

不同类型草地挥发性有机物排放特征的研究

白建辉¹ Brad Baker²

1 中国科学院大气物理研究所中层大气与全球环境探测开放实验室, 北京 100029

2 California State University, CA 95819, USA

摘 要 2003 年 9 月, 对内蒙古草原不同类型草地挥发性有机物(VOC)的排放、太阳辐射、气象参数等进行观测, 结果表明, 固定和新的羊草样地、封育样地、不同程度放牧样地异戊二烯、 α 蒎烯、 β 蒎烯、柠檬烯、萜烯的排放均有明显的日变化规律, 并与可见光辐射以及温度有较好的一致性。羊草样地、封育样地、过度放牧、适度放牧样地异戊二烯排放的最大值分别为 139.5、25.9、132.3、107.1 (单位: $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 以碳计)。多数情况下, 异戊二烯排放通量的测定结果为羊草样地高于封育样地、过度放牧样地高于适度放牧样地。不同程度放牧样地 α 蒎烯、 β 蒎烯、柠檬烯、萜烯等的排放具有明显差别, 一般是过度放牧草地高于适度放牧草地。剪草增大了绝大部分 VOC 组分的排放、以及过度和适度放牧草地 VOC 的排放, 剪草可以造成过度和适度放牧草地异戊二烯排放在中午前后的增加。剪草后, 过度放牧草地异戊二烯、 α 蒎烯、 β 蒎烯、柠檬烯、萜烯等的排放通量均远大于适度放牧草地的相应值。土壤异戊二烯、 α 蒎烯、 β 蒎烯等的排放很小, 分别占相近可见光辐射和温度条件下固定羊草样地排放的 0.2%、0、3.0%。

关键词 异戊二烯 挥发性有机物 可见光辐射 温度 排放通量

文章编号 1006-9895(2006)01-0119-12 **中图分类号** P463 **文献标识码** A

A Study of the Emission Characteristics of Volatile Organic Compounds at Different Grasslands

BAI Jian-Hui¹ and Brad Baker²

1 *Laboratory for Middle Atmosphere Layer and Globe Environment Observation, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029*

2 *California State University, CA 95819, USA*

Abstract A synthetic experiment about volatile organic compounds (VOC), solar radiation, and meteorological parameters is carried out at different plots in the Inner Mongolia grassland in September 2003. At fixed and new aneurolepidium chinense sample plots (ACSP), fenced plot, moderated grazed plot and heavy grazed plot, the emission fluxes of isoprene, α -pinene, β -pinene, carene and limonene show obvious diurnal variations, and are consistent with solar visible radiation and leaf temperature. The maximum emission fluxes of isoprene of ACSP, fenced plot, moderated grazed plot and heavy grazed plot are 139.5, 25.9, 132.3, 107.1 $\mu\text{g}(\text{C}) \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$. In most instances, isoprene emission from ACSP is higher than fenced plot, and heavy grazed plot higher than moderated grazed plot. Generally, the emission fluxes of α -pinene, β -pinene, carene and limonene from heavy grazed plot are higher than moderated grazed plot. When the grasslands are cut, almost all emissions of VOC are enhanced for moderated and heavy grazed grasses, and isoprene emission is also enhanced around the noon. The emission fluxes of isoprene, α -

收稿日期 2004-09-02, 2005-03-28 收修定稿

资助项目 国家自然科学基金资助项目 40175031, 美国国家自然科学基金资助项目 0131785

作者简介 白建辉, 男, 1964 年出生, 博士, 副研究员, 研究方向: 植物挥发性有机物、臭氧及其光化学、太阳辐射 (主要包括紫外辐射和光合有效辐射)。E-mail: bjh@mail.iap.ac.cn

pinene, β -pinene, carene and limonene from heavy grazed plot are higher than moderated grazed plot after these grasses are cut. The emissions of isoprene, α -pinene and β -pinene from soil are very small, with the ratio of 0.2%, 0, 3.0% to a fixed ACSP at similar solar visible radiation and leaf temperature, respectively.

Key words Isoprene, volatile organic compound, solar visible radiation, temperature, emission flux

1 引言

大气中挥发性有机物(VOC)在大气中臭氧的光化学形成、二次有机气溶胶的形成等方面具有重要作用^[1~4],其中,全球范围内植物VOC的排放占有重要地位^[3]。全球草地和牧场的面积占陆地总面积的1/4,但目前国内外对草地VOC的排放特征还缺乏了解^[5~7]。特别是我国的温带半干旱草原-内蒙古草原,它比较大的覆盖率和区域代表性使得对该区域草地VOC排放的研究具有重要意义。为数不多的国外科学家利用静态箱方法测量了美国和澳大利亚草地VOC的排放,他们的研究表明,异戊二烯和单萜烯的排放占总VOC排放的比例很小,其主要成分为含氧的VOC(Oxygenated VOC)。生长季节草地(澳大利亚牧场)VOC的总排放量为 1.9 g/m^2 (以碳计,下同)^[5]。根据2002年的实测资料和异戊二烯排放经验模型^[7,8],估算我国内蒙古草原典型草地在生长季(2002年)异戊二烯的总排放量,约为 1.1 g/m^2 ^[9]。研究还表明,内蒙古草原典型草地异戊二烯排放通量远远高于国外相应的测量值^[5~7]。

通过2002年夏季的综合实验,我们初步了解内蒙古草原羊草样地VOC排放的日变化和季节变化规律、影响异戊二烯排放的主要因子和相互关系,并建立了异戊二烯排放的经验模型,取得比较好的模拟结果^[7,8]。本研究将进一步研究内蒙古草原不同草地类型、不同程度放牧样地、以及模拟不同程度放牧条件草地VOC的排放特征,以了解人类活动对草地VOC排放的影响,同时为评价人类活动对草地VOC排放进而对臭氧及其光化学形成、大气环境等的影响提供借鉴。

2 实验方法

实验地点设在中国科学院内蒙古草原生态系统研究定位站($43^\circ 26' \text{ N} \sim 44^\circ 08' \text{ N}$, $116^\circ 04' \text{ E} \sim 117^\circ 05' \text{ E}$),位于锡林郭勒草原白银锡勒牧场。2002年5~9月对羊草样地($400 \text{ m} \times 600 \text{ m}$)内一固

定的羊草样地($0.9 \text{ m} \times 0.9 \text{ m}$)开展综合观测实验,包括:静态箱方法的气体采样和气相色谱分析、温湿度测量、分光辐射(包括总辐射、散射辐射、光合有效辐射等)以及云等的同步观测。实验地点、仪器和方法以及当地气候条件等详细内容可参见文献^[7]。气体采样箱由两部分组成——可移动的箱体和永久埋入地下的基座。箱内配置风扇和数字温度、湿度探头,采样泵为德国PM 9659-022型采样泵,采样瓶为美方提供的内壁电镀抛光的不锈钢瓶,采样前抽为真空状态。采样箱($0.9 \text{ m} \times 0.9 \text{ m} \times 0.35 \text{ m}$)罩在所选样地上后立即采本底样品,经过一段时间(约30~40 min)采第2次气体样品,气体样品由气相色谱仪分析^[7]。2002年6、8、9三个月,对同一块固定羊草样地进行了采样,每月采3天,每日采5次,每次采样间隔约2小时,共获得45组数据。采样期间,每5分钟记录箱内外温湿度、云量等。2003年9月,除了在2002年的固定样地做了两天10次的日变化采样外,在其周围选择了类似的两个新样地并做了日变化采样。同时,研究不同类型草地——封育样地、不同程度放牧样地(适度与过度放牧)VOC的日变化。2003年,气体采样和分析采用美方提供的不锈钢采样管和采样设备,气体样品采集后低温(低于 0° C)保存并运回其实验室分析(一般采样后1~2周内完成)。采样管(长约13 cm,外径0.6 cm)内装吸附剂Carbosieve、Carbotrap(各占一半),可用于吸收轻、重碳氢化合物,本实验中采样体积一般在 $2 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-3} \text{ m}^3$,远小于吸附剂的最大允许范围。其脱附过程在 275° C 进行,该温度下可保证VOC基本完全脱附。吸附剂的选择、采样管的制造和使用等在美国国家大气研究中心(NCAR)的室内外实验中已是成熟的技术,并有大量的野外实验和模式研究结果^[10]。本研究中,利用采样管采集异戊二烯标准样品(NCAR自制以及Scott公司制造的Scott Specialty Gases),并由NCAR实验室的色谱仪分析。某日4次样品分析结果的相对误差为1.6%,最大相对误差为3.2%,色谱仪的最低检测限可达 10^{-9} (体积

分数)^[7]。关于不锈钢采样管以及色谱分析方法等的详细介绍见文献[11, 12]。实验期间, 其他观测项目均同步进行, 并与2002年相同。

排放通量的计算方法^[7]为

$$E = \frac{h \times \Delta C}{\Delta t}, \quad (1)$$

式中, h 为采样箱体高度, 单位: m; ΔC 为罩箱前后箱体内气体浓度之差, 单位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (以碳计, 下同); Δt 为罩箱时间, 单位: h。E 的单位为 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ (以碳计, 下同)。

3 羊草样地 VOC 的排放特征

2002 年对固定样地的研究表明, 该样地 VOC 的排放成分以异戊二烯为主, 约占所测总 VOC 的 70%~95%, 这与国外草地 VOC 的研究结果明显不同, Kirstine 等^[5] 和 Fukui 等^[6] 所测异戊二烯占总 VOC 排放的比例非常小, 产生这一差别的主要原因除了与光合有效辐射、温度有关以外, 还与草的种类、数量、生长状况、水分供应、土壤种类等很多因素有关^[7] (需要说明的是, 国内外的研究在

所测 VOC 组分方面有比较大的差别)。内蒙古草地异戊二烯的排放具有明显的日变化、逐日变化、月变化等特征, 而且与可见光辐射、温度 (地面上 2~3 cm 处草丛内) 有比较好的一致性^[7]。在 2002 年的基础上, 2003 年 9 月 2 日、4 日, 分别对 2002 年的同一块羊草样地以及周围类似的 2 块样地做气体样品的采样和分析, 即 2 日对固定羊草样地 (简称固定样地) 和新羊草样地 1 (简称羊新 1)、4 日对固定羊草样地和新羊草样地 2 (简称羊新 2) 进行循环测量。例如, 9 月 2 日第一次测量: 11:00 测量固定样地, 11:40 测量羊新 1; 第二次测量: 12:38 测量固定样地, 13:27 测量羊新 1, 其余以此类推。9 月 4 日测量顺序与此相同, 即先测量固定样地, 然后测量羊新 2。其他参数——太阳辐射、箱内外温湿度、云量等的测量均同步进行。利用采样管测量通量的实验中, 在罩箱后立即采箱内本底气体样品或大气本底气样, 罩箱 30~40 min 后采集第二次气体样品, 采样体积为 $2 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-3} \text{m}^3$ 。

图 1 给出 2003 年 9 月 2 日和 4 日固定羊草样地和新的羊草样地异戊二烯、可见光辐射、温度等

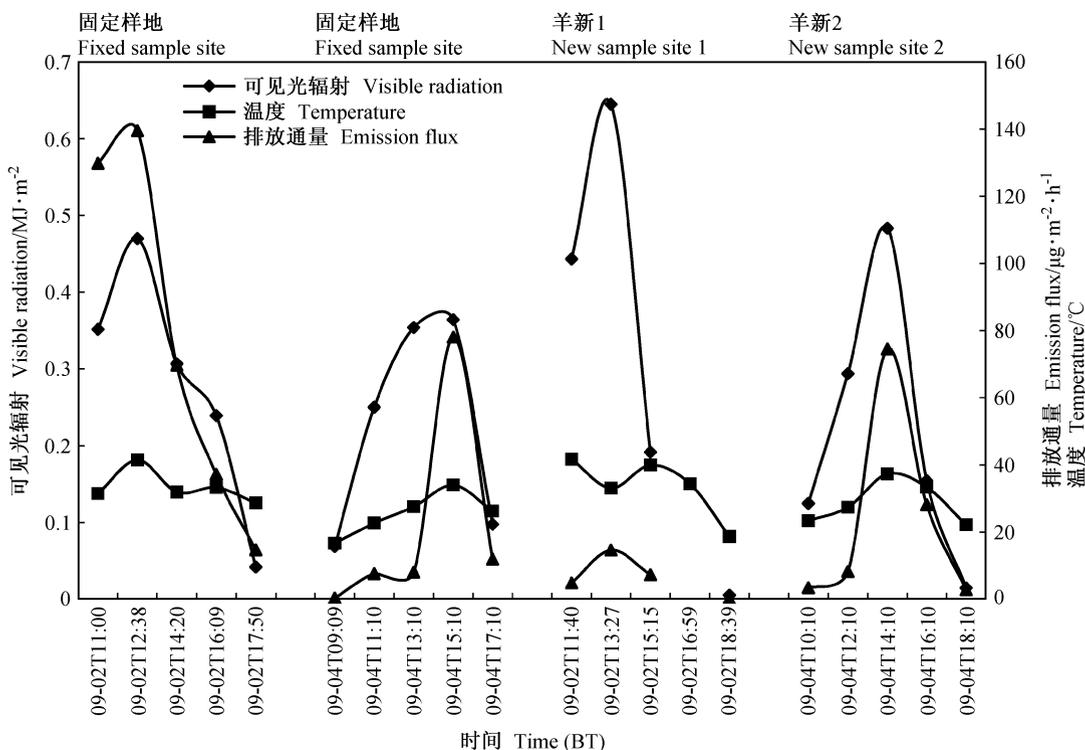


图 1 2003 年羊草样地异戊二烯排放通量、可见光辐射、温度的日变化

Fig. 1 Diurnal variation of emission flux of isoprene, solar visible radiation and temperature at an aneurolepidium chinense sample plot (AC-SP) in 2003. BT: Beijing Time

的变化。

可见,固定羊草样地和新的羊草样地(羊新1和羊新2)的排放通量都表现出明显的日变化,而且每日的最大值与可见光辐射、温度的最大值也比较一致。对日变化而言,异戊二烯排放通量与可见光辐射的一致性要远好于与温度的一致性。因而,可见光辐射是控制草地异戊二烯排放首要的关键因子,这与2002年所测的结果是一致的^[7]。9月2日与4日固定羊草样地异戊二烯排放通量有比较大的差别,其主要原因是可见光辐射和温度比较大的差异引起的,而且可见光辐射的作用比温度更重要^[7],这是由于异戊二烯排放通量与可见光辐射的一致性远比它与温度的一致性要好(图1)。大量研究表明,可见光辐射、温度是控制异戊二烯排放的2个重要因子,但从根源来讲,可见光辐射(或光合有效辐射)是最基本和最重要的因子,它是植物生长及一切生理活动的能量源泉,(植物体或叶面)温度只是植物与辐射间相互作用的一种指示。虽然根据实验数据可以得到异戊二烯排放通量与可见光辐射(或温度)之间复杂的数量关系,但在实际大气条件下,异戊二烯的排放受到各种因素综合的作用,因此,它们之间的关系仅从异戊二烯排放通量与可见光辐射和温度之间的数量关系来研究就显得缺乏一些科学依据。根据可见光辐射在植物生长、异戊二烯排放过程中的重要作用,依据可见光辐射能量守恒来处理异戊二烯的排放将是一种实用、有效的方法^[8]。这样,某一时段异戊二烯排放通量与其影响因子之间的动态关系将由能量关系客观确定,根

据采样箱内各种参量确定的能量关系也将很容易地推广到箱外条件使用;同时,根据可见光辐射能量守恒确定的异戊二烯排放通量与其影响因子之间的动态关系还可以用来修正采样箱的使用带来排放通量的误差,从而得到实际大气条件下的排放通量^[8]。

对2002年该固定羊草样地生长季(6~9月)45组的实验数据分析后,均得到了异戊二烯排放通量(F_{ISO})与可见光辐射(Q_{VIS} , 罩箱期间的累计值)或温度(T , 罩箱期间每5分钟记录的平均值)之间比较好的相关关系(图2),分别为: $F_{\text{ISO}}=1450.5 \times Q_{\text{VIS}}^{2.3}$ 和 $F_{\text{ISO}}=0.58 e^{0.16T}$,它们的相关系数(R)分别为0.904和0.901。

由于 F_{ISO} 与 Q_{VIS} 、 T 之间的关系比较复杂,而且是非线性的,因此,准确比较它们之间的定量关系还有一定困难,目前只是简单比较排放通量与其影响因子之间的关系作为参考,关于 F_{ISO} 与其主要影响因素之间综合的定量关系可参见文献^[7, 8]。在2002年的实验中,我们没有看到 F_{ISO} 随 Q_{VIS} 或 T 的增加而达到饱和的现象,虽然 Q_{VIS} 和 T 可以达到的最大值分别为 1.2 MJ/m^2 和 50.8°C 。这与Guenther等^[13]发现植物 F_{ISO} 在比较高的 Q_{VIS} 或 T 下达达到饱和的现象有差别,它说明我国内蒙古半干旱草原草地异戊二烯排放可能有其特殊性。为防止不利因素如高温、干旱、比较强的辐射等对植物本身造成的伤害,植物因自我保护作用可造成其异戊二烯排放的增加。国外研究中已有类似的现象及假说^[14],但关于植物为什么排放异戊二烯,目前尚在

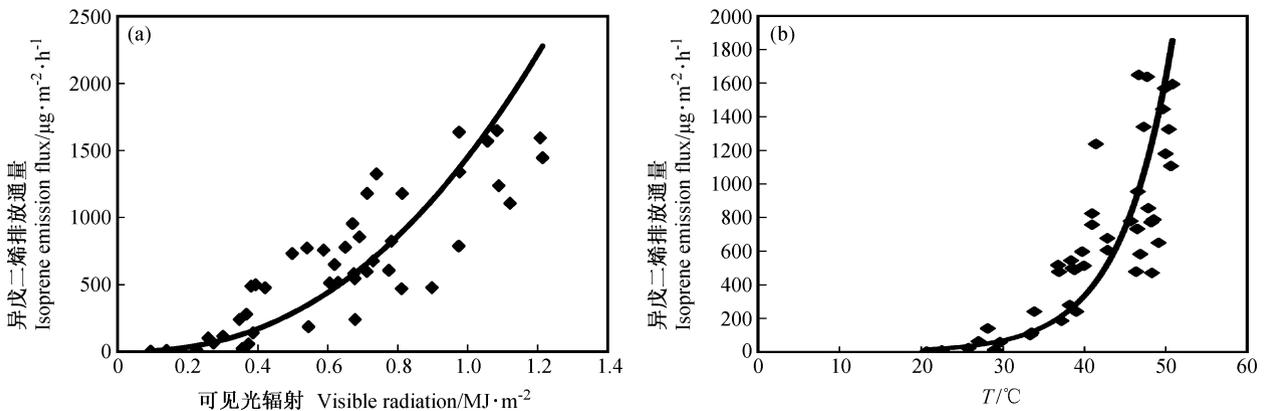


图2 异戊二烯排放通量与可见光辐射(a)、温度(b)的关系

Fig. 2 The relationship (a) between isoprene emission flux and solar visible radiation, and (b) between isoprene emission flux and temperature T

研究之中。2 日与 4 日排放通量最大值之比为 2.0, 其相应的 Q_{VIS} 、 T 之比分别为 1.5、1.3。9 月 2 日, 固定羊草样地与羊新 1 异戊二烯排放通量差别比较大, 此日 F_{ISO} 的最大值及其相应的 Q_{VIS} 、 T 之比分别为 9.5、0.7、1.3, 可见, 除了 Q_{VIS} 、 T 外, 还有其他重要因素影响羊新 1 的 F_{ISO} , 即每种草种的排放潜势和它们的生物量。根据便携式光离子化检测器(PID)对内蒙古草原不同草种 VOC 排放潜势的测量结果^[15]和每种草种所占的比例和生物量, 可粗略估算整块样地异戊二烯的排放潜势。PID 所测的排放速率被称为排放潜势, 它不是排放速率的准确测量值, 准确的排放速率还需要气相色谱仪测定^[15]。但 PID 所测结果具有相对的参考价值(有关 PID 仪器的介绍、使用可参考文献[15])。生物量的测定方法, 剪取箱内地面以上的所有草种(枯草除外)在 75℃ 的烘箱中烘干, 至草的重量不再减小为止, 其干重即为生物量。烘干前, 对每种草种进行分类。羊草样地草的主要种类包括: 针茅、隐子草、麻花头、细叶葱、灰藜、二裂委陵菜、苔草、早熟禾、猪毛菜、羊草、羽毛、矮葱、黄花葱、山葱、冰草、落草、冷蒿、辛芭、木地肤等。生物量的测定结果表明, 羊新 1 和羊新 2 与固定样地的草种种类、比例及其生物量都存在一些差别, 有时还存在着某种草(非优势草)有或无的差别。由于 2001 年对内蒙古草原 30 多种主要草种排放潜势的测定工作并没有包含全部的草种, 因此, 该估算结果存在一定的误差。羊新 1、羊新 2 的生物量分别为 136.3 g、159.6 g, 固定羊草样地(实验永久样地, 未做生物量分析)草的生长是所有样地中最好的, 其生物量应是最大的。羊新 1 与其他样地的草种和生物量上有明显的差别, 如其样地中的针茅、隐子草等的生物量均比羊新 2 小。异戊二烯排放潜势的估算方法为罩箱范围内每个草种的排放潜势乘上其生物量, 然后对它们求和。这样, 得到固定羊草样地、羊新 1、羊新 2 异戊二烯的排放潜势分别为 2905、2525、3050(相对单位, 下同)。由于 9 月 2 日羊新 1 与固定羊草样地排放潜势比较大的差别, 造成了它们排放通量明显的不同, 虽然同一天它们的可见光辐射、温度比较接近。另外, 固定羊草样地与羊新 1 样地分别处于羊草样地(400 m×600 m)内的坡上和坡下部分, 平均而言, 两部分草的生长状况存在一定的差别, 坡上草的长势好于坡下, 这也是造成

它们排放通量不同的主要原因之一。9 月 4 日, 羊新 2 与固定羊草样地异戊二烯排放通量差别不大(注: 羊新 2 与固定羊草样地均处于坡上部分), F_{ISO} 的最大值及其相应的 Q_{VIS} 、 T 之比分别为 1.1、0.9、0.8。由于它们的排放潜势以及 Q_{VIS} 、 T 均相近, 因此, 它们异戊二烯的排放通量也比较接近。因此, 应该严格挑选实验样地, 并力求各方面特征均比较接近(如草种的种类、比例、生物量、草的生长状态、地势、土壤的类型等), 目测的水平也应在实践的基础上不断提高。9 月 2 日、4 日测得异戊二烯排放通量的最大值为 $139.5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ^[7]。

图 3 给出 2003 年 9 月 2 日、4 日固定羊草样地、羊新 1、羊新 2 其他 VOC 的排放通量, 草地类型同图 1。其中 α 蒎烯、 β 蒎烯、柠檬烯使用右坐标轴、萜烯使用左坐标轴。

α 蒎烯、 β 蒎烯、柠檬烯、萜烯等的排放通量有明显且比较一致的日变化特征, 而且它们的最大值与可见光辐射的最大值比较一致。 α 蒎烯、 β 蒎烯、柠檬烯的排放通量明显高于萜烯的排放通量。对于固定羊草样地而言, 9 月 2 日和 4 日 α 蒎烯、 β 蒎烯、柠檬烯、萜烯等排放通量差别非常大, 且是量级上的, 影响其排放的因子一可见光辐射比较大的差别可能是主要的原因。9 月 2 日、4 日, 两个新羊草样地 α 蒎烯、 β 蒎烯、柠檬烯、萜烯的排放通量差别明显, 其原因除了可见光辐射的差别外, 还与样地内草种种类及其生物量、排放潜势有关; 两个新羊草样地测得的异戊二烯、 α 蒎烯、 β 蒎烯、柠檬烯、萜烯等排放通量(单位: $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)的最大值分别为 74.5、3.1、8.8、4.3、1.8, 若以生物量计, 则它们的排放速率[单位: $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ (以碳计, 下同)]分别为 0.4、0.02、0.05、0.03、0.01(干重, 下同)。

9 月上旬, 羊草样地(包括固定和新的样地)异戊二烯、 α 蒎烯、 β 蒎烯、柠檬烯、萜烯等排放通量的最大值为固定羊草样地的测量结果, 并分别为 139.5 、 11.2 、 8.8 、 8.9 、 $1.8 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

4 封育样地 VOC 的排放特征

2003 年 9 月 3 日, 对羊草样地南面一封育样地(围拦 5 年, 羊草样地围拦 24 年)进行日变化采样, 图 4、5 分别给出异戊二烯、 α 蒎烯、 β 蒎烯、柠檬烯、萜烯等排放通量及其可见光辐射、温度的日

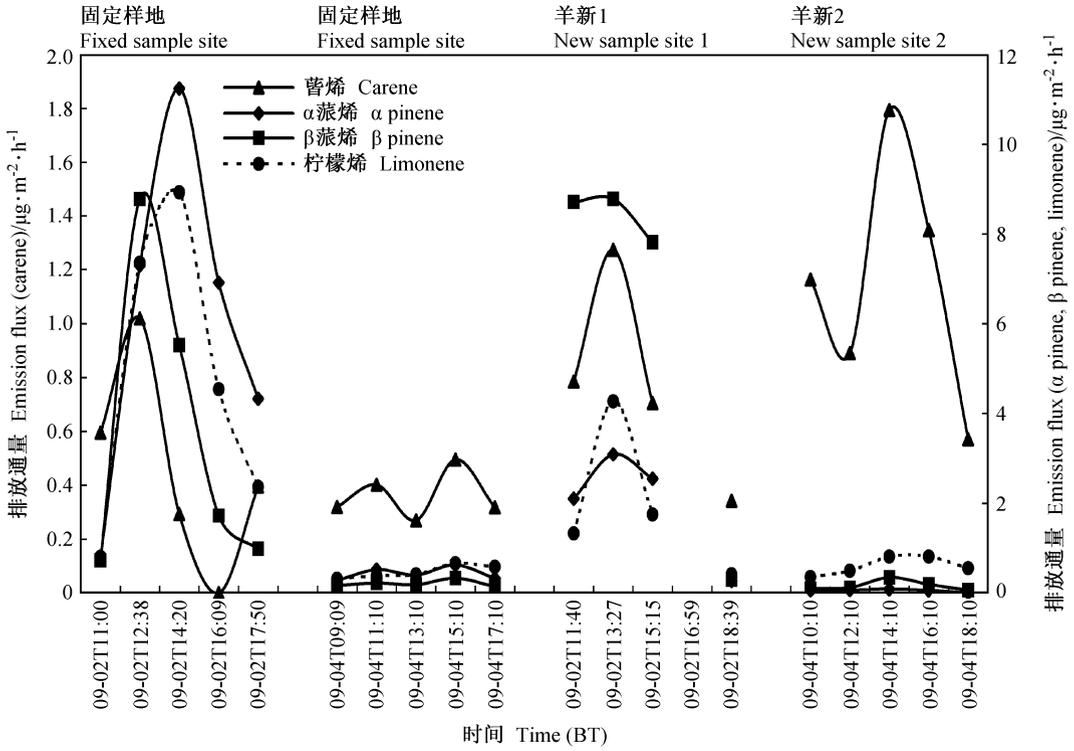


图3 2003年羊草样地单萜烯排放通量的日变化

Fig. 3 Diurnal variation of emission fluxes of monoterpenes at ACSP in 2003

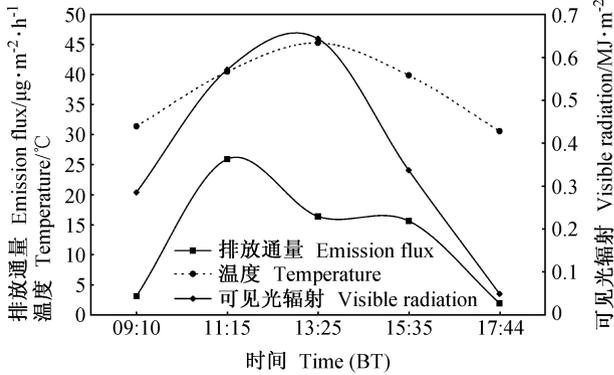


图4 2003年封育样地异戊二烯排放通量, 可见光辐射, 温度的日变化

Fig. 4 Diurnal variation of emission flux of isoprene, solar visible radiation and temperature at a fenced plot in 2003

变化。

封育样地异戊二烯、 α 蒎烯、 β 蒎烯、柠檬烯、萜烯等排放通量也有明显的日变化, 并与可见光辐射、温度的日变化大致相同, 中午前后达到一天的最大值。异戊二烯、 α 蒎烯、 β 蒎烯、柠檬烯、萜烯等排放通量的最大值分别为 25.9、1.2、0.8、1.4、1.6 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 它们的日平均值分别为 12.6、

0.4、0.4、1.1、1.1 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。异戊二烯排放通量的日平均值, 固定羊草样地(9月2日、4日)、羊新2(排放潜势相近)均大于封育样地, 它们的值分别为 78.2、21.2、23.4 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。封育样地草的种类主要包括羊草、冰草、羽毛、苔草、隐子草、针茅等。封育样地、羊新1、羊新2异戊二烯的排放潜势分别为 1123、2525、3050, 可见, 它们的排放通量与排放潜势的变化基本是相符的。

5 不同程度放牧草地 VOC 的排放特征

2003年9月3日, 选择封育样地外过度放牧的草地, 并与封育样地作交错的日变化采样(该日封育样地结果见图3、4)。9月5日、6日, 分别选择牧民放牧的两处草地作为过度放牧、适度放牧样地进行采样。图6、7分别给出这些草地VOC的排放通量及其可见光辐射、温度的日变化, 按日期顺序, 图6、7依次给出的是9月3日过度放牧、9月5日过度放牧、6日适度放牧的结果。

不同程度放牧草地异戊二烯、 α 蒎烯、 β 蒎烯、

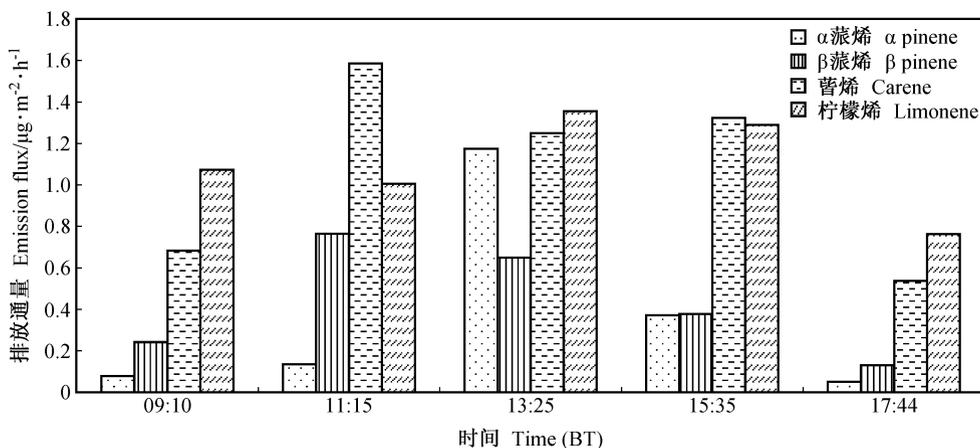


图 5 2003 年封育样地单萜烯排放通量的日变化

Fig. 5 Diurnal variation of emission fluxes of monoterpenes at a fenced plot in 2003

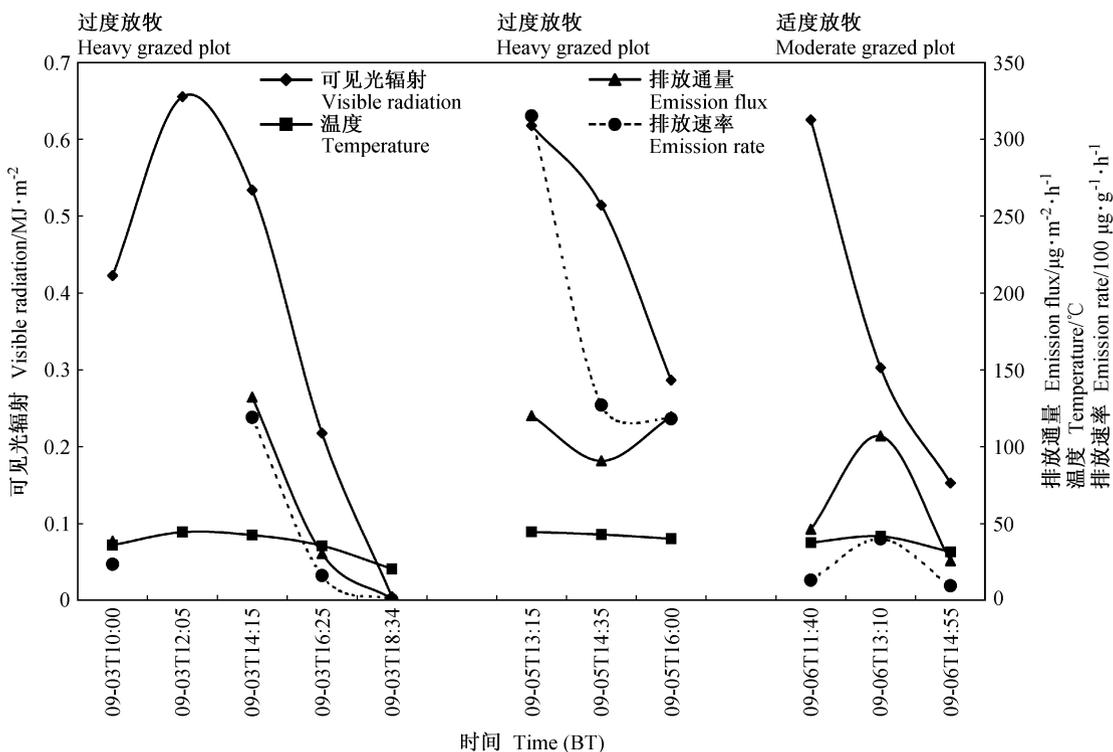


图 6 2003 年不同程度放牧样地异戊二烯排放通量, 排放速率、可见光辐射、温度的日变化

Fig. 6 Diurnal variation of emission fluxes and rates of isoprene, solar visible radiation and temperature at differently grazed grassland in 2003

柠檬烯、萜烯等排放通量同样有明显的日变化, 且与可见光辐射、温度的日变化也大致相同。图 6 同时给出异戊二烯的排放速率, 可见, 异戊二烯排放通量与排放潜能的变化比较一致, 同时, 可见光辐射也具有重要作用。平均而言, 过度放牧草地

VOC 的排放大于适度放牧草地。以最大值为例, 两个过度放牧草地异戊二烯的排放通量均大于适度放牧的, 9 月 3 日和 5 日两个过度放牧草地异戊二烯排放通量的最大值比较接近, 其对应的可见光辐射、温度等也比较接近。比较 α -蒎烯、 β -蒎烯、柠檬

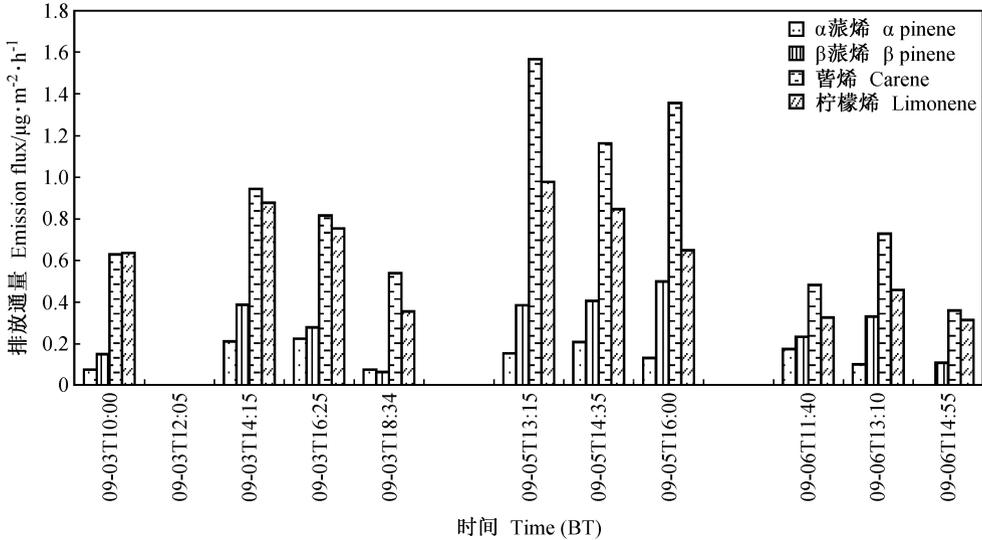


图 7 2003 年不同程度放牧样地单萜烯排放通量的日变化

Fig. 7 Diurnal variation of emission fluxes of monoterpenes at differently grazed grassland in 2003

烯、萜烯等排放通量的最大值,可以发现过度放牧草地(9月3、5日)的排放明显高于适度放牧草地(9月6日),过度放牧草地和适度放牧草地排放通量的最大值(单位: $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)分别如下:异戊二烯为 132.3、107.1, α -萜烯为 0.2、0.2, β -萜烯为 0.5、0.3, 柠檬烯为 1.0、0.5, 萜烯为 1.6、0.7。若以生物量计,则过度放牧草地和适度放牧草地异戊二烯排放速率的最大值分别为 1.2 、 $0.4 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 它们单萜烯排放速率的最大值均远小于 $0.01 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。另外,排放潜力的差别对于排放通量有重要作用,如9月6日,适度放牧样地异戊二烯排在 11:40 可见光辐射为最大时不是最大,其原因是该日3次采样样地排放潜力的不同,根据已有排放潜力^[15]和测定的生物量(3次总生物量分别为 281.2 g、215.9 g、215.9 g,其中单一草种的生物量略),估算了它们的排放潜力,并分别为 4037、5738、6215。本研究所选过度放牧草地和适度放牧草地的种类主要包括:羊草、冰草、羽毛、苔草、隐子草、猪毛菜、针茅、星毛委陵菜、早熟禾、细叶葱、落草、车前子、狼毒、星毛委陵菜、野韭等。

6 剪草对草地 VOC 排放的影响

研究表明,植物受到损伤后,其 VOC 的排放将发生变化^[5,6]。因此,人类活动如放牧将对草地 VOC 的排放带来影响。为方便模拟放牧对不同草

地 VOC 排放的影响,在前面介绍的9月3、5、6日每次过度放牧和适度放牧草地采样实验后,均快速剪倒地面(约 1 cm)以上的全部草,剪完后立即罩箱,罩箱期间各种参数记录同前,罩箱时间一般为 20 min。图 8、9 给出剪草前后 VOC 的排放通量,每日第 1、第 2 组数据分别为剪草前后的排放通量。9月3日和5日过度放牧草地、9月6日适度放牧草地剪草后,异戊二烯的排放表现为每日中午前后的增加,以及其他时间的减少。为了方便看出剪草前后的变化,取日平均值和中午前后的测量值来分析,3、5、6日过度放牧草地剪草后与剪草前异戊二烯排放通量的比分别为 0.96、0.80、0.68, 1.08、1.18、1.15。总体上,剪草造成了异戊二烯排放的日平均降低,中午前后的增长,其增长率约为 8%~18%;这3天过度放牧草地剪草后与剪草前的排放通量比分别如下: α -萜烯为 1.47、1.73、2.32, β -萜烯为 2.11、1.47、1.07, 柠檬烯为 3.86、3.30、4.22, 萜烯为 3.13、1.80、7.89, 表现为剪草后单萜烯排放通量明显增加。这3日过度放牧草地剪草后与剪草前排放通量之比的最大值分别如下:异戊二烯为 1.5、1.2, α -萜烯为 4.8、3.6, β -萜烯为 3.3、1.3, 柠檬烯为 6.5、5.8, 萜烯为 5.2、8.8。Fukui 等^[6]的研究表明,剪草后采样箱内单萜烯(α -萜烯、 β -萜烯、柠檬烯等)的浓度将增为剪草前的 1.6 倍。因此,剪草造成 VOC 排放的

增长表现为过度放牧大于适度放牧。从日变化规律来看, 异戊二烯与单萜烯等的排放有类似之处, 这主要是由于它们都与植物体叶面的温度或气温有关。但同时它们还存在明显的差别, 表现在剪草前后的排放通量对于中午前后与日平均两种情况下明显的不同, 其主要原因是异戊二烯的排放一般要依赖于光合有效辐射(或可见光辐射)和温度两个参数, 而单萜烯则大多只依赖于温度一个参数(个别情况也有例外)^[13, 16]。从实验测量结果可以看到, 一日之内的可见光辐射和温度的最大值(一般在中午前后)与其最小值(一般在早晚)之比是可见光辐射远大于温度(图 1)。研究表明, 可见光辐射是比温度更重要的影响因子^[8], 而且日变化幅度上可见光辐射远大于温度; 再者, 异戊二烯的排放通量与可见光辐射、温度之间是非线性关系, 这可能是它们在上述两种情况下剪草前后排放特征显著不同的主要原因。另外还发现, 剪草后异戊二烯、 α 蒎烯、 β 蒎烯、柠檬烯的排放通量表现为过度放牧要远大于适度放牧, 这是否预示着植物体对外界(动物或人类等)造成的损伤及其加重所产生的自我保护措施及其增强? 凭借释放的大量气体的味道以驱走动物等? 这方面还有待深入的研究。所以, 人类活动(剪草和放牧等)对于内蒙古草地 VOC 的排放带来了不同程度的影响——几乎所有 VOC 组分的排放都比自然状况下的排放有了明显增加, 因而它也将

对该区域及其下风方向区域的大气环境、大气臭氧等产生直接和间接的作用。

利用不同样地的剪草实验可大致模拟放牧对不同程度草地 VOC 排放的影响。实验表明, 剪草后, 异戊二烯的排放表现为中午前后增大和其他时间减小两种情形, 其日平均值减小, 单萜烯排放增加。对臭氧的敏感性实验表明, 大气中 NO 的减少和 NO₂ 的增加均有利于近地面臭氧光化学的生成, 即高比值 NO₂/NO 将有利于臭氧光化学的产生, 并可以作为其产生的指标之一^[17]。实际上, 大气中高比值 NO₂/NO 的产生依赖于 NO 向 NO₂ 的转化, 具体过程涉及到 VOC 中的活性成分如异戊二烯、单萜烯、含氧的 VOC 等与 OH 自由基的反应, 并产生过氧有机自由基, 然后过氧自由基将促进 NO 向 NO₂ 的转化并产生臭氧。异戊二烯和单萜烯是臭氧的重要前体物, 并具有较高的化学活性, 大气中 VOC 的增加将有利于大气中 NO 向 NO₂ 的转化。近年来, 北京市区及其周边种植了大量的草种、树木, 绿化面积明显增加, 因此, 夏季植物 VOC 的排放必将大量增加。考虑到剪草对草地 VOC 排放的影响, 建议对于城市剪草、剪枝等活动应该适当进行控制, 特别是在晴朗天气、中午前后(辐射较强)以及污染物(氮氧化物等)浓度比较高的情况下, 以避免近地面高浓度臭氧光化学过程的发生。

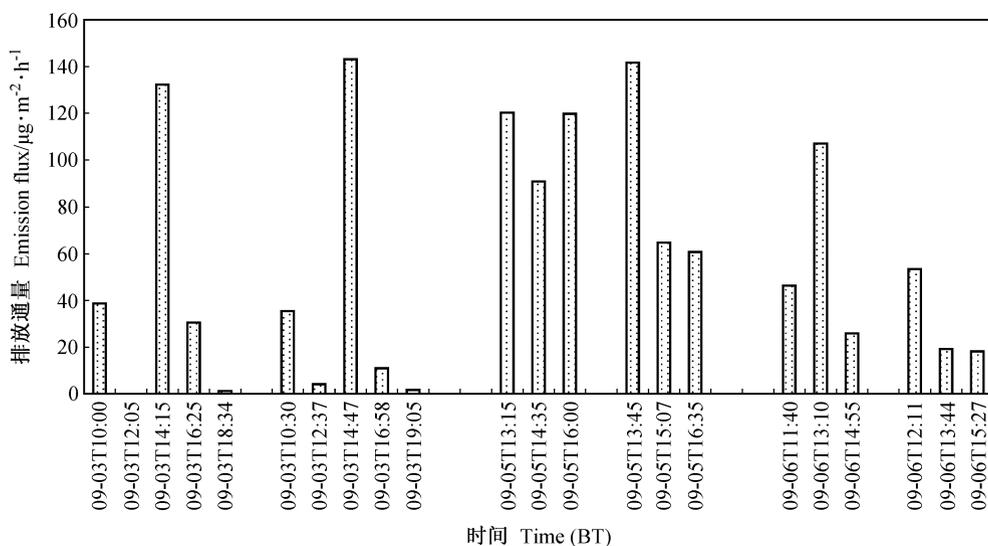


图 8 2003 年剪草前后异戊二烯的排放通量

Fig. 8 Emission fluxes of isoprene before and after cutting the grass in 2003

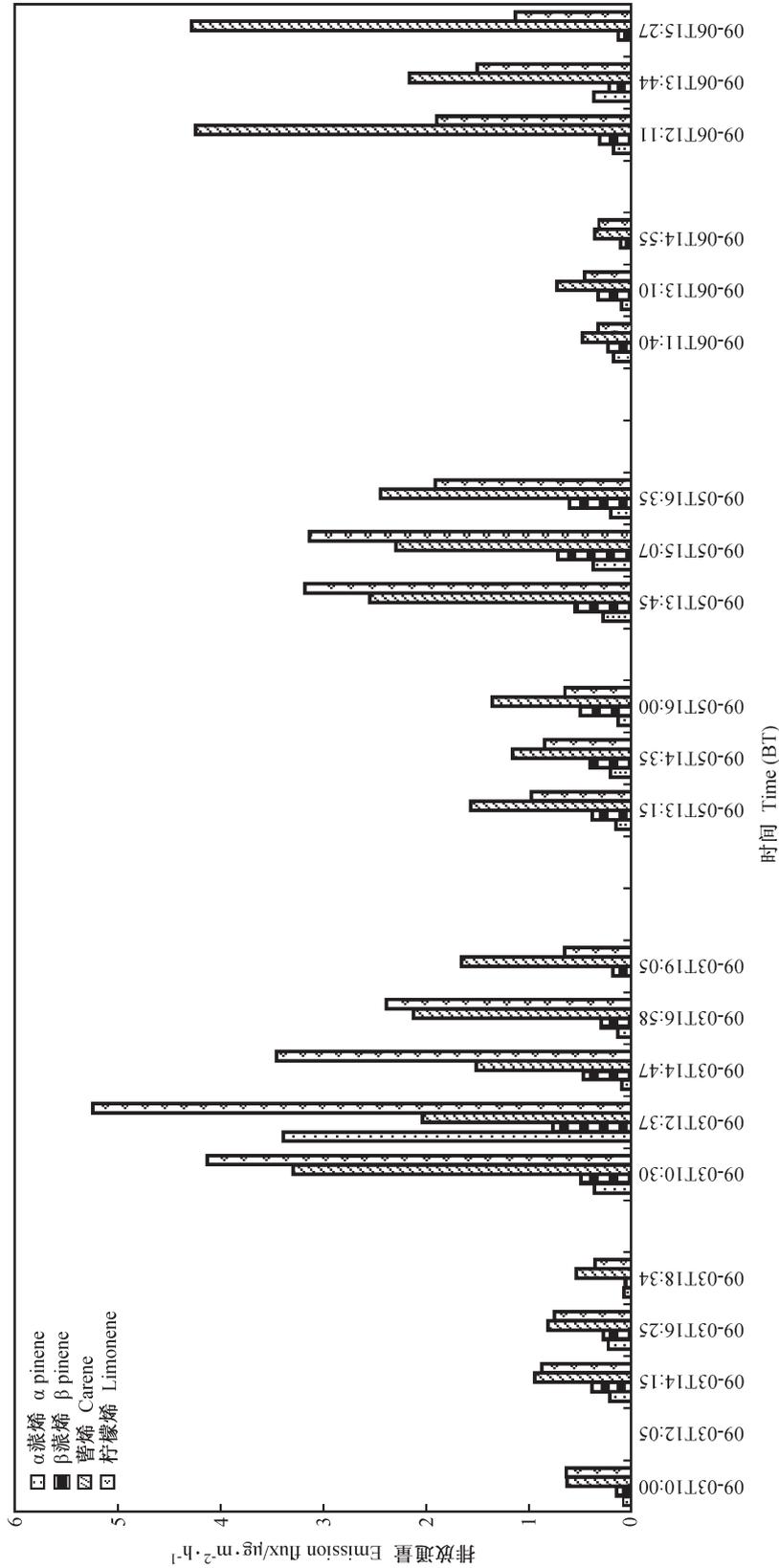


图9 2003年剪草前后单萜烯的排放通量
Fig. 9 Emission fluxes of monoterpenes before and after cutting the grass in 2003

7 土壤 VOC 的排放

9月5日,选择羊草样地周围无草生长的一片土壤,周围无草生长。由于每日人类活动(主要是经常踩踏等),使得此小块区域无草生长,而其周围踩踏较少的区域,则草生长正常。实验在 10:15 开始,在罩箱之后的 40 min 和 70 min 进行了两次气体采样(箱盖不打开)。9月5日上午天气很好,晴朗无云。异戊二烯、 α -蒎烯、 β -蒎烯、柠檬烯、萜烯等排放通量两次的测量值分别为 0.32、0.31、0、0、0.26、0.19、1.02、0.77、0.77、0.63 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$,大部分的测量值比较一致。取该日第一次测量结果与 9月2日 12:38 固定羊草样地采样结果对比分析(这是由于这两日采样时间段的可见光辐射和温度比较接近),它们的比值分别为 0.99、0.93,9月5日土壤与 9月2日羊草异戊二烯、 α -蒎烯、 β -蒎烯、柠檬烯、萜烯等排放通量的比值分别为 0.2%、0、3.0%、13.9%、75.4%,可见,土壤异戊二烯、 α -蒎烯、 β -蒎烯的排放很小,其中异戊二烯的排放小于 1%(国外也有类似的测量结果^[5]),而土壤萜烯的排放比较大(该日第 2 次土壤萜烯的排放占 9月2日 12:38 固定羊草样地萜烯排放的比值为 61.7%)。计算表明,土壤萜烯的排放通量与此期间排放通量最大值(9月4日 14:10)之比为 42.9%(此结果还有待做进一步的实验)。

8 结论

2003年9月,内蒙古草原不同类型草地 VOC 排放的研究表明,羊草样地、封育样地、不同程度放牧样地异戊二烯、 α -蒎烯、 β -蒎烯、柠檬烯、萜烯等排放的日变化明显,并与可见光辐射、温度有较好的一致性。此期间测得羊草样地、封育样地、过度放牧、适度放牧样地异戊二烯排放的最大值分别为 139.5、25.9、132.3、107.1 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。多数情况下,异戊二烯的排放表现为羊草样地高于封育样地,过度放牧样地高于适度放牧样地。人类活动——不同程度的放牧对 VOC 排放产生明显影响,一般过度放牧草地 VOC 的排放大于适度放牧草地。剪草增大了不同程度放牧草地绝大部分 VOC 的排放、以及过度和适度放牧草地异戊二烯排在中午前后的增加,剪草后与剪草前 VOC 排放通量的比值在 1~9 之间;剪草后,过度放牧草

地异戊二烯、 α -蒎烯、 β -蒎烯、柠檬烯、萜烯等的排放均高于适度放牧草地。土壤异戊二烯、 α -蒎烯、 β -蒎烯的排放很小,它对于草地异戊二烯、 α -蒎烯、 β -蒎烯排放的贡献可以忽略。

致谢 感谢中国科学院内蒙古生态系统定位研究站白永飞、潘庆民、韩剑梅、方桂霞、潘春梅、张艳惠等同志提供的大力帮助。感谢中国科学院大气物理研究所邓国、田利庆、万小伟等同志所做的实验工作。对美国国家大气研究中心 Alex Guenther 和 James Greenberg 等对本研究项目提供的帮助深表感谢。

参考文献 (References)

- [1] Sharkey T D, Holland E A, Mooney H A. *Trace Gas Emission by Plants*. New York, Oxford: Oxford University Press, 1991. 364pp
- [2] Fehsenfeld F, Callvert J, Fall R, et al. Emissions of volatile of organic compounds from vegetation and the implications for atmospheric chemistry. *Global Biochem. Cycles*, 1992, **6** (4): 389~430
- [3] Guenther A C, Hewitt N, Erickson D, et al. A global model of natural volatile organic compound emissions. *J. Geophys. Res.*, 1995, **100** (D5): 8873~8892
- [4] Brasseur G P, Orlando J J, Tyndall G S. *Atmospheric Chemistry and Globe Change*. New York, Oxford: Oxford University Press, 1999. 654pp
- [5] Kirstine W, Galbally I, Ye Y, et al. Emissions of volatile organic compounds (primarily oxygenated species) from pasture. *J. Geophys. Res.*, 1998, **103** (D9): 10605~10619
- [6] Fukui Y, Dosky P V. Air-surface exchange of nonmethane organic compounds at a grassland site: Seasonal variations and stressed emissions. *J. Geophys. Res.*, 1998, **103** (D11): 13153~13168
- [7] 白建辉,王庚辰,任丽新,等. 内蒙古草原挥发性有机物排放通量的研究. *环境科学*, 2003, **24** (6): 16~22
Bai J H, Wang G C, Ren L X, et al. The emission flux of volatile organic compounds in the Inner Mongolia grassland. *Environmental Sciences* (in Chinese), 2003, **24** (6): 16~22
- [8] 白建辉,Brad Baker. 草地异戊二烯排放通量影响因子的研究. *大气科学*, 2004, **28**(5): 783~794
Bai J H, Baker B. Study on the affecting factors of isoprene emission at grassland. *Chinese Journal of Atmospheric Sciences* (in Chinese), 2004, **28** (5): 783~794
- [9] 白建辉,Brad Baker. 内蒙古草原典型草地异戊二烯的排放特征. *环境科学学报*, 2005, **25**(3): 285~292
Bai J H, Baker B. Emission characteristics of isoprene at typical grassland in the Inner Mongolia grassland. *Acta Scientiae Circumstantiae* (in Chinese), 2005, **25**(3): 285~292
- [10] Greenberg J P, Guenther A, Harley P, et al. Eddy flux and leaf-level measurements of biogenic VOC emissions from mo-

- pane woodland of Botswana. *J. Geophys. Res.*, 2003, **108** (D13): 8466~8474
- [11] Greenberg J P, Guenther A, Zimmerman P, et al. Tethered balloon measurements of biogenic VOCs in the atmospheric boundary layer. *Atmospheric Environment*, 1999, **33**: 855~867
- [12] Bai J H, Wang M X, Hu F, et al. Analyzing method on biological volatile organic compounds. *Advances in Atmospheric Sciences*, 2002, **19** (1): 64~72
- [13] Guenther A, Zimmerman P, Harley P, et al. Isoprene and monoterpene emission rate variability: Model evaluation and sensitivity analysis. *J. Geophys. Res.*, 1993, **98**: 12609~12617
- [14] Singsaas E L, Lerdau M, Winter K, et al. Isoprene increases thermotolerance of isoprene-emitting leaves. *Plant Physiology*, 1997, **115**: 1413~1420
- [15] 白建辉, 王庚辰, Baker B, 等. 内蒙古草地挥发性有机物的预研究. *科学技术与工程*, 2003, **3** (12): 179~181
Bai J H, Wang G C, Baker B, et al. Prestudy on the volatile organic compound in Inner Mongolia Grassland. *Science Technology and Engineering* (in Chinese), 2003, **3** (2): 179~181
- [16] Baker B, Bai J H, Johnson C, et al. Wet and dry season ecosystem level fluxes of isoprene and monoterpenes from a Southeast Asian secondary forest and rubber tree plantation. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**: 381~390
- [17] 白建辉, 徐永福, 陈辉, 等. 鼎湖山森林地区臭氧及其前体物的变化特征和分析. *气候与环境研究*, 2003, **8** (3): 370~380
Bai J H, Xu Y F, Chen H, et al. The variation characteristics and analysis of ozone and its precursors in the Dinghushan Mountain forest area. *Climatic and Environmental Research* (in Chinese), 2003, **8** (3): 370~380