

北京地区植物 VOCs 排放速率的测定

王志辉, 张树宇, 陆思华, 白郁华* (北京大学环境科学中心, 北京 100871, E-mail: wang_zhihui@water.pku.edu.cn, ebl@pku.edu.cn)

摘要: 植物释放的挥发性有机化合物(VOCs)主要集中在异戊二烯和单萜烯上, 这些种类的化合物占生物圈 VOCs 释放量 2/3. 采用封闭式采样和气相色谱分析对北京地区 23 种典型植物异戊二烯和单萜烯排放速率进行测定和研究, 发现阔叶树(如槐, 垂柳等)主要释放异戊二烯; 而针叶树(如油松)和果树主要释放单萜烯. 同时发现植物异戊二烯的释放受光照和温度的影响, 而单萜烯的释放则主要受温度的影响.

关键词: VOCs; 异戊二烯; 单萜烯; 排放速率

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2003)02-06-0007

Screenings of 23 Plant Species in Beijing for Volatile Organic Compound Emissions

Wang Zhihui, Zhang Shuyu, Lu Sihua, Bai Yuhua* (Center for Environmental Science, Peking University, Beijing 100871, China, E-mail: wang_zhihui@water.pku.edu.cn, ebl@pku.edu.cn)

Abstract: The VOCs emissions from plants are mainly isoprene and monoterpenes, which account for 2/3 of the total emissions from biosphere. 23 kinds of typical plants in Beijing area were screened to estimate the emission rates of isoprene and monoterpenes by adopting a bag-enclosure sampling method followed by a GC-FID analysis. It was found that such deciduous trees as *Sophora japonica* and *Salix babylonica* etc. were mainly emitting isoprene and coniferous trees as *Pinus tabulaeformis* mainly released monoterpenes. The study also showed that the emission of isoprene were affected by both temperature and Photosynthetic Active Radiation (PAR), while monoterpene emissions were mainly temperature dependent.

Keywords: VOC; isoprene; monoterpenes; emission factor

挥发性有机化合物(Volatile Organic Compounds, VOCs)对环境大气的化学组成有着十分重要的影响, 而植物排放的 VOCs 占全球 VOCs 排放的 90% 以上^[5]. Simpson 等(1999)对全球 VOC 天然源排放量的估算为 1150 Tg/a, 其中森林排放量约为 820 Tg/a, 而人为源排放量仅为天然源的 10%, 约为 100 Tg/a^[6]. 因此, 对大气中天然源挥发性有机化合物(BVOC), 特别是对各类生态系统中植物释放的 VOCs 排放量的测定对于成功实行对流层臭氧控制具有重要的意义. 植物排放的 VOCs 种类繁多, 但主要集中在异戊二烯和单萜烯上^[5]. 不同植物排放 VOCs 由于受到很多因素的影响, 其释放的强度有很大的差别. 研究发现, 植物排放 VOCs 的速率主要受光照和温度这 2 个因素的影响^[5].

本工作采用封闭式采样和气相色谱分析法

对北京地区的 23 种典型植物异戊二烯和单萜烯在不同温度和光照下的排放速率进行了测定, 并通过 G93 算法和利用线性回归法得出基本排放速率 $[T = 303 \text{ K}, \text{PAR} = 1000 \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})]$ ^[7], 并通过讨论排放速率和温度、光照之间的关系, 得出了北京地区 23 种植物异戊二烯和单萜烯排放的日变化和季节变化特征.

1 实验

1.1 仪器和试剂

3400 型气相色谱仪(美国 Varian 公司), 配备 C-R4A 型积分仪(日本 Shimadzu 公司). 萜烯(terpene)液体标样由美国国家环保局(EPA)提

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40075027)

作者简介: 王志辉(1977~), 男, 硕士生, 主要研究方向为天然源 VOC.

收稿日期: 2002-04-11; 修订日期: 2002-07-01

* 通讯联系人

供,正戊烷标气由美国 scott specialty Gases 公司生产.

1.2 采样方法

封闭式采样法见文献[1],采样时采样袋内的温度,用 SN2202 型数字温度计(北京师范大学司南仪器厂)测量,采样袋外的照度用 ST-85 型自动量程照度计(北京师范大学光电仪器厂)测量,测得的是照度值,单位为 lx,可转换成光合有效辐射 PAR^[3,4],单位 $\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$,转换方法见文献[3,4].采样完毕统计袋内的树叶生物量,并取一定量的鲜树叶带回实验室在 80℃ 下烘烤 24h 后称重.

1.3 分析方法

(1) 色谱条件 色谱柱为熔融石英毛细管柱(60 m × 315 m m,固定相 DB-1),其中进样器及色谱柱均采用程序升温,气相色谱分析条件见文献[2].

(2) 样品的定性及定量分析 定性:将适量的萜烯混合液体标样配制成浓度约为 0.01 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的标准气体,结合美国 EPA 的 GC-MS 鉴定结果和单个萜烯标准样品在 GC 色谱仪上的分析测定,对混合萜烯标准样品进行定性鉴定,并以此萜烯标样进行色谱峰定性.单萜烯标样色谱图见文献[1].

定量:在萜烯标准气样中,定量加入正戊烷标准气,使萜烯加正戊烷混合标气中,正戊烷的浓度约为 $5 \times 10^{-4} \mu\text{g}/\text{m}^3$ 左右.每次分析实际样品时,在同样的色谱条件下分析萜烯和正戊烷混合标气.根据标气中正戊烷的浓度和色谱峰的面积值,计算出其它化合物的浓度.

1.4 G93 算法

光照和温度是影响植物 VOCs 排放的最重要参数,因此同一种植物在不同温度和光照下其 VOCs 的排放速率会有所不同.为了描述植物排放 VOCs 能力的大小,文献[7]提出了基于叶温和光照的算法(G93 算法).根据 G93 算法,异戊二烯的排放速率可以用(1)式描述:

$$I = I_s \times C_L \times C_T \quad (1)$$

式中, I 和 I_s 分别表示某一温度 T (K) 和光合有效辐射 PAR[$\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$]下异戊二烯的排

放速率[以 C 计, $\mu\text{g}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$]和标准条件下[$T = 303 \text{ K}$, PAR = 1000 $\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$]异戊二烯的排放速率(基本排放速率),而 C_L 和 C_T 分别表示光照和温度的校正因子,分别由(2)式和(3)式得到:

$$C_L = \alpha C_{L1} L / (1 + \alpha^2 L^2)^{1/2} \quad (2)$$

其中, α (0.0027)和 C_{L1} (1.066)均为经验常数,而 L 为 PAR.

$$C_T = \exp[C_{T1} (T - T_s) / RT_s T] / \{ 1 + \exp[C_{T2} (T - T_M) / RT_s T] \} \quad (3)$$

其中, R 为气体常数[8.314 J · (K · mol)⁻¹], C_{T1} (95000 J · mol⁻¹) 和 C_{T2} (230000 J · mol⁻¹) 以及 T_M (314 K) 均为经验常数.根据多组 I 的值及 C_L 和 C_T 的值就可以通过线性回归的方法求出基本排放速率 I_s 的值.G93 算法所描述的单萜烯排放速率可以用(4)式描述:

$$M = M_{Ts} \exp[\beta (T - T_s)] \quad (4)$$

其中, M 为某一温度 T (K) 时的单萜烯排放速率(以 C 计), $\mu\text{g}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$; M_{Ts} 为标准条件($T_s = 303 \text{ K}$)下单萜烯的排放速率(基本排放速率), β (0.09 K⁻¹) 和 T_s (303 K) 均为经验常数.同理也可以通过线性回归求出单萜烯的基本排放速率 M_{Ts} .

2 结果和讨论

2.1 标准排放速率

1992 年至今,本实验室对北京地区多种典型植物(包括阔叶树、针叶树、灌木、庄稼、果树等 23 种植物)排放 VOCs 进行实测研究,得到了大量数据.通过不同时间间隔测得的袋中 VOCs 的浓度及采样袋的体积和袋中树叶的重量(树叶干重),可以计算出该条件下 VOCs 排放速率.具体计算方法见文献[2].

根据测得的排放速率以及测量时的温度和光照值并结合公式(1)和公式(4),用线性回归的方法处理可以得到各种植物异戊二烯和单萜烯的基本排放速率.具体方法是:根据公式(1),以异戊二烯排放速率 I 对 $C_L \times C_T$ 作图,并以一条过原点的直线进行拟合,所得直线的斜率即异戊二烯的基本排放速率 I_s ;同理,根据公式

(4) 以单萜烯排放速率 M 对 $\exp[\beta(T - T_s)]$ 列出本实验室多年来有关北京地区植物异戊二烯和单萜烯排放的实验数据的统计回归结果, 也以一条过原点的直线进行拟合, 所得直线的斜率即单萜烯的基本排放速率 M_{T_s} . 表 1 由表 1 中数据可以看出, 本文中所测得的

表 1 北京地区典型植物异戊二烯和单萜烯排放速率(以 C 计)/ $\mu\text{g}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$

Table 1 The emissions rates of isoprene and monoterpenes from tree and shrub species in Beijing/ $\mu\text{g}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$

植物名称	样本数	异戊二烯		单萜烯		参考文献
		本文实验值	参考文献值	本文实验值	参考文献值	
中国槐	47	52.5 ± 17.5		1.9 ± 1.0		
洋槐	9	37.3 ± 2.1	14	2.3	0.2	[10]
栎树	7	32.1 ± 14.8	70	7.8 ± 1.6	0.2	[10]
垂柳	12	70.2 ± 9.3	35	3.7 ± 2.6	< 0.1	[10]
栎树	3	< 0.1		0.4 ± 0.1		
法国梧桐	7	139 ± 42	25.2	0.3 ± 0.1	0.1	[10, 14]
杨树	57	105.8 ± 16.1	70	0.2 ± 0.1	0.1	[10]
落叶松	3	0.1	0	0.2 ± 0.1	0	[10]
白皮松	3	0		1.2		[10]
油松	51	0.4 ± 0.1	0.1	19.0 ± 4.5	3	[10]
竹	4	32.3 ± 6.6		0.5 ± 0.1		
玉米	3	0	0.1	0.4	0.1	[11]
水稻	3	0.7 ± 0.17	0.1	15.8 ± 9.2	0.1	[11]
小麦	3	< 0.1	0.1	1.9 ± 0.3	0.1	[11]
银杏	4	< 0.01	< 0.1	0.2 ± 0.1	1.1	[9, 14]
侧柏	83	< 0.1	0	2.2 ± 0.4	0.3	[9]
榆	6	0.3 ± 0.2	< 0.1	0.7	< 0.1	[10, 12, 13]
冬青	3	4.9 ± 1.4		6.68 ± 2.31		
丁香	3	0.2 ± 0.1		1.8 ± 0.2		
梨树	3	0.4 ± 0.1	0	1.4 ± 0.5	0	[9]
苹果树	3	0.9 ± 0.1	0	278 ± 180	0	[10]
桃树	3	0.2 ± 0.1	0	6.6 ± 0.1	< 0.1	[9]
草地	3	0.2 ± 0.1	0	25.8 ± 16.8	0	[11]

北京地区典型植物异戊二烯和单萜烯的排放速率值除了某几种(如果树、庄稼和栎树)在单萜烯的排放上存在较大的出入外, 其他大部分数据和国外相关文献中的排放速率值比较吻合. 总的来说, 几种阔叶树(槐、栎树、柳树、法国梧桐和杨树)主要排放异戊二烯, 其中悬铃木属的法国梧桐异戊二烯排放速率高达 $139 \mu\text{g}/(\text{g}\cdot\text{h})$; 而针叶树除了松树释放单萜烯较强外(排放速率为 $19 \mu\text{g}/(\text{g}\cdot\text{h})$), 其它释放 VOCs 都较弱,

而果树、银杏和庄稼都释放单萜烯, 苹果单萜烯的释放速率高达 $278 \mu\text{g}/(\text{g}\cdot\text{h})$.

图 1 和图 2 为柳树、洋槐异戊二烯排放速率的回归图, 图中直线的斜率分别代表柳树和洋槐异戊二烯的基本排放速率.

图 3 和图 4 为松树和柏树单萜烯排放速率的回归图, 图中直线的斜率分别代表油松和侧柏单萜烯基本排放速率.

2.2 排放速率与光照和温度的关系

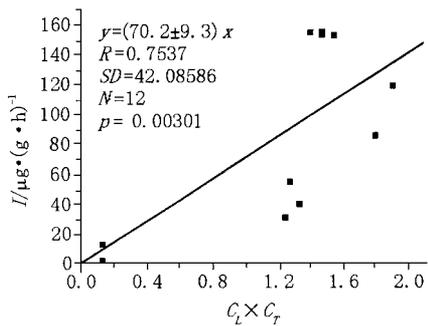


图 1 垂柳异戊二烯排放速率回归图

Fig.1 Isoprene emissions from *Salix babylonica* plotted against $C_L \times C_T$

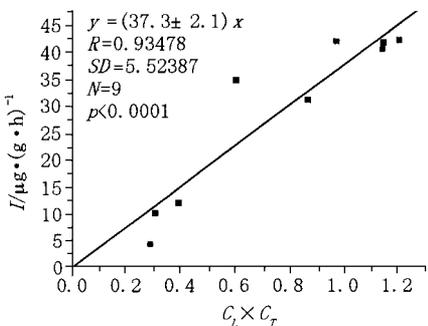


图 2 洋槐异戊二烯排放速率回归图

Fig.2 Isoprene emissions from *Robinia pseudoacacia* plotted against $C_L \times C_T$

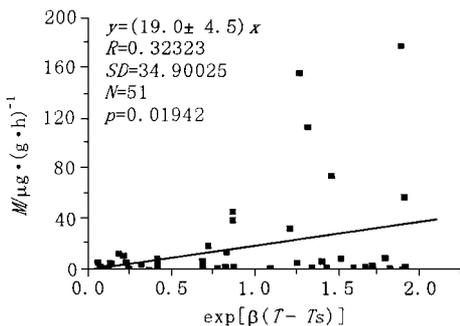


图 3 油松单萜烯排放速率回归图

Fig.3 Monoterpenes emissions from *Pinus tabulae formis* plotted against $\exp[\beta(T - T_s)]$

植物释放异戊二烯和单萜烯主要受光照和温度的影响.异戊二烯的排放速率与光照和温度都有关,光照越强,40℃以下,温度越高,异戊二烯排放速率越大^[8];单萜烯的排放速率主要

与温度有关,温度越高,单萜烯的排放速率越大.

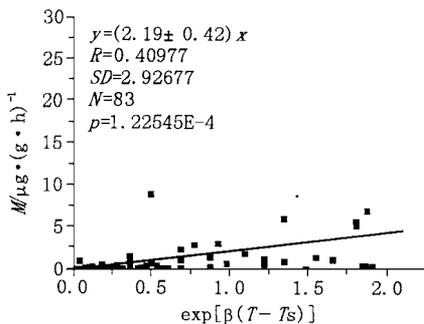


图 4 侧柏的单萜烯排放速率回归图

Fig.4 Monoterpenes emissions from *Platycladus orientalis* plotted against $\exp[\beta(T - T_s)]$

将所测物种中的油松、侧柏和中国槐的 VOCs 排放速率对光照和温度作图,见图 5 ~ 图 8.从图中可看出,异戊二烯和单萜烯的排放速率都是早晨较小,之后逐渐增加,到了中午左右达到最大值,而这之后又逐渐减少,存在明显的日变化特征.由于异戊二烯和单萜烯的排放受到各种环境因素(最主要是温度和光照)的影响,而温度和光照的日变化很明显,所以导致植物 VOCs 的释放存在着明显的日变化.图 5 中早晨 8 点左右光照已经很强,但异戊二烯排放速率还比较低,原因可能是植物从夜间停止光合作用到早晨又开始光合作用这一过程的转变需要一段时间,不是一出现阳光就立即开始释放

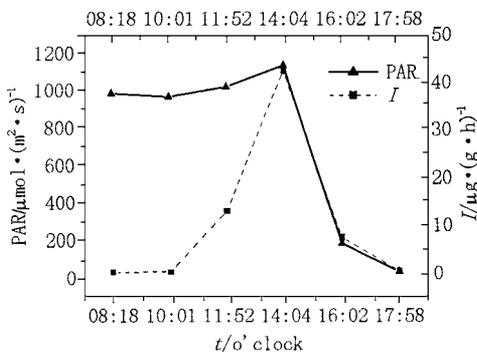


图 5 中国槐异戊二烯释放及 PAR 日变化

Fig.5 Diurnal variation in the emission rates of isoprene and PAR of *Sophora japonica*

异戊二烯,所以异戊二烯排放速率从早晨开始是逐渐增大的,直到最大值.

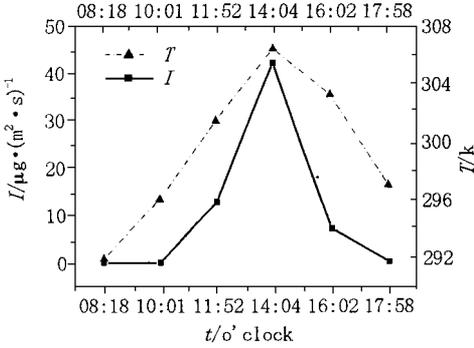


图 6 中国槐异戊二烯释放及 T 日变化

Fig.6 Diurnal variation in the emission rates of isoprene and T of *Sophora japonica*

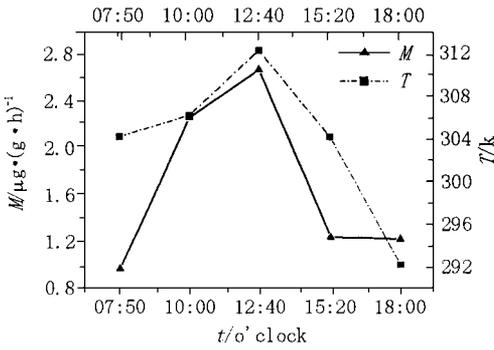


图 7 油松萜烯释放日变化

Fig.7 Diurnal variation in the emission rates of monoterpenes and T of *Pinus tabulae formis*

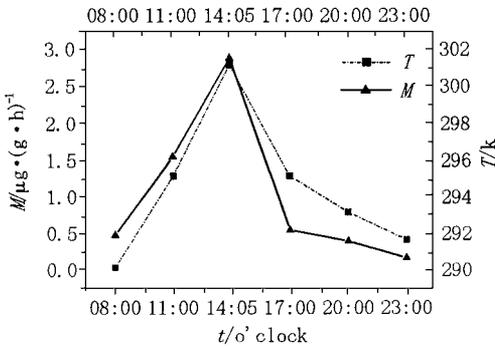


图 8 侧柏萜烯释放日变化

Fig.8 Diurnal variation in the emission rates of monoterpenes and T of *Platycladus orientalis*

植物 VOCs 的排放速率也存在着明显的季节变化,其特点是夏季排放速率最大,春季秋季较小,而冬季则更小.具体测定结果见表 2.

表 2 植物 VOCs 排放速率季节变化(以 C 计)/ $\mu\text{g}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$

Table 2 The seasonal variation of VOCs from tree and shrub species in Beijing/ $\mu\text{g}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$

植物名称	测定时间	异戊二烯排放速率	单萜烯排放速率
杨树	1992-04	10.3	
	1992-07	117.9	
中国槐	1995-04	4.7	
	1996-07	58	
	1996-10	3.2	
侧柏	1998-04		0.8
	1998-07		2.6
	1998-09		0.7
	1998-12		<0.1
油松	1993-04		1.9
	1996-06		7.3
	1996-10		2.7

对于阔叶树,从杨树来看,其异戊二烯排放速率在春季(4月)平均值为 $10.3 \mu\text{g}/(\text{g}\cdot\text{h})$,而到了夏季(7月)平均值为 $117.9 \mu\text{g}/(\text{g}\cdot\text{h})$;又例如中国槐,春季(4月)和秋季(10月)异戊二烯排放速率分别为 $4.7 \mu\text{g}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 和 $3.2 \mu\text{g}/(\text{g}\cdot\text{h})$,而夏季(7月)则高达 $58 \mu\text{g}/(\text{g}\cdot\text{h})$.对于针叶树,如侧柏单萜烯排放速率在春季(4月)平均值为 $0.8 \mu\text{g}/(\text{g}\cdot\text{h})$,到了夏季(7月)平均值为 $2.6 \mu\text{g}/(\text{g}\cdot\text{h})$,而到了秋季(9月)又减小到了 $0.7 \mu\text{g}/(\text{g}\cdot\text{h})$,到了冬季(12月)单萜烯排放速率 $<0.1 \mu\text{g}/(\text{g}\cdot\text{h})$;油松也存在同样的季节变化.由于植物自身存在生理上的季节更替,而异戊二烯和单萜烯的排放又受到各种环境因素的影响,所以就导致植物 VOCs 的释放存在着明显的季节变化.

2.4 本实验的不确定性

事实上,植物 VOC 的释放本身就受到很多因素的干扰,要准确地测出其排放速率是十分困难的,也就是说植物 VOC 的释放速率的测定存在着很大的不确定性.就本文而言,由于封式

2.3 排放速率的季节变化

采样法本身存在缺陷,蒙上塑料袋以后,植物的释放跟正常情况下有所不同;而且袋中的树叶不可能都处在相同的光照下,而本文中是用一个光照值来代表袋中所有树叶的光照值,这是一个很重要的导致不确定性的因素.另外,本文中对树叶生物量的估算也存在一定的不确定性.这两者是导致排放速率的测定存在不确定性的因素.

3 小结

(1)北京地区典型的阔叶树(如槐,柳以及法国梧桐等)主要释放异戊二烯,其中悬铃木属的法国梧桐异戊二烯排放速率高达 $139 \mu\text{g}/(\text{g} \cdot \text{h})$;而针叶树(如松树和柏树)和果树、庄稼主要释放单萜烯,其中苹果单萜烯的释放速率高达 $278 \mu\text{g}/(\text{g} \cdot \text{h})$.

(2)北京地区这几种植物异戊二烯的释放受光照和温度的影响,光照越强,在一定范围内(一般指低于 40 摄氏度)温度越高,异戊二烯排放速率越大;而单萜烯的释放则主要受温度的影响,温度越高,单萜烯的排放速率越大.

(3)植物 VOCs 的释放存在日变化和季节变化.前者体现在中午附近排放速率最大,后者体现在夏季排放速率高于其它季节.

(4)影响植物 VOCs 排放速率的因素很多,因此测量的不确定性很大.

参考文献:

- 1 白郁华,李金龙等.北京地区林木、植被排放碳氢化合物的定性监测.环境科学研究,1994,7(2):48~54.
- 2 李金龙,白郁华等.油松排放萜烯类化合物浓度的日变化及排放速率的研究.中国环境科学,1994,14(3):165~169.
- 3 周允华,项月琴,栾祿凯.光合有效量子通量密度的气候学计算.气象学报,1996,154(4):447~455.
- 4 鞠喜林.晴空条件下光照度和辐射照度的关系.太阳能学报,1999,120(2):190~194.
- 5 Guenther A, Hewitt C N, Erickson D, Fall R, Geron C, Graedel T, Harley P, Klinger L, Lerdau M, McKay W A, Pierce T, Scholes B, Steinbrecher R, Tallamraju R, Taylor J, Zimmerman P. A global model of natural volatile organic compound emissions. Journal of Geophysical Research, 1995, 100:8873~8892.
- 6 Simpson D, Winiwarter W, Börjesson G, Cinderby S, Ferreira A, Guenther A, Hewitt C N, Janson R, Khalil M, Owen S, Pierce T, Puxbaum H, Shearer M, Skiba U, Steinbrecher R, Tarrasón, Öquist M. Inventorying emissions from nature in Europe. Journal of Geophysical Research, 1999, 104:8113~8152.
- 7 Guenther A, Zimmerman P, Harley P, Monson R, Fall R. Isoprene and monoterpene emission rate variability: Model evaluation and sensitivity analysis. Journal of Geophysical Research, 1993, 98:12609~12617.
- 8 Guenther A, Greenberg J, Harley P, Helmig D, Klinger L, Vierling L, Zimmerman P, Geron C. Leaf, branch, stand and landscape scale measurements of volatile organic compound fluxes from U. S. woodlands. Tree Physiology, 1996b, 16:17~24.
- 9 Benjamin M T, Winer A M. Estimating the ozone-forming potential of urban trees and shrubs. Atmospheric Environment, 1998, 32:53~68.
- 10 Guenther A, Zimmerman P, Wildermuth M. Natural volatile organic compound emission rate estimates for U. S. woodland and landscapes. Atmospheric Environment, 1994, 28:1197~1210.
- 11 König G, Brunda M, Puxbaum H, Hewitt C N, Duckman S C, Rudolph J. Relative contribution of oxygenated hydrocarbons to the total biogenic VOC emissions of selected mid-European agriculture and natural plant species. Atmospheric Environment, 1995, 29:861~874.
- 12 Winer A M, Fitz D R, Miller P R. Investigation of the role of natural hydrocarbons in photochemical smog formation in California Air Resources Board, by the Statewide Air Pollution Research Center, University of California Riverside, California.
- 13 Zimmerman P. Testing of hydrocarbon emissions from vegetation, leaf litter and aquatic surfaces, and development of a method for compiling biogenic emission inventories, EPA-450/4-70-004, U. S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC.
- 14 Zhang Xiaoshan, Mu Yujing, Song Wenzhi, Zhuang Yahui. Seasonal variations of isoprene emissions from deciduous trees. 2000, Atmospheric Environment, 34:3027~3032.