直射太阳光红外吸收光谱技术遥测大气中 二氧化碳柱浓度^{*}

程巳阳 徐亮节 高闽光 金岭 李胜 冯书香 刘建国 刘文清

(中国科学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)(2012年11月27日收到;2013年2月25日收到修改稿)

大气中二氧化碳浓度持续增高导致环境和气候变化等问题成为人们关注的焦点.为了实时遥测二氧化碳气体 柱浓度,研究了一种地基低分辨遥测系统和实时光谱数据反演分析方法.利用该系统在合肥地区进行了连续观测, 从太阳吸收光谱中实时获取了整层大气透过率.采用逐线积分非线性最小二乘光谱反演算法,从整层大气透过率中 反演了二氧化碳柱浓度和氧气柱浓度,并以氧气柱浓度为内标函数获得了二氧化碳干空气柱体积混合比,精密度优 于 3%.将 2012 年 9 月 25 日 12 时到 15 时本系统测量的二氧化碳干空气柱体积混合比均值与此时段过境本站点区 域的日本温室气体卫星观测结果进行了比较,两者偏差小于 1%.可见,该系统和方法具有很高的精密度和准确度, 是一种有效的温室气体观测手段.

关键词: 红外吸收光谱技术, 遥测, 二氧化碳, 柱浓度 **PACS:** 42.68.Ca, 93.85.Bc, 92.60.Sz, 92.70.Mn **DO**

DOI: 10.7498/aps.62.124206

1 引 言

由于森林转变成耕地、矿物燃料大量燃烧等造成大气中二氧化碳 (CO₂)含量持续增高^[1,2],由此导致的环境和气候变化问题引起了人们的广泛关注.当前的 CO₂ 浓度值远远超过工业革命前的浓度值,这表明 CO₂ 浓度值的增长并不是来自自然排放,而是受到人为因素的极大影响^[1,3].

自从 20 世纪 70 年代以来, 在世界范围内超 过 100 个站点组织起来, 形成网络原位监测温室气 体^[4,5].目前, 全球传输模型使用原位测量结果分 析、估计、预测 CO₂ 浓度和区域交换因子.这种 原位测量能够提供长期监测结果, 具有很高的精确 度, 但是空间覆盖范围有限, 临近源和汇, 增大了传 输模型误差, 如垂直输送误差.近来, 由地基、机 载、星载光学遥感方法构成的立体化温室气体监 测手段成为研究重点.机载在线测量 CO₂ 浓度具 有很高的精度 ^[6], 但是测量时段有限.卫星遥测可 以获得全球 CO₂ 浓度时间和空间分布,能够为 CO₂ 源和汇的分析提供准确测量数据^[7-12].为了补充 和校准卫星数据,采用地基太阳吸收红外光谱仪遥 测 CO₂ 柱浓度的总碳柱观测网络 (TCCON) 被广泛 应用^[13,14].与原位测量方式相比,这种方法保留了 CO₂ 垂直输送信息.TCCON 采用高分辨傅里叶红 外光谱仪,具有很高的光通量,CO₂ 干空气柱体积 混合比 (*X*_{CO2}) 精度优于 0.25%.TCCON 仪器庞大, 需要一个特定实验室,而低分辨仪器所占用的空 间较小,操作方便,特别适合短期观测任务.同时低 分辨仪器除了能够提供 *X*_{CO2} 观测结果,还可以为 TCCON 与卫星测量结果 (低分辨)的差异分析提供 参考^[15,16].在国内,关于采用地基低分辨傅里叶红 外光谱技术实时遥测温室气体的报道很少见.

实时测量大气透过率光谱对于遥感仪器通道 选择和大气成分参数反演具有重要意义^[17].本文 在前期工作^[18-21]的基础上利用直射太阳光红外 吸收光谱技术,研制了一种地基低分辨 CO₂ 柱浓度 遥测系统,并在合肥地区进行了连续观测.根据测

*国家科技支撑计划(批准号: 2012BAJ24B02)和国家自然科学基金(批准号: 40905011, 41105022)资助的课题.

[†]通讯作者. E-mail: xuliang@aiofm.ac.cn

^{© 2013} 中国物理学会 Chinese Physical Society

量光谱研究了实测整层大气透过率的方法,并提出 了一种光谱反演算法,从实测整层大气透过率中获 得 CO₂ 柱浓度.最后,将 CO₂ 柱浓度结果与日本温 室气体卫星^[11] 观测结果进行了对比.

2 原 理

2.1 整层大气透过率

假设大气由若干平行平面层组成,如图1所示. 在某一确定的太阳位置,自动太阳跟踪器跟踪太阳, 将直射太阳辐射导入光谱仪内进行测量.在忽略天 空散射辐射影响的情况下,根据比尔 - 布格 - 朗伯 定律,在地面上所观测到的频率为 v 的直接太阳辐 射的辐照度 *Fmv* 可表示为

$$F_{mv} = F_{ov} \exp[-\varepsilon_v \cdot m(\theta)], \qquad (1)$$

其中 *F_{ov}* 为大气层顶的太阳单色辐照度, *ε_v* 为频率 *v* 的指向天顶方向的大气光学厚度, *m*(*θ*) 为沿天顶 角 *θ* 的光路上的相对大气质量. 斜程大气透过率可 表示为

$$T_{mv} = F_{mv}/F_{ov} = \exp[-\varepsilon_v \cdot m(\theta)].$$
(2)

仪器输出信号数值 P_{mv} 正比于探测器接收到的太阳辐照度. 定义对应于大气层顶的太阳辐照度 F_{ov} 的仪器测量值为 P_{ov}, 定标因子为 C_v, 则 (1) 式可改 写为

$$P_{mv} = C_{v}F_{ov}\exp[-\varepsilon_{v} \cdot m(\theta)]$$

= $P_{ov}\exp[-\varepsilon_{v} \cdot m(\theta)],$ (3)





因此,

$$\ln[P_{mv}] = \ln[P_{ov}] - \varepsilon_v \cdot m(\theta), \qquad (4)$$

$$T_{mv} = P_{mv}/P_{ov}.$$
 (5)

在大气稳定以及气溶胶含量少的天气条件下, ε_v 近似为常数.以 $m(\theta)$ 为自变量,在不同大气质量 下测量 $\ln[P_{mv}]$.根据(4)式,用最小二乘法对 $\ln[P_{mv}]$ 进行拟合,将拟合直线外推获得相对大气质量 $m(\theta)$ 为 0 时 $\ln[P_{mv}]$ 的值,即为这台仪器的 $\ln[P_{ov}]$. P_{ov} 由 太阳常数和仪器常数共同决定.实际测量中,需要 计算当天某一时刻的大气透过率时,只要把那一时 刻测量的 P_{mv} 代入(5)式,即可计算出大气透过率.

2.2 柱浓度反演方法

柱浓度反演方法就是要从测量的大气透过率 中获得温室气体柱浓度,这是一个后向过程.在前 向函数^[22]中,我们假定自变量为状态向量 *x*,指所 有与大气透过率相关的输入参数,包含 *n* 个分量; 因变量为向量 *y*^M,指测量的大气透过率,包含 *m* 个 分量,石上角 M 表示测量,如下式:

$$\boldsymbol{x} = \begin{pmatrix} x_1 & x_2 & x_3 & \cdots & x_i & \cdots & x_n \end{pmatrix}^{\mathrm{T}},$$
 (6)

$$\boldsymbol{y}^{\mathbf{M}} = \begin{pmatrix} y_1^{\mathbf{M}} & y_2^{\mathbf{M}} & y_3^{\mathbf{M}} & \cdots & y_i^{\mathbf{M}} & \cdots & y_m^{\mathbf{M}} \end{pmatrix}^{\mathbf{I}}.$$
(7)
测量必然存在误差 设误差向量 **δ** 为

 $\delta = \begin{pmatrix} \delta_1 & \delta_2 & \delta_3 & \cdots & \delta_i & \cdots & \delta_m \end{pmatrix}^{\mathrm{T}},$ (8) 则前向函数关系式为

$$\boldsymbol{y}^{\mathrm{M}} = f(\boldsymbol{x}) + \boldsymbol{\delta}. \tag{9}$$

事实上前向函数非常复杂,难以解析,一般将 其作为一种前向模型参加目标参数的计算过程.假 定晴空大气中气溶胶含量很少,由比尔 - 布格 - 朗 伯定律^[23],大气透过率可表示为

$$T(\upsilon) = \frac{I(\upsilon)}{I_0(\upsilon)} = e^{-\int_0^l \sigma(\upsilon)n(l')\,\mathrm{d}l'},\qquad(10)$$

其中, *I*₀(*v*) 为入射太阳辐射强度, *I*(*v*) 为经过大 气衰减后辐射强度, *σ*(*v*) 为大气成分的吸收截面, *n*(*l'*) 为大气吸收成分的分子数密度, *l* 为大气辐射 传输路径长度. 在模拟计算大气透过率的过程中, 需要一个描述离散的逐线积分的多层多组分模型 表达式:

$$T(\upsilon_i) = \exp\left\{-\sum_{j=1}^{100}\sum_{k}^{K}\sum_{s}^{S}\left\{\left[c_k w_{0_{k,j}}\right] \times \left[R_{s,k,j}F_{s,k,j}(\upsilon_i - \upsilon_{k,j})\right]n_j l_j\right\}\right\}, \quad (11)$$

其中, w_{0k,j} 为第 k 种气体在第 j 层大气中的先验体 积混合比 (每 1 km 为一层), c_k 为第 k 种气体先验体 积混合比比例因子, R_{s,k,j}, F_{s,k,j} 分别为第 k 种气体 的第 s 条线在第 j 层中的吸收线强和归一化线型函 数, v_{k,j} 为第 k 种气体在第 j 层中的中心波数, n_j 为 第 j 层中的分子数密度, l_j 为在第 j 层中有效辐射 程长.由于每一层大气温度压力不同, 需要分别计 算每一层每种气体不同吸收线的吸收系数. 光谱线 参数采用高分辨分子吸收数据库 (HITRAN).

在后向模型中反演气体柱浓度,采用非线性最 小二乘算法. 以每种气体的廓线比例因子 *c*_{1—*k*},频 率漂移 δ 组成状态向量 *x*,如下:

$$\boldsymbol{x} = \begin{pmatrix} c_1 & c_2 & c_3 & \cdots & c_k & \boldsymbol{\delta} \end{pmatrix}^{\mathrm{T}},$$
 (12)

以状态向量 *x* 为自变量迭代拟合,使得测量的大气透过率向量 *T^M* (分量见 (5) 式) 与数值模拟计算的大气透过率向量 *T^C* (分量见 (11) 式) 的均方根百分比误差 RMS% 最小.

$$\mathbf{RMS\%} = 100 \times \sqrt{\frac{1}{m} \sum_{i=1}^{m} \left(\mathbf{T}_{i}^{\mathrm{M}} - \mathbf{T}_{i}^{\mathrm{C}} \right)^{2}}, \qquad (13)$$

其中, m 表示光谱点数, $\left(T_i^{\mathrm{M}} - T_i^{\mathrm{C}}\right)$ 为残差.

柱浓度定义为某种气体 (如 ĆO₂) 在单位面积 上从地表到大气层顶柱体内所含的分子数.通过 (13) 式获得最小 RMS% 时的状态向量 *x*′,则第 *k* 种 气体柱浓度 (SCD) 为

$$SCD = \int_0^\infty c'_k w_{0_k}(l) n(l) \mathrm{d}l, \qquad (14)$$

 $w_{0_k}(l)$ 为第 k种气体在高度 l 处的先验体积混合比, c'_k 为状态向量 x'中第 k个分量,指的是反演获得 的先验廓线比例因子, n_i 为高度 l 处的分子数密度.

3 实验仪器

自 2011 年 4 月以来,利用自主研制的地基 痕量气体遥测系统在安徽合肥某单位楼顶连续 获取了晴天大气中的太阳光谱.该系统距离地面 约 20 m,系统如图 2 所示.

该系统安装在站房内,主要由太阳跟踪器、 傅里叶红外光谱仪、微机、微型气象站、无线传 输天线等组成.太阳跟踪器实时定位太阳并接 收由天窗进入的直射太阳光,将其导入傅里叶红 外光谱仪进行测量.红外光谱仪的光谱分辨率为 1 cm⁻¹,覆盖的波数范围为 5400—9000 cm⁻¹,探 测器为近红外电制冷 InGaAs 探测器,探测率为 8.8×10¹¹ cm·Hz⁻¹·W⁻¹. 无线数据传输天线完成 站点数据发送和远程命令接收. 微型气象站包括温 度、压力、湿度等气象参数,并利用该气象参数进 行数据分析以及决定是否启动仪器工作.



图 2 实验系统框图

4 结果与讨论

地基痕量气体遥测系统测量的直射太阳光近 红外吸收光谱如图 3 所示. 根据 2.1 节描述的方法, 由实测单光谱实时获取整层大气透过率. 图 4 为 2011 年 11 月 23 日 12 时测量的 7500—8400 cm⁻¹, 5600—6600 cm⁻¹ 两波段整层大气透过率. 图 4(a) 中箭头标示了 O₂ 吸收特征峰; 图 4(b) 中箭头标示 了 CO₂ 吸收特征峰.



图 3 实测单光谱

采用逐线积分非线性最小二乘反演算法在 CO₂ 的 6220 cm⁻¹ 带, O₂ 的 7885 cm⁻¹ 带分别反 演了 CO₂, O₂ 柱浓度. 实测透过率谱、拟合透过率 谱 (最大值归一化) 及残差谱如图 5 所示. CO₂, O₂ 的均方根百分比误差 RMS_{CO},%, RMS_O,% 分别为 0.52%, 1.34%. CO₂ 的 6220 cm⁻¹ 带包含了干扰气 体 H₂O, HDO 光谱吸收线和弱的 CH₄ 光谱吸收线, CO₂ 的 6339 cm⁻¹ 带包含了干扰气体 H₂O, HDO 光

谱吸收线, O_2 的 7885 cm⁻¹ 带包含了干扰气体 H_2O 光谱吸收线, 如表 1 所示.

气体	中心频率 (v/cm ⁻¹)	窗口宽度 (v/cm ⁻¹)	光谱区间 (υ/cm ⁻¹)	干扰气体
O ₂	7885.0	240.0	7765—8005	H ₂ O
CO_2	6220.0	80.0	6180—6260	H ₂ O, HDO, CH ₄
CO_2	6339.5	85.0	6297—6382	H ₂ O, HDO

表1 近红外气体定量分析窗口



图 4 实测整层大气透过率 (a) 7500—8400 cm⁻¹; (b) 5600—6600 cm⁻¹



图 5 实测整层大气透过率谱和拟合透过率谱及残差谱 (a) O2; (b) CO2

将柱浓度转化为干空气柱体积混合比有利于 与卫星数据产品对比.同时,对于充分混合的大气, O₂的干空气柱体积混合比应为常数 20.95%.O₂ 柱 浓度的反演结果可以作为获取总干空气柱浓度的 手段,减少了地表压力、水汽柱浓度不确定性对总 干空气柱浓度的影响.因此,由光谱反演得到 CO₂ 柱浓度之后,利用 O₂ 柱浓度作为内标函数可以获得 CO₂ 干空气柱体积混合比 X_{CO},如下:

$$X_{\rm CO_2} = \frac{C_{\rm CO_2}}{C_{\rm O_2}} \times 20.95\%,\tag{15}$$

其中, C_{CO2} 表示 CO2 柱浓度, C_{O2} 表示 O2 柱浓度.



图 6 CO₂ 干空气柱体积混合比时间序列

采用此方法可以减小系统误差以及同时出现在 C_{CO2}与C_{O2}中的相关误差.根据(15)式获得的 2012年9月25日12时到15时的X_{CO2}如图6所 示,图中圆点为32次扫描平均获得的X_{CO2}瞬时 值,横坐标表示测量时间.在此时间段内均值为 383.6×10⁻⁶,精密度优于3%,即表示X_{CO2}标准差 相对于平均值的变化量小于3%.同日,日本温室 气体观测卫星(GOSAT)在13时31分过境本系统 所在站点区域,测得距离本站点约100 km,东经 117.5°, 北纬 32.3° 处的 X_{CO2} 为 386.8×10⁻⁶. 在此时间点前后各一个半小时内本系统遥测的 X_{CO2} 平均值即图 6 中所测瞬时值的平均值为 383.6×10⁻⁶, 与卫星观测结果的偏差小于 1%. 这种偏差主要由于两种测量方式差异引起, 特别是两种测量方式的时空差别.

5 结论

本文介绍了一种温室气体柱浓度地基遥测系统,并利用该系统在合肥地区进行了连续观测,实时获取整层大气透过率.研究了一种逐线积分非线性最小二乘光谱反演算法,并利用该方法从整层大气透过率中反演了 CO₂ 柱浓度和 O₂ 柱浓度为内标函数获得了 CO₂ 干空气柱体积混合比,精密度优于 3%. 2012 年 9 月 25 日 12 时到 15 时本系统测量的 *X*CO₂ 均值与此时段过境本站点区域的日本温室气体卫星观测结果偏差小于 1%. 该系统和方法是一种有效的温室气体遥测系统和方法.

- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) 2007 Climate Change 2007: the Physical Science Basis (Geneva: IPCC Secretariat) p2
- [2] Keeling C D, Chin J F S, Whorf T P 1996 Nature 382 146
- [3] Etheridge D M, Steele L P, Francey R J, Langenfelds R L 1998 J. Geophys. Res. 103 15979
- [4] Cunnold D M, Steele L P, Fraser P J, Simmonds P G, Prinn R G, Weiss R F, Porter L W, O'Doherty S, Langenfelds R L, Krummel P B, Wang H J, Emmons L, Tie X X, Dlugokencky E J 2002 J. Geophys. Res. 107 4225
- [5] Hofmann D J, Butler J H, Dlugokencky E J, Elkins J W, Masarie K, Montzka S A, Tans P 2006 *Tellus* B 58 614
- [6] Chen H, Winderlich J, Gerbig C, Hoefer A, Rella C W, Crosson E R, van Pelt A D, Steinbach J, Kolle O, Beck V, Daube B C, Gottlieb E W, Chow V Y, Santoni G W, Wofsy S C 2010 Atmos. Meas. Tech. 3 375
- [7] Saitoh N, Touno M, Hayashida S, Imasu R, Shiomi K, Yokota T, Yoshida Y, Machida T, Matsueda H, Sawa Y 2012 SOLA 8 145
- [8] Crisp D, Atlas R M, Breon F M, Brown L R, Burrows J P, Ciais P, Connor B J, Doney S C, Fung I Y, Jacob D J, Miller C E, O'Brien D, Pawson S, Randerson J T, Rayner P, Salawitch R J, Sander S P, Sen B, Stephens G L, Tans P P, Toon G C, Wennberg P O, Wofsy S C, Yung Y L, Kuang Z, Chudasama B, Sprague G, Weiss B, Pollock R, Kenyon D, Schroll S 2004 Adv. Space Res. 34 700
- [9] Frankenberg C, Platt U, Wagner T 2005 Atmos. Chem. Phys. 5 9
- [10] Bosch H, Toon G C, Sen B, Washenfelder R A, Wennberg P O, Buchwitz M, Beek R de, Burrows J P, Crisp D, Christi M, Connor B J, Natraj V, Yung Y L 2006 J. Geophys. Res. 111 23302
- [11] Hamazaki T, Kaneko Y, Kuze A, Kondo K 2005 SPIE 5659 73
- [12] Fu D J, Sung K, Boone C D, Walker K A, Bernath P F 2008 J. Quant.

Spectrosc. Radiat. Transfer 109 2219

- [13] Wunch D, Toon G C, Blavier J F L, Washenfelder R A, Notholt J, Connor B, Griffith D, Wennberg P O 2011 Philos. T.R. Soc. A 369 247
- [14] Wunch D, Toon G C, Wennberg P O, Wofsy S C, Stephens B B, Fischer M L, Uchino O, Abshire J B, Bernath P, Biraud S C, Blavier J F L, Boone C, Bowman K P, Browell E V, Campos T, Connor B J, Daube B C, Deutscher N M, Diao M, Elkins J W, Gerbig C, Gottlieb E, Griffith D W T, Hurst D F, Jimnez R, Keppel-Aleks G, Kort E A, Macatangay R, Machida T, Matsueda H, Moore F, Morino I, Park S, Robinson J, Roehl C M, Sawa Y, Sherlock V, Sweeney C, Tanaka T, Zondlo M A 2010 Atmos. Meas. Tech. **3** 248
- [15] Petri C, Warneke T, Jones N, Ridder T, Messerschmidt J, Weinzierl T, Geibel M, Notholt J 2012 Atmos. Meas. Tech. Discuss 5 245
- [16] Gisi M, Hase F, Dohe S, Blumenstock T, Simon A, Keens A 2012 Atmos. Meas. Tech. 5 2969
- [17] Guo R P, Zhan J, Rao R Z 2006 Chin. J. Quan. Electr. 23 738 (in Chinese) [郭瑞鹏, 詹杰, 饶瑞中 2006 量子电子学报 23 738]
- [18] Jin L, Gao M G, Liu W Q, Lu Y H, Zhang Y J, Wang Y P, Zhang T S, Xu L, Liu Z M, Chen J 2010 Spectrosc. Spect. Anal. 30 1478 (in Chinese) [金岭, 高闽光, 刘文清, 陆亦怀, 张玉钧, 王亚萍, 张天舒, 徐亮, 刘志明, 陈军 2010 光谱学与光谱分析 30 1478]
- [19] Li A, Xie P H, Liu C, Liu J G, Liu W Q 2007 Chin. Phys. Lett. 24 2859
- [20] Wang Y, Xie P H, Li A, Zeng Y, Xu J, Si F Q 2012 Acta Phys. Sin. 61 114209 (in Chinese) [王杨, 谢品华, 李昂, 曾议, 徐晋, 司福祺 2012 物理学报 61 114209]
- [21] Xu J, Xie P H, Si F Q, Li A, Liu W Q 2012 Acta Phys. Sin. 61 024204 (in Chinese) [徐晋, 谢品华, 司福祺, 李昂, 刘文清 2012 物理学报 61 024204]

[22] Rodgers C D 2000 Inverse Methods for Atmospheric Sounding: Theory and Practice (1st Ed.) (New Jersey: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.) p13 L, Wang Y P, Chen J 2010 Acta Phys. Sin. 59 5399 (in Chinese) [刘志明, 刘文清, 高闽光, 童晶晶, 张天舒, 徐亮, 魏秀丽, 金岭, 王亚萍, 陈军 2010 物理学报 59 5399]

[23] Liu Z M, Liu W Q, Gao M G, Tong J J, Zhang T S, Xu L, Wei X L, Jin

Study on remote sensing of carbon dioxide column concentration in the atmosphere by direct-sun infrared absorption spectroscopy*

Cheng Si-Yang Xu Liang[†] Gao Min-Guang Jin Ling Li Sheng Feng Shu-Xiang Liu Jian-Guo Liu Wen-Qing

(Key Laboratory of Environment Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China) (Received 27 November 2012; revised manuscript received 25 February 2013)

Abstract

The concentration of carbon dioxide in the atmosphere has been increasing continuously. This is a big concern with respect to the environment and climate changes and so on. A kind of ground-based low-resolution remote sensing system and a real-time spectral inversion method are presented for the real-time remote sensing column concentration of carbon dioxide. Based on continuous observation of this system in Hefei, the total atmospheric transmittance is real-timely obtained from the solar absorption spectrum. The column concentrations of carbon dioxide and oxygen are inversed from total atmospheric transmittance by line-by-line nonlinear least squares spectral inversion algorithm. The column concentration of oxygen is used as internal standard function to obtain the column average volume mixing ratio of carbon dioxide in total dry air column, and the precision is better than 3%. The average volume mixing ratio of carbon dioxide in total 5:00 on September 25, 2012, is compared with observation results by Japanese greenhouse-gases satellite over the site in this period, showing that the relative deviation is less than 1%. Obviously, it is an effective way to measure greenhouse gases concentration with high precision and accuracy.

Keywords: infrared absorption spectroscopy, remote sensing, carbon dioxide, column concentration

PACS: 42.68.Ca, 93.85.Bc, 92.60.Sz, 92.70.Mn

DOI: 10.7498/aps.62.124206

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

^{*} Project supported by the National Key Technology Research and Development Program of the Ministry of Science and Technology of China (Grant No. 2012BAJ24B02) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 40905011, 41105022).