

珠江三角洲地区天然源碳氢化合物的研究

杨丹菁¹,白郁华²,李金龙²,潘南明¹,俞开衡¹,唐 丽²,彭立新²,苏 行³ (1.广州市环境保护科学研究所,广东 广州 510620; 2.北京大学技术物理系,北京 100871; 3.广州市环境监测站,广东 广州 510030)

摘要: 使用封闭式采样法分析测定了珠江三角洲地区主要优势树种天然碳氢化合物的排放速率,用源调查法推算出该地区天然源碳氢化合物的排放通量,测定树种包括马尾松、湿地松、黎蒴、尾叶桉、南洋楹、大叶相思、荷木.经分析,所测树木排放的碳氢化合物主要有萜烯类和异戊二烯,其中鉴定出的萜烯有 α -蒎烯, β -蒎烯,萾烯,茨烯,松烯,柠檬烯,罗勒烯等.同时,按 9km $\times$ 9km 的网格精度估算了珠江三角洲地区森林面积分布数据,根据测定的排放因子以及其他相关资料,首次对该地区天然源碳氢化合物的排放量进行了估算,计算出全年森林向大气中释放碳氢化合物 19.6 $\times 10^4$ t,占该地区大气中碳氢化合物排放总量的 57%.

关键词: 天然源; 碳氢化合物; 异戊二烯; 萜烯类化合物; 光化学烟雾

中图分类号: X515 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2001)05-0422-05

Study on hydrocarbon compounds from natural source in the Pearl River Delta area. YANG Dan-jing¹, BAI Yu-hua², LI Jin-long², PAN Nan-ming¹, YU Kai-heng¹, TANG Li², PENG Li-xin², SU Xing³ (1.Guangzhou Research Institute of Environmental Protection, Guangzhou 510620,China; 2.Department of Technical Physics, Peking University, Beijing 100871,China; 3.Guangzhou Environmental Monitoring Station, Guangzhou 510030,China). *China Environmental Science*. 2001,21(5): 422~426

Abstract: Using the enclosure sampling technique, the emission rates of natural hydrocarbon compounds (HC) from the major privileged species of trees in the Pearl River Della area were analyzed and measured and using the source investigation method, the flux of HC from the natural sources in the area was infered. These tree species included *Pinus massonia*, *Pinus elliotii*, *Castanopsis fissa*, *Eucalyptus robusta*, *Albizia folcata*, *Acacia* sp. and *Schima superba*. The HC from the measured tree included mainly isoprene and terpenes, in which the terpenes identified were α -Pin, β -Pin, Cam, Car, Ter, Limo and Oci et al. The report evaluated, by the precision of 9km $\times$ 9km grid, the distribution data of forest coverage in the area, and according to the emission factor measured and other related materials, maked an evaluation of the emission amount of natural HC in the area for the first time that the yearly amount emitted by forest into the atmosphere was 196000 tons, which occupied 57% of the total HC in the area.

Key words: natural source; hydrocarbon compound; terpenes; isoprene; photochemical smog

近年来,作为珠江三角洲地区中心城市的广州市,其光化学烟雾污染已引起人们的日益关注,1996年广州市交通发展对大气光化学烟雾污染的影响和对策研究结果表明,广州地区存在着严重的光化学污染,部分地区的臭氧监测浓度已超过国家三级标准 200 μ g/m³,主要存在于东南部以及西北部,其中郊区臭氧污染比市区严重,城市边缘比市中心严重.因此,控制以广州市为中心的珠江三角洲地区光化学烟雾污染的研究是十分必要的.大气中的非甲烷碳氢化合物(NMHC)是形成光化学烟雾的重要前体物之一^[1],近 20 年

来评估天然源植物碳氢化合物的排放受到各国学者的高度关注.国外已经进行了大量的工作,从采样技术、分析方法到利用模式数学计算,从各个植物碳氢化合物排放的测定到区域天然源排放通量的推算,都取得了很大进展^[2-4].在我国,该领域的研究工作从 20 世纪 90 年代初开始起步,目前有关国内各地天然源排放研究的报道还比较少.

本文通过对珠江三角洲地区天然碳氢化合

收稿日期: 2001-02-16

基金项目: UNDP 援助项目(CPR/96/305)

物排放量进行调查和实测,以弄清生物源对该地区大气中 NMHC 总排放量的贡献率,为该地区大气光化学烟雾研究以及臭氧浓度计算提供基础数据。

1 实验与方法

1.1 仪器和试剂

3400 型气相色谱仪(美国 Varian 公司);氢火焰离子化检测器 FID 并配备 C-R₄ 型积分仪(日本 Shimadzu 公司);美国不锈钢采样罐。

萜烯(Terpenes)液体标样由美国国家环境保护局(USEPA)提供;正戊烷标气(0.01%)由美国 Scott Specialty Gases 公司生产。

1.2 采样方法

采用封闭式采样法^[4-6]采样,采样时间为 1998 年 8 月,采样地点在广州市白云山和龙洞林场,采集珠江三角洲地区面积优势的针叶和阔叶树种及土生树种,这些树种有马尾松、湿地松、黎蒴、尾叶桉、南洋楹、大叶相思、荷木。

1.3 分析方法

分析方法参照文献[5]的方法。

1.4 排放速率的计算

研究使用封闭式采样法,7 种树种的碳氢化合物排放速率计算方程为:

$$E=40.9 \times C_i \times M \times V / (W \times T)$$

式中: E 为排放速率 [$\mu \text{ gC}/(\text{g h})$];40.9 为 ppm 转换成 $\mu \text{ g}/\text{m}^3$ 的转换系数; C_i 为第 i 种物种 NMHC 在封闭体系中的浓度增加值 ($\mu \text{ g}$); M 为 NMHC 化合物分子量; V 为采样袋内空气体积 (m^3); W 为采样植物生物量 (kg 湿重); T 为采样累积时间 (h)。

1.5 树木碳氢化合物排放量的估算方法

1.5.1 确定研究范围 以台山市深井(北纬 $22^{\circ}00'$ 、东经 $112^{\circ}30'$)为原点,往东往北各延伸 243km(东至东经 $114^{\circ}49'31''$,北至北纬 $24^{\circ}09'44''$),大范围为 $243\text{km} \times 243\text{km}$,网格步长取 $9\text{km} \times 9\text{km}$ 。调查总面积 57600km^2 ,不包括香港及澳门地区(图 1)。

1.5.2 珠江三角洲地区各城市森林面积、主要种类及数量调查 本次森林植被调查的珠江三

角洲地区城市有广州市、深圳市、珠海市、河源市、惠州市、东莞市、中山市、江门市、佛山市、肇庆市、清远市 11 个地级市,共包括 33 个县级市。

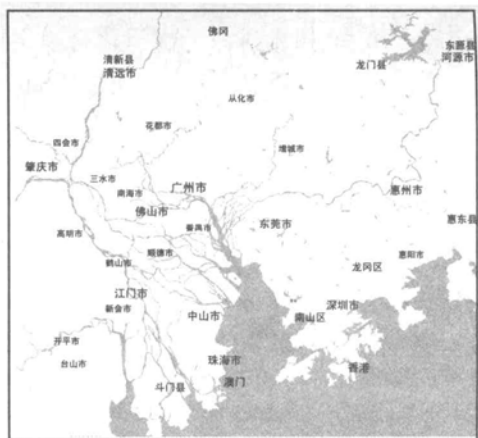


图 1 研究区域范围

Fig.1 Researched areas

1.5.3 研究范围内网格森林面积的划分^[4] 收集 33 个市县地图,各个城市按 $9\text{km} \times 9\text{km}$ 的步长划分网格;将各个城市的森林面积分配到每个网格之中(位于网格范围外的城市部分森林面积需剔除);建立网格森林面积分布数据库。

1.5.4 收集和统计气象资料 收集有关气象资料后,以珠江三角洲地区纬度为区间,按纬度统计平均日照小时数和平均气温,并按春、夏、秋、冬 4 季统计季节平均值,数据用于计算树木碳氢化合物季节排放通量的参考值。

1.5.5 树木碳氢化合物排放速率的回归统计 将本次树种测定的数据,结合北京大学历年在我国其他地区的测定结果,分别按春、夏、秋、冬 4 季统计回归出阔叶林和针叶林不同季节的排放速率与温度(T)和日照强度(L)的经验关系式 $E=f(T,L)$ 。

1.5.6 排放量估算 根据各纬度不同的季节气象参数,计算出相应的季节排放因子 S_n 值;由各 S_n 值及相应的各网格森林面积、气象参数、生物因子等,即可估算出不同季节珠江三角洲地区树木碳氢化合物排放通量的分布结果。

2 结果与讨论

2.1 树木天然源碳氢化合物分析结果

本次对珠江三角洲地区优势树种碳氢化合物排放的测定结果见表 1。

由表 1 可知,树木排放的碳氢化合物主要为异戊二烯(Iso)、 α -蒎烯(α -Pin)、苧烯(Cam)、 β -

蒎烯(β -Pin)、苧烯(Car)、松油烯(Ter)、柠檬烯(Limo)、罗勒烯(Oci).在测定的 7 种树木中,湿地松的碳氢化合物排放量最大,其排放的 NMHC 几乎全部为萜烯类化合物,排放速率达 $24.8\mu\text{gC}/(\text{g}\cdot\text{h})$;其次是南洋楹,排放速率为 $2.13\mu\text{gC}/(\text{g}\cdot\text{h})$;其他树种的测定结果在 $0.26\sim 1.66\mu\text{gC}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 之间。

表 1 研究区域内 7 种树种碳氢化合物排放速率[$\mu\text{gC}/(\text{g}\cdot\text{h})$]
Table 1 Emission rates of HC by seven species of trees in the researched areas [$\mu\text{gC}/(\text{g}\cdot\text{h})$]

HC 化合物	湿地松 <i>Pinus elliotii</i>	马尾松 <i>Pinus massonia</i>	大叶相思 <i>Acacia sp.</i>	南洋楹 <i>Albizia folcata</i>	尾叶桉 <i>Eucalyptus robusta</i>	黎蒎 <i>Castanopsis fissa</i>	荷木 <i>Schima superba</i>
E.R(Iso)	0.20	0.70	0.27	0.07	1.45	0.10	0.15
E.R(Ters)	24.6	0.96	0.84	2.06	0.18	0.16	0.16
α -Pin	7.8	0.53	0.31	0.02	0.00	0.01	0.12
Cam	0.28	0.00	0.20	0.00	0.12	0.02	0.0022
β -Pin	12.4	0.13	0.16	0.06	0.00	0.05	0.035
Car	0.32	0.00	0.15	0.05	0.03	0.07	0.0037
Ter	0.25	0.22	0.00	0.07	0.00	0.00	0.0026
Limo	3.56	0.02	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00
Oci	0.03	0.06	0.02	1.86	0.02	0.00	0.00
合计	24.8	1.66	1.11	2.13	1.63	0.26	0.31

2.2 各城市森林面积、主要种类及数量调查结果

本次森林植被调查途径是通过资料查找以及咨询各城市林业局等部门,获得各城市主要优势树种面积统计数据(1997 年),将数据整理建立珠江三角洲地区各市县森林分布基础数据库。

根据调查,珠江三角洲地区 33 个城市的林业总面积合计 5582044hm^2 ,主要优势树种有马尾松、杉树、湿地松、黎蒎、桉树、南洋楹、相思、木麻黄等,将各地级市优势树种及面积列于表 2。

表 2 珠江三角洲地区(网格内)各市 1997 年森林资源主要数据统计 (hm^2)
Table 2 Data statistics of forest resources of each city in the Pearl River Delta 1997 (hm^2)

城市	马尾松	杉树	湿地松	黎蒎	桉树	南洋楹	相思	木麻黄	阔叶树	针阔混	针叶混	合计	全市林业总面积
广州市	80983	15504	23314	12348	6787	2888	3958	29	57391	32530	4489	240221	308562
深圳市	16657	633	88	37	13313	89	7747	40	15810	4721	344	59479	89657
珠海市	5301	91	4748	-	2043	-	2734	115	5334	8765	433	29564	51014
河源市	490863	110633	58459	414	2400	17	-	-	206415	103989	67855	1041045	1215046
惠州市	273302	26674	57790	8783	17582	3277	926	1076	157259	61650	3857	612176	713969
东莞市	15221	588	472	10	7595	-	3705	7	2197	3401	404	33600	61264
中山市	6183	725	4812	84	2922	474	2741	3	3094	3195	625	24858	33926
江门市	91683	23838	121949	178	19935	37	3530	413	42447	11265	4214	319489	443368
佛山市	28160	8711	13122	10	5241	9	313	-	1563	1836	582	59549	73703
肇庆市	344565	108426	54036	45885	9100	7	180	-	88147	82242	43605	776193	1039646
清远市	308971	179743	74074	43113	1858	-	63	-	210927	81790	19433	919972	1391142
新丰县	51020	17681	820	69	-	-	-	-	38198	18333	12671	138792	160747
合计	1712909	808265	413684	110931	88776	67610	25897	1685	828782	413717	158512	4254938	5582044

注: - 为无此种类

2.3 排放量估算结果及分布情况

2.3.1 排放量 根据以上分析结果和调查结果,参照邓大跃等人方法^[5]计算出珠江三角洲地区天然碳氢化合物的排放量,并建立相应的数据库.由计算结果得出研究区域内树木每年天然碳氢化合物的排放量约 $19.6\times 10^4\text{t}$,各季节排放情况见图 2.由图 2 可以看出,树木碳氢化合物排放有明显的季节变化,其中夏季天然碳氢化合物排放量最大,因为夏季是植物全年生理活动最旺盛的季节,春季和秋季次之,冬季最小.

2.3.2 珠江三角洲地区森林面积和碳氢化合物的排放与中国及与世界比较 Guenther^[7]1990 年估算世界森林碳氢化合物排放量为 $467\times 10^6\text{t/a}$,

北京大学 1997 年^[5]对我国森林碳氢化合物的排放量也进行了估算,排放量为 $8.15\times 10^6\text{t/a}$,现将 Guenther 及北京大学的估算结果以及这次得到珠江三角洲地区的有关数据列于表 3 进行比较.

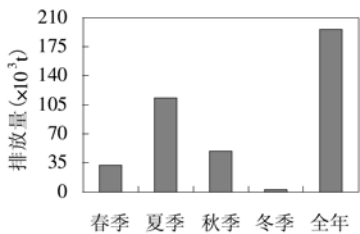


图 2 珠江三角洲地区各季度天然碳氢化合物排放量
Fig.2 HC emitted by the natural source in the Pearl River Delta

表 3 珠江三角洲地区的森林面积和碳氢化合物排放与中国(1997)和世界(1990)的比较

Table 3 Comparison of coverage of forests and emission amount of HC in the Pearl River Delta in China(1997) and in the world(1990)

项 目	珠江三角洲地区	中国	世界	珠江三角洲/中国	珠江三角洲/世界
森林面积($\times 10^4\text{hm}^2$)	243.8*	11030	432050	2.2%	0.056%
HC 年排放量($\times 10^6\text{t/a}$)	0.196	8.15	467	2.4%	0.042%

注: *为位于珠江三角洲研究范围内的森林面积

由表 3 可见,珠江三角洲地区森林面积占中国的 2.2%,占世界的 0.056%,而珠江三角洲地区森林排放天然源碳氢化合物 $19.6\times 10^4\text{t/a}$,占中国树木碳氢化合物年排放量的 2.4%,占世界排放量的 0.042%.比较 3 个百分比可见,本次珠江三角洲森林排放量的估算与 Guenther 估算世界和北京大学估算中国的情况基本符合.

2.3.3 研究区域的天然源分布情况 将估算出的每个网格的碳氢化合物排放值依数量级大小分为 8 类:0~100,100~200,200~300,300~400,400~500,500~600,600~700,700~800 $\text{kgC}/(\text{grid}\cdot\text{a})$,绘出珠江三角洲地区天然源分布图(图 3),以便于在地理位置上做出比较.分布图中含有 729 个网格,图 3 中包含了 3645 个已存放于特定数据库的源数据和排放估计数据.

由图 3 可以看出,研究区域天然源排放量密度最大的区域是在广州市东北部的龙门县、西北部的清远市、北部的从化市及佛冈县、东部的河

源市,而南部的排放量相对较小.

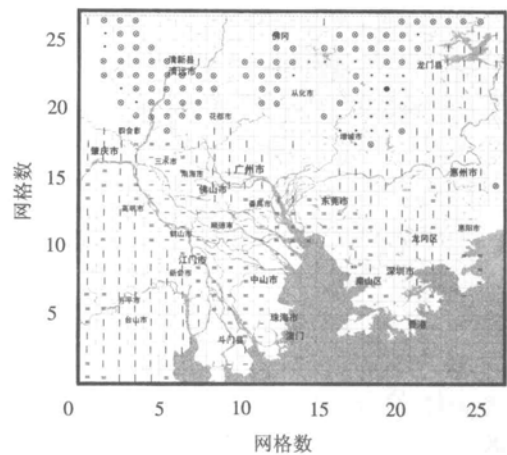


图 3 珠江三角洲地区天然源分布
Fig.3 Distribution picture of natural source in the Pearl River Delta
HC 排放量 $[\text{kgC}/(\text{grid}\cdot\text{a})]$

■ 700~800 ■ 600~700 ■ 500~600 ■ 400~500 ■ 300~400
■ 200~300 ■ 100~200 ■ 0~100 □ 0

2.3.4 天然源碳氢化合物的贡献率 广州市环境科学所在 1998~1999 年对珠江三角洲地区各类大气污染物进行了较全面的调查,污染源调查分工业源、生活面源、机动车排放源和树木排放源 4 类,弄清生物源对研究区域大气中 NMHC 排放的贡献率,可为局地大气光化学烟雾研究以及臭氧浓度计算提供基础数据.根据 UNDP 项目污染源的排放清单结果,得到珠江三角洲地区大气中各类碳氢化合物源的贡献率,见表 4.

表 4 珠江三角洲地区各类碳氢化合物源的贡献率
Table 4 The contributing ratio of HC by each source in the Pearl River Delta

区域	源类别	碳氢化合物贡献率(%)
研究区域 (240km×240km)	树木排放	57
	机动车排放	35
	工业源	7
	油库	1
合计		100
广州市中心区* (14km×10km)	树木排放	2.3
	机动车排放	63.9
	工业源	22.7
	生活面源	11.1
合计		100.0

注: *以广州西南角芳村区为原点,向东延伸 14km,向北延伸 10km,即广州市城区范围

在研究区域(243km×243km)内统计的各类碳氢化合物排放源中,树木排放碳氢化合物贡献率为 57%,其排放量相当可观,其次是机动车贡献率为 35%,工业源和生活面源仅各占 7%和 1%;而在广州市中心区范围(14km×10km)内,碳氢化合物排放以机动车排放为主,占总量的 63.9%,而树木排放仅占 2.3%,工业源占 22.7%,生活面源占 11.1%.

2.4 天然源排放对模拟区域臭氧浓度的影响

北京大学环境科学中心根据二维格子空气质量模式和 CBM-IV 机理,模拟计算了天然源排放碳氢化合物对模拟区域臭氧浓度的影响.模拟结果^[8]:在目前大气中氮氧化物的条件下,如果天然源碳氢化合物排放变为零,臭氧平均浓度将减少 51.0%,天然源在模拟区的北部和东北部对臭氧浓度的影响起主要作用,这一点与整个区域天

然源排放量的分布情况相一致;如果人为源碳氢化合物排放变为零,臭氧平均浓度将减少 34.4%,人为源在模拟区的南部与西南部对臭氧浓度影响较大.由此可见,在研究区域天然源碳氢化合物对臭氧浓度的影响比人为源大.

3 结论

3.1 根据调查、实测和计算结果,初步得出珠江三角洲地区树木每年天然碳氢化合物的排放量约 $19.6\times10^4\text{t/a}$,对整个研究区域大气中碳氢化合物的贡献率为 57%,可见珠江三角洲地区天然源释放碳氢化合物的量相当可观.

3.2 由计算结果可知,季节对树木碳氢化合物的排放量有明显影响,其中夏季天然碳氢化合物排放量最大,春季和秋季次之,冬季最小.

3.3 由空气质量模式模拟得出目前大气条件下天然源对臭氧浓度的影响比人为源大.

3.4 鉴于天然源排放碳氢化合物的特殊性,目前国内外仍很少考虑其区域控制对策,控制对策主要是从其他方面的污染源入手.

参考文献:

[1] 唐孝炎. 大气环境化学 [M]. 北京:高等教育出版社,1990.
[2] Radian Corporation, Research Triangle Park. Biogenic sources preferred methods North Carolina. 1996.5.
[3] Rasmussen RA. What do trees contribute to air pollution [J]. J. Air Pollut. Control Ass., 1972, 22: 537-543.
[4] 邓大跃. 大气中非甲烷碳氢化合物天然源的研究 [D]. 北京:北京大学技术物理系, 1997.
[5] 白郁华, 李金龙, 赵美萍, 等. 杨树排放碳氢化合物的相关因素 [J]. 环境化学, 1995, 14(2): 118.
[6] 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 [J]. 环境化学, 1996, 15(1): 69.
[7] Guenther. Estimates of regional natural volatile organic compo-und fluxes from enclosure and ambient measurements [J]. J. Geophys. Res., 1996, 101: 1345-1359.
[8] 彭立新. 典型城市光化学污染研究 [D]. 北京:北京大学环境科学中心, 1997.

作者简介: 杨丹菁(1967-),女,广东湛江人,硕士,广州市环境保护科学研究所工程师,主要从事环境生物学研究以及环境影响评价工作.发表论文 7 篇.