

利用地基高分辨率傅里叶变换红外光谱技术探测大气氟氯烃气体 CCl_2F_2 的时空变化特征

曾祥昱 王薇 刘诚 单昌功 谢宇 胡启后 孙友文 Polyakov Alexander Viktorovich

Detection of atmosphere CCl_2F_2 spatio-temporal variations by ground-based high resolution Fourier transform infrared spectroscopy

Zeng Xiang-Yu Wang Wei Liu Cheng Shan Chang-Gong Xie Yu Hu Qi-Hou Sun You-Wen
Polyakov Alexander Viktorovich

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 200201 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210640

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210640>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于多轴差分吸收光谱技术测量青岛市大气水汽垂直柱浓度及垂直分布

Measurement of atmospheric water vapor vertical column concentration and vertical distribution in Qingdao using multi-axis differential optical absorption spectroscopy

物理学报. 2020, 69(20): 204204 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200588>

基于傅里叶变换红外光谱技术测量大气中 CO_2 的稳定同位素比值

Detection of stable isotopic ratio of atmospheric CO_2 based on Fourier transform infrared spectroscopy

物理学报. 2017, 66(22): 220204 <https://doi.org/10.7498/aps.66.220204>

基于高分辨率激光外差光谱反演大气 CO_2 柱浓度及系统测量误差评估方法

Atmospheric CO_2 column concentration retrieval based on high resolution laser heterodyne spectra and evaluation method of system measuring error

物理学报. 2020, 69(14): 144201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200125>

三氟一氯甲烷分子在辐射场中的光谱性质与解离特性研究

Spectrum and dissociation properties of fluoro trichloro methane molecule in radiational field

物理学报. 2019, 68(6): 063102 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182121>

基于可调谐激光吸收光谱技术的二硫化碳中红外光谱参数测量

Measurement of middle infrared spectroscopic parameters of carbon disulfide based on tunable diode laser absorption spectroscopy

物理学报. 2019, 68(8): 084204 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182140>

机载腔增强吸收光谱系统应用于大气 NO_2 空间高时间分辨率测量

Airborne cavity enhanced absorption spectroscopy for high time resolution measurements of atmospheric NO_2

物理学报. 2017, 66(9): 090704 <https://doi.org/10.7498/aps.66.090704>

利用地基高分辨率傅里叶变换红外光谱技术探测大气氟氯烃气体 CCl_2F_2 的时空变化特征*

曾祥昱¹⁾ 王薇^{1)†} 刘诚^{2)‡} 单昌功¹⁾ 谢宇³⁾ 胡启后¹⁾
孙友文¹⁾ Polyakov Alexander Viktorovich⁴⁾

1) (中国科学院合肥物质科学研究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)

2) (中国科学技术大学精密机械与精密仪器系, 合肥 230026)

3) (合肥学院自动化系, 合肥 230601)

4) (Faculty of Physics, Saint Petersburg State University, Saint Petersburg 199034)

(2021年4月6日收到; 2021年5月19日收到修改稿)

大气二氯二氟甲烷 (CCl_2F_2 , CFC-12) 是人工合成的化学制剂, 对平流层臭氧可产生严重的破坏和损耗. 研究大气 CFC-12 的探测技术并获取其时空分布和变化, 对了解区域氟氯烃气体变化趋势以及对平流层臭氧的影响具有重要意义. 本文利用地基高分辨率傅里叶变换红外光谱 (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) 技术研究大气 CFC-12 的垂直分布和柱浓度的反演方法, 基于最优估计算法反演 2017—2020 年合肥地区大气 CFC-12 的垂直廓线和柱总量. 合肥大气 CFC-12 反演获得的垂直廓线表明, 大气 CFC-12 在对流层以及低平流层处具有较高浓度, 在垂直高度 40 km 以上浓度极低. 合肥地区大气 CFC-12 的柱浓度含量呈现出夏季浓度较高, 冬季与初春浓度较低的季节变化; 观测期间大气 CFC-12 柱浓度呈现缓慢下降的趋势, 年均变化率为 -0.68% . 将地基观测数据与 ACE-FTS 卫星观测数据进行比对, 在高度范围 16—28 km 内两个 CFC-12 偏柱总量的相关性系数为 0.73, 可见地基和卫星数据具有较好的一致性. 长期观测结果表明了地基高分辨率 FTIR 技术在观测大气中 CFC-12 的浓度垂直分布与季节变化上具有高的准确性和可靠性.

关键词: 二氯二氟甲烷, 太阳吸收光谱, 柱总量, 垂直廓线

PACS: 02.70.Hm, 07.88.+y, 33.20.Ea, 42.87.-d

DOI: 10.7498/aps.70.20210640

1 引言

二氯二氟甲烷 (CCl_2F_2 , CFC-12) 为氟置换了甲烷的氢原子后的氟氯代甲烷卤化物, 在商业领域这种氟氯碳化物被统称为氟利昂, 也称为氟氯烃 (CFCs). CFC-12 作为一种制冷剂与发泡剂, 被广泛应用于空调等制冷设备与建筑物、日用品所使用的泡沫塑料中^[1]. 作为人工合成的化学制剂, 氟氯

烃 (CFCs) 严重破坏大气臭氧层. 氟氯烃在对流层中具有化学惰性, 但当其中一部分氟氯烃到达平流层之后, 会被强紫外光照射而分解出氯原子, 分解出来的氯原子能与臭氧分子发生反应^[2]. 一个氯原子根据估算可以与数万个臭氧分子发生链反应, 即使大气中氟利昂的含量不高也依旧对臭氧层有极大损耗. 臭氧层能够吸收太阳中的紫外线, 而臭氧层的过度消耗会对地球生态系统产生威胁. 同时 CFC-12 是具有高温室效应潜值的气体^[3], 会加剧

* 国家重点研发计划 (批准号: 2019YFC0214702, 2018YFC0213201) 和国家自然科学基金 (批准号: 41775025) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wwang@aiofm.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: chliu81@ustc.edu.cn

全球变暖现象. 因此, 研究大气 CFC-12 气体浓度的时空分布和变化, 了解我国典型区域大气 CFC-12 变化趋势以及对平流层臭氧的影响, 在目前关注全球臭氧层空洞恢复和气候变化的背景下具有重要意义.

为了保护臭氧层, 减少臭氧消耗物质, 1987 年 27 个国家在加拿大签署《蒙特利尔议定书》, 对能造成臭氧层恶化的氟氯碳化物包括 CFC-12 的生产活动制定了严格的管制规定, 中国于 1991 年加入并按规定于 2010 年之前完成包括 CFC-12 在内的部分氟氯碳化物禁排^[4]. 自 20 世纪 70 年代开始, 多个国家开始相继建立起针对 CFCs 的卤代温室气体的观测网络, 为研究其在大气中的成分变化与趋势提供依据. 美国海洋与大气管理局地球系统研究实验室 (NOAA/ESRL) 与改进的全球大气实验计划 (AGAGE) 是其中重要的观测网络, 这些网络的观测站点覆盖了美洲、欧洲、南极等地区^[5]. 各国对于大气 CFCs 气体的观测主要包括采样分析法、气相色谱-质谱联用 (GC-MS) 方法、卫星遥感和地基遥感等技术和方法.

采集法和原位测量法是测量大气成分的传统方法, 其准确性与精度较高, 因此利用这种方法监测 CFCs 浓度变化的研究较多. 我国目前主要采用此种观测方法对大气 CFCs 气体进行观测, 如 Yang 等^[6] 在泰山山顶通过采样测量了 2017 年至 2018 年该地点的 CFCs 的浓度, 发现我国仍存在氟氯化碳排放, 其来源可能自中国中东部工业地区. 中国科学院广州地球化学所 Zhang 等^[7,8] 通过采样测量了 2005 年珠江三角洲地区与 2006 至 2009 年北京上甸子地区大气中多种痕量氟氯烃气体的浓度, 发现氟氯烃的季节浓度变化在污染期间更明显. 在我国境内目前针对氟氯烃的研究方法多局限于原位测量和采样方法, 且大部分监测数据记录时间较短且缺乏近年数据.

在国内外的的大气监测研究中, 卫星遥感也是常见的大气成分探测方法, 具有观测范围广、可持续性长等优点, 但卫星观测的敏感性在地表附近通常较低且观测受到云和气溶胶的影响较大. 迄今为止观测大气 CFC-12 气体的卫星有 ACE-FTS/SCISAT 卫星、MIPAS/ENVISAT 卫星和 HIRDLS/Aura 卫星等. Tegtmeier 等^[9] 研究了卫星载荷 MIPAS, ACE-FTS 和 HIRDLS 于 2005—2007 年在热带以及中高纬度地区探测 CFC-12 垂直廓线的偏差.

地基傅里叶变换红外光谱技术是一种高精度与高准确性的大气痕量气体探测技术, 近年来用于研究痕量气体在大气对流层与平流层的长期变化与趋势, 同时也成为验证卫星观测与大气模式的新技术^[10–13]. Notholt^[14] 以月亮作为光源, 利用地基 FTIR 技术观测北极地区的大气 CFC-12 柱浓度, 发现利用该技术可以研究氟氯烃的垂直运动和下沉过程. Mahieu 等^[15] 在瑞士 Jungfraujoch 站点基于红外太阳吸收光谱反演获得大气 CFCs 气体浓度的长期序列, 之后该数据被纳入了“臭氧消耗科学评估”项目中. Zhou 等^[16] 利用地基 FTIR 光谱仪观测留尼汪岛的圣丹尼斯和 Maïdo 两个站点大气中的 CFC-12 柱浓度的长期序列. Polyakov 等^[17] 利用高分辨率 FTIR 太阳吸收光谱研究了大气 CFC-12 气体的年变化, 观测数据在同卫星数据和卤代温室气体观测网络数据对比中显示了较好的一致性.

合肥位于中国的中东部, 隶属我国人口稠密的长三角地区, 重工业制造产业发达且家电行业处于迅猛发展阶段, 工业与人口的稠密导致制冷设备与建筑泡沫材料使用量较高, 是典型的易受氟利昂排放的影响区域. 因此, 需要通过观测区域大气 CFC-12 气体近年来的大气浓度变化, 更好地了解 CFCs 气体的浓度变化情况以及国家实施禁用措施后的效果. 本文基于地基 FTIR 红外光谱技术采集中红外高分辨率太阳吸收光谱, 反演大气氟氯烃气体 CFC-12 的垂直廓线与柱浓度, 观测合肥地区 2017 至 2020 年大气 CFC-12 的不同季节与年份的时空分布与变化, 研究 CFC-12 的年变化趋势, 为管理部门制定工业减排禁排措施提供数据支持.

2 观测方法

2.1 观测仪器

观测地点位于安徽省合肥市西北郊区的中科院安徽光学精密机械研究所大气环境光学观测场内 (117.17°E, 31.9°N), 海拔高度 34.5 m, 如图 1(a) 所示. 所使用的高分辨率 FTIR 观测系统由图 1(b) 的地基高分辨率傅里叶变换红外光谱仪 (Bruker IFS125 HR) 和太阳追踪仪 (A547) 组成. 高分辨率傅里叶变换红外光谱仪的光谱覆盖波段为 400—40000 cm^{-1} , 光谱最高分辨率为 0.001 cm^{-1} . 太阳追踪仪安装于实验室楼顶, 能够精准追踪太阳的位

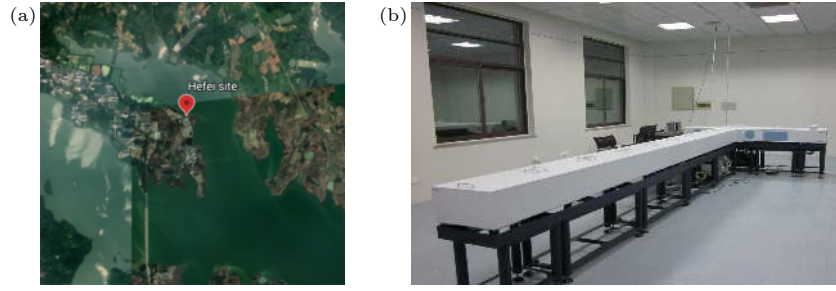


图 1 (a) 观测地点; (b) 地基高分辨率傅里叶变换红外光谱仪
Fig. 1. (a) Observation site; (b) ground-based high resolution FTS.

置, 追踪精度为 0.1° , 通过反射镜将太阳光导入室内的光谱仪. 一个气象站位于太阳追踪仪附近, 安装于实验室楼顶, 自动实时记录地表温湿度、压强、风向风速等数据, 这些气象参数将用于后续的光谱反演中. 在晴朗无云的白天, 以太阳光作为光源, 利用太阳追踪仪将太阳光导入到高分辨率 FTIR 光谱仪, 光谱仪连续采集太阳吸收光谱. 采集红外太阳吸收光谱时使用溴化钾 (KBr) 分束器和碲镉汞 (MCT) 探测器, 用液氮对 MCT 探测器进行制冷, 光谱分辨率为 0.005 cm^{-1} . 对于大气 CFC-12 气体的探测, 探测器前放置一个波长覆盖范围为 $700\text{--}1350 \text{ cm}^{-1}$ 的滤光片, 一条光谱的采集时间约为 288 s. 为了保证光谱仪的稳定运行, 在光谱采集前利用真空泵将光谱仪内部抽至真空状态.

2.2 光谱反演方法

利用基于最优估计算法 (OEM)^[18–20] 的反演程序 SFIT4_0.9.4.4 对太阳吸收光谱进行反演, 获得大气中 CFC-12 的垂直廓线和总柱浓度. 反演算法分为前向模型和迭代反演两步. 大气的压强温度和水汽先验廓线参数来自于美国国家环境预测中心 (NCEP) 提供的再分析数据; CFC-12 与干扰气体的先验廓线由全大气层气候模型 WACCM v6 计算得出, 目标气体先验协方差矩阵是对角矩阵, 所有层的标准偏差为 10%. 根据 NCEP 再分析数据获得每日大气的先验参数, 将太阳参数、大气参数代入前向模型, 结合光谱参数与仪器函数基于大气辐射传输模型计算出大气模拟透过率光谱, 再通过迭代算法对计算光谱与测量光谱进行最佳拟合. 通过判断代价函数的值是否小于阈值来决定迭代是否结束, 如果不是则改变状态向量进行迭代, 最

终获得待测气体各层的大气参数, 将整层大气的垂直浓度积分得到气体的柱浓度, 而大气各层的偏柱浓度也通过分层积分获得.

前向模型是将观测与已知信息相结合, 将真实大气状态与测量状态联系起来, 描述的表达式如下:

$$\mathbf{y} = F(\mathbf{x}, \mathbf{b}) + \boldsymbol{\varepsilon}, \quad (1)$$

其中 \mathbf{x} 为未知的状态向量; \mathbf{y} 是测量向量; F 是用 \mathbf{x} 表征测量结果的前向模型; \mathbf{b} 代表模型内的参数; $\boldsymbol{\varepsilon}$ 代表测量误差. 根据大气先验廓线 \mathbf{x}_a 、协方差矩阵 \mathbf{S}_a 、误差噪声协方差矩阵 \mathbf{S}_ε 以及测量向量 \mathbf{y} 得到一个接近真实状态的解 $\hat{\mathbf{x}}$:

$$\hat{\mathbf{x}} = (\mathbf{S}_a^{-1} + \mathbf{K}^T \mathbf{S}_\varepsilon^{-1} \mathbf{K})^{-1} (\mathbf{S}_a^{-1} \mathbf{x}_a + \mathbf{K}^T \mathbf{S}_\varepsilon^{-1} \mathbf{y}), \quad (2)$$

$\mathbf{K} = \partial F(\mathbf{x}) / \partial \mathbf{x}$ 是加权函数矩阵, 代表前向模型对真实大气状态与参数的敏感性. 反演得到的状态向量 $\hat{\mathbf{x}}$ 和真实状态向量 \mathbf{x} 的关系为

$$\hat{\mathbf{x}} = \mathbf{x}_a + \mathbf{A}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_a) + \boldsymbol{\varepsilon}_x, \quad (3)$$

其中 \mathbf{A} 为平均核矩阵, 由

$$\mathbf{A} = (\mathbf{S}_a^{-1} + \mathbf{K}^T \mathbf{S}_\varepsilon^{-1} \mathbf{K})^{-1} \mathbf{K}^T \mathbf{S}_\varepsilon^{-1} \mathbf{K}$$

得到. 采用最优估计的牛顿迭代进行非线性迭代收敛, 多次迭代后得到最优解:

$$\mathbf{x}_{i+1} = \mathbf{x}_a + (\mathbf{S}_a^{-1} + \mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_\varepsilon^{-1} \mathbf{K}_i)^{-1} \times \mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_\varepsilon^{-1} [(\mathbf{y} - F(\mathbf{x}_i)) - \mathbf{K}_i(\mathbf{x}_a - \mathbf{x}_i)]. \quad (4)$$

在反演中代价函数为表达式为

$$\chi^2(\mathbf{x}) = \sum_{m=0}^M \left(\frac{F_m(\mathbf{x}) - \mathbf{y}_m}{\boldsymbol{\sigma}_{\varepsilon,m}} \right)^2 + \sum_{n=0}^N \left(\frac{\mathbf{x}_n - \mathbf{x}_{a,n}}{\boldsymbol{\sigma}_{a,n}} \right)^2, \quad (5)$$

其中 $\boldsymbol{\sigma}_{\varepsilon,m}$ 代表测量误差; $\boldsymbol{\sigma}_{a,n}$ 代表先验误差.

3 结果与讨论

3.1 光谱拟合

与主要干扰气体相比,大部分痕量气体成分在红外区的吸收相对较弱,因此反演前需要选择光谱中的一段微窗口 (MW) 来进行光谱拟合,微窗口的选择原则是在这个波段内目标气体有较强的吸收且干扰气体成分吸收较弱. 基于 HITRAN 数据库的分子线参数^[21],我们发现 CFC-12 气体在 860—940 cm^{-1} 有较强吸收带,这一波段中 CFC-12 的最强吸收位于 923 cm^{-1} 附近,结合干扰气体的吸收线强度和位置等因素,选取光谱微窗口 922.5—923.6 cm^{-1} 对 CFC-12 进行反演,反演参数以及窗口内气体吸收线强度如表 1 所列,此窗口内目标气体线强要远大于干扰气体.

表 1 反演参数与气体线强
Table 1. Retrieval parameters and line intensity.

| | 目标气体 | | 干扰气体 | |
|---|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| | CCl_2F_2 | H_2O | O_3 | CO_2 |
| 线强/ ($\text{cm}^{-1} \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2})$) | 2.45 $\times 10^{-20}$ | 6.01 $\times 10^{-26}$ | 2.07 $\times 10^{-25}$ | 3.11 $\times 10^{-24}$ |
| 波数/ cm^{-1} | 923.08 | 923.07 | 923.02 | 922.91 |

图 2 是对一条典型光谱在选择的微窗口中反演拟合的结果,该光谱采集时间为 UTC 时间 2018 年 5 月 4 日 03:07,对应的太阳天顶角为 20.796°. 图 2 中 Observed 代表测量光谱, Calculated 代表计算光谱, CCl_2F_2 , H_2O , O_3 和 CO_2 分别是对应气体的拟合特征, solar 是太阳光谱, Residual 是光谱拟合残差. 该窗口的拟合残差的均方根误差

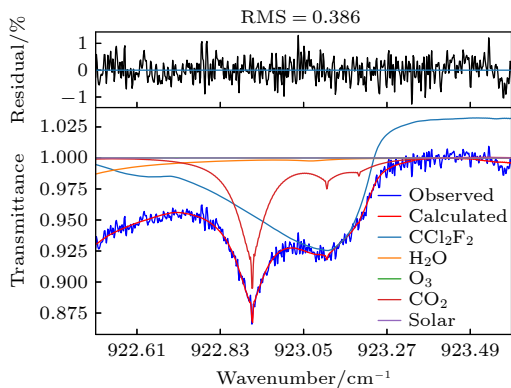


图 2 CFC-12 在 922.5—923.6 cm^{-1} 波段窗口的光谱拟合结果

Fig. 2. Spectral fitting of CFC-12 in the microwindow of 922.5—923.6 cm^{-1} .

(RMS) 数值为 0.386%, 残差值较小, 表明光谱拟合结果较好.

3.2 反演结果误差分析

在大气光谱反演中需要进行误差分析来研究误差的来源和贡献. 本研究中使用的误差分析法为基于 Rodgers 的后验误差估计法^[19], 误差主要包括了干扰误差 (S_f)、测量误差 (S_m) 和平滑误差 (S_s). 干扰气体在反演过程中引起的误差以及仪器线型、背景斜率和曲率偏移等模型中的反演参数引起的误差为干扰误差, 干扰误差的计算公式为

$$S_f = (\mathbf{K}^T \mathbf{S}_c^{-1} \mathbf{K} + \mathbf{S}_a^{-1})^{-1} \mathbf{K}^T \mathbf{S}_c^{-1} \mathbf{K} \times (\mathbf{K}^T \mathbf{S}_c^{-1} \mathbf{K} + \mathbf{S}_a^{-1})^{-1}, \quad (6)$$

其中由部分前向模型参数的偏差引起的误差为模型参数误差 S_f , 模型参数误差包含随机误差和系统误差, S_f 的定义为

$$S_f = \mathbf{G} \mathbf{K}_b \mathbf{S}_b \mathbf{G}^T \mathbf{K}_b^T, \quad (7)$$

其中 \mathbf{K}_b 是前向模型对参数的敏感性; \mathbf{G} 为增益函数; \mathbf{G}^T 代表温度对测量的敏感性; \mathbf{S}_b 代表对参数不确定度估计. 温度廓线在前向模型中的误差是来自 NCEP 提供的垂直廓线中的不确定性, 将对流层中温度的不确定度设为 5 K, 平流层中设为 5 K. 针对太阳天顶角引起误差, 不确定度 S_b 设置为 0.025°, 其他误差分析中所用到的参数不确定性设置如表 2 所列.

表 2 误差分析中的参数不确定性
Table 2. Parameter uncertainties used in the error estimation.

| 参数 | 系统不确定性 | 随机不确定性 |
|-----------|--------|--------|
| 温度/K | 5(对流层) | 5(对流层) |
| | 5(平流层) | 5(平流层) |
| 太阳天顶角/(°) | 0.025 | 0.025 |
| 零偏移 | 0.001 | 0.001 |
| 仪器线型/rad | 0.01 | 0.01 |
| 视场角 | 0.01 | 0.01 |
| 线强参数/% | 1 | — |
| 谱线压力展宽/% | 1 | — |

测量误差是反演垂直廓线中测量值导致的误差, 计算公式为

$$S_m = (\mathbf{K}^T \mathbf{S}_\varepsilon^{-1} \mathbf{K} + \mathbf{S}_a^{-1})^{-1} \mathbf{K}^T \mathbf{S}_\varepsilon^{-1} \mathbf{K} \times (\mathbf{K}^T \mathbf{S}_\varepsilon^{-1} \mathbf{K} + \mathbf{S}_a^{-1})^{-1}. \quad (8)$$

平滑误差是有限的垂直分辨率引起的误差,是由于大气真实廓线与先验廓线不一致,廓线反演时导致的反演误差.平滑误差的先验协方差矩阵由 WACCM 模拟得到,通过公式计算:

$$S_s = (K^T S_\epsilon^{-1} K + S_a^{-1})^{-1} S_a (K^T S_\epsilon^{-1} K + S_a^{-1})^{-1}. \quad (9)$$

最终的总误差 S_{tot} 由平滑误差 (S_s)、测量误差 (S_m) 与干扰误差 (S_r)、模型参数误差 (S_f) 的平方相加开方获得.

对 2018 年测得的所有 540 个光谱的反演结果进行误差分析,得到如表 3 所列平均误差计算结果. CFC-12 反演平均总误差为 1.27%, 其中系统误差为 0.76%, 随机误差为 1.02%, 温度误差是主要误差来源.

表 3 CFC-12 反演的系统误差和随机误差
Table 3. Systematic errors and random errors for CFC-12 retrieval.

| 误差 | 系统误差/% | 随机误差/% |
|--------|--------|--------|
| 平滑误差 | 0.641 | — |
| 反演参数 | 0.001 | — |
| 测量误差 | — | 0.704 |
| 干扰气体 | — | 0.096 |
| 温度 | 0.123 | 0.724 |
| 太阳天顶角 | 0.019 | 0.019 |
| 零偏移 | 0.044 | 0.044 |
| 线强参数 | 0.378 | — |
| 谱线压力展宽 | 0.040 | — |
| 仪器线型 | 0.004 | 0.004 |
| 总误差 | 0.76 | 1.02 |

3.3 大气 CFC-12 的垂直分布

对太阳吸收光谱进行反演,得到 CFC-12 气体的垂直分布廓线.图 3 是一条典型光谱反演的垂直廓线 (UTC 时间: 2018 年 5 月 4 日, 03:07), 代表反演的 CFC-12 浓度随高度的变化.由图 3 看出, CFC-12 的浓度在对流层以及低平流层 0—20 km 高度范围内较高, 对流层中 CFC-12 的浓度随着高度的增加逐渐上升, 并在高度约 12 km 处达到峰值, 最大体积分数约为 0.55×10^{-9} , 之后随着高度的增加 CFC-12 浓度逐渐降低; 在高度 40 km 以上时, CFC-12 的浓度极低, 与先验浓度一致. 氟氯烃气体在对流层时化学性质稳定不易分解, CFC-12 气体会随着垂直传输在对流层中富集, 在对流

层顶以及低平流层中达到最大, 而进入平流层中的 CFC-12 气体由于受到紫外线照射而发生分解, 因此浓度急剧减少.

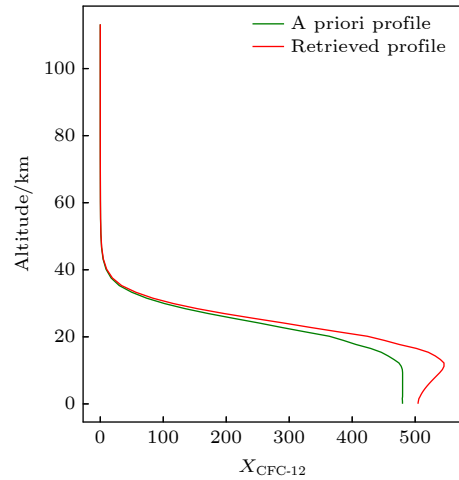


图 3 CFC-12 的先验垂直廓线与反演垂直廓线
Fig. 3. Retrieved vertical profile and a priori vertical profile of CFC-12.

图 4、图 5 和图 6 分别为 CFC-12 的反演垂直廓线平均核、反演柱浓度平均核以及信号自由度 DOFs. 平均核的定义为 $A_{ij} = \frac{\partial \hat{x}_i}{\partial x_j}$, 描述了反演状态和真实状态之间的关系, 代表了反演的大气状态对真实大气状态的灵敏度, 其值取决于反演参数、光谱信噪比以及太阳天顶角等参数 [22]. 图 4 中的垂直廓线平均核表示各高度垂直浓度的变化对不同层反演结果的影响. 可以看到, 在 0—20 km 处的垂直廓线平均核最大, 即此高度范围 CFC-12 浓度反演具有最大的敏感性, 这与图 3 垂直廓线浓度在此高度范围内达到最大一致; 随着高度的增加, CFC-12 在高空处反演的敏感性逐渐降低, 说明高空处的浓度变化对于其他层结果影响也较小. 图 5 中柱总量平均核是平均核矩阵 A 在不同高度层上求和得到, 由 $\sum_i A_{ij}$ 计算得到, 表示给定高度 i 时每一层对敏感度的贡献, 柱总量平均核反映了不同高度反演的柱总量浓度的敏感性, 图中可以看出 CFC-12 的反演柱浓度平均核在 15—20 km 之间较大, 在 18 km 达到最大敏感性. 图 6 中反演的信号自由度 (DOFs) 为平均核矩阵的迹, 表示可通过一次测量确定的独立信息量, 一般用来评价反演的垂直敏感性, CFC-12 典型的 DOFs 的值为 1.217, 代表能反演出一个独立的大气垂直分层.

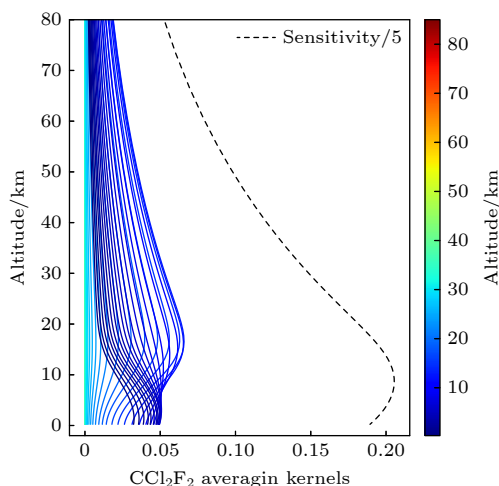


图 4 CFC-12 典型的反演垂直廓线平均核
Fig. 4. Typical averaging kernels of retrieved CFC-12 profiles.

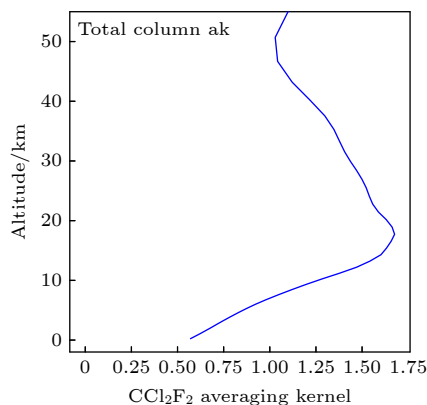


图 5 CFC-12 反演柱总量平均核
Fig. 5. Total column average kernel of retrieved CFC-12 profiles.

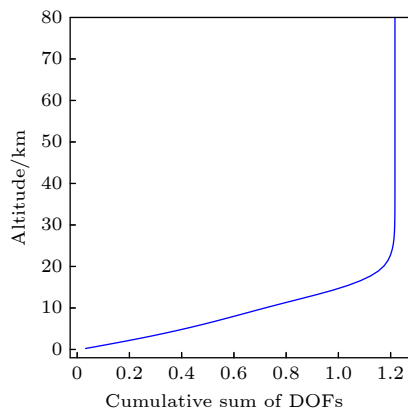


图 6 CFC-12 典型的信号自由度
Fig. 6. Typical signal degree of freedom of CFC-12.

3.4 CFC-12 气体垂直柱浓度的季节变化与年变化

为研究 CFC-12 的季节变化, 对 2017—2020 年

的光谱进行反演, 得到的四年内 CFC-12 的柱浓度时间序列如图 7 所示, 不同颜色的点为不同年份测量得到的日平均柱浓度, 折线图为 2017—2020 年月平均浓度. 通过 3-sigma 法将观测数据进行异常值去除, 即月平均的 ± 3 倍标准偏差范围外的数据视为异常值. 可以看出, 合肥地区大气中 CFC-12 的柱浓度含量呈现出明显的季节变化, 在夏季浓度较高, 冬季与初春浓度较低; 并且四年的季节变化一致. 大气中 CFC-12 的浓度在 1 月 (冬季) 至 3 月 (春季) 达到低值, 4 月至 6 月逐渐升高并在 6 月至 7 月 (夏季) 达到峰值, 8 月开始下降, 之后 9 月至 12 月 CFC-12 大气浓度逐渐下降, 在 12 月 (冬季) 达到低值. 合肥地区大气 CFC-12 在 7 月具有最大月平均浓度, 均值约为 $1.13 \times 10^{16} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$, 最小月均值在 3 月, 为 $1.00 \times 10^{16} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$.

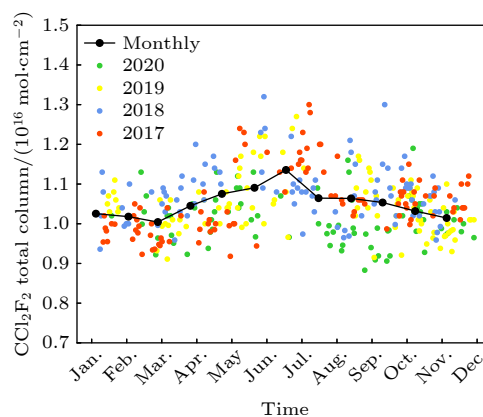


图 7 2017—2020 年 CFC-12 每月柱浓度时间序列
Fig. 7. The time series of CFC-12 monthly total column from 2017 to 2020.

大气中 CFCs 的来源主要为人为排放, 因此 CFC-12 的季节差异也主要源于不同季节 CFCs 的排放差异. CFCs 作为制冷剂普遍使用在制冷设备, 气温较高的夏季期间家用以及工商业制冷设备 (如空调) 使用率升高造成 CFC-12 的泄露, 而在对这些制冷设备进行维修时同样会发生 CFC-12 的逸出; CFC-12 也多用于制作发泡剂, 夏季时高温有利于泡沫材料中 CFCs 的挥发, 进一步造成大气中氟利昂浓度增加 [8].

同时, 对 2017—2020 年四年内观测的大气 CFC-12 柱浓度序列进行傅里叶函数拟合和线性拟合, 观察该气体的季节变化规律和年变化规律, 如图 8 所示. 2017—2020 年合肥站点大气 CFC-12 浓度呈现出缓慢下降的趋势, 年平均变化率为 -0.68% . 这与其他观测站点的大气 CFC-12 变化规

律类似, Zhou 等^[16]观测的 2009—2016 年圣丹尼斯与 Maïdo 站点的年变化率为 -0.76% , Polyakova 等^[23]在俄罗斯圣彼得堡站点观测 2009—2018 年 CFC-12 浓度的年变化率为 -0.46% , 说明合肥地区大气 CFC-12 浓度同样处于缓慢下降中, 这是我国多年以来对 CFCs 实施管控禁用措施的成果. 1993 年我国出台《中国消耗臭氧层物质逐步淘汰的国家方案》, 逐步淘汰制冷、泡沫塑料、气雾剂等行业 CFC-12 生产活动, 并于 2010 年起完全禁止 CFC-12 的生产与消费.

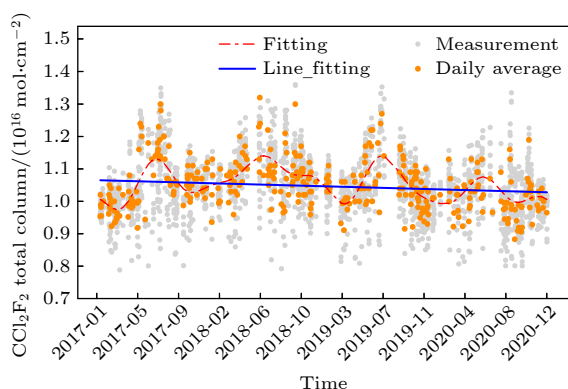


图 8 2017—2020 年 CFC-12 柱浓度时间序列

Fig. 8. The time series of CFC-12 total column from 2017 to 2020.

3.5 地基观测数据与卫星数据的对比

为了验证地基 FTIR 遥感数据的准确性, 采用 ACE-FTS 卫星观测数据与我们同步观测的地基数据进行横向比较. 大气化学实验 ACE (atmospheric chemistry experiment)^[24,25] 卫星是加拿大主持的一项遥感探测地球大气卫星任务, ACE-FTS 搭载在加拿大航天局 2003 年 8 月 13 日发射的隶属于大气化学实验 (ACE) 的 SCISAT-1 卫星上, 该卫星运行轨道为距离地面 650 公里、约 74° 倾角的近地圆形极地轨道. ACE-FTS 主要由一台高光谱分辨率的傅里叶红外光谱仪 FTS 与两个成像探测仪构成, 光谱仪光谱分辨率为 0.02 cm^{-1} , 覆盖波长范围为 $750\text{--}4400\text{ cm}^{-1}$, 测量范围覆盖地球南纬 85°S 至北纬 85°N 的区域. 卫星载荷采用太阳掩星探测法同时测量三十多种大气分子浓度的垂直廓线以及大气温湿度和压强, 垂直分辨率为 4 km . 我们使用的 CFC-12 卫星数据来源于最新的 ACE-FTS v4.1 版本的 2 级数据.

选取的卫星数据以地基观测站点为中心、经纬度为 $\pm 5^\circ$ 范围内的数据. 由于 ACE 的主要任务是观测高纬度地区, 因此过境合肥站点的卫星数据较少, 我们选取卫星经过合肥站点最近一天的地基 FTIR 每日的中值数据与卫星数据进行对比, 卫星过境时间一般与地基数据观测时间相差两天. 由于卫星过境数据较少, 因此观测期间匹配的数据点共有 16 对. 所选取的 ACE-FTS 卫星数据产品可用的 CFC-12 浓度垂直分布的范围为 $16\text{--}28\text{ km}$. 我们计算出地基观测与卫星观测在 $16\text{--}28\text{ km}$ 高度内的偏柱浓度来进行比较. 图 9 为地基观测与卫星观测的偏柱浓度的对比结果, 利用线性回归进行分析, 两个偏柱总量的线性拟合结果的相关系数为 0.73, 证明两个数据之间的一致性较高. 由于卫星数据受到云和气溶胶的影响较大, 并且两个观测具有不同的先验廓线和平均核, 且有的配对数据不是同一天观测的数据 (相邻天), 因此卫星遥感与地基遥感反演的数据有较大差异, 但对比结果仍然显示出较高的一致性, 这也反映了地基遥感观测的可靠性.

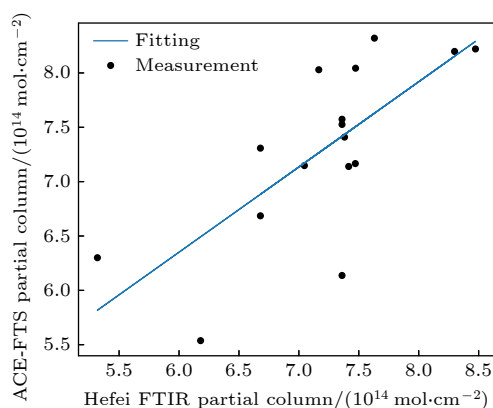


图 9 地基 FTIR 观测与卫星 ACE-FTS 观测 CFC-12 偏柱浓度对比相关图

Fig. 9. Comparison of partial column of CFC-12 between ground-based FTIR observation and ACE-FTS observation.

4 结 论

人工合成的化学氟氯烃 CFC-12 常在商业领域用作制冷剂与发泡剂. 人类生产活动中产生的 CFC-12 被释放在大气中, 在平流层发生光解生成氯原子与 O_3 发生反应, 对臭氧层产生严重的破坏并威胁地球生态系统. 同时 CFC-12 具有高温室效应潜值, 被认为是重要的温室气体之一. 本文利用

地基高分辨率 FTIR 红外光谱技术采集太阳吸收光谱, 基于最优估计算法反演大气氟氯烃气体 CFC-12 的垂直廓线和垂直柱浓度. 基于四年的观测, 分析合肥地区大气 CFC-12 气体垂直分布、时空分布与变化. CFC-12 反演得到的大气垂直廓线表明, 大气 CFC-12 在高度 0—20 km 的对流层以及低平流层具有较高的浓度, 最大体积分数浓度约为 0.55×10^{-9} , 当距离地面 40 km 以上时 CFC-12 的浓度极低. 地基 FTIR 反演的 CFC-12 垂直廓线平均核在 0—20 km 处最大, 在 20 km 以上高空处反演的敏感性逐渐降低; 反演的 CFC-12 的柱总量平均核在 15—20 km 之间较大, 敏感性在 18 km 达到最大; CFC-12 的信号自由度 (DOFs) 典型值为 1.217.

2017—2020 年四年内的观测数据表明, 合肥站点 CFC-12 的大气浓度呈现出明显的季节变化, 夏季浓度较高, 最高值在 7 月, 冬季与初春较低, 最低值在 3 月. 观测期间大气 CFC-12 的浓度呈现出缓慢下降的趋势, 合肥站点 2017—2020 年大气 CFC-12 的柱浓度年均变化率为 -0.68%, 这体现了我国实施 CFCs 管控禁用措施的效果. 为了验证地基 FTIR 反演结果的准确性, 我们采用 ACE-FTS 卫星观测数据与地基观测数据进行横向比较, 对垂直高度范围为 16—28 km 的 CFC-12 偏柱总量进行比较, 两者相关性系数为 0.73, 可见两个观测数据具有较好的相关性, 表明了地基 FTIR 技术观测大气 CFC-12 柱浓度的准确性和可靠性.

感谢澳大利亚 Wollongong 大学化学系 Nicholas Jones 教授在地基高光谱反演上的指导.

参考文献

- [1] Wang F, Zhang J B, Feng J M, Liu D Y 2010 *Acta Sci. Circum.* **30** 1758 (in Chinese) [王凤, 张剑波, 冯金敏, 刘德英 2010 环境科学学报 **30** 1758]
- [2] Molina M J, Rowland F S 1974 *Nature* **249** 810
- [3] Hansen J, Lacis A, Prather M 1989 *J. Geophys. Res. Atmos.* **94** 16417
- [4] Zurer P 1995 *Chem. Eng. News* **73** 25
- [5] Zhang F, Zhou L X, Yao B, Zhang X C, Xu L, Zhang X L, Zhou H G, Dong F, Zhou L Y 2011 *Sci. Chin.-Earth Sci.* **54** 298
- [6] Yang M M, Yang F C, Li H L, Li T, Cao F F, Nie X L, Zhen J B, Li P Y, Wang Y 2021 *Sci. Total Environ.* **754** 142290
- [7] Zhang F, Wang X M, Yi Z G, Li L F, Zhou L X, Donald R B, Sheng G Y, Fu J M 2006 *Earth Environ.* **34** 19 (in Chinese) [张芳, 王新明, 李龙凤, 易志刚, 周凌晞, 盛国英, 傅家谟 2006 地球与环境 **34** 19]
- [8] Zhang F, Zhou L, Yao B, Vollmer M K, Grealley B R, Simmonds P G, Reimann S, Stordal F, Maione M, Xu L 2010 *Atmos. Environ.* **44** 4454
- [9] Tegtmeier S, Hegglin M I, Anderson J, Funke B, Gille J, Jones A, Smith L, von Clarmann T, Walker K A 2016 *Earth Syst. Sci. Data* **8** 61
- [10] Wang W, Tian Y, Liu C, Sun Y W, Liu W Q, Xie P H, Liu J G, Xu J, Morino I, Velasco V A, Griffith D T, Notholt J, Warneke T 2017 *Atmos. Meas. Tech.* **10** 2627
- [11] Yin H, Sun Y W, Liu C, Lu X, Smale D, Blumenstock T, Nagahama T, Wang W, Tian Y, Hu Q H, Shan C G, Zhang H F, Liu J G 2020 *Opt. Express* **28** 8041
- [12] Shan C G, Wang W, Liu C, Xu X W, Sun Y W, Tian Y, Liu W Q 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 220204 (in Chinese) [单昌功, 王薇, 刘诚, 徐兴伟, 孙友文, 田园, 刘文清 2017 物理学报 **66** 220204]
- [13] Zhang H F, Wang W, Liu C, Shan C G, Hu Q H, Sun Y W, Jones N 2020 *Acta Optic. Sin.* **40** 23 (in Chinese) [章惠芳, 王薇, 刘诚, 单昌功, 胡启后, 孙友文, Jones N 2020 光学学报 **40** 23]
- [14] Notholt J 1994 *Geophys. Res. Lett.* **21** 2385
- [15] Mahieu E, Rinsland C P, Gardiner T, Zander R, Demoulin P, Chipperfield M P, Ruhnke R, Chiou L S, De Mazière M 2010 *European Geosciences Union Vienna, Austria, May 2-7, 2010* p2420
- [16] Zhou M, Vigouroux C, Langerock B, Wang P, Dutton G, Hermans C, Kumps N, Metzger J-M, Toon G, De Mazière M 2016 *Atmos. Meas. Tech.* **9** 5621
- [17] Polyakov A V, Timofeyev Y M, Virolainen Y A, Makarova M V, Poberovskii A V, Imhasin H K 2018 *Izv. Atmos. Oceanic Phys.* **54** 487
- [18] Rodgers C D 1990 *J. Geophys. Res. Atmos.* **95** 5587
- [19] Rodgers C D 2000 *Inverse methods for atmospheric sounding: theory and practice* (Vol. 2) (Singapore: World Scientific) p43
- [20] Wiacek A, Taylor J R, Strong K, Saari R, Kerzenmacher T E, Jones N B, Griffith D W T 2007 *J. Atmos. Oceanic Technol.* **24** 432
- [21] Harrison J J 2015 *Atmos. Meas. Tech.* **8** 3197
- [22] Wang Z, Deutscher N M, Warneke T, Notholt J, Dils B, Griffith D, Schmidt M, Ramonet M, Gerbig C 2014 *Atmos. Meas. Tech.* **7** 3295
- [23] Polyakov A V, Virolainen Y A, Makarova M V 2019 *J. Appl. Spectrosc.* **86** 449
- [24] Mahieu E, Duchatelet P, Demoulin P, et al. 2008 *Atmos. Chem. Phys.* **8** 6199
- [25] Steffen J, Bernath P F, Boone C D 2019 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **238** 106619

Detection of atmosphere CCl_2F_2 spatio-temporal variations by ground-based high resolution Fourier transform infrared spectroscopy*

Zeng Xiang-Yu¹⁾ Wang Wei^{1)†} Liu Cheng^{2)‡} Shan Chang-Gong¹⁾ Xie Yu³⁾
Hu Qi-Hou¹⁾ Sun You-Wen¹⁾ Polyakov Alexander Viktorovich⁴⁾

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

2) (*Department of Precision Machinery and Instrumentation, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

3) (*Department of Automation, Hefei University, Hefei 230601, China*)

4) (*Faculty of Physics, Saint Petersburg State University, Saint Petersburg 199034, Russia*)

(Received 6 April 2021; revised manuscript received 19 May 2021)

Abstract

Atmospheric dichlorodifluoromethane (CCl_2F_2 , CFC-12), as a synthetic chemical agent, is a main stratospheric ozone-depleting substance in atmosphere. Studies of the detection techniques and the temporal and spatial distribution of CFC-12 have great significance in understanding the variation trend of regional CFCs and their influence on stratospheric ozone. In this study, the method of retrieving the vertical profile and total column for CFC-12 is studied based on ground-based high-resolution Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The spectral window for CFC-12 retrieval is selected as $922.5\text{--}923.6\text{ cm}^{-1}$, where the interfering gases are H_2O , O_3 , and CO_2 . The result of error analysis shows that the average total error is 1.27%, including the systematic error 0.76% and random error 1.02%. The vertical profiles and total columns of atmospheric CFC-12 in Hefei during the period from 2017 to 2020 were retrieved based on the optimal estimation algorithm. The vertical profiles of CFC-12 show that the concentration of atmospheric CFC-12 is high in the troposphere and low stratosphere at the altitude of 0–20 km, and then decreases, very low at height above 40 km. The total column average kernel of retrieved CFC-12 profiles is higher at 15–20 km, and the typical signal degree of freedom of CFC-12 is 1.217. Moreover, the long-term total columns of atmosphere CFC-12 observed show obvious seasonal variation in Hefei. Total columns of atmosphere CFC-12 are higher in summer and lower in winter and early spring. The maximum monthly concentration of CFC-12 is about $1.13 \times 10^{16}\text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$ in July, and the minimum monthly concentration is $1.00 \times 10^{16}\text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$ in March. Also, the annual average total columns of atmospheric CFC-12 decreased slightly from 2017 to 2020, with an increasing rate of -0.68% . This reflects the effect of China's implementation of CFCs control ban policy. Furthermore, in order to verify the accuracy of ground-based FTIR observation, we compare our ground-based observation data with ACE-FTS/ SCISAT satellite version 4.1 level 2 data. There are 16 pairs of matching points between satellite observation and ground observation data, and the correlation coefficient is 0.73 for two CFC-12 partial columns at the height of 16–28 km, showing good agreement between ground-based FTIR data and satellite data. The long-term observations demonstrate the accuracy and reliability of ground-based high-resolution FTIR technology for detecting the vertical distribution and seasonal variation of atmosphere CFC-12.

Keywords: dichlorodifluoromethane, solar absorption spectrum, total column, vertical profile

PACS: 02.70.Hm, 07.88.+y, 33.20.Ea, 42.87.–d

DOI: 10.7498/aps.70.20210640

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant Nos. 2019YFC0214702, 2018YFC0213201) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 41775025).

† Corresponding author. E-mail: wwang@aiofm.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: chliu81@ustc.edu.cn