

文章编号:1001-7380(2016)02-0044-04

红外光谱技术在我国木材科学领域的应用研究进展

孙海军¹,徐莉^{1*},蒋玲²

(1. 南京林业大学现代分析测试中心,江苏 南京 210037;2. 南京林业大学信息科学技术学院,江苏 南京 210037)

摘要:红外光谱法是分析化合物结构与化学组成的重要手段,该文综述了中红外与近红外光谱技术在木材物理与化学性质测试、木材种属分类与鉴定、木材加工领域、林木病虫害预测等木材科学相关方向的国内最新研究进展。今后应在推广红外光谱技术实践应用、方法标准提升、多技术联用等方面开展深入研究。

关键词:红外光谱;木材性质;分类与鉴定;木材加工;病虫害

中图分类号:S712; TH74 **文献标志码:**A **doi:**10.3969/j.issn.1001-7380.2016.02.013

Application of infrared spectroscopy technique in wood science research: a review

SUN Hai-jun¹, XU Li^{1*}, JIANG Ling²

(1. Advanced Analysis and Testing Center, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China;

2. College of Information Science and Technology, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: Infrared (IR) spectroscopy technology is one important way to analyze the structure and chemical component of compound. In this paper, the application progress of IR spectroscopy technology was reviewed in the research scope related to wood science, including of wood physical and chemical properties, classification and identification of wood, wood processing industry and detection of forest diseases and insect pests. Furthermore, it was suggested that the IR technology should be applied in production practice and in layout of standard method and used combined with another spectroscopy technology.

Key words: Infrared spectroscopy; Wood properties; Classification and identification; Wood processing; Diseases and insect pests

红外光谱分析技术是一种将光谱测量技术与化学计量测试技术有机结合的技术手段。具有样品制备简单、高速快捷、结构无损,能够实现对样品的成分与结构进行定性和定量分析的优点^[1]。目前,随着红外光谱仪器硬件设备的不断创新与操作软件的不断完善等,红外光谱技术在科学研究中应用范围日益扩大。目前已报道的红外光谱分析技术在木材科学中的应用主要为常见的近红外和中红外光谱分析技术。

近红外光谱波长范围为 780-2 526 nm(对应波

数范围为12 820-3 959 cm^{-1}),是介于可见光和中红外光之间的电磁波,中红外光谱波长范围为2 500-25 000 nm(对应波数范围为4 000-400 cm^{-1})。一般有机物的近红外光谱吸收主要源自含氢基团(如-OH, -CH 与 -NH 等)的倍频与合频吸收^[2],而中红外光谱吸收主要是源自其化学键与官能团(如常见的C=O、C=C等)的分子振动吸收^[3]。

木材主要是一种由纤维素、半纤维素和木质素等构成的复杂高分子有机化合物,结构中含有大量的羟基(-OH),碳氢键(C-H)等含氢基团,在其加工

收稿日期:2016-04-12;修回日期:2016-04-23

基金项目:国家自然科学基金项目“基于松木叶绿素太赫兹指纹谱的松材线虫病监测研究”(31200541);江苏高校优势学科建设工程资助项目(PAPD)

作者简介:孙海军(1987-),男,山东潍坊人,实验师,博士。主要研究方向为光谱学仪器应用与技术研发。E-mail:ww018150@163.com。

***通信作者:**徐莉(1966-),女,辽宁沈阳人,教授,现代分析测试中心主任。主要从事材料物理与化学方向研究。E-mail:xuliqby@163.com。

过程(比如胶合、炭化)中也会发生羟基(-OH)、氮氢键(N-H)等基团的改变^[4]。而且,纤维素的红外敏感基团为羟基,半纤维素含有乙酰基、羟基等红外敏感基团,木质素分子中含有羰基、苯环等多种红外敏感基团^[3],因此可用红外分子光谱分析技术对木材进行相关分析和检测。针对木材特有的红外吸收光谱,可根据红外吸收峰的数目、位置、和强度等特点,结合多元统计分析方法,用来预测木材的物理化学性质,解剖性质以及其他相关性质等。基于上述理论基础,本文综述了中红外和近红外光谱技术在木材性质测试、木材种属分类与鉴别、木材加工业与林木病虫害预测等方面的研究进展,并进行总结及提出研究展望。

1 红外光谱技术在木材性质测试中的应用

微纤丝角是决定木材性质的最重要物理量之一,为细胞次生壁 S_2 层微纤丝排列方向与细胞主轴所形成的夹角,是细胞水平上的一个微观量指标。如何快速、方便地测定木材的微纤丝角,是木材资源利用与林木品质改良的重要需求。针对这一需求,前人首先通过X射线衍射仪测定木材的微纤丝角,然后测试对应样品的近红外光谱数据,构建二者之间的相关性模型,实现了快速、准确地测试木材微纤丝角参数^[5,6]。但是,在构建模型时需要注意木材样品的选择及制备,而且需要针对不同切面样品构建模型进行优化选择^[6,7]。纤维素结晶度是木材的另一个重要性质,它与树木的生长特性、结构与化学组成等关系密切,江泽慧等^[8]结合近红外光谱分析与多变量数据分析技术对木材纤维素的结晶度进行预测,取得了理想的结果。

水分与密度等均是木材的重要特征性质。文献调研结果表明,采用近红外光谱技术能实现木材水分含量与密度等的预测^[1,9,10]。但是,在构建预测模型时需要注意以下几方面:一需要根据样品特性不同选取特征光谱范围^[9];二需要测试木材不同切面的光谱数据构建模型^[10];三需要考虑到测试时木材的含水率与表面粗糙度等性质对模型适应性和稳健性的影响^[11,12]。

此外,通过常规化学方法测试获得木材的纤维素、戊聚糖和木质素等的含量,然后采集木材样品的近红外光谱数据,选择特征波段范围后结合偏最小二乘法和完全交叉验证方法等不同建模方法,构

建了木材的纤维素、戊聚糖和木质素等的含量和近红外光谱数据之间的相关模型和交互验证模型。能够实现利用近红外光谱法快速、准确地测定不同木材(如杨木、桉木等)的纤维素、戊聚糖和木质素的质量分数^[4,13-15]。

2 红外光谱技术在木材种属识别与鉴定中的应用

木材种属识别与鉴定的传统方法主要依据木材构造特征等,需要相关工作者掌握丰富的木材解剖学知识和实践经验,而且识别过程相对费时、费力。利用中红外光谱分析技术将木材的性质表示为可以量化的信息,从而应用于木材种属识别与鉴定,可以消除主观人为因素的干扰及影响,提高识别精度与工作效率。

化学性质是树种的遗传特性之一,具有种属间的特异性差别且较为稳定。已有研究报道表明,不同种属木材的纤维素和木质素等的特征峰表现出差异,而且吸收峰形和峰位置不同,可以用于不同木材种属的识别与鉴定^[16-19]。例如,胡爱华等^[16]基于红外光谱技术研究了银杏、雪松、毛白杨等30种针、阔叶材的中红外波段光谱,并明确了其纤维素和木质素的特征吸收峰,用其对试验材料加以区别。张蓉等^[20]研究发现大果紫檀、刺猬紫檀、微凹黄檀、交趾黄檀和柬埔寨黄檀这5个树种在中红外波段具有显著不同的特征吸收峰,在烃类化合物红外光谱波段尤为明显,此外还包含有脂类化合物、不饱和脂肪酸与酮类化合物等的峰位变化。

但是,木材分类特征繁多,同科属木材种间差异小,这一定程度上限制了红外光谱技术在木材种属分类与鉴别方面的成熟运用。为此,可以通过以下几个方法解决:(1)同时基于木材的颜色纹理和光谱特征构建木材树种分类识别方法^[21];(2)与二维相关分析技术结合,确定木材一维与二维红外谱图的选择^[22];(3)与气质联用技术等结合,并联系木材构造特征以提高红外光谱对木材分类与鉴别的指示作用^[23]。

此外,杨忠等^[24]与马明宇等^[25]分别采集不同木材样品的近红外漫反射光谱数据,结合偏最小二乘法或者人工神经网络技术建立了树种识别的近红外光谱模型,并通过采用最优参数对模型进行网络训练,构建了一种基于近红外光谱技术的木材树种识别的新方法。可见,通过鉴定木材的近红外和

中红外光谱特征以实现木材种属识别与鉴定均是基本可行的,在木材分类研究和鉴定领域有较好的应用前景。

3 红外光谱技术在木材加工业中的应用

在木材加工业领域采用红外光谱技术,能够实现木制品的成分预测与其他物理性质的鉴定。例如,检测纸页涂料中水分含量并确定纸浆中针叶木的含量^[26];揭示竹纤维与棉纤维晶格之间的差异,解释其吸湿性和凉爽性比棉好的原因^[27];表征板材被不同油漆涂层覆盖后光谱特性的改变情况等^[28]。

而且,利用红外光谱技术能够研究木制品加工过程中性质改变的机理。以木材炭化过程为例,先后有学者研究了木材炭化物的微观结构形成过程及其随温度的变化规律,以及炭化工艺对炭化物微观结构及表面-OH 的影响等^[29,30]。将红外光谱技术与差示扫描量热法相结合,可以研究木材和水性高分子异氰酸酯胶粘剂的胶结机理^[31],与紫外光谱技术相结合,可以研究木素结构受热过程中官能团的变化情况,进而明确木材受热变色的机理^[32]。

受外界气候因子的作用与影响,暴露于室外环境的木材或木制品表面性状和品质容易发生劣化(如变色),其利用价值大为降低。利用氙光衰减仪模拟太阳辐射,可以对杉木木材表面进行光劣化处理,采用红外光谱技术,可以分析木材表面光变色过程中的化学成分改变。研究表明:木材表面的光氧化反应主要表现为木质素降解过程和新羰基化合物的生成过程^[33]。王洁瑛等^[34]通过测定在空气介质和真空中热处理压缩杉木材的红外光谱,发现在热处理过程中波数为 1 743, 1 660, 1 605 cm^{-1} 附近的羰基($\text{C}=\text{O}$) 峰的变化趋势最为显著,说明在压缩杉木材的热处理固定过程中,主要是半纤维素和木素发生了化学变化。

4 红外光谱技术在木材病虫害诊断方面的应用

利用光谱学技术进行木材病虫害的早期诊断是近年来比较新的木材科学与光谱学交叉研究热点之一。根据前人研究报道结果,被松材线虫侵染之后的黑松等在不同感病阶段的特征反射光谱数据既存在于中红外波段,也存在于近红外波段。而

且,2 个不同红外波段的反射光谱曲线数据均能够指示松树的松材线虫病感染程度^[35,36]。此外,王雪凌^[37]基于光谱学相关技术也构建了松材线虫病的早期诊断技术。

采用红外光谱技术还可以探索木材被真菌侵蚀之后的微细结晶构造与主成分官能团的变化及其被降解的机制^[38,39]。李改云等^[38]用红外光谱技术研究了综纤维素含量和 Klason 木质素含量在木材褐腐过程中的变化情况。根据腐朽木材样品谱峰位置和相对吸收强度的变化情况,研究表明受白腐菌腐朽木材木质素降解主要发生于侧链,表现为苯环间羰基、 CH_2 结构与紫丁香基等的部分降解,但是苯环骨架变化不明显。进一步研究表明,通过吸收峰相对强度的大小可初步判断木质素的降解程度^[39]。

此外,通过与 X 射线衍射技术相结合,还可以深入研究经黄孢原毛平革菌和棉腐卧孔菌侵蚀不同时间以后毛白杨木材的结晶度、晶胞内层间距、晶粒宽度和主成分官能团等的变化情况^[40]。同样基于该结合技术,李权等^[41]从微观层面探索了香樟木质部提取物影响木材被菜褐腐菌腐朽的机理,为发展利用植物源防腐剂提供了理论基础。

5 展望

目前红外光谱技术在木材性质与测试、林木种属分类与鉴别、林木加工业及林木病虫害诊断等领域的理论研究基础比较丰富。但是,目前研究偏重于实验室内理论研究,不同研究中采用样本量及建模方法等均有所不同,而且研究多采用单一光谱技术,因此笔者认为,今后相关科技工作者可以在以下几方面开展深入研究:

一是在目前实验室理论研究的基础上,深入推进光谱技术的实践应用与产业化应用研究。比如研发轻便可外携的光谱仪,并构建可靠模型存储于其中,实现对木材质量检验与木材生长过程中关键性质形成的在线检测及木材常见性质的现场检测等。

二要加强方法学研究,通过加大样本量,考量多因素,对不用建模方法比对,以提升基于红外光谱技术所构建模型的精准度,使之能够形成行业内的国家级标准。

三要加强红外光谱与其他光谱技术联用及不同方法间相互验证的研究。比如:核磁共振与拉曼光谱技术等均有应用于木材木质素含量及化学官能团和化学键特性的研究^[42,43],但是目前缺乏 2 个

方法之间的验证与比较研究。

参考文献:

- [1] 江泽慧,王玉荣,费本华,等.近红外光谱技术快速预测泡桐活立木年轮密度[J].光谱学与光谱分析,2007,27(6):1062-1065.
- [2] 龚玉梅,张 伟.近红外光谱检测技术及其在林业中的应用[J].光谱学与光谱分析,2008,28(7):1544-1548.
- [3] 邓启平,李大纲,张金萍.FTIR 法研究出土木材化学结构及化学成分的变化[J].西北林学院学报,2008,23(2):149-153.
- [4] 贺文明,薛崇响,聂 怡,等.近红外光谱法快速测定木材纤维素、戊聚糖和木质素含量的研究[J].中国造纸学报,2010,25(3):9-12.
- [5] 江泽慧,黄安民,费本华,等.利用近红外光谱和 X 射线衍射技术分析木材微纤丝角[J].光谱学与光谱分析,2006,26(7):1230-1233.
- [6] 赵荣军,张 黎,霍小梅,等.基于近红外光谱技术预测径/弦切面粗皮桉木材微纤丝角[J].光谱学与光谱分析,2010,30(9):2355-2359.
- [7] 王玉荣,江泽慧,赵荣军,等.快速检测木材微纤丝角的近红外光谱分析技术[J].林业机械与木工设备,2007,35(7):35-36,50.
- [8] 江泽慧,费本华,杨 忠.光谱预处理对近红外光谱预测木材纤维素结晶度的影响[J].光谱学与光谱分析,2007,27(3):435-438.
- [9] 张慧娟,李耀翔,张鸿富,等.基于近红外光谱不同波段的红松木材含水率预测分析[J].东北林业大学学报,2011,39(4):83-85.
- [10] 江泽慧,黄安民,王 斌.木材不同切面的近红外光谱信息与密度快速预测[J].光谱学与光谱分析,2006,26(6):1034-1037.
- [11] 江泽慧,黄安民.木材中的水分及其近红外光谱分析[J].光谱学与光谱分析,2006,26(8):1464-1468.
- [12] 黄安民,费本华,江泽慧,等.表面粗糙度对近红外光谱分析木材密度的影响[J].光谱学与光谱分析,2007,27(9):1700-1702.
- [13] 霍小梅,赵荣军,姚春丽,等.近红外光谱法预测粗皮桉木材的化学成分质量分数[J].东北林业大学学报,2010,38(8):78-79,104.
- [14] 刘镇波,孙凤亮,Wang Xiangming,等.基于近红外光谱法的人工林杨木木质素含量预测[J].南京林业大学学报(自然科学版),2013,37(6):121-126.
- [15] 吴 珽,房桂干,梁 龙,等.近红外光谱法快速测定制浆材化学成分含量[J].林业工程学报,2016(2):77-81.
- [16] 胡爱华,邢世岩,巩其亮.基于 FTIR 的银杏木材鉴别研究[J].中国农学通报,2009,25(4):88-92.
- [17] 胡爱华,邢世岩,巩其亮.基于 FTIR 的针阔叶材木质素和纤维素特性[J].东北林业大学学报,2009,37(9):79-81,90.
- [18] 薛晓明,吴显昆,陈云霞,等.南方红豆杉和罗汉松的红外光谱研究[J].江苏农业科学,2014,42(9):276-278.
- [19] 庄 琳,黄 群,徐燕红.楠属和润楠属 4 种木材的红外光谱鉴别[J].福建林业科技,2014,41(4):21-25.
- [20] 张 蓉,徐魁梧,张丽沙,等.基于红外光谱的 5 种红木树种识别探讨[J].林业科技开发,2014,28(2):95-99.
- [21] 窦 刚,陈广胜,赵 鹏.采用颜色纹理及光谱特征的木材树种分类识别[J].天津大学学报(自然科学与工程技术版),2015,48(2):147-154.
- [22] 黄安民,周 群,费本华,等.杨木和桉木的二维相关红外光谱[J].光谱学与光谱分析,2008,28(8):1749-1752.
- [23] 罗莎.四种红木抽提物的 FTIR 与 GC-MS 指纹图谱鉴别研究[D].长沙:中南林业科技大学,2013.
- [24] 杨 忠,吕 斌,黄安民,等.近红外光谱技术快速识别针叶材和阔叶材的研究[J].光谱学与光谱分析,2012,32(7):1785-1789.
- [25] 马明宇,王桂芸,黄安民,等.人工神经网络结合近红外光谱用于木材树种识别[J].光谱学与光谱分析,2012,32(9):2377-2381.
- [26] 沈文浩,谢益民,刘焕彬.近红外光谱技术在制浆造纸工业中的应用[J].现代科学仪器,2000(1):37-38.
- [27] 刘 羽,邵国强,许 炯.竹纤维与其它天然纤维素纤维的红外光谱分析与比较[J].竹子研究汇刊,2010,29(3):42-46.
- [28] 高连如,张 兵,张 霞,等.油漆涂层对板材红外光谱特性影响分析[J].红外与毫米波学报,2006,25(6):411-416.
- [29] 江茂生,黄 彪,陈学榕,等.木材炭化机理的 FT-IR 光谱分析研究[J].林产化学与工业,2005,25(2):16-20.
- [30] 陈学榕,黄 彪,江茂生.杉木间伐材炭化过程的 FTIR 光谱比较分析[J].化工进展,2008,27(3):429-434,439.
- [31] 顾继友,程瑞香.采用 DSC 和 FTIR 对木材和 API 胶粘剂间反应的研究[J].中国胶粘剂,2005,14(4):10-14.
- [32] 王晓峰,樊永明,高建民.刺槐木素受热变色的光谱分析[J].林业科技开发,2008,22(4):67-69.
- [33] 王小青,费本华,任海青.杉木光变色的 FTIR 光谱分析[J].光谱学与光谱分析,2009,29(5):1272-1275.
- [34] 王洁瑛,赵广杰,中野隆人.热处理过程中杉木压缩木材的材色及红外光谱[J].北京林业大学学报,2001,23(1):59-64.
- [35] 徐华潮,骆有庆,张廷廷,等.松材线虫自然侵染后松树不同感病阶段针叶光谱特征变化[J].光谱学与光谱分析,2011,31(5):1352-1356.
- [36] 马 跃,吕 全,赵相涛,等.接种不同浓度松材线虫的黑松光谱学特征分析[J].山东农业科学,2012,44(11):12-16.
- [37] 王雪凌.基于光谱学的松材线虫病早期诊断技术初探[D].吉林:吉林大学,2014.
- [38] 李改云,黄安民,秦特夫,等.马尾松木材褐腐降解的红外光谱研究[J].光谱学与光谱分析,2010,30(8):2133-2136.
- [39] 池玉杰.6 种白腐菌腐朽后的山杨木材和木质素官能团变化的红外光谱分析[J].林业科学,2005,41(2):136-140.
- [40] 林 剑,赵广杰,孟令萱,等.利用 X 射线衍射技术与红外光谱分析真菌侵蚀的木材[J].光谱学与光谱分析,2010,30(6):1674-1677.
- [41] 李 权,王晓娟,林金国.基于 XRD 和 FTIR 的香樟木质部提取物处理材褐腐的光谱学分析[J].光谱学与光谱分析,2014,34(3):823-826.
- [42] 游婷婷,马建峰,郭思勤,等.傅里叶变换拉曼光谱对芦竹碱木质素的研究[J].光谱学与光谱分析,2014,34(8):2112-2116.
- [43] 秦特夫,黄洛华,周 琴.杉木幼龄材与成熟材木质素的化学官能团和化学键特征研究[J].林业科学,2004,40(2):137-141.