



自然科学基金项目进展专栏

论 文

瓦里关大气 CH₄ 浓度变化及其潜在源区分析张芳^①, 周凌晔^{②*}, 许林^②^① 北京师范大学全球变化与地球系统科学研究院, 北京 100875;^② 中国气象科学研究院大气成分研究所, 中国气象局大气化学重点开放实验室, 北京 100081

* 联系人, E-mail: zhoulx@cma.gov.cn

收稿日期: 2012-08-28; 接受日期: 2012-11-17

国家自然科学基金(批准号: 41175116)、国家重点基础研究发展计划(编号: 2010CB950601, 2013CB955801)和科技部国际科技合作项目(编号: 2011DFA21090)资助

摘要 利用尺度校正和更新的 2002~2006 年瓦里关多年大气 CH₄ 浓度资料, 进行了其浓度时空变化及其潜在源区分析研究. 局部近似回归法筛分的大气 CH₄ 浓度本底数据百分比为 ~58%, 表明其受到较强的区域源和汇的影响. CH₄ 本底浓度中值为 1831.8 ppb, 10%和 90%的 CH₄ 浓度数据百分位值分别为 1820.7 和 1843.5 ppb. 未经筛分的大气 CH₄ 浓度波动大, 达到了 200 ppb; 本底浓度波动小(约 38 ppb), 反映了瓦里关大气 CH₄ 浓度受到较强的区域源汇影响. 2002~2006 年期间不同季节大气 CH₄ 浓度日变化规律明显, 其变化特征是源汇强度变化和对流层大气扩散输送条件相互作用的结果. 大气 CH₄ 多年平均季节变化呈夏季高(6~8 月达到最大值), 冬春低的特征, 与美国莫纳罗亚山和 Niwot 岭呈反相位, 一方面可能是夏季瓦里关地区排放源增强(居民放牧增多)和来自西宁和兰州地区的气流为主导的污染物输送而导致其浓度抬升, 另一方面瓦里关光化学作用较弱, 与美国莫纳罗亚山和 Niwot 岭相比, CH₄ 的汇较弱. 轨迹聚类 and 潜在源区分析表明, 大气 CH₄ 浓度高值与来自青海西北部(尤其是格尔木地区)和瓦里关东南或东部(西宁和兰州一带)的空气团轨迹关系密切, 是 CH₄ 潜在的源区; 其浓度低值则对应于来自西藏西北部、青海和新疆南部地区的空气团, 反映了该方向的气流相对清洁. 注意到夏季来自甘肃或宁夏黄河沿岸的农业区(如水稻种植区)空气团使 CH₄ 浓度抬升明显, 显示了其农业排放源. 本文的研究将对准确估算 CH₄ 区域源汇强度、全面理解温室效应的尺度及预测未来全球变化具有重要意义.

关键词本底大气
甲烷(CH₄)
变化
源汇
源区分析

甲烷(CH₄)是大气含量仅次于 CO₂ 的温室气体, 也是《京都议定书》规定的需要减排的温室气体之一. 在大气中的滞留时间约 12 年^[1,2], 其红外吸收带处在地球长波辐射的峰区范围内, 因此能够强烈地吸收地球长波辐射而具温室效应. 以 100 年计, 其单个分

子对温室效应的贡献约为 CO₂ 的 25 倍, 对全球总辐射强迫的贡献为 18.1%(<http://www.wmo.int/pages/prog/arep/gaw/ghg/GHGbulletin.html>). 冰芯记录的过去 160000 年 CH₄ 浓度为 300~700 ppb (10⁻⁹ mol/mol)^[3]. 本底站点观测结果表明, 自工业革命开始以来, 对流

中文引用格式: 张芳, 周凌晔, 许林, 等. 瓦里关大气 CH₄ 浓度变化及其潜在源区分析. 中国科学: 地球科学, 2013, 43: 536~546英文引用格式: Zhang F, Zhou L X, Xu L. Temporal variation of atmospheric CH₄ and the potential source regions at Waliguan, China. Science China: Earth Sciences, 2013, 56: 727~736, doi: 10.1007/s11430-012-4577-y

层本底大气 CH_4 浓度从 700 ppb 增加到约 1800 ppb; 而 WMO/GAW 长期观测资料显示, 2009 年全球本底大气 CH_4 平均浓度达到了 1803 ppb. CH_4 通过自然 (~40%, 如湿地和白蚁) 和人类活动 (~60%, 如水稻种植、反刍动物呼吸、化石燃料开发、垃圾填埋和生物质燃烧等) 排入大气. 与羟基(OH)反应是其主要汇. 开展 CH_4 浓度观测及源汇的研究, 对准确估算、预测大气 CH_4 浓度及其变化趋势, 全面理解与预测未来全球变化及温室效应的尺度与规模具有重要意义, 估算和预测当前和未来大气 CH_4 的源与汇及其变化趋势已成为国内外研究的一个热点.

大气 CH_4 浓度的长期观测始于 1978 年^[4-6]. 国际固定站点观测网络对于大气 CH_4 在线连续观测最早多采用气相色谱法(GC-FID). 我国青海瓦里关自 1994 年开始大气 CH_4 浓度在线观测, 采用了 WMO 推荐的 GC-FID 法. 随着对本底大气温室气体观测研究工作的持续和深入, 观测方法和技术也在不断发展. 如国际上最新研发的光腔衰荡技术(CRDS)用于快速高分辨率测量 CO_2 和 CH_4 ^[7], 已首次应用于在我国 4 个 GAW 本底站在线观测大气 CO_2 和 CH_4 浓度^[8]. 各国有关机构已相继在全球不同经纬度地区开展温室气体观测并积累了长期时间序列资料. WMO/GAW 的建立旨在更系统地开展温室气体等大气成分的长期观测, 逐步形成覆盖全球各纬度带的观测网, 为相关研究提供可靠的观测资料.

大气 CH_4 主要有采样和在线两种观测方式. 国际观测网络的实践经验表明, 在线观测频率高, 可实时反映其浓度的动态变化, 捕捉在一定时期内的污染气团事件及短时期内(如 1~3 天)其输送路径. 利用高分辨率的在线观测资料, 结合同化气象资料, 应用后向轨迹模式获得污染物的长距离输送特征, 可得到区域尺度上的源汇特征; 还可利用数值模式计算更小区域尺度上的源汇通量. 而采样观测方式则可通过选择在对流层大气混合层高度最高时采样, 为确定温室气体的全球本底浓度值提供参考^[9]. 本文拟利用瓦里关站 2002~2006 年大气 CH_4 在线观测资料研究其时空变化, 并与国际同类站点资料互比, 揭示其区域和全球特征; 并通过不同输送过程对大气 CH_4 浓度的影响及长距离输送特征, 为温室气体源汇的模式估算及全球气候变化相关领域的深入研究奠定基础.

1 站点介绍

瓦里关全球本底站(36°17'N, 100°55'E, 海拔高度 3816 m)是全球大气观测站网 27 个全球本底站之一^[10], 也是目前欧亚大陆腹地唯一的大陆型全球本底站. 瓦里关全球本底站地处青海省海南藏族自治州共和县境内瓦里关山顶, 瓦里关山呈西北-东南走向, 与山底的相对高差约 600 m. 瓦里关偏东方向约 90 km 的湟水河谷地带是青海省省会西宁市所在地(人口约 220 万), 并有多座高于 4000 m 的山峰横亘其间; 西侧约 30 km 处河谷盆地恰卜恰镇为海南自治州政府所在地(人口 3 万); 北侧是青海南山和青海湖; 南面 8 km 为龙羊峡水库. 瓦里关山及周围地区自然环境以高原草甸和沙洲居多, 全区以牧业为主. 瓦里关本底站冬季主导风向为西南, 夏季为东北、东南风^[11,12]. 瓦里关站位于亚洲大陆腹地, 具明显的高原大陆性气候, 受高海拔条件制约, 气温较低, 观测资料可反映出欧亚大陆重要的源汇信息^[13,14].

2 仪器和方法

瓦里关气相色谱甲烷在线观测系统(GC-FID)由带有氢火焰离子化检测器和镍催化剂管的 HP5890 气相色谱仪、高压铝瓶和钢瓶 CH_4 工作标气、高纯氮气(99.999%)、高纯氢气(99.999%)及零气发生器等组成. 系统的采样口均设在瓦里关 89 m 采样塔的 80 m 高处, 其控制、测量、参比气、标气和数据采集等部分位于瓦里关站实验室内. 有关该系统的测量原理、系统设计和运行、标定等可参见有关文献^[15]. 系统 2001 年之前采用样品/外部事件控制器和积分仪进行自动控制和数据采集. 2001 年 9 月对系统升级改造, 由色谱工作站自动控制和采集数据. 空气样品分析频率为每天 168 次; 通过多口选择阀控制, 每分析 3 次空气样品, 穿插分析 1 次工作标气. 为避免 GC-FID 系统的标气中 CH_4 浓度漂移对观测值的影响, 采用站标(CA01082, CA01465 和 CA01462)每 3~4 月左右对工作标气进行标定, 获得校正的标称浓度值. 实际空气样品采用工作标气校正. 因采用峰高计算 CH_4 浓度的精度和准确度略好于用峰面积计算, 因此采用峰高进行定量. 系统对 CH_4 的检测精度优于 ± 5 ppb, 准确度在 ± 10 ppb 内. 本文只对升级为色谱工作站的 CH_4 观测数据进行讨论.

将已知标称浓度的标气(即目标气)作为空气定期测量分析,可监视和诊断系统运行状况.图1为对1瓶CH₄浓度接近实际空气浓度的目标气测量的长期波动和变化,可见大于90%的偏差值均落在 ± 10 ppb,说明该系统测量大气中的CH₄具有较好的稳定性.因仪器故障,房屋修缮停机以及标定等,该系统在4年的观测期间(2003~2006年)约有20%缺测率.

3 讨论与结果

3.1 大气 CH₄ 时间序列及本底值筛分

因不同站点的地理位置、地形地貌和环境状况等有很大差别,应确定观测资料的时空代表性,区分不受局地或区域源汇影响的本底值,方可进一步结合数值模式研究其源汇.这里所涉及的本底浓度是指大气混合均匀,且不受区域或局地污染源影响时所观测的CH₄的浓度值,可反映其长期变化趋势和季节变化特征.非本底浓度是指受到近地层大气区域或局地污染源或消解汇的影响的浓度值,通常会在短时期内引起浓度的显著变化,如因人为活动排放引起CH₄浓度的迅速抬升.一些研究采用统计学方法对长时间序列的资料进行本底值的筛分,如采用非线性二次叠加谐波变换拟合,将远离拟合曲线(残差较大值)的观测值过滤掉,反复逼近回归,保留的值即区分为具本底特征的值,而过滤掉的值为非本底值.本研究将局部近似回归法(Robust Estimation of Background Signal, REBS)应用到瓦里关大气CH₄时间序列的本底值筛分研究中,该方法已与国际观测网络AGAGE和美国NOAA所采用的方法进行了对

比^[16],证实可用于长期观测数据的本底值筛分.该方法的主旨是对在一段较短时间内对观测值进行估计,并且考虑CH₄浓度长期或短期的微小变化(日变化和季节变化),逐步逼近回归拟合,因此长期趋势、季节变动、循环变动等与时间序列关系密切的变量对时点值不会产生影响^[17].本底值为假设大气均匀混合状态的值,因此任何源或汇的因素只会增大或降低本底值.

图2是采用局部近似回归法CH₄的本底浓度值筛分结果(2002年1月~2006年12月).用这种方法筛分的CH₄本底数据百分比约占原始有效数据的58%,与前期结合地面风进行本底数据筛分的研究结果相似^[10];26%的数据为源排放浓度值(受区域或局地排放源的影响),约16%的资料代表了CH₄吸收浓度值(主要受区域吸收汇的影响),表明在观测期间瓦里关地区大气受到较强的区域或局地排放源和吸收汇的影响.CH₄本底浓度中值为1831.8 ppb,10%和90%的CH₄浓度数据百分位值分别为1820.7和1843.5 ppb.未经筛分的大气CH₄浓度波动大,达到了200 ppb;大气CH₄本底浓度波动小(约38 ppb),反映了瓦里关大气CH₄浓度受到区域源汇的较大影响.

3.2 CH₄ 日变化及其季节差异性

图3是2002~2006年期间春、夏、秋和冬季瓦里关大气CH₄日平均变化(0:00~23:00,北京时).不同季节大气CH₄浓度均呈较明显的日变化,日变化规律和幅度且具有季节差异性.春季,夜间至清晨(0:00~08:00)期间,大气CH₄浓度夜间(0:00~6:00)变

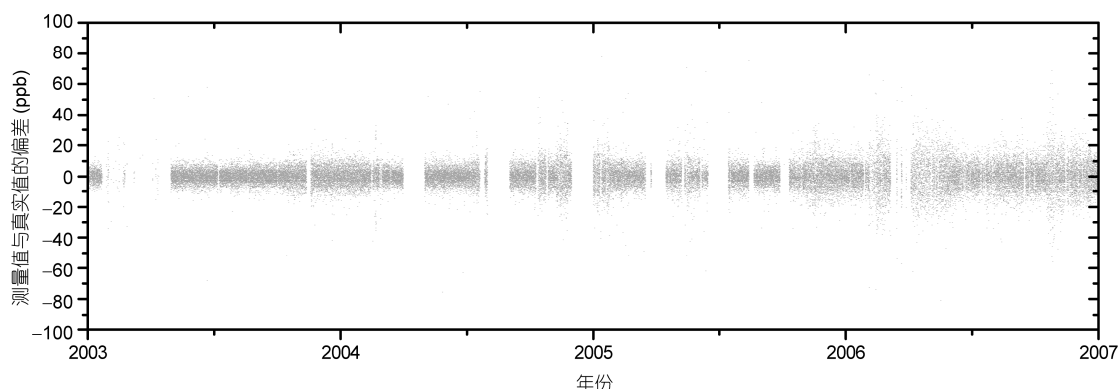


图1 瓦里关5890GC-FID系统测量CH₄的目标气波动情况

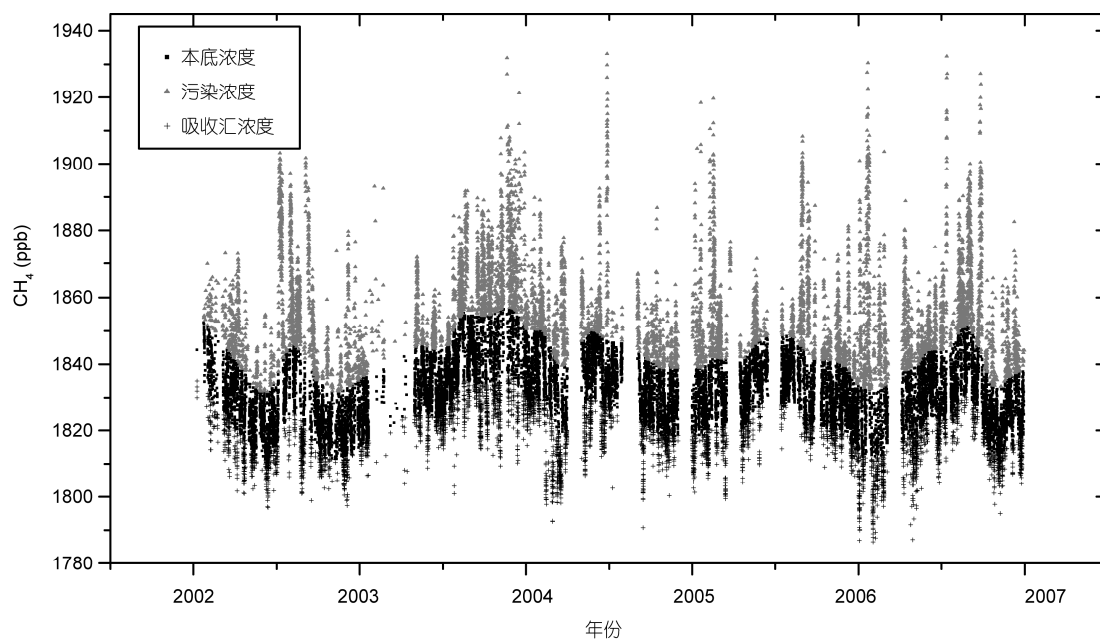


图 2 大气 CH_4 时间序列

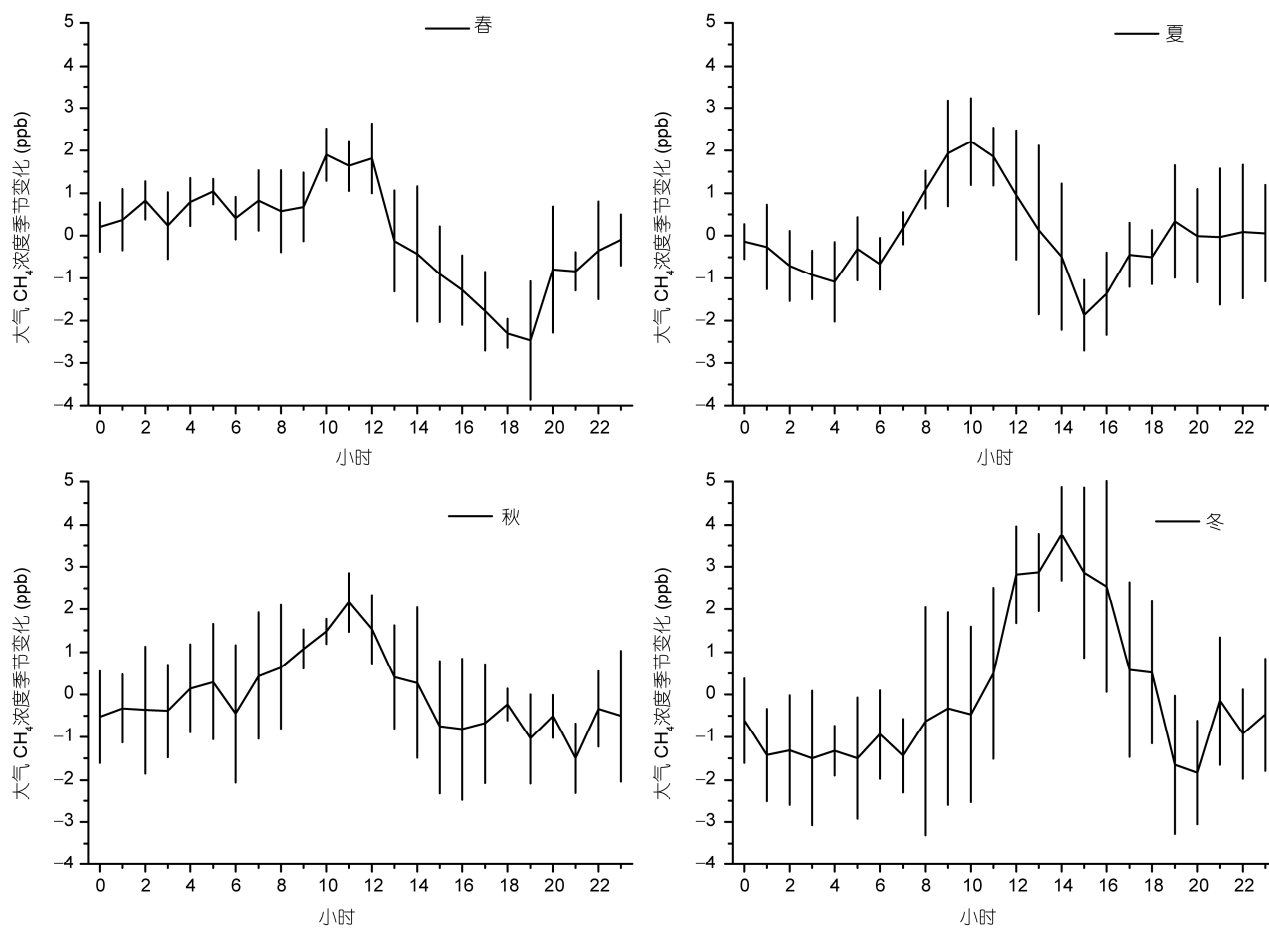


图 3 不同季节瓦里关大气 CH_4 浓度多年平均日变化

化较为平稳, 08:00 之后略有抬升, 11:00~12:00 左右出现下降趋势, 18:00 左右降至最小值, 之后又缓慢上升. CH₄ 呈这种变化的原因可能是午后太阳直射, 温度升高, 对流增强, CH₄ 由地面向高空的扩散加快, 导致白天大气 CH₄ 浓度有所降低, 并在傍晚出现最低值; 夜间大气边界层比较稳定, 近地面温度比高空低, 这种逆温效应使 CH₄ 不易向高空扩散而累积, 因此夜间浓度较高. 夏季, 夜间至清晨(0:00~06:00)期间, 大气 CH₄ 浓度变化较为平稳, 06:00 之后有所抬升, 11:00~12:00 左右达到峰值, 之后出现下降趋势, 15:00~16:00 左右降至最小值, 之后又开始缓慢上升. 出现这种变化的原因是: 由于夏季牧民放牧及其他活动比春季频繁, 导致在上午至午间出现较明显的峰值. 此外, 夏季温度高, 白天对流较春季增强, 大气中的 CH₄ 更易扩散, 导致 CH₄ 浓度随之快速下降. 夜间因逆温效应, 使 CH₄ 浓度累积而略有抬升. 秋季, 大气 CH₄ 浓度日变化总体呈白天高(10:00~12:00 达到一天之中的最高值), 夜间及清晨略低的单峰特征, 总体上日振幅较小, 表明秋季 CH₄ 浓度受局地源汇及气象条件的影响较小. 冬季, 大气 CH₄ 在夜间和清晨呈平稳变化, 浓度较低, 14:00~15:00 左右出现峰值, 可能与冬季牧民外出放牧较晚导致峰值比其他季节有所延迟. 总体上, 瓦里关大气 CH₄ 浓度日变化受到局地源汇变化以及大气动力、热力学等综合因素的影响, 有关其排放规律将结合上述因素开展进一步的研究.

3.3 多年平均季节变化

为了评估区域本底 CH₄ 季节特征及其本底状况的全球代表性, 本文将经 R 筛分后的大气 CH₄ 数据求

算术平均, 获得逐年月平均值, 然后将月平均数据采用最小二乘法线性拟合去趋势, 获得多年平均季节变化(图 4). 可以看出, 瓦里关大气 CH₄ 季节变化较明显, 呈夏季高(6~8 月达到最大值), 冬春低的特征, 多年平均季振幅约 11 ppb. 瓦里关大气 CH₄ 夏季高的原因推测可能有 3 方面: (1) 夏季瓦里关地区放牧活动增多, CH₄ 的排放源增多. 已有研究表明青藏高原自然放牧状况下牦牛甲烷排放量在 (25.9±1.61)~(30.4±1.05) L/kg 之间^[18], 是大气 CH₄ 的重要的源. 据估计中国 CH₄ 排放总量中反刍动物占了 20% 以上^[19], 仅次于水稻田排放, 可见其对大气 CH₄ 浓度波动影响较大. (2) 夏季瓦里关主导气流(来自西宁以及黄河河谷工业地带)输送, 人为活动排放的 CH₄ 通过长距离输送也使夏季瓦里关大气 CH₄ 浓度较高, 尤其 2000 年以来随着西部大开发, 位于瓦里关站东北和北部的西宁和兰州地区工业发展迅速, 其 GDP 及人口等都在迅速增加(例如, 2000~2006 年青海省 GDP 保持着 10% 以上的快速增长), 这将导致 CH₄ 的人为排放源增强. (3) 夏季大气光化学作用虽然比冬季有所增强, 但是瓦里关地区夏季光化学作用很弱, 与其排放源相比对大气 CH₄ 浓度的贡献可忽略不计. 冬季 CH₄ 浓度较低可能由于周边地区放牧活动的减少, 以及主导气流的转向(冬季气流由东南或东北转为西南来向, 相对清洁), 因此冬春季 CH₄ 浓度较低.

为了进一步探讨区域人类活动排放、陆地生物圈源汇以及站点海拔高度等因素对大气 CH₄ 浓度的影响, 选择位于北半球的高海拔、中高纬度地区的 3 个站点(美国莫纳罗亚山, 美国 Niwot 岭和德国楚格峰)同期 CH₄ 浓度资料的多年季节变化比较(图 5), 其中,

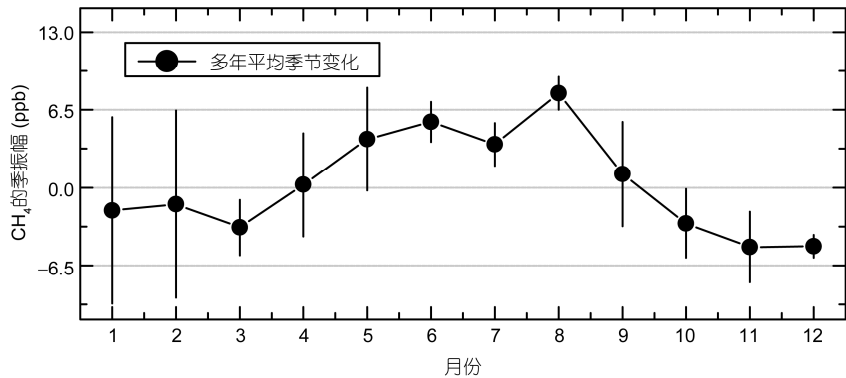


图 4 大气 CH₄ 浓度月平均及多年平均季节变化

美国莫纳罗亚山(19.52°N, 155.57°W, 3397 m asl)地处太平洋中部, 主要受海洋性气候控制, 受到人为活动和植物生长的季节性变化的影响少. 美国 Niwot 岭(40.05°N, 105.59°W, 3523 m asl, <http://gaw.empa.ch/gawsis/reports.asp>)位于美国科罗拉多州 Boulder 西部约 35 km 处, 周边为高原冰川及冻土, 也为内陆高海拔研究站点; 德国楚格峰站(47.25°N, 10.59°E, 2962 m asl, <http://gaw.empa.ch/gawsis/>)位于德国南部最高的楚格峰, 常年被积雪覆盖, 距离慕尼黑西南部 90 km. 3 个站点和瓦里关的大气 CH₄ 浓度均由 GC-FID 法观测获得, 所采用的标准均为 NOAA04 标准尺度^[20]. 由图可看到, 瓦里关大气 CH₄ 月平均浓度的季节变化与莫纳罗亚山和 Niwot 岭呈现完全不同的变化趋势, 即瓦里关夏秋高、冬春低, 而莫纳罗亚山和 Niwot 岭则反之. 楚格峰站季节变化趋势不明显. 如前所述, 瓦里关大气夏季 CH₄ 浓度高主要是局地排放源的增强(牧区居民放牧)和来自人口聚集和工业发达区的远距离输送起所导致^[21], 而美国莫纳罗亚山和 Niwot 岭在夏季受到排放源的影响较小, 尤其是莫纳罗亚山接近赤道地区, 夏季 CH₄ 与 OH 自由基的光化学反应较强, 且主要受海洋清洁气流来向的空气团的影响, 因此其浓度较低. 瓦里关大气 CH₄ 季振幅约为 11 ppb, 均远小于莫纳罗亚山(~30 ppb)和 Niwot 岭(~30 ppb). 可能由于后两者夏季光化学作用

强, CH₄ 浓度降低很明显, 季节振幅大. 由此可见, 不同站点大气 CH₄ 浓度季节变化的差异主要是不同下垫面条件下其源汇相互作用的结果.

3.4 聚类分析

本论文采用由 NOAA(ARL)开发的 HYSPLIT-4(Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory^[22], 即混合单粒子拉格朗日积分)传输、扩散模式进行空气质点后向轨迹分析, 以通过输送路径跟踪分析区域输送对瓦里关大气 CH₄ 浓度的影响, 并推断其潜在源区. 轨迹模式所采用的气象资料是 NCEP(National Centers for Environmental Prediction)的全球再分析资料. 本文计算后向轨迹的模式开始时间为 00:00, 06:00, 12:00 和 18:00 UTC; 轨迹起始点距地面 500 m(~600 mb), 因 500 m 高度对应于该地区的边界层中上部, 风场能够反映边界层的平均流场特征, 进而可较准确地描述达到瓦里关地区的气团移动路径; 相关研究也表明, 低层风场是决定周边地区排放源贡献大小的主要因子. 600 m 以下风向随高度变化较明显, 一般在约 300 m 以上为大尺度远距离输送, 即受到周边源的影响显著区^[23]. 此外, 前期研究表明^[13], 根据瓦里关的地形特征, 选取 500 m 作为瓦里关及周边地区的主要输送层进行研究最为合适. 考虑到大气 CH₄ 的大气寿命, 由该点向后推 5 d(120

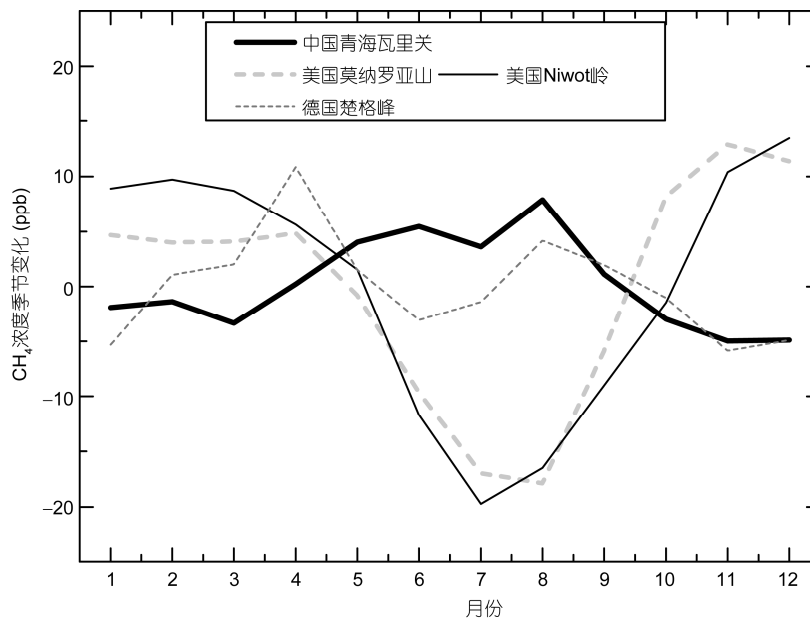


图5 瓦里关与其他站点同期 CH₄ 浓度资料的多年季节变化

h) 计算其后向轨迹. 本文采用轨迹聚类分析的 Ward's 最小方差法^[24], 将多条轨迹按照空间代表性进行分类, 用于研究污染气团通过大气远距离输送对瓦里关大气 CH₄ 浓度的影响, 分析 2002~2006 年间来自几类不同季节不同典型气团的大气 CH₄ 小时平均浓度的特征.

将 2002~2006 年春、夏、秋和冬的所有轨迹按照季节进行聚类, 参与聚类分析的每个季节的轨迹数均达到约 1800 多条, 根据每类轨迹所代表的典型空间类型, 将其分为 4 类(图 6)到达瓦里关的典型输送路径. 图中的百分比数字代表各类轨迹所占总轨迹数的百分比, 数字表示轨迹聚类类型. 可见, 2002~2006 年期间, 春、秋和冬季来自新疆、青海、新疆与西藏交界处和青海西北部的输送轨迹占总轨迹数的百分比最大, 其中春季以第 2 类和第 3 类为主, 分别占 55% 和 26%; 秋季主要以第 1 类和第 2 类为主, 分别占 50% 和 25%; 冬季以 1 类和 3 类为主, 分别占总轨迹数的 39% 和 43%, 这些轨迹较长, 输送速度快; 3 个季节仅有极少的轨迹数(少于 10%)属于

第 4 类, 由瓦里关东部或东南部(西宁和兰州)迂回到达瓦里关, 路径很短. 夏季, 能代表空间特征的典型轨迹气团为 4 类, 与春、秋和冬季不同, 来自瓦里关东南部, 途经西宁和兰州的轨迹数和来自甘肃和内蒙中部一带的轨迹数百分比增加, 第 1 类和 4 类分别占了总轨迹数的 27% 和 34%; 第 2 类和第 3 类分别占了 24% 和 16%, 代表来自新疆东部和青海西北部、甘肃省中部的气团类型.

根据大气 CH₄ 浓度时间序列及本底值筛分结果, 因观测期间 CH₄ 无呈现增长或降低趋势, 因此取各个季节的多年平均本底浓度作为判断某一时刻的观测值为污染浓度或本底浓度的临界值(春、夏、秋和冬分别为 1831.2, 1835.3, 1831.3 和 1831.5 ppb). 为了更真实的反映大气输送对本底大气 CH₄ 浓度的影响, 本论文中将代表受到 CH₄ 吸收汇影响的数据排除, 再进行聚类统计分析, 轨迹聚类统计分析结果见表 1. 不同季节的 4 类轨迹气团获得的大气 CH₄ 区域本底浓度均无显著差异, 进一步证实了采用局部近似回归法进行瓦里关大气 CH₄ 浓度本底值筛分的合理

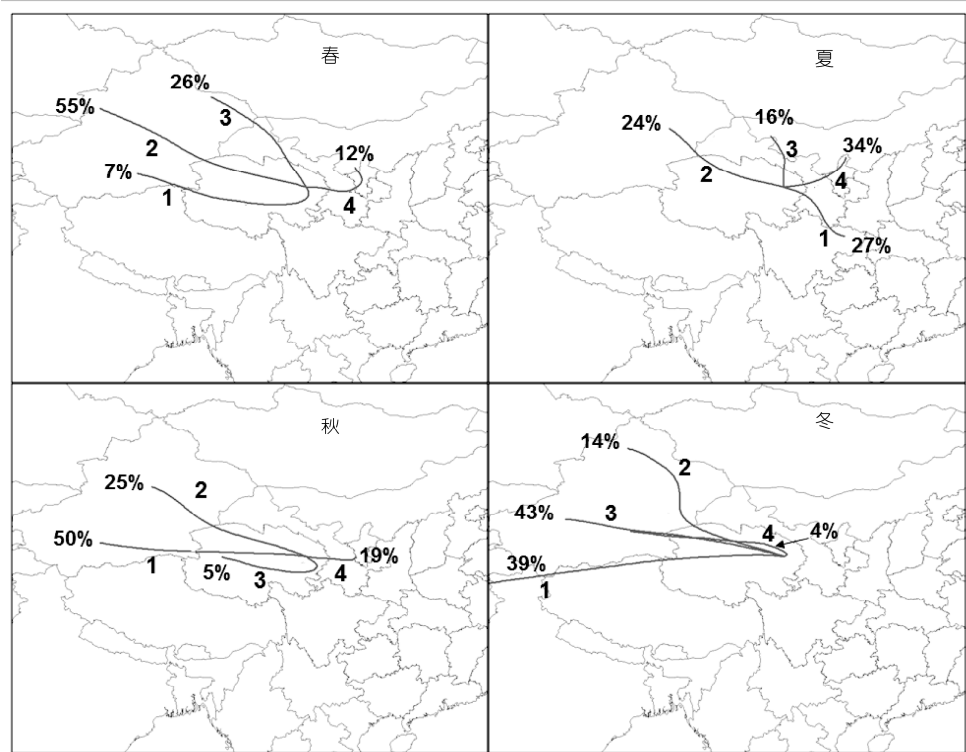


图 6 不同季节瓦里关轨迹聚类特征

每条聚类的轨迹的数字代表轨迹序列, 百分数表示该类轨迹所占总轨迹的百分比

表 1 不同季节瓦里关大气 CH₄ 浓度轨迹聚类统计分析结果

轨迹簇类		区域本底状况			污染状况		
		轨迹数	CH ₄ 平均值 (ppb)	标准偏差 (ppb)	轨迹数	CH ₄ 平均值 (ppb)	标准偏差 (ppb)
春	1	22	1824.8	5.1	36	1841.6	6.7
	2	187	1825.2	3.6	279	1841.1	8.9
	3	38	1825.7	3.7	177	1845.5	11.0
	4	26	1825.2	4.8	77	1844.2	10.3
夏	1	60	1828.2	5.8	245	1860.6	19.2
	2	152	1827.5	5.6	115	1843.9	8.3
	3	55	1828.5	4.7	120	1844.5	7.7
	4	112	1830.3	4.0	266	1848.2	11.8
秋	1	264	1823.3	4.4	249	1847.1	14.9
	2	121	1823.8	4.5	138	1842.1	10.1
	3	5	1828.2	3.0	50	1847.2	11.9
	4	11	1828.2	2.0	183	1861.1	16.9
冬	1	151	1824.2	4.9	145	1847.2	15.8
	2	22	1826.5	3.8	84	1852.9	13.5
	3	109	1824.8	4.6	219	1848.3	16.2
	4	6	1826.6	4.2	27	1863.5	25.1

性. 而各个季节各类轨迹团对应的污染浓度均比本底浓度高出 20~40 ppb, 说明排放源的长距离输送作用. 以下主要讨论来自不同气团的大气 CH₄ 污染浓度特征.

对于污染状况, 春季, 来自第 3 类轨迹空气团对会明显抬升 CH₄ 浓度, 使其浓度增加, 可能是气团途经区域排放源的长距离输送的结果, 说明该区域可能是 CH₄ 的潜在源区; 此外, 来自第 3 类气团的大气 CH₄ 浓度也较高(虽然其轨迹数目较少), 明显受到人口较稠密、工业发达的兰州、西宁等区域排放源远距离输送的影响. 夏季, 来自第 1 类轨迹的 CH₄ 浓度值最高, 且其标准偏差也最大, 说明甘肃兰州及西宁等城市区域人类活动的排放影响很大; 其次是来自甘肃省中部和宁夏西北部农业区的第 4 类轨迹气团也会小幅抬升 CH₄ 浓度, 可能主要是工商业活动及夏季黄河流域水稻田种植的 CH₄ 排放的长距离输送. 秋季, 第 4 类轨迹 CH₄ 浓度值最高, 轨迹数多, 对 CH₄ 浓度贡献很大, 主要是来自兰州及西宁的高污染气团的影响; 第 1 类轨迹对应的 CH₄ 污染浓度也很高, 且轨迹所占比例最大, 主要受新疆中南部农业区和青海西北部地区气团的影响. 第 3 类轨迹经由青海中部到瓦里关东南部后又向西北折回, 到达瓦里关, 所对应的 CH₄ 浓度也较高, 但其轨迹数少, 实际对高

CH₄ 值的贡献不大. 冬季, 来自第 2 类和第 4 类轨迹对应的 CH₄ 浓度最高, 为潜在的源区, 但这两类轨迹并不是主导气流, 因此对大气 CH₄ 浓度贡献不大. 综上所述, 大气 CH₄ 浓度的抬升除了受到来自瓦里关东南或东部地区(西宁、兰州)人口密集、工商业发达的地区的污染气团的影响外, 来自甘肃或宁夏黄河沿岸的农业区(如水稻种植区)气团也会使 CH₄ 浓度抬升, 并且尤其在夏季明显.

3.5 CH₄ 源区分布概率特征

潜在来源贡献算法(potential source contribution function, PSCF)是基于轨迹分析方法来识别源区的方法, 也称为滞留时间分析(residence time analysis, RTA). 它是一个条件概率函数, 主要利用后向轨迹来计算和描述可能的源区位置, 反映了一定空间覆盖率的空气团在到达测点之前的滞留时间^[25,26]. 由于接近起始点的轨迹覆盖率的问题, 该方法的角度分辨率较好, 但是径向(或辐射)分辨率较差^[27]. 其不足之处是当样品浓度略高或远高于污染临界值时, 将获得所有格点同样大小的 PSCF 值, 导致无法很好地区分源的强弱. 本文将所选研究的被轨迹覆盖的地理空间区域(25°~50°N, 80°~110°E)网格化, 分成 0.3°×0.3°的水平网格(距离地面高 500 m), 然后针对

所研究期间内的所有轨迹, 来计算每个网格内的轨迹出现概率(PSCF 值), 也就是所有气团在某网格内总的滞留时间除以总时间. PSCF 是一个位置函数, 由格点指数 i 和 j 来定义, 当轨迹数穿过第 ij 个格点的时候, 被记为 n_{ij} . 超过本底值的轨迹数被定义为 m_{ij} . 任何一个大于本底浓度值的格点的概率被定义为^[28]

$$\text{PSCF}_{ij} = m_{ij} / n_{ij}. \quad (1)$$

为了减少该方法无法区分源强弱的局限性, 采用了一个权重因子 W_{ij} 以避免上述效应. 这种方法使得当在一个特定格点的节点总数低于 3 倍该节点的平均值的时候, PSCF 的值有所降低. 该权重因子 W_{ij} 定义如下:

$$W_{ij} = \begin{cases} 1.00, & n_{ij} > 80, \\ 0.70, & 20 < n_{ij} \leq 80, \\ 0.42, & 10 < n_{ij} \leq 20, \\ 0.05, & n_{ij} \leq 10. \end{cases} \quad (2)$$

2002~2006 年不同季节大气 CH₄ 的源区分布概

率特征(图 7). 图中颜色的深浅代表了排放源分布的概率大小, 某地区颜色越深, 说明该地区是强的 CH₄ 排放源的概率越高, 否则, 反之. 春季, WPSCF 较大值(深红到红色区域)呈东南-西北方向分布, 覆盖了青海北部、甘肃省中部的大片区域, 并分别向新疆南部地区和东北地区延伸. WPSCF 的高值集中在 3 个区域, 一是新疆、青海和甘肃三省的交界处; 二是瓦里关周边及距其约 100 km 的西宁地区; 三是甘肃省中部地区, 是 CH₄ 的潜在源区, 与聚类分析结果比较吻合. 此外, 新疆南部地区和兰州地区也可见较小深红区域, 可能主要是生物质燃烧和人类活动的排放. 夏季, CH₄ 的潜在源区主要集中在瓦里关东部至东南部地区, 包括距离瓦里关较近的西宁、甘肃省中部至南部大部分区域、陕西与四川交界处, 还一直延伸覆盖到四川省东北部的大片区域, 说明了夏季大气 CH₄ 的来源主要是东南部地区人类活动的排放. 秋季, 瓦里关东南部地区的深红区域范围有所收缩, 但 WPSCF 值仍然很大, 是 CH₄ 的潜在源区. 此时源区

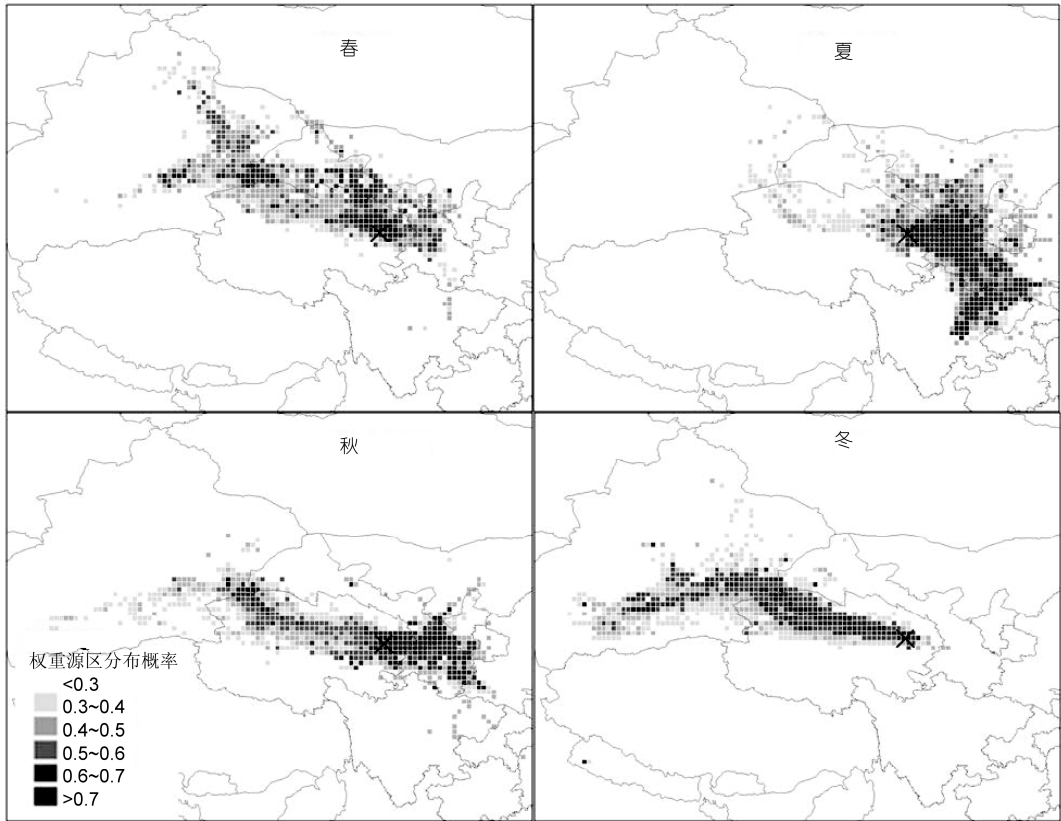


图 7 不同季节大气 CH₄ 的源区分布概率特征

开始向青海西北地区呈带状扩展, 在新疆、青海和甘肃交界处出现 WPSCF 值的极大值. 冬季, 瓦里关东南部深红区域消失, 而呈现出自瓦里关向青海西北部地区扩展, 在新疆、甘肃和青海交界处聚拢, 并向新疆南部地区延伸的带状分布特征. 其中, 再次在青海西北部(格尔木地区)、3 省(新疆、甘肃和青海)交界处以及新疆南部地区出现 WPSCF 极大值, 说明该区域成为 CH₄ 的强源区的概率极高.

4 结论

(1) 利用局部近似回归法对大气 CH₄ 浓度进行了本底值筛分, 结果显示, 大气 CH₄ 浓度本底数据百分比占~58%, 波动小(约 38 ppb); 分别约 26%和 16%的数据被筛分为源排放值和汇吸收值, 大气 CH₄ 非本底浓度波动较大, 反映了瓦里关大气 CH₄ 浓度受

较强的局地或区域源汇影响.

(2) 不同季节大气 CH₄ 浓度日变化规律明显, 其变化特征是源汇强度变化和对流层大气热力、动力学等扩散输送条件相互作用的结果. CH₄ 多年平均季节变化呈夏季高、冬春低的特征, 与北半球的高海拔站点(美国 Mauna Loa 和 Niwot Ridge)呈相反的变化趋势, 主要与瓦里关独特的源汇变化以及气团污染物输送特征密切相关.

(3) 采用 5 天后向轨迹聚类研究大气 CH₄ 的长距离输送特征, 结果表明, 大气 CH₄ 浓度高值与来自青海西北部(尤其是格尔木地区)和瓦里关东北或东部(西宁和兰州)的空气团轨迹关系密切, 是 CH₄ 潜在的源区; 此外, 来自甘肃或宁夏黄河沿岸一带的农业区气团会使 CH₄ 浓度抬升, 夏季尤其明显, 显示了 CH₄ 的农业排放源. 而来自西藏西北部、青海和新疆南部地区气流相对清洁, 不会导致 CH₄ 浓度抬升.

致谢 感谢瓦里关全球大气本底站提供了大气 CH₄ 本底观测资料; 审稿人提出宝贵意见, 在此一并致谢.

参考文献

- Battle M, Bender M, Sowers T, et al. Atmospheric gas concentrations over the past century measured in air from firn at the south pole. *Nature*, 1996, 383: 231–235
- Lelieveld J, Crutzen P J, Dentener F J. Changing concentration, lifetime and climate forcing of atmospheric methane. *Tellus*, 1998, 50: 128–150
- Chappellaz J, Barnola J M, Raynaud D, et al. Ice-core record of atmospheric methane over past 160000 years. *Nature*, 1990, 345: 127–131
- Blake D R, Mayer E W, Tyler S C, et al. Global increase in atmospheric methane concentrations between 1978 and 1980. *Geophys Res Lett*, 1982, 9: 477–480
- Rasmussen R, Khalil M. Atmospheric methane(CH₄): Trends and seasonal cycles. *J Geophys Res*, 1981, 86: 9826–9832
- Dlugokencky E J, Steele L P, Lang P M, et al. The growth rate and distribution of atmospheric methane. *J Geophys Res*, 1994, 99: 17021–17043
- Crosson E R. A cavity ring-down analyzer for measuring atmospheric levels of methane, carbon dioxide and water vapor. *Appl Phys*, 2008, 92: 403–408
- 臧昆鹏, 周凌晞, 方双喜, 等. 新型 CO₂ 和 CH₄ 混合标气标校流程及方法. *环境化学*, 2011, 30: 511–516
- Zhou L X, Worthy D E, Lang J P M, et al. Ten years of atmospheric methane observations at a high elevation site in western China. *Atmos Environ*, 2004, 38: 7041–7054
- WDCGG. World Data Center for Greenhouse Gases (WDCGG), Data Summary 34. Japan: Tokyo, 2010. 33: 1–105
- Zhang F, Zhou L X, Novelli P C, et al. Evaluation of in situ measurements of atmospheric carbon monoxide at mount Waliguan. *Atmos Chem Phys*, 2011, 11: 5195–5206
- Zhou L X, Tang J, Wen Y P, et al. The impact of local winds and long-range transport on the continuous carbon dioxide record at mount Waliguan, China. *Tellus B*, 2003, 55: 145–158
- Zhou L X, Conway T J, White J W C, et al. Long-term record of atmospheric CO₂ and stable isotopic ratios at Waliguan observatory: Background features and possible drivers, 1991–2002. *Glob Biogeochem Cycle*, 2005, GB3021, doi: 10.1029/2004GB002430
- Zhou L X, White J W C, Conway T J, et al. Long-term record of atmospheric CO₂ and stable isotopic ratios at Waliguan observatory: Seasonally averaged 1991–2002 source/sink signals, and a comparison of 1998–2002 record to the 11 selected sites in the northern hemisphere. *Glob Biogeochem Cycle*, 2006, GB2001, doi: 10.1029/2004GB002431

- 15 周凌晔, 汤洁, 张晓春, 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: 356–361
- 16 Ruckstuhl A F, Henne S, Reimann S, et al. Robust extraction of baseline signal of atmospheric trace species using local regression. Atmos Meas Tech Discuss, 2010, 3: 5589–5612
- 17 Andreas F R, Matthew P J, Robert W F, et al. Baseline subtraction using robust local regression estimation. J Quant Spect Radiat Transf, 2001, 68: 179–193
- 18 杨博. 青藏高原冬季放牧牦牛甲烷排放的初步研究. 硕士学位论文. 兰州: 甘肃农业大学, 2009
- 19 王明星, 戴爱国, 黄俊, 等. 中国 CH₄ 排放量的估算. 大气科学, 1993, 17: 52–64
- 20 Dlugokencky E J, Myers R C, Lang P M, et al. Conversion of NOAA atmospheric dry air CH₄ mole fractions to a gravimetrically prepared standard scale. J Geophys Res, 2005, D18306, doi: 10.1029/2005JD006035
- 21 Ma J, Liu H, Hauglustaine D. Summertime tropospheric ozone over China simulated with a regional chemical transport model: 2. Source contribution and budget. J Geophys Res, 2002, doi: 10.1029/2001JD001355
- 22 Draxler R, Hess G D. An overview of the HYSPLIT_4 modelling system for trajectories, dispersion, and deposition. Aust Met Mag, 1998, 47: 295–308
- 23 颜鹏, 黄健, Draxler R, 等. 北京地区 SO₂ 污染的长期模拟及不同类型排放源影响的计算与评估. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2005, 35: 167–176
- 24 Sirois A, Bottenheim J W. Use of backward trajectories to interpret the 5-year record of PAN and O₃ ambient air concentrations at Kejimikujik National Park, Nova Scotia. J Geophys Res, 1995, 100: 2867–2881
- 25 Begum B A, Kim E, Jeong C H, et al. Evaluation of the potential source contribution function using the 2002 Quebec forest fire episode. Atmos Environ, 2005, 39: 3719–3724
- 26 Ashbaugh L L, Malm W C, Sadeh W Z. A residence time probability analysis of sulfur concentrations at Grand Canyon National Park. Atmos Environ, 1985, 19: 1263–1270
- 27 Vasconcelos L A P, Kahl J D W, Liu D, et al. Spatial resolution of a transport inversion technique. J Geophys Res, 1996, 101: 19337–19342
- 28 Polissar A V, Hopke P K, Paatero P, et al. The aerosol at Barrow, Alaska: Long-term trends and source locations. Atmos Environ, 1999, 33: 2441–2458