北京限行期间大气污染物的差分 光学吸收光谱监测与分析*

朱燕舞,刘文清,谢品华,窦科,司福祺,李素文,张英华,秦敏

(a. 中国科学院环境光学与技术重点实验室; b. 中国科学院合肥物质科学研究院, 合肥 230031)

摘 要:利用差分光学吸收光谱技术于2007年8月对北京市朝阳区大气污染物进行了实时监测, 对大气中重要常规污染物 NO₂、SO₂和 O₃的日变化特征、与天气条件之间的关系和各污染源进行 了分析和探讨.通过分析污染物在"好运北京"奥运限车期间(8月17~20日)与限车前后(8月16、 21日)的浓度变化,对机动车限行效果进行了讨论.结果表明,监测点 NO₂ 主要来源于汽车尾气, 以凌晨和上午时段污染最重,并对 O₃的来源有着一定的贡献;SO₂ 主要来源于西南方向的污染 源,较强风速时北风有利于其浓度的降低;结果还显示机动车限行可有效降低 NO₂、SO₂ 浓度,分 别达到 28.34%和 25.87%;但是因导致 O₃ 被消耗量降低,致使 O₃ 浓度上升.

关键词:机动车限行;差分光学吸收光谱;污染物监测

中图分类号:O433.1 文献标识码:A

文章编号:1004-4213(2009)08-2040-6

0 引言

为了改善、提高环境质量,北京市近10年来采取 了一系列控制大气污染措施,具体涉及治理燃煤、机动 车、扬尘和工业污染等方面,这些措施均取得了明显的 成效.但是大气环境问题仍是我国目前最关注的问题 之一,其中机动车尾气排放是北京市主要污染来源之 一^[1-3]. 为迎接 2008 年北京绿色奥运,进一步确保 2008 年"好运北京"奥运赛事期间空气质量达标,北京市在 2007年8月17~20日(每天6时至24时)实施了为期 四天的"好运北京"奥运期间机动车单双牌照限行的环 境测试保障方案,届时每天将停驶机动车130万辆左 右.为此中科院组织了"北京地区大气环境监测行动计 划",以测试这期间的空气质量,收集消减机动车行使 对改善空气质量的测试数据,为奥运会期间的空气质 量保障提供经验. 差分吸收光谱(Differential Optical Absorption Spectroscopy, DOAS)系统参加了此次行动 计划.本文介绍了利用 DOAS 技术于 8 月 12~23 日期 间对大气污染物二氧化硫(SO₂)、二氧化氮(NO₂)以及 光化学烟雾的重要产物臭氧(O₃)进行了连续监测,阐 述了污染物日变化特征,分析和探讨了各污染源;并就 机动车限行前后污染物浓度的变化进行了相应的分析 和讨论.

Tel:0551-5593348 收稿日期:2008-06-02 Email:zhuyw@aiofm.ac.cn 修回日期:2008-07-10

1 实验仪器和测量地点

实验采用的 DOAS 系统主要包括高压氙灯光 源,Casegrain型发射接收一体望远镜,角反射器,光 谱仪(光栅 600 g•mm⁻¹;闪耀波长 300 nm;分辨率 0.21 nm)以及探测器(工作温度-20℃). DOAS 技术 利用光线在大气中传输时,各种气体分子在紫外和 可见波段的特征吸收光谱来反演其在大气中浓度的 一种方法[4-7].于 2007 年 8 月 13~24 日对北京大气 污染物 SO₂、NO₂、O₃、HONO 和 HCHO 进行了连 续监测.测量地点位于北京市朝阳区德胜门外祁家 豁子附近,在昌平路健德桥路段,处于北京市正北的 三环路与四环路之间(见图 1). DOAS 系统安装在 中国科学院地质和地球物理研究所的9楼,角反射 器放置于距离 470 m(总光程为 940 m)的中科院大 气所气象塔上,距离地面 16 m. 另外在测量地点附 近还安装了气象参量仪,对风向、风速等参量进行了 测量.DOAS系统测量光程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



图 1 测重地点 Fig.1 Site of experiment

^{*}国家自然科学基金(406750721)、国家高技术研究发展计 划(2006AA06A301、2007AA12Z109)和中国科学院知识 创新工程重大项目(kzcx1-yw-06-01)资助

城西路,距 DOAS 系统东边约 400 m 是北辰西路, 其他方向主要是居民区.测量区域无大型工业污染 源,主要污染来源于交通及附近居民和建筑工地.

2 结果和讨论

2.1 污染物浓度变化特征

图 2 显示了基于 DOAS 系统监测得到的 2007 年8月12~23日SO₂、NO₂、O₃、HCHO和HONO 浓度变化时间系列.从图中可以看出,SO2 没有明显 的日变化趋势,其主要来源于燃煤的工业或居民排 放,测量期间的平均浓度为 26.3 µg/m³,8 月 16 日 出现最高日均值 47.6 µg/m³,8 月 21 日 22:30 出现 最高浓度 92.1 µg/m³,瞬间高值的出现表明测量点 附近有排放源.O³呈现出典型城市区域日变化特 征,白天浓度高,夜间浓度低,这是由于 O³ 主要来 源于光化学反应,峰值通常出现在午后,凌晨浓度降 至最低值, O^3 最大浓度出现在8月15日13:52,约为 277.9 μg/m³. 测量地点的 NO² 主要来源于机动车排 放,表现出明显的每日变化,白天由于光解,浓度较 低;夜间浓度经积累,出现峰值,平均浓度为 50.3 µg/ m³. 同时对 HCHO 和 HONO 也进行了监测, HONO 和 NO[°] 有着相似的变化趋势,测量期间 HCHO 和 HONO 的平均浓度分别为 13.9 µg/m3 和 2.5 µg/m3 (后续将对 HONO 浓度变化进行详细分析).



图 2 DOAS系统监测痕量气体浓度时间系列

Fig. 2 Time series of the trace gas measured by DOAS system

图 3 给出了监测期间的风速、风向、相对湿度、 温度以及气压等气象状况. 8 月 12 日天气晴朗,能 见度高,空气对流强,污染物易于扩散;加上 12 日夜 间下雨,污染物进一步经湿沉降去除,因此 12 日~ 13 日污染物浓度出现低值; 8 月 16 日~21 日呈现 静稳天气,多为早上雾霭,中午转晴能见度提高,午 后风速增加,东南风向,扩散条件不利; 23 日风力加 强,污染物浓度显著下降.监测期间利于污染物扩散 和不利于扩散的天气交替出现,从而导致污染物浓 度呈锯齿周期变化. 结合污染物整体浓度和天气状 况发现,天气条件对空气质量的影响非常显著.





2.2 污染物分析

2007 年 8 月 17~20 日北京市实施了奥运期间机 动车控制预演方案,6:00~24:00 之间实行机动车单 双号行驶.由于监测期间 8 月 16 日~21 日呈现静稳 天气,多为早上雾霭,中午转晴,午后有风,东南风向, 扩散条件不利,整体气象条件较为一致.因此,采用限 车日 17~20 日(以下简称"限车期间")的污染物浓度 均值与限车前后两天 16 日、21 日(以下简称"限车前 后")的污染物浓度均值进行比较,从而直观评价消减 机动车行使对污染物浓度的影响,并对限车效果进行 评估.同时对重要大气污染物 NO₂、SO₂ 和 O₃ 的日变 化特征和污染源进行了分析和探讨.

2.2.1 NO2 浓度趋势分析

图 4 显示出 8 月 16~21 日 NO₂ 日均值变化趋势,测量期间 NO₂ 浓度一直低于国家二级标准所规定的 NO₂ 日平均 0.12 mg/m³(58 ppb).图中明显可见限行期间 NO₂ 浓度的下降.与限车前后比较下降达到 28.34%.图 5 显示了 NO₂ 限车前后与限车期间日变化时间序列对照图,NO₂ 白天光解,浓度较低.由图可见限车前后在 12:30 左右达到最低值;夜间 NO₂ 的光解作用消失,经过夜间的累积,每日凌晨 00:30 左右达到最大值;由于早晨交通高峰,在 6:00~9:00 左右 NO₂ 再次出现峰值^[8];在 18:00前后因傍晚的交通量增加 NO₂ 浓度明显较高, 气象原因扩散条件不利 16 日 NO₂ 浓度明显较高,





图 5 NO₂ 日变化曲线对照

Fig. 5 Daily time series of certain day NO₂ concentration 16 日 6:00 到 24:00 均值达到 68.6 µg/m³ (36.1 ppb). 在限车的第一天 17 日, NO2 的浓度时 间序列中没有出现早晨 6:00 左右的交通峰值,致使 17 日 6:00 到 24:00 均值下降为 51.3 μg/m³ (27.2 ppb),相当于限车第一天,NO2浓度下降了 25%.限车期间在 6:00 到 24:00 对机动车实行单 双号限行,凌晨的峰值相比限车前后在 00:30 左右 出现延时到2:00 左右,并且峰值浓度明显降低(如 17、18日)或者消失(如19、20日);最大峰值基本出 现在早晨8:00 左右;均在午后14:00 左右因光解达 到一日中最低值.其中 20 日在 10:22 出现峰值是由 于20日是周一上班交通量增加而且天气阴有雾, NO₂的浓度一直累积在 10:22 出现峰值,但是其整 体浓度较 16、21 日还是明显下降的. 与限车前后相 比,18:00 左右 NO2 的峰值浓度同样也出现了显著 的降低.比较限车期间的其余时间 NO2 浓度均呈现 出明显的降低趋势.由此可见,机动车限行对 NO2 的浓度降低有着直接的影响.

图 6 进一步显示了限车期间和限车前后交通量 和 NO₂ 浓度的日均值变化趋势对照.图 6(a)显示了 交通量变化趋势对照图(数据由健翔桥站点提供,处 于监测点正北位置,与监测点同在八达岭高速光路 沿线,距离约为1 km 左右,测量的交通量主要来自



图 6 限车期间和限车前后 NO₂ 和车流量平均日均值变化比较 Fig. 6 Average diurnal patterns NO₂ and Traffic volume between traffic ban and no traffic ban

八达岭高速和昌平路交通),由图可见限车前后日均 值变化趋势中存在多个交通峰值,限车期间在 7:00 出现交通峰值,由于6时至24时实施了机动 车限行,所以交通量一直下降,在20:00 交通开始增 加,23:00达到另一个交通峰值,图中明显可见限车 期间交通量的降低.图 6(b)显示了限车期间和限车 前后 NO2 浓度日均值变化趋势,与限车前后相比, 限车期间 NO2 浓度峰值存在延时现象,限车期间与 非限车期间均在 01:00 出现最大浓度峰值,但是对 于限车前后清晨 6:00 出现峰值 87.6 μg/m³,晚间 19:00 出现另一个交通高峰 73.3 μg/m³, 而限车期 间清晨 8:00 出现峰值 65.4 $\mu g/m^3$;晚间 21:00 才出现另一个交通高峰 55.3 μg/m³,延时现 象的出现主要原因是限车导致交通量峰值时间的延 时.结合图 6(a)、(b)中 17~20 日日均值可见限车期 间 7:00 达到早晨交通峰值,含有 NO2 的气团到达 DOAS 测量点之前需要一段时间的传输和扩散,其峰 值出现的时间与交通量高峰相比要迟,在8:00 出现 了 NO₂ 的浓度峰值;白天排放的 NO₂ 因光解浓度一 直降低;晚间 20:00 交通增加,排放的 NO2 因光解作 用消失不断积累在 21:00 出现次峰值;接着交通在 23:00 达到交通高峰, 而 NO2 浓度在 01:00 点达到一 日中的另一个峰值,这与传输时间的消耗较为吻合.

根据以上分析并结合监测点环境表明监测点 NO₂的主要排放源来自八达岭高速公路和附近交 通的汽车尾气.监测结果显示出限车对于大气 NO₂ 浓度的降低有着直接贡献.

2.2.2 SO2 浓度趋势分析

大气中的 SO₂ 主要是人类活动产生的,大部分来 自煤和石油的燃烧以及石油炼制等^[9].监测期间为北 京非采暖期,SO₂ 整体浓度较低.SO₂ 日均值变化趋势 如图 7,图中显示出限车期间 17~19 日 SO₂ 浓度显著 下降,但是 20 日浓度突然增加.限车期间与限车前后 比较下降达到 25.87%.测量期间 SO₂ 浓度低于国家 二级标准中 SO₂ 日平均0.15 mg/m³ (53 ppb).



2043

为了分析某些时刻 SO₂ 浓度的骤增,而且考虑 原数据点较多,因此对 SO₂ 和风速的小时均值变化 趋势进行了综合分析(如图 8).图中显示每日夜间



图 8 SO2 浓度和风速小时均值序列

Fig. 8 Hourly means value of SO₂ and wind speed 和清晨平均风速为1 m/s 左右;午后风速迅速增加, 最大平均风速可达4 m/s (瞬时风速达到7 m/s 以 上). SO₂ 在 5:00、17:00 和 23:00 前后各有一个浓 度峰值,对应风速一般在1 m/s 左右;基本是白天浓 度低,夜间浓度高,这与大气混合层变化特点相符; 其次峰值浓度与交通高峰也较吻合表明 SO₂ 部分 来自于交通排放;通常风速低时 SO₂ 浓度较高,风 速高时 SO₂ 浓度较低,表 1 列举了部分情况下 SO₂

表 1 SO₂ 浓度、风速和风向分析

SO_2 /	时间/	风速/	回向
$(\mu g \cdot m^{-3})$	(Year Day)	$(m \cdot s^{-1})$)/([1]
69.64	8/16 05:00	1.19	东北风
57.32	8/16 23:00	1.31	东南风
40.92	8/18 23:00	2.4	南风
37.19	8/20 00:00	2.29	南风
79.88	8/20 17:00	3.05	西南风
2.74	8/21 12:00	3.86	东北风
45.5	8/21 18:00	3.48	东南风
75.27	8/21 22:00	1.37	东南风

浓度与风速和风向之间的关系,可见含有 SO₂ 的气 团到达监测点时在大气中混合度通常较高.监测期 间出现了风速较强(大于 3 m/s)时 SO₂ 浓度反而很 高的情况,结合风向发现风速较高 SO₂ 浓度也较高 时风向为西南风和东南风,东北风且风速较强时 SO₂ 浓度较低(见表 1 阴影部分,显示了风速较高 时,风向对 SO₂ 浓度的直接影响).这是由于北京地 形影响所致,北京仅南面为平原,其余三面环山,而 且在北京西部、南部等拥有较多工业排放的 SO₂ 污 染源,因此在风速较高时北风利于污染物的输送,其 余风向不利于污染物的扩散和输送,从而表明在污 染源变化不大的情况下,风速和风向对 SO₂ 在大气 中的扩散和传输等起着主导作用,结果与文献^[10]报 道一致.研究结果表明监测点 SO₂ 主要来源于西南 方向的污染源,结合限车期间 SO₂ 浓度的降低以及

峰值与交通峰值的一致表明交通对其来源有着的一 定的贡献.



Fig. 9 Rose plots of wind direction with wind speed 2.2.3 O3 浓度分析

O3 主要形成于光化学反应,15 日光强较大且 能见度好,O₃浓度突增(由图2可见);16日早晨一 场小雨之后光强较弱,对各种 O3 前体物起到湿沉 降作用使得 16 日 O₃ 浓度骤减. 17~18 日机动车限 行,主要交通污染物 NO 的释放量降低,对 O₃ 的消 耗量减少^[11-12],导致17~18日O₃浓度较16日大幅 增加;随着限车的进一步实施,O3 重要前体物 NO2、 CO等也接着进一步降低,致使 O₃ 浓度在 19~20 日较前两日有所下降(如图 10(a),阴影部分为限车 期间),可见若较早的对机动车进行限行,可望显著 降低大气中 O3 浓度.图 10(b)显示了 O3 限车期间 与限车前后小时均值趋势对比示意图,与限车前后 小时均值相比 O₃ 峰形由"平缓形"变为"锐利形"且 常常夜间仍有较高浓度的 O₃ 存在(如图 10(b)圈中 所示),这是由于限车期间的交通高峰时段变得相对 短暂,从而也降低了生成 O3 的时段使得 O3 峰值出 现的时间变短,峰形表现的更加尖锐;同时由于限车 降低了夜间 NO 浓度,导致夜间 O3 被消耗量降低, 所以夜间 O3 浓度增加. 总体上, O3 浓度在限行期间 (17~20日)呈现降低趋势且峰值有所延缓,其中8 月 17 日和 18 日分别超过国家二级标准(200 µg/ m³)3h和4h;与非限车期间相比O₃浓度增加了

46.15%.结果表明气象条件对 O₃浓度的影响较大.

NO₂ 光解最终可导致 O₃ 的生成,对测量期间 二者之间的相关性进行了分析,图 11 显示出二者之



图 10 O₃小时均值变化和限车期间和限车前后 O₃日均值 变化趋势

Fig. 10 Hourly mean value of O_3 and average diurnal patterns of O_3

间的相关系数为一0.57,显示 NO₂ 对大气中 O₃ 含量的贡献,同时也说明测量点还存在其它 O₃ 前提物,如 CO、NO 等,这方面的研究探讨还有待进一步 深入.



Fig. 11 Correlation analysis between NO₂ and O₃

3 结论

通过近 12 天的连续监测及对监测结果的分析, 可以得出以下结论:

1)由天气状况周期变化表现出的污染物浓度的 降低与上升,体现天气条件对于污染物的扩散、沉降 具有重要作用,对空气质量有着极大的影响.通过分 析 NO₂ 在限车期间和限车前后浓度时间序列中表 现出的峰值差异以及与交通流量的关系,表明监测 区域内 NO₂ 主要来自汽车尾气的排放,以凌晨和上 午时段污染最重.另外通过相关性分析可知,其对大 气中 O₃ 的含量有着一定的贡献,同时说明大气中 还存在其它重要的 O₃ 前体物.

2)监测期间为北京非采暖期,SO2 整体浓度较低.受北京地形影响并结合风速、风向,表明监测点 SO2 主要来源于西南方向的污染排放源,风速较强 时北风最有利于其扩散和输送.

3)监测期间 SO₂、NO₂ 浓度均达到国家二级标 准.限车期间(17~20日)与限车前后(16、21日)污 染物日均值浓度比较结果如表 2(以 0:00 ~ 24:00 计算日均值),其中 SO₂、NO₂ 浓度下降明显,表明 限车对于污染物的抑制和改善空气质量有一定的作 用.限车期间 O₃ 浓度峰值上升,但峰值持续时间变 短;夜间 O₃ 浓度上升,容易形成连续 O₃ 超标日.限 车使得 NO 浓度降低,进而导致 O₃ 局地被消耗量 减少,可能也是造成大气 O₃ 上升的诱因.

表 2 污染气体限车前后(16、21 日平均)与限车期间 (17~20 日)浓度比较

监测种类/	限车前后	限车期间	下降百分比/%
$(\mu g \cdot m^{-3})$	均值	均值	
$NO_2/$	65.24	46.75	28.34
SO_2	38.77	28.74	25.87
O_3	139.2	203.44	-46.15

注:O3 为最大小时均值

4)对机动车行使进行控制不仅有效的降低了大 气中的 NO₂、SO₂ 浓度;虽然短期内可能造成 O₃ 浓 度的上升,但是通过其它交通污染物浓度的逐步下 降,对地面大气 O₃ 最大浓度也有抑制作用(表现在 限车的后期).因此对交通排放的污染物进行长期监 测和控制,可进一步改善并提高北京空气质量.

参考文献

 LIN Yi-hui, XIE Pin-hua, QIN Min, et al. Monitoring and analysis of SO₂, NO₂ and O₃ in winter of Beijing [J]. Journal of Atmospheric and Environmental Optics, 2007, 2(1): 55-59.

林艺辉,谢品华,秦敏,等.北京冬季大气 SO₂、NO₂与 O₃ 的 监测与分析[J].大气与环境光学,2007,**2**(1):55-59.

- [2] MA Yi-lin, ZHANG Yuan-hang. 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.
- [3] LIANG Yan. Urban motor vehicles pollution and solution [J]. Urban Public Transport, 2007, 11:33-35.
 梁燕.城市机动车污染及对策[J].城市公共交通, 2007, 11: 33-35.

- [4] PLATT U, PERNER D. Simultaneous measurements of atmospheric CH₂O, O₃ and NO₂ by differential optical absorption [J]. Geophys Res, 1979, 84(10): 6329-6335.
- [5] 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.
- [6] XIE Pin-hua, LIU Wen-qing, ZHENG zhao-hui, 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 SO₂ 监测中的应用[J]. 光子学报, 2000, **29**(3): 271-276.

[7] QI Feng, LIU Wen-qing, ZHANG Yu-jun, et al. Error analysis and improvement method of concentration measurement of trace gas in the atmosphere by differential optical absorption spectroscopy[J]. Acta Photonica Sinica, 2003, 32(10):1234-1238.

齐锋,刘文清,张玉钧,等. 差分吸收光谱法测量大气痕量气体 浓度误差分析及改善方法[J]. 光子学报,2003,**32**(10):1234-1238.

- [8] QIN Min, XIE Pin-hua, LIU Wen-qing, et al. Observation of atmospheric nitrous acid with DOAS in Beijing, China [J]. Journal of Environmental Sciences, 2006, 18(1):69-75.
- [9] DUAN Yu-xiao, XU Xiao-feng. Analysis for SO₂ pollutioncharacteristic and weather condition in Beijing area[J]. Science and Technology for Weather, 2001 (4):11-22
 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.
- [10] SUN Yang, WANG Yue-si, LIU Guang-ren, et al. Analysis for vertical profile of atmospheric SO₂ during air seriously polluted days in Beijing[J]. Environmental Science, 2006, 27: 408-414
 孙扬,王跃思,刘广仁,等.北京地区一次大气环境持续严重 污染过程中 SO₂ 的垂直分布分析 [J].环境科学, 2006, 27: 408-414.
- [11] WANG Ming-xing. Air chemistry [M]. Beijing: China Meteorological Press, 1999; 52-62.
 王明星,大气化学[M].北京:气象出版社,1999: 52-62
- [12] DAI Shu-gui. Environmental chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 2002: 27-29.
 戴树桂.环境化学[M].北京:高等教育出版社,2002: 27-29.

Monitoring and Analysis of Atmospheric Pollutants in Traffic Ban Period of Beijing with DOAS

ZHU Yan-wu,LIU Wen-qing,XIE Pin-hua,DOU-ke,SI Fu-qi, LI Su-wen, ZHANG Yin-hua,QIN Min

(a. Key Lab of Environmental Optics and Technology of Chinese Academy of Sciences;b. 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 atmospheric pollutants were carried out continuously in August. 2007 at Chaoyang District, Beijing. Diurnal variation characteristics of pollutants and sources are analyzed. And relations between pollutants and meteorological conditions are discussed. Moreover, the concentrations of NO₂, SO₂ and O₃ in the period of "Good Luck Beijing" Olympic test games (traffic ban August 17-20 and no traffic ban August 16, 21) are given emphasis to analyze. Results indicate that automobile exhaust is the main source of NO₂, and the concentration of NO₂ is high in the a. m. and wee hours. It can also be found that NO₂ contributes part to the O₃ formation. SO₂ came mainly comes from the southwest and the concentration of SO₂ decreased with the north wind. Traffic ban reduces the levels of NO₂, SO₂ of 28.34% and 25.87%, respectively, but the levels of O₃ increase.

Key words: Traffic ban; Differential optical absorption spectroscopy(DOAS); Monitoring of pollutants



ZHU Yan-wu is a doctor, and her research interests focus on optical methods for atmospheric pollution monitoring.