

研究报告

落叶阔叶林释放异戊二烯的研究*

张福珠 苗 鸿 鲁 纯

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100080)

摘要 生物释放的烯烃是全球气候变化和温室效应研究的重要内容之一。本研究在国内首次测定了华北落叶阔叶林内 10 种乔、灌木的异戊二烯释放率, 分别在 $0-1.28 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 之间。探讨了林内异戊二烯的时空分布规律。发现高释放树种辽东栎的异戊二烯释放率呈昼夜周期性变化, 在 14:00 达到 $1.92 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 夜晚几乎降为 0。对各环境因子进行排序, 光照与异戊二烯释放率的关系最为密切 ($r=0.8650$)。利用 Bowen 比法, 估测落叶阔叶林内异戊二烯释放通量约为 $4800 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。本研究采用 GC-PID 仪可直接分析未经处理的空气样。

关键词 异戊二烯, 释放, 落叶阔叶林。

许多植物能释放异戊二烯(2-甲基 1,3-丁二烯), 它是植物正常生理过程中的代谢产物, 是化学信使物质萜类的合成前体。在光的作用下, 它与空气中的 NO_2 发生光化学反应, 形成光化学烟雾, 产生 O_3 和多种醛、酮、PAN 及有机酸等化合物^[1-3]。尽管异戊二烯在大气中的浓度很低, 通常只有几到几十 ppb, 但由于存在着对全球气候变化及温室效应的潜在影响, 自 70 年代以来, 广泛开展了异戊二烯的释放源、在大气化学中的行为以及对人类和环境影响的研究。尤其是自然源(主要是森林植被)的释放在北美和日本受到高度重视, 甚至在前苏联的格鲁吉亚也开展过类似的工作。

我国北方的森林植被与北美、日本相类似, 到目前为止, 有关植物释放异戊二烯的研究还是个空白。为了了解华北落叶阔叶林中异戊二烯释放源的背景浓度、释放量、释放行为及规律, 本文从污染生态学角度进行了初步探讨。

1 试验样地及方法

1.1 试验样地

试验样地选在中国科学院北京森林生态系统定位研究站内, 位于北京门头沟小龙门林场。东经 $115^{\circ}26'$, 北纬 $39^{\circ}58'$ 。该地为典型的暖温带

半湿润季风气候, 年降雨 600mm 左右。落叶阔叶林分布在海拔 1200—1500m 处, 为天然次生林。上层林分以辽东栎(*Quercus liaotungensis*)为主, 包括白桦(*Betula davurica*)、棘皮桦(*Betula utilis*)、椴树(*Tilia mandshurica*)、白蜡(*Fraxinus chinensis*)、五角枫(*Acer mono*)等, 层高约 10m, 树龄 30—50 年不等; 下木为少量幼树和高度为 1.5—3m 的灌木; 地表植物较稀少。试验样地为低中山阴坡, 坡向西, 坡度 25° , 林下土壤为棕色森林土。

1.2 研究方法

植物的异戊二烯释放率采用封闭技术测定^[4]。利用 Teflon 袋将被测植物的成熟枝条和一定体积的空气封闭一段时间, 分析袋内气体异戊二烯的浓度变化, 据此推算植物的异戊二烯释放率(ER):

$$ER = \frac{M \cdot V}{22.4 \cdot \Delta t \cdot W} (c_2 - c_1) \times 10^{-3} \quad (1)$$

式中, ER 为异戊二烯释放率 ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$); c_1 、 c_2 为封闭前后袋内异戊二烯浓度 (ppb); V 为袋的有效容积 (L); Δt 为封闭时间 (h); W 为被封闭植物枝条的叶片干重 (g); M 为异戊二烯分子量。

* 国家自然科学基金项目

1993 年 8 月 31 日收到修改稿

本实验中,所选 Teflon 袋的体积 $V=90\text{L}$; 封闭时间 $\Delta t=0.5\text{h}$ 。

林内空气异戊二烯浓度由梯度法测得,观测点距地面分别为 1、9、12、16、24m,并同时测该点的光照、气温和湿度。

试验中采集的空气样在室内由常温填充柱便携式光离子化气相色谱仪(GC-PID1000 型)进行分析。实际测试温度为 $20\pm 2\text{C}$,载气流速为 50ml/min 。异戊二烯检出限为 1ppb ,误差小于 $\pm 5\%$ 。

2 结果和讨论

2.1 10 种乔、灌木和异戊二烯释放率

在落叶阔叶林试验样地内,根据群落调查结果,选择中、上层主要乔、灌木 10 种,分别测定 6 棵标准木的异戊二烯释放率,结果见表 1。

表 1 不同林木的异戊二烯释放率($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)

种 名	平均值	范 围
辽东栎(<i>Quercus laotungensis</i>)	1.28	0.3—2.2
胡枝子(<i>Lespedeza bicolor</i>)	0.29	0.19—0.59
溲疏(<i>Benzia grandiflora</i>)	0.12	0.02—0.24
绣线菊(<i>Spiraea pubescens</i>)	0.10	0.09—0.11
白蜡(<i>Fraxinus chinensis</i>)	0.033	0.021—0.053
五角枫(<i>Acer mansu</i>)	0.031	0.01—0.055
核桃楸(<i>Juglans mandshurica</i>)	0.021	0—0.062
桦木(<i>Betula utilis</i>)	0.013	0—0.039
榿木(<i>Tilia mandshurica</i>)	未测出	未测出
六道木(<i>Abelia biflora</i>)	未测出	未测出

由表 1 中数据得知,10 种乔灌木的异戊二

烯释放率可分为 3 组:①高释放树种,仅有辽东栎 1 种。本实验测得平均释放率为 $1.28\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,实测值在 $0.3—2.2\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 之间。②中等释放树种包括白蜡、五角枫、胡枝子、溲疏、绣线菊 5 种,平均释放率在 $0.03—1\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 之间。③低释放或不释放树种,包括桦木、榿木、核桃楸和六道木 4 种,平均释放率小于 $0.03\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

Zimmerman (1997)在佛罗里达测得栎树 7 个种的异戊二烯释放率为 $0.1—43.9\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ [5];Tingey 等(1997)利用人工气候箱,研究室内栽培的栎树,其异戊二烯平均释放率接近 $30\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ [5]。说明栎树异戊二烯释放率相对处于较高水平,但立地环境和植物种源都对释放率有影响。

2.2 植物异戊二烯释放率的昼夜变化

在许多资料中,同一树种的异戊二烯释放率并不相同,甚至同一实验所得到的数据也会有数量级的变化,由此而外推到实际植物群落、植被乃至某一林区的释放总量,其结果往往令人难以置信。造成这种现象的原因之一是实验方法没有标准化、分析精度不够;另一方面也由于植物释放的本身有其内在的规律。为此,笔者对高释放树种辽东栎异戊二烯释放率的昼夜变化进行了观测,选择同一植株不同部位的枝条,尽量使受光条件、叶生物量近似,每隔 4h 分别测定各个枝条的释放率,将平均值作为整株植物该时刻的释放率,结果见表 2。

表 2 辽东栎异戊二烯释放率日变化($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)

测定时间	2 : 00	6 : 00	10 : 00	14 : 00	18 : 00	22 : 00	日平均
平均释放率	0	0.011	0.60	1.92	0.80	0.055	0.56

由表 2 中数据得知,辽东栎的异戊二烯释放率呈昼夜周期性变化,在 14 : 00 达到最大值 $1.92\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,2 : 00 几乎降为 0,近似于正弦波动。通常文献所报道的某种植物的平均释放率,是指特定条件下(如室内人工模拟、野外白天测定时)的结果,由于忽略了植物释放本身的变化规律,其数值远远高于 24h 内的平均释放率(又称日平

均释放率)。本实验所测得的日平均释放率为 $0.56\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,与辽东栎的平均释放率(表 1) $1.28\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 有很大差异,这是由于测平均释放率时几乎都在白天进行,而夜晚植物几乎不释放,因此日平均释放率要低 1 倍多。在对不同实验结果进行比较时,尤其要注意实验所选用的条件,条件不同,结果不可比。

2.3 环境因子对植物异戊二烯释放率的影响

将辽东栎不同时刻的释放率与相应时刻的大气气温、光照、湿度作图(图 1),发现植物异戊二烯释放率与环境因子的变化趋势十分一致。

对辽东栎进行随机取样,通过 16 组平行数据的相关分析,得出了释放率与光照、气温、湿度的相关关系(见表 3)。

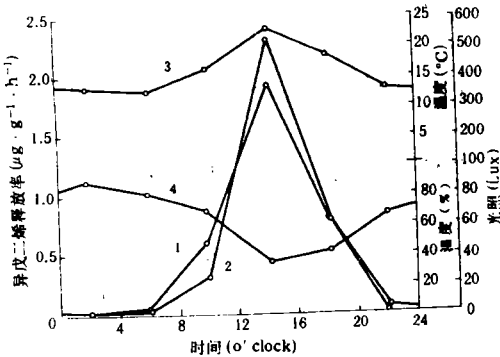


图 1 异戊二烯释放率、光照、温度和湿度随时间的变化
1. 释放率 2. 光照 3. 温度 4. 湿度

表 3 辽东栎异戊二烯释放率与环境因子的关系

环境因子	光照	气温	叶温	湿度
相关系数(r)	0.8650	0.7726	0.7856	-0.4112

表 4 标准化数据矩阵

树 种	释放率	光照	气温	叶温	湿度
辽东栎	2.6958	2.6820	-0.2104	0.0894	-0.9127
白 蜡	-0.4468	-0.7672	-0.9116	-0.9603	1.3942
椴 木	-0.5300	-0.6314	0.7246	0.2838	-1.6148
桦 木	-0.4972	-0.0140	0.0701	-0.3382	-0.6118
核桃楸	-0.4770	-0.0119	0.9116	0.5171	-0.2109
五角枫	-0.4518	-0.5594	-1.4259	-1.2320	0.9930
六道木	-0.5300	0.3359	-0.4909	-0.1050	0.6921
胡枝子	0.4529	-0.4606	1.4726	1.0614	-0.8124
瘦 蔬	0.0723	-0.3762	-1.1454	-1.1936	0.9930
绣线菊	-0.2880	-0.1972	1.0051	1.8779	0.1906

由表 3 可知,辽东栎异戊二烯释放率与光照呈典型的正相关($r=0.8650$),与温度的关系亦较密切,但受湿度的影响不大。

表 3 虽然给出了辽东栎异戊二烯释放率与环境因子间的关系,但对于多种不同科属的植

物,尤其是对于异戊二烯释放率程度差异较大的植物,这种关系是否还具有相似性?针对这个问题,笔者把 10 种乔、灌木的异戊二烯释放率与其环境因子进行了排序。用平均欧氏距离系数代表了各指标之间的密切程度:

$$d_{ij} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{k=1}^n (x_{ik} - x_{jk})^2} \quad (2)$$

表 4 给出了计算 d_{ij} 时的标准化数据矩阵,列向量为排序指标,行向量为 10 种种树。

表 5 是平均欧氏距离系数矩阵的一部分。 $d_{12}=0.4866$ 最小,说明光照条件对释放率的影响最大。各影响因子对释放率的影响程度依次为:光照>叶温>气温>湿度。

植物异戊二烯的生物合成是一个光化学反应过程,光合作用为反应提供碳源,光照强度的大小将控制异戊二烯合成速度的快慢;而温度也将在一定范围内影响酶的活性,甚至会造成酶失活,引起酶促反应速度的下降。植物异戊二烯的释放过程直接受叶片气孔开放程度的影响,后者恰是光、温协同作用的结果,因此释放率与光照强度、温度关系极为密切,而湿度的影响最小^[7-10]。

表 5 平均欧氏距离系数

	释放率	光照	气温	叶温	湿度
释放率	0	0.4866	1.3278	1.2722	1.5489

2.4 落叶阔叶林内异戊二烯浓度的时空变化

在落叶阔叶林内,每隔 4h 测林内异戊二烯的浓度(见图 2)。白天,林内异戊二烯浓度大约在 15—20ppb 之间;夜晚通常小于 5ppb。尽管夜晚植物几乎不释放异戊二烯,但林内积累的气体却不应该消失,推测其去向可能有 3:①光化学反应使异戊二烯转化为其他多种有机化合物,主要由林内红外线、紫外线等引起;②湿润的林下土壤对异戊二烯的吸收作用;③通过冠层向林外大气传输。3 者的作用是同时存在还是单一进行,它们之间的主次地位如何? 这些还有待今后的实验进一步证实。

图 3 显示了落叶阔叶林内及冠层上方异戊

二烯浓度的变化。从空间分布来看,林冠层上下

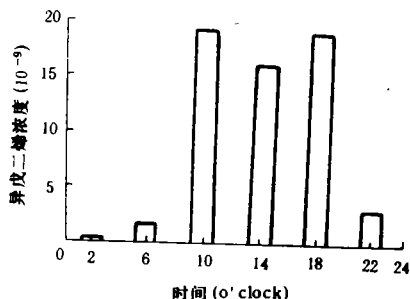


图 2 林内异戊二烯的时间变化

表面异戊二烯浓度较高,而冠层内部及冠层上方和下方,浓度较低,说明植物释放异戊二烯主要在冠层上、下表面进行。图 3 还显示了环境因子温度、湿度、光照强度随距地面高度不同所发生的变化。在大气传输动力学中,温度梯度代表传输的动力,湿度梯度代表传输的阻力,图 3 中林冠下部,动力很小或为负,阻力很大,因此冠层内浓度较低;而冠层上部,动力大于阻力,浓度亦较高。由于林内异戊二烯的浓度瞬时值既受释放速度的影响,又受传输速率、光化学反应速率的影响,这将会是一个很复杂的数学模型。

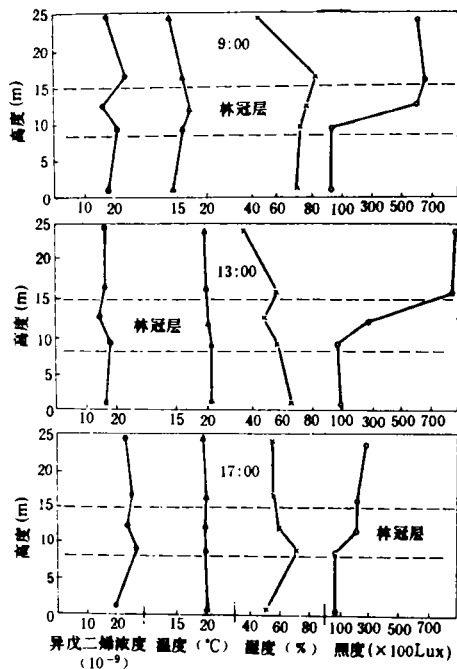


图 3 林内及冠层上方异戊二烯和环境因子的空间变化

2.5 落叶阔叶林异戊二烯释放通量的估测

利用实验所测异戊二烯浓度、气温、湿度的梯度变化,可用能量平衡比(Bowen 比)法估测森林植被的异戊二烯释放通量^[11-13]。Bowen 比法假定在稳定的大气条件下(静风状态),地表植被与大气之间的能量(显热、潜热)、水分、CO₂ 及其他物质的传导(传输)系数是相同的。根据能量平衡的原理:

$$\text{净辐射}(R_n) = \text{潜热}(LE) + \text{显热}(H) + \text{土壤热流}(G) + \text{贮存能}(S) \quad (3)$$

以前的研究表明 LE, H 远大于 G, S , 因此:

$$R_n \approx LE + H \quad (4)$$

将显热与潜热之比命名为波文比(Bowen ratio):

$$\beta = H/LE \quad (5)$$

波文比可以由实际温度、湿度梯度推算出:

$$\beta = \frac{\rho_a \cdot C_p}{L} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial \rho_w} \quad (6)$$

式中, ρ_a 为空气密度(kg/m³); C_p 为空气的比热(J/kg · °C); L 为水的蒸发潜热(J/g); $\partial \theta$ 为纵向温度梯度(°C); $\partial \rho_w$ 为纵向绝对湿度梯度(kg/m³)。

任何一种物质的扩散通量均可表示为:

$$F_x = \frac{R_n}{L \cdot (1 + \beta)} \cdot \frac{\partial X}{\partial \rho_w} \quad (7)$$

本实验中,选择 9:00 林冠上空的实测数据利用公式(6)、(7)计算,落叶阔叶林异戊二烯的释放通量约为 4800 μg · m⁻² · h⁻¹。

用能量平衡比法可间接计算森林植被的释放通量,即用森林与大气之间界面的传输代替森林本身的释放,因此它要求所有实测数据都必须

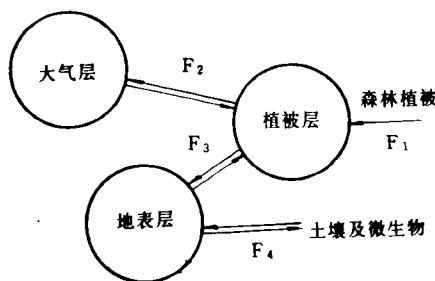


图 4 异戊二烯释放及传输模式

是在静风状态下得到,故本文采用实验中 9:00

1 组数据作为计算参数,此时风速为白天最小,温、湿度梯度都呈正向,大气处于稳定状态下。然而实际的释放与传输模式应该表示为图 4。

由图 4 可知,用 Bowen 比法所测 F_2 代替森林实际的释放 F_1 ,实际上忽略了土壤与森林植被间异戊二烯的交换,即使在静风条件下,这种忽略也将带来很大误差,因此有必要对 F_3 进行实测,以修正所推算出的森林异戊二烯释放通量。

3 结 论

(1)随机布点法落叶阔叶林内 10 种乔、灌木的异戊二烯释放率可分为 3 组:①高释放树种辽东栎,平均释放率 $1.28\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$;②中等释放树种共 5 种,平均释放率在 $0.03\text{—}1\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 之间;③不释放树种,平均释放率小于 $0.03\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,或测不出。

(2)辽东栎异戊二烯释放率呈昼夜周期性变化,14:00 最大释放率为 $1.92\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,2:00 几乎不释放。辽东栎异戊二烯的日平均释放率为 $0.56\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

(3)环境因子对植物异戊二烯释放率有很大影响,依次可排序为光照>叶温>气温>湿度。

辽东栎异戊二烯释放率与光照呈典型正相关($r=0.8650$),而与湿度关系不大($r=-0.4112$)。

(4)用能量平衡比法估算落叶阔叶林的异戊二烯释放通量近似为 $4800\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

致谢 本实验分析测试部分得到中科院生态环境研究中心景士廉、陆妙琴的指导和帮助,参加野外采样工作的还有张宏瑞、王效科和吴刚同志,在此致以衷心感谢。

参考文献

- 1 Rasmussen R A. Environ. Sci. Technol. 1970,4(8):667
- 2 Arnts B R et al. EPA-600/3-79-081. USEPA, Research Triangle Park, NC. 1979:2—8
- 3 Altshuller A P. EPA-600/J-83-148. USEPA, Research Triangle Park, NC. 1983:1—3
- 4 Lamb B K et al. J. of Geophysical Res. 1985,90(D1):2380
- 5 Tingey D T et al. Physiol. Plantarum. 1979,47:112
- 6 Zimmerman P R. EPA-904/9-77-028. USEPA. 1979:22—28
- 7 Evans R C et al. Bot. Gaz. 1982,143(3):304
- 8 Tingey D T et al. Plant Physiol. 1980,65:797
- 9 Tingey D T et al. Planta. 1987,152:565
- 10 Tingey D T et al. Physiol. Plantarum. 1987,69:609
- 11 Sella R L et al. PB82-207135. 1982,8—15
- 12 Winer A M et al. 75th Annual Meeting of the APCA. 1982:8—11
- 13 Woodward F I, Sheehy J E. Butterworth (British). 1983:129—133

• 新书讯 •

《环境经济学》出版

为促进经济和环境保护持续协调发展,适应发展市场经济的需要,中国环境科学出版社出版了《环境经济学》,对环境经济学基础理论,经济结构布局、排污收费、资源综合利用、环境经济损失调查、环保投资分析、环境工程经济分析、环境费用和效益的分析评价、环境经济优化决策、旅游生态经济效益分析、环境影子价格等内容作了

全面系统的介绍和论述,力求实现理论性和实用性的统一。

该书可供环保工作者、大中专院校师生、企业环保工作者、乡镇环保人员及经济、科技人员工作及学习之用。定价 6.30 元(含邮资),购书者请直接汇款或信函联系:山东枣庄市环境保护局 张开航 邮编 277137。

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

Emission of Isoprene from Deciduous Forest. Zhang Fuzhu, Miao Hong, Lu Chun (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(1), 1994, pp. 1—5

A measurement of isoprene emission from deciduous forest was finished in North China. Three groups were classified according to their isoprene emission rates. The high emission species, Liaodong Oak, was found to have an obvious variation from day to night. There were the maximum emission rates ($1.92 \mu\text{g/g} \cdot \text{h}$) at 14:00 and the minimum (-0) at 2:00. In several environmental factors, light has significant correlation ($r=0.86$) with the emission rates of Liaodong Oak. Factors could be ranked by the following order in terms of the degrees of their impacts on plant emission: light > leaf temperature > ambient temperature > humidity. In deciduous broadleaf forest, the concentration of isoprene varied from 13.6×10^{-6} to 26.7×10^{-6} with time and height. By the energy balance ratio method, the flux of isoprene above canopy was about $4800 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ in the morning. This research collected a new gas analysis system. Using GC-PID gas chromatograph, the untreated air samples could be measured directly.

Key words: isoprene, emission, deciduous forest.

Determination of Toluene and Xylene using a Piezoelectric Crystal Sensor Coated with Crown Ethers. Huang Zaifu, Xie Yuhua et al. (Department of Environmental Science, Wuhan University 430072); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(1), 1994, pp. 6—9

The vibrational frequency of a piezoelectric crystal will be decreased as a gaseous pollutant is absorbed on its coat, and under the test conditions, the decrease of frequency is proportional to the concentration of the gas. In this paper, three of the crown ethers were used as a coat for monitoring toluene and xylene first, and they can selectively adsorb the particular gas, the concentration of that gas can be determined quantitatively. The absorption-desorption is reversible process rapidly, the response sensitivity is quite good. The low molecular hydrocarbons do not interfere with this determination.

Key words: crown ether, piezoelectric crystal, toluene, xylene.

Metabolic Model of Plankton Communities in Eutrophication Classification in The Waters of Shanghai. Yin Haowen, Zhao Huaqing (Shanghai Research Institute of Environmental protection, Shanghai 200233); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(1), 1994, pp. 10—14

Under the standard conditions, the oxygen production rates (P) and respiratory rates (R) of natural plankton communities were measured. Meanwhile, chemical and biological characteristics were tested in water, such as T-N, T-P, CHLa. Data sets were handled by means of variance analysis, correlation analysis, and multiple regression. The F value, $\text{SQRT}(P \times (P/R))$, was determined as the suit metabolic rate index in evaluating eutrophication. Having based on probability, the opening classification with F and a judgement model which could partition nutrient type were set up quickly and accurately.

Key words: plankton communities, eutrophication, judgement model, waters of Shanghai.

Experimental Studies on Removal of SO_2 and NO by Positive Pulse Corona and Ammonia Spirit. Ning Cheng, Li Jin et al. (Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(1), 1994, pp. 15—18

Pulse corona for removing SO_2 and NO from Coal-burning exhaust gas is a newly developed technology. Removal of SO_2 and NO from a simulated flue gas, which was made by combining SO_2 and NO with air, was studied to understand the relationship between removal efficiency, the amount of added ammonia spirit, corona, and temperature, by utilizing high voltage positive pulse produced by a nanosecond pulse voltage generator. Removal efficiency for SO_2 was 95%. The same efficiency can be obtained even if the gas temperature is higher by increasing amount of injected ammonia spirit. Pulse corona enhanced the reaction of ammonia and sulfur oxides and raised the stability-heat of by products. NO can't be removed by ammonia alone. Oxidation efficiency of NO was 31% by using pulse corona.

Key words: pulse corona, SO_2 , NO, ammonia spirit.

Study and Preparation of Environmental Soils Standard Reference Materials. Li Baomin (Environmental Monitoring Centre of Heilongjiang Province); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(1), 1994, pp. 19—24

The samples of sandy soil, dark soil and dark brown podzolic soil were collected, dried at 120°C for 30 hours, and then ground in a high-alumina ceramic ball mill. X-ray fluorescence spectrometry was used to test the homogeneity of Cu, Zn, Fe, Mn, Ti, Sr, V, Zr, etc. A two-level nested variance analysis and comparison, F-test and t-test were carried out. The results showed that the samples were homogeneous. Eighteen different techniques were used for certification, including plasma spectrometry, atomic