

УДК: 551.510.42

СОПОСТАВЛЕНИЕ НАЗЕМНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ O_3 , HNO_3 , HCl И NO_2 С ДАННЫМИ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

© 2016 г. Я. А. Виrolайнен*, Ю. М. Тимофеев*, А. В. Поляков*, Д. В. Ионов*,
О. Кирнер**, А. В. Поберовский*, Х. Имхасин*

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

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

Поступила в редакцию 17.12.2014 г., после доработки 12.02.2015 г.

Химико-климатические модели газового состава атмосферы позволяют моделировать пространственно-временные вариации малых газовых составляющих атмосферы (МГС), а также прогнозировать их изменения. Важное значение имеют проверка и усовершенствование моделей на основе сравнения с экспериментальными данными. Для района Санкт-Петербурга (на станции СПбГУ Петергоф) проведено сопоставление данных глобальной модели ЕМАС с данными наземных спектрометрических измерений общего содержания (ОС) ряда МГС (озон, HNO_3 , HCl и NO_2) за 2009–2012 гг. Детально проанализированы как среднесуточные величины ОС, так и среднемесячные значения за период. Показано, что сезонные зависимости ОС исследованных газов достаточно хорошо качественно воспроизводятся моделью ЕМАС. В то же время выявлен ряд рассогласований, в том числе систематических, между результатами моделирования и экспериментальными данными. Так, например, модель ЕМАС для NO_2 , HCl и HNO_3 недооценивает значения ОС газов по сравнению с экспериментом (в среднем на 14% для NO_2 , на 22% для HCl и на 36% для HNO_3). Для ОС озона, наоборот, модель дает большие значения по сравнению с экспериментом (в среднем, на 12%). Для выявления причин рассогласования между моделированными и измеренными величинами ОС МГС планируется продолжение исследования по сопоставлению содержания МГС в различных слоях атмосферы.

Ключевые слова: малые газовые составляющие, моделирование, газовый состав, Фурье-спекроскопия.

DOI: 10.7868/S0002351515060140

1. ВВЕДЕНИЕ

Изменения климата Земли и уменьшение толщины озонового слоя в средних и высоких широтах, наблюдаемые с начала восьмидесятых годов двадцатого века, привели к принятию Монреальского протокола в 1987 г., предусматривающего поэтапный вывод из обращения химических соединений, разрушающих стратосферный озон: в первую очередь галонов и хлорфторуглеродов [1]. Это, в свою очередь, стимулировало в последующие годы интенсивные экспериментальные и модельные исследования пространственно-временных вариаций характеристик газового состава атмосферы. Измерения климатически важных газов проводятся с помощью различных локальных и дистанционных методов и различных платформ наблюдений (наземных, самолетных, аэростатных и спутниковых). Существенную роль в этих

исследованиях играют наземные дистанционные методы, в том числе на основе измерений прямого солнечного ИК-излучения с помощью Фурье-спектрометров (ФС) высокого спектрального разрешения (международные сети NDACC и TCCON).

В последние десятилетия разработаны и активно используются различные трехмерные численные модели газового состава атмосферы (Химико-климатические модели Chemistry Climate Models – CCM), позволяющие моделировать пространственно-временные вариации климатически важных малых газовых составляющих атмосферы (МГС), а также прогнозировать их изменения (см., например, обзор [2]). Эти модели, в частности, используются для оценки времени восстановления слоя озона и часто дают существенно различные результаты [3, 4]. В связи с этим важное значение имеют валидация и усовершенствование моделей на основе сопоставления

Таблица 1. Особенности решения обратной задачи

МГС	Спектральные окна, см ⁻¹	Случайные погрешности измерений	Влияющие газы	ПО
O ₃	991.25–993.80 1001.47–1003.04 1005.00–1006.90 1007.35–1009.00 1011.15–1013.55	1–3% [19]	H ₂ O, CO ₂ , C ₂ H ₄	PROFFIT
NO ₂	2914.590–2914.707	8–18% [20]	CH ₄ , HDO, H ₂ O	SFIT2
HNO ₃	867.00–869.60 872.80–875.20	2–7%	H ₂ O, CO ₂ , NO ₂	PROFFIT
HCl	2727.73–2727.83 2775.70–2775.80 2925.80–2926.00	2–5% [21]	CH ₄ , H ₂ O	SFIT2

с экспериментальными данными для разных регионов земного шара. В частности, валидации ряда разработанных моделей был посвящен специальный международный проект [4, 5].

В данной работе, которую можно рассматривать как продолжение и расширение исследований [4] для нового пункта измерений и времени сопоставлений (2009–2012 гг.), приведены результаты сравнения наземных спектроскопических измерений общего содержания (ОС) озона, HNO₃, HCl и стратосферного содержания (СС) NO₂ в Петергофе (Санкт-Петербург, 59.88° N, 29.82° E.) с результатами численной модели EMAC [6]. Ранее проводилось аналогичное сопоставление данных измерений и моделирования по ОС ClONO₂ [7], а в работе [8] совместный анализ ОС и средней по столбу концентрации метана.

Рассматриваемые в работе малые газовые составляющие (МГС) HNO₃, HCl и NO₂ играют важную роль в химии стратосферного озона, участвуя в озоноразрушающих каталитических циклах [9] и в гетерогенных реакциях на поверхности аэрозолей [10]. Активный хлор и окислы азота ответственны за значительное разрушение озона в средней стратосфере. HCl, наряду с ClONO₂, является резервуаром активного хлора, окислы азота, в том числе NO₂, образуются при фотолизе HNO₃, поэтому определение взаимных количественных соотношений между активными газами и газами-резервуарами важно для понимания и моделирования озоноразрушающих процессов.

2. ДЕТАЛИ НАЗЕМНЫХ ИЗМЕРЕНИЙ И ИНТЕРПРЕТАЦИИ

Данные наземных спектроскопических измерений в Петергофе относятся к периоду 2009–2012 гг. Спектры солнечного излучения были измерены с помощью наземного комплекса, созданного на базе ФС Bruker 125HR [11]. Измерения проводились в условиях безоблачного неба либо в достаточно больших разрывах облаков. Таких дней в среднем насчитывается 70–90 в год. Используемая разность хода интерферометра составила 180 см, что при аподизации Norton-Beer medium [12] соответствовало спектральному разрешению 0.008 см⁻¹. ОС исследуемых газов определялось с помощью программного обеспечения (ПО), используемого на станциях мировых сетей NDACC и TCCON SFIT2 или PROFFIT [13]. Примеры временной изменчивости содержания различных газов приведены в работе [14].

Особенности решения обратной задачи (используемые спектральные каналы (окна), погрешности измерений и т.д.) показаны в табл. 1. Там же даны ссылки на работы, в которых подробно описана вся схема определения содержания HCl, O₃ и NO₂. Здесь лишь отметим, что относительно высокие погрешности определения общего содержания NO₂ обусловлены его малым поглощением в рассматриваемых спектральных линиях. По той же причине наземные ИК-измерения солнечного излучения ФС Bruker малочувствительны к изменениям содержания тропосферного NO₂, поэтому в дальнейшем для NO₂ мы рассматриваем только его стратосферное содержание.

Поскольку данные по HNO₃, использованные в настоящей работе, еще не были ранее опубликова-

Таблица 2. Статистические характеристики ансамблей и их сопоставления

МГС (дни)	Ансамбль	Среднее, см ⁻²	СКО, см ⁻²	Рассогласование, %	Коэффициент корреляции
O ₃ (189)	Измерения	9.25 × 10 ¹⁸	1.24 × 10 ¹⁸	-12 ± 8	0.91 ± 0.01
	Модель	10.4 × 10 ¹⁸	1.7 × 10 ¹⁸		
HNO ₃ (191)	Измерения	2.38 × 10 ¹⁶	0.56 × 10 ¹⁶	+36 ± 18	0.63 ± 0.04
	Модель	1.51 × 10 ¹⁶	0.42 × 10 ¹⁶		
HCl (309)	Измерения	4.36 × 10 ¹⁵	0.60 × 10 ¹⁵	+22 ± 8	0.81 ± 0.02
	Модель	3.40 × 10 ¹⁵	0.44 × 10 ¹⁵		
NO ₂ (233)	Измерения	3.32 × 10 ¹⁵	1.10 × 10 ¹⁵	+14 ± 13	0.92 ± 0.01
	Модель	2.85 × 10 ¹⁵	1.05 × 10 ¹⁵		

ны, укажем на особенности определения его ОС. Для интерпретации результатов измерений солнечного ИК-излучения в этом случае использовалось ПО PROFFIT. Для расчетов ОС HNO₃ для каждого дня спектрометрических измерений задавались профили давления и температуры NCEP (National Center for Environmental Prediction), основанные на спутниковых и радиозондовых измерениях [15], а также априорная информация о профилях содержания HNO₃ и влияющих газов (см. табл. 1) по данным численной модели WACCM (The Whole Atmosphere Community Climate Model) [16]. Для решения обратной задачи использовался алгоритм, основанный на методе регуляризации Тихонова–Филлипса [17, 18]. При интерпретации спектров первоначально восстанавливался вертикальный профиль содержания HNO₃, который потом интегрировался для получения ОС.

Для HNO₃, как для озона и HCl, полученные индивидуальные измерения осреднялись за день. Для NO₂ отдельные измерения первоначально приводились к местному полудню [20], а затем уже осреднялись.

3. ЧИСЛЕННАЯ МОДЕЛЬ

Значения ОС различных газов за период 2009–2012 гг. рассчитывались моделью EMAC (ECHAM/MESSEy Atmospheric Chemistry model), разработанной в Институте Химии им. Макса Планка (ФРГ) [6]. EMAC является комбинацией модели общей циркуляции атмосферы ECHAM5 [22] и различных подмоделей, которые объединены интерфейсом MESSy (Modular Earth Submodel System) [23]. EMAC моделирует химические и динамические процессы от тропосферы до нижней мезосферы (39 слоев по вертикали от поверхности до ~80 км) с горизонтальным разрешением

2.8° × 2.8°. В качестве примера использования модели для анализа долговременных вариаций газов укажем на статью [24], где сопоставлены наземные измерения ОС HCl, HF и ClONO₂ на 17 станциях NDACC с результатами пяти различных моделей и в том числе EMAC.

Генерируемый EMAC массив значений содержания различных газов представляет собой временной ряд с одиннадцатичасовым шагом. Для сопоставления с осредненными за день значениями спектрометрических измерений ОС газов были взяты только те значения смоделированных ОС, которые по времени попадали в световой день (как правило, с 9 до 19 часов). Для NO₂, вследствие значительного суточного хода, как и для измеренных величин, все данные приводились к местному полудню. И, поскольку результаты измерения ОС чувствительны только к стратосферному содержанию NO₂ [20], в рассмотрение брались смоделированные значения именно его стратосферного содержания (для высот больших 10 км).

4. РЕЗУЛЬТАТЫ СОПОСТАВЛЕНИЙ

Данные по спектрометрическим измерениям ОС озона и HNO₃ на момент сопоставления имелись до марта 2012 г. включительно, по ОС NO₂ — до конца мая 2012 г., по ОС HCl — до конца 2012 г. Таким образом, для всех рассматриваемых МГС выборки представляли три и более года, поэтому их анализ и сопоставление позволяют проанализировать также и сезонный ход изменчивости МГС и рассогласований рассматриваемых ансамблей.

Для общего анализа двух ансамблей (измеренного и смоделированного) мы оценили следующие статистические характеристики, представленные в табл. 2: средние по ансамблю и их изменчивость (среднеквадратическое отклонение — СКО), сред-

ние разности измеренных и рассчитанных значений и их изменчивость, представленные в графе “Рассогласование”, а также коэффициенты корреляции. В первом столбце табл. 2, наряду с анализируемым газом, в скобках приведено число совпадающих дней для сравнения модельных расчетов и измерений.

Из таблицы видно (средние и рассогласования), что для всех МГС, кроме озона, модель недооценивает содержание газа в атмосфере по сравнению с экспериментом. Для ОС озона, наоборот, модель дает большие значения по сравнению с экспериментом. Отметим, что ранее [19] при сравнении ОС озона с независимыми измерениями, спектрометрические данные наземного ФС превышали в той или иной степени данные других измерений, т.е. можно с уверенностью утверждать, что модель завышает ОС озона в районе Санкт-Петербурга. Также можно видеть, что модель ЕМАС дает большую естественную изменчивость для ОС озона, по сравнению с экспериментом, и меньшую изменчивость для ОС других газов соответственно. Коэффициент корреляции между двумя ансамблями измерений содержания МГС является значимым для всех рассматриваемых газов, при этом максимален он для NO_2 и озона. Для CO высокие корреляции обусловлены сильной естественной изменчивостью этого газа (СКО более 30%). У обоих газов ярко выражен сезонный ход. Для HCl коэффициент корреляции также достаточно высок. Корреляции минимальны для HNO_3 , что вызвано относительно большими погрешностями его определения. В табл. 1 приведены средние погрешности определения ОС HNO_3 за счет случайного шума измерений, однако полная погрешность определения этого газа рассматриваемым ИК-методом может достигать 10% вследствие вклада других источников погрешностей.

Хорошо видно, что для HCl , O_3 и HNO_3 основные расхождения между измеренными и рассчитанными значениями ОС вызваны систематической составляющей (например, для HCl рассогласование 22%, СКО при этом 8%). В то же время для CO вклад и систематической и случайной погрешности в рассогласование практически одинаков.

Перейдем к более подробному анализу сопоставления ансамблей содержания различных газов, полученных из измерений ФС и на основе моделирования ЕМАС.

4.1. Озон

На рис. 1а представлена диаграмма рассеяния пар измерения—модель ОС озона, на рис. 1б — гистограмма распределения диапазонов вариаций значений двух ансамблей. Из рисунка видно, что практически во всех случаях смоделированные

значения ОС озона превышают измеренные. Кроме того, при почти одинаковом общем диапазоне вариаций значений ОС озона распределение ОС озона в измерениях имеет более выраженный максимум, смещенный в сторону меньших значений ОС, чем в смоделированном ансамбле. Для модели характерен больший разброс значений ОС озона, чем для измерений.

Сопоставления временного хода ОС озона, полученного по данным моделирования и по осредненным значениям измеренных величин ОС озона, показали, что модель завышает значения ОС озона по сравнению с измерениями особенно значимо в период зимы—начала весны. Летом и к осеннему периоду на фоне спада абсолютных значений ОС озона (сезонный ход) наблюдается уменьшение относительных рассогласований. На рис. 1в (среднемесячные значения) видно, что модель дает более высокие значения ОС в первые три месяца года, чем наблюдения (разность — около 20%), в остальные месяцы рассогласование не превышает 5–15%. В результате модель дает несколько большую амплитуду сезонных вариаций озона в районе Санкт-Петербурга.

4.2. HNO_3

Как видно из диаграммы рассеяния данных (рис. 2а), модель практически во все дни недооценивает измерения, сильнее для больших наблюдаемых значений ОС, при этом изменчивость измеренных величин значительно выше полученных из данных моделирования.

Из гистограммы распределения диапазонов вариаций ОС HNO_3 (рис. 2б) видно, что распределения смещены друг относительно друга (эксперимент дает большие значения ОС), при этом распределения по модели более узкие, чем следует из измерений, т.е. модель не полностью отражает изменчивость экспериментальных данных.

Сопоставления среднедневных значений ОС HNO_3 показали, что модель во все сезоны дает существенно меньшие ОС по сравнению с экспериментом. Анализируя среднемесячные значения за три года сопоставлений (рис. 2в), можно видеть, что и измерения, и модель воспроизводят сезонный ход ОС HNO_3 с максимумом в зимний период. При этом для модели максимум наблюдается в декабре—январе, для измерений в феврале—марте. Для февраля—октября различие в сезонном ходе стабильно составляет 30–45%, модель недооценивает измерения. Кроме того, и в модельных данных, и в измерениях наблюдается вторичный максимум в октябре. Этот максимум, скорее всего, случайный, учитывая, что число совпадающих октябрьских данных за три года составляет всего 8 дней, а ноябрьских — 4. Больше всего совпадающих дней в апреле—июле. Также следует отметить

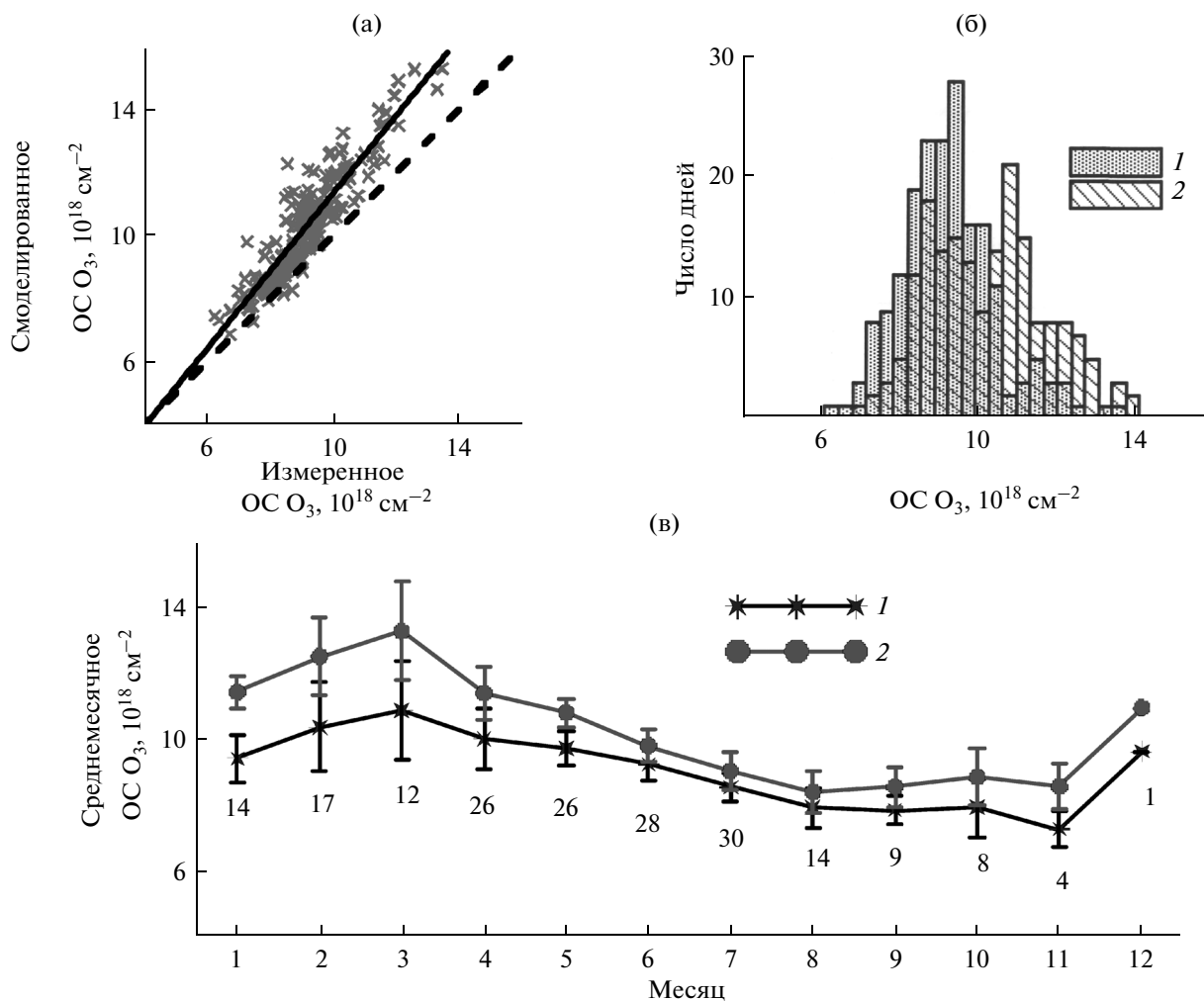


Рис. 1. Сопоставление измеренного и смоделированного ансамбля ОС озона (1 – измерения, 2 – модель): а – диаграмма рассеяния величин ОС; б – гистограмма распределения вариаций ОС; в – среднемесячные значения ОС и их СКО (числами под кривыми указано количество сопоставляемых дней).

отсутствие какого-либо четкого сезонного хода рассогласований между моделью и измерениями.

4.3. NO₂

Из рис. 3, на котором показано сопоставление данных модели и измерений стратосферного содержания NO₂ в районе Петербурга, видно, что прямая рассеяния на диаграмме (рис. 3а) проходит практически по диагонали, т.е. измерения и моделирование СС NO₂ хорошо согласуются как качественно, так и количественно. Границы получаемых значений диапазонов вариаций СС NO₂ (рис. 3б) практически одни и те же, только для моделирования наблюдается более широкое распределение для меньших значений СС NO₂, чем полученное по измерениям. Кривые распределения по экспериментальным данным более узкие и

имеют максимум для значений немного выше средних значений.

Анализ временной изменчивости величин СС NO₂ показывает, что модель хорошо воспроизводит известный сезонный ход стратосферной компоненты ОС NO₂, обусловленный главным образом продолжительностью светового дня (и связанной с ним длительностью протекания реакций фотолиза N₂O₅). Как в данных измерений, так и в результатах моделирования минимальное стратосферное содержание наблюдается зимой, а максимальное летом (рис. 3в). Рассчитанные по модели содержания NO₂ оказываются ниже данных измерений в течение всего года, причем в зимние месяцы (декабрь, январь), эти расхождения достигают больших относительных величин (более 100%). Такие большие различия обусловлены существенным ростом погрешностей измерений

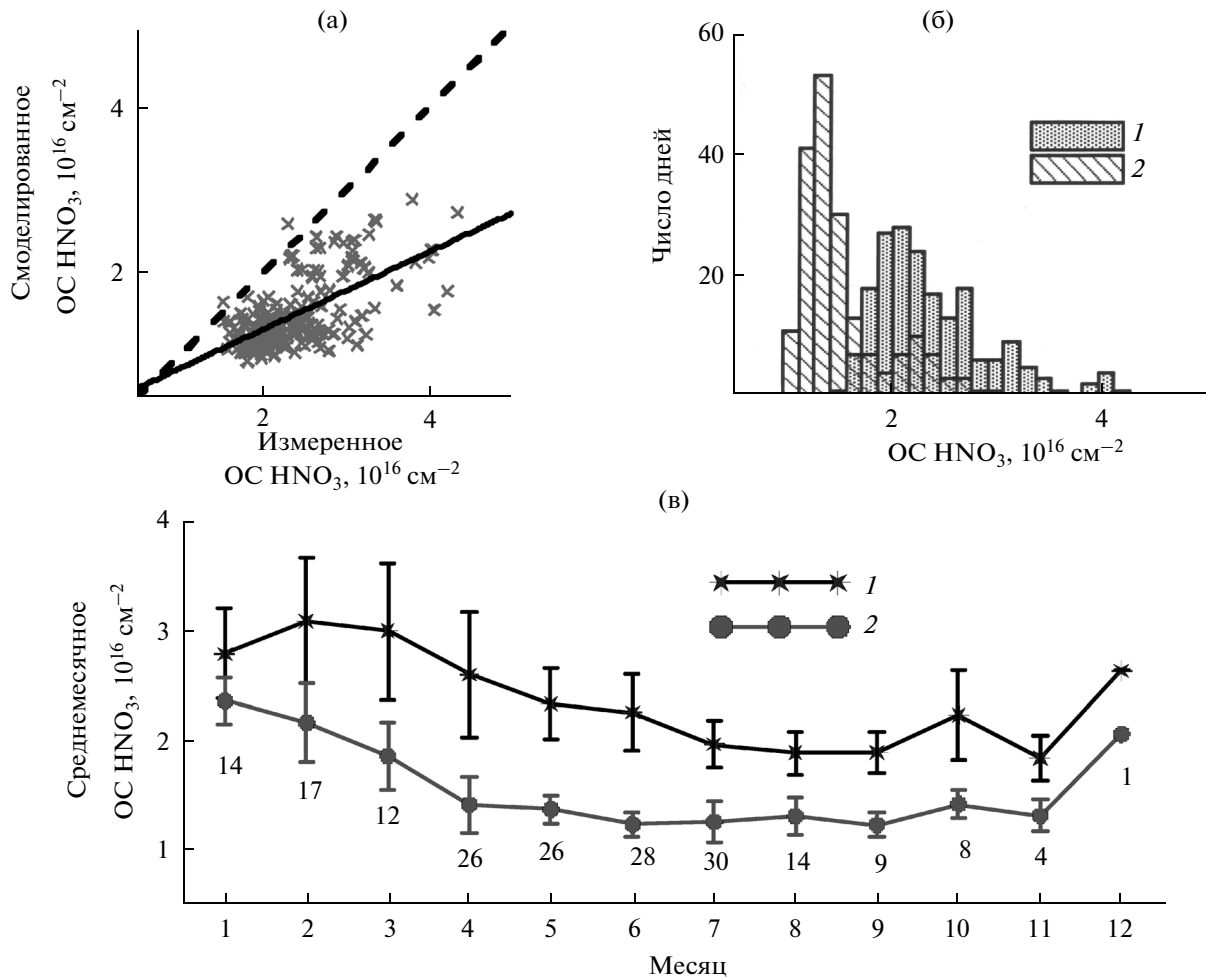


Рис. 2. То же, что на рис. 1, но для ОС HNO₃.

ФС в условиях низкого зимнего содержания NO₂ (учитывая и без того слабое поглощение ИК-излучения в используемой спектральной линии). Следует отметить, что, согласно результатам работы [20], данные наших измерений ФС систематически превышают результаты независимых измерений стратосферного содержания NO₂ (в среднем на 8%). Если учесть эту поправку к измерениям ФС, а также вклад ошибочно высоких зимних содержаний — полученная в настоящей работе оценка среднего расхождения ФС с моделью (~14%) может указывать на хорошее качество результатов моделирования ОС NO₂.

4.4. HCl

Из диаграммы рассеяния (рис. 4а) ансамблей ОС HCl видно, что для ОС HCl точки ложатся вдоль прямой, наклоненной в сторону измеренных значений, т.е. модель недооценивает ОС HCl в атмосфере над Санкт-Петербургом, тем сильнее, чем большие значения ОС HCl наблюдаются.

Из гистограммы диапазонов изменчивости ОС HCl (рис. 4б) видно, что распределение значений ОС HCl, как и в случае ОС HNO₃, смещены друг относительно друга (эксперимент дает большие значения ОС), распределение смоделированных величин уже, чем измеренных, т.е. модель не полностью описывает изменчивость экспериментальных данных.

Временной ход среднедневного ОС HCl продемонстрировал, что для всех дней, за исключением одного (27.01.2010 г.), когда измерения проводились в полярном стратосферном вихре [21], модель недооценивает ОС HCl по сравнению с экспериментом.

Из сезонного хода среднемесячных значений ОС HCl (рис. 4в) видно, что без учета систематического рассогласования эксперимент и модель хорошо согласованы друг с другом. Расхождения возрастают в теплое время года. Однако и тут, как и для ОС HNO₃, наблюдаются некоторые отличия в месяце с максимальными концентрациями ОС HCl. Для модели ЕМАС это март, в то же время для

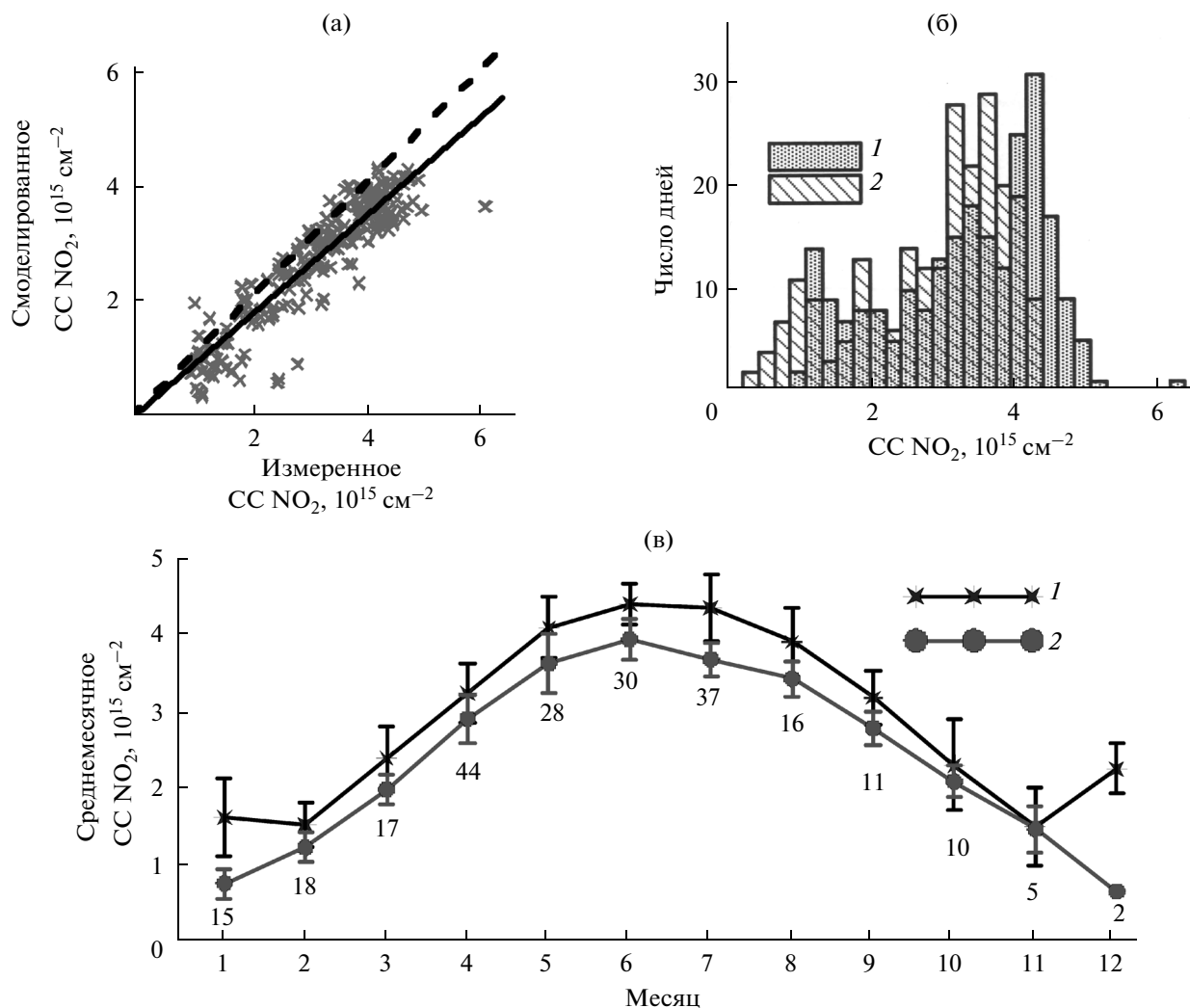


Рис. 3. То же, что на рис. 1, но для CC NO₂.

наземных спектральных измерений — это март–апрель. Аналогичная картина со сдвигом максимума наблюдалась и для ОС ClONO₂ [7]. Учитывая тот факт, что фотохимические и динамические процессы в озоносфере приводят к тому, что максимальная концентрация HCl по сравнению с максимумом содержания ClONO₂ отстает по времени на месяц, прослеживается аналогичный сдвиг во времени между максимумами модели и измерений для обоих газов.

Сравнивая наши результаты с результатами исследований [24], можно отметить, что в обоих случаях модель EMAC занижает в среднем ОС HCl (в [24] на 24%, в нашем случае на 22%). Сопоставления модели KASIMA [25] с измерениями на станции Kiruna (Швеция) показали, что модельные значения ОС HCl в среднем также заметно меньше измерений.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнения результатов наземных спектроскопических измерений ОС озона, NO₂, HCl и HNO₃ в Петергофе в 2009–2012 гг. с результатами моделирования (модель EMAC) показали:

1. Для NO₂, HCl и HNO₃ модель недооценивает ОС газов по сравнению с экспериментом (в среднем на 14% для NO₂, на 22% для HCl и на 36% для HNO₃). Для озона, наоборот, модель дает большие на 12% средние значения ОС по сравнению с экспериментом.

2. По сравнению с экспериментом модель предсказывает большую естественную изменчивость для ОС озона и меньшую изменчивость для ОС других газов.

3. Коэффициент корреляции между ансамблями измерений и моделирования является значимым для всех рассматриваемых газов, при этом он

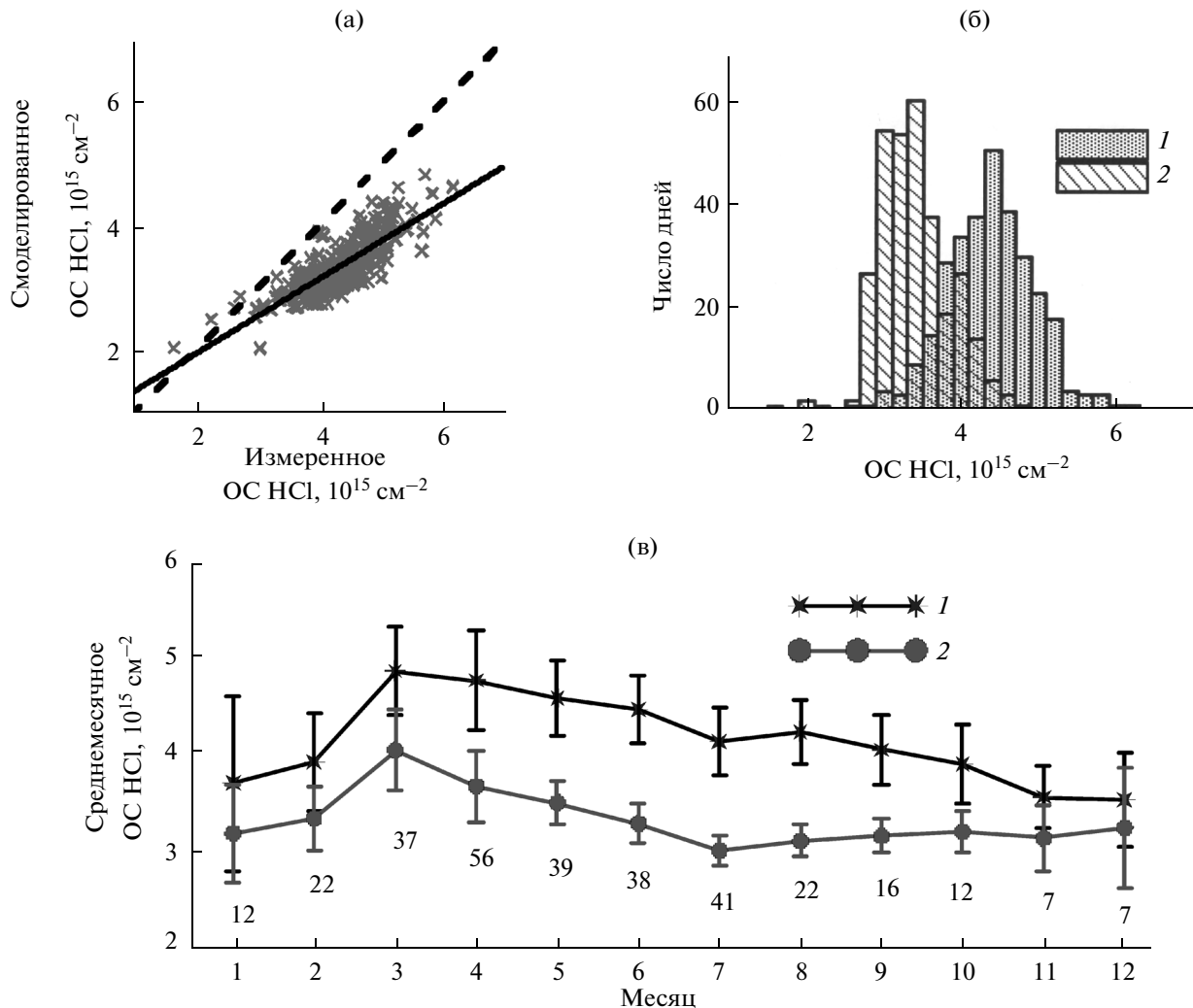


Рис. 4. То же, что на рис. 1, но для ОС HCl.

максимален для NO₂ (0.92), O₃ (0.91) и HCl (0.85) и минимален для HNO₃ (0.63).

4. Основные расхождения между ОС HCl, O₃ и HNO₃ измерениях и модели вызваны систематической составляющей. В то же время для СО NO₂ вклад и систематической и случайной погрешности в рассогласование ансамблей практически одинаков.

5. Средние сезонные зависимости ОС исследованных газов достаточно хорошо качественно воспроизводятся моделью EMAC.

При этом для озона модель завышает значения ОС озона по сравнению с измерениями, особенно значимо в период зимы—начала весны и дает несколько большую амплитуду сезонных вариаций озона в районе Санкт-Петербурга.

Модель достаточно хорошо воспроизводит сезонный ход ОС HNO₃ с максимумом в зимний период. При этом для модели максимум наблюда-

ется в декабре—январе, для измерений — в феврале—марте. Для февраля—октября различие в сезонном ходе стабильно составляет 30–45% модель недооценивает измерения.

Модель хорошо воспроизводит сезонный ход стратосферной компоненты ОС NO₂. Как в данных измерений, так и в результатах моделирования, минимальное стратосферное содержание наблюдается зимой, а максимальное — летом. Рассчитанные по модели содержания NO₂ оказываются ниже данных измерений в течение всего года, причем в зимние месяцы (декабрь, январь) эти расхождения достигают больших относительных величин.

Модель недооценивает ОС HCl по сравнению с экспериментом. Сезонный ход среднемесячных значений ОС HCl по измерениям без учета систематического рассогласования хорошо согласуется с моделью. Расхождения возрастают в теплое время года.

6. Для уточнения причин рассогласования между результатами моделирования и экспериментальными данными необходимо сопоставить не только ОС рассматриваемых МГС, но также и содержание МГС в различных слоях атмосферы.

Экспериментальные исследования проведены на аппаратуре РЦ “Геомодель” СПбГУ при финансовой поддержке гранта РФФИ 14-05-00897. Обработка и анализ данных выполнены за счет финансирования по гранту Российского научно-го фонда № 14-17-00096.

Работа выполнена в Санкт-Петербургском государственном университете.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. WMO. Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2006. Global Ozone Research and Monitoring Project – Report № 50. Geneva: WMO, 2007.
2. Eyring V., Harris N.R.P., Rex M. et al. A Strategy for Process-Oriented Validation of Coupled Chemistry–Climate Models. // Bull. Am. Meteorol. Soc. 2005. V. 86. № 13. P. 1117–1133.
3. WMO. Scientific assessment of ozone depletion: 2002. Global Ozone Research and Monitoring Project – Report № 47. Geneva: WMO. 2003.
4. SPARC Report on the Evaluation of Chemistry–Climate Models. Ed. by V. Eyring, T.G. Shepherd, D.W. Waugh. SPARC Report № 5. WCRP-132. WMO/TD-№ 1526. 2010. P. 415.
5. Eyring V., Butchart N., Waugh D.W. et al. Assessment of temperature, trace species, and ozone in chemistry–climate model simulations of the recent past // J. Geophys. Res. 2006. V. 11. № D22308, doi:22310.21029/22006JD007327.
6. 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. doi: 10.5194/acp-6-5067-2006.
7. Виролайнен Я.А., Тимофеев Ю.М., Поберовский А.В. и др. Содержание нитрата хлора в атмосфере над Санкт-Петербургом // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2015. Т. 51. № 1. С. 60–68.
8. Макарова М.В., Курнер О., Тимофеев Ю.М. и др. Анализ изменчивости атмосферного метана в районе Санкт-Петербурга по данным наземных измерений и моделирования // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2015. Т. 51. № 2. С. 201–209.
9. 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.
10. Peter T. Microphysics and heterogeneous chemistry of polar stratospheric clouds // Annual Rev. Phys. Chem. 1997. V. 48. P. 785–822, doi:10.1146/annurev.physchem.48.1.785.
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. Norton H., Beer R. New apodizing functions for Fourier spectrometry // J. Opt. Soc. Am. 1976. V. 66. № 3. P. 259–264.
13. 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.
14. 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.
15. Lait L., Newman P., Schoeberl R. Using the Goddard Automailer // 2005. URL <http://code916.gsfc.nasa.gov/Dataservices>.
16. 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.: Atmospheres. 2013. V. 118. № 4. P. 1964–1980.
17. 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.
18. Тихонов А.Н. О решении некорректно поставленных задач и методе регуляризации // ДАН СССР. 1963. Т. 151. № 3. С. 501–504.
19. Virolainen Ya.A., Timofeev Yu.M., Poberevskii A.V. Intercomparison of Satellite and Ground-Based Ozone Total Column Measurements // Izvestiya, Atmospheric and Oceanic Physics. 2013. V. 49. № 9. P. 993–1001.
20. Ионов Д.В., Киевецкая М.А., Тимофеев Ю.М. и др. Содержание NO₂ в стратосфере по данным наземных измерений солнечного ИК-излучения Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2013. Т. 49. № 5. С. 565–575.
21. Поляков А.В., Тимофеев Ю.М., Поберовский А.В. Наземные измерения общего содержания хлористого водорода в атмосфере вблизи Санкт-Петербурга // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2013. Т. 49. № 4. С. 447–456.
22. Roeckner E., Brokopf R., Esch M. et al. Sensitivity of simulated climate to horizontal and vertical resolution in the ECHAM5 atmosphere model // J. Climate. 2006. V. 19. P. 3771–3791.
23. Jöckel P., Sander R., Kerkweg A. et al. Technical Note: The Modular Earth Submodel System (MESy) – a new approach towards Earth System Modeling // Atmos. Chem. Phys. 2005. V. 5. P. 433–444, doi:10.5194/acp-5-433-2005.
24. 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.
25. 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, doi: 10.5194/acp-11-4669-2011.

Comparing Data Obtained from Ground-Based Measurements of the Total Contents of O₃, HNO₃, HCl, and NO₂ and from their Numerical Simulation

Ya. A. Virolainen^a, Yu. M. Timofeyev^a, A. V. Polyakov^a, D. V. Ionov^a, O. Kirner^b,
A. V. Poberovskii^a, and Kh. Imhasin^a

^a St. Petersburg State University, Ul'yanovskaya ul. 1, Petergof, 198504 Russia
e-mail: yana.virolainen@spbu.ru

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

Received December 17, 2014; in final form, February 12, 2015

Abstract—Chemistry climate models of the gas composition of the atmosphere make it possible to simulate both space and time variations in atmospheric trace-gas components (TGCs) and predict their changes. Both verification and improvement of such models on the basis of a comparison with experimental data are of great importance. Data obtained from the 2009–2012 ground-based spectrometric measurements of the total contents (TCs) of a number of TGCs (ozone, HNO₃, HCl, and NO₂) in the atmosphere over the St. Petersburg region (Petergof station, St. Petersburg State University) have been compared to analogous EMAC model data. Both daily and monthly means of their TCs for this period have been analyzed in detail. The seasonal dependences of the TCs of the gases under study are shown to be adequately reproduced by the EMAC model. At the same time, a number of disagreements (including systematic ones) have been revealed between model and measurement data. Thus, for example, the EMAC model underestimates the TCs of NO₂, HCl, and HNO₃, when compared to measurement data, on average, by 14%, 22%, and 35%, respectively. However, the TC of ozone is overestimated by the EMAC model (on average, by 12%) when compared to measurement data. In order to reveal the reasons for such disagreements between simulated and measured data on the TCs of TGCs, it is necessary to continue studies on comparisons of the contents of TGCs in different atmospheric layers.

Keywords: trace gas components, simulation, gas composition, Fourier transform spectroscopy