

# 基于车载多轴差分吸收光谱技术对城市 NO<sub>2</sub> 污染分布和排放评估研究

刘浩然<sup>1</sup>, 胡启后<sup>2\*</sup>, 谈伟<sup>2</sup>, 苏文静<sup>3</sup>, 陈羽佳<sup>2</sup>, 朱一芝<sup>2</sup>, 刘建国<sup>2</sup>

1. 安徽大学物质科学与信息技术研究院, 安徽 合肥 230601
2. 中国科学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
3. 中国科学技术大学地球和空间科学学院, 安徽 合肥 230026

**摘要** 二氧化氮(NO<sub>2</sub>)在大气光化学中发挥着重要作用, 不仅参与了对流层臭氧(O<sub>3</sub>)的催化生成, 同时也能促进生成二次气溶胶。NO<sub>2</sub> 作为交通运输和工业过程中的重要排放产物, 通常也被视为一种评估人为污染源排放的指示物, 因此, 开展城市 NO<sub>2</sub> 分布与排放研究对于城市大气污染管控与治理具有重要意义。2018年1月和2月期间, 基于车载多轴差分吸收光谱技术(MAX-DOAS)对衡水市区开展了4次走航观测实验, 获取了衡水市区环城路上对流层 NO<sub>2</sub> 垂直柱浓度(VCD)的空间分布, 其浓度范围为  $0.89 \times 10^{15} \sim 56.33 \times 10^{15}$  molecule · cm<sup>-2</sup>, 均值在  $22.42 \times 10^{15} \sim 30.20 \times 10^{15}$  molecule · cm<sup>-2</sup>。观测结果表明衡水市 NO<sub>2</sub> 污染源主要分布在城外东南方向的工业聚集区, 以及市区环城路东部的立交桥路段; 而城市西部和北部则较为干净, 当风场来自该区域会对污染源区起到一定的清洁作用, 可使源区 NO<sub>2</sub> 浓度降低 20% 以上。航测期间进行了站点对比观测, 综合两者的观测结果评估了衡水市东部污染区域的相对贡献, 其 NO<sub>2</sub> 含量比西部洁净区域高出了 30.1%~61.9%、贡献值高  $7.89 \times 10^{15} \sim 13.32 \times 10^{15}$  molecule · cm<sup>-2</sup>。将 NO<sub>2</sub> 城市分布与 WRF 模式模拟的气象数据相结合, 可计算出目标区域的 NO<sub>2</sub> 本地排放通量为  $0.86 \times 10^{24}$  molecule · s<sup>-1</sup>, 该结果相对较低, 一方面说明衡水市区相对于其他研究区域, 其 NO<sub>2</sub> 污染源并非集中在市区内部; 另一方面是因为本次实验研究区域的面积仅有 50 km<sup>2</sup>, 远小于其他研究的城市区域范围。对于实验测得的衡水市区输出总通量, 其中 96.16% 来源于外部传输, 3.84% 为本地排放造成, 进一步证明了衡水市 NO<sub>2</sub> 主要污染源位于城外。通过实验期间衡水市区的后向轨迹气团与 OMI 卫星的 NO<sub>2</sub> 平均结果可看出, 衡水市除城市东部和东南部的本地污染源外, 也受到了北部的保定、廊坊和西北部的石家庄等地的污染传输影响。总体来看, 车载多轴差分吸收光谱技术对于城市 NO<sub>2</sub> 等污染气体的源区确认、污染贡献评估和排放通量计算方面有较出色的应用前景。

**关键词** 车载多轴差分吸收光谱技术; NO<sub>2</sub>; 空间分布; 排放通量

**中图分类号:** O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)01-0011-09

## 引言

二氧化氮(NO<sub>2</sub>)是大气中最重要的痕量气体之一, 在对流层和平流层化学中均起着关键作用。NO<sub>2</sub> 参与对流层中臭氧(O<sub>3</sub>)的催化形成, 有助于形成二次气溶胶和酸雨<sup>[1-4]</sup>。高

浓度的 NO<sub>2</sub> 对肺部和呼吸道有强烈的腐蚀与刺激性, 损害人体健康<sup>[4-5]</sup>。对于城市区域, 大气中的 NO<sub>2</sub> 主要来自于人为源, 如: 工业制备过程中的排放、化石燃料燃烧、机动车排放、生物质燃烧等<sup>[4]</sup>。开展城市的 NO<sub>2</sub> 污染排放与分布研究, 可以为城市大气污染防治与管控提供数据支持与保障, 具有非常重要的环境科学意义。

**收稿日期:** 2019-12-02, **修订日期:** 2020-04-16

**基金项目:** 国家重点研发计划项目(2017YFC0210002, 2018YFC0213104, 2016YFC0203302), 国家自然科学基金项目(41722501, 51778596, 41977184), 美丽中国生态文明建设科技工程专项(XDA23020301), 国家大气重污染成因与治理攻关项目(DQGG0102 和 DQGG0205)和民用航天技术预先研究项目(Y7K00100KJ)资助

**作者简介:** 刘浩然, 1992年生, 安徽大学物质科学与信息技术研究院讲师 e-mail: hrl@ahu.edu.cn

\* 通讯作者 e-mail: qhhu@aiofm.ac.cn

目前,城市区域的  $\text{NO}_2$  研究主要基于地面站点的监测结果,多聚焦于分析  $\text{NO}_2$  的变化规律与分布特征,而对于城市  $\text{NO}_2$  排放通量的评估研究仍较匮乏。多轴差分光学吸收光谱法(MAX-DOAS)是一种用于气溶胶、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、HCHO 等多种大气污染物的被动遥感测量技术,目前已广泛应用于大气污染监测领域<sup>[1, 6-10]</sup>。有研究表明,将 MAX-DOAS 技术应用于车载移动端可监测获得污染气体柱浓度空间分布信息,若车载走航路线为完整闭环,基于走航观测结果再结合气象信息可进一步搭建污染气体的通量计算模型,从而获取目标区域的污染气体排放通量<sup>[11]</sup>,可有效评估研究区域的本地排放与外部输入的贡献。

京津冀区域作为国内的政治文化中心,面临的大气污染问题备受世人瞩目<sup>[6]</sup>。河北省衡水市曾作为京津冀污染最严重的城市之一,对于开展污染防治与管控方面的研究具有很

强的代表性。在工作使用车载 MAX-DOAS 针对衡水市区  $\text{NO}_2$  的空间分布、污染区域贡献和排放通量等方面进行了研究与分析。

## 1 实验部分

使用两套 MAX-DOAS 仪器系统:(1)车载 MAX-DOAS,搭载至航观测车的顶部用以走航观测;(2)站点 MAX-DOAS,搭建于衡水市区内西南方向的融创大厦(37.739°N, 115.628°E)楼顶进行定点观测。基于这两套 MAX-DOAS 仪器系统分别开展了平行对比实验和走航观测实验,实验期间的航行时间、行驶方向、气象参数等信息如表 1 所示。

表 1 实验期间的天气、风场和行驶方向

Table 1 Driving direction, wind field and weather conditions during this campaign

实验类型	日期	时间	天气	风向风速	行驶方向
平行对比实验	2018.01.30	10:10—13:40	晴一多云	西风 1~2 级	—
	2018.01.24	10:50—11:41	晴	微风	顺时针
走航观测实验	2018.01.24	13:09—14:06			逆时针
	2018.02.09	9:54—11:00			逆时针
	2018.02.09	11:33—12:38	晴一多云	西北风 3~4 级	顺时针

两套 MAX-DOAS 仪器的系统结构整体一致,如图 1 所示,系统由扫描望远镜、控制望远镜仰角的步进电机、一维电荷耦合器件检测器(Sony ILX511, 2048 个像元通道)、紫外光谱仪(AvaSpec-ULS2048L-USB2)、光谱仪温控系统和计算机组成。其中,车载 MAX-DOAS 光谱仪波段覆盖范围为 300~460 nm,光谱分辨率为 0.6 nm,而站点 MAX-DOAS 光谱仪覆盖范围为 300~400 nm,光谱分辨率为 0.45 nm,二者的仪器视场角均为 0.5°。

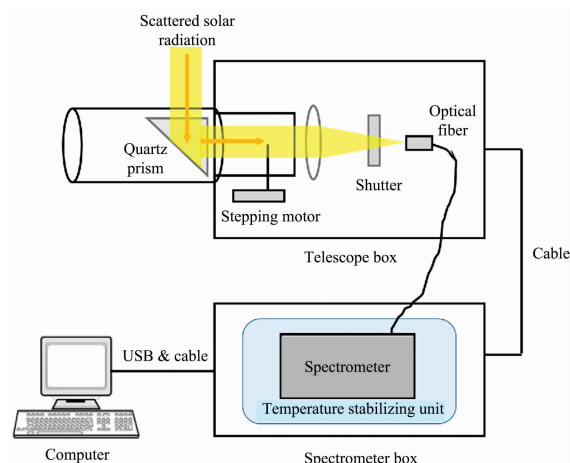


图 1 MAX-DOAS 仪器结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup of the MAX-DOAS instrument

### 1.1 平行对比观测

2018 年 1 月 30 日,将参与本研究的两台 MAX-DOAS 仪器(以下简称:站点 MAX-DOAS 与车载 MAX-DOAS)同时搭设至衡水市中心西南方向的融创大厦站点(37.739°N, 115.628°E),通过开展平行对比观测确保仪器数据的一致性。

在该平行对比观测中,两套系统的望远镜方位角均指向 287°(正北方向为 0°),且望远镜按照 1°, 2°, 3°, 4°, 5°, 6°, 8°, 10°, 15°, 30°和 90°序列进行观测扫描,单个光谱的积分时间约为 1 min,曝光时间和扫描次数根据接收的散射太阳光的强度自动调节,以得到较好的信噪比,每个扫描序列的完成约需 12 min。

### 1.2 车载走航观测实验

2018 年 1 月 24 日和 2 月 9 日在衡水市区环城路(图 2 中蓝线)分别开展了基于车载 MAX-DOAS 系统的走航观测实验,仪器系统安装在观测车顶部,高于街道约 2 m,望远镜的方位角和观测车行驶方向保持一致,按 30°和 90°的仰角序列进行扫描,单个光谱测量时间约为 30 s,每个扫描序列约需 1 min。表 1 和图 2 分别为车载航测实验的时间和路线,每次航测均从环城路西侧的公路交叉口开始(图 2 中蓝色四角星),每次走航观测均为完整闭环路线。同时,车上配置了全球定位系统(GPS)数据接收器,以记录实时坐标位置和车辆速度。环城路总里程为 29.5 km,观测车行驶速度保持在 30  $\text{km} \cdot \text{h}^{-1}$  左右,单次航测耗时约 1 h,两天的实验路线均为沿环城路顺、逆时针航测各 1 次,累计进行 4 次闭合绕圈观测。

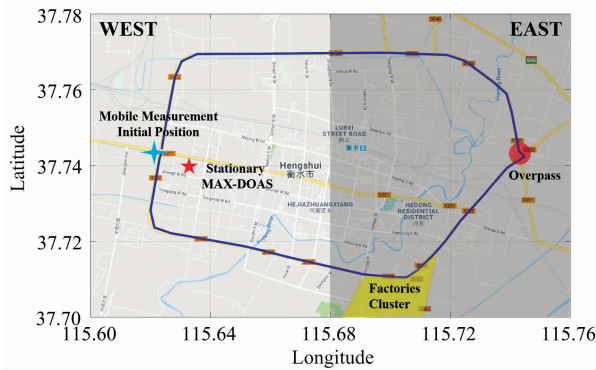


图 2 实验期间的车载航测路线和衡水城市结构示意图  
Fig. 2 The measurement routes taken and Hengshui city structure during this campaign

站点 MAX-DOAS 于 2 月 9 日在融创大厦站点 ( $37.739^{\circ}$  N,  $115.628^{\circ}$  E) 进行同步观测, 仪器的各设置参数与 1.1 节保持一致, 用于同期的数据对比分析。鉴于工厂集群及交通枢纽均位于城市东部, 为便于后续分析, 现将  $115.68^{\circ}$  E 以东视为城市东部区域, 另一侧视为城市西部。

## 2 方法原理

### 2.1 光谱反演

基于差分吸收光谱法(DOAS)原理, 选择一条参考谱以扣除光谱中夫琅禾费结构的干扰, 可从太阳散射光谱中反演

出目标气体的差分斜柱浓度(differential slant column density, DSCD)<sup>[12]</sup>, 如式(1)所示

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

式(1)中,  $SCD_{\text{meas}}$  为测量谱,  $SCD_{\text{ref}}$  为参考谱, 通常参考谱是选择相对干净的  $90^{\circ}$  天顶观测光谱, 此时反演得到的 DSCD<sub>meas</sub> 中同时包含了对流层和平流层两部分信号, 由于大气化学研究过程中主要关注污染气体的对流层信息, 因此需要扣除其平流层的干扰信号。平流层光子路径主要受时间的影响较大, 对于观测仰角并不敏感, 考虑到在同一个观测序列中, 由于观测时间相对较短, 各仰角的平流层吸收几乎相同, 因此选择每个观测序列的  $90^{\circ}$  光谱作为该序列的参考光谱, 即可去除平流层信息

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

式(2)中,  $DSCD_{\text{meas}(\alpha)}$  和  $DSCD_{\text{trop}(\alpha)}$  分别表示  $\alpha$  仰角下反演得到的差分斜柱浓度和对流层差分斜柱浓度<sup>[12]</sup>。

在光谱数据反演之前, 需要使用采集获取的仪器偏置、暗电流信号以校正所有的测量光谱, 所使用的反演软件为 QDOAS (<http://uv-vis.aeronomie.be/software/QDOAS/>), 选择 338~370 nm 波段进行反演, 具体设置如表 2 所示。

图 3 是 2018 年 1 月 30 日 11:56 时刻  $30^{\circ}$  仰角的光谱拟合示意图, 红线表示痕量气体吸收结构的拟合曲线, 黑线表示吸收结构的测量曲线, 反演得到的  $\text{NO}_2$  SCD 为  $15.11 \times 10^{15} \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 拟合误差为  $0.56 \times 10^{15} \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 剩余误差的均方根为  $3.71 \times 10^4$ 。

表 2  $\text{NO}_2$  DSCD 的反演参数设置

Table 2 Parameter settings used for  $\text{NO}_2$  DSCD retrieval

参数	参数设置
Wavelength range	338~370 nm
$\text{NO}_2$	Vandaele et al. (1998), 220 K, 294 K, $I_0$ -correction* (SCD of $10^{17} \text{ molecules} \cdot \text{cm}^{-2}$ )
HCHO	Meller and Moortgat (2000), 297 K
$\text{O}_3$	Serdyuchenko et al. (2014), 223 K, 243 K, $I_0$ -correction* (SCD of $10^{20} \text{ molecules} \cdot \text{cm}^{-2}$ )
$\text{O}_4$	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	Order 5
Intensity offset	Constant
Wavelength calibration	Based on a high resolution solar reference spectrum (SAO2010 solar spectra)

### 2.2 对流层 $\text{NO}_2$ 垂直柱浓度

由 QDOAS 直接反演得到的  $\text{NO}_2$  DSCD 需要通过对流层差分大气质量因子(DAMF)转换成与观测方式、观测路径等几何参数无关的垂直柱浓度(VCD), 见式(3)和式(4)

$$VCD_{\text{trop}} = \frac{DSCD_{\text{trop}}}{DAMF} \quad (3)$$

$$DAMF = AMF_{(\alpha)} - AMF_{(90)} \quad (4)$$

气溶胶和痕量气体廓线的垂直分布对于大气质量因子(AMF)的计算非常重要, 可以通过大气辐射传输模型计算获得, 其中, 大气温度和压力廓线使用 WRF(weather re-

search and forecasting model)模式模拟的结果, 而气溶胶消光和  $\text{NO}_2$  廓线使用 WRF-Chem(WRF coupled with chemistry)模式的模拟结果。本研究中, 使用矢量线性化离散坐标辐射传输模型(VLIDORT)<sup>[6]</sup>计算所有 AMF, 在计算时设定单次散射反照率为 0.95, 不对称因子为 0.68, 地表反照率为 0.06。

### 2.3 WRF-Chem 模拟

污染物排放通量计算的最大误差一般是由风场的不确定性引起的。为了获得精准的高分辨率风场数据, 利用 WRF 中尺度气象模型将国家环境预测中心(NCEP)的全球预报模

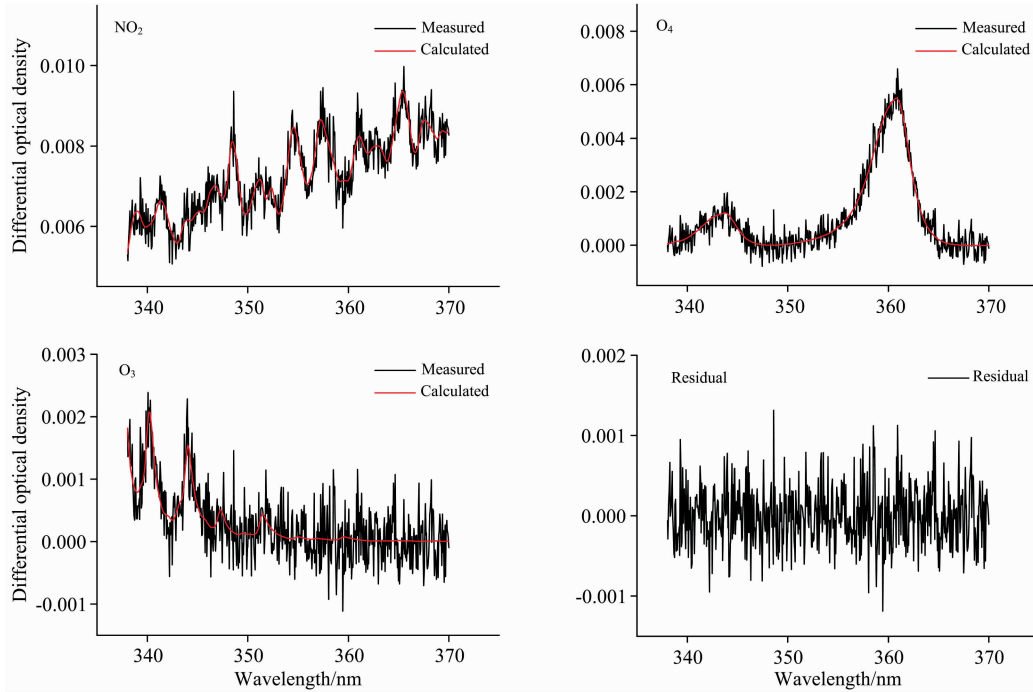


图 3 一条光谱的 NO<sub>2</sub> 拟合示意图

Fig. 3 NO<sub>2</sub> fitting case of a measurement spectrum

型(GFS)中获得的全球气象数据集(0.5°空间分辨率和6 h时间分辨率)缩放至目标区域的1 km分辨率。模拟的风场空间分辨率为1 km,垂直分布共有34层,用于NO<sub>2</sub>排放通量的计算。

使用WRF-Chem V3.7版本模拟大气污染物的3维分布,其网格分辨率为20 km×20 km,垂直分布共有26层。基于MOSAIC(model for simulating aerosol interactions and chemistry)气溶胶模型结合CBM-Z(carbon-bond mechanism version Z)气相化学机制以模拟大气中的化学过程。人为排放的输入信息取自《中国多尺度排放清单数据库》(MEIC, <http://www.meicmodel.org/>)。

#### 2.4 NO<sub>2</sub> 排放通量计算

车载绕圈航测可以用来量化城市空气污染的传输和排放源强度,在引入气象信息后,可通过式(5)计算城市NO<sub>2</sub>的排放通量<sup>[5, 11]</sup>

$$\text{Flux}_{\text{NO}_2} = \oint \text{VCD}(s) \vec{\omega} \text{d}s \quad (5)$$

由于测量过程是非连续的,且可以视为分段执行,因此NO<sub>2</sub>排放通量可以估算如式(6)

$$\text{Flux}_{\text{NO}_2} \approx \sum \text{VCD}_{\text{NO}_2}(S_i) \omega_i \sin(\beta_i) \Delta S_i \quad (6)$$

其中,VCD表示由车载MAX-DOAS测量的NO<sub>2</sub>平均垂直柱浓度, $\omega$ 表示观测地点的风速, $\beta$ 表示风向与行驶方向之间的夹角, $\Delta S$ 是相邻测量结果之间的距离。研究中使用观测车上的GPS传感器记录地理定位信息,WRF模拟获得的1 km×1 km分辨率的每小时风场数据在空间和时间维度内插到车载MAX-DOAS测量分辨率上。然后将风场数据与车载MAX-DOAS VCD组合以进行通量计算。

由于风速、风向和NO<sub>2</sub>浓度随高度变化很大,使直接用平均风数据进行排放通量估算导致较大的误差。因此,使用WRF-Chem模拟的NO<sub>2</sub>垂直廓线对平均风场数据作加权处理,见式(7)

$$v_{\text{ave}} = \sum_i v_i \omega_i \quad (7)$$

其中 $v_i$ 表示高度层 $i$ 的风矢量, $\omega_i$ 表示层 $i$ 的权重,即该层柱浓度占VCD的比重。

## 3 结果与讨论

### 3.1 仪器对比验证

图4为2018年1月30日平行对比实验中两台仪器各仰角的NO<sub>2</sub> DSCD的对比结果,两台仪器的NO<sub>2</sub> DSCD显示出较好的一致性,DSCD的数值大小和趋势几乎重合[图4(a)],表明仪器之间没有明显的系统误差。鉴于两台仪器各仰角的观测时间并非完全同步,这里将二者的每个扫描序列的NO<sub>2</sub> DSCD分别取平均并作相关性分析,结果显示二者相关性显著[图4(b)], $R$ 值达到0.974。在整个对比观测期间,车载MAX-DOAS的NO<sub>2</sub> DSCD平均值( $88.4 \times 10^{15}$  molecule·cm<sup>-2</sup>)比站点MAX-DOAS的平均值( $84.5 \times 10^{15}$  molecule·cm<sup>-2</sup>)高4.61%。考虑到两台仪器的光谱覆盖范围、光谱分辨率均存在一定的差异,且各仰角的观测时间也并非完全同步,这些因素可能是造成二者结果稍有差异的原因,但整体上两台仪器检测结果基本一致。

### 3.2 衡水市NO<sub>2</sub> VCD空间分布

图5和表3可以看出2018年1月24日和2月9日的4次车载航测的NO<sub>2</sub> VCD空间分布情况,观测得到的NO<sub>2</sub>

VCD 范围在  $0.89 \times 10^{15} \sim 56.33 \times 10^{15}$  molecule  $\cdot$  cm $^{-2}$ , 4 次观测的平均值及标准偏差分别为:  $(28.45 \pm 9.26) \times 10^{15}$ ,  $(30.20 \pm 1.03) \times 10^{15}$ ,  $(27.77 \pm 4.36) \times 10^{15}$ ,  $(22.42 \pm 5.70) \times 10^{15}$  molecule  $\cdot$  cm $^{-2}$ , 该浓度整体要高于此前一些国内其他区域的研究结果<sup>[5, 6, 10, 13-14]</sup>, 表明衡水市区 NO $_2$  污染

水平相对较高。通过车载航测可以较清晰地看出衡水市区 NO $_2$  的空间分布特征: 市区东部整体高于西部区域, 且高浓度 NO $_2$  主要聚集在环城路的东南角和东部, 这两处可能存在重要的 NO $_2$  排放源。考虑到环城路外部的东南方向处存在一个工厂群(包括玻璃加工厂、塑料厂、橡胶厂等)以及加

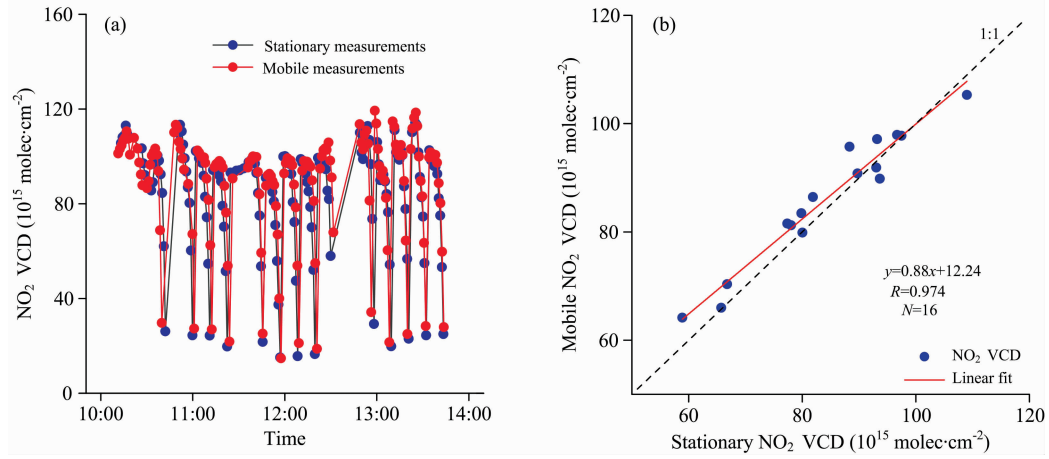


图 4 对比实验期间, 站点 MAX-DOAS 与车载 MAX-DOAS 的 NO $_2$  时间序列(a)及相关性图(b)

Fig. 4 NO $_2$  time series (a) and correlation (b) between the stationary and mobile MAX-DOAS during the inter-comparison measurement

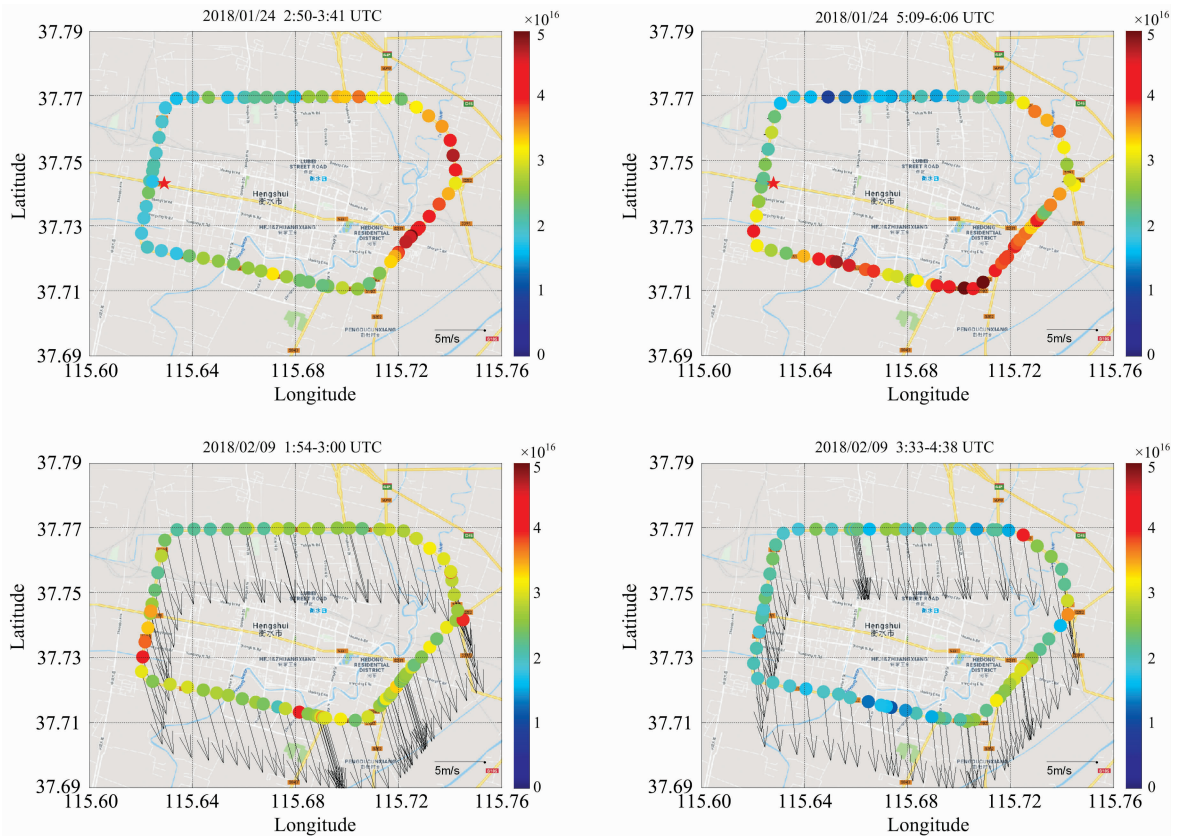


图 5 实验期间 NO $_2$  VCDs 的空间分布及风场信息

黑色箭头为风场信息, 红色五角星为站点 MAX-DOAS 所在位置

Fig. 5 Spatial distribution of NO $_2$  VCDs and the wind information during this campaign

The black arrow represents the wind field information, and the red five-pointed star represents the location of the stationary MA-DOAS

油站, 因此具备较强的  $\text{NO}_2$  排放能力; 而环城路的东部的立交桥路段是衡水市区重要的交通运输枢纽, 该地段车流量

大、大型货车较多, 因而尾气排放总量高, 亦是城市主要的  $\text{NO}_2$  排放源。

表 3 走航观测期间的衡水市各区域  $\text{NO}_2$  平均 VCD( $10^{15}$  molecule  $\cdot$   $\text{cm}^{-2}$ )

Table 3  $\text{NO}_2$  Mean VCDs of each area of Hengshui during the mobile MAX-DOAS measurement ( $10^{15}$  molecule  $\cdot$   $\text{cm}^{-2}$ )

日期	时间	浓度范围	平均值±标准差	东部平均值±标准差	西部平均值±标准差
2018.01.24	10:50—11:41	16.70~50.79	28.45±9.26	34.84±8.18	21.52±3.69
	13:09~14:06	9.21~56.33	30.20±1.03	33.81±8.36	24.88±1.07
2018.02.09	9:54—11:00	20.18~44.42	27.77±4.36	28.12±4.03	27.12±4.91
	11:33~12:38	0.89~40.32	22.42±5.70	24.22±5.81	21.13±3.69

### 3.3 $\text{NO}_2$ 污染区域贡献

为评估东部污染区域的  $\text{NO}_2$  相对贡献, 将相对洁净的西部区域视为城市本底值, 将二者进行对比分析。由表 3 可知, 车载航测结果显示衡水市区东部的  $\text{NO}_2$  平均浓度比西部区域分别高了 61.9%, 35.9%, 3.7% 和 14.6%, 进一步说明了衡水市区  $\text{NO}_2$  的主要排放源在市区环城路东部附近。相比于 1 月 24 日的结果, 2 月 9 日的车载航测表现出市区东部与西部的  $\text{NO}_2$  浓度差异骤减, 可能是受气象条件影响所致, 当日北风偏西 3~4 级, 风速整体超过  $5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , 将相对洁净的市区北部和西部的的气团输送至污染源聚集的东部区

域, 产生了一定的清洁作用, 因而使得东部区域整体的  $\text{NO}_2$  平均浓度降低。2 月 9 日的洁净气团使得污染源区(城市东部)的浓度相较于于无风状态下的 1 月 24 日检测结果下降了 23.8%, 而对污染源较少的区域(城市西部), 清洁作用影响则并不明显。

对于 1 月 24 日的车载航测结果, 因处于微风状态, 风速小于  $1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , 该条件下污染区域的排放特征明显, 更适用于污染区域贡献的评估, 此时东部区域的  $\text{NO}_2$  明显高于西部区域, 两次观测结果显示东部区域比西部洁净区域  $\text{NO}_2$  贡献值超出了  $13.32 \times 10^{15}$  和  $8.93 \times 10^{15}$  molecule  $\cdot$   $\text{cm}^{-2}$ 。

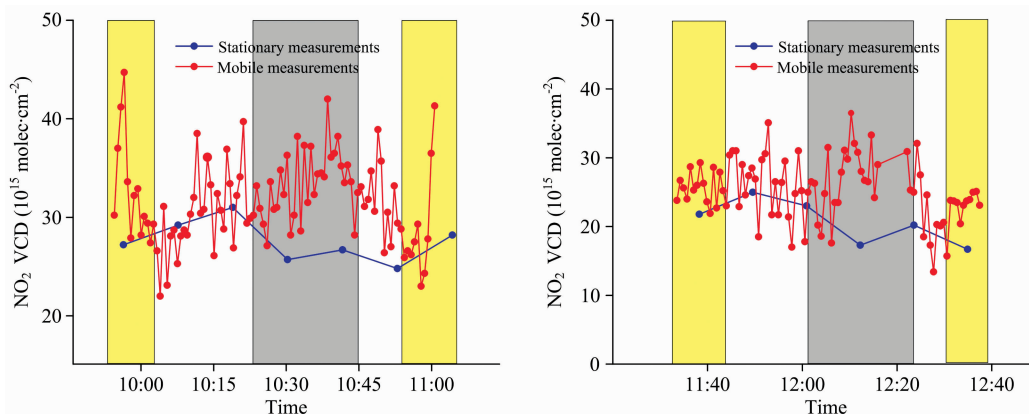


图 6 2018 年 2 月 9 日走航观测实验期间, 站点与车载 MAX-DOAS 的  $\text{NO}_2$  检测结果对比图

黄色阴影: 车载临近站点时的结果; 灰色阴影: 车载 MAX-DOAS 行驶至东部区域的结果

Fig. 6 Comparison of  $\text{NO}_2$  between the stationary and mobile MAX-DOAS during the mobile measurement on February 9, 2018

Yellow shadow: the time when the vehicle approaching the stationary MAX-DOAS;

Gray shadow: time when the vehicle reached the eastern region of Hengshui

考虑到  $\text{NO}_2$  具有较强的光化学特性, 白天受光照、大气状态和气象条件影响发生相应的大气化学反应, 从而产生一定的时间变化性。在车载航测实验中, 由于东部区域的测量时间和西部区域仍存在一定的差异, 这样直接做差值对比可能会存在一定的误差。为消除  $\text{NO}_2$  的时间变化差异, 将车载与站点实验的  $\text{NO}_2$  结果进行了对比分析, 由于站点 MAX-DOAS 搭建于 1 月 30 日, 本次对比分析只考虑了 2 月 9 日的实验结果。图 6 为车载和站点  $\text{NO}_2$  VCD 的时间序列结果, 可以看出, 当走航车不在东部区域时, 车载和站点的浓度较为接近且变化趋势高度一致; 当监测车行驶至东部区域时, 二者浓度差异明显, 且变化趋势亦不相同。站点位于衡水西

部边缘的中间位置, 是西部洁净区域颇具代表性的一个站点。因此, 当走航车行驶至东部区域时, 与同时段的站点结果进行比较, 可以有效地评估出衡水市区东部污染源相较于城市西部的污染程度, 分别高出 30.1% 和 56.3%, 多贡献了  $7.89 \times 10^{15}$  和  $10.56 \times 10^{15}$  molecule  $\cdot$   $\text{cm}^{-2}$ 。

综合 1 月 24 日无风条件下的观测结果以及 2 月 9 日与站点的对比结果, 可以得出衡水东部区域存在明显的  $\text{NO}_2$  污染源, 其  $\text{NO}_2$  浓度比西部高出了 30.1%~61.9%、多贡献了  $7.89 \times 10^{15}$ ~ $13.32 \times 10^{15}$  molecule  $\cdot$   $\text{cm}^{-2}$ 。车载绕圈航测方法可以有效地评判出  $\text{NO}_2$  等污染气体的城市污染源位置及其贡献特征。

### 3.4 本地排放与传输评估

图 5 显示了实验期间的  $\text{NO}_2$  VCD 的空间分布和场场信息。通过 2.4 节的方法,在污染分布和气象条件理想的状态下,可计算得到车载绕圈区域的  $\text{NO}_2$  向外部输出的总通量和外部输入通量,两者之差即为目标区域的排放通量。本研究选取了 3 次航测结果进行排放通量的评估与分析,如表 4 所示,实验期间航测区域内向外输出的  $\text{NO}_2$  总通量分别为  $1.76 \times 10^{24}$ ,  $1.54 \times 10^{24}$ ,  $22.4 \times 10^{24}$  molecule  $\cdot$  s $^{-1}$ ,外部输入的通量为  $1.66 \times 10^{24}$ ,  $1.43 \times 10^{24}$ ,  $21.54 \times 10^{24}$  molecule  $\cdot$  s $^{-1}$ ;因此,区域内的  $\text{NO}_2$  排放通量分别为  $0.10 \times 10^{24}$ ,  $0.11 \times 10^{24}$ ,  $0.86 \times 10^{24}$  molecule  $\cdot$  s $^{-1}$ ,该排放通量结果相较于此前其他区域的研究<sup>[11]</sup>整体偏低,说明衡水市区相对于其他研究区域,其主要的  $\text{NO}_2$  污染源并非集中在市区内部;另一原因可能是选取的衡水市航测区域的面积约为 50 km $^2$ ,远小于其他研究区域的面积,因而  $\text{NO}_2$  总通量和排放通量相对较低。

表 4 实验期间衡水市区  $\text{NO}_2$  的排放、输入、输出通量 ( $10^{24}$  molec $s^{-1}$ )

Table 4  $\text{NO}_2$  emissions, input and output flux from outer route of Hengshui ( $10^{24}$  molec $s^{-1}$ )

日期	时间	输出	输入	城市 排放	输入/ 输出/%	排放/ 输出/%
2018.01.24	10:50—11:41	1.76	1.66	0.10	94.32	5.68
2018.01.24	13:09—14:06	1.54	1.43	0.11	92.86	7.14
2018.02.09	9:54—11:00	22.40	21.54	0.86	96.16	3.84

排放通量的计算除了受本地的排放量影响外,还与风向、风速等气象参数密切相关,风速偏低时( $< 2$  m  $\cdot$  s $^{-1}$ )通常不利于排放通量的计算。因此,风速更高的 2 月 9 日的检测结果,可以更好地代表衡水市中心区域的  $\text{NO}_2$  排放通量水平,其中 96.16% 来源于区域外部输入,3.84% 由区域本地排放所导致,外部输入的  $\text{NO}_2$  比本地排放高了 25 倍,且 3 次航测  $\text{NO}_2$  的区域外部输入占比均高于 90%,进一步证明衡水市  $\text{NO}_2$  主要污染源并不位于市区内部,受市区外部污染源影响明显。

排放通量结果可以确定本地排放和局地污染输送影响,而基于拉格朗日混合单粒子轨道模型(HYSPLIT)模型模拟的气团轨迹可以表征气团在过去时段内经过的区域,用以鉴别长距离的外部污染源。为进一步探究衡水市区  $\text{NO}_2$  的外部污染输送源,本研究基于 HYSPLIT 模型对衡水市中心区域 2018 年 1 月 16 日至 2018 年 2 月 15 日观测时段的每小时反演一条后向轨迹,并对所有轨迹进行聚类分析,考虑到  $\text{NO}_2$  在大气中停留时间相对较短,采用 24 h 气团后向轨迹分析。再将聚类后的气团集群叠加至改观测时段 OMI 卫星的  $\text{NO}_2$  平均 VCD,可以清晰地看出气团集群是否经过高浓度污染区域。从卫星探测结果可看出(图 7),保定、廊坊、石家庄等地均为主要的  $\text{NO}_2$  污染排放聚集地,而衡水  $\text{NO}_2$  浓度相对低于这几个热点区域。观测期间的气团集群基本来自这三个热点区域,其中,主要受到来自北部的保定、廊坊区

域(合计 55.85% 的气团集群)的污染源,以及西北部的石家庄(40.95% 的气团集群)污染源输送的影响。

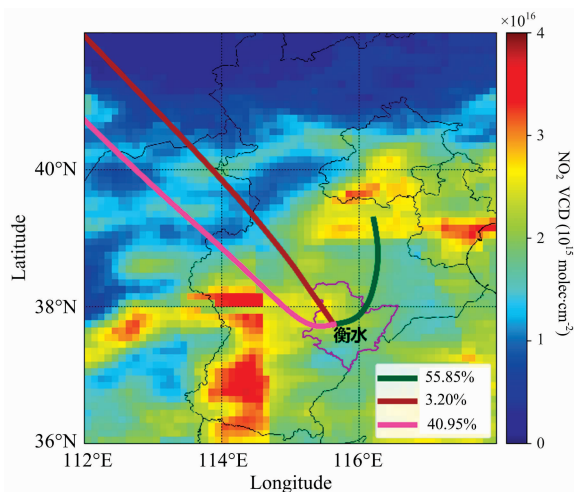


图 7 2018.01.16—2018.02.15 OMI 卫星观测的衡水及周边地区的对流层  $\text{NO}_2$  的空间分布及其 0~100 m 高度的气团 24 h 后向轨迹集群

绿线、棕线、粉线表示三个不同方向的气团集群

Fig. 7 Spatial distribution of tropospheric mean  $\text{NO}_2$  VCDs measured by OMI satellite from 16th Jan 2018 to 15th Feb 2018. The 0~100 m 24 h backward trajectories of air masses are also shown to illustrate the transportation of atmospheric  $\text{NO}_2$  during the measurement campaign

The green, brown and pink lines indicate the clusters in different directions

## 4 结 论

基于 2018 年初在衡水市开展的站点平行对比实验、车载走航观测实验,分析了衡水市  $\text{NO}_2$  的空间分布、污染区域贡献、排放通量,评估了衡水市本地和周边区域的污染传输影响,讨论了车载多轴差分吸收光谱技术对于城市  $\text{NO}_2$  的污染分布和排放通量研究的应用,结论如下:

(1) 实验期间衡水市区  $\text{NO}_2$  VCD 范围在  $0.89 \times 10^{15}$  ~  $56.33 \times 10^{15}$  molecule  $\cdot$  cm $^{-2}$ ,每次航测的平均值在  $22.42 \times 10^{15}$  ~  $30.20 \times 10^{15}$  molecule  $\cdot$  cm $^{-2}$ ,其污染源主要分布在环城路外侧东南方向的工厂集群,以及环城路东部的立交桥路段;

(2) 基于车载走航观测实验在 1 月 24 日的无风状态下的结果以及 2 月 9 日与站点检测对比的结果,评估了衡水市东部  $\text{NO}_2$  污染源的影响,比西部高出了 30.1% ~ 61.9%、多贡献了  $7.89 \times 10^{15}$  ~  $13.32 \times 10^{15}$  molecule  $\cdot$  cm $^{-2}$  的  $\text{NO}_2$ ;

(3) 通过 2 月 9 日的走航观测实验可计算出衡水市  $\text{NO}_2$  市区排放通量为  $0.86 \times 10^{24}$  molecule  $\cdot$  s $^{-1}$ ,该结果相对于其他区域的研究整体偏低,说明  $\text{NO}_2$  污染源并非集中在市区内部,而本实验选取的走航观测区域远小于其他研究区域,也是城市排放通量偏低的原因之一。此外,  $\text{NO}_2$  通量有

96.16%来源于区域外部输入, 3.84%为区域本地排放, 进一步证明衡水市 NO<sub>2</sub> 污染源并不位于市区内部;

(4) 结合实验前后的 OMI 卫星的 NO<sub>2</sub> 平均结果和后向轨迹气团分析了衡水市的长距离传输源, 实验期间衡水市 NO<sub>2</sub> 外部传输源主要来自北部的保定、廊坊区域, 以及西北

部的石家庄区域。

车载多轴差分吸收光谱技术对于我国城市 NO<sub>2</sub> 等污染气体的空间分布、排放源识别、通量计算和污染贡献评估等方面有较出色的应用前景, 可以为城市发展规划和污染气体控制政策的制定提供数据支持, 有较好的推广意义。

## References

- [ 1 ] Chan K L, Hartl A, Lam Y F, et al. *Atmospheric Environment*, 2015, 119: 45.
- [ 2 ] Zhang C, Liu C, Hu Q, et al. *Light Sci. Appl.*, 2019, 8: 100.
- [ 3 ] Zhang C, Liu C, Chan K L, et al. *Light Sci. Appl.*, 2020, 9: 66.
- [ 4 ] Tan W, Zhao S, Liu C, et al. *Atmospheric Environment*, 2019, 200: 228.
- [ 5 ] Tan W, Liu C, Wang S, et al. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, 18(20): 15387.
- [ 6 ] Liu H, Liu C, Xie Z, et al. *Sci. Rep.*, 2016, 6: 34408.
- [ 7 ] Xing C, Liu C, Wang S, et al. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, 17(23): 14275.
- [ 8 ] Xing C, Liu C, Wang S, et al. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2019, 12(6): 3289.
- [ 9 ] Chan K L, Wang S, Liu C, et al. *Sci. Total Environ.*, 2016.
- [10] Hong Q, Liu C, Chan K L, et al. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, 18(8): 5931.
- [11] Shaiganfar R, Beirle S, Denier van der Gon H, et al. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, 17(12): 7853.
- [12] Chan K L, Wiegner M, Wenig M, et al. *Sci. Total Environ.*, 2018, 619-620: 1545.
- [13] Wang Y, Beirle S, Lampel J, et al. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, 17(8): 5007.
- [14] Hong Q, Liu C, Hu Q, et al. *Atmospheric Research*, 2019, 228: 206.

## Study of the Urban NO<sub>2</sub> Distribution and Emission Assessment Based on Mobile MAX-DOAS Observations

LIU Hao-ran<sup>1</sup>, HU Qi-hou<sup>2\*</sup>, TAN Wei<sup>2</sup>, SU Wen-jing<sup>3</sup>, CHEN Yu-jia<sup>2</sup>, ZHU Yi-zhi<sup>2</sup>, LIU Jian-guo<sup>2</sup>

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

2. Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

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

**Abstract** Nitrogen dioxide (NO<sub>2</sub>) plays a vital role in atmospheric photochemistry. It participates in the catalytic formation of tropospheric ozone (O<sub>3</sub>) and also contributes to the formation of secondary aerosols. As an important emission product in transportation and industrial processes, NO<sub>2</sub> is usually regarded as a proper indicator of the intensity of the anthropogenic emission. Therefore, research on urban NO<sub>2</sub> distribution and emissions is very important for urban air pollution control. During January and February 2018, we conducted 4 times mobile measurements based on Multi-Axis Differential Optical Absorption Spectroscopy (MAX-DOAS) in the outer route of urban Hengshui. Furthermore, the spatial distribution of the tropospheric NO<sub>2</sub> vertical column density (VCD) ranges from  $0.89 \times 10^{15} \sim 56.33 \times 10^{15}$  molecule  $\cdot$  cm<sup>-2</sup>, besides the mean value of each measurement is from  $22.42 \times 10^{15}$  to  $30.20 \times 10^{15}$  molecule  $\cdot$  cm<sup>-2</sup>. It can be found the NO<sub>2</sub> pollution sources in Hengshui are mainly near the external urban factory cluster in the southeast direction and the overpass section in the east of the outer route. The western and northern areas in Hengshui are relatively clean. If the wind comes from this area, it will play a certain cleaning effect on the pollution source area, which can reduce the NO<sub>2</sub> concentration in the source area by more than 20%. During the mobile measurements, we also conducted stationary MAX-DOAS observations. Combined with both measurement results, we evaluated the relative contribution of pollution sources in eastern Hengshui. Combined with both measurement results, we evaluated the relative contribution of NO<sub>2</sub> pollution sources area (eastern part of Hengshui), which is 30.1%~61.9% higher than the clean area (western part) and contributes more than  $7.89 \times 10^{15} \sim 13.32 \times 10^{15}$  molecule  $\cdot$  cm<sup>-2</sup>. With the supplementary of meteorological information simulated by the WRF model, we can calculate the NO<sub>2</sub> emission flux in urban Hengshui, which is  $0.86 \times 10^{24}$  molecules  $\cdot$  s<sup>-1</sup>. This result is relatively lower than other cities in previous studies, which might be caused by two



factors: one is the pollution source of Hengshui is not concentrated in the urban area; the other one is due to the research area is only 50 km<sup>2</sup> in this study, which is much smaller than the urban area of other studies. For the measured total flux of Hengshui, we found 96.16% is from transportation, and 3.84% is caused by city emission, which indicates that the main pollution source of NO<sub>2</sub> in Hengshui City is not located in the inner city. Through the mean value of the OMI tropospheric NO<sub>2</sub> with the backward trajectories of air mass during this campaign, we found that Hengshui was also affected by pollution transmission from northern regions (such as Baoding, Langfang) and northwest regions (such as Shijiazhuang). In general, the mobile MAX-DOAS has a good application prospect for urban pollution control, such as for finding the pollution source location, estimating the contribution, and calculating the emission flux of urban areas.

**Keywords** Mobile MAX-DOAS; NO<sub>2</sub>; Distribution; Emission flux

(Received Dec. 2, 2019; accepted Apr. 16, 2020)

\* Corresponding author

---

## 关于《光谱学与光谱分析》调整审稿费收费标准的通知

尊敬的《光谱学与光谱分析》广大作者、读者：我刊自 2018 年 7 月 1 日以后登记的稿件向投稿作者收取审稿费 200 元/篇，在您投稿之前，为免受经济损失，请您必须考虑：

1. 没有创新的一般性稿件，请您不要投稿。
2. 没有国家级基金资助的稿件，请您不要投稿。
3. 不是光谱专业的稿件，请您不要投稿。
4. 与其他文章重合率超过 10% 的稿件，请您不要投稿。

所投稿件经初审通过后，作者会收到缴纳审稿费的通知。请作者及时从我刊网站(<http://www.gpxygpx.com>)查询稿件是否处于交审稿费状态，在收到通知后，请及时缴纳审稿费；如在 10 天之内没有收到您的审稿费，被视为自动放弃，我刊不再受理。交费后我刊开据增值税电子普通发票，并传至作者提供的电子邮箱，作者可自行打印。

联系电话：010-62181070, 62182998

电子邮箱：chngpxygpx@vip.sina.com

感谢您多年来对《光谱学与光谱分析》的支持和厚爱！

《光谱学与光谱分析》期刊社

2018 年 6 月 30 日