

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

王珊珊¹ 周斌¹ 叶庆² 齐锋²

(¹ 复旦大学环境科学与工程系, 上海 200433; ² 解放军电子工程学院, 安徽 合肥 230037)

摘要 初步探索了一种基于自然光源的移动式车载被动差分光学吸收光谱仪测量系统,并在对合肥市市区道路空气污染监测的实验中得到成功应用。该系统采用天顶散射光-被动差分吸收光谱(DOAS)技术对道路上方空气污染进行采样分析,同时结合 GPS 接收机采集实时经纬度坐标。通过时间信息对两者进行关联,利用 GPS 接收机定位坐标,并结合合肥市交通地图,依据光谱反演污染气体 NO₂ 的柱密度结果绘制整个城市道路上方污染气体浓度图。实验监测路段的 NO₂ 垂直柱密度与背景点(解放军电子工程学院校园)监测值之差为 6.4×10^{14} molecule/cm² ~ 1.96×10^{16} molecule/cm², 由于受到车辆类型、车流量等因素的影响,监测路段总体呈现东北方向平均浓度高于西南方向。

关键词 大气光学; 车载差分吸收光谱; 移动监测; 城市交通污染

中图分类号 O433 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS20092910.2645

Application of Vehicle-Borne Passive Differential Optical Absorption Spectroscopy for Urban Traffic Air Pollution Monitoring

Wang Shanshan¹ Zhou Bin¹ Ye Qing² Qi Feng²

(¹ Department of Environmental Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China)
(² Electronic Engineering Institute of the Chinese People's Liberation Army, Hefei, Anhui 230037, China)

Abstract A mobile vehicle-borne monitoring system, passive differential optical absorption spectroscopy which is based on natural light sources, has been explored and applied successfully in the experiment of traffic air pollution monitoring in Hefei. The system uses passive zenith-sky scattered light difference optical absorption spectroscopy (DOAS) to sample and analysis the air on the top of the road, combining with real-time GPS receiver to acquire latitude and longitude coordinates. According to the GPS positioning coordinates in the Hefei traffic map and the NO₂ vertical column density retrieved from the spectrum, a overall air quality map will be produced. The difference of NO₂ vertical column density between the monitoring road section and the background (IEE of CPLA) is 6.4×10^{14} molecule/cm² ~ 1.96×10^{16} molecule/cm². Due to the effects of vehicle type, traffic and other factors, the overall average concentration of northeast section is higher than southwest.

Key words atmospheric optics; vehicle-borne DOAS; mobile monitoring; urban traffic air pollution

1 引言

地基天顶散射光-被动差分吸收光谱(DOAS)技术最早是由 Brewer 等^[1]于 1973 年提出的。之后,此方法就被广泛应用于大气中 NO₂, O₃, BrO, OClO 等痕量气体柱密度及垂直分布廓线的测量。

我国天顶散射光-DOAS 技术的研究尚处于起步阶段,王萍等^[2]利用曙暮光光谱资料反演了 1998-2000 年北京上空的 O₃ 和 NO₂ 柱浓度,并用 Dobson O₃ 和 SAGE II NO₂ 资料对结果进行了检验,是我国被动 DOAS 地基观测研究初步探索。同时中科院安

收稿日期: 2008-11-05; 收到修改稿日期: 2009-02-19

基金项目: 国家 863 计划(2006AA06Z417)资助课题。

作者简介: 王珊珊(1985—),女,硕士研究生。主要从事被动差分吸收光谱技术方面的研究。

E-mail: 072047017@fudan.edu.cn

导师简介: 周斌(1966—),男,博士,副教授,主要从事气态污染物光学方法快速检测技术方面的研究。

E-mail: binzhou@fudan.edu.cn

徽光机所对以 DOAS 为基础的环境自动监测技术原理及其在环境空气质量在线监测^[3]、大气污染源排放在线监测及排放总量研究^[4]、机动车尾气在线监测和远程检测^[5]等方面做了广泛研究。目前国外已经开展了多项不同搭载平台的被动 DOAS 技术研究,主要包括:借助于气球携带的 DOAS 对对流层 NO₂, O₃, BrO, CH₂O 的垂直分布进行确定^[6];船载监测有关温室气体污染物,并与卫星 DOAS 反演数据比较的研究^[7];借助飞机搭载 DOAS 对对流层 NO₂ 浓度及垂直分布廓线进行确定^[8];借助于卫星设备(GOME, SCIAMCHY)对对流层(O₃, NO₂, BrO, OClO)和平流层(NO₂, SO₂, HCHO, BrO)痕量气体的全球分布及来源强度进行确定^[9]。国外现已有不少将 GPS 全球定位系统引入地面道路空气污染移动测量的相关研究^[10,11],但将其与 DOAS 技术相结合的研究尚不多见。本文将两者结合,通过一套车载被动差分光学吸收光谱仪和一部 GPS 接收机可以完成对动态目标污染物浓度和实时位置信息的采集,再利用 GPS 卫星定位坐标结合城市地图,用不同的颜色表示污染程度的差异绘制出整个城市道路的空气质量图。本文这一监测系统的研究弥补了我国 DOAS 技术在多种平台搭载及移动测量等方面应用的空白。

2 系统概况

移动式天顶散射光-被动 DOAS 系统以汽车为载体,该系统通过对准天顶方向的望远镜系统和光谱仪对含有污染物浓度信息的太阳光谱进行采集,并同步将 GPS 接收机采集的实时经纬度坐标数据传输至计算机工作站。系统框架如图 1 所示。

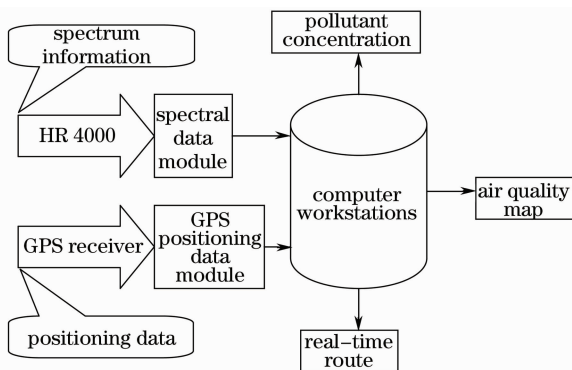


图 1 车载被动差分光谱系统框架图

Fig. 1 Framework of vehicle-borne passive DOAS system

地基天顶散射光-DOAS 方法是基于大气中许多痕量气体能够吸收紫外-可见波段的太阳辐射而

使穿过大气层前后的太阳光谱发生变化来测量这些痕量气体的含量。太阳光在天顶方向的一系列高度发生散射,散射光传输到地面后被探测仪接收。当太阳处于不同的高度(即不同的天顶角)时,光在大气中的传输路径和距离都是不同的,其包含的吸收与不同高度上的各种大气成分密切相关,所以此方法可用于测量大气痕量组分的柱密度及其在垂直方向上的浓度廓线。

太阳辐射通过大气前后的强度变化可以用比尔-朗伯(Beer-Lambert)定律来描述

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp[-\sigma(\lambda)\rho L], \quad (1)$$

式中 $I(\lambda)$ 为地面探测器接收到的太阳散射光谱, $I_0(\lambda)$ 为地外太阳辐射光谱(实验中采用太阳天顶角较小时刻的地面测量光谱代替), $\sigma(\lambda)$ 为气体的分子吸收截面, ρ 为气体的分子浓度, L 为入射光在吸收气体中传输的路程。

将(1)式两边取对数,并考虑到大气中存在多种组分吸收、散射太阳光,以及受大气 Ring 效应的影响,上式可以改写为

$$\ln[I_0(\lambda)/I(\lambda)] = \int \left\{ \sum_j [\sigma_j(\lambda)\sigma'_j(\lambda)]\rho_j(L) + \sigma_{\text{Ray}}(\lambda)\rho_{\text{Ray}}(L) + \sigma_{\text{Mic}}(\lambda)\rho_{\text{Mic}}(L) + \sigma_{\text{Ring}}(\lambda)\rho_{\text{Ring}}(L) \right\} dL, \quad (2)$$

由于瑞利散射截面和米散射截面随波长 λ 的变化比较缓慢(可以分别用 $1/\lambda^4$ 和 $1/\lambda^n$ 来表示,其中 $n = 1 \sim 3$),而分子的窄带吸收截面随波长 λ 的变化十分剧烈,所以吸收光谱可分为快变、慢变两部分。其中快变部分表示分子的窄带吸收,慢变部分则表示大气散射以及分子宽带吸收等因素的贡献。这样,(2)式可以改写为

$$R(\lambda) = \int \left[\sum_j \sigma_j(\lambda)\rho_j(L) + \sigma'_{\text{Ring}}(\lambda)\rho_{\text{Ring}}(L) \right] \times dL + P(\lambda), \quad (3)$$

式中 $\sigma'_{\text{Ring}}(\lambda)$ 为差分 Ring 效应截面(去除慢变结构后), $P(\lambda)$ 表示由瑞利散射、米散射、仪器响应和各种气体的宽带吸收所引起的慢变光谱结构。在测量得到比值光谱 $R(\lambda)$ 后,采用多项式拟合或高通滤波的方法就可以去除 $P(\lambda)$ 的影响。

若定义 $\int \rho_j(\lambda) dL$ 为气体 j 的斜程柱密度 S_j , 则

(3)式可以改写为

$$R(\lambda) = \sum_j \sigma_j(\lambda)S_j + \sigma'_{\text{Ring}}(\lambda)S_{\text{Ring}} + P(\lambda). \quad (4)$$

在测得的比值光谱 $R(\lambda)$ 中去除慢变部分 $P(\lambda)$ 后,利用计算得到的差分 Ring 效应截面以及已知的各

种痕量气体差分吸收截面,通过最小二乘法即可反演得到吸收气体的斜程柱密度 S_j 。

由于斜程柱密度为痕量气体的浓度沿太阳散射光在大气中传输路径的积分,它与痕量气体在大气中的分布情况、光在大气中的散射和传输情况密切相关,因此并不能直接地反映大气中痕量气体的实际含量。通过合理地设置大气辐射传输模式中的各种参数^[12],对大气实际情况进行模拟,可以较为准确地推导出大气质量因子,根据相应的转化关系式就能够计算得到各痕量气体在大气中的垂直柱密度。

3 实验方法

于 2008 年 7 月 7 日,利用车载天顶散射光-被动 DOAS 系统对合肥市区主要道路(黄山路-金寨路(地面段)-东流路-当涂路-双七路-临泉路-潜山路一线)主要空气污染物 NO_2 进行了采样分析。

本次实验采用的天顶散射光-被动 DOAS 装置主要由以下几部分组成:1)接收望远镜;2)美国 Ocean Optics 公司生产的 HR4000 型高分辨率光谱仪;3)Toshiba TCD 1304 AP 线阵 CCD 探测器;4)A/D(模数转换器);5)计算机工作站;如图 2 所示。

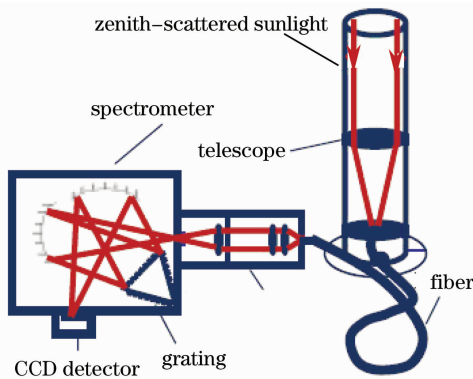


图 2 天顶散射光-被动 DOAS 实验装置图

Fig. 2 Schematic of zenith-sky scattered light-passive DOAS experimental device

天顶散射光被望远镜接收后通过石英光纤传输进入光谱仪,经过光栅分光后,照射到光谱仪的出射窗口,按波长大小顺序排列成一条光谱,然后被通道数为 3648(像素尺寸为 $8 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$)的线阵 CCD 探测器探测成像,并将光信号转变为电信号,最后经过模数转换器送入计算机进行处理分析。其中接收望远镜的镜筒内径为 46 mm,焦距为 300 mm。镜头上加盖直径为 60 mm,厚度为 2 mm 的光学滤光片,以降低入射的杂散光强度。光谱仪入射狭缝宽度为 $100 \mu\text{m}$;光栅刻线 1200 grooves/mm;半宽约为

0.73 nm。实验过程中每 90 s 左右输出一条测量光谱,并在此过程中自动去除光谱仪基线漂移的影响。

载有被动 DOAS 监测设备的车辆行使位置信息的获得必须通过 GPS 全球定位系统,GPS 接收机会每隔 1 秒将车辆当前所在位置的经纬度坐标数据发送至计算机工作站。实验采用的是现成 GPS 接收模块(LeadTeak GPS 9815),软件采用 GPS 数据格式为 RMC (Recommended Minimum Specific GNSS Data)。实验中 GPS 接收模块通过 RS232 串口与计算机工作站进行数据传输,包括经度、纬度、海拔高度、时间、卫星使用情况等。

4 数据与分析

4.1 光谱处理及垂直柱密度的获得

实验采用 WinDOAS 软件对测量光谱进行分析,光谱分析采用的参考光谱为当天早晨 8 点 26 分于解放军电子工程学院校园内地面静态接收的天顶谱。根据上面介绍的差分光学吸收光谱处理方法,反演得到 NO_2 斜程柱密度。相关研究表明 NO_2 对流层斜程柱密度(slant column density, SCD)和总 SCD 的绝对值相近,且二者呈现相似的变化趋势, NO_2 污染主要集中在低层大气,尤其是近地面大气层中。故在光谱处理中,近似认为背景光谱中的 NO_2 柱密度为平流层 SCD,引入模拟推导出的大气质量因子,根据相应的转化关系式计算得到沿途道路上方 NO_2 垂直柱密度,结果如图 3 所示。

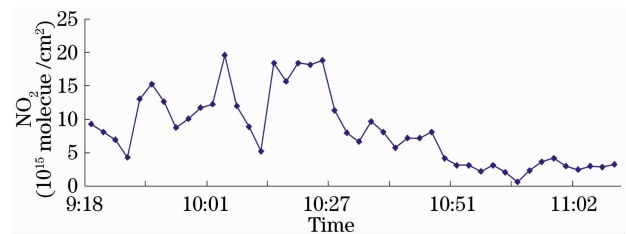


图 3 2008 年 7 月 7 日实验监测路段 NO_2 垂直柱密度

Fig. 3 NO_2 vertical column density of experimental monitoring road section on July 7th

从测量结果可以看出,全部监测路段的 NO_2 垂直柱密度与背景点(解放军电子工程学院校园)的监测值之差,最高为 $1.96 \times 10^{16} \text{ molecule/cm}^2$,最低为 $6.4 \times 10^{14} \text{ molecule/cm}^2$ 。

4.2 城市交通污染空间分布特征

在本实验所使用的被动 DOAS 数据采集终端软件中,载有合肥市道路交通地图,与 GPS 全球定位系统相结合,可在计算机终端上动态显示车辆当前所在位置。当采集完成后,在地图上画出从某一

时刻到某一时刻的运动轨迹。通过时间对两大模块进行关联,可得到车载监测系统的时间、位置信息、污染气体(NO_2)含量,然后在城市道路交通图上用不同的颜色表示,从而绘制出本次实验的途经道路空气污染物浓度空间分布图,如图 4 所示。

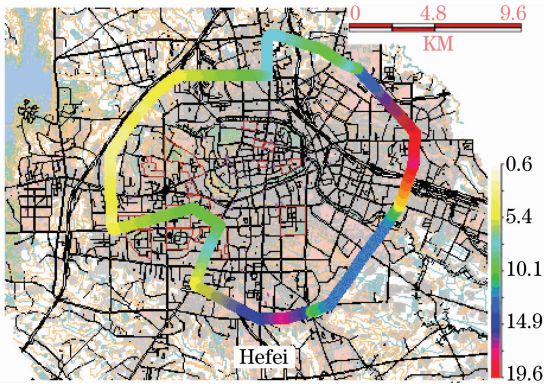


图 4 2008 年 7 月 7 日实验监测路段 NO_2 垂直柱密度空间分布(10^{15} molecule/ cm^2)

Fig. 4 Spatial distribution of NO_2 VCD on experimental monitoring road section on July 7th

测量结果表明,金寨路(地面段)-东流路-当涂路-双七路一线监测浓度均值为 1.19×10^{16} molecule/ cm^2 ,明显高于临泉路-潜山路-黄山路一线浓度均值 4.28×10^{15} molecule/ cm^2 。主要是因为金寨路(地面段)

表 1 交通量与 NO_2 排放源强度计算结果

Table 1 Traffic and the strength of NO_2 source

Road Name	NO_2 Measured / (molecule/ cm^2)	total	Traffic(vehicles/ h)			Source strength calculated /[mg/(s·m)]
			small	intermediate	large	
Jinzhai Road (Ground)-Dongliu Road	9.81×10^{15}	883	201	358	324	1.58
Dangtu Road- Shuangqi Road	13.04×10^{15}	990	196	378	416	1.87
Linquan Road-Qianshan Road-Huangshan Road	4.28×10^{15}	618	287	196	135	0.83

由于当涂路-双七路一线道路大、中型车辆居多,因此根据道路车流量与车辆类型估算出的 NO_2 排放源强度当涂路-双七路一线最高。各路段的 NO_2 排放源强度估算结果与本次实验 NO_2 浓度监测数值的较一致,相关性达到 95% 以上。

5 结 论

研究表明,在利用天顶散射光-被动 DOAS 技术对污染物浓度进行监测和利用 GPS 全球定位系统对搭载车辆行驶路径和光谱采集点相应位置进行测量的基础上,通过时间关联来获取光谱采集点的

-东流路-当涂路-双七路一线道路车流量大,并且 NO_2 单车排放因子大的车辆居多。

4.3 与机动车尾气源强估算结果的对比

道路机动车尾气源强度主要取决于道路车流量,车辆类型,平均车速等^[14]。根据交通量及车型构成比,采用国内主要车型排放因子资料, NO_2 排放源强度按下式计算^[15]

$$Q_j = \sum_{i=1}^3 A_j E_{ij} 3600^{-1}$$

式中 Q_j 为 j 类气态污染物排放源强度; A_j 为 j 型车预测小时交通量; E_{ij} 为运行工况下, i 型车 j 类排放物在预测年的单车排放因子。数值参见《公路建设项目环境影响评价规范》中总相关内容。

在监测时段内,金寨路(地面段)-东流路、当涂路-双七路一线的车流量分别约为 883 Vehicle/h, 990 Vehicle/h, 由于东流路、当涂路系合肥市南二环路与东二环路,该主干道承担较高比例的出入城区及绕城过境的运输周转量,故车流量明显高于临泉路-潜山路-黄山路一线约为 618 Vehicle/h。小型车、中型车和大型车在平均车速为 50 km/h 时的 NO_2 单车排放因子推荐值分别为 1.77, 5.40, 10.44 mg/Vehicle·m。根据上式计算出 NO_2 排放源强度见表 1。

位置信息和该时刻反演出污染物浓度信息是一种行之有效的方法。该方法在本文所述实验中进行了实测应用,取得了较好的效果。该监测系统的成功运行,既保留了 DOAS 技术自身所具有的非接触、响应快、连续监测、灵敏度高优点,同时引入高精度的 GPS 全球定位系统,使整个监测系统能够在移动路线上获得多个具体点位的空气质量状况,将 DOAS 技术成功应用于城市道路空气污染的移动监测。随着技术发展和系统设备的完善,车载移动式 DOAS 监测系统具有广阔的前景。

参 考 文 献

- 1 A. W. Brewer, C. T. McElroy, J. B. Kerr. Nitrogen dioxide concentrations in the atmosphere [J]. *Nature*, 1973, **246**: 129~133
- 2 Wang Ping, Chen Hongbin, Lü Daren. Retrievals of stratospheric O₃ and NO₂ column from the ground-based twilight zenith sky observations[J]. *Atmospheric Science*, 2003, **27**(6): 1067~1076
王 萍, 陈洪滨, 吕达仁. 地基曙暮光谱观测反演平流层 O₃ 和 NO₂ 柱含量[J]. *大气科学*, 2003, **27**(6): 1067~1076
- 3 Liu Wenqing, Cui Zhicheng, Liu Jianguo *et al.*. High sensitive differential optical absorption spectroscopy (DOAS) for air quality monitoring [J]. *Optical Technique*, 2005, **31**(2): 288~291
刘文清, 崔志成, 刘建国 等. 空气之间监测的高灵敏差分吸收光谱学技术[J]. *光学技术*, 2005, **31**(2): 288~291
- 4 Li Ang, Xie Pinhua, Liu Wenqing *et al.*. Monitoring of total emission volume from pollution sources based on passive differential optical absorption spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(9): 1537~1542
李 昂, 谢品华, 刘文清 等. 被动差分光学吸收光谱法监测污染源排放总量研究[J]. *光学学报*, 2007, **27**(9): 1537~1542
- 5 Wang Tiedong, Liu Wenqing, Zhang Yujun *et al.*. Research of on-road vehicle emissions remote sensing system[J]. *Journal of Atmospheric and Environmental Optics*, 2007, **2**(3): 198~202
王铁栋, 刘文清, 张玉钧 等. 机动车尾气遥测技术和应用研究[J]. *大气与环境光学学报*, 2007, **2**(3): 198~202
- 6 M. Dorf, H. Bösch, A. Butz *et al.*. Balloon-borne stratospheric BrO measurements: comparison with Envisat/SCIAMACHY BrO limb profiles [J]. *Atoms. Chem. Phys.*, 2006, **6**: 2483~2501
- 7 T. Warneke, R. de Beek, M. Buchwitz *et al.*. Shipborne solar absorption measurements of CO₂, CH₄, N₂O and CO and comparison with sciamachy WFM-DOAS retrievals [J]. *Atoms. Chem. Phys.*, 2005, **5**: 2029~2034
- 8 P. Wang, A. Richter, M. Bruns *et al.*. Measurement of tropospheric NO₂ with an airborne multi-axis DOAS instrument [J]. *Atoms. Chem. Phys.*, 2005, **5**: 337~343
- 9 Leue, C., Wenig M., Wagner, T. *et al.*. Quantitative analysis of NOx emission from GOME satellite image sequences [J]. *Geophys. Res.*, 2001, **106**: 5495~5505
- 10 S. Kuolla, K. Teinilä, K. Saarnio *et al.*. Using a moving measurement platform for determining the chemical composition of atmospheric aerosols between moscow and vladivostok [J]. *Atoms. Chem. Phys.*, 2007, **7**: 4793~4805
- 11 M. Zavala, S. C. Herndon, R. S. Slott *et al.*. Characterization of on-road vehicle emissions in the mexico city metropolitan area using a mobile laboratory in chase and fleet average measurement modes during the MCMA-2003 field campaign[J]. *Atoms. Chem. Phys.*, 2006, **6**: 5129~5142
- 12 Qi Jin, Zhang Peng, Zhang Wenjian *et al.*. Sensitivity experiment of DOAS retrieval of nitrogen dioxide based on SCIATRAN mode[J]. *Acta Meteorologica Sinica*, 2008, **66**(3): 396~404
齐 瑾, 张 鹏, 张文建 等. 基于 SCIATRAN 模型的二氧化氮 DOAS 反演敏感性试验[J]. *气象学报*, 2008, **66**(3): 396~404
- 13 Wang Huinan. Principle and Application of GPS Navigation[M]. Beijing: Science Press, 2003
王惠南. GPS 导航原理与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2003
- 14 Tu Xianku, Li Chuazhi, Li Fazong. The vehicle synthesis emission factor of urban road in ningbo urban area[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2008, **21**(2): 95~98
涂先库, 李传志, 李发宗. 宁波市区道路机动车综合排放因子[J]. *环境科学研究*, 2008, **21**(2): 95~98
- 15 JTG B03-2006 Specification for Environment Impact Assessment of Highways[S].
JTG B03-2006 公路建设项目环境影响评价规范[S].