

基于扫描 DOAS 系统对北京城市大气中甲醛的梯度测量与分析

王曼华, 谢品华*, 秦敏, 窦科, 王界, 李昂, 徐晋, 石鹏, 吴丰成

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 利用扫描长程 DOAS(差分吸收光谱技术)系统结合气象高塔于 2009 年 7 月 28 日至 8 月 13 日开展了测量大气污染物廓线的外场实验, 对北京市大气中的 SO₂, NO₂, O₃, HCHO, HONO 五种痕量气体进行实时监测, 获得了 HCHO 等污染物的浓度时间序列及垂直梯度时间序列。通过分析 HCHO 气体的垂直分布频率特征, 并结合其他气体及气象数据讨论了大气中 HCHO 主要来源问题, 监测站点附近大气 HCHO 的来源中交通排放的一次来源占了很大的比重, 而光化学反应产生的二次来源在每天的特定时段(中午左右的几个小时)对环境 HCHO 的浓度有较大的贡献。

关键词 扫描差分吸收光谱技术(DOAS); HCHO; 垂直廓线; 梯度; 来源

中图分类号: X83;O433.5 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)03-0789-04

引言

甲醛(HCHO)是城市大气中含量最为丰富的羰基化合物^[1], 作为大气中的主要污染物之一, HCHO 广泛参与大气中的光化学反应。一方面, HCHO 主要的来源之一是烃类化合物的光化学反应, 同时 HCHO 也参与大气中羧酸、过氧乙酰硝酸酯(PAN)和臭氧(O₃)等许多化合物的生成和去除过程; 另一方面, 与大多数一次来源的挥发性有机化合物(VOCs)不同, HCHO 的光解并不消耗自由基, 相反, HCHO 作为一个独特的自由基来源, 其光解能够产生 HO₂ 自由基, 通过自由基的一系列循环过程, 对大气中自由基的浓度含量产生影响^[2]。

研究大气中 HCHO 的主要来源问题, 对于控制大气中 HCHO 的含量以及了解大气的光化学行为具有指导意义。国内外自 20 世纪 60 年代起, 就开始了对甲醛等羰基化合物的研究工作, 目前国内针对室内污染的 HCHO 研究较多^[3, 4], 而对于大气环境中 HCHO 的污染状况的研究相对较少, 尤其是大气中 HCHO 垂直分布信息更为缺乏。本文利用自主研制的扫描 DOAS 系统结合气象高塔于 2009 年 7 月—8 月间对北京市大气中 HCHO 等五种痕量气体进行实时监测, 获得了气体的沿光路的平均浓度信息, 基于 box 模型, 给出了各个污染物的垂直廓线时间序列, 在此基础上, 进行垂直梯度的计算, 最终得到了 HCHO 等的垂直分布信

息, 通过分析 HCHO 的垂直分布特征, 结合气象数据讨论了大气中 HCHO 主要来源问题。

1 测量站点

测量站点位于北京市朝阳区德胜门外祁家豁子附近, 处于北京市正北的三环路和四环路之间。DOAS 系统测量光路覆盖了交通繁忙的南北走向的八达岭高速公路、昌平路和东北走向的北土城西路。监测时段为 2009 年 7 月 28 日至 8 月 13 日, 利用扫描 DOAS 系统结合气象高塔对大气中的 SO₂, NO₂, O₃, HCHO, HONO 五种痕量气体进行实时监测。

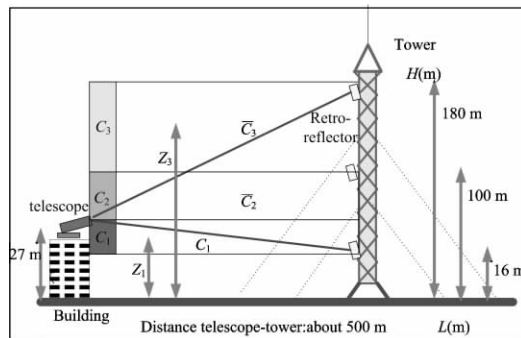


Fig 1 Scheme of the scanning LP-DOAS vertical profiles model

扫描 DOAS 系统(如图 1 所示)三套角反射镜阵列分别

收稿日期: 2010-04-18, 修订日期: 2010-07-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(60808034, 40905010)和国家高技术研究发展计划(863 计划)项目(2006AA06A301)资助

作者简介: 王曼华, 女, 1986 年生, 中国科学院安徽光学精密机械研究所硕士研究生 e-mail: wmh@aiofm.ac.cn

* 通讯联系人 e-mail: phxie@aiofm.ac.cn

安装在中科院大气所 325 m 高边界层高塔的 16, 100 和 180 m 高度平台上, 将近地层分为上中下三层(即上、中、下三个 box)。

2 测量方法

扫描 DOAS 系统的基本原理与长程 DOAS 一样^[5], 都是基于郎伯-比尔定律, 引入“差分”的思想, 利用痕量气体成分对光辐射(可见/紫外)的“指纹”特征吸收实现定性和定量测量。相对于长程 DOAS 系统, 扫描 DOAS 系统通过将角反射镜放置于不同的高度, 利用步进电机控制望远镜在不同高度上进行扫描, 从而获得沿不同高度的光路上污染物的平均浓度, $\bar{c}_1, \bar{c}_2, \bar{c}_3$, 各个光路上气体的平均浓度由该光路所穿过的各层平均浓度及相应层高所决定。然后利用 box 模型, 将光路平均浓度转化为每层 box 的平均浓度 c_1, c_2, c_3 , 从而得到了污染物垂直廓线^[6]。在这个过程中, 由于扫描过程中时间分辨率稍长, 在进行垂直廓线计算之前首先要将三层光路的数据时间统一^[7, 8]。

3 结果与讨论

3.1 光谱解析

将文献中高分辨率的光谱与扫描 DOAS 系统的仪器函数卷积, 经过与大气光谱相同的处理过程后, 得到参考光谱(如图 2 所示)。对测得的大气谱、灯谱进行偏置、暗电流等的背景修正, 然后用大气谱除以相应的灯谱, 对所有的光谱作高通滤波(三角滤波去除慢变化); 取对数, 进行一定的低通滤波, 以去除信号中所含有的明显的高频噪声, 选择拟合的光谱范围, 实验中光谱仪的波长范围为 295~380 nm, 将这 95 nm 分为两个波段范围, 296~334 nm 以及 334~374 nm, 前一段分析大气中的 $\text{SO}_2, \text{HCHO}, \text{O}_3$, 采用后一段分析 NO_2 以及 HONO; 进行大气光谱与参考光谱的拟合, 得到相应的痕量气体浓度。

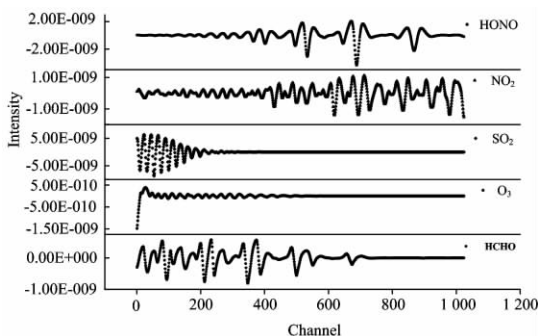


Fig 2 Differential absorption cross sections of selected atmospheric trace gases

3.2 气象参数及 HCHO 等垂直梯度时间序列

整个外场实验期间, 平均风速为 $1.02 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 最大风速为 $3.7 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 风速的变化并不显著; 风向以东南风和东北风为主; 平均温度为 27°C , 最高温度 38°C ; 相对湿度的平均值为 70%, 变化范围为 12%~99%。

基于测量得到的沿光路的污染物浓度, 利用 box 模型得到的污染物垂直廓线时间序列。在获得垂直廓线的基础上, 假设每层污染物的垂直浓度梯度是常数或做线性变化的, 进行垂直梯度的计算。图 3 给出了个污染物的垂直梯度时间序列。

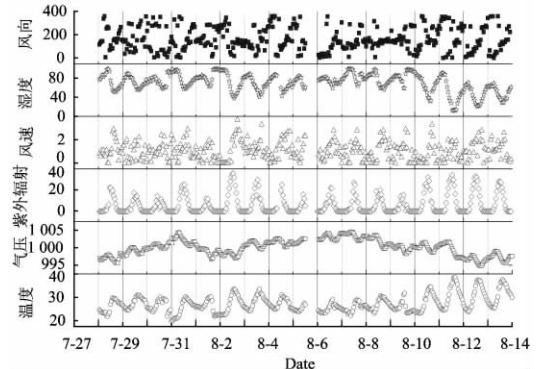


Fig 3 Time series of meteorological data

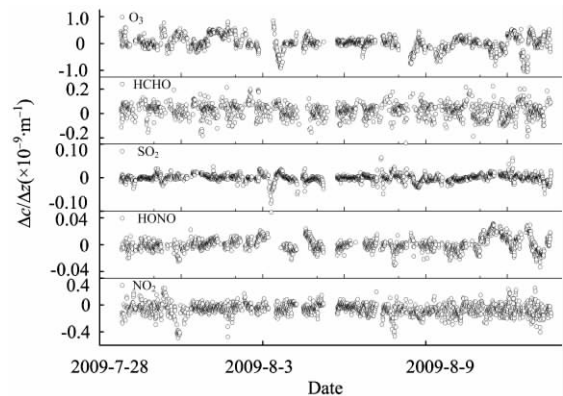


Fig 4 Time series of the vertical gradient

从图 4 可以看出, O_3 多呈正梯度变化, 即浓度随着高度的增加而增加; SO_2 的梯度变化不明显; NO_2 多呈负梯度变化; HONO 的梯度变化趋势与 NO_2 类似; HCHO 的正、负梯度变化交替, 是由于不同时刻及气象条件下 HCHO 的主要来源不同, 将在后文详细讨论。

3.3 HCHO 浓度的垂直分布

3.3.1 HCHO 梯度分布频率的统计分析

大气中 HCHO 的来源包括交通排放产生的一次来源以及光化学反应产生的二次来源, 在一天中的不同时刻, HCHO 的主要来源应是不同的。图 5 给出了全天 24 h 不同时段 HCHO 垂直梯度分布频率。图 5(a) 为全天 24 h HCHO 垂直梯度的分布频率图, 图 5(b) 为早间(6:00—9:00)交通繁忙时期, 该时段 HCHO 的垂直梯度以负梯度变化为主, 即越靠近地面, HCHO 的浓度相对越高, 因此可以推断 HCHO 以机动车排放的一次来源为主; 图 5(c) 为午间(12:00—15:00)光化学反应强烈, 该时段 HCHO 的垂直梯度以正梯度变化为主, 即随着高度的增加 HCHO 的浓度也有所增加, 因此推断该时段 HCHO 主要来源于光化学反应的二次产生; 图 5(d) 为晚间(17:00—20:00)为又一交通繁忙

时期, 该时段 HCHO 的垂直梯度变化不明显。

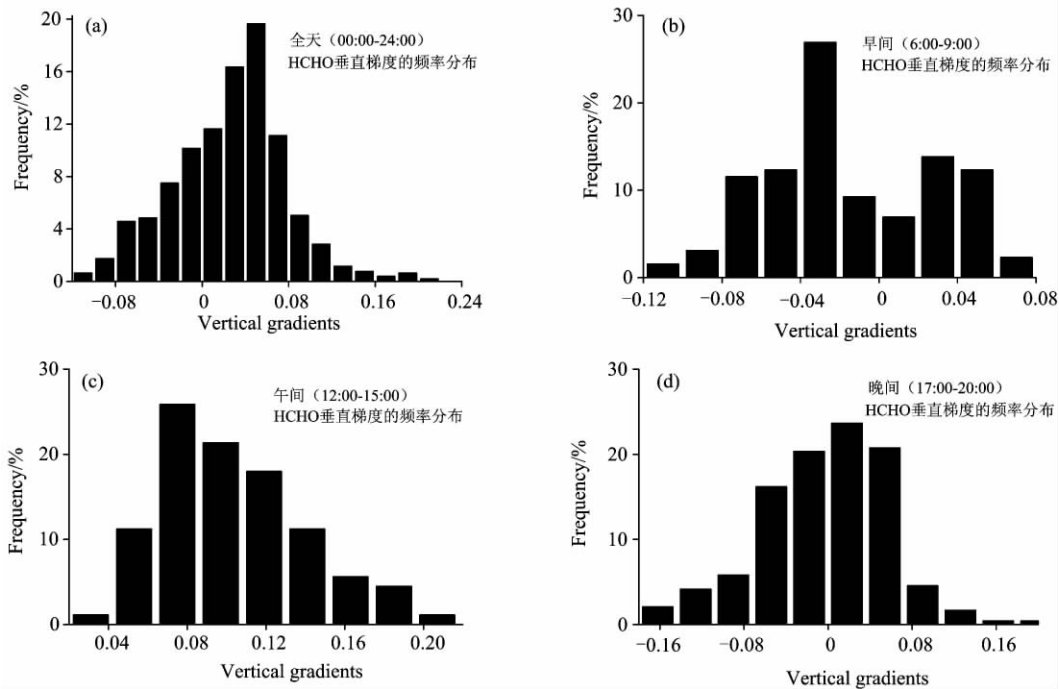


Fig 5 Vertical distribution frequency characteristics of HCHO

3.3.2 HCHO 等相对梯度特征分析^[6]

为了更深入的了解 HCHO 在垂直高度上的分布特征, 这里引入相对梯度的概念, 即将中间层和最上层的浓度分别对最底层进行归一化处理, 计算得到的结果见图 6, 同时通过统计处理得到了 HCHO 等气体相对梯度的高斯分布见图 7。

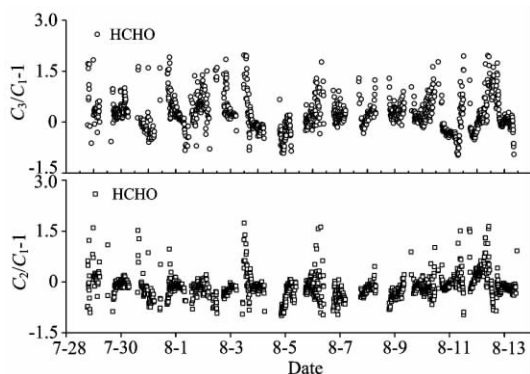


Fig 6 Time series of the relative gradients of HCHO

气体的垂直分布特征与其来源是密切相关的。对于 HCHO 而言, 中间层对最底层归一化得到的相对梯度中以负梯度变化为主, 而最高层对最底层归一化得到的相对梯度以正梯度变化为主, 这种结果可以解释为, 在地面以及近地面的 HCHO 以交通排放的一次来源为主, 然后被传输到上层高空。尤其在早间交通繁忙时刻的 HCHO 基本上呈现负梯度的变化, 浓度的峰值出现在了较低层。而在最高层, 在

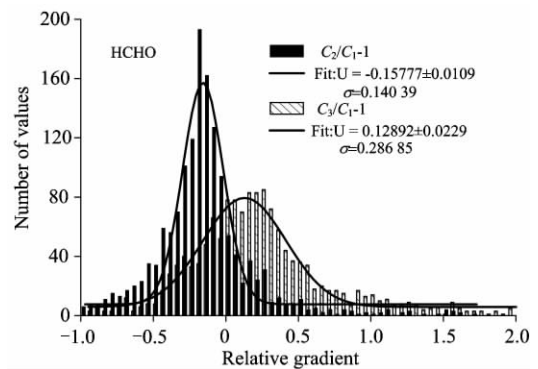


Fig 7 Gauss distribution of the relative gradients of HCHO

太阳升起之后, 光化学作用强烈, 由光化学作用产生的 HCHO 成为大气中 HCHO 的一个重要来源, 从最高层 C₃ 和底层 C₁ 的相对梯度变化可以看出, 在午间过后的一段时间, HCHO 的梯度多以正梯度变化为主。HCHO 的相对梯度分布表明了外场实验期间的 HCHO 的来源中交通排放的一次来源占了很大的比重, 而光化学反应产生的二次来源在每天的特定时段(中午左右的几个小时)对环境 HCHO 的浓度有重大的贡献。这一结论与其他学者的报道较为一致, Shirley 等^[7] 在墨西哥城的观测中发现, 平均每天空气中约有 40% 的甲醛可以归因于排放的废气, 在清晨、傍晚和夜间排放源占主导地位, 而在上午和中午十二时左右的 4 h, 光化学源成为主导。

4 结 论

利用扫描 LP-DOAS 技术对北京市大气近地层痕量气体 SO_2 , HCHO, O_3 , NO_2 , HONO 进行了长期观测, 基于 box 垂直廓线模型对观测得到的数据进行深入分析, 获得了各污染物垂直廓线时间序列及垂直梯度时间序列。通过对 HCHO 等气体的垂直梯度进行统计分析, 表明了一天 24 h

中, 不同的时段中大气 HCHO 的主要来源不同。通过分析 HCHO 的相对梯度分布论证了外场实验期间的 HCHO 的来源中交通排放的一次来源占了很大的比重, 而光化学反应产生的二次来源在每天的特定时段(中午左右的几个小时)对环境 HCHO 的浓度有重大的贡献。

致谢: 特别感谢中国科学院大气物理研究所王跃思研究员及其研究小组所给予的帮助。

References

- [1] Hellen H, Hakola H, Reissell A. *Atmos. Chem. Phys.*, 2004, 4: 1771.
- [2] Molina L T, Molina M J. *Air Quality in the Mexico Megacity: An Integrated Assessment*. Kluwer Academy Publishers, Netherlands, 2002. 119.
- [3] DAI You-tian, LIU De-quan, ZENG Yan-jun(戴有天, 刘德全, 曾燕君). *Research of Environmental Sciences(环境科学研究)*, 2002, 15 (4): 27.
- [4] LU Yuan-wei, SHENG Jian-ping, LÜ Shi-zhan(鹿院卫, 盛建平, 吕施展). *Journal of Beijing University of Technology(北京工业大学学报)*, 2008, 2(34): 184.
- [5] Platt U, Stutz J. *Differential Optical Absorption Spectroscopy: Principles and Application*. *Physics of Earth and Space Environments*, 2008. 138.
- [6] ZHU Yan-wu, XIE Pin-hua, DOU Ke(朱燕舞, 谢品华, 窦科). *Acta Optica Sinica(光学学报)*, 2009, 29(2): 297.
- [7] Shirley T R, Brune W H, Ren X, et al. *Atmos. Chem. Phys.*, 2006, 6: 2753.

Atmospheric HCHO Gradient Monitoring and Analysis in Beijing City with a Scanning DOAS System

WANG Man-hua, XIE Pin-hua*, QIN Min, DOU Ke, WANG Jie, LI Ang, XU Jin, SHI Peng, WU Feng-cheng
Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

Abstract Scanning differential optical absorption spectroscopy (DOAS) technique combined with meteorological tower was used for monitoring vertical profiles of SO_2 , NO_2 , O_3 , HCHO and HONO along three light paths in Beijing City during July 28, 2009 to August 13, 2009. As a result, the time series of concentrations and vertical gradient of HCHO as well as other gases were acquired. By analyzing the vertical distribution frequency characteristics of HCHO, data of other gases and meteorological data, it was concluded that the main source of HCHO is vehicles emissions around the measurement site. The photochemical reaction as the secondary source accounts for a significant proportion of the source of HCHO at certain times of day (around noon, for a few hours).

Keywords Scanning DOAS, HCHO, Vertical profile, Gradient, Source

(Received Apr. 18, 2010; accepted Jul. 12, 2010)

* Corresponding author