

泰山顶臭氧及其前体物一氧化碳浓度变化规律

殷永泉¹, 单文坡¹, 王韬², 纪霞¹, 李昌梅¹, 崔兆杰¹

(1. 山东大学环境科学与工程学院, 济南 250100; 2. 香港理工大学土木工程系, 香港)

摘要: 监测泰山顶 O_3 及其前体物 CO 的浓度, 分析 O_3 和 CO 浓度的变化规律及其相关性. 结果表明, 泰山顶 O_3 小时平均浓度超过国家一级标准的频率为 15.81%, CO 小时平均浓度均达标; O_3 浓度的日变化幅度较小, 说明该地区受周围工业污染影响较小; O_3 和 CO 浓度的日变化均呈一高一低的双峰型变化规律, 二者具有很好的相关性, O_3 浓度峰值一般滞后于 CO, 该区域 O_3 及其前体物 CO 浓度的变化主要受局地光化学过程控制; O_3 浓度与 CO 浓度的日际变化的相关性也较好.

关键词: 臭氧; 前体物; 变化; 泰山

中图分类号: X515 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)01-0009-05

Ozone and Carbon Monoxide Concentration Distribution on Taishan Mountain

YIN Yong-quan¹, SHAN Wen-po¹, WANG Tao², JI Xia¹, LI Chang-mei¹, CUI Zhao-jie¹

(1. School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China; 2. Department of Civil and Structural Engineering, The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong, China)

Abstract: The concentrations of ozone (O_3) and carbon monoxide (CO) on the top of Taishan Mountain were monitored, and the variations and correlation were studied. The results show that the frequency of O_3 hourly concentrations more than the first-degree of National Ambient Air Quality Standard (GB 3095-1996, NAAQS) was 15.81%, and the frequency of CO concentrations more than the first-degree of NAAQS was zero. The variation of O_3 concentrations appears in a narrow scope, which indicates that there is scarcely influenced by the pollution of industry around. The diurnal variation of the concentrations of O_3 and that of CO both present two peaks with the peaks of O_3 in the behind of CO, which indicates that the concentration variations of O_3 and its precursor CO are primarily controlled by local photochemical reaction process. The daily concentrations of O_3 correlated well with CO.

Key words: ozone; precursor; variation; Taishan Mountain

O_3 是光化学烟雾的特征污染物之一, 占光化学反应产物的 85% 以上. 20 世纪 50 年代美国洛杉矶发生光化学污染事件之后, 对于 O_3 化学以及与之相关的影响因素在全世界范围内都有广泛的研究, 特别是在美国和欧洲, 取得了很多成果. 我国关于 O_3 与环境污染的研究起步较晚, 但经过多年努力, 也取得了一些成果. 在 20 世纪 70 年代中后期, 兰州市西固地区发生光化学烟雾以来, 我国一直在进行这方面的研究和探索. 许多研究表明, 空气中 O_3 浓度受日照、气温、风向、风速等气象条件影响, 与 CO 、 NO_x 、VOCs 等前体物的浓度密切相关^[1~12].

山东省作为东部沿海的发达省份, 在经历了快速经济发展的同时, 也带来了一定程度的环境污染. O_3 前体污染物的排放量大大增加, 使得大气污染特征逐步由煤烟型污染向光化学污染转化. 因此, 开展该地区大气环境中 O_3 及其前体物质浓度的分析与研究, 对于研究区域大气光化学污染特性、制定污染防治对策和环境质量标准、改善人类居住环境具有十分重要的意义^[4]. 本文对泰山顶 O_3 浓度及前体污染物 CO 浓度进行了 3 个月的监测, 并分析了 O_3

和 CO 浓度的变化规律及其相关性.

1 材料与方法

大气中 O_3 和 CO 监测点设在泰山日观峰, 这里是我国建立的第一个高山气象站——泰山气象站, 北纬 $36^{\circ}16'$, 东经 $117^{\circ}6'$, 海拔 1 536m. 泰山位于山东省中部, 突起于周围丘陵之上, 与地面相对高差达 1 300m, 与周围平原、丘陵形成强烈对比, 泰山顶的大气环境受周围地面污染源的影响较小. 监测点周围植被主要是以油松为主的松类, 天然次生林树种有苦槠、松树、鹅耳枥和一些野生灌木. 根据泰山气象站观测资料, 2003-07~2003-09 的平均气温分别为 $17.2^{\circ}C$ 、 $16.4^{\circ}C$ 和 $13.1^{\circ}C$, 期间的降水分别为 2 959mm、3 590mm 和 1 959mm.

O_3 监测仪器采用美国热电子环境仪器公司 (TEI Company) 生产的 TEI-49C O_3 分析仪; CO 监测仪器为美国环境污染监测仪器公司 (API

收稿日期: 2005-01-14; 修订日期: 2005-03-23

基金项目: 山东省中青年科学家奖励基金项目 (02BS116)

作者简介: 殷永泉 (1966~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为环境监测、清洁生产、环境影响评价和环境友好材料.

Company) 生产的 Model 300 CO 分析仪. TEF-49C O₃ 分析仪是根据朗伯-比尔定律, 利用紫外分光光度法进行 O₃ 测量. Model 300 CO 分析仪是根据朗伯-比尔定律, 利用红外分光光度法进行 CO 测量.

TEF-49C O₃ 分析仪的基本参数为: 量程为 0~400mg/m³, 最低检测限为 2.0μg/m³, 精度为 2.0μg/m³, 零漂< 每 24 h 2.0μg/m³, 跨漂< 每 30d 1%, 响应时间为 20s, 工作温度为 20℃~ 30℃.

Model 300 CO 分析仪的基本参数为: 量程为 1 × 10⁶~ 2 × 10⁶μg/m³, 最低检测限< 100μg/m³, 精度为 0.5%, 零漂为< 每 24h 200μg/m³, 跨漂为每 7d 1%, 响应时间为 10s, 工作温度为 5℃~ 40℃.

表 1 O₃ 和 CO 小时平均浓度分布特征/μg·m⁻³

Table 1 Characterization of ozone and carbon monoxide hourly average concentration/μg·m⁻³

月份	总观测次数		最低值		最高值		平均值	
	O ₃	CO	O ₃	CO	O ₃	CO	O ₃	CO
7	648	624	76.2	146.7	256.4	2 505.6	140.5	937.2
8	744	624	40.4	109.4	219.4	2 168.2	127.1	834.7
9	480		36.2		199.3		121.5	

从表 1 中可以看出, O₃ 小时平均浓度最低值为 36.2μg/m³, 出现在 2003-09; 最高值为 256.4 μg/m³, 出现在 2003-07. CO 小时平均浓度最低值为 109.4μg/m³, 出现在 2003-08; 最高值为 2 505.6 μg/m³, 出现在 2003-07. 监测期间, O₃ 和 CO 浓度在各月份的平均值均达到国家一级标准, 主要原因是监测期间的天气条件有利于大气污染物的稀释和扩散, 同时, 由于监测位置距离地面大气污染源较远, 受其影响较小.

2.2 O₃ 和 CO 小时平均浓度的频率分布

对 2003-07~ 2003-09 监测的泰山顶 O₃ 浓度数据计算小时平均浓度, 统计其频率分布情况, 见图 1. 可见, 监测期间 O₃ 小时平均浓度基本呈正态分布, 浓度分布比较集中, 主要分布在 90~ 160 μg/m³ 之间. 根据统计结果, O₃ 小时平均浓度小于 160 μg/m³ 的频率为 84.19%, 而大于 160μg/m³ 的频率为 15.81%, 按照《环境空气质量标准》(GB3095-1996) 一级标准, O₃ 小时平均浓度超标频率为 15.81%. 监测点周围的人为污染源较少, O₃ 浓度较高现象主要与监测时间为夏秋季节, 太阳辐射强、温度高、光化学反应较强, 以及由于监测点的海拔较高, 受平流层 O₃ 混合作用的影响较大等因素有关.

对 2003-07~ 2003-08 监测的泰山顶 CO 浓度数据计算小时平均浓度, 统计其频率分布情况, 见图 2. 可见, CO 小时平均浓度的分布规律明显不同于

所有监测仪器放置在泰山气象站 3 楼, 采样器位于楼顶, 采样口处海拔高度为 1 547m. O₃ 采样监测时间为 2003-07~ 2003-09, CO 监测时间为 2003-07~ 2003-08, 每天连续 24h 采样监测, 每 min 记录 1 次数据, O₃、CO 浓度数据分别由仪器自带软件进行数据记录, 用 Microsoft Excel 及 Origin 软件进行数据处理和分析. 文中出现的时间均为北京时间.

2 结果与讨论

2.1 O₃ 和 CO 小时平均浓度分布特征

监测期间的 O₃ 和 CO 小时平均浓度的分布特征列于表 1.

O₃, 浓度数值比较分散, 监测期间 CO 小时平均浓度主要分布在 2 000μg/m³ 以下, 大于 2 000μg/m³ 的频率仅为 1.36%, 均达到《环境空气质量标准》(GB3095-1996) 一级标准(即 10mg/m³).

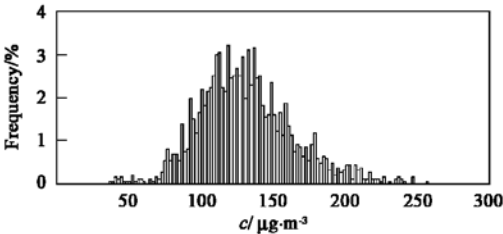


图 1 O₃ 小时平均浓度的频率分布

Fig. 1 Frequency-distribution of ozone hourly average concentration

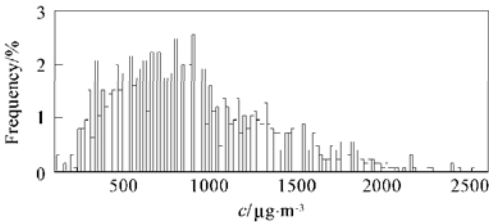


图 2 CO 小时平均浓度的频率分布

Fig. 2 Frequency-distribution of carbon monoxide hourly average concentration

2.3 各月 O₃ 和 CO 浓度的日变化

2003-07~ 2003-09 各月 O_3 小时平均浓度日变化情况见图 3. 可见, 2003-07~ 2003-09 各月 O_3 小时平均浓度日变化情况基本一致, 一日之内 O_3 小时平均浓度随时间的变化较为平缓, 最大值与最小值相差不大. 其中, 2003-07 任何时刻的 O_3 浓度都高于其它月份, 且浓度变化幅度比其它月份大, 这主要是由于 7 月份太阳辐射强度和温度较高, 大气光化学反应较强造成的^[5], 同时, 由于太阳辐射强度和温度的变化幅度较大, 2003-07 的 O_3 浓度变化幅度也较大. 与一些人为污染较重地区的 O_3 浓度观测结果相比^[6~8], 泰山顶各月 O_3 浓度的日变化幅度均较小, 这与临安、龙凤山和瓦里关等本底站的观测资料基本一致^[9], 泰山顶 O_3 浓度的变化情况符合清洁地区的 O_3 浓度变化规律.

2003-07~ 2003-08 的 CO 小时平均浓度日变化情况见图 4. 可以看出, 2003-07~ 2003-08 的 CO 小时平均浓度日变化特征基本一致. 与该地区 O_3 浓度的变化规律相似, 2003-07 任何时刻的 CO 浓度都略高于 2003-08 的 CO 浓度, 这也是造成 7 月份 O_3 浓度较高的一个原因.

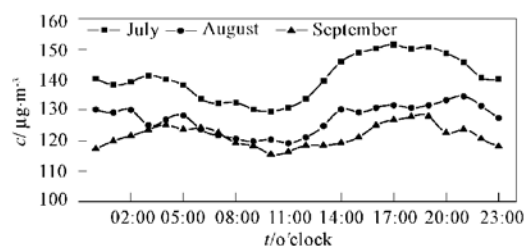


图 3 2003-07~ 2003-09 的 O_3 小时平均浓度日变化曲线

Fig. 3 Diurnal variation of ozone hourly average concentration

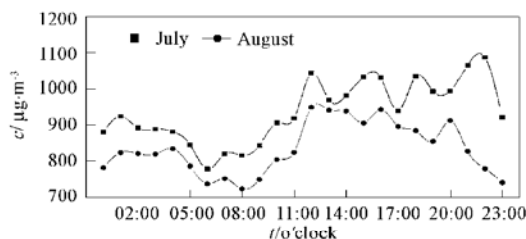


图 4 2003-07~ 2003-08 的 CO 小时平均浓度日变化曲线

Fig. 4 Diurnal variation of carbon monoxide hourly average concentration

2.4 O_3 和 CO 浓度分布的相关性

2.4.1 O_3 和 CO 浓度的日变化及其相关性

2003-07~ 2003-08 监测的 O_3 和 CO 浓度数据计算各小时平均浓度的统计结果见图 5.

可见, O_3 小时平均浓度随时间变化比较平缓, 呈一高一低的双峰型变化规律. 夜间的无日照和温度低等条件限制了光化学反应的进行, O_3 浓度从 00:00 到 05:00 变化不大, 但保持在较高水平, 这主要受山上松树等植被排放的 O_3 前体物 VOCs 和夜间逆温层的影响^[10]; 凌晨 05:00 以后 O_3 浓度逐渐下降, 10:00 达到最低值 $122.25\mu\text{g}/\text{m}^3$, 这主要是因为人类活动逐渐排放大量大气污染物而消耗空气中的 O_3 , 同时, 由于太阳辐射较低, 光化学反应很弱, O_3 的产生量较少; 10:00 以后太阳辐射逐渐增强, 光化学反应逐渐加强, O_3 浓度开始升高, 16:00~ 19:00 达到最高值 $137.21\mu\text{g}/\text{m}^3$; 随后, 随着太阳辐射逐渐减弱, O_3 浓度逐渐降低, 直至第 2 天凌晨. 其中, O_3 浓度的最高值与最低值相差 $14.96\mu\text{g}/\text{m}^3$, 变化幅度较小.

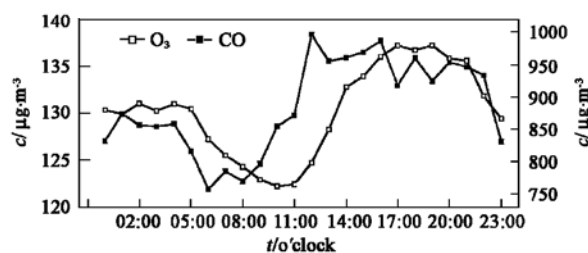


图 5 O_3 和 CO 小时平均浓度的日变化

Fig. 5 Diurnal variation of ozone and carbon monoxide hourly average concentration

CO 小时平均浓度也呈一高一低的双峰型变化, 日变化趋势与 O_3 基本一致. 06:00 CO 浓度达到最低值, 为 $757.70\mu\text{g}/\text{m}^3$, 12:00 达到最高值, 为 $996.37\mu\text{g}/\text{m}^3$, 日最高值与最低值相差 $238.67\mu\text{g}/\text{m}^3$. CO 化学性质活泼, 在大气中的寿命较短, 其浓度分布主要受局地源汇的变化影响. 图 5 基本反映了该地区 CO 在监测期间的源汇特征. CO 小时平均浓度的最高值出现在 12:00, 可能与附近寺庙烧香和饭店做饭有关. 这也是引起 14:00 的 O_3 浓度有些偏高的原因.

从图 5 可以看出, 泰山顶一日内的 O_3 和 CO 浓度具有很好的相关性, 相关系数为 0.725, O_3 浓度随 CO 浓度变化, 在峰值出现时间上, O_3 一般滞后于 CO. 国内一些研究人员通过对龙凤山、沙子口、临安和瓦里关山的地面 O_3 及有关前体物的野外观测结果分析, 表明地面 O_3 浓度及其变化主要取决于地面有关前体物的光化学反应过程^[11, 12]. 本文的

监测结果表明,泰山顶 O_3 浓度在一天中的变化与 CO 前体物的浓度密切相关,该区域 O_3 及其前体物 CO 浓度的变化主要受局地光化学过程控制。

CO 促进 O_3 生成的机理可以解释为:



其中, M 是第三体,包括大气中的氮和氧分子,反应(1)氧化 NO 生成 NO_2 , NO_2 再继续通过反应(2)生成 O_3 。

2.4.2 O_3 和 CO 浓度的日际变化及其相关性

图 6 为 2003-07~2003-08 的 O_3 和 CO 浓度日均值的日际变化情况。

O_3 最高日均浓度为 $211.63 \mu g/m^3$, 最低浓度为 $71.24 \mu g/m^3$; CO 最高日均浓度为 $1810.28 \mu g/m^3$, 最低浓度为 $417.58 \mu g/m^3$ 。从图 6 可以看出, O_3 和 CO 浓度日际变化曲线具有很好的相关性, 相关系数为 0.825, 二者的变化规律基本一致, 进一步说明了 O_3 是二次污染物, 泰山顶 O_3 浓度与 CO 等前体物的浓度密切相关, 随其前体物的浓度变化而变化。

2003-07-29 以前, O_3 和 CO 浓度的相关系数为 0.915。而在 8 月上旬和中旬存在一些偏差, 2003-08-01~2003-08-20, O_3 和 CO 浓度的相关系数仅为 0.554。

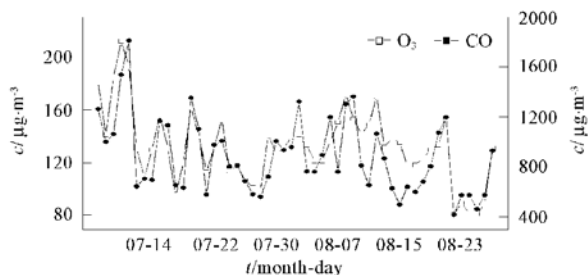


图 6 2003-07~2003-08 O_3 和 CO 浓度的日际变化

Fig. 6 Variation of ozone and carbon monoxide daily average concentration from July to August, 2003

2.5 O_3 浓度和气温的分布特征

2003-07~2003-09 的 O_3 浓度和日均气温的分布特征见图 7。

监测期间的最低日均气温为 $7.0^\circ C$, 出现在 2003-08-30; 最高日均气温为 $21.5^\circ C$, 出现在 2003-07-31。由图 7 可见, O_3 浓度和日均气温在有些时段有相似的变化趋势, 但总体来看, 二者变化的相关性不明显。结合前面 O_3 和 CO 浓度相关性分析结果, 泰山顶 O_3 浓度与 CO 等前体物浓度的相关性更明显。

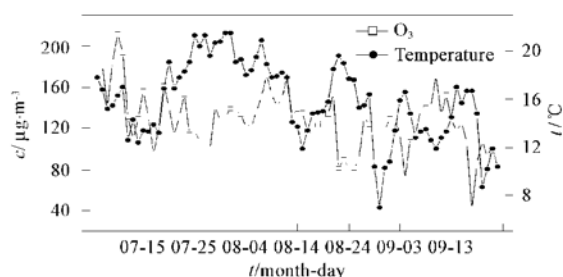


图 7 2003-07~2003-09 O_3 和气温的日际变化

Fig. 7 Variation of ozone and temperature daily average concentration from July to September, 2003

3 结论

(1) 2003-07~2003-08 的 O_3 小时平均浓度最低值为 $36.2 \mu g/m^3$, 最高值为 $256.4 \mu g/m^3$; CO 小时平均浓度最低值为 $109.4 \mu g/m^3$, 最高值为 $2505.6 \mu g/m^3$ 。

(2) O_3 小时平均浓度基本呈正态分布, 超过《环境空气质量标准》(GB3095-1996) 一级标准的频率为 15.81%, 浓度较高主要与监测期间太阳辐射强、温度高及监测点的海拔较高等因素有关; 监测期间的 CO 小时平均浓度均能达到一级标准。

(3) 各月 O_3 小时平均浓度日变化情况基本一致, 7 月份 O_3 浓度较高且一天内的变化幅度较大, 主要是由于 7 月份太阳辐射强、温度高, 大气中的光化学反应剧烈造成的。各月 O_3 浓度的日变化幅度均较小, 符合清洁地区的 O_3 浓度变化规律。

(4) O_3 和 CO 浓度的日变化均呈一高一低的双峰型规律, 二者具有很好的相关性, O_3 的变化一般滞后于 CO, 说明泰山顶 O_3 与 CO 前体物密切相关, 该区域 O_3 及其前体物 CO 的变化主要受局地光化学过程控制。 O_3 和 CO 浓度日际变化曲线也具有很好的相关性, 进一步说明 O_3 是二次污染物。

(5) O_3 浓度和日均气温在有些时段具有相似的变化趋势, 但总体来看, 二者变化的相关性不明显。

参考文献:

- [1] Vincent T F Cheung, Wang T. Observational study of ozone pollution at a rural site in the Yangtze Delta of China[J]. Atmospheric Environment, 2001, 35 (29): 4947~4958.
- [2] Wang T, Vincent T F Cheung, Lam K S, et al. The characteristic of ozone and related compounds in the boundary layer of the South China coast: temporal and vertical variations during Autumn season[J]. Atmospheric Environment, 2001, 35 (15): 2735~2746.
- [3] Roxanne V, Bill T. Trend analysis of ground level ozone in the

- greater Vancouver/ Fraser Valley area of British Columbia[J]. Atmospheric Environment, 2003, **37** (16): 2159~ 2171.
- [4] Roxanne, Vingarzan. A review of surface ozone background levels and trends[J]. Atmospheric Environment, 2003, **38** (21): 3431~ 3442.
- [5] Fred M, Vukovich. Time scales of surface ozone variations in the regional, nonurban environment [J]. Atmospheric Environment, 1997, **31** (10): 1513~ 1530.
- [6] 林伟立, 胡建信, 唐孝炎. 臭氧层耗损对流层大气质量的影响和在中国的响应[J]. 环境科学研究, 2002, **15** (3): 61~ 64.
- [7] Hiroaki M. Some characteristics of surface ozone concentration observed in an urban atmosphere[J]. Atmospheric Research, 1999, **51** (2): 153~ 169.
- [8] MacKenzie A R, Harrison R M, Colbeck I, *et al.* The ozone increments in urban plumes [J]. The Science of the Total Environment, 1995, **159**: 91~ 99.
- [9] 丁国安, 徐晓斌, 罗超, 等. 中国大气本底条件下不同地区地面臭氧特征[J]. 气象学报, 2001, **59** (1): 88~ 96.
- [10] 白建辉, 徐永福, 陈辉, 等. 鼎湖山森林地区臭氧及其前体物的变化特征和分析[J]. 气候与环境, 2003, **8** (3): 370~ 380.
- [11] 周秀骥. 中国地区大气臭氧变化及其对气候环境的影响(一) [M]. 北京: 气象出版社, 1996. 1~ 66.
- [12] 周秀骥. 中国地区大气臭氧变化及其对气候环境的影响(二) [M]. 北京: 气象出版社, 1997. 1~ 16.

《环境科学》征稿简则

1. 来稿报道成果要有创新性, 论点明确, 文字精炼, 数据可靠. 全文不超过 8000 字(含图、表、中英文摘要及参考文献). 国家自然科学基金项目、国家科技攻关项目、国际合作项目或其它项目请在来稿中注明(在首页以脚注表示). 来稿可用 A4 纸激光打印(一式 3 份), 寄至本刊编辑部; 或网上投稿. 稿件往来一般通过本刊编辑部, 请不要寄给个人, 以免耽搁或丢失.

2. 稿件请按 GB 7713-87《科学技术报告、学位论文和学术论文的编写格式》中学术论文的规范撰写. 论文各部分的排列顺序为: 题目; 作者姓名; 作者工作单位、地址、邮政编码; 中文摘要; 关键词; 中图分类号; 英文题目; 作者姓名及单位的英译名; 英文摘要; 关键词; 正文; 致谢; 参考文献.

3. 论文题目应简练并准确反映论文内容, 一般不超过 20 字, 少用副标题.

4. 中文摘要不少于 300 字, 以第三人称写. 摘要内容包括研究工作的目的、方法、结果(包括主要数据) 和结论, 重点是结果和结论. 英文摘要与中文对应, 注意人称、时态和语言习惯, 以便准确表达内容.

5. 前言包括国内外前人相关工作(引文即可) 和本工作的目的、特点和意义等. 科普知识不必赘述.

6. 文中图表应力求精简, 同一内容不得用图表重复表达, 要有中英文对照题目. 图应大小一致, 曲线粗于图框, 图中所有字母、文字字号大小要统一. 表用三线表. 图表中术语、符号、单位等应与正文一致.

7. 计量单位使用《中华人民共和国法定计量单位》(SI). 论文中物理计量单位用字母符号表示, 如 mg(毫克), m(米), h(小时) 等. 科技名词术语用国内通用写法, 作者译的新名词术语, 文中第一次出现时需注明原文.

8. 文中各级标题采用 1, 1. 1, 1. 1. 1 的形式, 左起顶格书写, 3 级以下标题可用(1), (2) ……表示, 后缩 2 格书写.

9. 文中外文字母、符号应标明其大小写, 正斜体. 生物的拉丁学名为斜体. 缩略语首次出现时应给出中文全称, 括号内给出英文全称和缩略语.

10. 未公开发表资料不列入参考文献, 可在出现页以脚注表示. 文献按文中出现的先后次序编排. 常见文献书写格式为:

期刊: 作者(外文也要姓列名前). 论文名[J]. 期刊名, 年, 卷(期): 起页~ 止页.

图书: 作者. 书名版次(第一版不标注)[M]. 出版地: 出版社, 年. 起页~ 止页.

会议文集: 作者. 论文名[A]. 见(In): 编者. 文集名[C]. 出版地: 出版社(单位), 年. 起页~ 止页.

学位论文: 作者. 论文名[D]. 保存地: 保存单位, 年份.

报告: 作者. 论文名[R]. 出版地. 出版单位, 出版年.

专利: 专利所有者. 专利题名[P]. 专利国别: 专利号, 出版日期.

11. 来稿文责自负, 切勿一稿多投. 编辑对来稿可作文字上和编辑技术上的修改和删节. 在 3 个月内未收到本刊选用通知, 可来电询问. 对未刊稿件一般不退, 请作者自留底稿.

12. 投稿请附作者单位详细地址, 邮编, 电话号码, 电子邮箱等. 编辑部邮政地址: 北京市 2871 信箱; 邮编: 100085; 电话: 010-62941102, 010-62849343; 传真: 010-62849343; E-mail: hjkx@rcees.ac.cn