

采用加权函数修正的差分光学吸收光谱反演环境大气中的 CO₂ 垂直柱浓度*

孙友文¹⁾ 谢品华¹⁾ 徐晋¹⁾ 周海金¹⁾ 刘诚^{2)†} 王杨¹⁾
刘文清¹⁾ 司福祺¹⁾ 曾议¹⁾

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) (哈佛大学哈佛-史密松天体物理研究中心, 美国 MA)

(2012年12月6日收到; 2013年1月7日收到修改稿)

采用加权函数修正的差分光学吸收光谱技术 (weighting function modified differential optical absorption spectroscopy, WFM-DOAS) 测量环境大气中的 CO₂ 垂直柱浓度. 以直射太阳光测量光谱为例, 演示了 WFM-DOAS 算法的实现过程. 将环境大气分为 50 层, 借助辐射传输模拟软件 SCIATRAN 对各个测量光谱进行了模拟计算, 获得了最小二乘法拟合所需的目标气体 CO₂ 及干扰气体 H₂O、CH₄ 的柱权重函数和太阳归一化光谱常量. 采用 WFM-DOAS 方法对一整天的直射太阳光测量光谱进行了反演, 得到的反演误差均小于 3%. 最后比较了两种不同 DOAS 算法对同一条测量光谱的反演结果, 验证了 WFM-DOAS 算法在红外被动气体遥感的优越性.

关键词: 环境污染监测, 光学测量技术, 红外光谱, 温室气体

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

DOI: 10.7498/aps.62.130703

1 引言

目前, 温室效应已经成为全球性的环境问题, 引起世界各国的普遍关注. CO₂ 是造成地球气候变化最重要的人类温室气体^[1]. 尽管它的作用巨大, 人们对 CO₂ 自然和人为源 (或汇) 的认知仍存在很大空白. 部分原因在于人们很难评估具有高时空变化率的自然和人为温室气体源排放^[2,3]. 此外, CO₂ 在大气中混合较为均匀, 浓度差别较小, 例如, 南北半球近地层大气 CO₂ 含量的最大差异只有 10 ppm 左右, 环境大气中 CO₂ 垂直柱浓度的年均波动率小于 2%^[4]. 准确掌握温室气体 CO₂ 的浓度波动规律及排放量一直是一个挑战. 因此, 迫切需要一种能精确测量 CO₂ 垂直柱浓度变化的技术手段^[5].

常规差分光学吸收光谱技术 (differential optical absorption spectroscopy, DOAS) 工作波段主要

集中在紫外可见波段 (200—760 nm), 对在此波段具有较强吸收的 SO₂, NO₂, HONO, 苯系物, O₃ 等具有较高测量精度^[6-10]. 而对在此波段没有吸收或仅有弱吸收的 CO₂, H₂O, CH₄, CO 等气体, 常规 DOAS 技术则无能为力. 在红外波段, 气体吸收截面具有很强的温度、压强依赖特性, 并且随波长变化而变化. 因此, 适用于紫外可见波段的常规差分光学吸收光谱算法在该波段的反演会引入较大误差^[11-13]. 为了修正红外波段气体吸收截面的温度、压强依赖关系, 近年来, 国际上许多研究小组基于常规 DOAS 技术原理开发了多种不同的反演算法. 其中包括荷兰空间物理研究所开发的迭代最大似然算法 (iterative maximum likelihood method, IMLM)、海德堡大学开发的迭代最大后验概率算法 (iterative maximum a posteriori-DOAS, IMA-DOAS) 以及不莱梅大学开发的加权函数修正差分光学吸收光谱算法 (weighting function modified-

* 环保公益性行业 (气象) 科研专项 (批准号: GYHY201106045-1, 201109007)、国家自然科学基金 (批准号: 41275037, 41105011) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: C. Liu(chliu@cfa.harvard.edu)

DOAS, WFM-DOAS) 等^[14-16]. 以上所有算法按实现过程不同, 统一分为 WFM-DOAS 算法和最优估 (optimal estimation, OE) 算法两类. 两类算法的基本思想一致, 都需要运用前向模型对测量光谱建模, 区别在于测量光谱与模拟光谱的拟合手段不同, WFM-DOAS 算法没有迭代过程, 一次拟合即可获得气体的垂直柱浓度, 而 OE 算法需要多次迭代, 直到实现测量光谱与模拟光谱的最佳匹配, 推导出气体的垂直柱浓度. 很多研究者采用两类不同算法, 借助于星载 (如 SCIAMACHY, GOME-2, GOSAT 等) 或机载仪器 (如由不来梅大学、波茨坦亥姆霍兹中心及德国地质科学研究中心联合开发的机载红外 DOAS 仪器 MAMAP) 的测量光谱, 反演了环境大气中 CO₂, H₂O, CH₄, CO, N₂O 等的柱浓度, 都具有较高反演精度^[2-3,17-19].

目前国内对紫外可见波段的 DOAS 技术开展了广泛深入研究, 然而在红外 DOAS 技术和设备上还处于起步阶段^[11]. 本文采用 WFM-DOAS 方法反演环境大气中的 CO₂ 垂直柱浓度, 探索红外 DOAS 技术高精度测量环境大气中 CO₂ 波动的可行性, 为今后采用红外 DOAS 技术测量其他在紫外可见波段无吸收或仅有弱吸收的气体 (如 CO₂, CH₄, CO, N₂O 等) 奠定基础. WFM-DOAS 方法无迭代过程, 相对于 OE 算法, 气体反演速度更快.

2 算法原理

气体吸收满足以下关系:

$$\ln \left(\frac{I_\lambda}{I_{0\lambda}} \right) = f(\sigma_{\lambda,i(z)}, n_i(z)), \quad (1)$$

式中 I_λ 为测量光谱, $I_{0\lambda}$ 为太阳参考光谱, $\sigma_{\lambda,i(z)}$ 为第 i 种气体的光谱吸收截面, $n_i(z)$ 为分子数浓度. 在紫外可见光谱范围, (1) 式可以精确地近似为线性模型 (即线性化 Beer-Lambert's Law), 然而在红外波段, 这一近似不再成立, 原因如下^[2-4]:

1) 吸收截面具有很强的温度和压强依赖特性, 换言之, 其随高度 z 不同而发生变化且变化量不可忽略. 不能假设吸收截面在整个斜柱路径 S 中为一常量, 而需要计算沿整个路径的积分, 即

$$\int \sigma_{\lambda(z)} n(z) dz \neq \bar{\sigma}_\lambda S. \quad (2)$$

2) 大气中的多次散射过程导致多种不同的光路, 紫外可见波段的多次散射吸收表示方法不再

适用于红外波段, 即

$$I = I_0 \sum_k \exp(-\sigma_k S_k) \neq I_0 \exp \left(-\sum_k \sigma_k S_k \right). \quad (3)$$

3) 相同的红外波段, 很多分子的振转光谱都存在很强的重叠吸收, 而受限于光栅光谱仪的有限分辨率, 无法精确分辨出不同分子间的单条吸收线. 这一过程, 在数学上可以描述为测量光谱与仪器函数的卷积, 而对于指数函数, 这一过程不能互换, 即

$$\langle I_\lambda \rangle = \langle I_{0\lambda} e^{-\sigma_\lambda S} \rangle \neq I_{0\lambda} e^{-(\sigma_\lambda) S}. \quad (4)$$

WFM-DOAS 算法可以修正以上问题, 将 (1) 式中的多元非线性函数 $f(\sigma_\lambda, n, P, T, z_{i,k})$ 进行简单的一阶泰勒展开, 展开的变量为温度 T , 压强 P , 待测气体和干扰气体浓度 n_i (如 CO₂, CH₄ 和 H₂O) 等大气参数沿 k 条不同路径的积分.

$$\begin{aligned} \ln I_\lambda^{\text{meas}}(\mathbf{c}_{\text{real}}, \mathbf{a}_{\text{real}}) &\approx \ln I_\lambda^{\text{mod}}(\mathbf{c}, \mathbf{a}) \\ &= \ln I_\lambda^{\text{mod}}(\bar{\mathbf{c}}) + \sum_j \frac{\partial \ln I_\lambda^{\text{mod}}}{\partial c_j} \Big|_{\bar{c}_j} (c_j - \bar{c}_j) + p_\lambda(\mathbf{a}), \end{aligned} \quad (5)$$

式中 $I_\lambda^{\text{meas}}(\mathbf{c}_{\text{real}}, \mathbf{a}_{\text{real}})$ 为测量光谱, $I_\lambda^{\text{mod}}(\mathbf{c}, \mathbf{a})$ 为模拟光谱, $\bar{\mathbf{c}}$ 为先验状态参量, $I_\lambda^{\text{mod}}(\bar{\mathbf{c}})$ 为辐射传输模型在先验状态参量 $\bar{\mathbf{c}}$ 状态下的模拟值, $\frac{\partial \ln I_\lambda^{\text{mod}}}{\partial c_j} \Big|_{\bar{c}_j}$ 为大气参数 j 的柱权重函数, $p_\lambda(\mathbf{a})$ 为低阶多项式, 用来表示云层覆盖、气溶胶、地面反射率、灰霾等具有宽带吸收结构的影响. 太阳归一化的模拟光谱常量和柱权重函数可根据美国标准大气廓线参数、光谱参数、太阳光谱、观测参数等参数, 运用大气辐射传输模拟软件 SCIATRAN 计算获得, 为已知量, 宽带吸收结构的影响可通过低通滤波的方法去掉. 那么, 将测量光谱与模拟光谱进行最小二乘法拟合即可计算出待测气体的廓线定标因子 $c_{\text{fit}} = c/\bar{c}$, 从而反演出气体的垂直柱浓度为

$$\begin{aligned} &\sum_\lambda (\ln I_\lambda^{\text{meas}}(\mathbf{c}_{\text{real}}, \mathbf{a}_{\text{real}}) - \ln I_\lambda^{\text{mod}}(\mathbf{c}_{\text{fit}}, \mathbf{a}_{\text{fit}}))^2 \\ &\equiv \|\text{RES}\|^2 \rightarrow \min. \end{aligned} \quad (6)$$

概况起来, WFM-DOAS 的实现过程如图 1 所示.

3 实验装置

本文利用直射太阳光的测量光谱反演环境大气中的 CO₂ 垂直柱浓度. 实验装置如图 2 所示, 由望远镜、赤道仪、光纤、光谱仪及计算机构成. 入

射光经过望远镜汇聚后由光纤耦合到光谱仪进行光谱采集, 经过模/数 (A/D) 转换后再送入计算机进行光谱处理. 红外光谱仪选择美国海洋光谱仪公司生产的 NQ51A0388, 采用 InGaAs 作为探测器 (热电制冷至 -30°C), 光谱仪入射狭缝为 $\sim 100\ \mu\text{m}$, 分

辨率为 $\sim 0.46\ \text{nm}$, 通道数为 512 通道, 光谱覆盖范围为 1534—1700 nm. 除了光谱仪不同之外, 实验装置的其他部分均与文献 [20, 21] 中的装置相同, 其他部分的具体参数和工作原理详见上述文献中的装置描述部分 [20,21].

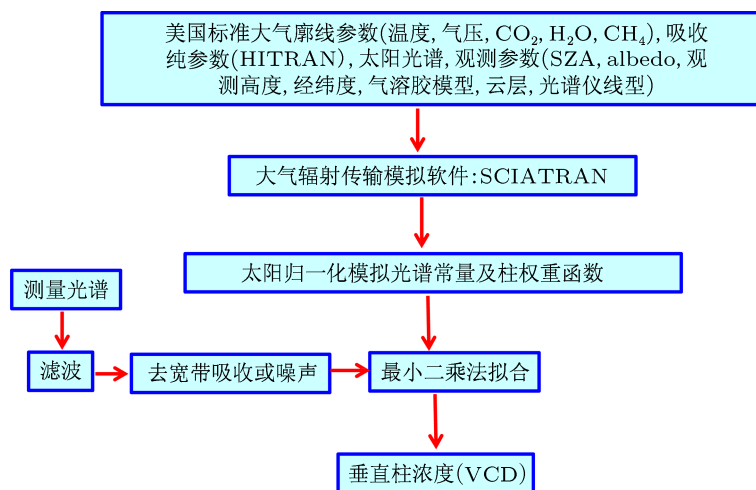


图1 WFM-DOAS 算法的实现过程框图

之所以采用直射太阳光的方法来反演环境大气中的 CO_2 垂直柱浓度, 是因为这种测量方式相对于其他被动遥感方式 (例如, 机载、星载、地基天顶、地基散射测量) 而言, 具有以下优势:

- 1) 观测方式简单, 仪器装置容易实现, 成本低 (相对机载和星载仪器而言).
- 2) SCIATRAN 容易实现测量光谱的建模, 不用考虑地面反射率影响, 三个观测角度参数中的方位角 (azimuth angle) 始终为零, 观测角 (viewing angle) 与太阳天顶角 (Solar zenith angle, SZA) 始终相等, 近地面观测高度固定, 不随时间发生变化.
- 3) 信号强, 较短积分时间就可以获得很强信号, 模拟光谱和测量光谱的信噪比都很高.

4 实验与数据分析

基于以上实验装置, 于 2011 年 12 月至 2012 年 1 月期间选择太阳有足够光强且天气晴朗无云的白天对环境大气中的 CO_2 垂直柱浓度进行了测量. 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综合实验楼五楼阳台上 (31.52°N , 117.17°E), 离地面高度约 15 m, 测量地点周围三面环水, 没有明显的 CO_2 工业排放

源. 光谱测量时, 光谱仪工作在叠加曝光模式, 每曝光 100 次采集并保存一条光谱, 根据太阳光强的不同, 每次曝光时间设置为 0.5—2 s 不等, 使测量光谱光强尽量达到光谱仪的最理想工作范围 (约满量程 70%), 保证测量光谱的高信噪比.

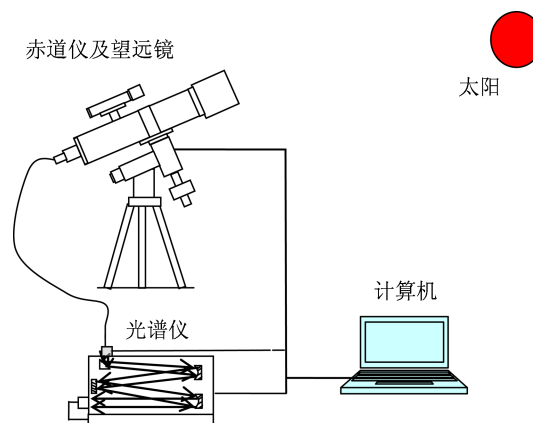


图2 直射太阳光的实验装置

4.1 气体干扰分析

本文采用 1590—1620 nm 波段反演 CO_2 垂直柱浓度, 图 3 为 HITRAN 数据库提供的该波段内七种气体的吸收线强分布图, 这里只给出吸收线强

大于 10^{-25} cm^2/molec 的情况 [22,23]. 从图中可以看出, CO_2 , CH_4 , H_2O 和 CO 在该波段内都存在“指纹”吸收, 而其他气体的吸收可以忽略. 图 4 为该波段内 CO_2 , CH_4 , H_2O 和 CO 四种气体的吸收光谱比较 (由图 3 提取放大得到), 因为吸收线强相同的情况下, 相同波段内的吸收线越密, 吸收能力越强. 由此, 图 4 可以得出, CO_2 和 CH_4 吸收最强, CO 次之, H_2O 最弱. 考虑到大气中 CO_2 含量远远大于 CO 含量 (约高 10^3 量级), 但远远低于 H_2O 含量 (约低 5×10^2 量级). 为了减少 SCIATRAN 模型计算时间, 简化后续数据处理难度, 在采用 1590—1620 nm 波段反演 CO_2 垂直柱浓度时, 考虑 CH_4 和 H_2O 的干扰, 但忽略 CO 的干扰. 这种处理方法与 Gerilowski 和 Krings 所用方法相同, 两位研究者都使用机载仪器 MAMAP 1590—1620 nm 波段的测量光谱反演 CO_2 垂直柱浓度 [2,3].

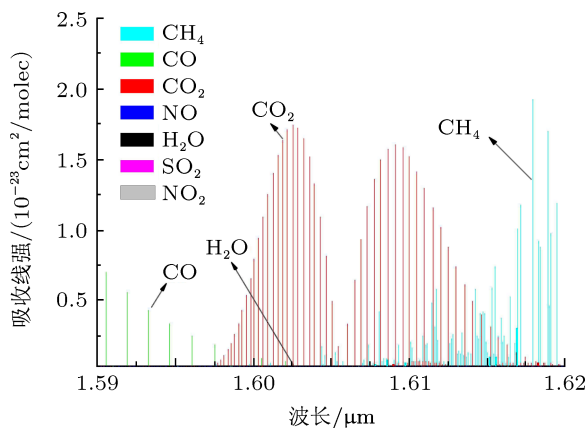


图 3 HITRAN 数据库提供的 1.59—1.62 μm 波段七种气体的吸收线强分布图

4.2 测量光谱建模

由上述可知, WFM-DOAS 的实现过程需要用到模拟光谱常量及柱权重函数, 两者可以通过大气辐射传输软件 SCIATRAN 对测量光谱建模计算得到 [24]. 表 1 为对 2012 年 1 月 2 日 10:37 测量光谱建模时的 SCIATRAN 输入参数. 模型计算时, 以美国标准大气廓线 (温度、气压、气体等廓线) 作为先验廓线参数; 与美国标准大气廓线一致, 模拟高度为 120 km, 将大气分为 50 层; 考虑 CH_4 和 H_2O 的干扰, 计算 CO_2 , CH_4 , H_2O 三种气体的权重函数; 气溶胶模型选择 LOWTRAN 数据库内的美国标准都市气溶胶模型 (通过经纬度信息选择最适合实验区域的气溶胶模型), 考虑大气中气溶胶粒子的多次散

射; 由于天气晴朗, 为简化模型计算, 不考虑云层影响; 观测点海拔高度 (0.035 km)、经纬度 (31.52°N, 117.17°E) 可通过 Google earth 得到. 光谱仪的仪器函数选为高斯型, 采用逐线积分 (line by line, LBL) 方法对 1590.0—1620.0 nm 进行模拟计算, 积分步长为 0.1 nm, 小于光谱仪分辨率.

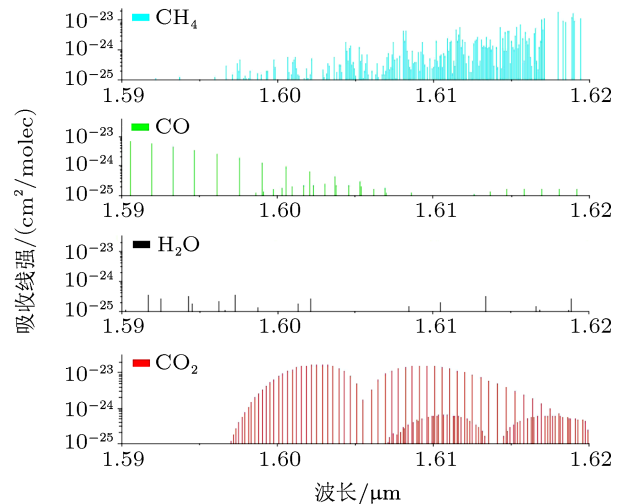


图 4 HITRAN 数据库提供的 1.59—1.62 μm 波段四种气体的吸收线强分布图 (x-log_y 形式)

图 5 为用作先验廓线参数的美国标准大气气压, 温度, H_2O , CH_4 和 CO_2 廓线. 参数值从底层大气延伸至海拔 120 km, 共分为 50 层. 图 6 为 SCIATRAN 按照表 1 参数建模时, 计算得到的 CO_2 , CH_4 和 H_2O 在 50 层大气中各子层的权重函数, 由下至上分别为 1—50 层 [3,4]. 从图中可以看出, 三种气体低海拔的子权重函数明显大于高海拔的子权重函数, 可以得出, 低海拔的气体观测敏感性要高于高海拔情况, 这是因为与高层大气相比, 三种气体在与人类活动密切相关的底层大气中的浓度更高, 且容易受人类活动影响而发生波动. 气体在每一层观测敏感性的具体值可由平均核函数 (averaging kernel, AK) 表示, 平均核函数可采用 Gerilowski 和 Liu 的方法得到 [2,25]. 图 7(a), (b) 和 (c) 分别为将图 6 中各子层的权重函数从底层到顶层大气积分之后得到的 H_2O , CH_4 和 CO_2 柱权重函数, 亦称整层权重函数, 可以看出在此波段内 CO_2 有两个主要吸收峰, 有较强的吸收. 图 7(d) 为 SCIATRAN 对测量光谱建模得到的太阳归一化模拟光谱常量. H_2O , CH_4 和 CO_2 柱权重函数及太阳归一化模拟光谱常量都为 WFM-DOAS 最小二乘法拟合时的已知量, 至此已全部计算得到.

表 1 SCIATRAN 输入参数

模拟高度	120 km	温度气压廓线	美国标准
大气分层	50 层	气体廓线	美国标准
时间	2012/1/2	权重函数	CO ₂ , H ₂ O, CH ₄
波段	1590.0—1620.0 nm	权重函数积分方式	数值
积分间隔	0.1 nm	光谱仪分辨率	0.46 nm
散射模式	多次散射	线型函数	高斯型
经纬度	31.52°N, 117.17°E	气体截面积分方式	逐线积分
气溶胶模型	美国标准	大气模型	球形
云层存在	否	地表类型	Soil
SZA	34.15°	考虑大气热辐射	否
观测海拔高度	0.035 km	辐射结果	相对值

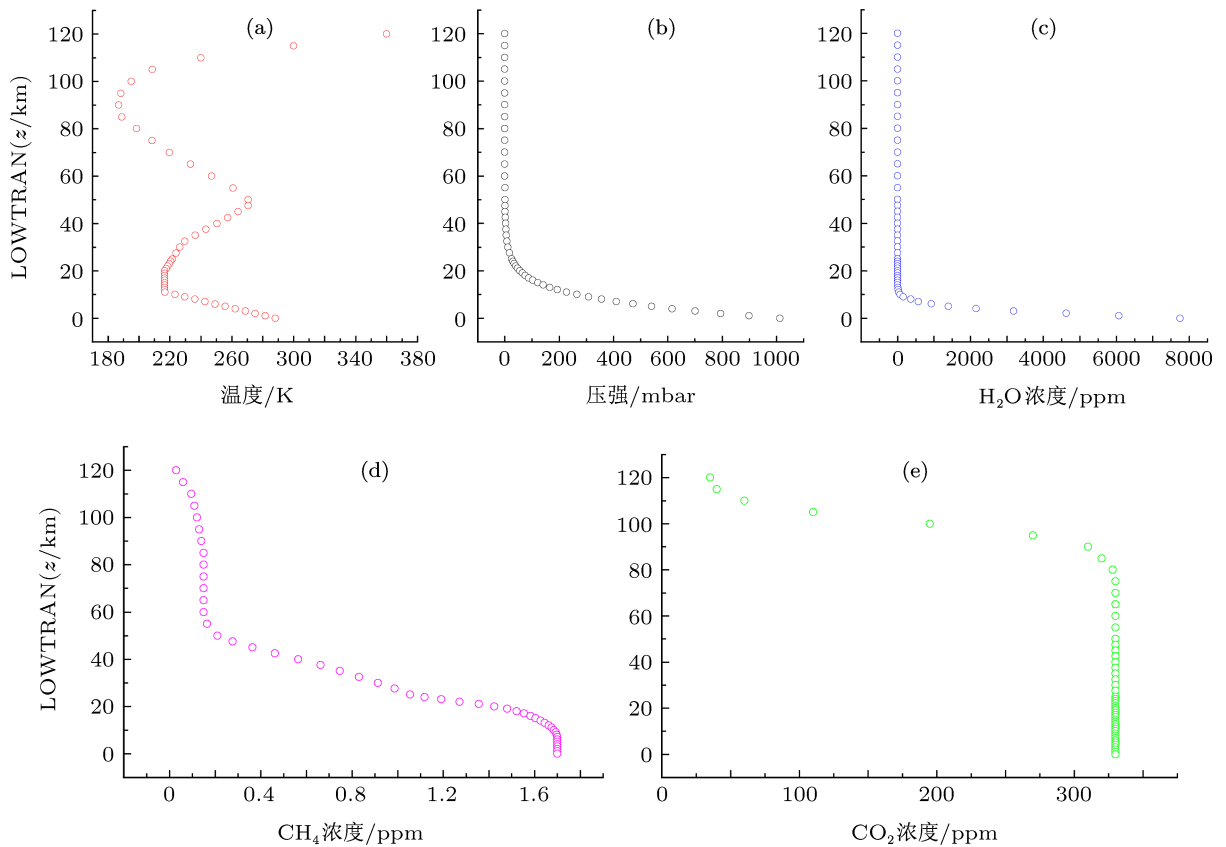


图 5 美国标准大气廓线参数 (a) 温度廓线; (b) 气压廓线; (c) 水汽浓度廓线; (d) CH₄ 浓度廓线; (e) CO₂ 浓度廓线

4.3 浓度反演及结果分析

在为期 6 天的实验中, 2012 年 1 月 2 日的实验数据最理想, 本文以这一整天的 CO₂ 反演结果为例, 观测 CO₂ 的时间变化. 1 月 2 日全天天气

晴朗、稳定, 实验区域没有明显云层覆盖, 最接近 SCIATRAN 建模的无云覆盖假设条件; 赤道仪太阳跟踪状态良好, 测量数据连续性好; 每条测量光谱的强度都达到了光谱仪饱和值的 70%, 测量光谱信噪比高 (信噪比均超过 1000).

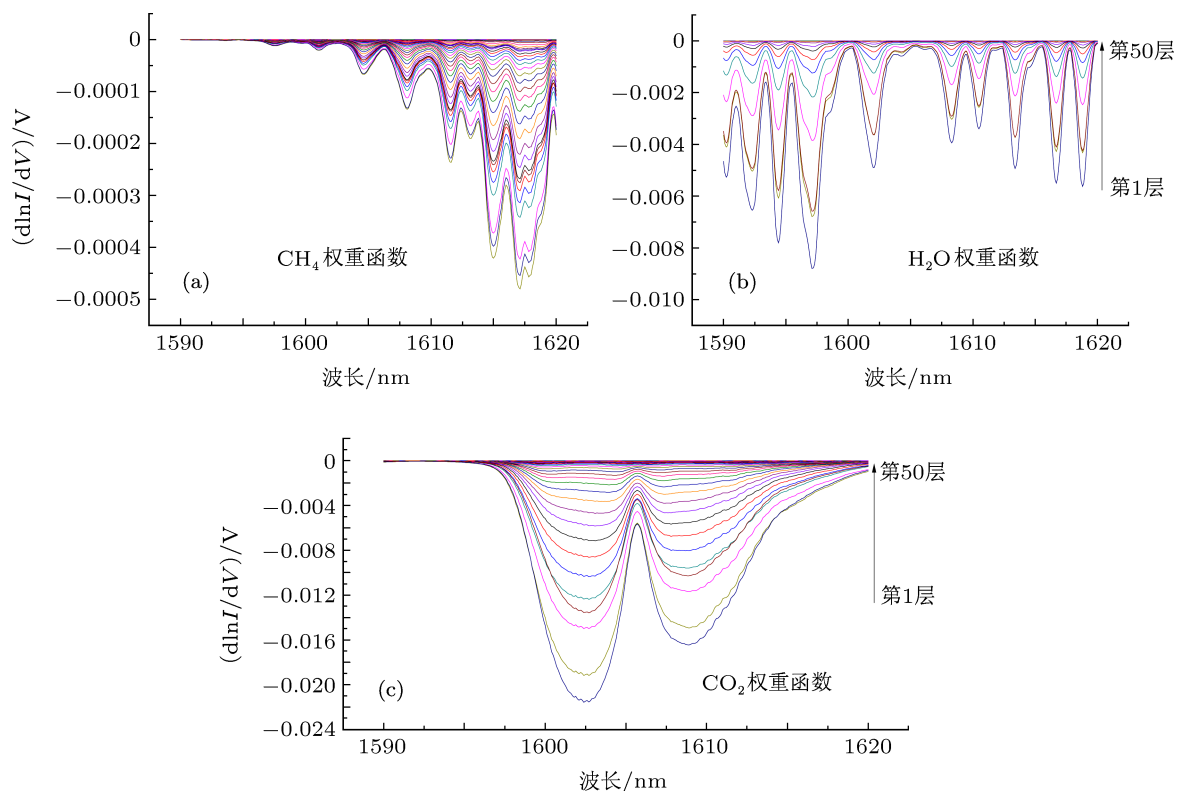


图6 SCIATRAN 建模得到的 CO_2 , CH_4 和 H_2O 各子层的权重函数, 由下至上分别为 1—50 层 (a) CH_4 各子层权重函数; (b) H_2O 各子层权重函数; (c) CO_2 各子层权重函数

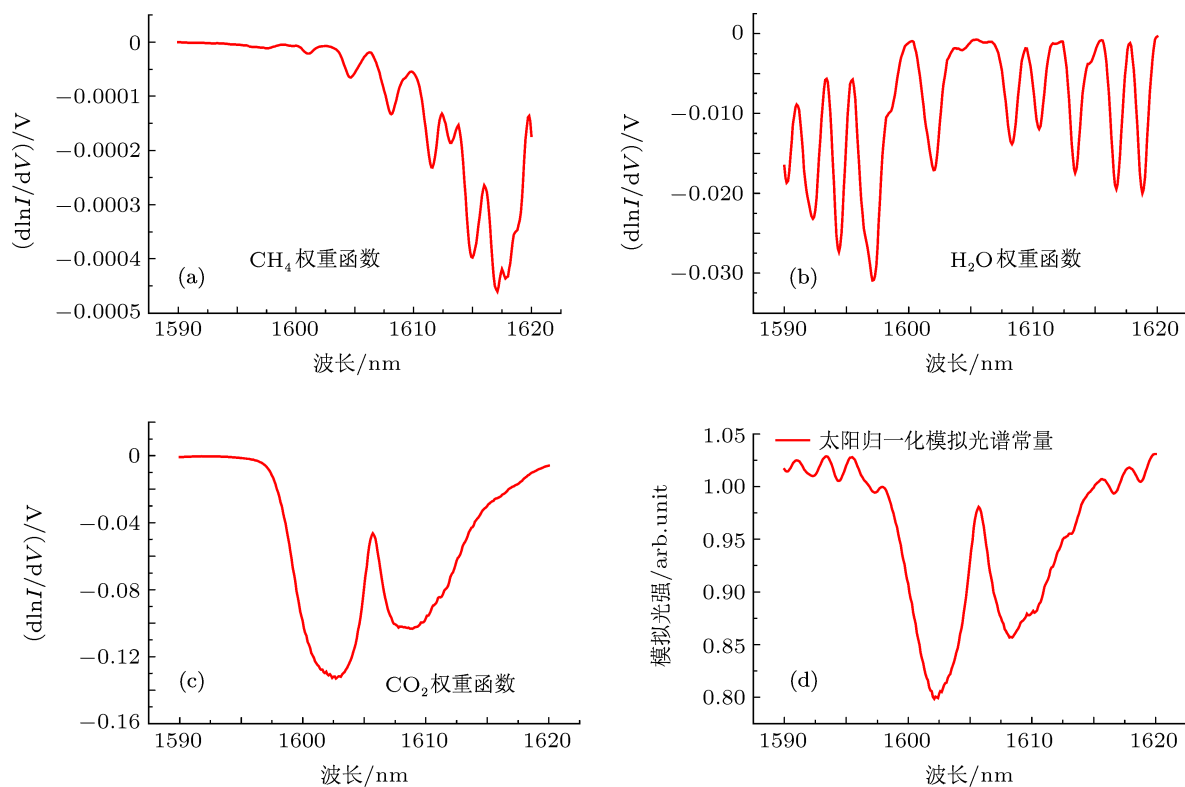


图7 CO_2 , CH_4 和 H_2O 的柱权重函数及太阳归一化的模拟光谱常量 (a) CH_4 柱权重函数; (b) H_2O 柱权重函数; (c) CO_2 柱权重函数; (d) 太阳归一化模拟光谱常量

为了与前面测量光谱建模的示例一致(见 4.2), 图 8 给出了 2012 年 1 月 2 日 10:37 CO₂ 垂直柱浓度的 WFM-DOAS 拟合过程. 图 8(a) 为测量光谱与模拟光谱的拟合, 黑色虚线表示经滤波处理后的测量光谱, 红色实线表示拟合的模拟光谱常量; 图 8(b) 为该波段内 CO₂ 廓线定标因子 (profile scaling factor, PSF) 的拟合过程, 红色实线表示 CO₂ 柱权重函数与廓线定标因子的乘积, 黑色虚线为红色实线与拟合残差之和, 拟合得到的 PSF 值为 1.13 ± 0.03145 , 它表示反演得到的 CO₂ 垂直柱浓度是 SCIATRAN 建模所用美国标准大气 CO₂ 垂直柱浓度的 1.13 倍, 误差 $\pm 2.78\%$. 由于建模所用 CO₂ 垂直柱浓度为 8.188×10^{21} molecules/cm², 所以 WFM-DOAS 反演得到的 2012 年 1 月 2 日 10:37 的 CO₂ 垂直柱浓度为 $1.13 \times 8.188 \times 10^{21} = 9.277 \times 10^{21}$ molecules/cm²,

误差 $\pm 2.579 \times 10^{20}$ molecules/cm². 图 8(c), (d) 分别为 H₂O 与 CH₄ 的拟合, 图中曲线代表的意义与图 8(b) 类似, 由于 H₂O 与 CH₄ 仅作为干扰气体参与拟合, 图中并未给出两者的 PSF 拟合结果. 图 8(e) 为拟合残差, 表示滤波后的测量光谱与拟合后的建模模型之差, 均方根为 0.41%, 主要来源于未知成分的吸收结构和系统噪声, 包括闪光噪声、探测噪声、测量光谱不同光谱结构所产生的噪声、探测器倾斜照明导致的噪声、亮度不均匀所产生的噪声等等. 图 9 为 WFM-DOAS 反演得到的 2012 年 1 月 2 日整天的 CO₂ 垂直柱浓度时间序列, 反演误差均小于 3%. 从图中可以看出, 从早上 9:42 至下午 15:28 约 6 h 内, CO₂ 垂直柱浓度变化很小, 事实上, 数据统计得出, 6 h 内 CO₂ 垂直柱浓度的波动 < 1.5%.

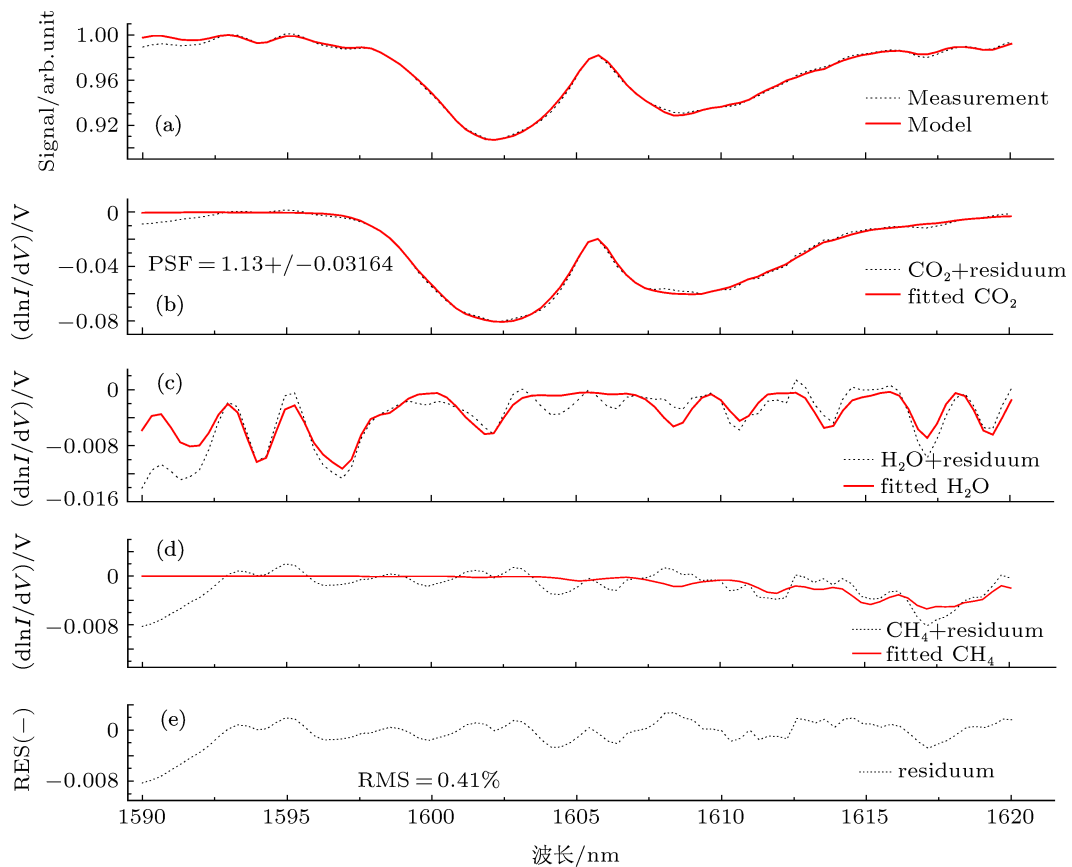


图 8 WFM-DOAS 拟合 CO₂ 光谱示例

4.4 与常规反演方法对比

为便于比较, 同样以 2012 年 1 月 2 日 10:37 的测量光谱为例, 图 10 为采用常规 DOAS 方法对该

条测量光谱的拟合过程. 常规 DOAS 反演方法忽略温度、压强对吸收截面的影响, 当从底层到顶层大气对每一层的子斜柱浓度积分时, 假定吸收截面为一常量(即与 (2) 式相反). 图 10 拟合所用的有

效吸收截面通过以下方法得到: 首先采用 voigt 展宽方法对 HITRAN 数据库提供的线强参数进行展宽, 获得 CO₂, H₂O, CO, CH₄ 四种气体的参考吸收截面, 然后将每种气体的参考吸收截面分别与光谱仪仪器函数进行卷积便能得到每种气体的有效吸收截面, 具体方法见文献 [11]. 由于常规 DOAS 反演方法不考虑温度、压强变化对吸收截面的影响, 有效吸收截面均取近地面常温、常压下的值 ($T = 298 \text{ K}$, $P = 1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$). 图 10(a) 为 CO₂ 的拟合, 拟合值为 $(10.7075 \pm 0.81377) \times 10^{21} \text{ molecules/cm}^2$, 反演误差 7.6%. 图 10(b), (c) 和 (d) 为干扰气体 H₂O, CH₄ 和 CO 的拟合, 尽管前面分析得出此反演波段内 CO 的干扰很小, 可以忽略, 但考虑有效吸收截面的获取时间远比 SCIATRAN 模型计算时间短, 为精确修正所有干扰, 光谱拟合时仍考虑了 CO 的影响. 图 10(e) 为拟合残差, 均方根为 1.12%. 图 10 的直接拟合结果为 CO₂ 斜柱浓度, 斜柱浓度表示待测气体沿观测方向上的积分浓度, 它依赖于仪器的具体观测仰角, 并不能直接反映大气中气体组分的实际含

量, 因此, 需要转换为与观测方式无关的垂直柱浓度为

$$V = S/f_{\text{AMF}}, \quad (7)$$

式中 f_{AMF} 表示大气质量因子, 对于直射太阳光的观测方式而言, f_{AMF} 是太阳天顶角 Z 的函数, 实验采用文献 [26] 的结果, 如下式所示:

$$f_{\text{AMF}} = \frac{1}{\cos Z + 0.15 \times (93.885 - Z)^{-1.235}}. \quad (8)$$

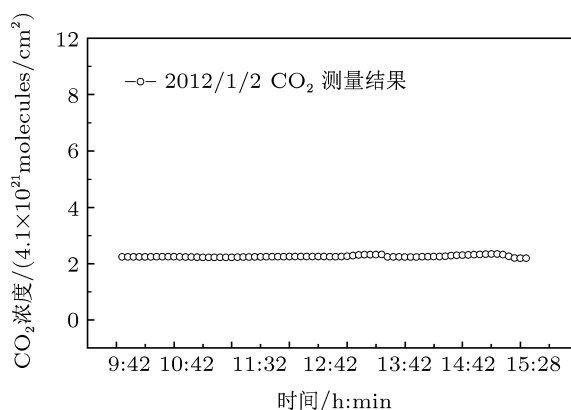


图9 WFM-DOAS 反演得到的 CO₂ 垂直柱浓度时间序列

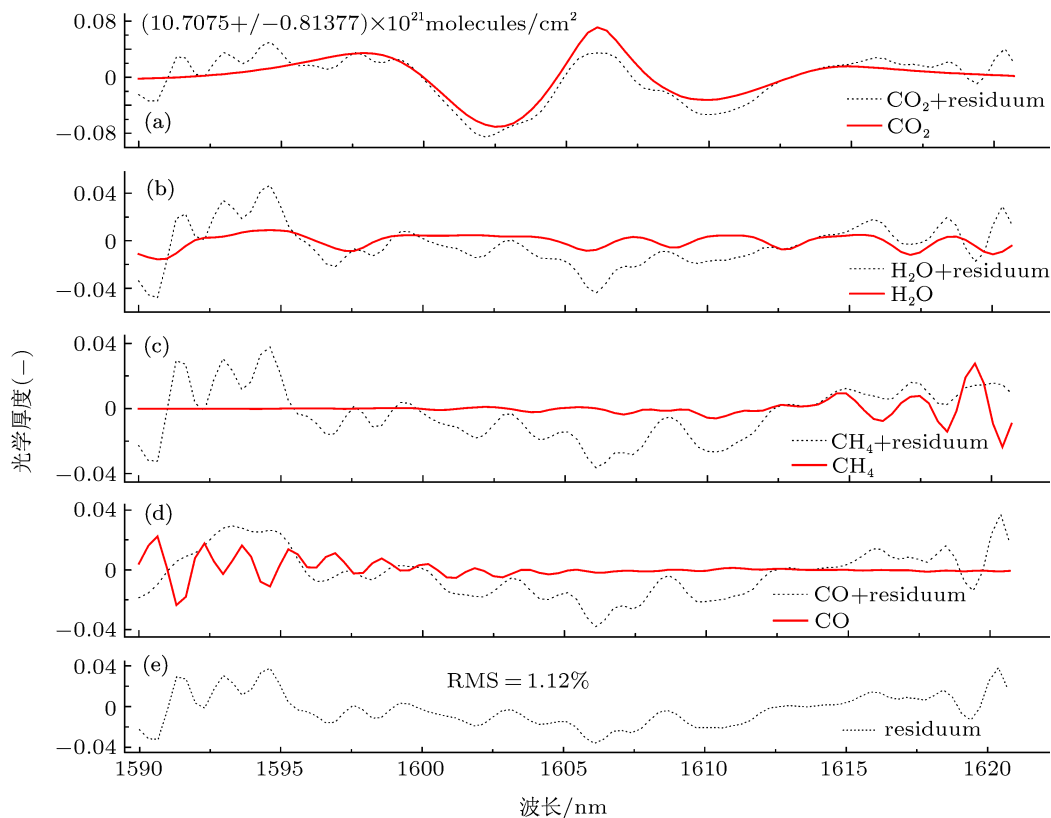


图10 常规 DOAS 拟合 CO₂ 光谱示例

(8) 式考虑了大气折射和地球曲率的影响, 在天顶角小于 86° 时, 该公式计算的 f_{AMF} 误差不大于 1%. 假设 f_{AMF} 计算误差为 1%, 根据高斯误差传递函数, 常规 DOAS 方法总的反演误差为

$$\gamma = \sqrt{(7.6\%)^2 + (1\%)^2} = 7.7\%. \quad (9)$$

对于图 10 所示拟合光谱, $Z = 34.15^\circ$ (见表 1),

故由 (8) 式计算得到 $f_{\text{AMF}} = 0.82853$. 通过 (7) 式计算出常规 DOAS 方法反演的 CO_2 垂直柱浓度为 $(1.2926 \pm 0.0995) \times 10^{22}$ molecules/cm². 同一条测量光谱, 两种反演方法的比较如表 2 所示. 从表 2 可以得出, 在被动红外遥感中, WFM-DOAS 反演方法拟合效果明显优于常规 DOAS 方法.

表 2 两种反演方法对同一条测量光谱的反演结果比较

	CO_2 垂直柱浓度/(molecules/cm ²)	反演误差/%	残差 RMS/%
WFM-DOAS	$(9.277 \pm 0.2579) \times 10^{21}$	± 2.78	0.41
常规 DOAS	$(1.2926 \pm 0.0995) \times 10^{22}$	± 7.7	1.12

5 结论及展望

根据 CO_2 在近红外波段的特征吸收, 本文阐述 WFM-DOAS 算法反演环境大气中 CO_2 垂直柱浓度的方法及实现过程, 得到的反演误差均小于 3%. WFM-DOAS 算法考虑吸收截面的温度、压强依赖特性, 在被动红外气体遥感方面, 明显优于常规 DOAS 反演算法. 下一步工作着重于改善实验条件、制作工艺、数据采集技术等因素, 进一步优化实验结果, 提高光谱反演时间和反演精度. 光谱反演时间的优化主要体现在: 1) SCIATRAN 对测量光谱建模时, 采用 ESFT (exponential sum fitting of transmittance functions) 方法代替逐线积分方法, 该方法通过对波长进行指数变换, 能增大积分步

长且不影响积分效果; 2) 采用查表方法, 先模拟出所有可能角度的太阳归一化光谱常量和权重函数, 统计出当所有光谱都采用一个角度的模拟值进行 WFM-DOAS 拟合时的修正因子, 并制作成一个修正表, 后续数据处理时, 所有角度的测量光谱都可采用这一角度的模拟值进行拟合, 只需将拟合结果乘以表格中相应的修正因子即可, 而不再需要对所有角度的测量光谱建模. 光谱反演精度的优化主要体现在: 1) 建立测量光谱筛选法则, 去掉受云层、气溶胶影响严重的光谱; 2) 通过研究测量光谱的观测敏感性, 优化 SCIATRAN 输入参数, 进一步优化测量光谱的建模精度. 通过优化以上两方面, 使反演误差降至 1% 以下, 如此将能更精确地分辨出环境大气中 CO_2 的微小波动.

- [1] Shindell D T, Faluvegi G, Koch D M, Schmidt G A, Unger N, Bauer S E 2009 *Science* **326** 716
- [2] Gerilowski K, Tretner A, Krings T, Buchwitz M, Bertagnolio P P, Belemzov F, Erzinger J, Burrows J P, Bovensmann H 2011 *Atmos. Meas. Tech.* **4** 215
- [3] Krings T, Gerilowski K, Buchwitz M, Reuter M, Tretner A, Erzinger J, Heinze D, Burrows J P, Bovensmann H 2011 *Atmos. Meas. Tech.* **4** 2207
- [4] Buchwitz M, Rozanov V V, Burrows J P 2000 *J. Geophys. Res.* **105** 15231
- [5] Bovensmann H, Burrows J P, Buchwitz M, Frerick J, Noel S, Rozanov V V, Chance K V and Goede A P H 1999 *J. Atmos. Sci.* **56** 127
- [6] Platt U, Perner D, Patz H 1979 *J. Geophys. Res.* **84** 6329
- [7] Si F Q, Xie P H, Dou K, Zhan K, Liu Y, Xu J, Liu W Q 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2867 (in Chinese) [司福祺, 谢品华, 窦科, 詹铠, 刘宇, 徐晋, 刘文清 2010 物理学报 **59** 2867]
- [8] Hao N, Zhou B, Chen L M 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1529 (in Chinese) [郝楠, 周斌, 陈立民 2006 物理学报 **55** 1529]
- [9] 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]
- [10] Zhou B, Liu W Q, Qi F, Li Z B, Chui Y J 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1818 (in Chinese) [周斌, 刘文清, 齐峰, 李振壁, 崔延军 2001 物理学报 **50** 1818]
- [11] 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]
- [12] 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** 140705]
- [13] Burrows J P, Holzle E, Goede A P H, Visser H and Fricke W 1995 *Acta Astronaut* **35** 445
- [14] Gloudemans A M S, Krol M C, Meirink J F, Laar T J, Werf G R, Schrijver H, Broek M M P, Aben I 2006 *Geophys. Res. Lett.* **33** L16807
- [15] Frankenberg C, Platt U, Wagner T 2005 *Atmos. Chem. Phys.* **5** 9
- [16] Buchwitz M, Beek R, Bramstedt K, Noel S, Bovensmann H, Burrows

- J P 2004 *Atmos. Chem. Phys.* **4** 1945
- [17] Krijger J M, Van W M, Aben I, Frey R 2007 *Atmos. Chem. Phys.* **7** 2881
- [18] Perliski L M, Solomon S 1993 *J. Geophys. Res. Atmos.* **98** 10363
- [19] Wagner T, Burrows J P, Deutschmann T, Dix B, Friedeburg C, Frieß U, Hendrick F, Heue K P, Irie H, Iwabuchi H, Kanaya Y, Keller J, McLinden C A, Oetjen H, Palazzi E, Petritoli A, Platt U, Postlyakovo O, Pukite J, Richter A, van Roozendaal M, Rozanov A, Rozanov V, Sinreich R, Sanghavi S, Wittrock F 2007 *Atmos. Chem. Phys.* **7** 1809
- [20] Shi P, Xie P H, Li A, Jiang Y, Wu F C, Qin M 2010 *Acta Optica Sinica* **30** 3643 (in Chinese) [石鹏, 谢品华, 李昂, 江宇, 吴丰成, 秦敏 2010 光学学报 **30** 3643]
- [21] Wang Y, Xie P H, Li A, Xu J, Zeng Y, Si F Q, Wu F C 2012 *Spectroscopy and Spectral Analysis* **32** 893 (in Chinese) [王杨, 谢品华, 李昂, 徐晋, 曾议, 司福祺, 吴丰成 2012 光谱学与光谱分析 **32** 893]
- [22] Sun Y W, Liu W Q, Wang S M, Huang S H 2011 *Spectroscopy and Spectral Analysis* **10** 31 (in Chinese) [孙友文, 刘文清, 汪世美, 黄书华 2011 光谱学与光谱分析 **10** 31]
- [23] Rothman L S, Jaquemart D, Barbe A 2005 *Journal of Quantive Spectroscopy & Radiative Transfer* **96** 139
- [24] Rozanov A, Rozanov V, Buchwitz M, Kokhanovsky A, Burrows J P 2005 *Advances in Space Research* **36** 1015
- [25] Liu C, Beirle S, Butler T, Wagner T, Platt U 2011 *Atmos. Chem. Phys.* **11** 6083
- [26] Herman J R, Cede A, Spine E 2009 *J. Geophys. Res.* **113**(D16) 20

Measurement of atmospheric CO₂ vertical column density using weighting function modified differential optical absorption spectroscopy*

Sun You-Wen¹⁾ Xie Pin-Hua¹⁾ Xu Jin¹⁾ Zhou Hai-Jin¹⁾ Liu Cheng^{2)†}
Wang Yang¹⁾ Liu Wen-Qing¹⁾ Si Fu-Qi¹⁾ Zeng Yi¹⁾

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

2) (Harvard-Smithsonian Center for Astrophysics, Harvard University, Cambridge, MA, USA)

(Received 6 December 2012; revised manuscript received 7 January 2013)

Abstract

In this paper, we demonstrate a method of atmospheric CO₂ vertical column density (VCD) retrieval by using weighting function modified differential optical absorption spectroscopy (WFM-DOAS). Direct sun measurement serves as an example for WFM-DOAS fitting. The atmosphere is divided into 50 layers in the process of WFM-DOAS retrieval, while the simulated sun-normalized radiance and the total weighting functions (CO₂, H₂O and CH₄) for each measurement are computed in terms of the radiative transfer model (RTM) SCIATRAN by using the HITRAN data base and the solar spectrum from Livingston and Wallace (1991). The CO₂ vertical column density time series were obtained by utilizing WFM-DOAS fitting method to all direct sun measurement spectra. Fitting errors are all less than 3%. Fitting results for two different DOAS algorithms are compared with each other. It is indicated that the WFM-DOAS technique has the potential of being applied in passive gas remote sensing in the infrared region.

Keywords: environmental pollution Measurements, optical measurement techniques, infrared spectrum, greenhouse gas

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

DOI: 10.7498/aps.62.130703

* Project supported by the Special Scientific Research Fund of Meteorological Public Welfare Profession of China (Grant Nos. GYHY201106045-1, 201109007), and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 41275037, 41105011).

† Corresponding author. E-mail: C. Liu(chliu@cfa.harvard.edu)