

# 落叶松挥发性有机物释放动态研究

郭阿君<sup>1</sup>, 王志英<sup>2</sup>, 邹 丽<sup>2</sup>

(1. 北华大学 林学院, 吉林 吉林 132013; 2. 东北林业大学, 黑龙江 哈尔滨 150040)

**摘 要:**利用 SUMMA 罐收集落叶松挥发物, 采用预浓缩与 GC/MS 联用系统对不同季节的落叶松挥发性有机物成分进行分析。结果表明:不同季节落叶松挥发物的成分包括萜类、烷烃、烯烃及炔烃类、酮类、呋喃类、醇类、醛类、酸类、酯类 8 大类化合物, 共 110 种, 其中以萜烯类化合物为主, 且含量随季节变化显著。(1S,3S)-(+) -间-薄荷-4,8-二烯(12.58%)、植紫三烯(9.02%)、(E)-2,7-二甲基-3-辛烯-5-炔(18.13%)、(Z)-2,7-二甲基-3-辛烯-5-炔(17.63%)构成了春季萜类化合物的主要成分, 夏季以 1,3-戊二烯(23.53%)为主, 秋季则以(-)- $\beta$ -蒎烯(17.04%)、IR- $\alpha$ -蒎烯(37.09%)为主。

**关键词:**落叶松; 预浓缩系统; 挥发性有机物; 动态变化

**中图分类号:**S 791.22 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0009(2012)19-0068-03

落叶松(*Larix gmelinii*)为松科落叶松属的落叶乔木, 是我国东北、内蒙古林区以及华北、西南的高山针叶林的主要森林组成树种, 是东北地区主要三大针叶用材林树种之一。落叶松树干通直, 树形优美, 亦是具有较高观赏价值的秋色叶树, 因此在园林绿化中被广泛应用, 落叶松在生长过程中向大气释放出大量的挥发性有机物(Volatile Organic Compounds, 简称 VOCs), 在生态系统中, 它是重要的化学信息传递物质, 对调节植物的生长、发育和繁衍、抵御环境胁迫以及预防动物和昆虫的危害等方面具有重要作用。植物 VOCs 还具有抑制空气微生物的生长、调节人类情绪、改变环境的氧化还原状态等积极的作用<sup>[1]</sup>。相关资料显示, 当前落叶松的研究主要集中在病虫害管理、繁育管理等方面<sup>[2]</sup>, 关于落叶松 VOCs 的季节性动态释放规律研究少有报道。因此, 该研究拟通过持续和动态监测, 了解落叶松 VOCs 释放的季节动态变化, 这对利用植物改善环境质量具有重要意义, 可以为合理地配置、开发、利用功能植物<sup>[3]</sup>提供科学的依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

QC-1B 型便携式气泵、不锈钢 SUMMA 采样罐、美国 ENTECH7100 型 VOC 预浓缩仪、7016 型自动进样

器、岛津 GC-17G 气谱仪、岛津 GC-MSQP5050 质谱仪、岛津 CP2Sil 5CB(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu$ m)色谱柱。

### 1.2 试验方法

利用经高纯氮气清洗的 SUMMA 采样罐采集春、夏、秋 3 个季节长势旺盛、无病虫害、无损伤落叶松植株 VOCs(图 1), 每个样品采样时间为 10~15 min。以取样袋内不套入落叶松枝叶者作为空白<sup>[4]</sup>。采样点: 东北林业大学哈尔滨试验林场。

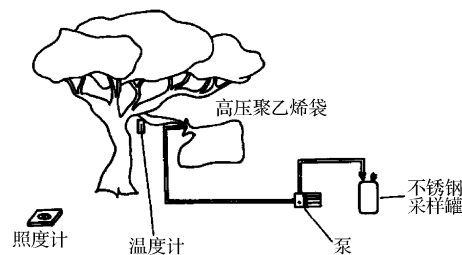


图1 植物挥发性物质采集装置

将收集有落叶松挥发物的 SUMMA 采样罐连接到预浓缩仪上, 预浓缩仪与气谱仪连接, 利用质谱仪检测进样气体, 进样量 400 mL。GC 条件: 进样口温度 250 $^{\circ}$ C, 接口温度 230 $^{\circ}$ C, 分流比 1:10, 程序升温: 40 $^{\circ}$ C (2 min)  $\rightarrow$  5 $^{\circ}$ C/min  $\rightarrow$  100 $^{\circ}$ C (0.50 min)  $\rightarrow$  20 $^{\circ}$ C/min  $\rightarrow$  250 $^{\circ}$ C (8 min)。载气为高纯度氦气。MS 条件: 选择 EI 电离方式, EI 源 70 eV, 离子源温度 200 $^{\circ}$ C, 扫描时间 0.14 s, 采集质荷比(m/z)10~400 的离子峰数据。每样品重复进样 3 次, 分离所得的挥发性物质, 通过标准质谱库(NIST 库)检索、结合保留时间, 进行定性分析, 并计算每种挥发物的相对百分含量。

**第一作者简介:**郭阿君(1979-), 女, 博士, 讲师, 研究方向为园林植物。E-mail: guoajun@163.com.

**责任作者:**王志英(1956-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为森林保护。E-mail: zyw0451@sohu.com.

**收稿日期:**2012-05-18

## 2 结果与分析

根据落叶松 VOCs 分析结果,得到了不同季节落叶松 VOCs 成分(表 1),包括萜类、烷烃、烯烃及炔烃类、酮类、呋喃类、醇类、醛类、酸类、酯类 8 大类化合物,累计 110 种。

表 1 落叶松挥发性物质 GC/MS 分析结果

化合物 Compounds	分子式 Molecular formula	分子量 MW	相对含量 Relative contents/ %		
			春季 Spring	夏季 Summer	秋季 Autumn
1,1,3,3-四氯-2-丙酮	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> O	194	0.11	19.74	—
2-氯-1-丙烯	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> Cl	76	—	26.19	—
顺丁烯	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	56	0.24	—	—
正丁醛	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	72	0.62	—	—
2-甲基-2-丙烯醛	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	70	0.11	—	—
1,3-戊二烯	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	68	—	23.52	5.54
2-甲基-呋喃	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O	82	0.20	0.07	0.45
2-甲基-3-丁烯-2-醇	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	86	—	—	0.95
环戊醇	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	86	—	—	0.18
3-戊酮	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	86	—	—	0.66
1-乙氧基丙烯	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	86	3.24	—	—
4-戊烯-1-醇	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O	86	1.62	—	—
顺式-3-甲基-1,3-戊二烯	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	82	0.17	—	—
4-甲基-2-戊烯-1-醇	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	100	—	—	0.09
2-甲基-3-戊酮	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	100	—	—	0.05
4-己烯醛-1-醇	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	100	0.14	—	—
甲基环己烷	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	98	—	0.20	—
3-甲基-己烷	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	100	—	0.20	—
2-乙烷基-4-戊醛	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O	112	—	0.34	—
Cis-4-甲基-环己醇	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	114	—	0.76	—
2,4,4-三甲基-1-戊烷	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	112	—	0.46	—
4-甲基-庚烷	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	114	—	0.27	—
3-甲基-戊烷	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	114	—	0.79	—
壬醛	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	142	0.26	—	—
(E)-2,7-二甲基-3-辛烯-5-炔	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	18.13	—	—
(Z)-2,7-二甲基-3-辛烯-5-炔	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	17.63	—	—
植紫三烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	9.02	—	—
叔丁基-环己烷	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	140	0.11	—	—
三环萜	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.17	—	0.30
α-侧柏烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	—	—	0.07
α-蒎烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	—	1.17	—
IR-α-蒎烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	—	—	37.09
蒎烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.92	—	4.41
邻-散花烃	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134	—	—	0.39
β-月桂烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	1.77	0.73	1.40
(1S,3S)-(+) -间-薄荷-4,8-二烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	12.58	—	—
对-薄荷-1,4(8)-二烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.91	—	—
3-蒎烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	—	5.18	9.03
(-) -β-蒎烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	—	0.88	17.04
邻-伞花烃	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134	0.06	0.43	0.52
α-松油烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.06	—	—
异松油烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	5.48	—	—
γ-松油烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.42	—	—
异桉树脑	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.69	—	—
β-水芹烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	—	—	7.28
(+)-4-蒎烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.18	—	0.47
1,2,3,4-四甲基-5-亚甲基-1,3-环戊二烯	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134	0.16	—	—
杜烯	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134	0.24	—	—
龙脑	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	—	0.97	—
D-柠檬烯	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	—	2.93	—

续表 1

化合物 Compounds	分子式 Molecular formula	分子量 MW	相对含量 Relative contents/ %		
			春季 Spring	夏季 Summer	秋季 Autumn
萘	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	128	0.61	1.61	0.20
2-丙基-庚醇	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O	158	—	—	0.12
2-丙基-(1-)-庚醇	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O	158	—	—	0.23
(1S,3R)-(-)-邻-薄荷烷	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	140	0.94	—	—
4,7-二甲基-萘	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub>	146	0.38	—	0.14
β-甲基萘	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	142	0.85	—	1.34
3-异丙烯基-2,5-二甲基-3,4-己二烯-2-醇	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O	166	0.85	—	—
β-甲基萘	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	142	2.95	—	0.73
十二烷	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	170	0.31	0.23	0.41
反式,顺式-乙烷基双环癸烷	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub>	166	0.27	—	—
乙酸异龙脑酯	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	196	—	0.40	—
乙酸龙脑酯	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	196	—	—	0.36
己基-环己烷	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	168	—	—	0.45
2-乙基基-萘	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	154	—	—	0.82
1,8-二甲基-萘	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	156	1.44	—	0.70
1,2-二甲基-萘	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	156	—	—	0.49
2,3-二甲基-萘	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub>	156	—	—	0.28
2,3-二甲基-十一烷	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	184	—	—	0.41
5-(1-甲基丙基)-壬烷	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	184	0.20	—	—
(E)-6,10-二甲基-5,9-十二烯-2-酮	C <sub>14</sub> H <sub>24</sub> O	208	—	—	0.37
2-己基-1-辛醇	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> O	214	0.41	—	—
十四烷	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	198	2.82	7.98	1.72
4-甲基-十三烷	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	198	—	—	0.22
2-甲基-十三烷	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	198	0.66	—	—
(-) -兰桉醇	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	—	—	0.38
新长叶烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	—	2.13	—
α-长叶烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	—	0.41	—
柏木烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	—	—	0.56
2-甲基-十四烷	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	212	—	—	0.33
石竹烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	—	8.85	—
α-石竹烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	—	0.35	—
胡桃烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	—	0.30	—
长叶烯-(V4)	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	—	0.97	—
α-金合欢烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.35	—	0.10
α-葑烯茄油烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	—	—	0.21
十五烷	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	212	1.00	0.42	0.16
大香叶烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.15	—	—
β-金合欢烯	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.80	—	—
5-甲基-十五烷	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	226	—	—	0.19
十六烷	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	226	1.41	0.68	—
3-甲基-十五烷	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	226	0.13	—	—
3-环己基-十一烷	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub>	238	—	—	0.35
7-甲基-十六烷	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	240	0.29	—	—
十七烷	C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	240	0.48	—	—
Z,E-2,13-十八烯-1-醇	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O	266	0.11	—	—
4-甲基-十七烷	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	254	—	—	0.62
2,6,10-三甲基-十五烷	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	254	0.13	—	—
十八烷	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	254	1.64	—	—
8-甲基-十七烷	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	254	0.20	—	—
1,1,3-三甲基-3-苯基-萘	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub>	236	—	0.71	—
4-环己基-十三烷	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub>	266	0.94	—	—
5-环己基-十三烷	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub>	266	0.83	—	—
4-环己基-十三烷	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub>	266	0.11	—	—
2,6,11,15-四甲基-十六烷	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	282	—	—	0.21
2,6,10,14-四甲基-十六烷	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	282	—	0.29	—
10-甲基-二十烷	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	296	—	—	0.56
十五烷基-环己烷	C <sub>21</sub> H <sub>42</sub>	294	0.30	—	—
2,6,10,15-四甲基-十七烷	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	296	0.85	0.35	—
1-氯-二十七烷	C <sub>27</sub> H <sub>55</sub> Cl	414	—	—	0.27
未鉴定			—	0.04	1.09

注:“—”表示未检测到该物质的释放。

春季落叶松 VOCs 中萜类化合物(70.26%)占主导地位,其次为烷烃和烯烃类物质(23.58%)。醇类(3.13%)、呋喃类(0.20%)、酮类(0.11%)、醛类(0.37%)含量较少。萜类化合物中(E)-2,7-二甲基-3-辛烯-5-炔(18.13%)和(Z)-2,7-二甲基-3-辛烯-5-炔(17.63%)为主要成分;其次为(1S,3S)-(+) -间-薄荷-4,8-二烯(12.58%);烷烃和烯烃类物质中开链烷烃所占比例较大,检测到含量在1%以上的有十四烷(2.82%)、十五烷(1%)、十六烷(1.41%)、十八烷(1.64%)。

夏季萜类化合物含量下降(43.82%),烷烃、烯烃类(34.48%)和酮类物质(19.74%)含量增加,呋喃类、醇类、醛类、酯类含量较低。萜类化合物中异戊二烯(23.53%)为主要成分,其次为3-蒎烯(5.18%), $\alpha$ -蒎烯(1.17%)、D-柠檬烯(2.93%)、新长叶烯(2.13%)、石竹烯(3.85%)。烷烃、烯烃类化合物中2-氯-1-丙烯为主要成分(26.19%),酮类化合物只有1,1,3,3-四氯-2-丙酮(19.74%),且含量较高。

秋季萜类物质(84.79%)含量显著升高,烃类(10.78%),醇类(1.57%)化合物含量较低。萜类化合物中IR- $\alpha$ -蒎烯(37.09%)含量最高,其余含量较高的萜类化合物有(-)- $\beta$ -蒎烯(17.04%),3-蒎烯(9.03%), $\beta$ -月桂烯(7.28%),异戊二烯(5.54%), $\alpha$ -蒎烯(4.41%), $\beta$ -月桂烯(1.4%)。烷烃类化合物含量较低,占VOCs总量1%以上的有 $\beta$ -甲基萘(1.34%),十四烷(1.72%)。

由图2可知,落叶松VOCs成分以萜烯类化合物为主,且含量随季节变化显著,秋季含量最高,且以IR- $\alpha$ -蒎烯为主。其次为春季,(E)-2,7-二甲基-3-辛烯-5-炔、(Z)-2,7-二甲基-3-辛烯-5-炔、(1S,3S)-(+) -间薄荷-4,8-二烯为主要成分。夏季萜烯化合物含量降低,异戊二烯为其

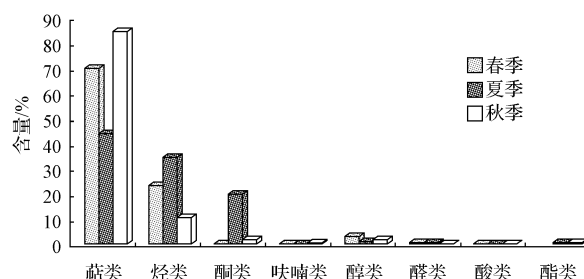


图2 落叶松在不同季节各类VOCs物质含量变化

夏季萜烯主要成分。烷烃类、酮类化合物夏季含量较高。

### 3 讨论

落叶松在不同季节释放的VOCs成分和含量存在明显差异,其中许多低、微量的含氧化合物鉴定还较困难,有深入研究的必要。落叶松在生长季节能释放大量的萜类物质,这些物质具有显著的杀菌、消炎、镇咳、镇静等医疗保健功效<sup>[5]</sup>,因此在城市绿化中,可以作为主要的功能树种应用于森林游乐区、别墅区、疗养院、森林医院、森林浴场等处。

### 参考文献

- [1] 杨伟伟,李振基,安钰,等.植物挥发性气体(VOCs)研究进展[J].生态学杂志,2008,27(8):1386-1392.
- [2] 孙宇.水施磷肥对长白落叶松苗木生长和磷吸收的影响[D].北京:北京林业大学,2011.
- [3] 戚继忠.园林植物功能与功能景观[J].北华大学学报(自然科学版),2006,7(1):71-74.
- [4] 郭阿君.4种园林树木挥发性有机物释放动态及其抑菌作用的研究[D].哈尔滨:东北林业大学,2007.
- [5] 张秋菊,张爱华,孙晶波,等.植物体内萜类物质化感作用的研究进展[J].生态环境学报,2012(1):191-197.

## Release Variation of Volatile Organic Compounds from *Larix gmelinii*

GUO A-jun<sup>1</sup>, WANG Zhi-ying<sup>2</sup>, ZOU Li<sup>2</sup>

(1. College of Forestry, Beihua University, Jilin, Jilin 132013; 2. Northeast Forestry University, Harbin, Heilongjiang 150040)

**Abstract:** Pre-concentrated system combined GC-MS was evaluated for determination of volatile organic compounds (VOCs) from *Larix gmelinii* using SUMMA canister for sampling. The results showed that a total of 110 volatile compounds were identified, the main components of VOCs included terpene, alkane, olefin, ketone, furan, alcohol, aldehydes, acids and ester, and the major component was terpene. The component and content had dynamic varieties in different seasons, the major VOCs of *Larix gmelinii* in spring were m-Mentha-4,8-diene, (1S,3S)-(+) - (12.58%), Santolina triene (9.02%), 3-Octen-5-yne, 2,7-dimethyl-, (E)- (18.13%), 3-Octen-5-yne, 2,7-dimethyl-, (Z)- (17.63%). Major component was 1,3-Pentadiene (23.52%) in summer. The main volatile components were (-)- $\beta$ -Pinene (17.04%), IR- $\alpha$ -Pinene (37.09%) in autumn.

**Key words:** *Larix gmelinii*; pre-concentrated system; volatile organic compounds; dynamic variety