

基于 MAX-DOAS 的被动光谱测量重庆地区 HCHO 的研究

刘国华, 李启华*, 欧金萍, 徐恒, 朱鹏程, 刘浩然

安徽大学物质科学与信息技术研究院, 安徽 合肥 230601

摘要 甲醛(HCHO)对人体、气候、环境影响巨大,也是大气光化学反应的重要中间产物。重庆市作为我国西南工业重地,是全国人口最多、面积最大的直辖市。其以燃煤为主的能源结构与环保设施的落后,以及特殊的地形与气候特征,导致空气污染极为严重。因此研究重庆地区大气中的甲醛浓度变化规律,具有重要意义。于2018年12月,在中国重庆市江北区凤凰座区域搭建了地面多轴差分吸收光谱监测系统(MAX-DOAS)。结合光谱处理软件 QDOAS 利用非线性最小二乘拟合算法反演甲醛的差分斜柱浓度(DSCD),并通过几何近似的方法得到大气质量因子(AMF),然后将甲醛的斜柱浓度(SCD)转换为柱浓度(VCD)。分析显示,甲醛的日平均变化和周平均变化相似。甲醛 VCD 的最小和最大平均浓度值分别为 0.982×10^{16} 和 9.221×10^{16} molecule \cdot cm⁻²。其平均日变化较为明显,表现为早晚较高,中午最低。从甲醛 VCD 的平均周变化可以看出,基本趋势与平均日变化基本一致。周一整体偏低,周二中午出现明显高值,但无明显的周末效应,也没有任何明显的周循环。对比地基 MAX-DOAS 测量数据与(臭氧监测仪器)卫星产品 TROPOMI 观测值,二者的一致性较好,且相关系数为 0.84。但是, TROPOMI 观测值平均比 MAX-DOAS 的甲醛 VCD 低 21.5%。研究表明,地基 MAX-DOAS 可以对城市区域污染气体如甲醛的实时快速监测及变化规律的研究分析提供一种有效手段,也可以对卫星数据来源进行有效校验。

关键词 多轴差分吸收光谱; 甲醛; 卫星校验; 重庆

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)01-0243-05

引言

甲醛(HCHO)是对流层中最重要的微量气体之一,参与对流层臭氧光化学反应,形成气溶胶等^[1]。根据中国国家环境空气质量标准, HCHO 是空气污染的主要污染物之一,它与重度污染有关,并给人类健康带来问题,例如能损伤口腔纤维和上皮细胞,能致癌和致畸^[2]。HCHO 由人为和自然资源排放,例如化石燃料燃烧,生物质燃烧,光照和土壤中的微生物活动。在过去 40 年中,快速的经济增长,工业化和城市化进程导致了大气 HCHO 的显著增加,特别是大城市集聚的区域中心,从而,城市区域污染受到高度重视。另外,由于排放,运输和化学反应的复杂性,空气污染机理的不确定性仍然存在^[3-5]。研究大气中 HCHO 浓度的时空变化以及受气象条件的影响非常重要,有助于空气污染控制和空气质量管理。

HCHO 的测量方法很多,如 TDLAS, 荧光光谱法, FT-IR, DOAS 等。这些方法各有优缺点。多轴差分吸收光谱法(MAX-DOAS)是一种广泛用于检索大气气溶胶特性以及各种痕量气体的柱浓度监测^[6]。它已经被应用于地面,舰载,车载,机载和基于卫星的环境监测平台^[7]。基于地面的 MAX-DOAS 测量通常以一系列仰角记录散射的太阳光,可用于观测对流层 HCHO 的柱浓度,验证卫星产品并比较化学模型的模拟结果^[8-11]。

国外利用 MAX-DOAS 技术检测 HCHO 的研究起步较早,如 Honninger 和 Bobrowski 等早在 21 世纪初就利用此技术进行了极地、火山中的 HCHO 等物质的观测,海德堡大学、马普化学所在 MAX-DOAS 技术反演痕量气体的算法方面进行了众多研究。在中国,近 10 年来也有越来越多的学者利用 MAX-DOAS 技术进行 HCHO, NO₂ 和 BrO 等大气痕量气体的研究。其主要单位有中科院大气物理研究所、安徽光学精密机械研究所、北京大学、复旦大学等。MAX-DOAS

收稿日期: 2020-11-01, 修订日期: 2021-03-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(41722501), 国家重点研发计划项目(2018YFC0213104), 安徽省重点研究与开发计划项目(202004i07020002)资助

作者简介: 刘国华, 1987 年生, 安徽大学物质科学与信息技术研究院讲师 e-mail: 18037@ahu.edu.cn

* 通讯作者 e-mail: lqh628@ahu.edu.cn

多搭建在城市, 郊区和污染严重的地区, 用来观测不同地区大气污染物的特征^[12-13]。在所有的这些研究中, MAX-DOAS 观测与近地面原位观测, 卫星观测和模型模拟结果对比, 都表现出较好的一致性。

2018年12月我们在重庆江北区凤凰座搭建 MAX-DOAS 开展 HCHO 柱浓度的观测实验, 基于 QDOAS 对观测光谱数据进行了处理。对观测期间 HCHO VCD 的日变化和周变化进行了分析, 并将 MAX-DOAS 观测结果与 TROPOMI 卫星观测结果进行了对比, 对比结果表明二者具有较好的一致性。实验采用的设备为德国最新一代二维 MAX-DOAS, 其光谱分辨率在同类产品中属一流水平, 所采用的对比数据(TROPOMI)也是目前卫星产品中空间分辨率、光谱分辨率最高的。

1 实验部分

1.1 实验场地

重庆是长江沿岸十分重要的内陆城市, MAX-DOAS 的搭建地点位于江北区凤凰座 A 座(29.60°N, 106.51°E)的建筑楼顶, 如图 1(a)所示, 距离地面高度约为 35 m, 观测方位角设置为 92°(北方为 0°)。该观测点周围无其他遮挡物, 方便进行多轴观测; 无工业排放点, 多数时间周边路段交通流量正常, 拥堵情况较少。

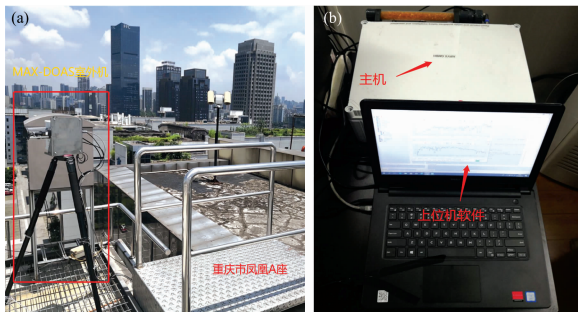


图 1 MAX-DOAS 室外机现场(a); MAX-DOAS 室内机(b)
Fig. 1 MAX-DOAS outdoor unit site (a) and indoor unit (b)

1.2 MAX-DOAS 系统

用于观测的 MAX-DOAS 仪器, 由一个望远镜、两个光谱仪、温度控制模块、两个步进电机、中央控制单元和数据收集模块组成。光谱仪的工作温度稳定在 20 °C, 利用笔记本作为控制和数据采集单元[如图 1(b)]。望远镜仰角由步进电动机控制。望远镜收集的散射阳光通过棱镜反射器和石英纤维定向导入光谱仪用于光谱分析。两个 AvaSpec-ULS2048L 光谱仪(UV: 296~408 nm, VIS: 420~565 nm), 其半高宽(FWHM)为 0.6 nm。仪器的视场(FOV)小于 1°。完整的测量序列由 11 个仰角组成, 即 1°, 2°, 3°, 4°, 5°, 6°, 8°, 10°, 15°, 30°, 90°, 每个仰角的光谱采集时间为 1.0 min, 一个仰角序列的采集时间约为 11 min。暗电流和光谱偏置通过无光环境下测量得到。为了减小平流层吸收的影响, 过滤掉 SZA 大于 75°的光谱。

1.3 光谱分析

MAX-DOAS 系统测量的光谱是采用 BIRAIASB 公司开发的 QDOAS 软件(<http://uv-vis.aeronomie.be/software/QDOAS/>)进行分析。QDOAS 是由比利时高空大气物理研究所(BIRA-IASB)开发的新一代产品。DOAS 拟合结果是差分斜柱浓度(DSCD), 即非天顶光谱和相应的天顶参考光谱之间的斜柱浓度之差。本研究中 HCHO 的 DOAS 拟合设置信息见表 1。当 HCHO DSCD 的拟合残差(RMS)大于 5×10^{-4} 时将被过滤掉。

表 1 BrO, H₂O 和 HCHO 的 DOAS 光谱参数设置
Table 1 Setting for the BrO, H₂O and HCHO DOAS spectral analyses

Parameter	Data source	HCHO
Wavelength range		336.5~359 nm
HCHO	297 K; Meller and Moortgat (2000)	×
BrO	223 K; Fleischmann et al. (2004)	✓
H ₂ O	296 K, HITEMP; Rothman et al. (2010)	×
Ring	Calculated with QDOAS	✓
Polynomial degree		Order 5
Intensity offset		Constant

1.4 对流层垂直柱密度(VCD)计算方法

HCHO 的差分斜柱浓度 $DSCD_{\text{measure}}$ 为基于 MAX-DOAS 观测光谱反演的 HCHO 斜柱浓度减去基于 Fraunhofer 参考光谱反演的 HCHO 斜柱浓度, 如式(1)所示。

$$DSCD_{\text{measure}} = SCD_{\text{measure}} - SCD_{\text{ref}} \quad (1)$$

通常选择包含痕量气体吸收较少的光谱作为参考谱, 例如正午在天顶方向(仰角 $\alpha = 90^\circ$)测得的光谱。则式(1)可改写为

$$DSCD_{\text{meas}}(\alpha) = SCD_{\text{trop}}(\alpha) + SCD_{\text{strat}}(\alpha) - SCD_{\text{trop}}(90^\circ) - SCD_{\text{strat}}(90^\circ) \quad (2)$$

差分斜柱浓度通常会受观测模式和、天气情况的影响, 需要借助大气质量因子(AMF)转换成与观测位置、观测方向无关的垂直柱浓度, 如式(3)所示。

$$AMF = \frac{SCD}{VCD} \quad (3)$$

由式(1)和式(3)可得

$$DSCD_{\text{measure}} = VCD \cdot AMF_{\text{measure}} - VCD \cdot AMF_{\text{ref}} \quad (4)$$

进而有

$$VCD = \frac{DSCD_{\text{measure}}}{AMF_{\text{measure}} - AMF_{\text{ref}}} \quad (5)$$

基于几何算法可得到 AMF 的近似值

$$AMF \approx \frac{1}{\sin(\alpha)} \quad (6)$$

且平流层斜柱浓度 SCD_{strat} 可以近似看作与观测角度无关

$$SCD_{\text{strat}}(\alpha \neq 90^\circ) \approx SCD_{\text{strat}}(90^\circ) \quad (7)$$

则式(2)满足

$$DSCD_{\text{meas}}(\alpha) = DSCD_{\text{trop}}(\alpha) \quad (8)$$

结合式(5)、式(6)和式(8)则得到对流层垂直柱浓度为

$$\text{VCD}_{\text{trop}} = \frac{\text{DSCD}_{\text{trop}}(\alpha)}{\frac{1}{\sin(\alpha)} - 1} \quad (9)$$

由式(9)得到的 HCHO VCD 是一种几何近似,近年来的相关文献表明^[14-16],利用这种近似方法,在 30°处计算得到的 VCD,其偏差小于其他角度反演得到的 VCD。因此,采用了 MAX-DOAS 在 30°仰角的值。

2 结果与讨论

2.1 HCHO VCD 的时间序列

如图 2 所示,展示了 2018 年 12 月 2 日至 22 日,8:00 到 17:00, HCHO 的垂直柱浓度时间序列信息。实验期间, HCHO 的平均垂直柱浓度为 $0.5372 \times 10^{17} \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。12 月 11 日,12 月 13 日—15 日这四日的 HCHO 总体有明显升高的现象,尤其是在早晚时间段。这段时间的平均值为 $1.0369 \times 10^{17} \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-2}$,比总体平均值高出一倍。分析其原因主要有二:首先是这几天的温度较其他日高,对流层 HCHO 的浓度与温度呈正相关,温度的升高加剧了 VOCs 的光氧化,这是 HCHO 的主要来源^[17];另外可能是外来污染物的跨界传输,而重庆的多山地势导致其易进难出。

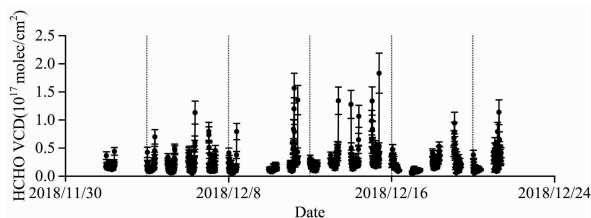


图 2 HCHO VCD 的时间序列图

Fig. 2 Time series of HCHO VCD

2.2 甲醛平均日变化及周变化

为进一步观测及分析甲醛的变化规律,利用 origin 离线处理 2018 年 12 月 2 日至 2018 年 12 月 22 日近三周的数据,从 8:00 到 17:00 反演的对流层 HCHO VCD 随时间序列变化的平均日变化趋势,如图 3 所示。数据显示的是近三周每日对应时间点的一小时均值。由图可以看出,此地区对流层的 HCHO VCD 在早上 8 点左右随着太阳的升起快速升高,然后缓慢下降,在中午 11 点左右降至最低,之后趋于平稳,下午 15 时左右又开始升高,直至傍晚 17 时达到峰值。一般而言,城市上空对流层的甲醛日变化主要受人类活动、机动车、工业排放、有机化合物光化学反应(二次源)和大气传输的交互影响^[18]。

图 4 为 2018 年 12 月 2 日至 2018 年 12 月 22 日,早上 8:00 到 17:00 的对流层 HCHO VCD 随时间变化的平均周变化趋势图,数据显示的是三周内,每周相应时刻的均值。由图可以看出,周三到周日,整体变化趋势与平均日变化基本一致,早高,晚高,中午平缓。其中周四的傍晚 17 点出现最大值,为 $9.221 \times 10^{16} \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-2}$,周一和周二两天的 HCHO VCD 较其他五天有所不同。周一全天的甲醛浓度均

较低,最低值为 $0.982 \times 10^{16} \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-2}$,周二的中午 13 时左右出现较高值,为 $3.763 \times 10^{16} \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

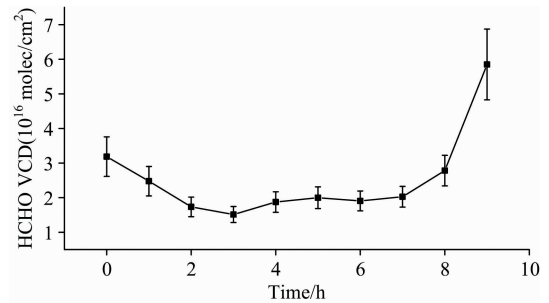


图 3 2018 年 12 月 2 日到 12 月 22 日对流层 HCHO VCD 的平均日变化

Fig. 3 The average daily variation of HCHO VCD in the tropospheric from December 2 to December 22, 2018

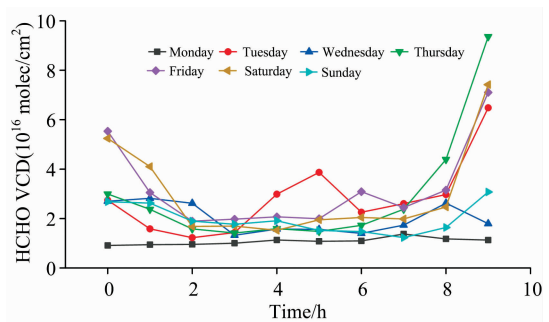


图 4 2018 年 12 月 2 日到 12 月 22 日对流层 HCHO VCD 的平均周变化

Fig. 4 The mean weekly variation of HCHO VCD in the tropospheric from December 2 to December 22, 2018

通常人类的活动在一周中。一般到周末时,道路交通负荷下降以及工业活动关闭,周末污染物的排放水平较工作日低。但从平均周排放看,重庆城市 HCHO VCD 并无明显的周末效应,也没有任何明显的周循环,周周期差异并不显著。这些结果表明,工作日和周末的排放量相似。这可能是因为中国许多特大城市的工业整个星期 24 h 不停运转所致。

2.3 验证

为了验证 MAX-DOAS 的地面观测结果,将卫星产品 TROPOMI (OMHCHO, 云层分数低于 30%) 与此站点的地面 MAX-DOAS 获得的对流层 HCHO 垂直柱密度进行比较。

为了更好的进行比较,对 TROPOMI 过境前后 1 h 的 MAX-DOAS 数据进行平均,而卫星结果则从重庆凤凰座站的匹配网格 ($3.5 \times 3.5 \text{ km}^2$) 中提取。这两个数据集之间的时序变化对比如图 5(a) 所示,显然,由地基 MAX-DOAS 测量得到的数据与 TROPOMI 观测值相差不大,且两组数据的变化趋势基本一致。

地基 MAX-DOAS 测量数据与 TROPOMI 观测值之间的相关性由散点图 5(b) 所示,相关系数为 0.84。线性回归分析表明地面 MAX-DOAS 与 TROPOMI 之间存在相似变化的趋势。但 TROPOMI 观测值平均比 MAX-DOAS 的 HCHO VCD

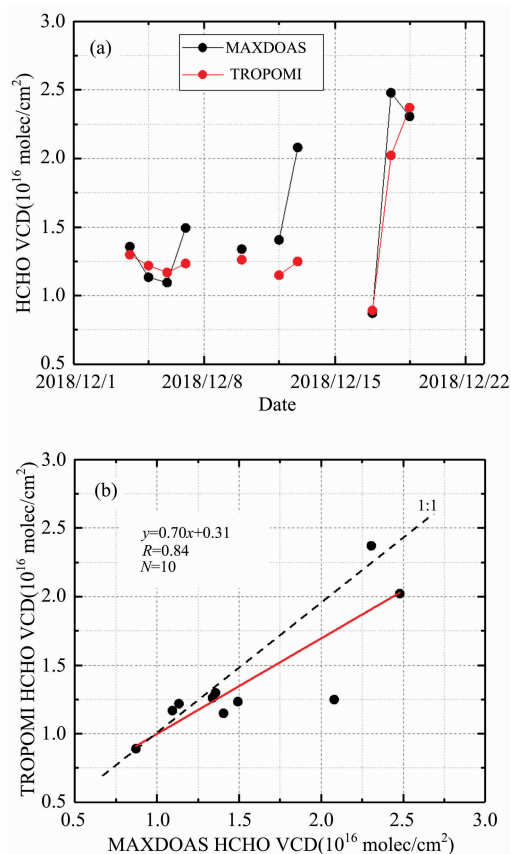


图 5 地基 MAX-DOAS 和 OMI 反演的对流层 HCHO VCD 的时序变化

Fig. 5 Temporal variation of HCHO VCD in the tropospheric retrieved from ground-based MAX-DOAS and TROPOMI

VCD 低 21.5%，且偶尔有几个数据偏差较大。其可能有以下一些原因：

(1) 卫星传感器对 HCHO 的监测灵敏度低。由于甲醛主要存在于地表附近，卫星传感器的灵敏度达不到；

(2) 背景区域内，卫星检索中空气质量因子 (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) 卫星和 MAX-DOAS 观测值的空间覆盖范围不一样。卫星覆盖的是整个像素区域，而 MAX-DOAS 则关注的是重点范围内的小片区域。

3 结 论

搭建了地基 MAX-DOAS 系统，基于 QDOAS 利用 DOAS 算法反演了重庆地区冬季 HCHO VCD。

结果表明，对流层 HCHO 浓度的平均日变化较为明显，表现为早晚较高，中午最低。从对流层 HCHO VCD 的平均周变化可以看出，基本趋势与平均日变化基本一致，周一整体偏低，周二中午出现明显高值，但无明显的周末效应，也没有明显的周循环，其周周期差异并不显著。通过对比地基 MAX-DOAS 测量数据与 TROPOMI 观测值，发现二者的变化趋势具有较好的相关性。

总体而言，采用 MAX-DOAS 被动光谱测量技术能较好的探测较小区域对流层 HCHO 的日变化、周变化以及长时间分布特征。这为验证卫星的相关数据，分析大气甲醛的来源提供了一种可靠的监测手段，对研究城市甲醛污染物的输送过程和浓度的分布具有重要意义。

References

- [1] Somnath B, Aarts R. *Elektor Electronics Worldwide*, 2019, 2: 90.
- [2] Chen X, Cai Z, Liu Y, et al. *Science China Earth Sciences*, 2018, 11: 1622.
- [3] Zyrichidou I, Balis D, Koukoulis M E, et al. *Atmospheric Research*, 2019, 224: 42.
- [4] Fan Y, Ding X, Hang J, et al. *Building and Environment*, 2020, 180: 107048.
- [5] Wenling L, Ziping X, Tianan Y. *International Journal of Environmental Research & Public Health*, 2018, 15(7): 1471.
- [6] Tian X, Xie P, Xu J, et al. *Environ. Sci.*, 2018, 71: 207.
- [7] Dix B, Koenig T, Volkamer R. *Atmos. Meas. Tech.*, 2016, 9: 5655.
- [8] Drosoglou T, Bais A, Zyrichidou I, et al. *Atmos. Chem. Phys.*, 2017, 17: 5829.
- [9] Wang Y, Beirle S, Lampel J, et al. *Atmos. Chem. Phys.*, 2017, 17: 5007.
- [10] Xing C, Liu C, Wang S, et al. *Atmos. Meas. Tech.*, 2019, 12: 3289.
- [11] Xing C, Liu C, et al. *Sci. Total Environ.*, 2020, 715, 136258.
- [12] Jin J, Ma J, Lin W, et al. *Atmos. Environ.*, 2016, 133: 12.
- [13] Wang Y, Lampel J, Xie P, et al. *Atmos. Chem. Phys.*, 2017, 17: 2189.
- [14] CHENG Si-yang, MA Jian-zhong, ZHOU Huai-gang, et al (程巳阳, 马建中, 周怀刚, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析)*, 2018, 38(11): 3470.
- [15] Tian X, Xie P, Xu J, et al. *Atmos. Chem. Phys.*, 2019, 19(5): 3375.
- [16] Khokhar M, Naveed S, Butt J, et al. *Atmosphere*, 2016, 7: 68.
- [17] Zeeshan J, Liu C, Muhammad F K, et al. *Remote Sens.*, 2019, 11: 1524.
- [18] Xing C, Liu C, Wang S, et al. *Atmos. Chem. Phys.*, 2017, 17(23): 14275.

Passive Spectrum Measurement of HCHO in Chongqing Area Based on MAX-DOAS

LIU Guo-hua, LI Qi-hua*, OU Jin-ping, XU Heng, ZHU Peng-cheng, LIU Hao-ran

Institutes of Physical Science and Information Technology, Anhui University, Hefei 230601, China

Abstract Formaldehyde (HCHO) greatly influences the human body, climate, and environment and is also an important intermediate product of the atmospheric photochemical reaction. As an important industrial area in Southwest China, Chongqing is the municipality with the largest population and the largest area in China. The backward energy structure and environmental protection facilities and the special terrain and climate characteristics, lead to serious air pollution. Therefore, it is of great significance to study the variation of formaldehyde concentration in Chongqing. In December 2018, a ground multi-axis differential absorption spectroscopy monitoring system (MAX-DOAS) was built in Phoenix Building, Jiangbei District, Chongqing, China. Combined with the spectral processing software QDOAS, the differential slant column concentration (DSCD) of formaldehyde is retrieved by nonlinear least square fitting algorithm, and the atmospheric quality factor (AMF) is obtained by geometric approximation method. Then the slant column concentration (SCD) of formaldehyde is converted into the column concentration (VCD). The analysis showed that the daily and weekly average changes of formaldehyde were similar. The minimum and maximum average concentrations of formaldehyde VCD were 0.982×10^{16} and 9.221×10^{16} molule \cdot cm⁻², respectively. The average daily variation is obvious, higher in the morning and evening and the lowest at noon. It can be seen from the average weekly variation of formaldehyde VCD that the basic trend is consistent with the average daily variation. However, there was no obvious weekend effect and no obvious weekly cycle. Compared with the ground-based MAX-DOAS data and the TROPOMI observation of the satellite product (ozone monitoring instrument), the consistency between the two is good, and the correlation coefficient is 0.84. However, the value of TROPOMI was 21.5% lower than that of MAX-DOAS. The results show that the ground-based MAX-DOAS can provide an effective means for the real-time and rapid monitoring of urban regional pollution gases such as HCHO and the research and analysis of the change law, and can also effectively verify the satellite data sources.

Keywords MAX-DOAS; HCHO; Satellite calibration; Chongqing

(Received Nov. 1, 2020; accepted Mar. 7, 2021)

* Corresponding author