

夏季渤海 NO_x 、 O_3 、 SO_2 和 CO 浓度观测特征

盛立芳¹, 高会旺², 张英娟², 庞华基³, 雷恒池⁴ (1. 青岛海洋大学物理海洋研究所, 青岛 266003; 2. 青岛海洋大学环境科学与工程学院, 青岛 266003; 3. 青岛市气象局, 青岛 266003; 4. 中国科学院大气物理研究所, 北京 100029)

摘要: 利用 2000-08 ~ 2000-09 渤海海上观测资料, 初次揭示了渤海污染物浓度的时间变化特点, 分析了光照、天气等因素对 NO_x 、 O_3 、 SO_2 和 CO 气体浓度的影响。 SO_2 浓度比较稳定, 浓度平均值在 $0.006 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 左右。 O_3 浓度变化主要受辐射影响。 在弱天气形势下, CO 和 NO_x 浓度分别在 $2.5 \sim 3.5 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 左右, 台风天气会造成浓度在短时间内的剧烈增长。 文中还简要说明了渤海大气污染与陆地污染的差异, 评价了渤海夏季的空气质量。

关键词: NO_x ; O_3 ; SO_2 ; CO; 海面观测; 渤海; 空气质量

中图分类号: X834 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2002)06-05-0031

Observational Characteristics of the Concentrations of NO_x 、 O_3 、 SO_2 and CO over Bohai Sea in Summer

Sheng Lifang¹, Gao Huiwang², Zhang Yingjuan², Pang Huaji³, Lei Hengchi⁴ (1. Physical Oceanography Institute of Ocean University of Qingdao, Qingdao 266003, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of Qingdao, Qingdao 266003; 3. Meteorology Bureau of Qingdao, Qingdao 266003; 4. Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

Abstract: By using the observational data obtained over the Bohai sea in Aug. ~ Sep., 2000, the variation characteristics of NO_x , O_3 , SO_2 and CO concentrations were firstly shown. The effects of solar radiation and weather conditions on the trace concentrations were analyzed. SO_2 concentration was very stable, its' average value was about $0.006 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$. O_3 concentration was mainly controlled by solar radiation. The concentration of CO and NO_x was around $2.5 \sim 3.5 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ and $0.1 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, respectively, in weak weathers. Typhoon weather may made their concentrations increasing abruptly in a short time. The distinct differences of the pollutant concentrations between land and sea were also revealed, and the air quality over the Bohai sea in summer season was assessed based on the measurements.

Keywords: NO_x ; O_3 ; SO_2 ; CO; offshore observation; Bohai Sea; air quality

近年来渤海的环境不断恶化, 近岸水质严重超标, 赤潮等灾害时有发生。20 年的渤海生态环境参数表明渤海中部海域的硝酸盐、亚硝酸盐和总无机氮浓度持续增加^[1]。通常认为在对海洋的物质输送方面, 河流占很大比重, 但近年来国内外研究表明大气的干湿沉降对某些海区的物质浓度也有重要贡献^[2]。环渤海的省、市、自治区是我国经济发达地区, 通过矿物燃料燃烧的估算表明黄海和渤海沿岸省市 NO_x 和 SO_2 的排放强度最大^[3]。由于大气的输送和扩散等作用, 沿岸地区的排放势必对近乎封闭的渤海海域大气质量造成影响。因此周边陆源的

排放是造成渤海环境恶化的主要因素之一。此外海上交通和渔业所排放的颗粒物、烷烃类化合物、CO、硫酸盐和 NO_x 等, 对大气质量也有着负面影响。然而至今我国在渤海上进行的大气环境观测实验还很少, 对渤海的空气质量情况还缺乏认识。为此, 2000-08 ~ 2000-09 在渤海进行了 NO_x 、 O_3 、 SO_2 、CO 的浓度观测, 旨在揭示海上污染气体的分布和变化特点, 并初步分

基金项目: 国家自然科学基金项目(49806006); 国家重点基础发展规划项目(G1999043812)

作者简介: 盛立芳(1966~), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为中小尺度动力学与海岸大气环境。

收稿日期: 2001-11-19; 修订日期: 2002-03-04

析海陆大气污染特征的差异.

1 观测实验

1.1 实验设计

青岛海洋大学东方红 2 号综合科学考察船于 2000 年 8 月底至 9 月初在渤海进行了大面积走航观测,在整个渤海湾内共设置 60 个观测点.观测项目包括水文、化学、生物、气象、痕量气体和大气气溶胶等.风、温、压、湿和辐射等气象项目的观测在白天 1h 进行一次,夜间 3h 一次. NO_x 、 O_3 、 SO_2 和 CO 浓度的观测是连续进行的,各要素采样间隔为 60s.监测分析仪器安装在距海面 8 m 高的气象室内,采样头安装在船体的最高层,离海面约 10 m.进风口不受障碍物的影响,距离下层的厨房排烟口较远.

1.2 实验仪器

对风、温度和湿度的观测采用的是国家海洋局海洋技术研究所研制的 XZC3-1 型船用气象仪,气压的观测采用长春气象仪器研究所的精密空盒气压表.痕量气体 CO 、 NO_x 、 O_3 和 SO_2 的观测采用美国热环境仪器公司的自动连续观测仪,分别是 48C 痕量 CO 分析仪、8840 化学发光法 NO 、 NO_2 、 NO_x 分析仪、49C 紫外光度法 O_3 分析仪和 43S 脉冲荧光法 SO_2 分析仪.进行海

上观测前对仪器进行标定,并在陆上进行了试验性观测.

2 观测期间的天气状况

观测期间影响渤海的天气系统主要为弱静止锋和台风.08-29 ~ 30 渤海受弱静止锋的影响,天气以多云为主,不时有小雨或小阵雨,风向以东南、偏北为主,风速在 $4.9 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 左右.08-30 T14 时东海海面上的热带气旋发展为台风,台风在北上的过程中逐渐影响到渤海地区.到 08-31 T08 时,台风中心位于 123.8° E , 33.3° N ,中心气压 965hPa.渤海处于台风的外围,在天气图上 1004hPa 等压线横贯渤海中部.受台风的影响,渤海气压迅速下降,风速急剧增加.风速在 1h 内增加了 $9 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,气压下降了 2hPa (图 1),天气阴,有小雨.但是由于台风在北上过程中逐渐转向东北方向,因此它对渤海的影响时间不长.且由于能量的消耗,强度迅速减弱,到 08-31 T23,渤海西部风速迅速下降,气压开始回升.09-01 台风登陆朝鲜半岛后衰减为热带气旋,渤海已经感受不到它的影响.09-01 以后,没有强天气系统影响渤海,渤海天气晴朗,海面风小浪静,轻雾笼罩.

3 结果与分析

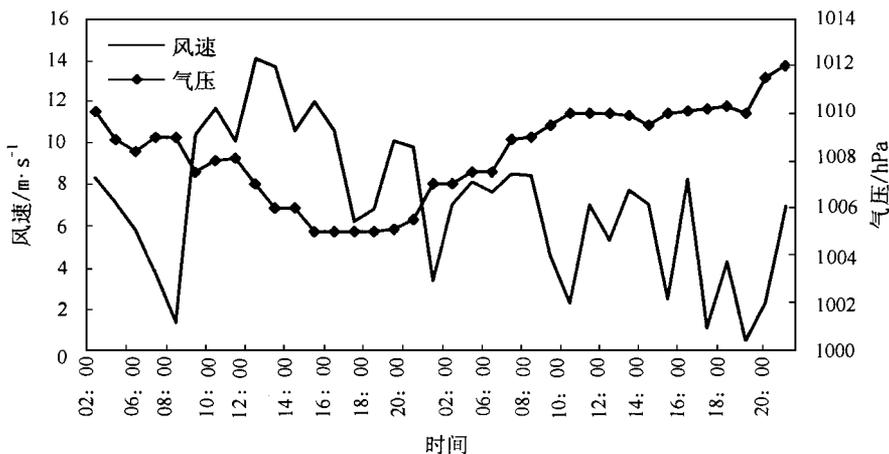


图 1 2000-08-31 ~ 2000-09-01 渤海风速和气压的变化

Fig.1 Variation of wind speed and air pressure over Bohai Sea from Aug. 31 to Sept. 1, 2000

3.1 痕量气体浓度及变化特点

变化幅度小,平均值在 $0.006 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 左右.

(1) SO_2 夏季渤海海面 SO_2 的浓度稳定,

(2) CO 在弱天气形势下,CO 浓度变化

不大,其浓度为 $2.5 \sim 3.5 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$. 这个值接近于大气与海水气压平衡时 CO 浓度的估计值^[4]. 但是在 31 日前后台风影响渤海的时间里,CO 浓度出现大幅度变化(图 2). 虽然由于仪器故障缺测了部分数据,但是 CO 浓度明显

增大的趋势仍能反映出来,监测到的最高浓度超过 $4.5 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$,比正常情况下超出 50%左右. 这是由于风速的增大增加了海气交换,同时渤海气压的骤然下降使海气间气体分压差加大也有利于海水中的 CO 等气体向大气中的排放.

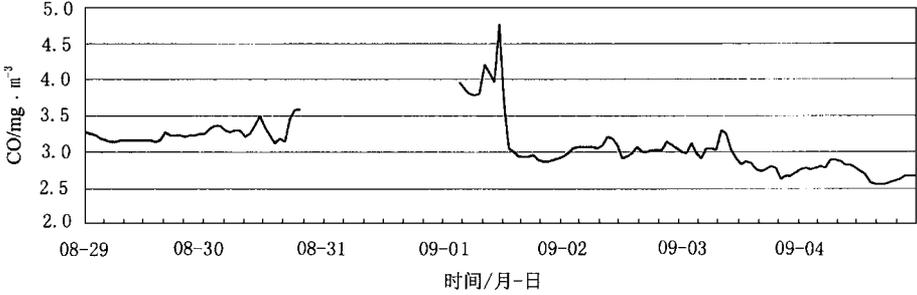


图 2 2000-08-29 ~ 2000-09-04 渤海 CO 浓度变化

Fig. 2 Variation of CO concentration over Bohai Sea from Aug. 29 to Sept. 4, 2000

(3) O₃ 图 3 反应了天气对 O₃ 浓度的影响. 09-01 之前,渤海主要为阴、小雨天气,由于辐射较弱,光化学作用不强,造成 O₃ 浓度低,变化小. 阴雨天气 O₃ 浓度比晴天时减小 35% ~

54%. 在晴好天气下, O₃ 浓度具有明显的日变化特点,一般在午后达到最高浓度值,之后浓度下降比较缓慢,直到 21:00 以后才开始快速下降.

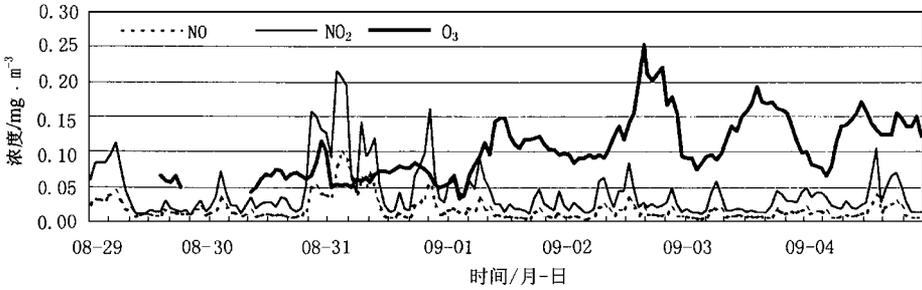


图 3 2000-08-29 ~ 2000-09-04 渤海 NO、NO₂ 和 O₃ 浓度变化

Fig. 3 Variation of NO, NO₂ and O₃ concentrations over Bohai Sea from Aug. 29 to Sept. 4, 2000

(4) NO_x 一般天气形势下 NO_x 浓度低于 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$,但在台风的影响下,3h 内上升到 $0.3 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 以上(图 3),1 min 最高浓度达 $0.369 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$. 笔者认为这种短时间高浓度的产生主要是与台风过程伴随的闪电合成造成的,同时不稳定大风天气也有利于平流层和对流层间的气体交换. 目前对渤海闪电生成 NO_x 的量级还没有明确认识,但前人曾有这方面的估计. 另外渤海虽然没有受到台风中心附近强天气过程的影响,但在 2 天左右的时间里,它一

直处于台风左前方,东南气流有可能将台风附近的高浓度 NO_x 输送到渤海. 可以为此佐证的另一依据是出海之前在陆上进行了一段时间的观测,观测期间的 08-23 夜间是雷雨天气. 24 日早 7 点左右 NO_x 浓度从 $0.036 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 左右急剧上升,到 10 点超过 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$. 10 点以后浓度下降,13 点恢复到以前状态. 其浓度的变化形式和幅度与海上的十分类似.

3.2 气体浓度间的相关性分析

由于受光化学等作用的影响, NO_x 和 O₃

的浓度具有明显的日变化(图3).在晴好天气形式下,二者间具有很好的相关.伴随着 NO_x 浓度的迅速下降 O_3 浓度快速增加.这样的快过程通常只有 4h 左右.其后 O_3 浓度缓慢下降,而 NO_x 浓度比较稳定. O_3 的最大浓度通常出现在午后 16 点左右.比照内陆的观测结果可见^[6,7],海面上 O_3 浓度的变化特点与内陆有一定差异,但是最大浓度出现的时间比较一致,说明光辐射对 O_3 浓度起决定作用.

对陆地上 O_3 研究指出,当 NO_x 浓度约小于 $0.005 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 时, O_3 生成量随其增加而增大,反之则相反^[8,9].为更好地揭示在光化学作用下海上 NO_x 和 O_3 浓度的相关性,图4中给出了晴好天气下 12:00~15:00 点二者的分钟平均观测值.从总体上看, NO_x 和 O_3 浓度的变化关系与陆地有较大差异.当 NO_x 浓度约小于 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 时,高浓度 O_3 (大于 $0.15 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$) 的生成量随 NO_x 浓度增加而增大,而当 O_3 浓度低于 $0.15 \text{ mg} / \text{m}^3$ 时,其浓度随 NO_x 浓度的增加而略有上升. NO_x 浓度大于 $0.18 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 时,对 O_3 浓度影响不大.因此无论是从量值上还是从变化形式上看,海上光化学过程对气体浓度的控制作用与陆地上是有差别的.这可能是由于下垫面性质、大气中水汽含量和其他与反应有关的微量气体物质的浓度的差异所造成的.

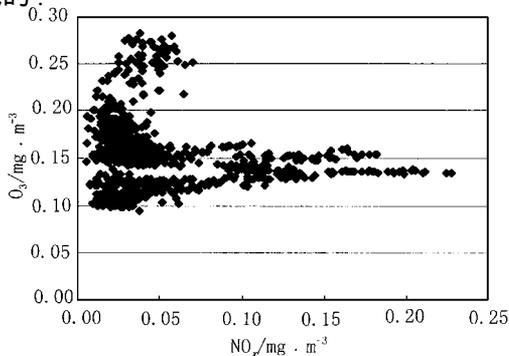


图4 渤海晴好天气下 12:00~15:00 点 O_3 与 NO_x 浓度关系

Fig. 4 Relationship between O_3 and NO_x concentrations over Bohai Sea from 12:00 to 15:00 local time in fine weathers

按照文献[8]等的研究结果,在稳态光化学条件下 O_3 浓度与 NO_2 和 NO 的浓度比间呈线性关系,其比值约为 15:1.图5中给出了海上的实验结果,采用的数据与图4中的相同.显然, O_3 浓度与 NO_2 和 NO 的浓度比间呈现的是复杂的非线性关系.在 NO_2 和 NO 的浓度比一定的情况下, O_3 浓度可以有很大的变化幅度.同时可以看出 NO_2 与 NO 的浓度比多数小于 3,远低于城市 4.0~10.0 的水平^[10].海陆间的这种差异与排放源和环境的不同有很大关系.城市不间断排放的 NO_x 最初以 NO 的形式存在,部分 NO 很快被转化为 NO_2 .而海上受人为污染影响小,如果没有大的天气过程影响,气体间浓度比相对稳定.此外海上的湿度环境、对流条件及其他气体成分与陆地上不同,必然会影晌光化学过程.

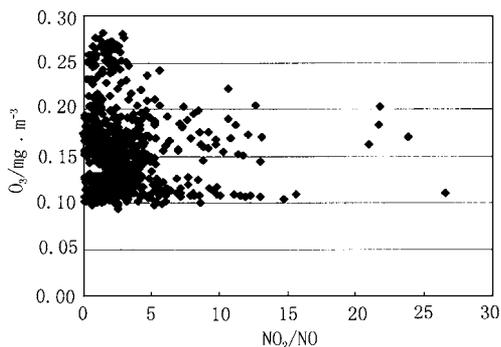


图5 渤海晴好天气下 12:00~15:00 点 O_3 浓度与 NO_2 和 NO 浓度比之间的关系

Fig. 5 Relationship between O_3 concentration and the ratio of NO_2 to NO concentration over Bohai sea from 12:00 to 15:00 local time in fine weathers

4 渤海海面大气环境质量状况

与我国现行的大气环境质量标准比照可以看出,夏季渤海的 SO_2 和 CO 浓度远远低于国家一级标准,但是 NO_x 和 O_3 的浓度却经常超标,有时甚至超过国家三级标准.表1给出了 NO_x 和 O_3 的 1h 平均和日平均最大观测浓度,表中“-”表示由于资料不完整或代表性差不做平均处理.

从观测到的 NO_x 1h 平均浓度值可以看出,

在阴雨天气,渤海 NO_x 浓度容易超过环境空气质量二级、甚至三级标准.从 NO_x 日平均浓度来看,台风天气浓度超过二级标准. O_3 1h 平均浓度显示,在晴天条件下 O_3 的生成量很大,有超过空气质量三级浓度标准的可能性.

表 1 NO_x 和 O_3 的观测浓度/ $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$

Table 1 Observed NO_x and O_3 concentrations

时间	NO_x		O_3
	1h 平均最大浓度值	日平均	1h 平均最大浓度值
08-29	0.154	-	-
08-30	0.208	0.066	-
08-31	0.305	0.120	0.078
09-01	0.124	0.049	0.147
09-02	0.117	0.046	0.254
09-03	0.080	0.036	0.192
09-04	0.144	-	0.171

由实验可知,高温高湿的条件有利于 NO_x 和 SO_2 向硝酸盐和硫酸盐转化.已有研究表明除了冬季 70% 以上的氮是以硝酸盐形式存在的^[1].本次观测发现,渤海夏季空气中 SO_2 浓度低而 NO_x 浓度高,虽然不同地区的观测结果会有差异,但至少夏季渤海大气向海洋的硝酸盐输入值得引起人们的注意,这不仅因为大气中 NO_x 的高浓度、渤海的高温高湿条件会有利于这一状况的出现,还因为大气氮输入对海洋环境和生态系统的重要性^[12,13].

5 结论

(1) 大风天气、台风等对渤海夏季痕量气体浓度影响很大.大风过程会使 CO 浓度提高 50%,台风过境时 NO_x 出现超高浓度.

(2) 海上污染物浓度光化学特征与城市相比有很大差异. NO_2 与 NO 的浓度比低于城市值; NO_x 对 O_3 生成量的影响程度既与 NO_x 浓

度大小有关,也与 O_3 浓度有关.

(3) 渤海夏季 SO_2 和 CO 浓度远低于国家一级标准,但是 NO_x 超标严重.考虑到渤海高温高湿条件,在海洋生态系统研究中应重视硝酸盐的沉降通量.

参考文献:

- 1 于志刚,米铁柱.二十年来渤海生态环境参数的演化和相互关系.海洋环境科学,2000,19(1):15~19.
- 2 张金良,于志刚,张经.大气的干湿沉降及其对海洋生态系统的影响.海洋环境科学,1999,18(1):70~76.
- 3 王文兴,张婉华,石泉.影响我国降水酸性因素的研究.中国环境科学,1993,13(6):401~407.
- 4 王明星.大气化学.北京:气象出版社,1991.112.
- 5 徐文彬. NO_x 大气化学概论及全球 NO_x 释放源综述.地质地球化学,1999,27(3):86~91.
- 6 肖辉,沈志来.我国西南地区地面和低层大气臭氧的观测分析.大气科学,1993,17(5):621~628.
- 7 丁国安,罗超.清洁地区气象因子与地面 O_3 关系的初步研究.应用气象学报,1995,6(3):350~355.
- 8 杨昕,李兴生.近地面 O_3 变化化学反应机理的数值研究.大气科学,1999,23(4):427~438.
- 9 周秀骥,罗超,丁国安等.中国东部地区大气臭氧及其前体物本底变化规律的初步研究.中国科学(B辑),1994,24(12):1323~1330.
- 10 刘小红,洪钟祥,李家伦等.北京气象塔秋季大气 O_3 、 NO_x 及 CO 浓度变化的观测实验.自然科学进展,2000,10(4):338~342.
- 11 Sickles J E. A summary of airborne concentrations of sulfur and nitrogen-containing pollutants in the northeastern united states. J. Air Waste Manag. Assoc, 1999, 49(8): 882~893.
- 12 Paerl H W. Coastal eutrophication in relation to atmospheric nitrogen deposition: current perspectives. Ophelia, 1995, 41: 237~259.
- 13 Paerl H W, Whitall D R. Anthropogenically-derived atmospheric nitrogen deposition, marine eutrophication and harmful algal bloom expansion: is there a link? AMBIO, 1999, 28(4): 307~311.