

利用 O_4 测量去除车载差分吸收光谱测量污染源 NO_2 排放通量计算中多次散射的影响

吴丰成 谢品华 李 昂 司福祺 王 杨 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 基于被动差分光学吸收光谱(DOAS)算法,使用车载被动 DOAS 技术在测量污染源排放通量时,由于云的多次散射影响,导致污染源排放通量的计算误差。特别对于像 NO_2 这样的整层分布气体,由于低层云的出现造成多次散射增强使得 NO_2 浓度显著升高,造成在计算污染源排放通量时产生较大误差。针对此问题,提出在车载 DOAS 污染源排放通量监测中利用 O_4 及 SO_2 的垂直柱浓度信息,在通量计算中对由于多次散射造成的 NO_2 柱浓度增加进行修正。利用此方法反演了 2010 年 10 月 9 日上海某工业区的实验数据,修正后及修正前通量计算值分别为 0.50 t/h 和 1.49 t/h。结果表明利用此方法能够修正污染源排放通量测量中多次散射引起的柱浓度显著升高影响,进一步促进了此技术在准确获取污染源排放通量上的发展及应用。

关键词 大气光学;污染源排放通量;差分光学吸收光谱; O_4

中图分类号 O433.5⁺1 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201131.1101003

Correction of the Influence of Multiple Scattering on NO_2 Emission Flux during the Pollutants Source Measurement by Mobile Differential Optical Absorption Spectroscopy

Wu Fengcheng Xie Pinhua Li Ang Si Fuqi Wang Yang Liu Wenqing

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

Abstract A large calculation error of pollutant emission flux occurs due to the influence of multiple scattering when we utilize the mobile differential optical absorption spectroscopy (DOAS), which is based on the passive differential optical absorption spectroscopy, to measure the pollutant source. The concentration of NO_2 that lies in the total layer increases significantly because of multi scattering in the lower atmospheric cloud. This results in large computing error of NO_2 emission flux. To solve this problem, a new method is proposed. The information of O_4 and SO_2 vertical column density is employed during the measurement and then used to adjust the enhancement of NO_2 due to multi scattering in the process of calculating flux. The experimental data from a certain Shanghai industrial district on Oct. 9th, 2010 is retrieved using this method. The flux value is 1.49 t/h and 0.5 t/h before and after correction, respectively. The results indicate that this method could effectively eliminate the influence of column density rise caused by multi scattering during the measurement. This novel method could facilitate the application of mobile DOAS on accurate measurement of emission flux from pollutant source.

Key words atmospheric optics; emission flux of pollutant source; differential optical absorption spectroscopy; O_4

OCIS codes 010.0280; 010.1030; 010.1120; 010.1290

收稿日期: 2011-04-27; 收到修改稿日期: 2011-06-08

基金项目: 国家 863 计划(2009AA063006)和国家自然科学基金(40905010)资助课题。

作者简介: 吴丰成(1986—),男,博士研究生,主要从事被动差分光学吸收光谱技术方面的研究。

E-mail: fcwu@aiofm.ac.cn

导师简介: 谢品华(1968—)女,博士,研究员,博士生导师,主要从事环境光谱探测技术方面的研究。

E-mail: phxie@aiofm.ac.cn

1 引言

随着经济与人口的快速增长,城市环境问题日渐突出。在以健康为主导的生活理念下,城市空气污染状况受到人们的普遍关注,而减轻城市污染状况的关键点在于对污染源的了解与认识。光学遥感方法^[1~4]由于其具有实时、非接触、多组分等优点已广泛应用于污染源排放的监测上。

车载差分光学吸收光谱(DOAS)技术^[5~7]除了具备一般光学遥感方法的优点外,还具有快速灵活的特点。在2002年Galle等^[8]成功测定火山气体喷发量后,近些年在测定城市污染源大气污染排放量方面也做出了卓有成效的贡献。李昂等在2005年使用了车载DOAS系统测量北京市五环内SO₂和NO₂排放通量,在2006年使用此系统测量了某电厂SO₂和NO₂排放通量,并与在线监测仪器相比,两者具有较好的一致性^[5~7];Johansson等分别在2005年、2006年使用车载DOAS系统测量了北京五环SO₂和NO₂排放通量及墨西哥城Tula工业区SO₂,NO₂和HCHO排放通量^[9~11]。但值得注意的是,以天顶散射太阳光为光源的车载DOAS技术在实际测量中会受到大气状况的影响,目前学者们普遍认为,这种测量应在白天日照充足、气溶胶浓度不高、没有低云及测量区域气溶胶散射尽可能弱的条件下进行^[12]。这样的条件需求对于点源测量来说较容易满足,但是对于区域面源来说,由于其面积较大测量所需时间较长(1~2 h),在测量的过程中大气状况有可能发生变化:低层云出现、散射突然增强等,这些使得NO₂气体浓度有明显升高,将造成较大的通量计算误差。而这些在以前的车载DOAS系统测量污染源排放通量时都未作考虑。

针对此问题,本文提出采用车载DOAS系统测量的O₄信息来对由于散射增强造成NO₂垂直柱浓度显著升高进行修正。O₄即氧的二聚体,是大气中气溶胶的指示剂,反映了大气气溶胶的属性。目前科研人员研究通过观测O₄来获取气溶胶消光、大气光程分布、气溶胶廓线、气溶胶吸收和散射属性及入射太阳光穿透深度等重要信息。其浓度与O₂浓度的平方成比例,大气中O₄和O₂一样在一定的区域内水平方向上是均匀分布,浓度垂直廓线基本稳定不变^[13,14]。所以,在测量时间内O₄柱浓度的明显升高,必定是由于多次散射造成浓度增加引起。本文研究了用O₄测量去除车载DOAS测量污染源NO₂排放通量计算中多次散射的影响的方法。并对2010年上海某工业区的实验数据进行处理,同时

对比了去除散射影响前后的通量结果。

2 观测实验

2.1 实验系统及通量计算方法

车载DOAS系统以DOAS理论为核心,采用太阳天顶散射光为光源,整个系统置于移动的工具上,具有快速、灵活的特点。如图1所示,采用微型紫外CCD光谱仪,光学分辨率约为0.6 nm,探测器像素为2048,测量范围为290~420 nm。在该波段范围内有SO₂,NO₂,O₄及O₃的强吸收。整个系统中配置GPS接收机,接收和记录每一条测量谱对应的经度、纬度、测量时间及车速等信息。

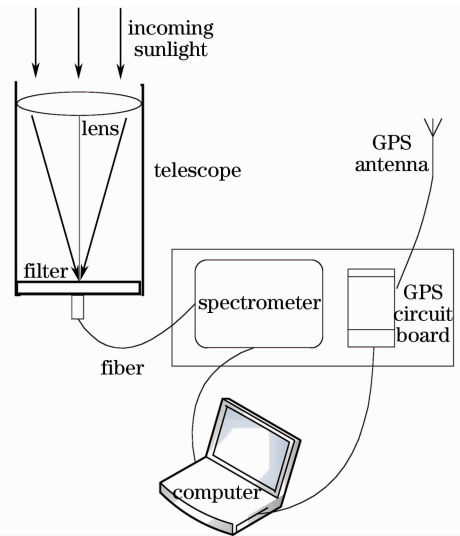


图1 车载DOAS结构原理图

Fig. 1 Structure of mobile DOAS

对于点源测量,车载DOAS系统在烟羽下风向进行扫描;对于面源测量,车载DOAS系统围绕整个区域测量,下、上风向被测对象通量值的差得到被测区域的净通量,计算如下:

$$F_{i,j} = C_{i,j}^V V_j^m V_j^{\perp} \Delta t, \quad (1)$$

$$F_n = F_d - F_u, \quad (2)$$

式中 V_j^m 为车速, $C_{i,j}^V$ 为气体分子的垂直柱浓度, V_j^{\perp} 表示风向垂直运动方向的分量, Δt 为每条测量谱的积分时间。其中 V_j^m 通过GPS获取,GPS采样率与光谱采样率相同(约8 s记录一次); V_j^{\perp} 通过测量区域附近的地面气象站获取,采用地面气象站的小时均值数据(其中风向采用360°精度),气象站点与测量位置关系如图2所示; $C_{i,j}^V$ 通过DOAS方法获取,关于排放通量的具体计算方法参见文献[5, 6, 15],在此不赘述。从(1)式中可以看出气体分子的垂直柱浓度是通量计算中的一个重要因子。

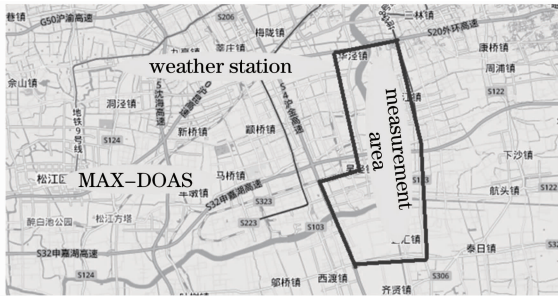


图 2 测量区域与气象站、MAX-DOAS 的位置关系

Fig. 2 Location relation of measurement area, weather station and MAX-DOAS

2.2 O₄ 获取及处理方法

DOAS 技术^[15~17]是基于 Lambert-Beer 定律, 利用气体分子对光辐射的“指纹”吸收特性对气体进行定性、定量测量的一种光谱探测技术。根据 DOAS 处理, 本实验中 O₄ 所选用的反演波段为 356~385 nm, 在此波段内 O₄ 具有两个强吸收峰, 选用正午时刻天顶方向的测量谱作为 Fraunhofer 参考谱。反演软件采用 Windoas 软件^[18], 反演所需的 Ring 光谱通过德国海德堡大学 DOASIS 软件计算得到。反演过程中所需吸收截面如表 1 所示。

表 1 测量光谱反演所需的吸收截面

Table 1 Molecular absorption cross section used for retrieval of the measured spectra

Specie	Data source
O ₄	Burkholder (1990)
NO ₂	K. Bogumil, J. Orphal, and J. P. Burrows (2000)
O ₃	K. Bogumil, J. Orphal, and J. P. Burrows (2000)

图 3 给出了 2010 年 10 月 9 日 13:12 分一条测量谱的 O₄ 反演过程。图中粗线表示的是拟合得到的气体差分吸收结构, 细线显示的是测量光谱经处理后的差分吸收结构, 通过拟合得知此条光谱的 O₄

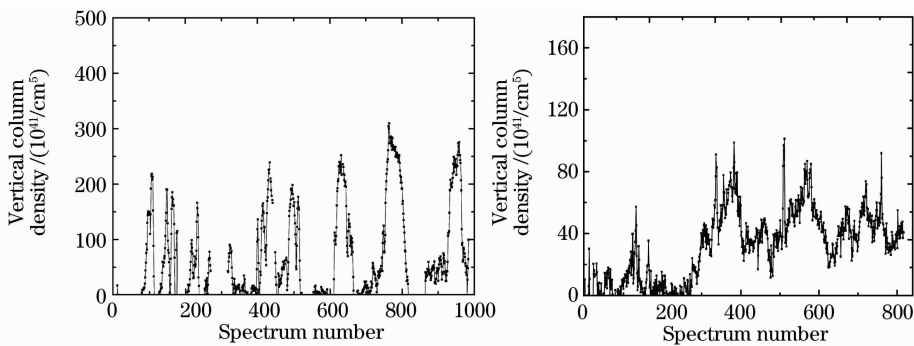


图 4 测量路径上 O₄ 浓度值(左:10月9日;右:10月10日)

Fig. 4 Vertical column density of O₄ during the measurement route (left: Oct. 9 th; right: Oct. 10 th)

从图 4 左图中可以看出在 10 月 9 日, 低层云较多的情况下测量路径上 O₄ 垂直柱浓度有较大突变

斜柱浓度为 $2.84 \times 10^{13} \text{ cm}^{-5}$, 拟合残差为 7.44×10^{-3} 。同理, 根据 DOAS 方法在 311~319 nm, 347~358 nm 波段内分别对 SO₂ 和 NO₂ 进行反演, 得到测量路径上气体的斜柱浓度。因为车载 DOAS 系统是以天顶方向观测, 且测量时间处于正午附近(太阳天顶角小), 所以用计算得到的斜柱浓度近似代表垂直柱浓度。

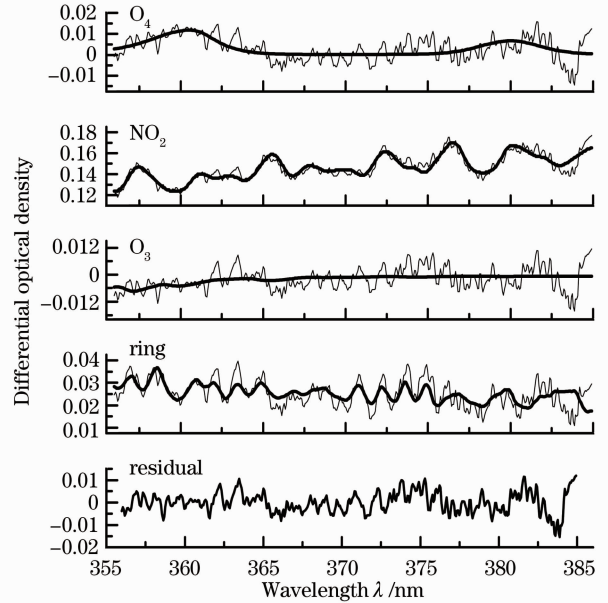


图 3 O₄ 的拟合过程

Fig. 3 Process of O₄ fitting

3 实验结果及讨论

3.1 车载 DOAS 和多轴 DOAS 的 O₄ 处理结果

按照以上方法反演了 2010 年 10 月 9 日(测量时间内有低层云出现)和 10 月 10 日(天气较“干净”)上海某工业区实验路径上 O₄ 垂直柱浓度的分布情况。如图 4 所示。

且浓度值较高, 这主要是由于多次散射增强引起。而在较为“干净”的 10 月 10 日, 浓度值较低且变化

范围也处于正常变化范围之内。

在天气晴朗,大气相对较为“干净”(没有低层云、气溶胶浓度不高和气溶胶散射弱)情况下,大气环境中 O_4 的浓度会随着压力、温度等发生变化,在一个测量时间段内有一定的变化范围。为了找到“干净”大气环境中 O_4 浓度在测量时间段、测量区域内的变化情况,反演了距离工业区约 10 km(如图 2 所示)的一台多轴差分光学吸收光谱仪(MAX-DOAS)在 2010 年 10 月 5 日(大气状况稳定、晴朗、大气相对较为“干净”)10:11~13:58(车载 DOAS 测量时间段内)的测量数据,得到了在无低层云状况下大气 O_4 的垂直柱浓度变化情况。值得注意的是 MAX-DOAS 反演得到的柱浓度是 20° 方向与天顶方向的差分斜柱浓度,根据 MAX-DOAS 垂直柱浓度反演方法,用 20° 方向的斜柱浓度与天顶方向的斜柱浓度差除以 20° 方向和天顶方向的大气质量因子差(AMF)得到 O_4 垂直柱浓度,这里的 AMF 采用了几何近似方法计算得到^[19]。如图 5 所示。

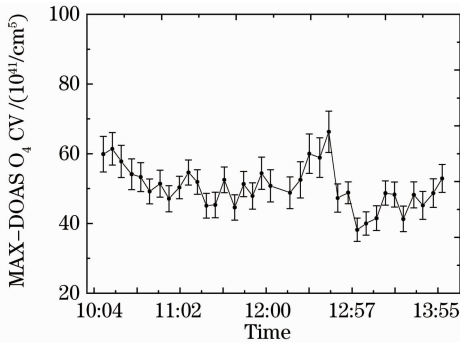


图 5 MAX-DOAS 测量的 O_4 垂直柱浓度

Fig. 5 Vertical column density of O_4 measured by MAX-DOAS

从图 5 中可以得知,在此时间内、此区域附近 MAX-DOAS 测量的大气中 O_4 垂直柱浓度的最大值为 $6.63 \times 10^{42} \text{ cm}^{-5}$,均值为 $5.05 \times 10^{42} \text{ cm}^{-5}$ 。图中发现测量时间段内 O_4 垂直柱浓度值有缓慢变化过程,这主要是由于温度、压强及反演误差等因素引起。同理反演了相同天气状况下的 10 月 6 日 MAX-DOAS 数据,得到 O_4 的最大值为 $8.26 \times 10^{42} \text{ cm}^{-5}$,均值为 $6.24 \times 10^{42} \text{ cm}^{-5}$ 。通过数据发现,在大气较为“干净”、大气状况稳定下车载 DOAS 的测量时间内、工业区附近的大气 O_4 的垂直柱浓度的均值变化大约为 $5 \sim 6 \times 10^{42} \text{ cm}^{-5}$,最大值变化约为 $6 \sim 8 \times 10^{42} \text{ cm}^{-5}$,所以图 4 中右图 O_4 的变化处于正常的变化范围中,而左图中的浓度值较高,这就为判断测量区域内 O_4 垂直柱浓度是否明显升高

提供背景参考值。

3.2 有低层云情况下车载 DOAS 测量

2010 年 10 月 9 日车载 DOAS 系统对上海某工业区进行了测量,在测量过程中大气状况不稳定,天空有低层云出现,整个测量过程中 SO_2 , NO_2 和 O_4 的浓度如图 6 所示。图中对应的 2,4,5 和 6 区域内 NO_2 和 O_4 都有较高的峰值, SO_2 没有峰值。而在天气情况稳定、散射较弱时,以电厂为主的此工业区内 SO_2 和 NO_2 都是同步出现高值,由此说明在这些测量点附近 10 月 9 日 2,4,5 和 6 区域内观测到的 NO_2 峰值并不是由于污染源的排放引起。同时,这些区域内 O_4 的浓度峰值约为 $2 \sim 3 \times 10^{43} \text{ cm}^{-5}$,这个值远大于上述的此区域测量时间内大气环境中 O_4 垂直柱浓度的变化值。所以,在这些测量点中测量得到的 NO_2 浓度的显著高值是由于低层云出现导致散射增强引起,并不是由污染源的排放引起。因此,在后续的污染源排放 NO_2 通量计算中应把这些明显高值点去除。在这四个区域内还可以发现 SO_2 浓度值缺失较多或出现负值,这是因为 SO_2 反演的波段更靠近紫外,在低层云出现时紫外波段的光强被吸收的厉害,达不到浓度反演要求。在图中 3 区域 O_4 浓度值没有显著升高,说明散射较弱,而 SO_2 浓度值较高、 NO_2 浓度值也有抬升,表明此刻的 NO_2 高值是由于污染源排放引起。另外,在图中还发现了在区域 1 中, SO_2 , NO_2 和 O_4 在同一测量点的浓度值都高,这有两种情况:1)污染源的排放和散射增强共同影响,污染源的排放使得 SO_2 的浓度升高同时 NO_2 浓度值也有一定的升高,此外散射增

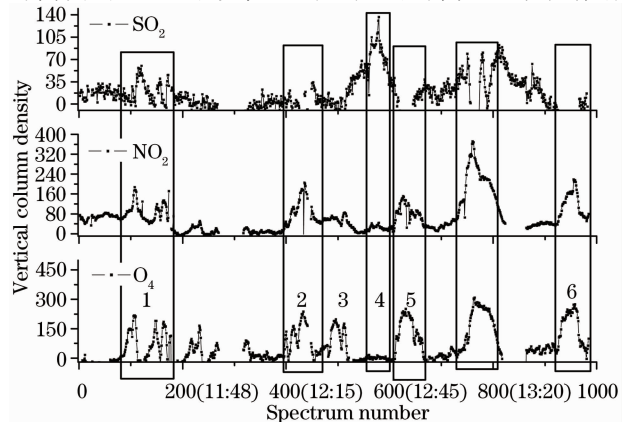


图 6 10 月 9 日测量过程中 SO_2 (单位: 10^{15} cm^{-2})、 NO_2 (单位: 10^{15} cm^{-2})和 O_4 (单位: 10^{41} cm^{-5})的浓度值
Fig. 6 Vertical column density of SO_2 (unit: 10^{15} cm^{-2})、 NO_2 (unit: 10^{15} cm^{-2}) and O_4 (unit: 10^{41} cm^{-5}) during the measurement in Oct. 9 th

强也对 NO₂ 值有提升作用；2) SO₂ 气体层位于云层中，散射增强作用也使得 SO₂ 浓度值有很大升高。对于第一种情况在计算污染源排放通量时不易去除，对于第二种在计算排放通量时 SO₂ 和 NO₂ 浓度的显著高值都应去除。

3.3 无低层云情况下车载 DOAS 测量

同理，处理了大气状况稳定，较为“干净”的 10 月 10 日此工业区的实验数据，如图 7 所示。区域 1 明显是工业污染源排放引起；区域 2 和区域 3 中 O₄ 的浓度值也处于大气环境变化范围内，所以 SO₂ 和 NO₂ 的浓度高值也是由工业污染源排放引起。

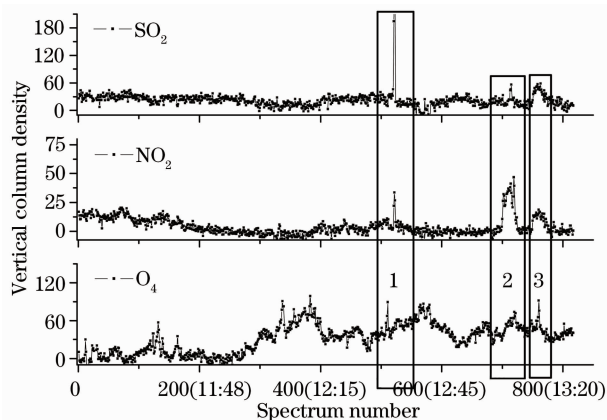


图 7 10 月 10 日测量过程中 SO₂(单位:10¹⁵ cm⁻²)、NO₂(单位:10¹⁵ cm⁻²)和 O₄(单位:10⁴¹ cm⁻⁵)的浓度值
Fig. 6 Vertical column density of SO₂(unit: 10¹⁵ cm⁻²)、NO₂(unit: 10¹⁵ cm⁻²) and O₄(unit: 10⁴¹ cm⁻⁵) during the measurement in Oct. 10th

利用此方法，按照(1)和(2)式计算了 10 月 9 日此工业区在去除由于散射增强引起 NO₂ 浓度高值前后的区域排放通量，去除前得到通量为 1.49 t/h，去除后通量为 0.50 t/h，由于散射增强引起的通量差值为 0.99 t/h。同样计算了天气状况稳定的 10 月 10 日此工业区 NO₂ 排放通量，通量值为 0.47 t/h。10 月 9 日修正后的 NO₂ 排放通量与 10 月 10 日相比有较好的一致性。

4 结 论

车载 DOAS 系统在遥测污染源排放通量上具有非接触、快速灵活以及多组分同时测量等优点，这在大量的实验中得到充分体现。但以散射太阳光为光源的测量系统受大气状况影响严重，特别在低层云出现情形下对自动化测量是一种挑战。提出了在测量过程中利用 O₄ 信息来去除车载 DOAS 测量污染源排放通量计算中多次散射影响的方法，并结合

安装在测量区域附近 MAX-DOAS 的 O₄ 数据判断了 NO₂ 浓度显著高值形成的原因。对比了 2010 年 10 月 9 日和 10 月 10 日上海某工业区车载 DOAS 测量结果，分析说明了此方法的可行性。计算了受多次散射影响严重的 10 月 9 日污染源排放通量结果，通过比较发现去除多次散射引起的显著浓度高值前 NO₂ 的通量为 1.49 t/h，去除后 NO₂ 的通量为 0.50 t/h。同样计算了天气状况稳定的 10 月 10 日此工业区 NO₂ 排放通量，通量值为 0.47 t/h。通过比较发现 10 月 9 日修正后的 NO₂ 排放通量与 10 月 10 日 NO₂ 排放通量有较好的一致性。结果表明利用 O₄ 测量能够去除污染源排放通量测量中多次散射引起 NO₂ 浓度显著升高的影响。

参 考 文 献

- 1 P. Weibring, H. Edner, S. Svanberg *et al.*. Monitoring of volcanic sulphur dioxide emissions using differential absorption lidar (DIAL), differential optical absorption spectroscopy (DOAS), and correlation spectroscopy (COSPEC) [J]. *Appl. Phys. B*, 1998, **67**(4): 419~426
- 2 M. Grutter, R. Basaldud, C. Rivera *et al.*. SO₂ emissions from Popocatepetl volcano; emission rates and plume imaging using optical remote sensing techniques [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 2008, **8**: 6655~6663
- 3 M. Edmonds, R. A. Herd, B. Galle *et al.*. Automated, high time-resolution measurements of SO₂ flux at Soufriere Hills Volcano, Montserrat [J]. *Bull. Volcanol.*, 2003, **65**: 578~586
- 4 P. Weibring, J. Swartling, H. Edner *et al.*. Optical monitoring of volcanic sulphur dioxide emissions-comparison between four different remote-sensing spectroscopic techniques [J]. *Opt. & Laser. Engng.*, 2002, **37**(2-3): 267~284
- 5 Li Ang, Xie Pinhua, Liu Wenqing *et al.*. Monitoring of total emission volume from pollution sources based on passive differential optical absorption spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(9): 1537~1542
李 昂, 谢品华, 刘文清等. 被动差分光学吸收光谱法监测污染源排放总量研究 [J]. *光学学报*, 2007, **27**(9): 1537~1542
- 6 Li Ang, Xie Pinhua, Liu Wenqing *et al.*. Studies on the determination of the flux of gaseous pollutant from an area by passive differential optical absorption spectroscopy [J]. *Spectrosc. & Spectral Anal.*, 2009, **29**(1): 28~32
李 昂, 谢品华, 刘文清等. 被动差分吸收光谱法测量区域内污染气体排放通量的方法研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2009, **29**(1): 28~32
- 7 A. Li, C. Liu, P. H. Xie *et al.*. Monitoring of SO₂ emissions from industry by passive DOAS PROCEEDINGS [C]. *SPIE*, 2005, **5832**(1): 371~378
- 8 Bo Galle, Clive Oppenheimer, Andreas Geyer *et al.*. A miniaturized ultraviolet spectrometer for remote sensing of SO₂ fluxes: a new tool for volcano surveillance [J]. *J. Volcanol. Geoth. Res.*, 2004, **119**(1-4): 241~254
- 9 M. Johansson, C. Rivera, B. de Foy *et al.*. Mobile mini-DOAS measurement of the outflow of NO₂ and HCHO from Mexico City [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 2009, **9**: 5647~5653
- 10 C. Rivera, G. Sosa, H. Wornschimmel *et al.*. Tula industrial complex (Mexico) emissions of SO₂ and NO₂ during the MCMA 2006 field campaign using a mobile mini-DOAS system [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 2009, **9**: 6351~6361

- 11 Mattias Johansson, Bo Galle, Tong Yu *et al.*. Quantification of total emission of air pollutants from Beijing using mobile mini-DOAS[J]. *Atmos. Environ.*, 2008, **42**(29): 6926~6933
- 12 Li Jinxiang, Yu Tong, Liu Wenqing *et al.*. Influence of meteorological factors on the measurement and estimation of pollutant emission using a mobile mini-DOAS system[J]. *Journal of Atmospheric and Environmental Optics*, 2009, **4**(4): 283~289
李金香, 虞 统, 刘文清 等. 天气和气象条件对移动 mini-DOAS 系统测量污染源排放的影响探讨[J]. *大气与环境光学学报*, 2009, **4**(4): 283~289
- 13 T. Wagner, B. Dix, C. V. Friedeburg *et al.*. MAX-DOAS O₄ measurements; a new technique to derive information on atmospheric aerosols-principles and information content[J]. *J. Geophys. Res.*, 2004, **109**(D22): D22205
- 14 G. D. Greenblatt, J. J. Orlando, J. B. Burkholder *et al.*. Absorption measurements of oxygen between 330 and 1140 nm [J]. *J. Geophys. Res.*, 1990, **95**: 18577~18582
- 15 U. Platt, J. Stutz. Differential Optical Absorption Spectroscopy Principles and Applications[M]. Berlin; Springer, 2004. 9
- 16 Shi Peng, Xie Pinhua, Li Ang *et al.*. Measurement of nitrate radical in the atmosphere by direct moonlight passive differential optical absorption spectroscopy[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(12): 3643~3648
石 鹏, 谢品华, 李 昂 等. 基于直射月光的差分吸收光谱技术测量大气 NO₃ 自由基 [J]. *光学学报*, 2010, **30**(12): 3643~3648
- 17 Zhu Yanwu, Xie Pinhua, Dou Ke *et al.*. Study on scanning differential optical absorption spectroscopy for monitoring vertical profiles of atmospheric pollutant[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(2): 297~302
朱燕舞, 谢品华, 窦 科 等. 大气污染垂直廓线扫描差分吸收光谱方法研究[J]. *光学学报*, 2009, **29**(2): 297~302
- 18 Fay C. , Roozendaal Van. WinDOAS2.1 Software User Manual [OL]. IASB/BIRA, 2001. 2
- 19 G. Honninger, C. von Friedeburg, U. Platt. Multi axis differential optical absorption spectroscopy (MAX-DOAS) [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 2004, **4**: 231~254