

М. Груттер, Е. Флорес, Р. Басалдуд, Л.Ж. Руис-Суарес

Исследование газовых примесей в атмосфере Мехико с помощью трассового Фурье-спектрометра

Центр наук об атмосфере, Национальный университет Мексики, г. Мехико

Поступила в редакцию 22.01.2003 г.

Трассовый Фурье-спектрометр инфракрасного диапазона использовался для обнаружения и мониторинга концентраций основных газов, загрязняющих атмосферу, в центре Мехико. Модулированный пучок инфракрасного излучения со спектральным разрешением $0,5 \text{ см}^{-1}$ передавался и регистрировался парой телескопов Кассегрена, проходя горизонтально в атмосфере расстояние 426 м. Концентрации восстанавливались на основе анализа спектра с использованием обычного метода наименьших квадратов при сравнении зарегистрированного спектра (при его наличии) и синтетического спектра в качестве эталонного. Представлены результаты измерений, полученные в феврале 2002 г. Впервые приводятся распределения концентрации ацетилена, этилена, этана, пропана и метана для исследуемого региона с высоким временным разрешением. Наряду с результатами измерений приведены метеорологические данные, на основе которых построена роза ветров и определены возможные общие источники этих соединений.

Введение

Центральная часть Мехико, как и многие другие крупные города, страдает от плохого качества воздуха, обусловленного, в основном, многочисленными выбросами летучих органических соединений (ЛОС) и оксидов азота (NO_x) в атмосферу [1–3]. Проведенная в 1998 г. инвентаризация локальных выбросов [4] выявила, что только вклад автотранспорта в эти две группы загрязняющих веществ равняется соответственно 187 773 и 165 838 т/год. Эти величины составляют 80% всех NO_x и 40% всех углеводородов, выбрасываемых в воздушный бассейн Мехико. Для разработки более эффективных стратегий контроля состояния воздушного бассейна важно иметь конкретную информацию о выбросах отдельных ЛОС [5]. Для выработки мер, ведущих к эффективному снижению объема выбросов, необходимо также знать способности к формированию озона сотен различных антропогенных ЛОС и, кроме того, характеристики отдельных источников загрязнения [6].

Трассовая Фурье-спектроскопия является надежным, быстрым и точным методом, который широко используется в последнее время для измерений атмосферных газов [7–9] и принимается на вооружение различными природоохранными организациями в качестве средства мониторинга [10–12]. Методика измерения с использованием трассового Фурье-спектрометра позволяет проводить удаленное зондирование, при котором пучок инфракрасного излучения передается на расстояние порядка нескольких сотен метров в атмосфере, а затем данные о поглощении излучения отдельными газами используются для спектроскопического мониторинга их содержания. Наряду с другими приложениями данная методика может быть успешно применена для измерения летучих органических веществ в выхлопах автотранспорта [13–15], оценки потоков выбросов в различных природных средах [16–19], изучения горения биомассы [20] и анализа смоговых ситуаций в городах [21].

В данной статье приводятся результаты использования трассового Фурье-спектрометра в центре Мехико и полученные серии измерений различных углеводородов. Обсуждается суточная динамика таких важных предшественников озона, как ацетилен и этилен, а также поведение насыщенных соединений (метан, этан и пропан) в связи с присутствием их возможных источников в исследуемом районе. Измерения проводились в центре Мехико, недалеко от станции «Мерсед», одной из 32 станций локальной сети атмосферного мониторинга, расположенной на $19^\circ 24' 27''$ с.ш., $99^\circ 7' 15''$ з.д., ~2240 м над уровнем моря. Результаты, представленные в данной статье, были получены на основе измерений, проведенных в феврале 2002 г., который соответствовал сухому сезону и отличался низкой температурой и частыми температурными инверсиями.

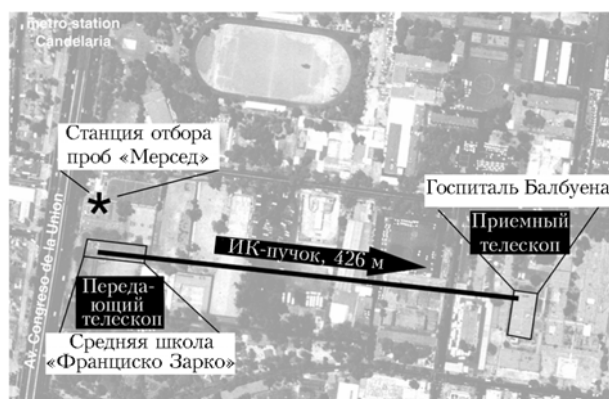


Рис. 1. Аэрофотография пункта наблюдения с указанием траектории прохождения инфракрасного излучения (линия) и станции отбора проб (звездочка)

На аэрофотографии, показанной на рис. 1, можно видеть пучок зондирующего излучения (линия), идущий с

крыши школы по направлению к госпиталю. Пучок инфракрасного излучения распространялся горизонтально на высоте примерно 20 м над поверхностью; длина оптического пути составляла 426 м. Вблизи пункта наблюдения, характеризующегося интенсивным движением транспорта, расположено несколько улиц, парковок, а также парковых зон. Кроме того, в непосредственной близости от него находится несколько магазинов и предприятий общественного питания. На расстоянии 1 км на северо-восток расположена важная автобусная станция и в 3 км на восток – аэропорт.

Эксперимент

Схема установки для атмосферного измерения концентраций газов показана на рис. 2. Установка состоит из инфракрасного Фурье-спектрометра (Nicolet®, максимальное разрешение без аподизации $0,125 \text{ см}^{-1}$) и ZnSe светоделительной пластины для работы в спектральном диапазоне $600\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$. Модулированный пучок посылается через атмосферу с помощью оптической передаточной системы и телескопа Кассегрена. Все зеркала в системе сделаны из полированного алюминия с покрытием из диоксида кремния, полевое зеркало телескопа имеет диаметр 30 см. В точке регистрации излучение собирается идентичным телескопом и фокусируется в ртутно-кадмиево-теллуридный (КРТ) детектор с охлаждением жидким азотом. Вся система была изготовлена компанией Industrial Monitor and Control Corp. (IMACC, Austin TX); бистатическая схема экспериментальной установки была выбрана потому, что в этом случае отсутствует мешающий эффект влияния фона на сигнал, однако требуется соединить спектрометр и детектор при помощи кабеля.

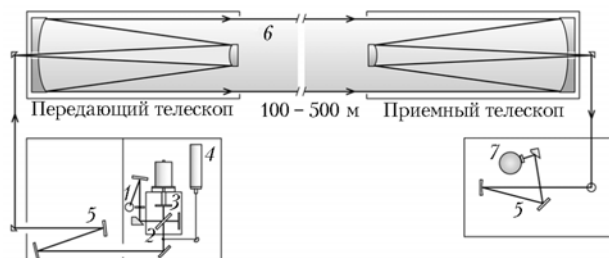


Рис. 2. Оптическая схема трассового Фурье-спектрометра: 1 – источник инфракрасного излучения; 2 – светоделительная пластинка; 3 – интерферометр Майкельсона; 4 – He-Ne-лазер; 5 – передаточная оптика; 6 – модулированный пучок ИК-излучения; 7 – детектор

Для получения одного спектра пропускания, сохраняемого на диске компьютера каждые 5 мин, собиралось 179 интерферограмм. Соответствующий спектр поглощения получался с помощью искусственно созданного фона, а концентрации газовых примесей находились при помощи классического метода наименьших квадратов в режиме, близком к режиму реального времени. Для анализа использовались как расчетный, так и экспериментальный спектры в зависимости от их наличия и надежности. Синтетический спектр генерировался с помощью программы E-Trans (разработчик Ontar Corp. North Andover, MA) и параметров молекул из базы данных HITRAN [22]. Все измерения в данной работе были выполнены со спектральным разрешением $0,5 \text{ см}^{-1}$ при длине

оптического пути 426 м. Это расстояние определялось по карте (с разрешением 0,5 м), приведенной на рис. 1.

Результаты и их обсуждение

Кроме загрязняющих газов с установленным предельно допустимым содержанием, таких как угарный газ, оксиды азота и озон, мониторинг которых ведется в Мехико в плановом порядке с целью оценки уровня загрязнения воздуха, трассовый Фурье-спектрометр использовался для получения суточной динамики других атмосферных примесей. В качестве примера на рис. 3 приведены серии измерений нескольких углеводородов.

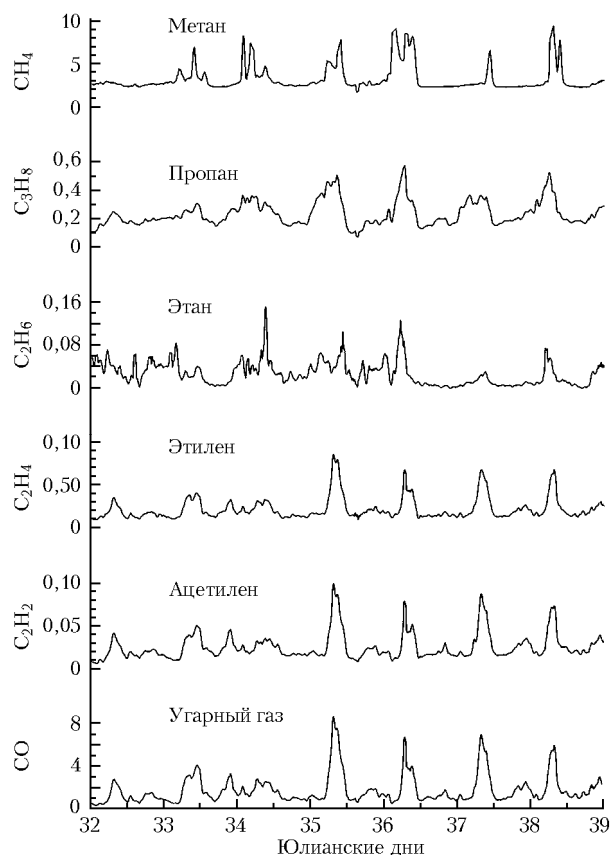


Рис. 3. Серии измерений концентраций (ppm) некоторых углеводородов с помощью трассового Фурье-спектрометра при оптической длине пути, равной 426 м. Кривые представляют собой данные с 15-мин усреднением за период 1–7 февраля 2002 г.

Кривые показывают концентрации, усредненные за 15 мин, и соответствуют неделе 1–7 февраля 2002 г. Для 35-го дня по юлианскому календарю, который пришелся на понедельник, наблюдается заметный рост выбросов угарного газа, ацетилена и этилена вследствие усиления дорожного движения. Максимальные концентрации этих газов наблюдались около 7:30 местного стандартного времени. Известно, что ацетилен является основным продуктом двигателей внутреннего сгорания, и поскольку он обладает значительно большим временем жизни, чем этилен, то может рассматриваться в качестве индикатора интенсивности дорожного движения. Реакционная способность этих углеводородов дана в таблице в

терминах констант скорости реакции, времени жизни и способности формирования озона [23]. Ранее исследование выхлопов автотранспорта в центре Мехико проводилось с использованием методов газовой хроматографии [24, 25].

Константы скорости реакции $k(\text{OH})$, времена жизни τ и способности формирования озона для некоторых углеводородов [23]

Соединение	Формула	$k(\text{OH})^a \cdot 10^{-12}$, см ³ ·молек ⁻¹ ·с ⁻¹	Время жизни ^b $\tau = 1/k(\text{OH})$	Способность формирования озона ^{б,в} , ppb/ч
Этилен	C ₂ H ₄	8,52	6,5 ч	0,206
Пропан	C ₃ H ₈	1,15	2,2 дня	0,033
Ацетилен	C ₂ H ₂	0,815	2,8 дня	0,041
Этан	C ₂ H ₆	0,257	9 дней	0,018
Метан	CH ₄	0,006	1 год	–

^a Константа скорости реакции на основе реакции с OH при 298 К.

^б Полагая концентрацию, усредненную за 12 ч (дневное время), равной $5 \cdot 10^6$ молек/см³.

^в Скорость генерации озона в отсутствие NO_x.

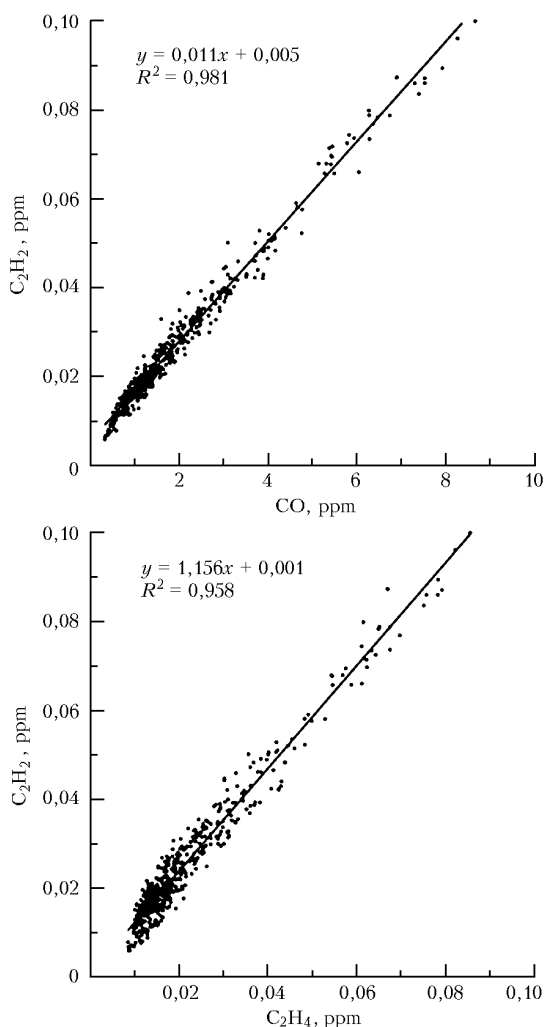


Рис. 4. Корреляция концентраций угарного газа и этилена с ацетиленом

На рис. 4 можно видеть сильную корреляцию между концентрациями C₂H₂ и CO (коэффициент корреляции 0,981). Этот факт находится в соответствии с данными мест-

ной инвентаризации, по результатам которой 98% общего уровня выбросов CO было отнесено на счет автотранспорта, использующего в качестве основного топлива бензин и иногда дизельное топливо [4]. Поскольку этилен имеет значительно более высокую реактивность, он может наблюдаться только относительно недалеко от источника. Из рис. 4 видно, что дисперсия C₂H₄ больше по сравнению с C₂H₂, и это позволяет нам предположить существование альтернативных источников. Тем не менее было показано, что основным источником C₂H₄, так же как и C₂H₂ и CO, является автотранспорт.

Серии измерений этана, пропана и метана, представленные на рис. 3, демонстрируют поведение, более независимое от времени пика автомобильного движения и, очевидно, зависящее от других источников. Сжиженный нефтяной газ – наиболее широко используемое бытовое топливо в Мехико – является основным виновником зарегистрированных высоких концентраций пропана. Фоновая концентрация пропана, составляющая как минимум 100 ppb в исследуемом районе, заметна на рис. 3. Было выявлено, что метан также имеет фоновый уровень около 2,3 ppb, который значительно превышает глобальный средний уровень, равный 1,76 ppb [26]. Кривая динамики CH₄ характеризуется сильными непродолжительными выбросами выше уровня 7 ppb. Судя по динамике этана, она зависит от источников, отличных от автотранспорта, как следует из ее сильной изменчивости в течение 32–35 дней по юлианскому календарю и последующих более спокойных дней, в которые наблюдалась более заметная корреляция с часами максимальной интенсивности дорожного движения.

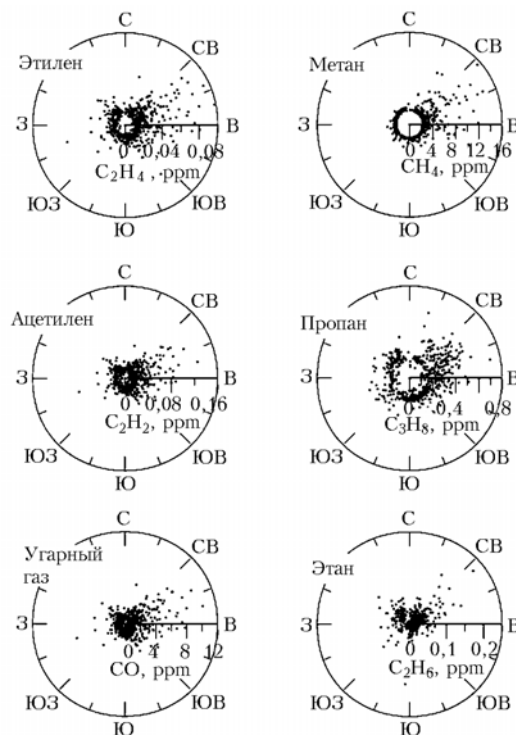


Рис. 5. Розы ветров, содержащие данные о концентрации CO, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈ и CH₄ для недели 1–7 февраля 2002 г.

Розы ветров для исследуемых соединений показаны на рис. 5. Графики воспроизводят значения концентрации для исследуемой недели в виде функции направления ветра. Метеорологические датчики располагались на

пункте отбора проб (см. рис. 1) примерно на той же высоте, что и пучок инфракрасного излучения. Можно видеть очень хорошее согласие для распределений СО и С₂Н₂, подтверждающее, что эти соединения имеют общий источник. Распределения этилена и этана выглядят более разбросанными и включают направления, независимые от направлений для СО и ацетилена. Данные для пропана являются еще более разбросанными во всех направлениях, и из графика можно видеть его ненулевую фоновую концентрацию. Фоновый уровень метана свыше 2 ppb ясно виден на рис. 5, а превышение концентрации над фоновой тяготеет к западному и северо-западному направлениям. Для всех соединений можно наблюдать общее поведение в зависимости от скорости ветра. Высокие значения концентраций наблюдаются при низкой скорости ветра, показывая, таким образом, что высокие уровни концентраций обусловлены локальными источниками.

Выводы

В данной статье описана методика измерения газовых примесей с помощью трассового Фурье-спектрометра. Впервые для центра Мехико приводятся распределения концентраций ацетилена, этилена, этана, пропана и метана с высоким временным разрешением. С целью идентификации основных источников исследуемых примесей оценены корреляции между различными газами и их связь с направлением ветра.

Показано, что концентрация угарного газа коррелирует с ацетиленом и этиленом. Кроме того, розы ветров для СО и ацетилена оказываются весьма похожими, указывая, таким образом, на общий источник этих двух газов. Известно, что выбросы СО обусловлены сжиганием ископаемых топлив. Как ожидается, большие количества этого газа в городском воздухе вызваны точечными источниками, такими как электростанции, протяженными источниками (печи, котельные и пр.), а также автотранспортом. С другой стороны, ацетилен можно рассматривать как индикатор неполного сгорания в бензиновых двигателях. Почти полное совпадение динамики концентраций для угарного газа и ацетилена указывает на то, что в данном пункте наблюдения основным источником угарного газа является автотранспорт. Оказалось, что основным источником этилена также является автотранспорт, хотя слегка более разбросанная роза ветров указывает и на наличие альтернативного источника.

По сравнению с газами, рассмотренными выше, этан демонстрирует независимое распределение концентрации. Это указывает на тот факт, что основные выбросы С₂Н₆ обусловлены источниками, отличными от автотранспорта, например такими, как предприятия общественного питания и механические мастерские, расположенные недалеко от места наблюдения, а также строительством дороги в менее чем 1 км на восток от места наблюдения. Возможно, эти источники ответственны также и за высокий уровень концентрации пропана, хотя его фоновая концентрация свыше 100 ppb обусловлена в основном потреблением бытового газа. Распределение концентрации метана указывает на определенную связь с автотранспортом, но также включает и другие особенности. В исследуемом районе сохраняется относительно высокий фоновый уровень метана – 2,3 ppb, и, возможно, он обусловлен большим количеством органических отходов, вырабатываемых несколькими продовольственными предприятиями, расположенными в этом районе.

Данное исследование было проведено при финансовой поддержке CONACyT (Мексиканского совета по науке и технологиям) в рамках проекта № J33620-T. Мы хотели бы также поблагодарить А. Ретама и Р. Рамосу, сотрудников правительственной сети атмосферного мониторинга, за помощь в проведении эксперимента и за предоставленные метеорологические данные. Снимок, показанный на рис. 1, предоставлен Географическим институтом.

1. H. Mayer, Air pollution in cities, *Atmospheric Environment* **33**, 4029–4037 (1999).
2. G.B. Raga, D. Baumgardner, T. Castro, A. Martinez-Arroyo, and R. Navarro-González, Mexico City air quality: a qualitative review of gas and aerosol measurements (1960–2000), *Atmospheric Environment* **35**, 4041–4058 (2001).
3. M.J. Molina and L.T. Molina, *Air Quality in the Mexico MegaCity: An Integrated Assessment*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (2002).
4. *Inventario de emisiones de la zona metropolitana del valle de México*, Comisión Ambiental Metropolitana, Secretaría de Medio Ambiente del GDF, Secretaría de Ecología del Edo. de México, SEMARNAT ed. México, (1998).
5. A. Russell, J. Milford, M.S. Bergin, S. McBride, L. McNair, Y. Yang, W.R. Stockwell, and B. Croes, Urban ozone control and atmospheric reactivity of organic gases, *Science* **169**, 491–495 (1995).
6. *Rethinking the ozone problem in Urban and Regional Air Pollution*, National Research Council. Committee on Tropospheric Ozone Formation and Measurement ed. National Academy Press, Washington D.C., (1992).
7. R. Beer, Remote sensing by Fourier transform spectrometry, *Monographs on Analytical Chemistry and its Applications*. Vol. 120, p. 153. Wiley-Interscience, Pasadena, California, (1992).
8. M.W. Sigrift, Air Monitoring by Spectroscopic Techniques, *Monographs on Analytical Chemistry and its Applications*. **127**, 531. Wiley-Interscience, Zurich, (1994).
9. T.L. Marshall, C.T. Chaffin, R.M. Hammaker, and W.G. Fateley, An introduction to open-path FT-IR atmospheric monitoring, *Environ. Sci. Technol.* **28**, 224A–231A (1994).
10. EPA, Compendium Method TO-16: Long-path open-path Fourier transform infrared monitoring of atmospheric gases, and Test Method 320, Appendix A to Part 63: Measurement of vapor phase organic and inorganic emissions by extractive Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH, (1997).
11. ASTM, Standard test method for determination of gaseous compounds by extractive direct interface Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy, D6348, American Society for Testing and Materials, PA, USA, (1998).
12. VDI, Remote Sensing: Atmospheric measurements near ground with FTIR spectroscopy, VDI 4211, Verein Deutscher Ingenieure, Düsseldorf, (2000).
13. A. Sedlmaier, K. Schäfer, K.H. Becker, K. Brockmann, J. Heland, R. Kurtenbach, J. Lörzer, and P. Wiesen, Determination of VOCs in traffic exhaust by FTIR absorption spectrometry., presented at SPIE – Environmental sensing and Applications, **3821**, München, (1999).
14. G.M. Russwurm, R.H. Kagann, O.A. Simpson, and W.F. Herget, Long-path FTIR Measurements of Volatile Organic Compounds in an Industrial Setting, *Journal of the Air & Waste Management Association* **41**, 1062–1066 (1991).
15. K.S. Bradley, K.B. Brooks, L.K. Hubbard, P.J. Popp, and D.H. Stedman, Motor Vehicle Fleet Emissions by OP-FTIR, *Environ. Sci. Technol.* **34**(5), 897–899 (2000).
16. R.A. Hashmonay, D.F. Natschke, K. Wagoner, D.B. Harris, E.L. Thompson, and M.G. Yost, Field Evaluation of a Method for Estimating Gaseous Fluxes from Area Sources Using Open-Path Fourier Infrared, *Environ. Sci. Technol.* **35**(11), 2309–2313 (2001).
17. K. Schäfer, S. Emeis, M. Stockhause, A. Sedlmaier, H. Hoffmann, G. Depta, and A. Gronauer, Emission rates of benzene and ammonia area sources determined by spectroscopic remote measurements and inverse dispersion modeling, presented at SPIE – International Symposium on Industrial and Environmental Monitors and Biosensors, **3534**, 212–219. Boston, (1998).

18. *B. Galle, J. Samuelsson, B.H. Svensson, and G. Borjesson*, Measurements of methane emissions from landfills using a time correlation tracer method based on FTIR absorption spectroscopy, *Environ. Sci. Technol.* **35**(1), 21–25 (2001).
19. *K.J. Hargreaves, F.G. Wienhold, L. Klemetsson, J.R.M. Arah, I.J. Beverland, D. Fowler, B. Galle, D.W.T. Griffith, U. Skiba, K.A. Smith, M. Welling, and G.W. Harris*, Measurement of nitrous oxide emission from agricultural land using micrometeorological methods, *Atmospheric Environment* **30**, 1563–1571 (1996).
20. *R.J. Yokelson*, Open-path Fourier transform infrared studies of large-scale laboratory biomass fires, *Journal of Geophysical Research* **101**(D15), 21067–21080 (1996).
21. *E.C. Tuazon, R.A. Graham, A.M. Winer, R.R. Easton, J.N. Pitts, and P.L. Hanst*, A kilometer pathlength Fourier-Transform infrared system for the study of trace pollutants in ambient and synthetic atmospheres, *Atmospheric Environment* **12**, 865–875 (1978).
22. *L.S. Rothman, C.P. Rinsland, A. Goldman, S.T. Massie, D.P. Edwards, J.-M. Flaud, A. Perrin, C. Camy-Peyret, V. Dana, J.-Y. Mandin, J. Schroeder, A. McCann, R.R. Gamache, R.B. Wattson, K. Yoshino, K.V. Chance, K.W. Jucks, L.R. Brown, V. Nemtchinov, and P. Varanasi*, The HITRAN molecular spectroscopic database, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **60**, 665–710 (1998).
23. *C.N. Hewitt*, *Reactive hydrocarbons in the atmosphere*. Academic Press, London, (1999).
24. *V. Mugica, E. Vega, J.L. Arriaga, and M.E. Ruiz*, Determination of motor vehicle profiles for non-methane organic compounds in the Mexico City Metropolitan Area, *Journal Air & Waste Management Association* **48**, 1060 (1998).
25. *E.D. Gamas, L. Diaz, R. Rodriguez, E. Lopez-Salinas, and I. Schifter*, Exhaust emissions from gasoline- and LPG powered vehicles operating at the altitude of Mexico City, *Journal Air & Waste Management Association* **49**, 1179 (1999).
26. *IPCC*, *Atmospheric chemistry and greenhouse gases*, in *Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Workgroup I to the third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, M. Prather, D. Ehhalt, F. Dentener, R. Derwent, E. Dlugokencky, E. Holland, I. Isaksen, J. Katima, V. Kirchhoff, P. Matson, P. Midgley, and M. Wang, eds. (Cambridge University Press, Cambridge, UK and NY, USA, 2001).

M. Grutter, E. Flores, R. Basaldud, L.G. Ruiz-Suárez. **Open-path FTIR spectroscopic studies of trace gases over Mexico City.**

A long open-path Fourier transform infrared (OP-FTIR) spectrometer was used to detect and monitor the concentrations of the main gaseous pollutants near downtown Mexico City. The modulated infrared beam, with a spectral resolution of 0.5 cm^{-1} , was transmitted and collected by a pair of Cassegrain-type telescopes traveling horizontally 426 m across the atmosphere. The concentrations from the spectra were retrieved by a classical least-squares regression using measured, when available, and synthetically generated spectra as references. Results are presented on measurements carried out during February 2002. The concentration profiles of acetylene, ethylene, ethane, propane and methane are reported for the first time in the region with a high temporal resolution. The data are coupled with meteorological information so that rose-wind generation is performed and the possible common sources for these compounds are analyzed and discussed.