

方双喜,周凌晞,臧昆鹏,等. 2011. 光腔衰荡光谱(CRDS)法观测我国 4 个本底站大气 CO₂[J]. 环境科学学报,31(3):624-629
Fang S X, Zhou L X, Zang K P, et al. 2011. Measurement of atmospheric CO₂ mixing ratio by cavity ring-down spectroscopy (CRDS) at the 4 background stations in China[J]. Acta Scientiae Circumstantiae,31(3):624-629

光腔衰荡光谱 (CRDS) 法观测我国 4 个本底站大气 CO₂

方双喜*, 周凌晞, 臧昆鹏, 汪巍, 许林, 张芳, 姚波, 刘立新, 温民

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
收稿日期:2010-06-18 修回日期:2010-07-13 录用日期:2010-07-14

摘要:利用基于光腔衰荡光谱(CRDS)技术自组装的大气 CO₂在线观测系统,于 2009 年在青海瓦里关、浙江临安、北京上甸子和黑龙江龙凤山 4 个世界气象组织全球大气观测网(WMO/GAW)大气本底站对大气 CO₂进行了在线观测.初步分析结果表明,4 站全年大气 CO₂体积分数最低值出现在 7~8 月,夏季临安、龙凤山和上甸子站 CO₂平均体积分数日变化趋势较接近,每日最低值出现在 16:00~18:00(北京时间);临安站 CO₂月平均值较高,月均值振幅为 10.52×10^{-6} ;龙凤山站月均值振幅在 4 站中最高,达到 28.19×10^{-6} ,主要是由 8 月较低的 CO₂体积分数(平均值 373.51×10^{-6})引起,同时该站夏季小时平均值的日变化振幅也最高(50.27×10^{-6});夏季瓦里关、临安、上甸子和龙凤山站非本底值分别占有有效观测数据的 50.1%、54.1%、44.6% 和 56.0%,对夏季 0:00、6:00、12:00、18:00(世界时)370 多条 3 日后向轨迹聚类分析结果表明,4 站夏季来自污染方向的气团分别占总数的 53.4%、45.4%、68.6% 和 85.0%,可能贡献大量非本底观测数据.

关键词:光腔衰荡光谱(CRDS);大气 CO₂;本底站;体积分数;后向轨迹

文章编号:0253-2468(2011)03-624-06 中图分类号:X511 文献标识码:A

Measurement of atmospheric CO₂ mixing ratio by cavity ring-down spectroscopy (CRDS) at the 4 background stations in China

FANG Shuangxi*, ZHOU Lingxi, ZANG Kunpeng, WANG Wei, XU Lin, ZHANG Fang, YAO Bo, LIU Lixin, WEN Min

Key Laboratory for Atmospheric Chemistry, Center for Atmosphere Watch and Services of CMA, Chinese Academy of Meteorological Sciences, Beijing 100081

Received 18 June 2010; received in revised form 13 July 2010; accepted 14 July 2010

Abstract: Background mixing ratios of atmospheric CO₂ were continuously measured by cavity ringdown spectroscopy at the 4 World Meteorological Organization/Global Atmosphere Watch (WMO/GAW) stations (Waliguan in Qinghai, Lin'an in Zhejiang, Shangdianzi in Beijing and Longfengshan in Heilongjiang) in 2009. Seasonal variations of CO₂ mixing ratios were observed at the four stations, with the lowest values occurring in summer (July and August) and the highest values in winter or early spring. The diurnal variation patterns at the Lin'an, Longfengshan and Shangdianzi stations in the summer were similar, and the lowest values occurred at about 16:00 (Beijing time). The monthly average CO₂ mixing ratio in Lin'an was the highest with a variation amplitude of only 10.52×10^{-6} . The variation amplitude of the monthly average at Longfengshan was the highest at 28.19×10^{-6} , which was mainly ascribed to the relatively low value (373.51×10^{-6}) in August. Additionally, the diurnal variation amplitude of the hourly average at Longfengshan reached 50.27×10^{-6} , which was the highest among the 4 stations. Statistical analysis indicated that non-background data for Waliguan, Lin'an, Shangdianzi and Longfengshan accounted for about 50.1%, 54.1%, 44.6% and 56.0%, respectively of the total valid data. Cluster analysis from 3-day backward trajectories (ca. 370 routes) ending at 0:00, 6:00, 12:00 and 18:00 (Universal Time Coordinate) showed that air parcels from polluted areas accounted for 53.4%, 45.4%, 68.6% and 85.0%, respectively of the total data at the four stations. It is evident that the non-background data at the four background stations accounted for a large proportion of the observed data, which should be rationally eliminated when

基金项目:公益性行业科研专项(No. GYHY200806026);国家自然科学基金(No. 40775078);国际科技合作重点项目(No. 2007DFA20650)

Supported by the National Non-profit Research Project to Serve the Public Interest (No. GYHY200806026), the National Natural Science Foundation of China (No. 40775078) and the International S&T Cooperation Program of the MOST (No. 2007DFA20650)

作者简介:方双喜(1979—),男,博士,E-mail:fangsx@cams.cma.gov.cn; * 通讯作者(责任作者)

Biography: FANG Shuangxi (1979—), male, Ph. D., E-mail:fangsx@cams.cma.gov.cn; * Corresponding author

analyzing the long-term trend of background CO₂.

Keywords: CRDS; CO₂; background station; mixing ratio; backward trajectory

1 引言 (Introduction)

二氧化碳(CO₂)能吸收12~17 μm波段的红外辐射,是引起温室效应并导致全球变暖的主要温室气体之一(Komhyr *et al.*, 1985).工业革命之前,全球大气中的CO₂体积分数稳定在280×10⁻⁶左右,随着工业和人类社会的发展,化石燃料和生物质的燃烧等使大气中CO₂大幅增加,截至2008年,全球CO₂平均值已达385.2×10⁻⁶,其引起的辐射强迫占有所有温室气体的63.5%(WMO Greenhouse Gases Bulletin, 2009).大气CO₂的源汇分布并不均匀,加上各种输送过程的影响,其在大气中的体积分数存在明显的时空变化.利用连续而精确的本底观测资料来研究CO₂大尺度源、汇及长距离输送是认识全球CO₂收支的重要手段之一.早在1989年,世界气象组织(WMO)就开始执行全球大气观测计划(Global Atmosphere Watch, GAW),目前全球已有67个国家235个大气本底站开展温室气体观测.我国在这方面起步较晚,1990年开始定期采样观测,1994年开始在青海瓦里关全球大气本底站开展大气CO₂和CH₄在线观测(周秀骥, 2005),经过多年运行,到2008年上述在线观测系统严重老化,已无法满足高精度大气本底观测要求.为此,2008年底在我国4个国家级大气本底站(北京上甸子、浙江临安、黑龙江龙凤山和青海瓦里关)分别新建了一套基于光腔衰荡技术(CRDS)的大气CO₂在线观测系统,于2009年1月1日开始进行高精度连续观测.

基于此,本文对2009年4个国家级大气本底站大气CO₂体积分数资料进行初步分析,以便初步掌握我国几个不同本底区域大气CO₂体积分数变化状况,探讨区域源汇对观测资料的可能影响.

2 系统方法 (System methods)

2.1 采样地点

采样点位于我国4个国家级大气本底站,其中,青海瓦里关站(36°17' N, 100°54' E, 海拔3816.0 m)为世界气象组织/全球大气观测网(WMO/GAW)的26个全球大气本底站之一,浙江临安站(30°18' N, 119°44' E, 海拔138.6 m)、北京上甸子站(40°39' N, 117°07' E, 海拔293.3 m)和黑龙江龙凤山站(44°44' N, 127°36' E, 海拔330.5 m)均为WMO/GAW区域大气本底站.以上4站可分别代表欧亚大陆腹地、长三角经济圈、京津冀经济圈和东北地区,各站气候特征等见文献(刘立新等, 2009)描述.各站大气进样口距地面约10m,其中,瓦里关站进样口架设于距离实验室10m的采样塔上,龙凤山、上甸子和临安站进样口架设于10m风杆上,离实验室距离分别为65m、35m和25m,进样口大气受实验室人为活动等的影 响较小.

2.2 系统设计

系统主机采用美国Picarro公司研发的基于波长扫描-光腔衰荡技术(WS-CRDS)的G1301型高精度CO₂分析仪(Crosson, 2008).系统连接如图1所示.

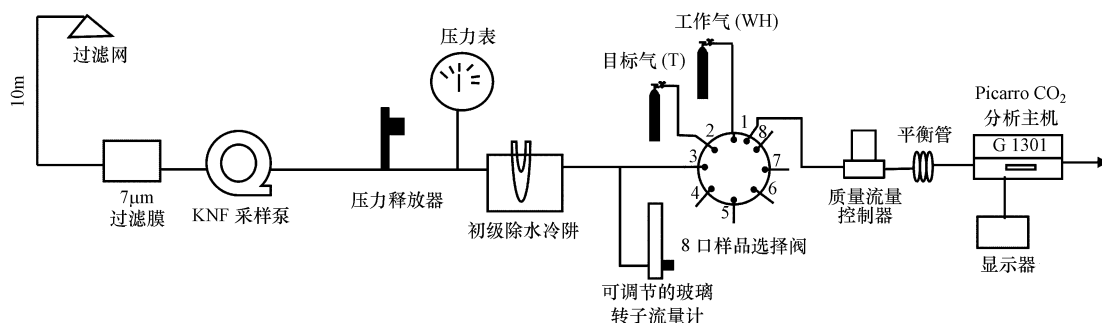


图1 系统连接示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the system

进气管为外径10mm的Syflex1300内部镀膜专用进气管,气体流量约6L·min⁻¹.空气进入KNF泵

之前经7 μm过滤膜去除颗粒物,管路中压力释放控制器输出压力为103.4 kPa (15psi)左右.空气进入

样品选择阀前经初级除水冷阱(0℃)去除大部分水汽,为保证玻璃冷阱管内气体处于流动状态以减少“死体积”的影响,在玻璃冷阱管后部再安装 1 个小型二级压力释放器并设置流量为 $200\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 8 口样品选择阀用于选择分析空气或标气. 为了保证系统分析时流量稳定,在主机之前安装一个高精度质量流量控制器,系统详细设计见文献(臧昆鹏等, 2010)描述.

4 站观测系统于 2009 年 1 月 1 日开始观测. 运行时每隔 180min 分析 1 次工作标气(WH)和目标气(T),每次分析 5min. 由于系统稳定性和线性均较好,故在 2009 年期间仅用 1 瓶工作气(WH)来定值样气的 CO_2 体积分数. 目标气(T)是已知体积分数保存在高压铝合金钢瓶内的标气并在正常运行序列中穿插分析,通过系统分析值与标称值进行比较,判定系统定值的准确性并对分析数据进行质量控制.

2.3 数据处理

首先人工剔除因系统故障或其它因素导致的明显不合理数据,再利用 R 软件对有效观测数据进行本底和非本底数据筛分,其算法是基于稳健局部回归(Robert *et al.*, 2010):先计算 6h 内观测数据

的标准偏差 δ ,将与均值差异大于 3δ 的数据剔除,完毕后再计算剩余数据的 δ ,再将与均值差异大于 3δ 的数据剔除,直至剩余数据与均值差异全部小于 3δ 为止,剩余的数据即为本底数据. 本底数据指排除了局地条件和人为活动的直接影响、已基本混合均匀的大气组成特征数据,能更好地代表区域平均大气状况.

3 结果(Results)

2009 年观测期间获得瓦里关、上甸子、临安和龙凤山站有效的小时平均数据分别为 7008、7086、8361 和 8372 个,经筛分后的本底数据为 4932、5309、5075 和 6206 个,分别占有有效观测数据的 70.4%、74.9%、63.5% 和 74.1%,能较好地反映本底大气 CO_2 体积分数变化特征.

3.1 日变化特征

用 2009 年 1 月、4 月、7 月和 10 月大气 CO_2 平均小时值分别代表冬、春、夏和秋季的日变化状况(图 2). 比较发现,夏季临安、龙凤山和上甸子站 CO_2 体积分数表现出类似的日变化规律,晚上 17:00(北京时间,下同)后由于大气垂直输送过程的减弱及植物呼吸作用的影响,大气 CO_2 体积分数逐渐累

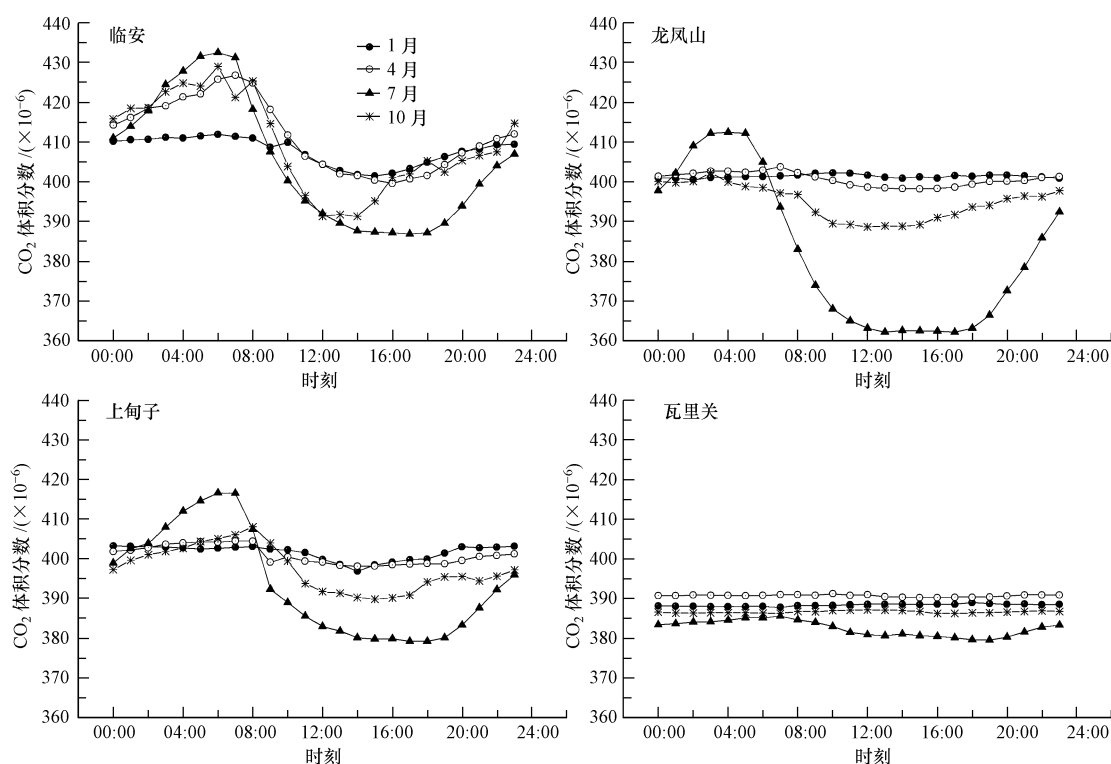


图 2 4 站 1 月、4 月、7 月、10 月 CO_2 体积分数的平均变化

Fig. 2 Diurnal variations of atmospheric CO_2 hourly averages in Jan., Apr., Jul. and Oct. from the 4 stations

积升高,在 4:00~7:00 出现峰值,此后日出导致光合作用以及大气垂直运动增强,CO₂ 体积分数逐渐降低,在 16:00~18:00 达到最低值.但龙凤山站出现最高值的时刻(4:00)与其它 3 站(6:00~7:00)显著不同,可能由于该站日出时间(4:00~5:00)较早所引起.近地面大气 CO₂ 体积分数一般受两方面影响,一是区域源/汇的情况,二是中短距离传输的结果(Artuso *et al.*, 2009),根据夏季 4 站 CO₂ 观测值的日变化规律以及最高值的出现时刻,可以初步判定其主要受区域植被光合作用/呼吸等过程的影响(Haszpra *et al.*, 2008).

临安站纬度较低,年温度和日照变化相对其它几站而言较小,四季植被均生长旺盛,因而不同季节 CO₂ 体积分数日变化趋势基本一致,且振幅较大.瓦里关站四季 CO₂ 体积分数日变化差异也不明显,主要是由于该站地处青藏高原边缘,远离人为污染源且属于高原大陆性气候,全年气温较低,受局地植被源汇或中短距离传输影响不大,仅 7 月份 CO₂ 值表现出明显的日变化特征,振幅为 6.04×10^{-6} ,仍远小于其它 3 站,但高于周凌晞等(2002)报道的结果,可能因为本研究仅采用 1 年的观测数据,而周

凌晞等(2002)则采用 1994~2000 年观测数据,能更好地从统计学上反映该地区 CO₂ 值的日变化规律.龙凤山站纬度较高,春、秋和冬季 CO₂ 日振幅变化不大,但夏季 CO₂ 日振幅达到 50.27×10^{-6} ,在 4 站中最高,可能与夏季该区域作物、森林等较强的吸收/排放作用有关.上甸子站变化 CO₂ 的日变化趋势与龙凤山类似,也在 7 月份出现较大的 CO₂ 振幅,可能也与夏季植物光合/呼吸作用和较强烈的气团传输有关.

3.2 季节变化特征

瓦里关、上甸子、临安和龙凤山站 CO₂ 观测数据的本底值筛分结果如图 3 所示,黑色和灰色点分别表示筛分后的本底和非本底数据.由图 3 可知,4 站 CO₂ 最低值均出现在 7~8 月份,这主要是由北半球陆地植物生态系统在夏季与大气之间交换的差异所造成(温玉璞等,1997).但临安、龙凤山和上甸子 3 个区域本底站 CO₂ 最高值出现的时间分别为 12 月、12~1 月、1~2 月,与瓦里关和 Mauna Loa 等清洁本底区域最高值出现在 4~5 月显著不同(Zhou *et al.*, 2005; 王庚辰等,2002).虽然 3 个区域本底

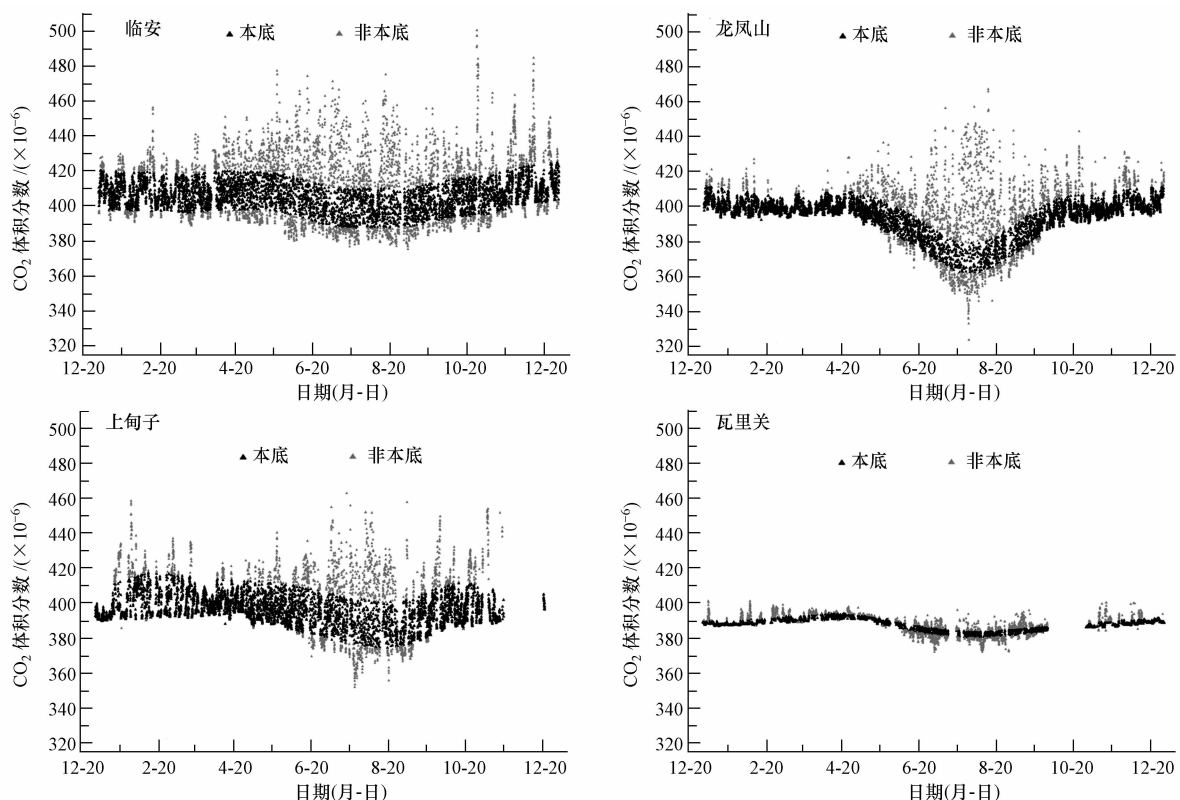


图 3 2009 年 4 站 CO₂ 本底和非本底数据小时平均值变化

Fig. 3 Time series of background and non-background hourly CO₂ mixing ratios from the 4 stations in 2009

站 4~5 月份 CO_2 体积分数也较高,但由于周边地区 12 月~2 月的冬季取暖、人为活动或燃烧等产生的大量 CO_2 扩散至大气,且冬季大气对流较弱,此外,落叶植物光合作用固碳能力大大降低导致 CO_2 汇较弱,因而出现较高值。

表 1 是观测期间 4 站 CO_2 本底值季平均及季振幅情况. 由表 1 可知,临安、龙凤山和上甸子站大气 CO_2 体积分数均高于 2008 年全球年平均值 385.2×10^{-6} (WMO greenhouse gases bulletin, 2009), 表明以上 3 站受到区域源汇的较多影响. 青海瓦里关为我国内陆偏远地区大气本底站, CO_2 体积分数在 4 站中最低,接近全球平均水平。

表 1 CO_2 本底值季平均及季月振幅情况

Table 1 Seasonal average of CO_2 background mixing ratios and monthly amplitude

季节	CO_2 体积分数 / ($\times 10^{-6}$)			
	青海 瓦里关	黑龙江 龙凤山	浙江 临安	北京 上甸子
春(3~5月)	391.13	398.09	407.93	399.68
夏(6~8月)	383.81	377.70	400.04	390.50
秋(9~11月)	386.22	393.75	404.10	394.24
冬(12~2月)	388.66	400.65	408.97	397.85
月振幅	9.89	28.19	10.52	17.03

临安站 CO_2 月平均值在 4 站中最高但月振幅较小,仅为 10.52×10^{-6} ,与刘立新等(2009)通过每周玻璃瓶采样的观测结果吻合. 这主要是因为临安站位于长三角地区,接近工业和城市等 CO_2 排放强烈区域, CO_2 本底值相对较高,但由于该站处于低纬度地区,年温差及太阳辐射变化相对较小,光合作用固定 CO_2 能力变化幅度不大,因而月平均值振幅较小. 龙凤山 8 月份 CO_2 体积分数平均值较低,甚至低于代表清洁本底的瓦里关的同期观测值 (382.42×10^{-6}) 约 10×10^{-6} , 剧烈降低的 CO_2 体积分数 (373.51×10^{-6}) 增大了月均值振幅,这可能是由于龙凤山站位于高纬度地区,夏季光照强烈,邻近的五常市是我国重要粮食产区,同期水稻等作物及森林、植被光合作用对大气 CO_2 固定作用强烈。

3.3 气团传输对本底观测的影响

4 站不同季节非本底数据所占比例如表 2 所示,对比发现,临安站不同季节非本底数据比例明显高于其它 3 站,这可能是由于临安站处于长三角经济发达地区,周边存在较多的污染源. 同时,夏季各站非本底数据出现频率远高于其他季节. 为了研究气团传输对本底观测数据的影响,选取 4 站夏季

每日 0:00、6:00、12:00、18:00(世界时)的数据进行 3d 后向轨迹分析,采用 NOAA(美国国家海洋大气局)HYSPLIT 后向轨迹模式 (Draxler *et al.*, 2003), 结合 NCEP/NCAR 气象资料,对每站约 370 条轨迹进行聚类平均分析. 统计发现,夏季龙凤山站自西南长春及西北哈尔滨等来向的轨迹占总数的 85.0%,临安站自东边杭州、上海、苏州等来向的轨迹占总数的 45.4%,上甸子站自北京、天津、唐山一带来向的轨迹占总数的 68.6%,青海瓦里关站自西宁、兰州方向的轨迹占总数的 53.4%,以上工业区、城市等 CO_2 排放强烈区域来向的气流可能是引起非本底数据比例增大的主要原因. 此外,通过各站典型高值时刻的气团后向轨迹个例分析表明,人为活动或区域排放可能是引起短期观测值偏高的主要原因。

表 2 不同季节非本底数据占有有效观测数据的比例

Table 2 Proportion of background mixing ratios to the total valid data during the four seasons

季节	非本底数据比例			
	青海 瓦里关	黑龙江 龙凤山	浙江 临安	北京 上甸子
冬(12~2月)	15.7%	11.0%	27.8%	15.8%
春(3~5月)	23.0%	12.5%	36.8%	11.5%
夏(6~8月)	50.1%	56.0%	54.1%	44.6%
秋(9~11月)	32.3%	23.8%	37.9%	22.9%

4 结论 (Conclusions)

1) 临安、上甸子和龙凤山 3 站夏季大气 CO_2 体积分数日变化规律类似,主要受当地植被光合/呼吸作用等过程的影响. 龙凤山和上甸子站夏季 CO_2 体积分数日振幅较大,春季和冬季日振幅较小. 瓦里关站代表我国清洁本底区域,4 季 CO_2 日变化振幅较小。

2) 4 站观测数据均能较好地反映 CO_2 本底值及变化,较低的 CO_2 体积分数均出现在 7~8 月份,但 3 个区域本底站高值出现的时刻与瓦里关站显著不同,主要由于区域站 CO_2 体积分数受人为活动影响较大. 平均而言,浙江临安站 CO_2 体积分数较高,但月振幅相对不大,龙凤山站月振幅较大,主要因夏季较低的 CO_2 体积分数引起。

3) 夏季 4 站气团轨迹聚类分析表明,来自污染区域的气团可能贡献较多的非本底观测数据。

致谢 (Acknowledgement): 美国 Picarro 公司 Aaron Van Pelt 工

程师为系统提供技术支持,北京华信空天公司鲍诺巍及其他相关人员为系统提供了数据并编写数据处理程序,在此一并表示感谢!

责任作者简介:方双喜(1979—),男,博士,主要研究方向为温室气体及相关微量成分本底变化. E-mail:fangsx@cma.gov.cn.

参考文献 (References):

- Artuso F, Chamard P, Piacentino S, *et al.* 2009. Influence of transport and trends in atmospheric CO₂ at Lampedusa [J]. *Atmospheric Environment*, 43: 3044-3051
- Crosson E R. 2008. A cavity ring-down analyzer for measuring atmospheric levels of methane, carbon dioxide, and water vapor [J]. *Applied Physics B*, 92(3): 403-408
- Draxler R R, Rolph G D. 2010. HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website [OL]. NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD, 2010-06-18, <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>.
- Haszpra L, Barcza Z, Hidy D, *et al.* 2008. Trends and temporal variations of major greenhouse gases at a rural site in Central Europe [J]. *Atmospheric Environment*, 42: 8707-8716
- Komhyr W D, Gammon R H, Harris T B, *et al.* 1985. Global atmospheric CO₂ distributions and variations from 1968-82 NOAA/GMCC CO₂ flask sample data [J]. *Journal of Geophysical Research*, 90: 5567-5596
- 刘立新,周凌晞,张晓春,等. 2009. 我国 4 个国家级本底站大气 CO₂ 浓度变化特征[J]. *中国科学(D辑:地球科学)*, 39(2): 222-228
- Liu L X, Zhou L X, Zhang X C, *et al.* 2009. The characteristics of atmospheric CO₂ concentration variation of four national background stations in China [J]. *Sciences in China (Series D-Earth Sciences)*, 39(2): 222-228 (in Chinese)
- Robert A M, Joseph M H. 2010. R for Stata Users. *Statistics and Computing* [M]. New York: Springer Sciences + Business Media. 19-30
- 王庚辰,温玉璞,孔琴心,等. 2002. 中国大陆上空 CO₂ 的本底浓度及其变化[J]. *科学通报*, 47(10): 780-783
- Wang G C, Wen Y P, Kong Q X, *et al.* 2002. Background CO₂ concentration and variation over Chinese mainland [J]. *Chinese Science Bulletin*, 47(10): 780-783 (in Chinese)
- 温玉璞,汤洁,邵志清,等. 1997. 瓦里关山大气二氧化碳浓度变化及地表排放影响的研究[J]. *应用气象学报*, 8(2): 129-136
- Wen Y P, Tang J, Shao Z Q, *et al.* 1997. A study of atmospheric CO₂ concentration variations and emission from the soil surface at Mt. Waliguan [J]. *Quarterly Journal of Applied Meteorology*, 8(2): 129-136 (in Chinese)
- WMO Greenhouse Gases Bulletin. 2009. The state of greenhouse gases in the Atmosphere using global observations through 2008 [R]. No. 5. Geneva: World Meteorological Organization. 3
- 臧昆鹏,周凌晞,方双喜,等. 2011. 新型 CO₂ 和 CH₄ 混合标气校准流程及方法[J]. *环境化学*, 30(2): 511-516
- Zang K P, Zhou L X, Fang S X, *et al.* 2011. A new system for calibration and propagation of mixed CO₂ and CH₄ standards [J]. *Environmental Chemistry*, 30(2): 511-516 (in Chinese)
- Zhou L X, Conway T J, White J W C, *et al.* 2005. Long-term record of atmospheric CO₂ and stable isotopic ratios at Waliguan Observatory: Background features and possible drivers, 1991—2002 [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 19, GB3021, doi:10.1029/2004GB002430
- 周凌晞,汤洁,温玉璞,等. 2002. 地面风对瓦里关山大气 CO₂ 本底浓度的影响分析[J]. *环境科学学报*, 22(2): 135-139
- Zhou L X, Tang J, Wen Y P, *et al.* 2002. Impact of local surface wind on the atmospheric carbon dioxide background concentration at Mt. Waliguan [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 22(2): 135-139 (in Chinese)
- 周秀骥. 2005. 中国大气本底基准观象台进展总结报告[M]. 北京:气象科学出版社. 18-19
- Zhou X J. 2005. Summary of China Baseline Observatory [M]. Beijing: Meteorological Sciences Press. 18-19 (in Chinese)