

丽水白云国家森林公园 5 种典型林分挥发性有机化合物释放特征及其与环境因子的关系

吴沁娇¹, 宋艳冬², 陶士杰¹, 王 丽¹, 周如意¹, 陈 武³, 潘心禾⁴, 周宇峰¹, 周国模¹

(1. 浙江农林大学 浙江省森林生态系统碳循环与固碳减排重点实验室, 浙江 杭州 311300; 2. 丽水市农林科学研究院, 浙江 丽水 323000; 3. 丽水市白云山生态林场, 浙江 丽水 323000; 4. 华东药用植物园科研管理中心, 浙江 丽水 323000)

摘要: 【目的】研究不同林分挥发性有机化合物 (VOCs) 释放特征, 为开展森林康养活动提供科学依据。【方法】2021 年 9 月 25—29 日, 采用吸附管采样离线分析和实时在线分析相结合, 分析浙江丽水白云国家森林公园 5 种典型林分 [杉木 *Cunninghamia lanceolata* 林、柳杉 *Cryptomeria fortunei* 林、阔叶混交林 (青冈 *Cyclobalanopsis glauca* 和白栎 *Quercus fabri*)、杉阔混交林 (杉木和樟树 *Cinnamomun camphora*)、毛竹 *Phyllosachys edulis* 林] 的 VOCs 组分与摩尔分数。【结果】①除毛竹林外, 其他 4 种林分主要释放单萜; 杉木林、柳杉林、阔叶混交林和杉阔混交林的单萜释放量分别占总 VOCs 的 47.5%、60.0%、50.4% 和 39.9%。②不同林分单萜摩尔分数从大到小依次为柳杉林 (3.15 nmol·mol⁻¹)、阔叶混交林 (1.89 nmol·mol⁻¹)、杉木林 (1.69 nmol·mol⁻¹)、杉阔混交林 (1.47 nmol·mol⁻¹)、毛竹林 (1.24 nmol·mol⁻¹), 其中柳杉林的单萜摩尔分数显著高于其他林分 ($P < 0.05$)。③不同林分的人体呼吸层单萜摩尔分数日变化趋势不同, 其中: 杉木林和阔叶混交林呈逐渐下降趋势, 杉阔混交林和柳杉林呈逐渐上升趋势, 毛竹林呈先上升后下降趋势。④单萜摩尔分数与环境因子的相关性因林分不同而不同: 柳杉林与杉阔混交林均与相对湿度、细颗粒物 (PM_{2.5})、可吸入颗粒物 (PM₁₀) 呈极显著负相关 ($P < 0.001$); 杉木林和阔叶混交林单萜摩尔分数与湿度呈极显著正相关 ($P < 0.001$); 毛竹林与各环境因子的相关性都没有达到显著水平。【结论】柳杉林单萜摩尔分数和占比均高于其他林分, 在选择森林康养场所时优先推荐。图 4 表 2 参 46

关键词: 挥发性有机化合物; 单萜; 森林康养; 环境因子; 释放特征

中图分类号: S718; Q946 文献标志码: A 文章编号: 2095-0756(2023)05-0930-10

VOCs release characteristics of 5 typical stands in Baiyun National Forest Park and their relationship with environmental factors

WU Qinjiao¹, SONG Yandong², TAO Shijie¹, WANG Li¹, ZHOU Ruyi¹,
CHEN Wu³, PAN Xinhe⁴, ZHOU Yufeng¹, ZHOU Guomo¹

(1. Key Laboratory of Carbon Cycling in Forest Ecosystems and Carbon Sequestration of Zhejiang Province, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, Zhejiang, China; 2. Lishui Academy of Agricultural and Forestry Sciences, Lishui 323000, Zhejiang, China; 3. Lishui Baiyun Ecological Forest Farm, Lishui 323000, Zhejiang, China; 4. Scientific Research Management Center of East China Pharmaceutical Botanical Garden, Lishui 323000, Zhejiang, China)

Abstract: [Objective] This study aims to explore the release characteristics of volatile organic compounds (VOCs) from different forest stands, so as to provide a scientific basis for the development of forest therapy

收稿日期: 2022-10-31; 修回日期: 2023-03-11

基金项目: 浙江省重点研发计划项目 (2021C02005); 丽水市重点科技创新团队项目 (2018CXTD02)

作者简介: 吴沁娇 (ORCID: 0000-0003-0079-6558), 从事森林康养研究。E-mail: 935961988@qq.com。通信作者: 宋艳冬 (ORCID: 000-0001-9158-9591), 助理研究员, 从事森林康养研究。E-mail: 1251707621@qq.com。周国模 (ORCID: 0000-0003-4204-1129), 教授, 博士, 博士生导师, 从事森林康养、全球气候变化与森林碳汇等研究。E-mail: zhougm@zafu.edu.cn

activities. [Method] A combination of sorbent tube enrichment sampling and real-time online sampling was used to analyze VOCs composition and mole fractions of 5 typical forest stands: *Cunninghamia lanceolata* forest (SM), *Cryptomeria fortunei* forest (LS), *Cyclobalanopsis glauca-Quercus fabri* mixed forest (KY), *C. lanceolata* and *Cinnamomum camphora* mixed forest (SK), *Phyllosachys edulis* forest (MZ) in Baiyun National Forest Park in Zhejiang Province from September 25 to 29, 2021. [Result] (1) Monoterpenes were mainly released from the other 4 stands except for MZ. The monoterpene release from SM, LS, KY and SK accounted for 47.5%, 60.0%, 50.4% and 39.9% of the total VOCs, respectively. (2) The monoterpene concentrations in different stands ranging from large to small were LS ($3.15 \text{ nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$), KY ($1.89 \text{ nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$), SM ($1.69 \text{ nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$), SK ($1.47 \text{ nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$), and MZ ($1.24 \text{ nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$); in which the monoterpene concentration of LS was significantly higher than that of other stands ($P < 0.05$). (3) The daily variation trend of monoterpene mole fractions in the human respiratory layer of different stands was different, among which SM and KY showed a gradual downward trend, SK and LS showed a gradual upward trend, and MZ showed first an increasing trend and then a decreasing trend. (4) The correlations between monoterpene mole fraction and environmental factors varied in different stands. LS and SK both had a significant negative correlations with relative humidity, $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} ($P < 0.001$). There was a significant positive correlation between the monoterpene mole fraction and humidity in SM and KY ($P < 0.001$). The correlation between MZ and various environmental factors did not reach a significant level. [Conclusion] LS have a higher mole fraction and proportion of monoterpene than other forests, and are highly recommended for forest therapy sites. [Ch, 4 fig. 2 tab. 46 ref.]

Key words: volatile organic compounds (VOCs); monoterpenes; forest therapy; environmental factors; release characteristics

植物挥发性有机化合物 (volatile organic compounds, VOCs) 是一类经植物次生代谢合成并排放到空气中的小分子化合物, 其年排放量占全球挥发性有机化合物年排放总量的 90% 以上^[1]。VOCs 的成分大约有 3 万多种^[2], 其中以异戊二烯和单萜为主^[3], 分别约占 50% 和 15%^[4]。已有研究表明: VOCs 有助于提高人体免疫力, 并对一些慢性疾病有预防作用^[5-6], 尤其是萜烯类物质对人体健康方面具有积极影响^[7], 如柠檬烯和蒎烯具有减轻炎症、缓解睡眠和心理压力的作用^[8], 芳樟醇具有抗抑郁和抗焦虑的效果^[6,9]。然而, 随着城市化加速发展, 大气、水、光、噪声等环境污染问题、城市热岛效应和现代快节奏生活造成的城市病严重威胁人类身心健康^[10], 慢性疾患患病率和致死率上升^[11], 因此, 以森林环境作为康养手段来促进人体健康的需求逐渐增长^[12], 而森林分为不同的森林类型, 通过对不同林分开展 VOCs 研究是森林康养开展的重要依据和前提, 具有重要的现实意义^[13]。

VOCs 主要由植物叶片释放^[2]。不同树种释放的 VOCs 种类具有高度特异性^[14-15], 并随森林光照度、温度和湿度等环境因子的日变化和季节变化产生差异^[16], 而且 VOCs 在大气中极易发生光化学反应, 这就造成了森林环境中 VOCs 存在状态的不确定性。目前, 关于 VOCs 的研究主要集中在叶片或单一树种^[17-20], 但基于不同林分类型 VOCs 释放特点及其与环境因子的关系研究较少^[21], 需要进一步研究探索。浙江省丽水白云国家森林公园拥有华东地区保存最完好的次生阔叶林, 是开展森林旅游的重要场所。本研究以 5 种不同典型林分 [杉木 *Cunninghamia lanceolata* 林、柳杉 *Cryptomeria fortunei* 林、阔叶混交林 (青冈 *Cyclobalanopsis glauca* 和白栎 *Quercus fabri*)、杉阔混交林 (杉木和樟树 *Cinnamomum camphora*)、毛竹 *Phyllosachys edulis* 林] 为研究对象, 比较分析不同典型林分类型 VOCs 的释放特点、释放日动态、空间分布特点及其与环境因子相关性, 以期为进一步构建森林挥发性有机化合物排放模型提供数据支持。

1 材料与方 法

1.1 研究区概况及样地选择

丽水白云国家森林公园位于丽水市城区北部 (28°28'49"~28°33'37"N, 119°52'06"~119°58'28"E), 森林面积为 2 552.13 hm², 覆盖率达 97.38%。地貌以低山丘陵为主, 地势为西北向东南倾斜, 地形复杂, 海拔为 51.2~1 073.2 m。该森林公园属中亚热带季风气候, 四季分明, 雨量充沛, 年平均气温为 18.1 °C, 年平均降水量为 1 392.8 mm, 降雨主要分布在 4—10 月, 其中 4—6 月占全年降雨量 46.2%。

研究选取杉木林 (SM)、柳杉林 (LS)、阔叶混交林 (KY)、杉阔混交林 (SK)、毛竹林 (MZ) 等 5 种典型林分为研究对象, 每种林分设置 20 m×20 m 样地, 并进行每木检尺, 每个样地用 5 点采样法进行采样^[22]。样地土壤均为黄壤。样地概况见表 1。

1.2 VOCs 采样

1.2.1 不同林分 VOCs 组分及摩尔分数测定 不同林分 VOCs 组分及摩尔分数采用吸附管富集离线测定: 于 2021 年 9 月 25—29 日 9:00—16:00 进行采样。每块样地设置 2 个采样点, 每种林分连续测定 5 d, 每个林分采集 10 个样品, 5 个林分共获得样品 50 个。采样设备使用便携式采样仪 (Mini Pump, 北京市劳动保护科学研究所), 设置流速 75 mL·min⁻¹, 每个样品采集空气 31.5 L。吸附管为不锈钢管 (通用型 5266, MARKES), 用于吸附 VOCs。采样后使用便携式气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS, EXPEC 3500) 吸附管模块进行二次热解吸并分析测试, 获得各林分 5 d VOCs 平均摩尔分数。

1.2.2 不同林分 VOCs 日变化测定 不同林分 VOCs 日变化采用探头直接采样测定: 于 2021 年 9 月 25—29 日分别在各林分环境中进行采样。仪器配备 1.5 m 采样探头和 10.0 m 特氟龙管, 能够分别采集林冠层 (8.0~12.0 m) 和人体呼吸层 (1.5 m) 空气。测定时段为 9:00—16:00, 每次采样时长为 20 min, 采样间隔 1 min, 共获得 110 个样品。

1.3 VOCs 的分析测试

使用质谱仪数据分析软件, 结合保留时间、峰面积、标准质谱图和美国国家标准与技术研究所 (NIST) 的标准参考数据库判断组分种类, 使用面积归一化外标法计算摩尔分数。多点外部标准曲线使用物质标准品 (坛墨质检) 配置各摩尔分数梯度标准溶液 (5、20、50、80、100 nmol·mol⁻¹) 后, 以便携式气相色谱-质谱联用仪进行定量。根据实测结果和文献研究^[23-24], 选取包括 2-蒎烯、 β -蒎烯在内的 12 种萜类物质作为林分树木释放的目标物质, 分析其摩尔分数变化。萜烯类物质标样有: 叶醇、萜烯醇、3-蒎烯、2-蒎烯、蒎烯, 其他物质使用臭氧前体混合物 (PAMS) 气体标样定量。标样之外的单萜摩尔分数使用 2-蒎烯的标准曲线公式计算, 含氧萜烯衍生物摩尔分数使用萜烯醇的公式计算, 芳香类化合物使用甲苯的标准曲线代替, 脂肪酸衍生物和其他物质使用叶醇的标准曲线代替。每个目标化合物的绝对摩尔分数根据标准曲线计算, 目标化合物的峰面积和已知标准摩尔分数间的拟合度 $R^2 > 0.99$ 。

1.4 环境因子监测方法

森林环境因子使用浙江农林大学自主研发的环境气象监测站测定。气象站距地面高度 2.0 m, 布设于样地中心。测量指标包括气温 (T)、湿度 (RH)、光照度 (E)、臭氧 (O_3)、细颗粒物 (PM_{2.5})、可吸入颗粒物 (PM₁₀)、风向、风速、二氧化碳 (CO₂)。数据采集频率为 1 min, 测量数据自动实时上传到网络平台。

1.5 数据统计

对各林分 VOCs 摩尔分数日均值和各时段均值进行单因素方差分析 ($P < 0.05$); 使用皮尔逊相关分析确定环境因子与单萜摩尔分数日变化的相关性, 显著性水平为 0.05, 采用 Excel 2016 和 R 4.1.2 对数据进行统计并作图。

表 1 样地概况

林分类型	海拔/ m	坡向/ (°)	坡位	树高/ m	林分密度/ (株·hm ⁻²)
杉木林(SM)	940	100	阳坡	11.83	23 000
柳杉林(LS)	900	300	阴坡	22.23	10 000
阔叶混交林(KY)	920	145	阳坡	9.50	15 000
杉阔混交林(SK)	920	266	阴坡	12.90	20 000
毛竹林(MZ)	660	200	阴坡	17.82	3 700

2 结果与分析

2.1 5 种不同典型林分环境因子的日变化比较分析

由图 1 可见：柳杉林气温最高，为 26.0 ℃，杉木林最低，为 22.0 ℃，且全天气温变化幅度不大，各林分全天气温呈逐渐上升趋势；相对湿度均呈下降趋势，杉木林平均相对湿度最高，为 76.2%，阔叶混交林最低，为 69.0%，各林分相对湿度波动范围相近，仅毛竹林在 9:00 和 16:00 相对湿度变化差异大；林内光照度不仅受天气的影响，还与坡向、郁闭度等相关，各林分光照度日变化各不相同。杉木林内平均光照度变化呈单峰型，在 11:00 出现最高值，为 16.87 klx；阔叶混交林和杉阔混交林呈双峰型，在 10:00 和 12:00 别达到 35.02、28.43 klx 和 9.10、6.78 klx。相较而言，阔叶混交林光照度波动范围最大，变化最为剧烈，杉阔混交林波动最为平缓，杉木林在光照度峰值时波动剧烈。

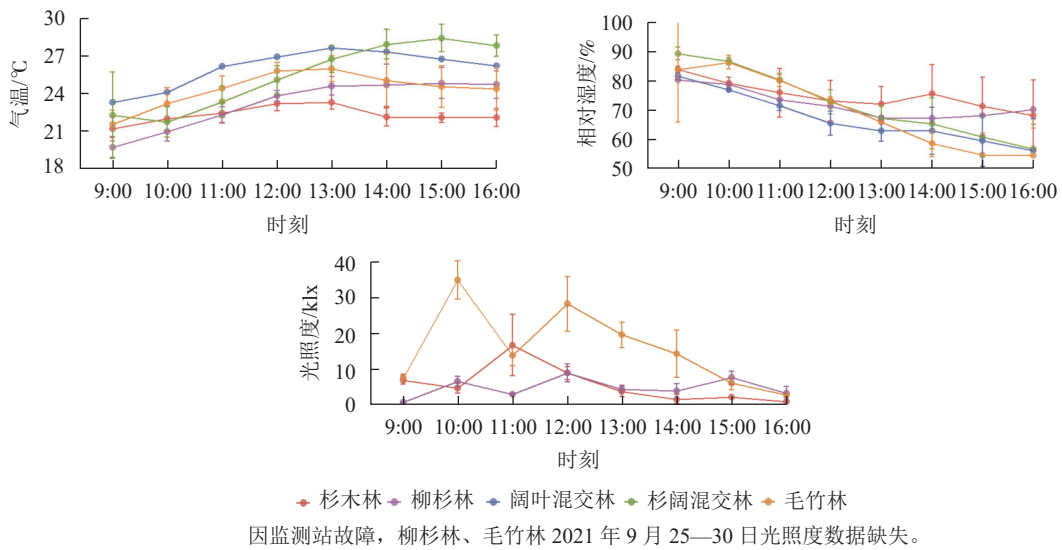


图 1 5 种不同典型林分环境因子日变化

Figure 1 Daily changes in environmental factors of 5 forest stands

2.2 5 种不同典型林分 VOCs 组分及其摩尔分数比较分析

5 种林分 VOCs 摩尔分数及组分如图 2 所示。杉木林、柳杉林、阔叶混交林和杉阔混交林的主要组分为单萜，而毛竹林的主要组分是异戊二烯，单萜次之。柳杉林的单萜物质占比最大，达 58.9%，毛竹林最少，为 16.9%。除单萜和异戊二烯外，各林分其他 VOCs 组分排序为：芳香类化合物占比最高，占 20% 左右；其次为醇类、醛类等其他物质，最少的是脂肪酸衍生物。

5 种林分的 VOCs 摩尔分数从高到低依次为毛竹林 (7.35 nmol·mol⁻¹)、柳杉林 (5.36 nmol·mol⁻¹)、杉

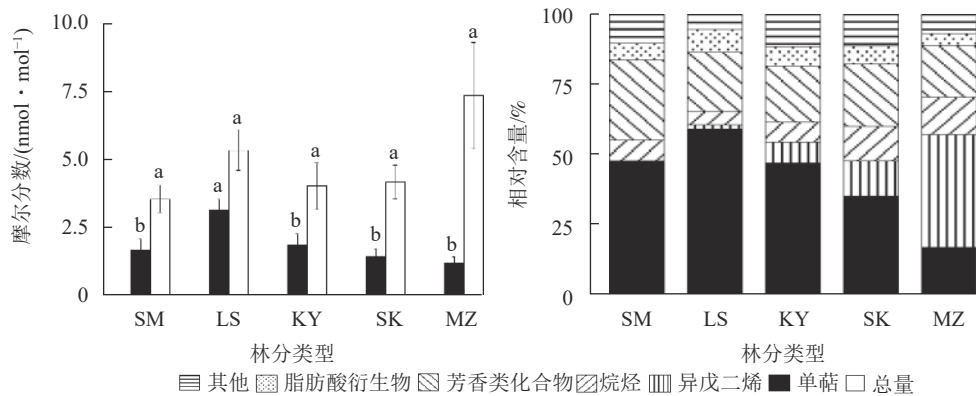


图 2 5 种不同典型林分 VOCs 摩尔分数及组分

Figure 2 Fraction and content of VOCs of 5 forest stands

阔混交林 ($4.20 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$)、阔叶混交林 ($4.04 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$)、杉木林 ($3.57 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$)。5种林分单萜摩尔分数从高到低依次为柳杉林 ($3.15 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$)、阔叶混交林 ($1.89 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$)、杉木林 ($1.69 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$)、杉阔混交林 ($1.47 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$)、毛竹林 ($1.24 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$)，柳杉林的单萜摩尔分数与其他林分存在显著差异 ($P < 0.05$)。

由表2可见：毛竹林释放的单萜种类最多，为9种，其次为阔叶混交林，释放了8种，杉木林和柳杉林释放了6种，杉阔混交林释放了5种。杉木林和柳杉林释放2-蒎烯和 β -蒎烯最多，杉阔混交林释放左旋- β -蒎烯最多，5种林分都释放的单萜有2-蒎烯、左旋- β -蒎烯、 β -蒎烯和薄荷脑，其中柳杉林和毛竹林释放的薄荷脑是其他林分的10倍以上。异戊二烯主要在毛竹林、阔叶混交林和杉阔混交林中释放，其中毛竹林释放最多，且释放量远高于其他林分。

表2 5种不同典型林分异戊二烯和单萜日均摩尔分数

Table 2 Average daily isoprene and monoterpene content of 5 forest stands

林分类型	VOCs各组分摩尔分数/($\text{nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$)					
	异戊二烯(C_5H_8)	单萜				
		2-蒎烯($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$)	左旋- β -蒎烯($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$)	月桂烯($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$)	β -蒎烯($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$)	蒎烯($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$)
杉木林	0.004±0.000	1.100±0.420	0.130±0.040	0.900±0.000	0.140±0.040	—
柳杉林	0.070±0.000	0.100±0.440	0.170±0.080	0.130±0.020	0.190±0.050	—
杉阔混交林	0.400±0.120	0.750±0.180	1.570±1.030	—	0.100±0.040	—
阔叶混交林	0.740±0.330	0.760±0.470	0.130±0.010	0.080±0.060	0.166±0.050	0.120±0.003
毛竹林	4.800±1.560	0.770±0.200	0.090±0.010	0.090±0.050	0.200±0.040	0.370±0.000

林分类型	VOCs各组分摩尔分数/($\text{nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$)					
	单萜					
	芳樟醇($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$)	薄荷脑($\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$)	柠檬烯($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$)	3-蒎烯($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$)	罗勒烯($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$)	蒎烯醇($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$)
杉木林	0.002±0.000	0.003±0.000	—	—	—	—
柳杉林	—	0.030±0.000	0.050±0.004	—	—	—
杉阔混交林	—	0.003±0.001	—	0.010±0.004	—	—
阔叶混交林	—	0.003±0.000	0.070±0.000	—	0.100±0.000	—
毛竹林	—	0.010±0.005	0.200±0.000	0.001±0.000	—	0.004±0.001

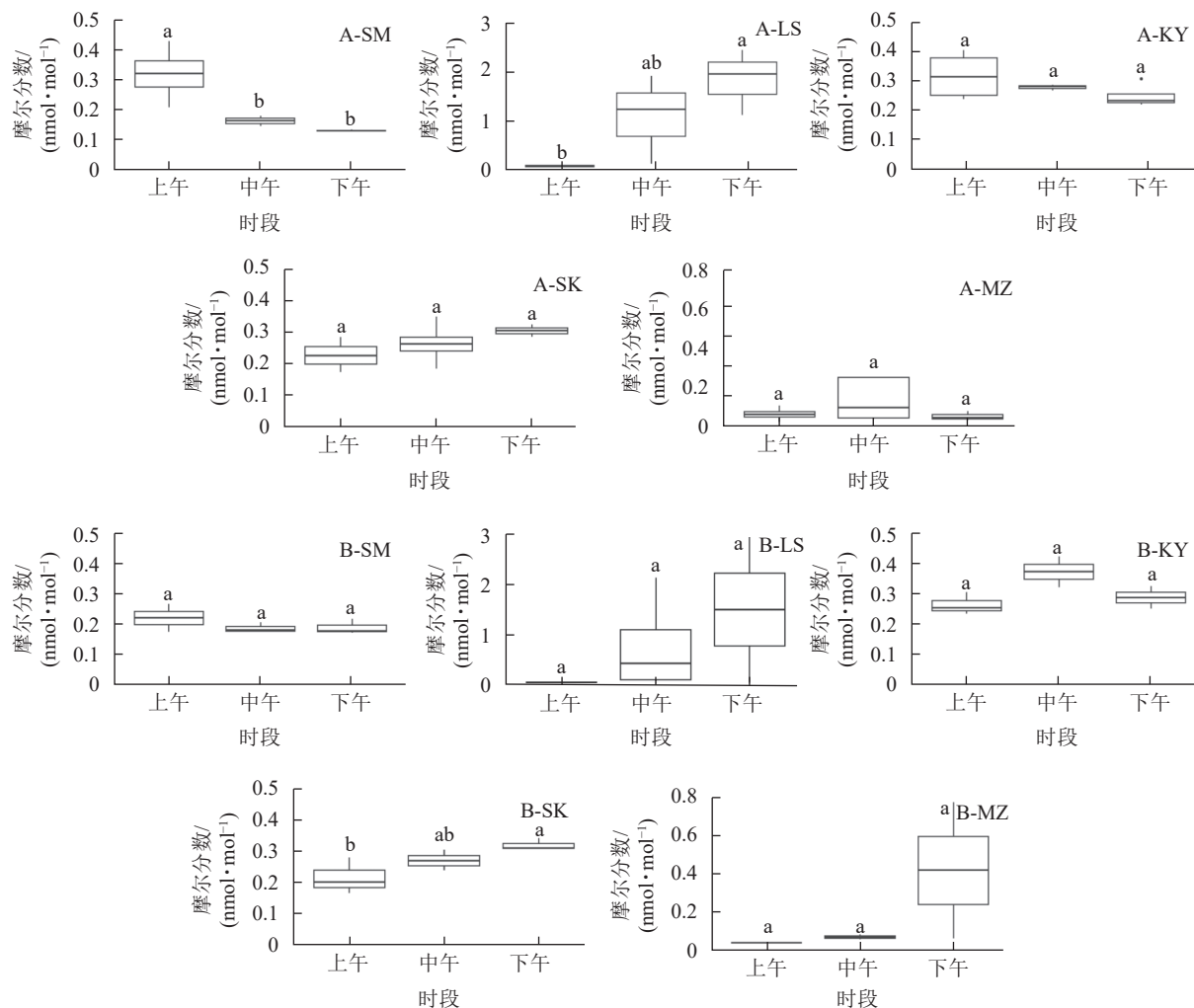
说明：—表示未检出。

2.3 5种不同典型林分单萜摩尔分数日变化

5种不同典型林分单萜摩尔分数日变化见图3。由图3可知：各林分单萜摩尔分数在不同高度上的日变化动态不同，但同一林分树冠层和人体呼吸层日变化趋势基本一致。在树冠层，柳杉林、杉阔混交林和毛竹林的单萜摩尔分数全天呈上升趋势，杉木林呈下降趋势，阔叶混交林呈先上升后下降趋势。柳杉林下午的单萜摩尔分数最高，为 $3.12 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，其次是毛竹林下午的单萜摩尔分数，为 $0.77 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，而杉木林、阔叶混交林和杉阔混交林全天单萜摩尔分数波动区间相近，为 $0.20 \sim 0.40 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在人体呼吸层，柳杉林和杉阔混交林呈全天上升趋势，杉木林和阔叶混交林呈下降趋势，毛竹林呈先上升后下降趋势。下午时段的柳杉林单萜摩尔分数达各林分全天峰值，为 $2.44 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，其次为中午时段的毛竹林，达 $0.56 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，阔叶混交林和杉阔混交林的单萜摩尔分数波动范围也为 $0.20 \sim 0.40 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，杉木林则为 $0.10 \sim 0.40 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。总体而言，在树冠层和人体呼吸层单萜摩尔分数最高的林分是柳杉林，其他林分的单萜摩尔分数量级较为相近，均未超过 $1.00 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在树冠层，杉阔混交林下午的单萜摩尔分数显著高于上午 ($P < 0.05$)，在人体呼吸层，杉木林单萜摩尔分数在上午显著高于中午和下午 ($P < 0.05$)，柳杉林则是在下午显著高于上午 ($P < 0.05$)。

2.4 5种不同典型林分单萜与环境因子相关性比较

空气中单萜受环境影响容易通过光化学反应转化成为臭氧、二次有机气溶胶等二次污染物^[25]。5种林分人体呼吸层单萜摩尔分数与环境因子相关性见图4。由图4可知：整体而言，杉木林单萜摩尔分数与湿度、 CO_2 、 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 等呈极显著正相关 ($P < 0.001$)，相关系数分别为0.77、0.84、0.84、0.82，



SM. 杉木林; LS. 柳杉林; KY. 阔叶混交林; SK. 杉阔混交林; MZ. 毛竹林。A. 人体呼吸层; B. 树冠层。
上午. 9:00—11:30; 中午. 11:30—14:00; 下午. 14:00—16:30。图中数据为在线采样收集, 不同小写字母表示不同时段间差异显著 ($P < 0.05$)。

图 3 5 种不同典型林分单萜摩尔分数日变化
Figure 3 Daily variation in monoterpene content of 5 forest stands

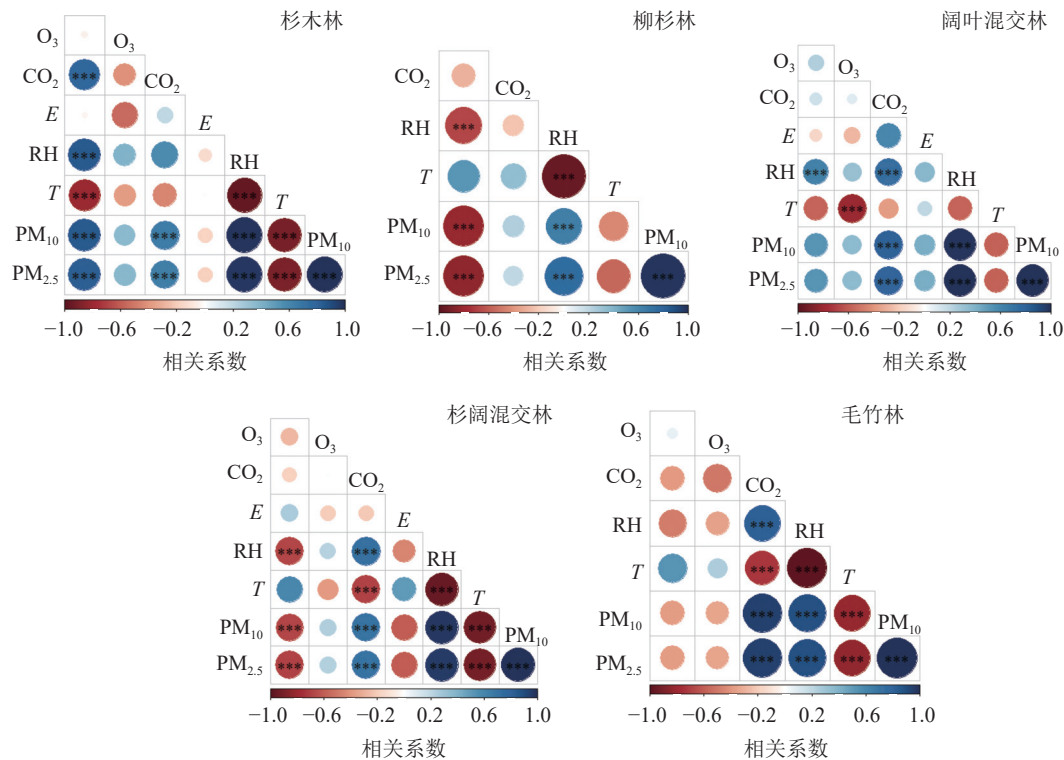
与气温呈极显著负相关 ($P < 0.01$), 相关系数为 -0.81 , 与臭氧、光照度无显著相关性。柳杉林单萜摩尔分数与湿度、 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 呈极显著负相关 ($P < 0.001$), 相关系数分别为 -0.68 、 -0.81 和 -0.83 , 与 CO_2 和气温无显著相关。阔叶混交林单萜摩尔分数与湿度呈极显著正相关 ($P < 0.001$), 相关系数为 0.63 , 与其他环境因子无显著相关; 杉阔混交林单萜摩尔分数与湿度、 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 都呈极显著负相关 ($P < 0.001$), 相关系数分别为 -0.68 、 -0.68 和 -0.69 , 与臭氧、 CO_2 、光照和气温无显著相关性; 毛竹林单萜摩尔分数与各环境因子没有显著相关性。

各环境因子的相关性比较中, 5 种林分的 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 均与湿度呈极显著正相关 ($P < 0.001$), 同时 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 之间也呈极显著正相关 ($P < 0.001$), 杉木林、杉阔混交林和毛竹林的 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 都与气温呈极显著负相关 ($P < 0.001$)。杉阔混交林、阔叶混交林和毛竹林的 CO_2 与湿度、 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 都呈极显著正相关 ($P < 0.001$), 杉木林的 CO_2 只与 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 呈极显著正相关 ($P < 0.001$), 柳杉林的 CO_2 与其他环境因子无显著相关。

3 讨论

3.1 5 种不同典型林分 VOCs 释放特征

本研究中杉木林、柳杉林、杉阔混交林和阔叶混交林释放 VOCs 均以单萜为主, 毛竹林以异戊二烯为主。杉木林、柳杉林和杉阔混交林的 VOCs 释放结果与 VALERIE 等^[26] 和 LUN 等^[27] 的结果一致。



E. 光照度; RH. 湿度; T. 气温; O₃. 臭氧; CO₂. 二氧化碳; PM₁₀. 可吸入颗粒物; PM_{2.5}. 细颗粒物。***表示 $P < 0.001$ 。图中数据为在线采样方法收集。

图 4 5 种不同典型林分人体呼吸层单萜摩尔分数与环境因子相关性

Figure 4 Stratified correlation between monoterpene content and environmental factors of 5 forest stands

LUN 等^[27]发现:油松 *Pinus tabulaeformis*、侧柏 *Platycladus orientalis* 等常绿针叶树种主要释放的组分为 2-蒎烯、柠檬烯等。同时阔叶树种中的栓皮栎 *Quercus variabilis* 主要释放异戊二烯。尽管栎属 *Quercus* 树种被认为是释放异戊二烯较多的树种,但也能释放单萜^[28]。本研究中,得出阔叶混交林 VOCs 组分仍以单萜为主的结论,印证了前人研究结果^[29],也表明阔叶树种 VOCs 种类的释放相对复杂。毛竹林 VOCs 释放则以异戊二烯为主,与 OKUMURA 等^[30]的研究结果一致。前人研究表明:除异戊二烯外最常见的 VOCs 是单萜^[31-32],芳香族化合物也是 VOCs 的重要组成部分^[14],这也与本研究各林分 VOCs 组分结果相符。

已有研究报道以针叶树为主的林分空气中单萜浓度更高^[33],但本研究发现杉木林单萜摩尔分数低于阔叶混交林,可能是因为阔叶混交林的温度和光照度高于杉木林,促进了其冠层单萜的合成与释放^[34-36]。另外,本研究还发现柳杉林的单萜摩尔分数最高,可能与以下几个因素有关:一是柳杉的单萜释放能力强,是高释放植物^[35],因此单位时间内叶片的单萜释放量大;二是柳杉林冠层高度更大,郁闭度高,空气对流相对较低,造成单萜在林内的沉降与富集;三是柳杉林气温高于其他林分,气温越高,释放量越大^[37]。

3.2 5 种不同典型林分单萜摩尔分数日变化及与环境因子相关性

森林环境中,温湿度等环境因子存在日变化,且因森林结构不同其变化情况各异。林分释放单萜水平受到温度在内的多种环境因素影响^[6,36],因此单萜摩尔分数日变化形式也存在林分上的差异。除阔叶混交林和毛竹林外,其余各林分不同层单萜摩尔分数的数量级、日变化趋势和变化幅度基本一致。这与前人研究中单萜在森林地面附近浓度最高的结果不同^[38]。这可能是因为在研究中林分的平均高度较低,单萜沉降速度快,空气流通频繁造成的。光照度、湿度和温度影响冠层叶片单萜的释放^[39]。本研究中杉木林与阔叶混交林、柳杉林与杉阔混交林分别呈现全天下降趋势和上升趋势,可能是因为前者位于阳坡,后者位于阴坡,其受光面和日照时间不同,导致林分单萜释放趋势不同。杉木林的单萜摩尔分数与气温显著相关,与陈静等^[40]的研究结果相同,湿度在杉木林、杉阔混交林和阔叶混交林中都与单萜摩尔分数显著相关,这与 KIM 等^[20]得出的结论相同。

叶片释放到空气中的萜烯类物质易发生光化学反应生成不同化合物^[25,41], 进而影响大气中臭氧和二次有机气溶胶 (secondary organic aerosols, SOA) 的含量, 两者对空气质量、大气辐射水平等至关重要, 同时单萜是二次有机气溶胶的前体物^[25]。研究表明: 萜烯类物质发生光化学反应时产生的二次有机气溶胶具有良好的吸湿性和水溶性^[42-44], 且是 PM_{2.5} 的重要组成部分^[42], 其形成不仅受到单萜浓度影响, 还与空气湿度和大气成分有关。本研究发现: 各林分 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 与湿度极显著正相关, 与气温极显著负相关, 同时 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 之间极显著正相关, 与刘旭辉等^[45] 对林带内 PM_{2.5} 和 PM₁₀ 与温湿度的关系研究结果一致。另外, 对于单萜摩尔分数与环境因子的相关性, 本研究结果表明: 单萜摩尔分数与光照、气温、CO₂、O₃ 等因子的相关性不强, 与部分前人研究结果相同^[34,46]。原因可能是本研究的环境监测站主要监测的是林下小气候环境, 而前人研究中多为林冠上方大气环境, 两者环境条件存在差异。如: 林下的光照度可能受到林分冠层的遮蔽, 温度和湿度受植物呼吸作用调控, 单萜在林内的停留时间受林分郁闭度和空气湍流等的影响, 因此, 具体原因还需进一步深入研究。

4 结论

通过对丽水白云国家森林公园 5 种不同典型林分的 VOCs 释放情况进行研究, 结果表明: 杉木林、柳杉林、阔叶混交林和杉阔混交林主要释放单萜, 都可以作为森林康养选择的林分类型, 其中, 柳杉林的单萜摩尔分数和占比最高, 因此, 优先推荐选择柳杉林开展森林康养活动; 康养时间的选择可参考人体呼吸层的单萜日变化规律, 如杉木林的单萜摩尔分数上午显著高于中午和下午, 如果选择此林分作为康养场所, 上午时段最佳; 柳杉林下午显著高于中午和上午, 下午时段更好。

5 参考文献

- [1] GUENTHER A, HEWITT C N, ERICKSON D, *et al.* A global model of natural volatile organic compound emissions [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1995, **100**(D5): 8873 – 8892.
- [2] DUDAREVA N, KLEMPIEN A, MUHLEMANN J K, *et al.* Biosynthesis, function and metabolic engineering of plant volatile organic compounds [J]. *New Phytologist*, 2013, **198**(1): 16 – 32.
- [3] BAI Jianhua, GUENTHER A B, TURNIPSEED A, *et al.* Seasonal and interannual variations in whole-ecosystem BVOC emissions from a subtropical plantation in China [J]. *Atmospheric Environment*, 2017, **161**: 176 – 190.
- [4] GUENTHER A B, JIANG Xiaoyan, HEALD C, *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.
- [5] van den BERG M, WENDEL-VOS W, van POPPEL M, *et al.* Health benefits of green spaces in the living environment: a systematic review of epidemiological studies [J]. *Urban Forestry & Urban Greening*, 2015, **14**(4): 806 – 816.
- [6] ANTONELLI M, DONELLI D, BARBIERI G, *et al.* Forest volatile organic compounds and their effects on human health: a state-of-the-art review [J/OL]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2020, **17**(18): 6506[2022-09-30]. doi: 10.3390/ijerph17186506.
- [7] 高岩. 北京市绿化树木挥发性有机物释放动态及其对人体健康的影响[D]. 北京: 北京林业大学, 2005.
GAO Yan. *Releasing Variation and Effects on Human Health of Volatile Organic Compounds from Landscape Trees in Beijing* [D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2005.
- [8] 代瑶, 郭阿君. 含萜烯类挥发物物质植物在森林康养中的保健作用[J]. *现代园艺*, 2021, **44**(23): 39 – 44.
DAI Yao, GUO Ajun. Health effects of plants containing terpene volatile substances in forest recreation [J]. *Xiandai Horticulture*, 2021, **44**(23): 39 – 44.
- [9] 孙丽娟, 柯闲, 王俊俊, 等. 森林芬多精类成分及其生物活性的研究进展[J]. *中草药*, 2021, **52**(22): 7032 – 7043.
SUN Lijuan, KE Xian, WANG Junjun, *et al.* Research progress on constituents and biological activities of phytoncides from forest [J]. *Chinese Traditional and Herbal Drugs*, 2021, **52**(22): 7032 – 7043.
- [10] LEE A C K, MAHESWARAN R. The health benefits of urban green spaces: a review of the evidence [J]. *Journal of Public Health*, 2011, **33**(2): 212 – 222.
- [11] 李哲, 刘剑君, 韩晓燕, 等. 城市化对慢性非传染性疾病影响的相关研究现状[J]. *中国慢性病预防与控制*, 2019, **27**(1):

- 61 – 64, 68.
- LI Zhe, LIU Jianjun, HAN Xiaoyan, *et al.* Current status of research related to the impact of urbanisation on chronic non-communicable diseases [J]. *Chinese Journal of Prevention and Control of Chronic Diseases*, 2019, **27**(1): 61 – 64, 68.
- [12] SHIN W S, KIM J J, LIM S S, *et al.* Paradigm shift on forest utilization: forest service for health promotion in the Republic of Korea [J]. *Net Journal of Agricultural Science*, 2017, **5**(2): 53 – 57.
- [13] PAGÈS A B, PEÑUELAS J, CLARÀ J, *et al.* How should forests be characterized in regard to human health? Evidence from existing literature [J/OL]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2020, **17**(3): 1027 [2022-09-30]. doi: 10.3390/ijerph17031027.
- [14] YUAN Yali, SUN Zhihong, KÄNNASTE A, *et al.* Isoprenoid and aromatic compound emissions in relation to leaf structure, plant growth form and species ecology in 45 East-Asian urban subtropical woody species [J/OL]. *Urban Forestry & Urban Greening*, 2020, **53**: 126705 [2022-09-30]. doi: 10.1016/j.ufug.2020.126705.
- [15] MATSUNAGA S N, SHIMADA K, MASUDA T, *et al.* Emission of biogenic volatile organic compounds from trees along streets and in urban parks in Tokyo, Japan [J]. *Asian Journal of Atmospheric Environment*, 2017, **11**(1): 29 – 32.
- [16] MENEGUZZO F, ALBANESE L, BARTOLINI G, *et al.* Temporal and spatial variability of volatile organic compounds in the forest atmosphere [J/OL]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2019, **16**(24): 4915 [2022-09-30]. doi: 10.3390/ijerph16244915.
- [17] GENARD-ZIELINSKI A C, BOISSARD C, FERNANDEZ C, *et al.* Variability of BVOC emissions from a Mediterranean mixed forest in southern France with a focus on *Quercus pubescens* [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, **15**(1): 431 – 446.
- [18] CHEN Jungang, BI Huaxin, YU Xinxiao, *et al.* Influence of physiological and environmental factors on the diurnal variation in emissions of biogenic volatile compounds from *Pinus tabulaeformis* [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, **81**: 102 – 118.
- [19] MIYAMA T, MORISHITA T, KOMINAMI Y, *et al.* Increases in biogenic volatile organic compound concentrations observed after rains at six forest sites in non-summer periods [J/OL]. *Atmosphere*, 2020, **11**(12): 1381 [2022-09-20]. doi: 10.3390/atmos11121381.
- [20] KIM G, PARK S, KWAK D. Is it possible to predict the concentration of natural volatile organic compounds in forest atmosphere? [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2020, **17**(21): 1 – 12.
- [21] MÄKI M, KRASNOV D, HELLEN H, *et al.* Stand type affects fluxes of volatile organic compounds from the forest floor in hemiboreal and boreal climates [J]. *Plant and Soil*, 2019, **441**(1): 363 – 381.
- [22] 吕嘉欣. 毛竹挥发物对空气负离子及空气微生物的影响[D]. 杭州: 浙江农林大学, 2021.
LÜ Jiaxin. *Effect of Phyllostachys edulis on Negative Air Anion and Microorganism* [D]. Hangzhou: Zhejiang A&F University, 2021.
- [23] 林静, 简毅, 骆宗诗, 等. 5种康养植物芬多精成分及含量研究[J]. *四川林业科技*, 2018, **39**(6): 13 – 19.
LI Jing, JIAN Yi, LUO Zongshi, *et al.* A study on chemical components and contents in the phytoncider from 5 species of forest health plants [J]. *Journal of Sichuan Forestry Science and Technology*, 2018, **39**(6): 13 – 19.
- [24] 吴敏. 5种杉科植物不同部位的精气成分[J]. *中南林学院学报*, 2006, **26**(3): 82 – 86.
WU Min. A study of chemical components in the volatile gas from 5 Taxodiaceae species [J]. *Journal of Central South University of Forestry & Technology*, 2006, **26**(3): 82 – 86.
- [25] LIU Song, XING Jia, ZHANG Hongliang, *et al.* Climate-driven trends of biogenic volatile organic compound emissions and their impacts on summertime ozone and secondary organic aerosol in China in the 2050s [J/OL]. *Atmospheric Environment*, 2019, **218**(11): 117020 [2022-09-20]. doi: 10.1016/j.atmosenv.2019.117020.
- [26] VALERIE S, LUCHETTA L, TORRES L. Estimating the emission of volatile organic compounds (VOC) from the French forest ecosystem [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, **35**(5/6): 1082 – 1091.
- [27] LUN Xiaoxiu, LIN Ying, CHAI Fahe, *et al.* Reviews of emission of biogenic volatile organic compounds (BVOCs) in Asia [J/OL]. *Journal of Environmental Sciences*, 2020, **95**(12): 266 – 277.
- [28] WELTER S, BRACHO-NUÑEZ A, MIR C, *et al.* The diversification of terpene emissions in Mediterranean oaks: lessons from a study of *Quercus suber*, *Quercus canariensis* and its hybrid *Quercus afares* [J]. *Tree Physiology*, 2012, **32**(9): 1082 – 1091.

- [29] 黄幸然. 亚热带主要乔木异戊二烯和单萜烯释放对多环境因子的响应[D]. 福州: 福建农林大学, 2020.
HUANG Xingran. *Responses of Isoprene and Monoterpene Emissions from Main Subtropical Trees to Multiple Environmental Factors* [D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2020.
- [30] OKUMURA M, KOSUGI Y, TANI A. Biogenic volatile organic compound emissions from bamboo species in Japan [J]. *Journal of Agricultural Meteorology*, 2018, **74**(1): 40 – 44.
- [31] LERDAU M, LITVAK M, PALMER P, *et al.* Controls over monoterpene emissions from boreal forest conifers [J]. *Tree Physiology*, 1997, **17**(8/9): 563 – 569.
- [32] LEE J, CHO K S, JEON Y, *et al.* Characteristics and distribution of terpenes in south Korean forests [J/OL]. *Journal of Ecology and Environment*, 2017, **41**(1): 19 [2022-09-20]. doi: 10.1186/s41610-017-0038-z.
- [33] MENEGUZZO F, ALBANESE L, BARTOLINI G, *et al.* Temporal and spatial variability of volatile organic compounds in the forest atmosphere [J/OL]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2019, **16**(24): 4915 [2022-09-20]. doi: 10.3390/ijerph16244915.
- [34] LORETO F, SCHNITZLER J P. Abiotic stresses and induced BVOCs [J]. *Trends in Plant Science*, 2009, **15**(3): 154 – 166.
- [35] LIN Chunya, CHANG Tzucheng, CHEN Yuhan, *et al.* Monitoring the dynamic emission of biogenic volatile organic compounds from *Cryptomeria japonica* by enclosure measurement [J]. *Atmospheric Environment*, 2015, **122**: 163 – 170.
- [36] HOLZKE C, HOFFMANN T, JAEGER L, *et al.* Diurnal and seasonal variation of monoterpene and sesquiterpene emissions from scots pine (*Pinus sylvestris* L.) [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(17): 3174 – 3185.
- [37] CHEN Jungang, TANG Jing, YU Xinxiao. Environmental and physiological controls on diurnal and seasonal patterns of biogenic volatile organic compound emissions from five dominant woody species under field conditions [J/OL]. *Environmental Pollution*, 2020, **259**: 113955 [2022-09-20]. doi: 10.1016/j.envpol.2020.113955.
- [38] MOCHIZUKI T, TAKANASHI S, WADA P, *et al.* Canopy fluxes of monoterpene, isoprene and isoprene oxidation products in a pine-oak forest [J]. *Journal of Agricultural Meteorology*, 2020, **76**(1): 36 – 43.
- [39] TOMA S, BERTMAN S. The atmospheric potential of biogenic volatile organic compounds from needles of white pine (*Pinus strobus*) in northern Michigan [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 2011, **12**(4): 26849 – 26865.
- [40] 陈静, 陈丽华, 余新晓, 等. 夏季油松及侧柏单萜烯变化规律及二次有机气溶胶生成潜势的估算[J]. *水土保持学报*, 2016, **30**(1): 331 – 336, 344.
CHEN Jing, CHEN Lihua, YU Xinxiao, *et al.* Variation of monoterpenes emitted from *Pinus tabulaeformis* and *Platycladus orientalis* and estimation of the formation potential of secondary organic aerosol in summer [J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2016, **30**(1): 331 – 336, 344.
- [41] 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.
- [42] 陈俊刚. 森林植物排放挥发性有机物及对二次污染物生成的影响[D]. 北京: 北京林业大学, 2017.
CHEN Jungang. *Volatile Organic Compounds Emitted from Forest Plants and its Effects on the Formation of Secondary Pollutants* [D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2017.
- [43] 李莹莹, 李想, 陈建民. 植物释放挥发性有机物(BVOC)向二次有机气溶胶(SOA)转化机制研究[J]. *环境科学*, 2011, **32**(12): 3588 – 3592.
LI Yingying, LI Xiang, CHEN Jianmin. Study on transformation mechanism of SOA from biogenic VOC under UV-B condition [J]. *Environmental Science*, 2011, **32**(12): 3588 – 3592.
- [44] KANAKIDOU M, SEINFELD J H, PANDIS S N, *et al.* Organic aerosol and global climate modelling: a review [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2005, **5**: 1053 – 1123.
- [45] 刘旭辉, 余新晓, 张振明, 等. 林带内PM₁₀、PM_{2.5}污染特征及其与气象条件的关系[J]. *生态学杂志*, 2014, **33**(7): 1715 – 1721.
LIU Xuhui, YU Xinxiao, ZHANG Zhenming, *et al.* Pollution characteristics of atmospheric particulates in forest belts and their relationship with meteorological conditions [J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2014, **33**(7): 1715 – 1721.
- [46] VUORINEN T, NERG A M, VAPAAVUORI E, *et al.* Emission of volatile organic compounds from two silver birch (*Betula pendula* Roth) clones grown under ambient and elevated CO₂ and different O₃ concentrations [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(7): 1185 – 1197.