

鼎湖山森林地区臭氧及其前体物的变化特征和分析^{*}

白建辉^{1,2)} 徐永福²⁾ 陈辉²⁾ 王庚辰¹⁾
黄忠良³⁾ 孔国辉³⁾

- 1) (中国科学院大气物理研究所中层大气与全球环境探测开放实验室, 北京 100029)
- 2) (中国科学院大气物理研究所大气边界层物理和大气化学国家重点实验室, 北京 100029)
- 3) (中国科学院华南植物研究所, 广州 510650)

摘要 通过对鼎湖山森林地区近地面 O_3 和 NO_x 浓度、太阳辐射、气象参数等为期一年的观测和资料分析, 给出了地面 O_3 和 NO_x 浓度、太阳辐射的变化规律及其相互之间的关系。地面 O_3 、 NO_x 、 CO 、 SO_2 浓度以及紫外辐射、太阳总辐射等有明显的日变化和季节变化。不同因子对 O_3 的敏感性试验结果表明, 晴天和实际天气, O_3 浓度对 NO 、 NO_2 浓度的变化最为敏感, 其次是水汽、气溶胶, 最后是紫外辐射。所有因子的变化均引起 O_3 在湿季比干季更大的变化率, 因此在研究臭氧化学和光化学时, 应该考虑水汽以及 OH 自由基的重要作用。对于晴天和实际天气的逐时值和日平均值而言, O_3 浓度与 NO_2/NO 之间存在很好的正相关关系, 比值 NO_2/NO 可以作为判断 O_3 峰值出现的一个指标。 O_3 极值的出现既受 NO 和 NO_x 影响, 也受气象因素(温湿度、云、风、雾、降雨)和辐射的影响。周末 O_3 、 NO_x 浓度及 NO_2/NO 有规律的增大, 表明实验地点的大气受到人为污染源的影响。

关键词: 鼎湖山; 森林; 臭氧; 水汽; 紫外辐射

1 引言

平流层 O_3 的减少, 将使透过平流层到达对流层的紫外辐射大大增加, 进而加速对流层臭氧的各种光化学反应过程。 O_3 作为一种强氧化剂, 它的变化将改变对流层大气的氧化能力。因此对于对流层臭氧及其前体物和影响因子的变化特征及相互关系的研究, 将有助于对臭氧光化学过程的深入了解。

大气 O_3 光化学方面的研究大致分为 3 个方面: 观测实验研究, 实验室研究, 模式研究。在观测研究方面, 国外在一些站点和区域综合性观测开展得较早、较多, 观测时间也较长, 例如, ABLE (Amazon Boundary Layer Experiment) 的 2A、2B 实验。我国近年来也开展了此方面的工作, 在几个不同代表性区域的本底地区进行了综合性的观测。

2002-03-02 收到, 2003-05-23 收到再改稿

^{*}中国科学院重点项目 KZ952-J1-407 和中国科学院“引进国外杰出人才”计划(全球环境变化)资助

概括地说,在观测项目上大致包含 O_3 、 NO_x 、 CO 、 CO_2 、 SO_2 、NMHC、气溶胶、气象参数和太阳辐射等;在观测方法上有地面、球载或飞机观测。通过不同的测量方式,获得了某些物质成分(如 O_3 、 NO_x 、NMHC 等)在近地面的浓度及大气中的垂直分布,同时也获得了实验地点或区域大气中微量气体的变化规律和变化特征,并对它们的变化规律进行了研究,如:微量气体(O_3 、 NO_x 、NMHC 等)与某些因子的相关关系(温度、湿度、风等);微量气体彼此之间的相关关系;某一微量气体与太阳辐射之间的关系等。

在对我国亚热带森林地区地面 O_3 和 NO_x 浓度、太阳辐射等观测和资料分析的基础上,定量地研究地面 O_3 浓度与 NO_x 浓度、太阳辐射等因子间的非线性关系将具有重要意义。本文给出此地区地面 O_3 及其前体物浓度、太阳辐射等的变化规律,并分析它们之间的相互关系,定量研究 O_3 浓度对不同影响因子的敏感性,讨论 O_3 浓度与 NO_2/NO 的关系以及人为因素和气象条件对 O_3 浓度的影响。

2 观测简介

为研究地面 O_3 和 NO_x 等微量气体的变化规律,我们于 1998 年 7 月~1999 年 6 月在广东肇庆鼎湖山开展了对其及太阳辐射、气象参数的综合观测。观测点位于鼎湖山自然保护区(23°10' N, 112°32' E),实验仪器放置在鼎湖山树木园的一个 4 层楼内,亚热带常绿阔叶林是其周围的代表性植物。

O_3 和 NO_x 的观测仪器为美国 TE 公司生产的 Model 49 臭氧分析仪和 Model 42S NO_x 分析仪,观测仪器在实验前和实验中在广州环境监测站进行了标定。太阳辐射的观测仪器为国产分光辐射仪,由两部分组成:(1)前 3 个通道为国产 3 个感应辐射表头,它们的感应波段分别为 270~3 200 nm、400~3 200 nm 和 700~3 200 nm,后 2 个通道为进口 TUVB 紫外辐射表和国产直接辐射表(TBQ-2 型);(2)RYJ-2 型日射记录仪,测量精度为 $\pm 0.5\%$ 。辐射表在实验前同美国 Eppley 公司的辐射表进行了多天的比对和标定。辐射表头均放在楼顶,周围没有遮蔽物的影响。气体分析仪器和辐射仪器的采样频率均设为每分钟 1 次,并使用统一的时间。每小时正点对干湿球温度以及云和天气现象等进行观测和记录。

3 地面 O_3 、 NO_x 、 SO_2 、 CO 和紫外辐射的变化规律

3.1 月平均的日变化

为了分析地面 O_3 、 NO_x 、 SO_2 等的日变化规律,对于比较完整的 1998 年 7 月~1999 年 6 月的气体 and 辐射数据进行了月平均处理,图 1 给出了它们月平均的日变化曲线。

从图中可以看到,大多数情况下 O_3 、 NO 、 NO_2 的日变化比较明显(O_3 使用右坐标轴)。变化幅度上 O_3 最大, NO 、 NO_2 较小;量值上 O_3 最大, NO_2 次之, NO 最小。 SO_2 的日变化不如 O_3 、 NO 、 NO_2 的日变化明显,变化幅度相比之下较小,量值上也较小;但 1999 年比 1998 年有较明显的日变化,并多表现为单峰或双峰型。在一天中峰值出现的时间方面, O_3 的最大值一般在中午 13:00 和 14:00 附近,傍晚(17:00~

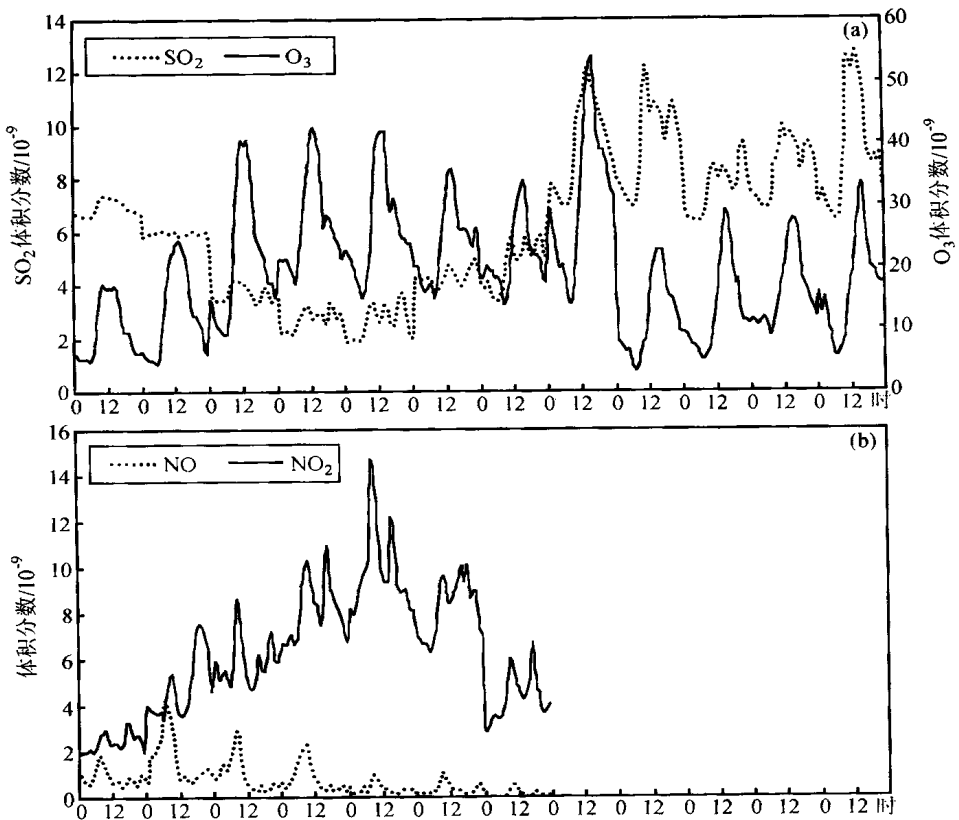


图1 地面 (a) O_3 、NO 和 (b) NO_2 、 SO_2 1998 年 7 月 ~ 1999 年 6 月的月平均日变化

19:00)、凌晨(1:00~3:00)附近各出现一个次峰; NO 的最大值一般在早晨 8:00 和 9:00 附近, NO_2 的峰值一般在早晨 9:00 和 10:00 附近及傍晚 16:00 和 17:00 附近; SO_2 一天中峰值出现的时间 1998 年不是很明显, 1999 年多数为中午前后。白天的日变化规律表现为早晨 O_3 、NO、 NO_2 均是上升趋势, 但 NO 首先出现峰值; 然后 NO 下降, NO_2 出现峰值并下降; 在 NO、 NO_2 降到较低点或最低点时, O_3 达到一天中的最大值。这一规律在各月均表现得比较明显, NO、 NO_2 、 O_3 所展示的这一日变化规律是典型的光化学特征, 说明该地区 O_3 及其前体物 NO、 NO_2 的变化主要受局地光化学过程控制。

大多数天气都能观测到 NO 早晨的峰值, 这可能与森林土壤微生物活动的排放有关^[1,2]。近年的外场观测和实验研究表明, 土壤微生物活动是不可忽视的 NO 排放源。土壤微生物排放的 NO_x 中, NO 占 95% 以上^[3]。为期一年的气象观测资料表明, 鼎湖山的风速都很小, 一般 $< 5 \text{ m s}^{-1}$, 多数为 $2、3 \text{ m s}^{-1}$, 风向一天之中不定, 并有山谷风的特点。采样点附近四周环山, 受外界环境影响比较小, 夜间, 周围基本上没有车辆行驶。 NO_2 早晨的峰值可能涉及到 NO 与 O_3 等有关的夜间化学反应, 如 $O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$, 以及夜间在逆温层中的积累。

3.2 季节变化

由图 1 可看出, O_3 和 NO_2 的月平均日变化从 1998 年 7 月开始便一直增长, 均在秋季(9、10、11月)出现最大值, 然后减小至 1999 年 1 月; NO 则表现出 7 月份的最大

值，然后便逐渐减小；1999年2月 O_3 异常增大，并在下降为最低值（3月）后缓慢增长； SO_2 在1998年7月开始减小，秋季（9、10、11月）出现最小值，然后呈增加趋势，其值1999年明显大于1998年。

对于数据较全的 O_3 、 SO_2 计算了24 h和白天9 h平均值的月平均，图2给出了它们的变化曲线。图中，1和2分别表示24 h和白天9 h各量的平均值。由图既可以看到它们逐月的变化情况，也可以看到白天和全天变化的对比。对于 O_3 、 SO_2 来说，白天9 h的月平均值一般大于全天24 h的月平均值，这一差别对 O_3 比较明显，表明白天的光化学过程有利于 O_3 的产生，是鼎湖山地区 O_3 的一个主要来源。仔细分析臭氧白天9 h与24 h之差，可以发现其最大值和最小值分别出现在秋季和冬季，这说明该森林区域臭氧光化学产生的最适季节在秋季而最不适季节为冬季。按季节平均来看，紫外辐射一年中的最大值在秋季、而非夏季，同时 NO_2 也为较高值。因此，秋季高能量的紫外辐射和高浓度的前体物供给以及合适的温湿度等有利条件，促使了秋季高浓度臭氧的光化学生成。2月份 O_3 和 SO_2 的同步异常增加，可能是因为周围地区污染物的输送造成。

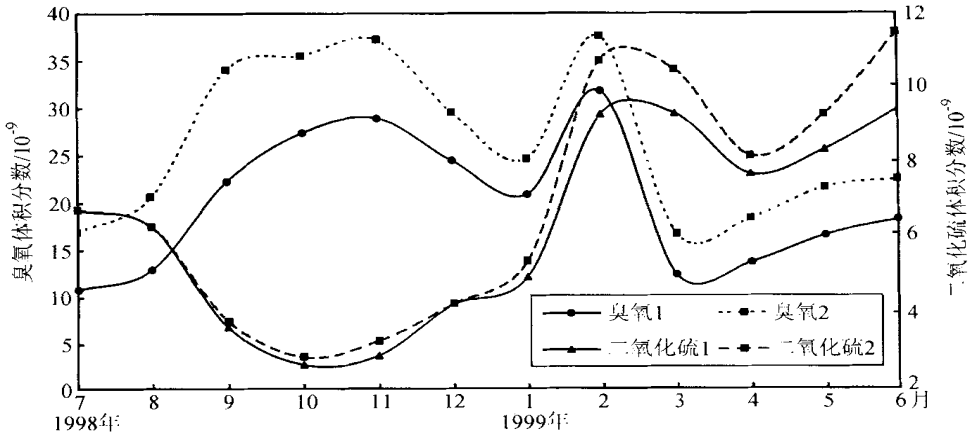


图2 地面 O_3 、 SO_2 的月平均变化

3.3 地面CO的变化规律

对1998年7~8月观测完整的CO数据进行月平均处理，发现CO的日变化比较明显，变化幅度比 O_3 、 NO 、 NO_2 都大。CO一天中的最大值一般出现在早晨8:00和9:00附近，最低值一般在14:00附近^[4]。

总体来说，CO与NO和 NO_2 月平均日变化基本类似。夜间，远处行驶车辆明显减少，可以排除车辆尾气排放的影响，而周围大量树木的排放以及夜间逆温层的出现，使得CO浓度从傍晚太阳落后呈上升趋势，并一直持续到第二天日出前后。日出以后，太阳辐射逐渐加强了近地面的对流活动，同时光化学反应也开始进行，因而CO的浓度下降。白天CO参加光化学反应，并在反应中被消耗，所以表现出下午的低值。

3.4 紫外辐射的变化规律及与地面 O_3 的关系

对鼎湖山1998年7月~1999年5月实际天气的总辐射(Q)和紫外辐射(UV)进行了月平均计算，图3给出总辐射和紫外辐射时累值(小时累计值)的月平均变化曲线。可以看到，Q和UV均表现出明显的日变化规律，一般中午附近是一日中的最

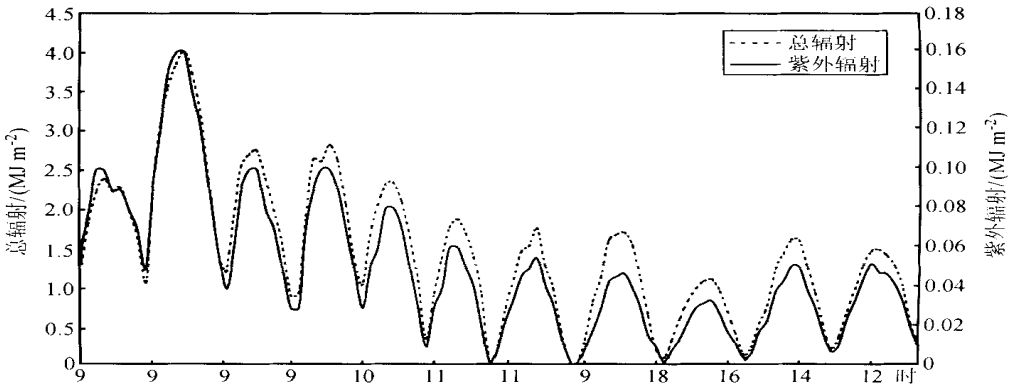


图3 总辐射和紫外辐射的变化

大值，早晚较小。由于受云、气溶胶及其他因素的影响，实际天气的日变化有时不是很有规律。逐月变化表现为1998年的8月为最大值，然后下降至冬季最小，1999年春季逐渐上升。

关于UV与O₃的相互关系，以1998年7~12月为例。研究表明，1998年7~12月UV时累值和O₃小时平均值逐时的变化，虽然天气状况比较复杂，但都有明显的日变化，特别是在比较好的晴天。一般来说，O₃一天中的最大值出现在下午13:00和14:00附近，滞后于UV，这说明O₃的产生与太阳辐射密切相关，峰值出现时间上的滞后可能与光化学反应及化学反应的速度有关。

对7~12月O₃小时平均值和UV时累值日平均的计算表明，O₃和UV的变化没有明显的对应规律。7~12月的变化规律大致为O₃呈上升的趋势，而UV呈下降的趋势^[4]。通过比较O₃和UV逐时、逐日的变化来看，它们之间的相互关系是非常复杂的，某些条件下相关系数可能比较大，但是它的稳定性是有条件的^[4]。

3.5 O₃变化的敏感性试验

紫外辐射在大气中的传输要经历下面几个过程：(1) 大气中某些物质的选择性吸收，如NO₂和O₃等，它们对紫外辐射的衰减遵从朗伯-比耳定律；NO在紫外波段没有吸收，但是它参与NO₂、OH自由基等与紫外辐射有关的光化学反应，对紫外辐射也有影响，所以采用等效的方法来表示NO的作用。NO、NO₂、O₃等对紫外辐射的吸收分别用 $e^{-k_i n_i m}$ 来表示，其中 k_i ($i = 1, 2, 3$) 分别为NO、NO₂、O₃等在紫外波段(290~400 nm)的平均吸收系数，对NO而言，其吸收系数为等效平均吸收系数，暂取为单位1，NO₂和O₃的平均吸收系数分别为 $8.61 \times 10^4 \text{ Pa cm}^{-1}$ 和 $3.26 \times 10^5 \text{ Pa cm}^{-1}$ ； n_i ($i = 1, 2, 3$) 分别为NO、NO₂、O₃等的浓度； m 为大气质量。(2) 大气中参与光化学反应的物质对紫外辐射能量的吸收，用 $Ae^{-k_4 w m}$ 来表示， A 值由对实测数据的计算最后确定。(3) 空气分子、气溶胶粒子、云等对紫外辐射的散射作用以及它们与地表面的多次散射作用，用 e^{-D_d/D_Q} 来表示， D_d 、 D_Q 分别为散射辐射、总辐射的日累值，单位为 MJ m^{-2} 。

因为到达地面的紫外辐射遵守能量转化和守恒定律，所以有

$$D_{uv} = A_1 e^{-k_1 n_1 m} + A_2 e^{-k_2 n_2 m} + A_3 e^{-k_3 n_3 m} + A_4 e^{-k_4 w m} + A_5 e^{-D_d/D_Q} + A_0, \quad (1)$$

式中, A_i ($i=1, 2, 3, 4, 5$) 为系数, A_0 为常数, D_{uv} 为紫外辐射日累积值。

在对 O_3 、 NO_x 、UV 等观测资料分析的基础上, 得到了它们之间的关系式^[4]

$$e^{-k_3 n_3 m} = B_1 e^{-k_1 n_1 m} + B_2 e^{-k_2 n_2 m} + B_3 e^{-k_4 w m} + B_4 e^{-D_d/D_Q} + B_5 D_{uv} + B_0, \quad (2)$$

式中的各系数 B_i ($i=1, 2, 3, 4, 5$) 和常数 B_0 分别为: -0.14 、 0.68 、 -0.8 、 -0.01 、 0.06 和 1.3 。为简便计, 称 $e^{-k_4 w m}$ 为光化学项, e^{-D_d/D_Q} 为气溶胶项, $e^{-k_3 n_3 m}$ 、 $e^{-k_1 n_1 m}$ 、 $e^{-k_2 n_2 m}$ 分别为 O_3 项、NO 项、 NO_2 项。利用 (2) 式计算地面臭氧浓度得到了比较好的结果^[4]。

为了研究各个因子对 O_3 不同程度的影响, 利用公式 (2) 对实际天气月平均的资料做了敏感性试验。表 1 给出 1998 年 7~12 月以及半年平均的条件下, NO、 NO_2 、大气中的水汽含量 (E)、 D_d/D_Q 、 D_{uv} 等因子增加和减少 10% O_3 的变化率 (%)。

表 1 各因子的变化对 O_3 的影响

%

月份	NO		NO ₂		E		D _d /D _Q		D _{uv}	
	+10%	-10%	+10%	-10%	+10%	-10%	+10%	-10%	+10%	-10%
7	-8.7	9.6	13.4	-17.3	1.1	-1.2	-0.6	0.6	0.12	-0.12
8	-6.0	6.5	6.7	-9.2	0.8	-0.9	-0.3	0.3	0.10	-0.10
9	-3.3	3.4	3.6	-5.2	0.6	-0.6	-0.3	0.3	0.05	-0.05
10	-3.2	3.3	0.9	-1.6	0.5	-0.5	-0.2	0.2	0.05	-0.05
11	-1.9	1.9	0.4	-0.7	0.4	-0.4	-0.01	0.01	0.03	-0.03
12	-3.0	3.1	0.01	-0.02	0.4	-0.4	-0.3	0.3	0.03	-0.03
平均	-3.1	3.3	1.2	-2.0	0.6	-0.6	-0.3	0.3	0.06	-0.06

对于晴天的计算, 其变化规律基本上类似。可以看到, O_3 对 NO、 NO_2 的变化最为敏感, 即 NO、 NO_2 的变化引起 O_3 的变化率是所有因子中最大的, 其次是 E 、 D_d/D_Q , 最后是 D_{uv} 。对于所有因子而言, 不同月份增加或减少相同的比例, 所造成的 O_3 变化率明显不同, 湿季 (7~9 月) 比干季 (10~12 月) 的变化更易引起 O_3 较大的变化率。它揭示的意义是: 水汽以及 OH 自由基在近地面 (以及对流层) 臭氧化学和光化学过程中起着非常重要的作用, 不仅它自身对臭氧有直接影响, 更重要的是它通过和其他因子的相互作用对臭氧还有间接影响。因此, 在研究臭氧的化学和光化学过程时, 应该考虑水汽的作用。Hunt 等人^[5]提出的“湿润”理论, 即在平流层臭氧光化学中考虑氧、臭氧与水汽的反应, 据此“湿润”理论所得的臭氧计算结果比不考虑水汽作用的“干燥”理论有了明显改善。因此, 臭氧与水汽、OH 等的反应, 不仅在平流层要考虑, 而且在对流层也要考虑, 只有这样, 才可以获得对臭氧化学和光化学规律的全面了解和认识。

UV 的增加将造成 O_3 的增加, 表明 UV 的增强将加速近地面 O_3 的光化学反应; E 的增加, 将造成 O_3 的增加, 说明水汽含量的增加将有利于反应 $O(^1D) + H_2O \rightarrow 2OH$ 的进行, OH 自由基的增加将进一步促进 NO 向 NO_2 的转化以及 O_3 的增加; D_d/D_Q 的增加将造成 O_3 的减少, 表明气溶胶和云的增加将减少 UV, 因而导致 O_3 的减少; NO 减少和 NO_2 增加都将造成 O_3 的增加, 下面将对此进行分析。

3.6 O_3 和 NO_x 相互关系的探讨

白天大多数情况下, 在没有外界污染源干扰时, O_3 与氮氧化物 (NO_x)、非甲烷烃

(NMHC) 之间的光化学反应应该处于一种相对动态平衡, 即光稳态。因此它们之间应该有一种比较稳定的关系存在。目前由于缺乏 NMHC 方面的资料, 只对 O_3 与氮氧化物的关系进行探讨。

在分析了晴天 (云量 3) 113 组逐时的 O_3 与 NO_2/NO 变化规律后, 发现 O_3 与 NO_2/NO 之间成正比关系, 其相关系数 $R = 0.905$, 20 个晴天日平均的 O_3 与 NO_2/NO 的 $R = 0.925$, 这说明 NO_2/NO 对 O_3 的量值和变化具有重要的作用。实际天气同晴天类似, 317 组逐时的 O_3 与 NO_2/NO 的 $R = 0.91$, 46 组日平均的 O_3 与 NO_2/NO 的 $R = 0.79$ 。

实际天气日平均与其他 3 种情况 (实际天气逐时、晴天逐时和日平均) 相比, O_3 随 NO_2/NO 的变化规律发生了变化, 虽然多数情况下 O_3 仍与 NO_2/NO 有正比关系, 但二者的 R 值降低了很多。这说明, (1) 实际天气逐时和日平均情况与 O_3 有关的光化学过程是非常复杂的; (2) 相对实际天气逐时而言, 对实际天气日平均状况的描述平滑了 O_3 光化学中的一些细微过程; (3) 由“单纯”的相关分析给出的结果大多数情况下只具有定性上的意义, 定量不是很好, 它在各种条件下的适用性存在一些问题。因此, 只有建立在一定理论基础上的比较稳定的定量关系才是可靠的。

晴天与实际天气的逐时和日平均 O_3 值随 NO_2/NO 的变化规律基本一致, 这反映出不同条件下光化学过程中的一个共性问题。臭氧光化学以及光化学烟雾中, 如果只考虑 O_3 、 NO 、 NO_2 , 那么三者之间达到稳态时, 其光稳态关系式为: $[O_3] = [NO_2] / [NO]$ 。实际上, 由于大气中各种挥发性有机物和自由基的存在, O_3 与 NO 、 NO_2 光稳态关系要复杂得多, 应为 $m(NO_2)/m(NO) = [k_2 n(O_3) + \sum k_i n_i(RO_2)] / j(NO_2)$, 其中 $m(NO_2)$ 和 $m(NO)$ 分别为 NO_2 、 NO 的稳态混合比, $n(O_3)$ 和 $n_i(RO_2)$ 分别为 O_3 及第 i 种 RO_2 的数密度, RO_2 代表由 NMHC 产生的各种烷基过氧自由基和 HO_2 ^[6]。

可见, NO_2/NO 与 O_3 之间存在着一种定量关系, 影响 O_3 的关键在于 NO 、 NO_2 的量值及 NO 向 NO_2 的转化 (即 NO_2/NO)。NMHC 的作用主要是通过光化学过程将 NO 转化为 NO_2 , NO 与大气中一些自由基 (如 RO_2 、 HO_2 等) 的反应也是引起 NO 向 NO_2 转化, 所以它们对 O_3 的生成都有不同程度的贡献, 各种过氧自由基在促进 NO 向 NO_2 转化方面起着非常重要的作用。

对于晴天与实际天气的逐时和日平均等不同条件, 在确定公式 (2) 的过程中, 对 O_3 项与 NO 项、 NO_2 项、光化学项、气溶胶项、UV 项等进行逐步回归分析, 得到结论: 影响 O_3 项的最主要因子都是 NO 项和 NO_2 项, 其中 NO 项又总在第一位^[4]。

从表 1 也可以看到, NO 的减少和 NO_2 的增加都将造成 O_3 的增加, 这与观测结果和前面的分析是一致的, 同时也说明了经验公式 (2) 是合理的, 它可以正确反映 O_3 与 NO 、 NO_2 间复杂的相互关系。

综上所述, 在光化学过程中, 只有引起 NO 向 NO_2 转化, 才有 NO_2/NO 的增加, 并进一步导致 O_3 的增加, 鼎湖山的观测数据已说明此点。因此, 大气中的 NO 和 NO_2 对 O_3 的光化学生成具有非常重要的作用。目前, 由于缺乏 NMHC 的资料, 在一定程度上, 可以认为 NO_2/NO 的大小基本上反映了光化学反应“效率”的高低, 反映了大气氧化能力的强弱, 同时也是光化学二次污染物 O_3 形成的指标之一。另一方面, 增加

NMHC 的同步观测与分析是研究 O_3 光化学规律不可缺少的组成部分。

3.7 地面 O_3 与 NO 、 NO_2 及气象要素的相互关系

为便于发现 O_3 与 NO 、 NO_2 及气象要素之间的相互关系, 对于它们 1998 年 7~12 月每日白天 (9 h) 的平均值做了计算^[4], 其计算结果可简要归纳为两种情况:

(1) NO 和 NO_2 出现峰值, 对应的 O_3 则出现低值, 如 8 月 7 日、8 月 12 日、8 月 31 日、9 月 5 日和 10 月 10 日。表 2 给出这些日期气体浓度、气象资料等的日平均值。

表 2 气体体积分数、气象资料的日平均值

日期	$NO/10^{-9}$	$NO_2/10^{-9}$	$O_3/10^{-9}$	NO_2/NO	$R_H/\%$	P/hPa	$T/$	$V/m s^{-1}$	云量	降水/mm
8 月 7 日	2.9	3.0	3.7	1.0	95	998	25	1.5	-	2.6
8 月 12 日	21.7	9.8	7.3	0.5	92	997	27	2.0	9	0.2
8 月 31 日	1.6	2.4	8.6	1.5	93	998	24	1.8	10	0.01
9 月 5 日	1.5	3.9	9.7	3.4	74	994	30	2.9	10	0.0
10 月 10 日	6.9	22	20.3	3.2	85	1001	25	1.5	10	0.5

虽然 NO 和 NO_2 出现峰值, 但是这些日期云量较大, 均在 9、10 成 (8 月 7 日云量缺测), 相对而言, 气压 (P)、风速 (V) 较小, 相对湿度 (R_H) 较高, 气温 (T) 较低, 而且大部分天气有不同程度的降雨。较低的温度会使化学反应速度变慢, 且云量较大、太阳辐射较小等因素均不利于 NO 向 NO_2 的转化 (所以 NO_2/NO 比较小) 及 O_3 的光化学生成。另外, 雨水的冲刷会使 O_3 浓度略为降低, 同时也会使 NO 、 NO_2 等其他气体浓度下降。对比 8 月 7 日、8 月 12 日、8 月 31 日、9 月 5 日的 O_3 值和日平均降雨量, 发现 O_3 值随日平均降雨量的增加而减小。10 月 10 日 O_3 值相对较高, 其日平均降雨量为 0.5 mm, 但此日降雨发生在傍晚, 因此对 O_3 的日平均值影响不大。

(2) NO 和 NO_2 出现峰值, 对应的 O_3 也出现峰值, 如 9 月 3 日、9 月 16 日、9 月 24 日和 11 月 8 日。表 3 给出这些日期气体浓度、气象资料等日平均值。

表 3 气体体积分数、气象资料的日平均值

日期	$NO/10^{-9}$	$NO_2/10^{-9}$	$O_3/10^{-9}$	NO_2/NO	$R_H/\%$	P/hPa	$T/$	$V/m s^{-1}$	云量
9 月 3 日	1.5	9.2	40.1	6.0	76	1000	30.5	1.2	10
9 月 16 日	2.5	13.1	53.9	5.7	68	995	32	1.5	9
9 月 24 日	0.8	10.8	57.3	13.0	62	1001	31	1.7	10
11 月 8 日	1.1	22.0	55.6	20.6	53	1003	24	1.3	-

这些日期, 虽然云量较大 (11 月 8 日云量缺测), 但这 4 天 UV 的日总量均远大于 10 月 10 日的 $0.23 MJ m^{-2}$, 分别为 0.56 、 0.55 、 0.48 、 $0.38 MJ m^{-2}$ 。而且风速较小, 相对湿度适中, 气温比较高, 这些因素均有利于大气中光化学反应的进行, 并促使 NO 向 NO_2 转化和 O_3 的光化学生成。

对比 1998 年 7~12 月逐日的数据后发现, 多数情况下, O_3 峰值对应于 NO_2/NO 的高值, 即 $NO_2/NO > 10$ 时, 一般 $O_3 > 30$ (10^{-9} 体积分数); 而 O_3 低值对应于 NO_2/NO 的低值, 两种情况下 NO 、 NO_2 都出现峰值。这也表明 NO_2/NO 可以做为判定 O_3 出现峰值的一个重要指标。

对比与鼎湖山条件比较接近的我国黑龙江龙凤山 1994 年 8 月至 1995 年 8 月 O_3 的观测结果, 发现它们的变化规律基本一致, 区别之处在于 O_3 值以龙凤山为大, 二者相差最大为 24.4, 最小为 0.66, 平均为 12.3 (10^{-9} 体积分数)。然而, 龙凤山与鼎湖山的 O_3 与 NO_x 的变化关系存在差别。龙凤山、临安、瓦里关等站 O_3 与 NO_x 逐日变化规律表明, 二者没有明显的对应关系^[7]。这些事实更加说明, O_3 及其前体物的变化规律是非常复杂的, 对它们的相互关系和变化规律的探讨, 只有在一定物理、化学原理的基础上, 才有可能在一定程度上得到反映。

3.8 地面 O_3 、 NO 、 NO_2 受人为因素影响的分析

鼎湖山由于其独特的环境吸引着大批游客, 周末、节假日与工作日相比, 游人和车辆大量增加, 车辆经常处于低速行驶状态, 造成车辆排出的 NO_x 、碳氢化合物等污染气体比正常行驶时增加。虽然采样点距离公路较远, 但是由于污染物的扩散和输送, 采样点的大气还是受到了很大影响。对观测结果分析后, 非常明显地发现由于周末、节假日交通流量的剧增导致污染物 NO_x 比工作日突增。以白天日平均为例, 表 4 给出 1998 年 9~12 月周末 NO_x 和 O_3 的观测结果及 NO_2/NO 的值。

表 4 9~12 月 NO_x 和 O_3 的观测结果及 NO_2/NO 的值

日期	$NO/10^{-9}$	$NO_2/10^{-9}$	$O_3/10^{-9}$	NO_2/NO	天气现象
9月12日	0.31	1.80	11.02	5.81	阴, $N=10$, 傍晚有降雨
9月13日	0.53	5.39	15.20	10.13	
9月19日	0.52	3.74	37.99	9.10	
9月20日	0.28	3.07	42.72	11.00	
10月1日	1.01	6.27	38.69	6.23	
10月2日	0.51	7.59	47.20	13.76	
10月3日	0.54	6.60	43.32	12.15	
10月4日	0.46	7.94	38.96	17.28	
10月10日	6.88	22.03	20.35	3.20	
10月11日	1.25	12.81	21.52	10.22	
10月18日	0.59	8.36	48.33	13.14	阴, $N=10$, 小雨
10月19日	0.44	7.57	40.77	17.24	
10月24日	0.24	7.06	45.35	29.59	
10月25日	0.20	5.32	37.04	26.78	
10月31日	0.88	23.48	41.84	27.73	
11月1日	0.26	9.80	33.90	37.69	
11月7日	0.28	9.72	52.89	33.21	
11月8日	1.07	21.95	55.58	20.60	
11月14日	0.50	19.88	43.72	39.92	
11月15日	2.26	31.57	23.72	13.99	
11月21日	0.31	8.28	30.53	26.71	阴, 早晨有雾
11月22日	0.20	6.48	41.00	32.44	
11月28日	0.37	9.85	20.99	26.91	
11月29日	37.41	22.35	0.87	0.60	
12月4日	0.98	7.24	2.28	7.37	
12月5日	0.49	6.58	13.64	13.45	
12月13日	0.34	8.96	39.23	26.32	
12月14日	0.21	5.36	28.73	25.70	
12月26日	1.06	13.10	36.93	13.36	
12月27日	0.48	13.77	33.66	28.40	

每到周末, NO 和 NO₂ 的浓度便出现周期性的增加, 而工作日则无此现象。多数情况下, 由于 NO 远小于 NO₂, 因此 NO 的变化不如 NO₂ 的明显, 数据分析结果表明周末 NO₂ 比 NO 增幅大。总体来说, 当周末期间 NO 和 NO₂ 较大, 且 NO₂/NO 大于 10 时, O₃ 一般会大于 30 (10⁻⁹ 体积分数)。这说明交通流量的增加, 导致了 NO_x 和 NMHC 排放的增加。另外, 鼎湖山地区大量植物排放的 NMHC 也比较多, 1996 年夏季对鼎湖山 NMHC 的分析结果表明^[8,9], 鼎湖山树木排放出的 NMHC 约 40 多种, 其中 -蒎烯、-蒎烯、异戊二烯的排放占重要的比例。对异戊二烯的分析表明, 气温是影响异戊二烯浓度的首要因子^[10], 同时也是影响其排放速率的主要因子^[11]。鼎湖山相对比较高的气温, 有利于树木 NMHC 的排放。合适的温度、湿度, 比较高的 NO_x、NMHC 的排放, 以及较强的太阳辐射等的配合, 加速了局地光化学反应的进行, 促进了 NO 向 NO₂ 的转化以及转化率的增加, 最终导致了 NO₂/NO 和光化学产生的 O₃ 周末比工作日高出很多。

然而, 7~9 月份中, 并不是所有周末的 NO_x 高值都导致 O₃ 的最大值或峰值, 相反, 却发现了一些天 O₃ 的低值。它们共同的特点是: 阴天、云量较大, 伴随降雨、雾等。这说明气象和辐射条件均不适于 O₃ 的光化学生成。鉴于此, 在研究 O₃ 光化学过程时, 应将天气类型进行分类, 这样才易于发现光化学过程的内在规律性。

可见, 目前的鼎湖山采样点是一个既受自然源又受人为源影响的地区, 车辆排放的 NO_x 和 NMHC 等是造成光化学二次污染物 O₃ 形成的主要原因。因此, 控制高浓度 O₃ 产生的主要方法是控制 O₃ 前体物 NO_x 和 NMHC 人为源的排放。

4 结论

对我国亚热带森林地区臭氧和其前体物以及太阳辐射等的综合观测实验表明:

(1) 近地面 O₃ 及其前体物 NO、NO₂、CO 等都有明显的日变化和季节变化, 太阳总辐射和紫外辐射也有明显的日变化和季节变化。

(2) 对 O₃ 的敏感性实验表明, O₃ 对 NO、NO₂ 的变化最为敏感, 其次是 E 、 D_d/D_Q , 最后是 D_{uv} 。当所有的因子在不同月份变化相同的比例时, 均明显引起 O₃ 在湿季比干季更大的变化率, 因而水汽以及 OH 自由基在 O₃ 化学和光化学中具有重要作用。

(3) 在一定程度上, 可以认为 NO₂/NO 的大小基本上反映了光化学反应“效率”的高低和大气氧化能力的强弱, 同时也是光化学二次污染物 O₃ 形成的指标之一。

(4) 采样点周围的空气受到自然源和人为源的双重影响, O₃、NO、NO₂ 等的变化规律既受气象、辐射参数的控制, 也受周围污染源 (主要是交通状况) 变化的影响。

致 谢 衷心感谢广州环境监测站黄祖照、李穗、龙涛等同志给予的大力支持和帮助。

参 考 文 献

- 1 Rohrer, F., D. Bruning, E. S. Grobler, M. Weber, H. Ehhalt et al., Mixing ratios and photostationary state of NO and NO₂ observed during the POPCORN field campaign at a rural site in Germany, *Journal of Atmospheric Chem-*

- istry, 1998, **31**, 119 ~ 137.
- 2 Williams, E. J., G. L. Hutchinson, F. C. Fehsenfeld et al., NO_x and N_2O emissions from soil, *Glob. Biochem. Cycles*, 1992, **6**, 351 ~ 388.
- 3 王明星, 大气化学, 北京: 气象出版社, 1999, 140 ~ 143.
- 4 白建辉, 近地面臭氧与光化辐射及前体物变化规律的研究, 中国科学院大气物理研究所博士学位论文, 1999.
- 5 王贵勤等编译, 大气臭氧研究, 北京: 气象出版社, 1991, 301 ~ 310.
- 6 徐小斌、丁国安、李兴生等, 龙凤山地区地面 O_3 、 NO_x 及 SO_2 浓度变化特征和原因, 周秀骥主编, 中国地区大气臭氧变化及其对气候环境的影响 (一), 北京: 气象出版社, 1996, 48 ~ 66.
- 7 颜鹏、李兴生、罗超等, 中国清洁地区地面 O_3 、 NO_x 、 SO_2 的分布特征, 周秀骥主编, 中国地区大气臭氧变化及其对气候环境的影响 (一), 北京: 气象出版社, 1996, 1 ~ 9.
- 8 白建辉、王明星、J. Graham、R. G. Prinn, 亚热带森林非甲烷碳氢化合物的研究, I. 季节变化 (钢瓶采样), 气候与环境研究, 2001, **6** (3), 284 ~ 293.
- 9 白建辉、王明星、J. Graham、R. G. Prinn, 亚热带森林非甲烷碳氢化合物的研究, II. 日变化, 气候与环境研究, 2001, **6** (4), 456 ~ 466.
- 10 白建辉、王明星、J. Graham、R. G. Prinn、黄忠良, 森林排放非甲烷碳氢化合物的初步研究, 大气科学, 1998, **12** (2), 247 ~ 251.
- 11 赵美萍、邵敏、白郁华等, 我国几种典型树种非甲烷烃类的排放特征, 环境化学, 1996, **15** (1), 72 ~ 75.

The Variation Characteristics and Analysis of Ozone and Its Precursors in the Dinghushan Mountain Forest Area

Bai Jianhui^{1,2)}, Xu Yongfu²⁾, Chen Hui²⁾, Wang Gengchen¹⁾,
Shi Liqing²⁾, Meng Ze³⁾, Huang Zhongliang³⁾, and Kong Guohui³⁾

1) (*Laboratory for Middle Atmosphere and Global Environment Observation,*

Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029)

2) (*State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry,*

Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029)

3) (*South China Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 516050*)

Abstract Based on the observational data and analysis of surface ozone, NO_x , solar radiation, and meteorological parameters for one year in the Dinghushan Mountain biosphere reserve, the variation regularity of surface ozone, NO_x , solar radiation and their relationship were given. O_3 , NO_x , CO , SO_2 , UV and global solar radiation exhibited an evident diurnal and seasonal variation. The results of sensitivity test for all factors to ozone show that ozone is more sensitive to the changes of NO and NO_2 , then water vapor and aerosol, and finally UV in clear and all sky conditions. The changing rates of O_3 caused by the changes of each factor (NO , NO_2 , water vapor, aerosol, and UV) is bigger in wet season than that in dry season, implied that the important roles of water vapor and OH radical in O_3 chemistry and photochemistry should be considered. Good positive correlations were found between O_3 and NO_2/NO for their hourly and daily values in clear and all sky conditions, then NO_2/NO can be used as an indicator for high O_3 formation. The formations of maximum and minimum O_3 are influenced by not only NO and NO_2 , but also meteorological conditions (including temperature, humidity, cloud, wind speed, fog, precipitation and etc.) and solar radiation. The regular increases of O_3 , NO_x , and NO_2/NO at weekends indicate that observation site is influenced by anthropogenic pollution from the traffic.

Key words: Dinghushan, forest, ozone, water vapor, ultraviolet radiation