

# 基于抽提液成分分析的黄檀属和紫檀属红木的鉴别

刘顺治<sup>1,2</sup>,李清芸<sup>1</sup>,林金国<sup>1\*</sup>,王晓娴<sup>1</sup>,巫其荣<sup>1</sup>

(1. 福建农林大学 材料工程学院,福建 福州 350002;2. 福建省厦门市园林植物园,福建 厦门 361000)

**摘 要:**运用 GC-MS 对黄檀属和紫檀属中 6 种红木甲醇抽提液的化学成分进行分析,在此基础上,通过特征成分法、聚类分析和相关系数法对这 6 种红木分析鉴别。结果表明,黄檀属和紫檀属 6 种红木均有其特有的 1 种或多种化学成分,组成 1 组特征峰;甲醇抽提液的化学成分聚类分析的分类与传统分类结论一致;6 种红木甲醇抽提液化学成分不同批次间的相关系数均 $>0.6$ ;不同种间的相关系数绝大多数 $<0.35$ 。

**关键词:**红木;特征成分法;聚类分析;相关系数

**中图分类号:**S781.1      **文献标志码:**A      **文章编号:**1001-7461(2016)02-0264-04

## Identification of Six Rosewoods in *Dalbergia* Genus and *Pterocarpus* Genus Based on the Composition Analysis of Their Extractives

LIU Shun-zhi<sup>1,2</sup>, LI Qing-yun<sup>1</sup>, LIN Jin-guo<sup>1\*</sup>, WANG Xiao-xian<sup>1</sup>, WU Qi-rong<sup>1</sup>

(1. College of Material Engineering, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou, Fujian 350002, China;

2. Xiamen Botanical Garden, Xiamen, Fujian 361000, China)

**Abstract:** Chemical compositions of the extractives of six kinds rosewoods in *Dalbergia* genus and *Pterocarpus* genus were analyzed by GC-MS. Based on the results of GC-MA analysis, six kinds rosewoods were identified through feature composition method, clustering analysis and correlation coefficient method. The results showed that six rosewoods in *Pterocarpus* and *Dalbergia* genus had their unique one or more chemical compositions as well as a set of characteristic peaks. Classification results by clustering analysis of six kinds of rosewoods of methanol extractives were the same to traditional classification. Relation coefficients of methanol extractive components between different batches were all over 0.6 while the majority of correlation coefficients between different kinds of rosewoods was than 0.35.

**Key words:** Hongmu; feature composition method; clustering analysis; correlation coefficient

由于红木具有较高的使用和收藏价值,一些不法分子利用各种手段进行伪造<sup>[1-3]</sup>,因此,正确鉴别红木对促进红木产业健康发展、保护消费者利益具有十分重要的意义。目前,木材的分类与鉴别的方法除传统的植物分类学和植物解剖学外,还有计算机图像处理法<sup>[4-6]</sup>和水浸提物简单区别法。邓海秀和黄卫国<sup>[7-8]</sup>等根据红木颜色、纹理、水浸提物来鉴别紫檀和黄檀,陈潇俐<sup>[9]</sup>等利用聚类分析对红木进行归类,张蓉<sup>[10]</sup>运用红外差谱对红木进行差异分

析。这些分析均存在一定的模糊性,许多木材组织构造相似的树种之间难以区分,化学指纹图谱作为从整体上研究物质的各主要化学成分及其相对含量的工具<sup>[11-14]</sup>,是木材判别一种高效可靠的方法。本研究利用 GC-MS 对黄檀属和紫檀属甲醇抽提液的化学成分进行分析,通过聚类分析、相关系数法、特征成分法对其分类鉴别,试图为红木分类鉴别提供理论依据和新的途径。

收稿日期:2015-05-05    修回日期:2015-07-31

基金项目:国家林业局林业公益性行业科研专项经费资助项目(200704010)。

作者简介:刘顺治,女,硕士生,研究方向:木材科学。E-mail:854060371@qq.com

\* 通信作者:林金国,男,教授,研究方向:木材科学。E-mail:fjlinjg@126.com

# 1 材料与方法

## 1.1 材料和仪器

试验样品及试剂:40~60目风干的交趾黄檀(*Dalbergia cochinensis*)、柬埔寨黄檀(*Dalbergia cambodiana*)、奥式黄檀(*Dalbergia oliveri*)、中美洲黄檀(*Dalbergia granadillo*)、大果紫檀(*Pterocarpus macrocarpus*)、檀香紫檀(*Pterocarpus santalinus*)6种红木木粉(取自福建省莆田华名华居实业有限公司以及仙游榜头红木市场);甲醇。

试验仪器:旋转蒸发仪(上海亚荣仪器生化厂)、0.22 μm有机过滤网,Agilent5975C/7890N型气相色谱-质谱联用仪(美国安捷伦公司),Aglient进样瓶,离心机(上海安亭科学仪器厂)。

## 1.2 样品预处理

红木木粉试验提取温度为62℃,第1次提取料液比1:10(g/mL),提取5h,过滤,保存滤液;第2次提取料液比1:5(g/mL),过滤,合并2次滤液,使用旋转蒸发仪减压蒸馏回收溶剂。浓缩后的滤液置于离心管中,在离心机中离心5 000转10 min,使用0.22 μm有机过滤网过滤溶液进样。

## 1.3 气质联用技术条件及数据处理

GC/MS条件:色谱柱为DB-17MS(30 m ×

0.25 mm × 0.25 μm);弹性石英毛细管柱,载气为高纯氮气;恒流速1.0 mL/min,进样量0.1 μL;分流比10:1,进样口温度280℃。柱温起始温度170℃,保持3 min,之后以5℃/min升至200℃,保持2 min,再以10℃/min升至280℃,保持25 min。

质谱条件:EI电离源,电子能量70 eV。离子源温度230℃,扫描质量范围30~600 amu,溶剂延迟3 min。

对甲醇抽提液的化学成分进行特征成分分析、聚类分析和相关系数。

# 2 结果与分析

## 2.1 基于抽提物特征成分的黄檀属和紫檀属红木的鉴别

气质联用仪结合气相色谱对混合物保留性能的不同将各组分分离,通过峰高度或峰面积计算各组分含量,质谱分析各组分进行定性分析两部分对混合物进行定性定量。交趾黄檀、柬埔寨黄檀、奥式黄檀、中美洲黄檀、大果紫檀、檀香紫檀甲醇抽提液的GC-MS总离子图见图1至图6,交趾黄檀和柬埔寨黄檀共有的特殊成分是4'-甲氧基-4,5-亚二甲氧基甲基联苯-2-羧酸甲酯,两者不同的是:交趾黄檀特有4-羟基-1-甲基-6-苯基-3-(丙基氨基)-2(1H)-吡

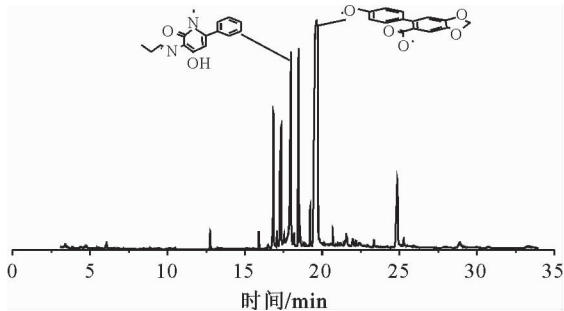


图1 交趾黄檀甲醇提取液总离子

Fig. 1 Total ion chromatogram of methanol extractive from *Dalbergia cochinensis* wood

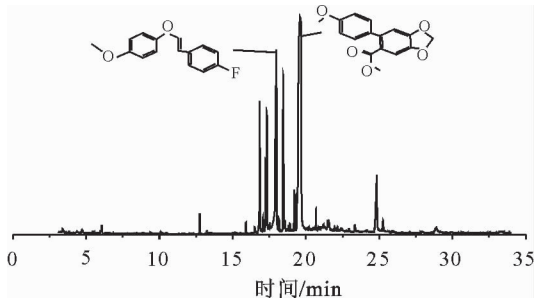


图2 柬埔寨黄檀甲醇提取液总离子

Fig. 2 Total ion chromatogram of methanol extractive from *Dalbergia cambodiana* wood

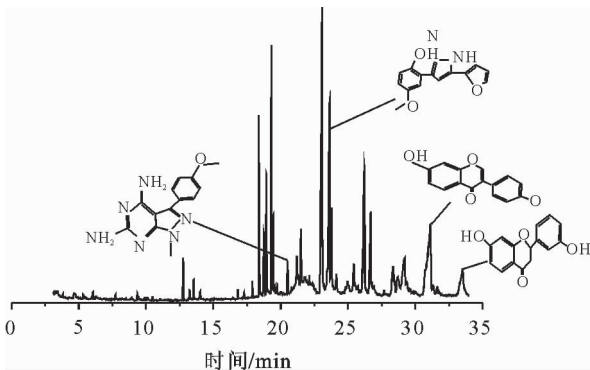


图3 奥式黄檀甲醇提取液总离子

Fig. 3 Total ion chromatogram of methanol extractive from *Dalbergia oliveri* wood

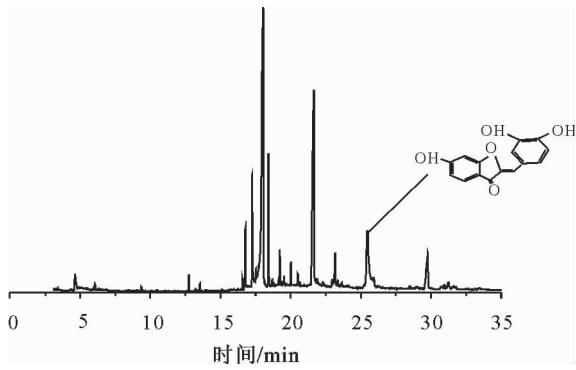


图4 中美洲黄檀甲醇提取液总离子

Fig. 4 Total ion chromatogram of methanol extractive from *Dalbergia granadillo* wood

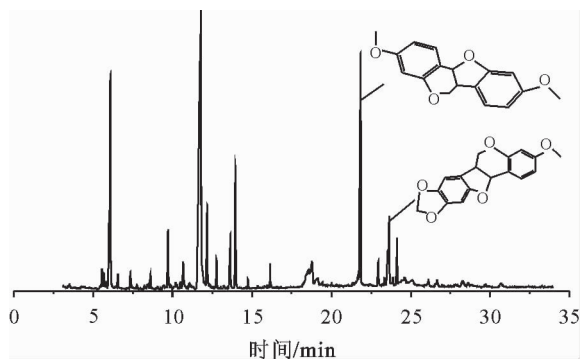


图5 大果紫檀甲醇提取液总离子

Fig. 5 Total ion chromatogram of methanol extractive from *Pterocarpus macarocarpus* wood

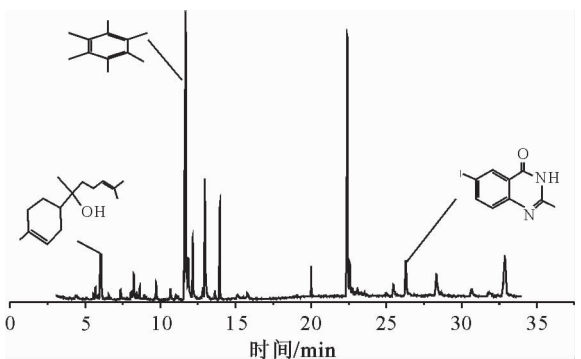


图6 檀香紫檀甲醇提取液总离子

Fig. 6 Total ion chromatogram of methanol extractive from *Pterocarpus santalinus* wood

啉酮,柬埔寨黄檀特有反式-4-氟-4'-甲氧基查耳酮,可根据共有成分可先把交趾黄檀、柬埔寨黄檀两者与其他不同种红木区别开来,再根据两者不同的化学成分进一步对其进行鉴别;奥氏黄檀含有 4,6-二氨基-3-[对-甲氧基苯基]-1-甲基吡唑并[3,4-d]嘧啶,2-[5-(2-呋喃基)吡唑-3-基]-4-甲氧基-苯酚,7-羟基-3-(4-甲氧基苯基)-4H-1-苯并吡喃-4-酮,2,3-二氢-7-羟基-2-(3-羟基苯基)-4H-1-苯并吡喃-4-酮这 4 种成分,其他种红木则没有。中美洲黄檀特有 2-[3,4-羟基亚苄基]-6-羟基-苯并呋喃-3-酮;大果紫檀特有 6 $\alpha$ ,11 $\alpha$ -二氢-3,9-二甲氧基-(6AR-顺)-6H-苯并呋喃并[3,2-c]<sup>[1]</sup>苯并吡喃,紫檀素;檀香紫檀特有红没药醇,六甲基苯,6-碘-2-甲基喹唑啉-4(3H)-酮。所以,不同属、不同种木材的提取物 GC-MS 总离子图各不相同,每种木材均有自己特有的 1 组特征峰,黄檀属和紫檀属中待鉴定的木材如果含有这几个特有的特征峰,即可判断其为对应树种木材。

2.2 基于抽提液成分聚类分析的黄檀属和紫檀属红木的鉴别

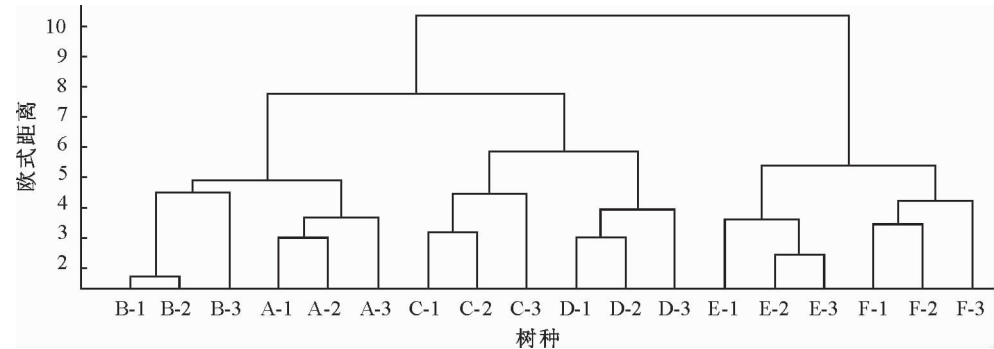
以样品甲醇抽提液的化学成分为参数对黄檀属和紫檀属的 6 种红木进行聚类分析。由图 7 可见,

不同批次的红木首先聚成一类,随后交趾黄檀和柬埔寨黄檀聚成一类,奥氏黄檀和中美洲黄檀聚成一类,檀香紫檀和大果紫檀聚成一类,交趾黄檀、柬埔寨黄檀、奥氏黄檀和中美洲黄檀聚成一大类,最后 6 种红木聚成一大类。黄檀属和紫檀属 6 种红木抽提液化学成分聚类分析的结果与传统分类方法得出的结果非常相近。

2.3 基于抽提物成分相关系数的黄檀属和紫檀属红木的鉴别

试验测定了不同批次的黄檀属和紫檀属红木甲醇抽提液的化学成分和含量,进而计算其化学成分的相似性。

对交趾黄檀、柬埔寨黄檀、奥氏黄檀、中美洲黄檀、大果紫檀和檀香紫檀 6 种红木的 18 批次样本甲醇抽提液的化学成分和含量进行相关分析,根据上述的公式计算其相关系数,黄檀属和紫檀属 6 种红木甲醇抽提液化学成分不同批次间的相关系数见表 1、表 2,黄檀属和紫檀属不同种红木甲醇抽提液化学成分的相关系数见表 3、表 4。由表 1、表 2 可见,黄檀属和紫檀属 6 种红木甲醇抽提液化学成分不同批次间的相关系数均>0.6,说明同一树种木材的甲



注:横坐标中 A 代表交趾黄檀,B 代表柬埔寨黄檀,C 代表奥氏黄檀,D 代表中美洲黄檀,E 大果紫檀,F 代表檀香紫檀,-1 代表第 1 批次,-2 代表第 2 批次,-3 代表第 3 批次。下同。

图7 6 种红木甲醇抽提液化学成分的系统聚类分析

Fig. 7 Systematic cluster analysis of chemical compositions for methanol extractive from 6 rosewood

醇抽提液的化学成分和含量具有相对稳定性。由表 3、表 4 可见,除了交趾黄檀与柬埔寨黄檀木材甲醇抽提液化学成分的相关系数 $>0.7$ 外,黄檀属和紫檀属不同种红木甲醇抽提液化学成分的相关系数很

小,绝大多数 $<0.35$ ,相关系数法可以区分不同种的红木,若一个样品与标准样品的相关系数在 0.6 以上可以初步归为一类,相关系数的绝对值 $<0.4$ 则可以判断为不同种红木。

表 1 不同批次黄檀属红木甲醇抽提液化学成分的相关系数

Table 1 Correlation coefficients to chemical composition of methanol extractive from <i>Dalbergia</i> genus wood between different batches												
试样	A1-A2	A1-A3	A2-A3	B1-B2	B1-B3	B2-B3	C1-C2	C1-C3	C2-C3	D1-D2	D1-D3	D2-D3
<i>R</i>	0.906	0.917	0.929	0.983	0.953	0.968	0.867	0.708	0.649	0.974	0.950	0.946

注:数字代表批次,1 代表第 1 批次,以此类推。

表 2 不同批次紫檀属红木甲醇抽提液化学成分的相关系数

Table 2 Correlation coefficients to chemical composition of methanol extractive from <i>Pterocarpus</i> genus wood between different batches						
试样	E1-E2	E1-E3	E2-E3	F1-F2	F1-F3	F2-F3
R	0.913	0.983	0.917	0.886	0.917	0.941

表 3 黄檀属不同红木间甲醇抽提液化学成分的相关系数

Table 3 Correlation coefficients to chemical composition of methanol extractive from different redwoods in <i>Dalbergia</i> genus															
试样	A1-C1	A1-C2	A1-C3	B1-C1	B1-C2	B1-C3	A1-D1	A1-D2	A1-D3	B1-D1	B1-D2	B1-D3	A1-B1	A1-B2	A1-B3
R	-0.327	-0.340	-0.309	-0.287	-0.298	-0.258	0.087	0.064	0.070	-0.237	-0.262	-0.237	0.793	0.783	0.776

表 4 紫檀属不同红木间甲醇抽提液化学成分的相关系数

Table 4 Correlation coefficients to chemical composition of methanol extractive from different redwoods in <i>Pterocarpus</i> genus			
试样	D1-E1	D1-E2	D1-E3
R	-0.121	-0.241	-0.253

### 3 结论

运用 GC-MS 对黄檀属和紫檀属中 6 种红木甲醇抽提液的化学成分进行分析,通过特征成分法、聚类分析和相关系数法对这 6 种红木分析鉴别,结果表明:黄檀属和紫檀属 6 种红木均有其特有的一种或多种化学成分,组成一组特征峰,若待确定的红木中含有这些特殊成分,则可以认定其为对应树种木材;不同批次的红木的化学成分具有稳定性,不同红木的相关系数的绝对值 $<0.35$ ,可以利用未知红木与标准红木对其进行分类;黄檀属和紫檀属 6 种红木抽提液化学成分聚类分析的结果与孙多永<sup>[15]</sup>二氯甲烷抽提液的化学成分聚类结论一致。笔者认为,利用抽提物化学成分特征成分法、聚类分析和相关系数法对未知种类的红木进行鉴别具有可行性。

### 参考文献:

[1] 王晓慧. 鱼龙混杂的红木家具市场[J]. 新财经,2012(2):111-112.

[2] 周鲁生. 紫檀木的作伪和辨伪[J]. 艺术市场,2004(2):65.

[3] 孙书冬,周旭,罗忻. 四种红酸枝木类树种的鉴别[J]. 林产工业,2012,39(3):50-53.

[4] RE H E,GAO J,MA Y N. The newly evolvement of wood recognition technology in China[J]. Wood Processing Machinery,

2007(4):38-412.

[5] TANG L L,LIU D. Several kind of lumbers tree seeds recognition [J]. Forest investigation Design,2006(3):55-58.

[6] 刘红清,宋刚. 无损检测方法在红木制品识别中的应用[J]. 西北林学院学报,2014,30(5):203-206.

LIU H Q,SONG G. Application of non-destructive testing methods in the hongmu products identification[J]. Journal of Northwest Forestry University,2014,30(5):203-206. (in Chinese)

[7] 黄卫国,黄欣. 檀香紫檀木材研究[J]. 中国木材,2010(5):16-18.

[8] 黎成. 酸枝木与花梨木的区别[J]. 中国木材,2009(3):14.

[9] 陈潇俐,潘彪. 红木类木材表面材色和光泽度的分布特征[J]. 林业科技开发,2006,20(2):29-32.

[10] 张蓉. 基于光谱分析的木材树种识别[D]. 南京:南京林业大学,2011.

[11] 马惠芬,和丽萍,郎南军. 麻疯树树皮的挥发性化学成分研究[J]. 西北林学院学报,2011,26(4):180-183.

MA H F,HE L P,LANG N J. Volatile componts *Jatropha curcas* barks[J]. Journal of Northwest Forestry University, 2011,26(4):180-183. (in Chinese)

[12] 马柏林,邓师勇,张北生,等. 鸡骨草化学成分的研究[J]. 西北林学院学报,2008,23(5):152-153.

MA B L,DENG S Y,ZHANG B S,*et al.* Chemical constituents of *Abrus cantoniensis*[J]. Journal of Northwest Forestry University,2008,23(5):152-153. (in Chinese)

[13] 刘红玲,雷亚芳,王伟,等. 栓皮栎软木地板挥发性成分的 GC-MS 分析[J]. 西北林学院学报,2009,24(3):153-155.

LIU H L,LEI Y F,WANG W,*et al.* Analysis of volatile constituents in *Querecus variabilis* floor boards with GC-MS[J]. Journal of Northwest Forestry University,2009,24(3):153-155. (in Chinese)

[14] 张艳,全其根. 桂皮精油的提取及其化学成分的 GC-MS 分析[J]. 中国农学通报,2012,28(9):264-269.

[15] 孙多永. 珍贵红木指纹图谱的建立及其分类与识别方法的研究[D]. 上海:同济大学,2009.