

近红外光谱法快速测定毛竹 Klason 木质素的含量

李改云¹, 黄安民¹, 王戈², 覃道春², 江泽慧^{1*}

1. 中国林业科学研究院木材工业研究所, 北京 100091

2. 国际竹藤网络中心, 北京 100102

摘要 研究了用近红外漫反射光谱法对毛竹 Klason 木质素含量的快速预测。选取了代表不同竹龄、不同高度和横向不同位置的 54 个竹材粉末样品, 用常规实验室方法测定了 54 个样品的 Klason 木质素含量, 用近红外光谱仪漫反射方式在 350~2 500 nm 范围内采集相应样品的光谱, 利用多变量统计分析软件建立样品木质素含量和光谱数据之间的相关性模型。结果表明, 对原始光谱进行二阶导数预处理后, 选择 1 011~1 675 nm 和 1 930~2 488 nm 波长区间, 用偏最小二乘法 (PLS1) 和完全交叉验证方式建立了校正模型和预测模型的相关系数分别为 0.99 和 0.97, 校正标准误差 SEC=0.36%, 预测标准误差 SEP=0.59%, 说明毛竹 Klason 木质素含量和近红外光谱之间存在非常好的相关性, 用近红外光谱技术可以实现对竹材样品中 Klason 木质素含量的快速预测。

关键词 木质素; 毛竹; 近红外; 偏最小二乘法

中图分类号: S795.9 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2007)10-1977-04

引言

近红外光谱属分子振动光谱, 记录的主要是含氢基团 C—H, O—H, N—H, S—H, P—H 等振动的倍频和合频吸收。木质素是植物体中仅次于纤维素的一种芳香类高分子化合物, 是苯丙烷单元通过醚键和碳—碳键连接而成的大分子, 分子内大量的含氢基团使其在近红外区域具有丰富的吸收。在制浆造纸行业中, 原料中木质素的含量是制定蒸煮和漂白工艺条件的重要依据^[1]。我国有丰富的竹材资源, 竹子品种达 300 余种, 年产竹材 500 多万吨, 加强竹材的纸浆造纸开发研究对解决我国造纸原料的短缺问题具有积极作用。因为种源、群体、竹龄、个体间和个体内的性状变异及营林措施对竹材的木质素含量有一定影响^[2], 快速、准确、低成本评价竹材中木质素的含量成为充分、合理利用竹材资源的一个重要研究内容。

目前测量造纸原料中 Klason 木质素含量的方法主要是依据国家标准, 首先用苯-醇溶液抽提样品, 然后依次用 72% 和 3% 的硫酸溶液酸解, 操作手续繁琐, 测量一个样品要耗费大约 2 天的时间, 无法实现大批量样品的快速测定。近红外光谱法是一种快速、无损的检测方法, 近年来在木材科学研究方面得到了越来越多的重视和运用。国外在木材化

学组成的近红外技术研究中已取得一定的成果^[3-16], 国内中国林业科学研究院最近已有用近红外光谱法预测木材密度、微纤丝角、水分、结晶度、木材腐朽类型等的研究报道^[17-21], 但尚无用近红外光谱法预测竹材中木质素含量的相关报道。本文根据我国国标测定竹材中的 Klason 木质素真值, 利用近红外光谱技术结合偏最小二乘法, 分析了近红外光谱数据和竹子中木质素含量的相关性, 对实现木质素的快速、准确测定和推进近红外光谱技术在我国木材科学与造纸领域中的应用具有重要意义。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

亚氯酸钠 (74.6%), 工业纯; 苯、乙醇、冰醋酸、丙酮、硫酸均为分析纯。

毛竹试材采自浙江省杭州市萧山区, 地处东经 120°04'~120°43', 北纬 29°50'~30°23' 之间; 低山丘陵坡地 (东北坡), 海拔在 500~600 m 之间, 红壤土, 竹杉混交林; 属亚热带季风性气候。取 2 年生、4 年生和 6 年生毛竹各 3 株, 纵向截取 0.5~2.5 m 高和 4.5~6.5 m 高 2 个竹段, 风干, 将每个竹段按外、中和内三等分竹壁, 切成小薄片后分别包装, 粉碎, 筛分, 取 40~60 目的竹粉, 放置于样品瓶中, 供

收稿日期: 2006-08-28, 修订日期: 2006-12-29

基金项目: 国家林业局“948”引进项目(2003-4-27)资助

作者简介: 李改云, 女, 1974 年生, 中国林业科学研究院木材工业研究所助理研究员 e-mail: ligy@forestry.ac.cn *通讯联系人

分析和采谱用。

美国 ASD 公司生产的 LabSpec Pro 近红外光谱仪, 检测器: 350 ~ 2 500 nm, 低噪声 512 阵元 PDA; 光谱采样间隔: 1.4 nm @350 ~ 1 050 nm, 2 nm @1 000 ~ 2 500 nm; 光谱分辨率: 3 nm @700 nm, 10 nm @1 400, 2 100 nm。

1.2 Klason 木质素含量的测定

按照国标 GB/T 2677.8—94 测定竹粉中 Klason 木素的含量。同时做两份平行测定, 取其算术平均值作为测定结果。

1.3 NIR 光谱采集

近红外光谱仪和光谱采集均在装有空调的恒温 [(20 ± 2)] 室内进行, 样品在恒温室内敞口放置 2 周后采谱。用杯光源检测器对商用聚四氟乙烯白板进行空白校准后, 再对样品的近红外光谱在全光谱范围内 (350 ~ 2 500 nm) 进行采集, 每次扫描 30 次并自动平均为 1 个光谱, 每个样品装样 3 次。

1.4 多变量数据分析

利用 ASD 开发的 Indico 数据采集和预处理软件, 完成对竹子近红外光谱的采集, 并对光谱数据进行微分和平滑预处理。使用挪威 CAMO 公司的多变量统计分析软件 Unscrambler 对每个样品的 3 个光谱平均后用偏最小二乘法 (PLS1) 和完全交互验证方式在样品木质素含量和光谱数据之间建立定量分析模型。

2 结果与讨论

2.1 样品中 Klason 木质素含量的分布

样品的选择对所建模型具有非常大的影响, 为了使选择的样品具有代表性, 考虑到毛竹生长过程和构造特点, 按照实验部分所列方案制备了样本, 表 1 对 54 个竹子样本分别按照竹龄、横向和纵向进行了统计。如表中所述, 毛竹作为一种天然生长的有机材料, 随着竹龄的增长, 竹秆材质生长经历增进期、稳定期和下降期三个阶段, 构成细胞壁主要成分之一的木质素含量也发生变化。竹壁的内、中、外三层因构造的不同, 木质素含量差别较大。木质素在竹竿纵向部位分布比较均匀, 含量略有变化。所选 54 个样品中, Klason 木质素含量最低的为 19.67%, 最高的为 28.48%, 极差达 8.81%, 表明所选样品中的 Klason 木质素含量分布范围较宽, 样品选择比较合理。

Table 1 Klason lignin range for the 54 samples determined by wet-chemistry method

样本	样本数	最大值/ %	最小值/ %	平均值/ %	极差/ %
2 年生	18	28.48	20.97	23.85	7.51
4 年生	18	27.81	21.26	24.33	6.55
6 年生	18	27.54	19.67	23.42	7.87
外	18	28.48	25.89	27.05	2.59
中	18	24.24	20.56	22.36	3.68
内	18	23.38	19.67	22.09	3.71
0.5 ~ 2.5 m	27	28.48	19.67	23.70	8.81
4.5 ~ 6.5 m	27	27.54	20.97	24.04	6.57
全体	54	28.48	19.67	23.87	8.81

2.2 光谱预处理

图 1 是 54 个竹粉样品的原始 NIR 谱图。因为近红外光谱仪采集的原始数据中除包含与样本物质化学结构相关的信息外, 还包含其他干扰信息, 影响建模的准确性。本文在采用二阶微分处理的同时, 采用 25 点平滑处理, 扣除仪器背景或漂移对信号的影响, 较好的净化了谱图信息, 同时去掉高频噪声对信号的干扰, 提高了光谱的分辨率。

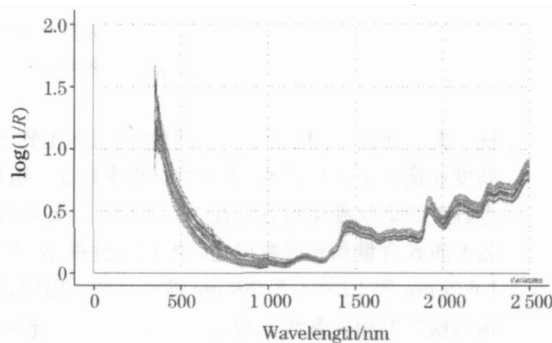


Fig 1 Raw NIR spectra for 54 powdered bamboo samples

2.3 波长的选择

从图 1 看出, 竹材在 350 ~ 1 010 nm 的可见光和短波区域内, 光谱信息量较少。且在相关系数图中 (见图 2), 对相关性存在严重的干扰, 建立模型时应消除此波长的影响。在 1 676 ~ 1 880 nm 波长区域, 光谱的信噪比差, 分辨率较低, 样品的吸光度变化较小, 而在相关系数图中的贡献也非常小。1923 nm 附近为水的合频吸收峰, 对模型的精度有负贡献。删除 1 676 ~ 1 929 nm 波长后提高了模型的准确度。另外, 在近红外的长波区域 (2 489 ~ 2 500 nm), 主要是一些干扰信息, 经过二阶微分处理后干扰信息被消除。删除 350 ~ 1 010 nm, 1 676 ~ 1 929 nm 和 2 489 ~ 2 500 nm 这 3 段光谱后, 利用偏最小二乘法和完全交互验证方式建立校正和预测模型, 获得了很好的预测效果。校正集的相关系数 (R_c) 达到 0.99, 校正集标准误差 (SEC) 为 0.36%; 预测集的相关系数 (R_p) 达到 0.97, 预测集标准误差 (SEP) 为 0.59%。表 2 详细列出了 54 个毛竹样品 Klason 木质素的实测值和预测值。

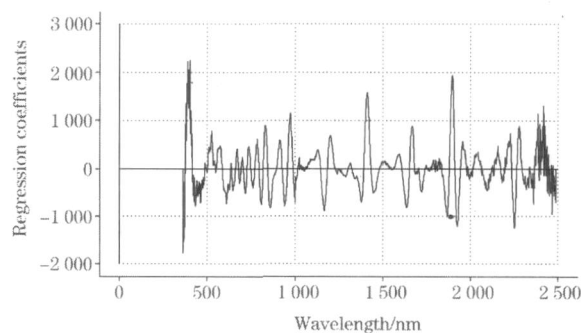


Fig 2 Regression coefficients developed with respect to Klason lignin for the second derivative spectra data of 54 samples using 6 factors

Table 2 Comparison between practical measure values and near infrared prediction values of lignin

编号	实测值/ %	预测值/ %	残差	编号	实测值/ %	预测值/ %	残差
1	26.86	26.34	-0.52	28	23.05	22.47	-0.58
2	26.40	26.96	0.56	29	22.67	23.28	0.61
3	21.21	21.63	0.42	30	25.89	26.24	0.35
4	21.51	21.87	0.36	31	26.92	26.40	-0.52
5	21.36	20.95	-0.41	32	20.83	20.96	0.13
6	20.97	20.26	-0.71	33	22.94	22.53	-0.41
7	28.48	28.08	-0.40	34	20.12	20.57	0.45
8	27.23	27.04	-0.2	35	22.33	22.2	-0.13
9	24.24	23.92	-0.32	36	27.03	26.55	-0.48
10	23.54	23.23	-0.31	37	26.99	27.49	0.50
11	23.38	22.64	-0.74	38	21.50	22.17	0.66
12	22.23	23.28	1.05	39	21.99	23.04	1.05
13	26.19	26.33	0.14	40	22.31	21.92	-0.39
14	27.19	26.82	-0.37	41	22.77	21.89	-0.88
15	21.62	22.55	0.93	42	27.13	27.05	-0.08
16	22.59	23.04	0.45	43	27.54	27.19	-0.35
17	21.73	21.30	-0.43	44	20.56	20.99	0.43
18	22.56	22.64	0.08	45	22.30	23.04	0.73
19	27.81	27.71	-0.10	46	19.67	19.77	0.10
20	26.65	27.26	0.61	47	22.70	21.66	-1.04
21	23.94	22.92	-1.02	48	23.89	23.90	0.01
22	23.05	23.31	0.26	49	22.90	22.49	-0.41
23	21.26	22.06	0.80	50	23.31	23.07	-0.24
24	22.30	22.07	-0.23	51	27.65	26.83	-0.82
25	27.11	26.62	-0.49	52	27.12	27.20	0.08
26	26.68	27.56	0.88	53	23.63	23.04	-0.59
27	22.33	23.03	0.70	54	22.65	23.98	1.33

3 结 论

本文对竹材的漫反射近红外光谱进行二阶微分和 25 点

平滑处理后,在合适的光谱区间内,用偏最小二乘法对 54 个竹材样品的木质素含量建立了预测模型,取得了很好的预测效果,证明用近红外光谱技术可以实现对竹材样品中 Klason 木质素含量的快速预测。

参 考 文 献

- [1] YANG Shu-hui(杨淑蕙). Lignocellulosic Fiber Chemistry(植物纤维化学). Beijing: China Light Industry Press(北京:中国轻工业出版社), 2001. 7.
- [2] ZHANG Qi-sheng, GUAN Ming-jie, JI Wen-lan(张齐生, 关明杰, 纪文兰). Journal of Nanjing Forestry University(Natural Sciences)(南京林业大学学报·自然科学版), 2002, 26(2): 7.
- [3] Kelley S S, Rials T G, Snell R, et al. Wood Science and Technology, 2004, 38(4): 257.
- [4] Hodge G R, Woodbridge W C. Journal of Near Infrared Spectroscopy, 2004, 12(6): 381.
- [5] Martin M E, Aber J D. Journal of Near Infrared Spectroscopy, 1994, 2(1): 25.
- [6] Yamada T, YEH Ting-feng, CHANG Hou-min, et al. Holzforschung, 2006, 60(1): 24.
- [7] Hoffmeyer P, Pedersen J G. Holzals Roh-und Werkstoff, 1995, 53: 165.
- [8] Poke F S, Raymond C A. Journal of Wood Chemistry and Technology, 2006, 26(2): 187.
- [9] Poke F S, Wright J K, Raymond C A. Journal of Wood Chemistry and Technology, 2004, 24(1): 55.
- [10] Taylor A, Lloyd J. Forest Products Journal, 2007, 57(1-2): 116.
- [11] Acuna M A, Murphy G E. Forest Products Journal, 2006, 56(11-12): 67.
- [12] Jones P D, Schimleck L R, Peter G F, et al. Canadian Journal of Forest Research, 2005, 35(1): 85.
- [13] Defo M, Taylor A M, Bond B. Forest Products Journal, 2007, 57(5): 68.
- [14] Fackler K, Schwanninger M, Grading C, et al. FEMS Microbiology Letters, 2007, 271(2): 162.
- [15] Jones P D, Schimleck L R, Peter G F, et al. Wood Science and Technology, 2006, 40(8): 709.

- [16] Sykes R, Li B, Hodge G, et al. Canadian Journal of Forest Research, 2005, 35(10): 2423.
- [17] JIANG Ze-hui, HUANG An-min, WAN Bin(江泽慧, 黄安民, 王斌). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(6): 1034.
- [18] JIANG Ze-hui, HUANG An-min(江泽慧, 黄安民). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(8): 1464.
- [19] JIANG Ze-hui, FEI Ben-hua, YANG Zhong(江泽慧, 费本华, 杨忠). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(3): 435.
- [20] JIANG Ze-hui, LI Gai-yun, WANG Ge, et al(江泽慧, 李改云, 王戈, 等). Chemistry & Industry of Forest Products(林产化学与工业), 2007, 27(1): 15.
- [21] YANG Zhong, JIANG Ze-hui, FEI Ben-hua, et al(杨忠, 江泽慧, 费本华, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(4): 686.

Rapid Determination of Klason Lignin Content in Bamboo by NIR

LI Gai-yun¹, HUANG An-min¹, WANG Ge², QIN Dao-chun², JIANG Ze-hui^{1*}

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

2. International Center for Bamboo and Rattan, Beijing 100102, China

Abstract Lignin is one of the main components of lignocellulosic materials. The main purpose of wood cooking and bleaching is to remove lignin by chemical agent in paper industry. Whereas the lignin content shows wide variations depending on its tree species, site condition, part and so on, it is essential to analyze the lignin content of different raw material. The aim of this paper is to develop a rapid near infrared (NIR) reflectance spectroscopic method to characterize the Klason lignin content of bamboo. Fifty four samples from three growth years, two positions along the longitudinal directions and three positions along the radial directions within a bamboo pole were prepared. The Klason lignin contents of 54 samples were analyzed according to traditional chemical method, the spectra of these samples were collected by NIR in the range of 350 to 2 500 nm, and the relationship between the lignin content and the spectra of these samples was established by multivariate statistical technique. After second derivative pretreatment of raw spectra, the Klason lignin contents of the bamboo samples were quantified using partial least-squares statistical analysis (PLS1) and full cross validation in the range of 1 011-1 675 nm and 1 930-2 488 nm. High coefficients of correlation (r) were obtained between the predicted NIR results and those obtained from traditional chemical method. The correlation coefficient of calibration model and prediction model was 0.99 and 0.97, respectively. The standard error of calibration (SEC) and standard error of prediction (SEP) was 0.36% and 0.59%, respectively. It was found that the lignin content in bamboo could be determined rapidly with reasonable accuracy by the NIR method.

Keywords Klason lignin; Bamboo; NIR; PLS1

(Received Aug. 28, 2006; accepted Dec. 29, 2006)

* Corresponding author