

基于车载多轴差分吸收光谱技术的武汉氮氧化物分布及排放研究

黄业园^{1,2}, 李昂^{1*}, 秦敏¹, 胡肇焜¹, 谢品华^{1,2,3,4}, 徐晋¹, 段俊¹,
任红梅^{1,2}, 田鑫⁴, 李晓梅^{1,2}, 任博^{1,2}, 张强^{1,2}, 钟鸿雁^{1,4}

¹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;

²中国科学技术大学, 安徽 合肥 230026;

³中国科学院区域大气环境研究卓越创新中心, 中国科学院城市环境研究所, 福建 厦门 361000;

⁴安徽大学物质科学与信息技术研究院, 安徽 合肥 230039

摘要 2020 年 2 月 29 日至 3 月 14 日, 针对疫情期间武汉的 NO_x 污染问题, 本文采用车载 MAX-DOAS 和便携式紫外 DOAS 对武汉三环的 NO_x 排放进行了协同观测。利用车载 DOAS 获取了走航沿线的 NO_2 柱浓度分布, 结合便携式紫外 DOAS 测量的 NO 和 NO_2 浓度计算得到 $[\text{NO}_x]/[\text{NO}_2]$, 然后耦合风场计算得到了武汉三环 NO_x 的排放通量及误差。结果表明: 观测期间武汉三环 NO_x 的平均排放通量约为 10.78 mol/s, 最低为 7.78 mol/s, 最高为 15.71 mol/s。相对于使用平均 $[\text{NO}_x]/[\text{NO}_2]$, 采用便携式紫外 DOAS 测量的车载 MAX-DOAS 走航沿线的实时 $[\text{NO}_x]/[\text{NO}_2]$, 可以有效降低 $[\text{NO}_x]/[\text{NO}_2]$ 误差引起的 NO_x 通量误差, 但该方法不推荐在有大量近地面 NO_x 排放源的场景应用。

关键词 光谱学; 氮氧化物 NO_x ; 排放通量; 车载 MAX-DOAS

中图分类号 O433

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202141.1030002

Nitrogen Oxides Spatial Distribution and Emissions with Mobile Multi-Axis Differential Optical Absorption Spectroscopy in Wuhan City

Huang Yeyuan^{1,2}, Li Ang^{1*}, Qin Min¹, Hu Zhaokun¹, Xie Pinhua^{1,2,3,4}, Xu Jin¹, Duan Jun¹,
Ren Hongmei^{1,2}, Tian Xin⁴, Li Xiaomei^{1,2}, Ren Bo^{1,2}, Zhang Qiang^{1,2}, Zhong Hongyan^{1,4}

¹Key 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;

²University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026, China;

³CAS Center for Excellence in Regional Atmospheric Environment, Institute of Urban Environment,
Chinese Academy of Sciences, Xiamen, Fujian 361000, China;

⁴Institutes of Physical Science and Information Technology, Anhui University, Hefei, Anhui 230039, China

Abstract For NO_x pollutions in Wuhan during the outbreak of COVID-19, we applied a mobile MAX-DOAS and a portable ultraviolet DOAS to cooperatively measure NO_x concentration in the third ring road of Wuhan from Feb. 29th to Mar. 14th, 2020. The mobile MAX-DOAS acquired the vertical column concentration (VCD) distribution of NO_2 along its course and the portable ultraviolet DOAS measured the NO and NO_2 concentrations to calculate

收稿日期: 2020-11-20; 修回日期: 2020-12-04; 录用日期: 2020-12-17

基金项目: 国家自然科学基金(41775029, 41530644, U19A2044)、国家重点研发计划(2018YFC0213201)

* E-mail: angli@aiofm.ac.cn

$[\text{NO}_x]/[\text{NO}_2]$. Then, the NO_x emission flux and its error of the third ring road of Wuhan were calculated in conjunction with the data of the wind field. The results show that the NO_x emission flux during the measurements in the third ring of Wuhan ranges from 7.78 mol/s to 15.71 mol/s, about 10.78 mol/s on average. Compared with the average $[\text{NO}_x]/[\text{NO}_2]$, the real-time $[\text{NO}_x]/[\text{NO}_2]$ along the route of the mobile MAX-DOAS derived from the portable ultraviolet DOAS could effectively reduce the error of NO_x emission flux caused by the $[\text{NO}_x]/[\text{NO}_2]$ error. However, this method is not recommended in scenarios with substantial near-surface NO_x emission sources.

Key words spectroscopy; nitrogen oxides NO_x ; emission flux; mobile MAX-DOAS

OCIS codes 300.1030; 300.6170; 300.6540

1 引言

氮氧化物(NO_x , 包括 NO 和 NO_2)是大气中重要的痕量气体,在大气气相化学反应中扮演着重要角色^[1]。当 NO_x 过量排放时,会引起以颗粒物为主要特征的大气污染。我国实施二氧化硫(SO_2)排放削减政策后, SO_2 排放量下降显著^[2],但无机污染物 NO_x 的相对比例越来越高, NO_x 气相化学反应驱动的二次转化正逐渐成为我国雾霾污染的动力, NO_x 逐渐成为我国雾霾的主要无机组成部分。研究 NO_x 的排放通量,特别是面源和点源的 NO_x 排放通量量化研究,对于我国大气污染控制及污染成因研究具有重要意义^[2-3]。

差分吸收光谱(DOAS)技术是 20 世纪 70 年代由 Platt 等^[4]提出的大气遥感技术。在随后的几十年中,DOAS 技术在大气痕量气体浓度测量中得到了广泛应用,如测量二氧化硫(SO_2)、二氧化氮(NO_2)、乙二醛(CHOCHO)、甲醛(HCHO)等大气痕量气体^[4],而且人们发展出了多种 DOAS 技术,如长光程 DOAS (Long Path DOAS)、MAX-DOAS (Multi Axis DOAS)、天顶 DOAS (Zenith Sky DOAS)、便携式紫外 DOAS (Portable Ultraviolet DOAS)等^[4-14]。将 DOAS 仪器置于不同的平台(如汽车、飞机、卫星等)上,便可以获取痕量气体浓度的空间分布。车载 MAX-DOAS 是将 MAX-DOAS 置于汽车平台上进行移动观测的技术^[5],基于该技术可以进行痕量气体柱浓度分布的研究^[6],也可以面向城市面源、工业面源或者工业点源进行排放通量的研究^[7-10]。

车载 MAX-DOAS 针对 NO_x 排放通量测量的一般步骤为:利用车载 MAX-DOAS 测量汽车走航沿线的 NO_2 垂直柱浓度(VCD),然后计算 NO_2 排放通量,再通过 NO_x 与 NO_2 的比例换算得到 NO_x 排放通量^[7]。通常使用原位观测的 NO 和 NO_2 浓度数据计算 $[\text{NO}_x]/[\text{NO}_2]$ ^[7]。近地面原位观测 NO 和 NO_2 浓度数据存在一个问题,即当观测点处

于 NO 和 NO_2 密集排放环境时,如汽车密集的城市,根据近地面原位观测计算得到的 $[\text{NO}_x]/[\text{NO}_2]$ 就难以保证具有代表性。近些年,针对近地面原位观测 $[\text{NO}_x]/[\text{NO}_2]$ 难以保证具有代表性的问题,国外学者将观测 NO 、 NO_2 的仪器置于汽车上,测量走航沿线上 NO 、 NO_2 的浓度数据,计算走航沿线上 $[\text{NO}_x]/[\text{NO}_2]$ 的实时值,进而将其代入工业园区 NO_x 排放通量的公式中进行计算^[10]。需要注意的是,此方法针对的是无密集排放的观测对象,如工业园区、交通排放稀疏的城市。

2020 年初,我国武汉暴发了新型冠状病毒疫情。为保障人民生命安全,防止疫情扩散传播,我国政府迅速做出了武汉封城的决定,对武汉市区进行严格的管理,控制人口流动,保持社交距离。针对疫情期间武汉 NO_x 排放问题,本研究团队采用车载 MAX-DOAS 和便携式紫外 DOAS 同步观测方式,开展了车载移动走航观测,获得了武汉三环 NO_2 垂直柱浓度的空间分布、 NO_x 与 NO_2 实时比例的空间分布以及 NO_x 排放通量。

2 实验原理及方法

2.1 实验概述

本研究团队于 2020 年 3 月在武汉市三环路进行车载走航观测,观测路线如图 1 所示。为了实时测量走航路线上的 $[\text{NO}_x]/[\text{NO}_2]$ 数据,将车载

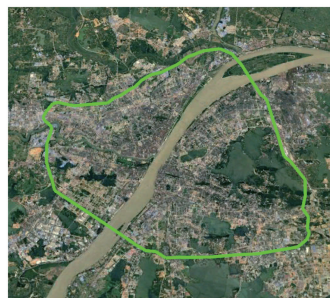


图 1 车载 MAX-DOAS 绕行观测路线(武汉三环, 图片版权© Google Earth)

Fig. 1 Measurement route of mobile MAX-DOAS (the third ring road of Wuhan, map data copyright © Google Earth)

MAX-DOAS 和便携式紫外 DOAS 置于同一车内进行观测,利用车载 MAX-DOAS 测量走航沿线上 NO_2 的垂直柱浓度,利用便携式紫外 DOAS 测量走航沿线上 NO 、 NO_2 的点浓度,进而计算 $[\text{NO}_x]/[\text{NO}_2]$ 。

2.2 实验仪器及原理

2.2.1 DOAS 原理

DOAS 技术是由 Platt 教授^[11]于 20 世纪 70 年代基于比尔-朗伯定律提出的采用宽波段反演吸收气体浓度的方法,该方法已被广泛应用于大气痕量气体的测量。该方法采用宽波段进行测量,显著降低了实际测量中单中心波长反演的随机误差。比尔-朗伯定律的表达式为^[4]

$$I = I_0 \exp[-\sigma(\lambda) \cdot c \cdot L], \quad (1)$$

式中: I_0 为入射光强; I 为穿过吸收气体后的吸收光强; $\sigma(\lambda)$ 为气体吸收截面; c 为吸收气体的质量浓度; L 为光经过吸收气体的路径。将(1)式的 I_0 移动至左侧并取对数可以得到

$$\ln(I/I_0) = -\sigma(\lambda) \cdot S_{\text{CD}}, \quad (2)$$

式中: $\ln(I/I_0)$ 为差分光学厚度; S_{CD} 为斜柱浓度。对测量的光谱取对数后差分,再采用 DOAS 方法反演就可以获得 $c \cdot L$ 。若 L 已知,并且浓度分布均匀,则可以计算出浓度 c ; 若 L 未知,反演的 $c \cdot L$ 通常被定义为差分斜柱浓度(DSCD)。

根据使用的光源,DOAS 技术又可分为被动 DOAS 技术和主动 DOAS 技术,其中车载 MAX-DOAS 采用太阳散射光为光源,为被动 DOAS 技术,而便携式紫外 DOAS 采用氙灯为光源,为主动 DOAS 技术。这两种技术对应的 DOAS 算法和算法配置不同。

2.2.2 车载 MAX-DOAS

本实验采用的车载 MAX-DOAS 由安徽光学精密机械研究所自主研发。车载 MAX-DOAS 将传统的地基 MAX-DOAS 置于汽车上,MAX-DOAS 主要由导光单元、光谱采集单元和计算机组成^[9]。导光单元主要由三维电机云台和望远镜组成,并置于车顶上;望远镜可以在 $0^\circ \sim 90^\circ$ 范围内自由旋转;光谱采集单元置于汽车内部,该单元主要由温度控制系统和光谱仪组成,其中光谱仪置于温度控制系统内部,以保证恒温运行,减小光谱漂移。导光单元和光谱仪采用光纤连接,导光单元采集的太阳散射光经由光纤传输至光谱仪;车载 MAX-DOAS 在 MAX-DOAS 基础上增加了高精度 GPS 模块,该模块位于车顶,记录汽车行驶轨迹。计算机置于汽车

内部,主要负责光谱数据和 GPS 数据的采集。图 2 给出了车载 MAX-DOAS 系统图。

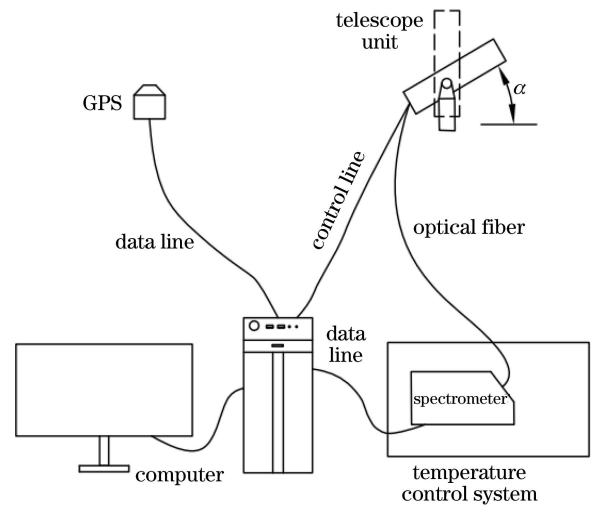


图 2 车载 MAX-DOAS 系统图

Fig. 2 Mobile MAX-DOAS system

QDOAS 为比利时皇家空间飞行研究所(Royal Belgian Institute for Space Aeronomy)开发的 DOAS 算法软件,主要用于痕量气体浓度的反演^[15]。车载 MAX-DOAS 技术理论上可以在 $0^\circ \sim 90^\circ$ 天顶角范围内进行观测。采用 QDOAS 反演车载 MAX-DOAS 测量的光谱,进而获取对流层污染气体的差分斜柱浓度,然后通过大气质量因子(AMF)将差分斜柱浓度转换为垂直柱浓度^[5]。考虑到城市内部多有高楼大厦,因此采用过低的角度测量斜柱浓度并不合适。同时,过多的观测角度需要花费一定的时间进行角度调整,导致观测效率较低,因此本次实验选取 30° 和 90° 这两个观测角度,采用 4 次 30° 观测、1 次 90° 观测的循环观测模式。

由于大气中含有不同成分的气体,因此会在不同波段吸收太阳光谱,从而对目标气体的反演造成了干扰。为了将目标气体浓度正确地反演出来,通常需要在 QDOAS 中配置对应气体的吸收截面。本文选取 $338 \sim 370 \text{ nm}$ 波段反演 NO_2 的浓度,该波段内有 O_3 、 O_4 和 HCHO 气体的干扰,因此需要扣除。同时,大气中 N_2 、 O_2 分子的拉曼散射会导致太阳光谱结构变形^[16],即 Ring 效应,因此也需要扣除 Ring 结构。表 1 列出了 QODAS 反演算法的配置^[9]。

采用 QDOAS 软件反演车载 MAX-DOAS 观测光谱,QDOAS 以当次循环 90° 观测角度下的斜柱浓度为参考谱,则 30° 观测下对应的差分斜柱浓度为^[9]

$$D_{\text{SCD},30^\circ} = S_{\text{CD},30^\circ} - S_{\text{CD},90^\circ}, \quad (3)$$

式中： $S_{CD,30^\circ}$ 和 $S_{CD,90^\circ}$ 分别为 30° 和 90° 观测下的斜柱浓度。

表 1 QDOAS 反演 NO_2 的配置

Table 1 Parameters for NO_2 retrieval with QDOAS

Parameter	Content
Fitting wavelength range / nm	338–370
Polynomial fitting order	5
NO_2 absorption cross-section	Vandaele, 1996 (220 K, 298 K)
O_3 absorption cross-section	Bogumil, 2003 (223 K, 243 K)
O_4 absorption cross-section	Thalman, 2013 (293 K)
HCHO absorption cross-section	Meller, 2000 (297 K)
Ring absorption cross-section	Calculated by DOASIS software

通过 AMF 将 30° 观测下的差分斜柱浓度转化为垂直柱浓度^[9], 即

$$V_{CD} = \frac{D_{SCD,30^\circ}}{A_{MF,30^\circ} - A_{MF,90^\circ}}, \quad (4)$$

式中： $D_{SCD,30^\circ}$ 为 30° 观测下的差分斜柱浓度； $A_{MF,30^\circ}$ 和 $A_{MF,90^\circ}$ 分别为 30° 和 90° 观测下的大气质量因子。车载 MAX-DOAS 在不同观测角度下的 AMF 可以使用几何近似计算^[5], 即

$$A_{MF,\alpha} = \frac{1}{\sin \alpha}, \quad (5)$$

从而(4)式可以写为

$$V_{CD} = \frac{D_{SCD,30^\circ}}{A_{MF,30^\circ} - A_{MF,90^\circ}} = \frac{D_{SCD,30^\circ}}{\frac{1}{\sin 30^\circ} - 1} = D_{SCD,30^\circ}. \quad (6)$$

图 3 为 QDOAS 反演 NO_2 差分斜柱浓度的示意图。

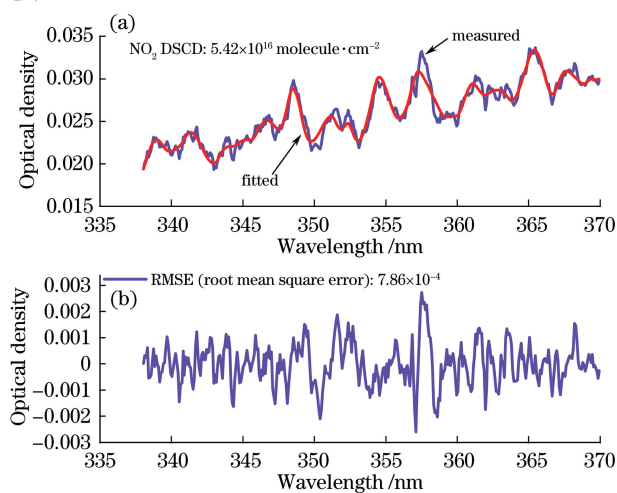


图 3 NO_2 差分斜柱浓度拟合示例及拟合误差(RMS)。

(a) 拟合示例; (b) 拟合误差

Fig. 3 Fitting example for NO_2 DSCD and the fitting error (RMSE). (a) Fitting example; (b) fitting error

2.2.3 便携式紫外 DOAS

本次实验采用的便携式紫外 DOAS 为安徽光学精密机械研究所自主研发的, 它主要由光谱仪、反射池、氙灯、气体泵和微型计算机 5 个模块组成^[12], 如图 4 所示。实验时将便携式紫外 DOAS 置于车内, 气体采集管路一端置于车顶, 另一端连接便携式紫外 DOAS。由气泵将外界气体抽取至反射池, 氙灯发出的光经由反射池的反射镜多次反射后进入光谱仪, 由光谱仪采集光谱。微型计算机采集光谱数据后在线反演出 NO 和 NO_2 气体的浓度。便携式紫外 DOAS 的位置信息与车载 MAX-DOAS 共享。

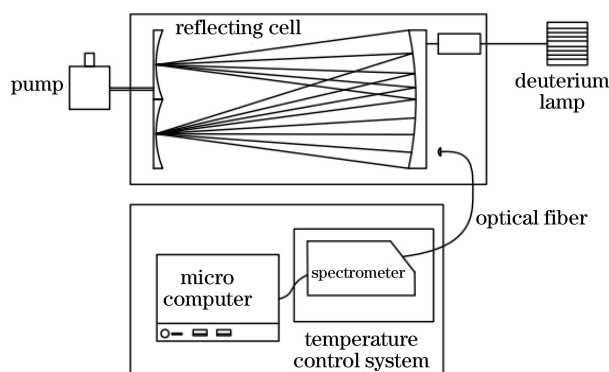


图 4 便携式紫外 DOAS 系统示意图

Fig. 4 Schematic of portable ultraviolet DOAS system

根据便携式紫外 DOAS 测量的 NO 和 NO_2 气体浓度可以计算得到 $[NO_x]/[NO_2]$, 第 i 次测量的 $[NO_x]/[NO_2]$ 为^[10]

$$R(NO_x)_i = \frac{[NO_x]_i}{[NO_2]_i} = \frac{[NO_2]_i + [NO]_i}{[NO_2]_i} = 1 + \frac{[NO]_i}{[NO_2]_i}, \quad (7)$$

式中： $[NO_x]_i$ 为第 i 次测量的 NO_x 浓度(体积分); $[NO]_i$ 为第 i 次测量的 NO 的点浓度(体积分); $[NO_2]_i$ 为第 i 次测量的 NO_2 的点浓度(体积分)。

2.3 NO_x 排放通量

对于面源 NO_x , 其排放通量的获取通常分为两步: 第一步是计算 NO_2 的排放通量, 第二步是根据获得的平均 $[NO_x]/[NO_2]$ 和平均寿命对 NO_2 排放通量进行校正。 $[NO_x]/[NO_2]$ 通常为整个区域的平均值, 一般采用定点观测的平均值或者通过模型模拟得到^[10]。采用平均 $[NO_x]/[NO_2]$ 进行校正, 会引入一定的问题。因为采用的是平均 $[NO_x]/[NO_2]$, 所以 $[NO_x]/[NO_2]$ 的不确定性对 NO_x 排放通量的影响是系统性的。

采用在车上搭载便携式紫外 DOAS 实时测量 NO 和 NO_2 的浓度数据, 进而获得实时的 $[NO_x]/$

[NO₂], 以避免平均 [NO_x] / [NO₂] 的不确定性的系统性影响。需要注意的是, 若观测沿线近地面附近存在大量的 NO_x 排放源, 如汽车, 则实时的 [NO_x] / [NO₂] 将不适合用于 NO_x 排放通量的计算。考虑到实验期间武汉环路上的车辆极少, 因此在车上搭载便携式紫外 DOAS 测量实时 [NO_x] / [NO₂] 的方法可行。但是 NO_x 排放通量的计算方法需要稍作修正:

第一步, 将反演得到的 NO₂ 垂直柱浓度根据 [NO_x] / [NO₂] 校正为 NO_x 垂直柱浓度, 第 *i* 次测量的 NO_x 垂直柱浓度为

$$V_{CD}(\text{NO}_x)_i = R(\text{NO}_x)_i \cdot V_{CD}(\text{NO}_2)_i, \quad (8)$$

式中: $V_{CD}(\text{NO}_2)_i$ 为第 *i* 次测量的 NO₂ 垂直柱浓度。

第二步, 根据通量模型计算 NO_x 的排放通量, 计算公式为^[14]

$$F(\text{NO}_x) = c_\tau \sum_i V_{CD}(\text{NO}_x)_i \cdot u \cdot (s_{iy} \cos \theta - s_{ix} \sin \theta), \quad (9)$$

式中: $c_\tau = \exp[r/(u\tau)]$ 为 NO_x 的寿命校正系数, r

为观测路径距离观测中心的平均距离, 约为 15 km, u 为观测期间的平均风速, τ 为 NO_x 的寿命 (由于观测时间为 3 月份, NO_x 的平均寿命约为 6 h ± 1 h^[7]); θ 为观测期间的平均风向; $s = (s_{ix}, s_{iy})$ 为第 *i* 次测量时的汽车的行驶向量。

3 结果与分析

3.1 NO₂ 垂直柱浓度及其对比

3.1.1 NO₂ 垂直柱浓度

根据表 1 所示的算法配置以及 (3)、(6) 式, 利用 QDOAS 软件反演得到了观测路径上对流层中 NO₂ 的垂直柱浓度。结合 GPS 记录的经纬度数据, 绘制了 NO₂ 垂直柱浓度的空间分布, 如图 5 所示。观测期间, 武汉多为阴雨天气, 受观测期间天气的影响, 有效观测日仅有 7 d。由于武汉东三环外侧分布有冶炼工厂, 因此观测期间在观测区域内多次观测到了 NO₂ 垂直柱浓度的高值, NO₂ 垂直柱浓度的最高值为 9.40×10^{16} molecule/cm²。

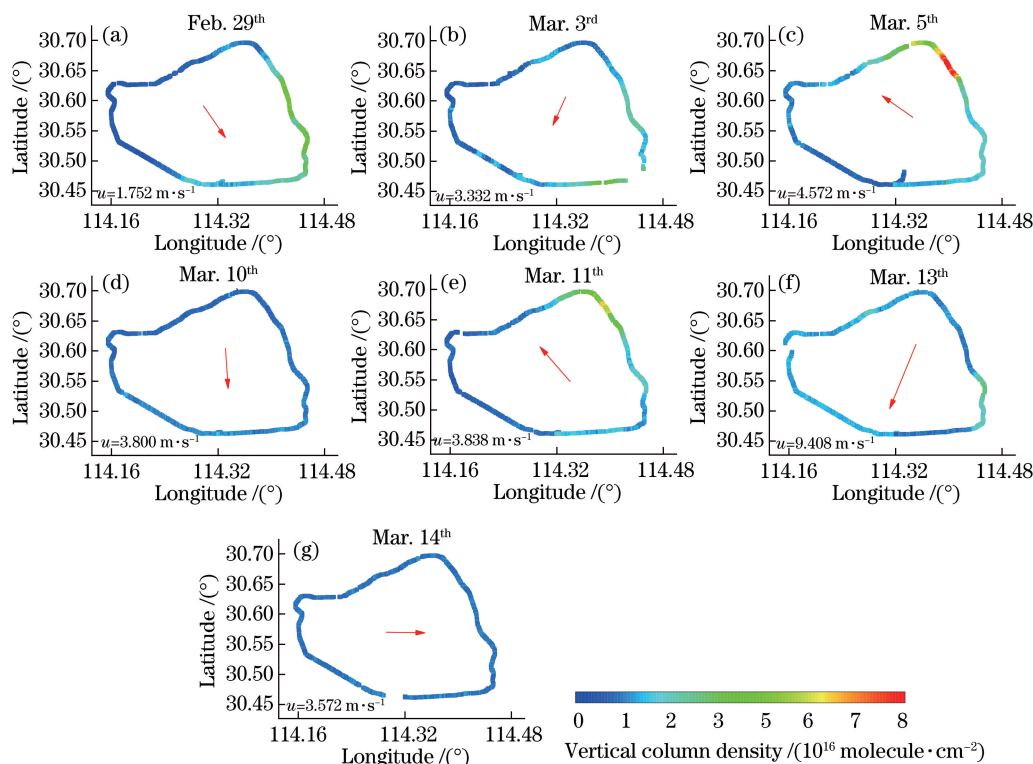


图 5 车载 MAX-DOAS 测量的 NO₂ 垂直柱浓度空间分布以及观测期间的平均风速 u 、平均风向 (图中箭头为观测期间的平均风向)

Fig. 5 NO₂ VCD spatial distribution measured by mobile MAX-DOAS and the average wind speed (u) and wind direction (the arrows indicate the average wind direction)

图 6 为武汉市自 2019 年 9 月至 2020 年 3 月 NO₂ 的月均质量浓度 (数据来源于空气质量在线检

测平台, 网址为 <https://www.aqistudy.cn/historydata/>)。从图中可以看出, NO₂ 月均质量浓

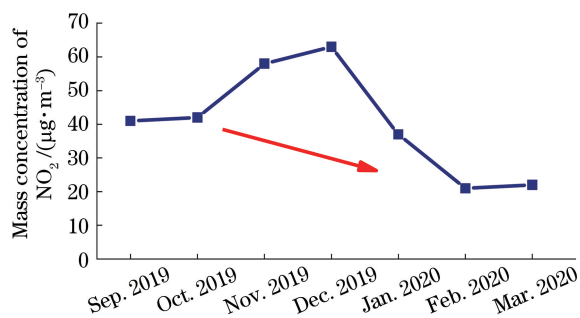


图 6 武汉市 2019 年 9 月至 2020 年 3 月的 NO_2 月均质量浓度

Fig. 6 Monthly mean NO_2 mass concentration of Wuhan from September, 2019 to March, 2020

度在 2 月份和 3 月份下降明显, 相对于 2019 年 12 月份下降了约 66.7%, 在 2020 年 2 月至 3 月期间, 武汉市 NO_2 浓度的整体水平不高, 因此在观测期间, NO_2 垂直柱浓度整体不高。

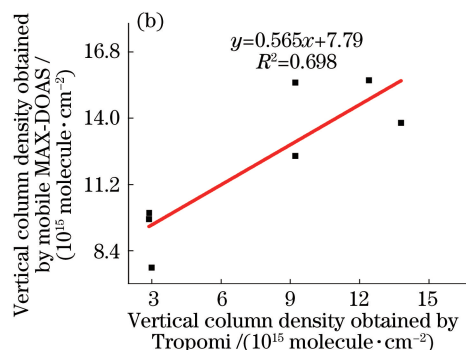
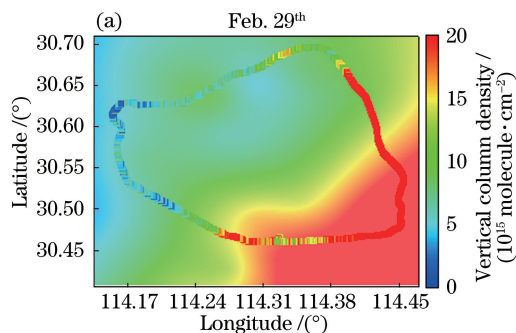


图 7 2 月 29 日车载 MAX-DOAS 测量的 NO_2 垂直柱浓度以及 Tropomi 测量的对流层中的 NO_2 垂直柱浓度。

(a) 两者的对比; (b) 两者的相关系数

Fig. 7 NO_2 VCD measured by Mobile MAX-DOAS and NO_2 VCD in troposphere measured by Tropomi on Feb. 29th. (a) Comparison of NO_2 VCDs; (b) correlation coefficient of NO_2 VCDs

3.2 $[\text{NO}_x]/[\text{NO}_2]$ 的值

根据便携式紫外 DOAS 输出的 NO 和 NO_2 的浓度数据, 用 (7) 式计算了 NO_x 与 NO_2 的浓度比 $R(\text{NO}_x)$, 然后结合 GPS 记录的经纬度数据, 得到了 $R(\text{NO}_x)$ 的分布, 如图 8 所示。由图 8 可知, 在 3 月 3 日和 3 月 10 日观测期间, $R(\text{NO}_x)$ 的空间分布波动较大, 而在 3 月 14 日观测期间 $R(\text{NO}_x)$ 整体较高。

3.3 风 场

风场决定了污染物的扩散速度和扩散方向, 是车载 MAX-DOAS 测量污染气体排放通量的重要参数, 车载 MAX-DOAS 观测期间的风场数据可由观测或者模型模拟等方法获得。欧洲中期天气预报中心 (European Centre for Medium-Range Weather Forecasts, ECMWF) 是服务于全球天气预报及大气成分研究的权威机构 (<https://cds.climate.copernicus.eu/cdsapp#!/search?type=dataset>), 该机构采用 CAMS 模型模拟不同高度的风场, 然后通过 ERA5 模型再分析可获得小时分辨率的不同高度的风场, 网格的最高分辨率可达 $0.125^\circ \times 0.125^\circ$ 。针对面源、工业源等污染源排放的气体, 1000 m 以下的风场可以满足测量要求^[7], 因此本次实验采用 CAMS 模型再分析的 1000 m 以下的空间分辨率为 $0.125^\circ \times 0.125^\circ$ 、时间分辨率为 1 h 的数据。平均风场详见图 5。

3.1.2 车载 MAX-DOAS 和 Tropomi 的 NO_2 垂直柱浓度对比

Tropomi (Tropospheric Monitoring Instrument) 为搭载在哨兵 5 号上于 2017 年 10 月 13 日发射的探测器, 它可以探测 NO_2 、 SO_2 、 HCHO 等大气痕量气体 (<https://s5phub.copernicus.eu/dhus/#/home>), 其空间分辨率为 $3.5 \text{ km} \times 7 \text{ km}$ 。为验证 NO_2 柱浓度测量的一致性, 将观测期间车载 MAX-DOAS 测量的 NO_2 垂直柱浓度与 Tropomi 测量的对流层中的 NO_2 垂直柱浓度产品进行对比。图 7 (a) 给出了 2020 年 2 月 29 日车载 MAX-DOAS 测量的 NO_2 垂直柱浓度和 Tropomi 测量的 NO_2 垂直柱浓度, 图 7 b 为观测期间 (7 d 内) 车载 MAX-DOAS 测量的 NO_2 垂直柱浓度均值与 Tropomi 测量的 NO_2 垂直柱浓度均值的对比结果, 可见, 二者的相关系数 $R^2 = 0.698$, 具有较好的相关性。

3.4 NO_x 排放通量的误差来源

根据 (9) 式, 车载 MAX-DOAS 测量 NO_x 排放通量的主要误差来源为 $[\text{NO}_x]/[\text{NO}_2]$ 误差, NO_2 垂直柱浓度误差、采样分辨率测量误差、风速及风向不确定性^[14]。由误差的传播和合成定理可知通量误差为

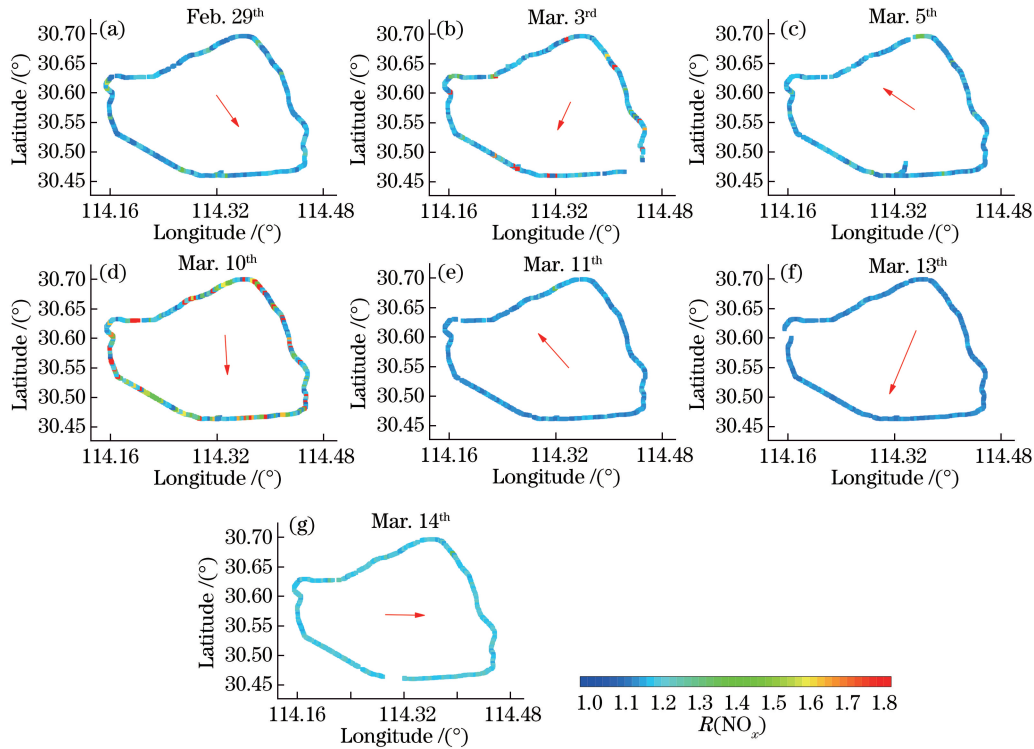


图 8 根据便携式紫外 DOAS 得到的 $R(\text{NO}_x)$ 的空间分布

Fig. 8 Spatial distribution of $R(\text{NO}_x)$ obtained by portable ultraviolet DOAS

$$\Delta F = \sqrt{\Delta F_{R(\text{NO}_x)}^2 + \Delta F_{\text{VCD}}^2 + \Delta F_s^2 + \Delta F_u^2 + \Delta F_\theta^2}, \quad (10)$$

式中： $\Delta F_{R(\text{NO}_x)}$ 为 $[\text{NO}_x]/[\text{NO}_2]$ 误差引起的通量误差； ΔF_{VCD} 为垂直柱浓度误差引起的通量误差； ΔF_s 为汽车采样分辨率误差引起的通量误差（由于汽车的采样分辨率由 GPS 记录，因此采样分辨率误差为 GPS 误差）； ΔF_u 为风速不确定性引起的通量误差； ΔF_θ 为风向不确定性引起的通量误差。

3.4.1 $[\text{NO}_x]/[\text{NO}_2]$ 误差

$[\text{NO}_x]/[\text{NO}_2]$ 由便携式紫外 DOAS 测得的实时 NO 和 NO_2 浓度计算得到，因此 NO_x 误差由 NO 和 NO_2 的测量误差决定。根据误差传播定理^[17]， $R(\text{NO}_x)$ 的误差为

$$\Delta R(\text{NO}_x) = \sqrt{\left[\frac{\partial R(\text{NO}_x)}{\partial [\text{NO}]} \cdot \Delta[\text{NO}]\right]^2 + \left[\frac{\partial R(\text{NO}_x)}{\partial [\text{NO}_2]} \cdot \Delta[\text{NO}_2]\right]^2} = \frac{[\text{NO}]}{[\text{NO}_2]} \sqrt{\left(\frac{\Delta[\text{NO}]}{[\text{NO}]}\right)^2 + \left(\frac{\Delta[\text{NO}_2]}{[\text{NO}_2]}\right)^2}, \quad (11)$$

式中： $\Delta[\text{NO}]$ 为 NO 浓度的测量误差； $\Delta[\text{NO}_2]$ 为 NO_2 浓度的测量误差。

3.4.2 垂直柱浓度误差

由于垂直柱浓度为差分斜柱浓度与差分大气质量因子 (DAMF) 的比值，因此垂直柱浓度误差的主

要来源为差分斜柱浓度的拟合误差和 AMF 的误差。由差分斜柱浓度的拟合误差和 DAMF 误差引起的垂直柱浓度误差为

$$\Delta V_{\text{CD}} = \sqrt{\left(\frac{\partial V_{\text{CD}}}{\partial S_{\text{CD}}} \Delta S_{\text{CD}}\right)^2 + \left(\frac{\partial V_{\text{CD}}}{\partial D_{\text{AMF}}} \Delta D_{\text{AMF}}\right)^2} = \frac{1}{D_{\text{AMF}}} \sqrt{\Delta S_{\text{CD}}^2 + \left(\frac{S_{\text{CD}} \cdot \Delta D_{\text{AMF}}}{D_{\text{AMF}}}\right)^2}, \quad (12)$$

式中： ΔS_{CD} 为 SCD 的反演误差； ΔD_{AMF} 为差分大气质量因子的误差。

DAMF 采用几何近似，几何近似的 DAMF 误差约为 $\pm 10\%$ ^[7]；DSCD 的误差主要来源于 QDOAS 的拟合误差。

吸收截面作为 QDOAS 反演的拟合标准，主要由实验室测量得到，其本身存在测量误差，因此吸收截面误差会引起垂直柱浓度误差，进而引入排放通量测量误差^[18]。吸收截面总误差约为 $\pm 5\%$ ^[19]，由吸收截面误差引起的通量误差正比于测量的排放通量，约为 $\pm 5\%$ 。

3.4.3 GPS 误差

2.2.2 节提到，汽车行驶轨迹由 GPS 记录，因此采样分辨率的误差主要来源于 GPS 测量误差。此次实验采用的是高精度 GPS，其测量误差在 $-1.5 \sim 1.5 \text{ m}$ 范围内。

3.4.4 风场不确定性

风场时空波动(即风场的不确定性)是车载 MAX-DOAS 通量误差的来源。对于车载 MAX-DOAS 观测,耗时约为 2 h,大时间跨度的观测使得风场误差主要源于风速和风向在时间上的波动。由于此次实验采用的风场数据为 ECMWF 模拟的数据,风速和风向不确定性分别为 $\Delta u = \pm 1 \text{ m/s}$, $\Delta \theta = \pm 14^\circ$ [20]。

3.5 NO_x 排放通量及误差

在确定 NO_x 排放通量误差源及误差后,本文计算武汉三环 NO_x 排放通量及其误差,结果如图 9 所示。可以看出,NO_x 的平均排放通量为 10.78 mol/s,最低为 7.78 mol/s,最高为 15.71 mol/s,每次观测的 NO_x 排放通量较为接近。

由于人们目前尚未对武汉的 NO_x 排放通量开展相关研究,缺乏相应的数据,因此本文进行了横向对比。武汉三环和北京五环规模接近,因此本文将此次观测的 NO_x 排放通量与北京五环的 NO_x 排放通量进行对比,结果发现,此次武汉三环相较于北京五环 2018 年 4 月的 NO_x 排放通量低 75.87%[11],这从侧面反映了此次观测的武汉三环 NO_x 排放极低。

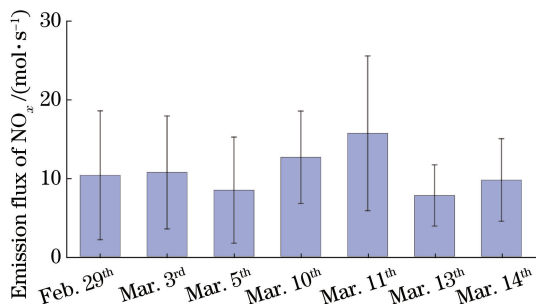


图 9 武汉三环的 NO_x 排放通量及误差
Fig. 9 NO_x emission flux of the third ring road of Wuhan and its error

3.6 误差源贡献分析

由于 NO_x 排放通量误差由各个误差源引起的通量误差合成,线性的百分比表示法在本研究中的适用性有一定欠缺,因此本文采用(13)式表示误差占比。

$$R_i^2 = \frac{\Delta F_i^2}{\Delta F^2}, \quad (13)$$

式中: ΔF_i 为第 i 个误差源引起的通量误差; ΔF 为总的通量误差,由(13)式可知 $\sum_i R_i^2 = 1$ 。

图 10 为不同误差源的误差贡献,从图中可以发现,NO_x 排放通量误差的最大来源为风速的不确定

性和风向的不确定性,它们是 NO_x 排放通量误差的主要来源。在此次的观测中,风速的不确定性和风向的不确定性引起的误差占 0.8 以上。通过图 10 还可以发现, $[\text{NO}_x]/[\text{NO}_2]$ 误差引起的通量误差的占比均在 0.1 以下,说明 $[\text{NO}_x]/[\text{NO}_2]$ 误差引起的通量误差占比较低。

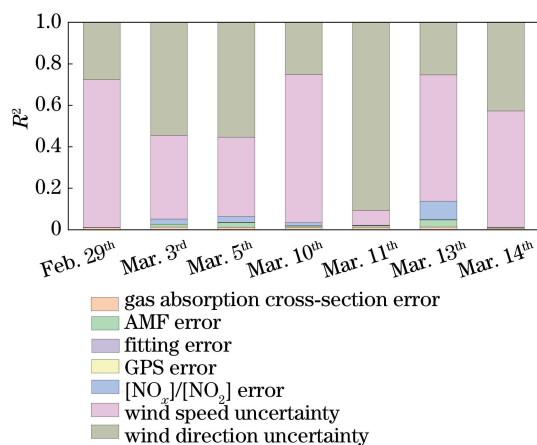
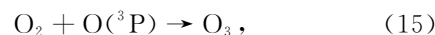
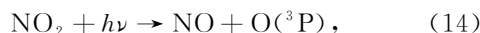


图 10 不同误差源引起的武汉三环 NO_x 通量误差占比 R²(使用 $[\text{NO}_x]/[\text{NO}_2]$ 实时测量值及其误差计算 NO_x 排放通量和通量误差)

Fig. 10 Proportion (R^2) of NO_x emission flux error of the third ring road of Wuhan caused by different error sources (using real-time $[\text{NO}_x]/[\text{NO}_2]$ and its errors for NO_x emission flux and flux errors calculation)

若使用 $[\text{NO}_x]/[\text{NO}_2]$ 均值计算通量,则 $[\text{NO}_x]/[\text{NO}_2]$ 误差主要来源于 $[\text{NO}_x]/[\text{NO}_2]$ 的空间分布不确定性,在这种情况下计算的通量误差占比如图 11 所示。 $[\text{NO}_x]/[\text{NO}_2]$ 误差占比在 2 月 29 日、3 月 5 日、3 月 11 日、3 月 13 日和 3 月 14 日均在 0.1 以内,但是在 3 月 3 日和 10 日, $[\text{NO}_x]/[\text{NO}_2]$ 误差占比分别为 0.41 和 0.67,引起了较大的 NO_x 通量误差占比,这是因为在 3 月 3 日和 3 月 10 日 $[\text{NO}_x]/[\text{NO}_2]$ 的空间分布波动较大。

将图 11 和图 10 对比可以发现,使用 $[\text{NO}_x]/[\text{NO}_2]$ 的实时测量值能有效降低由 $[\text{NO}_x]/[\text{NO}_2]$ 误差引起的通量误差。但是当地面存在大量 NO_x 排放源时,使用 $[\text{NO}_x]/[\text{NO}_2]$ 实时比例反而会引发较大误差。NO、NO₂ 和 O₃ 在大气中的主要化学反应为[1]



NO₂ 在光化学作用下生成 NO, O₂ 和 O(³P)生

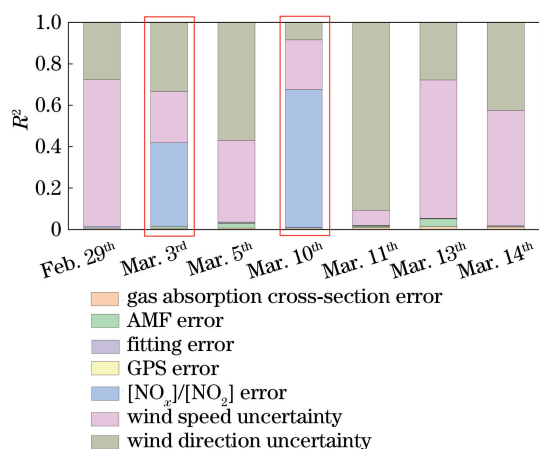


图 11 不同误差源引起的通量误差占比 R^2 (使用 $[\text{NO}_x]/[\text{NO}_2]$ 均值及其误差计算 NO_x 排放通量和通量误差)

Fig. 11 Proportion (R^2) of NO_x emission flux error of the third ring road of Wuhan caused by different error sources (using average $[\text{NO}_x]/[\text{NO}_2]$ and its errors for NO_x emission flux and flux errors calculation)

成 O_3 , NO 与空气中的 O_3 反应生成 NO_2 , NO 与 NO_2 形成循环反应, 直至达到动态大气化学反应平衡。

NO_x 排放源直接排放的 NO_x 多为 NO , 排放后的 NO 和空气中的 O_3 反应生成 NO_2 。理论上, NO_x 反应达到动态平衡需要无穷长时间, 但是当 NO_2 的生成速率接近其最大生成速率的 0.05 倍时, 可认为 NO_x 化学反应达到动态平衡, 这个过程需要约 2 min, 因此在这 2 min 时间范围内测量的 $[\text{NO}_x]/[\text{NO}_2]$ 不具有代表性, 会产生很大的不确定性。当地面有大量的 NO_x 排放源时, 采用实时测量的办法很有可能会采集到这 2 min 内的 $[\text{NO}_x]/[\text{NO}_2]$, 导致 $[\text{NO}_x]/[\text{NO}_2]$ 产生很大的不确定性, 因此在这种情况下不推荐使用这种方法。

4 结 论

2020 年 2 月 29 日至 3 月 14 日, 利用车载 MAX-DOAS 对武汉三环大气中 NO_x 的浓度进行了测量, 获取了观测期间武汉三环 NO_2 垂直柱浓度的空间分布以及 NO_x 的排放通量。结果表明, 观测期间武汉三环内的 NO_x 排放通量较低, 平均排放通量约为 10.78 mol/s, 最低为 7.78 mol/s, 最高为 15.71 mol/s。其误差分析表明, 此次观测期间 NO_x 排放通量误差的主要来源为风场不确定性(风速不确定性和风向不确定性), 由风场不确定性引起

的通量误差占比在 0.8 以上。将使用 $[\text{NO}_x]/[\text{NO}_2]$ 实时比例及其误差引起的通量误差与使用平均 $[\text{NO}_x]/[\text{NO}_2]$ 及其误差引起的通量误差进行对比, 结果表明, 如果在武汉三环使用平均 $[\text{NO}_x]/[\text{NO}_2]$, 则 $[\text{NO}_x]/[\text{NO}_2]$ 误差引起的通量误差可能会成为主要误差源, 而如果采用实时 $[\text{NO}_x]/[\text{NO}_2]$ 及其误差, 则 $[\text{NO}_x]/[\text{NO}_2]$ 误差引起的通量误差占比在 0.1 以内, 占比低, 但在有大量近地面排放源的地方不推荐使用实时 $[\text{NO}_x]/[\text{NO}_2]$ 。

参 考 文 献

- [1] Seinfeld J H, Pandis S N, Noone K. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change[J]. *Physics Today*, 1998, 51(10): 88-90.
- [2] Zhang Q, Zheng Y, Tong D, et al. Drivers of improved $\text{PM}_{2.5}$ air quality in China from 2013 to 2017[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2019, 116(49): 24463-24469.
- [3] Li A, Zhang J, Xie P H, et al. Variation of temporal and spatial patterns of NO_2 in Beijing using OMI and mobile DOAS[J]. *Science China Chemistry*, 2015, 58(9): 1367-1376.
- [4] Platt U, Stutz J. Differential absorption spectroscopy [M] // *Physics of Earth and Space Environments*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008: 135-174.
- [5] Wagner T, Ibrahim O, Shaiganfar R, et al. Mobile MAX-DOAS observations of tropospheric trace gases [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2010, 3(1): 129-140.
- [6] Mou F S, Li A, Xie P H, et al. Study on regional distribution of air pollutants in North China plain by mobile DOAS[J]. *Acta Optica Sinica*, 2016, 36(4): 0401001.
牟福生, 李昂, 谢品华, 等. 华北平原污染气体区域分布的车载 DOAS 遥测研究[J]. *光学学报*, 2016, 36(4): 0401001.
- [7] Shaiganfar R, Beirle S, Sharma M, et al. Estimation of 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.
- [8] Wang S S, Zhou B, Wang Z R, et al. Remote sensing of 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.
- [9] Wu F C, Li A, Xie P H, et al. Detection and

- distribution of tropospheric NO_2 vertical column density based on mobile multi-axis differential optical absorption spectroscopy [J]. *Acta Physica Sinica*, 2015, 64(11): 114211.
- 吴丰成, 李昂, 谢品华, 等. 车载多轴差分吸收光谱探测对流层 NO_2 分布研究[J]. *物理学报*, 2015, 64(11): 114211.
- [10] Davis Z Y W, Baray S, McLinden C A, et al. Estimation of NO_x and SO_2 emissions from Sarnia, Ontario, using a mobile MAX-DOAS (multi-AXis differential optical absorption spectroscopy) and a NO_x analyzer [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, 19(22): 13871-13889.
- [11] Platt U. Dry deposition of SO_2 [J]. *Atmospheric Environment*, 1978, 12(1/2/3): 363-367.
- [12] Shen L L, Qin M, Sun W, et al. Cruise observation of SO_2 , NO_2 and benzene with mobile portable DOAS in the industrial park [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2016, 36(6): 1936-1940.
- 沈兰兰, 秦敏, 孙伟, 等. 基于车载便携式 DOAS 对工业园区 SO_2 , NO_2 和苯的走航观测[J]. *光谱学与光谱分析*, 2016, 36(6): 1936-1940.
- [13] Zhang Q, Xie P H, Xu J, et al. Two-dimensional fast imaging of smoke plumes based on spectral telemetry [J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(9): 0930002.
- 张强, 谢品华, 徐晋, 等. 基于光谱遥测技术的烟羽二维分布快速成像[J]. *光学学报*, 2020, 40(9): 0930002.
- [14] Huang Y Y, Li A, Xie P H, et al. NO_x emission flux measurements with multiple mobile-DOAS instruments in Beijing [J]. *Remote Sensing*, 2020, 12(16): 2527.
- [15] Danckaert T, Fayt C, van Roozendaal M, et al. QDOAS software user manual [EB/OL]. [2020-12-01]. http://uv-vis.aeronomie.be/software/QDOAS/QDOAS_manual.pdf.
- [16] Mou F S, Xie P H, Li A, et al. Retrieval of aerosol profile based on the ring effect observed by MAX-DOAS [J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, 35(11): 1101001.
- 牟福生, 谢品华, 李昂, 等. 基于 MAX-DOAS 观测大气 Ring 效应的气溶胶消光廓线反演[J]. *光学学报*, 2015, 35(11): 1101001.
- [17] BIPM. Evaluation of measurement data—guide to the expression of uncertainty in measurement [EB/OL]. [2020-12-01]. https://www.bipm.org/utis/common/documents/jcgm/JCGM_100_2008_E.pdf.
- [18] Vandaele A C, Hermans C, Simon P C, et al. Measurements of the NO_2 absorption cross-section from 42000 cm^{-1} to 10000 cm^{-1} (238-1000 nm) at 220 K and 294 K [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 1998, 59(3/4/5): 171-184.
- [19] Theys N, van Roozendaal M, Hendrick F, et al. Retrieval of stratospheric and tropospheric BrO columns from multi-axis DOAS measurements at Reunion Island (21° S, 56° E) [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2007, 7(18): 4733-4749.
- [20] Beirle S, Borger C, Dörner S, et al. Pinpointing nitrogen oxide emissions from space [J]. *Science Advances*, 2019, 5(11): eaax9800.