

北京冬季大气污染物的 DOAS 监测与分析

朱燕舞^{1,2}, 付强³, 谢品华^{1*}, 刘文清¹, 彭夫敏¹, 秦敏¹, 林艺辉¹, 司福祺¹, 窦科¹

1. 中国科学院环境光学与技术重点实验室, 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031

2. 合肥工业大学化工学院, 安徽 合肥 230009

3. 中国国家环境监测总站, 北京 100029

摘要 基于差分光学吸收光谱 (different optical absorption spectroscopy, DOAS) 技术于 2007 年 1 月 19 日 ~ 2 月 8 日期间对位于北京市北四环附近的北京大学校园进行了大气污染物 SO_2 , NO_2 , HONO 和 HCHO 的连续监测。并对 SO_2 典型日变化趋势、主要污染源以及气象条件对污染物浓度分布的影响进行了分析。结果表明, 在天气状况较为稳定的情况下, SO_2 具有“V”字型日变化特征, 即除下午浓度较低外, 其余时间浓度均较高。研究发现北京冬季采暖期间燃煤对大气各污染物的浓度均具有显著贡献。结合风速等气象要素对污染物扩散、传输和清除进行的分析可知, 监测期间风速对污染物浓度分布起主导作用, 气压等其它气象状况对污染物浓度分布也有一定的影响。

关键词 差分吸收光谱 (DOAS); 大气污染物; 污染源; 气象要素

中图分类号: X83; O433.5 **文献标识码**: A **DOI** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)05-1390-04

引言

近年来, 随着北京城市的迅速发展, 城市范围加大、人口剧增, 伴随而来的污染问题也日益严峻。冬季采暖期是北京大气污染较重的时期, 污染物主要是燃煤采暖造成的, 煤在燃烧过程中产生的烟尘、 SO_2 、 NO_x 、 CO ^[1]是造成燃煤型大气污染的主要原因。目前北京每年冬天还有一部分小煤炉点起来, 尽管城区目前烧的基本上是天然气或者添加了固硫剂的型煤, 但因为是低空排放, 对人体健康危害较大, 而且城乡接合部多是原煤散烧, 污染更大。在控制煤烟型污染方面, 北京积极改善能源结构, 加强燃煤污染治理, 全力加强天然气等清洁能源的使用。本文利用差分吸收光谱 (different optical absorption spectroscopy, DOAS) 技术针对北京地区冬季的几种大气污染物 (SO_2 , NO_2 , HONO 和 HCHO) 进行了为期 21 d 的连续监测, 给出了光谱反演方法, 计算了污染物的检测极限, 并对监测结果进行了研究, 分析了冬季大气污染物主要来源以及气象条件的影响。

1 DOAS 方法基本原理

DOAS 法最初由 Noxon^[2] 和 Platt^[3] 等在 20 世纪 70 年代

末提出。该方法测量的是污染物在整段光程内的平均浓度, 比点式仪器的测量结果更具代表性, 其次 DOAS 方法采用的是非接触、开放式光程测量, 可同时进行多种污染物的连续、实时、在线测量, 具有无需采样、高分辨率、高灵敏度探测等优点, 目前已发展成为大气污染监测的常用方法之一。DOAS 方法的基本原理是利用光在大气中传输时, 各种气体分子在不同波段对其有不同的差分吸收的特性来实现对各种气体的定性和定量测量。光源发出强度为 I_0 的光, 在大气中经过一定距离的传输后由于气体分子的吸收, 光强变为 I , I 和 I_0 之间的关系可由 Lambert-Beer 定律^[4, 5] 得出

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp \left\{ \sum_{i=1}^n [-\sigma_i(\lambda) - \sigma'_i(\lambda) - \varepsilon_R(\lambda) - \varepsilon_M(\lambda)] N_i L \right\} + B(\lambda) \quad (1)$$

式中 $I_0(\lambda)$ 表示发射光强, $I(\lambda)$ 表示接收光强, $\sigma'_i(\lambda)$ 代表第 i 种气体分子吸收截面 ($\text{cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$) 中宽带光谱特征, $\sigma_i(\lambda)$ 代表窄带光谱特征, $\varepsilon_R(\lambda)$ 和 $\varepsilon_M(\lambda)$ 分别是瑞利散射系数和米氏散射系数, N_i 表示第 i 种气体分子在光程上的平均浓度, L 表示光程, $B(\lambda)$ 是与光源有关的各种噪声之和。将上式取对数得到 (2) 式

$$\ln [I_0(\lambda) / I(\lambda)] = \sum_{i=1}^n [\sigma_i(\lambda) + \sigma'_i(\lambda) +$$

收稿日期: 2008-02-06, 修订日期: 2008-05-12

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40675072) 和合肥工业大学科学研究发展基金项目 (060605F) 资助

作者简介: 朱燕舞, 女, 1977 年生, 中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光学中心在读博士研究生

e-mail: zhuYW@aiofm.ac.cn

*通讯联系人 e-mail: phxie@aiofm.ac.cn

$$\varepsilon_R(\lambda) + \varepsilon_M(\lambda) \cdot N_i \cdot L + B(\lambda) \quad (2)$$

其中 $\sigma_i(\lambda)$ 随波长作快变化 (即差分吸收截面), $\sigma_i(\lambda)$, $E_R(\lambda)$ 和 $E_M(\lambda)$ 是慢变化部分, 通过高通滤波去除这些慢变化, 最后再经过低通滤波得到与各种气体浓度成比例的差分光学密度 OD, 即由分子的快变化吸收所造成的光衰减, 通过与参考光谱进行非线性最小二乘法拟合, 从而得到各种气体的浓度。

$$\ln[I_0(\lambda)/I(\lambda)] = OD = \sum_{i=1}^n \sigma_i(\lambda) \cdot N_i \cdot L + B(\lambda) \quad (3)$$

2 实验部分

2.1 实验装置与测量地点

实验采用的 DOAS 系统 (如图 1 所示) 主要由光学和电子学两部分组成。光学部分包括光源 (150 W 高压氙灯)、Case-grain 型望远镜、角反射镜阵列和光谱仪 (焦距 500 mm, 光栅 $600 \text{ L} \cdot \text{mm}^{-1}$, $\lambda_b = 300 \text{ nm}$, 狭缝为 $100 \mu\text{m}$, 分辨率为 0.21 nm)。电子学部分由 CCD 探测器 (2048×512 像元, 工作温度为 -30°C), A/D 转换装置, 控制和数据采集以及处理系统组成。

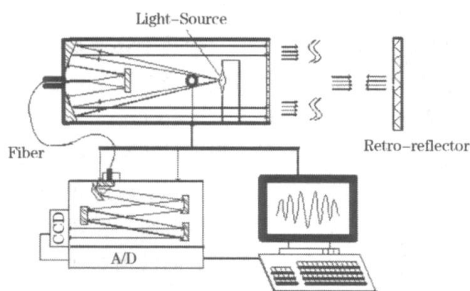


Fig. 1 Sketch of DOAS system

测量地点位于北京市海淀区北京大学校园内, DOAS 系统放置于北京大学计算机科学技术系一号楼的七楼办公室, 角反射镜阵列放置于东北方向政府管理学院五楼楼顶, 单程光程为 460 m。DOAS 系统测量光路以东数十米远是交通繁忙的中关村北大街和成府路, 东北位置是北大供暖中心, 以西方向是北京大学校园。测量区域的污染主要来源于附近交通排放、建筑施工、后勤餐饮中心以及居民生活区。

2.2 测量气体的光谱反演

根据 DOAS 原理, 进行大气痕量气体光谱拟合的第一步是将测量得到的大气谱进行偏置和暗电流校正; 与经过相同处理的灯谱相除, 进行高通滤波、对数和低通滤波处理后得到差分光学密度, 再与参考光谱进行非线性最小二乘法拟合即可得到大气中痕量气体浓度, 其中参考光谱是将文献中的标准截面与测量使用的 DOAS 仪器函数卷积, 再经过与大气谱相同的数据处理即可得到。CCD 可以一次采集的光谱范围为 89.6 nm , 可以同时监测大气中的 SO_2 , NO_2 , HCHO 和 HONO 等气体的浓度, 通过 $292 \sim 320 \text{ nm}$ 反演 SO_2 浓度, $312 \sim 345 \text{ nm}$ 反演 HCHO 浓度, $336 \sim 370 \text{ nm}$ 反演 NO_2 , HONO 浓度^[6]。利用 DOAS 监测同时获得了多种污染物的浓度信

息, 各污染物之间具有相同的时间分辨率、测量误差等, 有利于污染物的大气化学研究。根据文献 [7] 计算得到 SO_2 , HCHO , NO_2 和 HONO 平均探测极限 (光程为 92000 cm) 分别为 0.26×10^{-9} , 2.69×10^{-9} , 0.92×10^{-9} 和 0.63×10^{-9} 。通过适当增加光程和进一步降低系统噪声可以提高系统测量的灵敏度、降低检测限。

3 结果与分析

3.1 污染物浓度变化特征与污染源分析

测量期间气温分布在 $-5 \sim 18^\circ\text{C}$ 之间, 夜间温度低, 一般在 -2°C ; 2 月 3 日之后温度有所升高, 一般为 0°C , 白天温度高, 下午 15:00 左右达到最大值 6°C 左右; 2 月 3 日和 5 日最高温度达到 15°C 以上。相对湿度与温度的变化趋势相反, 相对湿度平均分布在 $20\% \sim 40\%$ 之间, 一般下午湿度较低, 早晨湿度较高, 总的来说冬季的相对湿度较低。测量期间的天气状况变化差异很大, 以西北风向为主, 测量的前期 1 月 19 日 ~ 1 月 24 日风速较低 (1 月 21 日例外) 大多在 $1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 以下, 不利于污染物的扩散, 气压较高且变化缓慢; 测量中期 1 月 25 日 ~ 2 月 1 日的风速较大, 最大达到 $10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 从而促使此段时间的污染物浓度得到很好的输送, 浓度很低; 测量后期 2 月 2 日 ~ 2 月 8 日, 风速较为缓和, 基本在 $2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 左右, 气温升高, 最高气温达到 18°C , 大气混合度较高。

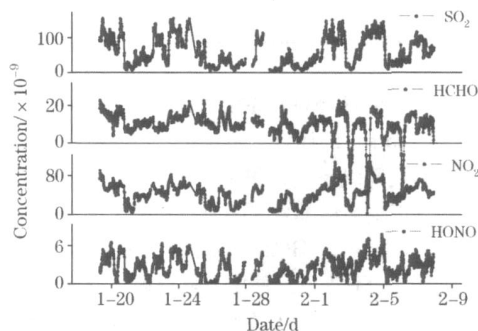


Fig. 2 Time series of SO_2 , NO_2 , HCHO and HONO concentration

图 2 显示了污染物浓度变化趋势, SO_2 在 1 月 24 日的凌晨出现最大值为 161.3×10^{-9} , 平均值 50.5×10^{-9} ; NO_2 的浓度变化范围在 $4.2 \sim 116.3 \times 10^{-9}$ 之间, 均值 40.7×10^{-9} ; HCHO 和 HONO 浓度最低值低于系统探测限, 最大值分别为 19.8×10^{-9} 和 7.5×10^{-9} , HONO 通常因为白天光解, 浓度较低, 夜间和凌晨浓度较高, 其峰值一般出现在夜间和凌晨。由于测量期间正值北京冬季采暖期, 各种污染物浓度均较高, 尤其是 SO_2 , 大气中的 SO_2 气体主要来源于煤炭、石油燃料的燃烧, 由于测量地点附近没有较大的工业排放源, 因此 SO_2 主要来源于冬季采暖燃煤排放, 尽管北京对供暖实行了清洁能源改革, 但是仍有部分燃煤供暖, 尤其对于测量点附近居民生活区较多, 许多小区都有独立的供暖设施 (分户供暖)^[8], 一些家庭仍在使用煤炉, 这就使得 SO_2 的污染源分布广且多 (见图 3)。从图 2 中可见 SO_2 , NO_2 和 HONO

存在相似的变化趋势;结合 NO_2 、HONO 与 SO_2 与风速分布的玫瑰图 (见图 3) 发现除北风外其余方向上各污染物随风速分布均匀且分布相似,这与北京的地形特征一致,北京东、北、西三面环山,南面是平原,北风时利于污染物的扩散与输送;表 1 列出了测量期间各污染物 (其中 NO 浓度由北京大学环境学院提供) 浓度之间的线性相关关系,从表中数据可见, SO_2 浓度与 NO_2 、 NO 和 HONO 的浓度均呈现显著的正相

关系。而煤在燃烧过程中,同时还会形成 CO 、 CO_2 、 NO_x 及尘埃等多种污染物^[11],由此说明 NO_2 、 NO 和 HONO 主要来自相同污染空气团——采暖燃煤过程的直接释放,体现出冬季采暖燃煤对北京大气污染的显著贡献。由于测量点靠近交通干道,交通排放对 NO_2 、 NO 和 HONO 也存在一定的贡献。对于 HCHO,可能的来源有光化学反应、交通排放等,详细的讨论将在相关论文中发表。

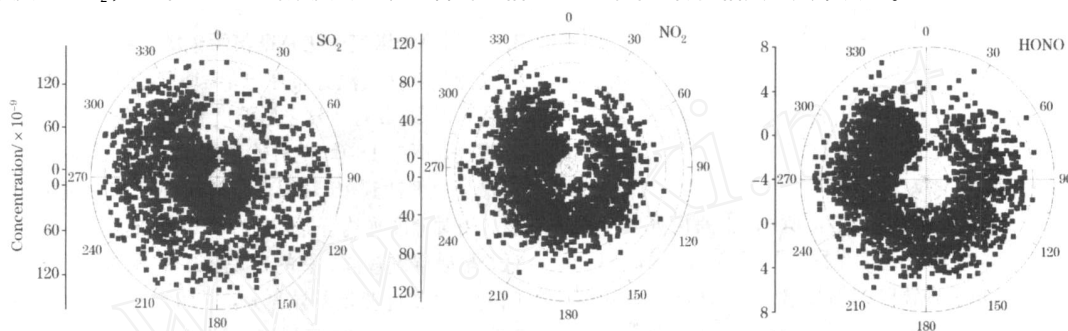


Fig. 3 Rose plots of SO_2 , NO_2 and HONO concentration with wind direction

Table 1 Linear correlation coefficient matrix of different pollutants in experimental period

	HONO	NO_2	NO	HCHO
SO_2	0.77	0.84	0.80	0.30
NO	0.69	0.68	1	0.27
NO_2	0.65	1	1	0.28

3.2 SO_2 、 NO_2 和 HONO 与主要气象条件的关系

3.2.1 风速、风向的影响

结合实验期间气象参数和污染物浓度变化可见,气象条件对污染物浓度的影响非常大。受冬季采暖燃煤的影响,造成大气中 SO_2 、 NO_2 和 HONO 的浓度在很大程度上来自相同污染空气团,因而气象条件成为影响各污染物日变化的最主要因素之一,测量期间气象状况差异较大,从而成为测量期间污染物没有均一日变化趋势的主要原因。1月 19 日~1月 24 日期间 (1月 21 日例外,风速较大达到 $5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$),风速较低,多次出现静风与准静止风,气压场均匀^[9],不利于污染物的扩散,这期间污染物浓度明显较高,呈现出的污染物显著的日变化特征 (以 SO_2 为例,如图 4(a) 所示),通常 02:00~04:00 浓度持续较高,随后下降,从 06:00 开始上升,在 07:00~09:00 左右出现峰值,接着逐渐下降直到 16:00 左右达到一天中最低值随后开始回升,一般在 20:00~次日 01:00 左右 SO_2 浓度再次出现峰值,并有多峰振荡现象,总体趋势呈现“V”字日变化特征,即午后由于气温、风速达到一天中最高值,空气对流作用最为显著,此时采暖排放较低,因此出现低值;其余时间浓度基本都较高,1月 21 日出现西北方向的大风 (如图 4(b)) SO_2 等污染物的浓度迅速下降,各污染物得到很好的输送、扩散,大风过后 22 日各污染物浓度开始回升、累积。此段期间污染物浓度的变化体现了冬季采暖燃煤、家庭和学校食堂烹饪燃煤及大气扩散的日变化特征。1月 25 日~2月 1 日期间出现间歇性的大风,大风

时污染物浓度迅速下降,大风过后浓度立刻回升,说明测量点附近的燃煤排放很严重。综合风速、风向与污染物浓度数据进行分析,风速达到 $2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 时污染物就基本可以得到扩散,风速增大时,有利于污染物扩散,浓度普遍较低;风速降低,污染物积聚,浓度较高。

研究发现当风向出现偏东风时, NO_2 浓度即会增加,以 2月 6 日为风向为东北风和东南风,风速在 $1 \sim 2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 之间, NO_2 浓度持续增加,表现出与 SO_2 完全不同的日变化趋势,其原因在于测量点的正东方向即为交通干道,大雾的出现有效的抑制了 NO_2 的光解,从而促使 NO_2 浓度即使在

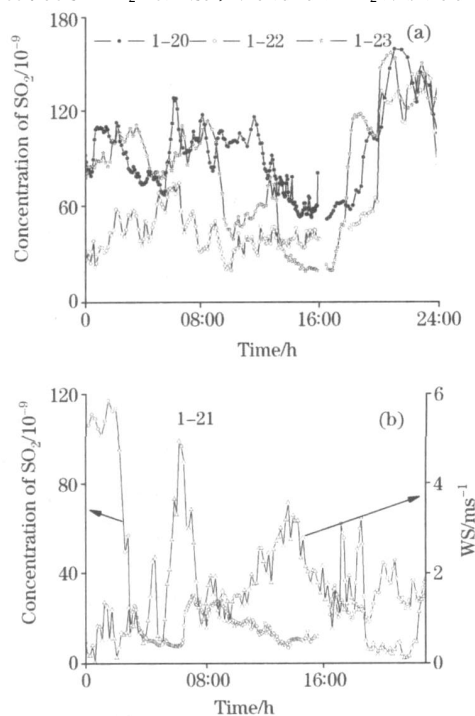


Fig. 4 Contrast of SO_2 and wind speed

中午也缓慢增加,体现出交通排放对 NO_2 浓度的重要影响。

3.2.2 气压、温度影响

对地面气压的分析,有利于了解大气污染形成的外部条件。1月31日出现了高达 $10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 的风速,通常风速一旦降低, SO_2 浓度会立刻升高,但是从 1月31日晚间到 2月1日中午风速均在 $1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 以下, SO_2 浓度却持续很低,主要是因为 2月1日出现了极利于污染扩散的冷高压^[9],致使这段时间的 SO_2 浓度较低(如图 5所示)。

4 结 论

通过对北京冬季四环附近 21 d 的大气污染监测及对监测结果的分析,初步得出以下结论:(1)监测期间大气中 SO_2 浓度较高, NO_2 , NO 和 HONO 等污染物浓度与 SO_2 的相关性较好,具有相似的污染分布,说明北京冬季采暖燃煤

对大气污染有着显著影响。(2)在污染源相对固定的情况下,气象条件对污染源的扩散、传输和清除起主导作用。监测期间天气变化幅度较大,其中受风速影响非常大,气压等气象条件对污染物浓度的变化也起到一定作用。

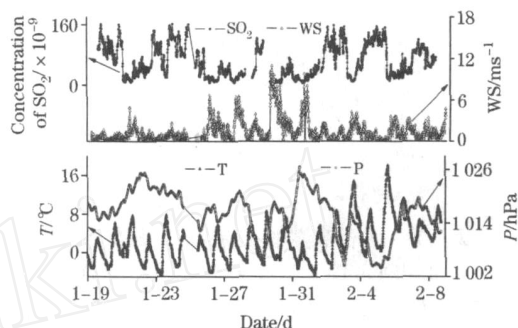


Fig 5 Comparison of concentration of SO_2 , wind speed, temperature and air pressure variety

参 考 文 献

- [1] ZHAO Yan-sheng, YE Jun-ling, BAO Wei-ren, et al(赵彦生, 叶峻岭, 鲍卫仁, 等). Coal Conversion(煤炭转化), 2005, 25(1): 1.
- [2] Noxon J F. Science, 1975, 189(4202): 547.
- [3] Platt U, Perner D. Geophys Res, 1979, 84(10): 6329.
- [4] XIE Pin-hua, FU Qiang, LIU Jian-guo, et al(谢品华, 付强, 刘建国, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(9): 1584.
- [5] LI Su-wen, LIU Wen-qing, XIE Pin-hua(李素文, 刘文清, 谢品华). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(12): 2291.
- [6] QIN Min, XIE Pin-hua, LIU Jian-guo, et al(秦敏, 谢品华, 刘建国, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(9): 1463.
- [7] LI Su-wen, LIU Wen-qing, XIE Pin-hua, et al. Advances in Atmospheric Sciences, 2007, 24(5): 875.
- [8] LIN Yi-hui, XIE Pin-hua, QIN Min, et al(林艺辉, 谢品华, 秦敏, 等). Journal of Atmospheric and Environmental Optics(大气与环境光学), 2007, 2(1): 55.
- [9] MENG Yan-jun, CHENG Cong-lan(孟燕军, 程从兰). Meteorological Monthly(气象), 2002, 28(4): 42.

Monitoring and Analysis of Air Pollutants Using DOAS in Winter of Beijing

ZHU Yan-wu^{1,2}, FU Qiang³, XIE Pin-hua^{1*}, LIU Wen-qing¹, PENG Fu-min¹, QIN Min¹, LIN Yi-hui¹, SIFU-q¹, DOU Ke¹

1. Key Lab of Environmental Optics and Technology, Chinese Academy of Sciences, and Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China
2. School of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China
3. China National Environmental Monitoring Center, Beijing 100029, China

Abstract Based on the differential optical absorption spectroscopy (DOAS) technology, the measurement of air pollutants (SO_2 , NO_2 , HONO and HCHO) was performed continuously from Jan 19, 2007 to Feb 8, 2007 in Peking University campus. The typical diurnal variation characteristic of SO_2 concentration, the main source and the meteorological factors that influence the pollutants were analyzed. The results indicated that the typical diurnal variation of SO_2 concentration has the same shape as the letter "V" when wind speed was low, and in the afternoon the SO_2 concentration was the lowest, while in other time it was high. Coal-burning made prominent contribution to the concentration of atmospheric various pollutants in the heating period of Beijing. Wind speed played a leading role and other meteorological factors also have some effect, which resulted from the influence of the meteorology on diffusion, transmission, elimination of air pollutants.

Keywords Different optical absorption spectroscopy (DOAS); Air pollutant; Polluted source; Meteorological factor

* Corresponding author

(Received Feb 6, 2008; accepted May 12, 2008)