

DOI: 10.3969/j.issn.1673-6141.2025.04.005
CSTR: 32220.14.gk202504005

基于多轴差分吸收光谱的合肥市甲醛和乙二醛的研究

冯家璇, 李启华*, 常博文, 雒晋谊

(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) 与乙二醛 (CHOCHO) 作为大气光化学反应的中间产物, 常被当作大气挥发性有机化合物 (VOCs) 的重要示踪剂, 对他们的监测在区域大气污染监测方面发挥着重要作用。本研究基于2021年7-9月安徽大学磬苑校区 (117.18°E, 31.77°N) 多轴差分吸收光谱 (MAX-DOAS) 观测站点的HCHO和CHOCHO数据, 首先选择辐射传输模型SCIATRAN作为正演模型, 通过最优化估计算法对垂直廓线进行反演, 随后通过与哨兵5号卫星搭载的对流层观测仪 (TROPOMI) 观测数据的对比并结合气象数据分析了该区域HCHO和CHOCHO的分布与演化特征。与TROPOMI观测数据的强相关性证明了MAX-DOAS数据的高置信度。进一步的分析结果表明研究区域近地面的HCHO廓线具有明显的日变化规律, 表现为中午和晚上较高; 其周变化曲线与居民活动存在联系, 周五至周日的HCHO体积分数比其他工作日高出20.13%, 存在明显周末效应。由于CHOCHO和HCHO作为示踪剂具有不同的形成途径, 因此还研究了CHOCHO和HCHO的比率 (RGF) 来获取VOCs前体排放来源信息。RGF曲线的分析表明合肥市的VOCs排放中生物排放更为普遍, 在观测期间, 生物排放主导的时间段约占总观测时间的72.29%。本工作探究了合肥市HCHO和CHOCHO的分布与行为演化规律, 为该地区的大气污染监测与防治提供了借鉴。

关键词: 甲醛; 多轴差分吸收光谱; 垂直廓线; 乙二醛和甲醛比率; 合肥市

中图分类号: P407

文献标识码: A

文章编号: 1673-6141(2025)04-470-014

Research of formaldehyde and glyoxal in Hefei based on multi-axis differential optical absorption spectroscopy

FENG Jiaxuan, LI Qihua*, CHANG Bowen, LUO Jinyi

(Institute of Physical Science and Information Technology, Anhui University, Hefei 230601, China)

Abstract: As intermediates of atmospheric photochemical reactions, formaldehyde (HCHO) and glyoxal (CHOCHO) are often used as important tracers of atmospheric volatile organic compounds (VOCs), and monitoring and investigating their distribution and evolution plays an important role in regional air pollution monitoring. This study is based on the HCHO and CHOCHO data of the multi-axis differential optical absorption spectroscopy (MAX-DOAS) observation station in Qingyuan campus of Anhui University (117.18°E, 31.77°N), Hefei, China, from July to September in 2021. Firstly, the radiative transfer

基金项目: 中国科学院环境光学与技术重点实验室开放基金项目 (2005DP173065-2021-06), 安徽省自然科学基金项目 (2208085QD117)

作者简介: 冯家璇 (1997-), 女, 湖北黄石人, 硕士研究生, 主要从事地基遥感方面的研究。E-mail: Arapay@163.com

导师简介: 李启华 (1991-), 安徽南陵人, 博士, 讲师, 硕士生导师, 主要从事大气污染物监测方面的研究。E-mail: lqh628@ahu.edu.cn

收稿日期: 2023-02-13; **修改日期:** 2023-03-24

*通信作者。

model SCIATRAN is selected as the forward model, and the vertical profiles of HCHO and CHOCHO are retrieved by the optimization estimation algorithm. Then, the distribution and evolution characteristics of HCHO and CHOCHO in this region are analyzed by comparing with the observation data of Tropospheric Monitoring Instrument (TROPOMI) carried on Sentinel-5 satellite and combining with the meteorological data. The strong correlation with TROPOMI observation data proves the high confidence level of the MAX-DOAS data. The results indicate that the HCHO profile near the ground has obvious diurnal variation, with higher levels at noon and at night. The weekly variation curve of HCHO is related to the activities of the residents, and it is shown that the HCHO concentration from Friday to Sunday is 20.13% higher than that of other working days, demonstrating an obvious weekend effect. Because CHOCHO and HCHO have different formation pathways as tracers, the ratio of CHOCHO to HCHO (RGF) is also studied to determine the emission source of VOC precursors. The analysis of RGF curve shows that biological VOC emissions are more prevalent in Hefei City. During the observation period, periods dominated by biological VOC emissions accounted for approximately 72.29% of the total observation time. This work explores the distribution and behavior evolution of HCHO and CHOCHO in Hefei, which provides a reference for the monitoring and prevention of air pollution in this area.

Key words: formaldehyde; multi-axis differential optical absorption spectroscopy; vertical profile; the ratio of glyoxal to formaldehyde; Hefei City

0 引言

近年来,作为安徽省省会城市,合肥市在快速发展的进程中,因道路流通车辆密度增大、工业排放及施工场地重型机械排放增加,空气污染发生了较大变化。像甲醛这样的无色挥发性有机化合物(VOCs)混杂在空气中无法直接分辨^[1,2],城市居民无法准确地判断并规避这一类污染气体,因此会引发呼吸道疾病,从而影响居民的身体健康^[3-5],此外农产品与土壤生态等也会受到潜在影响^[6-8]。城市中VOCs的来源多样,包括汽车尾气排放、生物质燃烧、工业污染等^[9-11],同时VOCs水平受到温度、湿度、传输等因素的影响较大。为此需要制定强有力的控制政策与策略以降低城市空气中的污染物水平,而识别和测量能够指示VOCs氧化速率的分子是其重要前提。

传统的VOCs氧化指标,如臭氧(O₃)、二氧化氮(NO₂)、甲醛(HCHO)和甲基乙基酮(MVK)的产生与化石燃料不充分燃烧息息相关,这些排放对污染物在大气中的体积分数有着直接的影响^[12,13]。在阳光的作用下,大部分VOCs在氧化生成一氧化碳(CO)、二氧化碳(CO₂)和水(H₂O)的过程中都会形成HCHO、乙二醛(CHOCHO)等中间产物^[14,15]。由于光解作用,HCHO和CHOCHO的寿命较短(2 h左右)^[16]。因此,大气中的部分痕量气体的体积分数可以反应VOC的总体水平,可作为城市大气中VOCs的化学模糊指标与重要示踪剂。

目前大气监测仪器包括卫星超光谱载荷、激光雷达、多轴差分吸收光谱仪(MAX-DOAS)、气球探空仪等^[17-21]。作为被动遥感技术的一种,MAX-DOAS被广泛应用于近地面痕量气体垂直廓线体积分数的测量,该技术利用望远镜多仰角收集散射的阳光,然后通过棱镜反射器和石英纤维将其导向光谱仪,具有高分辨

率、高灵敏度、可长时间稳定观测廓线的特点,尤其是针对对流层下部的观测,其观测数据可以用于卫星观测数据的验证^[22,23]。

本文研究了安徽省合肥市的 VOCs 的主要示踪剂和臭氧产生的前体物 HCHO 和 CHOCHO, 选取安徽大学磬苑校区作为观测点。该地位于城市的郊区, 靠近多个旅游景点, 并且位于多个高架桥交汇的交通要道附近, 交通道路密集, 观测点附近车流量具有稳定统计学特性, 因此选取该观测点作为对 VOCs 一次源与二次源分析的原始数据采集站点。研究采集并分析了 2021 年 7—9 月夏季的数据, 该段时间光照充足, 温度变化明显, 且由于处于高校暑假期间, 排除了高校特有的活动作息导致的影响。研究使用 MAX-DOAS 开展了对合肥市夏季的连续观测, 并对数据进行反演得到 HCHO、CHOCHO 垂直廓线, 从多角度分析其在近地表的分布与变化情况, 主要包括 HCHO 的分布情况、日/周变化规律、污染特征以及 CHOCHO 和 HCHO 的日均体积分数比率 (RGF)。

1 实验与方法

1.1 观测站点描述

本文选取 2021 年 7 月 1 日至 9 月 30 日的近地表大气污染物实验测量数据进行研究, 数据采集自安徽大学磬苑校区方舱观测站点 (117.18°E, 31.77°N), 部分验证数据来源于卫星数据。安徽大学磬苑校区位于合肥市西南方距离市中心约 12 km 的翡翠湖边 (地理位置如图 1 所示), MAX-DOAS 测量是在校区内物质科学与信息技术研究院楼顶方舱中进行。实验时间选择在夏季的 7—9 月, 该时间段处于高校的暑期假期中, 属于高校影响的静默期, 选择这一时期能更好地分析污染的特性并且不受学生活动影响。与此同时, 盛夏的白昼时间长, 光照强度高, 从而使得光谱观测数据的有效性得到提高, 整体数据具有更高的可信度和更低的误差。由于夏季光解速率加快, 大气污染的浓度峰值表现明显, 能够更好地耦合光照强度。该区块位于交通发达地区, 四条高架桥交汇于北方 3 km 处, 车流潮汐变化十分明显, 因此大量来源于化石燃料的大气污染气体如 NO_x 、 SO_x 等具有较高的排放水平且随车流的日效应起伏变化; 此外, 该区块周边建有多个工业园、工厂等, 也是该地区主要的 VOCs 人为来源。

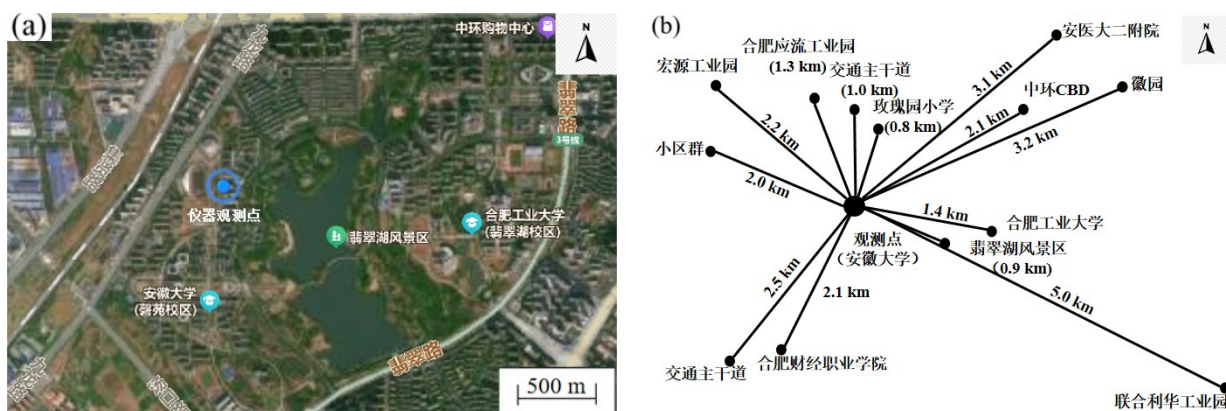


图 1 地面遥感观测站点地理位置。(a) 观测点附近卫星地图; (b) 观测点周围重要区域示意图

Fig. 1 Geographical location of the ground-based remote sensing observation site. (a) Satellite map of the area near the observation site; (b) schematic diagram of key areas around the observation site

1.2 MAX-DOAS 仪器与数据采集处理

MAX-DOAS 由三部分组成:两个光谱仪、望远镜单元和控制计算机。其中光谱仪为 AvaSpec-ULS2048L-USB,紫外光接收波长范围为 296~408 nm,可见光接收波长范围为 420~565 nm,在 20 °C 的固定温度下,光谱分辨率为 0.45 nm;望远镜收集大气中被各种颗粒物与气体散射的太阳光,然后通过棱镜反射镜和石英纤维将其导向光谱仪,望远镜仰角 α 精度 $< 0.1^\circ$,望远镜视场(张开角)为 0.3° 。此外,设备还配备了电荷耦合器件探测器相机(索尼 ILX511,2048 个单独像素)。在本研究中,一个完整的测量序列被设置为 11 个仰角,即 1° 、 2° 、 3° 、 4° 、 5° 、 6° 、 8° 、 10° 、 15° 、 30° 和 90° ,一个序列大约需要 11 min 的测量时间。望远镜单元在白天收集散射的阳光,在夜间通过脚本自动测量暗电流和偏移光谱,并从所有测量的光谱中去除暗电流和偏移。为研究近地面气体的垂直廓线,本研究仅分析了太阳天顶角(SZA)小于 75° 情况下的部分光谱。

过滤后的光谱使用由比利时皇家空间气象研究所(BIRA-IASB)开发的 QDOAS 软件进行分析^[24]。首先,QDOAS 反演的结果是差分斜柱浓度(dSCD),其为天顶外斜柱浓度和天顶斜柱浓度(SCDs)之间的差。使用 336~360 nm 波段的光谱来分析氧二聚体(O_4)和 NO_2 的 dSCD,针对 HCHO 使用 336~360 nm 波段进行分析,而 CHOCHO dSCD 的分析选择 431~460 nm 波段,这样的选择使得拟合残差(RMS)和误差均方根值都较低。本研究中 DOAS 拟合信息见表 1。剔除 dSCD 的 RMS 大于 6×10^{-4} 的值,最后 7—9 月剩下的有效数据完整天数为 39 天。

表 1 O_4 、HCHO 和 CHOCHO 等气体的 DOAS 拟合参数设置

Table 1 DOAS fitting parameters for pollutants such as O_4 , HCHO and CHOCHO

波长范围/nm	参数	温度/K
336-360	NO_2	298
	O_4	293
	HCHO	297
	SO_2	294
	H_2O	296
431-460	NO_2	298
	O_4	293
	HCHO	297
	H_2O	296
	CHOCHO	296

图 2 为 2021 年 9 月 15 日上午 10:50 采集仰角为 30° 的测量光谱反演的拟合效果示意图,HCHO 的拟合残差为 3.25×10^{-4} ,CHOCHO 的拟合残差为 2.04×10^{-4} ,其中图 2 (b) 中红框部分为有效波长 CHOCHO 拟合区间。

使用在地基 MAX-DOAS 技术中由 Rodgers^[25]提出的最优化估计算法对垂直廓线进行反演,选择辐射传输模型(RTM)SCIATRAN 作为正演模型。选择代价函数 χ^2 来确定向量 \mathbf{x} 的最大后验,通过最小化代价函数使得反演模型的结果更趋向于真实情况,代价函数 χ^2 的计算公式为

$$\chi^2 = [F(\mathbf{x}, \mathbf{b}) - \mathbf{y}]^T \mathbf{S}_e^{-1} [F(\mathbf{x}, \mathbf{b}) - \mathbf{y}] + [\mathbf{x} - \mathbf{x}_a]^T \mathbf{S}_a^{-1} [\mathbf{x} - \mathbf{x}_a], \quad (1)$$

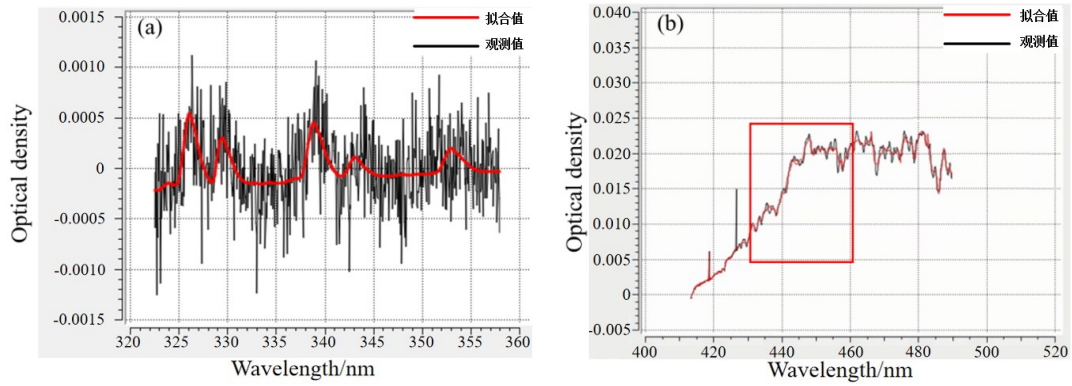


图2 HCHO (a) 和 CHOCHO (b) 的 dSCD 拟合结果示例

Fig. 2 Examples of dSCD fitting for HCHO (a) and CHOCHO (b)

式中 \mathbf{x} 为状态向量, 包含反演的气溶胶消光系数垂直廓线和痕量气体浓度垂直廓线; \mathbf{y} 代表 MAX-DOAS 一个测量循环中获得的各仰角 O_4 dSCD 和痕量气体 dSCD; $F(\mathbf{x}, \mathbf{b})$ 代表系统物理性质的正演数学模型, 也就是大气辐射传输模型, \mathbf{b} 代表包括大气压力和温度垂直廓线在内的气象参数; 状态向量 \mathbf{x}_a 包含各仰角的先验信息; \mathbf{S}_e 和 \mathbf{S}_a 分别是 \mathbf{y} 和 \mathbf{x}_a 的协方差矩阵。

反演气溶胶和痕量气体的垂直廓线离不开迭代优化。根据式 (1) 提供的代价函数输入含先验垂直分布浓度廓线的 \mathbf{x}_a 和含反演浓度廓线的 \mathbf{x} , 判断价值函数是否在误差范围内, χ^2 若小于设定误差, 则输出反演垂直浓度 \mathbf{x} ; χ^2 若大于设定误差, 则把 \mathbf{x} 作为输入 \mathbf{x}_i , 通过先验函数迭代优化得到 \mathbf{x}_{i+1} , 计算公式为

$$\mathbf{x}_{i+1} = \mathbf{x}_i + (\mathbf{S}_a^{-1} + \mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_e^{-1} \mathbf{K}_i)^{-1} \mathbf{K}_i^T \mathbf{S}_e^{-1} [\mathbf{y} - F(\mathbf{x}_i, \mathbf{b})] - \mathbf{S}_a^{-1} [\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_a], \quad (2)$$

式中 i 是迭代次数, \mathbf{K}_i 为权重函数矩阵。然后将 \mathbf{x}_{i+1} 代入式 (1) 重复迭代优化步骤, 将得到的 χ^2 作比较选择最优解 \mathbf{x}_i 。在反演过程中, 测量误差均设置为 10%。对 0~3 km 高度内的气溶胶消光廓线进行分层, 分层高度为 100 m。权重函数矩阵由 SCIATRAN 模型计算得到的 BOX-AMF 乘以分层高度组成。图 3 为从 MAX-DOAS 测量的原始数据到大气污染物垂直廓线的流程图。

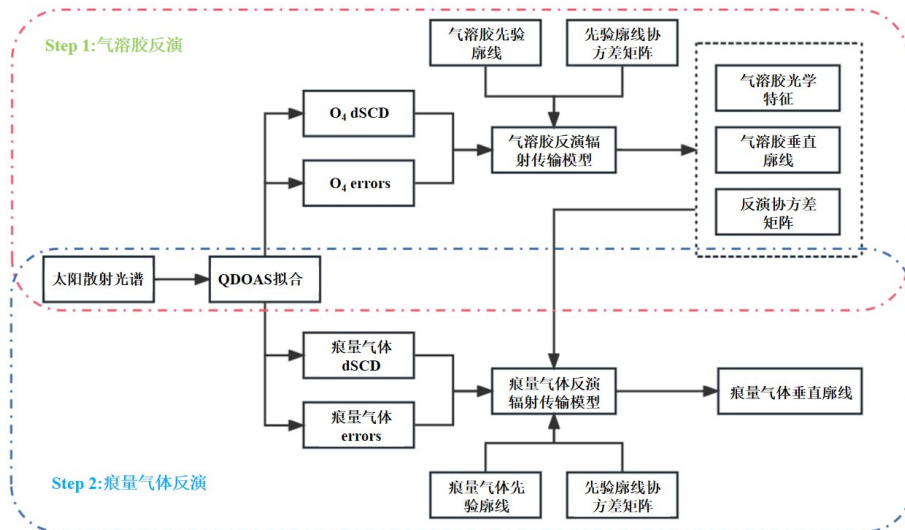


图3 大气污染物垂直分布反演流程图

Fig. 3 Flowchart for inversion of vertical distribution of atmosphere pollutants

图 4 给出了甲醛某单日观测结果的反演示例。其中图 4 (a) 是 2021 年 7 月 30 日根据最优化估计算法反演得到的甲醛垂直廓线, 图 4 (b) 是近地面高度甲醛垂直廓线体积分数。

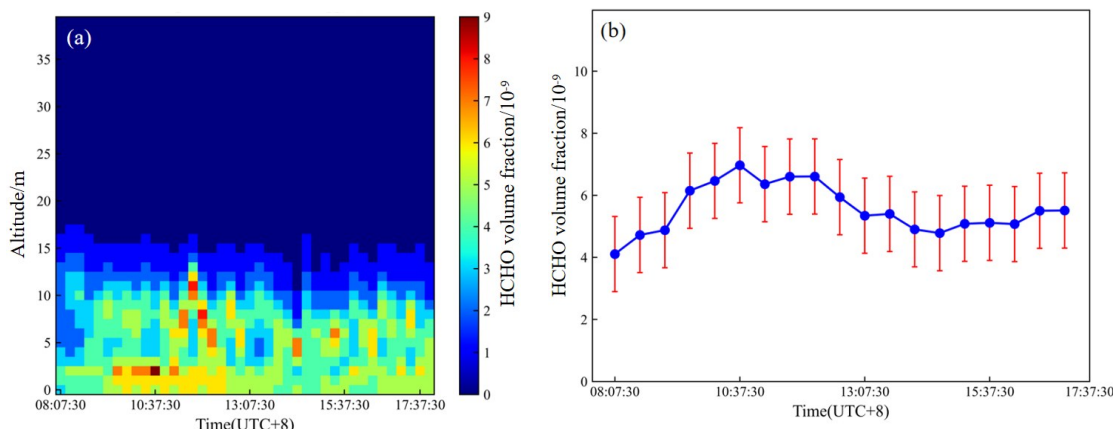


图 4 2021 年 7 月 30 日单日观测数据反演得到的甲醛垂直廓线 (a) 及近地面廓线体积分数 (b)

Fig. 4 The vertical profile (a) and the near-surface volume fraction profile (b) of formaldehyde (HCHO) retrieved from the single-day observation data on July 30, 2021

2 结果与讨论

根据 1.2 小节阐述, 最优化估计算法提供了与测量的 dSCD 匹配拟合的模拟值。因此, 为了评估数据的可信性, 代入同时段 TROPOMI 卫星数据进行相关性比较, 其相关系数 $R = 0.74$, 如图 5 (a) 所示。此外由图 5 (b) 可知, 两数据随时间的演化表现出相同的趋势, 证明实验数据具有一定的可信性。甲醛作为大多数 VOCs 的化学指示, 需进一步分析其来源。

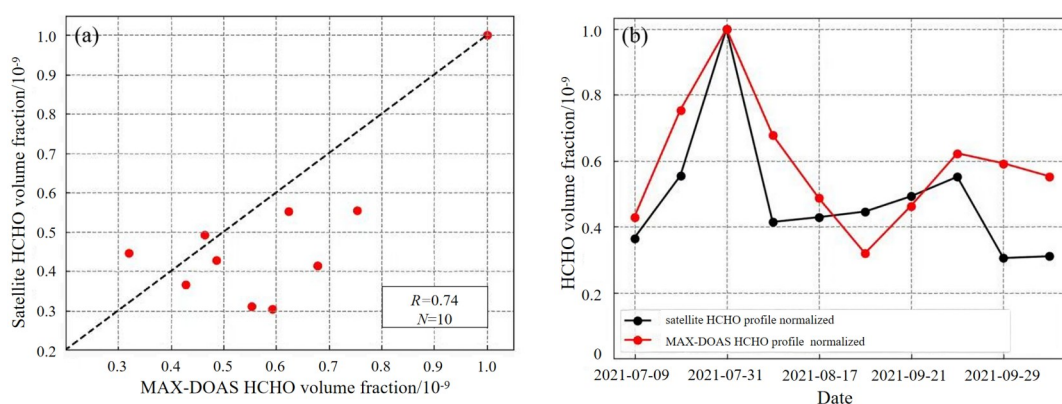


图 5 MAX-DOAS 反演获得的 HCHO 垂直廓线与 TROPOMI 卫星的对流层 HCHO 体积分数相关性分析 (a) 及趋势图 (b)

Fig. 5 Correlation analysis between HCHO vertical profile volume fraction retrieved from MAX-DOAS and tropospheric HCHO volume fraction from TROPOMI satellite (a) and their trend plot (b)

2.1 甲醛和乙二醛廓线概括分析

图 6 为利用观测站点研究期间的数据反演获得的甲醛和乙二醛垂直廓线体积分数的分布结果。图 7 为 2021 年 7 月 14—16 日及 2021 年 8 月 1 日的单日甲醛体积分数垂直廓线图。由图 7 可知, 2021 年 7 月 14—16 日

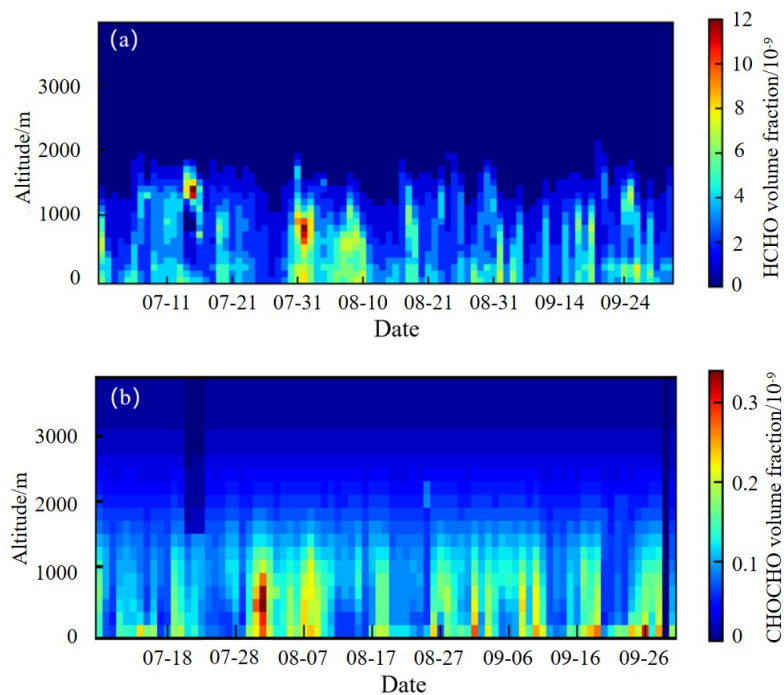


图 6 合肥市 2021 年 7 月至 9 月甲醛 (a) 和乙二醛 (b) 垂直廓线分布图

Fig. 6 Distribution of vertical profiles of formaldehyde (a) and glyoxal (b) in Hefei from July to September 2021

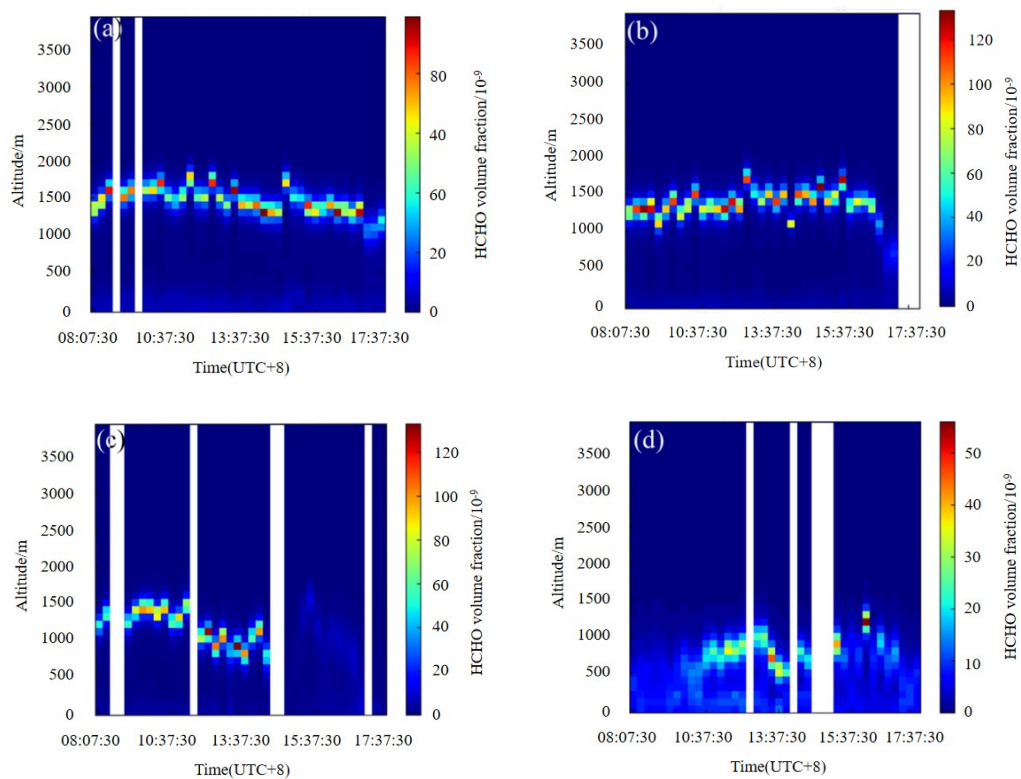


图 7 单日甲醛体积分数垂直廓线图。(a) 2021 年 7 月 14 日; (b) 2021 年 7 月 15 日; (c) 2021 年 7 月 16 日; (d) 2021 年 8 月 1 日

Fig. 7 Vertical profile diagram of formaldehyde volume fraction in a single day. (a) July 14, 2021; (b) July 15, 2021;

(c) July 16, 2021; (d) August 1, 2021

1~2 km 高空和2021年8月1日0.5~1.5 km 高空甲醛体积分数较高。结合图7中具体单日甲醛体积分数廓线和图6(b)对应日期乙二醛高空体积分数廓线进行分析,可发现2021年7月14-16日甲醛集中在高空,属于高空传输或是高空二次生成,即外来污染区域传输或是本地高空中存在气体通过光化学反应生成甲醛,2021年8月1日甲醛集中在近地面,可能来自于局部污染。这几日风向为南风4级和东南风2级,可初步推断高空污染气体来自南面城市。除这几日之外,大部分时间甲醛都来自于本地局部污染。

图8(a)是2021年7月初至9月底甲醛近地面高度的垂直廓线体积分数信息。观测期间,近地面HCHO平均廓线体积分数(图中红色虚线位置)及标准差为 $(4.74 \pm 1.36) \times 10^{-9}$,平均温度及标准差为 $(26.90 \pm 2.30) ^\circ\text{C}$,相对湿度为 $84 \pm 7.44\%$,其中有四日日均廓线体积分数超过 7×10^{-9} ,分别是2021年7月31日、8月1日、8月9日、9月1日,其中2021年7月31日和8月1日这两日日均廓线混合比分别是 7.07×10^{-9} 、 8.06×10^{-9} ,接近均值的两倍,其原因可能为这两日的温度均值超过 $30 ^\circ\text{C}$,比其他日较高,高温加速了VOCs光氧化反应,并且这两日相对湿度均大于90%,此外周六、周日人为活动频繁也可能是相关原因。另外2021年8月9日和9月1日这两日温度、湿度适中且非休息日,造成局部污染的环境条件不明朗,故可能与外来污染物的区域传输有关。图8(b)是乙二醛近地面高度的垂直廓线信息,分布较为集中,且平均廓线体积分数为 0.1688×10^{-9} 。

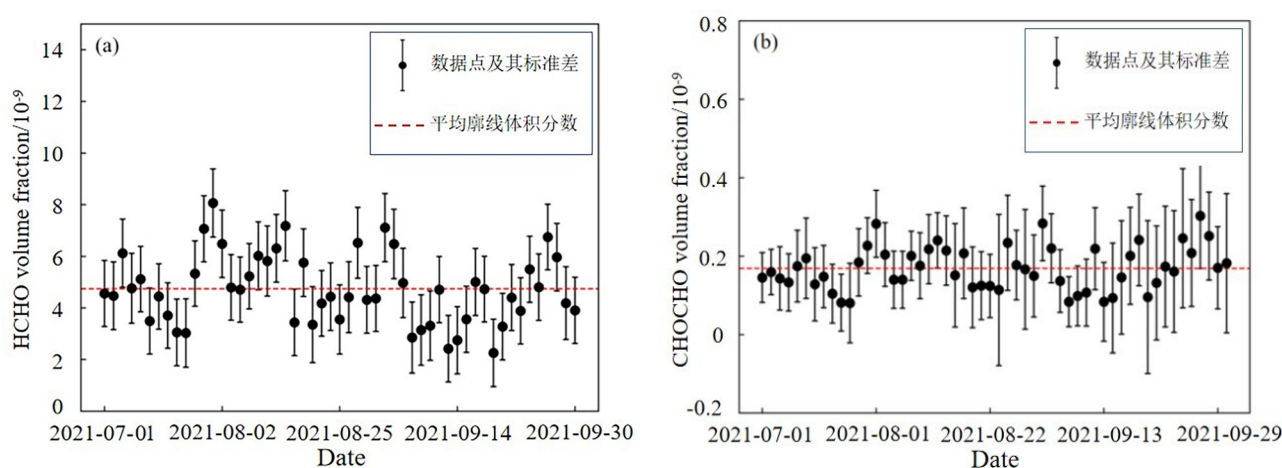


图8 2021年7月至9月近地面甲醛(a)和乙二醛(b)垂直廓线体积分数分布时间序列

Fig. 8 Time series of vertical profile volume fraction of near-surface formaldehyde (a) and glyoxal (b) from July to September 2021

2.2 甲醛和乙二醛垂直廓线日变化与周变化

为进一步分析HCHO的演变规律以及是否与人为活动相关,分析了完整数据39天内08:00-18:00(UTC+8)的HCHO垂直廓线体积分数日均变化,结果如图9(a)所示。由图可知,随着太阳在08:00升起,光照逐渐增强导致光氧化反应(二次源)逐渐活跃,大气中的甲醛前体物发生光化学反应生成HCHO,甲醛廓线体积分数持续上升并在午间11:37到达第一个峰值 5.55×10^{-9} ;随后并且随着光照强度增强,HCHO发生光解,HCHO前体物逐渐消耗,HCHO光解速率超过光氧化生成速率导致甲醛体积分数逐渐下降,至14:30左右到达体积分数低点并维持平衡。下午的后期,因为观察站点周围(图1)存在居民生活区、大学城、工业园和交通干道等,导致机动车排放、工业生产和人为活动(一次源)逐渐频繁,甲醛体积分数受到人为活动影响逐步上升,且在17:00左右开始由于下班晚高峰导致甲醛体积分数快速上升,达到测量时间段第二

个峰值 6.07×10^{-9} 。CHOCHO 日均变化如图 9 (b) 所示, 整体变化较平稳且在上午时段处于一天中的上升阶段, 可以理解为随着太阳的升起, 太阳光照度增强, 可能导致 CHOCHO 的光化学产量增加, 但另一方面较高的太阳辐射又导致 CHOCHO 光解, 所以在 CHOCHO 日变化中整体处于较平稳状态。

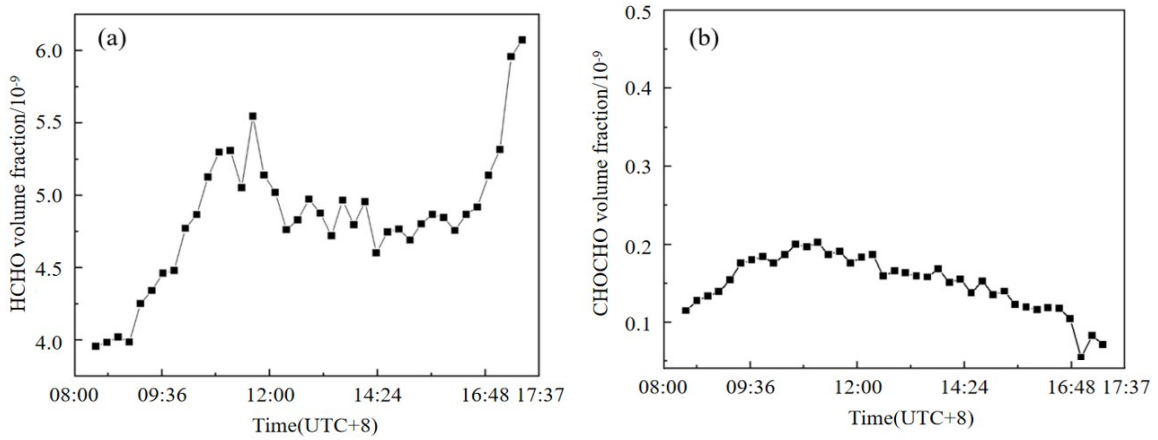


图 9 甲醛 (a) 和乙二醛 (b) 垂直廓线体积分数日变化

Fig. 9 Diurnal variation of vertical profile volume fraction of formaldehyde (a) and glyoxal (b)

图 10 和图 11 分别展示了 2021 年 7 月 1 日至 9 月 30 日 00:00—09:00 (UTC+0) HCHO 和 CHOCHO 垂直廓线的平均日变化和周变化。由图 10 可知, 周日的 HCHO 垂直廓线体积分数在同一时间高于其他周内时间, 观测站点附近有较多公园、风景区游玩景点 (翡翠湖风景区 0.9 km、翡翠公园 1.1 km、合肥欢乐岛 2.9 km、徽园 3.2 km、桃花公园 3.9 km、天鹅湖体育公园 5.1 km) 以及大学城、商场等, 周末驾车出行游玩会造成机动车排放量 (一次源) 增大。从平均周廓线体积分数上看, 周五、六、日比工作日周一至周四甲醛日均廓线体积分数高出 20.13%, 表明 HCHO 垂直廓线体积分数在近地面存在周末效应, 受到人为活动影响明显。而因为 CHOCHO 来源多与生物排放有关, 与人为活动并无明显关联, 所以从图 11 中平均周排放来看, CHOCHO 并无明显的周末效应。

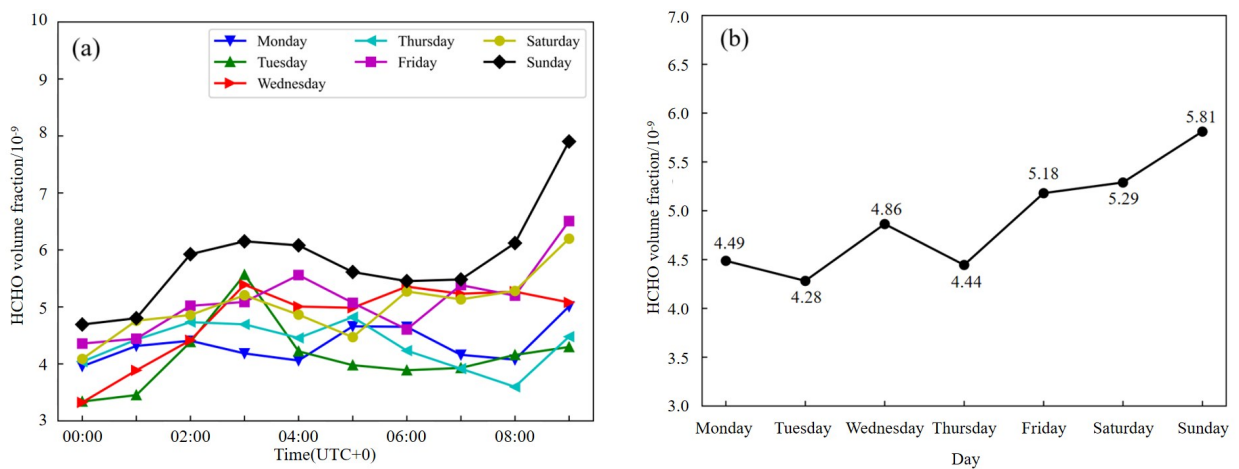


图 10 甲醛垂直廓线体积分数平均日变化 (a) 和周变化 (b)

Fig. 10 Average diurnal variation (a) and average weekly variation (b) of formaldehyde vertical profile volume fraction

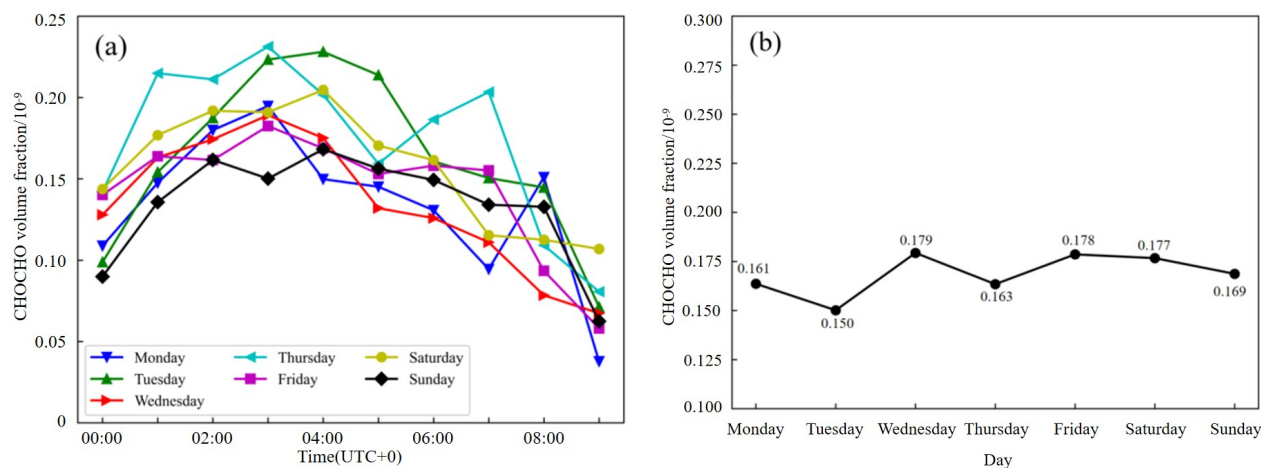


图11 乙二醛垂直廓线体积分数平均日变化 (a) 和周变化 (b)

Fig.11 Average diurnal variation (a) and average weekly variation (b) of glyoxal vertical profile volume fraction

2.3 温、湿度与甲醛和乙二醛相关性分析

对不同温度和湿度条件下的HCHO和CHOCHO进行相关性分析,结果如图12所示。由图可知,温度和HCHO之间呈现出一定的正相关性,但相关系数较低,为0.48。这表明温度变化对甲醛的体积分数有一定的影响,但其影响不够显著。另外,湿度和HCHO之间的相关系数为0.19,表明二者之间不存在明显的相关性。

此外,发现CHOCHO与温度和湿度之间均没有明显的相关性。具体而言,温度与乙二醛之间的相关系数为0.24,湿度与乙二醛之间的相关系数为0.26,这表明温度和湿度对于乙二醛的影响较小,不足以导致明显的相关性。综合以上分析,可以得出结论,温度和湿度的变化都不是HCHO和CHOCHO来源的主要因素。

2.4 基于CHOCHO和HCHORGF的VOCs前体排放源分析

由于前体物VOCs的浓度和结构决定了中间产物HCHO和CHOCHO的产率。在许多研究中用到CHOCHO和HCHO的RGF来获取关于VOCs前体排放来源信息。一般认为RGF值越大对应人为排放贡献越大,RGF越小对应生物排放更普遍^[26]。尽管如此,对RGF的解释目前仍然存在差异^[27]。由于CHOCHO和HCHO的形成途径不同,所以用RGF对VOCs来源进行表征。图13(a)是整个观测期间合肥市的RGF值时间序列。由图可知,观测期间合肥市近地面平均RGF值处在 0.0357 ± 0.0173 波动范围,这与Javed^[28]此前报告的中国其他城市结果相似,表明此RGF的结果具有一定参考意义。夏季RGF整体处于较低水平,说明在夏季合肥市近地面VOCs对应生物排放更普遍。Chan Miller等^[29]通过OMI卫星数据以及地表观测结果研究得出:当 $RGF < 0.04$ 时为生物排放, $RGF \geq 0.04$ 时受到人为排放控制^[29]。根据这个判据可以初步认为合肥市在夏季生物排放更普遍,生物排放主导的时间段约占总观测时间的72.29%。为进一步分析排放源,将RGF与同时段二氧化氮(NO_2)的近地面廓线体积分数进行相关性分析并拟合散点图,如图13(b)所示,图中显示 NO_2 与RGF无相关性。近地面 NO_2 多在交通运输以及工业园区产生,因此 NO_2 体积分数与RGF无明显相关性说明排放源并非来自交通和工业园,这进一步说明合肥市在夏季生物排放更普遍。

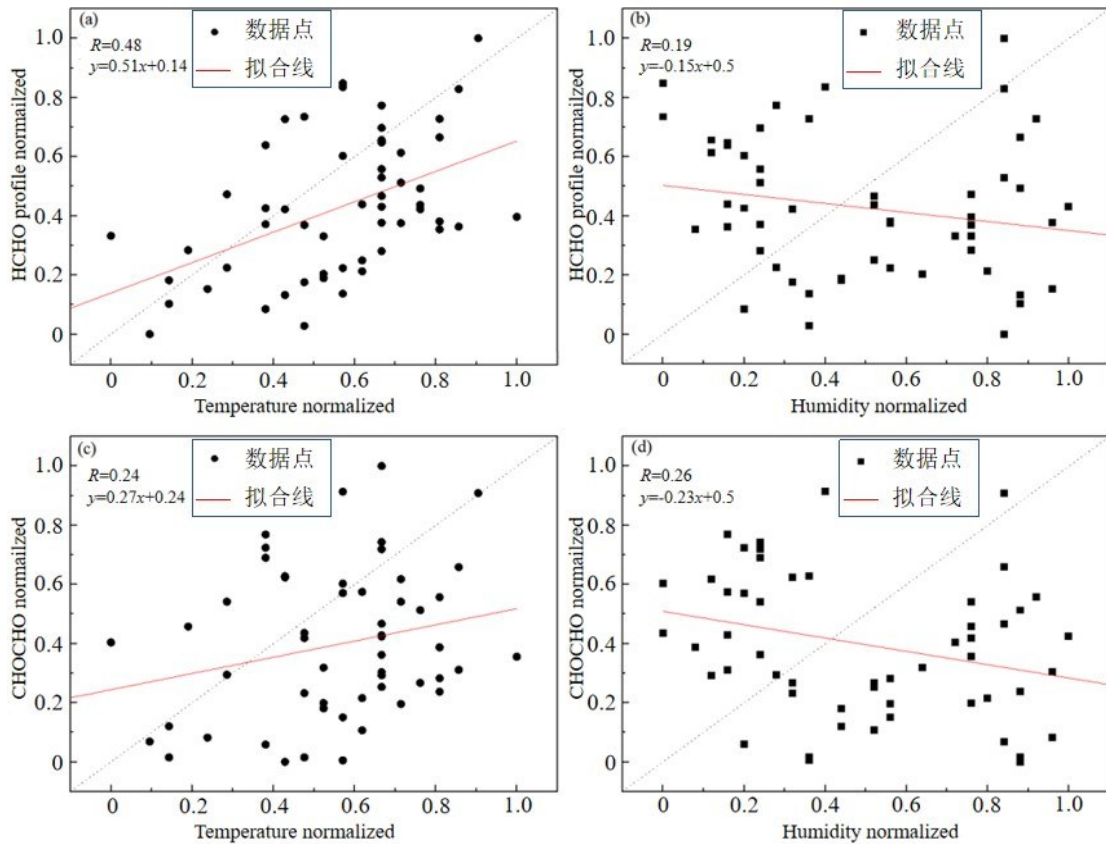


图 12 温度、湿度与甲醛 (a) (b) 和乙二醛 (c) (d) 的相关性分析

Fig. 12 Correlation analysis of temperature, humidity with formaldehyde (a) (b) and glyoxal (c) (d)

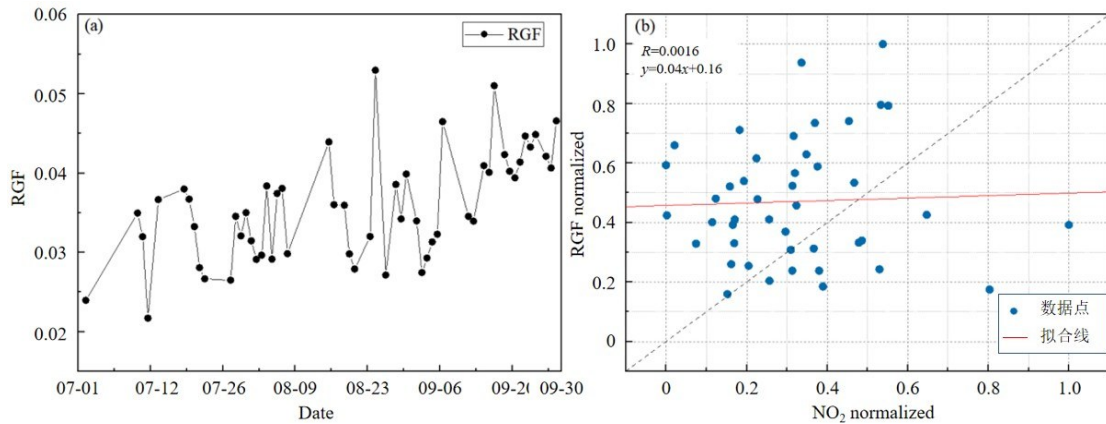


图 13 2021 年 7 月至 9 月乙二醛和甲醛的体积分数比值 (RGF) 时间序列 (a) 及其与二氧化氮体积分数相关性分析 (b)

Fig. 13 Time series of the ratio of glyoxal to formaldehyde (RGF) from July to September 2021 (a) and its correlation with nitrogen dioxide volume fraction (b)

3 结论

根据 2021 年 7 月 1 日—9 月 30 日的地基 MAX-DOAS 系统观测甲醛和乙二醛垂直廓线体积分数结果, 同时给出 TROPOMI 卫星观测的甲醛垂直体积分数, 分析了夏季合肥市空气污染的变化特征, 研究表明: 观测期间有四日可能来自南面城市区域传输污染, 其他大部分时间污染来自局地污染。

近地面甲醛垂直廓线体积分数有较强的日变化规律,体积分数分别在午间 11:37 和 17:00 时左右达到峰值,原因为受光氧化反应(二次源)和人为活动(一次源)影响。观测期间受到人为活动影响时,甲醛体积分数变化幅度更大。此外,甲醛垂直廓线体积分数有较明显的周末效应,周五至周日的甲醛污染物比其他工作日高出 20.13%,这与观测站点所在区域及周边周末时段人为活动更频繁密切相关,同时温度和湿度的变化都不是 HCHO 和 CHOCHO 来源的主要因素。

在夏季,合肥市近地面 CHOCHO 和 HCHO 的 RGF 受人为排放主导的时间(如周末等)占总观测时间的 27.70%,其他绝大部分的时间受到生物排放主导。

综上所述,本工作对于制定区域环境政策和采取针对性的环境措施具有一定的指导意义。例如,政府可以通过这些数据来确定排放源,并确定哪些地区需要更加严格的空气污染控制,或者需要采取特殊的净化技术来减少环境污染。此外,这些数据还可以用于制定有针对性的健康建议,例如建议居民在污染严重的时段和区域内减少户外活动。

参考文献:

- [1] Wolkoff P. Volatile organic compounds sources, measurements, emissions, and the impact on indoor air quality [J]. *Indoor Air*, 1995, 5(S3): 5-73.
- [2] Korpi A, Järnberg J, Pasanen A L. Microbial volatile organic compounds [J]. *Critical Reviews in Toxicology*, 2009, 39(2): 139-193.
- [3] Antonelli M, Donelli D, Barbieri G, et al. Forest volatile organic compounds and their effects on human health: A state-of-the-art review [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2020, 17(18): 6506.
- [4] Abraham K, Mielke H, Huisinga W, et al. Elevated internal exposure of children in simulated acute inhalation of volatile organic compounds: Effects of concentration and duration [J]. *Archives of Toxicology*, 2005, 79(2): 63-73.
- [5] 郝守进, 崔九思. 环境中挥发性有机化合物对人体健康影响的研究进展 [J]. *医学研究通讯*, 2000, 29(2): 20-23.
- [6] Zuo Z J, Zhang R M, Wang Y, et al. The composition of volatile organic compounds (VOCs) emitted from damaged *Artemisia frigida* Willd. plants and their effects on root growth and development of pasture plants [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2010, 30(19): 5131-5139.
左照江, 张汝民, 王勇, 等. 损伤冷蒿挥发性有机化合物 (VOCs) 成分分析及其对牧草根系生长发育的影响 [J]. *生态学报*, 2010, 30(19): 5131-5139.
- [7] Fries N. Effects of volatile organic compounds on the growth and development of fungi [J]. *Transactions of the British Mycological Society*, 1973, 60(1): 1-21.
- [8] Mackie A E, Wheatley R E. Effects and incidence of volatile organic compound interactions between soil bacterial and fungal isolates [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 1999, 31(3): 375-385.
- [9] Lu S H, Bai Y H, Zhang G S, et al. Source apportionment of anthropogenic emissions of volatile organic compounds [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2006, 26(5): 757-763.
陆思华, 白郁华, 张广山, 等. 大气中挥发性有机化合物 (VOCs) 的人为来源研究 [J]. *环境科学学报*, 2006, 26(5): 757-763.
- [10] Xu H X, Tao W Q. Source and pollution status of semi-volatile organic compounds in indoor air in China: A review of recent

- studies [J]. *Journal of Environment and Health*, 2013, 30(11): 1030-1033.
- 徐海霞, 陶文铨. 我国室内空气中半挥发性有机化合物的来源和污染现状 [J]. *环境与健康杂志*, 2013, 30(11): 1030-1033.
- [11] Liu Y, Shao M, Fu L L, *et al.* Source profiles of volatile organic compounds (VOCs) measured in China: Part I [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(25): 6247-6260.
- [12] Lu S H, Bai Y H, Chen Y K, *et al.* The characteristics of volatile organic compounds (VOCs) emitted from motor vehicle in Beijing [J]. *China Environmental Science*, 2003, 23(2): 127-130.
- 陆思华, 白郁华, 陈运宽, 等. 北京市机动车排放挥发性有机化合物的特征 [J]. *中国环境科学*, 2003, 23(2): 127-130.
- [13] Wei W. *Study on Current and Future Anthropogenic Emissions of Volatile Organic Compounds in China* [D]. Beijing: Tsinghua University, 2009.
- 魏巍. 中国人为源挥发性有机化合物的排放现状及未来趋势 [D]. 北京: 清华大学, 2009.
- [14] Zuo G M, Xu M, Cheng Z X, *et al.* Study on gas phase photolytic and photocatalytic degradation of volatile organic compounds VOCs [J]. *Journal of Molecular Catalysis (China)*, 2001, 15(6): 463-466.
- 左国民, 徐敏, 程振兴, 等. 挥发性有机物的气相光解及光催化降解研究 [J]. *分子催化*, 2001, 15(6): 463-466.
- [15] Zhang Q C, Zhang F B, Zhang G L, *et al.* Research and application of gas phase photocatalysis in degradation of volatile organic compounds [J]. *Speciality Petrochemicals*, 2002, 19(6): 43-48.
- 张前程, 张凤宝, 张国亮, 等. 气相中挥发性有机化合物的光催化降解研究及应用 [J]. *精细石油化工*, 2002, 19(6): 43-48.
- [16] Yang J J, Li D X, Li Q L, *et al.* Mechanism of photocatalytic oxidation of formaldehyde [J]. *Acta Physico-chimica Sinica*, 2001, 17(3): 278-281.
- 杨建军, 李东旭, 李庆霖, 等. 甲醛光催化氧化的反应机理 [J]. *物理化学学报*, 2001, 17(3): 278-281.
- [17] Wang J, Pan J H, Wang L H. An introduction to a spatially-adaptive fast atmospheric correction for satellite remote sensing images [J]. *Remote Sensing Technology and Application*, 2002, 17(4): 193-197.
- 王建, 潘竟虎, 王丽红. 基于遥感卫星图像的 ATCOR2 快速大气校正模型及应用 [J]. *遥感技术与应用*, 2002, 17(4): 193-197.
- [18] Qiu J H, Zheng S P, Huang Q R, *et al.* Lidar measurements of cloud and aerosol in the upper troposphere in Beijing [J]. *Chinese Journal of Atmospheric Sciences*, 2003, 27(1): 1-7.
- 邱金桓, 郑斯平, 黄其荣, 等. 北京地区对流层中上部云和气溶胶的激光雷达探测 [J]. *大气科学*, 2003, 27(1): 1-7.
- [19] Yang S N, Wang S S, Wang Z R, *et al.* Studies on city NO₂ pollution using passive DOAS and active DOAS techniques [J]. *Journal of Fudan University (Natural Science)*, 2011, 50(2): 199-205.
- 杨素娜, 王珊珊, 王焯如, 等. 利用被动 DOAS 和主动 DOAS 研究城市大气 NO₂ 污染 [J]. *复旦学报 (自然科学版)*, 2011, 50(2): 199-205.
- [20] Liu G H, Li Q H, Ou J P, *et al.* Passive spectrum measurement of HCHO in Chongqing area based on MAX-DOAS [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2022, 42(1): 243-247.
- 刘国华, 李启华, 欧金萍, 等. 基于 MAX-DOAS 的被动光谱测量重庆地区 HCHO 的研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2022, 42(1): 243-247.
- [21] Xu H, Liu H R, Ji X G, *et al.* Study on the tropospheric column density of NO₂ in Shanghai based on MAX-DOAS [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2022, 42(9): 2720-2725.
- 徐恒, 刘浩然, 季祥光, 等. 基于 MAX-DOAS 的上海市区 NO₂ 对流层柱浓度研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2022, 42(9): 2720-2725.
- [22] Platt U, Stutz J. *Differential Optical Absorption Spectroscopy* [M]. Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008: 329-377.
- [23] Hönninger G, von Friedeburg C, Platt U. Multi axis differential optical absorption spectroscopy (MAX-DOAS) [J].

- Atmospheric Chemistry and Physics*, 2004, 4(1): 231-254.
- [24] Danckaert T, Fayt C, Van Roozendaal M, *et al.* QDOAS software user manual [Z]. 2017.
- [25] Rodgers C D. Characterization and error analysis of profiles retrieved from remote sounding measurements [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1990, 95(D5): 5587-5595.
- [26] Fu T M, Jacob D J, Wittrock F, *et al.* Global budgets of atmospheric glyoxal and methylglyoxal, and implications for formation of secondary organic aerosols [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2008, 113(D15): D15303 .
- [27] Kaiser J, Wolfe G M, Min K E, *et al.* Reassessing the ratio of glyoxal to formaldehyde as an indicator of hydrocarbon precursor speciation [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, 15(13): 7571-7583.
- [28] Javed Z. *CHOCHO, HCHO and NO₂ Monitoring in Beijing-Tianjin-Hebei and Yangtze River Delta Regions, Using Ground-Based MAX-DOAS Observations* [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2019.
- Javed Zeeshan. 基于地基 MAX-DOAS 观测的京津冀与长三角地区 CHOCHO, HCHO 和 NO₂ 污染研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2019.
- [29] Chan Miller C, Gonzalez Abad G, Wang H, *et al.* Glyoxal retrieval from the ozone monitoring instrument [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2014, 7(11): 3891-3907.