

## 利用便携式 FTIR 光谱仪研究环境大气中 CO<sub>2</sub> 浓度变化

查玲玲<sup>1,2,3</sup>, 王薇<sup>2\*</sup>, 谢宇<sup>1</sup>, 单昌功<sup>2</sup>, 曾祥昱<sup>2</sup>, 孙友文<sup>2</sup>, 殷昊<sup>2</sup>, 胡启后<sup>2</sup>

1. 合肥学院自动化系, 安徽合肥 230061

2. 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, 环境光学与技术重点实验室, 安徽合肥 230031

3. 合肥学院生物食品与环境学院, 安徽合肥 230061

**摘要** 高准确和高精度测量环境大气 CO<sub>2</sub> 浓度, 对于监测区域和城市温室气体的排放至关重要。基于傅里叶变换红外(FTIR)光谱技术, 利用便携式 FTIR 光谱仪采集近红外太阳吸收光谱, 基于非线性最小二乘算法, 反演获得了 2016 年 9 月至 2020 年 5 月期间合肥地区环境大气的 CO<sub>2</sub> 柱浓度。观测结果表明, CO<sub>2</sub> 气体的柱浓度有着明显的季节变化, 在春季出现最大值, 夏季下降速度快, 秋季达到最小值。柱平均干空气混合比浓度 XCO<sub>2</sub> 的日均值位于(401.23±0.60)和(418.41±0.31) ppm 之间, 而 2017 年观测的月均值有着 6.96 ppm 的季节幅值。并且, 观测期间 XCO<sub>2</sub> 呈现逐年增长的趋势, 年平均增长率为(2.71±0.66) ppm·yr<sup>-1</sup>。为了验证便携式 FTIR 光谱仪观测的准确性和可靠性, 我们将其观测结果与高分辨率 FTIR 仪器同步测量结果进行比较, 发现观测的 XCO<sub>2</sub> 的偏差均值为 1.32 ppm, 二者的相关系数  $r$  为 0.97, 两个数据显示高度一致性。同时将观测结果与 GOSAT 卫星数据作了横向比较, 两个数据的平均偏差为(0.63±1.76) ppm, 二者的相关系数  $r$  为 0.86, 显示出地基数据与卫星数据有高相关性。最后, 将合肥站点 2020 年秋季观测数据与上海站点同期观测数据进行了比较, 发现上海站点与合肥站点的 CO<sub>2</sub> 柱浓度变化基本一致, 合肥观测点的 XCO<sub>2</sub> 日均值位于(415.09±0.84)和(417.80±0.67) ppm 之间, 上海观测点的 XCO<sub>2</sub> 日均值位于(411.87±1.07)和(416.63±1.70) ppm 之间, 表明同步观测期间合肥的 CO<sub>2</sub> 柱浓度略高于上海市。地基 FTIR 光谱仪的观测结果可为追踪合肥地区温室气体的碳源与碳汇提供基础数据。

**关键词** 二氧化碳; 柱浓度; 傅里叶变换红外光谱技术; 季节变化

**中图分类号:** O433 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)04-1036-08

### 引言

二氧化碳(CO<sub>2</sub>)是地球大气碳循环的重要组成部分, 它吸收并保存大气中的热量, 导致全球变暖。CO<sub>2</sub> 气体化学性质非常稳定, 在大气中的滞留时间(气体寿命)可达几十年甚至上百年, 是影响地球辐射平衡的主要温室气体。近年来, 由于人为活动的排放, CO<sub>2</sub> 气体浓度一直在稳步上升。对 CO<sub>2</sub> 气体进行持续的精确测量对于确定它的源、汇和趋势是至关重要的, 也是气候研究中的主要挑战之一, 将有助于理解碳循环<sup>[1-3]</sup>。习近平主席在 2020 年多次代表我国做出“中国力争于 2030 年前二氧化碳排放达到峰值、2060 年前实现碳中和”的相关承诺, 向世界宣布我国要坚定地走一条“绿色、低碳、高质量”的发展道路。并且新冠疫情也启示我们,

人类需要加快应对气候变化。为了应对气候变化和实现碳中和, 对关键的温室气体成分进行精确和连续的监测是必要的, 特别是在城市区域, 因为城市是温室气体重要的人为排放源。

目前测量大气中 CO<sub>2</sub> 的技术和方法主要包括原位测量、卫星遥感以及地基遥感技术。原位测量是测量大气成分的一种传统方法, 具有测量精度高、测量时间短等优点, 但该测量仅局限于一点或很小的尺度, 无法有效测量大尺度的温室气体浓度信息<sup>[4-6]</sup>。目前国内多应用原位测量技术来观测大气 CO<sub>2</sub> 浓度的变化。杨强等利用“运十二”型飞机搭载高精度 CRDS 分析仪和相关辅助设备, 对唐山市上空 200~4 600 m 高度 CO<sub>2</sub> 与 CO 浓度进行测量<sup>[7]</sup>。Lan 等基于 TDLAS 技术连续测量了 2018 年 2 月至 2019 年 1 月德国慕尼黑市大气 CO<sub>2</sub> 浓度<sup>[8]</sup>。

**收稿日期:** 2021-03-31, **修订日期:** 2021-06-03

**基金项目:** 国家重点研发计划项目(2019YFC0214702, 2018YFC0213201)和国家自然科学基金项目(41775025)资助

**作者简介:** 查玲玲, 1996 年生, 合肥学院生物食品与环境学院硕士研究生 e-mail: llzha96@163.com

\* 通讯作者 e-mail: wwang@aiofm.ac.cn

卫星遥感可以大尺度地观测全球大气 CO<sub>2</sub> 浓度的时空分布,实现对全球温室气体长期的观测。目前在轨观测大气 CO<sub>2</sub> 柱浓度的卫星有日本的 GOSAT 和 GOSAT-2、美国 NASA 的 OCO-2 和 OCO-3、中国的 TANSAT 卫星等。Hedelius 等利用 OCO-2 卫星数据以及地基观测数据研究了美国南加利福尼亚地区的 CO<sub>2</sub> 排放通量<sup>[9]</sup>。Guo 等利用 OCO-2 卫星数据估算西伯利亚地区的 CO<sub>2</sub> 排放量<sup>[10]</sup>。

地基遥感观测大气温室气体和痕量气体具有高精度、高准确性等优势,对温室气体浓度的变化敏感。目前全球最主要的温室气体观测网是总碳柱观测网络(total carbon column observing network, TCCON)。TCCON 是一个基于地基高分辨率傅里叶变换红外光谱仪的观测网络,可精确测量 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 等多种温室气体的柱浓度,其中 XCO<sub>2</sub> 观测精度为 0.15%,约 0.6 ppm<sup>[11]</sup>。高分辨率傅里叶变换红外光谱仪(IFS125HR, Bruker Optics)是 TCCON 和大气成分变化观测网(network for the detection of atmospheric composition change, NDACC)的主要观测仪器。然而该仪器成本高、体积庞大、需要大量的基础设备支持和定期维护,不方便移动<sup>[12]</sup>。协作碳柱观测网络(collaborative carbon column observing network, COCCON)是一个应用便携式 FTIR 光谱仪(EM27/SUN)的观测网络,目标是将现有 TCCON 的覆盖范围扩大到基础设施差、不容易维护的偏远地区,用于对卫星观测进行地基验证,也用于量化城市区域的温室气体排放源和汇<sup>[13]</sup>。在 Frey 的研究中,发现便携式 FTIR 光谱仪在年的时间尺度上是稳定的,测量数据与 TCCON 数据每年的 XCO<sub>2</sub> 偏差为 0.02 ppm, XCO<sub>2</sub> 的精度为 0.6 ppm,达到了 TCCON 的观测精度<sup>[3]</sup>。便携式 FTIR 光谱仪采用非常紧凑的光学设计,非常轻便,适合在基础设施差的偏远地区进行长期实验<sup>[14-15]</sup>。Makarova 等利用便携式 FTIR 光谱仪测量了 2019 年 3 月至 4 月俄罗斯圣彼得堡城市大气 CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 和 CO 的柱浓度<sup>[16]</sup>。国内刘丹丹利用便携式 FTIR 光谱仪观测了对流层顶高度对拉萨地区温室气体柱浓度反演的影响<sup>[12]</sup>。

合肥市地处中国华东地区、安徽中部、江淮之间,2019

年末常住人口约 770.44 万人。合肥市是长三角城市群副中心,随着经济的快速发展,合肥市能源消耗量逐年递增,从 2005 年的 1 148.2 万 t 标准煤增加至 2019 年的 2 409.4 万 t 标准煤;CO<sub>2</sub> 浓度从 2005 年 370 ppm 增加到 2018 年 405 ppm<sup>[17]</sup>。因此,合肥地区开展大气温室气体的长期监测对于研究温室气体的区域碳排放和变化趋势具有重要意义。

本工作利用便携式傅里叶变换红外光谱仪长期观测合肥市大气 CO<sub>2</sub> 的变化,基于非线性最小二乘算法反演获得合肥地区 CO<sub>2</sub> 的垂直柱浓度,分析了观测期间合肥地区 CO<sub>2</sub> 气体的季节变化和年变化,将观测数据与高分辨率傅里叶变换红外光谱仪观测数据、GOSAT 卫星数据进行了对比,并与同期观测的上海市大气 CO<sub>2</sub> 的浓度变化进行了比较。目的是验证便携式傅里叶变换红外光谱仪观测大气 CO<sub>2</sub> 柱浓度和变化的性能,为区域大气温室气体的碳源和碳汇分析提供基础数据。

## 1 实验部分

### 1.1 观测仪器

合肥市观测站点位于安徽省合肥市西北郊区的中国科学院安徽光学精密机械研究所内(经度 117.17°E,纬度 31.91°N),站点海拔高度 0.035 km[见图 1(a)]。上海市观测站点位于上海市徐汇区环境监测中心(经度 121.43°E,纬度 31.17°N),站点海拔高度 0.070 5 km[见图 1(b)]。便携式光谱仪主要有 FTIR 光谱仪和太阳追踪器[图 1(c)]两部分组成,光谱仪内采用氟化钙(CaF<sub>2</sub>)分束器和铟镓砷(InGaAs)探测器,探测器采用热电致冷。光谱覆盖范围为 5 000~14 500 cm<sup>-1</sup>,最大光程差(optical path difference, OPD)为 1.8 cm,光谱分辨率为 0.5 cm<sup>-1</sup>,一个光谱采集时间为 58 s(10 次扫描平均)。光谱仪宽的光谱覆盖波段可以同时实现对大气 CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub>O 等气体的观测。在白天晴朗无云的天气下,仪器连续采集近红外太阳光谱。

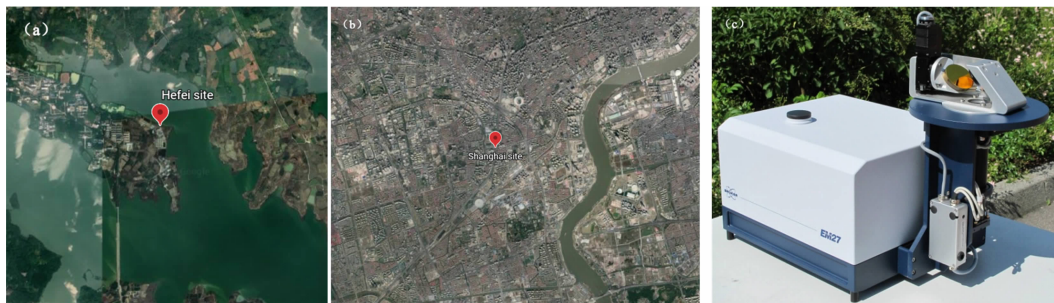


图 1 (a)合肥市观测位置(合肥市西郊科学岛);(b)上海市观测位置(上海市环境监测中心);(c)便携式 FTIR 光谱仪  
Fig. 1 (a) Observing site (Science Island in the western suburb of Hefei); (b) Observing site (Environmental monitoring center of Shanghai); (c) FTIR spectrometer

### 1.2 反演方法

采用 TCCON 观测网的标准 GFIT 反演算法,由太阳吸收光谱反演出大气 CO<sub>2</sub> 的垂直柱浓度(vertical column density, VCD)<sup>[18]</sup>。GFIT 是一种非线性最小二乘拟合算法,由尺

度因子缩放气体先验信息,以生成与观测光谱的最佳拟合光谱。GFIT 反演算法主要包括前向模型和逐次迭代两个部分。前向模型主要用于计算考虑了太阳参数、大气参数和仪器线性参数的大气透过率光谱,迭代计算用于将计算光谱与测量

光谱进行比较,并调整反演参数逐次迭代以获取最优的拟合结果。

光谱反演中的大气温湿、压强先验廓线一般来自于美国国家环境预报中心(NCEP)发布的数据产品,为了提高反演精度,根据合肥站点气象站实测的气象信息更新了温湿压先验廓线的地表值。同时,鉴于每个站点数据反演所用的目标气体和干扰气体先验廓线不同,本研究基于站点实测的温室气体地表浓度对先验廓线进行优化,降低了光谱拟合残差。另外,光谱反演时需要向前向模型的参数根据不同站点的实际大气状态和仪器状态进行调整,优化的参数包括光谱拟合窗口、仪器线型和光谱参数等,进一步降低了光谱拟合残差。拟合残差定义如式(1)

$$X^2 = \sum_{i=1}^{N_M} \frac{(y_i^M - y_i^C(\alpha, \beta, v_i + \delta, \gamma_1 x_1, \dots, \gamma_n x_n))^2}{\sigma_i^2} \quad (1)$$

式(1)中,  $y_i^M$  是第  $i$  个元素值的测量光谱强度矢量,  $y_i^C$  是第  $i$  个元素值的计算光谱强度矢量,  $v_i$  是测量光谱的频率间隔,  $\delta$  是测得的频谱的频移量,  $\alpha$  和  $\beta$  是连续吸收体的水平分量和连续吸收体的倾斜分量,  $\gamma_1, \dots, \gamma_n$  是目标气体  $x_1, \dots, x_n$  的比例因子,  $n$  是拟合气体的数量,  $\sigma_i$  是  $y_i^M$  第  $i$  个元素值的不确定度,  $N_M$  是光谱通道的数量。

先利用 GFIT 反演出大气中  $\text{CO}_2$  的垂直柱浓度,然后为了降低  $\text{CO}_2$  反演中的系统误差,常采用  $\text{O}_2$  的柱浓度作为内部标准计算出气体柱平均干空气混合比浓度(column-averaged dry-air mole fraction, DMFs),其关系式如式(2)

$$X_{\text{gas}} = 0.2095 \times \frac{\text{Column}_{\text{gas}}}{\text{Column}_{\text{O}_2}} \quad (2)$$

式(2)中:  $\text{Column}_{\text{gas}}$  是目标气体柱浓度,单位为  $\text{molec} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $\text{Column}_{\text{O}_2}$  是大气中氧气的柱浓度。

太阳光谱采集时受到云的干扰,光谱信噪比会下降,因此采集到的光谱质量较差,会影响反演结果。为了去除受到云和气溶胶干扰的光谱,采用 Washenfelder<sup>[19]</sup>的筛选方法剔除受到云影响的光谱。如果光谱采集时间内该光谱的太阳光强相对变化超过 5%,且太阳追踪仪记录的太阳光强小于 1.0,则这条光谱会被剔除。

利用光谱仪观测环境大气  $\text{CO}_2$  的变化,假定一段时间内  $\text{CO}_2$  柱浓度的变化可以忽略,用这段时间内观测数据的标准偏差来度量观测精度。选取有代表性的晴朗无云且长时间观测的一天的典型数据,即 2020 年 4 月 29 日中午 11:00—13:00 两个小时内的观测数据来估算  $\text{CO}_2$  的探测精度。由这段时间内的观测数据计算出  $X_{\text{CO}_2}$  的标准偏差为 0.17 ppm,平均值为 414.47 ppm,探测精度约为 0.04%。Hedelius 等在 Pasadena 站点的观测精度为 0.08%<sup>[20]</sup>。Gisi 等测得 Karlsruhe 站点的观测精度为 0.08%<sup>[15]</sup>。结果表明合肥站点便携式 FTIR 光谱仪观测获得的数据具有其他地基遥感站点相当的精度。

### 1.3 仪器线型 ILS 的监测

仪器线型的监测对于判断光谱仪的光路准直状态至关重要,因为光谱仪的准直状态影响气体反演结果的准确性<sup>[21]</sup>。在光谱反演中,假定仪器线型为理想线型,即 sinc 函数与 rectangular 函数的卷积<sup>[22]</sup>。在外场实验前,通过分析实验室

内环境大气中水汽吸收线来确定光谱仪的仪器线型(instrument line shape, ILS)。利用 LINEFIT 软件分析测量的 7 000 ~ 7 400  $\text{cm}^{-1}$  光谱波段的水汽吸收谱线,得到了仪器线型函数的振幅调制效率(ME)和相位误差(PE)。实验设置光源和光谱仪距离分别为 300, 400, 500 和 600 cm,对四个不同距离测得的光谱进行分析,结果如图 2 所示。

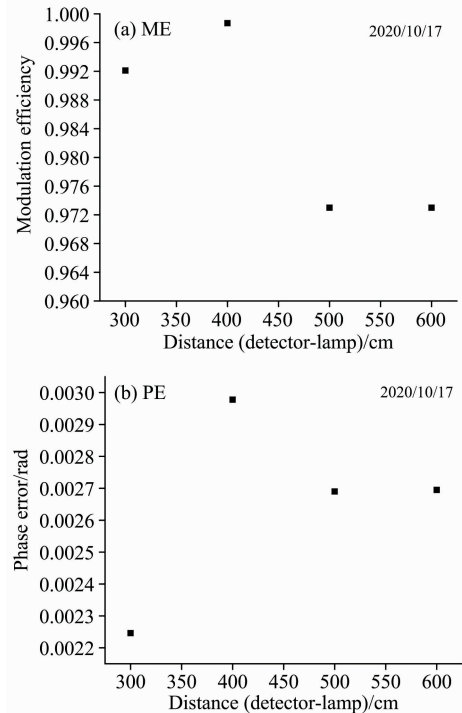


图 2 仪器振幅调制效率(ME)和相位误差(PE)  
Fig. 2 Amplitude modulation efficiency and phase error of the spectrometer

图 2 是测量的光谱仪的仪器振幅调制效率和相位误差随距离的变化,由图看出,在不同距离处,ME 和 PE 数值变化很小,四次测量的 ME 平均值为 0.98,标准偏差为 0.01(表 1),ME 的平均损失为  $1.58\% \pm 1.32\%$ ,小于 10%;PE 平均值为 0.003 rad(表 1),小于 0.02 rad。仪器线型 ME 和 PE 的值表明,光谱仪的准直状态良好,在反演中可以假定为理想的仪器线型。在外场实验结束后,还要做同样的实验来判定光谱仪的准直状态。结果表明,便携式 FTIR 光谱仪在外场实验过程中性能稳定,为后续的数据反演和观测结果提供了质量保证。

表 1 ME, PE 的测量值

Table 1 ME and PE values

Distance/cm	ME/无量纲	PE/rad
300	0.99	0.002
400	0.99	0.003
500	0.97	0.003
600	0.97	0.003
Mean	0.98	0.003
Standard deviation	0.01	$3.02 \times 10^{-4}$

## 2 结果与讨论

### 2.1 光谱拟合结果

在光谱拟合中，反演大气 CO<sub>2</sub> 应用的光谱微窗口如表 2 所示。对于 CO<sub>2</sub> 的反演，同时采用多个光谱窗口进行光谱拟合，取多个窗口反演结果的平均值作为最终结果，减少了反演误差。

表 2 CO<sub>2</sub> 气体分子的光谱反演窗口

Table 2 Spectral windows for retrieval of CO<sub>2</sub> column

Gas	Center of spectral Windows/cm <sup>-1</sup>	Width /cm <sup>-1</sup>	Interfering gases
CO <sub>2</sub>	6 220.0	80.0	H <sub>2</sub> O, HDO, CH <sub>4</sub>
CO <sub>2</sub>	6 339.5	85.0	H <sub>2</sub> O, HDO
O <sub>2</sub>	7 885.0	240.0	H <sub>2</sub> O, HF, CO <sub>2</sub>

图 3(a)和(b)是一条典型太阳光谱分别在中心波数为 6 220 和 6 339.5 cm<sup>-1</sup> 的两个窗口的 CO<sub>2</sub> 拟合结果。光谱采集的时间是 2018 年 4 月 15 日 3 时 4 分 1 秒(UTC 时间)，光谱对应的太阳天顶角为 37.18°。图中 Observed 和 Calculated 分别表示测量光谱和拟合光谱，Residual 是拟合残差。图 3 可看出，两个窗口的拟合残差的均方根误差(rms)数值都是 0.002%，值很小，说明 CO<sub>2</sub> 的光谱拟合较好。

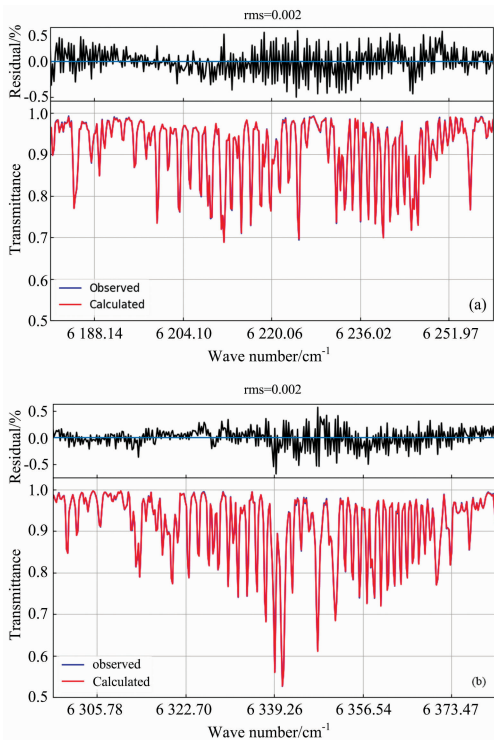


图 3 CO<sub>2</sub> 光谱拟合结果及残差 (a)6 220 cm<sup>-1</sup> 附近；(b)6 339.5 cm<sup>-1</sup> 附近

Fig. 3 Typical spectral fitting and residuals of CO<sub>2</sub> in two spectral windows near (a) 6 220 cm<sup>-1</sup>, (b) 6 339.5 cm<sup>-1</sup>

### 2.2 合肥地区 CO<sub>2</sub> 的季节变化和年变化

对便携式 FTIR 光谱仪采集的近红外太阳吸收光谱进行反演，获得了 2016 年 9 月至 2020 年 5 月间 CO<sub>2</sub> 柱浓度的长时间序列。数据不连续是由于仪器故障或不利的天气条件造成的。图 4 显示了 Xair(干空气的柱总量与 O<sub>2</sub> 的柱总量之比)的长时间序列。Xair 是判断仪器稳定性的指标之一，观测期间 Xair 值在 0.956 和 1.02 之间，平均值为 0.98，标准偏差为 0.005(0.49%)，显示了测量期间观测数据的一致性，并且 Xair 与其他 TCCON 站点的观测值一致<sup>[18]</sup>，说明便携式 FTIR 光谱仪测量状态的稳定性。图 5 显示了合肥站点观测的 XCO<sub>2</sub> 的单个测量值、日均值和月均值的时间序列。由于缺乏代表性，因此不考虑数据点少于 10 个的采样日的数据。由图 5 可以看出，大气中 CO<sub>2</sub> 的浓度含量呈现出明显的季节变化。从 3 月中旬春季开始随着植物生长，植物的光合作用增强，大气中 CO<sub>2</sub> 逐渐降低，尤其在 7、8 月份，夏季 XCO<sub>2</sub> 下降最快，到 9 月初秋季 XCO<sub>2</sub> 达到最小值。然后随着秋季光合作用减弱以及植被和土壤呼吸作用加强，XCO<sub>2</sub> 逐渐升高，到春季三月达到最大值。XCO<sub>2</sub> 的日均值位于 (401.23±0.60)和(418.41±0.31) ppm 之间，而在数据完整的 2017 年月均值的季节幅值为 6.96 ppm。植物光合作用导致当地生长季节 CO<sub>2</sub> 的减少，而光合作用在秋冬季逐渐减弱导致 CO<sub>2</sub> 累积。但是，作为长寿命气体，XCO<sub>2</sub> 的测量结果对数百公里的空间尺度上的交换变化敏感，因此，本地生物圈的光合作用和呼吸作用并不是季节周期的唯一驱动因素。同时，观测站点距离合肥市约 10 km，观测受到东南方向的市区人为碳排放的影响。

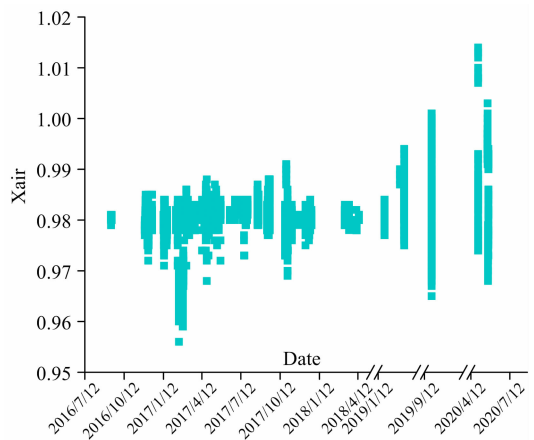


图 4 Xair 的时间序列  
Fig. 4 Time series of retrieved Xair

在测量期间，尽管数据不连续，但从时间序列图明显看出 XCO<sub>2</sub> 具有逐年增长的趋势，从 2016 年的平均浓度值 406.24 ppm 上升到 2020 年的 416.08 ppm，4 年间上升了 10.84 ppm，年平均增长率约为 (2.71±0.66) ppm·yr<sup>-1</sup>。Shan 等观测合肥地区 2015 年 9 月至 2017 年 10 月的 XCO<sub>2</sub> 的年增长率约为 (2.23±0.63) ppm·yr<sup>-1</sup> [23]。Guo 等观测到 2010 年—2016 年青藏高原站点大气 CO<sub>2</sub> 的年平均增长率为 (2.31±0.02) ppm·yr<sup>-1</sup> [24]。

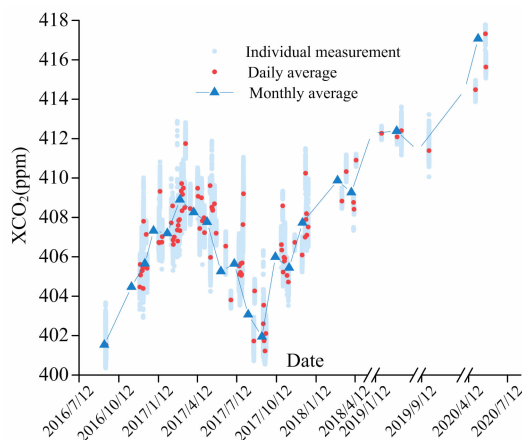


图 5 合肥地区 XCO<sub>2</sub> 的时间序列

浅蓝色为单个 XCO<sub>2</sub> 测量值；红色圆圈为日均值；深蓝色三角形蓝色线条为月均值

Fig. 5 The time series of XCO<sub>2</sub> observed in Hefei

The light blue circles represent individual measurements; the red circles represent daily average XCO<sub>2</sub>; the dark blue lines with blue triangles represent monthly average XCO<sub>2</sub>

### 2.3 与高分辨率 FTIR 观测的 CO<sub>2</sub> 结果比较

中国科学院环境光学与技术重点实验室于 2014 年 1 月安装了地基高分辨率 FTIR 光谱仪系统。该仪器的最大分辨率是  $0.001 \text{ cm}^{-1}$ ，覆盖近红外波长范围为  $4\ 000 \sim 11\ 000 \text{ cm}^{-1}$ ，已经实现了高精度、高准确性地测量 CO<sub>2</sub>，CH<sub>4</sub>，N<sub>2</sub>O 和 H<sub>2</sub>O 等温室气体的柱浓度<sup>[14, 23, 25]</sup>。为了验证低分辨率的便携式 FTIR 光谱仪观测的准确性和可靠性，将便携式 FTIR 光谱仪的观测结果与高分辨率 FTIR 光谱仪的同步测量结果进行比较。这里使用相同的反演算法对高分辨率 FTIR 光谱仪采集的光谱进行反演，且反演中采用相同的参数。图 6 给出了 2017 年两个光谱仪同时测量的 XCO<sub>2</sub> 值。可以发现，两个光谱仪都捕捉到了 CO<sub>2</sub> 气体浓度的日变化。但是由于两个仪器光谱分辨率和平均核不同，两个测量之间存在

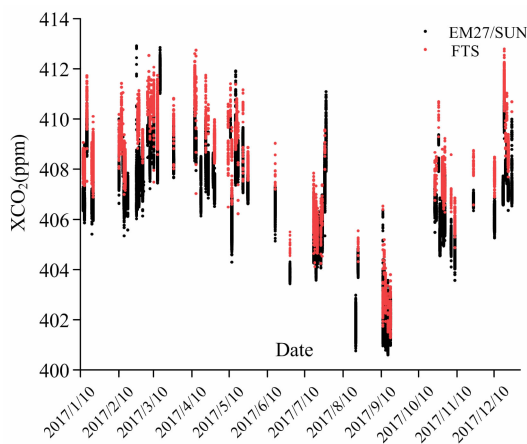


图 6 便携式 FTIR 光谱仪和高分辨率 FTIR 同步观测的 2017 年 XCO<sub>2</sub> 结果

Fig. 6 XCO<sub>2</sub> observed by portable FTIR and high-resolution FTIR spectrometer in 2017

偏差。两个光谱仪观测的 XCO<sub>2</sub> 平均偏差为 1.32 ppm。Frey 等将便携式 FTIR 光谱仪和高分辨率 FTIR 观测的 XCO<sub>2</sub> 值进行比对，发现 XCO<sub>2</sub> 偏差均值为 0.20 ppm<sup>[3]</sup>。与此同时，将两个光谱仪观测的 XCO<sub>2</sub> 的日均值进行比较，结果如图 7 所示。将两个光谱仪观测的日均 XCO<sub>2</sub> 进行线性拟合，则线性拟合的斜率为  $1.08 \pm 0.03$ ，相关系数 R 为 0.97。结果显示了便携式 FTIR 光谱仪观测结果的准确性和可靠性。

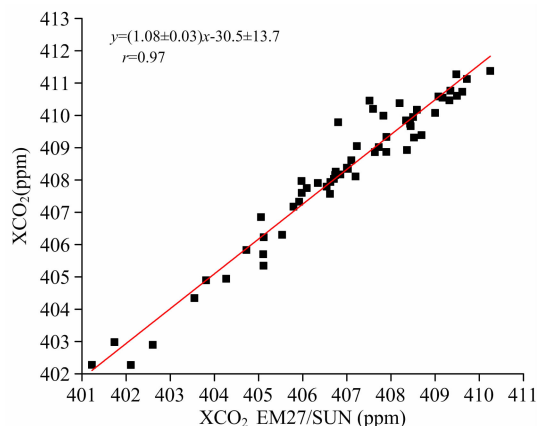


图 7 便携式 FTIR 光谱仪和高分辨率 FTIR 测量的 XCO<sub>2</sub> 日均值的比较

线条是两个仪器观测值的拟合

Fig. 7 Daily average of XCO<sub>2</sub> measured by portable FTIR spectrometer plotted against the corresponding values of the high-resolution FTIR spectrometer

The line shows the best fit to the ratio of the two values

### 2.4 与 GOSAT 卫星数据比较

为了进一步验证地基观测数据的准确性，使用已经被 TCCON 站点验证的 GOSAT 数据来和合肥的观测结果进行横向比较。GOSAT 卫星监测全球温室气体浓度时空分布及其变化，其重访周期为 3 d，在当地时间约为 13:00 过境合肥。GOSAT 卫星数据为官网下载的二级数据 XCO<sub>2</sub> (v02.91)，选取以合肥地基观测站点为中心、经纬度  $\pm 5^\circ$  范围内过境的卫星数据。

地基遥感是在一个站点的温室气体柱总量观测，在与卫星数据做比对时，没有考虑卫星空间分辨率的差异，一般选用卫星过境前后 30~60 min 的地基观测数据，并选择以地基站点为中心  $1^\circ \sim 5^\circ$  范围内的卫星产品。由于卫星的空间和时间覆盖率有限，当匹配数据对数量较少时，可将时间空间的匹配条件放宽到卫星过境前后 120 min 和大于  $5^\circ$ ，但大气 CO<sub>2</sub> 存在较明显的日变化，放宽时空匹配会造成卫星的数据代表性出现偏差，造成两个数据相关性低。在 TCCON 站点验证 GOSAT 数据方面，Morino 等选择以每个 FTIR 站点为中心的  $1 \sim 3^\circ$  经/纬度矩形区域范围内选取卫星数据<sup>[26]</sup>，而 Ohyama 等选择以 Saga 站点为中心的  $\pm 2^\circ$  经/纬度矩形区域范围内选取卫星数据<sup>[27]</sup>。由于合肥站点不是 GOSAT 卫星观测的目标站点，因此采用 Morino 和 Ohyama 的选取标准导致可对比的有效数据对较少，因此使用相对宽松的选取原则。

为了直接比较不同遥感仪器的测量，必须考虑它们不同的先验廓线和平均核<sup>[28]</sup>。Zhou 等运用 TCCON 数据的先验廓线来校正卫星的反演，发现平滑后的 XCO<sub>2</sub> 与未平滑 XCO<sub>2</sub> 之间的差为 -0.6~0.3 ppm<sup>[29]</sup>。Shan 等用地基 FTS 的先验廓线对卫星数据进行平滑，发现平滑后的 XCO<sub>2</sub> 数据与未平滑数据的偏差在 -1.08~1.41 ppm 之间<sup>[23]</sup>。Ohyama 等应用 TCCON 数据的先验廓线来校正 GOSAT 卫星数据，发现先验廓线校正对卫星数据的影响很小，调整后的 GOSAT XCO<sub>2</sub> 数据与原始 GOSAT XCO<sub>2</sub> 数据之间的平均偏差为 (-0.02±0.17) ppm，而采用卫星数据柱浓度平均核平滑后的 TCCON XCO<sub>2</sub> 数据与原始 TCCON XCO<sub>2</sub> 数据之间的平均偏差为 (-0.08±0.12) ppm<sup>[27]</sup>。多个研究结果表明，在卫星数据与地基数据相比较时，应用先验廓线和平均核平滑对 XCO<sub>2</sub> 比较的影响很小。因此，本文直接比较了卫星数据和地基数据，而没有考虑不同先验廓线和平均核的影响。

选择卫星过境时间前后 2 h 的地基数据并求平均值，然后将其与对应的卫星数据进行比对，对比结果如图 8 所示。尽管根据该匹配标准，卫星和地基的匹配数据不多，但是由图 8 可以看出，地基光谱仪观测的日均值 XCO<sub>2</sub> 数据和 GOSAT 数据一致性较好。卫星 XCO<sub>2</sub> 值与地基的 XCO<sub>2</sub> 值之间

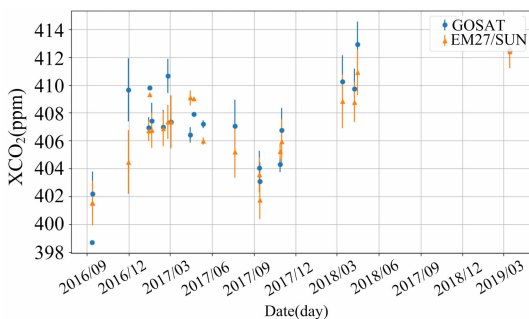


图 8 GOSAT 卫星与便携式 FTIR 光谱仪测量的 XCO<sub>2</sub> 对比图  
蓝色圆图为 GOSAT 观测值；橘色三角形为便携式 FTIR 光谱仪观测值

Fig. 8 XCO<sub>2</sub> observed by GOSAT and portable FTIR spectrometer

Blue circles are GOSAT data and orange triangle are FTIR data

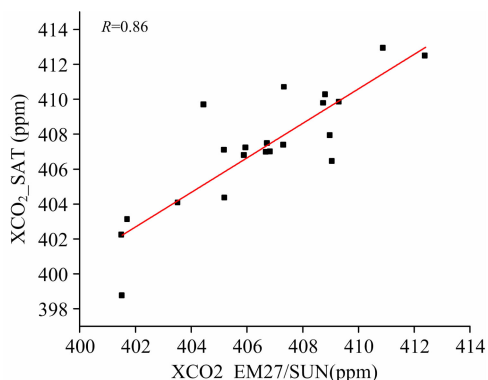


图 9 地基便携式 FTIR 光谱仪与 GOSAT 的 XCO<sub>2</sub> 结果散点图

Fig. 9 Scatter plot of XCO<sub>2</sub> observed by GOSAT and portable FTIR spectrometer

的差值的平均值被计算为偏差(卫星数据减去 FTIR 数据)。地基观测期间共有 22 对匹配数据，两个数据的平均偏差为 (0.63±1.76) ppm。图 9 显示了地基光谱仪和 GOSAT 卫星观测的 XCO<sub>2</sub> 的相关性，二者的相关系数 *r* 为 0.86，显示出两个观测数据高的相关性，表明便携式 FTIR 光谱仪可以用于将来的卫星数据的地基校验。

### 2.5 与上海市观测的大气 CO<sub>2</sub> 结果比较

2020 年 10 月 27 日至 12 月 22 日，在上海市徐汇区环境监测中心利用便携式 FTIR 光谱仪观测大气温室气体的浓度变化。将合肥站点秋季观测数据与上海站点同期观测数据进行比较。两个城市都处于长三角地区，都属于温室气体高排放地区，且两个站点纬度接近，因此两个城市同期观测具有可比性。观测期间，由于两地天气不同导致观测的日期不同，这里只选取了 5 天重合日期的数据进行比较。图 10 显示了同步观测期间合肥市和上海市的 XCO<sub>2</sub> 时间序列。由图 10 看出，同步观测期间，上海站点与合肥站点的 CO<sub>2</sub> 柱浓度变化基本一致，都在 11 月 7 日浓度最低，在 12 月 21 日浓度最高。合肥观测点的 XCO<sub>2</sub> 日均值位于 (415.09±0.84) 和 (417.80±0.67) ppm 之间，上海观测点的 XCO<sub>2</sub> 日均值位于 (411.87±1.07) 和 (416.63±1.70) ppm 之间，表明同步观测期间合肥市的 XCO<sub>2</sub> 值略高于上海的 XCO<sub>2</sub> 值，这反映了两市 CO<sub>2</sub> 浓度的差异。

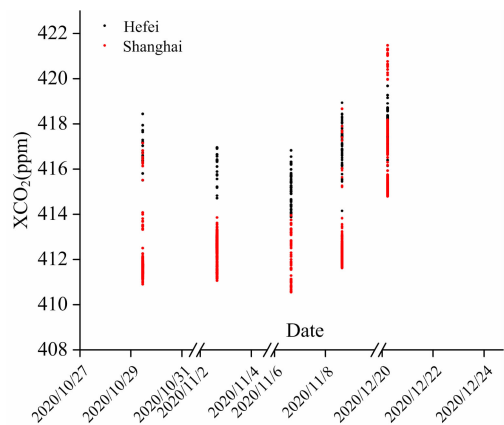


图 10 同步观测期间合肥和上海观测的 XCO<sub>2</sub> 时间序列对比

黑色和红色圆圈分别表示合肥和上海的 XCO<sub>2</sub> 值

Fig. 10 The time series of XCO<sub>2</sub> observed in Hefei and Shanghai

The black and red circles indicate the data observed in Hefei and Shanghai, respectively

## 3 结 论

CO<sub>2</sub> 是大气中含量最丰富的人为温室气体。由于二氧化碳在气候变化中的重要作用，因此对它的精确和连续观测非常重要。地基傅里叶变换红外光谱技术是目前大气中痕量气体遥测的一种高精度和高准确性的方法和手段。本工作基于地基 FTIR 光谱技术采集近红外太阳吸收光谱，反演出合肥地区大气中 CO<sub>2</sub> 气体的柱浓度，分析大气 CO<sub>2</sub> 的季节变化

和年变化规律。研究目的是验证便携式 FTIR 光谱仪观测大气 CO<sub>2</sub> 柱浓度和变化的性能,为区域大气温室气体的碳源和碳汇分析提供基础数据和支撑技术。

观测到的 2016 年 9 月至 2020 年 5 月合肥 CO<sub>2</sub> 柱浓度的结果显示,大气中 CO<sub>2</sub> 气体有着明显的季节变化,并且呈现出逐年增长的趋势,年平均增长率约为  $(2.71 \pm 0.66)$  ppm · yr<sup>-1</sup>。为了验证便携式 FTIR 光谱仪观测的准确性,将便携式 FTIR 光谱仪与高分辨率 FTIR 光谱仪的同步测量结果作了比对,两者测量的 XCO<sub>2</sub> 的偏差约为 1.32 ppm,两者的相关系数  $r$  为 0.97,显示了便携式光谱仪观测结果有高的准确

性和可靠性。另外,用地基光谱仪的测量数据与卫星 GOSAT 数据进行比对,两者平均偏差为  $(0.63 \pm 1.76)$  ppm,二者的相关系数  $r$  为 0.86,显示出地基结果与卫星结果具有较好的一致性。最后,将 2020 年秋季合肥市的观测结果与上海市的同步观测结果进行了比较,结果表明同步观测期间合肥市与上海市的 XCO<sub>2</sub> 变化基本一致,合肥的 CO<sub>2</sub> 柱浓度略高于上海市。观测结果表明,便携式 FTIR 光谱仪能准确观测大气 CO<sub>2</sub> 的柱浓度和变化,能用于在偏远地区卫星数据的地基校验中。

## References

- [ 1 ] Sha M K, Mazière M D, Notholt J, et al. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2020, 13(9): 4791.
- [ 2 ] Yang Y, Zhou M R, Wang T, et al. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2021, 21(15): 11741.
- [ 3 ] Frey M, Sha M K, Hase F, et al. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2019, 12(3): 1513.
- [ 4 ] Lesmeister L, Koschorreck M. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2017, 10(6): 2377.
- [ 5 ] ZHANG Hui-fang, WANG Wei, LIU Cheng, et al(章惠芳, 王 薇, 刘 诚, 等). *Acta Optica Sinica(光学学报)*, 2020, 40(2): 0201003.
- [ 6 ] Yin H, Sun Y W, Liu C, et al. *Optics Express*, 2020, 28(6): 8041.
- [ 7 ] YANG Qiang, MA Qian-li, YAO Bo, et al(杨 强, 马千里, 姚 波, 等). *China Environment Science(中国环境科学)*, 2020, 40(4): 1460.
- [ 8 ] Lan L J, Ghasemifard H, Yuan Y, et al. *Atmosphere*, 2020, 11(1): 58.
- [ 9 ] Hedelius J K, Liu J J, Oda T, et al. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, 18(22): 16271.
- [ 10 ] Guo M, Li J, Wen L X, et al. *Atmosphere*, 2019, 10(10): 581.
- [ 11 ] Wunch D, Toon G C, Wennberg P O, et al. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2010, 3(5): 1351.
- [ 12 ] LIU Dan-dan, HUANG Yin-bo, SUN Yu-song, et al(刘丹丹, 黄印博, 孙宇松, 等). *Acta Physica Sinica(物理学报)*, 2020, 69(13): 130201.
- [ 13 ] Hase F, Frey M, Kiel M, et al. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2016, 9(5): 2303.
- [ 14 ] Wang W, Tian Y, Liu C, et al. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2017, 10(7): 2627.
- [ 15 ] Gisi M, Hase F, Dohe S, et al. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2012, 5: 2969.
- [ 16 ] Makarova M V, Alberti C, Ionov D V, et al. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2021, 14(2): 1047.
- [ 17 ] Olivier J G J, Peters J A H W. *Trends in Global CO<sub>2</sub> and Total Greenhouse Gas Emissions: 2020 Report*, Netherlands: PBL Netherlands Environmental Assessment Agency, 2020, 27.
- [ 18 ] Wunch D, Toon G C, Blavier J F L, et al. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 2011, 369(1943): 2087.
- [ 19 ] Washenfelder R A, Toon G C, Blavier J F, et al. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 2006, 111(D22): 5295.
- [ 20 ] Hedelius J K, Viatte C, Wunch D, et al. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2016, 9(8): 3527.
- [ 21 ] Hase F, Blumenstock T, Paton-Walsh C. *Applied Optics*, 1999, 38(15): 3417.
- [ 22 ] SHAN Chang-gong, LIU Cheng, WANG Wei, et al(单昌功, 刘 诚, 王 薇, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2017, 37(7): 1997.
- [ 23 ] Shan C G, Wang W, Liu C, et al. *Atmospheric Research*, 2019, 222: 25.
- [ 24 ] Guo M R, Fang S X, Liu S, et al. *Earth Space Science*, 2020, 7(5).
- [ 25 ] TIAN Yuan, SUN You-wen, XIE Pin-hua, et al(田 园, 孙友文, 谢品华, 等). *Acta Physica Sinica(物理学报)*, 2015, 64(7): 070704.
- [ 26 ] Morino I, Uchino O, Inoue M, et al. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2011, 4(6): 1061.
- [ 27 ] Ohyama H, Kawakami S, Tanaka T, et al. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2015, 8(12): 5263.
- [ 28 ] Rodgers C D, Connor B J. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 2003, 108: 4116.
- [ 29 ] Zhou M Q, Dils B, Wang P C, et al. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2016, 9(3): 1415.

# Observation of Variations of Ambient CO<sub>2</sub> Using Portable FTIR Spectrometer

ZHA Ling-ling<sup>1, 2, 3</sup>, WANG Wei<sup>2\*</sup>, XIE Yu<sup>1</sup>, SHAN Chang-gong<sup>2</sup>, ZENG Xiang-yu<sup>2</sup>, SUN You-wen<sup>2</sup>, YIN Hao<sup>2</sup>, HU Qi-hou<sup>2</sup>

1. Department of Automation, Hefei University, Hefei 230061, China

2. Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Hefei Institute of Material Sciences, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

3. School of Biology, Food and Environment, Hefei University, Hefei 230061, China

**Abstract** Measurement of CO<sub>2</sub> concentration with high accuracy and precision is essential for monitoring local emission sources of greenhouse gases at regional and city scales. Based on Fourier transform spectroscopy and near-infrared solar absorption spectra collected by portable FTIR spectrometer, the column concentration of CO<sub>2</sub> in the Hefei area from September 2016 to May 2020 was retrieved using the nonlinear least-squares algorithm. As the observation results show, the column concentration of CO<sub>2</sub> has obvious seasonal variation, with the maximum value in spring, the fast decline in summer, and the minimum in autumn. The daily average value of XCO<sub>2</sub> is between (401.23 ± 0.60) and (418.41 ± 0.31) ppm, while the monthly average value shows a seasonal amplitude of 6.96 ppm during 2017. XCO<sub>2</sub> showed an increasing trend during the observation, with an annual growth rate of (2.71 ± 0.66) ppm · yr<sup>-1</sup>. In order to verify the accuracy and reliability of portable FTIR spectrometer observations, we compared the observations with the high-resolution FTIR measurements. It is found that the mean deviation of XCO<sub>2</sub> was about 1.32 ppm, the linear fitting coefficient was 1.08 ± 0.03, and the correlation coefficient *r* was 0.97. Further, our data are compared with GOSAT satellite data, the average deviation of the two data is (0.63 ± 1.76) ppm, and the correlation coefficient *r* is 0.86, showing a high correlation between ground-based data and satellite data. Also, ground-based observations in Shanghai were compared with the simultaneous observations in Hefei. The results showed that the variation of XCO<sub>2</sub> in Shanghai is similar to our results. The daily average of XCO<sub>2</sub> in Shanghai is between (411.87 ± 1.07) and (416.63 ± 1.70) ppm, and the value is between (415.09 ± 0.84) and (417.80 ± 0.67) ppm in Hefei in autumn. It is found that XCO<sub>2</sub> in Hefei was slightly higher than that in Shanghai during the observation. The results provide the data for tracking carbon sources and sinks of greenhouse gases in the Hefei area.

**Keywords** Carbon dioxide; Total column; Fourier transform infrared spectroscopy; Seasonal variation

(Received Mar. 31, 2021; accepted Jun. 3, 2021)

\* Corresponding author