

12种常见落叶果树BVOCs排放清单和排放特征

李双江^{1,2}, 袁相洋², 李琦^{1*}, 冯兆忠^{2,3*}

(1. 西北大学城市与环境学院, 西安 710127; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 城市与区域生态国家重点实验室, 北京 100085; 3. 南京信息工程大学环境科学与工程学院, 南京 210044)

摘要: 为了解城市近郊区域植物源挥发性有机化合物 (biogenic volatile organic compounds, BVOCs) 排放情况, 运用动态采样法对北京地区广泛种植的 12 种典型落叶果树 (其中 9 种为首次报道) BVOCs 进行野外采样和实验室分析。结果表明, 果树释放物中含有烃类、醇类和醛类等 9 类物质, 烃类含量最高, 占 39.0%。12 种果树均释放异戊二烯和单萜 (6 种果树释放倍半萜烯), 其中, 桃等 3 种果树为高 BVOCs 排放树种, 海棠等 9 种果树为中等 BVOCs 排放树种。果树总 BVOCs (异戊二烯、单萜和倍半萜烯之和) 释放速率在 $(2.6 \pm 0.1) \sim (14 \pm 0.8) \mu\text{g} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$ 之间, 其中杏子总 BVOCs 释放速率最高 $[(14 \pm 0.8) \mu\text{g} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}]$ 。对不同科属及生活型果树 BVOCs 进行显著性分析发现, 木本类果树异戊二烯释放速率 $[(4.2 \pm 1.4) \mu\text{g} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}]$ 显著高于藤本类 $[(0.6 \pm 0.2) \mu\text{g} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}, P = 0.03]$, 但果树 BVOCs 的释放速率不具有显著的科属差异, 暂不能依据果树科属关系对 BVOCs 释放水平进行分类。与松柏科植物不同, 具有花香或脂香味的 β -月桂烯 (β -myrcene)、D-柠檬烯 (D-limonene) 和 γ -松油烯 (γ -terpinene) 是果树释放的主要成分, β -月桂烯 (β -myrcene) 含量最高, 占单萜总释放量的 59.3%。此外, 果树还可能释放茚、菲和萘等 8 种具有芳香味的有毒有害大气污染物。本研究拓展了 BVOCs 研究领域, 为丰富 BVOCs 数据库及 BVOCs 环境效应评估提供了基础数据。

关键词: 植物源挥发性有机化合物 (BVOCs); 果树; 有毒有害大气污染物; 排放清单; 排放特征

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2019)05-2078-08 DOI: 10.13227/j.hj.kx.201811240

Inventory and Characteristics of Biogenic Volatile Organic Compounds (BVOCs) for 12 Deciduous Fruit Trees

LI Shuang-jiang^{1,2}, YUAN Xiang-yang², LI Qi^{1*}, FENG Zhao-zhong^{2,3*}

(1. College of Urban and Environmental Science, Northwest University, Xi'an 710127, China; 2. State Key Laboratory of Urban and Regional Ecology, Research Center for Eco-Environmental Science, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 3. School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China)

Abstract: To better understand the emission of biogenic volatile organic compounds (BVOCs) in suburbs, we selected 12 typical deciduous fruit trees and conducted field sampling and laboratory analysis of BVOCs using a dynamic sampling technique. To our knowledge, details of BVOC emissions for nine of the selected fruit tree species are reported here for the first time. Emissions of BVOCs from fruit trees contained nine kinds of compounds, including hydrocarbons, alcohols, and aldehydes, of which hydrocarbons accounted for up to 39.0%. All fruit trees were found to emit isoprene and monoterpenes (six species also emitted sesquiterpenes), of which three species were high emitters and nine species, such as *Catalpa*, were medium emitters. The emission rates of total BVOCs (including isoprene, monoterpenes, and sesquiterpenes) from different fruit trees ranged from $(2.6 \pm 0.1) \mu\text{g} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$ to $(14 \pm 0.8) \mu\text{g} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$. Analyses of BVOCs from different families and plant forms indicated that isoprene emission rates were significantly higher from woody fruit trees $[(4.2 \pm 1.4) \mu\text{g} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}]$ than from vine fruit trees $[(0.6 \pm 0.2) \mu\text{g} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}, P = 0.03]$, whereas there was no significant difference between family or genus. This suggests that the emission level of BVOCs from fruit trees cannot be classified by family and genera. In contrast to coniferous plants, β -myrcene, D-limonene, and γ -terpinene—associated with floral or resinous aromas—were the main monoterpenes of fruit trees. The emission rate of β -myrcene was highest, accounting for 59.3% of the total monoterpene emissions. In addition, fruit trees may emit eight other fragrant VOCs listed as hazardous air pollutants (HAPs), e.g., fluorene, phenanthrene, and naphthalene. This study expands the field of BVOCs research and provides basic data for enriching the BVOCs database, as well as for evaluating the environmental effects of BVOCs.

Key words: biogenic volatile organic compounds (BVOCs); fruit tree; hazardous air pollutants (HAPs); emissions inventory; emission characteristics

植物源挥发性有机化合物 (BVOCs) 是植物抵御外界环境热胁迫、氧化胁迫^[1] 和生物侵害^[2] 释放的次生代谢产物, 主要由异戊二烯 (C_5H_8 , isoprene)、单萜 ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, monoterpenes)、倍半萜烯 ($\text{C}_{15}\text{H}_{24}$, sesquiterpenes)、醇、醛和酯类等物质组成。从全球尺度看, BVOCs 排放总量高达 $1.150 \text{Tg} \cdot \text{a}^{-1}$ ^[3] 远超于人为活动释放的 VOCs。同时, 该类

物质大多含有不饱和化学键, 具有较高的化学活

收稿日期: 2018-11-28; 修订日期: 2018-12-30

基金项目: 江苏省大气环境监测与污染控制高技术研究重点实验室开放基金项目 (KHK1801); 国家重点研发计划项目 (2017YFC0210106)

作者简介: 李双江 (1993~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为植物源挥发性有机物及其生态效应, E-mail: 18710829282@163.com

* 通信作者, E-mail: qili726@163.com; zhzhfeng201@hotmail.com

性, 释放到大气中能够与羟基自由基($\cdot\text{OH}$)及硝酸根自由基($\cdot\text{NO}_3^-$)快速反应^[4], 并在适宜的外部条件下形成臭氧(O_3)、SOA 和 PAN 等二次污染物, 显著影响大气光化学反应和全球气候变化进程. 国外学者结合上世纪气候变化数据预测, 未来由 BVOCs 释放造成北半球 O_3 浓度升高 4 ~ 30 $\text{nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[5].

基于经验动力学的 EKMA (empirical kinetic modeling approach) 模型发现, VOCs 浓度与其生成的光化学二次污染物浓度(尤其是 O_3)存在显著的非线性响应关系, 呈现出城市核心区及近郊区域 VOCs 浓度直接控制 O_3 浓度的特征^[6]. 已有观测数据表明城市近郊区域 O_3 浓度高于城市核心区^[7]. 而目前我国进行雾-霾、 O_3 等污染控制和源解析研究中着重关注人为源 VOCs (anthropogenic volatile organic compounds, AVOCs) 作用, 对 BVOCs 贡献的报道寥寥可数, 在此基础上提出的削减和治理措施可能并不能完全解决由 VOCs 引起的区域大气污染问题.

我国对不同植物释放 BVOCs 的研究有近 30 年的历史, 截至目前, 已经对不同地区的多种天然森林^[8]、经济林^[9]、灌木^[10]及草本^[11, 12]等植物进行了研究, 但果树 BVOCs 排放清单和特征数据仍然存在很大空白. 由于不同树种 BVOCs 释放具有较大差异^[13], 并考虑到我国果树资源的多样性^[14], 以及在便利的交通条件和广阔的市场需求下, 果树广泛种植于城市近郊区域的现实, 因此非常有必要开展果树 BVOCs 释放清单和排放特征的研究. 本文系统报道了 12 种常见落叶果树 BVOCs 的释放情况, 通过丰富对于不同植物类型 BVOCs 释放特征的认识, 以期今后准确估算地区及全球尺度 BVOCs 排放总量提供科学依据和数据支撑.

1 材料与方法

1.1 实验区概况

本实验分别在北京市昌平区营坊村($\text{E}116^\circ17'$, $\text{N}40^\circ15'$)和北京市延庆区唐家堡村($\text{E}115^\circ59'$, $\text{N}40^\circ30'$)完成, 两地均为温带大陆性气候, 降水量 443 ~ 550 mm, 年平均气温 8 ~ 11.8 $^\circ\text{C}$, 年日照 2 700 ~ 2 800 h, 全年无霜期 160 ~ 200 d. 现栽培有

苹果、梨、柿子等多种果树, 果园实有面积达 52 512 hm^2 , 是北京重要的果品产区之一^[15].

1.2 实验设计

依据文献[16, 17]中我国果树种植基础资料, 将广泛栽培的 6 种蔷薇科果树苹果 (*Malus domestica*)、梨 (*Pyrus* spp.)、桃 (*Amygdalus persica*)、樱桃 (*Cerasus pseudocerasus*)、杏子 (*Armeniaca vulgaris*) 和李子 (*Prunus salicina*) 及由红枣 (*Ziziphus jujuba*)、柿子 (*Diospyros kaki*)、海棠 (*Malus prunifolia*)、核桃 (*Juglans regia*)、葡萄 (*Vitis vinifera*) 和猕猴桃 (*Actinidia chinensis*) 组成的 6 种其他科果树作为实验材料. 按照生活型差异, 前 10 种为木本类果树, 后 2 种为藤本类果树. 所有供试树种均为无扦插和嫁接且在自然状态下生长, 树龄超过 5 a 的实生苗木. 考虑到不同果树物候的差异, 在各果树果实处于膨大期至成熟期 (7 ~ 9 月) 时, 选择晴朗无风的天气, 于 10:00 ~ 15:00 对不同供试树种叶片水平 BVOCs 及比叶重 (LMA) 进行原位采集. 其中, BVOCs 采样部位为树冠向阳面疏密程度适中且长势相近的叶片. 为减少采集过程的误差, 保证数据的准确性, 每种果树选 3 株长势相近的植株作为重复, 并在采样期间采集空气本底作为空白对照.

实验运用经过改装的 Li-6400 便携式光合测定仪 (Li-Cor, Inc, 美国) 和抽气泵 (GS1, Gerstel, 德国) 组成的动态采样装置 (图 1), 将 BVOCs 收集到装有 Tenax 填料的铜质吸附管中 (热解析管, 目数 60/80, 英国 Markes). 同时利用 Li-6400 记录叶片温度 (T_{leaf}) 和光合有效辐射 (PAR), 方法详见文献 [18]. 样品采集流量为 200 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 采样时长 25 min, 采样结束后立即用带有聚四氟乙烯涂层的黄铜帽密封采样管, 储存于 4 $^\circ\text{C}$ 恒温冰箱中, 随后运用 GC-MS 进行分析. 待叶片 BVOCs 采集结束后, 用直径为 13.5 mm 的打孔器避开叶片主脉, 在叶基到叶尖间随机取 10 钻叶片装于信封中, 带回实验室测定比叶重.

1.3 指标测定

1.3.1 比叶重测定

将叶片在 60 $^\circ\text{C}$ 的恒温烘箱中烘 48 h 至恒重后称重, 计算其比叶重 ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$).

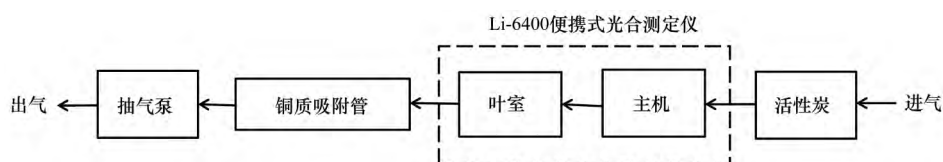


图 1 采样装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of sampling devices

1.3.2 BVOCs 测定

BVOCs 的分析在配备有自动进样的热脱附仪 (TD-100) 和安捷伦气相色谱-质谱联用仪 (GC7890-MSD5975C, 安捷伦, 美国) 中进行. 升温程序如下: 样品经热脱附系统在 250°C 下解析 5 min, 传输至 -50°C 的冷阱中进行富集, 然后样品被注入 HP-5MS 石英毛细管色谱柱 (长度 30 m × 直径 0.25 mm × 膜厚 0.25 μm, 安捷伦, 美国) 中, 不分流进样, 载气为氦气, 色谱柱气体流速 1 mL·min⁻¹, 初始温度为 35°C (保持 2 min), 以 5°C 的速率升温至 160°C (保持 3 min), 再以 20 °C·min⁻¹ 程序升温升至 270°C (保持 3 min), 共 38.5 min.

质谱以 EI 源方式电离, 扫描范围为 35 ~ 300 (*m/z*). 根据不同物质色谱保留时间的差异, 运用 NIST11. L 谱库的检索结果对 BVOCs 进行定性分析, 并通过配制异戊二烯 (isoprene)、D-柠檬烯 (D-limonene)、α-蒎烯 (α-pinene)、β-蒎烯 (β-pinene)、β-月桂烯 (β-myrcene)、γ-松油烯 (γ-terpinene) 及 β-丁香烯 (β-caryophyene) 这 7 种物质的甲醇标准系列, 对 BVOCs 进行定量计算. 由于采样过程中叶片温度 (*T*_{leaf}) 和光合有效辐射 (PAR) 随外界环境小幅波动, 故将不同果树的 BVOCs 释放速率按照“G93 算法”^[19] 进行标准化处理, 得到标准状态下 [PAR = 1 000 μmol·(m²·s)⁻¹, *T*_{leaf} = 30°C] 的释放速率.

1.4 数据处理与分析

经 Excel 2016 对 BVOCs 数据初步整理及峰面

积归一化处理, 应用 SPSS 17.0 进行单因素方差分析, 采用 Turkey HSD 对 12 种果树 BVOCs 排放速率进行多重比较和显著性分析. 同时运用独立样本 *T* 检验, 对不同科属及生活型果树排放物进行显著性分析. 运用 Origin 9.0 Pro 绘图, 文中数据均为平均值 (*n* = 3) ± 标准误差 (SE).

2 结果与分析

2.1 果树释放物的种类及相对含量清单

运用 NIST11. L 谱库对不同果树的色谱总离子流出图 (TIC) 检索和自动匹配, 若匹配度大于 90% 的化合物, 表明可靠性高, 若匹配度小于 60%, 表明化合物可靠性差 (未计入统计结果), 以此得到各类 BVOCs 排放物数量和相对百分含量 (质量分数, 表 1). 12 种果树平均释放各类物质 50 种, 其中海棠释放物最多 (90 种), 李子 (53 种)、苹果 (42 种) 和核桃 (62 种) 较少, 猕猴桃释放物最少 (31 种), 不同树种差异较大, 释放物种类最多的果树比最少的高出 2 倍. 烃类、醇类、酯类、酚类以及含氧或含氮的其他化合物在 12 种果树释放物中均有检出. 此外李子、海棠和樱桃等释放物中还检出醛类、酸类、酮类及醚类物质. 从几何均值来看, 烃类化合物为果树释放物的主要成分, 各类化合物相对释放量大小依次为: 烃类 (39.0%) > 其他含氮含氧化合物 (20.4%) > 醇类 (10.4%) > 酯类 (7.1%) > 酸类 (7.0%) > 酚类 (5.8%) > 酮类 (5.6%) > 醛类 (3.7%) > 醚类 (1.0%).

表 1 果树释放物种类及相对含量清单¹⁾

Table 1 List of species and relative emitted contents from fruit trees

物种	释放物 (种)	烃类		醇类		酮类		酸类		酯类		酚类		醛类		醚类		其他	
		含量 %	数量 (种)	含量 %	数量 (种)	含量 %	数量 (种)	含量 %	数量 (种)	含量 %	数量 (种)	含量 %	数量 (种)	含量 %	数量 (种)	含量 %	数量 (种)	含量 %	数量 (种)
杏子	66	27.2	20	11.2	7	12.4	5	8.9	4	3.8	4	9.7	7	2.7	2	4.0	3	19.6	14
海棠	90	35.2	39	9.0	8	4.5	2	8.0	6	5.4	7	13.6	6	8.0	2	1.5	2	14.9	18
李子	53	36.0	27	1.8	2	23.4	4	3.3	2	1.0	1	16.6	7	3.1	1	1.1	1	13.8	8
樱桃	53	28.3	17	14.7	6	8.3	3	6.3	6	0.5	1	7.6	2	4.9	2	0.7	1	28.8	15
核桃	62	57.7	35	4.7	3	3.7	2	0.0	0	2.4	2	5.7	4	7.1	5	2.4	2	16.8	9
柿子	39	57.2	17	4.4	2	2.2	2	6.3	4	4.2	2	1.7	1	0.0	0	0.0	0	23.8	11
苹果	42	21.5	12	19.5	6	4.6	4	12.0	3	12.4	4	2.7	1	3.6	1	0.0	0	23.8	11
红枣	46	25.6	15	30.1	5	2.3	3	13.2	6	10.8	5	0.6	1	6.2	4	2.1	1	9.0	6
葡萄	48	47.2	17	12.8	7	0.7	1	7.0	4	11.9	7	1.8	3	1.5	2	0.0	0	17.1	7
桃	37	37.6	11	0.9	1	1.2	2	15.0	6	14.4	4	3.0	2	1.9	1	0.0	0	25.9	10
猕猴桃	31	50.5	13	10.0	3	1.1	1	4.4	4	9.7	3	1.9	1	0.0	0	0.0	0	22.3	6
梨	38	43.7	11	5.9	2	1.9	2	0.0	5	8.8	5	4.9	3	5.5	1	0.0	0	29.4	9

1) 表中数据为同种果树 3 株长势相近的重复植株的平均值

2.2 潜在污染物的识别

为进一步认识果树释放物, 建立果树有毒有害 BVOCs 排放名录. 依据美国国家环保署 (EPA) 在文献 [20] 中编制的有毒有害大气污染物数据库, 对不

同果树释放物进行筛选, 发现果树普遍释放一定数量的该类物质. 图 2 给出了各果树释放物中所含有毒有害大气污染物的种类和相对百分含量 (质量分数), 可以看出不同树种之间存在明显差别. 核桃释

放物含 11 种与有毒有害大气污染物数据库重复的物质, 释放量占核桃总释放物的 14.1%。然而, 梨的释放物中与有毒有害大气污染物存在交集的有 8 种化合物, 其相对含量达梨总释放物质的 24.4%。

通过归类统计, 表 2 给出了 12 种落叶果树释

放物中出现超过 4 次且匹配度大于 90% 的 8 种有毒有害大气污染物, 作为落叶果树潜在排放的有毒有害大气污染物。8 种物质中对-甲苯酚、甲苯等 7 种为苯系物, 其中芴、菲和萘等 4 种物质为多环芳烃类苯系物。

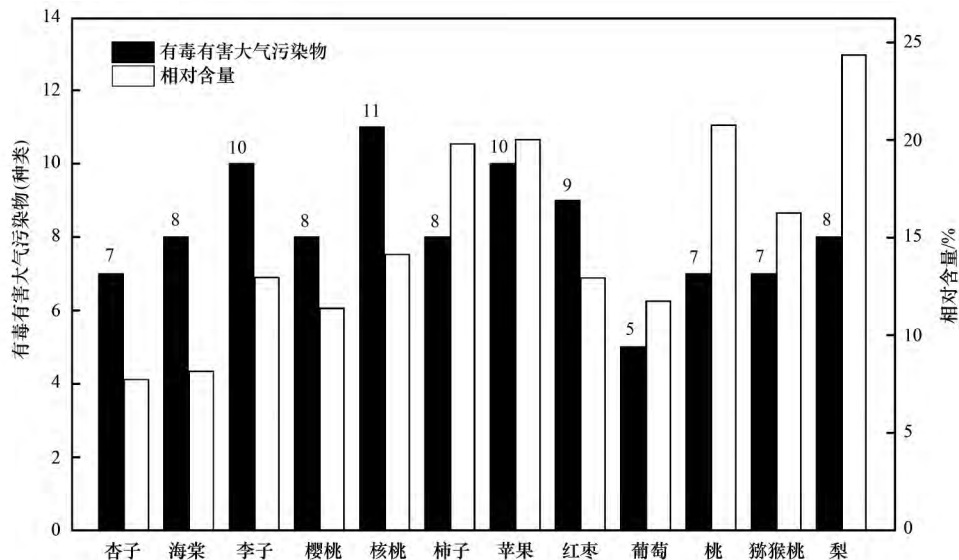


图 2 果树释放物中有毒有害大气污染物的种类及相对含量

Fig. 2 Species and relative content of HAPs in the fruit trees

表 2 果树可能排放的有毒有害大气污染物名录¹⁾

Table 2 List of HAPs be emitted by fruit trees

保留时间/min	中文名	英文名	分子式	匹配度/%	出现频次
27.052	芴	Fluorene	C ₁₃ H ₁₀	96	8
13.683	对-甲苯酚	<i>p</i> -Cresol	C ₇ H ₈ O	95	8
33.777	邻苯二甲酸二丁酯	Dibutyl phthalate	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	97	6
3.654	甲基丙烯酸甲酯	Methyl methacrylate	C ₅ H ₈ O ₂	94	5
4.605	甲苯	Toluene	C ₇ H ₈	93	5
31.813	菲	Phenanthrene	C ₁₄ H ₁₀	96	5
16.779	萘	Naphthalene	C ₁₀ H ₈	95	4
19.852	1-甲基萘	1-methyl Naphthalene	C ₁₁ H ₁₀	96	4

1) 匹配度指样品中该物质的质谱信息与 NIST11. L 标准谱库的匹配程度; 表中数据为释放该种物质果树的平均值

2.3 BVOCs 释放速率及差异

表 3 为果树不同组分 BVOCs 的标准化 [PAR = 1 000 μmol·(m²·s)⁻¹, T_{leaf} = 30℃] 释放速率。12 种果树均释放异戊二烯和单萜, 部分果树释放倍半萜烯, 总 BVOCs (异戊二烯、单萜和倍半萜烯之和) 释放速率在 (1.6 ± 0.1) ~ (14 ± 0.8) μg·(g·h)⁻¹ 之间。依照 Benjamin^[21] 提出的分类标准, 12 种果树 BVOCs 排放水平可分为 3 组: ①低 BVOCs 排放能力 [< 1 μg·(g·h)⁻¹] 的果树 0 种; ②中等 BVOCs 排放能力 [1 ~ 10 μg·(g·h)⁻¹] 的果树 9 种; ③高 BVOCs 排放能力 [> 10 μg·(g·h)⁻¹] 的果树 3 种。中等排放水平和高排放水平的果树分别占 75% 和 25%。多重比较结果显示, 果树不同 BVOCs 组分的释放速率存在差异, 主要集中在异戊二烯和单萜两

方面。李子 [(9.3 ± 0.2) μg·(g·h)⁻¹]、杏子 [(7.9 ± 1.2) μg·(g·h)⁻¹] 和桃 [(12.0 ± 0.8) μg·(g·h)⁻¹] 异戊二烯释放速率高, 其中, 桃异戊二烯释放速率显著高于除李子外的其他 10 种果树 (P < 0.05), 柿子 [(0.2 ± 0.1) μg·(g·h)⁻¹] 异戊二烯释放速率仅为桃的 1.7%。同样, 基于“G93 算法”计算, 12 种果树单萜烯释放速率范围为 (0.1 ± 0.1) ~ (5.9 ± 2.1) μg·(g·h)⁻¹, 杏子最高, 樱桃和桃较低, 前后两者平均值差异达 11 倍。然而, 相比于小分子量的单萜和异戊二烯, 倍半萜烯释放速率很小, 在有排放能力的果树中没有表现出显著差异。图 3 为果树单萜释放种类和不同物质的组成情况, 由结果可知, 每种果树释放标准系列中的 2~4 种物质, 但各组分的贡献率存在差异。在有该物质

释放的果树中,5种单萜平均贡献率从大到小依次为: β -月桂烯(59.3%) > D-柠檬烯(49.2%) > γ -松油烯(26.8%) > α -蒎烯(22.4%) > β -蒎烯(2.3%)。

表3 BVOCs 释放速率及统计分析¹⁾

Table 3 Statistical analysis of emission rates of BVOCs

排放水平	树种	拉丁名	所属科	不同 BVOCs 的释放速率/ $\mu\text{g}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$			
				异戊二烯	单萜	倍半萜烯	合计
M	海棠	<i>Malus prunifolia</i>	藤黄科	6.1 ± 1.8^{bc}	1.6 ± 0.7^{abc}	0.1 ± 0.1^a	7.8 ± 1.2^{bc}
M	核桃	<i>Juglans regia</i>	胡桃科	3.5 ± 1.2^{cd}	3.5 ± 0.8^{abc}	0.1 ± 0.1^a	7.1 ± 0.4^{bcd}
M	枣	<i>Prunus salicina</i>	鼠李科	1.2 ± 0.1^d	1.3 ± 0.1^{bc}	—	2.6 ± 0.1^c
M	葡萄	<i>Vitis vinifera</i>	葡萄科	0.8 ± 0.1^d	3.9 ± 0.6^{abc}	0.1 ± 0.1^a	4.8 ± 0.6^{cde}
M	猕猴桃	<i>Actinidia chinensis</i>	猕猴桃科	0.4 ± 0.1^d	2.8 ± 0.4^{abc}	—	3.2 ± 0.4^{de}
M	柿子	<i>Diospyros kaki</i>	柿科	0.2 ± 0.1^d	5.4 ± 1.7^{abc}	0.1 ± 0.1^a	5.6 ± 1.7^{ede}
M	梨	<i>Pyrus spp.</i>	蔷薇科	0.3 ± 0.1^d	1.9 ± 0.3^{abc}	—	2.3 ± 0.2^e
M	樱桃	<i>Cerasus pseudocerasus</i>	蔷薇科	1.5 ± 0.1^d	0.1 ± 0.1^c	—	1.6 ± 0.1^e
M	苹果	<i>Malus domestica</i>	蔷薇科	0.3 ± 0.1^d	2.9 ± 0.3^{abc}	0.2 ± 0.1^a	3.4 ± 0.3^{de}
H	桃	<i>Amygdalus persica</i>	蔷薇科	12.0 ± 0.8^a	0.9 ± 0.2^{bc}	—	13 ± 0.8^a
H	李子	<i>Prunus salicina</i>	蔷薇科	9.3 ± 0.2^{ab}	1.7 ± 0.1^{abc}	—	11 ± 0.3^{ab}
H	杏子	<i>Armeniaca vulgaris</i>	蔷薇科	7.9 ± 1.2^b	5.9 ± 2.1^a	0.1 ± 0.1^a	14 ± 0.8^a
显著性(P值)				<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

1) 表中所有数据为经标准化[$\text{PAR} = 1000 \mu\text{mol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{s})^{-1}$, $T_{\text{leaf}} = 30^\circ\text{C}$]处理的释放速率; 排放水平: M 代表中等排放水平, H 代表高排放水平; 数值后不同字母表示物种间差异极显著($P < 0.01$); “—”表示未检出[$< 0.01 \mu\text{g}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$]

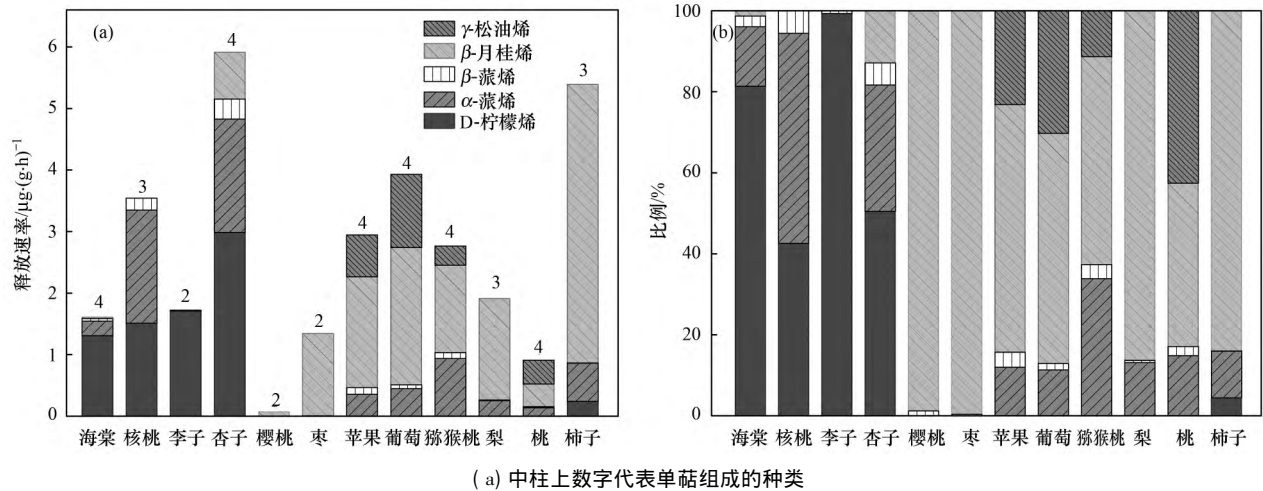


图3 果树不同单萜释放速率及组成比例

Fig. 3 Emission rates and composition of monoterpenene from different fruit trees

2.4 果树 BVOCs 的排放特征

结合异戊二烯、单萜和倍半萜烯的统计结果,总 BVOCs 释放速率高的 3 种果树均为蔷薇科果树,其中杏子和桃释放速率显著高于其余 10 种果树($P < 0.05$,表 3),但通过对 6 种蔷薇科果树和 6 种其他科果树 BVOCs 释放速率统计分析发现,异戊二烯($P = 0.21$)、单萜($P = 0.43$)和总 BVOCs($P = 0.36$)在蔷薇科与其他科果树之间均无显著性差异[图 4(a)].同时,对 6 种蔷薇科果树异戊二烯、单萜和总 BVOCs 释放速率进行科内统计(表 3),发现除杏子和樱桃存在差异外,其余 4 种果树单萜释放速率没有显著差异.而异戊二烯和总 BVOCs 释放速率在科内差异较大,李子、杏子和桃显著高于樱桃、苹果和梨($P < 0.01$).

然而,对比不同生活型果树 BVOCs 的研究发

现[图 4(b)],木本类果树总 BVOCs 释放速率

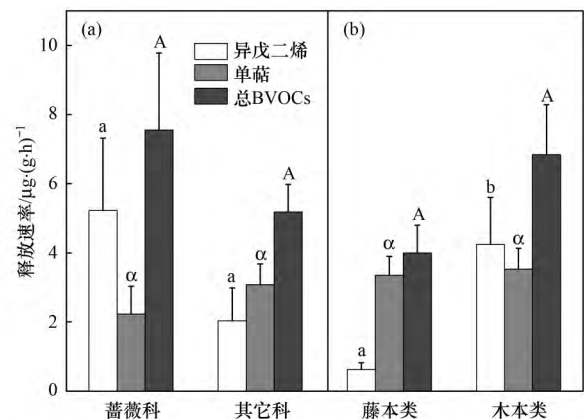


图4 不同科及生活型果树 BVOCs 释放速率

Fig. 4 BVOCs emission rate from different plant families and forms

[[6.8 ± 1.4] $\mu\text{g} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$] 高于藤本类果树 [[4.0 ± 0.8] $\mu\text{g} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$], 尽管两者在统计学中并没有显著差异 ($P=0.42$)。与此同时, 木本类果树 [[4.2 ± 1.4] $\mu\text{g} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$] 异戊二烯释放能力显著高于藤本类 [[0.6 ± 0.2] $\mu\text{g} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$, $P=0.03$], 单萜的释放在两者之间无显著差异。

3 讨论

3.1 常见落叶果树 BVOCs 的组成

植物不同营养器官释放的 BVOCs 达 1700 多种^[22 23], 由 BVOCs 带来的植物碳损失约占植物固碳量的 2% ~ 5%^[24]。本研究发现, 北京地区常见 12 种果树都具有异戊二烯和单萜释放能力, 其中 6 种果树有倍半萜烯释放能力。Sardans 等^[25]对 75 种热带雨林中的木本植物 BVOCs 研究表明, 73 种植物释放 BVOCs, Tsui 等^[26]对香港常见植物调查发现, 13 种植物中 8 种具有异戊二烯或单萜释放能力, Tambunan 等^[27]报道指出, 42 种日本冲绳地区本土植物都不同程度地释放异戊二烯。结合前人的报道, 除少数物种外, 植物可能普遍具有 BVOCs 释放能力。不同植物 BVOCs 释放物中月季花 (*Rosa chinensis*) 释放醛、醇、酮和烃等 7 类物质^[28]; 华山松 (*Pinus armandii*)、沙地柏 (*Sabina vulgaris*) 释放醚、酚和芳香族化合物等 10 类物质 96 种化合物^[29]; 油松 (*Pinus tabulaeformis*)、白皮松 (*Pinus bungeana*)、雪松 (*Cedrus deodara*)、云杉 (*Picea asperata*) 和侧柏 (*Platycladus orientalis*) 释放包含有醇、酮、醛和酯等 8 类物质的 70 种化合物; 国槐 (*Robinia pseudoacacia*) 和法桐 (*Platanus acerifolia*) 等 5 种阔叶树共释放 8 类物质 51 种化合物^[30]。从物质类别上与其他植物类对比表明, 果树与其他植物 BVOCs 释放种类没有根本性的差别。但需要注意的是, 依照 NIST11. L 谱库自动匹配结果 (匹配度 > 90%) 判断, 果树可能释放具有芳香味的萜、菲、萘等多环芳烃类有毒有害大气污染物, 相对含量占果树释放物的 8.2% ~ 24.4%, 此部分在其他关于植物 BVOCs 的研究中少有报道。

另外值得一提的是, 对单萜组成分析表明, α -蒎烯 (22.4%) 和 β -蒎烯 (2.3%) 在果树单萜释放物中贡献率较小, 相反, 具有花香味或酯香味的 β -月桂烯 (59.3%)、D-柠檬烯 (49.2%) 和 γ -松油烯 (26.8%) 这 3 种单萜贡献率较大, 这一现象和对 991 种开花植物花香的研究结果一致^[31]。而前人对油松 (*Pinus tabulaeformis*)^[32]、红松 (*Pinus koraiensis*)^[33]、华山松 (*Pinus armandii*) 和沙地柏 (*Sabina vulgaris*)^[29] 等松柏科植物研究发现, α -蒎

烯、 β -蒎烯和桉烯等具有松香味的单萜是其组成成分, 分布在印度中部的小叶九里香 (*Murraya koenigii*) α -蒎烯排放甚至占总单萜的 41.4%^[34]。这种差别可能由果树、花卉等植物自身基因因素决定, 在未来的研究中需重点关注。

3.2 果树 BVOCs 排放特征

异戊二烯和单萜是 BVOCs 的重要组成部分, Guenther 通过模型测算显示, 两者释放量占 BVOCs 总释放量的 50% ~ 70%^[35]。本研究表明, 果树异戊二烯和单萜释放速率存在显著的种间差异性 ($P < 0.01$), 这一现象与森林乔木、经济林、灌木和草本等研究结果相似^[36-38]。国外研究发现梨、桃^[38]和苹果^[39], BVOCs 释放速率接近 0。王志辉^[40]测定了 23 种北京地区常见植物 BVOCs 释放情况, 发现桃 BVOCs 释放速率为 (6.8 ± 0.1) $\mu\text{g} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$, 梨为 (1.8 ± 0.6) $\mu\text{g} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$, 苹果为 (279 ± 180) $\mu\text{g} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$, 桃和梨分别低于本研究 47% 和 22%, 而苹果排放速率高出本研究 81 倍, 但考虑到该研究结果中苹果异常高的标准偏差, 实际的释放速率可能存在很大的不确定性。同种植物排放速率的差异可能源于叶片生长阶段、采样时间及树龄的不同^[41], 也可能由植物健康状况、采样方法的差异引起^[34]。本研究首次报道了包括柿子、杏子和葡萄在内的 9 种果树 BVOCs 释放情况, 其中, 柿子树冠高、叶生物量大, 统计资料显示柿子年产量达 396.9 万 t^[16], 本研究表明其单萜释放速率 [(5.4 ± 1.7) $\mu\text{g} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$] 在所有果树中处于较高水平, 从区域 BVOCs 总量估算角度来看柿子可能是重要的贡献树种。相反, 红枣总 BVOCs 释放速率 [(2.6 ± 0.1) $\mu\text{g} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$] 较低, 但作为北方主要的果树品种, 年产量高达 824.1 万 t^[16], 其对 BVOCs 总量的贡献同样应该得到重视。

Guenther 等^[39]对苔藓类、禾草类和藤本类等 7 种演替阶段的植物研究发现, 次生林和原始森林中的松柏科植物是重要的单萜排放源; Harley 等^[42]发现杨柳科、壳斗科植物异戊二烯释放能力高于其他植物; 白建辉等^[9]运用 PAR 守恒原理模拟得出亚热带竹林是重要的异戊二烯排放源。本实验将蔷薇科与其他科果树 BVOCs 释放情况进行统计分析, 结果发现在科属水平上果树 BVOCs 排放水平没有明显的差异性, 就果树而言, 不同科果树 BVOCs 排放水平仍没有明显的规律, 在 BVOCs 总量估算等研究中暂不能以树种之间的科属关系对 BVOCs 排放水平进行分级。但是, 对不同生长型果树 BVOCs 分类统计表明, 木本类果树异戊二烯释放速率却显著高于藤本类 ($P = 0.03$), 这一结果对未来果树

BVOCs 排放研究和城市周边林地规划具有一定的启示意义。

4 结论

(1) 本研究系统报道了常见落叶果树 BVOCs 释放情况。果树总共释放醇、烃和酯等 9 类化合物, 其中烃类物质含量居首, 占总释放物的 39%, 醚类物质释放最少仅占 1%。

(2) 12 种落叶果树均释放异戊二烯和单萜, 其中 6 种果树释放倍半萜烯, 杏子等 3 种果树为高 BVOCs 排放果树, 海棠等 9 种果树为中等 BVOCs 排放果树。桃树 [12.0 ± 0.8] $\mu\text{g} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$] 异戊二烯释放速率大, 杏子 [5.9 ± 2.1] $\mu\text{g} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$] 和柿子 [5.4 ± 1.6] $\mu\text{g} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$] 单萜释放速率大, 不同果树倍半萜烯释放能力普遍很小。

(3) 果树以释放具有花香或脂香味的 β -月桂烯、D-柠檬烯与 γ -松油烯等单萜类物质为主, 这与松柏科植物存在明显差异, 可能由果树自身基因决定。

(4) 果树 BVOCs 的排放在科间和科内都存在显著差异, 暂不能依据果树科属关系对 BVOCs 排放水平进行分级, 然而对不同生长型果树研究发现, 木本类果树异戊二烯释放速率显著高于藤本类果树。

(5) 常见落叶果树可能释放芬、菲和萘等 8 种有毒有害大气污染物, 对区域大气质量存在潜在影响。

参考文献:

[1] 李庆军, 王永峰. 陆地生态系统植物挥发性有机化合物的排放及其生态学功能研究进展[J]. 植物生态学报, 2005, 29(3): 487-496.
Li Q J, Wang Y F. BVOCs emitted from plants of terrestrial ecosystems and their ecological functions[J]. Chinese Journal of Plant Ecology, 2005, 29(3): 487-496.

[2] Ameye M, Allmann S, Verwaeren J, et al. Green leaf volatile production by plants: a meta-analysis[J]. New Phytologist, 2018, 220(3): 666-683.

[3] Guenther A, Nicholas Hewitt C, Erickson D, et al. A global model of natural volatile organic compound emissions[J]. Journal of Geophysical Research, 1995, 100(D5): 8873-8892.

[4] Pacifico F, Harrison S P, Jones C D, et al. Isoprene emissions and climate[J]. Atmospheric Environment, 2009, 43(39): 6121-6135.

[5] Zare A, Christensen J H, Gross A, et al. Quantifying the contributions of natural emissions to ozone and total fine PM concentrations in the Northern Hemisphere[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2014, 13(6): 16775-16830.

[6] Dentener F, Stevenson D, Ellingsen K, et al. The global atmospheric environment for the next generation[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(11): 3586-3594.

[7] 万五星, 夏亚军, 张红星, 等. 北京远郊区臭氧污染及其对

敏感植物叶片的伤害[J]. 生态学报, 2013, 33(4): 1098-1105.

Wan W X, Xia Y J, Zhang H X, et al. The ambient ozone pollution and foliar injury of the sensitive woody plants in Beijing exurban region[J]. Acta Ecologica Sinica, 2013, 33(4): 1098-1105.

- [8] 杨丹菁, 白郁华, 李金龙, 等. 珠江三角洲地区天然源碳氢化合物的研究[J]. 中国环境科学, 2001, 21(5): 422-426.
Yang D J, Bai Y H, Li J L, et al. Study on hydrocarbon compounds from natural source in the Pearl River Delta area[J]. China Environmental Science, 2001, 21(5): 422-426.
- [9] 白建辉, Tiffany D, 余树全, 等. 亚热带竹林挥发性有机物排放的模拟[J]. 生态环境学报, 2015, 24(12): 1923-1937.
Bai J H, Tiffany D, Yu S Q, et al. Simulation of BVOC emissions in a subtropical bamboo forest in China[J]. Ecology & Environmental Sciences, 2015, 24(12): 1923-1937.
- [10] Geron C, Owen S, Guenther A, et al. Volatile organic compounds from vegetation in southern Yunnan Province, China: emission rates and some potential regional implications[J]. Atmospheric Environment, 2006, 40(10): 1759-1773.
- [11] 白建辉, Baker B. 草地异戊二烯排放通量影响因子的研究[J]. 大气科学, 2004, 28(5): 783-794.
Bai J H, Baker B. A study of the affecting factors of isoprene emission at grassland[J]. Journal of Atmospheric Sciences, 2004, 28(5): 783-794.
- [12] Bai J H, Baker B, Liang B S, et al. Isoprene and monoterpene emissions from an Inner Mongolia grassland[J]. Atmospheric Environment, 2006, 40(30): 5753-5758.
- [13] Calfapietra C, Fares S, Loreto F. Volatile organic compounds from Italian vegetation and their interaction with ozone[J]. Environmental Pollution, 2009, 157(5): 1478-1486.
- [14] 牛竹梅. 中国果树资源利用现状与发展潜力分析[J]. 中国果菜, 2008, 12(5): 5-7.
- [15] Klinger L F, Li Q J, Guenther A B, et al. Assessment of volatile organic compound emissions from ecosystems of China[J]. Journal of Geophysical Research, 2002, 107(D21): ACH 16-1-ACH 16-21.
- [16] 国家统计局. 中国统计年鉴 2017[M]. 北京: 中国统计出版社, 2017. 184-206.
National Bureau of Statistics. China statistical yearbook 2017[M]. Beijing: China Statistics Press, 2017. 184-206.
- [17] 中华人民共和国农业部. 中国农业统计资料 2016[M]. 北京: 中国农业出版社, 2017. 104-116.
The Ministry of Agriculture of the People's Republic of China. China agriculture statistical report 2016[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2017. 104-116.
- [18] Yuan X Y, Calatayud V, Gao F, et al. Interaction of drought and ozone exposure on isoprene emission from extensively cultivated poplar[J]. Plant, Cell & Environment, 2016, 39(10): 2276-2287.
- [19] Guenther A B, Zimmerman P R, Harley P C, et al. Isoprene and monoterpene emission rate variability: Model evaluations and sensitivity analyses[J]. Journal of Geophysical Research, 1993, 98(7): 12609-12617.
- [20] US EPA. US Clean air act section 112 (b) [M]. Washington DC: US EPA, 1990.
- [21] Benjamin M T, Sudol M, Bloch L, et al. Low-emitting urban forests: a taxonomic methodology for assigning isoprene and monoterpene emission rate[J]. Atmospheric Environment, 1996, 30(9): 1437-1452.

- [22] Laothawornkitkul J, Taylor J E, Paul N D, *et al.* Biogenic volatile organic compounds in the Earth system [J]. *New Phytologist*, 2009, **183**(1): 27-51.
- [23] 冯兆忠,袁相洋. 臭氧浓度升高对植物源挥发性有机化合物 (BVOCs) 影响的研究进展 [J]. *环境科学*, 2018, **39**(11): 5257-5265.
Feng Z Z, Yuan X Y. Effect of elevated ozone on biogenic organic compounds (BVOCs) emission—a review [J]. *Environmental Science*, 2018, **39**(11): 5257-5265.
- [24] Loreto F, Schnitzler J P. Abiotic stresses and induced BVOCs [J]. *Trends in Plant Science*, 2010, **15**(3): 154-166.
- [25] Sardans J, Llusia J, Owen S M, *et al.* Screening study of leaf terpene concentration of 75 borneo rainforest plant species: relationships with leaf elemental concentrations and morphology [J]. *Records of Natural Products*, 2015, **9**(1): 19-40.
- [26] Tsui J K Y, Guenther A, Yip W K, *et al.* A biogenic volatile organic compound emission inventory for Hong Kong [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, **43**(40): 6442-6448.
- [27] Tambunan P, Baba S, Kuniyoshi A, *et al.* Isoprene emission from tropical trees in Okinawa island, Japan [J]. *Chemosphere*, 2006, **65**(11): 2138-2144.
- [28] 胡春芳,袁相洋,田媛,等. 常见花卉植物释放挥发性有机化合物的研究进展 [J]. *生态学杂志*, 2018, **37**(2): 588-595.
Hu C F, Yuan X Y, Tian Y, *et al.* A review on biogenic volatile organic compounds emitted from common flower plants [J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2018, **37**(2): 588-595.
- [29] 来雨晴. 华山松和沙地柏挥发物季节变化规律研究 [D]. 北京: 北京林业大学, 2016.
Lai Y Q. Seasonal variations of volatile organic compounds from *Pinus amandii* and *Juniperus sabina* [D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2016.
- [30] 谢小洋. 西安市主要绿化树种 VOCs 组成及释放规律研究 [D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2016.
Xie X Y. Research on composition and release regularities of VOCs from main landscape plants in Xi'an [D]. Yangling: Northwest A & F University, 2016.
- [31] Knudsen J T, Eriksson R, Gershenzon J, *et al.* Diversity and distribution of floral scent [J]. *Botanical Review*, 2006, **72**(1): 1-120.
- [32] 李德文,史奕,何兴元. O₃ 浓度升高对银杏及油松 BVOCs 排放的影响 [J]. *环境科学*, 2008, **29**(2): 300-304.
Li D W, Shi Y, He X Y. Effects of elevated O₃ on the volatile organic compounds emit from *Ginkgo biloba* and *Pinus tabulaeformis* [J]. *Environmental Science*, 2008, **29**(2): 300-304.
- [33] 白建辉,林凤友,万晓伟,等. 长白山温带森林挥发性有机物的排放通量 [J]. *环境科学学报*, 2012, **32**(3): 545-554.
Bai J H, Lin F Y, Wan X W, *et al.* Volatile organic compound emission fluxes from a temperate forest in Changbai Mountain [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, **32**(3): 545-554.
- [34] Malik T G, Gajbhiye T, Pandey S K. Plant specific emission pattern of biogenic volatile organic compounds (BVOCs) from common plant species of central India [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2018, **190**: 631-642.
- [35] Greenberg J P, Asensio D, Turnipseed A, *et al.* Contribution of leaf and needle litter to whole ecosystem BVOC fluxes [J]. *Atmospheric Environment*, 2012, **59**(9): 302-311.
- [36] 黄爱葵,李楠, Guenther A, 等. 深圳市显著排放 VOCs 的园林植物调查与分析 [J]. *环境科学*, 2011, **32**(12): 3555-3559.
Huang A K, Li N, Guenther A, *et al.* Investigation on emission properties of biogenic VOCs of landscape plants in Shenzhen [J]. *Environmental Science*, 2011, **32**(12): 3555-3559.
- [37] 王效科,牟玉静,欧阳志云,等. 太湖流域主要植物异戊二烯排放研究 [J]. *植物学通报*, 2002, **19**(2): 224-230, 223.
Wang X K, Mu Y J, Ouyang Z Y, *et al.* Study on emission of isoprene from major plants living in Taihu Basin [J]. *Chinese Bulletin of Botany*, 2002, **19**(2): 224-230, 223.
- [38] Benjamin M T, Winer A M. Estimating the ozone-forming potential of urban trees and shrubs [J]. *Atmospheric Environment*, 1998, **32**(1): 53-68.
- [39] Guenther A, Zimmerman P, Wildermuth M. Natural volatile organic compound emission rate estimates for U. S. woodland landscapes [J]. *Atmospheric Environment*, 1994, **28**(6): 1197-1210.
- [40] 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.
Wang Z H, Zhang S Y, Lu S H, *et al.* Screenings of 23 plant species in Beijing for volatile organic compound emissions [J]. *Environmental Science*, 2003, **24**(2): 7-12.
- [41] Bracho-Nunez A, Welter S, Staudt M, *et al.* Plant-specific volatile organic compound emission rates from young and mature leaves of Mediterranean vegetation [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2011, **116**(D16): 304-317.
- [42] Harley P C, Monson R K, Lerdau M T. Ecological and evolutionary aspects of isoprene emission from plants [J]. *Oecologia*, **118**(2): 109-123.