

中国部分清洁地区大气中 N_2O 的浓度^{*}

王木林 程红兵 李兴生 温玉璞

(中国气象科学研究院, 北京, 100081)

摘 要

1993年4月—1995年8月对中国部分清洁地区大气的 N_2O 浓度进行了现场观测, 结果表明: 农田(玉米田和麦田)大气的 N_2O 平均浓度高达 $322.1 - 343.4 \text{ ppbv}$, 这是土壤排放 N_2O 的结果; 临安、龙凤山和瓦里关山大气本底观测站(WMO/GAW) N_2O 的平均浓度分别为 $318.8 \pm 8.4 \text{ ppbv}$, $317.4 \pm 4.7 \text{ ppbv}$ 和 $314.0 \pm 4.2 \text{ ppbv}$ 。在此基础上, 分析了大气 N_2O 的分布及变化特征。另外, 还对现场取样及 N_2O 浓度测量技术作了初步分析和评价。

关键词: 氧化亚氮(N_2O), 本底浓度, 气相色谱法。

1 引 言

氧化亚氮(N_2O)作为一种大气中微量气体是大气氮循环的重要组成部分。大气中 N_2O 的主要来源有化石燃料及生物质燃烧和发生在土壤中的生物过程。 N_2O 在对流层大气中非常稳定, 其寿命约长达182a(Golombek and Prinn(1986)^[1]), 当它被传输到平流层后, N_2O 会发生光分解和光氧化反应, 生成 NO_x (即 NO 和 NO_2)。因此, N_2O 又是平流层 NO_x 的主要来源, N_2O , NO_x 与 CFC_x 共同控制着平流层臭氧的浓度与分布(Crutzen(1970)^[2]; McElroy and McConnell(1971)^[3])。 N_2O 还是一种温室气体, 在增温贡献中约占6%, 对全球未来的气候变化可产生潜在的影响(Wang, et al(1976)^[4]; Dickinson and Cicerone(1986)^[5])。1981年 Weiss 首次报告了全球 N_2O 浓度增长的结果, 后来被其他的观测所证实(Weiss(1981)^[6]; Khalil and Rasmussen(1983)^[7]; Prinn and Cunnold(1990)^[8]; Branke, et al(1990)^[9])。 N_2O 浓度的平均增长率约为 0.7 ppbv/a (相当于 $0.2\% \text{ a}^{-1}$)。 N_2O 在大气中的背景浓度, 由工业革命(公元1800年)前的 $285 - 289 \text{ ppbv}$ 增长到目前的 310 ppbv (1991年)。按照目前人们所掌握的 N_2O 全球平衡知识, 还难以解释 N_2O 不断增长的原因, 但大多数学者认为人类活动是造成上述问题的主要原因。

作者从1991年后开始研究测定 N_2O 气相色谱法(GC)并对大气 N_2O 浓度进行观测, 以了解中国大气中 N_2O 的背景浓度及其变化。同期中国国内虽然也有对 N_2O 观测结果的报导(姚荣奎, 邵可声(1994)^[10]), 但因时间序列短, 数据量少, 尚无法估算 N_2O 的增长率及趋势。本文仅对部分地区大气 N_2O 的背景特征及日、季变化进行初步研究。

* 初稿时间: 1995年11月7日; 修改稿时间: 1996年1月7日。

资助课题: 国家科技攻关项目 '85- 913- 01' 及国家重大自然科学基金项目(49392700)。

2 实 验

2.1 观测点

观测点选择在远离工业及交通污染的较为清洁地区, 有2个农田和3个大气本底监测站。农田观测点在中国农科院试验田(北京近郊, 取样点附近是麦田)和中国科学院农业生态试验站(位于河北栾城, 取样点周围为玉米田)。3个大气本底监测站是临安(LA) (30° 25' N, 119° 44' E)和龙凤山(LFS) (44° 44' N, 127° 36' E)本底站(这是2个区域站, 分别位于浙江杭州西南约50km 和黑龙江哈尔滨东南约180km, 观测场建在小山顶上, 周围多灌木)及瓦里关山(WLGS)大气本底站(36° 18' N, 100° 54' E)(为全球基准站, 位于青海西宁西南约100km, 海拔3810m, 地表植被为高原浅草)。上述3个大气本底站都隶属世界气象组织(WMO)全球大气观测网(GAW)。

2.2 现场取样

取样口高度距地面1—10m, 取样利用1台薄膜泵, 管路为聚四氟乙烯管($\Phi 3 \times 0.5\text{mm}$)。贮样品的容器有注射器(玻璃, 100mL), 气袋(铝箔-涤纶复合膜, 1L)和不锈钢罐(4L, 6L)等。每次观测取一对平行样。不锈钢罐取样压力约为138kPa, 而注射器与气袋为平压。存放时间注射器一般小于4h, 气袋与不锈钢罐为14d左右, 并注意防止或减少样品在采样和运输中可能发生的污染与变化。

2.3 N₂O 浓度的气相色谱分析

大气中的 N₂O 浓度的测量一般使用带有电子扑获检测器(ECD)的气相色谱仪(GC)(Thijssen(1978)^[11]; Weiss(1981)^[12]; Prinn, et al(1990)^[8])。先后用2台带 ECD 的 GC(HP 5880A 和 HP 5890)进行空气样品的 N₂O 分析, 其中1993年前是用5A 分子筛(5A)填充柱($\Phi 3 \times 0.5\text{m}$), 柱温(CT)为220℃, 载气为高纯氮(99.999%), 流量30mL/min, 检测器温度(DT)为300℃, 后改用 $\Phi 3 \times 2.7\text{m}$, Porapak Q(80/100), 不锈钢填充柱(S.S.), CT为40℃, Ar-5% CH₄作载气, 流量30mL/min, DT为330℃。分析流程和 N₂O 色谱图分别如图1和2所示。N₂O 标准气以合成空气为稀释气, 用重量法配制, 浓度为316ppb $\pm$ 1%(mol/mol), 贮存在8L 铝合金气瓶中, 该标准气用澳大利亚标气标定, 偏差小于1%。

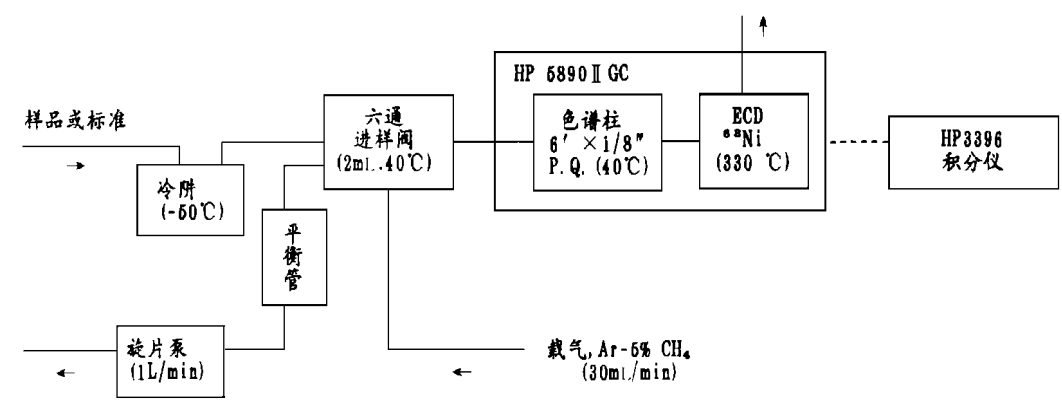


图1 GC-ECD 分析流程图

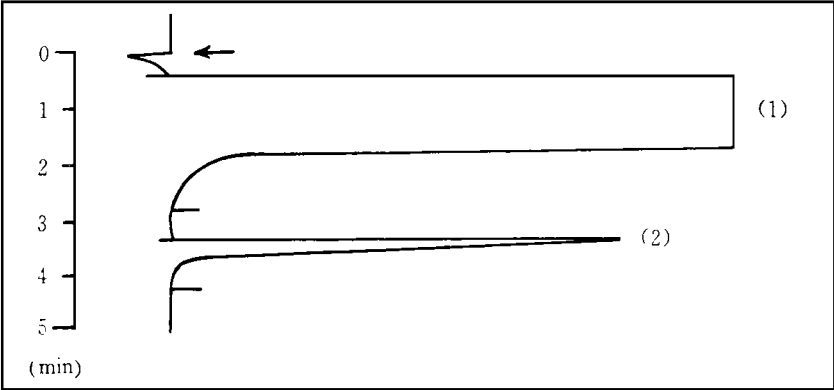


图2 N₂O 色谱图

色谱柱: 6'×1/8,"S S, Porapak Q (80/100), CT = 40 ;
检测器: ECD(⁶³Ni), DT = 330 ;载气: Ar-5%CH₄, 30m L/min;
色谱峰: (1). RT = 0.99, 空气; (2). RT = 3.115, N₂O

3 结果与讨论

3.1 取样技术与分析方法的误差分析

取样与分析技术对于 N₂O 观测数据的代表性至关重要。美国 NOAA/CMDL 的 N₂O 和卤化碳(Halocarbons)全球观测是采用0.3L 经 Summa 处理的不锈钢气瓶取样, 并认为空气潮湿的样品存放35d 以上, N₂O 浓度变化明显。通过对 WLGS 站4L 不锈钢罐平行样及样品存放实验, 发现样品存放33– 35d, N₂O 浓度增加0.6% – 1.5%。13对平行样 N₂O 浓度的平均偏差为1.3%, 另外, 用气袋与不锈钢罐作对比观测, 结果一般气袋浓度偏高, 平均偏差为+ 3.9ppbv, 约1.2%。

曾用两种填充柱(5A 和Porapak Q)分离 N₂O, 都有满意的结果, 但因5A 柱 CT 高达220 , 操作不便, 1993年后样品分析没有使用5A 柱。在 Porapak Q 柱所确定的操作条件下, CO₂不干扰 N₂O 测定。冷阱(– 50)除净化水外, 对样品中的卤代烃(如 CFCs)也可同时除去, 这样即使不采用反吹气路, 分析周期也从10min 减少到4min, 同时还有利于提高系统的稳定性。N₂O 重复测量的精密度(C V) 小于0.2%, 与文献(Prinn(1990)^[8]) 中0.13% – 0.35%的精度相当。图3为仪器测量 N₂O 的线性, 表明在0.1—5.0ppmv 内, 峰面积与 N₂O 浓度有较好的线性关系, R² = 0.997。另外表1给出2台仪器对同一样品的分析结果, 比较发现 HP 5890 的数据虽略偏高, 但相对偏差小于0.7%。

表1 用2台 GC(HP 5880A, HP 5890)分析 N₂O 结果的比较

仪器型号	分 析 条 件	分析日期	N ₂ O WLGS 014	ppbv WLGS 022
HP 5880A	P Q 柱2.7m, CT 55 , Ar-5% CH ₄ : 30mL/min, DT 330 , 标气316ppb(in air), 冷阱– 50 。	1995. 3. 7	320. 1±1. 6	319. 8±0. 1
HP 5890	P Q 柱1.8m, CT40 , 其他同 HP5880A。	1995. 3. 14	321. 3±1. 4	321. 9±4. 3

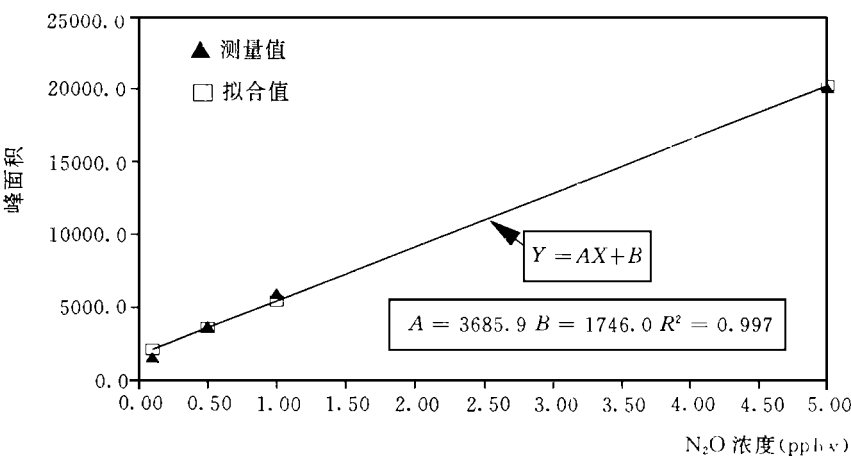


图3 用 GC-ECD 法测量 N₂O 浓度的线性曲线

3.2 部分清洁地区地面大气 N₂O 浓度的比较

表2为1993年4月—1995年8月部分地区地面 N₂O 浓度的观测结果。

表2 中国部分地区地面大气 N₂O 浓度观测结果

观测站(点)	经纬度 N E	观测起始 日 期	取样方法	样品 数目	N ₂ O 浓度 变化范围	ppbv 平均值±σ
农科院试验田 (北京)	39 18 ' 116 23 '	1993. 4. 3— 5. 17	玻璃注射器 (100mL)	10	323. 5— 365. 4	343. 4±13. 1
农业生态试验站 (河北栾城)	37 53 ' 116 41 '	1994. 7. 14— 8. 4	气袋 (1L)	113	292. 2— 382. 5	322. 1±16. 9
临安大气本底站 (浙江)	30 25 ' 119 44 '	1994. 8. 15— 1995. 7. 26	气袋 (1L)	94	305. 3— 335. 6	318. 8±8. 4
临安大气本底站 (浙江)	30 25 ' 119 44 '	1994. 10. 20— 1995. 7. 26	不锈钢罐 (6L)	17	301. 2— 316. 6	309. 0±4. 6
龙凤山大气本底站 (黑龙江)	44 44 ' 127 36 '	1994. 8. 17— 1995. 7. 31	气袋 (1L)	96	304. 1— 328. 6	317. 4±4. 7
龙凤山大气本底站 (黑龙江)	44 44 ' 127 36 '	1994. 10. 14— 1995. 7. 31	不锈钢罐 (6L)	17	303. 6— 320. 8	311. 0±4. 5
瓦里关大气本底站 (青海)	36 18 ' 100 54 '	1994. 8. 18— 1995. 7. 31	气袋 (1L)	98	305. 4— 323. 3	314. 0±4. 2
瓦里关大气本底站 (青海)	36 18 ' 100 54 '	1994. 10. 16— 1995. 7. 31	不锈钢罐 (6L)	16	306. 8— 318. 8	310. 8±3. 0
瓦里关大气本底站 (青海)	36 18 ' 100 54 '	1994. 9. 11— 1995. 8. 6	不锈钢罐 (4L)	30	311. 8— 332. 5	317. 6±5. 2

1993年4月3日—5月17日, 在农科院小麦试验田进行了10d 观测, N₂O 浓度变化范围

323.5—365.4ppbv, 平均值为343.4ppbv, 明显高于其它地区。与1992年姚荣奎等(1994)在北京大学及其周围地区的测量结果344—362ppbv 接近。同样, 1994年7月14日—8月4日, 在河北栾城农业生态试验站玉米田进行的观测, 地面 N_2O 最高浓度达382.5ppbv, 平均浓度为322.1ppbv。以上结果表明农田是排放 N_2O 的重要来源(王少彬, 1994^[13])。

在大气本底站进行的 N_2O 观测, 有1L 气袋, 6L 气罐及4L 气罐3种情况。对于1L 气袋而言, 按季节分别在1994年8月, 10月及1995年1月, 4月和7月共进行了5次, 每次是5d 取样, 每天上午8:30—9:00, 下午14:00—14:30各取一对样品, 每次每个站可获得10对样品, 扣除漏气和结果不平行样品, 表2中给出了各站的有效样品数, 可见有效率为94%—98%。现场取样3个站基本上是同步进行的, 在此期间临安、龙凤山及瓦里关山的大气 N_2O 平均浓度分别为 318.8 ± 8.4 ppbv, 317.4 ± 4.7 ppbv, 314.0 ± 4.2 ppbv。临安和龙凤山大气 N_2O 浓度接近, 瓦里关山的 N_2O 明显偏低。

另外, 6L 气罐(美国, 内壁镀金)的取样, 主要用于大气中非甲烷烃(NMHC)的观测, 同样是5d 取样, 但每天只取1罐样品, 分9:00, 12:00和17:00 3个时段, 因此与1L 气袋的取样不是完全同步进行的, 而且仅对1994年10月, 1995年4, 7月的样品作了测定, 3个站的平均浓度为 309.0 ± 4.6 ppbv, 311.0 ± 4.5 ppbv 和 310.8 ± 3.0 ppbv。同期用气袋取样的 N_2O 平均浓度分别为 314.4 ± 4.0 ppbv, 316.0 ± 4.0 ppbv 和 312.3 ± 3.3 ppbv。由此可见, 3个站气罐结果很接近, 临安和龙凤山偏差最大为1.1ppbv, 而龙凤山和瓦里关山相差只有0.2ppbv。另外, 与同期气袋结果相比, 其结果明显偏低, 其中相差分别为4.5, 5.0和1.5ppbv。到目前为止, 对造成上述差别的真正原因尚不完全清楚, 然而可能的因素有 N_2O 的日变化及样品存放中不同器壁对 N_2O 稳定性的影响。从美国 NNOA/CMDL 使用内表面经化学抛光处理的不锈钢罐取样可见, 不锈钢罐对 N_2O 取样更加适宜。本文之所以主要使用气袋的数据, 是考虑气袋资料多, 且更具连贯性。

从1994年9月—1995年8月, 在瓦里关山站用4L 国产内抛光(机械) 不锈钢罐进行的观测, 一般每半月取一对样品, 然而, 由于客观原因1995年2, 3月缺测, 其余10个月 N_2O 平均浓度为 319.6 ± 5.2 ppbv。可见, 此项观测结果明显偏高, 其原因与前面分析相似, 除取样时间不同外, 样品罐结构与材质是引起结果偏差的重要原因。

综上所述, 尽管目前进行的 N_2O 观测还有待规范, 两项观测结果有约2%的差异, 然而上述结果总体上代表了中国清洁地区地面大气 N_2O 浓度的分布特征, 接近或略高于 WMO/GAW 网的观测结果。

3.3 地面大气 N_2O 浓度的变化

对流层 N_2O 浓度没有明显的季节变化, 一般只是在夏末秋初出现低值, 这种情况在北半球更加明显(Branke, et al(1990)^[9]; Khalil, et al(1983)^[7])。由于土壤微生物过程及海洋的 N_2O 排放都是夏季出现峰值, 对此, 目前尚未有满意的解释。中国3个本底站1994—1995年的观测结果(图4), 除临安8月份 N_2O 浓度异常偏高外, 3个站4月份 N_2O 浓度均呈现低值, 而且变化趋势非常相似。产生上述变化的主要原因可能是受周围农田土壤的 N_2O 排放影响, 特别是临安地区农业发达, 稻田大量追施氮肥, 在晒田和收获季节, 会形成 N_2O 排放峰值。龙凤山地处林区受农田影响次之。小麦和玉米田地地面的 N_2O 浓度日变化较大(图5和6), 最大偏差高达约20—60ppbv, 这是由土壤 N_2O 排放率的日变化决定

的。

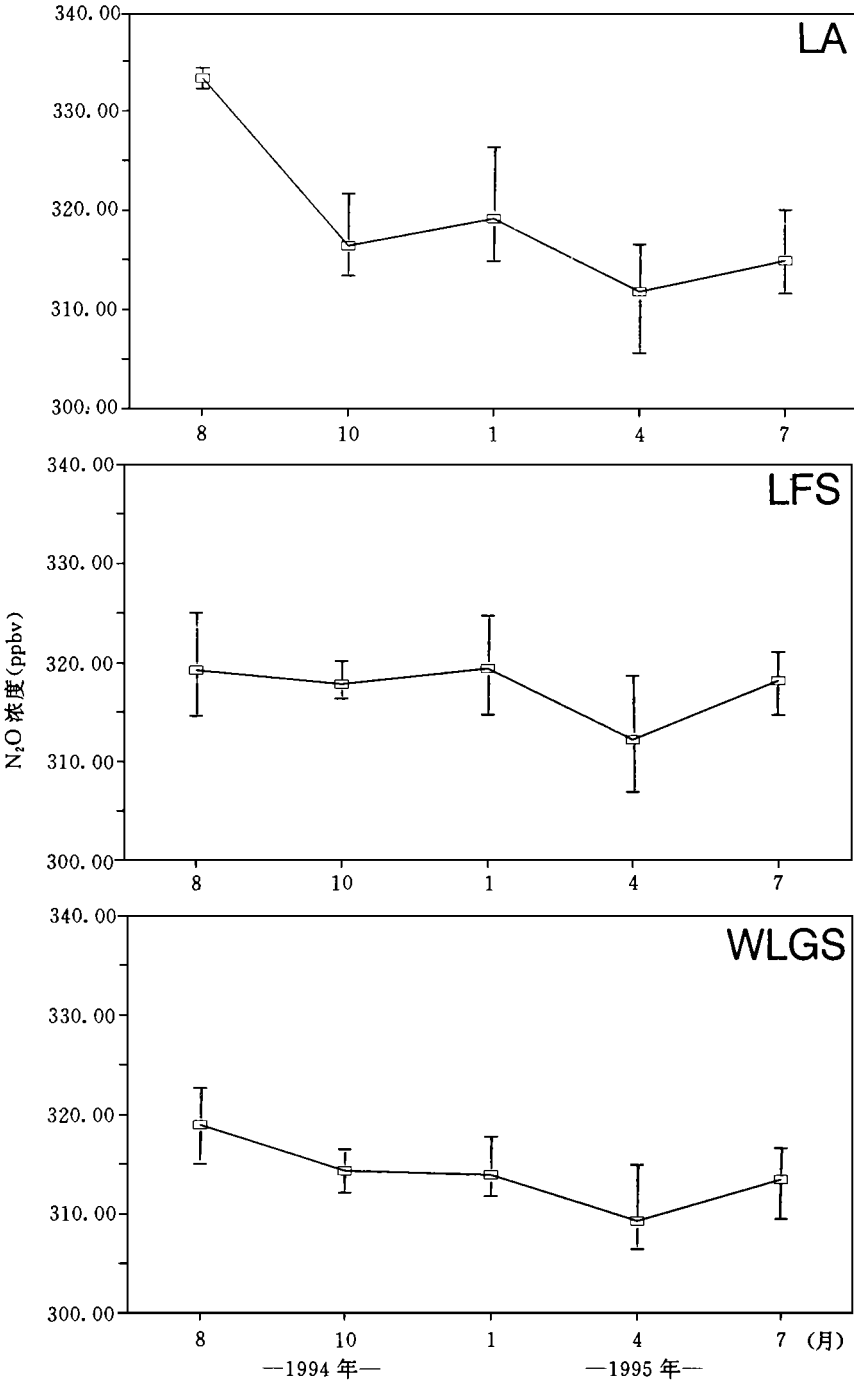


图4 1994年8月—1995年7月3个本底站大气 N₂O 浓度的季节变化

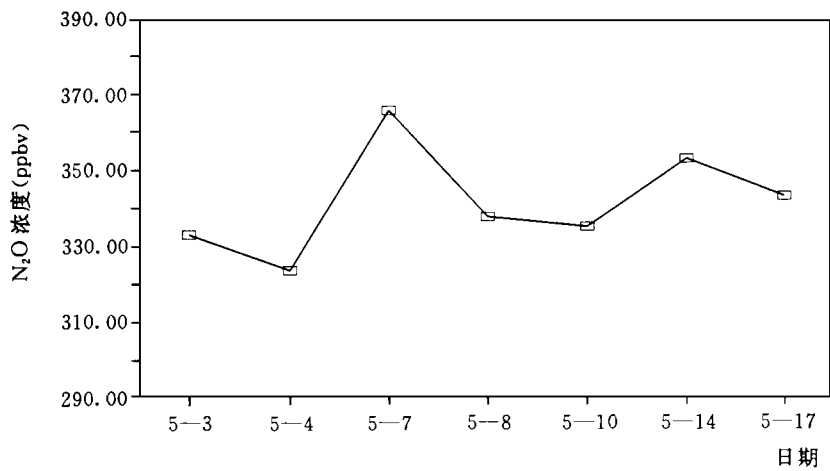


图5 1993年京郊麦田大气 N₂O 浓度的日变化

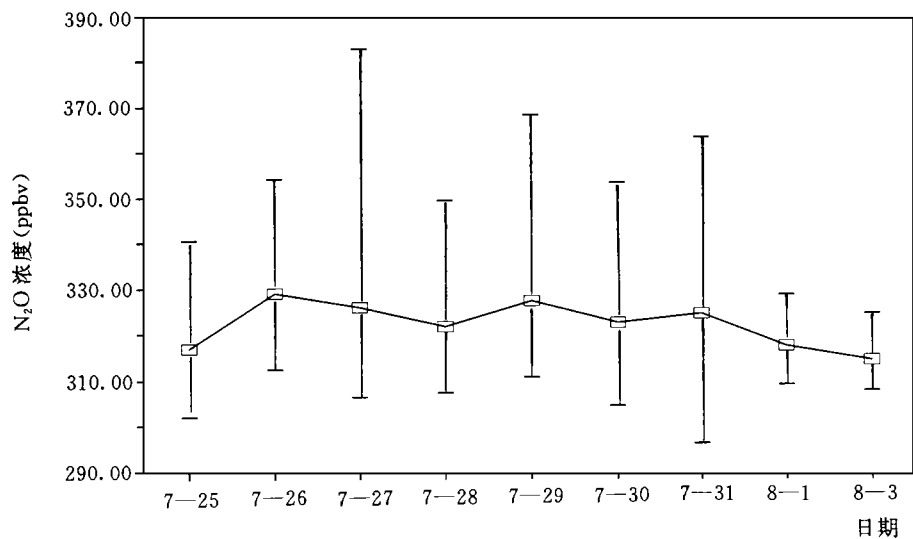


图6 1994年栾城玉米田大气 N₂O 浓度的日变化

致谢: 对徐小斌, 向荣彪, 颜鹏, 刘奇俊, 丁国安等同志, 帮助现场取样表示衷心的感谢。

参考文献

[1] Gololmbek A and Prinn R G. A global threedimensional model of the circulation and chemistry of CFCl₃, CF₂Cl₂, CH₃Cl, CCl₄ and N₂O. J Geophys Res, 1986, 91: 3985- 4001.

[2] Crutzen p. The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content Quart J Roy Meteor Soc, 1970, 96: 320- 325.

[3] McElroy M and McConnell J. Nitrous oxide: A natural source of stratospheric NO. J Atmos Sci, 1971, 28: 1095- 1098.

[4] Wang W, Yung Y, Laci s A, M o T and Hansen J. Greenhouse effects due to man-made perturbations of trace

gases. Science, 1976, 194: 685– 690.

- [5] Dickinson R and Cicerone R. Future global warming from atmospheric trace gases. Nature, 1986, 319: 109– 115.
- [6] Weiss R. The temporal and spatial distribution of tropospheric nitrous oxide. J Geophys Res, 1981, 86: 7185 – 7195.
- [7] Khalil M A K and Rasmussen R A. Increase and seasonal cycles in the atmospheric concentration of nitrous oxide(N_2O) . 1983, Tellus, 35B: 161– 169.
- [8] Prinn R, Cunnold D, et al. Atmospheric emissions and trends of nitrous oxide deduced from 10 years of ALE– GAGE data. J Geophys Res, 1990, 95(D11): 18369– 18385.
- [9] Branke E G, Scheel H E and Seiler W. Trends of Tropospheric CO , N_2O and CH_4 as observed at Cape Point, South Africa. Atmos Environ, 1990, 24A (3): 585– 595.
- [10] 姚荣奎, 邵可声等. 大气中 N_2O 的 GC-ECD 方法和环境浓度及来源. 环境化学, 1994, 13(1): 22– 29.
- [11] Thijssse T R. Gas chromatographic measurement of nitrous oxide and carbon dioxide in air using electron capture detection. Atmos Environ, 1978, 12: 2001– 2003.
- [12] Weiss R. Determinations of carbon dioxide and methane dual catalyst flame ionization chromatography and nitrous oxide by electron capture chromatography. J Chromatographic Science, 1981, 19: 611– 616.
- [13] 王少彬. 中国大气中氧化亚氮浓度及土壤排放通量的测定. 中国科学(B 辑), 1994, 24(2): 1275– 1280.

THE BACKGROUND LEVELS OF ATMO– SPHERIC NITROUS OXIDE(N_2O) IN SOME REGIONS OF CHINA

Wang Mulin Cheng Hongbing Li Xingsheng Wen Yupu

(*Chinese Academy of Meteorological Sciences, Beijing, 100081*)

Abstract

In the observational result of the atmospheric N_2O concentration in some unpolluted regions of China from May 1993 to July 1995, They show that the average mixing ratios of N_2O over agricultural fields(maize and wheat) are from 322. 1 to 343. 4 ppbv (10^{-9} v/v). There are larger value and variation of mixing ratio of N_2O due to emission of N_2O from fertilized soils. The mean mixing ratios of N_2O at Linan and Longfengshan Background Air Pollution Monitoring Station and Waliguanshan Global Atmosphere Watch Baseline Observatory (WMO/GAW) are 318.8 ± 8.4 ppbv, 317.4 ± 4.7 ppbv and 314.0 ± 4.2 ppbv, respectively. The distribution and variation of N_2O were discussed. Additionally, the sampling technique and measured method of mixing ratio of N_2O were specially analysed and assessed.

Key words: Nitrous oxide(N_2O), Background levels, Gas Chromatography.