

植物挥发性有机物的初步研究^{*}

白建辉^{1,2)} 王明星¹⁾ 胡 非¹⁾
James P. Greenberg³⁾ Alex B. Guenther³⁾

1) (中国科学院大气物理研究所大气边界层物理和大气化学国家重点实验室, 北京 100029)
2) (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)
3) (National Center for Atmospheric Research, Boulder, Colorado USA)

摘 要 2000 年 1~6 月期间, 美国国家大气研究中心 (NCAR) 和中国科学院大气物理研究所的科学家发展了一套自动的气相色谱系统和分析方法, 用于分析大气中的挥发性有机物。此系统性能稳定, 重复性好, 对美国大气研究中心附近的大气进行了采样分析。作者简单介绍了此自动系统以及采样分析结果。

关键词: 挥发性有机物; 异戊二烯; 萜烯; 气相色谱仪

1 引言

大气中的化学成分是全球环境中一个重要组成部分, 观测表明, 痕量气体浓度的变化是相当快的^[1]。因此, 确定来源于地表植物痕量气体在大气中的浓度具有重要作用, 了解和掌握其排放过程是必要的, 而且可以藉此来估算未来大气中的化学组成及其变化^[2]。

模式研究表明, 全球每年非甲烷挥发性有机物排放 90% 以上来源于植物排放, 异戊二烯的排放占全球非甲烷挥发性有机物总排放的一半左右, 这使得它成为单一和最大的进入大气的挥发性有机物排放源。因此, 定量地研究大气化学, 需要估算来源于地表的挥发性有机物 (VOCs) 自然源的排放通量^[3]。Guenther 等^[3]的模式研究表明, 全球生物挥发性有机物的排放速率是 1 150 Tg a⁻¹, 远高于全球人为源排放速率的 7 倍以上。

植物排放以及受其影响的微量气体在大气物理和化学过程中起着关键的作用^[4], 因此, 这些气体成分对于地球上的气候具有调节作用。(1) 直接作用, 它们是辐射活性的, 影响着地表的辐射平衡; (2) 间接作用, 它们影响辐射活性的气体浓度^[4]。

由于生物种类数量庞大, 造成生物挥发性有机物源的特征比较复杂, 在植物细胞中发现的挥发性有机物数量已超过 40 000 种^[5]。植物挥发性有机物的研究主要集中在碳氢化合物成分排放方面, 如异戊二烯和一些单萜烯, 以及温带的主要树种方面^[6]。

来源于某些树种的异戊二烯排放对于大气化学具有非常明显的影响^[7]。因为异戊

2002-01-16 收到, 2002-04-18 收到修改稿
^{*} 国家自然科学基金资助项目 40175031、中国科学院知识创新工程项目 KZCX2-204 和 LAPG-KF-2002-02

二烯较高的化学活性以及它的氧化影响着 OH 自由基和臭氧浓度, 所以它对 CO 的产生、有机酸的形成、NO_y 的光化学转化等有着重要作用。由于异戊二烯可以影响臭氧及某些气体(可与 OH 基反应并被其清除掉)的浓度, 因此异戊二烯的排放对于气候(变化)也具有间接影响^[2]。

异戊二烯和一些单萜烯(α 蒎烯、 β 蒎烯、柠檬烯、苆烯、 γ 蒎烯、月桂烯等)是植物排放的重要碳氢化合物, 由于它们较高的排放率和反应活性, 并与对流层臭氧的产生密切相关, 因而倍受关注。

另外, 有研究表明甲醇、丙酮、甲基丁烯醇也是重要的来源于某些植物的 VOCs^[8~12], 与甲醇、丙酮相比, 甲基丁烯醇相对活泼和利于臭氧的产生。另外, 甲基丁烯醇与 OH 自由基的反应可能是对流层丙酮的一个重要来源, 而在对流层上部丙酮的光解可能是 HO_x 自由基的一个重要来源^[13]。因此对这些含氧挥发性有机物(Oxygenated VOCs)的研究也越来越引起人们的兴趣, 但它们在大气中的重要性, 特别是对对流层臭氧产生的重要性有多大, 目前还不是很清楚^[14]。

我国的一些科学家和学者在此方面也做了一些研究^[15~18], 但与国外相比, 不论在植物树种的数量以及 VOCs 的数量方面都相距甚远。鉴于 VOCs 在大气化学和光化学, 臭氧以及光化学烟雾形成等方面的重要作用, 在我国开展植物 VOCs 实验和模式研究是大气化学中的一项重要任务。

为了研究植物挥发性有机物以及野外工作的方便, 我们和美国科学家共同研究发展了一套小型自动的气相色谱分析系统以及分析方法。实验表明, 此系统性能稳定, 重复性很好, 下面作一简单介绍。

2 仪器系统介绍

整套仪器系统分为:

(1) 配气部分。标准样品、零气和进样气体的流量分别由 3 个 Tylan 质量流量计准确控制, 此系统可将一定浓度的标准样品按一定比例稀释后准确进样。

(2) 混气部分。样气以及标气和零气等气体在此部分进行均匀混合, 它是由一个一定体积的圆柱型金属容器构成, 有进气口和出气口各一。

(3) 除水部分。因所采气体样品来源于空气, 其中含有大量的水分, 它们对于各种 VOCs 成分有不同程度的影响, 导致 VOCs 的损失, 以致影响最后分析结果的准确性, 所以, 在它们进入色谱柱之前将其除去是必须的, 而且是关键的一步。此除水系统采用小冰箱制冷, 让一定长度的气路通过小冰箱的制冷部分, 并由热电偶、加热器、温度控制部分、计算机等准确设置和自动控制小冰箱的温度, 在一定的进样气体流量条件下, 可以达到很好的除水效果, 保证最后分析结果不受水汽的影响。采用此方法除水, 目前来说还是首次, 并在美国国家大气研究中心(NCAR)进行了一个多月的实验。不同温度下的实验结果表明, 以 5℃ 为最佳。VOCs 的标准样品与 100% 的水汽混合, 并经过除水系统, 由色谱柱进行分离, 其浓度基本上损失不大。

(4) 进样部分。它由阀(1 个 4 通阀, 2 个 6 通阀)、继电器、电磁阀、电路控制部分、计算机等相互配合, 完成进样的自动操作。进样程序经操作人员设定后由计算

机控制仪器运行。简单地说,此部分的任务是采集一定体积的气体样品,即一定浓度的气体样品,以使色谱仪的(FID)检测器能检测到。方法是:(a)吸附。让一定体积的气体样品经过第一个4通阀到达采样管,并吸附于其中。采样管由一定长度的不锈钢管内装有不同成分的吸附剂组成。根据研究内容不同,内填不同成分的吸附剂。我们所用的吸附剂是由 Carbosieve 和 Carbotrap 组成的,可用于吸收轻、重碳氢化合物。(b)脱附。加热采样管,并使其保持一定的温度(275 °C)和时间,此功能由加热器、热电偶、温度控制部分、计算机等共同实现。通过另外两个6通阀的配合转动,使气体成分冷凝富集(Cryofocus)在浸入液氮(LN₂)的定量管中。(c)快速升温此定量管,约15 s达到100 °C,并保持一段时间,同时通过6通阀的转动,使气体样品进入色谱柱进行分离。

(5)分析和记录部分。气体样品进入色谱柱进行分离,色谱峰的保留时间和峰面积等由积分仪和计算机记录、存储、打印。采用的色谱柱为DB-624型,长60 m,内径0.252 mm。采用的色谱仪为日本生产的SHIMADZU气相色谱仪,GC-8A型,检测器为氢火焰离子化检测器(FID)。采用的温度程序为:初温40 °C,保持2 min;然后在10 min内升温至180 °C,并保持8 min。

分离后色谱峰的定性和定量由标准样品的保留时间或保留指数以及峰面积确定。实验所用标准样品绝大部分由NCAR自制,以及Scott公司制造的Scott Specialty Gases。实验期间对几种不同的、感兴趣的VOCs的标准样品进行了大量实验,均得到比较好的结果。

当气体样品进入色谱柱后,计算机控制1个4通阀、2个6通阀转动,以氦气为反吹气,反吹整个进样气路和除水部分,并为下次进样做好准备。图1给出气体样品分析示意。

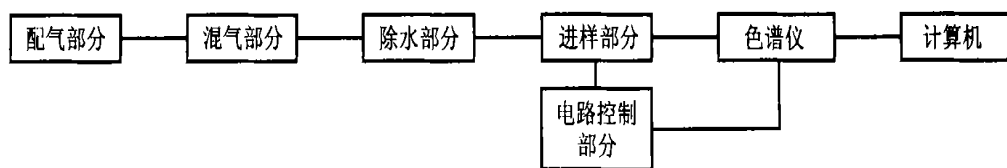


图1 气体样品分析示意图

为节省篇幅,这里只简介除水部分的结果。将一定浓度的异戊二烯标样和湿度为100%的水汽在配气部分按一定比例(其比例由2个质量流量计控制)混合后,经过混气部分、除水部分、进样部分、色谱仪等,最后可得其结果。另一种情况是将一定浓度的异戊二烯标样和零气在配气部分按一定比例混合,进行同样的过程,得到其最后结果。当控制除水部分小冰箱内的气路温度在-15~25 °C之间变化时,发现在5 °C时,异戊二烯受水汽的影响基本上很小,而其他条件下均比较大。这里给出某次(4月5日)在5 °C时的实验结果:4次标样运行的峰面积分别为216 158、224 317、213 099、215 729,其平均值为217 326;2次标样混合水汽运行的峰面积分别为217 103、214 660,它们与标样运行峰面积平均值的相对偏差分别为0.10%和1.23%。此日在0 °C时2次标样混合水汽运行的峰面积分别为178 397、174 257,它们与标样运行峰面积平均值的相对偏差分别为17.9%和19.8%。其他VOCs标样的结果基本上与此类似。差

别在于相对偏差比较大, 5 °C 时, 乙醛、甲醇、丙酮、甲基丁烯醇、 α 萜烯等的相对偏差一般 $\leq \pm 10\%$, 个别情况 $\leq \pm 15\%$ 。从不同温度、不同条件下异戊二烯的峰面积可以看到, 整套仪器的重复性还是很好的, 仪器性能比较稳定。

3 空气样品的采样和分析

为了检验此系统的性能和了解不同树种排放 VOCs 的种类、浓度, 对 NCAR 周围的空气和其实验室培养的某些树种排放的气体进行了采样和分析。这里简介在其周围所采空气样品的分析结果。

NCAR 的 Table Mesa 实验室地处 Boulder 的高山之上, 山上和上下各种树木和植被生长茂盛。采样地点 1 位于山顶松林之中, 采样地点 2 位于其实验室楼顶。采样工具使用采样管和 500 mL 的注射器, 将采样管安装于注射器前, 以一定的流量抽取空气样品, 每次采空气样品 2 L。空气样品采好后, 立刻拿到实验室进行分析, 否则应将采样管放于冰箱中保存。将空气样品分析后, 得到了碳 2 到碳 11 共 29 种 VOCs 的浓度数据, 这里简单介绍一些主要成分及其变化情况, 主要包括: 乙醛、甲醇、乙醇、异戊二烯、丙酮、异丁烯醛、甲基乙基酮、甲基丁烯醇、丁醇、 α 蒎烯、 β 蒎烯、柠檬烯、蒾烯、 γ 萜烯、月桂烯, 它们是树木排放的主要成分以及与臭氧光化学过程密切相关的成分。图 2 和图 3 分别给出它们 6 月 19 日在采样地点 1 和 6 月 29 日在采样地点 2 的变化曲线。

鉴于异戊二烯、单萜烯、含氧的挥发性有机物等与对流层臭氧以及 OH 自由基密切相关, 本文主要对它们的采样分析结果进行分析。

从图 2 和图 3 中, 可以看出大部分 VOCs 有比较明显的日变化。图 2 为 6 月 19 日松林内空气样品的结果, 此日天气多云、微风, 风向不定, 空气交换比较好。大部分的 VOCs 表现出中午前后 11 :30 ~ 12 :00、14 :00 ~ 14 :30 和午后 16 :30 的峰值, 萜烯类表现出基本上一致的变化规律, 异戊二烯则表现出午后 14 :30 的最大值。因为甲基丁烯醇与 OH 自由基的反应可能是对流层丙酮的一个重要来源, 并且在对流层上部丙酮的光解可能是 HO_x 自由基的一个重要来源^[3], 因此将甲基丁烯醇与丙酮做一对比, 可以看到甲基丁烯醇与丙酮的日变化基本上表现为午前的同位相变化和午后的反位相变化。

图 3 为 6 月 29 日楼顶处空气样品的结果, 此日天气晴朗少云、微风, 风向不定。此日大部分 VOCs 表现出午前 11 :00 和午后 16 :00 的峰值; 异戊二烯则表现出午后 14 :00 的最大值 (与 6 月 19 日基本一致), 这是气温和光照共同决定的^[2, 17]; 萜烯类也表现出基本上一致的变化规律, 这说明它们的排放特性以及在大气中的物理化学特性也比较一致。甲基丁烯醇与丙酮的日变化基本上表现为同位相变化, 其相关系数约为 0.71。

对比 19 日和 29 日的变化, 表明多云天气和晴朗少云天气, 甲基丁烯醇与丙酮的日变化特征有着明显差别。为了容易得到他们的变化规律和变化特征, 应该将天气进行分类, 实际上, 晴朗少云天气更能代表二者参与大气光化学过程的规律。另外, 它们在大气中的光化学性质以及相互关系等还有待于进一步研究。

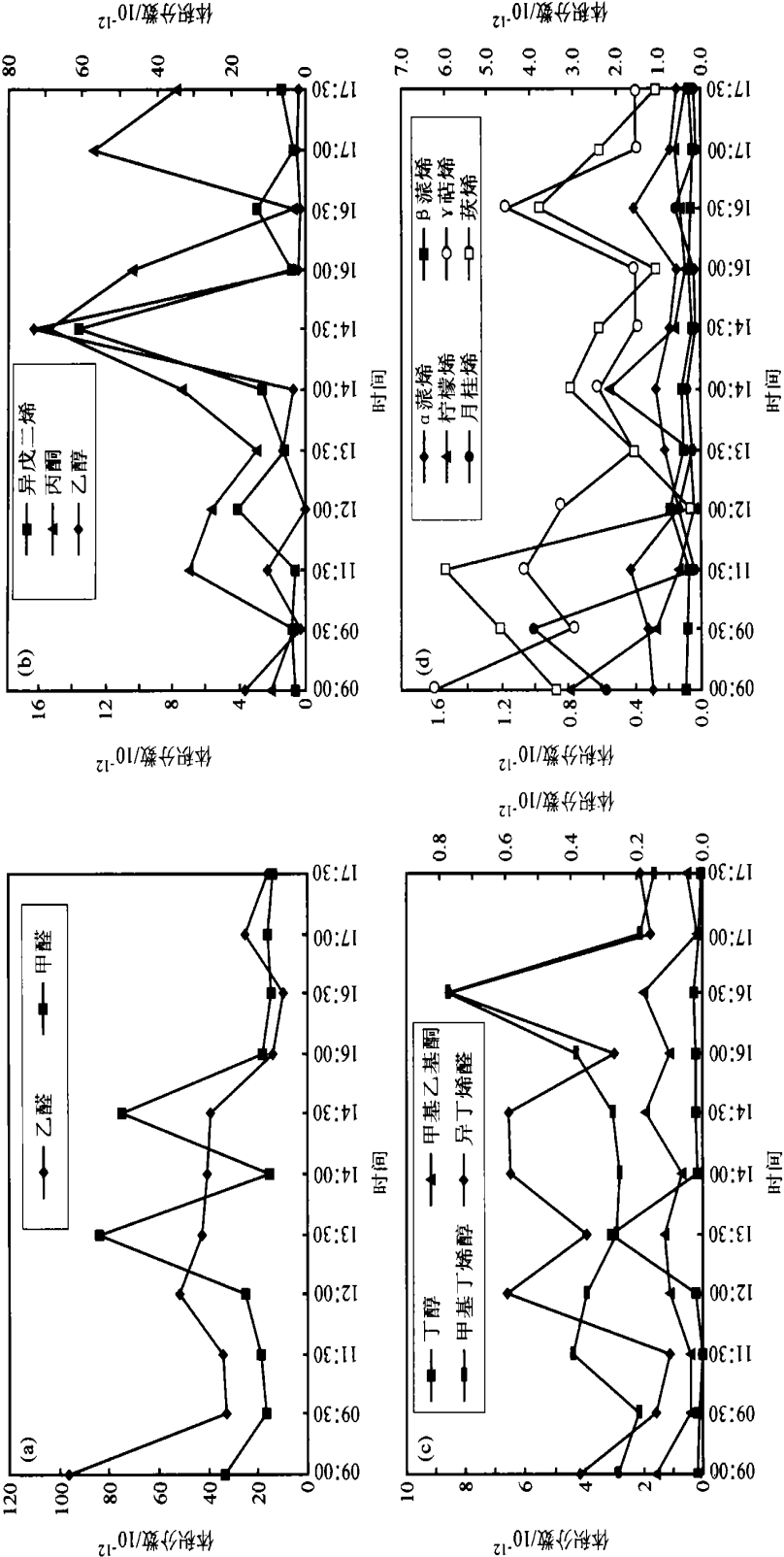


图2 挥发性有机物的日变化
(a)乙醇、甲醇; (b)异戊二烯、丙酮、乙醇; (c)丁醇、甲基乙基酮、异丁烯醇、甲基丁烯醇、异丁烯醇; (d) α 蒎烯、 β 蒎烯、柠檬烯、 γ 蒎烯、月桂烯、玻璃烯

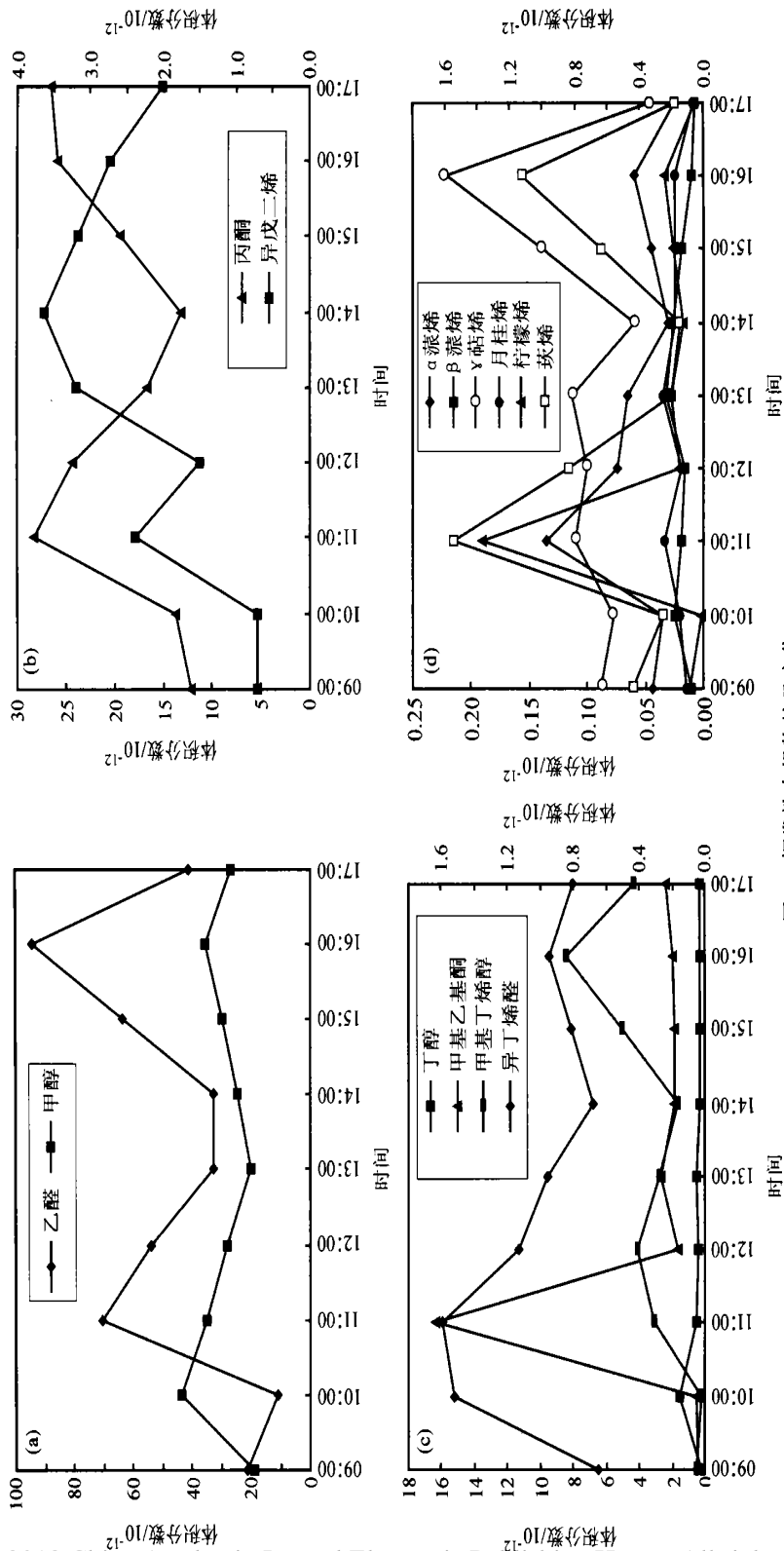


图 3 挥发性有机物的日变化
使用右纵坐标的有乙醇(b)、异丁烯醛(c)、柠檬烯和玟烯(d)

综上所述, 大部分的 VOCs 都有比较明显的日变化。为了比较详细、准确地研究 VOCs 的变化特征(包括排放通量和大气中的浓度)及其影响因子, 在测定 VOCs 的同时, 还应该观测空气温度、光合有效辐射等参数, 这将在以后的研究中进行。

4 结论

2000 年 1~6 月, 我们与在美国国家大气研究中心(NCAR)的科学家共同发展了一套自动的气相色谱系统和分析方法, 用于分析大气中的挥发性有机物。研究结果表明, 该系统性能稳定, 重复性很好。利用此系统, 对美国大气研究中心附近的大气样品进行了分析, 结果表明, 大部分的 VOCs 都有比较明显的日变化。异戊二烯一般午后出现最大值, 这是由气温和光照共同决定的。

对于 VOCs 的研究应主要包括以下几个方面: (1) 测定数量庞大及典型植物的排放通量和大气中 VOCs 的浓度; (2) 实验室对它们物理、化学性质的研究; (3) 模式的研究。只有有机地综合这几方面的研究, 才能比较准确、定量地确定它们在大气化学中所起的作用。而最为基础的是实验室内外的实验结果, 他们是模式研究中的数据和物理化学基础。对于 VOCs 物理、化学性质以及排放通量、大气中浓度测定等方面的深入研究, 将有助于我们加深理解大气中的化学和光化学过程, 是一项非常值得开展的工作。我国地域辽阔, 森林和草地类型众多, 在全球均有一定的代表性, 因此对于 VOCs 排放的测量和相应的模式研究, 无疑将具有重要价值。

参 考 文 献

- 1 Brasseur, G. P., J. J. Orlando, G. S. Tyndall Eds., *Atmospheric Chemistry and Global Change*, Academic Press, Inc., San Diego, California., 1998.
- 2 Guenther, A., B. Baugh, G. Brasseur, J. Greenberg, P. Harley, L. Klinger, D. Serca, and L. Vierling, Isoprene emission estimates and uncertainties for the central African EXPRESSO study domain, *J. Geophys. Res.*, 1999, **104** (D23), 30625~30639.
- 3 Guenther, A., C. N. Hewitt, D. Erickson, R. Fall, C. Geron et al., A global model of natural volatile organic compound emissions, *J. Geophys. Res.*, 1995, **100** (D5), 8873~8892.
- 4 Sharkey, T., E. Holland, and H. Mooney, *Trace Gas Emission by Plants*, Academic Press, Inc., San Diego, California, 1991.
- 5 Harborne, J., Recent advances in the ecological chemistry of plant terpenoids, In: *Ecological Chemistry and Biochemistry of Plant Terpenoids* (edited by J. Harborne, and F. Tomas-Barberan), Clarendon Press, Oxford, 1991.
- 6 Guenther, A., P. Zimmerman, and M. Wildermuth, Natural volatile organic compound emission rate estimates for U. S. woodland landscapes, *Atmos. Environ.*, 1994, **28** (6), 1197~1210.
- 7 Jacob, D. J., and S. C. Wofsy, Photochemistry of biogenic emissions over the Amazon forest, *J. Geophys. Res.*, 1988, **93**, 1477~1486.
- 8 Golan, P. D., W. C. Kuster, F. C. Fehsenfeld, and S. A. Montzka, Hydrocarbon measurements in the southeastern United States: The Rural Oxidants in the Southern Environment (ROSE) Program 1990, *J. Geophys. Res.*, 1995, **100** (D12), 25945~25963.
- 9 MacDonald, R. C., and R. Fall, Detection of substantial emissions of methanol from plants to the atmosphere, *At-*

- mos. Environ.*, 1993a, **27A**, 1709~1713.
- 10 MacDonald, R. C., and R. Fall, Acetone emission from conifer buds, *Phytochemistry*, 1993b, **34**, 991~994.
 - 11 Nemecek-Marshall, M., R. C. MacDonald, J. J. Franzen, C. L. Wojciechowski, and R. Fall, Methanolemission from leaves: Enzymatic detection of gas-phase methanol and relation of methanol fluxes to stomatal conductance and leaf development, *Plant Physiol.*, 1995, **108**, 1359~1368.
 - 12 Harley, P., V. Fridl-Stroud, J. Greenberg, A. Guenther, and P. Vasconcellos, Emission of 2-methyl-3-buten-2-ol by pines: A potentially large natural source of reactive carbon to the atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 1998, **103** (D19), 25479~25486.
 - 13 Singh, H. B., M. Kanakido, P. J. Critzen, and D. J. Jacob, High concentrations and photochemical fate of oxygenated hydrocarbons in the global troposphere, *Nature*, 1995, **378**, 50~54.
 - 14 Baker, B., A. Guenther, J. Greenberg, A. Goldstein, and R. Fall, Canopy fluxes of 2-methyl-3-buten-2-ol over a ponderosa pine forest by relaxed eddy accumulation: Field data and model comparison, *J. Geophys. Res.*, 1999, **104** (D21), 26107~26114.
 - 15 李金龙、白郁华、胡建信、邵敏等, 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** (4), 165~169.
 - 16 邵敏、赵美萍、白郁华、李金龙、唐孝炎, 北京地区大气中非甲烷碳氢化合物 (NMHC) 的人为源排放特征, *中国环境科学*, 1994, **14** (1), 6~11.
 - 17 白建辉、王明星, J. Graham, R. G. Prinn, 黄忠良, 森林排放非甲烷碳氢化合物的初步研究, *大气科学*, 1998, **12** (2), 247~251.
 - 18 徐晓斌、向荣彪、丁国安、李兴生, 中国大陆本底大气 NMHC 的浓度和构成及其与臭氧的关系, *中国地区大气臭氧变化及其对气候环境的影响*, 周秀骥主编, 北京: 气象出版社, 1996, 67~81.

The Primary Research on the Biogenic Volatile Organic Compounds

Bai Jianhui^{1, 2)}, Wang Mingxing¹⁾, Hu Fei¹⁾,
James P. Greenberg³⁾, and Alex B. Guenther³⁾

1) (State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry,

2) (Laboratory for Middle Atmosphere Layer and Global Environments Observation,
Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029)

3) (National Center for Atmospheric Research, Boulder, Colorado USA)

Abstract In order to analyze biogenic volatile organic compounds, a automatic gas chromatography (GC) and analyzing methods are developed and employed at the laboratory of National Center for Atmospheric Research (NCAR) during January to June 2000. Air samples were collected around the building of NCAR and analyzed by this GC system. The introduction for this GC system and results of air samples are given briefly.

Key words: volatile organic compound; isoprene; terpene; gas chromatography