

利用被动差分吸收光谱技术反演南极中山站地区 夏季臭氧柱浓度

罗宇涵^{1,2}, 刘文清^{2*}, 卞林根³, 逯昌贵³, 谢品华², 司福祺², 孙立广¹

1. 中国科学技术大学极地环境研究室, 安徽 合肥 230026

2. 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031

3. 中国气象科学研究院, 北京 100081

摘要 采用被动差分吸收光谱技术(differential optical absorption spectroscopy, DOAS)对南极中山站地区(69°22'24" S, 76°22'14" E)的臭氧柱含量进行了72天(2008年12月10日—2009年2月19日)观测, 通过被动差分吸收光谱处理方法对系统采集的天顶太阳散射光谱进行处理。在反演过程中, 考虑了O₃, OClO, NO₂, O₄和BrO的吸收以及大气Ring效应对测量光谱的贡献, 获得该区域臭氧柱含量逐日变化趋势。结果表明, 观测期间中山站地区没有出现明显的臭氧空洞, 但在短时间尺度臭氧含量有较大幅度变化, 尤其在12月中旬和2月上旬。与中山站地区Brewer臭氧光谱仪和星载OMI观测资料进行比较分析得出, 被动DOAS与Brewer臭氧光谱仪观测数据的相关系数为0.863与星载OMI观测数据的相关系数为0.840, 均表现了很好的相关性, 说明在南极地区采用被动DOAS在线观测O₃柱含量的方法是可靠的。

关键词 臭氧; 垂直柱浓度; 被动差分吸收光谱; 南极

中图分类号: O433.5 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)02-0456-05

引言

臭氧层集中分布在离地面20~25 km的大气层中, 能吸收波长小于300 nm的太阳紫外辐射, 从而保护地球上的生命。然而, 随着人为排放氟氯烃、氮氧化物等痕量气体向大气排放逐渐增多, 臭氧层遭到严重破坏。南极作为全球气候变化的敏感地区之一, 直接影响着全球大气环流和气候的变化。由于极地平流层云和极地涡旋等特殊的气候条件的影响, 南极地区在春季易出现臭氧空洞^[1,2]。对南极地区臭氧变化的研究, 不仅在大气科学理论研究上, 在全球生态环境响应的研究上也具有重要意义。

目前对大气中O₃总量的地基探测, 主要利用双波长(或多波长)技术。20世纪70年代以来, 差分光学吸收光谱(differential optical absorption spectroscopy, DOAS)技术被广泛用于近地面O₃含量、大气O₃垂直柱含量和廓线分布的观测^[3-6]。该技术利用光线在大气中传输时各种气体分子在不同波段的特征吸收, 实现对待测气体识别、定性或定量测量。其定性分析的依据是痕量气体的特征吸收截面, 定量分

析的基础则在于气体分子对光线的吸收强度。按光源的不同, 主要分为主动DOAS和被动DOAS^[7]。其中被动DOAS作为一种光学遥测手段, 摆脱了光源的束缚, 能够以多种形式(地基、车载和星载等)用于区域乃至全球监测^[8], 对痕量气体柱浓度及垂直廓线测量十分有效, 具有更广阔的应用前景^[9]。

本文采用被动DOAS技术对南极中山站地区夏季的大气O₃柱总量进行观测, 研究了DOAS技术反演O₃柱总量的方法, 并将结果与同站点的Brewer臭氧仪观测结果及星载(ozone monitoring instrument, OMI)观测数据进行对比研究。

1 研究区域与数据采集

中山站(69°22'24"S, 76°22'14"E)所在的拉斯曼丘陵, 位于东南极普里兹湾东南沿岸, 是南极大陆沿海少数夏季无冰区之一。由于受环南极气旋和南极大陆高压的双重影响, 天气变化较为复杂^[10]。中山站位于南极大陆的边缘, 其上空的极地涡旋活动频繁, 对“臭氧洞”的变化十分敏感^[11]。

收稿日期: 2010-05-05, 修订日期: 2010-06-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(40730107, 40805015)和国家科技支撑计划重点项目(2006BAB18B07)资助

作者简介: 罗宇涵, 女, 1986年生, 中国科学技术大学极地环境研究室博士研究生 e-mail: yuhanluo@mail.ustc.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: wqliu@aiofm.ac.cn

本文的观测仪器安装在中山站天鹅岭(69°22'12"S, 76°21'52"E, 25 m a s l.)(图1), 观测时间为2008年12月10日至2009年2月19日。

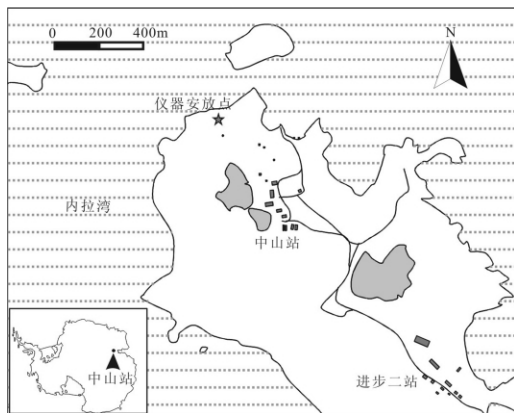


Fig. 1 Schematic view of sampling location

2 仪器原理与数据分析方法

2.1 被动 DOAS 测量原理

DOAS 技术的基本原理是基于气体分子对紫外-可见光的特征吸收^[3,6,8]。被动 DOAS 通过接收到探测器的自然光, 监测穿过大气层前后太阳光谱的变化来实现对大气痕量气体含量的测量。本文采用的观测方式为天顶观测, 即望远镜垂直指向天顶方向, 接收到不同高度的太阳散射光, 从而分析出 O_3 垂直柱浓度。

太阳辐射通过大气层时发生散射, 主要是由于气体分子造成的 Rayleigh 和 Raman 散射, 以及气溶胶颗粒和云滴或冰粒造成的 Mie 散射。用 Beer-Lambert 定律描述为

$$\ln \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} = \int_0^L \left[\sum_{j=1}^n \sigma_j(\lambda) \cdot c_j(s) + \epsilon_M(\lambda) + \epsilon_R(\lambda) \right] ds$$

其中 $I(\lambda)$ 为地面探测器接收到的太阳散射光谱辐射强度; $I_0(\lambda)$ 为太阳辐射光谱的入射强度; L 为入射光在吸收气体中传输的路程(cm); $\sigma_j(\lambda)$ 为第 j 种气体的分子吸收截面; $c_j(s)$ 为第 j 种气体的在 s 位置处浓度, n 为所测气体的种类数, $\epsilon_M(\lambda)$ 和 $\epsilon_R(\lambda)$ 则分别为 Mie 散射和 Rayleigh 散射的消光系数。

光谱截面包括宽带结构光谱(即“慢变化”部分)和代表差分吸收截面的窄带结构光谱(即“快变化”部分)^[3]。若定义斜柱浓度 SCD_j (slant column density) 为 $\int c_j(s) ds$, 慢变光谱结构合并表示为 $P(\lambda)$, 快变化光谱结构的差分吸收截面用 $\sigma'_j(\lambda)$ 表示, 则

$$\ln \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} = \sum_{j=1}^n \sigma'_j(\lambda) \cdot SCD_j + P(\lambda)$$

原始比值光谱经过波长校准, 光谱平移、压缩、拉伸, 去除慢变结构 $P(\lambda)$ 后, 采用最小二乘法对气体分子吸收截面进行拟合, 反演出各种痕量气体的斜柱浓度。由于测量光谱中的 Ring 效应会导致反演的痕量气体含量低于大气中的实际含量^[12], 因此光谱软件在计算时也同时对这一部分加以校正, 通常采用将 Ring 结构作为吸收气体截面代入光谱反演^[13]。

实际的太阳光谱上叠加了许多相对较强的吸收线, 一般取较小太阳天顶角(一般选取正午时分)且相对“干净”的测量光谱 I_0 作为扣除太阳大气层中气体的特征吸收谱^[14], 又称夫琅和费参考谱 FRS(fraunhofer reference spectrum), 扣除后的吸收浓度用差分斜柱浓度 dSCD(differential slant column density)表示

$$dSCD(\theta) = SCD(\theta) - S_{FRS}$$

其中 θ 表示太阳天顶角。因为 SCD 依赖于仪器的观测方式和当时的各种气象条件, 通常还需要转换到与观测方式无关的垂直柱浓度 VCD(vertical column density), 它表示痕量气体浓度 $c(z)$ 沿垂直路径通过大气的积分浓度。

定义大气质量因子 AMF (air mass factor) 为 SCD 和 VCD 的比值, 则

$$dSCD(\theta) = AMF(\theta) \cdot VCD - S_{FRS}$$

VCD 是不随太阳天顶角变化的常数, 因此 dSCD 就是仅随大气质量因子 AMF 变化的线性函数(形如 $y = ax + b$), VCD 就是线性方程的斜率, 夫琅和费参考谱的斜柱浓度 S_{FRS} 就是截距的绝对值。

2.2 仪器组成

被动 DOAS 系统由棱镜、望远镜、电机、光纤、CCD 光谱仪与控制计算机等组成。本实验采用的光纤数值孔径 (NA) 为 0.22, 小型 CCD 光谱仪采用的是 SONY 公司的 ILX511 型线阵 CCD 芯片, 由 2 048 个像元组成, 每个像元的大小为 $14 \mu m \times 200 \mu m$, 入射狭缝宽度为 $100 \mu m$, 光谱范围为 290~420 nm。

2.3 光谱拟合与 O_3 计算

图 2 为被动 DOAS 系统对 O_3 的数据反演实例, 所示为 2009 年 1 月 27 日监测中得到的一条光谱, 夫琅和费参考谱选择的是当日正午测得的天顶谱。实验中通过在 346~360 nm 波段反演 O_3 , 参与反演的气体包括 O_3 (202 K, 241 K), $OCIO$ (204 K), NO_2 (227 K, 293.8 K), O_4 (298 K), BrO (223 K) 及 Ring 结构。图中 (a) 是测量谱经过处理后的差分吸收截面(细线)和拟合得到的 $SCD = 2.91 \times 10^{19} \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的 O_3 光学厚度(粗线); (b)~(g) 分别是依次扣除 O_3 , $OCIO$, NO_2 , O_4 , BrO 及 Ring 效应的差分吸收结构(细线)和 $OCIO$, NO_2 , O_4 , BrO 与 Ring 效应的光学厚度(粗线)。

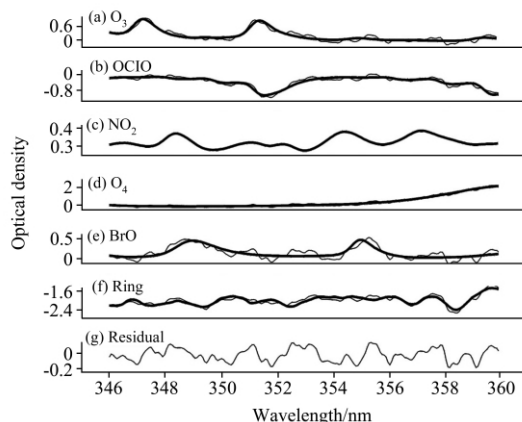


Fig. 2 Example for O_3 fitting

从上述结果来看,本文实验装置采用的光谱仪和探测器可以同时测量很宽的带宽(包括 O_3 , $OCIO$, NO_2 , O_4 和 BrO 的吸收带),实现多种组分同时在线测量。对于含量的 90% 都集中在平流层的 O_3 来说,通常认为在测量时间内 O_3 的垂直柱浓度为常数。将所测光谱通过 DOAS 反演计算得到当日各时刻的 dSCD 和对应的 AMF,线性拟合得到的斜率即为 O_3 的垂直柱浓度。

本文通过在 346~360 nm 波段反演 O_3 的 dSCD,在计算 AMF 时使用的是 Kasten 经验公式: $A(\theta) = 1/[\cos\theta + 0.150 \times (93.885 - \theta)^{-1.253}]$,计算条件为 $\theta < 72^\circ$ [15]。以 2009 年 1 月 22 日的 dSCD 和 AMF 线性拟合结果为例(图 3),两者有很好的线性关系。

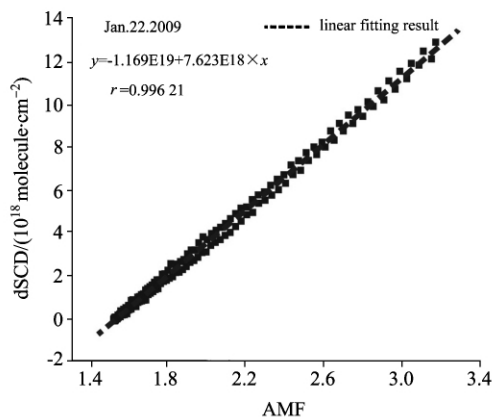


Fig 3 Linear fitting of O_3 dSCD to AMF

3 结果与讨论

3.1 气象要素

根据中山站气象台提供的气象数据(图 4),观测期间平均气温为 -0.82°C ,最高气温 7.7°C ,最低气温 -11.4°C ,平均气压为 986.4 hPa,平均相对湿度为 56.4%。降雪天数 26 d,大风天数 10 d,极大风速 $26.8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,最多风向为东风。日照时间小于 8 h 的天数为 25 d,能见度小于 20 km 的天数为 20 d。数据的保留条件为日照大于 8 h 且能见度大于 20 km。

3.2 臭氧逐日平均垂直柱浓度

基于前面提到的原理方法,对有效观测数据进行分析,得到 O_3 的垂直柱浓度(图 5)。观测期间中山站地区没有出现明显的臭氧空洞, O_3 垂直柱浓度平均值为 271.6 DU (Dobson, Unit),最高达到 316.2 DU。12 月 10 日—31 日的平均臭氧柱浓度为 276.5 DU,1 月 1 日—31 日为 270.9 DU,2 月 1 日—19 日为 264.2 DU,有逐月缓慢降低的趋势。12 月中旬和 2 月上旬出现两次较大幅度的变化,大气臭氧柱含量突然由 300 DU 以上降至臭氧空洞的临界值,日际变化幅度在 60 DU 以上,但在 3~5 d 即恢复。

由于南极处在高纬地区,对流层的厚度比低纬地区薄,平流层与对流层顶更容易发生大气交换,极地涡旋使臭氧由相对稳定的平流层进入大气活动活跃的对流层,并迅速扩散,导致观测到的 O_3 含量迅速减少。考虑到中山站所处的

地理位置,极地涡旋等大气动力过程与臭氧总量变化关系密切,也是造成夏季臭氧日际变化幅度较大的原因。

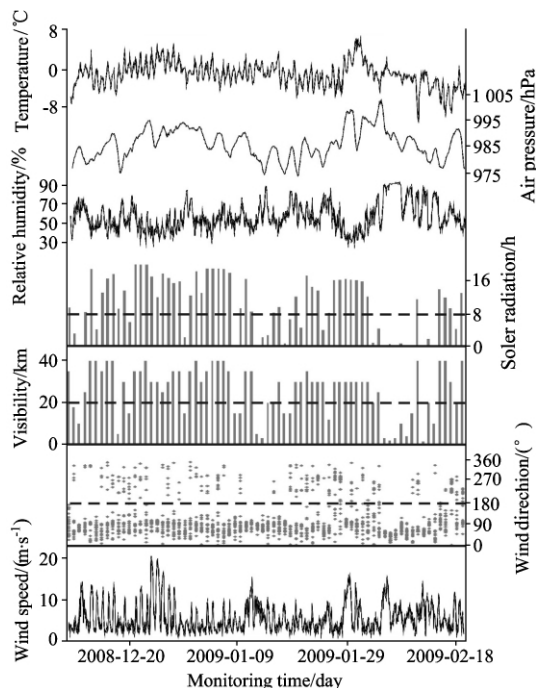


Fig 4 Meteorological data during observation at Zhongshan Station

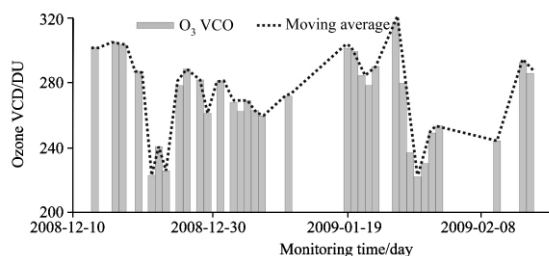


Fig 5 Daily variation of ozone VCD during observation

3.3 被动 DOAS 观测结果与同站点 Brewer 臭氧仪和星载 OMI 观测数据对比

截取观测期间中山站 Brewer 臭氧仪和星载 OMI 在中山站上空区域的数据,并与本文的数据相比较(图 6)。

Brewer 臭氧分光光谱仪通过测量直射太阳光、天顶光和直射月光被气体分子吸收的强度计算得到逐日大气臭氧总量 [16]。星载 OMI 是荷兰—芬兰天底观测光谱仪全球 O_3 监测系统,主要用于测量 O_3 , NO_2 , $HCHO$, BrO 和 $OCIO$ 等气体组分,以及测量地球反射率和太阳辐射等参数。本文选择观测期间中山站 Brewer 臭氧仪的观测数据和 OMI 过顶 O_3 垂直柱浓度数据 (<http://toms.gsfc.nasa.gov>) 与被动 DOAS 观测结果进行相关性分析和统计分析,得到被动 DOAS 与 Brewer 臭氧仪测得 O_3 柱浓度数据的相关系数为 0.863,标准差为 5.00%,偏差为 0.25%;与星载 OMI 测得的 O_3 柱浓度数据相关系数为 0.840,标准差为 6.49%,偏差为 0.42%。结果表明,被动 DOAS 作为一种检测极区平流层气体(如 O_3)的本底含量的方法是可靠有效的。此外,由于被

动 DOAS 摆脱了光源的束缚, 不需要进行繁琐的校正, 又因为其较宽的光谱范围, 可以同时检测 O_3 , NO_2 和 SO_2 等多种气体的含量和分布, 从而在极区得到更广泛的应用。

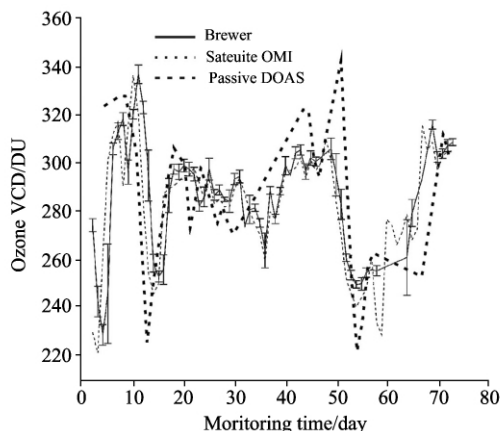


Fig 6 Comparisons of ozone column densities by Passive DOAS, Brewer instrument and OMI measurement during observation

分析产生差异的原因, 主要是 Brewer 臭氧仪观测 O_3 总量的时间多在中午前后, 为太阳天顶角较小时, 而被动 DOAS 可以在一天中对 O_3 含量进行多次测量, 得到反映当日整体水平的日平均值, 因此观测结果出现较大差异时, 很可能是由于当日 O_3 日变化较大造成的^[17]。OMI 采用的观测方式为天底观测^[18], 对对流层特别是边界层中的臭氧含量不敏感, 在有云层存在的情况下, 云层以下部分的气体吸收

被掩盖, 测量结果将小于地面观测值, 其空间分辨率为 $13\text{ km} \times 24\text{ km}$, 测量结果是过顶时监测范围内的 O_3 的平均柱浓度, 而被动 DOAS 是地基探测, 时空分辨率均有很大提高, 其反映的是 O_3 柱总量的定点多次数据的平均值。此外, 被动 DOAS 方法对对流层 O_3 含量反应不敏感, 如果存在对流层 O_3 污染或者平流层与对流层之间强烈的极地涡旋作用, 都会对 Brewer 臭氧仪及 OMI 观测的 O_3 含量产生影响, 使观测结果比被动 DOAS 观测的结果偏高。

4 结 论

本文采用被动 DOAS 对南极中山站地区夏季平流层臭氧垂直柱浓度进行观测, 结果表明 2008 年 12 月 10 日至 2009 年 2 月 19 日中山站地区 ($69^{\circ}22'12''\text{S}$, $76^{\circ}21'52''\text{E}$) 没有出现明显的臭氧空洞, 臭氧垂直柱浓度平均值为 271.6 DU, 短时间尺度有较大幅度的变化, 尤其在 12 月中旬和 2 月上旬, 大气臭氧含量突然由 300 DU 左右降至臭氧空洞的临界值, 但在 3~5 d 即恢复。

与中山站地区 Brewer 臭氧光谱仪的观测资料和星载 OMI 观测资料对比分析的结果表明, 被动 DOAS 与 Brewer 臭氧光谱仪和星载 OMI 的观测数据之间的相关系数分别为 0.863 和 0.840, 说明用被动 DOAS 在南极观测 O_3 柱含量是一种可靠的方法。此外, 由于被动 DOAS 摆脱了光源的束缚, 并且拥有更高的分辨率和更宽的光谱范围, 可以得到更加广泛的应用。

致谢: 衷心感谢国家海洋局极地考察办公室和第 25 次南极考察队对本研究的支持与帮助。

References

- [1] Oman L D, Waugh D W, Kawa S R, et al. Journal of Geophysical Research, 2010, 115: D05303.
- [2] ZHENG Xiang-dong, LU Long-hua, ZHOU Xiu-ji (郑向东, 陆龙骅, 周秀骥). Chinese Journal of Polar Research (极地研究), 1999, 11 (4): 265.
- [3] Pommereau J, Goutail F. Geophysical Research Letters, 1988, 15: 891.
- [4] Virkkula A. Atmospheric Environment, 1997, 31(4): 545.
- [5] Sinreich R, Frieß U, Wagner T, et al. Nucleation and Atmospheric Aerosols Springer, 2007. 1145.
- [6] Hönninger G, Leser H, Sebastian O, et al. Geophysical Research Letters, 2004, 31: L04111.
- [7] Hönninger G, von Friedeburg C, Platt U. Atmos. Chem. Phys., 2004, 4: 231.
- [8] Kim Y J, Platt U. Advanced Environmental Monitoring, Netherlands Springer, 2008. 9.
- [9] Frieß U, Kreher K, Johnson P V, et al. Journal of the Atmospheric Sciences, 2005, 62: 765.
- [10] BIAN Lin-gen, XUE Zheng-fu, LU Chang-gui, et al (卞林根, 薛正夫, 逯昌贵, 等). Chinese Journal of Polar Research (极地研究), 1998, 10(1): 37.
- [11] LU Long-hua, BIAN Lin-gen, CHENG Yan-jie (陆龙骅, 卞林根, 程彦杰). Earth Science Frontiers (地学前沿), 2002, 9(2): 255.
- [12] Fish D J, Jones R L. Geophysical Research Letters, 1995, 22(7): 811.
- [13] CHEN Dan, ZHOU Bin, HAO Nan, et al (陈丹, 周斌, 郝楠, 等). Acta Physica Sinica (物理学报), 2006, 55(10): 5555.
- [14] CHEN Dan, ZHOU Bin, CHEN Li-min (陈丹, 周斌, 陈立民). Journal of Fudan University (Nature Science) (复旦学报·自然科学版), 2008, 47(4): 478.
- [15] Platt U, Marquard L, Wagner T, et al. Geophysical Research Letters, 1997, 24(14): 1759.
- [16] ZHANG Zhong-bo, BIAN Jian-chun, CHEN Hong-bin, et al (张中波, 卞建春, 陈洪滨, 等). Climatic and Environment Research (气候与环境研究), 2006, 11(4): 451.
- [17] WANG Ping, CHEN Hong-bin, LÜ Da-ren (王萍, 陈洪滨, 吕达仁). Chinese Journal of Atmospheric Sciences (大气科学), 2003, 27 (6): 1067.

[18] Liu X, Bhartia P K, Chance K, et al, Atmos. Chem. Phys., 2009, 9: 22693.

The Retrieval of Ozone Column Densities by Passive Differential Optical Absorption Spectroscopy during Summer at Zhongshan Station, Antarctic

LUO Yu-han^{1,2}, LIU Wen-qing^{2*}, BIAN Lin-gen³, LU Chang-gui³, XIE Pin-hua², SI Fu-qi², SUN Li-guang¹

1. Institute of Polar Environment, University of Science & Technology of China, Hefei 230026, China

2. Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

3. Chinese Academy of Meteorological Sciences, Beijing 100081, China

Abstract Daily ozone column densities were monitored by Passive DOAS (differential optical absorption spectroscopy) from December 10th, 2008 to Feb 19th, 2009 at Zhongshan Station, Antarctic (69°22'24" S, 76°22'14" E). Considering the absorption of O₃, OCIO, NO₂, O₄, BrO and the Ring effect, ozone slant column densities were retrieved using the zenith scattered sunlight as the light source. The results showed that there was no obvious "ozone hole" during the monitoring period, but ozone VCD (vertical column density) had greatly changed within short time scale, especially in middle December and early February. The analysis of passive DOAS and Brewer measurements of ozone VCD showed good agreement with the correlative coefficient of 0.863, while satellite board OMI measurements with the correlative coefficient of 0.840, which confirmed the validity of the monitoring of Passive DOAS.

Keywords Ozone; Vertical column density; Passive DOAS; Antarctic

(Received May 5, 2010; accepted Jun. 3, 2010)

* Corresponding author