

地基高分辨率傅里叶变换红外光谱反演环境大气中的 $\text{CH}_4$ 浓度变化

田园 孙友文 谢品华 刘诚 刘文清 刘建国 李昂 胡仁志 王薇 曾议

Observation of ambient  $\text{CH}_4$  variations using ground-based high resolution Fourier transform solar spectrometry

Tian Yuan Sun You-Wen Xie Pin-Hua Liu Cheng Liu Wen-Qing Liu Jian-Guo Li Ang Hu Ren-Zhi Wang Wei Zeng Yi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 070704 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.070704

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.070704>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I7>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

多轴差分吸收光谱技术的云和气溶胶类型鉴别方法研究

Research of classification of cloud and aerosol using multi-axis differential optical absorption spectroscopy

物理学报.2014, 63(11): 110708 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.110708>

二极管激光腔衰荡光谱测量大气 $\text{NO}_3$ 自由基

Diode laser cavity ring-down spectroscopy for atmospheric  $\text{NO}_3$  radical measurement

物理学报.2014, 63(11): 110707 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.110707>

多轴差分吸收光谱技术测量 $\text{NO}_2$ 对流层垂直分布及垂直柱浓度

Measuring tropospheric vertical distribution and vertical column density of  $\text{NO}_2$  by multi-axis differential optical absorption spectroscopy

物理学报.2013, 62(20): 200705 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.200705>

基于光声光谱技术的 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 气体分析仪研究

Gas measurement system of  $\text{NO}$  and  $\text{NO}_2$  based on photoacoustic spectroscopy

物理学报.2013, 62(20): 200704 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.200704>

多轴差分吸收光谱技术反演气溶胶消光系数垂直廓线

Retrieving vertical profile of aerosol extinction by multi-axis differential optical absorption spectroscopy

物理学报.2013, 62(18): 180705 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.180705>

# 地基高分辨率傅里叶变换红外光谱反演环境 大气中的CH<sub>4</sub>浓度变化\*

田园<sup>1)</sup> 孙友文<sup>1)†</sup> 谢品华<sup>1)2)</sup> 刘诚<sup>2)</sup> 刘文清<sup>1)2)</sup> 刘建国<sup>1)2)</sup>  
李昂<sup>1)</sup> 胡仁志<sup>1)</sup> 王薇<sup>1)</sup> 曾议<sup>1)</sup>

1)(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)

2)(中国科学技术大学环境光学学院, 合肥 230031)

(2014年12月9日收到; 2015年1月13日收到修改稿)

CH<sub>4</sub>在大气中的浓度较低(~1.8 ppmv)且混合较为均匀,不同区域浓度差较小,其在大气中微量变化的精确观测对反演技术提出了很高要求.基于高分辨率(0.02 cm<sup>-1</sup>)傅里叶变换直射太阳光谱,研究一种高精度、大尺度的CH<sub>4</sub>浓度反演方法,高灵敏度地观测CH<sub>4</sub>在大气强背景下的浓度变化.先利用先验参数实现测量光谱的准确建模,再采用非线性最小二乘光谱拟合和非线性逐次迭代相结合的方法反演CH<sub>4</sub>的垂直柱浓度(vertical column density, VCD),并以7885 cm<sup>-1</sup> O<sub>2</sub>吸收窗口为参考,反演CH<sub>4</sub>的柱平均干空气混合比浓度(column-averaged dry air mixing ratios) XCH<sub>4</sub>. CH<sub>4</sub> VCD和XCH<sub>4</sub>拟合误差均小于1%,且绝大多数XCH<sub>4</sub>反演值均位于Total Carbon Column Observing Network (TCCON)规定的<0.5%区间内.基于典型的日观测值,研究了CH<sub>4</sub>浓度的日变化规律,CH<sub>4</sub> VCD随时间变化而减少,XCH<sub>4</sub>的日变化量小于0.02 ppmv.

**关键词:** 傅里叶变换光谱, 光学测量技术, 温室气体, 甲烷

**PACS:** 07.88.+y, 42.87.-d, 42.72.Ai, 33.20.Ea

**DOI:** 10.7498/aps.64.070704

## 1 引言

温室气体导致的温室效应会产生一系列环境和经济问题,对人类的生存环境和生活水平产生严重影响<sup>[1]</sup>.此外,实现温室气体的高精度观测,精确地记录其在环境大气中的浓度变化规律,能为未来气候变化的预测提供实验依据或参考,具有重要意义<sup>[1,2]</sup>.

CO<sub>2</sub>和CH<sub>4</sub>都是非常重要的温室气体,一直以来都是国内外研究者的研究热点和大多数国家的重点监测对象<sup>[3,4]</sup>.但国内外对CO<sub>2</sub>研究的成熟度和广泛度要明显大于CH<sub>4</sub>,一方面在于环境大气中CO<sub>2</sub>的含量远高于CH<sub>4</sub>(CO<sub>2</sub>约380 ppmv,

CH<sub>4</sub>约1.8 ppmv),使得CO<sub>2</sub>对全球升温的贡献百分比更大(约占55%),人们的关注度更高<sup>[5,6]</sup>;另一方面在于CO<sub>2</sub>对光谱仪分辨率的敏感性低于CH<sub>4</sub>.尽管大气中CH<sub>4</sub>的含量和排放通量远小于CO<sub>2</sub>,但其在全球辐射平衡中扮演着非常重要的角色,单个CH<sub>4</sub>分子的全球变暖潜能值(global warming potential, GWP)是CO<sub>2</sub>的43倍,是目前和未来全球变暖最大的影响因素之一.虽然CH<sub>4</sub>的含量较少,但其在大气中混合较为均匀,不同区域浓度差别较小,例如,南北半球对流层大气中CH<sub>4</sub>含量的最大差异不足40 ppbv,最大波动幅度<3%,精确测量大气中CH<sub>4</sub>的浓度变化一直是一个挑战<sup>[7]</sup>.国际上,隶属于全球大气成分变化

\* 国家自然科学基金(批准号: 41275038)、中国科学院重点部署项目(批准号: KJZD-EW-TZ-G06)、国家高技术研究发展计划(863计划)(批准号: 2014AA06A508, 2014AA06A511)、安徽省科技攻关项目(批准号: 1301022083)和安徽省自然科学基金(批准号: 1308085QF124)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ywsun@aiofm.ac.cn

探测网 (Network for the Detection of Atmospheric Composition Change, NDACC) 的总碳柱观测网 TCCON, 所有站点都借助高分辨率傅里叶变换光谱仪记录的直射太阳光谱反演环境大气中的 CH<sub>4</sub> 浓度变化 [8]. 我国这方面研究仍处于起步阶段, 由于缺乏利用地基高分辨率吸收光谱高精度反演温室气体浓度的技术手段或反演技术不成熟, 目前国内还没有 TCCON 认可的地面观测站点, 即缺乏国际上认可的高精度 CH<sub>4</sub> 地面观测数据 [9,10].

基于高分辨率傅里叶变换直射太阳光谱, 研究一种高精度、大尺度的 CH<sub>4</sub> 浓度反演方法, 高精度地观测 CH<sub>4</sub> 在大气强背景下的少量变化, 并对中国合肥地区的初步反演结果及误差来源进行了分析. 论文的开展对准确掌握区域大气 CH<sub>4</sub> 的源汇信息、波动规律和预测 CH<sub>4</sub> 浓度未来变化趋势具有一定指导意义, 能为高分辨率傅里叶变换光谱技术用于其他非 CO<sub>2</sub> 温室气体 (N<sub>2</sub>O, HFCs, PFCs, SF<sub>6</sub>) 的高精度观测提供基础.

## 2 基本原理

CH<sub>4</sub> 浓度反演包括 CH<sub>4</sub> VCD 反演和 XCH<sub>4</sub> 反演两部分. CH<sub>4</sub> VCD 反演基于加州理工学院 JPL (Jet Propulsion Laboratory) 实验室开发的 GFIT 反演算法 [11]. GFIT 算法实现了非线性最小二乘光谱拟合和非线性逐次迭代的有效结合, 是 TCCON 观测网的标准反演算法. 简言之, GFIT 算法将先验廓线乘以一定的定标因子代入前向模型计算, 获得模拟光谱, 然后利用非线性最小二乘法通过迭代实现模拟光谱与测量光谱的最优光谱拟合, 获得待测气体的廓线定标系数; 待测气体廓线定标系数乘以建模过程中使用的先验廓线, 得到与所记录直射太阳光谱相对应的廓线真值; 廓线真值沿整层大气积分后得到大气中待测气体的柱浓度. GFIT 拟合一个光谱区间时, 通过调整变量  $\alpha, \beta, \delta, x_1, x_2, x_3$  等参数, 使以下量达到最小来实现最优光谱拟合:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{NM} \frac{(\mathbf{Y}_i^M - \mathbf{Y}^C(\alpha, \beta, V_i + \delta, x_1, x_2, x_3 \cdots))^2}{\delta_i^2}, \quad (1)$$

其中,  $\mathbf{Y}^M$  为测量光谱强度矢量,  $\mathbf{Y}^C$  为计算光谱 (或称模拟光谱) 强度矢量,  $\delta_i$  为  $\mathbf{Y}_i^M$  第  $i$  个元素值的不确定度.  $\mathbf{Y}^C$  称为前向模型, 可表示为

$$\mathbf{Y}_i^C = (\alpha + \beta \{v_i - \bar{v}\}) \cdot \sum_j \text{ILS}(v_i + \delta - v_j)$$

$$\cdot T^C(v_j, x_1, x_2, x_3 \cdots), \quad (2)$$

其中,  $\alpha$  为连续吸收体的水平分量,  $\beta$  为连续吸收体的倾斜分量,  $\delta$  为频移量, 向量  $\mathbf{x}$  为不同气体或同位素的定标因子. 等式中的叠加部分为大气透射率  $T^C$  和仪器函数 (instrumental line shape, ILS) 的卷积.  $v_j$  是逐线积分计算得到的原始光谱间隔, 而  $v_i$  是测量光谱的频率间隔.

当反演出 CH<sub>4</sub> VCD 之后, 将反演的柱浓度除以干空气柱总量即可转换成 XCH<sub>4</sub> [12]. 转换过程中需要借助于同条光谱反演出 O<sub>2</sub> VCD, 主要通过如下三个公式计算得到:

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{\text{column}_{\text{CH}_4}}{\text{column dry air}}, \quad (3)$$

$$\text{column dry air} = \frac{\text{column}_{\text{O}_2}}{0.2095}, \quad (4)$$

$$X_{\text{CH}_4} = 0.2095 \frac{\text{column}_{\text{CH}_4}}{\text{column}_{\text{O}_2}}, \quad (5)$$

其中, XCH<sub>4</sub> 表示 CH<sub>4</sub> 的柱平均干空气混合比浓度, column<sub>CH<sub>4</sub></sub> 和 column<sub>O<sub>2</sub></sub> 分别表示 CH<sub>4</sub> 和 O<sub>2</sub> 的垂直柱浓度. 这种方法可减少表面压力变化对柱浓度的影响, 同时通过相除的方法还能抵消系统大部分固有噪声, 提高 XCH<sub>4</sub> 反演精度 [13-15].

## 3 实验装置

采用 Bruker Optics 公司的高分辨率傅里叶变换光谱仪 IFS125HR 和太阳追踪仪 Solar Tracker-A 547 获得地基高分辨率 CH<sub>4</sub> 近红外吸收光谱. 系统实物装置图和日常光谱采集原理图分别如图 1 和图 2 所示. 使用的 IFS125HR 共有 9 节动镜光学腔, 分辨率可调, 最大光程差为 930 cm, 最高分辨率可

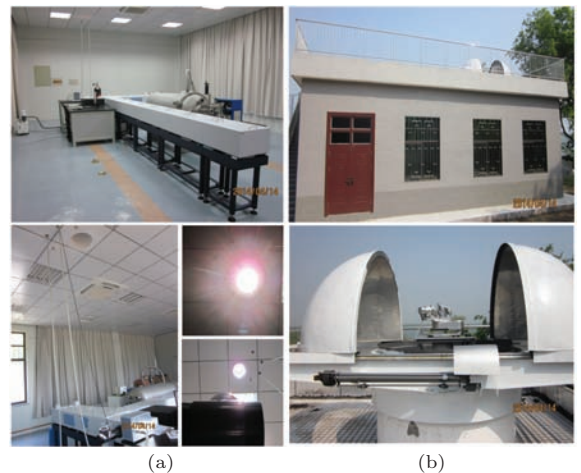


图 1 系统实物装置图 (a) 室内部分; (b) 室外部分

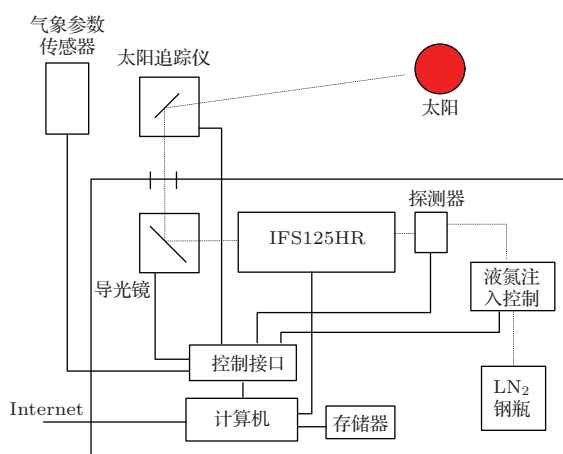


图2 IFS125HR 直射太阳光谱日常采集原理框图

达  $0.00096\text{ cm}^{-1}$ ; 共 5 个探测器, 可实现  $420\text{--}40000\text{ cm}^{-1}$  ( $0.25\text{--}24\text{ }\mu\text{m}$ ) 的宽光谱覆盖. 大气成分观测时, 由于环境气压和温度的展宽效应, 气体吸收截面都呈现了一定的线宽. 因此本研究不使用最高分辨率来观测  $\text{CH}_4$ , 而是将分辨率设置为可精确分辨  $\text{CH}_4$  反演波段内的每条吸收线即可, 如此既能提高光谱采集速度和光谱建模速度, 又不影响观测精度. 运行 3 节动镜光学腔, 光谱分辨率设置为  $0.02\text{ cm}^{-1}$ , 此分辨率足以分辨

$\text{CH}_4$  反演波段内的每一条吸收谱线和干扰谱线. 另外, 只使用 InSb 探测器实现  $3900\text{--}15500\text{ cm}^{-1}$  的光谱采集. InSb 探测器使用液氮制冷, 同时用于  $\text{CH}_4$  VCD 和  $\text{O}_2$  VCD 反演, 并将  $\text{CH}_4$  VCD 转换为  $X\text{CH}_4$ . 太阳追踪仪具有 CamTracker 功能 (光谱仪内置照相机, 连续对太阳光斑和光阑拍照, 使两者影像在彼此中心), 太阳的追踪误差小于  $0.01^\circ$ .

## 4 实验与结果分析

### 4.1 光谱采集

测量地点位于合肥市西郊科学岛, 仪器安装在中国科学院安徽光学精密机械研究所外场实验综合观测场, 经度:  $117.17000^\circ\text{E}$ , 纬度:  $31.90400^\circ\text{N}$ , IFS125HR 光谱仪海拔 29 m, 太阳追踪仪海拔 35 m, 太阳追踪仪第一面反射镜至 IFS125HR 入口反射镜的距离为 6 m, 光谱记录时间与 UTC 标准时间一致. 选择太阳有足够光强且天气晴朗无云的白天采集高分辨率的直射太阳光谱. 光谱分辨率设置为  $0.02\text{ cm}^{-1}$ , 为避免探测器饱和, 采用直径最小的入射光阑  $\phi = 0.5\text{ mm}$  并在探测器前加衰减片. 直射太阳光谱日常采集流程图详见图 3.

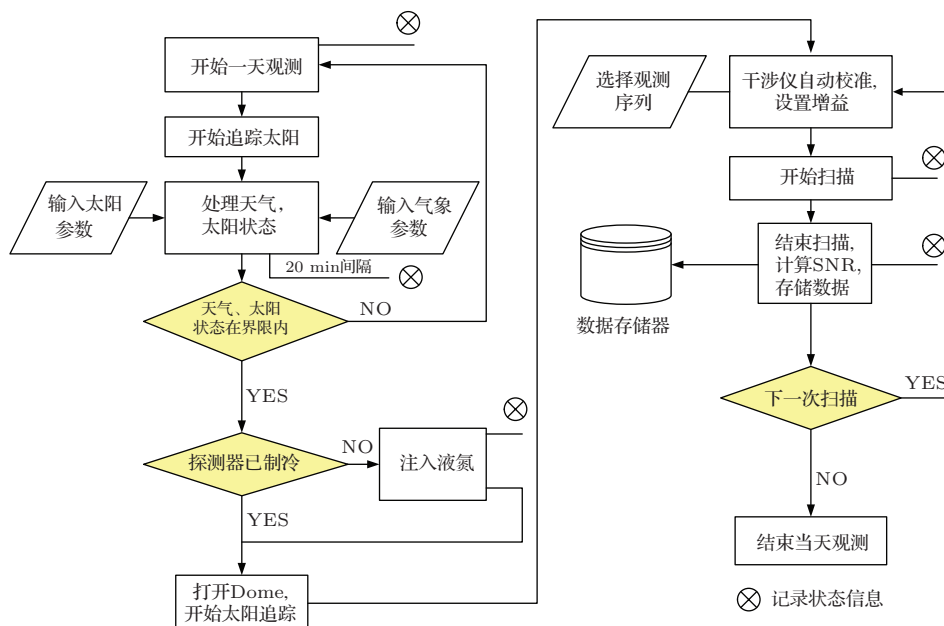


图3 直射太阳光谱日常采集流程图

### 4.2 模型参数确定

在进行 GFIT 非线性最小二乘迭代拟合之前, 需要实现测量光谱的建模. 对于国际上典型的 TC-

CON 观测站点, 为了从采集的高分辨率直射太阳光谱中高精度地反演出温室气体的浓度, 光谱建模过程中除了考虑经纬度、海拔高度, 先验温、湿、压等参数之外, 还需要考虑站点附近实时的高精度温



度、湿度、压强、风速、风向等气象参数. 另外, 由于定标误差对高分辨率光谱仪的影响较大, 还需要采用低压的HCl校准池分析光谱仪在光谱采集期间的波长定标误差、调制效率和相位偏差, 以确保仪器具有良好的光学准直<sup>[16-19]</sup>. 由于光谱采集过程中, 没有实时保存温、湿、压参数, 且没有HCl校准池. 针对本研究的实际情况, 模型计算过程中作如下假设:

1) 由于光谱采集过程中IFS125HR光谱仪内部处于真空状态, 实验室内恒温空调设置为24 °C, 抽湿机设置为60%. 故仪器内部温度 $T_{inside}$ 假设恒定值24 °C, 内部压强 $P_{inside}$ 假设恒定值1 mbar (1 bar =  $10^5$  Pa), 内部相对湿度 $H_{inside}$ 假设恒定值1%; 仪器外部温度(即实验室温度) $T_{outside}$ 假设恒定值24 °C, 外部压强 $P_{outside}$ 假设恒定值1标准大气压1024 mbar, 外部相对湿度 $H_{outside}$ 假设恒

定值60%.

2) 由于仪器短期内的漂移量不大, 忽略仪器漂移的影响, 即假定仪器光学准直良好.

另外, 先验廓线参数选择NOAA NCEP (National Center for Environmental Prediction) 在(117.85000°E, 31.90400°N)的每日观测数据. 由于光谱记录时间与UTC标准时间一致, 模型计算过程中不进行时间修正, 由于热辐射在近红外波段可以忽略的, 不考虑大气热辐射影响. 由于模型计算过程中, 没有考虑云层和气溶胶的影响, 与其他TCCON站点一样, 计算过程中太阳光强相对波动阈值设置为5%, 即如果采集光谱的直流分量相对变化幅度超过5%, 该条光谱将被剔除, 由于反演对象为太阳有足够光强且天气晴朗无云的直射太阳光谱, 这种模型假定是合理的. 模型计算过程中所采用的建模参数如表1所示.

表1 高分辨率太阳光谱模型计算参数

|                       |                      |                         |  |
|-----------------------|----------------------|-------------------------|--|
| 模拟高度/km               | 70                   | 大气分层                    | 71层  |
| 温、压、湿廓线               | NCEP                 | 先验气体廓线                  | NCEP   |
| 时间                    | 光谱采集的UTC时间           | 气体干扰                    | CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> O |
| 模拟波段/cm <sup>-1</sup> | 4000—15000           | 积分方式                    | Line-by-Line   |
| 积分间隔/ $\nu$           | $0.6 \times 10^{-6}$ | 光谱仪分辨率/cm <sup>-1</sup> | 0.02   |
| 追踪仪相对高度/m             | 6                    | 仪器线型                    | 洛伦兹  |
| 经纬度                   | 31.904°N, 117.17°E   | 仪器外部压强/mbar             | 1024   |
| 气溶胶存在                 | 否                    | 仪器外部温度                  | 24 °C  |
| 云层存在                  | 否                    | 仪器外部湿度                  | 60%  |
| SZA                   | 与记录角度一致              | 仪器内部压强/mbar             | 1  |
| 追踪仪海拔/km              | 0.035                | 仪器内部温度/°C               | 23   |
| 风速、风向                 | 0                    | 仪器内部湿度/%                | 1  |
| 大气热辐射                 | 否                    | 太阳光强相对波动阈值/%            | < 5  |

### 4.3 浓度反演及结果分析

对2014年7月9日至2014年10月9日期间保存的高分辨率直射太阳光谱进行了反演. 去掉饱和光谱、信噪比小于500以及太阳强度相对变化幅度超过5%的光谱(主要来自云层或气溶胶的影响), 剩余光谱皆视为满足天气晴朗无云条件. 对

这部分光谱同时采用5938 cm<sup>-1</sup>, 6002 cm<sup>-1</sup> 和6076 cm<sup>-1</sup>三个窗口进行CH<sub>4</sub>反演, 最终结果取三个窗口的平均值, 这种处理方法能减少部分系统误差, 提高CH<sub>4</sub>的反演精度. 另外, 采用7885 cm<sup>-1</sup>窗口反演O<sub>2</sub>, 用于将CH<sub>4</sub> VCD转化为XCH<sub>4</sub>, 每个窗口的详细信息如表2所示.

表2 CH<sub>4</sub>拟合窗口参数

| 序号 | 窗口/cm <sup>-1</sup> | 窗口宽度/cm <sup>-1</sup> | 拟合气体  |
|----|---------------------|-----------------------|---|
| 1  | 5938                | 116.00                | CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, N <sub>2</sub> O                |
| 2  | 6002                | 11.1                  | CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, N <sub>2</sub> O                |
| 3  | 6076                | 138                   | CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, N <sub>2</sub> O                |
| 4  | 7885                | 116                   | O <sub>2</sub> , <sup>0</sup> O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, HF |

图4,图5和图6分别为同一条光谱在  $5938\text{ cm}^{-1}$ ,  $6002\text{ cm}^{-1}$  和  $6076\text{ cm}^{-1}$  三个窗口的  $\text{CH}_4$  GFIT拟合示例, 光谱采集时间为格林威治

时间2014年8月21日1点11分(即北京时间9点11分), 太阳天顶角为  $26.535^\circ$ . 图中  $T_m$  和  $T_c$  分别表示测量光谱和模拟计算光谱,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$

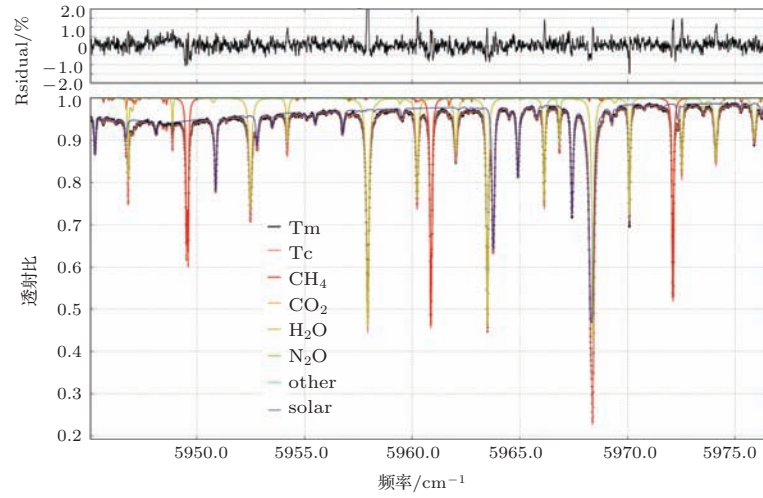


图4 (网刊彩色) 2014年8月21日1点11分(UTC)所采集光谱  $5938\text{ cm}^{-1}$  波段的  $\text{CH}_4$  光谱拟合示例

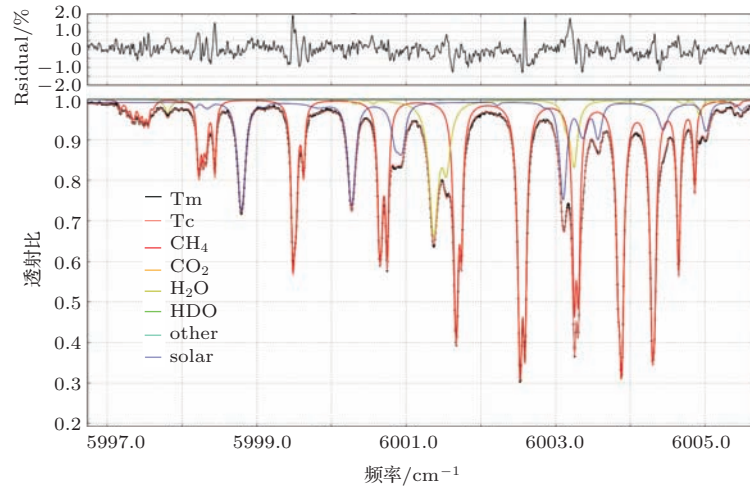


图5 (网刊彩色) 2014年8月21日1点11分(UTC)所采集光谱  $6002\text{ cm}^{-1}$  波段的  $\text{CH}_4$  光谱拟合示例

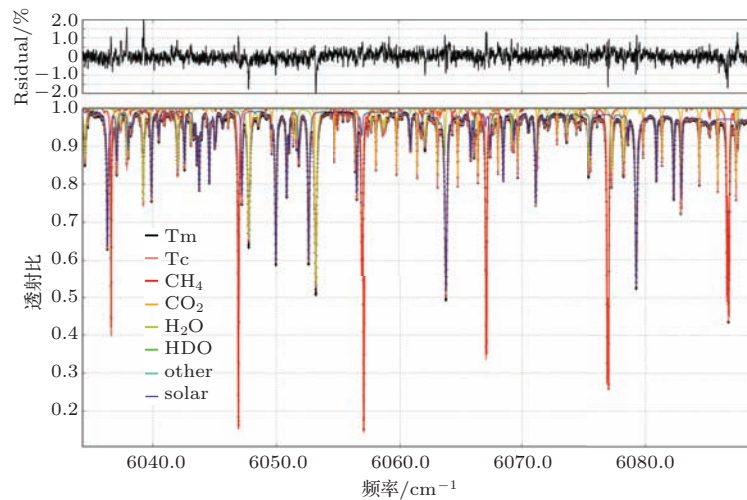


图6 (网刊彩色) 2014年8月21日1点11分(UTC)所采集光谱  $6076\text{ cm}^{-1}$  波段的  $\text{CH}_4$  光谱拟合示例

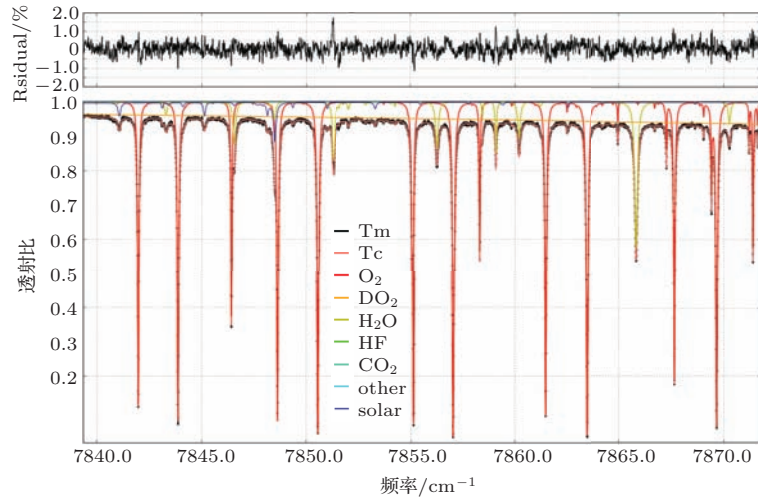


图7 (网刊彩色) 2014年8月21日1点11分(UTC)所采集光谱7885 cm<sup>-1</sup>波段的O<sub>2</sub>光谱拟合示例

和Solar分别表示CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O和太阳夫琅禾费光谱的拟合, other表示拟合残差. 图4, 图5和图6三个窗口的绝大多数拟合残差均小于0.5%, 平均值分别为0.3699%, 0.3773%和0.2827%. 图7为同一条光谱在7885 cm<sup>-1</sup>窗口的O<sub>2</sub> GFIT拟合示例, 绝大多数拟合残差均小于0.5%, 平均值分别为0.3086%. 拟合残差主要来源于未知成分的吸收结构和系统噪声, 包括电子噪声、采集噪声、测量光谱不同光谱结构所产生的噪声、扫描动镜的波动噪声等等 [20,21].

图8为由5938 cm<sup>-1</sup>, 6002 cm<sup>-1</sup>和6076 cm<sup>-1</sup>三个窗口反演值平均后获得的2014年7月9日至2014年10月9日的CH<sub>4</sub> VCD时间序列, 拟合误差

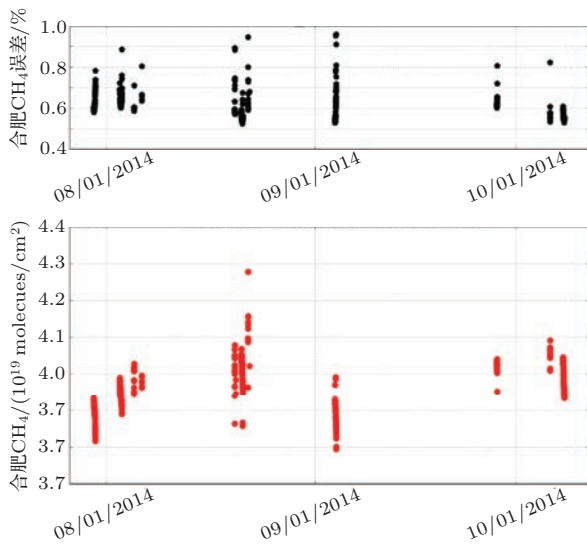


图8 由5938 cm<sup>-1</sup>, 6002 cm<sup>-1</sup>和6076 cm<sup>-1</sup>三个窗口平均获得的2014年7月9日至2014年10月9日的CH<sub>4</sub> VCD时间序列

均小于1%, 反演期间内的CH<sub>4</sub> VCD位于(3.8—4.3)×10<sup>19</sup> molecules/cm<sup>2</sup>之间. 图8为由7885 cm<sup>-1</sup>窗口反演得到的同时间段内O<sub>2</sub> VCD的时间序列, 拟合误差均小于1%, 反演期间内的O<sub>2</sub> VCD位于(4.4—4.7)×10<sup>24</sup> molecules/cm<sup>2</sup>之间. 图10为由CH<sub>4</sub> VCD和O<sub>2</sub> VCD计算得到的2014年7月9日至2014年10月9日期间的XCH<sub>4</sub>时间序列, 由于通过相除的方法可以抵消CH<sub>4</sub>和O<sub>2</sub>窗口内大部分共有系统误差(例如零点补偿, 太阳指向误差等), XCH<sub>4</sub>拟合误差得到了明显改善, 绝大部分均满足TCCON < 0.5%的阈值要求.

另外, 选取反演结果最理想的一天观测数据对CH<sub>4</sub> VCD和XCH<sub>4</sub>的日变化趋势进行了研究. 图11为由5938 cm<sup>-1</sup>, 6002 cm<sup>-1</sup>和6076 cm<sup>-1</sup>

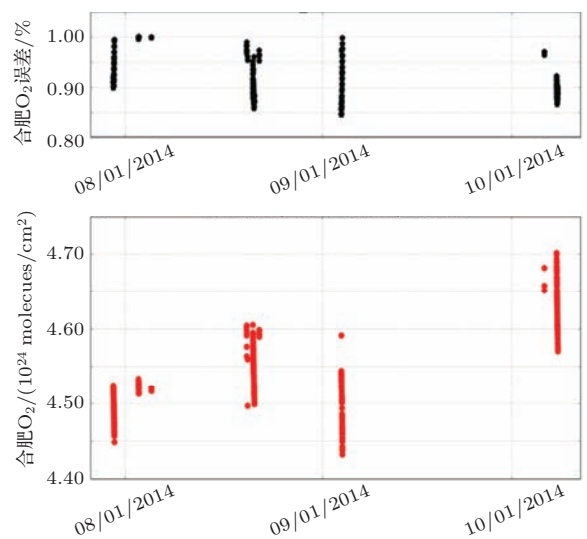


图9 由7885 cm<sup>-1</sup>窗口反演获得的2014年7月9日至2014年10月9日的O<sub>2</sub>VCD时间序列

三个窗口反演值平均后获得的2014年10月8日的CH<sub>4</sub> VCD时间序列, 拟合误差均小于0.65%,

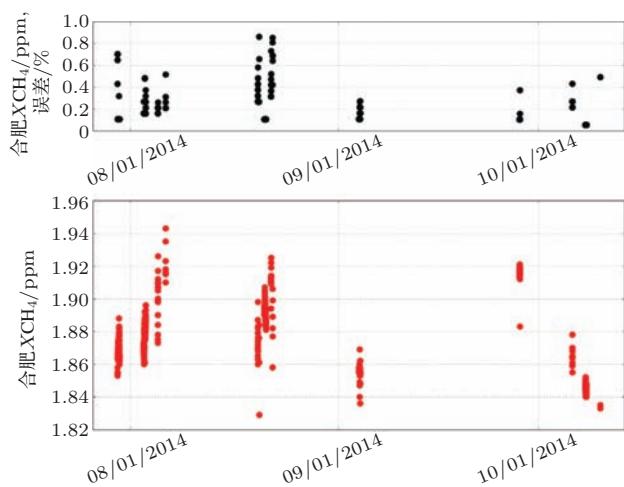


图10 由CH<sub>4</sub> VCD和O<sub>2</sub> VCD计算得到的2014年7月9日至2014年10月9日的CH<sub>4</sub> VMR时间序列

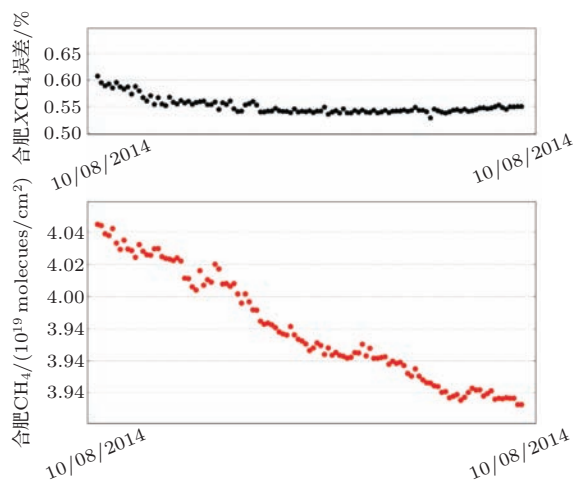


图11 由5938 cm<sup>-1</sup>, 6002 cm<sup>-1</sup>和6076 cm<sup>-1</sup>三个窗口反演值平均获得的2014年10月8日的CH<sub>4</sub> VCD时间序列

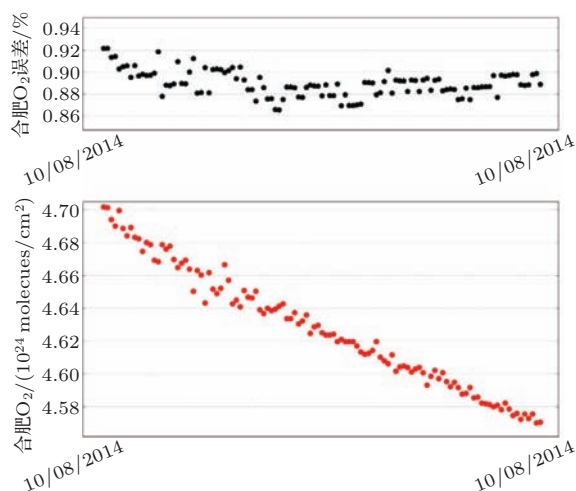


图12 由7885 cm<sup>-1</sup>窗口反演获得的2014年10月8日的O<sub>2</sub> VCD时间序列

一天内的CH<sub>4</sub> VCD位于(3.92—4.06) × 10<sup>19</sup> molecules/cm<sup>2</sup>之间, 呈现随时间而减少的变化趋势. 图12为同一天内由7885 cm<sup>-1</sup>窗口反演得到的O<sub>2</sub> VCD时间序列, 拟合误差均小于0.92%, 一天内的O<sub>2</sub> VCD位于(4.56—4.7) × 10<sup>24</sup> molecules/cm<sup>2</sup>之间, 同样呈现随时间而减少的变化趋势. 图13为由CH<sub>4</sub> VCD和O<sub>2</sub> VCD计算得到的这一天XCH<sub>4</sub>的时间序列, 拟合误差均小于0.1%. 此精度足以分辨XCH<sub>4</sub>的日变化量, 图中显示XCH<sub>4</sub>的日变化量小于0.02 ppm.

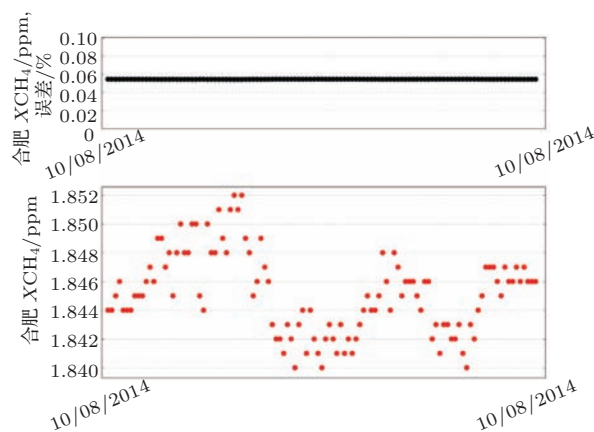


图13 由CH<sub>4</sub> VCD和O<sub>2</sub> VCD计算得到的2014年10月8日的CH<sub>4</sub> VMR时间序列

## 5 结论及展望

CH<sub>4</sub>作为最主要的非CO<sub>2</sub>温室气体, 其在大气中浓度变化的高精度观测对精确掌握其源汇信息和预期其未来变化趋势都具有重要意义. 然而, 由于我国缺乏利用地基高分辨率吸收光谱高精度反演温室气体浓度的技术手段或反演技术不成熟, 目前国内缺乏国际上认可的高精度CH<sub>4</sub>地面观测数据. 基于高分辨率(0.02 cm<sup>-1</sup>)傅里叶变换直射太阳光谱, 研究了一种高精度、大尺度的CH<sub>4</sub>浓度反演方法, CH<sub>4</sub> VCD和XCH<sub>4</sub>拟合误差均小于1%, 且绝大多数XCH<sub>4</sub>反演值均位于TCCON (Total Carbon Column Observing Network)规定的< 0.5%阈值区间内. CH<sub>4</sub>浓度的日变化研究表明, 反演结果可以灵敏地分辨CH<sub>4</sub>在大气强背景下的浓度变化. 对于拟合误差大于TCCON阈值(< 0.5%)的反演结果, 误差主要来源于测量光谱建模过程中, 假定温、湿、压等参数为一常量引入的模型误差. 下一步工作着重优化上述参数的模型输入值, 进一步优化模型计算精度, 同时定时采用HCl校准池分析光谱仪在光谱采集期间的波长



定标误差、调制效率和相位偏差, 确保仪器具有良好的光学准直, 使更多反演结果位于 TCCON 阈值 ( $< 0.5\%$ ) 之内。

本研究所用 GFIT 反演算法源代码由 Caltech JPL 实验室提供, 感谢不莱梅大学环境物理研究所 TCCON 团队对光谱反演提供的帮助。

## 参考文献

- [1] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) 2007 *Climate Change 2007: the Physical Science Basis* (Geneva: IPCC Secretariat) p2
- [2] Wunch D, Toon G C, Blavier J F L, Washenfelder R A, Notholt J, Connor B J, Griffith D W T, Sherlock V, Wennberg P O 2011 *Physical and Engineering Sciences* **369** 1943
- [3] Macatangay R, Warneke T, Gerbig C, Körner S, Ahmadov R, Heimann M, Notholt J 2008 *Atmos. Chem. Phys.* **8** 2555
- [4] Hartmann J M, Tran H, Toon G C 2009 *Atmos. Chem. Phys.* **9** 7303
- [5] Schneider M, Sepúlveda E, García O, Hase F, Blumenstock T 2010 *Atmos. Meas. Tech.* **3** 1785
- [6] Houweling S, Aben I, Breon F M, Chevallier F, Deutscher N M, Engelen R, Gerbig C, Griffith D W T, Hungershofer K, Macatangay R, Marshall J, Notholt J, Peters W, Serrar S 2010 *Atmos. Chem. Phys.* **10** 9981
- [7] Geibel M C, Gerbig C, Feist D G 2010 *Atmos. Chem. Phys.* **3** 1363
- [8] Deutscher N M, Griffith D W T, Bryant G W, Wennberg P O, Toon G C, Washenfelder R A, Keppel-Aleks G, Wunch D, Yavin Y G, Allen N T, Blavier J F L, Jiménez R, Daube B C, Bright A V, Matross D M, Wofsy S C, Park S 2010 *Atmos. Chem. Phys.* **3** 947
- [9] Krijger J M, Van W M, Aben I, Frey R 2007 *Atmos. Chem. Phys.* **7** 2881
- [10] Denning A S, Randall D A, Collatz G J, Sellers P J 1996 *Tellus B* **48** 543
- [11] Wunch D, Toon G C, Wennberg P O, Wofsy S C, Stephens B, Fisher M L, Uchino O, Abshire J B, Bernath P F, Biraud S C, Blavier J F L, Boone C D, 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, Jiménez R, Keppel-Aleks G, Kort E A, Macatangay R, Machida T, Matsueda H, Moore F L, 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** 1351
- [12] Keppel-Aleks G, Toon G C, Wennberg P O, Deutscher N M 2007 *Appl. Opt.* **46** 4774
- [13] Messerschmidt J, Macatangay R, Notholt J, Warneke T, Weinzierl C 2010 *Tellus B* **62** 749
- [14] Gloudemans A M S, Krol M C, Meirink J F, Laatz A T J, Werf G R, Schrijver H, Broek M M P, Aben I 2006 *Geophys. Res. Lett.* **33** L16807
- [15] Saitoh N, Touno M, Hayashida S, Imasu R, Shiomi K, Yokota T, Yoshida Y, Machida T, Matsueda H, Sawa Y 2012 *SOLA* **8** 145
- [16] Hamazaki T, Kaneko Y, Kuze A, Kondo K 2005 *SPIE* **5659** 73
- [17] Keppel-Aleks G, Wennberg P O, Schneider T 2011 *Atmos. Chem. Phys.* **11** 3581
- [18] Perliski L M, Solomon S 1993 *J. Geophys. Res. Atmos.* **98** 10363
- [19] Olsen S C, Randerson J T 2004 *J. Geophys. Res.* **109** D02301
- [20] Sun Y W, Liu W Q, Xie P H, Chan K L, Zeng Y, Xu J, Li A, Si F Q, Li X X 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 140705 (in Chinese) [孙友文, 刘文清, 谢品华, 陈嘉乐, 曾议, 徐晋, 李昂, 司福祺, 李先欣 2012 物理学报 **61** 140705]
- [21] Sun Y W, Liu W Q, Wang S M, Huang S H, Zeng Y, Xie P H, Chen J, Wang Y P, Si F Q 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 140704 (in Chinese) [孙友文, 刘文清, 汪世美, 黄书华, 曾议, 谢品华, 陈军, 王亚萍, 司福祺 2012 物理学报 **61** 140704]

# Observation of ambient CH<sub>4</sub> variations using ground-based high resolution Fourier transform solar spectrometry\*

Tian Yuan<sup>1)</sup> Sun You-Wen<sup>1)†</sup> Xie Pin-Hua<sup>1)2)</sup> Liu Cheng<sup>2)</sup> Liu Wen-Qing<sup>1)2)</sup>  
Liu Jian-Guo<sup>1)2)</sup> Li Ang<sup>1)</sup> Hu Ren-Zhi<sup>1)</sup> Wang Wei<sup>1)</sup> Zeng Yi<sup>1)</sup>

1) (Key Lab of Environmental Optics & Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

2) (College of Environmental Optics & Technology, University of Science and Technology of China, Hefei 230031, China)

( Received 9 December 2014; revised manuscript received 13 January 2015 )

## Abstract

Concentration of CH<sub>4</sub> in ambient atmosphere is quite low (~1.8 ppmv) and mixed well. So observation of CH<sub>4</sub> variation with high precision has to rely on high-precision of inversion technique. This paper demonstrates the observation of CH<sub>4</sub> variations using high resolution (0.02 cm<sup>-1</sup>) Fourier transform solar spectrometry, in which a high precision and large scale of retrieval algorithm is investigated. In the CH<sub>4</sub>VCD (vertical column density) retrieval, both a nonlinear least-square method and an iterative scheme are applied after the measured spectrum is modeled with various a-priori parameters. The XCH<sub>4</sub> (column-averaged dry air mixing ratio) is calculated by using the O<sub>2</sub> VCD derived from the 7885 cm<sup>-1</sup> O<sub>2</sub>-A band. Fitting errors for both CH<sub>4</sub> VCD and XCH<sub>4</sub> are less than 1%, and most XCH<sub>4</sub> retrievals are within the < 0.5% error threshold of the TCCON (total carbon column observing network). Furthermore, the daily CH<sub>4</sub> variations are also investigated based on one typical daily observation. It shows that the daily CH<sub>4</sub> VCD decreases with time and the variations of the XCH<sub>4</sub> is within 0.02 ppmv.

**Keywords:** Fourier transform spectroscopy, optical measurement techniques, greenhouse gas, methane

**PACS:** 07.88.+y, 42.87.-d, 42.72.Ai, 33.20.Ea

**DOI:** 10.7498/aps.64.070704

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 41275038), the Key Research Program of the Chinese Academy of Science (Grant No. KJZD-EW-TZ-G06), the National High Technology Research and Development Program of China (Grant Nos. 2014AA06A508, 2014AA06A511), the Scientific and Technological Project of Anhui Province, China (Grant No. 1301022083), and the Natural Science Foundation of Anhui Province, China (Grant No. 1308085QF124).

† Corresponding author. E-mail: [ywsun@aiofm.ac.cn](mailto:ywsun@aiofm.ac.cn)