

北京上甸子区域大气本底站 HCFC-22 在线观测研究

姚波¹, 周凌晞^{1*}, 张芳¹, 张晓春¹, 许林¹, 张小玲², 周怀刚³, 董璠², 周礼岩²

(1. 中国气象科学研究院, 中国气象局大气成分观测与服务中心, 中国气象局大气化学重点开放实验室, 北京 100081; 2. 中国气象局北京城市气象研究所, 北京 100089; 3. 北京市密云县气象局, 北京 101500)

摘要:2007年4月~2008年3月, 利用 GC-ECD 在线观测系统, 在北京上甸子区域大气本底站开展了 HCFC-22 在线观测, 讨论了北京上甸子站 HCFC-22 浓度水平并初步分析其影响因素. 该站大气 HCFC-22 浓度(摩尔分数, 下同)为 $(278.1 \pm 113.6) \times 10^{-12}$. 利用逐步逼近回归法进行本底值筛分, 本底浓度为 $(199.5 \pm 5.1) \times 10^{-12}$, 与北半球同纬度带 Mace Head 和 Trinidad Head 本底站观测结果基本一致; 非本底浓度为 $(312.1 \pm 121.0) \times 10^{-12}$, 出现频率 69.8%, 表明该站受到较强 HCFC-22 排放源及输送的影响. 上甸子站 HCFC-22 本底浓度季节变化不明显, 但非本底浓度呈现夏高冬低的特点, 平均非本底浓度最高月(7月)比最低月(1月)高 100.9×10^{-12} , 与 HCFC-22 排放的季节性有关. 结合风向分析, 该站西南扇区平均浓度 (327.3×10^{-12}) 比东北扇区 (236.2×10^{-12}) 高 91.1×10^{-12} . HCFC-22 高浓度水平主要由 W-WSW-SW 方向贡献引起, NNE-N-NE 方向则使得全年 HCFC-22 浓度水平明显降低.

关键词:上甸子区域大气本底站; HCFC-22; 在线观测; 浓度; 污染源和输送

中图分类号: X831 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)08-1749-06

In situ Measurement of Atmospheric HCFC-22 at the Shangdianzi GAW Regional Station

YAO Bo¹, ZHOU Ling-xi¹, ZHANG Fang¹, ZHANG Xiao-chun¹, XU Lin¹, ZHANG Xiao-ling², ZHOU Huai-gang³, DONG Fan², ZHOU Li-yan²

(1. Key Laboratory for Atmospheric Chemistry, Centre for Atmosphere Watch and Services, Chinese Academy of Meteorological Sciences, China Meteorological Administration, Beijing 100081, China; 2. Institute of Urban Meteorology, China Meteorological Administration, Beijing 100089, China; 3. Miyun County Meteorological Bureau, Beijing 101500, China)

Abstract: An *in situ* GC-ECD monitoring system was established at the Shangdianzi GAW Regional station from April 2007 to March 2008, and the mixing ratio of atmospheric HCFC-22 was $(278.1 \pm 113.6) \times 10^{-12}$ (mol/mol). A "R" statistical software was applied to the HCFC-22 time series to separate background and pollution data. The background HCFC-22 mixing ratio was $(199.5 \pm 5.1) \times 10^{-12}$, close to northern hemisphere background level observed at Mace Head and Trinidad Head stations. The pollution HCFC-22 mixing ratio was $(312.1 \pm 121.0) \times 10^{-12}$ due to anthropogenic emission from various regions and air mass transport. There was no significant seasonal variability of background data. However, pollution data was much higher in summer than that in winter, and elevated up to 100.9×10^{-12} in July than in January attribute to seasonal emission characteristics. The mean HCFC-22 mixing ratio from southwest wind sector (327.3×10^{-12}) was much higher than that of northeast sector (236.2×10^{-12}) . The W-WSW-SW wind sector has a positive contribution to the HCFC-22 level, while NNE-N-NE has a large negative contribution.

Key words: Shangdianzi GAW regional station; HCFC-22; *in situ* measurement; mixing ratio; emission and air mass transport

氢氟氯烃(HCFCs)作为氟氯烃(CFCs)的过渡替代物广泛用作冰箱和空调的制冷剂和混合冷冻剂,在大气中的浓度迅速升高^[1]. 由于其分子中含有氯原子,仍然具有破坏臭氧的潜能,因此《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》将氢氟氯烃列入减排清单. 全球范围内对 HCFCs 的在线观测一直受到重视,如美国国家海洋与大气管理局/地球系统研究实验室(NOAA/ESRL)、改进的全球大气实验网(AGAGE)、欧盟卤代温室气体观测网(SOGE)等在南北半球一些大气本底站开展了包括 HCFCs 在内的多种卤代温室气体采样和在线观测,以掌握典型

地区大气浓度变化规律、趋势及影响因素,进一步评估各地区减排进程及卤代温室气体对气候的影响^[2].

在氢氟氯烃中,HCFC-22(CHF₂Cl)的大气浓度(摩尔分数,下同)最高. 截至2007年底,南、北半球

收稿日期:2009-10-14;修订日期:2009-11-23

基金项目:中国气象局气象新技术推广项目(CMATG2008M11);公益性行业(气象)科研专项(GYHY200806026);科技部国际科技合作重点项目(2007DFA20650);教育部留学回国人员科研启动基金项目(教外司留[2009]1108)

作者简介:姚波(1980~),男,硕士,助理研究员,主要研究方向为卤代温室气体, E-mail: yaobo@cma.cma.gov.cn

* 通讯联系人, E-mail: zhoulx@cma.cma.gov.cn

的平均本底浓度已分别达到约 160×10^{-12} 、 190×10^{-12} [3], 并以每年约 $(5 \sim 6) \times 10^{-12}$ 的速率增长 [4,5]. 我国尚未进入 HCFCs 减排期, 生产和消费量较大 [6], 生产和排放 HCFCs 的进程受到广泛关注. 近年来, 我国在珠三角、长三角、港台等地开展了 HCFC-22 短期采样观测 [7-10], 但观测时段不一、时间序列较短, 数据较为有限.

2007-04-01 ~ 2008-03-31, 在北京上甸子区域大气本底站 (简称上甸子站) 利用自组装集成的 GC-ECD 系统获得了一个完整年度的大气 HCFC-22 在线观测数据, 对该站 HCFC-22 浓度时间序列进行本底值筛分, 并与国外观测站同期结果进行了对比分析.

1 材料与方法

1.1 观测站点

上甸子站位于北京密云县 (东经 $117^{\circ} 07'$, 北纬 $40^{\circ} 39'$, 海拔 293.9 m), 在北京市主城区东北方向, 距市中心直线距离约 100 km. 该站 2005 年入选为科技部“国家大气成分本底野外观测研究站”, 也是世界气象组织全球大气观测网 (WMO/GAW) 的区域大气本底站之一. 在线观测系统位于上甸子站实验室内, 采样塔 (高度 10 m) 位于实验室正北约 60 m 处, 采样口位于采样塔 8 m 高处. 地面风资料来自安装在塔顶的 CAWS600B (S)-NEW 自动气象站. 该站全年主导风向为东北/西南, 观测期间 (2007-04-01 ~ 2008-03-31, 下同) 风玫瑰图如图 1 所示, W、WSW、SW 这 3 个扇区风频为 31.3%, NE、ENE、E 这 3 个扇区风频为 41.3%.

1.2 观测系统

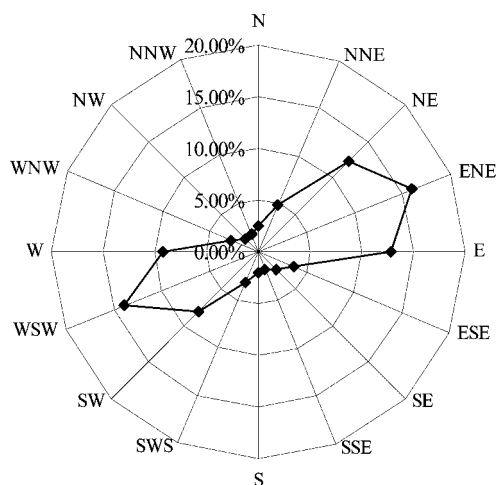


图 1 观测期间上甸子站风玫瑰图

Fig. 1 Wind rose of observation period at Shangdianzi station

在线观测系统由进样、样品处理、分离和检测、信号记录和处理、标气和配套等几部分组成. 其中信号记录和处理部分为 Agilent6890 气相色谱仪 (带有 2 个电子捕获检测器)、分析柱为 Poraplot Q 毛细管柱 (主柱 30 m、预柱 3 m). 干燥后的样品以 48 mL/min 流速通过一个常温捕集阱, 捕集体积约 500 mL. 随后, 加热捕集阱至 165°C , 待测组分进入色谱柱, 初始柱温 45°C 、保留 428 s, 随后升温至 85°C 、升温时间 113 s, 再升温至 100°C 、升温时间 113 s, 保留 726 s. 每个样品分析时间为 40 min. 采用氧气诱导法增强 ECD 检测灵敏度. 软件控制电磁阀及色谱仪各部分, 从采样、分离、进样、分析、质量控制、数据处理一整套流程全自动化运行. 该系统可观测包括 HCFC-22 在内的 14 种卤代温室气体, 其他物种的观测结果另文报道.

1.3 观测频率和定量方法

该观测系统采用 NOAA/ESRL、AGAGE、SOGE 等国际卤代温室气体观测网络的通用方法进行定量和质量控制. 工作标气可溯源到 AGAGE/SOGE 统一的标准尺度 (SIO-2005) [5]. 日常分析流程设置为 S (标准样品)-A (空气样品)-S-A 交替分析. 每次样品分析时间为 40 min, 2 次空气样品进样间隔为 80 min, 观测期间经质量控制的有效空气样品 5 546 个、标气样品 5 758 个. 因本底浓度范围内目标物种浓度同峰高呈线性关系, 空气样品中 HCFC-22 浓度 (c_A) 由其峰高 (H_A)、标气中 HCFC-22 浓度 (c_S)、前后 2 个标气样品的峰高 (H_{S1} 和 H_{S2}) 计算得到, 公式为:

$$c_A = \frac{2 \times c_S \times H_A}{H_{S1} + H_{S2}} \quad (1)$$

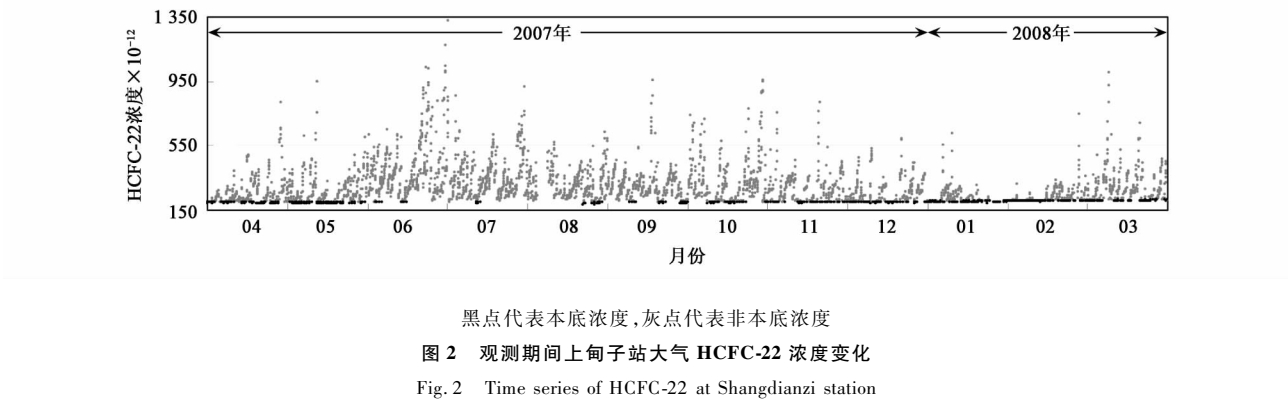
将浓度为 169.47×10^{-12} 的标样作为待测样, 连续进样 57 次, 用上一级标气计算的浓度为 $(166.49 \pm 2.84) \times 10^{-12}$, 分析精度为 1.68%.

为了检验系统的稳定性, 观测期间每周分析目标气样品 4 次. 目标气样品的分析程序和浓度计算方法与空气样品相同, 目标气浓度范围 $187.9 \times 10^{-12} \sim 192.5 \times 10^{-12}$. 观测期间共分析目标气样品 207 个, 所有样品 ρ 的浓度与实际浓度相对误差均小于 6%, 平均误差 3.12%, 表明系统具有较好的稳定性. 为检验系统是否受到污染, 每周日和周三各分析空白样 2 次, 空白样由零气发生器 (ADDCO 737-1A) 产生. 观测期间共分析空白样 212 个, 均未检出 HCFC-22, 表明系统未受污染影响.

2 结果与分析

2.1 上甸子站大气 HCFC-22 本底浓度水平

观测期间上甸子站大气 HCFC-22 浓度为 $(278.1 \pm 113.6) \times 10^{-12}$. 利用逐步逼近回归方法^[11]将浓度-时间序列筛分为本底浓度和非本底浓度,如图 2 所示. 本底数据出现频率 30.2%,非本底数据出现频率 69.8%. 本底浓度为 $(199.5 \pm 5.1) \times 10^{-12}$,非本底浓度为 $(312.1 \pm 121.0) \times 10^{-12}$,平均非本底浓度比平均本底浓度高 56.4%,部分非本底浓度 $>1\,200 \times 10^{-12}$,超过平均本底浓度的 6 倍,表明该站能捕获到很高浓度的 HCFC-22 空气团输送信息.



上甸子站与 AGAGE 网络 5 个本底站观测结果的比较见表 1,这些站点采用一致的标准尺度、观测方法及质控流程. 上甸子站与北半球同纬度带的爱尔兰 Mace Head 站、美国 Trinidad Head 站本底浓度相差很小,略高于位于北半球低纬度的巴巴多斯 Ragged Point 站,高于南半球的美属萨摩亚 Cape Matatula 站和澳大利亚 Cape Grim 站. 由于 HCFC-22 完全由人为产生,其排放源主要在北半球,而且其大气寿命长,全球混合需要较长时间,因此北半球

HCFC-22 浓度大于南半球^[12]. 上甸子站的观测结果符合这一规律.

上甸子站同国内非同期一些观测结果的比较见表 2. 上甸子站与鼎湖山的采样观测点^[9]都位于背景地区,捕捉本底浓度气团同时也都受到大城市群污染气团输送的影响. 本研究观测期间上甸子站本底浓度比鼎湖山采样点报道的平均浓度^[9,10]略低. 同一些城区观测结果比较,上甸子站本底浓度低于我国 45 个城市的平均浓度^[10],远低于与广州城区

表 1 观测期间上甸子站与 AGAGE 网络 5 个站本底浓度的比较¹⁾

Table 1 Comparison of HCFC-22 background mixing ratios, Shangdianzi station and AGAGE stations

站名	经度/(°)	纬度/(°)	高度/m	本底浓度平均值 $\times 10^{-12}$	标准尺度
Mace Head	-9.9	53.33	25	197.1	SIO-2005
Trinidad Head	-124.15	41.05	120	198.3	SIO-2005
上甸子	117.12	40.65	293.9	199.5	SIO-2005
Ragged Point	-59.43	13.17	45	192.0	SIO-2005
Cape Matatula	-170.57	-14.24	42	178.6	SIO-2005
Cape Grim	144.68	-40.68	94	175.0	SIO-2005

1) AGAGE 网络 5 个站观测结果根据从世界温室气体数据中心 (WDCGG) 下载的月平均浓度计算,下载地址:ftp://gaw.kishou.go.jp/pub/data/current_archives/

表 2 本研究同国内其他观测结果的比较

Table 2 Comparison HCFC-22 results with other studies in China

观测点/区域	观测时间	HCFC-22 浓度 $\times 10^{-12}$	样品数/个	浓度性质	标准尺度	文献
上甸子站	2007-04 ~ 2008-03	199.5 ± 5.1	1696	本底浓度	SIO-2005	本研究
广州城区	2005 年	479.5 ± 236.6	432	平均浓度	文献未注明	[8]
鼎湖山	2005-01 ~ 2005-03	267	56	平均浓度	文献未注明	[9]
上海市	2000-11 ~ 2001-12	176.5		平均浓度	文献未注明	[7]
鼎湖山	2001-01 ~ 2001-03	207	66	平均浓度	文献未注明	[9]
我国 45 个城市	2001-01 ~ 2001-02	220 ± 71	158	平均浓度	文献未注明	[10]
珠江三角洲	2000 年	$214 (161 \sim 1\,790)$	78	平均浓度	文献未注明	[13]

2005 年采样观测结果^[8],但大于 2003 年上海市 HCFC-22 平均浓度^[7]. 由于引用文献未标明溯源的标准尺度,考虑各观测点数据时间段差异的同时,也需考虑采用不同标准尺度的差异.

2.2 上甸子站大气 HCFC-22 浓度的季节变化

计算观测时段 HCFC-22 本底浓度和非本底浓度月平均值,获得季节变化如图 3 所示. 本底浓度变化较小,且没有明显的季节变化规律. 非本底浓度在夏季(2007 年 6~8 月)较高,7 月达最高值,为 336×10^{-12} ;秋季浓度逐渐下降,冬季(2007 年 12 月~2008 年 2 月)浓度最低,2008 年 1 月达最低值,比最高月均值低 100.9×10^{-12} . HCFC-22 季节变化规律可能与其使用和排放有关. 夏季北京城区空调使用和维修频率增加,HCFC-22 作为制冷剂排放增大,导致其大气浓度升高. 鼎湖山观测的 HCFC-22 平均浓度较高月基本上集中在夏秋季(5~10 月),8 月最高^[8];HCFC-22 平均浓度较低的月份主要集中在冬春季,其中 2 月最低. 这与本研究的结论基本一致.

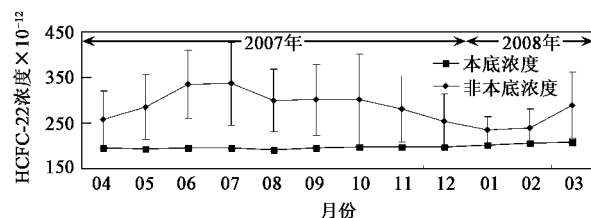


图 3 观测时段上甸子站 HCFC-22 月平均浓度变化

Fig. 3 Monthly average of background and polluted HCFC-22

2.3 水平风向变化对 HCFC-22 浓度的影响

收集观测期间大气样品对应的风向并计算各风向的算术平均值,如图 4 所示. HCFC-22 平均浓度最低的风向 NNE、N、NE 均属于东北扇区($0^\circ \sim 90^\circ$),HCFC-22 平均浓度最高的风向 WSW、SW、SWS 均属于西南扇区($180^\circ \sim 270^\circ$). 平均浓度最高的 WSW 风向(337.8×10^{-12})比最低的 NNE 风向(221.5×10^{-12})高出 116.3×10^{-12} . 西南扇区平均浓度为 327.3×10^{-12} ,比东北扇区(236.2×10^{-12})高出 91.1×10^{-12} . 以上分析结果表明,来自西南方向(即北京城区方向)大气样品 HCFC-22 浓度水平高,表明北京城区可能是上甸子站 HCFC-22 污染的主要来源. 就季节而言,春、秋、冬季情况较为一致,平均浓度最高的前 3 位风向均属西南扇区,而夏季情况稍有不同,NW 和 NNW 方向平均浓度为 420.1×10^{-12} 和 398.0×10^{-12} ,高于西南扇区平均

浓度(387.3×10^{-12}). 表明夏季来自西北方向(即张家口、大同方向)大气样品 HCFC-22 浓度也很高,推测夏季上甸子站西北方向可能存在 HCFC-22 较强的源.

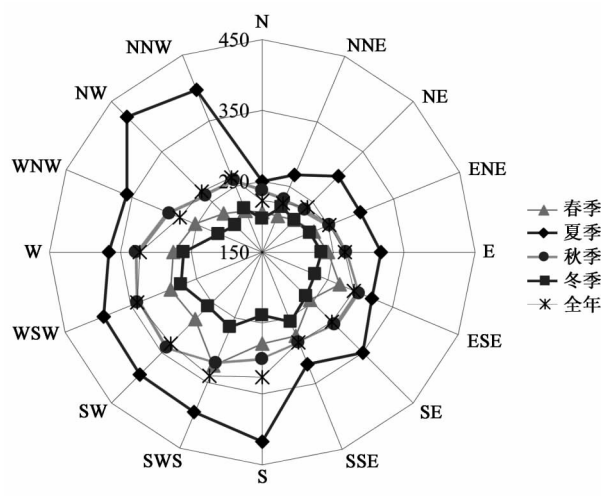


图 4 上甸子站 HCFC-22 浓度-风玫瑰图($\times 10^{-12}$)

Fig. 4 HCFC-22 concentrations segregated by horizontal wind direction

计算 16 个风向 HCFC-22 浓度载荷对各季节 HCFC-22 浓度水平的贡献(各风向出现的频数乘以该风向上所有 HCFC-22 距平浓度的总和),见图 5. 四季情况较为一致,HCFC-22 高浓度水平主要由 W-WSW-SW 方向贡献引起,NNE-N-NE 方向则造成整季 HCFC-22 浓度水平明显降低. 其它扇区则对 HCFC-22 浓度水平基本上没有影响. 这种分布与 HCFC-22 浓度-风玫瑰图结果并不完全一致,主要由于 HCFC-22 浓度的时间变率大, $\approx$ 向的风向频数很不一致,HCFC-22 浓度-风玫瑰图反映 $\approx$ 向 HCFC-22 浓度的相对大小,而 $\approx$ 向浓度载荷则提供了该方向在 HCFC-22 浓度水平中的贡献份额.

3 结论

(1) 利用上甸子站 GC-ECD 在线观测系统获得了 1 个完整年度大气 HCFC-22 浓度变化数据;每 80 min 1 个空气样品,与溯源 AGAGE 的标样交替分析,能满足大气本底观测要求.

(2) 2007-04-01~2008-03-31,上甸子站 HCFC-22 本底浓度为 $(199.5 \pm 5.1) \times 10^{-12}$,与北半球同纬度本底站观测值基本一致;非本底浓度为 $(312.1 \pm 121.0) \times 10^{-12}$ 、出现频率 69.8%,表明该站观测本底浓度变化的同时也能捕捉到较强 HCFC-22 排

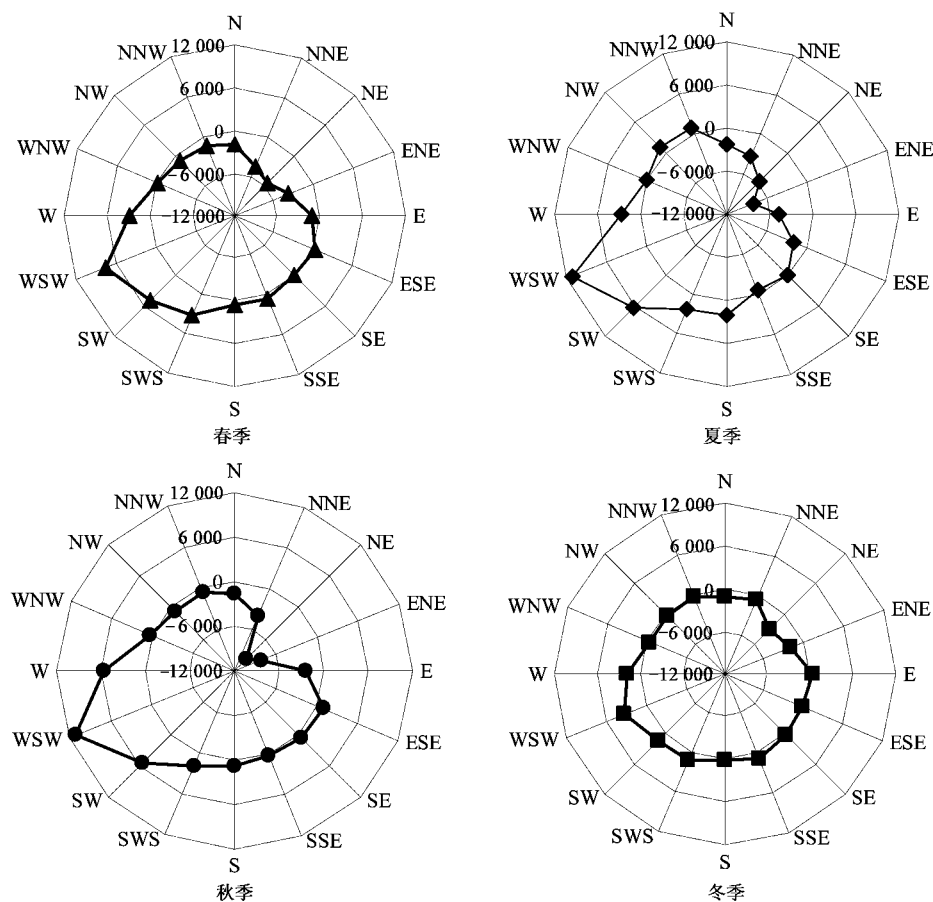


图 5 不同季节各风向上甸子站 HCFC-22 浓度水平的贡献

Fig.5 HCFC-22 concentrations weighted by frequency of wind occurrence

放源及输送的信息.

(3) 上甸子站本底浓度季节变化不明显, 非本底浓度呈夏高冬低特点, 非本底浓度月平均最高值和最低值相差 100.9×10^{-12} , 季节变化规律与 HCFC-22 排放的季节性有关.

(4) 上甸子站西南扇区 HCFC-22 平均浓度 (327.3×10^{-12}) 比东北扇区 (236.2×10^{-12}) 高出 91.1×10^{-12} . 该站东北方向夏季可能存在 HCFC-22 源. HCFC-22 高浓度水平主要由 W-WSW-SW 方向贡献引起, NNE-N-NE 方向则使 HCFC-22 浓度水平明显降低. 其它扇区的影响较小.

致谢: SOGE/SOGEA 国际观测网络, 尤其成员单位之一的瑞士联邦材料测试与研究实验室 (EMPA) Vollmer M K 博士, 英国 Bristol 大学 Greally B R 博士提供全面技术支持; 感谢 AGAGE 网络及成员单位提供 5 个本底站 HCFC-22 本底浓度数据.

参考文献:

[1] WMO. WMO Greenhouse Gas Bulletin No.4[EB/OL]. <http://www.wmo.int/pages/prog/arep/gaw/ghg/GHGbulletin.html>, 2009-11-19.

- [2] 周凌晞, 张晓春, 郝庆菊, 等. 温室气体本底观测研究[J]. 气候变化研究进展, 2006, 2(2): 63-67.
- [3] Advanced Global Atmospheric Gases Experiment. CHF₂Cl mole fraction[EB/OL]. http://agage.eas.gatech.edu/images/Data_figures/gcms_month/HCFC-22_gcms_comb_mon.pdf, 2009-11-19.
- [4] O'Doherty S, Cunnold D M, Manning A, *et al.* Rapid growth of hydrofluorocarbon 134a and hydrochlorofluorocarbons 141b, 142b, and 22 from Advanced Global Atmospheric Gases Experiment (AGAGE) observations at Cape Grim, Tasmania, and Mace Head, Ireland[J]. J Geophys Res, 2004, 109: 6310-6325.
- [5] Reimann S, Vollmer M, Folini D, *et al.* Observations of long-lived anthropogenic halocarbons at the high-Alpine site of Jungfraujoch (Switzerland) for assessment of trends and European sources[J]. Sci Total Environ, 2008, 392: 224-231.
- [6] UNEP. Production and consumption of ozone depleting substances under the Montreal Protocol 1986-2004[M]. UNEP, 2005. 28-63.

- [7] 孙国忠,赵泉,余琦,等. 大气中 HCFC-22 浓度的时空变化研究[J]. 复旦学报(自然科学版),2003,42(3):506-513.
- [8] 张芳,陈泽雄,王新明,等. 广州市城区大气中 HCFC-22 的变化特征及其与常规大气污染物的比较[J]. 地球化学,2007,36(2):222-226.
- [9] 张芳,王新明,易志刚,等. 珠三角地区大气中 HCFC-22 的浓度观测和变化趋势初步研究[J]. 环境科学学报,2006,26(6):987-991.
- [10] Barletta B, Meinardi S, Simpson I, *et al.* Ambient halocarbon concentrations in 45 Chinese cities[J]. Atmos Environ,2006,40:7706-7719.
- [11] Andreas F R, Matthew P J, Robert W F, *et al.* Baseline subtraction using robust local regression estimation[J]. J Quant Spectrosc Radiat Transfer, 2001, 68(2):179-193
- [12] O'Doherty S, Cunnold D, Simmonds P, *et al.* Rapid growth of hydrofluorocarbon 134a and hydrochloro-fluorocarbons 141b, 142b, and 22 from Advanced Global Atmospheric Gases Experiment (AGAGE) observations at Cape Grim, Tasmania, and Mace Head, Ireland[J]. J Geophys Res, 2004, 109(D6):D06310, 10.1029/2003JD004277.
- [13] Chan C, Tang J, Li Y, *et al.* Mixing ratios and sources of halocarbons in urban, semi-urban and rural sites of the Pearl River Delta, South China[J]. Atmos Environ, 2006, 40:7331-7345.

欢迎订阅 2010 年《环境科学》

《环境科学》创刊于 1976 年,由中国科学院主管,中国科学院生态环境研究中心主办,是我国环境科学学科中最早创刊的学术性期刊。

《环境科学》自创刊以来,始终坚持“防治污染,改善生态,促进发展,造福人民”的宗旨,报道我国环境科学领域内具有创新性高水平,有重要意义的基础研究和应用研究成果,以及反映控制污染,清洁生产和生态环境建设等可持续发展的战略思想、理论和实用技术等。

《环境科学》在国内外公开发行,并在国内外科技界有较大影响,被国内外一些重要检索系统收录,如美国医学索引 MEDLINE;美国化学文摘 CA;俄罗斯文摘杂志 AJ;美国生物学文摘预评 BP;美国医学索引 IM;日本科学技术情报中心数据库 JICST;英国动物学记录 ZR;剑桥科学文摘(CSA):Environmental Sciences;剑桥科学文摘(CSA):Pollution Abstracts;剑桥科学文摘(CAS):Life Sciences Abstracts 等;国内的检索系统有中国科技论文统计与引文数据库(CSTPCD);中文科技期刊数据库(维普);中国期刊全文数据库(CNKI);数字化期刊全文数据库(万方);中国科学引文数据库(CSCD);中国生物学文摘等。

全国各地邮局均可订阅,如有漏订的读者可直接与编辑部联系,办理补订手续。

《环境科学》2010 年为大 16 开本,70 元/册,全年 12 期。

国内统一刊号:CN11-1895/X 国际标准刊号:ISSN 0250-3301

国外发行代号:M 0205 国内邮发代号:2-821

编辑部地址:北京市海淀区双清路 18 号(2871 信箱) 邮编:100085

电话:010-62941102;传真:010-62849343;E-mail:hjks@rcees.ac.cn;网址:www.hjks.ac.cn