

## 基于傅里叶变换红外光谱技术观测海边大气水汽及其稳定同位素

吴鹏<sup>1,2</sup>, 单昌功<sup>2,5,6,7\*</sup>, 王薇<sup>2</sup>, 谢宇<sup>4</sup>, 祝钱钱<sup>1,2</sup>, 梁彬<sup>1,2</sup>, 曾祥昱<sup>1,2</sup>, 彭璇<sup>1,2</sup>, 刘诚<sup>1,3</sup><sup>1</sup>中国科学技术大学, 安徽 合肥 230031;<sup>2</sup>中国科学院合肥物质科学研究院安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230026;<sup>3</sup>中国科学技术大学精密机械与精密仪器系, 安徽 合肥 230026;<sup>4</sup>合肥学院自动化系, 安徽 合肥 230601;<sup>5</sup>中层大气和全球环境探测重点实验室, 北京 100084;<sup>6</sup>粤港澳环境质量协同创新联合实验室, 广东 广州 510000;<sup>7</sup>国家环境保护大气复合污染来源与控制重点实验室, 北京 100084

**摘要** 傅里叶变换红外光谱(FTIR)技术已被广泛用于监测环境大气中的温室气体和痕量污染气体。本课题组基于便携式傅里叶变换红外光谱仪(EM27/SUN)收集的近红外太阳吸收光谱,利用非线性最小二乘拟合光谱反演算法,反演了深圳市沿海大气水汽及其稳定同位素 HDO 的柱浓度,并计算了水汽同位素比值  $\delta D$  以及水汽蒸散同位素  $\delta D_{ET}$ 。在 2023 年 2 月 27 日到 3 月 11 日观测期间,干空气柱平均摩尔混合比  $X_{H_2O}$  的平均值为 3226.11 mg/kg,标准偏差为 27.42 mg/kg,  $\ln(X_{H_2O})$  与大气地表温度高度相关,相关系数为 0.94。观测期间,水汽同位素比  $\delta D$  在  $-122.52\%$  和  $-16.54\%$  之间变化。利用 Rayleigh 蒸馏模型理解  $\delta D$  与水汽柱浓度之间的关系,结果发现  $\ln(\delta D \times 1000 + 1)$  与  $\ln(X_{H_2O})$  之间有着显著的相关性 ( $R=0.74$ ),表明该地区大气水汽稳定同位素变化与水汽系数变化有着较大的相关性。最后,利用 Keeling 比值分析方法进行分析,结果显示,大气水汽蒸散同位素特征  $\delta D_{ET}$  在  $(-289.92 \pm 8.89)\%$  和  $(21.79 \pm 7.19)\%$  之间变化。便携式 FTIR 光谱仪及其测量方法能够被用于准确观测大气水汽及其稳定同位素的时间变化,为海边大气水循环研究提供了基础数据。

**关键词** 光谱学; 近红外光谱; 傅里叶变换红外光谱技术; 水汽; 稳定同位素

中图分类号 O433; TN219

文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL231432

## 1 引言

水汽是大气中最丰富的温室气体,在大气化学和气候变化中发挥着重要作用<sup>[1]</sup>。在水循环过程中,水汽的源(海洋或陆地蒸发)、汇(降雨)和输送(扩散、湍流或云内过程等)是至关重要的环节<sup>[2]</sup>。不同的物理过程、化学过程和生物学过程以不同的方式分馏同位素,稳定同位素是这些过程中的天然示踪剂<sup>[3]</sup>。并且,不同的排放源有不同的同位素成分,同位素的测量能提供源的相对贡献信息。鉴于水汽稳定同位素变化通常伴随着水汽的相变,所以水汽稳定同位素可以为大气中的水循环提供重要信息<sup>[4]</sup>。水蒸气的同位素成分可用于分析各种水文过程,因为它对大气中水汽的来源高度敏感,大气水汽及其同位素联合观测可以用于

分析不同区域大气湿度的来源<sup>[5]</sup>。观测海边大气中的水汽及其稳定同位素对于陆-海水循环研究具有重要意义。

目前,人们已经通过多种技术和方法实现了环境大气中水汽及其稳定同位素的测量。机载或星载遥感成像可以观测大区域水汽浓度的时空分布,具有大规模测量的优势<sup>[6-8]</sup>,但遥感测量数据的不确定性较大,在数据分析和应用之前必须对该遥感数据进行验证。可调谐红外激光吸收光谱(TDLAS)、腔衰荡光谱(CRDS)等原位测量光谱技术是经常用来测量大气中水汽及其同位素的方法<sup>[9-12]</sup>,但其在测量地面附近气体浓度时很容易受到地形和气团垂直传输的影响。地基遥测技术可以减小这些干扰因素的影响,并且可以提供高精度的水汽及其同位素的柱浓度信息。

收稿日期: 2023-11-23; 修回日期: 2024-01-12; 录用日期: 2024-01-16; 网络首发日期: 2024-01-26

基金项目: 国家自然科学基金(42305139)、国家重点研发计划(2022YFB3904805)、国家环境保护大气复合污染来源与控制重点实验室开放基金(SCAPC202110)、粤港澳环境质量协同创新联合实验室基金(GHML2022-002)、中层大气和全球环境探测重点实验室基金(LAGEO-2022-05)

通信作者: \*cgshan@aiofm.ac.cn

地基傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 技术通过采集太阳光谱对大气气体进行遥感测量, 具有较高的精度和准确度。此外, 地基 FTIR 测量结果具有长期稳定性, 可以用于验证卫星观测和模型模拟结果的准确性。Wunch 等<sup>[13]</sup>利用总碳柱观测网 (TCCON) 的 FTIR 光谱技术测量了近红外太阳吸收光谱, 进而实现了水汽的测量。Makarova 等<sup>[14]</sup>利用 MetOP-A 卫星搭载红外大气探测干涉仪 (IASI)、“Optik” Tu-134 机载 Picarro G2301-m 气体分析仪和地基 FTIR 光谱技术观测了大气中的水汽柱浓度, 并对观测结果进行了比较。Schneider 等<sup>[15-16]</sup>通过多年的实验证明了高分辨率 FTIR 技术可以高精度地获取对流层水汽及其同位素比值  $\delta D$  的长时间序列。然而, 基于高分辨率 FTIR 技术反演水汽及其同位素也存在一些问题, 例如仪器造价昂贵且无法移动, 无法实现不同区域包括偏远地区和基础设施条件较差区域大气水汽及其稳定同位素的探测。

本课题组利用便携式 FTIR 光谱仪, 在深圳市天文台进行了约半个月的连续测量, 采集沿海大气的太阳近红外光谱, 进而反演获得了环境大气中水汽及其稳定同位素的测量结果。笔者首先介绍了地基遥感观测的测量仪器、光谱反演算法以及利用光谱反演算法拟合光谱的结果, 并分析了仪器线型。最后, 获得了海

边大气水汽及其同位素比值  $\delta D$  的时间序列, 分析了  $\delta D$  与水汽柱浓度之间的相关性, 并利用 Keeling 比值分析方法研究了沿海地区水汽蒸散特征  $\delta D_{ET}$ 。

## 2 测量仪器和方法

### 2.1 实验地点和装置

将便携式 FTIR 光谱仪 (EM27/SUN) 放置在深圳市南山区南山山顶的天文台内 (东经 114.56°, 北纬 22.48°), 此处海拔高度为 430 m, 临近海边。实验装置主要由便携式 FTIR 光谱仪、气象站以及计算机组成, 其中便携式 FTIR 光谱仪主要由太阳追踪仪、干涉仪、探测器组成。观测原理如图 1(b) 所示。光谱仪以太阳光作为入射光源, 太阳追踪仪实时追踪太阳, 将太阳光束导入干涉仪, 通过分束器将太阳光分成两路光束, 两路光束通过后置的角镜反射回到分束器上并形成干涉, 干涉信号由探测器接收并通过傅里叶变换转换成近红外光谱图<sup>[17]</sup>。光谱仪采集的近红外光谱范围为 5000~11000  $\text{cm}^{-1}$ , 光谱分辨率为 0.5  $\text{cm}^{-1}$ 。同时, 在光谱仪采集太阳光过程中, 通过气象站记录测量地区的大气地表压强、温湿度和风速风向等数据, 这些气象参数将被用于后续温室气体柱浓度的反演中<sup>[12]</sup>。观测日期从 2023 年 2 月 27 日开始, 3 月 11 日结束测量。

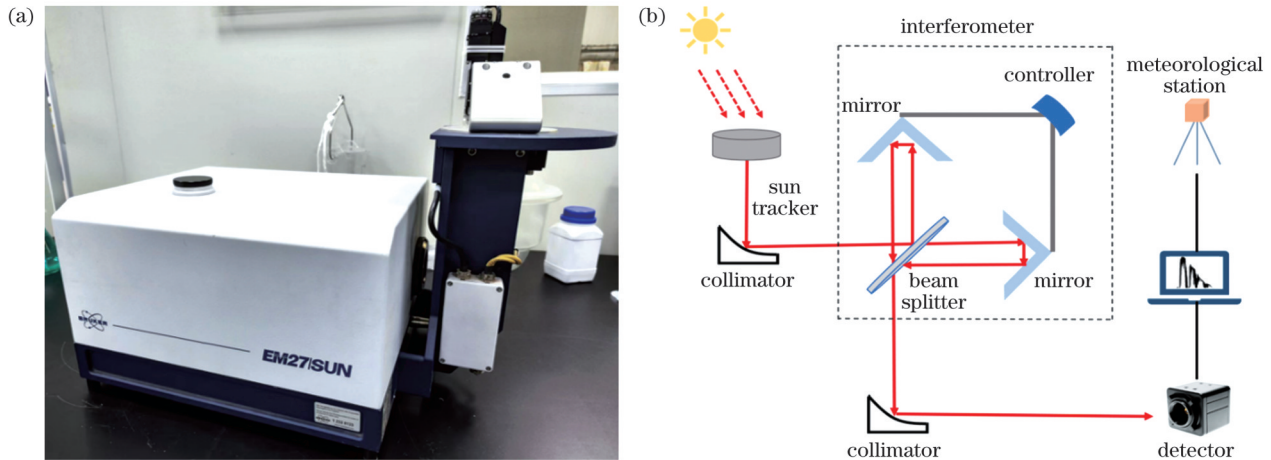


图 1 FTIR 光谱仪及其观测原理。(a) 便携式 FTIR 光谱仪实物图; (b) 观测原理示意图

Fig. 1 FTIR spectrometer and its observation principle. (a) Photo of the portable FTIR spectrometer; (b) schematic of observation principle

### 2.2 光谱反演方法

利用 PROFFAST 算法对测量光谱进行反演。该算法由德国卡尔斯鲁厄理工学院研发, 基于非线性最小二乘迭代算法准确反演温室气体和痕量污染气体的柱浓度<sup>[18]</sup>。反演算法主要有前向建模和光谱迭代拟合计算两个步骤。在光谱前向建模中, 基于大气辐射传输模型模拟光谱仪接收到的光谱辐射结果  $F(x, v)$ 。

$$y = F(x, v) + \varepsilon, \quad (1)$$

式中:  $y$  是实际测量值;  $x$  是大气状态向量;  $v$  是固定参量;  $\varepsilon$  是模拟结果与实际测量之间的误差。

在计算大气状态向量时, 通过不断迭代来计算  $x$

中的元素, 并插入反演状态向量的误差协方差矩阵  $S_\varepsilon$ , 使非线性模拟的  $F(x, v)$  与  $y$  之间的残差  $|\Delta y|^2$  最小, 实现光谱的拟合, 即:

$$|\Delta y|^2 S_\varepsilon^{-1} = [y - F(x, v)]^T S_\varepsilon^{-1} [y - F(x, v)]. \quad (2)$$

在反演过程中, 考虑到未知量远多于实测量, 通常采用 Tikhonov-Phillips 正则化约束未知状态向量。利用高斯-牛顿法求解非线性方程, 将  $x_0$  作为  $x_i$  代入前向建模步骤进行计算, 第  $i$  次迭代后的状态向量为

$$x_i = x_{i-1} + (K_i + \gamma B^T B)^{-1} K_i^T S_y^{-1} [y - F(x_{i-1}, v) + \gamma B^T B(x_0 - x_{i-1}, v)], \quad (3)$$

式中： $K$ 是状态向量的雅可比矩阵； $B$ 是正则化矩阵； $S_y$ 为协方差矩阵； $\gamma$ 是正则化参数； $x_0$ 是先验状态向量，主要包含美国国家环境预报中心(NCEP)再分析资料的温湿压廓线、高精度气体分子线参数、先验气体廓线以及气象站测量的温湿压数据<sup>[19]</sup>。通过不断迭代，最终获得大气中目标气体的实际状态向量。

气体的垂直柱浓度为

$$C_{\text{gas}} = \int_0^{P_s} \frac{c_k \omega_{o,k} dp}{m_{\text{dry}} g}, \quad (4)$$

式中： $P_s$ 为地表压强； $m_{\text{dry}}$ 为干空气的分子质量； $c_k$ 是缩放因子； $\omega_{o,k}$ 是先验廓线； $p$ 是压力； $g$ 是重力加速度的大小。

获得待测气体的垂直柱浓度后，将其与干空气的总柱浓度相比就能得到该气体的干空气柱平均摩尔混合比(DMF)。O<sub>2</sub>的柱浓度结果通常被作为干空气的柱浓度结果，它是通过反演 7765~8005 cm<sup>-1</sup>光谱区域得到的。最终得到待测气体的 DMF 为

$$X_{\text{gas}} = \frac{C_{\text{gas}}}{C_{\text{dry air}}} = 0.2095 \frac{C_{\text{gas}}}{C_{\text{O}_2}}. \quad (5)$$

### 2.3 测量光谱的拟合结果

在晴朗无云的天气条件下采集太阳近红外吸收光谱并将其记录下来，采集光谱的时间设置与世界标准时间(UTC时间)相同<sup>[17]</sup>。针对近红外光谱中大气水汽及其同位素 HDO 的特征吸收，分别选取 3 个光谱窗口波段进行反演，反演的光谱窗口和干扰气体如表 1

所示。在光谱拟合过程中，使用多个不同的窗口波段反演测量气体的柱浓度并对结果进行平均，这样可以减小光谱反演过程带来的误差。此外，反演中同时考虑了干扰气体的吸收，以降低干扰气体对水汽、HDO 反演的影响。在反演中，所有气体的光谱线参数均采用高分辨率分子透射吸收(HITRAN2012)数据库的参数<sup>[19]</sup>。图 2~3 展示了水汽和 HDO 反演光谱窗口内的光谱拟合情况。在以 6076.9、6125.9、6177.6 cm<sup>-1</sup>为中心波数的窗口内拟合水汽的结果如图 2 所示，三个窗口内拟合残差的平均均方根误差(RMSE)为 0.026%。图 3 展示了在以 6330.0、6377.4、6458.6 cm<sup>-1</sup>为中心波数的窗口内拟合 HDO 的结果，三个窗口内光谱拟合残差的平均均方根误差为 0.032%。可以看到光谱拟合残差都很小，说明水汽和 HDO 的太阳光谱拟合质量都很高。

表 1 水汽和 HDO 拟合的光谱窗口

Table 1 Spectral windows for fitting H<sub>2</sub>O and HDO

Gas	Central wavenumber / cm <sup>-1</sup>	Width / cm <sup>-1</sup>	Interfering gases
H <sub>2</sub> O	6076.9	3.9	CH <sub>4</sub> HDO CO <sub>2</sub>
	6125.9	3.6	CH <sub>4</sub> HDO CO <sub>2</sub>
	6177.6	1.4	CH <sub>4</sub> HDO CO <sub>2</sub>
HDO	6330.0	45.5	H <sub>2</sub> O CO <sub>2</sub>
	6377.4	50.2	H <sub>2</sub> O CO <sub>2</sub>
	6458.6	39.6	H <sub>2</sub> O CO <sub>2</sub>

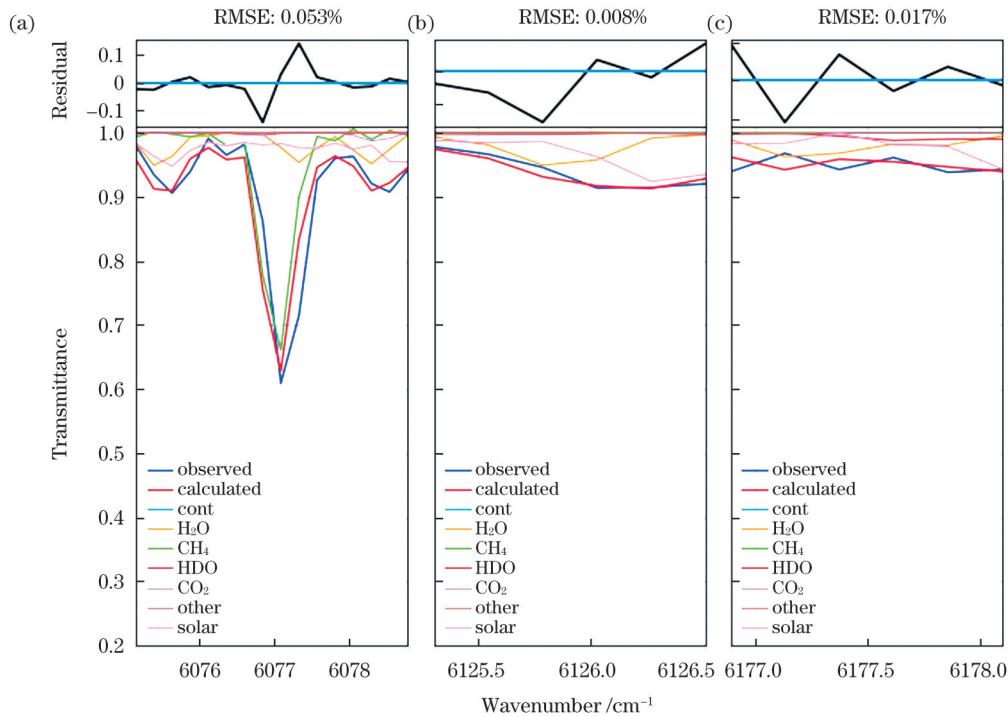


图 2 三个光谱窗口内水汽的光谱拟合结果及残差。(a) 6076.9 cm<sup>-1</sup>附近的光谱窗口；(b) 6125.9 cm<sup>-1</sup>附近的光谱窗口；

(c) 6177.6 cm<sup>-1</sup>附近的光谱窗口

Fig. 2 Typical spectral fitting and residuals of H<sub>2</sub>O in three spectral windows. (a) Spectral window near 6076.9 cm<sup>-1</sup>; (b) spectral window near 6125.9 cm<sup>-1</sup>; (c) spectral window near 6177.6 cm<sup>-1</sup>

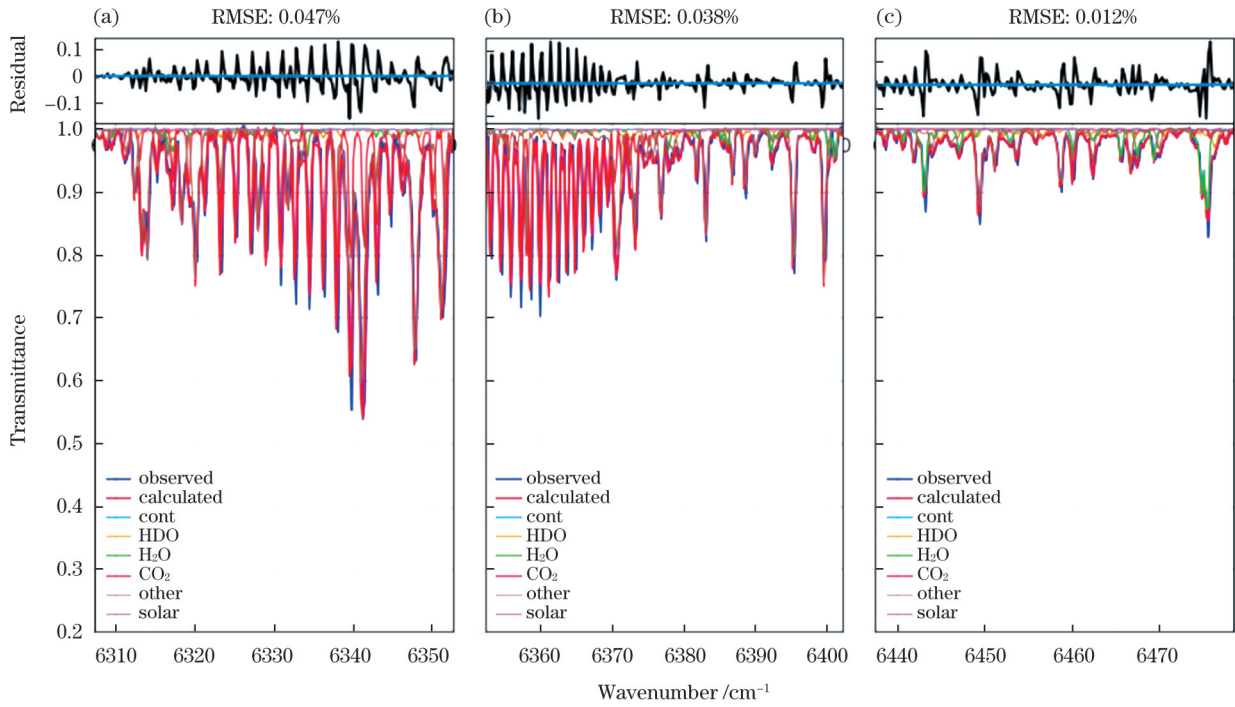


图 3 三个光谱窗口内 HDO 的光谱拟合结果及残差。(a)  $6330.0 \text{ cm}^{-1}$  附近的光谱窗口；(b)  $6377.4 \text{ cm}^{-1}$  附近的光谱窗口；(c)  $6458.6 \text{ cm}^{-1}$  附近的光谱窗口

Fig. 3 Typical spectral fitting and residuals of HDO in three spectral windows. (a) Spectral window near  $6330.0 \text{ cm}^{-1}$ ; (b) spectral window near  $6377.4 \text{ cm}^{-1}$ ; (c) spectral window near  $6458.6 \text{ cm}^{-1}$

### 3 仪器线型和测量稳定性监测

#### 3.1 仪器线型监测

EM27/SUN 光谱仪的仪器准直性能可以通过测试仪器的线型进行评估<sup>[20]</sup>。仪器线型(ILS)会影响反演信息所基于的吸收线形状,所以了解 ILS 函数对于正确表征仪器性能至关重要。ILS 函数由振幅调制效率(ME)和相位误差(PE)表征<sup>[19]</sup>,ME 反映了光谱仪内两光束相干的程度,PE 表示 ILS 函数的对称程度。通过 ME 和 PE 的监测结果来表征光谱仪的仪器线型是否是理想的 sinc 函数。在实验室中,利用卤素灯作为光源,基于 LINEFIT 软件分析  $7000 \sim 7400 \text{ cm}^{-1}$  光谱波段的水汽吸收谱线,从而获得 ILS 函数的 ME 和 PE 值<sup>[20]</sup>。将光源和光谱仪的距离分别设置为 255、354、460、550、648 cm,对测量得到的光谱进行分析,得到了 ILS 函数中的两个参数,如表 2 所示。

由表 2 可以看出:随着距离增加,ME 和 PE 的变化不大,5 次测量的 ME 和 PE 的平均值分别为 0.975 和 0.0045,ME 和 PE 这两个值的标准偏差仅分别为  $0.00635$  和  $6.8044 \times 10^{-4}$  rad。ME 的平均损失值为 0.025,即损失比例为 2.7%,小于 10%;PE 的平均值为 0.0045 rad,远小于 0.02 rad。这一结果说明光谱仪的光路准直性较好,在后续的光谱反演过程中可以假定光谱仪为理想的仪器线型。

#### 3.2 仪器测量稳定性监测

$X_{\text{air}}$  参数是判断仪器稳定性的指标之一<sup>[19]</sup>,用于检

表 2 ME 和 PE 随距离的变化

Table 2 Variation of ME and PE with distance

Distance /cm	ME	PE /rad
255	0.978	0.0049
354	0.979	0.0051
460	0.974	0.0042
550	0.965	0.0034
648	0.981	0.0047
Mean	0.975	0.0045
Standard deviation	0.00635	$6.8044 \times 10^{-4}$

查光路测量所指示的调制效率的微小变化是否是由光谱仪对准的实际变化或校准方法的残余不确定性导致的。反演光谱中的  $X_{\text{air}}$  值可以用来表征仪器长期测量目标气体时间序列的稳定性。对于理想的 FTIR 仪器,观测的  $X_{\text{air}}$  的值变化小,即平均值的标准偏差小,说明仪器的稳定性好。 $X_{\text{air}}$  参数的计算公式为

$$X_{\text{air}} = \frac{0.2095}{C_{\text{O}_2} \cdot \mu} \left( \frac{P_s}{g} - C_{\text{H}_2\text{O}} \cdot u_{\text{H}_2\text{O}} \right), \quad (6)$$

式中: $u_{\text{H}_2\text{O}}$  为水汽的相对分子质量; $\mu$  为干空气的相对分子质量。对 2023 年 2 月 27 日到 3 月 11 日的  $X_{\text{air}}$  值进行测量,测量结果如图 4 所示。观测期间, $X_{\text{air}}$  值在 1.0083~1.0105 之间,平均值为 1.0105,标准偏差为  $8.098 \times 10^{-4}$ ,显示了测量期间观测数据的稳定性。

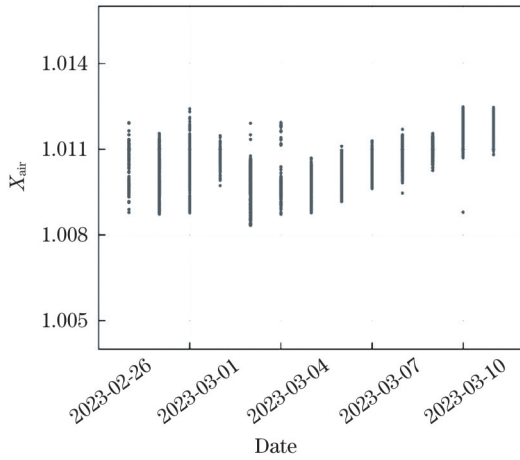


图 4  $X_{air}$  观测期间的时序图

Fig. 4 Time series during observation of  $X_{air}$

### 3.3 与地基高分辨 FTIR 仪器观测结果的比对 为验证系统测量的准确性和可靠性,将便携式

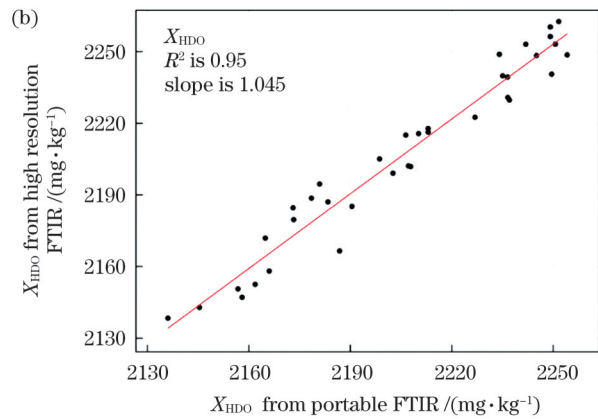
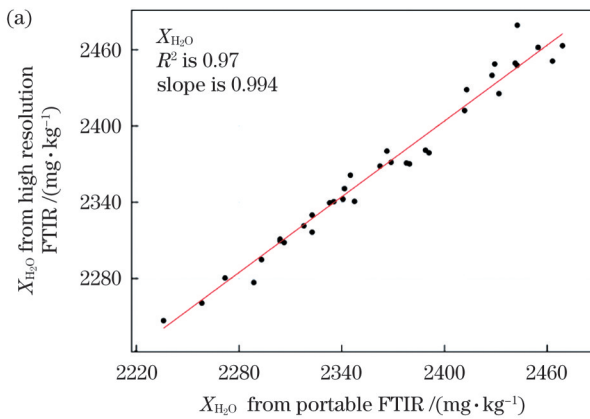


图 5 便携式和高分辨率 FTIR 光谱仪测得的  $X_{H_2O}$  和  $X_{HDO}$  的日均值比较。(a)  $X_{H_2O}$ ; (b)  $X_{HDO}$

Fig. 5 Daily average values of  $X_{H_2O}$  and  $X_{HDO}$  measured with portable and high resolution FTIR spectrometers. (a)  $X_{H_2O}$ ; (b)  $X_{HDO}$

## 4 结果与分析

### 4.1 水汽柱浓度观测结果

为了分析观测期间大气水汽的变化规律, 筛选了受云和气溶胶影响的光谱以及部分饱和光谱, 选取 2 月 27 日至 3 月 11 日的有效数据进行分析, 得到了海边大气水汽柱浓度的时间变化序列, 如图 6 所示。在测量期间, 干空气柱平均摩尔混合比  $X_{H_2O}$  的整体变化呈现上升趋势, 平均值为 3226.11 mg/kg, 标准偏差为 27.42 mg/kg。  $X_{H_2O}$  在 3 月 11 日达到最大值 5298.21 mg/kg, 日变化范围为 1111.69 mg/kg, 当天测量期间的平均地表温度为 23.52 °C; 在 3 月 6 日达到最小值 1377.45 mg/kg, 日变化范围仅为 323.09 mg/kg, 当天测量期间的平均地表温度为 17.35 °C。 3 月 5 日至 3 月 7 日,  $X_{H_2O}$  相较于前几天有了明显的下降, 这是由于当地温度下降导致大气中的水汽减少。随着温度升高,  $X_{H_2O}$  逐渐增大。为了进一步了解测量期间地表  $X_{H_2O}$  与温度之间的关系, 进行了相关性分析(如图 7 所示)。结果显示:  $\ln(X_{H_2O})$  与

FTIR 光谱仪与高分辨率 FTIR 光谱仪同时观测的水汽及其稳定同位素柱浓度进行比较<sup>[19]</sup>。高分辨率 FTIR 仪器是由德国 Bruker Optics 公司生产的, 型号为 IFS125HR, 同样坐落于深圳天文台。该光谱仪的分辨率为  $0.02 \text{ cm}^{-1}$ , 采集的太阳光谱覆盖范围为  $4000 \sim 11000 \text{ cm}^{-1}$ 。为了保证测量时间的一致性, 用两台仪器同时进行测量, 测量日期为 2023 年 2 月 27 日。两台仪器当天同时测量的气体数据的相关性如图 5 所示。对便携式 FTIR 光谱仪与高分辨率 FTIR 光谱仪测得的  $X_{H_2O}$  数据进行线性拟合, 拟合直线的斜率为 0.994, 线性回归系数  $R^2$  为 0.97; 对两种光谱仪测得的  $X_{HDO}$  数据进行线性拟合, 拟合直线的斜率为 1.045, 线性回归系数  $R^2$  为 0.95。可以看到, 两个光谱仪的观测结果具有较高的相关性。将两者的比值作为修正系数, 用来校正便携式 FTIR 仪器的测量数据。

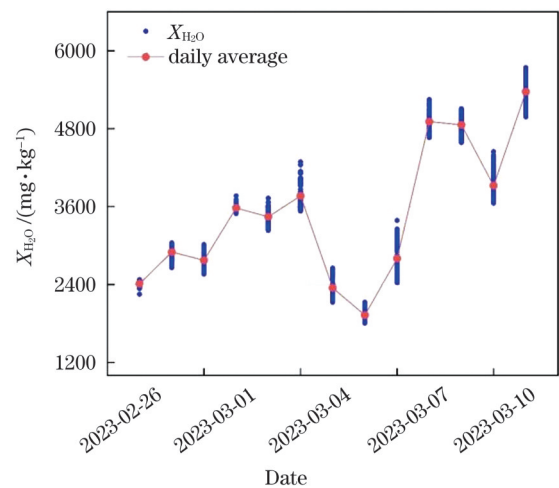


图 6 大气水汽的观测时间序列

Fig. 6 Time series of atmospheric  $H_2O$

地表温度之间高度相关, 相关系数为 0.94。本课题组曾对合肥站点 2016 年 1 月至 2020 年 12 月近地面和整个大气层的  $\ln(X_{H_2O})$  值与地表温度进行了比较<sup>[21]</sup>, 结

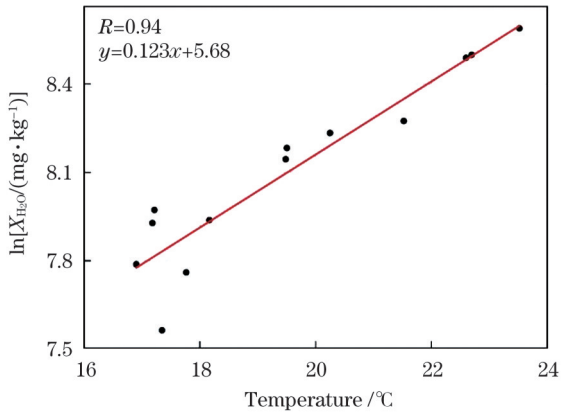


图 7  $\ln(X_{H_2O})$ 与地表温度的相关性

Fig. 7 Relationship between  $\ln(X_{H_2O})$  and surface temperature  
果发现大气近地面  $\ln(X_{H_2O})$ 与地表温度之间的相关系数为 0.89,总柱的  $\ln(X_{H_2O})$ 与地表温度的相关系数为 0.882,这与本次实验得到的结论类似。

### 4.2 水汽同位素比值 $\delta D$

在生态系统中,大多数元素的轻同位素的丰度要远高于重同位素的丰度,所以同位素的比值经常被用来表示同位素的组成<sup>[22]</sup>。水蒸气同位素比值  $\delta D$ 被定义为

$$\delta D = 1000 \times \left( \frac{[HDO]/[H_2O]}{R_{SMOW}} - 1 \right), \quad (7)$$

式中: $R_{SMOW}$ 指标准海水的平均盐度, $R_{SMOW} = 3.1152 \times 10^{-4}$ 。本课题组根据水汽同位素 HDO 的柱浓度计算出了同位素比值  $\delta D$ 。图 8 显示了测量期间水汽同位素比值  $\delta D$ 的时间序列。在整个测量期间,水汽同位素比值  $\delta D$ 在  $-122.52\%$ 和  $-16.54\%$ 之间变化,平均值为  $-72.83\%$ 。2023 年 3 月 6 日测得的  $\delta D$ 值最低,平均值为  $-103.43\%$ ;3 月 3 日测得的  $\delta D$ 最高,平均值为  $-53.36\%$ 。Wen 等<sup>[23]</sup>(2008 年)测得北京地区大气水汽同位素比值  $\delta D$ 在  $-370.3\%$ 和  $-117.6\%$ 之间,Griffith 等<sup>[24]</sup>(2006 年)测得澳大利亚 Wollongong 地区

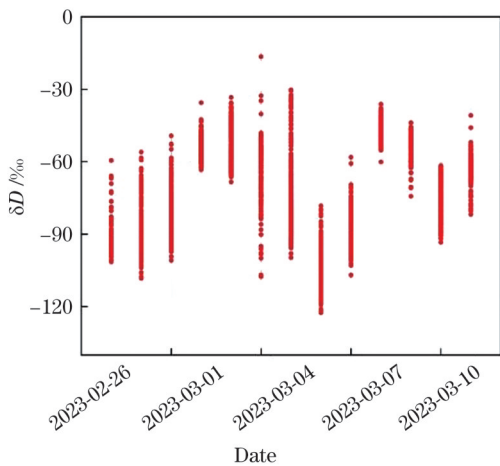


图 8  $\delta D$ 的时间序列

Fig. 8 Time series of  $\delta D$

大气水汽同位素比值  $\delta D$ 在  $-200\%$ 和  $-100\%$ 之间。与这些测量结果相比,本课题组此次在深圳天文台测得的  $\delta D$ 值偏大,这与测量地区的湿度、水汽蒸散特性以及近地层大气的同位素组成等因素有关。

为了更详细地研究水汽同位素比值  $\delta D$ ,这里使用 Rayleigh 蒸馏模型来阐述  $\delta D$ 与水汽柱浓度之间的关系<sup>[12]</sup>。

$$\delta D = \frac{(1 + \delta D_0) \times \left( \frac{X_{H_2O}}{X_{H_2O_0}} \right)^{\beta-1} - 1}{1000}, \quad (8)$$

式中: $\delta D_0$ 和  $X_{H_2O_0}$ 分别是源自海洋的  $\delta D$ 和  $X_{H_2O_0}$ ; $\beta$ 表示海洋水汽浓度与测量点水汽浓度的比值。从式(8)可以看出, $\ln(\delta D \times 1000 + 1)$ 与  $\ln(X_{H_2O})$ 之间存在着相关性,两者的比值代表着观测过程中水汽的输送路径,分析该过程可以研究不同水文过程对水汽的影响<sup>[12]</sup>。对观测期间  $\delta D$ 和水汽的测量数据进行处理,得到  $\ln(\delta D \times 1000 + 1)$ 与  $\ln(X_{H_2O})$ 的值,然后对其进行相关性分析,可以得到如图 9 所示的结果。可见, $\ln(\delta D \times 1000 + 1)$ 与  $\ln(X_{H_2O})$ 之间的相关性为 0.74,说明测量地点的  $\delta D$ 值与  $\ln(X_{H_2O})$ 有着较大的相关性。Gribanov 等<sup>[25]</sup>在俄罗斯 Siberia 地区的 Kourouka 站点基于地基 FTIR 仪器进行了探测,发现大气中  $\ln(\delta D \times 1000 + 1)$ 与  $\ln(X_{H_2O})$ 之间的相关性为 0.71,该结果与本研究所得结果接近。

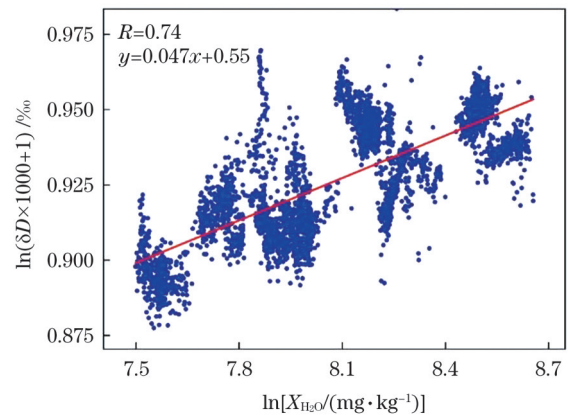


图 9  $\ln(\delta D \times 1000 + 1)$ 与  $\ln(X_{H_2O})$ 的相关性

Fig. 9 Correlation diagram between  $\ln(\delta D \times 1000 + 1)$  and  $\ln(X_{H_2O})$

### 4.3 水汽蒸散同位素特征 $\delta D_{ET}$

为了更好地了解海边城市的水汽蒸散特征  $\delta D_{ET}$ ,本课题组在实验中引入了 Keeling 比值方法。该方法常常被用来研究生态系统中元素的蒸散同位素特征,亦适用于研究大气中水汽、 $CO_2$ 以及  $CH_4$ 等气体及其同位素<sup>[21]</sup>。此外,为了保证用于计算的数据具有代表性,需要使用长时(超过 4 h)观测数据计算水汽蒸散特征  $\delta D_{ET}$ 。在实际测量过程中,每天连续观测数据的时间都超过了 4 h,所以对每天的观测数据分别应用该方法来得到当天的  $\delta D_{ET}$ 平均值。图 10 是基于 Keeling 比值

方法分析测量数据的一个例子,  $\delta D$  与水汽干空气柱平均摩尔混合比的倒数 ( $1/X_{H_2O}$ ) 之间的相关性为 0.82, 线性回归线的截距为  $(-289.92 \pm 8.89)\%$ , 两者具有较高的相关性。在 Keeling 比值方法中,  $\delta D$  与  $1/X_{H_2O}$  之间的线性回归线的截距就是测量时间内  $\delta D_{ET}$  的平均值, 所以 3 月 3 日当天测量的  $\delta D_{ET}$  为  $(-289.92 \pm 8.89)\%$ 。

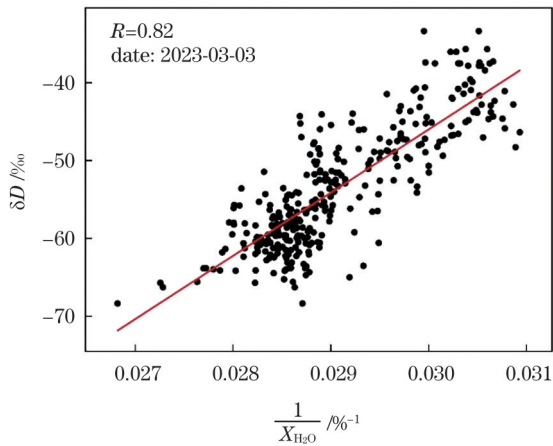


图 10 3 月 3 日观测数据的 Keeling 图

Fig. 10 Keeling plot of observed data on March 3

图 11 为测量期间水汽蒸散特征  $\delta D_{ET}$  的时间序列。可以看出 3 月 5 日的  $\delta D_{ET}$  值是明显的异常值, 所以将其去除。根据  $\delta D_{ET}$  的时间序列, 得到测量期间  $\delta D_{ET}$  在  $(-289.92 \pm 8.89)\%$  和  $(21.79 \pm 7.19)\%$  之间变化, 平均值为  $(-111.85 \pm 14.51)\%$ 。实验期间, 深圳地区大气水汽蒸散特征  $\delta D_{ET}$  变化较大。这是由于测量地区位于海边, 水汽蒸散主要来源于海洋, 影响海水蒸散过程的因素较多, 如光照、气温、风力以及湿度。王薇等<sup>[22]</sup>在江淮平原地区测得大气的  $\delta D_{ET}$  在  $-140.3\%$  到  $-118.1\%$  之间变化, Griffith 等<sup>[24]</sup>在草原测得大气的  $\delta D_{ET}$  在  $-90\%$  和  $-100\%$  之间变化, 而本课题组在深圳地区测得的水汽蒸散特征  $\delta D_{ET}$  的变化范围远大于

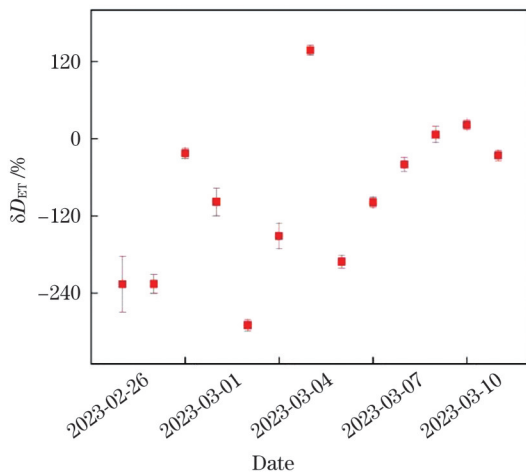


图 11 实验期间测得的水汽蒸散特征  $\delta D_{ET}$

Fig. 11  $\delta D_{ET}$  of water vapor evapotranspiration characteristics measured during the experiment

前两者。

## 5 结 论

笔者基于便携式傅里叶变换红外光谱仪采集的近红外太阳吸收光谱, 采用 PROFFAST 反演算法获得了大气水汽及其同位素 HDO 的柱浓度。外场实验前对仪器的仪器线型函数进行监测, 发现仪器的光学准直性较好, 为后续的准确测量提供了保障。同时, 对高分辨率 FTIR 光谱仪与便携式 FTIR 光谱仪进行观测, 将二者测量的气体柱浓度的比值作为修正系数, 对便携式 FTIR 仪器的测量数据进行校正。

采用便携式 FTIR 光谱仪对深圳市海边大气水汽及其同位素的柱浓度进行测量, 测量期间  $X_{H_2O}$  的平均值为  $3226.11 \text{ mg/kg}$ , 地表温度与  $\ln(X_{H_2O})$  高度相关, 相关系数为 0.94。水汽同位素比值  $\delta D$  在  $-122.52\%$  和  $-16.54\%$  之间变化,  $\ln(\delta D \times 1000 + 1)$  与  $\ln(X_{H_2O})$  具有高相关性 ( $R=0.74$ ), 这表明海边大气水汽稳定同位素与水汽系数之间具有较大的相关性。同时, 引入 Keeling 比值方法来计算水汽蒸散特征  $\delta D_{ET}$ , 结果显示, 深圳大气中的水汽蒸散特征  $\delta D_{ET}$  在  $(-289.92 \pm 8.89)\%$  和  $(21.79 \pm 7.19)\%$  之间变化, 该测量值范围大于江淮平原和草原大气的测量值。

通过以上分析可以看出, 便携式 FTIR 光谱仪能够准确观测海边大气水汽及其稳定同位素的变化, 测量结果可以为追踪环境大气中水汽的扩散和输送提供科学依据。接下来的研究工作将集中于从太阳吸收光谱中准确检索水汽同位素  $H_2^{18}O$ , 因为将  $H_2O$ 、HDO 和  $H_2^{18}O$  结合可以更加清楚地阐明水循环。

## 参 考 文 献

- [1] 吕永雪, 张天舒, 范广强, 等. 傅里叶红外系统监测大气中温室气体污染特征[J]. 中国激光, 2023, 50(6): 0611001.  
Lü Y X, Zhang T S, Fan G Q, et al. Monitoring of pollution characteristics of atmospheric greenhouse gases using Fourier infrared system[J]. Chinese Journal of Lasers, 2023, 50(6): 0611001.
- [2] 岳斌, 余赛芬, 董晶晶, 等. 温室气体通量测量方法及进展[J]. 光学学报, 2023, 43(18): 1899906.  
Yue B, Yu S F, Dong J J, et al. Measurement methods and progress of greenhouse gas flux[J]. Acta Optica Sinica, 2023, 43(18): 1899906.
- [3] 张天羽, 刘志伟, 张磊, 等. 近红外激光甲烷同位素丰度传感器[J]. 光学学报, 2021, 41(10): 1030001.  
Zhang T Y, Liu Z W, Zhang L, et al. Near-infrared laser sensor for detection of methane isotope abundance[J]. Acta Optica Sinica, 2021, 41(10): 1030001.
- [4] 程久明, 李建玉, 崔朝龙, 等. 夜晚整层大气透射率与水汽总量同步测量[J]. 光学学报, 2021, 41(4): 0401003.  
Cheng J M, Li J Y, Cui C L, et al. Simultaneous measurement of total atmospheric transmittance and precipitable water vapor at night[J]. Acta Optica Sinica, 2021, 41(4): 0401003.
- [5] Rokotyan N V, Zakharov V I, Griбанov K G, et al. A posteriori calculation of  $\delta^{18}O$  and  $\delta D$  in atmospheric water vapour from ground-based near-infrared FTIR retrievals of  $H_2^{16}O$ ,  $H_2^{18}O$ , and  $HD^{16}O$  [J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2014, 7(8): 2567-

- 2580.
- [6] 徐娜, 胡秀清, 陈林. FY-2水汽通道光谱响应测量大气污染评估和订正[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(8): 2325.  
Xu N, Hu X Q, Chen L. Evaluation and correction of atmosphere contamination on the measurement of the spectral response of FY-2 water vapor channels[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37(8): 2325.
- [7] Tu Q, Hase F, Blumenstock T, et al. Intercomparison of Arctic ground-based  $X_{\text{H}_2\text{O}}$  observations from COCCON, TCCON and NDACC, and application of COCCON  $X_{\text{H}_2\text{O}}$  for IASI and TROPOMI validation[J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2021(14): 1993-2011.
- [8] Ohyama H, Kawakami S, Shiomi K, et al. Intercomparison of  $X_{\text{H}_2\text{O}}$  data from the GOSAT TANSO-FTS (TIR and SWIR) and ground-based FTS measurements: impact of the spatial variability of  $X_{\text{H}_2\text{O}}$  on the intercomparison[J]. Remote Sensing, 2017, 9(1): 64.
- [9] 马国盛, 刘英, 邓昊, 等. 高精细度光学反馈腔衰荡光谱技术[J]. 光学精密工程, 2022, 30(19): 2305-2312.  
Ma G S, Liu Y, Deng H, et al. High finesse optical feedback cavity ringdown spectroscopy[J]. Optics and Precision Engineering, 2022, 30(19): 2305-2312.
- [10] 孙亚丽, 朱昕玥, 吴达坤, 等. 基于反谐振空芯光纤的中红外 TDLAS 系统设计及应用实验研究[J]. 光学学报, 2023, 43(13): 1306005.  
Sun Y L, Zhu X Y, Wu D K, et al. Design and experimental study of mid-infrared TDLAS system based on anti-resonant hollow core fiber[J]. Acta Optica Sinica, 2023, 43(13): 1306005.
- [11] 李恒宽, 朴亨, 王鹏, 等. 基于近红外吸收光谱技术的高精度  $\text{CO}_2$  检测系统的研制[J]. 红外与激光工程, 2023, 52(3): 20210828.  
Li H K, Piao H, Wang P, et al. Development of high precision  $\text{CO}_2$  detection system based on near infrared absorption spectroscopy[J]. Infrared and Laser Engineering, 2023, 52(3): 20210828.
- [12] 单昌功. 基于地基高分辨率傅里叶变换红外光谱技术研究大气  $\text{CO}_2$  时空分布和变化特征[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2019.  
Shan C G. Base on ground based high-resolution Fourier transform infrared spectroscopy to study temporal and spatial distribution and variation characteristics of atmospheric  $\text{CO}_2$ [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2019.
- [13] Wunch D, Toon G C, Wennberg P O, et al. Calibration of the Total Carbon Column Observing Network using aircraft profile data[J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2010, 3(5): 1351-1362.
- [14] Makarova M V, Serdyukov V I, Arshinov M Y, et al. First results of ground-based Fourier transform infrared measurements of the  $\text{H}_2\text{O}$  total column in the atmosphere over West Siberia[J]. International Journal of Remote Sensing, 2014, 35(15): 5637-5650.
- [15] Schneider M, Barthlott S, Hase F, et al. Ground-based remote sensing of tropospheric water vapour isotopologues within the project MUSICA[J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2012, 5(12): 3007-3027.
- [16] Schneider M, Wiese A, Barthlott S, et al. Accomplishments of the MUSICA project to provide accurate, long-term, global and high-resolution observations of tropospheric  $\{\text{H}_2\text{O}, \delta D\}$  pairs: a review[J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2016, 9(7): 2845-2875.
- [17] 章惠芳. 地基高分辨率 FTIR 技术反演大气硝酸和氯化氢的时空分布[D]. 合肥: 安徽大学, 2020.  
Zhang H F. Study on temporal and spatial distribution of atmospheric  $\text{HNO}_3$  and HCL based on ground-based high-resolution Fourier transform spectroscopy[D]. Hefei: Anhui University, 2020.
- [18] 刘丹丹, 黄印博, 孙宇松, 等. 对流层顶高对拉萨地区温室气体柱浓度反演的影响[J]. 物理学报, 2020, 69(13): 130201.  
Liu D D, Huang Y B, Sun Y S, et al. Influence of tropopause height on inversion of greenhouse gas column concentration in Lhasa, China[J]. Acta Physica Sinica, 2020, 69(13): 130201.
- [19] 查玲玲, 王薇, 谢宇, 等. 利用便携式 FTIR 光谱仪研究环境大气中  $\text{CO}_2$  浓度变化[J]. 光谱学与光谱分析, 2022, 42(4): 1036-1043.  
Zha L L, Wang W, Xie Y, et al. Observation of variations of ambient  $\text{CO}_2$  using portable FTIR spectrometer[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2022, 42(4): 1036-1043.
- [20] Frey M, Hase F, Blumenstock T, et al. Calibration and instrumental line shape characterization of a set of portable FTIR spectrometers for detecting greenhouse gas emissions[J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2015, 8(7): 3047-3057.
- [21] Wu P, Shan C G, Liu C, et al. Ground-based remote sensing of atmospheric water vapor using high-resolution FTIR spectrometry[J]. Remote Sensing, 2023, 15(14): 3484.
- [22] 王薇, 刘文清, 张天舒. 利用傅里叶变换红外光谱技术连续测量环境大气中水汽的稳定同位素[J]. 光学学报, 2014, 34(1): 0130003.  
Wang W, Liu W Q, Zhang T S. Continuous field measurements of stable isotopes in atmospheric water vapor by FTIR spectrometry[J]. Acta Optica Sinica, 2014, 34(1): 0130003.
- [23] Wen X F, Sun X M, Zhang S C, et al. Continuous measurement of water vapor D/H and  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  isotope ratios in the atmosphere[J]. Journal of Hydrology, 2008, 349(3/4): 489-500.
- [24] Griffith D W T, Jamie I, Esler M, et al. Real-time field measurements of stable isotopes in water and  $\text{CO}_2$  by Fourier transform infrared spectrometry[J]. Isotopes in Environmental and Health Studies, 2006, 42(1): 9-20.
- [25] Griбанov K, Jouzel J, Bastrikov V, et al. Developing a western Siberia reference site for tropospheric water vapour isotopologue observations obtained by different techniques (*in situ* and remote sensing)[J]. Atmospheric Chemistry & Physics, 2014, 14(12): 5943-5957.



# Observation of Atmospheric Water Vapor and Its Stable Isotopes at the Seaside Based on Fourier Transform Infrared Spectroscopy

Wu Peng<sup>1,2</sup>, Shan Changgong<sup>2,5,6,7\*</sup>, Wang Wei<sup>2</sup>, Xie Yu<sup>4</sup>, Zhu Qianqian<sup>1,2</sup>, Liang Bin<sup>1,2</sup>,  
Zeng Xiangyu<sup>1,2</sup>, Peng Xuan<sup>1,2</sup>, Liu Cheng<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>University of Science and Technology of China, Hefei 230031, Anhui, China;

<sup>2</sup>Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230026, Anhui, China;

<sup>3</sup>Department of Precision Machinery and Instrumentation, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, Anhui, China;

<sup>4</sup>Department of Automation, Hefei University, Hefei 230601, Anhui, China;

<sup>5</sup>Key Laboratory of Middle Atmosphere and Global Environment Observation, Beijing 100084, China;

<sup>6</sup>Guangdong-Hongkong-Macau Joint Laboratory of Collaborative Innovation for Environmental Quality, Guangzhou 510000, Guangdong, China;

<sup>7</sup>State Environmental Protection Key Laboratory of Sources and Control of Air Pollution Complex, Beijing 100084, China

## Abstract

**Objective** Water vapor, the most prevalent greenhouse gas in Earth's atmosphere, plays a pivotal role in atmospheric chemistry and climate dynamics. Its sources, sinks, and transportation mechanisms are integral to the hydrological cycle. Analyzing the isotopic composition of water vapor sheds light on diverse hydrological processes. Furthermore, concurrent observations of atmospheric water vapor and its isotopes offer insights into the origins of atmospheric humidity across various regions. Ground-based Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) technology is a powerful tool for remotely sensing atmospheric gases through the collection of solar spectra, characterized by high accuracy and precision. A portable FTIR spectrometer is employed to conduct continuous observations at the Shenzhen Observatory over a period of approximately two weeks. It successfully collects the solar near-infrared (NIR) spectra of the coastal atmosphere, leading to the derivation of measurement results for water vapor and its stable isotopes in the ambient atmosphere through sophisticated inversion techniques.

**Methods** The experimental setup for this study primarily included a portable FTIR spectrometer, an automated sun tracker, a comprehensive meteorological station, and a dedicated computer system. This spectrometer utilized natural sunlight as its primary incident light source, while the sun tracker continuously and accurately followed the sun's position in real time. The solar rays were precisely channeled into the interferometer, where the resulting interference pattern was captured by a sensitive detector. This pattern was then transformed into a detailed NIR spectrum through a Fourier transform process. The spectrometer was designed to capture a NIR spectral range spanning 5000–11000  $\text{cm}^{-1}$ , offering a spectral resolution of 0.5  $\text{cm}^{-1}$ . The core of the analysis lay in the utilization of a sophisticated non-linear least squares iterative algorithm, which enabled precise inversion of the vertical column concentration of the target gas. This involved a two-step process: initial forward modelling followed by meticulous spectral iterative fitting calculations. Upon determining the vertical column concentration of the sample gas, the dry air mole fraction (DMF) was then derived by correlating it with the total column concentration of dry air.

**Results and Discussions** In our study, several specific spectral window bands are meticulously selected for the inversion of characteristic absorption features of atmospheric  $\text{H}_2\text{O}$  and its isotope, HDO, in NIR spectroscopy. The average root mean square error of the residual fits for  $\text{H}_2\text{O}$  and HDO spectra stands at 0.026% and 0.032%, respectively (Fig. 2, Fig. 3). This small residual indicates a high-quality fit to the solar spectra. During the observation period, the mean molar mixing ratio of water vapor ( $X_{\text{H}_2\text{O}}$ ) in the dry air column demonstrates an increasing trend, with a standard deviation of 27.42 mg/kg. Notably, the peak concentration of  $X_{\text{H}_2\text{O}}$  is recorded at 5298.21 mg/kg on March 11, exhibiting a daily variation range of 1111.69 mg/kg, while the minimum value of 1377.45 mg/kg occurs on March 6, with a much narrower daily variation range of 323.09 mg/kg (Fig. 6). To explore the relationship between surface  $X_{\text{H}_2\text{O}}$  and temperature during this period, a correlation analysis is performed, revealing a strong correlation between the natural logarithm of  $X_{\text{H}_2\text{O}}$   $\ln(X_{\text{H}_2\text{O}})$  and surface temperature, evidenced by a high correlation coefficient of 0.94 (Fig. 7). Regarding the isotopic ratio of water vapor ( $\delta D$ ), our observations indicate a variation range from  $-122.52\%$  to  $16.54\%$ , averaging at  $-72.83\%$ . The lowest  $\delta D$  value, averaging at  $-103.43\%$ , is measured on March 6, while the highest average value of  $-53.36\%$  is observed on March 3 (Fig. 8). These  $\delta D$  values are primarily influenced by factors such as humidity, characteristics of water vapor evaporation, and the isotopic composition of the atmosphere in the measurement area. Employing the Keeling ratio method, we observe the water vapor evaporation characteristics of the coastal city. The evaporative  $\delta D_{\text{ET}}$  during the measurement period varies between  $(-289.92 \pm 8.89)\%$  and  $(21.79 \pm 7.19)\%$ , averaging at  $(-111.85 \pm 14.51)\%$  (Fig. 11). The significant variability in  $\delta D_{\text{ET}}$  values in the Shenzhen area can be attributed to its coastal location, where evaporation predominantly originates from the sea. This

evaporation process is influenced by various factors, including sunlight, temperature, wind force, and humidity.

**Conclusions** This study utilizes near-infrared solar absorption spectra captured by a portable Fourier Transform Infrared (FTIR) spectrometer. We employ the advanced PROFFAST inversion algorithm to accurately derive the column concentrations of atmospheric  $\text{H}_2\text{O}$  and its isotope, HDO. A key aspect of our experiment involves vigilant monitoring of the Instrument Line Shape (ILS) and  $X_{\text{air}}$ , revealing that the spectrometer maintains excellent long-term measurement stability. We simultaneously correct portable FTIR instrument readings with high-resolution FTIR instrument readings. Our research, leveraging the portable FTIR spectrometer, focuses on the coastal atmosphere of Shenzhen. We successfully measure water vapor and its isotopes, yielding valuable data on the column concentration of water vapor, the water vapor isotope ratio, and the characteristics of water vapor evapotranspiration during the measurement period. These results demonstrate the spectrometer's capability to precisely monitor variations in water vapor and its stable isotopes in a coastal atmospheric setting. The data provided by these measurements offer a robust scientific foundation for understanding and tracking the diffusion and transport dynamics of water vapor in the ambient atmosphere. In future, our research endeavors will concentrate on the accurate retrieval of the water vapor isotope  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  from solar absorption spectra. By integrating data on  $\text{H}_2\text{O}$ , HDO, and  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ , we aim to achieve a more comprehensive understanding of the water cycle, enhancing our insights into its complexities and interactions within the Earth's atmosphere.

**Key words** spectroscopy; near-infrared spectra; Fourier transform infrared spectroscopy; water vapor; stable isotopes