

FTIR 遥测大气中 CO₂ 浓度变化及研究其影响因素

魏秀丽, 陆亦怀, 高闽光, 刘文清, 徐亮, 张天舒, 朱军

中国科学院环境光学与技术重点实验室, 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽合肥 230031

摘要 通过 FTIR 遥测北京空气中 CO₂ 浓度的变化, 发现北京秋季白天 CO₂ 浓度的升高主要是由于机动车尾气的排放所引起的。CO₂ 在白天由于光合作用和对流传输, 浓度相对较低, 浓度值为 410 μg · mL⁻¹ 左右。而晚上则由于土壤和生物呼吸以及工业生产等产生的 CO₂ 在近地层大气中积累, CO₂ 浓度值偏高, 为 610 μg · mL⁻¹ 左右。温度越高, CO₂ 的浓度越低, 而风速越小, 公路边的 CO₂ 浓度越高。CO₂ 浓度变化还受到湿度、风速等其他天气条件的影响。

关键词 FTIR; 温室气体; 光合作用; 对流传输; 机动车尾气; 温度

中图分类号: O657.3 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2007)03-0452-04

引言

CO₂ 是目前受人类活动影响较明显的一种温室气体, 在地球气候的形成和变迁中起着重要作用, 像欧洲的暴雨、中美洲的飓风以及德国的暴风雪都是由于 CO₂ 浓度的增加所引起的。1975 年以来, 大气中 CO₂ 浓度增加了近 31%。现在如何降低 CO₂ 浓度已成为迫切需要解决的问题^[1]。获得它们浓度变化资料, 是研究它们浓度变化趋势和源、汇的构成、性质、强度的基础, 也能够为大气化学以及如何降低它的浓度等研究提供非常重要的依据。目前对于大气中 CO₂ 浓度的测量有中科院大气物理所的气相色谱^[2], 采样复杂; Komhyr 等用非分散红外技术色谱, 平均每小时浓度测量值精确度为 ±0.003%^[3, 4]。

傅里叶变换红外光谱(FTIR)自从一个世纪前首次测量大气中的 NO^[5] 和 CO^[6] 以来, 由于其高灵敏度和高分辨率、对污染源的无干扰监测、多组分的实连续遥测, 且光程的积分测量即可对污染物的输送和扩散, 以及污染物的可变性的测量等优点, 在多种测量技术中, FTIR 遥测技术现在已经被广泛地应用环境监测^[7]。

1 实验部分

1.1 实验场地及仪器部分

实验场地位于北纬 39°51.654', 东经 116°16.564', 地处北京丰台地区。该地位于北京市的西南面, 工业排放区的下

风口, 旁边是西四环高速公路。

整个实验系统结构分为 6 部分, 示意图如图 1 所示。

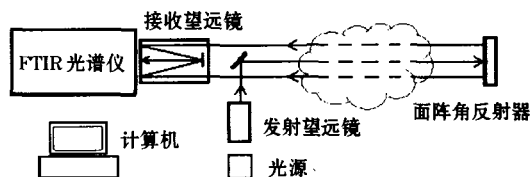
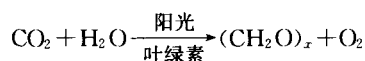


Fig. 1 Schematic diagram of FTIR measurement system

实验所用主要仪器包括中国航空航天工业部洛阳 014 所生产的高温黑体作为辐射源, 所设定的温度为 900 °C; 发射望远镜放大倍率为 6 倍, 输出口径为 60 mm; 面阵角反射器可满足往返 500 m 测量光程的要求, 采用镀金保护膜; 接收望远镜使用口径为 250 mm 反射式卡塞格林望远镜, 视场角为 4.9 毫弧度; FTIR 光谱仪采用引进的 ABB BOMEM 公司生产的 MR154 型被动式傅里叶变换红外光谱仪, 探测器 InSb, 分辨率 1 cm⁻¹, 探测波段为 2~5 μm。

1.2 实验分析原理

地气 CO₂ 交换主要发生在大气与海洋以及大气和陆地生物圈之间, 由于我们测量位置北京丰台地区, 附近没有海洋。因此我们主要讨论与陆地生物圈之间的交换反应, 大气 CO₂ 的最重要的汇是陆地上的植物, 陆地植物从大气中吸收 CO₂。从土壤中吸收养分和水分进行光合作用生产有机物。这一过程用化学反应方程式可大致表示为



收稿日期: 2005-11-16, 修订日期: 2006-02-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(10274080)资助

作者简介: 魏秀丽, 女, 1978 年生, 中国科学院安徽光学精密机械研究所硕士

e-mail: xlwei@aiof.m.ac.cn

同时,植物呼吸、死亡植物体的腐败过程向大气释放 CO_2 ,植物从大气中摄取的 CO_2 约有 $1/3 \sim 1/2$ 经光合作用转化为有机物 $(\text{CH}_2\text{O})_x$,其余则经呼吸作用排入大气。从总体效果来说,大气与陆地生物圈之间的 CO_2 交换是从大气向陆地生物圈输送。

2 结果与讨论

我国北方地区季节划分一般是春季(3~5月份)、夏季(6~8月份)、秋季(9~11月份)、冬季(本年度的12月份和下年度的1~2月份)。由于在8月7日立秋,我们把9月份北京大气 CO_2 日变化趋势代表秋季大气中 CO_2 浓度的日变化趋势。

为了观察一天中的 CO_2 的浓度变化,我们选择2005年9月5号(天气晴朗,能见度较好,具有代表性)一天的数据进行分析。 CO_2 浓度变化趋势如图2所示。从图上可以看出:从午夜0:00开始,随着时间的变化, CO_2 浓度逐渐增加。在2:00~3:30之间,浓度从 $553 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 增加到了 $604 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$,而从3:30到4:30间,浓度又稍微降低,4:30时浓度降到了 $540 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。从5:30到7:30,浓度稍微升高,7:00时浓度达到 $600 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$,随后一直到10:30左右,浓度保持在 $550 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 左右。时间继续增加,到中午12:00时,浓度达到一天中最低值— $410 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$,此浓度一直保持稳定到下午17:00。在17:00~18:30间浓度稍微升高,从 $410 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 升高到了 $440 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 左右。18:30以后,浓度上升很快,一直上升到午夜0:00时的 $610 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。 CO_2 浓度的日变化达到 $200 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 左右。

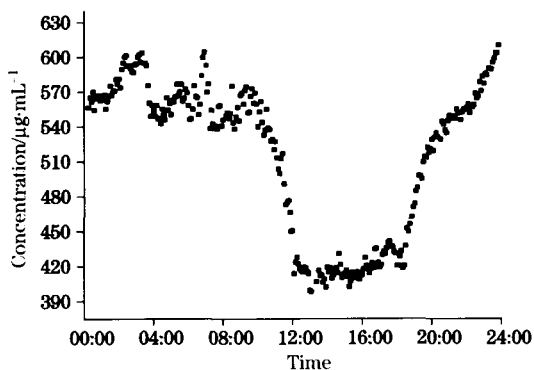


Fig. 2 Average diurnal variation of atmospheric CO_2 in Beijing (2005-09-05)

CO_2 浓度晚上高,是由于晚上植物光合作用减弱,对流输送降低,也就是说大气 CO_2 汇强度逐渐减弱,土壤和生物呼吸以及工业生产等产生的 CO_2 在近地层大气中积累, CO_2 浓度便逐渐上升,导致晚上 CO_2 浓度高。到6:00左右有峰值出现,是由于这时的光合作用很弱,机动车等尾气的排放导致浓度升高。此后浓度一直保持 $550 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 左右,虽然这一段时间是机动车的高峰期,但是随着太阳的升起,光合作用增强, CO_2 浓度增加也能增强它光合作用的能力^[8],大气中 CO_2 汇强度逐渐增加,因此总的浓度几乎不变。10:30

以后,随着光照的增强以及对流输送,浓度逐渐降低,到中午12:00,浓度达到最低值 $410 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$,并且此浓度值一直保持到17:00。在17:00~18:30间浓度稍微升高,从 $410 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 升高到了 $440 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 左右,此时由于一天中第二个机动车高峰期出现,导致了 CO_2 浓度的升高。此后由于太阳落山,也就是说大气 CO_2 汇强度逐渐减弱,土壤和生物呼吸以及工业生产等产生的 CO_2 便在近地层大气中积累, CO_2 浓度便逐渐上升。白天 CO_2 浓度的升高都是由于机动车尾气的排放引起的,由此可见机动车尾气是造成北京 CO_2 浓度升高的主要原因。秋季北京城市人类活动对 CO_2 浓度日变化的影响不大。

中国科学院大气物理所王长科等^[2]测量到北京北四环和北三环中路1999年7月和10月份的 CO_2 浓度的日变化分别为 39.0 和 $38.7 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$,我们所测2005年9月5日的 CO_2 浓度日变化达到 $200 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 左右。他们所测10月份浓度最高值为 $425 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$,最低值为 $380 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$,而我们测量到的最高和最低值分别为 610 和 $410 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。一方面是由于近几年北京机动车数量的增加,另一方面我们测量地点位于北京市西南面的工业排放区的下风口,旁边是西四环高速公路,这样机动车尾气的排放导致了 CO_2 浓度的升高。Hungate^[8]等试验表明 CO_2 浓度值增高时能增强植被的光合作用,且 CO_2 浓度值通过光合作用的降低比通过生态系统储存降低值大。因此与中科院大气物理所所测得的数值相比,我们所测空气中 CO_2 浓度值,白天浓度值比他们稍高,晚上却高近 $200 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$,且日变化较大($200 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 左右)。 CO_2 浓度日变化较大的原因,有可能是公路旁边 CO_2 浓度值偏高,使它的光合作用的汇增加。

我们对连续测量6天的数据(时间为2005年9月4日到2005年9月9日)进行了分析。图3给出了 CO_2 浓度在其间内的变化趋势。从图上可以看出,浓度变化的总体趋势是白天低,晚上高。白天 CO_2 浓度大约在 $410 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$,而夜里 CO_2 浓度上升到 $610 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 左右。其原因是此时植物光合作用和对流输送等 CO_2 会很活跃,白天大气中 CO_2 浓度的降度是由植物光合和对流输送的共同结果。9月4日浓度稍微偏低,可能是周末的缘故。

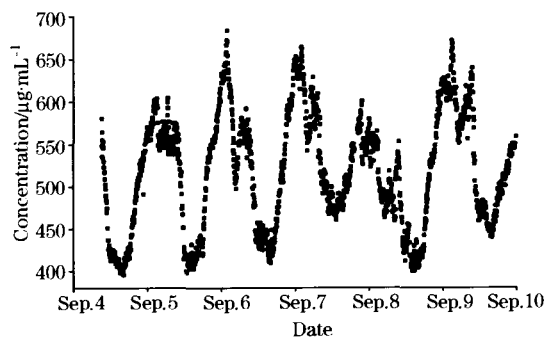


Fig. 3 Average diurnal variation of atmospheric CO_2 in Beijing (2005)

从图3可以看出, CO_2 浓度在9月7日和9日白天浓度值偏高,为 $470 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 左右,而其余几天的白天浓度都在

410 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 左右, 浓度偏高了 60 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 左右。9 月 8 日早上(0:00~4:00 间)时间段内 CO_2 平均浓度偏低, 达到了 550 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 而其余几天此段时间内 CO_2 平均浓度一般都在 630 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 左右, 浓度偏低 80 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 左右。为了更详细的分析 CO_2 浓度变化, 我们对这几天的气象参数进行了对比。气象参数列于表 1。从表 1 上可以看出, 9 月 8 日凌晨的温度较高为 21.9 $^{\circ}\text{C}$, 湿度较低为 59。温度较高时对流传输较强, 使这段时间内 CO_2 平均浓度偏低。这段时间内

湿度较低对 CO_2 平均浓度也有一定的影响。对于 9 月 7 日白天风速较小, CO_2 浓度偏高。由于我们位于北京市的西南面, 工业排放区的下风口, 旁边是西四环高速公路, 风速减小, 导致了 CO_2 浓度的增高, 因此我们所处地区 CO_2 浓度主要受到机动车尾气的影响。风速减小, 使机动车尾气产生的 CO_2 汇减少, 导致了浓度的升高。而 9 月 9 日白天浓度较低则主要是湿度的影响。

Table 1 Meteorological date in Beijing(Sep., 2005)

		4 日	5 日	6 日	7 日	8 日	9 日
中午 12:00~16:00 间(平均)	温度/ $^{\circ}\text{C}$	31.5	30.8	32.7	32.3	32.5	30.8
	湿度	24.8	26.4	25.2	32.8	32.5	49
	风速/ $(\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	5.5	5.5	3.4	2.7	4.8	6
	压力/kPa	102.0	101.9	101.7	101.3	101.3	101.4
	浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	400	410	415	470	410	470
凌晨 0:00~4:00 间(平均)	温度/ $^{\circ}\text{C}$	19.8	19.4	19.6	19.6	21.9	20.5
	湿度	59.7	65.5	66.9	67.1	59	77
	风速/ $(\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	压力/kPa	101.8	101.7	101.4	101.2	101.3	101.1
	浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$		605	630	640	550	630

3 结 论

(1)北京大气 CO_2 日变化强烈, 一般情况下在北京时间 12:00~17:00 间, CO_2 浓度出现全天最低值, 在夜间(0:00~2:00 间)出现最高值, 日变化模式具有明显的季节差异。

(2) CO_2 浓度值的增高能增强它的光合作用, 导致 CO_2 浓度值日变化较大。

(3)北京大气 CO_2 浓度随天气条件变化明显, 一般来讲, 温度越高, 对流传输越强, 浓度越低。风速降低公路旁边 CO_2 浓度值升高。

参 考 文 献

- [1] Arlt Wolfgang. Chem. Eng. Technol., 2003, 26(12): 1217.
- [2] WANG Chang-ke, WANG Yue-si, LIU Guang-ren(王长科, 王跃思, 刘广仁). Environmental Science(环境科学), 2003, 24: 13.
- [3] Komhyr W D, Harris T C, Waterman L S, et al. Geophys. Res., 1989, 94: 8533.
- [4] Esler Michael B, Griffith David W T, Wilson Stephen R, et al. Anal. Chem., 2000, 72: 206.
- [5] Langley S P. Ann. Astrophys. Obs. Smithsonian Inst., 1900, 1: 7.
- [6] Migeotte M. Phys. Rev., 1949, 75: 1108.
- [7] GAO Min-guang, LIU Wen-qing, ZHANG Tian-shu, et al(高闽光, 刘文清, 张天舒, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(7): 1042.
- [8] Hungate Bruce A, Holland Elisabeth A, Jackson Robert B, et al. Nature, 1997, 388: 576.

Measurement of CO_2 Using an Open-Path FTIR and the Factor of Influence

WEI Xiu-li, LU Yi-huai, GAO Min-guang, LIU Wen-qing, XU Liang, ZHANG Tian-shu, ZHU Jun
Chinese Academy of Science, Anhui Institute of Optic and Fine Machines, Hefei 230031, China

Abstract In the remote-sensing experiments of CO_2 in Beijing, the authors found that the higher concentration of CO_2 in autumn is caused by the CO_2 emission by the traffic sector during the day time. During the day time, the concentration of CO_2 is comparatively lower because of the photochemistry and the transportation of troposphere. And the concentration of CO_2 is about 410 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$. At night the fossil fuel power plants will be taken as a model for the source of CO_2 , so the concentration of CO_2 is

about $610 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ or higher. The carbon increment from increased photosynthesis is greater than the increment in ecosystem carbon stocks. The higher the temperature, the lower the CO_2 concentration. And the lower the rate of wind, the higher the concentration of CO_2 also. Besides, the concentration of CO_2 is affected by some other weather factors.

Keywords FTIR; Greenhouse gas; Photochemistry; Transportation of troposphere; Emission from motor vehicles; Temperature

(Received Nov. 16, 2005; accepted Feb. 26, 2006)

《光谱学与光谱分析》2007 年征订启事

欢迎投稿 欢迎订阅

《光谱学与光谱分析》1981 年创刊，国内统一刊号：CN 11-2200/O4，国际标准刊号：ISSN 1000-0593，CODEN 码：GYGFED，国内外公开发行，大 16 开本，208 页，月刊；是中国科协主管，中国光学学会主办，钢铁研究总院、中国科学院物理研究所、北京大学、清华大学共同承办的学术性刊物。北京大学出版社出版，每期售价 30.00 元，全年 360 元；国内邮发代码 82-68，国外发行代码 M905。刊登主要内容：激光光谱测量、红外、拉曼、紫外、可见光谱、发射光谱、吸收光谱、X 射线荧光光谱、激光显微光谱、光谱化学分析、国内外光谱化学分析领域内的最新研究成果、开创性研究论文、学科发展前沿和最新进展、综合评述、研究简报、问题讨论、书刊评述。

《光谱学与光谱分析》适用于冶金、地质、机械、环境保护、国防、天文、医药、农林、化学化工、商检等各领域的科学研究单位、高等院校、制造厂家、从事光谱学与光谱分析的研究人员、高校有关专业的师生、管理干部。

《光谱学与光谱分析》为我国首批自然科学核心期刊，中国科协优秀科技期刊，中国科协择优支持基础性、高科技学术期刊，中国科技论文统计源刊，“中国科学引文数据库”，“中国物理文摘”，“中国学术期论文摘”，同时被国内外的 CSCI, SCI, AA, CA, EI, PJK, MEDLINE 等文献机构收录。根据国家科技部信息研究所发布信息，中国科技期刊物理类影响因子及引文量《光谱学与光谱分析》都居前几位。欢迎国内外厂商在《光谱学与光谱分析》发布广告（广告经营许可证号：京海工商广字第 8094 号）。

《光谱学与光谱分析》的主编为黄本立院士。

欢迎新老客户到全国各地邮局订阅，若有漏订者可直接与光谱学与光谱分析期刊社联系。

联系地址：北京市海淀区学院南路 76 号，光谱学与光谱分析期刊社

邮政编码：100081

联系电话：010-62181070, 62182998

电子信箱：chnghxygpfx@vip.sina.com; 修改稿专用邮箱：mengzh1018@vip.sina.com

网 址：<http://www.gpxygpfx.com>