

·封面文章·

# 环境监测领域中光谱学技术进展

刘文清\*, 陈臻懿\*\*, 刘建国, 谢品华, 张天舒, 赵南京, 司福祺, 胡仁志, 殷高方

中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031

**摘要** 环境的变化不但影响着现在和未来的世界,而且一直是国际科学前沿关注的热点。环境问题的解决离不开先进的监测技术和手段。环境光谱学监测技术利用光学中的吸收、发射、散射以及大气辐射传输等方法,通过建立特征因子指纹光谱数据库和定量解析算法,获取污染物的特性,可用于空气质量、固定和流动污染源自动监测,具有实时快速、高灵敏、监测范围广等优势,是当今国际环境监测的发展方向 and 主导技术。目前形成了以激光雷达技术、差分光学吸收光谱学技术、可调谐二极管激光光谱学技术、傅里叶变换红外光谱学技术等为主体的一系列环境监测技术及体系。基于这些技术和体系对监测信息的获取、传输和共享,为全社会提供了基础环境信息,同时也推动了基于监测数据的环境质量评价体系的发展,为我国的环境管理提供了科学依据。

**关键词** 光谱学; 环境光学; 实时立体监测

中图分类号 X831

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202040.0500001

## Advances with Respect to the Environmental Spectroscopy Monitoring Technology

Liu Wenqing\*, Chen Zhenyi\*\*, Liu Jianguo, Xie Pinhua, Zhang Tianshu, Zhao Nanjing, Si Fuqi, Hu Renzhi, Yin Gaofang

Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China

**Abstract** The environmental changes occurring throughout the world have become the focus of global scientific research. The spectroscopic environmental monitoring technology can be used to obtain information about pollutants based on the optical absorption, emission, scattering, and atmospheric radiation transmission principles by establishing a characteristic factor fingerprint spectrum database and a quantitative analysis algorithm. Further, this technology can be applied to dynamically monitor the air quality as well as the fixed and mobile pollutant sources. The environmental spectroscopy monitoring technology, which can perform real-time and rapid monitoring at high sensitivities and large scales, has attracted considerable research attention. To date, several principal environmental monitoring technologies and systems have been established. These mainly include investigations and applications of the lidar technology, differential optical absorption spectroscopy, tunable diode laser spectroscopy, and Fourier-transform infrared spectroscopy. Based on these technologies and systems, the acquisition, transmission and sharing of monitoring information provides basic environmental information for the whole society, which promotes the development of the environmental quality assessment systems based on the monitoring data and provides the scientific basis for environmental management in China.

**Key words** spectroscopy; environmental optics; real-time stereo monitoring

**OCIS codes** 300.6170; 010.0280; 120.0280

## 1 引 言

目前,我国经济已由高速增长阶段转向高质量发展阶段,环境质量持续好转,环境污染治理阶段也成为从前集中解决大气、水体和土壤中普遍存在

的PM<sub>10</sub>、毒害化学品、重金属等问题,转换为解决突出问题(如挥发性有机物,臭氧)的窗口期。以大气污染为例,我国城市环境空气质量监测网已实现了包括SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>、O<sub>3</sub>和CO等6项监测指标的实时发布<sup>[1]</sup>。但大气环境监测仅靠这些地面

收稿日期: 2019-10-28; 修回日期: 2019-11-09; 录用日期: 2019-11-27

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFC0213100)、中国科学院青年创新促进会人才支撑计划(2017484)

\* E-mail: wqliu@aiofm.ac.cn; \*\* E-mail: zychen@aiofm.ac.cn

站还不够,如何以科学的方法、准确的数据表征我国当前环境质量现状和变化趋势、及时跟踪污染源变化、实现环境污染预警,采用先进环境监测技术监测环境变化是必然的选择。近年来,环境监测技术由局部监测、地面监测开始向全方位遥测相结合的方向发展,环境监测手段向物理、化学、光学、电子等技术综合应用的高技术领域发展。其中光谱技术因非接触、高灵敏、探测范围广等优点得到了广泛的应用,适用于区域、大中尺度、全球大气成分观测,具有常规方法不可替代的优越性<sup>[2-6]</sup>。本文对光谱技术在环境领域的运用和发展进行梳理,不仅可以深化对污染变化机理的认识,也可为污染防治提供科学依据和思路。

## 2 环境光谱技术的研究进展

### 2.1 大气环境光谱技术

#### 2.1.1 痕量气体

在 120 km 以下的高空中,除地球大气的主要成分—氮分子、氧分子和惰性气体外,大气中还存在着微量、痕量气体。这些痕量气体虽体积浓度小(不到万分之一),但能对全球大气环境及生态产生重大的影响,例如温室效应、光化学烟雾、臭氧层破坏等<sup>[7-9]</sup>。光学/光谱学方法利用光学中的吸收、发射、散射以及大气辐射传输等,通过建立特征因子指纹光谱数据库,基于定量解析算法获取痕量气体的特性,可用于空气质量、固定和流动污染源的自动监测。图 1 为部分痕量气体在紫外-可见波段的吸收光谱<sup>[10]</sup>。对于常规气体,目前的空气质量监测系统除采用单点测量外,主要利用各种光学技术路线:如针对 SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub> 及 THC、CH<sub>4</sub>、NMHC、BTX 等污染物,差分光学吸收光谱技术(Differential Optical Absorption Spectroscopy, DOAS)利用气体分子的吸收特性来鉴别成分,并根据窄带吸收强度反演出微量气体的浓度,该技术采样较传统的点式采样有较大的改善,有利于对空气质量的表征<sup>[11]</sup>;针对温室气体 CO<sub>2</sub>,光腔衰荡光谱技术(Cavity Ring-Down Spectroscopy, CRDS)利用相对较窄的吸收窗口,可以避免其他组分的干扰,实现较高精度检测<sup>[12]</sup>;针对光化学反应中起关键作用的 CO,利用可调谐半导体激光吸收光谱技术(Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, TDLAS)的波长调谐特性,用单一窄带的激光频率扫描通过气体分子的一条或者几条气体特征吸收线,获得被测气体的吸收光谱,实现 CO 的定性或定量分析<sup>[13]</sup>;或者利

用光声光谱技术,根据气体吸收-强度随时间变化的光束被加热时所引起的一系列声效应,来获得气体的浓度<sup>[14]</sup>。

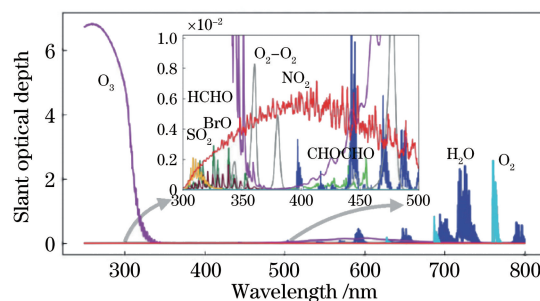


图 1 部分痕量气体吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectra of some trace gases

除常规污染气体,欧盟将乙醇、丙酮、甲醛等非常容易挥发同时又在工业排放中常见的气态污染物定义为挥发性有机物 VOCs (Volatile Organic Compounds)。VOCs 代表 300 多种不同的化合物,来源众多。其中,工业生产过程中多污染源、面源和无组织源的排放占据重要部分,而确定各种污染源(点、面源)的 VOCs 排放量是污染控制中的一个重要前提。测量 VOCs 的光谱学主要代表技术有傅里叶变换红外光谱技术。由于大气中大多数的微量、痕量气体都是红外活性气体,在 2~30 μm 红外波段范围内具有吸收和发射红外特征光谱的能力,这对于光谱测量非常有利,故使得傅里叶变换红外光谱在 VOCs 监测中应用前景非常广阔<sup>[15]</sup>。该技术基于对干涉后的红外光进行傅里叶变换,通过测量干涉图并对干涉图进行傅里叶积分变换获得光谱图,从而对各种形态的物质进行定性和定量分析。图 2 为傅里叶红外光谱技术在 2018 年外场测量的 VOCs 各污染物的浓度值。在实际运用中,通常将环境光谱和遥感技术结合应用,衍生出按工作方式划分的主动式遥感监测和被动式遥感监测,按遥感平台划分的地基遥感监测技术、机载遥感监测技术、球载遥感监测技术及星载遥感监测技术<sup>[16-19]</sup>。

#### 2.1.2 自由基

HO<sub>x</sub> (OH、HO<sub>2</sub>) 自由基是大气中最重要的氧化剂,对 HO<sub>x</sub> 自由基的准确测量是研究对流层大气氧化性的先决条件<sup>[20]</sup>。OH 可以与 CO、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、VOCs 等大多数痕量气体成分反应,影响对流层化合物寿命,是一次污染物去除和二次污染物生成的重要途径<sup>[21]</sup>。HO<sub>2</sub> 自由基是大气化学过程中重要的中间产物,众多二次污染物的形成都与其密切相关<sup>[22]</sup>。开展 HO<sub>x</sub> 自由基大气探测研究

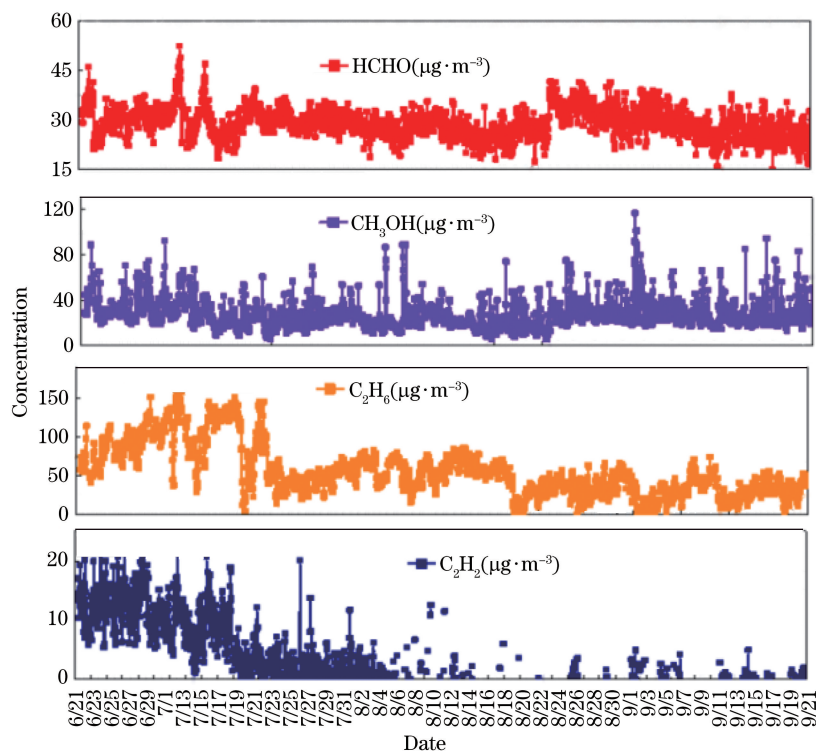


图 2 2018 年 FTIR 所测 VOCs 各污染物的浓度值

Fig. 2 VOCs concentration measured by FTIR in 2018

有助于了解复杂大气条件下自由基化学反应过程,从机理层面认识二次污染的成因。由于大气中的  $\text{HO}_x$  自由基浓度极低且时空变化剧烈,实现对它的准确定量测量具有较大的挑战性。目前  $\text{HO}_x$  自由基的探测技术主要包括差分吸收光谱技术、基体分离电子自旋共振技术 (Matrix Isolation and Electron Spin Resonance, MIESR)、化学离子化质谱法 (Chemical Ionization Mass spectrum, CIMS) 和气体扩张激光诱导荧光技术 (Fluorescence Assay by Gas Expansion, FAGE)<sup>[23-26]</sup>。差分吸收光谱技术基于朗伯-比尔吸收定律和 308 nm 左右的强离散型线性吸收光谱来判断 OH 自由基浓度,但灵敏度不高;基体分离电子自旋共振技术根据含有未成对电子的过氧自由基的顺磁性对其浓度进行测定,可以实现  $\text{HO}_2$  自由基的直接测量,但对样品采集时间和采集条件要求高,操作不便;化学离子化质谱法测量  $\text{HO}_x$  自由基选择性好、检测限低,但目前主要用于清洁地区过氧自由基的测量。相比之下,气体扩张激光诱导荧光技术利用 308 nm 激光将 OH 自由基激发至电子激发态,通过探测激发态 OH 自由基发出的荧光来确定大气中 OH 自由基的浓度;若要测量  $\text{HO}_2$  自由基,则需向转换装置中通入一定浓度的 NO 将  $\text{HO}_2$  自由基转化为 OH 自由基,再测 OH 自由基,该技术灵敏度较高。

图 3 和图 4 分别为气体扩张激光诱导荧光技术系统和 2018 年外场观测的  $\text{HO}_x$  自由基浓度数据。由于白天 OH 自由基的主要来源是臭氧光解,故而可同步测量臭氧的光解速率  $j(\text{O}^1\text{D})$ 。未来将进一步发展基于气体扩张激光诱导荧光技术的地基、机载、船载等多平台  $\text{HO}_x/\text{OH}/\text{RO}_x$  自由基探测系统,研究对象也逐渐过渡到自由基、反应中间体、反应参数和臭氧生成潜势的直接测量,逐步打破现有各种研究手段的界限,通过外场观测、烟雾箱模拟实验以及数值模拟,形成基于量化计算和数值模拟引导的外场反应动力学闭合研究。

### 2.1.3 颗粒物

颗粒物在大气中的垂直分布不均,且高空的垂直迁移会影响近地面的污染浓度<sup>[27]</sup>。因此,垂直结构的观测对于全面认识大气污染必不可少。激光雷达系统具有测量精度高,时空分辨能力强,测量范围大,监测实时、连续等优势。由于遥感的目标不一样导致要测量的辐射信号也不一样,故产生了各种不同种类的激光雷达。米散射激光雷达是应用最广、也是发展历史最悠久的一种激光雷达类型,其原理是利用气溶胶的后向米散射回波信号来探测气溶胶光学特性,如后向散射系数/消光系数的时空分布。这种激光雷达系统已被广泛应用到对流层和平流层气溶胶光学特性时空分

布及烟雾和工业尘埃的测量中,为研究颗粒物的扩散规律提供了有效的实验手段<sup>[28]</sup>。米散射雷达常采用 Nd:YAG 的二倍频激光输出的 532 nm 波段,因为背景光的影响,白天探测对流层中低层气溶胶的高度范围为从近地面到 15 km 高空,夜间的

探测范围可以扩展至平流层 30 km 高空。米散激光雷达发展早,技术成熟,相对于后来发展的拉曼雷达、差分吸收雷达,系统简单,现在已逐渐向小型化和产业化发展,在气候、环保、国防等领域具有广泛用途。



图 3 气体扩张激光诱导荧光技术系统(左上是整体,右上是采样口,右下是激光光源部分)

Fig. 3 FAGE system in a field campaign (upper left is the whole, upper right is the sampling port, lower right is the laser light source part)

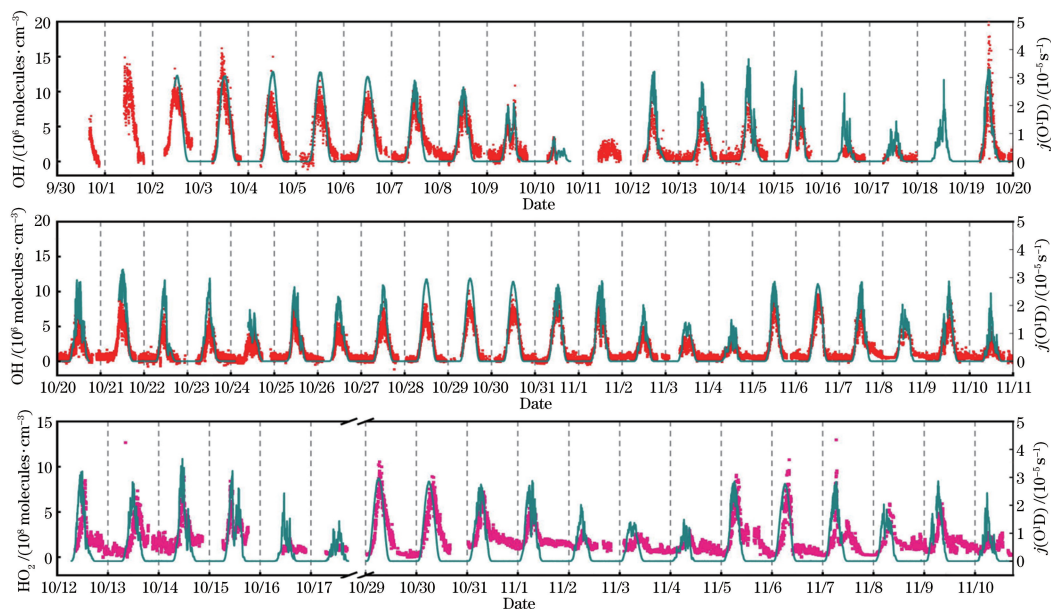


图 4 2018 年外场观测的  $\text{HO}_x$  自由基浓度数据

Fig. 4  $\text{HO}_x$  free radical concentration by FAGE in 2018

在 2017 年 9 月实施的“大气重污染成因与治理攻关项目(总理基金)”中,中国科学院安徽光学精密机械研究所联合国内其他院所高校在京津冀地区建立了 16 个地基立体观测站点,开展了基于激光雷达等仪器的颗粒物立体探测研究。图 5 为 2017 年 12 月 25—30 日激光雷达观测的一次污染过程。12 月 27 日下午京津冀地区污染物主要分

布在 1 km 以下,28 日高空 1 km 污染团与近地面污染物混合,污染过程持续,28 日夜间—29 日凌晨,混合层高度降低,局地污染加剧至 30 日,30 日下午混合层抬升,风速增大,扩散条件转好,污染现象消散。地基单点固定式激光雷达的长期观测,对于研究和统计分析一些重要大气成分的变化规律具有重要价值。但车载、船载和机载式的

可移动式平台,机动性强,更适合应急和特殊环境的观测,如机载式和船载式可以在海洋上空观测,其观测资料更能代表区域性大气成分的分布。总

之,多平台、多类型雷达的联合运用,在一些区域性乃至全球性大气辐射和环境研究的对比实验中发挥了重要作用。

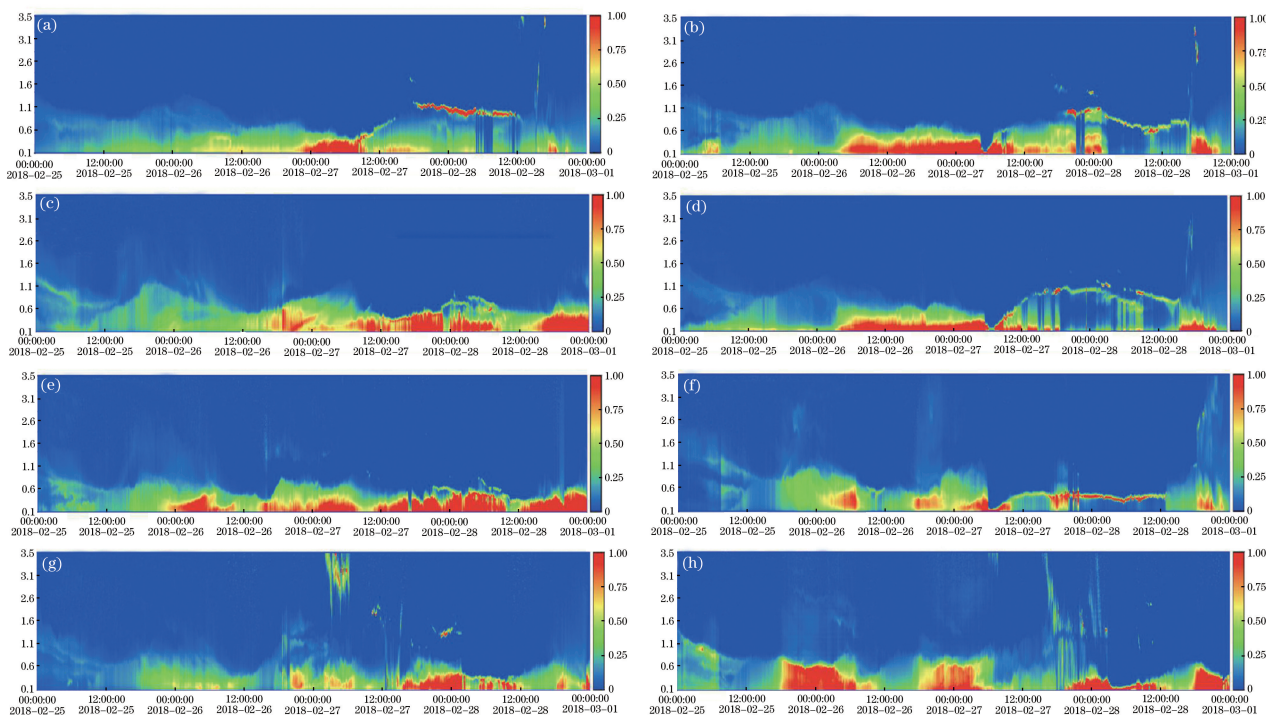


图 5 激光雷达探测颗粒物时空分布。(a)北京;(b)保定;(c)石家庄;(d)廊坊;(e)邢台;(f)沧州;(g)新乡;(h)济宁  
Fig. 5 Space-time distribution of particles detected by lidar. (a) Beijing; (b) Baodi; (c) Shijiazhuang; (d) Langfang; (e) Xingtai; (f) Cangzhou; (g) Xinxiang; (h) Jining

## 2.2 水环境光谱技术

水质恶化问题已成为困扰我国经济持续发展的主要环境问题之一<sup>[29]</sup>。目前,我国对地表水质的监测仍主要采用现场采样、离线分析的方法,不能提供有效的监测数据,由于国内外水质的差别,进口的连续在线监测仪器无法长期正常运行,需要发展适合国情的水污染减排和富营养化水质监测的连续在线监测技术与系统。激光、微处理机和电子技术的飞速发展,大大推动了荧光光谱技术的应用,促进了诸如发光二极管诱导荧光、激光诱导荧光遥测技术、三维荧光光谱技术等新方法、新技术的发展<sup>[30-31]</sup>。水体中多数有机污染物属于含荧光团的大分子有机物,在适当波长的激发光作用下会发射特征荧光光谱,据此可以利用激光诱导荧光技术实现对大面积水域有机物污染状况的遥测。在激光诱导荧光遥测系统外场测量水体有机污染物时,不论是特征荧光波段接收的光信号,还是拉曼散射光波段接收的光信号,都包含有环境光信号。由于环境光信号的随机变化特性,严重地影响了拉曼信号和荧光信号,通常采用软硬件结合的方式,即光

电倍增管双脉冲门控高压控制技术,来消除环境背景光对测量的影响。

2019年中国科学院安徽光学精密机械研究所自行研制的海洋生物要素在线监测仪在青岛南姜码头试验成功,获取了藻类群落结构、叶绿素浓度等数据以及典型海域生物要素分布特征,图6为其中获取的藻类浓度数据。

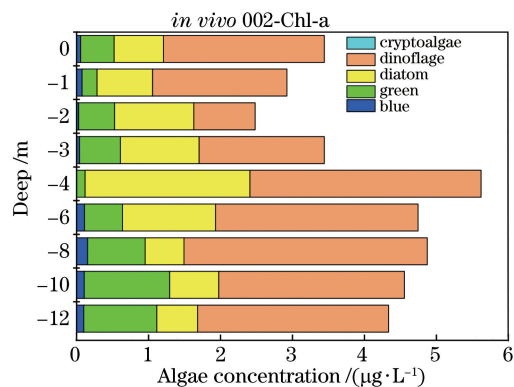


图 6 藻类浓度

Fig. 6 Algae concentration

## 2.3 土壤光谱监测技术

土壤污染会给生态环境、食品安全和人们生活

健康带来严重的威胁,土壤普查、污染场地修复以及精准农业的实施均需要土壤多参数现场快速检测设备<sup>[32]</sup>。目前土壤中氮磷钾、重金属和有机污染物的检测均需对土壤进行消解处理,然后再分别采用比色/分光光度法、原子吸收/发射光谱法和气相色谱/高效液相色谱法<sup>[33-34]</sup>。现场采样、实验室分析的方式,虽然在实验室中分析手段完备,但无法实现土壤环境的快速、现场分析,且分析程序复杂、耗时;样品的采集、预处理、储存、运输及测定都有严格的要求,易形成样品的二次污染,难以满足当前土壤环境质量管理需要。激光诱导荧光技术(Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)无需化学试剂及复杂的样品预处理,可实现土壤有机污染物的现场快速监测<sup>[35-36]</sup>。其原理是激光脉冲经反射镜转折、透镜组准直后经透镜聚焦,作用在土壤样品的表面,在样品表面产生等离子体,等离子体辐射出能够代表样品元素组成的谱线,传输至光谱仪进行分光,并由光谱仪内部的感光元件完成光谱的检测。光谱仪将光信号转化成电信号,数据处理系统可以根据特征谱线的强度与元素浓度之间的定量关系反演得到样品中重金属元素的浓度。该技术无需样品预处理,可同时测量多种元素,可有效检测土壤养分、重金属元素等,是当前的研究热点,也是现场检测技术的发展趋势。

不同类型的土壤中组成元素的含量具有较大的差异,即使是同一类型的土壤,其组成元素的含量也会存在微小的差异<sup>[37]</sup>。图7是褐土、潮土和砖红壤三类土壤在315~320 nm光谱范围内的特征谱线,其中褐土的Ca特征谱线最强,而砖红壤的Ti特征谱线强度最大。从这些土壤的LIBS光谱中可明显看出其元素含量的差异。

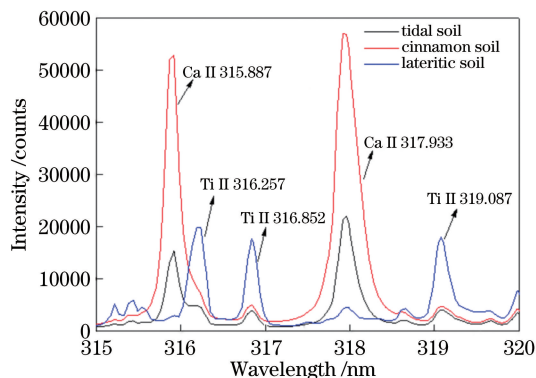


图7 不同土纲315~320 nm范围内的光谱

Fig. 7 Different soil types in the range of 315~320 nm spectrum

### 3 建 议

尽管光谱技术在环境领域中得到了越来越广泛的应用,但至今仍没有一种单一技术能满足污染物监测的多种要求,不同的监测技术和平台有着各自的优缺点。地基现场监测准确快速,但只是限于局地近地面;地基遥感可以获得整层柱浓度,但也只能观测某个地点;机载或球载可以机动准确获得垂直和水平分布,但测量频次受限;卫星遥感全球覆盖,但测量误差较大,观测时间受限。因此,发展多平台、多组分的环境监测技术才能满足环境污染极其变化的各种需求。此外,随着我国大气污染治理的不断深入,污染源的成因和结构也发生了显著性改变,需要基于前体物减排与PM<sub>2.5</sub>/O<sub>3</sub>的非线性响应机制以及费用-效益评估,构建大气PM<sub>2.5</sub>/O<sub>3</sub>协同优化控制新技术,提出我国防控PM<sub>2.5</sub>与O<sub>3</sub>污染协同优化调控策略;综合运用自由基、挥发性有机物、颗粒物、臭氧、活性含氮化合物等在线测量技术,构建大气污染超级观测站/观测平台和光化学污染观测网,拓展我国大气自由基化学研究的深度和广度;发展环境优先污染物的多平台、高灵敏度痕量检测仪器,通过环境多要素监测数据的深度挖掘和大数据分析,研究流域、区域污染源与环境质量的关系;利用遥感、人工智能、“互联网+”等手段,实现对大气、水和土壤物理、化学和生物学性质的高精度、智能化、多功能监测和大数据综合分析,构建新型的生物地球化学模型,预测高强度人为活动影响下环境综合属性的演变机制和动态规律,使我国的环境管理不断地向精细化、精准化转变。

### 参 考 文 献

- [1] China National Environmental Monitoring Centre. Real time data [EB/OL]. [2019-10-27]. <http://www.cnemc.cn/sss/>.  
中国环境监测总站. 实时数据[EB/OL]. [2019-10-27]. <http://www.cnemc.cn/sss/>.
- [2] Xiao J F, Chevallier F, Gomez C, et al. Remote sensing of the terrestrial carbon cycle: a review of advances over 50 years [J]. *Remote Sensing of Environment*, 2019, 233: 111383.
- [3] de Oliveira A M, Souza C T, de Oliveira N P M, et al. Analysis of atmospheric aerosol optical properties in the northeast Brazilian atmosphere with remote sensing data from MODIS and CALIOP/CALIPSO satellites, AERONET photometers and a ground-based lidar[J]. *Atmosphere*, 2019, 10(10):

- 594.
- [4] Whiteman D N. Examination of the traditional Raman lidar technique I evaluating the temperature-dependent lidar equations[J]. *Applied Optics*, 2003, 42(15): 2571-2592.
- [5] Frankenberg C, O'Dell C, Guanter L, et al. Remote sensing of near-infrared chlorophyll fluorescence from space in scattering atmospheres: implications for its retrieval and interferences with atmospheric CO<sub>2</sub> retrievals [ J ]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2012, 5(8): 2081-2094.
- [6] Seinfeld J H, Pandis S N. *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change* [M]. USA: John Wiley & Sons, 2016.
- [7] Hong Q Q, Liu C, Chan K L, et al. Ship-based MAX-DOAS measurements of tropospheric NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, and HCHO distribution along the Yangtze River [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, 18(8): 5931-5951.
- [8] Shen X C, Ye S B, Xu L, et al. Study on baseline correction methods for the Fourier transform infrared spectra with different signal-to-noise ratios [J]. *Applied Optics*, 2018, 57(20): 5794-5799.
- [9] Tan W, Zhao S H, Liu C, et al. Estimation of winter time NO<sub>x</sub> emissions in Hefei, a typical inland city of China, using mobile MAX-DOAS observations [J]. *Atmospheric Environment*, 2019, 200: 228-242.
- [10] Abad G G, Souri A H, Bak J, et al. Five decades observing Earth's atmospheric trace gases using ultraviolet and visible backscatter solar radiation from space[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2019, 238: 106478.
- [11] Yang T P, Si F Q, Luo Y H, et al. Source contribution analysis of tropospheric NO<sub>2</sub> based on two-dimensional MAX-DOAS measurements [J]. *Atmospheric Environment*, 2019, 210: 186-197.
- [12] Čermák P, Karlovets E V, Mondelain D, et al. High sensitivity CRDS of CO<sub>2</sub> in the 1.74 μm transparency window. A validation test for the spectroscopic databases[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2018, 207: 95-103.
- [13] Shao L G, Fang B, Zheng F, et al. Simultaneous detection of atmospheric CO and CH<sub>4</sub> based on TDLAS using a single 2.3 μm DFB laser [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2019, 222: 117118.
- [14] Pushkarsky M B, Webber M E, Baghdassarian O, et al. Laser-based photoacoustic ammonia sensors for industrial applications[J]. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 2002, 75(2/3): 391-396.
- [15] Liu Z M, Li H P, Zhang Y G, et al. Algorithm of molecular standard absorption cross-section in HITRAN database for atmospheric monitoring by FTIR spectrometry [J]. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 2012, 29(1): 39-46. 刘志明, 李海平, 张玉广, 等. 应用于 FTIR 气体监测的 HITRAN 数据库分子标准吸收截面计算方法研究[J]. *光谱实验室*, 2012, 29(1): 39-46.
- [16] Prasad P, Raman M, Ratnam M, et al. Nocturnal, seasonal and intra-annual variability of tropospheric aerosols observed using ground-based and space-borne lidars over a tropical location of India [J]. *Atmospheric Environment*, 2019, 213: 185-198.
- [17] Bohlmann S, Baars H, Radenz M, et al. Ship-borne aerosol profiling with lidar over the Atlantic Ocean: from pure marine conditions to complex dust-smoke mixtures[J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2018, 18(13): 9661-9679.
- [18] Popovici I E, Goloub P, Podvin T, et al. Description and applications of a mobile system performing on-road aerosol remote sensing and *in situ* measurements [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2018, 11(8): 4671-4691.
- [19] Mallik C, Tomsche L, Bourtsoukidis E, et al. Oxidation processes in the eastern Mediterranean atmosphere: evidence from the modelling of HO<sub>x</sub> measurements over Cyprus [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, 18(14): 10825-10847.
- [20] Berresheim H, Plass-Dülmer C, Elste T, et al. OH in the coastal boundary layer of Crete during MINOS: measurements and relationship with ozone photolysis [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2003, 3(3): 639-649.
- [21] Winiberg F A F, Smith S C, Bejan I, et al. Pressure-dependent calibration of the OH and HO<sub>2</sub> channels of a FAGE HO<sub>x</sub> instrument using the highly instrumented reactor for atmospheric chemistry (HIRAC) [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2015, 8(2): 523-540.
- [22] Li X Q, Lu K D, Wei Y J, et al. Technique progress and chemical mechanism research of tropospheric Peroxy radical in field measurement[J]. *Progress in Chemistry*, 2014, 26(4): 682-694. 李晓倩, 陆克定, 魏永杰, 等. 对流层大气过氧自由基实地测量的技术进展及其在化学机理研究中的应用[J]. *化学进展*, 2014, 26(4): 682-694.
- [23] Kukui A, Ancellet G, Le Bras G. Chemical ionisation mass spectrometer for measurements of OH and Peroxy radical concentrations in moderately polluted atmospheres [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2008, 61(2): 133-154.

- [24] Fuchs H, Dorn H P, Bachner M, et al. Comparison of OH concentration measurements by DOAS and LIF during SAPHIR chamber experiments at high OH reactivity and low NO concentration [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2012, 5(7): 1611-1626.
- [25] Mao J, Ren X, Zhang L, et al. Insights into hydroxyl measurements and atmospheric oxidation in a California forest [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, 12(17): 8009-8020.
- [26] Paton-Walsh C, Guérette É A, Kubistin D, et al. The MUMBA campaign: measurements of urban, marine and biogenic air [J]. *Earth System Science Data*, 2017, 9(1): 349-362.
- [27] Chen Z Y, Schofield R, Rayner P, et al. Characterization of aerosols over the Great Barrier Reef: the influence of transported continental sources [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 690: 426-437.
- [28] Ferrero E, Alessandrini S, Anderson B, et al. Lagrangian simulation of smoke plume from fire and validation using ground-based lidar and aircraft measurements [J]. *Atmospheric Environment*, 2019, 213: 659-674.
- [29] Li J, See K F, Chi J. Water resources and water pollution emissions in China's industrial sector: a green-biased technological progress analysis [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 229: 1412-1426.
- [30] Wang Y, Zhao N J, Ma M J, et al. Chromium detection in water enriched with graphite based on laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Laser Technology*, 2013, 37(6): 808-811.  
王寅, 赵南京, 马明俊, 等. 石墨富集方式下水中 Cr 元素的 LIBS 检测 [J]. *激光技术*, 2013, 37(6): 808-811.
- [31] Sorensen J P R, Vivanco A, Ascott M J, et al. Online fluorescence spectroscopy for the real-time evaluation of the microbial quality of drinking water [J]. *Water Research*, 2018, 137: 301-309.
- [32] Chen W P, Xie T, Li X N, et al. Thinking of construction of soil pollution prevention and control technology system in China [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2018, 55(3): 557-568.  
陈卫平, 谢天, 李笑诺, 等. 中国土壤污染防治技术体系建设思考 [J]. *土壤学报*, 2018, 55(3): 557-568.
- [33] Liu F Z, Li Y J. Soil monitoring and analysis technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2015: 89-99.  
刘凤枝, 李玉浸. 土壤监测分析技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2015: 89-99.
- [34] Cardelli R, Becagli M, Marchini F, et al. Biochar impact on the estimation of the colorimetric-based enzymatic assays of soil [J]. *Soil Use and Management*, 2019, 35(3): 478-481.
- [35] Senesi G S, Senesi N. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) to measure quantitatively soil carbon with emphasis on soil organic carbon. A review [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2016, 938: 7-17.
- [36] Nguyen H V M, Moon S J, Choi J H. Improving the application of laser-induced breakdown spectroscopy for the determination of total carbon in soils [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2015, 187(2): 28.
- [37] Meng D S, Zhao N J, Ma M J, et al. Rapid soil classification with laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2017, 37(1): 241-246.  
孟德硕, 赵南京, 马明俊, 等. 基于激光诱导击穿光谱技术的土壤快速分类方法研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2017, 37(1): 241-246.