

# 侧柏春季挥发物浓度日变化规律及其影响因子研究

李娟<sup>1,2</sup>, 王成<sup>1,2</sup>, 彭镇华<sup>1,2\*</sup>, 徐程扬<sup>3</sup>, 郟光发<sup>1,2</sup>

(1. 中国林业科学研究院林业研究所,北京 100091; 2. 国家林业局城市林业研究中心,北京 100091;  
3. 北京林业大学林学院,北京 100083)

**摘要:**采用动态顶空吸附采集法对侧柏春季释放的挥发物(Volatile Organic Compounds, VOCs)进行采集,同时利用Li-cor6400便携式光合系统测定仪测定其主要光合生理指标,分析了侧柏春季挥发物的主要成分、日变化规律及其影响因子。结果表明:(1)侧柏挥发物成分包括9类106种,主要挥发物成分是萜烯类化合物。对人体有益的有机挥发物包括萜烯类化合物、癸醛和乙酸乙酯,对人体有害的化合物包括三氯甲烷、苯和甲苯;(2)春季侧柏总挥发物(TVOCs)浓度日变化曲线呈“三峰两谷”型,5:00、13:00、19:00呈现高峰,凌晨23:00—1:00、下午17:00呈现低谷,对人体有益的成分出现在5:00、9:00、15:00、19:00,对人体不利的成分主要出现在中午15:00和夜间21:00—1:00且浓度较低;(3)温度较高、光照较强、湿度较低的时段总挥发物浓度总体较高,反之较低。蒸腾速率、净光合速率、气孔导度的日变化规律与总挥发物浓度日变化一致性较强。总挥发物浓度变化与蒸腾速率、净光合速率、气孔导度相关性极显著,与光照相关性显著,而与温度和湿度相关性不显著。

**关键词:**侧柏;有机挥发物;日变化;影响因子

**中图分类号:**S791.38

**文献标识码:**A

## The Diurnal Variation and Influence Factors of VOC of *Platycladus orientalis* in Spring

LI Juan<sup>1,2</sup>, WANG Cheng<sup>1,2</sup>, PENG Zhen-hua<sup>1,2</sup>, XU Cheng-yang<sup>3</sup>, QIE Guang-fa<sup>1,2</sup>

(1. Research institute of Forestry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China; 2. Research Centre of Urban Forestry, State Forestry Administration, Beijing 100091, China; 3. Collage of Forestry, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

**Abstract:** The samples of Volatile organic compounds (VOCs) from *Platycladus orientalis* were collected by the method of absorption thermodesorption, the physiological characteristics of the species were measured by Li-cor6400. The results showed: (1) There were 106 kinds of VOCs belonging to 9 classes in amount, the main VOCs of the *P. orientalis* in spring were terpenes. The VOCs beneficial to human being included terpene, ethyl acetate, decanal, and the harmful VOCs were chloroform, benzene, and toluene. (2) The total volatile organic compounds (TVOCs) concentration followed a “three peaks and two vales” pattern, the peaks were at 5:00, 13:00, and 19:00, and the vales were at 17:00 and 23:00—1:00. The appearance time of healthful components were at 5:00, 9:00, 15:00, and 19:00; the appearance time of unwholesome components were at 15:00, 21:00—1:00. (3) When the temperature was high, the illumination was strong, the humidity was low, the TVOCs concentration would be high, conversely, it would be low. The diurnal variation of transpiration rates, photosynthetic rates and the stomatal conductance were accorded with the concentration of TVOCs. It showed a very significantly positive relationship between the physiological characteristics and TVOCs concentration; a significantly positive relationship between the illumination and TVOCs concentration.

收稿日期:2009-04-16 修回日期:2010-09-29

基金项目:国家“十一五”科技支撑计划重大项目课题“城市人居生态林构建关键技术研究(2006BAD03A06)”

作者简介:李娟(1981—),女,山西阳泉人,博士研究生,主要从事城市林业、城市生态研究。Email:ljgx2003@126.com

\* 通讯作者。

**Key words:** *Platycladus orientalis*; VOCs; diurnal variation; influence factors

植物挥发物有些成分或具有愉悦气味或对人体有直接的保健作用,所以近年来人们对植物挥发物进行了大量的研究,并希望通过人类的模拟组合创造一个更有效、更有利于人类健康的植物环境。侧柏(*Platycladus orientalis* (L.))是北京市主要绿化树种之一,春季是植物有机挥发物(Botanical Volatile Organic Compounds BVOCs)释放速率较高的时期<sup>[1-2]</sup>,对侧柏挥发物的日变化规律及其影响因子、发生机理进行研究,对构建生态保健型绿化模式,改善城市空气质量,保障市民身心健康具有非常重要的意义。目前,国内对侧柏挥发物的研究较多,包括不同方法提取侧柏叶挥发性有机成分及其成分比较<sup>[3-5]</sup>、侧柏抗病抗菌功能研究<sup>[6-9]</sup>和病虫害防治<sup>[10-14]</sup>研究。另外,孙月琴<sup>[15]</sup>等对活体健康和衰弱侧柏在正常和刻伤条件下释放的挥发性物质的组分及其挥发速率的日变化进行了分析。本研究主要采用动态顶空吸附法研究侧柏挥发物的变化规律及温度、湿度、光照、光合速率、蒸腾速率及气孔导度对其挥发物浓度变化的影响。

## 1 研究地概况

采样地位于北京市海淀区颐和园后的中国林业科学研究院樱花园内的侧柏林,位于40°00′17.2″N, 116°14′31.7″E,属于温带大陆性季风气候,年均气温11.8~12.0℃,年降水量平均638.8mm,集中于夏季,春季和冬季降水仅占全年降水的10%。土壤以褐土为主。侧柏林面积为900m<sup>2</sup>,平均树高10.2m,平均胸径9.6cm,平均冠幅3.0m×3.2m,现存99株,树龄均在20a左右。

## 2 研究方法

### 2.1 采集和测定方法

2008年5月上、中、下旬分别选择天气晴朗无风的3天,采用动态顶空吸附采集法(Chromapack吸附管,内填充Tenax-TA吸附剂,采样泵流速设定为100mL·min<sup>-1</sup>)对3株生长茂盛的侧柏的向阳背风面的中部健康无缺刻的枝叶进行挥发物采样,每次3个重复,每次采样20min;同时利用Li-cor6400便携式光合作用测定系统(美国Li-cor公司生产)测定同一位置侧柏的主要生理生态指标,包括:净光合速率( $P_n$ ;  $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ )、蒸腾速率( $Tr$ ;单位 $\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ )、气孔导度( $G_s$ ;单位 $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ),每次10个

重复;使用小气候监测仪监测空气温度、相对湿度和光照,每次3个重复。所有指标测定和采样均是从9:00至次日7:00每隔2h1次。

### 2.2 分析方法

热脱附(TCT):载气为N<sub>2</sub>,压力为20KPa。先将冷阱(Trap)用液氮冷却至-120℃,然后加热炉在10min内逐渐升温至250℃,使吸附管中不同沸点的挥发物被逐步脱附,并被载气携带至冷阱中富集,脱附完成后冷阱在数秒钟内迅速升温至260℃,使冷阱中富集的挥发物进行二次脱附后直接进入与质谱相连的气相色谱柱头。

色谱(GC):DB-5Low Bleed/MS(60m×0.25mm×0.5μm)色谱柱,通过液氮脱附、无分流进样,He为载气,压力为20KPa。程序升温:初始温度40℃保持4min,然后以6℃·min<sup>-1</sup>的速率升温至270℃,保持5min。

质谱(MS):EI源,电子能量70eV,质量范围29~350amu,GC/MS接口温度250℃,离子源温度190℃,发射电流150μA,检出电压350V,扫描速度0.4s·次<sup>-1</sup>,质谱扫描范围 $m/z$ 19~435。

### 2.3 试验数据计算

通过GC/MS分析可获得GC/MS原始数据-总离子流图(TIC),图中各峰所代表的化学信息采用Xcalibur1.2版本软件、经计算机检索NIST98谱图库兼顾色谱保留时间(min)确认及筛选,以此对侧柏挥发物成分进行鉴定。由于针叶树释放的挥发性化学物质主要是萜烯类化合物,本实验仅对常见的萜烯标样进行了GC/MS测定,确定各类标样的出峰顺序,对照实验结果以确定针叶树种的挥发物成分。

(1)各成分在样品气体中浓度(百分含量),采用面积归一化法,计算公式为:

$$\text{浓度} = (\text{该物质峰面积} / \text{样品所有气体峰面积之和}) \times 100\%$$

通过该公式计算得出结果只是相对比值,代表某物质在所采得的总的气体样品中的相对百分含量,而不是在大气中的绝对浓度。

(2)一天中某物质出现频率,计算方法为:

$$\text{频率} = \text{检测到该物质的样管数目} / \text{样管总数目}$$

(3)各挥发物组分在总挥发物中的浓度,计算方法为:

$$\text{浓度} = (\text{该物质峰面积} / \text{总挥发物面积之和}) \times 100\%$$

所得试验数据的统计计算利用 Microsoft Excel 和 SPSS13.0 软件(Windows 版本)进行分析。

### 3 结果与分析

#### 3.1 侧柏春季挥发物成分分析

通过对侧柏春季挥发物气体总离子流图分析,检索出挥发物 106 种、9 类化合物,包括烷烃、烯烃、炔烃、醇、酮、醛、脂、芳香烃及醚类化合物(表 1)。所有化合物中烃类化合物所占比重最大,占总挥发物成分的 63.21%,其中烷烃种类最多 39 种,其次是烯烃 27 种。烷烃中只含 1 种卤代烃(三氯甲烷),据研究<sup>[16]</sup>,这种物质具有辛辣味,对人体有刺激性,含氮化合物有一种是 2-硝基嘧啶,这 2 种化合物的出峰面积较大、出现频率均较高。其它均是 C<sub>6</sub>-C<sub>27</sub> 直链和支链烷烃,根据出峰面积和出现频率看出:己烷、2,6,10-三甲基十四烷、2,6,10,15-四甲基十七烷是侧柏春季释放的主要烷烃类物质;烯烃多为萜烯类化合物, $\alpha$ -蒎烯是所有已检出挥发物中出现频率(100%)最高、出峰面积最大的化合物,对薄荷-1(7)、3-孟二烯、 $\beta$ -蒎烯、月桂烯、3-葑烯、柠檬烯、(+)-4-葑烯的出现频率均在 41.6% 以上,也是侧柏的主要挥发物,而且出峰面积较大,相对浓度较高。这些萜烯类物质对人体健康均有益,尤其是石竹烯、柠檬烯、雪松烯、水芹烯具有杀菌、抑菌,对消化系统、肠道系统有益处<sup>[17-23]</sup>,角鲨烯还有抗氧化美容、润肤的功效<sup>[24-25]</sup>。烃类化合物中炔烃种类最少,只有 1,5-庚二炔 1 种,只出现 6 次,但每次出现的相对含量较高。其它醇、酮、酯和芳香类化合物所含种类数量相当,醇类物质有 9 种,以乙醇和环癸醇为主要代表,其它醇类物质均只在一天中的一个采样时段出现(出现频率 8.3%),而且相对浓度较低;解出酮类物质有 7 种,出现频率和相对浓度均较低;酯类物质有 7 种,乙酸乙酯和山萘酸酯最多,出现频率分别达到了 25.0% 和 30.5%,出峰面积较大,其中乙酸乙酯具有水果香味<sup>[26]</sup>;同时还解出芳香类化合物 8 种,甲苯是主要化合物,出现频率 27.8%,出峰面积也比较大。酸类、醚类、醛类物质种类最少,其中酸类物质有 4 种,醚类物质有 3 种,醛类只有癸醛 1 种,出现频率 25%,但出峰面积并不高,这种化合物呈花香,它和乙酸乙酯在自然状态下可以使人产生愉悦意识<sup>[26]</sup>。

#### 3.2 总挥发物浓度和主要成分的日变化规律

表 2 所示:春季侧柏总挥发物浓度日变化规律非常明显,呈“3 峰 2 谷”型变化,早晨从 7:00 随着

太阳升高到中午 13:00 出现最大值,下午 17:00 有所降低,傍晚 19:00 再次升高,凌晨 1:00 出现低谷,直到清晨 5:00 出现一天中第 3 个高峰,原因在影响因素中会详细阐述。烯烃类化合物含量最多,在一天内不同时段所占比重均最大(表 2),其日变化规律不明显(表 2)。5:00、9:00、17:00、夜间 23:00 出现高峰,其中 17:00 相对含量最多,达到 77.66%(表 2),1:00 相对含量最少,为 30.4%(表 2)。对人体健康有益的萜烯类化合物(图 1)与烯烃的变化规律一致,分别在 5:00、9:00、15:00、19:00 出现高峰,这是由于萜烯类物质合成后并不立刻释放出来,而是贮存在特化的结构中,直到贮存的量足够大,内部气体饱和和内外压差距增大到气孔开放,萜烯类物质才会完全释放出来,所以萜烯类物质隔一段时间完全释放 1 次,其浓度的日变化呈波浪式曲线。

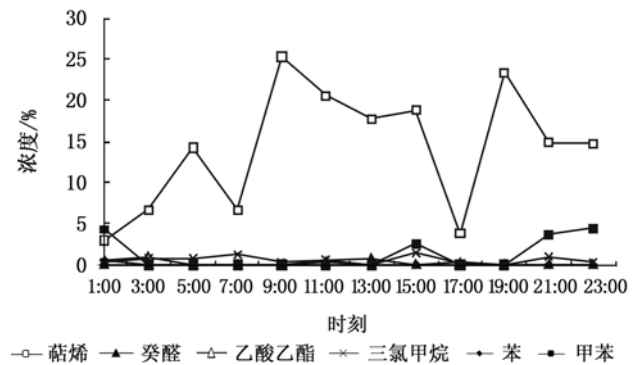


图 1 春季侧柏对人体健康有影响的挥发物成分日变化规律

侧柏春季释放的烷烃相对含量仅次于烯烃(表 2),高峰出现在 1:00、7:00、19:00,低谷出现在 9:00、13:00、23:00,其日变化规律和烯烃恰恰相反,但总体趋势是白天浓度较高,夜间浓度较低(表 2);其余醇、酮、醛、脂、芳香烃及醚类物质的相对含量都比较低(表 2),酯类化合物主要分布在夜间 1:00—3:00,白天 9:00—15:00,而具有果香味的乙酸乙酯在夜间 1:00—3:00 和上午 11:00 出现;具有花香味的癸醛是醛类物质的主要成分,在夜间基本上没有,中午 11:00—13:00 和傍晚 19:00 出现高峰。芳香类化合物主要在 21:00—3:00、9:00、13:00—15:00 这几个温度最高和最低的时段释放,其余时段均不释放,对人体有害的苯、甲苯只在夜间 21:00—凌晨 1:00 和中午 15:00 释放,尤其在凌晨 1:00 其含量高达 5.14%。醇类化合物浓度在 9:00 和 19:00 分别出现一个小高峰;酮类化合物在凌晨 3:00 浓度最高,其余时段含量较低甚至没有。

表 1 春季侧柏挥发物成分及其出现特征

中文名称	分子式	出峰时 /min-s	出峰 面积	出现频 率/%	中文名称	分子式	出峰时 /min-s	出峰 面积	出现频 率/%
己烷	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	7-02	48068809	41.7	苜烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	18-45	5028616	16.7
3-甲基己烷	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	9-68	4428159	11.1	α-蒎烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	20-44	248000000	100.0
1-(乙烯基)-3-甲基-丁烷	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	11-46	679008	8.3	3-蒎烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	20-29	63819961	66.7
2-乙基戊烷	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	9-48	2069665	11.1	D-柠檬烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	21-36	4343444	25.0
环己烷	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	14-44	970054	8.3	水芹烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	20-98	1298109	8.3
戊基环丙烷	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	12-06	741423	16.7	2,6,6-三甲基-双环[3,1,1]七碳-2-烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	19-19	16952496	16.7
乙基环己烷	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	14-40	5815163	16.7	对-薄荷-1(7),3-孟二烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	19-30	117000000	75.0
2,4-二甲基己烷	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	12-78	2972147	8.3	石竹烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	32-39	18068582	16.7
辛烷	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	13-03	3561891	44.4	雪松烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	30-67	4891756	19.4
壬烷	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	16-56	6594717	8.3	角鲨烯	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub>	41-27	5061689	8.3
2-乙基-1,1-二甲基环戊烷	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	15-07	3184035	33.3	乙醇	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	5-40	10395714	8.3
顺式1-乙基-2-甲基环己烷	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	16-82	2035443	13.9	顺式-1,3-环戊基二醇	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	14-43	31207	8.3
1-甲基-2-戊基-环丙烷	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	16-92	1166988	16.7	2-乙烯基-[2,1,1]双环己烷-2-醇	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O	15-80	1233060	11.1
十一烷	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	22-72	7892379	13.9	3,5-辛二烯-2-醇	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	14-55	93475	8.3
丁基环辛烷	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	25-48	243427	16.7	顺式-? 萜品醇	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	29-85	186496	8.3
2,4,6-三甲基癸烷	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	16-45	3488302	22.2	环癸醇	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	26-08	4422648	25.0
2,6,7-三甲基癸烷	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	9-41	774149	25.0	3,7-二甲基-2-辛基-1-醇	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O	25-12	1972655	8.3
2,5,6-三甲基癸烷	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub>	15-16	903485	19.4	13-十四碳烯-11-炔-1-醇	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> O	24-86	969191	8.3
2,6,10-三甲基十四烷	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	30-78	17874874	88.9	Z-8-十二碳-1-醇	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	27-36	376405	8.3
6-甲基十八烷	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	28-37	3073533	41.7	未鉴定出	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	30-85	9240337	8.3
2,6-二甲基十七烷	C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	30-49	3073533	16.7	苍术醇	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	31-89	758457	8.3
2,6,10,14-四甲基十七烷	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	30-49	4196848	33.3	5,9,13-三甲基-4,8,12-十四碳三烯-1-醇	C <sub>17</sub> H <sub>30</sub> O	42-45	1770973	8.3
2,6,10,15-四甲基十七烷	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	35-28	14149090	41.7	2-甲基-z,-z-3,13-十八碳二烯醇	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O	30-12	1506117	8.3
二十二烷	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub>	45-05	5505457	27.8	2-羟基-2-环戊烷-1-酮	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	16-89	1194891	8.3
4-甲基二十二烷	C <sub>23</sub> H <sub>48</sub>	39-41	911989	16.7	3-戊酮	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	9-47	1003930	11.1
三氯甲烷	CHCl <sub>3</sub>	7-70	15620682	83.3	3,5-庚二炔-2-酮	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	17-52	1090482	11.1
2-硝基嘧啶	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	8-72	1521372	30.6	5-异丙基-2-甲基环己酮	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	14-39	279546	8.3
1,5-庚二炔	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	8-59	23847179	16.7	4 a,-5-二甲基,(4a? 5? 8a)-双烷基-2(H)萘酮	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O	28-47	1015287	8.3
1,3,5-环庚三烯	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	12-04	34963927	22.2	癸醛	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	25-93	7508821	25.0
4,4-二甲基二戊烯	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	10-71	2702767	30.5	羟基十二烷酸	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub>	29-55	554149	8.3
2-乙基,[2,1,1]双环己基-2-烯	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	15-49	1421655	25.0	Z-8-甲基-9-十四碳烯酸	C <sub>15</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	30-94	1036320	8.3
1,3,8-对-薄荷三烯	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	20-00	2240815	16.7	二回(2-乙烷基)邻苯二甲酸	C <sub>24</sub> H <sub>38</sub> O <sub>4</sub>	43-43	6092535	13.9
月桂烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	19-50	58234993	41.7	乙酸乙酯	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	7-24	6103080	25.0
萜品烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	20-34	4985090	8.3	Z-10-十四碳烯基-1-醇酯	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	24-18	628902	8.3
罗勒烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	21-92	3177327	41.7	E-11,13-二甲基-12-十四碳烯-1-醇酯	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	27-03	3455465	8.3
未鉴定出	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	21-39	638803	8.3	山萘酸酯	C <sub>44</sub> H <sub>88</sub> O	29-68	4233452	30.5
(+)-4-蒎烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	22-84	11293136	58.3	苯	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	8-53	4056115	8.3
β-蒎烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	19-22	52756852	50.0	甲苯	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	8-60	48302461	27.8
柠檬烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	21-23	19654800	50.0	1,3-二氧杂环乙基苯	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	8-61	277854	8.3
4(10)-崖柏烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	21-10	8003115	8.3	对-异丙基苯	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	21-49	764214	16.7

注:由于篇幅原因,只列出出现 3 次以上的成分名称。

表 2 春季侧柏总挥发物(TVOCs)浓度及各挥发物相对浓度的日变化

时刻	TVOC 浓度/%	烷烃/%	烯烃/%	炔烃/%	醇/%	酮/%	醛/%	酯/%	芳香烃/%	醚/%
1:00	10.24	31.49	30.40	0.00	0.00	0.00	0.00	2.95	35.15	0.00
3:00	27.45	27.92	53.08	0.00	0.00	10.61	0.00	2.19	6.18	0.00
5:00	33.39	19.89	76.55	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.56
7:00	26.21	26.68	65.29	0.00	7.62	0.00	0.00	0.41	0.00	0.00
9:00	32.56	7.26	73.50	0.00	12.56	2.22	0.42	3.46	0.58	0.00
11:00	32.56	19.03	62.86	5.97	7.85	0.00	1.09	2.54	0.00	0.66
13:00	40.10	6.96	68.78	0.00	0.81	0.84	4.35	2.58	14.66	1.02
15:00	32.64	12.94	76.24	0.00	1.20	0.23	1.29	1.70	6.40	0.00
17:00	19.15	19.74	77.66	0.00	0.00	0.60	1.66	0.00	0.00	0.33
19:00	41.66	30.54	55.50	0.00	10.82	0.00	3.24	0.00	0.00	0.00
21:00	23.11	29.95	60.76	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	9.29	0.00
23:00	16.52	5.80	75.67	0.00	3.47	0.25	0.00	0.00	14.81	0.00

一天内不同时刻侧柏枝叶释放的有机挥发物种类多少及具体成分也有一定差别(表 3),9:00 挥发

物成分种类最多,达 37 种,以烯烃、醇类和烷烃最多,酮类物质出现也较多;其次为 11:00、15:00,挥发

物成分均在24种以上,而且挥发物成分均以烷烃和烯烃为主;而23:00、5:00成分种数最少,均为12种。除上面提到过的挥发物种类外,其余含量较低的挥发物除炔烃在1:00、11:00、19:00出现,其它类型化合物多在9:00—17:00和23:00—3:00出现。总体来看,春季侧柏挥发物各种类由于其产生和释

放机理不同呈现的变化规律也各不相同,今后有待于进一步研究。

### 3.3 影响侧柏春季挥发物的主要因素

从图2可以看出:温度较高、光照较强、湿度较低的时段总挥发物浓度总体较高,其日变化规律与蒸腾速率、净光合速率、气孔导度的日变化规律一致

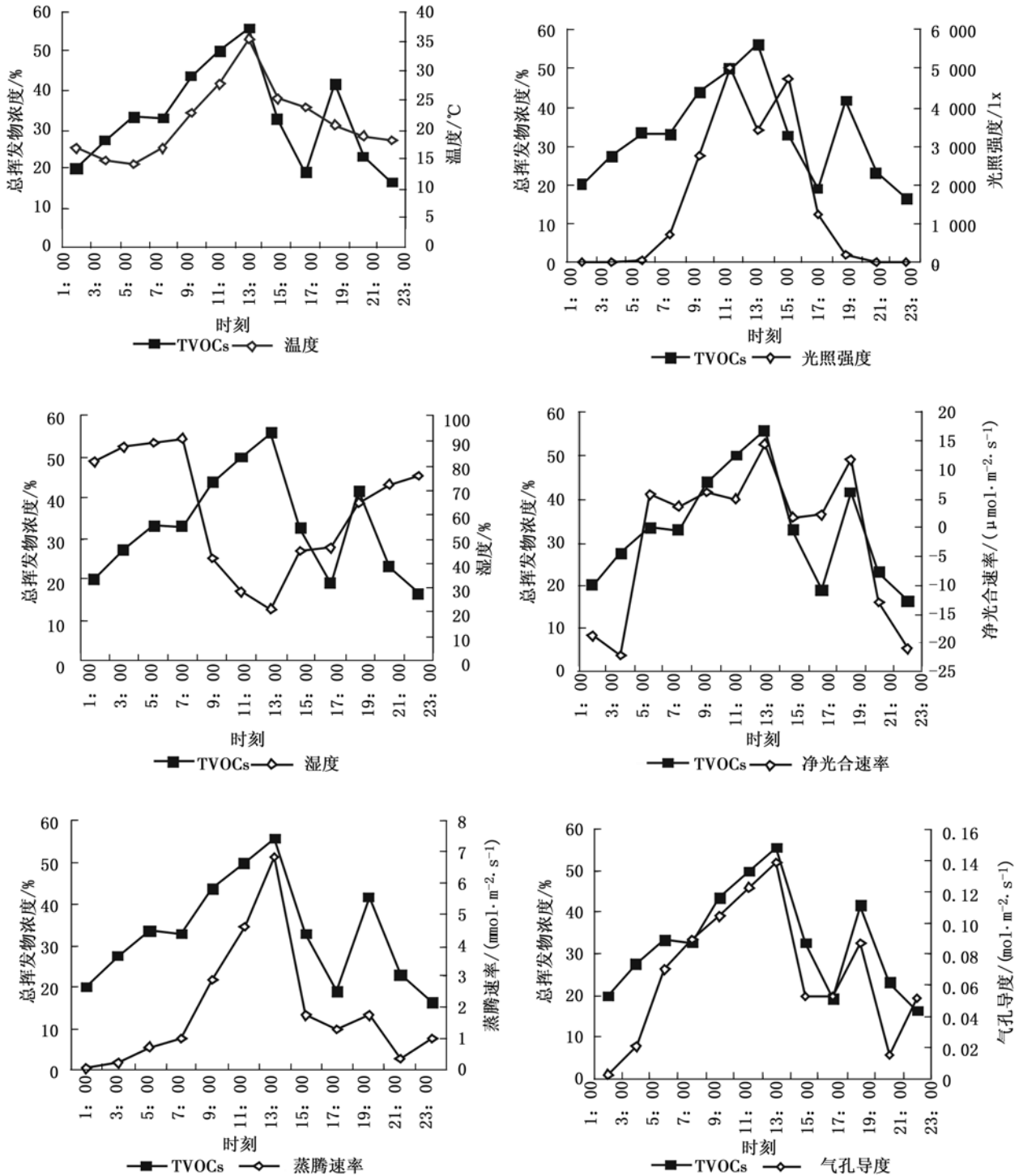


图2 侧柏总挥发物(TVOCs)浓度日变化与影响因子的关系

表 3 侧柏春季释放的所有挥发物成分

时刻	烷烃	烯烃	炔烃	醇	酮	醛	酯	芳香烃	醚	酸	出现种类/种
1:00	三氯甲烷, 己烷, 庚烷, 乙基环己烷, 2-甲基庚烷, 2,4-二甲基己烷, 壬烷, 1,1,4-三甲基环己烷, 顺式 1-乙基-2 甲基环己烷, 十一烷, 2,6,10-三甲基十四烷, 2,6,10,15-四甲基十七烷	4,4-二甲基二戊烯, 1R- $\alpha$ 蒎烯, 蒎烯, $\beta$ -蒎烯, 3-蒎烯, D-柠檬烯, 对-薄荷-1(7), 3-孟二烯	1,5-庚二炔	2-二十三烷酮		乙酸乙酯	苯, 甲苯, 3,3-二丁基苯				25
3:00	三氯甲烷, 己烷, 环己烷, 3-甲基己烷, 辛烷, 顺式 1-乙基-2-甲基环己烷, 十一烷, 2,4,6-三甲基癸烷, 6-乙基-2-甲基癸烷, 2,6,10-三甲基十四烷	1,3,5-环庚三烯, 4,4-二甲基二戊烯, 1R- $\alpha$ 蒎烯, 3-蒎烯, 罗勒烯, 对-薄荷-1(7), 3-孟二烯				乙酸乙酯	乙烷 基-苯				18
5:00	三氯甲烷, 己烷, 1,3,5-三甲基环己烷, 2,6,10-三甲基十四烷, 2,6,10,15-四甲基十七烷	2-乙基, [2,1,1] 双环己基-2-烯, 1R- $\alpha$ 蒎烯, 蒎烯, 罗勒烯, 对-薄荷-1(7), 3-孟二烯, 雪松烯		顺式-? 蒎品醇, 苍术醇, 5,9,13-三-4,8,12-十四碳三烯-1-醇				己基戊基醚			12
7:00	三氯甲烷, 己烷, 2,6,10-三甲基十四烷, 6-甲基十八烷, 2,6,10,14-四甲基十七烷, 二十二烷	1,3,5-环庚三烯, 2-崖柏烯, 1R- $\alpha$ 蒎烯, 3-蒎烯, 1,3,8-对-薄荷三烯,		乙醇, 顺式-1,3-环戊基二醇, 2-乙基-2-环戊基-1-] 双环己烷-2-醇, 3,5-辛二烯-2-醇, 环癸醇, 3,7-二甲基-2-辛基-1-醇, Z,8-十二碳-1-醇, 1-十六醇, 2-甲基-z, z-3, 13-十八碳二烯醇, 1-三十一碳醇		环丙烷十四酰酸, 2-辛基, 甲基酯					16
9:00	三氯甲烷, 2-乙基戊烷, 戊基环丙烷, 辛烷, 1-甲基-2 戊基-环丙烷, 2,5,6-三甲基癸烷, 2,6,10-三甲基十四烷, 6-甲基十八烷, 2,6-二甲基十七烷	1,3,5-环庚三烯, 1R- $\alpha$ 蒎烯, $\beta$ -蒎烯, (+)-4-蒎烯, 罗勒烯, D-柠檬烯, 对-薄荷-1(7), 3-孟二烯, 石竹烯			2-羟基-2-环戊烷-1-酮, 3-戊酮, 4 a, 5-二甲基, (4a)? 5? 8a)-双烷基-2(H) 蒎酮, 4 a, 5-二甲基, (4a)? 5? 8a)-双烷基-2(H) 蒎酮			对-异丙基苯		羟基十二烷酸	37
11:00	三氯甲烷, 3-甲基己烷, 1-(乙基)-3-甲基丁烷, 戊基环丙烷, 乙基环己烷, 辛烷, 2-乙基-1,1-二甲基环戊烷, 1-甲基-2-戊基-环丙烷, 2,5,6-三甲基癸烷, 十四烷, 2,6,10-三甲基十四烷, 6-甲基十八烷, 2,6,10,15-四甲基十七烷, 二十二烷	4,4-二甲基二戊烯, 2-乙基, [2,1,1] 双环己基-2-烯, 1R- $\alpha$ 蒎烯, 蒎烯, $\beta$ -蒎烯, 3-蒎烯, (+)-4-蒎烯, 罗勒烯, 柠檬烯, 对-薄荷-1(7), 3-孟二烯	1,5-庚二炔	3,7-二甲基-2-辛基-1-醇, 13-十四碳烯-11-炔-1-醇		乙酸乙酯, Z-10-十四碳烯基-1-醇酯, 山萘酸酯					31

时刻	烷烃	烯烃	炔烃	醇	酮	醛	酯	芳香烃	醚	酸	出现种类/种
13:00	2-乙基-1,1-二甲基环戊烷, 2,4,6-三甲基癸烷, 十七烷, 2,6,10-三甲基十四烷, 6-甲基十八烷, 2,6-二甲基十七烷	1R- $\alpha$ 蒎烯, $\beta$ -蒎烯, (+)-4-萜烯, 柠檬烯, 2,6,6-三甲基-双环[3,1,1]七碳-2-烯, 雪松烯		2-乙基-[2,1,1]双环己烷-2-醇	3-戊酮, 3,5-庚二酮-2-酮	癸醛	邻苯二甲酸双十一基酯	1,3-二氧杂环乙基, 杂环乙基, 萘基, 萘基, 对-异丙基苯	己基戊基醚	1,4,5-三元醇-3-酮-1-羟基环六元酸, 二回(2-乙烷基)邻苯二甲酸	23
15:00	三氯甲烷, 辛烷, 2-乙基-1,1-二甲基环戊烷, 2,4,6-三甲基癸烷, 2,6,7-三甲基癸烷, 2,6,10,14-四甲基十七烷, 2,6,10,15-四甲基十七烷, 二十二烷, 4-甲基二十二烷	2-乙基-[2,1,1]双环己基-2-烯, 1R- $\alpha$ 蒎烯, $\beta$ -蒎烯, 3-萜烯, (+)-4-萜烯, 柠檬烯, 2,6,6-三甲基-双环[3,1,1]七碳-2-烯, 石竹烯, 2-甲基-2-十四碳烯		环癸醇	5-异丙基-2-甲基环己酮		山萘酸酯	甲苯		Z-8-甲基-9-十四碳烯酸	24
17:00	三氯甲烷, 己烷, 辛烷, 丁基环辛烷, 2,6,7-三甲基癸烷, 3-甲基十三烷, 2,6,10-三甲基十四烷, 2,6,10,15-四甲基十七烷	1R- $\alpha$ 蒎烯, $\beta$ -蒎烯, (+)-4-萜烯, 柠檬烯, 3-异丙基-5,5-二甲基戊烯, 对-薄荷-1(7),3-孟二烯			3,5-庚二酮-2-酮, 异佛尔酮	癸醛					17
19:00	辛烷, 2-乙基-1,1-二甲基环戊烷, 2,2,3,3-四甲基己烷, 丁基环辛烷, 2,6,7-三甲基十四烷, 2,6,10,14-四甲基十七烷, 二十二烷, 4-甲基二十二烷, 二十七烷	4,4-二甲基二戊烯, 4(10)-萘柏烯, 1R- $\alpha$ 蒎烯, $\beta$ -蒎烯, 3-萜烯, (+)-4-萜烯, 罗勒烯, 柠檬烯, 对-薄荷-1(7),3-孟二烯, 雪松烯	1,5-庚二炔							二回(2-乙烷基)邻苯二甲酸	23
21:00	三氯甲烷, 2-乙基戊烷, 乙基环己烷, 1-甲基-顺-2-乙基环己烷, 2-乙基-1,1-二甲基环戊烷, 2,5,6-三甲基癸烷, 2,6,10,15-四甲基十七烷	4,4-二甲基二戊烯, 4(10)-萘柏烯, 1R- $\alpha$ 蒎烯, 3-萜烯, 罗勒烯, D-柠檬烯, 对-薄荷-1(7),3-孟二烯						甲苯			15
23:00	三氯甲烷, 2,6,10-三甲基十四烷, 2,6,10,14-四甲基十七烷	2-乙基-[2,1,1]双环己基-2-烯, 1R- $\alpha$ 蒎烯, 3-萜烯, (+)-4-萜烯, 柠檬烯, 对-薄荷-1(7),3-孟二烯		环癸醇	5-异丙基-2-甲基环己酮			甲苯			12

性较强。从7点开始随着温度升高、光照增强,植物的生理活动逐渐增强,13:00温度达到了35℃,光照达到5 003 lx,光合作用和蒸腾作用最强,气孔导度最大,伴随的次生代谢物释放量最大,总挥发物浓度在这个时段亦达到了最高峰。13:00以后,温度和光照都开始下降,同时植物逐渐处于水分亏缺状态,保卫细胞失水,气孔关闭,由于气孔阻力的加大,蒸腾作用减弱,只存在微弱的皮孔蒸腾和角质层蒸腾,光合速率也随之降低,总挥发物浓度降低,17:00降到最低点。这个时段,湿度是影响挥发物释放的另一因子,主要通过影响气孔开闭来实现。白天空气干燥,空气中水蒸气压和气孔下空间水蒸气之间

的差值达到一定的阈值时,虽然部分气孔会关闭,但温度和光照起主导作用,所以其影响释放的总挥发物浓度的变化较小,但到19:00湿度逐渐增高,同时光合产物经过一段时间体内积累已经接近饱和,气孔内部压强增大,气孔内外的压强差使气孔张开,贮存的代谢产物释放出来,挥发物浓度出现小幅度的升高。夜间湿度一直保持在80%以上,光合作用停止,蒸腾降低,呼吸作用起主要作用,贮存在侧柏细胞的有机挥发物长时间积累逐渐增多,到5:00气孔内外压迫使气孔张开,总挥发物浓度又出现一个小高峰。

表4 侧柏总挥发物浓度日变化与主要影响因子的相关性

TVOCs 浓度	项目	温度	湿度	光照强度	蒸腾速率	净光合速率	气孔导度
	相关系数	0.561	-0.539	0.588	0.712	0.775	0.791
显著性水平	0.058	0.071	0.044*	0.009**	0.003**	0.002**	

注: \*\*表示极显著的正相关; \*显著的正相关。

从表4可以看出:侧柏总挥发物浓度与蒸腾速率、净光合速率、气孔导度呈极显著正相关,说明蒸腾速率、净光合速率、气孔导度是影响总挥发物浓度的主要因子。总挥发物浓度与光照强度呈显著的正相关,与温度相关不显著,这说明光照强度在侧柏挥发物释放过程中起的作用很大,值得注意的是侧柏总挥发物的释放与湿度呈不显著负相关,随湿度的增加侧柏总挥发物的释放量降低。

## 4 结论与讨论

(1)春季侧柏挥发物组成成分为106种,鉴定出104种,包括烷烃、烯烃、炔烃、醇、酮、醛、脂、芳香烃及醚9类化合物,其中烷烃和烯烃含量较高,烯烃中的萜烯类物质出现频率最多,出峰面积较大,因此萜烯类物质是侧柏春季的主要挥发物,解出成分中对人体有益的萜烯类物质浓度较高,苯、甲苯、三氯甲烷对人体有害,但浓度较低。

(2)春季侧柏总挥发物浓度日变化曲线呈“3峰2谷”型,5:00和13:00、19:00呈现高峰,23:00~1:00、17:00呈现低谷;对人体有益的成分出现在5:00、9:00、15:00、19:00;对人体不利的成分主要出现在15:00和夜间21:00—1:00且浓度较低,但是,侧柏释放的VOCs进入空气中,多是微量或者痕量成分,挥发物浓度达到何种程度才会对人体健康产生影响还需做深入细致的研究。各类挥发物由于产生和释放机理不同呈现的变化规律各不相同,呈现这些规律的原因也有待于进一步研究。

(3)春季温度较高、光照较强、湿度较低的时刻侧柏总挥发物浓度总体较高,本研究发现在内因素蒸腾速率、净光合速率、气孔导度的日变化与总挥发物浓度的日变化规律一致性较强,相关分析均是极显著,因为植物有机挥发物是植物的次生代谢产物,是通过光合、呼吸和蒸腾作用调节气孔开闭释放到大气中的,对植物有机挥发物的释放产生直接影响。外在因素中,光照对春季侧柏总挥发物的浓度相关性显著,而温度、湿度与其相关性不显著,由于温度和湿度是通过影响侧柏的生理变化来影响总挥发物浓度的释放,引起侧柏生理发生变化的因素还有风力的大小<sup>[27]</sup>、树木所处的营养环境<sup>[28]</sup>以及所受胁迫的状况等。

## 参考文献:

- [1] Dudareva N, Pichersky E, Gershenzon J. Biochemistry of plant volatiles[J]. *Plant Physiol*, 2004, 135:1893-1902
- [2] 鄧光发,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
- [3] 李鹏,王鲁石,唐辉. 新疆地产侧柏叶挥发油成分的气相色谱-质谱联用[J]. *时珍国医国药*, 2006, 17(6):951
- [4] 回瑞华,侯冬岩,刘晓媛,等. 不同方法提取侧柏叶中挥发性成分的气相色谱-质谱分析[J]. *质谱学报*, 2006, 27(4):226-231
- [5] 杨再波,康文艺,钟蔡宁,等. 侧柏叶挥发油化学成分固相微萃取分析[J]. *精细化工*, 2008, 25(4):342-346
- [6] Song G X, Deng C H, Wu D, et al. Comparison of Headspace Solid-Phase Microextraction with Solvent Extraction for the Analysis of the Volatile Constituents of Leaf Twigs of Chinese Arborvitae[J]. *Chromatographia*, 2003, 58:769-774



- [7] 回瑞华,侯冬岩,李铁纯,等. 千山侧柏叶挥发性化学成分分析[J]. 鞍山师范学院学报,2005,7(2):46-48
- [8] Hassanzadeh M K, Rahimizadeh M B, Fazly Bazzaz B S, *et al.* Chemical and Antimicrobial Studies of *Platycladus orientalis* Essential Oils [J]. *Pharmaceutical Biology*, 2001, 39(5):388-390
- [9] 李园园,郝双红,万大伟. 侧柏乙醇提取物对 21 种植物病原真菌的抑菌活性[J]. 西北植物学报,2008,28(5):1056-1060
- [10] 黄洛华,龙玲,陆熙娟,等. 侧柏枝叶精油的化学组成与抗蚊性[J]. 林业科学研究,2001,14(4):416-420
- [11] 王婷,周成刚,李波,等. 双条杉天牛对不同提取法所得侧柏挥发油的触角电位反应[J]. 山东农业科学,2005(1):44-47
- [12] 杨雪云,赵博光,周振义,等. 侧柏衰弱树中引诱柏肤小蠹的活性成分测定[J]. 东北林业大学学报,2006,34(5):10-13
- [13] 蔡世民,黄一平,黄竞芳. 侧柏提取物对双条杉天牛引诱作用的初步研究(1)—提取物引诱活性测定[J]. 北京林业大学学报,2006,11(3):71-78
- [14] 武晓颖,王骏,刘寰. 侧柏树干的超临界 CO<sub>2</sub> 萃取物组分分析及双条杉天牛 EAG 反应[J]. 昆虫知识,2007,44(5):671-675
- [15] 孙月琴,骆有庆. 侧柏挥发性物质组成及其释放速率的日变化[J]. 北京林业大学学报,2007,29(5):84-87
- [16] <http://baike.baidu.com/view/323925.htm>
- [17] Owen S M, MacKenzie A R, Stewart H, *et al.* Biogenic volatile organic compound (VOC) emission estimates from an urban tree canopy[J]. *Ecological Applications*, 2003, 13(4):927-938
- [18] Saathoff H, Naumann K H, Mohler O, *et al.* Temperature dependence of the yield of secondary organic aerosol from the ozonolysis of  $\alpha$ -pinene and limonene [J]. *Journal of Aerosol Science*, 2004, 1:151-152
- [19] Abraham D, Alessandra C, Francischini, *et al.* Effects of  $\alpha$ -pinene on the mitochondrial Respiration of maize seedlings [J]. *Plant Physiology and Biochemistry*, 2003, 41(11-12):985-991
- [20] Ghelardini C, Galeotti N, di Cesare Mannelli L di, *et al.* Local anaesthetic activity of  $\beta$ -caryophyllene [J]. *Farmaco*, 2001, 56:387-389
- [21] Park I K, Lee S G, Choi D H, *et al.* Insecticidal activities of constituents identified in the essential oil from leaves of *Chamaecyparis obtuse* against *Callosobruchus chinensis* (L.) and *Sitophilus oryzae* (L.) [J]. *Journal of Stored Products Research*, 2003, 39(4):375-384
- [22] 路纯明,卢奎,严以谨,等. 花椒挥发油组分的分离鉴定及其对杂拟谷盗成虫毒力测定的初步研究[J]. 中国粮油学报,1995,10(2):15-21
- [23] 路纯明,卢奎. 人工合成储粮保护剂  $\beta$ -水芹烯对几种储粮害虫作用的研究[J]. 郑州粮食学报,1997,12(6):124
- [24] Kline D L, Wood J R, Cornell J A. Interactive effects of 1-octen-3-ol and carbondioxide on mosquito (Diptera: Culicidae) surveillance and control[J]. *Med Entomol*, 1991, 28:254-258
- [25] 莫建初,刘志茹,王海. 莞花杀虫活性成分的结构鉴定[J]. 中南林学院学报,2001,21(4):5-10
- [26] Vlachogiannis D, Andronopoulos S, Passamichali A. A three-dimensional model study of the impact of AVOC and BVOC emissions ozone in an urban area of the eastern Spain [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2000, 65(1-2):41-48
- [27] Kim J C. Factors controlling natural VOC emissions in a south eastern US pine forest [J]. *Atmos Environ*, 2001, 35:3279-3292
- [28] Loreto F, Thomas D, Sharkey. Water stress, temperature, and light effects on the capacity for isoprene emission and photosynthesis of kudzu leaves [J]. *Oecologia*, 1993, 95:328-333