

·封面文章·

# 基于地基高分辨率太阳吸收光谱观测大气中硝酸的时空分布

章惠芳<sup>1,2</sup>, 王薇<sup>2\*\*</sup>, 刘诚<sup>3\*</sup>, 单昌功<sup>2</sup>, 胡启后<sup>2</sup>, 孙友文<sup>2</sup>, Nicholas Jones<sup>4</sup>

<sup>1</sup>安徽大学物质科学与信息技术研究院, 安徽 合肥 230601;

<sup>2</sup>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, 安徽 合肥 230031;

<sup>3</sup>中国科学技术大学地球和空间科学学院, 安徽 合肥 230026;

<sup>4</sup>University of Wollongong, School of Chemistry, Australia, New South Wales, Wollongong 2522

**摘要** 利用高分辨率傅里叶变换红外光谱(FTIR)技术探测合肥地区大气硝酸(HNO<sub>3</sub>)的浓度,基于最优估算法由中红外太阳吸收光谱反演出HNO<sub>3</sub>的垂直廓线和柱总量。获得了2017年大气HNO<sub>3</sub>的垂直廓线和柱总量的时间序列,分析了HNO<sub>3</sub>的季节变化、浓度探测敏感性高度、反演平均核和自由度等特征。不同季节大气HNO<sub>3</sub>的垂直廓线表明,HNO<sub>3</sub>在20~30 km的大气平流层浓度较高,在对流层浓度较低。HNO<sub>3</sub>的柱浓度显示出明显的季节变化,春季出现最大值,冬季出现最小值,季节变化幅值为 $9.82 \times 10^{15}$  molecule/cm<sup>2</sup>。为了对地基FTIR的观测进行对比,选取Aura MLS卫星数据产品与地基测量数据进行对比。对比结果表明,地基遥感观测与卫星数据显示出的季节变化一致;尽管卫星偏柱量整体小于地基遥感的柱总量,但两者的相关系数为0.83,表明两者具有较好的一致性。地基观测结果验证了地基FTIR技术观测大气中HNO<sub>3</sub>时空分布的可靠性和准确性。

**关键词** 大气光学; 傅里叶变换红外光谱技术; 硝酸; 垂直廓线; 柱浓度

中图分类号 O433

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202040.0201003

## Detection of Temporal and Spatial Distributions of Atmospheric Nitric Acid Based on Ground-Based High-Resolution Solar Absorption Spectra

Zhang Huifang<sup>1,2</sup>, Wang Wei<sup>2\*\*</sup>, Liu Cheng<sup>3\*</sup>, Shan Changgong<sup>2</sup>,  
Hu Qihou<sup>2</sup>, Sun Youwen<sup>2</sup>, Nicholas Jones<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Institutes of Physical Science and Information Technology, Anhui University, Hefei, Anhui 230601, China;

<sup>2</sup>Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China;

<sup>3</sup>School of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026, China;

<sup>4</sup>School of Chemistry, University of Wollongong, Wollongong, New South Wales 2522, Australia

**Abstract** In this study, the high-resolution Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) is used to detect the concentrations of nitric acid (HNO<sub>3</sub>) in the atmosphere above the Hefei site. The vertical profiles and total columns of HNO<sub>3</sub> are retrieved from the mid-infrared solar absorption spectra using the optimal estimation method. The vertical profiles and time series of the total columns of atmospheric HNO<sub>3</sub> are obtained over the entire year of 2017. Further, the characteristics of the seasonal variation of HNO<sub>3</sub>, sensitivity altitude of concentration detection, averaging kernels of retrieved profiles, and degrees of freedom are analyzed. The vertical profiles of atmospheric HNO<sub>3</sub> in different seasons denote that the HNO<sub>3</sub> concentrations are higher at an altitude of 20–30 km in the

收稿日期: 2019-08-12; 修回日期: 2019-09-05; 录用日期: 2019-09-19

基金项目: 国家自然科学基金(41775025, 41405134, 41575021, 91544212, 41605018, 41877309)、国家重点研发计划(2018YFC0213201, 2016YFC0200404, 2016YFC0203302, 2017YFC0210002, 2016YFC0200800)、广东省自然科学基金(2016A030310117)、国家高分辨率对地观测重大科技专项(05-Y30B01-9001-19/20-3)

\* E-mail: chliu81@ustc.edu.cn; \*\* E-mail: wwang@aiofm.ac.cn

stratosphere and that they are lower in the troposphere. Furthermore, the total columns of  $\text{HNO}_3$  exhibit obvious seasonal variations, with a maximum in spring and minimum in winter. The amplitude of the seasonal variations is  $9.82 \times 10^{15}$  molecule/cm<sup>2</sup>. The data products obtained from the Aura MLS satellite are selected for performing comparison with the ground-based data to validate the measurements of the ground-based FTIR using independent data. The comparison results denote that the ground-based remote sensing and satellite observations display a consistent seasonal  $\text{HNO}_3$  variability. The ground-based data exhibits a good agreement with the satellite data with a high correlation coefficient of 0.83 even though the partial columns of the satellite data are lower than the corresponding ground-based total columns. The observation results indicate the reliability and accuracy of the ground-based FTIR for observing the temporal and spatial distributions of the atmospheric  $\text{HNO}_3$ .

**Key words** atmospheric optics; Fourier transform infrared spectroscopy; nitric acid; vertical profile; total column

**OCIS codes** 010.1290; 120.6200; 280.1120; 230.0040

## 1 引 言

大气中的硝酸( $\text{HNO}_3$ )是氧化氮的主要形式,是氮氧化物( $\text{NO}_x$ )被 OH 自由基、臭氧( $\text{O}_3$ )氧化后的产物,因此, $\text{HNO}_3$ 是大气  $\text{NO}_x$  最重要的反应产物,影响大气的光化学氧化能力与大气对流层和平流层中  $\text{O}_3$  的收支,是理解低层大气化学过程的关键成分<sup>[1-3]</sup>。作为污染性气体, $\text{HNO}_3$ 以酸雨的形式沉积地表,使土壤和水体酸化,对环境造成严重威胁。在对流层中, $\text{NO}_x$  主要来源是化石燃料燃烧和生物质燃烧, $\text{NO}_x$  源的分布直接影响  $\text{HNO}_3$  的分布。在对流层中  $\text{HNO}_3$  存在的时间很短,只有几天到几周。同时, $\text{HNO}_3$  也是形成极地平流云的关键成分,而极地平流云是造成极地低、中平流层臭氧空洞的主要原因。在研究  $\text{NO}_x$  的反应、归属和光化学烟雾中,硝酸是最重要的可测量物质之一。另外,大气中的另一关键成分——氨气( $\text{NH}_3$ ),具有碱性气体的性质,可与  $\text{HNO}_3$  反应生成硝酸铵颗粒物,在大气颗粒物浓度中占比很大<sup>[4-5]</sup>,而颗粒物是雾霾的主要成因,对人类的健康产生负面影响<sup>[6]</sup>。

科研人员在 1967 年首次探测大气平流层  $\text{HNO}_3$  成分,利用光谱分辨率为  $0.2 \text{ cm}^{-1}$  的球载光栅光谱仪记录红外太阳掩星光谱<sup>[7]</sup>。随后开始发展基于地基、机载、球载、星载等观测大气  $\text{HNO}_3$  的遥感技术,获得了大气平流层  $\text{HNO}_3$  的垂直分布、纬度和季节分布等信息<sup>[8-12]</sup>。目前,国内外探测大气  $\text{HNO}_3$  的主要观测方法有原位测量 (*in-situ* measurement)、卫星遥感观测 (satellite remote sensing) 和地基遥感观测 (ground-based remote sensing) 等。

原位测量是测量大气成分的传统方法,具有测量准确性高、精度高、测量时间短的特点,但是其测量结果容易受到地形变化、附近源排放和边界层高度变化的影响,并且测量范围局限于一个点,不能反

映采样地区的浓度分布。Neuman 等<sup>[13]</sup>利用机载原位测量探测大气对流层上部和低平流层中  $\text{HNO}_3$ 、活性氮( $\text{NO}_x$ )、一氧化氮( $\text{NO}$ )和  $\text{O}_3$  的浓度分布,研究这几个测量成分之间的相关性  $R$ 。Wespes 等<sup>[14]</sup>根据机载原位测量的对流层  $\text{HNO}_3$  和  $\text{O}_3$  浓度分布以及模型模拟,研究污染物从中纬度区域向北极的远距离传输。Johansson 等<sup>[15]</sup>利用机载原位测量和临边成像遥感测量探测北极冬季大气中  $\text{HNO}_3$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{ClONO}_2$  等痕量气体的浓度和垂直分布,并和卫星观测进行了比对。

卫星遥感可在大尺度范围内进行观测,但其测量误差较大,对近地面气体浓度具有较低的敏感性。目前,在轨运行的长期观测大气中  $\text{HNO}_3$  的卫星有 MLS/UARS、MLS/Aura 卫星、ACE-FTS/SCISAT 和 IASI/MetOp 卫星等。Wespes 等<sup>[16]</sup>通过对 2008 年 3 月到 2009 年 2 月 IASI 卫星观测的全球大气  $\text{HNO}_3$  的总柱浓度进行分析,研究了  $\text{HNO}_3$  的全球分布和季节变化。Ronsmans 等<sup>[17]</sup>将 IASI 卫星反演的  $\text{HNO}_3$  的垂直廓线和偏柱量,与大气成分变化探测网(NDACC)的 6 个地基傅里叶变换红外站点观测到的  $\text{HNO}_3$  数据进行了比较。Griffin 等<sup>[18]</sup>利用 ACE-FTS 卫星数据与地基傅里叶变换红外光谱仪(FTS)8 年内观测的  $\text{HNO}_3$  等痕量气体的总柱浓度和偏柱浓度进行了比较,发现卫星和地基观测值具有很好的一致性。Fiorucci 等<sup>[19]</sup>将微波临边探测仪(MLS)卫星观测数据与地基毫米波光谱仪观测的  $\text{HNO}_3$  垂直廓线进行比较,结果表明两个数据间的相关性很好。

观测大气中痕量气体的地基遥感具有高的精度与准确性,可以确定大气中痕量气体的长期变化趋势,并为卫星遥感和模式模拟提供地基验证。Rinsland 等<sup>[20]</sup>通过反演地基红外太阳吸收光谱获得大气中  $\text{HNO}_3$  的长时间序列,研究了高纬度地区大气  $\text{HNO}_3$  柱总量的长期变化趋势。Wood 等<sup>[21]</sup>

利用地基 FTS 采集的太阳和月亮吸收光谱反演出南极地区大气  $\text{HNO}_3$  的柱总量,捕捉到极涡内外大气  $\text{HNO}_3$  柱总量的差异。Vigouroux 等<sup>[22]</sup>将地基傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 技术和 MIPAS 卫星观测的大气  $\text{HNO}_3$  廓线及偏柱总量数据进行了对比。Fu 等<sup>[23]</sup>将基于地基 FTS 测量的大气中  $\text{HNO}_3$  的柱总量与 ACE-FTS 卫星的数据产品进行了比较,显示出较好的一致性。

合肥地处中国大气污染比较严重的华东地区,近年来大气污染现象主要表现在地面大气颗粒物浓度超标和臭氧浓度上升,而雾霾多发成为合肥地区严峻的空气质量问题。雾霾主要由空气中的二氧化硫、氮氧化物和可吸入颗粒物组成,其中颗粒物是重雾霾天气形成的主要因素。大气  $\text{HNO}_3$  作为硝酸盐颗粒物的前体物,会影响空气中颗粒物的浓度,因此探测大气中  $\text{HNO}_3$  浓度的时空分布和演变对研究大气颗粒物的形成和减排机制非常重要。

地基高分辨率 FTS 是基于太阳吸收光谱测量大气痕量气体的地基遥感仪器,具有高光谱分辨率和覆盖宽光谱范围的优势,加上痕量气体的红外吸收特性,光谱仪能够同时测量多种气体的柱浓度和垂直分布<sup>[24-25]</sup>。基于气体吸收特性的压力展宽所包含的高度信息,红外光谱可以提供关于这些气体的垂直分布信息<sup>[1]</sup>。本文利用地基 FTIR 技术研究合肥地区大气  $\text{HNO}_3$  的柱浓度和垂直廓线信息,通过 2017 年全年的地基遥感观测,分析大气  $\text{HNO}_3$  的时空分布和季节变化规律,目的是研究合肥地区大气

$\text{HNO}_3$  的时空分布特征和变化趋势,为合肥地区空气质量监测和雾霾治理提供参考数据。

## 2 观测方法

### 2.1 FTIR 观测

#### 2.1.1 观测站点及仪器

观测站点位于合肥市西郊中国科学院安徽光学精密机械研究所光学综合观测场 (31.9°N, 117.17°E, 海拔 34.5 m) 内。观测仪器主要由高分辨率 FTS (Bruker IFS125HR)、太阳追踪仪 (A547) 组成,如图 1 所示。光谱仪光谱覆盖波段为 420 ~ 40000  $\text{cm}^{-1}$ ,最大分辨率为 0.001  $\text{cm}^{-1}$ ,对应最大光程差 (OPD) 为 937.5 cm。在日间晴朗无云条件下,利用高分辨率 FTS 采集太阳吸收光谱。采集中红外太阳光谱时光谱分辨率设置为 0.005  $\text{cm}^{-1}$ ,对应光程差为 180 cm,采用 KBr 分束器,利用液氮制冷的碲镉汞 (MCT) 探测器记录干涉图,并利用氦氖激光器来控制扫描镜的运动和采样。采集光谱时,用油泵将整个光谱仪腔抽真空并保持压强在 10 hPa 以下的近真空状态。太阳追踪仪安装在实验室屋顶,通过两个反射镜将太阳光引入室内,再通过平面镜将光束导入光谱仪。光谱采集时扫描镜的扫描速度为 10 kHz,获得一个干涉图的时间约为 288 s。地表的风速、风向、大气湿度和压强均由气象站记录,气象站位于实验室楼顶的太阳追踪仪附近,气象站记录的气象数据用于后续光谱反演的参数设置。

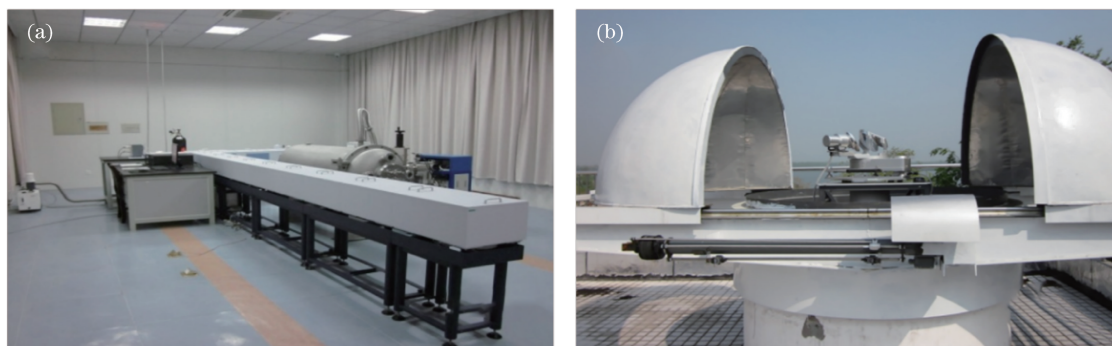


图 1 观测仪器。(a) Bruker 125HR FTS; (b) 太阳追踪仪

Fig. 1 Observation instruments. (a) Bruker 125HR FTS; (b) solar-tracker

#### 2.1.2 光谱反演算法

采用 SFIT4\_0.9.4.4 反演算法由太阳光谱反演出大气  $\text{HNO}_3$  的垂直廓线。反演算法基于最优估算法 (OEM)<sup>[26-27]</sup>,包括前向模型模拟和反演两个过程。首先基于大气先验参数和太阳光谱参数,利用前向模型结合仪器线型计算太阳经过整层大气后的

光谱,再将计算光谱与测量光谱进行最优估迭代拟合,反演出代表真实大气状态的大气参数(垂直廓线),最后将垂直廓线沿整层大气积分得到目标气体柱总量,分层积分得到各层偏柱浓度。光谱反演第一步是构建目标气体先验廓线和廓线的先验协方差矩阵,根据美国国家环境预报中心 (NCEP) 再分析

数据获得每天的温度、压强和水汽廓线,给出大气初始状态向量  $x_a$ ; 第二步是将初始状态向量  $x_a$  (作为  $x_i$ ) 代入前向模型,基于大气辐射传输模型结合太阳参数、仪器函数等参数模拟光谱仪采集的太阳光谱; 第三步将模拟光谱和观测光谱代入迭代算法,判断成本函数是否小于设定的阈值,如果是,则迭代收敛,如果不是,更新状态向量  $x_{i+1}$ ,继续进行非线性迭代,则最后一次的  $x_i$  即是所求的解。一般迭代次数小于 10,认为反演的垂直廓线稳定。

前向模型根据气体先验廓线、大气温度和压强

廓线模拟产生计算光谱,描述测量向量  $y$  和大气状态向量  $x$  的关系,关系式可表示为

$$y = F(x, b) + \varepsilon, \quad (1)$$

式中:状态向量  $x$  包含要反演的量; $b$  包含所有影响测量的参数; $\varepsilon$  为测量噪声; $F$  为前向模型函数,描述测量的整个物理过程<sup>[27]</sup>。反演问题是基于测量向量  $y$  及由先验廓线  $x_a$  和相应的协方差矩阵  $S_a$  描述的大气状态的先验信息,找到一个接近于真实状态向量  $x$  的状态向量  $\hat{x}$ 。整体的反演流程如图 2 所示。

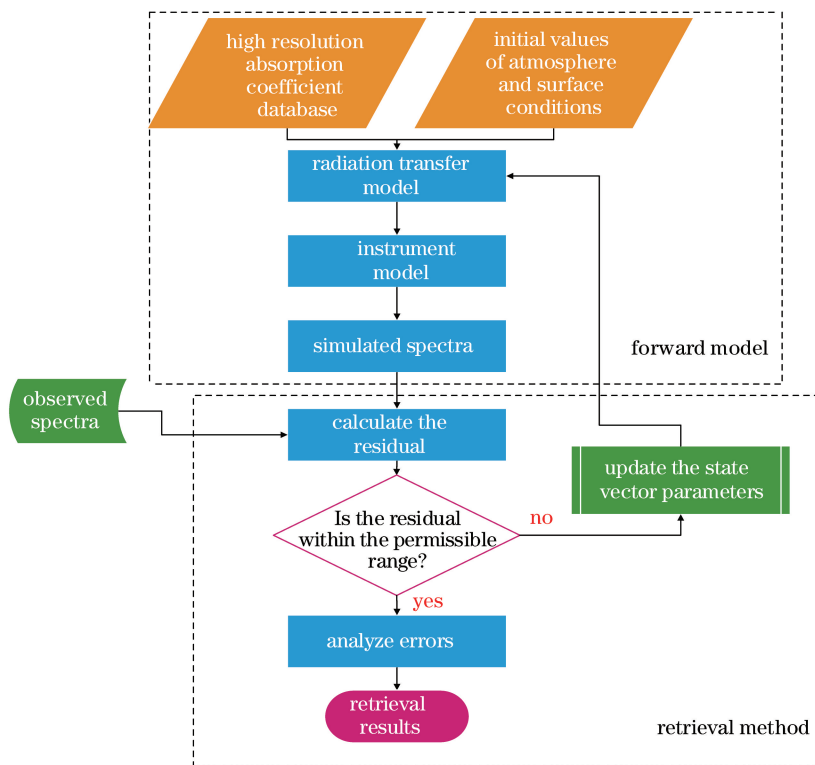


图 2 光谱反演流程

Fig. 2 Process of spectral retrieval

### 2.1.3 光谱反演参数

地基太阳吸收光谱反演结果的准确性取决于光谱窗口的选择,以及先验信息、模型参数和反演参数的设置。 $\text{HNO}_3$ 在中红外波段  $860 \sim 1900 \text{ cm}^{-1}$  内有不同的吸收特征,其中在  $860 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$  范围内表现为中等强度吸收,此波段内水汽吸收较弱;在  $1320 \text{ cm}^{-1}$  附近有一强吸收,在  $1400 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1600 \sim 1700 \text{ cm}^{-1}$  波段分别表现为中等强度吸收和较强吸收,而这些波段内水汽的吸收相对较强。本文选择最佳的光谱窗口,既要避免强吸收线的饱和也要避免弱吸收线的信号被噪声淹没,将其他气体和太阳谱线的干扰降到最低。

在大气  $\text{HNO}_3$  的这些特征吸收波段内,综合考虑水汽等干扰气体的吸收、拟合残差以及宽波段光谱计算成本高等因素,最终选取的  $\text{HNO}_3$  光谱反演窗口如表 1 所示。其中 MW1 代表微型窗口 1, MW2 代表微型窗口 2。反演中所用的光谱线参数来自于 HITRAN 2012 及其更新数据库的参数<sup>[28]</sup>。大气  $\text{HNO}_3$  和干扰气体的先验廓线由全大气层气候模型(WACCM)模拟获得。模型模拟大气层高度为 120 km,大气分层为 48 层,每日的大气温度、压强和大气湿度廓线均通过 NCEP 再分析数据插值得到。光谱采集时间设置与 UTC 时间一致。

表 1 HNO<sub>3</sub> 光谱反演窗口  
Table 1 Retrieval windows for HNO<sub>3</sub> spectra

Sequence number	Microwindow /cm <sup>-1</sup>	Spectral range /cm <sup>-1</sup>	Interference gas
1	MW1	868.47–870.00	H <sub>2</sub> O, OCS, NH <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub>
2	MW2	872.80–874.00	H <sub>2</sub> O, OCS, NH <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub>

2.1.4 仪器线型监测

仪器线型(ILS)的监测可以用来判断光谱仪的光路准直状态,而光谱仪的准直状态影响气体反演的准确性<sup>[29]</sup>。在光谱反演时,把仪器线型设为理想线型,即 sinc 函数。定期利用低压 HBr 和 N<sub>2</sub>O 气体池测量实验来监测 FTS 光谱仪的仪器线型,确保仪器具有良好的光学准直状态<sup>[30-31]</sup>。利

用 LINEFIT14.5 并根据气体池测量光谱反演出光谱仪的调制效率幅值(MEA)和相位误差(PE)。图 3 是本课题组在 2017 年监测的仪器调制效率幅值和相位误差随光程差变化的情况,可以看出,光谱仪的调制效率幅值的平均损失小于 10%,同时仪器线型的相位误差小于 0.02 rad,判断 2017 年测量期间干涉仪处于良好的准直状态。

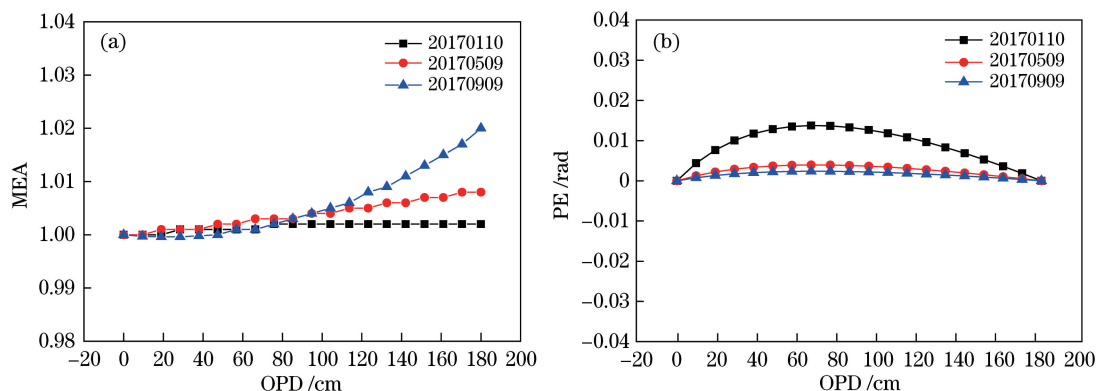


图 3 仪器线型校准结果。(a) HBr 气体池测得的仪器调制效率幅值; (b) HBr 气体池测得的仪器相位误差  
Fig. 3 Linear alignment results of instrument. (a) MEAs retrieved from HBr cell measurements;  
(b) PEs retrieved from HBr cell measurements

2.2 MLS 卫星数据

MLS 搭载在 NASA 地球观测系统 Aura 卫星上。Aura 是 NASA 的 EOS 系列上最后一颗卫星,于 2004 年 7 月 15 日发射,在近极地、太阳同步轨道上运行,海拔高度为 705 km<sup>[22]</sup>。MLS 利用 7 个辐射计在 5 个宽光谱区内通过测量地球临边的毫米和亚毫米波热辐射,观测大气参数。观测视场指向轨道运动方向,在轨道平面上对地球临边垂直扫描,每天扫描 3500 次,使得每个轨道上的数据覆盖 82°S 到 82°N 的纬度范围。Livesey 等<sup>[32]</sup>详细描述了基于最优估算法并由 MLS 卫星光谱数据反演出的 HNO<sub>3</sub> 的垂直廓线。本文采用的 MLS HNO<sub>3</sub> 数据均来自 NASA 发布的 V4.23 版本数据<sup>[33]</sup>。

3 结果与讨论

3.1 光谱拟合结果

对 2017 年 2 月 10 日 2 时 4 分 17 秒(UTC 时间)采集的一个典型太阳光谱进行反演,该光谱对应

的太阳天顶角为 57.29°。图 4 和图 5 分别为中心波数分别为 869 cm<sup>-1</sup>和 873 cm<sup>-1</sup>的两个光谱窗口对大气 HNO<sub>3</sub> 的光谱拟合结果。图中 observed 和 calculated 分别表示测量光谱和计算光谱, HNO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O、OCS、NH<sub>3</sub> 和 CO<sub>2</sub> 分别表示对应气体吸收特征的拟合, solar 表示太阳夫琅禾费光谱拟合, residual 表示拟合残差。从图中可以看出,两个光谱窗口拟合残差的均方根误差(RMSE)分别为 0.094%和 0.166%,其值很小,表明在所选窗口内光谱拟合较好。

3.2 误差分析

利用基于 Rodgers<sup>[27]</sup>的后验误差估计法进行误差分析,该方法通过将误差归因于反演中使用的每个参数来计算误差。误差可分为三个方面:1)由前向模型参数导致的误差;2)测量噪声引起的测量误差;3)由反演的垂直分辨率引起的误差(平滑误差)。对每个季节选取一条典型光谱分别进行误差计算,得到平均误差计算结果如表 2 所示。平均总误差为

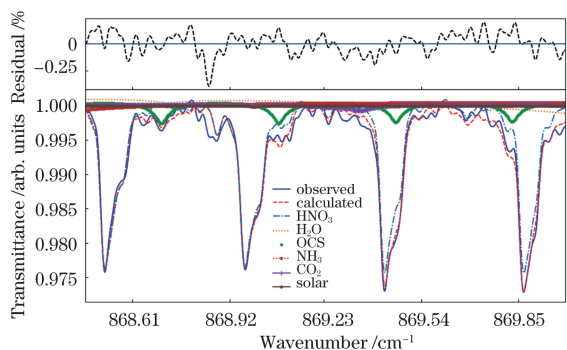


图 4 HNO<sub>3</sub> 在中心波数 869 cm<sup>-1</sup> 吸收窗口内的光谱拟合结果及残差

Fig. 4 Spectral fitting result and residual of HNO<sub>3</sub> in absorption window centered in wavenumber of 869 cm<sup>-1</sup>

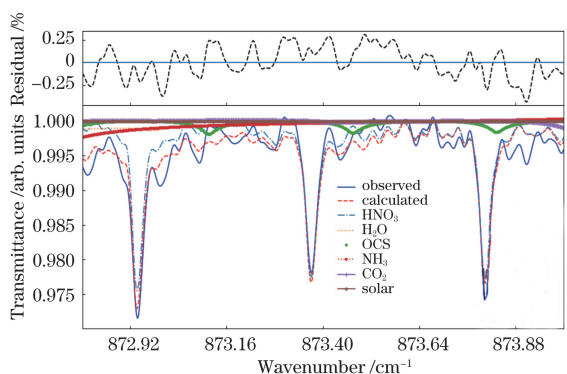


图 5 HNO<sub>3</sub> 在中心波数 873 cm<sup>-1</sup> 吸收窗口内光谱拟合结果及残差

Fig. 5 Spectral fitting result and residual of HNO<sub>3</sub> in absorption window centered in wavenumber of 873 cm<sup>-1</sup>

12.164%，其中随机误差是 7.863%，系统误差是 9.281%。随机误差源占 42%，主要由平滑误差、测量误差和温度误差导致；系统误差源占 58%，主要来源于分子光谱线线强参数，其中线强参数误差引起的系统误差最大。

表 2 HNO<sub>3</sub> 反演的平均随机误差和系统误差  
Table 2 Mean random and systematic errors for HNO<sub>3</sub> retrieval

Parameter	Random error /%	Systematic error /%
Smoothing error	5.076	
Measurement error	3.262	
Retrieval parameter	0.049	
Interfering species	0.199	
Temperature	1.611	2.219
Solar zenith angle	0.073	0.073
Zero level shift	0.818	0.818
Background curvature	0.502	0.501
Phase	0.006	0.006
Line intensity		8.756
Subtotal error	7.863	9.281
Total error		12.164

### 3.3 垂直廓线分布

图 6 是 HNO<sub>3</sub> 反演廓线典型结果示例，虚线表示反演廓线，实线表示先验廓线，图 6(a) 表示不同高度下 HNO<sub>3</sub> 体积浓度，图 6(b) 为对其取对数后的结果。从图 6 中可以看出，对流层 HNO<sub>3</sub> 的浓度较小，接近先验值；平流层的浓度比对流层的要高得多，尤其在 21~26 km，表明在这些高度上的观测具有更好的敏感性；HNO<sub>3</sub> 体积浓度的最大值约为  $10.6 \times 10^{-9}$ ，对应的高度约为 24 km。为进一步了解 HNO<sub>3</sub> 的垂直分布信息，选取了春夏秋冬四个季节的四条典型光谱，即在天气晴朗、太阳光强变化小情况下观测的太阳光谱，反演出 HNO<sub>3</sub> 的垂直廓线，结果如图 7 所示。在 20~30 km 的大气平流层，

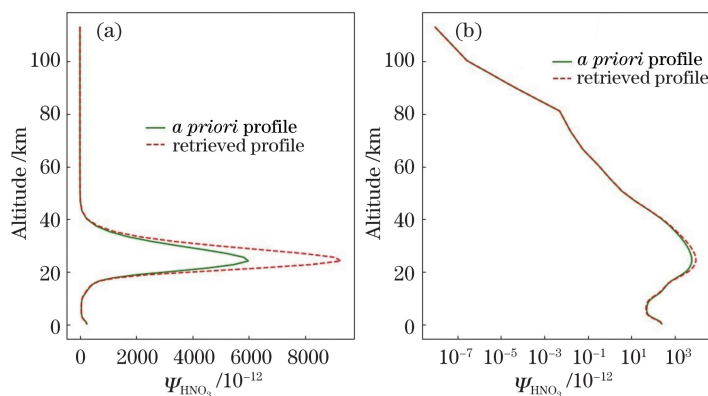


图 6 HNO<sub>3</sub> 的先验廓线与反演廓线示例。(a) 先验廓线与反演廓线图；(b) 取对数后的先验廓线与反演廓线图

Fig. 6 Examples of *a priori* profile and retrieved profile of HNO<sub>3</sub>. (a) Retrieved profile and *a priori* profile; (b) Retrieved profile and *a priori* profile after taking logarithm

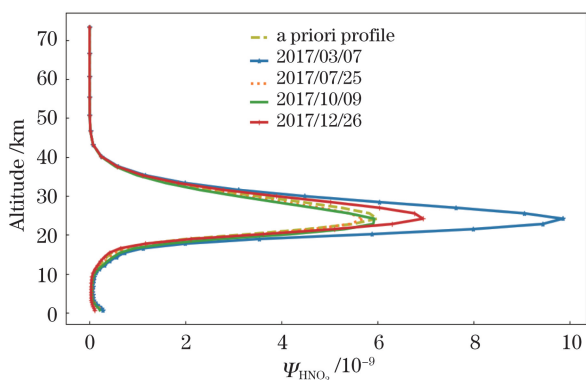


图 7 HNO<sub>3</sub> 体积浓度在各个季节中的垂直分布  
Fig. 7 Vertical profiles of HNO<sub>3</sub> volume concentration in different seasons

HNO<sub>3</sub> 的浓度较高, 体积浓度最大值在  $5 \times 10^{-9} \sim 10 \times 10^{-9}$ , 在对流层 HNO<sub>3</sub> 的浓度较低, 体积浓度低于  $1 \times 10^{-9}$ 。而且从图中可看出, 在春季观测日内 HNO<sub>3</sub> 的浓度明显高于其他观测季节。

图 8 所示为 HNO<sub>3</sub> 反演廓线的平均核, 表明每层高度浓度的变化对其他各层浓度反演的影响。由图中可知在 20~40 km 高度处 HNO<sub>3</sub> 的平均核最大, 意味着此高度范围观测敏感性最大。实际的平均核矩阵取决于太阳天顶角、光谱分辨率、信噪比 (SNR)、反演光谱微窗的选择和先验协方差矩阵  $S_a$  等参数。地基反演的信号自由度 (DOFs) 是平均核矩阵的迹<sup>[14]</sup>, 其值表示在测量中独立信息的数量, 值越大表示所获得的信息越多, DOFs 可用于估计反演的垂直敏感性<sup>[17]</sup>。典型光谱 HNO<sub>3</sub> 反演 DOFs 值为 2.46, 这表明能反演出 2 个独立的大气垂直分层。图 9 为 HNO<sub>3</sub> 反演的柱总量平均核, 它表示每层高度 HNO<sub>3</sub> 浓度的变化对柱总量的影响, 显示了反演的总柱浓度对不同高度 HNO<sub>3</sub> 浓度的敏感性。从图中可以看出, 反演 HNO<sub>3</sub> 的柱总量在平流层 (15~40 km) 的敏感性较大, 最大敏感性高度约为 18 km, 在接近地表处敏感性较低。这些结果与 HNO<sub>3</sub> 在 20~30 km 的大气平流层浓度较高是一致的。

### 3.4 HNO<sub>3</sub> 时间序列

基于长期观测, 本课题组获得了合肥地区 2017 年 1 月到 12 月大气 HNO<sub>3</sub> 的柱浓度时间序列, 如图 10 所示, 圆形点表示测量的柱浓度, 三角形点表示日平均柱浓度, 横坐标表示时间, 纵坐标表示 HNO<sub>3</sub> 的垂直柱浓度, 单位为 molecule/cm<sup>2</sup>。2 月到 5 月 (冬春季时间) 大气中 HNO<sub>3</sub> 的含量逐渐增加, 到 5 月达到最大值, 5 月中下旬到 7 月中下旬

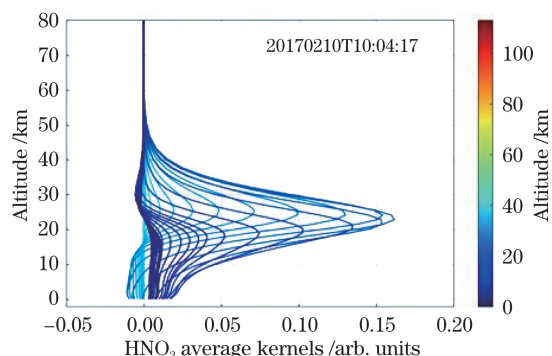


图 8 HNO<sub>3</sub> 反演廓线的平均核  
Fig. 8 Average kernels of retrieved HNO<sub>3</sub> profiles

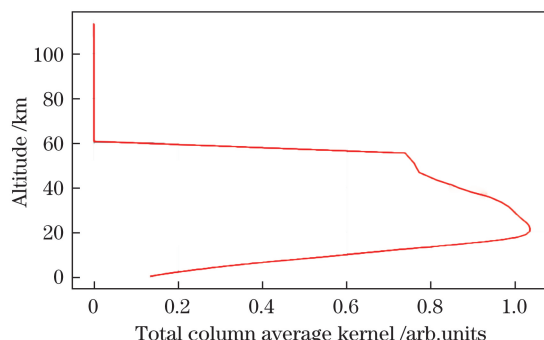


图 9 典型测量条件下 HNO<sub>3</sub> 反演的柱总量平均核  
Fig. 9 Total-column average kernel of retrieved HNO<sub>3</sub> profiles under typical measurement condition

(夏季) 迅速下降, 8 月到 10 月 (夏末秋初) 下降速度变缓, 11 月到 12 月 (冬季) 又开始缓慢增加, 到 12 月末又开始呈下降趋势, 出现最小值。HNO<sub>3</sub> 的柱浓度从春季的最大值  $1.71 \times 10^{16}$  molecule/cm<sup>2</sup> 变化到冬季的最小值  $7.28 \times 10^{15}$  molecule/cm<sup>2</sup>, 季节变化的幅值为  $9.82 \times 10^{15}$  molecule/cm<sup>2</sup>。

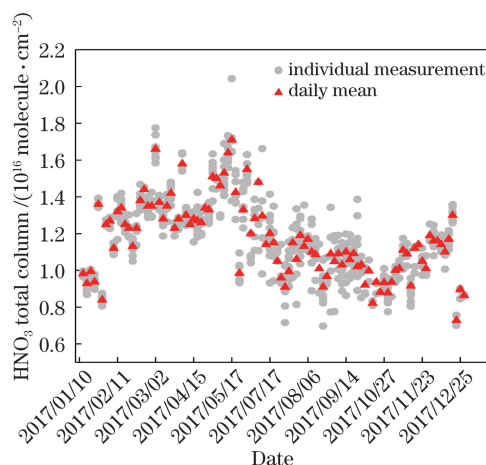


图 10 2017 年 HNO<sub>3</sub> 柱浓度时间序列  
Fig. 10 Time series of HNO<sub>3</sub> total column in 2017

大气中的 OH 自由基主要因太阳紫外辐射作用而生成<sup>[34]</sup>。合肥地区冬季为雾霾多发时段, 冬季

太阳光照时间短、太阳辐射强度弱,降雨量减少,导致 OH 含量下降,  $\text{HNO}_3$  的分解、光离解以及湿沉降减少,同时冬季供暖使得大气  $\text{NO}_x$  浓度增大<sup>[35-36]</sup>, 大气中的  $\text{HNO}_3$  浓度增大,硝酸盐颗粒物的浓度随之增大,导致空气中颗粒物的总浓度升高。当雾霾持续不消散时,大气气态  $\text{HNO}_3$  浓度减小,如 2017 年 12 月 25 日和 26 日雾霾天气下  $\text{HNO}_3$  含量下降。在春季,日照强度逐渐增强,雾霾逐渐驱散,  $\text{HNO}_3$  从固态颗粒物中释放出来,由于平流层中  $\text{HNO}_3$  的分解和生成是一个缓慢的过程,在大气中的光化学寿命可达数月<sup>[37]</sup>,所以在春季  $\text{HNO}_3$  浓度呈上升趋势,在 5 月份达到最大值。夏季光照时间长,太阳辐射强度大,OH 浓度也随之增大,同时夏季降水量明显高于其他季节,降水对  $\text{NO}_x$  也有湿清除作用,导致了  $\text{HNO}_3$  浓度的急剧下降。到了秋季,光照减弱,降水减少,  $\text{HNO}_3$  的浓度又缓慢增大。

### 3.5 卫星观测与地基测量比对

为了便于与卫星数据进行比对,本文选择以观测站点为中心,纬度( $\pm 1^\circ$ )、经度( $\pm 2^\circ$ )范围内过境且时间相差 6 h 内的卫星观测数据来进行比对。基于此筛选标准,2017 年本课题组一共获得了 94 个与地基观测相匹配的卫星数据对。MLS 卫星的  $\text{HNO}_3$  数据 (V4.2x) 只在 215 ~ 1.5 hPa (11.3 ~ 31.5 km) 平流层范围内可用,所以计算出该范围内的  $\text{HNO}_3$  的偏柱总量。MLS 卫星的柱浓度是偏柱浓度,地基 FTS 观测的柱浓度是高度在 0.04 ~ 120 km 范围的柱浓度。然而大气  $\text{HNO}_3$  主要分布在大气平流层内,对流层内比例很少,所以这里可以用地基观测的柱浓度与卫星观测的偏柱浓度进行直接比较。图 11 显示是地基观测与卫星观测的日平均柱浓度时间序列的比较。由图 11 可知,卫星观测值与地基测量值之间具有一致的季节变化,而卫星的观测值整体略低于地基测量值,两者间差值的平均值为  $-4.06 \times 10^{15}$  molecule/cm<sup>2</sup>, 平均相对差值为 -34%。卫星观测对近地表敏感性比地基观测的低,且卫星数据受到大气中云和气溶胶影响大,这导致两者的观测值也会存在偏差。图 12 是地基观测和卫星观测的散点图,两者线性拟合的相关性系数为 0.83,表示两个数据集之间具有较好的相关性。Ronsmans 等<sup>[17]</sup> 将多个观测站点地基 FTS 对  $\text{HNO}_3$  的测量与 IASI 卫星观测进行比对,在 Kiruna 观测站点两个数据的相关性为 0.81,在 Izaña 站点和 Arrival Heights 站点两个数据的相关性分别为 0.74 和 0.78。Griffin 等<sup>[18]</sup> 将地基 FTS 观测的

$\text{HNO}_3$  数据与 ACE-FTS 卫星数据进行比对,得到地基和卫星数据的相关性为 0.77。地基遥感和卫星数据较好的一致性,证明了地基 FTIR 技术具有准确测量大气  $\text{HNO}_3$  的能力。

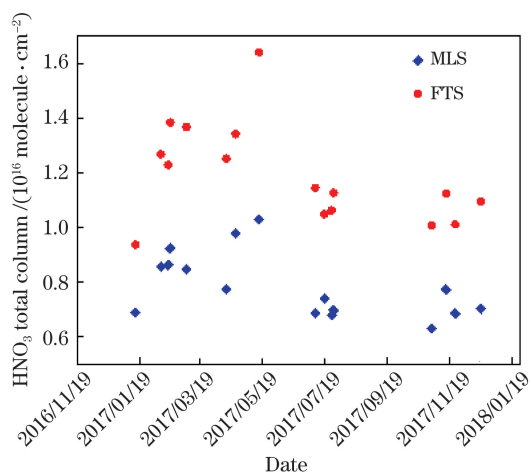


图 11 地基 FTS 观测  $\text{HNO}_3$  柱总量与 MLS 卫星观测  $\text{HNO}_3$  偏柱总量比对

Fig. 11 Comparison between total column of  $\text{HNO}_3$  observed by ground-based FTS and corresponding partial column of  $\text{HNO}_3$  observed by MLS satellite

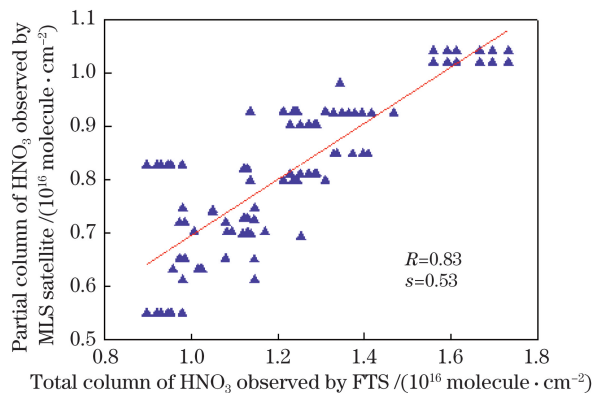


图 12 地基观测的柱总量与 MLS 卫星观测的偏柱总量散点图

Fig. 12 Scattering plot of total column of  $\text{HNO}_3$  observed by ground-based FTS and partial column of  $\text{HNO}_3$  observed by MLS satellite

## 4 结 论

大气  $\text{HNO}_3$  是氮氧化物  $\text{NO}_x$  最重要的反应产物,影响大气的光化学氧化能力及大气对流层和平流层中  $\text{O}_3$  的收支。同时,作为硝酸盐颗粒物的前体物,其化学反应和沉降对人类的健康有负面影响。地基高分辨率 FTIR 技术具有高准确、高精度探测环境大气痕量气体垂直廓线和柱总量的优势。本文基于地基 FTIR 技术采集的高分辨率太阳吸收光谱



反演出合肥地区大气  $\text{HNO}_3$  的柱浓度和垂直廓线信息,分析大气  $\text{HNO}_3$  时空分布和随季节的变化规律,目的是研究合肥地区大气  $\text{HNO}_3$  的时空分布特征和长期变化趋势,为合肥地区空气质量监测和大气污染治理提供参考数据。

大气的垂直廓线分布特征表明,在 20~30 km 的大气平流层,  $\text{HNO}_3$  的浓度较高,最大值在  $5 \times 10^{-9} \sim 10 \times 10^{-9}$ ; 在对流层  $\text{HNO}_3$  的浓度较低,体积浓度低于  $1 \times 10^{-9}$ 。反演廓线的平均核表明,在 20~40 km 高度处  $\text{HNO}_3$  的平均核最大,意味着平流层观测敏感性最大;且典型光谱的  $\text{HNO}_3$  反演 DOFs 值为 2.46,表明能反演出 2 个独立的大气垂直分层。柱总量平均核表明,反演  $\text{HNO}_3$  的柱总量在平流层(15~40 km)的敏感性较大,最大敏感性高度约为 18 km,在接近地表处敏感性较低;这与  $\text{HNO}_3$  在 20~30 km 的大气平流层浓度较高是一致的。合肥地区大气  $\text{HNO}_3$  一年的柱浓度时间序列显示出明显的季节变化,  $\text{HNO}_3$  柱浓度在春季高,冬季低,季节变化幅值为  $9.82 \times 10^{15}$  molecule/cm<sup>2</sup>。为了对地基 FTS 测量进行对比,选取 Aura MLS 卫星数据产品对合肥地区的同时期地基测量进行对比,评估其准确性。对比结果表明,地基 FTS 测量与 MLS 卫星观测数据具有相同的季节变化;用地基 FTS 观测柱总量与 MLS 卫星偏柱总量进行时间序列对比,发现卫星观测值整体小于地基测量值,两者的相关性系数达到 0.83,表明地基观测和卫星观测结果具有较好的一致性,证明了地基 FTIR 技术具有准确测量大气  $\text{HNO}_3$  的能力。

### 参 考 文 献

- [1] Batchelor R L, Strong K, Lindenmaier R, et al. A new Bruker IFS 125HR FTIR spectrometer for the Polar Environment Atmospheric Research Laboratory at Eureka, Nunavut, Canada: measurements and comparison with the existing Bomem DA8 spectrometer[J]. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 2009, 26(7): 1328-1340.
- [2] Brasseur G P, Solomon S. *Aeronomy of the middle atmosphere: chemistry and physics of the stratosphere and mesosphere* [M]. Dordrecht: Springer, 2005: 327-358.
- [3] Solomon S. Stratospheric ozone depletion: a review of concepts and history[J]. *Reviews of Geophysics*, 1999, 37(3): 275-316.
- [4] Schaap M, van Loon M, ten Brink H M, et al. Secondary inorganic aerosol simulations for Europe with special attention to nitrate [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2004, 4(3): 857-874.
- [5] Kou X W, Zhou B, Liu X C, et al. Measurement of trace  $\text{NH}_3$  concentration in atmosphere by cavity ring-down spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2018, 38(11): 1130001.  
寇潇文, 周宾, 刘训臣, 等. 腔衰荡光谱方法测量大气中痕量  $\text{NH}_3$  的浓度 [J]. *光学学报*, 2018, 38(11): 1130001.
- [6] Arden Pope III C, Ezzati M, Dockery D W. Fine particulate air pollution and life expectancies in the United States: the role of influential observations[J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2013, 63(2): 129-132.
- [7] Murcray D G, Kyle T G, Murcray F H, et al. Nitric acid and nitric oxide in the lower stratosphere [J]. *Nature*, 1968, 218(5136): 78-79.
- [8] Lado-Bordowsky O, Amat G. Laboratory and atmospheric measurements of  $\text{HNO}_3$  to determine the amount of this constituent in the Earth's atmosphere [J]. *Applied Optics*, 1979, 18(20): 3400-3403.
- [9] Loewenstein M, Starr W L, Murcray D G. Stratospheric NO and  $\text{HNO}_3$  observations in the northern hemisphere for three seasons [J]. *Geophysical Research Letters*, 1978, 5(6): 531-534.
- [10] Louisnard N, Fergant G, Girard A, et al. Infrared absorption spectroscopy applied to stratospheric profiles of minor constituents [J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 1983, 88(C9): 5365-5376.
- [11] Rinsland C P, Goldman A, Murcray F J, et al. Infrared measurements of atmospheric gases above Mauna Loa, Hawaii, in February 1987 [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1988, 93 (D10): 12607-12626.
- [12] Russell III J M, Farmer C B, Rinsland C P, et al. Measurements of odd nitrogen compounds in the stratosphere by the ATMOS experiment on Spacelab 3 [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1988, 93(D2): 1718-1736.
- [13] Neuman J A, Gao R S, Fahey D W, et al. *In situ* measurements of  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NO}_y$ ,  $\text{NO}$ , and  $\text{O}_3$  in the lower stratosphere and upper troposphere [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35 (33): 5789-5797.
- [14] Wespes C, Emmons L, Edwards D P, et al. Analysis of ozone and nitric acid in spring and summer Arctic pollution using aircraft, ground-based, satellite observations and MOZART-4 model: source attribution and partitioning [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, 12(1): 237-259.

- [15] Johansson S, Woiwode W, Höpfner M, et al. Airborne limb-imaging measurements of temperature,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{ClONO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  and CFC-12 during the Arctic winter 2015/2016: characterization, *in situ* validation and comparison to Aura/MLS [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2018, 11(8): 4737-4756.
- [16] Wespes C, Hurtmans D, Clerbaux C, et al. Global distributions of nitric acid from IASI/MetOP measurements[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, 9(20): 7949-7962.
- [17] Ronsmans G, Langerock B, Wespes C, et al. First characterization and validation of FORLI- $\text{HNO}_3$  vertical profiles retrieved from IASI/Metop[J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2016, 9(9): 4783-4801.
- [18] Griffin D, Walker K A, Conway S, et al. Multi-year comparisons of ground-based and space-borne Fourier transform spectrometers in the high Arctic between 2006 and 2013[J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2017, 10(9): 3273-3294.
- [19] Fiorucci I, Muscari G, Froidevaux L, et al. Ground-based stratospheric  $\text{O}_3$  and  $\text{HNO}_3$  measurements at thule, Greenland: an intercomparison with aura MLS observations[J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2013, 6(9): 2441-2453.
- [20] Rinsland C P, Zander R, Demoulin P. Ground-based infrared measurements of  $\text{HNO}_3$  total column abundances: long-term trend and variability[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1991, 96(D5): 9379-9389.
- [21] Wood S W, Batchelor R L, Goldman A, et al. Ground-based nitric acid measurements at Arrival Heights, Antarctica, using solar and lunar Fourier transform infrared observations[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2004, 109(D18): D18307.
- [22] Vigouroux C, de Mazière M, Errera Q, et al. Comparisons between ground-based FTIR and MIPAS  $\text{N}_2\text{O}$  and  $\text{HNO}_3$  profiles before and after assimilation in BASCOE[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2007, 7(2): 377-396.
- [23] Fu D, Walker K A, Mittermeier R L, et al. Simultaneous trace gas measurements using two Fourier transform spectrometers at Eureka, Canada during spring 2006, and comparisons with the ACE-FTS[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, 11(11): 5383-5405.
- [24] Shan C G, Wang W, Liu C, et al. Detection of stable isotopic ratio of atmospheric  $\text{CO}_2$  based on Fourier transform infrared spectroscopy [J]. *Acta Physica Sinica*, 2017, 66(22): 220204.  
单昌功, 王薇, 刘诚, 等. 基于傅里叶变换红外光谱技术测量大气中  $\text{CO}_2$  的稳定同位素比值 [J]. *物理学报*, 2017, 66(22): 220204.
- [25] Wang W, Tian Y, Liu C, et al. Investigating the performance of a greenhouse gas observatory in Hefei, China[J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2017, 10(7): 2627-2643.
- [26] Rodgers C D. Retrieval of atmospheric temperature and composition from remote measurements of thermal radiation[J]. *Reviews of Geophysics*, 1976, 14(4): 609-624.
- [27] Rodgers C D. Inverse methods for atmospheric sounding-theory and practice[M]. Series on atmospheric, oceanic and planetary physics. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2000, 2: 103-121.
- [28] Rothman L S, Gordon I E, Barbe A, et al. The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2009, 110(9/10): 533-572.
- [29] Hase F, Blumenstock T, Paton-Walsh C. Analysis of the instrumental line shape of high-resolution Fourier transform IR spectrometers with gas cell measurements and new retrieval software[J]. *Applied Optics*, 1999, 38(15): 3417-3422.
- [30] Hase F. Improved instrumental line shape monitoring for the ground-based, high-resolution FTIR spectrometers of the Network for the Detection of Atmospheric Composition Change [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2012, 5(3): 603-610.
- [31] Keppel-Aleks G, Wennberg P O, Schneider T. Sources of variations in total column carbon dioxide[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, 11(8): 3581-3593.
- [32] Livesey N J, van Snyder W, Read W G, et al. Retrieval algorithms for the EOS Microwave Limb Sounder (MLS) [J]. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 2006, 44(5): 1144-1155.
- [33] Livesey N J, Read W G, Wagner P A, et al. Version 4.2  $\times$  Level 2 data quality and description document, Rev. B[J]. Jet Propulsion Laboratory, 2015.
- [34] Rohrer F, Berresheim H. Strong correlation between levels of tropospheric hydroxyl radicals and solar ultraviolet radiation [J]. *Nature*, 2006, 442(7099): 184-187.
- [35] Chen L, Wang S G, Wang L L. Variation characteristics and influencing factors of  $\text{NO}_x$  and ozone in autumn in Fukang region of Xinjiang [J]. *Journal of Arid Meteorology*, 2012, 30(3): 345-352.  
陈林, 王式功, 王莉莉. 新疆阜康地区秋季大气  $\text{NO}_x$  和  $\text{O}_3$  变化特征及影响要素 [J]. *干旱气象*, 2012, 30(3): 345-352.

- [36] Sun Y W, Wang L Y. Gaseous pollutants levels and sources of  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$  in heating period of spring and non-heating period of summer in Siping city[J]. Liaoning Chemical Industry, 2014, 43(1): 19-21, 24.  
孙玉伟, 王璐瑶. 四平市春季供暖期与夏季非供暖期大气  $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_2$  污染特征和来源 [J]. 辽宁化工, 2014, 43(1): 19-21, 24.
- [37] Austin J, Garcia R R, Russell III J M, et al. On the atmospheric photochemistry of nitric acid[J]. Journal of Geophysical Research, 1986, 91(D5): 5477-5485.