

整层大气甲烷总量季节变化的遥测^{*}

魏合理 刘庆红 徐青山 赵凤生 宋正方

(中国科学院安徽光机所, 国家 863 计划大气光学重点实验室, 合肥, 230031)

摘 要

利用自行研制的一台用于探测大气成分的太阳红外光谱仪, 在地面连续自动地记录了晴天的太阳红外光谱。用逐线积分法计算了整层大气的吸收, 发现在 $3.428 \mu\text{m}$ 波段主要是大气甲烷的吸收, 从记录的该波段的太阳红外光谱中反演出整层大气中甲烷的总含量, 经过近一年半的观测, 得到了合肥地区大气甲烷垂直柱含量的季节变化规律。发现其变化规律与北半球背景对流层空气采样分析法测量的甲烷季节变化规律基本相同。文中详细介绍了测量仪器、测量原理和部分测量结果, 并对结果进行了简单的讨论。

关键词: 甲烷柱含量, 季节变化, 红外太阳光谱。

1 引 言

甲烷是一种重要的大气微量成分, 在大气中的寿命约为 10 a。它的浓度变化对大气的化学过程和气候变化都具有重要的作用, 同时它也是一种重要的温室效应气体, 到目前为止, 温室效应增强中甲烷所起的作用约占 20%^[1], 仅次于 CO₂。甲烷也参与 O₃ 生成的光化学反应。自工业革命以来大气中甲烷的含量迅速增加, 目前已是工业化前的两倍多, 20 世纪 80 年代中期, 甲烷含量以高达每年 1% 左右的惊人速度增长^[2,3], 但近年来又发现甲烷的增长速度趋缓, 1992 年甚至出现了甲烷增长率大幅度下降的异常现象^[4]。人们现在还没有完全掌握甲烷的源和汇及其变化规律, 无法准确地预计其变化趋势, 因此, 近年来国际上对甲烷含量的变化尤其关注, 纷纷采用各种办法测量甲烷的含量变化^[2~6]。测量大气甲烷含量变化^[4] 标准的方法是: 选择尽量避免甲烷源干扰的边远地区, 用钢瓶采集干净的背景空气, 运回实验室用气相色谱仪进行分析, 得到精确的大气中甲烷的混合比, 通过定期采样分析获得背景对流层大气甲烷的季节变化规律和长期变化趋势。

本文利用自行研制的太阳红外光谱仪系统, 在合肥地区对垂直气柱中大气甲烷总量进行了观测。观测点位于合肥西郊的一栋楼顶上 (31. 9047 N, 117. 1614 E, 海拔 0. 046 km), 该地处于长江中下游, 附近有大片的稻田, 稻田是甲烷的主要源之一。在离测点西北面 100 ~ 200 km 处有较大的淮南、淮北煤矿, 煤矿、天然气的开采和使用中, 有大

* 初稿时间: 1999 年 6 月 29 日; 修改稿时间: 2000 年 1 月 18 日。

量的甲烷泄露到大气中。观测点代表内陆受甲烷源影响的地区。

从 1997 年 4 月到 1998 年 9 月的近一年半中, 连续自动地纪录了晴天的太阳红外光谱, 利用 $3.428 \mu\text{m}$ 波段甲烷的吸收, 反演出整层大气中甲烷的总含量, 得到了合肥地区大气甲烷垂直柱含量的季节变化规律。

2 红外太阳光谱测量系统

图 1 是太阳红外光谱测量系统的结构示意图, 用波长扫描法自动观测太阳的红外光谱, 覆盖 $1.8 \sim 4.2 \mu\text{m}$ 波段范围, 扫描步长为 0.81 \AA , 光谱仪焦距长度 $f = 1000 \text{ mm}$, 光栅闪耀波长 $3 \mu\text{m}$, 线密度 $d = 300 \text{ 线/mm}$ 。考虑狭缝宽度, 测量的光谱分辨率约为 0.4 nm 。探测器为液氮致冷的 InSb 红外探测器, 探测率 $D^* = 1.1 \times 10^{11} \text{ cmHz}^{1/2}/\text{W}$ 。在探测器前加 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 带通滤光片以消除光栅高阶光的影响。

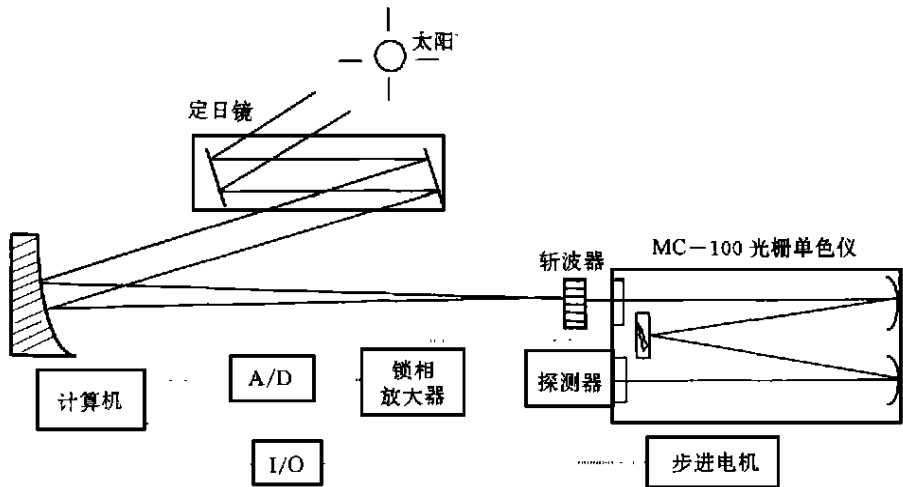


图 1 太阳光谱测量系统示意图

太阳光由一定日镜跟踪并导入实验室, 由一焦距匹配的离轴抛物镜聚焦到光谱仪的入射狭缝上, 由斩波器调制后, 经光栅分光成像于光谱仪的出口狭缝上, 被探测器接收, 经前放、锁相放大、A/D 转换后被计算机采集处理。计算机通过 A/D 板的 I/O 口输出指令控制步进电机进行波长扫描。整个测量过程完全由计算机自动控制执行。

3 数据处理方法

3.1 测量原理

根据辐射传输方程, 并考虑仪器响应函数 $Q(v)$ 的卷积, 光谱仪接收到达地面的太阳光谱辐射强度可表示为:

$$V(v) = Q(v) * \{ I_0(u) K_1 \tau_a(u) \tau_o(u) \tau_{ms}(v) \cdot \exp[- \int_0^z \sigma(u, z) q \rho_0(z) (z) M(\theta) dz] \} \quad (1)$$

式中, u 为波数, “*” 表示卷积, $I_0(u)$ 为大气外界的太阳光谱, K_1 为仪器响应常数, τ_a , τ_o 和

τ_{ms} 分别为气溶胶消光、其它分子吸收和分子散射的透过率, $\sigma(u, z)$ 为被测气体的吸收截面, z 为高度, $\rho_0(z)$ 为大气密度的高度分布, $z(z)$ 为待测气体的高度分布廓线, q 为混合比, $M(\theta)$ 为大气质量, θ 为太阳天顶角。 $I_0(u)$ 、 K_1 和 τ_m 都是波长的缓变函数, 而 τ_{ms} 在中红外波段近似为 1, 仔细选择某一段, 使其它气体的吸收在所选的波段里可以忽略或近似为常量, 这些值都可以作为常数提到卷积号外, 故式(1)变为:

$$V(u) = CQ(u) * \left\{ \exp\left[- \int_0^z \sigma(u, z) q \rho_0(z, u) z(z) M(\theta) dz\right] \right\} \quad (2)$$

C 为包括大气外界的太阳光谱、气溶胶消光以及仪器常数等等因子在内的一个常数因子, 为了消除它对测量的影响, 采用相对比值光谱法, 取测量波段附近吸收最小波长处 u_0 作为参考点, 以其它点的强度与该点的强度的比值作为反演的基础:

$$R(u) = \frac{V(u)}{V(u_0)} = \frac{Q(u) * \tau(u)}{Q(u_0) * \tau(u_0)} \quad (3)$$

上式中仪器响应函数采用半宽 $\Delta = 0.4 \text{ nm}$ 的三角函数, $M(\theta)$ 可由北京时间、当天的太阳赤纬及当地的经、纬度计算出, $\rho_0(z)$ 采用模式大气, $\sigma(u, z)$ 可从 1992 年版 AFGL 高分辨率吸收参数汇编^[7]中读取谱线参数, 采用逐线积分法进行计算, 大气吸收线型在 0~25 km 高度采用 Lorentz 线型, 25~50 km 采用 Voigt 线型, 50 km 以上采用 Doppler 线型, 并考虑温度和气压的变化。2 km 以上高度的温度和气压廓线取当地逐月平均的探空廓线, 近地面(0~2 km 高度)的值可由实时的地面气象参数和当月的平均高度递减率推算而得。 $R(u)$ 为地面测量的比值太阳光谱, 近似认为是归一化整层大气透过率, 初始甲烷廓线 $z(z)$ 可取美国标准大气中甲烷的归一化高度分布廓线。故式(3)中只剩下一个未知量 q 。为了充分利用光谱信息, 采用最大似然法, 通过改变计算中的含量 q 使在所选的波段内计算值和测量值的方差最小时, 即可得到待测气体含量 q , 进而求得待测气体的柱总含量

$$W = \int_0^z q \rho_0(z) z(z) dz = q \int_0^z \rho_0(z) z(z) dz$$

文献[8]详细地分析了用此方法反演整层大气微量成分的精度, 测量的误差源主要有光谱参数、气象参数、仪器参数和测量误差这 4 个部分, 一般情况下单次测量误差小于 5%。

图 2 是使用 1976 年美国标准大气模式, 按 0.4 nm 半宽的仪器狭缝函数计算出的整层大气(一个大气质量)甲烷(实线)和水汽(虚线)在 3.41~3.44 μm 波段内的光谱透过率曲线, 其它气体(主要有 O_3 , NO_2 和 HCl)在此波段内有很微弱的吸收, 其吸收小于 0.1%, 完全可以忽略。计算时, 甲烷混合比廓线取自 LOW-TRAN7^[9], 它在对流层以下的体积混合比为 1.7×10^{-6} , 对流层以上随高度减小, 气柱中可降水含量为 14.38 mm, 据此可

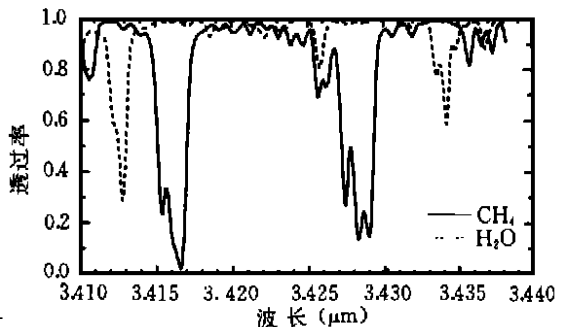


图 2 计算的整层大气中甲烷(实线)和水汽(虚线)的透过率

见, 在 $3.417 \mu\text{m}$ 和 $3.428 \mu\text{m}$ 两个波段上甲烷的吸收占绝对优势, 而在 $3.413 \mu\text{m}$ 和 $3.434 \mu\text{m}$ 两个波段上基本上只有水汽的吸收, 可以用此波段的太阳光谱来反演整层大气中甲烷和水汽的总量。由于在低仰角下 $3.417 \mu\text{m}$ 波段可能出现吸收饱和, 测量中只采用了 $3.428 \mu\text{m}$ 波段。

3.2 水汽对甲烷探测结果影响的扣除

文献[8]分析了用此方法反演整层大气微量成分的精度时没有考虑其它干扰气体吸收的影响。事实上, 在中红外波段, 很难找到完全不受其它吸收气体干扰的波段, 比如水汽, 其吸收波段遍及整个红外区, 且其含量在一年之中有一到两个量级的变化范围, 1992年版 AFGL 高分辨率吸收参数汇编中在测量波段内, 总共有 21 条水汽吸收线, 温度为 296 K 时的吸收强度在参考波段 (2913.2 cm^{-1}) 约为 $0.06 \text{ cm}^{-1}/(\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2})$, 在测量波段 ($2915 \sim 2918 \text{ cm}^{-1}$) 内主要在 2914.527 cm^{-1} , 2916.364 cm^{-1} , 2916.737 cm^{-1} 和 2917.406 cm^{-1} 点上有不太强的吸收线, 最强的吸收强度约 $0.17 \text{ cm}^{-1}/(\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2})$, 故差分吸收线强度约为 $0.11 \text{ cm}^{-1}/(\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2})$, 考虑仪器的分辨率, 经计算可知单位面积上垂直气柱中每厘米可降水含量可引起约 0.5% 的附加差分吸收, 在夏天高湿度时可能使测量的甲烷差分吸收增加 3% ~ 4%。因此, 要得到高精度的测量结果, 水汽的影响必须扣除。文献[5]采用 $2905 \sim 2908 \text{ cm}^{-1}$ 波段来遥测甲烷含量, 在扣除对流层高度变化后, 其甲烷含量仍然是夏季偏高, 发现在该波段内水汽的吸收线强比采用的 $2915 \sim 2918 \text{ cm}^{-1}$ 波段要强 20 倍, 即使在水汽含量较小的高山顶上测量, 水汽对测量结果也有相当的影响。

文中采用下列方法扣除水汽的影响:

首先利用太阳光谱仪探测 $3.434 \mu\text{m}$ 波段水汽的吸收光谱, 采用上述同样的方法可反演出整层大气中水汽的柱总含量。图 3 给出了测量期间(1997 年 4 月到 1998 年 9 月)反演出来的水汽含量的日平均变化特征。可见, 水汽含量的季节变化非常明显, 整层大气可降水量最小值出现在 1 月中旬约为 2.9 mm , 最大值为 7 月中旬的 74.1 mm , 相差近 25 倍。

然后用此反演的实时水汽含量、月平均水汽高度分布廓线和近地层气象参数计算出实际测量时的水汽吸收的透过率, 考虑水汽吸收时式(3)变为:

$$R(\nu) = \frac{V(\nu)}{V(\nu_0)} = \frac{Q(\nu) * [\tau(\nu) \tau_w(\nu)]}{Q(\nu_0) * [\tau(\nu_0) \tau_w(\nu_0)]} \quad (4)$$

式中 $\tau_w(\nu)$ 为水汽的单色透过率, 这样就可以较好地扣除水汽对测量结果的影响。

4 甲烷总含量的测量结果和讨论

4.1 观测和计算的太阳光谱

图 4 是 1998 年 5 月 16 日 14 时 01 分观测的太阳光谱(实线), 图中并给出了利用反演出甲烷和水汽的含量计算的整层大气的光谱透过率曲线(虚线), 并标出了主要吸收气体的吸收峰。观测和计算的微小差值也同时示于图中下部, 可见测量和计算两者吻合得相

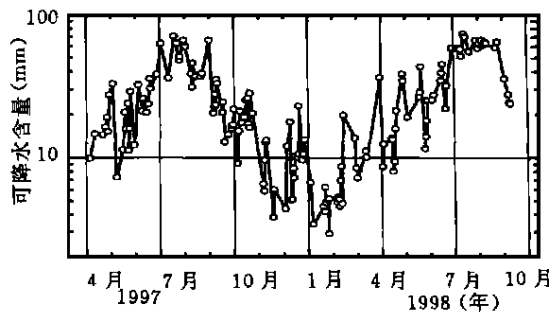


图 3 合肥地区日平均可降水含量的变化特征

当好, 一般情况下两者的差值小于 5.0%。

4.2 观测实例

图 5 是 1997 年 9 月 9 日和 10 月 6 日两天中反演出的甲烷含量的日变化。甲烷含量在一天之中的变化主要受局地甲烷发射源和大气输送的影响, 一天可能有百分之几的变化, 且与风速风向和季节时间有关, 考虑单次测量的精度 (5%) 和一天之中较短的测量时间 (大多数测量为每天 4~6 h, 少数特好的晴天达 7~9 h), 测量难以给出甲烷日变化的规律, 在观测时间内 (北京时间 08 时~17 时) 观测到甲烷起伏一般小于 5%, 少数天达到 5%~10%, 平均日起伏方差约为 3%, 平均起来没有观测到明显的甲烷柱含量的日变化特征。

4.3 甲烷的季节变化特征

图 6 给出了自 1997 年 4 月至 1998 年 9 月 18 个月期间观测的垂直气柱中甲烷总含量的日平均变化特征, 实线为 30 d 的滑动平均。从图 6 中可以看出合肥地区整层大气中甲烷含量天和天之间有较大的起伏, 最小值和最大值之比可达到 82%, 标准差为 3.8%, 测量的甲烷含量的起伏可能是由于甲烷源的发射和大气输送及对流的影响。测量大的甲烷值代表附近发射源的影响, 小的值来自大气输送的或是从平流层沉降的干净的空气。

从 30 d 滑动平均值得到甲烷柱含量的季节变化特征: 其平均值为 $(0.64 \pm 0.025) \text{ mol/m}^2$, 最大值 (0.66 mol/m^2) 出现在冬初的 12 月底, 最小值 1997 年出现在夏季的 7 月底, 其值为 0.620 mol/m^2 , 1998 年出现在 6 月中旬为 0.608 mol/m^2 , 两年的年平均变化幅度 (最大值与最小值之差) 分别为 6.2% 到 8.4%。这 18 个月中的月平均变化见图 7, 从图 7 中可以清楚地看出合肥地区整层大气气柱中甲烷含量的季节变化表现为冬季含量大, 夏季含量小。

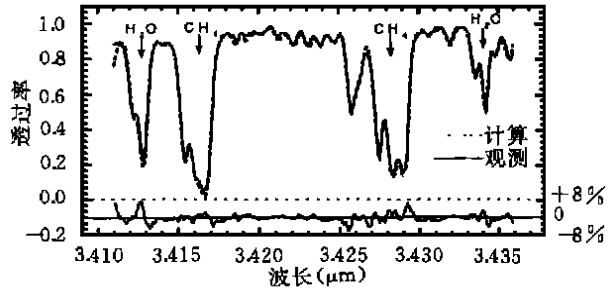


图 4 1998 年 5 月 16 日 14 时 01 分测量的太阳光谱 (实线) 与计算结果 (虚线) 的比较

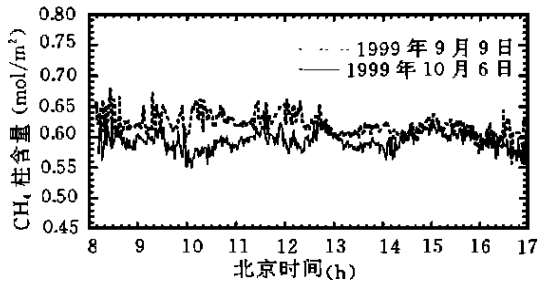


图 5 1997 年 9 月 9 日和 10 月 6 日甲烷柱含量随时间的变化

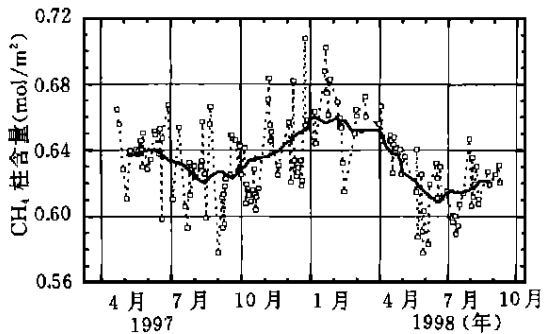


图 6 1997 年 4 月至 1998 年 9 月 18 日合肥地区甲烷柱含量的日平均值随时间的变化 (实线为 30 d 的滑动平均)

用取样分析法对背景对流层系统的测量结果^[7]表明: 北半球甲烷的极大值主要出现在冬季, 极小值出现在夏季, 与纬度相近的北纬 32 N(大西洋中的 Bermuda 观测站)的起伏幅度约为 5%。本文结果与之相比, 季节变化规律基本相同, 只是幅度较大。

大气中甲烷的季节变化主要受甲烷的发射源、大气化学氧化分解、大气扩散和输送的影响。甲烷主要来自地面的生物活动以及与人类活动有关的农牧业和矿业, 在夏季由于温度较高, 生物释放的甲烷较多, 因此一般认为夏季甲烷的源较大。由于大气中的甲烷主要被大气中的 OH^- 氧化而除去, OH^- 是甲烷主要的汇, 它的含量也是在夏季较大, 冬季较小, 因此, 夏季被 OH^- 氧化掉较多的甲烷, 冬季消耗较少的甲烷, 使得背景地区的甲烷含量表现为冬季含量大, 夏季含量小。可是在有着较强的生物源的内陆地带, 仍然有此规律, 这说明冬季在内陆地区可能还有其它的甲烷源。

从大气输送的角度来看: 合肥地区夏季盛行东南风, 来自太平洋湿润而干净的空气中带有较少的甲烷(海洋几乎不发射甲烷), 而冬季合肥地区盛行西北风, 来自欧亚大陆干冷的空气中可能带有陆地上自然和人类活动产生的甲烷。

在附近有较强甲烷源的地面连续测量也表明了这一点: 图 8 是 Crill 等^[9]在美国西北部麻萨诸塞州森林(42.48 N, 72.18 W, 海拔 340 m)里 1992~1994 年连续测量的地面甲烷含量的变化(1 h 平均), 从图 8 中可以看出即使有较弱的甲烷源, 日变化可以超出 10%, 但平均起来仍然可以清楚地看到其季节变化显示与本文同样的规律: 冬季甲烷含量比夏季大, 该文还指出在扣除强污染情况下, 在有人类和自然的甲烷发射源附近, 甲烷的长期变化趋势和季节变化规律与在干净的背景大气条件下完全相同。比较全部的测量数据和背景数据发现, 甲烷的源还是在冬季强。

5 结 语

利用 2916.7 cm^{-1} 波段大气甲烷对太阳光谱的吸收, 反演出了甲烷的柱总含量。通过合肥地区 1997 年 4 月到 1998 年 9 月近 18 个月的整层大气甲烷的遥测, 得到该地区整层大气甲烷的含量在 $0.61 \sim 0.66 \text{ mol/m}^2$ 之间波动, 平均值为 $(0.64 \pm 0.025) \text{ mol/m}^2$, 其季节变化表现为夏季含量低, 冬季含量高, 平均变化幅度约为 7%。其变化规律与空气采样分析法测量的同纬度背景对流层中大气甲烷的季节变化规律基本相同, 只是变化幅度较

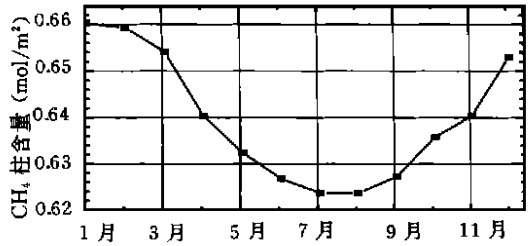


图 7 合肥地区 1997~1998 年
甲烷柱含量的月平均变化

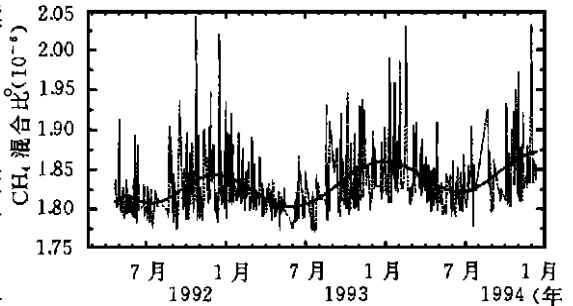


图 8 Crill 等^[9]在美国西北部麻萨诸塞州
森林里测量的地面甲烷混合比随时间的变化
(实线为多项式拟合的结果)

大。

致谢: 凌惠琴、马成胜提供了测量时的地面实时气象数据, 美国 New Hampshire 大学的 Patrick M. Crill 允许文中使用他们测量的甲烷数据, 周军研究员细心地阅读此文的手稿, 在此一并表示感谢。

参考文献

- 1 Dickinson Robert E, Cicerone Ralph J. Future gloable warming from atmospheric trace gases. *Nature*, 1986, 319(9): 109 ~ 112
- 2 王明星等. 大气 CH₄ 浓度长期变化趋势的观测研究. *科学通报*, 1989, 34(9): 684 ~ 687
- 3 Steele L P, et al. The global distribution of methane in the troposphere. *J Atmos Chem*, 1987, 5: 125 ~ 171
- 4 Dlugokencky E J, et al. The growth rate and distribution of atmospheric methane. *J Geophys Res*, 1994, 99(D8): 17021
- 5 Zander R, Demoulin PH. Secular increase of vertical column abundance of methane derived from IR solar spectra recorded at the Junfraujoeh Station. *J Geophys Res*, 1989, 94(D8): 11029 ~ 11039
- 6 Shipham Mark C, Bartlett Karen B, Crill Patrick M, et al. Atmospheric methane measurements in central New England: An analysis of the long-term trend and the seasonal and diurnal cycles. *J Geophys Res*, 1998, 103(D9): 10621 ~ 10630
- 7 Rothman L S, et al. The HITRAN molecular database. edition of 1991 ~ 1992, *J Quant Spectrosc Radiat Transer*, 1992, 48: 469 ~ 507
- 8 魏合理. 垂直气柱中大气微量成分总含量的反演. *遥感学报*, 1999, 3(3): 209 ~ 214
- 9 Kneizys F X, et al. Users Guide to LOWTRAN7, AFGL- TR- 88- 0177. Bedford MA, 1988

REMOTE SENSING OF SEASONAL VARIATION IN COLUMN ABUNDANCE OF ATMOSPHERIC CH₄

Wei Heli Liu Qinghong Xu Qingshan Zhao Fengsheng Song Zhengfang

*(Key Lab. for Atmospherics of National High Technology Research and Development
Plan, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031)*

Abstract

Infrared solar spectra on clear days were measured automatically by an infrared solar spectrometer (ISS) with 0.4 cm^{-1} resolution developed by us. A line-by-line (LBL) computation method was used to calculate theoretical atmospheric absorption. In the wavelength range of $3.410\text{--}3.438 \mu\text{m}$, the absorption is mainly due to atmospheric methane and water vapor. Column atmospheric methane was retrieved from the recorded infrared solar spectra. The seasonal variation of column atmospheric methane in Hefei was obtained from the measuremental data of nearly 18 months since April of 1997, and the seasonal variation was found to be similar to that of background data. The instruments, principles of measurement and some of results were introduced, and the results are also discussed briefly in the paper.

Key words: Column abundance of methane, Seasonal variation, IR solar spectra.