

紫檀属木材荧光性能种间差异和心边材差异

刘波^{1,2}, 邬瑞东³, 卢芸², 张毛毛², 姜笑梅², 殷亚方^{1,2}

(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;

3. 山东理工大学农业工程与食品科学学院, 山东淄博 255000)

摘要:为促进紫檀属木材树种的快速准确识别,分别研究6种紫檀属木材荧光性能的种间和心边材差异。结果显示,6种紫檀属木材种间和心边材的荧光性能差异均为显著;通过荧光光谱检测,综合考虑荧光强度等定量指标和荧光颜色等定性指标,可以准确判定檀香紫檀和染料紫檀,同时将安哥拉紫檀与大果紫檀、刺猬紫檀和非洲紫檀区分。荧光性能标准化定性和定量检测,可以辅助解剖学识别方法,提高紫檀属木材的鉴定水平。

关键词:紫檀属;木材荧光性能;检测;种间差异;心边材

中图分类号: S781.1; S792.29; TS67 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654 (2019) 03-0014-04

Interspecies Differences and Differences between Heartwood and Sapwood in Wood Fluorescence Properties of *Pterocarpus* Species

LIU Bo^{1,2}, WU Rui-dong³, LU Yun², ZHANG Mao-mao², JIANG Xiao-mei², YIN Ya-fang^{1,2}

(1. Research Institute of Forestry New Technology, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China;

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

3. School of Agricultural Engineering and Food Science, Shandong University of Technology, Zibo 255000, Shandong, China)

Abstract: To assist rapid and accurate identification of *Pterocarpus* species, interspecies differences and differences between heartwood and sapwood in wood fluorescence properties of 6 *Pterocarpus* species were studied.

Results showed that the interspecies differences and differences between heartwood and sapwood of wood fluorescence properties of *Pterocarpus* species were significant. Through fluorescence spectrum detection, the quantitative indexes such as fluorescence intensity and the qualitative indexes such as fluorescence color are comprehensively considered. *P. santalinus* and *P. tinctorius* could be accurately determined. At the same time, *P. angolensis* could be discriminated from *P. marsupium*, *P. erinaceus* and *P. soyauxii*. Qualitative and quantitative standardization detection of wood fluorescence properties could be an assistant method to improve identification level of *Pterocarpus* species.

Key words: *Pterocarpus* species; wood fluorescence properties; detection; interspecies differences; heartwood and sapwood

收稿日期: 2018-05-11; 修改日期: 2019-04-25

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。

传统的木材识别方法建立在木材解剖学基础上, 由于木材是树的茎干部分, 单纯依据木材及其解剖构造特征, 不结合根、叶、花与果实特征进行识别, 一般只能鉴定到“属”或“类”, 而无法实现

“种”的识别^[1-2]。继而学者们相继开展了木材 DNA 条形码技术^[3], 稳定同位素技术^[4], 化学分类法^[5], 基于计算机图像处理和 AI 识别^[6], 以及基于木材表面光泽度、色度等物理指标分布特征^[7-8]等多种分类等方法的研究, 推动木材树种快速准确识别水平的提高。

荧光分析法是光谱技术中的一种重要方法, 具有灵敏度高, 能提供激发光谱、发射光谱、发光强度、发光寿命、量子产率、荧光偏振等许多信息, 及工作曲线的线性范围宽泛等优点, 已成为一种重要的痕量分析方法。荧光产生过程是分子的一种能量释放方式, 是荧光分子中处于激发态的原子核外电子由高能级回到低能级所产生的辐射, 物质能发射荧光源于分子中的共轭双键多, 共轭面宽, 有刚性平面结构, 许多有机化合物和生物物质分子具有上述特征, 因而可以直接进行荧光的定性和定量分析^[9]。

紫檀属树种木材从木材解剖学的宏微观特征上大多难以识别区分, 如檀香紫檀和染料紫檀, 以及大果紫檀、刺猬紫檀、非洲紫檀、安哥拉紫檀、印度紫檀、安达曼紫檀、囊状紫檀和安氏紫檀等紫檀属树种之间, 更在木材颜色、纹理、气味和微观特征上极易混淆^[10], 若加工成成品或者检测样品尺寸较小, 更增加了识别难度。

鉴于此, 笔者对部分紫檀属木材进行荧光分析, 研究荧光特性的种间差异和心边材差异, 以期为木材识别提供基础数据, 辅助传统木材解剖学识别方法, 实现紫檀属木材“种”的识别。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1) 试材: 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. macarocarpus*)、刺猬紫檀 (*P. erinaceus*)、非洲紫檀 (*P. soyauxii*)、安哥拉紫檀 (*P. angolensis*), 标样均来自中国林业科学研究院木材标本馆。

样品形态: 小木条, 规格为 2 mm×2 mm×10 mm (长×宽×厚), 质量 1 g。每个树种重复 3 个试样。

2) 试剂: 去离子水 (pH=7.0, 25 ℃)。

1.2 仪器设备

Leica 2010R 滑走切片机, Leica M205C 体式显

微镜, Olympus BX61 光学显微镜, SPEX FD-IA-50 冷冻干燥仪, Yamato RE801 旋蒸仪, 紫外-可见分光光度计 (UV-vis), CAC-6 紫外灯箱, 电子天平。

1.3 试验方法

采用文献 11-12 中建议的荧光检测样品条件、观察光源和提取条件。

1) 种间差异: 选择 6 种紫檀属木材的心材试样;

2) 心边材差异: 选择染料紫檀、非洲紫檀、刺猬紫檀和檀香紫檀 4 种木材的心材和边材为试样。

1.4 性能检测

1) 荧光性能: 参照文献 11-12 进行。检测荧光析出速率、色素析出速率、荧光颜色、荧光强度、荧光寿命、UV-vis 吸收光谱、总抽提物量等。

2) 构造特征: 采用体视显微镜拍摄宏观照片; 采用滑走切片机切取 20 μm 厚横径弦切片, 光学显微镜下拍摄微观构造特征。

2 结果与讨论

2.1 种间差异

1) 荧光析出速率: 试验观察到, 6 种紫檀属木材在去离子水中的荧光析出速率不同。刺猬紫檀、大果紫檀、檀香紫檀、非洲紫檀和染料紫檀按照先后顺序, 3 天时间内析出荧光物质; 安哥拉紫檀则在 7 天后析出荧光物质 (图 1, P61)。

2) 色素析出速率: 色素析出的先后顺序, 与木材宏观颜色 (图 2A, P61) 差异规律基本一致, 即檀香紫檀、染料紫檀、大果紫檀、非洲紫檀、安哥拉紫檀、刺猬紫檀。

3) 荧光颜色: 稀溶液中, 荧光颜色随提取时间和溶液浓度增加而增加^[12]。由图 1 可见, 水溶液中, 檀香、染料、大果、刺猬、非洲紫檀木材的心材荧光呈蓝色系, 其中染料紫檀溶液浑浊泛白, 其蓝色荧光色度偏浅。

4) 浸出液颜色: 浸出液颜色及深浅, 亦与木材宏观颜色差异的规律及色素析出速率的规律一致, 即由深到浅依次为: 檀香紫檀、染料紫檀、大果紫檀、非洲紫檀、安哥拉紫檀、刺猬紫檀 (图 1)。

5) 荧光强度: 种间荧光强度差异显著。檀香紫檀一直被认为是紫檀属木材中荧光性能最好的树种, 从目测水浸液荧光强度来看 (图 1), 檀香紫檀

与刺猬紫檀和大果紫檀荧光强度相近, 其次是非洲紫檀, 再次是染料紫檀, 安哥拉紫檀无荧光。

但荧光光谱(图3, P61)结果显示, 荧光强度自高到低的顺序是: 非洲紫檀、檀香紫檀、刺猬紫檀、大果紫檀、安哥拉紫檀, 染料紫檀的荧光极其微弱。

目测与荧光光谱结果差异较大, 分析原因可能是不同树种的荧光化学物质成份组成不同, 在荧光光谱检测中有的树种(如染料紫檀)的荧光物质受紫外光源激发, 吸收一定的激发能后, 迅速形成荧光体激发态二聚体或多聚体, 产生荧光猝灭^[13], 消减了目测时的荧光强度。

另外, 目测发现, 安哥拉紫檀在自然光和紫外光源下均无荧光, 但荧光光谱检测其荧光强度却高于染料紫檀。以上目测和光谱检测结果差异的具体原因, 有待进一步研究。

6) UV-vis 吸收光谱: 图4(P61)显示, 吸收光谱的吸光度与目测荧光强度种间差异规律相似。檀香紫檀和刺猬紫檀吸收曲线一致, 吸光度最高; 大果紫檀、非洲紫檀和染料紫檀吸收曲线一致, 吸光度次之; 安哥拉紫檀的吸光度最差。

7) 总抽提物量: 6种紫檀属木材心材在去离子水中总抽提物量的检测结果, 列于如表1。

表1 6种紫檀属木材心材水浸出液总抽提物量
Tab.1 Total water extractive weight of 6 *Pterocarpus* species heartwood

树种名称	拉丁名	总抽提物含量/g
檀香紫檀	<i>P. santalinus</i>	0.01193
染料紫檀	<i>P. tinctorius</i>	0.01053
大果紫檀	<i>P. macarocarpus</i>	0.09658
刺猬紫檀	<i>P. erinaceus</i>	0.02998
非洲紫檀	<i>P. soyauxii</i>	0.01457
安哥拉紫檀	<i>P. angolensis</i>	0.03499

大果紫檀水抽提物量最多, 是最少量染料紫檀的近10倍; 檀香紫檀虽和染料紫檀的水抽提物量差异不大, 但荧光强度却差异显著(150倍, 图3C), 足见檀香紫檀水抽提物中荧光物质量的占比多于染料紫檀。

2.2 心边材差异

1) 荧光析出速率: 图5(P61)显示, 染料紫檀和非洲紫檀心边材的荧光析出速率差异显著; 刺猬

紫檀边材荧光析出速率略迟于心材; 檀香紫檀心边材的荧光析出速率基本一致, 6h时心材和边材均有大量荧光物质析出。

2) 色素析出速率: 木材色素与木材颜色高度相关^[14], 一般紫檀属木材心材的颜色深于边材的颜色, 所以心材色素物质多于边材, 色素析出速率亦大于边材。

3) 荧光颜色: 檀香紫檀和刺猬紫檀的心边材均具荧光, 荧光为蓝色; 目测染料紫檀和非洲紫檀的边材在7天检测时间内没有观察到荧光。

4) 浸出液颜色: 檀香紫檀、刺猬紫檀和非洲紫檀的边材浸出液颜色偏黄, 染料紫檀的边材浸出液偏红(图5); 由于荧光的漫散射作用, 檀香紫檀和刺猬紫檀边材浸出液颜色判断受干扰。

5) 荧光强度: 目测四种紫檀属木材边材的水浸液中, 仅檀香紫檀和刺猬紫檀具有荧光, 且两个树种的心材荧光强度均高于边材(图5)。

但荧光光谱结果显示(图6, P61), 染料紫檀和非洲紫檀边材的水浸液也具有荧光; 且檀香紫檀和染料紫檀边材的荧光强度高于心材, 刺猬紫檀和非洲紫檀则是心材荧光强度高于边材。

结果再次表明, 目测荧光强度的检测方法不够准确, 对于目测无法判断荧光微弱的样品, 荧光光谱可以提高检测的定性和定量水平。

6) UV-vis 吸收光谱: 图7显示, 吸收光谱吸光度与心边材荧光光谱荧光强度差异规律相同, 均为檀香紫檀和染料紫檀边材高于心材; 刺猬紫檀心材高于边材; 非洲紫檀心材吸光度, 在紫外区域和可见光区域, 与边材几乎相同。

7) 总抽提物量: 4种紫檀属木材心边材在去离子水中的总抽提物量检测结果, 如图8所示。

由图8可见, 檀香紫檀、染料紫檀和非洲紫檀的边材抽提物量高于心材, 而刺猬紫檀则是心材抽提物量高于边材。

一般情况下, 边材作为活细胞, 其细胞内含物要多于心材, 比如树脂(脂)、淀粉、可溶性糖、脂肪、氮类物质和一些其他抽提物的含量要高于心材; 而维生素、酸性物质、大部分多糖等物质, 则是心材高于边材; 多酚类物质在心边材的含量视树种而异^[15-16]。

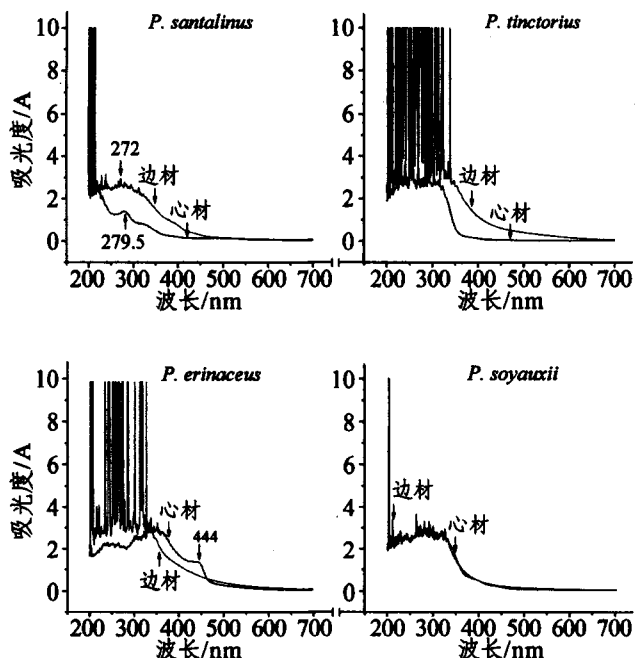


图7 4种紫檀属试样心边材 UV-vis 吸收光谱差异
Fig.7 Differences in UV-vis absorption spectrum between heartwood and sapwood of 4 *Pterocarpus* species wood

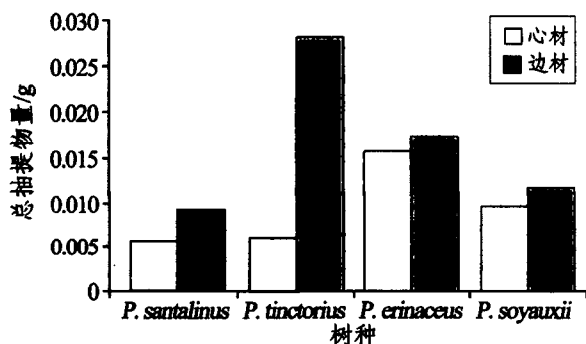


图8 4种紫檀属试样心边材抽提物量差异
Fig.8 Differences in total extractive weight between heartwood and sapwood of 4 *Pterocarpus* species wood

3 结论

1) 在荧光析出速率、色素析出速率、荧光强度、吸光度和抽提物量上, 6 种紫檀属木材种间差异显著; 在荧光析出速率、色素析出速率、浸出液颜色、荧光强度、吸光度和抽提物量上, 心边材差异显著。

2) 依据 GB/T 18107-2017《红木》, 紫檀木材色、气味、密度和解剖学特征确定后, 再根据荧光性能标准化检测方法, 对木材荧光进行定性和定量检测时, 水溶液荧光为蓝色、荧光强度 $>1 \times 10^5$ 可判定为檀香紫檀; 水溶液荧光为蓝色、荧光强度 $<1 \times 10^5$

判定为染料紫檀。花梨木材色、气味、密度和解剖学特征确定后, 通过荧光强度可以将安哥拉紫檀 ($<1 \times 10^5$) 与大果紫檀、刺猬紫檀和非洲紫檀 ($>1 \times 10^5$) 进行区分。

3) 鉴于当今濒危珍贵树种的市场贸易状况和管制现状, 建议扩大紫檀属木材荧光性能研究的树种范围, 及时、合理构建紫檀属木材荧光物质标准化检测技术方法, 使荧光特性成为具荧光木材树种识别的有力理化性能指标之一。

参考文献:

- [1] 姜笑梅, 殷亚方, 刘波. 木材树种识别技术现状、发展与展望[J]. 木材工业, 2010, 24 (4): 36-39.
- [2] 张洁, 袁鹏飞, 李君. 木材识别与鉴定技术研究综述[J]. 湖北林业科技, 2015, 44(2): 30-35.
- [3] LI chao J, MIN Y, ALEX C. Wiedenhoeft, et al. DNA barcode of authentication and library development for the wood of six commercial *Pterocarpus* species: the critical role of xylarium specimens[J]. Scientific Reports, 2018, 8(1): 1945.
- [4] BONER M, SOMMER T, ERVEN C, et al. Stable isotopes as a tool to trace back the origin of wood[C]// Proceedings of the international workshop "Fingerprinting methods for the identification of timber origins". Germany, 2007.
- [5] ESPINOZA E O, WIEMANN M C, Barajas-Morales J, et al. Forensic analysis of CITES-protected *Dalbergia* timber from the Americas[J]. IAWA Journal, 2015, 36(3): 311-325.
- [6] BAJKOWSKI B. Application of artificial intelligence in the wood industry[R]. Annals of Warsaw University of Life Sciences-SGGW. Forestry and Wood Technology, 2011: 106-110.
- [7] Keqi W, Shaochun Y, Tianhong D, et al. Research on wood classification using uniform color space[J]. Computer Engineering and Design, 2008, 29(7): 1780-1784.
- [8] 程士超, 李丹, 张求慧, 等. 5 种花梨木的红外光谱比较分析[J]. 北京林业大学学报, 2016, 38(1): 118-124.
- [9] 尚丽平, 杨仁杰. 现场荧光光谱技术及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [10] 陈桂丹, 徐峰. 亚花梨木类主要树种及其识别特征[J]. 中国木材, 2010 (2): 10-14.
- [11] 刘波, 卢芸, 张毛毛, 等. 样品要求和观察光源对紫檀属木材荧光性能的影响[J]. 木材工业, 2019, 33(1): 17-20.
- [12] 刘波, 郭瑞东, 卢芸, 等. 提取条件对紫檀属木材荧光性能的影响[J]. 木材工业, 2019, 33(2): 16-19.
- [13] JOSEPH R, Lakowicz. Principles of Fluorescence Spectroscopy, 3rd [M]. Berlin: Springer, 2006.
- [14] 李坚. 木材科学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2012.
- [15] Hillis W E, Melbourne. Chemical aspects of heartwood formation[J]. Wood Science and Technology, 1968, 2(4): 241-259.
- [16] BAMBER R K, FUKAZAWA K. Sapwood and heartwood: A review[C] // Pacific Regional Wood Anatomy Conference 1984, 46 (9): 567-580.

(责任编辑 劳万里、姜 征)