地基曙暮光光谱观测反演 平流层 O_3 和 NO_2 柱含量*

王 萍 陈洪滨 吕达仁

(中国科学院大气物理研究所中层大气与全球环境探测开放实验室,北京 100029)

摘 要 用差分光学吸收光谱(DOAS)方法,从曙暮光天顶散射可见光光谱资料反演了 北京上空的 O₃和 NO₂柱含量,并对反演结果进行了验证和误差分析。斜柱含量的反演采用了 线性和非线性最小二乘拟合方法,拟合时考虑了 O₃、NO₂和 H₂O 的吸收、Ring 效应和散射 的影响;斜柱含量除以空气质量因子转换成垂直柱含量。空气质量因子的计算使用伪球面 DISORT 辐射传输模式。O₃和 NO₂总量的检验分别用北京的 Dobson O₃资料和卫星 SAGE II 的 NO₂廓线资料。反演的 O₃总量与 Dobson O₃总量相比偏差小于 10%; NO₂总量与 SAGE II 的偏差约 20%。

关键词:二氧化氮; 臭氧; 差分光学吸收光谱方法; 反演

1 引言

从 1985 年 Farman 等^[1]发现南极臭氧洞以来,臭氧层的损耗成为人们普遍关注的 问题。20 世纪 80 年代以来大气中人为排放的一些化学成分的浓度的增加,导致了平流 层臭氧的减少:在南极,春季的臭氧减少极为严重;非极区的臭氧含量和 20 多年前相 比也有减少。从 1979 到 1997 年的观测结果看,北半球中纬度冬春季臭氧减少 5%~ 6%,夏秋季减少 3%;南半球中纬度臭氧约减少 5%^[2];近 20 年来,北京上空臭氧每 年平均减少约 0.65 DU^[3]。

大气臭氧的减少和全球气候变化有紧密的联系,平流层臭氧减少和近地面层增加的 O₃对地球的温度平衡分别有冷却效应和温室效应。臭氧的减少使到达地面的紫外辐射增加,其中过量的 UV-B 可以对生物造成伤害,如灼伤、皮肤癌和对眼睛的伤害等^[3]。

Crutzen^[4]首先提出了 NO_x (NO₂ + NO) 和 O₃的催化循环反应,影响着平流层的 臭氧含量。卤族成分在 O₃的破坏中也起了重要的作用^[5,6]。人为排放的 H₂O、CH₄、 N₂O 和飞机排放的 NO、NO₂影响着 O₃的含量^[7],人为产生的 Cl、Br 成分是平流层 O₃ 减少的主要原因^[2]。因此,同时探测平流层的 O₃、NO₂、BrO、OCIO 等气体的含量是 很有意义的。

本文介绍了用差分吸收光谱方法反演平流层 O₃和 NO₂柱含量的仪器、算法和结

²⁰⁰²⁻⁰¹⁻³¹ 收到, 2002-08-08 收到再改稿

^{*}国家自然科学基金资助项目 49875001 和中国科学院大气物理研究所知识创新重大项目 8-3102 共同资助

果,用 Dobson O3资料和 SAGE II 的 NO2资料对反演结果进行了检验。

2 仪器简介

我们反演所用的曙暮光光谱资料是由紫外一可见光中分辨率光谱仪观测得到的。



光谱仪由 6 部分组成:热电制冷的紫外 ~1.1 μm CCD 探头、CCD 控制器、光栅 单色仪、红外探测器、数据采集和处理 系统和前置光学系统。仪器位于中国科 学院大气物理研究所大楼顶上。晴天时, 在傍晚开始进行天顶散射光观测,太阳 天顶角约从 85°到 93°,每 5 min 取样一 次。观测用 1200 线光栅,狭缝宽度 100 μm;在 436 nm,仪器分辨率约 0.6 nm; 观测的波段范围为 350~600 nm; CCD 工作温度为-20 ℃。仪器的观测方式如 图 1 所示,在曙暮光时段对天顶观测, 阳光穿过的大气路径较长,气体吸收信 号强度增大,容易检测^[8]。

3 反演算法

根据 Beer-Lambert 定律,有

 $I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp\{-s\rho\sigma(\lambda)\},\tag{1}$

式中 I_0 是地外太阳辐射强度, I 是辐射强度, s 是入射光穿过的倾斜路径, ρ 是气体的数密度, σ 是气体的吸收截面, λ 是波长。由于大气中存在多种气体的吸收、散射和大气的 Ring 效应(由空气分子的转动喇曼散射造成的,可以用一个有效吸收截面 σ_{Ring} 表示^[8]),

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp\left\{-\int \left[\sum_j \rho_j(s)\sigma_j(\lambda,s) + \rho_{\text{Ray}}(s)\sigma_{\text{Ray}}(\lambda,s) + \rho_{\text{Mie}}(s)\sigma_{\text{Mie}}(\lambda,s) + \rho_{\text{Rig}}(s)\sigma_{\text{Mie}}(\lambda,s)\right] ds\right\}.$$
(2)

如果定义 $A_{\text{SCD},j} = \left| \rho_j(s) ds \right|$,则

$$(\lambda) = I_0(\lambda) \exp\left\{-\sum_j \sigma_j(\lambda) A_{\text{SCD},j} - \sigma_{\text{Ray}}(\lambda) A_{\text{SCDR}} - \sigma_{\text{Mie}}(\lambda) A_{\text{SCDM}}\right\},$$
(3)

式中, $\sigma_{Ray}(\lambda, s)$ 、 $\rho_{Ray}(s)$ 分别是瑞利散射截面和空气分子密度; $\sigma_{Mie}(\lambda, s)$ 和 $\rho_{Mie}(s)$ 分别 是米散射截面和空气分子密度。 σ_j 表示 j 气体的吸收截面, $A_{SCD,j}$ 表示 j 气体的斜柱含量。

由于散射系数随波长的变化比较平缓,分子散射系数和米散射系数分别可用 1/λ4

和 1/λ 近似,而气体的吸收截面随波长变化比较剧烈。因此,在 20 世纪 70 年代, Perner 等^[9]和 Platt^[10]提出了差分光学吸收光谱(简称 DOAS)方法,把吸收光谱分成变 化快和变化慢的部分,变化快的部分代表气体的吸收,变化慢的部分代表散射的贡献, 在计算时以一个低阶的多项式近似。由(3)式得:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp\left\{-\sum_j \sigma'_j(\lambda) A_{\text{SCD},j} - \sum_p a_p \lambda^p\right\},\tag{4}$$

 σ'_{j} 是气体的差分吸收截面(图 2), a_{p} 是 p 次多项式的系数。



图 2 差分吸收截面示意图(以 NO₂为例) $\sigma(\lambda) = \sigma_c(\lambda) + \sigma'(\lambda), \sigma: 吸收截面; \sigma_c: 用三项式拟合的宽谱; \sigma': 差分吸收截面$

在数值模拟计算中,定义光学厚度 τ_{sim}为

$$\tau_{\rm sim}(\lambda) \equiv -\ln\left[\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}\right] = \sum_j \sigma'_j(\sigma) A_{\rm SCD,j} + \sum_p a_p \lambda^p, \qquad (5)$$

观测的光学厚度 τ_{meas}为

$$\tau_{\rm meas}(\lambda) \equiv -\ln \left[\frac{I_{\rm scatt}(\lambda)}{I_{\rm noon}(\lambda)} \right],\tag{6}$$

 σ'_{j} 、 $A_{\text{SCD},j}$ 分别为 O_{3} 、 NO_{2} 、 $H_{2}O$ 、Ring 效应的差分吸收截面和相应的斜柱含量, $\sum_{p} a_{p} \lambda^{p}$ 是波长的多项式,计算中用二次多项式。 $I_{\text{scatt}}(\lambda)$ 是曙暮光观测光谱, $I_{\text{noon}}(\lambda)$ 是 中午的观测光谱。

另外,为了进一步校正光谱波长的定标,消除仪器波长的漂移,在拟合过程中又引进了新的参数:波长的平移 (L_{shift})和伸缩 (L_{squeese})^[11],调整后的波长 λ^* 为 $\lambda^* = \lambda + L_{\text{shift}} + (L_{\text{squeese}} - 1)(\lambda - \lambda_0),$ (7)

其中,λ₀是参考波长。

最后,对观测和模拟光学厚度做最小化,得到气体的斜柱含量。计算的步骤如下: ① 假设波段 L_{shift} 和 $L_{squeese}$ 的初值,计算 λ^* ,插值吸收截面到 λ^* ,做线性拟合,求出气体的斜柱含量 $A_{SCD, j}$;② 用前一步求出的 $A_{SCD, j}$ 做为输入,用非线性的最小二乘拟合计算 $L_{shift}^{(0)}$ 和 $L_{squeese}^{(0)}$,迭代一步得到 $L_{shift}^{(1)}$ 和 $L_{squeese}^{(1)}$;③ 用 $L_{shift}^{(1)}$ 和 $L_{squeese}^{(2)}$,黄化一步得到 $L_{shift}^{(1)}$ 和 $L_{squeese}^{(2)}$;③ 用 $L_{shift}^{(1)}$ 和 $L_{squeese}^{(2)}$ 到斜柱含量;④ 重复以上步骤,直到两次计算的(相对)差的平方小于10⁻⁶或超过最 大迭代次数时停止。最后的计算结果给出O₃、NO₂的斜柱含量和波长的平移及伸缩量。 以上的算法选自GOME的技术报告^[12],是比较成熟的算法。

计算过程中 NO₂和 O₃吸收截面选用 Burrows 等^[13]测量的 221 K 的吸收截面,水汽的吸收截面用 Harder 等^[14]的资料,Ring 截面的计算采用 Chance 等^[15]的方法和程序。

用 DOAS 方法反演气体垂直柱含量,还要计算空气质量因子(R_{AMF}),将气体斜柱含量 S 转换为垂直柱含量 V。空气质量因子定义^[16]为

$$R_{\rm AMF} = \frac{S}{V}.$$
 (8)

本文用伪球面的 DISORT 辐射传输模式^[17]计算了地基曙暮光天顶观测的空气质量 因子。辐射传输计算中考虑了分子散射、Mie 散射、地面反照率的影响、O₃、NO₂的 吸收等,计算中采用了中纬冬季、中纬夏季和 US76 三种 O₃廓线(图 3a),计算结果如 图 3b。



图 3 (a) 计算 R_{AMF}时用的 O₃廓线; (b) O₃的 R_{AMF}, 波长 550 nm 虚线:中纬冬季; 实线:中纬夏季; 点划线: US76

4 O₃和 NO₂垂直柱含量的反演结果及误差分析

用上述方法,我们处理了 1998 年 9 月到 2000 年 5 月的曙暮光光谱观测资料。图 4 是 NO₂斜柱含量光谱拟合的结果,其中虚线是观测的 NO₂差分光学厚度,实线是拟合的光学厚度,从图上可以清楚地看出 NO₂的吸收结构,拟合的剩余光谱的光学厚度约 0.0042。图 5 是用 480~530 nm 波段的光谱资料,拟合 O₃斜柱含量的结果,虚线是观测的 O₃差分光学厚度。这个波段信噪比比 430~450 nm 大,所以拟合效果好一些,剩余光学厚度约为 0.0033。

对 O₃柱含量的检验,用同一天北京观测的 Dobson O₃总量,如图 6a 所示,图中实 线是 Dobson O₃总量,虚线是 DOAS 反演的 O₃柱含量。从图 6b 中可以看出,DOAS 和



图 4 NO₂光谱拟合个例 测量时间为 1998 年 9 日 11 日 18 时 23 分,太阳天顶角 89.3°,虚线:观测;实线:拟合



图 5 O₃光谱拟合个例 测量时间为 1998 年 9 月 10 日 18 时 25 分,太阳天顶角 89.4°,虚线:观测;实线:拟合

Dobson O₃的比较可分为三段:从 1998 年 10 月到 1999 年 1 月,DOAS 反演 O₃柱含量 较小,平均比 Dobson O₃总量小 20 DU;1999 年 6 月到 11 月,偏差较小,几乎为 0 DU;1999 年 11 月到 2000 年 3 月,差值又变大。统计结果(平均差和均方根差绝对值 及相对值)见表 1。DOAS O₃总量和 Dobson O₃总量变化趋势是一致的,相关系数为 0.89。

200

1999-09-07

300

400

. 999-12-17 500



我们更关心 NO₂的垂直柱含量年变化。首先对 NO₂反演进行检验,结果如图 7 所示。因为很难找到时间、地点和我们的曙暮光观测完全匹配的资料,我们用 SAGE II 卫星反演的 NO₂廓线积分,得到柱含量,然后和 DOAS NO₂的柱含量比较,所选 NO₂ 廓线位于北纬 40°±3°范围内,时间上也不一定是和曙暮光观测同一天,因此 NO₂总量 的检验的可靠性比 O₃稍差。

总的看来,DOAS 反演的 NO₂和 SAGE II 的 NO₂总量的结果是一致的,反映出了

440 420 -400 -380 -360 -

> 240L -200

> > 40 (b)

20

-100

0

100

观测天数(1999-01-01为第0天)/d



图 7 DOAS 反演的 NO₂垂直柱含量和 SAGE II NO₂柱含量的比较 空心圆: DOAS 方法反演的 NO₂垂直柱含量;实心点: SAGE II NO₂柱含量

NO₂季节变化,夏季较高,冬春季较低,DOAS NO₂值普遍比 SAGEII NO₂小,而且变 化较大。图中 SAGE II 的 NO₂柱含量分成明显的两部分,较大的是傍晚的观测,较小 的是早晨的观测。我们的曙暮光观测结果只有傍晚的。

从检验结果看,DOAS反演的 O₃、NO₂都有系统偏差,值偏小。产生偏差的原因 很多,主要与背景光谱有关,由于仪器 CCD 总有暗电流的影响,所以总有一个背景光 谱。这个背景光谱的大小与 CCD 的温度有关,而且有固定的结构。我们的 CCD 的温 度只能稳定降到-20℃左右,经过多次测量背景光谱,我们在资料处理时都减去了一 组在 2000 年 6 月测量的背景光谱,作为平均的背景。但是从我们测量的背景光谱看, 在各次测量时,仍有小的变化,但结构是稳定的,在变化较大时,可以变化 70 个计数 值,这可能是由于环境温度影响。如果背景光谱平均值增加 70 个计数值,反演的 O₃含 量约增加 5%,对 NO₂的影响更大。

在计算空气质量因子时,选用的是 1976 年美国标准大气廓线,代表一个平均的情况。但是实际上空气质量因子也有季节变化,这也是造成系统偏差的原因之一。

DOAS 反演结果偏小,还与拟合中剩余光学厚度较大有关,这说明在剩余光谱中除了仪器的噪音、另外的气体的吸收等,还有一部分 O₃或 NO₂没有反演出来。

以上是对 O₃和 NO₂都存在的影响,单独对 O₃或 NO₂来说,又各有自身的原因。 Dobson O₃总量是在太阳天顶角较小时候的值,观测时间多在中午前后,而 O₃总量有 日变化,中午的值较大,早晨傍晚的值较小,曙暮光测量的 O₃含量日变化大于 20 DU 的情况,所以 Dobson 方法和 DOAS 方法某几次观测结果偏差较大,很可能是当日 O₃ 变化较大。另外,DOAS 方法反演 O₃总量,对对流层 O₃含量反应不敏感,如果存在对 流层污染,Dobson O₃总量较高,而 DOAS O₃含量反映不出对流层的 O₃含量。

对 NO₂计算其空气质量因子时,我们没考虑化学过程的影响,这是偏差较大的一个重要原因。在曙暮光时段,N₂O₅的光解反应较慢,可以忽略;在太阳天顶角大于 90°

时,NO₂的光解速度和氧原子的含量下降很快,使 NO 转化为 NO₂,NO₂含量变大。 这种变化影响了 NO₂柱含量的反演。Solomon 等^[8]计算空气质量因子时用模式模拟了 太阳天顶角大于 90°时 NO 到 NO₂的转化。在太阳天顶角大于 90°以后,仪器的信噪比 减小,拟合结果误差也较大。

我们计算的 NO₂ 总量比较离散,这和对流层的污染有关,Preston 等^[18] 在比较 SLIMCAT 模式计算的 NO₂柱总量和反演的 DOAS NO₂总量时发现,如果去掉对流层 以下的 NO₂含量,NO₂的柱含量和模式计算的结果比较一致,且离散点变少。

5 小结

本文用 DOAS 方法反演了北京上空 1998 年 9 日到 2000 年 5 月 O₃和 NO₂的柱含量。我们的仪器在可见光波段,用 1200 线光栅观测,分辨率约 0.6 nm,满足反演 O₃、NO₂等气体含量的要求,但是反演其他微量气体受仪器的信噪比和光谱波段的限制。

DOAS方法同于散射光观测,有很好的反演精度,反演过程中影响最大的是气体的吸收截面的订正和波长的定标。模拟 Ring 效应截面时用 Chance 等^[15]的方法,加快了计算速度。拟合时考虑了波长的伸缩和平移,对波长定标的误差做了进一步的订正。而且在我们所选的可见光波段,波长的伸缩、平移对 O₃、NO₂反演影响不很大。

经过与 Dobson 和 SAGE II 的结果比较, DOAS O₃总量和 Dobson O₃总量之差小于 10%; NO₂总量和 SAGE II 卫星资料相比, 月平均值差约 20%。DOAS 反演的 O₃和 NO₂总量偏小, 但合理地显示出了季节变化。

我们拟合光谱和观测光谱的剩余差分光学厚度仍比较大,其中可能有 O₃和 NO₂的 贡献和仪器的影响。在 DOAS 反演中,如果今后用自己的仪器测量气体的吸收截面, 则能提高拟合的质量。空气质量因子的计算还应该进一步考虑化学反应和季节变化, 在应用中不断地改进算法。

致谢: 在本工作中, 曙暮光光谱观测资料由章文星观测提供, 赵延亮提供 Dobson O₃ 资料, Dr. Chance 提供 Ring 截面的计算程序, Dr. Kylling 提供了 DISORT 辐射传输程序, 陈英帮助打印修改稿, 两位审稿人和王普才研究员对论文修改提了许多宝贵的建议,在此一并表示感谢。

参考文献

- 1 Farman, J. C., G. Gardiner, and J. D. Shanklin, Large losses of total ozone in Antartica reveal seasonal ClO_x/ NO_x interaction, *Nature*, 1985, 315, 207~210.
- 2 WMO global research and monitoring project Report No. 44, Scientific accessment of ozone depletion: 1998, executive summary, 1998, 21~31.
- 3 Bian Jianchun, Chen Hongbin, Zhao Yanliang et al., Variation feature of total atmospheric ozone in Beijing and Kunming based on Dobson and TOMS data, Adv. Atmos. Sci., 2002, 19, 279~286.
- 4 Crutzen, P. J., The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content, Quart. J. Roy. Meteor. Soc., 1970, 96, 320~325.
- Stolarski, R. S., and R. J. Cicerone, Stratospheric chlorine: a possible sink for ozone, Can. J. Chem., 1974, 52, 1610~1615.

- 6 Molina, M. J., and F. S. Rowland, Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: Chlorine atomcatalysed destruction of ozone, *Nature*, 1974, 249, 810~812.
- 7 Johnston, H. S., Atmospheric ozone, Ann. Rev. Phys. Chem., 1992, 43, 1~32.
- 8 Solomon, S., and A. L. Schmeltekopf, On the interpretation of zenith sky measurements, J. Geophys. Res., 1987, 92 (D7), 8311~8319.
- 9 Perner, D., and U. Platt, Detection of nitrous acid in the atmosphere by differential optical absorption, Geophys. Res. Lett., 1979, 6 (12) 917~920.
- 10 Platt, U., Differential optical absorption spectroscopy (DOAS) air monitor by spectroscopic techniques, Chemical Analysis Series, 1994, 127, 27~84.
- 11 Stutz, J., and U. Platt, Numerical analysis and estimation of the statistical error of differential optical observation spectroscopy measurements with least-squares methods, *Appl. Opt.*, 1996, **35** (30), 6041~6053.
- 12 TECHNICAL NOTE, GOME Level 1 to 2, Algorithms Description, ER-TN-DLR-GO-0025 Iss. /Rev. 2/A, Deutsche Forschungsanstalt für Luft- und Raumfahrt Deutsches Fernerkundungsdatenzentrum, 1996, 15~17.
- 13 Burrows, J. P., A. Dehn et al., Atmospheric remote-sensing reference data from GOME: Part 1: temperature dependent absorption cross section of NO₂ in the 231–294 nm range, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 1998, 60 (6), 1025~1031.
- 14 Harder, J. W. and J. W. Brault, Atmospheric measurements of water vapor in the 442-nm region, J. Geophys. Res., 1997, 102 (D5), 6245~6252.
- 15 Chance, K. V., and R. J. D. Spurr, Ring effect studies: Rayleigh scattering, including molecular parameters for rotational Raman Scattering and the Fraunhofer spectrum, *Appl. Opt.*, 1997, 36 (21), 5224~5230.
- 16 Sarkissian, A., H. K. Rosoce, and D. J. Fish, Ozone measurements by zenith-sky spectrometers: an evaluation of errors in air-mass factors calculated by radiative transfer models, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Tranfer, 1995, 54 (3), 471~480.
- 17 Kylling, A., and K. Stamnes, Efficient yet accurate solution of the linear transport equation in the presence of internal sources: the exponential-linear-in depth approximation, J. Comput. Phys., 1992, 102, 265~276.
- 18 Preston, K. E., R. L. Jones, and H. K. Roscoe, Retrieval of NO₂ vertical profiles from ground-based UV-visible measurements; method and validation, J. Geophys. Res., 1997, 102 (D15), 19089~19097.

Retrievals of Stratospheric O₃ and NO₂ Columns from the Ground-Based Twilight Zenith Sky Observations

Wang Ping, Chen Hongbin, and Lu Daren

(Laboratory for Middle Atmosphere and Global Environmental Observation, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029)

Abstract Stratospheric O_3 and NO_2 columns are retrieved from the ground-based twilight zenith sky observations by using DOAS method. Our moderate resolution spectrometer has the 0.6 nm resolution with 1200 g mm⁻¹ grating, which is suitable for O_3 and NO_2 measurements. It is seen from the simulated retrievals that the DOAS method is accurate if the wavelength calibration and the cross section are accurate. The AMF is calculated with the DISORT radiative trasfer model. We have also calculated the errors in linear and nonlinear square fittings. In O_3 and NO_2 retrievals the nonlinear error is not important at the wavelength used. In validation, the bias between the DOAS O_3 and Dobson O_3 column is about 10%. The NO₂ column difference between DOAS and SAGE II is about 20% in monthly average values. But the residual spectra are still large, which is another cause for the bias. The measurement and retrieval algorithm should be improved later.

Key words: nitrogen dioxide; ozone; differential absorption method; retrieval