

# 被动差分吸收光谱技术测量大气中水汽垂直柱浓度

刘 进 司福祺\* 周海金 赵敏杰 窦 科 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, 安徽 合肥 230031)

**摘要** 研究了基于被动差分吸收光谱技术(DOAS)测量大气中水汽垂直柱浓度的方法。以大气层顶太阳光谱作为参考谱,基于 DOAS 方法同时反演水汽和  $O_4$  斜柱浓度,分析了水汽与  $O_4$  大气质量因子(AMF)之间的关系,通过计算  $O_4$  AMF 解析出水汽的垂直柱浓度。采用数值模拟方法研究了 DOAS 方法反演水汽浓度的饱和和吸收问题,对水汽垂直柱浓度进行了修正。与太阳光度计及 GOME-2 卫星测量的结果对比,显示出较好的测量一致性,验证了该方法的可行性。

**关键词** 大气光学;差分吸收光谱技术;水汽柱浓度;饱和和吸收;大气质量因子

中图分类号 O433.4 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201333.0801002

## Measurement of Atmospheric Water Vapor Column Density with Passive Differential Optical Absorption Spectroscopy Technology

Liu Jin Si Fuqi Zhou Haijin Zhao Minjie Dou Ke Liu Wenqing

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

**Abstract** A measurement method of atmospheric water vapor column density by passive differential optical absorption spectroscopy (DOAS) technology is developed. The solar spectrum at the top of atmosphere can be considered as the reference spectrum and the total slant column densities of water vapor and  $O_4$  can be retrieved simultaneously from the measurement spectrum by DOAS algorithm. To convert the slant column density to the vertical column density, the relationship of air mass factors (AMFs) of water vapor and  $O_4$  is analyzed. The vertical column density of water vapor is resolved with the AMF of  $O_4$ . The saturated absorption problem of water vapor affects the retrieval precision of DOAS, so a numerical simulation method is developed to revise the water vapor density. The water vapor measurement result of DOAS is compared with those obtained with sun photometer and GOME-2 satellite. Good correlation is shown, and thus the feasibility of the method is verified.

**Key words** atmospheric optics; differential optical absorption spectroscopy; water vapor column density; saturated absorption; air mass factor

**OCIS codes** 010.0280; 300.1030; 300.6170; 010.7340

## 1 引 言

水汽是大气中的重要成分之一,绝大部分水汽都聚集在对流层中,在整个地球水循环中起着重要的作用,传输着大量的潜热,决定了全球的云分布,对地球气候和环境变化有着重大的影响<sup>[1]</sup>。水汽在许多化学反应中扮演着重要角色,是大气中氢氧基

的主要来源,而氢氧基是重要的氧化剂,可净化大气,且在  $O_3$  的生成和分解过程中起重要作用。由此可见探测大气中的水汽含量特别是在整层大气范围上的浓度和分布有着重要意义。目前对于大气中水汽的监测方法主要有地基 GPS 观测和太阳光度计(CE318)观测。地基 GPS 观测可移动性较差,且

收稿日期: 2013-03-01; 收到修改稿日期: 2013-04-15

基金项目: 国家自然科学基金(41275037)

作者简介: 刘 进(1987—),男,博士研究生,主要从事光谱学监测方面的研究。E-mail: jinliu@aiofm.ac.cn

导师简介: 刘文清(1954—),男,博士,研究员,博士生导师,主要从事环境光学特性、有害痕量气体的光学与光谱学监测方法、新型环境监测技术等方面的研究。E-mail: wqliu@aiofm.ac.cn

\* 通信联系人。E-mail: sifuqi@aiofm.ac.cn

主要测量水汽,无法监测大气中其他痕量气体,而CE318观测需要有太阳直射光才能进行。现今已有不少卫星可提供全球的水汽数据,例如欧洲宇航局METOP卫星搭载GOME-2的仪器,在赤道地区,每1.5~3 d可完成一次全球性水汽测量,不过相对于地面仪器来说,它的时间分辨率较低;在高纬度地区其时间分辨率有所提高,Noel等<sup>[2]</sup>通过处理GOME-2数据获取了极地水汽的日变化趋势。

近年来,被动差分吸收光谱技术(DOAS)发展迅速,利用太阳散射光,可对大气中的SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>等多种气体及大气气溶胶进行实时测量<sup>[3-5]</sup>,但对大气中水汽的测量和研究相对较少。本文研究采用DOAS方法测量大气中水汽柱浓度总量的方法,以大气层顶太阳谱作为参考谱,选取适当波段同时反演水汽及O<sub>4</sub>的斜柱浓度,通过计算O<sub>4</sub>的大气质量因子(AMF)解析出水汽的垂直柱浓度(VCD)。以数值模拟方法研究了DOAS反演水汽浓度时的饱和和吸收问题,对水汽垂直柱浓度进行了修正。将所得水汽柱浓度同CE318测量结果进行了对比,获得了较好的测量一致性,验证了被动DOAS测量水汽柱浓度方法的可行性,从而使被动DOAS技术在获取大气中多种污染气体的同时得到水汽浓度。

## 2 测量原理

### 2.1 DOAS 原理

被动DOAS技术基于朗伯比尔定律,以太阳散射光为光源,通过高通滤波等方法滤除瑞利散射、气溶胶散射等低频影响,将大气中分子吸收的高频部分提取出来,最后与标准分子吸收截面进行最小二乘法拟合从而获取大气中的痕量气体浓度信息。由于被动DOAS是以太阳散射光为光源,光线经过大气的路径不确定,因此常用斜柱浓度(SCD) $D_{sc}$ 表示其测量结果,以 $c_j(s)$ 表示气体 $j$ 在 $s$ 处的浓度,则 $D_{scj} = \int c_j(s) ds$ ,可解释为浓度在路径上的积分。

整个计算过程最终可表示为

$$\ln \left[ \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right] = \sum_{j=1}^n \sigma'_j(\lambda) D_{scj} - P, \quad (1)$$

式中 $I(\lambda)$ 为测量光谱, $I_0(\lambda)$ 为参考光谱; $\sigma'_j(\lambda)$ 为被测痕量气体的差分吸收截面,代表分子窄带吸收; $P$ 为低阶多项式,包含瑞利散射、米氏散射、仪器响应以及分子宽带吸收所引起的宽带光谱结构。对公式高通滤波滤除宽带光谱结构后,通过最小二乘法拟合即可获得痕量气体 $j$ 的SCD值,利用水汽的特征

吸收谱亦可拟合出水汽的SCD值。

### 2.2 垂直柱浓度

将水汽SCD转换为VCD的公式为

$$D_{VC} = \frac{D_{SC}}{F_{AM}}, \quad (2)$$

式中 $F_{AM}$ 为AMF的值。一般获取AMF的方法有两种:1)根据当时的天气情况设定适当的参数,通过大气辐射传输模型进行模拟计算<sup>[6]</sup>;2)通过简单的几何模型进行模拟,无须考虑当时的天气情况,并利用O<sub>4</sub>的AMF进行推算。

O<sub>4</sub>在大气中的浓度基本保持稳定<sup>[7]</sup>,通过SCIATRAN模型计算O<sub>4</sub>的垂直柱浓度为 $D_{VC}^{O_4} = 1.632 \times 10^{43} \text{ molecule}^2/\text{cm}^5$ ,测量到的O<sub>4</sub>浓度变化主要由太阳角度、测量角度、气溶胶影响等因素即AMF变化造成。通过DOAS方法可以同时反演水汽和O<sub>4</sub>的斜柱浓度 $D_{SC}^{H_2O}$ 和 $D_{SC}^{O_4}$ ,那么可以通过下式计算水汽的垂直柱浓度:

$$D_{VC}^{H_2O} = \alpha \cdot \frac{D_{SC}^{H_2O}}{F_{AM}^{O_4}}, \quad (3)$$

其中 $F_{AM}^{O_4} = D_{SC}^{O_4} / D_{VC}^{O_4}$ ,修正参数 $\alpha = F_{AM}^{H_2O} / F_{AM}^{O_4}$ ,表示在相同条件下O<sub>4</sub>与水汽的AMF比率,可通过SCIATRAN模型模拟相同参数情况下的O<sub>4</sub>与水汽的AMF来求取 $\alpha$ 。如图1所示,模拟了在不同气溶胶情况下, $\alpha$ 随太阳天顶角(SZA)的变化情况,SZA用 $\theta$ 表示。可以看出在相同SZA、不同气溶胶情况下的O<sub>4</sub>与水汽的AMF比率几乎保持不变,随着SZA的增大, $\alpha$ 逐渐增大。通过曲线拟合,可以得到 $\alpha$ 与SZA的关系 $\alpha(\theta)$ ,但当 $\theta > 80^\circ$ 后将会出现较大误差,为保证数据的可靠性,所选数据的 $\theta < 80^\circ$ 。

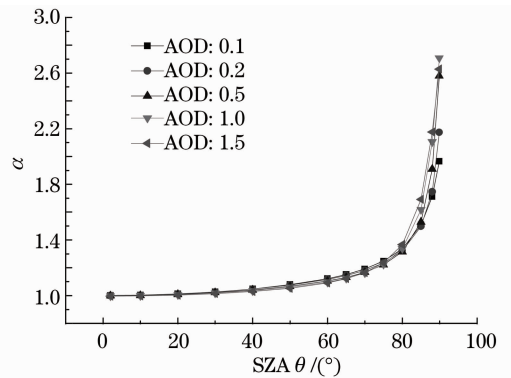


图1 不同气溶胶光学厚度(AOD)下O<sub>4</sub>与水汽AMF比率随SZA参数变化情况

Fig. 1 Variation of the ratio of O<sub>4</sub> AMF to vapor AMF related to the SZA change at different aerosol optical depths

### 2.3 水汽饱和和吸收修正

水汽浓度偏高存在的饱和吸收会使利用 DOAS 方法测量水汽产生较大的测量误差<sup>[8]</sup>, 为此采用数值模拟方法获取修正因子加以修正: 第一步, 从 HITRAN 数据库获取水汽高分辨率吸收截面, 与假定的水汽斜柱浓度相乘后, 通过朗伯比尔定律计算, 获得大气吸收模拟光谱; 第二步, 将大气吸收光谱与仪器狭缝函数卷积后作为模拟测量谱; 第三步, 通过 DOAS 算法分析模拟测量谱, 得到水汽的测量斜柱浓度。最终模拟结果如图 2 所示, 在水汽真实浓度较小时, 饱和吸收影响较小, 但当水汽 SCD 值大于  $1.0 \times 10^{23}$  molecule/cm<sup>2</sup> 时, 则表现出了明显的饱和吸收效应, 随着浓度的增大饱和吸收效应增强。通过对测量 SCD 与真实 SCD 的非线性拟合, 可以获

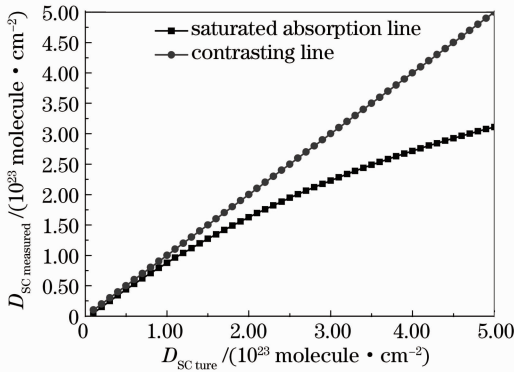


图 2 水汽饱和吸收对 DOAS 反演影响数值模拟结果  
Fig. 2 Numerical simulation result of effect of water vapor saturated absorption to DOAS retrieval

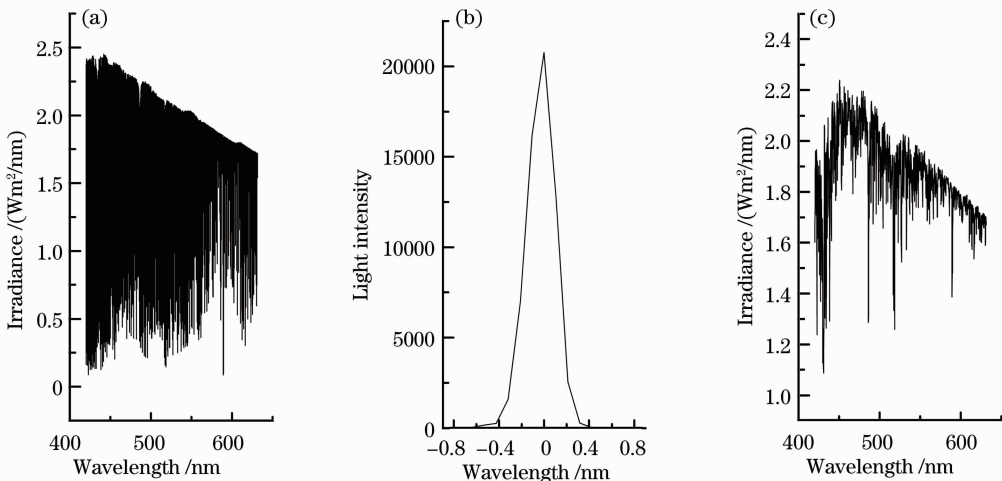


图 4 参考谱获取过程。(a) 高分辨率太阳谱; (b) 狭缝函数; (c) 参考谱

Fig. 4 Processing of reference spectrum. (a) High resolution solar spectrum; (b) slit function; (c) reference spectrum

得与测量 SCD 有关的修正项  $\beta$ , 即有  $D_{SC \text{ true}} = \beta \cdot D_{SC \text{ measured}}$ 。那么, 计算水汽柱浓度的公式最终可以表示为

$$D_{VC}^{H_2O} = \alpha(\theta) \cdot \frac{\beta(D_{SC}^{H_2O})}{D_{SC}^{O_4} / D_{VC}^{O_4}} \quad (4)$$

### 3 实验装置

实验仪器如图 3 所示, 主要包括光谱仪、光纤、望远镜、旋转云台、计算机等。光谱仪为 Maya2000, 光谱分辨率为 0.5 nm, 波长范围为 420~620 nm。望远镜固定在云台上, 光线进入望远镜后通过光纤到达光谱仪, 由计算机控制望远镜获取不同仰角上的光谱。实验取望远镜指向天顶方向(90°)进行测量。根据光强强弱, 通过软件调整光谱仪的积分时间和次数, 自动连续采集光谱。实验地点为经度 E121. 259°, 纬度 N31. 372°。

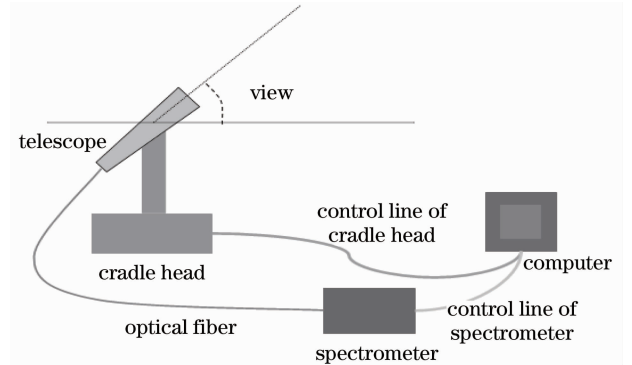


图 3 被动 DOAS 仪器结构原理图

Fig. 3 Schematic diagram of passive DOAS instrument

## 4 DOAS 拟合

### 4.1 参考谱及水汽吸收截面获取

对光谱仪进行定标, 获得其狭缝函数及每一像元对应的波长。从哈佛史密松森天体物理中心下载大气顶层高分辨率太阳谱, 与狭缝函数卷积, 即可获得适用于计算的参考谱, 如图 4 所示。

从 HITRAN 数据库获取高分辨率水汽吸收截面, 并与仪器函数卷积作为 DOAS 反演拟合项。卷积后的水汽截面如图 5 所示。

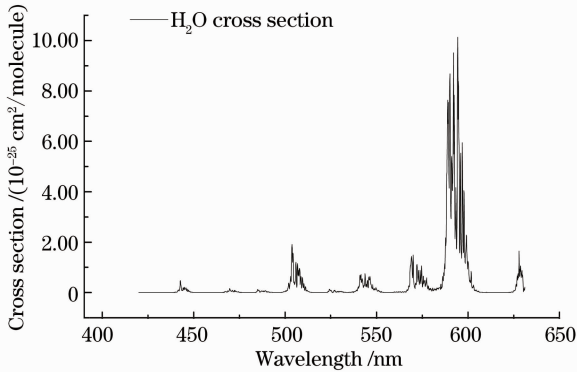


图 5 卷积后水汽标准吸收截面

Fig. 5 Water vapor absorption cross section after convolution

### 4.2 DOAS 拟合效果

对所测数据进行 DOAS 反演, 根据水汽及  $O_4$  吸收截面的特点, 反演波段选择为 560~610 nm, 同时反演  $O_4$  和水汽的斜柱浓度。

图 6 为对 2012 年 10 月 27 日上午 8 时 43 分的观测数据拟合效果图。反演得到的水汽斜柱浓度为  $1.34 \times 10^{23}$  molecule/cm<sup>2</sup>, 同时反演得到  $O_4$  的斜柱浓度为  $4.0 \times 10^{13}$  molecule<sup>2</sup>/cm<sup>5</sup>, 拟合残差为

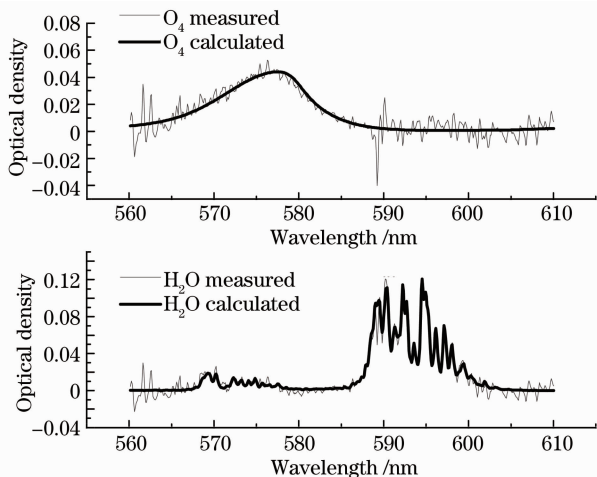


图 6 DOAS 拟合反演效果图

Fig. 6 Fitting results of DOAS retrieval

0.87%。当时的 SZA 为  $\theta = 64^\circ$ , 根据(4)式计算得到水汽垂直柱浓度为  $7.32 \times 10^{22}$  molecule/cm<sup>2</sup>。水汽的 VCD 在气象学上以 g/cm<sup>2</sup> 为单位, 1 g/cm<sup>2</sup> 大约为  $3.3 \times 10^{22}$  molecule/cm<sup>2</sup>。那么所测到的水汽浓度约为 2.22 g/cm<sup>2</sup>。

## 5 数据对比

### 5.1 CE318 数据对比

CE318 安装在 DOAS 仪器附近进行同时测量, 采用改进的 Langley 法, 即利用 936 nm 通道和一个窗区通道的太阳辐射观测比值推算水汽含量。为避免云层影响, 选择了晴好天气的测量数据作对比。

图 7 为 2012 年 11 月份 4~7 及 11~14 日 8 天的原始数据, 即 DOAS 反演得到的不做任何修正的水汽数据  $SCD_{90}$ , 直接与 CE318 所测得的数据进行对比。对于 DOAS 数据, 日变化均呈现完整的 U 型, 而 CE318 数据大部分出现了 U 型轮廓(部分数据缺失可能是由于云层遮挡造成), 二者具有相似的日常变化趋势。且相对整天的数据来说, 整体上升或下降情况相同, 例如对 CE318 所测数据, 从 4 日开始, 水汽数据开始整体上升, 到 12 日有所下降, 而后又继续上升, 到 13 日整体达到较大值, 14 日有所下降, 同样在 DOAS 原始数据中也可以发现类似的变化。可见, 采用 DOAS 方法是可以测量到水汽变化趋势的。

下面以每天 14 时到 15 时之间所测得的水汽数据平均值进行计算, 如图 8 所示。1) 将 DOAS 测得的垂直方向数据  $SCD_{90}$  直接转化为以 g/cm<sup>2</sup> 为单位, 可以看到其数值明显大于 CE318 所测得的数据, 这是由于所测数据并未考虑 AMF 的影响。2) 利用同时所测得的  $O_4$  数据计算当时的 AMF, 通过(3)式获得水汽垂直柱浓度  $VCD^0$ , 很明显在浓度较低时,  $VCD^0$  与 CE318 数据比较一致, 而在浓度较高时,  $VCD^0$  明显偏低, 这主要是未加入水汽饱和吸收影响造成的。3)  $VCD^1$  为加入饱和吸收的数据, 整体趋势和数值大小都与 CE318 数据比较吻合。对两组数据以最小二乘法进行线性拟合, 并计算其相关性, 其相关系数达到了 97.58%, 如图 9 所示。

可见, 在处理水汽数据时, 水汽的饱和吸收是影响数据准确性的重要因素, 而采用  $O_4$  数据获取水汽 AMF 的方法是可行的, 通过(4)式可以直接用所测得的水汽  $SCD_{90}$  计算水汽的垂直柱浓度。

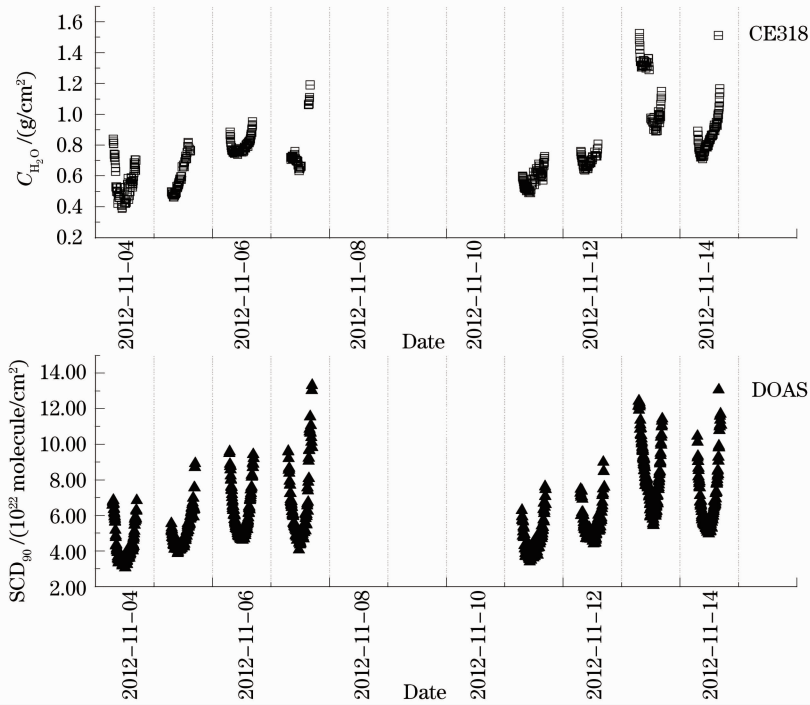


图 7 DOAS 仪器测量的水汽 SCD<sub>90</sub> 和 CE318 测量水汽浓度对比结果

Fig. 7 Validation of vapor SCD<sub>90</sub> measured with DOAS instrument and vapor concentration measured with CE318

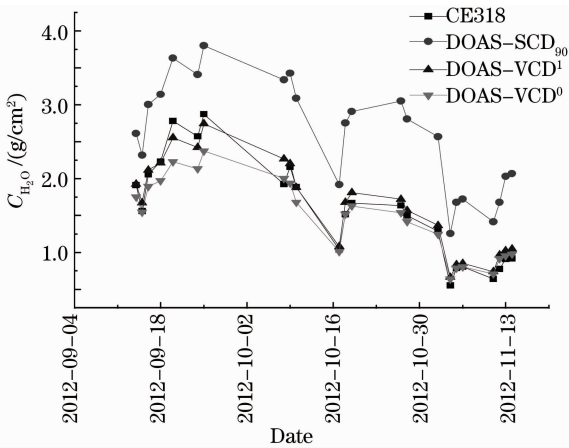


图 8 修正后 DOAS 仪器和 CE318 测量水汽对比效果图

Fig. 8 Validation result of vapor measured with DOAS instrument and CE318 after correction

### 5.2 GOME-2 卫星数据对比

根据测量点的经纬度 (E121. 259°, N31. 372°), 选取了卫星过境中心在经度为 E121. 259° ± 0. 5°, 纬度为 N31. 372° ± 1. 5° 的矩形区间之内的数据, 并计算其日均值。GOME-2 卫星过境时间为当地时间 10:00 左右, 对于 DOAS 测量数据, 可以通过计算 9:30~10:30 之间的水汽柱浓度平均值与之对比。

如图 10 所示, 根据(4)式计算得到的水汽数据

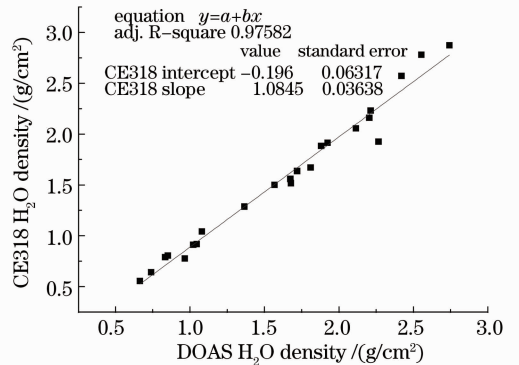


图 9 修正后的 DOAS 数据与 CE318 数据的相关性

Fig. 9 Correlation analysis of vapor data from DOAS instrument and CE318

与 GOME-2 数据变化趋势同样具有很好的一致性, 且数值比较接近, 相关系数为 88. 6%, 如图 11 所示。相比于和 CE318 数据的对比效果要差一些, 其原因可能有两个方面: 1) 被动 DOAS 仪器与 CE318 仪器测量点相同, 而 GOME-2 数据是在测量点一定范围内的平均值; 2) CE318 测量数据都是在天气比较晴朗时获得的, 在晴好天气下, 测量数据比较吻合, 而 GOME-2 数据对比会存在云层影响。

## 6 结 论

采用被动 DOAS 方法, 以大气顶层高分辨率太

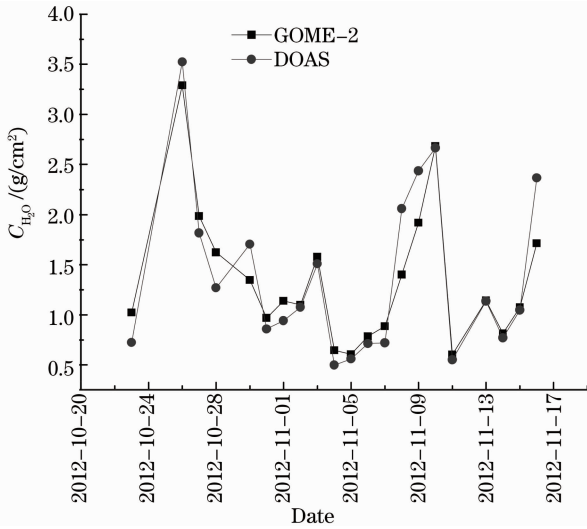


图 10 DOAS 仪器与 GOME-2 测量水汽浓度数据对比  
Fig. 10 Validation of vapor data measured with DOAS instrument and GOME-2

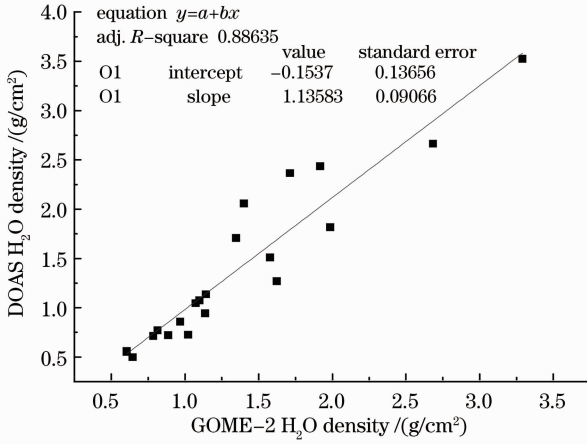


图 11 与 GOME-2 数据的相关性  
Fig. 11 Correlation analysis of vapor data from DOAS instrument and GOME-2

阳谱作为参考谱,对水汽数据进行了反演。利用 SCIATRAN 模型分析了在不同条件下水汽和  $O_4$  的 AMF 比率,采用  $O_4$  数据计算水汽的 AMF。考虑了水汽吸收的饱和效应,采用数值模拟方法分析其影响,对所测水汽数据进行修正。将最终经过修正的水汽数据分别和 CE318 及 GOME-2 数据进行

了对比分析,验证了该方法的可行性,拓展了 DOAS 技术的应用,在测量大气中污染气体的同时可反演水汽的浓度信息。

致谢 感谢德国布莱梅大学 S. Noel 博士提供的 GOME-2 卫星水汽数据。

参 考 文 献

- 1 D T Shindell, G Faluvegi, D M Koch, *et al.*. Improved attribution of climate forcing to emissions[J]. *Science*, 2009, 326 (5953): 716–718.
- 2 S Noel, S Mieruch, H Borensmann, *et al.*. Preliminary results of GOME-2 water vapour retrievals and first applications in polar regions[J]. *Atmos Chem Phys*, 2008, 8(6): 1519–1529.
- 3 Zhou Haijin, Liu Wenqing, Si Fuqi, *et al.*. Retrieval of atmospheric  $NO_2$  vertical profile from multi-axis differential optical absorption spectroscopy[J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, 31 (11): 1101007.
- 周海金, 刘文清, 司福祺, 等. 被动多轴差分吸收光谱技术监测大气  $NO_2$  垂直廓线研究[J]. *光学学报*, 2011, 31 (11): 1101007.
- 4 Si Fuqi, Xie Pinhua, Dou Ke, *et al.*. Determination of the atmospheric aerosol optical density by multi axis differential optical absorption spectroscopy[J]. *Acta Physica Sinica*, 2010, 59(4): 2867–2872.
- 司福祺, 谢品华, 窦科, 等. 被动多轴差分吸收光谱大气气溶胶光学厚度监测方法研究[J]. *物理学报*, 2010, 59(4): 2867–2872.
- 5 Wang Shanshan, Zhou Bin, Ye Qing, *et al.*. Application of vehicle-borne passive differential optical absorption spectroscopy for urban traffic air pollution monitoring[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, 29(10): 2645–2649.
- 王珊珊, 周斌, 叶庆, 等. 车载被动差分吸收光谱在城市道路空气污染监测中的应用[J]. *光学学报*, 2009, 29(10): 2645–2649.
- 6 F Wittrock, H Oetjen, A Ruhter, *et al.*. MAX-DOAS measurements of atmospheric trace gases in Ny-Ålesund; radiative transfer studies and their application[J]. *Atmos Chem Phys*, 2004, 4(4): 955–966.
- 7 X Li, T Brauers, M Shao, *et al.*. MAX-DOAS measurements in southern China; retrieval of aerosol extinctions and validation using ground-based *in-situ* data[J]. *Atmos Chem Phys*, 2010, 10 (5): 2079–2089.
- 8 T Wagner, J Heland, M Zoger, *et al.*. A fast  $H_2O$  total column density product from GOME-validation with *in-situ* aircraft measurements[J]. *Atmos Chem Phys*, 2003, 3(3): 651–663.

栏目编辑: 李文喆