

关于温室气体 N_2O 源与汇的研究现状

杜睿译

温室效应与全球变暖已越来越多地受到人们的关注,温室气体与温室效应已经成为全球气候变化研究的焦点之一。科学工作者对于形成温室效应的一些重要的温室气体的研究也越来越深入。 N_2O 作为一种重要的温室气体,尽管它目前在大气中的含量很少,常以 ppbv、ppbm 作为计量单位,但它对大气的相对致暖潜力(即排放 1 千克气体相对于 CO_2 的潜在增温作用)却很大,可达 290。并且目前 N_2O 在大气中浓度的年增长率也高达 0.25%,所以对于产生 N_2O 的源和吸收 N_2O 的汇以及减排措施的研究有着极其重要的意义。本文仅对当前 N_2O 源与汇的研究现状作一综述。

1 N_2O 排量及变化

目前,对于形成温室气体 N_2O 的源和具吸收作用的汇的研究有许多种观点。

Stauffer 和 Neftol 1988 年曾在《变化中的大气成份》一书中提出,根据冰柱研究结果表明在 1700 年前空气中 N_2O 的浓度仅为 285ppbv。虽然 Leuenberger 和 Siegenthaler 1992 年曾在“冰柱法测得南极大气中冰期时 N_2O 的浓度”一文中报导在公元 1700 年前 N_2O 的浓度是 260ppbv,但目前仍然以 285ppbv 作为大气未被污染时的浓度。近一个世纪以来 N_2O 的浓度开始升高,尤其是二战后,到 1990 年空气中 N_2O 浓度已达到 310ppbv。尽管 N_2O 的排放存在着较大的日变化和季节变化,但由于它目前在空气中的量较大,就使得它的排放量的季节变化显得微不足道了。但它年增长量却是变化的。Khalil 和 Rasmussen 1992 年在“全球 N_2O 的源”一文中认为这种年增长量的变化趋势范围每三年从 0.5 ± 0.2 ppb/年增到 0.80 ± 0.02 ppb/年,这种变化的原因目前尚未搞清。科学家们预测全球全年 N_2O 的排放量为 13.0 ± 1.5 Tg ($1Tg = 10^{12}g$),寿命为 166 年,但政府间气候变化委员会(IPCC)1992 年估算的大气 N_2O 的寿命(约等于稳定态下大气浓度与通量的比值),范围在 110~168 年,最确定的估算认为 N_2O 的寿命为 130 年。

Watson 等学者 1990 年撰文认为目前大气中约含 N_2O-N 1500Tg,大气中 N_2O 浓度的显著增加是由于人类活动每年向大气额外排放 3~4.5Tg N_2O-N 所造成的。

自前工业化时代以来,每年向大气中 N_2O 的排放量大约增加了 50%(IPCC,1990)。Khalil 和 Rasmussen(1992)报告 N_2O 的排放仍在继续增长,即使没有较大的增长,到 2040 年 N_2O 的浓度也将达到 340ppbv。

2 N_2O 的源

目前,对于 N_2O 源与排放的研究都是以对特殊典型的生态系统的研究为基础的。这类研究通常只是给出一个较大范围的结果。尽管 Bouwman、Badr、Robert、Khalil 以及 Rasmussen 等人在 1990 和 1992 年的文章中报导了这方面的更深入的研究工作,但是最终所能得到的仍然

规划方式,这就证明了以前对规划理论的一种认识:在不利和迅速变化的环境中,无序和有弹性的发展或许是一种较为实际的模式。

译自《Applied Geography and Development》,45/46 卷

只能是区域性或全球范围排放量的一个粗略估算。

下面两个例子是来说明如何估测 N_2O 的区域性源以及在各源之间所存在的相关的重要差异。

Galbally 等人(1992)对澳大利亚 N_2O 排放量的估测如表 1 所示。

K. Robertson(1991)对瑞典 N_2O 的排放估计结果见表 2。

K. Robertson(1991)认为可能过高地估算了由燃烧和交通所排放的 N_2O 通量,况且每次预测都存在一个较大的不确切范围,只有化肥产品排放通量的估算较准确,因为这种通量可通过对植物的测量获得。在 K. Robertson 的综述文章中并未有有关海岸与沿海 N_2O 的排放信息。Law 和 Owens(1990)估测北海浅滩排出的 N 约有 0.62% 是以 N_2O 形式损失的。

表 3 是由 IPCC(1992)提供的全球大气中 N_2O 的源与汇的总结。

以前一直认为大气 N_2O 的主要来源是土壤中可溶性固定氮的硝化和反硝化作用,化学肥料的分解及其它工业排放过程,而 N_2O 的汇是大气中的化学转化及其后的干、湿沉降过程。直到 1980 年才认为反硝化作用是大气中 N_2O 的主要源。但 Bremmer 和 Blackmer(1978, 1980, 1981)在工作报告中提出,硝化作用同样是 N_2O 的巨大的源。这些反应过程中重要的交联之处,由于各地的条件不同而有区别。

有关 N_2O 源的研究,IPCC 提供了一个有价值的依据,它认为农业和其它的人类活动产生的氮化物向大气中的排放以及 NO_3^- 和污物排入水中都可能会引起 N_2O 从自然生态系统中如森林、河流、海岸地区的排放。

由水生生态系统排放的 N_2O 部分是由于地下水将产生 N_2O 的微生物过程的土壤过饱和而引发的。

Ronen 等人 1988 年在“在全球 N_2O 的估算中污染源被忽略的成份”一文中认为大约每年有 0.5~1Tg N_2O-N 是由地下水引发的。Ueda 等人 1991 年在“地下水中 N_2O 稳定氮同位素率”一文中也肯定了地下水中溶有过饱和的 N_2O ,并且总结认为这个源在全球 N_2O 循环中是一个虽非关键但却很重要的角色。他们用同位素 ^{15}N 来标记地下水中的 N_2O ,以此同空气中的 N_2O 相对照,由此认为地下水可能仅是大气中 N_2O 的一个较小的源。

Devol 1991 年在“大陆架沉积物氮气通量的直接测量”一文中认为虽然在已报导的陆地生态系统中天然湿地的 N_2O 排放率属于最低的一类。但他证实了非农业生态系统的水生生态系统如:湿地港湾、沿海地区的反硝化作用排放的 N_2O 对于大气 N 的输入具有增强作用,是 N_2O

表 1

| 源 | N_2O-N | |
|--------|---------------------------------|-----------|
| | Gg/年 (1Gg=10 ⁹ g) | 所占 百分比 |
| 自然源 | | |
| 生物燃烧 | 9 | 1.5 |
| 自然生态系统 | 488 | 80.0 |
| 白蚁 | 22 | 3.6 |
| 小计 | 519 | 85.1 |
| 人为源 | | |
| 农作物 | 38 | 6.2 |
| 豆类草原 | 51 | 8.4 |
| 机动车辆 | 2 | 0.3 |
| 小计 | 91 | 14.9 |
| 总计 | 610 | 100 |

表 2

| 源 | N_2O-N | |
|-----------|----------|-------------|
| | Gg/年 | 所占总数 百分比 |
| 自然源 | | |
| 农田 | 3.7 | 8.0 |
| 湿地和水 | 8.2 | 17.7 |
| 森林和其它陆地 | 13.9 | 30.0 |
| 小计 | 25.8 | 55.7 |
| 人为源 | | |
| 施肥 | 2.4 | 5.2 |
| 动物粪便 | 2.8 | 6.1 |
| 富化作用和空气分解 | 6.9 | 14.9 |
| 燃烧和交通 | 6.6 | 14.3 |
| 化肥产品 | 1.5 | 3.2 |
| 其它 | 0.3 | 0.6 |
| 小计 | 20.5 | 44.3 |
| 总计 | 46.3 | 100 |

的一个重要的源。Seitzinger(1990), Lindau 和 Delaune(1991), Lindau 等(1991), Naqvi 和 Noronha(1991), Franken 等(1992)都分别撰文证实了这一观点。

对大气过程所产生的 N_2O , Adema 等 1990 年在“空气中 N_2O 、 O_3 、 NH_3 不同转换所生的 N_2O ”一文中认为： N_2O 是由于 N_2O 、 O_3 、 NH_3 三者反应所产生的，放电过程也能产生 N_2O 。Hill 等人 1984 年曾在“闪电产生的 N_2O ”一文中估算出每年在雷云下层由闪电放电过程产生的 N_2O-N 大约为 2--9Gg。

Weiland 等(1982)报导由于高温或干旱而形成植物压力使得其排放 N 多以氧化态形式排放。Dean 和 Harper(1986)指出大豆叶子在 HNO_3 酶过程中产生 N_2O 和 NO 。近年来，对于植物作为 N_2O 的源有了进一步的研究，陈冠雄先生在 1990 年发表的“植物释放 N_2O 研究”一文中认为植物释放 N_2O 的速率不仅与植物的种类、部位、植物所处的生理阶段有关，而且与其自身的 NO_3^- 含量及所处的环境中的氧浓度等因素有关。在近两年的研究中发现，植物(大豆、春小麦、谷子、水稻)在不同的生育期释放 N_2O 速率有着规律性的变化，即在幼苗一拔节或分枝一开花过程中， N_2O 释放速率逐渐增加，在开花前后达到高峰，到成熟期又迅速下降。所以认为植物可能是 N_2O 的一个重要的排放源。目前，正致力于研究光照对植物释放 N_2O 的调节作用。

自然排放已被确认是影响污染的间接因素，而直接的影响因素是由于人类活动导致的 N_2O 的排放，早期对由于人为活动排放的 N_2O 的估计认为化石燃烧是主要的源(Mcelrry 和 Wofsy, 1986)。此后的分析数据表明，由分析发电站烟囱气体得到的数据在采样和分析的过程中 NO_x 、 SO_2 以及 H_2O 的反应存在有误差(Muzio 等 1989)。De Soete G. 1991 年在“工业化化石燃烧排放 N_2O 的最新估算”一文中认为尽管在高炉内存在许多催化反应能够产生 N_2O ，但发电站仍不是一个重要的人为排放源。Hayhurst 和 Lawrence(1992)曾对有关燃料燃烧排放 N_2O 作过总结。

机动车辆的气体排放也是 N_2O 的一个不太重要的源。Dasch(1992)在“交通工具排放的 N_2O ”一文中估算机动车辆每年的排放量为 0.13Tg N_2O-N ，这个值比 IPCC(1992)的预测值要低。另外，备有助燃器的小汽车每公里 N_2O 的排放量是未备有此装置的 8-16 倍(主要取决于催化剂)。小汽车普遍使用助燃器，加速了空气的污染，必须解决好这个难题，否则因交通工具所排放的 N_2O 的量仍有可能大幅度增长。

全球范围的生物燃烧大约 90% 发生在热带地区。森林消除，干旱草原和甘蔗田地的燃烧，农作物废弃物以及燃料木材的燃烧，这些生物燃烧过程中所释放的 N 绝大部分是以 N_2 、 NH_3 、 NO_x 以及 NO_3^- 形式排放的。但此过程也有少量的 N_2O 排放(Lobert 等, 1990; Kuhlbusch 等, 1991)。火通过土壤中的物理、化学和生物过程所产生的作用能间接地影响 N_2O 的排放(Winstead 等, 1991)。Hao 等人(1991)估算生物燃烧 N_2O 的年排放量范围大约是 0.27Tg N_2O-N

表 3

| 源与汇 | N_2O (Gg/年, 范围值) |
|---------|--------------------|
| 自然源 | |
| 海洋 | 1.4~2.6 |
| 热带土壤 | — |
| 湿润森林 | 2.2~3.7 |
| 干旱草原 | 0.5~2.0 |
| 温带土壤 | — |
| 森林 | 0.05~2.0 |
| 草地 | ? |
| 小计 | 4.15~10.3 |
| 人为源 | |
| 耕作土壤 | 0.03~3.0 |
| 生物燃烧 | 0.2~1.0 |
| 固定氧化 | 0.1~0.3 |
| 易变的源 | |
| 己二酸产物 | 0.4~0.6 |
| 硝酸产物 | 0.1~0.3 |
| 总计 | 5.18~16.1 |
| 汇 | |
| 土壤吸收 | ? |
| 平流层的光反应 | 7~13 |
| 大气增长 | 3~4.5 |

到 1Tg N₂O-N, 并认为不必要的生物燃烧最好降低到最小。虽然 N₂O 的这种排放源未被更深入地研究, Badr 和 Probert(1992)还是对该源作了总结。Khalil, Rasmussen 及 Ueno 等(1992)认为垃圾焚烧也是 N₂O 的一个释放源, 但它的全球范围内的排放量还没计算出来。

硝酸是生产化肥的主要原料, 它的世界产量每年大约有 90Tg, 生产硝酸的关键步骤: NH₃ 催化氧化为 NO 的同时也会产生一些 N₂O。通过对目前 500~600 个正在运作中的化肥工厂的 15 家抽检的气体分析 N₂O 的浓度, 表明全球因生产硝酸而伴随释放的 N₂O 大约在 0.3~0.6Tg N₂O-N 之间, 估计最高的排放量是 0.4~0.5Tg N₂O-N。目前所采取的减排措施是通过改进硝酸生产过程中的工艺设备流程, 使得 N₂O 的排放能够大幅度的削减(Kongshang 等, 1990)。由于工厂设备的现代化或取代这种 N₂O 的排放源, 提供了一种减少 N₂O 排放的技术。

己二酸是生产尼龙、塑料以及工业化学制品的原料, 它是苯经过还原、氧化等步骤生成 NHO₃ 作为氧化剂被转化生成 N₂O(Thiemens 和 Thogler, 1991)。目前己二酸的世界产量大约为 1.8Tg。许多生产己二酸的厂家正在研究开发 N₂O 的减排措施(Reimer)等, 1993)。

每年用于医疗和工业的 N₂O 大约是 0.03Tg, 但一般全都排放到大气中。在医院中, N₂O 大多被用来作麻醉剂。N₂O 其他的用途如推进剂、泡沫剂, 相对来讲其量甚微(Sherman)和 Cullen, 1988)。

电力发电站的输送系统损失的电晕所产生的 N₂O 大约为 10¹⁷分子·N₂O/焦。1980 年全美国输电线损失的电晕平均为 8×10¹⁵J, 这相当于排放了大约 0.4Tg N₂O-N/年(Hill 等, 1984, 1988)。尽管尚未对全球范围所损失的电晕 N₂O 的释放量作出估算, 但 N₂O 的这种人为源仍被认为是一较小的源。

另外, 爆破器材烟雾中也含有 N₂O, 含量的多少主要由炸药类型、爆破量以及位点条件而决定。Roberts 等人在 1992 年认为每爆炸一次 150g 炸药大约产生 0.2 到 0.51kg N₂O。世界范围内每年炸药耗用量大约为 600 万吨, 约为 1.75 Tg N(E. C. Nygaard. pers comm) 排放的 N₂O 一般低于 0.004TgN₂O-N/年。

金属、硝酸的反应中会产生 N₂O, 核燃料在燃烧的过程中也能产生 N₂O。目前这类源的排放量还不清楚, 或许也是很小的。

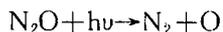
Kaspar 和 Tiedje(1981)及 Bleakley 与 Tiedje 1982 发现在动物的瘤胃中也能产生 N₂O。人在食用肉类几小时后呼出的气体中 N₂O 的浓度约为 30%, 高于周围空气中的 N₂O 浓度, 其排放量很少, 即使精确计算后其数量也是微不足道的。

总之, 目前认为: 凡是有 N 的化合物被生物合成转化的地方都是 N₂O 潜在的源。

3 N₂O 的汇

N₂O 在大气中非常稳定, 大气中 N₂O 的消除过程主要是平流层的化学反应, 这些过程也包括那些控制平流层臭氧浓度的过程。N₂O 与激发态的单氧原子 O(D) 反应形成 NO, O₃ 的光解反应产生 O(D), 即 N₂O+O(D)→2NO, NO 参与进一步的反应。

平流层中导致 N₂O 从大气层中消除的其他两个主要反应是:



Crutzen(1981), Warneek(1988), Badr 和 Probert(1993)对 N 在大气中的化学反应作了详细的说明。

Silvola 等于 1992 年在“活动的气相色谱系统对于田间土壤 CO₂, CN₄ 和 N₂O 通量的测试”一文中认为在适合 N₂O 还原的条件下, 土壤也能除去 N₂O, 但就全球范围来讲, 土壤仅是 N₂O 的一个小小的汇。Lensi 和 Chalamet 在“玉米苗对 N₂O 的吸收”一文中报导了植物也能吸收和消除空气中的 N₂O。

译自《Norwegian Journal of Agricultural Sciences》, 1994, 12