

# 基于 HS-SPME 和 GC-MS 联用技术测定 不同种泡桐花挥发性成分

冯延芝, 杨超伟, 王保平, 乔杰, 周海江, 赵阳

中国林业科学研究院经济林研究所 经济林种质创新与利用国家林业和草原局重点实验室  
泡桐国家创新联盟, 郑州 450003

**摘要:** 本文采用顶空固相微萃 (HS-SPME) 和气相色谱-质谱 (GC-MS) 联用技术测定白花泡桐、兰考泡桐、楸叶泡桐、毛泡桐和白花泡桐天然杂种花中的挥发性成分, 分析不同种间挥发性成分组成和相对含量, 并对其进行聚类分析和主成分分析。结果表明, 5 个不同种泡桐花中共鉴定出 45 种挥发性物质, 主要包括 12 种萜类、8 种醇类、7 种酯类、3 种酚类、6 种醛类、2 种木脂素、2 种苯类、2 种酮类、2 种烷烃和 1 种醚类共 10 类物质; 5 个泡桐种共有挥发性组分 7 种, 包括 1 种萜类、2 种醇类、1 种酯类、2 种酚类、1 种酮类, 且其特有物质分别为 9、1、4、3、0 种; 5 个泡桐种均以醇类化合物的相对含量最高, 且醇类化合物中均以 1-辛烯-3-醇和 3-辛醇的相对含量较高; 聚类分析结果表明楸叶泡桐和毛泡桐相似性较高, 而白花泡桐与其他种泡桐相似性均较低; 第一主成分 (PC1) 和第二主成分 (PC2) 之和为 70.7%, PC1 的主要贡献物质为酯类、烷烃、萜类、醚类、酮类、醇类和苯类, PC2 的主要贡献物质为酚类、醇类、醛类、酮类、醚类、苯类和木脂素; 偏最小二乘法-判别分析 (PLS-DA) 筛选出 1-辛烯-3-醇、1,2,4-三甲氧基苯和顺式茴香烯等 11 种标志性差异挥发性成分。本研究可为不同种泡桐花挥发性成分的精准评价及高效利用提供参考依据。

**关键词:** 泡桐; 不同种类; 花; 顶空固相微萃取和气相色谱-质谱联用技术; 挥发性成分

中图分类号: S792.43; Q946.91

文献标识码: A

文章编号: 1001-6880(2023)7-1163-09

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2023.7.007

## Determination of volatile components in the flowers of different *Paulownia* species based on HS-SPME and GC-MS

FENG Yan-zhi, YANG Chao-wei,

WANG Bao-ping, QIAO Jie, ZHOU Hai-jiang, ZHAO Yang

Research Institute of Non-timber Forestry, Chinese Academy of Forestry;

Key Laboratory of Non-Timber Forest Germplasm Enhancement and Utilization of National

Forestry and Grassland Administration; National Innovation Alliance of *Paulownia*, Zhengzhou 450003, China

**Abstract:** The headspace solid-phase microextraction technology (HS-SPME) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) were used to determine the volatile components in the flowers of *Paulownia fortunei*, *Paulownia elongate*, *Paulownia catalpifolia*, *Paulownia tomentosa* and natural hybrids of *Paulownia fortunei*. The compositions and relative contents of volatile components among different *Paulownia* species were analyzed, the cluster analysis and principal component analysis were further performed. The results showed that a total of 45 volatile components were identified in the flowers of five *Paulownia* species, mainly including 12 terpenoids, eight alcohols, seven esters, three phenols, six aldehydes, two lignans, two benzenes, two ketones, two alkanes and one ethers. The five *Paulownia* species had seven volatile components in common, including one terpenoid, two alcohols, one ester, two phenols and one ketone, and the number of their unique components were nine, one, four, three and zero, respectively. The relative content of alcohol compounds were the highest among the five *Paulownia* species, and the relative content of 1-octen-3-ol and 3-octanol were higher among alcohols. Cluster analysis showed that *P. catalpifolia* and *P. tomentosa* had higher similarity, while the *P. fortunei* had lower similarity with other *Paulownia* species. The sum

收稿日期: 2022-11-21

接受日期: 2023-03-30

基金项目: 河南省科技兴林项目 (YLK202213)

\* 通信作者 Tel: 86-371-65833625; E-mail: zhao5980@126.com

of the first principal component (PC1) and the second principal component (PC2) was 70.7%, the main contribution components of PC1 were esters, alkanes, terpenoids, ethers, ketones, alcohols and benzenes, the main contribution components of PC2 were phenols, alcohols, aldehydes, ketones, ethers, benzenes and lignans. Partial least squares discriminant analysis (PLS-DA) screened out 11 distinctive volatile components with significant effects, including 1-octen-3-ol, 1,2,4-trimethoxybenzene, (*Z*)-anethole and so on. This study can provide reference for accurate evaluation and efficient utilization of volatile components in the flowers of different *Paulownia* species.

**Key words:** *Paulownia*; different species; flower; headspace solid-phase microextraction technology and gas chromatography-mass spectrometry; volatile components

泡桐为玄参科 (Scrophulariaceae) 泡桐属 (*Paulownia*) 植物的统称, 现有 11 个种 2 个变种 6 个变型, 天然分布在 24 个省、市、自治区。作为原产我国重要的速生用材树种, 其栽培和利用历史十分悠久, 主要栽培方式为速生丰产林、农田防护林、四旁植树和园林绿化等。由于其根系发达、耐瘠薄、适应性强, 叶、茎和根均可吸附重金属, 所以泡桐在生态修复和困难立地造林等生态工程领域也备受关注。泡桐花、叶、果、根、皮均可入药, 对上呼吸道感染、支气管炎和腮腺炎等病症均具有较好的疗效<sup>[1]</sup>, 其化学成分、生物和药理活性等相关研究也逐渐成为热点。前期研究已从泡桐属植物中分离出了 130 余种成分<sup>[2]</sup>, 并验证了部分化合物的生物活性<sup>[3]</sup>。其中兰考泡桐 (*Paulownia elongata*) 花曾被鉴定出芦丁、芹菜素、木犀草素、熊果酸和野漆树苷 5 种化合物<sup>[4]</sup>, 具有降压<sup>[5]</sup>、软化血管<sup>[6]</sup>和抑制肿瘤细胞增殖的功能<sup>[7]</sup>; 泡桐花的甲醇提取物对由肠道病毒 EV71 引起的手足口病有一定疗效<sup>[8]</sup>, 乙醇提取物对食品防腐中常见的黑曲霉、米曲霉和金黄色葡萄球菌等菌种具有较强的抑制活性<sup>[3]</sup>。除了药用之外, 泡桐花香浓郁, 富含天然香味物质, 仍可作为食品、饮料及日化产品的纯天然添加剂等。

我国泡桐花的资源十分丰富, 较泡桐的其他组织器官而言, 更便于采摘, 且采后对树体的营养生长影响较小, 所以更具研究开发价值<sup>[9]</sup>。目前已有关于泡桐花挥发性成分的报道。如 Zhang 等<sup>[10]</sup>从兰考泡桐中鉴定出包括烯烃类 (41.54%)、醇类 (23.92%) 和酯类 (14.82%) 等 67 种挥发性化合物; Zheng 等<sup>[1]</sup>从毛泡桐 (*Paulownia tomentosa*) 中鉴定出茴香烯 (25.83%)、3-辛酮 (14.08%) 和对甲基茴香醚 (12.06%) 等 58 种化合物; Wang 等<sup>[11]</sup>采用水蒸气蒸馏法提取泡桐花的精油, 采用 GC-MS 技术对其化学成分进行鉴定, 共得到 69 个组分, 主要成分为苯甲醇 (13.276%)、1,2,4-三甲氧激苯

(8.342%) 和二十三烷 (3.682%) 等。

但是, 以往研究试验材料均为单一的泡桐种、未涉及泡桐主栽品种和不同种间的差异分析, 且挥发性成分的提取方法也不太一致, 对泡桐属植物花的挥发性成分尚未开展系统测评。基于此, 本研究选取同一栽培地点且生产上主栽的 5 个泡桐种, 采用顶空固相微萃取 (headspace solid-phase microextraction technology, HS-SPME) 和气相色谱-质谱 (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS) 联用技术, 测定并系统分析泡桐花中挥发性成分及其相对含量, 为不同种泡桐花挥发性成分的精准评价及高效利用提供参考依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试材料

2021 年 4 月, 在河南省焦作孟州市中国林业科学研究院经济林研究所孟州试验基地, 采集生产上主栽的 5 个不同种泡桐试验材料, 具体编号及品种来源详见表 1。每个品种随机选择 3 株生长状况一致且无病虫害的优良单株作为试验样株, 统一采集各样株南向中部树冠外围花序枝上中间部位的花作为样品, 摘去花萼后迅速放入自封袋, 置于盛有干冰的保鲜盒中封存, 迅速带回实验室后置于 -80 °C 冰箱中保存备用。

### 1.2 挥发性物质萃取与分析

采用顶空固相微萃取法 (HS-SPME) 进行挥发性组分的吸附, 萃取头型号为 65  $\mu\text{m}$  PDMS/DVB-SPME。每份样品随机选择 6~8 朵泡桐花加入液氮研磨成粉。将萃取头插入 GC-MS 进样口, 250 °C 条件下老化 5 min<sup>[12]</sup>。称取 2.0 g, 加入 2.0 g  $\text{CaCl}_2$ 。置于带盖密封的 25 mL 萃取瓶中, 40 °C 水浴中加热搅拌, 将老化后的萃取头插入萃取瓶, 萃取纤维位于样品上方 1 cm, 吸附 40 min。然后, 将快速插入 220 °C 的气相色谱进样口中以无分流方式热解析 2 min, 进行 GC-MS 分析。每个样品设置 3 次生物学重复。

表 1 参试 5 个泡桐种类的来源情况

Table 1 The origins of five *Paulownia* species

编号 No.	所属的种 Species	来源 Origin
P1	白花泡桐 <i>P. fortunei</i>	福建省三明市 Sanming City, Fujian Province
P2	兰考泡桐 <i>P. elongata</i>	江西省九江市 Jiujiang City, Jiangxi Province
P3	楸叶泡桐 <i>P. catalpifolia</i>	山东省泰安市 Taian City, Shandong Province
P4	毛泡桐 <i>P. tomentosa</i>	山西省晋中市 Jinzhou City, Shanxi Province
P5	白花泡桐天然杂种 Natural hybrids of <i>P. fortunei</i>	湖南省长沙市 Changsha City, Hunan Province

GC 条件:气相色谱仪型号为 Thermo Trace1310,色谱柱为 TG-WAXMS 毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)。柱箱温度 50 °C,进样口温度为 250 °C,起始温度设为 50 °C,按照 5 °C/min 的速率升为 70 °C,再以 1.5 °C/min 的速率升至 140 °C,保持 5 min,最后以 5 °C/min 的速率升至 210 °C,保持 10 min。载气为纯度 99.99% 的氦气,流速为 1.0 mL/min。

MS 条件:质谱仪型号为 Thermo ISQ QD。电离方式为电子冲击(EI),离子源温度为 250 °C,电子能量 70 eV,四极管质谱检测器温度为 150 °C。灯丝延迟 120 s,质谱扫描质量范围为 40 ~ 450 amu,1 s 间隔,质谱扫描质量范围速率为 4.38 scan/s。扫描方式为全扫描。

### 1.3 挥发性物质化合物鉴定

GC-MS 检测的结果通过 NIST11 标准物质质谱

数据库检索处理,根据保留指数,筛选出匹配度不低于 80% 的挥发性成分<sup>[13]</sup>。根据离子流峰面积归一化法定量,以各成分的峰面积占总峰面积之比表示该成分的相对含量。

### 1.4 数据分析

采用 SPSS20.0 对不同种泡桐花的挥发性成分进行单因素 ANOVA 和 Duncan's 多重比较,采用 Origin 9.0 对 5 个泡桐种的挥发性物质进行聚类 and 主成分分析(principal component analysis,PCA),采用 SIMCA14.1 软件进行偏最小二乘法-判别分析(PLS-DA)和变量投影重要性分析(variable important plot, VIP)。

## 2 结果与分析

### 2.1 泡桐花挥发性成分概况

对 5 个不同种泡桐花的挥发性成分进行 GC-MS 分析,其总离子流图如图 1 所示,检测出的挥发

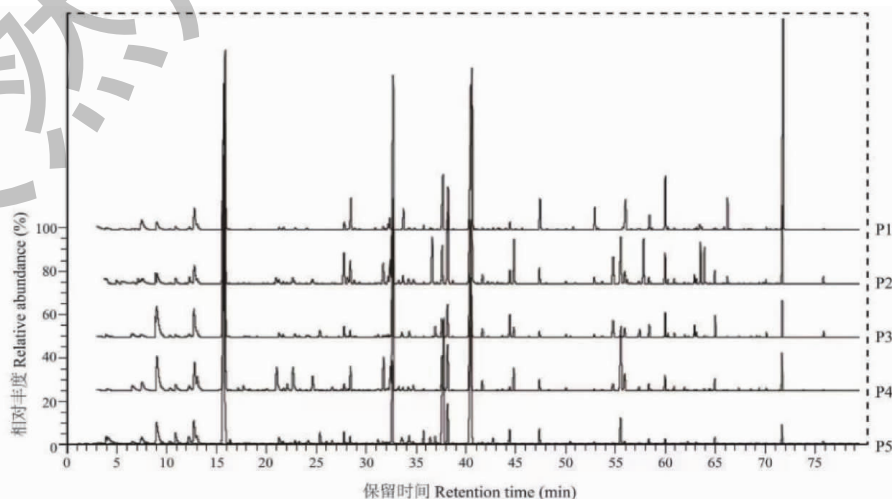


图 1 5 个不同种泡桐花挥发性成分总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatogram of volatile components in the flowers of the five *Paulownia* species

性成分如表2所示。通过对白花泡桐(P1)、兰考泡桐(P2)、楸叶泡桐(P3)、毛泡桐(P4)和白花泡桐天然杂种(P5)共5个不同种泡桐花的挥发性成分测定分析,共鉴定出45种挥发性化合物,包括12种萜类、8种醇类、7种酯类、3种酚类、6种醛类、2种木脂素、2种苯类、2种酮类、2种烷烃和1种醚类共10

类物质。其中萜类化合物的种类最丰富,其次是醇类和酯类化合物,醚类化合物的种类最少。P1、P2和P3花中检测出的挥发性物质分别有24种、17种和27种;而P4和P5花中检测出的挥发性物质分别为23种和19种。

表2 5个不同种泡桐花挥发性成分及其相对含量

Table 2 The volatile components and their relative contents in the flowers of the five *Paulownia* species

类别 Type	编号 No.	化合物 Compound	分子式 Molecular formula	保留时间 Retention time (min)	相对含量 Relative content (%)				
					P1	P2	P3	P4	P5
萜类 Terpenoid	1	芳樟醇 Linalool <sup>#</sup>	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	21.26	0.43 <sup>a</sup>	-	-	-	-
	2	$\beta$ -柏木萜烯 $\beta$ -Funebrene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	22.60	-	0.72 <sup>b</sup>	-	2.44 <sup>a</sup>	-
	3	罗汉柏烯 (-)-Thujopsen	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	24.20	-	-	0.32 <sup>a</sup>	-	0.39 <sup>a</sup>
	4	预聚烯 Prezizaene <sup>#</sup>	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	24.64	-	-	-	1.53 <sup>a</sup>	-
	5	(E)- $\beta$ -金合欢烯 (E)- $\beta$ -Farnesene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	28.48	-	5.13 <sup>a</sup>	0.84 <sup>b</sup>	-	0.91 <sup>b</sup>
	6	(-)- $\beta$ -花柏烯 (-)- $\beta$ -Chamigrene <sup>#</sup>	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	29.00	-	-	0.09 <sup>a</sup>	-	-
	7	(Z,E)- $\alpha$ -法呢烯 (Z,E)- $\alpha$ -Farnesene <sup>#</sup>	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	32.33	1.43 <sup>a</sup>	-	-	-	-
	8	$\alpha$ -姜黄烯 $\alpha$ -Curcumene <sup>#</sup>	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>	34.73	-	-	-	0.57 <sup>a</sup>	-
	9	(+)-花侧柏烯 (+)-Thujene <sup>#</sup>	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>	36.94	-	-	1.52 <sup>a</sup>	-	-
	10	$\beta$ -紫罗兰酮 $\beta$ -Ionone	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O	44.84	-	3.43 <sup>a</sup>	1.19 <sup>c</sup>	2.54 <sup>ab</sup>	-
	11	橙花叔醇 Nerolidol <sup>*</sup>	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	52.88	3.34 <sup>a</sup>	1.11 <sup>b</sup>	0.28 <sup>c</sup>	0.21 <sup>c</sup>	0.39 <sup>c</sup>
	12	金合欢醇 (E,E)-Farnesol <sup>#</sup>	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	66.21	2.81 <sup>a</sup>	-	-	-	-
醇类 Alcohol	13	正己醇 Hexyl alcohol <sup>#</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	10.90	0.61 <sup>a</sup>	-	-	-	-
	14	顺-3-己烯醇 Cis-Hex-3-en-1-ol	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	12.24	0.38 <sup>b</sup>	-	-	-	0.98 <sup>a</sup>
	15	3-辛醇 3-Octanol <sup>*</sup>	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	12.74	3.09 <sup>a</sup>	1.76 <sup>b</sup>	3.78 <sup>a</sup>	3.26 <sup>a</sup>	3.37 <sup>a</sup>
	16	1-辛烯-3-醇 1-Octen-3-ol <sup>*</sup>	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	15.90	47.11 <sup>ab</sup>	23.25 <sup>c</sup>	54.33 <sup>a</sup>	38.32 <sup>b</sup>	51.44 <sup>a</sup>
	17	3-正癸醇 3-Decanol	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O	24.02	0.21 <sup>a</sup>	-	0.22 <sup>a</sup>	-	-
	18	苄醇 Benzyl alcohol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	41.66	0.20 <sup>b</sup>	-	1.19 <sup>a</sup>	1.26 <sup>a</sup>	-
	19	苯乙醇 Phenethyl alcohol	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	43.67	-	-	0.24 <sup>a</sup>	0.30 <sup>a</sup>	0.10 <sup>b</sup>
	20	4-甲氧基苄醇 4-Methoxybenzyl alcohol <sup>#</sup>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	63.90	-	-	-	0.25 <sup>a</sup>	-
酯类 Ester	21	异丁酸苄酯 Benzyl isobutyrate <sup>#</sup>	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	35.45	0.07 <sup>a</sup>	-	-	-	-
	22	茴香酸甲酯 Methyl anisate	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	54.81	-	3.87 <sup>a</sup>	2.08 <sup>b</sup>	1.16 <sup>c</sup>	0.44 <sup>c</sup>
	23	棕榈酸甲酯 Methyl palmitate	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	62.24	-	-	-	0.08 <sup>b</sup>	0.40 <sup>a</sup>
	24	2,6-二羟基苯甲酸甲酯 2,6-Dihydroxy-benzoic acid methylester <sup>#</sup>	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	62.82	-	-	0.32 <sup>a</sup>	-	-
	25	(E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇苯甲酸酯 6-Octa- dien-1-ol,3,7-dimethyl-, benzoate, (E)-2 <sup>#</sup>	C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	71.04	0.08 <sup>a</sup>	-	-	-	-
	26	安息香酸苄酯 Benzoic acid benzyl ester <sup>*</sup>	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	71.73	26.79 <sup>a</sup>	15.71 <sup>ab</sup>	2.54 <sup>b</sup>	3.18 <sup>b</sup>	2.71 <sup>b</sup>
酚类 Phenol	27	水杨酸苄酯 Benzyl salicylate	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	75.89	-	1.58 <sup>a</sup>	0.43 <sup>ab</sup>	0.07 <sup>c</sup>	0.46 <sup>ab</sup>
	28	2,6-二叔丁基对甲酚 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol <sup>*</sup>	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	44.37	1.49 <sup>a</sup>	0.92 <sup>a</sup>	1.88 <sup>a</sup>	0.74 <sup>a</sup>	2.30 <sup>a</sup>
	29	丁香酚 Eugenol <sup>*</sup>	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	59.96	5.98 <sup>a</sup>	2.75 <sup>bc</sup>	3.06 <sup>b</sup>	1.80 <sup>c</sup>	1.21 <sup>c</sup>
	30	(Z)-甲基异丁香酚 (Z)-Methylisoeugenol	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	60.90	0.15 <sup>b</sup>	-	0.26 <sup>b</sup>	0.52 <sup>a</sup>	0.09 <sup>b</sup>
醛类 Aldehyde	31	2-己烯醛 2-Hexenal	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	6.54	-	-	0.66 <sup>a</sup>	0.72 <sup>a</sup>	-

续表 2(Continued Tab. 2)

类别 Type	编号 No.	化合物 Compound	分子式 Molecular formula	保留时间 Retention time (min)	相对含量 Relative content (%)				
					P1	P2	P3	P4	P5
	32	(E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛 (E)-3,7-Dimethyl-2,6-Octadienal	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	32.14	0.80 <sup>a</sup>	-	0.31 <sup>b</sup>	-	-
	33	柠檬醛 Citral <sup>#</sup>	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	32.20	-	-	0.31 <sup>a</sup>	-	-
	34	茴香醛 Anisic aldehyde	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	50.04	-	-	0.36 <sup>a</sup>	0.37 <sup>a</sup>	-
	35	十六醛 Hexadecanal <sup>#</sup>	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O	58.65	0.23 <sup>a</sup>	-	-	-	-
	36	十八醛 Octadecanal <sup>#</sup>	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O	65.91	0.32 <sup>a</sup>	-	-	-	-
木脂素 Lignan	37	顺式茴香烯 (Z)-anethole	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O	38.14	-	11.32 <sup>a</sup>	4.34 <sup>b</sup>	-	6.72 <sup>b</sup>
	38	茴香脑 cis-Anethol	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O	38.17	2.19 <sup>b</sup>	-	-	-	6.72 <sup>a</sup>
苯类 Benzene	39	对二甲氧基苯 1,4-Dimethoxybenzene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	32.63	-	23.86 <sup>ab</sup>	17.62 <sup>bc</sup>	29.30 <sup>a</sup>	15.05 <sup>c</sup>
	40	1,2,4-三甲氧基苯 1,2,4-Trimethoxybenzene	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	55.50	-	-	0.21 <sup>c</sup>	10.39 <sup>a</sup>	5.28 <sup>b</sup>
酮类 Ketone	41	甲基庚烯酮 Methylheptenone	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	10.31	0.19 <sup>b</sup>	0.19 <sup>b</sup>	-	0.34 <sup>a</sup>	-
	42	植酮 Phytone <sup>*</sup>	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O	58.36	1.76 <sup>a</sup>	0.78 <sup>b</sup>	1.14 <sup>ab</sup>	0.66 <sup>b</sup>	1.03 <sup>b</sup>
烷烃 Alkane	43	十五烷 Pentadecane <sup>#</sup>	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	18.32	0.13 <sup>a</sup>	-	-	-	-
	44	二十烷 Eicosane	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	44.00	0.19 <sup>a</sup>	0.88 <sup>a</sup>	0.48 <sup>a</sup>	-	-
醚类 Ether	45	4-烯丙基苯甲醚 4-Allylanisole <sup>#</sup>	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O	38.18	-	2.76 <sup>a</sup>	-	-	-

注: \* 表示 5 个不同种泡桐花中共有的化合物; # 表示 5 个不同种泡桐花中特有的化合物; 同一行中不同小写字母表示同一化合物在 5 个不同种泡桐间差异显著 ( $P < 0.05$ ); "-" 表示未检测到该化合物。

Note: \* Compound shared by the five *Paulownia* species; # Compounds specific to the five *Paulownia* species; Different lowercase letters in the same line indicate that the same compound is significantly different among the five *Paulownia* species ( $P < 0.05$ ); "-" represent that the compound is not detected.

## 2.2 不同种泡桐花挥发性成分的比较

不同种泡桐花挥发性成分及其相对含量详见表 3, 5 个不同种泡桐花中均以醇类化合物的相对含量最高。其中 P1 花中主要挥发性成分为醇类化合物、酯类化合物、萜类化合物和酚类化合物, 分别占总含量的 51.61%、26.94%、8.02% 和 7.62%; P2 花中主要挥发性成分为醇类化合物、苯类化合物、酯类化合物和木脂素, 分别占总含量的 25.01%、23.86%、

21.16% 和 11.32%; P3 花中主要挥发性成分为醇类化合物、苯类化合物和酯类化合物, 分别占总含量的 59.76%、17.84% 和 5.37%; P4 花中主要挥发性成分为醇类化合物、苯类化合物和萜类化合物, 分别占总含量的 43.38%、39.70% 和 7.28%; P5 花中主要挥发性成分为醇类化合物、苯类化合物和木脂素, 分别占总含量的 55.89%、20.33% 和 13.44%。

表 3 5 个不同种泡桐花挥发性成分的相对含量

Table 3 Relative content of the volatile components in the flowers of five *Paulownia* species

挥发性成分 Volatile component	相对含量 Relative content (%)				
	P1	P2	P3	P4	P5
萜类 Terpenoid	8.02 <sup>b</sup>	10.39 <sup>a</sup>	4.24 <sup>b</sup>	7.28 <sup>b</sup>	1.70 <sup>c</sup>
醇类 Alcohol	51.61 <sup>ab</sup>	25.01 <sup>c</sup>	59.76 <sup>a</sup>	43.38 <sup>b</sup>	55.89 <sup>ab</sup>
酯类 Ester	26.94 <sup>a</sup>	21.16 <sup>a</sup>	5.37 <sup>b</sup>	4.49 <sup>b</sup>	4.01 <sup>b</sup>
酚类 Phenol	7.62 <sup>a</sup>	3.67 <sup>bc</sup>	5.21 <sup>b</sup>	3.06 <sup>c</sup>	3.60 <sup>bc</sup>
醛类 Aldehyde	1.36 <sup>ab</sup>	-	1.62 <sup>a</sup>	1.09 <sup>b</sup>	-
木脂素 Lignan	2.19 <sup>b</sup>	11.32 <sup>a</sup>	4.34 <sup>b</sup>	-	13.44 <sup>a</sup>
苯类 Benzene	-	23.86 <sup>b</sup>	17.84 <sup>b</sup>	39.70 <sup>a</sup>	20.33 <sup>b</sup>
酮类 Ketone	1.95 <sup>a</sup>	0.96 <sup>b</sup>	1.14 <sup>b</sup>	0.99 <sup>b</sup>	1.03 <sup>b</sup>
烷烃 Alkane	0.31 <sup>a</sup>	0.88 <sup>a</sup>	0.48 <sup>a</sup>	-	-
醚类 Ether	-	2.76 <sup>a</sup>	-	-	-

注: 同一行中不同小写字母表示同一化合物在不同种泡桐间差异显著 ( $P < 0.05$ ); "-" 表示未检测到该化合物。

Note: Different lowercase letters in the same line indicate that the same compound is significantly different among different *Paulownia* species ( $P < 0.05$ ); "-" represents that the compound is not detected.

5个不同种泡桐花中挥发性成分数量示意图如图2所示,结合表2可知,5个不同种泡桐花中所共有的挥发性物质有7种,其中1种萜类(橙花叔醇)、2种醇类(3-辛醇、1-辛烯-3-醇)、1种酯类(安息香酸苄酯)、2种酚类(2,6-二叔丁基对甲酚、丁香酚)和1种酮类(植酮),且均以1-辛烯-3-醇的相对含量为最高。不同种泡桐花中挥发性成分及相对含量各有差异,其中P1特有挥发性成分有9种,总的相对含量达到了6.11%,分别为3种萜类(芳樟醇、 $\alpha$ -法呢烯、金合欢醇)、1种醇类(正己醇)、2种酯类(异丁酸苄酯、(*E*)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇苯

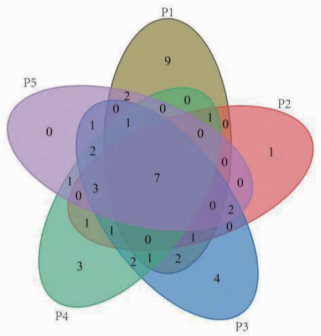


图2 5个不同种泡桐花挥发性成分数量示意图

Fig. 2 Venn diagram of the number of volatile components in the flowers of five *Paulownia* species

甲酸酯)、2种醛类(十六醛、十八醛)和1种烷烃(十五烷);P2特有挥发性成分只有1种醚类(4-烯丙基苯甲醚),总的相对含量达到了2.76%;P3特有挥发性成分有4种,总的相对含量达到了2.24%,分别为2种萜类( $\beta$ -花柏烯、花侧柏烯)、1种酯类(2,6-二羟基苯甲酸甲酯)和1种醛类(柠檬醛);P4特有挥发性成分有3种,总的相对含量达到了2.35%,分别为2种萜类(预聚烯、 $\alpha$ -姜黄烯)和1种醇类(4-甲氧基苄醇);P5花中暂未检测到特有物质。

### 2.3 不同种泡桐花挥发性成分的特征分析

运用 Origin 9.0 对5个不同种泡桐花中挥发性物质进行聚类分析,如图3所示。5个不同种泡桐被划分为四大组,P3与P4为第一大组;P5为第二大组;P2为第三大组;P1为第四大组,表明不同种泡桐花中挥发性物质变化较为明显。P3与P4相似性较高,其次是与P5,但均与P1相似性较低。其中P5与P1相似性较低,推测可能为P5的母本与P1属于白花泡桐的不同变型,且其父本与P1亲缘关系较远等原因导致的。挥发性物质相对含量累积模式可大致分为三大模块,第一模块主要在P1花中显著积累,如橙花叔醇、 $\alpha$ -法呢烯和(*E*)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇苯甲酸酯等;第二模块主要在P3和P4

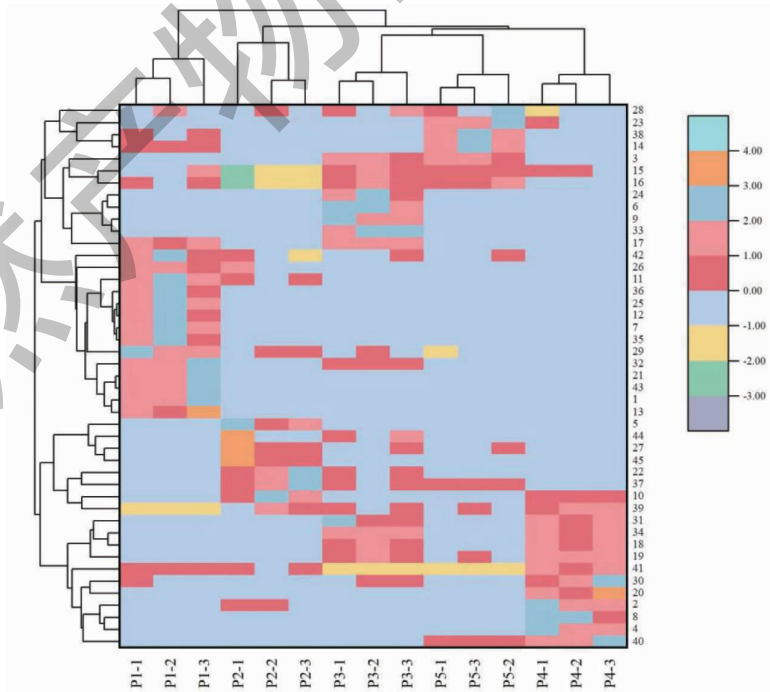


图3 5个不同种泡桐花挥发性成分聚类热图

Fig. 3 Cluster heat map of volatile components in the flowers of five *Paulownia* species

注:纵坐标编号对应的化合物同表2。Note: The numbers in ordinate correspond to the compounds in Table 2.

中显著积累,如罗汉柏烯、3-辛醇和 1-辛烯-3-醇等;第三模块主要在 P5 中显著积累,如 1,2,4-三甲氧基苯、预聚烯和  $\beta$ -柏木萜烯等。兰考泡桐花挥发性成分累计模式稍显特殊,局部与三大模块均有交集,推测可能与其亲本种类、来源和杂种属性等因素有关。

利用 Origin 9.0 对 5 个不同种泡桐花挥发性物质进行主成分分析(见图 4)。数据经主成分分析共提取了九个主成分,前五个的方差贡献依次为第一主成分(first principal component, PC1)(37.4%)、PC2(33.3%)、PC3(14.4%)和 PC4(8.4%)和 PC5(2.9%),其中 PC1 和 PC2 之和为 70.7%,解释率

较好。图 4 表明,P3、P4 和 P5 绝大部分均分布在 PC1 的负轴,关系较近,而它们均与分布在 PC1 正轴上的 P1 和 P2 之间存在很明显的分离,这与聚类分析结果一致。PC1 的主要贡献物质为酯类、烷烃、萜类、醚类、酮类、醇类和苯类,前五种与 PC1 是正向关系,后两种与 PC1 是负向关系;PC2 的主要贡献物质为酚类、醇类、醛类、酮类、醚类、苯类和木脂素,前四种与 PC2 是正向关系,后三种与 PC2 是负向关系。其中烷烃与萜类、醚类和酯类之间,苯类与木脂素之间,酚类与酮类之间均具有较高的相关关系。

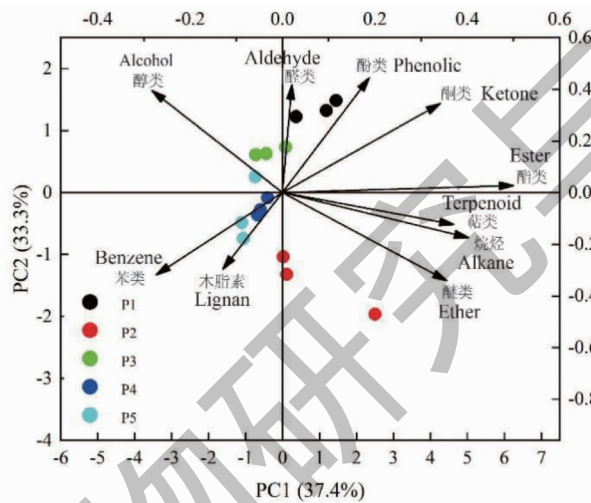


图 4 5 个不同种泡桐花挥发性成分的 PCA 分析

Fig. 4 PCA of volatile components in the flowers of five *Paulownia* species

采用 PLS-DA 模型分析不同种泡桐花之间的差异,筛选差异挥发性物质,结果如图 5 所示。模型质量参数  $R^2Y$  和  $Q^2$  分别为 0.986 和 0.937,均超过 0.8,说明模型拟合较好。运用统计推断分析( $n = 200, 200$  次排列试验),进一步验证鉴别模型,置换后的  $R^2Y$  和  $Q^2$  分别为 0.367 和 0.698,均小于原始模型,说明建立的 PLS-DA 模型未出现过拟合现象,预测能力较好,可用于后续分析。VIP 值可反映变量对分类的整体贡献度,VIP 值越大,对分类的贡献越大。以 VIP 值  $> 1$  为标准,筛选出对分类具有显著影响的 11 种挥发性物质,结果如图 5B 所示。这些挥发性成分物质分别为 1-辛烯-3-醇、1,2,4-三甲氧基苯、顺式茴香烯、丁香酚、(+)-花侧柏烯、 $\beta$ -紫罗兰酮、苜蓿醇、橙花叔醇、预聚烯、水杨酸苜蓿酯和 3-辛醇,可将此 11 种挥发性物质作为不同种泡桐花的标志性差异物质。

### 3 讨论与结论

顶空固相微萃取技术提取挥发性物质简单、快速、高效、样品消耗和挥发性物质损失均少,且无需经过溶剂萃取前处理过程,目前已在蔬菜、水果、中药材等植物中广泛应用。本研究利用顶空固相微萃取和气相色谱-质谱联用技术从生产上主栽的 5 个不同种泡桐花中共鉴定出 45 种挥发性化合物,其中白花泡桐、兰考泡桐、楸叶泡桐、毛泡桐和白花泡桐天然杂种分别鉴定出 24 种、17 种、27 种、23 种和 19 种,且楸叶泡桐和白花泡桐天然杂种花属于首次提取挥发性成分,该结果可为不同种泡桐花的精准评价和开发利用提供参考。白花泡桐天然杂种无特有挥发性物质,推测或与其杂种属性有关。Li 等<sup>[14]</sup>从兰州采集的白花泡桐花中提取到 8 种化合物,与本试验中来源于福建三明市的白花泡桐无共有组分;Zhang 等<sup>[10]</sup>利用 3 种不同提取方法从兰考泡桐花中提取到共有挥发性成分 10 种,其中 2 种(1-辛烯-3-

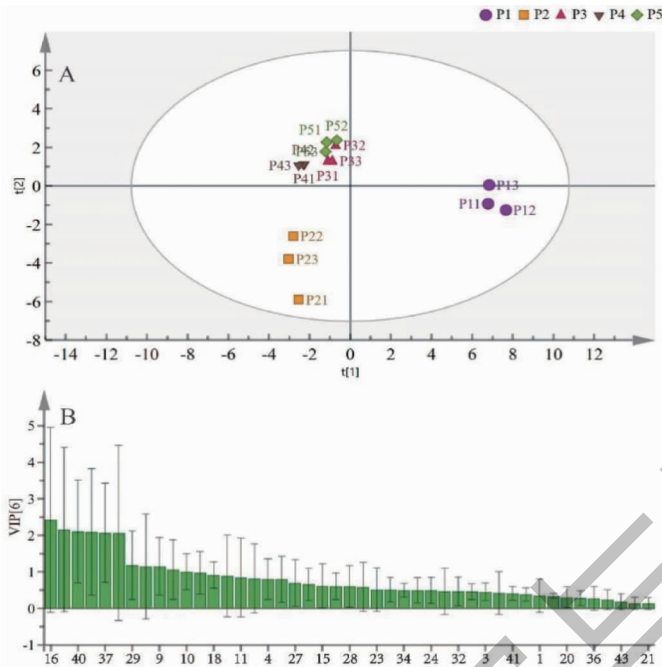


图5 5个不同种泡桐的PLS-DA分析和特征变量的VIP值

Fig. 5 PLS-DA analysis for five *Paulownia* species and VIP value of the characteristic variable

注:A:5个不同种泡桐的PLS-DA分析;B:特征变量的VIP值;B中横坐标编号对应的化合物同表2。Note:A:PLS-DA analysis for five *Paulownia* species;B:VIP value of the characteristic variable;The numbers in abscissa of B correspond to the compounds in Table 2.

醇、对二甲氧基苯)与本研究结果一致,且含量均较高;Zheng等<sup>[1]</sup>利用固相微萃取和气相色谱-质谱联用技术从毛泡桐花中提取到58种化合物,与本试验中毛泡桐共有组分7种,主要为2种萜类、2种醇类、2种酯类和1种苯类。上述研究虽然试验材料为同一种泡桐,但提取到的挥发性物质也不尽相同,推测主要为提取方法和试验条件不同,虽为同一种泡桐但属于不同的变种和变型、且采集地不同等原因导致的。

具有草药味和木质香气的植酮是杜仲叶茯砖茶的呈香挥发性特征成分<sup>[15]</sup>,萜类物质橙花叔醇有类似玫瑰及苹果的花木香气<sup>[16]</sup>,芳樟醇和 $\beta$ -紫罗兰酮是桂花的重要香气成分<sup>[17]</sup>,金合欢醇也是许多芳香植物的香味贡献物质<sup>[18]</sup>,上述五种组分或是泡桐花的重要呈香物质,推测挥发性成分组成及相对含量高低不同是造成不同种泡桐花之间香气差异的主要原因。作为中国传统中草药之一,《本草纲目》<sup>[19]</sup>和《河南中草药手册》<sup>[20]</sup>中均记载有泡桐花的相关资料,其具有疏风散热、清肝明目、清热解毒、燥湿止痢等功效,主治上呼吸道感染、支气管炎、急性扁桃体炎、急性结膜炎等疾病,此外泡桐花仍具有抗氧化、抗衰老、降血压、抗癌消炎等功效<sup>[21]</sup>。研究表明酚

类物质丁香酚具有抗菌和降血压的作用,且杀菌力很强<sup>[22]</sup>;萜类物质芳樟醇具有抗菌抗炎、镇痛、镇静催眠及抗肿瘤等药理活性<sup>[23]</sup>;醛类物质柠檬醛除了具有抑菌消炎等功效外,亦常作为香精香料添加剂使用<sup>[24]</sup>,由此推测丁香酚、芳樟醇和柠檬醛可能是泡桐花抗菌消炎的重要有效成分。丁香酚在白花泡桐花中相对含量最高,这与Chu等<sup>[25]</sup>认为丁香酚在温暖条件下积累较多相一致,且芳樟醇是白花泡桐花中特有物质,由此推测白花泡桐花抗菌消炎效果或更为显著。酚类物质2,6-二叔丁基对甲酚(又称BHT)是重要的抗氧化剂,可用于各类食品中,且可作为合成橡胶、聚丙烯纤维等的稳定剂<sup>[22]</sup>。醇类物质1-辛烯-3-醇常被用作香料添加剂和蚊虫引诱剂,且对动物神经系统具有明显的毒害损伤作用<sup>[26]</sup>。虽然泡桐花药用历史悠久,且已在不同种类泡桐<sup>[1,10,14]</sup>花中提取出多种挥发性成分,但不同种泡桐花中化学成分组成及其相对含量均有所不同,且不同种泡桐花的药理药效及其与化学成分间的相关性等研究还未见系统报道,有待于进一步深入探究。

#### 参考文献

- Zheng MY, Wei YS, Gu YZ. Analysis of volatile compounds



- from the flower of *P. tomentosa* by SPME-GC/MS[J]. J Chin Mass Spectrom Soc(质谱学报),2009,30:88-93.
- 2 Zhao JB. Chemical constituents of *Paulownia elongata* flower and its antibacterial activity[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology(华东理工大学),2011.
  - 3 Feng YP, Cheng JR, Chen LJ, et al. Study on broad spectrum antimicrobial properties of the extractive of fortune paulownia flower[J]. J Shanxi Agric Univ: Nat Sci(山西农业大学学报:自科版),2014,34:571-576.
  - 4 Wang Q, Liu J, Chen XL, et al. Structural identification of compounds in *Paulownia elongata* flower by liquid chromatography coupled with electrospray ionization quadrupole time-of-flight tandem mass spectrometry[J]. Acta Chin Med Pharmacol(中医药学报),2015,43:70-76.
  - 5 Gerritsen ME, Carley WW, Ranges GE, et al. Flavonoids inhibit cytokine-induced endothelial cell adhesion protein gene expression[J]. Am J Pathol,1995,147:278-292.
  - 6 Zhang YH, Park YS, Kim TJ, et al. Endothelium-dependent vasorelaxant and antiproliferative effects of apigenin[J]. Gen Pharmacol,2002,35:341-347.
  - 7 Czyz J, Madeja Z, Irmer U, et al. Flavonoid apigenin inhibits motility and invasiveness of carcinoma cells *in vitro*[J]. Int J Cancer,2005,114:12-18.
  - 8 Ji P, Chen CM, Hu YA, et al. Antiviral activity of *Paulownia tomentosa* against enterovirus 71 of hand, foot, and mouth disease[J]. Biol Pharm Bull,2015,38:1-6.
  - 9 Liu L, Fu JY, Deng HX. Study on ultrasonic-assisted extraction process and antibacterial activity of Flos Paulowniae Fortunei total flavonoids[J]. J Northeast Agric Univ(东北农业大学学报),2022,53:57-66.
  - 10 Zhang YY, Sun BG, Huang MQ, et al. Analysis of the volatile compounds from the flower of *Paulownia elongata*[J]. Chem Ind For Prod(林产化学与工业),2010,30:88-92.
  - 11 Wang X, Cheng CG, Liu JH, et al. Chemical composition of the essential oil from *Paulownia tomentosa* flowers[J]. Chem Ind For Prod(林产化学与工业),2005,25:99-102.
  - 12 Zhang J, Liu JF, Fan Y, et al. Analysis of aroma components of *Pyrus sinkiangensis* Yü. cv. 'Korla Xiangli' inflorescence by headspace solid phase micro-extraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry[J]. Food Sci(食品科学),2016,37:115-120.
  - 13 Wang Y, Wang L, Wang Y. Analysis of volatile organic compounds in black jujube by heaspce-gas chromatography-ion mobility spectrometry and headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry[J]. Food Sci(食品科学),2022,43:247-254.
  - 14 Li XQ, Zhang PF, Duan WD, et al. Studies on the chemical constituents from flower of *Paulownia fortunei*[J]. J Chin Med Mater(中药材),2009,32:1227-1229.
  - 15 Zeng Q, Tang WJ, Wen JR, et al. Analysis of volatile components in the manufacturing process of *Eucommia ulmoides* leaves fuzhuan tea based on headspace solid phase microextraction/gas chromatography-mass spectrometry method[J]. Sci Technol Food Ind(食品工业科技),2022,44:96-108.
  - 16 Wang YN, Meng XC, Zhao D, et al. Analysis of aroma profiles in kernels of four *Torreya grandis* cultivars after roasting process[J]. J Nanjing For Univ: Nat Sci(南京林业大学学报:自科版),2022,46:169-176.
  - 17 Yang XL, Shi TT, Wen AL, et al. Variance analysis of aromatic components from different varieties of *Osmanthus fragrans*[J]. J Northeast For Univ(东北林业大学学报),2015,43:83-87.
  - 18 Yuan Y, Sun Y, Li FT, et al. Analysis of aroma components in different varieties of *Cymbidium faberi*[J]. Jiangsu Agric Sci(江苏农业科学),2019,47:186-189.
  - 19 Pan XH, Tian T. Extracting Naphtha from flower of *Paulownia tomentosa*(Thunb) Steud[J]. J Ankang Tes Coll(安康师专学报),2003,15:69-71.
  - 20 Wei XY, Zhang YN, Bai LL, et al. Analysis of oil in the Flos Paulownia by GC-MS and study on antibacterial function[J]. Nat Prod Res Dev(天然产物研究与开发),2008,20:87-90.
  - 21 Yao HY, Gao ZY, Wang JL. The study on the biology and medicinal value of plants in *Paulownia*[J]. J Weinan Norm Univ(渭南师范学院学报),2016,31:29-34.
  - 22 Zhu JF, Zhou YB. Study on determination of volatile compounds of *Poplar* leaves by gas chromatography-mass spectrometry method[J]. North Hortic(北方园艺),2012,6:74-76.
  - 23 Jiang DM, Zhu Y, Yu JN, et al. Advances in research of pharmacological effects and formulation studies of linalool[J]. China J Chin Mater Med(中国中药杂志),2015,40:3530-3533.
  - 24 Xia SQ, Deng SY, Fan GR, et al. Research progress on antibacterial properties and sustained-release preparation of citral[J]. Food Res Dev(食品研究与开发),2022,43:200-207.
  - 25 Chu SS, Fan XZ, Qiu ZK, et al. Determination of leaf volatile components from five *Phoebe* species[J]. Acta Hortic Sin(园艺学报),2021,48:1552-1564.
  - 26 Ren LY, Hu QH, Liu JH, et al. Neurotoxicity of 1-octen-3-ol on HT22 Cells[J]. Food Sci(食品科学),2022,43:109-117.