

多轴差分吸收光谱技术测量 NO_2 对流层垂直分布及垂直柱浓度*

王杨 李昂[†] 谢品华 陈浩 牟福生 徐晋 吴丰成 曾议 刘建国 刘文清

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

(2013年5月23日收到; 2013年7月19日收到修改稿)

研究了多轴差分吸收光谱技术 (MAX-DOAS) 的对流层 NO_2 垂直廓线及垂直柱浓度反演方法. 该方法采用了先反演气溶胶廓线, 然后在此基础上反演痕量气体垂直分布的两步反演方法. 其中痕量气体廓线反演时采用了非线性最优估算法, 使反演更少地依赖于先验信息, 更有利于自动获取痕量气体廓线. 首先研究了应用非线性最优估算法的痕量气体垂直廓线反演算法中权重函数、先验廓线及其协方差矩阵的计算方法, 设计了适合于痕量气体垂直分布变化剧烈地区的迭代方案. 通过计算机仿真, 研究了算法重建盒子型和抬高型 NO_2 廓线的效果, 研究表明两种典型分布下算法都可以较好地重建 2 km 以下的 NO_2 分布, 在近地面的反演精度达到 0.6%. 然后在低气溶胶、高气溶胶和抬高型气溶胶三种典型条件下, 研究了算法重建同一 NO_2 廓线的效果, 研究表明不同气溶胶条件下反演算法都可以得到相似的结果. 分析了错误的气溶胶状态对于 NO_2 廓线反演的影响以及反演算法的误差来源. 在合肥地区开展连续观测实验, 并将观测的 NO_2 垂直柱浓度与卫星对比, 相关性系数达到了 0.85. 将 MAX-DOAS 反演的近地面 NO_2 浓度与长程 DOAS 结果对比, 相关性系数达到 0.76. 此外简化的 MAX-DOAS 痕量气体垂直柱浓度反演方法中常采用固定典型的气溶胶状态, 将两步法结果与简化方法结果进行对比, 两者的最大相对偏差为 112%. 因此准确获取气溶胶状态, 尤其是气溶胶光学厚度, 对准确反演对流层 NO_2 垂直柱浓度十分必要.

关键词: 多轴差分吸收光谱, 对流层 NO_2 垂直廓线, 对流层 NO_2 垂直柱浓度, 最优估算法

PACS: 07.88.+y, 42.68.Ca, 42.72.Bj

DOI: 10.7498/aps.62.200705

1 引言

随着工业和交通的快速发展, 气体排放很大程度的影响了对流层 NO_2 等痕量气体浓度分布. NO_2 是重要的大气组分, 控制着对流层的氧化能力, 也是二次颗粒物的重要前体物^[1]. 监测 NO_2 等痕量气体空间分布的演化规律, 对于认识其在大气化学过程中的作用和制定有效的污染防治测量都是十分必要的. 天空散射光的多轴差分吸收光谱技术 (MAX-DOAS)^[2-4] 在测量对流层痕量气体柱浓度^[5] 和垂直分布^[6] 方面具有很大的应用潜力. 该技术具有连续、实时、多组分监测等优势, 以太阳光为光源, 系统结构简单, 成本较低, 便于实现大范围组网观测.

在国内, 2007 年李昂等^[7] 首次介绍了发展的 MAX-DOAS 系统, 并研究了多角度 NO_2 斜柱浓度 (S_{NO_2}) 的反演方法. 2009 年, 付强等^[8], 2010 年徐晋等^[9] 研究了对流层 NO_2 垂直柱浓度 (V_{CD}) 的反演, 由 S_{NO_2} 转化到 V_{CD} 所需要的大气质量因子 (A_{MF})^[10] 是在测量地区典型的气溶胶条件下利用大气辐射传输模型计算的, 但是 A_{MF} 对气溶胶状态的变化十分敏感, 而且城市等污染地区附近气溶胶的变化也十分剧烈, 因此这种固定气溶胶状态的简化方法会给 V_{CD} 的计算引入误差. 2011 年周海金等^[6] 研究了采用线型最优估算法的 NO_2 垂直廓线反演算法, 但是其气溶胶也是采用了固定的 lowtran 数据库夏季城市型气溶胶.

在国际上, 2011 年日本的海洋陆地科学与技术研究所 Irie 等^[11] 研究了基于最优估算方法的参数

* 国家自然科学基金 (批准号: 41275038)、环保公益性项目 (批准号: 201109007) 和安徽省自然科学基金 (批准号: 1308085QF124) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: angli@aiofm.ac.cn

化气溶胶和痕量气体垂直分布反演算法. 采用两步反演方法, 利用 MAX-DOAS 同步测量的 O_4 信息获得气溶胶分布, 然后在此基础上反演痕量气体分布. 该方法获得了更加准确的痕量气体分布, 相对简化, 但是该参数化方法空间分辨率较低, 对于 MAX-DOAS 更为灵敏的 0—1 km 范围内的大气没有做更细的区分. 2011 年德国马普化学所的 Wagner 等^[12] 和德国大陆化学与力学研究中心的 Li 等^[13] 分别提出了将反演目标锁定在几个分布参数上的查表方法, 该方法也实现了痕量气体的两步反演, 但建表和查表过程需要耗费较多的计算时间. 2011 年德国海德堡大学的 Frieß 等^[14] 利用 MAX-DOAS 技术研究了极地地区 BrO 和气溶胶的垂直分布特征, 测量结果与长程 DOAS 技术符合得很好.

本文首先分析非线性最优估算方法应用于 MAX-DOAS 获取 NO_2 垂直廓线的参数计算方法, 然后利用计算机仿真, 验证算法在三种特征气溶胶条件下和两种痕量气体条件下的反演效果, 分析误差来源. 在合肥地区开展连续观测实验, 分析采用两步法反演对流层 NO_2 垂直柱浓度对简化方法的改进, 通过与长程 DOAS 和卫星数据的对比, 验证反演算法, 分析其在实际观测中的应用效果.

2 MAX-DOAS 技术反演对流层 NO_2 垂直分布和垂直柱浓度算法

因为 MAX-DOAS 技术多个高度角的测量对于不同高度的大气有不同的灵敏度, 所以可以通过测量的多高度角的 NO_2 差分斜柱浓度 S_{NO_2} 反演其垂直分布. 由于气溶胶的状态是影响痕量气体反演的重要因素^[15], 因此本文采用了一种两步反演过程 (如图 1). 首先利用 MAX-DOAS 在同一波段同时反演的 O_4 差分斜柱浓度 S_{O_4} , 利用辐射传输模型 (RTM) 和基于最优估算法的气溶胶消光系数垂直分布反演算法 (APRM) 获得气溶胶廓线, 该部分内容已经在我们之前的文章中详细论述^[16]; 然后将气溶胶廓线输入 RTM (本文采用的 RTM 是德国布莱梅大学研发的 SCIATRAN 2.2 模型软件包^[17]), 并输入该地区特征的气溶胶单次散射反照率和非对称因子, 利用本文研究的痕量气体浓度垂直分布反演算法 (GPRM) 获得对流层 (0—4 km) NO_2 垂直分布廓线. 将反演的 NO_2 廓线 (4 km 以上采用 MPI 气象数据库中标准大气廓线^[18]) 输入 RTM, 计算出

20° 和 90° 高度角的大气质量因子 (A_{MF}), 通过 (1) 式计算出对流层 NO_2 垂直柱浓度 (V_{CD}):

$$V_{CD} = \frac{S_{NO_2}^{20^\circ}}{A_{MF}^{20^\circ} - A_{MF}^{90^\circ}}. \quad (1)$$

由多个高度角的 S_{NO_2} (测量值 y) 反演 NO_2 浓度的垂直分布廓线 (状态量 x) 的问题是病态的, 可以采用最优估算 (optimal estimation)^[19] 方法解决这个问题. 线性最优估算法是解决这一问题的常用方法, 但是基于线性最优估算法的气体廓线反演方法需要根据实际痕量气体状态人为调整先验廓线及其协方差矩阵 (S_a), 所以更多地依赖于先验信息, 难以实现大量数据的自动反演. 因此本文将非线性最优估算方法应用于痕量气体垂直分布的反演.

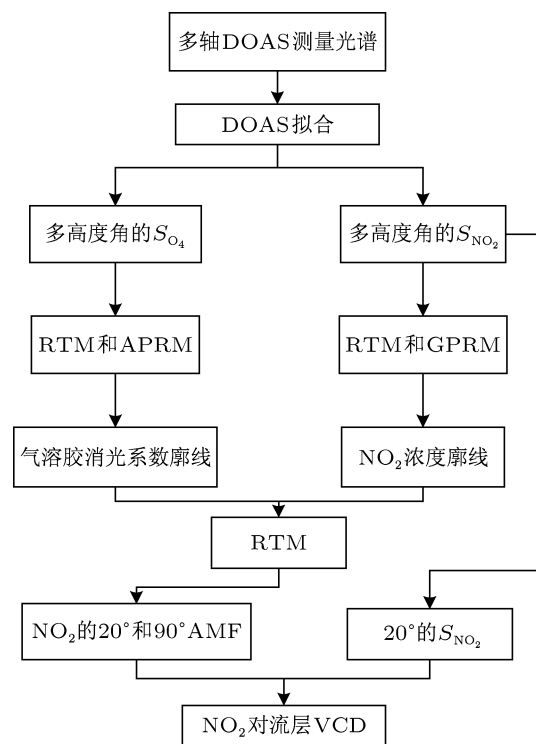


图 1 MAX-DOAS 气溶胶和痕量气体反演方法流程图

2.1 反演参数计算和设置

本文采用了图 2 所示的循环迭代过程, 通过最小化价值函数 $\chi^2(x)$ 获得最优化的 NO_2 浓度廓线:

$$\chi^2(x) = [F(x) - y]^T S_\epsilon^{-1} [F(x) - y] + [x - x_a]^T S_a^{-1} [x - x_a], \quad (2)$$

式中 S_ϵ 是 NO_2 斜柱浓度不确定度的协方差矩阵, S_a 是先验廓线的协方差矩阵, x_a 是 NO_2 先验廓线. S_ϵ 由 NO_2 斜柱浓度测量误差的大小决定, 其值越

小代表反演结果越依赖于测量值; S_a 越小反演结果越依赖于先验廓线, 决定了反演结果偏离先验廓线的程度. $F(x)$ 代表系统物理性质的前向模型, 也就是 RTM.

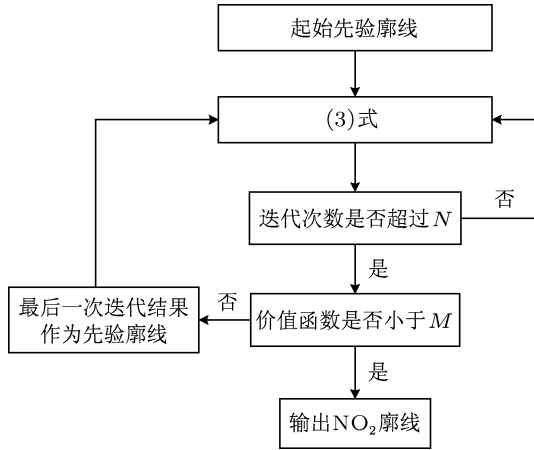


图2 非线性最优估算法反演 NO_2 垂直廓线的迭代方案

由于 MAX-DOAS 技术的灵敏性在 1—3 km 高度范围内急剧下降^[20], 因此只针对 0—4 km 的对流层大气进行反演, 高度格子的间隔设置为 0.2 km. 首先输入起始先验廓线, 设置为线性下降的廓线, 近地面浓度为 4.53×10^{11} molecules/cm³, 4 km 高度位置下降到 1×10^9 molecules/cm³. 采用 (3) 式, 利用第 i 次迭代的结果计算第 $i+1$ 次结果:

$$x_{i+1} = x_i + [K_i^T S_\epsilon^{-1} K_i + S_a^{-1}]^{-1} \times [K_i^T S_\epsilon^{-1} (y - F(x_i)) - S_a^{-1} (x_i - x_a)], \quad (3)$$

式中 K_i 代表权重函数, 它表征 S_{NO_2} 对于每一层大气中 NO_2 浓度变化的敏感度. (4) 式所示为第 j 层大气的权重函数:

$$K_{\text{NO}_2 j} = \frac{\partial S_{\text{NO}_2}}{\partial x_j}. \quad (4)$$

如 (5) 式所示, 第 j 层大气中 NO_2 的浓度 (x_j) 变化引起的 S_{NO_2} 的变化是由光在这一层中的传输路径长度 (ΔL_j) 决定, 而 ΔL 可通过辐射传输模型计算出的第 j 层大气的盒子大气质量因子 ($A_{\text{MF}j}^{\text{box}}$) 与第 j 层大气的格子高度 (ΔV_j) 的乘积计算得到. 因此第 j 层大气的 $K_{\text{NO}_2 j}$ 可以通过 (6) 式计算, 本文中每层大气的格子高度都是 0.2:

$$S_{\text{NO}_2} = \int_{j=1}^n x_j \times \Delta L_j = \int_{j=1}^n x_j \times A_{\text{MF}j}^{\text{box}} \times \Delta V_j, \quad (5)$$

$$K_{\text{NO}_2 j} = A_{\text{MF}j}^{\text{box}} \times \Delta V_j. \quad (6)$$

迭代计算过程向真实状态量靠近的速率和稳定性主要由 (3) 式中 S_ϵ 和 S_a 的设定决定. 增大 S_a , 减小 S_ϵ 会使得迭代速率提高, 但同时会降低稳定性, 对先验状态的修正过于剧烈, 出现奇异值. 因此需要根据实际反演情况, 选择适中的 S_ϵ 和 S_a . 本文的 S_ϵ 对角线上的值被设定为 DOAS 拟合误差的平方, 非对角线上的值设为零. S_a 对角线上的值设定为 40% 先验廓线的平方, 为了获得平滑的垂直分布, 非对角线的值设定为平滑因子等于 0.5 km 的高斯分布^[21].

为了使反演算法更多地依赖于测量值, 更好地反演变化剧烈的 NO_2 浓度状态, 我们采用如图 2 所示的迭代过程, 每经过 N 次迭代后, 将最后一次迭代的结果作为先验廓线, 再进行迭代计算, 直到满足价值函数小于 M , 迭代计算停止, 达到了理想的反演结果. 实验中 N 值设定为 10, M 值设定为 8.

为了保证迭代计算中每一层的 NO_2 浓度都不会出现负值, 采用 (7) 式将状态量 x 转化为 x' , 再进行迭代计算, 输出时再将 x' 转化为 x , 通过这一转化过程保证了 x 非负, 使反演过程稳定^[16].

$$x' = \ln(x). \quad (7)$$

2.2 NO_2 廓线反演算法的模拟验证

表 1 列举出了模拟验证算法的过程中大气辐射传输模型的参数设置.

表 1 大气辐射传输模型中的参数设置

参数名称	设置
温度、压力廓线	MPI 气象数据库中北纬 35° 的 11 月份数据 ^[18]
气溶胶特性参数	非对称因子 0.72; 单次散射反照率 0.9
太阳天顶角	60°
相对方位角	30°
测量高度角	1°, 2°, 3°, 6°, 8°, 10°, 15°, 20°, 90°
波长	360 nm
高度格子	0.1—4.1 km, 间隔 0.2 km
S_{NO_2} 测量误差	全部等于 1×10^{15} molecules/cm ²

首先在相同的气溶胶条件下, 针对两种典型的 NO_2 廓线形状验证算法. 一种是 NO_2 浓度主要集中在近地面的盒子型分布, 可采用玻尔兹曼分布来代表平滑后的盒子型分布; 一种是高层大气的 NO_2 浓度高于近地面浓度的抬高型分布, 可采用峰值在高层大气的高斯分布来代表平滑后的抬高型分布. 图 3 中的黑色虚线给出了气溶胶消光系数 (aerosol extinction, AE) 廓线, 气溶胶的光学厚度 (AOD) 为

0.2. 图 3(a) 和 (b) 中给出了盒子型和抬高型 NO_2 廓线下的反演结果. 盒子型和抬高型分布的近地面的 NO_2 浓度反演的相对误差分别是 0.6% 和 0.4%. 而反演的对流层垂直柱浓度 (V_{cd}^{r}) 与真实的对流层垂直柱浓度 (V_{cd}^{t}) 之间的相对误差分别为 1.9% 和 0.5%. 结果廓线 (result profile, RP) 和真实廓线 (true profile, TP) 的对比说明, 反演算法可以很好地重建两种典型的 NO_2 廓线. 但是在两种典型分布下 2.5 km 以上的 RP 和 TP 偏离较大, RP 与先验廓线 (priori profile, PP) 几乎一样, 反演信息主要来自先验信息, 反演对较高层的 NO_2 浓度不敏感.

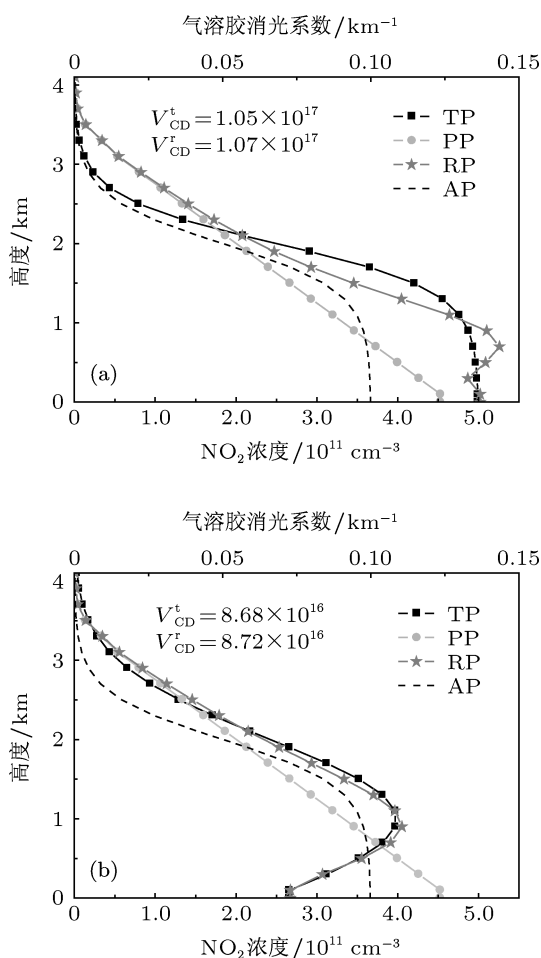


图3 算法的模拟验证 (a) 盒子型 NO_2 廓线; (b) 抬高型 NO_2 廓线

为了准确显示出反演对于不同高度大气状态量的敏感度, 最优化方法通过平均核 $A^{[19]}$ (如图 4 中灰色的点线), 描述了这一重要的反演性质:

$$A = (S_a^{-1} + K^T S_\epsilon^{-1} K)^{-1} K^T S_\epsilon^{-1} K. \quad (8)$$

理想反演中, 平均核是单位矩阵, 每一层的平均核在该层出现峰值, 代表反演对各层的敏感度都相同. 但实际反演中, 各层的敏感度存在差异. 而每一层

平均核的最大值可以代表反演对于该层的敏感度, 将各层的最大值连接起来所形成的包络线 (如图 4 中黑线), 代表了敏感度随高度的变化. 为了方便地表示出反演的灵敏范围, 本文将包络线的值随高度减小到最大值的 10% 时所对应的高度, 称作灵敏高度上限 (H_m), $0-H_m$ 就是 MAX-DOAS 反演气溶胶状态的灵敏范围. H_m 以上的反演结果主要来自于先验状态. 此外为了反映反演的高度分辨率, 也就是各层信息的独立性, 将平均核对角线上的值相加作为自由度 (ds), 来表征这一反演性质, ds 越大代表反演的高度分辨率越好. 在理想反演中, ds 的值是反演中廓线分层的数量.

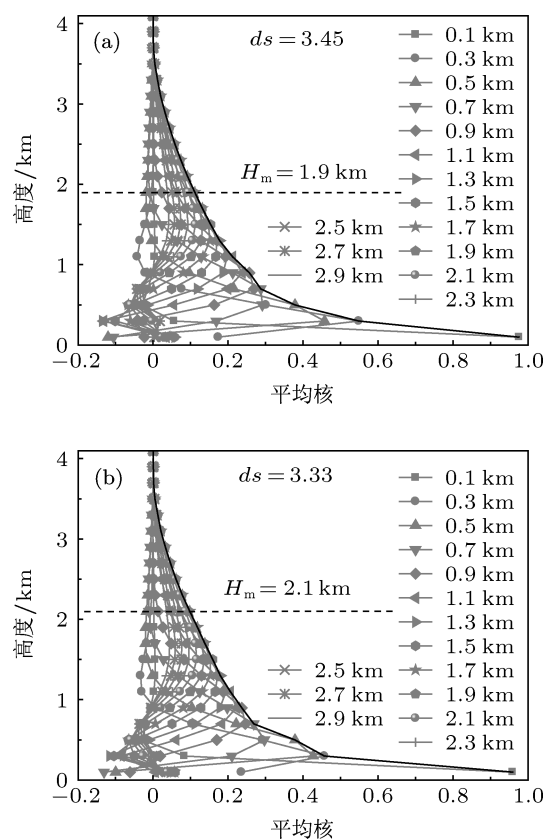


图4 反演的平均核、 H_m 和 ds (a) 盒子型气溶胶状态; (b) 抬高型气溶胶状态

图 4(a) 和 (b) 分别显示了图 3(a) 和 (b) 中盒子型和抬高型 NO_2 廓线下反演的平均核、 H_m 和 ds . 对比发现, 抬高型廓线下, H_m 稍有增加, 反演对于高层的灵敏度有所增加. 两种情况下 H_m 都约为 2 km, 说明反演对于 2 km 以上的大气不敏感, 反演的信息主要来自先验廓线, 这一结果解释了图 3 中高于 2 km 的廓线与真实廓线偏离较大的现象. 此外由于决定平均核的因素主要是权重函数 K , 而 K 是通过盒子大气质量因子 ($A_{\text{MF}}^{\text{box}}$) 得到的, $A_{\text{MF}}^{\text{box}}$ 对气溶胶状态极为敏感, 因此平均核强烈的依赖于气溶

胶状态. 从图 4 中可看出两种 NO_2 状态下反演的平均核几乎一致, 这是由于模拟验证时采用了相同的气溶胶状态.

2.3 反演算法的误差分析

反演的误差主要由三部分组成^[16,19]: 平滑误差 (S_s), 测量误差 (S_m) 和剩余误差 (S_r). 通过 (9) 式计算出反演的总误差 (S_t). 平均核对真实廓线的平滑作用引入的误差称为平滑误差, S_{NO_2} 测量误差传递到反演的 NO_2 廓线中的误差称为测量误差, 反演所得的价值函数传递到反演的廓线中的误差称为剩余误差.

$$S_t = \sqrt{S_s^2 + S_m^2 + S_r^2}. \quad (9)$$

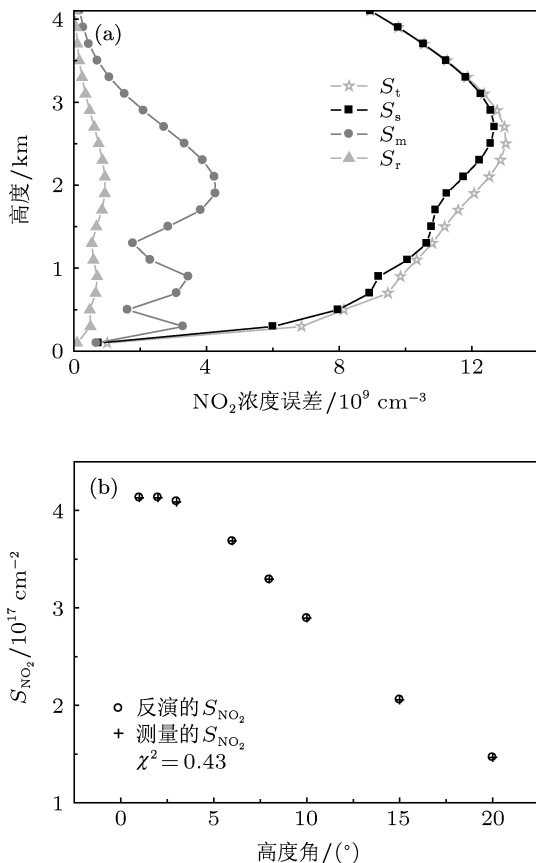


图 5 盒子型 NO_2 反演的误差分析 (a) 三种误差和总误差高度分布; (b) 反演和测量的 S_{NO_2} 对比

图 5 显示了图 3(a) 中盒子型 NO_2 廓线下反演的三种误差的高度分布. 由于模拟计算时设定的 S_{NO_2} 测量误差较小 ($1 \times 10^{15} \text{ molecules/cm}^2$), 所以测量误差 (S_m) 在各层的分布都小于 $4 \times 10^9 \text{ molecules/cm}^3$. 实际实验中测量误差可以通过提高系统的性能减少 NO_2 的拟合误差来降低. 很小

的剩余误差 (S_r) (各层都小于 $9 \times 10^8 \text{ molecules/cm}^3$) 说明非线性迭代算法能够较好地最小化价值函数. 图 5(b) 显示出在反演得到的 NO_2 廓线下通过大气辐射传输模型得到的反演的 S_{NO_2} 与测量的 S_{NO_2} (在假设的真实廓线下, 利用大气辐射传输模型得到的 S_{NO_2}) 的对比, 两者的相近程度反映了反演的剩余误差大小和价值函数 (χ^2) 的最小化程度. 图 5(b) 中两者极为接近, 而且价值函数 (χ^2) 只有 0.43, 这一结果呼应了很小的剩余误差. 剩余误差可以通过设计迭代方案和优化 S_e , S_a 来降低. 平滑误差是三种误差中的最大误差, 说明算法的平均核对真实大气状态的平滑作用对反演结果的准确性影响很大. 该误差受权重函数 K 的影响很大, 而 K 主要依赖于大气气溶胶状态, 因此平滑误差强烈地依赖于真实的大气状态, 因此较难以有效减少. 此外总体来看随着高度的增加, 平滑误差逐渐增加, 这主要是因为反演在高处的分辨率较低, 各层的平均核无法区分 (如图 4(a)), 平均核对真实廓线的平滑作用增大.

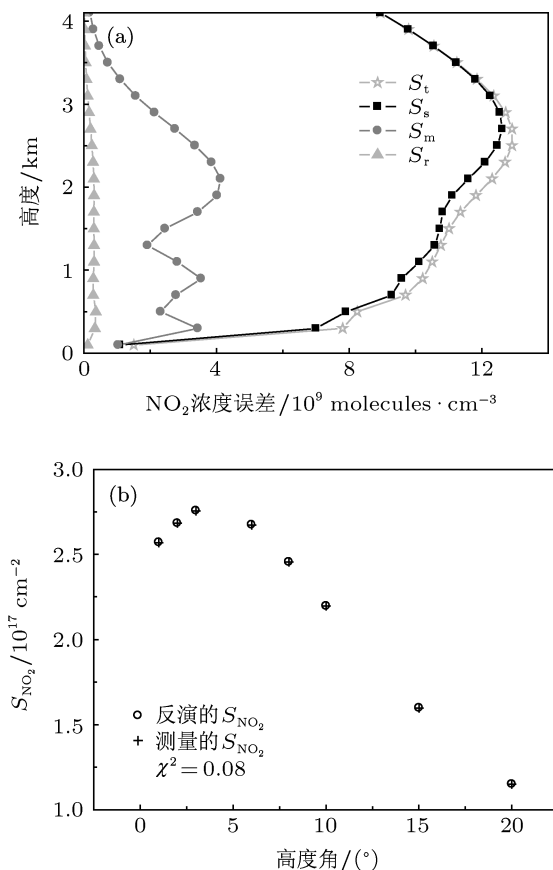


图 6 抬高型 NO_2 反演的误差分析 (a) 三种误差和总误差高度分布; (b) 反演和测量的 S_{NO_2} 对比

图 6 显示了图 3(b) 中的抬高型廓线下的误差分布. 与图 5 中盒子型廓线下的反演误差基本一致, 仅剩余误差 (各层都小于 $4 \times 10^8 \text{ molecules/cm}^3$)

相对减小,这是由于算法得到了更小的价值函数(0.08).

2.4 三种特征气溶胶下验证反演算法

因为痕量气体反演算法中权重函数 K 依赖于气溶胶状态,为了验证算法在多种典型气溶胶状态下的反演效果,针对图 7(a) 所示的低气溶胶 (low aerosol load, LAL)、高气溶胶 (high aerosol load, HAL) 和抬高型气溶胶 (elevated aerosol, EA) 三种不同的气溶胶状态下,验证反演算法重建图 3(a) NO_2 状态的效果.表 2 列出了反映三种气溶胶状态下的反演特征参数.图 7(b)—(d) 分别给出了反演廓线结果、平均核的包络线和平滑误差的对

比.对比显示出三种气溶胶状态下廓线反演结果, H_m 和 ds 都十分相似,垂直柱浓度和近地面浓度的相对误差、价值函数的值都非常小.这些均表明在不同的气溶胶状态下反演算法都能很好地重建 NO_2 廓线.仔细分析平均核的包络线可以看出,EA 下,在 1 km 附近高度的灵敏度相对有所增加,这是由于 1 km 高度抬高的气溶胶状态导致的;HAL 下 0.5 km 以下的灵敏度相比低气溶胶时也有了明显的增加,这也是由气溶胶在低层增加导致的.此外,图 7(d) 中 HAL 和 EA(这两种气溶胶的 AOD 都等于 0.8) 的平滑误差在高层比低气溶胶下有了较大的增加,这说明高的气溶胶会使平均核的平滑作用增大.

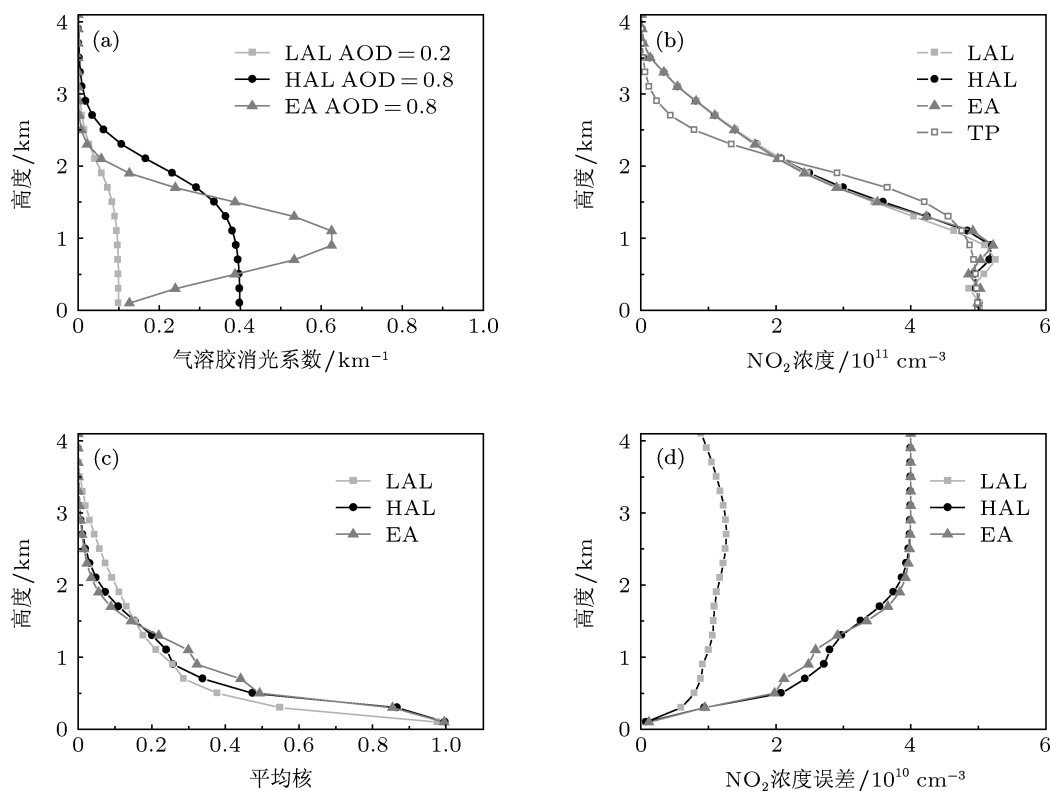


图 7 三种不同气溶胶下反演盒子型 NO_2 廓线 (a) 三种气溶胶廓线; (b) 三种气溶胶下反演的结果廓线; (c) 平均核的包络线; (d) 反演总误差的高度分布

表 2 三种气溶胶状态下的反演特征参数

	LAL	HAL	EA
垂直柱浓度/ $\text{molecules} \cdot \text{cm}^{-2}$	1.07×10^{17}	1.08×10^{17}	1.07×10^{17}
垂直柱浓度相对误差/%	1.9	2.8	1.9
近地面浓度相对误差/%	0.6	0.5	0.006
价值函数	0.43	0.08	0.11
H_m	1.9	1.9	1.7
ds	3.45	3.68	3.85

2.5 错误的气溶胶状态对 NO_2 廓线反演的影响分析

由于简化方法中经常采用一个地区典型的固定气溶胶状态反演气体的廓线和垂直柱浓度,但是实际上气溶胶状态是变化的,尤其是城市和工业区附近.在这种情况下,简化方法输入的气溶胶状态往往是错误的,为了显示出错误气溶胶状态对痕量气体廓线反演的影响,本文模拟分析了这一过

程. 首先如果真实的气溶胶状态是高气溶胶状态, (如图 8(c) 中的正确气溶胶 (right aerosol, RA) ($AOD = 0.8$)), 但是采用了廓线形状相同的低气溶胶状态 (如图 8(c) 中的错误气溶胶 (wrong aerosol, WA) ($AOD = 0.2$)), 图 8(a) 给出采用 WA 下的反演结果 WA 与真实廓线 TP, RA 下反演结果的对比. 可以看出错误的 AOD 导致反演的 NO_2 浓度在低层远小于实际浓度, 而在高层又突然增加, 反演的廓线很大地偏离了实际廓线. 同时 WA 下反演的垂直柱浓度 (V_{CD}^W) 的相对误差达到了 16%. 另外一种情况是: 如果真实的气溶胶状态是抬高型气溶胶, (如图 8(d) 中的 RA ($AOD = 0.8$)), 但是采用了 AOD 相同的盒

子型气溶胶 (如图 8(c) 中的 WA ($AOD = 0.8$)), 图 8(b) 显示了采用 WA 下的反演结果与 TP, RA 下反演结果的对比. 图 8(b) 中的对比说明在低层高估了 NO_2 浓度, 而在气溶胶抬高的 1 km 附近, 又低估了 NO_2 浓度, 但是采用线型错误的气溶胶廓线, 垂直柱浓度的反演误差较小. 以上两种情况说明, AOD 正确而廓线线型错误时, 主要引起气体廓线形状反演错误, 但是垂直柱浓度反演效果依然较好; 气溶胶的廓线线型正确, AOD 错误时, 气体反演的廓线和垂直柱浓度都会出现较大的偏差. 因此如果测量目标是气体的垂直柱浓度, 输入正确的 AOD 尤为重要.

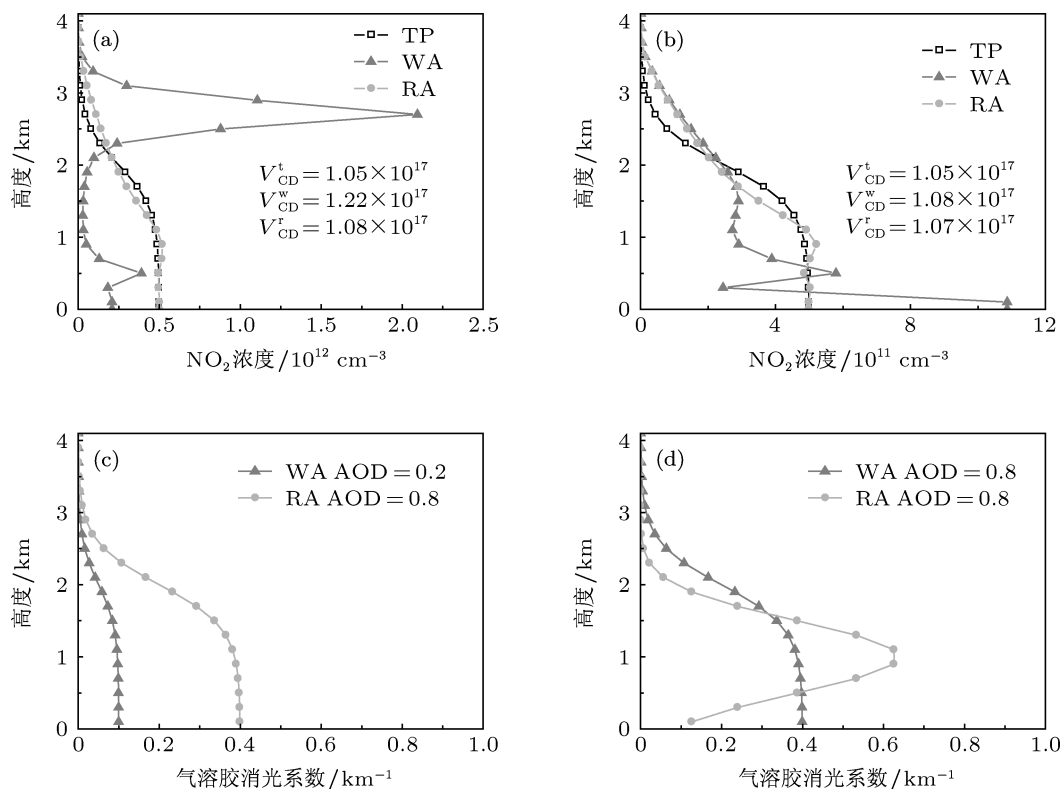


图 8 气溶胶错误对 NO_2 反演的影响 (a) 采用相同线型不同 AOD 的气溶胶对 NO_2 反演的影响; (b) 采用相同 AOD 不同线型的气溶胶对于 NO_2 反演的影响; (c) 图 (a) 中的正确气溶胶 (RA) 和错误气溶胶 (WA) 廓线; (d) 图 (b) 中的 RA 和 WA 廓线

3 实验结果分析

实验搭建了二维 MAX-DOAS 装置^[16], 如图 9 所示. 实验从 2012 年 11 月 4 日到 11 月 19 日, 依次循环测量高度角 $1^\circ, 2^\circ, 3^\circ, 6^\circ, 8^\circ, 10^\circ, 15^\circ, 20^\circ, 90^\circ$, 测量方位角是正北方向. 实验点位于合肥市西北郊区的科学岛, 距离市中心约 6 km. 为了与 MAX-DOAS 反演的 NO_2 进行对比, 在实验点同时运行一台长程 DOAS (LP-DOAS), 该仪器采用氙灯作为光源, 角反射镜放置在离其望远镜 350 m

的位置.

3.1 NO_2 差分斜柱浓度反演

基于 Lambert-Beer 定律, 利用 DOAS 算法, 在 336 到 370 nm 波段反演 NO_2 和 O_4 差分斜柱浓度. 利用一个测量循环开始的天顶光谱作为夫琅禾费参考光谱, 去除太阳夫琅禾费结构. 采用 WIN-DOAS 软件^[22] 分析测量光谱. 拟合多项式设置为三阶, 非线性参数选择常数 offset. 将空气分子的拉

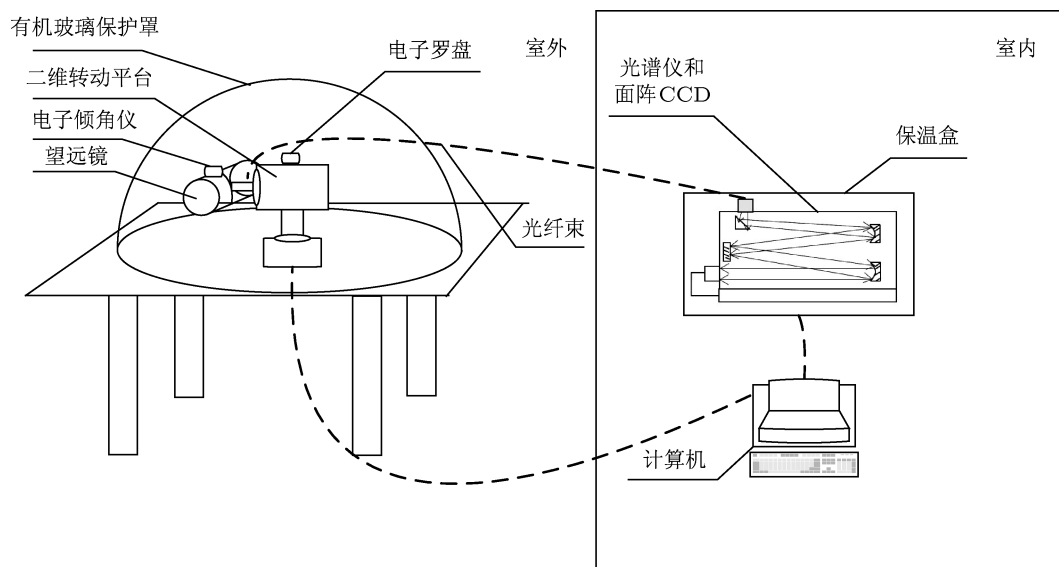


图9 MAX-DOAS 实验装置结构图

表3 反演中所使用的气体吸收截面

气体	截面
O ₄	Greenblatt 等, 1990 (296 K) ^[25]
NO ₂	Vandaele 等, 1997 (294 K) ^[26]
O ₃	Bogumil, 2000 (223 K) ^[27]
HCHO	Meller 等, 2000 (298 K) ^[28]

曼散射效应作为一种吸收结构代入反演中, 对其影响进行修正^[23]. Ring 的吸收结构采用 DOSIS 软件^[24] 计算得到. 在表 3 列举了 DOAS 反演中采用的所有吸收截面.

图 10 是 2012 年 11 月 5 日 11 时 27 分 10° 高度角的测量光谱 DOAS 拟合的例子. 拟合的剩余结构的均方根 (residual RMS) 为 5.24×10^{-4} , 与其对应的 NO₂ 的拟合误差为 6.6×10^{14} molecules/cm².

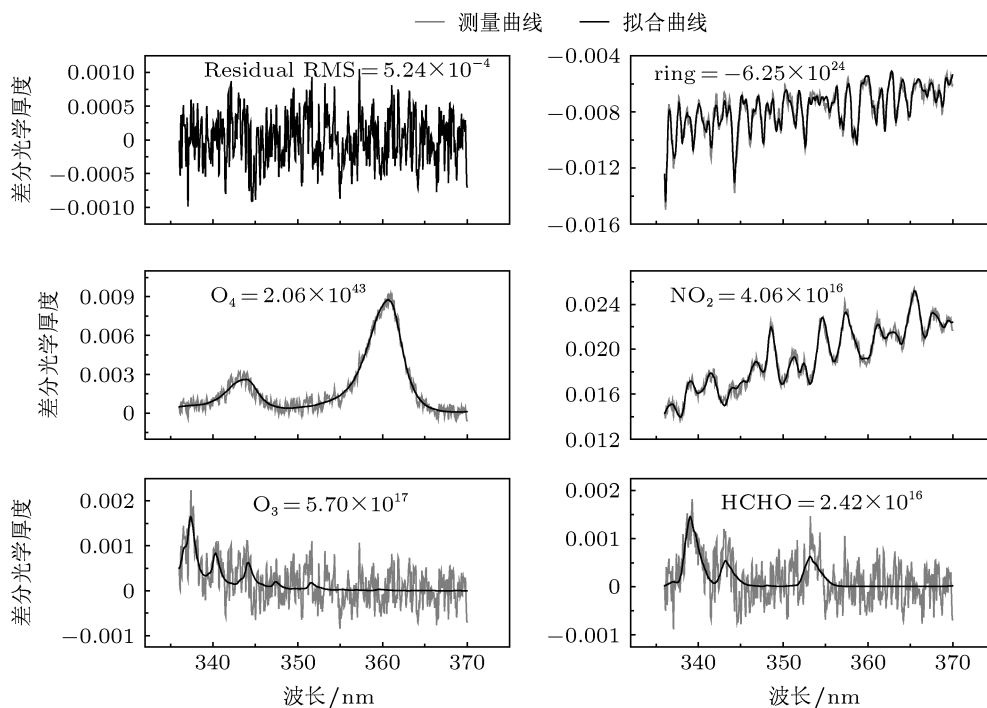


图10 2012年11月5日11时27分10°高度角的测量光谱DOAS拟合的例子,以同一循环中的天顶光谱作为参考光谱

3.2 NO₂ 对流层垂直柱浓度反演及对简化方法的改进

根据卫星臭氧监测仪器 (OMI) 的过顶数据^[29], 选取云系数小于 0.2 的时段反演 NO₂ 垂直廓线和对流层垂直柱浓度. MAX-DOAS 采用了两步法反演 NO₂ 状态. 首先利用同时反演的 O₄ 差分斜柱浓度反演气溶胶消光系数的垂直廓线和 AOD (如图 11(a) 所示), 我们在之前的工作中已经报道了同一时段气溶胶的反演结果和分析^[16]; 然后将气溶胶廓线输入大气辐射传输模型, 进一步反演 NO₂ 状态. 图 11(b) 中的黑色点表示采用两步法反演的 NO₂ 对流层 V_{CD} 的结果 (MAX-DOAS 2 steps), 并与 OMI 的整层 NO₂ 柱浓度过顶数据^[29] (对距离测量点小于 30 km 的数据进行平均) 进行了对比. 图 11(c) 中给出了两种方法之间的线性相关性, 相关性系数为 0.85, 说明两种方法反映的 NO₂ 变化趋势基本一致, 但是拟合直线的斜率是 0.28, 说明 MAX-DOAS 测量结果普遍比 OMI 数据大; 截距为 4.5×10^{15} molecules/cm², 说明在 NO₂ 柱浓度较低

时, 两种方法的结果更为接近. OMI 测量的是较大面积内的平均值, 可能导致了比 MAX-DOAS 更低的 NO₂ 柱浓度.

此外, 简化的 MAX-DOAS 痕量气体测量方法中, 常采用固定不变的典型的气溶胶状态, 反演 NO₂ 对流层柱浓度, 图 11(b) 和表 4 给出了简化方法的结果 (MAX-DOAS simplified) 与两步法结果之间的对比. 简化方法采用的气溶胶选自 lowtran 数据库^[30], 具体参数如表 5. 简化方法在气溶胶 AOD 较高时, 会较大程度地高估 NO₂ 对流层柱浓度, 与两步法比较, 最大的相对偏差达到了 112.3% (11 月 14 日). 在气溶胶 AOD 较低的 11 月 4 日, 两者的相对偏差只有 2.6%. 因此准确获取气溶胶状态, 尤其是 AOD, 对准确反演对流层痕量气体垂直柱浓度十分必要.

图 11(d) 显示了反演和测量的 S_{NO_2} 的线性相关性, 相关性系数 (R) 为 0.999, 拟合直线斜率为 1.001, 截距为 -1.076×10^{14} molecules/cm². 相关性分析说明反演和测量的 S_{NO_2} 极为接近, 反演算法使价值函数充分地最小化, 反演的剩余误差非常小.

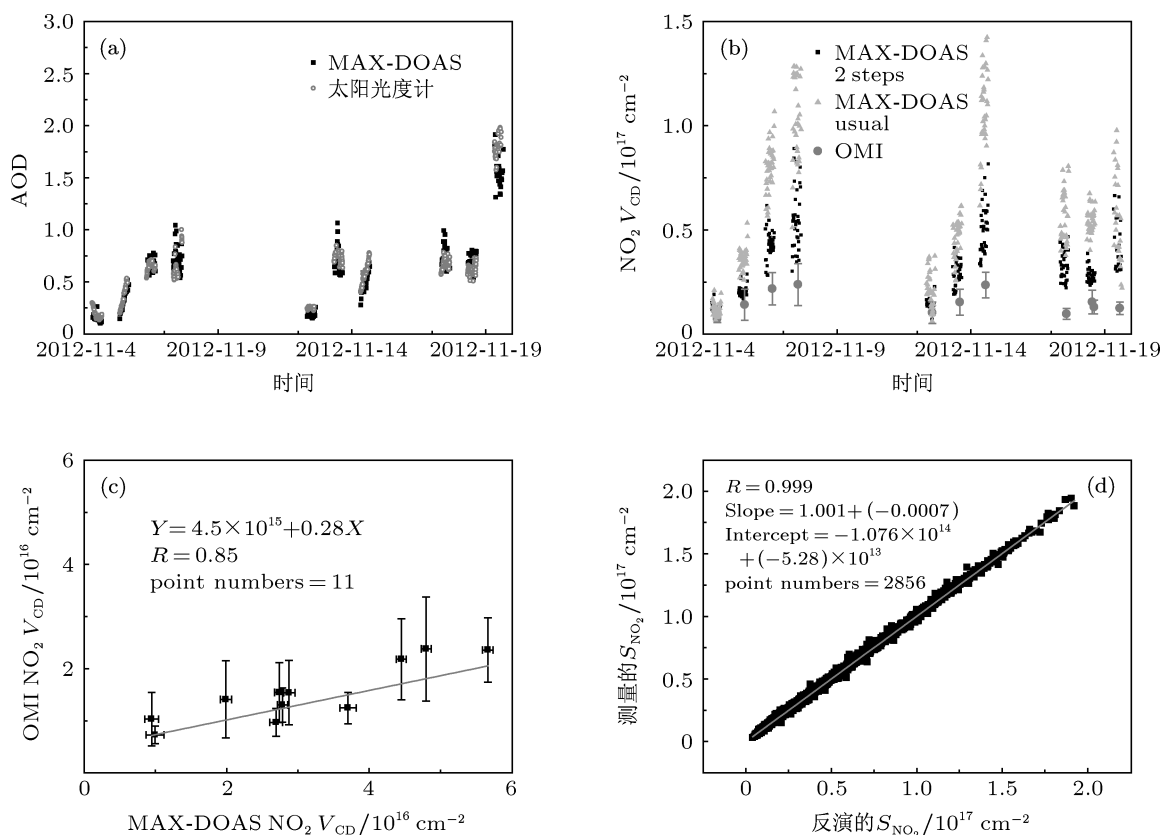


图 11 NO₂ 对流层柱浓度测量结果 (a) MAX-DOAS 反演的气溶胶 AOD 以及太阳光度计测量的 AOD; (b) MAX-DOAS 将测量的气溶胶廓线作为输入后反演的对流层 NO₂ V_{CD} (MAX-DOAS 2 steps)、采用典型的气溶胶廓线反演的对流层 NO₂ V_{CD} (MAX-DOAS usual) 和 OMI 卫星测量结果; (c) MAX-DOAS 两步法反演的 NO₂ V_{CD} 与 OMI 卫星结果的相关性分析; (d) 模拟和测量的 S_{NO_2} 的相关性分析

表 4 两步法与简化方法获得的 NO₂ 对流层柱浓度之间的对比

日期	AOD (MAX-DOAS)	NO ₂ V _{CD}	NO ₂ V _{CD}	绝对偏差/ 10 ¹⁶ molecules · cm ⁻²	相对偏差/ %
		(MAX-DOAS 2 steps)/ 10 ¹⁶ molecules · cm ⁻²	(MAX-DOAS simplified)/ 10 ¹⁶ molecules · cm ⁻²		
2012-11-04	0.15	1.15	1.18	0.03	2.6
2012-11-05	0.34	2.06	3.59	1.53	74.2
2012-11-06	0.66	4.27	7.99	3.72	87.1
2012-11-07	0.72	5.51	10.4	4.89	88.7
2012-11-12	0.19	1.39	2.09	0.70	50.4
2012-11-13	0.69	2.85	4.61	1.76	61.8
2012-11-14	0.51	5.04	10.7	5.66	112.3
2012-11-17	0.73	3.29	5.60	2.31	70.2
2012-11-18	0.66	2.83	5.42	2.59	91.5
2012-11-19	1.56	4.26	5.55	1.29	30.3

表 5 简化方法采用的气溶胶参数

季节	边界层气溶胶种类	边界层能见度	对流层能见度	平流层气溶胶种类和浓度
秋/冬	城市	10 km	23 km	背景

3.3 NO₂ 垂直分布廓线反演及与 LP-DOAS 对比

图 12 显示了实验期间 11 月 4 日, 5 日, 6 日和 7 日的气溶胶消光系数垂直分布廓线和灵敏范围的变化. NO₂ 主要集中在 0.5 km 以下, 因此主要来自于本地源. 此外 MAX-DOAS 的灵敏范围主要集中于 0 到 1 km 的高度内, 并且高的气溶胶会导致灵敏范围的降低, 如 11 月 7 日的 H_m 最小, 平均 0.5 km 左右, 这一天的气溶胶 AOD 是四天中最高的, 日均值为 0.71 (见表 4).

图 13 显示出 MAX-DOAS 反演的最底层 (0—0.3 km) NO₂ 浓度与 LP-DOAS 结果的对比. MAX-DOAS 测量结果是以 molecules/cm² 为单位, 除以 2.5×10^{10} 可以转化为体积混合比 (V_{MR}) 的单位 ppb, 从而方便与 LP-DOAS 结果对比. 图 13(b) 给出了两种技术测量结果的线性相关性分析, 两者的相关性系数为 0.76, 说明两种方法测量的近地面 NO₂ 浓度变化趋势符合较好, 但是 0.55 的斜率和 3.7 ppb 的截距说明在 NO₂ 浓度较高时, MAX-DOAS 会高估近地面浓度, 而在浓度较低时, MAX-DOAS 会低估近地面浓度.

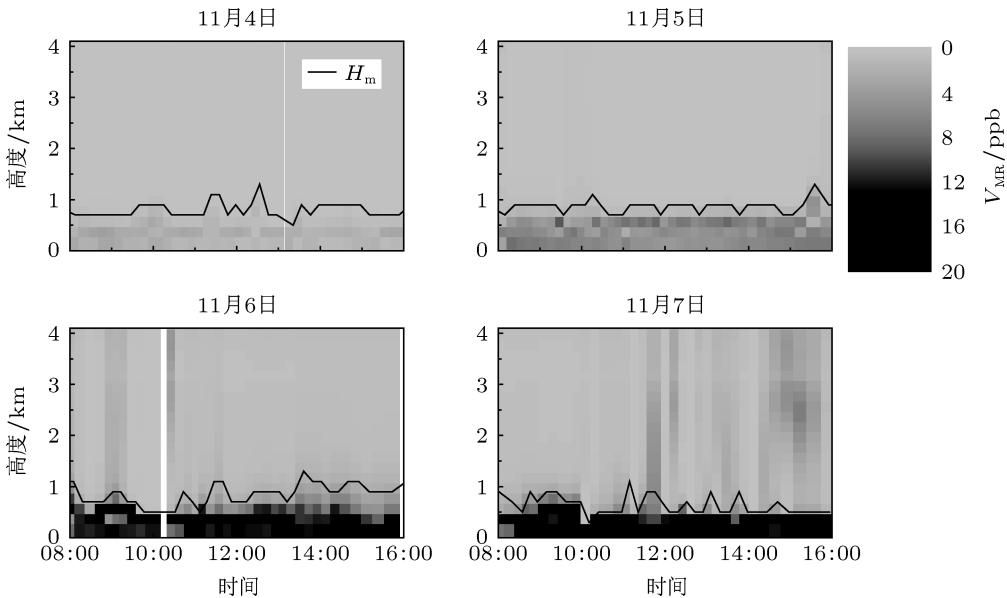


图 12 四天反演的 NO₂ 垂直廓线随时间的变化以及反演的 H_m 的变化

图 14 显示出 11 月 5 日中午 12 时 03 分的 NO_2 垂直廓线反演实例. 图 14(a) 给出了反演的 RP 和采用的 PP. RP 与 PP 差别较大, 说明反演对于 PP 的依赖较小, 更多的信息来自于测量值. 图 14(b) 显示了反演的平均核、 H_m 和 ds . 平均核和 H_m 显示出, 反演对于 0.9 km 以下的大气更为敏感. ds 为 3.0, 接近图 4(a) 的模拟结果, 说明在实际反演时算法依然可以较好地分离各层的信息. 图 14(c) 显示了三

种误差的绝对值, 它们的对比显示出误差主要来自平滑误差, 而测量误差和剩余误差则被较好地减小. 在近地面, 总相对误差为 2.6%, 总误差随着高度的增加而快速增加, 这主要是因为 MAX-DOAS 对高层大气不敏感. 图 14(d) 显示了测量和反演的 S_{NO_2} 的对比, 两者极为接近, 价值函数 χ^2 只有 4.2, 反演算法已经使价值函数充分地最小化.

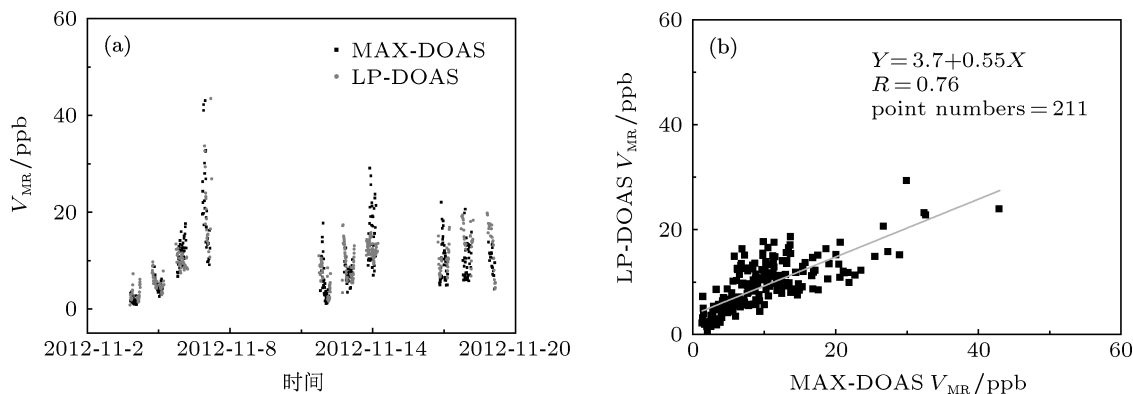


图 13 实验期间 MAX-DOAS 和 LP-DOAS 近地面 NO_2 体积混合比的对比 (a) 两者随时间的变化; (b) 线性相关性分析

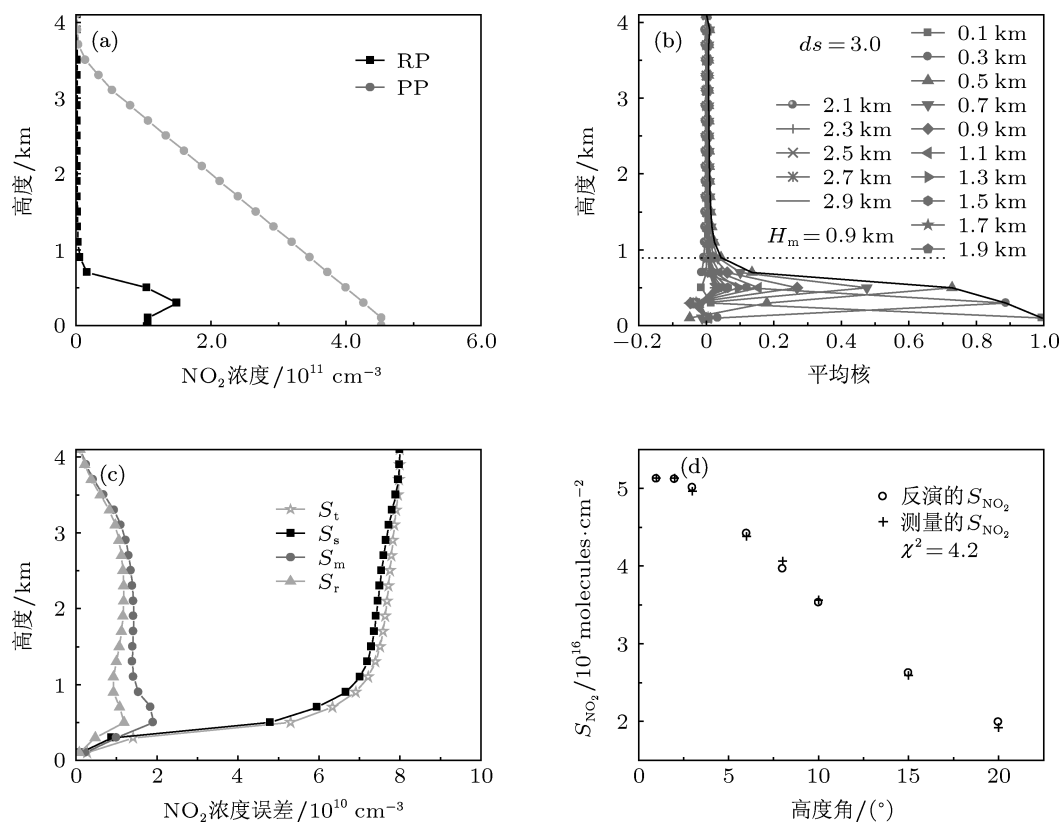


图 14 11 月 5 日中午 12 时 03 分的 NO_2 廓线反演实例 (a) RP 和 PP; (b) 反演的平均核, H_m 和 ds ; (c) 反演的三种误差和总误差的高度分布; (d) 反演和测量的对比

4 结 论

本文研究了 MAX-DOAS 反演 NO_2 等痕量气体的对流层垂直廓线和垂直柱浓度的两步反演方法. 该方法先根据同时反演的 O_4 差分斜柱浓度反演气溶胶廓线, 然后将气溶胶廓线输入大气辐射传输模型, 在此基础上反演 NO_2 的对流层垂直廓线和垂直柱浓度. 在 NO_2 反演过程中采用了非线性最优估算法, 通过循环迭代、最小化价值函数, 获得接近真实的痕量气体廓线. 非线性的反演过程减少了对先验信息的依赖, 更有利于实现自动反演.

在同一气溶胶状态下, 模拟验证了反演算法重建盒子型和抬高型两种痕量气体的效果. 反演的 NO_2 近地面浓度的相对误差分别为 0.6% 和 0.4%, 反演的 NO_2 对流层柱浓度的相对误差分别为 1.9% 和 0.5%. 反演算法对两种典型的痕量气体廓线都能很好地重建. 讨论了反演算法的误差分析方法, 反演的误差可分为测量误差、剩余误差和平滑误差. 测量误差可以通过降低系统噪声等方法来减小; 剩余误差可以通过设置较好的迭代方案、最大程度地最小化价值函数来减少; 但平滑误差既与反演参数设置有关, 又与实际气溶胶状况有关, 因此较难以控制.

由于气溶胶对于痕量气体廓线反演的影响较

大, 因此在三种气溶胶状态下验证了反演算法重建盒子型 NO_2 廓线的效果. 分析发现三种气溶胶状态下算法的反演效果都较为理想. 但是气溶胶的增大会一定程度地增加算法的平滑误差. 分析了错误的气溶胶对于 NO_2 廓线反演的影响, 研究发现, 相比气溶胶线型, 气溶胶 AOD 的错误对 NO_2 反演的影响尤为剧烈. 错误的 AOD 会使反演的廓线和垂直柱浓度都出现较大的偏差, 而错误的廓线形状主要导致 NO_2 廓线形状反演错误, 但是垂直柱浓度反演效果依然较好.

实验期间 NO_2 廓线反演结果说明, 实验点的 NO_2 主要集中在 0.5 km 以下, 而反演的灵敏范围多在 0—1 km 范围内, 气溶胶 AOD 的增加会一定程度地降低反演的灵敏范围. MAX-DOAS 反演的 NO_2 对流层柱浓度与卫星过顶数据的相关性系数为 0.85. 最低层 NO_2 浓度与 LP-DOAS 的结果的相关性系数为 0.76, 其总相对误差约为 2.6%. 反演误差主要来自于平滑误差, 算法较好地减少了测量误差和剩余误差. 此外与简化的 MAX-DOAS 方法的对比研究发现, 采用固定气溶胶状态的简化方法与采用两步法反演的 NO_2 对流层柱浓度之间的相对偏差最大达到 112%. 因此准确获取气溶胶状态, 尤其是 AOD, 对准确反演对流层 NO_2 垂直柱浓度十分必要.

- [1] Crutzen P J 1979 *Earth Planet. Sci.* **7** 443
- [2] Hönninger G, von Friedeburg C, Platt U 2004 *Atmos. Chem. Phys.* **4** 231
- [3] Wang Y, Xie P H, Li A, Zeng Y, Xu J, Si F Q 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 114209 (in Chinese) [王杨, 谢品华, 李昂, 曾议, 徐晋, 司福祺 2012 物理学报 **61** 114209]
- [4] Wang Y, Li A, Xie P H, Zeng Y, Wang R B, Chen H, Pei X, Liu J G, Liu W Q 2012 *Chin. Phys. B* **21** 114211
- [5] Ma J Z, Beirle S, Jin J L, Shaiganfar R, Yan P, Wagner T 2012 *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **12** 26719
- [6] Zhou H J, Liu W Q, Si F Q, Xie P H, Xu J, Dou K 2011 *Acta Opt. Sin.* **31** 1101007 (in Chinese) [周海金, 刘文清, 司福祺, 谢品华, 徐晋, 窦科 2011 光学学报 **31** 1101007]
- [7] Li A, Xie P H, Liu C, Liu J G, Liu W Q 2007 *Chin. Phys. Lett.* **24** 2859
- [8] Fu Q, Liu W Q, Si F Q, Zhang Y H, Xie P H 2009 *Acta Photon. 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]
- [9] Xu J, Xie P H, Si F Q, Dou K, Li A, Liu Y, Liu W Q 2010 *Spectrosc. Spect. Anal.* **30** 2464 (in Chinese) [徐晋, 谢品华, 司福祺, 窦科, 李昂, 刘宇, 刘文清 2010 光谱学与光谱分析 **30** 2464]
- [10] Eskes H J, Boersma K F 2003 *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **3** 895
- [11] Irie H, Kanaya Y, Akimoto H, Lwabuchi H, Shimiza A, Aoki K 2008 *Atmos. Chem. Phys.* **8** 341
- [12] Wagner T, Beirle S, Brauers T, Deutschmann T, Frieß U, Hak C, Halla J D, Heue K P, Junkermann W, Li X, Platt U, Pundt-Gruber I 2011 *Atmos. Meas. Tech. Discuss.* **4** 3891
- [13] Li X, Brauers T, Hofzumahaus A, Lu K, Li Y P, Shao M, Wagner T, Wahner A 2012 *Chem. Phys. Discuss.* **12** 3983
- [14] Frieß U, Sihler H, Sander R, Pöhler D, Yilmaz S, Platt U 2011 *J. Geophys. Res.* **116** D00R04
- [15] Sinreich R, Frieß U, Wagner T, Platt U 2005 *Faraday Discuss.* **130** 153
- [16] Wang Y, Li A, Xie P H, Chen H, Xu J, Wu F C, Liu J G, Liu W Q 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 180705 (in Chinese) [王杨, 李昂, 谢品华, 陈浩, 徐晋, 吴丰成, 刘建国, 刘文清 2013 物理学报 **62** 180705]
- [17] Rozanov A, Rozanov V, Buchwitz M, Kokhanovsky A, Burrows J P 2005 *Adv. Space Res.* **36** 1015
- [18] Brühl C, Crutzen P J 1993 *MPIC Two-Dimensional Model in the Atmospheric Effects of Stratospheric Aircraft* (Vol. 1292) (Washington: NASA Ref. Publ.) p103
- [19] Rodgers C D 2000 *Inverse Methods for Atmospheric Sounding: Theory and Practice, Ser. Atmos. Oceanic Planet. Phys.* (Vol. 2) (Hackensack: World Sci. Publ.)
- [20] Clemer K, van Roozendaal M, Fayt C, Hendrick F, Hermans C, Pinardi G, Spurr R, Wang P, Maziere M D 2010 *Atmos. Meas. Tech.* **3** 863
- [21] Frieß U, Monks P S, Remedios J J, Rozanov A, Sinreich R, Wagner T, Platt U 2006 *J. Geophys. Res.* **111** D14203

- [22] Fay C, van Roozendaal M 2009 WinDOAS 2.1 Software User Manual, IASB/BIRA, <http://uv-vis.aeronomie.be/software/WinDOAS/>[2010-03-3]
- [23] Solomon S, Schmeltekopf A L, Sanders R W 1987 *J. Geophys. Res.* **92** 8311
- [24] Kraus S 2006 *Ph. D. Dissertation* (Mannheim: University of Mannheim)
- [25] Greenblatt G D, Orlando J J, Burkholder J B, Ravishankara A R 1990 *J. Geophys. Res.* **95** 18577
- [26] Vandaele A C, Hermans C, Simon P C, Carleer M, Colins R, Fally S, M'erieux M F, Jenouvrier A, Coquart B 1998 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **59** 171
- [27] Bogumil K, Orphal J, Homann T, Voigt S, Spietz P, Fleischmann O C, Vogel A, Hartmann M, Bovensmann H, Frerik J, Burrows J P 2003 *J. Photoch. Photobio. A* **157** 157
- [28] Meller R and Moortgat G K 2000 *J. Geophys. Res.* **105** 7089
- [29] Royal Netherlands Meteorological Institute http://www.temis.nl/airpollution/no2col/overpass_no2.html [2013-05-10]
- [30] Kneizys F X, Shettle E P, Abreu L W, Chetwynd J H, Anderson G P, Gallery W O, Selby J E A, Clough S A Users Guide to LOWTRAN 7 www.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a206773.pdf. [2013-05-10]

Measuring tropospheric vertical distribution and vertical column density of NO₂ by multi-axis differential optical absorption spectroscopy*

Wang Yang Li Ang[†] Xie Pin-Hua Chen Hao Mou Fu-Sheng Xu Jin
Wu Feng-Cheng Zeng Yi Liu Jian-Guo Liu Wen-Qing

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

(Received 23 May 2013; revised manuscript received 19 July 2013)

Abstract

The inversion method of the vertical profile and vertical column density (VCD) of tropospheric NO₂ using multi-axis differential optical absorption spectroscopy (MAX-DOAS) is investigated in this paper. An inversion method of two-step procedure is operated. In this method firstly the aerosol vertical profile is retrieved. Then the vertical distribution of trace gases is retrieved based on the corresponding aerosol status. Nonlinear optimal estimation algorithm is extended to acquire NO₂ profile to reduce the dependence of the inversion on priori information. It is more advantageous to automatically obtain trace gases profile. At first we investigate how to calculate some parameters (weighting function, the covariance matrices of measurement, and a priori information) of the algorithm and design nonlinear iteration strategy suited to the region where NO₂ vertical distribution usually shows rapid variation. Then this inversion algorithm is verified by computer simulation in the cases of box profile and elevated profile of NO₂. It is indicated that the distribution of NO₂ below 2 km could be well rebuilt and the retrieval accuracy of surface-near NO₂ volume mixing ratio is 0.6%. The study of how accurately this algorithm can rebuild the same true profile in three aerosol status of low aerosol, high aerosol and elevated aerosol indicates that similar retrieval results could be acquired. In addition, the effect of wrong aerosol status on the retrieving of NO₂ profile and the error sources of this algorithm are analyzed. After that a continuous observation is reported in the city of Hefei. NO₂ VCDs derived from MAX-DOAS are compared with those from satellite observations, and the correlation coefficient is 0.85. The surface-near NO₂ concentrations measured by MAX-DOAS are compared with those from LP-DOAS, and the correlation coefficient is 0.76. In addition, the simplified MAX-DOAS inversion method of obtaining the trace gas profile usually uses invariable typical aerosol status as input. The comparison with the tropospheric NO₂ VCD from simplified method indicates that the using of invariable typical aerosol status would cause large deviation of NO₂ VCD, and its maximum relative deviation is about 112%. So exactly acquiring aerosol status, aerosol optical density especially, is necessary to exactly retrieve tropospheric NO₂ vertical column density.

Keywords: multi-axis differential optical absorption spectroscopy, tropospheric vertical profile of NO₂, tropospheric NO₂ vertical column density, optimal estimation method

PACS: 07.88.+y, 42.68.Ca, 42.72.Bj

DOI: 10.7498/aps.62.200705

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 41275038), the Special Project of Environmental Nonprofit Industry Research, China (Grant No. 201109007), and the Natural Science Foundation of Anhui Province, China (Grant No. 1308085QF124).

[†] Corresponding author. E-mail: angli@aiofm.ac.cn