

文章编号: 1001-1498(2010)03-0462-05

北京西山春季侧柏游憩林内挥发物成分及其日变化规律

杨伟伟, 王成*, 郟光发, 郭二果

(中国林业科学研究院林业研究所, 国家林业局森林培育重点实验室, 国家林业局城市林业研究中心, 北京 100091)

关键词: 北京; 侧柏; 游憩林; 挥发物成分; 日变化; 春季

中图分类号: S791.38

文献标识码: A

Compounds and Diurnal Variation of VOCs of *Platycladus orientalis* Recreation Forest in Beijing Western Hills in Spring

YANG Wei-wei, WANG Cheng, QIE Guang-fa, GUO Er-guo

(Research Institute of Forestry, Chinese Academy of Forestry; Key Laboratory of Tree Breeding and Cultivation, State Forestry Administration;
Research Centre of Urban Forestry, State Forestry Administration; Beijing 100091, China)

Abstract: The research adopts open sampling method and TCT-GC/MS (Thermodesorption Cold Trap-Gas Chromatography/Mass Spectrometry) apparatus to collect and analyze the volatile organic compounds (VOCs) of *Platycladus orientalis* forest, with the intention of researching the compounds and diurnal variation of VOCs of *P. orientalis* forest in natural state in Beijing Western Hills in spring. The results are as follows: (1) There are 160 kinds (11 categories) of volatile organic compounds, containing Alkyl Hydrocarbon, Ketone, Alcohol, Acid, Aldehyde, Alkene, Ester, Aromatic hydrocarbon, Ether, Hydroxybenzene and Amide. The content of Alkyl Hydrocarbon, Ketone, Acid and Aldehyde occupy a greater percentage among all compounds. (2) The diurnal variation curve of total volatile organic compounds (TVOC) is characterized as "one peak at 11:00(36.44%) and one vale at 3:00(12.76%)". Generally, the concentration at daytime is higher than that of night, and higher in morning than in afternoon, with the maximum at noon. (3) The change of Alkyl Hydrocarbon concentration is greater in the morning and about midday, less in the afternoon and night. The diurnal variation curve of Ketone concentration appears as "three peaks and three vales". 1:00, 5:00—7:00 and 11:00 are peak time, 3:00, 9:00 and 17:00 are vale time. As to Acid, its concentration appears two obvious phases: the higher phase is from 9:00 to 17:00, with the maximum at 11:00, and the lower phase is from 19:00 to 7:00, with the minimum at 5:00. Concerning Aldehyde concentration, 17:00 and 19:00 are the higher phases and also has obvious difference with other time, while the lower phrase has no obvious difference with each other. (4) Alkene is the most important compound to human health. Its concentration appears as "one peak" at 15:00, which has obvious difference with other time. Totally, its content at daytime is higher than that at night, and higher in afternoon than in morning.

Key words: Beijing; *Platycladus orientalis*; recreation forest; volatile organic compounds; diurnal variation; spring

收稿日期: 2008-01-11 修回日期: 2009-12-23

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划重大项目课题(2006BAD03A06-3和2006BAD03A17-2)和国家科技部科研院所社会公益研究专项(2004DIB1J031)

作者简介: 杨伟伟(1982—),女,山东德州人,硕士,主要从事城市林业研究; E-mail: 2008yww@163.com

* 通讯作者: 王成, 研究员, E-mail: wangcheng@caf.ac.cn

近年来,随着生态旅游的发展,人们越来越重视游憩林的人体保健功能。游憩林主要通过森林形成的内环境对游人的身心健康发挥作用,因此组成林分的主要树种非常重要。侧柏(*Platycladus orientalis* (L.) Franco)是我国北方城市绿化中常见树种之一,也是华北地区山地的主要造林树种,其释放的挥发性物质(VOCs)具有重要的生态保健功能,可以有效地抑制细菌和病毒活性,降低空气中细菌病毒的浓度,创造清新洁净的环境^[1-3],使行走于林中的游人感觉心情舒畅,起到调节精神、缓解疲劳、改善人体健康的作用。目前,对侧柏挥发物的研究多采用水蒸汽蒸馏等化学提取的方法^[4-5],研究重点多集中于精油成分测定、抗菌性能及病虫害防治等方面^[6-7],研究对象也多限于侧柏单体或枝叶在人工控制状态下其自身的挥发物测定,而关于自然状态下侧柏林挥发物释放情况及动态变化研究报道较少。北京周边地区的山地游憩林中,侧柏林占有很高的比重,以自然状态下的侧柏林为对象开展挥发物研究,了解自然状态下侧柏林内VOCs的存在状况、变化规律,有助于全面了解侧柏林的保健功能,为北京乃至华北地区以侧柏林为主的城郊游憩林的科学经营提供依据,并为游人合理利用侧柏林开展森林游憩活动提供一定的指导。

1 研究区概况

研究区选择北京西山的百望山森林公园,位于40°01'47.9"N,116°15'31.2"E,属温带大陆性气候,年均气温11.8~12.0℃,年平均降水量638.8mm,土壤为褐土。公园面积200hm²,森林覆盖率达95%,主要游憩林树种为侧柏、黄栌(*Cotinus coggygria* Scop.)。

选择观测的侧柏林面积为3000m²,林分郁闭度0.8,林内树木生长健康,树龄40a,平均树高7.5m,平均胸径12.6cm,平均枝下高1.6m。林下植被有黄栌、荆条(*Vitex negundo* L. var. *heterophylla* Rehd.)、构树(*Broussonetia papyrifera* (L.) L. Her. ex Vent.)、酸枣(*Zizyphus jujuba* Mill. var. *spinosa*.)、葎草(*Humulus scandens* Merr.)等。

2 研究方法

本实验采用开放式采样,选择在天气晴好无风的一天内进行,实验中将大气采样仪呈品字型放置于林内,采样仪两两间隔3m以上。本实验从2008年4月15日9:00至次日7:00,每隔1h采样1次,

每次3个重复,采样时间60min,气体流量为100mL·min⁻¹,采样高度接近人体呼吸高度约1.5m。

本实验所用采样仪是由北京劳动保护所生产的QC-1型大气采样仪,采样管为美国Varian公司生产的TCT采样管,管内装入0.12g处理过的Tenax-TA吸附剂。

样品采用热脱附-气相色谱/质谱联用仪(TCT-GC/MS)进行处理,TCT-GC/MS的型号为:CP-4010PTI/TCT(CHROMPACK产品,现属Varian公司)、TRACETMGC2000(CEINSTRUMENT公司)、VOYAGER MASS(FINNIGAN公司)。

TCT工作条件:载气为N₂,压力为20kPa。先将冷阱用液氮冷却至-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2次脱附后直接进入与质谱相连的气相色谱柱头。

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

MS工作条件: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/scan,质谱扫描范围m/z19-435。

在所得的总离子流图中,各峰代表的化学信息经检索NIST98标准谱库进行确认和筛选(相似度达到85%以上)。气体浓度计算采用面积归一化法,计算公式为:

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

3 结果与分析

3.1 侧柏林内的挥发物成分

侧柏林内采集的气体样品共检测出160余种物质,鉴定出156种,另有7种未鉴定出。挥发物总体变化趋势和具体情况见图1、表1。

侧柏林内空气中的挥发物种类繁多,包括烷烃、烯烃、酸、醛、酮、醇等10余类,其中烷烃、酮、酸、醛在总挥发物中的含量相对较高。有关侧柏本身挥发物的研究表明,侧柏释放的萜烯类物质较多^[4,8],本

研究在野外开放状态下的侧柏林内所检测到的萜烯类有8种单萜和2种倍半萜,分别为1R-蒎烯、水

芹烯、月桂烯、3-萜烯、反-罗勒烯、D-柠檬烯、顺-罗勒烯、对-薄荷-1,4(8)-孟二烯、石竹烯、雪松烯。

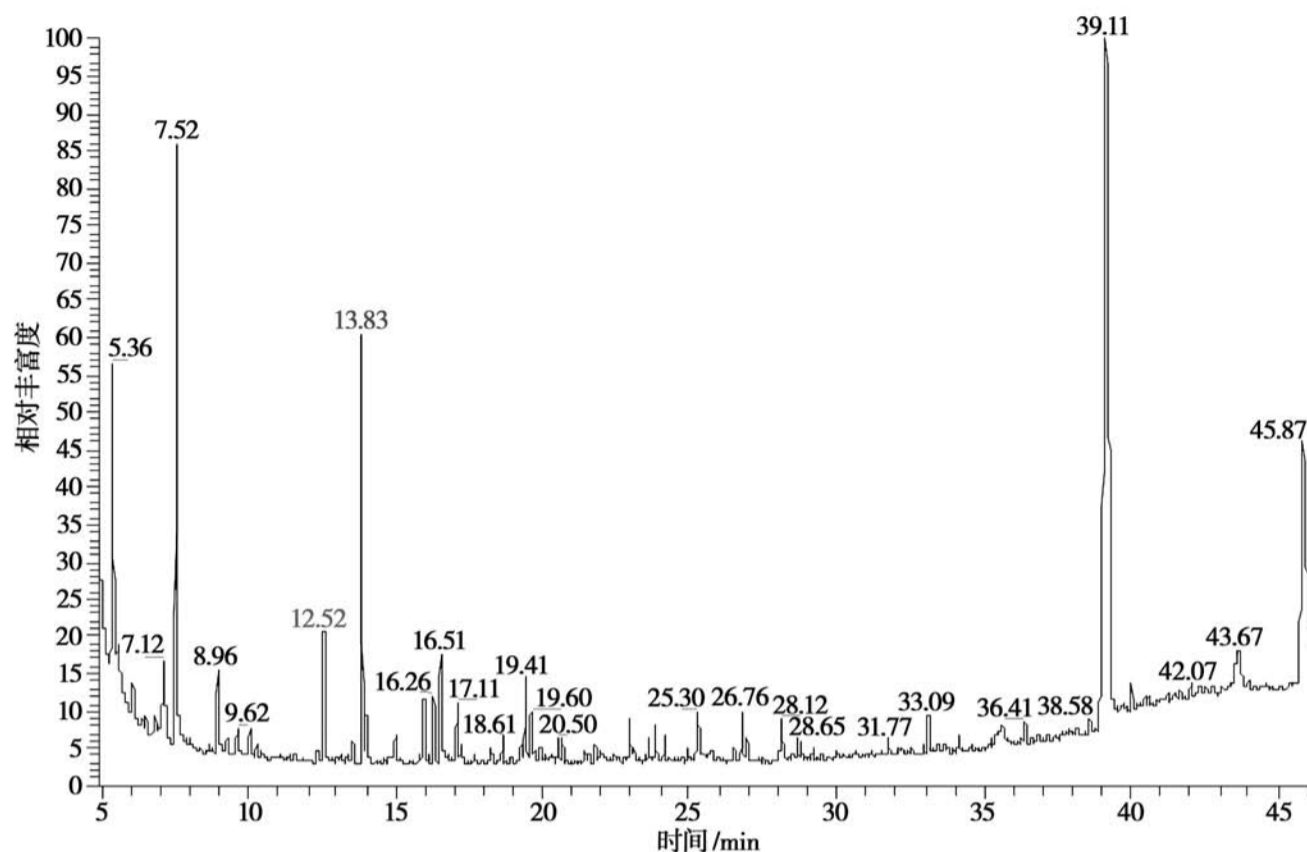


图1 侧柏林内挥发物总离子流图

表1 侧柏林内的挥发物

物质种类	数量/种	浓度/%	组成成分
烷烃	30	1.03 ~ 87.93	C6 ~ C21的直链及支链烷烃、卤代烃
酮	22	1.01 ~ 7.65	C3 ~ C8的酮类,丙酮、2-丁酮环己酮、2,3-丁二酮等含量较高
酸	16	1.39 ~ 9.35	C2 ~ C16的羧酸,十二烷酸、十四烷酸、十六烷酸、苯甲酸等含量较高
醛	18	1.80 ~ 5.58	C4 ~ C14的醛类,C10以下的醛类,如癸醛、壬醛、苯甲醛等含量较高
醇	17	0.54 ~ 4.07	有C10以下丙醇、癸醇等,也有C15以上的十五醇、十六醇等
烯烃	16	0.43 ~ 4.48	8种C10的单萜,2种C15的倍半萜,6种普通烯烃
芳烃	16	0.71 ~ 6.10	C6 ~ C15的苯及其同系物、卤代苯、双环芳烃等
酯	7	0.15 ~ 9.49	C3 ~ C8的酯类
其他	14	0.05 ~ 0.97	醚、酚及酰胺类

3.2 侧柏林内总挥发物(TVOC)浓度的日变化

TVOC浓度日变化曲线为“单峰单谷”型(图2)。从凌晨3:00开始升高,上午11:00浓度达到最大,11:00后开始降低,这种降低趋势一直持续到17:00,此后浓度出现不同程度的升降,但波动幅度不大,凌晨3:00浓度最小。

为了探究不同时间TVOC浓度的差异,对TVOC浓度日变化进行方差分析,除上午11:00 TVOC浓度与9:00、13:00的差异不显著外,与其他时间的差异均极显著,9:00—13:00是浓度较高时段;3:00浓

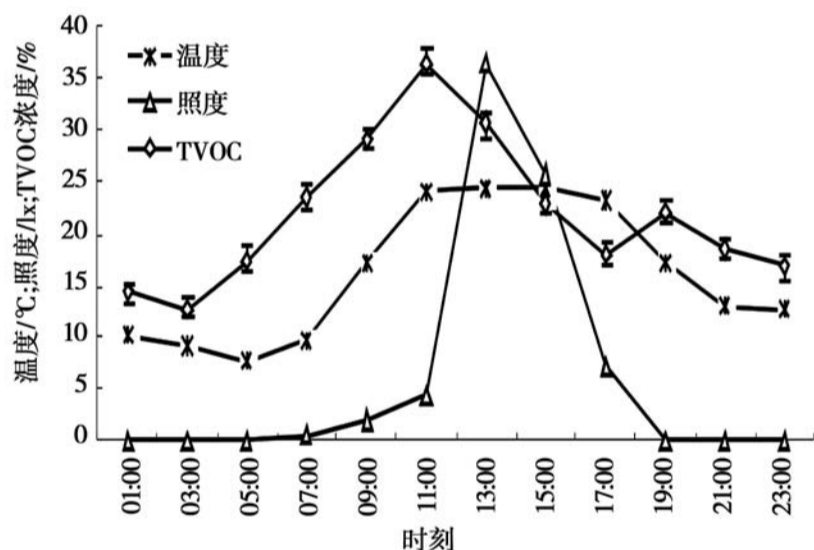


图2 侧柏林内总挥发物(TVOC)浓度及环境因子的日变化

度最低,并与上午的差异极显著,与下午及夜晚的差异不显著。总体看来,TVOC浓度白天高于夜晚,上午高于下午,9:00—13:00时段浓度较高,中午前后达到最大。

植物释放挥发物受植物生长状态以及外界环境因素影响比较大。随早上6:00左右光照的增强,林内温度也开始升高,植物光合作用增强,上午11:00林内温度接近光合作用的最适温度,植物的生理活动最强,产生和释放的代谢物质最多,适宜的环境条件使得气孔导度比较大,因此释放到大气中的挥发物较多。15:00以后随着光照的减弱与温度的降低,植物的光合作用与新陈代谢减弱,挥发物随之减少。

3.3 侧柏林内主要挥发物浓度的日变化

在对不同时间的挥发物成分出现的频率及相对含量进行统计后发现,烷烃、酮、酸、醛4类物质在这两个方面都比较高,是侧柏林内挥发物的主要成分。

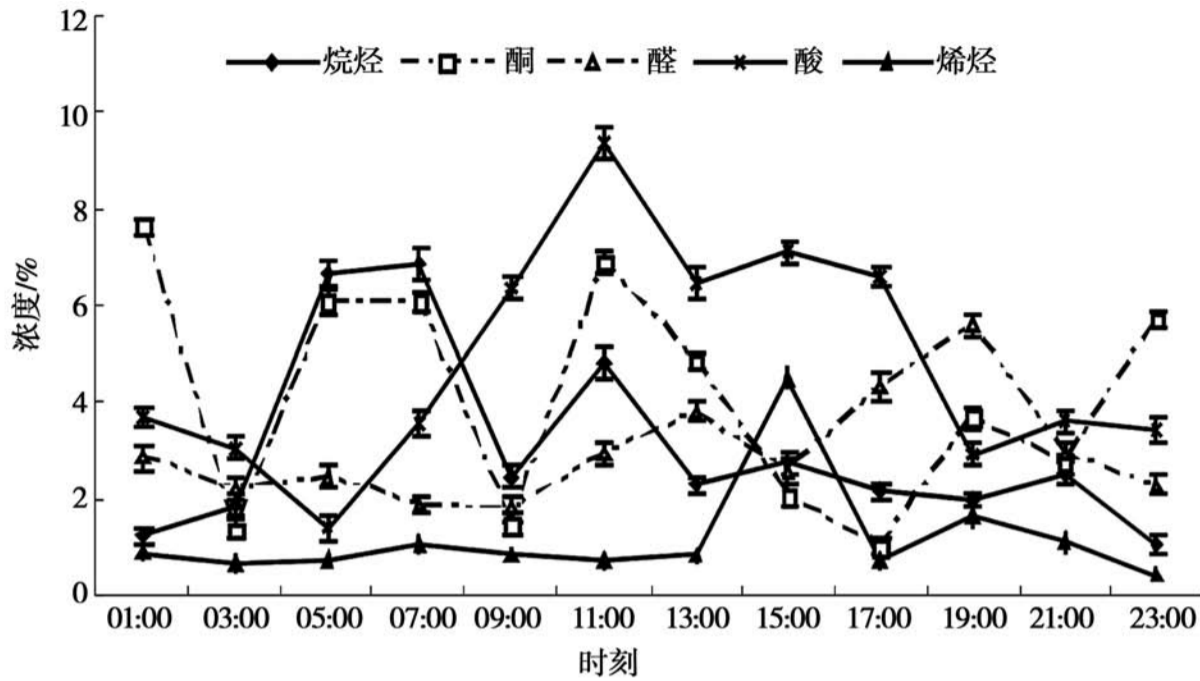


图3 侧柏林内主要挥发物浓度的日变化

3.3.1 烷烃浓度的日变化 由图3可以看出:5:00—7:00的烷烃浓度最高,11:00时烷烃浓度次之,其它时段浓度均较低。对不同时段烷烃浓度进行的多重比较结果表明:5:00与7:00的差异不显著,与其它监测时段均存在极显著差异,11:00与其它所有时段也均存在极显著差异,即11:00烷烃浓度明显低于5:00、7:00,又明显高于其它时段。总体看来,清晨与正午前后烷烃浓度较高,下午与夜晚浓度较低。

3.3.2 酮类物质浓度的日变化 图3表明:酮类物质浓度呈现明显的“三峰三谷”型变化曲线,浓度波动比较大。3:00出现第1个低谷,随后急剧升高,5:00—7:00出现第1个高峰,然后浓度下降,上午9:00出现第2个低谷,直到11:00浓度再次回升出现第2个高峰后再开始下降,17:00出现第3个低谷,此时也是一天中浓度最低的时段,随后浓度逐渐升高,直至凌晨1:00浓度达到第3个高峰后再次下降。

多重比较结果表明:1:00、11:00的酮类物质浓度与3:00、9:00、15:00、17:00、19:00、21:00的都存在显著差异;谷值出现的3:00、9:00和17:00,与5:00、7:00、23:00都有显著差异。

3.3.3 酸类物质浓度的日变化 一天中酸类物质浓度5:00最小,从此时开始升高,11:00达到最大,随后降低(图3)。通过对不同时段挥发物成分分析表明:11:00时不仅酸类物质浓度最高,而且其成分

烯炔含量比烷烃、酮、醛的低,但鉴于其化学活性及某些成分的保健功能^[9],这里也对其变化规律进行分析,该5类物质的浓度变化曲线见图3。

也最多,多达19种。

多重比较结果表明:酸类浓度最高值出现在11:00,与19:00—7:00时段均存在极显著差异,而最低值出现在5:00,与9:00—17:00时段均存在不同程度的差异,其它时间之间差异不显著,说明酸类物质浓度在一天当中呈现较为明显的2个阶段:9:00—17:00为浓度较高时段;傍晚19:00—7:00为浓度较低时段。总体看来,白天高于夜晚。

3.3.4 醛类物质浓度的日变化 从图3看出:醛类物质浓度的变化呈“单峰”曲线,从上午9:00开始升高,至下午19:00达到最大,随后降低,晚上21:00—7:00有不同程度的升降,但波动幅度不大,基本稳定。总体看来,醛类物质浓度白天较晚上高,下午较上午高。19:00的醛类物质浓度除与17:00的差异不显著外,与其它时间的差异均显著,次高值出现在17:00,与一天中多数时间的差异都显著。

3.3.5 烯炔浓度的日变化 图3还表明:烯炔浓度的日变化呈“单峰”曲线,上午13:00开始升高,15:00浓度达到最大,随后急剧下降,17:00浓度最低,然后浓度出现不同程度的升降,夜晚23:00浓度又降到最低,总体看来,烯炔浓度白天高于夜晚,下午高于上午。

烯炔中大部分是萜烯类物质,有关研究表明,其产生后并不是立刻释放出来,而是贮存在特化的结构中,直到贮存的量足够大,使内部气体饱和并使萜烯分压保持恒定,如果这时气孔开放,萜烯就会大量

释放出来^[10-13]。上午随着光照增强与温度升高,植物的生理活动逐渐增强,产生与释放的挥发物质逐渐增多。中午前后植物为应对干燥缺水的大气环境而关闭气孔,产生的代谢物质暂时储存在植物体内,下午 15:00 林内环境条件适宜,气孔导度增大,萜烯在体内也累积到一定的量,因此,此时植物释放萜烯量最多。15:00 这一时段萜烯的快速大量释放使下午 17:00 浓度急剧下降,17:00 以后随着温度的降低与光照的消失,植物的光合作用越来越弱,产生与释放到大气中的萜烯也随之减少。

多重比较结果表明:15:00 的萜烯浓度与其它时间的差异均极显著,而其它时间的差异不显著,且 15:00 萜烯物质种类也比其它时段多。

4 结论

(1) 春季北京西山侧柏游憩林内 TVOC 多达 160 余种,包括烷烃、酮、醇、醛、酸、酯、烯炔等多类物质,其中烷烃、酮、醛、酸 4 类物质含量较高。

(2) 侧柏游憩林内 TVOC 浓度表现为“单峰单谷”型变化曲线,11:00 最高,3:00 最低,白天高于夜晚,上午高于下午,中午前后达到最大。

(3) 烷烃、酮、酸、醛是侧柏林内挥发物的主要成分,日变化规律也都较为明显:烷烃浓度在 5:00—11:00 较高,其他时段较低,总体看来清晨与上午较高,下午与晚上较低;酮类物质浓度呈现“三峰三谷”型的变化曲线,1:00、5:00—7:00、11:00 浓度较高,3:00、9:00、17:00 浓度较低;酸类物质浓度呈现较为明显的 2 个阶段:9:00—17:00 浓度较高,11:00 时浓度最高;19:00—7:00 浓度较低,5:00 浓度最低,白天高于夜晚;醛类物质浓度是一条“单峰”曲线,在 19:00 最高,17:00 次之。

(4) 侧柏游憩林内的挥发物成分比较复杂,既有对人体健康有益的物质,如 α -蒎烯,也有对人体有害的物质,如碳原子大于 16 的正构烷烃^[14-15]等。本次测定的春季北京西山侧柏游憩林内烯炔浓度在 15:00 浓度比较高,而此时的苯系物、烷烃等对人体健康有害的物质浓度较低。因此,仅从挥发物角度来看,下午 15:00 比较适合游人进行森林休闲活动。

鉴于 TVOC 对人体保健方面的影响角度考虑,在城市绿地建设中树种选择、植物配置方面不但要考虑其观赏性,还要考虑到保健功能,以满足人们对城市绿地休闲娱乐与保健养生并举的需求。

参考文献:

- [1] 孙 爽. 保健型园林有益健康 [N]. 中国花卉报, 2002
- [2] 谢慧玲, 李树人, 袁秀云, 等. 植物挥发性分泌物对空气微生物杀灭作用的研究 [J]. 河南农业大学学报, 1999, 33 (2): 127 - 132
- [3] 吴楚材, 吴章文, 罗江滨. 植物精气研究 [M]. 中国林业出版社, 2006
- [4] 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]. 鞍山师范学院报, 2005, 7 (2): 46 - 48
- [5] 戚继忠, 孙广仁, 杨文胜. 长白侧柏枝叶精油化学成分分析 [J]. 植物资源与环境, 1995, 4 (2): 61 - 62
- [6] 黄洛华, 龙 玲, 陆熙娴, 等. 侧柏枝叶精油的化学组成与抗蚁性 [J]. 林业科学研究, 2001, 14 (4): 416 - 420
- [7] 蒋继宏, 李晓储, 高雪芹, 等. 侧柏挥发油成分及抗肿瘤活性的研究 [J]. 林业科学研究, 2006, 19 (3): 311 - 315
- [8] 孔祥波, 张 真, 王鸿斌, 等. 侧柏挥发性化学成分的鉴定及其对双条杉天牛的触角电位反应 [J]. 林业科学研究, 2005, 18 (3): 260 - 266
- [9] Martin S, Padilla E, Ocete M A. Anti-inflammatory activity of the essential oil *Bupleurum frutescens* [J]. *Planta Me*, 1993, 59 (6): 629 - 634
- [10] uenther A B, Monson R, Fall R. Isoprene and monoterpene emission rate variability: Observations with eucalyptus and emission rate algorithm development [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1991, 96: 10799 - 10808
- [11] Lerdau M T, Ditts S B, Westberg H, et al. Monoterpene emission from ponderosa pine [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1994, 99: 16609 - 16615
- [12] Lerdau M, Matson P, Fall R, et al. Ecological controls over monoterpene emission from Douglas fir (*Pseudotsuga menziesii*) [J]. *Ecology*, 1995, 76: 2640 - 2647
- [13] Lerdau M, Litvak M E, Palmer P, et al. Controls over monoterpene emission from boreal forest conifers [J]. *Tree physiology*, 1997, 17: 563 - 569
- [14] Sidorov V A. Organic chemistry of the Earth's atmosphere [M]. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1990
- [15] 高 岩, 金幼菊, 邹祥旺, 等. 珍珠梅花挥发物对小鼠旷场行为及学习记忆能力的影响 [J]. 北京林业大学学报, 2005, 27 (3): 61 - 66