

环境光学

北京冬季大气 SO_2 、 NO_2 与 O_3 的监测与分析

林艺辉, 谢品华, 秦敏, 彭夫敏, 李玉金, 李昂, 窦科, 刘文清

(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)

摘要: 利用差分光学吸收光谱 (DOAS) 技术于 2006 年 2 月对北京市丰台区的常规污染气体 SO_2 、 NO_2 及 O_3 进行了连续监测, 并对各污染物的日变化特征和污染源进行了分析和探讨。结果表明, 丰台区 NO_2 主要与汽车尾气的排放有关, 以早晨和傍晚的上下班时段最重, 凌晨和午后最轻; SO_2 浓度的日变化状况是气象条件日变化和污染源排放量日变化综合影响的结果, 分别在早晨和夜间达到最大值, 日变化曲线呈现“N”字型双峰结构; 由 O_3 和 NO_2 的相关性分析可知, NO_2 对大气中 O_3 的含量有着一定的贡献, 大气中可能还存在其它重要的 O_3 前体污染物。

关键词: 差分吸收光谱 (DOAS); 北京; 污染气体

中图分类号: X83; O433.5

文献标识码: A

文献编号: 1673-6141(2007)01-0055-05

Monitoring and analysis of SO_2 , NO_2 and O_3 in Winter of BeijingLIN Yi-hui, XIE Pin-hua, QIN Min, PENG Fu-min, LI Yu-jin,
LI Ang, DOU Ke, LIU Wen-qing(Key Lab. of Environmental Optics & Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract: Based on the differential optical absorption spectroscopy (DOAS) technology, measurements of SO_2 , NO_2 and O_3 were carried out continuously in Feb. 2006 in Fengtai District of Beijing and their diurnal variation characteristics and sources are analyzed. Results indicated that automobile exhaust is the main source of NO_2 . The concentration of NO_2 is high in the morning and evening during heavy traffic and low at dawn and afternoon. The diurnal variation of SO_2 concentration has the same shape as letter “N”. In morning and midnight SO_2 concentration is high, which results from variation of the meteorology and sources. From the analysis of correlation of O_3 and NO_2 , It can be found that NO_2 contributes to the O_3 formation and there are some other important precursors for O_3 .

Key words: differential optical absorption spectroscopy(DOAS); Beijing; pollution gas

1 引言

近年来, 随着北京向国际化大都市迈进步伐的加快, 人口、产业、交通、能源等向城市高度集中, 社

会经济高速运转, 在消耗大量能源的同时, 向大气中排放大量有害气体, 北京的空气污染已从煤烟型污染转化成煤烟与机动车尾气混合型的污染^[1]。我们利用差分光学吸收光谱 (differential optical absorp-

收稿日期: 2006-05-24; 修改日期: 2006-07-27

基金项目: 中科院知识创新工程重要方向项目 (KJ CX2-SW-H08) 国家高技术研究发展计划 (863) 资助项目 (2002AA641020)

E-mail: phxie@aiofm.ac.cn

tion spectroscopy, DOAS) 技术对北京地区的几种常规大气污染物 (SO₂, NO₂, O₃) 进行了连续监测, 并对监测结果进行分析和探讨。

2 DOAS 基本原理

DOAS 是 20 世纪 70 年代由 Noxon^[2] 和 Platt^[3-4] 等人提出的, 经过几十年的发展和完善, 目前已广泛应用于大气痕量气体和污染气体的监测, 它利用的是气体分子对光辐射的特征吸收。当光源发出强度为 $I_0(\lambda)$ 的光, 通过大气传输经大气中气体分子和粒子的吸收和散射后, 强度衰减为 $I(\lambda)$, 其定量关系可由 Lambert-Beer 定律给出

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp \left\{ -L \left[\sum_{i=1}^m \sigma_i(\lambda) c_i + \varepsilon_R(\lambda) + \varepsilon_M(\lambda) \right] \right\} \times A(\lambda), \quad (1)$$

这里, $\sigma_i(\lambda)$ 和 c_i 分别是第 i 种气体在波长 λ 处的吸收截面和浓度, L 表示光程, m 是所测气体的种类数, $\varepsilon_R(\lambda)$ 和 $\varepsilon_M(\lambda)$ 分别是瑞利散射系数和米散射系数, $A(\lambda)$ 是与波长关系不大的光学仪器系统透过率。DOAS 的基本思想是把吸收截面 $\sigma_i(\lambda)$ 分成两部分 $\sigma_i(\lambda) = \sigma_{i,s}(\lambda) + \sigma_{i,r}(\lambda)$, $\sigma_{i,s}(\lambda)$ 是随波长缓慢变化部分, $\sigma_{i,r}(\lambda)$ 是随波长快变化的部分 (即差分吸收截面), 式 (1) 可以改写成

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp \left\{ -L \left[\sum_{i=1}^m (\sigma_{i,s}(\lambda) + \sigma_{i,r}(\lambda)) c_i + \varepsilon_R(\lambda) + \varepsilon_M(\lambda) \right] \right\} \times A(\lambda), \quad (2)$$

将上式中的慢变化合并, 两边取对数, 分离出快变化项, 即得到下式

$$L \sum_{i=1}^m \sigma_{i,r}(\lambda) c_i = \ln I_0(\lambda) - \ln I(\lambda) - \left\{ L \left[\sum_{i=1}^m \sigma_{i,s}(\lambda) c_i + \varepsilon_R(\lambda) + \varepsilon_M(\lambda) \right] + A'(\lambda) \right\}, \quad (3)$$

上式的右边前两项为大气差分吸收光谱, $\{ \}$ 部分为慢变化部分。将测量到的光谱作多项式拟合, 即可除去光谱中的这种慢变化 (其结果相当于一个高通滤波器, 滤除了低频宽带光谱), 最后再经过低通滤波, 以减少高频噪声的影响, 最终可得到与气体浓度成比例的差分吸收光谱 (即差分光学厚度)

$$D' = \ln \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = -L \sum_{i=1}^m \sigma_{i,r}(\lambda) c_i, \quad (4)$$

最后将拟合参考谱 (根据实验室精确测定的标准吸收截面) 与处理后得到的差分吸收光谱进行最小二乘拟合, 可同时获得各种气体成分的浓度 c_i 。

3 实验部分

3.1 系统安装

此次测量周期为 10 天 (2006 年 2 月 17~27 日), 地点设在北京市丰台区, 实验所采用的 DOAS 系统如图 1 所示, 该系统主要由光学和电子学两大部分组成。光学部分包括光源 (150 W 高压氙灯), Cassegrain 型望远镜, 角反射器和光谱仪 (焦距 300 mm; 光栅 600 l/mm; 分辨率约为 0.25 nm; 相对孔径 D/F=1/6)。电子学部分由 PDA 阵列探测器 (1024 象元, 工作温度为 $^{\circ}\text{C}$), A/D 转换装置, 控制及数据采集、处理系统组成。

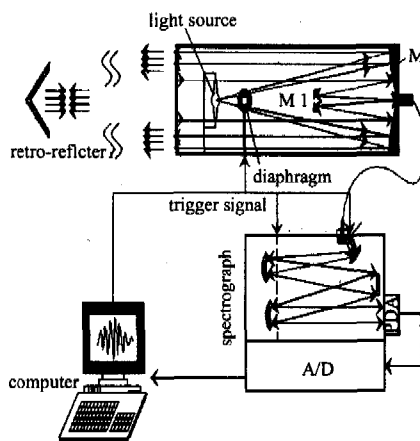


图 1 DOAS 系统示意图

Fig.1 Schematic diagram of DOAS system



图 2 测量地点

Fig.2 Measurement site

如图 2 所示, 我们将望远镜系统安装在丰台区聚丰宾馆的 6 层 (离地面高度约 18 m), 角反射器放置于 340 m 远 (总光程为 680 m) 的京丰宾馆楼顶 (离地面高度约 58 m)。高压氙灯发出的光经望远镜

中的主镜 M 准直为平行光, 经过大气传输后到达对面的角反射器, 经角反射器反射后沿原路返回, 返回的光经望远镜系统聚集在光纤的入射端面, 光通过光纤耦合到光谱仪的入射狭缝, 经光谱仪分光后被系统 PDA 光接收, 最后通过 A/D 转换及计算机控制, 采集系统可获得包含各种气体信息在内的大气吸收谱。实验中, 我们还对风向、风速、湿度、温度等气象参数进行了同步测量。

3.2 光谱反演

获得的大气吸收谱, 经过暗电流和偏置修正, 除以相应的灯谱, 高通滤波等处理后, 可去除光谱中 Rayleigh 散射和 Mie 散射等产生的宽带结构以及其他一些仪器的影响, 最终分离出窄带吸收结构, 再经过低通滤波 (以减少高频噪声的影响) 可得到与气体浓度成比例的差分吸收光谱。最后将参考光谱与处理得到的差分吸收光谱进行非线性最小二乘法拟合, 可同时获得多种气体成分的浓度。图 3 给出了反演 SO₂、NO₂、O₃ 的实例 (其中 Xe's 表示氙灯结构)。

4 结果与讨论

4.1 日变化特征

图 4 给出了 2006 年 2 月 17~27 日各污染物和风速的监测结果时间序列, 从图中可以看出, NO₂ 日变化曲线存在双峰结构, 通常在早晨 8:00 左右是上班高峰期, 车辆尾气的排放导致了 NO₂ 浓度的升高并出现了第一个浓度峰值 (最大浓度达到约 90 ppb)。上班高峰过后, 随着太阳辐射的加强,

NO₂ 开始发生光降解, 在正午前后, 太阳辐射最强, NO₂ 浓度降到最低。之后, 随着太阳辐射的减弱以及傍晚下班高峰的来临, NO₂ 又逐步升高, 并在 18:00~20:00 出现第二个高峰。O₃ 的日变化曲线则与 NO₂ 存在一定的反相关, 通常 O₃ 最大浓度值出现在午后 14:00~15:00 左右, 而此时 NO₂ 浓度最低, 对于 NO₂ 与 O₃ 的相互关系我们将在下面做进一步讨论。

由于测量期间正处于北京冬季采暖时期, SO₂ 浓度较高 (最大浓度达到约 160 ppb), 并呈现出明显的日变化特征, 日变化曲线呈现 “N” 字型双峰结构。通常从 1:00~04:00 左右 SO₂ 浓度呈逐步下降趋势 (或基本保持不变), 从 04:00 以后浓度逐渐

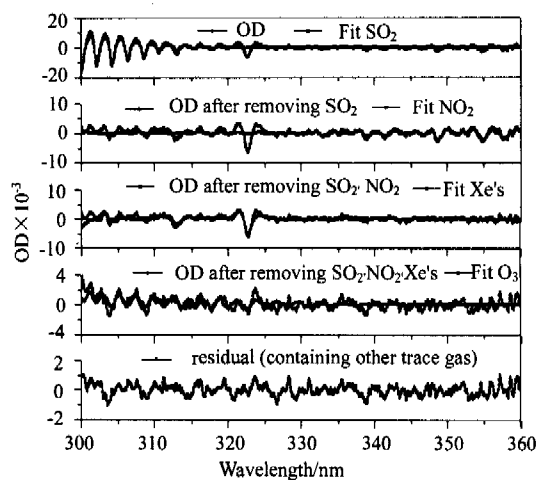


图 3 DOAS 气体反演实例

Fig.3 Example for retrieving trace-gas concentrations with DOAS

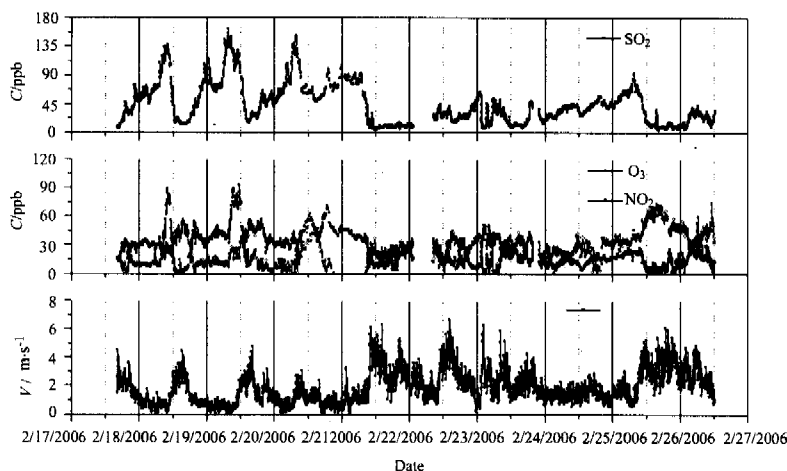


图 4 SO₂、NO₂、O₃ 浓度和风速时间序列

Fig.4 Concentrations of SO₂, NO₂, O₃ and wind speed during experiment

上升,到 07:00~09:00 左右达到第一次高峰。随后又逐渐降低,直到 17:00 以后又开始逐渐回升,23:00~次日 1:00 左右达到第二次高峰。 SO_2 的这种变化趋势与采暖季燃煤排放情况及大气扩散条件的日变化特征相一致。由于在每天 14:00~15:00 左右气温达到最高,风速也达到最大,对流作用十分显著,非常有利于 SO_2 的稀释、转移;加上午后气温高,锅炉 SO_2 源排放也大大降低,因此 SO_2 日变化曲线在 14:00~17:00 前后达到最低值。17:00 以后太阳辐射逐渐减弱,空气对流作用明显减弱,风速降低,大气趋于平稳状态不利于大气扩散,加之取暖源排放开始增大,于是积累到 23:00 左右达到峰值。随后,源的排放量开始减少,到 04:00 左右达到相对低谷,06:00 以后随着城市活动的开始,而大气扩散条件还未发展充分,逆温层的存在^[5]加剧了 SO_2 浓度的积累,07:00~9:00 左右达到峰值。

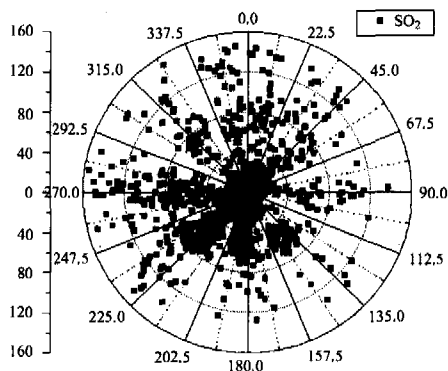


图 5 SO_2 随风向的分布

Fig.5 Rose plots of SO_2 concentration with wind direction

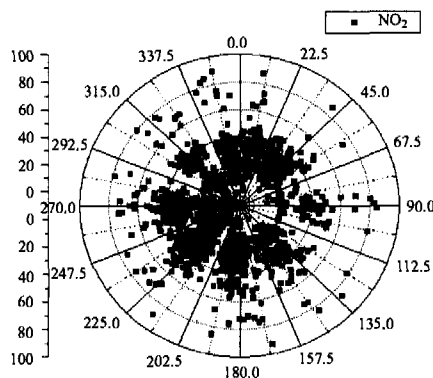


图 6 NO_2 随风向的分布

Fig.6 Rose plots of NO_2 concentration with wind direction

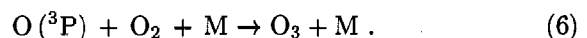
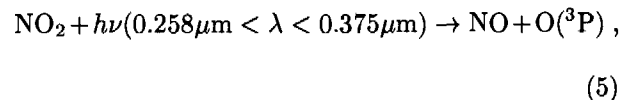
4.2 污染源分析

我们知道, SO_2 主要来源于工业燃煤以及热电厂和家庭用煤,相对而言,采暖燃煤是北京冬季 SO_2 浓度存在的一个重要因素^[6]。从图 5 可以看出, SO_2 在各个风向上的浓度都比较高,分布比较均匀,很难判断 SO_2 的主要源存在于哪个方位。这是因为北京冬季采暖除了采取集中供暖以外,许多小区也都建有独立的供暖设施(即所谓的分户供暖),而这些供暖点又多数以燃煤为主,这就造成 SO_2 排放源呈现散而广的分布特点。加上分布在不同方向的钢铁厂(如首钢:西北方向,约 15 km 远)、火电厂(如石景山热电厂、高井发电厂:西北方向,约 16 km 远;北京第二热电厂:东北方向,约 8 km 远;京丰热电厂:西南方向,约 12 km 远)、石油化工厂(如中国石油和化工:东北方向,约 30 km 远;北京化工三厂:偏东方向,约 14 km 远)等几大 SO_2 排放源的影响,造成了 SO_2 在各个风向上浓度都比较高。这也说明了北京地区一些大的钢铁厂、热电厂以及冬季采暖燃煤等对北京 SO_2 整体浓度水平的巨大影响作用。

图 6 表明, NO_2 各个风向上的浓度相差不大,但在偏东方向上, NO_2 的低值浓度一般达到 10 ppb 以上,明显高于其它方向的 NO_2 最小浓度值。而北京的交通主干道之一,西四环南路(即丰台路),恰好就在我们监测点的东面约 10 m 的距离处,这一点很好地说明了汽车尾气是北京市 NO_2 的主要排放源。同时该图也表明了京石高速公路的汽车尾气对测量点 NO_2 浓度同样有着重大的贡献。

4.3 O_3 和 NO_2 相关性分析

从图 3 我们已经知道北京市 O_3 和 NO_2 存在一定的反相关,这主要是由于白天太阳辐射的作用, NO_2 发生光解最终产生 O_3 ^[7-8],即



为避免低风速、低大气混合率引起的局部浓度过高现象,我们选取了 2 月 2 日中午至 27 日(风速多在 2 m/s 以上,大气混合的较好)。利用 DOAS 观测到的 NO_2 和 O_3 数据,并对其进行线性拟合,如图,得到拟合结果: $[\text{NO}_2]/[\text{O}_3] = -1.04$, $R = -0.599$,说明 NO_2 对大气中 O_3 的含量有着一定的贡献。另一

方面, 两种污染物的总体相关水平仅为 -0.599 , 相关水平不是很高, 可推测北京区域大气中可能还有其它重要的 O₃ 前体污染物存在。在 20 日正午前后, NO₂ 和 O₃ 的浓度都比较高, 这可能是其它 O₃ 前体污染物与太阳辐射强度、风速等气象条件综合作用的结果, 这方面的问题还有待进一步研究探讨。

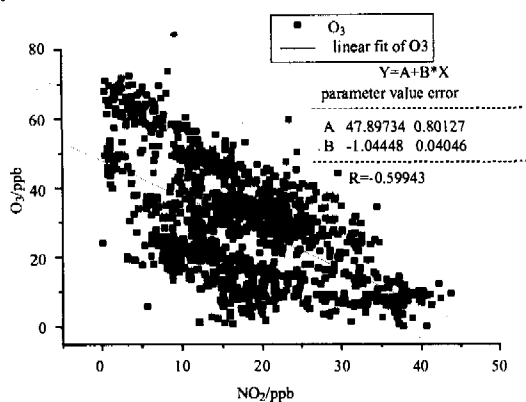


图 7 NO₂ 和 O₃ 相关散点图

Fig.7 Correlation scatter diagram between NO₂ and O₃

5 结论

通过近 10 天的连续监测及对监测结果的分析, 我们得出以下结论:

(1) 一天当中, NO₂ 污染以早晨和傍晚的上下班时段最重, 凌晨和午后最轻; SO₂ 浓度则分别在早晨和夜间达到最大值, 日变化曲线呈现“N”字型双峰结构, SO₂ 浓度的日变化状况是气象条件日变化和污染源排放量日变化综合影响的结果。

(2) 冬季采暖燃煤使得 SO₂ 浓度偏高, 同时远距离的大型钢铁厂、热电厂以及石油化工厂等对测量点的 SO₂ 亦有着重大的影响作用, 所以要进一步提高北京空气质量, 除了对冬季采暖机构实行能源结构改革, 使用清洁能源代替燃煤之外, 还必须严格控制大型工厂的污染物排放。

(3) NO₂ 主要与汽车尾气的排放有关, 京石高速公路的汽车尾气对测量点 NO₂ 浓度同样有着重大的贡献。另外, 通过 O₃ 和 NO₂ 相关性分析可知, NO₂ 对大气中 O₃ 的含量有着一定的贡献, 大气中可能还存在其它重要的 O₃ 前体污染物。

参考文献:

- [1] Duan Yuxiao, Xu Xiaofeng. Analysis for SO₂ pollution-characteristic and weather condition in Beijing area [J]. *Science and Technology for Weather*, 2001, 4: 11-22(in Chinese).
段欲晓, 徐晓峰. 北京地区 SO₂ 污染特征及气象条件分析 [J]. *气象科技*, 2001, 4: 11-22.
- [2] Noxon J F. Nitrogen dioxide in the stratosphere and troposphere measurement by ground-based absorption spectroscopy [J]. *Science*, 1975, 189(4202): 547-549.
- [3] Platt U, Perner D. Simultaneous measurements of atmospheric CH₂O, O₃ and NO₂ by differential optical absorption [J]. *Geophys. Res.*, 1979, 84(10): 6329-6335.
- [4] Platt U, Perner D. Direct measurements of atmospheric CH₂O, HNO₂, O₃ and SO₂ by differential absorption in the near UV [J]. *Geophys. Res.*, 1980, 85(12): 7453-7458.
- [5] Hong Yanfeng, Liu Fan, Dou Yansheng. Assessment of sulfur dioxide in course of fumigation during the winter in Beijing area [J]. *Chongqing Environmental Science*, 1995, 17(4): 18-20(in Chinese).
洪燕峰, 刘凡, 窦燕生. 北京地区采暖期 SO₂ 熏烟型污染及评估 [J]. *重庆环境科学*, 1995, 17(4): 18-20.
- [6] Yu Shuqiu, Lin Xuechun, et al. Temporal and spatial characteristics of air pollution in Beijing [J]. *Journal of Applied Meteorological Science*, 2002, 13: 92-98(in Chinese).
于淑秋, 林学椿, 等. 北京市区大气污染的时空特征 [J]. *应用气象学报*, 2002, 13: 92-98.
- [7] Wang Mingxing, *Air Chemistry* [M], Beijing: China Meteorological Press, 1999: 52-62(in Chinese).
王明星, 大气化学 [M], 北京: 气象出版社, 1999. 52-62.
- [8] Dai Shugui, *Environmental Chemistry* [M], Beijing: Higher Education Press, 2002, 27-29(in Chinese).
戴树桂, 环境化学 [M], 北京: 高等教育出版社, 2002, 27-29.