

空气 CH₄ 浓度变化及其与 CO 的相关性

魏秀丽, 陆亦怀, 高闽光, 刘建国, 刘文清, 徐亮, 张天舒, 朱军, 陈军

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 CH₄ 是一种重要的温室气体, 在空气中的含量仅次于 CO₂。化合物之间的相关性在化合物的浓度测量和估算等方面都有重要的意义。通过分辨率为 1 cm⁻¹ 的长开放光路傅里叶变换红外光谱仪测量采样路径内的北京西四环高速公路附近空气 CH₄ 和 CO 透过率光谱, 进行非线性最小二乘光谱拟合, 计算出待测组分浓度。北京秋季空气 CH₄ 浓度变化趋势几乎一样。白天的浓度变化趋势表明城市中人为活动对 CH₄ 的排放影响极大, 尤其是机动车尾气的排放, 而晚上浓度主要是近地面的积累。2005 年 9 月 4 日到 2005 年 9 月 10 日的连续浓度变化表明北京秋季每天 CH₄ 和 CO 浓度变化趋势相同, 它们的浓度变化具有一定的相关性。

关键词 温室气体; FTIR; 机动车尾气; CH₄/CO 相关性

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2007)04-0668-03

引言

CH₄ 在大气中是一种很重要的温室气体, 在空气中的含量虽然远远低于二氧化碳, 但却有约 25% 的温室效应是由甲烷引起的^[1]。根据美国环保署公布资料表明, 等量 CH₄ 对温室效应的作用是 CO₂ 的 21 倍左右。尤其近 40 年来, 大气中 CH₄ 浓度以 1% 的速度增加。因此获得大气中 CH₄ 浓度变化资料, 是研究它的浓度变化趋势和源、汇的构成、性质、强度的基础, 也能够为大气化学的研究提供非常重要的依据。

目前对于大气中 CH₄ 浓度的测量方法有 Allan^[1] 等的同位素测量, 但这种方法较复杂; Steele 等用气相色谱测量, 其精确度为 ±0.15^[2-4], 还有 TDLAS 等技术。但这些方法测量气体的种类一般很少。自从傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 用于测量大气中的 NO^[5] 和 CO^[6] 以来, 由于其高灵敏度和分辨率, 且可进行实时的多组分同时遥测, 用光程的积分测量即可实现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, FTIR 遥测技术已经被广泛应用于环境监测^[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' 的北

京丰台区。该地区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。

测试系统主要包括: (1) 中国航空航天工业部洛阳 014 所生产的的高温黑体作为辐射源, 设定温度为 900 °C; (2) 发射望远镜放大倍率为 6 倍, 输出口径为 60 mm; (3) 面阵角反射器采用镀金保护膜, 反射率为 98%; (4) 接收望远镜是口径为 250 mm 反射式卡塞格林望远镜, 视场角为 4.9 毫弧度; (5) FTIR 光谱仪采用 ABB BOMEM 公司生产的 MR154 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。

通过黑体辐射的光线到面阵角反射器上, 经望远镜接收, 进入红外光谱仪, 测量得到路径上气体的光谱图, 借助红外吸收线参数数据库 HITRAN 提供待测气体的标准吸收截面, 反演得出其浓度值。

1.2 实验分析原理

甲烷的主要大气汇是与 OH 自由基的反应



目前排放到大气中的 CH₄ 大部分被 OH 氧化, 每年留在大气中的 CH₄ 导致了大气中 CH₄ 浓度的上升。CO 浓度的上升也能导致 CH₄ 的浓度上升, 这是由于 CO 的上升, 导致了 OH 自由基浓度的降低, 从而使 CH₄ 浓度的升高。



Rassmussen 等估计, 近 200 年来大气中 CH₄ 浓度的增加, 70% 是由于直接排放, 30% 则是由于大气中 OH 自由基浓度

的下降。

城市中甲烷的主要源是机动车尾气的排放以及油箱、化油器的蒸发。

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)。我们把9月份北京大气CH₄日变化趋势代表秋季大气中CH₄浓度的日变化趋势。

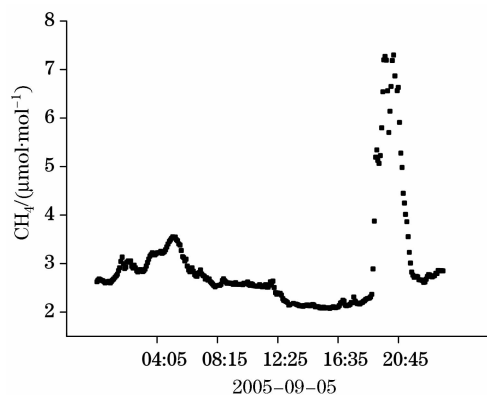


Fig. 1 Average diurnal variation of atmospheric CH₄ in Beijing

为了观察一天中CH₄的浓度变化,我们选择2005年9月5日(天气晴朗,能见度较好,具有代表性)一天的数据进行分析。CH₄浓度变化趋势如图1所示。从图上可以看出:在早晨5时左右浓度达到一天中较高值3.5 μmol·mol⁻¹。8:00时浓度已经降到了2.5 μmol·mol⁻¹,上午(8:00~12:00)间浓度基本稳定在2.5 μmol·mol⁻¹左右。13:00时浓度稍微降低,浓度为2.0 μmol·mol⁻¹,此浓度一直保持稳定到下午17:00。在17:00浓度突然升高,在20:00到最高值7.2 μmol·mol⁻¹(突发点),随后降低到22:00时的2.5 μmol·mol⁻¹。

白天13:00到17:00间的浓度是一天中的最低值,由于这段时间内,光化学反应剧烈,对流层传输很强,导致了CH₄汇增强,因此浓度最低。8:00~12:00间,虽然光照也很强,机动车尾气排放导致了这段时间内浓度稍高。CH₄晚上浓度高,是由于夜间CH₄不存在光化学反应,同时边界层比较稳定,近地面温度比高空高,出现逆温效应,CH₄不易向高空扩散,浓度逐渐积累,在日出前(大约早上5:00)达到最高值3.5 μmol·mol⁻¹,此最高值大约是白天最低值的1.4倍。从图可以看出,凌晨前3:00~4:00间的浓度值较低,可能是由于此时人类活动是一天中最少的。可见城市中人为活动对CH₄的排放影响极大^[8]。

从图2可以看出CH₄和CO的浓度变化趋势几乎一致。这是由于目前排放到大气中的CH₄大部分被OH氧化,CH₄浓度受OH浓度的影响,根据反应方程式(1)可知,CH₄浓度与OH浓度成反比,即OH浓度的升高能导致CH₄浓度的降低。而在空气中CO能被OH氧化生成CO₂,方程式(2)热力学平衡表明CO浓度与OH浓度也成反比,即OH浓度升高,CO浓度降低。因此空气中CH₄浓度和CO浓度变化呈现了相同的趋势。

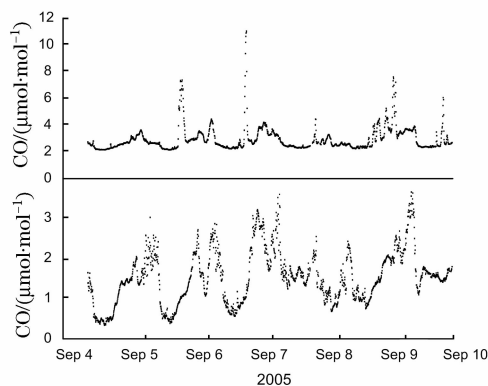


Fig. 2 Average diurnal variation of atmospheric CH₄ and CO in Beijing

图3给出了CH₄和CO浓度的相关性。 $y_{[CH_4]} = 1.94 + 0.46 \times x_{[CO]}$, $r = 0.70$ 。浓度最低时,相关性较高,而在浓度高时,点比较离散,相关性相对较低。

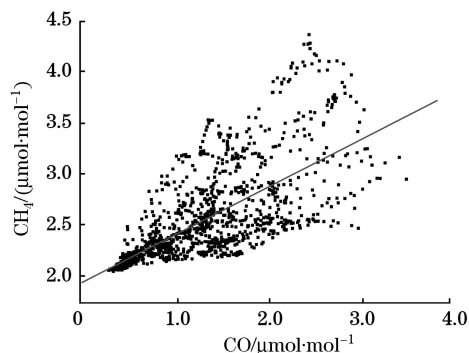


Fig. 3 The correlation between CH₄ and CO concentration from 2005-09-05 to 2005-09-10

3 结论

通过观察秋季北京CH₄的浓度变化,发现CH₄的浓度在夜间较高,白天较低。城市中人为活动对CH₄的排放影响极大,尤其是机动车尾气的排放。CH₄和CO的浓度变化具有相关性,浓度低时相关性较高,浓度高时,点较离散。

参 考 文 献

- [1] Allan W, Lowe D C, Gomes A J. *J. Geophys. Res.*, 2005, D110: 11306.
- [2] Francey R J, Steele L P, Langenfelds R L, et al. In *Baseline Atmospheric Program (Australia) 1993*; Francey R J, Dick A L, Derek N. Eds. Bureau of Meteorology and CSIRO Division of Atmospheric Research; Melbourne, 1996. 8.
- [3] Steele L P, Fraser P J, Rasmussen R A, et al. *J. Atmos. Chem.*, 1987, 5: 125.
- [4] Dlugokencky E J, Steele L P, Lang P M, et al. *J. Geophys. Res.*, 1995, 100: 23103.
- [5] Langley S P. The Absorption Lines in the Infrared Spectrum of the Sun', *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] Ito A, Takahashi I, Nagata Y, et al. *The Science of the Total Environment*, 2000, 263: 37.

Atmospheric CH₄ Concentrations and the Correlation between CH₄ and CO Concentrations

WEI Xiu-li, LU Yi-huai, GAO Min-guang, LIU Jian-guo, LIU Wen-qing, XU Liang, ZHANG Tian-shu, ZHU Jun, CHEN Jun
Chinese Academy of Sciences, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Hefei 230031, China

Abstract Methane (CH₄) is an important greenhouse gas and a key molecule in tropospheric photochemistry, some more potent than CO₂. The remote-sensing experiments of CH₄ were carried out in the fall of 2 000 in Beijing. The 6-day records of the atmospheric CH₄ concentrations were examined by means of a time-series analysis using a fast Fourier transform with a low-pass filter to elucidate the seasonal cycles and the long-term trends. The variation in the long-time trends of the CH₄ concentrations in Beijing may be ascribed to the emission changes in the CH₄ sources due to the human activities such as waste dumping and landfills and the emission from motor vehicles. The correlation between the CH₄ and CO concentrations was analyzed.

Keywords Greenhouse gas; FTIR; Emission from the motor vehicles; Correlation between CH₄ and CO concentrations

(Received Jan. 16, 2006; accepted May 6, 2006)