

木材中的水分及其近红外光谱分析

江泽慧, 黄安民*

中国林业科学研究院木材工业研究所, 北京 100091

摘要 水分是木材的重要特征之一, 用近红外光谱分析木材性质, 必须考虑水分对预测结果的影响。文章分析了不同含水率状态下木材在近红外光谱区的吸收特性; 用近红外光谱法预测木材中的水分含量, 相关系数为 0.99, 校正标准偏差 SEC 和预测标准偏差 SEP 分别是 0.041 和 0.043; 通过在不同含水率(7%, 12%, 20%, 30%, 60%)状态下采集近红外光谱与固定含水率下的木材密度建立关联, 结果表明, 利用近红外光谱技术可以在不同含水率下采集近红外光谱来预测木材气干密度。

主题词 近红外光谱; 水分; 密度; 木材

中图分类号: O657.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-0593(2006)08-1464-05

引言

研究证实, 大多数有机物在近红外区域具有丰富的、特定的吸收光谱, 因此, 近红外光谱可以用来分析某些物质中有机物的含量和性质。由于兼备了可见光谱分析信号容易获取与红外区光谱分析信息量丰富两方面的优点, 以及化学计量学和计算能力方面取得的巨大进步, 这使得近红外分析迅速成为一种新型的分析技术, 近 20 年来已广泛应用于化工、制药、食品、农作物等方面^[1]。其在林业研究中的应用也日益展开, 国内已有用近红外对木材密度和微纤丝角以及木材腐朽性质的研究报道^[2-4]; 在国外, 这方面的研究开展的更早, 研究也更广泛, 利用近红外光谱技术预测木材化学组成、物理力学性质、解剖性质、腐朽性质以及木质复合材料的性能等方面都有报道^[5-7]。

木材是当今世界四大原材料中唯一可以再生的生物原材料。树木在其全部生命活动期间, 都与水分有着密不可分的联系。在被伐倒后, 作为一种原材料, 无论是原木、锯材还是用作复合材料, 都要控制木材中的水分含量, 通常在加工前要进行干燥处理。已有的研究表明, 在纤维饱和点以上, 含水率对木材性质影响不大(质量除外); 在纤维饱和点以下, 含水量的多少对木材的强度、刚性、硬度、耐腐朽以及机械加工性能、燃烧值、导热性、导电性等较大的影响^[8]。人们早就关注和重视木材中水分的研究, 近红外光谱技术的飞速发展为此提供了新的方法和途径。

在美国、澳大利亚等利用近红外预测木材性质的报道

中, 大多是对木材气干至一定含水率(8%或12%)后的性质(比如密度)进行研究与分析^[6, 7]。然而, 生长中的树木含水率很高且处于不断变化之中, 在不同部位含水率也存在很大的差异; 在木材被伐倒后, 其含水率仍然会随着外界温湿度的变化而变化。因此, 研究木材中的水分与近红外光谱之间的关系对于将近红外光谱应用于木材性质的分析具有重要意义。

本文用近红外光谱法预测了木材中的水分含量; 讨论了是否可以在不同含水率下采集近红外光谱来预测固定含水率下木材气干密度, 这对将近红外光谱应用于木材加工具有十分重要的现实意义。

1 仪器和方法

1.1 仪器与光谱数据采集

近红外光谱仪采用美国 ASD 公司生产的 LabSpec 光谱仪, 光谱的波长范围为 350~2 500 nm。本实验使用两分叉光纤探头采集木材样品表面的近红外光谱, 在采谱过程中, 实验室内的温度、湿度基本保持恒定, 在样品的横切面垂直采集 NIR 光谱, 每个样品扫描 10 次全光谱(350~2 500 nm)平均为一个光谱数据, 时间为 1 s。利用 Unscrambler 9.2 软件中的偏最小二乘法(PLS1)和完全交叉验证法建立水分预测和密度预测相关模型。

1.2 水分与密度测定

水分试验: 采用三块密度基本相同的小木材样品, 纵向厚度为 5 mm, 截面尺寸为 10 mm(R)×10 mm(T), 假设在

收稿日期: 2006-02-22, 修订日期: 2006-05-08

基金项目: 国家林业局“948”引进项目(2003-4-27)资助

作者简介: 江泽慧, 女, 1938 年生, 中国林业科学研究院教授

* 通讯联系人

这 5 mm 厚的小样品中,水分在纵向上的分布是近似均匀的(忽略其在纵向上的含水率梯度)。为了获得建模需要的含水率,采用人工浸泡的方法对木材样品进行处理。浸泡到饱和后,使其在空气中解析,并不断称重,至需要的含水率后立即采集近红外光谱数据,称重到采集光谱的时间差在 1 s 之间,采集光谱时间为 1 s,试验证明,在不到 2 s 的时间内,样品含水率变化很小。直到样品含水率达到平衡状态。然后用烘箱对样品进行干燥处理,同时采集近红外光谱。最后得到含水率在 1% 到 100% 之间,步长为 1% 含水率的木材样品。根据绝干重量,计算含水率。本试验中测得的含水率为解析状态下的木材含水率。

气干密度测试按照《木材物理力学性质试验方法》(GB1933—91)进行,尺寸大小为 20 mm×20 mm×20 mm,样品总数为 60 个,统一换算为含水率 12% 下的气干密度。将测试完气干密度后的木材样品放到水中浸泡,然后放在空气中解析,根据样品的绝干重,在含水率分别为(60±3)%,(30±3)%,(20±3)%,12%,(7±3)% 时,采集近红外光谱。本研究的目的是为了探讨在不同含水率能否用近红外光谱技术预测含水率为 12% 时的木材密度,特别关注木材含水率的不同,而对于木材含水率测定中存在的相同趋势的误差,通过化学计量学软件处理进行消除。

2 结果和讨论

2.1 不同含水率状态下木材的近红外光谱分析

图 1 是杉木木材含水率从 1% 到 100% 之间的近红外吸收光谱,图 2 是含水率分别为 5%,10%,20%,40%,60%,80% 和 100% 时杉木木材在近红外区的吸收光谱。纯水分子中 O—H 键伸缩振动的第一泛频约在 1 440 nm,第二泛频约在 960 nm; 组频吸收带主要有两个,较强的在 1 940 nm,较弱的在 1 220 nm^[9]。由图 1 不同含水率木材样品的近红外光谱还可以看到,在全波长范围内,木材的近红外漫反射光谱的吸光度随着木材含水率的增加而增大。由于在纤维素、半纤维素和木质素的分子结构中也含有大量羟基,这使得在近红外光谱区木材主要化学成分的吸收和水的吸收交织在一起,信息提取比较复杂,这要借助于化学计量学的支持。

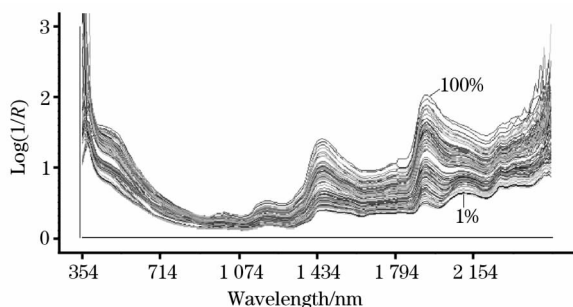


Fig. 1 Near infrared Spectra of 1% ~ 100% moisture content of wood

2.2 用近红外光谱预测木材含水率

将根据绝干重量算出的含水率作为真值,与对应近红外

光谱数据相关联,应用 The Unscrambler 9.2 化学计量学软件的 PLS1 以及完全交叉验证方式,经屏蔽部分噪声干扰后:主成分 PCs=3,完成校正模型和预测模型的建立,结果如图 3 所示。图 3(a)是第一、二主成分的得分图,图 3(b)是不同波长对应的回归系数图,图 3(c)是主成分数对应的残余方差值,图 3(d)是校正模型和预测模型的相关系数图。

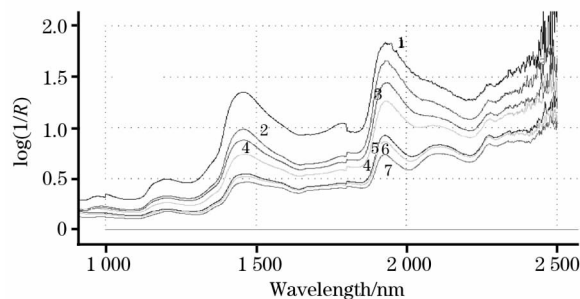


Fig. 2 Near infrared Spectra of different moisture content of wood

1: 100%; 2: 80%; 3: 60%; 4: 40%; 5: 20%; 6: 10%; 7: 5%

由预测结果可以看出,木材中水分和近红外光谱数据间具有很强的相关性,校正模型和预测模型的相关系数都达到了 0.99 以上,这与水分在近红外光谱区的强吸收是相一致的;校正标准偏差 SEC 和预测标准偏差 SEP 分别是 0.041 和 0.043。考虑到木材含水率过高或过低(本试验中含水率分布在 1%~100% 之间)时,其中的水分和空气中水分交换十分迅速,使得木材表面的含水率略有变化,也就是说木材含水率的真值的准确度有待于提高。在这种情况下,校正模型和预测模型的相关系数达到 0.99 以上,SEC 和 SEP 较低,充分说明了用近红外光谱可以快速、准确、无损地预测木材的含水率。

水分的测定对生物质材料特别是对于木材来说,是一个重要的检测项目。常规的水分测定方法是烘干法,此法操作简便,结果准确,但比较费时,而且必须锯解成小试件才能测量。近红外光谱法是测定木材中水分特别是活立木中水分的重要方法之一。在近红外区内,水分子有一些特征很强的组频吸收带,又因在近红外光谱区,各种分子的泛频与组频吸收相对较弱,使得近红外光谱研究水分子的结构和测定物质中的水分的含量较为方便。水在 1 940 nm 的组频吸收很强,已被成功地用于测定农产品等物质中的水分含量。近红外光谱扫描通常在 1 s 内完成,近红外光谱法的快速、无损、非接触的特点使得近红外光谱技术十分适合对木材水分的在线检测。

2.3 用不同含水率下采集的近红外光谱预测固定含水率下的木材密度

传统的木材密度测量,通常需要将木材中的水分气干至一定含水率下,测量木材的气干密度,测量周期长。国外已有将近红外光谱用于木材密度测量的报道,但是,通常也是将木材密度气干到平衡含水率,再采集近红外光谱,对木材密度进行预测,这样不能充分发挥近红外快速测量的优点。因此,讨论在不同含水率下预测固定含水率的木材密度具有

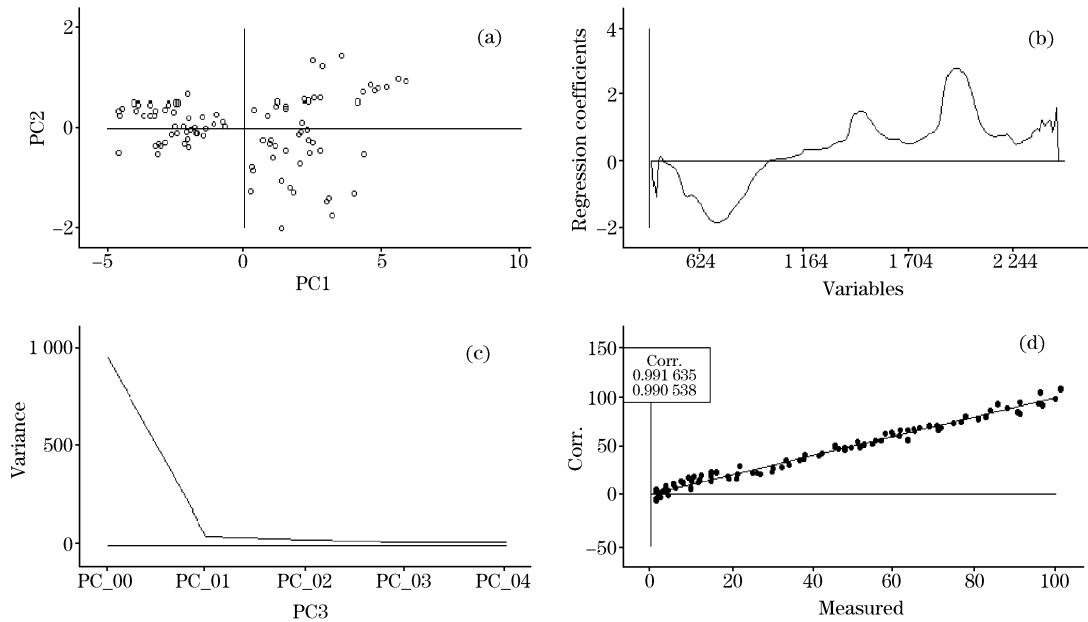


Fig. 3 Relationship between NIR data and moisture content

十分重要的意义。

本试验通过在 5 个不同含水率：7%，12%，20%，30%，60% 状态下采集近红外光谱数据，对原始数据进行 9 点平

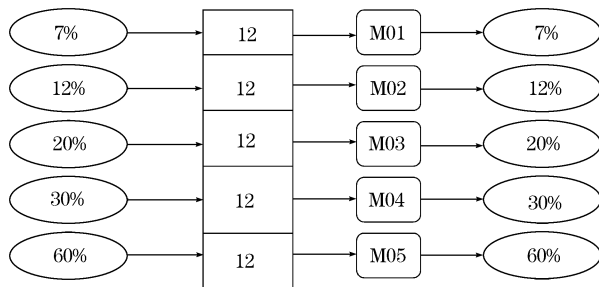


Fig. 4 The corresponding condition of calibration model in different moisture content

滑和一阶导数处理，选取 414~2 194 nm 波段，应用 The Unscrambler 9.2 化学计量学软件中的偏最小二乘法 PLS1，建立校正模型 M01, M02, M03, M04, M05，采取完全交互验证方式对结果进行验证。以相关系数 r ，校正残差平方根 RESEC，预测残差平方根 RMSEP，校正标准误差 SEC 和预测标准误差 SEP 作为评价指标，见图 4。

校正模型 M01, M02, M03, M04, M05 与完全交互验证的结果见表 1。实测值与预测值的相关散点图见图 5~图 9。由表 1 可以看出，在不同含水率(7%，12%，20%，30%，60%)状态下采集近红外光谱来预测固定含水率下的木材密度，建立模型的结果分别是，校正模型的相关系数：0.93~0.97，预测模型的相关系数：0.85~0.92；预测标准误差 SEP：0.02~0.03，校正标准误差 SEC：0.01~0.02，预测结果比较理想。

Table 1 Predicting result of air-dry density in different moisture contents

分析模型	木材含水率/%					
	7	12	20	30	60	
校正模型	r	0.96	0.99	0.94	0.93	0.97
	RMSEC	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02
	SEC	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02
预测模型	r	0.92	0.92	0.90	0.85	0.88
	RMSEP	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03
	SEP	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03

通过分析可以得出以下结论：第一，在建模样品和预测样品含水率一致的情况下，在不同含水率下采集的近红外光谱和固定含水率(12%)下的木材密度具有较强的相关性。因此，选择合适的建模条件就可以实现木材气干密度的快速预测，而不必等木材含水率气干到平衡含水率后再建立校正模型；第二，一般来说，木材含水率越低，预测结果越好。但

是，由于木材气干密度的测定是在 12% 含水率时，因此在 12% 含水率下采集近红外光谱，预测效果最好。而含水率在 30% 左右浮动时，预测效果最差，可能因为 30% 是木材水分的纤维饱和点，这是一个临界状态，在纤维饱和点以下，水分含量的变化对木材的物理力学性质具有较大的影响，而在纤维饱和点以上，含水率的大小对木材的物理性质(质量除

外)影响不大。

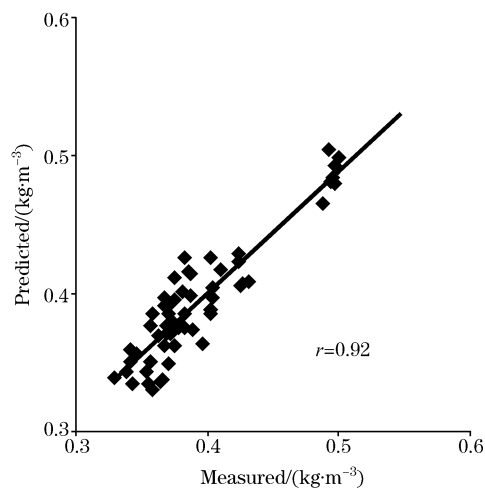


Fig. 5 Results of 7%

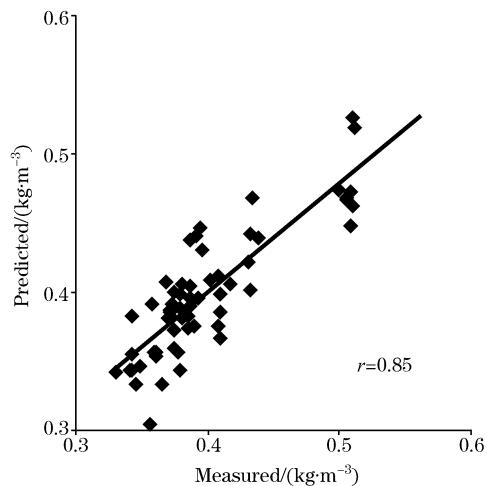


Fig. 8 Results of 30%

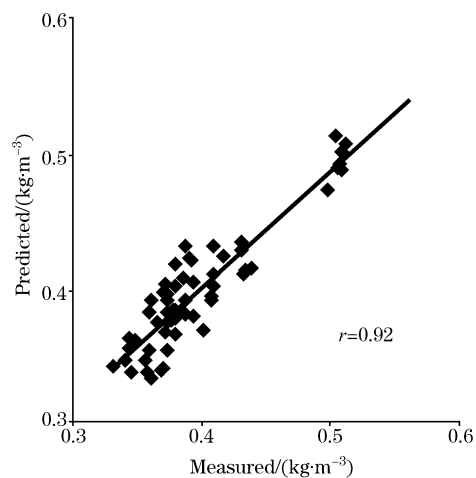


Fig. 6 Results of 12%

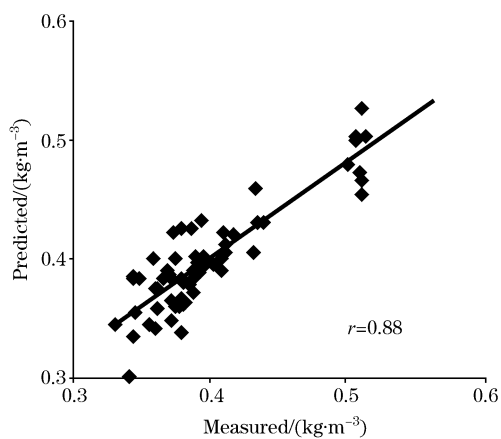


Fig. 9 Results of 60%

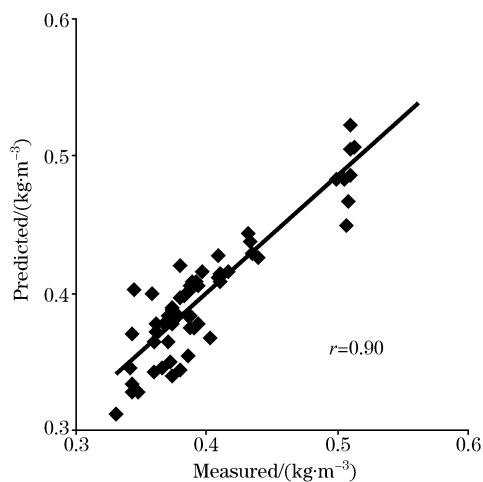


Fig. 7 Results of 20%

3 结 论

(1)根据水分在近红外光谱区的强吸收特性,可以用近红外光谱法预测木材中的水分含量,校正模型和预测模型的相关系数都在 0.99 左右,校正标准误差(SEC)和预测标准误差(SEP)分别为 0.041 和 0.043。

(2)试验结果证明,利用近红外光谱技术可以在不同含水率下采集近红外光谱来预测木材气干密度,可以充分发挥近红外光谱快速、准确的特点,实现木材气干密度的快速预测和分析。

致谢:中国林业科学研究院木材工业研究所的刘君良研究员和美国林务局南方研究院的许忠允研究员对本文的修改提出了宝贵意见,谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] LU Wan-zhen, YUAN Hong-fu, XU Guang-tong, et al(陆婉珍, 袁洪福, 徐广通, 等). Modern Near Infrared Spectroscopy Analysis Technology(现代近红外分析技术). Beijing: China Petrochemical Press(北京: 中国石化出版社), 2001. 2.
- [2] JIANG Ze-hui, HUANG An-min, WANG 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.
- [3] JIANG Ze-hui, HUANG An-min, FEI Ben-hua, et al(江泽慧, 黄安民, 费本华, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(7): 1230.
- [4] YANG Zhong(杨 忠). Modeling Slash Pine Plantation Wood Properties and Decay Using Near Infrared Spectroscopy(近红外光谱预测人工林湿地松木材性质与腐朽特性的研究), Doctor Thesis. Chinese Academy of Forestry(中国林业科学院博士论文), 2005. 9.
- [5] Brian K Via. Modeling Longleaf Pine(Pines Palustris Mill) Wood Properties Using Near Infrared Spectroscopy, Doctor Thesis. Louisiana State University, 2004. 12.
- [6] Schimleck L R, Evans R, Matheson A C. Journal of Wood Science, 2002, 48(2): 132.
- [7] Schimleck L R, Michell A J, Raymond C A, et al. Canadian Journal of Forest Research, 1999, 29(2): 194.
- [8] LIU Yi-xing, ZHAO Guang-jie(刘一星, 赵广杰). Wood-based Resources Material(木质资源材料学)Beijing: China Forestry Publishing House(北京: 中国林业出版社), 2004. 134.
- [9] FENG Xin-hu, SHI Yong-gang(冯新沪, 史永刚). Near Infrared Spectroscopy and Its Application in Petroleum Analysis Technology(近红外光谱及其在石油产品分析中的应用). Beijing: China Petrochemical Press(北京: 中国石化出版社). 2002. 7.

Water in Wood and Its Near Infrared Spectroscopic Analysis

JIANG Ze-hui, HUANG An-min*

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

Abstract Water is one of the most important characters of wood, so the effect of moisture content on the results must be considered in wood property analysis by NIR spectroscopy. In the present study, the absorbance of wood with various moisture content in NIR spectra was analyzed. Then the moisture contents in wood were predicted by NIR spectroscopy. The coefficient of determination is 0.99; and SEC and SEP are 0.041 and 0.043 respectively. In addition, a strong liner relationship between wood density with a 12% moisture content and wood NIR spectra with different moisture contents(7%, 12%, 20%, 30% and 60%) was found. The results indicate that the model built with different moisture contents can predict wood density of 12% moisture content.

Keywords Near infrared spectroscopy; Water; Density; Wood

(Received Feb. 22, 2006; accepted May 8, 2006)

* Corresponding author