

垂直气柱中大气微量成分总含量的反演

魏合理

(中国科学院安徽光学精密机械研究所 合肥 230031)

摘要 提出了一种利用地面中等光谱分辨率的太阳红外光谱反演整层大气中某几种微量成分总含量的方法,用逐线积分(LBL)法计算整层大气分子吸收,采用差分吸收法测量太阳红外光谱得到实际大气中微量成分的吸收,用最大似然法反演出微量成分的总量。详细分析了这种方法的可行性和反演精度,数值模拟分析和实际测量表明该方法有较高的精度,已把该方法用于监测实际大气中甲烷和水汽总含量的变化。

关键词 红外太阳光谱,微量成分,反演

1 引言

近年来大气污染、温室效应以及平流层臭氧的消耗困扰着人类,这些效应都与大气中某些微量气体成分含量的变化有关,因此,人们迫切希望监测大气成分总量和高度分布的变化。用地面太阳光谱来遥测大气成分不失为一个十分有效而经济的方法^[1-3]。在具有“分子指纹区”之称的中红外区,大气分子有许多丰富的吸收线,太阳光经过整层大气吸收后到达地面就带有整层大气分子含量的信息,仔细分析,提取这些信息就能获得整层大气中吸收气体的总含量和高度分布等信息。

我们已研制了自动太阳红外光谱测量系统,可以自动地连续记录近红外到中红外波段的太阳红外光谱,其光谱分辨率在 $3.4\mu\text{m}$ 处约为 0.4nm ,在以该仪器为模型分析用具有中等分辨率的地面太阳红外光谱反演整层大气中某几种微量成分总含量的可行性和其测量精度,提出一套反演大气成分总量的方法,即用逐线积分(LBL)法计算整层大气分子吸收,采用差分吸收法测量太阳红外光谱得到实际大气中微量成分的吸收,用最大似然法反演出微量成分的总量,并用数值模拟的方法分析了测量噪声、仪器光谱分辨率和待测气体浓度高度分布廓线对测量结果的影响。结果表明:对于中等分辨率的地面太阳红外光谱,有可能选择吸收不饱和、随温度变化不大、受其它吸收气体干扰较小的波段,在所选的波段范围内,用该方法反演微量成分总量可以获得较高的精度,实际测量表明用反演出的含量计算的大气吸

收与测量结果吻合得相当好,我们已把该方法用于监测实际大气中甲烷和水汽总含量的变化。

2 整层大气吸收的计算

2.1 地面接收的太阳光谱

设大气外界的太阳光谱辐照度为 $I_0(\nu)$,根据辐射传输方程,到达地面的太阳光谱 $I(\nu)$ 为:

$$I(\nu) = I_0(\nu) \tau(\nu) \quad (1)$$

大气透过率 τ 包括分子散射、气溶胶消光、待测气体的吸收以及其他气体谱线远翼的吸收,可写为:

$$\tau(\nu) = \tau_{ms}(\nu) \tau_a(\nu) \tau_l(\nu) \tau_o(\nu) \quad (2)$$

地面测量仪器的电压输出可表示为到达地面的太阳光谱和仪器响应函数的卷积:

$$V(\nu) = [K_I \phi(\nu)] * I(\nu) \quad (3)$$

上式中, ν 为波数, $\phi(\nu)$ 为归一化仪器狭缝效应函数,实际使用中可根据测量结果拟合得到或由狭缝宽度和分光仪器的参数计算得到,在我们的实验中, $\phi(\nu)$ 取半宽 $\Delta=0.4\text{nm}$ 的三角函数,*表示卷积, K_I 为仪器常数。当然,实际接收的信号还应包括大气红外辐射,但对毫弧度量级的小视场仪器观测,大气辐射与太阳直射辐照相比可以忽略,故(3)式中忽略了大气辐射项。 $I_0(\nu)$, K_I 和 τ_a 在红外波段都是波长的缓变函数,而分子散射项引起的衰减在中红外波段可以忽略,即 τ_{ms} 约为1。仔细选择某一波段,使其它气体的吸收在所选的波段里可以忽略或近似为常量,这些值在红外波段的几个nm波段宽度内都可以作为常数提到卷积号外,故(3)式变为:

$$V(\nu) = C \phi(\nu) * \tau_l(\nu) \quad (4)$$

根据比尔-布给(Beer-Bouguere)定律,待测气体吸收的大气透过率(以下把 τ_i 简写为 τ)可写为:

$$\tau(\nu) = \exp\left[-\int_0^\infty \sigma(\nu, z)q(z)\rho_0(z)\Sigma(z)M(\theta)dz\right] \quad (5)$$

z 为垂直高度, $\sigma(\nu, z)$ 为被测气体的吸收系数, $\rho_0(z)$ 为大气密度的高度分布, $\Sigma(z)$ 为待测气体的高度分布, $q(z)$ 为待测气体的混合比廓线, $M(\theta)$ 为大气质量, θ 为太阳天顶角。 C 为包括大气外界的太阳光谱、气溶胶消光以及仪器常数等在内的一个常数因子, 由于气溶胶和其它吸收气体的变化, 绝对的太阳光谱测量是非常困难且精度不高的, 为了消除该常数因子对测量结果的影响, 我们采用相对比值光谱法, 即取测量波段附近吸收最小处作为参考点, 以其它点的强度与该点的强度的比值作为反演的基础:

$$R_m(\nu) = \frac{V(\nu)}{V(\nu_0)} = \frac{\phi(\nu) * \tau(\nu)}{\phi(\nu_0) * \tau(\nu_0)} \quad (6)$$

2.2 大气吸收系数的逐线积分(LBL)计算

吸收系数是温度和气压的函数, 可表示为^[4]:

$$\sigma(\nu, z) = \sum_i \sum_j S_{ij}g(\nu - \nu_{ij0}) \quad (7)$$

上式中, i 表示对计算波长点上有吸收贡献的各种分子的求和, j 为所考虑的带宽范围内所有的吸收谱线, S 为线强, ν_0 为谱线的中心波长, g 为线型函数, 视不同高度分别采用 Lorentz, Voigt 和 Doppler 线型, 计算考虑吸收线中心 $\pm 20\text{cm}^{-1}$ 范围内的所有谱线的吸收, 并考虑谱线强度和半宽度随温度和气压的变化, 谱线参数(包括每条谱线的中心波长、低态能量和标准状况下的强度和半宽度)取自 AFGL 的高分辨率大气透过率分子吸收数据库(HITRAN) 1992 年版^[5]。

对高度的积分采用如下方法: 把地面到 100km 高的大气分成 33 层, 25km 以下每层厚度为 1km, 25-50km 每层厚度为 5km, 每层由模式大气给出温度和气压以及各种吸收气体的含量, 由式(7)计算出吸收系数, 进而由式(2)-(5)计算出光谱分辨率为 $\Delta=0.4\text{nm}$ 的整层大气的光谱透过率。

图 1 是采用 1976 年美国标准大气模式^[6], 用逐线积分法, 考虑仪器狭缝函数计算出的整层大气(一个大气质量)甲烷(实线)和水汽(虚线)在 3.41-3.44 μm 波段附近的光谱透过率, 其它气体在此波段内的吸收都可以忽略。计算时, 甲烷混合比廓线取自 LOWTRAN7^[7], 它在对流层以下的混合比为

1.7 cm^3/m^3 , 平流层以上随高度减小, 气柱中可降水含量为 1.438cm, 据此可见, 在 3.417 μm 和 3.428 μm 波段上基本上只有甲烷的吸收, 而在 3.413 μm 和 3.434 μm 波段水汽吸收占绝对优势, 我们可以用此波段的太阳光谱来反演整层大气中甲烷和水汽的总量。

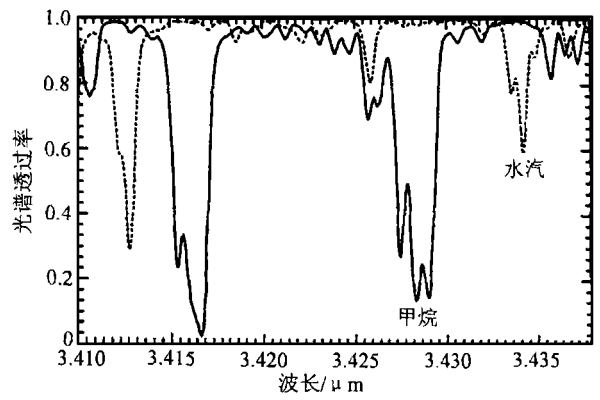


图 1 计算的整层大气中甲烷和水汽的透过率
Fig. 1 Calculated column transmission of atmospheric methane and water vapor

3 待测气体总含量的反演

3.1 反演方法

单位面积上垂直气柱中某种待测气体的总含量 W 可表示为:

$$W = \int_0^\infty q(z)\rho_0(z)dz \quad (8)$$

以标准状况下的厘米数或分子数/ cm^2 为单位, 对水汽还可以表示为可降水含量, 其高度分布廓线 $q(z)$ 可用一参数表示, 最简单的参数表示法可写为:

$$q(z) = k\bar{q}(z)$$

其中 $\bar{q}(z)$ 为该种气体的平均高度分布廓线, k 为待测的常数称为尺度因子(scale factor), 把上式带入式(6)可得到计算的比值光谱

$$R_c(\nu, k) = \frac{\phi(\nu) * \tau(\nu, k)}{\phi(\nu_0) * \tau(\nu_0, k)} \quad (9)$$

为了充分利用光谱信息, 利用某一吸收带中心附近的 N 个(波长)观测点来比较计算和测量的差别, 定义方差为 $Dif = \sum_{i=1}^N \left| \frac{R_c(\nu_i, k) - R_m(\nu_i)}{R_c(\nu_i, k)} \right|^2$, 可用最大似然法找出方差最小时的 k 值即为测量结果, 进而求得待测气体的总含量

$$W = \int_0^\infty k\bar{q}(z)\rho_0(z)dz = k \int_0^\infty \bar{q}(z)\rho_0(z)dz$$

总之, 对每组测量的太阳光谱, 要得到待测气体

柱总含量,需要的输入参数包括所选波段内吸收气体的谱线参数、测量时的太阳高度角(用以计算大气质量)、模式大气(包括温度、气压和其它吸收气体的高度分布廓线)、待测气体的初始高度分布廓线,仪器狭缝函数的宽度可以通过拟合得到。

如果测量的光谱分辨率特别高, Δ 远小于吸收谱线的半宽度,则由式(6)有可能通过去卷积获得吸收气体含量高度分布的信息^[1,2]。

3.2 误差分析

对于中高光谱分辨率的太阳红外光谱测量可以选择吸收不饱和、随测度变化不大且其它吸收气体干扰较小的波段,采用差分吸收方法,避免了繁琐的仪器定标,因此可以获得较高的测量精度,影响测量精度的误差源主要有光谱参数、气象参数、仪器参数和测量误差4个部分。

吸收计算的误差

LBL 算法被认为是比较精确的算法^[8],其它的算法都是以它为基准,它的准确度主要由光谱参数的准确度决定,经过多年的研究,在1992年版的 HITRAN 数据库中,对于吸收较强的振动带,其光谱参数(主要包括谱线位置、强度、半宽度和基态能量)已

经比较精确。

气象参数的影响

因为吸收系数是温度和气压的函数,同一含量的吸收气体在不同的季节由于温度和气压的变化对整层大气的吸收有不同的贡献。一年之中气压廓线变化较小,对整层大气吸收不会产生明显的影响,温度有超过正负十几度的变化,温度对测量结果有较大的影响,因此应尽量选择吸收对温度不敏感的波段。我们以合肥地区1960—1969年10年平均的气象探空资料为标准(代表当地气候平均值),计算了年平均和逐月平均的3.428 μm 波段附近的整层大气甲烷的吸收,并用上述方法反演出整层大气甲烷的总量,反演结果与输入值的偏差列于表1,可以看出,夏季由于气温高,同样含量的甲烷产生的吸收较大,因而反演出的结果稍微偏大;而冬季由于气温低,吸收小,反演出的结果偏小。该波段对温度不太敏感,但仍有一定的变化。若不考虑温度变化,采用气候平均值廓线,极端情况可能出现超过5%的误差,但是,若采用逐月平均的气象参数廓线,再加上可以同时测量的近地层气象参数,可以把温度变化的影响减小到1%—2%以内。

表1 模拟的甲烷总含量的反演误差随合肥地区月平均温度廓线的变化(以年平均廓线为基准)

Table 1 Simulated retrieval error of column CH₄ Vs. month-averaging temperature profiles of Hefei

月份	平均	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
偏差/%	0.00	-4.34	-3.71	-2.72	-1.12	0.15	0.98	1.76	1.66	1.13	-0.33	-1.80	-3.32

吸收气体浓度初始廓线对反演结果的影响

吸收气体浓度初始廓线分布对反演精度有一定的影响,例如,对洛仑兹线型,吸收线中心的吸收系数反比于气压,而远翼的吸收系数又正比于气压,所以同一含量的吸收气体分布于不同的高度有不同的吸收系数,这种影响对于高分辨率的逐条谱线测量是非常严重的,但对于数倍于谱线半宽度的中等分辨率测量,这种效应有所平滑,影响不是特别严重,图2中根据5种甲烷高度分布廓线,以中纬度大气为参考,计算了甲烷的吸收,并进行了反演出总含量与输入总含量的比较,其中3种分布为标准大气模式(热带、中纬度和副极地大气模式)中的甲烷高度分布廓线,另外假定的2种模式为甲烷随高度均匀分布和线性递减,各种模式下反演的误差以数值形式标在图2上,从其结果看,除了均匀分布的模式E

外,其它种模式的分布影响不是太大,最大偏差为热带的一1.5%,甲烷的混合比在对流层以上基本不变,在对流层以下随高度递减,而热带大气模式中的甲烷混合比从10km到50km的平流层高度上显然高于中纬度大气模式,因此同等含量的大气甲烷产生的整层吸收略有不同。现取中纬度大气模式中的甲烷混合比廓线作为计算的参考,估计因此而引起的偏差小于2%。

仪器参数的影响

因为采用比值光谱的差分吸收测量,仪器响应的同步变化可以自动消除,唯一可能影响测量结果的是仪器光谱分辨率,光谱分辨率取决于单色仪的狭缝宽度、光栅的分辨本领和扫描速度。图3根据0.4nm的光谱分辨率,计算模拟了不同测量的光谱分辨率下的反演结果,可以看出,当计算和测量的光

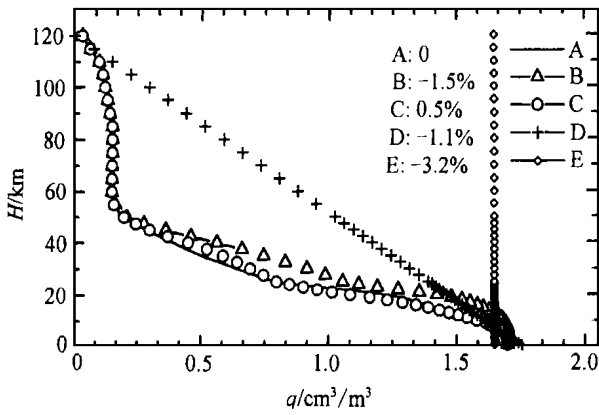


图 2 模式大气中甲烷的混合比廓线

Fig. 2 The mixing ratio profiles of CH₄ in assumed atmospheric models

A. 中纬度, B. 热带, C. 副极地, D. 随高度线性递减, E. 均匀分布

谱分辨率相差在±1%以内,可以保证反演结果偏差小于1%。通常情况下,测量在保证有足够的信噪比的情况下尽量提高光谱分辨率,这样可以找到不受其它气体干扰的波段,而计算结果总是可以通过拟合使之与测量的光谱分辨率尽量接近,偏差小于±0.5%,因此仪器参数的影响对中高分辨率的影响可以忽略。

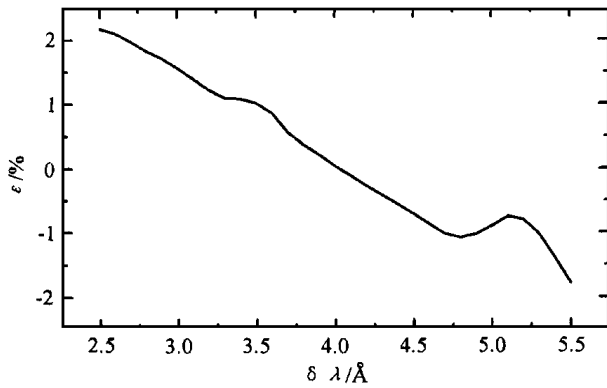


图 3 测量与计算的光谱分辨率的差别对反演结果的影响
Fig. 3 The errors vs. the difference between the calculated and measured spectral resolution

太阳光谱的测量误差

任何测量总是有一定的误差,由测量误差引起反演结果误差可由式(9)推出:

$$\frac{\delta k}{k} = \left[\frac{\phi(\nu) * [\tau(\nu, k) L(\nu, k)]}{\phi(\nu_0) * \tau(\nu_0, k)} \right] \frac{\delta R}{R} \quad (10)$$

其中光学厚度

$$L(\nu, k) = \int_0^\infty k\sigma(\nu, z)q(z)\rho_0(z)\Sigma(z)M(\theta)dz$$

设参考波段处(吸收最小处)的信号为1,测量噪声为0.005(200 倍的信噪比在光谱分辨率不太高、有锁相放大器的情况下是很容易达到的),即 $\frac{\delta R}{R} = 2$
 $\frac{\delta \nu}{\nu} = \frac{0.1\%}{\tau(\nu)}$, 以式(10)计算了甲烷 3.428μm 波段反演结果的相对误差,结果示于图 4 中,可以看出在相对吸收大于 60% 以上的波段内,反演误差小于 5.5%,平均误差 4.6%,而利用 N 个采样点的光谱信息,最终误差应除以 $\sqrt{N-1}$,对于我们的仪器,光谱采样步长为 0.081nm,在上述透过率小于 60% 的波段内有 30 个采样点,因此由于太阳光谱测量误差导致反演结果的误差约为 1%。

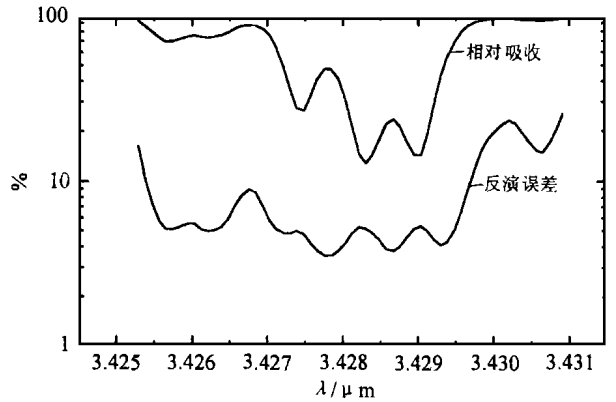


图 4 模拟不同波长上的测量误差对反演结果的影响
Fig. 4 The simulation errors vs. wavelength owing to the measuremental noise, the absorption of this wavelength region is also plotted in the figure

综上所述,一般情况下单次测量误差小于5%。

除了上述的误差源外,最大的影响是云,当视场中有云时,云对红外辐射将产生严重的衰减,信噪比很小,测量误差就会很大,测量结果不可靠,所以此方法只适合于晴朗无云的天气。

4 测量实例

图 5 是 1997-10-20 13:40 测量的太阳光谱和利用反演出甲烷和水汽的含量计算的整层大气透过率,可见两者吻合得相当好。

图 6 是 1997-09-09 和 1997-10-06 分别采用合肥地区 9 月份和 10 月份的平均温度、气压、湿度廓线和中纬度季节大气模式中的甲烷高度分布廓线,近

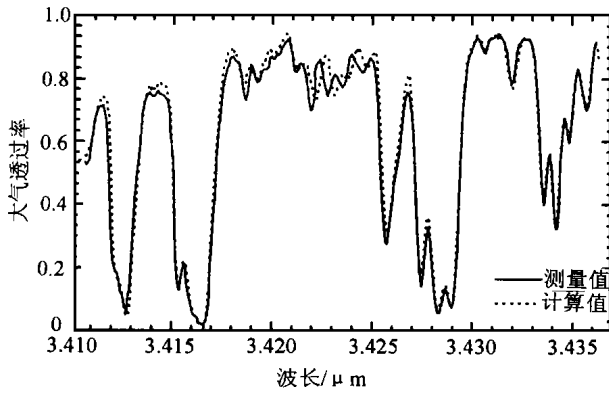


图5 计算和测量的整层大气透过率

Fig. 5 Observed and compared column atmospheric transmission

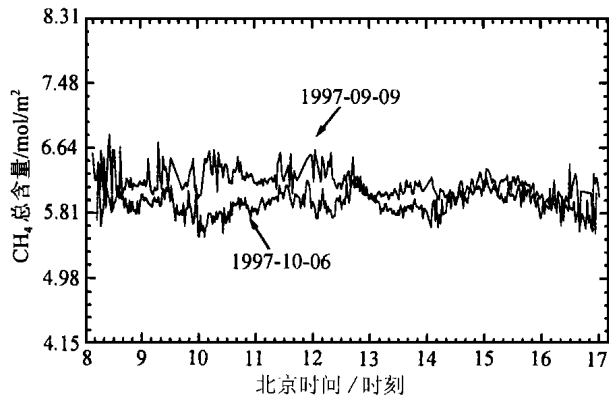


图6 测量的某两天中甲烷总含量的日变化

Fig. 6 The variation of column abundance CH_4 during Sept. 9 and Oct. 6 of 1997

地层(0—2km)的温度、气压和湿度廓线按地面实时测量值和当月的平均高度递减率推算,利用上述方法反演出的甲烷含量的日变化。甲烷含量在一天之中的观测时间内(北京时间8:00—17:00)变化较小,一般小于5%。测量误差范围内没有观测到甲烷明显的日变化,但却有较明显的季节变化,图7给出了我们自1997-04至1998-05约13个月观测的甲烷气柱总含量的按日平均的季节变化,实线为60d的滑动平均。其平均值为 $(0.654 \pm 0.017) \text{mol/m}^2$,最大值出现在冬初的12月底,最小值出现在春季的5月初,平均起伏约为 $\pm 2.5\%$ 。用取样分析法对背景对流层系统的测量结果^[9]表明:北半球甲烷的极大值主要出现在冬季,极小值出现在夏季。大气中的甲烷季节变化主要受甲烷的发射源、大气化学氧化分解、大气扩散和输送的影响。甲烷主要来自地面的生物活动,在夏季由于温度较高,生物释放的甲烷也较多,但是,甲烷的主要汇——大气中的OH根含量

也是在夏季较大,冬季较小,使得背景对流层的甲烷含量的测量表现为冬季含量大,夏季含量小。与背景对流层的测量相比,我们的测量结果表明在炎热的夏季甲烷的含量也较大,这显然是由于附近有较强的甲烷源向大气中释放甲烷,大于被大气中OH根氧化而分解的甲烷。这是在背景对流层甲烷测量中所不曾发现的。

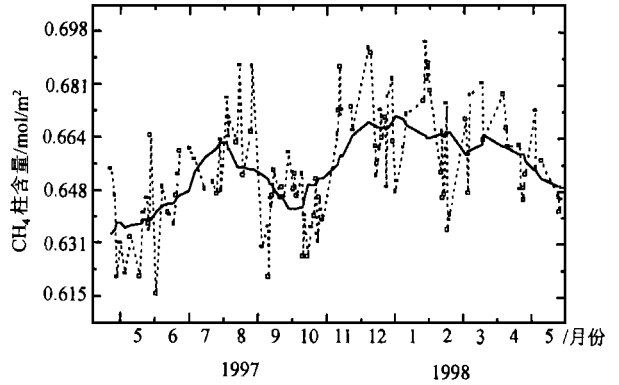


图7 合肥地区甲烷柱含量的季节变化(实线为60d的滑动平均)

Fig. 7 Seasonal variation of column methane in Hefei (Solid is the running averaging over 60 days)

图8是同时用上述方法测量的水汽含量的日变化,水汽含量日变化较大,并且每天之间都不太一样,有时一天之中有几倍的变化,有时又较稳定,总趋势是夏季含量大,冬季含量小,这可能与水汽的形成、扩散和局地气象参数有关。

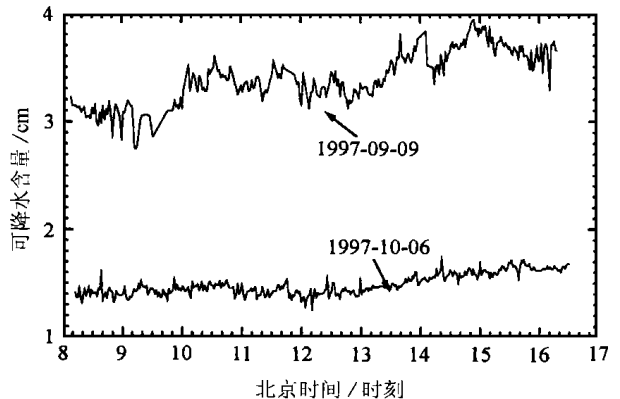


图8 测量的某两天中水汽可降水含量的日变化

Fig. 8 The variation of precipitable water during Sept. 9 and Oct. 6 of 1997

5 结论

(1) 由以上分析和实际的仪器状况可以看出利

用地面中等分辨率太阳红外光谱,采用最大似然差分比谱法反演大气中吸收气体成分的总量是简单易行,行之有效的。其单次测量精度优于 5%,一天之中的多次测量的平均值可以较准确地反映大气中某种成分总量的季节变化。除了甲烷以外,该方法还适用于监测在大气中有较强的吸收带的气体成分的总量,如水汽, N_2O , CO_2 , O_3 , CO 等。

(2) 我们已把该方法用于实际监测大气中甲烷和水汽总含量的变化,观测其含量在中国本地区上空的时间、季节变化规律,其结果将在积累一定时间的数据后予以报道。

参 考 文 献 (References)

- 1 A. Goldman *et al.* Spectral least square quantification of several atmospheric gases from high resolution infrared solar spectra obtained at south pole. *JQSRT*, 1983, **29**: 189-204.
- 2 Rinsland C. P. *et al.* Infrared measurement atmospheric gases above Mauna Loa. Hawaii in Feb. 1987. *J. Geophys. Res.*, 1988, **93**: 12607-12629.

- 3 J. Notholt *et al.* Comparison of arctic and antarctic trace gas column abundances from ground-based fourier transform infrared spectrometry. *J. Geophys. Res.*, 1997, **102**: 12863-12869.
- 4 Liu Changsheng, Liu Wenbao. Atmospheric Radiation. Nanjing: Nanjing University Press, 1990. (In Chinese) [刘长盛,刘文保. 大气辐射学. 南京: 南京大学出版社, 1990.]
- 5 Rothman, L. S., *et al.* The HITRAN molecular database, dition of 1991-1992. *JQSRT*, 1992, **48**: 469-507.
- 6 U.S. Standard atmosphere 1976.
- 7 Kneizys F. X., *et al.* Users Guide to LOWTRAN7. AFGL-TR-88-0177. Bedford MA. 1988.
- 8 R. G. Ellingson and Y. Fouquart. The intercomparison of radiation code in climate models. *J. Geophys. Res.*, 1991, **96**: 8929-8953.
- 9 E. J. Dlugokencky *et al.* The growth rate and distribution of atmospheric methane. *J. Geophys. Res.*, 1994, **99**: 17021.

作 者 简 介

魏合理,男,1965年1月生,副研究员。1992年毕业于中国科学院安徽光学精密机械研究所,获大气物理专业理学硕士学位。从事红外辐射大气传输和大气遥感方面的工作,发表论文 10 余篇。

Retrieval of the Column Abundance of Atmospheric Trace Gas

WEI He-Li

(Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031)

Abstract A method is described for retrieval of several column amounts of atmospheric trace gas from ground-based mid-resolution infrared solar spectrum. In the method, a line-by-line (LBL) algorithm is used to calculate column atmospheric absorption, the absorption in real atmosphere is obtained by measurement of differential absorption of IR solar spectrum, the column amounts of absorber have been derived by best-likely method, the feasibility and accuracy are analyzed in the paper in detail. The results show that it has a relatively high accuracy. The method has been applied to monitor the seasonal variation of the column amounts of atmospheric methane and water vapor.

Key words IR solar spectrum, Trace gas, Retrieve