

临安秋季近地层非甲烷碳氢化合物特征

朱彬^{1,2} 王韬² 徐永福³

1 南京信息工程大学江苏省气象灾害重点实验室, 南京 210044

2 香港理工大学土木工程系, 香港

3 中国科学院大气物理研究所大气边界层和大气化学国家重点实验室, 北京 100029

摘要 应用浙江临安1999年秋季非甲烷碳氢化合物(NMHC)观测数据, 分析了NMHC特征, 并估计其对该地O₃的影响。该地NMHC芳香烃含量最高为47.9%, 其次为: 烷烃29.1%, 烯烃12.7%, 炔烃8.2%, 生物排放的烃2.1%。从各NMHC成份相关分析发现, NMHC主要排放源是该地生物物质(柴草、秸秆、农业废弃物)焚烧, 存在未知芳香烃人为源的可能。丙烯等量浓度分析表明, 芳香烃、CO、生物源烃和烯烃对该地O₃均有重要贡献。观测和模式分析显示本次观测的O₃处于NMHC控制区。

关键词 非甲烷碳氢化合物 臭氧 污染源

文章编号 1006-9585 (2005) 02-0185-08 **中图分类号** P402 **文献标识码** A

Characteristics of Non-Methane Hydrocarbons Collected in Lin'an, a Rural/Agriculture Site of Eastern China during 1999 Autumn

ZHU Bin^{1,2}, WANG Tao², XU Yong-Fu³

1 Key Laboratory of Meteorology Disaster, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044

2 Department of Civil and Structural Engineering, The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong

3 State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029

Abstract In context of data collected at Lin'an station, a rural/agriculture site of eastern China during October/early November 1999, we analyse the non-methane hydrocarbons (NMHCs) characteristics and estimate their effects on photochemical ozone. The results show that aromatics is the largest part of NMHCs by carbon atom concentration, account for 47.9%, followed by alkane 29.1%, alkene 12.7%, alkyne 8.2%, and biogenic hydrocarbons are least, 2.1%. The better correlations within majority of NMHCs, CH₃Cl and CO imply that the most important source of NMHCs is biomass (wood, grass, crop residues, etc.) burning. However, there are potential uncertain sources of aromatics. Propylene-equivalent concentration method indicates that aromatics, CO, biogenic hydrocarbons and alkene are the dominative contributors to photochemical ozone. The sensitive experiments by a photochemical box model reveal that Lin'an photochemical ozone is under NMHCs-sensitive condition.

Key words Lin'an Baseline Air Pollution Monitoring Station, non-methane hydrocarbons, photochemical ozone, emission source

收稿日期 2004-02-26 收到, 2005-03-15 收到修定稿

资助项目 江苏省教委自然科学基金项目、中国科学院大气物理研究所 LAPC-KF-2002-06 和香港理工大学 A-PB76 课题

作者简介 朱彬, 男, 1969 年出生, 博士, 副教授, 主要从事大气化学与大气环境研究。E-mail: binzhu20@hotmail.com

1 引言

长江三角洲是中国乃至世界经济发展最快的地区之一。空气污染物排放量的不断增加不仅使城市空气质量恶化,而且对乡村地区大气化学组成也有很大影响^[1, 2]。Chameides 等^[3], Luo 等^[2]的数据分析和模式模拟认为,中国东部的光化学臭氧污染可能会导致该地区农作物减产。Luo 等^[2]、Wang 等^[4]、Cheung 等^[5]的研究指出,受东亚季风环流的影响,该地区高臭氧污染事件往往发生在秋季和早冬(1994~1995 年)或春末初夏(1999~2000 年)。非甲烷碳氢化合物(NMHC)和 CO 是最重要的臭氧前体物之一,对它们的观测研究可以进一步揭示该地臭氧形成的控制因子和主要特征。

1994~1995 年,我国科学家在临安地区采集过 NMHC 样品^[6],发现该地 NMHC 体积分数有显著的季节变化,冬夏数值均大,秋季数值为全年最小(26×10^{-9} (C)),主要成分是烯烃、烷烃,而生物源烃和芳香烃含量极低。王会祥等^[7](1999~2000 年)观测研究指出,长江三角洲臭氧前体物 NO_x 和 CO 体积分数远大于环境背景值,具有显著的季节变化,表明该区域已经被人为活动排放源污染。白建辉等^[8]观测了我国广东鼎湖山森林地区的 NMHC,认为它们主要来自当地植物排放。

临安大气本底站位于长江三角洲的南部,其周围环境可代表该区域的乡村/农业环境,适于区域空气质量的研究。本文给出了临安 1999 年秋季(10 月~11 月初)NMHC、CO、甲烷和 $\text{C}_1\text{-C}_2$ 卤化烃观测数据。共包括 42 种成份,包含已知主要的 O_3 前体物和卤化烃。进而采用“丙烯等量浓度”、NMHC/ NO_x 比值、光化学箱模式计算方法分析各类 NMHC 和 CO 特征及其对臭氧形成的贡献;通过 NMHC 之间的相关性分析其可能的来源,评价长江三角洲地区 NMHC 和 CO 等含碳臭氧前体物污染形势。

2 数据采集

所用大气化学资料由香港理工大学空气质量

研究组在浙江临安大气本底站采集($30^\circ 25' \text{N}$, $119^\circ 44' \text{E}$, 海拔 132 m)。该站位于杭州以西 53 km,临安县城以北 10 km,周围是山地、丘陵,植被为树木、竹林、农作物,周围有一些小村庄。NMHC、甲烷、CO 和卤化烃用专用采样罐采集,空运至美国加利福尼亚大学分析,分析方法采用气相色谱-火焰离子化(GC/FID)或气相色谱-电捕获-质谱(GC/ECD/MSD)检测技术。同时还连续监测了 CO 、 O_3 、 NO 、 NO_x 及相应的气象资料。详细仪器及分析方法见文献[4]。

3 观测结果和分析

3.1 NMHC 特征

本次共采集 10 月 26 日~11 月 2 日 NMHC 样品 16 份,其中 10 月 29 日 9:00 (北京时,下同)~30 日 9:00 为 3 h 间隔的连续资料。每份样品分析了包括 CO、烷烃、烯烃、炔烃、芳香烃、植物排放的烃类和 C_{1-2} 的卤化烃等共 42 种成分,本次醛酮类成份未测。表 1 按碳原子体积分数列出了甲烷、CO 和 NMHC 的平均体积分数。可见, NMHC 按碳原子计,甲苯和苯的平均体积分数最大,其次为乙烷、乙烯、乙炔和丙烷等。NMHC 总平均、最大和最小体积分数分别为 65.7×10^{-9} (C)、 106.9×10^{-9} (C) 和 23.5×10^{-9} (C)。本次观测 NMHC 总平均体积分数比 1994 年同期大 1 倍。临安观测站地处山区,但观测到的异戊二烯体积分数却不小,平均为 0.56×10^{-9} (C) (最大为 1.36×10^{-9} (C),最小为 0.1×10^{-9} (C))。这可能与观测期已不是植物最大排放期或与采样点周围的树种有关,有待进一步观测证实。该站 1994 年 10 月测量也发现,异戊二烯体积分数小于 1×10^{-9} (C) 或在检测限以下。图 1 给出了 16 个 NMHC 样品按结构分类的碳原子百分含量。平均而言,芳香烃占的比例最大为 47.9%,芳香烃主要来源于汽车尾气、汽油和溶剂挥发、生物质焚烧和少量的植物排放;烷烃、烯烃、炔烃、生物源烃(包括异戊二烯、 α -蒎烯和柠檬烯)含量依次为 29.1%、12.7%、8.2%和 2.1%;它们的变化范围分别是:芳香烃 38.6%~60.2%、烷烃 17.1%~39.3%、烯烃 7.2%~17.6%、炔烃 5.9%~11.6%、生物源烃 1.1%~7.8%。其相对

表 1 临安 CO、甲烷、NMHC 及卤代烃的平均体积分数
Table 1 CO, methane, NMHCs and halid carbon species collected at Lin'an

成分 Species	碳原子浓度 Carbon atom concentrations	丙烯等量浓度 Propylene-equivalent concentrations	成分 Species	碳原子浓度 Carbon atom concentrations	丙烯等量浓度 Propylene-equivalent concentrations
CO (10 ⁻⁹)	686	6264	十碳烷 Decane	284	117
甲烷 Methane (10 ⁻⁹)	1922	501	柠檬烯 Limonene	234	1515
甲苯 Ttoluene	17811	4036	环己烷 Cyclohexane	225	64
苯 Benzene	7988	374	丙炔 Propyne	172	6
乙烷 Ethane	6703	66	2, 2, 4-三甲基戊烷	131	35
乙烯 Ethene	6136	1988	2, 2, 4-Trimthylpentane		
乙炔 Ethyne	5206	178	1, 3, 5-三甲基苯	83	181
丙烷 Propane	4777	209	1, 3, 5-Trimthylbenzene		
邻(间)-二甲苯			丙二烯 Propadiene	83	209
m+p-Xylene	2582	1865	环丙烷 Cyclopropane	49	1
正丁烷 n-BUTANE	2372	239	2-丁烯 2- Butene	41	100
异丁烷 i-BUTANE	1977	190	总 NMHC*	65737	19056
丙烯 Propene	1634	1634	Total NMHC*		
乙苯 Eth-benzene	1545	417	CH3Cl	1446	
2-甲基戊烷 2-Mpentane	1166	248	F-12	551	
对二甲苯 o-Xylene	863	449	F-11	284	
3-甲基戊烷 3-Mpentane	1008	218	CCl4	120	
α-蒎烯 α-Pinene	592	1208	F-113	89	
异戊二烯 Isoprene	564	2165	CH3CCl3	80	
1,2,4-三甲苯			CHCl3	51	
1,2,4-Trimthylbenzene	459	649	C2Cl4	32	
1-丁烯 1-Butene	387	462	F-114	15	
辛烷 Octane	368	121	H-1211	12	
壬烷 Nonane	300	123	CH2Br2	1	

注：表中除 CO 和甲烷的体积分数(×10⁻⁹)外。其余均为(×10⁻¹²)，样本数 N=16，* 不包含甲烷、CO。Note: except for the units of 10⁻⁹ for mixing ratios of CO and CH₄, 10⁻¹² for other components, total number of samples N=16, * not including methane and CO.

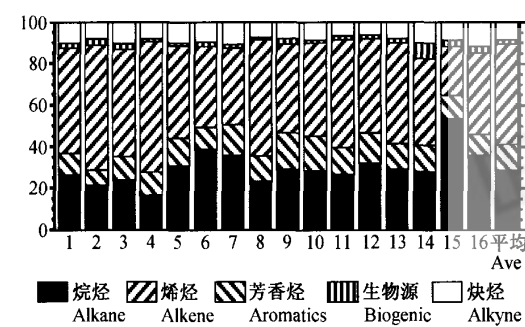


图 1 不同属类 NMHC 占总 NMHC 百分比，按碳原子浓度计
Fig. 1 Percent contributions of various classes of hydrocarbons to the total hydrocarbons by carbon atom concentration method

变化幅度小于绝对体积分数变化幅度。说明 NMHC 体积分数直接受物理稀释过程控制（水平输送、垂直扩散），而组成比例与源排放组成关系更大。与 1994 年同期对比，本次观测芳香烃的比例高得多。表 1 中还可看出，除 CH₃Cl 体积分数

较大外，其余各卤代烃体积分数均在北半球环境体积分数水平上^[9]。CH₃Cl 的一个主要源在 3.2 节进一步分析。

由于各 NMHC 成份光化学反应活性和结构的差异，各 NMHC 对臭氧生成的贡献量有很大不同。为便于比较各 NMHC 成份臭氧生成率（或量）的相对大小，下面采用“丙烯等量体积分数”方法计算 NMHC 的体积分数。该方法首先由 Chameides^[10]使用，其依据是：NMHC 的氧化主要是从与 OH 自由基的反应开始，NMHC 随后氧化生成的有机自由基 RO₂ 可氧化 NO 为 NO₂，NO₂ 光解进而生成臭氧。因此，一定程度上臭氧生成速率正比于某 NMHC 与 OH 的反应速率。此方法可大致推测某地各 NMHC 对臭氧生成的重要性。丙烯等量体积分数由下式给出：

$$C_e(i) = C_i \frac{k_{OH}(i) \cdot [OH]}{k_{OH}(C_3H_6) \cdot [OH]} = C_i \frac{k_{OH}(i)}{k_{OH}(C_3H_6)}, \quad (1)$$

C_i 为某 NMHC i 的体积分数(10^{-9} (C)); $k_{OH}(i)$ 是 i 与 OH 自由基的反应速率常数; $k_{OH}(C_3H_6)$ 是 C_3H_6 与 OH 自由基的反应速率常数; 丙烯等量浓度(i)即指某 NMHC i 与 OH 自由基的反应速率相对于 1×10^{-9} (C)丙烯与 OH 自由基的反应速率。这样, 就将各 NMHC 的浓度转化为“等量”丙烯的浓度, 可直观地看出各 NMHC 对臭氧贡献的相对大小。

表 1 还给出了应用 (1) 式计算得到的各成份平均丙烯等量体积分数。NMHC 按丙烯等量体积分数排序, 甲苯最高, 碳原子浓度排序为第 16 位的异戊二烯列第二, 乙烯、邻(间)-二甲苯、丙烯、柠檬烯、 α -蒎烯其次。图 2 是 16 份 NMHC 样品按结构分类的丙烯等量百分含量。与图 1 比较可见, 除芳香烃, 各类型 NMHC 所占的比例有较大变化。与图 1 类似, 芳香烃占的比例还是最大, 平均为 41.8%, 变化范围 20.0%~53.2%; 烷烃、炔烃比例显著减小, 平均分别为 8.5%、1.0%; 生物源烃、烯烃占的比例增大, 平均分别为 25.7%、23.0%。尤以生物源比例增加最大。总碳原子体积分数与总丙烯等量体积分数比值平均(R)为 3.4(变化范围 2.2~4.5)。Chameides^[10]研究认为, 城市和郊区含有较大比例人为源排放的活性小于丙烯的 NMHC, $R>1$; 而乡村和森林地区含有较多的生物排放的高活性 NMHC, 如异戊二烯($k_{OH, \text{异戊二烯}}/k_{OH, C_3H_6} = 3.8$) $R<1$ 。据此, 本次测量表明, 该地 NMHC 更受人为源控制。

本次观测该地 CO 体积分数明显地大(最大

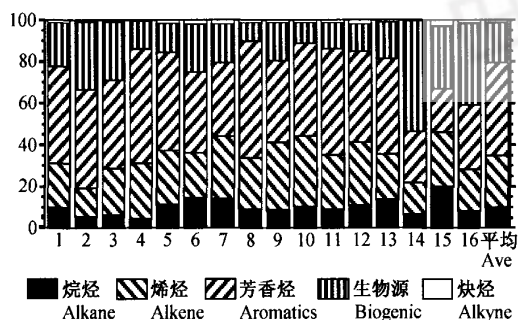


图 2 不同属类 NMHC 占总 NMHC 百分比, 按丙烯等量体积分数计

Fig. 2 Percent contributions of various classes of hydrocarbons to the total hydrocarbons by propyne-equivalent concentration method

为 1.178×10^{-9}), 可能与农村的秸秆焚烧有关, CO 也是臭氧前体物之一。图 3 给出了包括 CO、甲烷和 NMHC 的平均丙烯等量分配。CO 所占比例高达 25.7%, 仅次于芳香烃。说明该地 CO 对臭氧的生成有很大作用。

一般而言, 生物源的烃对乡村和森林地区的臭氧生成有较大贡献。测量表明, 植物排放的异戊二烯和蒎烯的释放量与温度和光强关系最大^[11]。图 4 给出了异戊二烯、 α -蒎烯和柠檬烯体积分数与温度的关系。图中显示异戊二烯体积分数随温度升高而增大, 其他两个蒎烯与温度没有明显关系。图中实线是拟合的异戊二烯体积分数随温度变化的回归曲线, $\ln [\text{isop}] = -6.471 + 0.2266 t$ 。异戊二烯日变化也显示其浓度在中午达最大。异戊二烯浓度的对数与温度(单位: $^{\circ}\text{C}$)的线性关系已被许多研究发现。Kang 等^[12]研究美国东南三个乡村地区异戊二烯得到的结果为

$$\ln [\text{isop}] = -2.9775 + 0.2451 t,$$

$$\ln [\text{isop}] = -3.3301 + 0.2389 t,$$

$$\ln [\text{isop}] = -4.5057 + 0.2443 t;$$

Jobson 等^[13]在加拿大北部得到的结果为

$$\ln [\text{isop}] = -3.224 + 0.1635 t.$$

与同类研究比较, 本文回归曲线截距较低, 斜率与 Kang 等^[12]的结果类似。与其他乡村、森林地区的观测比较, 临安生物源烃的浓度及占总烃的比例都较小, 可能观测期已不是植物最大排放期。

3.2 各 NMHC 成分相关性

3.1 节认为临安大气本底站较高的 CO、 CH_3Cl 可能来自生物物质燃烧, 而较高的芳香烃和较高的 R 值又表明人为源的贡献较大。因此有必要从各 NMHC 相关性进一步探讨其来源。图 5 给出了 CO、部分 NMHC、 CH_3Cl 与乙炔的相关图。之所以选择乙炔为参考, 是因为除乙炔制取少量泄漏外, 其主要来源是高温燃烧, 本次观测乙炔浓度亦较高。图 5 可见, 乙炔与生物源烃(异戊二烯等)相关很差(与大部分卤代烃相关也较差, 图略), 但与大部分 NMHC、CO 和 CH_3Cl 显著相关, 说明 NMHC、CO、 CH_3Cl 和乙炔有共同的源。陆地上, CH_3Cl 主要源自生物质燃烧^[14]。Wang 等^[4,15]认为该地 CO 等主要来自生物质(如柴草、秸秆等)焚烧。Blake^[14]研究南美

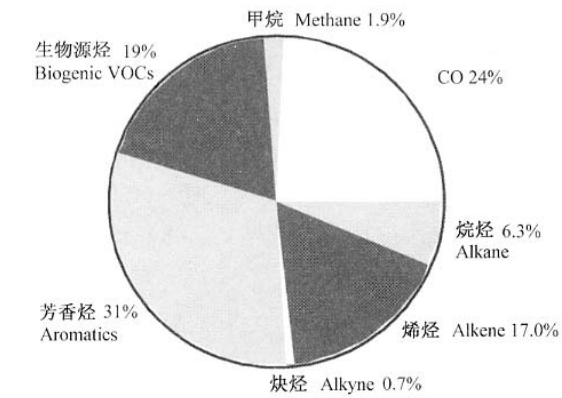


图 3 CO、甲烷和 NMHC 对总丙炔等量浓度的贡献率
Fig. 3 Fractional contribution of various classes of hydrocarbons by propyne-equivalent concentration method

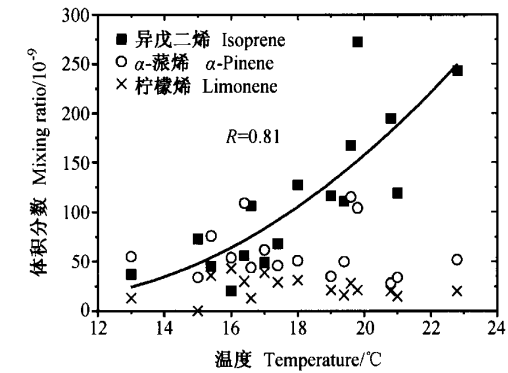


图 4 生物源烃浓度与温度的关系
Fig. 4 The relation of isoprene, α -pinene and limonene to the air temperature

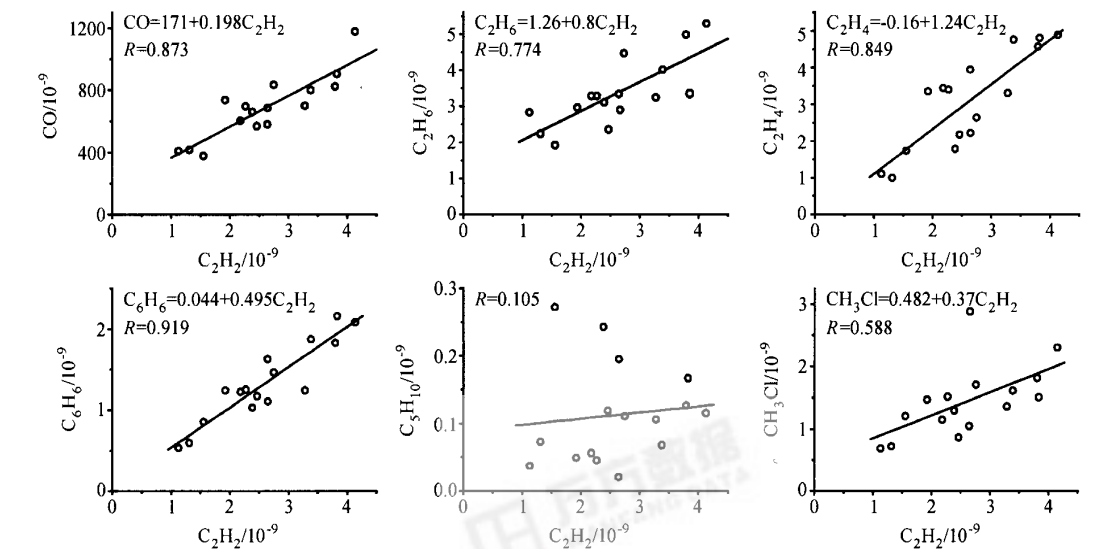


图 5 乙炔与 CO、部分 NMHC 和 CH₃Cl 的相关
Fig. 5 Correlation of C₂H₂ with CO, several NMHCs and CH₃Cl

和南部非洲生物物质焚烧对南太平洋大气组成影响时发现，CO、乙烷、丙烷、乙烯、乙炔、苯、甲苯、CH₃Cl 等均可来源于生物物质焚烧。其中焖烧阶段排放出的丙烷、CH₃Cl、CO 较多，明火阶段排放出的乙炔较多。CH₃CCl₃、C₂Cl₄ 是城市排放（汽车、工业）很好的指示剂^[16]，观测的 CH₃CCl₃、C₂Cl₄ 处于本底环境体积分数水平（20~30）×10⁻⁹，并且其体积分数变化很小，说明城市人为源贡献很少。据观测人员实地考察发现，该地村民通常以木材和秸秆为生活燃料，该季节

常在收割的农田焚烧残余稻秆。
综合 2.1 和 2.2 节的结果认为，该地秋季 NMHC 主要来源于生物物质焚烧，城市源的贡献不大。过高的芳香烃表明，存在未确定人为源的可能，有待进一步观测研究。

3.3 NMHC 与 O₃

O₃、NO_x 可以连续自动观测^[4]，数据较丰富。从图 6 白天 O₃、NO_x 点聚图可见，1999 年 10 月 O₃ 和 NO_x 不存在线性关系，而 9 月份二者

线性相关显著（图略），说明本次观测该地 O₃ 不处于 NO_x 控制区。我们计算了各样本 NMHC/NO_x 比值如表 2，可见该比值较低，均在 11 以下，平均 6.6。据众多 O₃ 等浓度曲线（EKMA 曲线）^[17]，NMHC—NO_x—O₃ 关系，大致可以划分为 NO_x 控制区和 NMHC 控制区，而控制区的分界线约在 NMHC/NO_x=10 以下，据此初步推断 1999 年 10 月该地 O₃ 处于 NMHC 控制区。

应用以观测为基础（Observation-Based）的光化学模式^[18]，通过敏感性实验研究 O₃ 生成率

对 NO、NMHC 及 CO 变化的响应。我们已用此模式模拟了临安 O₃ 瞬时产生率、损失率^[19]，所得结果不再赘述。以此结果为控制实验，假设模式的输入数据 NO 和 NMHC 有系统性的变化，计算净 O₃ 生成率。通过比较控制实验和扰动实验结果可以看出临安净 O₃ 生成率是对 NMHC 敏感还是对 NO 敏感。净 O₃ 生成率 P_{net}(O₃) 对 O₃ 前体物的相对敏感性定义为

$$\frac{d \ln P_{\text{net}}(\text{O}_3)}{d \ln [X]} = \frac{([X]/P_{\text{net}}(\text{O}_3))d P_{\text{net}}(\text{O}_3)}{d [X]}, (2)$$

其中，[X] 是 NMHC、NO、CO 或 NMHC 某一组分的体积分数。d ln P_{net}/d ln [X]=1 意味着 n% 的 [X] 变化导致 n% 的 P_{net}(O₃) 的变化。

本文取 [X]=10%，以中午 12:00 的值统计，所得结果如表 3。d ln P_{net}(O₃)/d ln [NMHCs]=0.745 即 NMHC 增加 10% 将使 P_{net}(O₃) 增加 7.45%；而 NO 增加 10% 会使 P_{net}(O₃) 减少 0.488%。可见，P_{net}(O₃) 对 NMHC 的变化更敏感，进一步表明该地光化学状态大致处于 NMHC 控制区。表 2 中还列出了单独变化 NMHC 中芳香烃、烷烃、烯烃和生物烃以及 CO 对 P_{net}(O₃) 的影响。发现烯烃的变化对 P_{net}(O₃) 影响最大，芳香烃次之，烷烃最小。

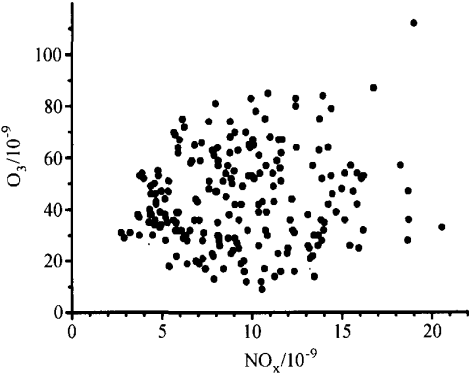


图 6 1999 年 10 月临安白天 (9:00~15:00) O₃ 与 NO_x 点聚图
Fig.6 Scatterplot of O₃ and NO_x in daytime (0900—1500 LST) at Lin'an in October 1999

表 2 16 份样本中 NMHC/NO_x 比值
Table 2 The ratios of NMHC to NO_x of the 16 NMHC samples

NMHC/10 ⁻⁹ (C)	NO _x /10 ⁻⁹	NMHC/NO _x	NMHC/10 ⁻⁹ (C)	NO _x /10 ⁻⁹	NMHC/NO _x
52.4	11.6	4.5	59.7	13.6	4.4
63.4	7.9	8.0	67.1	13.9	4.8
54.2	7.0	7.8	74.4	12.7	5.9
89.2	8.4	10.6	67.7	12.3	5.5
89.4	10.4	8.6	106.0	20.6	5.2
59.3	8.1	7.4	33.4	3.8	8.9
77.4	11.3	6.9	27.8	4.8	5.8
101.2	14.7	6.9	23.4	5.6	4.2
			平均 Mean		6.6

注：NMHC 为总碳原子浓度。Note: calculated in total carbon atom concentration

表 3 净臭氧生成对 NMHC、NO、CO 变化的响应
Table 3 The sensitivities of net photochemical ozone production rate to NMHCs, NO and CO

	NMHC	NO	芳香烃 Aromatics	烷烃 Alkane	烯烃 Alkene	生物源烃 Biogenic VOCs	CO
d ln P _{net} (O ₃)/d ln [X]	0.745	-0.0488	0.234	0.00293	0.323	0.147	0.0646

注：光化学模式计算基于 1999 年 10 月 23~25 日，本表统计中午 12:00 的结果，详见文献 [19]。
Note: Simulations of photochemical model are based on conditions of Oct. 23—25 1999. The statistical values were in 1200 LST, refer to [19].

4 结论

应用浙江临安 1999 年秋季非甲烷碳氢化合物 (NMHC) 观测数据, 分析了 NMHC 和 CO 等含碳 O₃ 前体物特征、来源并估计其对该地 O₃ 的影响, 评估该地 O₃ 污染的控制因子 (NMHC 或 NO_x 控制)。希望通过本研究, 对长江三角洲区域 O₃ 及其前体物污染形势有进一步的认识。分析结果如下:

(1) 临安秋季 NMHC 以碳原子浓度计, 芳香烃 (主要是苯、甲苯、二甲苯) 含量最高为 47.9%, 烷烃为 29.1% (主要为乙、丙、丁烷)、烯烃为 12.7% (乙、丙烯为主)、炔烃为 8.2% (乙炔为主) 其次, 生物源烃为 2.1% (异戊二烯、 α -蒎烯和柠檬烯) 最少。

(2) NMHC 丙烯等量浓度的计算表明, 芳香烃 (31%)、CO (24%)、生物源烃 (19%) 和烯烃 (17%) 是临安 O₃ 的主要贡献者, 烷烃 (6.3%)、炔烃 (0.7%) 的贡献较小。

(3) 乙炔与大多数 NMHC、CH₃Cl 和 CO 显著相关, 说明它们有共同的源。CH₃Cl 主要来自生物质燃烧, 而城市排放指示剂 C₂Cl₄ 和 CH₃CCl₃ 处于低环境浓度水平, 表明生物物质 (柴草、秸秆、农业废弃物) 燃烧是临安秋季 NMHC 主要来源, 这与当地村民燃料使用和农业生产习惯有关。很高的芳香烃浓度, 表明存在未确定的人为源的可能。

(4) 观测期间 O₃ 和 NO_x 不存在线性关系, NMHC/NO_x 比值较低, 以及光化学模式的敏感性实验均表明, 本次观测光化学状态大致处于 NMHC 控制区。

参考文献

[1] Chang Y S, Arndt R, Calori G, et al. Air quality impacts as a result of changes in energy use in China's Jiangsu Province. *Atmospheric Environment*, 1998, **32** (8): 1383~1395

[2] Luo C, John J, Zhou X J, et al. A nonurban ozone air pollution episode over eastern China: Observations and model simulations. *Journal of Geophysical Research*, 2000, **105** (D2): 1889~1908

[3] Chameides W L, Li X S, Tang X Y, et al. Is ozone pollution affecting crop yields in China? *Geophysical Research Letters*, 1999, **26** (7): 867~870

[4] Wang T, Cheung V T F, Anson M, et al. Ozone and related gaseous pollutants in the boundary layer of eastern China: Overview of the recent measurements at a rural site. *Geophysical Research Letters*, 2001, **28** (12): 2373~2376

[5] Cheung T F, Wang T. Observational study of ozone pollution in a rural site in the Yangtze Delta of China, *Atmospheric Environment*, 2001, **35**: 4947~4958

[6] 徐晓斌, 向荣彪, 丁国安, 等. 中国大陆本底大气 NMHC 的浓度和构成及其与臭氧的关系. 见: 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. 67~81

Xu Xiaobin, Xiang Rongbiao, Ding Guoan, Li Xingsheng. Continental background NMHC concentration, composition and relation to surface O₃. In: *Variation in Atmospheric Ozone with Its Impact on Climate in China (Part I)* (in Chinese), Zhou Xiuji, Ed. Beijing: China Meteorological Press, 1996. 67~81

[7] 王会祥, 唐孝炎, 王木林, 等. 长江三角洲痕量气态污染物的时空分布特征. 中国科学, 2003, **33** (D2): 114~118

Wang Huixiang, Tang Xiaoyan, Wang Mulin, et al. Characteristics of spatial and temporal distribution of trace gases in the Yangtze Delta. *Science in China* (in Chinese), **33** (D2): 114~118

[8] 白建辉, 王明星. 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): 286~293

Bai Jianhui, Wang Mingxing, A study of the nonmethane hydrocarbons at subtropical forest part I: Seasonal variation (Flask sampling). *Climatic and Environmental Research* (in Chinese), 2001, **6** (3): 286~293

[9] 唐孝炎主编. 大气环境化学. 北京: 高等教育出版社, 1990. 57

Tang Xiaoyan, Ed. *Chemistry of Atmospheric Environment* (in Chinese), Beijing: Higher Education Press, 1990. 57

[10] Chameides W L, Fehsenfeld F, Rodgers M O, et al. Ozone precursor relationships in the ambient atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, 1992, **97** (D5): 6037~6055

[11] Guthern A, Geron C, Pierce T, et al. Natural emissions of non-methane volatile organic compounds, CO and oxides of nitrogen from North America, *Atmospheric Environment*, 2000, **34**: 2205~2230

[12] Kang D, Aneja V P, Zika R G, et al. Nonmethane hydrocarbons in the rural southeast United States national park. *Journal of Geophysical Research*, 2001, **106** (D3): 3133~3155

[13] Jobson B T, Wu Z, Niki H, et al. Seasonal trends of isoprene, C2-C5 alkanes and acetylene at a remote boreal site

- in Canada, *Journal of Geophysical Research*, 1994, **99** (D1): 1589~1599
- [14] Blake N J, Blake D R, Sive B C, et al. Biomass burning emissions and vertical distribution of atmospheric methyl halides and other reduced carbon gases in the South Atlantic region. *Journal of Geophysical Research*, 1996, **99** (D1): 1589~1599
- [15] Wang T, Cheung T F, Li Y S, Yu X, and Blake D. Emission characteristics of CO, NO_x, SO₂ and indications of biomass burning observed at a rural site in eastern China. *Journal of Geophysical Research*, 2002, **107** (D12), 4157~4166
- [16] Wang C J L, Blake D R, Rowland F S, Seasonal variations in the atmospheric distribution of a reactive chlorine compound, tetrachloroethene (CCl₂=CCl₂). *Geophysical Research Letters*, **22** (9): 1097~1100
- [17] Sillman S, The relation between ozone, NO_x and Hydrocarbons in urban and polluted rural environments. *Atmospheric Environment*, 1999, **33**: 1821~1845
- [18] Cardelino C A, Chameides W L. An observation-based model for analyzing ozone precursor relationships in the urban atmosphere. *Journal of Air and Waste Management Association*, 1995, **45**: 161~180
- [19] 朱彬, 王韬, 倪东鸿, 临安秋季近地层臭氧的形成及其前体物特征. 南京气象学院学报, 2004, **27** (2): 185~192
- Zhu Bin, Wang Tao, Ni Donghong. The photochemical ozone and its precursors characteristics in the boundary layer of Lin' an, a rural/agriculture site of eastern China during 1999 autumn. *Journal of Nanjing Institute of Meteorology* (in Chinese), 2004, **27** (2): 185~192