

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ В БЛИЖНЕЙ ИК-ОБЛАСТИ ДЛЯ ДОКАЗАТЕЛЬСТВА ПРОИСХОЖДЕНИЯ СРУБЛЕННОЙ ДРЕВЕСИНЫ С МЕСТА НЕЗАКОННОЙ РУБКИ

А. В. БАХТИН¹⁾, А. Н. ХОХ²⁾, С. С. ПОЗНЯК³⁾

¹⁾*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
ГСП-1, Ленинские горы, 1, 119991, Москва, Россия*

²⁾*Научно-практический центр Государственного комитета судебных экспертиз Республики Беларусь,
ул. Филимонова, 25, 220070, Минск, Беларусь*

³⁾*Белорусский государственный университет,
Международный государственный экологический институт им. А. Д. Сахарова,
ул. Долгобродская, 23/1, 220070, Минск, Беларусь*

Доказано, что деревья регистрируют все изменения, происходящие в окружающей среде, поэтому многие свойства древесины связаны с частными особенностями и характеристиками места произрастания. Однако до настоящего времени в Республике Беларусь лесо- и пиломатериалы относятся к группе товаров, установить происхождение которых не всегда представляется возможным. Перспективным методом для решения этой задачи является ближняя инфракрасная спектроскопия. В настоящем исследовании показана возможность и описаны некоторые подходы к ее применению для установления места произрастания срубленной древесины и подтверждения декларируемого пункта ее заготовки. Представлены результаты проведенных экспериментальных исследований, а также указаны некоторые особенности идентификации образцов древесины этим методом. С помощью процедуры многофакторного анализа данных выявлены различия в спектрах образцов древесины, отобранных в трех различных областях Беларуси. Сделан вывод о том, что представленный спектроскопический метод достаточно чувствителен для фиксации изменений в химической структуре древесины и может быть использован для верификации легальности или доказательства происхождения срубленной древесины с места незаконной рубки.

Ключевые слова: древесина; ИК-спектроскопия в ближней области; хемометрические методы анализа; место произрастания; незаконные рубки; судебно-экологические исследования.

Образец цитирования:

Бахтин А. В., Хох А. Н., Позняк С. С. Перспективы использования молекулярной спектроскопии в ближней ИК-области для доказательства происхождения срубленной древесины с места незаконной рубки // Журн. Белорус. гос. ун-та. Экология. 2018. № 1. С. 30–37.

For citation:

Bakhtin A. V., Khokh A. N., Pazniak S. S. Prospects of using molecular near infrared spectroscopy for the proof of felled wood origin from the place of illegal felling. *J. Belarus. State Univ. Ecol.* 2018. No. 1. P. 30–37 (in Russ.).

Автор:

Антон Вячеславович Бахтин – младший научный сотрудник.
Анна Николаевна Хох – научный сотрудник лаборатории исследования материалов, веществ и изделий.
Сергей Степанович Позняк – доктор сельскохозяйственных наук, профессор; заместитель директора по научной работе.

Author:

Anton V. Bakhtin, junior researcher.
anton.bakhtin@scheltec.ru
Anna N. Khokh, research associate of the laboratory for the study of materials, substances and products.
Iann1hoh@gmail.com
Siarhei S. Pazniak, doctor of science (agriculture), professor; deputy director for research.
pazniak@iseu.by

PROSPECTS OF USING MOLECULAR NEAR INFRARED SPECTROSCOPY FOR THE PROOF OF FELLED WOOD ORIGIN FROM THE PLACE OF ILLEGAL FELLING

A. V. BAKHTIN^a, A. N. KHOKH^b, S. S. PAZNIAK^c

^aLomonosov Moscow State University, GSP-1, Leninskie goryi, 1, 119991, Moscow, Russia

^bScientific and Practical Centre of the State Forensic Examination Committee of the Republic of Belarus, Philimonova street, 25, 220114, Minsk, Belarus

^cBelarusian State University, International Sakharov Environmental Institute, Dolgobrodskaya street, 23/1, 220070, Minsk, Belarus

Corresponding author: anton.bakhtin@scheltec.ru

Trees record all changes occurring in the environment, therefore many properties of wood are connected with specific peculiarities and characteristics of growing location. So far, however, in Belarus wood and timber belong to the group of goods, the origin of which it is not always possible to identify. Near-infrared spectroscopy is a promising method for solution of this problem. This research shows the possibility and describes some approaches to its application for identifying the growing location of felled wood and confirmation of the declared location of its harvesting, presents the results of the experimental research carried out, and indicates some specific features of wood identification by this method. Using the procedure of a multiple factor analysis of data, the differences in spectra of wood samples selected in three different regions of Belarus were revealed. This led to a conclusion that the presented spectroscopic method is sensitive enough for fixating of changes in chemical structure of wood and, therefore, can be used for legality verification or for the proof of felled wood origin from the place of illegal felling.

Key words: wood; near infrared spectroscopy; chemometric methods of analysis; place of growth; illegal logging; environmental forensic research.

Введение

При расследовании правонарушений, связанных с незаконным лесопользованием и нарушениями экологического законодательства, большое значение в системе доказательств приобретает древесина. Идентификация места ее произрастания – это сложная и ответственная задача, решение которой имело бы действительную практическую ценность для экспертно-криминалистических лабораторий. До настоящего времени при производстве судебно-ботанических экспертиз с помощью дендрохронологического метода устанавливается только самая широкая групповая принадлежность и констатируется нахождение исследуемых древесных пород на значительных по площади территориях. В большинстве случаев это не может в полной мере удовлетворить запросы следственной и судебной практики, поэтому перед экспертами постоянно встают задачи сужения групповой (территориальной) принадлежности, доведения ее до установления источника происхождения. Данные вопросы могут быть успешно решены с привлечением сведений о химическом составе древесины. Исследования авторов [1–3] свидетельствуют, что совокупность компонентов, из которых она состоит, как правило, зависит от состава и свойств элементного ландшафта, на котором произрастает изучаемое растение.

Однако традиционные методы (хромато-масс-спектрометрия, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой и др.), используемые для химического анализа древесины, довольно дороги и трудоемки. Альтернативой им могут быть новые аналитические подходы, среди которых – метод спектроскопии в ближней инфракрасной области (NIRS). Техника NIRS имеет ряд преимуществ: неразрушающий характер измерений, скорость анализа и минимальная пробоподготовка образцов. Данный метод позволяет определять многие химические компоненты с высокой степенью точности при очень низкой стоимости.

Следует отметить, что технология NIRS уже активно используется зарубежными учеными для прогнозирования химических, физических, анатомических и механических свойств древесины [4]; распознавания древесных пород, то есть определения их видовой принадлежности [5]; дифференциации между зрелой и незрелой (ювенильной) древесиной [6] и др. Данные исследования базируются на том факте, что многие функциональные группы органических молекул древесины имеют характерные колебания, для которых свойственны полосы поглощения в определенных областях ИК-спектров, не распространяющиеся на остальные части молекулы.

В представленной работе проверялась возможность применения метода молекулярной спектроскопии в ближней ИК-области в сочетании с хемометрическими методами обработки спектров для идентификации места произрастания срубленной древесины при проведении судебно-экспертных исследований.

Материалы и методы исследования

В качестве объекта исследования нами была выбрана сосна обыкновенная (*Pinus silvestris* L.), являющаяся самой распространенной лесообразующей древесной породой в Республике Беларусь и наиболее частым предметом экологических правонарушений, в том числе и лесного законодательства.

В рамках данной работы мы предприняли попытку построить модель для идентификации места произрастания для образцов древесины сосны, отобранных в трех различных областях Беларуси (Витебской, Брестской и Гомельской). Для экспериментальных исследований использовался дендрохронологический материал с 3-х временных пробных площадей (ВПП), заложенных в 2016 г. по принятым в области лесоведения и лесной таксации методикам [7]. На каждой ВПП отбирали буровые керны с габаритными размерами (25 x 4 x 3 см) у 15 деревьев I класса Крафта (господствующих) возрастным буром «Haglof» с противоположных сторон ствола перпендикулярно продольной оси ствола дерева на высоте 1,0–1,3 м от поверхности земли.

Краткая таксационная характеристика объектов исследования представлена в таблице.

Таблица

Таксационные показатели древостоев на ВПП

Table

Taxational indicators of forest stands on TSP (temporary sample plots)

№ ВПП	Лесничество	Квартал	Тип леса	Тип условий местопроизрастания	Состав древостоя	Возраст, лет	Класс бонитета	Полнота
1	Якубовское	89	сосняк мшистый	A2	10С+Б	125	I	0,7
2	Лунинское	6	сосняк мшистый	A2	10С	90	I	0,7
3	Юровичское	12	сосняк мшистый	A2	A2	110	I	0,6

Поскольку образцы древесины, с точки зрения молекулярной спектроскопии, крайне неоднородны, то все измерения следует проводить в режиме диффузного отражения. Поэтому для проведения исследований мы использовали портативный БИК-спектрометр MicroNIR OnSite компании VIAVI [8]. Оптическая схема данного спектрометра построена на технологии линейного переменного фильтра – она не содержит механических и подвижных частей и не требует юстировки. Время получения одного спектра составляет 10–12 мс (рис. 1).

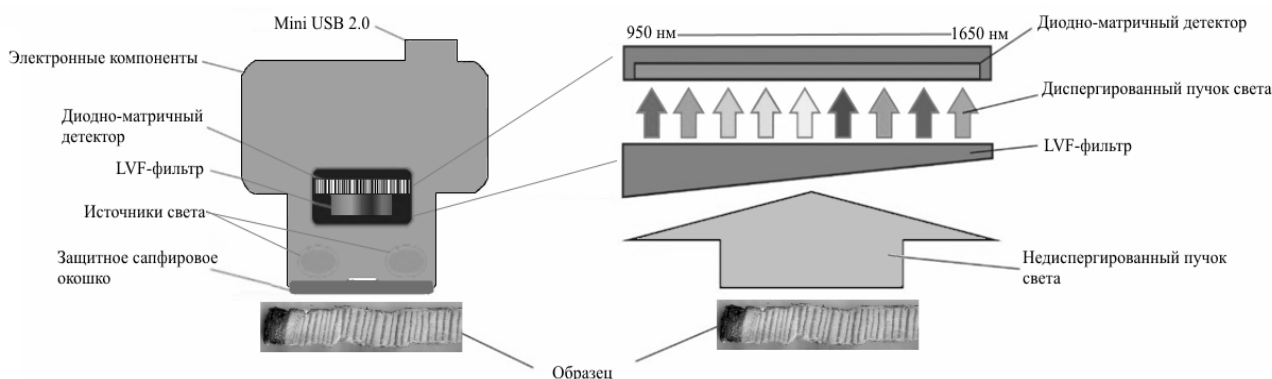


Рис. 1. Оптическая схема БИК-спектрометра MicroNIR

Fig. 1. Optical scheme of MicroNIR BIC spectrometer

Данный прибор позволяет выполнить детальное сканирование поверхности образца древесины и получить максимальное количество спектров для построения адекватной классификационной модели.

Перед непосредственным проведением измерений замеров с буровыми кернами был осуществлен ряд подготовительных операций. Вначале образцы замачивали на 10–15 мин в горячей воде. Затем ножом пистолетным с выдвижным трапециевидным лезвием в поперечном направлении срезали верхнюю часть, толщиной 1–1,5 мм. Для удобства обрезки и предотвращения разлома керны закрепляли на специальном кернодержателе. Старались добиться максимально ровной плоскости и избежать образования царапин и других изъянов на поверхности образцов. В дальнейшем керны высушивались до постоянной массы, поскольку наличие в них воды может кардинальным образом влиять на внешний вид спектров (вода имеет довольно интенсивные полосы [9] поглощения в ближней ИК-области электромагнитного излучения).

Для каждого образца древесины проводили 15 последовательных измерений. Для дальнейшего анализа полученные измерения спектров усреднялись.

Для построения классификационной модели методом главных компонент, а также для визуальной диагностики полученных данных использовали программное обеспечение The Unscrambler X компании CAMO [10], входящее в комплект поставки БИК-спектрометра MicroNIR.

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 2 представлены необработанные спектры образцов древесины с трех исследованных ВПП. Хорошо видно, что внутри каждой серии спектров наблюдается уширение вдоль оси ординат. Это является обычным явлением для спектроскопии диффузного отражения, связанным с рассеянием света на поверхности образцов.

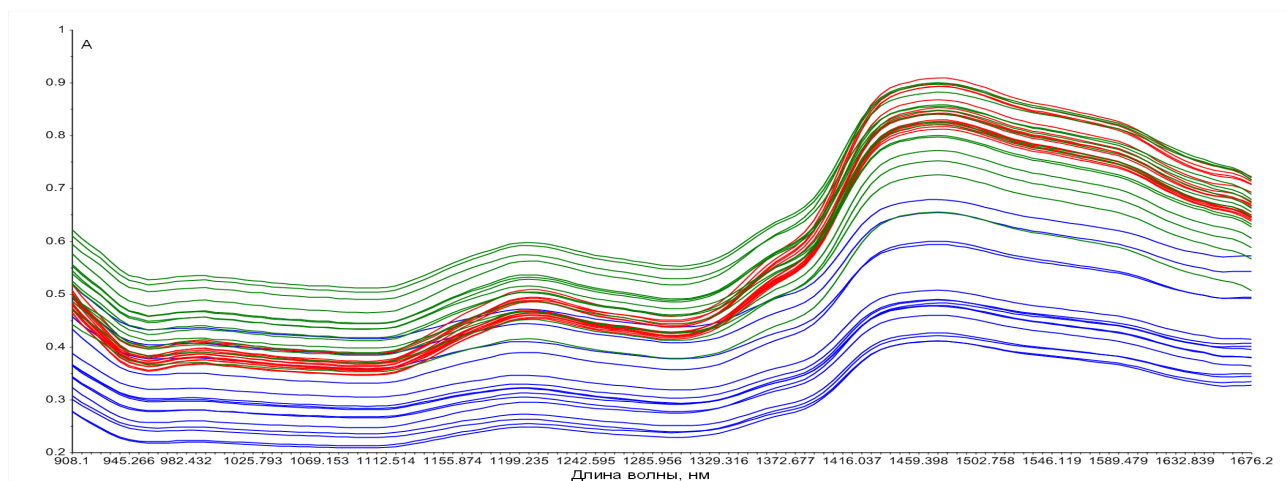


Рис. 2. Необработанные БИК-спектры трех образцов древесины

Fig. 2. Unprocessed BIC-spectra of three wood samples

Пересечения спектров между различными сериями, изображенные на рис. 2, могут усложнить построение модели. Для того чтобы избавиться от указанных проблем, необходимо выполнить коррекцию рассеяния.

В программном обеспечении The Unscrambler X Lite представлено несколько способов коррекции рассеяния на образцах, но наиболее удачным в нашем случае оказалось вычисление производных второго порядка по Савицкому–Голей (полином второго порядка, 19 сглаживающих точек; рис. 3).

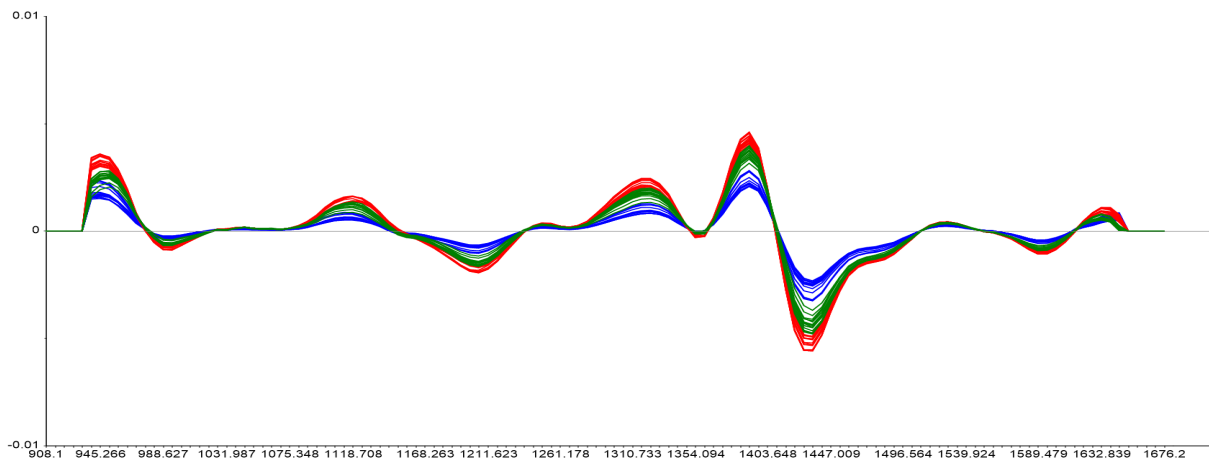


Рис. 3. Обработанные БИК-спектры трех образцов древесины (производная второго порядка)

Fig. 3. Processed BIC-spectra of three wood samples (derivative of the second order)

Сравнив внешний вид спектров, представленных на рис. 2 и 3, можно сделать вывод о том, что коррекция рассеяния оказала благоприятное влияние на наш набор данных. При этом удалось:

1. Избежать уширения между сериями спектров, в результате чего вариативность внутри каждой серии стала минимальной.
2. Избавиться от пересечения между сериями спектров: становится видимой четкая разница между сериями.

На основании скорректированных данных методом главных компонент была построена классификационная модель [11], позволяющая выявить различие между образцами. Поскольку мы обладали небольшим количеством образцов, проверить нашу модель можно с помощью метода кросс-валидации [12]. Процедура основана на том, что из общего массива данных сначала изымается один образец, затем модель перестраивается с учетом изъятых образцов. Далее, образец поставляется в модель как контрольный и вычисляется разница между его первоначальным положением в модели и положением после изъятия. Процедура повторяется для всех образцов модели. Рассмотрим диагностические характеристики построенной модели.

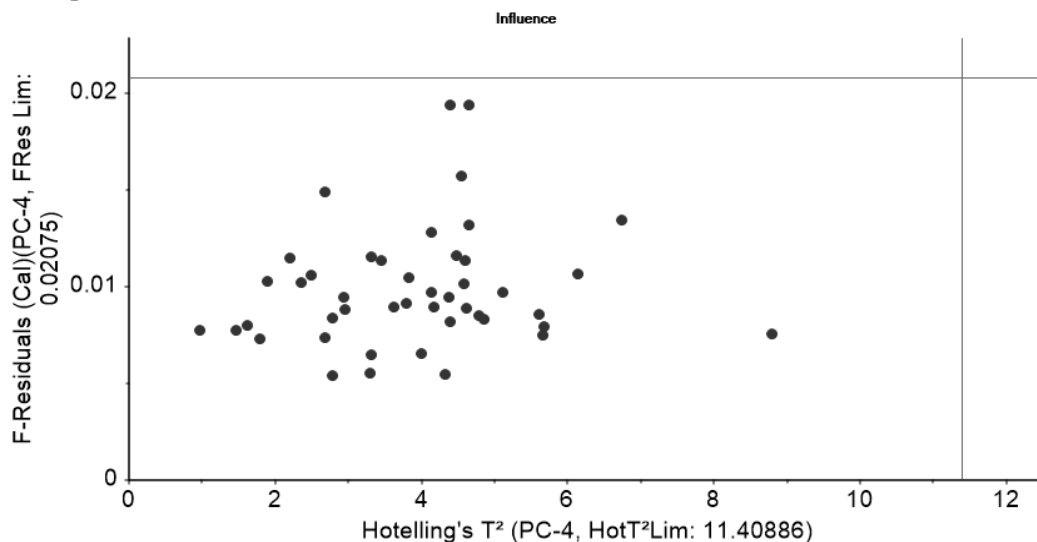


Рис. 4. График статистики Хеттелинга (поиск грубых промахов)

Fig. 4. Hotelling statistic chart (searching crude errors)

На рис. 4 дана статистика Хеттелинга [12], представляющая собой наглядную картину грубых промахов. Поскольку все образцы оказались в левом нижнем квадранте графика Хеттелинга, то это означает, что модель, полученная нами, не содержит в себе грубых промахов.

На рис. 5 изображен график объясненной дисперсии. Основное назначение данного графика – определение количества полезной информации, выбранной из массива образцов для построения модели.

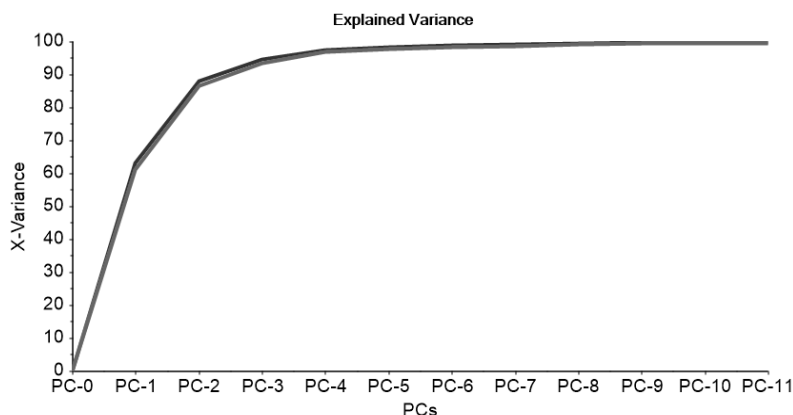


Рис. 5. График объясненной дисперсии

Fig. 5. Graph of explained Variance

Как следует из рис. 5, обе кривые, взятые как для построения, так и для проверки, асимптотически подходят значению, равному 100 %. Это означает, что для построения модели была использована вся полезная информация.

Обобщая полученные результаты, стоит отметить, что в целом все диагностические тесты пройдены успешно, и модель можно считать адекватной. На рис. 6 представлен график счетов, на котором изображена разница между образцами.

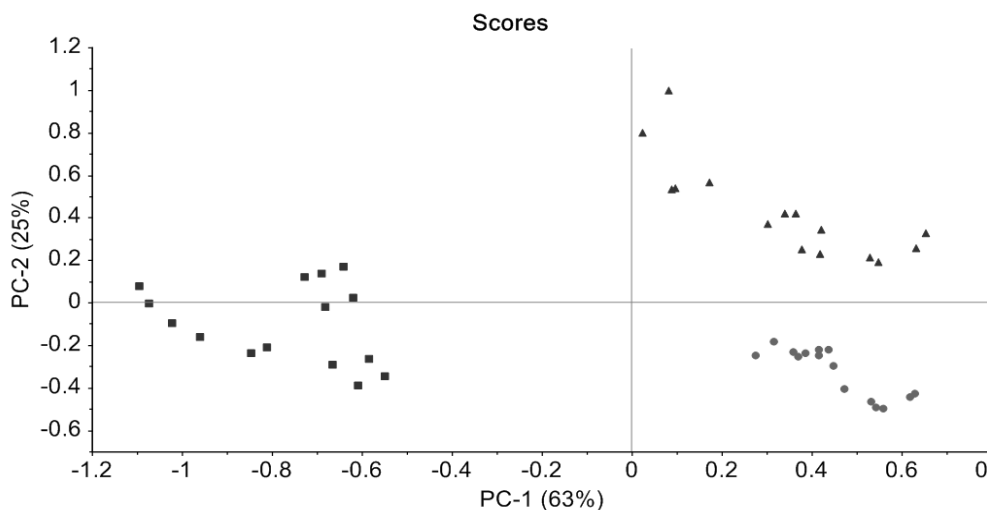


Рис. 6. График счетов

Fig. 6. Graph of scores

На графике счетов (рис. 6) отчетливо видны три группы образцов. При этом образцы с ВПП № 2 и ВПП № 3, полученные на юге Республики Беларусь, расположились в правой части графика счетов, а образцы с ВПП № 1, произрастающие на севере (Якубовское лесничество Россонского лесхоза), оказались в левой части. Кроме того, среди образцов, произрастающих на юге, также можно произвести дискриминацию – образец с номером 2 соответствует растениям, произрастающим в Лунинском лесничестве Лунинецкого лесхоза, а образец 3 – растениям, произрастающим в Юровичском лесничестве Калинковичского лесхоза.

Оценить, какие именно длины волн (в терминах многомерного анализа данных – это переменные) влияют на такой вид модели можно с помощью графика нагрузок, представленного на рис. 7. Чем дальше от центра находится точка, описывающая переменную, тем сильнее эта переменная влияет на вид модели [11].

Библиографические ссылки

1. *Ibach R. E., Clemons C. M., Chen G. C.* The use of new, aqueous chemical wood modifications to improve the durability of wood-plastic composites // *Forty-eighth Annual Meeting of the International Research Group on Wood Protection*, 2017 June 4–8. Ghent, 2017. P. 1–9.
2. *Fernandes C., Gaspar M. J., Pires J., et al.* Physical, chemical and mechanical properties of *Pinus sylvestris* wood at five sites in Portugal // *iForest-Biogeosciences and Forestry*. 2017. Vol. 10, № 4. P. 669.
3. *Mattos B. D., Lourencon T. V., Galto D. A. et al.* Chemical characterization of wood and extractives of fast-growing *Schizolobium parahyba* and *Pinus taeda* // *Wood Material Science & Engineering*. 2016. Vol. 11, № 4. P. 209–216.
4. *Tsuchikawa S.* A review of recent near infrared research for wood and paper // *Applied Spectroscopy Reviews*. 2007. Vol. 42, № 1. P. 43–71.
5. *Brunner M., Eugster R., Trenka E., et al.* FT-NIR spectroscopy and wood identification // *Holzforschung*. 1996. Vol. 50, № 2. P. 130–134.
6. *Gierlinger N., Schwanninger M., Wimmer R.* Characteristics and classification of Fourier-transform near infrared spectra of the heartwood of different larch species (*Larix* sp.) // *J. of Near Infrared Spectroscopy*. 2004. Vol. 12, № 2. P. 113–119.
7. *Шевелев С. Л., Кузмичев В. В.* Таксация леса. Красноярск, 2003.
8. *O'Brien N. A., Hulse C. A., Friedrich D. M., et al.* Miniature Near-Infrared (NIR) Spectrometer Engine For Handheld Applications. Baltimore : Next-Generation Spectroscopic Technologies V, Proc. of SPIE, 2012. Vol. 8374.
9. *Burns D. A., Ciurczak E. W.* Handbook of Near-Infrared Analysis / Boca Raton : CRC Press, 2007.
10. *Kessler W., Kessler W.* A Handy Tool for Chemometrics: The Unscrambler X // *Scientific Computing*. 2010. Vol. 27, issue. 4. P. 13.
11. *Cross R.* Principal Component Analysis Handbook. NJ : Clanrye International, 2015.
12. *Эсбенсен К.* Анализ многомерных данных. Черногловка: ИПХФ РАН, 2005.

References

1. *Ibach R. E., Clemons C. M., Chen G. C.* The use of new, aqueous chemical wood modifications to improve the durability of wood-plastic composites. *Forty-eighth Annual Meeting of the International Research Group on Wood Protection*, 2017 June 4–8. Ghent, 2017. P. 1–9.
2. *Fernandes C., Gaspar M. J., Pires J., et al.* Physical, chemical and mechanical properties of *Pinus sylvestris* wood at five sites in Portugal. *iForest-Biogeosciences and Forestry*. 2017. Vol. 10, No. 4. P. 669.
3. *Mattos B. D., Lourencon T. V., Galto D. A. et al.* Chemical characterization of wood and extractives of fast-growing *Schizolobium parahyba* and *Pinus taeda*. *Wood Material Science & Engineering*. 2016. Vol. 11, No. 4. P. 209–216.
4. *Tsuchikawa S.* A review of recent near infrared research for wood and paper. *Applied Spectroscopy Reviews*. 2007. Vol. 42, No. 1. P. 43–71.
5. *Brunner M., Eugster R., Trenka E., et al.* FT-NIR spectroscopy and wood identification. *Holzforschung*. 1996. Vol. 50, No. 2. P. 130–134.
6. *Gierlinger N., Schwanninger M., Wimmer R.* Characteristics and classification of Fourier-transform near infrared spectra of the heartwood of different larch species (*Larix* sp.). *J. of Near Infrared Spectroscopy*. 2004. Vol. 12, No. 2. P. 113–119.
7. *Shevelev S. L., Kuzmichev V. V.* Taksatsiya lesa [Forest Inventory]. Krasnoyarsk; 2003 (in Russ.).
8. *O'Brien N. A., Hulse C. A., Friedrich D. M., et al.* Miniature Near-Infrared (NIR) Spectrometer Engine For Handheld Applications. Proc. SPIE 2012; 8374: 837404.
9. *Burns D. A., Ciurczak E. W.* Handbook of Near-Infrared Analysis. Boca Raton, 2007.
10. *Kessler W., Kessler W.* A Handy Tool for Chemometrics: The Unscrambler X. *Scientific Computing*. 2010. Vol. 27, issue. 4.
11. *Cross R.* Principal Component Analysis Handbook. NJ, 2015.
12. *Esbensen K.* Analiz mnogomernykh dannykh [Multivariate Data Analysis]. Chernogolovka: IPKhF RAN, 2005 (in Russ.).

Статья поступила в редколлегию 01.02.2018
Received by editorial board 01.02.2018