

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2021032601

孙旭, 张红星, 姚余辉, 等. 大气臭氧被动监测方法适用性及影响因子相关性分析[J]. 环境化学, 2021, 40(9): 2747-2754.

SUN Xu, ZHANG Hongxing, YAO Yuhui, et al. Applicability of passive monitoring methods for atmospheric ozone and its influencing factors[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40 (9): 2747-2754.

大气臭氧被动监测方法适用性及影响因子相关性分析*

孙旭^{1,2} 张红星^{1,2} 姚余辉^{1,2} 周伟奇^{1,2} 欧阳志云¹ 王效科^{1**}

(1. 中国科学院生态环境研究中心, 城市与区域生态国家重点实验室, 北京, 100085;

2. 中国科学院生态环境研究中心, 北京城市生态系统研究站, 北京, 100085)

摘要 尽管臭氧(O₃)被动监测方法在国内外已经有较长的开发和应用历史, 但对其长期使用效果还存在一些疑问. 于2012—2017年在北京城市生态系统研究站的3个空气质量监测点, 对O₃被动采样分析监测方法和O₃分析仪在线主动监测方法进行了对比研究, 得到了以下结论. 被动监测和在线主动监测方法得到的O₃平均浓度具有很高的线性相关性($r^2 > 0.95$), 其回归方程斜率不同监测地点与总体间不存在显著差异性, 并且受气象条件的影响也不显著; 被动监测方法估算O₃浓度的关键参数—有效采样速率, 在3个监测点间不存在显著差异; 采用本地化采样速率计算的空气O₃浓度平均值, 与主动监测结果的最大差别小于10.1%. 被动监测方法得到的3个监测点之间的差异规律与主动监测方法得到的高度一致, 很好反映了O₃浓度的空间变异. 因此, 在根据主动监测方法观测到的O₃浓度对被动采样方法获取的臭氧浓度进行准确修正后, 被动监测方法可以非常好地应用于区域大气O₃污染多点网格化的监测中, 为掌握大范围O₃浓度空间变化和空间扩散规律, 开展O₃污染生态危害研究提供一种经济可靠的研究方法.

关键词 臭氧, 被动采样方法, 有效采样速率, 臭氧空间差异.

Applicability of passive monitoring methods for atmospheric ozone and its influencing factors

SUN Xu^{1,2} ZHANG Hongxing^{1,2} YAO Yuhui^{1,2} ZHOU Weiqi^{1,2}
OUYANG Zhiyun¹ WANG Xiaoke^{1**}

(1. State Key Laboratory of Urban and Regional Ecology, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China; 2. Beijing Urban Ecosystem Research Station, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China)

Abstract Although ozone (O₃) passive monitoring method has a long history of development and application at home and abroad, its effectiveness for long-term use is still in question sometimes. In three air quality monitoring sites in Beijing Urban Ecosystem Research Station from 2012 to 2017, this study compared the O₃ passive sampling analysis method and the active monitoring method (O₃ analyzer online), the results are as follows: (1) There was a high linear correlation ($r^2 > 0.95$) between the average concentrations of O₃ obtained by passive monitoring and active monitoring, no significant difference in the slopes of the relationship between the three sites and the whole population, and not significantly influenced by meteorological conditions. (2) Effective sampling rate

2021年3月26日收稿(Received: March 26, 2021).

* 国家重点研发计划(2017YFE0127700)资助.

Supported by the National Key Research and Development Plan(2017YFE0127700).

** 通讯联系人 Corresponding author, Tel: 010-62943822, E-mail: wangxk@rcees.ac.cn

--a key parameter for estimating O_3 concentration for passive monitoring method, there was no significant difference among the three monitoring sites; The maximum difference between the average O_3 concentration calculated by local sampling rate and from the active monitoring is less than 10.1%. (3) The spatial variation of O_3 concentration among the three monitoring sites was identical for both the passive monitoring method and the active monitoring method. Therefore, corrected according to the ozone concentration observed by the active monitoring method, the passive monitoring method can be well applied to the multi-point grid monitoring of regional atmospheric O_3 pollution; Passive monitoring method provides an economic and reliable research method for the study of ecological hazards of O_3 pollution.

Keywords ozone, passive sampling method, effective sampling rate, spatial difference of ozone.

空气臭氧(O_3)污染已经成为我国许多地方的首要污染物,其对人体健康、粮食安全和生态安全的威胁正在引起社会高度关注.由于 O_3 是一种活性强、氧化性高和寿命短的空气污染物,具有很大时间波动和空间变异.监测数据不足是影响深入了解 O_3 污染物浓度特征、变化规律和传播途径,评价 O_3 污染对气候、生态和人体健康等影响的重要瓶颈之一.空气 O_3 监测方法包括主动(采样)监测方法和被动监测方法.主动监测是采用动力装置抽取一定体积的空气,通过化学液体吸收,分析其吸收液浓度(即化学吸收法)或通过测定其对紫外线的吸收量和光电信号转换,记录电信号(紫外光度法),得到空气中的 O_3 浓度值.目前国家和地方空气质量监测站采用多为 O_3 紫外光分析仪,其使用方便,并且能够实现在线实时监测,但也存在仪器价格昂贵、体积大,需要稳定的供电和良好的防雨保温等基础的外围辅助设施,必须要对监测仪器定时开展标定、校准、维护.进行大范围尺度长时间的监测,特别在偏远地区,采用主动监测方法存在很大困难.采用低成本、高可靠性的 O_3 被动监测方法,对开展大范围、大空间分辨率和偏远地区的 O_3 监测及其生态危害研究具有重大意义.

O_3 被动监测法是基于分子扩散和渗透原理,将空气中 O_3 吸收或吸附到收集媒介,然后分析收集介质上化学物质质量,计算出空气 O_3 浓度值.该方法具有体积小、质量轻、占地空间小、不需要外接电源和进气管路、监测浓度范围大、操作简单、不需要特别的技术人员和标定维护且价格便宜,就能够方便地应用于大空间区域范围、长时间和高密度的污染监测.早在1853年,国外学者就采用被动监测方法监测空气 O_3 浓度^[1].经过100多年的发展, O_3 被动监测方法的到广泛使用.例如,世界气象组织开展的全球50个站点 O_3 观测^[2],欧洲科学家开展的 O_3 观测,美国加州对不同下垫面 O_3 观测^[3]及加拿大不同尺度的森林 O_3 暴露水平的研究^[4].我国科学家从上一世纪90年代也纷纷研制和推广 O_3 被动监测.20世纪90年代初有文献报道了分别对市内10种常见气体污染物进行监测的被动采样器^[5-7];陈乐括等^[8]利用自己研制的被动采样器进行了对高纬度地区和北京地区的 SO_2 、 NO_2 和 NH_3 进行了监测^[9];近年来,一些国内科研工作者利用被动采样器方法对北京及其周边地区的 SO_2 、 NO_2 、 O_3 和 NH_3 等主要污染物进行了监测研究^[10].赵阳等采用被动扩散采样技术在珠江三角洲200 km×200 km网格区域内测量了空气 SO_2 、 NO_2 和 O_3 浓度水平^[11].

尽管 O_3 被动监测方法具有很多优势,但其观测精度和可靠性较多受到质疑.因为在被动监测过程中,没有严格控制气体流量,并需要较长的采样时间.可能有许多因素会影响收集介质对 O_3 的吸收,如空气实际 O_3 浓度和空气温湿度、风速等气象因素^[12].以前也有一些有关 O_3 被动监测方法精度和可靠性的研究,但大部分是在实验室条件下或野外条件下的短期研究.本研究在北京城市生态站的3个空气质量长期监测点,于2012—2017年同时采用 O_3 被动采样分析监测法和 O_3 分析仪在线主动监测法,开展了空气 O_3 浓度观测,拟回答以下问题:(1) O_3 被动监测法和主动监测法观测到的 O_3 平均浓度是否具有很好的线性相关性?并且这些相关性是否会受到监测地点和气象条件的影响?(2) O_3 被动监测法观测到的平均 O_3 浓度能否很好地分辨出不同观测点的 O_3 浓度差异,为作为开展大范围高空间分辨率的区域 O_3 浓度监测的可靠监测方法.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 监测地点

本研究监测地点为中国科学院北京城市生态系统研究站的 3 个空气质量监测点: 北京教学植物园、中国科学院生态环境研究中心、昌平蟒山国家森林公园。分别位于北京市的市中心、四五环间和远郊区, 具有不同的城市化程度和空气质量浓度差异化。北京教学植物园监测点位于东城区东南二环内的北京市教学植物园其地理坐标为: (116°25'39", 39°52'22"), 海拔约 54 m, 南方距离二环主干道约 300 m, 周围植被覆盖率约 80%。生态中心监测点位于中国科学院生态环境研究中心院内综合科研楼楼顶其地理坐标为: (116°20'15", 40°00'26"), 海拔约 76 m, 西北方向距离交通主干道双清路 300 m, 其他方向是植被和建筑物镶嵌的格局, 植被覆盖率约 50%; 蟒山监测点位于昌平区蟒山国家森林公园内其地理坐标为: (116°16'43", 40°16'35"), 海拔约 588 m, 距离北京中心约 40 km, 周围背景为人工林和次生混交林的国家森林公园, 植被覆盖率达 96% 以上。下文 3 个监测点分别简称为教学植物园、中心和蟒山。

1.2 臭氧被动监测方法

1.2.1 臭氧被动采样器的安装、回收及对照空白样品的设置

被动监测采用的是扩散式被动 O₃ 采样器(Ogawa & Co. Inc., Pompano, FL, USA)。其基本原理是分子扩散。采样器直径 20 mm、高 25 mm。主要由圆柱形外部主体、吸收膜、采样防风筛和塑料盖构成。在野外安装监测还需要安装一个碗状防护罩。使用时, 首先将防护罩固定在立柱上, 高度约 3 m 左右, 周围相对开阔无障碍物的遮挡, 且位于空气质量监测站的进气口附近。安装臭氧吸附膜片时, 取下圆柱形柱体采样器, 打开塑料盖, 把吸附膜片固定于 2 片不锈钢防风筛网之间, 把不锈钢膜片与吸附膜一起转移至采样器圆柱体内, 将塑料盖压紧。将采样器圆柱体用弹簧夹固定在防护罩内。空气中的 O₃ 通过分子扩散与吸收膜上亚硝酸类物质发生化学反应被富集到吸收膜上。由于在采样器内部形成 O₃ 浓度梯度, 使气体分子不断朝吸收膜扩散并被吸附, 污染物被吸附到膜上的速率在特定条件下是固定常数, 与分子扩散系数和采样器的几何形状有关。采样器在空气中暴露一段时间后将其取下, 把吸附膜转移至棕色玻璃瓶或者棕色运输瓶中, 盖上塑料盖密封遮光存储, 运回实验室, 用超纯水溶液萃取吸收膜, 然后用离子色谱对萃取溶液中特定的亚硝酸根和硝酸根离子浓度进行检测, 结合采样暴露时间, 就可以采用下式(1)计算出采样时间段内 O₃ 污染物的平均浓度。

$$CP = \frac{W}{T} \times K \quad (1)$$

式中, CP 为空气 O₃ 气体浓度; W 为吸收膜所采集到的硝酸盐含量; K 为采样速率常数, 可通过理论和实验计算得到, 按照吸收膜说明书给出的常温 20 °C 条件下, 气流扩散速率为 21.8 mL·min⁻¹ 计算, 在 20 °C 条件下 1 个标准大气压 1 mol 臭氧所占的体积约为 24.45 L, 最终可计算得出经验常数 K 值为 18.09 μL·L⁻¹。 T 为采样时间所耗费的分钟数。

2012 年 7 月, 在教学植物园、生态中心和蟒山的空气质量监测点分别安装了被动采样防护罩。由于本研究是结合野外调查 O₃ 对植物伤害而设计的, 因此, 被动采样工作主要集中在每年的生长季节, 每月采样一次。每次采样时, 首先在实验室中将未开封使用的 O₃ 吸收膜片, 从药瓶中取出后迅速安装至采集器圆柱体内, 1 个采样器上下两端各安装 1 张吸收膜, 然后将采样器在密封避光的条件下, 运输到监测现场, 安装到野外监测场地的防护罩内的弹簧夹上。记录好采样器的安装位置、时间和当时天气情况。大约 1 个月后再取下被动采样器, 换上成更新了吸收膜片的被动采样器。

野外样品收集时, 将被动采样器放入棕色存储瓶中密封避光保存。运回实验室后, 迅速转移至 4 °C 冰箱暂时保存至分析。被动采样器内 O₃ 吸收膜片的安装和取出操作, 均在超净工作台内进行。在实验室内操作及采样运输过程中, 每批次采样均设置运输空白和实验空白 O₃ 吸收膜片。所有采集样品连同实验空白、运输空白均在收集后的 2 d 内完成实验室内的溶解、提取、上机测试分析等实验操作, 杜绝因长时间存放对臭氧膜片的测试结果产生的不可控干扰。实验过程中的 84 组对照的结果分析表明, 运输空白和实验室空白的吸收膜测得 O₃ 浓度平均值分别为 (0.60±1.04) μg·m⁻³ 和 (0.71±1.15) μg·m⁻³; 其

浓度非常低.并且在每次计算被动监测的 O_3 浓度时,都扣除了相应的运输空白和实验室空白值.

1.2.2 臭氧被动监测样品的实验室分析及测试.

运回实验室的样品,在 2—3 d 内进行集中分析.运输、实验室空白样品尽可能在相同温度下操作.样品经提取后均采用 Dionex 公司戴安 2000i 型离子色谱进行定量.采用质量分数为 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 溶液配置淋洗液,实验过程用水为 MilliQ 纯水仪制备的电阻率为 $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 的高纯水^[13].

(1) 淋洗液配置

$0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Na_2CO_3 母液 9 mL, $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaHCO_3 母液 5 mL 转移到 1 L 的容量瓶中,用超纯水定容至 1 L,得到 $4.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Na_2CO_3 和 $2.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaHCO_3 的混合溶液.配置 NO_3^- 标准曲线溶液:称取 1.371 g NaNO_3 溶解定容至 1 L 的容量瓶,得到 $1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 的 NaNO_3 母液,分别吸取 1、0.4、0.2、0.08、0.04 mL 的 NaNO_3 母液定容至 100 mL 容量瓶得到 10、4、2、0.8、0.4 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 的标准曲线溶液.

(2) 样品溶液的提取

用镊子将膜片取出置于 25 mL 的比色管中.每支比色管事先加入 10 mL 的高纯水.保证膜片完全浸入到水中.将比色管置入超声水浴锅中,保证水浴锅中水面超过比色管中水面高度.超声 15 min,每 5 分钟旋转比色管 90 度.超声完毕后,用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤.将样品溶液转移至离子色谱瓶中准备上离子色谱仪分析.按照纯水空白、标准曲线溶液、实验室空白、运输空白、样品溶液的顺序放置于离子色谱分析仪中.

(3) 离子色谱分析

按照实验室戴安 2000i 型离子色谱具体操作说明,进行淋洗液的装配、清洗离子色谱柱、仪器稳定、跑基准线操作.设定程序按顺序分析样品.每个样品分析完毕约需要 30 min,每 1 分钟约消耗 1 mL 的淋洗液,分析 NO_3^- 浓度.

1.3 主动监测法

仪器在线主动监测采用的采用美国热电公司 49i 型 O_3 分析仪,检测方法为紫外光度法,即根据紫外光经过样品后的吸收量得到 O_3 浓度.仪器的零点漂移 $<2.14 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 每 24 小时,跨度漂移 1 个月小于 1%,最低可检测限 $0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,最大量程 $4280 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$;响应时间 20 s (10 s 滞后时间);线性:满刻度的 $\pm 1\%$.每 7—10 天使用 Thermo 49i-PS 校正仪对 49i 臭氧分析仪进行零点和标点的校准与验证.通过自制的远程管理系统,由办公室的计算机中自动接受记录 O_3 浓度小时值.根据被动监测每次的采样时间段,计算自动监测得到的 O_3 平均浓度值.

1.4 主被动采样观测次数统计

2012—2017 年在 3 个地点一共采集监测了 42 批次,共获取臭氧被动采样样品 126 个,由于 2016 年由于离子色谱仪器故障导致分析结果出现问题,缺乏观测数据.2012 年只对麟山和中心站点同时开展主动和被动采样观测的监测数据进行统计.采样时间主要集中在夏季和秋季植物生长季节(表 1).

表 1 O_3 主动监测、被动监测同步观测时段

Table 1 O_3 Synchronous observation period of active monitoring and passive monitoring

年份 Year	时间段(开始月日—结束月日) Times(start—end)	被动采样次数 Passive sampling times
2012*	0704—1206(1011—1206)	11(2)
2013	0614—1120	4
2014	0414—1030	6
2015	0413—1116	6
2017	0517—1128	7

注: *2012年括号外和内分别为教学植物园和生态中心被动监测时间段和次数.

Annotation: *In 2012, the periods and times of passive monitoring are shown in the Arboretum and Center, respectively.

1.5 气象观测数据

气象数据采用北京城市生态系统研究站(CERN 中国生态系统研究网络)从 2012 年 7 月 1 日到 2017 年 12 月 30 日在教学植物园、生态中心和蟒山观测站的气象数据. 气象观测采用传感器及数据采集器分别为: 芬兰 VAISALA 公司的 HMP-155 空气温湿度传感器; MetOne 的 034-B 风速风向传感器; 降雨量采用美国 Texas Electronics 制造 TE-525MM 翻斗式雨量桶; 采用荷兰 Kipp & Zonen 制造的 PQS-1 光合有效辐射传感器、CUV-5 紫外短波辐射、CMP-6 总辐射传感器; Campbell 的 CR1000 /CR3000 数据采集器等高精度传感器与设备. 数据采集器每 10 分钟记录一次气象观测数据.

1.6 数据统计分析

对于监测得到的 O_3 浓度值, 首先建立通过原点的线性相关关系, 分别对全部和不同监测站点的 O_3 监测数据进行统计分析, 分析评价被动和主动监测值之间的相关关系.

根据被动和主动采样监测结果的相关系数, 按照下式(2)计算有效采样速率 CR ($mL \cdot min^{-1}$):

$$CR = K \times \frac{CP}{CA} \quad (2)$$

式中, CP 和 CA 分别是被动和主动监测下 O_3 浓度 ($\mu g \cdot m^{-3}$).

为了评价环境因素对 O_3 被动监测方法的影响, 利用北京城市生态系统研究站的 49i 型号臭氧分析仪测得空气中 O_3 浓度(即臭氧主动监测法)和气象监测数据(空气温度、湿度、风速、总降雨量、总辐射、光合有效辐射等), 分析评价了这些因素与有效采样速率 CR 的影响.

然后根据新的有效采样速率, 将式(1)中的 K 值用式(2)中的 CR 替代, 可以按照下式(3)重新计算被动监测的 O_3 浓度 [CPR ($\mu g \cdot m^{-3}$)]:

$$CPR = \frac{CP \times CR}{CA} \quad (3)$$

比较由不同方法监测和计算得到 O_3 浓度值在 3 个监测点之间的差异, 评价被动监测方法在分析 O_3 浓度空间分布方面的可靠性.

数据统计分析均采用 R 语言(R4.0).

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 被动和主动监测 O_3 浓度值相关性

主动和被动监测得到的 O_3 浓度值之间具有很高的线性相关性(图 1), 无论总体和各监测点, 其相关系数均大于 0.95 ($P < 0.0001$).

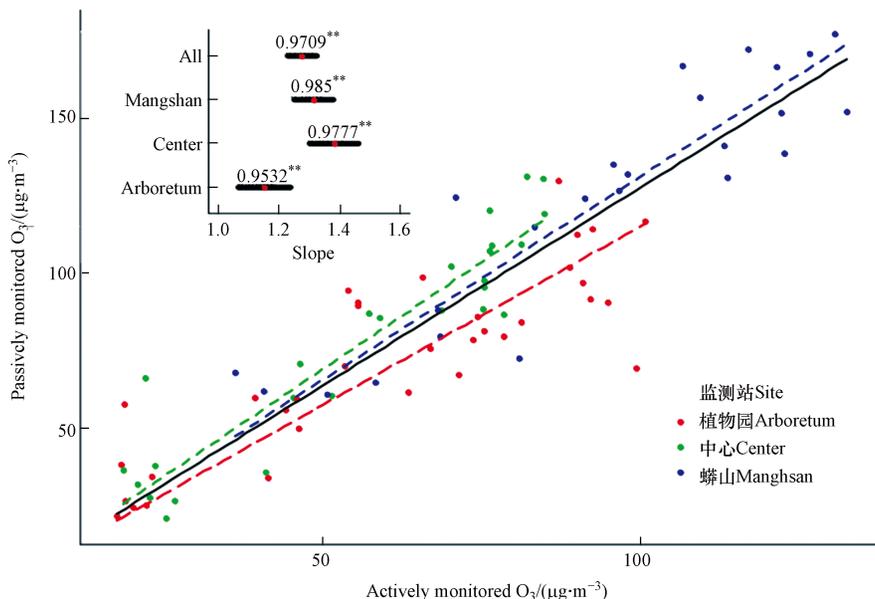


图 1 主动监测和被动监测得到的 O_3 浓度值间相关关系

Fig.1 Correlation between O_3 concentrations obtained by active monitoring and passive monitoring

主动监测和被动监测间线性相关方程的斜率为 1.13—1.38(图 1), 说明被动监测的 O_3 浓度值比主动监测的结果高 15%—38%. 在 95% 的置信区间上, 各监测点与总体的相关关系斜率没有显著性差异, 但植物园与中心和蟒山之间有显著性差异(图 1 中小图). 国内外已有的许多研究, 也比较了被动观测方法和主动观测(特别是自动在线观测)方法的差异, 并认为 O_3 被动监测方法具有很高的可靠性^[14-16].

2.2 O_3 被动监测的有效采样速率及其影响因素

O_3 被动监测的有效采样速率总体平均为 $(24.32 \pm 6.66) \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 3 个监测点植物园、中心和蟒山分别是 $(23.26 \pm 7.64) \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $(25.69 \pm 7.33) \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $(24.21 \pm 3.80) \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. 3 个监测点之间及其与总体间没有显著性差异(图 2), 这说明对于整个研究工作, 可以采用一致的 CR 值. 本研究得到的平均 CR 大于吸收膜生产厂家给出的缺省值 $18.09 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. 厂家给出的缺省值主要是基于 Koutrakis 等^[17]报道的实验室测定的 O_3 浓度与采样膜的硝酸盐消耗量间比值. 在同一篇文章中, Koutrakis 等^[17]也报道了另一个野外观测得到的 CR 值 $29 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 大于本文得出的平均 CR 值 $24.32 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. 但个别 CR 超过了 50, 这说明被动监测 O_3 浓度的多次平均值基本稳定, 但个别情况下也会出现极大偏离. 需要指出的是, 这里 CR 值明显高于实验室缺省值 $18.09 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 说明被动监测 O_3 浓度时, 需要与当地主动观测结果进行比较, 得出地方性 CR, 用地方性 CR 进行 O_3 浓度值的重新计算.

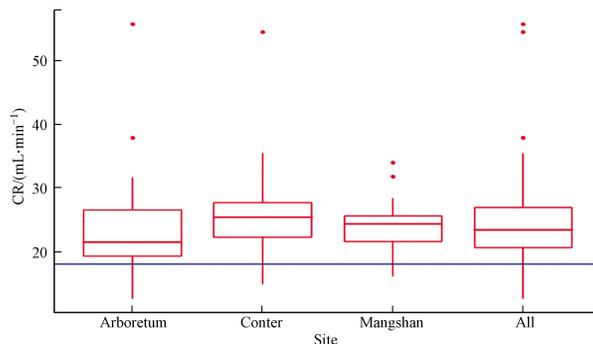


图 2 各监测点的采样速率

Fig.2 Effective sampling rate at each monitoring site

统计分析发现(图 3), CR 值与主动监测的 O_3 浓度成极显著负线性相关($P < 0.005$), 与光合有效辐射 PAR 成显著负相关($P = 0.0128$). 但与空气温度、湿度、紫外光等都不存在显著线性相关关系.

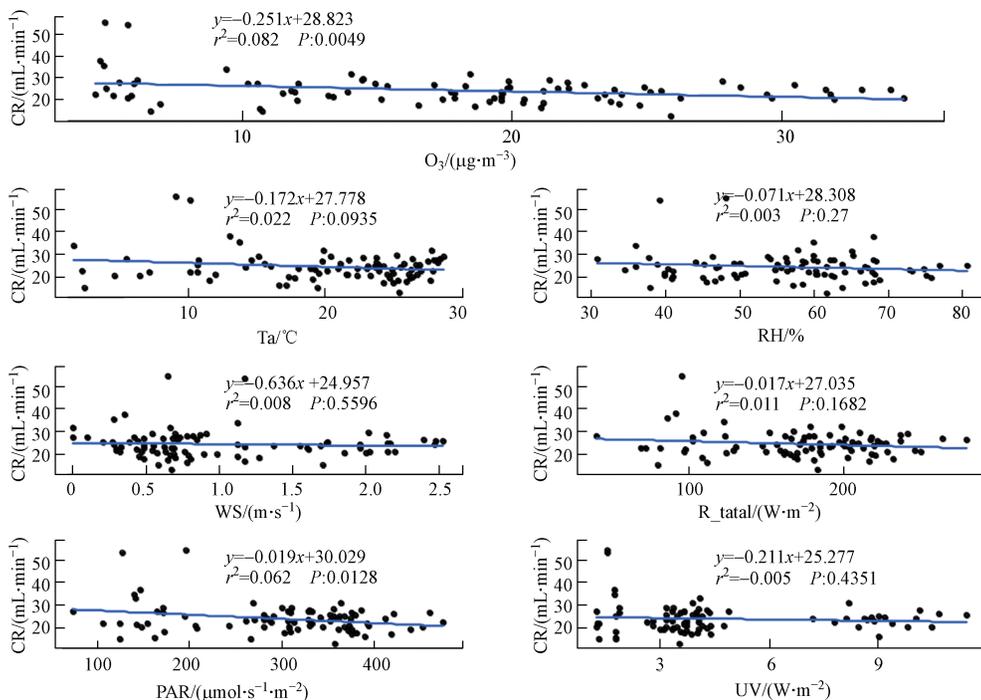


图 3 有效采样速率主要影响因素

Fig.3 Main influencing factors of effective sampling rate

2.3 两种监测方法的 O₃ 浓度值比较

采用本文估算的 CR 值得到的 O₃ 浓度, 与主动观测得到 O₃ 浓度差异很小(0.37%, 图 4), 特别是中心和蟒山两站的 O₃ 浓度平均值, 两种监测方法的差异小于 3.2%. 差异较大的植物园, 两种方法差异为 10.1%. 为了提高 O₃ 被动采样方法的精度, 在进行 O₃ 浓度监测过程中, 需要同时在一些站点开展主动和被动监测方法的同时观测, 获得地方性的 CR 值, 采用地方性的 CR 值估算实际空气 O₃ 浓度值. 近年来, 国外一些学者开始使用被动监测获得的 O₃ 浓度值, 推算对植物影响比较大的 O₃ 暴露剂量值^[18], 如 AOT40 和 POD 等^[19-21], 并且取得了比较满意的结果^[22-24].

2.4 监测站间 O₃ 浓度差异

在研究的 3 个监测站中, O₃ 浓度具有明显的差异. 在观测期间, 主动监测方法得到的蟒山平均 O₃ 浓度比植物园和中心分别高 35% 和 40%, 被动监测方法得到的结果分别是 37% 和 41%. 因此, 被动监测方法可以推荐用来研究 O₃ 空间分布情况(图 4).

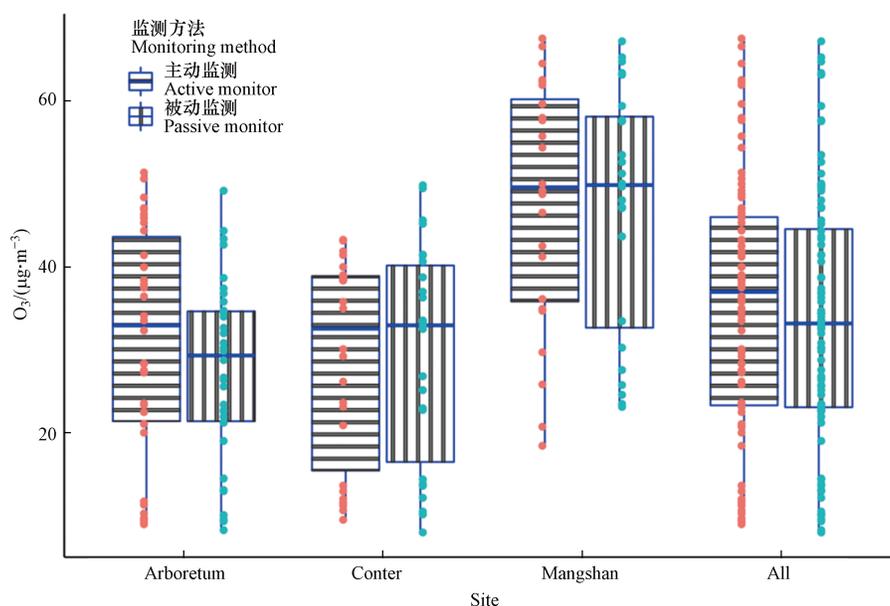


图 4 臭氧被动监测和主动监测方法在 3 个监测点(教学植物园、生态中心和蟒山)测得的 O₃ 浓度

Fig.4 Ozone concentrations measured by passive and active ozone monitoring methods at three monitoring sites in Beijing

3 结论(Conclusion)

通过在北京城市生态系统站的 3 个监测点, 开展多年的 O₃ 被动监测和主动监测方法的对比观测, 发现两种方法得到的空气 O₃ 浓度具有很好的线性相关关系, 说明两种方法在反映 O₃ 浓度变化规律上具有很高的 consistency. 采用本文得出的有效采样速率参数, 计算出的被动监测方法 O₃ 浓度平均值, 与主动监测方法得到的平均值, 两者差异很小. 特别是采用被动监测方法得出的 3 个监测点间浓度差异与主动监测方法得出的差异极小. 因此, 被动监测方法在应用到区域多点 O₃ 浓度平均值的监测方面, 具有很高的可靠性. 结合被动监测方法具有的适用场景与范围广泛, 且不受诸多外围硬件及供电等设施和维护的限制等优点, O₃ 被动采样特别适用于农村和远郊地区的野外森林、草原和居民点, 以及城市内部的绿地、交通主干道等地方. 既可以用于开展空间网络化的空气 O₃ 浓度长期观测, 还可以单独用于区域污染浓度水平的快速评估, 也可以作为主动观测方法的有效补充. 在我国目前 PM_{2.5} 和 O₃ 污染协同防控中, 开展 O₃ 被动监测具有极好的推广价值与应用前景.

参考文献 (References)

- [1] NAMIESNIK J, ZABIEGAŁA B, KOT-WASIK A, et al. Passive sampling and/or extraction techniques in environmental analysis: A review [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2005, 381(2): 279-301.

- [2] CARMICHAEL G R, FERM M, THONGBOONCHOO N, et al. Measurements of sulfur dioxide, ozone and ammonia concentrations in Asia, Africa, and South America using passive samplers [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37(9): 1293-1308.
- [3] GROSJEAN D, WILLIAMS E L . GROSJEAN E. Monitoring ambient ozone with a network of passive samplers: A feasibility study [J]. *Environmental Pollution*, 1995, 88(3): 267-273.
- [4] COX R M. The use of passive sampling to monitor forest exposure to O₃, NO₂ and SO₂: A review and some case studies [J]. *Environmental Pollution*, 2003, 126(3): 301-311.
- [5] 崔九思. 扩散法被动式个体采样器的设计原理、试验装置和性能评价方法 [J]. *卫生研究*, 1994, 23(Supplement 1): 1-12.
CUI J S. Principle of structural design and evaluation of performance characteristics of passive personal samplers by molecular diffusion [J]. *Journal of Hygiene Research*, 1994, 23(Supplement 1): 1-12(in Chinese).
- [6] 宋瑞金. 被动式二氧化氮个体采样器 [J]. *卫生研究*, 1994, 23(Supplement 1): 118-121.
SONG R J. New passive personal monitor for NO₂ by molecular diffusion [J]. *Journal of Hygiene Research*, 1994, 23(Supplement 1): 118-121(in Chinese).
- [7] 史黎薇. 被动式二氧化硫个体监测器 [J]. *卫生研究*, 1994, 23(Supplement 1): 115-117.
SHI L W. New passive personal monitor for SO₂ by molecular diffusion [J]. *Journal of Hygiene Research*, 1994, 23(Supplement 1): 115-117(in Chinese).
- [8] 陈乐恬, 佟玉芹, 宋文质, 等. 大气臭氧扩散采样方法的初步研究 [J]. *环境化学*, 1999, 18(4): 333-337.
CHEN L T, TONG Y Q, SONG W Z, et al. A preliminary study on the diffusion sampling of ozone in the air [J]. *Environmental Chemistry*, 1999, 18(4): 333-337(in Chinese).
- [9] 陈乐恬, 佟玉芹, 方精云. 高纬度和北极地区空气中SO₂、NO₂和NH₃浓度的观测 [J]. *环境科学学报*, 1997, 17(2): 248-251.
CHEN L T, TONG Y Q, FANG J Y. A survey of SO₂, NO₂ and NH₃ concentrations in atmosphere at high latitudes and arctic [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1997, 17(2): 248-251(in Chinese).
- [10] 吴丹, 王跃思, 潘月鹏, 等. 被动采样法观测研究京津冀区域大气中气态污染物 [J]. *环境科学*, 2010, 31(12): 2844-2851.
WU D, WANG Y S, PAN Y P, et al. Application of passive sampler to monitor and study atmospheric trace gases in Beijing-Tianjin-Hebei area [J]. *Environmental Science*, 2010, 31(12): 2844-2851(in Chinese).
- [11] 赵阳, 邵敏, 王琛, 等. 被动采样监测珠江三角洲NO_x、SO₂和O₃的空间分布特征 [J]. *环境科学*, 2011, 32(2): 324-329.
ZHAO Y, SHAO M, WANG C, et al. Characterizing spatial patterns of NO_x, SO₂ and O₃ in Pearl River Delta by passive sampling [J]. *Environmental Science*, 2011, 32(2): 324-329(in Chinese).
- [12] KRUPA S V, LEGGE A H. Passive sampling of ambient, gaseous air pollutants: An assessment from an ecological perspective [J]. *Environmental Pollution*, 2000, 107(1): 31-45.
- [13] 张红星, 孙旭, 姚余辉, 等. 北京夏季地表臭氧污染分布特征及其对植物的伤害效应 [J]. *生态学报*, 2014, 34(16): 4756-4765.
ZHANG H X, SUN X, YAO Y H, et al. Ground-level ozone distribution pattern in summer of Beijing and its foliar injury effect upon plants [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2014, 34(16): 4756-4765(in Chinese).
- [14] GROSJEAN D, WILLIAMS E L II. Field tests of a passive sampler for atmospheric ozone at california mountain forest locations [J]. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 1992, 26(8): 1407-1411.
- [15] BRAUER M, BROOK J R. Personal and fixed-site ozone measurements with a passive sampler [J]. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 1995, 45(7): 529-537.
- [16] ÖZDEN Ö, DÖĞEROĞLU T. Performance evaluation of a tailor-made passive sampler for monitoring of tropospheric ozone [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2012, 19(8): 3200-3209.
- [17] KOUTRAKIS P, WOLFSON J M, BUNYAVIROCH A, et al. Measurement of ambient ozone using a nitrite-coated filter [J]. *Analytical Chemistry*, 1993, 65(3): 209-214.
- [18] BLUM O, BYTNEROWICZ A, MANNING W, et al. Ambient tropospheric ozone in the Ukrainian Carpathian mountains and Kiev region: Detection with passive samplers and bioindicator plants [J]. *Environmental Pollution*, 1997, 98(3): 299-304.
- [19] MANNING W J, KRUPA S V, BERGWEILER C J, et al. Ambient ozone (O₃) in three Class I wilderness areas in the northeastern USA: Measurements with Ogawa passive samplers [J]. *Environmental Pollution*, 1996, 91(3): 399-403.
- [20] LIU L J S, OLSON M P, ALLEN G A, et al. Evaluation of the Harvard ozone passive sampler on human subjects indoors [J]. *Environmental Science and Technology*, 1994, 28(5): 915-923.
- [21] SANZ M J, CALATAYUD V, SÁNCHEZ-PEÑA G. Measures of ozone concentrations using passive sampling in forests of South Western Europe [J]. *Environmental Pollution*, 2007, 145(3): 620-628.
- [22] GEROSA G, FERRETTI M, BUSSOTTI F, et al. Estimates of ozone AOT40 from passive sampling in forest sites in South-Western Europe [J]. *Environmental Pollution*, 2007, 145(3): 629-635.
- [23] MARCO A, VITALE M, KILIC U, et al. New functions for estimating AOT40 from ozone passive sampling [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, 95: 82-88.
- [24] CALATAYUD V, DIÉGUEZ J J, SICARD P, et al. Testing approaches for calculating stomatal ozone fluxes from passive samplers [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 572: 56-67.