

草地异戊二烯排放通量影响因子的研究^{*}

白建辉¹⁾ Brad Baker²⁾

1) (中国科学院大气物理研究所, 北京 100029)

2) (South Dakota School of Mines and Technology, USA)

摘 要 2002 年夏季对中国内蒙古草原挥发性有机物的排放通量进行的首次测量结果表明, 其主要成分异戊二烯的排放有明显的日变化和季节变化。采样箱对太阳辐射有非常明显的衰减作用, 其衰减率为 17%~35%。为准确估算异戊二烯的排放通量, 建立其排放模式是非常必要的。基于可见光辐射传输与守恒的观点, 在观测数据的基础上建立了异戊二烯排放通量的经验模式。结果表明, 对日变化、季节变化和日总量的模拟值与测量值比较一致。在使用箱方法时, 应该考虑箱内外辐射、温湿度、水汽含量之差引起的排放通量的差别, 特别是箱内外辐射之差所引起排放通量的差别。同时也说明, 可见光辐射是影响异戊二烯排放的最主要因子。利用异戊二烯排放通量的日总量与 11:00 通量之比和可见光辐射日总量与 11:00 时累计值之比的定量关系, 可以由某日 11:00 的排放通量来推算该日的日总量, 其平均相对偏差小于 14%。

关键词: 异戊二烯; 排放通量; 可见光辐射; 水汽含量; 日总量

文章编号 1006-9895 (2004) 05-0783-12 **中图分类号** P402 **文献标识码** A

1 引言

挥发性有机物 (VOC), 特别是异戊二烯、单萜烯等, 由于它们高度的反应活性, 因而在对流层臭氧化学、光化学过程中起着重要作用。来源于植物 VOC 的排放远高于人为源的排放^[1], 因此, 对于 VOC 的研究主要集中在植物排放方面。到目前为止, 对于不同地区、各种典型的森林、树木等 VOC 的排放, 国内外已有大量的测量和模式研究^[2~12]。然而, 对于草地生态系统 VOC 的研究, 国外还相当少^[8], 国内尚未见报道。温带草原占中国国土面积的比例约为 35%, 是北半球陆地生态系统的重要组成部分。因此, 对温带草原 VOC 的排放及其相关过程开展研究, 在大气化学、气候变化等方面将具有重要意义。

对于森林、草地生态系统 VOC 进行研究, 首先要了解它们 VOC 的实际排放状况, 同时, 还要理解和掌握 VOC 的排放过程, 包括物理、生物、化学等过程, 理解和掌握 VOC 排放过程的主要控制因子及其相互关系。更为重要的是在此基础上, 建立合理、可靠的 VOC 排放模型, 以比较准确地估算森林、草地 VOC 的排放通量, 包括日、月、年的排放通量。

碳氢化合物排放模式是大气化学和传输模式的必要组成部分^[13], 它既有助于我们

对大气化学过程的理解, 又是一个重要的工具, 可以用于研究控制大气化学组分的变化过程。Rasmussen^[14]最早估算了异戊二烯和单萜烯的排放速率, 结果表明, 自然源 $(2.3 \sim 46.4) \times 10^9 \text{ kg a}^{-1}$ 的年排放可能是全美总 VOC 排放量的重要组成部分。之后, Zimmerman^[15]首次给出了生物碳氢化合物的排放清单。20 世纪 60 年代后, 欧洲对于排放清单也产生了很大的兴趣。VOC 排放清单是光化学模型数据输入的重要组成部分, 而准确的清单获得需要依靠有一定可信度的 VOC 排放模型。这样模型的建立需要: 实验室内对植物在可控条件下的培养和监测、自然条件下的野外测量等有机的结合, 并考虑生物化学、生态学、大气物理等众多过程及其相互作用。Guenther^[13]异戊二烯的排放模式包括 3 个方面的考虑: (1) 排放因子, 代表一定活动水平上的排放速率, 与每种植物的排放因子有关; (2) 活动因子, 代表植物活动水平, 与光合有效辐射和叶面温度有关; (3) 源(密度)因子, 代表一定面积排放源的数量, 与植被的叶、叶密度等有关。异戊二烯的排放速率是这 3 个因子的乘积, 而这 3 个因子的确定需要不同尺度的通量测量。例如, 小尺度——箱方法(用于研究生物、环境等条件对排放速率的控制过程)、冠层尺度——微气象方法等。基于实验室内外大量细致的实验工作以及先进的测量方法和技术等的良好结合, Guenther^[14](VOC)的模式及其研究结果在国际上被广泛引用。

如果参照 Guenther^[14]的方法研究草地 VOC 的排放, 其工作量是非常大的, 限于我们目前有限的条件, 如何争取以较小的投入而得到比较好的结果, 如何合理地安排观测项目和利用现有的观测资料以获得相对可信的计算结果, 应该是我们努力的目标之一。在众多的生物、物理、生态过程, 以及很多的控制因子都需要考虑的情况下, 如何抓住主要的过程和因子以及它们内在的联系, 是十分重要和关键的。限于国内外草地 VOC 的研究非常缺乏, 草地 VOC 排放模式的建立就显得更加必要了。

2 实验介绍

实验地点: 内蒙古锡林郭勒草原白银锡勒牧场, 中国科学院内蒙古草原生态系统定位站 ($43^{\circ}26'N \sim 44^{\circ}08'N$, $116^{\circ}04'E \sim 117^{\circ}05'E$)。该区气候属半干旱草原气候, 年平均气温 -0.4°C , 最高月平均温度 18.8°C , 草原植物生长期约 150 d。年降水量 350 mm 左右, 主要集中于 6~9 月^[16]。实验具体地点设在羊草样地内。羊草样地面积为 $400 \text{ m} \times 600 \text{ m}$, 位于锡林河南岸的低丘宽谷地带, 海拔 1200~1250 m, 土壤为暗栗钙土。组成羊草群落的植物约 86 种, 分属于 28 科, 67 属, 常见者约 45 种, 广旱生根茎禾草羊草占优势, 其次以大针茅、落草、冰草等旱生密丛禾草, 禾草以外杂类草约 75 种。

气体采样箱由地上部分(箱体)和地下部分(基座)组成。箱体侧壁以及顶部材料是 5 mm 厚的有机玻璃, 箱基座材料是 5 mm 厚的不锈钢板, 基座高约 15 cm, 埋入地下 10 cm, 其顶部铆接铝槽, 槽宽 10 mm, 内填弹性橡胶材料。箱体内顶部安置 2 个小风扇, 以使内部气体在罩箱后混合均匀。箱体内部同时安置温度、湿度探头, 以测量采样期间采样箱内的温湿度。罩箱期间, 将温湿度探头安置于草丛内。采样箱尺寸: 底面积为 $90 \text{ cm} \times 90 \text{ cm}$, 箱体高 31 cm。加上基座高度, 箱净高约 35 cm。此类采样箱

在国家自然科学基金重大项目“内蒙古草原土壤—植被—大气相互作用 (IMGRASS)”研究中使用性能良好,气密性经检验无问题。气体采样用泵是德国生产的 KNF Neuberger, PM 9659-022 型采样泵。采样不锈钢瓶由美国南达科他州矿物和技术学校大气科学研究所提供,内壁为电镀抛光,体积约为 4 L。采样钢瓶在采样前,均在实验室内抽真空,并用 N_2 冲洗。一般反复 2~3 次。真空可达 0.01 hPa。

气体采样方法使用密闭式采样。将采样箱罩在所选样地上后,立即采本底样品。经过一段时间后,采第二次气体样品。采样后,钢瓶压力一般大于 0.16 MPa。气体样品由气相色谱仪(美国 Varian 公司生产 3400 型)分析。分析条件为:载气——高纯氢气,流速为 4.96 mL min^{-1} ;燃气——高纯氢气,流速为 24.6 mL min^{-1} ;补偿气——高纯氮气,流速为 24.6 mL min^{-1} ;助燃气——压缩空气,流速 $285.8 \text{ mL min}^{-1}$;检测器温度为 280°C 。气体样品首先进入进样器,然后再进入色谱柱进行分离,分析结果由计算机处理和储存。进样器程序升温条件为:在 -50°C 低温浓缩样品,进样状态停留 0.01 min 之后,以 $100^\circ\text{C min}^{-1}$ 的升温速度,在 3 min 内升温到 225°C ,保持 30 min。色谱柱程序升温条件为:初温 0°C ,保持 5 min 后,以 3°C min^{-1} 的速率升温 50 min 到 200°C ,然后保持 5 min。气相色谱仪的最低检测限为 0.1×10^{-9} (体积分数),分析精度 $<10\%$ 。

采样罩箱时间的确定:2002 年 5 月份,对定位站外的羊草样地气体进行了不同罩箱时间的气体采样,采样时间为中午前后,初步确定了罩箱时间为大于 30 min。其他月份,由于太阳辐射、气温、草的生长状况等的变化,一般根据上一次气体采样、分析的结果,适当调整下一次的罩箱时间,以尽量减少罩箱时间过长对自然状况的影响程度。

气体采样日期内,同步观测太阳辐射,包括总辐射、散射辐射、可见光辐射、紫外辐射、风向、风速以及采样箱内外的温度、湿度等。太阳辐射仪器为国产 TBQ-4-1 型,国产仪器辐射表头的感应波段分别为 $270\sim 3200 \text{ nm}$ 、 $400\sim 3200 \text{ nm}$ 、 $700\sim 3200 \text{ nm}$,灵敏度为 $5\sim 10 \text{ mv kW}^{-1} \text{ m}^2$,时间响应均为 $\leq 1 \text{ s}$,稳定性均为 $\leq \pm 2\%$ 。仪器定期到国家有关部门进行标定,可见光辐射可由 $400\sim 3200 \text{ nm}$ 和 $700\sim 3200 \text{ nm}$ 两个表测量值之差求得。太阳辐射的观测设在定位站附近的样地内。

3 实验结果

异戊二烯排放通量(用 E 表示)的计算方法^[8]如下:

$$E = h\Delta c/\Delta t, \quad (1)$$

其中, h 为采样箱体的高度,单位 m; Δc 为罩箱前后箱体内气体浓度之差,单位(以碳 C 计,下同)为 10^{-6} ; Δt 为罩箱时间间隔,单位为 h; E 的单位(以碳 C 计,下同)为 $\mu\text{g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 。

3.1 异戊二烯排放通量的日变化特征及其模拟

本文主要对目前分析得到的 VOC 中主要成分异戊二烯进行研究。为准确得到异戊二烯的日排放通量,对异戊二烯及其影响因素进行测量和相互关系进行研究是必要的。2002 年 6 月 26、27、28 日,8 月 13、15、16 日,8 月 31 日和 9 月 2、3 日,我们对同

一块羊草样地的气体样品进行研究。每日采样 5 次, 采样间隔一般为 2 h。采样时间内, 每 5 min 记录天气状况、云量、箱内外温湿度等。太阳辐射采样和记录时间取 1 min。

考虑到采样箱对太阳辐射的衰减作用, 箱内外太阳辐射的差别有可能对异戊二烯的排放带来影响, 所以有必要了解一下采样箱内外太阳辐射的差别。因此, 在不同日期、不同时刻, 在羊草样地对采样箱内外的太阳总辐射进行了多组平行测量。为保证数据的稳定和可靠, 此工作一般都选择在没有云的时间。表 1 给出部分测量结果, 其他的观测结果基本相同, 不一一列出 (如 8 月 16 日 9: 07 的透过率约为 65.4%)。

表 1 罩箱前后采样箱内的太阳总辐射 (单位: W m^{-2})

时间	09: 10 (6 月 26 日)	09: 30 (8 月 15 日)	11: 41 (8 月 15 日)	13: 53 (6 月 26 日)
罩箱前	576.7	61.51	823.7	545.5
罩箱后	377.4	41.68	685.5	420.6
透过率 (%)	65.4	67.76	83.22	77.1

从表 1 可见, 采样箱对太阳辐射有非常明显的衰减作用 (17%~35%), 而且透过率随太阳天顶角 Z 呈现出有规律的变化。因此, 对透过率 R_T 与天顶角余弦进行统计分析, 得到了二者之间有非常好的线性关系, 其相关系数为 0.991, 即

$$R_T = A_1 \cos Z + A_0, \quad (2)$$

其中, 系数 $A_1 = 73.2$, $A_0 = 9.4$ 。假定可见光辐射 (简称 Q_{VIS}) 与总辐射一样, 受到同样的衰减, 利用 (1) 式和观测的可见光辐射, 便可得到箱内各时间的可见光辐射以及累计值了。

模式研究作为 VOC 研究中的一个组成部分是不可缺少的, 而任何一个有效、实用的模式不仅应该对异戊二烯的日变化特征有比较好的模拟, 而且也应该对其季节、年变化特征有比较好的模拟。这是对任何一个模式应有的基本要求。按由简到繁的原则, 首先给出比较易得的异戊二烯排放通量的计算模型, 并分析它的适用性。

影响异戊二烯排放的主要因子一般认为是光合有效辐射、温度 (用 T 表示), 在研究树木异戊二烯排放时, 发现异戊二烯浓度的对数与温度 T 之间存在比较稳定的关系^[11]。采用类似的方法, 对 2002 年 3 个月 9 天的 45 组数据进行统计分析, 得到异戊二烯排放通量 (E) 的对数与采样箱内 Q_{VIS} (累计值)、 T (平均值) 的相关系数为 0.91, 并有关系式:

$$\ln E = B_1 Q_{\text{VIS}} + B_2 T + B_0, \quad (3)$$

其中, $B_1 = 0.40$, $B_2 = 0.15$, $B_0 = -0.30$ 。利用 (2) 式以及箱内各量, 计算了异戊二烯排放通量, 并表示为计算值 A 。由于采样箱内外 Q_{VIS} 和温湿度等的差别, 因此需要对因它们引起的箱内外异戊二烯排放通量进行订正。首先进行辐射订正, 即 Q_{VIS} 使用箱外观测值, 温度仍使用箱内观测值, 此计算值表示为计算值 B ; 最后, 进行辐射和温度订正, 即 Q_{VIS} 和温度都使用箱外观测值, 此计算值表示为计算值 C 。图 1 给出异戊二烯排放通量的测量值和计算值 A 、 B 、 C 的变化。

从图 1 可以看到, 实测的异戊二烯排放通量有明显的日变化和季节变化, 一般在中午前后达到一天的最大值, 6 月份排放通量比较高, 然后降低, 9 月份最低。观测数据还表明, 异戊二烯排放通量的变化特征 (日变化、季节变化) 与箱内 Q_{VIS} 、温度的

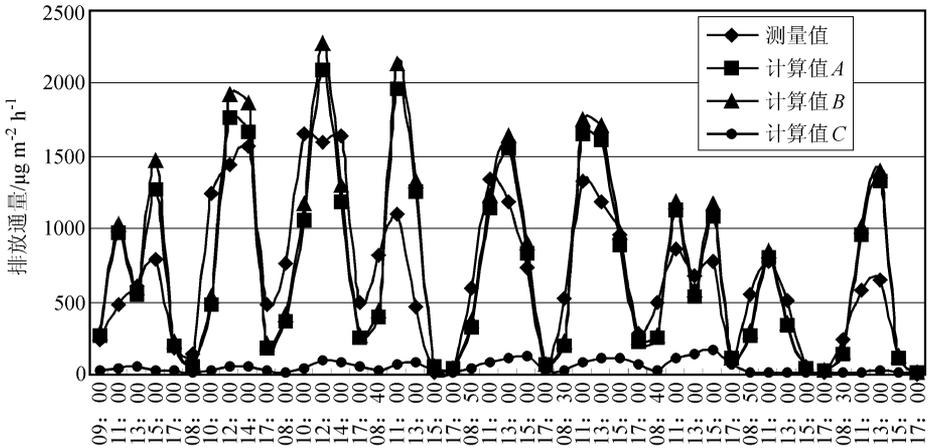


图1 异戊二烯排放通量的测量值和计算值 [利用 (3) 式]

变化特征基本相似。计算结果表明，计算值 A 与测量值的变化大体一致，它基本上可以反应出异戊二烯的日变化、季节变化特征。计算值 B 比计算值 A 略有增大，这是合理的，因为箱外的 Q_{vis} 比箱内大。然而，计算值 C——实际大气状况下异戊二烯的排放通量) 远远小于测量值，这与实际状况不相符。其表面原因是由于箱内外温差比较大造成，但内在的原因是因为 (3) 式只是几个参量之间简单的数量关系，而没有体现出 E 与 Q_{vis} 、 T 等内在的物理联系或物理机制。这里我们看到 (3) 式的适用性是有条件的，因此，在使用类似的相关分析确定的关系式时，应该注意分析其使用条件。否则，将会带来很大的误差或不合理的结果。

鉴于异戊二烯排放通量与其影响因子之间复杂的相互关系，因此，异戊二烯的排放模式 (经验或统计模式) 应该考虑各个物理量之间的内在联系及其物理机制，并以可靠的测量数据为基础。只有这样，才有可能确保模型的应用以及利用模型外推时的适用性和可靠性。

Guenther 的异戊二烯模式^[13]考虑了影响异戊二烯排放过程的主要因子，并且有对不同地区不同种类树木异戊二烯排放、生物量等的测量结果，同时也有其实验室对各种植物培养、实时监控和测量的结果，因而 Guenther 的模式比较可靠，并被广泛采用。但如果将该方法用于研究草地生态系统异戊二烯的排放，将面临很多问题。譬如：(1) 大量代表性草种异戊二烯排放通量的测定。如利用小型采样设备 (Guenther 等经常使用的 *Cuvette* 采样系统) 和流动式采样方法对单株或多株草叶面的气体采样，2001 年夏季，我们对内蒙古草原主要草种气体排放速率的测定结果是大部分草种的 VOC 排放均非常小。另外，如何根据单株或多株草种 VOC 的排放得到一定面积或某一区域合理、准确的 VOC 排放通量，这是一个重要的问题，其中还存在一些不确定性。(2) 大量代表性草种生物量的测定。(3) 光合有效辐射、温湿度等气象参数等的测量。仅 (1)、(2) 两项工作的完成就需要各方面大量的投入，由于多方面条件所限，目前有些条件还不完备。从另一方面来看，如果采用大采样箱采样，在一定程度上可以将复杂的问题简化。同时，增加对不同草地类型的采样数量，可以保证测量结果的可靠性和代表性。因而，我们采用了后面的方案，该方法可能是目前比较现实和实用的。

太阳作为地球系统的外部能量源泉,提供了地球上植物生长唯一的能量来源。植物吸收光合有效辐射,产生了各种生理活动,同时伴随着水分、气体等物质在植物体内外的交换。因此,从宏观的能量角度,以光合有效辐射在大气中传输与守恒的观点,来考虑植物异戊二烯的排放过程,应该是一种值得探讨的方法。本文以可见光辐射代替光合有效辐射来讨论,二者在波段上是一致的。可见光辐射(Q_{VIS})在大气中传输到达地面,要经历大气中的物质在光化学反应过程中的吸收(简称光化学吸收项)、大气中所有物质(固态、液态、气态等)的散射以及在它们与地表、植被之间的多次散射过程(简称散射项)、异戊二烯的衰减(简称异戊二烯项)等过程。因此,地面(或植被表面)接收到的可见光辐射 Q_{VIS} 应该等于异戊二烯项、光化学吸收项、散射项等3个主要因子的综合贡献。而每个因子具体的贡献或作用,应该根据对真实大气中各个相关物理量的观测以及 Q_{VIS} 在大气中传输与守恒的观点来共同确定。借助于数学上的统计分析方法,对一定数量的实测数据分析后所获得的最终结果,将真实反映异戊二烯排放各主要过程之间的相互关系和相互作用。只有在此基础上建立起来的异戊二烯排放模型,才是符合实际大气状况,并有一定物理意义、合理的模型。

关于光化学吸收项的计算:大气中的物质(气相、液相、固相)在光化学反应过程中对于光化辐射(包括紫外辐射和可见光辐射)具有吸收作用,它们在紫外波段的吸收由间接的计算方法得到。由于紫外辐射与总辐射的比值在各地相对稳定,因此假定影响紫外辐射的各个主要因子对紫外辐射与总辐射比值的贡献也相对稳定。通过对北京1990和1991年太阳辐射观测数据的分析结果来看,这一假设基本上是成立的。因此,大气中的所有物质在光化学反应过程中对紫外辐射的吸收可以根据水汽对太阳总辐射的吸收间接求得,详见文献[17]。同理,它们在可见光波段对可见光辐射的吸收也采用类似的方法^[18],并假定大气中的各种物质在光化学反应中对可见光辐射的吸收(Q'_{VIS})与水汽对太阳总辐射的吸收(Q')之间,也有一种比较稳定的关系存在,即 $Q'_{\text{VIS}}/Q'=A$ 。

按照太阳辐射在大气中传输的基本规律,水汽对太阳总辐射($\lambda=0.70-2.845\ \mu\text{m}$)的吸收 Q' 用 $e^{-k\omega m}$ 表示, k 为水汽对太阳总辐射整个吸收带的平均吸收系数, ω 为整层大气中的水汽含量, m 为大气质量。本文采用经验方法计算 $e^{-k\omega m}$ 。水汽各吸收带吸收太阳辐射能量的总和与有经验公式: $\Delta S=0.172(mW)^{0.303}$, ΔS 为整层大气吸收太阳辐射通量密度值, Z 为太阳天顶角。现假定大气为平面平行大气,且只考虑水汽因子对太阳总辐射的影响,则到达地面的太阳辐射 $I_s=I_0\cos Z-\Delta S=I_0e^{-k\omega m}\cos Z$, $e^{-k\omega m}=1-\Delta S/(I_0\cos Z)$, $I_0=1367\ \text{W m}^{-2}$,为太阳常数。因此, Q'_{VIS} 便可计算出, A 值(本文中 $e^{-k\omega m}$ 的系数)由对野外实验数据的统计分析结果确定。由于对很多过程(涉及大气、植物等)认识的不足,因此只有依靠实际大气条件下实验数据确定的系数才是最为客观和可靠的,这样可以减少很多人为假设引起的误差。

根据比尔定律,异戊二烯对可见光辐射的衰减用 $e^{-k_1 E t m}$ 表示。异戊二烯在大气化学、光化学反应中具有非常高的活性,在与大气中的臭氧、OH自由基等反应过程中要间接的吸收可见光辐射能量,同时,它本身也会对可见光辐射有衰减作用。 k_1 可以认为是衰减系数,由于目前未知,暂定为1。 E 为异戊二烯的排放通量[单位: $\mu\text{g m}^{-2}\ \text{h}^{-1}$], t 为罩箱时间(单位:h), m 同上。如果仔细考虑:(1)方型采样箱的

使用；(2) 采样箱的特点：底边长约 0.9 m，高约 0.35 m，由于其表面的反射和散射作用，到达箱内垂直向下的可见光辐射将远大于水平方向的。因此，本文主要考虑异戊二烯垂直方向的衰减作用， $e^{-k_1 E z/m}$ 则变换为 $e^{-k_1 E z/m}$ 。

散射项的表示用 $e^{-S/Q}$ 表示， S 、 Q 分别为水平面太阳散射辐射、太阳总辐射。该项能够比较好地综合表征大气中各种物质的散射作用以及大气中各种物质与地表、植被之间的多次散射作用。

这样，与地表和植被界面上 Q_{VIS} 有关的 3 个主要能量过程基本上都可以计算了。3 个主要过程分别为异戊二烯对 Q_{VIS} 的衰减、大气中所有物质在化学和光化学反应过程中对 Q_{VIS} 的吸收、大气中的物质以及地表等对 Q_{VIS} 的多次散射作用。这些项和物理量之间的定量关系以及所起的实际作用，便可以根据它们在实际大气中的作用来确定了。需要说明的是，可见光辐射照射到植被表面时，一部分被反射掉，一部分被吸收，用于参与植物内部的能量过程。被反射掉的这一部分能量中实际上已经（间接）反映了被植物体吸收的部分，它体现在水平面散射辐射之中。

利用 2002 年 6、8、9 月 9 天 45 组采样箱内的观测数据（太阳辐射量取采样时间内的累计值，其余量取采样时间内的平均值），对 Q_{VIS} 与光化学项、散射项、异戊二烯项进行统计分析，得到了它们之间的相关系数为 0.94，这说明它们之间的这种能量关系是存在的。为方便计算异戊二烯的排放通量，对异戊二烯项和 Q_{VIS} 、光化学项、散射项做相关分析，得到异戊二烯项与它们的相关系数为 0.91，并有如下的经验模型：

$$e^{-k_1 E z/m} = C_1 Q_{VIS} + C_2 e^{-k_{chem}} + C_3 e^{-S/Q} + C_0, \quad (4)$$

其中，系数 $C_1 = -0.12$ ， $C_2 = 0.07$ ， $C_3 = -0.003$ ，常数 $C_0 = 0.96$ 。利用 (4) 式计算了异戊二烯的排放通量，并表示为计算值 A 。考虑到箱内外各个物理量的差别，参照前面的方法，对排放通量先进行辐射订正，然后进行温湿度订正，并将计算结果分别表示为计算值 B 和计算值 C 。需要说明的是，在进行辐射订正时，箱内外 S 和 Q 的比值被假定为是相同的，即认为它们的衰减率相同。另外，温湿度订正是通过水汽含量订正来计算的，因为水汽含量可以客观地反映它们真实的变化状况。图 2 给出异戊二烯的排放通量测量值和计算值的变化。

可以看到，大部分计算值 A 与测量值的变化规律比较一致，对日变化和季节变化的描述基本上与测量结果一致，该经验模式大体上可以反映出异戊二烯的变化特征。二者的相对偏差见表 2。Geron 等^[19]利用模式计算森林异戊二烯排放通量的结果是，计算值与测量值相对偏差在 50% 以内的比例为 67%。我们计算结果的相应值为 65%。可见，模拟结果还是可以接受的。

表 2 计算值 A 与测量值的相对偏差

相对偏差	>100%	100%~50%	50%~20%	<20%
数量	10	6	17	12
比例 (%)	22.2	13.3	37.8	26.7

仔细研究后发现，绝大部分计算值与测量值相对偏差较大者，都出现在采样时间段内云量比较大的情形。观测期间发现，该地区云（云量、云状等）在一天之内的变化是比较快的。因此，如何更好地处理云对辐射以及排放通量的影响是目前和未来一个重要的课题。

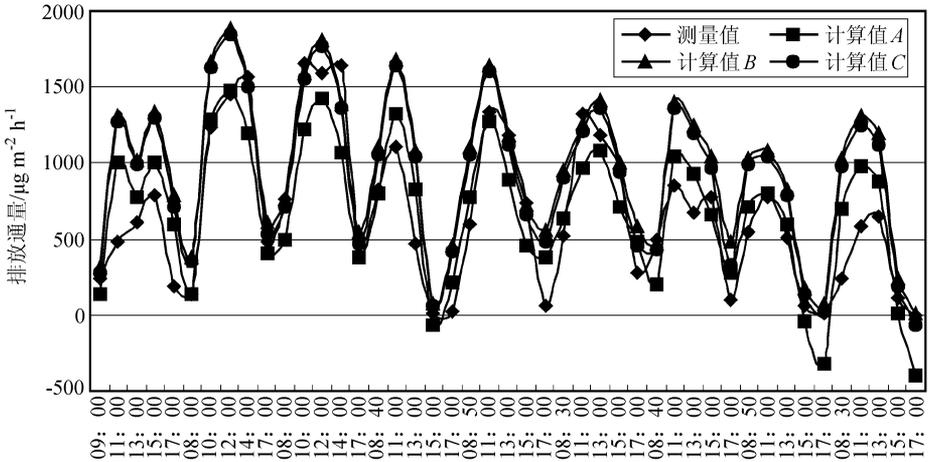


图2 异戊二烯排放通量测量值和计算值 [利用(4)式] 的变化

从图2中发现,计算值B高于计算值A,这是可以理解的。除去早晚因排放通量较小而导致相对偏差较大的点,中午前后因箱内外辐射之差引起排放通量的变化大约在21%~57%之间,其平均值为37%。还可以发现,中午前后大部分计算值C比计算值B的减小在2%~9%之间,平均减小4%左右,这是由于温度、湿度、水汽含量等减小,植物生理活动减缓所致。中午前后大部分计算值C比计算值A的增加在21%~44%之间,平均增加29%左右。实际上,计算值C应该是实际大气条件下的排放通量。比较几个计算值与测量值的差别,发现因箱内外辐射之差引起的排放通量差别最大,而因温湿度、水汽含量差别引起排放通量的差别较小,因此,对辐射进行订正是首要的,同时说明 Q_{vis} 是影响排放通量最重要的因子。

为了验证该模式的可靠性和适用性,目前条件下,采用下面的方法。利用2002年前25组数据确定关系式(4)中的各个系数和常数(此时的相关系数为0.92),然后利用新的系数计算后20组异戊二烯的排放通量。为节省篇幅,这里只简单给出计算结果:大部分的计算值与观测值仍然比较一致,二者相对偏差的平均值小于±50%的有8个,占总数的比例为40%。总体而言,计算结果还是可以的。由于此次使用的样本数比较少,导致计算精度下降,所以在做统计分析时,足够的样本数是必需的。

对澳大利亚草地VOC排放测量的结果表明:在温度低于20℃时,草地VOC的排放很少被检测到,天黑之后,则没有排放^[8]。因此,我们对日落后至次日日出前草地气体的排放没有进行采样和分析。

总体而言,在目前条件下,该经验模式的模拟结果还是可以接受的,它使用的假设和参数都比较少,特别是与植物、土壤有关的参数。大气水汽含量 e 的选择可以综合表征区域降水、蒸发、植物蒸腾、土壤含水量、植物生长状况等众多过程的相互作用以及这些过程相互作用和发展演变的中间态,它不仅限于前面所讨论的意义范围内,同时,还可以客观地反应植物、土壤、大气相互作用的动态过程。有研究表明,VOC的排放与植物体内外的水汽压之差有关^[20],考虑到植物体内水汽压的测量以及今后的实用性等方面原因,本文采用植物体外部水汽压(准确来说,是整层大气中的水汽含量)来表征植物这方面的特性。因此,模式中选用大气水汽含量(而没有选用温度、

湿度等)的物理意义和所起的作用是多方面的,是其他量(如温度、湿度等)所不能代替的。而光化学项通过能量的纽带作用,可以将太阳辐射、植物生长、水分在大气、土壤、植物之间交换等过程有机地联系在一起。由于该实验样地是作为本实验长久样地之用,因此,未对该样地做生物量测量。但其生物量可以参考周围其他类似草地的生物量。我们将在以后的实验中在羊草样地周围选择同样类型以及不同类型的草地做类似实验,同时采集生物量。这样,便可以得到准确的单位面积、单位质量草地异戊二烯的排放通量。从目前异戊二烯的模拟结果来看,从能量守恒的观点来考虑问题,结果还是比较令人满意的。

3.2 异戊二烯排放通量的日总量及其模拟

异戊二烯排放通量的测量一般都选择在晴天,这样,它们基本上呈现出有规律的日变化特征。将每日异戊二烯的排放通量求平均,然后乘上有效日照时数(取 10 h),便可以得到它的日总量。本文用异戊二烯排放通量的日平均来讨论日总量的变化特征以及模拟。

对采样箱内的各量进行日平均计算,采用与 3.1 中类似的方法对异戊二烯项和 Q_{vis} 、光化学项、散射项进行相关分析,得到异戊二烯项与它们的相关系数为 0.96,并得到形式与(4)一样的经验模型,只是各个系数和常数项分别为: $-0.75, -0.27, -0.09, 1.86$ 。最后,利用新的系数计算了异戊二烯排放通量的日平均,表示为计算值 A。同样,对日平均也先做辐射订正,然后在此基础上再进行温湿度订正,计算结果分别表示为计算值 B 和计算值 C。计算结果见图 3。

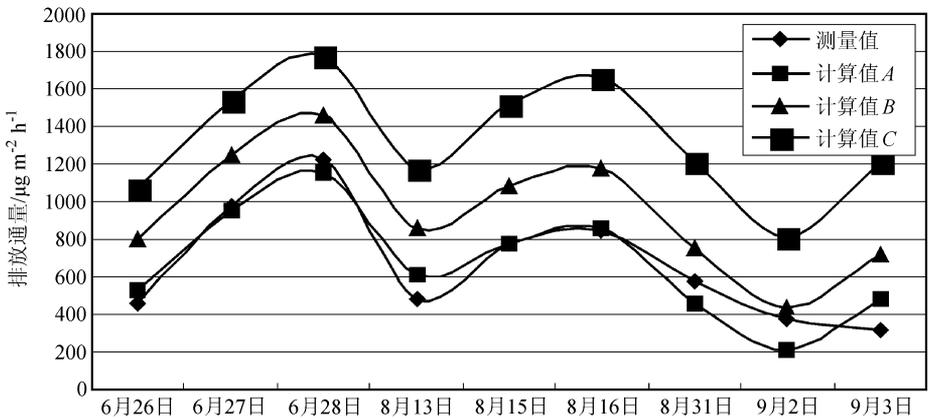


图 3 异戊二烯排放通量日总量测量值和计算值的变化

可以看到,计算值 A 与测量值也是比较接近的,二者相对偏差的最大值为 53.0%,最小值为 0.9%,平均值为 19.0%。相对偏差的最大值出现在 9 月 3 日,可能与云的影响较大有关。该日从 13:00 开始,云量增为 9、10。排放通量的辐射订正为正值,变化区间为 27%~66%,平均值为 49%。它与前面单次排放通量的辐射订正基本一致。进一步的温湿度订正为正值,变化区间为 22%~87%,平均值为 46%。这与前面有些不同,一是量值变化率明显增大,二是符号发生变化。这可能是由于日平均的计算将中间过程平滑得太多,另一个原因可能是箱内外温湿度、水汽含量等平均值之差较大,外部各量的平均值小于内部,并远离草的生理活动饱和点,因而有利于草

的生理活动。而箱内的温湿度和水汽含量因罩箱后持续的升高,逐渐接近草的生理活动饱和点,因而不利于草的生理活动。这同时也说明,如果研究异戊二烯排放的各个过程及其相互作用,应该选择逐时变化,日平均状况可能会掩盖了一些重要的中间过程。

综合考虑对异戊二烯排放通量日变化和日总量变化的模拟,两种情况下均应考虑辐射、温湿度订正,特别是辐射订正。至于对辐射、水汽含量等所做的订正是否准确,也还需要今后其他的测量手段来检验。

3.3 日总量与单次排放量之间相互关系的探讨

如果想得到各种类型草地异戊二烯的日总量,必须对它们进行一定数量的日变化测量,这个工作量是相当大的。考虑到我国草地种类比较多,加上有限的人力物力等限制,如果能寻找出在日总量与某一次排放通量之间稳定、可靠的关系,将是一种比较实用的方法。虽然在二者之间没有直接、必然的联系,而且由于云、气象等因素一日之内的变化还比较大,也没有一定的规律,致使二者之间的关系很不确定。然而,根据前面的分析,异戊二烯的排放通量明显依赖于 Q_{VIS} ,我们认为在异戊二烯排放的日总量 (E_{D}) 与某一次排放通量 (E) 之比和 Q_{VIS} 日总量 (Q_{VISD}) 与某一次累积值 (Q_{VIS}) 之比之间应该有很好的定量关系。另外还有一个问题,即每日选择何时的排放通量为最佳? 因此,将 2002 年 6~9 月 9 天的观测资料分如下三种情况考虑: (1) 每日的最大值; (2) 11:00 之值; (3) 13:00 之值。表 3 给出三种情况下 E_{D}/E 与 $Q_{\text{VISD}}/Q_{\text{VIS}}$ 的相关系数,以及利用得到的关系计算的日总量与实际日总量相对偏差的比较。

表 3 E_{D}/E 与 $Q_{\text{VISD}}/Q_{\text{VIS}}$ 的相关系数以及日总量的计算值与测量值的相对偏差

	情况 1	情况 2	情况 3
相关系数	0.62	0.63	0.01
最大相对偏差 (%)	23.3	28.8	52.3
最小相对偏差 (%)	0.3	0.5	0.2
相对偏差的平均值 (%)	10.3	13.2	13.9

可以看到,3 种情况的计算结果基本相似,以情况 1 的计算值结果比较好。情况 3 与情况 2 相比略差一些,相对偏差的平均值略大,而最大相对偏差偏大,这可能是由于大部分天气 13:00 比 11:00 在采样时间段内的云量偏大所致。因此,在使用该方法计算日总量时,应尽量避免云的影响,特别是云量比较大时。情况 1 计算结果虽然比较好,但是不好选择,因为最大值出现的时间每天都不是固定的,很难准确确定。综合而言,以情况 2 比较好。

4 结论

2002 年夏季,通过对我国内蒙古草原挥发性有机物排放通量的测量,发现其主要成分异戊二烯的排放有明显的日变化、季节变化规律。为比较准确地估算异戊二烯的排放通量,在实测的基础上建立其排放模式非常必要。由于影响和控制异戊二烯排放的因子比较多,如可见光辐射、温湿度、水汽含量等,同时还与植物种类、生长状况(生物量)、年龄、土壤养分、降水与蒸发、植物的蒸腾等很多过程有关。如何合理安

排观测项目,并充分利用观测数据,建立有一定物理基础的模式是一个值得研究的关键问题。本文基于宏观可见光辐射能量传输与守恒的观点,建立了计算异戊二烯排放通量的经验模式。结果表明,对日变化、季节变化和日总量的模拟值与测量值比较一致。适用性实验表明,其适用性还是可以的。使用采样箱时,应该考虑箱内外辐射、温湿度的订正。由于因箱内外辐射差别引起的排放通量之差最大,所以,必须考虑箱内外辐射的订正。同时也说明,可见光辐射是影响异戊二烯排放的最主要因子。采样箱对太阳辐射有非常明显的衰减作用,其衰减率为 17%~35%,而且透过率随太阳天顶角呈现有规律的变化。当然,异戊二烯排放通量订正的结果还有待于今后其他测量方法的验证。利用异戊二烯排放通量的日总量与 11:00 通量之比和可见光辐射日总量与 11:00 时累计值之比的定量关系,可以由某日 11:00 的排放通量来推算该日的日总量,其最大相对偏差小于 29%,平均相对偏差小于 14%。

致谢:感谢中国科学院大气物理研究所王勇、北京大学梁宝生、白郁华、王志辉等同志对本工作提供的帮助,感谢中国科学院内蒙古生态系统定位研究站白永飞、潘庆民、周玉林、韩剑梅、潘春梅、张艳慧等同志给予的大力支持。

参 考 文 献

- 1 Guenther, A., C. Hewitt, D. Erickson, et al. A global model of natural volatile organic compound emissions, *J. Geophys. Res.*, 1995, **100** (D5), 8873~8892.
- 2 Guenther, A., Natural volatile organic compound emission rate estimates for U. S. woodland landscapes, *Atmos. Environ.*, 1994, **28** (6), 1197~1210.
- 3 李金龙、白郁华、胡建信等,油松排放萜烯类化合物浓度的日变化及排放速率的研究, *中国环境科学*, 1994, **14** (4), 165~169.
- 4 邵敏、赵美萍、白郁华等,北京地区大气中非甲烷碳氢化合物 (NMHC) 的人为源排放特征, *中国环境科学*, 1994, **14** (1), 6~11.
- 5 张福珠、苗鸿、鲁纯,落叶阔叶林释放异戊二烯的研究, *环境科学*, 1994, **15** (1), 1~5.
- 6 白郁华、梁宝生、李金龙等,中国地区植物排放的非甲烷总烃天然源研究,中国地区大气臭氧变化及其对气候环境的影响 (一),周秀骥主编,北京:气象出版社,1996,120~127.
- 7 徐晓斌、向荣彪、丁国安等,中国大陆本底大气 NMHC 的浓度和构成及其与臭氧的关系,中国地区大气臭氧变化及其对气候环境的影响 (一),周秀骥主编,北京:气象出版社,1996,67~81.
- 8 Kirstine, W., I. Galbally, Y. Ye et al. Emissions of volatile organic compounds (primarily oxygenated species) from pasture, *J. Geophys. Res.*, 1998, **103** (D9), 10605~10619.
- 9 白建辉、王明星、J. Graham 等,森林排放非甲烷碳氢化合物的初步研究, *大气科学*, 1998, **12** (2), 247~251.
- 10 Guenther, A., B. Baugh, G. Brasseur et al., Isoprene emission estimates and uncertainties for the central African EXPRESSO study domain, *J. Geophys. Res.*, 1999, **104** (D23), 30625~30639.
- 11 白建辉、王明星、J. Graham 等,亚热带森林非甲烷碳氢化合物的研究, II. 日变化, *气候与环境研究*, 2001, **6** (4), 456~466.
- 12 Shao Min, Biogenic isoprene emission mechanism from $^{13}\text{CO}_2$ exposure experiments, *Chinese Chemical Letters*, 2002, **13** (9), 897~900.
- 13 Guenther, A., Modeling biogenic volatile organic compound emissions to the atmosphere, *Reactive Hydrocarbons in the Atmosphere*, Academic Press, 1999, 97~118.

- 14 Rasmussen, R. A. , What do the hydrocarbons from trees contribute to air pollution? *J. Airpol. Control Assoc.* , 1972, **22**, 537~543.
- 15 Zimmerman, P. , Testing of hydrocarbon emissions from vegetation, leaf litter and aquatic surfaces, and development of a methodology for compiling biogenic emission inventories. Report number EPA-450-4-70-004 to U. S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, 1979.
- 16 姜恕, 中国科学院内蒙古生态草原系统定位站的建立和研究工作概述, 草原生态系统研究, 第 1 集, 北京: 科学出版社, 1985, 1~11.
- 17 白建辉、王庚辰, 大气中的水汽对太阳紫外辐射消光的可能机制分析, 大气科学, 1995, **19** (3), 380~1384.
- 18 白建辉、王庚辰、陈辉等, 地面臭氧的变化规律和计算方法的初步研究 II. 可见光波段, 气候与环境研究, 2002, **7** (3), 311~320.
- 19 Geron, C. D. , A. B. Guenther, and T. E. Pierce, An improved model for estimating emissions of volatile organic compounds from forests in the eastern United States, *J. Geophys. Res.* , 1994, **99** (D6), 12773~12791.
- 20 Schun, G. , A. C. Heiden, Th. Hoffmann et al. , Emissions of volatile organic compounds from sunflower and beech; Dependence on temperature and light intensity, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1997, **27**, 291~318.

A Study of the Affecting Factors of Isoprene Emission at Grassland

Bai Jianhui¹⁾ and Brad Baker²⁾

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

2) (*South Dakota School of Mines and Technology, USA*)

Abstract The emission fluxes of volatile organic compounds (VOC) in the Inner Mongolia during the summer of 2002 were measured firstly. The results show that emission flux of isoprene, the main component of VOC exhibited obvious diurnal and seasonal variation. The chamber had an evident attenuation to the solar radiation, its attenuation rate was between 17%~35%. It is necessary to build a model to accurately estimate isoprene emission flux. On the basis of transmission and conservation of solar visible radiation and the analysis on observation data, an empirical model of isoprene emission was built up. The results showed that modeled values for diurnal, seasonal and daily total emission fluxes were basically consistent with that measured. When using the static chamber method, the difference of isoprene emission flux caused by the differences of solar visible radiation, temperature, humidity and water vapor content between the inside and outside of the chamber should be considered, especially for the difference of solar visible radiation. The results also showed that solar visible radiation was the most important factor to affect isoprene emission. The quantitative relation between ratios of daily sum to 11: 00 accumulated value of isoprene emission flux to that of solar visible radiation can be used to estimate daily sum of isoprene flux from measured emission flux at 11: 00, and its mean relative basis was less than 14%.

Key words: isoprene; emission flux; solar visible radiation; water vapor content; daily sum