

基于MAX-DOAS的杭州湾 BrO 及臭氧前体物观测： 人为与海洋耦合影响及潜在源贡献分析 *

吕超楠¹⁾²⁾ 李昂^{1)†} 胡肇焜¹⁾ 谢品华¹⁾²⁾³⁾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, 合肥 230031)

2) (中国科学技术大学, 合肥 230026)

3) (合肥综合性国家科学中心环境研究院, 合肥 230031)

4) (中国科学院大学资源与环境学院, 北京 101408)

活性卤素物种在大气边界层氧化能力调控中发挥着关键作用, 但其在人为污染显著的复杂沿海环境中的物理化学行为仍缺乏系统的观测约束. 本研究于 2024 年 5 月 1 日至 6 月 15 日, 基于课题组自主研发的二维多轴差分光学吸收光谱仪 (MAX-DOAS), 在杭州湾海盐站点开展了一氧化溴 (BrO), 二氧化氮 (NO_2), 甲醛 (HCHO), 臭氧 (O_3) 及气溶胶的连续观测. 采用 SCIATRAN 辐射传输模型及基于最优估算法的 PriAM 廓线反演算法, 获取了 BrO、 NO_2 和 HCHO 的对流层垂直廓线及垂直柱浓度, 气溶胶消光廓线和气溶胶光学厚度; 并以 O_3 dSCD 作为表征臭氧变化的辅助指标; 结合后向轨迹与加权潜在源贡献函数 (WPSCF) 进一步分析了气团来源与潜在源区. 结果表明: 气溶胶, BrO 及臭氧前体物的浓度峰值主要集中在近地面 0–1 km 层. 清洁期 (5 月 21–25 日), 0–2 km BrO 平均体积混合比为 5.15 ppt, 其变化主要受东海海盐气溶胶非均相活化过程影响; 在污染期 (6 月 11–15 日) 该平均值升至 6.69 ppt, 并于 6 月 11 日达到日均峰值 9.74 ppt; 且与 NO_2 , HCHO 及气溶胶在西南风条件下协同增强. BrO 与 O_3 在全观测期呈中等程度负相关 ($r = -0.46$), 符合溴介导的臭氧损耗循环特征, 但气团输送及 O_3 背景变化对此可能也有贡献. BrO 与 NO_2 在 0–2 km 层整体呈较高正相关, 特别是二者均位于 0.4–1.6 km 时 ($r = 0.58\text{--}0.90$), 提示二者可能存在共同源或耦合反应路径. WPSCF 分析表明, 清洁期与 BrO 高值相对应的气团以海洋来源为主, 污染期则叠加了来自东南沿海城市群与长三角西部内陆的人为污染输送影响. 研究揭示了东亚季风气候下海洋与人为排放对沿海 BrO 的协同作用, 可为复杂海岸环境中活性卤素遥感探测, 边界层过程表征及相关物理机制研究提供观测依据.

关键词: 多轴差分光学吸收光谱, 一氧化溴, 气溶胶, 潜在源贡献函数

PACS: 92.60.Hf, 92.60.Mt, 92.60.Sz, 42.68.Ay

1 引言

痕量气体对地球气候和环境具有重要影响, 其中活性卤素物种在对流层化学中起关键作用. 一氧化溴 (BrO) 作为关键活性卤素之一, 不仅可通过催化循环驱动边界层臭氧 (O_3) 的损耗^[1-3], 还通过与臭氧前体物, 如氮氧化物 (NO_x) 和甲醛 (HCHO) 的相互作用, 深刻影响光化学臭氧循环及大气氧化能力. 因此, 系统解析对流层 BrO 的时空分布特征及其化学耦合机制, 对准确评估区域大气氧化能力及制定精细化光化学污染控制策略具有重要意义.

BrO 的大气丰度受海盐气溶胶去溴化、生物源含溴前体释放、海冰或雪面过程以及人为污染调制等过程共同影响^[1,4-7]. 其中, 气溶胶表面反应和 NO_x -卤素耦合可改变活性溴释放与再循环效率^[7-11]; BrO 与 NO_2 , HCHO 等臭氧前体物的协变则有助于识别污染输送和光化学背景的共同作用^[7,9,12]. 然而, 现有 BrO 观测仍主要集中于极地、盐湖或较清洁海洋边界层, 对强人为排放影响下沿海环境中 BrO 的垂直分布和化学协变仍缺乏充分约束^[7,12,13].

目前相关观测方法中, 卫星遥感能够提供区域至全球尺度 BrO 柱浓度的空间分布信息^[13-15], 但其对边界层 BrO 垂直分布的约束能力有限; 而地面原位, 长光程差分光学吸收光谱 (LP-DOAS) 及机载观测又分别受限于近地面采样, 路径积分或观测连续性^[16,17], 难以同步获取相关垂直廓线信息. 相比之下, MAX-DOAS 通过不同仰角太阳散射光观测并结合辐射传输模型, 可获取低对流层痕量气体和气溶胶的垂直分布信息^[18-21], 适合用于研究复杂沿海边界层中 BrO 的垂直分布, 化学协变及污染输送影响^[1,12,22].

针对上述研究不足, 本研究以长三角沿海地区典型站点为观测对象, 聚焦以下科学问题: (1) 在海洋气团与人为污染气团耦合影响显著的长三角沿海环境中, BrO, 气溶胶及 O_3 相关前体物在边界层内呈现怎样的浓度水平和垂直分布特征, 不同污染背景下是否存在明显差异; (2) BrO 与气溶胶及臭氧前体物在不同高度和不同污染背景下呈现何种协变关系, 这些协变关系可能反映哪些化学过程和输送影响; (3) 不同污染背

† 通信作者. E-mail: angli@aiofm.ac.cn (通信作者)

第一作者. E-mail: cnlv@aiofm.ac.cn (第一作者)

* 国家重点研发计划 (批准号: 2022YFC3703502) 资助的课题.

景中与 BrO 高值相对应的潜在贡献区及气团来向是否存在差异, 海洋气团与区域人为污染输送可能如何共同影响沿海边界层 BrO 的变化. 杭州湾位于长三角核心区域, 东临东海, 属典型的东亚季风气候区. 该区域海-陆气团交替显著, 且受到密集的工业, 港口及交通排放影响^[13,23], 是研究海洋自然源与强人为污染源耦合影响下活性溴化学过程的典型区域.

基于此, 本研究利用课题组自主研制的 2D MAX-DOAS, 于 2024 年春夏季 (5 月 1 日–6 月 15 日) 在杭州湾开展连续观测, 旨在: (1) 采用最优估算法反演 BrO, 气溶胶及臭氧前体物的边界层垂直分布信息, 表征 BrO 在不同污染背景下的浓度差异及近地层分布特征; (2) 结合相关性分析, 比较不同污染背景下 BrO 与气溶胶及臭氧前体物的协变关系; (3) 结合后向轨迹聚类与 WPSCF 分析识别潜在源区及输送路径, 探讨海洋自然源与区域人为污染输送对沿海 BrO 变化的共同影响, 为认识工业化沿海环境中活性溴化学过程提供观测约束.

2 实验方法

2.1 站点与仪器设置

观测站点位于浙江省嘉兴市海盐县生态环境监测站楼顶 (HY, 120.96°E, 30.54°N), 海拔 55 m. 站点东邻东海, 西侧与南侧紧邻高度工业化的长三角及沿海城市群 (图1). 观测期内气团受内陆与沿海来源的综合影响, 适合开展沿海大气痕量气体的立体观测.

本研究使用课题组自主研制的 2D MAX-DOAS, 核心部件包括 Avantes 系列光谱仪, 光纤, 二维转动平台, 温控系统与数据采集单元. 散射太阳光经望远镜耦合入光纤, 进入温控恒定的光谱仪后由面阵电荷耦合器件 (charge-coupled device, CCD) 成像, 再由计算机完成光谱存储与预处理^[24–26]. 光谱仪工作波段 296–460 nm, 光谱分辨率 0.4 nm; 二维转动平台支持方位角 0°–360° 与仰角 0°–90° 扫描. 为精确反演 BrO 垂直分布, 将方位角固定为 255° (正北为 0°), 执行多仰角扫描, 单次扫描循环包含 11 个仰角: 1°, 2°, 3°, 4°, 5°, 6°, 8°, 10°, 15°, 30°, 90°. 测量时段为每日当地时间 08:00–17:00, 覆盖日间光化学活跃时段. 观测前后以汞灯特征谱线对光谱仪进行波长定标, 建立像元–波长对应关系并确定仪器狭缝函数; 光谱预处理阶段扣除全暗条件下测定的电子偏置与暗电流, 以抑制 CCD 背景与电子噪声.

在 MAX-DOAS 数据反演中, 云与气溶胶难以有效区分, 可能增加反演不确定性^[27,28]. 为记录观测期间的云量条件, 系统同轴配置了监控摄像头拍摄实时天空照片, 用于辅助判断后续数据质量控制.

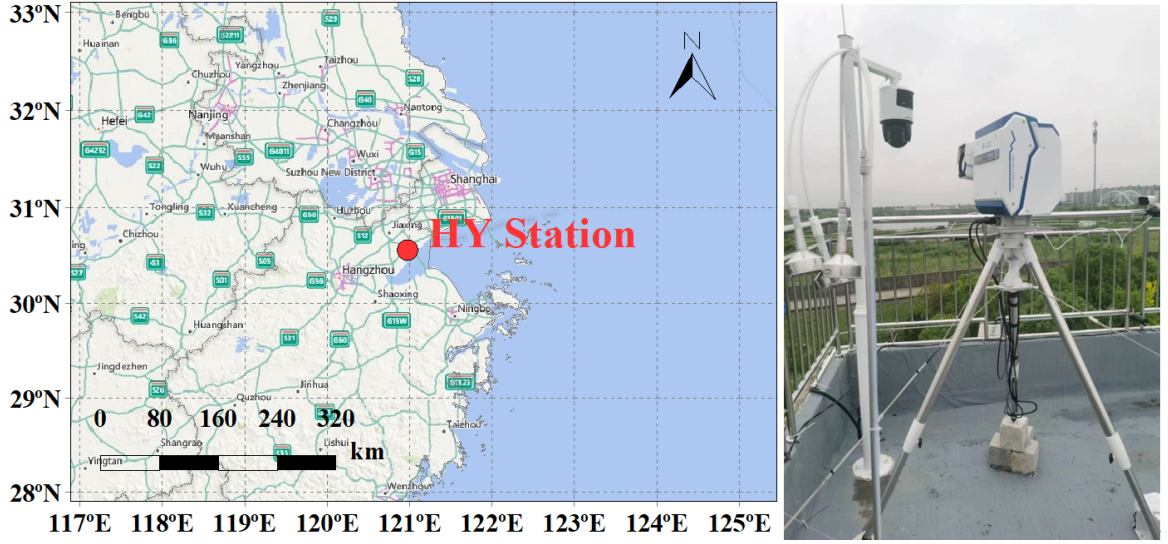


图 1 杭州湾 MAX-DOAS 海盐站点位置

Fig. 1. Location of the Hangzhou Bay MAX-DOAS site

2.2 DOAS 反演原理与光谱拟合

MAX-DOAS 以散射太阳光为辐射源, 利用痕量气体在紫外-可见波段的特征吸收结构反演其大气柱浓度及垂直分布. 对于仰角为 α , 波长为 λ 的观测光谱, 到达仪器的辐射强度 $I(\lambda, \alpha)$ 可由 Lambert-Beer 定律表示为 [19,29]

$$I(\lambda, \alpha) = I_0(\lambda) \exp \left\{ - \sum_i \int_{\text{path}(\alpha)} \sigma_i(\lambda, s) n_i(s) ds - \tau_{\text{Ray}}(\lambda, \alpha) - \tau_{\text{Mie}}(\lambda, \alpha) \right\}, \quad (1)$$

其中 $I_0(\lambda)$ 为入射太阳辐射强度, $\sigma_i(\lambda, s)$ 和 $n_i(s)$ 分别为气体 i 在路径位置 s 处的吸收截面和数密度, τ_{Ray} 与 τ_{Mie} 分别表示 Rayleigh 散射和 Mie 散射产生的宽带消光项. 如果吸收截面在光路上近似不变, 则式(1)可写为光学厚度形式

$$\tau(\lambda, \alpha) = \ln \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda, \alpha)} = \sum_i \sigma_i(\lambda) S_i(\alpha) + \tau_{\text{Ray}}(\lambda, \alpha) + \tau_{\text{Mie}}(\lambda, \alpha), \quad (2)$$

其中 $S_i(\alpha) = \int_{\text{path}(\alpha)} n_i(s) ds$ 为斜柱浓度 (slant column density, SCD).

DOAS 方法的核心在于分离窄带吸收结构与宽带缓变结构, 实际拟合中通常采用低阶多项式表征散射和仪器响应引起的宽带变化, 仅对具有显著光谱结构的窄带吸收进行拟合. 本研究采用同一扫描循环内的天顶光谱 [$\alpha_{\text{ref}} = 90^\circ$] 作为参考光谱 $I_{\text{ref}}(\lambda)$, 对离轴光谱进行差分拟合, 得到各组分相对于参考光谱的差分斜柱浓度 (differential slant column density, dSCD):

$$D(\lambda, \alpha) = \ln \frac{I_{\text{ref}}(\lambda)}{I(\lambda, \alpha)} = \sum_i \sigma'_i(\lambda) \Delta S_i(\alpha) + \sum_{k=0}^m a_k \lambda^k + c_{\text{Ring}} R(\lambda) + \varepsilon(\lambda), \quad (3)$$

其中 $\sigma'_i(\lambda)$ 为经去除宽带结构后参与差分拟合的吸收截面, $\Delta S_i(\alpha)$ 为气体 i 的 dSCD, $\sum_{k=0}^m a_k \lambda^k$ 为用于表征 Rayleigh 散射, Mie 散射及仪器响应缓变结构的低阶多项式项, $R(\lambda)$ 为 Ring 效应谱, c_{Ring} 为其拟合系数, $\varepsilon(\lambda)$ 为残差项. dSCD 定义为

$$\Delta S_i(\alpha) = S_i(\alpha) - S_i(\alpha_{\text{ref}}). \quad (4)$$

采用天顶参考光谱可有效削弱 Fraunhofer 结构及平流层背景吸收对近地层差分反演的影响^[19].

斜柱浓度与垂直柱浓度 (vertical column density, VCD) 之间通过空气质量因子 (air mass factor, AMF) 建立联系:

$$S_i(\alpha) = A_i(\alpha) V_i. \quad (5)$$

对于采用参考光谱的 MAX-DOAS 差分反演, 常用

$$\Delta S_i(\alpha) = [A_i(\alpha) - A_i(\alpha_{\text{ref}})] V_i \equiv \Delta A_i(\alpha) V_i, \quad (6)$$

其中 $\Delta A_i(\alpha)$ 为差分空气质量因子 (differential air mass factor, dAMF). 对于垂直廓线反演, SCD 本质上可表示为各高度层浓度与权重函数的积分:

$$S_i(\alpha) = \int_0^\infty w_i(z, \alpha) x_i(z) dz, \quad (7)$$

其中 $x_i(z)$ 为气体 i 在高度 z 处的体积分布 (或数密度分布), $w_i(z, \alpha)$ 为对应的高度敏感权重函数. 这是后续廓线反演的前向模型基础.

本研究采用 QDOAS 软件 (<http://uv-vis.aeronomie.be/software/QDOAS/>) 进行光谱拟合. 高分辨率参考吸收截面经仪器狭缝函数卷积后匹配至本仪器光谱分辨率 (约 0.4 nm), 各气体 dSCD 的具体拟合波段与吸收截面来源见表1, 典型拟合示例见图2. 其中, 氧气二聚体 O_4 的吸收源于大气中 O_2 - O_2 碰撞复合体的碰撞诱导吸收, 因此常被用作 MAX-DOAS 气溶胶反演中约束光程变化和气溶胶散射效应的重要参量. 图2所示拟合结果对应于 2024 年 6 月 15 日上午 10:15 的观测 (仰角 8° , 太阳天顶角 23.52°): NO_2 dSCD 为 2.09×10^{16} molec./cm² (RMS 为 3.58×10^{-4}), O_3 dSCD 为 6.84×10^{17} molec./cm² (RMS 为 3.69×10^{-4}), BrO dSCD 为 6.55×10^{13} molec./cm² (RMS 为 3.47×10^{-4}), HCHO dSCD 为 1.18×10^{16} molec./cm² (RMS 为 3.63×10^{-4}), O_4 dSCD 为 3.02×10^{42} molec.²/cm⁵ (RMS 为 3.58×10^{-4}).

表 1 不同气体 DOAS 拟合参数设置

Table 1. Parameter settings of DOAS fitting for different trace gases

Parameters	Source	O ₄	NO ₂	HCHO	O ₃	BrO
Fitting Spectral Range (nm)	—	338–370	338–370	336.5–359	320–340	346–359
Cross section	NO ₂ : 294 K ^[30] , ^a	✓	✓	✓	✓	✓
	NO ₂ : 220 K ^[30] , ^a	✓	✓	—	—	—
	O ₃ : 223 K, 243 K ^[31] , ^b	✓	✓	✓	✓	✓
	O ₄ : 293 K ^[32] ,	✓	✓	✓	—	✓
	HCHO: 298 K ^[33] ,	✓	✓	✓	✓	✓
	BrO: 223 K ^[34] ,	—	—	✓	—	✓
Ring	—	Calculated by QDOAS				
Polynomial degree	—	Order 5	Order 5	Order 5	Order 3	Order 5

a. $I_0 = 1 \times 10^{17}$ molec./cm²; b. $I_0 = 1 \times 10^{20}$ molec./cm².

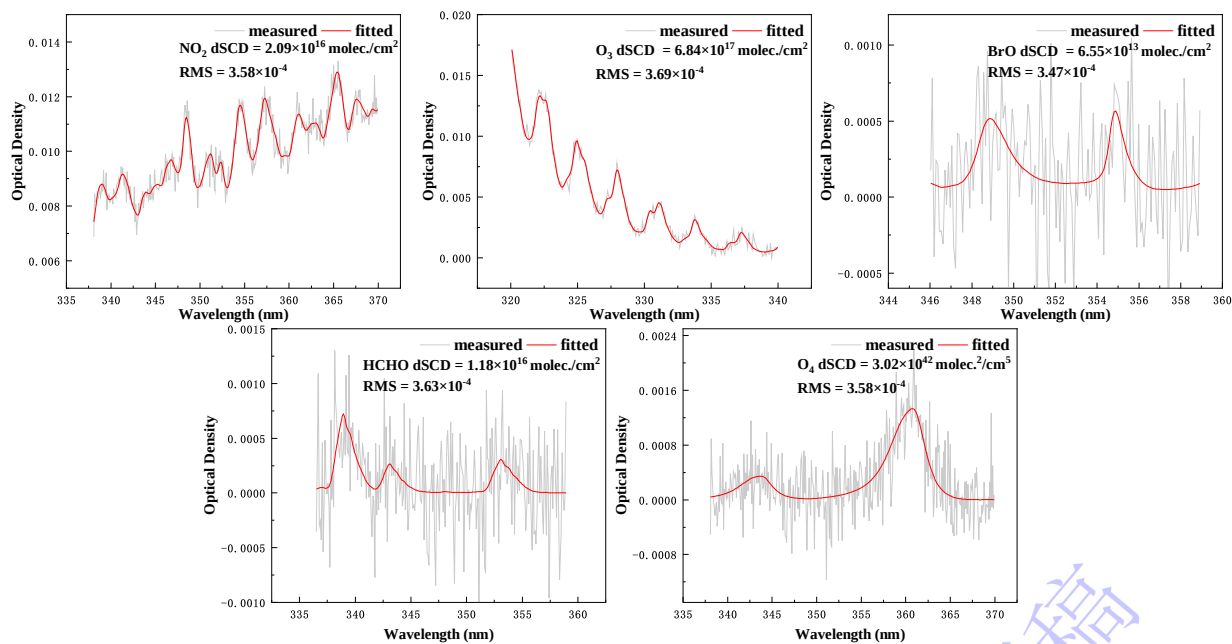


图 2 DOAS 反演拟合示例 (2024 年 6 月 15 日上午 10:15, 仰角 8°, 太阳天顶角 23.52°; 灰线为测量光学密度, 红线为拟合结果)

Fig. 2. An example of DOAS retrieval fitting (10:15 a.m. LT on 15 June 2024, elevation angle 8°, solar zenith angle 23.52°. Gray line: measured optical density; red line: fitted result)

2.3 基于最优估计的廓线反演及不确定度分析

本研究采用 PriAM 算法^[35] 开展痕量气体与气溶胶廓线反演。该算法以 SCIATRAN 辐射传输模型^[36] 为正演核心, 在平面平行大气假设下模拟不同太阳几何条件和观测仰角下的 dSCD 响应, 并结合最优估算法 (optimal estimation method, OEM)^[21,37] 反演各组分的垂直分布。先利用 O₄ dSCD 反演气溶胶消光廓线及气溶胶光学厚度 (aerosol optical depth, AOD), 再将反演得到的气溶胶信息作为正演输入, 进一步反演 BrO, NO₂ 和 HCHO 等痕量气体廓线。

在离散高度层上, 设测量向量 $\mathbf{y}$ 为各仰角观测的 dSCD, 状态向量 $\mathbf{x}$ 为待反演组分的垂直廓线, 则观测方程可写为

$$\mathbf{y} = F(\mathbf{x}) + \boldsymbol{\varepsilon}, \quad (8)$$

其中 F 为由 SCIATRAN 与观测几何共同确定的非线性正演算子, $\boldsymbol{\varepsilon}$ 为测量误差向量。在 OEM 框架下, 反演解通过最小化如下代价函数获得:

$$\chi^2(\mathbf{x}) = [\mathbf{y} - F(\mathbf{x})]^T \mathbf{S}_{\varepsilon}^{-1} [\mathbf{y} - F(\mathbf{x})] + (\mathbf{x} - \mathbf{x}_a)^T \mathbf{S}_a^{-1} (\mathbf{x} - \mathbf{x}_a), \quad (9)$$

其中 $\mathbf{x}_a$ 为先验廓线, $\mathbf{S}_{\varepsilon}$ 为测量误差协方差矩阵, $\mathbf{S}_a$ 为先验协方差矩阵。其中, 第一项为观测拟合项, 用于表征正演模拟结果与观测值之间的加权失配; 第二项为先验约束项, 用于限制反演解相对于先验廓线的过度偏离。

由于 F 通常为非线性函数, PriAM 采用迭代方式求解。记第 j 次迭代的 Jacobian 矩阵为 $\mathbf{K}_j = \partial F / \partial \mathbf{x}|_{\mathbf{x}_j}$, 则状态向量更新可写为

$$\mathbf{x}_{j+1} = \mathbf{x}_a + (\mathbf{K}_j^T \mathbf{S}_{\varepsilon}^{-1} \mathbf{K}_j + \mathbf{S}_a^{-1})^{-1} \mathbf{K}_j^T \mathbf{S}_{\varepsilon}^{-1} [\mathbf{y} - F(\mathbf{x}_j) + \mathbf{K}_j(\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_a)]. \quad (10)$$

当相邻两次迭代结果的变化小于预设阈值时, 认为反演收敛并得到最终解 $\hat{\mathbf{x}}$ 。

平均核矩阵 (averaging kernel) 定义为

$$\mathbf{A} = \frac{\partial \hat{\mathbf{x}}}{\partial \mathbf{x}} = \mathbf{G} \mathbf{K}, \quad (11)$$

其中 $\mathbf{G}$ 为增益矩阵:

$$\mathbf{G} = (\mathbf{K}^T \mathbf{S}_{\varepsilon}^{-1} \mathbf{K} + \mathbf{S}_a^{-1})^{-1} \mathbf{K}^T \mathbf{S}_{\varepsilon}^{-1}. \quad (12)$$

平均核用于表征反演结果对真实廓线扰动的响应程度, 进而得到

$$\text{DOFS} = \text{tr}(\mathbf{A}) \quad (13)$$

即为信号自由度 (degrees of freedom for signal, DOFS), 反映观测对廓线的有效约束能力. 平均核与 DOFS 结果表明^[19,35], MAX-DOAS 气溶胶反演对 0–2 km 高度范围最敏感, 因此本文后续重点讨论该高度范围内的变化特征.

本研究中 SCIATRAN 正演所采用的大气, 温压及先验廓线均取自 CINDI 对比实验标定的标准化输入 (0–52 km, 0–4 km 内为 200 m 等距分层), 表面反照率取 0.06, 气溶胶单次散射反照率与不对称因子分别取 0.92 与 0.68^[18]. 考虑到海盐站点海拔仅 55 m, 对应气压与温度相对海平面的偏差分别约 0.69% 与 0.36 K, 对 dAMF 的影响小于 1%^[18,19], 远低于气溶胶与先验廓线引入的不确定度, 因此正演中将站点高度近似按海平面 0 m 处理.

2.4 数据质量控制

为确保反演结果的代表性与可靠性, 在2.1节仪器定标与光谱预处理的基础上, 进一步对光谱拟合与反演结果开展数据质量控制. 光谱拟合中以拟合残差均方根 ($RMS < 5 \times 10^{-3}$) 筛选 QDOAS 拟合结果, 剔除降水, 厚云突变及低信噪比样本 (数据保有量 81.05%). 对于 BrO 这类弱吸收物种, 将 QDOAS 输出的 dSCD 及其 fitting error 共同输入 PriAM/OEM 反演, 用于构建测量误差协方差矩阵 S_ϵ , 使不同仰角观测按拟合不确定度加权参与廓线约束^[19,35,37]. 最后剔除高气溶胶负荷 ($AOD > 2$) 样本, 并以四分位距 ($k = 1.5$) 剔除统计离群值 (最终保有量 77.53%). 观测期覆盖 2024 年 5 月 1 日–6 月 15 日共 46 天, 剔除阴雨天气后保留有效观测 26 天.

2.5 后向轨迹及潜在源贡献函数分析

本研究采用美国 NOAA 空气资源实验室 (NOAA-ARL) 开发的混合单粒子拉格朗日综合轨迹模型 (hybrid single-particle Lagrangian integrated trajectory, HYSPLIT) 计算气团后向轨迹. 模型输入的气象场源自美国国家环境预报中心 (NCEP) 提供的全球数据同化库 (global data assimilation system, GDAS)(<ftp://arlftp.arlhq.noaa.gov/pub/archives/gdas1/>).

潜在源贡献函数 (potential source contribution function, PSCF) 方法用以诊断 BrO 高值相对应的潜在源区^[1,12]. 将轨迹所覆盖区域划分为空间分辨率 $0.2^\circ \times 0.2^\circ$ ($i \times j$) 的网格, 第 ij 个格点的 PSCF 定义为:

$$PSCF_{ij} = \frac{m_{ij}}{n_{ij}}, \quad (14)$$

其中 n_{ij} 为落入该网格的轨迹端点总数, m_{ij} 为对应 BrO 浓度超过给定阈值的端点数. 本研究以各高度层 BrO 体积混合比 (volume mixing ratio, VMR) 的第 80 百分位数作为阈值.

为降低端点数偏少网格的随机性, 采用加权潜在源贡献函数 (weighted PSCF, WPSCF):

$$\text{WPSCF}_{ij} = W(n_{ij}) \cdot \text{PSCF}_{ij}, \quad (15)$$

权函数 $W(n_{ij})$ 由网格端点密度相对区域平均值 n_{ave} 确定:

$$W(n_{ij}) = \begin{cases} 1.00, & n_{ij} > 3n_{\text{ave}}; \\ 0.70, & 1.5n_{\text{ave}} < n_{ij} \leq 3n_{\text{ave}}; \\ 0.42, & n_{\text{ave}} < n_{ij} \leq 1.5n_{\text{ave}}; \\ 0.05, & n_{ij} \leq n_{\text{ave}}. \end{cases} \quad (16)$$

WPSCF 较高的网格表示与观测点 BrO 高值相对应的气团来向及前体物潜在源区.

2.6 辅助数据

本研究使用了多种外部数据集来支持 BrO 的时空分布分析和 MAX-DOAS 反演产物的外部一致性检验. 气象参数 (气温, 风向, 风速) 来源于美国国家气候数据中心 (NCDC) 维护的 NOAA 数据库. MAX-DOAS 反演产物的对比验证使用以下三类外部资料: (1) 中国环境监测总站 (CNEMC) 国家城市空气质量监测网的浙江省嘉兴市南湖区残联站 (站号 2872A, 120.79°E, 30.75°N) 提供的 O_3 与 NO_2 小时浓度; (2) Sentinel-5P/TROPOMI 对流层 NO_2 与 HCHO 柱浓度产品 (COPERNICUS/S5P/OFFL/L3_NO2 与 COPERNICUS/S5P/OFFL/L3_HCHO), 其中 NO_2 产品在 Google Earth Engine (GEE) L3 转换过程中已剔除低 qa_value 源像元, HCHO 对比进一步采用 $\text{cloud_fraction} \leq 0.4$ 的样本; (3) MODIS MAIAC 1 km AOD 产品 (MODIS/061/MCD19A2, V6.1), 经 AOD_QA 位级筛选保留 $\text{cloud} = \text{clear}, \text{land}, \text{normal adjacency}, \text{best quality}$ 像元.

3 结果与讨论

3.1 MAX-DOAS 反演产物的多源对比验证

为检验 MAX-DOAS 反演产物的外部一致性, 本文采用第2.6节所述地面站、卫星遥感等资料, 对 O_3 , NO_2 , HCHO 及气溶胶反演结果进行多源对比 (图3). 地面对比的参照站选用 CNEMC 的嘉兴南湖区残联

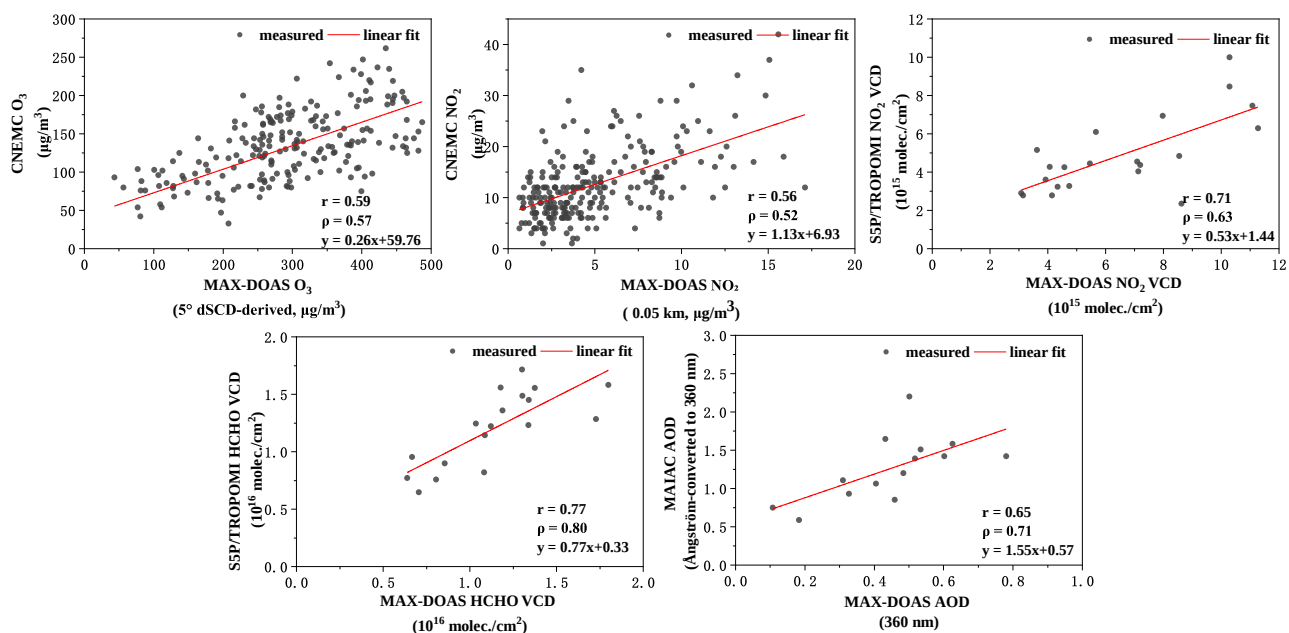


图 3 MAX-DOAS 反演产物的多源对比验证, 包括: 5° 仰角 O_3 dSCD 几何近似等效浓度与 CNEMC O_3 小时值的对比, PriAM 廓线近地面 (0.05 km) NO_2 与 CNEMC NO_2 小时值的对比; MAX-DOAS NO_2 和 HCHO 日均 VCD 与 Sentinel-5P/TROPOMI 对流层柱浓度的卫星对比; 以及 MAX-DOAS AOD_{360} 与经 Ångström 指数外推至 360 nm 的 MODIS MAIAC AOD 对比. 红色实线为最小二乘回归

Fig. 3. Multi-source validation of MAX-DOAS retrieval products: comparison of geometric-path-length-derived O_3 equivalent concentration from 5° dSCD against CNEMC hourly O_3 , and PriAM near-surface (0.05 km) NO_2 against CNEMC hourly NO_2 ; satellite comparison of daily-mean NO_2 and HCHO VCDs against Sentinel-5P/TROPOMI tropospheric columns; and MAX-DOAS AOD_{360} against MODIS MAIAC AOD extrapolated to 360 nm via the Ångström exponent. Red lines: least-squares regression

站点, 与 MAX-DOAS 观测点相距约 30 km. 对于 O_3 , 考虑近地面敏感性与光谱拟合稳定性, 本研究采用 5° 低仰角 dSCD, 经几何光程近似换算为等效浓度后, 与 CNEMC 小时 O_3 浓度进行比较. 取边界层有效厚度 $h \approx 1$ km, 对应等效光程 $L_{\text{eff}} = h / \sin 5^\circ \approx 11.47$ km, 由 dSCD/ L_{eff} 得到数密度后换算为质量浓度^[19]. 结果显示, 二者呈显著正相关 ($r = 0.59$, $p < 0.001$). 但是几何光程近似易受气溶胶、云和多次散射对有效光程的影响; 同时 CNEMC 点位观测与 MAX-DOAS 路径积分观测在空间代表性上存在的差异^[18], 可能共同导致了离散较明显.

NO_2 则采用 PriAM 廓线反演最低层 (0.05 km) 近地面浓度与 CNEMC 小时值比较, 二者 $r = 0.56$ ($p < 0.001$). NO_2 大气寿命较短, 浓度受局地排放梯度影响显著, 站点间 ~ 30 km 的空间偏差对 NO_2 一致性影响较大. 在柱浓度尺度上, MAX-DOAS 日均 NO_2 VCD 与 Sentinel-5P/TROPOMI 对流层 NO_2 柱浓度一致性较好 ($r = 0.71$, $p < 0.001$), 表明在空间匹配更优的柱浓度尺度上 NO_2 具有更好的一致性. 此外, HCHO 日均 VCD 与 TROPOMI HCHO 柱浓度的相关系数为 $r = 0.77$, MAX-DOAS AOD_{360} 与经 Ångström 指数外推至 360 nm 的 MODIS MAIAC AOD 的相关系数为 $r = 0.65$.

3.2 BrO 与 O_3 的协变分析

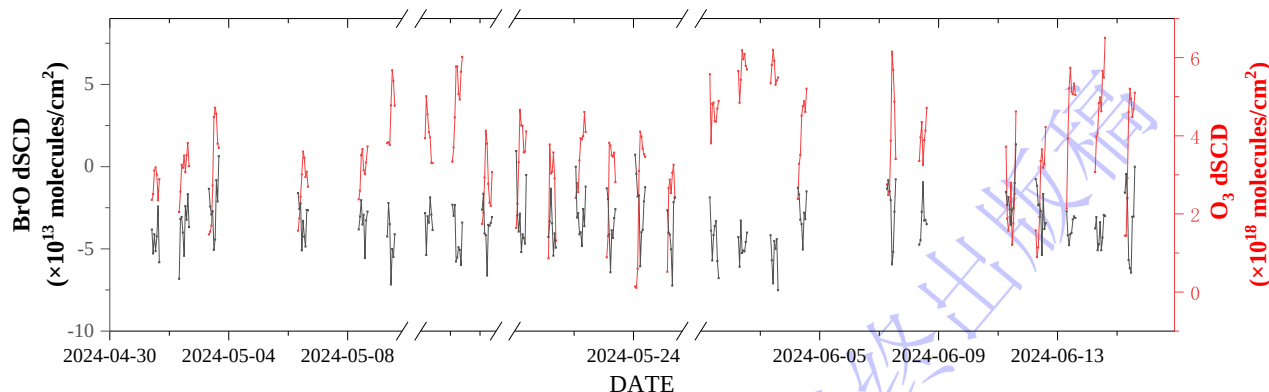


图 4 杭州湾站点 BrO 与 O_3 dSCD 的相对时间变化

Fig. 4. Relative temporal variations of BrO and O_3 dSCDs at the Hangzhou Bay site

图4给出了观测期间 MAX-DOAS 在 5° 仰角处的 BrO 与 O_3 dSCD 的时间序列. 统计显示, 二者在整个观测期间呈中等程度负相关 ($r = -0.46$, $p < 0.001$). 多个时段 BrO 与 O_3 dSCD 呈此消彼长的阶段性反向波动. 该负相关与溴介导的臭氧损耗循环 ($Br + O_3 \rightarrow BrO + O_2$)^[4,38] 的变化特征一致, 但实际大气中两者的协变通常涉及多种过程的耦合: 污染期间 NO_2 亦有升高 (详见3.3节), 新鲜排放羽流中 NO 的滴定作用同样可降低 O_3 浓度; 同时, 气团输送, 背景 O_3 变化, 气溶胶非均相反应及边界层光化学条件均可

能调控 BrO-O₃ 协变关系, 因此观测到的负相关更可能是多种因素共同作用的结果.

3.3 气溶胶与痕量气体的时空变化

3.3.1 气溶胶, 痕量气体及气象参数的时间变化

为了深入分析不同气象条件下气溶胶及痕量气体的变化特征, 本研究依据 AOD 及主要污染示踪物的分位数特征, 从观测期内选取 5 月 21–25 日与 6 月 11–15 日分别作为相对清洁期与相对污染期, 并在图5中分别以蓝色和红色阴影标出. 5 月 21–25 日, AOD 和 HCHO VCD 的时段中位数分别为 0.37 和 1.02×10^{16} molec./cm², 低于全期中位数 0.42 和 1.07×10^{16} molec./cm², 且 NO₂ 整体较低, BrO 未表现出污染期持续增强特征, 因此定义为相对清洁期. 6 月 11–15 日 AOD 和 HCHO VCD 的时段中位数分别为 0.71 和 1.46×10^{16} molec./cm², 高于全期上四分位数 0.66 和 1.30×10^{16} molec./cm², 并伴随 NO₂ 阶段性升高和 BrO 柱浓度相对增强, 因此定义为相对污染期. 下文中“清洁期”和“污染期”均指上述相对清洁期和相对污染期.

图5展示了 2024 年 5 月 1 日–6 月 15 日杭州湾站 MAX-DOAS 观测的 AOD, BrO, NO₂, HCHO 垂直柱浓度时间序列及同期气温和风矢量. 观测期内, 站点平均气温 23.04°C, 平均风速 2.44 m/s, 风向主要集中在东北至东南区间, 反映海洋气团为主导. AOD 均值为 0.49, BrO VCD 均值为 2.98×10^{13} molec./cm², 与中纬度沿海地区 BrO 背景水平一致^[13]. 相比之下, NO₂ VCD 均值 6.49×10^{15} molec./cm², HCHO VCD 均值 1.10×10^{16} molec./cm², 受人为污染源影响, 浓度波动较大.

从月尺度统计特征看, 6 月气温由 5 月的 22.45°C 升至 24.37°C, 风速由 2.47 m/s 略降至 2.41 m/s, 6 月 BrO VCD 和 AOD 整体水平高于 5 月. BrO VCD 由 5 月的 2.79×10^{13} molec./cm² 升至 6 月的 3.26×10^{13} molec./cm², AOD 由 0.41 升至 0.60. 鉴于 BrO 为短寿命活性卤素组分, 月尺度统计可反映观测期背景水平的总体变化, 但其过程性变化仍需结合短时间尺度的峰值事件及代表性污染时段进行分析.

从时间序列看, BrO 呈现明显的过程性增强特征. 6 月上旬及 6 月 11–12 日前后 BrO VCD 多次高于观测期背景水平; 其中 6 月 11 日 BrO VCD 达到日均峰值 5.94×10^{13} molec./cm², 对应 AOD 日均值为 1.27, 随后逐渐回落, 在 6 月 15 日略有回升. BrO 与 AOD 在多个增强过程中表现出同步变化, 指示气溶胶相关过程可能参与活性溴释放. 该时段 AOD, HCHO 和 NO₂ 也出现不同程度升高, 表明 BrO 增强可能与气溶胶负荷增加, 污染前体物累积及区域输送共同有关, 但其作用仍需结合气象条件和输送过程共同解释.

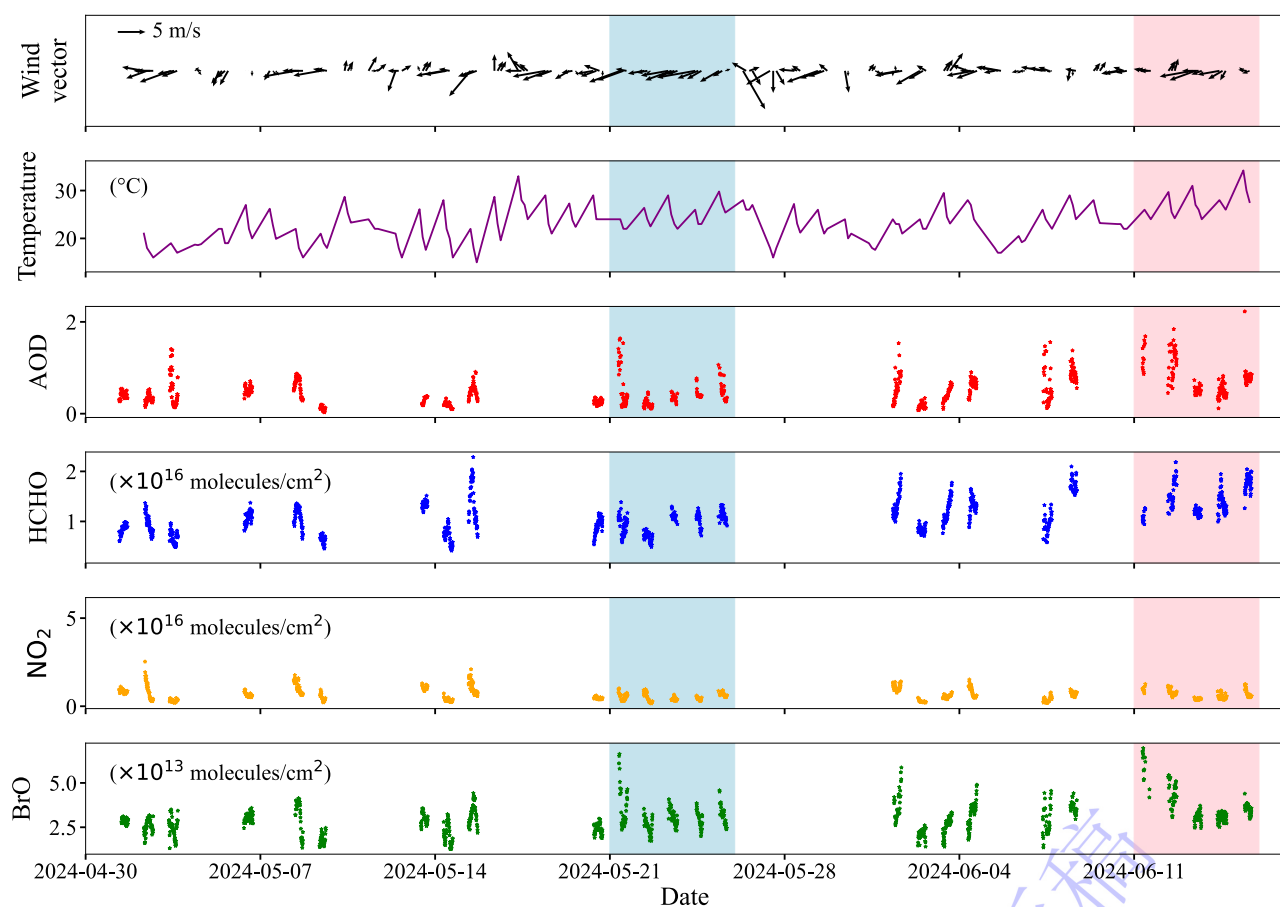


图 5 观测期间 AOD 及 BrO, NO₂, HCHO 的 VCD 时间序列及相应的温度和风矢量 (蓝色阴影: 相对清洁期; 红色阴影: 相对污染期. 图中风矢量箭头表示气流去向, 箭头长度与风速成比例, 参考箭头为 5 m/s; 方位角以正北为 0°, 顺时针增加)

Fig. 5. Time series of AOD and VCDs of BrO, NO₂ and HCHO, together with temperature and wind vectors (blue shading: relatively clean period; red shading: pollution period; arrows indicate the downwind direction with length proportional to wind speed, reference arrow: 5 m/s; azimuth is defined clockwise from north, with north as 0°)

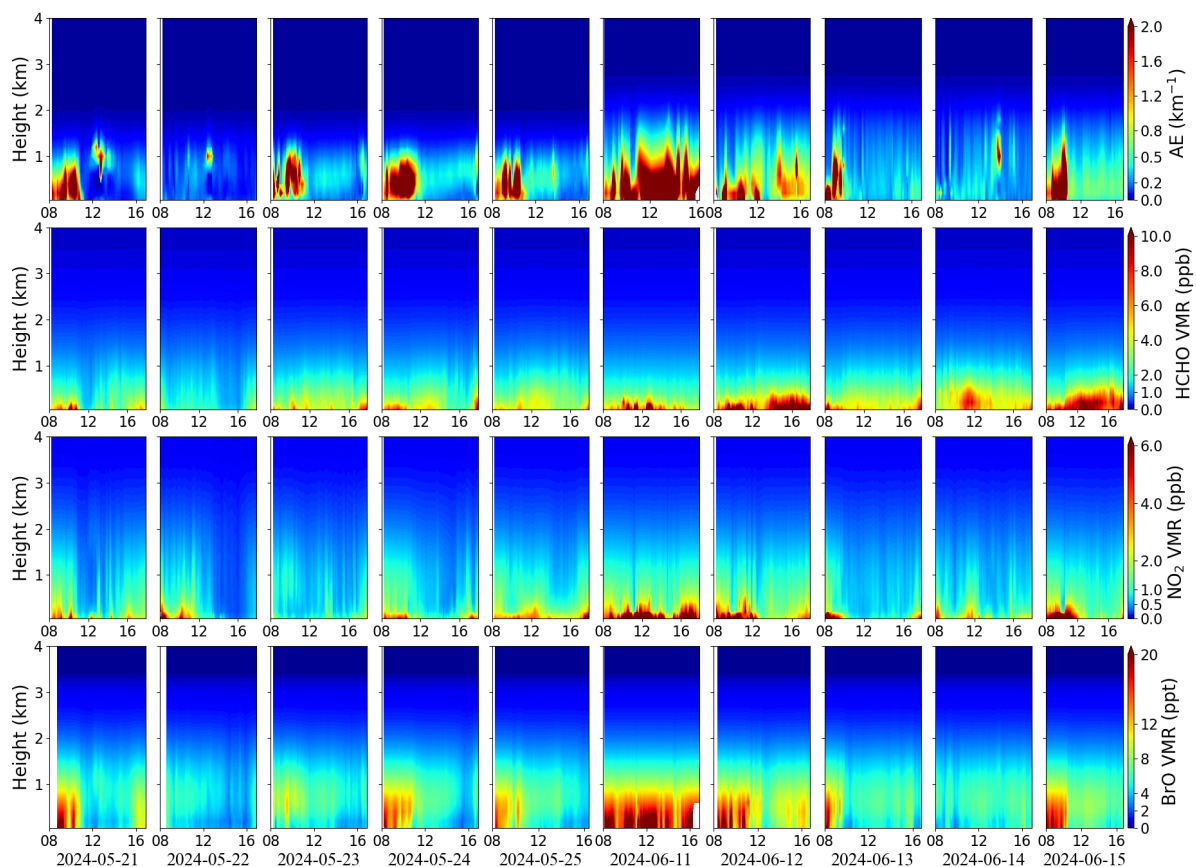


图 6 清洁期与污染期 AE, HCHO, NO₂, BrO 的垂直分布 (近地面局部空白为数据质控剔除所致; 超过色阶上限的数值以饱和色显示)

Fig. 6. Vertical distributions of AE, HCHO, NO₂ and BrO during the clean and pollution periods (White gaps near the surface indicate data removed by quality control; values above the color scale upper limits are shown with saturated colors)

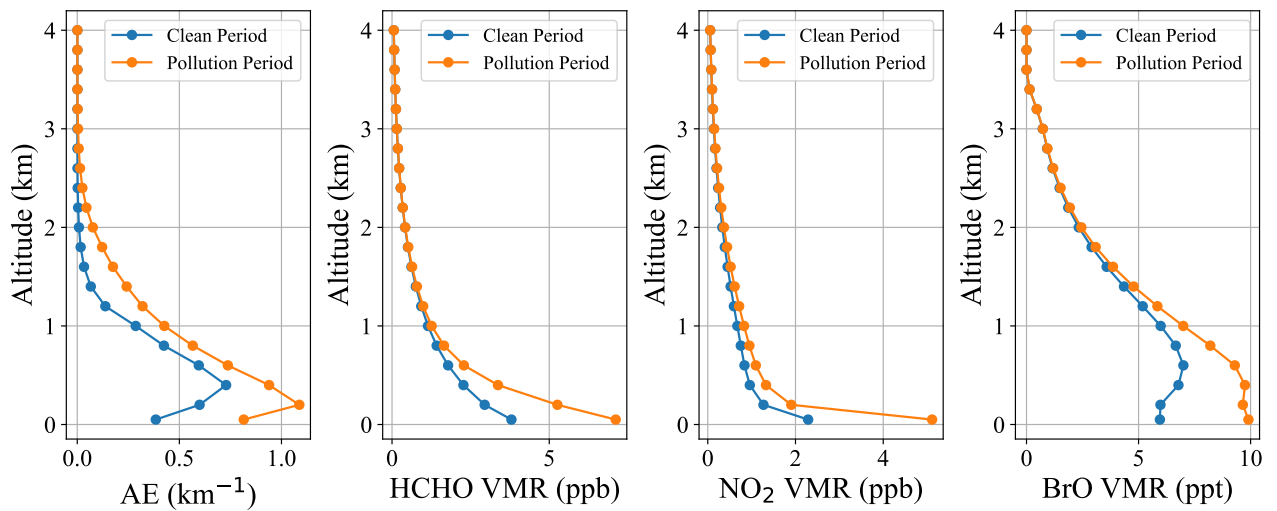


图 7 清洁期与污染期 AE, HCHO, NO₂, BrO 的平均廓线

Fig. 7. Average profiles of AE, HCHO, NO₂ and BrO during the clean and pollution periods

3.3.2 气溶胶与痕量气体的垂直分布

图6展示了清洁期与污染期杭州湾 MAX-DOAS 观测的气溶胶消光系数 (aerosol extinction coefficient, AE) 及 HCHO, NO₂, BrO 的垂直分布. 相较清洁期, 污染期 AE 及痕量气体浓度整体升高, 增强主要集中在 0–1 km, 并在 1–2 km 范围内有一定延伸 (图6和图7). 这一结果表明, 近地层至低层边界层是沿海活性溴、气溶胶和臭氧前体物共同富集的主要高度范围. 清洁期 0–2 km BrO VMR 平均值为 5.15 ppt, 污染期升至 6.69 ppt. 污染期 0–2 km BrO VMR 日均值于 6 月 11 日达到峰值 9.74 ppt, 同日 0–2 km 平均 AE 为 1.13 km⁻¹; 随后 6 月 14 日 0–2 km BrO VMR 日均值降至 4.58 ppt, 对应 AE 为 0.22 km⁻¹; 6 月 15 日 0–2 km BrO VMR 日均值回升至 6.51 ppt, 对应 AE 为 0.53 km⁻¹.

与以往观测相比, 杭州湾清洁期 0–2 km BrO VMR 平均值 (5.15 ppt) 与中纬度海洋边界层背景值 (2–10 ppt) 相当, 而污染期该平均值 (6.69 ppt) 及日均峰值 (9.74 ppt) 接近东亚受人为活动影响沿海站点和半污染边界层的报道水平 [3,7,13,39]. 因此, 杭州湾 BrO 处于清洁海洋背景与极地、盐湖强溴释放事件 (可达 20–30 ppt 甚至更高) 之间的中等活性溴水平 [4,6,38].

污染期 AE 的增强不仅局限于近地层. 从图6可见, 6 月 11–12 日及 6 月 15 日, AE 在 0–2 km 内存在不同程度的增量, 表明污染过程中气溶胶分布可能同时受到近地累积、边界层混合和气团输送的影响. BrO 的增强总体与近地层 AE 高值区相对应; 例如 6 月 11 日 AE 明显升高时, BrO 也同步处于较高水平, 提示近地层气溶胶表面可能为活性溴生成和再生提供有利的非均相反应条件. MAX-DOAS 测量的近地层 AE 在一定程度上反映了悬浮粒子表面积 [40]; 较高 AE 意味着气溶胶可为非均相反应提供更多有效表面

积, 如海盐气溶胶中 Br^- 经 HOBr 与 O_3 等氧化过程释放活性溴前体, 并参与 BrO 再生, 从而促进污染期 BrO 生成. 然而, 从平均廓线看, 污染期 1–2 km 气溶胶增幅较为明显, 而同高度 BrO 和 NO_2 增幅相对有限 (图7), 说明高层气溶胶增加更可能与边界层混合或区域输送有关, 而 BrO , NO_2 , HCHO 等气态组分因光化学寿命较短, 并未表现出显著的高空累积 [3].

HCHO 和 NO_2 主要集中在 0–500 m (图6), 平均廓线随高度呈近似指数衰减. 相比清洁期, 污染期二者增量主要出现在 0–1 km, 其中 NO_2 在 1–2 km 处仍有少量增长 (图7). 这一垂直变化特征与 BrO 具有一定相似性, 说明污染期近地层污染物累积、边界层混合及污染气团输送可能共同影响 BrO 及其相关前体物的垂直分布. 关于 NO_x –卤素反应和 HCHO 二次生成的可能耦合机制, 将在3.5节分层相关性分析中进一步讨论.

3.4 风速, 风向对气溶胶与痕量气体的影响

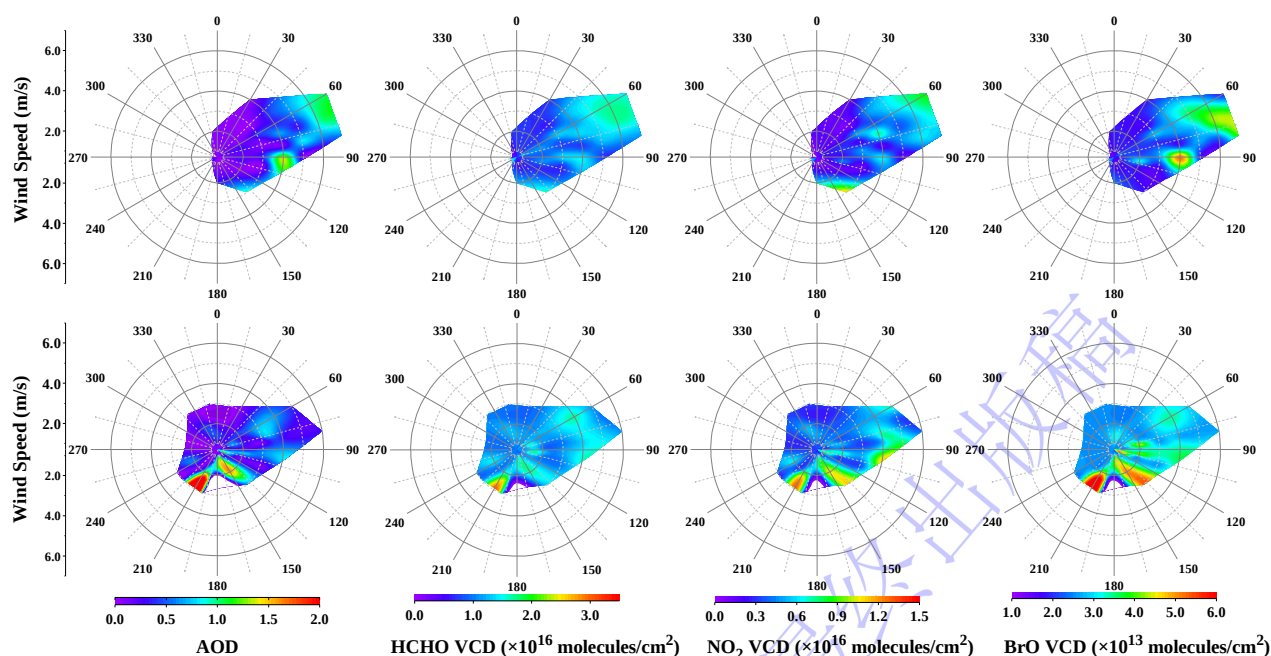


图 8 清洁期 (上) 和污染期 (下) 风速, 风向, AOD 及痕量气体 VCD 的变化

Fig. 8. Variations in wind speed, wind direction, AOD and VCDs of trace gases during the clean (top) and pollution (bottom) periods

风速与风向是影响污染物水平输送与局地累积的关键气象因子. 图8给出了清洁期 (2024 年 5 月 21–25 日) 与污染期 (2024 年 6 月 11–15 日) 杭州湾站风速, 风向, AOD 及痕量气体 VCD 的联合变化. 清洁期主导风向为东北风, 风速 2–7 m/s, BrO VCD 总体偏低, 仅在来自东侧的海洋气团飘入时略有升高; 同期

NO₂ 和 HCHO 保持较低水平, AOD 无显著增强, 表明此阶段 BrO 增量更可能源于自然海盐气溶胶相关的卤素活化过程^[4,5], 同时较强风速有利于扩散混合, 抑制污染物近地累积.

污染期间则呈现更复杂的风场影响特征. BrO VCD 高值集中在弱风西南风条件 (风向 ~ 210°, 风速 < 3 m/s) 下, 6 月 11 日 BrO VCD 达到日均峰值 5.94×10^{13} molec./cm². 与清洁期相比, 该风向扇区下 NO₂, HCHO 及 AOD 同步升高, 表明该阶段 BrO 的增强受到人为影响的加强及气溶胶负荷升高的影响. 污染气团中的 NO_x, VOCs 及较高气溶胶负荷所提供的非均相反应环境, 可能共同调节 BrO 生成和再循环^[7-9,12]. 相比之下, 东风及东北风扇区对应的 BrO VCD 在清洁期与污染期均维持在较低的背景水平, 未见明显增强; BrO 的污染期高值主要出现在弱风西南风扇区. 表明污染期内海洋气团仍对 BrO 维持了一定的背景贡献, 但其影响不及西南内陆-沿海混合气团.

3.5 BrO 与气溶胶, O₃ 前体物的协变关系

理解 BrO 与气溶胶, HCHO 和 NO₂ 的相互作用对于揭示其生成机制和分布特征至关重要. 图9给出了清洁期 (5 月 21-25 日) 与污染期 (6 月 11-15 日) 0-2 km 高度范围内 BrO 与三者 Pearson 相关系数的垂直分布.

在清洁期通常以区域背景空气主导, 人类活动和局部排放影响小. BrO 与气溶胶的正相关主要集中在近地层至低层边界层: 0.05-0.4 km 范围内, 同高度 BrO 与 AE 相关系数为 $r = 0.68-0.86$, 相邻近地层高度组合的相关系数最高可达 $r = 0.92$, 这一高度分布表明, 清洁期 BrO 与气溶胶的协变主要发生在海洋边界层内, 与沿海区域海盐气溶胶表面非均相反应及海洋源溴前体释放有关. 当气溶胶高度升至 1 km 以上时, 其与 BrO 的相关性逐渐减弱并趋近于零, 说明清洁期高层气溶胶对 BrO 变化的影响有限.

污染期 BrO 与气溶胶的相关性向 0.4-2.0 km 扩展, 表明气溶胶负荷升高与 BrO 增强在垂直方向上具有更一致的变化特征, 推测南风及西风作用下带来的内陆人为污染气团 (工业排放, 船舶排放及含铜农药催化等) 可能携带含溴颗粒物或促进溴前体及活性溴释放, 促进了 BrO 生成^[3,5,8]. 但污染期高空 BrO 未见明显高值 (图6和图7), 说明高空累积有限, 近地面非均相过程仍是 BrO 生成的主导机制. 为进一步评估气溶胶负荷对 BrO 变化的影响, 本研究采用 0.05, 0.2 和 0.4 km 三层平均 AE 表征 0-500 m 近地层气溶胶负荷, 按 AE 三分位数将清洁期与污染期内有效小时样本划分为低, 中, 高气溶胶负荷组进行分层统计分析, 详见补充材料图 S1 和表 S1. 结果显示, 高 AE 组 BrO 平均浓度约为低 AE 组的 3.24 倍, 同期 NO₂ 与 HCHO 平均浓度分别约为低 AE 组的 3.14 倍和 1.77 倍; 近地层 BrO 与 AE 的 Pearson 相关系数为

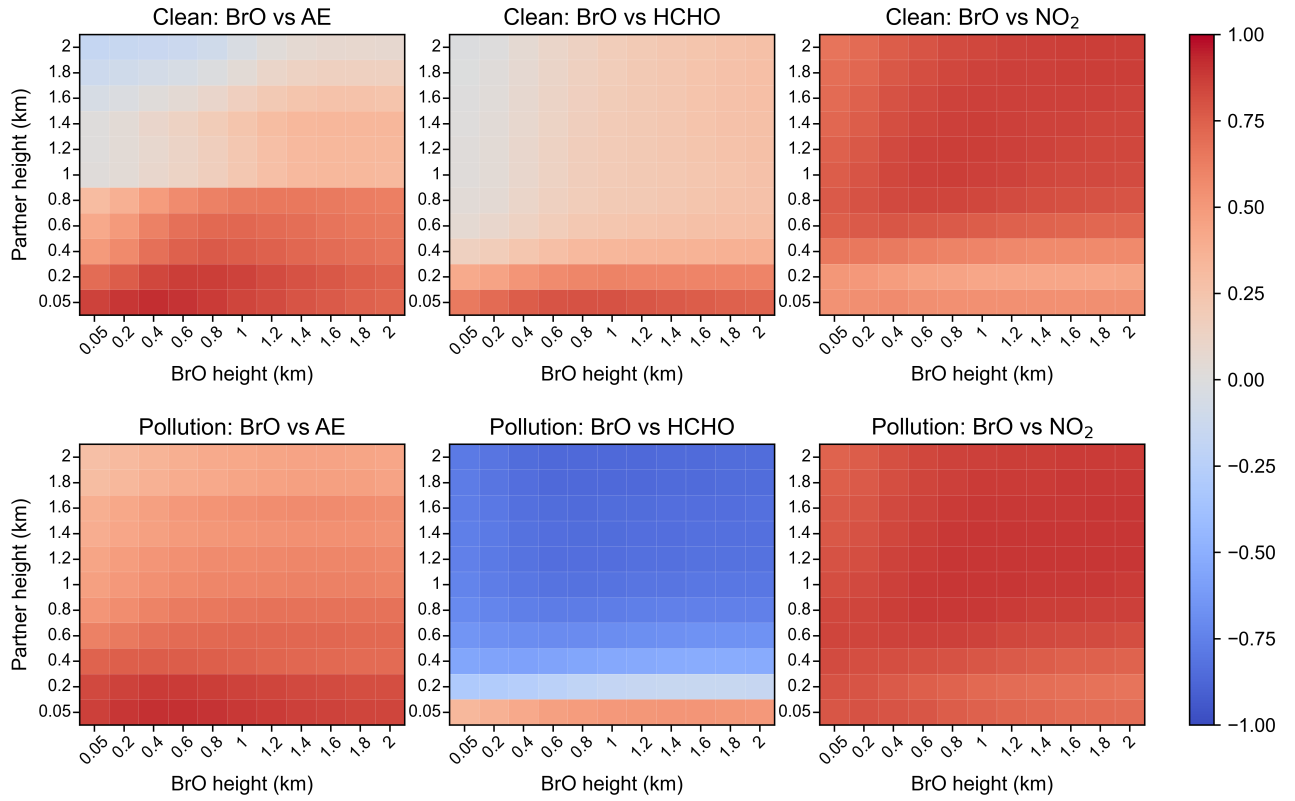


图 9 BrO 与气溶胶 (左), HCHO (中), NO₂ (右) 在不同高度的 Pearson 相关系数: 清洁期 (上), 污染期 (下). 热图颜色表示相关强度 (蓝色: 负相关, -1.00; 红色: 正相关, 1.00)

Fig. 9. Pearson correlation coefficients of BrO with aerosols (left), HCHO (middle), and NO₂ (right) at different altitudes: clean period (top), pollution period (bottom). Colors of the heat map indicate the correlation strength (blue: negative, -1.00; red: positive, 1.00)

$r = 0.84$ ($p < 0.001$), 且在清洁期 ($r = 0.73$, $p < 0.001$) 与污染期 ($r = 0.86$, $p < 0.001$) 内均显著. 符合气溶胶相关非均相反应为活性溴释放提供有利条件的认知.

清洁期近地层 HCHO, 尤其 0.05–0.2 km HCHO, 与 BrO 整体呈正相关; 但在污染期表现出明显的高度分层特征: 0.05 km BrO 与 0.05 km HCHO 之间仍为弱正相关 ($r = +0.33$), 表明近地层二者仍存在一定协同变化, 可能与共同输送, 边界层积累或近地面源影响有关. 但 0.2 km 高度以上的 HCHO 与各高度 BrO 之间转为负相关. 这一负相关可能源于两类因素共同作用: (1) BrO 相关卤素化学过程可能改变 O_3 – HO_x –VOCs 氧化环境, 从而影响 HCHO 二次生成; (2) BrO 主要受气溶胶表面非均相反应, 污染输送及卤素活化过程影响, 而 HCHO 主要来自近地面排放与 VOCs 光化学氧化, 二者源区, 垂直分布及响应时间尺度的差异可能导致 0.2 km 以上 HCHO 层与 BrO 之间出现更明显的反向变化.

BrO 与 NO_2 则在清洁期与污染期整体保持中至高强度正相关, 高相关主要出现于二者同位于 0.4–1.6 km 高度时. 在该高度区间内, 清洁期 BrO– NO_2 相关系数为 $r = 0.58$ – 0.87 , 污染期进一步增强至 $r = 0.75$ – 0.90 . 与清洁期相比, 污染期 0.05–0.4 km NO_2 与不同高度 BrO 之间的相关性增强, 说明污染期低层二者协变关系更为明显. 结果表明 BrO 与 NO_2 不仅在近地层存在协同变化, 0.4–1.6 km 也是二者耦合的重要高度区间, 可能反映了污染气团输送和边界层混合过程的共同影响.

尽管 NO_x 理论上可通过终止反应 ($NO_2 + BrO \rightarrow BrONO_2$, $NO + BrO \rightarrow Br + NO_2$) 影响活性溴循环, 但考虑到二者相似的垂直变化趋势 (图6), 该正相关更可能反映以下过程的共同作用: (1) 污染气团的同步输送; (2) 人为气溶胶为卤素活化提供额外的非均相反应表面; (3) 含氮气溶胶过程及 NO_x 相关化学反应可能改变颗粒物表面反应环境, 从而影响 NO_x –卤素耦合过程 [9–11].

3.6 气团轨迹与潜在源区分析

为评估气团输送路径对研究区污染物分布及反应环境的影响, 本研究基于 HYSPLIT 模型计算了清洁期与污染期站点上空 200, 500, 1000, 2000 m 的 24 小时后向轨迹 (图10), 并将对应高度层的 BrO 体积混合比映射至轨迹上, 得到 WPSCF 的水平分布 (图11). 鉴于 BrO 大气寿命较短, 难以作为保守示踪物进行长距离输送, 本文 WPSCF 结果主要用于识别与 BrO 高值相对应的气团来向及有利于 BrO 生成和维持的污染输送背景.

清洁期各高度气团虽在输送距离上存在差异, 但主要来自站点东侧近岸和东海方向, 海洋来源比例均超 44%, 与该时段较低的气溶胶和痕量气体浓度相一致 (图5). 污染期气团来源由海洋主导转为海陆混合:

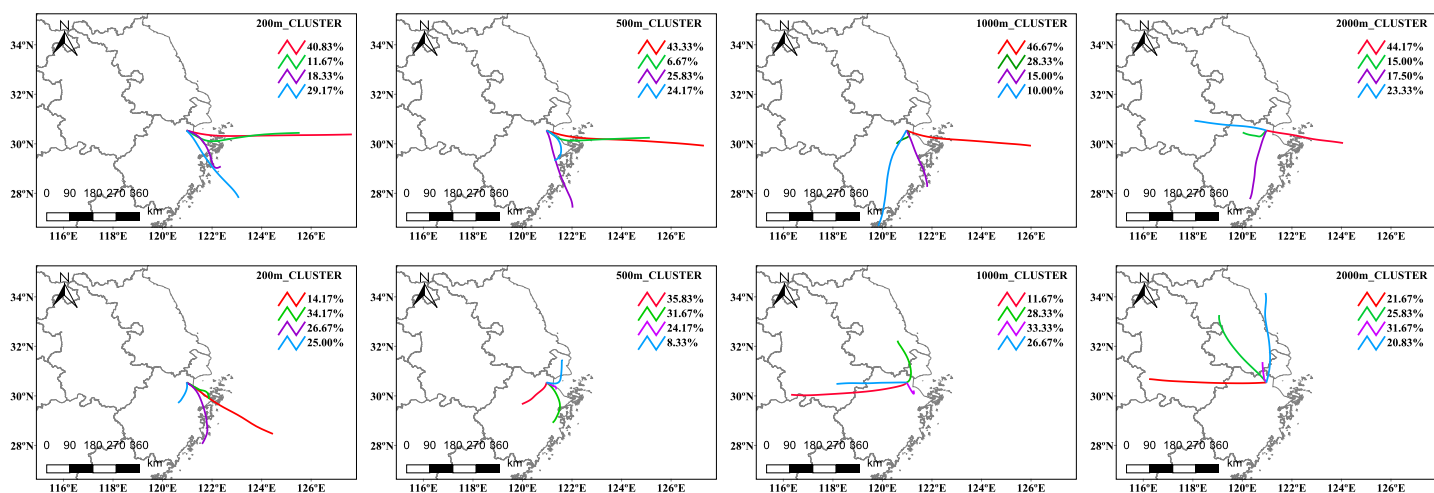


图 10 清洁期 (上) 与污染期 (下) 不同高度的 24 小时后向轨迹聚类分析

Fig. 10. 24-h backward-trajectory cluster analysis during the clean (top) and pollution (bottom) periods at different altitudes

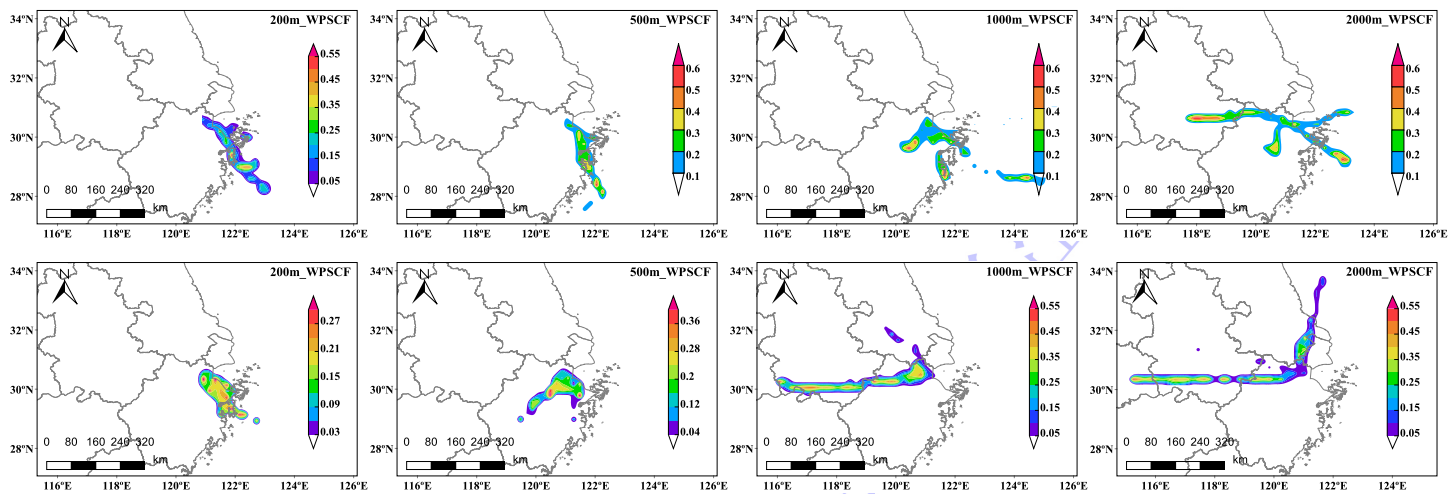


图 11 清洁期 (上) 与污染期 (下) 不同高度 BrO 的 WPSCF 分析

Fig. 11. WPSCF analysis of BrO during the clean (top) and pollution (bottom) periods at different altitudes

200 m 层气团主要受杭州湾及浙江沿海城市带近场输送背景影响, 500 m 层进一步向陆地与沿海城市群扩展, 中高层则出现来自长三角西部及皖南-浙西内陆方向的区域输送特征, 其中 1000 m 层西侧及西南侧输送合计约 38%. 这一高度分层的气团来向结构与污染期 BrO, NO₂ 和 AE 增强相对应. 表明该时段 BrO 变化可能受海洋背景溴源、近岸污染累积及区域污染输送所塑造的反应环境共同调控.

WPSCF 结果 (图11) 进一步从源-受体角度表明: 清洁期与 BrO 高值对应的高 WPSCF 区主要集中在站点东侧近岸-海洋区域; 污染期高值区由杭州湾南侧向长三角内陆延伸, 且在 500 m 以上更明显, 与聚类分析所反映的内陆输送增强特征一致.

补充材料图 S2-S4 显示, 清洁期 AE, HCHO 和 NO₂ 的 WPSCF 高值区同样主要位于站点近岸及东侧海域; 污染期 AE 和 NO₂ 的潜在贡献区与 BrO 对应的高 WPSCF 区在 200-2000 m 层均具有较高空间重合性, 从空间分布角度支持污染期 BrO 增强可能与区域输送带来的 NO₂、气溶胶及相应非均相反应环境变化有关. 相比之下, HCHO 的中高层 WPSCF 分布与 NO₂, AE 及 BrO 仅部分重合, 缺乏明显的内陆向沿岸的连续延伸, 提示 HCHO 除受输送背景影响外, 还可能较大程度受 VOCs 近源排放, 光化学氧化与局地二次生成调控.

4 结 论

本研究基于课题组自主研发的 2D MAX-DOAS, 于 2024 年 5 月 1 日-6 月 15 日在杭州湾沿海站点对 BrO, NO₂, HCHO, O₃ 及气溶胶开展了连续观测; 采用 SCIATRAN 辐射传输模型与最优估算法反演 BrO, NO₂, HCHO 及气溶胶的垂直分布, 并结合 O₃ dSCD 分析其与 BrO 的协变特征. 主要结论如下:

(1) 沿海活性溴浓度受自然与人为因素共同调控. 清洁期 (5 月 21-25 日) BrO 高值更可能与海洋气团影响有关, 高值主要集中于近地面及低层边界层, 0-2 km BrO VMR 平均值为 5.15 ppt; 污染期 (6 月 11-15 日) 升至 6.69 ppt, 并于 6 月 11 日达到日均峰值 9.74 ppt, 同期 AOD 与其他痕量气体 VCD 整体也有不同程度升高, 反映了人为气团与海洋气团的叠加效应.

(2) BrO 与 O₃ 在整个观测期呈中等负相关 ($r = -0.46$), 符合溴介导的臭氧损耗循环特征. 然而, 该时期 NO₂ 同步升高, NO 对 O₃ 的滴定作用也会导致臭氧浓度下降, 此外, 海洋与陆源气团切换引起的背景 O₃ 变化, 气溶胶非均相反应及边界层光化学条件亦可调控 BrO-O₃ 协变关系. 因此, 观测到的负相关可能是活性卤素化学, 滴定效应及气团输送等多种过程的综合作用. 而 BrO 与气溶胶在 0-500 m 近地面始终表现出最高相关性, 表明 BrO 相关的非均相反应主要发生于近地表层. BrO 与 NO₂ 在 0-2 km 层始终保

持较高相关性, 且呈现相似的垂直分布变化特征 (图6), 表明二者可能受到污染输送和耦合化学过程的共同调控^[7,39]. 后向轨迹分析显示, 污染期 1000 m 层约 38% 气团受西侧及西南侧内陆输送, 该方向部分工业活动可能伴随含溴前体物排放^[8], NO_2 VCD 同步升高, 进一步支持污染气团可能通过 NO_x 、气溶胶负荷及潜在含溴前体物共同改变 BrO 生成和再循环环境.

(3) 污染期西南风 ($\sim 210^\circ$) 条件下, 站点更易受到内陆及沿海城市群污染气团影响. 该类气团通常伴随较高的 NO_x 排放^[3,8], NO_x 光化学过程形成的颗粒物硝酸盐及海盐气溶胶中的卤素离子之间存在的耦合作用, 会影响 NO_x 循环, 活性卤素释放及二次气溶胶形成^[9-11]. 同时污染气团可能通过增加气溶胶负荷, 改变颗粒物表面反应环境以及提供溴富集颗粒物, 促进活性溴释放与 BrO 生成. 值得注意的是, BrO-HCHO 关系具有明显高度依赖性: 近地面二者表现为弱正相关, 而当 HCHO 高度升至 0.2 km 以上时相关性转为负值. 这一分层结构提示 HCHO 受 VOCs 排放、光化学氧化和局地二次生成影响更强, 与 BrO 的源区、垂直分布和响应时间尺度并不完全一致.

(4) WPSCF 分析显示, 与 BrO 高值相对应的气团来向及前体物潜在源区, 清洁期集中于站点东侧近岸和海洋区域, 污染期则由杭州湾南侧向长三角内陆扩展. AE 和 NO_2 的潜在贡献区与之在污染期具有较高空间重合性, 提示污染期 BrO 增强可能由背景溴源、污染前体物输入及近地层气溶胶非均相反应环境共同调控. 此外, 1-2 km 处 BrO 在内陆输送条件下略有增加, 但垂直廓线 (图7) 显示增幅有限, 表明人为源对 BrO 的影响更可能通过提供近地层气溶胶表面积等途径间接促进 BrO 生成^[4,40].

综上, 基于 MAX-DOAS 的高时空分辨率观测与 OEM 反演, 本研究系统分析了杭州湾复杂沿海环境下 BrO 的时空变化特征, 揭示其与 O_3 、气溶胶、 NO_2 、HCHO 的耦合关系, 凸显了东亚季风气候下海洋与人为排放的协同作用, 为区域大气氧化能力研究与大气物理化学模式改进提供观测约束. 受限于阴雨天气的数据缺失与单一季节 (春-夏) 覆盖, 结果的季节代表性仍有待进一步拓展; 同时, HYSPLIT 轨迹受气象场分辨率的制约, 可能低估局地排放源的实际贡献. 后续研究可进一步拓展秋-冬季观测, 并耦合高分辨率区域化学模式与改进的廓线反演算法, 以进一步分离海洋与人为过程, 实现对 BrO 介导 O_3 生成潜力的长期定量评估.

致 谢

感谢比利时空间高层大气研究所 (BIRA-IASB) 公开发布 QDOAS 软件; 感谢美国国家海洋和大气管理局空气资源实验室 (NOAA-ARL) 提供 HYSPLIT 模型以支持本研究的输送与扩散分析.

参考文献

- [1] Frieß U, Kreher K, Querel R, Schmithüsen H, Smale D, Weller R, Platt U 2023 *Atmos. Chem. Phys.* **23** 3207
- [2] Wang S S, Jiang Z W, Yan Y H 2026 *Acta Opt. Sin.* **46** 0600001 (in Chinese) [王珊珊, 江志文, 闫宇昊 2026 光学学报 **46** 0600001]
- [3] Saiz-Lopez A, von Glasow R 2012 *Chem. Soc. Rev.* **41** 6448
- [4] Simpson W R, Peterson P K, Frieß U, Sihler H, Lampel J, Platt U, Moore C, Pratt K, Shepson P, Halfacre J, Nghiem S V 2017 *Atmos. Chem. Phys.* **17** 9291
- [5] Zhu L, Jacob D J, Eastham S D, Sulprizio M P, Wang X, Sherwen T, Evans M J, Chen Q, Alexander B, Koenig T K, Volkamer R, Huey L G, Le Breton M, Bannan T J, Percival C J 2019 *Atmos. Chem. Phys.* **19** 6497
- [6] Womack C C, Chace W S, Wang S, Baasandorj M, Fibiger D L, Franchin A, Goldberger L, Harkins C, Jo D S, Lee B H, Lin J C, McDonald B C, McDuffie E E, Middlebrook A M, Moravek A, Murphy J G, Neuman J A, Thornton J A, Veres P R, Brown S S 2023 *Environ. Sci. Technol.* **57** 1870
- [7] Wang S S, Li Q Y, Zhang R F, Mahajan A S, Inamdar S, Benavent N, Zhang S B, Xue R B, Zhu J, Jin C J, Zhang Y, Fu X, Badia A, Fernandez R P, Cuevas C A, Wang T, Zhou B, Saiz-Lopez A 2024 *Natl. Sci. Rev.* **11** nwae074
- [8] Li Q Y, Fu X, Peng X, Wang W H, Badia A, Fernandez R P, Cuevas C A, Mu Y J, Chen J M, Jimenez J L, Wang T, Saiz-Lopez A 2021 *Environ. Sci. Technol.* **55** 13625
- [9] Xia M, Wang T, Wang Z, Chen Y, Peng X, Huo Y X, Wang W H, Yuan Q, Jiang Y F, Guo H, Lau C, Leung K, Yu A, Lee S 2022 *Environ. Sci. Technol.* **56** 12055
- [10] Andersen S T, Carpenter L J, Reed C, Lee J D, Chance R, Sherwen T, Vaughan A R, Stewart J, Edwards P M, Bloss W J, Sommariva R, Crilley L R, Nott G J, Neves L, Read K A, Heard D E, Seakins P W, Whalley L K, Boustead G A, Fleming L T, Stone D, Fomba K W 2023 *Sci. Adv.* **9** eadd6266
- [11] Gen M, Liang Z C, Zhang R F, Go B R, Chan C K 2022 *Environ. Sci.: Atmos.* **2** 111

- [12] Brockway N, Peterson P K, Bigge K, Hajny K D, Shepson P B, Pratt K A, Fuentes J D, Starn T, Kaeser R, Stirm B H, Simpson W R 2024 *Atmos. Chem. Phys.* **24** 23
- [13] Chen Y Y, Liu S, Zhu L, Seo S, Richter A, Li X C, Ding A, Sun W F, Shu L, Wang X, Valks P, Hendrick F, Koenig T K, Volkamer R, Bai B, Wang D K, Pu D C, Sun S, Li J, Zuo X X, Fu W T, Li Y L, Zhang P, Yang X, Fu T M 2023 *J. Geophys. Res.-Atmos.* **128** e2023JD039091
- [14] Cheng L X, Tao J H, Yu C, Zhang Y, Fan M, Wang Y P, Chen Y L, Zhu L L, Gu J B, Chen L F 2021 *Natl. Remote Sens. Bull.* **25** 2313 (in Chinese) [程良晓, 陶金花, 余超, 张莹, 范萌, 王雅鹏, 陈元琳, 朱莉莉, 顾坚斌, 陈良富 2021 遥感学报 **25** 2313]
- [15] Bougoudis I, Blechschmidt A M, Richter A, Seo S, Burrows J P, Theys N, Rinke A 2020 *Atmos. Chem. Phys.* **20** 11869
- [16] Custard K D, Thompson C R, Pratt K A, Shepson P B, Liao J, Huey L G, Orlando J J, Weinheimer A J, Apel E, Hall S R, Flocke F, Mauldin L, Hornbrook R S, Pöhler D, General S, Zielcke J, Simpson W R, Platt U, Fried A, Weibring P, Sive B C, Ullmann K, Cantrell C, Knapp D J, Montzka D D 2015 *Atmos. Chem. Phys.* **15** 10799
- [17] Hönninger G, Platt U 2002 *Atmos. Environ.* **36** 2481
- [18] Frieß U, Klein Baltink H, Beirle S, Clémer K, Hendrick F, Henzing B, Irie H, de Leeuw G, Li A, Moerman M M, van Roozendaal M, Shaiganfar R, Wagner T, Wang Y, Xie P H, Yilmaz S, Zieger P 2016 *Atmos. Meas. Tech.* **9** 3205
- [19] Hönninger G, von Friedeburg C, Platt U 2004 *Atmos. Chem. Phys.* **4** 231
- [20] Ye F, Li S W, Mou F S, Wang S, Wang Z D, Tang Y J, Luo J 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 180701 (in Chinese) [叶凡, 李素文, 牟福生, 王松, 王志多, 汤玉洁, 雒静 2024 物理学报 **73** 180701]
- [21] Ren H M, Li A, Hu Z K, Huang Y Y, Xu J, Xie P H, Zhong H Y, Li X M 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 204204 (in Chinese) [任红梅, 李昂, 胡肇焜, 黄业园, 徐晋, 谢品华, 钟鸿雁, 李晓梅 2020 物理学报 **69** 204204]
- [22] Prados-Roman C, Gómez-Martín L, Puenteadura O, Navarro-Comas M, Iglesias J, de Mingo J R, Pérez M, Ochoa H, Barlasina M E, Carbajal M, Yela M 2018 *Atmos. Chem. Phys.* **18** 8549
- [23] Han Z S, Liu H N, Yu B, Wang X Y 2023 *Urban Clim.* **48** 101417

- [24] Zhang H R, Li A, Hu Z K, Ren H M, Zhong H Y, Guo J, Yun L, Zhang M 2023 *J. Environ. Sci.* **132** 109
- [25] Ren H M, Li A, Hu Z K, Shao N N, Yang X Y, Zhang H R, Xu J M, Ma J J 2025 *Remote Sens.* **17** 355
- [26] Xu J M, Li A, Hu Z K, Zhang H R, Qin M 2025 *Atmos. Meas. Tech.* **18** 865
- [27] Ren H M, Li A, Xie P H, Hu Z K, Xu J, Huang Y Y, Li X M, Zhong H Y, Tian X, Ren B, Zhang H R 2021 *Remote Sens.* **13** 1675
- [28] Kokhanovsky A A, Rozanov V V 2008 *Atmos. Res.* **87** 27
- [29] Platt U, Stutz J 2008 *Differential Optical Absorption Spectroscopy: Principles and Applications* (Berlin: Springer-Verlag) pp. 135–174
- [30] Vandaele A C, Hermans C, Simon P C, Carleer M, Colin R, Fally S, Mérienne M F, Jenouvrier A, Coquart B 1998 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **59** 171
- [31] Serdyuchenko A, Gorshelev V, Weber M, Chehade W, Burrows J P 2014 *Atmos. Meas. Tech.* **7** 625
- [32] Finkenzeller H, Volkamer R 2022 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **279** 108063
- [33] Meller R, Moortgat G K 2000 *J. Geophys. Res.-Atmos.* **105** 7089
- [34] Fleischmann O C, Hartmann M, Burrows J P, Orphal J 2004 *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* **168** 117
- [35] Wang Y, Li A, Xie P H, Chen H, Mou F S, Xu J, Wu F C, Zeng Y, Liu J G, Liu W Q 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 200705 (in Chinese) [王杨, 李昂, 谢品华, 陈浩, 牟福生, 徐晋, 吴丰成, 曾议, 刘建国, 刘文清 2013 物理学报 **62** 200705]
- [36] Rozanov V V, Rozanov A V, Kokhanovsky A A, Burrows J P 2014 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **133** 13
- [37] Rodgers C D 2000 *Inverse Methods for Atmospheric Sounding: Theory and Practice* (Singapore: World Scientific) pp. 43–71
- [38] Wagner T, Ibrahim O, Sinreich R, Frieß U, von Glasow R, Platt U 2007 *Atmos. Chem. Phys.* **7** 3129
- [39] Mahajan A S, Oetjen H, Lee J D, Saiz-Lopez A, McFiggans G B, Plane J M C 2009 *Atmos. Environ.* **43** 3811

- [40] Peterson P K, Simpson W R, Pratt K A, Shepson P B, Frieß U, Zielcke J, Platt U, Walsh S J, Nghiem S V 2015 *Atmos. Chem. Phys.* **15** 2119

录用稿件，非最终出版稿

Observation of BrO and ozone precursors in Hangzhou Bay using MAX-DOAS: Anthropogenic–marine coupling and potential source contribution*

LV Chaonan¹⁾²⁾ LI Ang^{1)†} HU Zhaokun¹⁾ XIE Pinhua¹⁾²⁾³⁾⁴⁾

1) (*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*)

2) (*University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

3) (*Institute of Environment, Hefei Comprehensive National Science Center, Hefei 230031, China*)

4) (*College of Resources and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 101408, China*)

Abstract

Reactive halogen species play a key role in regulating the oxidative capacity of the atmospheric boundary layer, yet their behavior in complex coastal environments affected by substantial anthropogenic pollution remains poorly constrained by observations. To address this issue, continuous multi-axis differential optical absorption spectroscopy (MAX-DOAS) observations were conducted at a coastal site in Haiyan, Hangzhou Bay (120.96°E, 30.54°N), from 1 May to 15 June 2024, using a self-developed two-dimensional MAX-DOAS instrument. Bromine monoxide (BrO), NO₂, HCHO, O₃, and aerosols were simultaneously

* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2022YFC3703502).

† Corresponding author. E-mail: angli@aiofm.ac.cn

The First Author. E-mail: cnlv@aiofm.ac.cn

observed. Spectral fitting was performed with the QDOAS software using dedicated wavelength windows for BrO (346–359 nm), HCHO (336.5–359 nm), O₃ (320–340 nm), and NO₂/O₄ (338–370 nm). Aerosol extinction (AE) profiles, aerosol optical depth (AOD), and the vertical profiles and vertical column densities of BrO, NO₂ and HCHO were retrieved with the SCIATRAN radiative transfer model and the PriAM optimal-estimation algorithm. Quality control comprised wavelength calibration against mercury-lamp spectra, dark-current and electronic-offset correction, root-mean-square residual filtering of spectral fits, fitting-error weighting in the optimal estimation, AOD thresholding (AOD > 2), and interquartile-range outlier screening, leaving 26 valid observation days. The retrievals show that BrO, aerosols and ozone precursors were predominantly concentrated within 0–1 km. During the relatively clean period (21–25 May), BrO remained low with weak temporal variability, and its average volume mixing ratio (VMR) below 2 km was 5.15 ppt, comparable to the marine boundary-layer background of 2–10 ppt. During the relatively polluted period (11–15 June), the 0–2 km BrO VMR rose to 6.69 ppt and reached a daily-mean maximum of 9.74 ppt on 11 June (AE = 1.13 km⁻¹), coinciding with elevated NO₂, HCHO and AOD under weak southwesterly winds (wind direction ~210°, wind speed < 3 m/s); the vertical stratification was more pronounced than in the clean period. Over the whole campaign, the differential slant column densities (dSCDs) of BrO and O₃ were moderately anticorrelated ($r = -0.46$, $p < 0.001$), consistent with bromine-mediated ozone depletion, although NO titration, air-mass transport, background O₃ variability, aerosol heterogeneous reactions and boundary-layer photochemistry may also contribute. BrO and NO₂ remained positively correlated throughout 0–2 km, most strongly at 0.4–1.6 km ($r \approx 0.58$ –0.90), suggesting shared sources or coupled reaction pathways. A stratified analysis based on near-surface AE terciles showed that the mean BrO concentration in the high-AE group was about 3.24 times that in the low-AE group, with a BrO–AE Pearson correlation of $r = 0.84$ ($p < 0.001$), indicating that aerosol loading co-varied consistently with BrO within each period. Weighted potential source contribution function (WPSCF) analyses of BrO, AE, NO₂ and HCHO indicate that, during the clean period, the high-WPSCF regions were concentrated over the near-shore and marine areas east of the site, pointing to a predominantly marine origin of the associated air masses. During the pollution period, the high-WPSCF regions extended southwestward from Hangzhou Bay toward the Yangtze River Delta hinterland, especially above 500 m, consistent with

the enhanced inland transport identified by the trajectory cluster analysis. The spatial overlap among the BrO, AE and NO₂ WPSCF distributions across the 200–2000 m layers supports the interpretation that the pollution-period BrO enhancement was jointly modulated by transported aerosols and NO₂ together with near-surface environments favorable for heterogeneous bromine activation. These findings highlight the synergistic influence of marine and anthropogenic emissions on coastal BrO chemistry under the East Asian monsoon climate, and provide observational constraints for understanding reactive halogen chemistry in industrialized coastal environments, with implications for regional atmospheric oxidative capacity and photochemical pollution control.

Keywords: multi-axis differential optical absorption spectroscopy, bromine monoxide, aerosol, potential source contribution function

录用稿件，非最终出版稿

补充材料

近地层气溶胶负荷分层统计与多物种 WPSCF 同步分析

1 近地层气溶胶负荷分层统计分析

为进一步检验正文 3.5 节中 BrO 与气溶胶负荷协变关系及其可能的非均相反应指示意义, 本节基于 MAX-DOAS 反演得到的近地层气溶胶消光系数 (aerosol extinction coefficient, AE) 开展分层统计分析. AE 表征单位路径上气溶胶对光的消光强度, 是 MAX-DOAS 气溶胶廓线反演的直接输出量, 通常可作为气溶胶光学负荷的代理指标.

考虑到正文垂直相关性分析显示 BrO-AE 正相关主要集中在 0–1 km 低层边界层, 本节选取 0.05, 0.2 和 0.4 km 三层平均 AE 作为 0–500 m 近地层气溶胶负荷的代理量, 并基于清洁期 (5 月 21–25 日) 与污染期 (6 月 11–15 日) 内的小时分辨率廓线, 按照近地层 AE 的三分位数 (0.28 和 1.01 km⁻¹) 将样本划分为低, 中, 高气溶胶负荷三组, 统计各组 BrO, NO₂ 与 HCHO 的平均水平及 BrO-AE 相关性.

结果显示, 近地层 BrO 与 AE 之间存在显著正相关, Pearson 相关系数为 $r = 0.84$ ($p < 0.001$), Spearman 秩相关系数为 $\rho = 0.86$ ($p < 0.001$). 高 AE 组中 BrO 平均浓度约为低 AE 组的 3.24 倍, 同期 NO₂ 与 HCHO 平均浓度分别约为低 AE 组的 3.14 倍和 1.77 倍 (图 S1a, b; 表 S1). 分时段考察表明, 该正相关在清洁期 ($r = 0.73$, $p < 0.001$) 与污染期 ($r = 0.86$, $p < 0.001$) 内分别保持显著, 说明 BrO-AE 协变关系不能完全由清洁期与污染期之间的平均水平差异所解释, 提示气溶胶负荷变化与 BrO 变化在各时段内部仍存在稳定协变关系. 高度分辨统计 (图 S1c) 进一步表明, BrO-AE 相关性主要集中在 0–1 km 低层边界层, 并随高度升高逐渐减弱; 3.4 km 以上相关系数转为弱负值. 整体上, BrO 增强与气溶胶负荷提升及人为前体物水平升高同步出现, 为气溶胶负荷升高可能增强活性溴非均相释放环境提供了观测约束.

表 S1 近地层气溶胶消光系数 (AE) 三分位分组统计结果

Table S1. Tercile-stratified statistics for near-surface aerosol extinction (AE)

AE 组	n	AE 区间/(km ⁻¹)	平均 AE/(km ⁻¹)	R_{BrO}	R_{NO_2}	R_{HCHO}
低	30	≤ 0.28	0.17	1.00	1.00	1.00
中	30	0.28–1.01	0.45	1.42	1.32	2.00
高	30	> 1.01	2.06	3.24	3.14	1.77

注: R_{BrO} , R_{NO_2} 和 R_{HCHO} 分别表示各 AE 组中 BrO, NO₂ 和 HCHO 平均浓度相对于低 AE 组平均浓度的倍数.

2 AE, NO₂ 与 HCHO 的 WPSCF 同步分析

为支撑正文 3.6 节关于 BrO 与 AE, NO₂, HCHO 潜在源区分布特征的判断, 本节给出清洁期 (2024 年 5 月 21–25 日) 与污染期 (2024 年 6 月 11–15 日) AE, NO₂ 和 HCHO 在 200, 500, 1000 和 2000 m 四个高度上的加权潜在源贡献函数 (weighted potential source contribution function, WPSCF) 分析结果. 所有分析均采用与正文中 BrO WPSCF 分析相同的网格分辨率 (0.2° × 0.2°), 停留时间阈值和权重函数, 以保证不同物种之间的空间分布具有可比性.

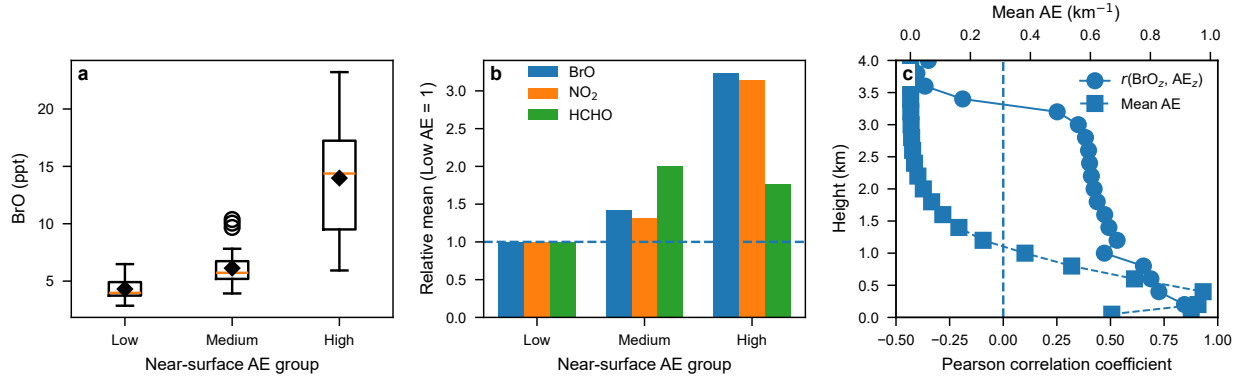


图 S1 不同近地层气溶胶负荷条件下 BrO 及相关组分的分层统计结果. (a) 低, 中, 高 AE 组中 BrO 浓度分布, 箱体为四分位区间, 线段为中位数, 符号为均值; (b) BrO, NO₂ 与 HCHO 在三个 AE 组中相对于低 AE 组的平均增强倍数; (c) BrO 与 AE 的同高度 Pearson 相关系数 $r_z(\text{BrO}_z, \text{AE}_z)$ 及各高度层平均 AE 随高度的变化. 近地层 AE 采用 0.05, 0.2 和 0.4 km 三层平均值表征

Fig. S1. Stratified statistics of BrO and associated species under different near-surface aerosol loading conditions. (a) Box plots of BrO concentrations in low, medium and high AE groups, with boxes indicating the interquartile range, lines indicating medians, and symbols indicating means; (b) relative enhancement of mean BrO, NO₂ and HCHO with respect to the low AE group; (c) same-altitude Pearson correlation coefficient $r_z(\text{BrO}_z, \text{AE}_z)$ and mean AE profile as a function of altitude. The near-surface AE is represented by the average of the 0.05, 0.2 and 0.4 km layers

图 S2–S4主要用于检验不同污染阶段 BrO 高 WPSCF 区域与 AE, HCHO 和 NO₂ 潜在源区的空间一致性.

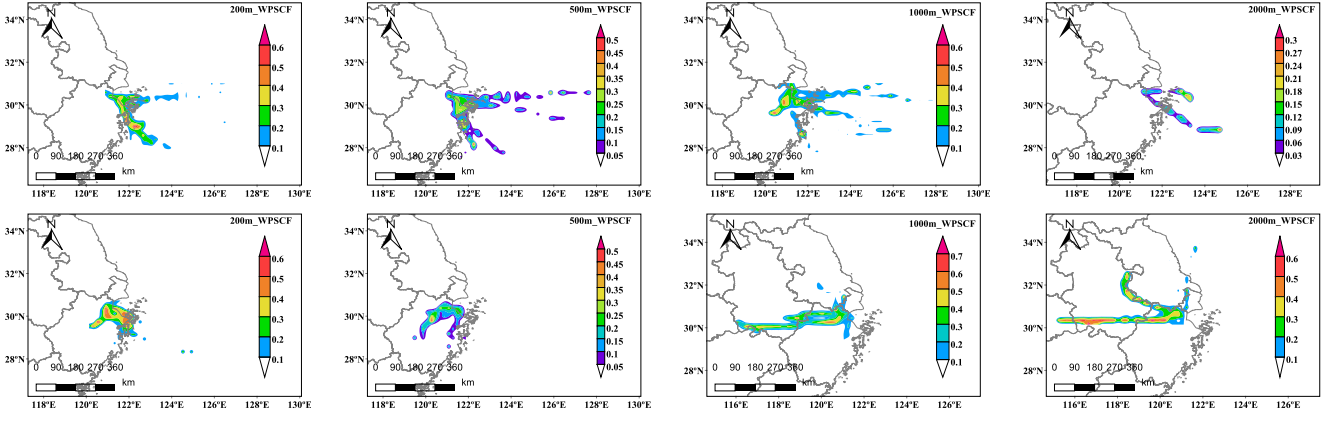


图 S2 清洁期 (上) 与污染期 (下) 不同高度 AE 的 WPSCF 分析

Fig. S2. WPSCF analysis of AE during the clean (top) and pollution (bottom) periods at different altitudes

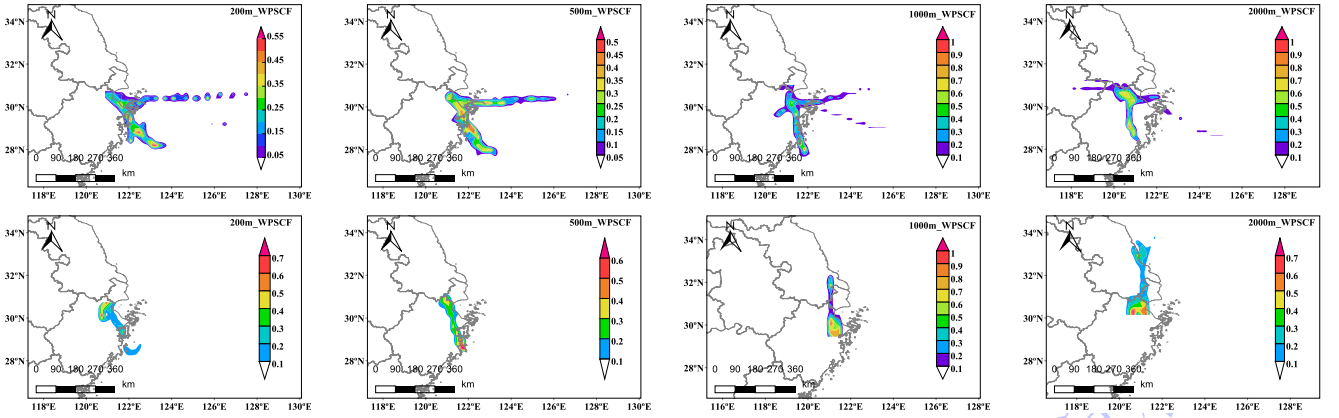


图 S3 清洁期 (上) 与污染期 (下) 不同高度 HCHO 的 WPSCF 分析

Fig. S3. WPSCF analysis of HCHO during the clean (top) and pollution (bottom) periods at different altitudes

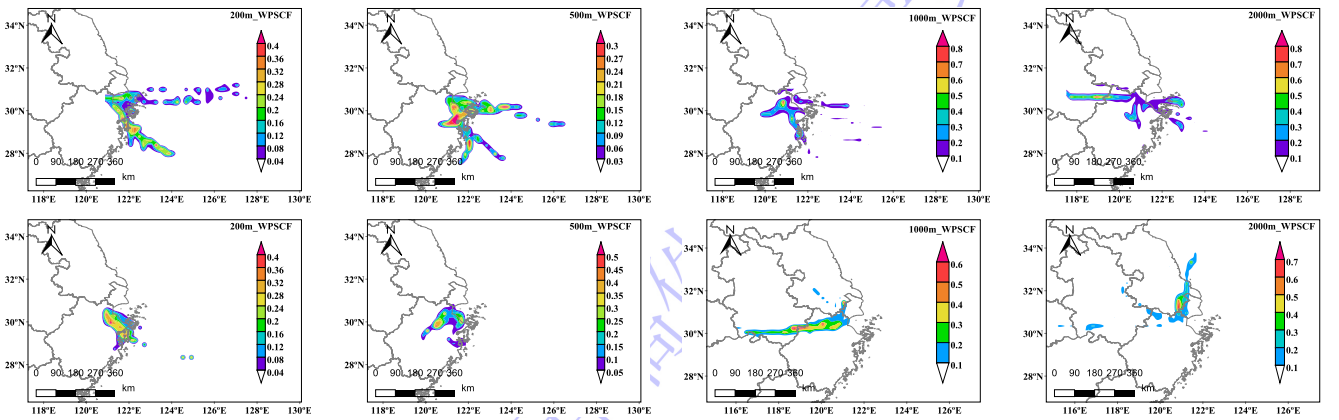
图 S4 清洁期 (上) 与污染期 (下) 不同高度 NO₂ 的 WPSCF 分析

Fig. S4. WPSCF analysis of NO₂ during the clean (top) and pollution (bottom) periods at different altitudes