

中国大陆对流层大气中甲烷(CH₄)浓度的 背景特征研究*

王木林 温玉璞 程红兵**

(中国气象科学研究院, 北京 100081)

随着近 10 年来全球某些地区气候变暖趋势的日益明显, 对大气层温室效应及其有关主要温室性气体 CO₂, CH₄, N₂O, O₃, CFCs 的研究受到前所未有的重视。这些大气微量成分在对流层的增长趋势已被确认, 对其分布特征, 变化趋势、源和汇的研究都获得重要进展^[1-5]。就 CH₄ 而言, 通过对南极和格陵兰积冰冰芯中残留空气 CH₄ 浓度的测定, 发现从 1771 年到 1955 年大气 CH₄ 浓度从 0.78±0.09 ppmv 上升到 1.30±0.07 ppmv^[6]。仅 80 年代就增加了约 15%, 年增长率为 10—16 ppbv^[7]。近年来的全球烧瓶取样观测还发现, 南北半球本底值北半球明显偏高, 北半球 CH₄ 浓度随纬度增加而增大, 而南半球则相反。季节变化一般夏季较低^[8]。估算每年全球排放到大气中的 CH₄ 总量为 440—640 Tg (1 Tg=10¹²g), 其中约 70%—80% 与人类活动有关^[7]。

我们从 1987 年起开始对流层 CH₄ 观测, 先期取得了不同地理生态环境下 CH₄ 浓度的分布特征及水稻田上空大气 CH₄ 浓度的日变化规律^[9]。之后对我国西、南部高海拔地区 CH₄ 分布特征进一步进行观测研究, 通过在五台山和庐山的连续观测, 获得了两地的季节变化趋势。另外还在新疆古尔班通古特沙漠上空, 利用飞机从地面到 4000m 高度进行取样观测, 取得了 CH₄ 浓度的垂直梯度分布特征。

1 实验部分

1.1 取样

本方法使用容积为 1 升, 由涤纶和铝泊多层复合膜经热压制成的取样袋, 气阻用 6 mm 硅胶垫密封, 样品在该袋内存放三周, CH₄ 浓度未见变化 (<0.1%)。空气样通过隔膜泵或二连球和一根四氟管 (φ_内=2 mm) 灌入气袋中。该采样系统经测试尚未见样品损失和污染。为确保样品代表性, 对取样程序严格规定: 取样前应先实验室将气袋抽空, 再用现场大气对气袋冲洗 3—5 次; 取样点要远离局地 CH₄ 排放源, 如天然水面, 牲畜棚(栏), 沼气池等, 并位于排放源上风向; 取样时风速应大于 4 m/s; 取样时间应选在一天大气对流最强、大气混合最好的 13—15 时进行; 取样系统的进气口须高于地面 1.5m 或架设在 5—10m 高的杆上; 取样者在下风向操作, 每次连续平行取一对样品。正确操作两个平行样 CH₄ 浓度偏差小于 10 ppbv。

1.2 样品 CH₄ 浓度测定

空气样品的 CH₄ 浓度利用火焰离子化-气相色谱法(FID-GC)测定, 其装置流程如图 1 所示。仪器为 HP 5880A 型 GC 及其 FID(D), 色谱柱(C)为 6feet × $\frac{1}{8}$ in porapak Q (60/80 目) 不锈钢柱; 柱温 CT=40°C, 高氮(N₂)作载气, 流量 20 ml/min, 六通进样阀(v)温度 50°C, 定量管(L) 体积 2 ml, 监测器温度 DT=200°C; 空气(Air)和氢气(H₂)流量分别为 450 ml/min 和 30 ml/min, 实验结果表明, 上述分析系统和操作条件获得了理想的 CH₄ 色谱峰并排除了其他大气成分的干扰(见图 2)。

* 1991 年 9 月 6 日收到原稿, 1991 年 11 月 30 日收到修改稿。

** 俞香仁、高子毅、邸跃文等同志参加现场取样。

据报导^[10], 直接从大气收集的空气样品水蒸气含量范围为 $(1.33-48.0) \times 10^2 \text{Pa}$ 。最大浓度约为 4%。利用 -20°C 干冰-酒精浴冷冻干燥, 水蒸气分压小于 $1.06 \times 10^2 \text{Pa}$, 浓度小于 $\pm 0.1\%$ 。我们也发现空气样 CH_4 浓度脱水比不脱水大 1%—3.5%, 利用液 N_2 -酒精浴 (R) 在 -30 — -70°C 脱水, 测量结果无明显差异。另外, 通过对 V 和 L 的恒温控制以及对进样量、进样速度和样品停留平衡时间的选择, 提高了分析精度达 0.26%。标准气由国家标准物质研究中心用重量法配制, 底气为合成 Air, 浓度为 1.53 和 2.70 ppmv $\pm 1\%$, 8 升铝合金钢瓶。

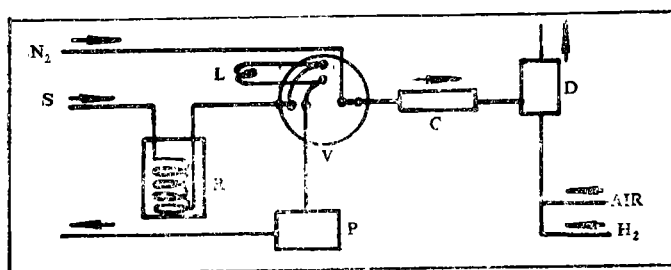


图 1 FID-GC 分析流程示意图

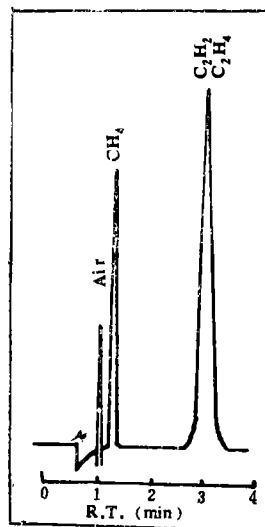


图 2 CH_4 色谱图

2 结果与讨论

2.1 清洁地区对流层 CH_4 浓度分布特征

对 CH_4 而言, 所谓“清洁”地区是指远离 CH_4 排放源, 植被稀少, 海拔较高的地区。因 CH_4 在大气层寿命长达 10 年左右, 清洁地区的 CH_4 浓度不同程度地代表区域或全球尺度大气的背景特征。比如 1988 年 7 月我们在长白山天池 ($42^\circ 01' \text{N}$, $128^\circ 05' \text{E}$, 2623.9 m) 和五台山 ($39^\circ 02' \text{N}$, $113^\circ 32' \text{E}$, 2895.8 m) 气象站观测得到的 CH_4 平均浓度分别为 $1813.1 \pm 8.2 \text{ ppbv}$ 和 $1754.6 \pm 1.9 \text{ ppbv}$, 明显低于同期坝上草原 ($41^\circ 12' \text{N}$, $116^\circ 32' \text{E}$, 659.7 m) $1916.9 \pm 19.8 \text{ ppbv}$ 和北京密云上甸子本底站 ($40^\circ 31' \text{N}$, $117^\circ 07' \text{E}$, 260.0 m) $1884.9 \pm 49.3 \text{ ppbv}$ 的 CH_4 浓度, 接近但略高于全球 7 月 1677 ppbv 的 CH_4 平均浓度^[11]。一定程度上反映了不同下垫面 CH_4 浓度的区域背景特征。1989 年, 为在我国建立全球大气本底监测大陆型基准站, 先后在青海五道梁、河卡山、天峻及四川红原、阿西等地, 海拔高度在 3000 m 以上的地区取样, 对地面大气 CH_4 浓度进行观测。同期在安徽黄山天都峰和光明顶进行了取样观测, 结果列入表 1。表 1 还给出了同期在四川成都郊区水稻田种植区大气中的 CH_4 平均浓度加以对照。

由表 1 可见, 青海五道梁、河卡山、黄山天都峰、光明顶和四川阿西等地地面 CH_4 浓度比较接近, 并且随海拔高度增加略有下降。天峻和红原两地 CH_4 浓度略高, 可能是与地处草地, 受草地和家畜排放 CH_4 影响有关, 与 1988 年在坝上草原观测的结果有相似之处。青海五道梁是迄今我们在中国大陆观测到的 CH_4 最低值。1990 年 8 月 5 日美国 NOAA/GMCC 主任 James Peterson 博士在青海瓦里关山 ($36^\circ 16' \text{N}$, $100^\circ 53' \text{E}$, 3816.0 m) 取两对样品测得 CH_4 浓度范围为 1748.24—1761.73 ppbv, 均值为 $1754.10 \pm 5.14 \text{ ppbv}$, 比表 1 中五道梁 CH_4 浓度高 10.40 ppbv。若扣除全球对流层 CH_4 年平均增长值 10—16 ppbv, 则两地 CH_4 浓度十分接近。上述结果比夏威夷 Mauna Loa 基准站 (20°N , 156°W , 约

表 1 青海五道梁等地清洁区地面 CH₄ 浓度

取样点	经纬度		海拔高度 m	取样时间 日—月—年	CH ₄ 平均浓度 ppbv
	N	E			
青海 五道梁	35°17′	93°36′	4 646.1	7—7—89	1 743.7±1.5
青海 河卡山	35°57′	99°26′	3 900.0	7—7—89	1 776.1±3.2
青海 天 峻	37°24′	98°56′	3 417.8	7—7—89	1 783.8±0.3
黄山 天都峰	30°	118°	1 810.0	13—7—89	1 770.9±2.1
黄山 光明顶	30°08′	118°09′	1 833.2	14—7—89	1 779.2±2.6
四川 阿 西	33°78′	102°97′	3 530.0	17—5—89	1 792.9±2.3
四川 红 原	32°48′	102°33′	3 464.2	17—5—89	1 840.3±5.6
四川 成 都	33°40′	104°01′	507.6	25—10—89	2 257.7±354.4

3400 m)同期 CH₄浓度高 30—50 ppbv。分析其原因除五道梁纬度较高外,还可能与大陆背景特征有关,有待更长期观测证实。1989 年 10 月四川成都水稻田地面 CH₄浓度为 2257.0±354.4 ppbv,与 1988 年

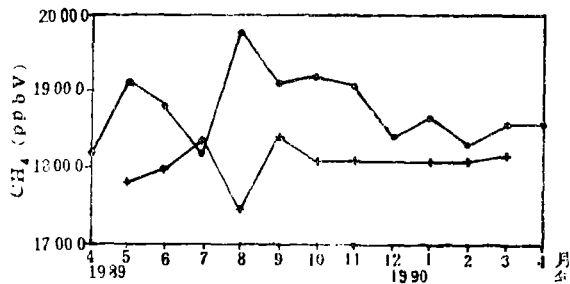


图 3 庐山(---)、五台山(-·-)地面 CH₄ 浓度的月变化

9 月河北固城(38°51′N, 115°34′E) 水稻田大气 CH₄浓度 2142.5±245.8 ppbv^[9]非常接近。可见水稻种植区的 CH₄背景特征一是浓度高,二是变化大。这与水稻田在灌水期能大量排放 CH₄,且昼夜排放率相差悬殊有关。

2.2 庐山、五台山地面大气 CH₄ 浓度的季节变化

为研究对流层 CH₄浓度的季节变化,1989 年 4 月—1990 年 4 月在五台山气象站和庐山云雾站(29°35′N, 115°59′E, 1165 m)

分别通过月和周取样,对两地地面 CH₄浓度进行了一年连续观测。期间五台山 CH₄浓度范围为 1747.5—1884.8 ppbv,年均值为 1805.8±28.8 ppbv,庐山 CH₄浓度从 1772.9—2028.2 ppbv,年均值为 1873.8±63.2 ppbv,并得到两地如图 3 所示的季节变化情况。

可见,五台山 CH₄浓度和变化幅度都明显比庐山小,两地季节变化有相似之处,即都呈现双峰值,但出现的时间五台山比庐山迟一个月。五台山 7,9 月出现极大,8 月呈极小,10 月至下年 5 月变化平稳。庐山 5,8 月呈极大,7 月呈极小,9—11 月持续偏高,12 月—4 月相对较稳定,极值强度和持续时间都超过五台山。据研究^[8],对流层特别是其下部大气 CH₄浓度及其变化主要取决于源、汇和 CH₄在大气中的积累情况,公认从春未到秋初是一年中 CH₄生物排放源(如天然水面和稻田)排放最强的季节,在这段时间大气中 CH₄累积最快。据目前所知 CH₄的汇主要有两个,一是干燥的土壤,它能从大气中吸收 CH₄。二是大气中的 OH 自由基,CH₄能被 OH 氧化(即 CH₄+OH→H₂O+CH₃),并认为该氧化过程在大气中 OH 基浓度较高的夏季进行得最为强烈,认为这是夏季出现低值的重要原因^[10]。从庐山和五台山的气候特

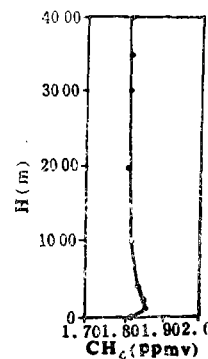


图 4 新疆古尔班通古特沙漠(44°N, 87°E)对流层 CH₄的垂直梯度分布

点和地理环境分析,也不难发现出现上述季节变化和差异的原因。庐山地处长江中下游,是我国水稻主要种植区之一,面临长江和鄱阳湖,有宽阔水面,江西全省年平均气温较高(16—20°C),周围存在有很强的 CH_4 排放源。又因该地年降水量高达 1200—2000 mm,空气相对湿度大,夏季有较强的 CH_4 汇存在,庐山呈现 CH_4 浓度偏高且涨落大的特点是显而易见的。五台山则不同,地处黄土高原东部,气候干燥,植被稀少,山西全省年平均气温为 3—14°C,年降水量只有 350—700 mm, CH_4 源和汇都较庐山弱,该地地面 CH_4 浓度具有浓度低、涨落小的特点。另外从两地观测时风的资料分析,庐山平均风速 5.6 m/s,五台山为 8.6 m/s,风速愈大,愈不利于 CH_4 在近地面的累积。五台山的纬度比庐山高 10°, 季节较庐山晚,故 CH_4 极值迟后。长期变化趋势分析有待进一步积累资料。

2.3 对流层 CH_4 浓度的垂直梯度分布

1988 年 11 月 10—16 日,在新疆古尔班通古特沙漠(44°N, 87°E)上空利用飞机(“双水獭”型)取样,观测了从地面至 4000 m 大气 CH_4 的浓度,10 日 11—12 时,14—15 时及 16 日 15—16 时共进行三次飞行取样,地面到 500 m 每 100 m 取一次样,每次一对样品;500 m 以上每 500 m 取一对样品,三次结果比较接近,取平均作图 4。

由图 4 可见,该地地面 CH_4 浓度为 1817.8 ppbv,100→300 m CH_4 浓度上升,略高于地面为 1900 ppbv 左右,300→1000 m 又下降到 1820 ppbv,1000—4000 m, CH_4 浓度虽略有下降但不很明显。表明对流层下部大气中 CH_4 浓度比较均匀。另据文献报导^[12],利用火箭、气球及卫星大气探测器对平流层和 中层大气进行探测发现,对流层顶到 40 km CH_4 浓度几乎是线性递减(-55 ppbv/km), 40 km 以上下降速度减慢。至于该地 300m 出现峰值的原因有待进一步研究。

3 结 论

1. 1987 年以来的观测研究表明,我国大陆清洁地区对流层大气 CH_4 背景浓度具有明显的区域性特征。它主要取决于该地存在的 CH_4 源、汇和 CH_4 在大气中积累的条件。凡是存在较强 CH_4 源的地区,如水稻田和草原畜牧区,大气中 CH_4 浓度明显偏高;如果有较强的源、汇同时存在,则 CH_4 浓度变化幅度大,如庐山;若海拔高,平均风速大则一般 CH_4 浓度偏低且变化幅度小,如五台山、黄山、五道梁及瓦里关山等地,作为背景浓度具有一定代表性。

2. 对流层 CH_4 浓度存在明显季节变化。一年之内一般夏季和冬季出现低值,春末和秋季呈现高值。

3. 近地层大气 CH_4 浓度随海拔高度的变化,一般地面浓度略高,随海拔高度增加, CH_4 浓度下降。特别是我国青藏高原 3000 m 以上地区背景浓度接近北半球同纬度 CH_4 平均浓度。

参考文献

- [1] Blake D R, Rowland F S. Continuing worldwide increase in tropospheric methane, 1978 to 1987. *Science*, 1988, 239:1129—1131.
- [2] Rasmussen R A, Khalil M A K. Atmospheric methane (CH_4): trends and seasonal cycles. *J Geophys Res*, 1981, 86:9826—9832.
- [3] Khalil M A K, Rasmussen R A. Sources, sinks and seasonal cycles of atmospheric methane. *J Geophys Res* 1983, 88:5131—5144.
- [4] Cicerone R J, Shetter J D, Delwiche C C. Seasonal variation of methane flux from a California rice paddy. *J Geophys Res*, 1983, 88:11022—11024.
- [5] Crutzen P J, Aselmann I, Seiler W. Methane production by domestic animals, wild ruminants, other herbivorous fauna, and humans. *Tellus*, 1986, 38B:271—284.
- [6] Craig H, Chou C C. Methane: the record in polar ice cores. *Geophys Res Lett*, 1982, 9:1221—1224.
- [7] United States Environmental Protection Agency and Japan Environmental Agency. Methane Emissions and Opportunities for Control, EPA/400/9-90/007, September, 1990.
- [8] Steele L P, et al. The global distribution of methane in the troposphere. *J Atmos Chem*, 1987, 5:

125—171.

- [9] Wany Mulin (王木林), Wen Yupu (温玉朴), Cheng Hongbing (程红兵), Zeng Xianying (曾宪英). Study of observation for CH₄ concentration in troposphere. Chinese Science Bulletin, 1990, 35: 1709—1713.
- [10] Blake D R, Rowland F S. Worldwide in tropospheric methane 1978—1983. J Atmos Chem, 1986, 4: 43—62.
- [11] Thomas A B, et al. Trends'90—a compendium of data on global change, Oak Ridge National Laboratory, U. S. A., August 1990.
- [12] WMO, Atmospheric ozone 1985, WMO global ozone research and monitoring program report, No. 16, 1095pp, 1986.

A STUDY OF THE BACKGROUND CHARACTERS OF CH₄ CONCENTRATION IN TROPOSPHERE OVER THE CONTINENT OF CHINA

Wang Mulin Wen Yupu Cheng Hongbing

(Chinese Academy of Meteorological Sciences, Beijing 100081)

Abstract

The distribution of CH₄ background concentration in the troposphere and the characteristics of its variation with latitude, season and elevation were discussed at sampling range of 30—45°N, 88—138°E in China during the period July 1988 to May 1990. The values of CH₄ concentration decreased as the altitude increased, and increased as the latitude increased. Through measurement of air samples collected weekly, it is found that there was significant seasonal variation at the Lu Shan mountain and Wutai Shan mountain in April 1989 to May 1990. The lower values appeared in the Summer. The higher values arose in the end of spring and early autumn. By using samples collected in the aeroplane, a vertical gradient was observed between earth's surface and the height of 4000 metres (m) over Gubantüggüt desert at Xinjiang in November 1989.