

УДК: 551.510.42

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ФРЕОНА CFC-11

© 2011 г. И. С. Яговкина, А. В. Поляков, А. В. Поберовский, Ю. М. Тимофеев

Санкт-Петербургский государственный университет
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, 1
E-mail: yu.m.tim@jt14934.spb.edu

Поступила в редакцию 31.03.2010 г., после доработки 26.05.2010 г.

На основе наземных измерений ИК спектров солнечного излучения с высоким спектральным разрешением получены впервые в России оценки общего содержания фреона CFC-11 в январе и мае 2009 г. в атмосфере вблизи Санкт-Петербурга. Полученные данные согласуются с различными независимыми измерениями в пределах погрешностей спектроскопических измерений.

Ключевые слова: фреон, содержание фреонов в атмосфере, наземные интерферометрические измерения, состав атмосферы, антропогенное загрязнение атмосферы, парниковые газы.

ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что фреоны – фторсодержащие производные насыщенных углеводородов (главным образом, метана и этана) – могут оказывать существенное влияние на содержание озона в стратосфере, а также усиливать парниковый эффект в атмосфере Земли [1]. Производство первых фреонов – CCl_3F (CFC-11) и CCl_2F_2 (CFC-12) – началось еще в начале 30-х годов XX века. С тех пор их количество увеличивалось до 80-х годов. Измерения содержания фреонов осуществлялись в наземных, самолетных, аэростатных и спутниковых экспериментах с помощью локальных и различных дистанционных методов, в частности, с помощью измерений спектров солнечного излучения высокого спектрального разрешения (см., например, [2–7]).

После введения в действие в 1987 г. Монреальского протокола, благодаря которому многие фреоны были заменены другими веществами, с меньшим временем жизни в атмосфере и не столь сильно разрушающими озоновый слой, скорости роста их содержаний, а затем и сами содержания в атмосфере начали уменьшаться [8]. Так, содержание CFC-11 начало уменьшаться уже в 1993 г. и в настоящее время средние величины тропосферного отношения смеси составляют 240–260 ppt [9] (ppt – распространенное обозначение для отношения смеси, т.е. отношения количества газа к количеству содержащего его воздуха, умноженного на 10^{12} , т.е. trillion в “американском” английском).

Измерения общего содержания (ОС) некоторых фреонов осуществляются на станциях сети NDACC с помощью регистрации солнечного излучения приборами высокого спектрального разрешения. В России наземные измерения спектров солнечного

ИК излучения с помощью ФС Bruker IFS-125 высокого спектрального разрешения были начаты в СПбГУ в январе 2009 года после создания спектрального комплекса [10]. В работах [10–12] описаны используемый спектральный комплекс, а также первые результаты измерений величин общего содержания ряда газов.

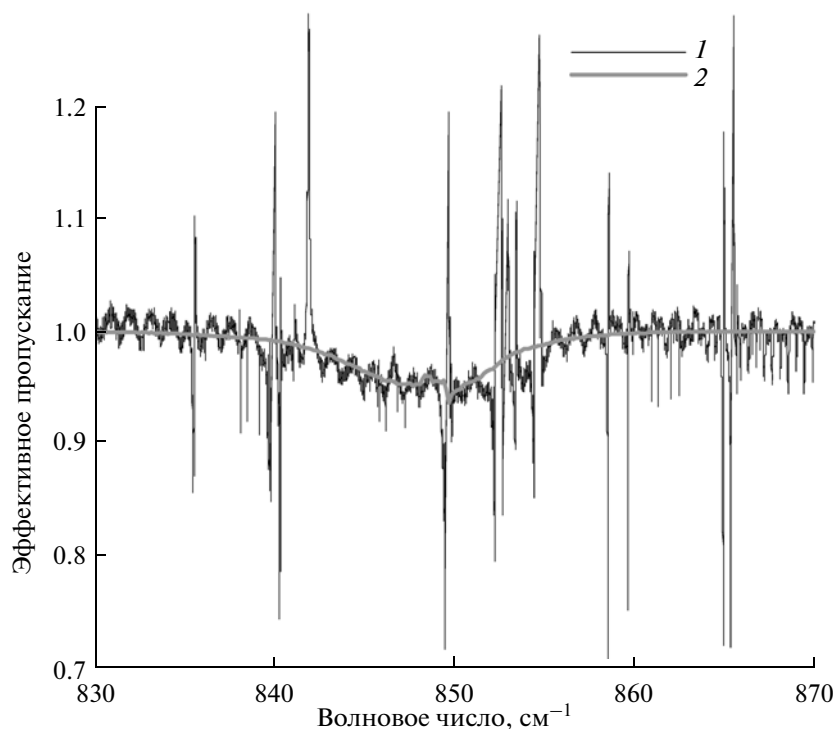
Измерения солнечного излучения с помощью созданного спектрального комплекса проводятся в широкой ИК-области и позволяют по спектрам солнечного излучения определять также общее содержание фреона CFC-11. Первые результаты таких наблюдений в России приведены в данной статье.

МЕТОДИКА ИНТЕРПРЕТАЦИИ НАЗЕМНЫХ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Фреон CFC-11 имеет полосы поглощения в ИК-области спектра в диапазонах 810–880 и 1050–1120 см^{-1} . Для определения ОС фреона мы использовали измерения в области 810–880 см^{-1} .

Выражение для прошедшей через атмосферу солнечной радиации $I_{\Delta\nu}^{\downarrow}$, измеренной на поверхности земли при давлении p_0 в конечном спектральном интервале $\Delta\nu$ с учетом аппаратной функции прибора, можно записать следующим образом:

$$I_{\Delta\nu}^{\downarrow} = \int_{\Delta\nu} \varphi(\nu) S_{\nu} \times \exp \left\{ -\frac{\sec \theta}{g} \int_0^{p_0} \sum_j k_{\nu,p,j}(p) q_{p,j}(p) dp \right\} d\nu. \quad (1)$$



Функции пропускания фреона (CFC-11): 1 — полученная из измерений прибора (27 мая 2009 г.), 2 — рассчитанная.

Здесь $\varphi(\nu)$ — аппаратная функция прибора, S_ν — спектр солнечного излучения на верхней границе атмосферы; $k_{\nu,p,j}$ и $q_{p,j}$ — коэффициенты поглощения всех линий и континуумов и отношения смеси различных газов соответственно (j — индекс газа) на уровне с давлением p .

Поглощение фреонов носит малоселективный характер и описывается с помощью коэффициентов поглощения, приведенных в базе данных HITRAN [13].

В методике интерпретации измеренных солнечных спектров, разработанной в СПбГУ, на первом этапе поглощение фреонами выделяется на основе расчетов функций пропускания, обусловленных поглощением CO_2 , H_2O и O_3 . С помощью программы прямого (полинейного) расчета функций пропускания атмосферы [14] рассчитываются монохроматические функции пропускания указанных выше газов. В качестве вертикальных профилей температуры и H_2O использовались спутниковые данные уровня трех измерений приборов AIRS и AMSU [15]. Эти данные соответствовали датам наземных измерений солнечных спектров. Кроме того, использовались среднеклиматические профили высотного хода отношений смеси углекислого газа и озона по данным [16]. Данные о вертикальных профилях содержания фреонов были взяты из работы [7] и использовались при определении величин их общего содержания.

Для получения функции пропускания, обусловленной только поглощением фреонов, осуществлялось деление зарегистрированного прибором сигнала солнечного излучения на функцию пропускания используемого в измерениях спектрального фильтра и на функцию пропускания “мешающих газов”, предварительно свернув последнюю с аппаратной функцией прибора, чтобы привести ее к спектральному разрешению измерений:

$$F_{\text{CFC}}(\nu_i) = I_{\Delta\nu_i}^\downarrow / (F(\nu_i)F_{\text{MГ}}(\nu_i)), \quad (2)$$

где $F_{\text{CFC}}(\nu_i)$ — функция пропускания фреонов, $F(\nu_i)$ — спектральный ход пропускания фильтра прибора F3 [10], $F_{\text{MГ}}(\nu_i)$ — функция пропускания “мешающих газов”, ν_i — центральное волновое число i -го спектрального канала прибора.

Далее простым численным методом (сочетание методов подбора и деления пополам) определялся коэффициент при климатологическом профиле фреона CFC-11, обеспечивающий наилучшее взаимное согласие экспериментально полученной и рассчитанной функций пропускания фреона. Для характеристики этого согласия приведем рисунок, на котором даны сравнения измеренной и рассчитанной (после решения обратной задачи) функций пропускания фреона. Отметим, что выбросы на экспериментальной кривой (полученной после удаления вкладов поглощения “мешающих” газов) обусловлены неточностью использованной информации о состоянии атмосферы в момент измерений

Общее содержание (ОС) и объемное отношение смеси (VMR) CFC-11

Дата	ОС, $\text{см}^2 \times 10^{-6}$	ОС, $\text{см}^{-2} \times 10^{15}$	VMR, ppt
02.01.2009	1.21	5.3	270
03.01.2009	1.12	4.9	250
04.01.2009	1.12	4.9	250
08.01.2009	1.21	5.3	270
18.05.2009	1.21	5.3	270
25.05.2009	1.21	5.3	270
27.05.2009	1.12	4.9	250
28.05.2009	1.07	4.7	240
Январь	1.17	5.1	260
Май	1.15	5.0	260

и делением экспериментального спектра на малые (близкие к нулю) величины пропускания при неточном определении нулевой линии в измерениях.

Для повышения точности измерений ОС фреона производилось осреднение измеренных спектров по частоте (приводя их к спектральному разрешению коэффициентов поглощения в базе данных [13]), а также по времени.

Проведенные численные оценки различных факторов, определяющих погрешности полученных значений ОС фреонов (погрешности определения нулевого уровня сигнала, случайные погрешности измерений и задания состояния атмосферы – профилей температуры и влажности, влияния априорных профилей и т.д.), показали, что случайная компонента ошибок составляет ~13%, а систематическая – ~10% (обусловленная, в частности, погрешностями задания коэффициентов поглощения фреонов и использованием априорного профиля их содержания).

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

В таблице для удобства сравнений с различными независимыми измерениями приведены результаты определения ОС CFC-11, полученные нами в январе и в мае 2009 г. вблизи Санкт-Петербурга в различных единицах, а также значения среднего тропосферного отношения смеси. В ней же приведены средние значения для четырех дней в мае и четырех дней в январе.

Полученные нами величины ОС CFC-11 находятся в пределах $(4.69–5.30) \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ($1.07–1.21$) $\times 10^{-6} \text{ г/см}^2$. Измерения на высокогорной станции Юнгфрау (2000 м) в 2006 г. давали значение ОС $3 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ для CFC-11 [17]. При этом надо учитывать, что в этих измерениях отсутствует 2000-метровый слой нижней тропосферы, чем и объясняется более низкое значение ОС фреона. Введение поправки на

дополнительный тропосферный слой существенно приближает значения CFC-11, измеренные в Юнгфрау, к измеренным вблизи Санкт-Петербурга. При этом также следует учесть разницу во времени измерений. По данным наземных измерений известной сети AGAGE (Advanced Global Atmospheric Gases Experiment) с 1993 г. наблюдается уменьшение концентрации CFC-11 в тропосфере.

Имеются также многочисленные данные по приземным значениям объемного отношения смеси фреонов. Измерения 2008–2009 гг. на станциях наблюдений сети AGAGE в широтном поясе 60–70° в Северном полушарии дают значения приземного отношения смеси (242–245) ppt для CFC-11 (данные представлены на сайте сети AGAGE [18]). Как видно из приведенной таблицы, значения отношения смеси для CFC-11, измеренные вблизи Санкт-Петербурга, достаточно хорошо согласуются с прямыми измерениями сети AGAGE с учетом погрешностей спектроскопических измерений.

Наконец, измерения тропосферного отношения смеси CFC-11 в спутниковых экспериментах MIPAS [7] в 2002–2004 г. году дали значения ~(240–250) ppt.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые в России осуществлены измерения общего содержания фреона CFC-11 в атмосфере с помощью наземного спектроскопического метода при интерпретации ИК спектров солнечного излучения с высоким спектральным разрешением, полученных на Фурье-спектрометре Брукер. Случайные и систематические погрешности определения ОС за счет влияния различных факторов составляют 13 и 10% соответственно.

ОС фреона CFC-11, измеренные в январе и мае 2009 года вблизи Санкт-Петербурга, составляют $(4.69–5.30) \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$ и достаточно хорошо согласуются с независимыми измерениями. Тропосферные отношения смеси вблизи Санкт-Петербурга находятся в диапазоне (241–275) ppt, что в пределах погрешности измерений согласуется с независимыми наземными и спутниковыми измерениями.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке в рамках гранта РФФИ № 08-05-00857, а также грантов РНП № 2.1.1/1138 и РНП № 2.2.1.1/3846.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. WMO: Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2006, Global Ozone Research and Monitoring Project – Report № 50, Geneva, Switzerland, 2007.
2. Zander R., Stokes G.M., Brault J.W. Simultaneous detection of FC-11, FC-12, and FC-22 through 8 to 13 micrometers IR solar observations from the ground // Geophys. Res. Lett. 1983. V. 10. № 7. P. 521–524.

3. Toon G.C., Farmer C.B., Schaper P.W. et al. Composition measurements of the 1989 arctic winter stratosphere by airborne infrared solar absorption spectroscopy // *J. Geophys. Res.* 1992. V. 97. № D8. P. 7939–7961.
4. Williams W.J., Kosters J.J., Goldman A. et al. Measurements of stratospheric halocarbon distributions using infrared techniques // *Geophys. Res. Lett.* 1976. V. 3. № 7. P. 379–382.
5. Goldman A., Blatherwick R.D., Murcay F.J. et al. University of Denver infrared spectral atlases // *Appl. Opt.* 1996. V. 35. Issue 16. P. 2821–2827.
6. Zander R., Rinsland C.P., Farmer C.B. et al. Infrared spectroscopic measurements of halogenated source gases in the stratosphere with the ATMOS instrument // *J. Geophys. Res.* 1987. V. 92. № D8. P. 9836–9850.
7. Hoffmann L., Kaufmann M., Sprang R. et al. Envisat MIPAS measurements of CFC-11: retrieval, validation, and climatology // *Atmos. Chem. Phys.* 2008. V. 8. № 2. P. 3671–3688.
8. Elkins J.W., Thompson T.M., Swanson T.H. et al. Decrease in the growth rates of atmospheric chlorofluorocarbons 11 and 12 // *Nature*. 1993. V. 364. P. 780–783. doi: 10.1038/364780a0.
9. Greenhouse gases hit record in 2005 mongabay.com, May 1, 2006, <http://news.mongabay.com/2006/0501-ghg.html>.
10. Поберовский А.В. Наземные измерения ИК спектров солнечного излучения с высоким спектральным разрешением // *Оптика атмосферы и океана*. 2010. Т. 23. № 1. С. 56–59.
11. Поберовский А.В., Поляков А.В., Тимофеев Ю.М. Измерения общего содержания HF в районе Санкт-Петербурга // *Изв. РАН. Физика атмосферы и океана*. 2010. Т. 46. № 2. С. 286–288.
12. Поберовский А.В., Макарова М.В., Ракитин А.В. и др. Наземные измерения общих содержаний климатически активных газов Фурье-спектрометром высокого разрешения // *ДАН*. 2010. Т. 432. № 2. С. 257–263.
13. The HITRAN molecular spectroscopic database (<http://www.cfa.harvard.edu/>)
14. Виротайнен Я.А., Поляков А.В. Алгоритм прямого расчета функций пропускания в задачах наземного дистанционного зондирования атмосферы // *Вестн. СПбГУ. Сер. 4. Геология*. 1999. Вып. 1. № 4. С. 25–31.
15. База данных измерений прибора AIRS (<http://disc.sci.gsfc.nasa.gov/AIRS/>)
16. Modtran3-HG-96, Phillips Laboratory, Geophysics Directorate. Hanscom Massachusetts, 1996. (<http://www.gps.caltech.edu/~vijay/pdf/modrept.pdf>)
17. Delbouille L., Demoulin P., Dushatelet P. et al. High resolution, solar infrared Fourier Transform Spectrometry. Application to the study of the Earth atmosphere // *International Foundation HFSJG Activity Report 2005*, Institut d'Astrophysique et de Geophysique, Universite de Liege, 2005, Liege, Belgique, 8 p.
18. Advanced Global Atmospheric Gase Experiment (<http://agate.cas.gatech.edu>)

Spectroscopic Measurements of Total CFC-11 Freon in the Atmosphere near St. Petersburg

I. S. Yagovkina, A. V. Polyakov, A. V. Poberovskii, and Yu. M. Timofeev*

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

**e-mail: yu.m.tim@jt14934.spb.ru*

Received March 31, 2010; in final form, May 26, 2010

Abstract—On the basis of ground measurements of the infrared spectra of solar radiation with a high spectral resolution, estimates of total CFC-11 freon content in the atmosphere near St. Petersburg in January and May 2009 have been yielded in Russia for the first time. These data are conformed to various independent measurements within the limits of spectroscopic measurement errors.

Keywords: freon, total atmospheric freon, ground interferometer measurements, atmosphere composition, technogenic pollution of atmosphere, greenhouse gases.