

两广地区自然硫释放量的研究

庞燕波 王文兴

(中国环境科学研究院, 北京 100012)

提 要

全球和区域大气环境研究的重要任务之一是查明各种气态物质自然源释放通量, 含硫化合物是其中的一种, 它在阐明生物圈硫循环和环境酸化中起重要作用. 迄今为止, 我国尚无有关研究报告. 本文参考文献资料和实测数据用类比法进行了我国两广地区自然源硫化物释放量的计算. 结果表明, 天然源硫化物中主要是来自树木和土壤, 释放的硫化物为COS(49%), DMS(32%)和 H_2S (14%). 两广地区全年自然源硫释放量3325吨(以硫计).

关键词: 自然源; 含硫化合物; 硫释放通量.

一、引 言

自然界和人类活动所排放的化学物质都可能对酸沉降、气候、人体健康和生态系统产生影响. 准确计算自然和人为活动在这些影响中所占的比重, 对于进行各种环境问题的研究以及制定切实有效的控制对策有极为重要的意义.

在自然和人类活动排放的物质中, 硫是一种重要的化学成分. 一般认为天然释放量占了相当大的比例, 有的资料估计高达60%^[1]. 硫天然释放量的计算以及其在区域性酸雨和全球气候变化等环境问题中的作用的评价, 是解决这些问题的必要条件.

Aneja等在70年代首次测量了生物硫排放通量. 在以后这些年中, 许多这方面的研究成果公布, 但这些研究所得的结果有较大的差异. 目前, 天然硫的排放通量的不确定性是估计天然硫排放和作用的主要困难之一. 我们通过比较海滩区和盐沼的 H_2S 的排放来说明硫排放通量的不确定性. Jaeschke等1978年用微气象技术得到海滩 H_2S 的排放通量为 $80ng\text{ 硫 }m^{-2}\cdot min^{-1}$; Goldberg等用相同方法测定了7月份的盐沼硫排放, 测定值在 $800ng\text{ 硫 }m^{-2}\cdot min^{-1}$ 到 $3\times 10^4ng\text{ 硫 }m^{-2}\cdot min^{-1}$ 之间. 而其它的研究者用动态箱法广泛地测定了 H_2S 的排放通量. Jorgensen等测定了丹麦内海海滩的 H_2S 的排放, 测定结果的低值为 $ng\text{ 硫 }m^{-2}\cdot min^{-1}$ 而高值却达到 $6700ng\text{ 硫 }m^{-2}\cdot min^{-1}$. Aneja等和Adams等在1980—1981年间, 测得的美国大西洋海滩区和盐沼的硫排放通量在10到 $1\times 10^5ng\text{ 硫 }m^{-2}\cdot min^{-1}$ 之间, 这方面的研究还有许多^[2]. 从这些结果来看同一类源盐沼和海滩区的 H_2S 排放通量存在相当大的差异, 进行比较和归纳是相当困难的. 目前, 测定值差异的原因是不是由于环境条件的变化或测定方法的问题造成的, 尚不清楚.

我国长江以南广大区域酸雨问题较为严重, 近几年有急剧恶化的趋势. “七·五”期间

我国在西南、华南地区进行了大规模的、多学科的酸雨综合研究,取得了很大进展,但自然源的贡献率问题迄今尚未解决,在很大程度上影响了控制对策的制定。总之,天然源排放问题是我国酸雨研究中亟待解决的重要问题之一。

1989 年美国 NAPAP 国家酸沉降研究计划公布了美国的天然硫排放量的估计和评价,而我国目前还未见这方面的报道。本文根据国外的研究成果和我们在天然源排放方面的一些研究,计算出两广地区的天然硫排放量。

二、计算方法

一个地区的天然硫主要有三类源:本地生物、火山和区域外的天然硫输入。两广地区是非火山地带,输入的问题较为复杂和不确定,本文未加以考虑,主要计算生物释放出的硫化物。

生物分解和植物新陈代谢以及光合作用等过程都会释放出硫化物。生物释放硫的机制目前尚不清楚,其释放通量还不能用一严谨的数学公式求得,目前,只能用统计的方法得到生物硫的释放通量与某些环境量的关系方程。

环境温度是影响天然硫释放通量的重要环境量之一,不少研究者在野外和实验室对天然硫的释放进行了一系列研究,通过对测定结果的统计分析,得到了天然硫释放通量与环境温度之间的指数关系式。

Lamb, Golden 和 MacIntyre^[3,5]等,在 1985 年用动态箱法在室外广泛地研究了天然硫的释放并得到了环境温度为 10—35℃ 时,不同的土壤和植物等的硫释放通量与环境温度的关系方程,为

$$\ln F = a + bT,$$

式中 F ——硫释放通量 ($\text{ng 硫 m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$), a ——回归方程截距, b ——回归方程的斜率, T ——温度(℃)。

不同种类的释放源的 a, b 值不同,其值列于表 1。这些研究结果后成为美国 NAPAP 生物硫释放量计算的依据。

1988 年春季,我们对广州白云山的草地(野蔷薇地)的 H_2S 释放通量进行了测定,其释放通量的范围为 0—156 $\text{ng 硫 m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$, 平均为 42 $\text{ng 硫 m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

从表 2 的比较来看,广州的测定值略高于美国的这些地区,因为广东纬度相对都较低,另外测定方法和测定的环境也有一定差异,充分考虑各种不同因素和目前天然硫释放通量的不确性等因素,两广地区的测定值与国外比较还是比较接近的。再因两广地区月平均气温一般都高于 10℃,因此用前述的 Lamb 等在美国研究得到的释放通量与温度的关系方程来估算两广地区天然硫的释放量还是适当的。

进行区域的天然硫释放估算,不仅需要知道不同种类源的硫释放通量,而且还需要知道这些源的总量。普通的气象、地理和农业等方面的统计数据都需要按计算的要求进行分类和处理。下面详细叙述统计数据的分类和处理方法。

自然释放的硫化物主要有 DMS , H_2S , COS , CS_2 和 DMDS 等,其它的硫化物释放量还不到自然总释放量的 1%,计算时忽略。自然硫化物的生物释放源主要有土壤、

水和植物等三大类。

表 1 不同源的a、b 值

分 类		a	b	F(通量) (ng 硫 m ⁻² .min ⁻¹)
湿 地	H ₂ S	-6.87	0.366	29.44(28℃)
	DMS	1.18	0.120	93.33(28℃)
	COS	-1.70	0.157	14.72(28℃)
	CS ₂	-4.24	0.173	1.81(28℃)
其 它 土 壤	H ₂ S	-1.11	0.041	0.38(25.5℃)
	DMS	-2.68	0.104	0.94(25.5℃)
	COS	-0.42	0.083	5.45(25.5℃)
	CS ₂	-2.36	0.060	0.43(25.5℃)
谷 物	H ₂ S	2.26	0.028	20.8(28℃)
	DMS	2.72	0.074	119.7(28℃)
松柏树类				18.6(29.2℃)
水				15R

表 2 不同测点草地H₂S释放通量比较

地 点	温 度 (℃)	通 量 (ng 硫 m ⁻² .min ⁻¹)
艾奥华 (燕麦草)	25.5	3.0
艾奥华 (格兰马草)	25.5	2.3
俄亥俄 (鸭草)	22	5.8
艾奥华 *	25.5	34
广 州 (野蔷薇)		42

* 为还原性硫总释放量。

表 3 两广地区自然源总量汇总

自 然 源			广 东	广 西
表 面 积	湿 地	10 ³ km ²	4.8	1.3
	水	10 ³ km ²	9.5	6.0
	其它土壤	10 ³ km ²	179	223
叶 生 长 量	谷 物	10 ¹² g	14.8	9.4
	树 木	10 ¹² g	44	36

湿地是生物活性较强的区域，硫的释放通量较大，是生物硫释放的一个主要源，在我们的计算中只考虑了海洋潮汐浸湿形成的区域，其结果是根据陆健健的《中国湿地》^[6]计算而得。两广地区土壤主要为红壤和砖红壤，红壤的有机质含量为0.75%，砖红壤为2.38%，按美国(NAPAP)的天然硫释放计算划分标准，都按软土(其它土壤)处理。

除谷物外的其它农作物的净释放相对较少,估算时不予考虑,假定谷物生长量随月份线性增长,两广地区谷物成熟约为4个月,一年中谷物的生长期以7个月计,从4月到10月.

季节划分:春季为3、4、5月,夏季为6、7、8月,秋季为9、10、11月,冬季为12、1、2月.

根据上述方法,结合有关的统计资料^[7]和我们的研究结果,计算出不同释放源的总量,结果列于表3.

三、结果与讨论

根据 Lamb, Goldan 和 Guenther 等的研究结果,建立计算模式,用两广的数据资料和表3的数据,计算出了两广地区天然硫不同种类的不同季节的释放量,结果列于表4和表5.

表4 不同自然源的硫释放量(单位:吨硫)

源	季 节	H ₂ S	DMS	COS	CS ₂	总 硫
湿 地	春 季	3.8	32.6	4.3	0.5	41.3
	夏 季	21.1	64.8	10.3	1.2	97.4
	秋 季	7.1	40.7	7.0	0.7	55.4
	冬 季	0.1	12.2	1.1	0.1	13.6
	全 年	32.1	149.8	22.7	2.5	207.6
其 它 土 壤	春 季	43.2	37.2	221.0	18.9	320.4
	夏 季	55.6	68.0	360.9	27.2	511.8
	秋 季	46.4	45.0	257.2	21.1	369.6
	冬 季	31.8	16.0	113.0	11.6	171.6
	全 年	177.0	166.2	952.0	78.8	1312.6
水	春 季	7.1	62.2	8.2	1.0	78.6
	夏 季	42.7	131.8	20.9	2.6	198.0
	秋 季	14.2	81.0	11.5	2.0	108.7
	冬 季	0.3	22.8	2.3	0.1	25.4
	全 年	64.3	297.8	42.9	5.7	410.7
谷 物	春 季	8.6	43.2			51.8
	夏 季	25.7	150.8			176.5
	秋 季	15.0	76.7			91.6
	冬 季					
	全 年	49.3	270.7			309.9
树	春 季	24.4	22.4	119.5	8.9	175.2
	夏 季	27.6	54.9	148.7	8.9	240.3
	秋 季	39.5	33.3	156.7	11.3	239.7
	冬 季	24.2	13.5	98.4	9.5	239.7
	全 年	115.7	124.1	523.3	38.6	720.8
所 有 源	春 季	87.0	197.6	352.0	29.3	667.0
	夏 季	172.7	470.3	540.5	39.0	1223.8
	秋 季	122.1	276.7	432.4	35.0	866.2
	冬 季	56.4	64.5	214.8	21.3	357.1
	全 年	438.8	1008.3	1540.9	125.5	3132.0

表 5 两广地区生物硫释放量(单位:吨硫)

区 域	季 节	H ₂ S	DMS	COS	CS ₂	总 硫
广 东	春 季	45.5	119.8	172.6	14.3	352.1
	夏 季	98.8	287.0	263.6	19.6	669.0
	秋 季	65.5	167.8	211.5	17.6	462.4
	冬 季	27.4	38.3	106.7	10.6	183.0
	全 年	237.2	612.9	754.4	62.1	1666.1
广 西	春 季	41.6	77.8	179.4	15.0	314.9
	夏 季	73.9	183.3	277.2	20.3	554.8
	秋 季	56.6	108.9	220.9	17.4	403.8
	冬 季	29.0	26.2	108.1	10.7	174.1
	全 年	21.08	395.4	786.5	63.4	1465.9
华 南	春 季	87.0	197.9	352.0	29.3	667.0
	夏 季	172.7	470.3	540.6	39.9	1223.8
	秋 季	122.1	276.7	432.4	35.0	866.2
	冬 季	56.4	64.5	214.8	21.3	357.1
	全 年	438.8	1008.3	1540.9	125.5	3132.0

由表 4 的结果可知,湿地的单位面积释放量较大,因其总面积数量较小,故释放量在总释放量中所占比例不大,约为 7%。其它土壤和树木是占释放总量较大的两种源,它们的硫释放量分别占总释放量的 42% 和 23%。

两广地区自然释放的主要含硫化合物是 COS(49%), DMS(32%), H₂S(14%)。COS 主要来源于其它土壤和树木两类源(合计占总 COS 量的 94%), DMS 在这几类源中释放量相差不大, H₂S 的主要来源也是其它土壤和树木两大类(合计占 67%)。

夏季由于温度较高,各种生物的活性都较大,因而是生物硫释放量最大的季节,其释放量占全年的 40%,而冬季最小仅占 11%。这一结果与美国的情况比较,夏季所占的比例相对较小,主要是由于两广地区全年温度变化较小。秋季和春季硫的释放量分别占 27% 和 21%。谷物释放的季节变化明显,夏、秋两季的释放量占了全年总释放量的 87%,而树木的季节变化最小,夏、秋两季只占 66%。各种硫化物中 COS 释放的全年变化最小,夏、秋两季仅为全年的 63%,而 DMS 的季节变化非常明显,夏、秋两季释放量占全年总量的 74%。

从表 5 的结果来看,广东和广西又各具特点,两广总释放量大致相当,广东略大占总的硫释放量的 53%,其中 DMS 占的比例更大占两省总 DMS 释放量的 61%。广西释放天然硫化物中 COS 较多,占广西硫释放量的 54%,在两广总 COS 释放量也占 51%。

四、天然释放与人为排放的比较

两广地区每年的生物硫释放量约为 3132 吨硫,其中主要的硫化物是 COS, DMS 和 H₂S。为便于比较,假定这些硫化物最后都转化为 SO₂,则自然释放的还原性硫相当于排放约 6264 吨 SO₂。这一结果相当于 1988 年两广地区人为总 SO₂ 排放量的 0.6%。

下面对两广地区各类人为排放与生物释放的比例进行分析和比较。两广地区全年各季的 SO_2 排放变化不大, 按相同处理。

表 6 两广地区天然硫释放 (表示为 SO_2) 与人为 SO_2 排放比较 (单位: 万吨)

	春	夏	秋	冬	全 年
广东人为 SO_2 排放量	11.2	11.2	11.2	11.2	44.8
广西人为 SO_2 排放量	14.6	14.6	14.6	14.6	58.4
广东天然 SO_2 排放量	0.07	0.13	0.09	0.03	0.33
广西天然 SO_2 排放量	0.06	0.12	0.08	0.03	0.29
广东天然 / 人为 (%)	0.6	1.2	0.8	0.4	
广西天然 / 人为 (%)	0.4	0.8	0.5	0.2	

表 6 的结果表明两广地区天然释放与人为排放相比所占百分比比较小, 广东的夏季时天然释放所占的比例最大, 也仅为 1.2%, 而广西的冬季天然释放仅占 0.2%, 而美国生物硫释放与人为排放的比更小为 0.13%。

由于估计时所用计算公式是美国较高纬度区域得到的研究结果, 用于两广可能偏低, 湿地因未考虑河流等形成的, 所用的数据可能比实际约为低一些。海洋输入对于沿海地区是一重要的天然硫化物来源, 本文未作估计, 因此, 这一估计是低限。

五、结 论

本文分析和评价了两广地区的自然释放的硫化物, 认为天然硫化物中主要是 COS (49%), DMS (32%) 和 H_2S (14%), 两种最主要的来源是树木和其它土壤两类, 它们分别占总排放量的 39% 和 22%。夏季排放量最大, 占全年总排放量的 40%。

两广地区自然释放的硫化物占人为排放的比例不大约为 0.7%, 夏季广东天然释放所占比例最大为 1.2%。

目前, 自然释放的硫化物研究还处在需要进一步深入的阶段, 还有许多问题还有待进一步研究。本文的计算方法及结果都还需要实验来作进一步的验证。

致谢: 本文撰写过程中, 本院生态所曹洪法、沈英娃和大气所任阵海、杨礼荣等同志提供了宝贵意见, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Moller, D., 1984, On the global natural sulphur emission, *Atmos. Environ.*, 18(1), 29—39.
- [2] Guenther, A., Lamb B., Westberg H., 1989, U. S national biogenic sulphur emissions inventory in: *Biogenic Sulphur in the Environment*, Saltzman E. S. and Cooper W. J., Eds., ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington D. C., 14—30.
- [3] Lamb, B. K. et al., 1987, Measurement of biogenic sulfur emissions from soil and vegetation: application of dynamic enclosure methods with natusch filter and GC/FPD analysis, *J. Atmos. Chem.*, 5, 469—491.
- [4] Golden, P. D. et al., 1987, The measurement of nature sulfur emissions from soil and vegetation: three sites the eastern united states revisited, *J Atmos. Chem.*, 5, 439—467.

- [5] Mactaggart, D. L. et al., 1987, Measurement of biogenic sulfur emissions from soil and vegetation using dynamic enclosure methods: total sulfur gas emissions via MFC/FD/FPD determinations, *J. Atmos. Chem.*, 5, 417 — 438.
- [6] 陆健健, 1990, 中国湿地, 华东师范大学出版社, 50 — 70.
- [7] 1989 农业统计年鉴, 农业出版社, 14 — 83.

Natural Sulphur Emissions Inventory in Guangdong and Guangxi

Pang Yanbo Wang Wenxing

(Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012)

Abstract

Ascertaining the natural emissions of various gases is one of the important missions of the global and regional atmospheric environmental research. Sulphureous compounds of natural sources play an important role in sulphur cycle and environmental acidification. So far, papers concerning this area have been rare in China. In this paper, natural sulphur emission inventory has been developed using an analogism with references and field measured data. Results show that COS (46%), DMS (35%) and H₂S (14%) are major sulphureous components of natural sources. Trees and soils are estimated to be the major natural sources. The natural sources annually contribute 3325 metric tons of sulfur in Guangdong and Guangxi.

Key words: Natural source; Sulphureous compounds; Sulfur flux.