

# 被动多轴差分吸收光谱大气气溶胶光学 厚度监测方法研究\*

司福祺<sup>†</sup> 谢品华 奚科 詹铠 刘宇 徐晋 刘文清

(中国科学院安徽光学精密机械研究所,中国科学院环境光学与技术重点实验室,合肥 230031)

(2009 年 7 月 13 日收到;2009 年 7 月 30 日收到修改稿)

介绍了基于太阳散射光的被动多轴差分吸收光谱 (MAX-DOAS) 技术在大气气溶胶光学厚度 (aerosol optical density, AOD) 监测中的应用. MAX-DOAS 根据氧的二聚物 ( $O_4$ ) 在紫外、可见波段的特征吸收来确定气溶胶参数, 实验中利用测量得到的  $O_4$  在 360 nm 处斜柱浓度, 并结合  $O_4$  垂直柱浓度基本稳定等信息, 在选取合适的气溶胶单次散射反照率、非对称因子及其廓线形状等条件下, 基于大气辐射传输模型采用迭代算法解析出大气气溶胶光学厚度. 经过与太阳光度计 (CE318) 测量结果的对比, 两者相关性达到 87%.

关键词: 多轴差分吸收光谱, 大气气溶胶, 光学厚度

PACC: 8670L

## 1. 引 言

采用紫外、可见波段散射光、基于差分吸收光谱 (DOAS) 原理的大气痕量气体解析方法通常被称为被动 DOAS 技术, 这种命名是相对于采用人工光源 (如 Xe 灯等) 的主动 DOAS 技术而言的<sup>[1-4]</sup>. 污染气体  $O_3$ ,  $SO_2$ ,  $NO_2$ ,  $BrO$ ,  $ClO$ ,  $OClO$  和  $HCHO$  等在能够穿透大气层到达地面的太阳辐射中有其各自的指纹吸收谱. 被动 DOAS 技术利用其指纹吸收谱, 采用光谱拟合技术得到污染气体的斜柱浓度 (slant column density, SCD 即污染气体浓度沿光路的积分浓度)  $D_{sc}$ , 然后结合辐射传输模型计算得到的大气质量因子 (air mass factor, AMF)  $f_{am}$  解析出污染气体垂直柱浓度 (vertical column density, VCD)  $D_{vc}$  及廓线分布信息. 和主动 DOAS 技术相比, 被动 DOAS 技术具有以下优点: 采用散射光作为光源, 简化系统同时减少了系统的安装难题; 相比主动系统, 具有大范围监测的能力; 易于实现平台搭载 (如机载、星载等).

被动 DOAS 技术一般用于污染气体  $D_{vc}$  监

测<sup>[5,6]</sup>. 近期研究表明, 该技术具有测量大气气溶胶的能力, Wanger 在研究  $O_4$  ( $O_2$  的二聚物) 吸收时发现  $O_4$  具有确定气溶胶消光廓线的功能<sup>[7]</sup>, 并在以后的研究工作中指出, 利用多轴差分吸收光谱仪 (multi axis differential optical absorption spectroscopy, MAX-DOAS) 解析气溶胶消光廓线的方法<sup>[8,9]</sup>, 具体的采用 SCIATRAN 模型 (气溶胶廓线假定为线性模式, 从地表的  $0.158 \text{ km}^{-1}$  变化到  $3.5 \text{ km}$  的  $0.013 \text{ km}^{-1}$ ) 计算  $f_{am}$  结合最优估算法解析; 随后 Honninger 在 MAX-DOAS 综述文章中指出了同样的问题<sup>[10]</sup>; Hecker 在意大利监测  $HCHO$  时提出使用  $O_4$  确定气溶胶消光廓线<sup>[11]</sup>, 日本 Irie 利用  $O_4$  在 476 nm 处的吸收结合气溶胶数据库, 通过查表反演出气溶胶消光系数廓线及光学厚度<sup>[12]</sup>; 但是文献中关于此部分内容叙述较为简单, 尤其是关于如何选择气溶胶模型及具体的如何利用  $O_4$  信息在众多的气溶胶模型中确定最优的气溶胶信息等都没有报道. 大气气溶胶因其涉及能见度、辐射平衡、大气的电子特性、空气污染以及云的形成等<sup>[13]</sup> 许多大气过程的重要作用越来越受到人们的重视, 气溶胶光学厚度作为重要的气溶胶参数在气溶胶测量中占重要地位, 太阳光

\* 国家自然科学基金 (批准号: 40805015)、国家高技术研究发展计划 (批准号: 2007AA12Z109) 和安徽省自然科学基金 (批准号: 090412028) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: sifuqi@aiofm.ac.cn

度计、激光雷达等仪器均被用来反演气溶胶光学厚度。相比这些常用仪器,MAX-DOAS 作为气溶胶参数测量仪器具有不需要绝对定标的优势,满足长期、自动、连续监测的需求。

本文介绍了自行研发的 MAX-DOAS 系统并提出了其气溶胶光学厚度反演算法,利用  $O_4$  在 360 nm 处的吸收测量得到的  $O_4$  的  $D_{sc}$  结合  $D_{vc}$  基本稳定等信息,在根据测量地实际情况选择合适的气溶胶单次散射反照率、非对称因子及其廓线形状等条件下,利用 McArtim 辐射传输模型<sup>[14]</sup>采用迭代算法解析出大气气溶胶光学厚度(AOD),并将测量结果与 4 波段太阳光度计 CE318 测量结果进行对比,两者具有很好的相关性。

## 2. 实验系统

MAX-DOAS 系统结构如图 1 所示。该系统由棱镜、望远镜、遮光板及其驱动装置、电机及温度控制电路板、光纤、光谱仪与控制计算机等组成。棱镜将散射光导入接收望远镜中,接收望远镜将散射光汇聚到光纤中,驱动电机带动棱镜旋转将不同角度的散射光导入接收望远镜中,而遮光板的功能为控制光路的通断,实现对背景的测量。进入望远镜的散射光在完成色散、采集与数字化通过 USB 线传导到计算机中存储、计算,最终实现对大气痕量气体的  $D_{vc}$  及廓线的解析。同时为保证光谱采集系统工作稳定,防止由于温度变化造成的光谱漂移给反演带来的误差,系统采用温度控制系统保证光谱仪工作

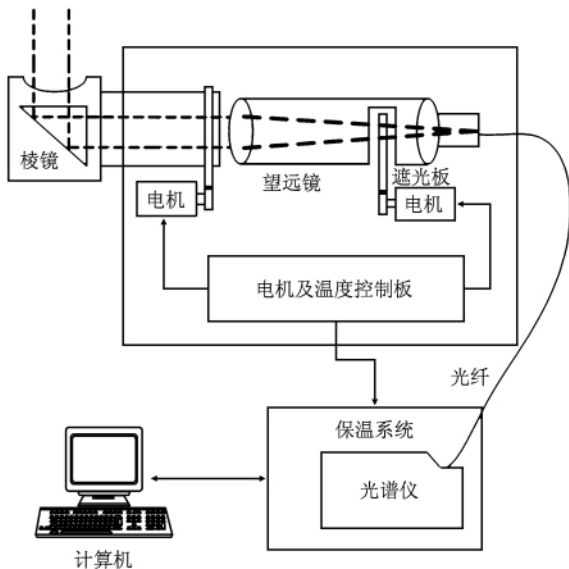


图 1 MAX-DOAS 结构示意图

温度恒定。

## 3. 反演算法

### 3.1. $D_{sc}$ 反演算法

在文献 [6] 中已经对  $D_{sc}$  反演算法有了较为详细的描述,这里只作简单的介绍。

DOAS 系统接收到的光谱信号,根据 Lambert-Beer 吸收定律,有

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) e^{-\sum_i \sigma_i(\lambda) D_{sc}^i} g(\lambda), \quad (1)$$

其中  $I(\lambda)$  为波长  $\lambda$  的光经过大气吸收后的接收光强,  $\sigma_i(\lambda)$  是第  $i$  种气体分子的吸收截面,  $D_{sc}^i$  是第  $i$  种气体分子的  $D_{sc}$ ,  $g(\lambda)$  代表大气中的 Rayleigh 散射、米散射以及光学系统等造成的光强衰减。

DOAS 光谱探测技术核心是采用差分的办法。将痕量气体分子的吸收截面变为随波长作慢变化的部分和快变化部分,通过数字滤波除去随波长作慢变化的宽带光谱结构,保留光谱中的快变化部分,并与气体分子的标准参考光谱进行非线性最小二乘法拟合,从而得到各种气体的  $D_{sc}$ 。

在经过上述处理后,得到污染气体的  $D_{sc}$ 。但这个值并没有普遍的意义,因为任何一个观测条件的改变都会导致测量结果的变化。为了得到和观测条件无关的污染气体含量,须计算  $f_{am}$ , 将  $D_{sc}$  转化成  $D_{vc}$ , 即

$$D_{vc} = \frac{D_{sc}}{f_{am}}. \quad (2)$$

### 3.2. 气溶胶光学厚度反演算法

$O_4$  的浓度与  $O_2$  浓度的平方成比例,大气中  $O_4$  和  $O_2$  一样水平方向上是均匀分布的,其垂直浓度及廓线是基本稳定不变的。由于上述原因,影响  $O_4$  各个仰角的  $f_{am}$  的只能是气溶胶参数变化,这也意味着 MAX-DOAS 的  $O_4$  测量中包含了气溶胶含量及分布的信息。

具体思路如下,和其他吸收气体多轴 DOAS 计算一样,  $O_4$  也是一种在紫外波段有着吸收带的吸收气体,最后可以获得  $D_{sc}$ 。(2) 式可以变为

$$f_{am} = \frac{D_{sc}}{D_{vc}}. \quad (3)$$

(3) 式可以作为判断代入辐射传输模型中气溶胶的参数是否合适的判据。等式右边的  $D_{sc}$  是通过

实验测得的  $O_4$  的  $D_{vc}$  是通过  $O_2$  廓线平方后按高度积分后得到的。

当 MAX-DOAS 计算  $D_{sc}$  后, (3) 式等号右边的值就是确定的。这时等号右边的  $f_{am}$  则是由模型计算的, 由于带入的气溶胶参数不同造成  $f_{am}$  的不同, 在各种假定的气溶胶参数中总可以找到一组能够使 (3) 式近似相等, 那么这组参数就反应了当时气溶胶情况的参数。具体的反演流程如图 2 所示, 步骤如下:

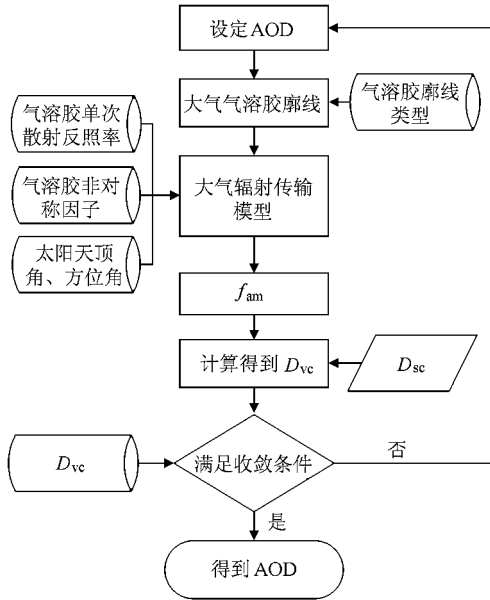


图 2 气溶胶光学厚度反演流程图

1) 为了简化计算过程, 首先根据文献 [15, 16] 选定测量地(合肥)大气气溶胶单次散射反照率、非对称因子及其廓线形状。廓线形状为线性减小, 廓线高度为 0—2 km, 单次散射反照率为 0.95, 非对称因子为 0.85。

2) 初始设定 AOD (根据测量资料初始选择为 0.2), 依据气溶胶廓线形状及高度产生气溶胶消光廓线, 并将此消光廓线及气溶胶单次散射反照率、非对称因子及太阳天顶角、方位角等信息代入大气辐射传输模型 McArtim 中。

3) 利用 McArtim 计算出  $f_{am}$ , 结合测量得到的  $O_4$  的  $D_{sc}$ , 根据 (2) 式计算出此光学厚度下的  $O_4$  的  $D_{vc}$ 。

4) 将计算出来的  $O_4$  的  $D_{vc}$  与已知的  $O_4$  的  $D_{vc}$  进行对比, 如果满足收敛条件, 则此时对应的 AOD 即为最终结果。

5) 如果不满足收敛条件, 则重复步骤 2), 以

0.02 为间隔增加 AOD 值, 并将此 AOD 值代入模型重新进行计算, 运行步骤 3) 4) 5) 依次迭代, 直到满足收敛条件。

### 4. 结果与讨论

MAX-DOAS 仪器安装在中国科学院安徽光学精密机械研究所五楼楼顶, 扫描方向为北向, 测量地位合肥市背景监测站所在区域, 无明显污染源。

图 3 为 MAX-DOAS 系统  $O_4$  数据反演实例, 所示的是 2008 年 9 月 3 日 MAX-DOAS 外场实验中测量的到一条光谱 (11:22), Fraunhofer 参考谱选择的是当圈测得的天顶谱。根据上面介绍的 DOAS 处理方法, 通过扣除过偏置和暗电流的测量谱和 Fraunhofer 谱相除后取对数, 随后经过去除慢变化后得到差分光学密度。实验中通过在 340—370 nm 波段反演  $O_4$ , 图 3 示意了  $O_4$  的拟合过程, 参与 DOAS 反演的气体  $O_4$ ,  $NO_2$ ,  $HCHO$ ,  $O_3$  及 Ring 结构。图 4 (a) 显示的是测量谱经过处理后的差分吸收截面 (细线) 和拟合得到的  $D_{sc} = 4.37 \times 10^{42} / \text{cm}^5$  的  $O_4$  光学厚度 (粗线); 图 4 (b) 中显示扣除  $O_4$  吸收后的差分吸收结构 (细线) 与拟合得到的  $NO_2$  光学厚度 (粗线); 图 4 (c) 为扣除  $O_4$  和  $NO_2$  的吸收后的结构与  $HCHO$  光学厚度 (粗线); 图 4 (d) 为扣除  $O_4$ ,  $NO_2$  和  $HCHO$  的吸收后的结构与 Ring 效应的光学厚度 (粗线); 图 4 (e) 为扣除  $O_4$ ,  $NO_2$ ,  $HCHO$  和 Ring 效应的吸收后的结构与  $O_3$  光学厚度 (粗线); 图 4

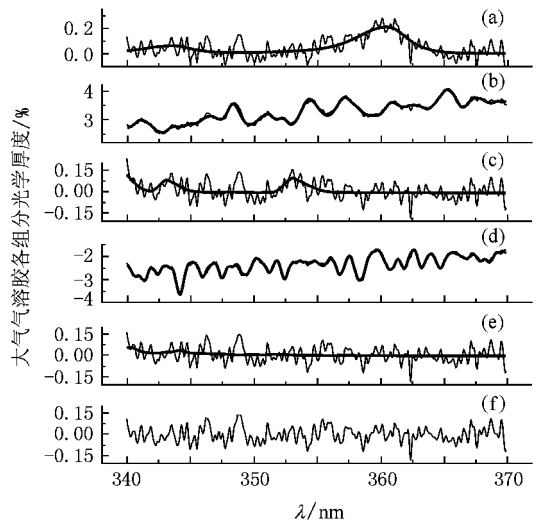


图 3  $O_4$  拟合大气气溶胶各组分的光学厚度 (a)  $O_4$ ,

(b)  $NO_2$ , (c)  $HCHO$ , (d)  $O_3$ , (e) Ring 效应, (f) 剩余结构

(f) 为最终拟合后的剩余结构,其主要来源于未知成分的吸收结构和系统噪声、剩余结构决定着系统的监测下限,当吸收气体引起的吸收结构相当或大于反演后的剩余结构时,系统可成功的解析出待测气体浓度.

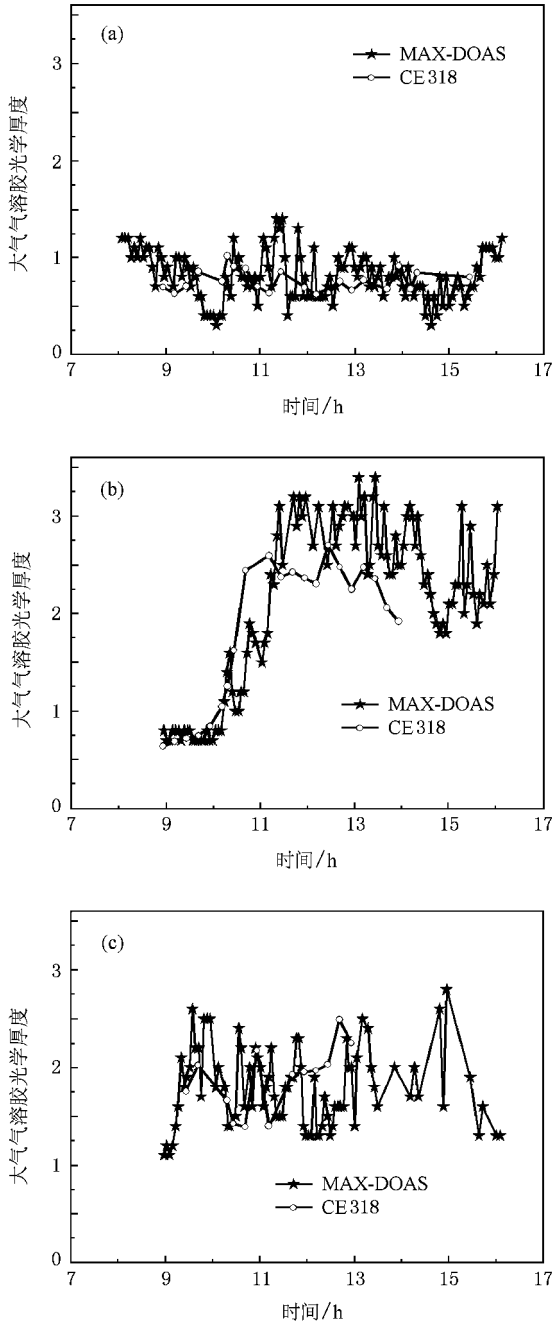


图4 MAX-DOAS 与 CE318 的 AOD 监测结果对比 (a)2008 年 9 月 1 日 ,(b)2008 年 9 月 2 日 ,(c)2008 年 9 月 3 日

2008 年 9 月 1—3 日为以晴为主的天气,4 号以后阴为主,直到 13 号左右天气才有所好转,MAX-DOAS 与 4 波段太阳光度计 CE318 在同一测量点工

作,CE318 为常用型具有自动跟踪功能的太阳光度计,波段为 440,670,870 和 1040 nm,而 MAX-DOAS 解析  $O_4$  波段为 360 nm,因此实验中利用 Angstrom 公式将 CE318 的测量结果转化到 360 nm. 图 4(a)—(c) 为 3 天内两者监测结果的对比. 可以看出,MAX-DOAS 相比 CE318 具有更优的时间分辨率.

对比图 4,可以清楚的看出,MAX-DOAS 与 CE318 的测量结果具有较好的相关性. 但同时两者的测量结果也有不同. 初步分析,可归因为,首先,两者测量方向不同,CE318 自动跟踪太阳,其测量方向为东西向,而 MAX-DOAS 的扫描方向为北向;其次,简单的模型假设也是造成不同的原因,本文假定气溶胶廓线为线性,且忽略 2 km 以上的气溶胶的贡献.

在 2008 年 9 月 1—3 日里,9 月 2 日天气相对较好,当天 CE318 与 MAX-DOAS 都具有相比其他两日更多的测量数据. 因此选择该日数据进行相关性计算. 如图 5 所示,相关性为 0.87. 说明在简单的模型条件下,MAX-DOAS 的 AOD 监测仍具有较高的可信度.

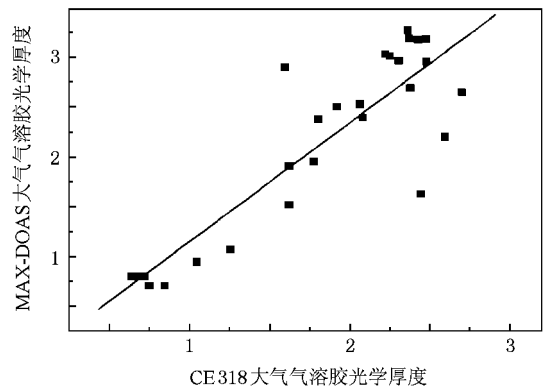


图5 MAX-DOAS 与 CE318 测量结果相关性分析

### 5. 结 论

作为一种光学遥测手段,MAX-DOAS 技术以其多种气体成分同时探测和相对简单的仪器结构等优势,更加符合未来环境监测仪器发展的趋势. 本文介绍了利用该系统在气溶胶光学厚度监测领域的应用,并通过与太阳光度计的对比实验,证实了监测结果的正确性. MAX-DOAS 监测气溶胶不仅扩展了该仪器的应用领域,同时气溶胶信息的准确测量也为辐射传输模型准确计算大气因子、进而提高痕量气体  $D_{vc}$  反演精度提供了保证. 在后续工作中,

将改变气溶胶线性廓线的假定, 引入更加准确的模型, 进一步解析出大气气溶胶消光廓线.

- [1] Platt U, Perner D 1979 *J. Geophys. Res.* **84** 6329
- [2] Platt U, Perner D 1980 *J. Geophys. Res.* **85** 7453
- [3] Zhou B, Liu W Q, Qi F, Li Z B, Cui Y J 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1818 (in Chinese) [周斌、刘文清、齐峰、李振壁、崔延军 2001 物理学报 **50** 1818]
- [4] Si F Q, Liu J G, Xie P H, Zhang Y J, Dou K, Liu W Q 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3165 (in Chinese) [司福祺、刘建国、谢品华、张玉钧、奚科、刘文清 2006 物理学报 **55** 3165]
- [5] Wagner T, Burrows J P, Deutschmann T, Dix B, von Friedeburg C, Frieß U, Hendrick F, Heue K P, Irie H, Iwabuchi H, Kanaya Y, Keller J, McLinden C A, Oetjen H, Palazzi E, Petritoli A, Platt U, Postlyakov O, Pukite J, Richter A, Roozendaal M, Rozanov A, Rozanov V, Sinreich R, Sanghavi S, Wittrock F 2007 *Atmos. Chem. Phys.* **7** 1809
- [6] Fu Q, Liu W Q, Si F Q, Zhang Y H, Xie P H 2009 *Acta Photonica Sin.* **38** 1216 (in Chinese) [付强、刘文清、司福祺、张英华、谢品华 2009 光子学报 **38** 1216]
- [7] Wagner T, von Friedeburg C, Wenig M, Otten C, Platt U 2002 *J. Geophys. Res.* **107** 4424
- [8] Wagner T, Dix B, von Friedeburg C, Frieß U, Sanghavi S, Sinreich R, Platt U 2004 *J. Geophys. Res.* **109** D22205
- [9] Frieß U, Monks P S, Remedios J J, Rozanov, Sinreich R, Wagner T, Platt U 2006 *J. Geophys. Res.* **111** D14203
- [10] Honninger G, von Friedeburg C V, Platt U 2004 *Atmos. Chem. Phys.* **4** 231
- [11] Heckel A, Richter A, Tarsu T, Wittrock F, Hak C, Pundt I, Junkermann W, Burrows J P 2005 *Atmos. Chem. Phys.* **5** 909
- [12] Irie H, Kanaya Y, Akimoto H, Iwabuchi H, Shimizu A, Aoki K 2008 *Atmos. Chem. Phys.* **8** 341
- [13] Kondratyev K Y, Grigoryev A A, Pokrovsky O M 1982 *Adv. Space Res.* **2** 3
- [14] von Friedeburg C 2003 *Ph. D. Dissertation* (Heidelberg: Heidelberg University)
- [15] Kwon H L, Li Z Q, Man S W, Xin J Y, Wang Y S, Hao W M, Zhao F S 2007 *J. Geophys. Res.* **112** D22S15
- [16] Garland R M, Schmid O, Nowak A, Achtert P, Wiedensohler A, Gunthe S S, Takegawa N, Kita K, Kondo Y, Hu M, Shao M, Zeng L M, Zhu T, Andreae M O, Poeschl U 2009 *J. Geophys. Res.* **114** D00G04

# Determination of the atmospheric aerosol optical density by multi axis differential optical absorption spectroscopy<sup>\*</sup>

Si Fu-Qi<sup>†</sup> Xie Pin-Hua Dou Ke Zhan Kai Liu Yu Xu Jin Liu Wen-Qing

(Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics  
and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

(Received 13 July 2009; revised manuscript received 30 July 2009)

## Abstract

In this work, a method to determine atmospheric aerosol optical density from multi axis differential optical absorption spectroscopy (MAX-DOAS) observations was described. It basically utilizes the differential absorption structures of the oxygen collision complex ( $O_4$ ) in the UV and visible wavelength regions to derive information on aerosol optical properties. Based on radiative transfer model with appropriate aerosol single scattering albedo, asymmetry parameter and profile, atmospheric aerosol optical density was retrieved in an iterative process by comparison with measured  $O_4$  slant column densities at 360 nm. The retrieved value was verified through comparisons with sun photometer CE318.

**Keywords:** multi axis differential optical absorption spectroscopy, atmospheric aerosol, oxygen collision complex, optical density

**PACC:** 8670L

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 40805015), the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2007AA12ZA109) and the Natural Science Foundation of Anhui Province of China (Grant No.