

DOI: 10.12326/j.2096-9694.2025122

基于挥发性物质化学指纹方法 识别楠属和润楠属木材研究

罗莎, 于占江, 吴义强

(中南林业科技大学材料与能源学院, 湖南长沙 410004)



摘要: 为探究基于挥发性物质化学指纹方法实现楠属和润楠属木材“种”水平识别的可行性, 以楠属的细叶楠 (*Phoebe hui*)、闽楠 (*Phoebe bournei*) 和润楠属的刨花润楠 (*Machilus pauhoi*)、薄叶润楠 (*Machilus leptophylla*) 4种木材为研究对象, 利用顶空固相微萃取结合气相色谱-质谱联用技术 (headspace solid-phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS) 对木材粉末样品挥发性物质进行检测, 比较解析其化学指纹信息, 通过正交偏最小二乘判别分析方法 (orthogonal partial least squares discriminant analysis, OPLS-DA) 筛选出差异化合物, 再进一步使用偏最小二乘判别方法 (partial least squares discriminant analysis, PLS-DA) 构建4种木材判别模型, 最终选出楠属和润楠属4种木材的化学标志物。结果表明: 4种木材的挥发性物质在化学成分上呈现显著差异, 细叶楠和闽楠以多种萜类化合物为主要特征组分, 刨花润楠与薄叶润楠则以酸类、酮类及醛类化合物为主要构成。基于OPLS-DA结果筛选出差异化合物, 包括萜类、酯类、杂环化合物和酮类等, 跨属树种比较组表现出的差异更加明显。利用PLS-DA建立4种木材的判别模型, 总体识别准确率为95.24%; 通过进一步筛选, 得到428种显著差异化合物, 主要集中在酯类 (15.65%)、萜类 (14.95%)、酮类 (13.55%) 与杂环化合物 (12.62%) 等, 这些成分构成不同树种间化学差异的主体。基于变量重要性投影 (variable importance in projection, VIP) 值, 从显著差异化合物中选取排名前20位作为4种木材的化学标志物, 包括2-[(2S, 4aR, 8aR)-4a, 8-二甲基-2, 3, 4, 5, 6, 8a-六氢-1H-萜-2-基]丙-2-醇、2-甲基萜、萜、2, 6-二甲基苯硫酚、2-[(2S, 4aR)-4a, 8-二甲基-2, 3, 4, 5, 6, 7-六氢-1H-萜-2-基]丙-2-醇、2-吡啶亚胺等。热图分析清晰显示, 这20种化学标志物能够可靠地区分4种木材。利用HS-SPME-GC-MS方法能够实现楠属和润楠属木材“种”水平的识别。研究结果为楠属和润楠属木材资源的科学利用与市场规范化管理提供科学依据, 同时为基于挥发性物质化学指纹特征的木材识别方法提供实践参考。

关键词: 木材树种识别; 楠属; 润楠属; 挥发性物质; 化学指纹; 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术

中图分类号: S781; S792.24 文献标识码: A 文章编号: 2096-9694 (2026) 01-0027-14

Species-Level Identification of *Phoebe* and *Machilus* Wood Based on Volatile Compound Chemical Fingerprinting

LUO Sha, YU Zhanjiang, WU Yiqiang

(College of Materials and Energy, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, Hunan, China)

收稿日期: 2025-11-06; 修改日期: 2025-12-20

基金项目: 国家科技基础资源调查专项项目“《中国木材志》修编”(2023FY101402)。

作者简介: 罗莎 (1987—), 女, 工程师。Email: luosha0713@163.com

通讯作者: 吴义强, 男, 教授。Email: wuyq0506@126.com

Abstract: To investigate the feasibility of species-level identification of *Phoebe* and *Machilus* wood based on volatile compound chemical fingerprinting, four species, namely *P. hui*, *P. bournei*, *M. pauhoi*, and *M. leptophylla* were selected for analysis. Volatile compounds in wood powder samples were detected by headspace solid-phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS). Their chemical fingerprint information was comprehensively compared and analyzed. Differential compounds were first screened by orthogonal partial least squares discriminant analysis (OPLS-DA), and then partial least squares discriminant analysis (PLS-DA) was used to construct discrimination models for the four wood species. Finally, chemical markers for species identification were determined. The results showed marked differences in the volatile chemical profiles among the four species. *P. hui* and *P. bournei* were mainly characterized by terpenoids, whereas *M. pauhoi* and *M. leptophylla* were dominated by acids, ketones, and aldehydes. The differential compounds identified by OPLS-DA mainly included terpenoids, esters, heterocyclic compounds, and ketones, and the differences were more pronounced in intergeneric comparisons. The PLS-DA discrimination model achieved an overall identification accuracy of 95.24%. Further screening identified 428 significantly different compounds, mainly esters (15.65%), terpenoids (14.95%), ketones (13.55%), and heterocyclic compounds (12.62%), which together accounted for the major chemical differences among species. Based on variable importance in projection (VIP) values, the top 20 significantly differential compounds were selected as chemical markers, including 2-[(2S,4aR,8aR)-4a,8-dimethyl-2,3,4,5,6,8a-hexahydro-1H-naphthalen-2-yl]propan-2-ol, 2-methylnaphthalene, naphthalene, 2,6-dimethylthiophenol, 2-[(2S,4aR)-4a,8-dimethyl-2,3,4,5,6,7-hexahydro-1H-naphthalen-2-yl]propan-2-ol, and 2-piperidinimine. Heatmap analysis further showed that these 20 chemical markers could reliably distinguish the four wood species. Therefore, HS-SPME-GC-MS can be used to achieve species-level identification of *Phoebe* and *Machilus* wood. These results provide a scientific basis for the rational utilization and standardized market management of *Phoebe* and *Machilus* wood resources, and also offer practical support for wood identification based on volatile compound chemical fingerprints.

Key words: wood identification; *Phoebe*; *Machilus*; volatile compounds; chemical fingerprint; HS-SPME-GC-MS

传统木材识别方法建立在木材解剖学基础之上, 主要依赖人工综合木材宏观和微观特征判断种类, 操作复杂、耗时较长, 通常只能识别至属或类群水平, 难以精确到“种”水平。近年来, 围绕木材识别形成多技术并进的格局, 包括基于分子生物学的脱氧核糖核酸 (deoxyribonucleic acid, DNA) 条形码技术^[1-4]、基于数字图像的计算机视觉技术^[5-7]、基于化学成分的近红外光谱技术^[8-9]、气相色谱-质谱联用^[10]以及稳定同位素技术^[11]等。DNA条形码依赖木材中特定DNA片段实现树种区分, 但干燥木材DNA提取与扩增存在较大困难, 且测试周期长, 成本高^[12-13]。计算机视觉虽然具有

自动化优势, 但依赖宏观图像或显微图像, 模型泛化性不足。稳定同位素方法近年来被应用于产地推断, 通过氢、氧等元素比值差异进行判别, 但对样品来源要求高, 识别精度低, 难以实现快速检测^[14]。相较之下, 化学指纹技术成为新的发展方向。该方法利用光谱、色谱、质谱等现代分析手段获取样品特征图谱, 操作简便、精确度高、结果易于标准化, 已广泛应用于中药材鉴定与溯源研究^[15-16]。将化学指纹技术引入木材鉴定领域, 结合机器学习方法分析处理数据, 可实现树种间的精确区分。此创新方法不仅突破传统木材识别手段的局限, 而且为木材检测技术开辟新路径。

近年来, 色谱-质谱联用技术成为复杂混合物成分定性分析的有效工具。其中, 气相色谱-质谱联用技术 (gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS) 利用气相色谱法在复杂混合物中高效分离的优势, 以及质谱仪在化合物鉴定中的高分辨率能力, 可实现对挥发性物质化学成分的定性定量分析^[17]。顶空固相微萃取 (headspace solid phase micro-extraction, HS-SPME) 是一种简单可靠的样品前处理技术, 以无溶剂萃取方式实现样品提取和浓缩, 具有操作简便、选择性佳、灵敏度高等优势。HS-SPME 和 GC-MS 联用, 有助于解决样品前处理复杂、无法精确检测挥发性化学物质等问题, 已经广泛应用于天然产物挥发性成分的研究^[18-24]。

楠木, 据《诗经》与《山海经》相关历史记载, 仅指单一种类——楠木 (*Phoebe zhennan*)^[25]。然而, 在《中国木材志》^[26]中, 楠属 (*Phoebe* spp.) 和润楠属 (*Machilus* spp.) 木材被称为楠木, 有的学者认为其范畴还包括赛楠属 (*Nothaphoebe* spp.) 的部分种类^[27]。更有学者提出, 广义上的“楠木”应涵盖楠属、润楠属及其近缘类群^[28]。最新研究^[29]采用形态学与古DNA分析相结合的方法, 对故宫代表性建筑中的楠木标本进行鉴定分析, 结果显示楠木 (*Phoebe zhennan*) 与细叶楠 (*Phoebe hui*) 很可能是故宫楠木材料的主要树种。已记载的楠属和润楠属树种逾百种, 且多数树种在木材解剖结构上具有高度相似性, 现有基于宏观和微观特征相结合的鉴别方法, 在属水平的鉴定中已存在明显局限性, 更难以实现“种”水平的精准鉴定。这一局限导致市场中存在以低价润楠属木材冒充高价楠属木材的现象, 形成以次充好、混淆真伪的乱象。值得注意的是, 楠属和润楠属木材大都具有特殊构造——油细胞或黏液细胞, 使得木材中含有丰富的挥发性物质, 并散发独特气味。不同树种之间挥发性物质化学成分存在明显差别, 为化学技术鉴别提供理论依据。

鉴于此, 本研究利用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用 (HS-SPME-GC-MS) 技术, 对市场上常见的2种楠属和2种润楠属木材粉末样品进行挥发性物质检测。通过系统比较解析其化学指纹信

息, 结合正交偏最小二乘判别分析方法 (orthogonal partial least squares discriminant analysis, OPLS-DA) 筛选差异化合物, 再运用偏最小二乘判别方法 (partial least squares discriminant analysis, PLS-DA) 构建4种木材判别模型并筛选出显著差异化合物, 从中选取排名前20位作为楠属和润楠属木材的化学标志物, 旨在探究基于挥发性物质化学指纹结合机器学习方法实现相关树种的“种”水平识别的可行性, 为楠属和润楠属木材资源的科学利用、市场规范化管理以及相关鉴定技术的发展提供理论依据与实践参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

从不同林场采集精确定种的细叶楠 (*Phoebe hui*)、闽楠 (*Phoebe bournei*)、刨花润楠 (*Machilus pauhoi*) 和薄叶润楠 (*Machilus leptophylla*) 4个树种样本, 每个树种选取树龄20~30年的植株各5株, 取每株树干胸径1.3 m处的心材部分为试验样品, 数量共计20个, 样品详细信息列于表1。从20个样品中随机选取3个细叶楠、3个闽楠、3个刨花润楠和3个薄叶润楠共12个样品作为训练集, 用于后续分类判别模型的构建, 剩余8个样品作为预测集。从每个样品沿弦切面的顺纹方向切取厚度约2 mm的木材薄片若干, 采用100目砂纸打磨以去除表面污染物, 并进行气干处理。气干后的木材薄片先在-80 °C冰箱中预冻24 h, 再采用液氮研磨法粉碎, 并通过涡旋振荡使其充分混匀。每个样品称取约500 mg粉末置于顶空瓶中, 共称取3份, 其中2份作为平行样。

表1 样树采集信息

Tab.1 Information of sampling trees

属	树种	编号	采集地	数量
楠属 <i>Phoebe</i>	细叶楠 <i>P. hui</i>	PH1~PH3	四川省成都市	3
		PH4~PH5	湖南省怀化市靖阳县	2
	闽楠 <i>P. bournei</i>	PB1~PB2	湖南省岳阳市平江县	2
		PB3~PB5	湖南省永州市祁阳县	3
润楠属 <i>Machilus</i>	刨花润楠 <i>M. pauhoi</i>	MP1~MP3	湖南省永州市祁阳县	3
		MP4~MP5	湖南省永州市祁阳县	2
	薄叶润楠 <i>M. leptophylla</i>	ML1~ML2	湖南省岳阳市平江县	2
		ML3~ML5	湖南省长沙市	3

1.2 HS-SPME-GC-MS 分析条件

全自动顶空固相微萃取装置 (HS-SPME) 的萃取条件如下: 首先, 在粉末样品中分别加入 2 mL 饱和 NaCl 溶液和 20 μL (10 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 内标溶液, 并在 60 $^{\circ}\text{C}$ 条件下恒温震荡 5 min。随后, 将 120 μm DVB/CWR/PDMS 萃取头插入样品顶空瓶中进行 15 min 萃取, 完成后在 250 $^{\circ}\text{C}$ 下解析 5 min。每次采样前, 萃取头需在纤维预处理站 (fiber conditioning station) 中于 250 $^{\circ}\text{C}$ 下老化 5 min (若为新萃取头, 则需预先老化 2 h)。试验采用箭形固相微萃取 (solid-phase microextraction arrow, SPME Arrow) 技术, 其检测灵敏度为传统固相微萃取纤维头的 10 倍左右。

色谱条件: 使用 DB-5MS 毛细管柱 (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm , Agilent J&W Scientific, Folsom, CA, USA), 以高纯氦气 (纯度 \geq 99.999%) 作为载气, 流速恒定在 1.2 mL/min, 进样口温度设定为 250 $^{\circ}\text{C}$, 溶剂延迟时间为 3.5 min。柱温箱升温程序: 初始温度 40 $^{\circ}\text{C}$ 保持 3.5 min, 首先以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 100 $^{\circ}\text{C}$, 接着以 7 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 180 $^{\circ}\text{C}$, 最后以 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 280 $^{\circ}\text{C}$, 并维持 5 min。

质谱条件: 采用电子轰击离子源 (EI), 离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$ 、四级杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$ 、传输线温度设定为 280 $^{\circ}\text{C}$ 、电离能量为 70 eV。扫描模式为选择离子监测 (SIM), 对定性离子与定量离子进行精确采集。

1.3 挥发性物质的化学成分鉴定与定量

使用 Agilent Mass Hunter 软件对质谱分析获得的原始数据进行系统处理, 依次完成挥发性物质化学成分色谱峰识别、基线校正和峰面积积分等步骤, 获取各组分保留时间与峰面积参数。再利用数据库^[22-23]进行化合物比对检索和结构鉴定, 最后采用内标法进行相对含量分析^[24]。

1.4 数据处理与分析

1) 所有样品数据经归一化处理后, 采用无监督学习方法——主成分分析 (principal component analysis, PCA) 与层次聚类分析 (hierarchical clustering analysis, HCA), 初步探索样品间的聚类情况。

2) 运用有监督模式识别方法正交偏最小二乘

判别分析 (OPLS-DA), 解析不同类别样品在化学成分上的整体差异。

3) 根据 OPLS-DA 模型得出的变量重要性投影 (variable importance in projection, VIP) 值, 筛选出 VIP \geq 1、变化倍数 (fold change) \geq 2 或 \leq 0.5 的化合物作为差异标志物。

4) 利用所有差异化合物构建偏最小二乘判别分析 (PLS-DA) 分类模型, 筛选出显著差异化合物, 从中选取排名前 20 位作为区分 4 种木材的化学标志物。

2 结果与分析

2.1 挥发性物质化学成分鉴定

通过 HS-SPME-GC-MS 技术对细叶楠、闽楠、刨花润楠和薄叶润楠 4 种木材样品的挥发性物质化学组分进行分析, 总离子流色谱图 (total ion chromatograms, TICs) 如图 1 所示。图 1a~1d 中分别在 13~21 min、5~20 min、0~16 min 和 0~19 min 区域内出现较为复杂且高强度的峰, 表明木材化学成分在该时间段内富集。4 种木材色谱图中的峰分布存在显著差异, 既体现在峰的数量与强度上, 也体现在保留时间的分布区域上。这些差异反映 4 种木材在化学成分组成上的本质区别, 说明各树种的化合物种类与含量存在明显差异。进一步证明, 质谱结合色谱技术能够有效揭示 4 种木材样品在化合物组成上的差异性。

4 种木材样品经定性分析, 共鉴定出 15 类 1 338 个化合物, 各类化合物的具体分布信息如图 2 所示。4 种木材样品的化合物类别分布具有明显差异, 其中萜类 (16.50%) 与酯类 (16.06%) 占据主导地位, 杂环类化合物 (12.70%) 与酮类 (12.62%) 亦为主要成分。这些高丰度类别共同构成样品的化学“骨架”, 为不同树种间的指纹特征提供核心识别信息。相比之下, 醇类、烃类、醛类、酸类、胺类、酚类和芳烃类等中等丰度组分则体现化学指纹的多样性与复杂性, 虽然比例较低, 但在区分物种时往往具有较高的判别价值。含氮与含硫化合物等低丰度类别, 尽管数量有限, 却可能在形成特异性化学标志物方面发挥重要作用。

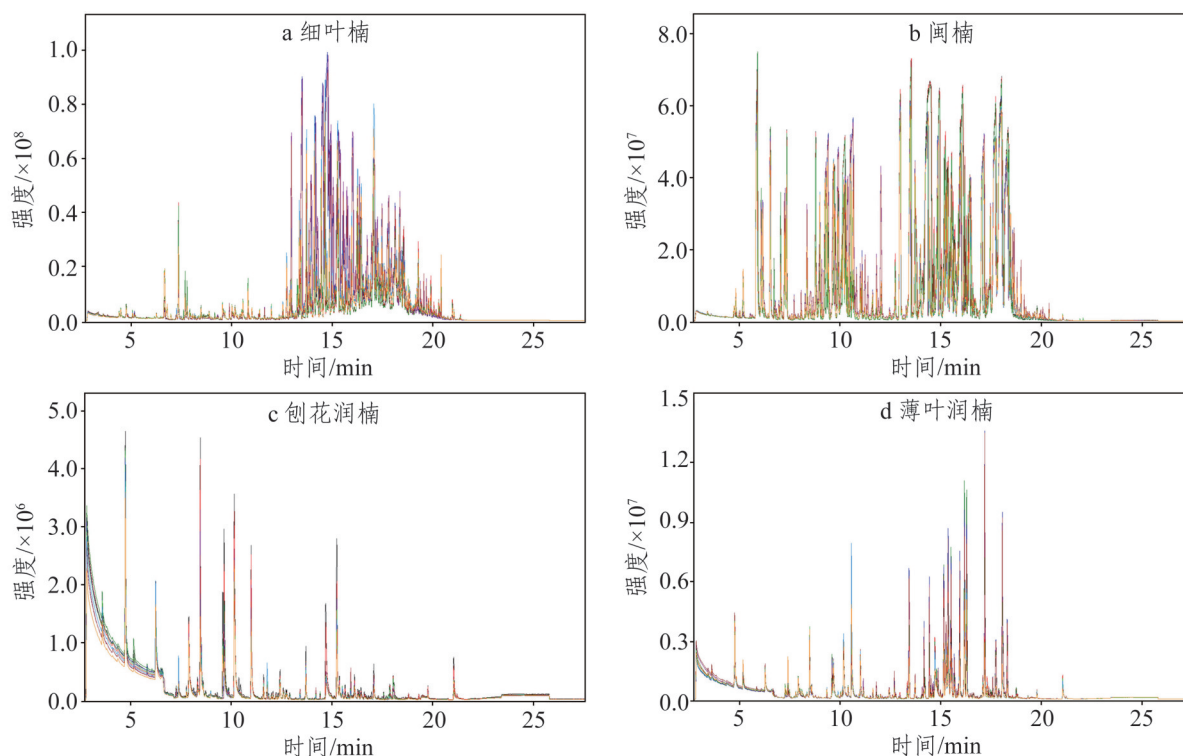


图1 四种木材样品总离子流色谱图

Fig.1 Total ion chromatograms (TICs) of wood samples from four species

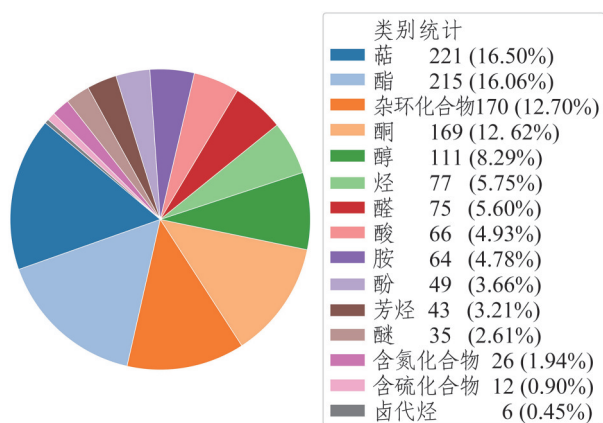


图2 四种木材样品的化合物分类

Fig.2 Classification of compounds in wood samples from four species

将鉴定出的主要化合物及其相对含量(以各树种所有样品中对应峰相对峰面积的平均值表示)汇总于表2。

从整体分布来看,不同木材在化学成分上呈现出显著差异。细叶楠和闽楠以多种萜类为主要特征,这些高丰度萜类在其化学指纹图谱中形成鲜明标志。其中,在细叶楠样品中,(1R, 3aS, 8aS)-7-异丙基-1,4-二甲基-1,2,3,3a,6,8a-六氢萹、反式- α -佛手柑烯、去氢白菖烯、 α -二去氢菖蒲烯、

1-(1,5-二甲基-4-己烯基)-4-甲基苯、(1S, 5S)-2-甲基-5-((R)-6-甲基-5-庚烯基)双环[3.1.0]-2-己烯、(E, E)-2,4-庚二醛和荜澄茄油烯醇这8种化合物的相对含量较高;而在闽楠样品中,(1S)-2,6,6-三甲基双环[3.1.1]庚-2-烯、 β -石竹烯、(2R-顺式)-1,2,3,4,4a,5,6,7-八氢- $\alpha,\alpha,4a$ -去氢白菖烯、对伞花烯、3,6,6-三甲基双环[3.1.1]-2-庚烯等7种萜类化合物为主要成分,显示其与细叶楠在化学组成上的差异性。相比之下,刨花润楠与薄叶润楠的化学谱图中酸类、酮类及醛类物质占据主要地位,如乙酸酐、2-甲基-2-丙烯酸、4-己烯-3-酮、(E)-2-己烯醛、2-己烯醛等,两种木材样品里主要化合物的种类和相对含量相似,与细叶楠和闽楠差异较大。

怡人的香味赋予木材极佳的耐久性和极高的经济价值^[30]。木材中积累的次生代谢物是产生木材香味的主要物质。萜类化合物,尤其是倍半萜类和单萜类化合物,是许多木本植物中与木材香味有关的主要化合物^[31]。细叶楠、闽楠、刨花润楠和薄叶润楠气味具有一定差异性:细叶楠与闽楠普遍具有较为浓郁的香气,而刨花润楠和薄叶润楠

表2 四种木材样品的主要化合物

Tab.2 Main compounds of wood samples from four species

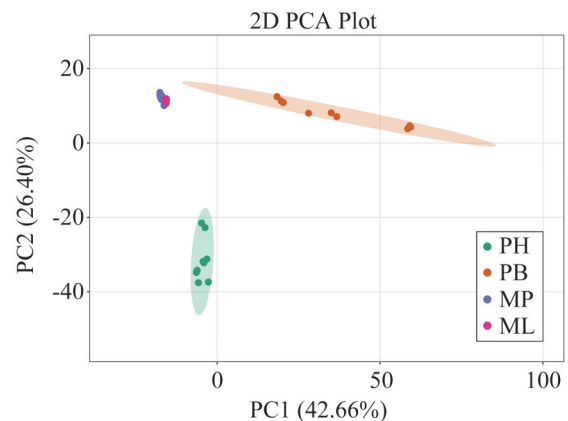
化合物名称	类别	化合物相对含量%			
		细叶楠	闽楠	刨花润楠	薄叶润楠
(1R,3aS,8aS)-7-异丙基-1,4-二甲基-1,2,3,3a,6,8a-六氢萸	萜	8.66±3.82	-	-	0.15±0.09
反式- α -佛手柑烯	萜	6.54±2.57	0.22±0.33	-	0.24±0.13
去氢白菖烯	萜	5.10±1.28	3.12±0.66	0.16±0.05	1.26±0.46
α -二去氢菖蒲烯	萜	4.65±1.92	0.92±0.25	-	0.34±0.09
1-(1,5-二甲基-4-己烯基)-4-甲基苯	萜	4.30±0.28	0.88±0.31	-	0.17±0.09
(1S,5S)-2-甲基-5-((R)-6-甲基-5-庚烯基)双环[3.1.0]-2-己烯	烃	3.73±2.14	0.68±0.29	-	-
(E,E)-2,4-庚二醛	醛	2.19±1.59	-	-	-
萘澄茄油烯醇	萜	2.11±0.77	0.52±0.18	-	0.47±0.24
(1S)-2,6,6-三甲基双环[3.1.1]庚-2-烯	萜	-	4.95±1.09	-	0.12±0.04
β -石竹烯	萜	0.52±0.41	3.18±1.53	-	0.29±0.07
(2R-顺式)-1,2,3,4,4a,5,6,7-八氢- $\alpha,\alpha,4a,8$ -四甲基-2-萘甲醇	萜	0.23±0.05	2.72±0.82	-	0.32±0.18
2-[(2R,8S,8aR)-8,8a-二甲基-2,3,4,6,7,8-六氢-1H-萘-2-基]丙-2-醇	萜	0.64±0.49	2.67±0.70	-	0.22±0.12
对伞花烃	萜	0.16±0.06	2.45±0.38	0.26±0.17	0.20±0.04
3,6,6-三甲基双环[3.1.1]-2-庚烯	萜	-	2.15±0.28	-	-
乙酸酐	酸	0.96±0.30	0.29±0.04	15.05±2.95	8.30±2.14
2-甲基-2-丙烯酸	酸	0.56±0.15	0.17±0.03	7.69±1.32	4.55±0.75
4-己烯-3-酮	酮	0.62±0.22	0.14±0.01	7.59±0.65	5.51±0.31
(E)-2-己烯醛	醛	0.62±0.22	0.14±0.01	7.57±0.64	5.50±0.31
2-己烯醛	醛	0.61±0.22	0.14±0.01	7.53±0.64	5.48±0.31
6-甲基-2-庚酮	酮	-	-	3.40±0.50	0.82±0.76
(Z)-3,7-二甲基-2,6-辛二醛	萜	0.25±0.09	-	2.98±0.57	2.13±0.25
3-甲基-2-环己烯-1-酮	酮	0.21±0.08	-	2.91±0.36	1.76±0.16

注:仅列出峰面积占总面积2%以上的化合物。数据以平均值±标准偏差表示,“-”表明木材样品中未鉴定出化合物或化合物相对含量低于0.1%。

则香味微弱。从上述化合物鉴定分析结果来看,萜类化合物是木材挥发性气味物质中贡献最显著的类别,4种木材化学成分上的差异在气味特征上表现是一致的。不过,本研究发现的萜类化合物类型与之前的研究^[18]不同,如闽楠的右旋大根香叶烯、细叶楠中的 α -杜松醇等特征性化学成分未在本研究中检出,这可能是萃取挥发性有机化合物的方法、栽培环境和木材样本不同造成的。

2.2 挥发性物质化学成分差异性比较

表2列出的4种木材化合物相对含量标准偏差表明,同一树种的不同样品间各化学成分含量仍存在一定离散程度。为系统表征各树种木材的整体化学成分组成和含量分布特点,基于训练集样品的HS-SPME-GC-MS数据,采用R软件进行PCA分析(图3),评估组内样本的相似性与组间样本的差异性。



注:PH细叶楠,PB闽楠,MP刨花润楠,ML薄叶润楠。

图3 四种木材样品的PCA得分

Fig.3 PCA score plot of wood samples from four species

由PCA得分图可以看出,主成分1和主成分2对模型的累计差异解释率为0.691(>0.5),说明PCA模型效果较好。此外,各树种样本点均落在相应置信椭圆范围内,反映组内样本具有较好的

重复性。细叶楠与闽楠的样本点分布相对离散, 说明其种内存在一定变异, 这可能与样本的产地来源、生长环境、抚育管理及储存条件等因素有关。同时, 4个树种沿第一主成分方向可实现有效区分, 说明其化学组成具有显著差异。其中, 闽楠与其他3种木材区分明显, 而刨花润楠与薄叶润楠的置信椭圆存在部分重叠, 表明二者化学组成较为接近。

基于训练集全部样品构建OPLS-DA分类判别模型。OPLS-DA得分图(图4)直观展示不同树种木材样品之间的分离情况, 结果显示各对比组树种在二维空间中均能形成相对独立的聚类, 表明不同树种间化合物组成具有高度差异性。在OPLS-DA模型中, $R^2_x(\text{cum})$ 、 $R^2_y(\text{cum})$ 分别反映模型对自变量矩阵和因变量矩阵的累计解释能力, $Q^2(\text{cum})$ 则代表模型的预测效能。通常认为, $R^2_x(\text{cum})$ 、 $R^2_y(\text{cum})$ 值越接近于1, 模型越稳定可靠, 而 $Q^2(\text{cum}) > 0.5$ 即表明模型具备良好的预测能力。表3列出各对比组OPLS-DA模型的详细参数。

表3 不同对比组样品的OPLS-DA模型参数

Tab.3 Parameters of OPLS-DA models for different comparison groups

对比组	模型参数		
	$R^2_x(\text{cum})$	$R^2_y(\text{cum})$	$Q^2(\text{cum})$
闽楠vs细叶楠	0.716	0.999	0.998
刨花润楠vs细叶楠	0.791	0.999	0.996
薄叶润楠vs细叶楠	0.750	0.999	0.997
刨花润楠vs闽楠	0.867	0.998	0.997
薄叶润楠vs闽楠	0.828	0.999	0.997
薄叶润楠vs刨花润楠	0.537	0.999	0.981

以闽楠和细叶楠的对比为例, 模型参数 $R^2_x(\text{cum})$ 为0.716、 $R^2_y(\text{cum})$ 为0.999、 $Q^2(\text{cum})$ 为0.998。这些数据说明该模型能够利用71.6%的变量解释2种木材样本间99.9%的差异, 且其预测精度达到99.8%。所有对比组模型的 $R^2_y(\text{cum})$ 值均接近1.000, 说明模型对分组变量具有极强的解释能力。同时, $Q^2(\text{cum})$ 均高于0.980(多数0.997~0.998), 进一步验证了模型预测性能的高度稳定与可靠。其中, 闽楠与细叶楠对比组的模型参数显示出非

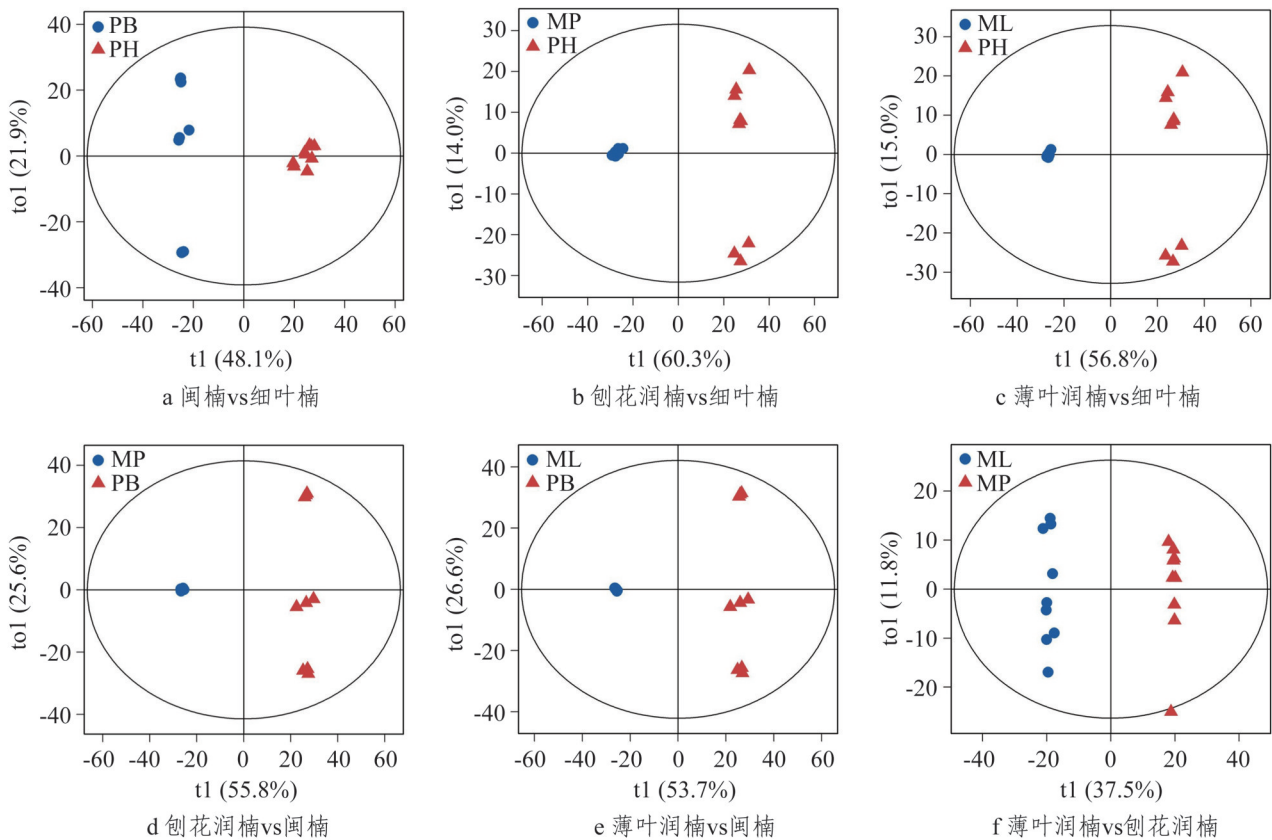


图4 四种木材对比组样品的OPLS-DA得分

Fig.4 OPLS-DA score plot of comparative sample groups across four wood species

常优异的预测能力,表明这2种木材的挥发性物质化学指纹图谱存在清晰且可重复的特征差异。刨花润楠与薄叶润楠对比组,虽然模型参数 $R^2_x(\text{cum})$ 较低(0.537),但 $R^2_y(\text{cum})$ 和 $Q^2(\text{cum})$ 依然保持在较高水平(均大于0.980),表明尽管其主要解释变量较少,但仍可有效区分此2种木材。值得注意的是,跨属树种对比组的分离度普遍优于同属树种,符合其植物分类的系统发育背景下的化学差异特点。

综上,OPLS-DA模型不仅在得分图上实现不同树种的清晰分离,而且在统计参数上表现出优异的拟合度与预测能力。这充分表明所构建的模型具有稳定性和可靠性,以及对进一步筛选差异化合物的适用性。

2.3 差异化合物筛选与分析

基于OPLS-DA模型分析结果,依据VIP值筛选出 $\text{VIP} \geq 1$,同时满足倍数变化(fold change) ≥ 2 或 ≤ 0.5 的化合物作为差异标志物。为了进一步明确4种木材间的差异化合物,采用R语言绘制火山图(图5)。该图可同时展示化合物在组间相对含量变化的幅度及其统计显著性。图中以 P 值作为差异显著性的衡量指标,当 $P < 0.05$ 时差异具有统计学意义。横坐标为化合物相对含量差异倍数的对数值($\log_2\text{FC}$),其绝对值越大,表明组间含量差异越明显;纵坐标对应统计检验的显著性水平($-\log_{10}P$)。红色圆点表示相对含量显著上调的化合物,蓝色表示显著下调的化合物,灰色代表无显著差异的化合物,圆点大小反映化合物的VIP值大小。

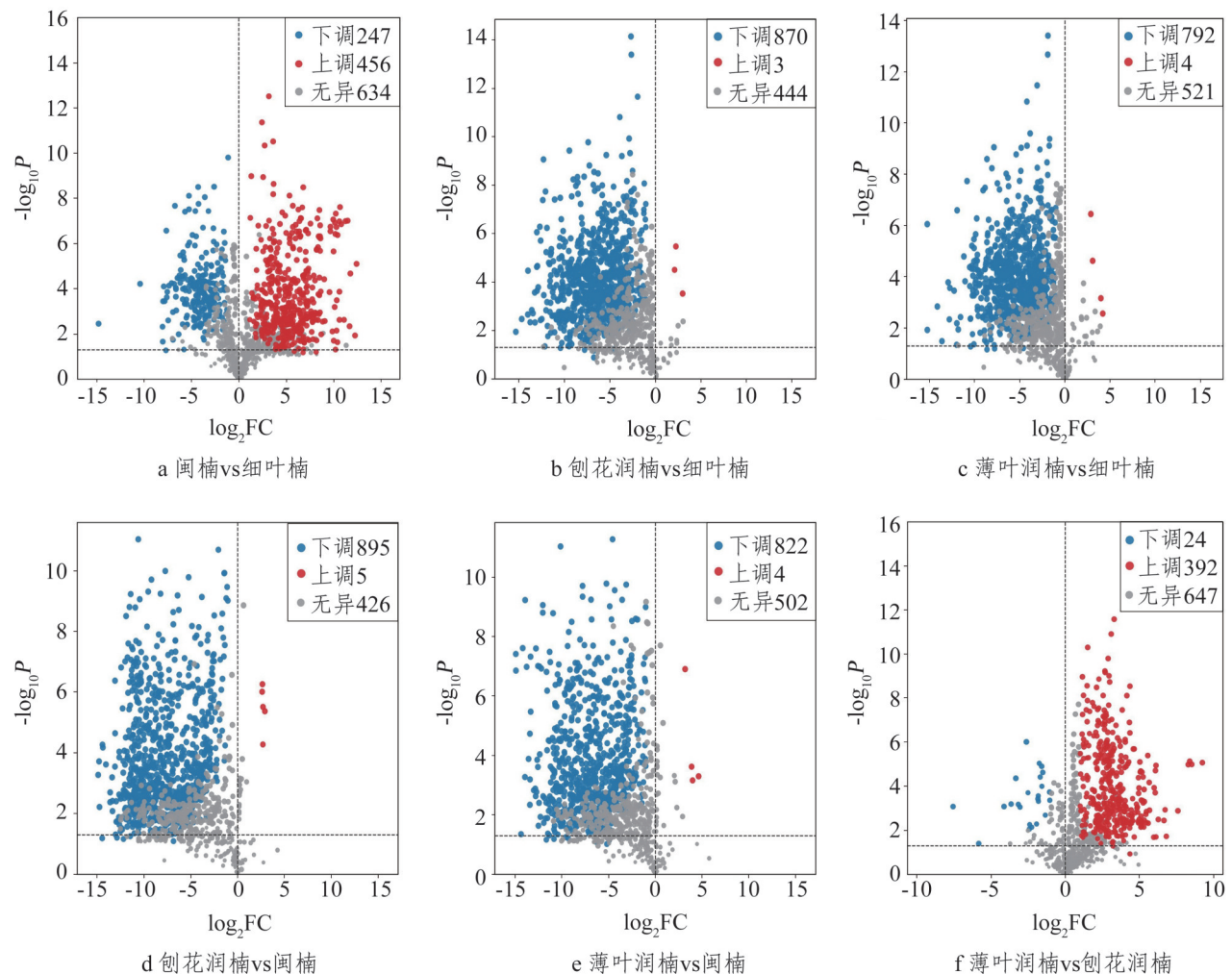


图5 四种木材对比组样品的差异化合物火山图

Fig.5 Volcano plots for identifying differential compounds in comparative sample groups of four wood species

表4从化合物类别角度对这些差异化合物进行归类统计,进一步揭示差异化合物在类别上的分布特征。闽楠和细叶楠对比组中,共发现703种差异化合物,主要包括萜类(120种)、酯类(109种)、杂环化合物(95种)、酮类(91种)和醇类(60种)等。在这些差异化合物中,闽楠相较于细叶楠,有456种化合物在闽楠中显著上调,有247种化合物显著下调。刨花润楠和细叶楠对比组中,共检测出873种差异化合物,其中870种下调,仅3种上调。相比细叶楠,刨花润楠几乎涵盖全类别化合物显著降低,包括酯类(142种)、萜类(141种)、杂环化合物(120种)、酮类(103种)及醇类(69种)等。薄叶润楠和细叶楠对比组的统计结果,与刨花润楠和细叶楠对比组类似,共检测出

796种差异化合物,其中792种下调、4种上调,涵盖萜类(132种)、酯类(129种)、杂环化合物(109种)、酮类(101种)和醇类(65种)等。薄叶润楠与细叶楠相比,同样呈现出几乎全类别化合物显著下降的特征。刨花润楠和闽楠的对比组中,检测出的差异化合物最多,共900种,其中895种下调、5种上调,此结果说明两者亲缘关系较远,物质基础差异较大。薄叶润楠和闽楠对比组中,共检测出826种差异化合物,其中822种下调、4种上调,与闽楠相比,也是几乎全类别化合物显著降低。薄叶润楠和刨花润楠对比组,共检出416种差异化合物,其中392种上调、24种下调,相较于其他对比组,其差异化合物最少,表明两者物质基础较为接近。

表4 四种木材对比组差异化合物分类统计

Tab.4 Classification statistics of differential compounds in comparative groups of four wood species

类别	闽楠 vs 细叶楠			刨花润楠 vs 细叶楠			薄叶润楠 vs 细叶楠			刨花润楠 vs 闽楠			薄叶润楠 vs 闽楠			薄叶润楠 vs 刨花润楠		
	上调	下调	总数	上调	下调	总数	上调	下调	总数	上调	下调	总数	上调	下调	总数	上调	下调	总数
萜	95	25	120	0	141	141	2	130	132	0	169	169	2	161	163	84	8	92
酯	66	43	109	0	142	142	1	128	129	1	132	133	0	120	120	47	1	48
杂环化合物	52	43	95	0	120	120	0	109	109	1	119	120	0	116	116	44	2	46
酮	49	42	91	2	101	103	0	101	101	0	104	104	0	91	91	48	2	50
醇	44	16	60	0	69	69	0	65	65	1	74	75	0	71	71	34	1	35
烃类	22	13	35	0	52	52	0	47	47	0	50	50	0	46	46	25	3	28
醛	31	12	43	0	49	49	0	41	41	0	52	52	0	48	48	22	1	23
酸	18	17	35	1	39	40	1	36	37	0	41	41	0	36	36	10	0	10
胺	18	15	33	0	44	44	0	40	40	0	37	37	0	38	38	18	0	18
酚	17	6	23	0	35	35	0	32	32	1	29	30	0	25	25	13	2	15
芳烃	18	5	23	0	36	36	0	28	28	0	37	37	0	27	27	24	2	26
醚	12	3	15	0	22	22	0	18	18	0	27	27	0	23	23	13	1	14
含氮化合物	11	4	15	0	12	12	0	11	11	0	17	17	0	14	14	6	0	6
含硫化合物	3	1	4	0	6	6	0	4	4	0	6	6	1	5	6	4	1	5
卤代烃	0	2	2	0	2	2	0	2	2	1	1	2	1	1	2	0	0	0
总数	456	247	703	3	870	873	4	792	796	5	895	900	4	822	826	392	24	416

总体来看,不同对比组的差异化合物主要集中在萜类、酯类、杂环化合物和酮类等类别,且在多数比较组中,这几类化合物均占据主导地位。跨属树种的比较组表现出的差异更加明显,其中刨花润楠与细叶楠、薄叶润楠与细叶楠的对比组中,萜类和酯类化合物的差异量达到129~142种,几乎覆盖了整个类别。相对而言,同属树种薄叶润楠与刨花润楠对比组,仅检测出416种差异化合

物,远低于跨属对比组的水平,但萜类(92种)、酯类(48种)与酮类(50种)依然构成主要的判别变量,说明这些类别仍是区分同属树种的重要指纹特征。

在多数对比组中,醛类、酸类、醇类及芳烃等类别的差异化合物数量虽然不及萜类与酯类,但也保持较为稳定的贡献。其中,醛类在多个对比组中的差异化合物数量达到40~50种,此结果提

示尽管醛类并非主要差异类别，却是化学指纹细节层面的重要补充。而含氮化合物、含硫化合物和卤代烃的差异化合物数量相对较少，更多表现为个别对比组特异性差异。这类低丰度却高特异性的成分，可能成为4种木材潜在的化学标志物。

为进一步揭示树种间的化学差异，选取各对比组中相对含量差异倍数对数值 (\log_2FC) 排名前

20位的差异化合物进行展示与比较，通过Python语言绘制的聚类热图直观呈现这些差异化合物在不同木材样品间的丰度分布模式(图6)。结果显示，差异化合物在样品间具有显著的聚类特征，同一树种的重复样品表现出高度一致性，而不同树种间则形成明显分离，这一趋势与前述OPLS-DA得分图中的组间聚类结果相互印证。

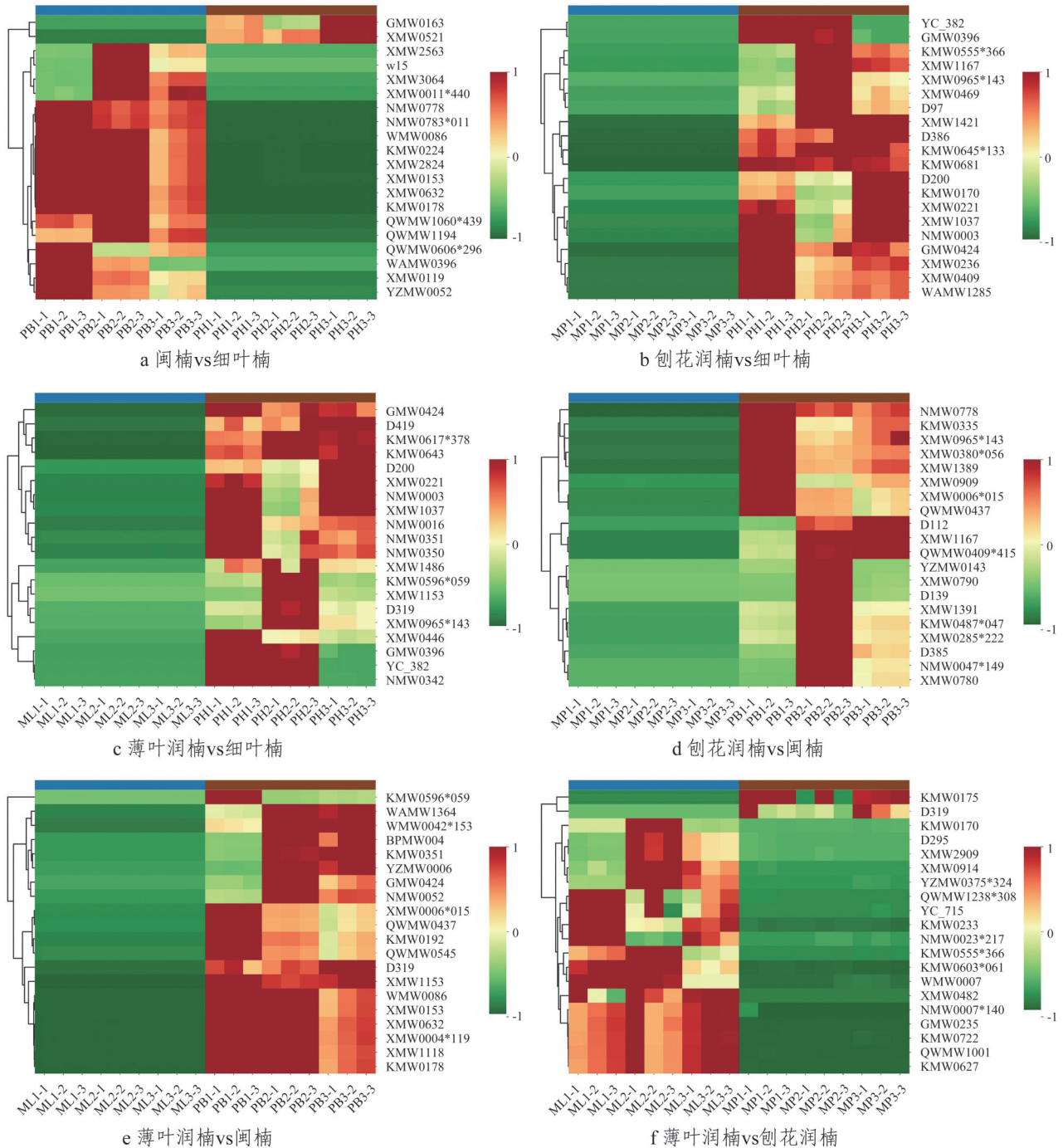


图6 四种木材对比组样品差异化合物聚类热图

Fig.6 Clustered heatmap of differential compounds in comparative groups of four wood species

从总体上看, 楠属与润楠属之间的差异最突出, 尤其体现在萜类与芳香族化合物的合成与积累方面。润楠与细叶楠对比组中, 相对含量上调的化合物占据绝对优势, 主要包括多种醇类、萜类及芳香族化合物, 如2-吡啶甲醇、2-壬烯-1-醇和[1S-(1 α , 4 β , 5 α)]-4-甲基-1-(1-甲基乙基)双环[3.1.0]-3-己酮等。与之相比, 相对含量下调的化合物较少, 仅见个别酯类和萜类。聚类热图中两个树种形成明显独立分支, 说明润楠在萜类合成与芳香族代谢方面具有更高的生物合成活性。

刨花润楠与细叶楠对比组中, 大多数差异化合物显著下调。该组中富集萜类与酮类化合物, 如反式- α -佛手柑烯、没药醇和甜橙醛等, 表明刨花润楠相较于细叶楠在萜类及芳香族化合物的合成方面处于抑制状态。薄叶润楠与细叶楠的对比结果与此类似, 差异化合物同样以下调为主, 且集中于单萜和倍半萜类化合物, 如 β -菖蒲烯醇、香树烯、榄香醇和石竹素等。这一现象表明润楠属整体上在萜类化合物合成途径中活性较低。

在刨花润楠和润楠、薄叶润楠和润楠对比组中, 差异化合物几乎全部呈下调状态。刨花润楠与润楠对比, 显示出萜类、醇类及杂环化合物整体下降, 如(1S)-(+)-3-萆烯、白菖烯与肉桂醇等的丰度显著低于润楠, 这说明润楠在萜类及芳香族化合物合成活性更高。薄叶润楠与润楠的对比结果延续这一趋势, 且在含硫化合物与醛类方面的差异尤为显著, 如乙基异丙基二硫与环己烷基甲醚在薄叶润楠中明显下调, 这表明润楠属在挥发性含硫化合物及醛类代谢方面的合成能力相对较弱。聚类热图结果进一步显示, 润楠与两种润楠属木材明显分离, 形成清晰独立的聚类分支。

薄叶润楠和刨花润楠对比组, 呈现出与属间对比组不同的差异趋势。该组多数差异化合物上调, 包括多种酚类、醛类及酮类物质, 如(Z)-3-苯基丙烯醛、顺式-氧化香芹酮、2, 6, 6-三甲基-2, 4-环庚二烯-1-酮等。这些物质多与抗氧化和香气形成相关, 反映薄叶润楠在芳香族化学物质合成上具有更高活性。两者指纹图谱清晰区分, 薄叶润楠形成独立簇群, 说明润楠属内部虽然总体化合物特征趋同, 但仍存在种水平的差异性。

综合来看, 6个对比组的楠属物种普遍表现出更强的萜类与芳香族化合物合成能力, 而润楠属则表现出这些化合物含量的系统性下降, 表明其在长期进化过程中形成不同的代谢调控方向。这种化学成分差异与植物系统发育学关系相吻合, 也可能反映两属植物在生态适应、气味形成及防御机制上的差异化进化^[32]。

2.4 基于差异化合物的木材识别模型构建

维恩图(Venn diagram)是一种通过图形化方式展示不同集合间逻辑关系的统计图示。在该图中, 每个圆形(或椭圆形)区域代表一个特定的对比组, 区域之间的交集表示多个组共有的差异化合物, 而独立区域则代表该组特有的化合物。基于维恩图, 可比较分析各组之间差异化合物的交集并集关系。基于6个对比组的差异化合物数据绘制维恩图(图7), 通过各区域重叠与非重叠部分所对应的数值, 揭示不同对比组间共有与特有的差异化合物数量。

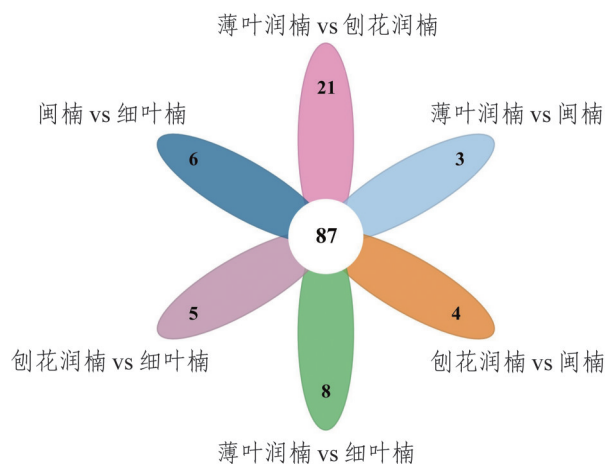


图7 四种木材6个对比组差异化合物维恩图

Fig.7 Venn diagram of differential compounds in six comparative groups of four wood species

图7结果表明, 润楠和细叶楠对比组、刨花润楠和细叶楠对比组、薄叶润楠和细叶楠对比组、刨花润楠和润楠对比组、薄叶润楠和润楠对比组以及薄叶润楠和刨花润楠对比组中, 分别有6种、5种、8种、4种、3种和21种差异化合物是各自独有的, 有87种差异化合物是6个对比组共有的, 这些差异化合物可作为识别这4种木材的理想化学标志物。

利用 Python 语言对训练集的所有对比组差异化合物进行 PLS-DA 分析, 建立 4 种木材的判别模型, 如图 8 所示。

PLS-DA 得分图 (图 8a) 中可以清晰观察到, 细叶楠、闽楠、刨花润楠与薄叶润楠 4 种木材样品在二维空间中形成清晰且不重叠的聚类区域, 椭圆置信区间进一步验证组内样本的稳定性与一致性。其中第一判别成分和第二判别成分分别解释 63.5% 和 18.0% 的变异, 累计解释变异率达 81.5%。统计指标方面, $R^2_x(\text{cum})=0.876$ 、 $R^2_y(\text{cum})=0.986$ 、 $Q^2(\text{cum})=0.980$, 表明模型对数据拟合良好且具有极强的预测能力。整体结果说明不同组别间的化学成分差异显著, 模型具有较高的稳健性与可靠性, 可为后续筛选化学标志物提供支持。

利用 PLS-DA 判别模型对预测集的 8 个样品进行预测来进一步验证模型的分类能力, 预测结果

由混淆矩阵展示, 如图 8b 所示: 4 种木材粉末样品中 21 个样本中有 20 个被正确识别, 总体准确率为 95.24%。其中细叶楠、闽楠与薄叶润楠的识别率均为 100%, 唯有刨花润楠 1 个样本被错误判定为薄叶润楠, 识别率为 83.33%。这一结果提示虽然 PLS-DA 模型整体表现出较高的准确性与稳定性, 但刨花润楠与薄叶润楠之间在化学指纹上仍存在一定相似性, 是后续改进的重要方向。

在显著差异化合物的筛选过程中, 研究不仅依赖于 PLS-DA 模型的变量重要性投影值 (VIP), 还结合单因素方差分析 (ANOVA), 并通过 Benjamini - Hochberg 方法 (FDR-BH) 进行多重假设检验校正。最终以校正后 $P < 0.05$ 且 $VIP \geq 1$ 作为阈值, 筛选得到 428 种显著差异化合物。此策略保证差异物质在统计学上的显著性与模型解释力的双重可靠性, 避免单一判定标准可能带来的偏倚。

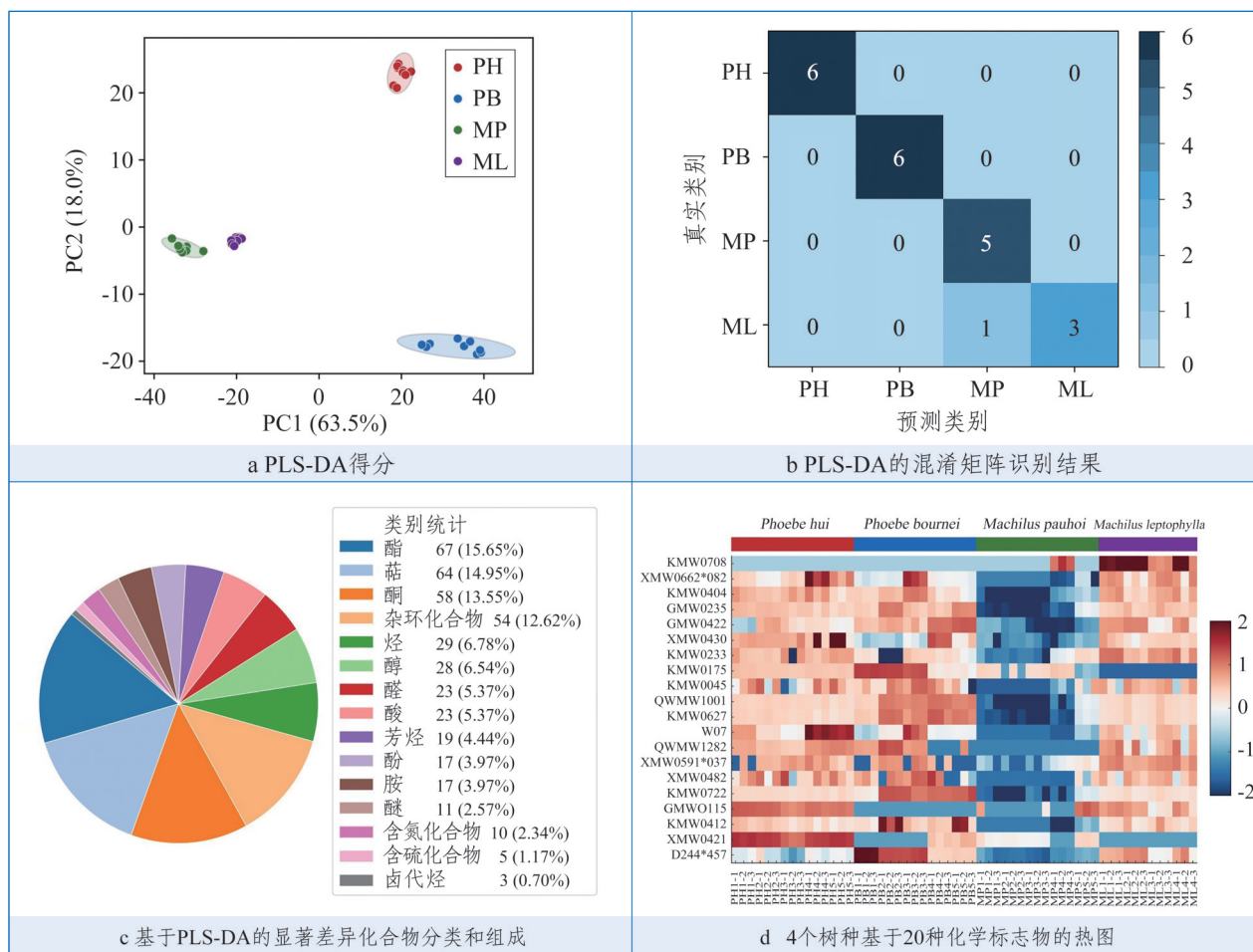


图8 基于 PLS-DA 分析筛选化学标志物

Fig.8 Screening of chemical markers based on PLS-DA

基于上述标准获得的显著差异化合物进一步进行类别统计(图8c)。结果显示, 显著差异化合物主要集中在酯类、萜类、酮类与杂环化合物等核心类别, 这些成分构成不同树种间化学差异的主体。其次为烃类、醇、醛、酸、芳烃等类别, 极少数为含氮、含硫及卤代烃化合物。

进一步从PLS-DA模型筛选出的显著差异化合物中, 选取VIP值排名前20位的化合物作为4种木材的化学标志物。这些化合物包括: 2-[(2S, 4aR, 8aR)-4a, 8-二甲基-2, 3, 4, 5, 6, 8a-六氢-1H-萘-2-基]丙-2-醇、2-甲基萘、萘、2, 6-二甲基苯硫酚、2-[(2S, 4aR)-4a, 8-二甲基-2, 3, 4, 5, 6, 7-六氢-1H-萘-2-基]丙-2-醇、2-哌啶亚胺、苯乙酮、苯酚、二甲基二硫、(Z)-3-苯基丙烯醛、苯甲酸异丙酯、1-亚乙基-1H-茛、乙酸-2-甲氧基苯酯、2-甲基-5-丙基壬烷、1-乙基-1H-吡咯、对羟基苯乙烯、甲基丙基三硫化物、壬酸甲酯、(S)-3-(1-甲基-2-吡咯烷基)吡啶、(3S, 3aR, 3bR, 4S, 7R, 7aR)-4-异丙基-3, 7-二甲基八氢-1H-环戊[1, 3]环丙[1, 2]苯-3-醇。基于训练集与预测集样本绘制的热图(图8d), 直观地展示20种化学标志物的分类能力。从图8d可以看出, 所有样本均能依据其化学特征被准确划分为4个独立的类群。同时, 热图清晰揭示这20种化合物在不同树种间的含量分布存在显著差异, 呈现出特定的强度模式。上述结果表明, 所筛选的化学标志物能够可靠地区分楠属与润楠属的4种目标木材。

3 结论

1) 利用HS-SPME-GC-MS的方法对细叶楠、闽楠、刨花润楠和薄叶润楠4个树种木材的粉末样品挥发性物质进行检测, 楠属(细叶楠、闽楠)与润楠属(刨花润楠、薄叶润楠)木材的挥发物在化学组成上存在明显差异。楠属木材以萜类化合物为主, 而润楠属木材则以酸类、酮类及醛类物质为主, 这一差异为属间鉴别提供化学基础。

2) 基于挥发性物质化学指纹结合OPLS-DA与PLS-DA模型, 能够有效实现4个树种的高精度鉴别, 模型总体识别准确率达95.24%。研究筛选出428种显著差异化合物, 并进一步确定20种VIP

值最高的化学标志物, 热图分析证明其具有良好的树种区分能力。

3) HS-SPME-GC-MS技术结合化学指纹与模式识别方法, 为楠属和润楠属木材在“种”水平上的快速、准确鉴别提供可行的新途径。该结果不仅为厘清市场上“楠木”产品的树种构成提供科学依据, 而且为基于挥发物的木材识别技术发展提供方法学参考。需要指出的是, 受可靠木材样本获取难度所限, 本研究涉及的样本数量较为有限, 导致部分树种内变异反映不够充分。未来工作可通过扩充样本、结合标准品验证关键标志物, 以进一步提升该方法的普适性与稳健性。

参考文献:

- [1] MICHAEL HÖLTKE A, SCHRÖDER H, WISCHNEWSKI N, et al. Development of DNA-based methods to identify CITES-protected timber species: a case study in the Meliaceae family[J]. *Holzforchung*, 2012, 66(1): 97-104.
- [2] HARTVIG I, CZAKO M, KJÆR E D, et al. The use of DNA barcoding in identification and conservation of rosewood (*Dalbergia* spp.)[J]. *PLoS One*, 2015, 10(9): e0138231.
- [3] MISHRA P, KUMAR A, NAGIREDDY A, et al. DNA barcoding: an efficient tool to overcome authentication challenges in the herbal market[J]. *Plant Biotechnology Journal*, 2016, 14(1): 8-21.
- [4] WANG W J, CHEN B X, MA R K, et al. The DNA barcode identification of *Dalbergia odorifera* T. Chen and *Dalbergia tonkinensis* Prain[J]. *BMC Plant Biology*, 2023, 23(1): 546.
- [5] RAVINDRAN P, WIEDENHOEFT A C. Comparison of two forensic wood identification technologies for ten Meliaceae woods: computer vision versus mass spectrometry[J]. *Wood Science and Technology*, 2020, 54(5): 1139-1150.
- [6] SOUZA D V, SANTOS J X, VIEIRA H C, et al. An automatic recognition system of Brazilian flora species based on textural features of macroscopic images of wood[J]. *Wood Science and Technology*, 2020, 54(4): 1065-1090.
- [7] WU F Y, GAZO R, HAVIAROVA E, et al. Wood identification based on longitudinal section images by using deep learning[J]. *Wood Science and Technology*, 2021, 55(2): 553-563.
- [8] PASTORE T C M, BRAGA J W B, CORADIN V T R, et al. Near infrared spectroscopy (NIRS) as a potential tool for monitoring trade of similar woods: discrimination of true mahogany, cedar, andiroba, and curupixá[J]. *Holzforchung*, 2011, 65(1): 73-80.
- [9] GHERARDI HEIN P R, LIMA J T, CHAIX G. Effects of sample preparation on NIR spectroscopic estimation of chemical properties of *Eucalyptus urophylla* S. T. Blake wood[J]. *Holzforchung*, 2010, 64(1): 45-54.
- [10] ZHU X M, KAAL J, TRAORÉ M, et al. Characterization of modern and waterlogged archaeological cypress (*Glyptostrobus pensilis*) wood: an analytical pyrolysis (Py-GC-MS and THM-GC-MS) and infrared spectroscopy (FTIR-ATR) study of within tree (radial) and decay-induced compositional variations[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2024, 177: 106347.
- [11] FÖRSTEL H, BONER M, HÖLTKE A M, et al. Fighting illegal logging through the introduction of a combination of the isotope

- method for identifying the origins of timber and DNA analysis for differentiation of tree species [J]. *Analyse Du Discours*, 2011, 197-255.
- [12] VACLAVIK L, CAJKA T, HRBEK V, et al. Ambient mass spectrometry employing direct analysis in real time (DART) ion source for olive oil quality and authenticity assessment[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2009, 645(1/2): 56-63.
- [13] YU M, JIAO L C, GUO J, et al. DNA barcoding of vouchered xylarium wood specimens of nine endangered *Dalbergia* species[J]. *Planta*, 2017, 246(6): 1165-1176.
- [14] ZENG S S, WANG L, CHEN T, et al. Direct analysis in real time mass spectrometry and multivariate data analysis: a novel approach to rapid identification of analytical markers for quality control of traditional Chinese medicine preparation[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2012, 733: 38-47.
- [15] 华永丽, 魏彦明, 郭延生, 等. 气相色谱-质谱法对当归及其炮制品挥发油的指纹图谱和潜在标志物研究[J]. *分析化学*, 2012, 40(4): 602-607.
HUA Y L, WEI Y M, GUO Y S, et al. Determination of potential biomarkers in volatile oils extracted from *Angelica* and its different processed products by gas chromatography-mass spectrometric fingerprint[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2012, 40(4): 602-607.
- [16] WEI Y Y, JIANG N, LIU T, et al. The comparison of extraction methods of Ganjiang decoction based on fingerprint, quantitative analysis and pharmacodynamics[J]. *Chinese Medicine*, 2020, 15(1): 81.
- [17] 张毛毛, 袁绯玘, 张鸿超. 基于气味指纹图谱技术的木材识别研究现状与展望[J]. *世界林业研究*, 2024, 37(4): 58-64.
ZHANG M M, YUAN F P, ZHANG H C. Wood identification based on odor fingerprinting technology: current state and prospects[J]. *World Forestry Research*, 2024, 37(4): 58-64.
- [18] 陈云霞, 史洪飞, 薛晓明, 等. 基于GC-MS的4种楠木挥发油化学成分比较研究[J]. *中南林业科技大学学报*, 2019, 39(9): 92-96.
CHEN Y X, SHI H F, XUE X M, et al. Analysis and comparison of volatile components of four species of *Phoebe* based on GC-MS[J]. *Journal of Central South University of Forestry & Technology*, 2019, 39(9): 92-96.
- [19] 朱涛, 徐斌, 李京亚. 基于GC-MS直接导入技术桢楠和润楠的比较鉴定[C]//全国生物质材料科学与技术学术研讨会. 中国林学会, 2013.
- [20] 朱涛, 卓金勋, 张秋龙, 等. 基于GC-MS顶空进样法鉴别瘿木降香黄檀与大果紫檀[J]. *林产工业*, 2020, 57(2): 32-36.
ZHU T, ZHUO J X, ZHANG Q L, et al. Identification of *Dalbergia odorifera* and *Pterocarpus macrocarpus* with burl using GC-MS technique by headspace injection method[J]. *China Forest Products Industry*, 2020, 57(2): 32-36.
- [21] 梁铁琳, 张灵枝, 戴浩民, 等. HS-SPME-GC-MS分析武夷岩茶呈香挥发性物质[J]. *食品与生物技术学报*, 2024, 43(5): 110-121.
LIANG Y L, ZHANG L Z, DAI H M, et al. Analysis of aroma volatile compounds in Wuyi rock tea based on HS-SPME-GC-MS[J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2024, 43(5): 110-121.
- [22] YUAN H L, JIANGFANG Y, LIU Z H, et al. WTV_{2.0}: a high-coverage plant volatilomics method with a comprehensive selective ion monitoring acquisition mode[J]. *Molecular Plant*, 2024, 17(6): 972-985.
- [23] YUAN H L, CAO G P, HOU X D, et al. Development of a widely targeted volatilomics method for profiling volatiles in plants[J]. *Molecular Plant*, 2022, 15(1): 189-202.
- [24] HUANG D J, CHEN X, TAN R R, et al. A comprehensive metabolomics analysis of volatile and non-volatile compounds in matcha processed from different tea varieties[J]. *Food Chemistry*, 2024, 21: 101234.
- [25] 林鸿荣. 古代的楠木及其分布变迁[J]. *四川林业科技*, 1988, 9(4): 48-58.
- [26] 成俊卿, 杨家驹, 刘鹏. 中国木材志[M]. 北京: 中国林业出版社, 1992: 374-380.
- [27] 蓝勇. 历史时期中国楠木地理分布变迁研究[J]. *中国历史地理论丛*, 1995, 10(4): 19-32.
LAN Y. Study on the changes of geographical distribution of *Phoebe bournei* in China in historical period[J]. *Journal of Chinese Historical Geography*, 1995, 10(4): 19-32.
- [28] 李树刚, 韦发南. 楠木名称考订[J]. *广西植物*, 1988, 8(4): 297-300.
LI S G, WEI F N. A revision of the name of the valuable timber *nanmu*: a name of the valuable timber *Nanmu*[J]. *Guihaia*, 1988, 8(4): 297-300.
- [29] JIAO L C, LU Y, ZHANG M, et al. Ancient plastid genomes solve the tree species mystery of the imperial wood "Nanmu" in the Forbidden City, the largest existing wooden Palace complex in the world[J]. *Plants, People, Planet*, 2022, 4(6): 696-709.
- [30] WANG S Y, WANG Y S, TSENG Y H, et al. Analysis of fragrance compositions of precious coniferous woods grown in Taiwan[J]. *Holzforchung*, 2006, 60(5): 528-532.
- [31] YANG H B, AN W N, WANG F, et al. Integrated transcriptomic, metabolomic, and physiological analyses reveal new insights into fragrance formation in the heartwood of *Phoebe hui*[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2022, 23(22): 14044.
- [32] ZHU Y, AN W N, PENG J, et al. Genetic diversity of *Nanmu* (*Phoebe zhennan* S. Lee. et F. N. Wei) breeding population and extraction of core collection using nSSR, cpSSR and phenotypic markers[J]. *Forests*, 2022, 13(8): 1320.

(责任编辑 徐朝阳 / 编校 向琴)