

基于差分光学吸收光谱技术的交通主干道 污染气体监测

王章军¹, 郝菁², 宋晨光³, 李先欣^{1*}

¹齐鲁工业大学(山东省科学院), 山东省科学院海洋仪器仪表研究所, 山东 青岛 266061;

²青岛市环境保护科学研究院, 山东 青岛 266003;

³青岛市环境监测中心站, 山东 青岛 266003

摘要 采用长程差分光学吸收光谱技术,对青岛市海尔路和银川东路交叉路口的污染气体进行实时连续监测,获得 2017—2018 年大气主要污染物 NO₂、O₃ 和 SO₂ 的含量,并与附近环境监测站的同步监测数据进行对比。结果表明,二者具有很高的一致性,NO₂ 和 O₃ 的小时平均结果相关系数分别为 0.78 和 0.798,月平均结果相关系数分别为 0.91 和 0.84,其中 NO₂ 的浓度分布呈现明显的早晚双峰特征。与实时获得的车流量数据进行相关性分析,结果显示:NO₂ 浓度与交通流量呈强正相关,相关系数达到 0.95;NO₂ 浓度存在工作日高于周末的显著“周末效应”。

关键词 光谱学; 差分光学吸收光谱; 污染监测; 交通排放; 污染气体

中图分类号 X831

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP57.093003

Traffic Pollution Gas Monitoring Based on Differential Optical Absorption Spectroscopy Technology

Wang Zhangjun¹, Hao Jing², Song Chenguang³, Li Xianxin^{1*}

¹*Institute of Oceanographic Instrumentation, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Qingdao, Shandong 266061, China;*

²*Qingdao Research Academy of Environmental Sciences, Qingdao, Shandong 266003, China;*

³*Qingdao Environmental Monitoring Station, Qingdao, Shandong 266003, China*

Abstract In this study, the concentration levels of NO₂, O₃, and SO₂ at the crossroad of Haier Road and East Yinchuan Road, Qingdao, are continually monitored in real-time based on the long path differential optical absorption spectroscopy (LP-DOAS) from 2017 to 2018. The concentration levels of NO₂, O₃, and SO₂ obtained using LP-DOAS are compared with those obtained at the environmental monitor station, and a good agreement between these is found. The correlation coefficients of NO₂ and O₃ hourly average results are 0.78 and 0.798, respectively, and the correlation coefficients of monthly average results of these are 0.91 and 0.84, respectively. The diurnal variation of NO₂ concentration presents two peaks, i. e., in the morning and evening. Compared with the real-time traffic flow, NO₂ concentration is strongly positively correlated with traffic flow, and the correlation coefficient is 0.95. There is a significant weekend effect in the NO₂ concentration on working days relative to weekends.

Key words spectroscopy; differential optical absorption spectroscopy (DOAS); pollution monitoring; traffic emission; pollution gas

OCIS codes 300.1030; 280.1120; 290.1310

收稿日期: 2019-09-01; 修回日期: 2019-09-09; 录用日期: 2019-09-16

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFC1400301, 2018YFC1407300)、山东省自然科学基金(ZR2017QD009)、海洋公益性行业科研专项(201505031)

* E-mail: 18661886527@163.com

1 引言

随着汽车工业的发展和人民生活水平的提高,汽车保有量快速增加,中国汽车保有量已超过3亿辆,其中青岛市的汽车保有量为200多万辆。与此同时,燃油消耗也快速增加,机动车尾气排放已成为我国城市大气的主要污染源之一。机动车尾气中含有大量大气污染物,包括氮氧化物、碳氢化合物和CO等,不仅导致能见度降低、雾霾频发^[1],而且对人们的身体健康和正常生活带来了严重威胁^[2-3]。

传统测量手段和设备^[4]一般应用于定点检测,仅能测量出某一定点周围污染气体的浓度,不适于实时在线连续测量,不具备时空代表性。1979年,Platt等^[5]首次利用差分光学吸收光谱(DOAS)技术测量大气痕量气体。DOAS技术具有非接触式、快速和实时等优点,被广泛应用于 NH_3 ^[6]、 NO_2 ^[7]和 SO_2 ^[8]监测中。通过搭载不同平台,DOAS技术已经广泛应用于对城区、大型活动期间和城市近海的污染气体排放进行测量。李素文等^[9]采用DOAS技术,对2008年北京奥运会期间北京的交通排放进行了实时监测,认为机动车排放仍是北京的主要污染源之一。杜嵩山等^[10]在2014年南京青奥会期间利用车载被动DOAS技术,对南京

环城和江北工业园进行多次走航观测,获得南京地区 SO_2 、 NO_2 的分布和输送规律。王珊珊等^[11]利用车载被动DOAS系统对合肥市市区道路空气污染进行了监测。Li等^[12]借助船载平台搭载被动DOAS系统,对黄海及青岛近海的大气痕量气体进行了观测。已有研究证明,DOAS技术是一种非常有效的大气痕量气体监测手段,具有实时在线连续不间断监测的优点,并且可以同时测量多种气体组分,探测灵敏度高。

本文利用长程差分光学吸收光谱(LP-DOAS)技术对青岛市海尔路和银川东路交叉路口的污染气体进行了长期实时在线监测,并与附近环境监测站的测量结果进行比对验证,结果显示两者具有较好的一致性;分析了交通主干道大气污染气体的日变化、周变化、月变化特征,研究了机动车流量对污染物浓度和空气质量的影响。

2 实验方案

2.1 仪器设备介绍

LP-DOAS系统主要由DOAS系统主机和角反射镜组成。前者主要包括氙灯、收发一体望远镜、接收光纤、光谱仪、控制计算机等。LP-DOAS系统结构及其测量过程如图1所示。

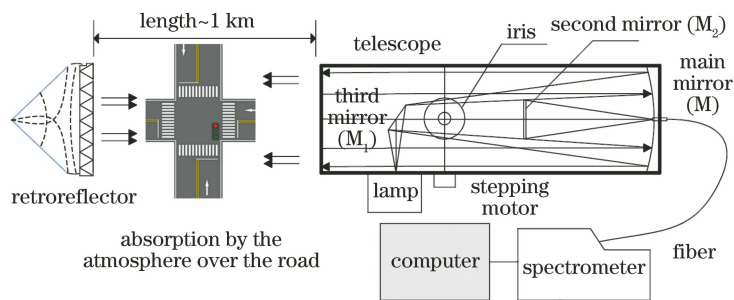


图1 LP-DOAS系统结构及测量过程示意图

Fig. 1 Schematic of LP-DOAS structure and measurement process

氙灯光源位于主镜M的焦点上,其发出的光进入望远镜后,经过次镜 M_1 反射到主镜M上,经过主镜准直变为平行光。发射的平行光通过被监测的大气吸收消光后到达放置在光程另一端的角反射器上,反射后再经过一次大气的吸收消光过程,回到望远镜内环的接收部分。接收到的光经过次镜 M_2 反射进入光纤的入射端面,将光纤的出射端连接到光谱仪。光谱仪中的光栅将光纤传输来的入射光谱进行分光,利用CCD探测器采集光谱信息,并转为电信号。使用光谱仪中的A/D转换模块进行电信号采集,并将采集到的数据通过USB数据线传至计算

机,进行下一步的处理。

LP-DOAS系统的光谱分辨率为0.4 nm,波段范围为280~390 nm,该系统可同时测量 NO_2 、 SO_2 和 O_3 等污染气体。LP-DOAS系统的反演原理基于朗伯-比尔定律,当光通过大气时,光强会因为气体分子的吸收以及大气中存在的瑞利散射和米散射等发生衰减,由于不同的气体分子在不同波长处具有特定的特征吸收峰,故可以利用此“指纹吸收”特征鉴别气体分子的种类^[13]。根据 NO_2 、 SO_2 和 O_3 三种气体的吸收光谱特征,结合LP-DOAS系统特点,选取360~390 nm波段作为 NO_2 气体的反演

波段,选取 305~320 nm 波段作为 SO_2 气体的反演波段,选取 300~315 nm 波段作为 O_3 气体的反演波段,在以上各反演波段内,根据 DOAS 算法^[13],分别对以上各种气体的差分吸收截面和差分光学密度进行最小二乘拟合,可以反演出以上各种气体的浓度。

2.2 实验站点

将 LP-DOAS 放置在山东省科学院海洋仪器仪表研究所主楼 19 楼实验室内,角反射器放置在对面龙海明珠大厦的楼顶,二者的直线距离为 836 m(往返光程为 1672 m),距离地面的垂直高度约为 90 m,光程横跨车流量密集的海尔路与银川东路十字路口,监测的是此光程上污染气体的平均浓度。同时在 LP-DOAS 旁安装摄像头,实时监控和记录交叉路口的车流量情况。

环境监测站位于青岛市崂山区西部,与 LP-DOAS 监测位置的水平直线距离约 300 m。环境监测站采用点式测量法,主要监测有限区域内近地面各种污染气体的浓度。

2.3 实验结果对比分析

将 2018 年 LP-DOAS 系统和环境监测站所测

量的污染气体(NO_2 、 SO_2 和 O_3)小时平均浓度数据进行对比分析,结果如图 2 所示。图 2(a)所示为 NO_2 的对比结果,横坐标为 LP-DOAS 测量结果,纵坐标为监测站测量结果,2018 年共获得有效数据 3317 组,二者的相关系数为 0.78。图 2(b)所示为 O_3 的对比结果,2018 年共获得有效数据 3678 组,二者的相关系数为 0.798。图 2(c)所示为 SO_2 的对比结果,2018 年共获得有效数据 2682 组,二者的相关系数为 0.55。

纵视图 2(a)~(c), NO_2 和 O_3 的浓度变化趋势具有很好的一致性,相关系数分别为 0.78 和 0.798; SO_2 的相关系数略低,为 0.55,其原因可能是测量范围内的 SO_2 浓度较低。由此验证了 LP-DOAS 测量污染气体浓度的可行性和可信度。图 2(d)为 LP-DOAS 系统的测量结果相对于环境监测站测量结果的偏离值统计图。从图 2(d)可以看出,环境监测站监测数据整体高于 LP-DOAS 测量结果, NO_2 平均相对偏差为 3.9×10^{-9} , SO_2 平均相对偏差为 1.71×10^{-9} , O_3 平均相对偏差为 15.4×10^{-9} ,其主要原因为 LP-DOAS 测量的是 90 m 高度处的污染气体浓度,而环境监测站测量的是近地面的污染气体浓度。

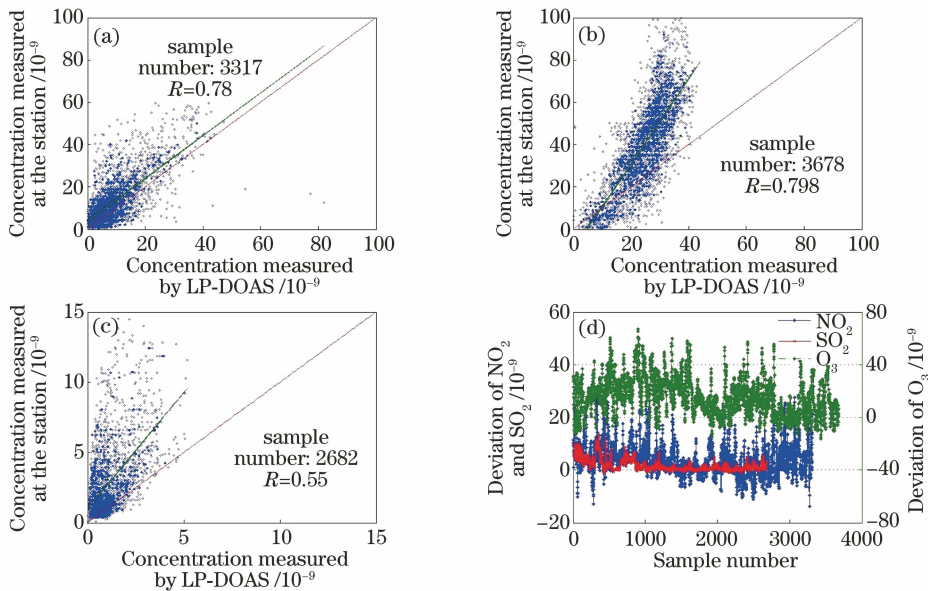


图 2 LP-DOAS 和传统点式仪器测量结果的比较。(a) NO_2 ; (b) O_3 ; (c) SO_2 ; (d) 相对偏差

Fig. 2 Comparison of NO_2 , O_3 , and SO_2 concentration measured by LP-DOAS and at the station. (a) NO_2 ; (b) O_3 ; (c) SO_2 ; (d) relative deviation

3 分析与讨论

利用 LP-DOAS 系统对青岛市崂山区海尔路和银川路交叉口附近进行长期的环境空气监测,监测的污染气体主要是 NO_2 、 SO_2 和 O_3 ,同时发现了交

通流量与该路段上空污染气体 NO_2 的浓度具有很高的正相关性。

3.1 污染气体浓度日变化特征

图 3 所示为 2018 年 10 月 18 日这一天的 NO_2 、 SO_2 、 O_3 浓度的日变化曲线,时间分辨率为 2 min。

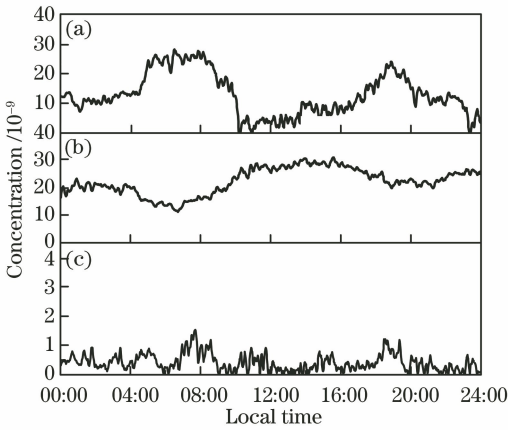


图3 2018年10月18日NO₂、O₃和SO₂浓度的日变化。(a) NO₂; (b) O₃; (c) SO₂

Fig. 3 Diurnal variation of concentration of NO₂, O₃, and SO₂. (a) NO₂; (b) O₃; (c) SO₂

从图3(a)可以看出,NO₂浓度变化幅度大,从0到30×10⁻⁹,呈现明显的双峰结构,最高值出现在07:00—09:00之间,达到最高点后呈下降趋势,12:00—14:00降到最低,然后浓度开始缓慢回升,19:00—20:00达到顶峰后,再次呈下降趋势。这与监测点所处位置有关,海尔路和银川路作为青岛市崂山区的主干道,07:00—09:00和19:00—20:00,该交叉路口正处于上、下班高峰期,路口车辆较多,等待红绿灯时间较长,导致出现双峰结构。从图3(b)可以看出,O₃高浓度出现在午后,一直持续至18:00。O₃的生成与其前体物和光辐射有关^[14],主要是因为随着太阳辐射的增强,光化学反应增加,导致O₃浓度迅速攀升。从图3(c)可以看出,SO₂浓度全天变化都很小,但也存在着早晚高峰变化特征。

3.2 污染气体浓度周变化特征

基于2018年11月12—18日早高峰7时至9时的监测结果,并与该时段车流量监测数据进行对比分析,得到早高峰期间NO₂浓度的周变化特征,如图4所示,其中柱状图为NO₂早高峰时段的平均值,曲线为交叉路口早高峰时段车流量的平均值。可以看到,周一、周二NO₂浓度明显偏高,约为23×10⁻⁹,周三、周四NO₂浓度降低,约15×10⁻⁹,周五NO₂浓度出现短暂回升,周末污染气体浓度降到最低,约为10×10⁻⁹。从图4可以看出,早高峰时段NO₂浓度的平均值与车流量变化规律十分吻合。

3.3 污染气体浓度月变化特征

图5所示为2018年NO₂、SO₂和O₃月平均浓度的变化曲线。可以看到,三种气体具有很好的一

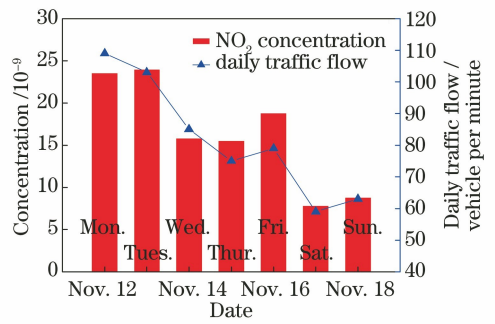


图4 早高峰时段NO₂浓度的周变化及其与车流量的关系

Fig. 4 Weekly variation of NO₂ concentration and the relationship with the traffic flow during morning rush hour

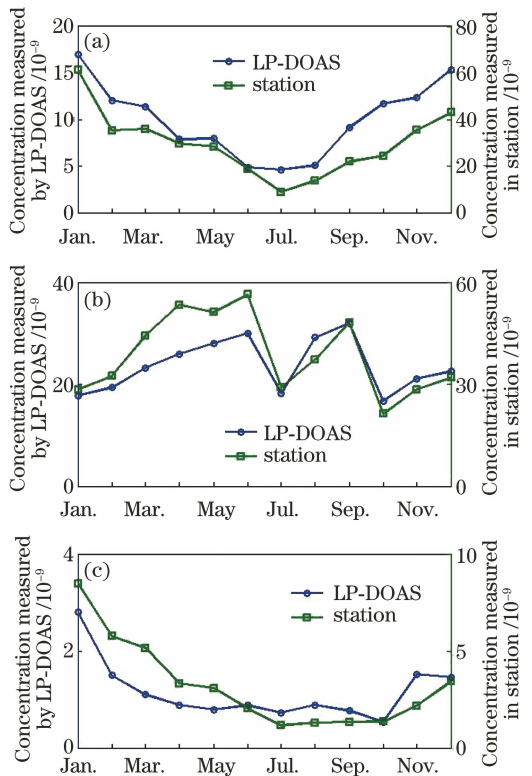


图5 2018年三种污染气体的月变化情况。(a) NO₂; (b) O₃; (c) SO₂

Fig. 5 Monthly variation of concentration of three gases.

(a) NO₂; (b) O₃; (c) SO₂

致性,其相关系数分别为0.91、0.84和0.83。由图5(a)可知,NO₂浓度高值主要集中在冬季,低值主要出现在6—8月份,其中7月份浓度最低。冬季NO₂和SO₂浓度均有升高趋势,可能是因为冬季供暖以及扩散条件不利等导致污染物累积。

由图5(b)可知,夏季O₃浓度相比于冬季明显升高,这主要是因为夏季强烈的太阳光会加剧光化学反应,使空气中的NO₂光解为O₃,这也是夏季

NO₂ 浓度整体偏低的原因。同时,夏季炎热干燥的气候会加速土壤中的氮氧化物反应生成 O₃, 导致 O₃ 浓度升高。

由图 5(c)可知,该区域全年 SO₂ 浓度值都非常低,为 $1 \times 10^{-9} \sim 3 \times 10^{-9}$, 接近大气中 SO₂ 的本底值,在供暖及扩散等不利条件下,冬季 SO₂ 浓度相对于夏季略有升高。

3.4 污染气体与机动车流量的关系

为了研究城市中监测区域 NO₂、SO₂、O₃ 的浓度变化趋势与交通流量的相关性,将监测区域测量的三种污染气体浓度与该路段的交通流量作拟合分析,通过计算相关系数分析该监测区域机动车排放对各待测气体浓度的贡献。

图 6 所示为 2018 年 11 月 13 日 7 时至 14 时海尔路与银川东路交叉路口上方污染气体浓度的平均值。采样点处气体浓度和交通流量均为采样点前后各半小时内的数据平均值。从图 6 可以看出,交通流量在 08:30 达到了最高水平,09:00 左右 NO₂ 浓度达到最大值 38.29×10^{-9} 。09:00 后,上班高峰期结束,随着交通量下降,10:00—11:00 NO₂ 浓度也明显下降,11:00—14:00 车流量稳定,NO₂ 浓度变化也较缓慢,并且保持在低值约 8×10^{-9} , 由此可知城市道路上的 NO₂ 浓度与交通流量密切相关。O₃ 浓度在 07:00 开始缓慢上升,13:00 达到峰值,并保持稳定,O₃ 浓度与 NO₂ 浓度呈负相关,这主要是因为 NO₂ 光解生成 O₃。SO₂ 浓度则没有显著变化,大多数浓度值小于 5×10^{-9} , 与交通流量无明显关联。

由图 6 可知,监测区域的 NO₂ 和 O₃ 浓度与交通尾气的排放密切相关,SO₂ 的浓度与交通流量无明显关联。NO₂ 浓度与交通流量呈强正相关,相关系数为 0.95。由此可知,该监测区域 NO₂ 的首要来源为交通尾气。

4 结 论

利用自主研发的 LP-DOAS 系统对青岛市某交通主干道的污染气体进行观测,获得该交通主干道 NO₂、O₃ 和 SO₂ 的浓度,并将 LP-DOAS 结果和环境监测站结果进行对比验证,结合实时车流量研究机动车尾气对大气污染的影响,得到如下结论:LP-DOAS 观测结果和环境监测站测量结果十分吻合,NO₂ 和 O₃ 浓度的相关系数均大于 0.78,验证了 LP-DOAS 的准确性和可靠性;NO₂ 呈现明显的早晚双峰特征。通过分析典型的早高峰时段污染气体

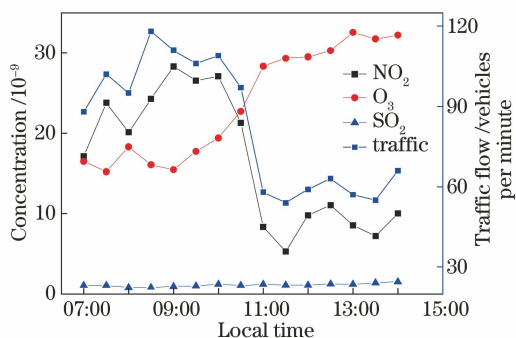


图 6 NO₂、O₃ 和 SO₂ 浓度与车流量的关系

Fig. 6 Relationship among the traffic flow and the NO₂, O₃, and SO₂ concentrations

周变化数据,发现所分析的典型周变化中工作日的 NO₂ 浓度高于周末,具有显著“周末效应”。通过与实时获得的车流量数据进行相关性分析,发现 NO₂ 浓度与交通流量呈强正相关,O₃ 浓度与交通流量呈负相关,SO₂ 浓度基本不变。

本文将 LP-DOAS 技术成功应用于城市主干道空气污染的在线、连续和长期监测。随着技术发展和系统设备的完善,LP-DOAS 监测系统具有良好的应用前景。

参 考 文 献

- [1] Christoforou C S, Salmon L G, Hannigan M P, et al. Trends in fine particle concentration and chemical composition in southern California [J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2000, 50(1): 43-53.
- [2] Peters A. Particulate matter and heart disease: evidence from epidemiological studies [J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 2005, 207(2): 477-482.
- [3] Ren Y J, Li X Y, Jin M J, et al. The case-crossover studies of air particulate matter pollution and cardiovascular disease death [J]. China Environmental Science, 2007, 27(5): 657-660.
任艳军, 李秀央, 金明娟, 等. 大气颗粒物污染与心血管疾病死亡的病例交叉研究 [J]. 中国环境科学, 2007, 27(5): 657-660.
- [4] Mothé G, Castro M, Stihel M, et al. Detection of greenhouse gas precursors from diesel engines using electrochemical and photoacoustic sensors [J]. Sensors, 2010, 10(11): 9726-9741.
- [5] Platt U, Perner D, Pätz H W. Simultaneous measurement of atmospheric CH₂O, O₃, and NO₂ by differential optical absorption [J]. Journal of Geophysical Research Atmospheres, 1979, 84(10):

- 6329-6335.
- [6] Zhu J, Sun D M, Chen L. Study of concentration retrieving algorithm for ammonia based on differential optical absorption spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(2): 0230004.
朱靳, 孙冬梅, 陈玲. 基于差分吸收光谱技术的 NH_3 浓度反演算法研究 [J]. *光学学报*, 2013, 33(2): 0230004.
- [7] Zhou H J, Liu W Q, Si F Q, et al. Retrieval of atmospheric NO_2 vertical profile from multi-axis differential optical absorption spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, 31(11): 1101007.
周海金, 刘文清, 司福祺, 等. 被动多轴差分吸收光谱技术监测大气 NO_2 垂直廓线研究 [J]. *光学学报*, 2011, 31(11): 1101007.
- [8] Xie P H, Liu W Q, Zheng Z H, et al. Differential optical absorption spectroscopy (DOAS) technique applied to monitor sulfur dioxide in flue gas [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2000, 29(3): 271-276.
谢品华, 刘文清, 郑朝晖, 等. 差分光学吸收光谱 (DOAS) 技术在烟气 SO_2 监测中的应用 [J]. *光子学报*, 2000, 29(3): 271-276.
- [9] Li S W, Liu W Q, Qin M, et al. Analysis of traffic emissions during the period of 2008 Beijing Olympic Games based on the DOAS monitoring [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2011, 11(1): 118-121.
李素文, 刘文清, 秦敏, 等. 奥运期间北京市交通污染的 DOAS 监测与分析 [J]. *安全与环境学报*, 2011, 11(1): 118-121.
- [10] Du S S, Hu Z K. Distribution and transportation of pollution gases in Nanjing during the 2014 Youth Olympic Games [J]. *Sichuan Environment*, 2018, 37(2): 121-126.
杜嵩山, 胡肇焜. 青奥会期间利用车载 DOAS 探测南京地区污染气体的分布和输送 [J]. *四川环境*, 2018, 37(2): 121-126.
- [11] Wang S S, Zhou B, Ye Q, et al. Application of vehicle-borne passive differential optical absorption spectroscopy for urban traffic air pollution monitoring [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, 29(10): 2645-2649.
王珊珊, 周斌, 叶庆, 等. 车载被动差分吸收光谱在城市道路空气污染监测中的应用 [J]. *光学学报*, 2009, 29(10): 2645-2649.
- [12] Li X X, Wang Z J, Chen C, et al. Marine boundary layer NO_2 measurements by ship-borne MAXDOAS during an offshore observation campaign, 2015 [J]. *Proceedings of SPIE*, 2017, 10250:1025031.
- [13] Platt U. Differential optical absorption spectroscopy (DOAS), air monitoring by spectroscopic techniques [M]. New York: John Wiley, 1994.
- [14] Ma Y L, Zhang Y H. The study on pollution of atmospheric photochemical oxidants in Beijing [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2000, 13(1): 14-17.
马一琳, 张远航. 北京市大气光化学氧化剂污染研究 [J]. *环境科学研究*, 2000, 13(1): 14-17.