

引用格式: PAN Wenxue, HUANG Yinbo, LIU Dandan, et al. Observation and Inversion of the N<sub>2</sub>O Gas Column Concentration in Hefei, China[J]. Acta Photonica Sinica, 2023, 52(3):0352116

潘文雪,黄印博,刘丹丹,等.合肥地区 N<sub>2</sub>O 柱浓度的观测与反演研究[J].光子学报,2023,52(3):0352116

# 合肥地区 N<sub>2</sub>O 柱浓度的观测与反演研究

潘文雪<sup>1,2</sup>,黄印博<sup>1,3</sup>,刘丹丹<sup>4</sup>,黄俊<sup>1,2</sup>,张雷雷<sup>1,2</sup>,李建玉<sup>1,3</sup>,  
卢兴吉<sup>1,3</sup>,曹振松<sup>1,3</sup>

(1 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 大气光学重点实验室,合肥 230031)

(2 中国科学技术大学研究生院科学岛分院,合肥 230026)

(3 先进激光技术安徽省实验室,合肥 230037)

(4 皖西学院 电气与光电工程学院,六安 237012)

**摘要:**使用便携式地基傅里叶变换红外光谱仪(EM27/SUN)对合肥地区 N<sub>2</sub>O 的柱浓度开展了观测与反演研究,分析评估优选了 N<sub>2</sub>O 的吸收谱段,结合最优估算法反演 N<sub>2</sub>O 的柱浓度,并与 TCCON 观测网高分辨率傅里叶变换光谱仪的反演结果进行了对比。结果表明,在六个月内晴空条件下观测的 XN<sub>2</sub>O 在 311.76~334.92 ppb 之间,均值为 323.26 ppb。对比分析与 TCCON 相同观测天的数据,两者观测的 XN<sub>2</sub>O 变化范围分别为 319.11~325.37 ppb 和 322.40~329.29 ppb,一致性较好。与 TCCON 站点反演结果相比,EM27/SUN 光谱仪的反演结果略低,XN<sub>2</sub>O 总体误差为 0.84~7.88 ppb,相对误差范围 0.26%~2.41%。利用推导的校正因子对反演后的结果进行了后处理,误差降低到-0.90%~1.36%。

**关键词:**傅里叶变换红外光谱仪;EM27/SUN;N<sub>2</sub>O;柱平均干空气摩尔分数;TCCON

中图分类号:X511

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20235203.0352116

## 0 引言

氧化亚氮(N<sub>2</sub>O)是地球大气中仅次于 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 的重要人为温室气体<sup>[1]</sup>,对地球辐射的影响约占长寿命温室气体辐射强迫的 7%,其浓度变化对大气环境监测、气候变化研究和激光大气传输等工程应用具有非常重要的意义。N<sub>2</sub>O 的排放 75% 来自农业活动,其余主要为化石燃料分解。N<sub>2</sub>O 的生命周期长达 114 年,在平流层中吸收波长小于 315 nm 的紫外光后光解,产生其他氮氧化物(NO、NO<sub>2</sub>等),而 NO 会消耗平流层中的臭氧,导致臭氧层结构破坏<sup>[2-3]</sup>。N<sub>2</sub>O 的全球温室效应潜能是 CO<sub>2</sub> 的 300 倍,对全球气候的增温效果较为显著<sup>[4]</sup>。据统计,2020 年全球平均 N<sub>2</sub>O 摩尔分数达到 333.2 ppb (part per billion, ×10<sup>-9</sup>),与 2019 年相比增加了 1.2 ppb,高于过去十年的平均增长 0.99 ppb<sup>[1]</sup>。因此,氮氧化物对环境污染的影响也受到广泛关注,对于 N<sub>2</sub>O 的研究和观测技术也在不断发展。吴志伟等<sup>[5]</sup>建立了腔增强吸收光谱系统,研究 N<sub>2</sub>O 在 6 561.39 cm<sup>-1</sup> 处的吸收谱线,获得了 2.34×10<sup>-7</sup> cm<sup>-1</sup> 的检测灵敏度;周彧等<sup>[6]</sup>建立 N<sub>2</sub>O 光声光谱传感实验系统结合波长调制光谱技术实现了对 N<sub>2</sub>O 的高灵敏度探测。上述研究较多关注于近地面 N<sub>2</sub>O 的浓度检测,对整层大气 N<sub>2</sub>O 柱浓度的观测研究尚不充分。

地基傅里叶红外变换光谱技术是气体浓度检测的理想方案之一,由于其精度高、准确度高、连续测量、对地面源具有高敏感性的优势,获得了广泛地应用。2004 年建立的总碳柱观测网(The Total Carbon Column Observing Network, TCCON),采用傅里叶变换红外光谱技术观测温室气体含量,是卫星观测和其它地基观测定标参数的重要参考<sup>[7]</sup>,可提供 N<sub>2</sub>O 摩尔分数的长期全球分布。TCCON 站点主要以德国 Bruker Optics 研制的高分辨率红外傅里叶变换光谱仪 IFS125HR 为观测设备<sup>[8]</sup>,其分辨率为 0.000 96 cm<sup>-1</sup>,

基金项目:国家自然科学基金(No. 42027804)

第一作者:潘文雪,pwx36@mail.ustc.edu.cn

通讯作者:卢兴吉,xjlu@aiofm.ac.cn

收稿日期:2022-07-29;录用日期:2022-10-18

<http://www.photon.ac.cn>

具有较高的精度和卓越的性能,在全球有70多个站点,合肥也是TCCON的重要站点之一。由于站点维护的成本相对昂贵以及严格的网络要求等,在全球范围内的观测站点有限,因此便携式小型温室气体观测设备是一种非常有利的补充<sup>[9-10]</sup>。

为了进一步提高全球地基观测覆盖率,成立了协同观测碳柱网络(the COllaborative Carbon Column Observing Network, COCCON),其使用的光谱仪是由德国卡尔斯鲁厄理工学院(Karlsruhe Institute of Technology, KIT)和Bruker联合开发的Bruker Optics™ EM27/SUN,该光谱仪具有非常紧凑和坚固的设计,相对较轻的重量,适合在野外地区进行长期数据观测;并且自带太阳跟踪器,可以对目标气体的柱平均干空气摩尔分数进行测量反演<sup>[11]</sup>。对于N<sub>2</sub>O的研究中,YIRDAW BERHE T等<sup>[12]</sup>使用地基傅里叶变换红外光谱仪实测并反演了N<sub>2</sub>O垂直廓线和柱浓度;ZHOU M等<sup>[3]</sup>比较了2007~2017年七个站点的TCCON和NDACC测得的N<sub>2</sub>O柱平均干空气摩尔分数(XN<sub>2</sub>O),发现TCCON和NDACC的XN<sub>2</sub>O均值差值在-3.32 ppb~1.37 ppb(-1.1%~0.5%)之间,标准差在1.69 ppb~5.01 ppb(0.5%~1.6%)之间,在两个数据集的不确定性范围内。

本文基于地基傅里叶变换红外光谱仪EM27/SUN结合最优估算法,在合肥地区开展了目标温室气体N<sub>2</sub>O柱浓度的观测与反演研究。在CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>等气体反演的基础上,通过分析评估,优选了N<sub>2</sub>O的吸收谱段,并将反演结果与合肥站点TCCON观测网的反演结果进行了对比分析。本文的研究成果对进一步了解温室气体N<sub>2</sub>O源汇信息、变化规律以及预测未来N<sub>2</sub>O柱浓度发展趋势等都提供了数据和分析基础。

## 1 实验仪器和基本原理

观测设备为便携式傅里叶变换光谱仪EM27/SUN(如图1所示),观测地址在合肥市西北方向的科学岛站址(31.9°N,117.17°E,海拔0.031 km)。该光谱仪主要由太阳跟踪器、干涉仪以及探测器等构成,其核心组件为迈克尔逊干涉仪。光谱仪测量的光谱范围是5 500~12 000 cm<sup>-1</sup>,本研究中的观测仪器在原有基础上进行了升级<sup>[11]</sup>,使用RockSolid™摆式干涉仪,并配有两个立方体角镜和一个CaF<sub>2</sub>分束器<sup>[13]</sup>;采用扩展型InGaAs探测器,光谱采集范围拓展到4 000~12 000 cm<sup>-1</sup>,比普通的InGaAs探测器增添了一个CO采集通道,最大光程差为1.8 cm,光谱分辨率为0.5 cm<sup>-1</sup>,可以同时进行多种温室气体的观测<sup>[11]</sup>,图2是EM27/SUN光谱仪的结构简图。被测光源通过反射镜引入到腔内到达分束器后,分成两个相等的光束,分别入射到两个平面镜(定镜和动镜)后返回分束器。由于动镜的运动使得光束在传播路径上产生光程差,进而在分束器处发生干涉,最后的干涉信号被探测器所接收。在测量时,可通过光阑调整光通量的大小,使得探测器接收到强度适中的信号。



图1 EM27/SUN实物图

Fig. 1 FTIR based EM27/SUN spectrometer

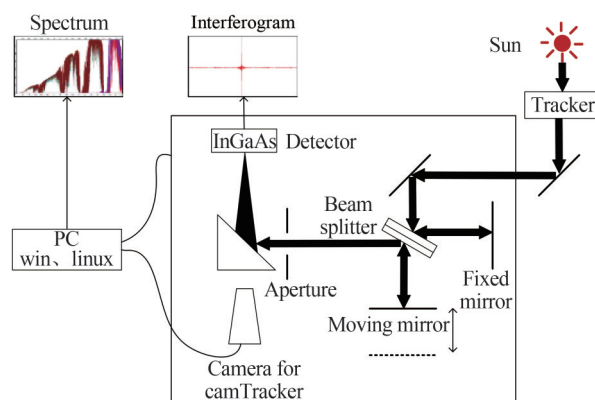


图2 EM27/SUN结构简图

Fig. 2 Structure diagram of EM27/SUN

## 2 反演方法和数据处理

### 2.1 反演方法

本文使用的反演算法是HASE F等在最优化算法基础上开发的温室气体柱浓度反演算法PROFFIT的精简

版本 PROFFAST, 计算速度相对较快。使用最优估算法和非线性逐次迭代相结合, 利用 Tikhonov-Phillips<sup>[14-15]</sup> 约束条件, 对温室气体柱浓度进行迭代反演。反演的柱浓度主要用柱平均干空气摩尔分数(column-averaged Dry air Mole Fraction, DFMs)表示。反演算法包括前向模型和后向反演两个部分, 前向模型表述为

$$y = F(x, u) \tag{1}$$

式中,  $x$  是  $n$  维参数, 包含未知的独立向量信息, 需要通过模型  $F$  的反演来重建;  $u$  是固定参数的值, 例如气压、温度等,  $F$  是非线性函数, 需要在计算中进行线性化, 即

$$y(x, u) = F(x_0, u) + K(x - x_0) \tag{2}$$

Jacobian 矩阵的计算为  $K = \Delta F / \Delta x$ ,  $x_0$  是线性化参考点。利用最小二乘法, 用反演参量协方差矩阵  $S_y$  加权使得测量信号与模拟信号的差值最小, 可得

$$|\Delta y|^2 S_y^{-1} = |y_{\text{means}} - y(x)|^2 S_y^{-1} = (y_{\text{means}} - y(x))^T S_y^{-1} (y_{\text{means}} - y(x)) \tag{3}$$

采用 Gauss-Newton 算法进行多次迭代, 第  $i+1$  次迭代为

$$x_{i+1} = x_i + (K_i^T S_y^{-1} K_i)^{-1} K_i^T S_y^{-1} (y_{\text{means}} - y(x_i)) \tag{4}$$

使用一种常见的正则化方法 Tikhonov-Phillips, 正则化方程后

$$|y_{\text{means}} - y(x)|^2 S_y^{-1} + \gamma |B(x - x_a)|^2 = \min \tag{5}$$

式中,  $x_a$  是变化参量的先验值集合,  $B$  是规则化矩阵,  $\gamma$  是规则化参数。 $\gamma$  越大, 约束的严格程度就越高, 在约束条件下第  $i+1$  次迭代为式(6), 循环迭代的过程就是不断进行状态向量的更新, 直到满足条件退出循环, 得到先验廓线的缩放因子。对廓线进行积分, 即可得到所求温室气体 N<sub>2</sub>O 的柱浓度。

$$x_{i+1} = x_i + (K_i^T S_y^{-1} K_i + \gamma B^T B)^{-1} [K_i^T S_y^{-1} (y_{\text{means}} - y(x_i)) + \gamma B^T B (x_a - x_i)] \tag{6}$$

## 2.2 反演流程

反演算法流程如图 3 所示。第一部分是对于干涉图进行预处理, 包括质量控制、直流校正、切趾、傅里叶变换和相位校正<sup>[16]</sup>。质量控制保证干涉图的最大信号范围不超过 10%; 直流校正对于干涉图进行低通滤波, 使

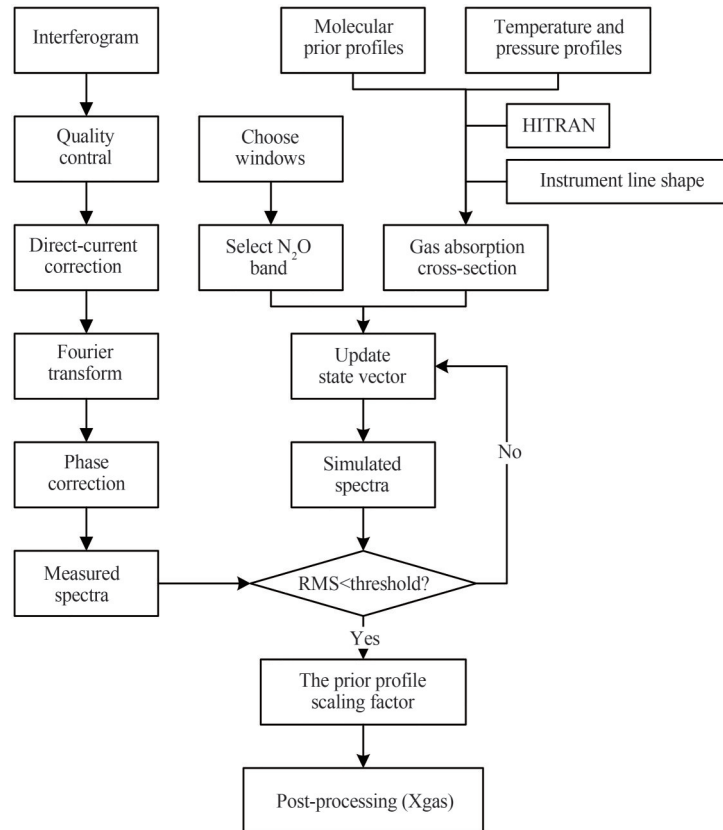


图 3 PROFFAST 反演流程

Fig. 3 The flow chart of PROFFAST retrieval algorithm

得所有区域具有均匀强度的重加权算法<sup>[16]</sup>;由于EM27/SUN光谱仪光程差有限,导致干涉图被截止,最后的频谱图需要乘以截止函数,通过“切趾”的方式来抑制“旁瓣”还原实际的光谱信号;之后使用快速傅里叶变换将干涉图数据转换成光谱数据;最后一步是相位校正,变换后的光谱由于相位滞后等原因会与真实光谱之间产生相位误差,采用在相位角增加一个校正因子的方式进行校正<sup>[8]</sup>。

第二部分是根据已有的分子先验浓度廓线和近地面温度、压强信息结合分子光谱参数数据库HITRAN等计算气体的吸收截面。在反演中需要获取反演参数的先验值,为了与TCCON的观测结果进行比较,分子先验廓线信息选取常用的TCCON廓线;近地面温度、压强数据来自站点的观测数据,结合HITRAN数据库谱线参数信息,利用逐线积分法计算气体分子的吸收截面数据,并保存用于后续模块的调用。

第三部分是在前两步基础上求最终反演状态量。EM27/SUN光谱仪主要采用缩放先验廓线的方式进行拟合,选择N<sub>2</sub>O的反演窗口。使用非线性最小二乘方法,用假定的状态参量(仪器线性函数(Instrument Line Shape, ILS)、气体日吸收截面、先验廓线、初始先验廓线缩放因子)模拟光谱;将模拟光谱与测量光谱对比计算残差,不断更新状态向量,直至残差小于设定的范围。得到先验廓线的缩放因子后,对廓线积分得到最终的气体柱总量。在反演过程中,为减少压强对气体反演结果的影响,使用氧气作为内标,这是因为大气中O<sub>2</sub>的干空气摩尔分数恒定为20.95%。干空气柱总量可由中心波长在7 885 cm<sup>-1</sup>处反演的O<sub>2</sub>柱总量得到<sup>[17]</sup>

$$\text{Column}_{\text{dryair}} = \frac{\text{Column}_{\text{O}_2}}{0.2095} \quad (7)$$

反演的柱总量和干空气柱重量之比即可得到指定气体的柱干空气摩尔分数 $X_{\text{gas}}$

$$X_{\text{gas}} = \frac{\text{Column}_{\text{gas}}}{\text{Column}_{\text{dryair}}} = 0.2095 \frac{\text{Column}_{\text{gas}}}{\text{Column}_{\text{O}_2}} \quad (8)$$

### 2.3 经验修正

除了利用仪器特定校正因子使得不同EM27/SUN光谱仪记录的数据保持一致,还需要使用全局校准减小COCCON与TCCON的数据偏差,在PROFFAST数据分析的框架中应用两个校正因子:1)与天顶角有关的校正因子(Air mass Dependent Correction Factor, ADCF);2)与天顶角无关的校正因子(Air mass Independent Correction Factor, AICF)。对大多数气体分子来说,低太阳天顶角反演结果比高天顶角的反演结果高约1%,因此太阳跟踪器的观测结果需要进行后处理,即进行与天顶角相关因子的校正,以减小由于光路不同对反演结果的影响<sup>[8]</sup>。

TCCON的校正因子是通过TCCON站点上空飞行的探测飞机测量确定的<sup>[18]</sup>,表1是TCCON和EM27/SUN适用于每种目标气体的与天顶角有关和无关的校正因子。表中TCCON站点XN<sub>2</sub>O的AICF为0.963 8,ADCF为0.003 9。由于EM27/SUN校正因子是通过在长期获取数据的基础上与TCCON站点对比分析得出,主要针对的是CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>等温室气体,没有提供N<sub>2</sub>O的校正因子。因此,本文将观测反演的数据结果与TCCON站点数据对比,通过最小二乘法拟合观测日内的经验值数据,得到N<sub>2</sub>O的经验值校正因子,并分别对未校正和校正后的数据结果进行分析。

表1 TCCON和EM27/SUN适用于每种目标气体的经验天顶角依赖校正因子(ADCF)和非天顶角依赖校正因子(AICF)  
Table 1 Parameters for the air mass dependent and independent correction function for certain target gases in TCCON and EM27/SUN

| Gas              | TCCON   |          | EM27/SUN                 |                          |
|------------------|---------|----------|--------------------------|--------------------------|
|                  | AICF    | ADCF     | AICF( $a_{\text{gas}}$ ) | ADCF( $b_{\text{gas}}$ ) |
| CO <sub>2</sub>  | 0.989 8 | -0.006 8 | 0.986 2                  | 0.005 0                  |
| CH <sub>4</sub>  | 0.976 5 | 0.005 3  | 0.990 5                  | 0.014 0                  |
| CO               | 1.067 2 | -0.048 3 | 0.925 0                  | 0.103 0                  |
| N <sub>2</sub> O | 0.963 8 | 0.003 9  | —                        | —                        |

根据KLAPPENBACH F等<sup>[19]</sup>研究,通过最小二乘法拟合得出经验值校正因子,并把校正因子用于算法后处理,式(9)为使用校正因子对反演的柱浓度结果进行后处理的表达式,式(10)为拟合函数。

$$X_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{corr}} = a_{\text{gas}} \cdot \left\{ \frac{1 + b_{\text{gas}} \cdot x_i^4}{1 + b_{\text{gas}} \cdot x_{\text{ref}}^4} \right\} \cdot X_{\text{N}_2\text{O}} \quad (9)$$

$$\chi^2 = \sum_i \left( X_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{TCCON}}(i) - a_{\text{gas}} \cdot \left\{ \frac{1 + b_{\text{gas}} \cdot x_i^4}{1 + b_{\text{gas}} \cdot x_{\text{ref}}^4} \right\} X_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{EM27/SUN}}(i) \right)^2 \quad (10)$$

式中,  $x_i = (2/\pi) \cdot \theta_i$ ,  $\theta_i$  为第  $i$  个天顶角值,  $X_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{TCCON}}(i)$  和  $X_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{EM27/SUN}}(i)$  分别为 TCCON 和 EM27/SUN 的第  $i$  个反演值。将 60° 天顶角设为参考点,  $X_{\text{ref}} = 2/3$  或  $\theta_{\text{ref}} = \pi/3$ , 这个参考值代表大多数 EM27/SUN 运行的中纬度站点。 $a_{\text{gas}}$  和  $b_{\text{gas}}$  分别代表 AI 和 AD 两个校正因子值。选择 TCCON 和 EM27/SUN 同一时刻的记录结果来生成配对的数据集, 根据该数据集得到比例因子; 计算如式(11), 获取 N<sub>2</sub>O 的校正因子分别为 1.011 4 和 0.004 7, 校正因子对结果的影响将在下文给出。

$$f_{\text{AI}} = \left\langle \frac{X_{\text{TCCON, paired}}}{X_{\text{EM27/SUN, paired}}} \right\rangle \quad (11)$$

### 3 实验结果与讨论

#### 3.1 窗口参数选择

反演窗口的宽度一般为数十个波数甚至更宽, 由于反演窗口内存在一种或几种干扰分子的影响, 需要选择合适的波段进行反演。TCCON 反演使用的标准窗口如表 2 所示, EM27/SUN 气体反演窗口选择尽量与 TCCON 站点所选窗口保持一致。

表 2 TCCON 和 EM27/SUN 光谱仪的目标气体和光谱窗口

Table 2 Various target gases and spectral windows for the TCCON and EM27/SUN spectrometers

| Gas              | TCCON                               |                               | EM27/SUN                          |                                    |
|------------------|-------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
|                  | Central wavenumber/cm <sup>-1</sup> | Window width/cm <sup>-1</sup> | Spectral windows/cm <sup>-1</sup> | Interference molecule              |
| N <sub>2</sub> O | 4 395.20                            | 43.40                         | 4 373.5~4 441.6                   | CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O |
|                  | 4 430.10                            | 23.10                         |                                   |                                    |
|                  | 4 719.50                            | 73.10                         | 4 682.5~4 756.1                   | H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub>  |

使用逐线积分辐射传输模型(Line-By-Line Radiative Transfer Model, LBLRTM)结合 HITRAN 数据库获取所需分子的吸收光谱参数以及 1976 年美国标准大气模式计算透过率, 根据 TCCON 给定的中心频率和窗口宽度范围划分两个 N<sub>2</sub>O 的光谱反演窗口, 计算得到 N<sub>2</sub>O 在近红外范围内的吸收光谱如图 4 所示。4 373.5~4 441.6 cm<sup>-1</sup> 波段包含了 CH<sub>4</sub> 和弱的 H<sub>2</sub>O 光谱吸收线, 4 682.5~4 756.1 cm<sup>-1</sup> 波段包含 H<sub>2</sub>O 和 CH<sub>4</sub>。分别对两个不同窗口进行 N<sub>2</sub>O 柱浓度的反演, 实际计算两个窗口与 TCCON 站点数据情况如表 3 所示。EM27/SUN 光谱仪每一分钟产生一组数据, 一天的有效观测时间约 8 h, 表 3 中 Mean 代表一天内约 420 组反演数据结果的均值, 4 682.5~4 756.1 cm<sup>-1</sup> 波段反演的均值为 321.07 ppb, 相对更接近于 TCCON 合肥站点观

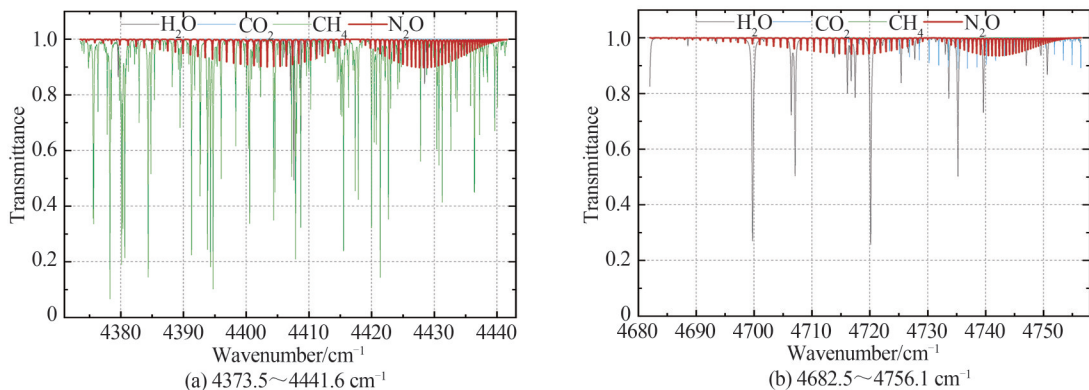


图 4 标准大气模式下计算的 N<sub>2</sub>O 气体吸收光谱

Fig. 4 Calculated absorption spectroscopy of N<sub>2</sub>O by standard atmospheric model

表3 不同站点和窗口下XN<sub>2</sub>O平均值及标准差  
Table 3 Averages and standard deviation of XN<sub>2</sub>O in different site and spectral windows

| Spectrometer | Spectral windows | Mean   | SD   |
|--------------|------------------|--------|------|
| EM27/SUN     | 4 373.5~4 441.6  | 326.37 | 2.56 |
| EM27/SUN     | 4 682.5~4 756.1  | 321.07 | 1.05 |
| TCCON        | —                | 322.40 | 0.48 |

测的均值322.40 ppb,标准差为1.05。

### 3.2 EM27/SUN反演结果

EM27/SUN光谱仪主要在8:30至17:30时段内进行数据采集。2021年9月至2022年4月的XN<sub>2</sub>O日平均序列如图5所示,异常值为小于 $Q_L - 1.5IQR$ 或大于 $Q_U + 1.5IQR$ 的值,其中 $Q_L$ 为下四分位数, $Q_U$ 为上四分位数,IQR为四分位数间距。由图5可以看出XN<sub>2</sub>O变化范围在311.76~334.92 ppb之间,六个月的XN<sub>2</sub>O均值为323.26 ppb,日变化量最大达到15.43 ppb,不超过日变化均值的5%。从统计结果看,XN<sub>2</sub>O没有明显的季节变化趋势,但观测日内异常值变化各有不同,部分观测日的异常值起伏较大,与均值相差10个ppb。造成XN<sub>2</sub>O日变化数据波动的原因主要有三个方面,其一取决于N<sub>2</sub>O的源和汇,其二与光谱仪采集太阳吸收光谱的质量有关,其三取决于反演中使用的近地面气压数据的准确性。

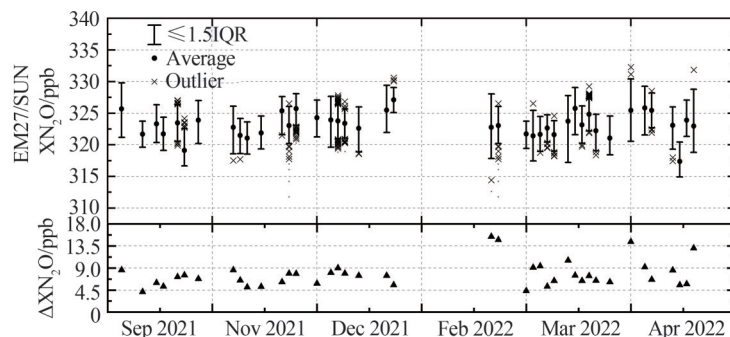


图5 XN<sub>2</sub>O的日平均序列  
Fig.5 Time series of XN<sub>2</sub>O

N<sub>2</sub>O的排放可以分为人为源和自然源两部分,且两者的比例约为40%和60%<sup>[20]</sup>。合肥位于内陆地区,自然源主要为土壤硝化和反硝化过程,影响N<sub>2</sub>O排放的重要因素有土壤水分、pH、无机氮和有机碳含量等<sup>[21]</sup>。人为源主要包括化石燃料、生物质燃料燃烧以及汽车尾气排放等。将一天内的XN<sub>2</sub>O变化以小时来划分,图6为观测期间六个月内每个时刻XN<sub>2</sub>O的均值变化。其中从晨间到午间13时浓度呈上升趋势,可能是由于白天出行车辆增多,汽车尾气排放了的N<sub>2</sub>O导致大气中的N<sub>2</sub>O浓度升高。13时后N<sub>2</sub>O浓度呈下降趋势,分析此时下降的原因其一可能是机动车出行已过高峰,其二是可能是太阳辐射使大气中

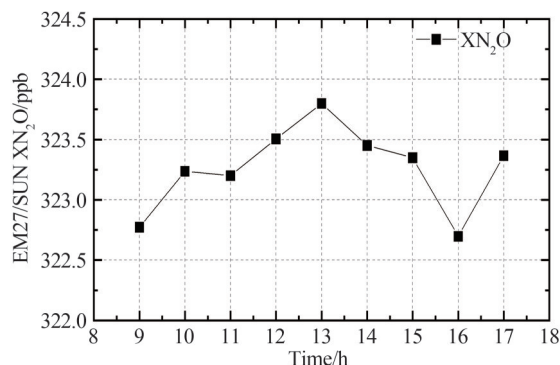


图6 XN<sub>2</sub>O每时刻的日变化均值  
Fig.6 Hourly average daily variation of XN<sub>2</sub>O

的氧气分子经紫外光解后结合为臭氧分子,臭氧浓度逐渐升高<sup>[22]</sup>,并在13时左右达到高峰,臭氧与 $N_2O$ 发生反应,使其浓度有所降低;同时, $N_2O$ 也经紫外光解,因此浓度处于短暂的下降趋势。17时左右是另一个出行高峰,但是由于17时后太阳辐射逐渐减弱, $N_2O$ 消耗减少,在此时段附近 $XN_2O$ 也可以看出较为明显的上升趋势。

EM27/SUN光谱仪通过太阳跟踪器跟踪太阳,有云层遮挡时会降低观测的数据质量,使得数据反演的结果产生较大浮动。太阳同步轨道卫星Terra和Aqua搭载的中分辨率成像光谱仪(Moderate-resolution Imaging Spectroradiometer, MODIS)可以实现可见至红外波段地球和大气辐射光谱测量、云量探测等。其中Terra卫星过境时间为当地时间上午10:30,Aqua卫星过境时间为当地时间下午13:30。通过MODIS真彩图及云产品数据对云层遮挡给仪器采集数据带来的影响进行分析,图7选自2021年11月9日和12月4日的柱浓度日变化结果以及MODIS真彩图和云产品数据图。第一列(图(a,e))为 $XN_2O$ 日变化情况,反演结果可以看出部分数据偏离整体趋势,根据当天的天气情况记录,这两天数据采集过程中天空中有少量云层遮挡。第二列是MODIS真彩图,其中白色部分即为云层,拍摄时间为上午10:30。第三、四列分别为Terra和Aqua卫星云产品数据图,紫色区域天空云量0%到红色区域云量100%逐渐递增。11月9日,晨间云量0%~5%,数据采集质量较为稳定,午后数据起伏波动大,也同Aqua记录的结果一致,云量明显增加。12月4日薄云较多,反演数据结果起伏较大,与Terra和Aqua观测的结果一致。通过分析也证明,晴朗无云的天气下反演的数据结果较为稳定,云量6%~18%及更多情况时会产生较大程度的数据起伏。

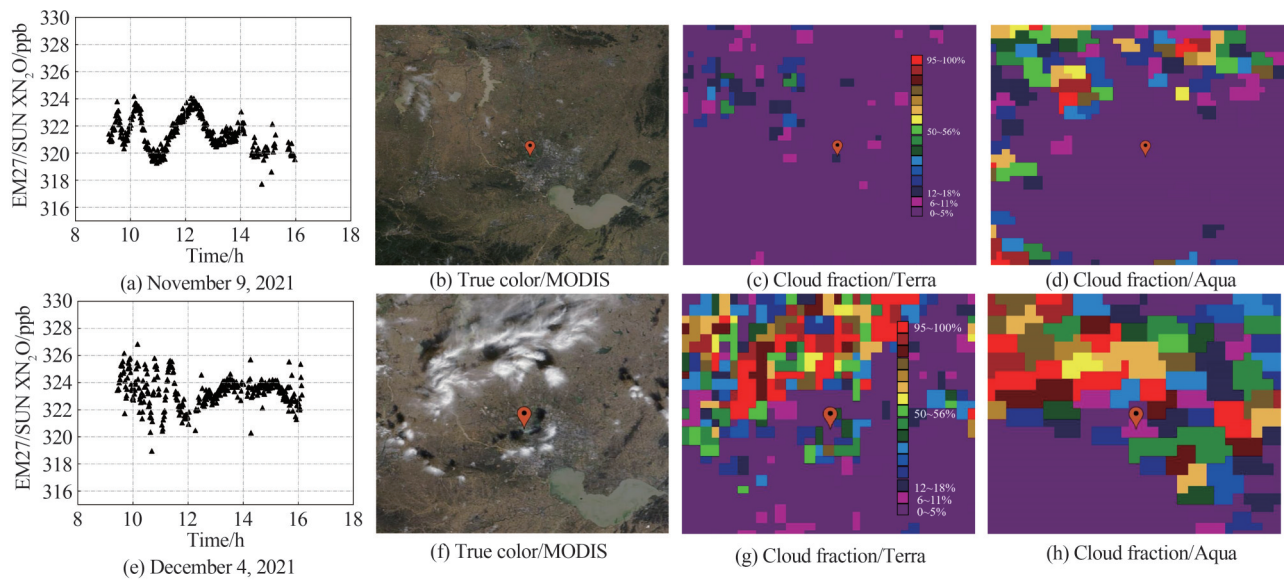


图7 2021年11月9日、12月4日 $XN_2O$ 日变化及MODIS真彩图和云产品数据图

Fig.7  $XN_2O$  daily change with MODIS true color map and cloud product data map on November 9, and December 4, 2021

使用PROFFAST算法对采集到的光谱数据进行反演时,需要使用近地面数据参数进行计算,其中压强对数据反演结果的影响较为明显。图8为2021年12月2日8时到18时之间近地面气压变化情况。每个点取10 min内气压的均值,在这一天内,大气压力从早上的1 024 hPa下降到傍晚的1 018 hPa。图9为同一天(2021年12月2日)不同气压扰动下获得的反演结果。从图9(a)中可以明显看出当地表气压值增加2 hPa时,反演结果的数值均高于原值,同时也高于地表气压值减少1 hPa的结果。日变化率计算为压强扰动导致柱浓度的相对误差,当地表气压值变化(减小)1 hPa时,日变化率约为-0.08%;当地表气压值变化(增加)2 hPa时,日变化率约为0.15%。图9(b)展示的是日浓度变化率随着压强扰动的变化情况,其相关系数近似为1.0,即柱平均干空气摩尔分数对地表压强具有较高的敏感性。因此在反演中,近地面压强值的准确性对反演结果的精度具有直接的影响。

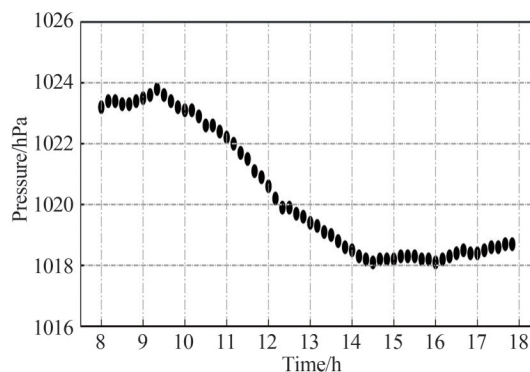
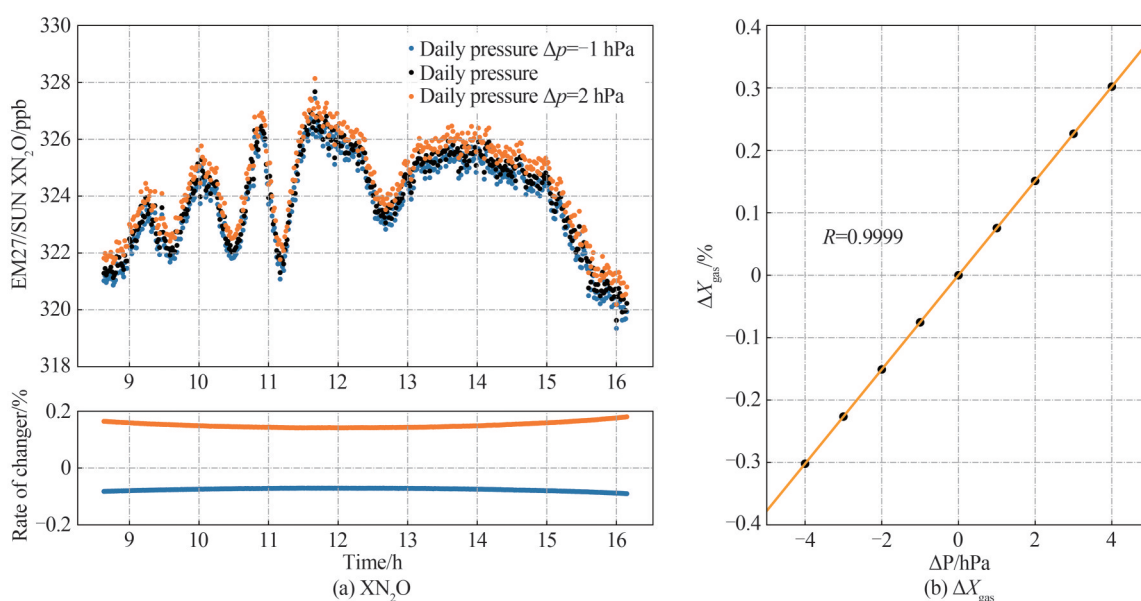


图8 2021年12月2日近地面压强时间序列

Fig.8 Diurnal time series of variable ground pressure on December 2, 2021

图9 PROFFAST算法中不同压力下 $N_2O$ 反演结果的相对差值(2021年12月2日数据)Fig.9 Relative difference of  $N_2O$  retrievals with variable pressure used in the PROFFAST algorithm in an exemplary day (December 2, 2021)

### 3.3 与 TCCON 数据结果对比

随着大气中 $N_2O$ 体积分数的增加,全球范围内平均 $N_2O$ 的柱浓度在320 ppb左右,为进一步证实反演结果的准确度和可靠度,选取2021年9月、10月和12月共12天反演出的数据结果与TCCON合肥科学岛同一站点观测的数据进行了对比分析。

如图10是EM27/SUN光谱仪观测值和TCCON的对比情况。图10箱线图中线位置代表 $XN_2O$ 一天内的中位数,箱体包含25%~75%的数据,菱形点为异常值。可以看出两组数据的浓度变化趋势较为一致,天与天之间的起伏差别并不大,说明空气中 $N_2O$ 的含量是基本稳定的。相比于两组数据的测量结果,EM27/SUN测量并反演的数据结果值略低于TCCON观测的柱浓度平均值,其幅值在319.11~325.37 ppb之间,均值322.67 ppb,TCCON数据值在322.40~329.29 ppb之间,均值326.36 ppb。反演结果的误差范围0.84~7.88 ppb,相对误差范围0.26%~2.41%,具有较好的一致性。TCCON站点测量和反演的结果整体浮动变化范围较小,EM27/SUN反演出的数据结果浮动范围相对较大,其原因可能有:1)仪器具有不同的分辨率,TCCON站点的仪器为IFS125HR,其分辨率高于EM27/SUN,若TCCON也采用EM27/SUN进行观测,两者反演结果将会更加接近<sup>[7]</sup>;2)仪器观测时间点范围有差异,因为两台仪器虽然在同一地区进行观测,经纬度与海拔高度一致,但观测、反演和仪器标定并非同步进行,观测时长和观测日期存在不一致的情况;3)使用的反演算法不同,TCCON采用的是非线性最小二乘拟合算法GFIT<sup>[7]</sup>,EM27/SUN使用的是



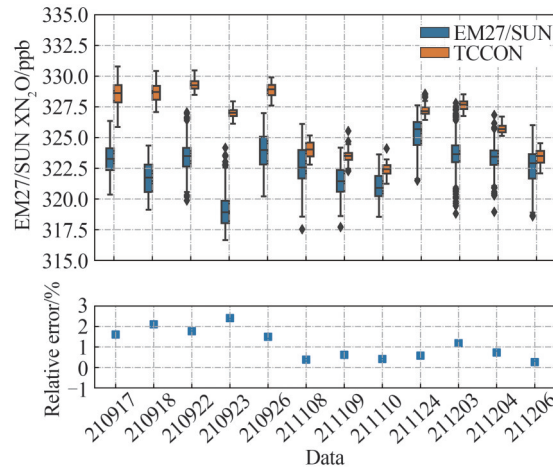


图10 地基傅里叶光谱仪EM27/SUN观测和TCCON站点数据对比  
Fig.10 Comparison of ground-based EM27/SUN with retrieved data from TCCON

PROFFAST。

图11是使用不同校正因子反演的数据结果情况,使用AI和AD校正的结果趋于一致,相较于未校正之前N<sub>2</sub>O平均相对误差1.13%,校正后N<sub>2</sub>O的均值为326.25 ppb,相对误差范围-0.90%~1.36%,平均相对误差0.03%,整体低于前者。由于空气中N<sub>2</sub>O含量较低,天顶角对数据结果的影响也较小。图12展示的是2021年12月2日使用AD校正前后XN<sub>2</sub>O随天顶角变化序列情况,XN<sub>2</sub>O校正前的反演平均误差约为0.44%,最大波动值为8.13 ppb,校正后的反演平均误差约为0.41%,最大波动值为7.44 ppb。

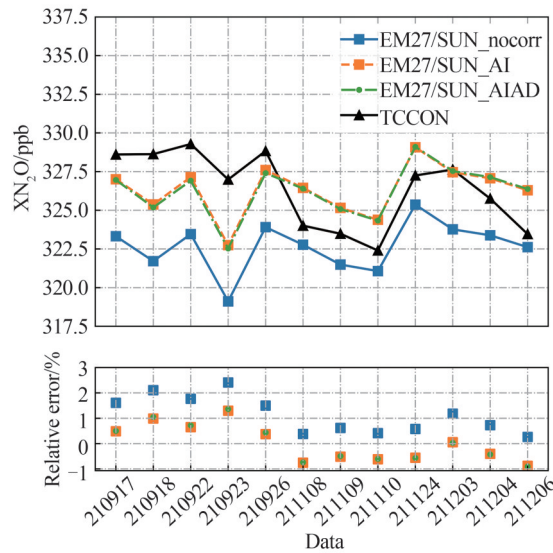
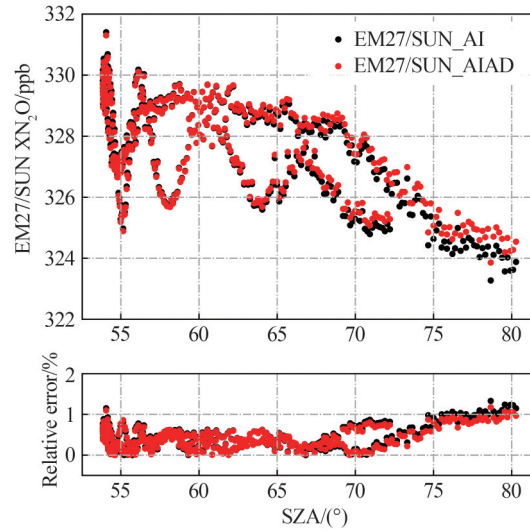
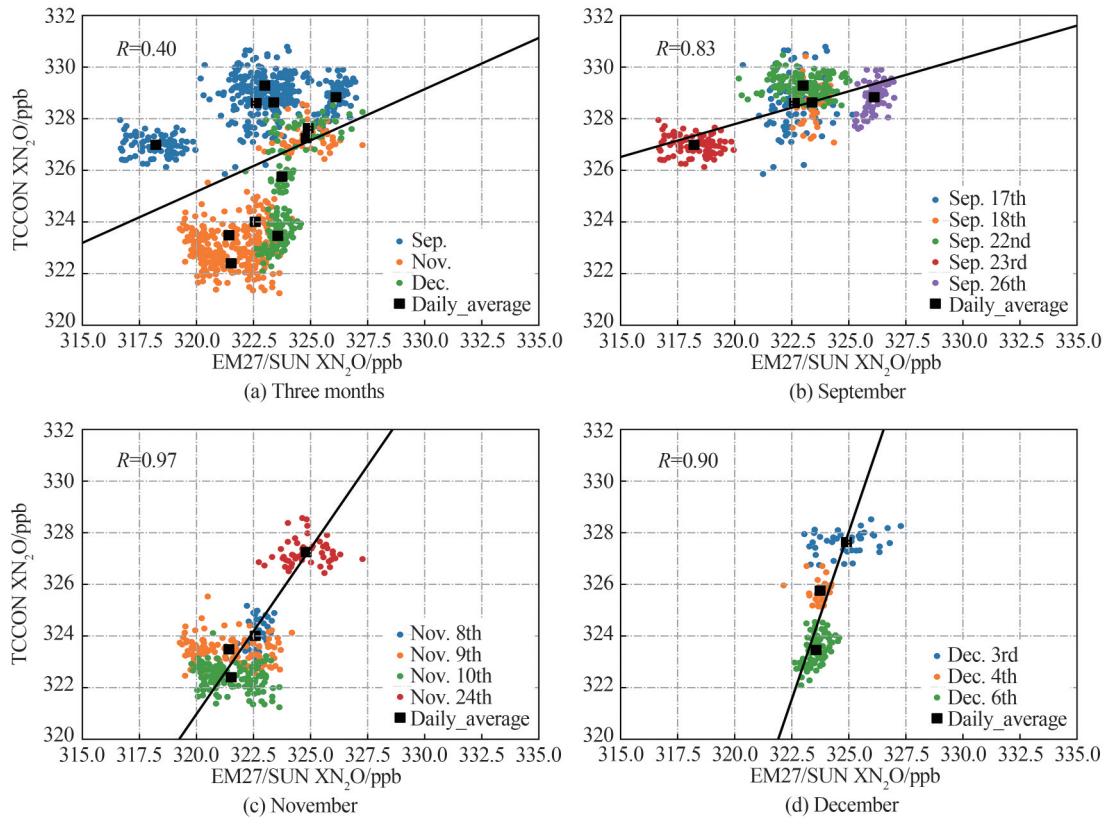


图11 不同校正因子情况下XN<sub>2</sub>O的反演结果  
Fig.11 Measurements of XN<sub>2</sub>O with and without correction factors

如图13所示,将观测天内反演得到的柱浓度与TCCON站点的值结果进行线性回归,分析两者的相关性。图中黑色方块取每日XN<sub>2</sub>O的均值,图13(a)为三个月的相关性结果,其相关系数为0.40,相关系数不高的原因可能有:1)目前TCCON合肥站点可利用的数据比较有限,所得的数据中仅有12天与EM27/SUN观测时间相同,所以对比数据量有限;2)仪器分辨率不同以及反演算法存在差异;3)2021年九月初仪器完成调试,仪器初期运行存在一定的不稳定性。

分别对三个月的数据进行对比分析,图13(b)、(c)、(d)分别是九月、十一月和十二月的数据结果,图中黑色点块取值为一天数据结果的平均,从回归结果中可看出九月、十一月和十二月两者的线性相关系数分别达到

图12 与天顶角有关的修正前后2021年12月2日XN<sub>2</sub>O随天顶角变化序列Fig.12 XN<sub>2</sub>O time series on 2 December 2021 before or after air mass dependence correction图13 EM27/SUN和TCCON的XN<sub>2</sub>O在九月,十一月和十二月的相关性分析Fig.13 Correlation between the EM27/SUN and the reference TCCON data for XN<sub>2</sub>O in September, November and December

0.83, 0.97和0.90, 变化趋势较为一致, 即EM27/SUN反演得到的结果与TCCON站点观测值相关性较好。

## 4 结论

本文使用傅里叶变换红外光谱仪EM27/SUN在合肥地区进行温室气体N<sub>2</sub>O柱浓度的观测, 优选了N<sub>2</sub>O的反演窗口4 682.5~4 756.1 cm<sup>-1</sup>, 并使用PROFFAST算法进行N<sub>2</sub>O柱浓度的反演, 获得了6个月的柱浓度日变化统计结果。结果表明: 在观测期间XN<sub>2</sub>O日变化范围在311.76~334.92 ppb之间, 6个月的XN<sub>2</sub>O

均值为 323.26 ppb,日变化量最大达到 15.43 ppb,不超过日变化均值的 5%。分析 XN<sub>2</sub>O 变化的可能原因,其一是自然源和人为源,与之相关的自然源为土壤的硝化和反硝化作用,人为源则体现在白天出行车辆的汽车尾气排放使得 XN<sub>2</sub>O 略有上升;其二是因云层遮挡太阳光源导致仪器观测的光谱数据准确性有所下降,在天空 6%~18% 云量时使得 N<sub>2</sub>O 柱浓度反演结果波动较大;其三是近地面压强数据的准确性,压强对反演结果的精度具有重要影响,压强每变化 1 hPa 反演结果变化 0.08%。

将 EM27/SUN 光谱仪的反演结果与合肥站点 TCCON 数据结果进行对比,EM27/SUN 观测反演的值与 TCCON 站点反演结果趋于一致,反演的柱浓度值略低于 TCCON 站点结果,相对误差较小,未校正之前 XN<sub>2</sub>O 的相对误差为 0.26%~2.41%,经校正后相对误差降低到 -0.90%~1.36%,也充分证明了 EM27/SUN 光谱仪反演结果具有较好的准确性。

TCCON 站点光谱仪可以精确观测温室气体的浓度廓线信息,但是由于站点仪器需在室内运行不能移动,只能观测当前地理位置周围的气体获得分析数据,虽然结果更为精确却有局限性,不能代表其他典型地区的结果。本文采用的便携式傅里叶变换光谱仪 EM27/SUN,易于携带并可开展野外外场试验,为将来研究其它区域的 N<sub>2</sub>O 柱浓度数据提可能。此次在合肥地区的观测结果同 TCCON 结果趋势一致,也证明了该仪器在未来反演 N<sub>2</sub>O 柱浓度工作中的可行性。本文研究结果也可为深入研究合肥地区 N<sub>2</sub>O 柱浓度的变化规律提供了数据和参考。

**致谢** 本研究所使用的 PROFFAST 算法由德国卡尔鲁斯厄理工学院 Frank Hase 等提供,同时感谢同济大学涂倩思助理教授在柱浓度反演过程中给予的帮助。

#### 参考文献

- [1] XUE Zhengyue, LI Jun, LIU Xiaohai, et al. Measurement and profile inversion of atmospheric N<sub>2</sub>O absorption spectrum based on laser heterodyne detection[J]. Acta Physica Sinica, 2021, 70(21): 217801.  
薛正跃,李竣,刘笑海,等.基于激光外差探测的大气 N<sub>2</sub>O 吸收光谱测量与廓线反演[J].物理学报,2021,70(21): 217801.
- [2] RAVISHANKARA A R, DANIEL J S, PORTMANN R W. Nitrous oxide (N<sub>2</sub>O): the dominant ozone-depleting substance emitted in the 21st century[J]. Science, 2009, 326(5949): 123-125.
- [3] ZHOU M, LANGEROCK B, WELLS K C, et al. An intercomparison of total column-averaged nitrous oxide between ground-based FTIR TCCON and NDACC measurements at seven sites and comparisons with the GEOS-Chem model[J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2019, 12(2): 1393-1408.
- [4] SHCHERBAK I, MILLAR N, ROBERTSON G P. Global metaanalysis of the nonlinear response of soil nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) emissions to fertilizer nitrogen[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2014, 111(25): 9199-9204.
- [5] WU Zhiwei, DONG Yanting, ZHOU Weidong. Near infrared cavity enhanced absorption spectroscopy study of N<sub>2</sub>O[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2014, 34(8): 2081-2084.  
吴志伟,董燕婷,周卫东.N<sub>2</sub>O 的近红外腔增强吸收光谱技术研究[J].光谱学与光谱分析,2014,34(8): 2081-2084.
- [6] ZHOU Yu, CAO Yuan, ZHU Gongdong, et al. Detection of nitrous oxide by resonant photoacoustic spectroscopy based on mid infrared quantum cascade laser[J]. Acta Physica Sinica, 2018, 67(1): 014201.  
周彧,曹渊,朱公栋,等.基于 7.6 μm 量子级联激光的光声光谱探测 N<sub>2</sub>O 气体[J].物理学报,2018,67(1): 014201.
- [7] WUNCH D, TOON G C, BLAVIER J F L, et al. The total carbon column observing network [J]. Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2011, 369(1943): 2087-2112.
- [8] CHE Ke, LIU Yi, CAI Zhaonan, et al. Review of atmospheric greenhouse gas observation and application based on portable fourier transform infrared spectrometer[J]. Remote Sensing Technology and Application, 2021, 36(1): 44-54.  
车轲,刘毅,蔡兆男,等.便携式傅里叶变换红外光谱仪在大气温室气体观测中的应用进展[J].遥感技术与应用,2021,36(1): 44-54.
- [9] HEDELIUS J K, VIATTE C, WUNCH D, et al. Assessment of errors and biases in retrievals of XCO<sub>2</sub>, XCH<sub>4</sub>, XCO, and XN<sub>2</sub>O from a 0.5 cm<sup>-1</sup> resolution solar-viewing spectrometer[J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2016, 9(8): 3527-3546.
- [10] HASE F, FREY M, BLUMENSTOCK T, et al. Application of portable FTIR spectrometers for detecting greenhouse gas emissions of the major city Berlin[J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2015, 8(7): 3059-3068.
- [11] FREY M M, HASE F, BLUMENSTOCK T, et al. Long-term column-averaged greenhouse gas observations using a COCCON spectrometer at the high-surface-albedo site in Gobabeb, Namibia[J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2021, 14(9): 5887-5911.
- [12] YIRDAW BERHE T, MENGISTU TSIDU G, BLUMENSTOCK T, et al. Methane and nitrous oxide from ground-based FTIR at Addis Ababa: observations, error analysis, and comparison with satellite data [J]. Atmospheric

- Measurement Techniques, 2020, 13(7): 4079–4096.
- [13] LIU Dandan, HUANG Yinbo, SUN Yusong, et al. Observation of greenhouse gases and their impacts on atmospheric transmittance[C]. 14th National Conference on Laser Technology and Optoelectronics (LTO 2019), International Society for Optics and Photonics, 2019, 11170: 111703D.
- [14] TIKHONOV A N. On the solution of ill-posed problems and the method of regularization [C]. Doklady Akademii Nauk, Russian Academy of Sciences, 1963, 151(3): 501–504.
- [15] PHILLIPS D L. A technique for the numerical solution of certain integral equations of the first kind[J]. Journal of the ACM, 1962, 9(1): 84–97.
- [16] TU Qiansi. Observation of atmospheric greenhouse gas abundances on regional scales in Boreal areas using portable FTIR spectrometers[D]. Karlsruhe Institut für Technologie, 2019.
- [17] FREY M M. Characterisation and application of portable solar absorption spectrometers for the detection of greenhouse gas emissions from regional anthropogenic sources[D]. Karlsruhe Institut für Technologie, 2018.
- [18] KIEL M, HASE F, BLUMENSTOCK T, et al. Comparison of XCO abundances from the total carbon column observing network and the network for the detection of atmospheric composition change measured in Karlsruhe [J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2016, 9(5): 2223–2239.
- [19] KLAPPENBACH F, BERTLEFF M, KOSTINEK J, et al. Accurate mobile remote sensing of XCO<sub>2</sub> and XCH<sub>4</sub> latitudinal transects from aboard a research vessel[J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2015, 8(12): 5023–5038.
- [20] DRAXLER R R, HESS G D. An overview of HYSPLIT-4 modeling system for trajectories: dispersion and deposition [J]. Aust Met Mag, 1998, 47: 295–308.
- [21] LI Ping, LANG Man. Contribution of nitrification and denitrification to the nitrous oxide emission from forest and grassland soils[J]. Scientia Agricultura Sinica, 2013, 46(22): 4726–4732.  
李平, 郎漫. 硝化和反硝化过程对林地和草地土壤 N<sub>2</sub>O 排放的贡献[J]. 中国农业科学, 2013, 46(22): 4726–4732.
- [22] HUANG Jun, HUANG Yinbo, LU Xingji, et al. Measurement and concentration inversion of ozone in Golmud by laser heterodyne spectrometer[J]. Acta Photonica Sinica, 2021, 50(4): 0401002.  
黄俊, 黄印博, 卢兴吉, 等. 格尔木地区整层大气臭氧浓度激光外差测量与反演研究[J]. 光子学报, 2021, 50(4): 0401002.

## Observation and Inversion of the N<sub>2</sub>O Gas Column Concentration in Hefei, China

PAN Wenxue<sup>1,2</sup>, HUANG Yinbo<sup>1,3</sup>, LIU Dandan<sup>4</sup>, HUANG Jun<sup>1,2</sup>, ZHANG Leilei<sup>1,2</sup>,  
LI Jianyu<sup>1,3</sup>, LU Xingji<sup>1,3</sup>, CAO Zhensong<sup>1,3</sup>

(1 Key Laboratory of Atmospheric Optics, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

(2 Science Island Branch of Graduate School, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

(3 Advanced Laser Technology Laboratory of Anhui Province, Hefei 230037, China)

(4 College of Electrical and Optoelectronic Engineering, West Anhui University, Lu'an, 237012, China)

**Abstract:** Nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) is an important anthropogenic greenhouse gas (GHG) in the atmosphere, except for carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) and methane (CH<sub>4</sub>). There are 75% of N<sub>2</sub>O sources come from agricultural activities, and the rest is mainly caused by the decomposition of fossil fuel. However, large amounts of N<sub>2</sub>O will accelerate the greenhouse effect. Because N<sub>2</sub>O absorbs ultraviolet radiation (wavelength shorter than 315 nm) and photolysis to NO, which will lead to the destruction of the ozone layer. For decades, the global greenhouse potential of N<sub>2</sub>O is approximately 300 times higher than CO<sub>2</sub>, thereby causing the significant warming effect on global climate. According to statistics, the globally averaged mole fraction of N<sub>2</sub>O in the atmosphere was 333.2 ppb (parts per billion by volume) in 2020, representing a 1.2 ppb increase compared to 2019.

Ground-based Fourier Transform Infrared (FTIR) spectrometer is an ideal gas concentration detection method with high accuracy, continuous measurement and high sensitivity to ground sources. The Total Carbon Column Observing Network (TCCON) is a ground-based network of Fourier transform spectrometers (FTSs). It was established in 2004 and focused on the accurate measurement of GHG column abundance, through the near-infrared (NIR) solar absorption spectroscopy. The scientific objective

of the network is to provide a reference between satellite measurements and the ground-based in situ networks, which can provide the long-term global distribution of N<sub>2</sub>O mole fractions. All TCCON sites adopt the high-resolution “Bruker Optics™ IR FT spectrometer (IFS) 125HR” which has high accuracy and excellent performance for GHG detection with a resolution of 0.000 96 cm<sup>-1</sup>.

Due to the relatively high cost of IFS 125HR and the lack of infrastructure and strict network requirements, observations are significantly limited. Compared with the IFS 125HR, the compact and portable GHG observation equipment EM27/SUN spectrometer is a flexible supplement. The EM27/SUN was developed jointly by KIT and Bruker, which has been commercially available since 2014. The EM27/SUN is a portable greenhouse gas observation instrument. The built-in SUN tracker can accurately track the sun's trajectory. The lightweight and compact structure can satisfy the requirements of measuring and retrieving the column-averaged dry air mole fraction of the target gas in the outfield.

The observations of the total columns of N<sub>2</sub>O were carried out in Science Island, Hefei. To invert the column concentration, we first obtained two absorption bands of N<sub>2</sub>O in the near-infrared spectrum by the LBLRTM simulation based on the standard atmospheric model. Among them, the absorption band of 4 373.5~4 441.6 cm<sup>-1</sup> contains the strong absorption of CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O, and another one of 4 682.5~4 756.1 cm<sup>-1</sup> contains the weaker absorption of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>. Based on analysis, the better absorption band for retrieving is 4 682.5~4 756.1 cm<sup>-1</sup>. After obtaining the optimal absorption band, we can achieve the inverse of the column concentration with the improved PROFFAST algorithm. In particular, the PROFFAST is a search algorithm package developed and maintained by Dr. Frank Hase at KIT, which applies to EM27/SUN. This algorithm, combined with the best estimation method, has been verified to be applicable to the inversion of dry air mole fraction (DMF) of trace gases in EM27/SUN low resolution measurement. The observation results of the EM27/SUN and high-resolution TCCON were comprehensively compared in this paper. The average dry air mole fraction of N<sub>2</sub>O (XN<sub>2</sub>O) observed by the EM27/SUN spectrometer is 311.76~334.92 ppb (average 323.26 ppb) in 6 months under a clear sky, which is consistent with the TCCON inversion value. Concretely the XN<sub>2</sub>O variation amplitude observed by the EM27/SUN spectrometer and TCCON is 319.11~325.37 ppb and 322.40~329.29 ppb, respectively. In XN<sub>2</sub>O, the overall deviation between EM27/SUN and TCCON is about 0.84~7.88 ppb, and the relative error range is 0.26%~2.41%. The observed value of EM27/SUN is slightly lower than that of the TCCON station. The relative error range is reduced to -0.90%~1.36% by using the empirical correction factor in post-processing. The results of this study provide data and reference for further research on the changes in N<sub>2</sub>O column concentration in Hefei.

**Key words:** Fourier transform infrared spectrometer; EM27/SUN; N<sub>2</sub>O; Column-averaged dry air mole fraction; TCCON

**OCIS Codes:** 010.1300; 010.1030; 280.1120; 070.4790; 120.6200