

# 基于 QDOAS 的多轴差分吸收光谱测量对流层 HCHO 的研究

韦民红<sup>1,2</sup>, 刘 诚<sup>2\*</sup>, 李素文<sup>1</sup>, 陈正慧<sup>1</sup>, 牟福生<sup>1</sup>

1. 淮北师范大学物理与电子信息学院, 安徽 淮北 235000

2. 中国科学技术大学地空学院, 安徽 合肥 230026

**摘 要** 由于甲醛在大气光化学反应中的重要性及其对环境、气候和人类健康的危害, 监测、有效控制甲醛浓度已经成为一件刻不容缓的要事。目前传统的监测多局限于基于化学方法、色谱法的室内监测, 或是室外较小范围的监测, 室外大范围的大气中的甲醛监测往往为人们所忽视。为了有效监测大气中大范围的甲醛(HCHO)浓度, 建立了地基 MAX-DOAS 观测系统, 与主动 DOAS 观测系统相比, 该观测系统不受光源和反射装置限制, 平台搭建简单, 测量范围广。2018 年在合肥地区(117°17'E, 31°90'N)夏季开展了基于地基 MAX-DOAS 的外场连续观测实验, 结合新一代光谱处理软件 QDOAS 利用 DOAS 算法的非线性最小二乘拟合反演甲醛(HCHO)的斜柱浓度, 并通过大气质量因子(AMF)将甲醛(HCHO)的斜柱浓度转换为柱浓度, 并分析了 7 月份的观测数据, 结果表明, 低仰角下甲醛的差分斜柱浓的值较高, 说明, 对流层甲醛主要集中在接近地表的位置。从实验数据还可以看到, 二氧化氮与甲醛的变化趋势基本一致, 说明大气中的甲醛与机动车排放或是工业排放出的氮氧化物(NO<sub>2</sub>等)在大气的源与汇过程中具有一定的相关性。通过地基 MAX-DOAS 测量数据与 OMI 观测值的比较发现, 二者的变化趋势具有良好的一致性, 且相关系数为 0.5189, 并分析了 OMI 观测值偏低的原因。研究结果表明, 地基 MAX-DOAS 系统不仅可以对区域污染的演变进行研究, 也为甲醛的测量提供了一种实时、快速的监测手段, 为分析大气甲醛的来源提供了一种新的解析手段, 为验证卫星观测数据提供了一种有效的手段。

**关键词** 多轴差分吸收光谱; QDOAS; 甲醛; 卫星校验; 光化学

**中图分类号:** O433.5 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)08-2332-05

## 引 言

甲醛(HCHO)是对流层中主要的碳基化合物, 广泛参与光化学反应, 对人类健康有害, 例如能损伤口腔纤维和上皮细胞, 能致癌和致畸。甲醛在大气中含量少、变化快、分布不均, 在大气化学和光化学反应中起着重要作用。日益严重的环境污染不仅造成了重大的经济损失, 而且损害了人类的健康, 尤其是对免疫和呼吸系统。因此需要严格控制、监测这类气体的浓度<sup>[1]</sup>。

甲醛(HCHO)的测量主要有实时采样, 可调谐二极管激光器吸收光谱仪(TDLAS), Hantzsch 荧光法, 傅里叶变换红外光谱(FTIR), 差分吸收光谱(DOAS)和卫星监测法<sup>[2]</sup>。目前针对室内甲醛(HCHO)监测技术的应用较多, 但是针对室外大范围的大气中甲醛(HCHO)含量的外场实验监测研究

较少。2016 年沈仕亮等开展了基于差分光学吸收光谱法的大气甲醛和乙二醛的研究<sup>[3]</sup>。这些多是主动式仪器, 平台的搭载相对困难, 由于受到角反射镜安装的制约, 测量范围有限。而多轴差分吸收光谱技术可以弥补以上缺点。

多轴差分吸收光谱(MAX-DOAS)利用太阳散射光, 可以同时测量 NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> 等多种痕量气体柱浓度和垂直分布的信息, 具有时间分辨率高、高灵敏度和容易搭建等特点非常适合对大气痕量气体的实时追踪<sup>[4]</sup>。

DOAS 系统测量的光谱一般通过 DOASSIS 和 WinDOAS 系统进行处理。WinDOAS 由 BIRA-IASB 于 1997 年研发, QDOAS 是与荷兰 S[&]T 公司合作研发的, 这家公司以开发跨平台产品和处理卫星测量的工具软件而闻名。QDOAS 是它的前身 WinDOAS 软件的跨平台实现, 可移植到 Windows 和基于 unix 的操作系统中, 可以有效地处理 DOAS 中的光谱信息, 而 WinDOAS 是专为 Windows 设计

收稿日期: 2019-01-11, 修订日期: 2019-05-08

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(41875040, 41475017), 安徽高校省级自然科学研究重点项目(KJ2018A0392)资助

作者简介: 韦民红, 1978 年生, 淮北师范大学物理与电子信息学院副教授 e-mail: mhwei2005@163.com

\* 通讯联系人 e-mail: chliu81@ustc.edu.cn

的<sup>[5]</sup>。QDOAS 软件具有批量处理, 快速, 交互式可视化界面等优点, 可以处理 \* std, \* spe 等后缀的光谱数据。

搭建了多轴差分吸收光谱 (MAX-DOAS) 遥测甲醛 (HCHO) 系统, 并对合肥地区夏季开展了连续观测实验, 基于 QDOAS 对遥测的大气光谱数据进行了分析研究, 对为期约一个月的观测数据进行了分析, 并将地面观测与卫星观测进行了对比, 对比结果表明二者具有较好的一致性。MAX-DOAS 技术为甲醛的测量提供了一种实时、快速的监测手段, 为验证卫星观测数据提供了一种有效的手段。

## 1 实验部分

### 1.1 监测地点

合肥地区是长三角城市群的重要组成部分, 随着工业化和城市化的快速发展, 正面临着一系列的空气污染问题。为此, 开展了对合肥地区的空气污染监测试验。由中国科学技术大学中国科学院环境光学与技术重点实验室在中科院合肥科学岛环境光学实验中心的三号别墅 (117°17' E, 31°90' N) 4 楼天台上搭载了一台被动多轴差分吸收光谱系统, 该建筑物周围无其他建筑物, 可以进行多轴观测, 在 2018 年夏季对大气开展了连续的观测。

### 1.2 多轴差分吸收光谱系统

多轴差分吸收光谱 (MAX-DOAS) 系统可以测量多种气体<sup>[6-7]</sup>, 如: NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, HCHO, CHOCHO, O<sub>3</sub> 和 O<sub>4</sub> 等。基于 Lambert-Beer 定律, 多轴差分吸收光谱 (MAX-DOAS) 系统通过透镜望远镜将经过大气消光作用后的吸收光谱记录在光谱仪的探测器上, 计算机通过控制电路控制步进电机来改变透镜望远镜的仰角, 然后, 通过多项式拟合去除掉大气光学密度中的慢变化部分, 大气光学密度中的快变化部分与参与反演的气体标准吸收截面拟合, 通过最小二乘法最终求得某一仰角下的待测气体的斜柱浓度。本工作搭建的观测系统的测试仰角为 1°, 2°, 3°, 4°, 5°, 6°, 8°, 10°, 15°, 30° 和 90°, 大约 1 min 改变一次观测角度。

### 1.3 基于 QDOAS 的光谱反演

QDOAS 主要有原始光谱和分析窗口两个部分, 首先由标准 Hg 灯谱在 DOASSIS 软件中去除暗电流及偏置谱后作为光谱仪标定文件, 然后将 MAX-DOAS 测量得到的原始光谱采集下来, 导入到 DOASSIS 软件中, 由 JAVA 脚本程序运行转化成后缀为 std 的文件, 再导入到 QDOAS 中, 进行数据分析。基于 Lambert-Beer 定律, 利用 DOAS 算法, 在 336~359 nm 波段反演 HCHO 的差分斜柱浓度 (DSCDHCHO), 探测器 CCD 的像元为 2 048, 采用高分辨率的太阳光谱 SAO2010 solar spectra, Chance and Kurucz (2010) 对波长进行校正<sup>[8]</sup>。

表 1 介绍了甲醛 (HCHO) 气体的拟合过程中参与的气体吸收结构主要有 NO<sub>2</sub>, HCHO, O<sub>3</sub>, O<sub>4</sub>, BrO 和 Ring 结构及残差结构。由图 1 我们可以看到 2018 年 7 月 11 日 17:49 时刻仰角 15°, 太阳天顶角 72.998° 光谱的拟合 HCHO 气体的过程, 拟合结果 DSCDHCHO = 4.55 × 10<sup>16</sup> molecule · cm<sup>-2</sup>, 拟合残差 Residule = 2.76 × 10<sup>-4</sup>。

表 1 甲醛差分斜柱浓度反演设置

Table 1 Setting used for formaldehyde DSCDs retrieval

Parameter	Data Source
NO <sub>2</sub>	Vandaele et al. (1998), 294 K
HCHO	Meller and Moortgat (2000), 297 K
O <sub>3</sub>	Serdyuchenko et al. (2014), 223 K
O <sub>3a</sub>	Serdyuchenko et al. (2014), 243 K
O <sub>4</sub>	Thalman and Volkamer (2013), 293 K
BrO	Fleischmann et al. (2004), 223 K
Ring	Ring spectra calculated with QDOAS, according to Chance and Spurr (1997)
Polynomial degree	Order5
Intensity offset	Order1

### 1.4 对流层垂直柱密度 (VCD)

由多轴差分吸收光谱 (MAX-DOAS) 系统通过光谱反演得到的是被测气体的差分斜柱浓度, 即除去 Fraunhofer 参考光谱后的斜柱浓度 DSCD<sub>measure</sub>, 如式 (1) 所示。

$$\text{DSCD}_{\text{measure}} = \text{SCD}_{\text{measure}} - \text{SCD}_{\text{FRS}} \quad (1)$$

通常差分斜柱浓度受观测位置、观测方向、气象条件的影响, 需要通过式 (2) 借助大气质量因子 (AMF) 转换成与观测方式、观测路径无关的垂直柱浓度。

$$\text{AMF} = \frac{\text{SCD}}{\text{VCD}} \quad (2)$$

由式 (1) 和式 (2) 可得

$$\text{DSCD}_{\text{measure}} = \text{VCD} \cdot \text{AMF}_{\text{measure}} - \text{VCD} \cdot \text{AMF}_{\text{FRS}} \quad (3)$$

则有

$$\text{VCD} = \frac{\text{DSCD}_{\text{measure}}}{\text{AMF}_{\text{measure}} - \text{AMF}_{\text{FRS}}} \quad (4)$$

由几何近似法得

$$\text{AMF}_{(\alpha)} = \frac{1}{\sin(\alpha)} \quad (5)$$

在平流层斜柱浓度满足式 (6)

$$\text{SCD}_{\text{strat}(\alpha \neq 90^\circ)} \approx \text{SCD}_{\text{strat}(90^\circ)} \quad (6)$$

则有

$$\text{DSCD}_{\text{measure}} = \text{DSCD}_{\text{trop}} \quad (7)$$

则得到对流层垂直柱密度

$$\text{VCD}_{\text{trop}} = \frac{\text{DSCD}_{\text{trop}}}{\frac{1}{\sin(\alpha \neq 90^\circ)} - \frac{1}{\sin(\alpha = 90^\circ)}} = \frac{\text{DSCD}_{\text{measure}}}{\frac{1}{\sin(\alpha \neq 90^\circ)} - 1} \quad (7)$$

一般来说, 利用几何近似法 30° 仰角反演的对流层痕量气体的 VCD 的偏差小于在其他仰角处反演的 VCD<sup>[9]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 对流层甲醛 (HCHO) 的日变化和周变化

图 2 所示为 2018 年 7 月 1 日从 9:00 到 17:00 在 4°, 6°, 10° 和 30° 仰角下的测量光谱反演得的甲醛 (HCHO) 的差分斜柱浓度, 采用的数据是太阳天顶角小于 75° 且残差均方根 (RMS) 小于 3 × 10<sup>-3</sup> 的数据, 且图中数据表示的是半小时均值。实验数据显示, 4°, 6°, 10° 和 30° 仰角下甲醛 (HCHO) 的

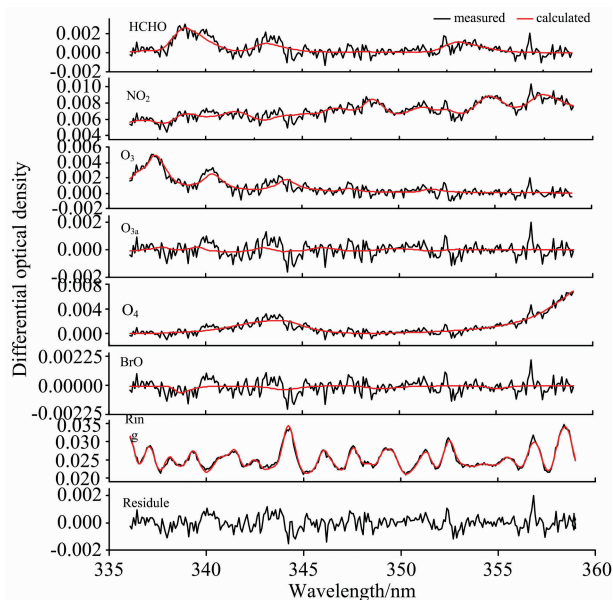


图 1 多轴差分吸收光谱拟合甲醛过程

Fig. 1 Examples of MAX-DOAS fit for formaldehyde

差分斜柱浓度的平均值分别为  $2.321 \times 10^{16}$ ,  $2.531 \times 10^{16}$ ,  $2.201 \times 10^{16}$  和  $1.911 \times 10^{16}$  molecule  $\cdot$  cm $^{-2}$ 。由图 1 知, 四个观测角度下得到的甲醛(HCHO)的差分斜柱浓度也表现出较好的一致性, 且随仰角的减小, 差分斜柱浓度增大, 低仰角下(如:  $4^\circ$  和  $6^\circ$ )甲醛(HCHO)的差分斜柱浓度增加较多, 在地表位置的甲醛(HCHO)的斜柱浓度比其他高海拔处的要高, 说明痕量气体甲醛(HCHO)的斜柱浓度主要集中在接近地表的位置。

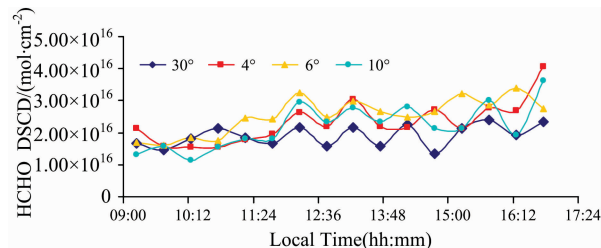


图 2 2018 年 7 月 1 日对流层 HCHO 差分斜柱浓度的日变化  
Fig. 2 Diurnal variations of tropospheric HCHO in terms of DSCDs on 1 July 2018

图 3 所示为 2018 年 7 月 13 日到 7 月 19 日从 9:00 到 17:00 反演的对流层甲醛(HCHO)垂直柱浓度随时间序列变化的日变化图, 数据显示的是半小时均值。由图可以看到, 对流层的甲醛垂直柱浓度除了星期四从 9:00 开始随着太阳的升起快速升高, 然后在 11:20 后又迅速下降, 其他时间都很平稳, 变化不明显。通常, 对流层甲醛(HCHO)的日变化主要受到人类活动、机动车或工业排放的氮氧化物(一次源)、有机挥发物的光化学氧化(二次源)、沉积作用和大气传输过程的复杂交互作用的影响<sup>[6]</sup>, 所以变化规律不明显。

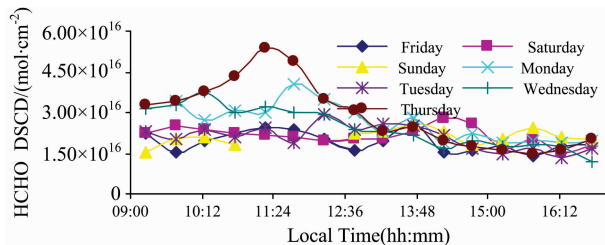


图 3 2018 年 7 月 13 日到 7 月 19 日对流层 HCHO 垂直柱浓度的日变化

Fig. 3 Diurnal variations of tropospheric HCHO in terms of VCDs from 13 to 19 July 2018

图 4 所示为 2018 年的一个星期(2018 年 7 月 13 日到 7 月 19 日)从 9:00 到 17:00 的对流层甲醛(HCHO)、NO $_2$  垂直柱浓度随时间序列变化的一周变化图, 数据显示的是日均值, 表 2 与图 4 相对应。由表和图可以看到, 周一到周五区间, 周四的甲醛垂直柱浓度最高, 为  $2.911 \times 10^{16}$  molecule  $\cdot$  cm $^{-2}$ , 周六周日区间, 周日的甲醛(HCHO)垂直柱浓度最高, 为  $3.661 \times 10^{16}$  molecule  $\cdot$  cm $^{-2}$ 。二氧化氮与甲醛的变化趋势基本一致, 周一到周五区间, 周四的甲醛(HCHO)垂直柱浓度最高, 为  $9.391 \times 10^{15}$  molecule  $\cdot$  cm $^{-2}$ , 周六周日区间, 周日的甲醛垂直柱浓度最高, 为  $5.821 \times 10^{15}$  molecule  $\cdot$  cm $^{-2}$ 。

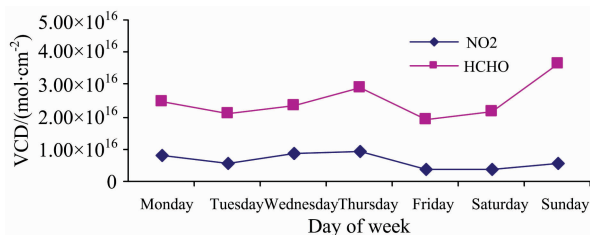


图 4 2018 年 7 月 13 日到 7 月 19 日对流层 HCHO 和 NO $_2$  垂直柱浓度的周变化

Fig. 4 Weekly variations of tropospheric HCHO and NO $_2$  in terms of VCDs over the period of 13 to 19 July 2018

进一步说明了甲醛(HCHO)与二氧化氮在大气的源与汇过程中具有一定的相关性。

表 2 对流层 HCHO 和 NO $_2$  垂直柱浓度的周变化

Table 2 Weekly variations of tropospheric HCHO and NO $_2$  in terms of VCDs

星期	NO $_2$ /(molecule $\cdot$ cm $^{-2}$ )	HCHO/(molecule $\cdot$ cm $^{-2}$ )
Monday	$8.23 \times 10^{15}$	$2.50 \times 10^{16}$
Tuesday	$5.63 \times 10^{15}$	$2.11 \times 10^{16}$
Wednesday	$8.81 \times 10^{15}$	$2.36 \times 10^{16}$
Thursday	$9.39 \times 10^{15}$	$2.91 \times 10^{16}$
Friday	$3.79 \times 10^{15}$	$1.93 \times 10^{16}$
Saturday	$3.87 \times 10^{15}$	$2.16 \times 10^{16}$
Sunday	$5.82 \times 10^{15}$	$3.66 \times 10^{16}$

## 2.2 地面测量与卫星数据对比

OMI 是一种紫外/可见光(UV/VIS)被动天底观测成像光谱仪,安装在地球观测系统(EOS)的 Aura 卫星上,本文采用的对流层甲醛垂直柱浓度来源于 OMI 卫星监测数据([https://disc.gsfc.nasa.gov/datasets/OMHCHOG\\_V003/summary?keywords=CH<sub>2</sub>O](https://disc.gsfc.nasa.gov/datasets/OMHCHOG_V003/summary?keywords=CH2O))<sup>[10]</sup>。

由于停电或是仪器问题,而缺失了部分地基 MAX-DOAS 测量数据,如:7 月的 4, 7, 8, 9 和 10 号。为了比较地基 MAX-DOAS 的测量值与 OMI 的观测值,采用在 MAX-DOAS 的观测位置上可以获得的 OMI 观测值且 MAX-DOAS 的测量值也存在的数据,且 MAX-DOAS 测量数据是从 8:00 到 18:00 的日平均值。如图 5 所示,地基 MAX-DOAS 测量数据均高于 OMI 观测值,且两组数据的变化趋势基本一致。

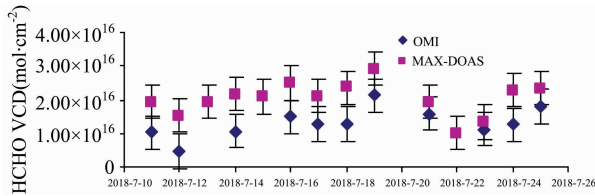


图 5 地基 MAX-DOAS 和 OMI 反演的对流层 HCHO 垂直柱浓度的时序变化

Fig. 5 Temporal variations of HCHO VCDs retrieved from the MAX-DOAS measurements and those obtained from OMI measurements

由图 6 可见,地基 MAX-DOAS 测量数据与 OMI 观测值的相关系数为 0.518 9。相关性不高,OMI 观测值偏小可能有一些原因:(1) 卫星传感器对甲醛(HCHO)的监测灵敏度低。由于甲醛(HCHO)主要存在于地表附近,卫星传感器的灵敏度达不到;(2) 卫星反演过程中大气质量因子(AMF)的不确定性。由于气溶胶信息和气溶胶垂直廓线的不确定性,导致两种监测数据的差别;(3) 卫星监测数据是整个监测像素区域平均值,而 MAX-DOAS 可能对较小的覆盖范围更敏感。此外,与卫星测量相比,MAX-DOAS 测量可以获得更多的柱密度数据,如日变化、对流层痕量气体的垂直分布等,这是卫星观测无法获得的。

## References

- [1] Lee H, Ryu J, Irie H. Atmosphere. 2015, 6: 1816.
- [2] Jin J, Ma J, Lin W. Atmospheric Environment, 2016, 133: 12.
- [3] SHEN Shi-liang, WANG Shan-shan, ZHOU Bin(沈仕亮, 王珊珊, 周斌). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2016, 36(8): 2384.
- [4] Tian X, Xie P, Xu J, et al. Journal of Environmental Sciences, 2018, 71: 207.
- [5] Hong Q, Chan K L, Hu Q, et al. Atmos. Chem. Phys., 2018, 18, 5931.
- [6] XU Jin, XIE Pin-hua, SI Fu-qi, et al(徐晋, 谢品华, 司福祺, 等). Acta Physica Sinica(物理学报), 2013, 62(10): 104214-1.
- [7] Platt U, Stutz J. Differential Absorption Spectroscopy; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2008.
- [8] Liu H, Liu, C, Xie Z, et al. Sci. Rep., 2016, 6: 34408.
- [9] Khokhar M, Naveed S, Butt J. Atmosphere, 2016, 7: 68.
- [10] Xing C, Liu C, Wang S, et al. Atmos. Chem. Phys., 2017, 17: 14275.

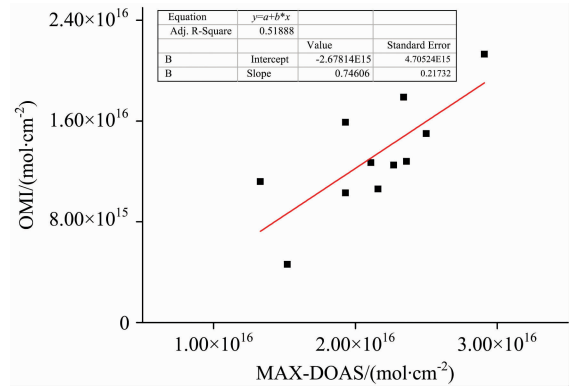


图 6 地基 MAX-DOAS 和 OMI 反演的对流层 HCHO 垂直柱浓度的相关性

Fig. 6 Correlations between HCHO VCDs retrieved from the MAX-DOAS measurements and those obtained from OMI measurements

## 3 结论

搭建了地基 MAX-DOAS 系统,基于 QDOAS 利用 DOAS 算法反演了合肥地区夏季甲醛(HCHO)的斜柱密度(DSCDs)。结果发现,低仰角下甲醛的差分斜柱浓度较高,说明对流层中的甲醛(HCHO)主要集中在靠近地表附近。利用大气质量因子将斜柱浓度转换成垂直柱浓度,从对流层甲醛(HCHO)的日变化可以看出由于甲醛(HCHO)浓度受到多种因素的影响,日变化趋势平稳,变化不明显。从对流层甲醛(HCHO)和 NO<sub>2</sub> 垂直柱浓度的周变化可以看出,二者变化趋势一致,说明甲醛(HCHO)与二氧化氮在大气的源与汇过程中具有一定的相关性。通过地基 MAX-DOAS 测量数据与 OMI 观测值的比较发现,二者的变化趋势具有良好的一致性。研究显示,采用地基多轴差分吸收光谱技术能较好的探测区域对流层甲醛(HCHO)的日变化、周变化以及分布特征,这对卫星校验及研究输送过程和污染物浓度的分布具有重要意义。

# Measurement of Tropospheric HCHO by MAX-DOAS Based on QDOAS

WEI Min-hong<sup>1,2</sup>, LIU Cheng<sup>2\*</sup>, LI Su-wen<sup>1</sup>, CHEN Zheng-hui<sup>1</sup>, MOU Fu-sheng<sup>1</sup>

1. School of Physics and Electronic Information, Huaibei Normal University, Huaibei 235000, China

2. School of Earth and Space Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

**Abstract** Because of the importance of formaldehyde in atmospheric photochemical reaction and its harm to environment, climate and human health, it is urgent to control and monitor the concentration of formaldehyde. At present, traditional monitoring is mostly limited to indoor monitoring based on chemical methods and chromatographic methods or outdoor monitoring in a small range, while outdoor formaldehyde monitoring in a wide range of atmosphere is often ignored by people. In order to effectively monitor the concentration of formaldehyde (HCHO) in the atmosphere, the ground-based MAX - DOAS observation system was established. Compared with the active DOAS, the MAX - DOAS observation system was not limited by the light source and reflex attachment, with simple platform construction, wide measurement range. Based on this, continuous observation experiments were carried out based on MAX - DOAS observation system in the summer of 2018 at Hefei site, combined with the new generation of spectral processing software QDOAS, the nonlinear least squares fitting of DOAS algorithm was used to retrieve the differential slant column densities of formaldehyde (HCHO). Then the differential slant column densities of formaldehyde were converted to the vertical column densities by use of the atmospheric quality factor (AMF), and the observed data in July were analyzed, the result showed that the slant column densities of formaldehyde under low elevation angle are higher, therefore, tropospheric formaldehyde is mainly concentrated in the position near the earth's surface. It can also be seen from the experimental data that the change trend of nitrogen dioxide and formaldehyde is basically consistent, indicating that the atmospheric formaldehyde is correlated with the nitrogen oxides (NO<sub>2</sub>, etc.) discharged by motor vehicles or industry in the process of atmospheric source and sink. It was found that the change trend of the two kinds of measurement data had a good consistency by the comparison between the ground-based MAX - DOAS measurement data and the OMI observation data, and the correlation coefficient was 0.5189, and the reason why the OMI observation value was low was analyzed. The results showed that the ground-based MAX - DOAS system can not only study the evolution of regional pollution, but also provide a real-time and rapid monitoring method for formaldehyde measurement, a new analytical method for analyzing the source of atmospheric formaldehyde, and an effective method for verifying satellite observation data.

**Keywords** MAX-DOAS; QDOAS; Formaldehyde; Satellite validation; Photochemical

(Received Jan. 11, 2019; accepted May 8, 2019)

\* Corresponding author