

气相色谱质谱联用技术在木材识别中的应用

朱涛^{1,2}, 林金国¹

(1. 福建农林大学材料工程学院, 福建福州 350002; 2. 莆田市家具产品质量监督检验中心, 福建莆田 351200)

摘要: 气相色谱质谱联用 (GC-MS) 技术因其高灵敏性以及分离效率高等特点, 已广泛用于复杂混合物的分离。基于 GC-MS 技术, 采用间接导入和直接导入两种不同进样方式, 从化学分类的角度识别木材, 为快速准确鉴定木材树种提供了新思路, 并分析该技术应用木材识别尚存在的问题及进一步研究的重心。

关键词: 气相色谱质谱联用; 木材识别; 化学成分; 直接导入法; 间接导入法

中图分类号: S781; O657.63 文献标识码: B 文章编号: 1001-8654 (2017) 02-0057-04

Application of Gas Chromatography-mass Spectrometry for Wood Identification

ZHU Tao^{1,2}, LIN Jin-guo¹

(1. College of Material Engineering, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, Fujian, China;

2. Furniture Products Quality Supervision and Testing Center of Putian, Putian 351200, Fujian, China)

Abstract: Gas Chromatography-mass Spectrometry (GC-MS) has been widely used in separation of complex mixtures for its high sensitivity and efficiency. Recently, new methods for wood identification were developed by chemical classification based on GC-MS. In this paper, the authors summarized wood identification research progress based on GC-MS with two different injection methods (direct injection and indirect injection). They also identified some problems that existed for further development trends in wood identification using GC-MS.

Key words: GC-MS; wood identification; chemical composition; direct injection; indirect injection

木材作为一种天然高分子复合材料, 因良好的视觉和触觉特性而备受人们青睐。近年来, 市场上不良商贩以假乱真, 谋取暴利, 扰乱市场秩序, 严重损害了消费者的利益。因此, 木材的准确鉴定对于稳定市场, 维护消费者利益至关重要。

传统的木材识别主要依靠专业人员对木材宏观特征 (质量、硬度、颜色、纹理、气味等) 和微观

特征 (管孔特征、木射线类型、轴向薄壁组织类型、心边材等) 进行观察^[1-2], 并与标准样品比对。对于鉴定未知木样, 传统木材识别方法对专业技术要求高, 鉴定周期长且难以鉴定到种。随着科学技术的发展, 越来越多的新技术被应用于木材识别中^[3-8]。

木材提取物主要存在于树皮和心材中, 其含量和组成取决于树种, 还因木材产地、树龄、树干部位、采伐季节、存放时间、运输方式和提取条件等不同而异^[9]。亲缘相近的同属树木, 其提取物类型往往相同或相近, 但组成和含量 (特别是酚类化合物) 仍有显著差异。因此, 木材提取物可作为树木化学分类学的依据。

收稿日期: 2016-07-15; 修改日期: 2017-02-20

基金项目: 福建省财政厅科研基金“进口木材特性与鉴别关键技术研究推广”(K8115004A)。

作者简介: 朱涛 (1986—), 男, 福建农林大学材料工程学院博士研究生; 莆田市家具产品质量监督检验中心质量工程师。

责任作者: 林金国, 男, 福建农林大学材料工程学院教授。

气相色谱质谱联用技术 (Gas Chromatography-mass Spectrometry, GC-MS) 因具有对待测物较好进行分离和定性的特点, 已被广泛用于木材抽提物分离与测定的研究^[10-15]。近年来, 研究人员根据不同木材所含化学主要成分的种类及相对含量的差异, 实现对不同种木材的识别鉴定, 相关研究尚处于起步阶段。

基于 GC-MS 技术, 笔者概述两种不同进样方式 (间接导入法和直接导入法) 识别木材的研究进展, 分析其存在的问题, 并展望其应用前景, 以期促使该技术更好地应用于木材识别研究, 提高木材鉴定的准确度, 保障木材公平贸易, 解决市场纠纷, 进而促进木材行业的健康发展。

1 GC-MS 技术

气相色谱质谱联用仪主要由进样系统、色谱柱、检测系统、数据系统等组成^[16], 具有分离速度快, 分离效率高的特点, 因而被广泛用于复杂混合物分离^[17]。混合物中各组分的分离, 主要依靠不同组分在固定相和流动相中分配系数的差别, 不同组分流经色谱柱到达检测器的时间不同, 混合物组分分离得到保留时间和强度的二维色谱图^[18]。由于色谱柱无法完全实现保留时间接近物质的分离, 故往往出现色谱峰有所叠加的情况, 单独使用气相色谱分析仪对分离物质的定性能力较差。

质谱分析法 (Mass-Spectrometry) 通过测定待测样品离子的质荷比来进行检测, 主要特点是灵敏度高, 而且在一定程度上与待测物分子量大小无关, 能对所得分离物质进行定性分析^[19]。

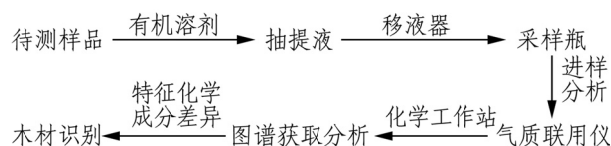
将色谱仪用作质谱仪的进样装置, 二者经接口模板连接后, 待测复杂混合物经色谱仪被初步分离后, 进入质谱仪, 每种单一组分经质谱仪的离子源电离后, 检测系统可检测到各组分的质谱图, 是待测物的保留时间、峰强度和质荷比的三维信息^[19]。将分离技术与质谱法相结合, 是分离科学方法的一项突破性进展, 在所有联用技术中, GC-MS 发展最完善, 应用范围最广, 其工作原理:



2 GC-MS 技术在木材识别中的应用

2.1 间接导入法

间接导入法是指先利用有机溶剂对木样进行抽提处理, 再对抽提液进行分析。常见的抽提液有苯和无水乙醇混合液、二氯甲烷、三氯甲烷、乙酸乙酯等有机溶剂。常规技术路线:



对不同种木材样品的抽提物进行分析, 得到其相对应的总离子流图, 由质谱图库匹配得到不同种木材主要化学组分及其相对含量, 根据不同木材所含抽提物种类及含量差异, 从而实现木材的识别和鉴定。

目前相关研究主要在国内进行, 国外尚未见相关报道。2006 年, 国内首次报道了基于 GC-MS 技术研究不同种木材抽提液的化学成分, 根据不同种木材所含化学成分的差异, 实现识别和鉴定^[20]。随后的研究, 所用有机抽提溶剂有所差异, 但方法大致相同, 均是 GC-MS 技术应用于木材抽提液的化学成分分析。

随着研究的深入, 研究对象逐渐从普通阔叶树木材转为名贵红木^[21-23], 对于同类同属但不同种、价格差异较大的红木识别和鉴定, 具有重要意义。近年来, 傅里叶变化红外光谱技术 (FTIR) 等新技术也被用于木材识别中。研究表明, 就同一研究对象而言, FTIR 技术和 GC-MS 技术检测结果一致, 证实了 GC-MS 技术鉴定树种的准确性和可行性^[24]。

此外, 研究还发现, 对于奥氏黄檀和大果紫檀两种木材, 不同种抽提试剂 (丙酮、二氯甲烷、苯、苯醇和乙醇) 所获取的抽提液, 均可实现两种木材的识别, 但乙醇更适合用于红木的快速无损检测^[25]。

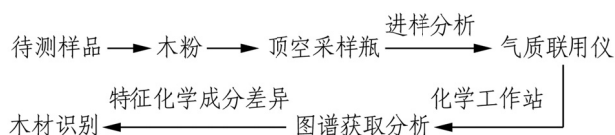
综合近几年的相关研究, 利用 GC-MS 技术识别木材的研究正逐步增多, 目前的研究对象主要为红木及其他部分名贵阔叶木, 所采用的抽提试剂虽有所不同, 但均是利用 GC-MS 技术分析不同木材化学抽提液, 利用质谱图库对待测样品的化学成分进行匹配, 依据不同木材所含的化学物质种类及相对含量差异, 实现不同种木材的识别与鉴定。

与传统木材鉴定方法相比,该方法不需要鉴定人员具有丰富的鉴定知识和经验,在一定程度上,能够解决木材鉴定到种的问题。但对于不同种木材特征性的化学主成分,仅靠质谱图库匹配并不能完全确定,还需进一步研究。不同种木材特征性化学成分数据库的建立,将是一个漫长的过程。

2.2 直接导入法

直接导入法是直接将待测木样制成木粉,采用顶空采样法进行样品分析。该方法主要适用于低挥发性、热稳定性好的样品,与间接导入法相比,省去了样品抽提步骤,待测样品的制备更为便捷,整个鉴定周期大大缩短^[26]。

目前,采用直接导入法鉴定木材的研究尚处于起步阶段,国内外相关研究均相对较少。其流程:



2013年,研究人员利用GC-MS技术,首次采用顶空直接导入法,对桢楠(*Phoebe zhennan*)和润楠(*Machilus pingii*)挥发性化学成分进行了研究,成功将两者区分^[27]。这一成果对一些含有特殊性气味,且外观和解剖学特征差异性较小的木材的区别和鉴定,具有重要意义。

此后,一些基于GC-MS直接导入技术识别木材的研究相继出现。如利用顶空气质联用法,对交趾黄檀和微凹黄檀所含的可挥发性成分苯甲醛和肉桂醛相对含量进行分析,根据其含量差异,实现了对两树种的识别和鉴定^[28]。

降香黄檀和多裂黄檀的识别一直是木材鉴定中的难题,传统的木材鉴定方法很难将其区分,但二者的价格差异极大。研究人员从分子生物学角度出发,对不同产地的降香黄檀和多裂黄檀的rDNA-ITS序列进行测定和差异性分析,发现降香黄檀和多裂黄檀ITS序列共存在6个变异位点,且ITS2区变异大于ITS1区,聚类分析可以将降香黄檀及其近缘种多裂黄檀木材区分开来^[29]。但因木材DNA降解严重,DNA有效片段扩增较难,故该方法较繁琐且成本较高。鉴于降香黄檀和多裂黄檀均有辛辣气味,采用顶空气质联用法对二者的可挥发性和脂溶性成

分进行分析,发现二者可挥发性成分差异虽不明显,但脂溶性成分种类和含量差别较大。据此,可实现对二者的区别和鉴定^[30]。该方法是一种全新的检测技术,有望成为二者快速准确无损检测的重要手段。

直接导入法虽然操作较简便,但对待测木材样品要求较高,因而检测范围有限。有研究表明,该方法尚不适用于花梨木类的大果紫檀(*Pterocarpus macarocarpus*)以及红酸枝木类中的几种木材进行区别和鉴定,说明该方法对于一些含有低沸点挥发性物质,且含量相对较低的样品,仍需进一步研究^[31]。

3 建议与展望

1) 基于GC-MS两种不同进样方式识别木材,均是依据木材所含特征性化学成分的差异,而特征性化学成分的确,主要是依靠质谱图库的匹配结果。鉴于质谱图库陈旧及技术层面的原因,常出现待测木材样品的特征性化学成分的匹配度不高,导致鉴定结果可信度降低。因此,需要结合近红外光谱、核磁共振等新技术进行协同研究,以探明其主要化学成分。

2) 检测过程中,还存在不同木材样品所获取的总离子流图的色谱峰未完全分离的情况。因此,需进一步优化升温程序,合理设定保留时间,使色谱峰尽可能分离,从而使每一个特征峰只代表一种化学物质,提升检测结果的准确度。

3) 同种木材特征性化学成分的相对含量与树龄、产地、取样部位、立地条件以及自身变异性等诸多因素有关,故对木材样品特征化学成分相对含量的确定,仍需根据不同单因素的影响进行系统研究,进而确定同种特征性化学成分相对含量的范围。

4) 直接导入法操作相对简便快捷,但对待测木材样品要求较高,适用于低挥发性、热稳定性好的样品,故可将其更多地应用于具有特殊性气味木材的识别和鉴定。

利用GC-MS技术,基于木材特征性化学成分差异识别和鉴定木材,为木材识别和鉴定提供了新思路。随着GC-MS技术的不断发展和完善,将逐步建立基于GC-MS技术木材特征性化学成分数据库,加之相关分析软件的日臻成熟,该技术将为快速准确识别和鉴定木材,提供强有力的支撑。

参考文献:

- [1] 潘彪, 翟胜丞, 樊昌生. 李洲坳东周古墓棺木用材树种鉴定及材性分析[J]. 南京林业大学学报(自然科学版), 2013, 37(03): 87-91.
- [2] 陈瑞英, 郭晶贞, 祝田心. 小果润楠和闽楠木材的构造特征[J]. 森林与环境学报, 2015(4): 358-363.
- [3] Tang X, Zhao G, Ping L. Wood identification with PCR targeting noncoding chloroplast DNA[J]. Plant Molecular Biology, 2011, 77(6): 609-617.
- [4] Zhao P, Cao J. Wood species identification using spectral reflectance feature and optimal illumination radian design[J]. Journal of Forestry Research, 2015, 27(1): 219-224.
- [5] 王学顺, 孙一丹, 黄敏高, 等. 基于BP神经网络的木材近红外光谱树种识别[J]. 东北林业大学学报, 2015(12): 82-85.
- [6] 孙伶君, 汪杭军, 祁亨年. 基于分块LBP的树种识别研究[J]. 北京林业大学学报, 2011, 33(4): 107-112.
- [7] 王志辉, 丁丽霞. 基于叶片高光谱特性分析的树种识别[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(7): 1825-1829.
- [8] 沈明月, 章启元, 朱仲良, 等. 基于HPLC技术及模式识别方法鉴别4种红木[J]. 林业科学, 2012, 48(5): 168-172.
- [9] 南京林业大学. 木材化学[M]. 北京: 中国林业出版社, 1990.
- [10] Ewen R J, Jones P R H, Ratcliffe N M, et al. Identification by gas chromatography-mass spectrometry of the volatile organic compounds emitted from the wood-rotting fungi *Serpula lacrymans* and *Coniophora puteana*, and from *Pinus sylvestris* timber[J]. Mycological Research, 2004, 108(7): 806-814.
- [11] Kallioinen A, Vaari A, Rättö M, et al. Effects of bacterial treatments on wood extractives[J]. Journal of Biotechnology, 2003, 103(1): 67-76.
- [12] Kilulya K F, Msagati T A M, Mamba B B, et al. Study of the fate of lipophilic wood extractives during acid sulphite pulping process by ultrasonic solid-liquid extraction and gas chromatography mass spectrometry[J]. Journal of Wood Chemistry and Technology, 2012, 32(3): 253-267.
- [13] The explained variation by lignin and extractive contents on higher heating value of wood[J]. Biomass and Bioenergy, 2011, 35(5): 1663-1667.
- [14] Tham Y Y, Molino P J, Higgins M J, et al. The study of deposition of wood extractives and model compound colloids onto chromium and cellulose surfaces using quartz crystal microbalance with dissipation (QCM-D)[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016, 491: 1-11.
- [15] Xie J, Qi J, Huang X, et al. Comparative analysis of modern and ancient buried phoebe zhennan wood: surface color, chemical components, infrared spectroscopy, and essential oil composition[J]. Journal of Forestry Research, 2015, 26(2): 501-507.
- [16] 盛龙生, 苏焕华, 郭丹滨编著. 色谱质谱联用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [17] 黄超. 气相色谱-质谱联用仪关键技术研究[D]. 天津: 天津大学, 2011.
- [18] 许国旺. 现代实用气相色谱法[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [19] 蒋学慧. 色谱-质谱联用仪数据处理关键技术研究[D]. 天津: 天津大学, 2013.
- [20] 周佳璐, 丛培盛, 汤桂林, 等. 利用气质联用技术对木材进行分类和鉴别[J]. 建筑材料学报, 2006, 9(1): 36-40.
- [21] 孙多永. 珍贵红木指纹图谱的建立及其分类与识别方法的研究[D]. 上海: 同济大学, 2009.
- [22] 陈辉. 几种紫檀属木材内含物的比较研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2015.
- [23] 刘顺治, 李清芸, 林金国, 等. 基于抽提液成分分析的黄檀属和紫檀属红木的鉴别[J]. 西北林学院学报, 2016, 31(2): 264-267.
- [24] 罗莎. 四种红木抽提物的FTIR与GC-MS指纹图谱鉴别研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2013.
- [25] 张洁, 夏兆鹏, 袁鹏飞, 等. 大果紫檀和奥氏黄檀乙醇低毒微损鉴别[J]. 西南林业大学学报, 2015, 35(4): 75-80.
- [26] Xu B, Zhu T, Liu S, et al. Comparison between different sampling methods on gas chromatography-mass spectrometry analysis of *Pterocarpus santalinus*[J]. Forest Products Journal, 2015, 65(5): 226-231.
- [27] Xu B, Zhu T, Li J, et al. Identification of wood between phoebe zhennan and machilus pingii using the gas chromatography-mass spectrometry direct injection technique[J]. European Journal of Mass Spectrometry, 2013, 19(3): 187.
- [28] 杨柳, 方崇荣, 于海霞, 等. 顶空/气质联用鉴别交趾黄檀与微凹黄檀[J]. 中南林业科技大学学报, 2013, 33(12): 151-156.
- [29] 余敏, 张浩, 刘盛全, 等. 降香黄檀木材DNA提取及rDNA-ITS序列条形码分子鉴定[J]. 林产化学与工业, 2014, 34(5): 103-108.
- [30] 杨柳, 方崇荣, 张建, 等. 气质联用鉴别降香黄檀与越南香枝的研究[J]. 南京林业大学学报(自然科学版), 2016, 40(1): 97-103.
- [31] 朱涛. 基于GC-MS技术不同进样方式的红木识别研究及其指纹图谱构建[D]. 安徽: 安徽农业大学, 2013.

(责任编辑 向琴、劳万里)

行业简讯

《装配式木结构建筑技术标准》即将实施

为贯彻落实《国务院关于加强城市规划建设管理工作的若干意见》和《国务院办公厅关于大力发展装配式建筑的指导意见》(国办发[2016]71号), 健全装配式建筑标准规范体系, 住房和城乡建设部组织有关单位, 编制了木结构、钢结构、混凝土三类装配式建筑的技术规范。

规范编制工作于2016年9月底全面启动, 11月

16日发布征求意见稿, 12月中旬先后召开审查会, 于2017年1月10日由住房和城乡建设部正式发布。

GB/T 51233-2016《装配式木结构建筑技术标准》;
GB/T 51232-2016《装配式钢结构建筑技术标准》;
GB/T 51231-2016《装配式混凝土建筑技术标准》。
三项标准的实施日期均为2017年6月1日。

姜征