

华北平原污染气体区域分布的车载DOAS遥测研究

牟福生¹ 李昂¹ 谢品华^{1,2} 吴丰成¹ 张杰¹ 王杨³

¹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

²中国科学技术大学环境科学与光电技术学院, 安徽 合肥 230031

³马克斯普朗克化学研究所, 德国 美因茨 D-55128

摘要 利用车载差分光学吸收光谱技术(DOAS)于2013年6月至7月对华北平原进行走航观测,研究了不同风场下SO₂和NO₂的柱浓度空间分布特征及其对北京地区的影响。研究发现,在石家庄、保定和济南附近同时观测到SO₂和NO₂高值,表明三地附近存在工业排放源,其中6月11日石家庄附近观测到SO₂和NO₂高值区域均值分别为 1.29×10^{17} molecule·cm⁻²和 3.59×10^{16} molecule·cm⁻²,为低值区域均值的3.8倍和3.6倍。在西南稳定风场下,石家庄—保定—北京方向为一条污染物输送通道,Hysplit风场轨迹模型结果也验证了该输送通道的存在。车载DOAS观测的NO₂柱浓度和臭氧检测仪(OMI)检测结果的对比显示,两者具有较好的一致性;同时卫星观测也验证了偏南风场下污染物输送通道的存在。实验结果表明车载DOAS技术在污染物排放源监测、空气污染物地区分布快速获取以及卫星数据校验方面都具有重要作用。

关键词 大气光学; 车载差分光学吸收光谱技术; 垂直柱浓度; 华北平原; SO₂; NO₂

中图分类号 O443.4

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201636.0401001

Study on Regional Distribution of Air Pollutants in North China Plain by Mobile DOAS

Mou Fusheng¹ Li Ang¹ Xie Pinhua^{1,2} Wu Fengcheng¹ Zhang Jie¹ Wang Yang³

¹Key Laboratory of Environment Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China

²School of Environmental Science and Optoelectronic Technology, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230031, China

³Max-Planck Institute for Chemistry, Mainz D-55128, Germany

Abstract Mobile differential optical absorption spectroscopy (DOAS) is used to study regional distribution of SO₂ and NO₂ column density in the North China Plain and its impact on the Beijing region under different wind fields during June and July in 2013. High SO₂ and NO₂ concentration values around Shijiazhuang, Baoding and Jinan areas are observed simultaneously, indicating that there are industrial emission sources in these areas. Average values of SO₂ and NO₂ around the Shijiazhuang area on June 11th are 1.29×10^{17} molecule·cm⁻² and 3.59×10^{16} molecule·cm⁻², respectively, which are 3.8 times and 3.6 times of the average in low concentration area respectively. Shijiazhuang–Baoding–Beijing direction can be a transportation pathway in steady south–west wind field, and the conclusion is verified by the Hysplit model. NO₂ column density obtained by mobile DOAS is compared with that by ozone monitoring instrument(OMI), and the good agreement is found. The satellite observation also proves existence of the transportation pathway in south wind field. The experimental results show that mobile DOAS plays an important role in detecting emission sources, rapidly obtaining regional

收稿日期: 2015-09-16; 收到修改稿日期: 2015-12-07

基金项目: 国家自然科学基金(41275038, 61275151)、国家 863 计划(2014AA06A511, 2014AA06A508)、安徽省科技攻关计划(1301022083)、环保公益性项目(201409006)、安徽省自然科学基金(1308085QF124)

作者简介: 牟福生(1987—), 男, 博士研究生, 主要从事被动差分吸收光谱技术方面的研究。E-mail: fsmou@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

distribution of air pollutants and validating satellite data.

Key words atmospheric optics; mobile differential optical absorption spectroscopy; vertical column density; North China Plain; SO₂; NO₂

OCIS codes 010.1290; 120.0280; 300.6540; 320.7140

1 引 言

随着中国工业快速发展和交通排放大量增加,大气中污染物浓度明显上升,从而引起空气质量下降,严重影响了人类的正常生活。华北平原(NCP)位于中国中东部,该地区的空气质量及其对周边地区特别是对首都北京的影响日益成为世界环境问题的研究热点。2013年1月华北地区出现了严重的雾霾天气,持续时间长,影响范围广,对生态环境和人类健康都产生了严重影响。因此掌握该地区大气污染物的排放特征和时空分布,对研究该地区的污染物水平分布及输送、卫星产品校验都具有十分重要的意义。

目前对华北平原污染物的测量方法主要有统计分析、卫星观测、模型计算、站点点式仪器等。统计分析一般是基于气象站历史资料和激光雷达资料等进行分析,可以研究统计规律但无法获取精确结果^[1];卫星观测像元覆盖面积大,空间分辨率达不到观测要求[如臭氧检测仪(OMI)的空间分辨率为13 km×24 km]且观测结果受云层影响较大^[2-4];模型计算是一种理论研究,需要准确的先验知识,而且研究结果可能和实际情况有差异^[5-6];地面站点只能获取小范围的污染分布^[7-9],不能获取大尺度观测结果和整层大气信息。2009年Wang等^[10]利用车载移动实验室对奥运期间的地面污染气体进行监测,但没有获取污染气体在整层大气中的信息。近年来,基于车载平台的差分光学吸收光谱(DOAS)技术在污染物的分布探测方面得到广泛应用,其作为一种光学遥测技术在污染物空间分布监测中具有实时、快速的优势。Johansson等^[11]利用车载DOAS系统测量了北京地区污染源SO₂和NO₂的排放以及墨西哥城NO₂和甲醛(HCHO)的排放^[12],吴丰成等^[13]于2010年在广州亚运会期间利用车载DOAS测量了广州地区SO₂和NO₂的排放,Wanger等^[14]利用车载DOAS获取了对流层痕量气体浓度。

本文利用车载DOAS技术对华北平原的大气污染进行了观测,基于走航观测结果研究了夏季测量路径上的NO₂和SO₂柱浓度空间分布特征,分析了不同风场下华北平原污染物对北京地区的影响,并将车载DOAS观测结果和OMI卫星结果进行了对比验证,结果显示两者具有较好的一致性。

2 车载 DOAS 原理和装置

2.1 车载 DOAS 测量原理

车载DOAS技术以被动差分吸收光谱为核心,可同时获取多种气体的整层垂直柱浓度。太阳光进入大气层后,传输时受到空气的吸收和散射影响将发生变化,结合Lambert-Beer定律可得

$$\ln \left[\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \right] = - \sum_j \sigma_j(\lambda) D_{sc,j}, \quad (1)$$

式中 $I(\lambda)$ 为测量光谱, $I_0(\lambda)$ 为参考谱, $\sigma_j(\lambda)$ 表示第 j 种气体的窄带吸收截面, $D_{sc,j} = \int c_j(s) ds$,表示第 j 种气体的斜柱浓度(SCD, D_{sc}), $\ln \left[\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \right]$ 为差分光学厚度。对吸收截面与差分光学厚度进行最小二乘拟合即可获得气体的斜柱浓度。车载DOAS测量时段一般选择正午前后,因此可将 D_{sc} 近似为对流层垂直柱浓度(VCD, D_{vc})^[13]。

2.2 车载 DOAS 实验装置

DOAS系统主要由望远镜、光纤、光谱仪、全球定位系统(GPS)和计算机等组成^[13]。望远镜采集的入射光经光纤耦合到小型CCD光谱仪,光谱仪采集光谱并送入计算机进行处理。整套系统配备了GPS装置,用来记录位置、时间及车速等信息。系统采用的微型紫外光谱仪波长范围为290~420 nm,分辨率约为0.6 nm。

3 数据处理和分析

2013年6月至7月在华北地区开展走航观测,测量路线如图1所示。实验期间一共进行了5圈观测,每圈5天左右,其中第3圈因仪器故障只进行了3天观测,第5圈因天气原因测量数据不可用。



图1 华北平原测量路线示意图

Fig.1 Sketch map of mobile measurement route in NCP

3.1 光谱反演

根据上述处理方法,选取正午前后相对清洁的大气条件下的测量谱作为参考谱,对测量光谱进行处理得到 SO_2 和 NO_2 的柱浓度,反演设置如表1所示。2013年6月25日13:12测量的一条光谱的反演示例如图2所示,其中黑色细线为经过处理后的差分吸收截面,红色粗线为拟合得到的差分吸收结构。拟合残差主要来自噪声和未知气体的吸收。

表1 SO_2 和 NO_2 反演中的设置

Table 1 Setting used for SO_2 and NO_2 DOAS retrieval

| Parameter | Data source | Fitting interval | |
|----------------------|--|-----------------------------|-----------------------------|
| | | NO_2 338~370 nm | SO_2 310~324 nm |
| $\text{NO}_2^{[15]}$ | Vandaele <i>et al.</i> (1998) 220 K, 294 K | X | X (only 294 K) |
| $\text{SO}_2^{[16]}$ | Bogumil <i>et al.</i> (1994) 293 K | | X |
| $\text{O}_3^{[16]}$ | Bogumil <i>et al.</i> (2000) 223 K, 243 K | X (only 223 K) | X |
| $\text{HCHO}^{[17]}$ | Meller <i>et al.</i> (2000) 298 K | X | X |
| O_4 | Hermans <i>et al.</i> (2003) 296 K | X | X |
| ring ^[18] | From DOASIS software | X | X |
| polynomial degree | | 3 | 5 |
| intensity offset | | constant | constant |

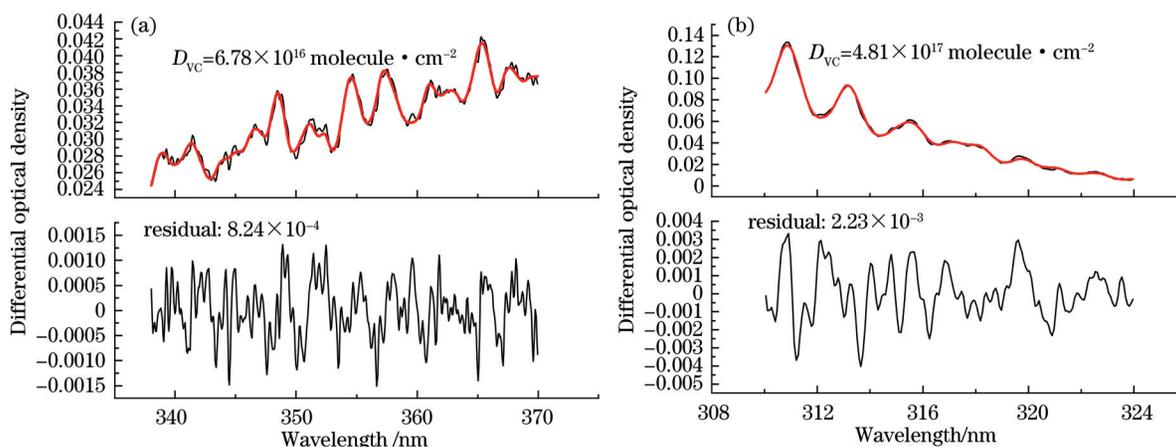


图2 2013年6月25日13:12车载DOAS测量光谱的反演示例。(a) NO_2 ; (b) SO_2

Fig.2 Retrieval examples of measured spectra at 13:12 on June 25th, 2013. (a) NO_2 ; (b) SO_2

3.2 平流层 NO_2 浓度变化修正

一天中太阳天顶角变化测量光谱的反演结果会受到平流层中 NO_2 的影响,因此需要进行修正^[14]。本文采用最小值线性回归法对平流层部分进行修正,通过对低值区域进行一元线性拟合得到平流层信号随太阳

高度角变化的函数关系式,进而可以计算出任意时刻的平流层柱浓度变化并进行修正,图3为6月25日石家庄—德州测量结果的修正示例。

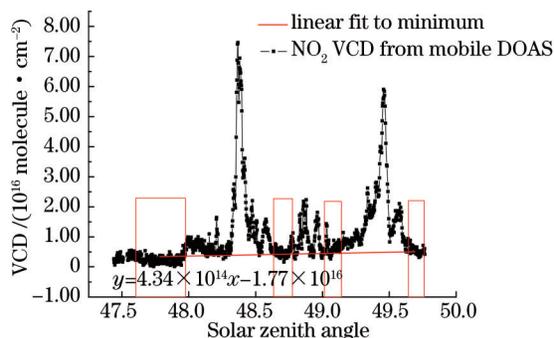


图3 平流层NO₂柱浓度随太阳天顶角的日变化

Fig.3 Diurnal variation instratospheric NO₂ column density with the change of solar zenith angle

3.3 柱浓度空间分布和输送通道分析

此次走航观测获取的测量路径上的SO₂和NO₂柱浓度分布情况如图4所示,可以看到在保定、石家庄和济南附近多次同时观测到SO₂和NO₂高值,因此可以推断保定、石家庄和济南附近存在工业排放源。其中石家庄附近(I)的SO₂和NO₂柱浓度均值分别为 1.29×10^{17} molecule · cm⁻²和 3.59×10^{16} molecule · cm⁻²,分别是低值区域(II)的3.8倍和3.6倍。工业排放会导致NO₂和SO₂同时高值,而交通排放会导致NO₂和CO浓度增加,因此CO浓度可作为交通排放水平高低的标志^[11]。6月11日北京地区(III)在SO₂低值时同时观测到NO₂和CO高值(图5),因此可以推断当天北京地区观测到的NO₂高值主要由交通排放所致。

为研究不同风场下排放源对北京地区的影响,对不同风场下测量路径上的SO₂和NO₂柱浓度分布进行分析,并将SO₂作为示踪气体研究输送。结果表明偏南风场(6月11日至15日和6月24日至26日)下,石家庄—保定—北京方向观测到SO₂浓度高值,而偏北风场(6月11日至17日和7月2日至6日)下该方向的SO₂浓度较低,表明石家庄—保定—北京方向在偏南风场下会形成一条污染物输送通道。

3.4 结合Hysplit模型对输送通道的分析

为更准确地研究排放源对北京地区的输送影响,选取Hysplit风场轨迹模型对排放源高值进行轨迹分析。对第一圈和第三圈石家庄附近高值作风场前向轨迹,如图6(a)所示,发现6月11日在石家庄—保定之间风向从偏南风场转为西北风场,污染气体在向北输送一段距离后转向东南方向,因此远离石家庄后车载DOAS测量的SO₂浓度迅速下降,没有对保定以北的区域产生影响。6月24日(图4)在北京—保定—石家庄测量路径上发现了连续高值,图6(b)的前向轨迹分析表明该路径当天以西南风场为主,在西南风场下石家庄高值向北输送并产生连续高值区域。所以在稳定西南风场下石家庄—保定—北京方向将成为一条区域性输送通道。基于风场统计结果的研究显示在西南风场下会形成北京边界层西南路径输送通道(太行山前西南风带)^[1],模型分析结果表明北京地区外来硫沉降物中70%来自河北省(主要为保定和石家庄)^[5],这也验证了车载DOAS分析结果的正确性。

3.5 与卫星结果的对比

选取前两圈中第一天和第二天的OMI对流层NO₂柱浓度和车载DOAS观测结果进行对比,两者具有较好的一致性,如图7所示。在不同风场下卫星和车载DOAS都观测到石家庄区域高值,证明石家庄地区存在排放源。在南风风场(6月11日)下沿测量路径靠近石家庄时卫星测量污染物浓度增大,在北风风场(6月17日)影响下测量路径的整体浓度较低,也表明污染气体在南风影响下向北输送,在偏北风场时对北京地区影响较小,进一步验证了输送通道的存在。另外可以注意到在济南和德州之间,卫星观测结果中没有车载DOAS测到的污染高值,这主要是因为卫星像元格点较大(13 km × 24 km),空间分辨率较低。

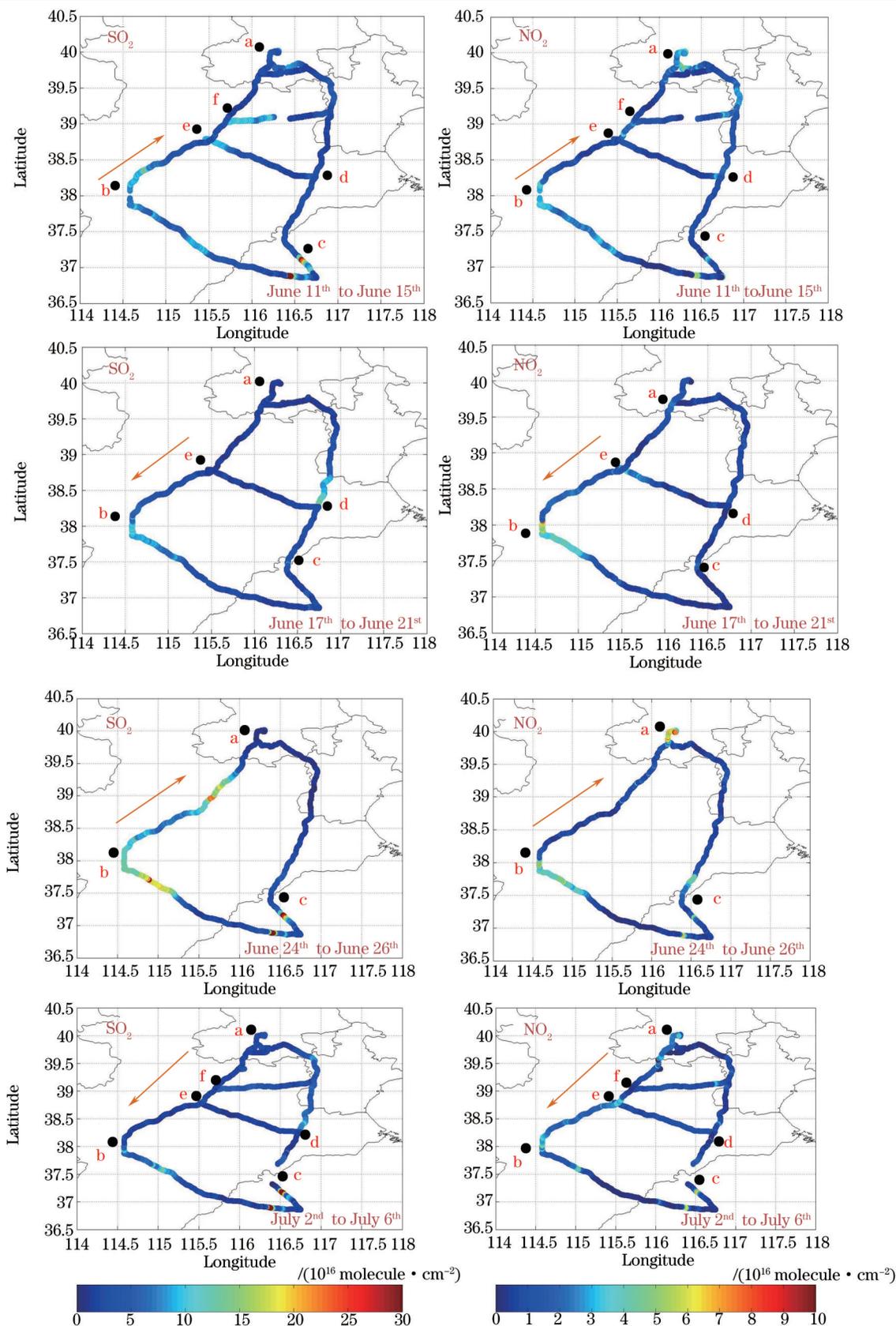


图 4 不同风场下华北平原的SO₂和NO₂柱浓度分布(箭头为平均风向)。

(a) 北京; (b) 石家庄; (c) 德州; (d) 沧州; (e) 保定; (f) 涿州

Fig.4 Vertical column density distributions of SO₂ and NO₂ under different wind directions (arrows indicate the average wind direction).

(a) Beijing; (b) Shijiazhuang; (c) Dezhou; (d) Cangzhou; (e) Baoding; (f) Zhuozhou

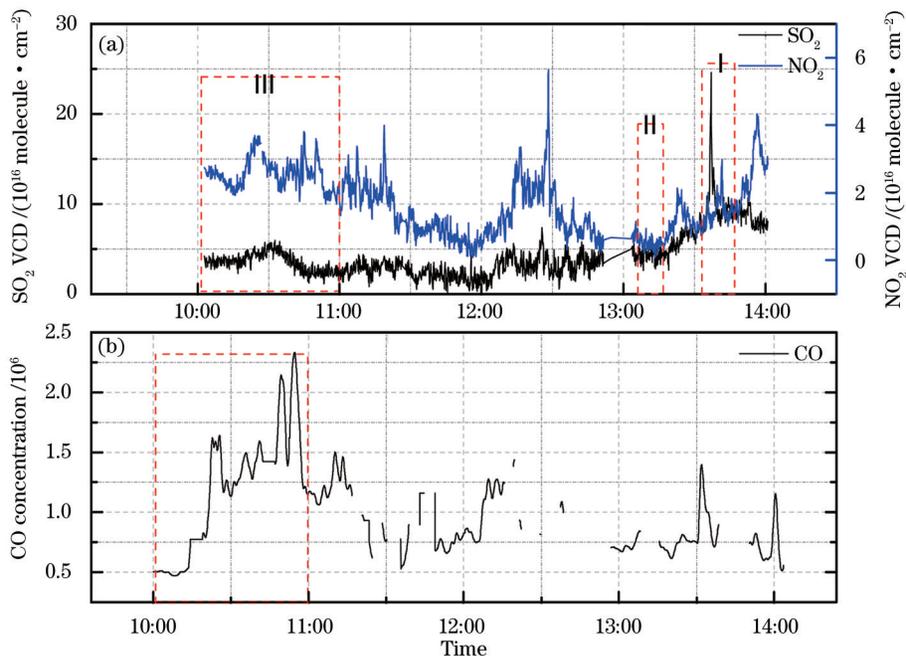


图5 6月11日北京-石家庄测量路径的污染物浓度。(a) 车载 DOAS 获取的 SO₂ 和 NO₂ 柱浓度; (b) 地面点式仪器获取的 CO 浓度
Fig.5 Pollutant concentration measuring path in Beijing to Shijiazhuang on June 11th. (a) SO₂ and NO₂ vertical column density obtained by mobile DOAS; (b) CO concentration obtained by surface data

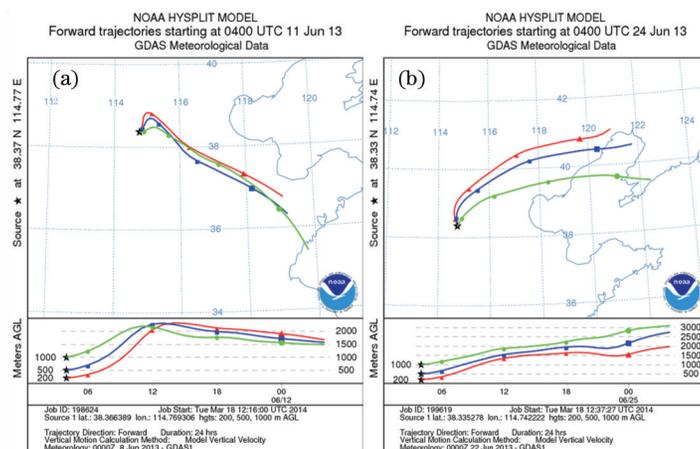


图6 石家庄 SO₂ 浓度高值在南风风场下的前向风场轨迹

Fig.6 Forward wind trajectories of SO₂ high concentration values in Shijiazhuang in the south wind field

4 结 论

2013年6月至7月利用车载 DOAS 在华北平原开展了大范围的走航观测, 获取了不同风场下 SO₂ 和 NO₂ 的空间分布特征, 结合 Hysplit 风场轨迹模型研究了华北平原污染对北京地区的输送, 并将车载 DOAS 结果和卫星结果进行了对比验证, 得到如下结论。

1) 南北两种风场下在石家庄和济南地区同时观测到 SO₂ 和 NO₂ 高值, 说明这些区域存在工业排放源, 其中石家庄附近 SO₂ 和 NO₂ 柱浓度均值分别为 1.29×10^{17} molecule · cm⁻² 和 3.59×10^{16} molecule · cm⁻², 分别为低值区域均值的 3.8 倍和 3.6 倍。在偏南风场下观测到北京地区 SO₂ 浓度较低时出现 NO₂ 和 CO 高值, 该 NO₂ 浓度高值是由城市交通排放造成的。

2) 不同风场下车载 DOAS 观测结果表明石家庄—保定—北京方向在稳定偏南风场下存在一条污染物输送通道。利用 Hysplit 风场轨迹模型获取的排放源前向轨迹和车载 DOAS 观测结果相符, 进一步验证了输送

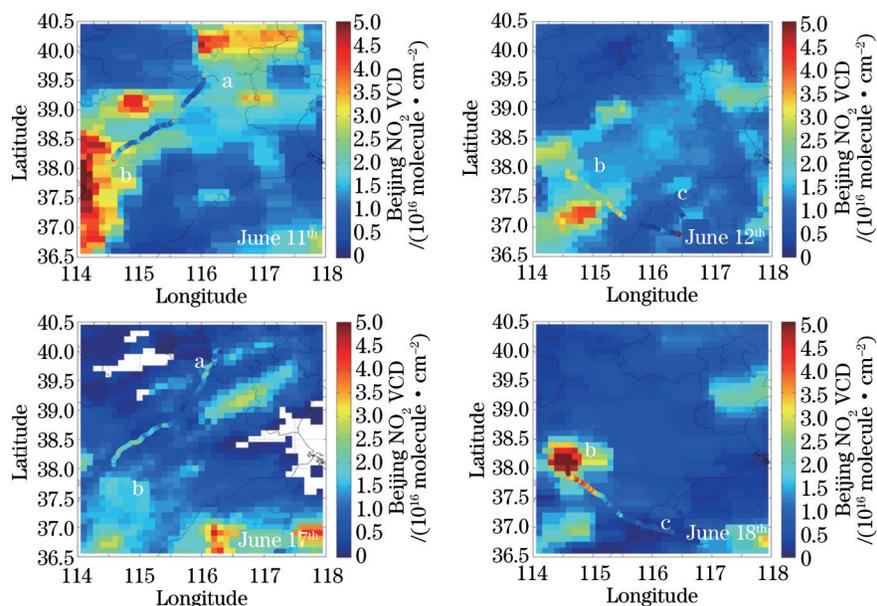


图7 车载 DOAS 和 OMI 观测的 NO_2 柱浓度对比(卫星格点为 $0.1^\circ \times 0.1^\circ$)

Fig.7 Comparison of NO_2 vertical column density measured by mobile DOAS and OMI (the grid resolution of satellite is $0.1^\circ \times 0.1^\circ$) 通道的存在。

3) 将车载 DOAS 测量的 NO_2 柱浓度和卫星结果进行对比,发现两者具有较好的一致性。卫星观测到南风风场下靠近石家庄和保定区域 NO_2 浓度升高,北风风场下石家庄—保定—北京方向没有明显高值,验证了污染气体输送通道的存在。

4) 车载 DOAS 作为一种光学遥感方法,具有较高的时空分辨率,能够快速获取污染源分布,并且能够从大尺度上获取区域污染气体柱浓度分布信息。因此,车载 DOAS 是区域污染气体测量及输送研究的一种有效技术手段。

参 考 文 献

- 1 Su Fuqing, Gao Qingxian, Zhang Zhigang, *et al.*. Transport pathways of pollutants from outside in atmosphere boundary layer[J]. Research of Environmental Sciences, 2004, 17(1): 27-29.
苏福庆, 高庆先, 张志刚, 等. 北京边界层外来污染物输送通道[J]. 环境科学研究, 2004, 17(1): 27-29.
- 2 Irie H, Kanaya Y, Akimoto H, *et al.*. Validation of OMI tropospheric NO_2 column data using MAX-DOAS measurements deep inside the North China Plain in June 2006: Mount Tai experiment 2006[J]. Atmos Chem Phys, 2008, 8(22): 6577-6586.
- 3 Wang Yueqi, Jiang Hong, Zhang Xiuying. Temporal-spatial distribution of tropospheric NO_2 in China using OMI satellite remote sensing data[J]. Research of Environmental Sciences, 2009, 22(8): 932-937.
王跃启, 江 洪, 张秀英. 基于 OMI 卫星遥感数据的中国对流层 NO_2 时空分布[J]. 环境科学研究, 2009, 22(8): 932-937.
- 4 Li Lingjun, Wang Ying. The characterization of NO_2 pollution in Beijing based on satellite and conventional observation data[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2011, 31(12): 2762-2768.
李令军, 王 英. 基于卫星遥感与地面监测分析北京大气 NO_2 污染特征[J]. 环境科学学报, 2011, 31(12): 2762-2768.
- 5 Yan Peng, Huang Jian. A preliminary study of effects of surrounding sources on surface SO_2 in Beijing[J]. 2002, 13(s): 144-152.
颜 鹏, 黄 建. 周边地区对北京地面 SO_2 影响的初步研究[J]. 应用气象学报, 2002, 13(s): 144-152.
- 6 Zhang Zhigang, Gao Qingxian, Han Xueqin, *et al.*. The study of pollutant transport between the cities in North China[J]. Research of Environmental Sciences, 2004, 17(1): 14-20.
张志刚, 高庆先, 韩雪琴, 等. 中国华北区域城市间污染物输送研究[J]. 环境科学研究, 2004, 17(1): 14-20.
- 7 Xu W Y, Zhao C S, Ran L. Characteristics of pollutants and their correlation to meteorological conditions at a suburban site in the North China Plain[J]. Atmos Chem Phys, 2011, 11(9): 4353-4369.
- 8 Wang Ting, Wang Pucui, Yu Huan, *et al.*. Analysis of the characteristics of tropospheric NO_2 in Xianghe based on MAX-DOAS measurement[J]. Climatic and Environmental Research, 2014, 19(1): 51-60.

- 王 婷, 王普才, 余 环, 等. 华北地区香河站对流层 NO₂ 的 MAX-DOAS 光谱仪观测及变化特征分析[J]. 气候与环境研究, 2014, 19(1): 51-60.
- 9 Wu Dan, Xin Jinyuan, Sun Yang. Change and analysis of background concentration of air pollutants in North China during 2008 Olympic Games[J]. Environmental Science, 2010, 31(5): 1130-1138.
- 吴 丹, 辛金元, 孙 杨. 2008 年奥运期间华北区域大气污染物本底浓度变化与分析[J]. 环境科学, 2010, 31(5): 1130-1138.
- 10 Wang M, Zhu T, Zheng J, *et al.*. Use of a mobile laboratory to evaluate changes in on-road air pollutants during the Beijing 2008 summer Olympics[J]. Atmos Chem Phys, 2009, 9(21): 8247-8263.
- 11 Johansson M, Bo G, Yu T, *et al.*. Quantification of total emission of air pollutants from Beijing using mobile mini-DOAS[J]. Atmospheric Environment, 2008, 42(29): 6926-6933.
- 12 Johansson M, Rivera C, Foy B, *et al.*. Mobile mini-DOAS measurement of the outflow of NO₂ and HCHO from Mexico City[J]. Atmos Chem Phys, 2009, 9(15): 5647-5653.
- 13 Wu F C, Xie P H, Li S, *et al.*. Observations of SO₂ and NO₂ by mobile DOAS in the Guangzhou eastern area during the Asian Games 2010 [J]. Atmos Meas Technol, 2013, 6(9): 261-301.
- 14 Heue K P, Richter A, Bruns M, *et al.*. Validation of SCIAMACHY tropospheric NO₂-columns with AMAXDOAS measurements[J]. Atmos Chem Phys, 2005, 5(S1): 1039-1051.
- 15 Vandaele A C, Hermans C, Simon P C, *et al.*. Measurements of the NO₂ absorption cross-sections from 42000 cm⁻¹ to 10000 cm⁻¹ (238-1000 nm) at 220 K and 294 K[J]. J Quant Spectrosc Radiat Transfer, 1998, 59(3-5): 171-184 .
- 16 Bogumil K, Orphal J, Homann T, *et al.*. Measurements of molecular absorption spectra with the SCIAMACHY pre-flight model: Instrument characterization and reference data for atmospheric remote sensing in the 230-2380 nm region[J]. J Photochem Photobiol A: Chem, 2003, 157(2): 167-184.
- 17 Meller R, Moortgat G K. Temperature dependence of the absorption cross sections of formaldehyde between 223 and 323 K in the wavelength range 225-375 nm[J]. J Geophys Res D, 2000, 105(D6): 7089-7101.
- 18 Kraus S. DOASIS: A framework design for DOAS[D]. Germany: University of Mannheim, 2006.

栏目编辑: 史 敏