

茶刺蛾危害后茶树挥发性有机化合物释放变化*

黄安平^{1,3} 韩宝瑜^{2**} 包小村³

(¹中南大学隆平分院 长沙 410083)

(²中国计量学院浙江省生物计量与检验技术重点实验室 杭州 310018)

(³湖南省农业科学院茶叶研究所 长沙 410125)

摘要 为筛选引诱天敌昆虫的化学信息素,以应用其防控茶刺蛾 (*Iragoides fasciata* Moore),研究了茶树 [*Camellia sinensis* (L.) O. Kuntze] 被茶刺蛾危害后释放出的挥发性有机物的变化.应用同时萃取蒸馏法收集被茶刺蛾危害和未危害的茶叶的挥发性有机化合物,气相色谱/质谱联用仪 (GC/MS) 分析结果发现,未受害枝叶挥发性有机化合物共有63种组分,主要由酯类、醇类、烃类、酮类、杂环化合物、醛类、有机酸和醚类组成,烃类物质的相对含量占19.05%,而受害枝叶释放出的挥发物中烃类物质的相对含量增加到26.79%,反式-橙花叔醇、雪松醇、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯甲酸二异丁酯相对含量显著增加,此外,产生了32种新的组分,包括10种酯类、5种醇类、5种烯烃类、4种杂环类、3种芳香烃类、3种烷烃类、1种醛和1种酮.图2 表1 参32

关键词 茶树; 茶刺蛾; 挥发性有机化合物; 虫害诱导植物挥发物

CLC Q946.8 : S476.3 : S571.08

Change in Volatile Organic Compounds from *Camellia sinensis* (L.) O. Kuntze Damaged by *Iragoides fasciata* Moore (Lepidoptera: Eucleidae) *

HUANG Anping^{1,3}, HAN Baoyu² & BAO Xiaocun³

(¹Longping Branch of Central South University, Changsha 410083, China)

(²Zhejiang Provincial Key Laboratory of Biometrology and Inspection & Quarantine of China Jiliang University, Hangzhou 310018, China)

(³Hunan Tea Research Institute, Hunan Academy of Agricultural Sciences, Changsha 410125, China)

Abstract The effect of the damaging of *Iragoides fasciata* Moore on the volatile organic compounds (VOCs) of *Camellia sinensis* (L.) O. Kuntze was studied. VOCs from the undamaged and damaged tea plants were collected by simultaneous distillation extraction and analyzed by gas chromatography/mass spectrometry (GC-MS). The results showed that a total of sixty-three components, mainly esters, alcohols, hydrocarbons, ketones, heterocyclic compounds, aldehydes, organic acids and ethers were identified in the undamaged twigs and leaves, and the relative amount of hydrocarbons was 19.05%, while that from the damaged ones increased to 26.79%, and the relative amount of cis-nerolidol, cedar alcohol, dibutyl phthalate and phthalic acid was significantly increased. Furthermore, thirty-two new compounds were identified in the damaged ones, including ten esters, five alcohols, five olefins, four heterocyclics, three aromatic hydrocarbons, one alkane, one ketone and one aldehyde. The results can lay a foundation for screening infochemicals which can be used as a lure for natural enemies of insects and applied to control *I. fasciata* Moore. Fig 2, Tab 1, Ref 32

Keywords *Camellia sinensis* (L.) O. Kuntze; *Iragoides fasciata* Moore; volatile organic compounds (VOCs); herbivore-induced plant volatiles (HIPVs)

CLC Q946.8 : S476.3 : S571.08

植物在遭受昆虫取食危害时,不能像动物一样主动逃避,但在与昆虫长期协同进化个过程中形成了一系列防御害虫的策略,这些策略可以分成直接防御(直接对害虫施加负面影响)和间接防御(通过调节第三营养阶层的生物完成其防御功能)^[1].植物在受到植食性昆虫危害时,能释放具有化学信号作用的挥发物(互益素),它们在天敌寻找害虫的过程中发挥非常重要的作用,植物借此完成间接防御功能^[2-6].自19世纪80年代以来,已发现有13个科20多种植物遭虫害后能释放挥发性互益素^[7-8].越来越多的研究表明,被害

虫危害后的植物所释放的HIPVs对天敌有招引作用.如Dicke等发现,被二点叶螨 (*Tetranychus urticae*) 危害后的菜豆比未受害菜豆对捕食螨 (*Phytoseiulus persimilis*) 具有更强的引诱作用^[2,8].玉米被甜菜夜蛾取食后,亦能增强对寄生蜂 [*Cotesia marginiventris* (Cresson)] 的引诱作用^[3,8].许宁等发现,单白绵绒茧蜂 (*Apanteles* sp.) 对茶树和茶尺蠖取食复合体的挥发物趋性更强烈^[9].

茶刺蛾 (*Iragoides fasciata* Moore) 又名茶角刺蛾和茶突刺蛾^[9-10],属鳞翅目刺蛾科,是茶树的主要害虫之一,在我国主要产茶区(浙江、安徽、福建、台湾、江西、湖南、湖北、四川、广东、贵州等)均有分布^[10,12-13],印度也有分布^[11].茶刺蛾除为害茶树外,还为害油茶、柑桔、咖啡、果树、油桐和园林树木等^[10-11],在特定的环境条件下也容易爆发成灾^[15].茶刺

收稿日期: 2011-02-21 接受日期: 2011-03-29

*国家自然科学基金项目 (Nos. 31071744, C140602) 资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 31071744, C140602)

**通讯作者 Corresponding author (E-mail: han-insect@263.net)

蛾不但取食茶叶叶片造成减产,甚至导致茶树死亡,而且幼虫具毒刺,触及皮肤,红肿难受,严重妨碍了采茶与田间作业^[12]。目前,茶刺蛾的防治除了农业防治和生物防治(茶刺蛾病毒)外,主要还是依靠化学防治,由于化学防治会带来害虫抗药性及对环境和人体健康造成影响等问题,新的安全有效的防治方法的研究迫在眉睫。

棒须刺蛾寄蝇(*Chaetexorista palpis* Chao)属于双翅目寄蝇科,在我国的湖南、河北、北京、山东、浙江、江西等省均有分布,已经报道记录的寄主有黄刺蛾、松毛虫、茶青刺蛾^[16],我们曾从茶园采集茶刺蛾幼虫,室内饲养过程中发现棒须刺蛾寄蝇也寄生于茶刺蛾。茶园观察发现,棒须刺蛾寄蝇的数量在茶刺蛾危害的茶园明显多于未危害的茶园。推测茶树被茶刺蛾危害后释放了某种特定的信号物质,这种物质在棒须刺蛾寄蝇寻找寄主即茶刺蛾(特别是远距离)起着关键的作用。为了证实这一猜想,我们利用同时蒸馏萃取法提取了茶刺蛾危害和未危害的茶树嫩梢和叶的挥发物,并用气相色谱质谱仪联用技术分析茶树在受茶刺蛾幼虫取食前后茶树体内挥发性有机物的合成变化,为筛选引诱天敌昆虫的化学信息素,并应用其防控茶刺蛾的研究奠定基础。

1 材料与方法

1.1 供试茶树和虫源

选取高度基本一致,繁殖1年的龙井长叶无性系茶苗,采用网室盆栽,花盆底部有小孔,顶部内径32.5 cm,底部内径为19.5 cm,高19.5 cm,盆底铺一层直径约1 cm的卵石,再装黄壤土约10 kg,加复合肥[希腊港贸国际进出口(中国)有限公司]约30 g,每盆栽3株,定期浇水除草,盆栽约1年。选取健康的茶苗供试。

2008年7月中下旬于中国农业科学院茶叶研究所附近茶园采集茶刺蛾幼虫(2~4龄)100头。20盆盆栽茶苗分成两份于不同的房间相互隔离,其中一份茶枝接上茶刺蛾幼虫100头(每盆10头),让其取食危害3 d,另一份不接幼虫作为对照。

1.2 同时萃取蒸馏法(SDE)收集挥发物

分别摘取上述处理和对照的茶苗上的叶子和嫩茎,各称取100 g装入SDE装置的2 000 mL烧瓶中,加煮沸的蒸馏水1 000 mL,加入0.5 mL浓度为0.1 mg/mL 癸酸乙酯(乙醚作为溶剂)作为内标,同时用50 mL重蒸乙醚萃取。电热加热套加热,保持微沸,提取20 min,乙醚萃取液中加入无水硫酸钠,低温静置24 h,过滤后用氮气吹气法浓缩至200 μ L左右,提取的香精油放入冰箱(-20 $^{\circ}$ C)供GC-MS分析用。

1.3 GC-MS分析

气相色谱质谱仪为气相色谱仪(Trace GC 2000)和质谱仪(Trace DSQ-1)联用。气相色谱采用DB-5 ms(安捷伦科技有限公司)石英毛细管柱(长30 m,内径为0.25 mm,膜厚0.25 μ m)。进样口温度为230 $^{\circ}$ C,无分流进样,进样时间1 min,柱流量1 mL/min,恒流进样,GC-MS接口温度250 $^{\circ}$ C,柱箱升温程序:起始温度50 $^{\circ}$ C,保持5 min,以2 $^{\circ}$ C/min速度升温到180 $^{\circ}$ C,保持1 min,再以10 $^{\circ}$ C/min速度升温到230 $^{\circ}$ C,保持2 min。EI离子源,离子源温度220 $^{\circ}$ C,扫描方式正离子(50-600)全扫描,电子能量70 eV,灯丝能量100 μ A。载气为99.999%氦气。进样量为1 μ L。

1.4 挥发物组分及各组分相对含量确定

对挥发物组分的质谱峰与标准化化合物的质谱峰进行联机数据库(NIST MS Search and AMDIS V2.0)检索,对照并参照标准化化合物同样条件下的保留时间定性,依据总离子流色谱图(TIC)中挥发物各组分的离子流质谱峰面积与内标质谱峰面积的比值来表示该组分的相对含量。

2 结果与分析

对未受茶刺蛾危害的枝叶挥发性有机物GC/MS检测结果(图1-A)显示,在12.06~77 min内共有63个峰,组分相对含量最高的峰位分别出现在15.29 min,其次是出现在21.24 min和26.97 min。对色谱图检索和解析得到63种组分(表1):其中酯类18种,占挥发物组分种类的28.57%,相对含量占49.98%;醇类12种,占挥发物组分种类的19.05%,相对含量占32.20%;烃类共有12种,占挥发物组分种类的19.05%,相对含量占5.83%,包括烷烃8种,相对含量占2.24%;烯烃2种,相对含量占1.11%;芳香烃2种,相对含量占2.47%;酮类7种,相对含量占3.02%;杂环化合物6种,相对含量占4.24%;醛类5种,相对含量占5.08%;有机酸2种,相对含量占1.59%;醚1种,相对含量占0.27%(图2)。在所有化合物中,以3-己烯乙酸酯(相对含量占26.88%)所占比例最高,其次是芳樟醇(相对含量占19.36%)和水杨酸甲酯(相对含量占13.86%)。

由表1和图1-B可见,与未受茶刺蛾危害枝叶的挥发物组分相比较,受害后酯类的种类数量和总的酯类化合物所占相对含量都减少了,烃类种类数量和总的烃类化合物所占相对含量都显著增加了,醇类种类数量减少,但总的醇类化合物所占相对含量却增加了,杂环化合物、醛、酮和有机酸种类数量及总的化合物所占相对含量都有所减少。受害后,反式-橙花叔醇、雪松醇、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯甲酸二异丁酯

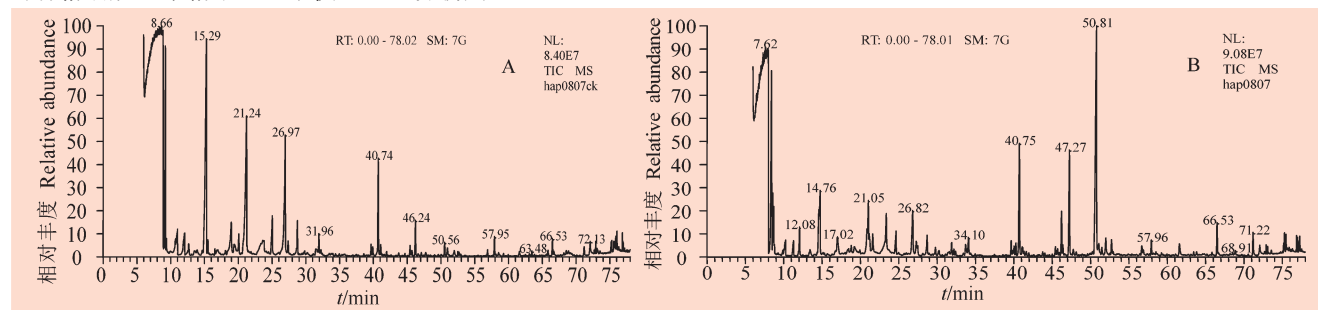


图1 未受茶刺蛾危害(A)和受害(B)茶树枝叶挥发性有机物的总离子流色谱图

Fig. 1 Total ion current chromatogram (TI) of volatile organic compounds (VOCs) from undamaged (A) and damaged (B) twigs and leaves of tea plant

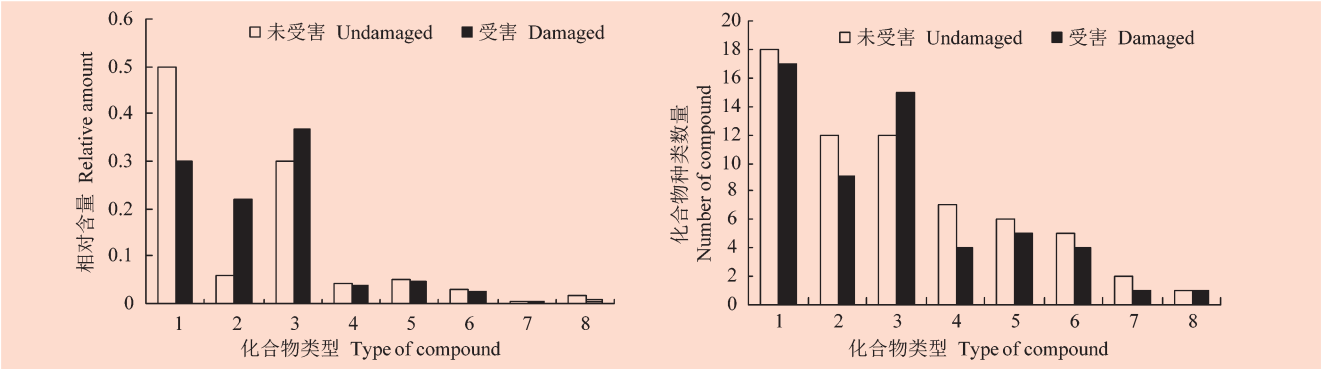


图2 未受茶刺蛾危害和受害茶树枝叶几类挥发物相对含量(A)和种类数量(B)比较

Fig. 2 Comparison of relative amounts and numbers of volatile organic compounds between undamaged and damaged twigs and leaves of tea plant

1. 酯; 2. 烃; 3. 醇; 4. 杂环; 5. 醛; 6. 酮; 7. 醚; 8. 酸 1. Ester; 2. Hydrocarbon; 3. Alcohol; 4. Heterocyclic; 5. Aldehyde; 6. Ketone; 7. Ether; 8. Acid

表1 未受茶刺蛾危害和受害茶树挥发物成分比较

Table 1 Comparison of volatile organic compounds between undamaged and damaged twigs and leaves of tea plant

出峰保留时间 Peak retention time (t/min)		分子式 Molecular formula	化合物 Compound	相对含量 Relative amount	
健康 Undamaged	受害 Damaged			健康 Undamaged	受害 Damaged
12.06	11.29	C ₅ H ₈ O ₂	1,3-二氧戊环 1,3-dioxolane	0.435	0.152
12.67		C ₇ H ₆ O	苯甲醛 Benzaldehyde	0.125	
	13.44	C ₁₂ H ₂₀ O ₃	2-oxabicyclo[2.2.2]octan-6-ol,1,3,3-trimethyl-,acetate		0.059
15.29	14.75	C ₈ H ₁₄ O ₂	3-己烯乙酸酯 3-hexen-1-ol,acetate,(Z)-	4.600	0.600
15.52		C ₈ H ₁₆ O ₂	乙酸己酯 Acetic acid, hexyl ester	0.075	
	17.02	C ₁₀ H ₁₆	左旋α-蒎烯 Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene, 2,6,6-trimethyl-, (α-		0.332
	18.82	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	氧化芳樟醇 Linalool oxide (fr.2)		0.083
18.98		C ₁₀ H ₁₈ O ₂	氧化芳樟醇 Linalool oxide (fr.1)	0.696	
	19.23	C ₈ H ₁₈ O	1-辛醇 1-octanol		0.143
	21.16	C ₉ H ₁₈ O	壬醛 Nonanal		0.220
21.23	21.05	C ₁₀ H ₁₈ O	芳樟醇 1,6-octadien-3-ol, 3,7-dimethyl-	3.312	0.458
	21.62	C ₁₁ H ₁₈	2-乙烷基-1,1-二甲基-3-亚甲基环己烷		0.222
	23.38	C ₈ H ₇ N	Cyclohexane, 2-ethenyl-1,1-dimethyl-3-methylene-		0.738
25.05	24.66	C ₆ H ₅ O ₃ P	异氰酸间甲苯酯 Benzene, 1-isocyano-3-methyl-	0.530	0.201
	26.82	C ₁₂ H ₁₆ O ₃	磷酸三乙酯 Triethyl phosphate		0.577
26.97		C ₉ H ₁₀ O ₃	2-丁氧基苯甲酸甲酯 Benzoic acid,2-butoxy-,methyl ester	2.372	
	27.3	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	水杨酸甲酯 Methyl salicylate		0.161
27.39		C ₁₀ H ₁₈ O	乙酸-α-乙基蒎品酯 3-cyclohexene-1-methanol, α4-trimethyl-, acetate	0.180	
	27.48	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	α-蒎品醇 3-cyclohexene-1-methanol, α-trimethyl-		0.070
28.76	28.71	C ₁₀ H ₁₆ O	反-2-己烯酸丁酯 Butanoic acid, 2-hexenyl ester, (E)-	0.397	0.183
	29.8	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	BETA-环柠檬醛 1-cyclohexene-1-carboxaldehyde, 2,6,6-trimethyl-		0.071
31.51	31.6	C ₁₀ H ₁₈ O	Z-3-甲基丁酸-3-己烯酯 cis-3-hexenyl isovalerate	0.200	0.077
31.96	31.91	C ₁₀ H ₁₈ O	橙花醇 2,6-octadien-1-ol, 3,7-dimethyl-, (E)-	0.234	0.120
	32.2	C ₁₁ H ₁₈ O ₂	2-癸烯醛 2-decenal, (E)-		0.062
32.24		C ₁₂ H ₁₆ O ₅	6-(3,3-dimethyl-oxiran-2-ylidene)-5,5-dimethyl-hex-3-en-2-one	0.080	
	33.73	C ₈ H ₇ N	4-己基-2,5-二氧-3-呋喃乙酸 4-hexyl-2,5-dioxofuran-3-acetic Acid		0.147
	34.1	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	吲哚 Indole		0.191
39.68	39.67	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	甲氧基乙酸苯乙酯 Acetic acid,methoxy-,2-phenylethyl ester	0.102	0.102
39.92	39.91	C ₁₃ H ₂₀ O	己酸-3-己烯酯 Hexanoic acid, 3-hexenyl ester, (Z)-	0.090	0.040
	40.06	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	2,6-二甲基-5-庚烯醛 5-heptenal,2,6-dimethyl-		0.059
	40.28	C ₁₃ H ₂₂ O ₂	己酸己酯 Hexanoic acid, hexyl ester		0.095
41.1	41.12	C ₁₃ H ₂₀ O	己酸-2-己烯醇 Hexanoic acid, 2-hexenyl ester, (E)-	0.118	0.121
	41.34	C ₁₂ H ₁₂	ALPHA-大马酮 2-buten-1-one, 1-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-		0.028
41.98		C ₁₃ H ₂₀ O	1, 7-二甲基萘 Naphthalene, 1,7-dimethyl-	0.035	
43.78	43.78	C ₁₃ H ₂₂ O	3-buten-2-one, 4-(2,6,6-trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-, (E)-	0.031	0.030
44.68		C ₂₀ H ₄₂	香叶基丙酮 trans-Geranylacetone	0.021	
45.45	45.45	C ₁₃ H ₂₀ O	植烷 Hexadecane, 2,6,10,14-tetramethyl-	0.113	0.071
46.24	46.24	C ₁₃ H ₂₀ O ₂	β-紫罗酮 3-buten-2-one, 4-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)-	0.354	0.345
	46.42	C ₁₅ H ₂₄	8,8,9-三甲基-3,5-二烯-2,7-癸二酮 8,8,9-trimethyl-deca-3,5-diene-2,7-dione		0.077
46.64		C ₁₅ H ₃₂ O	2,6-二甲基-6-[4-甲基-3-戊烯]-双环-[3.1.1]庚-2-烯		
47.12		C ₁₅ H ₃₂ O	Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene, 2,6-dimethyl-6-(4-methyl-3-pentenyl)-	0.029	
	47.27	C ₁₅ H ₃₂	1-十五烷醇 1-pentadecanol	0.034	
47.77	47.77	C ₁₅ H ₂₄ O ₃	十五烷 Pentadecane		0.866
		C ₈ H ₁₉ B ₃ O	α-法尼烯 α-farnesene	0.048	0.060
50.06		C ₇ H ₁₁ N ₃ O	5,5,8a-trimethylhexahydro-2H-chromen-4a(5H)-yl acetate		
			2-乙基-4,6-二丙基环硼氧烷 Boroxin, ethyldipropyl-		
			3-hydroxy-6-(N,N-dimethylamino) methylpyridazine 1-oxide	0.018	

续表1 Continuous

出峰保留时间 Peak retention time (t/min)		分子式 Molecular formula	化合物 Compound	相对含量 Relative amount	
健康 Undamaged	受害 Damaged			健康 Undamaged	受害 Damaged
50.56	50.8	C ₁₅ H ₂₆ O	反式-橙花叔醇 1,6,10-dodecatrien-3-ol, 3,7,11-trimethyl-, (E)-	0.149	3.117
50.99		C ₁₄ H ₂₄ O	2(1H)-naphthalenone,octahydro-4a-methyl-7-(1-methylethyl)-,(4aa,7b,8ab)-(9CI)	0.114	
	51.11	C ₁₅ H ₂₆ O	喇叭茶醇 Ledol		0.176
	51.5	C ₁₅ H ₁₈ O ₂	苯甲酸己酯 Benzoic acid, hexyl ester		0.055
51.99		C ₁₅ H ₂₄ O ₂	Murolan-3,9(11)-diene-10-peroxy	0.105	
	52.02	C ₁₆ H ₂₁ NO	6,6-二甲基-4,5-四亚甲基-2-苯基-5,6-二氢-4H-1,3-恶嗪 6,6-dimethyl-4,5-tetramethylene-2-phenyl-5,6-dihydro-4H-1,3-oxazine		0.177
52.53		C ₁₆ H ₃₂	环十六烷 Cyclohexadecane	0.040	
52.71	52.77	C ₁₆ H ₃₂ O	雪松醇 Cedrol	0.048	0.122
52.97		C ₁₆ H ₃₄	十六烷 Hexadecane	0.018	
	56.71	C ₁₆ H ₃₀ O	金合欢烯氧化物 Farnesene epoxide, E-		0.084
57.95	57.95	C ₁₆ H ₂₆ O ₂	Acetic acid, 3-(2,2-dimethyl-6-methylene-cyclohexylidene)-1-methyl-butyl ester	0.188	0.105
58.56	68.91	C ₁₇ H ₃₆	十七烷 Heptadecane	0.043	0.054
59.29		C ₁₆ H ₃₂ O	十六碳醛 Hexadecanal	0.023	
59.98	56.92	C ₂₆ H ₄₄ O ₂	醋酸3,7,11,15-四甲基十六烷基酯 Acetic acid, 3,7,11,15-tetramethyl-hexadecyl ester	0.012	0.012
	61.62	C ₁₄ H ₁₀	蒽 Anthracene		0.137
61.65		C ₂₆ H ₁₈ O ₂	9,10-ethanoanthracene, 9,10-dihydro-11,12-diacetyl-	0.069	
63.1		C ₁₆ H ₃₀	16碳二烯酸 1,15-hexadecadiene	0.021	
63.48		C ₁₈ H ₃₈ O	1-十八(碳)醇 1-octadecanol	0.042	
65.63		C ₁₈ H ₃₄ O ₂	E-10-甲基-11-十四碳烯丙酸酯 E-10-methyl-11-tetradecen-1-ol propionate	0.023	
65.88		C ₁₈ H ₃₆ O	6,10,14-三甲基-十烷酮[2] 2-pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-	0.056	
66.52	66.53	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	邻苯二甲酸二异丁酯 1,2-benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester	0.171	0.250
66.73		C ₁₄ H ₁₂ O ₃	柳酸苯酯 Benzoic acid, 2-hydroxy-, phenylmethyl ester	0.068	
68.22		C ₁₆ H ₃₆ O	1,2-环氧十八烷 Oxirane, hexadecyl-	0.032	
68.58		C ₂₁ H ₃₅ F ₇ O	七氟丁酸十七烷基酯 Heptafluorobutanoic acid, heptadecyl ester	0.076	
68.92		C ₂₈ H ₅₈	二十八烷 Octacosane	0.115	
69.17		C ₂₅ H ₅₂	正二十五烷 Pentacosane	0.074	
69.41		C ₂₆ H ₅₄	十八烷, 3 -乙基- 5 - (2 -乙基丁酯) Octadecane, 3-ethyl-5-(2-ethylbutyl)-	0.032	
71.22	71.22	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	邻苯二甲酸二丁酯 Dibutyl phthalate	0.083	0.169
72.13	72.1	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	十六烷酸 n-hexadecanoic acid	0.251	0.121
72.72	75.69	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	叶绿醇 Ethanol, 2-(9-octadecenyl)-, (Z)-	0.047	0.032
72.93	76.89	C ₁₉ H ₃₈	1-十九碳烯 1-nonadecene	0.085	0.048
	72.93	C ₂₀ H ₄₂ O	花生醇 1-eicosanol		0.047
	73.12	C ₂₀ H ₄₂	二十烷 Eicosane		0.031
73.13		C ₃₀ H ₄₂ C ₁₂ N ₄ O ₃	9-(2',2'-dimethylpropanoilhydrazono)-3,6-dichloro-2,7-bis-[2-(diethylamino)-ethoxy]fluorene	0.050	
73.24		C ₂₄ H ₃₈ O ₄	邻苯二甲酸二异辛酯 1,2-benzenedicarboxylic acid, diisooctyl ester	0.047	
73.57		C ₂₇ H ₅₂ O ₄ Si ₂	9,12,15-octadecatrienoic acid, 2,3-bis[(trimethylsilyl)oxy]propyl ester, (Z,Z,Z)-	0.016	
75.21		C ₂₅ H ₄₄ O ₂	甲酸二十一烷基酯 1-heneicosyl formate	0.085	
	75.25	C ₃₆ H ₇₀ O ₂	Z)-9-十六烯酸二十烷基酯 9-hexadecenoic acid, eicosyl ester, (Z)-		0.063
75.32		C ₂₆ H ₄₂ O ₂	2-(十八氧基)乙醇 Ethanol, 2-(octadecyloxy)-	0.069	
	75.32	C ₂₁ H ₄₄	二十一烷 Heneicosane		0.096
	75.52	C ₂₄ H ₅₀	二十四烷 Tetracosane		0.098
75.63		C ₂₀ H ₄₀ O	植醇 Phytol	0.220	
75.91		C ₂₀ H ₃₈ O	3,7,11,15-四甲基-1-十六炔-3-醇 1-hexadecyn-3-ol, 3,7,11,15-tetramethyl-	0.113	
	75.92	C ₃₅ H ₇₀	17-三十五碳烯 17-pentatriacontene		0.031
	76.07	C ₂₁ H ₂₆ N ₂ O ₂	Aspidospermidine-3-carboxylicacid, 2,3-didehydro-, methyl ester, (5a,12b,19a)-		0.014
76.08		C ₂₀ H ₄₀ O	3,7,11,15-tetramethyl-2-hexadecen-1-ol	0.108	
76.24		C ₁₆ H ₃₆ O ₃	反式-3-十一烷基环氧乙烷-2-五碳酸甲酯 Oxiranepentanoic acid, 3-undecyl-, methyl ester, trans-	0.032	
76.35		C ₁₆ H ₃₄ O ₂	亚麻酸乙酯 9,12,15-Octadecatrienoic acid, ethyl ester, (Z,Z,Z)-	0.043	
76.9		C ₂₅ H ₅₂ O	二十五烷醇 1-pentacosanol	0.075	
77	77	C ₂₂ H ₄₆	二十二烷 Docosane	0.039	0.043

内标: 癸酸乙酯 (0.1 mg/mL). 相对含量: 挥发物各组分的离子流质谱峰面积与内标质谱峰面积的比值
Internal standard: Ethyl decanoate (0.1 mg/mL). Relative amount: Ratio of GC/MS total ion current chromatographic peak area of the volatile component to that of the internal standard

相对含量显著增加, 3-己烯乙酸酯、芳樟醇、1,3-二氧戊环、磷酸三乙酯、橙花醇、2,6-二甲基-5-庚烯醛 BETA-环柠檬醛、十六烷酸的含量却显著减少. 新产生32种化合物(表1), 其中酯类10种, 醇类5种, 烯炔类5种, 杂环类4种, 芳香烃类3种, 烷烃类3种, 醛和酮各1种(图2). 受害后有39种化合物未检出(表1), 其中酯类11种, 醇类8种, 杂环类7种, 烷烃类6种, 酮类4种, 醛类2种, 酸类1种, 芳香烃类1种, 烯炔类1种. 受害后有5种新的萜类化合物产生, 分别是左旋- α -蒎烯、氧化芳樟醇(fr.2)、 α -法尼烯、喇叭茶醇和金合欢烯氧化物.

3 讨论

植物被植食性昆虫取食^[3, 17-19]或产卵后^[19-21]释放的VOCs的量会增大, 并且还会释放一些新合成的有机挥发物, 用以吸引捕食性和寄生性天敌, 对超过23种植物的三重营养关系中的化学通讯机制研究可看出当昆虫取食植物或产卵于其上后, 植物能够释放对其捕食性或寄生性天敌具引诱作用的HIPVs^[23]. 本研究GC/MS分析结果显示, 受害枝叶挥发物中的烃类物质种类和相对含量都显著增加, 这与韩宝瑜和杨新根的研究结果^[24-25]类似. 此外, 反式-橙花叔醇、雪松醇、邻

苯二甲酸二丁酯、邻苯甲酸二异丁酯相对含量显著增加,同时受害枝叶合成了一些新挥发性化合物,这些物质可能在招引茶刺蛾寄生或捕食性天敌的过程中发挥了非常重要的作用。这些物质具体的生态功能还需要进一步的电生理反应和行为测定得到证实。

植物受到植食性昆虫侵害,会重新合成和释放萜类物质,这些萜类物质可以防止微生物的入侵,同时也可能直接作用于害虫本身而参与植物的直接防御,上世纪90年代的研究证明这些物质还可以作为害虫天敌寄主定位的信息化合物而参与植物对害虫的间接防御^[26]。本文的研究结果也表明受害茶树枝叶产生了5种新的萜类化合物。但是,这些萜类化合物或者说哪一种萜类化合物参与了茶树害虫的间接防御还需要进一步的电生理反应和行为测定实验提供佐证。

1964年Likens和Nikerson首次报道用SDE法收集挥发有机物^[27],此后,相继得到一些改进^[28]。由于其对多种化合物具有较高的回收率,是目前使用较为广泛的一种挥发性成分提取方法。但是SDE法本身也存在一些缺陷^[29-31],SDE法的提取过程是在常压下加热保持样品水溶液沸腾的条件下进行的,提取液常有明显的挥发性有机物失真现象,样品中所含化学成分会因不同程度的热变化产生一些非原有的化学成分(包括挥发性有机物)^[32]。因此,还需要新的样品提取方法如顶空吸附法提取挥发有机物的分析结果来提供新的佐证。

致谢 中国农业科学院茶叶研究所周晓贵在部分实验上给予了重要帮助,湖南省茶叶研究所宁静对英文摘要提出了重要修改意见。

References

- Arimura G, Kost C, Boland W. Herbivore-induced, indirect plant defences. *Biochim Biophys Acta*, 2005, **1734** (2): 91~111
- Dicke M, Sabelis MW, Takabayashi J, Bruin J, Posthumus MA. Plant strategies of manipulating predator-prey interactions through allelochemicals: Prospects for application in pest control. *J Chem Ecol*, 1990, **16** (11): 3091~3118
- Turlings TCJ, Tumlinson JH, Lewis WJ. Exploitation of herbivore-induced plant odors by host-seeking parasitic wasps. *Science*, 1990, **250**: 1251~1253
- Vet LEM, Dicke M. Ecology of infochemical use by natural enemies in a tritrophic context. *Annu Rev Entomol*, 1992, **37**: 141~172
- Stowe MK, Turlings TCJ, Loughrin JH, Lewis WJ, Tumlinson JH. The chemistry of eavesdropping, alarm and deceit. *Proc Natl Acad Sci USA*, 1995, **92**: 23~28
- Takabayashi J, Dicke M. Plant-carnivore mutualism through herbivore-induced carnivore attractants. *Trends Plant Sci*, 1996, **1**: 109~113
- Liu F (刘芳), Lou YG (娄永根), Cheng JA (程家安). Herbivory insect induced plant volatiles: Evolutionary products of plant-herbivore-natural enemy interactions. *Entomol Knowl* (昆虫知识), 2003, **40** (6): 481~486
- Lou YG (娄永根), Cheng JA (程家安). Herbivore-induced plant volatiles: Primary characteristics, ecological functions and its release mechanism. *Acta Ecol Sin* (生态学报), 2000, **20** (6): 1097~1106
- Xu N (徐宁), Chen ZM (陈宗懋), You XQ (游小清). Isolation and identification of tea plant volatiles attractive to tea geometrid parasitoids. *Acta Entomol Sin* (昆虫学报), 1999, **42** (2): 126~131
- Chen XX (陈信祥), Luo XG (罗新国). 茶刺蛾的发生与防治. *J Tea* (茶叶), 1996, **22** (1): 27, 32
- Ye GY (叶恭银), Hu C (胡萃), Hong J (洪健), Zhu JQ (朱俊庆), Shang JN (商建农). Morphology and pathogenicity of the nuclear polyhedrosis virus from *Phlossa fasciata* Moore. *Acta Agric Zhejiangensis* (浙江农业学报), 1992, **4**(3): 133~136
- Li JD (李金德), Zhang JW (张觉晚). 茶刺蛾生活史及防治的初步观察. *Entomol Knowl* (昆虫知识), 1965 (6): 342~344
- Peng HY (彭银辉), Zhang JW (张觉晚). 茶刺蛾核型多角体杆状病毒的初步研究. *China tea* (中国茶叶), 1982, **4** (2): 27, back cover
- Yang ZY (杨志荣), Liu SG (刘世贵), Wu TJ (伍铁桥). Isolation and identification of *Darna trima* granulosis virus. *Virol Sin* (中国病毒学), 1991, **6** (4): 374~376
- Lü WM (吕文明), Lou YF (楼云芬). 茶刺蛾暴发成灾因子的探讨. *China Tea* (中国茶叶), 1989 (1): 18~19
- Chen CM (陈常铭), Song HY (宋慧英), Xiao TG (萧铁光). Survey on natural enemies in tachinid to tea pests in Hunan. *J Hunan Agric Coll* (湖南农学院学报), 1993, **19** (6): 585~590
- Paré PW, Tumlinson JH. De novo biosynthesis of volatiles induced by insect herbivory in cotton plants. *Plant Physiol*, 1997, **14**: 1161~1167
- Turlings TCJ, Lengwiler UB, Bernasconi ML, Wechsler D. Timing of induced volatile emissions in maize seedlings. *Planta*, 1998, **207**: 146~152
- Hunter MD. A breath of fresh air: Beyond laboratory studies of plant volatile-natural enemy interactions. *Agric & For Entomol*, 2002, **4**: 81~86
- Meiners T, Hilker M. Host location in *Oom yzus gallerucae* (Hymenoptera: Eulophidae), an egg parasitoid of the elm leaf beetle *Xanthogaleruca uluteola* (Coleoptera: Chrysomelidae). *Oecologia*, 1997, **112**: 87~93
- Schröder R, Forstreuter M, Hilker M. A plant notices insect egg deposition and changes its rate of photosynthesis. *Plant Physiol*, 2005, **138**: 470~477
- Mumm R, Schrank K, Wegener R, Schulz S, Hilker M. Chemical analysis of volatiles emitted by *Pinus sylvestris* after induction by insect oviposition. *J Chem Ecol*, 2003, **29**: 1235~1252
- Dudareva N, Negre F, Nagegowda DA, Orlova I. Plant volatiles: Recent advances and future perspectives. *Crit Rev Plant Sci*, 2006, **25**: 417~440
- Han BY (韩宝瑜). 茶树—茶蚜—捕食、寄生性天敌间定位、取食的物理、化学通讯机制: [Doctor Degree Dissertation]. Beijing, China: Graduate School and Tea Research Institute of Chinese Academy of Agricultural Sciences, Tea Research Institute (北京: 中国农业科学院研究生院, 茶叶研究所), 1999
- Yang XG (杨新根), Xie YP (谢映平), Xue JL (薛皎亮), Chang XX (畅晓霞). Change in volatiles of *Diospyros kaki* L. f. damaged by *Ceroplastes japonicus* green and their attraction to *chilocorus kuwanae* silvestri. *Chin J Appl Environ Biol* (应用与环境生物学报), 2006, **12** (2): 215~219
- Zhang Y, Yan FS. Herbivore-induced volatiles and their roles in plant defense. *Acta Entomol Sin*, 1998, **41** (2): 204~214
- Likens ST, Nikerson GB. Detection of certain hop constituents in brewing products. *Am Soc Brew Chem Proc*, 1964, **5**: 13
- Schultz TH, Flath RA, Mon TR, Eggling SB, Teranishi R. Isolation of volatile components from a model system. *Agric Food Chem*, 1977, **25** (3): 446~449
- Zhu Q (朱旗), Shi ZP (施兆鹏), Ren CM (任春梅). Studies on the different aroma making methods of green tea aroma. *J Tea Sci* (茶叶科学), 2001, **21** (1): 38~43
- Li YJ (李拥军), Shi ZP (施兆鹏). Extraction of tea aroma by absorption column method and SDE method. *J Hunan Agric Univ Nat Sci* (湖南农业大学学报), 2001, **27** (4): 295~299
- Zhang ZZ (张正竹), Chen DD (陈玢玢). The analysis of efficiency of tea volatile oil by simultaneous distillation extraction apparatus. *China Tea Process* (中国茶叶加工), 2003 (1): 31~33
- Chen YJ (陈悦娇), Wang DM (王冬梅), Deng WQ (邓炜强), Huang QJ (黄巧娟), Yang DP (杨得坡). Comparison on the aroma constituents of oolong tea extracted by SDRP and SDE methods. *Acta Sci Nat Univ Sunyatseni* (中山大学学报自然科学版), 2005, **44** (Suppl): 275~278