

瓦里关山大气甲烷本底浓度变化特征的分析*

周凌晞 汤 洁 温玉璞

(中国气象科学研究院,北京 100081)

D. Worthy N. Trivett

(Atmospheric Environment Service, Toronto, Canada)

张晓春 季军 郑 明

(青海省气象局,西宁 810001)

P. Tans T. Conway

(NOAA/CMDL, Boulder, Colorado, U. S. A.)

提 要

用气相色谱法在瓦里关全球基准站进行了大气甲烷(CH_4)的连续测量,结合 NOAA/CMDL 气瓶采样 CH_4 浓度资料的分析结果,给出了我国内陆高原大气 CH_4 本底浓度的变化特征. 分析结果表明:瓦里关山大气 CH_4 浓度在 $1780 \times 10^{-9} \sim 1840 \times 10^{-9}$ 范围内波动,浓度值的变化范围符合中高纬度地区 CH_4 浓度分布; CH_4 浓度有明显的日变化,夏季的变化趋势及振幅与冬春季有所不同;季节变化幅度不大,与全球大气 CH_4 浓度本底值季节变化的特征及变化幅度的地理分布不太一致;有明显的年际变化, CH_4 年平均浓度表现为逐年升高,年增长率的变化与北半球大气 CH_4 的平均变化趋势基本相符.

关键词:气相色谱 大气甲烷 本底浓度 变化

前 言

CH_4 是一种重要的温室气体,在大气中的浓度仅次于二氧化碳(CO_2),其单位浓度的温室效应比 CO_2 大 20 倍;根据对格陵兰岛和南极冰芯的分析,工业革命前数百年间大气中 CH_4 的浓度一直只有 700×10^{-9} 左右,近一百年来则上升了一倍多,达到 $1700 \times 10^{-9} \sim 2000 \times 10^{-9}$; CH_4 在全球范围内的逐年增长速度可由从北极到南极不同纬度几个观测点大气 CH_4 月平均浓度的变化得知,其浓度的增长率远比大气 CO_2 的高^[1]. CH_4 的主要来源是厌氧细菌的发酵过程,它是唯一的能由自然源排放而造成如此大环境浓度的气体;其主要大气汇是与 OH 自由基的反应 $\text{CH}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$,该反应使 CH_4 在大气中的平均寿命约为 11 年. CH_4 还是大气中重要的化学活性含碳化合物,它具有辐射活性,能吸收波长为 $7.7 \mu\text{m}$ 的红外辐射,将辐射转化为热量,影响地球系统的能量收支,它的持续增长会对地球的辐射平衡产生效应,直接影响气候变化; CH_4 在大气 O_3 和 H_2O_2 的化学中也起着重要作用,影响大气化学过程,从而对环境造成重大影响^[2~4].

直到 90 年代初,国内尚无清洁地区大气 CH_4 连续而精确的现场测量结果. 1994 年 8 月起,用气相色谱-氢火焰离子化检测器(GC-FID)方法对瓦里关山大气 CH_4 进行准连续

* 联合国“全球环境基金”资助.

1997-07-18 收到,1997-10-31 收到修改稿.

测量,测量频率为4次每45 min;1991年5月起,中国气象科学研究所与美国 NOAA/CMDL 合作在瓦里关山气瓶采样(FLASK 法)CH₄ 浓度值,利用这两种方法的测量结果,对我国内陆高原大气 CH₄ 本底浓度的日、月、季节及年变化进行了分析.这些结果可以增进对当前 CH₄ 浓度准确增长率及其未来发展趋势的了解.

1 采样现场地理环境

瓦里关山(36°17'N,100°54'E)位于青藏高原东北部的青海省海南藏族自治州,海拔3816m.瓦里关全球基准站坐落在瓦里关山顶,是世界上第一个内陆高原型的全球大气本底监测站.站址环境在全年大多数情况下满足全球大气本底条件,符合 WMO 进行大气温室气体本底浓度观测的要求.GC 法 CH₄ 连续观测采样点设在山顶高度为 89m 铁塔的 80m 处,FLASK 法采样高度为 5m.

2 观测方法

2.1 GC-FID 系统及工作流程

使用的高度定型 GC-FID 系统是 1981 年发展的,它对 CH₄ 的测量精度是目前实际应用的连续观测方法中最好的^[5].该系统主要包括:带有 FID 和镍催化剂管(可同时观测 CO₂)的 HP5890(Ⅰ)气相色谱仪;HP3396 Ⅰ 积分仪及样品/外部事件控制器(S/ECM);磁盘驱动器;四路选择阀和六口进样阀;高压钢瓶保存的两个标准气、高纯氮气、高纯氢气;合成空气发生器.图1为GC-FID系统工作流程示意图.来自铁塔80m高处的空气由采

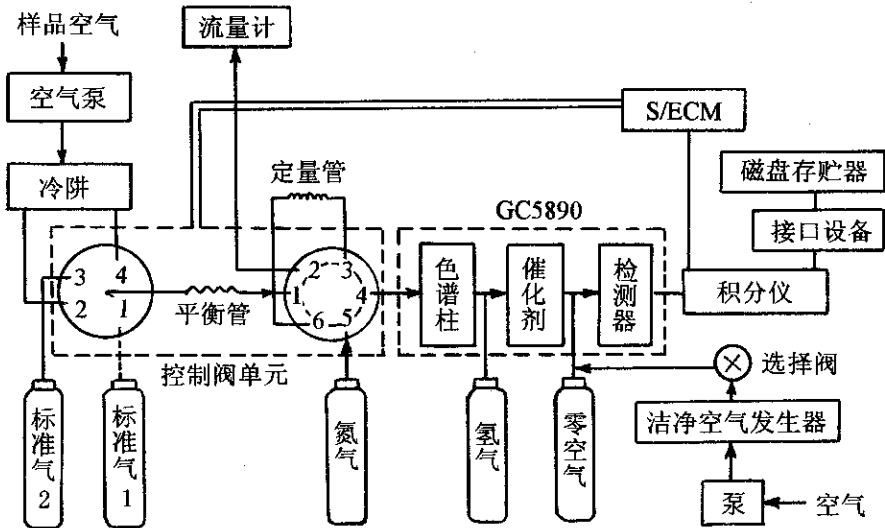


图1 GC-FID 系统工作流程示意图

样泵送至冷阱,经-70℃冷凝除去水分.以45 min为周期的运行中,选择阀控制标准气

1、空气、标准气 2, 空气按一定间隔顺序流经不锈钢蛇形管进行温度平衡, 并通过进样阀控制的定量管系统冲洗、定量后注入色谱柱. 经色谱柱分离出的 CH_4 首先流出且不经催化管到达 FID, CO_2 流经温度为 350°C 的催化管时被氢气还原为 CH_4 , 再进入检测器. 在检测器氢火焰作用下, 流出的组分离子化, 检测器将测得的离子电流转化为电信号送积分仪记录和处理. 系统在 HP-S/ECM 控制下自动运行. 原始数据写入磁盘存储器的软盘上, 每天定时转移到数据采集微机后做进一步数据处理.

2.2 标准气标定及大气 CH_4 浓度计算

将瓦里关山大气 CH_4 浓度变化范围作为选择工作标准气 CH_4 混合比浓度的目标范围, 确保了系统在线性范围内工作. 使用的两个标准气根据钢瓶压力值降低程度予以更换, 并用加拿大大气环境局(AES)提供的标准气定期进行标定(AES 与 NOAA 标准之间有定期的相互标定), 标定方法按国际间通用的方法进行^[6,7]. 现场观测中, 每一周期使用两瓶不同浓度的标准气, 用其平均浓度响应计算样品气中 CH_4 的浓度, GC-FID 系统使用单点标准近似法计算环境大气中 CH_4 的混合比率浓度是有效的^[8]. 实验表明, 该系统对 CH_4 的检测精度小于 0.2%, 准确度在 $\pm 0.05\%$ 以内, 用峰高计算 CH_4 浓度, 其精度和准确度略优于用峰面积计算. 参照加拿大 ALERT 本底站的方法, 经初级质量控制及计算程序得出的原始数据先经时间序列检查, 再根据每日的值班记录和其它影响因素进行筛选, 并先后进行统计分析, 最后只用有效数据形成完成质量分析的小时平均、日平均和月平均数据文件(小时平均数据未经风向及风速修正). 系统自 1994 年 8 月运行以来, 获得了近 70% 时间的有效观测数据, 所获资料具有区域代表性和国际可比性^[9].

2.3 FLASK 观测法

利用采样瓶采集大气样品集中分析是获得大气 CH_4 本底浓度的手段之一. 瓦里关山空气样品由 MAKS 采样器(最大能容纳 2.5L 的采样瓶)采集, 采样高度为 5m, 采样时风速应大于 2m/s. 采样时选择室外上风方向, 远离所有能干扰空气向 MAKS 采样器进气口自由流动的建筑物和地形结构约 75m, 并往下风方向走出 10m 后采集空气样品. 空气样品由采样泵采集至圆筒形 0.5 Pyrex 采样瓶(两个串联的采样瓶冲洗放空 15 min 后, 加压至 4.4 psi 并密封), 采集频率每周 1~2 次, 每次一对样品, 送至美国 NOAA/CMDL, 用 GC-FID 法分析两个瓶中的 CH_4 浓度并取平均, 再转换为 GC 法采用的 AES 浓度标准(校正因子 0.985148, AES 浓度标准稍高)可作比较.

3 结果分析

3.1 瓦里关山大气 CH_4 浓度的变化范围

图 2 表示瓦里关山 1994 年 8 月~1996 年 12 月期间用 GC 法测量的大气 CH_4 日平均浓度的连续变化, 空心点是 FLASK 法 CH_4 分析结果, 两者吻合较好; 可以看出, 瓦里关山大气 CH_4 浓度在 $1780 \times 10^{-9} \sim 1840 \times 10^{-9}$ 范围内波动. 由资料得知, 大气 CH_4 平均浓度地理分布的最大特点是, 南北两半球浓度差别巨大, 北半球浓度随纬度升高缓慢增加, 例如, 19.5°N 的 Mauna Loa 站, 其大气 CH_4 浓度变化范围为 $1730 \times 10^{-9} \sim 1790 \times 10^{-9}$; 71.3°N 的 Barrow 站, 其大气 CH_4 浓度变化范围为 $1800 \times 10^{-9} \sim 1900 \times 10^{-9}$ ^[8,10]. 所以,

瓦里关山(36.3°N)大气 CH_4 浓度值的变化范围符合中高纬度地区 CH_4 的浓度分布。

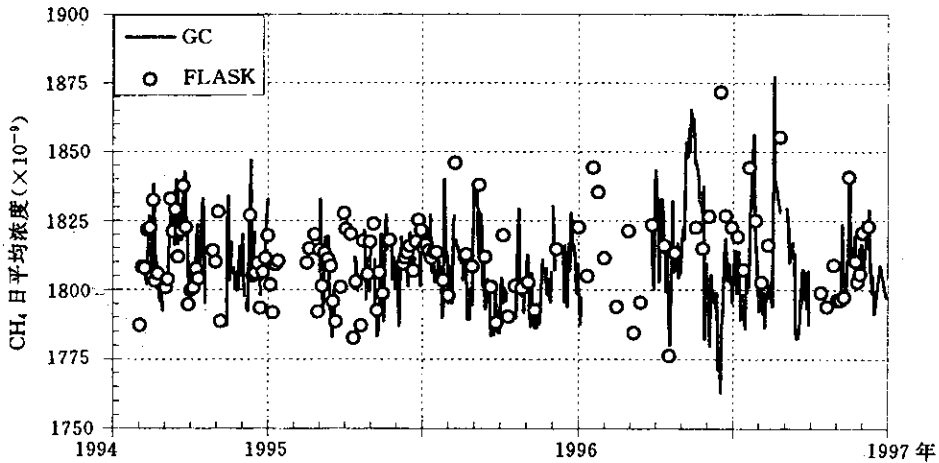


图2 用GC法测量的1994年8月~1996年12月瓦里关山大气 CH_4 日平均浓度的连续变化

3.2 瓦里关山大气 CH_4 浓度的日变化

图3是从1996年4月和1996年8月GC法多日平均资料分别得出的瓦里关山 CH_4 每小时平均浓度的日变化,使用3点滑动平均获得日变化趋势曲线.由于四季变化不明显,而冬、夏差别较大.因此,本文用8月代表夏,4月代表冬春.由图可见,夏季(8月)大气 CH_4 浓度的最低值出现在午后,最高值出现在夜晚, CH_4 小时平均浓度的日振幅可达 $10 \times 10^{-9} \sim 15 \times 10^{-9}$;冬春季(4月)最低值出现在正午,最高值则出现在傍晚,日振幅较小,只有 $5 \times 10^{-9} \sim 8 \times 10^{-9}$;夏季的日变化趋势与冬春季有类似之处,但在位相上有些滞后(瓦里关山地方时比北京时落后约1h),且变化幅度较大.根据罗超等^[11]光化学模式的研究结果,瓦里关山地区的大气光化学过程较弱,可以推测这种午后近地层 CH_4 浓度的降低主要与瓦里关山辐射对流引起的局地扩散作用有关.

3.3 瓦里关山大气 CH_4 浓度的季节变化

图4是1991年7月~1996年12月瓦里关山大气 CH_4 月平均浓度的季节变化(FLASK法数据,未经风向及风速修正,已换算为AES标准). CH_4 除被干燥土壤吸收外,最重要的汇是在大气中被OH自由基氧化.一般来说,夏季是大气中 CH_4 汇最强的季节^[4,8],大气成分浓度的累积效应和大气输送又需要1~2个月的时间,因此,各中高纬度本底观测点大气 CH_4 浓度有较明显的季节性变化,其幅度随纬度而渐变, CH_4 浓度在秋冬季达到最大,春夏季则降至最小^[8,10,12,13](19.5°N的Mauna Loa站,大气 CH_4 浓度的季节变化幅度约为 40×10^{-9} ;71.3°N的Barrow站,约为 70×10^{-9}).而瓦里关山(36°17'N)的观测结果表明,大气 CH_4 浓度季节变化幅度不大,约为 15×10^{-9} .大多数年份夏季的平均浓度略高,其季节变化与全球大气 CH_4 浓度本底值季节变化的特征及变化幅度的地理分布不太一致;大气中约80%的 CH_4 来自地表生物源,生物活动的周期性季节变化(瓦里关山周围多年生浅草牧场内的土鼠活动及牛、羊等反刍动物的放牧活动在夏季较为频繁)在很大程度上能影响大气 CH_4 浓度的季节变化,瓦里关山大气 CH_4 浓度的季节变化特征

是多种源汇变化共同影响的结果.

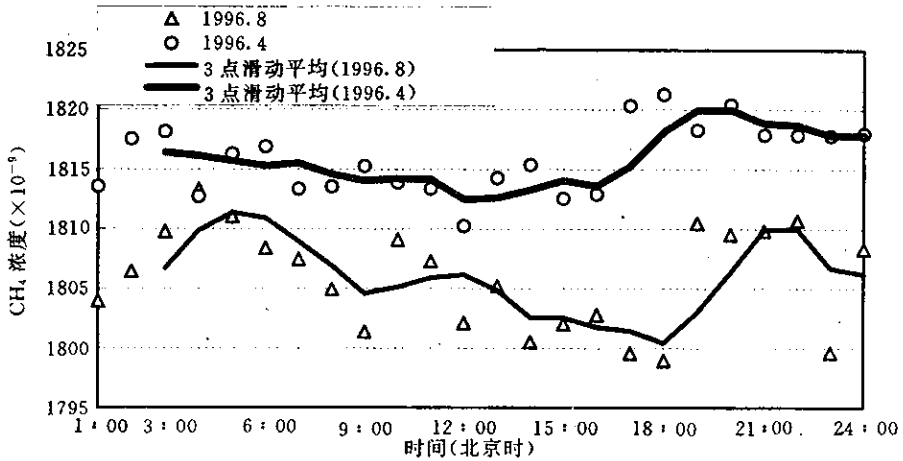


图3 瓦里关山大气 CH_4 小时平均浓度的日变化($\times 10^{-9}$)

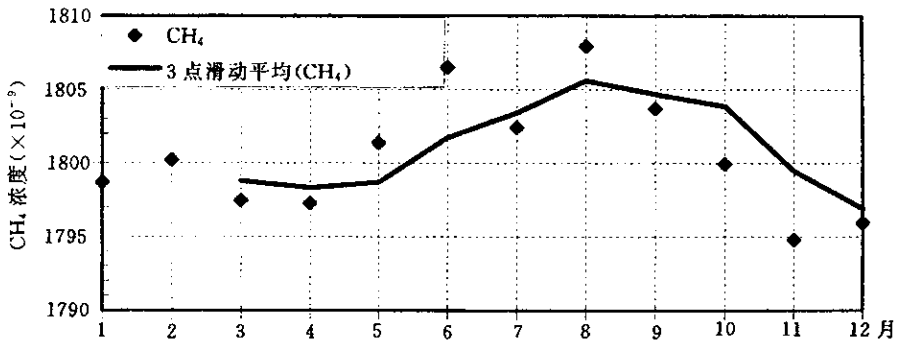


图4 1991~1996年瓦里关山大气 CH_4 月平均浓度的季节变化

3.4 瓦里关山大气 CH_4 浓度的年变化

图5是瓦里关山大气 CH_4 1991~1996年月平均浓度的连续变化(GC法数据序列较短,采用了FLASK数据).3点滑动平均拟合曲线显示了大气 CH_4 浓度的季节变化及年变化,由多项式拟合趋势线可明显看出大气 CH_4 浓度的逐年增加趋势.表1是1992~1996年大气 CH_4 浓度的年平均值及逐年增长率.由表可知,1993年 CH_4 浓度增长率较低,1994年较高,1995年及1996年有所回落,但仍高于1993年的增长水平,该结果与北半球大气 CH_4 的平均变化趋势基本相符^[10,14].

表1 1992~1996年瓦里关山大气 CH_4 浓度的年平均值及逐年增长率

	1992	1993	1994	1995	1996
年平均值($\times 10^{-9}$)	1790.0	1793.0	1804.0	1809.0	1812.9
年增加值($\times 10^{-9}$)		2.9	11.1	5.0	3.8
年增长率(%)		0.16	0.62	0.28	0.21

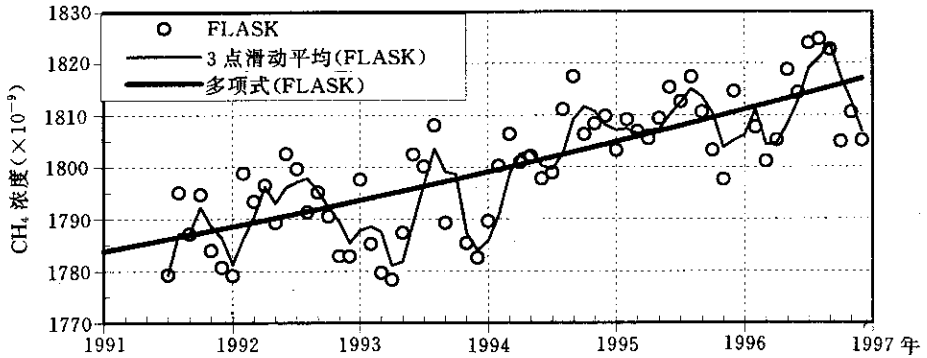


图5 瓦里关山大气 CH_4 逐年月平均浓度的连续变化

4 结 论

(1)瓦里关山大气 CH_4 浓度在 $1780 \times 10^{-9} \sim 1840 \times 10^{-9}$ 范围内波动,浓度值的变化范围符合中高纬度地区 CH_4 的浓度分布。

(2)大气 CH_4 浓度有明显的日变化,最低值出现在正午至午后,最高值出现在傍晚至夜晚;夏季(8月)的日变化幅度较大,可达 $10 \times 10^{-9} \sim 15 \times 10^{-9}$,而冬春季(4月)日振幅较小,只有 $5 \times 10^{-9} \sim 8 \times 10^{-9}$;在位相上夏季的日最低及最高值出现的时刻较冬春季有些滞后;可以推测,午后近地层 CH_4 浓度降低与瓦里关山辐射对流引起的局地扩散有关。

(3)大气 CH_4 浓度全年的季节变化幅度不大,约为 15×10^{-9} ,大多数年份夏季的平均浓度略高,其季节变化与全球大气 CH_4 浓度本底值季节变化的特征及变化幅度的地理分布不太一致;这种季节变化特征是瓦里关地区多种源汇变化共同影响的结果。

(4)大气 CH_4 浓度 1993 年增长率较低,1994 年较高,1995 及 1996 年有所回落,但仍高于 1993 年的增长水平,该结果与北半球大气 CH_4 的平均变化趋势基本相符。

参 考 文 献

- 1 唐孝炎,李金龙,等. 大气环境化学. 北京:高等教育出版社,1990. 48~51,305~306.
- 2 Ramanathan V. Trace gas trends and their potential role in climate change. *J. Geophys. Res.*, 1985, **90**:5547~5566.
- 3 Seiler W. Increase of atmospheric methane causes and impact on the environment. 1985, WMO-No. 647.
- 4 王明星. 大气化学. 北京:气象出版社,1991. 94~112.
- 5 WMO/Geneva. International operations handbook for measurement of background atmospheric pollution. 1978, WMO-No. 491;2.
- 6 WMO/Geneva. Global atmosphere watch. 1990, No. 77:15~35.
- 7 WMO/Geneva. Global atmosphere watch. 1993, No. 86:1~19.
- 8 Steele L P, Fraser P J, et al. The global distribution of methane in the troposphere. *J. Atmos. Chem.*, 1987, **5**: (2)125~171.
- 9 周凌晔,汤洁,等. 气相色谱法观测本底大气中的甲烷和二氧化碳. 环境科学学报, 1998, **18**(4):356~361.
- 10 Dlugokencky E J, Steele L P, et al. Atmospheric methane at Mauna Loa and Barrow observatories; Presentation

- and analysis of in situ measurements. *J. Geophys. Res.*, 1995, **100**(D11): 23103~23113.
- 11 Luo Chao, Tang Jie. Measurements and model simulations of surface ozone variations at different background concentrations of the precursors. *Acta Meteorologica Sinica*, 1996, **10**(2): 215~221.
 - 12 Australia Bureau of Meteorology/Melbourne. Baseline Atmospheric Program. Edited by Francey R J, Dick A L and Derek N, 1996. 71~89.
 - 13 王明星, 刘卫卫, 等. 我国西北部沙漠地区大气甲烷浓度的季节变化和长期变化趋势. *科学通报*, 1989, (9): 684~686.
 - 14 Dlugokencky F J, Steele L P, et al. The growth rate and distribution of atmospheric methane. *J. Geophys. Res.*, 1994, **99**(D8): 17021~17043.

CHARACTERISTICS OF ATMOSPHERIC METHANE CONCENTRATION VARIATION AT MT. WALIGUAN

Zhou Lingxi Tang Jie Wen Yupu

(Chinese Academy of Meteorological Sciences, Beijing 100081)

Zhang Xiaochun Ji Jun Zheng Ming

(Qinghai Meteorological Bureau, Xining 810001)

D. Worthy N. Trivett P. Tans T. Conway

(Atmospheric Environment Service, Toronto, Canada) (NOAA/CMDL, Boulder, Colorado, U. S. A.)

Abstract

By using gas chromatographic method, in-situ atmospheric CH₄ was measured continuously at China Global Atmosphere Watch Baseline Observatory at Mt. Waliguan. Combining with FLASK CH₄ data obtained from NOAA/CMDL, the variation features of atmospheric background CH₄ concentration in the inland plateau of China are presented. The results show that the CH₄ concentration at Mt. Waliguan are in the range of $1780 \times 10^{-9} \sim 1840 \times 10^{-9}$, it is in accord with the CH₄ distribution in the area of mid and high latitudes. CH₄ concentration at Mt. Waliguan has evident diurnal fluctuation, its pattern and amplitude in summer are different from those in winter and spring; there appears no obvious seasonal variation, and it is dissimilar to the feature of seasonal variation and to the geographical distribution of variation amplitude for global atmospheric CH₄ background concentration. The results also show that there are distinct interannual variations. CH₄ mean annual concentration increases with years and the variations of annual growing rate correspond with the trend of mean variation for atmospheric CH₄ in the Northern Hemisphere.

Key words: Gas chromatography Atmospheric CH₄ Background concentration
Variation