

亚热带森林非甲烷碳氢化合物的研究

I. 季节变化 (钢瓶采样)

白建辉 王明星

(中国科学院大气物理研究所大气边界层物理和大气化学国家重点实验室, 北京 100029)

John Graham and Ronald G. Prinn

(Massachusetts Institute of Technology, Boston, USA)

摘 要 对中国亚热带森林地区的非甲烷碳氢化合物 (NMHC) 进行了一年多的钢瓶采样, 并利用气相色谱仪对空气样品进行了分析, 得到了大量 NMHC 的实测资料以及它们的季节变化规律和相互之间的关系。研究表明, NMHC 的主要来源是当地植物的排放。对异戊二烯及其影响因子进行了详细研究。

关键词: 非甲烷碳氢化合物; 异戊二烯; 亚热带森林

1 引言

大气中的非甲烷碳氢化合物 (NMHC) 浓度很低, 但由于它们在大气化学中的重要作用, 国内外对大气、海洋中的 NMHC 进行了大量的研究^[1~3]。相对而言, 国内关于 NMHC 的工作还不是很很多, 一些地区还没有这方面的实测资料。NMHC 对于对流层臭氧以及光化学烟雾的形成具有重要作用。气温和光强是控制 NMHC 排放量的关键因子^[2,4,5]。NMHC 的人为源主要有石油和天然气的开采和使用中的泄漏和排放、汽车尾气的排放、石化工厂的排放、化学溶剂的挥发、生物燃烧等。研究^[6]表明, NMHC 对于森林地区气溶胶的形成具有重要作用。国外有很多学者对蓝色烟雾现象和形成机制进行了研究^[7,8]。关于萜烯类化合物与臭氧、OH 自由基等物种的大气化学反应也有大量研究^[9~11]。中国科学院大气物理研究所与美国麻省理工学院 (MIT) 合作, 共同研究了中国亚热带地区森林排放 NMHC 的变化规律, 得到了 40 余种 NMHC 的宝贵资料。本文介绍 1995 年 6 月~1996 年 8 月钢瓶采样和实验分析的结果。

2 实验简介

实验地点选广州肇庆鼎湖山自然保护区 (23°10'N, 112°32'E), 位于南亚热带。使用 0.8 L 内表面电镀抛光的不锈钢瓶, 每两周分上下午各采样一次, 每次采两瓶平行样。然后将所采集的空气样品空运回麻省理工学院, 在其实验室利用 HP-5890A 型气相色谱仪进行分析, 详细的内容可参考文献[5,12]。

3 实验结果和分析

对 1995 年 6 月~1996 年 8 月鼎湖山地区的空气样品进行分析后, 获得了碳 2 至碳 11 (从乙烷、乙烯、乙炔到 α -萜烯、 γ -萜烯、十一烷等) 的 40 余种 NMHC 浓度的资料。图 1 给出此期间鼎湖山地区部分 NMHC 的变化规律, 其他的可参考文献[12]。表 1 为图 1 中非甲烷碳氢化合物中英文名称对照。

图 1 给出了 26 天部分 NMHC 钢瓶采样和分析的结果。可以看出, 虽然钢瓶采样的数量比较少, 但他们的结果还可以大致反映出大部分 NMHC 的季节变化规律。

以异戊二烯为例, 大气中异戊二烯的浓度有明显的季节性变化规律, 夏季浓度最高, 春秋次之, 冬季最低。Jobson 等^[13]也有类似的结果。另外, 绝大多数条件下,

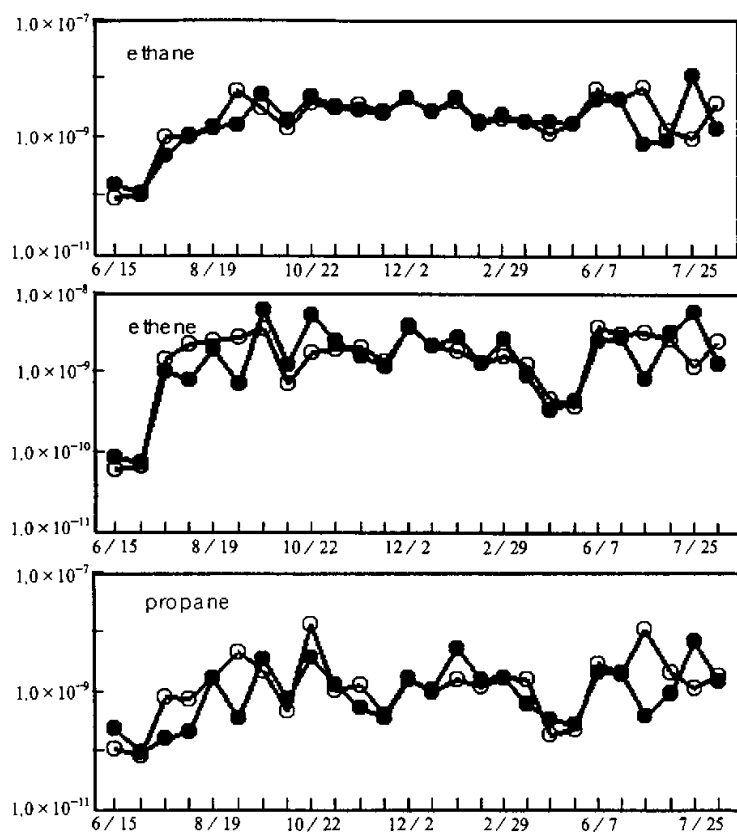


图 1 鼎湖山地区非甲烷碳氢化合物的变化

横坐标: 日期(月/日); 纵坐标: 体积分数

●表示上午; ○表示下午

异戊二烯的浓度下午(2:00~3:00)值高于上午(8:00~9:00)值。

关于 NMHC 的季节变化,很多学者都做了研究^[13-15]。一般认为, NMHC 的季节变化受源和汇强度的影响,在排放相对比较强的年份,它们表现出冬天的最大值和晚春的最小值,造成这一现象的原因主要是由于 NMHC 主要受 OH 自由基的变化(如 OH 的反应速率)控制,而 OH 自由基的变化则受湿度、光强等因素的影响。鼎湖山萜烯

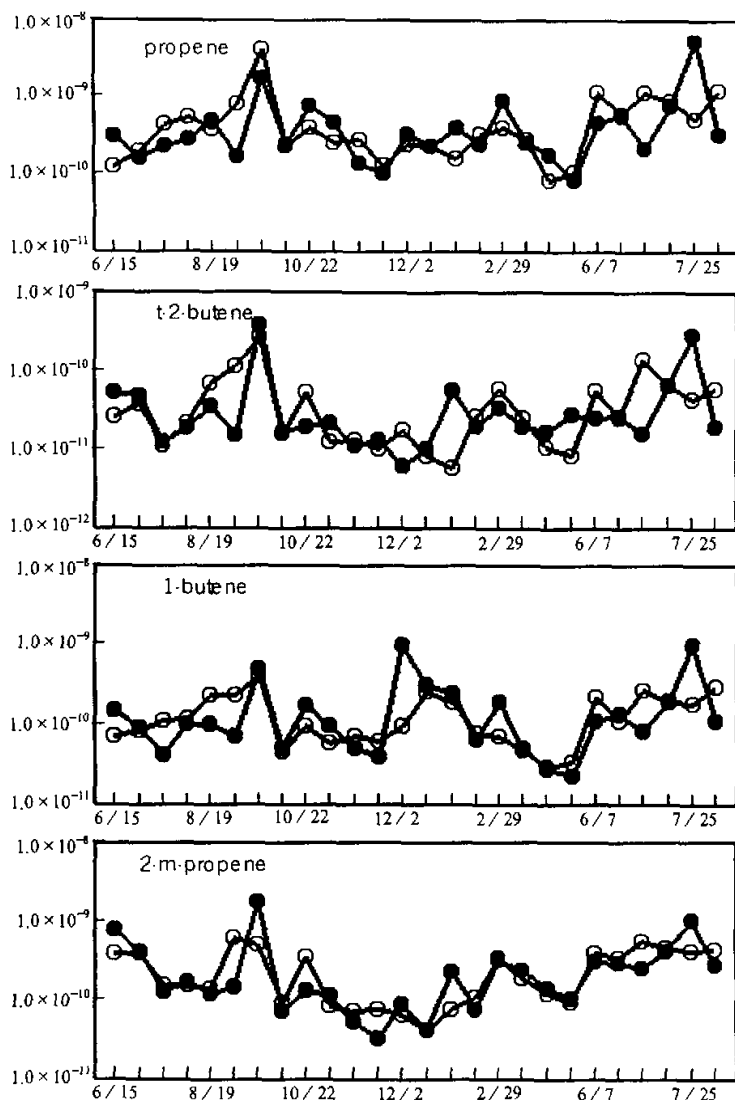


图1 (续一)

(如 α -蒎烯) 表现出 12 月、2 月的低值和夏季的高值以及比较大的变化幅度。鼎湖山 NMHC 所表现出的夏季浓度高值和冬季浓度低值则明显与温度的变化有关。由于空气样品有时受到污染源的影响, 加上采样的频度不是很大, 所以, 对于确定 NMHC 一年的背景值以及其他有关的变化特征还有些困难, 这里只给出一些初步的分析结果。

对所有 NMHC 进行相关分析, 结果表明, 两组主要成分表现出比较一致的变化趋

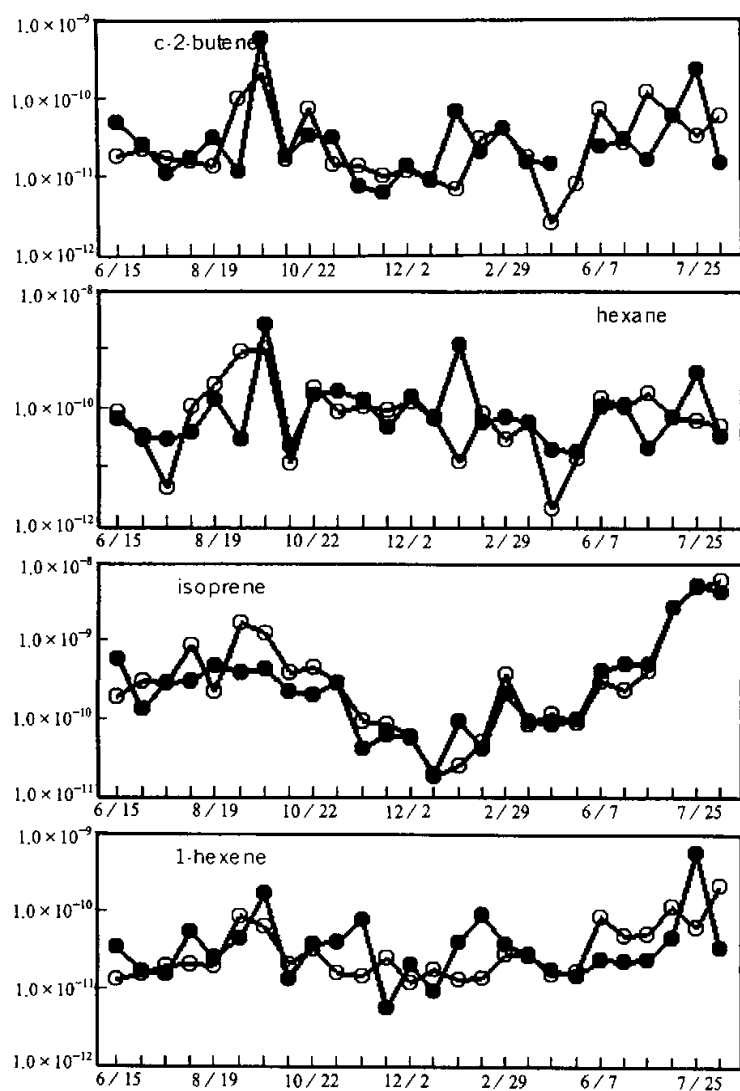


图 1 (续二)

势, 它们之间的相关系数一般大于 0.85。第一组主要包括一些烷烃: 2-甲基丁烷、戊烷、环戊烷、2-乙基戊烷、3-甲基戊烷、2, 2-二乙基丁烷、2, 3-二乙基丁烷。第二组主要包括烯烃和一些烷烃: 丁烯的同分异构体、戊烯的同分异构体、1-己烯、1-庚烯、辛烷、壬烷、3-甲基己烷、己烷、环己烷。异戊二烯、 α -蒎烯、蒎烯等与大部分 NMHC 的相关系数不是很好, 一般小于 0.5, 这可能是因为异戊二烯、 α -蒎烯、

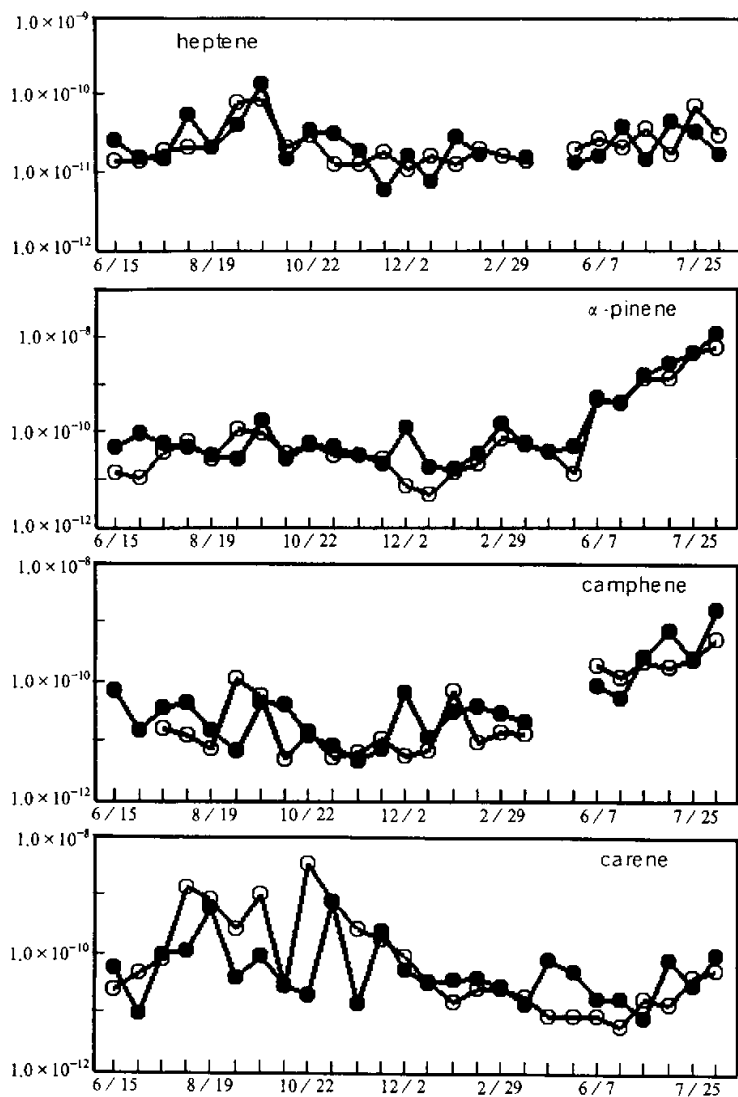


图 1 (续三)

表 1 图 1 中非甲烷碳氢化合物中英文名称对照

英 文	中 文	英 文	中 文	英 文	中 文
Ethane	乙烷	t-2-butene	反-2-丁烯	Heptene	庚烯
Ethene	乙烯	l-butene	l-丁烯	Hexane	己烷
Propane	丙烷	2-m-propane	2-甲基-丙烷	l-hexene	l-己烯
Propene	丙烯	c-2-butene	顺-2-丁烯	Isoprene	异戊二烯
α -pinene	α -蒎烯	Camphene	莰烯	Carene	萜烯

烯烃等的化学性质比较活跃，与其他的碳氢化合物相比有着明显的差别有关。各种萜烯间的相关系数一般为 0.8 左右。根据这些分析结果，可以认为 NMHC 的来源主要是周围植物的排放。

对观测期间上午、下午及全天的异戊二烯浓度的对数与气温进行统计分析后，发现二者之间存在者较好的正相关关系，其相关系数分别为 0.766、0.648 和 0.661。由此得到的回归方程分别为： $\log c = 0.0543T - 11$ （上午）， $\log c = 0.0699T - 11.580$ （下午）， $\log c = 0.0527T - 11.051$ （全天）。式中 c 为异戊二烯的体积分数（ $\times 10^{-9}$ ）， T 为气温（ $^{\circ}\text{C}$ ）。多数学者的研究也表明，异戊二烯的浓度和排放速率与气温之间存在着很好的相关关系^[2,6,13]。为进一步了解影响异戊二烯的因子，对异戊二烯的浓度和空气的相对湿度、风速等气象参数进行了统计分析，发现异戊二烯的浓度和空气的相对湿度、风速之间的相关系数分别为：0.239、0.034（上午）；0.616、0.223（下午）；-0.025、-0.189（全天）。可以看到，气温是影响异戊二烯浓度的主要因子，空气的相对湿度、风速是影响异戊二烯浓度的次要因子，且异戊二烯的浓度与空气的相对湿度、风速之间的关系比较复杂，可以认为，正是由于异戊二烯与温度之间存在比较强的依赖关系，才造成大多数情况下其浓度下午高于上午，夏季一般高于其他几个季节，是一年之中最高的。

关于风速和相对湿度对 NMHC 的影响很多人也做过研究。Yokouchi 等^[16]认为平均风速小于 3 m/s 时，风对于 α -蒎烯浓度的减少没有明显影响。相对湿度对异戊二烯的排放速率有一定影响，Guenther 等^[17]认为相对湿度增加 10%，将导致异戊二烯排放增加 1%~3%。

实际上，植物排放到大气中的异戊二烯、非甲烷碳氢化合物的浓度与其自身的状况（树种、年龄、光合作用、呼吸作用等）有关，还与外界条件（太阳辐射、气温、相对湿度、风、土壤状况等）有关，同时还与它们同大气中的气体 NO_x 、 CO 、 O_3 、 OH 、 HO_2 等自由基发生复杂的化学反应有关。

对为期一年多的样品分析后，发现有一些日期的样品受到了污染物的影响。如 1995 年 9 月 25 日、10 月 22 日，几乎所有 NMHC 的浓度都明显增大（如苯、二甲苯、甲苯等）。仔细对比这两日上午下午各种物质的浓度，可以发现，它们表现出明显的不同，这说明采样点附近受污染物的影响上下午有着明显的差别。一般认为，苯和甲苯等主要与人为的污染源有关，如车辆、溶剂使用、化学制品、森林大火、燃料燃烧等等，也有可能与自然源有关，同时发现树木的燃烧也可以产生苯和甲苯^[18]。对苯和甲苯的研究还表明，对流层中 OH 自由基与它们的反应是一个比较快的清除过程，它们的寿命一般是天和月的量级，而且与纬度和季节有关。

4 结论

(1) 鼎湖山森林地区的 NMHC 有明显的季节性变化。

(2) 鼎湖山森林排放 NMHC 的主要成分异戊二烯、萜烯有明显的季节变化, 夏季浓度最高, 冬季较低。异戊二烯的浓度下午值高于上午值, 其主要原因是由于异戊二烯的浓度主要依赖于气温; 异戊二烯浓度的对数与气温之间存在着较好的相关关系; 森林排放到大气中的异戊二烯的浓度受到多种因素的制约。

(3) 根据对 NMHC 相关分析的结果, 可以认为 NMHC 的来源主要是周围的植物排放。

致谢 感谢中国科学院华南植物研究所黄忠良、孔国辉、张德强、余清发、孟泽等同志给予的帮助和支持。

参 考 文 献

- 1 Neil M. Donahue and Ronald G. Prinn, In situ nonmethane hydrocarbon measurements on SAGA3, *J. Geophys. Res.*, 1993, **98**(9), 16915~16932.
- 2 白郁华、李金龙、唐孝炎, 杨树排放碳氢化合物的相关因素, *环境化学*, 1995, **14**(2), 118~123.
- 3 赵美萍、邵敏、白郁华、李金龙、唐孝炎, 我国几种典型树种非甲烷烃类的排放特征, *环境化学*, 1996, **15**(1), 69~75.
- 4 Yokouchi Yoko and Yoskinari Ambe, Diurnal variation of atmospheric isoprene and monoterpene hydrocarbons in an agricultural area in summertime, *Journal of Geophysical Research*, 1988, **93**(D4), 3751~3759.
- 5 白建辉、王明星、John Graham, Ronald G. Prinn、黄忠良、森林排放非甲烷碳氢化合物的初步研究, *大气科学*, 1998, **22**(2), 247~251.
- 6 Yokouchi, Y. and Y. Ambe, Aerosols formed from the chemical reaction of monoterpenes and ozone, *Atmospheric Environment*, 1985, **19**(8), 1271~1276.
- 7 Went, F. W., Blue haze in the atmosphere, *Nature*, 1960, **4738**, 641~643.
- 8 Altshuller, A. P., Review: Natural volatile organic substances and their effect on air quality in the United States, *Atmos. Environ.*, 1983, **17**(11), 2131~2165.
- 9 Hakola, H., J. Arey, S. M. Aschmann and Roger Atkinson, Product formation from the gas-phase of OH radicals and O₃ with a series of monoterpenes, *J. Atmos. Chem.*, 1994, **18**, 75~102.
- 10 Shu Yonghui and Roger Atkinson, Atmospheric lifetimes and fates of a series of sesquiterpenes, *J. Geophys. Res.*, 1995, **100**, 7275~7281.
- 11 刘兆荣、曾立民、陈忠民、李金龙, 单萜烯臭氧化反应产物研究, *环境化学*, 1999, **18**(4), 321~326.
- 12 白建辉, 近地面臭氧与光化辐射及前体物变化规律的研究, 中国科学院大气物理研究所博士论文, 1999.
- 13 Jobson, B. T., Z. Wu, H. Niki and L. A. Barrie, Seasonal trends of isoprene, C₂-C₅ alkanes, and acetylene at a remote boreal site in Canada, *J. Geophys. Res.*, 1994, **99**, 1589~1599.
- 14 Greenberg, J. P., D. Helmig and P. R. Zimmerman, Seasonal measurements of nonmethane hydrocarbons and carbon monoxide at the Mauna Loa observatory during the Mauna Loa observatory photochemistry experiment 2, *J. Geophys. Res.*, 1996, **101**, 14581~14589.
- 15 Boudries, H., G. Toupance and A. L. Dutot, Seasonal variation of atmospheric nonmethane hydrocarbons on the western coast of Brittany, France, *Atmos. Environ.*, 1994, **28**, 1095~1112.
- 16 Yokouchi, Y., M. Okaniwa, Y. Ambe and K. Fuwa, Seasonal variation of monoterpenes in the atmosphere of a pine forest, *Atmos. Environ.*, 1983, **17**, 743~750.

- 17 Guenther, A. B., R. K. Monson and R. Fall, Isoprene and monoterpene emission rate variability: Observations with eucalyptus and emission rate algorithm development, *J. Geophys. Res.*, 1991, **96**, 10799~10808.
- 18 Graedel, T. E., Donald T. Hawkins, Larry D. Claxton, *Atmospheric Chemical Compounds*, Academic Press, Inc., Harcourt Brace Jovanovich, Publisher, 1986.

A Study of the Nonmethane Hydrocarbons at Subtropical Forest Part I: Seasonal Variation (Flask Sampling)

Bai Jianhui and Wang Mingxing

(State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry,

Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029)

John Graham and Ronald G. Prinn

(Massachusetts Institute of Technology, Boston, USA)

Abstract One year flask sampling campaign at subtropical forest of Dinghushan is carried out for the first time. Air samples were analyzed by using gas chromatograph with a flame ionization detector. Lots of NMHC data at subtropical forest of Dinghushan is obtained, their seasonal variations and relationship are given. Our result indicates that the main NMHC source is biogenic emission from vegetation. A minute study on isoprene and its affecting factors is made.

Key words: nonmethane hydrocarbons; isoprene; subtropical forest.