

尚兵兵¹, 俞益武², 殷 倩. 落羽杉挥发性有机化合物日动态变化分析[J]. 江苏农业科学, 2013, 41(9): 285–287.

落羽杉挥发性有机化合物日动态变化分析

尚兵兵¹, 俞益武², 殷 倩¹, 张倩倩¹, 薛 丹¹

(1. 浙江农林大学林业与生物技术学院, 浙江临安 311300; 2. 浙江农林大学风景园林与建筑学院, 浙江临安 311300)

摘要:为探究落羽杉枝叶挥发物日动态变化, 采用动态顶空气体循环采集法和热脱附气质联用技术, 对 3 个时间点(07:00、13:00、18:00)落羽杉枝叶挥发物进行采集和成分分析。结果表明, 全天从枝叶中共鉴定出 38 种成分, 主要为萜烯类化合物。其中, 13:00 落羽杉枝叶挥发物释放量和种类最多(28 种, 峰面积 249.69×10^6), 主要为 β -蒎烯(相对含量 42.97%)、柠檬烯(30.53%)、水芹烯(6.54%)、莰烯(3.44%)、石竹烯(2.46%)、萜品油烯(2.07%)。落羽杉枝叶挥发物释放量和种类在不同时间点差异明显。

关键词:落羽杉; 挥发物; 日变化; TDS-GC/MS 技术

中图分类号: S718.3; Q946 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2013)09-0285-03

落羽杉[*Taxodium distichum* (Linn.) Rich.] 别称落羽松, 杉科落羽杉属落叶或半落叶乔木, 为古老孑遗植物, 原产北美东南部低湿地区, 于 1930 年引入我国。浙江省杭嘉湖平原、宁绍平原、沿海城镇及海岛普遍引种栽培, 长势良好, 抗风力亦强^[1]。落羽杉挥发油对细菌、真菌、病毒等微生物有明显抑制作用^[2-4]。日本只木良研究证明, 单萜类与倍半萜类化合物均具有很强的生理功效, 并将单萜烯和倍半萜烯相对含量之和作为衡量植物保健作用的指标^[5]。本试验采用动态顶空气体循环采集法和热脱附-气相色谱/质谱联用法(thermo desorption system/gas chromatography/mass spectrum, TDS-GC/MS), 对落羽杉枝叶挥发物进行采集和分析, 研究其组分含量及日动态变化。

收稿日期: 2013-01-13

基金项目: 教育部社会科学基金(编号: 08JA880061)。

作者简介: 尚兵兵(1987—), 女, 河南许昌人, 硕士研究生, 从事生态旅游和园林植物研究。E-mail: xia.miao.love@163.com。

通信作者: 俞益武, 男, 教授, 主要从事城乡规划学研究。E-mail: fh111@126.com。

1 材料与方法

1.1 材料

试验于 2012 年 7 月初在临安市浙江农林大学东湖校区校园内进行, 供试植株落羽杉, 平均树龄 10 年。

1.2 方法

1.2.1 挥发物采集方法 选择晴好无风的天气, 选用 QC-1 型大气采样仪, 采用动态顶空气体循环采集法对落羽杉植物长势良好的枝叶进行挥发物采样, 采样部位为树冠向阳背面中部健康无损伤的枝叶, 采样时间分别为 07:00、13:00、18:00, 单次采气时间为 30 min, 3 次平行重复试验。

1.2.2 挥发物成分分析方法 植物香气成分分析采用 TDS-GC/MS 分析。仪器及参数设置条件参考高岩^[6]的方法。

TDS(德国 Gerstel 公司生产的 TD3 型)工作条件: 系统载气压力为 20 kPa; 进样口温度为 250 ℃; 热脱附温度为 250 ℃(10 min); 冷阱温度为 -100 ℃(保持 3 min)。

GC(美国 Agilent 公司生产的 7890A 型)工作条件: 色谱柱为 30 m × 250 μm × 0.25 μm 的 HP-5MS 柱; 程序升温: 初始温度 40 ℃, 保持 4 min, 以后以 6 ℃/min 的速率升至 250 ℃,

[20] Tao Y, Liu J F, Wang T, et al. Simultaneous conduction of two- and three-phase hollow-fiber-based liquid-phase microextraction for the determination of aromatic amines in environmental water samples[J]. Journal of Chromatography A, 2009, 1216(5): 756–762.

[21] Yang L, Lan C, Liu H, et al. Full automation of solid-phase microextraction/on-fiber derivatization for simultaneous determination of endocrine-disrupting chemicals and steroid hormones by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2006, 386(2): 391–397.

[22] Peng J F, Liu J F, Hu X L, et al. Direct determination of chlorophenols in environmental water samples by hollow fiber supported ionic liquid membrane extraction coupled with high-performance liquid chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1139(2): 165–170.

[23] Mirzaei M, Dinpanah H. Three phases hollow fiber LPME combined with HPLC-UV for extraction, preconcentration and determination

of valerenic acid in *Valeriana officinalis*[J]. Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences, 2011, 879(21): 1870–1874.

[24] Desoubries C, Chapuis-Hugon F, Bossée A, et al. Three-phase hollow fiber liquid-phase microextraction of organophosphorous nerve agent degradation products from complex samples[J]. Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences, 2012, 900: 48–58.

[25] Zhu L, Ee K H, Zhao L, et al. Analysis of phenoxy herbicides in bovine milk by means of liquid-liquid-liquid microextraction with a hollow-fiber membrane[J]. Journal of Chromatography A, 2002, 963(1/2): 335–343.

[26] Ma M H, Cantwell F F. Solvent microextraction with simultaneous back-extraction for sample cleanup and preconcentration: preconcentration into a single microdrop[J]. Analytical Chemistry, 1999, 71(2): 388–393.

保持 3 min 后以 10 °C/min 的速率升至 270 °C,保持 5 min。

MS(美国 Agilent 公司生产的 5975C 型)工作条件:电离方式为电子电离源(EI);电子能量为 70 eV;原子质量范围为 28~450;接口温度为 280 °C;离子源温度为 230 °C;四级杆温度 150 °C。

1.2.3 数据分析 通过气质联用仪计算机 NIST2008 谱库分析质谱数据,结合手工检索定性分析组分,采用总离子流图中各峰峰面积定量分析落羽杉挥发性有机化合物(VOCs)各成分。

2 结果与分析

本试验得到 3 个时刻落羽杉枝叶 VOCs 的总离子流图(图 1),全天共确认 5 类 38 种化合物(表 1)。其中 07:00、13:00、18:00 分别检测出 20、28、26 种化合物。各时刻释放量以峰面积计算分别为 246.99×10^6 、 249.69×10^6 、 153.77×10^6 。

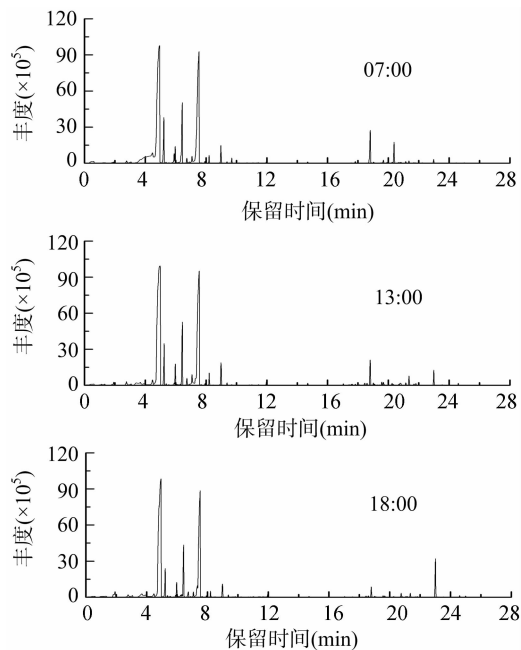


图1 落羽杉VOCs总离子流图

2.1 07:00 VOCs 组分

07:00 落羽杉枝叶 VOCs 共测出 4 类 20 种化合物。其中萜烯类 16 种,占总量的 98.63%;醇类 1 种,占总量的 0.40%;烷烃类 1 种,占总量的 0.33%;酯类 2 种,占总量的 0.43%。主要成分相对含量大于 2% 的物质,由高到低依次为: β -蒎烯 44.81%、柠檬烯 31.34%、水芹烯 6.70%、茨烯 4.19%、石竹烯 3.56%。

2.2 13:00 VOCs 组分

13:00 落羽杉枝叶 VOCs 共测出 5 类 28 种化合物。其中萜烯类 22 种,占总量的 96.59%;醇类 1 种,占总量的 0.44%;烷烃类 1 种,占总量的 0.16%;酯类 2 种,占总量的 1.44%;醛酮类 2 种,占总量的 0.43%。主要成分相对含量大于 2% 的物质,由高到低依次为: β -蒎烯 42.97%、柠檬烯 30.53%、水芹烯 6.54%、茨烯 3.44%、石竹烯 2.46%、萜品油烯 2.07%。

2.3 18:00 VOCs 组分

18:00 落羽杉枝叶 VOCs 共测出 5 类 26 种化合物。其中萜烯类 18 种,占总量的 85.21%;醇类 2 种,占总量的 3.75%;烷烃类 2 种,占总量的 0.67%;酯类 1 种,占总量的 6.27%;醛酮类 3 种,占总量的 0.95%。主要成分相对含量大于 2% 的物质,由高到低依次为:柠檬烯 36.81%、 β -蒎烯 25.20%、水芹烯 7.54%、3-戊二醇二异丁酸酯 6.27%、茨烯 3.80%、反-3-萜烯-2-醇 2.46%、萜品油烯 2.07%、 α -蒎烯 2.01%。

2.4 萜烯类化合物日变化

由表 2 可以看出,萜烯类化合物全天平均释放量为 205.37×10^6 (峰面积),占全天平均总释放量的 96%。07:00 和 13:00 释放量相对持平,至 18:00 明显降低,较 13:00 下降 41.49%。07:00 有 16 种,13:00 为 22 种,18:00 保留有 18 种。波旁烯和库毕烯只在 07:00 检测到;伞花烃、丁香烯、异丁子香烯、去氢白菖烯和去二氢白菖烯只在 13:00 检测到;2-辛烯、顺-罗勒烯只在 18:00 检测到。

表 2 主要化合物类型释放量日动态变化

时间	峰面积($\times 10^6$)				
	萜烯类	醇类	酯类	烷烃类	醛酮类
07:00	244.13	1.00	1.05	0.82	0
13:00	241.05	1.09	3.59	0.40	1.06
18:00	130.93	4.99	9.64	1.03	1.47
平均值	205.37	2.36	4.76	0.75	0.84

3 结论与建议

El Tantawy 等先后以水蒸气蒸馏法、XAD-4 多孔吸附法、固相微萃取和气相色谱-质谱联用技术等不同方法对落羽杉 VOCs 进行采集和分析^[2-3,7-9]。本试验的结果与文献相比,VOCs 组分绝大部分是一致的,但各组分含量有一定差异:本试验中 β -蒎烯释放量较高(其他报道中为 α -蒎烯);柠檬烯相对含量均在 30% 以上。柠檬烯为重要的化感物质,落羽杉化感作用强弱是否与此相关有待进一步研究。

单萜烯和倍半萜烯相对含量之和作为衡量植物保健作用的指标^[5]。落羽杉枝叶 VOCs 中单萜烯和倍半萜烯含量达 92%,说明落羽杉是理想的保健树种。落羽杉树形优美,秋色秀丽,建议作为滨水地区森林休憩和医疗保健用树。

浙江省湿地分布比例较大,100 hm² 以上的湿地总面积占全省面积的 7.5%,近年来湿地植被破坏现象严重^[10]。落羽杉是一种速生树种,根系发达,树干通直,生长强健。建议今后进一步研究杉科植物 VOCs 成分,更广阔地开辟森林植物深层次的利用途径,提高森林多种功能利用价值,促进林业可持续发展。

参考文献:

- [1] 浙江植物志编委会. 浙江植物志:第 1 卷[M]. 杭州:浙江科学技术出版社,1993.
- [2] El Tantawy M E, El Sakhawy F S, El Sohly M A, et al. Chemical composition and biological activity of the essential oil of the fruit of *Taxodium distichum* L. Rich growing in Egypt[J]. J Ess Oil Res, 1999, 11: 386-392.

表 1 落羽杉 VOCs 日动态变化

编号	保留时间 (min)	挥发性有机化合物	分子式	峰面积(×10 ⁶)		
				07:00	13:00	18:00
1	4.98	2 - 辛烯 2 - octene	C ₈ H ₁₆	—	—	0.28
2	5.32	辛烷 octane	C ₈ H ₁₈	—	0.40	—
3	6.75	3 - 己烯 - 1 - 醇 3 - hexen - 1 - ol	C ₆ H ₁₂ O	0.99	1.09	1.21
4	7.68	α - 蒎烯 α - pinene	C ₁₀ H ₁₆	1.36	2.06	3.09
5	8.48	三环蒎 tricyclene	C ₁₀ H ₁₆	—	1.82	0.87
6	8.94	β - 蒎烯 β - pinene	C ₁₀ H ₁₆	110.92	107.28	38.75
7	9.23	莰烯 camphene	C ₁₀ H ₁₆	10.36	8.58	5.84
8	9.90	桉烯 sabinen	C ₁₀ H ₁₆	1.74	0.37	0.33
9	9.97	月桂烯 myraene	C ₁₀ H ₁₆	2.87	3.80	2.62
10	10.31	6 - 甲基 - 5 - 庚烯 - 2 - 酮 6 - methyl - 5 - heptene - 2 - one;	C ₈ H ₁₄ O	—	—	0.52
11	10.44	水芹烯 phellandrene	C ₁₀ H ₁₆	16.59	16.32	11.59
12	10.74	二戊烯 dipentene	C ₁₀ H ₁₆	1.05	1.50	1.54
13	10.90	乙酸松油酯 terpinyl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	0.34	—	—
14	11.07	α - 蒎品烯 α - terpinene	C ₁₀ H ₁₆	1.49	2.52	1.12
15	11.30	伞花烃 ρ - cymene	C ₁₀ H ₁₄	—	1.06	—
16	11.43	反 - 3 - 蒎烯 - 2 - 醇 trans - 3 - caren - 2 - ol	C ₁₀ H ₁₆ O	—	—	3.78
17	11.53	柠檬烯 limonene	C ₁₀ H ₁₆	77.56	76.24	56.61
18	11.93	顺 - 罗勒烯 cis - ocimene	C ₁₀ H ₁₆	—	—	0.23
19	12.20	γ - 蒎品烯 γ - terpinene	C ₁₀ H ₁₆	1.31	2.05	0.94
20	12.98	蒎品油烯 terpinolene	C ₁₀ H ₁₆	3.61	5.17	3.19
21	13.38	壬醛 nonanal	C ₉ H ₁₈ O	—	0.41	0.38
22	13.69	3 - 亚甲基 - 1,1 - 二甲基 - 2 - 乙烯基环己烷 cyclohexane,2 - ethenyl - 1,1 - dimethyl - 3 - methylene -	C ₁₁ H ₁₈	0.82	—	—
23	15.97	癸醛 decanal	C ₁₀ H ₂₀ O	—	0.66	0.57
24	18.70	乙酸冰片酯 bornyl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	—	0.50	—
25	21.04	丁香烯 clovene	C ₁₅ H ₂₄	—	0.33	—
26	21.82	波旁烯 bourbonene	C ₁₅ H ₂₄	0.37	—	—
27	22.45	异丁子香烯 isocaryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	—	0.56	—
28	22.81	石竹烯 caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	8.82	6.13	2.26
29	23.67	α - 石竹烯 α - caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	0.78	1.17	0.52
30	24.25	木罗烯 muurolene	C ₁₅ H ₂₄	—	0.38	—
31	24.38	库毕烯 cuvebene	C ₁₅ H ₂₄	4.84	—	—
32	24.76	十五烷 pentadecane	C ₁₅ H ₃₂	—	—	0.82
33	25.14	杜松烯 cadinene	C ₁₅ H ₂₄	0.46	0.97	—
34	25.36	去氢白菖烯 calamenene	C ₁₅ H ₂₂	—	1.99	0.83
35	25.82	去二氢菖蒲烯 calacorene	C ₁₅ H ₂₀	—	0.34	—
36	26.98	3 - 戊二醇二异丁酸酯 propanoic acid,2 - methyl - ,1 - (1,1 - dimethylethyl) - 2 - methyl - 1,3 - propanediyl ester	C ₁₆ H ₃₀ O ₄	0.72	3.09	9.64
37	28.61	卡达烯 cadalene	C ₁₅ H ₁₈	—	0.40	0.32
38	28.99	十七烷 heptadecane	C ₁₇ H ₃₆	—	—	0.21

注:“—”表示未检测到。

[3]Ogunwande I,Olawore N,Oluranti O,et al. Cytotoxic effects of *Taxodium distichum* oils [J]. Pharmaceutical Biology, 2007, 45 (2) : 106 - 110.

[4]Kusumoto N, Ashitani T, Murayama T, et al. Antifungal abietane - type diterpenes from the cones of *Taxodium distichum* Rich[J]. Journal of Chemical Ecology, 2010, 36 (12) : 1381 - 1386.

[5]只木良也,吉良龙夫. 人与森林——森林调节环境的作用[M]. 唐广仪,译. 北京:中国林业出版社,1992.

[6]高 岩. 北京市绿化树种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.

[7]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.

[8]Flamini G, Cioni P L, Ivano M. Investigation of the essential oil of feminine cones, leaves and branches of *Taxodium distichum* from Italy [J]. Journal of Essential Oil Research, 2000, 12: 310 - 312.

[9]Robert P A. Seasonal variation in the leaf essential oil of *Taxodium distichum* (Cupressaceae) [J]. Phytologia, 2012, 94 (1) : 91 - 102.

[10]浙江省林业局. 浙江林业自然资源——湿地卷[M]. 北京:中国农业科学技术出版社, 2002.