

样品要求和观察光源对紫檀属木材荧光性能的影响

刘波^{1,2}, 卢芸², 张毛毛², 姜笑梅², 殷亚方^{1,2}, 张永刚²

(1. 中国林科院林业新技术研究所; 2. 中国林科院木材工业研究所, 北京 100091)

摘要: 为优化紫檀属木材鉴定时荧光检测条件, 采用荧光光谱、UV-vis 吸收光谱和目测观察等方法, 分别对 6 种紫檀属木材的样品要求和观察光源对其荧光性能的影响进行研究。综合考虑木材珍贵性、样品制作过程、荧光析出速率、荧光强度和检测方法通用性等因素, 确定了较佳的检测条件, 为紫檀属木材荧光性识别检验提供科学方法。

关键词: 紫檀属; 木材荧光性能; 检测; 样品要求; 观察光源

中图分类号: S781; S792.29 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654 (2019) 01-0017-04

Effects of Sample Requirements and Observation Illuminant on Wood Fluorescence Properties of *Pterocarpus* Species

LIU Bo^{1,2}, LU Yun², ZHANG Mao-mao², JIANG Xiao-mei², YIN Ya-fang^{1,2}, ZHANG Yong-gang²

(1. Research Institute of Forestry New Technology, Chinese Academy of Forestry;

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

Abstract: To optimize detection conditions of wood fluorescence properties of *Pterocarpus* species, influence of sample requirements and observation illuminant on wood fluorescence properties were studied using fluorescence spectra, UV-vis absorption spectra and visual observations. In comprehensive consideration of wood preciousness, sample making process, fluorescence precipitation rate, fluorescence intensity and detection method universality, detection conditions were determined. The results provided a scientific test method for wood fluorescence identification of *Pterocarpus* species.

Key words: *Pterocarpus* species; wood fluorescence properties; detection; sample requirements; observation illuminant

紫檀属木材使用历史悠久^[1]。由于木材珍贵、生长缓慢、资源稀缺、大量砍伐, 近年来, 紫檀属木材中的檀香紫檀 (*Pterocarpus santalinus*) 和刺猬紫檀 (*P. erinaceus*) 已被《濒危野生动植物种国际贸易公约》(CITES 公约)^[2]分别列入附录 II 和附录 III, 资源国对其保护和控制措施也愈加严厉^[3], 因而也导致了市场上以假乱真、以次充好的现象出现。面对

木材资源和市场的变化, 木材非法采伐和贸易、国际走私案件和市场消费纠纷此起彼伏, 因此, 提高木材识别鉴定技术水平, 意义重大。

荧光特征在木材传统识别方法中一直占有非常重要的地位^[4]。近年来, 学者们分别研究了不同种类木材的荧光行为^[5-10], 探求掌握这一性能的变化规律。紫檀属木材具有荧光特性, 是紫檀属木材鉴定的重要技术指标之一。

GB/T 18107-2000《红木》^[11]中曾规定, 紫檀木类和花梨木类(均为紫檀属木材)必须具有荧光, 对规范红木市场起到了重要作用^[12], 该标准的修订

收稿日期: 2018-04-25; 修改日期: 2018-12-10

基金项目: 中国林业科学研究院林业新技术研究所基本科研业务费专项资金“紫檀属木材荧光识别技术研究”(CAFINT2015C06)。

作者简介: 刘波(1978—), 女, 中国林科院木材工业研究所助理研究员。

版已于2018年7月1日实施,但标准中仍缺乏荧光出现时间、荧光强弱和荧光颜色的影响因素及检测过程中定性和定量的描述。因此,鉴别难度依旧很大。通常靠人眼观察紫檀属木材的水或醇浸出液,来判断是否有荧光及荧光的强弱,局限性较大。因为人眼可见光范围较窄,特别是木材水或醇浸出液中,某些荧光不在肉眼可见范围内,而不同观察人员对同一样品的荧光显示描述不一致,荧光显示常被忽略。荧光检测只能以人的“经验”为主,尚没有量化指标的检测标准支撑,对于木材识别实践的判定指导性不强。

荧光物质所发射的荧光强度受样品形态和重量、观察光源及提取工艺等因素影响。鉴于此,笔者从荧光性能标准化检测角度出发,通过研究样品要求和观察光源对6种紫檀属木材荧光特性的影响,旨在构建紫檀属木材荧光物质检测技术方法、提升紫檀属木材鉴定技术水平,提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 试材:选择6种紫檀属木材,分别为檀香紫檀(*P. santalinus*)、染料紫檀(*P. tinctorius*)、大果紫檀(*P. macrocarpus*)、刺猬紫檀(*P. erinaceus*)、非洲紫檀(*P. soyauxii*)和安哥拉紫檀(*P. angolensis*),标样均来自中国林科院木材标本馆。每个树种3个重复试样。

2) 样品形态:小木条样品(T)2 mm×2 mm×10 mm(径×弦×纵);薄片样品(P)5 mm×10 mm×80 μm(弦×纵×径);粉末样品(F)>200目。

试剂:3种。去离子水、乙醇(95%)、乙酸乙酯(99.9%),分析纯。均外购。

1.2 仪器设备

Sartorius PB-21 冷冻研磨仪, SPEX FD-IA-50 冷冻干燥仪,紫外-可见分光光度计(UV-vis), FLs980 荧光光谱仪, CAC-6 紫外灯箱, 电子天平。

1.3 试验方法

1) 样品形态:6种紫檀属木材的小木条、薄片和粉末样品各1 g,分别浸入25 mL去离子水中,检测不同时间、不同树种木材水浸出液的荧光强度和紫外吸收等性能。

2) 样品重量:根据预试验结果,6种紫檀属木材样品重量的荧光性能变化趋势一致,故本研究以檀香紫檀为例进行分析。称取檀香紫檀小木条样品1、2、3、4、5 g,分别浸入25 mL去离子水中,检测不同时间木材水浸出液荧光强度和紫外吸收等性能。

3) 观察光源:根据IAWA《阔叶材识别显微特征一览表》^[13]的规定:当用长波紫外光照射心材时具有荧光。在研究中,一般采用紫外光源来激发并观察荧光^[5-6, 14],但在实际检测木材荧光时,紫外光源使用并不广泛。因此,对于自然光源和紫外光源下6种试样的荧光特征进行对比研究。

6种紫檀属木材小木条样品各1 g,分别浸入25 mL去离子水、乙醇、乙酸乙酯中,采用紫外灯箱,分别在自然光源(CIE D65 标准光源,色温6 500 K,功率18 W)和紫外光源(波长315~340 nm)下,目测观察样品的荧光。

1.4 性能测试

1) 荧光强度:采用直接测定法,将抽提液置于荧光光谱仪中测定荧光总光强(I),同时得到发射光谱、激发光谱和荧光光谱。

2) 荧光析出速率:每隔6 h测定抽提液荧光强度,计算相邻两次测定的荧光强度之差与所用时间的比值。

3) 色素析出速率:每隔6 h测定抽提液的紫外吸收,计算相邻两次测定的紫外吸收值之差与所用时间的比值。

4) 总抽提物量:水和有机溶剂抽提物总量之和。水抽提总量和有机溶剂抽提总量,分别测定抽提前后绝干样品的质量差。

每个指标重复测试3次,精确到0.0001 g。结果取均值。

2 结果与讨论

2.1 样品要求对荧光性能的影响

2.1.1 样品形态

6种木材不同形态试样水浸液的荧光,随时间变化及水浸液荧光光谱,分别见彩图I、II所示(P53)。

1) 荧光析出速率:

6种紫檀属木材的荧光析出速率均与样品接触面积呈正比,薄片样品快于小木条样品;粉末样品

的色素析出速率快于荧光析出速率，易发生内滤效应，导致荧光观察受阻，故荧光检测时不宜采用粉末样品。三种形态的样品 3 天左右均达到荧光析出稳定状态。

2) 色素析出速率:

6 种紫檀属木材的色素析出速率亦均与样品接触面积呈正比。粉末样品的色素析出最快，尤其檀香紫檀粉末样品，倒入水溶液后色素立即析出；其次是薄片样品。浸出液呈深色的木材，说明其具有丰富的紫檀素、高紫檀素、安哥拉紫檀素和檀香素等，是紫檀属木材中重要的色素物质^[13]。

3) 荧光强度:

荧光析出稳定后，目测观察，薄片和小木条样品的荧光强度差异不大，但粉末样品的荧光强度明显低于前两者。主要原因之一是，木材色素的大量析出，导致溶液颜色加深，能被肉眼接收到的荧光透射信号减少。

彩图 II (P53) 为荧光光谱测试结果，为包含荧光物质和色素物质在内的所有可溶物质的荧光测试强度。结果显示，檀香紫檀和非洲紫檀的小木条样品荧光强度最强；染料紫檀、大果紫檀和刺猬紫檀的粉末样品最强；安哥拉紫檀的薄片样品最强。

粉末样品析出的色素物质最多，导致目测荧光强度较弱，但是紫外吸收最高，说明粉末样品紫外吸收的主要贡献者是木材色素物质。另外，染料紫檀的薄片和粉末样品，荧光光谱的斯托克斯位移明显高于其他树种。主要原因是染料紫檀的荧光物质较其他树种更易受溶剂效应影响，其中性溶质分子的共价键断裂，导致溶剂极性迅速增加，降低了过渡态的能量，荧光发射的峰值波长红移，发生溶致变色现象。

4) 总抽提物量:

6 种木材中，大果紫檀的总抽提物量最多，且大果紫檀小木条样品的总抽提物量最多；其他树种以粉末样品的总抽提物量最多 (图 1)；与荧光强度结果 (彩图 II) 对比发现，不同形态样品的总抽提物量，与其荧光强度的相关度较低。

2.1.2 样品重量

以檀香紫檀为例，不同重量试样的荧光随时间变化及水浸液荧光光谱和 UV-vis 吸收光谱，分别如

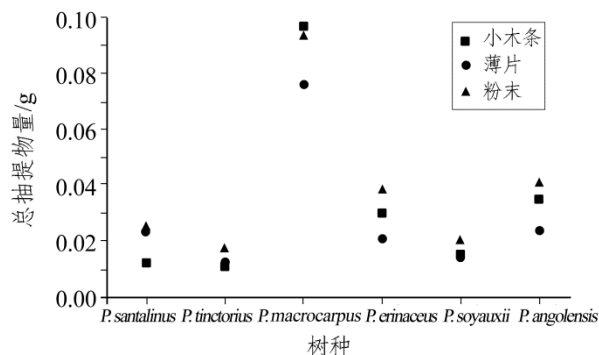


图 1 6 种紫檀属木材不同形态试样总抽提物量

Fig.1 Total extractive weight of different wood sample shapes

彩图 III、彩图 IV (P53) 所示。

1) 荧光析出速率:

与样品重量呈正比。样品重量越大荧光物质析出越快。5 g 的样品放入水溶液后立现荧光 (彩图 III-A)；其他重量样品荧光物质 6 小时后才陆续析出 (彩图 III-B)。

2) 色素析出速率:

目测观察，较短监测时间内，色素析出与样品重量相关性较小，但紫外吸收强度与样品重量呈正相关 (彩图 IV-A)。

3) 荧光强度:

目测荧光强度与样品重量呈正相关，样品越重荧光越强 (彩图 III)。

UV-vis 荧光光谱检测结果与目测不尽相同，4 g 样品荧光最强，1 g 样品最弱 (彩图 IV-B、C)。两种结果的差异，可能归因于荧光内滤效应、浓度效应和荧光物质富集区域不同的共同作用。根据溶液的荧光强度计算公式 ($I_f = 2.303YI_0\epsilon cl$)，只有当溶液浓度足够小，使得对激发光的吸光度很低时，所测溶液的荧光强度才与该荧光物质的浓度成正比。随溶液浓度进一步增大，荧光强度不仅未随溶液浓度线性增大，甚至随溶液浓度增大而减小。

当荧光物质浓度达到一定值，紫檀属木材荧光物质易于富集在抽提溶液表面 (彩图 I-A5、B5、C5)；且不同时段荧光物质富集区域不同，导致结果差异。

试验中 5 g 样品在浸泡 1.5 天时荧光物质从之前分散在溶液中的状态 (彩图 III-A) 转变到聚集于溶液表面的状态 (彩图 III-C)；而 1 g 样品在 3 天时仍有部分荧光物质分散在溶液中下部 (彩图 III-D)。

4) 总抽提物量:

总抽提物量与样品重量呈正相关(图2)。

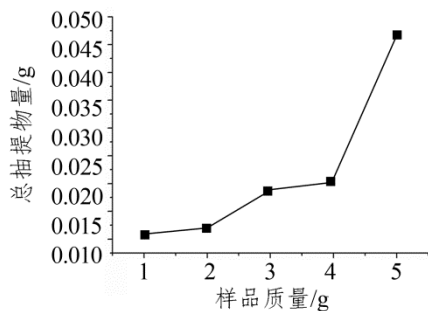


图2 不同质量檀香紫檀试样总抽提物量

Fig.2 Total extractive weight of *P. santalinus* wood with different sample weights

2.2 观察光源对荧光性能的影响

自然光和紫外光下,不同溶剂的抽提液,如彩图V(P53)所示。在两种光源下,荧光的基本色系不变。水主要抽提荧光物质,呈现蓝色荧光;乙醇主要抽提木材色素,故大果紫檀呈现微弱的黄绿色荧光;乙酸乙酯对荧光和色素的抽提作用相近,故檀香紫檀、染料紫檀、非洲紫檀呈黄色荧光,大果紫檀和刺猬紫檀呈黄绿色荧光,与前人研究结果一致^[5]。

另外,自然光源下的可见荧光强度与紫外光源下的紫外荧光强度,变化趋势一致。但在紫外光源下,荧光体分子吸收了紫外光的辐射能,从而受激发产生了光致发光,所以,紫外荧光强度一般高于可见荧光,更利于荧光细节和差异的呈现。

3 结论

1) 木材鉴定时,样品形态不同,荧光和色素析出速率不同,二者与样品重量正相关;在荧光物质稀浓度下,荧光强度与样品重量正相关,与样品形态和总抽提物量无直接相关关系。

2) 长波紫外光源($\lambda=315\sim340\text{ nm}$)和紫外灯箱更宜作为荧光标准化检测的观察光源。

3) 从荧光性能标准化检测角度出发,综合考虑试样制备工艺、紫檀属木材珍贵性、荧光析出速率及检测标准方法的通用性,紫檀属木材荧光检测样品形态以 $2\text{ mm}\times2\text{ mm}\times10\text{ mm}$ (径 $\times$ 弦 $\times$ 纵)小木条为宜;样品重量 1 g ;紫外光(黑背景)为观察光源。

参考文献

- [1] 周默. 紫檀[M]. 北京: 中华书局出版社, 2017.
- [2] CITES Appendices I, II, and III of the Convention on International Trade in Endangered Species of Wild Fauna and Flora[EB/OL]. [2017-10-04]. <https://www.cites.org/eng/app/appendices.php>.
- [3] 翟东群, 姜笑梅, 殷亚方. 红木资源现状及变化趋势[J]. 木材工业, 2014, 28(2): 26-30.
- [4] 成俊卿, 杨家驹, 刘鹏. 中国木材志[M]. 北京: 中国林业出版社, 1992.
- [5] Dyer S T. Wood fluorescence of indigenous South African trees[J]. IAWA Journal, 1988, 9(1): 75-87.
- [6] Thomas A, Roger D, Michel B. Fluorescence study of 10,610 woody species from the Tervuren (Tw) collection, Belgium[J]. IAWA Journal, 1988, 9(4): 346-352.
- [7] Guzmán J A S, Richter H G, Anda R R, et al. Wood fluorescence of commercial timbers marketed in Mexico[J]. IAWA Journal, 2008, 29(3): 311-322.
- [8] Róger M, Michael C W, Carlos O. Identification of endangered or threatened Costa Rican tree species by wood anatomy and fluorescence activity[J]. Revista de Biología Tropical, 2012, 61(3): 1133-1156.
- [9] Michael C W, Ruffinatto F. Separation of *Dalbergia stevensonii* from *Dalbergia tucurensis*[R]. USDA Forest Service, Forest Products Laboratory, 2012.
- [10] Lloyd Donaldson. Softwood and hardwood lignin fluorescence spectra of wood cell walls in different mounting media[J]. IAWA Journal, 2013, 34(1): 3-19.
- [11] GB/T 18107-2017, 红木[S].
- [12] 姜笑梅. 红木标准解析(一)——红木木材与深色名贵硬木木材的区别[J]. 木材工业, 2010, 24(1): 45-47.
- [13] IAWA Committee. List of microscopic features for hardwood identification[J]. IAWA Journal, 1989, 10(3): 219-332.
- [14] 张韬, 吴臻. 荧光分析技术在交趾黄檀中的研究[J]. 广东化工, 2017, 44(6): 66-69.

(责任编辑 劳万里、姜征)

中国木塑行业创业20周年纪念活动

由中国林产工业协会、光华设计基金会和中国林科院木材工业研究所主办的,中国木塑行业创业20年峰会,于2018年12月在北京举行。中国林科院木材所、中国林产工业协会、木塑复合材料专业委员会等单位的领导以及木塑行业的企业家参会。

木材所研究员秦特夫做中国木塑产业20年历程

与前景展望的主题报告。木塑复合材料技术虽起源于美国,但我国从研发到推广已有20年,获得了多项自主知识产权,我国的木塑技术已经从跟随走向引领,产品广泛用于建筑、装饰、物流和包装行业。会上还就加入中国林产工业协会的提案进行说明,并向第五届专委会成员授牌及聘书。

陈媛