ОС ClONO₂ выше и, соответственно, сильнее его изменчивость. Это обусловлено фотохимическими и динамическими процессами в стратосфере, связанными с образованием и распадом циркулярного вихря, а также с весенней солнечной активностью.

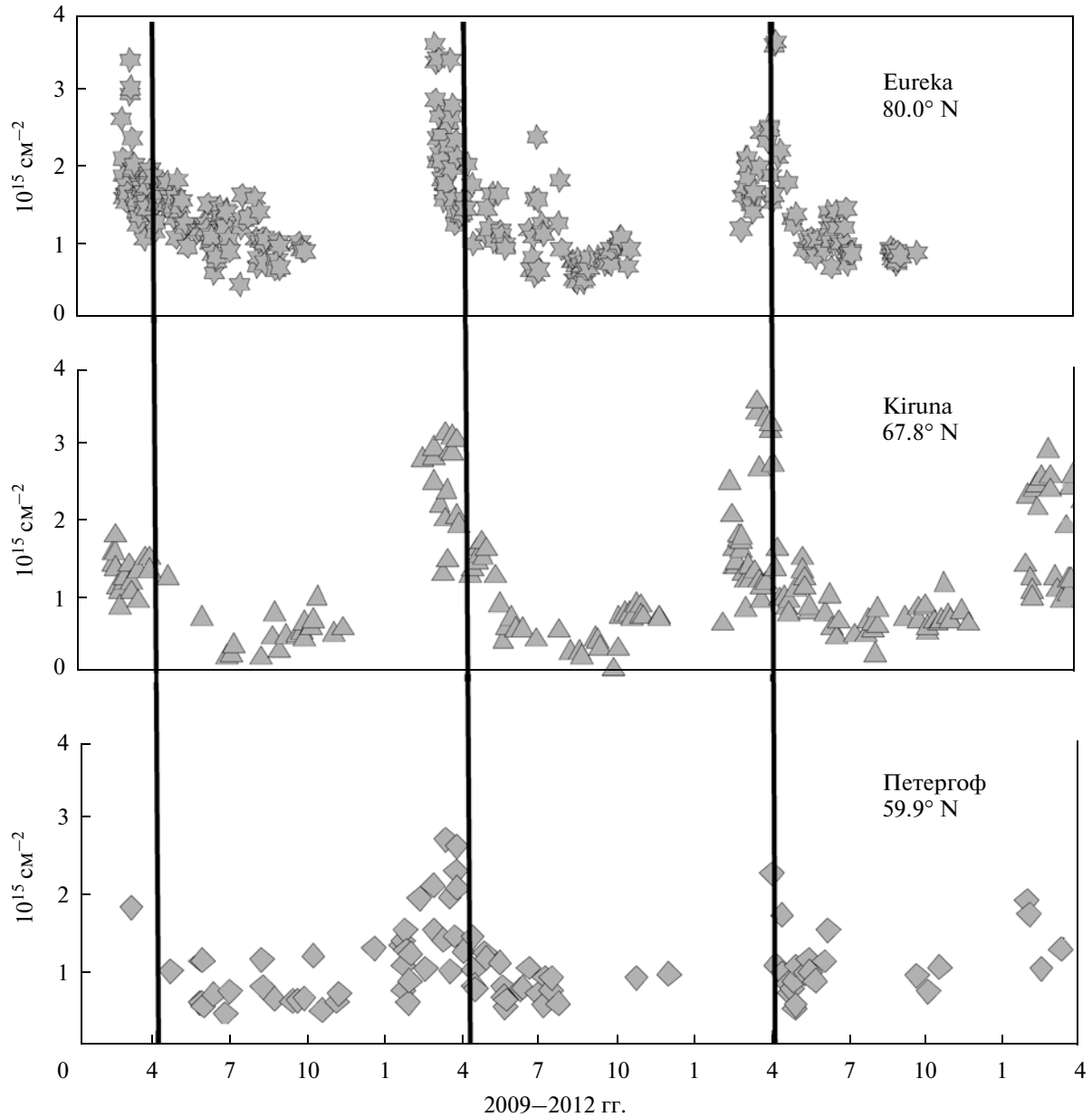


Рис. 1. Временной ход ОС ClONO₂ на станции Петергоф и станциях NDACC в 2009–2012 гг.

3. СОПОСТАВЛЕНИЕ НАЗЕМНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ ОС ClONO₂ СО СПУТНИКОВЫМИ ДАННЫМИ MIPAS И С РЕЗУЛЬТАТАМИ МОДЕЛИРОВАНИЯ EMAC

Сопоставления проводились на основе расчетов коэффициента корреляции R и трех характеристик рассогласования ансамблей (на уровне среднедневных значений):

– среднеквадратическое (СК) рассогласование: $S = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - y_i)^2}$,

– среднее рассогласование: $M = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - y_i)$,

– стандартное отклонение от среднего рассогласования:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - y_i - M)^2}. \quad (1)$$

Прибор MIPAS (Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding) выполнял лимбовые измерения собственного излучения атмосферы в области 685–2410 см⁻¹ на спутнике Envisat с марта

Таблица 3. Статистические характеристики сопоставляемых ансамблей ОС ClONO₂

Ансамбль	Среднее по ансамблю, 10 ¹⁵ см ⁻²	Сравнение	S, %	M, %	σ, %	R
Brucker	1.19 ± 0.56	Brucker – MIPAS	29	+0.8	29	0.80 ± 0.06
EMAC	1.12 ± 0.39	Brucker – EMAC	32	+6.6	32	0.73 ± 0.07
MIPAS	1.18 ± 0.53	MIPAS – EMAC	22	+5.8	21	0.88 ± 0.03

Примечание. (Наземные измерения Brucker, спутниковые – MIPAS, моделирования – EMAC) – 43 реализации.

2002 по апрель 2012 г. [13]. Для сопоставления с результатами наземных измерений ОС ClONO₂ в Петергофе нами использовались данные IMK (Institute for Meteorology and Climate Research Технологического института Карлсруэ) MIPAS версии V5R_CLONO2_220 [25]. Данные отбирались в радиусе 500 км от станции Петергоф. В работе [26] исследовались тренды ОС ClONO₂, начиная с 2004 г. Авторами было показано, что для утренних и вечерних (дневных и ночных) измерений наблюдаются различные значения содержания ClONO₂, так как днем, под воздействием солнечного света, молекула ClONO₂ распадается, в ночные часы концентрация ClONO₂ опять возрастает. В максимуме концентрации (28–32 км) отношение смеси ClONO₂ для вечерних и утренних значений различается до 10%. Таким образом, для сравнения со среднедневными наземными измерениями ClONO₂ отбирались только дневные измерения MIPAS (в районе местного полудня). Если в радиус 500 км от наземной станции попадало несколько спутниковых измерений профилей отношения смеси, то они осреднялись. Затем профили интегрировались по высоте с учетом измеренных профилей температуры и давления. Отметим, что рекомендованные для использования данные измерений MIPAS находятся в высотных пределах от 13 до 45 км, т.е. интегрирование идет по большей части стратосферы, тропосфера при этом исключается из расчетов.

Во второй строке табл. 3 приведены средние значения по ансамблю из 43 дней наземных измерений ОС ClONO₂ в Петергофе, а также статистические характеристики (1) сопоставления этого ансамбля с согласованным ансамблем измерений спутниковым прибором MIPAS. Относительные величины, здесь и далее, приведены к значениям абсолютных величин первого из перечисленных ансамблей.

В первую очередь, отметим высокие корреляции ($R = 0.8$) между спутниковыми и наземными данными (последний столбец таблицы). Кроме того, видно, что систематических различий между двумя ансамблями практически не наблюдается, превышение наземных измерений над спутниковыми в пределах 1% может быть следствием неучета тропосферного содержания ClONO₂ в

спутниковых данных. В работе [7] тропосферное содержание оценивается в 1–3%, в зависимости от станции наблюдения. В профилях WACCM [16], взятых в качестве начального приближения и климатологической информации для Санкт-Петербурга, содержание тропосферного ClONO₂ составляет около 2% от ОС. СК отклонение от среднего рассогласования оценивается в 29%, оно может быть вызвано погрешностями измерения обоих приборов. Напомним, что погрешность измерения ОС ClONO₂ ФС Brucker в среднем составляет 25%, погрешность же измерения вертикального профиля отношения смеси ClONO₂ прибором MIPAS – 8–14% при вертикальном разрешении 2.5–9 км для слоев ниже 40 км [24]. Лучшее СК согласие данных MIPAS и EMAC, вероятно, объясняется более высокой точностью измерений MIPAS.

В работе [7] для ряда станций NDACC приведены оценки сопоставления измерений ОС ClONO₂ наземными ФС Brucker с измерениями MIPAS. Для станций северного полушария, находящихся на широтах от 60° до 80°, были получены следующие оценки: Spitsbergen (78.92° N 11.93° E) – (–0.9 ± ± 26.4)%, Thule (–6.9 ± 24.9)%, Kiruna (–8.3 ± ± 20.1)%, Harestua (60.21° N 10.75° E) – (+10.8 ± ± 24.3)%. Эти данные были получены при условии отбора данных MIPAS, выполненных на расстоянии не более 400 км от наземной станции и по времени не более 4 часов разницы. Таким образом, значения рассогласований со спутниковыми измерениями для станции Петергоф (+0.8 ± 29)% хорошо вписываются в общую статистику сопоставлений данных наземных Фурье-спектрометров Brucker и данных спутниковых измерений MIPAS и подтверждают сделанные ранее выводы о качестве измерений MIPAS.

Для более детального рассмотрения корреляций между наземными и спутниковыми данными приведем рис. 2а, на котором представлено рассеяние результатов измерений обоими приборами. Видно, что при низких (фоновых) значениях ОС ClONO₂ (в основном летние измерения) точки плотно расположены вокруг “нулевой” кривой. Наблюдается только два дня, когда значения ОС, полученные ФС Brucker, значительно меньше значений, измеренных прибором MIPAS. При более

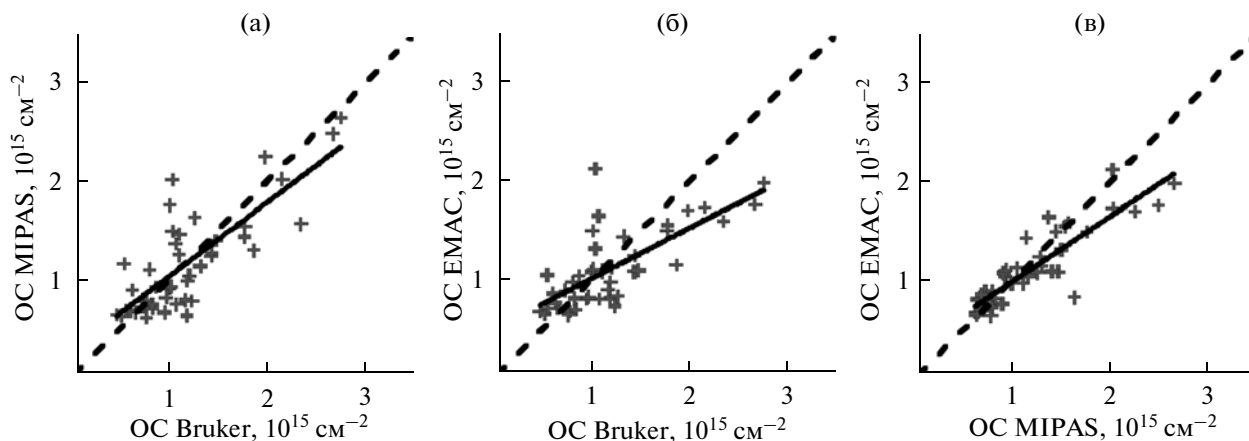


Рис. 2. Сопоставление данных по ОС ClONO_2 , полученных на основе наземных измерений Bruker, спутниковых измерений MIPAS и по данным моделирования EMAC.

высоких значениях ОС наблюдаются большие значения в наземных измерениях, что может быть следствием неучета тропосферного (ниже 13 км) содержания ClONO_2 в спутниковых измерениях.

Кроме сопоставления данных ФС Bruker со спутниковыми данными, мы также сопоставили наши измерения с данными моделирования. Химическая климатическая модель EMAC (ECHAM/MESSy Atmospheric Chemistry model), с которой проводились сравнения измеренных в Петергофе ОС ClONO_2 , была разработана в институте химии им. Макса Планка в Майнце и подробно описана в работе [14], использование модели в применении к анализу метеорологических данных – в работе [27].

Переданные нам научной группой IMK (Карлсруэ) данные по ОС ClONO_2 получены из результатов моделирования EMAC с горизонтальным разрешением $2.8^\circ \times 2.8^\circ$ (T42) на 39 вертикальных слоях от 0 до 80 км и имеют шаг по времени – 11 часов. Для сопоставления с осредненными за день значениями спектрометрических измерений ОС ClONO_2 были взяты только те значения модельных ОС, которые по времени попадали в световой день (как правило, с 9 до 19 часов). В третьей строке табл. 3 и на рис. 2б приведены результаты сопоставления двух ансамблей. Дни сопоставления были взяты те же, что и при сравнении с данными MIPAS. Эти дни были специально отобраны из условия наличия всех данных, чтобы единообразно проанализировать три ансамбля. Из таблицы видно, что между наземными измерениями ClONO_2 и его моделированием корреляции значимые ($R = 0.73$), в то же время наблюдается превышение в среднем ОС по наземным измерениям на $(6.6 \pm 32)\%$, то же соответственно наблюдается при сравнении данных моделирования со спутниковыми измерениями, превышение измерений на $(5.8 \pm 21)\%$. Коэффи-

циент корреляции между двумя ансамблями в последнем случае выше (0.88). Анализируя рис. 2, можно видеть, что точки сконцентрированы вдоль прямой, отличающейся от “нулевой”, т.е. для более высоких значений ОС ClONO_2 модель недооценивает его содержание по сравнению с наземными измерениями. Аналогичная картина наблюдается и при сравнении данных моделирования со спутниковыми измерениями (рис. 2в).

В работе [28] проведено сопоставление данных измерений различных наземных станций с результатами моделирования и показано, что в среднем для всех станций (12 станций на различных широтах Северного и Южного полушария) за период 2000–2009 гг. модельные расчеты ОС ClONO_2 превышают наземные измерения на $(30.1 \pm 90.6)\%$. При этом для трех станций северного полушария широтного диапазона $60^\circ\text{--}80^\circ$ (Thule, Kiruna и Harestua) наблюдается занижение данных моделирования зимой и ранней весной и завышение фоновых значений в летне-осеннее время. Для станции Eureka данные моделирования EMAC завышены в течение всего года, значительнее зимой и весной. Отметим, что сопоставление выполнялось только для среднемесячных значений ОС ClONO_2 .

На рис. 3 показан сезонный ход среднемесячных значения ОС ClONO_2 в районе Санкт-Петербурга по данным всех трех ансамблей (43 реализации). Отметим, что все данные относятся к периоду 2009–2012 гг. Как и для большинства средне- и высокоширотных станций северного полушария [28], для Санкт-Петербурга наблюдается занижение результатов моделирования по сравнению с натурными измерениями, как наземными, так и спутниковыми, в период максимального содержания ClONO_2 в атмосфере. В то же время в остальные месяцы данные моделирования хорошо согласу-

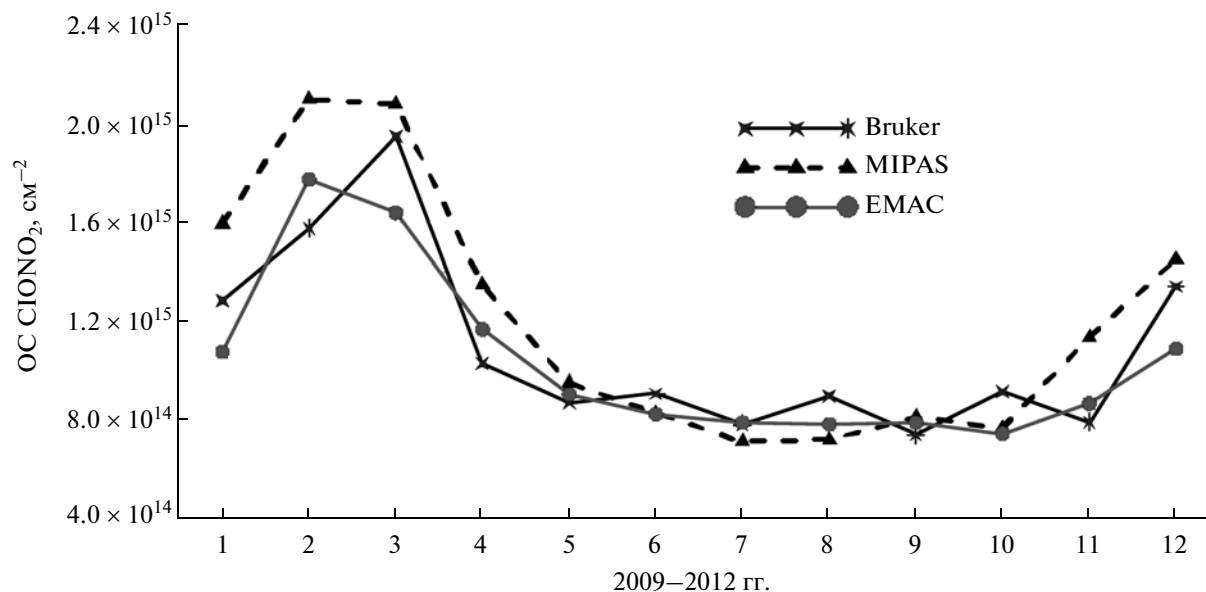


Рис. 3. Сезонный ход среднемесячных значений ОС ClONO₂ в районе Санкт-Петербурга по данным за 2009–2012 гг. (43 реализации), полученный на основе наземных (Bruker), спутниковых (MIPAS) измерений и данных моделирования (EMAC).

ются с результатами наземных измерений (за исключением августа).

Следует отметить, что вследствие небольшой выборки (всего 43 реализации за три года измерений) проведенное сопоставление наземных, спутниковых и модельных ансамблей имеет предварительный характер, при этом, однако, хорошо отражая общие тенденции, наблюдающиеся на различных станциях NDACC.

4. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Приведены результаты первых в России измерений общего содержания ClONO₂ по спектрам солнечного излучения высокого разрешения инфракрасным Фурье-спектрометром Bruker IFS-125HR вблизи Санкт-Петербурга в 2009–2012 гг. Осуществлены сопоставления этих измерений с наземными измерениями на ближайших станциях NDACC, со спутниковыми измерениями прибором MIPAS, а также с результатами численного моделирования с помощью химико-климатической модели EMAC.

1. Линии поглощения ClONO₂ в земной атмосфере достаточно слабые, поэтому погрешность определения его ОС велика. Средняя величина погрешности измерений ОС ClONO₂ ФС Bruker в Петергофе составляет $(25 \pm 10)\%$, ее случайная компонента – $(18.7 \pm 7.3)\%$, систематическая – $(17.6 \pm 7.3)\%$. Эти значения погрешностей хорошо согласуются с данными других станций NDACC.

2. Сезонный ход ОС ClONO₂ одинаков для трех рассмотренных станций наблюдений (Петергоф, Kiruna и Eureka) с максимум в феврале–марте. В более высоких широтах абсолютный максимум ОС ClONO₂ больше и его изменчивость сильнее от года к году.

3. Наблюдаются высокие корреляции ($R = 0.8$) между измерениями спутникового прибора MIPAS и наземными данными (Петергоф). Систематических различий между двумя ансамблями не наблюдается. Среднеквадратические рассогласования со спутниковыми измерениями для станции Петергоф ($\pm 29\%$) хорошо вписываются в общую статистику сопоставлений данных наземных ФС Bruker и данных спутниковых измерений MIPAS и подтверждают выводы о качестве измерений MIPAS.

4. Наблюдаются значимые корреляции между наземными измерениями ОС ClONO₂ и рассчитанными по модели EMAC значениями ($R = 0.73$), при этом в среднем результаты моделирования меньше как наземных, так и спутниковых измерений ОС ClONO₂ на $(6.6 \pm 32)\%$ и $(5.8 \pm 21)\%$ соответственно. Коэффициент корреляции между ансамблем моделирования и измерений MIPAS составляет 0.88.

5. Сравнения сезонного хода среднемесячных значения ОС ClONO₂ в районе Санкт-Петербурга в период максимальных концентраций ClONO₂ в атмосфере показывает занижение результатов моделирования по сравнению с натурными измерениями, как наземными, так и спутниковыми. Это же наблюдается и для большинства средне- и

высокоширотных станций Северного полушария [28]. В то же время для большинства месяцев года (за исключением августа) данные моделирования хорошо согласуются с результатами наземных измерений.

Экспериментальные исследования проведены на аппаратуре РЦ “Геомодель” СПбГУ при финансовой поддержке гранта РФФИ № 12-05-00598 и проектов СПбГУ 11.0.44.2010 и 11.37.28.2011. Обработка и анализ данных выполнены за счет финансирования по гранту Российского научного фонда № 14-17-00096. Авторы благодарят ESA за предоставление спектральных данных MIPAS уровня 1b.

Работа выполнена в Санкт-Петербургском государственном университете.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Solomon S. Stratospheric Ozone Depletion: A Review of Concepts and History // *Rev. Geophys.* 1999. V. 37. № 3. P. 275–316.
2. Nassar R., Bernath P.F., Boone C.D. et al. A global inventory of stratospheric chlorine in 2004. // *J. Geophys. Res.* 2006. V. 111. D22312. doi:10.1029/2006JD007073.
3. Murcray D.G., Goldman A., Murcray F.H. et al. Stratospheric Distribution of ClONO₂ // *Geophys. Res. Lett.* 1979. V. 6. № 11. P. 857–859.
4. Zander R., Rinsland C.P., Farmer C.B. et al. Observation of several chlorine nitrate (ClONO₂) bands in stratospheric infrared spectra // *Geophys. Res. Lett.* 1986. V. 13. № 8. P. 757–760.
5. Rinsland C.P., Gunson M.R., Salawitch R.J. et al. ATMOS/ATLAS-3 measurements of stratospheric chlorine and reactive nitrogen partitioning inside and outside the November 1994 Antarctic vortex // *Geophys. Res. Lett.* 1996. V. 23. № 17. P. 2365–2368.
6. Nakajima H., Sugita T., Irie H. et al. Measurements of ClONO₂ by the Improved Limb Atmospheric Spectrometer (ILAS) in high-latitude stratosphere: New products using version 6.1 data processing algorithm // *J. Geophys. Res.* 2006. V. 111. D11S01. doi:10.1029/2005JD006441.
7. Hopfner M., von Clarmann T., Fischer H. et al. Validation of MIPAS ClONO₂ measurements // *Atmos. Chem. Phys.* 2007. № 7. P. 257–281.
8. Mahieu E., Zander R., Duchatelet P. et al. Comparisons between ACE-FTS and ground-based measurements of stratospheric HCl and ClONO₂ loadings at northern latitudes // *Geophys. Res. Lett.* 2005. V. 32. № 15. P. L15S08. doi:10.1029/2005GL022396.
9. Zander R., Demoulin P. Spectroscopic evidence for the presence of the v₄ – Q branch of chlorine nitrate (ClONO₂) in ground-based infrared solar spectra // *J. Atmos. Chem.* 1998. № 6. P. 191–200.
10. Farmer C.B., Toon G.C., Schaper P.W. et al. Stratospheric trace gases in the spring 1986 Antarctic atmosphere // *Nature.* 1987. № 329. P. 126–130.
11. Ftp-сайт с базами данных <http://ndacc.org/>
12. Поберовский А.В. Наземные измерения ИК-спектров солнечного излучения с высоким спектральным разрешением // *Оптика атмосферы и океана.* 2010. Т. 23. № 1. С. 56–58.
13. Fischer H., Birk M., Blom C. et al. MIPAS: an instrument for atmospheric and climate research // *Atmos. Chem. Phys.* 2008. № 8. P. 2151–2188.
14. Jöckel P., Tost H., Pozzer A. et al. The atmospheric chemistry general circulation model ECHAM5/MESy1: consistent simulation of ozone from the surface to the mesosphere // *Atmos. Chem. Phys.* 2006. № 6. P. 5067–5104.
15. 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.Q.S.R.T.* 2004. V. 87. № 1. P. 25–52.
16. Lait L., Newman P., Schoeberl R. Using the Goddard Automailer // 2005. URL <http://code916.gsfc.nasa.gov/Dataservices>.
17. Park M., Randel W.J., Kinnison D.E. et al. Hydrocarbons in the upper troposphere and lower stratosphere observed from ACE-FTS and comparisons with WACCM // *J. Geophys. Res.* 2013. V. 118. № 4. P. 1964–1980.
18. Phillips D. A technique for the numerical solution of certain integral equations of the first kind // *J. ACM.* 1962. V. 9. № 1. P. 84–97.
19. Тихонов А.Н. О решении некорректно поставленных задач и методе регуляризации // *ДАН*. 1963. Т. 151. № 3. С. 501–504.
20. Norton H., Beer R. New apodizing functions for Fourier spectrometry // *J. Opt. Soc. Am.* 1976. V. 66. № 3. P. 259–264.
21. Schneider M., Hase F. Technical Note: Recipe for monitoring of total ozone with a precision of around 1 DU applying mid-infrared solar absorption spectra // *Atmos. Chem. Phys.* 2008. № 8. P. 63–71.
22. Rothman L.S., Gordon I.E., Barbe A. et al. The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database // *J.Q.S.R.T.* 2009. V. 110. № 9–10. P. 533–572.
23. Kohlhepp R., Barthlott S., Blumenstock T. et al. Trends of HCl, ClONO₂, and HF column abundances from ground-based FTIR measurements in Kiruna (Sweden) in comparison with KASIMA model calculations // *Atmos. Chem. Phys.* 2011. № 11. P. 4669–4677.
24. Hannigan J.W., Coffey M.T., and Goldman A. Semiautonomous FTS Observation System for Remote Sensing of Stratospheric and Tropospheric Gases // *J. Atmos. Oceanic Technol.* 2009. № 26. P. 1814–1828.
25. von Clarmann T., Hopfner M., Kellmann S. et al. Retrieval of temperature, H₂O, O₃, HNO₃, CH₄, N₂O, ClONO₂ and ClO from MIPAS reduced resolution nominal mode limb emission measurements // *Atmos. Meas. Tech.* 2009. № 2. P. 159–175.
26. Brown A.T., Chipperfield M.P., Boone C. et al. Trends in atmospheric halogen containing gases since 2004 // *J.Q.S.R.T.* 2011. V. 112. № 16. P. 2552–2566.
27. Wetzel G., Oelhaf H., Kirner O. et al. Diurnal variations of reactive chlorine and nitrogen oxides observed by MIPAS-B inside the January 2010 Arctic vortex // *Atmos. Chem. Phys.* 2012. № 12. P. 6581–6592.
28. Kohlhepp R., Ruhnke R., Chipperfield M.P. et al. Observed and simulated time evolution of HCl, ClONO₂, and HF total column abundances // *Atmos. Chem. Phys.* 2012. № 12. P. 3527–3556.

Chlorine Nitrate in the Atmosphere over St. Petersburg

Ya. A. Virolainen^a, Yu. M. Timofeyev^a, A. V. Poberovskii^a, O. Kirner^b, and M. Hoepfner^c

^a St. Petersburg State University, Ul'yanovskaya ul. 1, Peterhof, St. Petersburg, 198504 Russia

^b Karlsruhe Institute of Technology, Steinbuch Center for Computing,
Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

^c Karlsruhe Institute of Technology, Institute for Meteorology and Climate Research (IMC),
Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

Received October 17, 2013; in final form, January 30, 2014

Abstract—Ground-based measurements of the total chlorine nitrate (ClONO₂) in the atmosphere have been taken for the first time in Russia using the Bruker IFS-125HR infrared (IR) Fourier spectrometer (FS). The average error of the total ClONO₂ measurements, performed in 2009–2012 in Peterhof, is $(25 \pm 10)\%$. The results have been compared with measurements performed using similar devices at the NDACC network, Michelson Interferometer for Passive Atmospheric Sounding (MIPAS) satellite measurements, and the total ClONO₂ numerical simulation (performed using the EMAC chemical climatic model). The total ClONO₂ seasonal variations are similar for three considered observation stations (Peterhof, Kiruna, and Eureka) with the maximum in February–March, which is more pronounced at higher latitudes. High correlations ($R = 0.7–0.9$) between the MIPAS satellite data, ground-based measurements near St. Petersburg, and the values calculated using the EMAC model have been revealed. The modeling data are on average smaller than the data of the ground-based and satellite measurements. An analysis of the seasonal variations in the total ClONO₂ monthly average values in the St. Petersburg region indicated that this difference is caused by the fact that the model underestimated the maximal total ClONO₂ values in the atmosphere.

Keywords: Ozone-depleting gases, chlorine nitrate, Fourier spectroscopy.