

北京市大气 OH 自由基测量结果及其特征

任信荣, 王会祥*, 邵可声, 缪国芳, 唐孝炎(北京大学环境科学中心 环境模拟与污染控制国家重点实验室, 北京 100871)

摘要:利用 2 种基于高效液相色谱技术的大气 OH 测量方法测定了北京城市大气中 OH 自由基, 得到了其浓度水平和日变化情况. 测得夏季日间最大 OH 浓度为 $\sim 8 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$, 秋季日间最大浓度为 $2 \times 10^7 \sim 4 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$, 并根据同步测量光强和其它污染物的浓度, 分析了 OH 浓度与这些条件的相关性. 结果表明, OH 浓度与 UV-B 相对强度、 O_3 和 HNO_2 的浓度具有一定的正相关性, 而与 NO_x 浓度具有反相关性.

关键词: OH 自由基; 测量; 日变化; 相关性; 大气化学

中图分类号: X502 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2002)04-04-0024

Determination and Characteristics of OH Radical in Urban Atmosphere in Beijing

Ren Xinrong, Wang Huixiang, Shao Kesheng, Miao Guofang, Tang Xiaoyan(The State Key Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, Center of Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: The measurement of atmospheric hydroxyl radicals (OH) in Beijing was carried out using two methods based on high performance liquid chromatography (HPLC). The diurnal variation of OH concentration was obtained. The maximum concentration during sunny daytime was about $8 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ in summer, while it decreased to about $2 \times 10^7 \sim 4 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ in autumn. The relationships between OH and other pollutants were studied and discussed. Positive linear correlation between OH and UV-B intensity, O_3 , HNO_2 was observed, while negative correlation between OH and NO_x was found.

Keywords: hydroxyl radicals; measurement; diurnal variation; correlation; atmospheric chemistry

氢氧自由基(OH)是大气中最重要的氧化剂,它控制了绝大多数大气痕量组分的氧化去除,因此对其大气浓度的测量具有重要意义^[1].在城市大气化学过程中 OH 自由基同样起着重要作用,尤其是在光化学烟雾的产生、城市大气中二次气溶胶的生成等过程中.虽然对我国城市大气中的常规气相污染物和颗粒物已有一些测量和研究^[2,3],但对于城市大气污染产生的机制了解得并不十分清楚,而对城市大气 OH 自由基的系统测量则基本上属于空白,因此有必要测定城市大气中的 OH 浓度水平及其变化规律.本文利用液相吸收-高效液相色谱法和浸渍膜捕集-高效液相色谱法 2 种方法对北京城市夏季和秋季大气 OH 浓度进行了测定,得到其浓度水平及其日变化规律,对测得较高 OH 浓度的原因进行了讨论,并根据同步测量结果分

析 OH 浓度与其他条件和污染物的相关性.

1 实验部分

1.1 监测点和监测时间

结合在北京进行的现场观测实验,对北京市大气中的 OH 浓度及其它大气痕量物种进行同步测量.监测点在北京大学校内 6 层楼顶,对夏、秋 2 季进行了测量,夏季测量时间为 2000-06-24 ~ 06-27,秋季测量时间为 2000-10-13 ~ 10-17.

1.2 大气 OH 浓度测量方法

本研究中采用水杨酸液相吸收-高效液相色谱法和水杨酸浸渍膜捕集-高效液相色谱法

基金项目:国家自然科学基金资助项目(40075026,29837190)
作者简介:任信荣(1973~),男,博士生,主要研究方向为大气化学反应动力学.

收稿日期:2001-04-18;修订日期:2001-10-30

* 通讯联系人

对大气 OH 浓度进行测定,有关这 2 种测定方法参见文献[4]和[5].

1.3 气象条件和辅助测量

采样期间记录了风向、风速、温度、湿度、阳光辐照强度等气象条件,另外还对 O₃ 用紫外吸收分析仪(美国 TE 公司 49C 型)进行测定,NO 和 NO_x 用化学发光 NO_x 分析仪(美国 TE 公司 42S 型)进行测定,S₂O₂ 用脉冲荧光分析仪(美国 TE 公司 49C 型)进行测定,HNO₂ 利用 SJAC (蒸气射流气溶胶采样器,荷兰能源研究基金会

ECN) 测定.

2 结果与讨论

2.1 夏季测量结果

图 1 为 06-24 ~ 06-27 测得的 OH 浓度日变化情况,图 1 中每一短横表示一个采样样品,其长短代表相应的采样时间.采样期间白天最大浓度约为 $8 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$,此值在污染较严重阳光较强的 06-26 中午测得,而最小值为 $1.7 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$,在 06-25 多云天气条件下测得.

2.2 秋季测量结果

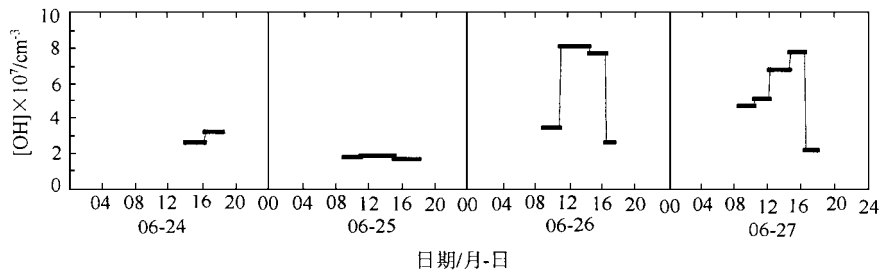


图 1 北京 2000 年夏季 OH 浓度日变化图

Fig.1 OH concentrations measured in Beijing, summer, 2000

10 月份测量结果见图 2 所示.10-13 ~ 10-17 的秋季采样期间,除 10-16 上午稍有多云外,其余日子天气均晴好.从图中可以看出,在晴朗天气条件下白天 OH 浓度具有一定的日变化,表现为上午和傍晚较低,而在中午或午后达到最大值.从测得的 VU-B 相对强度来看,阳光辐

射较夏季明显减弱,约为夏季的一半.由于 OH 自由基主要是大气光化学的结果,秋季光照强度的减弱,导致大气 OH 浓度比夏季要低,测量期间测得晴天最大浓度为 $3.6 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ (10-15),而最小值为 $3.0 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$,在 10-14 下午测得.

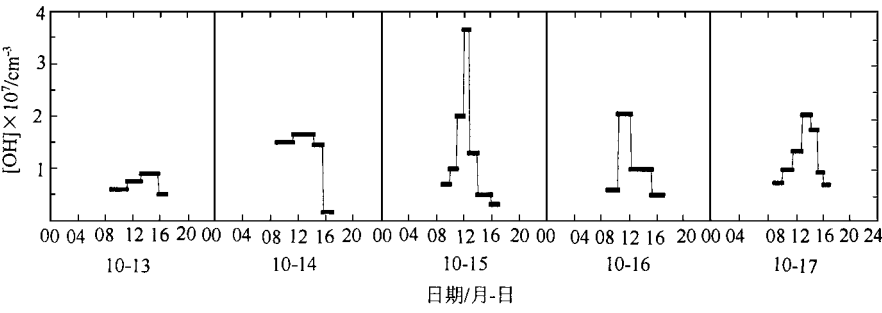


图 2 北京秋季 OH 浓度日变化图

Fig.2 OH concentrations measured in Beijing, autumn, 2000

2.3 夏季和秋季测量结果对比和讨论

6 月份和 10 月份的测量结果有明显的差异,表现为 6 月份大气 OH 浓度明显高于 10 月份,这主要由于夏季光照辐射强烈,光化学过程

非常活跃,这些过程中会有较高浓度的自由基中间体产生,包括 OH、H₂O₂ 以及有机过氧自由基.夏季 O₃ 的浓度也比秋季要高得多.夏季光照强烈有利于大气中的 NO₂ 光解产生 O₃ 和

NO,而光化学过程中产生的过氧自由基将 NO 重新转化为 NO₂,从而造成 O₃ 在空气中的积累.

本实验测得的 OH 浓度比文献结果稍高,主要原因如下: ①北京市大气污染比较严重,采样期间市区能见度都不是很好,主要因为细粒子生成速度很快,说明大气氧化性很强,测得的较高 OH 浓度有可能正是这种情况的体现. ②目前,文献报道的对于大气 OH 浓度的测定主要集中在边远地区的清洁大气,对城市大气尤其是污染较严重的大气 OH 浓度测量结果较少,一般来说污染地区的 OH 浓度要高于相对清洁大气,不同地区大气 OH 浓度范围为:边远清洁地区 10⁵ ~ 10⁶ cm⁻³,轻度污染地区为 10⁶ ~ 10⁷ cm⁻³,而严重污染的城市大气可达 10⁷ cm⁻³以上^[6]. ③本实验采样在北京大学校园进行,采样点位于北京中心城区和西北郊区的边界,在采样期间,采样点多处于由城区向郊区的下风向(偏南风),因此有可能测得较高的 OH 浓度.

2.4 OH 浓度与其他物种的相关性分析

通过对北京城市大气中 OH 及其他相关物种的同步测定,可以进行 OH 与其他条件和污染物的相关性分析,研究 OH 自由基的特征.

(1) OH 与光照强度的相关性 在夏季和秋季的 OH 测量中,同步测定了 UV-B 的相对强度.由于 UV-B 的相对强度在一定程度上决定了大气光化学反应的速率,研究 OH 与 UV-B 的相对强度的关系可以了解光化学过程对 OH 浓度的影响.图 3 给出了 OH 与 UV-B 的相对强度的关系,从图 3 中可以看出 OH 与 UV-B 的相对强度有一定的正相关性(相关系数 $r = 0.90$).这是因为主要的 OH 生成过程如 O₃ 光解、HNO₂ 的光解等与光强有关,同时光强的加强也使得光化学反应比较活跃,可以有高浓度的 OH 生成^[7].

(2) OH 与 O₃ 的相关性 图 4 给出了 O₃ 浓度与 OH 的关系,虽然两者也有一定的正相关性(相关系数 $r = 0.79$),但数据点比较离散,不是完全的线性关系,在一定意义上可以说明

在城市大气中 O₃ 光解不是 OH 唯一的源,还有其他重要的 OH 生成途径(如 HNO₂ 的光解、H₂O₂ 与 NO 反应等).

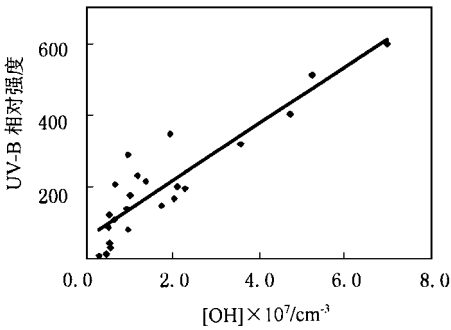


图 3 OH 与 UV-B 的相对强度的关系
Fig. 3 Relationship between [OH] and intensity of UV-B

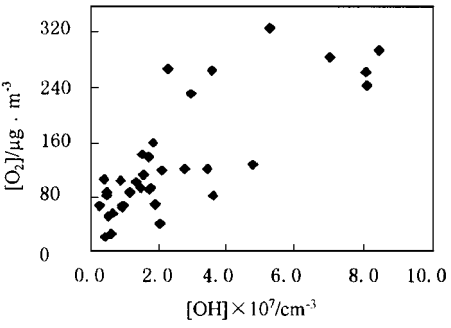


图 4 OH 与 O₃ 的关系
Fig. 4 Relationship between [OH] and [O₃]

(3) OH 与 HNO₂ 的关系 图 5 则给出了

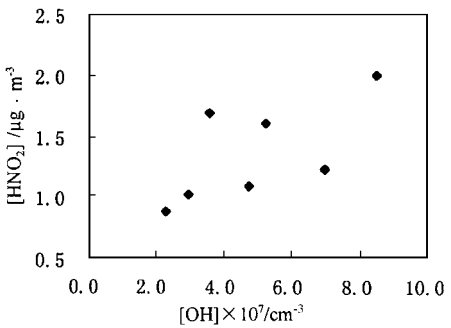


图 5 OH 与 HNO₂ 的关系
Fig. 5 Relationship between [OH] and [HNO₂]

HNO₂ 与 OH 的关系.由于采样过程中 SJAC 仪器故障,测得的 HNO₂ 与 OH 两者重叠数据点较少,总体来说两者也有一定的正相关性,但与

O_3 与 OH 的关系类似,数据点也比较离散,不是完全的线性关系(相关系数 $r = 0.66$),说明在城市大气中除了作为 OH 来源的 HNO_2 光解之外,还有其他的 OH 生成途径(如 HO_2 与 NO 反应)。

(4) OH 与 NO_x 的相关性 图 6 给出了 NO_x 浓度与 OH 的关系,可以看出 NO 和 NO_2 对 OH 浓度均有一定的负相关性,即白天条件

下当 NO_x 处于较小浓度时有较大的 OH 浓度生成,而当 NO_x 浓度较大时, OH 浓度下降,这与 $OH-HO_2$ 快速光化学平衡理论是一致的。在 NO_x 浓度较小时,在 $OH-HO_2$ 相互转化过程中以 HO_2 与 NO 反应生成 OH 为主导,而当 NO_x 浓度较大时, OH 与 NO_2 反应生成 HNO_3 变得重要,因此 OH 浓度下降。在国外清洁大气测量结果分析中也发现了类似的变化规律^[8]。

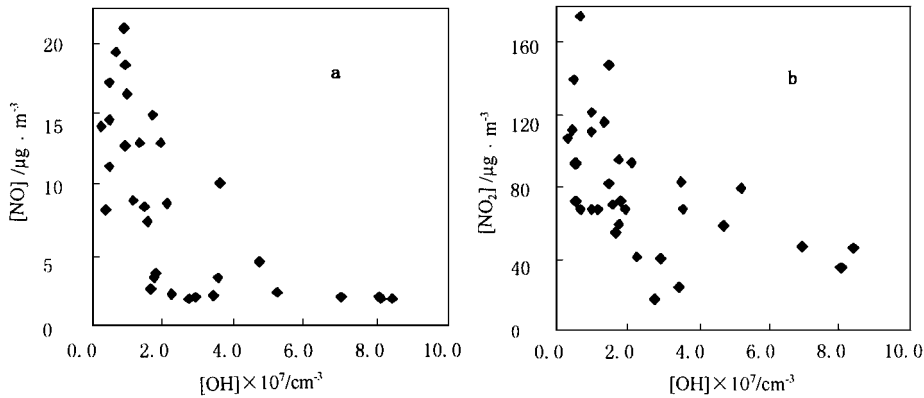


图 6 OH 与 $NO(a)$ 、 $NO_2(b)$ 的关系
Fig. 6 Relationships between $[OH]$ and $[NO_x]$

3 小结

(1) 对北京市夏季和秋季大气 OH 自由基浓度测定结果表明,夏季日间最大 OH 浓度约为 $8 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$,秋季日间最大浓度约 $2 \times 10^7 \sim 4 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ 。

(2) 北京市测得较高 OH 浓度的原因是城市大气污染比较严重和测定期间有比较有利的气象条件。

(3) 根据同步测量光强和其它污染物浓度,对 OH 浓度与这些条件的相关性分析结果表明: OH 浓度与 $UV-B$ 强度、 O_3 和 HNO_2 的浓度有一定的正相关性,而与 NO_x 的浓度有一定的负相关性。

参考文献:

1 Ehalt D H et al. The chemistry of the hydroxyl radical in troposphere. Edinburgh:Proc. R. Soc., 1991. 97B:17 ~ 34.

2 张远航等. 中国城市光化学烟雾污染研究. 北京大学学报(自然科学版), 1998, 34(2,3):392 ~ 400.
3 张晶等. 北京市大气小颗粒物的污染源解析. 环境科学学报, 1998, 18(1):62 ~ 67.
4 任信荣等. 液相吸收-高效液相色谱法测量气相 OH 方法的建立. 环境化学, 2001, 20(1):81 ~ 85.
5 任信荣等. 大气 OH 自由基的测定. 中国环境科学, 2001, 21(2):144 ~ 147.
6 Finlayson-Pitts B J, Pitts J N. Atmospheric chemistry: fundamentals and experimental techniques. New York: John Wiley & Sons, 1986. 136 ~ 140.
7 Ehhalt D H, Rohrer F. Dependence of the OH concentration on solar UV. J. Geophys. Res., 2000, 105(D3):3565 ~ 3571.
8 McKeen S A et al. Photochemical modeling of hydroxyl and its relationship to other species during the Tropospheric OH Photochemistry Experiment. J. Geophys. Res., 1997, 102(D5):6467 ~ 6493.