木荷枝叶挥发性有机物(VOCs)的季节差异及春季日变化

王金凤,周 琦,陈卓梅^①

(浙江省林业科学研究院,浙江 杭州 310023)

摘要:为了明确木荷(Schima superba Gardn. et Champ.) 枝叶挥发性有机物(VOCs)的成分组成和含量的变化规律,采用动态顶空采集法和热脱附-气质联用(TDS-GC-MS)技术,对木荷枝叶 VOCs 的成分组成和相对含量的季节差异及春季日变化进行了比较。结果表明:在4个季节木荷枝叶的 VOCs 中共鉴定出53 种化合物,其中萜烯类化合物种类最多(11 种);并且,木荷枝叶 VOCs 的化合物种类在春季最多(26 种)、夏季次之(21 种)、秋季较少(18种)、冬季最少(17 种)。4个季节木荷枝叶的 VOCs 均表现为萜烯类化合物的总相对含量最高,且远高于其他类型化合物。木荷枝叶 VOCs 中萜烯类化合物的总相对含量由高到低依次为夏季、冬季、春季、秋季,并且,夏季、冬季和春季木荷枝叶 VOCs 中萜烯类化合物的总相对含量较为接近。春季、夏季和秋季木荷枝叶 VOCs 中的萜烯类化合物的总相对含量较为接近。春季、夏季和秋季木荷枝叶 VOCs 中的萜烯类化合物主要为长叶烯、龙脑和樟脑,而冬季木荷枝叶 VOCs 中的萜烯类化合物主要为 D-柠檬烯、长叶烯和樟脑。不同季节木荷枝叶 VOCs 均包含特有成分,以春季最多(15 种)、秋季最少(4 种)。春季木荷枝叶 VOCs 的成分组成和相对含量日变化明显,化合物种类先减少后增多,在10:00 和12:00 种类同样多且最少(8 种),在16:00 最多(16 种)。16:00 时木荷枝叶 VOCs 中醛类化合物的总相对含量最高(38.14%),其余时刻木荷枝叶 VOCs 中萜烯类化合物的总相对含量最高。而且,木荷枝叶 VOCs 中萜烯类化合物的总相对含量先升高后降低,并在10:00 达到峰值(84.64%)。基于上述研究结果,木荷枝叶在一年四季尤其是春季白天的大部分时间可释放大量对人体有益的萜烯类化合物,可作为营建保健型园林景观的树种。

关键词:木荷;挥发性有机物(VOCs);释放规律;热脱附-气质联用(TDS-GC-MS)技术

中图分类号: Q946.8; S792.99 文献标志码: A 文章编号: 1674-7895(2022)01-0053-08

DOI: 10.3969/j.issn.1674-7895.2022.01.07

Seasonal difference and diurnal variation in spring of volatile organic compounds (VOCs) in branches and leaves of *Schima superba* WANG Jinfeng, ZHOU Qi, CHEN Zhuomei[®] (Zhejiang Academy of Forestry, Hangzhou 310023, China), *J. Plant Resour. & Environ.*, 2022, **31**(1): 53-60

Abstract: To clarify the variation rules of composition and contents of components of volatile organic compounds (VOCs) in branches and leaves of *Schima superba* Gardn. et Champ., seasonal difference and diurnal variation in spring of composition and relative contents of components of VOCs in branches and leaves of *S. superba* were compared by using dynamic headspace air-circulation method and thermal desorption-gas chromatography-mass spectrum (TDS-GC-MS) technique. The results show that 53 compounds are identified from VOCs in branches and leaves of *S. superba* in 4 seasons in total, in which, the number of compounds of terpenes is the most (11), and the number of compounds of VOCs in branches and leaves of *S. superba* in spring is the most (26), followed by summer (21), that in autumn (18) is few, and that in winter (17) is the fewest. The total relative contents of compounds of terpenes of VOCs in branches and leaves of *S. superba* in 4 seasons are the highest, and are greatly higher than those of the other types of compounds. The total relative contents of compounds of terpenes of VOCs in branches and leaves of *S. superba* from high to low are in the sequence of summer, winter, spring,

收稿日期: 2021-08-02

基金项目: 浙江省省院合作林业科技项目(2020SY10)

作者简介:王金凤(1981—),女,山东威海人,博士,副研究员,从事森林康养与森林培育研究。

^①通信作者 E-mail: zhuomeichen@163.com

引用格式:王金凤,周 琦,陈卓梅.木荷枝叶挥发性有机物(VOCs)的季节差异及春季日变化[J]. 植物资源与环境学报,2022,31(1):53-60.

autumn, and those in summer, winter, and spring are relatively close. Compounds of terpenes of VOCs in branches and leaves of *S. superba* in spring, summer, and autumn are mainly longifolene, borneol, and camphor, while those in winter are mainly D-limonene, longifolene, and camphor. VOCs in branches and leaves of *S. superba* in different seasons all contain unique compounds, which are the most in spring (15) and the fewest in autumn (4). The diurnal variations of component composition and relative content of VOCs in branches and leaves of *S. superba* in spring are evident, the number of compounds first decreases and then increases, which are the same and the fewest (8) at 10:00 and 12:00 and the most at 16:00 (16). The total relative content of compounds of aldehydes of VOCs in branches and leaves of *S. superba* at 16:00 is the highest (38.14%), while those of compounds of terpenes at the other times are the highest. In addition, the total relative content of compounds of terpenes of VOCs in branches and leaves of *S. superba* first increases and then decreases, and reaches the peak value (84.64%) at 10:00. Based on these results, branches and leaves of *S. superba* can release a great amount of compounds of terpenes which are beneficial to human body in 4 seasons of the year, especially at most of the day time in spring, it can be used as healthcare garden landscape tree species.

Key words: Schima superba Gardn. et Champ.; volatile organic compounds (VOCs); release rule; thermal desorption-gas chromatography-mass spectrum (TDS-GC-MS) technique

木荷(Schima superba Gardn. et Champ.)为山茶科(Theaceae)木荷属(Schima Reinw.)常绿阔叶大乔木,树冠浓密,树形优美。木荷的花呈白色,单独腋生或顶生成短的总状花序,开花时白花与绿叶互相辉映,香气淡雅;根皮和叶中含有鞣质,可入药,具有攻毒消肿、杀虫催吐的作用[1];叶革质,耐火性强,不易燃烧^[2];树干通直,木材坚实致密、力学性质好^[3]。因此,木荷是兼具观赏、药用、材用、生态景观及生物防火等性能的优良树种,在园林绿化中被广泛应用。

近年来,随着人们生活水平的提高及其对森林康养认识的提升,人们对园林绿化树种配置的要求越来越高。除绿化和美化效果外,人们更加关注植物配置的康养保健作用。植物的挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)是植物在次生代谢过程中产生的低沸点、易挥发的小分子化合物^[4,5],是十分重要的森林康养因子。目前关于木荷 VOCs 的研究较少,仅见吴楚材等^[6]采用静态封闭式采样法对木荷枝叶及木材的芳香挥发物进行了分析,袁兴华等^[2]及谢惜媚等^[7]采用固相微萃取技术对木荷的花香成分进行了初探。然而,植物各部位合成与释放的VOCs 有所不同^[8],且封闭式采样的实验结果存在较大误差^[9]。枝叶是木荷释放 VOCs 的主要部位^[6],因此,对木荷枝叶 VOCs 的动态变化进行研究对了解木荷的康养保健作用具有重要意义。

鉴于此,本研究采用动态顶空采集法和热脱附-气质联用(TDS-GC-MS)技术^[10-12]对春、夏、秋、冬4个季节木荷枝叶 VOCs 的成分组成和相对含量进行了比较,并对春季木荷枝叶 VOCs 的成分组成和相对

含量的日变化进行了比较,以期揭示木荷枝叶 VOCs 的成分组成和含量的动态变化规律,为保健型园林景 观树种的选择提供数据支持。

1 材料和方法

1.1 材料

本研究选择的木荷样株生长在浙江省杭州市西湖区午潮山林场内的天然木荷林中。该林场位于东经120°00′13.71″、北纬30°11′46.21″,属亚热带季风气候,年平均气温17.8℃,年平均空气相对湿度70.3%,年平均降水量1454 mm。

1.2 方法

1.2.1 木荷枝叶 VOCs 的采集 在午潮山林场天然 木荷林内随机选取 1 株株龄 8 a、生长健康且无病虫 害的木荷植株,做好标记。于春季、夏季、秋季和冬季 各选择1个晴朗无风日(分别为2018年4月27日、 2018年8月24日、2018年10月26日和2019年1月 24 日),在8:00 至 16:00 间,每2 h 取 1 次样。每次 取样时在植株上选择树冠中部同一生长高度不同伸 展角度长势旺盛、健康且向阳的3个枝条(含叶片), 作为3个重复。用采样袋(即 Reynolds 微波率袋,体 积 0.1 m³,美国 Rennolds Metals 公司)套住枝条后,立 即用 ZC-Q 便携式双泵大气采样器(浙江恒达仪器仪 表股份有限公司)将采样袋内空气抽尽,形成瞬时真 空;随后,采用动态顶空采集法[13]进行 VOCs 采集。 采样器流量 0.1 m3·min-1,采集时间 30 min。同时, 在每个季节样品中设3个空白对照(即采样管不进行 VOCs 采集,其他处理相同),用于校正本底影响。 1.2.2 木荷枝叶 VOCs 的检测 木荷枝叶 VOCs 的成分组成和相对含量测定采用热脱附-气质联用 (TDS-GC-MS)技术,使用的仪器有 TDU 热脱附装置 (德国 Gerstel 公司)、7890A 气相色谱仪(美国 Agilent 公司)和 5975C 质谱仪(美国 Agilent 公司)。具体检测条件参照文献[13]。

1.3 数据处理和统计分析

将 GC-MS 分析获得的原始数据总离子流图 (TIC)在 NIST2008 谱库中进行检索,结合色谱保留 时间和匹配度鉴定化合物。采用色谱峰面积归一化 法^[11,13]计算各化合物的相对含量。

2 结果和分析

2.1 不同季节木荷枝叶 VOCs 的比较

对春、夏、秋、冬4个季节木荷枝叶 VOCs 的成分组成和相对含量进行统计,结果见表1。统计结果显示:从不同季节木荷枝叶 VOCs 中共鉴定出53 种化合物,包括11种萜烯类化合物、3种烷烃类化合物、5种芳烃类化合物、7种醛类化合物、5种酮类化合物、3种醇类化合物、5种酯类化合物、5种有机酸类化合物及9种其他化合物。

春季木荷枝叶 VOCs 中共鉴定出 26 种化合物,包括 7 种萜烯类化合物、1 种烷烃类化合物、3 种芳烃类化合物、5 种醛类化合物、2 种酮类化合物、1 种醇类化合物、1 种醇类化合物、1 种有机酸类化合物及 5 种其他化合物。其中,萜烯类化合物种类最多,总相对含量最高(58.03%)。春季木荷枝叶 VOCs 中萜烯类化合物长叶烯、龙脑和樟脑的相对含量均较高,分别为 26.93%、18.19%和 8.74%;其他化合物中甲氧基苯基肟的相对含量也较高,为 9.36%。除萜烯类化合物外,春季木荷枝叶 VOCs 中醛类化合物的总相对含量也较高,为 14.69%。春季木荷枝叶 VOCs 中特有成分有 15 种,包括 4 种萜烯类化合物、1 种烷烃类化合物、3 种芳烃类化合物、2 种醛类化合物、1 种酮类化合物、1 种酯类化合物及 3 种其他化合物,这些特有成分的相对含量均低于 5%。

夏季木荷枝叶 VOCs 中共鉴定出 21 种化合物,包括 5 种萜烯类化合物、2 种醛类化合物、2 种酮类化合物、1 种醇类化合物、4 种酯类化合物、3 种有机酸类化合物及4 种其他化合物,缺少烷烃类和芳烃类化

合物。与春季相同,夏季木荷枝叶 VOCs 中萜烯类化合物的种类最多,总相对含量最高(58.95%)。夏季木荷枝叶 VOCs 中相对含量排在前3位的同样是萜烯类化合物长叶烯、龙脑和樟脑,相对含量分别为30.23%、13.32%和12.58%。除萜烯类化合物外,夏季木荷枝叶 VOCs 中其他化合物的总相对含量也较高(14.28%)。夏季木荷枝叶 VOCs 中特有成分有7种,包括1种萜烯类化合物、1种酮类化合物、3种酯类化合物、1种有机酸类化合物及1种其他化合物,这些特有成分的相对含量多在2%以下,仅3,5,5-三甲基-2-环已烯-1-酮的相对含量高于5%。

秋季木荷枝叶 VOCs 中共鉴定出 18 种化合物, 包括 4 种萜烯类化合物、3 种醛类化合物、1 种酮类化 合物、3种醇类化合物、1种酯类化合物、3种有机酸 类化合物及3种其他化合物,缺少烷烃类和芳烃类化 合物。与春季和夏季相同,秋季木荷枝叶 VOCs 中萜 烯类 化 合 物 种 类 仍 然 最 多, 总 相 对 含 量 最 高 (42.24%)。秋季木荷枝叶 VOCs 中萜烯类化合物樟 脑、长叶烯和龙脑的相对含量均较高,分别为 18.98%、11.56%和 10.45%;醛类化合物 2-乙基己醛 和醇类化合物 α,α -二甲基苄醇的相对含量也较高, 分别为 15.70%和 10.88%。除萜烯类化合物外,秋季 木荷枝叶 VOCs 中醛类化合物、醇类化合物和有机酸 类化合物的总相对含量也较高,分别为 24.70%、 13.86%和10.87%。秋季木荷枝叶 VOCs 中特有成分 有 4 种,包括 1 种醇类化合物、2 种有机酸类化合物 及1种其他化合物,这些特有成分的相对含量均低 于5%。

冬季木荷枝叶 VOCs 中共鉴定出 17 种化合物,包括 5 种萜烯类化合物、2 种烷烃类化合物、2 种芳烃类化合物、5 种醛类化合物、2 种酮类化合物及 1 种其他化合物,缺少醇类化合物、酯类化合物和有机酸类化合物。冬季木荷枝叶 VOCs 中萜烯类化合物的总相对含量最高(58.69%)。冬季木荷枝叶 VOCs 中萜烯类化合物的总相对含量最高(58.69%)。冬季木荷枝叶 VOCs 中萜烯类化合物 D-柠檬烯、长叶烯和樟脑以及醛类化合物 2-乙基己醛的相对含量均较高,分别为 33.00%、9.79%、8.56%和 8.73%。除萜烯类化合物外,冬季木荷枝叶 VOCs 中醛类化合物和酮类化合物的总相对含量也较高,分别为 18.56%和 12.74%。冬季木荷枝叶 VOCs 中特有成分有 10 种,包括 2 种萜烯类化合物、2 种烷烃类化合物、2 种芳烃类化合物、1 种醛类

化合物、2种酮类化合物及1种其他化合物,其中,萜烯类化合物 D-柠檬烯及酮类化合物环己酮和6-甲基-5-庚烯-2-酮的相对含量均在5%以上,尤其是D-柠檬烯,在鉴定出的17种化合物中相对含量最高。

总体来看,4 个季节木荷枝叶 VOCs 中萜烯类化合物的总相对含量均最高,该类化合物以长叶烯、龙脑和樟脑为主,冬季木荷枝叶 VOCs 中还含有相对含量很高的 D-柠檬烯。4 个季节间,夏季木荷枝叶

VOCs 中萜烯类化合物的总相对含量最高,接下来依次为冬季、春季、秋季,且夏季与春季和冬季木荷枝叶VOCs 中萜烯类化合物的总相对含量十分接近。值得注意的是,虽然秋季木荷枝叶VOCs 中萜烯类化合物的总相对含量在4个季节中最低,但仍远高于秋季木荷枝叶VOCs 中其他类型化合物。比较发现,在春季木荷枝叶VOCs 中鉴定出的化合物及特有成分的种类均最多;而在冬季木荷枝叶VOCs 中鉴定出的化合物种类虽然最少,但特有成分的种类却较多。

表 1 不同季节木荷枝叶挥发性有机物(VOCs)的成分组成和相对含量 Table 1 Composition and relative contents of components of volatile organic compounds (VOCs) in branches and leaves of *Schima superba* Gardn. et Champ. in different seasons

成分 Component 萜烯类 Terpenes	在不同季节的相对含量/%1)					
	Relative content in different seasons 1) 春季 Spring 夏季 Summer 秋季 Autumn 冬季 Winte					
	58.03	58.95	42.24	58.69		
α-蒎烯 α-pinene		J6.75 —		3.95		
(S)-顺式-马鞭草烯醇(S)-cis-verbenol	0.32	_	_			
D-柠檬烯 D-limonene	-	_	_	33.00		
薄荷醇 Menthol	1.74	_	_			
龙脑 Borneol	18.19	13.32	10.45	3.39		
樟脑 Camphor	8.74	12.58	18.98	8.56		
长叶环烯 Longicyclene	1.88			_		
雪松烯 Cedrene	_	2.54	1.25	_		
长叶烯 Longifolene	26.93	30.23	11.56	9.79		
β-柏木烯 β-cedrene		0.28		_		
雪松醇 Cedrol	0.23	-	_	_		
烷烃类 Alkanes	0.28	_	_	4.60		
4-甲基癸烷 4-methyldecane	0.26	_	_	2.23		
2,6-二甲基壬烷 2,6-dimethylnonane	_	_	_	2.23		
2,6,10-三甲基十四烷 2,6,10-trimethyltetradecane	0.28	_	_			
芳烃类 Aromatics	2.29	_	_	2.02		
邻乙基甲苯 o-ethyltoluene	1.35	_	_			
1,3,5-三甲基苯 1,3,5-trimethylbenzene	0.51	_	_	_		
α-甲基苯乙烯 α-methylstyrene		_	_	0.96		
邻伞花烃 o-cymene	_	_	_	1.06		
甘菊环 Azulene	0.43	_	_			
醛类 Aldehydes	14.69	7.94	24.70	18.56		
己醛 Hexanal	5.37	7.54 —	3.74	2.58		
庚醛 Heptanal	<i>3.31</i>	_		0.80		
2-乙基己醛 2-ethylhexanal	_	3.24	15.70	8.73		
辛醛 Octanal	1.20			_		
苯甲醛 Benzaldehyde	0.93	_	_	1.54		
千醛 Nonanal	6.46	4.70	5.26	4.91		
十四烷醛 Tetradecanal	0.73	_		_		
酮类 Ketones	1.65	6.77	1.49	12.74		
环己酮 Cyclohexanone	_	_	_	5.81		
6-甲基-5-庚烯-2-酮 6-methyl-5-hepten-2-one	_	_	_	6.93		
3,5,5-三甲基-2-环已烯-1-酮 3,5,5-trimethyl-2-cyclohexen-1-one	_	6.35	_	_		
苯乙酮 Acetophenone	0.74	_	_	_		
香叶基丙酮 Geranylacetone	0.91	0.42	1.49	_		

续表1 Table 1 (Continued)

成分 Component	在不同季节的相对含量/% ¹⁾ Relative content in different seasons ¹⁾				
	春季 Spring	夏季 Summer	秋季 Autumn	冬季 Winter	
醇类 Alcohols	1.30	1.26	13.86	_	
α,α-二甲基苄醇 α,α-dimethyl-benzyl alcohol	1.30	_	10.88	_	
反式-2-甲基-环戊醇 Trans-2-methyl-cyclopentanol	_	—	1.66	_	
反式-9-十六烯醇 Trans-9-hexadecenol	_	1.26	1.32	_	
酯类 Esters	4.95	8.01	2.07	_	
乙酸-2-乙基己基酯 2-ethylhexyl acetate	_	4.81	2.07	_	
三乙基磷酸酯 Triethyl phosphate	4.95	_	_	_	
丙烯酸异辛酯 Isooctyl acrylate	_	1.08	_	_	
二乙基磷酸丁酯 Butyl diethyl phosphate	_	0.65	_	_	
2,2,4-三甲基-3-羧基异丙基-戊酸异丁酯 Pentanoic acid, 2,2,4-trimethyl-3-carboxyisopropyl, isobutyl ester	_	1.47	_	_	
有机酸类 Organic acids	0.72	2.78	10.87	_	
十五酸 Pentadecanoic acid	_	0.70	_	_	
正壬酸 Nonanoic acid	0.72	0.52	_	_	
癸酸 Decanoic acid	_	_	2.42	_	
月桂酸 Lauric acid	_	1.56	5.38	_	
十三酸 Tridecanoic acid	_	_	3.07	_	
其他 Others	16.11	14.28	4.77	3.37	
四氯乙烯 Tetrachloroethylene	1.20	_	_	_	
2,4-二甲基-1-庚烯 2,4-dimethyl-1-heptene	_	_	_	3.37	
甲氧基苯基肟 Methoxy-phenyl-oxime	9.36	4.76	_	_	
苯酚 Phenol	0.84	_	_	_	
苯胺 Aniline	3.22	7.75	0.98	_	
1,2-二氯-4-甲苯 1,2-dichloro-4-methyl-benzene	1.49	_	_	_	
N-甲基苯胺 N-methyl-aniline	_	0.88	_	_	
苯并噻唑 Benzothiazole	_	0.89	2.76	_	
1-氯-十二烷 1-chloro-dodecane	_	_	1.03	_	

^{1)—:} 未检出 Undetected.

2.2 春季木荷枝叶 VOCs 的日变化

由于在春季木荷枝叶 VOCs 中鉴定出的化合物种类最多,且其中对人体有益的萜烯类化合物相对含量较高,故对春季木荷枝叶 VOCs 的成分组成和相对含量的日变化进行分析,结果见表 2。

在8:00,木荷枝叶 VOCs 中共鉴定出 10 种化合物,包括5种萜烯类化合物、2 种醛类化合物及3 种其他化合物。其中,萜烯类化合物的总相对含量最高(64.69%),相对含量排前3位的化合物由高到低依次为长叶烯(36.67%)、龙脑(18.07%)、樟脑(4.46%)。其他化合物的总相对含量较高(29.92%),其中,甲氧基苯基肟和苯胺的相对含量较高,分别为17.29%和10.31%。

在 10:00,木荷枝叶 VOCs 中共鉴定出 8 种化合物,包括 6 种萜烯类化合物、1 种醛类化合物及 1 种其他化合物。其中,萜烯类化合物的总相对含量高达

84.64%,相对含量排前3位的化合物由高到低依次为长叶烯(32.69%)、龙脑(31.06%)、樟脑(11.50%)。 其他化合物中,甲氧基苯基肟的相对含量仍较高,达到13.22%。

在12:00,木荷枝叶 VOCs 中共鉴定出 8 种化合物,包括 4 种萜烯类化合物、1 种醛类化合物、1 种醇类化合物及 2 种其他化合物。其中,萜烯类化合物的总相对含量为 67.81%,相对含量排前 3 位的化合物由高到低依次为长叶烯(39.35%)、龙脑(20.88%)、樟脑(5.54%)。其他化合物的总相对含量较高(22.05%),甲氧基苯基肟和苯胺的相对含量分别为16.28%和5.77%。醇类化合物α,α-二甲基苄醇的相对含量也较高,达到6.50%。

在14:00,木荷枝叶 VOCs 中共鉴定出11种化合物,包括4种萜烯类化合物、1种烷烃类化合物、2种醛类化合物、2种酮类化合物、1种酯类化合物及1种

表 2 春季木荷枝叶挥发性有机物 (VOCs) 的成分组成和相对含量的日变化

Table 2 Diurnal variations of composition and relative contents of components of volatile organic compounds (VOCs) in branches and leaves of Schima superb Gardn. et Champ. in spring

成分 Component	在不同时刻的相对含量/%1)		Relative content at different times 1)		
	8:00	10:00	12:00	14:00	16:00
萜烯类 Terpenes	64.69	84.64	67.81	62.85	10.15
(S)-顺式-马鞭草烯醇 (S) -cis-verbenol	_	1.59	_	_	_
薄荷醇 Menthol	2.99	5.71	_	_	_
龙脑 Borneol	18.07	31.06	20.88	20.96	_
樟脑 Camphor	4.46	11.50	5.54	13.20	9.00
长叶环烯 Longicyclene	2.50	2.09	2.04	2.77	_
长叶烯 Longifolene	36.67	32.69	39.35	25.92	_
雪松醇 Cedrol	_	_	_	_	1.15
烷烃类 Alkanes	_	_	_	1.42	_
2,6,10-三甲基十四烷 2,6,10-trimethyltetradecane	_	_	_	1.42	_
芳烃类 Aromatics	_	_	_	_	11.40
邻乙基甲苯 o-ethyltoluene	_	_	_	_	6.74
1,3,5-三甲基苯 1,3,5-trimethylbenzene	_	_	_	_	2.53
甘菊环 Azulene	_	_	_	_	2.13
醛类 Aldehydes	5.39	2.13	3.64	24.18	38.14
己醛 Hexanal	_	_	_	10.44	16.43
辛醛 Octanal	_	_	_	_	6.02
苯甲醛 Benzaldehyde	1.96	_	_	_	2.68
壬醛 Nonanal	3.43	2.13	_	13.74	13.01
十四烷醛 Tetradecanal	_	_	3.64	_	_
酮类 Ketones	_	_	_	3.22	5.01
苯乙酮 Acetophenone	_	_	_	0.30	3.38
香叶基丙酮 Geranylacetone	_	_	_	2.92	1.63
醇类 Alcohols	_	_	6.50	_	_
α,α-二甲基苄醇 α,α-dimethyl-benzyl alcohol	_	_	6.50	_	_
酯类 Esters	_	_	_	8.07	16.66
三乙基磷酸酯 Triethyl phosphate	_	_	_	8.07	16.66
有机酸类 Organic acids	_	_	_	_	3.59
正壬酸 Nonanoic acid	_	_	_	_	3.59
其他 Others	29.92	13.22	22.05	0.26	15.04
四氯乙烯 Tetrachloroethylene	_	_	_	_	6.02
甲氧基苯基肟 Methoxy-phenyl-oxime	17.29	13.22	16.28	_	_
苯酚 Phenol	2.32	_	_	0.26	1.59
苯胺 Aniline	10.31	_	5.77	_	_
1,2-二氯-4-甲苯 1,2-dichloro-4-methyl-benzene	_	_	_	_	7.43

^{1)—:} 未检出 Undetected.

其他化合物。其中,萜烯类化合物的总相对含量最高(62.85%),相对含量排前3位的化合物由高到低依次为长叶烯(25.92%)、龙脑(20.96%)、樟脑(13.20%)。醛类化合物的总相对含量较高(24.18%),壬醛和己醛的相对含量分别为13.74%和10.44%。酯类化合物三乙基磷酸酯的相对含量也较高,达到8.07%。

在 16:00,木荷枝叶 VOCs 中共鉴定出 16 种化合物,包括 2 种萜烯类化合物、3 种芳烃类化合物、4 种

醛类化合物、2种酮类化合物、1种酯类化合物、1种有机酸类化合物及3种其他化合物。其中,醛类化合物的总相对含量最高(38.14%),相对含量排前3位的化合物由高到低依次为己醛(16.43%)、壬醛(13.01%)、辛醛(6.02%)。酯类化合物、其他化合物、芳烃类化合物和萜烯类化合物的总相对含量接近,分别为16.66%、15.04%、11.40%和10.15%。

总体来看,在8:00至16:00木荷枝叶 VOCs中, 萜烯类化合物的总相对含量呈先升高后降低的变化 趋势,在 10:00 达到峰值;醛类化合物的总相对含量的变化趋势正好相反,呈先降低后升高的变化趋势;其他化合物的总相对含量则呈波动变化。比较发现,木荷枝叶 VOCs 在 8:00 未鉴定出特有成分,在 10:00和 14:00 各鉴定出 1 种特有成分[分别为(S)-顺式-马鞭草烯醇和 2,6,10-三甲基十四烷],在 12:00鉴定出十四烷醛和 α,α-二甲基苄醇2种特有成分,在 16:00鉴定出 8 种特有成分,包括 1 种萜烯类化合物(雪松醇)、3 种芳烃类化合物(邻乙基甲苯、1,3,5-三甲基苯和甘菊环)、1 种醛类化合物(辛醛)、1 种有机酸类化合物(正壬酸)和 2 种其他化合物(四氯乙烯和 1,2-二氯-4-甲苯)。

3 讨论和结论

相关研究结果表明:植物 VOCs 的种类和含量呈 现明显的季节变化规律[14-17],有些植物 VOCs 的种类 和含量在夏季或秋季达到高峰[8,18-20],还有些植物 VOCs 的种类和含量在春季较高[8,21-23],据此推断不 同植物 VOCs 的高峰期存在较大差异,任何季节都可 能是植物 VOCs 的高峰期。本研究结果表明:春季木 荷枝叶 VOCs 中化合物种类最多(26 种), 夏季、秋季 和冬季木荷枝叶 VOCs 中化合物种类逐渐减少。4个 季节木荷枝叶 VOCs 均以萜烯类化合物为主,且萜烯 类化合物的总相对含量在春季、夏季和冬季木荷枝叶 VOCs 中较为接近,但在秋季木荷枝叶 VOCs 中相对 较低。有研究发现,植物 VOCs 受到植物自身[14,24,25] 及环境因子的综合影响[26-28]。为了更好地进行自我 防御、抵抗病虫害的侵袭,植物嫩叶往往含有丰富的 VOCs^[29]。本研究的春季采样时间为 4 月下旬,此时 正处于木荷的抽芽展叶伸枝阶段[30],此时枝叶 VOCs 中特有成分的种类最多(15种),推测这可能是木荷 植株为了避免幼嫩枝叶遭受虫害等损伤而合成并释 放出大量的特有成分。除植物自身生长的影响外,光 强和温度也是影响植物 VOCs 特别是单萜类化合物 的主要因子^[8,28]。木荷在春季生长旺盛^[30], VOCs 中 化合物种类较多,但在冬季却生长缓慢^[30], VOCs 中 化合物种类最少。研究发现,在一定的温度范围内, 植物 VOCs 的释放能力随着外界温度的升高而增 强^[8,14,28]。多数温带和热带植物 VOCs 中化合物的含 量约在40℃条件下最高,但在超过40℃后则随温度 升高而降低[31,32]。本研究中,尽管夏季木荷枝叶 VOCs 中萜烯类化合物的总相对含量最高,但基本与春季和冬季持平,且 VOCs 中化合物种类以春季最多,推断这可能是因为木荷植株受到夏季强光和高温的影响。相关研究结果表明:植物体内挥发物的释放主要通过叶片上的气孔来完成^[33]。在一定光照强度范围内,气孔开度随着光照强度升高而增大,通过气孔释放的 VOCs 随之增加;但当光照强度超过一定阈值后,气孔开度变小,通过气孔释放的 VOCs 也随之降低。推测当夏季温度较高时,木荷叶片的气孔变小或关闭,从而阻碍 VOCs 的释放。

植物 VOCs 有明显的日变化特征,一般表现为白天高于夜间,下午高于上午[17]。本研究中,春季木荷枝叶 VOCs 中化合物种类在 16:00 最多(16 种),在 10:00 和 12:00 种类同样多且最少(8 种)。并且,木荷枝叶 VOCs 中萜烯类化合物的总相对含量呈先升高后降低的变化趋势,在 10:00 达到峰值,与春季木荷叶片净光合速率日峰值的时间[34]基本吻合,据此推测木荷枝叶 VOCs 中萜烯类化合物含量可能与其自身的光合作用相关,具体原因有待进一步研究。

植物 VOCs 对于大气环境和人体健康都十分重要,特别是萜烯类化合物,具有很强的保健作用。不但可增强空气清新感、调节人体神经系统,而且能抑菌、净化环境^[35]。结合本研究及相关研究结果^[2,6,7],认为木荷的枝叶、木材和花均可释放大量对人体有益的萜烯类化合物。从 VOCs 角度看,木荷是一种优良的保健型生态树种,其枝叶在一年四季尤其是春季白天的大部分时间可释放大量对人体有益的萜烯类化合物,可作为营建保健型园林景观的树种。

参考文献:

- [1] 邓志勇, 邓业成, 刘艳华. 木荷提取物对小菜蛾和菜青虫的拒食活性[J]. 农药, 2007, 46(12); 854-856.
- [2] 袁兴华,梁 柏,谢正生.木荷鲜花香气化学成分研究初报 [J].广东林业科技,2008,24(5):41-44.
- [3] 韦昌幸,秦武明,张党权,等.广西南宁木荷人工林生长规律研究[J]. 林业与环境科学,2020,36(3):48-54.
- [4] BENTLEY R. Secondary metabolites play primary roles in human affairs[J]. Perspectives in Biology and Medicine, 1997, 40(2): 197-221.
- [5] GOFF S A, KLEE H J. Plant volatile compounds; sensory cues for health and nutritional value? [J]. Science, 2006, 311 (5762); 815-819.
- [6] 吴楚材,吴章文,罗江滨. 植物精气研究[M]. 北京:中国林业出版社,2006:212-213.
- [7] 谢惜媚, 陆慧宁. 木荷花挥发性成分的 GC-MS 分析[J]. 热带

- 亚热带植物学报, 2008, 16(4): 373-376.
- [8] 郄光发,王 成,彭镇华.森林生物挥发性有机物释放速率研究进展[J].应用生态学报,2005,16(6):1151-1155.
- [9] NIINEMETS Ü, KUHN U, HARLEY P C, et al. Estimations of isoprenoid emission factors from enclosure studies: measurements, data processing, quality and standardized measurement protocols [J]. Biogeosciences, 2011, 8: 4633-4725.
- [10] 王昊阳,郭寅龙,张正行,等. 顶空-气相色谱法进展[J]. 分析测试技术与仪器, 2003, 9(3): 129-135.
- [11] 周 琦, 王金凤, 徐永勤, 等. 樟树叶片挥发性有机物释放季节动态和日动态变化规律[J]. 广西植物, 2020, 40(7): 1021-1032.
- [12] 叶思源,尚 鹤,陈 展,等. 不同浓度 CO_2 对马尾松幼苗光合特性及单萜烯释放的影响[J]. 南京林业大学学报(自然科学版), 2020, 44(6): 71-78.
- [13] 王金凤,周 琦,潘柏青,等. 永嘉四海山黄山松林挥发性有机物成分及变化研究[J]. 浙江林业科技,2019,39(2):75-80.
- [14] GUENTHER A B, MONSON R K, FALL R. Isoprene and monoterpene emission rate variability: observations with eucalyptus and emission rate algorithm development [J]. Journal of Geophysical Research, 1991, 96(D6): 10799-10808.
- [15] HAKOLA H, TARVAINEN V, LAURILA T, et al. Seasonal variation of VOC concentrations above a boreal coniferous forest [J]. Atmospheric Environment, 2003, 37(12): 1623-1634.
- [16] JANSON R W. Monoterpene emissions from Scots pine and Norwegian spruce[J]. Journal of Geophysical Research, 1993, 98 (D2): 2839-2850.
- [17] SIMON V, LUCHETTA L, TORRES L. Estimating the emission of volatile organic compounds (VOC) from the French forest ecosystem [J]. Atmospheric Environment, 2001, 35(1); S115-S126.
- [18] 陈 静. 4 种树种挥发物分析及对 SOA 的影响研究[D]. 北京: 北京林业大学水土保持学院, 2016: 32-41.
- [19] 李美娟, 周晓晶, 韩烈保, 等. 鹫峰国家森林公园大气中 VOCs 的组成与特点[J]. 环境化学, 2007, 26(3): 399-402.
- [20] 梁珍海, 刘海燕, 陈 霞, 等. 南京紫金山不同植物群落中 VOCs 的组成[J]. 南京林业大学学报(自然科学版), 2011, 35 (1): 34-38.
- [21] STREET R A, OWEN S, DUCKHAM S C, et al. Effect of habitat and age on variations in volatile organic compound (VOC)

- emissions from *Quercus ilex* and *Pinus pinea* [J]. Atmospheric Environment, 1997, 31(S1): 89-100.
- [22] KIM J C. Factors controlling natural VOC emissions in a southeastern US pine forest[J]. Atmospheric Environment, 2001, 35(9): 3279-3292.
- [23] 蒋冬月,李永红,沈 鑫. 胡椒木释放挥发性有机物成分及变化规律[J]. 中南林业科技大学学报, 2018, 38(10): 123-130.
- [24] 彭 凡, 易善萍, 赵 铖, 等. '海螺'望春花幼树和古树花苞 挥发性成分比较[J]. 植物资源与环境学报, 2021, 30(4): 69-71.
- [25] 王 洁,李辛雷,殷恒福,等.茶梅品种'冬玫瑰'不同花期及 花器官的香气组成成分分析[J]. 植物资源与环境学报,2018,27(1):37-43.
- [26] SHARKEY T D, LORETO F. Water stress, temperature, and light effects on the capacity for isoprene emission and photosynthesis of kudzu leaves [J]. Oecologia, 1993, 95(3); 328-333.
- [27] OWEN S M, HARLEY P, GUENTHER A, et al. Light dependency of VOC emissions from selected Mediterranean plant species [J]. Atmospheric Environment, 2002, 36(19): 3147 – 3159.
- [28] 李继泉,金幼菊,沈应柏,等. 环境因子对植物释放挥发性化合物的影响[J]. 植物学通报,2001,18(6):649-656.
- [29] ZHANG Q H, BIRGERSSON G, ZHU J, et al. Leaf volatiles from nonhostdeciduous trees: variation by tree species, season and temperature, and electrophysiological activity in *Ips typographus*[J]. Journal of Chemical Ecology, 1999, 25(8): 1923-1943.
- [30] 黄儒珠, 李机密, 郑怀舟, 等. 福建长汀重建植被马尾松与木 荷光合特性比较[J]. 生态学报, 2009, 29(11): 6120-6130.
- [31] 贾晓轩. 北京地区银杏、红松纯林挥发性有机物释放研究[D]. 北京:中国林业科学研究院林业研究所, 2016; 6.
- [32] BALDOCCHI D, GUENTHER A, HARLEY P, et al. The fluxes and air chemistry of isoprene above a deciduous hardwood forest [J]. Philosophical Transactions: Physical Sciences and Engineering, 1995, 351(1696); 279-296.
- [33] 任 琴,谢明惠,张青文,等.不同温度、光照对虫害紫茎泽兰挥发物释放的影响[J].生态学报,2010,30(11):3080-3086.
- [34] 张文标,金则新,柯世省,等.木荷光合特性日变化及其与环境因子相关性分析[J].广西植物,2006,26(5):492-498.
- [35] 彭少麟,南 蓬,钟 扬. 高等植物中的萜类化合物及其在生态系统中的作用[J]. 生态学杂志, 2002, 21(3): 33-38.

(责任编辑: 佟金凤)