

# Декомпозиция спектров поглощения газовых проб природного происхождения с использованием критерия сложности спектра

© Ю.В. Кистенев, Д.А. Вражнов, А.В. Борисов

Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
Томск, Россия  
e-mail: yuk@iao.ru

Поступила в редакцию 16.06.2025 г.  
В окончательной редакции 28.07.2025 г.  
Принята к публикации 25.11.2025 г.

Предложен метод декомпозиции спектров поглощения газовых проб неизвестного состава при произвольном количестве компонент. Метод основан на уменьшении „сложности“ спектра при точном удалении из суммарного спектра одной из компонент. Метод проиллюстрирован на примере оценки наличия и восстановления концентрации малых газовых примесей в атмосферном воздухе.

**Ключевые слова:** газовые смеси природного происхождения, спектральный анализ, декомпозиция.

DOI: 10.61011/OS.2025.12.62500.45-25

## Введение

Компонентный анализ газовых проб имеет важное прикладное значение для экологических приложений и исследования летучих молекулярных маркеров в выдохе пациента. Спектр поглощения газовых проб  $S_{\text{mix}}^0(\nu)$  является суперпозицией спектров поглощения его отдельных компонент  $S_i(\nu)$  [1]:

$$S_{\text{mix}}^0(\nu) = \sum_{i=1}^N c_i S_i(\nu), \quad (1)$$

где  $c_i$  — концентрация  $i$ -й компоненты,  $\nu$  — частота,  $N$  — количество компонент в смеси. Задача декомпозиции спектра  $S_{\text{mix}}^0(\nu)$  сводится к определению неизвестных величин  $c_i$ .

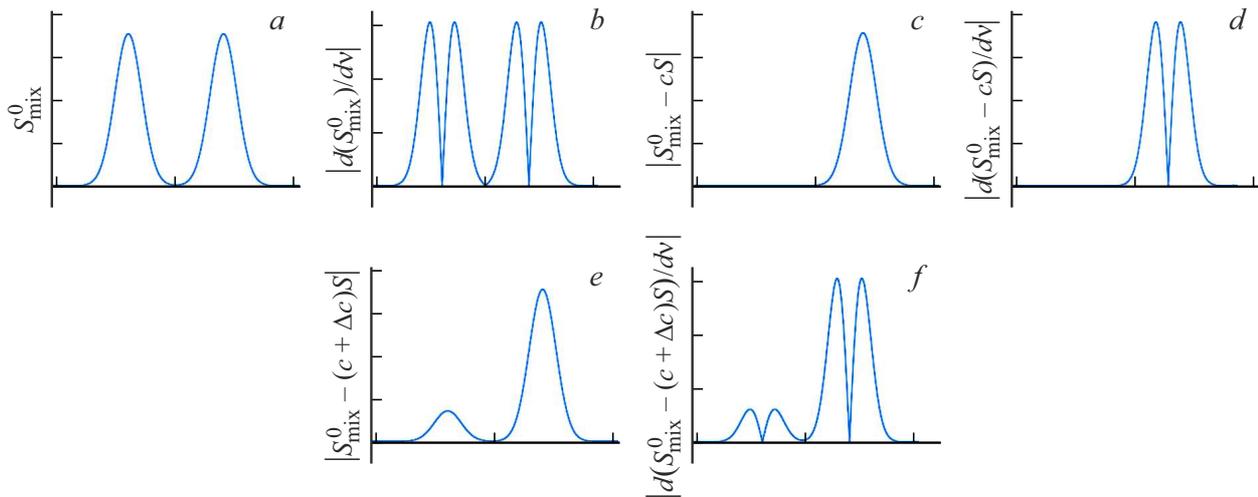
Для спектров поглощения газовых проб известного состава (так называемая „белая“ система [2]) разработаны эффективные методы декомпозиции, в частности, методы многомерного разрешения кривых (multivariate curve resolution, MCR) [3–5], одномерная калибровка (univariate calibration, UC) [6] в сочетании с методом наименьших квадратов [7] и методом экстремального поиска Левенберга-Марквардта (ЛМ) [8–10].

Основная проблема при анализе газовых смесей спектров поглощения природного происхождения заключается в том, что их состав известен лишь частично (так называемая „серая“ система [2]). Компонентный анализ „серых“ систем существенно более сложен, для них были разработаны методы декомпозиции смесей лишь с небольшим количеством компонент.

Для декомпозиции спектров двухкомпонентных смесей неизвестного состава Лоутоном и Сильвестром был разработан метод само моделирующего разрешения кривых (self modeling curve resolution, SMCR) [11] на основе преобразования исходных спектров смеси в пространство скрытых переменных при помощи метода

главных компонент и того факта, что график нормализованных спектров двухкомпонентных смесей представляет собой прямую линию в этом пространстве [12]. Расмуссен с соавторами [13] использовали SMCR для определения числа химических компонент в смеси. Борген и Ковальски представили метод, расширяющий процедуру SMCR на трехкомпонентные системы [14]. Райко и Иштван [15] предложили упрощение подхода Боргена и Ковальски на основе вычислительной геометрии. В работе Охта [16] также предложено расширение метода SMCR на трехкомпонентные смеси. Мейстер [17] разработал алгоритм на основе SMCR, который позволяет находить решения для трехкомпонентных смесей с использованием критерия максимального спектрального различия между компонентами смеси. Кавата с соавторами [18] разработали метод на основе оптимизации энтропии для оценки концентрации компонент трехкомпонентных смесей. Вандегинсте с соавторами [19] разработали аналогичный подход, используя условие, что спектры однокомпонентной смеси должны иметь „простейший профиль“, определяемый математически как кривую с наименьшей площадью при заданной нормировке. Анализ единственности решения, найденного с помощью SMCR, представлен в [20,21]. Метод поиска спектральных областей, где возможна декомпозиция двухкомпонентных смесей, был развит Восу с соавторами [22]. Расширение метода Восу на трех- и четырехкомпонентные смеси предложено Гольшаном [23,24].

Альтернативным подходом к решению „серых“ систем является определение наличия и концентрации целевой компоненты с известным спектром независимо от состава и концентрации остальных компонент смеси. Данный подход реализован в методе HAMAND (hypothetical addition multivariate analysis with numerical differentiation) [25], а также в методе уменьшения слож-



**Рис. 1.** Иллюстрация идеи метода RSC: *a* — модельный спектр смеси с двумя пиками, соответствующим двум компонентам, *b* — модуль производной спектра смеси, *c* — модуль спектра смеси после точного вычитания спектра одной из компонент, *d* — модуль производной спектра смеси после точного вычитания спектра одной из компонент, *e* — модуль спектра смеси после вычитания с ошибкой спектра одной из компонент (предполагаемая концентрация отличается от истинной), *f* — модуль производной спектра смеси после вычитания с ошибкой спектра одной из компонент (предполагаемая концентрация отличается от истинной).

ности спектра, развиваемом авторами (reducing spectrum complexity, RSC) [26–28].

Основная идея метода RSC заключается в том, что если из спектра смеси полностью удалить спектр какой-либо компоненты (с учетом ее концентрации), то сложность оставшегося спектра должна уменьшиться [28]. В качестве критерия сложности использована интегральная площадь модуля первой производной спектра:

$$\delta f(\tilde{c}) = \int \left| \frac{d(S_{\text{mix}}^0(v) - \tilde{c}S(v))}{dv} \right| dv, \quad (2)$$

где  $\tilde{c}$  — неизвестная концентрация, которая в точке минимума функционала  $\delta f(\tilde{c})$  должна быть равна истинной концентрации  $c$ . Здесь  $S(v)$  — спектр искомой компоненты, который должен быть априори известен. Идея метода представлена на рис. 1. Метод RSC зарекомендовал себя как эффективное средство для определения концентраций интересующих исследователя компонент в биологических пробах [27–29] и в атмосферном воздухе [30]. При необходимости определения наличия и концентрации нескольких компонент метод RSC может применяться последовательно. Однако такой подход увеличивает кратно время анализа. Также с учетом накопления ошибки при неудачном выборе порядка восстановления концентрации компонент точность декомпозиции может заметно снизиться.

В данной работе рассматривается обобщение метода RSC на многомерный случай как альтернатива его последовательному применению.

## Материалы и методы

Рассмотрим экспериментально измеренный спектр многокомпонентной газовой пробы в следующем виде:

$$S_{\text{mix}}(v) = |S_{\text{mix}}^0(v) + r(v)|, \quad (3)$$

где  $r(v)$  — случайный аддитивный шум. Осуществлять поиск нескольких компонент с помощью метода RSC можно с использованием следующих подходов.

1. Вид минимизируемого функционала совпадает с (2), но минимизация производится варьированием концентраций сразу нескольких компонент:

$$\delta f(\mathbf{c}) = \int \left| \frac{d(S_{\text{mix}}(v) - \sum_i \tilde{c}_i S_i(v))}{dv} \right| dv. \quad (4)$$

2. Минимизируемый функционал является суммой функционалов (2), каждый из которых связан с оценкой наличия и поиском концентрации одной из искомых компонент:

$$\delta f(\mathbf{c}) = \int \sum_{i=1}^N \left| \frac{d(S_{\text{mix}}(v) - \tilde{c}_i S_i(v))}{dv} \right| dv. \quad (5)$$

3. Комбинация подходов 1 и 2, когда минимизируемый функционал имеет вид

$$\delta f(\mathbf{c}) = \int \sum_{i=1}^N \left| \frac{d(\tilde{S}_i(v) - \tilde{c}_i S_i(v))}{dv} \right| dv, \quad (6)$$

$$\tilde{S}_i(v) = \tilde{S}_{i-1}(v) - \tilde{c}_i S_i(v), \quad \tilde{S}_0(v) = S_{\text{mix}}(v).$$

Здесь  $\mathbf{c} = (\tilde{c}_1, \tilde{c}_2, \dots, \tilde{c}_N)$ ,  $\tilde{c}_i$  — искомые концентрации каждой из компонент,  $N$  — количество искомых компонент.

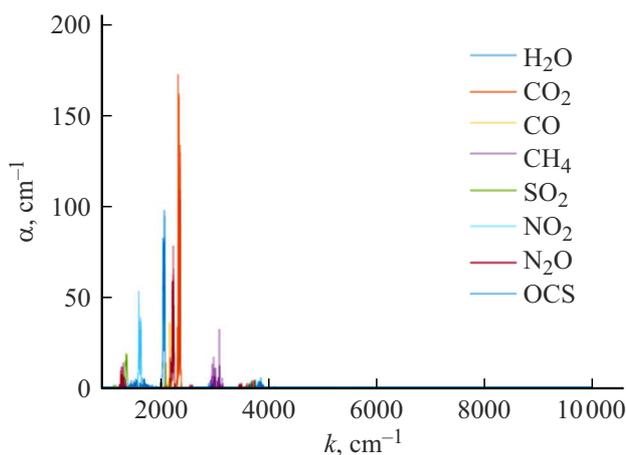


Рис. 2. Спектры поглощения паров H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, OCS в диапазоне от 1000 до 3700 см<sup>-1</sup>.

Рассмотрим применение метода многомерного RSC (mRSC) с использованием формул (4)–(6) на примере декомпозиции модельных спектров атмосферного воздуха, в состав которого входят основные компоненты: N<sub>2</sub> (~ 78.08%), O<sub>2</sub> (~ 20.95%), Ar (~ 0.93%), CO<sub>2</sub> (~ 0.04%), пары H<sub>2</sub>O (содержание в воздухе — до 4%), а также малые составляющие, являющиеся летучими молекулярными биомаркерами и/или индустриальными загрязнителями атмосферы: CO, CH<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>, OCS. В рассмотренных примерах также проверялась гипотеза о наличии NO<sub>2</sub> и OCS, которые на самом деле отсутствовали в модельной газовой смеси.

Случайный шум моделировался функцией

$$r(v) = R \max(S_{\text{mix}}^0) \text{rand}(v), \quad (7)$$

где функция  $\text{rand}(v)$  принимает случайные значения от  $-0.5$  до  $0.5$ . При этом спектр  $S_{\text{mix}}(v)$  (3) всегда неотрицателен.

В рассматриваемом нами спектральном диапазоне поглощением N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> и Ar можно пренебречь, поэтому в модельную смесь эти газы не были включены. На рис. 2 показаны спектры поглощения компонент модельной смеси, включая малые газовые составляющие (МГС). Спектры рассчитывались для нормальных условий с использованием базы спектральных параметров HITRAN 2020 [31] со спектральным разрешением 1 см<sup>-1</sup>.

Далее была построена выборка модельных спектров смесей указанных компонент  $S_{\text{mix}}$ . Концентрация H<sub>2</sub>O менялась случайным образом в пределах от 0 до 4%, а концентрация каждой из МГС менялась в виде нормального распределения с параметрами (среднее значение, дисперсия), указанными в табл. 1. Малые газовые составляющие, не представленные в таблице, имели нулевую концентрацию. Если генератор выдавал отрицательное значение концентрации, оно заменялось на ноль. Уровень шума менялся от  $R = 0$  до  $R = 3 \cdot 10^{-4}$

Таблица 1. Параметры моделирования концентраций МГС

Примесь	$\sigma$ , ppm	Среднее, ppm	Источник
Диоксид углерода, углекислый газ, CO <sub>2</sub>	50	420	[32–35]
Монооксид углерода, угарный газ, CO	1.0	2.5	[34–37]
Метан, CH <sub>4</sub>	1.0	1.9	[34,38,39]
Диоксид серы, SO <sub>2</sub>	0.2	0.2	[40–42]
Оксид диазота, оксид азота, N <sub>2</sub> O	0.1	0.3	[34,36,43]

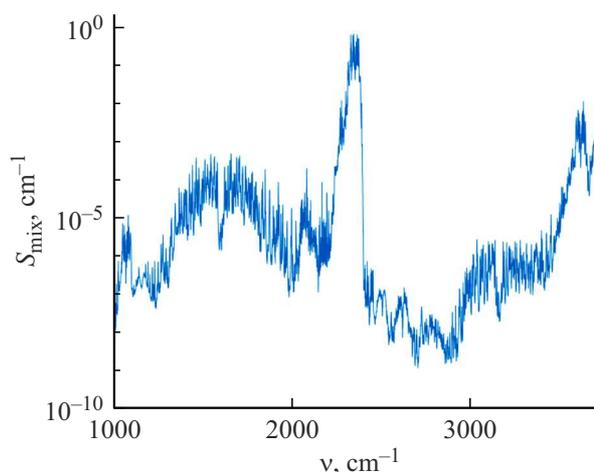


Рис. 3. Пример расчета спектра  $S_{\text{mix}}$ .

с шагом  $10^{-6}$ . Для каждого значения уровня шума генерировалось по 200 спектров  $S_{\text{mix}}$ , отличающихся концентрациями в соответствии с табл. 1.

## Результаты

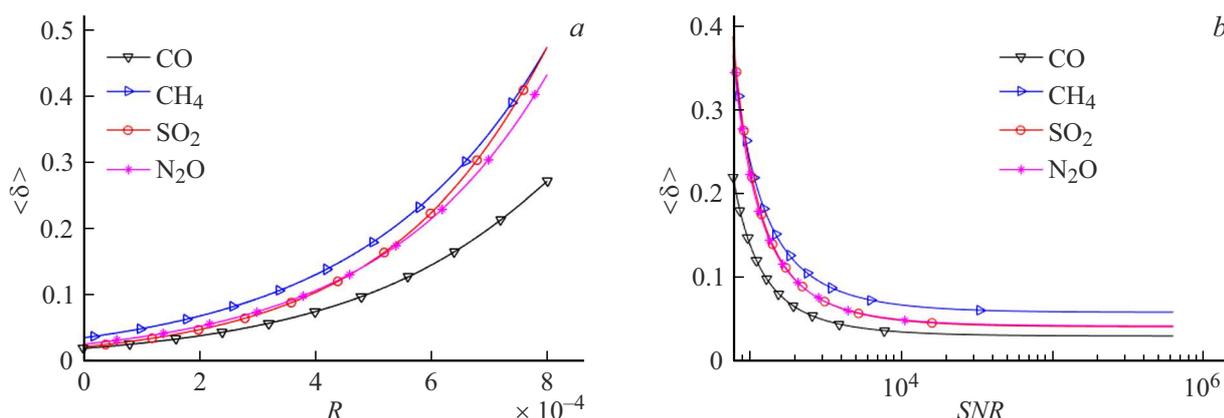
На рис. 3 показан пример расчета спектров  $S_{\text{mix}}$ . Применяя метод mRSC к спектрам  $S_{\text{mix}}$ , найдем  $\tilde{c}_i$  и относительную ошибку  $\delta_i = \left| \frac{c_i - \tilde{c}_i}{c_i} \right|$  для функционалов (4)–(6). В табл. 2 представлен пример истинных (фактических)  $c_i$  и найденных  $\tilde{c}_i$  концентраций для одного из спектров  $S_{\text{mix}}$  при уровне шума  $R = 0$ .

Видно, что функционал (6) обеспечивает более высокую точность восстановления концентрации МГС по сравнению с использованием функционалов (4) и (5). Это подтверждается средней относительной ошибкой  $\langle \delta \rangle$  и ее среднеквадратичным отклонением восстановления концентрации МГС на полной выборке модельных спектров (табл. 3). Газы, имеющие нулевую концентрацию, здесь не рассматривались.

На рис. 4 показаны результаты расчета зависимости средних значений относительной ошибки  $\langle \delta \rangle$  восстановленных с использованием функционала (6) концентраций МГС от амплитуды шума  $R$  и отношения „сигнал/шум“ ( $SNR$ ).

**Таблица 2.** Пример восстановленных  $\tilde{c}_i$  и истинных  $c_i$  концентраций для одного из спектров  $S_{\text{mix}}$  при уровне шума  $R = 0$ 

Примесь	$c_i$ , ppb	$\tilde{c}_i$ , ppb		
		Функционал (4)	Функционал (5)	Функционал (6)
CO	2500.0	2168.8	1755.0	2486.5
CH <sub>4</sub>	10	9.0	9.1	9.8
SO <sub>2</sub>	200.0	205.4	142.6	202.0
NO <sub>2</sub>	0	0.1	-106.9	0.00003
N <sub>2</sub> O	20.0	19.1	24.0	19.4
OCS	0	-0.78	154.6	0.1

**Рис. 4.** Результаты расчета зависимости средних значений относительной ошибки  $\langle \delta \rangle$  концентраций МГС, восстановленных с использованием функционала (6), от уровня шума  $R$  (а) и отношения „сигнал/шум“  $SNR$  (б).**Таблица 3.** Средняя относительная ошибка  $\langle \delta \rangle$  и среднеквадратичное отклонение значений восстановленных концентраций МГС на полной выборке модельных спектров при уровне шума  $R = 0$ 

Газ	$\langle \delta \rangle$		
	Функционал (4)	Функционал (5)	Функционал (6)
CO	$0.062 \pm 0.050$	$0.122 \pm 0.090$	$0.021 \pm 0.008$
CH <sub>4</sub>	$0.076 \pm 0.034$	$0.136 \pm 0.034$	$0.028 \pm 0.002$
SO <sub>2</sub>	$0.062 \pm 0.049$	$0.122 \pm 0.080$	$0.021 \pm 0.006$
N <sub>2</sub> O	$0.061 \pm 0.031$	$0.131 \pm 0.061$	$0.023 \pm 0.006$

## Заключение

В данной работе предложен метод декомпозиции спектров поглощения газовых проб неизвестного состава при произвольном количестве компонент. Метод основан на уменьшении „сложности“ спектра при точном удалении из суммарного спектра одной из компонент. В качестве критерия сложности использована интегральная площадь модуля первой производной спектра. Рассмотрены три варианта минимизируемого функционала, пригодного для декомпозиции спектров поглощения газовых проб неизвестного состава при произвольном количестве компонент. Метод проиллюстрирован на примере

оценки наличия и восстановления концентрации МГС в атмосферном воздухе. Рассчитанная ошибка декомпозиции, в том числе при различном уровне шума, показала эффективность предложенного метода при восстановлении концентрации МГС вплоть до уровня десятков ppb, несмотря на наличие основных компонент, дающих существенный вклад в поглощение воздуха в рассмотренном диапазоне спектра.

## Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (грант № 075-15-2024-557 от 25.04.2024 г.)

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] A. Tretyakov, D. Vrazhnov, A. Shkurinov, V. Zasedatel, Y. Kistenev. Appl. Sci., **14** (24), 11521 (2024). DOI: 10.3390/app142411521
- [2] Y.Z. Liang, O.M. Kvalheim, R. Manne. Chemometr. Intell. Lab., **18** (3), 235 (1993). DOI: 10.1016/0169-7439(93)85001-W

- [3] A. de Juan, R. Tauler. *Anal. Chim. Acta*, **1145**, 59 (2021). DOI: 10.1016/j.aca.2020.10.051
- [4] S. Ishihara, Y. Hattori, M. Otsuka, T. Sasaki. *Crystals*, **10** (9), 760 (2020). DOI: 10.3390/cryst10090760
- [5] О.Е. Родионова, А.Л. Померанцев. *Журн. аналит. химии*, **71** (1), 58 (2016). DOI: 10.7868/S0044450216010126
- [6] P. Kościelniak, M. Wiczorek. *Anal. Chim. Acta*, **944**, 14 (2016). DOI: 10.1016/j.aca.2016.09.024
- [7] M.A. Merriman. *Academy*, **4**, 1 (1877).
- [8] H.P. Gavin. Department of Civil and Environmental Engineering, Duke University, **3**, 1 (2019).
- [9] K. Madsen, H.B. Nielsen, O. Tingleff. *Methods for non-linear least squares problems* (Informatics and Mathematical Modelling Technical University of Denmark, 2004).
- [10] K. Levenberg. *Quart. Appl. Math.*, **2** (2), 164 (1944).
- [11] W.H. Lawton, E.A. Sylvestre. *Technometrics*, **13** (3), 617 (1971).
- [12] S.K. Karimvand, M. Maeder, K. Bakhshi, H. Abdollahi. *Anal. Chim. Acta*, **1154**, 338320 (2021). DOI: 10.1016/j.aca.2021.338320
- [13] G.T. Rasmussen, T.L. Isenhour, J.O. Lephardt. *Anal. Chim. Acta*, **103** (3), 213 (1978). DOI: 10.1016/S0003-2670(01)84040-X
- [14] O.S. Borgen, B.R. Kowalski. *Anal. Chim. Acta*, **174**, 1 (1985). DOI: 10.1016/S0003-2670(00)84361-5
- [15] R. Rajkó, K. István. *J. Chemometr.*, **19** (8), 448 (2005). DOI: 10.1002/cem.947
- [16] N. Ohta. *Anal. Chem.*, **45** (3), 553 (1973). DOI: 10.1021/ac60325a010
- [17] A. Meister. *Anal. Chim. Acta*, **161**, 149 (1984). DOI: 10.1016/S0003-2670(00)85786-4
- [18] S. Kawata, H. Komeda, K. Saito, S. Minami. *Appl. Spectrosc.*, **39** (4), 610 (1985).
- [19] B.G.M. Vandeginste, W. Derks, G. Kateman. *Anal. Chem.*, **57** (6), 971 (1985). DOI: 10.1021/ac00283a005
- [20] P.J. Gemperline. *Anal. Chem.*, **71** (23), 5398 (1999). DOI: 10.1021/ac990648y
- [21] G. Ahmadi, H. Abdollahi. *Chemometr. Intell. Lab.*, **120**, 59 (2013). DOI: 10.1016/j.chemolab.2012.11.007
- [22] M. Vosough, C. Mason, R. Tauler, M. Jalali-Heravi, M. Maeder. *J. Chemometr.*, **20** (6–7), 302 (2006). DOI: 10.1002/cem.1022
- [23] A. Golshan, H. Abdollahi, M. Maeder. *Anal. Chem.*, **83** (3), 836 (2011). DOI: 10.1021/ac102429q
- [24] A. Golshan, M. Maeder, H. Abdollahi. *Anal. Chim. Acta*, **796**, 20 (2013). DOI: 10.1016/j.aca.2013.08.007
- [25] M. Ando, I.K. Lednev, H. Hamaguchi. In: *Frontiers and Advances in Molecular Spectroscopy* (Elsevier, 2018). P. 369. DOI: 10.1016/B978-0-12-811220-5.00011-3
- [26] S. Banerjee, D. Li. *Appl. Spectrosc.*, **45** (6), 1047 (1991).
- [27] A.V. Borisov, D.A. Vrazhnov, Yu.V. Kistenev, A.P. Shkurinov, V.V. Zasedatel, A.A. Karapuzikov. *J. Breath Res.*, **15** (2), 027104 (2021). DOI: 10.1088/1752-7163/abebd4
- [28] A.V. Borisov, M.S. Snegerev, S. Colón-Rodríguez, M.A. Fikiet, I.K. Lednev, Yu.V. Kistenev. *Sci. Rep.*, **14** (1), 23070 (2024). DOI: 10.1038/s41598-024-73563-w
- [29] Yu.V. Kistenev, A.V. Borisov, A.A. Samarina, S. Colón-Rodríguez, A. Viner, O.P. Cherkasova, D.A. Vrazhnov, M.A. Fikiet, I.K. Lednev. *Sci. Rep.*, **13** (1), 5384 (2023). DOI: 10.1038/s41598-023-31918-9
- [30] Е.Ю. Ерушин, Н.Ю. Костюкова, А.А. Бойко, И.Б. Мирошниченко. *ПТЭ*, **3**, 67 (2024). DOI: 10.31857/S0032816224030082
- [31] I.E. Gordon, L.S. Rothman, R.J. Hargreaves, R. Hashemi, E.V. Karlovets, F.M. Skinner, E.K. Conway, C. Hill, R.V. Kochanov, Y. Tan, P. Weislo, A.A. Finenko, K. Nelson, P.F. Bernath, M. Birk, V. Boudon, A. Campargue, K.V. Chance, A. Coustenis, B.J. Drouin, J.-M. Flaud, R.R. Gamache, J.T. Hodges, D. Jacquemart, E.J. Mlawer, A.V. Nikitin, V.I. Perevalov, M. Rotger, J. Tennyson, G.C. Toon, H. Tran, V.G. Tyuterev, E.M. Adkins, A. Baker, A. Barbe, E. Cane, A.G. Császár, A. Dudaryonok, O. Egorov, A.J. Fleisher, H. Fleurbaey, A. Foltynowicz, T. Furtenbacher, J.J. Harrison, J.-M. Hartmann, V.-M. Horneman, X. Huang, T. Karman, J. Karns, S. Kassi, I. Kleiner, V. Kofman, F. Kwabia-Tchana, N.N. Lavrentieva, T.J. Lee, D.A. Long, A.A. Lukashchanskaya, O.M. Lyulin, V.Yu. Makhnev, W. Matt, S.T. Massie, M. Melosso, S.N. Mikhailenko, D. Mondelain, H.S.P. Müller, O.V. Naumenko, A. Perrin, O.L. Polyansky, E. Raddaoui, P.L. Raston, Z.D. Reed, M. Rey, C. Richard, R. Tobias, I. Sadiek, D.W. Schwenke, E. Starikova, K. Sung, F. Tamassia, S.A. Tashkun, J. Vander Auwera, I.A. Vasilenko, A.A. Vigin, G.L. Villanueva, B. Vispoel, G. Wagner, A. Yachmenev, S.N. Yurchenko. *JQSRT*, **277**, 107949 (2022). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2021.107949
- [32] С.М. Семенов. *Фунд. и прикл. климатология*, **2**, 105 (2018). DOI: 10.2172/768563
- [33] R. Dryden, M.G. Morgan, A. Bostrom, W. Bruine de Bruin. *Risk Anal.*, **38** (3), 525 (2018). DOI: 10.1111/risa.12856
- [34] M. Meinshausen, S.J. Smith, K. Calvin, J.S. Daniel, M.L.T. Kainuma, J.-F. Lamarque, K. Matsumoto, S.A. Montzka, S.C.B. Raper, K. Riahi, A. Thomson, G.J.M. Velders, D.P.P. van Vuuren. *Clim. Change*, **109**, 213 (2011). DOI: 10.1007/s10584-011-0156-z
- [35] В.Н. Арефьев, Н.Е. Чубарова, Е.И. Гречко, А.В. Жарков, Г.С. Ривкин. *Известия РАН. Физика атмосферы и океана*, **50** (6), 655 (2014). DOI: 10.7868/S0002351514060030
- [36] M. Shahgedanova, T.P. Burt, T.D. Davies. *Water Air Soil Pollut.*, **112**, 107 (1999). DOI: 10.1023/A:1005043916123
- [37] H.M. Worden, M.N. Deeter, D.P. Edwards, J.C. Gille, J.R. Drummond, P. Nédélec. *Atmos. Chem. Phys.*, **13** (2), 837 (2013). DOI: 10.5194/acp-13-837-2013
- [38] A. Van Amstel. *J. Integr. Environ. Sci.*, **9** (S1), 5 (2012). DOI: 10.1080/1943815X.2012.694892
- [39] В.И. Боговявленский, Г.М. Третьякова, В.Ю. Журавлёв. *Арктика: экология и экономика*, **12** (3), 351 (2022). DOI: 10.25283/2223-4594-2020-3-304-319
- [40] Д.В. Мельников, С.В. Ушаков. В сб.: *Геофизический мониторинг и проблемы сейсмической безопасности Дальнего Востока России: труды региональной науч.-техн. конференции*, 11–17 ноября 2007 г. (ГС РАН, Петропавловск-Камчатский, 2008). Т. 1. С. 101.
- [41] E. Robinson, R.C. Robbins. *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **20** (4), 233 (1970). DOI: 10.1080/00022470.1970.10469396
- [42] А.В. Елисеев, И.И. Мохов, А.В. Тимажев. *Известия РАН. Физика атмосферы и океана*, **55** (1), 41 (2019). DOI: 10.31857/S0002-351553141-53
- [43] H. Tian, R. Xu, J.G. Canadell, R.L. Thompson, W. Winiwarter, P. Suntharalingam, E.A. Davidson, P. Ciais, R.B. Jackson, G. Janssens-Maenhout, M.J. Prather, P. Regnier, N. Pan, S. Pan, G.P. Peters, H. Shi, F.N. Tubiello, S. Zaehle, F. Zhou, A. Arneeth, G. Battaglia, S. Berthet, L. Bopp, A.F. Bouwman,

E.T. Buitenhuis, J. Chang, M.P. Chipperfield, S.R. Cranborne, S. Dangal, E. Dlugokencky, J.W. Elkins, B.D. Eyre, B. Fu, B. Hall, A. Ito, F. Joos, P.B. Krummel, A. Landolfi, G.G. Laruelle, R. Lauerwald, W. Li, S. Lienert, T. Maavara, M. MacLeod, D.B. Millet, S. Olin, P.K. Patra, R.G. Prinn, P.A. Raymond, D.J. Ruane, M.A. Sauniois, J. Schroeder, R.J. Sindelar, K.M. Smith, R. Tohjima, F.N. Tubiello, G.R. van der Werf, N. Vuichard, J. Wang, R.F. Weiss, K.C. Wells, C. Wilson, J. Yang, Y. Yao. *Nature*, **586** (7828), 248 (2020). DOI: 10.1038/s41586-020-2780-0