乔丽丽,贾艳琪,Kajii Yoshizumi,等.典型农作物 VOCs 排放特征及其大气反应活性 [J]. 中国环境科学, 2025,45(8):4163-4172.
Qiao L L, Jia Y Q, Kajii Yoshizumi, et al. VOCs emission characteristics and atmospheric reactivity of dominated crops [J]. China Environmental Science, 2025,45(8):4163-4172.

典型农作物 VOCs 排放特征及其大气反应活性

乔丽丽,贾艳琪,Kajii Yoshizumi,李玲玉* (青岛大学环境与地理科学学院,青岛市碳中和生态环境技术创新中心,山东 青岛 266000)

摘要：为了解农作物挥发性有机化合物(VOCs)排放特征及其大气反应活性,选取典型农作物小麦(*Triticum aestivum*)、玉米(*Zea mays*)、大豆(*Glycine max*)、花生(*Arachis hypogaea*),应用动态封闭式采样法、热脱附-气相色谱质谱联用(TD-GC-MS)技术对其 VOCs 排放进行野外观测和定量分析,研究 4 种农作物的 VOCs 排放速率和化学组成特征,计算它们的羟基自由基消耗速率(L_{OH})和臭氧生成潜势(OFP).结果表明,4 种农作物总 VOCs 排放速率排序为花生((43.27 ± 18.8) μg/(g·h))>小麦((21.63 ± 8.24) μg/(g·h))>大豆((2.97 ± 0.67) μg/(g·h))>玉米((0.36 ± 0.15) μg/(g·h)),各农作物的主要排放贡献组分包括异戊二烯、正庚烷、环戊烷、对-二甲苯、间-二甲苯等;各农作物排放的 VOCs 中检出的化合物种类及其排放组成不同,其中小麦主要排放烷烃和芳香烃,玉米主要排放单萜烯,大豆主要排放烷烃,花生主要排放异戊二烯,仅在大豆排放的 VOCs 中检测到烯烃.不同农作物排放 VOCs 的 L_{OH} 和 OFP 的排序均为花生>小麦>大豆>玉米,异戊二烯、柠檬烯、反式-β-罗勒烯、β-石竹烯和环戊烷是 4 种农作物排放的关键 VOCs 活性组分.

关键词：植物源；挥发性有机物；排放速率；羟基自由基反应性；臭氧生成潜势
中图分类号：X511 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)08-4163-10

VOCs emission characteristics and atmospheric reactivity of dominated crops. QIAO Li-li, JIA Yan-qi, KAJII Yoshizumi, LI Ling-yu* (Carbon Neutrality and Eco-Environmental Technology Innovation Center of Qingdao, School of Environment and Geography, Qingdao University, Qingdao 266071, China). *China Environmental Science*, 2025,45(8)：4163~4172

Abstract：Dominated crops *Triticum aestivum*, *Zea mays*, *Glycine max*, and *Arachis hypogaea* were selected to study the Volatile Organic Compounds (VOCs) emission characteristics and their atmospheric reactivity of crop. The dynamic enclosure system and the thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry (TD-GC-MS) technique were used for the quantitative analysis of VOCs emission. The VOCs emission rate and chemical composition characteristics of four crops were studied, and their hydroxyl radical consumption rate (L_{OH}) and O_3 formation potential (OFP) were calculated. The results showed that the total VOCs emission rates of four crops were ranked as *Arachis hypogaea* ((43.27 ± 18.8) μg/(g·h)) > *Triticum aestivum* ((21.63 ± 8.24) μg/(g·h)) > *Glycine max* ((2.97 ± 0.67) μg/(g·h)) > *Zea mays* ((0.36 ± 0.15) μg/(g·h)). The major emission contributing components of each crop included isoprene, n-heptane, cyclopentane, p-xylene, and m-xylene. The composition of VOCs emitted by the four crops were different. *Triticum aestivum* mainly emitted alkanes and aromatics, *Zea mays* mainly emitted monoterpenes, *Glycine max* mainly emitted alkanes, and *Arachis hypogaea* mainly emitted isoprene. Alkenes were detected only in VOCs emitted from *Glycine max*. The L_{OH} and OFP of VOCs emitted by different crops also followed the same ranking: *Arachis hypogaea* > *Triticum aestivum* > *Glycine max* > *Zea mays*. Isoprene, limonene, trans-β-ocimene, β-caryophyllene, and cyclopentane were the key active components of VOCs emitted by the four crops.

Key words：plant source；VOCs；emission rate；OH reactivity；OFP

挥发性有机物(VOCs)是空气中多种污染物的重要前体物,在紫外线照射下可与羟基自由基(OH)和氮氧化物(NO_x)反应生成 O_3,对区域空气质量、大气化学和气候变化都有重大影响[1-3].全球植物源 VOCs 占总 VOCs 排放的 90%以上[4],我国植物源 VOCs 排放约占总排放的 63%[5].研究表明,植物排放的异戊二烯、单萜烯和倍半萜烯等化学反应活性较高,极易与大气中的 OH、氧化剂等发生光化学反应导致对流层 O_3 浓度增加,在大气复合污染过程中起着关键作用[6-7].

目前对植物源 VOCs 排放的观测研究多集中在乔木和灌木,也有部分国外学者对农作物展开研究[8-13].自 20 世纪 90 年代开始,我国陆续对本土植物展开了 VOCs 排放观测研究,早期已有学者[14]应用

收稿日期：2025-01-17
基金项目：山东省高等学校青年创新团队发展规划(2022KJ147);国家自然科学基金项目(42075103)
* 责任作者, 副教授, lilingyu@qdu.edu.cn

静态封闭式采样法对水稻(*Oryza sativa*)、玉米(*Zea mays*)、小麦(*Triticum aestivum*)的 VOCs 排放展开观测,发现单萜烯排放明显高于异戊二烯.但静态封闭式采样法无气体循环,会在短时间内导致封闭室内水分增加、温度上升、CO_2 浓度降低,导致植物 VOCs 的异常排放,使测量结果误差较大[15].目前,已有学者应用动态封闭式采样法对小麦[16]、黄瓜(*Cucumis sativus*)和番茄(*Solanum lycopersicum*)[17]排放的 VOCs 展开了定性定量观测.动态封闭式采样法相比静态封闭式采样法具有恒定流速的空气循环,可以在很大程度上减少与周围环境的差异,大大提高测量结果的准确性[15,18].目前,我国针对农作物 VOCs 排放观测的研究较少,观测的 VOCs 多为异戊二烯和部分单萜烯化合物,且同一物种不同研究结果间差异较大;不同农作物的 VOCs 排放特征及其大气反应活性尚不明确.

本研究选取典型农作物玉米,小麦,大豆(*Glycine max*),花生(*Arachis hypogaea*),应用动态封闭式采样法,热脱附-气相色谱质谱联用(TD-GC-MS)技术对 VOCs 排放进行野外观测和定性定量分析,阐明 4 种农作物 VOCs 排放速率及其详细的排放组成成分谱,获得我国本土 VOCs 排放因子;通过计算 OH 消耗速率和生成 O_3 的潜力揭示各农作物排放 VOCs 的大气化学反应活性.

1 研究方法

1.1 样品采集

采样地点位于山东省青岛市,采样时间选择各农作物成熟期.选择晴朗无风的天气,采用动态封闭式采样系统(图 1)进行小麦、玉米、大豆和花生 VOCs 排放样品的采集.每种农作物选取长势良好且一致、无病虫害的 3 个单株作为平行,采用聚四氟乙烯采样袋(19L,Welch Fluorocarbon 公司,英国)封闭植株,该采样袋的光合有效辐射透过率为 100%,每株采集 3 个平行样品和 1 个空白样品(采样袋内无植株).空气经碘化钾去除 O_3、活性炭去除 VOCs 后由真空泵(DOA-P504-BN,GAST 公司,美国)泵入采样袋内,同时,为排除水分变化的影响,使用硅胶去除空气中的水分.泵气流速为 10L/min,同时袋内气体以同样流速由出气口流出,使气体处于循环状态.植株封闭后,平衡 1~2h 使袋内气体混合均匀,利用空气采样泵(GilAir Plus STP,Sensidyne 公司,美国),采用吸附管(Tenax TA 和 Carbograph 5TD,Markes 公司,英国)采集 VOCs,采样流速为 200mL/min,采样时间为 30min,采样体积为 6L.吸附管在使用前用高纯氮气(N_2)作为载气,利用老化仪(Superlab SC-10,上海磐合科学仪器股份有限公司,中国)进行高温老化,去除吸附管内气体残留.每次采样过程中使用温度传感器(109,Campbell 公司,美国)和光量子传感器(LI-190R,LI-COR 公司,美国)实时记录袋内温度和光合有效辐射.采样后,将样品置于 4℃的环境下恒温密封保存直至分析.采样结束后,收集采样袋内的植株叶片,放入烘箱 75℃烘干 48h 后称重.

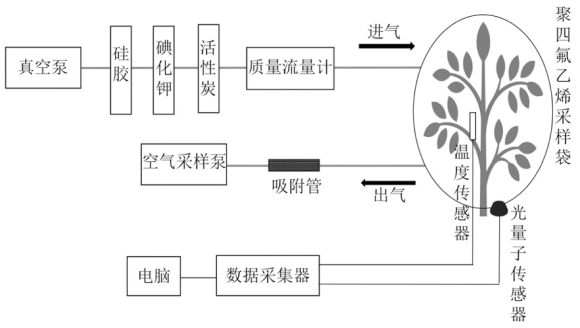


图 1 动态封闭式采样系统示意

Fig.1 Schematic of the dynamic enclosure system

1.2 样品分析

采用 TD-GC-MS(TD:Acrichi ATD II-26 型,北京聚芯追风科技有限公司,中国;GC-MS:8860-5977 型,Agilent,美国)对样品进行分离和定量检测.TD 工作条件:进样阀温度为 240℃;冷阱温度为-30℃;热解吸温度为 285℃;载气为 N_2.GC-MS 工作条件:色谱柱型号为 Agilent DB-5(30m×0.25mm ID×0.25μm).载气为氦气,流速 1.2mL/min,分流比 1:5.程序升温起始温度为 35℃保持 2min,然后以 10℃/min 的速度升到 260℃保持 21min,再升温到 280℃保持 2min.离子源为 EI 源,离子能量 70eV,离子源温度 200℃;接口温度 250℃;灯丝电流 150μA.

标准气体包括萜烯混合标气(Apel-Riemer Environmental 公司,美国)和 Photochemical Assessment Monitoring Stations 混合标气(LINDE 公司,美国),标准样品的体积分数约为 1×10^{-6},标准样品体积设置 2,5,10,20,50,70mL6 个梯度,应用响应因子法和外标法对各 VOCs 组分进行定量,响应因子的

相对标准偏差<20%,外标法绘制标准曲线的相关系数 R>0.99.测定的化合物包括异戊二烯、14 种单萜烯、6 种倍半萜烯、21 种烷烃、4 种烯烃和 17 种芳香烃.

1.3　VOCs 排放速率计算

各 VOCs 组分 i 的排放速率按公式(1)计算[18].

$$\mathrm{EF}_i = \frac{F \cdot C_i}{m} \tag{1}$$

式中:EF_i 为 VOCs 组分 i 的排放速率,μg/(g·h);F 为进气流量,L/min;C_i 为 VOCs 组分 i 的质量浓度,μg/m^3;m 为叶片干重,g.

依据 Guenther 光温影响模型[19-20],将各实际环境条件下的 VOCs 排放速率换算为标准条件(温度=30℃,光合有效辐射=1000μmol/(m^2·s))下的排放速率,为标准排放速率.

1.4　羟基自由基消耗速率计算

本研究利用羟基自由基消耗速率法(L_{OH})研究农作物排放 VOCs 的化学反应活性.

使用 OH 消耗速率(L_i^{OH})来表征 VOCs 中各组分对光化学反应的相对贡献,某组分的 L_i^{OH} 越高说明该组分的反应活性越强.计算方法如下[21]:

$$L_i^{\mathrm{OH}} = [\mathrm{VOC}]_i \bullet k_i^{\mathrm{OH}} \tag{2}$$

式中:L_i^{OH} 为 VOCs 中组分 i 的 OH 自由基消耗速率,s^{-1};$[\mathrm{VOC}]_i$ 为农作物排放 VOCs 组分 i 的浓度,molecule/cm^3;k_i^{OH} 为 VOC 组分 i 与 OH 自由基的反应速率常数[22-24],cm^3/(molecule·s).

1.5　臭氧生成潜势计算

使用最大增量反应活性法(MIR)计算 O_3 生成潜势(OFP),评估 VOCs 对 O_3 生成的贡献[24].依据公式(3)计算 VOCs 的 OFP:

$$\mathrm{OFP}_i = \mathrm{MIR}_i \cdot [\mathrm{VOC}]_i \tag{3}$$

式中:OFP_i 为农作物排放 VOCs 中 i 组分的 OFP,μg/m^3;$[\mathrm{VOC}]_i$ 为农作物排放 VOCs 组分 i 的浓度,g/m^3;MIR_i 为 VOCs 中 i 组分在 O_3 最大增量反应中的 O_3 生成系数,g/g.本研究中 MIR 数据来源于 Carter[25],对于某些缺少 MIR 值的单萜烯化合物,选取单萜烯的平均 MIR(4.04g/g)进行计算.

2　结果与分析

2.1　农作物 VOCs 排放特征

2.1.1　VOCs 排放速率

4 种农作物的总 VOCs 排放速率在(0.36±0.15)~(43.27±18.80)μg/(g·h)之间.其中,花生的总 VOCs 排放速率最高,为(43.27±18.80)μg/(g·h),小麦次之,排放速率为(21.63±8.24)μg/(g·h),玉米和大豆的 VOCs 排放速率相对较低,分别为(0.36±0.15),(2.97±0.67)μg/(g·h).

就各 VOCs 组分而言,不同农作物的排放速率也不尽相同.小麦烷烃排放速率最高,其中正庚烷、十二烷和十一烷的排放速率分别为(4.34±1.65),(1.43±0.62),(1.26±0.02)μg/(g·h);其次是芳香烃,其中对-二甲苯和间-二甲苯的排放速率分别为(1.87±1.62),(1.64±1.92)μg/(g·h);异戊二烯和单萜烯排放速率相对较低,为(0.25±0.13),(1.16±0.37)μg/(g·h).玉米主要排放单萜烯,其中顺式-β-罗勒烯和 γ-松油烯的排放速率较高,分别为 0.11,0.07μg/(g·h);异戊二烯排放速率较低,仅为(0.002±0.002)μg/(g·h).与其他 3 种农作物不同,花生的异戊二烯排放速率最高,为(37.83±21.38)μg/(g·h),高达玉米的 18915 倍;其次是烷烃,其中环戊烷和 2,3-二甲基丁烷排放速率分别为(2.54±1.76),(0.47±0.39)μg/(g·h).大豆主要排放烷烃,其中环戊烷、2,2-二甲基丁烷和己烷的排放速率分别为(0.75±0.36),0.67,0.13μg/(g·h);其次是芳香烃和烯烃,其中正己烯和苯的排放速率分别为 0.33,0.17μg/(g·h).总体来说,各农作物的主要排放贡献组分包括异戊二烯、正庚烷、环戊烷、对-二甲苯、间-二甲苯等.

2.1.2　VOCs 化学组成

如表 1 所示,小麦排放的 VOCs 共鉴定出 5 类 27 种化合物,其中烷烃和芳香烃最多,它们的排放速率分别占总 VOCs 排放速率的 43%和 41%.玉米共鉴定出 5 类 31 种化合物,单萜烯排放占比最高,占总 VOCs 排放速率的 67%.大豆共鉴定出 6 类 37 种化合物,烷烃排放占比最高,占总 VOCs 排放速率的 64%.花生共鉴定出 5 类 31 种化合物,异戊二烯排放占比最高,占总 VOCs 排放速率的 87%,远超其他 4 类 VOCs.烯烃仅在大豆排放的 VOCs 中检测到,占大豆总 VOCs 排放速率的 11%.

小麦排放的前 10 种优势 VOCs 组分为正庚烷、对-二甲苯、间-二甲苯、十二烷和 β-石竹烯等,共占总 VOCs 排放的 73%;玉米排放的前十种优势 VOCs 组分为顺式-β-罗勒烯、γ-松油烯、环戊烷、柠檬烯和 α-蒎烯等,共占总 VOCs 排放的 86%;大豆排放的前十种优势 VOCs 组分为环戊烷、2,2-二甲基丁烷、正

己烯、苯和己烷等,共占总 VOCs 排放的 83%;花生排放的前十种优势 VOCs 组分为异戊二烯、环戊烷、2,3-二甲基丁烷、柠檬烯和反式-β-罗勒烯等,共占总 VOCs 排放的 98%.综上所述,环戊烷、1,3,5-三甲基苯、3-甲基戊烷、己烷是农作物排放的优势 VOCs 组分,柠檬烯、α-金合欢烯和苯的排放也较多.

表 1 4 种典型农作物的 VOCs 标准排放速率

Table 1 Standard VOCs emission rates of four typical crops

类别	化合物	小麦		玉米		大豆		花生	
		排放速率 [μg/(g·h)]	排放占比 (%)	排放速率 [μg/(g·h)]	排放占比 (%)	排放速率 [μg/(g·h)]	排放占比 (%)	排放速率 [μg/(g·h)]	排放占比 (%)
异戊二烯	异戊二烯	0.25 ± 0.13	1.16	0.002 ± 0.002	0.55	0.04 ± 0.02	1.35	37.83 ± 21.38	87.42
单萜烯	三环烯	0.02*	0.09	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	α-蒎烯	n.d.	n.d.	0.01 ± 0.01	2.76	0.01 ± 0.002	0.34	0.06 ± 0.05	0.14
	莰烯	0.12 ± 0.02	0.55	0.003 ± 0.004	0.83	0.01 ± 0.01	0.34	0.002 ± 0.002	0.005
	香桧烯	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	β-蒎烯	0.05*	0.23	0.003 ± 0.01	0.83	0.002 ± 0.002	0.07	0.02 ± 0.01	0.05
	月桂烯	n.d.	n.d.	0.01 ± 0.01	2.76	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	α-水芹烯	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	3-蒈烯	0.14 ± 0.04	0.65	0.003*	0.83	0.005 ± 0.001	0.17	0.02 ± 0.004	0.05
单萜烯	α-松油烯	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	柠檬烯	0.59*	2.73	0.02 ± 0.02	5.52	n.d.	n.d.	0.24 ± 0.28	0.55
	顺式-β-罗勒烯	n.d.	n.d.	0.11*	30.38	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	反式-β-罗勒烯	0.24 ± 0.01	1.11	0.003 ± 0.004	0.83	0.004 ± 0.002	0.13	0.22 ± 0.14	0.51
	γ-松油烯	n.d.	n.d.	0.07*	19.33	0.01 ± 0.003	0.34	0.01 ± 0.01	0.02
	异松油烯	n.d.	n.d.	0.01 ± 0.01	2.76	0.004 ± 0.001	0.13	0.01 ± 0.002	0.02
倍半萜烯	异长叶烯	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	长叶烯	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	α-柏木烯	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	β-石竹烯	1.40 ± 0.56	6.47	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	香橙烯	0.64 ± 0.02	2.96	0.001 ± 0.001	0.28	0.04 ± 0.01	1.35	0.06 ± 0.01	0.14
	α-金合欢烯	n.d.	n.d.	0.01 ± 0.01	2.76	0.07 ± 0.01	2.36	0.08 ± 0.04	0.18
烯烃	正己烯	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.33*	11.13	n.d.	n.d.
	正戊烯	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	反式-2-戊烯	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	顺式-2-戊烯	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
烷烃	环戊烷	n.d.	n.d.	0.05 ± 0.05	13.81	0.75 ± 0.36	25.29	2.54 ± 1.76	5.87
	2,2-二甲基丁烷	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.67*	22.59	n.d.	n.d.
	2,3-二甲基丁烷	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.09 ± 0.02	3.03	0.47 ± 0.39	1.09
	2,4-二甲基戊烷	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.21 ± 0.14	0.49
	2,3-二甲基戊烷	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.14 ± 0.01	0.32
	3-甲基己烷	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.14*	0.32
	正庚烷	4.34 ± 1.65	20.06	n.d.	n.d.	0.05 ± 0.01	1.69	0.1 ± 0.02	0.23
	2,3,4-三甲基戊烷	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	2-甲基庚烷	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.005*	0.17	n.d.	n.d.
	3-甲基庚烷	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.09 ± 0.004	0.21
	辛烷	0.35 ± 0.13	1.62	0.001 ± 0.001	0.28	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	甲基环戊烷	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.01 ± 0.002	0.34	0.05 ± 0.05	0.12
	3-甲基戊烷	n.d.	n.d.	0.01 ± 0.01	2.76	0.09 ± 0.04	3.03	0.16 ± 0.13	0.37
	己烷	0.55 ± 0.26	2.54	0.01 ± 0.01	2.76	0.13*	4.38	0.21 ± 0.19	0.49
	2,2,4-三甲基戊烷	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	壬烷	0.86 ± 1.02	3.98	0.003*	0.83	0.03 ± 0.005	1.01	0.05 ± 0.02	0.12
	癸烷	0.50*	2.31	n.d.	n.d.	0.01*	0.34	n.d.	n.d.
	十一烷	1.26 ± 0.02	5.83	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	十二烷	1.43 ± 0.62	6.61	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.08 ± 0.10	0.18
	甲基环己烷	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.001 ± 0.001	0.03	0.01 ± 0.004	0.02
	环己烷	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.05 ± 0.01	1.69	0.08 ± 0.003	0.18

续表 1

类别	化合物	小麦		玉米		大豆		花生	
		排放速率 [μg/(g·h)]	排放占比 (%)	排放速率 [μg/(g·h)]	排放占比 (%)	排放速率 [μg/(g·h)]	排放占比 (%)	排放速率 [μg/(g·h)]	排放占比 (%)
芳香烃	苯	1.00 ± 1.00	4.62	0.01*	2.76	0.17*	5.73	n.d.	n.d.
	甲苯	n.d.	n.d.	0.01 ± 0.001	7.76	0.08*	2.70	n.d.	n.d.
	乙苯	1.11 ± 1.44	5.13	0.0001 ± 0.0001	0.03	0.03 ± 0.02	1.01	n.d.	n.d.
	间-二甲苯	1.64 ± 1.92	7.58	0.0003 ± 0.0003	0.08	0.01 ± 0.01	0.34	n.d.	n.d.
	对-二甲苯	1.87 ± 1.62	8.65	0.004 ± 0.001	1.10	0.04 ± 0.004	1.35	0.11 ± 0.04	0.25
	邻-二甲苯	0.61 ± 0.80	2.82	0.001 ± 0.0005	0.28	0.02*	0.67	0.01 ± 0.01	0.02
	正丙苯	0.26 ± 0.35	1.20	n.d.	n.d.	0.02 ± 0.001	0.67	n.d.	n.d.
	苯乙烯	n.d.	n.d.	0.001 ± 0.0003	0.28	0.05 ± 0.04	1.69	0.03*	0.07
	异丙基苯	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.003 ± 0.001	0.10	n.d.	n.d.
	间乙基甲苯	0.57 ± 0.46	2.64	0.00002*	0.01	0.002*	0.07	n.d.	n.d.
	对乙基甲苯	n.d.	n.d.	0.002*	0.55	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	1,3,5-三甲基苯	0.84 ± 0.45	3.88	0.004 ± 0.001	1.10	0.08 ± 0.03	2.70	0.22 ± 0.20	0.51
	邻乙基甲苯	0.21 ± 0.20	0.97	0.0003*	0.08	0.01*	0.34	n.d.	n.d.
	1,2,4-三甲基苯	0.31 ± 0.22	1.43	0.0001*	0.03	0.03 ± 0.03	1.01	0.02 ± 0.02	0.05
	1,2,3-三甲基苯	0.47 ± 0.31	2.17	0.0003 ± 0.40	0.08	0.01 ± 0.0001	0.34	0.0001*	0.0002
	间二乙基苯	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	对二乙基苯	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

注:n.d.表示未检出;*表示只在一个平行样品中检测到化合物排放.

2.2　农作物排放 VOCs 的大气反应活性

2.2.1　OH 反应性　依据该研究测得的 4 种农作物 VOCs 标准排放速率,计算各农作物在标准条件下每克干重叶片每小时排放的 VOCs 在 60L 气体中的浓度[21](单位为 molecule/cm^3),用于本研究 L_{OH} 的计算.

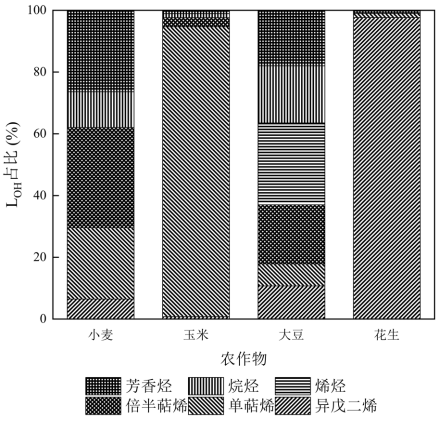


图 2　各农作物排放各类 VOCs 的 OH 反应性占比

Fig.2　The proportion of OH reactivity of various VOCs

计算结果表明,各农作物排放 VOCs 的 OH 反应性顺序为:花生>小麦>大豆>玉米.花生 VOCs 排放的 OH 反应性最高,为 570.61s^{-1},其中异戊二烯贡献最大,占总 OH 反应活性的 97.65%(图 2);反式-β-罗勒烯、柠檬烯、环戊烷和 1,3,5-三甲基苯对大气反应活性的贡献也较高,其 L_{OH} 分别为 4.08,2.90,1.81,1.04s^{-1}.小麦的总 VOCs 排放仅次于花生且单萜烯和倍半萜烯的排放较高,使其成为 OH 反应性第二的农作物,其中 β-石竹烯、柠檬烯、香橙烯和反式-β-罗勒烯是大气反应活性的主要贡献者,其 L_{OH} 分别为 13.75,7.13,4.08,4.45s^{-1}.玉米和大豆排放 VOCs 的大气反应活性较小,仅为 3.90 和 5.49s^{-1};玉米排放单萜烯的活性贡献较大,占总 OH 反应性的 93.89%,其中顺式-β-罗勒烯反应活性最高,L_{OH} 为 2.04s^{-1};大豆排放的烯烃反应活性最高,为 1.46s^{-1},占总 OH 反应性的 26.50%.

2.2.2　臭氧生成潜势　应用各农作物在标准条件下每克干重叶片每小时排放的 VOCs 在 60L 气体中的浓度[26](g/m^3),计算本研究的 OFP.根据 OFP 计算结果可知,各农作物排放 VOCs 的 OFP 顺序为:花生>小麦>大豆>玉米.花生排放 VOCs 的 OFP 远超其他 3 种农作物,高达 7117.90μg/m^3,其中异戊二烯是主要贡献者,占其总 OFP 的 93.98%(图 3);环戊烷、反式-β-罗勒烯、对-二甲苯对 O_3 生成的贡献也较大,OFP 分别为 101.18,14.81,10.71μg/m^3.小麦排放 VOCs 的 OFP 为 1594.80μg/m^3,芳香烃是最强光化学组分,对小麦总 OFP 的贡献为 63%,其中对-二甲苯、1,3,5-三甲基苯、1,2,3-三甲基苯、邻-二甲苯和 1,2,4-三甲基苯的 OFP 分别为 182.01,164.64,93.77,77.63,45.83μg/m^3.大豆排放 VOCs 的 OFP 为 228.14μg/m^3,

烷烃的贡献最大,占总 OFP 的 23.10%,其中环戊烷的 OFP 为 29.88μg/m^3;正己烯具有较高的 OFP,为 30.20μg/m^3.玉米排放 VOCs 的 OFP 最低,仅为 42.28μg/m^3,主要贡献者是单萜烯,占比为 39.95%,其中顺式-β-罗勒烯、γ-松油烯的 OFP 较高分别为 7.41 和 4.71μg/m^3.

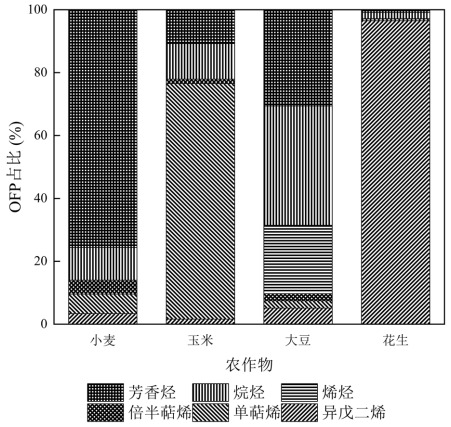


图 3 农作物排放各类 VOCs 的 OFP 占比

Fig.3 The proportion of OFP of various VOCs

3 讨论

3.1 农作物 VOCs 排放速率比较

依据 Guenther 光温影响模型[19-20],将各研究的 VOCs 排放速率换算为标准条件下的排放速率.由于以往的研究多对异戊二烯和单萜烯展开定量分析,本文只针对这两类 VOCs 进行讨论.

3.1.1 不同研究结果间的比较 如表 2 所示,即使是同一种农作物,在不同的研究中排放速率也存在一定的差异.与王志辉等[14]的研究结果相比,本研究小麦和玉米的总 VOCs 排放速率较低,这可能是因为王志辉等的采样方法为静态法,静态法封闭系统由于没有气体循环,可能会人为增加植物 VOCs 的排放[26],而动态法封闭系统有恒定流量的气体循环,使得封闭室内环境更接近自然状态,研究表明,静态法测得的异戊二烯与单萜烯排放速率分别是动态法观测结果的 1.4~2.4 倍,单萜烯排放速率甚至高达 10~24 倍[27].本研究中小麦异戊二烯和单萜烯的排放速率显著高于刘智远等[16]在内蒙古对成熟期小麦的观测结果,因内蒙古属温带干旱半干旱大陆性气候,全年干燥少雨[28],而干旱可以显著降低植物叶片气孔导度,从而影响碳同化[29],降低萜类物质的排放,且内蒙古平均海拔较高,最高海拔为 1484m[30],这也会对植物 VOCs 的排放造成影响[31].本研究与王楚迪等[32]的小麦单萜烯排放速率研究结果相差 4 倍,这表明即使在同一地区,采样时间和农作物物候期不同也会影响 VOCs 的排放速率,总体来说,观测结果均表现出小麦单萜烯排放高于异戊二烯的特征.

玉米的总 VOCs 排放明显低于包雪儿等[33]的观测结果,其中单萜烯的排放速率较低,但异戊二烯却较高,主要原因为本研究的观测时间为玉米成熟期,而后者处于生长期.有研究表明,同一种植物在不同生长阶段的 VOCs 排放不同,生长期普遍大于成熟期[34];对于萜类化合物,生长时长对其排放有一定的影响,但不具有规律性[35-36];对于异戊二烯,生长期的植物需要更多的碳用于维持叶片的生长,进而导致异戊二烯排放减少[37-39].此外,本研究玉米的异戊二烯排放速率低于肖志华[17]的观测结果,这可能是因为本研究只针对玉米成熟期展开观测,后者对玉米的整个生长期进行了研究,而玉米在衰老期的异戊二烯排放速率明显高于其他物候期[17],玉米衰老期叶片释放 VOCs 种类更多[38].目前,关于大豆和花生 VOCs 排放观测的研究相对较少,仅在 Evans 等[40]的室内模拟实验中观测到大豆的 VOCs 排放,其中,异戊二烯的排放速率为 0.03μg/(g·h),未检出单萜烯.

3.1.2 不同农作物 VOCs 排放的比较 植物排放 VOCs 受多种因素影响,其中植物遗传特性起主要作用[41].不同种类植物 VOCs 排放存在较大差异.除本研究观测的 4 种农作物外,其它 7 种农作物的 VOCs 排放速率,如表 2 所示.依据文献[42-43]的排放强度分类方法将 11 种农作物划分为 4 类(异戊二烯排放速率为>40、10~40、≤10μg/(g·h)时分别定义为高、中等、低异戊二烯排放强度;单萜烯排放速率为>3、0.6~3、≤0.6μg/(g·h)时分别定义为高、中等、低单萜烯排放强度):具有中等异戊二烯排放强度的农作物有花生;具有高单萜烯排放强度的农作物有番茄;具有低异戊二烯和中等单萜烯排放强度的农作物有小麦、水稻、黄瓜、向日葵(*Helianthus annuus*)、胡萝卜(*Daucus carota*)[44];具有低异戊二烯和单萜烯排放强度的农作物有葛根(*Pueraria lobata*)、大豆、油菜(*Brassica napus*)[45]、玉米.从生理学角度,相同科的农作物具有相似的植物性状,由于 VOCs 合成、存储和释放过程中的物种特异性基因表达,其 VOCs 排

放也应具有相似的特性[41].但是同科的不同种农作物间排放水平却有一定的差异,比如水稻与小麦同属于禾本科农作物,单萜烯的排放速率相近且均较高,但玉米虽也同属于禾本科,异戊二烯和单萜烯排放速率均较低.花生和葛根同属于豆科植物,异戊二烯排放速率均较高,但同为豆科植物的大豆异戊二烯排放速率却较低.一般认为,除了植物本身的遗传特性之外,植物在长期进化过程中与环境的相互作用也是影响植物 VOCs 排放的主要原因,因此,以科关系对 VOCs 的排放进行分类或许将存在一定的不确定性.

综合以上排放速率的比较,造成这种农作物排放差异的因素包括内部因素[46](农作物种类、物候期、生理差异等)和外部因素[47-48](环境温度、光照、湿度和海拔等).其中,农作物本身的差异是决定性因素,在 VOCs 的排放过程中起决定性作用[41].然而目前关于农作物 VOCs 排放的研究多集中于少数种类且针对某一生长阶段,可供对比的样本较少,但不同物候期、气候条件和采样方法等均可能影响农作物 VOCs 的排放[49].未来应多开展不同农作物在不同地区不同物候期的 VOCs 观测研究,丰富样本量.

表 2　不同研究中农作物 VOCs 排放速率比较

Table 2　Comparison of VOCs emission rates of different crops

农作物	排放速率(μg/(g·h))		采样地点	采样方法	数据来源
	异戊二烯	单萜烯			
小麦	n.d.	0.28	青岛	动态采样法	[32]
	<0.10	1.90	北京	静态采样法	[14]
	0.002	0.006	内蒙古	动态采样法	[16]
	0.25	1.16	青岛	动态采样法	本研究
玉米	0	0.40	北京	静态采样法	[14]
	7.10	0.25	上海	动态采样法	[17]
	0.0003	2.18	内蒙古	动态采样法	[33]
	0.002	0.24	青岛	动态采样法	本研究
大豆	0.03	n.d.	美国	动态采样法	[40]
	0.04	0.05	青岛	动态采样法	本研究
花生	37.83	0.58	青岛	动态采样法	本研究
水稻	0.78	0.93	上海	动态采样法	[17]
黄瓜	0.17	1	上海	动态采样法	[17]
番茄	0.02	3.33	上海	动态采样法	[17]
向日葵	<0.10	0.7	德国	动态采样法	[8]
葛根	9.60	n.d.	美国	动态采样法	[40]
胡萝卜	0	1.10	美国	动态采样法	[44]
油菜	n.d.	0.10	奥地利	动态采样法	[45]

注:n.d.表示未检出.

3.2　VOCs 的大气反应活性及关键活性组分

排放到大气中的 VOCs,不同组分以不同的机理和反应速率进行反应生成 O_3,其光化学反应活性相差较大,且对 O_3 生成的影响也存在差异.OH 反应性和 OFP 可以反映各 VOCs 组分的大气反应活性和对 O_3 生成的相对贡献[50],利用并分析不同组分的光化学反应活性对于明确关键活性组分并制定 O_3 控制策略具有重要意义.其中,前者主要针对光化学反应中 VOCs 对 O_3 生成的贡献,能够直观地表征各组分对大气化学反应的贡献,后者兼顾各类 VOCs 的动力活性和机理活性,表示各 VOCs 组分能够产生的最大 O_3 浓度,可以从整体上反映 VOCs 对 O_3 生成的贡献[51].因此,本研究应用这两种方法探究农作物排放 VOCs 的大气反应活性,识别关键活性组分.

就 OH 反应性来说,花生排放 VOCs 的 OH 反应性最高,这主要是由于花生的异戊二烯排放速率很高,是其他农作物异戊二烯排放速率的几百倍至几万倍,且异戊二烯的 K_{OH} 大于大多数化合物[52];此外,反式-β-罗勒烯、柠檬烯的反应活性也较高.小麦排放 VOCs 的 OH 反应性仅次于花生,倍半萜烯和单萜烯的光化学反应活性较高,其中 β-石竹烯、柠檬烯、香橙烯和反式-β-罗勒烯是关键活性组分,对小麦的总反应性贡献较大.值得注意的是,大豆的总 VOCs 排放是玉米的 8.25 倍,但大豆的总 OH 反应性却仅略高于玉米,主要原因在于玉米主要排放单萜烯,大豆主要排放烷烃,而单萜烯的大气光化学反应活性更高,其 K_{OH} 大于烷烃,其中顺式-β-罗勒烯和反式-β-罗勒烯的 K_{OH} 高达 $252\times10^{-12}cm^3/(molecule\cdot s)$,而在大豆排放的烷烃中,甲基环己烷的 K_{OH} 最高,但仅为 $9.64\times10^{-12}cm^3/(molecule\cdot s)$.总的来说,农作物排放异戊二烯、柠檬烯、反式-β-罗勒烯和 β-石竹烯较多,且异戊二烯、单萜烯和倍半萜烯的 OH 反应速率常数较大[52],因此,农作物的 OH 反应性高低关键在于异戊二烯、柠檬烯、反式-β-罗勒烯和 β-石竹烯等化合物的排放水平.

OFP 与 L_{OH} 的计算结果相似,但有略微差异.与 OH 反应性不同,大豆排放 VOCs 的 OFP 明显高于玉米,虽然玉米排放的顺式-β-罗勒烯、γ-松油烯和柠檬烯对 O_3 生成的贡献较大,但大豆的烷烃和芳香烃排放明显高于玉米,且在 O_3 最大增量反应中的 O_3 生成系数值也较大[25],其中环戊烷、2,2-二甲基丁烷

和甲苯对 O_3 生成的贡献最大.花生排放的 VOCs 对 O_3 生成的贡献显著高于其他 3 种农作物,这主要是由于花生的异戊二烯排放速率明显高于其他 3 种农作物,且异戊二烯的化学反应活性大,在空气中极易被快速氧化生成 O_3[53];此外,环戊烷、反式-β-罗勒烯、对-二甲苯的贡献也较大.就小麦而言,芳香烃对总 OFP 的贡献最大,其中对-二甲苯、1,3,5-三甲基苯、1,2,3-三甲基苯是主要贡献者;异戊二烯、柠檬烯和 β-石竹烯的贡献也较大.以上结果表明,各农作物排放 VOCs 的 OFP 化学组成不同,不仅取决于各农作物的各 VOCs 组分的排放速率,也取决于各 VOCs 组分的反应活性.其中异戊二烯、反式-β-罗勒烯、环戊烷、对-二甲苯、柠檬烯对 O_3 生成的贡献相对较大.

综合 L_{OH} 和 OFP,花生排放 VOCs 的大气反应活性最高,小麦次之,玉米和大豆最低;就 VOCs 组分来说,异戊二烯、柠檬烯、反式-β-罗勒烯、β-石竹烯、环戊烷、对-二甲苯等大气反应活性较高,其中异戊二烯、反式-β-罗勒烯和柠檬烯是最关键的活性组分.

4 结论

4.1 4 种成熟期农作物的总 VOCs 排放速率范围为 (0.36 ± 0.15)~(43.27 ± 18.80) μg/(g·h).其中花生的总 VOCs 排放速率最高,玉米最低.小麦和大豆的烷烃排放速率最高,分别为 (9.29±0.89),(1.89±0.44)μg/(g·h);玉米单萜烯排放速率最高,为 (0.24±0.09) μg/(g·h);花生的异戊二烯排放速率最高,为 (37.83±21.38) μg/(g·h).

4.2 在观测的 4 种农作物中,小麦排放的 VOCs 共鉴定出 5 类 27 种化合物,其中烷烃和芳香烃排放分别占总 VOCs 排放的 43%和 41%;玉米共鉴定出 5 类 31 种化合物,其中单萜烯排放占总 VOCs 排放的 67%;大豆共鉴定出 6 类 37 种化合物,其中烷烃排放占总 VOCs 排放的 64%;花生共鉴定出 5 类 31 种化合物,其中异戊二烯排放占总 VOCs 排放的 87%.4 种农作物中,仅在大豆排放的 VOCs 中检测出烯烃,其排放占大豆总 VOCs 排放的 11%.

4.3 本研究的农作物 VOCs 排放速率与国内外各农作物研究结果对比分析可知,不同的采样方法、气候条件和农作物物候期,都会导致各种农作物在不同研究的观测结果不同.

4.4 应用 L_{OH} 法和 MIR 法探究各农作物排放 VOCs 的大气反应活性,根据 L_{OH} 和 OFP 计算结果,不同农作物排放 VOCs 对大气氧化性的贡献依次为:花生>小麦>大豆>玉米,异戊二烯、反式-β-罗勒烯和柠檬烯为关键活性组分.

参考文献:

[1] Xue L, Wang T, Guo H, et al. Sources and photochemistry of volatile organic compounds in the remote atmosphere of western China: results from the Mt.Waliguan observatory [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2013,13(17):8551-8567.

[2] Wu K, Yang X Y, Chen D, et al. Estimation of biogenic VOC emissions and their corresponding impact on ozone and secondary organic aerosol formation in China [J]. Atmospheric Research, 2020, 231:104656-104667.

[3] 李奥哲,段文娇,亓浩雲,等.基于多模型和多源数据的京津冀地区 BVOCs 排放清单 [J]. 中国环境科学, 2023,43(10):5052-5061.
Li A Z, Duan W J, Qi H Y, et al. BVOCs emission inventory in the Beijing-Tianjin-Hebei region based on multiple models and data sources [J]. China Environmental Science, 2023,43(10):5052-5061.

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

[5] Li J, Li L, Wu R, et al. Inventory of highly resolved temporal and spatial volatile organic compounds emission in China [J]. Wit Transactions on Ecology and the Environment, 2016,207:79-86.

[6] Calfapietra C, Fares S, Manes F, et al. Role of biogenic volatile organic compounds (BVOC) emitted by urban trees on ozone concentration in cities: a review [J]. Environment Pollution, 2013,183: 71-80.

[7] Wang Z H, Bai Y H, Zhang S Y. A biogenic volatile organic compounds emission inventory for Beijing [J]. Atmospheric Environment, 2003,37(27):3771-3782.

[8] Schuh G, Heiden A C, Hoffmann T, et al. Emissions of volatile organic compounds from sunflower and beech: dependence on temperature and light intensity [J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 1997,27: 291-318.

[9] Kang D W, Aneja V P, Dad M. Measurements of air-surface exchange rates of volatile organic compounds [J]. International Journal of Environment and Pollution, 2005,22:547-562.

[10] Aurélie B, Marc A, Niels S, et al. Are BVOC exchanges in agricultural ecosystems overestimated? Insights from fluxes measured in a maize field over a whole growing season [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2016,16(8):5343-5356.

[11] Wiß F, Ghirardo A, Schnitzler J P, et al. Net ecosystem fluxes and composition of biogenic volatile organic compounds over a maize field-interaction of meteorology and phenological stages [J]. Global Change Biology Bioenergy, 2017,9(11):1627-1643.

[12] Gomez L G, Loubet B, Lafouge F, et al. Comparative study of biogenic volatile organic compounds fluxes by wheat, maize and rapeseed with

dynamic chambers over a short period in northern France [J]. Atmospheric Environment, 2019,214(116855):1−16.

[13] Arey J, Winer A M, Atkinson R, et al. Terpenes emitted from agricultural species found in California's central valley [J]. Journal of Geophysical Research Atmospheres, 1991,96:9329−9336.

[14] 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 23plant species in Beijing for volatile organic compound emissions [J]. Environmental Science, 2003,24(2):7−12.

[15] Li L Y, Guenther A B, Xie S D, et al. Evaluation of semi−static enclosure technique for rapid surveys of biogenic volatile organic compounds (BVOCs) emission measurements [J]. Atmospheric Environment, 2019,212:1−5.

[16] 刘智远,包　海,杨　娜,等.内蒙古河套灌区春小麦挥发性有机物排放特征 [J]. 中国环境科学, 2022,42(9):4026−4032.
Liu Z Y, Bao H, Yang N, et al. Emissions of volatile organic compounds from spring wheat in Hetao irrigation district of Inner Mongolia [J]. China Environmental Science, 2022,42(9):4026−4032.

[17] 肖志华.上海市主要农业及天然源植被 BVOCs 排放特征研究 [D]. 上海:华东理工大学, 2023.
Xiao Z H. Study on emission characteristics of BVOCs from major agricultural and natural source vegetation in Shanghai [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2023.

[18] 李玲玉,Guenther A,顾达萨,等.典型树种挥发性有机物(VOCs)排放成分谱及排放特征 [J]. 中国环境科学, 2019,39(12):4966−4973.
Li L Y, Guenther A, Gu D S, et al. Biogenic emission profile of volatile organic compounds from poplar, sweetgum, and pine trees [J]. China Environmental Science, 2019,39(12):4966−4973.

[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: Atmospheres, 1993,98(D7):12609−12617.

[20] Guenther A B, Jiang X, Heald C L, et al. The Model of emissions of gases and aerosols from nature version 2.1 (MEGAN 2.1): an extended and updated framework for modeling biogenic emissions [J]. Geoscientific Model Development, 2012,5(6):1471−1492.

[21] 刘礼萍.成都市绿化树种挥发性有机物排放特征及其大气氧化过程的研究 [D]. 成都:四川农业大学, 2021.
Liu L P. Exploring the emission characteristics and atmospheric oxidation processes of volatile organic compounds from greening trees in Chengdu [D]. Chengdu: Sichuan Agricultural University, 2021.

[22] Atkinson R, Baulch D L, Cox R A, et al. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II − gas phase reactions of organic species [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2006,6(11):3625−4055.

[23] Cao J, Han H J, Qiao L L, et al. Biogenic volatile organic compound emission and its response to land cover changes in China during 2001~2020 using an improved high−precision vegetation data set [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2024,129: e2023JD040421.

[24] 印红玲,袁桦蔚,叶芝祥,等.成都市大气中挥发性有机物的时空分布特征及臭氧生成潜势研究 [J]. 环境科学学报, 2015,35(2):386−393.
Yin H L, Yuan H W, Ye Z X, et al. Temporal and spatial distribution of VOCs and their OFP in the atmosphereof Chengdu [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2015,35(2):386−393.

[25] Carter W P L. Updated maximum incremental reactivity scale and hydrocarbon bin reactivities for regulatory applications [J]. California Air Resources Board Contract 07−339 2000,2010.

[26] Yang W Z, Cao J, Wu Y, et al. Review on plant terpenoid emissions worldwide and in China [J]. Science of the Total Environment, 2021,787:147454.

[27] Niinemets U, Kuhn U, Harley P C, et al. Estimations of isoprenoid emission capacity from enclosure studies: Measurements, data processing, quality and standardized measurement protocols [J]. Biogeosciences, 2011,8(8):2209−2246.

[28] 桑清田,王　宇,李一丁,等.内蒙古半干旱地区空气与土壤加湿对植物生长微气候的影响 [J/OL]. 南京林业大学学报(自然科学版), 1−11[2024−10−17].http://kns.cnki.net/kcms/detail/32.1161.S.20240927.0929.002.html.
Sang Q T, Wang Y, Li Y D, et al. Effects of air humidification and soil water addition on microclimate of plant growth in semi−arid areas, Inner Mongolia [J/OL]. Journal of Nanjing Forestry University (Natural Sciences Edition),1−11[2024−10−17]. http://kns.cnki.net/kcms/detail/32.1161.S.20240927.0929.002.html.

[29] Bonn B, Magh R K, Rombach J, et al. Biogenic isoprenoid emissions under drought stress: different responses for isoprene and terpenes [J]. Biogeosciences, 2019,16(23):4627−4645.

[30] 史恭发,徐　诺,牛钊倩,等.内蒙古大兴安岭东部林下植物生物多样性海拔差异 [J]. 生态学报, 2024,44(7):3004−3015.
Shi G F, Xu N, Niu Z Q, et al. Altitudinal differences of understory plant biodiversity in eastern Greater Xing'an Mountains, Inner Mongolia [J]. Acta Ecologica Sinica, 2024,44(7):3004−3015.

[31] Ramírez J A L, Nájera J D C Z, Zuluaga B H A. BVOC emissions along the eastern and western slopes of the Andes Central Range with strong altitudinal gradient over a wide range of andean ecosystems: model estimation/disaggregation with BIGA [J]. Environmental Modeling and Assessment, 2020,25:761−773.

[32] 王楚迪,节龙飞,李苗苗,等.我国夏季不同类型植被BVOCs排放观测与模拟研究 [J]. 环境科学研究, 2022,35(6):1341−1350.
Wang C D, Jie L F, Li M M, et al. Observation and simulation of BVOCs emission from different vegetation types in summer in China [J]. Research of Environmental Sciences, 2022,35(6):1341−1350.

[33] 包雪儿,包　海.玉米生物源挥发性有机物排放量的初步研究[C]//中国环境科学学会.中国环境科学学会 2024 年科学技术年会论文集(一).武汉:中国环境科学学会, 2024:257−260.
Bao X E, Bao H. A preliminary study on the emission of biogenic volatile organic compounds from maize [C]//Chinese Society for Environmental Sciences.Proceedings of the 2024 Annual Conference on Science and Technology of Chinese Society for Environmental Sciences (Volume I). Wuhan: Chinese Society for Environmental Sciences, 2024:257−260.

[34] Nunes T V, Pio C A. Emission of volatile organic compounds from Portuguese eucalyptus forests [J]. Chemosphere−Global Change Science, 2001,3:239−248.

[35] Street R A, Hewitt C N, Mennicken S. Isoprene and monoterpene

emissions from a eucalyptus plantation in Portugal [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 1997,102(D13):15875−15887.

[36] Kim J C, Kim K J, Kim D S, et al. Seasonal variations of monoterpene emissions from coniferous trees of different ages in Korea [J]. Chemosphere, 2005,59(11):1685−1696.

[37] Huang L, Mcgaughey G, Mcdonald B E, et al. Quantifying regional, seasonal and interannual contributions of environmental factors on isoprene and monoterpene emissions estimates over eastern Texas [J]. Atmospheric Environment, 2015,106(apr.):120−128.

[38] Mozaffar A, Schoon N, Bachy A, et al. Biogenic volatile organic compound emissions from senescent maize leaves and a comparison with other leaf developmental stages [J]. Atmospheric Environment, 2018,176:71−81.

[39] Niinemets U, Sun Z. How light, temperature, and measurement and growth CO_2 isoprene emission in hybrid aspen [J]. Journal of Interactively Control Experimental Botany, 2015,66(3):841−851.

[40] Evans R C, Tingey D T, Gumpertz M L, et al. Estimates of isoprene and monoterpene emission rates in plants [J]. Botanical Gazette, 1982, 143:304−310.

[41] 欧阳嗣航,刘叶凡,韩阳媚,等.植物挥发物释放特征及其影响因素研究进展 [J]. 林业与生态科学, 2023,38(3):375−384.
Ouyang S H, Liu Y F, Han Y M, et al. Research progress on the release characteristics of biogenic volatile organic compounds and its influencing factors [J]. Forestry and Ecological Sciences, 2023,38(3): 375−384.

[42] 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.

[43] Isebrands J G, Guenther A, Harley B P, et al. Volatile organic compound emission rates from mixed deciduous and coniferous forests in Northern Wisconsin [J]. Atmospheric Environment, 1999,33 (16):2527−2536.

[44] Winer A M, Arey J, Atkinson R, et al. Emission rates of organics from vegetation in California's central valley [J]. Atmospheric Environment, 1992,26(14):2647−2659.

[45] König G, Brunda M, Puxbaum H, et al. Relative contribution of oxygenated hydrocarbons to the total biogenic VOC emissions of selected mid−European agricultural and natural plant species [J]. Atmospheric Environment, 1995,29(8):861−874.

[46] Meeningen Y V, Schurgers G, Rinnan R, et al. BVOC emissions from English oak (*Quercus robur*) and European beech (*Fagus sylvatica*) along a latitudinal gradient [J]. Biogeosciences, 2016,13(21):6067−6080.

[47] Loreyo F, Sharkey T D. Water stress, temperature, and light effects on the capacity for isoprene emission and photosynthesis of kudzu leaves [J]. Oecologia, 1993,95(3):328−333.

[48] Kim J C. Factors controlling natural VOC emissions in a southeastern US pine forest [J]. Atmospheric Environment, 2001,35(19):3279−3292.

[49] Lun X X, Lin Y, Chai F H, et al. Reviews of emission of biogenic volatile organic compounds (BVOCs) in Asia [J]. Journal of Environmental Sciences, 2020,95:266−277.

[50] 李用宇,朱 彬,安俊琳,等.南京北郊秋季 VOCs 及其光化学特征观测研究 [J]. 环境科学, 2013,34(8):2933−2942.
Li Y Y, Zhu B, An J L, et al. Characteristics of VOCs and their photochemical reactivity in autumn in Nanjing northern suburb [J]. Environmental Science, 2013,34(8):2933−2942.

[51] 田俊杰,丁 祥,安静宇,等.长三角区域人为源活性挥发性有机物高分辨率排放清单 [J]. 环境科学, 2023,44(1):58−65.
Tian J J, Ding X, An J Y, et al. High−resolution emission inventory of reactive volatile organic compounds from anthropogenic sources in the Yangtze River Delta region [J]. Environmental Science, 2023,44(1): 58−65.

[52] Atkinson R, Arey J. Atmospheric degradation of volatile organic compounds [J]. Chemical Reviews, 2003,103(12):4605−4638.

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

作者简介: 乔丽丽(2000−),女,山东青岛人,青岛大学硕士研究生,主要研究方向为大气污染控制.13210158173@163.com.