

# 基于机载与车载差分吸收光谱技术同步观测的污染源 NO<sub>x</sub>排放通量的分析

杨东上<sup>1,2</sup>, 曾议<sup>1\*</sup>, 奚亮<sup>1,2</sup>, 周海金<sup>1</sup>, 邱晓晗<sup>1</sup>, 罗宇涵<sup>1</sup>, 司福祺<sup>1</sup>, 刘文清<sup>1</sup>

<sup>1</sup>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;

<sup>2</sup>中国科学技术大学, 安徽 合肥 230026

**摘要** 研究一种基于机载和车载被动差分吸收光谱(DOAS)技术测量大气污染气体排放通量的光学遥测方法。利用机载成像光谱仪和车载 DOAS 光谱仪对工业区进行同步走航观测, 利用光谱反演获得区域 NO<sub>2</sub> 垂直柱浓度分布情况及扩散趋势, 然后根据实时风场数据, 结合 NO<sub>x</sub> 在大气中的衰减模型, 推导出 NO<sub>x</sub> 衰减情况及氮氧化物各成分占比, 进而获得污染源 NO<sub>x</sub> 的排放通量。所提方法修正了 NO<sub>x</sub> 在大气中的衰变, 计算了该工业园区电厂和钢厂的 NO<sub>x</sub> 排放通量分别为  $3.3331 \times 10^{24}$  molecule · s<sup>-1</sup> 和  $2.6138 \times 10^{24}$  molecule · s<sup>-1</sup>。结果表明: 机载和车载观测结果的一致性较好, 与未经修正 NO<sub>x</sub> 衰变获得的排放通量相比, 所提方法获得的排放通量精度提高了约 5%~20%。与车载或机载独立观测方式相比, 所提方法结合了机载扫描范围大和车载探测空间分辨率高的优点, 更有利于对污染扩散趋势的掌握, 提高了探测精度。

**关键词** 大气光学; 差分吸收光谱技术; 车载光谱仪; 机载光谱仪; 氮氧化物; 排放通量; 排放比

中图分类号 X831

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202040.0501002

## Analysis of the Emission Flux of Pollution Source NO<sub>x</sub> Based on Synchronous Observation of Airborne and Vehicular Differential Optical Absorption Spectroscopy Technique

Yang Dongshang<sup>1,2</sup>, Zeng Yi<sup>1\*</sup>, Xi Liang<sup>1,2</sup>, Zhou Haijin<sup>1</sup>, Qiu Xiaohan<sup>1</sup>,  
Luo Yuhan<sup>1</sup>, Si Fuqi<sup>1</sup>, Liu Wenqing<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China;

<sup>2</sup>University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026, China

**Abstract** In this study, an optical telemetry method based on airborne and vehicular passive differential optical absorption spectroscopy (DOAS) technology to measure the emission flux of atmospheric pollution gas is studied. This method use an airborne imaging spectrometer and vehicular DOAS spectrometer to synchronously observe navigation within an industrial area. The distribution and diffusion trend of NO<sub>2</sub> vertical column concentration in this region are detected through spectral inversion. By utilizing the real-time wind field data and attenuation model of NO<sub>x</sub> in the atmosphere, the NO<sub>x</sub> attenuation and the proportion of each component of nitrogen oxides are derived, and thus the emission flux of pollution source NO<sub>x</sub> is obtained. The NO<sub>x</sub> attenuation in the atmosphere is corrected by using the proposed method. The NO<sub>x</sub> emission fluxes of the power and steel plant in the industrial park are calculated to be  $3.3331 \times 10^{24}$  molecule · s<sup>-1</sup> and  $2.6138 \times 10^{24}$  molecule · s<sup>-1</sup>, respectively. The results show a consistency in airborne and vehicular observations. Compared with the emission flux computed by the uncorrected NO<sub>x</sub> attenuation, the emission flux accuracy of proposed method has significantly improved by 5%–20%. Compared with the vehicle or airborne independent observation method, proposed method combine the advantages of large scanning range for airborne detection and high spectral resolution for vehicle detection, which is conducive in tracking pollution diffusion and can improve the detection accuracy.

**Key words** atmospheric optics; differential optical absorption spectroscopy; vehicular spectrometer; airborne

收稿日期: 2019-09-06; 修回日期: 2019-11-11; 录用日期: 2019-11-26

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFC0200401, 2017YFB0503901)

\* E-mail: yzeng@aiofm.ac.cn

spectrometer; nitrogen oxide; emission flux; emission rate

OCIS codes 010.1120; 010.1290; 280.1120; 300.6540

## 1 引 言

差分吸收光谱(DOAS)技术是一种对大气污染监测研究的有效手段,对于评估和预测特定区域的空气质量和污染程度具有重要作用<sup>[1]</sup>。目前,基于DOAS开发的机载和车载DOAS技术实现了对多种污染源的监测,包括对电厂排放的SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>烟羽的评估<sup>[2]</sup>,火山烟羽中SO<sub>2</sub>、BrO的排放检测<sup>[3]</sup>以及城市群NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>排放总量的量化<sup>[4]</sup>等。污染源污染气体的排放通量是大气污染检测重要的量化指标之一,研究排放通量对量化人为或自然排放源对大气环境的影响具有重要参考价值。

国内外研究机构利用DOAS系统对污染源排放情况进行了相关研究。Johansson等<sup>[5]</sup>利用移动mini-DOAS技术对墨西哥城的NO<sub>2</sub>的排放通量进行了检测,并首次利用移动DOAS对城市群的HCHO排放通量进行了评估。Wang等<sup>[6]</sup>在上海世博会期间利用移动DOAS对上海市区的NO<sub>2</sub>排放通量进行了检测。Ibrahim等<sup>[7]</sup>利用车载MAX-DOAS技术对德国的曼海姆和路德维希港的NO<sub>x</sub>排放通量进行了评估。本实验组曾利用不同的DOAS系统对大气痕量气体的分布和污染监测进行了相关研究。Wu等<sup>[8]</sup>利用车载DOAS对石家庄工厂源的NO<sub>x</sub>和SO<sub>2</sub>排放通量进行分析,研究中综合考虑了风场和汽车移动速度对排放通量计算的影响。张琼等<sup>[9]</sup>利用车载DOAS技术对京津冀地区的污染气体排放通量进行了评估,并用OMI(Ozone Monitoring Instrument)卫星数据对该区域污染气体的大气寿命进行了计算和修正。刘进等<sup>[10]</sup>利用机载成像DOAS技术对唐山和天津区域范围的污染气体进行检测,得到污染源的排放率和粗略定位,证明了利用机载观测方式研究大气污染物的排放及分布扩散趋势的可行性。

利用车载或机载DOAS技术对污染源的排放通量进行评估的误差来源主要有两种,最主要的是风场的影响,包括风速和风向的变化,其次是氮氧化物在空气中的化学传输和寿命。之前的研究考虑了风场和气体寿命等影响因素对大气污染物排放通量的影响,但关于实时气体衰变对排放通量影响的研究缺乏实时的监测和有效的数据支持,同时部分研究中关于污染气体氮氧化物各成分占比清单缺乏实际测算。

本研究利用车载和机载光谱仪对污染区域进行协同观测。车载便携式DOAS系统围绕污染源进行移动闭环观测,获取每个观测点处的污染强度,同时结合机载观测,获得当地NO<sub>2</sub>浓度的衰变情况。并利用氮氧化物在大气中的化学衰减模型以及风场等信息,获取排放物中氮氧化物各成分(NO<sub>2</sub>,NO)占比等辅助信息,以更好地获得面积源的排放通量,这能对来自电厂、工厂等固定的污染源NO<sub>2</sub>和NO<sub>x</sub>的排放通量实现更为精准的量化。

## 2 测量技术

### 2.1 测量系统组成

利用机载成像光谱仪与车载便携式光谱仪对污染源排放区域进行综合立体观测。机载和车载成像光谱仪作为被动DOAS技术的应用载体,主要以太阳光散射光为光源,利用光线传输路径上的气体分子对太阳散射光的特征吸收,对目标气体进行定性、定量的浓度探测。图1为车载和机载探测实验图,机载成像DOAS系统由光谱采集单元、控制单元和定位模块组成。控制单元主要为采集单元提供电源和控制信号。光谱采集单元主要包括成像光谱仪、CCD(电荷耦合器件)探测器以及镜头。实验中所用的成像光谱仪的光谱范围为198~500 nm,光谱分辨率为0.38 nm,视场角 $\alpha$ 为41°,由于扫描带宽、空间分辨率与飞机高度、视场角及CCD的空间维像元有关,因此可获得对应的空间分辨率为42 m×50 m。对于机载光谱仪采集单元,光谱仪通过探测镜头完成天顶方向和天底方向上的光谱采集工作,即分别实现参考谱和测量谱的测量,后由光纤将采集的光信号传导至成像光谱仪中,经色散元件将辐射源的电磁辐射分离到特定波长的区域,并在选定的波段内进行强度测定,再由CCD将光信号转换为电信号。最后由控制单元对定位模块的空间位置信息和光谱采集单元的光谱信息进行匹配并存储。

车载便携式成像系统由光谱采集单元和GPS定位模块组成。其中GPS定位系统主要用于光谱采集区域的定位和车辆速度的控制,光谱采集单元由光谱仪、望远镜及采集工作台等组成。望远镜采用的是直径为30 mm、焦距为69 mm的凸透镜。光谱仪采用的是海洋光谱仪(Maya2000 Pro),该光谱仪采用FFT-CCD探测器,太阳散射光经大气吸

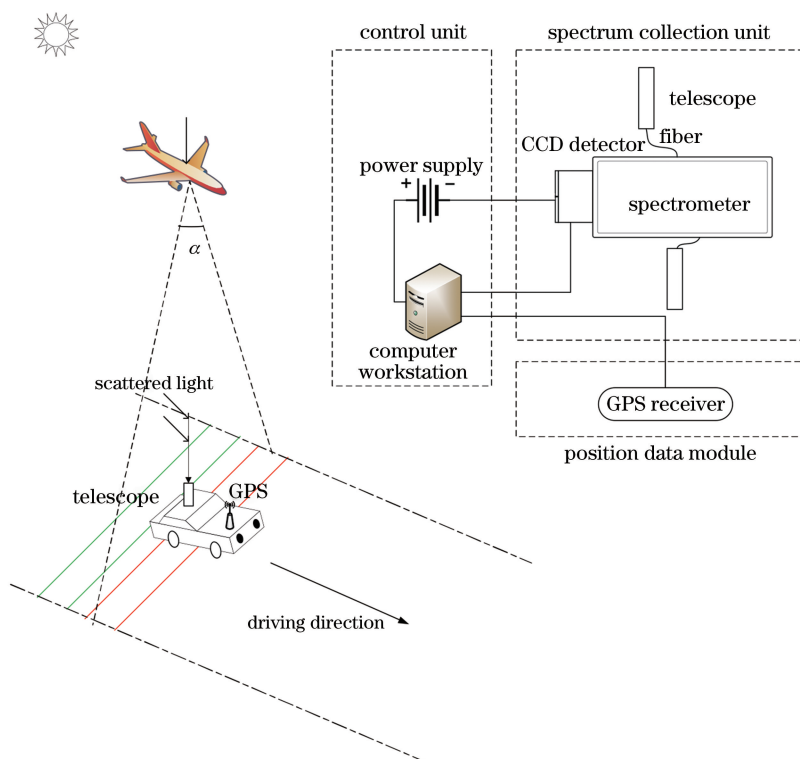


图 1 车载和机载探测示意图

Fig. 1 Schematic of vehicle and airborne detection

收和散射,通过镜头采集后,经光纤传导至光谱仪,后由 CCD 转换为电信号,最后对其进行数据保存。该光谱仪探测的波段范围为 260~420 nm,光谱分辨率为 0.55 nm,采集镜头视场角为 0.3°。观测环境为山地等复杂的实验环境,实验观测过程中采用车载多轴 DOAS 观测方式,其光谱采集路径易受到建筑物和植被等障碍物的影响。而天顶观测相比于多轴 DOAS 观测,采样周期短、采样样本多、对测量设备移动速度的要求较低;相比于车载 MAX-DOAS 观测方式,天顶观测在采样频率和适用环境等方面仍然具有优势。因此本次研究中的车载观测采用天顶观测方式。

## 2.2 实验设置

2018 年 6 月 23 日—24 日,机载成像 DOAS 及车载便携式成像实验在山东省石横镇地区及肥城城区同步开展测量,图 2 为本实验测量区域。

图 2 中横向条纹轨迹为机载探测的部分巡航轨迹线,主要对强污染源及其周围 30 km×20 km 区域进行覆盖测量,飞行高度约为 3 km,飞行速度约为 100 m·s<sup>-1</sup>,观测视场角  $\alpha$  为 41°。扫描带宽和空间分辨率与飞机高度、视场角、CCD 的空间维像元有关,因此可获得 42 m×50 m 对应的空间分辨率,成像幅宽约为 2170 m,光谱成像方式采用推扫

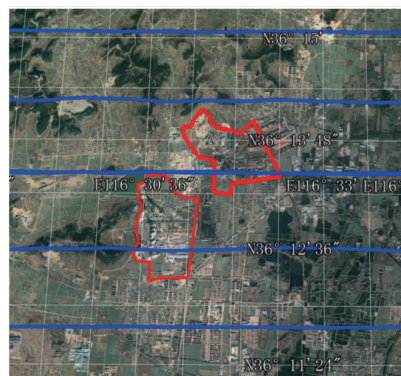


图 2 实验探测区域

Fig. 2 Experimental detection area

方式。中心闭环区域为本次试验区域内围绕电厂及钢铁厂的车载探测路线图。在车载实验过程中,为了保证探测光强和光谱采集的可靠性,根据仪器的探测范围,将光谱采集积分时间控制为 50 ms,采集平均次数控制为 50。同时考虑采样点的间隔和观测区域的面积,本实验将平均车速控制在 20 km·h<sup>-1</sup> 以内。

为了与机载探测同步,同时获得较理想的光强,机载和车载的测量时段选择为中午。在进行光谱拟合前,先对采集的光谱进行暗电流校正和电子偏置校正等处理。处理过程如图 3 所示,其中 device spec 和 MAYA 113741 表示对散射太阳光谱采集的

过程,由于光谱仪本身会存在系统噪声,因此需要在实验测量前对系统暗背景光谱进行标定,background代表预测量的暗背景,subt表示扣除暗背景下实时采集光谱的过程,用于实现对测量光谱

辐亮度的修正,aggregate和file writer表示对数据的归类和存储,transmission view表示对光谱数据的可视化成图,以便于对光谱采集效果的评估和过程控制,A、B为处理流程的级别。

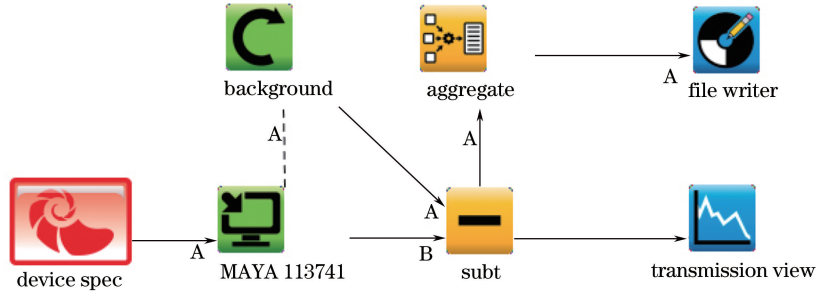


图3 光谱采集流程图

Fig. 3 Flowchart of spectrum collection

### 2.3 DOAS 反演算法原理

对流层中,NO<sub>2</sub>主要采用DOAS技术进行反演。基于朗伯-比尔定律(Lambert-Beer's law),采用DOAS探测大气中微量气体含量的基本思想是从吸收光谱中分离出宽波段和窄波段的光谱结构,得出分子窄带吸收造成的衰减。当光穿过大气层时,由于气体的吸收和大气分子、气溶胶的散射作用,透射光强衰减。根据朗伯-比尔定律,入射光经一系列影响因子后的光强  $I(\lambda)$  为

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \exp\left\{-L \cdot \left\{\sum_j [\sigma'_j(\lambda) \cdot c_j]\right\}\right\} \cdot \exp\left\{-L \cdot \left\{\sum_j [\sigma_{j0}(\lambda) \cdot c_j] + \epsilon_R(\lambda) + \epsilon_M(\lambda)\right\}\right\} \cdot A(\lambda), \quad (1)$$

式中: $I_0(\lambda)$ 为波长 $\lambda$ 处的参考光强; $L$ 为光程; $c_j$ 为各种大气痕量气体的柱浓度; $\epsilon_R(\lambda)$ 和 $\epsilon_M(\lambda)$ 分别为瑞利和米氏散射的消光截面; $A(\lambda)$ 为由仪器和大气湍流引入的影响因子; $\sigma_{j0}(\lambda)$ 为由于瑞利散射和米氏散射等造成的随波长慢变化部分的吸收截面; $\sigma'_j(\lambda)$ 为由于吸收波段等造成的随波长快变化部分的吸收截面; $j$ 为反演过程中第 $j$ 种吸收气体的序号。

去除痕量气体的差分吸收结构,可得

$$I'_0(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \exp\left\{-L \cdot \left\{\sum_j [\sigma_{j0}(\lambda) \cdot c_j] + \epsilon_R(\lambda) + \epsilon_M(\lambda)\right\}\right\} \cdot A(\lambda), \quad (2)$$

令

$$D' = \ln \frac{I'_0(\lambda)}{I(\lambda)} = L \cdot \sum_j \sigma'_j(\lambda) \cdot c_j, \quad (3)$$

式中: $D'$ 为差分光学厚度。由于实际反演过程中所选的参考谱为“洁净”区域的天顶谱,因此利用DOAS技术所评估的浓度为差分斜柱浓度

(DSCD),将(3)式中的 $c_j$ 分离可以得到NO<sub>2</sub>的差分斜柱浓度为 $D_{DSC}$ 。

由于光在大气传输的过程中会经过多次散射或折射,为便于分析和评估,需将反演获得的DSCD转换为垂直柱浓度(VCD),即引入了大气质量因子(AMF)。AMF定义为沿光的平均散射路径,光学厚度较薄的吸收气体的DSCD与VCD之比为

$$A_{MF} = \frac{D_{DSC}}{D_{VC}}. \quad (4)$$

一般情况下,基于平行大气中理想光散射的假设,利用太阳天顶角和观测方位角的几何关系评估AMF<sup>[11]</sup>。由于本实验过程中的观测天顶角接近0°,且观测区域的NO<sub>2</sub>含量较高,由几何关系获取的AMF误差较大<sup>[12]</sup>,因此采用大气辐射传输模型SCIATRAN对AMF进行仿真计算,主要参数设置如下:

- 1) 辐射传输计算模式采用amf计算方式;
- 2) 辐射传输类型为球形模式,可结合标量离散纵坐标法进行计算;
- 3) 线性吸收体廓线方案采用模型中6月北纬35°温湿压及痕量气体廓线信息;
- 4) 模型几何设置中,利用地日光学几何模型,结合实验中实时经纬度和时区时间获得太阳天顶角。

此外,在反演VCD过程中,需要考虑气溶胶和云的影响。由于观测方向为竖直方向,气溶胶对观测的影响比观测天顶角较大时的影响较小,且当天晴朗无云,所以气溶胶对反演VCD的影响可以忽略<sup>[13]</sup>。

## 3 结果与分析

### 3.1 NO<sub>2</sub> 光谱分析及拟合

利用QDOAS软件对天顶采集光谱进行分析

和反演,获取 NO<sub>2</sub> 柱浓度,反演波段设置为 356~376 nm,在该波段内,参与拟合的痕量气体包括 CH<sub>2</sub>O、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、O<sub>4</sub>,分析前将该 4 种气体的高光谱分辨率的吸收截面与仪器函数进行卷积处理,同

时拟合中也加入了由校正波长和狭缝函数生成的 ring 谱来作为一种吸收气体的吸收截面。参考谱选用同一时间段内远离观测区域且在上风向所获得的洁净观测谱。详细设置如表 1 所示。

表 1 车载 DOAS 反演 NO<sub>2</sub> 光谱的参数

Table 1 Parameters of vehicle DOAS retrieval NO<sub>2</sub> spectrum

Parameter	Species	Specification
Wavelength range /nm		356-376
Spectral calibration method		Mercury lamp
Degree of polynomial		5
Pseudo-absorber		Ring spectrum
Absorption cross section	CH <sub>2</sub> O	Data from Calvert <i>et al.</i> , 2000, 273 K
	NO <sub>2</sub>	Data from Merienne <i>et al.</i> , 1997, 220 K
	O <sub>3</sub>	Data from Bogumil <i>et al.</i> , 2003, 243 K
	O <sub>4</sub>	Data from Hermans <i>et al.</i> , 2011, 298 K

光谱分析的输出结果为 DSCD,经 AMF 修正后可得到观测点的痕量气体的 VCD。图 4 为在观测路径上采集的一条 NO<sub>2</sub> 光谱反演实例,采集时间为 6 月 23 日 13:09:06,参考谱采用 6 月 23 日 13:11:56 远离污染区域且在污染源上风向的观测点所采集的较为洁净的观测谱。图 4(a)为直接测量光谱和参考光谱的光谱特征,图 4(b)给出利用 DOAS 技术拟合得到的 NO<sub>2</sub> 分子浓度结果

( $1.49 \times 10^{16}$  molecule · cm<sup>-2</sup>),图 4(c)给出经各吸收截面拟合后光谱结构的剩余残差,为  $7.05 \times 10^{-4}$ 。通过表 1 所列出的吸收截面,反演获得的 NO<sub>2</sub> DSCD 为  $1.49 \times 10^{16}$  molecule · cm<sup>-2</sup>,对应的拟合误差为  $1.435 \times 10^{15}$  molecule · cm<sup>-2</sup>。经过光谱分析和 AMF 修正,获得了整个车载观测路径上反演的 NO<sub>2</sub> 的 VCD 和偏差,其反演误差约为 11%~16%。

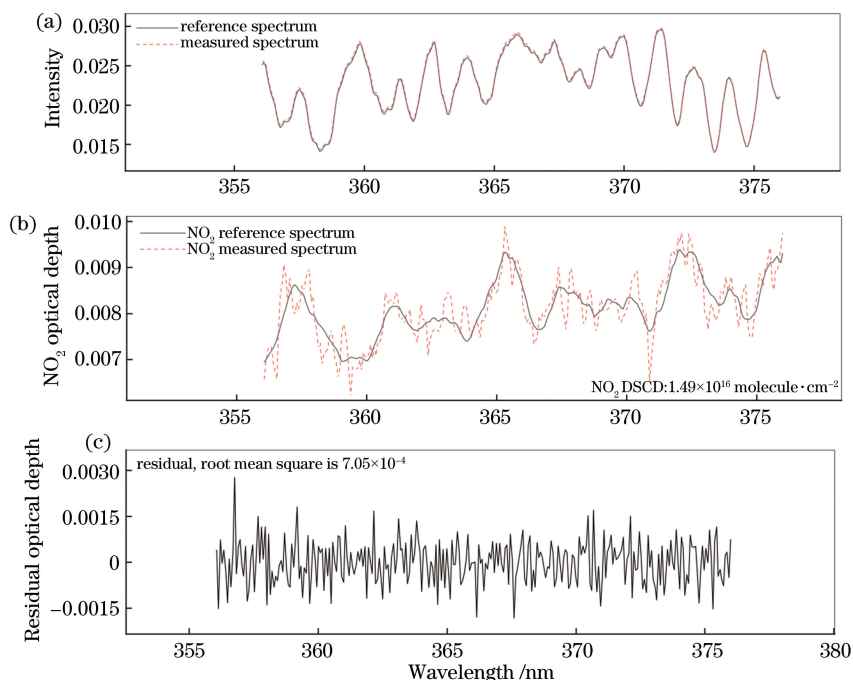


图 4 DOAS 拟合效果图。(a)测量光谱结构;(b) NO<sub>2</sub> 拟合差分吸收光学厚度;(c)拟合残余结构

Fig. 4 DOAS fitting drawing. (a) Measurement spectral structure; (b) NO<sub>2</sub> fitting differential absorption optical depth; (c) fitting residuals

### 3.2 通量计算

#### 3.2.1 NO<sub>2</sub>分布

为了获取污染源附近的 NO<sub>2</sub> 空间分布,将车载所获得的 NO<sub>2</sub> 柱浓度与 GPS 定位信息匹配后,得到 NO<sub>2</sub> 的 VCD 沿观测路径的分布情况,如图 5 所

示,其中图 5(a)、(c)、(d)为车载探测 NO<sub>2</sub> VCD 分布,图 5(c)为图 5(a)中左侧电厂车载探测结果,图 5(d)为图 5(a)中右侧钢厂车载探测结果,图 5(b)为同步机载观测的 NO<sub>2</sub> VCD 分布。

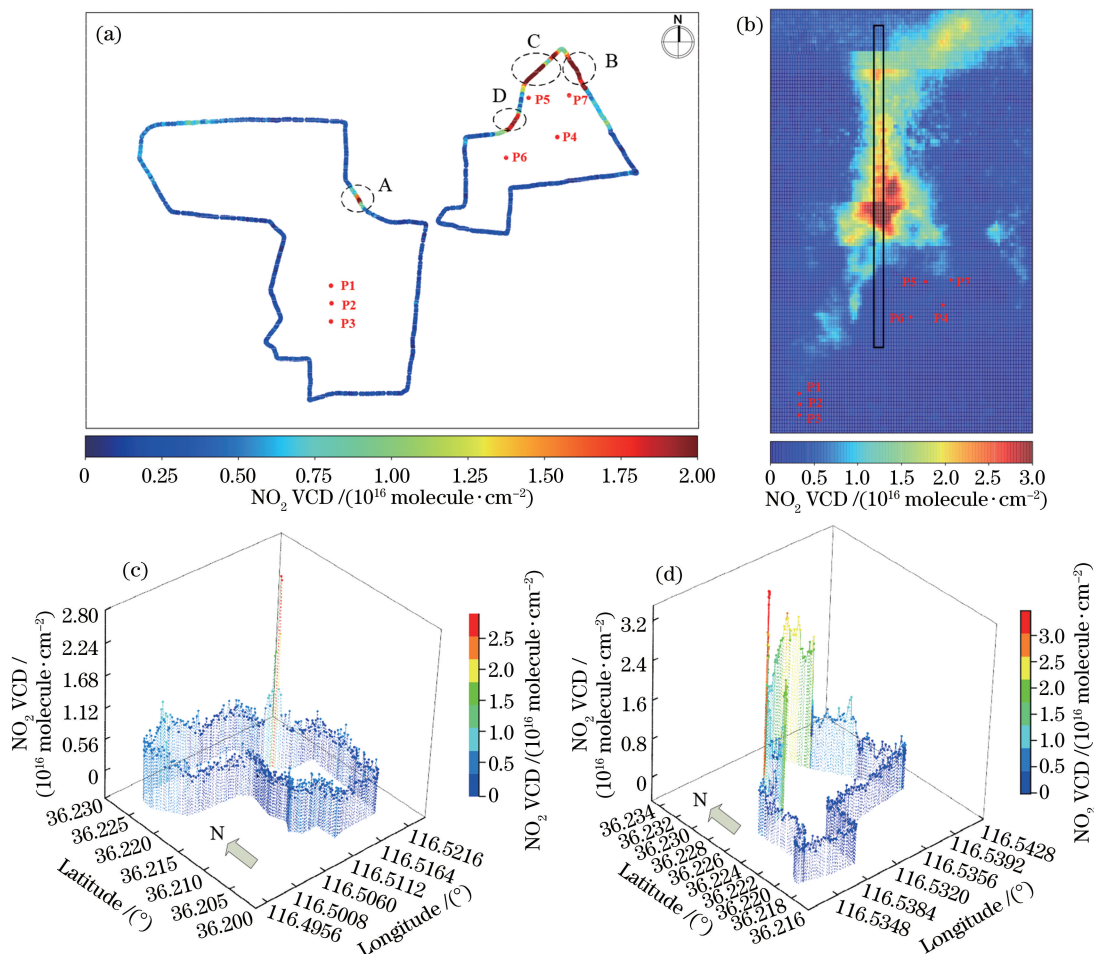


图 5 DOAS 探测 NO<sub>2</sub> SCD 分布图。(a)车载探测浓度分布;(b)机载探测浓度分布;(c)电厂车载探测浓度分布;(d)钢厂车载探测浓度分布

Fig. 5 DOAS detects NO<sub>2</sub> concentration distribution. (a) Vehicular detection concentration distribution; (b) airborne detection concentration distribution; (c) vehicular detection concentration distribution in power plant; (d) vehicular detection concentration distribution in steel mills

通过图 5(a)、(c)、(d)可以看出,NO<sub>2</sub> 的峰值主要存在于钢厂的北部,即 A 区域,峰值为  $(34.619 \pm 2.115) \times 10^{15}$  molecule · cm<sup>-2</sup>,电厂的北部,即 B、C、D 区域,峰值为  $(28.993 \pm 1.845) \times 10^{15}$  molecule · cm<sup>-2</sup>,其中 P1~P7 标注点为污染源点的位置。在影响 NO<sub>2</sub> 空间分布的因素中,除了排放源的位置及高度外,风速和风向也是造成 NO<sub>2</sub> 分布不均匀的重要原因。在这些区域中,NO<sub>2</sub> VCD 较高的原因是风向和风速引起的空气对流作用,导致污染物向北扩散。

由于观测区域远离市区,且交通不发达,车辆尾

气的排放对污染气体的影响可以忽略,因此该区域大气中 NO<sub>2</sub> 主要来源于工厂污染源的排放。通过图 5(a)中污染源的分布、风向及工厂排放源的位置可以看出,A 区域的污染主要来源于排放源 P1~P3,B、C、D 区域 NO<sub>2</sub> VCD 较高主要是由于排放源 P4~P7 引起的。根据污染排放源的空间位置以及不同观测路径上 NO<sub>2</sub> VCD 峰值点的空间分布,可知电厂和钢厂的污染影响是相互独立的,因此在计算钢厂或电厂的排放通量时,可忽略两者之间的相互作用。

图 5(b)为机载观测的电厂周围区域的 NO<sub>2</sub> 空

间分布,与车载的观测结果对比,发现两者探测的NO<sub>2</sub>空间分布在重叠处有较好的一致性。根据污染源点的位置和机载观测的NO<sub>2</sub>分子浓度空间分布情况,可以发现污染源处NO<sub>2</sub>的VCD较低,这说明在靠近强排放源处,如果局部NO混合比超过O<sub>3</sub>,部分NO排放可能无法迅速转化为NO<sub>2</sub>,即NO<sub>x</sub>向NO<sub>2</sub>的转换效率有限。在这种情况下,只有在空气与排放的烟羽混合之后,才会最终形成NO<sub>2</sub>/NO稳态,从而NO<sub>2</sub>的VCD变高<sup>[13]</sup>,但随着大气光化学变化和大气传输,最终大气中的NO<sub>2</sub>会随着NO<sub>x</sub>的气相反应沉降。

为了说明观测获得的辅助数据可以为车载观测排放通量的计算提供数据支持,对机载观测数据与地面观测数据进行相关性研究,根据车载运行路径提取相应的机载数据。为了降低信噪比,对车载和机载获取的NO<sub>2</sub>的VCD分别进行平均处理,其中车载数据以10次采集间隔进行采样平均,机载数据分别以车载采样点周围20 m和36 m为半径进行VCD平均。由图6可以看出,当采样范围控制在20 m时,两者观测结果的相关性可达到0.67,相较于卫星和车载观测的对比结果<sup>[14]</sup>,机载和车载观测数据具有较好的相关性,表明机载观测数据可用于排放通量计算中大气气体衰减情况和排放比率的评估。

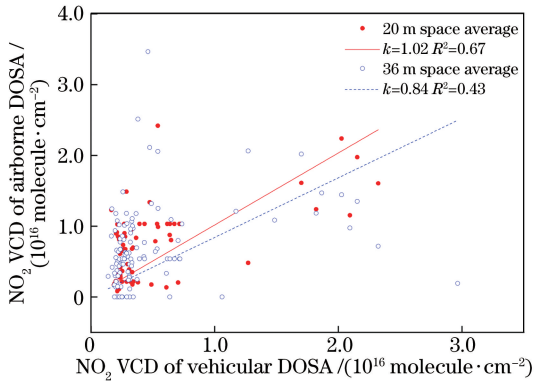


图6 机载与车载测量NO<sub>2</sub> VCD的相关性

Fig. 6 Correlation between airborne and vehicular measurements of NO<sub>2</sub> concentrations

从机载观测的NO<sub>2</sub>分布图及机载飞行轨迹(图2)可以看出,车载运行路径基本被机载的单次测量路径所覆盖,所以在与车载数据对比中,由于飞行距离较短,由飞机巡航时间差造成的NO<sub>2</sub>空间分布变化可忽略。

然而,直接对机载和车载数据进行对比仍然有很多挑战。首先,大气观测高度的不同,由于研究中

实验飞机的飞行高度约为3 km,观测方式为对地观测,所以与车载反演的NO<sub>2</sub>所在的大气高度不同;其次,反演参数的差异,车载和机载数据来自两者的独立测量,光谱仪的光谱分辨率和狭缝函数等参数不同;再次,反演中参考光谱也分别采用各自观测路径上洁净区域的采集谱。另外对结果对比影响较大的是测量的空间分辨率。实验飞机上所搭载的机载紫外成像光谱仪模块的空间分辨率为42 m×50 m,但由于飞机的飞行速度和高度的变化,实际观测分辨率未达到设定值,而车载探测的分辨率在几厘米到十分米范围。

### 3.2.2 通量计算和分析

车载测量闭环区域NO<sub>2</sub>的总排放通量公式为

$$F_{NO_2} = \oint_s D_{VC,NO_2}(s) \cdot n(s) \cdot \omega \cdot ds, \quad (5)$$

式中: $D_{VC,NO_2}(s)$ 为车载观测路径上 $s$ 点处NO<sub>2</sub>的VCD; $n(s)$ 为在 $s$ 点处,与车辆行驶方向垂直且平行于地面的单位矢量; $\omega$ 为边界层的风矢量。由于测量过程中车速较低、采样点较多,因此NO<sub>2</sub>的排放通量可以近似为离散测量点获得的NO<sub>2</sub> VCD与风矢量乘积的总和,即

$$F_{NO_2} = \sum_i D_{VC,NO_2}(s_i) \cdot \omega \cdot n(s) \cdot \Delta s_i = \sum_i D_{VC,NO_2}(s_i) \cdot |\omega| \cdot \sin \alpha_i \cdot \Delta s_i, \quad (6)$$

式中: $s_i$ 为观测路径上的观测点; $i$ 为观测点序号; $\Delta s_i$ 为由两个相邻观测点经纬度获得的运行距离; $\alpha_i$ 为第 $i$ 个观测点上风向矢量在车辆运行方向的映射角。

通过车载DOAS对污染源的环绕监测,原则上可以利用NO<sub>x</sub>与NO<sub>2</sub>的关系,获取NO<sub>x</sub>的排放通量<sup>[7]</sup>。

$$F_{NO_x} = c_L \cdot c_\tau \cdot F_{NO_2}, \quad (7)$$

式中: $c_L$ 为NO<sub>x</sub>转换为NO和NO<sub>2</sub>的校正因子,即大气中NO<sub>x</sub>和NO<sub>2</sub>的比率; $c_\tau$ 为NO<sub>x</sub>降解的校正因子,即NO<sub>x</sub>从排放源输运到探测点处的降解率,与NO<sub>x</sub>在大气中的寿命 $\tau$ 有关。在对强排放源观测的过程中,由于观测点到排放源的距离会实时变化,NO<sub>x</sub>的降解因子会随着观测距离发生变化,在未达到平衡前,随着NO<sub>x</sub>在大气中的反应,NO<sub>x</sub>和NO<sub>2</sub>的VCD比会随时间发生变化。因此(7)式修正为

$$F_{NO_x} = \oint_s D_{VC,NO_2}(s) \cdot c_L \cdot c_\tau(s) \cdot \omega \cdot n(s) \cdot ds. \quad (8)$$

其中

$$c_\tau = \exp\left(-\frac{1}{\tau}\right) = \exp\left[\frac{r(s) |\omega|}{\tau}\right], \quad (9)$$

式中： $c_\tau(s)$ 为在观测路径  $s$  处的  $\text{NO}_x$  降解的校正因子； $r(s)$ 为车辆行驶至  $s$  处与排放源的距离。

### 3.2.3 风 场

为了评定氮氧化物的排放通量和寿命，估计烟羽的抬升高度，进而确定平均风矢量所在的大

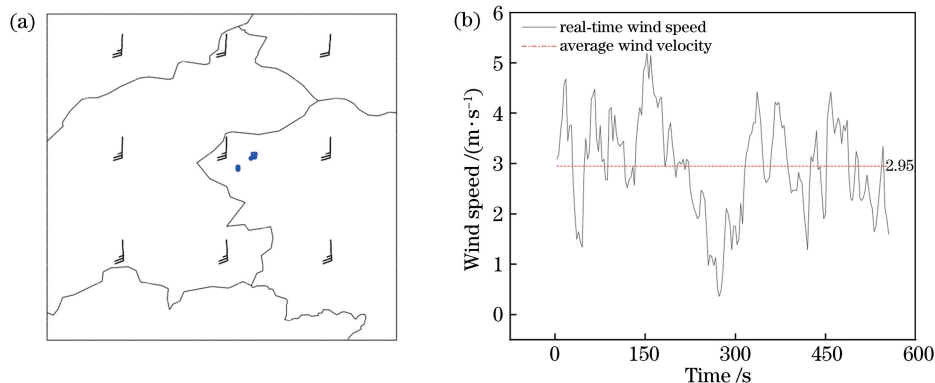


图 7 观测区域的风速风向图。(a)实验区域的风向；(b)实时风速

Fig. 7 Diagram of wind speed and wind direction of observed area. (a) Wind direction of experimental area; (b) real-time wind speed

在 10~20 m 的范围内，平均风速一般按照对数风廓线分布，而在 20~100 m 范围，对数风廓线和幂指数廓线都可以对平均风速进行很好地预测<sup>[15]</sup>。在 100 m 之上，幂指数廓线可以更准确地预测平均风速。风廓线的幂指数表示为

$$V_1/V_2 = (Z_1/Z_2)^p, \quad (10)$$

式中： $V_1$ 为高度  $Z_1$  处的风速； $V_2$ 为参考高度  $Z_2$  处的风速； $p$ 为指数参数。由于测量区域远离大城市群，且当天测量风速较小，故认定大气条件较为稳定。根据 Touma 等<sup>[16]</sup>的研究，大气条件较为稳定时，取  $p=0.25$ 。

通过调查得知，所测的电厂和钢厂的烟囱的最大高度为 240 m，由(10)式可得烟囱出口处的风速约为  $6.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。受到空气和自身湍流的影响，烟羽会有抬升过程，随着抬升过程的增加，由于空气的负浮力作用以及大气中正位温梯度的影响，最终抬升路径趋于水平<sup>[17]</sup>。在中性稳定条件下，烟羽的最大抬升高度  $\Delta h$  约为

$$\Delta h \approx 1.53 \left(\frac{U}{u^*}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{F_m^{\frac{1}{2}}}{U}, \quad (11)$$

式中： $U$ 为水平平均风速； $u^*$ 为湍流摩擦速度，可由风速梯度获得<sup>[18]</sup>； $F_m$ 为垂直动量通量。 $F_m$ 可表示为

$$F_m = \frac{\rho_0}{\rho_a} \omega_0 V_0 \approx \frac{\rho_0}{\rho_a} \cdot \frac{V_0^2}{\pi r_0^2}, \quad (12)$$

气层高，需要对风向以及风廓线信息进行测量和评估。

图 7 为从 ECMWF 获取的 10 m 高度处的风向图以及车载测量的实时风速，其中图 7(a)中实心圆形标注点为所观测的污染源位置，为了使风速明显可视化，风向标所示的风速为原风速的 10 倍。通过计算 ECMWF 上获取的经纬方向风速，可得中午 12:00 的平均风向约为南偏西  $2^\circ$ 。

式中： $\omega_0$ 为烟囱出口处的风速； $\rho_a$ 为烟囱出口处的大气密度； $\rho_0$ 为烟囱出口处烟气的密度；由该电厂官方文件可知，烟气总排放通量  $V_0$ 为  $388 \sim 418 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ； $r_0$ 为烟囱半径，为 3.75 m。由(12)式得到  $F_m$ 约为  $3341 \sim 3878 \text{ m}^4 \cdot \text{s}^{-2}$ ，代入(11)式中，从而获得烟羽中心线的最大抬升高度约为 33~53 m。由于车载 DOAS 所反演获取的  $\text{NO}_2$  柱浓度为平流层相对浓度，考虑实际风速变动等因素，烟羽中心线的海拔高度在 300 m 左右，因此选取海拔 400 m 为高度上界计算排放通量。

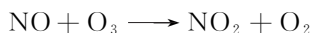
根据所测的平均风速，可得海拔 400 m 处的风速约是 10 m 处风速的 2.51 倍，约为  $7.40 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。由于垂直方向风场变化具有不确定性，故利用指数因子计算的风速时，估计出的平均风速造成的误差为 20%~30%。

通过实际测量，在车载实验过程中，测得污染较重区域距离污染源点的距离在 300~1200 m 之间，中国东部区域的大气中  $\text{NO}_x$  平均寿命约为 5 h<sup>[19-20]</sup>，结合当地 400 m 海拔的平均风速  $7.4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ，由(9)式可得， $\text{NO}_x$  衰减率约在 0.23%~0.90%之间，所以令  $c_\tau=1$ ，忽略排放源  $\text{NO}_x$  VCD 衰减导致的偏差小于 1%。



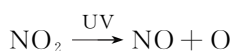
### 3.2.4 排放率计算

在生物质燃烧的过程中,生成的氮氧化物的主要成分是NO,只有少量的NO<sub>2</sub>产生,由图5也可看出直接排放出的NO<sub>2</sub> VCD较低。为了估计NO<sub>2</sub>的排放比例,利用化学反应速率结合飞机观测数据对其进行测算,由Hampson等<sup>[21-22]</sup>的研究可知,在太阳光照下,大气中NO<sub>x</sub>主要以NO和NO<sub>2</sub>平衡为主。



$$k_1 = (15.33/T) \exp(-1450/T) [\text{O}_3]^{-1}, \quad (13)$$

式中: $k_1$ 为标准大气条件下NO转化为NO<sub>2</sub>的反应系数,单位为s<sup>-1</sup>;T为开尔文温度;[O<sub>3</sub>]为背景臭氧VCD。当在太阳光下时,NO<sub>2</sub>的光解过程可以表示为



$$k_3 = 0.0167 \exp(-0.575/\cos \theta), \quad (14)$$

式中: $k_3$ 为标准大气条件下NO<sub>2</sub>的光解系数,单位为s<sup>-1</sup>;θ为太阳天顶角。(14)式表示的是NO<sub>2</sub>在太阳光照下分解为NO和氧原子的过程,根据NO<sub>2</sub>的VCD变化率及NO<sub>2</sub>的平衡速率常数,可得

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = -k_3 [\text{NO}_2]_0 + k_1 [\text{O}_3] [\text{NO}]_0, \quad (15)$$

式中: $t$ 为气体从排放源传输至观测点处的时间;[NO]<sub>0</sub>和[NO<sub>2</sub>]<sub>0</sub>均为初始柱浓度,d[NO<sub>2</sub>]为变化的平均VCD,NO<sub>2</sub>的VCD变化率由飞机观测值获取。

图8为飞机巡航电厂周围区域获得的柱浓度以平均风向为正方向的平均浓度,即图5(b)中矩形条带框中NO<sub>2</sub> VCD沿风向变化的散点图。同时利用NO<sub>2</sub>的寿命指数与高斯函数卷积对观测值进行拟合,获得拟合系数R<sup>2</sup>为0.8829,间接表明,NO<sub>x</sub>的扩散具有较好的高斯分布特性。利用当NO<sub>2</sub>的VCD达到最大值时的平均变化速率,结合(15)式可以得到初始排放的NO的柱浓度约为2.935 × 10<sup>17</sup> molecule · cm<sup>-2</sup>,同时获得初始排放的NO<sub>2</sub>占比约为3.8%。在实际过程中,由于强光下NO<sub>2</sub>的光解反应和污染物中其他氧化物的存在,实际污染气团中的O<sub>3</sub>会升高,因此初始排放的NO<sub>2</sub>的占比约为3.8%~7.4%。

在计算排放通量的过程中,需要考虑上下风向的污染浓度。由于在平均风向上,观测路径上下风向间的最大距离约为2200 m,根据(9)式,得出NO<sub>x</sub>通过整个观测区域的衰减率约为2%~6%,因此在计算排放通量的过程中,需要考虑上风向处

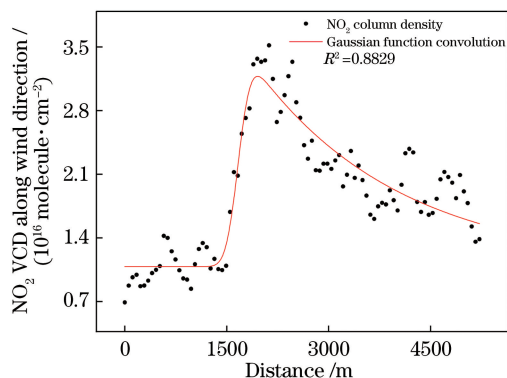


图8 NO<sub>2</sub>柱浓度衰减变化情况

Fig. 8 Diagram of NO<sub>2</sub> column density attenuation change NO<sub>x</sub>对排放通量的影响并进行修正。

### 3.3 误差评估

根据排放通量的获取方法,可知车载走航获取的排放通量的误差主要来自风场误差、污染气体大气寿命校正误差、气体柱浓度反演误差以及大气衰减校正误差。因此排放通量的总误差为

$$\frac{\Delta F}{F} = \sqrt{\left(\frac{\Delta \omega}{\omega}\right)^2 + \left(\frac{\Delta D_{\text{VC}}}{D_{\text{VC}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta c_{\tau}}{c_{\tau}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta c_{\text{L}}}{c_{\text{L}}}\right)^2}, \quad (16)$$

式中: $F$ 为NO<sub>x</sub>排放通量;ΔF为排放通量的计算偏差;Δω为风速的测量偏差;ΔD<sub>VC</sub>为NO<sub>2</sub> VCD的计算偏差;Δc<sub>τ</sub>为NO<sub>x</sub>转换校正因子评估偏差;Δc<sub>L</sub>为NO<sub>x</sub>降解校正因子评估误差。风场误差包括两个部分,其中一个是近地面的风场误差,即排放通量计算中采用的是平均风场,而不是每个观测点的实时风场。由于在闭环走航实验中,各个观测点的风矢量之间存在一定的差异,由此可能带来误差,此部分误差可分别利用平均风场和每个观测点实时风场计算的排放通量之差的绝对值来作为风场引起的误差。此外,风场误差还包括由垂直风廓线导致的误差,此部分误差假设见3.2.3节。

对于大气寿命和大气衰减率误差,由于痕量气体的大气寿命和衰减情况受到温度、光照以及大气氧化性等因素的影响,因此在使用污染气体的大气寿命以及衰减速率时会引入一定的误差。其中NO<sub>x</sub>的寿命误差按±10%进行估算,由于在3.2.3节中表明固定的NO<sub>x</sub>寿命导致的衰减率小于1%,因此该部分误差主要是由大气寿命的估算误差引起的。综合考虑反演过程的不确定性以及各种假定条件,总的最小误差为25%。

## 4 结 论

在2018年6月进行的车载和机载观测,主要是

对济南某地的  $\text{NO}_x$  排放进行评估检测,旨在结合机载探测研究提高车载探测  $\text{NO}_x$  排放通量精度的方法。

区域内对  $\text{NO}_x$  排放通量计算来自于对污染源周围闭环的观测。为了评估  $\text{NO}_x$  的排放,利用机载观测对该区域内  $\text{NO}_x$  在大气中的衰减速率进行测定,同时结合大气化学模型对  $\text{NO}_x$  的源排放进行研究。考虑反演过程的不确定性以及各种假定条件,总的误差在 24.9%~35.4% 之间。通过计算,得到电厂  $\text{NO}_x$  的排放通量约为  $(3.3331 \pm 1.2357) \times 10^{24} \text{ molecule} \cdot \text{s}^{-1}$ , 钢厂的  $\text{NO}_x$  的排放通量约为  $(2.6138 \pm 0.8460) \times 10^{25} \text{ molecule} \cdot \text{s}^{-1}$ , 考虑到在未校正大气衰减情况下的排放通量,计算精度相对提高了 5%~20%,精度的提高比例主要与上风向的污染物浓度有关。这对于在多个污染源排放区域更精准地评估单污染源的排放通量具有重要借鉴意义。

基于车载 DOAS 技术测量区域排放通量时,其计算精度的提高途径包括以下几个方面。1) 提供详细的风廓线和气体廓线。本研究排放通量计算过程采用的是平均风速以及每个观测点的大气 VCD,但实际大气情况较为复杂,风场和气体 VCD 垂直分布情况随着海拔高度不同而不同,因此若要获得精准的排放通量,首先需要对观测点处的风场和气体廓线进行深入研究,其次还需要对探测区域内的风场情况进行评估。由于区域内建筑物、温度场等因素的影响,区域内的风向和风速变化较大,从而导致  $\text{NO}_x$  在大气中的反应时间和衰减情况不统一,使得观测点处所探测到的污染浓度并不表示污染物从排放源直线传输到探测点的过程中衰减后的浓度,尤其当风速较小且观测区域较大时。2) 探究大气中其他气体成分的影响。在获取气体排放通量的过程中,需要利用大气化学模型了解  $\text{NO}_x$  的衰减过程。本次实验中,基于固定的  $\text{O}_3$  背景浓度,结合大气化学模型获取了  $\text{NO}_x$  中不同成分的占比,但实际大气条件下, $\text{O}_3$  的浓度会随着  $\text{NO}_x$  的光解发生变化,因此可以利用更精准的化学模型对  $\text{NO}_x$  的寿命和光解过程进行定量化研究,有望进一步提高排放通量的计算精度。

### 参 考 文 献

- [1] Platt U, Stutz J. Differential optical absorption spectroscopy [M]. Berlin, Heidelberg: Springer, 2008: 429-494.
- [2] McGonigle A J S, Thomson C L, Tsanev V I, et al. A simple technique for measuring power station  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}_2$  emissions [J]. Atmospheric Environment, 2004, 38(1): 21-25.
- [3] Bobrowski N, Platt U.  $\text{SO}_2/\text{BrO}$  ratios studied in five volcanic plumes [J]. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 2007, 166(3/4): 147-160.
- [4] Johansson M, Galle B, 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.
- [5] Johansson M, Rivera C, de Foy B, et al. Mobile mini-DOAS measurement of the outflow of  $\text{NO}_2$  and HCHO from Mexico City [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2009, 9(15): 5647-5653.
- [6] Wang S S, Zhou B, Wang Z R, et al. Remote sensing of  $\text{NO}_2$  emission from the central urban area of Shanghai (China) using the mobile DOAS technique [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2012, 117(D13): D13305.
- [7] Ibrahim O, Shaiganfar R, Sinreich R, et al. Car MAX-DOAS measurements around entire cities: quantification of  $\text{NO}_x$  emissions from the cities of Mannheim and Ludwigshafen (Germany) [J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2010, 3(3): 709-721.
- [8] Wu F C, Li A, Xie P H, et al. Emission flux measurement error with a mobile DOAS system and application to  $\text{NO}_x$  flux observations [J]. Sensors, 2017, 17(2): 231.
- [9] Zhang Q, Li A, Hu Z K, et al. Modification of estimates of  $\text{NO}_x$  emissions based on OMI satellite database and mobile DOAS technology [J]. Journal of Atmospheric and Environmental Optics, 2017, 12(1): 15-21.
- 张琼, 李昂, 胡肇焜, 等. 基于 OMI 卫星数据和车载 DOAS 技术对  $\text{NO}_x$  排放通量估算的修正 [J]. 大气与环境光学学报, 2017, 12(1): 15-21.
- [10] Liu J, Si F Q, Zhou H J, et al. Observation of two-dimensional distributions of  $\text{NO}_2$  with airborne imaging DOAS technology [J]. Acta Physica Sinica, 2015, 64(3): 034217.
- 刘进, 司福祺, 周海金, 等. 机载成像差分吸收光谱技术测量区域  $\text{NO}_2$  二维分布研究 [J]. 物理学报, 2015, 64(3): 034217.
- [11] Lee C, Martin R V, van Donkelaar A, et al. Retrieval of vertical columns of sulfur dioxide from SCIAMACHY and OMI: air mass factor algorithm development, validation, and error analysis [J]. Journal of Geophysical Research Atmospheres, 2009, 114(D22): D22303.

- [12] Lambert J C, Granville J, van Roozendaal M, et al. A climatology of  $\text{NO}_2$  profile for improved air mass factors for ground-based vertical column measurements[C]//5th European Workshop on Stratospheric Ozone, September 27-October 1, 1999, Saint-Jean-de-Luz, France. Amsterdam: Elsevier, 1999: 3-6.
- [13] Shaiganfar R, Beirle S, Sharma M, et al. Estimation of  $\text{NO}_x$  emissions from Delhi using Car MAX-DOAS observations and comparison with OMI satellite data [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2011, 11 (21): 10871-10887.
- [14] Heue K P, Brenninkmeijer C, Wagner T, et al. Comparison of DOAS results from the airborne CARIBIC system with satellite observations[C]//Advances in Atmospheric Science and Applications, June 18-22, 2012, Bruges, Belgium. [S.l.: s.n.], 2012.
- [15] Irwin J S. A theoretical variation of the wind profile power-law exponent as a function of surface roughness and stability [J]. Atmospheric Environment (1967), 1979, 13(1): 191-194.
- [16] Touma J S. Dependence of the wind profile power law on stability for various locations [J]. Journal of the Air Pollution Control Association, 1977, 27(9): 863-866.
- [17] Yao Z Q. Transmission and diffusion of smoke plume in thermal power plant [M]. Beijing: China Electric Power Press, 2003: 72-82.  
姚增权. 火电厂烟羽的传输与扩散 [M]. 北京: 中国电力出版社, 2003: 72-82.
- [18] Holmes J D. Wind loading of structures [M]. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2015: 57-60.
- [19] Lin J T, McElroy M B, Boersma K F. Constraint of anthropogenic  $\text{NO}_x$  emissions in China from different sectors: a new methodology using multiple satellite retrievals [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2010, 10(1): 63-78.
- [20] Ryerson T B, Buhr M P, Frost G J, et al. Emissions lifetimes and ozone formation in power plant plumes [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 1998, 103(D17): 22569-22583.
- [21] Hampson R F, Jr, Garvin D. Reaction rate and photochemical data for atmospheric chemistry-1977 [M]. Washington, D. C.: NBS Special Publication 513, 1978: 40-46.
- [22] Dickerson R R, Stedman D H, Delany A C. Direct measurements of ozone and nitrogen dioxide photolysis rates in the troposphere [J]. Journal of Geophysical Research Atmospheres, 1982, 87(C7): 4933-4946.