

浙江樟3种组织及不同区段木材挥发性组分差异分析^{*}

李子安 赵珍妮 张俊红 楼雄珍 童再康

(浙江农林大学 林业与生物技术学院 / 省部共建亚热带森林培育国家重点实验室, 浙江 杭州 311300)

摘要 为探究浙江樟 *Cinnamomum chekiangense* 组织部位间、单株间和木材不同区段间挥发性成分的差异, 提取和鉴定浙江樟叶片、干皮与木质部 3 种组织部位中的挥发性成分, 以代表性原则采集样品, 利用固相微萃取法-气相色谱-质谱联用法 (SPME-GC-MS) 结合计算机自动检索辅助人工解析挥发性成分, 通过峰面积归一法测定其相对含量。从 7 年生浙江樟 3 种组织部位中共检测出主要挥发性成分 134 种。其中, 干皮 83 种, 独有成分 40 种; 叶片 77 种, 独有 38 种; 木质部 45 种, 9 种是独有的。成分种类分析知, 浙江樟不同组织部位挥发性成分包括烯烃类、烷烃类、醇类和酯类等 9 种类别; 相对含量分析知, 浙江樟各组织部位挥发性成分均以烯烃类化合物为主, 组分数量和相对含量均远高于其它 8 类成分。通过进一步分析知, 7 年生浙江樟单株间挥发性成分有明显差异, 24 年生浙江樟木材的实际生长时间对木质部挥发性有机物的种类和相对含量也有明显影响。综合表明浙江樟不同组织部位间、单株间、不同区段木材间挥发性成分种类与组成特征异同明显, 主要功能性组分与相对含量均存在一定差异。

关键词 挥发性有机物; 固相微萃取; 气相色谱-质谱; 浙江樟

中图分类号: S718.43 文献标志码: A 文章编号: 2096-2053 (2022) 02-0023-10

Analysis of Volatile Components in Three Tissues and Timber of different Sections of *Cinnamomum chekiangense*

LI Zi'an ZHAO Zhenni ZHANG Junhong LOU Xiongzen
TONG Zaikang

(College of Forestry and Biotechnology, Zhejiang A&F University/ State Key Laboratory of Subtropical Silviculture, Hangzhou, Zhejiang 311300, China)

Abstract In order to explore the differences of volatile components among tissues, individual plants and different sections of timber, the volatile components in leaves, bark and xylem of *Cinnamomum chekiangense* were extracted and identified. Samples were collected according to the representative principle, and the volatile components were analyzed through the solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry combined with computer automatic search assisted manual analysis. The relative content was determined by peak area normalization method. A total of 134 main volatile components were detected in 3 tissues of 7-year-old *C. chekiangense*. Among them, there were 83 species of bark and 40 unique components. Leaves were contained 77 substances including 38 unique substances. Xylem was contained 45 componets 9 unique components. According to the analysis of component types, the volatile components include 9 categories such as olefins, alkanes, alcohols and esters. Relative content analysis showed that olefins were the main volatile components, and the number and relative content of components were remarkable higher than the others. Through further analysis, it was found that

^{*} 基金项目: 浙江农林大学实验技术与管理研究项目 (JS20190005), 浙江省农业 (林业) 新品种选育重大科技专项 (2016C02056-2)。

第一作者: 李子安 (1996—), 女, 硕士, 研究方向为林木良种工程, E-mail: 1036827275@qq.com。

通信作者: 童再康 (1963—), 男, 教授, 主要从事珍贵树种品种选育与定向培育研究, E-mail: zktong@zafu.edu.cn。

there were significant differences in the volatile components among individuals of 7-year-old *C. chekiangense*, and the actual growth time of 24-year-old *C. chekiangense* timber also had a distinct influence on the species and relative content of volatile organic compounds in xylem. There were obvious similarities and differences in the types and composition of volatile components among different tissues, individual plants, and sections of the timber. Main functional components and relative contents were evidently different.

Key words volatile organic compounds; solid phase microextraction; gas chromatography-mass spectrometry; *Cinnamomum chekiangense*

浙江樟 *Cinnamomum chekiangense* 别名浙江桂、土肉桂, 是樟科樟属常绿阔叶乔木, 为我国特有的珍贵稀有树种, 分布在安徽大别山和皖南山区、江苏南部、浙江大部分地区及湖北、江西福建等地区, 常生长在山坡沟谷常绿阔叶林中^[1], 自然资源数量较少。浙江樟树干通直, 树冠端整, 姿态优美, 鲜叶呈鲜红色, 枝叶浓密, 是优良的园林绿化观赏树种^[2]。作为用材树种, 浙江樟材质优良, 耐腐、耐水湿, 是建筑、家具等的上等用材。浙江樟对烟尘、二氧化硫等污染物具有较强的耐性, 可释放具有净化空气与保健作用的化学物质, 且有良好的隔音效果, 是优良的环保树种^[3-4]。全株具有香气, 枝叶及树皮可提取芳香油, 制作各类香精香料; 种子可榨油, 供制肥皂及作润滑油。浙江樟树皮、枝皮入药名为香桂皮, 具有行气健胃、驱寒镇痛之效, 对多种疾病具有疗效, 同时也是烹饪佐料。

樟属植物富含挥发油, 普遍具有芳香健胃等多方面药理活性^[5]。伍观娣等^[6]对广东阴香 *C. burmannii* 叶片精油的化学成分进行检测, 共鉴定出 38~42 种, 供试的所有单株均含有龙脑。黄浩等^[7]采用气质联用法对龙脑型阴香不同月份的叶片精油进行分析, 发现全年各月精油的主要成分均为萜烯类、萜醇类和酯类化合物。杨锦强等^[8]利用固相微波萃取从香樟 *C. camphora* 果实中分析鉴定出 26 种化学成分, 主要成分为 β -侧柏烯、樟脑、3-萜烯、桉叶油醇和蒾烯; 利用水蒸气蒸馏从香樟果中分析鉴定出 23 种化学成分, 主要成分为黄樟素、桉叶油醇和芳樟醇。胡文杰^[9]测定樟树 3 种不同化学型(油樟、脑樟和异樟)精油化学组成及含量, 探讨其叶片精油主成分的时空变异规律, 鉴定出油樟有 39 种, 主成分桉叶油醇含量高达 53.38%; 脑樟 47 种, 其中樟脑(65.21%)为绝对主导成分; 异樟 40 种, 其中

含量大于 10% 的成分有异-橙花叔醇、桉叶油醇、三甲基-2-丁烯酸环丁酯和异丁香酚甲醚 4 种。樟属植物挥发性成分的研究报道中尚未见以浙江樟为研究对象, 对其研究主要集中在生物学特性、快繁技术^[10]和栽培种植^[2]方面。为深入探讨浙江樟挥发性成分特征, 本研究选取浙江樟叶片、干皮与木质部 3 种组织, 采用固相微萃取和气质联用法(SPME-GC-MS)鉴定分析挥发性成分, 分析组织部位间、单株间和木材不同区段间挥发性成分组分与相对含量的差异, 为浙江樟植物资源的开发利用提供基础数据与方法。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试材料采自浙江省杭州市临安区浙江农林大学东湖校区(30°15'N, 119°43'E), 选取 7 年生和 24 年生、长势良好、无病虫害的浙江樟各 3 株, 于 2021 年 1 月 14 日 9:00—12:00 时采集 7 年生植株树冠上、中、下 3 个区域的新鲜叶片, 并将其均匀混合; 于离地 1.2~1.3 m 处用解剖刀采集 7 年生植株新鲜健康的干皮; 离地 1.3 m 处用生长锥钻取 7 年生和 24 年生植株同一方向至髓心的木芯样品。选取 7 年生浙江樟的叶片、干皮和木芯样品, 进行组织部位间和单株间的挥发性成分差异分析; 选取 24 年生浙江樟的木芯样品, 分区段测定, 研究比较实际生长时间对木质部挥发性成分的影响。

1.2 样品预处理

样品采回后, 蒸馏水清洁叶片和干皮表面杂质, 沥干水分后用 75% 酒精擦拭干净, 均匀混合后的叶片和干皮分别剪成小于 0.5 cm² 大小; 7 年生供试植株的木芯直接用粉碎机粉碎, 24 年生供试植株的木芯按实际生长时间分为 3 段后分别粉碎。处理后的样品置于 4 ℃ 冰箱中密封保存待用,

一周内萃取、测定完毕。

1.3 测试仪器与测定方法

1.3.1 测试仪器 Trace GC/ISQ 气相色谱-质谱联用仪(美国 Thermo Fisher 公司)、手持固相微萃取设备(上海安普科学仪器有限公司)和 100 μm PDMS 萃取纤维(聚二甲基硅氧烷,上海安普科学仪器有限公司)。

1.3.2 挥发性有机物的采集 称取预处理后的样品 1.2 g 放入 15 mL 顶空瓶中,加入 1 mL 灭菌后的纯水(RO 水),密封,放入萃取纤维,室温吸附 40 min,解析温度 250 $^{\circ}\text{C}$,脱附时间 5 min,单次进样后萃取纤维在 GC 进样口 250 $^{\circ}\text{C}$ 下老化 30 min。

1.3.3 挥发性有机物的测定 GC 条件:色谱柱 TM-5 石英毛细管柱(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm),载气为高氦气(99.999%),进样采用不分流模式,流速为 1.0 mL $\cdot$ min $^{-1}$,进样口温度 250 $^{\circ}\text{C}$,程序升温(起始柱温 40 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min,以 3 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 170 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min,再以 10 $^{\circ}\text{C}$ 升温至 280 $^{\circ}\text{C}$,保持 5 min)。MS 条件:电离源为电子轰击(EI),电离能量为 70 eV,离子阱温度 200 $^{\circ}\text{C}$,歧管温度 40 $^{\circ}\text{C}$,传输线温度 250 $^{\circ}\text{C}$,质量扫描范围为 40~500 m/z,扫描速度为 3 scan $\cdot$ s $^{-1}$ 。实验重复 3 次。

1.4 数据处理与分析

样品挥发性物质分离后,采用计算机自动检索辅助人工解析与 NIST08 标准质谱库匹配,选择较高匹配度的结果参考保留时间进行定性,通过峰面积归一法计算其相对含量。利用正构烷烃 C5~C30 测量计算保留指数,保留指数(RI) = $100_n + (RT_x - RT_n) / (RT_{n+1} - RT_n) \times 100$,式中 n 为该化合物前一正构烷烃所含碳原子数; RT_x 表示该物质的保留时间; RT_n 表示该物质前一正构烷烃的保留时间; RT_{n+1} 表示该物质后一正构烷烃的保留时间。应用 Excel 2009 和 Origin 2019 对数据进行统计分析并绘制图表。

2 结果与分析

2.1 浙江樟 3 种组织主要挥发性成分的鉴定与功能分析

通过 SPME-GC-MS 法提取并鉴定,得出 7 年生浙江樟 3 种组织部位挥发性有机物的总离子流图(图 1)。从浙江樟 3 种组织部位中共分离鉴定

出 134 种挥发性有机物,其中干皮鉴定出挥发性成分最多,达 83 种,有 40 种为其独有;叶片次之,有 77 种,独有 38 种;木质部最少,仅有 45 种,其中 9 种是独有的。

7 年生浙江樟 3 种组织中所含的挥发性组分可分为烯烃类、烷烃类、醇类、酯类、醛类、酮类、萜类、苯类和其他化合物共 9 大类(表 1)。干皮所含挥发性成分最多,为木质部组分数量的两倍。烯烃类化合物是浙江樟最主要的组分,但 3 种组织在数量和含量上却有明显差异。叶片所含烯烃类化合物种类最为复杂,相对含量最低为 68.53%;木质部中烯烃类化合物的相对含量高达 86.68%,但成分较为单一。3 种组织间主要挥发性组分与相对含量均有差异, β -石竹烯(16.56%)、橙花醛(11.99%)、 β -榄香烯(9.08%)和 α -律草烯(6.40%)是浙江樟叶片的主要挥发性成分,其中橙花醛为叶片独有组分。 β -石竹烯在树皮中的相对含量为 4.36%,而在木质部中仅测出 0.88%,均远低于其在叶片中的相对含量。干皮以 α -律草烯(9.12%)、 β -榄香烯(8.46%)、(-)- α -萜荜澄茄油烯(7.96%)、 α -古巴烯(6.66%)、 β -红没药烯(5.66%)和 α -香柠檬烯(5.39%)为主,主要组分相对含量较为均匀。木质部的主要挥发成分是 α -古巴烯(27.30%)、 δ -杜松烯(11.73%)和 γ -杜松烯(6.54%),相较于供试叶片与干皮,鉴定出的组分数量少但单一成分相对含量较高, α -古巴烯相对含量高于叶片与干皮。考虑或是 3 种组织的基本结构、组织类型、生理特性、功能作用以及基因表达等方面的不同,造成了挥发性成分间的差异。

植物释放的有机物不仅对自身能起到调节生长发育、吸引传粉和增强防御抗性等生理生态作用^[11],同时对人体也具有医疗保健的功效。挥发性萜类物质是植物重要的次生代谢产物,已被证实具有多种药理作用(表 2)。樟脑是广泛存在于樟科植物中的挥发性物质,虽具有强心升压、消炎抗菌、局麻镇痛等作用,但因其有一定毒性,可引起接触性皮炎、过敏等不良反应^[12]。通过综合评价多传导生理指标,发现吸入香樟挥发物后,人体平均心率增加,RR 间期(心跳周期)显著缩短,易产生紧张、疲倦等情绪^[13]。萜是一种对机体具有刺激作用的二环芳香族化合物^[14],作为典型的多环芳烃物质,萜类化合物无法被人体正常

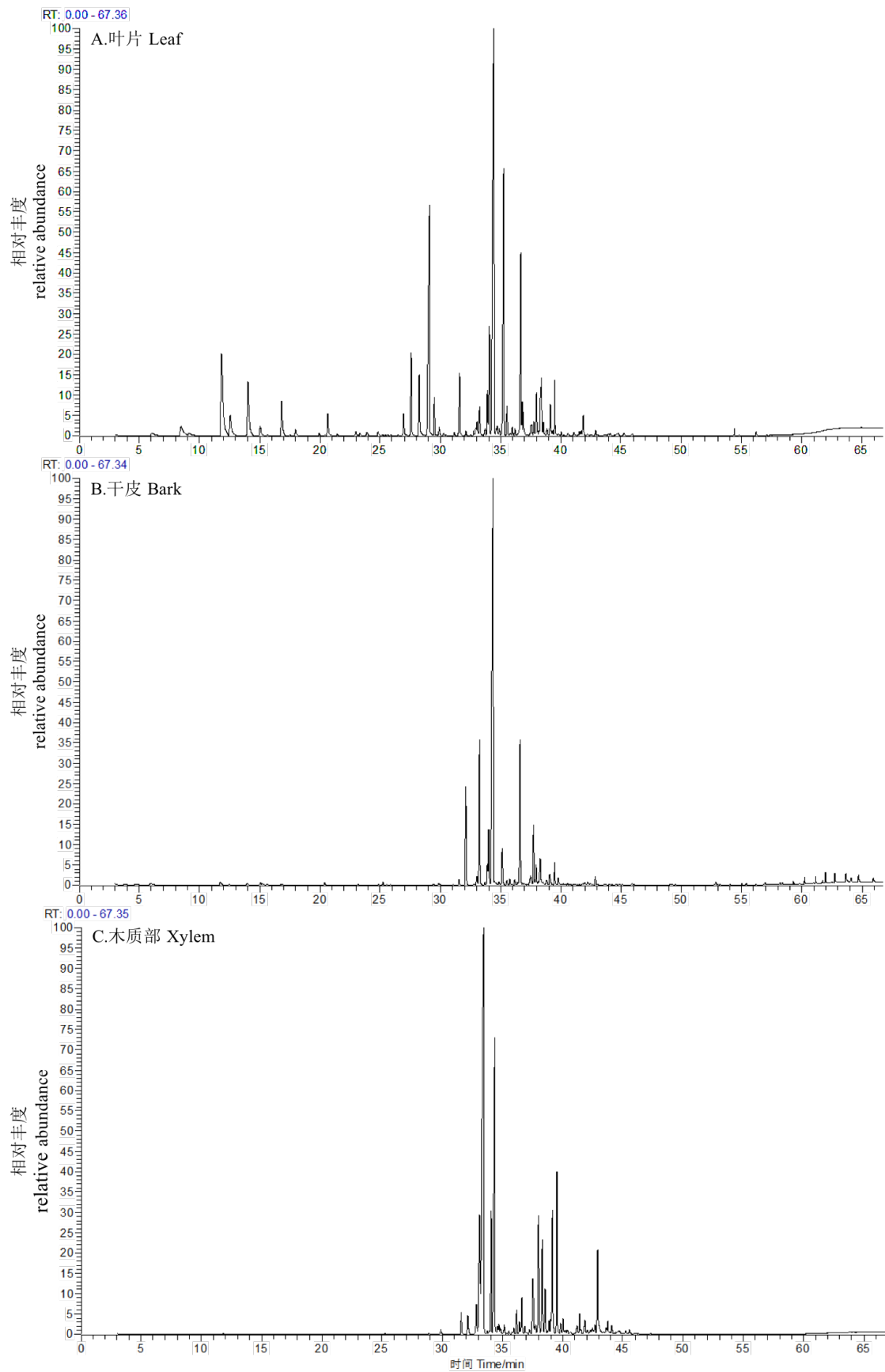


图 1 浙江樟 3 种组织挥发性有机物的总离子流
Fig. 1 The volatile organic compounds Total Ion Chromatography of three tissues from *C. chekiangense*

表 1 7 年生浙江樟 3 种组织挥发性组分类别

Tab. 1 Category of volatile components in three tissues from 7-year-old *C. chekiangense*

化合物类别 Compound category	叶片挥发性组分 Volatile components in leaves		干皮挥发性组分 Volatile components in barks		木质部挥发性组分 Volatile components in xylems	
	数目	相对含量 /%	数目	相对含量 /%	数目	相对含量 /%
	Amount	Relative content	Amount	Relative content	Amount	Relative content
烯烃类 Olefins	43	68.53	39	84.16	30	86.68
烷烃类 Alkanes	3	0.88	9	3.00	1	0.63
醇类 Alcohols	15	7.42	7	0.79	4	1.83
酯类 Esters	6	3.02	14	2.51	1	0.07
醛类 Aldehydes	6	16.31	1	0.11	2	0.32
酮类 Ketones	1	0.23	1	0.03	1	0.41
萘类 Naphthalenes	1	0.87	3	0.92	3	5.70
苯类 Benzenes	—	—	2	0.33	1	0.06
其他 Others	2	0.28	7	1.08	2	1.85
合计 Total	77	97.53	83	92.93	45	97.55

注：—：未检测到该物质。
Note: The substance is not detected.

表 2 部分重要萜类物质的生理作用

Tab.2 Physiological effects of some important terpenoids

类别 Category	化合物 Component	作用 Effects
单萜类 Monoterpene	桉叶油醇	抑菌、消炎、抗感染 ^[17] ；改善呼吸系统、止咳、抗过敏；止痛；杀虫驱虫、动物饲料添加剂。
	樟脑	防虫防蛀、散热消肿、止痒；通窍醒神、强心升压 ^[18] ；局部麻醉、镇痛；治疗烫伤火疮、冻疮。
	β-红没药烯	皮肤修复、抗炎抗菌；镇静止痛、缓和刺激；抗过敏、抗感染 ^[19] ；抗出汗、防治口臭、抗消化。
	石竹素	修复受损细胞、促进再生；抗菌、抗炎；护肝、治疗肝炎 ^[20] ；降酶强心、利尿；抑制肿瘤。
	α-芹子烯	治眩晕头痛、降压；消肿、镇静麻醉；平肝清热、祛风利湿。
倍半萜类 Sesquiterpene	γ-衣兰油烯	抗抑郁、镇静安定；抑菌、消毒、消炎；降低血压、放松神经。
	β-石竹烯	抗炎镇痛、化痰止咳；抗肿瘤、防治肝损伤；神经保护、局部麻醉 ^[21] ；抗焦虑、抗抑郁。
	毕澄茄烯	调节胃肠运动、抗胃溃疡；镇痛镇静、抗菌、抗过敏 ^[22] 。
	β-榄香烯	抗癌（肝癌、肺癌、胃癌、肺腺癌） ^[23-24] ；抗肿瘤；对放疗、热化疗有协同作用。
	α-古巴烯	抗肿瘤活性 ^[25] ；抗真菌、抗炎、抗氧化；抗过敏、改善溃疡；抗焦虑；驱虫。

代谢，会引起严重的皮肤病，且高浓度致溶血性贫血及肝、肾损害^[15-16]。

7 年生浙江樟叶片、干皮和木质部中未检测出樟脑，共鉴定出挥发性萜类化合物 3 种，其中占木质部的相对含量为 5.70%，而在叶片与干皮中仅分别含有 0.87% 和 0.92%。浙江樟 3 种组织部位中分离出大量的倍半萜化合物。β-石竹烯具有抗炎镇痛等多种生理作用，在浙江樟叶片、干皮和木质部中均含有，其中叶片相对含量达 16.56%；木质部最主要的挥发性成分为 α-古巴烯，其相对含量达 27.30%，该成分被证实具有较强的抗肿瘤活

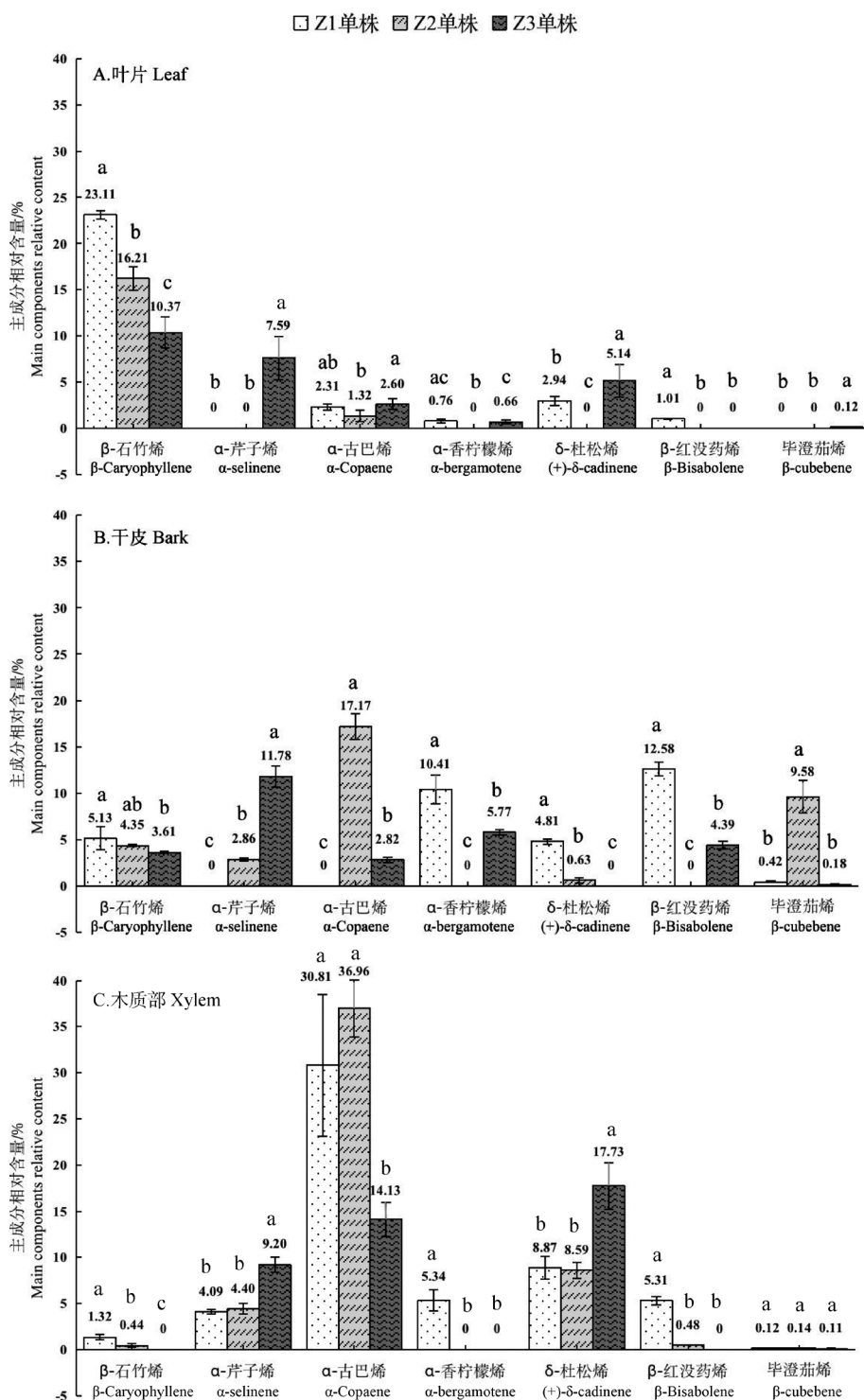
性；干皮中含有 6.32% 的 α-芹子烯和 5.66% 的 β-红没药烯；在木质部鉴定出相对含量达 11.73% 的 δ-杜松烯，以及 5.90% 的 α-芹子烯。浙江樟不同组织部位鉴定分离出的倍半萜类化合物，大多具有一定的药用价值，可进一步分析研究。

2.2 浙江樟株间挥发性成分的差异

物种的遗传背景、产地环境和仪器检测方法对植物挥发性成分的组成和含量起决定性作用^[26]。本研究选择供试植株时，人为控制遗传背景、产地、生长环境和树龄等因素的影响，采用相同的仪器、操作和检测方法，但浙江樟株间挥发性成

分仍具有较明显差异。从3株7年树龄,胸径约为7~8 cm的供试浙江樟植株中,共鉴定分析出134种挥发性成分,其中只有一棵单株测定出的成分有47种。综合分析,主要有7种挥发性组分株间相对含量差异显著(图2)。

叶片中, β -石竹烯在Z1单株的相对含量高达23.11%, Z2单株有16.21%, Z3单株仅10.37%; α -芹子烯在Z1和Z2单株中未被检测到, Z3单株中却达7.59%。干皮中, α -古巴烯与毕澄茄烯均在Z2单株中相对含量较高,而在Z1、



注: 不同小写字母表示在 $P < 0.05$ 水平上差异显著。

Note: different letters indicate significant difference at $P < 0.05$.

图2 浙江樟3个组织的主要挥发性成分株间比较

Fig. 2 Comparison between the individual of main volatile components of three tissues from *C. chekiangense*

表 3 24 年生浙江樟不同生长时间木质部的挥发性成分

Tab. 3 The volatile components of xylem in different growth time from *C. chekiangense* (Mean $\pm$ SE)

类别 Category	编号 No.	保留指数 Retention index	化合物 Component	相对含量 /%Relative content		
				1~8 年 1~8 years	9~16 年 9~16 years	17~24 年 17~24 years
单萜烯类 Monoterpene Olefins	A1	912	(1R)-(+)- α -蒎烯 1R- π Pinene	—	0.77 $\pm$ 0.40	—
	A2	920	莰烯 Camphene	0.25 $\pm$ 0.06	—	—
	A3	931	左旋- β -蒎烯 (-)- β -pinene	—	0.51 $\pm$ 0.09	—
	A4	935	β -蒎烯 β -Pinene	0.68 $\pm$ 0.18	—	—
	A5	981	γ -松油烯 γ -Terpinene	0.18 $\pm$ 0.05	—	—
	A6	1 028	樟脑 ($\pm$)-Camphor	—	2.47 $\pm$ 2.30	1.07 $\pm$ 0.49
	B1	1 372	δ -榄香烯 δ -elemene	0.73 $\pm$ 0.01	0.53 $\pm$ 0.09	0.37 $\pm$ 0.03
	B2	1 377	(-)- α -萜荜茄油烯 (-)- α -Cubebene	12.82 $\pm$ 6.67	0.87 $\pm$ 0.36	2.11 $\pm$ 1.87
	B3	1 385	(+)-环苜蓿烯 (+)-Cyclosativene	1.64 $\pm$ 0.46	2.14 $\pm$ 0.23	2.02 $\pm$ 0.72
	B4	1 387	衣兰烯 Ylangene	9.31 $\pm$ 2.06	12.99 $\pm$ 2.55	12.91 $\pm$ 1.06
倍半萜烯类 Sesquiterpene Olenfins	B5	1 391	α -古巴烯 α -Copaene	11.84 $\pm$ 3.38	12.30 $\pm$ 4.81	5.38 $\pm$ 2.16
	B6	1 398	β -榄香烯 β -elemene	5.93 $\pm$ 0.82	6.47 $\pm$ 1.18	7.16 $\pm$ 4.76
	B7	1 402	毕澄茄烯 β -cubebene	3.59 $\pm$ 2.58	0.17 $\pm$ 0.04	0.39 $\pm$ 0.26
	B8	1 409	α -香柠檬烯 α -bergamotene	—	0.61 $\pm$ 0.35	—
	B9	1 411	(-)- α -古芸烯 (-)- α -gurjunene	0.59 $\pm$ 0.27	0.67 $\pm$ 0.26	0.92 $\pm$ 0.58
	B10	1 413	β -石竹烯 β -Caryophyllene	3.60 $\pm$ 1.99	1.08 $\pm$ 0.07	—
	B11	1 422	α -愈创木烯 α -Guaiene	0.48 $\pm$ 0.19	0.51 $\pm$ 0.09	0.36 $\pm$ 0.04
	B12	1 426	马兜铃烯 (-)-Aristolene	2.76 $\pm$ 0.43	2.04 $\pm$ 0.37	1.48 $\pm$ 0.29
	B13	1 429	γ -榄香烯 γ -Elemene	0.62 $\pm$ 0.28	—	—
	B14	1 431	α -律草烯 α -Caryophyllene	1.10 $\pm$ 0.66	0.93 $\pm$ 0.74	—
	B15	1 434	香树烯 (-)-Alloaromadendrene	0.25 $\pm$ 0.08	0.26 $\pm$ 0.02	0.18 $\pm$ 0.04
	B16	1 439	(+)-喇叭烯 (+)-ledene	0.24 $\pm$ 0.13	—	—
	B17	1 442	γ -芹子烯 γ -selinene	—	2.35 $\pm$ 0.17	1.67 $\pm$ 1.56
	B18	1 443	γ -衣兰油烯 γ -muurolene	3.14 $\pm$ 1.75	4.37 $\pm$ 1.07	3.20 $\pm$ 0.93
	B19	1 449	β -瑟林烯 β -selinene	3.01 $\pm$ 1.14	5.28 $\pm$ 1.41	6.57 $\pm$ 5.27
	B20	1 450	α -芹子烯 α -selinene	3.67 $\pm$ 1.63	5.83 $\pm$ 0.36	4.48 $\pm$ 3.00
	B21	1 462	(+)- γ -古芸烯 (+)- γ -gurjunene	1.75 $\pm$ 0.31	2.30 $\pm$ 1.30	—
	B22	1 463	(+)- γ -杜松烯 (+)- γ -Cadinene	5.25 $\pm$ 1.53	6.52 $\pm$ 1.09	6.06 $\pm$ 1.21
	B23	1 466	δ -杜松烯 (+)- δ -cadinene	8.75 $\pm$ 2.16	11.83 $\pm$ 2.17	11.46 $\pm$ 1.15
	B24	1 472	1,4-杜松二烯 1,4-Cadinadiene	0.89 $\pm$ 0.11	0.55 $\pm$ 0.11	0.48 $\pm$ 0.10
	B25	1 489	环氧异长叶烯 isolongifolene epoxide	0.56 $\pm$ 0.08	—	—
	B26	1 492	石竹素 Caryophyllene oxide	0.46 $\pm$ 0.20	0.74 $\pm$ 0.40	0.27 $\pm$ 0.16
倍半萜烷类 Sesquiterpene Alkanes	C1	1504	8,14-环氧柏木烷 Cedranoxide, 8,14-	0.26 $\pm$ 0.13	—	—
单萜醇类 Monoterpene Alcohols	D1	967	桉叶油醇 1,8-cineole	5.81 $\pm$ 2.96	4.08 $\pm$ 3.80	1.04 $\pm$ 0.22
	D2	1042	(-)-4-萜品醇 (-)-Terpinen-4-ol	0.92 $\pm$ 0.37	—	—
	D3	1046	α -松油醇 α -terpineol	0.91 $\pm$ 0.35	—	—

类别 Category	编号 No.	保留指数 Retention index	化合物 Component	相对含量 /%Relative content		
				1~8 年 1~8 years	9~16 年 9~16 years	17~24 年 17~24 years
倍半萜醇类 Sesquiterpene Alcohols	E1	1465	绿花白千层醇 (+)-Viridiflorol	—	0.33 ± 0.05	0.55 ± 0.08
	E2	1488	喇叭茶醇 palustrol	—	—	0.17 ± 0.02
	E3	1525	(-)- 葑茄醇 α -muurolol	0.74 ± 0.39	0.68 ± 0.22	0.64 ± 0.30
醛类 Aldehydes	F1	1455	十四烷醛 Tetradecanal	0.73 ± 0.38	0.57 ± 0.29	—
酮类 Ketones	G1	1385	β - 紫罗兰酮 β -Ionone	—	0.49 ± 0.28	—
倍半萜萜类 Sesquiterpene Naphthalenes	H1	1454	1,2,4a,5,6,8a- 六氢 -4,7- 二甲基 -1-(1- 甲基乙基) 萜 α -muurolene	2.91 ± 1.35	4.16 ± 0.70	3.59 ± 0.48
	H2	1469	(4aR,8aR)-2- 异亚丙基 -4A,8- 二甲 基 -1,2,3,4,4A,5,6,8A- 八氢萜 selina-3,7(11)-diene	0.70 ± 0.54	1.29 ± 0.49	0.84 ± 0.21
萜类 Naphthalenes	I1	1369	1,2- 二氢 -1,5,8- 三甲基萜 Naphthalene, 1,2-dihydro-1,5,8-trimethyl-	0.30 ± 0.07	0.23 ± 0.03	0.24 ± 0.07
其他 Others	J1	1438	2,5- 二叔丁基 -1,4- 苯醌 2,5-di-tert-Butyl-1,4-benzoquinone	0.82 ± 0.36	—	0.64 ± 0.41

注：—：未检测到该物质。
Note: The substance is not detected.

Z3 单株中甚微；Z1 单株中 α - 香柠檬烯和 β - 红没药烯相对含量都达 10% 以上，远高于 Z3 单株，Z2 单株则未检测到；Z3 单株 α - 芹子烯相对含量有 11.78%，Z 单株却为 0%。木质部中，Z1、Z2 单株的 α - 古巴烯大于 30%，Z3 单株仅有约一半；δ - 杜松烯在 Z3 单株中的相对含量约为 Z1、Z2 单株的两倍；α - 香柠檬烯仅在 Z1 单株的木质部中鉴定出。

2.3 浙江樟不同生长时间的木质部挥发性成分差异
浙江樟作为建筑和家具的常用材，材质优良美观，木材具有独特香气，不仅能净化空气，同时还有抑菌、防虫等功效^[27-28]。为能更好的开发浙江樟木材资源，本研究选择 24 年生浙江樟植株，取约 18 cm 的木芯，参照木材生长规律，按照其实际的生长时间，由干皮至木髓方向分为 1~8 年段、9~16 年段和 17~24 年段，研究不同区段木材的实际生长时间对挥发性组分的影响。从 24 年生浙江樟木质部中鉴定出 45 种挥发性成分（表 3），其中 1~8 年段有 37 种，独有 9 种；9~16 年段 34 种，独有 4 种；17~24 年段 28 种，独有 1 种。

从组分类别上来看，3 个区段不同实际生长时间的木质部均以烯烃类化合物为主，具有较高的一致性。以相对含量为依据，主要挥发性组分（相对含量 > 5%）集中于烯烃类，不同区段的木质部共有的特征性组分有 5 种，分别是衣兰烯、α - 古巴烯、β - 榄香烯、γ - 杜松烯和 δ - 杜

松烯。差异表现在，1~8 年段主要成分还有 (-)- α - 葑澄茄油烯（12.82%）和桉叶油醇（5.81%）；9~16 年段含有 α - 芹子烯（5.83%）和 β - 瑟林烯（5.25%）；17~24 年段还包括 β - 瑟林烯（6.57%）。这些特征性组分的差异，可在一定程度上影响不同区段木材的用途。不同的次生代谢产物均有特定的合成和储存部位^[29]。参照植物生长发育规律，靠近木髓的心材实际生长时间长，而靠近干皮的边材则较短。在 24 年生浙江樟木质部挥发性组分中，衣兰烯、β - 榄香烯、β - 瑟林烯、γ - 杜松烯和 δ - 杜松烯的相对含量随着木材实际生长时间的增长而增长，心材中的含量明显高于边材，说明这些物质合成后不断在木质部中积累。与之相反，桉叶油醇、(-)- α - 葑澄茄油烯、α - 古巴烯、毕澄茄烯和 β - 石竹烯的相对含量则随着木材生长时间的增加而减少，边材含量较高，而心材中含量显著减少，说明这些物质初期可能在木质部合成，但并不在木质部中积累储存，可进一步研究探讨。

3 结论与讨论

目前对浙江樟的研究报道较少，因其天然结实率低，受环境条件限制多，故现有的研究多集中在快繁技术的探索和生理生态特性方面。樟属植物挥发性成分的研究对象也主要是不同化学类型和不同种源的樟树。吴学文等^[30]鉴定了湖南樟树嫩叶、老叶及枯叶的挥发油，发现化合物共 31

种。马世峰^[31]监测了香樟挥发物日动态变化,发现主要以萜类化合物为主,主要挥发性组分为 π -罗勒烯、(E)-罗勒烯、(+)-2-樟脑和二氢香茅醇。本研究聚焦我国特有的珍稀樟属植物浙江樟,采用 SPME-GC-MS 法对 7 年生浙江樟叶片、干皮和木质部中的挥发性物质进行解析,共鉴定出挥发性有机物 134 种,其中干皮 83 种,叶片 77 种,木质部 45 种,种类多于前人其他樟属植物的研究,这可能是浙江樟较于其他樟属植物富含更多的挥发性有机物,具有较高的研究利用价值。

挥发性成分作为植物次生代谢物分布于不同组织内,其合成、运输和积累既有一定关联性,又因受多种环境因素的影响而存在相对独立性,这造成了不同部位挥发性成分的差异^[32-33]。7 年生浙江樟各组织虽都以烯烃类化合物为主,但主要挥发性组分与相对含量均有明显差异。叶片主要含有 43 种烯烃类化合物(68.53%)、6 种醛类化合物(16.31%)和 15 种醇类化合物(7.42%);干皮以 39 种烯烃类化合物(84.16%)、9 种烷烃类化合物(3.00%)和 14 种酯类化合物(2.51%)为主;木质部主要有 30 种烯烃类化合物(86.68%)和 3 种萜类化合物(5.70%)。浙江樟叶片和干皮的挥发性组分成分较为复杂多元,木质部的成分则更单一,因而更易提取高含量的目标化合物,可供后续针对性的研究。作为具有极高药用价值的倍半萜类化合物, β -石竹烯、 α -古巴烯、毕澄茄烯和 β -榄香烯均在浙江樟各组织部位中被鉴定出一定含量。 α -古巴烯具有抗菌、抗炎、抗氧化等作用^[25]; β -石竹烯能够防治肝损伤并具有局部麻醉的功效^[21];在抗癌方面, β -榄香烯被证实对放疗和热化疗有协同作用。因此,浙江樟挥发性成分具有较高的医药价值,可在临床医学领域和日常保健中被进一步开发利用。

对植物挥发性成分而言,遗传背景、产地环境^[26]和亲缘关系^[38]会极大程度上影响其差异。张照远等^[34]分析细叶桉 3 种无性系叶片,发现挥发性成分中分离出的成分类似,但其主要成分具明显差异。佟丽丽等^[35]研究了树龄、家系和生长时期对落叶松 *Larix gmelinii* 针叶内缩合单宁含量的影响,发现其含量在杂种家系中多数显著高于长白家系,说明家系与其含量变化密切相关。综合分析本研究 3 株 7 年生浙江樟供试样品,人为控制了遗传背景、产地、生长环境、树龄和生长

状态这些因素后,浙江樟 3 棵单株间仍存在明显差异。研究发现有 7 种挥发性组分相对含量差异显著,分别是 β -石竹烯、 α -古巴烯、毕澄茄烯、 α -香柠檬烯、 β -红没药烯、 α -芹子烯和 δ -杜松烯。说明浙江樟叶片、干皮和木质部的主要挥发性成分在单株间具有显著差异,后续针对单一化合物的开发利用时,可进一步筛选含量较高的单株,针对特定的家系、无性系进行更深入的研究。

柳恒饶等^[36]研究了晚松 *Pinus serotina* 不同树龄的叶、枝、干各部位的化学成分和热值,结果表明晚松在不同树龄间各种化学成分均不存在显著性差异。王彩云等^[37]对不同树龄的西南桦 *Betula alnoides* 树皮进行精油提取、挥发性成分鉴定与组分分析,发现不同树龄的西南桦树皮精油提取率差异显著,挥发性组分均以酯类为主,且随着树龄的增大,酯类化合物含量逐渐减少,而醇类化合物呈增加趋势,但其含量在不同树龄间差异不明显。本研究中,24 年生浙江樟不同区段的木质部实际生长时间不同,在组分上表现出明显差异,木材实际生长时间会影响浙江樟木质部的挥发性成分。这与人研究结论相悖,主要是由植物物种、供试组织部位不同造成的。浙江樟 1~8 年段鉴定分析出 37 种挥发性组分,9~16 年段 34 种,17~24 年段仅 28 种。随着木材生长时间的增长,挥发性成分数量呈单向发展,非特征性组分会逐渐减少,如茨烯、 γ -松油烯和环氧异长叶烯等,只在发育时间较短的木质部中被检测出;但特征性组分相对含量却有所提升,如 β -瑟林烯、樟脑和 β -榄香烯的含量均随生长时间增加而上升。通过这些挥发性成分的变化,可了解到特定挥发性化合物的合成部位和储存部位,对浙江樟木材的选择利用提供了基础。本研究对浙江樟不同组织部位间、单株间、不同区段木质部间的挥发性组分与相对含量差异进行了分析,在日后浙江樟的开发利用上,可有针对性的选取研究材料,提高了植物资源的使用效率。

参考文献

- [1] 郑万钧. 中国树木志第一卷[M]. 北京: 中国林业出版社, 1983: 754-756.

- [2] 董立军. 闽楠、浙江楠、浙江樟容器苗的施肥技术研究[D]. 杭州: 浙江农林大学, 2011.
- [3] 浙江植物志编辑委员会. 浙江植物志第二卷[M]. 杭州: 浙江科学技术出版社, 1993: 351.
- [4] 浙江省乡土树种研究协作组. 浙江樟、毛红椿等14个乡土树种的发掘利用及其造林技术的研究[J]. 浙江林业科技, 1989(4): 11-43.
- [5] 刘江云, 杨世林, 徐丽珍. 樟属植物的化学和药理研究概况[J]. 国外医学中医中药分册, 2001, 23(1): 7-12.
- [6] 伍观娣, 连辉明, 张春花, 等. 广东阴香叶精油及其主要化学成分含量变异与评价[J]. 林业与环境科学, 2020, 36(6): 88-95.
- [7] 黄浩, 连辉明, 何波祥, 等. 龙脑型阴香叶片精油及其主要化学成分含量动态变化研究[J]. 林业与环境科学, 2019, 35(6): 22-26.
- [8] 杨锦强, 杨念云, 于生, 等. 香樟果挥发性成分不同提取方法的气相色谱-质谱联用分析及其对神经细胞活性的影响[J]. 中国药业, 2017, 26(12): 23-26.
- [9] 胡文杰. 樟树不同化学型精油主成分时空变异规律及优良单株选择[D]. 南京: 南京林业大学, 2013.
- [10] 王晨. 浙江樟果实发育与体细胞胚胎发生体系的建立[D]. 杭州: 浙江农林大学, 2019.
- [11] 林静, 简毅, 骆宗诗, 等. 5种康养植物芬多精成分及含量研究[J]. 四川林业科技, 2018, 39(6): 13-19.
- [12] 熊颖, 吴雪茹, 涂兴明, 等. 樟脑的药学研究进展[J]. 检验医学与临床, 2009, 6(12): 999-1001.
- [13] WANG YY, WANG C, JIANG JH, et al. Effect of VOCs from branch and leaf of *Platycladus orientalis* and *Cinnamomum camphora* on human physiology[J]. Urban Environment & Urban Ecology, 2010, 23(3): 30-37.
- [14] 苏素花. 蔡中毒的临床表现与救治现状[J]. 广西医学, 2004, 26(6): 770-772.
- [15] 饶丽. 耐盐型蔡降解菌的筛选与鉴定[D]. 武汉: 湖北大学, 2012.
- [16] BOUCHEZ M, BLANCHET D, VANDECASTEELE JP. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by pure strains and by defined strain associations: inhibition phenomena and cometabolism [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 1995(43): 156-164.
- [17] 王文元, 顾丽莉, 吴志民. 1, 8-桉叶油醇的研究进展[J]. 食品与药品, 2007, 9(2): 56-59.
- [18] 国家中医药管理局《中华本草》编委会. 中华本草[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999.
- [19] 庞亚如, 胡智慧, 肖冬光, 等. 柠檬烯和红没药烯的微生物代谢工程[J]. 生物工程学, 2018, 34(1): 24-33.
- [20] 胡华杰. 齐墩果酸药理作用与临床应用研究进展[J]. 海峡药, 2012, 24(3): 92-94.
- [21] 刘晓宇, 陈旭冰, 陈光勇. β -石竹烯及其衍生物的生物活性与合成研究进展[J]. 林产化学与工业, 2012, 32(1): 104-110.
- [22] 《全国中草药汇编》编写组. 全国中草药汇编[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1996.
- [23] 郑瑾, 刘强, 任凯夕, 等. β -榄香烯对肝癌细胞SK-hep-1的迁移和侵袭力的影响[J]. 现代肿瘤医学, 2009, 17(11): 2054-2058.
- [24] 蔡霄月, 杨晓华, 张铭, 等. β -榄香烯逆转人肺腺癌A549Taxol细胞对紫杉醇耐药的研究[C]// 2013年全国中医肿瘤学术年会论文集, 2013: 403-405.
- [25] 朱福鸿, 张萃, 魏凤香. α -蒎烯药理及应用研究概况[J]. 药物化学, 2015, 3(3): 23-28.
- [26] 罗曼, 蒋立科. 安徽黄山山苍子香精油成分GC-MS分析[J]. 作物研究, 2006, 20(3): 256-258.
- [27] PENG W, ZHONG S. Extraction and determination of volatile constituents of wood from *Cinnamomum camphora* by Agilent-GC/MS[J]. IEEE, 2010(1): 557-560.
- [28] LIU H, MISHRA AK, HE B, et al. Composition and antifungal activity of essential oils from *Artemisia princeps* and *Cinnamomum camphora*[J]. International Pest control, 2001, 43(2): 72-74.
- [29] 李雁群, 吴鸿. 药用植物生长发育与有效成分积累关系研究进展[J]. 植物学报, 2018, 53(3): 293-304.
- [30] 吴学文, 熊艳, 游奎一. 樟树叶挥发性成分研究[J]. 广西植物, 2011, 31(1): 139-142.
- [31] 马世峰. 4种园林植物挥发性有机物成分动态分析[D]. 杭州: 浙江农林大学, 2010.
- [32] MCMULLEN MD, BYRNE PF, SNOOK ME, et al. Quantitative trait loci and metabolic pathways[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 1998, 95(5): 1996-2000.
- [33] 阎秀峰, 王洋, 李一蒙. 植物次生代谢及其与环境的关系[J]. 生态学报, 2007, 27(6): 2554-2562.
- [34] 张照远, 李光友, 徐建民, 等. 细叶桉不同无性系叶片挥发性成分的提取和分析[J]. 基因组学与应用生物学, 2017(3): 247-253.
- [35] 佟丽丽, 严善春, 王琪, 等. 落叶松针叶内缩合单宁含量与树龄及家系的关系[J]. 生态学杂志, 2010, 29(2): 221-225.
- [36] 柳恒饶, 刘光斌, 彭山青, 等. 晚松不同树龄不同部位的化学成分和热值研究[J]. 江苏农业科学, 2016, 44(9): 213-217.
- [37] 王彩云, 杨海宽, 王春胜, 等. 西南桦树皮精油产量和成分随树龄的变化规律[J]. 中南林业科技大学学报, 2020(8): 37-44.
- [38] 司马永康, 马惠芬, 徐涛, 等. 木兰科喙木兰属3种植物的叶挥发油成分及其系统分类学意义[J]. 西部林业科学, 2018, 47(6): 9.