

近红外光谱法测定毛竹综纤维素的含量研究



JIANG Ze-hui

江泽慧¹, 李改云^{1*}, 王戈², 黄安民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: 研究了用近红外光谱(NIR)结合多变量统计分析技术对毛竹综纤维素含量的快速测定。用常规实验室方法测定了 54 个竹材样品的综纤维素含量,用近红外光谱仪采集相应样品的光谱,对原始光谱进行二阶导数和 25 点平滑预处理后,从 54 个竹材样品中挑选 41 个代表性的样品建模,选择 1011~1675 nm 和 1930~2488 nm 波段区间,用偏最小二乘法(PLS1)和完全交互验证方式建立毛竹综纤维素含量的预测模型。结果表明,毛竹综纤维素含量和近红外光谱之间存在非常好的相关性,预测模型的相关系数(R_p)为 0.95,预测模型的标准偏差(SEP)为 0.76%。

关键词: 毛竹;综纤维素;近红外光谱;偏最小二乘法

中图分类号:TQ91

文献标识码:A

文章编号:0253-2417(2007)01-0015-04

Study on Determination of Holocellulose Content of Bamboo by Near-infrared Reflectance Spectroscopy

JIANG Ze-hui¹, LI Gai-yun¹, WANG Ge², HUANG An-min¹

(1. Research Institute of Wood Industry, CAF, Beijing 100091, China;

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

Abstract: A rapid determination of holocellulose content of bamboo (*Phyllostachys heterocycla* (Carr.) Mitford cv. *pubescens*) has been developed by near-infrared reflectance spectroscopy (NIR) coupled by multivariate statistical analysis technique. The holocellulose contents of 54 samples were analyzed with traditional wet chemical technique, the spectra of which were collected by NIR. After the spectra were converted to the second derivative spectra with a gap of 25 nm, the prediction model for the holocellulose content of bamboo samples was established using partial least-square regression (PLS1) and full cross validation in the range of 1011–1675 nm and 1930–2488 nm. High correlations were obtained between the predicted NIR results and those obtained from traditional chemical method. The correlation coefficient of prediction model is 0.95 and standard error of prediction (SEP) is 0.76%.

Key words: *Phyllostachys heterocycla* (Carr.) Mitford cv. *pubescens*; holocellulose; near-infrared reflectance spectroscopy; PLS1

近红外光谱区的吸收主要是分子或原子振动基频在 2000 cm^{-1} 以上的倍频、合频吸收,记录的主要是有机物中 C—H、O—H、N—H、S—H、P—H 等含氢基团的倍频与合频吸收带。这些含氢基团的吸收频率特征性强,受分子内外环境影响较小,光谱特性比较稳定。但倍频与合频吸收带吸收强度弱,比基频吸收带宽得多,使得有机物近红外光谱谱带重叠严重,从而使近红外光谱的图谱解析异常困难,复杂样品近红外光谱分析的信息提取主要依靠化学计量学方法与计算机数据处理^[1]。综纤维素是纤维原料除去抽出物和木质素后所留下的部分,主要包括纤维素和半纤维素,纤维素主要由葡萄糖基以 β -1,4 苷键连接起来的链状高分子化合物,而半纤维素是由不同糖基构成的复合聚糖的混合物^[2],综纤维素中大量的 C—H 和 O—H 含氢基团使其在近红外区域具有丰富的吸收。目前测量植物纤维原料中综纤维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,然后用亚氯酸钠将木质素氯化化和氧

收稿日期:2006-06-26

基金项目:国家林业局“948”引进项目“人工林木材的 NIR 材性预测及增值利用”(2003-04-27)

作者简介:江泽慧(1938-),女,江苏扬州人,教授,博士生导师,主要从事木材和竹材材性、加工与利用研究

* 通讯作者:李改云,助理研究员,博士生,主要从事木材化学与胶黏剂研究;E-mail:ligy@forestry.ac.cn

化后除去,测量一个样品需2~3 d,操作手续繁琐,成本高,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,国外已有用近红外技术测定人工林蓝桉(*Eucalyptus globulus* L.)和亮果桉(*E. nitens*)的纤维素含量和木质素含量、火炬松(*Pinus taeda* L.)的木质素、抽提物、葡萄糖、木糖、甘露糖和半乳糖含量及3种落叶松(*Larix sp.*)心材抽提物的研究报告^[3-6]。中国林科院近年来已开始从事近红外技术在木材科学上的应用研究工作,并取得一定的研究成果^[7]。但国内外目前尚无用近红外光谱法预测竹材中综纤维素含量的相关报道。本研究依据我国制浆造纸工业国标测定竹材中的综纤维素含量,利用近红外光谱技术和化学计量学软件建立了近红外光谱数据和竹子中综纤维素含量的相关模型,对实现综纤维素含量的快速、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

原料:毛竹(*Phyllostachys heterocycla* (Carr.) Mitford cv. *pubescens*)试材采自浙江省杭州市萧山区。取2、4和6年生毛竹各3棵,取0.5~2.5 m和4.5~6.5 m高的两个竹段,风干,每个竹段分成竹青、竹肉和竹黄3部分,切成小薄片后粉碎、过筛,取通过0.45 mm筛孔而截留在0.30 mm筛孔的竹粉,放置于样品瓶中,供分析和采样用。**试剂:**亚氯酸钠(74.6%),工业纯;苯、乙醇、冰醋酸、丙酮、硫酸均为分析纯。**仪器:**LabSpec[®] Pro近红外光谱仪,检测器:350~2500 nm,低噪声512阵元PDA;光谱采样间隔:1.4 nm(350~1050 nm),2 nm(1000~2500 nm);光谱分辨率:3 nm(700 nm)和10 nm(1400 nm, 2100 nm),美国ASD公司生产。

1.2 综纤维素含量的测定

按照国标GB/T 2677.10-1995测定竹粉中综纤维素的含量。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周后采样。利用美国ASD公司开发的Indico数据采集和预处理软件采集竹粉的近红外光谱。先用杯光源监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(350~2500 nm)进行采集,每次扫描30次并自动平均为一个光谱,每个样品装样3次。

1.4 模型建立与评价

完成对竹子粉末样品的光谱数据进行微分和平滑预处理后,使用瑞典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和完全交互验证方式在样品综纤维素含量和光谱数据之间建立模型,选择不同谱区、主成分维数及选择建模样品等以确立最佳建模条件。用内部交叉验证方式评价模型的优劣,相关系数越高,标准偏差越小,模型质量越好。

2 结果与讨论

2.1 毛竹综纤维素含量的变异性

样品的选择对模型的建立具有非常大的影响,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3个阶段,构成细胞壁主要成分之一的综纤维素含量也发生变化,4年生毛竹的综纤维素含量达到较大值,6年生毛竹的综纤维素含量略有下降。竹壁的内、中、外3层因构造的不同,综纤维素含量差别较大,从内到外,综纤维素含量逐渐增加。综纤维素在竹秆纵向部位分布比较均匀,为了使样品的综纤维素含量不同,本试验选取0.5~2.5 m和4.5~6.5 m两个竹段。结果表明,随着竹秆部位从0.5~2.5 m升高到4.5~6.5 m,综纤维素含量增加。

建立近红外预测模型的化学值来自参比分析方法,预测模型的精确度与准确度依赖于参比分析的精确度与准确度^[1]。本试验 54 个毛竹样品的综纤维素含量由 1 个经验丰富的分析人员依照 GB/T 2677.10-1995 测定,每个样品作平行试验,54 个样品平行试验的平均标准偏差为 0.17,说明综纤维素含量的实验室数据具有高度重复性。

表 1 毛竹综纤维素分析结果

Table 1 Analytical results of holocellulose contents for the 54 samples

样本 samples	样本数 number	平均值/% mean	标准偏差 standard deviation(SD)	最小值/% min.	最大值/% max.	平行实验的平均 SD mean SD for parallel experiments
2 年生 2 years old	18	66.55	2.68	60.36	70.49	0.17
4 年生 4 years old	18	67.48	1.42	64.93	69.74	0.17
6 年生 6 years old	18	66.03	2.79	59.68	68.79	0.18
竹青 outer part	18	68.34	0.78	66.77	70.02	0.14
竹肉 middle part	18	66.94	2.12	63.01	70.49	0.23
竹黄 inner part	18	64.78	2.49	59.68	68.30	0.15
0.5 ~ 2.5 m	27	66.12	2.98	59.68	70.49	0.19
4.5 ~ 6.5 m	27	67.25	1.51	62.26	69.07	0.16
总样 total	54	66.69	2.41	59.68	70.49	0.17

2.2 光谱预处理

图 1 是 54 个竹粉样品的原始近红外光谱谱图。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。在建模之前,对近红外光谱的原始数据进行处理可以获得高信噪比、低背景干扰的分析信号。对光谱进行微分处理可以消除基线漂移或平缓背景干扰的影响,提供比原始光谱更高的分辨率和更清晰的光谱轮廓变化。光谱数据的平滑处理可有效平滑高频噪声,提高信噪比^[1]。作者对原始近红外光谱数据进行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,最终提高了光谱的分辨率。

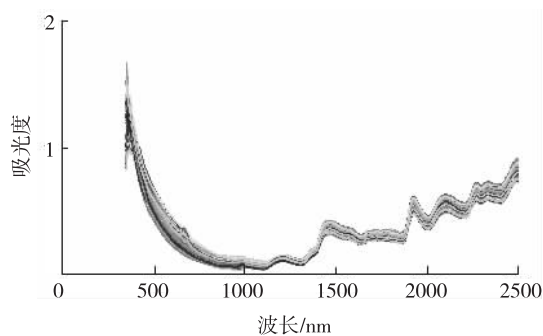


图 1 54 个竹子粉末样品的 NIR 原始谱图

Fig. 1 Raw NIR spectra for 54 powdered bamboo samples

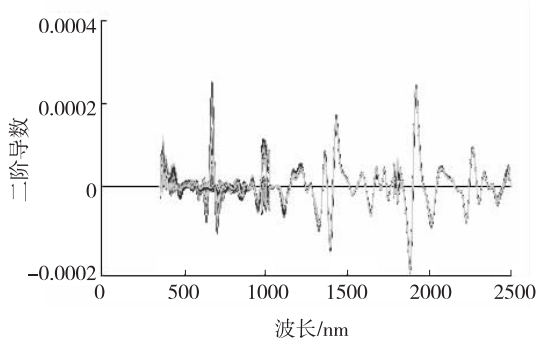


图 2 54 个竹子粉末样品的二阶导数近红外光谱

Fig. 2 The second derivative NIR spectra data of 54 powdered bamboo samples

2.3 波长和样品的选择

竹材在 350 ~ 1010 nm 的可见光和短波区域内,光谱信息量较少(图 1)。在预处理后的谱图和相关系数图中(图 2 和图 3),对相关性存在严重的干扰,建立模型时应消除此波段的影响。在 1676 ~ 1880 nm 波长区域,样品的吸光度变化较小,信噪比差,分辨率较低,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,对模型的精度有负面影响,删除 1676 ~ 1929 nm 波段可屏蔽水分子对模型的影响,提高模型的准确度。在近红外的长波区域(2489 ~ 2500 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。消除 350 ~ 1010 nm,1676 ~ 1929 nm 和 2489 ~ 2500 nm 这三段光

谱后,即选择 1011 ~ 1675 nm 和 1930 ~ 2488 nm 波段区间,提高了模型的精度,获得了很好的预测效果。

代表性样品的选择是近红外分析中很重要的一个环节。足量样品是建立模型的前提,但近红外数学模型包含的样品数也不是越多越好,样品数越多引入误差的机会越多^[1]。本试验首先依据毛竹生长过程和构造特点,选取了 54 个毛竹样品,并对其综纤维素含量进行了分析,然后按照综纤维素的化学值挑选出 41 个样品用于建模。利用偏最小二乘法和全交互验证方式建立预测模型,选择主成分数为 6,模型的相关系数(R_p)达到 0.95,预测模型的标准偏差(SEP)为 0.76%。

3 结论

对竹材的漫反射近红外原始光谱进行二阶微分和 25 点平滑处理后,从 54 个竹材样品中挑选 41 个代表性的样品,在合适的光谱区间内,用偏最小二乘法建立了毛竹综纤维素含量的预测模型,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综纤维素含量的快速测定。

参考文献:

- [1] 严衍祿. 近红外光谱分析基础与应用 [M]. 北京:中国轻工业出版社,2005: 9, 98-103, 122.
- [2] 杨淑蕙. 植物纤维化学 [M]. 北京:中国轻工业出版社,2001: 163, 214.
- [3] KELLEY S S, RIALS T G, SNELL R, et al. Use of near infrared spectroscopy to measure the chemical and mechanical properties of solid wood [J]. Wood Science and Technology, 2004, 38(4): 257.
- [4] SCHIMLECK L R, WRIGHT P J, MICHELL A J, et al. Near-infrared spectra and chemical compositions of *E. globules* and *E. nitens* plantation woods [J]. Appita Journal, 1997, 50(1): 40-46.
- [5] YAMADA T, YEH T F, CHANG H M, et al. Rapid analysis of transgenic trees using transmittance near-infrared spectroscopy (NIR) [J]. Holzforschung, 2006, 60(1): 24-28.
- [6] GIERLINGER N, SCHWANNINGER M, HINTERSTOISSER B, et al. Rapid determination of heartwood extractives in *Larix* sp. by means of Fourier transform near infrared spectroscopy [J]. Journal of Near Infrared Spectroscopy, 2002, 10(3): 203-214.
- [7] 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.

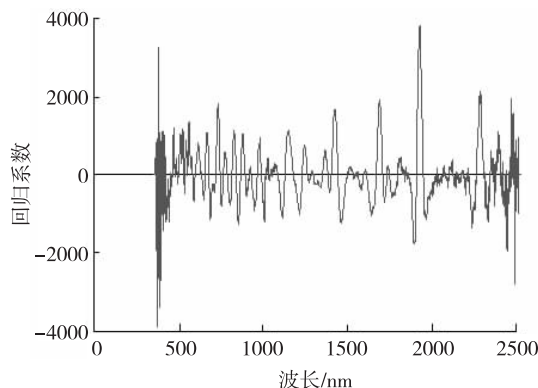


图3 54个竹子粉末样品的二阶导数光谱与综纤维素含量的回归系数

Fig. 3 Regression coefficients between holocellulose contents and the second derivative spectral data of 54 powdered bamboo samples

本刊信息

关于《林产化学与工业》改双月刊的紧急通知

《林产化学与工业》自 1981 年创刊以来,得到了广大读者和作者的关心与大力支持,在此我们表示衷心的感谢。由于大家的厚爱,本刊的稿源非常充实,而刊物容量有限,因而刊出周期较长。为了缩短稿件的发表周期,更进一步提高刊物质量,更快、更好、更全面地为广大读者和作者服务,经国家林业局、江苏省新闻出版局批准,《林产化学与工业》定于 2007 年起由季刊改为双月刊,逢双月月末出版,定价 15.00 元,全年 90.00 元。欢迎广大读者及时到邮局订阅,同时欢迎广大作者、读者继续踊跃投稿,我们将竭诚为您服务!