

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第12期

Vol.35 No.12

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次(卷终)

北京雾霾天气生物气溶胶浓度和粒径特征	高敏,仇天雷,贾瑞志,韩梅琳,宋渊,王旭明(4415)
杭州大气颗粒物散射消光特性及霾天气污染特征	徐昶,叶辉,沈建东,孙鸿良,洪盛茂,焦荔,黄侃(4422)
太原市采暖季 PM _{2.5} 中元素特征及重金属健康风险评价	李丽娟,温彦平,彭林,白慧玲,刘凤娴,史美鲜(4431)
成都市城区 PM _{2.5} 中二次水溶性无机离子污染特征	李友平,周洪,张智胜,王启元,罗磊(4439)
北京市臭氧的时空分布特征	王占山,李云婷,陈添,张大伟,孙峰,孙瑞雯,董欣,孙乃迪,潘丽波(4446)
南京北郊大气 VOCs 变化特征及来源解析	安俊琳,朱彬,王红磊,杨辉(4454)
祁连山中段降水化学的环境意义研究	李宗杰,李宗省,田青,宋玲玲,贾冰,郭瑞,宋耀选,苏索南,韩春坛(4465)
中亚热带典型林分不同层次氮硫湿沉降动态变化	孙涛,马明,王定勇,黄礼昕(4475)
本底大气 CO ₂ 观测分析过程中 QA/QC 方法的建立与评估	刘立新,周凌晔,夏玲君,王红阳,方双喜(4482)
轻型汽油车 CH ₄ 和 N ₂ O 排放因子研究	何立强,宋敬浩,胡京南,解淑霞,祖雷(4489)
煤燃烧超细微粒粒径谱演变及排放因子的实验研究	孙在,杨文俊,谢小芳,陈秋方,蔡志良(4495)
春、夏季长江口及其邻近海域溶解 N ₂ O 的分布和海-气交换通量	王岚,张桂玲,孙明爽,任景玲(4502)
珠江口水体组分的吸收特性分析	王珊珊,王永波,扶卿华,尹斌,李云梅(4511)
河流汇合处水体磷素形态特征及紫外光照的影响:以渠江-嘉陵江、涪江-嘉陵江交汇为例	闫金龙,江韬,魏世强,李玲,郭念,李璐璐,刘江(4522)
基于太湖微囊藻毒素的叶绿素 a 阈值研究	魏代春,苏婧,纪丹凤,伏小勇,王骥,霍守亮,崔驰飞,唐军,席北斗(4530)
百花湖周边城市近郊小流域氮、磷输出时空特征	冯源嵩,林陶,杨庆媛(4537)
自然光照对淹水条件下三峡库区消落带典型土壤磷释放影响	郭念,江韬,魏世强,闫金龙,梁俭,卢松,高洁(4544)
垂直流人工湿地 LDHs 覆膜改性沸石基质强化除磷效果及其机制	张翔凌,陈俊杰,郭露,陈巧珍,王晓晓(4553)
三峡库区消落带 3 种植物淹水后汞的动态变化及其对水体的影响	张翔,张成,孙荣国,王定勇(4560)
纳米 TiO ₂ 对底泥中汞释放及活化的影响	张金洋,李楚娴,王定勇,周雄,孙荣国,张成,梁丽(4567)
首都水源地——洋河流域人为源多环芳烃(PAHs)排放清单估算及其影响分析	高佳佳,罗维,奚晓霞(4573)
石化工业园区有毒废水来源识别研究	杨茜,于茵,周岳溪,陈学民,伏小勇,王淼(4582)
污水处理厂中红霉素抗药性基因的污染特征及选择性因子	李侃竹,吴立乐,黄圣琳,何势,刘振鸿,薛罡,高品(4589)
2 种填料 BAF 深度处理印染废水沿程污染物变化规律研究	刘俊峰,范举红,刘锐,陈吕军,张永明(4596)
硫酸盐还原型甲烷厌氧氧化菌群驯化及其群落特征	席婧茹,刘素琴,李琳,刘俊新(4602)
MBR 处理腈纶废水的效能及微生物群落结构分析	魏健,宋永会,赵乐(4610)
制革废水的厌氧氨氧化 ABR 脱氮工艺研究	曾国驱,贾晓珊(4618)
生物滤池工艺的数值模拟与运行优化	邹宗森,施汉昌,陈向强,谢小青(4627)
气升装置对厌氧氨氧化污泥形态及性能的影响	李祥,黄勇,袁怡,周呈,陈宗短,张大林(4636)
给水厂污泥改良生物滞留填料除磷效果的研究	王建军,李田,张颖(4642)
北京地区不同城镇污水处理厂堆肥污泥的营养含量和重金属污染	白莉萍,齐洪涛,伏亚萍,李萍(4648)
电子垃圾拆解区污染池塘中鱼类多氯联苯及其代谢产物的组织分配及暴露风险	唐斌,罗孝俊,曾艳红,麦碧娴(4655)
广东罗非鱼养殖区水体和鱼体中重金属、HCHs、DDTs 含量及风险评价	谢文平,朱新平,郑光明,马丽莎(4663)
崇明典型水生生物中雌激素含量和分布特征	耿婧婧,叶爱丽,杨毅,刘敏,张婧,周俊良(4671)
啮虫脒光催化降解动力学的优化及其降解产物的分析	周文常,阳海,胡志斌,兰世林(4678)
氮添加对生长季寒温带针叶林土壤有效氮和酸化的影响	陈高起,傅瓦利,罗亚晨,高文龙,李胜功,杨浩(4686)
土地利用方式对缙云山土壤团聚体稳定性及其有机碳的影响	李鉴霖,江长胜,郝庆菊(4695)
上海市郊设施大棚次生盐渍化土壤盐分含量调查及典型对应分析	唐冬,毛亮,支月娥,张进忠,周培,柴晓彤(4705)
某铅酸蓄电池污染场地表层土壤重金属 Pb 空间分布预测研究	刘庚,牛俊杰,张朝,赵鑫,郭观林(4712)
海泡石对镉-铅复合污染钝化修复效应及其土壤环境质量影响研究	孙约兵,王朋超,徐应明,孙扬,秦旭,赵立杰,王林,梁学峰(4720)
盐碱区不同开发年限水田温室气体排放规律及影响因素	汤洁,方天儒,侯克怡,赵仁竹,梁爽(4727)
不同热解温度生物炭对 Cd(II) 的吸附特性	王震宇,刘国成,Monica Xing,李锋民,郑浩(4735)
碱土金属钙沉积对 Mn-Ce/TiO ₂ 低温 SCR 催化剂脱硝性能的影响	周爱奕,毛华峰,盛重义,谭月,杨柳(4745)
国内外水泥工业大气污染物排放标准比较研究	江梅,李晓倩,纪亮,邹兰,魏玉霞,赵国华,车飞,李刚,张国宁(4752)
我国水泥工业大气污染物排放标准的修订历程与思考	江梅,李晓倩,纪亮,邹兰,魏玉霞,赵国华,车飞,李刚,张国宁(4759)
《环境科学》第35卷(2014年)总目录	(4767)
《环境科学》征订启事(4617) 《环境科学》征稿简则(4654) 信息(4474, 4529, 4536, 4744)	

本底大气 CO₂ 观测分析过程中 QA/QC 方法的建立与评估

刘立新, 周凌晞*, 夏玲君, 王红阳, 方双喜

(中国气象科学研究院, 北京 100081)

摘要: 建立科学规范的本底大气 CO₂ 采样观测分析过程中的质量保证与质量控制方法, 是实现该数据资源同化和共享的基础. 本研究以中国气象局温室气体网络化采样观测经验为基础, 以便携式采样观测、波长扫描-光腔衰荡 (WS-CRDS) 分析技术为例, 系统介绍了我国青海瓦里关全球本底站大气中 CO₂ 采样观测过程中的质量保证措施, 样品分析过程中的玻璃瓶质量保证措施和样品分析过程中的系统质量控制方法、数据处理过程中的校正方法、数据分级质量标记和数据拟合插补方法等; 并重点对该方法中几个关键步骤进行了评估验证; 最后, 应用本研究方法, 对我国 3 个区域大气本底站 CO₂ 的采样观测数据进行了处理和浓度变化特征分析, 说明本研究方法也可以较好地捕捉区域和局地环境因素影响对观测结果的影响, 并客观、准确地反映该区域的自然和人为活动特征.

关键词: 本底大气 CO₂; 质量保证与质量控制; 观测分析; 数据处理; 评估

中图分类号: X830.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)12-4482-07 DOI: 10.13227/j.hjks.2014.12.009

Establishment and Assessment of QA/QC Method for Sampling and Analysis of Atmosphere Background CO₂

LIU Li-xin, ZHOU Ling-xi, XIA Ling-jun, WANG Hong-yang, FANG Shuang-xi

(Chinese Academy of Meteorological Sciences, Beijing 100081, China)

Abstract: To strengthen scientific management and sharing of greenhouse gas data obtained from atmospheric background stations in China, it is important to ensure the standardization of quality assurance and quality control method for background CO₂ sampling and analysis. Based on the greenhouse gas sampling and observation experience of CMA, using portable sampling observation and WS-CRDS analysis technique as an example, the quality assurance measures for atmospheric CO₂ sampling and observation in the Waliguan station (Qinghai), the glass bottle quality assurance measures and the systematic quality control method during sample analysis, the correction method during data processing, as well as the data grading quality markers and data fitting interpolation method were systematically introduced. Finally, using this research method, the CO₂ sampling and observation data at the atmospheric background stations in 3 typical regions were processed and the concentration variation characteristics were analyzed, indicating that this research method could well catch the influences of the regional and local environmental factors on the observation results, and reflect the characteristics of natural and human activities in an objective and accurate way.

Key words: background CO₂; quality assurance and quality control; sampling and analysis; data processing; assessment

随着全球工业化进程的不断加快, 人类活动导致大气中温室气体浓度不断升高, 给全球的气候、生态、经济等各方面带来显著影响. 全球大气 CO₂ 平均浓度已由工业革命前的 280×10^{-6} (摩尔分数, 下同) 上升至 2012 年的 393.1×10^{-6} , 对长寿命温室气体辐射强迫的贡献率为 64%^[1]. 因此, 加强不同区域大气 CO₂ 浓度观测并进行相关分析研究, 是深入解析大气 CO₂ 时空分异和源汇特征的重要基础, 并可为制定相应的节能减排政策和积极应对气候变化提供科学依据.

世界气象组织 (WMO) 于 1989 年开始组建全球大气观测网 (GAW), 旨在通过对包括温室气体、气溶胶、反应性气体等几大类 200 多种成分的可靠和系

统观测, 获取大气化学组分变化及其相关特性的信息, 以便进一步了解该变化对环境和气候的影响以及对其进行调控的要求. 同时, 为了确保观测数据能够充分科学地描述不同时空分布的全球大气状况, WMO/GAW 还组建了 4 个全球观测质量保证-科学活动中心 (QA/SAC)、若干个世界标定中心 (WCC)、中心标校实验室 (CCL) 和标准物制备-维护-传递中心等

收稿日期: 2014-05-05; 修订日期: 2014-07-09

基金项目: 国家重点基础研究发展规划 (973) 项目 (2010CB950601); 国家自然科学基金项目 (40905066, 41175116, 41273097); 科技部国际合作项目 (2011DFA21090); 中国气象局气象关键技术集成与应用项目 (CMAGJ2013M73)

作者简介: 刘立新 (1977 ~), 女, 博士, 副研究员, 主要研究方向为温室气体及相关微量成分, E-mail: liulx@cams.cma.gov.cn

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

支撑系统^[4]。此外,由于 CO₂ 等温室气体在大气中属于微量气体,对于其观测和分析的微小偏差,就可能导致 CO₂ 源汇通量及其分布估算、变化趋势及其影响预测等结果的极大变化^[2]。因此,为提高样品观测分析质量,保证数据资料共享,WMO/GAW 推荐国际实验室间大气 CO₂ 比对分析结果差值应低于 0.1×10^{-6} (北半球非污染区域)^[2, 3],同实验室单个样品重复分析精度应高于 0.1×10^{-6} ,双瓶串联样品分析结果差值应低于 0.5×10^{-6} 。

温室气体采样观测设备种类多样,基于不同的研究目的和质量目标,不同使用者的采样要求、分析方法、标校方法和数据处理流程也不尽相同^[5-11],导致数据间的比对和共享存在很大困难。因此,在采样、分析和数据处理过程中建立科学规范的质量保证(QA,针对实施过程的管理手段)和质量控制(QC,针对结果的技术手段)体系非常重要。

中国气象局自 1990 年起在青海瓦里关站开始大气温室气体浓度采样观测,目前已扩展至北京上甸子、浙江临安、黑龙江龙凤山、湖北金沙、云南香格里拉、新疆阿克达拉等 7 个大气本底站,并包括广东河源、贵州乌当、浙江宁波、祁连山老虎沟、江西千烟洲、南极中山等科研合作站点,同时积极参加 WMO/GAW 及相关实验室的各类比对、标校、督查活动^[12]。

本研究结合中国气象局开展多年的温室气体科研业务经验,以及当前国际上最新的数据管理理念,以 WMO/GAW 推荐的质量目标为基准,以便携式玻璃瓶采样观测、波长扫描-光腔衰荡(WS-CRDS)分析技术为例,系统介绍了本底大气中 CO₂ 采样、分析和数据处理过程中的 QA/QC 方法,以期对不同数据资料的同化、融合、共享提供参考。

1 质量保证与质量控制方法

1.1 采样观测过程中的质量保证措施

采样设备包括采样器和采样瓶,为 WMO/GAW 推荐方法^[13, 14]。采样瓶材质为经高温灼烧和超声清洗的耐热硬质玻璃,体积为 2 L,一端配有真空阀控制的进气口和出气口,其中进气口连接玻璃管深入采样瓶底部,以便在采样前可用当地空气对采样瓶内部进行充分清洗。采样器为便携式 Sherpa 60 型半自动采样器(HPD, USA),可同时串联采集 2 瓶空气样品,采样高度最高可通过伸缩杆调节至距地面 5 m。采样前首先用当地空气将采样瓶充分清洗大约 10 min;采样过程中由电驱动无油隔膜泵将空

气压入采样瓶,经流量计和压力表控制进气流速和采样瓶内压力,当采样瓶内达到预设压力时,通过泄压阀将多余气体分流。

1.2 样品分析过程中的质量保证与质量控制方法

1.2.1 玻璃瓶预处理和后处理过程中的质量保证

玻璃瓶预处理是指玻璃采样瓶首次使用前或受到污染后,为使其达到备用要求所采取的恒温热脱附处理过程,通常将玻璃瓶置于 60 °C 左右及 10 Pa 以下真空条件中恒温持续脱附 72 h^[15]。玻璃瓶后处理是指玻璃采样瓶完成每次采样分析后,为使其达到备用要求所采取的真空检测及充入填充气的处理过程,可在 0.08 Pa 真空条件下检测玻璃瓶的气密性,并充入接近环境大气压力、与本底大气成分基本一致的填充气(CO₂ 浓度略低),以确保所存储的气体不因瓶子漏气而污染或减少,同时避免采样和存储过程中瓶壁吸附或解吸作用对分析的干扰^[16]。应用预处理和后处理方法能够保证空气样品在 6 个月内不失真,并可以尽量降低采样和分析过程中部分不确定性对分析结果准确度的影响。

1.2.2 样品分析过程中的质量控制

系统主机采用美国 Picarro 公司研发的基于 WS-CRDS 技术的 G1301 型高精度 CO₂ 分析仪,在样品分析过程中,按照 1 个高浓度工作标气-6 个空气样品-1 个目标气-6 个空气样品-1 个低浓度工作标气的顺序设为一个工作序列,依次连入多口选择阀,辅助深度除水冷阱、质量流量控制器、高精度压力传感器等设备,实现样品气、工作气和目标气的程序化自动分析^[17, 18]。同时,由于样品分析过程中穿插的工作气和目标气均已通过上一级标气的标定,通过目标气标称值与实测值的对比,可以直接评估分析系统的运行状态,如果系统存在漂移,则可通过两个工作气的实测值对分析的样品值进行校正。

1.3 数据处理过程中的质量控制方法

1.3.1 数据分级质量标记

多种因素的干扰均会使观测质量受到影响,为了对数据的有效性进行判断,并根据研究目的不同来选取不同代表意义的数据,需要对观测结果进行分级质量标记。首先,结合采样信息包括采样故障、自然因素、人类活动影响及其它相关因素等,对采样数据的有效性进行标记;其次,结合分析信息包括分析系统故障、标校过程及其它相关因素,对分析数据的有效性进行标记;最后,结合示踪信息包括采样点周围环境信息、地面风信息、CO₂ 稳定碳同位素等示踪物或统计学方法等^[19-21],对数据的区域代表性进行标记。

通过以上的分级标记,在采样和系统分析过程导致的无效数据可直接剔除.在数据使用过程中,可根据研究目的有选择性地使用有效数据.

1.3.2 仪器分析结果校正

任何系统在进行样品分析时,由于系统偏差及外界环境的影响,均可导致待测样品分析值与真值之间的偏差.而选用已知标称值的标气进行外标校正,则可以对该偏差进行有效消除,最大限度提高待测样品的准确度. CRDS 系统对 CO_2 的电信号强度与浓度呈线性相关,因此,在样品分析过程中,用序列运行中两次相邻的已知高低浓度的标气值和实际信号响应强度,结合待测样品的信号响应强度,即可通过线性拟合计算未知样品浓度.因所用标气浓度可溯源至国际标准,并根据国际标准尺度的更新和时间漂移而定期更新和校正^[22],用其对待测样品进行校正,则可以得到统一溯源的分析结果.

1.3.3 数据拟合插补

基于采样的数据结果,尽管进行了分级质量标记,其时间和空间代表性还存在一定的局限,因此有必要结合相应的统计方法,对观测到的 CO_2 变化趋势进行拟合,然后根据拟合的结果对缺测和标记掉的数据(或按照实际需要的时间间隔)进行相应的插补,最终获得完整有效的数值序列.本研究选择傅里叶变换法对经过筛分的本底 CO_2 观测序列进行周期性变化规律和长期变化趋势双重拟合,并在实际起始和结束采样时段内进行数据逐日插补^[23, 24].需说明的是,应用该方法时,观测数据的时间序列至少达到 2 a 以上,并且连续缺测数据不超过 2 个月才具备统计学意义.

2 方法评估

按照上述的本底大气 CO_2 观测分析过程中的质量保证和质量控制方法,现对其中的几个关键步骤进行评估验证.

2.1 玻璃瓶预处理和后处理方法评估

一般来讲,玻璃瓶在制作、加工的过程中,不可避免地会使瓶内壁沾染、吸附各种杂质;在采样分析过程中由于操作不规范,也可能对瓶内壁造成二次污染.根据中国气象局长期对玻璃瓶样品采样、分析过程中的经验总结,以及 WMO/GAW 和美国国家海洋与大气管理局(NOAA)等观测网络和实验室的推荐,认为将玻璃瓶在 10 Pa 以下真空条件中 60℃ 恒温持续脱附 72 h 左右,可基本去除玻璃瓶内壁的杂质,避免待测样品的污染.对比测试表明,选

用未进行预处理和经过预处理的玻璃瓶各 9 对,分别充入已知 CO_2 浓度的标气,存储 2 个月后分析表明,未经预处理的玻璃瓶存储的 CO_2 分析结果与标称值的偏差范围为 $-0.31 \times 10^{-6} \sim 2.05 \times 10^{-6}$,而经过预处理后的玻璃瓶存储的 CO_2 分析结果与标称值的偏差为 $-0.08 \times 10^{-6} \sim 0.14 \times 10^{-6}$,可基本去除瓶内壁吸附的杂质对待测样品的影响.

此外,由于自然老化或操作不当,玻璃瓶在样品存储和运输过程中可能会发生不同程度的漏气现象,造成待测样品的失真;同时,样品在实验室分析完毕后已处于负压状态,如在此条件下继续采样,玻璃瓶内壁与外界压力的不平衡,可导致瓶内壁对样品的吸附,使瓶内的气体失真.因此,每次样品分析结束后,对玻璃瓶进行后处理也是十分必要的.对于本底大气 CO_2 浓度观测分析,可在 0.08 Pa 真空条件下对玻璃瓶进行真空维持性检测,并将通过检测的玻璃瓶充入与待测样品成分基本一致、与环境压力也基本一致的填充气,可基本保证样品在采集和存储过程中状态稳定,但要求填充气中的 CO_2 浓度略低.采样人员在采样前,将玻璃瓶用当地空气充分冲洗,再进行样品采集.如果冲洗不充分,会导致所采集的样品各项数据失真,其中 CO_2 浓度数据必定会偏低.

2.2 仪器分析结果的校正方法评估

商业仪器对待测样品进行分析时,通常采用预设校正系数法或零气校正法对准确度进行校正^[25].校正系数法虽然对可能影响系统准确度的因子进行了综合统计评估,但是否还存在其它未知因素的影响尚不确定,同时外界条件的变化也可引起校正系数的不准确,从而影响结果的准确度,因此通常只适用于固定条件下的粗略测量.对于零气校正法,基本原理是选择不含有待测要素的气体作为参考,然后通过相关拟合方法计算未知样品浓度.而囿于条件限制,零气中均含有一定量的 CO_2 气体,使得通过零气校正存在误差;此外,如果待测样品 CO_2 含量与零气值相差较大,也可以导致系统分析误差.

本研究中,在样品分析过程中穿插与待测样品 CO_2 浓度接近的 2 瓶可国际溯源的标气,标气与待测气在同等的系统分析条件下,通过线性拟合法计算待测样品值,保证了样品分析结果的准确性.由表 1 可见,经 CRDS 系统分析的原始值和经标气校正后的值相差可达 3×10^{-6} .因此,选择科学合理的校正方法对于保证样品分析结果的准确、可靠、可比十分重要.

表 1 CO₂ 实测值与校正值的对比 $\times 10^{-6}$

Table 1 Comparison of raw data and calibration data of CO₂ concentrations $\times 10^{-6}$

项目	实测值	校正值	标称值	差值(校正-实测)	差值(标称-校正)
T1	328.56	330.09	330.11	1.53	0.02
T2	369.44	371.20	371.22	1.76	0.02
T3	402.14	404.06	404.03	1.92	-0.03
T4	490.90	493.30	493.35	2.40	0.05
T5	598.20	601.19	601.16	2.99	-0.03

2.3 分级质量标记方法评估

图 1 是经过分级质量标记后的瓦里关站 2007 ~2011 年度观测数据时间序列,空心点表示在采样、分析、标校过程中由于自然、人为或系统因素导致的误差;灰色点数据表示在采样时段大气 CO₂ 受到污染气团输送的影响而造成的短期浓度抬升或下降;剩余黑色点数据则表示剔除异常因素和局地影响后的区域背景值.统计表明,瓦里关站大气 CO₂ 异常值、非本底值和本底值比例分别为 1.41%、2.81%和 95.78%.需要说明的是,除空心点数据外,灰色点和黑色点数据均为有效数据,针对不同研究目的可选择不同的数据类型.对于我国区域本底站,准确分离出未受局地 and 区域源汇影响的本底数据,掌握不同区域温室气体浓度水平及各地区间差异,对于研究我国温室气体时空分布、变化趋势及影响、客观准确地测算我国温室气体排放源和吸收汇的动态变化更具有重要的科学意义.因此,对实测数据进行逐级筛查,获得真实、有效和可靠的数据结果非常必要.

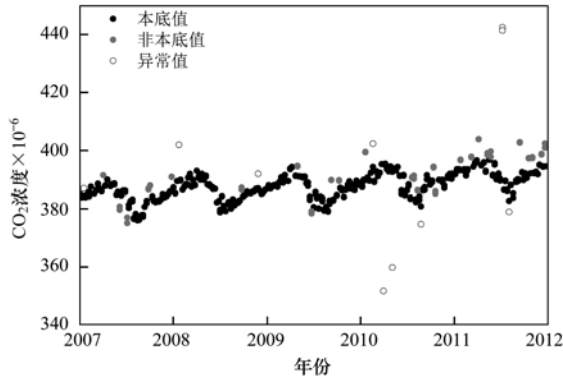


图 1 瓦里关站大气 CO₂ 分级质量标记

Fig. 1 CO₂ data flagged by classification in WLG station

2.4 数据拟合插补方法评估

采样观测虽然具备便于携带、操作简单、时间空间约束小等优点,但其采样时间分辨率低也是明显的不足,同时因自然或人为因素造成的缺测、漏测和误测等,使得采样观测的有效数据获取率不高,

导致数据代表性不强,以此数据进行相关分析可能会有失偏颇.

在对我国区域本底站玻璃瓶采样数据的处理过程中,应用傅里叶拟合法,对 2007 ~2011 年度瓦里关站经过分级质量标记后的 CO₂ 本底数据进行了拟合和逐日插补.其中,实测有效本底数据共 552 个,占总时间序列数据的 91.7%,缺测数据、实测无效数据和标记掉的非本底数据共 50 个,占总时间序列数据的 8.3%,同时最大空缺数据窗口为 26 d,符合该拟合方法要求不能连续 60 d 以上空缺的数据量指标.

图 2 为基于大气 CO₂ 实测本底值与拟合后逐日插补值的对比.可以看出,拟合插补后的数据序列平滑、完整,呈现出较为明显的季节变化规律和年际增长趋势.同时,从实测值与拟合值的差值统计可知,差值在 $\pm 2 \times 10^{-6}$ 和 $\pm 1 \times 10^{-6}$ 的数据比例分别为 85.5%和 45.4%,实测值与拟合值的吻合度较高,说明本拟合方法能够很好地描述实测数据的长期变化趋势和周期性季节变化规律.

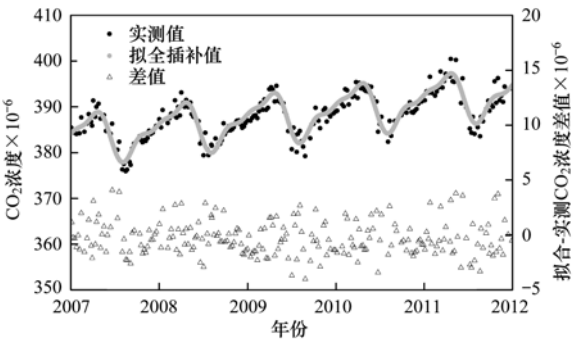


图 2 2007 ~2011 年瓦里关站大气 CO₂ 实测本底值与拟合插补值的对比

Fig. 2 Comparison of measured values with the fitting and interpolation data of CO₂ concentrations at WLG during 2007-2011

再将拟合后的逐日插补值和在线观测日均值的差值进行频率统计分析见图 3,结果符合高斯正态分布,平均偏差 0.26%,其中 70% 的偏差值小于 1×10^{-6} .分析导致二者偏差的原因,一方面由于在

线观测的进气口位于距地 80 m 高处,而瓶采样位于近地面 5 m 高处,尽管选取当地清晨下沉气流期间采样,但仍不可避免受到近地面人类活动的影响^[14];另一方面,flask 每周采样 1 次,采样频率相对于在线观测明显偏低,因此拟合结果也难免出现偏差.但总体来讲,应用拟合插补的方法,已经可以最大限度弥补此方面的不足,更有效地提取采样数据的时空代表性,使其与在线观测数据更具有可比性,为实现不同数据资料的同化、融合、共享提供可能.

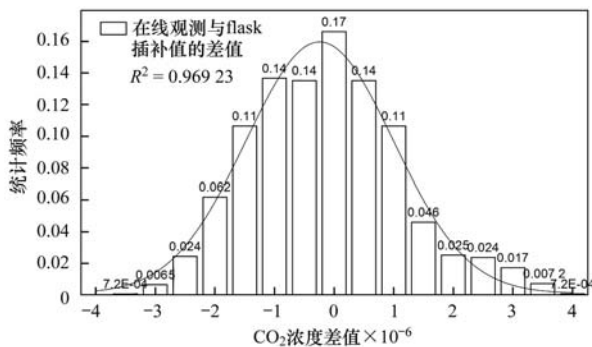


图3 2007~2011年瓦里关站大气 CO₂ 在线观测与 flask 插补值的差值分析

Fig. 3 Variance analysis of the online observed and flask interpolation values of CO₂ concentrations at WLG during 2007-2011

3 研究方法应用案例分析

青海瓦里关站为 WMO/GAW 的 29 个全球本底站之一,地处欧亚内陆腹地,属于青藏高原东北边缘的青海南山山系,海拔 3816 m,各种大气成分在到达瓦里关之前已基本得到充分混合,观测数据的时间序列相对较为平滑,变化规律较强.而我国北京上甸子、浙江临安和黑龙江龙凤山区域本底站,因分别地处我国几个代表性的气候、植被和经济关键区,受到区域和局地环境因素影响强烈,观测数据的时间序列波动较大,如何对其进行科学的 QA/QC 工作更具有重要意义.

将本研究采样和分析过程中的质量保证与质量控制方法应用于上甸子、临安和龙凤山站之后,同时采取相同的数据分级质量标记方法和数值校正方法,最后将本研究中的拟合插补方法应用于 3 个区域本底站的本底数据序列,便可获得逐日插补数据序列.

图 4 为龙凤山站实测本底值与逐日拟合插补后的数据对比图($R^2 = 0.814 4$).从实测值与拟合值的差值统计可知,差值在 $\pm 5 \times 10^{-6}$ 、 $\pm 2 \times 10^{-6}$ 和

$\pm 1 \times 10^{-6}$ 的数据比例分别为 80.4%、50.3% 和 32.8%,实测值与拟合值的吻合度略低于瓦里关站的统计结果,但仍能够很好地描述实测数据的长期变化趋势和周期性季节变化规律.

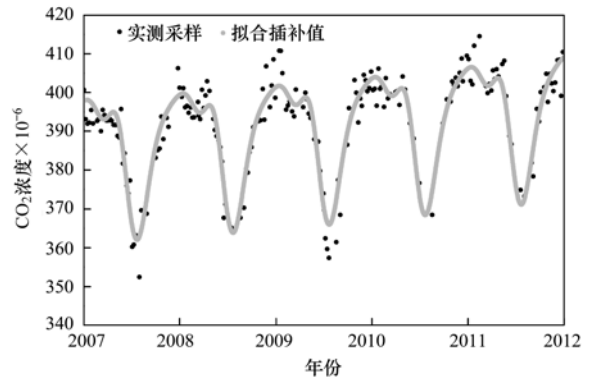


图4 2007~2011年龙凤山站大气 CO₂ 实测本底值与拟合插补值的对比

Fig. 4 Comparison of measured value with the fitting and interpolation data of CO₂ concentrations at LFS during 2007-2011

图 5 为按本研究方法进行数据处理后的 3 个区域大气本底站 CO₂ 月均值浓度序列.需要强调指出的是,虽然经过上文的拟合插补方法可以得到完整的逐日数据序列,但本研究仍认为实测数据是最有意义的,因此,在逐日数据序列基础上,用实测有效数据将相应时段的插补数据进行替换,然后以此数据序列进行月均值的计算.

可以看出,各站 CO₂ 均呈现夏低冬高的季节变化规律,反映了北半球中高纬度陆地生态系统周期性季节变化,同时受人类活动的影响,CO₂ 浓度总体有逐年上升的增长趋势.但是,龙凤山站季节变化波动最为剧烈,主要由于大面积的森林和农田生态系统夏季光合作用对 CO₂ 的吸收,导致大气中 CO₂ 浓度较低,冬季光合作用几乎停滞,同时受工业和生活取暖等的影响,化石燃料排放大量 CO₂,导致大气

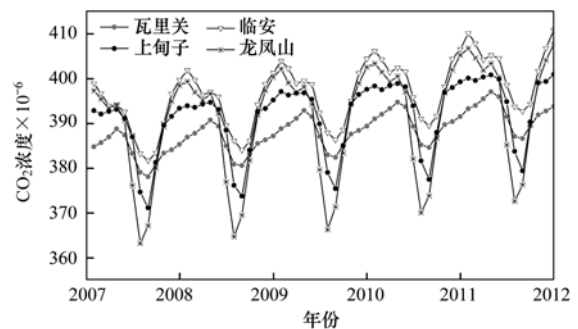


图5 我国区域本底站大气 CO₂ 月变化对比

Fig. 5 Monthly mean atmospheric CO₂ at WLG, SDZ, LAN and LFS stations

中 CO₂ 浓度显著升高; 上甸子站和临安站则分别受到京津冀经济圈和长三角经济圈的影响较大, 这两个地区人口稠密、城市化程度高, 在人类活动与陆地生态系统的共同作用下, 大气 CO₂ 浓度值高于龙凤山站观测结果, 但季振幅趋缓。此结果与相关文献中分析结果一致^[12, 14, 18]。

从以上初步分析结果可以看出, 应用本研究介绍的本底大气 CO₂ 采样观测分析过程中 QA/QC 方法, 获得的我国 3 个区域本底站的本底大气 CO₂ 结果, 可以客观、准确地反映该区域的自然和人为活动特征, 为深入进行区域大气 CO₂ 源汇评估和解析奠定基础。

4 结论

(1) 建立了本底大气 CO₂ 观测分析过程中的质量保证和质量控制方法, 包括采样观测过程中的质量保证措施、样品分析过程中的玻璃瓶质量保证措施、样品分析过程中的系统质控方法、数据处理过程中的校正方法、数据分级质量标记和数据拟合插补方法等。

(2) 应用预处理-后处理系统在采样前后对玻璃瓶进行科学的检测, 能够避免玻璃瓶内壁杂质的吸附, 以及目标样品在采集和存贮过程中受到污染等, 可以尽量降低采样和分析过程中部分不确定性对分析结果准确度的影响。

(3) 选择可溯源至 WMO/GAW 的标气进行校正, 与 CRDS 系统分析的原始值相比, 差值可达 3×10^{-6} , 因此, 选择科学合理的方法对系统分析结果进行校正, 对于保证样品分析结果的准确、可靠、可比十分重要。

(4) 结合采样、分析、标校记录及天气、环境信息, 对分析结果进行分级质量标记, 对于获得真实、有效和可靠的数据结果非常必要。经分级质量标记后, 瓦里关站大气 CO₂ 异常值、非本底值和本底值比例分别为 1.41%、2.81% 和 95.78%。

(5) 本研究采用傅里叶拟合插补法, 对瓦里关站经质量标记后的 CO₂ 本底数据进行处理, 可获得时间序列完整、周期性季节变化规律和长期变化趋势明显的结果。经与 flask 实测本底数据及在线观测数据对比, 均有较高的吻合度。

(6) 通过对我国 3 个区域大气本底站 CO₂ 的 flask 观测数据进行处理分析可知, 本研究方法也可以较好地捕捉区域和局地环境因素影响对观测结果的影响, 可以客观、准确地反映该区域的自然和人

为活动特征。

致谢: 感谢中国气象局 4 个本底站尤其青海瓦里关站业务人员在野外现场的辛勤工作; 感谢 WMO/GAW 等国际组织提供的技术支持。

参考文献:

- [1] Tarasova O, Koide H, Butler J H, *et al.* The state of greenhouse gases in the atmosphere using global observations through 2012 [R]. Geneva, Switzerland: WMO, 2014.
- [2] World Meteorological Organization. 15th WMO/IAEA Meeting of Experts on Carbon Dioxide, Other Greenhouse Gases and Related Tracers Measurements Techniques [R]. Geneva, Switzerland: WMO, 2011.
- [3] World Meteorological Organization. World Data Center for Greenhouse Gases (WDCGG) data summary [R]. WDCGG 36, Tokyo, Japan: Japan Meteorological Agency in co-operation with World Meteorological Organization, 2012.
- [4] <http://www.wmo.int/pages/prog/arep/gaw/management.html> [EB/OL].
- [5] 郑循华, 徐仲均, 王跃思, 等. 开放式空气 CO₂ 浓度增高影响稻田大气 CO₂ 净交换的静态暗箱法观测研究[J]. 应用生态学报, 2002, 13(10): 1240-1244.
- [6] 赵亮, 李英年, 赵新全, 等. 青藏高原 3 种植被类型净生态系统 CO₂ 交换量的比较[J]. 科学通报, 2005, 50(9): 926-932.
- [7] 宋长春, 王毅勇, 王跃思, 等. 季节性冻融期沼泽湿地 CO₂、CH₄ 和 N₂O 排放动态[J]. 环境科学, 2005, 26(4): 7-12.
- [8] 何新星, 王跃思, 刘广仁, 等. 北京大气 CH₄、CO₂、TOC 日变化规律及垂直分布的自动连续观测[J]. 中国环境监测, 2005, 21(3): 62-66.
- [9] 陈清清, 朱仁斌, 丁玮, 等. 海鸟活动对北极新奥尔松苔原-大气 CO₂ 交换的影响[J]. 极地研究, 2012, 24(3): 254-265.
- [10] 石生伟, 李玉娥, 万运帆, 等. 不同氮、磷肥用量下双季稻田的 CH₄ 和 N₂O 排放[J]. 环境科学, 2011, 32(7): 1899-1907.
- [11] 展小云, 于贵瑞, 郑泽梅, 等. 中国区域陆地生态系统土壤呼吸碳排放及其空间格局-基于通量观测的地学统计评估[J]. 地理科学进展, 2012, 31(1): 97-108.
- [12] 周凌晞, 刘立新, 张晓春, 等. 我国温室气体本底浓度网络化观测的初步结果[J]. 应用气象学报, 2008, 19(6): 641-645.
- [13] Trolier M, White J W C, Tans P P, *et al.* Monitoring the isotopic composition of atmospheric CO₂: Measurements from the NOAA global air sampling network [J]. Journal of Geophysical Research, 1996, 101(D20): 25897-25916.
- [14] Liu L X, Zhou L X, Zhang X C, *et al.* The characteristics of atmospheric CO₂ concentration variation of four national background stations in China [J]. Science in China Series D: Earth Sciences, 2009, 52(11): 1857-1863.
- [15] https://www.bgc-jena.mpg.de/service/iso_gas_lab/index.php/IsoLab/CentralFlaskFacility [EB/OL].

- [16] http://www.esrl.noaa.gov/gmd/outreach/behind_the_scenes/flasklab.html [EB/OL].
- [17] Crosson E R. A cavity ring-down analyzer for measuring atmospheric levels of methane, carbon dioxide, and water vapor [J]. *Applied Physics B*, 2008, **92**(3): 403-408.
- [18] 臧昆鹏, 周凌晞, 方双喜, 等. 新型 CO₂ 和 CH₄ 混合标气标校流程及方法[J]. *环境化学*, 2011, **30**(2): 511-516.
- [19] Zhou L X, Tang J, Wen Y P, *et al.* The impact of local winds and long-range transport on the continuous carbon dioxide record at Mount Waliguan, China [J]. *Tellus*, 2003, **55B**: 145-158.
- [20] Ruckstuhl A F, Jacobson M P, Field R W, *et al.* Baseline subtraction using robust local regression estimation [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2001, **68**(2): 179-193.
- [21] Bakwin P S, Tans P P, White J W C, *et al.* Determination of the isotopic (¹³C/¹²C) discrimination by terrestrial biology from a global network of observations [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 1998, **12**(3): 555-562.
- [22] http://www.esrl.noaa.gov/gmd/outreach/behind_the_scenes/callab.html [EB/OL].
- [23] Thoning K W, Tans P P, Komhyr W D. Atmospheric carbon dioxide at Mauna Loa Observatory: 2. Analysis of the NOAA GMCC data, 1974-1985 [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1989, **94**(D6): 8549-8565.
- [24] Masarie K A, Tans P P. Extension and integration of atmospheric carbon dioxide data into a globally consistent measurement record [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1995, **100**(D6): 11593-11610.
- [25] Griffith D W T. Synthetic calibration and quantitative analysis of gas-phase FT-IR spectra [J]. *Applied Spectroscopy*, 1996, **50**(1): 59-70.

CONTENTS

Concentration and Size Distribution of Bioaerosols at Non-haze and Haze Days in Beijing	GAO Min, QIU Tian-lei, JIA Rui-zhi, <i>et al.</i> (4415)
Light Scattering Extinction Properties of Atmospheric Particle and Pollution Characteristics in Hazy Weather in Hangzhou	XU Chang, YE Hui, SHEN Jian-dong, <i>et al.</i> (4422)
Characteristic of Elements in PM _{2.5} and Health Risk Assessment of Heavy Metals During Heating Season in Taiyuan	LI Li-juan, WEN Yan-ping, PENG Lin, <i>et al.</i> (4431)
Pollution Characteristics of Secondary Water-soluble Inorganic Ions of PM _{2.5} in Urban Chengdu, China	LI You-ping, ZHOU Hong, ZHANG Zhi-sheng, <i>et al.</i> (4439)
Temporal and Spatial Distribution Characteristics of Ozone in Beijing	WANG Zhan-shan, LI Yun-ting, CHEN Tian, <i>et al.</i> (4446)
Characteristics and Source Apportionment of Volatile Organic Compounds (VOCs) in the Northern Suburb of Nanjing	AN Jun-lin, ZHU Bin, WANG Hong-lei, <i>et al.</i> (4454)
Environmental Significance of Wet Deposition Composition in the Central Qilian Mountains, China	LI Zong-jie, LI Zong-xing, TIAN Qing, <i>et al.</i> (4465)
Dynamics of Nitrogen and Sulfur Wet Deposition in Typical Forest Stand at Different Spatial Levels in Simian Mountain, Mid-subtropical Region	SUN Tao, MA Ming, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (4475)
Establishment and Assessment of QA/QC Method for Sampling and Analysis of Atmosphere Background CO ₂	LIU Li-xin, ZHOU Ling-xi, XIA Ling-jun, <i>et al.</i> (4482)
An Investigation of the CH ₄ and N ₂ O Emission Factors of Light-duty Gasoline Vehicles	HE Li-qiang, SONG Jing-hao, HU Jing-nan, <i>et al.</i> (4489)
Experimental Study on the Size Spectra and Emission Factor of Ultrafine Particle from Coal Combustion	SUN Zai, YANG Wen-jun, XIE Xiao-fang, <i>et al.</i> (4495)
Distributions and Air-Sea Fluxes of Dissolved Nitrous Oxide in the Yangtze River Estuary and Its Adjacent Marine Area in Spring and Summer	WANG Lan, ZHANG Gui-ling, SUN Ming-shuang, <i>et al.</i> (4502)
Spectral Absorption Properties of the Water Constituents in the Estuary of Zhujiang River	WANG Shan-shan, WANG Yong-bo, FU Qing-hua, <i>et al.</i> (4511)
Characteristics of Phosphorus Forms and the Effects of UV Light in the Confluences Water of Qujiang-Jialing River and Fujiang-Jialing River	YAN Jin-long, JIANG Tao, WEI Shi-qiang, <i>et al.</i> (4522)
Research on the Threshold of Chl-a in Lake Taihu Based on Microcystins	WEI Dai-chun, SU Jing, JI Dan-feng, <i>et al.</i> (4530)
Temporal and Spatial Characteristic of Nitrogen and Phosphorus Output in the Suburb Watershed Around the Baihua Lake	FENG Yuan-song, LIN Tao, YANG Qing-yuan (4537)
Effects of Light Irradiation on Phosphorous Releases from Typical Submerged Soils of Water-Level Fluctuation Zones of Three Gorges Reservoirs Areas	GUO Nian, JIANG Tao, WEI Shi-qiang, <i>et al.</i> (4544)
Analysis on the Removal Efficiency and Mechanisms of Phosphorus by Modified Zeolites Substrates Coated with LDHs Reacted by Different Metal Compounds in Laboratory-Scale Vertical-Flow Constructed Wetlands	ZHANG Xiang-ling, CHEN Jun-jie, GUO Lu, <i>et al.</i> (4553)
Mercury Dynamics of Several Plants Collected from the Water-Level Fluctuation Zone of the Three Gorges Reservoir Area During Flooding and Its Impact on Water Body	ZHANG Xiang, ZHANG Cheng, SUN Rong-guo, <i>et al.</i> (4560)
Effect of Nano-TiO ₂ on the Release and Activation of Mercury in Sediment	ZHANG Jin-yang, LI Chu-xian, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (4567)
Estimation Inventory of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from Anthropogenic Sources and Its Impacts within the Yanghe Watershed, an Important Water-Source Site of Beijing, China	GAO Jia-jia, LUO Wei, XI Xiao-xia (4573)
Source Identification of Toxic Wastewaters in a Petrochemical Industrial Park	YANG Qian, YU Yin, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> (4582)
Investigation of Pollution Characteristics of Erythromycin Resistance Genes in a Sewage Treatment Plant and the Relevant Selective Factors	LI Kan-zhu, WU Li-le, HUANG Sheng-lin, <i>et al.</i> (4589)
Variation of Pollutants Along the Height of Two Media BAF During Advanced Treatment of Dyeing Wastewater	LIU Jun-feng, FAN Ju-hong, LIU Rui, <i>et al.</i> (4596)
Acclimatization and Characteristics of Microbial Community in Sulphate-Dependent Anaerobic Methane Oxidation	XI Jing-ru, LIU Su-qin, LI Lin, <i>et al.</i> (4602)
Capability and Microbial Community Analysis of a Membrane Bioreactor for Acrylic Fiber Wastewater Treatment	WEI Jian, SONG Yong-hui, ZHAO Le (4610)
Nitrogen Removal Performance of ANAMMOX ABR Process in Tannery Wastewater Treatment	ZENG Guo-qu, JIA Xiao-shan (4618)
Numerical Simulation and Operation Optimization of Biological Filter	ZOU Zong-sen, SHI Han-chang, CHEN Xiang-qiang, <i>et al.</i> (4627)
Effect of Gas-lift Device on the Morphology and Performance of ANAMMOX Sludge	LI Xiang, HUANG Yong, YUAN Yi, <i>et al.</i> (4636)
Water Treatment Residual as a Bioretention Media Amendment for Phosphorus Removal	WANG Jian-jun, LI Tian, ZHANG Ying (4642)
Nutrient Contents and Heavy Metal Pollutions in Composted Sewage Sludge from Different Municipal Wastewater Treatment Plants in Beijing Region	BAI Li-ping, QI Hong-tao, FU Ya-ping, <i>et al.</i> (4648)
Polychlorinated Biphenyls and Their Methylsulfonyl Metabolites in Fish from an Electronic Waste Recycling Site in South China: Tissue Distribution and Human Dietary Exposure	TANG Bin, LUO Xiao-jun, ZENG Yan-hong, <i>et al.</i> (4655)
Residues and Health Risk Assessment of HCHs, DDTs and Heavy Metals in Water and <i>Tilapia</i> s from Fish Ponds of Guangdong	XIE Wen-ping, ZHU Xin-ping, ZHENG Guang-ming, <i>et al.</i> (4663)
Concentration and Distribution Characteristics of Estrogen in Aquatic Organism from Chongming Island	GENG Jing-jing, YE Ai-li, YANG Yi, <i>et al.</i> (4671)
Photocatalytic Degradation of Acetamiprid by TiO ₂ and Xe Lamp: Kinetics and Degradation Intermediates	ZHOU Wen-chang, YANG Hai, HU Zhi-bin, <i>et al.</i> (4678)
Effects of Nitrogen Addition on Available Nitrogen Content and Acidification in Cold-temperate Coniferous Forest Soil in the Growing Season	CHEN Gao-qi, FU Wa-li, LUO Ya-chen, <i>et al.</i> (4686)
Impact of Land Use Type on Stability and Organic Carbon of Soil Aggregates in Jinyun Mountain	LI Jian-lin, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju (4695)
Investigation and Canonical Correspondence Analysis of Salinity Contents in Secondary Salinization Greenhouse Soils in Shanghai Suburb	TANG Dong, MAO Liang, ZHI Yue-e, <i>et al.</i> (4705)
Spatial Distribution Prediction of Surface Soil Pb in a Battery Contaminated Site	LIU Geng, NIU Jun-jie, ZHANG Chao, <i>et al.</i> (4712)
Immobilization Remediation of Cd and Pb Contaminated Soil: Remediation Potential and Soil Environmental Quality	SUN Yue-bing, WANG Peng-chao, XU Ying-ming, <i>et al.</i> (4720)
Rules and Impact Factors of Greenhouse Gases Emission in the Saline-Alkali Paddy Fields in Different Years	TANG Jie, FANG Tian-ru, HOU Ke-yi, <i>et al.</i> (4727)
Adsorption of Cd(II) Varies with Biochars Derived at Different Pyrolysis Temperatures	WANG Zhen-yu, LIU Guo-cheng, Monica Xing, <i>et al.</i> (4735)
Poisoning Effect of Ca Depositing Over Mn-Ce/TiO ₂ Catalyst for Low-temperature Selective Catalytic Reduction of NO by NH ₃	ZHOU Ai-yi, MAO Hua-feng, SHENG Zhong-yi, <i>et al.</i> (4745)
A Comparative Study on Domestic and Foreign Emission Standards of Air Pollutants for Cement Industry	JIANG Mei, LI Xiao-qian, JI Liang, <i>et al.</i> (4752)
Revision Process and Thinking of Emission Standard of Air Pollutants for Cement Industry	JIANG Mei, LI Xiao-qian, JI Liang, <i>et al.</i> (4759)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2014年12月15日 第35卷 第12期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 12 Dec. 15, 2014

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行人