

## 基于 DOAS 技术的气溶胶粒谱分布反演方法研究

司福祺<sup>1</sup>, 谢品华<sup>1</sup>, 刘建国<sup>1</sup>, 张玉钧<sup>1</sup>, 刘文清<sup>1</sup>, 久世宏明<sup>2</sup>, 竹内延夫<sup>2</sup>

1. 中国科学院环境光学与技术重点实验室, 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031  
2. 千叶大学环境与遥感中心, 日本 千叶县, 263-8522

**摘要** 大气气溶胶不仅对全球的气候变化产生重大影响, 其本身也是一种污染物, 另外它在许多污染气体的化学反应中起重要作用。因此, 实时监测大气气溶胶已成为环境领域的重要研究方向。差分吸收光谱技术是一种基于痕量气体“指纹”特性反演其浓度的光学遥感方法, 同时该方法也可用于大气气溶胶消光系数的测量。文章介绍了利用闪烁差分吸收光谱系统监测大气气溶胶粒谱分布的方法, 重点阐述了基于蒙特卡罗方法的粒谱分布反演算法, 监测结果通过与 PM10、能见度及 Angstrom 波长指数的对比证实了该方法的可行性, 为近地面大气气溶胶监测提供了新的手段, 同时也扩展了差分吸收光谱技术的应用范围, 该方法对大气化学的研究有着重要的意义。

**关键词** 气溶胶; 差分吸收光谱; 粒谱分布; 反演算法

**中图分类号:** O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2008)10-2417-04

### 引言

差分吸收光谱(DOAS)技术自 Platt<sup>[1,2]</sup>等首次测量大气痕量气体以来, 已成功应用于对流层和平流层痕量气体的测量, 是一种研究大气痕量气体的有力手段<sup>[3-5]</sup>。DOAS 技术能够观测在紫外和可见光谱段有特征吸收的许多分子, 如: NO<sub>2</sub>, NO, NH<sub>3</sub>, ClO, IO, O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>, HCO 和芳香烃有机物。DOAS 技术有许多重要的优势, 首先, 是上面提到的可以利用一台仪器观测多种物质, 这点在确定多种物质的化学耦合及野外实验等方面有很大的优势; 其次, 因为 DOAS 技术使用实验测定的标准截面做参考, 无需使用标准气体进行校准; 第三, 大气成分在几百到几千米长的范围内被测量, 与点式仪器相比结果更具普遍性。最后, 有些物质如硝酸盐仅能通过 DOAS 技术测量, 同时这项技术还具有检测未知大气物质的特性。

DOAS 方法就是用高压氙灯作为光源, 经过长距离的传输后, 由望远镜接收。在以前的文章中<sup>[6,7]</sup>, 我们介绍了一种基于航空防撞灯(闪烁氙灯)的 DOAS 系统并成功的利用该系统反演出大气中的 NO<sub>2</sub> 浓度及气溶胶消光系数的信息。实验中利用工作在日本千叶大学(位于日本千叶县, 东京南部, 濒临东京湾)的闪烁 DOAS 系统测量大气气溶胶消光系数, 采用大气能见度对仪器进行校正, 获取 350~650 nm 范

围内的消光系数。

在获取宽谱段的消光系数的基础上, 利用米散射原理可以解析出气溶胶粒谱分布。本文介绍了利用闪烁 DOAS 系统监测大气气溶胶粒谱分布的方法, 重点阐述了基于蒙特卡罗方法的粒谱分布反演算法, 通过与 PM10、能见度及 Angstrom 波长指数的对比证实了本方法的可行性。

### 1 实验系统

在以前的文章<sup>[8]</sup>中对实验系统进行了较为详细的介绍, 在这里只做简单的介绍。图 1 是实验装置图。采用海洋公司的 USB2000 作为探测器, 接收装置安装在千叶大学遥感中心的 9 楼, 高度位 34 m。

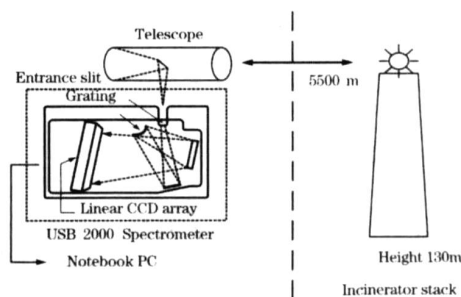


Fig 1 Experimental setup for measuring aerosol

收稿日期: 2007-05-10, 修订日期: 2007-08-20

基金项目: 国家高技术研究发展计划“863”项目(2006AA06A303, 2007AA12Z109)资助

作者简介: 司福祺, 1977 年生, 中国科学院安徽光学精密机械研究所助理研究员 e-mail: sifuqi@aiofm.ac.cn

本实验中采用离千叶大学 5.5 km 处安装在垃圾焚烧炉烟囱上高度为 130 m 处的氙灯作为光源,在这一高度安装了 4 盏功率为 300 W,水平角度为 120 的氙灯。这些航空防撞灯每 1.5 s 闪烁一次,持续时间为 0.5 ms。它们只工作在白天,在夜间用闪烁的红色光源代替氙灯,所以,闪烁 DOAS 系统由于受光源影响,仅工作在白天。

## 2 气溶胶粒谱分布反演

在以前文章<sup>[8]</sup>中得到光学厚度的基础上,根据光程得到气溶胶消光系数。气溶胶消光系数与谱分布可以用以下的物理模型来表示,消光系数与数密度谱满足下面的关系<sup>[9, 10]</sup>

$$e = \int_0^{\infty} Q_e(m, r, \lambda) r^2 \frac{dN(r)}{d \lg r} d \lg r \quad (1)$$

其中,  $r$  为气溶胶粒子的半径,  $\lambda$  是波长,  $m$  为气溶胶粒子的复折射率,  $Q_e(m, r, \lambda)$  是利用米散射理论计算的消光效率因子,如果利用气溶胶粒子体积谱  $dV(r)/d \lg r$  代替数密度谱  $dN(r)/d \lg r$ ,那么方程(1)可改写为

$$S_e = \int_0^{\infty} k(m, r, \lambda) \frac{dV(r)}{d \lg r} d \lg r \quad (2)$$

$$k(m, r, \lambda) = \frac{3Q_e(m, r, \lambda)}{4r} \quad (3)$$

由给定的体积谱分布计算消光系数的过程称为正算,而由消光系数反推体积谱分布的过程称为反演。(3)式中的  $k(m, r, \lambda)$  为已知的核函数,它表明了最大的消光效率所处的粒子半径范围<sup>[11]</sup>,可通过米散射精确地得到。

实验中,假设千叶地区大气气溶胶粒子为孤立球形粒子,复折射率为  $1.5 \sim 0.05i$ ,实验中测量 350 ~ 650 nm 范围内的消光系数,确定反演的粒谱范围约为  $0.12 \sim 1 \mu\text{m}$ 。

根据 Heintzenseg 提出的直方图方法,即利用直方图来表征粒子的尺寸分布,将上述的粒子范围分为几个等份段,每段上有一个粒子尺度分布,用直方图表示。(3)式改写为

$$e = \sum_{j=1}^L \overline{k_{jl}} \overline{V_l} \quad (4)$$

其中  $L$  是总分段数,  $V_l$  为第  $L$  段的气溶胶粒子的体积谱分布,  $k_{jl}$  为  $L$  段上对  $\lg r$  的积分的核函数。

本实验中将该谱段分为 5 段,即,  $0.12 \sim 0.2 \mu\text{m}$ ,  $0.2 \sim 0.4 \mu\text{m}$ , ...,  $0.8 \sim 1.0 \mu\text{m}$ ,利用直方图法进行反演。

## 3 蒙特卡罗方法解超定方程

对于(4)式,如果  $j > L$ ,就可以得到数学意义上的解,但是这种解析的解不一定要有物理意义,因为粒子的体积谱分布不可能为负数。为了使方程的解有物理意义,本文利用蒙特卡罗(Monte - Carlo)方法求解方程<sup>[12]</sup>。

蒙特卡罗方法,使一种通过随机变量的统计实验、随机模拟,求解数学物理、工程技术问题近似解的数值方法。蒙特卡罗反演方法可以称为“尝试和误差”方法。它是计算机中按一定的先验信息给出的先验限制,随机地生成大量可供选择的模型,计算其理论数值;将这些理论数值与实际观测数据进行比较,并对一些先验条件进行检验;若比较和检验符

合某些可接受的标准,则模型被接收,否则被“排斥”并“遗忘”。

求解气溶胶粒子的谱分布基本思想就是使求解得到的谱分布的消光系数与观测的均方差最小,即要满足下式

$$D = \frac{1}{J} \sum_{j=1}^J \left( \frac{c_j - \hat{c}_j}{c_j} \right)^2 \quad (5)$$

式中,  $c_j$  为观测得到的消光系数,而  $\hat{c}_j$  为测量的消光系数。

图 2 为气溶胶反演流程图,其中  $D(X)$  (在这里,取  $1/36$ ) 为反演精度要求,也是迭代结束条件。具体的做法如下(图 2)。

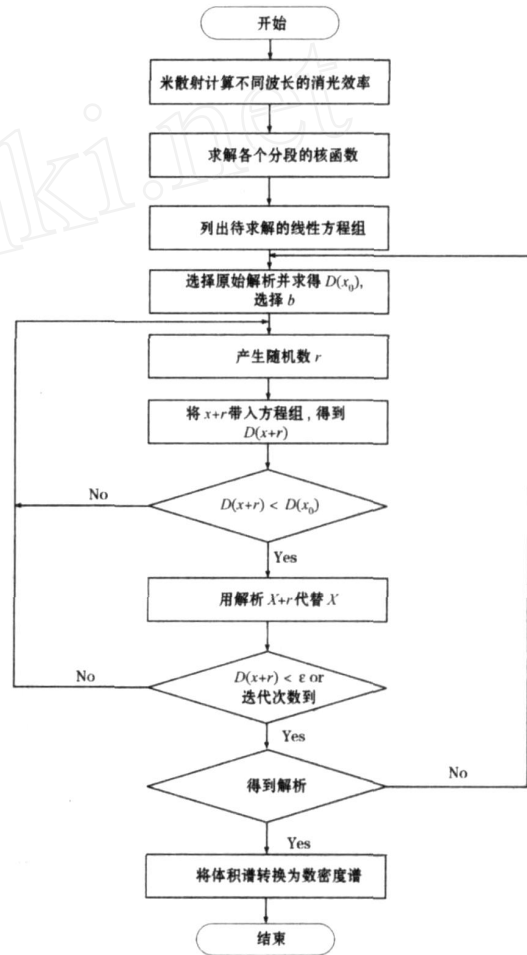


Fig 2 The flow chart of aerosol size distribution retrieval

(1) 用米散射理论计算得到不同波长的消光效率,然后得到各个分段的核函数。

(2) 根据(4)式列出线性方程组。

(3) 根据先验给定初始解析  $X$ ,同时计算出此时的  $D(X_0)$ 。选择合适的常量组  $b(X$  与  $b$  同为  $5 \times 1$  型矩阵),  $b$  的取值根据体积谱所在粒子分段的实际数值情况确定,同时注意保证  $X - b > 0$ 。在这里,  $b$  为,

$$B = (100, 20, 5, 1, 20)^{-1}$$

(4) 在  $[ - b, b ]$  的区间内产生随机变量矩阵  $r(1 \times 5)$ 。

(5) 开始迭代,将  $X + r$  带入方程组,得到  $D(X + r)$ 。比较  $D(X + r)$  和  $D(X_0)$ ,如果  $D(X + r) < D(X_0)$ ,则使  $X =$

$X + r$ , 反之重复 4。

(6) 比较  $D(X + r)$  和 , 如果满足结束条件和达到迭代的最大次数, 则进行下面的步骤, 否则重复 4。

(7) 如得到解析, 结束, 反之重复 3, 直到满足条件为止。

### 4 结果与讨论

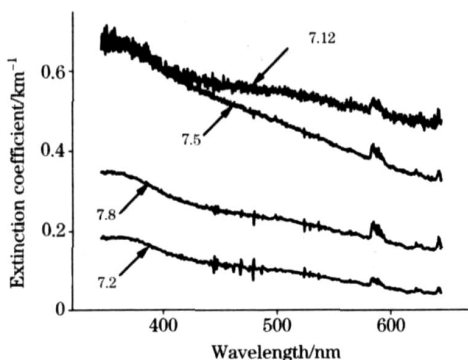
闪烁 DOAS 系统的千叶实验中, 系统对粒谱分布数天内的变化趋势与 PM10 浓度、能见度以及 Angstrom 波长指数等进行对比分析。

选取 2004 年 7 月份中比较有代表性的天气进行分析, 表 1 为所选测量日与气溶胶有关的基本信息(数据均为 9 点到 10 点的小时均值), 其中气溶胶质量浓度 PM10 由监测站点提供, 能见度以及 Angstrom 波长指数由 DOAS 系统自身计算得到。

**Table 1 The values of PM10 concentration, visibility and angstrom wavelength exponent**

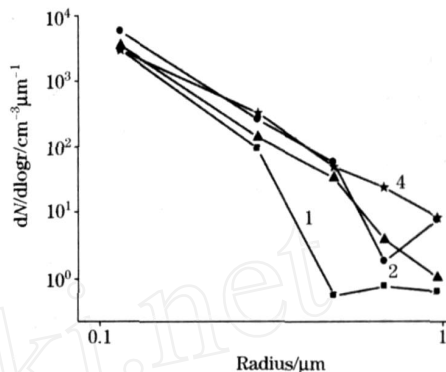
日期	PM10/(mg · m <sup>-3</sup> )	能见度/km	Angstrom 波长指数
7月2日	0.008	48.5	2.36
7月5日	0.068	9.3	1.19
7月8日	0.019	19.5	1.31
7月12日	0.017	7.9	0.58

图 3 为表 1 中所列测量日 350 ~ 650 nm 范围内的消光系数(9 点到 10 点小时均值), 图 4 是与之对应的 0.12 ~ 1 μm 范围的气溶胶粒子数密度谱分布。



**Fig 3 Figure of four days aerosol extinction coefficient (averaged value from 9 :00 to 10 :00)**

图 3 中的气溶胶消光系数随波长变化减小, 但是在 585 nm 处有小的包络, 根据所在波长分析, 为水气的吸收。因为光程到达了 5.5 km, 在此距离上水气很容易造成饱和吸收, 实验中注意不在此区域选取的反演波段, 水气的吸收将不会对气溶胶粒谱的反演造成影响。



**Fig 4 Aerosol size distribution derived from the value in ( Fig 3)**

1: 7. 2; 2: 7. 5; 3: 7. 8; 4: 7. 12

由图 3 和图 4 以及表 1 对比可以发现, 反演得到的气溶胶数密度谱分布能较好地反映当时的气溶胶信息。7 月 2 日为系统标定时选定的干净天气, 其能见度达到了 48.5 km, 在粒谱分布曲线中, 7 月 2 日具有最小的数密度谱分布, 当粒子大于 0.5 μm 时, 数密度已经小于 1 cm<sup>-3</sup>, 而 2.36 的波长指数预示着当时小粒子占主导地位, 这点在图上也有体现。7 月 12 日, 能见度为 7.9 km, 波长指数是 0.58, 与此对应, 相对与其他数密度谱, 其在 0.3 μm 处拥有最大的数密度谱。

### 5 结论

大气气溶胶粒子谱分布是大气气溶胶重要的物理参数之一, 在气溶胶与辐射场、气体以及生物有机体相互作用过程中, 粒子的大小分布是一个重要因子。为此, 我们提出用 DOAS 技术监测气溶胶并反演气溶胶粒谱分布的研究计划, 通过蒙特卡罗算法成功的解析出气溶胶粒谱分布, 并与 PM10、能见度及 Angstrom 波长指数的对比, 证实了本方法的可行性。为大气气溶胶的研究提供了一种新兴方法, 扩展了 DOAS 技术的应用领域。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Platt U, Perner D. Geophys. Res. , 1979, 84(C10) : 6329.
- [ 2 ] Platt U, Perner D. Geophys. Res. , 1980, 85(C12) : 7453.
- [ 3 ] QIN Min, XIE Pin-hua, LIU Jian-guo, et al(秦 敏, 谢品华, 刘建国, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(9) : 1463.
- [ 4 ] Kim K H, Kim M Y. Atmospheric Environment , 2001, 35: 4059.
- [ 5 ] Lee J S, Kuk B J, Kim Y J. J. Korean. Phys. Soc. , 2002, 41: 693.
- [ 6 ] Yoshii Y, Kuze H, Takeuchi N. Appl. Opt. , 2003, 42(21) : 4362.
- [ 7 ] Si F Q, Kuze H, Yoshii Y, et al. Atmospheric Environment , 2005, 39: 4959.
- [ 8 ] SI Fu-qi, LIU Jian-guo, XIE Ping-hua, et al(司福祺, 刘建国, 谢品华, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(10) : 1810.
- [ 9 ] Muller D, Wandinger U, Ansmann A. Appl. Opt. , 1999, 38: 2358.
- [ 10 ] Dubovik O, King M D. J. Geophys. Res. , 2000, 105(D16) : 20, 673.
- [ 11 ] Charlson R J. Atmospheric Technology, 1980, 12: 10.
- [ 12 ] Zhao Haibo, Zheng Chuguang. Atmospheric Environment , 2006, 40(8) : 1510.

## Determination of the Retrieval Arithmetic of Aerosol Size Distribution Measured by DOAS

SI Fu-qi<sup>1</sup>, XIE Pin-hua<sup>1</sup>, LIU Jian-guo<sup>1</sup>, ZHANG Yu-jun<sup>1</sup>, LIU Wen-ting<sup>1</sup>, Hiroaki Kuze<sup>2</sup>, Nobuo Takeuchi<sup>2</sup>

1. Key Laboratory of Environmental Optics & Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

2. Center for Environmental Remote Sensing, Chiba University, Chiba 263-8522, Japan

**Abstract** Atmospheric aerosol is not only an important factor for the change in global climate, but also a polluting matter. Moreover, aerosol plays a main role in chemical reaction of polluting gases. Determination of aerosol has become an important research in the study of atmospheric environment. Differential optical absorption spectroscopy (DOAS) is a very useful technique that allows quantitative measurement of atmospheric trace gas concentrations based on their fingerprint absorption. It also can be used to retrieve aerosol extinction coefficient. In the present work, the method of determination of aerosol size distribution measured by flash DOAS is described, and the arithmetic based on Monte-Carlo is the emphasis. By comparison with the concentration of PM<sub>10</sub>, visibility and Angstrom wavelength exponent, a good correlation can be found. Application of DOAS in aerosol field not only provides a novel method for aerosol detection, but also extends the field of application of DOAS technology. Especially, aerosol DOAS plays an important role in the study of atmospheric chemistry.

**Keywords** Aerosol; DOAS; Size distribution; Retrieval arithmetic

(Received May 10, 2007; accepted Aug. 20, 2007)