

上甸子本底站臭氧生成效率的观测研究

葛宝珠, 徐晓斌*, 林伟立, 王瑛

(中国气象科学研究院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)

摘要: 2008年3月26日~10月9日在北京上甸子大气本底站开展了 O_3 、 NO_x 、 NO_y 、CO等气体的现场观测和VOCs采样观测。利用观测数据,首次取得该本底站臭氧生成效率(OPE),研究了OPE与 NO_x 和VOCs的关系,探讨了 HNO_3 干沉降对OPE的可能影响及订正方法。结果表明,观测期间逐日OPE值的变化范围为0.2~21.1,平均值为 4.9 ± 3.6 ;晴天的总体OPE值为 4.3 ± 1.5 ;OPE值随 NO_x 浓度的变化基本符合抛物线关系,当 $NO_x < 14 \times 10^{-9}$ 时,OPE随 NO_x 的增加而增加;当 $NO_x > 14 \times 10^{-9}$ 时,OPE随 NO_x 的增加而减少;芳香烃和OVOCs与OPE存在密切的正相关关系。 HNO_3 等 NO_x 氧化产物的干沉降对计算的OPE有显著影响,导致计算结果偏高。利用北京市区和上甸子的 NO_y/CO 值可以对观测期间的OPE值进行初步订正,但订正方法尚不够严谨,结果需要进一步验证。未订正的OPE计算值可认为是实际OPE的上限。

关键词: 上甸子本底站;臭氧生成效率(OPE); NO_x ;VOCs;相关性

中图分类号:X515 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2010)07-1444-07

Observational Study of Ozone Production Efficiency at the Shangdianzi Regional Background Station

GE Bao-zhu, XU Xiao-bin, LIN Wei-li, WANG Ying

(Key Laboratory for Atmospheric Chemistry, China Meteorological Administration, Centre for Atmosphere Watch and Services, Chinese Academy of Meteorological Sciences, Beijing 100081, China)

Abstract: Ambient O_3 , NO_x , NO_y , and CO were measured at the Shangdianzi regional background station from 26 March to 9 October 2008, and VOCs samples were taken and analyzed. This paper uses the data to obtain the ozone production efficiency (OPE) at Shangdianzi and studies the relationship of OPE with NO_x and VOCs. In addition, the potential impact from the dry deposition of NO_x oxidation products on the calculated OPE was estimated and tentatively corrected. Based on this study, the daily OPE varied in the range of 0.2-21.1, with an average of 4.9 ± 3.6 . An overall OPE average of 4.3 ± 1.5 can be obtained. The dependence of OPE on the NO_x concentration can be described using an empirical parabolic function. If the concentration of NO_x is lower than 14×10^{-9} , OPE increases with NO_x ; while if the concentration of NO_x is higher than 14×10^{-9} , OPE decreases with NO_x . The correlation analysis indicates that the concentrations of aromatics and OVOCs are positively correlated to OPE. Dry deposition of HNO_3 and other NO_x oxidation products may significantly impact the calculated OPE values, leading to overestimate. It is possible to correct such overestimate using the NO_y/CO ratios obtained at an urban site and at Shangdianzi. However, this correction is less rigorous and the corrected OPE data remain to be validated. The uncorrected data can be viewed as the upper limit of the real OPE.

Key words: Shangdianzi background station; ozone production efficiency (OPE); NO_x ; VOCs; correlation

臭氧(O_3)是地球大气中一种重要的氧化剂,也是对流层中其它重要氧化剂(如OH和 NO_3)的主要前体物。近地层大气中高浓度 O_3 对人体、农作物以及森林等十分有害。此外,对流层 O_3 也是一种重要的温室气体^[1]。虽然光化学反应和平流层 O_3 注入都可使对流层 O_3 浓度升高^[2,3],但多数研究表明光化学反应是对流层特别是近地层 O_3 浓度升高的主要原因^[4~6]。根据现有的光化学理论,产生 O_3 的前体物主要包括氮氧化物(NO_x)、挥发性有机物(VOCs)和一氧化碳(CO)等^[7~9]。由于人为排放增加,导致这些 O_3 前体物水平在全球许多地区显著升高,产生严重的城市和区域性光化学污染,使对流层和地面 O_3 升高。20世纪许多地区观测到 O_3 升高

趋势^[10,11],70~80年代北温带对流层2~8 km的 O_3 年平均增长率甚至达到1%^[12]。

光化学 O_3 生成与 NO_x 以及VOCs浓度呈非线性关系,当 NO_x 浓度较高时, O_3 生成主要取决于大气中VOCs的浓度水平,反之则由 NO_x 控制大气 O_3 的生成。这种复杂的光化学反应机制给 O_3 浓度控制增加了难度。Liu等^[13]首次提出利用臭氧生成效率(OPE),即每去除一个 NO_x 分子所产生的 O_3 分子数,作为指示性参数估算 O_3 的生成。OPE既是 O_3

收稿日期:2009-08-29;修订日期:2009-11-16

基金项目:国家自然科学基金项目(40775074,40475046);北京市自然科学基金项目(8082012)

作者简介:葛宝珠(1984~),男,硕士研究生,主要研究方向为大气化学,E-mail: qing170@126.com

* 通讯联系人,E-mail: xuxb@cams.cma.gov.cn

对 VOCs 和 NO_x 敏感性的一个指标,又可直接用于 O_3 生成量的计算,是制定 O_3 污染有效控制对策的重要依据.此外,OPE 既可用模式计算,又可通过观测取得,因而成为利用观测数据验证模式的一个重要参数.自 20 世纪 80 年代以来,已有较多针对 OPE 的研究,结果表明,其变化范围超过 2 个数量级^[14].由于以往的 OPE 研究基本集中在欧美等国,亚洲地区数据十分缺乏,而且 OPE 与 O_3 前体物等关系密切,有必要在亚洲等地区开展 OPE 的系统性观测,从而更好地为 O_3 控制服务^[15].我国涉及 OPE 的研究极少,迄今只有根据北京交通干线处观测数据结合模式进行的 OPE 计算及类似报道^[16,17],北京北郊站点短期观测计算的 OPE 报道^[18],以及长三角地区的模式计算结果^[19].本研究旨在通过观测取得华北大气本底地区的 OPE 值,并分析不同 NO_x 浓度水平对 OPE 值的影响,探讨不同种类 VOCs 与 OPE 的相关性.

1 材料与方法

1.1 观测地点

主要观测地点为上甸子大气本底观测站(40.65°N, 117.12°E, 海拔 293.9 m).该站位于北京密云高岭镇的上甸子村,距北京城区直线距离约 100 km.该站远离市区和人群,是世界气象组织全球大气观测(WMO/GAW)在我国区域大气本底站之一,也是我国首批入选的大气成分本底国家野外站之一,其大气成分观测可用于研究我国华北地区尤其是京津冀经济圈人为活动对区域大气本底的影响.此外,在市区中国气象局大院培训中心楼顶(39.95°N, 116.32°E, 海拔 93 m)开展了部分辅助观测.该测点西侧毗邻北京市海淀区中关村南大街,受汽车尾气和居民生活等共同影响,但因仪器架设于约 35 m 高的楼顶,周围近距离内同等高度的建筑稀少,较为开阔,受人为排放直接影响较小.北京市南面和东南面为辽阔的华北平原,其它三面环山.北京市属暖温带半湿润气候,四季分明,冬季寒冷,夏季炎热;冬、夏季分别盛行偏北风和偏南风.北京市及周边部分地区的地形和北京市区、密云县城及上甸子所在的位置参见文献[20].

1.2 观测仪器

从 2008 年 3 月 26 日~10 月 9 日,对上甸子本底站和中国气象局培训中心楼顶进行了反应性气体的连续观测.观测使用的仪器为美国 Thermo Electron Corporation 公司的 TE 49C 型紫外光度 O_3

分析仪、TE 48C 型红外吸收 CO 分析仪、TE 43CTL 型脉冲紫外荧光 SO_2 分析仪、TE 42CTL 型化学发光 NO_x 分析仪、TE 42C-Y 型化学发光 NO_y 分析仪(NO_y 为 NO_x 以及其它活性氮氧化物总和).零气由 TE 111 型零气发生器生成,用 TE 146C 型动态气体稀释仪产生不同浓度的标气,供零/跨检查和多点校准使用.日常使用 NO 、 SO_2 、CO 标准气来自国家标准物质研究中心,其浓度与国外标准气(美国 Scottgas)在实验室严格比对后统一可溯源到 NIST 的标准. O_3 分析仪通过 O_3 标定仪(TE 49CPS)进行校准,后者可溯源到 NIST 的标准参比光度计(SRP)的量值^[20].数据采集频率为每 10 s 一个,最终记录为 5 min 的平均值.更详细的系统描述参见文献[20].

每周二在上甸子站用内表面硅烷化处理过的不锈钢采样罐(3.2 L, Silonite, Entech)采集大气样品,从 07:30~19:30 每 3 h 采集 1 次,共采集 5 个样品.利用全二维气相色谱系统(GC×GC)分析样品中的 VOCs 组成.GC×GC 分析系统详细描述与有关理论见文献[21~23].

1.3 数据处理

数据订正及筛分工作以零/跨检查为参考,以多点校准结果分时段依次订正,剔除了因仪器故障、零/跨检查及多点校准过程导致缺乏真实性的数据.当 NO_x 与 NO_y 相差不大的情况下,由于仪器误差可能导致实际观测数据中 $\text{NO}_x > \text{NO}_y$ 的值,因此这些数据弃用.另外,由于 NO_x 与 NO_y 分析仪具有记忆效应^[24],且在观测过程发现, NO_x 浓度从高值下降的速率要慢于 NO_y 的下降速率,可导致 NO_y 值 $< \text{NO}_x$ 值.因此,从高值降低到低值后 10~20 min 的数据也不予采用.经过以上筛选订正, NO 、 NO_2 、 NO_x 、 NO_y 的可用数据达 64%, O_3 、CO 和 SO_2 的可用数据均在 90% 以上.本研究中用于计算每日 OPE 的 O_3 、 NO_x 和 NO_y 数据采用 5 min 平均值,其余均采用小时平均值.

VOCs 数据的处理则是利用 GC×GC 专用软件 GC Image 将 FID 检测信号构成的色谱图转化为 GC×GC 色谱图后,对采集的数据进行处理,取得:质的峰体积.数据定性与定量详细方法参见文献[23].本研究对上甸子地区大气样品中 66 种具有不同官能团、含量较高的物质进行定性及定量,选取奥运减排期(7 月 19 日~8 月 12 日)内 8 d 的样品采集期,结合 OPE 计算的时段,共 16 个样品进行分析研究.

2 结果与讨论

2.1 光化学年龄

光化学年龄是反映携带污染物的气块暴露在 $\cdot\text{OH}$ 等氧化剂中发生反应程度的一种指标,与污染物排入空气的时间和输送路径上 $\cdot\text{OH}$ 等氧化剂的浓度有关.研究认为,处于光化学年龄较大的气团内, O_3 光化学产生不会发生太大的改变,甚至会出现下降的趋势;若处于光化学年龄较小的气团内, O_3 生成随着气团的继续老化而逐渐增加^[25].通常以 NO 与 NO_2 的比值(0.5)为限^[26], <0.5 的称为远离城市的农村气团,或者以 NO_x 与 NO_y 的比值(0.6)为限^[27], <0.6 的称之为光化学老化气团.

图1给出了观测期间07:00~13:00 NO 与 NO_2 以及 NO_x 与 NO_y 的小时均值的散点分布.从图1可看出,在上甸子地区得到的 NO/NO_2 和 NO_x/NO_y 值分别为0.09和0.55,分别小于相应的0.5和0.6的比值限.因此可以认为,07:00~13:00上甸子地区的近地层空气属于远离城区的光化学老化气团,其 O_3 生成潜势较小,在该地区测得的OPE值可以代表该站及其周边区域内的 O_3 生成效率.

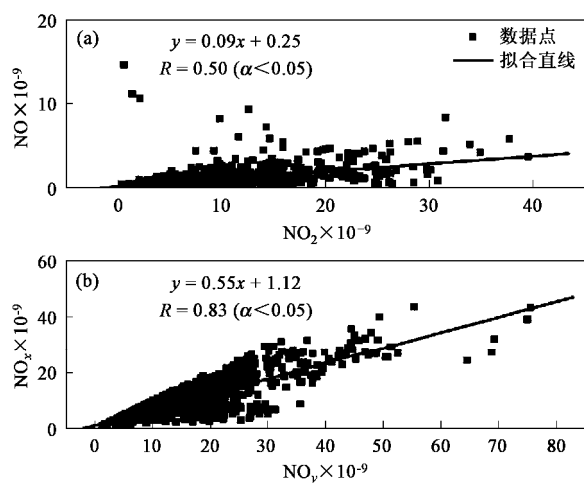


图1 上甸子 NO 与 NO_2 和 NO_x 与 NO_y 的相关

Fig. 1 Correlations between NO and NO_2 and between NO_x and NO_y at Shangdianzi

2.2 OPE的计算

根据Liu等^[13]最初提出的 O_3 生成效率概念,Nunnermacker等^[27]提出了新的OPE计算公式(1):

$$\begin{aligned} \text{OPE}_x &= \Delta(\text{O}_3 + \text{NO}_2) / \Delta(\text{NO}_y - \text{NO}_x) \\ &= (\text{O}_x) / \Delta(\text{NO}_2) \end{aligned} \quad (1)$$

这里 O_x 也称为奇氧,是一个比 O_3 更保守的量,

它不受 $\text{NO} + \text{O}_3$ “气相滴定”反应的影响^[28].因此,本研究采用公式(1),对 NO_2 与 O_x 的浓度变化进行拟合,计算上甸子地区的OPE值.

北京与上甸子的特殊地理位置及气流流向造成了观测期间11:00左右上甸子地区风向开始由东北风转变成西南风,12:00风速开始增强[图2(b)].对北京城区和固城等地的观测,同样也发现了类似的风向日变化^[20,29],因此,这种日变化不是由于局地小环流造成的,而是由北京周边的特殊山地地形形成的较大尺度的气流昼夜变化造成的,污染物可被这样的气流在下午时分从北京城区输送至上甸子地区.由于城区气流中富含较新排放的 NO_x ,导致上甸子地区午后 NO_x 在 NO_y 中的比重增加, NO_2 在13:00以后呈现减少趋势[图2(a)],而 O_x 则从07:00一直增加至17:00.因此,在计算观测期间每日的OPE时,一般取07:00~13:00之间的数据.但在一些日子(如7月2、13和19日,以及9月29日),07:00~17:00时之间 NO_2 和 O_x 的浓度变化一致,相应扩大了数据的取值时段;在另一些日子(如7月11、29和31日,8月3、9、11、13、22、25、26日,9月6和30日),12:00~17:00之间的 NO_2 和 O_x 浓度变化一致,相应缩短了数据的取值时段.计算利用的是相应时段5min平均值,针对 O_x 和 NO_2 求线性相关,斜率表示当日的OPE值.图3给出了2008年4月27和28日2d的 O_x 与 NO_2 相关的例子.这2d的太阳辐射条件相近,但气流有所不同,27日夜间接至凌晨的风向为偏北风,而27日中午至28日全天的风向均为西南风向,相应的OPE值分别为 5.8 ± 0.2 和 9.3 ± 0.6 .

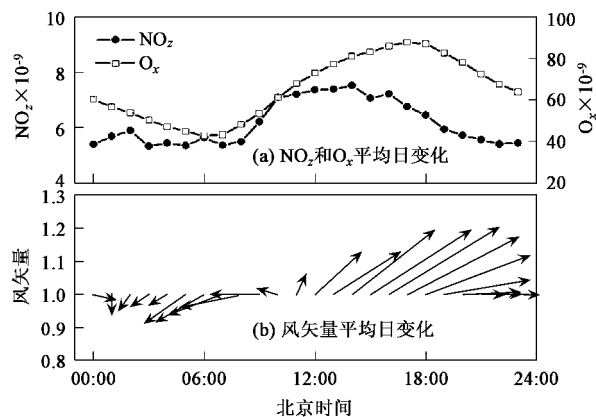


图2 观测期间上甸子 NO_2 和 O_x 的平均日变化以及风矢量的平均日变化

Fig. 2 Average diurnal variations of NO_2 , O_x and the wind vector at Shangdianzi

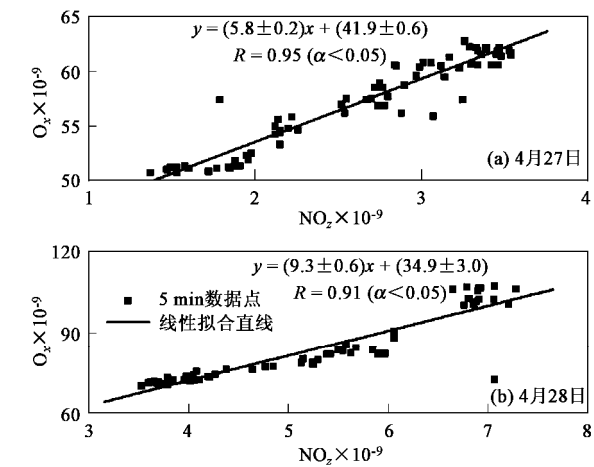
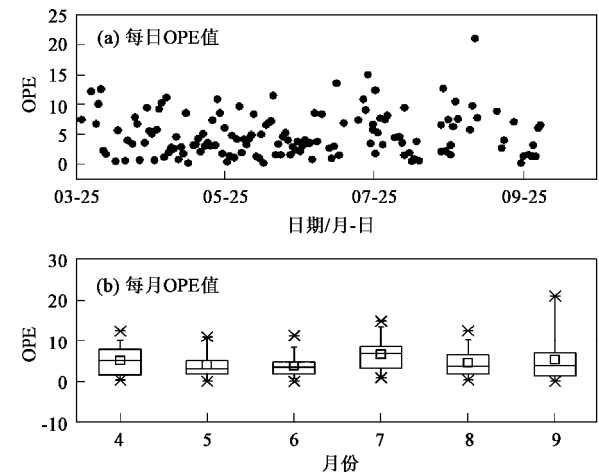


图3 上甸子2008年4月27和28日O₃与NO₂的相关关系
Fig. 3 Correlations between NO₂ and O₃ at Shangdianzi on April 27 and 28, 2008

2.3 OPE 的变化特征

按照以上方法,对观测期间189 d的OPE值逐一进行了计算,剔除降水日的数据,取得141 d非降水日的OPE值.图4给出了观测期间非降水日OPE的变化特征以及每月OPE值的统计分布特征.表1列出了观测期间OPE的逐月统计结果.由图4和表1可知,观测期间OPE在0.2~21.1之间波动,其总体平均值和标准偏差为4.9±3.6.各月OPE平均值

变化不大,最高值和最低值出现于7月和6月,分别为6.7和3.8.从图4(b)中可见,9月份OPE值波动最大,这与该月内降水最多有关.虽然去除了降水天气下的OPE值,但降水前后的多云天气未予剔除,而降水前后OPE值的波动较大.



大方框和叉形分别代表75%和95%范围以内的数据,最上与最下的横线代表最大与最小值,小方框代表当月平均值,方框内的横线代表当月中值
图4 上甸子每日OPE值和每月OPE的统计分布
Fig. 4 Daily OPE values and OPE monthly statistics for Shangdianzi

表1 观测期间OPE逐月统计结果

Table 1 Monthly statistics of the observed OPE values

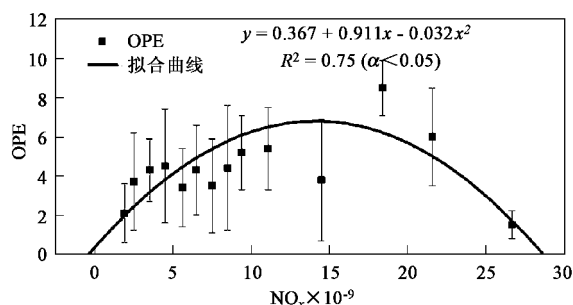
月份	平均值	标准偏差	最小值	最大值	中值	有效个数
4	5.2	3.7	0.5	12.6	5.4	22
5	4.2	3.1	0.2	11.2	3.2	30
6	3.8	2.5	0.2	11.5	3.6	30
7	6.7	3.9	1.0	15.0	6.9	23
8	4.6	3.4	0.5	12.7	3.8	21
9	5.3	5.1	0.2	21.1	4.0	17
总体	4.9	3.6	0.2	21.1	4.0	141

2.4 OPE 与 NO_x 的关系

为了研究不同NO_x浓度下OPE的变化特征,将NO_x以从大到小顺序排列,当NO_x<10×10⁻⁹时,计算每1×10⁻⁹间隔内的NO_x平均值及相对应的OPE平均值和标准偏差;当NO_x介于10×10⁻⁹~22×10⁻⁹之间时,计算每3×10⁻⁹间隔内的NO_x平均值及相对应的OPE平均值和OPE标准偏差;当NO_x>22×10⁻⁹时,计算所有数据点的NO_x平均值及相对应的OPE平均值和标准偏差.通过以上方法共得到14组NO_x和OPE平均数据,分别代表相对应的NO_x浓度范围内的NO_x和OPE的平均值,结果见图5.

这样做的目的在于消除个别异常值的影响^[25].虽然图5中各点OPE的标准偏差较大,规律性也不很明显,但大致可见OPE随NO_x呈中间高、两头低的分布.通过二次曲线拟合(拟合时将OPE的1/σ²作为权重),可得到形式为OPE = -0.032×NO_x² + 0.911×NO_x + 0.367的一元二次方程,其R²为0.75(显著度0.04).该方程说明,OPE与NO_x存在一种抛物线的关系.对OPE方程求导,可得到OPE最高值时NO_x的值为14×10⁻⁹,即,当NO_x<14×10⁻⁹时,OPE随NO_x的增加而增加;当NO_x>14×10⁻⁹时,OPE随NO_x的增加而减少.国外一些研究

也表明, OPE 与 NO_x 之间存在类似的非线性关系^[28,30-32]. 需要指出的是, OPE 最高值处的数据点偏离拟合曲线的位置较多, 计算出的对应 OPE 最高值的 NO_x 值可能与实际情况有较大差别, 因此仅供参考. 随着更多观测数据的加入, 将能取得更准确的值.



方点为 NO_x 与对应 OPE 平均值, 竖线表示 OPE 标准偏差 (σ), 曲线表示二次拟合曲线

图 5 上甸子 OPE 与 NO_x 的关系

Fig. 5 Dependence of OPE on the NO_x level at Shangdianzi

2.5 OPE 与 VOCs 的关系

作为 O_3 的关键前体物, VOCs 在大气中的浓度也势必影响 O_3 的生成, 对 OPE 也会有影响^[15]. 以下对观测到的各种 VOCs 与 OPE 的相关性分别进行初步探讨. 将 OPE 值对同时段测得的烷烃、芳香烃与含氧挥发性有机物 (OVOCs) 之和、植物排放烯烃以及总 VOCs 进行线性拟合, 结果均为正相关关系. 烷烃与 OPE 的相关性最差 ($R = 0.53, \alpha > 0.05$); 芳香烃加上 OVOCs 与 OPE 的相关度最高 ($R = 0.90, \alpha < 0.05$); 植物排放的烯烃与 OPE 的相关系数 R 为 0.8 ($\alpha < 0.05$). 将各种 VOCs 与 OPE 的数值利用各自的标准偏差做标准化处理, 以各种 VOCs 为自变量作多元逐步回归, 以 F 值为 4 和 3.8 作为自变量输入输出的标准, 得到方程 (2):

$$\text{OPE} = (0.83 \pm 0.19) \times (\text{芳香烃} + \text{OVOCs}) - (0.02 \pm 0.19) \quad (2)$$

该回归方程的相关系数 R^2 为 0.8, 通过 0.05 的显著性检验. 这一结果说明, 在各类 VOCs 中, 与 O_3 生成效率最密切的是芳香烃和 OVOCs. 若不考虑其他因素, 当芳香烃加上 OVOCs 变化 1 倍的标准偏差时, 则会引起 OPE 的 0.83 ± 0.19 倍标准偏差的变化.

2.6 HNO_3 沉降对 OPE 的影响

NO_y 中的一些物质 (主要是 HNO_3) 在随着气团

移动过程中受到沉降等作用的影响会从大气中清除. 因此在上甸子地区测得的 NO_2 比完全由光化学产生的 NO_2 值小, 这里尝试对 OPE 值进行订正. 虽然观测期间城区没有并行的 NO_y 观测, 但城区中的 NO_y 主要以 NO_x 为主. 图 6 给出了 2007-11-16 ~ 2008-03-19 在城区观测点 (中国气象局培训中心楼顶) 取得的 NO_x 和 NO_y 值. NO_x 对 NO_y 两者线性回归得出的斜率为 0.90, 这意味着, 平均而言 NO_x 约占 NO_y 的 90%. 因此, 可参考 Nunnermacker 等^[27] 的方法, 利用城区的 NO_x 代替 NO_y , 与 CO 的数据一起, 估算输送过程中 NO_y 的损失, 校正上甸子地区的 NO_2 值, 从而判断沉降作用对 OPE 值的影响. 具体处理方法如下: 首先, 去除降水天气时的观测值, 并只取 07:00 ~ 13:00 的数据; 其次, 利用线性回归法计算城区和上甸子地区 NO_x 、 NO_y 与 CO 的比值; 然后, 假设沉降引起 NO_y 值的线性衰减, 通过上甸子地区同期测得的 CO 数据, 便可取得上甸子地区校正后的 NO_y 值 (记为 NO_{y0}); 最后, 以 O_x 对 ($\text{NO}_{y0} - \text{NO}_x$) 线性回归, 取得校正后的 OPE 值.

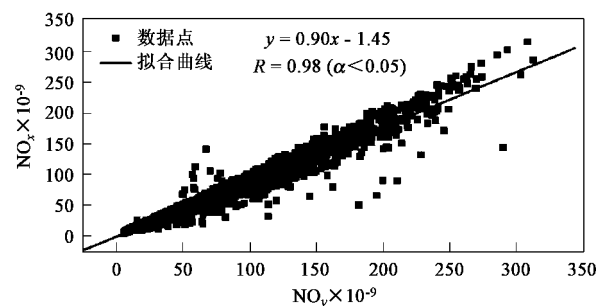
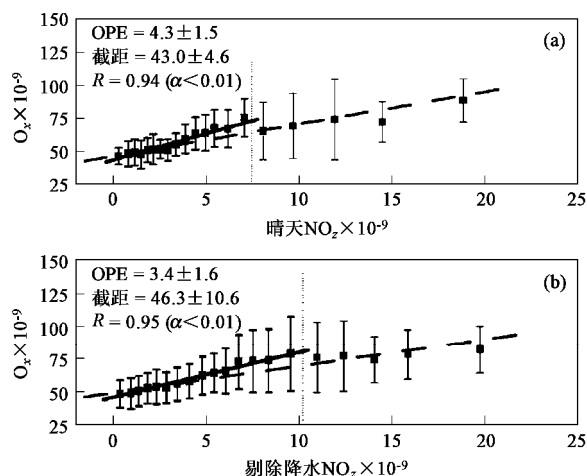


图 6 北京城区 2007-11-16 ~ 2008-03-19 日期间 NO_y 与 NO_x 的相关关系

Fig. 6 Correlation between NO_y and NO_x at the urban site in Beijing in the period from 16 November 2007 to 19 March 2008

回归得到的城区和上甸子的 NO_y/CO 值分别为 0.0194 和 0.0117, 将城区的值减去上甸子的值, 得到订正系数 $\delta(\text{NO}_y/\text{CO})$ 为 0.0077. 以该系数乘以上甸子站各对应时段的 CO 浓度, 得出因沉降作用引起的 NO_y 偏差 $\delta(\text{NO}_y)$. 最后将该偏差加进上甸子 NO_y 值中, 得到 NO_{y0} .

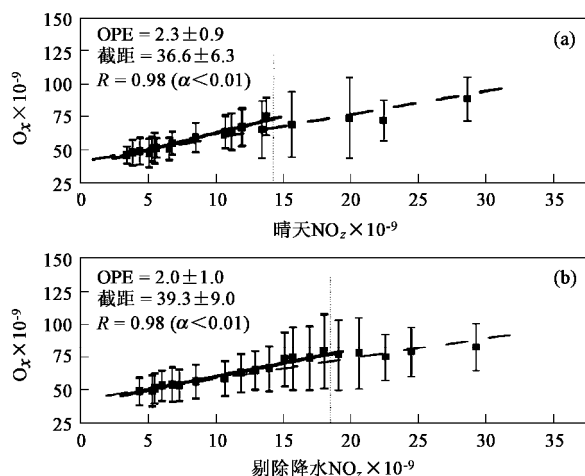
图 7 和图 8 分别给出了整个观测期间、不同天气条件下 O_x 与 NO_2 订正前与订正后的对应关系, 以及通过线性回归取得的总体 OPE 值. 为了消除个别异常值对 OPE 的影响, 取得总体 OPE 值的过程借鉴了 Olszyna 等^[25] 的方法. 首先将每日 07:00 ~ 13:00 的 NO_2 和 O_x 数据按 NO_2 从小到大顺序排列,



方点为一组数据平均值,竖线为标准偏差,虚线为所有数据的拟合直线,实线为去除后 6 组数据的拟合直线

图 7 未考虑 HNO_3 沉降作用下的 O_3 与 NO_2 对应关系和 OPE 值

Fig. 7 Correlations between O_3 and NO_2 without correction of HNO_3 dry deposition and the corresponding OPE values



方点为一组数据平均值,竖线为标准偏差,虚线为所有数据的拟合直线,实线为去除后 6 组数据的拟合直线

图 8 考虑 HNO_3 沉降后的 O_3 与 NO_2 对应关系和 OPE 值

Fig. 8 Correlations between O_3 and NO_2 with correction of HNO_3 dry deposition and the corresponding OPE values

O_3 跟随 NO_2 排列,然后将排列后的所有数据按点数平分 20 个数据子集,计算每个子集的 NO_2 和 O_3 平均值及标准偏差(σ),最后将平均 O_3 对平均 NO_2 拟合,拟合时将 NO_2 的 $1/\sigma^2$ 作为权重,取得的拟合线的斜率即为总体 OPE 值.通过观察发现,图 7 和图 8 中处于高 NO_2 浓度的大约有 5 组数据偏离总体趋势较多,影响拟合直线的斜率.此种现象也有报

道^[14],一般认为是由于相对较高污染的气团特性不同造成斜率降低引起的.为避免这种现象对 OPE 计算结果的影响,剔除了图 7 和图 8 中后 5 组数据后再次拟合,得到代表大多数情况的 OPE 值.

图 7 和图 8 的结果表明,在只剔除降水天气情况下,订正前后的 OPE 值分别为 3.4 ± 1.6 和 2.0 ± 1.0 ,订正后的 OPE 约降低了 41%;晴天天气情况下,订正前后的 OPE 值分别为 4.3 ± 1.5 和 2.3 ± 0.9 ,订正后的 OPE 降低了近 47%.订正前后,晴天比仅剔除降水天气时变化幅度大,这可能与晴天 NO_2 损失更多有关.晴天虽然光化学反应更充分,产生更多的 HNO_3 及硝酸盐粒子,但因对流强盛, HNO_3 等的干沉降速率可能也更高.线性拟合表明,晴天的 NO_y/CO 值为 0.018,小于阴天的值 0.030,由此可推测晴天 NO_y 中 HNO_3 等的沉降速率大于阴天.必须指出,受观测条件限制,本研究订正时只能假设干沉降引起的 NO_y 衰减为线性,市区的 NO_y 也是根据前期观测数据认为可以用 NO_x 代替,因此,订正过程本身也可引入不确定因素,从而影响订正结果的可靠性.另外,本研究 NO_x 测量采用的虽然是广泛应用的钼炉转化法,但该方法转化 NO_2 时会有正偏差^[33],从而会造成 OPE 的正偏差,因此,本研究的未订正数据可以作为 OPE 上限来对待,订正后的 OPE 还需要通过未来更周密的试验来验证.

3 结论

(1) 利用上甸子本底站 2008 年 3 ~ 10 月的反应性气体观测数据计算了 OPE 值,分析了其变化特征及影响因素.由于上甸子存在较规律的昼夜气流变化,07:00 ~ 13:00 一般受到较为老化的农村气团控制,而午后常受到来自北京城区方向新鲜气团的影响,因此本研究主要基于每日 07:00 ~ 13:00 的观测数据计算了逐日的 OPE 值.结果表明,OPE 变化范围为 0.2 ~ 21.1,总体平均值和标准偏差为 4.9 ± 3.6 ,月平均 OPE 介于 3.8 ~ 6.7 之间.OPE 值随 NO_x 浓度变化基本符合抛物线关系,当 $\text{NO}_x < 14 \times 10^{-9}$ 时,随 NO_x 增加而增加;当 $\text{NO}_x > 14 \times 10^{-9}$ 时,随 NO_x 增加而减少.芳香烃和 OVOCs 与 OPE 的关系密切,当芳香烃与 OVOCs 总和变化 1 倍标准偏差时,可引起 OPE 约 0.8 倍标准偏差的变化.

(2) 因 NO_x 氧化产物 HNO_3 等的干沉降影响,计算的 OPE 有正偏差.利用北京市区和上甸子的 NO_y/CO 值,对总体 OPE 值进行了初步订正.订正后的 OPE 值下降近一半,说明干沉降影响较大.由于

订正方法和依赖的假设过于简单,因此订正结果的不确定度也较大.未经订正的 OPE 值可看成是实际 OPE 的上限.如只考虑晴天,观测期间总体 OPE 值为 4.3 ± 1.5 ;如包含一些无降水的阴天在内,总体 OPE 则为 3.4 ± 1.6 .

致谢:感谢上甸子大气本底站全体工作人员参与现场值班工作,也感谢毛婷和王木林参与部分 VOCs 的采样分析工作.

参考文献:

- [1] Forster P, Ramaswamy V, Artaxo P, *et al.* Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing [A]. In: Solomon S D, Qin M, Manning Z, *et al.* Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [C]. Cambridge, United Kingdom and New York, NY: Cambridge University Press, USA, 2007.
- [2] Davies T D, Schuepbach E. Episodes of high ozone concentrations at the earth's surface resulting from transport down from the upper troposphere/lower stratosphere: A review and case studies[J]. Atmos Environ, 1994, **28**: 53-68.
- [3] Stohl A, Bonasoni P, Cristofanelli P, *et al.* Stratosphere-troposphere exchange—a review, and what we have learned from STACCATO [J]. J Geophys Res, 2003, **108** (D12): doi: 10.1029/2002JD002490.
- [4] Crutzen P J, Lawrence M G, Poeschl U, *et al.* On the background photochemistry of tropospheric ozone [J]. Tellus, 1999, **51**(1): 123-146.
- [5] Lelieveld J, Dentener F. What controls tropospheric ozone[J]. J Geophys Res, 2000, **105**: 3543-3563.
- [6] Zanis P, Ganser P, Zellweger A C, *et al.* Seasonal variability of measured Ozone production efficiencies in the lower free troposphere of Central Europe[J]. Atmos Chem Phys, 2007, **7**: 223-236.
- [7] Bowman F M, Seinfeld J H. Ozone productivity of atmospheric organics[J]. J Geophys Res, 1994, **99**: 5309-5324.
- [8] Chameides W L, Fehsenfeld F, Rodgers M O, *et al.* Ozone precursor relationships in the ambient atmosphere[J]. J Geophys Res, 1992, **97**: 6037-6055.
- [9] Finlayson-Pitts B J, Pitts J N J. Tropospheric Air Pollution: Ozone, Airborne Toxics, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and Particles[J]. Science, 1997, **276**: 1045-1051.
- [10] Oltmans S J, Lefohn A S, Scheel H E, *et al.* Trends of ozone in the troposphere[J]. Geophys Res Lett, 1998, **25**: 139-142.
- [11] Oltmans S J, Lefohn A S, Harris J M, *et al.* Long-term changes in tropospheric ozone [J]. Atmos Environ, 2006, **40**: 3156-3173.
- [12] Angell J K, Korshover J. Global variation in total ozone and layer mean ozone: An update through 1981 [J]. J Climate Appl Meteorol, 1983, **22**: 1611-1626.
- [13] Liu S C, Trainer M, Fehsenfeld F C, *et al.* Ozone production in the rural troposphere and the implications for regional and global ozone distributions[J]. J Geophys Res, 1987, **92**: 4191-4207.
- [14] Rickard A R, Salisbury G, Monks P S, *et al.* Comparison of measured ozone production efficiencies in the marine boundary layer at two European coastal sites under different pollution regimes[J]. J Atmos Chem, 2002, **43**: 107-134.
- [15] 徐晓斌,葛宝珠,林伟立. 臭氧生成效率(OPE)及相关研究进展[J]. 地球科学进展, 2009, **24**(8): 845-853.
- [16] 安俊岭. 北京近交通干线地区的臭氧生成效率[J]. 环境科学学报, 2006, **26**(4): 652-657.
- [17] 安俊琳,王跃思,李昕,等. 北京大气中 NO、NO₂ 和 O₃ 浓度变化的相关性分析[J]. 环境科学, 2007, **28**(4): 706-711.
- [18] Wang T, Ding A, Gao J, *et al.* Strong ozone production in urban plumes from Beijing, China[J]. Geophysical Research Letters, 2006, **33**(L2): 1806. doi:10.1029/2006GL027689.
- [19] 胡建林,张远航. 长江三角洲地区臭氧生成过程分析[J]. 环境科学研究, 2005, **18**(2): 13-18.
- [20] Lin W, Xu X, Zhang X, *et al.* Contributions of pollutants from North China Plain to surface ozone at the Shangdianzi GAW Station[J]. Atmos Chem Phys, 2008, **8**: 5889-5898.
- [21] Xu X, Van Stee L L P, Williams J, *et al.* Comprehensive two-dimensional gas chromatography GC × GC measurements of volatile organic compounds in the atmosphere[J]. Atmos Chem Phys, 2003, **3**: 665-682.
- [22] Xu X, Williams J, Plass-Dülmer C, *et al.* GC × GC measurements of C7-C11 aromatic and n-alkane hydrocarbons on Crete, in air from Eastern Europe during the MINOS Campaign [J]. Atmos Chem Phys, 2003, **3**: 1461-1475.
- [23] 毛婷,徐晓斌,王瑛. 全二维气相色谱法测定北京交通干道大气中芳香烃[J]. 环境科学, 2009, **30**(10): 2845-2851.
- [24] Fitz D R, Bumiller K, Lashgari A, *et al.* Measurement of NO_y during the SCOS97-NARSTO [J]. Atmos Environ, 2003, **37** (suppl): 119-134.
- [25] Olszyna K J, Bailey E M, Simonaitis R, *et al.* O₃ and NO_y relationships at a rural site [J]. J Geophys Res, 1994, **99**: 14557-14563.
- [26] Chaloulakou A, Mavroidis I, Gavril I. Compliance with the annual NO₂ air quality standard in Athens. Required NO_x levels and expected health implications[J]. Atmos Environ, 2008, **42**: 454-465.
- [27] Nunnermacker L J, Imre D, Daum P H, *et al.* Characterization of the Nashville urban plume on July 3 and July 18, 1995 [J]. J Geophys Res, 1998, **103**: 28129-28148.
- [28] Kleinman L, Daum P H, Lee Y N, *et al.* Ozone production efficiency in an urban area [J]. J Geophys Res, 2002, **107** (D23): 4733, doi:10.1029/2002JD002529.
- [29] Lin W, Xu X, Ge B, *et al.* Characteristics of gaseous pollutants at Gucheng, a rural site southwest of Beijing [J/OL]. J Geophys Res, 2009, **114**: D00G14, doi:10.1029/2008JD010339.
- [30] Davis D D, Crawford J, Chen G, *et al.* Assessment of ozone photochemistry in western North Pacific as inferred from PEM-West A observations during fall 1991 [J]. J Geophys Res, 1996, **101**: 2111-2134.
- [31] Lin X, Trainer M, Liu S C. On the nonlinearity of the tropospheric ozone production [J]. J Geophys Res, 1988, **93**: 15879-15888.
- [32] Prevot A S H, Staehelin J, Kok G L, *et al.* The Milan photooxidant plume [J]. J Geophys Res, 1997, **102**: 23375-23388.
- [33] Steinbacher M, Zellweger C, Schwarzenbach B, *et al.* Nitrogen Oxides Measurements at Rural Sites in Switzerland: Bias of Conventional Measurement Techniques [J]. J Geophys Res, 2007, **112**: D11307, doi: 10.1029/2006JD007971.