

王婷, 王普才, 余环, 等. 2014. 华北地区香河站对流层 NO₂ 的 MAX-DOAS 光谱仪观测及变化特征分析 [J]. 气候与环境研究, 19 (1): 51–60, doi:10.3878/j.issn.1006-9585.2012.12131. Wang Ting, Wang Pucai, Yu Huan, et al. 2014. Analysis of the characteristics of tropospheric NO₂ in Xianghe based on MAX-DOAS measurement [J]. Climatic and Environmental Research (in Chinese), 19 (1): 51–60.

华北地区香河站对流层 NO₂ 的 MAX-DOAS 光谱仪 观测及变化特征分析

王婷^{1,2} 王普才¹ 余环¹ 孙丽^{1,2}

1 中国科学院大气物理研究所中层大气与全球环境探测重点实验室, 北京 100029

2 中国科学院大学, 北京 100049

摘 要 利用中国科学院大气物理研究所香河大气探测综合试验站 2010 年 3 月至 2012 年 2 月 (2 年) 的多轴差分吸收光谱仪 (MAX-DOAS) 观测数据和 32 m 高塔常规气象资料, 反演了华北地区香河站对流层 NO₂ 柱浓度, 分析了该区域 NO₂ 柱浓度的季节变化特征。研究表明: 可见光 455~485 nm、紫外 330~370 nm 都可以作为 MAX-DOAS 工作波段很好地反演 NO₂; 香河地区 NO₂ 柱浓度夏季最低, 几乎保持在 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 以下, 春、秋季次之, 在 $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 上下小范围浮动, 冬季最高, 可达 $4.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$; 月平均最低值出现在 7 月, 最高值出现在 11 月。NO₂ 柱浓度与风速、风向密切相关: 来自东边唐山方向的风, 风速越大时 NO₂ 浓度越高, 因为唐山是 NO₂ 的高值区之一; 其它方向风速越大, 浓度越低。春、夏两季 NO₂ 柱浓度日变化趋势比较平缓, 秋、冬两季日变化明显, 秋季正午偏高, 冬季早晚偏高。

关键词 多轴差分吸收光谱仪 (MAX-DOAS) NO₂ 柱浓度

文章编号 1006-9585 (2014) 01-0051-10

中图分类号 X16

文献标识码 A

doi:10.3878/j.issn.1006-9585.2012.12131

Analysis of the Characteristics of Tropospheric NO₂ in Xianghe Based on MAX-DOAS Measurement

WANG Ting^{1,2}, WANG Pucai¹, YU Huan¹, and SUN Li^{1,2}

1 Key Laboratory for Middle Atmosphere and Global Environment Observations, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029

2 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049

Abstract Based on the measurements by Multi-Axis Differential Optical Absorption Spectroscopy (MAX-DOAS) and the 32-m meteorological tower at Xianghe station of Atmospheric Comprehensive Observation, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences (Xianghe: 39.77°N, 117.0°E), from March 2010 to February 2012, the tropospheric vertical column density (VCD) of NO₂ in Xianghe was retrieved and its seasonal characteristics were analyzed. The results show that MAX-DOAS is an effective method for measuring NO₂ VCD, which can be well retrieved from wavelength intervals of 455–485 nm in the visible and 330–370 nm in the UV range. NO₂ VCD in Xianghe has an obvious seasonal variation, with its monthly mean being maximum in winter (November) and minimum in summer (July). The variation of NO₂ VCD is closely related to solar radiation intensity, source emission, atmospheric stability, and wind. Higher values of NO₂ VCD are observed in the eastern part of the region; the diurnal variation of NO₂

收稿日期 2012-07-24 收到, 2012-11-12 收到修定稿

资助项目 国家自然科学基金资助项目 41175030, 中国科学院战略性先导科技专项 XDA05000000

作者简介 王婷, 女, 1986 年出生, 博士研究生, 主要从事大气探测与大气环境研究。E-mail: wangting@mail.iap.ac.cn

通讯作者 王普才, E-mail: pcwang@mail.iap.ac.cn

VCD is obvious in autumn and winter.

Keywords MAX-DOAS, NO₂, Vertical column density

1 引言

NO₂ 是主要的大气污染物之一, 参与臭氧生成的光化反应和气溶胶的形成, 对人体健康也有损害 (Gauderman et al., 2000)。对流层 NO₂ 除了雷电产生机制外, 主要来自人为排放, 包括交通、火力发电、工业等 (王明星, 1999)。我国环保部门将其列为 3 种常规大气污染物之一, 采用日均浓度表征大气中的污染水平 (晏平仲等, 2010)。华北地区是我国 4 个受到 NO₂ 严重污染的区域之一 (李莹, 2006; Zhang et al., 2007), 人们的生活质量和身体健康受到严重影响, 经济建设可持续发展受到严重制约。因此研究该区域 NO₂ 浓度的季节变化特征、探讨其产生的原因对治理空气污染、提高人们生活水平、促进社会进步和可持续发展具有重要意义。

目前国内用于大气污染探测的仪器有很多, 如传统的点测式仪器及长光程主动差分吸收光谱仪等, 但大都局限于地面附近浓度的观测, 而单一高度处 NO₂ 浓度的监测无法得到整个对流层 NO₂ 柱浓度的分布信息, 更难以获得大范围的对流层 NO₂ 柱浓度的区域分布信息。多轴差分吸收光谱仪 (MAX-DOAS) 是近年来正在大力发展的测量大气污染物的新技术, 通过不同仰角的观测, 结合大气辐射传输模式, 能够得到整个对流层污染物的垂直柱浓度。已有的研究证明, MAX-DOAS 是一种非常有效的对流层污染物监测技术手段 (Hönninger et al., 2004; Wagner et al., 2004; Wittrock et al., 2004; Frieß et al., 2006; Theys et al., 2007; Irie et al., 2008, 2009, 2011; Li et al., 2010), 同时可为卫星监测提供非常准确的地基验证。

中国科学院大气物理研究所香河大气探测综合试验站 (简称香河站) 部署了一台 MAX-DOAS, 进行了 2 a 以上的连续观测。香河站属于河北省廊坊市, 位于北京市东偏南 50 km 处, 处于北京和天津的交接地。该 MAX-DOAS 是比利时高空大气物理研究所 (BIRA-IASB) 自行研制的 (Clémer et al., 2010), 多次参与欧洲比对试验, 显示了优良性能 (Roscoe et al., 2010)。本文基于香河站 2010 年 3 月至 2012 年 2 月 (2 a) 的 MAX-DOAS 观测数据, 借助光谱分析软件 QDOAS, 反演了香河地区对流层

NO₂ 柱浓度, 并分析了该区域对流层 NO₂ 柱浓度季节变化特征及其如何受排放源和气象条件的影响。

2 多轴差分吸收光谱仪

香河站所采用的 MAX-DOAS 仪器主要由 3 部分组成 (Clémer et al., 2010): 一个包含有两台光谱仪的恒温箱置于室内; 一个安装有光学探头的太阳跟踪器置于室外, 光谱仪和前置进光系统 (光学探头) 通过光纤连接; 另有两台计算机用于仪器控制和数据接收。该仪器不仅能对太阳散射光进行观测, 还可以观测太阳直射光。光通过光纤传到两台光谱仪内, 一台在紫外波段 (300~390 nm) 工作, 仪器函数接近高斯函数, 半高宽约为 0.4 nm, 另一台在可见波段 (400~720 nm) 工作, 半高宽约为 0.9 nm。整个系统置于一个恒温箱内, 用于最小化机械和光学部件的热应力。在目前的观测中, 望远镜指向北方 (固定方位角), 包含 8 个不同俯仰角 (2°、4°、6°、8°、10°、12°、15°、30°) 的离轴观测, 天顶观测及太阳直射光观测, 扫描一次大约需要 15 min (余环, 2011)。

3 被动差分吸收光谱技术反演原理

被动差分吸收光谱技术 (DOAS) 越来越广泛应用于测量大气微量气体特别是 NO₂、SO₂、O₃ 等的柱浓度。光谱仪在不同俯仰角测量穿过大气层到达地面的太阳光谱, 然后用滤波方法去除大气干扰成分的影响, 通过分析待测气体的特征光谱来提取其浓度信息 (孟晓艳等, 2009)。

当太阳光通过大气层时, 由于微量气体吸收, 空气分子及气溶胶粒子的散射及湍流的影响等, 到达地面的太阳光谱结构和辐亮度都发生了变化, 这种变化关系可由 Lambert-Beer 定律给出

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \times \exp \left\{ - \int_0^L \left[\sum_j \sigma_j(\lambda) \cdot c_j + \varepsilon_R(\lambda) + \varepsilon_M(\lambda) \right] dl \right\} \cdot A(\lambda), \quad (1)$$

其中, $I(\lambda)$ 为探测到的经过大气吸收和散射后的太阳光谱强度, $I_0(\lambda)$ 为太阳参考光谱 (通常取正午

时刻, 相对“干净”的测量光谱作为参考谱), l 为入射光在大气中通过的路程 (L 为其上限); 对于存在多种气体吸收的情况, $\sigma_j(\lambda)$ 表示第 j 种气体的吸收截面, c_j 表示第 j 种气体的浓度, $\varepsilon_R(\lambda)$ 和 $\varepsilon_M(\lambda)$ 分别表示光路上 Rayleigh 散射和 Mie 散射的光学厚度; $A(\lambda)$ 是由所用光学系统及湍流引起的随波长变化的衰减因子 (Platt and Stutz, 2008)。

公式 (1) 是太阳辐射在大气中传输过程的近似, 因为仪器所观测到的散射光在大气中的传输路径是各自不同的, 而该处则假设传输路径唯一。太阳辐射在大气中的具体路径需要辐射传输模式给出, 通过求得的空气质量因子 (AMF) 体现。

DOAS 技术的核心是采用“差分”的思想。将微量气体分子的吸收截面分为随波长作慢变化的部分和快变化部分:

$$\sigma_j = \sigma_{j0}(\lambda) + \sigma'_j(\lambda), \quad (2)$$

其中, $\sigma_{j0}(\lambda)$ 表示第 j 种气体的宽带吸收截面即低频分量, $\sigma'_j(\lambda)$ 表示第 j 种气体的窄带吸收截面, 即差分吸收截面, 表达了其吸收的高频分量。

因此公式 (1) 可表示为

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \exp \left\{ -\int_0^L \left[\sum_j \sigma'_j(\lambda) \cdot c_j \right] dl \right\} \cdot \exp \left\{ -\int_0^L \left[\sum_j \sigma_{j0}(\lambda) \cdot c_j + \varepsilon_R(\lambda) + \varepsilon_M(\lambda) \right] dl \right\} \cdot A(\lambda), \quad (3)$$

其中, 第一个指数函数描述的是快变化分量, 表达了微量气体差分吸收产生的影响; 第二个指数函数描述的是慢变化的吸收过程以及 Rayleigh 散射和 Mie 散射的影响。因此, 可定义 $I'_0(\lambda)$ 为慢变化分量, 即没有差分吸收情况下的辐射强度:

$$I'_0(\lambda) = I_0(\lambda) \times \exp \left\{ -\int_0^L \left[\sum_j \sigma_{j0}(\lambda) \cdot c_j + \varepsilon_R(\lambda) + \varepsilon_M(\lambda) \right] dl \right\} \cdot A(\lambda), \quad (4)$$

则公式 (1) 变为

$$I(\lambda) = I'_0(\lambda) \cdot \exp \left\{ -\int_0^L \left[\sum_j \sigma'_j(\lambda) \cdot c_j \right] dl \right\}. \quad (5)$$

假设有效光路上的气体吸收截面随温度和气压的变化很小, 则可以定义斜柱浓度 (Slant Column Density, SCD), 即

$$\text{SCD}_j = \int_0^L c_j dl. \quad (6)$$

在实际观测中, 它代表吸收气体沿有效光路的积分浓度。慢变化吸收结构和散射等宽带结构特征可以通过高通滤波从观测的光学厚度谱中滤除, 再经过相对低通滤波, 减少高频噪声的影响, 最终得到差分光学厚度

$$D' = \ln \frac{I'_0(\lambda)}{I(\lambda)} = \sum_j \sigma'_j(\lambda) \cdot \text{SCD}_j. \quad (7)$$

将标准拟合参考光谱 (实验室精确测定的气体标准光谱) 与处理后得到的差分吸收光谱进行最小二乘拟合, 可同时获得多种气体的斜柱浓度 (Platt and Stutz, 2008)。

实际观测反演中, 如何选择高通滤波器是一个技巧问题。通常情况下, 选择三次多项式拟合并做差分处理来进行高通滤波, 即分离高频与低频分量并保留高频分量进行下一步的分析处理。对公式 (1) 中 $I(\lambda)$ 、 $I_0(\lambda)$ 、 $\sigma_j(\lambda)$ 要采用同样的多项式数字滤波器进行滤波处理, 才能保证良好的反演效果。

4 观测光谱反演对流层 NO₂ 垂直柱浓度

从 MAX-DOAS 观测光谱到 NO₂ 斜柱浓度是通过 QDOAS 分析软件来实现的。QDOAS 是基于前述 DOAS 原理由比利时高空大气物理研究所开发的光谱分析软件 (http://uv-vis.aeronomie.be/software/QDOAS/QDOAS_manual_2.1_201212.pdf [2012-12-30]), 其前身是 WinDOAS, 是该所在 1997 年开发的第一个 DOAS 分析软件, 因其友好的用户交互界面及强大的 DOAS 分析工具而广受好评。QDOAS 是 WinDOAS 的升级版, 其用户界面及内部结构设计变化不大, 但能同时适用于 Windows 和 Unix 操作系统, 使用更方便。

借助 QDOAS 分析软件进行光谱拟合得到的结果为差分斜柱浓度 (Differential Slant Column Density, DSCD)。所谓 DSCD, 是指气体沿散射光子有效路径的积分浓度相对于参考光谱中所包含的吸收气体浓度的差值, 由于地基观测中无法获得不经过地球大气散射和吸收的太阳光谱, 因此, 无法得到整层大气的斜柱浓度。在地基 MAX-DOAS 观测中, 一般使用正午天顶观测光谱作为参考光谱进行反演, 这种方法可以消除平流层成分的影响 (余环, 2011), 得到对流层斜柱浓度。

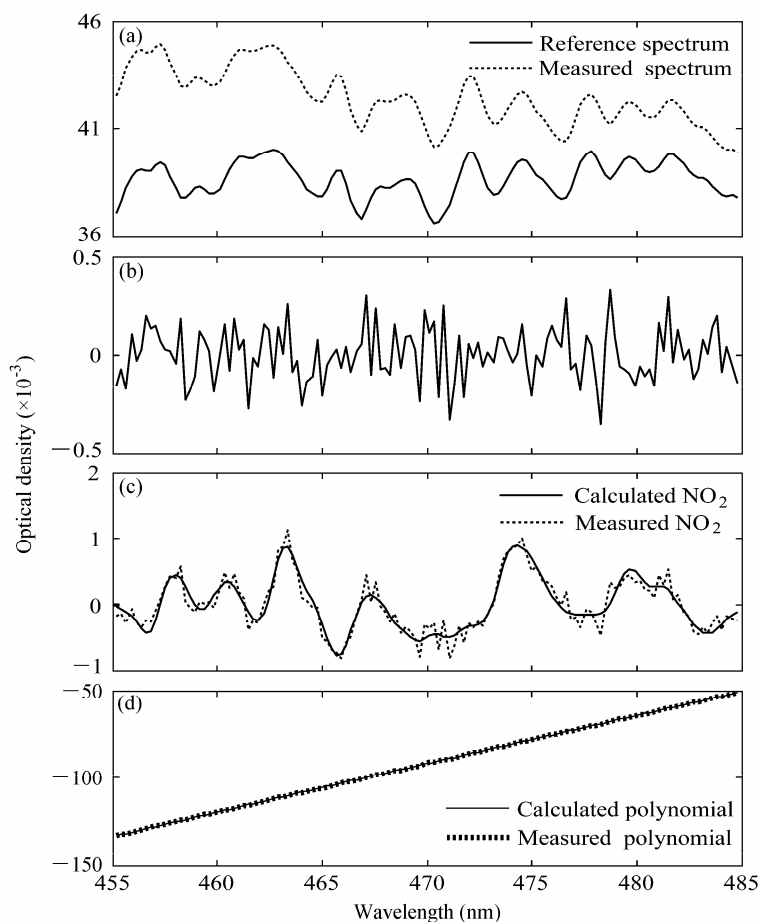


图 1 2011 年 9 月 2 日 13:50:48 采集的光谱在 455~485 nm 特征波段反演 NO₂ DSCD: (a) 光谱; (b) 残差; (c) NO₂ 拟合; (d) 宽带光谱拟合
Fig. 1 NO₂ differential slant column density (DSCD) retrieval in the wavelength rang 455~485 nm at 1350:48 LST on 2 Sep 2011: (a) Spectrum; (b) residual; (c) NO₂ fitting; (d) polynomial fitting

对于 NO₂, 选择 455~485 nm 特征吸收带进行拟合分析 (如图 1 所示), NO₂ 在此窗区具有很强的规则吸收光谱结构, 并且不受其他强吸收气体的干扰, 作为工作波段非常有利。拟合时需同时加入 O₄、O₃、H₂O 等相对弱吸收气体以及 Ring 效应截面进行分析, 以进一步减小反演误差。图 1 所分析太阳光谱采集时间为 2011 年 9 月 2 日 13:50:48, 太阳天顶角为 39°, 观测仰角为 30°, 参考光谱选择当日 12:07:17 太阳天顶角最小的天顶观测光谱, 而任意时刻观测光谱与参考光谱的差值则代表大气产生的消光作用。该光谱在拟合时残差较小, 平均值为 1.43×10^{-4} , 意味着反演误差较小。图 1 中的 3 次多项式用于拟合太阳光谱、仪器以及一些吸收气体的宽带光谱结构, 并从观测光谱中减去, 起到“高通滤波”的作用。最终, 示例光谱反演得到的 NO₂ DSCD 为 $8.15 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 。

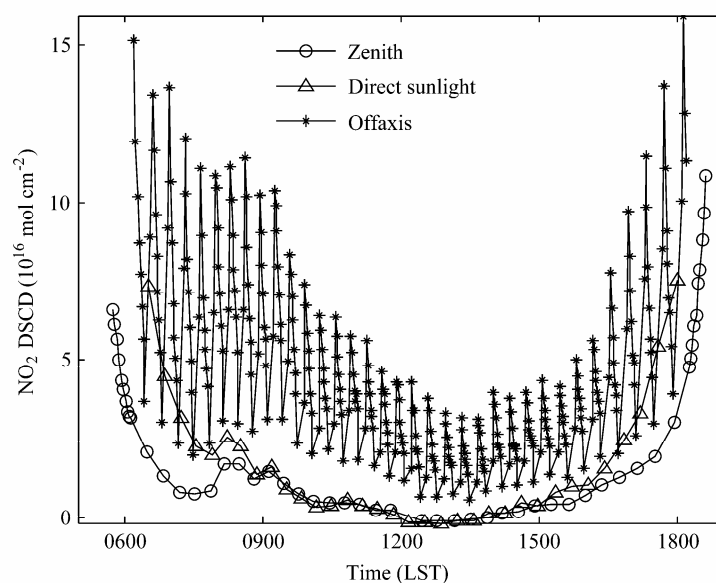
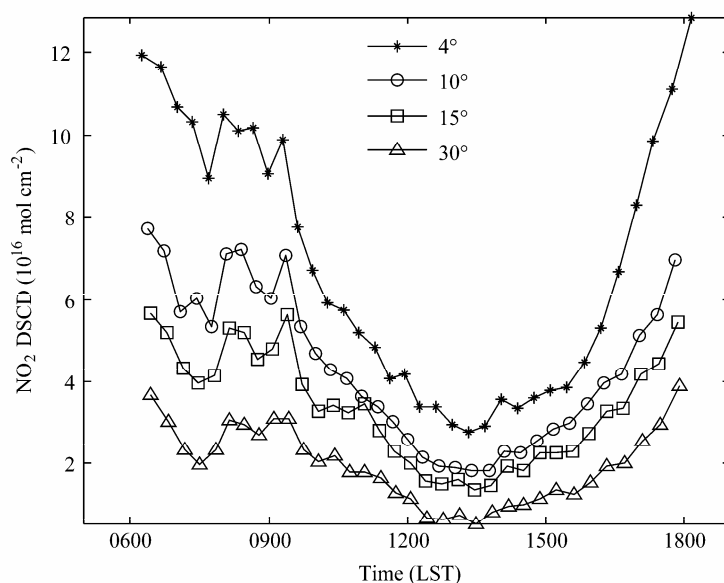
上面得到的 DSCD 离预期的垂直柱浓度 (VCD) 目标还存在距离, 需要进一步转换。目前的研究中只用到了离轴和天顶 (见图 2) 观测数据, 在每个观测循环中, 离轴观测的 DSCD 减去天顶观测的 DSCD 得到的值将用于垂直柱浓度的反演。

在离轴观测模式下, 2011 年 9 月 2 日 MAX-DOAS 在不同仰角观测反演的 DSCD (如图 3 所示)。可以看出, 随着仰角的增大, 斜柱浓度呈减小趋势, 这是因为仰角越大, 则有效光程越短, 因此沿有效光程的积分浓度就越小。

对流层 NO₂ 的垂直柱浓度可以表示为

$$N_{\text{trop}} = \frac{\text{DSCD}(\alpha) - \text{DSCD}(z)}{\text{AMF}(\alpha) - \text{AMF}(z)} = \text{DSCD}(30^\circ) - \text{DSCD}(z), \quad (8)$$

其中, α 为观测仰角, z 为天顶角, 上式基于 Brinksma et al. (2008) 提出的几何近似: $\text{AMF}(\alpha) = 1/\sin \alpha$ 。很

图 2 2011 年 9 月 2 日 MAX-DOAS 455~485 nm 波段观测反演的 NO₂ DSCDFig. 2 NO₂ DSCD retrieved in 455~485 nm by MAX-DOAS on 2 Sep 2011图 3 不同仰角观测反演的 NO₂ DSCDFig. 3 NO₂ DSCD retrieved in different elevation view angles

多研究 (Brinksma et al., 2008; Shaiganfar et al., 2011) 证明, 利用上式能够很好地近似对流层 NO₂ 垂直柱浓度。因此, 根据公式 (8), 利用图 3 的 30° 仰角观测结果及图 2 的天顶观测结果就可得到 2011 年 9 月 2 日对流层 NO₂ 垂直柱浓度。

除了可见波段的特征吸收带, NO₂ 在紫外波段也有特征吸收带 (330~370 nm), 同样可以作为工作波段用于反演 NO₂ 柱浓度。采用相同的方法, 利用紫外特征波段反演了 NO₂ 对流层垂直柱浓度。由图 4 可以看出, 两波段反演的结果相关性非

常高, 两年均为 0.99; 另外紫外波段的反演结果比可见波段偏小约 13%~14%, 这是由于两波段对分子及气溶胶散射的敏感性不同造成的: 分子 Rayleigh 散射和粒子的 Mie 散射强度在紫外波段比可见波段强, 散射削弱了到达仪器的太阳光子数量, 对应减小了路径上吸收气体的信号, 从而紫外波段的反演结果小于可见波段。在实际应用中, 因为可见波段的特征吸收线更强, 受其他因素影响更少, 因此, 下面的分析都是利用可见波段的反演结果。

5 华北地区香河站 NO₂ VCD 的季节变化特征

下面将借助 2010 年 3 月至 2012 年 2 月 (2 a) 的观测反演结果, 分析 NO₂ VCD 的季节变化特征。其中, 2010、2011 年分别指该年 3 月至次年 2 月。

图 5 给出了月平均 NO₂ VCD 及气象要素的分布情况, 总体看来, 两年的变化趋势比较一致, 都反映了 NO₂ 柱浓度夏季最低, 春、秋季次之, 冬季最高的变化特征, 表明香河地区的 NO₂ 受人为源的影响较大, 而自然源的贡献相对较小 (Zhang et al., 2007)。某区域内 NO₂ VCD 的变化可归因于 3 个因素: 该区域内 NO₂ 排放量的改变; NO₂ 化学寿命的改变; NO₂ 在区域间的输送 (周慧等, 2005; Wang et al., 2007)。首先从排放量来看, 冬季处于采暖期, 煤、石油等燃料使用量较非采暖期大幅增加, 使得

NO₂ 排放量增加, 而夏季 NO₂ 源排放要少得多; 其次是 NO₂ 化学寿命的影响, 冬季太阳辐射较弱, 大气温度较低, 光化学反应时间较长, 因此 NO₂ 寿命更长, 而夏季太阳辐射较强, 大气化学反应比较活跃, 有利于 NO₂ 的清除; 最后是区域间的输送, 冬季虽然平均风速较大, 扩散稀释作用较强, 但源排放也很大, 另外冬季大气边界层较低, 且出现逆温的天数较多, 导致低空积聚, NO₂ 便可长时间留存在对流层中。综上 3 方面因素, 造成了 NO₂ 夏低冬高的季节变化规律。

图 5a 中月平均最高值都出现在 11 月, 这是因为 11 月该区域烧荒现象比较严重, 另外开始进入采暖期, 使 NO₂ 排放源急剧增加, 而该月柱浓度比同为采暖期的 12 月还高, 是因为 12 月风速更大 (如图 5b 所示), 能够很好地扩散稀释污染物浓度, 因此, 柱浓度月平均最高值出现在 11 月。NO₂ 交通排放源虽常年存在, 但因夏季没有供暖燃烧源, 致使

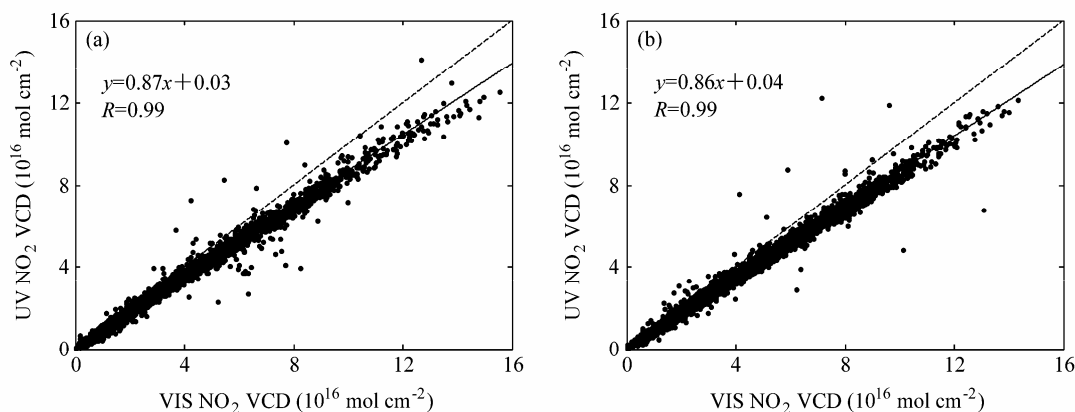


图 4 (a) 2010 年和 (b) 2011 年紫外、可见特征波段反演的对流层 NO₂ 柱浓度比对 (实线为所有散点最小二乘拟合线, 虚线为 $y=x$ 线)

Fig. 4 Intercomparison of tropospheric NO₂ Vertical Column Density (VCD) in UV and visible band of (a) 2010 and (b) 2011 (the solid line denotes the linear least-square fit to the data and the dashed line is $y=x$)

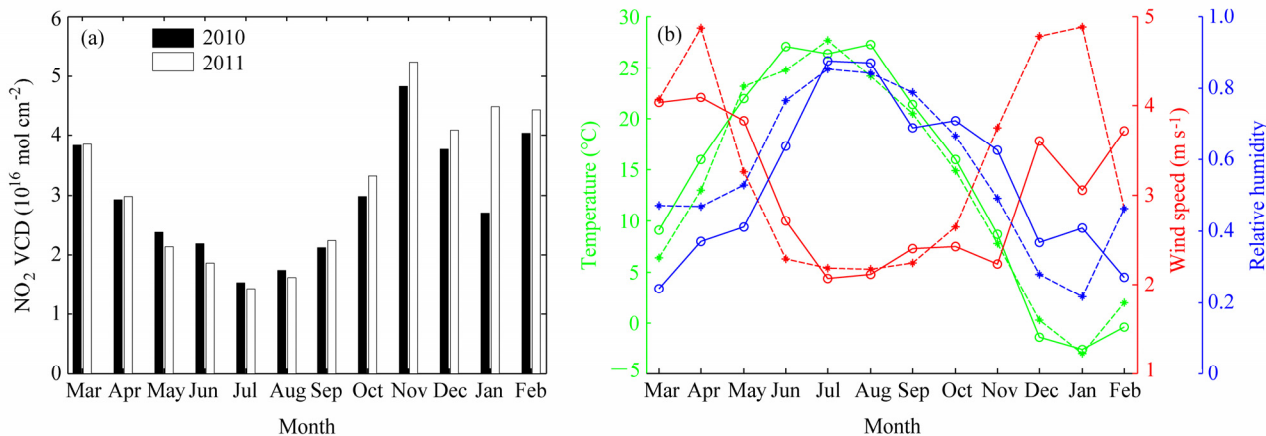


图 5 2010 年、2011 年 (a) NO₂ 月平均柱浓度、(b) 温度、风速、湿度月平均值 (虚线、实线分别代表 2010 年、2011 年)

Fig. 5 (a) NO₂ monthly mean VCD and (b) monthly mean temperature, wind speed, and humidity in 2010 and 2011 (the dashed and solid lines are for 2010 and 2011, respectively)

7 月人为源排放相对较少, 而太阳辐射较强又使 NO₂ 转化清除较快, 因此月平均最低值出现在每年的 7 月。

NO₂ 区域间的传输主要与风有关, 为此调研了观测期间的风速、风向情况。图 6a 可以看出风向对 NO₂ 柱浓度有显著的影响, 说明其区域分布是不均匀的: 东北—东东南风向时浓度最高, 表明东边即唐山方向的输送不能忽略, 因为该区域是 NO₂ 的高值区之一 (余环, 2011); 而西西北—北东北风向时浓度最低, 即该方向的风对 NO₂ 柱浓度有很好的扩散稀释作用。同一风向会有不同的风速, 不同风向也会存在相同的风速, 图 6b 表明同一风速下, 吹东风时 NO₂ 柱浓度最高, 而北风和南风有很好的扩散作用。图 6c 可以看出风向为东风时浓度随风速增大而升高, 其它风向时随风速增大而降低, 与图 6b 结论一致。

图 6a 显示, 北京 (西西北) 对香河 NO₂ 的影响明显小于唐山 (东), 因为 2008 年北京奥运会后, 一些高排放企业的停产、限产及车辆限行等使其

NO₂ 浓度一年中的大多数时间都低于唐山 (余环, 2011)。另外, 北京北部为山区相对干净, 只有南部 NO₂ 浓度较高, 因此, 两者混合后的西北风对香河 NO₂ 的影响较小。

两年各月的 NO₂ VCD 大都非常接近, 相差在 10% 左右, 只有 1 月相差 39%, 这是两年同期风速、风向不同所致。如图 7 所示, 2010 年 1 月 70% 左右的风为西北风且风速大多大于 5 m s⁻¹, 而这个方向的风对污染物有很好的扩散作用, 风速越大、浓度越低, 因此该月 NO₂ VCD 有 90% 左右都低于 3 × 10¹⁶ cm⁻²; 而 2011 年 1 月风向则相对均匀地分散在各个方向, 且风速相对较小, 50% 以上都小于 4 m s⁻¹, 因此 2011 年 1 月柱浓度整体偏高。

为了更加深入地了解一年中不同季节 NO₂ 柱浓度的变化特征, 图 8 给出了 2010 年及 2011 年不同季节的 NO₂ VCD (均为小时平均值, 代表观测前后各半小时的季节平均柱浓度) 平均日变化特征, 其中春季为 3~5 月, 夏季为 6~8 月, 秋季为 9~11 月, 冬季为 12 月至次年 2 月。不同季节日照时

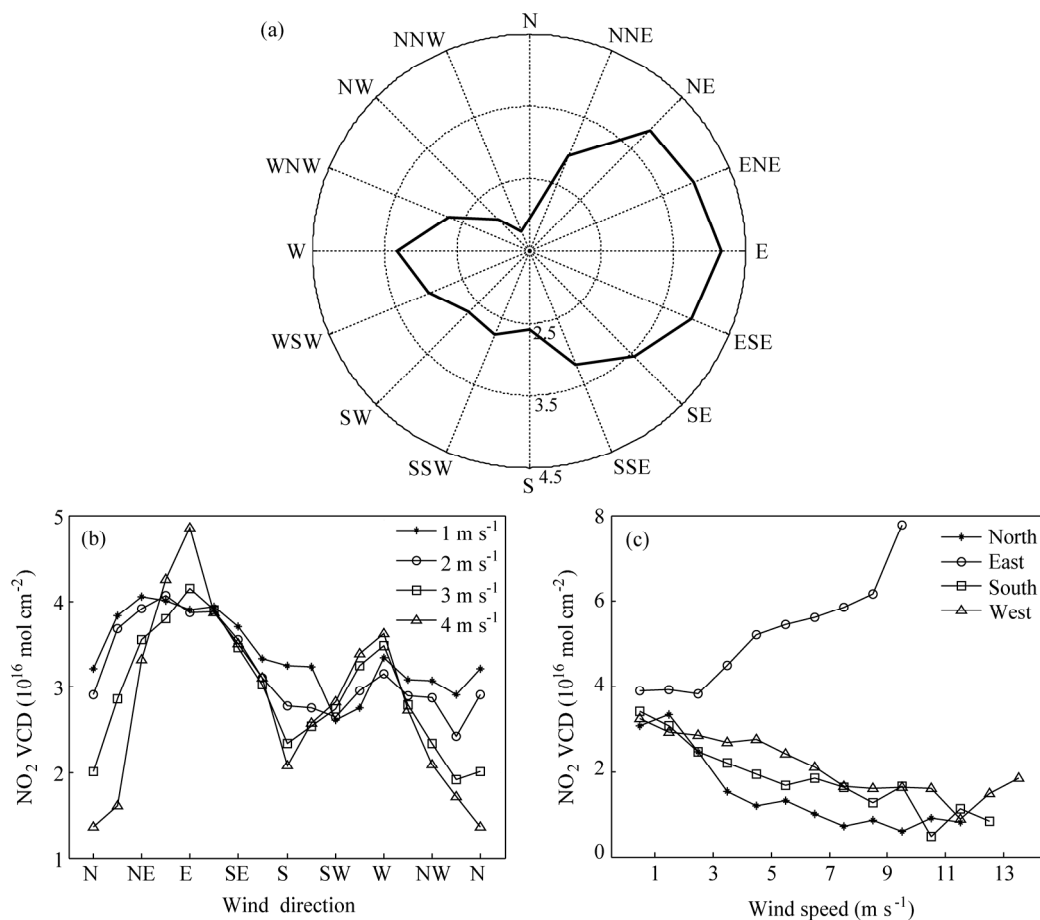


图 6 NO₂ 柱浓度 (a) 在不同风向的分布和随 (b) 风向、(c) 风速的变化

Fig. 6 The distribution of NO₂ VCD (a) in different wind directions and the changes of NO₂ VCD with (b) wind direction and (c) wind speed

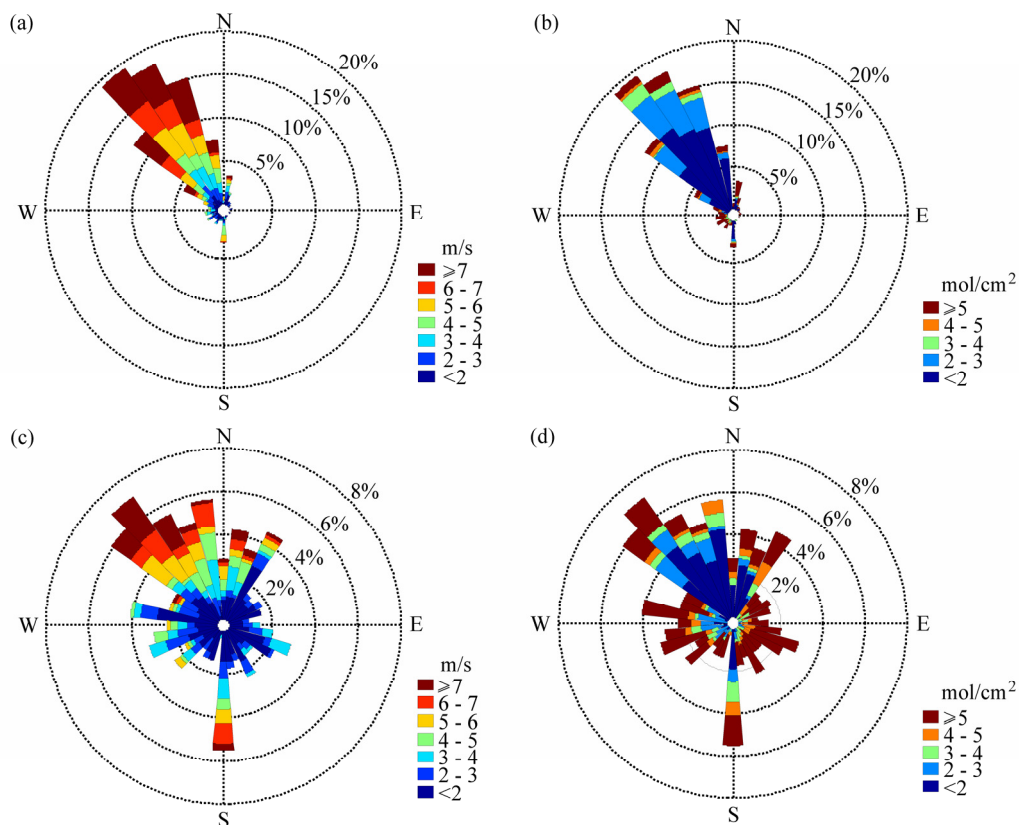


图7 (a、b) 2010 年、(c、d) 2011 年 1 月风速(左列)和 NO_2 柱浓度(右列)在不同风向的分布

Fig. 7 The distributions of wind speed(left panel) and NO_2 VCD (right panel) in Jan (a, b) 2010 and (c, d) 2011

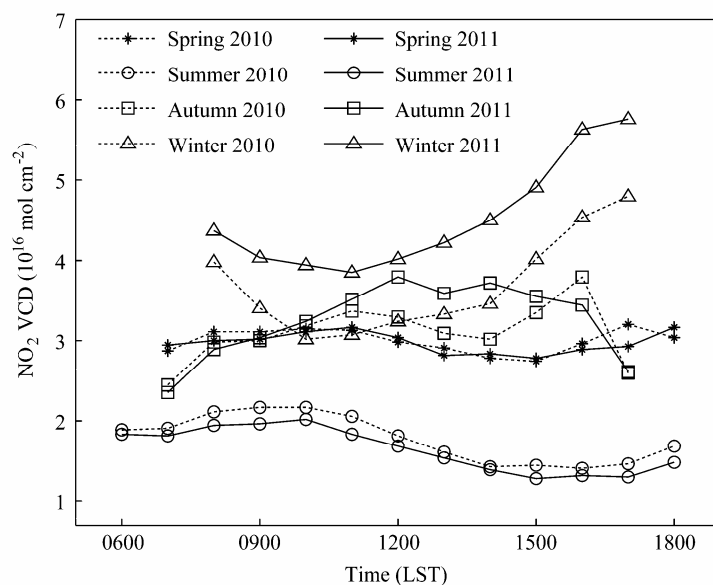


图8 不同季节 NO_2 柱浓度的日变化特征

Fig. 8 Diurnal variations of NO_2 VCD in different seasons

长不同, 而 MAX-DOAS 是通过观测不同仰角的太阳散射光, 然后进行反演得到 NO_2 柱浓度的, 因此, 不同季节所观测的数据有所不同: 夏季时间最长, 06:00 至 18:00; 春季 07:00 至 18:00; 秋季 07:00

至 17:00; 冬季最短, 08:00 至 17:00。

可以看出, 2010 年与 2011 年有近乎相同的季节变化特征, 尤其春、夏季, 两年的趋势线几乎重合; 而秋季早晚比较一致, 仅正午前后 2011 年比

2010 年的反演结果略高; 冬季两年虽有相同的变化趋势, 但 2011 年全天都比 2010 年偏高约 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, 主要是由于 2010 年 1 月柱浓度整体偏低引起的。而比对 4 条不同点状的实线或虚线可以发现, 不同季节有各自不同的日变化特征, 春季 NO₂ 柱浓度全天变化趋势最为平缓, 在 $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 上下小范围浮动; 而夏季 NO₂ 柱浓度为全年最低, 几乎保持在 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 以下, 且上午偏高、下午偏低, 这是因为夏季午后太阳辐射最强, 光化学反应最强烈, 因此消耗 NO₂ 最多; 秋、冬季日变化起伏相对较大, 秋季柱浓度早晚较低, 可低至 $2.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, 而 10:00 至 16:00 相对较高, 可达 $3.8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, 秋季早上浓度低是因为 11 月日照时间相对较短, 大多是 08:00 后才开始观测, 因此 07:00 的结果主要是源排放相对较少的 9 月和 10 月的平均值, 17:00 浓度骤减是因为此时风向大多为南风, 扩散作用较强, 而 17:00 之前风向分布则较为均匀; 冬季浓度整体偏高, 全天均保持在 $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 以上, 而因为冬季风速呈单峰型分布, 正午最大, 早晚较小使得柱浓度日变化呈单谷型分布, 浓度从 08:00 开始降低, 直到 11:00 达到最低值, 而后不断升高。

6 结论

本文借助安装在中国科学院大气物理研究所香河大气探测综合试验站的地基 MAX-DOAS 仪器, 反演了华北地区香河站对流层 NO₂ 柱浓度, 并利用 2010 年 3 月至 2012 年 2 月 (2 a) 的观测数据, 分析了该区域 NO₂ 柱浓度的季节变化特征, 结论如下:

(1) 可见光 455~485 nm、紫外 330~370 nm 都可以作为 MAX-DOAS 工作波段很好地反演 NO₂, 反演精度较高;

(2) 香河地区 NO₂ 柱浓度夏季最低, 几乎保持在 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 以下, 春、秋季次之, 在 $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 上下小范围浮动, 冬季最高, 可达 $4.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$; 月平均最低值出现在每年的 7 月, 最高值出现在 11 月, 这可能与该地区冬季采暖使用化石燃料以及烧荒有关;

(3) NO₂ 柱浓度与风向、风速密切相关。由于唐山市是该地区 NO₂ 的重要排放源, 因此偏东风风速增大时, 香河站对流层 NO₂ 浓度增加, 而其他风

向时, 风速越大, 香河站 NO₂ 浓度越低;

(4) 不同季节 NO₂ 柱浓度的日变化特征不同, 春夏两季日变化趋势比较平缓, 秋季 NO₂ 柱浓度早晚较低, 正午偏高; 冬季相反, 早晚偏高, 正午较低。

致谢 衷心感谢香河站的工作人员对 MAX-DOAS 的悉心维护, 感谢杨东旭博士、邓兆泽博士提出的好建议。

参考文献 (References)

- Brinksma E J, Pinaridi G, Volten H, et al. 2008. The 2005 and 2006 DANDELIONS NO₂ and aerosol intercomparison campaigns [J]. *J. Geophys. Res.*, 113, D16S46, doi:10.1029/2007JD008808.
- Clémer K, van Roozendaal M, Fayt C, et al. 2010. Multiple wavelength retrieval of tropospheric aerosol optical properties from MAXDOAS measurements in Beijing [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 3: 863–878.
- Frie   U, Monks P S, Remedios J J, et al. 2006. MAX-DOAS O₄ measurements: A new technique to derive information on atmospheric aerosols: 2. Modeling studies [J]. *J. Geophys. Res.*, 111, D14203, doi:10.1029/2005JD006618.
- Gauderman W J, McConnell R, Gilliland F, et al. 2000. Association between air pollution and lung function growth in southern California children [J]. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 162 (4): 1383–1390.
- H  nninger G, von Friedeburg C, Platt U. 2004. Multi axis differential optical absorption spectroscopy (MAX-DOAS) [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 4: 231–254.
- Irie H, Kanaya Y, Akimoto H, et al. 2008. Validation of OMI tropospheric NO₂ column data using MAX-DOAS measurements deep inside the North China Plain in June 2006: Mount Tai Experiment 2006 [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 8: 6577–6586.
- Irie H, Kanaya Y, Takashima H, et al. 2009. Characterization of OMI tropospheric NO₂ measurements in East Asia based on a robust validation comparison [J]. *SOLA*, 5: 117–120.
- Irie H, Takashima H, Kanaya Y, et al. 2011. Eight-component retrievals from ground-based MAX-DOAS observations [J]. *Atmospheric Measurement Techniques Discussions*, 4: 639–690.
- Li X, Brauers T, Shao M, et al. 2010. MAX-DOAS measurements in southern China: Retrieval of aerosol extinctions and validation using ground-based in-situ data [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 10: 2079–2089.
- 李莹. 2006. 地基 DOAS 观测反演的 NO₂ 柱浓度与 SCIAMACHY 卫星 NO₂ 数据的比较及 NO₂ 时空分布研究 [D]. 北京大学硕士学位论文, 109pp.
- Li Ying. 2006. Study of distribution property of NO₂ from SCIAMACHY and comparison between satellite and ground-based NO₂ column by DOAS observation [D]. Master dissertation (in Chinese), Peking University, 109pp.
- 孟晓艳, 王普才, 王庚辰, 等. 2009. 北京及其周边地区冬季 SO₂ 的变化与输送特征 [J]. *气候与环境研究*, 14 (3): 309–317.
- Meng Xiaoyan,

- Wang Pucai, Wang Gengchen, et al. 2009. Variation and transportation characteristics of SO₂ in winter over Beijing and its surrounding areas [J]. Climatic and Environmental Research (in Chinese), 14 (3): 309–317.
- Platt U, Stutz J. 2008. Differential Optical Absorption Spectroscopy: Principles and Applications [M]. New York: Springer-Verlag, 613pp.
- Roscoe H K, van Roozendaal M, Fayt C, et al. 2010. Intercomparison of slant column measurements of NO₂ and O₄ by MAX-DOAS and zenith-sky UV and visible spectrometers [J]. Atmospheric Measurement Techniques, 3: 1629–1646.
- Shaiganfar R, Beirle S, Sharma M, et al. 2011. Estimation of NO_x emissions from Delhi using car MAX-DOAS observations and comparison with OMI satellite data [J]. Atmos. Chem. Phys., 11: 10871–10887.
- Theys N, van Roozendaal M, Hendrick F, et al. 2007. Retrieval of stratospheric and tropospheric BrO columns from multi-axis DOAS measurements at Reunion Island (21°S, 56°E) [J]. Atmos. Chem. Phys., 7: 4733–4749.
- Wagner T, Dix B, von Friedeburg C, et al. 2004. MAX-DOAS O₄ measurements: A new technique to derive information on atmospheric aerosols—Principles and information content [J]. J. Geophys. Res., 109, D22205, doi:10.1029/2004JD004904.
- 王明星. 1999. 大气化学 [M]. 北京: 气象出版社, 467pp.
- Wang Mingxing. 1999. Atmospheric Chemistry [M] (in Chinese). Beijing: China Meteorological Press, 467pp.
- Wang Y X, McElroy M B, Boersma K F, et al. 2007. Traffic restrictions associated with the Sino-African summit: Reductions of NO_x detected from space [J]. Geophys. Res. Lett., 34, L08814, doi:10.1029/2007GL029326.
- Wittrock F, Oetjen H, Richter A, et al. 2004. MAX-DOAS measurements of atmospheric trace gases in Ny-Ålesund-Radiative transfer studies and their application [J]. Atmos. Chem. Phys., 4: 955–966.
- 晏平仲, 王喜全, 王自发, 等. 2010. 北京奥运会期间 NO₂ 浓度降低原因分析 [J]. 气候与环境研究, 15 (5): 609–615.
- Yan Pingzhong, Wang Xiquan, Wang Zifa, et al. 2010. Analysis of decreases in NO₂ concentrations during Beijing Olympic Games in 2008 [J]. Climatic and Environmental Research (in Chinese), 15 (5): 609–615.
- 余环. 2011. 对流层 NO₂ 的卫星和地基遥感反演算法研究及其在华北地区的观测应用 [D]. 中国科学院大气物理研究所博士学位论文, 120pp.
- Yu Huan. 2011. Study of the tropospheric NO₂ retrieval from satellite and ground-based spectral measurement and its application in North China [D]. Ph. D. dissertation (in Chinese), Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, 120pp.
- 周慧, 王自发, 安俊岭, 等. 2005. 城市空气污染持续维持机制研究 I. 2002 年西安市空气污染持续维持过程分析及其气象成因 [J]. 气候与环境研究, 10 (1): 124–131.
- Zhou Hui, Wang Zifa, An Junling, et al. 2005. The mechanism of urban air pollution persistence. Part I: The analysis of air pollution persistence and its related meteorology in Xi'an in 2002 [J]. Climatic and Environmental Research (in Chinese), 10 (1): 124–131.
- Zhang X Y, Zhang P, Zhang Y, et al. 2007. The trend, seasonal cycle, and sources of tropospheric NO₂ over China during 1997–2006 based on satellite measurement [J]. Science in China (Ser. D), 50 (12): 1877–1884.