

O₃ 浓度升高对银杏及油松 BVOCs 排放的影响

李德文^{1,2}, 史奕^{1,2*}, 何兴元^{1,2}

(1. 中国科学院沈阳应用生态研究所陆地生态过程重点实验室, 沈阳 110016; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 以生长在沈阳市区内的银杏及油松为试材, 开顶式熏气室模拟升高 O₃ 浓度 (80 nmol·mol⁻¹) 和正常大气 O₃ 浓度 (≈ 30 nmol·mol⁻¹) 条件, 采用 GC-FID 技术对银杏及油松的异戊二烯和 7 种单萜类物质的排放速率进行测定, 探讨高浓度 O₃ 对单株银杏及油松挥发性有机物排放规律的影响. 结果表明, O₃ 浓度增高可以显著提高银杏和油松的异戊二烯排放速率 ($p < 0.05$), 及银杏 Δ^3 -萜烯的排放速率 ($p < 0.05$), 其分别达到 1.96、9.71 和 0.09 $\mu\text{g} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$, 而对于其他单萜物质的排放速率, 2 种树木对高浓度的 O₃ 熏蒸均没有表现出显著的变化; 树种不同, 排放的 BVOCs 组成也不同, 自然条件下银杏排放的 BVOCs 以异戊二烯为主, 而油松以 α -蒎烯为主; 高浓度 O₃ 熏蒸下油松释放的异戊二烯达到其 BVOCs 组成的 64.73%, 增加大气 O₃ 浓度改变了树木挥发性有机物的组成比例. 因此, O₃ 浓度升高对银杏及油松 BVOCs 排放规律具有显著影响.

关键词: 生物源挥发性有机化合物 (BVOCs); O₃ 浓度升高; 银杏; 油松

中图分类号: X131.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)02-0300-05

Effects of Elevated O₃ on the Volatile Organic Compounds Emit from *Ginkgo biloba* and *Pinus tabulaeformis*

LI De-wen^{1,2}, SHI Yi^{1,2}, HE Xing-yuan^{1,2}

(1. Key Laboratory of Terrestrial Ecological Process, Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: To study the impact of elevated tropospheric O₃ concentrations on BVOCs emissions by *Pinus tabulaeformis* and *Ginkgo biloba* in urban area, the trees were exposed in open-top chambers. Two ozone treatments were established: ambient air (≈ 30 nmol·mol⁻¹) (CK) and elevated O₃ concentrations (80 nmol·mol⁻¹) (O₃). Elevated O₃ concentrations significantly induced isoprene to emit for *Pinus tabulaeformis* and *Ginkgo biloba* ($p < 0.05$), and Δ^3 -carene for *Ginkgo biloba* ($p < 0.05$). The emission rates were increased to 1.96, 9.71 and 0.09 $\mu\text{g}/(\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$, respectively. There were no significant differences between ozone fumigation treatments for the other monoterpenes. At the same time, the relative abundances of the monoterpenes and isoprene were to be different between tree species and effect by O₃ exposure. In CK chambers, the dominate BVOCs emitted by *Ginkgo biloba* was isoprene, and α -pinene for *Pinus tabulaeformis*. In the elevated O₃ chambers, the isoprene accounted for 64.73% of *Pinus tabulaeformis* BVOCs. To sum up, the BVOCs emitting patterns were influenced by elevated O₃ significantly.

Key words: biogenic volatile organic compounds (BVOCs); elevated atmospheric O₃ concentration; *Ginkgo biloba*; *Pinus tabulaeformis*

近几十年来, 由于化石燃料的大量使用及大气中 NO_x、挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs) 剧增, 导致近地层大气臭氧 (O₃) 浓度以每 a 0.5% ~ 2.5% 的速度增长, 据 IPCC 报告预测, 在本世纪末, 北半球大陆夏季大气 O₃ 平均浓度可能达到 70 nmol·mol⁻¹ 以上^[1]. 我国近地层 O₃ 浓度增加较快, 平均监测浓度已达到 50 ~ 60 nmol·mol⁻¹, 高于国家规定的大气质量标准^[2]. 目前已有大量研究表明 O₃ 浓度升高对植物的生理生态具有重要影响^[3~5].

异戊二烯 (isoprene) 和单萜 (monoterpenes) 是生物源挥发性有机化合物 (biogenic volatile organic compounds, BVOCs) 的 2 种主要成份, 具有很强的化学活性及生态效应, 可影响低层大气的化学组成, 促进光化学污染的形成^[6,7], 同时对温室效应和全球变

化具有潜在的影响^[8]. 研究者模拟天然源排放 VOCs 对 O₃ 浓度的影响, 认为在目前大气条件下天然源 VOCs 对低层大气 O₃ 浓度的影响较人为源大^[9]. Tie 等^[10]的研究结果证实了中国东北部地区 BVOCs 对 O₃ 的生成具有重要贡献. 从排放速率来看, 树木排放的非甲烷烃 (non-methane hydrocarbons, NMHC) 的数量是相当可观的, 且异戊二烯与单萜烯均为活性很强的烯烃类物质, 易参与各类大气化学过程, 因而研究其来源及对大气中 NMHC 的贡献程度具有重要的意义. 可见, 天然源排放 VOCs 对大气环境具有

收稿日期: 2007-03-15; 修订日期: 2007-05-14

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (90411019)

作者简介: 李德文 (1981 ~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为城市森林对全球变化的响应, E-mail: lidewen1@126.com

* 通讯联系人, E-mail: shiyi@iae.ac.cn

重要影响,反之变化了的大气环境也将对生态系统 BVOCs 排放规律产生影响。

大气 O₃ 浓度升高可影响植物次生代谢物含量^[11],而 BVOCs 是一类重要的次生代谢物质,其具有抗氧化性可保护植物免受 O₃ 的损伤^[12],因此,研究者预测 O₃ 浓度升高将促进植物 BVOCs 的释放^[13]。目前关于 O₃ 浓度改变对树木 BVOCs 排放规律的研究报道较少,且不同研究者采用的实验材料及实验方法均有所不同^[14~16]。在全球变化背景下,进行城市森林树木的生理生态特性研究是一个非常紧迫的科学问题。鉴于城市环境的特殊性 & 国际社会对温室效应的关注程度,监测和控制城市树木的 VOCs 排放是必须的,深入研究环境胁迫下城市树木 VOCs 的释放机制具有重要意义,特别是研究城市树木 VOCs 排放规律及对大气 O₃ 浓度升高的响应与机制将具有更重要的现实意义。

本研究通过开顶式熏气室模拟试验,对城市生长的银杏及油松进行高浓度 O₃ 熏蒸,采用气相色谱法测定了 O₃ 浓度升高条件下银杏及油松的异戊二烯和 7 种单萜类物质的排放速率,探讨了 O₃ 浓度升高对城市树木挥发性有机物排放规律的影响。

1 材料与方法

1.1 试验区概况与试验材料

试验区位于中国科学院沈阳树木园(41°46'N, 123°26'E),属于暖温带半湿润季风型大陆性气候。试验主要设备为开顶式熏气室及与其配套的计算机数据分析和 O₃ 监测自动控制系统。试验设 2 个处理:升高的 O₃ 浓度(80 nmol·mol⁻¹)和对照(自然 O₃ 浓度,约 30 nmol·mol⁻¹),每个处理设 3 次重复,共计 6 个开顶式熏气室,在每个开顶式熏气室内分别取银杏及油松各 1 株为试材。采用高频 O₃ 发生器供气,每天熏气时间为 09:00 ~ 17:00,下雨时停止熏气。各个开顶式熏气室间的温湿度及光照等物理条件保持一致。

选取四年生银杏幼树及四年生油松幼树为试验对象,于 2006 年 4 月初将其移栽在开顶式熏气室内,常规管理。

1.2 样品采集

用体积约 30 L 的高压聚乙烯袋将所选择的树枝罩于其中,下口封紧,2 根 Teflon 管子,一端固定在袋内,另一端与采样泵相连。采样袋封口后立即采样作为本底,30 min 后再采 1 次样,2 次测定值之差为

1 次测量结果,每次样品的采集时间为 5 min,采样流速为 100 mL/min。气体样品收集在填充有 Tenax-TA/Carboxen 1000/Carbosieve SⅢ 的玻璃吸附管中。采集样品前,采样管用流速为 30 mL/min 的高纯 N₂ 在 280 ℃ 下老化 1 h。样品采集后,立即带回实验室进行分析。

采样后剪下叶片,在 60℃ 下恒温烘干 48 h,称量干重,以计算该植物叶片单位干重的 BVOCs 排放速率[μg·(g·h)⁻¹]。

1.3 样品分析

色谱条件:GC-14B 气相色谱仪(岛津),色谱柱为熔融石英毛细管柱(长 60 m,内径 0.315 mm)。载气(N₂),流速为 5 mL/min,燃气为 H₂ 和空气。FID 检测器温度 280 ℃;进样口温度 225 ℃;初始柱温 40 ℃,停留 5 min,以 2 ℃/min 升温至 200 ℃,保留 10 min。

解析条件:ACEM 9300 热解析仪(CDS, USA),载气 N₂ 流速为 30 mL/min,进样口温度 40 ℃,60 ℃ 下干吹吸附管 2 min,吸附管温度 250 ℃(5 min),聚焦管温度 275 ℃(2min)。

1.4 排放速率计算

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

式中,ER:异戊二烯释放率[μg·(g·h)⁻¹]; c₁、c₂:封闭前后袋内异戊二烯浓度(μg/L); V:袋的有效容积(L); Δt:为封闭时间(h); W:被封闭枝条的叶片干重(g); M:待测物分子量。

1.5 数据处理

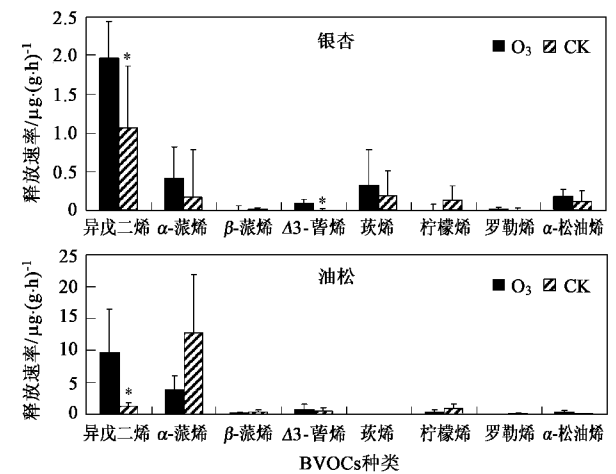
实验数据利用 Excel 2003 进行计算和分析,并采用 SPSS 11.5 单因素方差分析(ANOVA)进行显著性检验。

2 结果与分析

2.1 O₃ 浓度变化对银杏及油松 BVOCs 排放速率的影响

由图 1 可见,高 O₃ 浓度处理条件下,银杏的异戊二烯及 Δ3-萜烯排放速率分别达到 1.96 μg/(g·h)⁻¹及 0.09 μg·(g·h)⁻¹显著高于对照(p < 0.05),而其他几种单萜类物质排放速率受 O₃ 浓度影响不显著。植物排放 BVOCs 与其叶片表面脂腺所分泌的挥发油组成有密切关系,高浓度 O₃ 熏蒸显著提高了油松异戊二烯的释放速率(p < 0.05),由对照组的 1.17 μg·(g·h)⁻¹升高至 9.71 μg·(g·h)⁻¹,对其

单萜类物质排放速率影响不显著。



图中 * 表示 SPSS 方差分析显著性水平 $p < 0.05$

图 1 O₃ 浓度增高对银杏及油松 BVOCs 排放速率的影响

Fig.1 Effects of elevated O₃ exposure on emission rates of isoprene and monoterpene from ginkgo and pine

2.2 O₃ 浓度变化对银杏及油松 BVOCs 组成的影响

由表 1 可见,无论是在自然条件还是在高浓度 O₃ 熏蒸条件下,异戊二烯均为银杏排放 BVOCs 的主要成分,其次为 α-蒎烯、莰烯及 α-松油烯. O₃ 熏蒸对银杏挥发性有机物各组分比例变化不明显,仅发现在高浓度 O₃ 熏蒸条件下柠檬烯的释放受到抑制,排放速率降为 0. 在自然条件 α-蒎烯为油松排放 BVOCs 的主要成分;而在高浓度 O₃ 熏蒸条件下其异戊二烯的排放速率显著提高,成为油松释放 BVOCs 的主要成分,达到其组成的 64.73% .

表 1 O₃ 浓度增高对银杏及油松排放 BVOCs 各组分比例的影响/%

BVOCs 种类	银杏		油松	
	O ₃	CK	O ₃	CK
异戊二烯	65.97 ¹⁾	63.77	64.73	7.38
α-蒎烯	13.99	10.07	24.92	80.61
β-蒎烯	0.00	0.66	1.35	2.29
Δ3-蒎烯	2.86	0.19	4.71	2.84
莰烯	10.92	11.21	0.00	0.00
柠檬烯	0.00	7.55	2.06	5.79
罗勒烯	0.25	0.00	0.05	0.55
α-松油烯	6.01	6.55	2.18	0.54

1)质量分数

3 讨论

目前研究已表明,植物释放的 BVOC 约占其光

合作用固碳量的 2% 左右,但对于植物为什么排放 BVOCs, BVOCs 具有何种生理生态作用,科学家还没有取得共识. 部分研究者认为,植物释放 BVOCs 没有特定的生理生态功能,另一部分认为植物释放 BVOC 具有重要的生理生态意义. 后者主要存在 2 种假说:一是抗热性假说,二是抗氧化性假说. 抗氧化性假说主要是指植物通过释放 BVOCs 以防止 O₃ 对植物的伤害,异戊二烯可与植物叶片内 O₃ 反应,从而降低叶内 O₃ 的水平^[17],同时可防止 H₂O₂ 的形成及细胞膜的脂质过氧化^[18].

高浓度 O₃ 熏蒸条件下树木异戊二烯的排放速率与植物光合速率或叶片气孔导度无相关性. 虽然气孔是植物释放异戊二烯的主要通道,但实验结果表明,气孔导度变化对植物的 VOCs 释放速率影响不大^[19]. 因为随着叶片气孔导度的下降,胞间异戊二烯浓度上升,叶片内外的异戊二烯浓度差会增大,从而缓解由气孔阻力增大对异戊二烯释放产生的抑制作用,进而使气孔导度变化对植物的异戊二烯释放速率影响力下降.

本研究结果表明,高浓度 O₃ 熏蒸显著促进了异戊二烯的排放速率,这与 Velikova 等^[20]对高 O₃ 浓度 (0.3 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$, 3 h)熏蒸下对芦苇的研究结果相似. 长期 O₃ 熏蒸处理下的树木的 BVOC 释放量的增加,可能是由于 O₃ 对植物的损害刺激了植物的防御作用,从而引起植物防御途径中可诱导 VOCs 的释放. 但是,本试验发现高浓度 O₃ 对多数种类的单萜排放速率无显著影响,同样 Penuelas 等^[21,22]也发现高浓度 O₃ 熏蒸对树木的单萜含量影响很小,且因单萜种类的不同而异. 与此相反, Loreto 等^[23]研究表明高浓度 O₃ 促进冬青栎单萜类物质的合成及释放,并认为单萜具有与异戊二烯相似的抗氧化性,可以在树木受到氧化胁迫时,提供保护作用. 总之,目前的研究结果不尽相同,究其原因可能是由于各试验试材及试验方法存在显著差异. 此外,高 O₃ 浓度对植物 BVOC 排放的影响,还因水分、温度、植物种类、生长阶段及大气 CO₂ 浓度的不同而异. 尽管树木排放的单萜类物质受大气对流层 O₃ 浓度升高的影响并不显著,但由于树木在自然环境中既能排放大量的单萜类物质,因此研究其对未来大气环境的影响依然具有重要意义.

本研究结果表明,因树种不同,植物排放的 BVOCs 组成也不同,自然条件下银杏排放的 BVOCs 以异戊二烯为主,而油松以 α-蒎烯为主;高浓度 O₃

熏蒸改变了树木挥发性有机物的组成比例. 目前已有大量的研究结果证实树种是影响 BVOCs 种类组成及排放规律的主要因素, 如王志辉等^[24]通过对北京地区植物 VOCs 排放速率的测定发现, 阔叶树主要释放异戊二烯, 针叶树和果树主要释放单萜; 松柏属大多数有高含量的单萜, 而壳斗科仅有少数种有明显的单萜释放^[8]. 由于高浓度 O₃ 熏蒸对不同种类 BVOCs 排放速率的影响不同, 导致其 BVOCs 组成比例发生变化. Llusia 等^[25]对地中海地区 4 种树木单萜的排放规律进行研究, 发现长期高浓度 O₃ (0.04 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$) 条件下, 冬青栎释放的柠檬烯和 α -蒎烯的比例分别在 8 月和 5 月增高, 相反油橄榄的 α -蒎烯释放比例下降, 而角豆树和栗叶栎释放单萜的组成比例没有发生明显变化. 由于异戊二烯及各种单萜物质间的化学性质不同, 因此树木释放 BVOCs 组成的改变可能会导致对流层 O₃ 浓度及大气氧化能力的改变, 影响大气化学过程, 进而对全球变化造成潜在影响.

植物 VOCs 释放规律对环境 O₃ 浓度的响应受植物种类、生长季节、VOCs 种类^[20, 21, 25, 26]及 O₃ 流量密度^[27]等多种因素的影响, 尽管本实验结果表明, O₃ 浓度升高仅能促进某些种类 BVOCs 的排放, 但由于城市大气具有较高的温度及 NO_x 水平, 那么这种正反馈作用也将加剧城市对流层 O₃ 的形成, 促进大气组成的变化, 进而影响全球变化^[25], 所以, 研究对流层大气 O₃ 浓度升高对植物 BVOCs 排放规律的影响具有重要意义. 大气环境变化对植物 BVOCs 排放的影响已成为大气科学及生态学界的一个研究热点, 但由于实验条件所限, 目前关于大气环境中 O₃ 浓度升高对植物 BVOCs 排放影响的研究还比较少, 尤其对树木的研究还限于幼树阶段, 由于植物 BVOCs 排放在其不同的生长发育阶段有所不同, 所以其结果是否能代表植物群落 BVOCs 排放规律对大气 O₃ 浓度变化的响应还有待于进一步研究.

4 结论

(1) 高浓度 O₃ 熏蒸显著促进了一部分 BVOCs 的排放速率, 树木排放的 BVOCs 对大气 O₃ 浓度升高的响应因树种及 BVOCs 种类的不同而异.

(2) 不同树种排放的 BVOCs 组成不同, 自然条件下银杏排放的 BVOCs 以异戊二烯为主, 而油松的 BVOCs 以 α -蒎烯为主. 高浓度 O₃ 熏蒸改变了树木挥发性有机物中异戊二烯及单萜烯的组成比例.

参考文献:

- [1] 冯兆忠, 王效科, 郑启伟, 等. 油菜叶片气体交换对 O₃ 浓度和熏蒸方式的响应[J]. 生态学报, 2006, **26**(3): 823-829.
- [2] 郭建平, 王春乙, 温民, 等. 大气中 O₃ 浓度变化对水稻影响的试验研究[J]. 作物学报, 2001, **27**(6): 822-826.
- [3] Wei C, Skelly J M, Pennypacker S P, *et al.* Influence of light fleck and low light on foliar injury and physiological responses of two hybrid poplar clones to ozone[J]. Environmental Pollution, 2004, **130**: 215-227.
- [4] Schaub M, Skelly J M, Zhang J W, *et al.* Physiological and foliar symptom response in the crowns of *Prunus serotina*, *Fraxinus Americana* and *Acer rubrum* canopy trees to ambient ozone under forest conditions[J]. Environmental Pollution, 2005, **133**: 553-567.
- [5] Guidi L, Nali C, Lorenzini G, *et al.* Effect of chronic ozone fumigation on the photosynthetic process of poplar clones showing different sensitivity[J]. Environmental Pollution, 2001, **113**: 245-254.
- [6] Piero D C, William H B, Monica M, *et al.* Missing OH reactivity in a forest: evidence for unknown reactive biogenic VOCs[J]. Science, 2004, **304**: 722-725.
- [7] Lee B S, Wang J L. Concentration variation of isoprene and its implications for peak ozone concentration [J]. Atmospheric Environment, 2006, **40**(28): 5486-5495.
- [8] 蔡志全, 秦秀英. 植物释放挥发性有机物(VOCs)的研究进展[J]. 生态科学, 2002, **21**(1): 86-90.
- [9] 杨丹箐, 潘南明, 白郁华, 等. 珠江三角洲地区天然源碳氢化合物排放研究[J]. 广州环境科学, 2001, **16**(3): 34-38.
- [10] Tie X, Li G, Ying Z, *et al.* Biogenic emissions of isoprenoids and NO in China and comparison to anthropogenic emissions[J]. Science of the Total Environment, 2006, **361**: 238-251.
- [11] Kainulainen P, Holopainen J K, Holopainen T, *et al.* Combined effects of ozone and nitrogen on secondary compounds, amino acids and aphid performance in Scots pine[J]. Journal of Environmental Quality, 2000, **29**: 334-342.
- [12] Penuelas J, Llusia J, Aaensio A, *et al.* Linking isoprene with plant thermotolerance, antioxidants and monoterpene emissions[J]. Plant, Cell and Environment, 2005, **28**: 278-286.
- [13] 李德文, 史奕, 何兴元. 大气二氧化碳和臭氧浓度升高对植物挥发性有机化合物排放影响的研究进展[J]. 应用生态学报, 2005, **16**(12): 2454-2458.
- [14] Velikova V, Tsonko T, Paola P, *et al.* Localized ozone fumigation system for studying ozone effects on photosynthesis, respiration, electron transport rate and isoprene emission in field-grown Mediterranean oak species[J]. Tree Physiology, 2005, **25**: 1523-1532.
- [15] Delia M P, Paivi T, Pasi M, *et al.* The effects of increasing atmospheric ozone on biogenic monoterpene profiles and the formation of secondary aerosols[J]. Atmospheric Environment, 2007, **41**: 4877-4887.
- [16] Silvano F, Csengele B, Federico B, *et al.* Impact of high ozone on isoprene emission, photosynthesis and histology of developing *Populus alba* leaves directly or indirectly exposed to the pollutant [J]. Physiologia Plantarum, 2006, **128**: 456-465.

- [17] Loreto F, Velikova V. Isoprene produced by leaves protects the photosynthetic apparatus against ozone damage, quenches ozone products, and reduces lipid peroxidation of cellular membranes[J]. *Plant Physiology*, 2001, **127**: 1781-1787.
- [18] Loreto F, Mannozi M, Maris C, *et al.* Ozone quenching properties of isoprene and its antioxidant role in leaves[J]. *Plant Physiology*, 2001, **126**: 993-1000.
- [19] Owen S W, Harley P, Guenther A, *et al.* Light dependency of VOC emission from selected Mediterranean plant species [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**: 3147-3159.
- [20] Velikova V, Pinelli P, Pasqualini S, *et al.* Isoprene decreases the concentration of nitric oxide in leaves exposed to elevated ozone[J]. *New Phytologist*, 2005, **166** (2): 419-426.
- [21] Penuelas J, Llusia J, Gimeno B S. Effects of ozone concentrations on biogenic volatile organic compounds emission in the Mediterranean region[J]. *Environment Pollution*, 1999, **105**: 17-23.
- [22] Sallas L, Kainulainen P, Utriainen J, *et al.* The influence of elevated O₃ and CO₂ concentrations on secondary metabolites of Scots pine seedlings[J]. *Global Change Biology*, 2001, **7**: 303-311.
- [23] Loreto F, Pinelli P, Manes F, *et al.* Impact of ozone on monoterpene emissions and evidence for an isoprene-like antioxidant action of monoterpenes emitted by *Quercus ilex* leaves[J]. *Tree Physiology*, 2004, **24** (4): 361-367.
- [24] 王志辉, 张树宇, 陆思华, 等. 北京地区植物 VOCs 排放速率的测定[J]. *环境科学*, 2003, **24**(2): 7-12.
- [25] Llusia J, Penuelas J, Gimeno B S, *et al.* Seasonal and species-specific response of VOC emissions by Mediterranean woody plant to elevated ozone concentrations[J]. *Atmospheric Environment*, 2002, **36**: 3931-3938.
- [26] Guidi L, Nali C, Lorenzini G, *et al.* Effect of chronic ozone fumigation on the photosynthetic process of poplar clones showing different sensitivity[J]. *Environment Pollution*, 2001, **113**: 245-254.
- [27] Jonathan B, Armin W, Armin H, *et al.* Ozone induced emissions of biogenic VOC from tobacco: relationships between ozone uptake and emission of LOX products[J]. *Plant, Cell and Environment*, 2005, **28** (10): 1334-1343.