

森林排放非甲烷碳氢化合物的初步研究

白建辉 王明星

(中国科学院大气物理研究所, 北京 100029)

John Graham Ronald G. Prinn

(美国麻省理工学院)

黄忠良

(中国科学院华南植物研究所, 广州 526070)

摘 要 1995年6月至1996年4月, 在广东肇庆鼎湖山自然保护区每两周采样一次, 利用0.8 L不锈钢采样钢瓶采样和气相色谱法分析, 研究森林排放的非甲烷碳氢化合物的浓度。结果表明, 森林排放的异戊二烯有明显的季节变化, 其浓度与温度有明显的正相关关系。

关键词 森林 非甲烷碳氢化合物 异戊二烯 气温

1 引言

大气中的非甲烷碳氢化合物浓度虽然很低, 但由于其高度的化学活性, 在大气化学的研究中占有越来越重要的地位。国际上已对大气、海洋中的非甲烷碳氢化合物进行了大量的研究^[1], 国内也做了一些工作^[2]。因非甲烷碳氢化合物可与大气中的 OH、HO₂ 等自由基发生复杂的化学反应, 所以它们对于对流层臭氧的形成、光化学烟雾的主要成分 PAN 的形成具有重要的作用。在它们与 OH 等自由基的反应链中, CO 和 CO₂ 是最重要的反应产物, 所以非甲烷碳氢化合物在大气中的氧化也是全球大气中 CO 的一个重要源, 在全球和区域性尺度上, 自然排放的非甲烷碳氢化合物要高于人为的排放^[3], 其自然源主要是地表生态系统, 其中森林是重要的一个源。气温和光强是控制其排放量的关键因子^[2,4]。为研究非甲烷碳氢化合物, 中国科学院大气物理研究所与美国麻省理工学院 (MIT) 合作, 共同研究我国亚热带地区森林排放的非甲烷碳氢化合物。

2 实验简介

实验地点选在广东肇庆鼎湖山自然保护区 (23°10'N, 112°32'E), 地处南亚热带, 地形属山地和丘陵, 代表性植被类型是亚热带季风常绿阔叶林。使用0.8 L内表面电镀抛光的不锈钢瓶, 每两周分上下午各采样一次, 每次采两瓶。采样前, 先将钢瓶在麻省

理工学院大气化学实验室进行清洗。其过程是用无油真空泵将钢瓶抽至真空, 通入由 aadco 737 型纯净空气产生器产生的纯净空气, 并压至一定压力约 2.5×10^5 Pa, 然后将钢瓶中气体放出, 并留有一定压力。重复此过程 3~5 次, 再抽真空至 9.3×10^2 Pa。最后用液氮作为冷却剂的冷却泵抽真空, 至 40 Pa, 密封好备用。清洗好的钢瓶由美国空运到广东肇庆鼎湖山自然保护区, 在适当的条件下进行采样。首先让空气通过采样漏斗、过滤器冲洗整个采样管路一段时间, 然后开始采样。空气进入钢瓶后用泵将压力压至约 2.8×10^5 Pa, 密封好钢瓶。采样点设在远离人为影响的山上, 在采样的同时, 测量各气象参数, 包括空气温度、相对湿度、风向、风速等。采样完毕后, 尽快将钢瓶空运回美国麻省理工学院, 在其大气化学实验室进行非甲烷碳氢化合物浓度的分析。

3 空气样品的分析

采用 HP-5890A 型气相色谱仪, 在美国麻省理工学院大气化学实验室对所采空气样品进行分析, 此系统配有氢火焰离子化检测器。整个分析系统包括进样系统、冷凝富集系统、检测分析系统, 并采用预分离柱和反吹技术, 最后空气样品经过色谱柱分离后进入氢火焰离子化检测器检测。进样分为两步冷凝采集过程。首先, 一定体积的气体样品被冷凝在放入液氮的定量管中。然后加热定量管, 通过两个六通阀 (VICI) 的配合使样气经过预分离柱后进入另一装有液氮的冷凝富集管路。为了得到要分析的非甲烷碳氢化合物, 样品由定量管进入冷凝富集管路的时间必须控制准确。最后载气将样气由冷凝富集管路带入选柱进行分离, 经氢火焰离子化检测器检测, 检测结果 (包括色谱峰面积、保留时间等) 由 HP-3390A 型积分仪打印出来。

分析的非甲烷碳氢化合物的范围是碳 2 到碳 11, 约 40 余种化合物。采用的色谱柱为两种类型: PLOT (内径 0.32 mm, 长 14 m), 用于分离轻碳氢化合物 (碳 2 至碳 5), CP-Sil5CB (内径 0.32 mm, 长 50 m), 用于分离重碳氢化合物 (碳 6 至碳 11)。预分离柱为 PLOT (内径 0.32 mm, 长 2 m), 涂有 KCl 和 Al_2O_3 固定相。

此系统采用氢气作为载气、燃气和反吹气, 载气的流速为 2 mL/min, 氢气作为燃气的流速为 30 mL/min, 氢气作为反吹气的流速为 2 mL/min, 氮气为辅助气, 其流速为 20 mL/min, 助燃气空气由 aadco 737 型纯净空气产生器提供, 其流速为 360 mL/min。进样气路装有碱石棉、吸水剂等过滤器, 以除去空气样品中的二氧化碳和水分。

气相色谱仪采用三段程序升温来分析非甲烷碳氢化合物: 初温 35°C, 保持 3 min, 然后以 12°C/min 的升温速率升温到 65°C, 保持 1 min, 再以 10°C/min 的升温速率升温到 150°C, 保持 3 min, 最后以 10°C/min 的升温速率升温到 200°C, 并保持 7 min。分析时间为 30 min。包括进样、预分离、冷凝富集等过程, 整个分析时间共计 1 h。实验所用标准样品由美国麻省理工学院大气化学实验室自制, 其中部分标准样品由渗透管法制备: 即将每一种化合物分别放于一段具有一定渗透性的管子中, 封闭管子的两个端口。将所有的渗透管置于恒温的烘箱中, 并通氮气以一定的流速流过, 带走由渗透管渗透出的碳氢化合物。利用高精度的天平, 定期对每一种渗透管标样进行称量, 以确定其排放率。

4 数据处理和分析

对 1995 年 6 月至 1996 年 4 月在广东肇庆鼎湖山地区采集的空气样品进行分析, 获得了碳 2 至碳 11 (从乙烷、乙烯、乙炔到 α -蒎烯、 γ -蒎烯、十一烷等) 的 40 余种非甲烷碳氢化合物浓度资料。这里先给出鼎湖山地区森林排放的异戊二烯的一些变化特征。图 1 给出森林排放的异戊二烯浓度的变化曲线, 图 2~图 4 分别给出采样点附近气温、相对湿度、风速等的变化曲线。

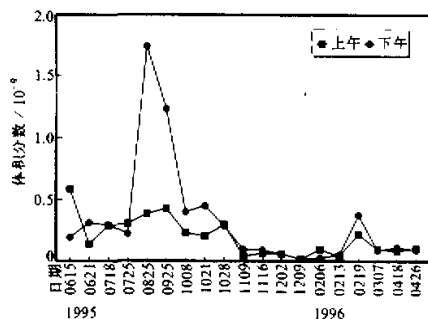


图 1 森林排放异戊二烯浓度的变化曲线

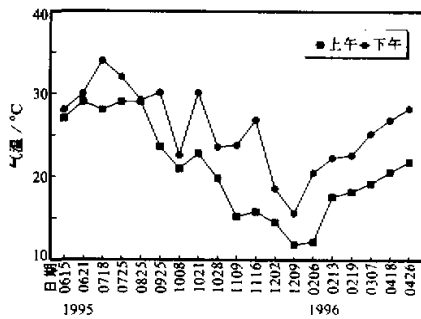


图 2 采样点附近气温的变化曲线

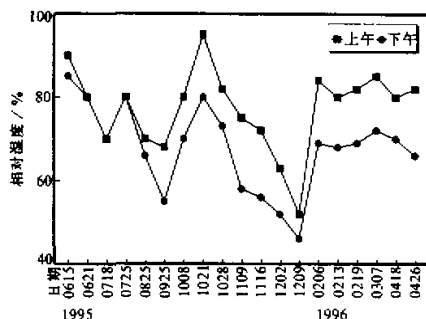


图 3 采样点附近空气相对湿度的变化曲线

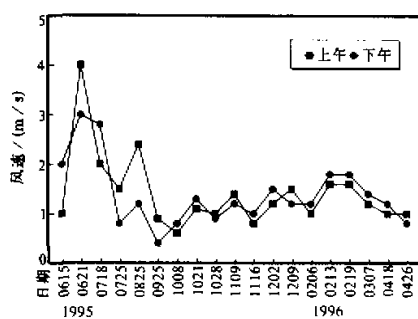


图 4 采样点附近风速的变化曲线

从图 1~图 4 可以看出, 在鼎湖山森林地区, 大气中异戊二烯的浓度有明显的季节性变化规律, 夏季浓度最高, 春秋次之, 冬季最低; 其次, 绝大多数条件下, 异戊二烯的浓度下午值 (2:00~3:00) 高于上午 (8:00~9:00) 值。对整个观测期间上午、下午及全天的异戊二烯浓度的对数与气温进行统计分析后, 发现两者之间存在者较好的正相关关系, 其相关系数分别为 $R=0.766$, 0.648 和 0.661 , 由此得到的回归方程分别为

$$\begin{aligned} \log C &= 0.0543T - 11 && (\text{上午}), \\ \log C &= 0.0699T - 11.580 && (\text{下午}), \end{aligned}$$

$$\log C = 0.0527T - 11.051 \quad (\text{全天}) .$$

式中 C 为异戊二烯的体积分数为 10^{-9} , T 为气温 ($^{\circ}\text{C}$)。多数学者的研究也表明, 异戊二烯的浓度和排放速率与气温之间存在着很好的相关关系^[2~4]。

为进一步了解影响植物排放到大气中的异戊二烯的因子, 对异戊二烯的浓度和空气的相对湿度、风速等气象参数进行了统计分析, 发现异戊二烯的浓度和空气的相对湿度、风速之间的相关系数分别为: 0.239, 0.034 (上午); 0.616, 0.223 (下午); -0.025, -0.189 (全天)。对比之后可以发现, 气温是影响异戊二烯浓度的主要因子, 空气的相对湿度、风速是影响异戊二烯浓度的次要因子。而且异戊二烯的浓度与空气的相对湿度、风速之间的关系也比较复杂。实际上, 植物生长过程中异戊二烯排放要受到植物生长状况的制约, 而植物的生长状况除了与气温、空气的相对湿度有关外, 还与植物的呼吸作用、太阳的光合有效辐射密切相关。

仔细对比上午和下午异戊二烯的浓度, 发现 6 月 15 日、12 月 9 日、1996 年 2 月 6 日、3 月 7 日, 虽然这几日下午的气温要高于上午的气温, 但异戊二烯的浓度下午值却明显低于上午值, 其主要原因是这几日下午的风速大于上午的风速所致。大风将森林排放的异戊二烯吹走, 使林区浓度下降。

总的来说, 植物排放到大气中的异戊二烯和非甲烷碳氢化合物的浓度与其自身的状况 (树种、年龄、光合作用、呼吸作用等) 有关, 还与外界条件 (太阳辐射、气温、相对湿度、风、土壤状况等) 有关, 同时还与它们同大气中的气体 NO_x 、 CO 、 O_3 、 OH 、 HO_2 等自由基发生复杂的化学反应有关。

5 主要结论

- (1) 鼎湖山森林排放到大气中的异戊二烯有明显的季节性变化规律: 夏季浓度最高, 冬季浓度最低。
- (2) 异戊二烯的浓度, 下午值高于上午值, 主要原因是由于气温的变化。
- (3) 异戊二烯浓度的对数与气温之间存在着较好的正相关。
- (4) 森林排放到大气中的异戊二烯的浓度受到多种因素的制约。

参 考 文 献

- 1 Donahue, Neil M. and Ronald G. Prinn, 1993, In situ nonmethane hydrocarbon measurements on SAGA3, *J. Geophys. Res.*, **98**, No. 9, 16915~16932.
- 2 白郁华等, 1995, 杨树排放碳氢化合物的相关因素, *环境化学*, **14**(2), 118~123.
- 3 Jobson, B. T., Z. Wu and H. Niki, 1994, Seasonal trends of isoprene, C2-C5 Alkanes and Acetylene at a Remote Boreal Site in Canada, *99*(1), 1589~1599.
- 4 YoKo Yokouchi and Yoskinari Ambe, 1988, Diurnal variation of atmospheric isoprene and monoterpene hydrocarbons in an agricultural area in summertime, *J. Geophys. Res.*, **93**, No. D4, 3751~3759.

Primary Study on the Concentrations of Nonmethane Hydrocarbon Emitted from the Forest

Bai Jianhui, Wang Mingxing

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

John Graham, Ronald G. Prinn

(Massachusetts Institute of Technology, USA)

Huang Zhongliang

(South China Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 526070)

Abstract We used 0.8 L stainless steel flasks for air sampling twice weekly from June 1995 to April 1996 and GC-FID to analyze the concentrations of NMHC in the Dinghushan Mountain biosphere protection zone, Zhaoqing City, Guangdong Province. The results show that the concentration of isoprene emission from the forest has an evident seasonal variation and a positive correlation with air temperature.

Key words forest nonmethane hydrocarbon isoprene air temperature