

## 四种黑檀心材的红外光谱差异化与聚类分析

马芳<sup>1</sup>, 黄安民<sup>2</sup>, 张求慧<sup>1\*</sup>

1. 北京林业大学材料科学与技术学院, 北京 100083

2. 中国林业科学研究院木材工业研究所, 北京 100091

**摘要** 利用红外光谱结合模式识别和二维相关光谱对乌木、东非黑黄檀、风车木和成对古夷苏木四种黑檀硬木心材进行鉴别和聚类分析。红外光谱显示四种木材中的主体成分为纤维素(特征吸收峰位置在 $\sim 1\ 370$ ,  $\sim 1\ 158$ ,  $\sim 1\ 034$ 和 $\sim 895\ \text{cm}^{-1}$ 附近)、木质素(特征吸收峰位置 $\sim 2\ 935$ ,  $\sim 1\ 510$ ,  $\sim 1\ 462$ 和 $\sim 1\ 426\ \text{cm}^{-1}$ 附近)和草酸钙(特征吸收峰位置 $\sim 1\ 615$ ,  $\sim 1\ 318$ 和 $\sim 781\ \text{cm}^{-1}$ 附近)。三种主体成分在四种木材红外光谱之间的相对峰强度  $H$  表明: 乌木和东非黑黄檀中木质素含量较高, 风车木中草酸钙含量较高, 成对古夷苏木中含有一定量的脂类成分。根据红外光谱的差异性选取不同的波段, 优选计算参数, 分别对四种硬木心材进行相关系数判别分类和 SIMCA 聚类分析。相关系数判别分类模式识别中, 成对古夷苏木中有一个样本未得到有效的验证, 但是其余三个木材样品均得到了有效验证。SIMCA 聚类模式识别中, 四种木材心材之间的识别率、拒绝率和验证率都达到 100%, 说明不同木材之间没有重叠区域, 可以完全的区分识别。二维相关红外光谱中, 乌木与东非黑黄檀在升温过程中纤维素的 C—O 和 C—C 基团对温度敏感性较高, 风车木中草酸钙热敏性较高, 成对古夷苏木中木质素的热敏性高于纤维素。红外光谱结合聚类分析和二维相关红外光谱, 不仅可以对木材主体成分进行的定性和相对含量的分析, 在完善聚类模型基础上还可以对木材种类进行快速、有效的分类模式识别。

**关键词** 木材鉴别; FTIR; 聚类识别; 2DCOS-IR

**中图分类号:** S781 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)06-1915-07

### 引言

乌木(*Diospyros ebenum* J. Koenigex Retz.), 商品名为 Ceylon ebony, 俗称“黑檀”。其心材呈乌黑色, 稀见浅色条纹, 为中华人民共和国国家标准 GB/T 18107—2017《红木》标准中的乌木类<sup>[1]</sup>。东非黑黄檀(*Dalbergia melanoxylon* Guill. & Perr), 属于濒危野生动植物种国际贸易公约(Convention on International Trade in Endangered Species of Wild Fauna and Flora, CITES)附录 II 管制树种<sup>[2]</sup>, 商品名为 African blackwood 或 Grenadille africaine, 俗称“紫光檀”, 为《红木》标准中的黑酸枝木类<sup>[1]</sup>。其心材材色常为黑褐色至黄紫褐色, 伴有黑色条纹<sup>[3]</sup>。近年来, 市场上将其他密度较大、颜色较深的树种也称为“黑檀”, 用其制作的家具时常会被误认为是红木类家具, 其中最常见的是风车木(*Conbretum imberbe*)和成对古夷苏木(*Guiboutia conjugata*), 风车木心材

久放呈黑紫色, 并具深浅相间条纹<sup>[4]</sup>。成对古夷苏木的心材黄褐色至灰黑褐色, 伴有浅色条纹<sup>[5]</sup>。

精准、快速判别树种不仅可以减少经济纠纷, 还可以更合理的保护和利用名贵木材。木材种类鉴别方法中, 主要有红外光谱(FTIR)<sup>[6]</sup>、核磁共振(NMR)<sup>[7]</sup>、气相色谱-质谱联用(GC-MS)<sup>[8]</sup>、DNA 标记<sup>[9]</sup>和电子鼻<sup>[10]</sup>等。其中 FTIR 以其快速、客观、无损、可用于在线实时分析的优点被用于不同类珍贵木材及其他木材树种的区分与鉴别<sup>[11]</sup>。

红木心材的形成需要较长的生长周期, 表示同种心材的化学组成相对稳定, 其红外光谱具有一定的重复性。一方面, 可以根据图谱表现出的叠加峰进行整体成分结构鉴定, 给出木材中所含化学物质群组的信息。另一个方面, 可以根据不同树种红外光谱特征的相同与差异对木材的红外光谱进行模式识别聚类分析<sup>[12]</sup>。温度会改变木材中分子间或者分子内的相互作用, 从而影响分子之间各基团的振动频率和耦合作用, 通过对比分析外围温度扰动下的二维相关红外光谱

收稿日期: 2021-04-04, 修订日期: 2021-06-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(31670564)资助

作者简介: 马芳, 1987年生, 北京林业大学材料科学与技术学院博士研究生 e-mail: mf690772309@163.com

\* 通讯作者 e-mail: qzh66@163.com

(2DCOS-IR), 不同的变化可以说明不同分子间或者分子内相关作用的相关信息。

因此, 本工作以傅里叶变换中红外光谱为基础, 结合模式识别聚类分析方法和二维相关光谱技术, 建立四种“黑檀”木材的精准、快速判别方法。

## 1 实验部分

### 1.1 试验样品

四种硬木心材为来自于张家港国材种鉴定与木材检疫重点实验室的乌木(*D. ebenum*)、东非黑黄檀(*D. melanoxylon*)、风车木(*C. imberbe*)和成对古夷苏木(*G. conjugata*)。每种木材 15 块, 将木材打粉, 过 80 目筛。

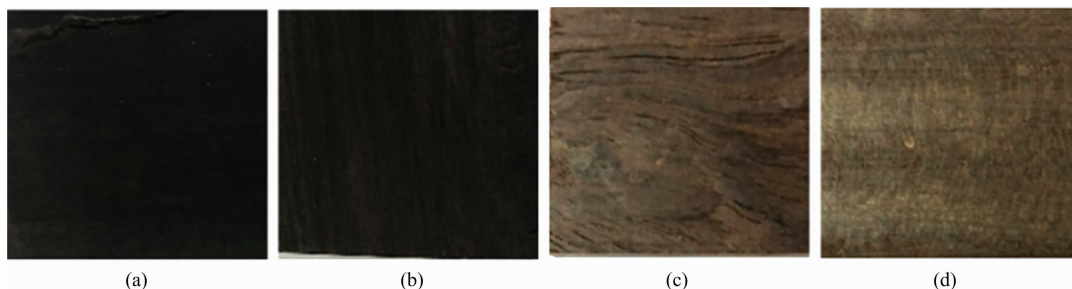


图 1 四种硬木心材

(a): 乌木; (b): 东非黑黄檀; (c): 风车木; (d): 成对古夷苏木

Fig. 1 Four types of heartwood samples

(a): *D. ebenum*; (b): *D. melanoxylon*; (c): *C. imberbe*; (d): *G. conjugata*

## 2 结果与讨论

### 2.1 四种硬木心材红外光谱的主体成分表征分析

木材中某类化学成分含量越高, 在红外光谱中所对应的吸收峰也就越强, 因此, 根据木材的红外光谱可以对其主要成分进行分析。图 2 给出了乌木、东非黑黄檀、风车木与成对古夷苏木心材的红外光谱图。3 400  $\text{cm}^{-1}$ 附近的宽峰为分子间—OH 的缔合吸收峰。2 930  $\text{cm}^{-1}$ 附近是饱和 C—H 键的伸缩振动吸收区。1 730  $\text{cm}^{-1}$ 附近主要是 C=O 伸缩振动吸收区。1 620  $\text{cm}^{-1}$ 附近主要是 C—O 伸缩振动吸收区。1 510  $\text{cm}^{-1}$ 附近主要是 C—C 伸缩振动吸收区。1 450  $\text{cm}^{-1}$ 附近为  $\text{CH}_2$  伸缩振动, 1 370  $\text{cm}^{-1}$ 附近  $\text{CH}_3$  伸缩振动。1 300 ~ 650  $\text{cm}^{-1}$  波段主要是 C—C 和 C—O 单键的伸缩振动及 C—H 弯曲振动等产生的吸收。将图 2 中四种硬木的红外光谱图与图 3 中纤维素、木质素和草酸钙的红外光谱图做对比分析, 可以看出部分相对应的红外吸收峰位置。~2 937, ~1 505, ~1 462 和 ~1 266  $\text{cm}^{-1}$  附近吸收峰位置与木质素的特征吸收峰位置相似, 说明四种木材中含有木质素成分。纤维素的特征峰 1 373, 1 160, 1 112, 1 059 和 1 033  $\text{cm}^{-1}$  和草酸钙的特征吸收峰 1 618, 1 318, 782 和 516  $\text{cm}^{-1}$  也出现在四种硬木的红外光谱中。草酸钙是植物的一种次级代谢产物, 常以无色透明晶体的形式分布于细胞中, 是目前不同种中药材粉末显微鉴别中的重要依据之一<sup>[13]</sup>。东非黑黄檀与

### 1.2 数据采集仪与计算方法

采用 KBr 压片法, 利用 Frontier 傅里叶变换红外光谱仪 (Perkin Elmer) 采集四种木材室温下的原始红外光谱图; 利用升温附件, 从 50  $^{\circ}\text{C}$  开始逐步升温, 每升温 20  $^{\circ}\text{C}$  采集一张红外光谱图, 升温至 210  $^{\circ}\text{C}$  共获得 9 张变温下木材的红外光谱图。

用 Spectrum 软件 (Perkin Elmer) 对四种木材原始红外光谱进行基线校正、归一化处理, 同时计算相对峰强度值。用 Assure ID 软件 (Perkin Elmer) 对四种木材红外光谱进行相关系数判别分类计算和软独立建模分类法 (soft independent modeling of class analogies, SIMCA) 聚类分析。用清华大学自主研发的二维相关分析软件计算分析变温红外光谱并获得二维相关红外光谱图。

成对古夷苏木在 1 738  $\text{cm}^{-1}$  出现的宽峰说明其中含有一定量的酯类物质。

红外光谱中吸收峰的强度与成分的相对含量之间的关系符合 Lambert-Beer 定律, 即吸收峰的强度越高, 样品中某种成分相对含量越高。以 ~3 425  $\text{cm}^{-1}$  峰的强度为 1.000 0, 分别计算纤维素 ( $\text{H}_{1059}$ )、木质素 ( $\text{H}_{1510}$ ) 和草酸钙 ( $\text{H}_{781}$ ) 在四种硬木共 60 个样品中的相对强度, 结果如表 1 所示。纤维素、木质素和草酸钙在乌木中平均相对强度分别为 0.975 8, 0.617 7 和 0.093 5, 表明乌木中纤维素的含量较高。东非黑黄檀中三种主体成分的平均相对强度为 0.843 7, 0.964 0 和 0.057 3, 表明木质素含量较高; 风车木三种主体成分的平均相对强度为 0.630 4, 0.580 3 和 0.525 4, 表明草酸钙含量高; 成对古夷苏木中三种主体成分的平均相对强度为 0.885 9, 0.624 0 和 0.045 3, 表明纤维素含量较高。

### 2.2 四种硬木心材红外光谱的聚类分析

将乌木、东非黑黄檀、风车木与成对古夷苏木样品中每种木材随机抽取 10 份作为训练集, 剩下的 5 份作为验证集, 对四种硬木心材进行相关系数判别计算和 SIMCA 聚类分析。

#### 2.2.1 四种硬木心材红外光谱的相关系数判别

相关系数判别法是利用投影向量夹角余弦的形式定义不同类别红外光谱之间的相似度。具有相似的光谱特征的同种木材的红外光谱相关系数值越接近于 1, 反之相关系数值越接近于 0。选取 1 300 ~ 1 800  $\text{cm}^{-1}$  波段之间的光谱, 增加噪

声权重处理，采用 13 点平滑对训练集光谱进行二阶导数计算，再进行标准正态分布校正对光谱进行归一化处理。将 10 帧硬木心材的平均红外光谱作为对照光谱，设置相似样品的

红外光谱与对照光谱的置信度为 99%，使用统计分析方法对木材样品与平均光谱之间的相关系数进行分类判断。图 4 为四种硬木心材与平均光谱之间的相关系数判别距离图。

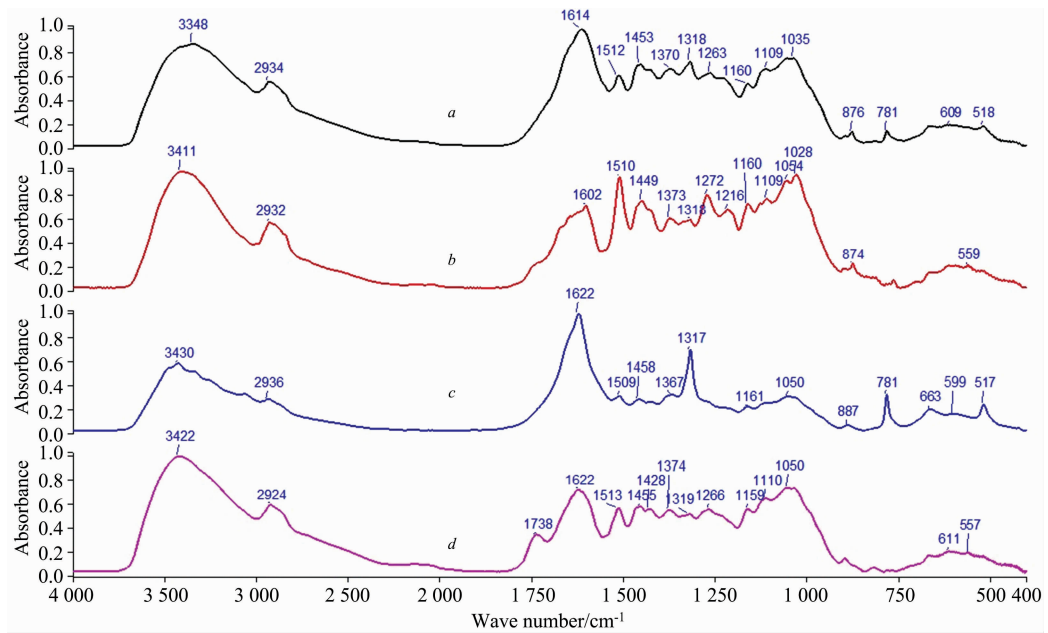


图 2 四种硬木的红外光谱图

a: 乌木; b: 东非黑黄檀; c: 风车木; d: 成对古夷苏木

Fig. 2 FTIR spectra of experimental samples

a: *D. ebum*; b: *D. melanoxylon*; c: *C. imberbe*; d: *G. conjugate*

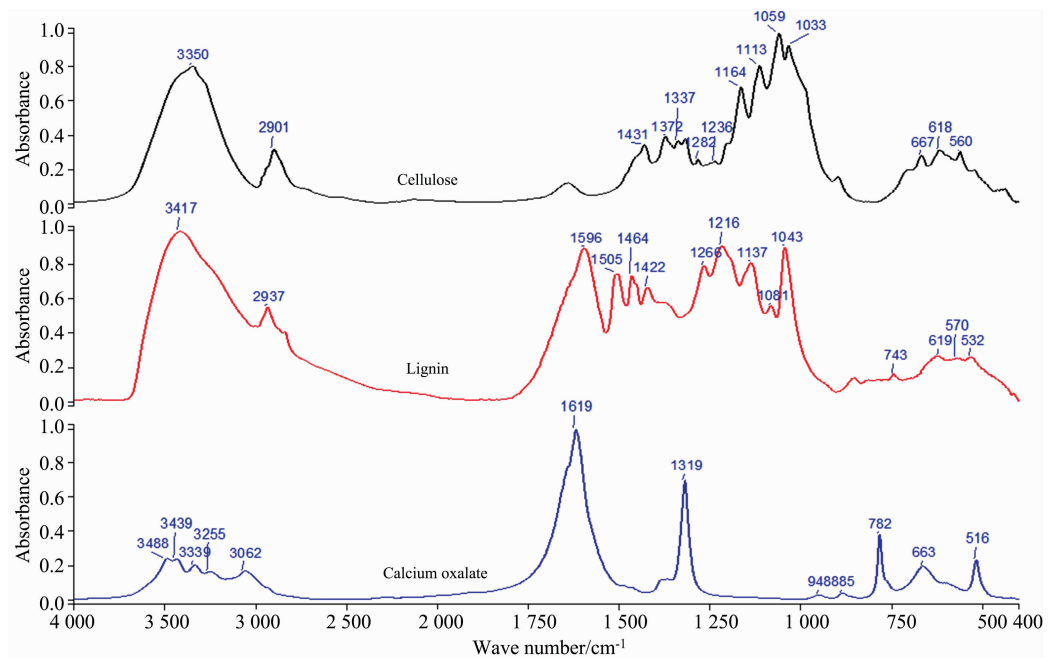


图 3 纤维素、木质素和草酸钙的红外光谱图

Fig. 3 FTIR spectra of Cellulose, Lignin and Calcium oxalate

表 1 四种硬木中纤维素、木质素和草酸钙特征峰的平均相对强度  
Table 1 Relative intensities of the characteristic peaks for 4 types of sample

	<i>D. ebenum</i>			<i>D. melanoxylon</i>			<i>C. imberbe</i>			<i>G. conjugata</i>		
	$H_{1\ 059}$	$H_{1\ 510}$	$H_{781}$	$H_{1\ 059}$	$H_{1\ 510}$	$H_{781}$	$H_{1\ 059}$	$H_{1\ 510}$	$H_{781}$	$H_{1\ 059}$	$H_{1\ 510}$	$H_{781}$
1	0.980 6	0.508 5	0.067 7	0.815 9	0.983 0	0.054 7	0.652 2	0.584 8	0.546 7	0.896 1	0.676 1	0.048 4
2	1.078 0	0.552 4	0.068 5	0.782 8	0.964 1	0.049 7	0.659 0	0.561 8	0.466 7	0.910 6	0.678 8	0.075 6
3	1.130 1	0.573 8	0.065 9	0.863 8	0.908 0	0.028 3	0.708 2	0.561 6	0.513 1	0.975 8	0.712 7	0.063 1
4	1.185 7	0.605 1	0.073 8	0.848 2	0.970 5	0.064 5	0.613 3	0.568 4	0.560 9	1.026 9	0.740 3	0.063 4
5	0.877 6	0.707 0	0.152 1	0.845 1	1.006 8	0.065 6	0.625 8	0.642 5	0.497 8	0.885 4	0.639 6	0.024 9
6	0.946 0	0.757 0	0.150 4	0.792 7	1.029 3	0.089 6	0.665 0	0.667 3	0.500 6	0.903 7	0.613 2	0.061 4
7	0.989 9	0.792 4	0.143 2	0.804 5	0.899 1	0.045 7	0.700 5	0.696 0	0.519 2	0.963 2	0.668 5	0.015 7
8	1.093 8	0.855 8	0.138 0	0.861 9	0.933 8	0.049 6	0.709 6	0.571 2	0.407 4	0.926 9	0.678 4	0.059 1
9	0.819 3	0.551 6	0.070 9	0.891 2	0.991 1	0.027 7	0.609 0	0.584 4	0.521 3	0.930 8	0.638 7	0.063 5
10	0.842 5	0.560 1	0.067 1	0.928 1	1.023 1	0.032 6	0.610 0	0.523 7	0.539 4	0.958 8	0.639 9	0.062 2
11	0.872 0	0.570 0	0.064 7	0.968 1	0.821 6	0.085 6	0.509 7	0.511 5	0.535 2	0.709 0	0.537 4	0.006 3
12	0.956 7	0.612 7	0.064 5	0.775 1	1.180 4	0.081 2	0.541 8	0.536 7	0.562 2	0.894 6	0.661 5	0.002 3
13	0.999 5	0.635 1	0.063 3	0.860 9	0.834 6	0.044 2	0.565 5	0.580 8	0.594 3	0.578 1	0.445 5	0.000 9
14	0.914 9	0.489 0	0.136 2	0.816 7	0.937 4	0.070 4	0.643 9	0.564 9	0.507 6	0.820 8	0.636 7	0.085 3
15	0.951 0	0.495 0	0.076 4	0.799 8	0.976 9	0.069 4	0.642 4	0.549 3	0.608 0	0.908 1	0.662 1	0.048 5
$\bar{H}$	0.975 8	0.617 7	0.093 5	0.843 7	0.964 0	0.057 3	0.630 4	0.580 3	0.525 4	0.885 9	0.642 0	0.045 3
$H_{STD}$	0.103 7	0.107 9	0.036 0	0.052 8	0.093 2	0.019 3	0.056 5	0.049 5	0.047 7	0.108 0	0.068 5	0.027 1
$H_{RSD}$	0.106 3	0.174 7	0.385 3	0.062 6	0.086 3	0.337 8	0.089 6	0.085 4	0.090 9	0.121 9	0.106 7	0.599 7

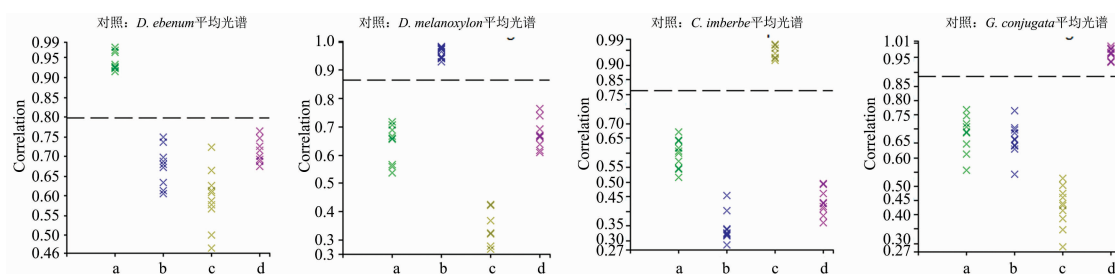


图 4 乌木(a)、东非黑黄檀(b)、风车木(c)与成对古夷苏木(d)之间的相关系数判别距离图

Fig. 4 The distances of *D. ebenum* (a), *D. melanoxylon* (b), *C. imberbe* (c) and *G. conjugata* (d)

表 2 四种硬木心材验证集样本检验结果(Compare)

Table 2 The validation result of experimental sample (Compare)

Material	Specified material	Identified material	Result	Correlation	Correlation Threshold
1	<i>D. ebenum</i>	<i>D. ebenum</i>	Passed	0.921 3	0.800 1
2	<i>D. ebenum</i>	<i>D. ebenum</i>	Passed	0.957 5	0.800 1
3	<i>D. ebenum</i>	<i>D. ebenum</i>	Passed	0.974 6	0.800 1
4	<i>D. ebenum</i>	<i>D. ebenum</i>	Passed	0.935 9	0.800 1
5	<i>D. ebenum</i>	<i>D. ebenum</i>	Passed	0.936 3	0.800 1
6	<i>D. melanoxylon</i>	<i>D. melanoxylon</i>	Passed	0.951 7	0.866 2
7	<i>D. melanoxylon</i>	<i>D. melanoxylon</i>	Passed	0.986 7	0.866 2
8	<i>D. melanoxylon</i>	<i>D. melanoxylon</i>	Passed	0.983 3	0.866 2
9	<i>D. melanoxylon</i>	<i>D. melanoxylon</i>	Passed	0.977 2	0.866 2
10	<i>D. melanoxylon</i>	<i>D. melanoxylon</i>	Passed	0.972 2	0.866 2
11	<i>C. imberbe</i>	<i>C. imberbe</i>	Passed	0.955 3	0.814 3
12	<i>C. imberbe</i>	<i>C. imberbe</i>	Passed	0.936 9	0.814 3
13	<i>C. imberbe</i>	<i>C. imberbe</i>	Passed	0.910 8	0.814 3
14	<i>C. imberbe</i>	<i>C. imberbe</i>	Passed	0.936 1	0.814 3
15	<i>C. imberbe</i>	<i>C. imberbe</i>	Passed	0.968 4	0.814 3
16	<i>G. conjugata</i>	<i>G. conjugata</i>	Passed	0.981 7	0.887 2
17	<i>G. conjugata</i>	<i>G. conjugata</i>	Passed	0.980 2	0.887 2
18	<i>G. conjugata</i>	Other	Failed	0.886 7	0.887 2
19	<i>G. conjugata</i>	<i>G. conjugata</i>	Passed	0.990 0	0.887 2
20	<i>G. conjugata</i>	<i>G. conjugata</i>	Passed	0.969 1	0.887 2

在显著性水平为 0.01 时, 乌木平均红外光谱与东非黑黄檀、风车木、成对古夷苏木之间的红外光谱之间相关系数阈值为 0.800 1。也就是说, 当待测木材样本与乌木平均光谱在此区域的相关系数大于 0.800 1 时, 可以认为该待测样本为乌木木材。东非黑黄檀平均光谱、风车木平均光谱、成对古夷苏木平均光谱与另外三个木材红外光谱之间相关系数阈值分别为 0.866 2, 0.814 3 和 0.887 2。根据以上规则对剩下的 20 个木材样本红外谱图进行验证, 得到四种硬木心材验证集样本的检验结果, 如表 2 所示。18 号样本与成对古夷苏木平均光谱之间的相关系数为 0.886 7, 略低于阈值 0.887 2, 说明 18 号样品的成分与对照光谱的差异要大于其他正常木材与对照光谱的随机差异。验证结果显示成对古夷苏木的验证率为 80%, 其余三种木材验证率为 100%, 整体分类效果达到 95% 以上, 表明相关系数判别法可以成功区分乌木、东非黑黄檀、风车木和成对古夷苏木。

表 3 四种木材样本在 SIMCA 聚类模型的类间距离

Table 3 Inter-class distances of experimental sample (SIMCA)

Material	<i>D. ebenum</i>	<i>D. melanoxylon</i>	<i>C. imberbe</i>	<i>G. conjugata</i>
<i>D. ebenum</i>	—	11.9	13.7	7.21
<i>D. melanoxylon</i>	—	—	27.9	4.72
<i>C. imberbe</i>	—	—	—	15.8

表 4 四种木材样本在 SIMCA 聚类模型中的分类效果

Table 4 Classification performance report of experimental sample (SIMCA)

Material	<i>D. ebenum</i>	<i>D. melanoxylon</i>	<i>C. imberbe</i>	<i>G. conjugata</i>
Recognition rate/%	100(10/10)	100(10/10)	100(10/10)	100(10/10)
Rejection rate/%	100(30/30)	100(30/30)	100(30/30)	100(30/30)
Validation rate/%	100(5/5)	100(5/5)	100(5/5)	100(5/5)

分类效果(classification performance report)显示了聚类模型的正确率, 识别率(recognition rate, %)是聚类模型正确识别同类样本的概率, 显示了模型的灵敏度; 拒绝率(rejection rate, %)是聚类模型正确拒绝异类样本的概率, 显示了模型的特异性; 验证率(validation rate, %)显示了验证集样本检验聚类模型对未知样本预测的准确性。表 4 中, 不同种木材之间的识别率、拒绝率和验证率都达到 100%, 说明 SIMCA 聚类分析模型中四种木材之间没有重叠, 可以很有效地对乌木、东非黑黄檀、风车木与成对古夷苏木这四种木材样品进行完全的区分识别。

### 2.3 四种硬木心材的二维相关红外光谱表征分析

为了更进一步获取四种硬木心材成分差异性信息, 对木材进行外部温度扰动试验, 得到四种木材在 1 060~1 700  $\text{cm}^{-1}$  波段范围内的同步二维相关红外光谱平面等高线图和对角线上代表某个变量光谱强度变化的自动峰位置图, 见图 5。

在 1 060~1 300  $\text{cm}^{-1}$  波段范围内, 乌木在 1 110, 1 148 和 1 184  $\text{cm}^{-1}$  三个峰位置处有较强的自动峰, 结合图 3 中纤维素的红外光谱图分析, 可以认为这三个自动峰来自升温过程中纤维素中 C—O 和 C—C 伸缩振动, 其中 1 184  $\text{cm}^{-1}$  处

### 2.2.2 四种硬木心材红外光谱的 SIMCA 聚类分析

SIMCA 聚类分析是根据乌木、东非黑黄檀、风车木与成对古夷苏木的红外光谱中已知的训练集样本分别建立每一种木材的主成分模型。设置同类样本与类中心的得分差异放大因子为 1.5, 剩余差异放大因子为 1, 类模型的最少主成分为 0 和最多主成分为 100, 总差异分布概率阈值为 99%, 选取 500~1 800  $\text{cm}^{-1}$  波段之间的光谱, 增加噪声权重处理, 对光谱进行标准正态分布校正归一化处理。类间距离(inter-class distance)反映出不同类别之间的分离程度, 数值越大, 分离程度越大。表 3 为四种木材之间的类间距离。其中东非黑黄檀与风车木之间的类间距离为 27.9, 与成对古夷苏木的类间距离为 4.72, 反映了东非黑黄檀与风车木之前的分离程度最大, 与成对古夷苏木的分离程度最小。乌木与其他三种木材分离程度居中。

的自动峰强度最高, 与另外两个自动峰之间交叉峰为正相关。东非黑黄檀中出现四个明显的自动峰位置, 分别为 1 096, 1 145, 1 184 和 1 259  $\text{cm}^{-1}$ , 其中 1 259  $\text{cm}^{-1}$  可以认为是升温过程中木质素中 C—O 和 C—C 伸缩振动, 自动峰强度弱于其余三个来自纤维素的自动峰强度, 说明在升温过程中, 木质素的热稳定性要高于纤维素。风车木在 1 067, 1 124, 1 167 和 1 268  $\text{cm}^{-1}$  四个峰位置处有较强的自动峰, 其中 1 268  $\text{cm}^{-1}$  处的自动峰为宽强峰, 表明在加热过程中木质素中 C—O 和 C—C 的热敏性较高。成对古夷苏木中出现三个明显的自动峰位置, 分别为 1 125, 1 165 和 1 280  $\text{cm}^{-1}$ , 最强自动峰位置 1 280  $\text{cm}^{-1}$  表明木质素的热敏性要高于纤维素。在 1 300~1 700  $\text{cm}^{-1}$  波段范围内, 乌木有 1 631 和 1 642  $\text{cm}^{-1}$  两个宽强的自动峰位置, 可以被认为是草酸钙中的 C=O—O 的振动吸收峰或者木质素中的苯环的振动吸收峰。东非黑黄檀中也出现两个较强的自动吸收峰位置, 其中 1 647  $\text{cm}^{-1}$  的强度高。风车木有两个尖且强的自动吸收峰位置, 分别为 1 307 和 1 651  $\text{cm}^{-1}$ , 归属于草酸钙, 说明风车木中草酸钙的热敏性高。成对古夷苏木中只有一个明显的自动峰位置 1 639  $\text{cm}^{-1}$ , 归属于木质素中的热敏性基团。乌木与东非黑黄檀中自动峰位置相近, 说明这两种硬木中纤维素与

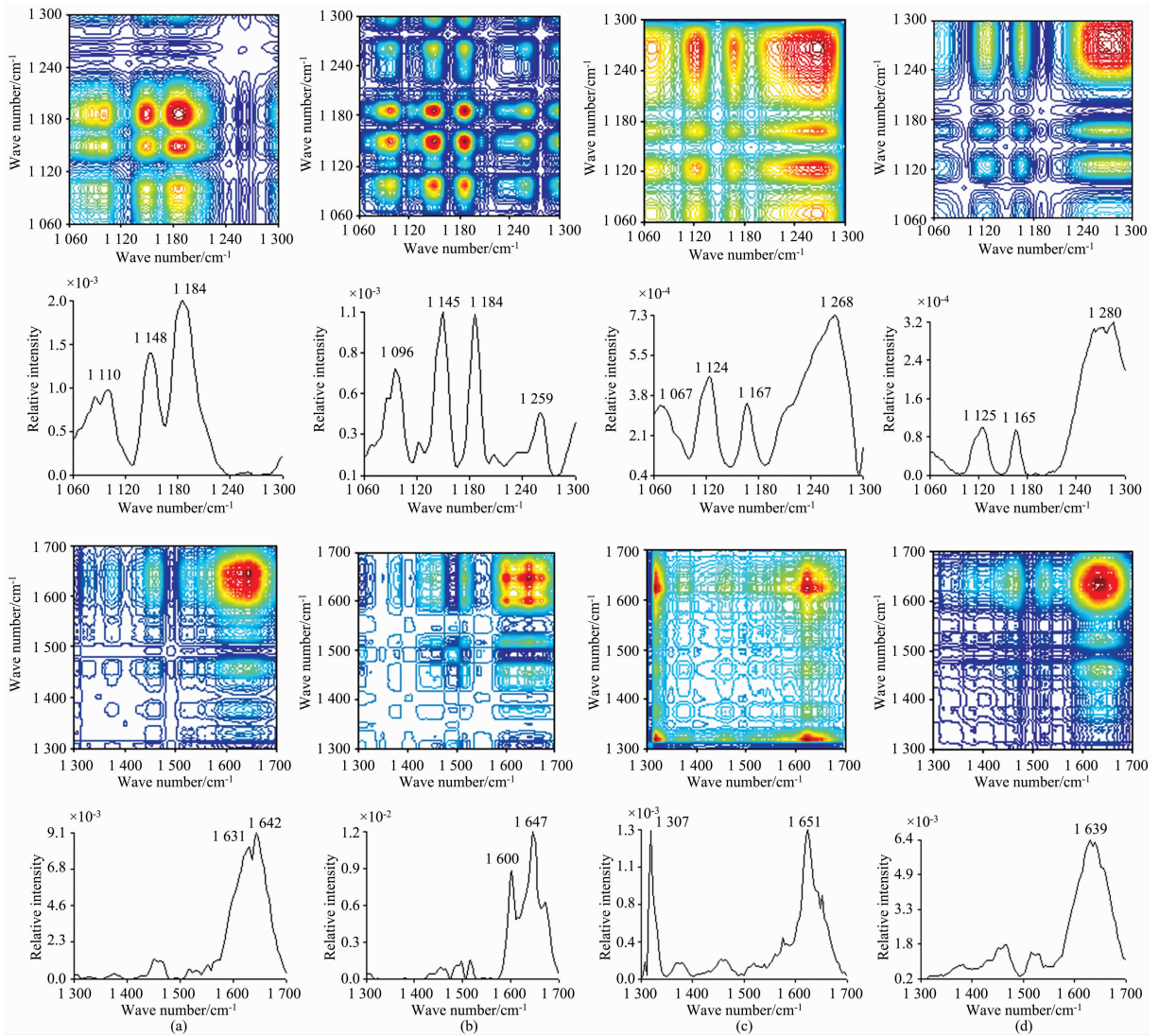


图 5 乌木(a)、东非黑黄檀(b)、风车木(c)与成对古夷苏木(d)的二维相关红外谱图和自动峰位置图

Fig. 5 2DCOS-IR spectra and auto-peaks of *D. ebenum* (a), *D. melanoxylon* (b), *C. imberbe* (c) and *G. conjugate* (d)

木质素的成分组成较为接近; 风车木与成对古夷苏木中自动峰位置相近, 说明这两种硬木中纤维素与木质素的成分组成相似。

### 3 结论

乌木、东非黑黄檀、风车木和成对古夷苏木四种硬木心

材的红外光谱表明四种硬木心材的主体成分为纤维素、木质素和草酸钙, 但是相对含量有差异。相关系数判别法和 SIM-CA 聚类模式识别均可以将四种木材区分识别。二维相关红外光谱进一步提供了四种硬木心材中的纤维素、木质素和草酸钙在升温过程中热敏性的差异性。

### References

- [1] General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China(中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局). GB/T 18107—2017, Hongmu(GB/T 18107—2017, 红木), 2017.
- [2] State Forestry and Grassland Administration of the People's Republic of China(中华人民共和国国家林业和草原局). Convention on International Trade in Endangered Species of Wild Fauna and Flora Appendix II(濒危野生动植物种国际贸易公约 附录 II), 2019.
- [3] ZHOU Xu, JIA Dong-yu, SUN Shu-dong, et al(周旭, 贾东宇, 孙书冬, 等). Wood Processing Machinery(木材加工机械), 2017, 28(5): 1.
- [4] LI Yi-fan, LIAO Xiao-mei, ZHAO Han-xiao, et al(李奕凡, 廖晓梅, 赵晗肖, 等). Furniture(家具), 2018, 39(5): 9.

- [ 5 ] ZHANG Wen-qiang, ZHANG Bei, HAN Yu-jie, et al(张文强, 张 贝, 韩玉洁, 等). Journal of Green Science and Technology(绿色科技), 2020, 2: 222.
- [ 6 ] Ma Fang, Huang Anmin. Journal of Molecular Structure, 2018, 1166: 164.
- [ 7 ] Wang Fang, Huang Anmin, Yin Xiaoqian, et al. Chinese Chemical Letters, 2018, 29: 1395.
- [ 8 ] Yin Xiaoqian, Huang Anmin, Zhang Shifeng, et al. Molecules, 2018, 23: 2163.
- [ 9 ] Li Qiwei, Wu Jidong, Wang Yesheng, et al. Holzforschung, 2017, 71(12): 939.
- [10] Kalaw J M, Sevilla III F B. Holzforschung, 2018, 72(3): 215.
- [11] FENG Guo-hong, ZHU Yu-jie, LI Yao-xiang(冯国红, 朱玉杰, 李耀翔). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2020, 40(7): 2128.
- [12] SUN Su-qin, ZHOU Qun, CHEN Jian-bo(孙素琴, 周 群, 陈建波). Analysis of Traditional Chinese Medicine by Infrared Spectroscopy(中药红外光谱分析与鉴定). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2010.
- [13] Chinese Pharmacopoeia Commission(国家药典委员会). Pharmacopoeia of the People's Republic of China Part 1(中华人民共和国药典一部). Beijing: China Medical Science Press(北京: 中国医药科技出版社), 2020.

## Discrimination of Four Black Heartwoods Using FTIR Spectroscopy and Clustering Analysis

MA Fang<sup>1</sup>, HUANG An-min<sup>2</sup>, ZHANG Qiu-hui<sup>1\*</sup>

1. MOE Key Laboratory of Wooden Material Science and Application, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China

2. Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China

**Abstract** A fast discrimination method of four black heartwoods was developed by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) combining with clustering analysis. In FTIR spectra, the principal chemical components of heartwood were characterized for cellulose (the bands at around  $\sim 1\ 370$ ,  $\sim 1\ 158$ ,  $\sim 1\ 034$  and  $\sim 895\ \text{cm}^{-1}$ ), lignin (the bands around  $\sim 2\ 935$ ,  $\sim 1\ 510$ ,  $\sim 1\ 462$  and  $\sim 1\ 426\ \text{cm}^{-1}$ ) and calcium oxalate (peaks at  $\sim 1\ 615$ ,  $\sim 1\ 318$  and  $\sim 781\ \text{cm}^{-1}$ ). The correlation coefficient and relative intensity among samples with standard material result that *D. ebenum* and *D. melanoxylon* are lignin-rich, while *C. imberbe* contains more calcium oxalate. *G. conjugate* has peaked at  $1\ 738\ \text{cm}^{-1}$  means it contains resin. Based on the correlation coefficient, the method of Compare clustering analysis was used to classify four blackwoods. The classification rate was above 95% during blind sample testing. Meanwhile, four blackwood were successfully classified by the method of SIMCA clustering analysis. The recognition rate and rejection rate reached up to 100%. The accuracy of clustering reached up to 100% during blind sample testing. It explained that the four tree species could be classified and identified completely by SIMCA clustering analysis. Besides, cellulose showed high thermal sensitivity in *D. ebenum* and *D. melanoxylon* through the 2DCOS-IR synchronous spectra. Calcium oxalate showed high thermal sensitivity in *C. imberbe* and lignin showed high thermal sensitivity in *D. melanoxylon*. Combined with cluster analysis calculation and 2DCOS-IR, FTIR can analyze the relative content of the main composition of wood and quickly and effectively classify the pattern recognition of wood species based on the improving clustering model.

**Keywords** Wood identification; FTIR; Clustering recognition; 2DCOS-IR

(Received Apr. 4, 2021; accepted Jun. 30, 2021)

\* Corresponding author