



#### 4个无性系杉木心材挥发性成分的GCMS分析

于晓锐 何美清 刘云 李丽萍 张加研 赵平

#### GC-MS Analysis of Volatile Components from the Heartwoods of 4 *Cunninghamia lanceolata* Clones

Yu Xiaorui, He Meiqing, Liu Yun, Li Liping, Zhang Jiayan, Zhao Ping

引用本文:

于晓锐, 何美清, 刘云, 李丽萍, 张加研, 赵平. 4个无性系杉木心材挥发性成分的GCMS分析[J]. 西南林业大学学报, 2021, 41(1):110–117. doi: 10.11929/j.swfu.201909019

Yu Xiaorui, He Meiqing, Liu Yun, Li Liping, Zhang Jiayan, Zhao Ping. GCMS Analysis of Volatile Components from the Heartwoods of 4 *Cunninghamia lanceolata* Clones[J]. *Journal of Southwest Forestry University(Natural Science)*, 2021, 41(1):110–117. doi: 10.11929/j.swfu.201909019

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11929/j.swfu.201909019>

#### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

##### 迷迭香释放挥发性有机物的成分和变化规律研究

Components and Variations of Volatile Organic Compounds Released from *Rosmarinus officinalis*

西南林业大学学报. 2018, 38(1): 140 <https://doi.org/10.11929/j.issn.2095-1914.2018.01.022>

##### 产香真菌的鉴定及挥发性成分分析

Identification and Volatile Components Analysis of Aroma-producing Fungi

西南林业大学学报. 2017, 37(3): 118 <https://doi.org/10.11929/j.issn.2095-1914.2017.03.019>

##### 红心材杉木生长材质变异及早期选择

Variation of Growth and Wood Property Traits of Red Heartwood *Cunninghamia lanceolata* and Its Early Selection

西南林业大学学报. 2020, 40(1): 17 <https://doi.org/10.11929/j.swfu.201903147>

##### 植物生长调节剂和基质种类对杉木无性系瓶外生根组培苗质量的影响

Effect of Exogenous Hormone and Media Type on Quality of *Ex Vitro* Rooting Subculture Plantlet of *Cunninghamia lanceolata*

西南林业大学学报. 2019, 39(6): 49 <https://doi.org/10.11929/j.swfu.201811040>

##### 豹纹木蠹蛾取食后的核桃枝条及树叶挥发物变化分析

The Analysis on Volatiles Changes of Walnut Branches and Leaves Fed by *Zeuzera coffene*

西南林业大学学报. 2020, 40(3): 155 <https://doi.org/10.11929/j.swfu.201904020>

##### 山杏不同无性系的产量性状及种仁营养成分研究

Yield Traits and Almonds Nutritional Components of *Armeniaca sibirica* Clones

西南林业大学学报. 2018, 38(6): 27 <https://doi.org/10.11929/j.issn.2095-1914.2018.06.003>

DOI: 10.11929/j.swfu.201909019

引文格式: 于晓锐, 何美清, 刘云, 等. 4个无性系杉木心材挥发性成分的GC-MS分析[J]. 西南林业大学学报(自然科学), 2021, 41(1): 110–117.

## 4个无性系杉木心材挥发性成分的GC-MS分析

于晓锐<sup>1,2</sup> 何美清<sup>2</sup> 刘云<sup>2</sup> 李丽萍<sup>2</sup> 张加研<sup>1</sup> 赵平<sup>1,2</sup>

(1. 西南林业大学西南地区林业生物质资源高效利用国家林业和草原局重点实验室, 云南昆明 650233;

2. 西南林业大学西南山地森林资源保育与利用教育部重点实验室, 云南昆明 650233)

**摘要:** 为明确不同无性系杉木心材挥发性成分的组成特点和含量差异, 以浙江开化杉木无性系为研究对象, 采用超临界CO<sub>2</sub>流体萃取技术提取各心材挥发油, 运用GC-MS联用技术对挥发性成分的组成特点和含量进行分析。结果表明: 1993年种植的开化3号和1998年开化3号、开化13号、F24x那1-1和大坝8号的挥发油得率分别为1.33%、1.34%、1.26%、1.04%和1.45%, 其中大坝8号的提取率最高; 从4个无性系5个样品挥发油中共鉴定出71种挥发性成分, 包括萜烯类53种、萜醇类12种、萜烯酯类4种和其他2种, 其中共有成分有31种; 从1993年种植开化3号、1998年开化3号、开化13号、F24x那1-1和大坝8号中分别鉴定出48种、48种、52种、52种和50种挥发性成分, 主要成分为柏木醇、 $\alpha$ -可巴烯、 $\beta$ -石竹烯和泪杉醇等, 其中柏木醇为5个样品中含量最高的化学成分; 萜烯类和萜醇类成分相对含量较高, 是杉木特殊香气的主要来源, 但在不同无性系杉木心材中的组成特点和含量存在差异; 通过主成分分析, 1993年开化3号、1998年开化3号和开化13号成分较为相似, 聚为一类, 而1998年大坝8号和F24x那1-1分别与开化系列无性系心材挥发性成分的组成差异较大, 各自聚为一类。

**关键词:** 杉木; 无性系; 心材; 挥发性成分; 气质联用

中图分类号: S791.27

文献标志码: A

文章编号: 2095-1914(2021)01-0110-08

## GC-MS Analysis of Volatile Components from the Heartwoods of 4 *Cunninghamia lanceolata* Clones

Yu Xiaorui<sup>1,2</sup>, He Meiqing<sup>2</sup>, Liu Yun<sup>2</sup>, Li Liping<sup>2</sup>, Zhang Jiayan<sup>1</sup>, Zhao Ping<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of National Forestry and Grassland Administration for Highly-Efficient Utilization of Forestry Biomass Resources in Southwest China, Southwest Forestry University, Kunming Yunnan 650233, China; 2. Key Laboratory of Ministry of Education for Forest Resources Conservation and Utilization in the Southwest Mountains of China, Southwest Forestry University, Kunming Yunnan 650233, China)

**Abstract:** The volatile oils in the heartwoods of *Cunninghamia lanceolata* clones collected from Kaihua County, Zhejiang Province were extracted and analyzed to clarify the composition characteristics and content differences of volatile components in different clones. The carbon dioxide supercritical fluid extraction method was used to extract volatile oils, which were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), respectively. It was found that the yields of volatile oils from the heartwoods of 'Kaihua 3', 'Kaihua 13', 'F24x Na1-1' and 'Daba 8' clones planted in 1998, and 'Kaihua 3' clone planted in 1993 were 1.34%, 1.26%, 1.04%, 1.45% and 1.33%, respectively. Among them, the yield of volatile oil in 'Daba 8' heartwood was the highest. A total of 71

收稿日期: 2019-09-05; 修回日期: 2019-11-01

基金项目: “十三五”国家重点研发计划项目(2017YFD0600205)资助。

第1作者: 于晓锐(1993—), 男, 硕士研究生。研究方向: 天然产物化学。Email: tsxmr01@163.com。

通信作者: 赵平(1965—), 男, 博士, 研究员。研究方向: 天然产物化学。Email: hypzhao@yahoo.com。

volatile components including 53 kinds of terpenes, 12 kinds of terpene alcohols, 4 kinds of terpene esters, and 2 kinds of the others were identified from the 5 samples of 4 clones, and the 31 compounds are common ones. Among 'Kaihua 3' planted in 1993, 'Kaihua 3', 'Kaihua 13', 'F24x Na1-1' and 'Daba 8' planted in 1998, 48, 48, 52, 52 and 50 volatile components were identified, respectively. The main components in 5 samples were cedarol,  $\alpha$ -cobaene,  $\beta$ -caryophyllene and manool, and the content of cedrol was the highest in all samples. The terpenes and terpene alcohols with the higher contents should be the prime fragrance source of the *C. lanceolata*, but the some differences on the composition and content differences of volatile components in different clones. According to the results from principal component analysis, the 'Kaihua 3' planted in 1993, 'Kaihua 3' and 'Kaihua 13' planted in 1998 were grouped in the same category due to the similarity of the composition and contents of volatile components, and the 'F24x Na1-1' and 'Daba 8' were divided into the other 2 different categories.

**Key words:** *Cunninghamia lanceolata*; clone; heartwood; volatile component; GC-MS

杉木 (*Cunninghamia lanceolata*) 是我国重要商品用材树种之一, 具有生长快、产量高、材性好、用途广等特性<sup>[1-3]</sup>。杉木无性系选育是杉木造林种苗品质改良的主要手段, 具有保持亲本优良特性、林分整齐和便于集约育林等优点<sup>[4-9]</sup>。杉木富含杉木精油, 其主要成分为柏木醇、 $\alpha$ -柏木烯等<sup>[10-16]</sup>, 具有抗螨、抗菌活性、抗白蚁等功效<sup>[17-18]</sup>。关于无性系的研究多集中在材性、胸径等遗传育种相关指标<sup>[4, 19]</sup>, 但是围绕不同无性系杉木心材挥发性成分的相关研究鲜有报道。

近年来, GC-MS 联用技术广泛应用于挥发性成分的定性和定量分析<sup>[20-22]</sup>, 付宇新等<sup>[23]</sup>对不同化学类型樟树 (*Cinnamomum camphora*) 叶挥发性成分进行了 GC-MS 联用分析, 发现不同化学类型樟树叶挥发性成分的组成及含量存在差异。吴青思等<sup>[24]</sup> 通过从构造特征和挥发性成分上对交趾黄檀 (*Dalbergia cochinchinensis*) 和微凹黄檀 (*D. retusa*) 木进行了辨析。为明确不同无性系杉木心材挥发性成分的组成特点和含量差异, 本研究以浙江省开化县采集的 1993 年开化 3 号 and 1998 年的开化 3 号、开化 13 号、F24x 那 1-1、大坝 8 号 4 个无性系杉木心材为研究对象, 采用超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取法对其挥发油进行提取, 运用 GC-MS 联用技术对其挥发性成分进行分析, 以期阐明各无性系杉木心材挥发性成分的组成特点和成分差异, 为杉木资源进一步的综合开发利用提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

以 2017 年 11 月下旬于浙江省开化县国有林场采集的 1998 年种植的 4 个无性系杉木 (开化

3 号、开化 13 号、F24x 那 1-1、大坝 8 号) 为研究对象, 同时采集 1993 年种植的开化 3 号作为对照 (CK)。参考 GB/T 1927—2009 国家标准<sup>[25]</sup> 进行各无性系样木采伐, 分别截取离地 6.5~8.0 m 高树段, 去除树皮后的心材样品经阴干、粉碎, 过 3 号筛处理后备用。

### 1.2 试剂、药品和仪器

中药粉碎机 (永历制药机械有限公司, 中国), BSA 224S-万分之一电子天平 (赛多利斯科学仪器有限公司, 中国), SPE-ED™ SFE-2 型二氧化碳超临界流体萃取装置 (应用分离公司, 美国), Agilent 7890B 气相色谱系统、5977MSD 检测器、Agilent 色谱工作站 (安捷伦科技公司, 美国)。无水乙醇、正己烷 (广东光华科技股份有限公司, 中国) 均为分析纯, 水是重蒸馏水, 试剂均为分析纯。

### 1.3 试验方法

#### 1.3.1 样品处理

精确称取杉木心材粉末 100 g, 置二氧化碳超临界流体萃取仪反应釜中, 在压力 30 MPa、温度 50 °C 条件下提取 120 min, 提取完成后收集萃取样品, 用正己烷萃取, 减压浓缩干燥后称量, 置于 4 °C 冰箱遮光保存。每个无性系样品设置 3 个重复, 分析时取样品适量溶于正己烷, 0.45  $\mu$ m 滤头过滤后备用。

#### 1.3.2 GC-MS 分析条件

色谱条件: HP-5MS 石英毛细管柱 (30 m $\times$ 250  $\mu$ m $\times$ 0.25  $\mu$ m), 进样口温度 250 °C, 分流进样, 分流比 10:1; 进样量 1.0  $\mu$ L; 载气为高纯氮气, 恒流, 柱流速 1.0 mL/min; 柱温起始温度 50 °C (保留 2 min), 以 5 °C/min 升至 220 °C (保留 10 min)。

质谱条件：离子源为 EI，离子化电压 70 V，检测器电压 0.9 kV，发射电流 60 A，离子源温度 230 ℃，接口温度 250 ℃；扫描范围 15 ~ 500 amu，溶剂延迟 2.5 min。

1.3.3 数据处理与统计分析

根据 GC-MS 联用仪分析得出的总离子流图，运用 NIST MS 数据库对匹配度达到 90% 及以上的挥发性成分进行谱库检索并结合文献进行分析。使用峰面积归一化法对挥发性成分相对百分含量进行计算。应用 SPSS 24.0 软件对 4 个无性系 5 个杉木心材挥发性成分进行主成分分析（PCA），通过得分图直观地描述不同无性系间的关系。

2 结果与分析

2.1 杉木心材挥发油得率

采用超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取法对 1993 年开化 3 号和 1998 年种植开化 3 号、开化 13 号、F24x 那 1-1、大坝 8 号心材样品进行提取，100 g 样品的挥发油得率分别为 1.33%、1.34%、1.26%、1.04% 和 1.45%。其中，大坝 8 心材挥发油的得率最高，F24x 那 1-1 心材挥发油的得率最低。

2.2 不同无性系杉木心材挥发性成分分析

4 个无性系的 5 个样品经过 GC-MS 联用分析之后，得到 5 个样品挥发油的总离子流图，如图 1

所示。由图 1 可知，主要物质的保留时间在 20 ~ 37 min 范围内，样品检测基线平稳，检测方法稳定，检测出峰分离度好，信噪比在合理范围，符合挥发性成分的检测要求，可进行数据分析。由所得信号可知，4 个无性系的成分存在差异，但基本相似。4 个无性系的 5 个心材挥发油中筛选出匹配度达到 90% 及以上的化学成分并结合相关文献，共鉴定出 71 种成分（表 1）。

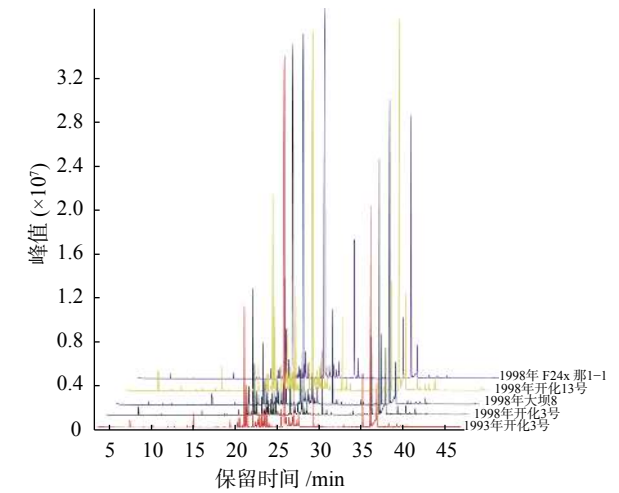


图 1 4 个无性系杉木心材挥发性成分总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatographic profile of the volatile components from the heartwoods of 4 *C. lanceolata* clones

表 1 4 个无性系杉木心材挥发性成分

Table 1 The volatile components in the heartwoods of 4 *C. lanceolata* clones

| 化合物类别 | 组分编码 | 化合物                                                                          | 分子式（分子量）                              | 相对含量/% |       |          |      |          |
|-------|------|------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|--------|-------|----------|------|----------|
|       |      |                                                                              |                                       | 大坝8    | 开化13号 | F24x那1-1 | 开化3号 | 开化3号（CK） |
| 萜烯类   | A1   | α-蒎烯                                                                         | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> （136） | 0.08   | 0.44  | 0.84     | 0.29 | 0.27     |
|       | A2   | 桉烯                                                                           | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> （136） | —      | 0.02  | 0.01     | —    | 0.01     |
|       | A3   | β-蒎烯                                                                         | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> （136） | —      | —     | 0.02     | —    | —        |
|       | A4   | β-月桂烯                                                                        | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> （136） | 0.06   | 0.05  | 0.08     | 0.02 | 0.03     |
|       | A5   | p/o-伞花烃                                                                      | C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> （134） | 0.01   | 0.02  | 0.02     | 0.01 | 0.02     |
|       | A6   | d-柠檬烯                                                                        | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> （136） | 0.04   | 0.11  | —        | 0.04 | 0.08     |
|       | A7   | 萜品油烯                                                                         | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> （136） | —      | 0.04  | 0.02     | 0.01 | 0.04     |
|       | A8   | 萹烯                                                                           | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> （136） | 0.69   | 0.65  | 0.41     | 0.23 | 0.33     |
|       | A9   | α-可巴烯                                                                        | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> （204） | 2.89   | 6.77  | 5.08     | 6.80 | 6.62     |
|       | A10  | α-柏木烯                                                                        | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> （204） | 0.61   | 1.08  | 0.77     | 0.79 | 0.98     |
|       | A11  | 佛术烯（+）-Valencene                                                             | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> （204） | 0.06   | —     | 0.24     | 1.03 | 0.44     |
|       | A12  | （1 <i>S</i> , 5 <i>S</i> ）-2-甲基-5-（（ <i>R</i> ）-6-甲基庚-5-烯-2-基）双环[3.1.0]己-2-烯 | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> （204） | 0.08   | 0.09  | 0.18     | 0.21 | 0.09     |

续表 1

| 化合物<br>类别 | 组分<br>编码 | 化合物                                   | 分子式（分子量）                               | 相对含量/% |       |          |      |          |
|-----------|----------|---------------------------------------|----------------------------------------|--------|-------|----------|------|----------|
|           |          |                                       |                                        | 大坝8    | 开化13号 | F24x那1-1 | 开化3号 | 开化3号（CK） |
| 萜烯类       | A13      | β-石竹烯                                 | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> （204）  | 1.63   | 3.55  | 2.68     | 3.97 | 3.14     |
|           | A14      | cis-（-）-罗汉柏烯                          | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> （204）  | 0.50   | 0.73  | 1.01     | 1.12 | 0.75     |
|           | A15      | （+）-Prezizaene                        | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> （204）  | —      | 0.03  | —        | 0.03 | 0.02     |
|           | A16      | 反式-β-金合欢烯                             | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> （204）  | 0.45   | 0.73  | 0.70     | 0.83 | 0.68     |
|           | A17      | 紫穗槐烯                                  | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> （204）  | —      | 0.02  | 0.02     | 0.03 | 0.03     |
|           | A18      | γ-衣兰油烯                                | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> （204）  | 1.51   | 2.27  | 2.16     | 1.00 | 1.04     |
|           | A19      | α-菖蒲二烯                                | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> （204）  | 0.15   | 0.52  | 0.20     | 0.21 | 0.20     |
|           | A20      | 大根香叶烯D                                | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> （204）  | 0.07   | 0.10  | 0.02     | 0.18 | 0.02     |
|           | A21      | α-姜黄烯                                 | C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> （202）  | 1.03   | 2.11  | 3.97     | 1.51 | 1.08     |
|           | A22      | β-桉叶烯                                 | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> （204）  | 0.53   | 0.47  | 0.11     | 0.68 | 0.53     |
|           | A23      | β-菖蒲烯                                 | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> （204）  | —      | —     | 0.48     | —    | —        |
|           | A24      | α-衣兰油烯                                | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> （204）  | 0.27   | 0.64  | 0.73     | 0.35 | 0.38     |
|           | A25      | 花侧柏烯                                  | C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> （202）  | 0.69   | 0.60  | 0.70     | 0.76 | 0.71     |
|           | A26      | β-姜黄烯                                 | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> （204）  | —      | —     | —        | 0.15 | 0.16     |
|           | A27      | α-菖蒲烯                                 | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> （204）  | 1.01   | 1.43  | 1.59     | 1.29 | 1.29     |
|           | A28      | β-倍半水芹烯                               | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> （204）  | 0.69   | 2.98  | 1.82     | 0.84 | 0.84     |
|           | A29      | 淫羊藿烯                                  | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> （204）  | —      | 0.14  | —        | —    | —        |
|           | A30      | cis-甜没药烯                              | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> （204）  | 0.08   | 0.17  | 0.34     | 0.33 | 0.33     |
|           | A31      | α-二去氢白菖烯                              | C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> （200）  | 0.06   | 0.21  | 0.16     | 0.07 | 0.08     |
|           | A32      | γ-榄香烯                                 | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> （204）  | 0.09   | 0.05  | 0.02     | 0.06 | 0.03     |
|           | A33      | （+）-香橙烯                               | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> （204）  | 0.01   | —     | 0.12     | 0.07 | —        |
|           | A34      | α-金合欢烯                                | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> （204）  | 0.12   | 0.14  | 0.08     | —    | —        |
|           | A35      | 新异长叶烯                                 | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> （204）  | 0.05   | —     | —        | —    | —        |
|           | A36      | 香树烯                                   | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> （204）  | 0.11   | 0.07  | 0.12     | 0.06 | 0.05     |
|           | A37      | 愈创木酚-3, 9-二烯                          | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> （204）  | 0.28   | 0.14  | —        | 0.25 | 0.22     |
|           | A38      | 葎澄茄油烯                                 | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> （204）  | 0.62   | —     | —        | —    | —        |
|           | A39      | β-菖蒲二烯                                | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> （204）  | 0.84   | 0.45  | 0.66     | 0.69 | —        |
|           | A40      | β-杜松烯                                 | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> （204）  | —      | —     | —        | 0.05 | —        |
|           | A41      | 卡达烯                                   | C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> （198）  | 0.13   | 0.16  | —        | —    | —        |
|           | A42      | β-Neoclovene                          | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> （204）  | —      | —     | —        | 0.06 | 0.06     |
|           | A43      | β-愈创木烯                                | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> （204）  | —      | 0.04  | —        | —    | —        |
|           | A44      | （E）-长叶蕨烯                              | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> （204）  | —      | —     | 0.04     | —    | —        |
|           | A45      | β-马阿里烯                                | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> （204）  | 0.49   | 0.44  | 0.41     | 0.39 | 0.28     |
|           | A46      | 14-羟基-δ-杜松烯                           | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O（220） | —      | —     | 0.10     | —    | —        |
|           | A47      | Cyperadiene                           | C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> （202）  | —      | —     | 0.02     | —    | —        |
|           | A48      | 10S, 11S-Himachala-<br>3（12）, 4-diene | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> （204）  | —      | —     | 0.01     | —    | —        |

续表 1

| 化合物类别 | 组分编码 | 化合物                                                                  | 分子式（分子量）                                             | 相对含量/% |       |          |       |          |
|-------|------|----------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|--------|-------|----------|-------|----------|
|       |      |                                                                      |                                                      | 大坝8    | 开化13号 | F24x那1-1 | 开化3号  | 开化3号（CK） |
| 萜烯类   | A49  | β-柏木烯                                                                | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> （204）                | —      | —     | 0.02     | —     | —        |
|       | A50  | γ-杜松烯                                                                | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> （204）                | —      | —     | 0.06     | —     | —        |
|       | A51  | Selina-4（15），<br>7（11）-diene                                         | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> （204）                | 0.02   | —     | —        | —     | —        |
|       | A52  | 异石竹烯                                                                 | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> （204）                | —      | —     | —        | 0.03  | —        |
|       | A53  | 1, 4-Dimethyl-8-<br>isopropylidenetricyclo<br>[5.3.0.0（4, 10）]decane | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> （204）                | 0.02   | —     | —        | 0.03  | —        |
|       | 小计   |                                                                      |                                                      | 16.00  | 27.46 | 26.04    | 24.46 | 20.84    |
| 萜醇类   | B1   | 葑醇                                                                   | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O（154）               | 0.03   | 0.07  | 0.04     | —     | 0.06     |
|       | B2   | 2-茨醇                                                                 | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O（154）               | 0.05   | 0.09  | 0.05     | —     | 0.07     |
|       | B3   | 4-萜烯醇                                                                | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O（154）               | 0.02   | 0.02  | 0.01     | —     | 0.02     |
|       | B4   | α-松油醇                                                                | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O（154）               | 0.44   | —     | 0.30     | 0.20  | 0.62     |
|       | B5   | 分蘖醇                                                                  | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O（222）               | 1.77   | 0.94  | 1.62     | 1.56  | —        |
|       | B6   | 柏木醇                                                                  | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O（222）               | 42.66  | 24.76 | 34.18    | 37.78 | 48.29    |
|       | B7   | β-桉叶醇                                                                | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O（222）               | 0.76   | 0.69  | —        | 0.51  | 0.53     |
|       | B8   | α-杜松醇                                                                | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O（222）               | 1.75   | 1.24  | 0.98     | 1.18  | 1.25     |
|       | B9   | α-柏木烯醇                                                               | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O（220）               | 0.10   | 0.38  | 0.41     | 0.17  | 0.23     |
|       | B10  | α-红没药醇                                                               | C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O（222）               | 0.98   | 0.81  | 0.92     | —     | 0.97     |
|       | B11  | 泪杉醇                                                                  | C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O（287）               | 2.86   | 3.04  | 1.73     | 3.61  | 2.43     |
|       | B12  | （+）-9, 10-Anti-copalol                                               | C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O（287）               | —      | 0.10  | —        | —     | —        |
|       | 小计   |                                                                      |                                                      | 51.42  | 32.13 | 40.25    | 45.01 | 54.47    |
| 萜烯酯类  | C1   | 乙酸龙脑酯                                                                | C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> （196） | 0.09   | 0.11  | 0.12     | 0.07  | 0.05     |
|       | C2   | 桃金娘烯酸甲酯                                                              | C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> （180） | —      | 0.03  | 0.09     | 0.05  | 0.03     |
|       | C3   | E-香叶酸甲酯                                                              | C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> （182） | 0.03   | 0.04  | —        | 0.02  | 0.02     |
|       | C4   | 乙酸柏木酯                                                                | C <sub>17</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> （264） | 4.16   | 2.11  | 3.33     | 2.01  | 1.83     |
|       | 小计   |                                                                      |                                                      | 4.28   | 2.30  | 3.54     | 2.15  | 1.93     |
| 其他    | D1   | 石竹素                                                                  | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O（220）               | 0.14   | —     | —        | —     | —        |
|       | D2   | 泪柏醚                                                                  | C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O（287）               | —      | 0.04  | —        | —     | 0.03     |
|       | 小计   |                                                                      |                                                      | 0.14   | 0.04  | 0        | 0     | 0.03     |
| 合计    |      |                                                                      |                                                      | 71.74  | 61.93 | 69.83    | 71.62 | 77.37    |

注：—表示未检出。

从表 1 可知，浙江开化采集的杉木心材所提取鉴定出的挥发性成分可分为 4 类（图 2），其中萜烯类 53 种、萜醇类 12 种、萜烯酯类 4 种和其他 2 种。1998 年 4 个无性系共有 33 种共有成分，4 个无性系 5 个样品共有成

分 31 种。1993 年与 1998 年的开化 3 号样品共有成分达到 42 种。1998 年种植的开化 3 号与同年种植的 F24x 那 1-1 共有成分为 38 种、与开化 13 号共有成分为 41 种，与大坝 8 号共有成分是 40 种。

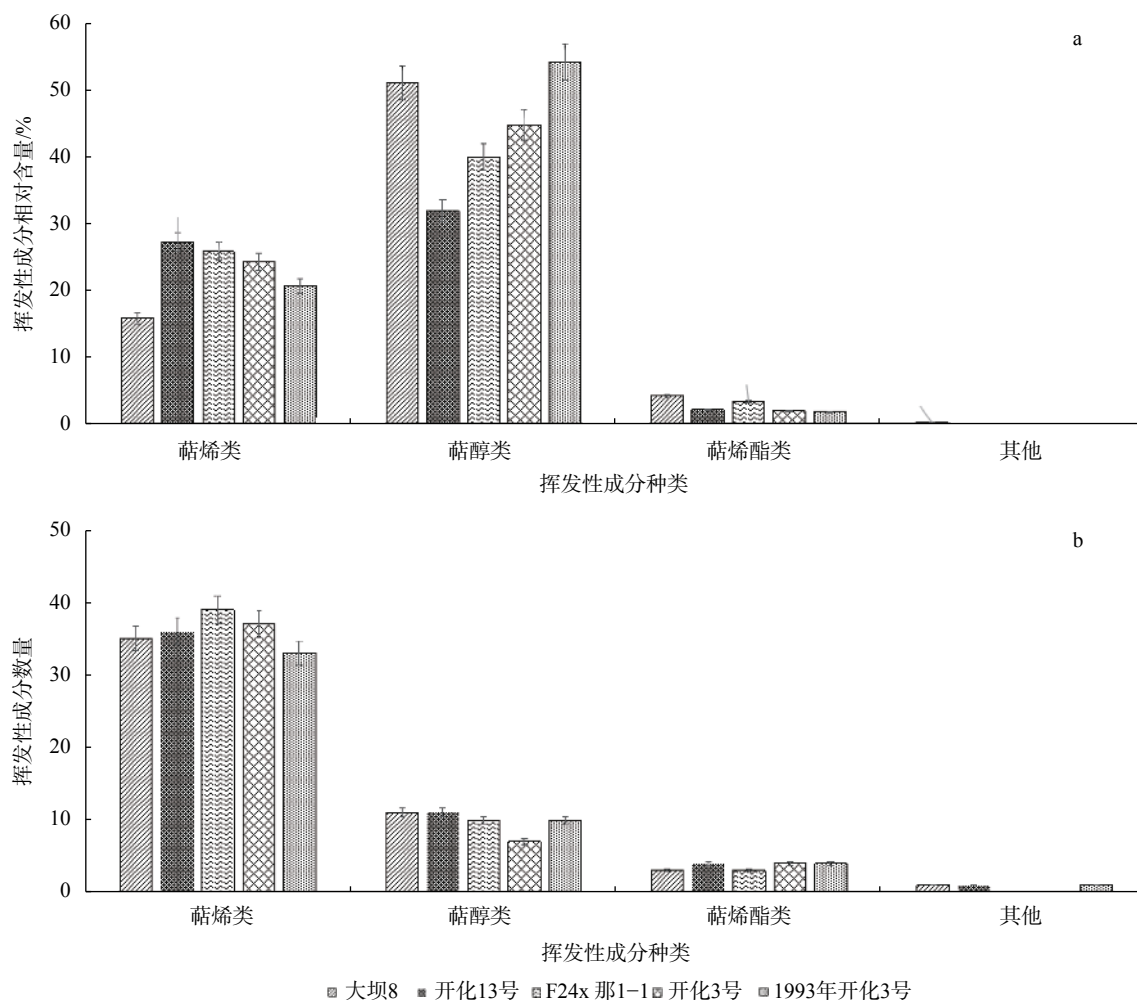


图2 4个无性系杉木心材挥发性成分分类

Fig. 2 Classification of volatile components in the heartwoods of 4 *C. lanceolata* clones

1993年开化3号检出的萜烯类成分有33种(相对含量为20.84%)、萜醇类成分有10种(54.47%)、萜烯酯类成分有4种(1.93%)和其他类成分有1种(0.03%)。1998年开化3号检出的萜烯类成分有37种(24.46%)、萜醇类成分有7种(45.01%)和萜烯酯类成分有4种(2.15%)。1998年F24x那1-1检出的萜烯类成分有39种(26.04%)、萜醇类成分有10种(45.01%)和萜烯酯类成分有3种(3.54%)。1998年开化13号检出的萜烯类成分有36种(27.46%)、萜醇类成分有11种(32.13%)、萜烯酯类成分有4种(2.30%)和其他类成分有1种(0.04%)。1998年大坝8号检出的萜烯类成分有35种(16.00%)、萜醇类成分有11种(51.42%)、萜烯酯类成分有3种(4.28%)和其他类成分有1种(0.14%)。对4个无性系5个样品的主成分含量差异对比中发现, 柏木醇(cedrol)为5个样品中含量最高的成分, 其在1993年的开化3号中含量最高(48.29%), 依次为1998年的大坝8号(42.66%)、

开化3号(37.78%)、F24x那1-1(34.18%)和开化13号(24.76%)。

1993年、1998年种植的开化3号中鉴定出挥发性成分均为48种, 1993年开化3号中相对含量在1%以上的成分有9种, 占总挥发性成分的66.97%, 1998年开化3号共鉴定出相对含量在1%以上的成分有11种, 占总挥发性成分的61.86%, 主成分柏木醇、 $\alpha$ -可巴烯、 $\beta$ -石竹烯、泪杉醇、乙酸柏木酯的含量排序一致, 由1993年与1998年开化3号对比也可以看出, 树龄越长, 柏木醇所占比例越高。1998年开化13号共鉴定出52种, 相对含量在1%以上成分有11种, 占总挥发性成分的51.34%, 柏木醇(24.76%)、 $\alpha$ -可巴烯(6.77%)、 $\beta$ -石竹烯(3.55%)和泪杉醇(3.04%)这4种成分含量排序与1993年和1998年的开化3号一致。1998年F24x那1-1共鉴定出52种, 相对含量在1%以上的有11种, 占总挥发性成分的59.17%, 柏木醇(34.18%)、 $\alpha$ -可巴烯(5.08%)、 $\alpha$ -姜黄烯(3.97%)、乙酸柏木

酯(3.33%)、 $\beta$ -石竹烯(2.68%)为其主成分。1998年大坝8号共鉴定出50种,相对含量在1%以上的有9种,占总挥发性成分的61.27%,主成分为柏木醇(42.66%)、乙酸柏木酯(4.16%)、 $\alpha$ -可巴烯(2.89%)和泪杉醇(2.86%),乙酸柏木酯(4.16%)的含量与其他4个无性系相比高于 $\alpha$ -可巴烯(2.89%)含量。

### 2.3 不同无性系杉木心材挥发性成分的主成分分析

采用SPSS 24.0软件对4个无性系5个杉木心材挥发性成分进行主成分分析,结果表明4个无性系5个杉木心材样本可以明显地划分为3类(图3)。1993年开化3号、1998年开化3号和开化13号成分较为相似,聚为一类,而1998年大坝8号和F24x那1-1各自单独聚为一类。

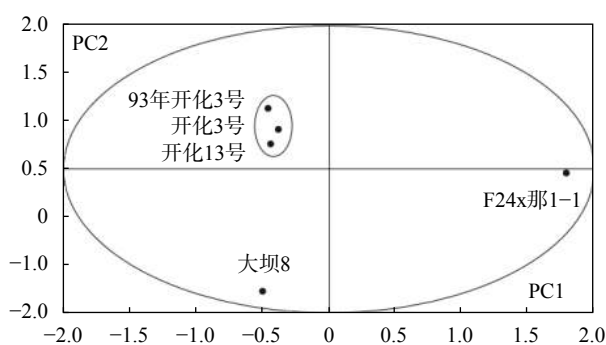


图3 4个无性系杉木心材挥发性成分PCA分析  
Fig. 3 The principal component analysis (PCA) diagram of volatile components in the heartwoods of 4 *C. lanceolata* clones

## 3 结论与讨论

从4个无性系5个杉木心材挥发油中共鉴定出71种挥发性成分,包括萜烯类53种、萜醇类12种、萜烯酯类4种和其他2种,其中萜烯类和萜醇类成分的相对含量占比较高,应为杉木心材特殊香气的主要来源<sup>[26]</sup>。从1993年开化3号、1998年开化3号、开化13号、F24x那1-1和大坝8号中分别鉴定出48、48、52、52和50种化学成分,其中共有成分有31种,柏木醇在5个心材样品中的含量均为最高,依次为48.29%、37.78%、24.76%、34.18%和42.66%。其中,1993年开化、1998年开化3号、1998年开化13号的主要成分按含量依次均为柏木醇、 $\alpha$ -可巴烯、 $\beta$ -石竹烯和泪杉醇,而F24x那1-1的主要成分依次为柏木醇、 $\alpha$ -可巴烯、 $\alpha$ -姜黄烯和乙酸柏木酯,大坝8号中的主要成分依次为柏木醇、乙酸柏木酯、

$\alpha$ -可巴烯和泪杉醇,表明不同无性系杉木心材挥发性成分的组成特点和含量存在较大差异,推测可能是由于其各自的遗传背景差异所致,值得进一步开展相关的深入研究。同时通过对4个无性系5个杉木心材挥发性成分的主成分分析,验证了开化3号和开化13号的近源性。

在杉木心材挥发油的主要成分中,柏木醇是一种倍半萜醇,被认为是杉木精油抑菌的主要成分<sup>[27]</sup>,也是非洲疟疾病媒首次发现的产卵引诱剂<sup>[28]</sup>,具有镇静、抗炎、细胞毒活性<sup>[29-30]</sup>,促进毛发生长<sup>[31]</sup>和中枢神经系统调节<sup>[32]</sup>等药理活性。 $\alpha$ -可巴烯在神经退行性疾病领域具有减轻氧化损伤作用<sup>[33]</sup>,同时在人淋巴细胞培养中不具基因毒性<sup>[34]</sup>, $\beta$ -石竹烯具有抗炎活性,可通过抗牙周病原菌的抗菌活性改善牙周健康<sup>[35-36]</sup>,表明杉木心材精油具有良好的应用开发前景。

### [参 考 文 献]

- [1] 许忠坤,徐清乾.杉木纸浆材无性系选择研究[J].林业科学研究,2004,17(6):711-716.
- [2] 国家林业局森林资源管理司.第7次全国森林资源清查及森林资源状况[J].林业资源管理,2010(1):1-8.
- [3] Zheng H Q, Duan H J, Hu D H, et al. Sequence-related amplified polymorphism primer screening on Chinese fir (*Cunninghamia lanceolata* (Lamb.) Hook) [J]. Journal of Forestry Research, 2015, 26(1): 101-106.
- [4] 周天相,马常耕.杉木无性系选育(开天系列)[J].林业科学,2000,36(3):40-45.
- [5] 张孟德.杉木无性系生长表现和优良无性系选择[J].湖南林业科技,2010,37(3):6-8.
- [6] 郑会全,胡德活,韦如萍,等.杉木速生无性系选择与材质分析[J].中国农学通报,2012,28(10):27-31.
- [7] 许忠坤.杉木无性系选择与生长潜力分析[J].林业科学研究,2014,27(5):598-603.
- [8] 陈代喜,李魁鹏,黄开勇,等.广西20年生杉木无性系测定与早期选择研究[J].中南林业科技大学学报,2017,37(11):9-13.
- [9] 孙云,李鑫,李勇,等.幼树阶段杉木不同无性系生长与形态性状分析[J].中南林业科技大学学报,2019,39(3):34-39.
- [10] 朱凯,曹少元,陈科.杉木油的提取及干馏油的精制[J].农业工程学报,2012,28(9):282-286.
- [11] 仲利涛,刘元.超临界流体CO<sub>2</sub>萃取杉木心材精油工艺的研究[J].中南林业科技大学学报,2012,32(1):

- 198–200.
- [12] 李军集, 何春茂, 梁忠云, 等. “土法”提取杉木屑精油化学成份 GC/MS 分析及探讨 [J]. *热带农业科学*, 2013, 33(11): 70–74.
- [13] 谭利娟, 晁燕, 喻宁华. 杉木精油化学成分的 GC-MS 分析 [J]. *湖南林业科技*, 2013, 40(4): 57–59.
- [14] 刘元, 仲利涛. 杉木心材精油的化学成分分析 [J]. *中南林业科技大学学报*, 2013, 33(12): 119–125.
- [15] 李文珠, 吴青思, 哈力克, 等. 不同工艺提取的杉木精油组分含量研究 [J]. *浙江林业科技*, 2014, 34(1): 28–32.
- [16] 胡铁, 谷政伟, 钟雄, 等. 杉木屑精油提取工艺及成分分析 [J]. *湖北农业科学*, 2014, 53(14): 3387–3390.
- [17] Chang S T, Chen P F, Wang S Y, et al. Antimite activity of essential oils and their constituents from *Taiwania cryptomerioides* [J]. *Journal of Medical Entomology*, 2001, 38(3): 455–457.
- [18] Selim S A, Adam M E, Hassan S M, et al. Chemical composition, antimicrobial and antibiofilm activity of the essential oil and methanol extract of the Mediterranean cypress (*Cupressus sempervirens* L.) [J]. *BMC Complementary and Alternative Medicine*, 2014, 14: 179.
- [19] 王润辉, 胡德活, 郑会全, 等. 杉木无性系生长和材性变异及多性状指数选择 [J]. *林业科学*, 2012, 48(3): 45–50.
- [20] 王大伟, 赵宁, 冯小飞, 等. 锈赭缘蝽臭腺分泌物的化学成分及其驱避作用分析 [J]. *西南林业大学学报 (自然科学)*, 2018, 38(2): 148–152.
- [21] 陈建烟, 刘超兰, 李永裕, 等. 浙江蜡梅叶片挥发油提取工艺优化及成分分析 [J]. *西部林业科学*, 2020, 49(3): 24–29.
- [22] 华梅, 司马永康, 马惠芬, 等. 长蕊木兰叶片挥发油的化学成分及其分类学意义 [J]. *西部林业科学*, 2019, 48(1): 29–199.
- [23] 付宇新, 江香梅, 罗丽萍, 等. 不同化学类型樟树叶挥发油成分的 GC-MS 分析 [J]. *林业工程学报*, 2016, 30(2): 72–76.
- [24] 吴青思, 王旋, 夏金尉, 等. 交趾黄檀和微凹黄檀木材构造特征及 GC-MS 的辨析 [J]. *林业工程学报*, 2017, 31(6): 26–30.
- [25] 中国国家标准化管理委员会. 木材物理力学试材采集方法: GB/T 1927—2009[S]. 北京: 标准出版社, 2009.
- [26] 冉慧, 冯璐璐, 毛运芝, 等. 重庆 4 种野生樟科植物叶片精油 GC-MS 鉴定及挥发性成分分析 [J]. *林业科学*, 2018, 54(7): 91–103.
- [27] 叶舟, 林文雄, 陈伟, 等. 杉木心材精油抑菌活性及其化学成分研究 [J]. *应用生态学报*, 2005, 16(12): 2394–2398.
- [28] Eneh L K, Saijo H, Borg-Karlson A K, et al. Cedrol, a malaria mosquito oviposition attractant is produced by fungi isolated from rhizomes of the grass *Cyperus rotundus* [J]. *Malaria Journal*, 2016, 15: 478.
- [29] Luo F, Ling Y, Li D S, et al. Characterization of a sesquiterpene cyclase from the glandular trichomes of *Leucoscepttrum canum* for sole production of cedrol in *Escherichia coli* and *Nicotiana benthamiana* [J]. *Phytochemistry*, 2019, 162: 121–128.
- [30] Wang J W, Chen S S, Zhang Y M, et al. Anti-inflammatory and analgesic activity based on polymorphism of cedrol in mice [J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2019, 68: 13–18.
- [31] Zhang Y, Han L, Chen S S, et al. Hair growth promoting activity of cedrol isolated from the leaves of *Platycladus orientalis* [J]. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 2016, 83: 641–647.
- [32] Hori E, Shojaku H, Watanabe N, et al. Effects of direct cedrol inhalation into the lower airway on brain hemodynamics in totally laryngectomized subjects [J]. *Autonomic Neuroscience*, 2012, 168(1/2): 88–92.
- [33] Türkez H, Çelik K, Toğar B. Effects of copaene, a tricyclic sesquiterpene, on human lymphocytes cells *in vitro* [J]. *Cytotechnology*, 2014, 66(4): 597–603.
- [34] Turkez H, Togar B, Tatar A. Tricyclic sesquiterpene copaene prevents H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-induced neurotoxicity [J]. *Journal of Intercultural Ethnopharmacology*, 2014, 3(1): 21.
- [35] de Oliveira Neves J K, Apolinário A C, Alcantara Saraiva K L, et al. Microemulsions containing *Copaifera multijuga* Hayne oil-resin: Challenges to achieve an efficient system for β-caryophyllene delivery [J]. *Industrial Crops and Products*, 2018, 111: 185–192.
- [36] Yoo H J, Jwa S K. Efficacy of β-caryophyllene for periodontal disease related factors [J]. *Archives of Oral Biology*, 2019, 100: 113–118.

(责任编辑 张 坤)

