BRD和DOAS SO₂总量遥感反演算法的比对

闫欢欢^{1*}, 李晓静¹, 王维和¹, 张兴赢¹, 陈良富², 韩冬³, 余超², 高玲¹

1. 中国气象局国家卫星气象中心, 北京 100081;

2. 中国科学院遥感与数字地球研究所, 遥感科学国家重点实验室, 北京 100101;

3. 青岛大学师范学院, 青岛 266071

* E-mail: yanhuanhuan136@126.com

收稿日期: 2017-03-21; 接受日期: 2017-05-18; 网络版发表日期: 2017-08-18

国家自然科学基金青年科学基金项目(编号: 41501413)、欧盟FP7框架国际合作项目(编号: 606719)、高分辨率对地观测系统重大专项应用共性关键技术项目(编号: 05-Y20A16-9001-15/17)资助

摘要 大气中SO₂是一种对城市大气环境变化和全球辐射能量平衡有着重要影响的痕量气体. BRD(Band Residual Difference Algorithm)和DOAS(Differential Optical Absorption Spectroscopy)算法是两种主要的SO₂总量遥感反演算法, 分别被用于美国和欧洲不同卫星载荷数据的SO₂反演. 然而, 目前缺少两种算法在相同观测条件下SO₂反演的精度比较及不确定性分析、在物理数学反演机制上的差异追因. 因此, 本文基于相同的仿真模拟数据和卫星紫外辐射观测数据, 反演获得不同大气状况下的BRD和DOAS SO₂总量并进行精度比较验证. 从算法反演通道、O₃吸收、气溶胶、地表反射率和观测角度影响等方面, 讨论分析BRD和DOAS反演结果差异及反演误差的原因. 结果表明, 在低浓度SO₂情况下, BRD反演SO₂总量更接近于正演输入SO₂总量, DOAS反演结果存在高估, 但相对于BRD算法, DOAS算法长时间序列卫星反演结果更能表现出SO₂的季节变化特征; 在高浓度SO₂情况下, BRD(310.8~314.4nm)和DOAS(315~327nm)反演结果的绝对值差异明显且存在低估, BRD(310.8~314.4nm)SO₂反演值及反演精度都低于DOAS(315~327nm)反演结果. 基于高光谱分辨率大气辐射传输模型SCIATRAN的反演不确定性分析结果显示, 反演通道选择、紫外O₃吸收、气溶胶、地表反射率和观测角度对SO₂总量反演精度的影响较大. 本研究对于SO₂卫星遥感反演算法的改进及SO₂反演产品的应用具有重要的科学意义, 也可促进中国未来大气成分SO₂卫星遥感产品的研发.

关键词 SO₂, DOAS, BRD, 比对

1 引言

SO₂是一种对城市区域大气污染具有重要贡献的污染气体. 近地表高浓度的SO₂不仅会引发人类眼睛、鼻子、喉咙等一系列不适疾病(Benkovitz等, 2006)、破

坏生态系统平衡(Jernelov, 1983; Larssen等, 2006; Zhao和Sun, 1986), 而且气态SO₂向固态硫酸盐的二次化学转化会加重城市霾天气的发生和发展(He等, 2002; He等, 2012; Jiang等, 2012; Yang等, 2013; Zhang等, 2012; 陈良富等, 2009; 武卫玲等, 2013). 自然火山喷发产

中文引用格式: 闫欢欢, 李晓静, 王维和, 张兴赢, 陈良富, 韩冬, 余超, 高玲. 2017. BRD和DOAS SO₂总量遥感反演算法的比对. 中国科学: 地球科学, 47: 1071–1083, doi: [10.1360/N072016-00266](https://doi.org/10.1360/N072016-00266)

英文引用格式: Yan H H, Li X J, Wang W H, Zhang X Y, Chen L F, Han D, Yu C, Gao L. 2017. Comparison of SO₂ column retrievals from BRD and DOAS algorithms. Science China Earth Sciences, 60: 1694–1706, doi: [10.1007/s11430-016-9057-6](https://doi.org/10.1007/s11430-016-9057-6)

生的大量SO₂气体、其后SO₂的远距离传输及气粒转换生成的硫酸盐颗粒物不仅影响全球辐射能量平衡(McCormick等, 1995), 而且易造成对流层顶或平流层航空飞行事故(Miller和Casadevall, 2000), 例如1989年12月15日阿拉斯加州Redoubt火山SO₂引起的飞机引擎停火迫降事件(Casadevall, 1994).

卫星遥感技术具有覆盖面广、周期观测能力强和空间连续等优势, 可应用于城市群与区域尺度污染气体SO₂的动态监测和预报(Fishman等, 2008; Martin, 2008), 也可用于火山喷发前后的SO₂浓度监测(Krueger, 1983; Carn等, 2005, 2007, 2009), 以弥补地面站点监测在仪器维护、设备成本和空间尺度等方面的不足. GOME(Global Ozone Monitoring Experiment)(Burrows等, 1999; Khokhar等, 2005; Eisinger和Burrows, 1998)、SCIAMACHY(SCanning Imaging Absorption spectroMeter for Atmospheric CHartography)(Gottwald等, 2006; Richter等, 2006)、OMI(Ozone Monitoring Instrument)(Carn等, 2007, 2009; Levelt等, 2006)、GOME-2(Global Ozone Monitoring Experiment-2)(Heue等, 2010; Munro等, 2006; Richter, 2009)和OMPS(Ozone Mapping and Profiler Suite)(Yang等, 2013)传感器对大气SO₂浓度都有较高的探测能力, 能够实现对流层和平流层底层SO₂的空间连续监测.

遥感反演SO₂总量过程中, 由于大气中SO₂含量较低, 且在紫外光谱范围内的弱吸收信号易受到高浓度O₃的强烈吸收干扰, 因此高精度的卫星遥感反演算法是SO₂大气污染监测的重点和热点研究内容, 其精度直接决定了卫星反演产品的应用范围. BRD(Band Residual Difference Algorithm)(Krotkov等, 2006)和DOAS(Differential Optical Absorption Spectroscopy)(Platt, 1994; Platt和Stutz, 2008)算法都被广泛应用于大气SO₂总量卫星遥感反演, 能够较好实时连续监测火山喷发和人类工业活动产生的SO₂总量的区域分布及其时空演变特征(Carn等, 2007; Krotkov等, 2008; Li等, 2010; McLinden等, 2012; 闫欢欢等, 2012; Richter等, 2006; Richter, 2009). 考虑到卫星遥感SO₂产品对于城市大气污染监测及火山喷发预警的重要性, 很有必要开展BRD和DOAS两种算法反演结果的比对和验证, 以评估两种算法产品的精度及对不同大气状况的适用性.

然而, BRD算法作为美国OMI SO₂产品的业务算法, 而DOAS算法作为欧洲GOME-2和SCIAMACHY SO₂总

量产品的业务算法, 两种算法分别被用于不同卫星载荷数据的SO₂反演. 目前对两种算法的比较讨论局限于不同卫星传感器观测下的反演结果, 例如Fioletov等(2013)将OMI BRD算法、GOME-2和SCIAMACHY DOAS算法反演的SO₂产品进行了比较. 不同卫星载荷在本地过境时间、空间分辨率、仪器观测误差和观测成像方式等方面的差异, 导致无法有效比较BRD和DOAS算法本身对大气中SO₂监测的敏感性差异. 目前缺少两种算法在相同观测条件下SO₂反演的精度比较及不确定性分析, 以及对两者在物理数学反演机制上的差异讨论.

因此, 本文借助于高光谱分辨率大气辐射传输模型SCIATRAN进行仿真模拟实验, 完成相同大气条件下BRD和DOAS SO₂总量反演结果的比较和验证, 并讨论分析反演通道选择、O₃吸收、气溶胶、地表反射率和观测角度等对SO₂反演结果的影响. 然后, 进一步将BRD和DOAS算法应用于相同的卫星紫外辐射观测数据, 进行基于实际卫星观测的BRD和DOAS反演值的比对. 本研究可提高对SO₂卫星遥感反演算法及其不确定性的认识, 也有利于中国未来高分五号卫星(痕量气体差分吸收光谱仪)污染气体SO₂产品的研发.

2 SO₂总量遥感反演算法

在大气辐射传输过程中, 太阳辐射经大气吸收和散射消光作用后到达地表, 再被地表反射到达天顶卫星传感器. 卫星传感器接收到经大气作用后的电磁波中带有大气的吸收和散射特征信息, 因此可以从卫星观测信号中反演出特定的大气参数信息. 但影响这一辐射传输过程的参数复杂多变, 因此高精度的大气痕量成分定量遥感反演较为困难.

2.1 DOAS算法

差分光学吸收光谱法DOAS方法被应用于星载仪器(GOME、SCIAMACHY和GOME-2等)的痕量气体遥感反演(Eisinger和Burrows, 1998; Platt, 1994; Platt和Stutz, 2008; Richter等, 2006; Richter, 2009). DOAS算法所依据的原理为某些气体在特定的吸收波段呈现快变的结构: 即吸收随波长变化剧烈变化, 而大气气溶胶的米散射和大气分子的瑞利散射都是波长的低阶函数: 即随波长缓慢变化. 本文DOAS SO₂反演主要利

用紫外315~327nm波段(Richter等, 2006)卫星天顶观测辐射(图1), 将大气消光分为随波长快速变化的部分和随波长缓慢变化的两部分, 通过低阶多项式将两者分离, 对卫星观测值和气体吸收截面(Bogumil等, 2003)进行差分处理, 建立大气消光多项式, 通过最小二乘拟合, 得到观测路径上SO₂斜柱浓度. 利用大气质量因子AMF(Air Mass Factor, AMF=斜柱总量/垂直柱总量)(Palmer等, 2001)将有效倾斜柱总量转换为垂直柱总量, 需要注意的是由于本文BRD和DOAS SO₂反演具有相同的卫星观测几何条件和大气状态, 这里均使用相同的大气质量因子AMF常数0.36(Krotkov等, 2006)完成斜柱总量与垂直柱总量的转换. 主要反演公式如下:

$$-\ln \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = \sum_i \sigma_i SCD_i(\lambda) + \text{Ring} + P(\lambda), \quad (1)$$

式中, $P(\lambda)$ 是低阶多项式, $SCD_i(\lambda)$ 和 σ_i 分别是第*i*种吸收气体斜柱浓度和差分吸收截面(包括SO₂和O₃). 利用基于N₂和O₂散射截面与太阳辐射光谱卷积获得的有效Ring截面算法对Ring效应进行剔除(Han等, 2011). 最后, 使用滑动中值校正方法(Yang等, 2007)对中心象元30纬度范围内的滑动象元区域进行中值采样(挑选小于2DU的象元), 计算中心象元与中值的差, 依次获得每个象元的校正值, 降低沿轨和穿轨方向上的反演误差.

2.2 BRD算法

作为OMI SO₂总量反演产品的业务算法, 波段差分BRD算法(Krotkov等, 2006)在TOMS SO₂反演算法的基础上, 充分考虑O₃吸收对SO₂反演的影响, 对大气中人类活动SO₂排放监测具有较高的敏感性. 本研究中BRD算法的具体反演过程为, 选择紫外310.8~314.4nm波段范围内SO₂吸收波峰与波谷处的四个波长(图1, 分别是310.8、311.9、313.2和314.4nm), 组成三个波长对(P1=310.8–311.9, P2=311.9–313.2, P3=313.2–314.4), 将OMTO3 O₃总量(Bhartia, 2002)和假设波长无关的LER(Lambertian Effective Reflectivity)作为辐射传输模型TOMRAD(Dave, 1964)的输入, 与三个波长对的卫星天顶辐射观测值计算残差实现SO₂总量反演. 由于使用SO₂气体吸收的波峰与波谷观测辐射进行反演, 能够最大化的提取SO₂有效信息, 加强了对近地面低浓

图1 (网络版彩图)SO₂和O₃紫外波段吸收光谱(273k) Bogumil等(2003)

度SO₂变化的探测能力.

3 基于仿真模拟实验的BRD和DOAS反演精度比对及不确定性分析

3.1 不同浓度情况下SO₂反演精度的比对验证

在BRD和DOAS反演精度的验证比对方面, 相对于航空飞行实验和地基站点观测而言, 利用高精度的辐射传输模拟可节省大量的人力和物力成本, 实现不同大气状态下的模拟实验验证. 因此, 本文选用适合痕量气体反演的高光谱分辨率大气辐射传输模型SCIATRAN(Rozanov等, 2002, 2005), 基于相同大气条件下的高光谱紫外天顶辐射模拟数据, 按照上述2.1和2.2节DOAS和BRD反演步骤(反演通道分别为315~327和310.8~314.4nm), 反演获得不同浓度情况下的BRD和DOAS SO₂总量并进行精度比较验证.

针对低浓度和高浓度SO₂不同情况, 利用SCIATRAN模拟了0~100DU不同SO₂总量下的天顶反照率. 模拟过程中SCIATRAN输入参数设置为: 太阳天顶角30°, 观测天顶角0°, 相对方位角0°, 地表反射率0.1, 臭氧总量375DU, 0.4nm光谱分辨率, 晴空无云, Lowtran秋冬季节模式气溶胶, 边界层SO₂廓线, 其他气体廓线采用SCIATRAN标准库文件中廓线数据. 然后, 基于上述不同SO₂总量情况下的天顶反照率模拟值, 利用2.1和2.2节描述的BRD和DOAS方法反演SO₂总量. 将反演得到的SO₂总量与正演模拟输入的SO₂总量进行

比较,从而验证和评价BRD和DOAS两种算法在不同浓度情况下的反演精度. 由于BRD和DOAS反演基于相同的大气几何观测条件,因此,本文BRD和DOAS均使用相同的常数 $AMF=0.36$ (Krotkov等, 2006)完成斜柱总量与垂直柱总量的转换,即 $VCD=SCD/0.36$. 需要注意的是,本文低浓度和高浓度SO₂都使用边界层SO₂廓线完成正向辐射模拟,暂未考虑平流层高度SO₂廓线下的模拟.

结果如下图所示(图2),当SO₂总量为0~20DU时, BRD反演SO₂总量更接近于正演输入SO₂总量, DOAS反演结果存在高估, BRD反演误差约为16%, DOAS反演误差约为33%. 当20DU<SO₂总量<60DU时,随着SO₂总量的增加, BRD SO₂反演结果开始出现低估,而DOAS反演结果仍存在高估. 当SO₂总量大于60DU时, BRD和DOAS反演SO₂结果都存在低估,且BRD低估较DOAS严重. 当SO₂总量=70DU时, BRD反演低估约39.1%, DOAS反演低估约2.4%. 当SO₂总量=100DU时, BRD反演低估约52%, DOAS反演低估约14%. 两种算法之间的精度差异与反演波长、反演数学方案等因素相关.

低浓度时DOAS反演结果的轻微高估可能与地表反射率、气溶胶和O₃等前向正演输入参数及反演波段内SO₂吸收强度等有关. BRD和DOAS算法在高浓度情况下的低估,可能的原因如下. 虽然大气辐射传输过程较复杂,很难使用简单的线性数学模型进行参数反演(Yang等, 2007),但BRD和DOAS算法仍可通过紫外

图2 (网络版彩图)不同SO₂总量情况下BRD和DOAS SO₂反演结果与正演模型输入SO₂总量的比较验证
单位: DU, 1DU=2.69×10¹⁶分子数/平方厘米

观测辐射(I)和反演总量(SO₂)之间的消光关系建立反演模型获得大气中SO₂总量(Krotkov等, 2006; Richter, 2009). 当SO₂浓度较低时,上述消光关系式近似成立,低估不明显;而在高浓度SO₂情况下, SO₂在短波紫外强烈的吸收产生的“遮挡”效应,降低其他SO₂分子对大气顶辐射的贡献,因此BRD和DOAS SO₂总量的反演值都出现不同程度的低估. BRD算法利用紫外SO₂吸收最强和最弱通道(310.8~314.4nm范围内的四个波长)进行反演,对大气中SO₂紫外吸收信号较为敏感,但在高浓度SO₂情况下,短波紫外强烈的吸收易造成观测信号饱和,降低观测路径上其他SO₂分子对大气层顶观测辐射的贡献,加上紫外短波波段散射强烈及辐射能量较低,因此易导致高浓度SO₂情况下BRD反演结果的低估. DOAS算法一般使用较长的紫外315~327nm连续光谱进行SO₂总量反演,紫外长波部分SO₂吸收仍较强而易导致低估,但反演通道内相对较高的光强和信噪比、相对较低的大气分子瑞利散射影响和相对较弱的SO₂吸收、及差分分离技术的应用,使得DOAS算法在高浓度SO₂情况下低估程度弱于BRD算法,更适用于高浓度SO₂情况下总量的反演.

3.2 不同反演通道对SO₂反演结果的影响

SO₂定量遥感反演中,反演通道的选择直接影响反演结果的精度. 不同的反演通道内, SO₂吸收强度、O₃吸收干扰、信噪比、散射影响等因素的差异,导致对SO₂探测敏感性的差异. 例如,高浓度情况下BRD和DOAS不同反演通道导致的低估程度差异. 因此,有必要进行不同紫外通道的SO₂反演敏感性实验,分析不同反演通道对SO₂反演结果的影响.

为评估反演通道的差异对BRD算法反演结果的影响,我们基于SCIATRAN模拟的高光谱紫外天顶辐射,在其他大气参数和下垫面不变的情况下(太阳天顶角30°,观测天顶角0°, O₃总量375DU,晴空无云, Lowtran秋冬季节模式气溶胶,地表反射率0.1),选择306~327nm范围内SO₂气体吸收的波峰与波谷(图1),共12组反演通道,估算不同反演通道的BRD SO₂总量. 实验结果如下图3所示,12组反演通道的反演结果在高浓度情况下都存在低估,其中经典BRD算法(算法描述详见2.2节)所使用的310.8~314.4nm通道反演精度相对较高,0~20DU时总体反演误差约为16%,20~100DU时约为30%. 在SO₂吸收最强的306.6~309.6nm反演通道,0~

图3 (网络版彩图)不同紫外反演通道对BRD SO₂总量反演结果的影响

20DU时总体反演误差约为42%, 20~100DU时约为40%, 反演精度低于310.8~314.4nm反演通道。SO₂吸收较弱的紫外长波波段(例如320~330nm), BRD SO₂总量反演值的低估程度较大。不同反演通道的反演误差与通道内的SO₂和O₃吸收强度有关。SO₂吸收较强时, 高浓度情况下易吸收信号饱和, 造成反演低估, 但SO₂吸收较弱时, 受O₃紫外吸收的干扰影响较大, 导致SO₂总量反演误差的增大。

与BRD相似, 基于SCIATRAN模拟的高光谱紫外天顶辐射, 选取SO₂紫外吸收范围内306~330nm的不同反演通道(共4个, 分别是306~318、310~322、315~327和320~332nm), 评估不同反演通道对DOAS SO₂反演结果的影响。本文暂未考虑反演通道的宽窄对SO₂反演精度的影响。与BRD实验结果不同, 波长敏感性分析结果(图4)显示经典DOAS算法一般所使用的315~327nm通道反演结果在SO₂<60DU时, 存在轻微高估, SO₂>60DU时随着大气中SO₂浓度增大而逐渐低估; 320~332nm通道在SO₂<20DU时反演精度相对较高。随着紫外反演波长的增大, DOAS SO₂反演值在高浓度情况下的低估逐渐减弱。高浓度情况下紫外波段的反演低估, 与该波段内SO₂强吸收有关。但315~327nm反演通道在SO₂ 0~60DU的高估, 与该波段内SO₂吸收强度、O₃误差影响等因素相关(O₃对SO₂反演结果的影响分析见3.3节)。

3.3 O₃对SO₂反演结果的影响

在紫外306~330nm波段范围内, 大气中少量的SO₂吸收只是卫星探测信号中的弱信号, 反演过程中易被

图4 (网络版彩图)不同紫外反演通道对DOAS SO₂总量反演结果的影响

O₃强烈吸收所干扰(SO₂柱总量约是O₃柱总量的3%), 导致SO₂总量反演结果的不确定性。

BRD算法中使用OMTO3 O₃作为辐射传输模型TOMRAD的输入, 通过波段对的残差计算, 从OMTO3 O₃总量中分离出SO₂总量信息。反演过程中, 高浓度O₃紫外强吸收和OMTO3 O₃输入数据误差制约着SO₂定量遥感反演的精度。DOAS算法基于最小二乘法对O₃和SO₂同时进行拟合反演, 大气中高浓度的O₃易导致拟合反演中SO₂吸收信息被掩盖, 同时线性拟合获得的O₃总量误差较大, 因此DOAS SO₂反演结果出现低估或高估。

在其他大气参数和下垫面不变的情况下(太阳天顶角30°, 观测天顶角0°, 晴空无云, Lowtran秋冬季模式气溶胶, 地表反射率0.1), 基于辐射传输模型SCIATRAN模拟的天顶辐射, 研究分析不同O₃总量

大气状态下DOAS和BRD(反演通道分别为315~327和310.8~314.4nm)SO₂总量的反演误差. 结果如图5所示, 由于O₃在SO₂紫外反演通道的吸收干扰, BRD和DOAS SO₂反演值都随着O₃总量的增加而减小. 大气中1% O₃含量的变化大约能引起BRD 10%和DOAS 5%的SO₂反演值变化, 因此如何有效降低O₃对SO₂遥感反演精度的影响, 从紫外混合吸收中有效分离出SO₂柱总量信息是高精度SO₂总量反演的关键技术问题之一.

3.4 气溶胶和地表反射率对SO₂反演结果的影响

紫外SO₂总量遥感反演的精度受到大气中气溶胶类型及含量变化影响. 中国大气污染重点区“华北地区”的气溶胶浓度常年较高且时空变化大, 因此在进行BRD和DOAS两种反演算法的对比分析时, 需进行不同光学厚度气溶胶类型情况下的SO₂反演精度分析. 此外, 考虑到光子在含有气溶胶的边界层大气中的传输过程与地表下垫面状况相关, 地表反射率影响光子在气溶胶和地表间的散射和反射(高玲等, 2014; 邹铭敏等, 2013), 因此, 针对不同光学厚度气溶胶类型, 我们同时增加了不同地表反射率对SO₂反演精度的影响

分析.

为了研究不同光学厚度气溶胶类型和地表反射率对SO₂反演精度的影响, 我们选用SCIATRAN进行高光谱紫外天顶辐射的模拟. 模拟过程中, 分别设置三种Lowtran气溶胶模式(火山型、城市型和乡村型)、0.05~5.0变化的气溶胶光学厚度AOD(550nm)、0.05~0.6变化的地表反射率 R (表1), 其他参数设置为太阳天顶角30°, 观测天顶角0°, O₃总量375DU, 晴空无云. 然后基于上述的紫外天顶辐射模拟值, 进行不同大气状况下DOAS和BRD(反演通道分别为315~327和310.8~314.4nm) SO₂总量的反演, 评估气溶胶和地表反射率对SO₂反演精度的影响.

实验结果如下图6所示, 在Lowtran典型火山型气溶胶情况下, BRD算法和DOAS算法反演结果都大致呈现随着气溶胶光学厚度的增大, SO₂总量反演结果减小的趋势($R<0.2$ 且 $AOD<1.0$ 情况下有单调增大的轻微趋势); 相同AOD情况下, 随着地表反射率的增大, BRD和DOAS SO₂总量反演结果增大. 当地表反射率 $R<0.1$ 时(暗地表), BRD SO₂总量反演结果低估, $0<AOD<1.0$ 时, 低估程度随着AOD的增大而减小($R=0.05$ 且 $AOD=$

图5 (网络版彩图)O₃对BRD和DOAS算法SO₂反演结果的影响
(a) BRD SO₂总量反演值随O₃总量的变化; (b) DOAS SO₂总量反演值随O₃总量的变化

表1 气溶胶对SO₂反演精度影响分析中各参数的变化范围

参数	变化范围
气溶胶模式	城市型气溶胶, 乡村型气溶胶, 火山型气溶胶
550nm气溶胶光学厚度AOD	城市型气溶胶和乡村型气溶胶: 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5
	火山型气溶胶: 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0
地表反射率 R	0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6

图 6 (网络版彩图)气溶胶和地表反射率对BRD和DOAS算法SO₂反演结果的影响

R 为地表反射率

0.05时BRD SO₂反演低估约31.8%), AOD>1.0时, 低估程度随着AOD的增大而增大($R=0.05$ &AOD=2.5时BRD SO₂反演低估约32.9%). 当地表反射率 $R>0.1$ 时(亮地表), BRD SO₂总量反演结果出现高估($R=0.6$ &AOD=0.05时BRD SO₂反演高估约132.6%); DOAS SO₂反演结果大部分都存在高估, 且随着地表反射率的增大反演误差逐渐增大($R=0.6$ &AOD=0.05时DOAS SO₂反演高估约

232.1%).

在Lowtran乡村气溶胶情况下, 随着光学厚度AOD的增大, BRD和DOAS反演结果也大体呈现减小的趋势, 且随着地表反射率的增大而增大; BRD和DOAS反演结果都出现高估, $R=0.05$ &AOD=0.05时BRD和DOAS SO₂反演高估约8.2%和18%, $R=0.6$ &AOD=0.05时BRD和DOAS SO₂反演高估约297.7%和322.1%.

在Lowtran城市型气溶胶情况下, SO₂反演结果的变化曲线与乡村型、火山型气溶胶有所差异, BRD和DOAS SO₂反演值随气溶胶光学厚度AOD的增大而单调递减, 且先高估后低估; AOD=0.05时, 各个地表反射率情况下的BRD反演高估误差分别是1.39%、26.58%、76.06%、173.65%和273.30%, DOAS分别是10.39%、38.35%、92.02%、194.40%和296.20%; AOD=2.5时, 各个地表反射率情况下的BRD反演低估误差分别是70.43%、69.76%、68.38%、65.49%和62.42%。

3.5 观测角度对SO₂反演结果的影响

基于卫星载荷的全球遥感观测数据中, 太阳天顶角(Solar Zenith Angle, SZA)随纬度增大而增大, 观测天顶角(Viewing Zenith Angle, VZA)越靠近轨道边缘处越大. 因此高纬地区和卫星轨道边缘的象元由于较长的辐射传输路径和较弱的辐射接收能量, SO₂总量反演误差较大. 本节利用SCIATRAN辐射传输模型, 在

其他大气参数和下垫面不变的情况下(晴空无云, 臭氧375DU, 550nm气溶胶光学厚度0.05, 地表反射率0.1), 通过改变太阳天顶角和观测天顶角的输入, 研究分析观测角度对DOAS和BRD(反演通道分别为315~327和310.8~314.4nm)SO₂反演结果精度的影响。

结果如图7所示, 对BRD算法而言, 在太阳天顶角SZA<30°范围内SO₂反演值随SZA变化不大, 但当SZA>30°时, SO₂反演值随SZA的增大而逐渐明显减小, 反演误差增大; 在正演输入SO₂=50DU时, BRD SO₂在SZA=30°、60°、77°和88°的反演误差分别是27.1%、41.1%、73.8%和91.9%; 在观测天顶角VZA<45°范围内BRD SO₂反演值随VZA变化不大, VZA>45°时SO₂反演值随VZA的增大而逐渐减小. 对DOAS算法而言, SO₂反演值随SZA和VZA的变化趋势与BRD算法类似, 但随着SZA和VZA角度的增大而减小, 但反演误差低于BRD算法. 例如在正演输入SO₂=50DU时, DOAS SO₂在SZA=30°、60°、77°和88°的反演误差分别是6.9%、3.9%、43.4%和77.3%。

图7 (网络版彩图)太阳天顶角SZA和观测天顶角VZA的变化对BRD和DOAS算法SO₂反演结果的影响

(a) BRD SO₂反演结果随太阳天顶角的变化; (b) BRD SO₂反演结果随观测天顶角的变化; (c) DOAS SO₂反演结果随太阳天顶角的变化; (d) DOAS SO₂反演结果随观测天顶角的变化

4 基于实际卫星观测的BRD和DOAS SO₂总量反演结果的比对

上述第3部分, 基于仿真模拟实验, 开展BRD和DOAS SO₂总量的反演精度比较及不确定分析. 本节将BRD和DOAS算法(反演通道分别为310.8~314.4和315~327nm)进一步应用于实际的卫星观测数据, 进行相同卫星观测条件下BRD和DOAS SO₂总量反演的比对. 卫星数据选择具有较高空间分辨率和时间分辨率的OMI紫外天顶辐射观测数据, 研究区域选择大气污染重点区域(中国华北地区)和火山喷发区. 需要注意的是, 由于使用相同的卫星观测数据, 因此本文未考虑大气质量因子对垂直柱总量反演结果的影响, 而使用斜柱总量进行BRD和DOAS SO₂反演结果的比较. 卫星实际观测过程中受随机噪声、辐射定标误差、光谱定标误差、观测角度等影响, 导致BRD和DOAS SO₂反演结果与第3部分仿真模拟实验结果存在一定的差异.

4.1 OMI卫星观测

OMI由荷兰航空航天发展局(NIVR)与芬兰气象学会(FMI)联合研发, 于2004年7月15日搭载在NASA的EOS/Aura卫星平台上发射升空. 它采用太阳同步轨道的天底观测方式, 是近紫外-可见光波段的高光谱传感器, 波长范围从270~500nm, 扫描幅宽约2600km, 天底象元空间分辨率为13×24km², 赤道过境当地时间约13:30, 可实现每天全球覆盖(Levett等, 2006). 由于OMI具有较高的光谱分辨率、空间分辨率、信噪比

及每日全球覆盖等优势, 其大气SO₂产品被广泛应用于火山喷发监测及预警、城市污染气体监测、空气质量预报和城市源排放清单估算等方面的研究(Carn等, 2007, 2009; Lee等, 2011; Li等, 2010).

4.2 低浓度情况下的SO₂反演与结果比对

图8为2008年1月16日单轨OMI SO₂总量在中国华北地区的空间分布图. 从图中可以看出, BRD和DOAS算法SO₂反演结果的空间分布较一致, 在河南大部、河南和山西的交界处都表现出SO₂总量的高值. 但在轨道边缘处, 由于较大的卫星观测天顶角, BRD和DOAS SO₂反演值差异较大, DOAS SO₂反演值高于BRD算法. 散点图(图9)显示对于2008年1月16日中国华北地区, BRD和DOAS算法SO₂反演结果相关性较好(单日反演结果的相关系数达到0.58), 接近Y=X直线. 需要注意的是, 在低浓度情况下, 基于实际卫星观测的BRD和DOAS算法SO₂反演结果受随机噪声、辐射和光谱定标误差、大气其他状态参数误差、反演算法和观测角度等因素影响, 导致BRD和DOAS算法SO₂反演结果的相关性低于高浓度情况下(详见4.3节高浓度情况下的比较), 两者相关性随时间和大气中SO₂浓度变化而变化(图10).

上述为两种算法单日的比较结果, 为进一步系统评价两种算法反演产品在中国地区的差异, 我们选择未受行异常(Yan等, 2012; Jaross和Warner, 2008)影响的2004年12月至2006年2月间OMI观测结果, 进行长时间序列的BRD和DOAS反演值比较. BRD和DOAS SO₂反演日平均数据处理如下, 选择大于-10的SO₂反演值,

图8 (网络版彩图)中国华北地区OMI BRD和DOAS SO₂反演结果空间分布图(2008年1月16日, 轨道号: 18639)

(a) BRD算法SO₂斜柱总量; (b) DOAS算法SO₂斜柱总量. 单位: DU, 1DU=2.69×10¹⁶分子数/平方厘米

图9 (网络版彩图)中国华北地区BRD与DOAS SO₂斜柱总量反演值的比较(2008年1月16日, 轨道号: 18639)
数据区域为105°~125°E, 30°~40°N. 黑色直线为Y=X线, 红色直线为相关性回归拟合线

图10 (网络版彩图)BRD和DOAS SO₂反演值在中国华北地区(35°~43°N, 112°~120°E)的长时间序列比较
数据为2004年12月至2006年02月期间的SO₂斜柱总量日平均, 数据量为387个(缺失日期是因为某些天卫星观测数据缺失或无效反演值)

云量小于0.2的象元, 用于日平均的象元数在500以上。结果如图10所示, 较BRD算法, DOAS算法反演更能清晰表现出SO₂在冬季的高值和夏季的低值。在定量反演值上, DOAS SO₂斜柱总量反演值高于BRD, 两者的差异在北半球冬季更为明显。这可能与BRD算法的反演波长有关, BRD算法所使用的紫外短波通道辐射能量较低, 使得算法精度依赖于紫外高光谱卫星辐射观测数据的信噪比, 单日反演结果误差较大, 详见本文

3.2节反演波长对反演结果的影响。

4.3 高浓度情况下的SO₂反演与结果比对

本节对火山喷发高浓度SO₂情况下的BRD和DOAS算法反演值进行比较。研究对象为2007年4月留尼汪岛东端的富尔奈斯活火山(Piton de la Fournaise)的喷发事件(Bhugwant等, 2009), 本次火山喷发期间的SO₂喷发总量达到 23×10^4 t(Tulet和Villeneuve, 2011)。

在火山喷发区, 利用相同的OMI一级天顶辐射观测数据, 并依据前述2.1和2.2节中的经典BRD和DOAS数学理论进行SO₂总量反演。从2007年4月7日留尼汪岛及其周边地区BRD和DOAS SO₂斜柱总量空间分布图(图11)可以看出, DOAS与BRD算法SO₂斜柱总量反演结果的空间分布范围较一致, 都能显示火山喷发产生的SO₂气团向东北方向的移动扩散。然而, 在反演结果的定量值上, DOAS与BRD SO₂存在一定的差异(图12), 且差异随着SO₂浓度升高而增大。这与反演波长、反演理论机制等因素的差异及大气状况有关。此外, 图12也显示, 与仿真模拟实验结果一致, 高浓度情况下DOAS算法(315~327nm)反演结果的低估程度弱于BRD(310.8~314.4nm)。

5 讨论与结论

本文对两种不同的SO₂总量反演算法BRD和DOAS, 进行相同观测条件下的精度比较及不确定性分析, 以评估算法在不同SO₂浓度情况下的适用性及影响SO₂总量反演精度的不确定因素。比对过程中采用两种数据源, 即仿真模拟辐射值和实际卫星观测天顶辐射值。结果表明, 受反演波长、反演数学方案和O₃吸收等因素的综合影响, BRD和DOAS SO₂总量反演值在低浓度情况下绝对值差异较小且BRD(310.8~314.4nm)反演精度高于DOAS(315~327nm), 而在高浓度情况下, BRD(310.8~314.4nm)和DOAS(315~327nm)反演结果的绝对值差异明显且存在低估, BRD(310.8~314.4nm)SO₂反演值及反演精度都低于DOAS(315~327nm)反演结果。不确定性分析结果显示, 反演通道选择、干扰气体O₃吸收、气溶胶、地表反射率和观测角度对SO₂总量反演精度的影响较大。

本研究借助于高光谱分辨率大气辐射传输模型SCIATRAN, 对BRD和DOAS SO₂反演结果进行精度验

图 11 (网络版彩图)2007年4月7日留尼旺岛火山喷发SO₂ OMI卫星监测图(轨道号: 14506)

(a) BRD算法SO₂斜柱总量; (b) DOAS算法SO₂斜柱总量

图 12 (网络版彩图)留尼旺岛火山喷发区BRD与DOAS SO₂斜柱总量反演值的比较(2007年4月7日, 轨道号: 14506)

数据区域为52°~62°E, 15°~25°S. 黑色直线为Y=X线

证及不确定分析. 虽然相对于航空飞行实验和地基观测而言, 高光谱分辨率大气辐射传输模型SCIATRAN可快速实现不同大气状态下的模拟实验, 但SCIATRAN对天顶辐射的模拟也存在一定的不确定性. DOAS算法中低阶多项式和BRD算法中波段差的使用可一定程度上减少SCIATRAN模拟精度的影响. 此外, BRD正演和反演分别采用不同的SCIATRAN和TOMRAD模型, 增强正演和反演过程的相互独立性.

此外, 本文BRD和DOAS SO₂反演均使用相同的常数AMF=0.36(Krotkov等, 2006)完成斜柱总量与垂直柱总量的转换, 未考虑AMF变化对反演结果精度的影响. 而实际上, AMF依赖于大气的辐射传输特性, 它与

波长、观测几何角度(太阳天顶角、观测天顶角和方位角)、O₃柱总量、SO₂廓线、温湿廓线、云高及云量、地表压强和地表反射率等因素相关, 随实际大气状态的变化而变化.

高精度的SO₂定量遥感反演非常困难, 因为SO₂大部分存在于近地表, 而大气散射高度一般在边界层以上, 较弱的紫外辐射穿过大气层被削减后很难到达近地表层, 导致卫星传感器很难接收到足够的近地表SO₂吸收信息. 因此, 尽管卫星观测可以在宏观尺度上反映污染物的分布、源汇分布和传输路径状况, 为大气污染的全方位立体监测提供重要信息, 但是卫星遥感监测在定量化SO₂总量, 特别是近地表SO₂浓度方面还需要进一步的研究.

致谢 感谢OMI研究团队在OMI一级辐射数据和二级产品数据等方面的支持(<http://mirador.gsfc.nasa.gov/>). 感谢德国不莱梅大学、邹铭敏、张璐在高光谱分辨率大气辐射传输模型SCIATRAN模拟方面提供的帮助. 感谢韩冬博士和余超博士在SO₂遥感反演DOAS算法方面的支持.

参考文献

- 陈良富, 陶金花, 王子峰, 李莘莘, 韩冬, 张莹, 余超, 苏林. 2009. 奥运期间北京及周边地区霾天空气质量监测. 大气与环境光学学报, 4: 256-265
- 高玲, 张里阳, 李俊, 陈林, 孙凌, 李晓静. 2014. 利用AVHRR数据反演陆地气溶胶光学厚度. 应用气象学报, 25: 42-51

- 武卫玲, 陈良富, 陶金花, 闫欢欢. 2013. 利用遥感数据评价燃煤电厂空气质量. *遥感学报*, 17: 1235–1245
- 闫欢欢, 陈良富, 陶金花, 韩冬, 苏林, 余超. 2012. 珠江三角洲地区SO₂浓度卫星遥感长时间序列监测. *遥感学报*, 16: 390–404
- 邹铭敏, 陈良富, 陶金花, 苏林, 范萌, 张莹, 韩冬. 2013. 基于PPDF方法的气溶胶散射效应参数化模型精度评估. *中国科学: 地球科学*, 43: 2062–2071
- Benkovitz C M, Schwartz S E, Jensen M P, Miller M A. 2006. Attribution of modeled atmospheric sulfate and SO₂ in the Northern Hemisphere for June–July 1997. *Atmos Chem Phys*, 6: 4723–4738
- Bhartia P. 2002. OMI algorithm theoretical basis document, volume II, OMI ozone products. NASA-OMI, Washington, ATBD-OMI-02, version 2
- Bhugwant C, Siéja B, Bessafi M, Staudacher T, Ecomier J. 2009. Atmospheric sulfur dioxide measurements during the 2005 and 2007 eruptions of the Piton de La Fournaise volcano: Implications for human health and environmental changes. *J Volcanol Geotherm Res*, 184: 208–224
- Bogumil K, Orphal J, Homann T, Voigt S, Spietz P, Fleischmann O C, Vogel A, Hartmann M, Kromminga H, Bovensmann H, Frerick J, Burrows J P. 2003. Measurements of molecular absorption spectra with the SCIAMACHY pre-flight model: Instrument characterization and reference data for atmospheric remote-sensing in the 230–2380 nm region. *J Photochem Photobiol A-Chem*, 157: 167–184
- Burrows J P, Weber M, Buchwitz M, Rozanov V, Ladstätter-Weissenmayer A, Richter A, DeBeek R, Hoogen R, Bramstedt K, Eichmann K U, Eisinger M, Perner D. 1999. The global ozone monitoring experiment (GOME): Mission concept and first scientific results. *J Atmos Sci*, 56: 151–175
- Carn S A, Krueger A J, Krotkov N A, Yang K, Evans K. 2009. Tracking volcanic sulfur dioxide clouds for aviation hazard mitigation. *Nat Hazards*, 51: 325–343
- Carn S A, Krueger A J, Krotkov N A, Yang K, Levelt P F. 2007. Sulfur dioxide emissions from Peruvian copper smelters detected by the ozone monitoring instrument. *Geophys Res Lett*, 34: L09801
- Carn S A, Strow L L, de Souza-Machado S, Edmonds Y, Hannon S. 2005. Quantifying tropospheric volcanic emissions with AIRS: The 2002 eruption of Mt. Etna (Italy). *Geophys Res Lett*, 32: L02301
- Casadevall T J. 1994. The 1989–1990 eruption of Redoubt Volcano, Alaska: Impacts on aircraft operations. *J Volcanol Geotherm Res*, 62: 301–316
- Dave J V. 1964. Meaning of successive iteration of the auxiliary equation in the theory of radiative transfer. *Astrophys J*, 140: 1292–1303
- Eisinger M, Burrows J P. 1998. Tropospheric sulfur dioxide observed by the ERS-2 GOME instrument. *Geophys Res Lett*, 25: 4177–4180
- Fioletov V E, McLinden C A, Krotkov N, Yang K, Loyola D G, Valks P, Theys N, Van Roozendaal M, Nowlan C R, Chance K, Liu X, Lee C, Martin R V. 2013. Application of OMI, SCIAMACHY, and GOME-2 satellite SO₂ retrievals for detection of large emission sources. *J Geophys Res-Atmos*, 118: 11399–11418
- Fishman J, Bowman K W, Burrows J P, Richter A, Chance K V, Edwards D P, Martin R V, Morris G A, Pierce R B, Ziemke J R, Al-Saadi J A, Creilson J K, Schaack T K, Thompson A M. 2008. Remote sensing of tropospheric pollution from space. *Bull Amer Meteorol Soc*, 89: 805–821
- Gottwald M, Bovensmann H, Lichtenberg G, Noel S, von Barga A, Slijkhuis S, PETERS A, Hoogeveen R, von Savigny C, Buchwitz M. 2006. SCIAMACHY, Monitoring the Changing Earth's Atmosphere. Berlin: Springer Science & Business Media
- Han D, Chen L F, Su L, Tao J H, Li S S, Yu C, Zhang Y, He B H. 2011. A convolution algorithm to calculate differential cross sections of the Ring effect in the Earth's atmosphere based on rotational Raman scattering. *Sci China Earth Sci*, 54: 1407–1412
- He H, Li C, Loughner C P, Li Z, Krotkov N A, Yang K, Wang L, Zheng Y, Bao X, Zhao G, Dickerson R R. 2012. SO₂ over central China: Measurements, numerical simulations and the tropospheric sulfur budget. *J Geophys Res*, 117: D00K37
- He K B, Huo H, Zhang Q. 2002. Urban air pollution in China: Current status, characteristics, and progress. *Annu Rev Energy Environ*, 27: 397–431
- Heue K P, Brenninkmeijer C A M, Wagner T, Mies K, Dix B, Frieß U, Martinsson B G, Slemr F, van Velthoven P F J. 2010. Observations of the 2008 Kasatochi volcanic SO₂ plume by CARIBIC aircraft DOAS and the GOME-2 satellite. *Atmos Chem Phys*, 10: 4699–4713
- Jaross G, Warner J. 2008. Use of Antarctica for validating reflected solar radiation measured by satellite sensors. *J Geophys Res*, 113: D16S34
- Jernelov A. 1983. Acid-rain and sulfur-dioxide emissions in China. *Ambio*, 12: 362–362
- Jiang J, Zha Y, Gao J, Jiang J J. 2012. Monitoring of SO₂ column concentration change over China from Aura OMI data. *Int J Remote Sens*, 33: 1934–1942
- Khokhar M F, Frankenberg C, Van Roozendaal M, Beirle S, Kühl S, Richter A, Platt U, Wagner T. 2005. Satellite observations of atmospheric SO₂ from volcanic eruptions during the time-period of 1996–2002. *Adv Space Res*, 36: 879–887
- Krotkov N A, Carn S A, Krueger A J, Bhartia P K, Kai Yang P K. 2006. Band residual difference algorithm for retrieval of SO₂ from the aura ozone monitoring instrument (OMI). *IEEE Trans Geosci Remote Sens*, 44: 1259–1266
- Krotkov N A, McClure B, Dickerson R R, Carn S A, Li C, Bhartia P K, Yang K, Krueger A J, Li Z, Levelt P F, Chen H, Wang P, Lu D. 2008. Validation of SO₂ retrievals from the ozone monitoring instrument

- over NE China. *J Geophys Res*, 113: D16S40
- Krueger A J. 1983. Sighting of el chichon sulfur dioxide clouds with the nimbus 7 total ozone mapping spectrometer. *Science*, 220: 1377–1379
- Larssen T, Lydersen E, Tang D, He Y, Gao J, Liu H, Duan L, Seip H M, Vogt R D, Mulder J, Shao M, Wang Y H, Shang H, Zhang X S, Solberg S, Aas W, Okland T, Eilertsen O, Angell V, Liu Q R, Zhao D W, Xiang R J, Xiao J S, Luo J H. 2006. Acid rain in China. *Environ Sci Technol*, 40: 418–425
- Lee C, Martin R V, van Donkelaar A, Lee H, Dickerson R R, Hains J C, Krotkov N, Richter A, Vinnikov K, Schwab J J. 2011. SO₂ emissions and lifetimes: Estimates from inverse modeling using in situ and global, space-based (SCIAMACHY and OMI) observations. *J Geophys Res*, 116: D06304
- Levelt P F, van den Oord G H J, Dobber M R, Malkki A, Huib Visser A, Johan de Vries A, Stammes P, Lundell J O V, Saari H. 2006. The ozone monitoring instrument. *IEEE Trans Geosci Remote Sens*, 44: 1093–1101
- Li C, Zhang Q, Krotkov N A, Streets D G, He K, Tsay S C, Gleason J F. 2010. Recent large reduction in sulfur dioxide emissions from Chinese power plants observed by the Ozone Monitoring Instrument. *Geophys Res Lett*, 37: L08807
- Martin R V. 2008. Satellite remote sensing of surface air quality. *Atmos Environ*, 42: 7823–7843
- McCormick M P, Thomason L W, Trepte C R. 1995. Atmospheric effects of the Mt Pinatubo eruption. *Nature*, 373: 399–404
- McLinden C A, Fioletov V, Boersma K F, Krotkov N, Sioris C E, Veefkind J P, Yang K. 2012. Air quality over the Canadian oil sands: A first assessment using satellite observations. *Geophys Res Lett*, 39: L04804
- Miller T P, Casadevall T J. 2000. Encyclopedia of Volcanoes. San Diego: Academic Press. 915–930
- Munro R, Eisinger M, Anderson C, Callies J, Corpaccioli E, Lang R, Lefebvre A, Livschitz Y, Albiñana A P. 2006. GOME-2 on MetOp. In: Proceeding of The 2006 EUMETSAT Meteorological Satellite Conference. 12–16
- Palmer P I, Jacob D J, Chance K, Martin R V, Spurr R J D, Kurosu T P, Bey I, Yantosca R, Fiore A, Li Q B. 2001. Air mass factor formula-
tion for spectroscopic measurements from satellites: Application to formaldehyde retrievals from the Global Ozone Monitoring Experiment. *J Geophys Res*, 106: 14539–14550
- Platt U. 1994. Air Monitoring by Spectroscopic Techniques. New York: John Wiley & Sons. 27–84
- Platt U, Stutz J. 2008. Differential Optical Absorption Spectroscopy: Principles and Applications. Berlin: Springer
- Richter A. 2009. Algorithm Theoretical Basis Document for the GOME-2 Rapid Volcanic SO₂ product. SAVAA project (Available at <http://savaa.nilu.no/PublicArchive.aspx>.)
- Richter A, Wittrock F, Burrows J P. 2006. SO₂ measurements with SCIAMACHY. In: Proceeding Atmospheric Science Conference. 8–12
- Rozanov A, Rozanov V, Buchwitz M, Kokhanovsky A, Burrows J P. 2005. SCIATRAN 2.0 – A new radiative transfer model for geophysical applications in the 175–2400 nm spectral region. *Adv Space Res*, 36: 1015–1019
- Rozanov V V, Buchwitz M, Eichmann K U, de Beek R, Burrows J P. 2002. Sciatran—A new radiative transfer model for geophysical applications in the 240–2400 nm spectral region: The pseudo-spherical version. *Adv Space Res*, 29: 1831–1835
- Tulet P, Villeneuve N. 2011. Large scale modeling of the transport, chemical transformation and mass budget of the sulfur emitted during the April 2007 eruption of Piton de la Fournaise. *Atmos Chem Phys*, 11: 4533–4546
- Yan H, Chen L, Tao J, Su L, Huang J, Han D, Yu C. 2012. Corrections for OMI SO₂ BRD retrievals influenced by row anomalies. *Atmos Meas Tech*, 5: 2635–2646
- Yang K, Dickerson R R, Carn S A, Ge C, Wang J. 2013. First observations of SO₂ from the satellite Suomi NPP OMPS: Widespread air pollution events over China. *Geophys Res Lett*, 40: 4957–4962
- Yang K, Krotkov N A, Krueger A J, Carn S A, Bhartia P K, Levelt P F. 2007. Retrieval of large volcanic SO₂ columns from the aura ozone monitoring instrument: Comparison and limitations. *J Geophys Res*, 112: D24S43
- Zhang Q, He K B, Huo H. 2012. Cleaning China's air. *Nature*, 484: 161–162
- Zhao D, Sun B. 1986. Air-pollution and acid-rain in China. *Ambio*, 15: 2–5