

落叶阔叶树异戊二烯排放研究¹⁾

牟玉静 宋文质 张晓山 韩圣慧

(中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085)

摘 要

采用封闭式采样方法及光离子化气体分析仪(GC-PID)直接分析技术测定了12种北京市主要绿化树种的异戊二烯排放速率。结果表明:法国梧桐、龙爪槐、杨树和柳树为强异戊二烯排放树种;春季,银杏和玉兰仅排放少量异戊二烯;其余六种树无异戊二烯排放。此外,法国梧桐和龙爪槐的异戊二烯平均排放因子在春季和夏季及不同天气状况下存在很大差异,夏季法国梧桐和龙爪槐的异戊二烯平均排放因子分别为 $66.83\text{--}94.42\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\text{dw}\cdot\text{h}^{-1}$ 和 $46.21\text{--}80.63\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\text{dw}\cdot\text{h}^{-1}$,而春季异戊二烯的平均排放因子分别为 $28.64\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\text{dw}\cdot\text{h}^{-1}$ 和 $7.14\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\text{dw}\cdot\text{h}^{-1}$ 。光合有效辐射和叶面温度为异戊二烯排放主要环境控制因素。实验测量的法国梧桐和龙爪槐异戊二烯排放速率的日变化与Guenther异戊二烯排放算式计算结果基本一致,但上午异戊二烯排放高峰不能预测。

关键词: 异戊二烯, 排放因子, 日变化, 落叶阔叶树, 生物监测, GC-PID

植物中含有大量易挥发的有机碳化合物(VOC),其中包括异戊二烯、萜类、乙醇、甲醛和醚类等。这些化合物广泛分布在植物器官内,对抵制食草动物和昆虫侵袭具有重要作用^[1]。在区域尺度或全球尺度,植物排放的有机碳化合物已远远超过其人为排放。Guenther等^[2]估算植物排放的有机碳化合物占全球总排放90%以上。

VOC在对流层大气化学中起重要作用,并对全球变化具有重要影响^[3]。其影响概括如下:(1)通过耗损OH自由基增加具有辐射特性气体如甲烷等的寿命;(2)通过形成有机气溶胶及云凝聚核影响太阳辐射;(3)通过形成有机酸增加偏远地区酸沉降;(4)通过光化学反应增加对流层臭氧浓度;(5)影响全球碳循环。因此,为了定量评估VOC对区域及全球的影响,调查植物VOC的排放通量很有必要。

异戊二烯和单萜化合物是植物排放量最大的两种化合物,并且它们具有高反应活性,对对流层OH自由基的混合比具有重要作用。因此,国外对这两种化合物已经开展了深入研究^[4,5]。而我国在该领域的研究尚处于初级阶段,还有待于进一步深入。

温度对异戊二烯和单萜化合物的排放具有重要影响,而光强仅对异戊二烯的排放具有明显影响。异戊二烯排放与光合作用有关,主要发生在白天。除了温度和光对VOC排放有影响外,植物年龄、水分及大气污染等也有一定影响^[6]。本文集中考虑环境因素(温度和光)对异戊二烯排放的影响,并利用实验测量的异戊二烯排放数据验证了Guenther

1) 中国科学院资助项目(KZ952S₁-229)。

等^[7,8]提出的异戊二烯排放算式.

1 实验部分

1.1 采样方法

本研究采用封闭式采样方法, 采样袋为 Velton 薄膜袋, 内装一长方体铁丝支架. 采样袋体积为 $(14.2 \times 14.2 \times 26 \text{ cm}^3)$. 为了研究环境因素对异戊二烯排放的影响, 在采样过程中, 光合有效辐射 (PAR) 及采样袋内外的温度同时进行测定. 袋内外的温度利用温度计测量, PAR 利用 Blak-ray ultraviolet meter (U. S. A.) 进行测定, 并利用光合有效辐射计 (Li 190SB Quantum Sensor) 进行校正. 采样树枝一般向阳, 采样之前振荡采样袋使采样气体混合均匀. 采样间隔白天一般为 1—2min, 晚上为 20min. 由于白天采样时间间隔很短, 这样避免了采样过程中由于温室效应造成袋内温度极大增加. 一般在采样过程中, 袋内温度与周围温度相差不到 3°C . 采样结束后, 采集采样树枝的树叶, 在 $70\text{--}80^\circ\text{C}$ 温度下, 经烘箱烘干, 然后称重用于计算异戊二烯排放通量 (为了与文献对比树叶湿重也进行了测量).

1.2 分析方法

文献报道^[4,5]通常采用 GC-FID 方法测定植物排放的 VOC, 但由于所采集样品中 VOC 浓度很低, GC-FID 不能进行直接测定, 而需要富集浓缩等复杂过程. 这些过程容易造成样品中 VOC 污染及损耗 (VOC 反应活性很强, 易与样品中的臭氧反应)^[9]. 光离子化检测器 (PID-100C, 中科院生态环境研究中心) 对测定异戊二烯十分灵敏, 其检测限约为 $3.04 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 可用于直接检测所采样品中异戊二烯的浓度.

本研究采用 5% β, β' -氧二丙腈键合固定相 (担体为 Chromosorb P NAN (60—80 目)) 为色谱固定相, 填充于一长为 3m, 内径为 3mm 的聚四氟乙烯管内. 压缩空气通过分子筛和活性炭作为载气, 流量控制在 $10 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. 柱温和检测器温度为室温, 进样量为 1ml. 光离子化色谱仪 (PID-100C) 是一台环境温度下的色谱仪. 环境温度的变化对测定结果有一定影响. 为了确保分析的可靠性, 仪器在相隔 2h 标定一次.

图 1 为丁烷、正丁烯、丁二烯和异戊二烯混合标样 (国家标准物质研究所提供) 的色谱图. 由图可见, 该色谱柱可有效分离异戊二烯和其它低碳氢化合物. 对于萜类化合物如 α -蒎烯和 β -蒎烯等在该色谱柱上的保留时间超过 40min. 由于植物主要排放异戊二烯和萜类化合物, 因此, 用该色谱柱分离异戊二烯不会受到干扰.

不同浓度的异戊二烯 (异戊二烯标气浓度为 $227 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 用高纯氮稀释至不同浓度) 当柱温和进样温度为 26°C , 流量为 $10 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, 进样量 1ml 时, 测量仪器的线性关系. 结果表明: 在 $0.0227\text{--}13.6 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 浓度范围内, 异戊二烯的信号响应值与其浓度间存在良好线性, 相关系数 (R^2) 大于 0.98 (见图 2). 但需要指出, 图 2 中异戊二烯的浓度在 $0.0227\text{--}0.726 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 范围内的线时关系与在 $0.726\text{--}13.6 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 范围内的线性关系存在一定偏差. 一般实测时, 异戊二烯的浓度在 $0.01\text{--}10 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 范围内. 为了减少测量偏差, 定量分析采用单点标定法. 异戊二烯浓度在 $0.01\text{--}0.726 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 范围内, 利用 $0.181 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 的标气进行定量分析, 异戊二烯浓度在 $0.726\text{--}13.6 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 范围内, 利

用 $4.54\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 标气定量分析. 因此, 对分析植物异戊二烯排放, GC-PID 是一种简便可靠的方法.

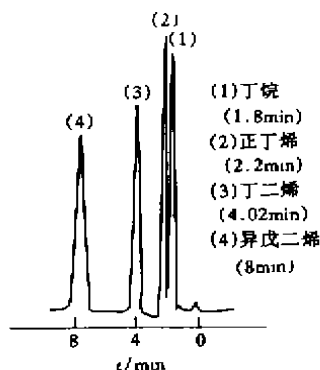


图 1 混合标样色谱图

Fig. 1 Chromatogram of a mixture sample

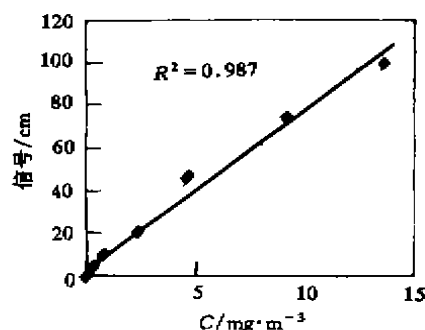


图 2 异戊二烯标准曲线

Fig. 2 The linear range of PID for isoprene

1.3 排放参数

光和温度是异戊二烯排放的主要控制因素, 为了预测植物异戊二烯的排放, Guenther 等^[8,9]提出以叶片温度和光为基础的几何算式:

$$E_{\text{iso}} = S \times C_L \times C_T \quad (1)$$

式中, E_{iso} 为异戊二烯的排放速率, S 为在一种标准温度 ($T_s = 303\text{K}$) 和标准光强 ($\text{PAR} = 1000\mu\text{E}$) 下异戊二烯的排放因子, C_T 和 C_L 分别为温度和光相对标准条件下的校正项. 光校正项为:

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

式中, α (0.0027) 和 C_{L1} (1.066) 为经验常数, L 为 PAR (μE). 温度校正项为:

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

式中, R 为气体常数 ($8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), C_{T1} ($95000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$), C_{T2} ($230000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$) 和 T_m (314K) 为以三种植物测量结果为基础的经验常数. 这三种植物分别为桉树、白杨和毛豆. 这些常数可以广泛应用于各种不同植物.

本文利用以上算式计算了法国梧桐和龙爪槐的异戊二烯排放因子 (把 PAR 值大于 $100\mu\text{E}$ 条件下的测定结果转化为 30°C 和 $100\mu\text{E}$ PAR 标准条件下异戊二烯的排放速率). 叶片温度近似考虑为采样过程中袋内平均温度.

2 结果与讨论

2.1 异戊二烯排放速率测定

选择了 12 种北京市主要绿化树种进行异戊二烯排放速率测定. 这些树种包括法国梧

桐、龙爪槐、杨树、柳树、银杏、白蜡、桃树、核桃、中国梧桐、泡桐、玉兰和雪松。其中法国梧桐、龙爪槐、杨树和柳树为异戊二烯强排放树种，中国梧桐、银杏和玉兰仅排放少量异戊二烯 ($<0.1 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}\text{dw} \cdot \text{h}^{-1}$)，其余树种无异戊二烯排放 (除法国梧桐和龙爪槐外，其它树种仅为春季进行测量的结果)。表 1 概括了实验测量的四种异戊二烯强排放树种的排放速率。在夏季晴天情况下，PAR 值高达 $1800 \mu\text{E}$ ，袋内温度最高为 39°C ，法国梧桐和龙爪槐异戊二烯排放速率达到最大值 (分别为 232 和 $213 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}\text{dw} \cdot \text{h}^{-1}$)；而在阴雨天的测量结果表明两种树种的异戊二烯排放速率很低 ($<1.5 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}\text{dw} \cdot \text{h}^{-1}$)。晚上异戊二烯排放接近为零。这些结果进一步证实光和温度是影响异戊二烯排放的两种重要环境因素。在近似相同环境条件下 (PAR 和温度)，夏季两种树种异戊二烯排放速率明显高于春季测量结果。造成这一差异的原因主要是由于树叶生长阶段不同。春季新树叶刚刚萌芽，树叶比较嫩，合成异戊二烯能力低。目前有文献报道^[5]至少杨树 (Aspen) 和橡树等树叶的生长阶段对异戊二烯排放潜势具有影响。

表 1 四种北京绿化树种异戊二烯排放速率

Table 1 Isoprene emission rates of typical main plant trees in and around Beijing city

日期 (1998)	法国梧桐		龙 爪 槐		杨 树	柳 树
	5/15—5/20	8/14—8/15	5/15—5/20	8/14—8/15	5/13	5/13
PAR/ μE	0.1—1.02	0.1—1.7	0.2—0.8	0.1—1.8	0.65	0.73
T/K	292—308	303—312	298—304	298—312	302.5—308	301—303
E_{iso}	1.1—72	20.5—232	1.7—9.1	6.1—213	23.3	18.5

* E_{iso} 为异戊二烯排放速率 ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}\text{dw} \cdot \text{h}^{-1}$)，dw 表示为采集树叶干重。

白郁华等^[10]用封闭式采样法及 GC-FID 方法测定北京地区上述四种树种异戊二烯排放通量。但由于他们的实验结果没有注明采样时间、日期及光强和温度，因此，很难进行系统对比。表 2 为他们测定的结果与本实验结果简单对比。通过泛泛比较可见：对于法国梧桐、槐树和杨树，他们测量结果的平均值在我们测量值范围内。但他们对柳树测量的结果比我们的结果高许多。需要说明的是他们测量柳树异戊二烯排放是在 9 月份 11 时左右，而我们测量柳树异戊二烯排放是在 5 月份 16:00 时左右。由于植物排放受光照、温度及树叶生长期等影响很大 (见以上讨论)，因此，这种偏差是容易理解的。但需要指出他们的测量结果存在极大不确定性，如 5 月份他们在不同日期的测定结果很难令人置信。5 月 14 日采样时间为 14:22—15:37，这时光照条件及温度明显高于 5 月 7 日 (8:20—9:35)，且为异戊二烯最佳排放时间，而他们测定结果反而比 5 月 7 日偏低 (5 月 14 日测定结果为 $0.87 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}\text{ww} \cdot \text{h}^{-1}$ ，而 5 月 7 日为 $1.24 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}\text{ww} \cdot \text{h}^{-1}$)。这可能由于他们采样封闭时间长 (5—20min)，下午强太阳辐射致使采样袋内温度太高，树叶部分失去光合活性所致。

2.2 异戊二烯排放日变化及排放参数

本文分别在春季和夏季研究了法国梧桐和龙爪槐异戊二烯排放的日变化。两种树种异戊二烯排放最大值都出现在下午 14:00—16:00。夏季的最大值远远大于春季的最大

值,这是由于夏季光照强,温度高,并且春季树叶比较嫩(见以上讨论),而春季法国梧桐异戊二烯排放在上午仅有少量增加,16:00 异戊二烯排放达到最大值,而夏季上午异戊二烯排放增加很快,14:00 达到最大值.此外,下午异戊二烯排放速率并不随着 PAR 的温度的减弱而迅速降低.

表 2 本研究实验结果与文献值对比(异戊二烯排放通量单位为 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}\text{ww} \cdot \text{h}^{-1}$, ww 为树叶湿重)

Table 2 Comparison of the results of this study with literature

树 种	法国梧桐	槐 树	杨 树	柳 树
文献值	23 (10 次平均值)	0.87—1.24	6.8 (8 次平均值)	23.9
本研究	0.3—49	0.42—2.3	6.1 (1 次)	6.5

利用“Guenther 算式”计算了法国梧桐及龙爪槐异戊二烯排放因子及排放参数.表 3 列举了两种树种的排放因子,两种树种夏季的平均排放因子远远大于春季,并且夏季连续两天的平均排放因子存在极大差异.8 月 14 日相对 8 月 15 日为一较晴朗天,两种树种平均排放因子比 8 月 15 日分别高 41%和 74%.以百分数为 25 和 75 的实验数据计算的排放因子相对两种树种的平均排放因子的不确定范围分别为-33%—+15%和-30%—+13%.

表 3 法国梧桐和龙爪槐异戊二烯排放因子

Table 3 Isoprene emission factors for *Platanus Orientalis* and *Pendula Loud*

日期(1998)	法 国 梧 桐			龙 爪 槐		
	5/19—5/20	8/14	8/15	5/15	8/14	8/15
<i>n</i>	13	9	7	3	8	10
排放因子*	28.64	94.42	66.83	7.14	80.63	46.21
($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}\text{dw} \cdot \text{h}^{-1}$)		(59.07—112.09)	(48.28—74.25)		(49.54—95.80)	(37.13—49.24)

* 平均排放因子以 *n* 次测量的数据为基础计算,括弧内分别以 25 和 75 百分数测量的数据为基础计算. PAR 值大于 $100\mu\text{E}$ 时测量的异戊二烯排放速率转变为 30°C 和 PAR 值为 $1000\mu\text{E}$ 条件下的排放速率(见方程式(1)——(3)).

图 3 为法国梧桐和龙爪槐夏季异戊二烯排放日变化及“Guenther 算式”计算结果(见方程式(1)——(3)).显然两种树异戊二烯排放日变化能够较好地用百分数为 75 的实验数据计算的排放因子所描述.但应该指出利用平均排放因子计算法国梧桐和龙爪槐异戊二烯排放最大值比测量结果分别低 25%和 30%.此外模式计算结果不能模拟上午 10:00 左右异戊二烯排放的峰值.有文献报道^[4,5],橡树上午异戊二烯排放也存在一峰值,同样“Guenther 算式”也不能模拟.因此,植物排放异戊二烯不仅受温度和光照的影响,其它因素也不能排除.

3 结论

本文对北京市 12 种主要绿化树种异戊二烯排放进行了测定.结果表明:法国梧桐、

龙爪槐、杨树和柳树为强异戊二烯排放树种；银杏和玉兰仅排放少量异戊二烯；其余六种树无异戊二烯排放。此外，法国梧桐和龙爪槐的异戊二烯平均排放因子在春季和夏季及不同天气状况下存在很大差异。光合有效辐射和叶面温度为异戊二烯排放主要环境控制因素。实验测量的法国梧桐和龙爪槐异戊二烯排放速率的日变化与 Guenther 等提出的异戊二烯排放算式计算结果基本一致，但上午异戊二烯排放高峰不能预测。

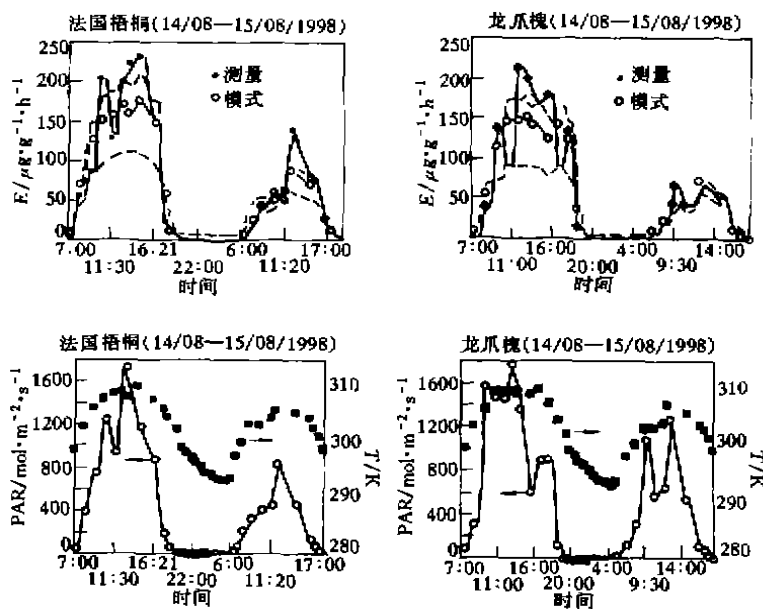


图3 法国梧桐和龙爪槐异戊二烯排放日变化、“Guenther 算式”模拟及对应光强和温度

图中○代表平均排放因子计算结果，虚线代表 25 和 75 百分数排放因子计算结果

Fig. 3 Calculated isoprene emission and measured isoprene emission of *Platanus Orientalis* and *Pendula Loud* as well as corresponding PAR and temperature

基于上述研究和作者对大气化学的有限认识，作者认为城市绿化应首先考虑 VOC 排放少及不排放的树种，这对保护人类生存环境具有重要意义。

参 考 文 献

- [1] Farentinos R C, Capretta, P J, Kepner R E et al., Selective Herbivory in Tassel-Eared Squirrels: Role of Monoterpenes in Ponderosa Pines Chosen as Feeding Trees. *Science*, 1981, **213**: 1273—1275
- [2] Guenther A, Hewitt C, Erickson D et al., A Global Model of Natural Volatile Organic Compound Emissions. *J. Geophys. Res.*, 1995, **100**: 8873—8892
- [3] Seufert G, Bartsis J, Bombol T et al., An overview of the Castelporziano Experiments. *Atmospheric Environment*, 1997, **31**: 5—17
- [4] Guenther A, Greenberg J, Harley P et al., Leaf, Branch, Stand and Landscape Scale Measurements of Volatile Organic Compound Fluxes from U. S. Woodlands. *Tree Physiology*, 1996, **16**: 17—24
- [5] Steinbrecher R, Hauff K, Rabong R et al., Isoprenoid Emission of Oak Species Typical for the Mediterranean Area: Source Strength and Controlling Variables. *Atmospheric Environment*, 1997, **31**: 79—88

- [6] Andreani-Aksoyoglu S, Keller J, Estimates of Monoterpene and Isoprene Emissions from the Forests in Switzerland. *J. Atmos. Chem.*, 1995, **20**: 71—87
- [7] Guenther A, Moson R, Fall R, Isoprene and Monoterpene Emission rate Variability: Observations with Eucalyptus and Emission rate Algorithm Development. *J. Geophys. Res.*, 1991, **96**: 10799—10808
- [8] Guenther A, Zimmerman P, Harley R et al., Isoprene and Monoterpene Emission Rate Variability: Model Evaluation and Sensitivity Analysis. *J. Geophys. Res.*, 1993, **98D**: 12609—12617
- [9] Larsen B, Bombol-mingarro T, Brancaleoni E et al., Sampling and Analysis of Ter Penes in Air and Interlaboratory Comparison. *Atmospheric Environment*, 1997, **31**: 35—49
- [10] 白郁华, 梁宝生, 李金龙等, 中国地区植物排放的非甲烷烃天然源研究. 中国地区大气臭氧变化及其对气候环境的影响论文集, 周秀骥主编, (一): 120—127, (二): 94—99

1998年9月3日收到.

STUDY ON EMISSIONS OF ISOPRENE FROM DECIDUOUS AND BROADLEAF TREES

Mu Yujing Song Wenzhi Zhang Xiaoshan Han Shenghui

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085)

ABSTRACT

Twelve tree species were invested for isoprene emissions in and around Beijing city using a bag-enclosure sampling method followed by GC-PID direct analysis. The results revealed that *Platanus Orientalis*, *Pendula Loud*, *Populus Simonii* and *Salix Matsudana Koidz* are strong emitters of isoprene. In contrast *Ginkgo* and *Magnolia denudata* emitted small amounts of isoprene, and other remaining trees had no sign for isoprene emission. There were large differences for calculated median emission factors between spring and summer, and between days. For *Platanus Orientalis* and *Pendula Loud*, the calculated median emission factors were $66.83\text{--}94.42\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}\text{dw} \cdot \text{h}^{-1}$ and $46.21\text{--}80.63\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}\text{dw} \cdot \text{h}^{-1}$ in summer, $28.64\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}\text{dw} \cdot \text{h}^{-1}$ and $7.14\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}\text{dw} \cdot \text{h}^{-1}$ in spring, respectively. The 25 to 75 percentiles span of the emission factor data sets ranged from -33% to $+15\%$ of the median values. The isoprene emission rates strongly depends on light as well as temperature. The "Guenther" emission algorithm is able to predict the diurnal cycles of isoprene emission. However, the morning peak of isoprene emission is not well parameterized.

Keywords: isoprene, emission factors, diurnal cycles.