

对流层大气中甲烷 (CH₄) 的观测研究

王木林 温玉朴 程红兵 曾宪英*

(国家气象局气象科学研究院,北京)

关键词 甲烷、火焰离子化-气相色谱法、对流层

近二三十年的大气观测研究表明,全球对流层大气中CH₄每年以约1%的速率增长,其平均浓度已由1978年初的1.52ppm(体积比,下同)增至1987年9月的1.684ppm^[1].CH₄是大气中除CO₂外含量最高的温室性微量气体,其温室加热效应仅次于CO₂和CFCs. CH₄还是大气光化学反应的主要成分,其氧化过程是对流层O₃、CO和平流层水分的重要来源. 由于同时消耗了大量的OH自由基,还会引起大气中其他微量成分的增加. 因此,对流层CH₄的持续增长及对全球气候的潜在影响已引起人们的关注^[2].

对流层CH₄的主要来源是生物源排放,其中稻田是重要生物排放源之一. 我国稻田种植面积约占全球稻田的三分之一,所以中国稻田的CH₄排放及我国大陆对流层大气中的CH₄分布特征和变化趋势引起国内外专家的极大兴趣^[3]. 本文采用新型复合取样袋和气相色谱法建立了适于进行CH₄背景观测的实验方法,并对我国不同地理生态环境中大气CH₄的分布特征进行了研究.

一、采样技术和测定方法

利用刮板泵、薄膜泵及二连球三种手段采样发现,用石墨制的刮板泵取样会造成CH₄约10%的损失不能被接受,用薄膜泵和二连球的损失小于0.2%. 故取样是利用二连球(或薄膜泵)直接将空气样注入体积为1升的取样袋中. 该取样袋是由铝泊、涤纶和聚乙烯多层复合膜经热压制成的. 样品在袋中存放一至三周,CH₄浓度变化率一般小于0.1%. 每次平行取两个样品,两个样品分析结果的平均偏差小于10ppb.

CH₄浓度的测量是利用一台带有火焰离子化检测器(FID)的HP 5880 A型气相色谱仪,根据需要对分析流程进行了改装. 色谱柱: 6ft. $\times$ $\frac{1}{8}$ in. 不锈钢柱, 填充Porapak Q向(80—100目)N₂作载气,流量20ml/min,柱温40℃,获得了理想的CH₄谱峰,有效地排除了其他非甲烷烃的影响,分析周期为1min. FID空气为450ml/min, H₂为30ml/min. 标准气以空气为底气,CH₄浓度为2.70ppm,装在8升铝合金钢瓶内.

为提高样品分析的准确度和精密性,大气中水汽的影响至关重要,为此采用冷冻干燥脱水,即进样前,不论是样品还是标准都在完全相同的条件下,流经一根浸没在-70℃液氮-酒精浴中的 $\phi 1.5 \times 1.5$ m的不锈钢蛇形管,这样使不同湿度引起的1—3.5%的水汽影响降低到0.1%以下. 另外,将进样阀及定量管(2ml)置于仪器辅助恒温区内,温度为50℃($\pm 1\%$),从

本文1989年2月1日收到.

* 郭相成、徐晓斌参加部分工作.

而避免了由于环境温度波动对进样量的影响。还对样品流过进样系统的流速、流量及样品在量管中允许停留的最大平衡时间进行了选择,取流速 100ml/min,流量 50ml,平衡时间 10s,获得了最佳测量精度。数据采集是由计算机积分仪对响应信号作峰面积积分,最后选取 BB 型峰进行处理。通过对大量人工合成和实际样品分析证明,方法的检测灵敏度达 5ppb,精密度为 0.26%,基本上达到文献[4]报道的水平。

二、我国不同地理生态环境下对流层大气中 CH₄ 分布特征

1988 年 7—10 月,对我国下述地区对流层大气中 CH₄ 进行了取样观测,将部分结果列入表 1。

表 1 我国不同地理生态环境下 CH₄ 浓度分布特征

站 名	纬 度	经 度	海拔高度 (m)	地理与生态 环境	采样时间 (年,日/月,时)	CH ₄ 平均浓度 (ppb)
长白山天池气象站	4201'(N)	12805'(E)	2623.9	火山岩	1988, 7/7, 19:00 —1988, 9/7, 07:00	1813.1±8.2
五台山气象站	3902'(N)	11332'(E)	2895.8	荒凉山顶	1988, 23/7, 10:15 —1988, 23/7, 11:10	1754.6±1.9
上甸子大气本底 监测站	4031'(N)	11707'(E)	260.0	荒凉山丘	1988, 13/9, 10:00 —1988, 15/9, 8:00	1884.9±49.3
坝上草原	4112'(N)	11632'(E)	659.7	高原草地	1988, 5/8, 9:00 —1988, 5/8, 19:00	1916.9±19.8
固城农气试验站	3851'(N)	11534'(E)	17.2	稻田	1988, 3/9, 14:00 —1988, 5/9, 10:00	2142.5±245.8
北京西郊五塔寺	3948'(N)	11623'(E)	31.5	居民区	1988, 13/6 —1988, 7/10	1923.3±70.4

由表 1 可见,由于各观测点所处的地理生态环境不同,CH₄ 浓度分布特征存在显著差异。按照下垫面的差别,分三种类型加以讨论: 1. 长白山天池和五台山气象站,海拔高度在 2500m 以上,植被稀少,风速大,特别是长白山天池为火山岩,在取样高度上几乎无任何植被,故受局地生物源影响甚小,CH₄ 平均浓度分别为 (1813.1±8.2)ppb 和 (1754.6±1.9)ppb, 浓度明显偏低,波动小。在纬度分布上与文献[4]报道一致,与北半球同纬度 CH₄ 年平均浓度相比偏高约 0.1ppm。基本上能代表该地区的 CH₄ 背景特征。2. 上甸子大气本底监测站(区域)为海拔高度低于 300m 的丘陵地区,植被为灌木和杂草间生,该地区易受农田及家畜排放的影响,CH₄ 平均浓度为 (1884.9±49.3)ppb,比高山点浓度高,波动大,只能代表一定区域内的背景特征。3. 坝上草原,固城农试站和京郊五塔寺取样点,因这些地区分别存在牲畜、稻田和天然气等排放源,CH₄ 浓度分别为 (1916.9±19.8)ppb、(2142.5±245.8)ppb 和 (1923.3±70.4)ppb。CH₄ 浓度与波动都明显大于其他地区。

从日变化和近地面梯度观测发现,稻田大气中 CH₄ 日变化非常明显,夜间高,白天低,相差高达 870ppb,其他地区日变化不明显(图 1)。在夜间静风情况下,稻田近地面大气中 CH₄ 浓度存在明显的梯度变化,浓度基本上随高度呈线性递减,在 0.2—5.0m 范围内,浓差高达 400ppb,白天随着近地面垂直对流增强,梯度变化逐渐消失(图 2)。另外,发现草地近地面 CH₄ 浓度梯度变化与稻田不同,距地面 0.1m 处的 CH₄ 浓度比 1.0m 以上偏低约 30ppb。上述现象表明,稻田(灌水)是很强的 CH₄ 排放源,而草地松散干燥的砂石土壤非但不排放 CH₄,相反从大气中吸收 CH₄,草地大气中较高浓度的 CH₄ 主要来源于牲畜的排放。

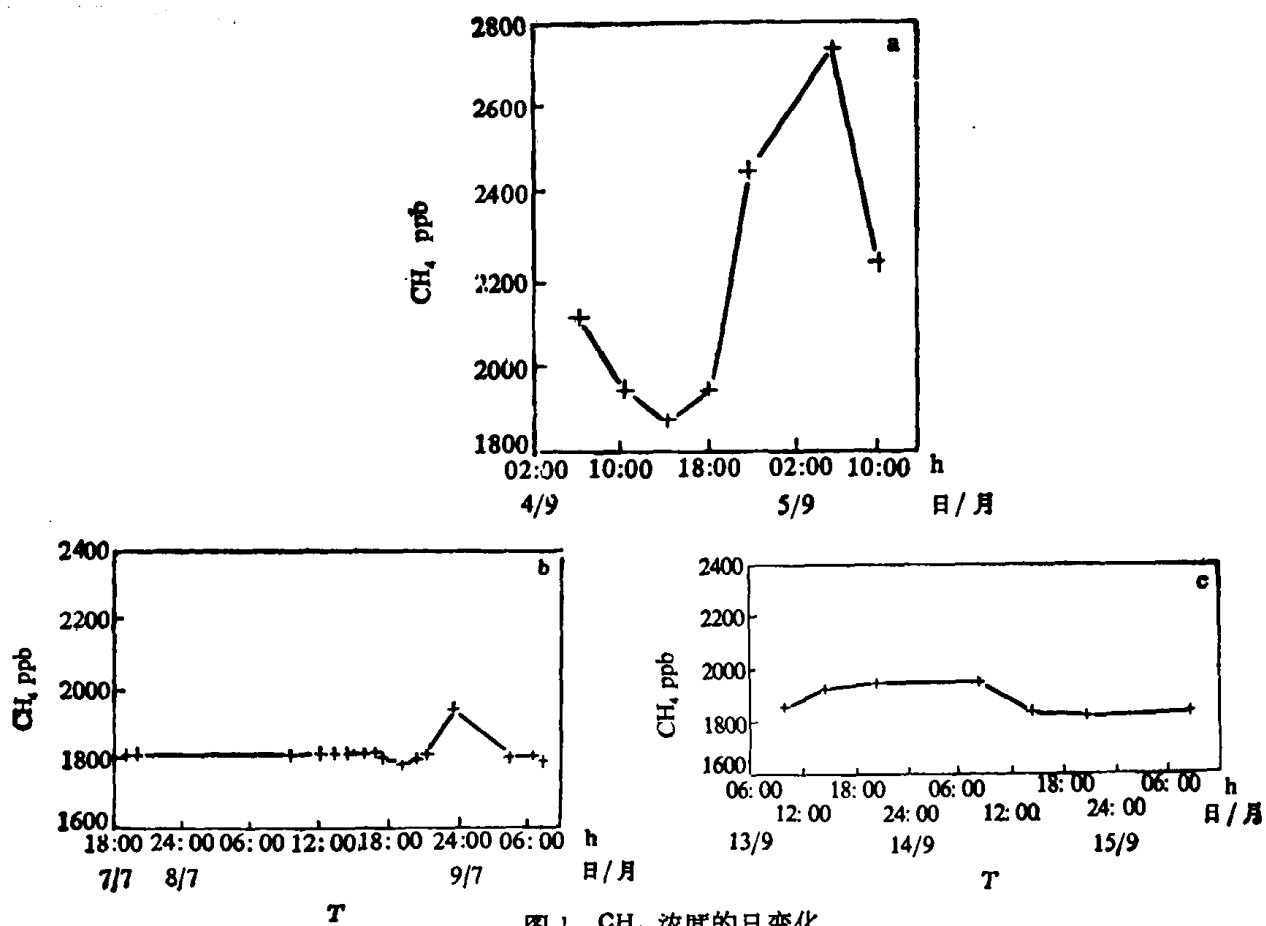


图 1 CH_4 浓度的日变化
a. 固城农试站稻田; b. 长白山天池气象站; c. 上甸子大气本底监测站

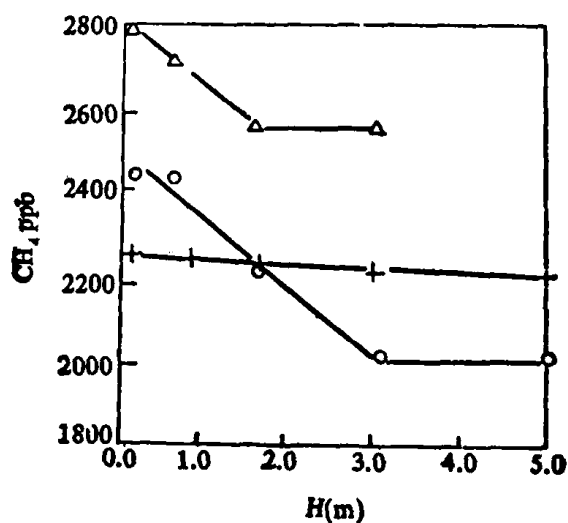


图 2 稻田 CH_4 浓度随时间和高度的变化
 Δ 06:00; + 10:00; $\circ$ 22:00

致谢: 本文曾得到周秀骥、李兴生研究员指导, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Blake, D. R. and Rowland, F. S., *Science*, **239** (1988), 4844:1129—1131.
- [2] 李崇银, 大气科学, **11**(1987), 4:430—440.
- [3] 王明星, Khalil, M. A. K. and Rasmussen, R. A., 科学通报, **32**(1987), 21:1646—1649.
- [4] Steele, L. P. et al., *J. of Atmos. Chem.*, **5** (1987), 125—171.