

顾帅,周凌晞,刘立新,等. 静态箱-气相色谱法 CO₂ 和 CH₄ 通量观测的质控方法研究[J]. 气象,2010,36(8):87-101.

静态箱-气相色谱法 CO₂ 和 CH₄ 通量观测的质控方法研究^{*}

顾 帅 周凌晞 刘立新 王木林 温 民

中国气象科学研究院,中国气象局大气成分观测与服务中心,
中国气象局大气化学重点开放实验室,北京 100081

提 要: 通量观测与大气本底浓度观测采用统一的分析—质控—标校流程和方法对准确评估大气温室气体源汇至关重要。静态箱-气相色谱法是研究陆地生态系统 CO₂ 和 CH₄ 通量的重要手段。本研究首先在实验室对存储样品的气袋进行检测与处理,包括剖析气袋结构,测试气袋在一定时间内对气样中 CO₂ 及 CH₄ 浓度的影响,根据测试结果对采样、运输流程进行优化,确保样品尽量减少污染;其次,采用与温室气体本底浓度分析—质控—标校相一致的流程和方法,以保证两种观测方法所获取数据的准确可比;最后,将本研究中优化的流程和方法应用于 2007 年 7 月至 2008 年 7 月期间青海瓦里关自由放牧地和围栏草地开展的温室气体通量观测实验,获取了较高质量的 CO₂ 及 CH₄ 通量观数据并进行了初步分析。

关键词: 静态箱-气相色谱法,气袋测试,分析标校,质量控制,草地温室气体通量

Research of Quality Control Measures in Greenhouse Gase Flux Observation Using Static Closed Chamber-GC Technique

GU Shuai ZHOU Lingxi LIU Lixin WANG Mulin WEN Min

Key Laboratory for Atmospheric Chemistry, Center for Atmosphere Watch and Services,
Chinese Academy of Meteorological Sciences, China Meteorological Administration, Beijing 100081

Abstract: Application of static closed chamber/GC technique to studying fluxes of CO₂ and CH₄ of terrestrial ecosystems can provide the necessary basis for exploring the sources and sinks of greenhouse gases in the atmosphere. Therefore, using the consistent analysis—quality control—calibration procedures and methods between the flux observation system and the atmospheric background concentration observation system is crucial. In the research, firstly, the air bags storing samples were detected and deled, including the structure analysis of airbags, testing the influence of airbags on the concentrations of CO₂ and CH₄ storing in the airbags in a certain period of time etc. In accordance with the testing results, some adjustments were applied in the sampling and transportation to minimize pollution of the samples; Secondly, rigorous procedures and methods that were consistent with that of analyzing and correcting the concentration of atmospheric background greenhouse gases were used to analyze the samples, ensuring the data obtained by using the two different observing methods could be accuracy compared; Finally, the optimized processes and methods in this study have been applied to greenhouse gase flux observing experiment on grazed grassland and fenced grassland at Mt. Waliguan during July 2007—July 2008. High-quality observing data of fluxes of CO₂ and CH₄ were obtained and a preliminary analysis of CO₂ and CH₄ fluxes was carried out.

* 国家自然科学基金(40775078、40905066)、科技部国际科技合作重点项目(2007DFA20650)、财政部公益性行业(气象)科研专项(GYHY200806026)、中国气象科学研究院基本科研业务费项目(2009Y003)

2009 年 1 月 20 日收稿; 2010 年 3 月 20 日收修定稿

第一作者:顾帅,主要从事温室气体及相关微量成分研究. Email:gushuainv@163.com

Key words: static closed chamber-GC technique, air bag test, analysis and correction, quality control, flux of greenhouse gases in grasslands

引 言

CO₂ 和 CH₄ 是两种最主要的温室气体。全球大气 CO₂ 浓度已经由工业革命前的 280 ppm (1 ppm=1×10⁻⁶) 增加到 2007 年的 383.1 ppm; 2007 年全球大气 CH₄ 浓度 1789 ppb (1 ppb=1×10⁻⁹), 相对于 1750 年增长了 156%^[1]。自工业革命以来, 受人为活动日益增强的影响, 大气中温室气体浓度升高引发的气候变化问题给人类经济、社会、生态等方面造成了巨大影响^[2], 世界各国均十分重视大气温室气体本底浓度及各类生态系统温室气体排放吸收状况的观测研究, 从而为温室气体源汇机理研究及减排政策制定提供基础数据和科学依据^[3-7]。

由 60 多个国家的 200 多个站点组成的世界气象组织全球大气观测网(WMO/GAW)中, 现有大气 CO₂ 站点 158 个、CH₄ 站点 141 个, 观测数据成为历届 IPCC 评估报告及各国政府制定温室气体减排增汇政策的重要依据^[8]。由于陆地生态系统最为复杂、受人类活动影响最大、对大气温室气体浓度升高反馈也相对较强, 国际上多个大型科研计划对温室气体通量及碳循环过程等方面进行了较为系统的研究, 我国科学家同样给予了高度关注并取得了一系列成果^[9-14]。因温室气体大气本底浓度观测与静态箱-气相色谱法温室气体通量观测的研究目的及各自采用的方法、流程及对数据的要求不尽相同, 如本底大气 CO₂、CH₄ 观测数据精度和实验室间可比性要求分别为: ±0.1 ppm、±2 ppb^[15], 而自然生态系统温室气体通量值较高, 对 CO₂、CH₄ 浓度的分析精度要求相对较低(1%左右), CO₂ 和 CH₄ 浓度分别以 400 ppm 和 1800 ppb 计算, 分析精度约为 ±4 ppm、±18 ppb^[16], 给这两类数据的共享利用带来一定困难。

本研究侧重于草地生态系统温室气体通量观测质量控制方法探讨, 将温室气体本底浓度分析—质控—标校的流程和方法应用于通量观测研究, 为进一步研究青海瓦里关地区温室气体本底浓度变化的影响因素提供基础数据, 也为在其他地区开展类似研究提供经验和方法。

1 采样及分析方法

1.1 实验室前期测试

国内相关研究结果表明, 复合膜气袋内壁对气体的吸附、与气体间的碳交换或轻微漏气等会给分析结果带来一定的不确定性^[17-18]。为进一步了解这些不确定性的影响, 本研究中对国内常用气袋进行了一系列测试。实验材料为大连光明化工设计研究院生产的 1 L 气袋。在测试前首先用水压法检漏, 选取 5 只气密性良好的气袋进行实验。样品 CO₂、CH₄ 采用经改装的 HP-5880 气相色谱分析系统, 经调试后对 CO₂ 及 CH₄ 浓度的分析精度分别达到 0.03% 和 0.01%^[19]。前期测试主要包括:

(1) 剖析气袋的气嘴结构, 进而优化本研究中气袋样品的进样方式。

(2) 气袋样品存储实验: 用不同浓度的两组标气作测试气源, 存储一段时间后进行测试, 以了解气袋中气样在存储时间一致、气袋内外气体浓度差不同的情况下, 气袋内温室气体浓度分别有多大变化。选取 3 只气袋采集室外空气, 另 2 只气袋分别注入与环境空气中 CO₂ 和 CH₄ 浓度接近或差距较大的 2 种不同浓度的混合标气(可国际溯源的实验室二级标气, 浓度分别为 CO₂—337.05 ppm/CH₄—1776.9 ppb 和 CO₂—425.61 ppm/CH₄—1931.8 ppb)。采样当日对每只气袋样品的 CO₂ 和 CH₄ 浓度进行多轮测定, 存储 20 天(一般野外采样至实验室分析周期为 15~20 d 左右)后再次测定各气袋样品的 CO₂ 和 CH₄ 浓度。

1.2 野外采样点及采样和分析方法

2007 年 7 月 30 日至 2008 年 7 月 22 日在青海瓦里关地区(36°14'N、100°50'E, 海拔 3816 m)开展静态暗箱法温室气体通量试验观测, 选择围栏样地(温室气体瓶采样点)^[7]和自由放牧地 2 个采样点进行草地 CO₂ 和 CH₄ 呼吸通量对比观测。每月采样两次, 每次采集后及时将气袋样品寄往北京温室气体实验室进行 CO₂ 和 CH₄ 浓度分析, 并严格遵循温室气体浓度分析过程中的流程和分析—标校方

法。

2 结果与讨论

2.1 气袋对样品的影响测试

2.1.1 气袋结构剖析结果

剖析气袋开关阀结构发现,其密封原理较简单,仅靠外力将两个锥面旋紧即视为关闭,密封的可靠性有限。尤其在打开和关闭过程中,均存在与大气自由连通的瞬间,对气样的分析精度有一定的影响。考虑到气袋开关阀的这一固有缺陷,利用气泵进样时,必须避免将气袋外的大气抽到进样环内。测试结果表明:采样时先打开气袋再开气泵,进样结束后,先关闭气泵,再关气袋,CO₂ 和 CH₄ 两次测试的重复性可达 0.03% 和 0.01%;若进样结束后,先关闭气袋,再关气泵,CO₂ 及 CH₄ 两次测试的重复性

则为 2.54%、1.38%,说明采用第二种方式外界大气可能进入到了进样环内,影响了结果的准确性。

2.1.2 气袋样品存储实验结果

表 1 为气袋样品存储前后 CO₂ 和 CH₄ 浓度分析结果。分析可知,气袋存储 20 天后 CO₂ 和 CH₄ 浓度均发生了一定的变化。郝志鹏等^[17] 存储 20 天后测试 CO₂、CH₄ 的漂移约为 5.63 ppm 和 580 ppb。本实验中,CO₂、CH₄ 浓度漂移分别在 3 ppm、35 ppb 以下。其中 1、2、3 号气袋的 CO₂ 浓度平均降低 0.07 ppm、CH₄ 浓度平均增加 20.0 ppb;浓度与环境空气差距较大的 4 号标气气袋 CO₂、CH₄ 浓度变化大于 5 号标气的变化值。可见气样浓度变化的大小与气袋内外气体浓度差有关(本研究中环境空气 CO₂、CH₄ 浓度约为 410 ppm、2030 ppb)。

表 1 气袋样品存储前后 CH₄ 和 CO₂ 浓度的变化

Table 1 Variation of CO₂ and CH₄ concentration of airbag samples before and after storage

气袋编号	CO ₂ /ppm			CH ₄ /ppb		
	第 1 日	第 20 日	变化	第 1 日	第 20 日	变化
1 (air)	416.88±1.00	416.77±0.83	-0.11	2029.7±3.3	2048.2±0.5	18.5
2 (air)	406.65±0.24	404.67±0.50	-1.98	2037.3±1.2	2038.8±12.6	1.5
3 (air)	410.97±0.20	412.84±0.30	1.87	2035.2±1.8	2055.1±2.7	19.9
4 (Standard gas)	336.99±0.06	339.98±0.35	2.99	1776.8±0.5	1810.9±1.3	34.1
5 (Standard gas)	425.61±0.16	426.17±0.78	0.56	1931.9±6.0	1945.0±8.6	13.1

根据存储实验结果可知,存储过程中气袋样品通过气袋壁与环境大气产生渗透交换是不可避免的,渗透速率与气袋内、外组分浓度差成正比,袋内组分浓度变化与存储时间有关。为了尽量减少存储气样的浓度变化,提高分析结果的准确性,提出气袋采样分析操作过程中的注意事项如下:

(1) 如果条件许可,建议静态箱气袋采样后及时分析;若野外采样—实验室分析的周期过长,应另外选择其他存储方式(例如,在大气本底观测研究中,国际上一般采用特制的 flask 硬质玻璃瓶存储空气样品)^[20];

(2) 选择气袋采样时,通过气泵进样,应先打开气袋再开气泵;进样结束后,先关闭气泵,再关气袋,这样可避免将气袋外的大气抽到进样环内;

(3) 尽量降低存储、运输过程中的污染机会。减少样品从采集至分析的时间,采样结束后在采样现场立即用自封袋将气袋密封,尽可能避免存储和运输过程中气袋与外界不同环境气体间的交换;

(4) 为校正运输和存储等过程中由于渗漏和气袋内外气体交换等不确定因素带来的影响,应选用与样品浓度相近的标准样品存储于气袋中作全程比对分析和跟踪。

2.1.3 样品分析过程中的质量控制

由于气相色谱分析系统在运行过程中的漂移,对分析数据可能造成一定的影响。例如,若分析 3 个样品即分析一次标气,前后两次标气 CO₂、CH₄ 分析精度分别为 0.02%、0.01%;若连续分析 10 个样品再穿插分析一次标气,分析精度则只有 0.07%、0.03%。为了提高外标法定量计算样品浓度的准确性,尽量避免系统漂移对分析结果的影响,本实验参照温室气体本底浓度分析标校方法和流程^[4],在样品分析前,首先用已知浓度的工作标气(可溯源至国际标准并定期标定)连续进样,直至分析结果稳定(CO₂、CH₄ 以峰面积定量的精度优于 0.1%);样品分析过程中,每分析 3 个样品即穿插分析 1 个工作标气,确保样品分析前后标气分析结果基本保持一

致。采用这样的分析流程和方法,基本保证了本研究中陆地生态系统温室气体通量观测分析与温室气体本底浓度观测分析采用统一的质控标准,具有一定的可比性。

2.2 野外采样点观测结果

通过多次对比分析、测试研究,在确定静态箱-气相色谱法气袋样品存储、进样、分析和标定等较为

规范的流程和方法的前提下,于 2007 年 7 月 30 日至 2008 年 7 月 22 日期间,开展了青海瓦里关地区围栏和自由放牧草地 CO_2 、 CH_4 通量观测实验。通过每月 2 次的样品采集,在实验室共分析气袋样品 600 个,有效样品率 99.67%,对 CO_2 、 CH_4 浓度平均分析精度分别为 0.26%、0.24%。图 1 是观测期间瓦里关自由放牧地与围栏样地 CO_2 和 CH_4 呼吸通量季节变化。

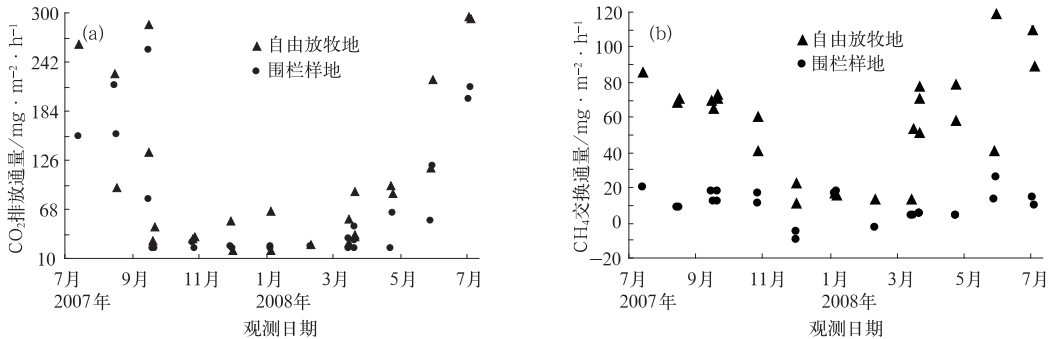


图 1 瓦里关自由放牧地与围栏样地 CO_2 (a) 及 CH_4 (b) 通量观测结果

Fig. 1 Flux value of CO_2 (a) and CH_4 (b) in free grazed and fenced steppe, Mt. Waliguan

由图 1 可以看出,两种草地类型均表现为 CO_2 正通量,不同季节的 CO_2 排放量及变化趋势基本一致,表明这两种草地类型呼吸通量与生物代谢季节性周期变化相一致,此结果与王跃思等的研究结果基本一致^[21]。分析还发现,自由放牧草地全年 CO_2 呼吸通量略高,表明轻微的季节性放牧活动对草地和土壤呼吸作用造成了一定影响。自由放牧地全年为 CH_4 正通量且季节变化较明显,表现为冬季低而夏季高的特点,而围栏样地除在冬季少数时段观测到 CH_4 负吸收,全年季节性波动较小。分析造成上述差异的原因,可能是源于春季草地返青以后,当地羊群活动对土壤性质及地表生物造成一定的影响^[22]。多数研究观测到的 CH_4 吸收通量结果均为自由放牧地低于围栏样地^[21],本研究的观测结果在多数时段自由放牧地的 CH_4 通量均高于围栏样地,可能是由于瓦里关只在夏季有放牧活动且放牧强度小。因本研究的观测时间较短,采样点数量较少,尚无法深入探讨。

3 结 论

通过静态箱-气相色谱法 CO_2 和 CH_4 通量观测的质控方法研究,得出初步结论如下:

(1) 通过气袋气嘴结构剖析及气袋存储实验,基本掌握了气袋样品的进样方式、气袋内外气体浓度差、存储时间对气袋内温室气体浓度变化的影响,优化的采样、储运和分析流程及方法能最大限度地保证观测结果的真实可靠;

(2) 在气袋样品分析过程中用可国际溯源的标气穿插于气样分析,并采取严格的标校流程,保证了观测数据的高精度、高准确度及与温室气体本底浓度观测数据的可比性;

(3) 经采用优化的流程和严格的质控措施,获得了青海瓦里关地区自由放牧地与围栏样地 CO_2 、 CH_4 呼吸通量对比观测结果。两种草地类型全年均表现为大气 CO_2 的弱排放源且季节变化趋势基本相同;自由放牧地 CH_4 通量全年均为正吸收且季节性波动较大,而围栏样地则在冬季少数时段存在 CH_4 负吸收,但季节变化较为平缓。

参考文献

- [1] WMO. WMO Greenhouse Gas Bulletin: the State of Greenhouse Gases in the Atmosphere Using Global Observations through 2007[R]. Geneva: WMO, 2008.
- [2] IPCC, 2007. Climate Change 2007: The Physical Science Basis[R]. Cambridge University Press, 2007.
- [3] Norman J M, Garcia R, Verna S B. Soil surface CO_2 fluxes

- and the carbon budget of grassland [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1992, 97: 18845-18853.
- [4] 周秀骥. 中国大气本底基准观象台进展总结报告[M]. 北京: 气象出版社, 2005: 12-24.
- [5] 周凌晞, 周秀骥, 张晓春, 等. 瓦里关温室气体本底研究的主要进展[J]. *气象学报*, 2007, 65(3): 458-467.
- [6] 周凌晞. 气相色谱法观测本底大气中的甲烷和二氧化碳[J]. *环境科学学报*, 1998, 18(4): 356-361.
- [7] 周凌晞, 刘立新, 张晓春, 等. 我国温室气体本底浓度网络化观测的初步结果[J]. *应用气象学报*, 2008, 19(6): 641-645.
- [8] <http://www.wmo.int/web/arep>
- [9] 徐华, 蔡祖聪. 土壤性质和非水稻生长期土壤水分对 CH₄ 产生、氧化和排放的影响[J]. *中国科学院研究生院学报*, 2004, 21(3): 427-430.
- [10] 杜睿, 王庚辰, 吕达仁, 等. 箱法在草地温室气体通量野外实验观测中的应用研究[J]. *大气科学*, 2001, 25(1): 61-70.
- [11] 方双喜, 牟玉静. NO_x 在长江三角洲地区冬小麦农田与大气间的交换[J]. *环境科学学报*, 26(12): 1955-1963.
- [12] 邹建文, 黄耀, 郑循华, 等. 基于静态暗箱法的陆地生态系统—大气净交换估算[J]. *科学通报*, 2004, 49(2): 258-264.
- [13] 宋长春, 阎百兴, 王跃思, 等. 三江平原沼泽湿地和通量及影响因素[J]. *科学通报*, 2003, 48(23): 2473-2477.
- [14] 董云社, 章申, 齐玉春, 等. 内蒙古典型草地 CO₂、CH₄、N₂O 通量同时观测及其日变化[J]. *科学通报*, 2000, 45(3): 318-322.
- [15] WMO, 2005. 12th WMO/IAEA Meeting of experts on carbon dioxide concentration and related tracers measurement techniques[R]. No. 161. Toronto, Canada.
- [16] 邹建文, 焦燕, 王跃思, 等. 稻田 CO₂、CH₄ 和 N₂O 排放通量测定方法研究[J]. *南京农业大学学报*, 2002, 25(4): 45-48.
- [17] 郝志鹏, 董洪敏, 陶秀萍, 等. 铝箔复合膜气袋对温室气体吸附性的试验研究[J]. *农业工程学报*, 2005, 21(11): 130-132.
- [18] 陈年春. 铝箔复合膜气袋对二氧化硫吸附实验[J]. *农业环境科学学报*, 2003, 22(1): 56-59.
- [19] 王木林, 李兴生. 大气本底监测站的 CH₄、CO₂ 和 CO 浓度的初步分析[M]. 见: 李兴生主编. 我国大陆和西太平洋地区大气痕量气体及其他化学物质的监测研究. 北京: 气象出版社, 1986: 172-185.
- [20] WMO, 2006. The Global Atmosphere Watch Guide[R]. GAW No. 168. Boulder, Colorado, USA.
- [21] 王跃思, 胡玉琼, 纪宝明, 等. 放牧对内蒙古草原温室气体排放的影响[J]. *中国环境科学*, 2002, 22(6): 490-494.
- [22] 刘立新. 温带草地土壤呼吸的区域分异机制及关键问题探索[D]. 北京: 中国科学院地理科学与资源研究所, 2006.
- [23] 丁一汇, 李巧萍, 柳艳菊, 等. 空气污染与气候变化[J]. *气象*, 2009, 35(3): 3-14.