

四十種商用木材之全反射傅立葉轉換紅外線指紋圖譜 及其主成分分析

洪克昌¹ 黃御軒² 李家皇³ 吳志鴻⁴

【摘要】本研究利用全反射傅立葉轉換紅外線光譜 (Fourier transform infrared-attenuated total reflection spectroscopy, FTIR-ATR) 對台灣常見 20 種針葉樹與 20 種闊葉樹之商用木材進行指紋圖譜分析，並配合主成分分析 (Principal component analysis, PCA) 作為材種區分之依據。試驗結果顯示，不同種木材具有特定 FTIR-ATR 吸收峰位置及強度，且經主成分分析後，能有效區分針闊葉樹木材。此外，將試材圖譜進行集群分析 (Cluster analysis) 後發現，針葉樹中同科試材間具有相似的吸收峰特性，因此可有效區分樹種間的差異。而利用此一非破壞性之分析方式，能方便且快速辨別針闊葉樹及木材科屬間的不同，因此未來將可作為商用木材鑑別之輔助參考。

【關鍵詞】商用木材、全反射傅立葉轉換紅外線光譜、指紋圖譜、主成分分析、集群分析。

FTIR-ATR Fingerprint Spectra and Principal Component Analysis of Forty Commercial Timber Species

Ke-Chang Hung¹ Yu-Syuan Huang² Chia-Huang Lee³ Jyh-Horng Wu⁴

【Abstract】The main purpose of this study is not only to obtain fingerprint spectra but also identify tree species from 40 commercial timber species (including 20 softwoods and 20 hardwoods) by Fourier transform infrared-attenuated total reflection spectroscopy (FTIR-ATR) combined with principal component analysis (PCA). The experimental results showed that the major separation between softwoods and hardwoods in score plots was easily achieved by this technique. In addition, FTIR-ATR fingerprint spectra of 20 softwoods could be used to segregate rapidly the differences between Families by using cluster analysis. Accordingly, this non-destructive technique could be used as a computer-assisted auxiliary system for commercial timber identifications in the future.

【Key words】Commercial timber, FTIR-ATR, Fingerprint spectra, PCA, Cluster analysis.

¹ 國立中興大學森林學系研究生。

Graduate Student, Department of Forestry, National Chung Hsing University.

² 國立中興大學森林學系學士。

Bachelor, Department of Forestry, National Chung Hsing University.

³ 國立中興大學森林學系碩士。

Master, Department of Forestry, National Chung Hsing University.

⁴ 國立中興大學森林學系副教授，通訊作者，402 台中市南區國光路 250 號。

Associate Professor, Department of Forestry, National Chung Hsing University. Corresponding author.
250, Kuo-kuang Road, Taichung 402, Taiwan. E-mail: eric@nchu.edu.tw.

I、前言

台灣自民國 81 年起全面禁伐天然林，迫使林產加工業者及木材商由世界各地進口大量的木材以滿足國內需求。然而，進口木材樹種繁多，且各樹種間性質不同，加工性亦有差異。因此，爲了提高木材利用率及其產品品質，即需透過木材或樹種鑑別，以利木材後續之加工與利用。目前，常見的木材鑑別方式，主要係利用木材組織（Wood anatomy）特徵上的差異來判斷木材的種類，其特徵可分爲巨觀特徵和微觀特徵。其中，巨觀特徵主要是以肉眼或低倍放大鏡觀察木材管孔、薄壁細胞及木質線等分布及著生情形，然而這些特徵往往會受到氣候及地理環境之影響而產生局部變化，導致樹種不易確認。相對的，微觀特徵則是利用光學或電子顯微鏡觀察木材組織的細部特徵來判別樹種，但此法操作不易，且需要專業經驗，因此亦無法便利及快捷的辨別木材樹種。

近年來，儀器分析大量應用於木材科學或材料科學等領域之研究上（Kos *et al.*, 2002）；其中，尤以傅立葉轉換紅外線光譜（FTIR）之應用最爲廣泛。而其分析原理主要係利用不同官能基（Functional group）具有不同的振動方式，而不同振動方式會吸收特定波長的光，故可藉此判斷待測物之分子特徵（Pavia *et al.*, 2001）。此外，FTIR 具有非破壞性檢測、操作簡單及分析快速等特性（Hori and Sugiyama, 2003），因此常被應用於輔助化合物之結構鑑定。然而，有關商用木材全反射傅立葉轉換紅外線（FTIR-ATR）指紋圖譜之分析，截至目前爲止仍缺乏相關研究，故實值得進行系統性的分析。因此，本試驗即針對台灣常見之商用木材進行 FTIR-ATR 的測定，並搭配主成分分析（PCA）與集群分析（Cluster analysis）進行研究，期能建立台灣商用木材之指紋圖譜，以作爲日後林業或林產加工業者樹種鑑別之參考。

II、材料與方法

(I) 樹種

本研究採用行政院農委會與原國立嘉義農

業專科學校所製作之台灣商用木材標本（第一輯及第二輯）共 40 種，其樹種如下：

針葉樹：柳杉（杉科，*Cryptomeria japonica*，S1）、巒大杉（杉科，*Cunninghamia lanceolata* var. *konishii*，S2）、杉木（杉科，*Cunninghamia lanceolata* var. *lanceolata*，S3）、台灣杉（杉科，*Taiwania cryptomerioides*，S4）、科羅拉多冷杉（松科，*Abies concolor*，S5）、落葉松（松科，*Larix occidentalis*，S6）、台灣五葉松（松科，*Pinus morrisonicola*，S7）、台灣二葉松（松科，*Pinus taiwanensis*，S8）、花旗松（松科，*Pseudotsuga menziesii*，S9）、台灣黃杉（松科，*Pseudotsuga wilsoniana*，S10）、台灣鐵杉（松科，*Tsuga chinensis*，S11）、西部鐵杉（松科，*Tsuga heterophylla*，S12）、肖楠（柏科，*Calocedrus formosana*，S13）、紅檜（柏科，*Chamaecyparis formosensis*，S14）、台灣扁柏（柏科，*Chamaecyparis obtusa* var. *formosana*，S15）、羅森柏（柏科，*Chamaecyparis lawsoniana*，S16）、阿拉斯加扁柏（柏科，*Chamaecyparis nootkatensis*，S17）、鉛筆柏（柏科，*Juniperus virginiana*，S18）、西部側柏（柏科，*Thuja plicata*，S19）及台灣紅豆杉（紅豆杉科，*Taxus mairei*，S20）共 20 種。

闊葉樹：三年桐（大戟科，*Aleurites fordii*，H1）、千年桐（大戟科，*Aleurites montana*，H2）、茄苳（重陽木）（大戟科，*Bischofia javanica*，H3）、裡白饅頭果（大戟科，*Glochidion acuminatum*，H4）、白匏子（大戟科，*Mallotus paniculatus*，H5）、白柏（大戟科，*Sapium discolor*，H6）、栲樹（殼斗科，*Castanopsis fargesii*，H7）、苦扁桃葉石櫟（殼斗科，*Lithocarpus amygdalifolius*，H8）、短尾葉石櫟（殼斗科，*Pasania harlandii*，H9）、川上氏石櫟（殼斗科，*Pasania kawakamii*，H10）、小西氏石櫟（殼斗科，*Pasania konishii*，H11）、菱果石櫟（殼斗科，*Lithocarpus synbalanos*，H12）、山黃麻（榆科，*Trema orientalis*，H13）、台灣檫（榆科，*Zelkova serrata*，H14）、瓊楠（樟科，*Beilschmiedia erythrophloia*，H15）、樟樹（樟科，*Cinnamomum camphora*，H16）、牛樟（樟科，*Cinnamomum kanehirai*，H17）、

香桂 (樟科, *Cinnamomum subavenium*, H18)、厚殼桂 (樟科, *Cryptocarya chinensis*, H19) 及香楠 (樟科, *Machilus zuihoensis*, H20) 共 20 種。

(II) 全反射式傅立葉轉換紅外線光譜 (FTIR-ATR) 分析

試驗前, 將試材裁切成適當的尺寸, 並放入溫度為 105°C 之烘箱中。經絕乾後, 再利用 PerkinElmer (Spectrum 100, UK) 全反射式傅立葉轉換紅外線光譜儀, 針對試材徑切面 (Radial section) 上春秋材交會處 (闊葉樹散孔材則為隨機取樣) 進行量測, 測定樣本數為 5 重複。分析時, 所使用之掃描解析度為 4 cm^{-1} , 掃描次數為 32 次, 波數 (Wave number) 範圍為 4000–650 cm^{-1} 。

(III) 主成分分析 (PCA) 與集群分析

本試驗使用 MVSP 3.1 (Kovach computing services) 統計系統進行各樹種 FTIR-ATR 圖譜之主成分及集群分析。分析前, 先將各樹種之 FTIR-ATR 圖譜進行二次微分, 並截取微分後圖譜中波數 1800–650 cm^{-1} 之範圍, 以每 3 cm^{-1} 為一組進行積分, 接著以各樹種之 FTIR-ATR 積分值進行主成分及集群分析。其中, 在主成分分析方面, 第一主成分 (First principal component, PC1) 為可區分最大部分圖譜差異之因子, 而第二主成分 (Second principal component, PC2) 則為區分次多部分圖譜差異之因子, 其餘則以此類推。

III、結果與討論

紅外線光譜分析主要係利用紅外線照射待測物質並偵測化合物官能基之振動, 藉由不同官能基所吸收之能量不同的特性, 判斷物質所具有之官能基。而早期紅外線光譜儀主要是利用菱鏡或光柵將紅外線分散, 藉此取得不同波長之光線進行檢測, 稱為分散式紅外線光譜儀 (Dispersive infrared spectroscopy)。然而, 隨著電腦與科技的進步, 目前已發展出更便利且分析迅速的傅立葉轉換紅外線光譜儀取代傳統分散式光譜儀, 使紅外線光譜的應用更為廣泛。此外, FTIR 應用於木材科學之研究已有很

長的一段時間, 例如: Owen 與 Thomas (1989) 以及張上鎮和王升陽 (1997) 即利用 FTIR 分析並區分出針闊葉樹種之特定吸收。因此, 本研究亦將針對常見之 20 種針葉樹與 20 種闊葉樹進行 FTIR-ATR 分析, 並建立其指紋圖譜 (1800–650 cm^{-1}), 以作為日後材種鑑定之參考依據。圖 1 即為 40 種台灣商用木材 FTIR-ATR 之指紋圖譜, 而由圖中可以發現, 各樹種間其指紋圖譜之吸收峰與位置均有所差異, 顯示它們的組成成分有所不同。因此, 可進一步將這些樹種的指紋圖譜進行統計分析, 以瞭解於針闊葉樹或科別中是否有所區別。

目前, 已有報告指出 FTIR-ATR 結合 PCA 的分析方式, 不僅能成功用以區分不同塑膠基質之木材-塑膠複合材 (Wood plastic composite) (Lee *et al.*, 2010), 同時亦可用以區分不同型態之木材細胞其 FTIR 光譜上的些微差異, 並藉此辨別細胞類型 (Hori and Sugiyama, 2003)。而早期研究指出 FTIR 圖譜進行二次微分後, 具有降低基線 (Base-line) 偏移之影響、提高圖譜再現性以及凸顯圖譜特徵等優點 (Kansiz *et al.*, 1999; Sandt *et al.*, 2003; Lee *et al.*, 2010)。因此, 本試驗即針對 40 種商用木材之 FTIR-ATR 二次微分圖譜進行 PCA 分析, 而分析所得結果則如圖 2 及圖 3 所示。其中, 圖 2 為第一主成分 (PC1) 對第二主成分 (PC2) 之分散圖, 由圖中結果可以得知, PC1 可以解釋的圖譜差異為 34.4%, PC2 則為 10.6%。因此, 以 PC1 對 PC2 作圖, 合計可解釋 45.0% 之圖譜差異。此外, 由圖中可以發現, 所有樹種明顯區分為兩個類群; 其中, PC1 負值為針葉樹之群聚, 而正值則為闊葉樹之群聚, 顯示 PC1 能有效區分針闊葉樹木材。由於 PC1 可有效區分針闊葉樹木材, 因此進一步針對 PC1 進行變異負荷量 (Variable loading) 分析, 其結果如圖 3 所示。由 FTIR-ATR 之二次微分 Loading 圖可以發現, 針葉樹材在負值之部分主要係受 1717 cm^{-1} 、1510 cm^{-1} 、1474 cm^{-1} 、1438 cm^{-1} 、1141 cm^{-1} 、1060 cm^{-1} 、1006 cm^{-1} 、943 cm^{-1} 、811 cm^{-1} 與 670 cm^{-1} 之影響; 而闊葉樹材在正值部分則受 1738 cm^{-1} 、1594 cm^{-1} 、1507 cm^{-1} 、1459 cm^{-1} 、1423 cm^{-1} 、1378 cm^{-1} 、1330 cm^{-1} 、1240

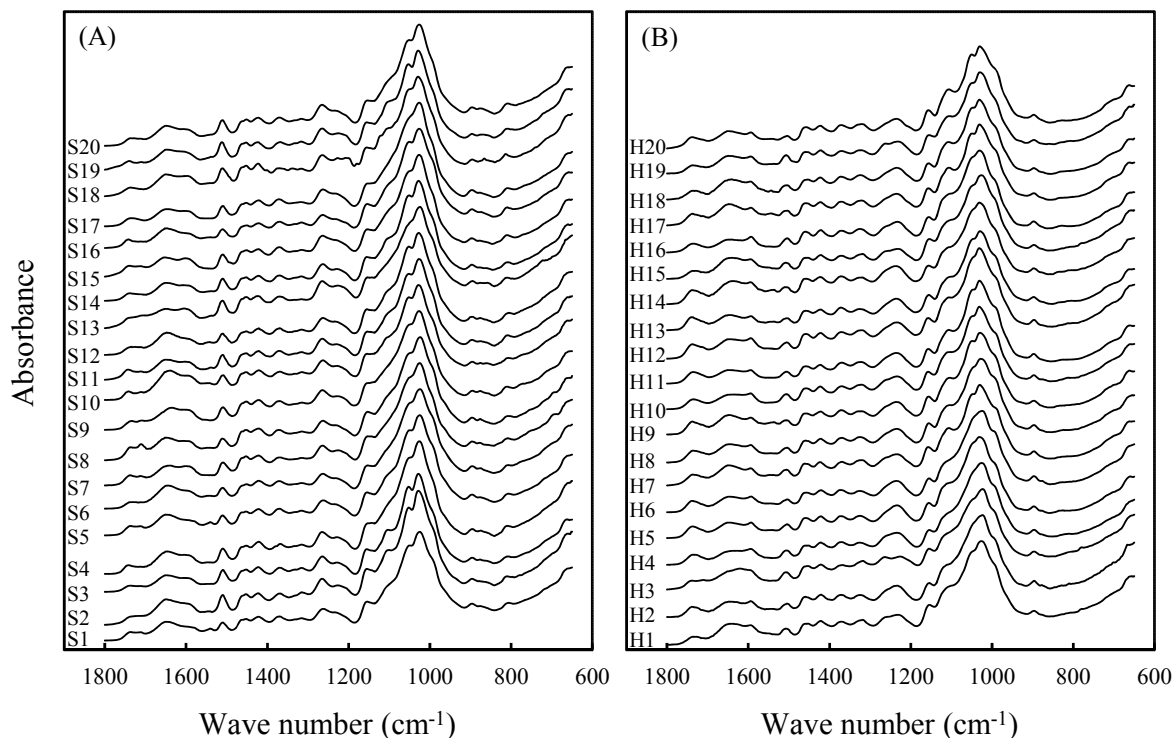


圖 1. 40 種商用木材之 FTIR-ATR 指紋圖譜 (A：針葉樹；B：闊葉樹)

Fig. 1. FTIR-ATR fingerprint spectra of 40 commercial timber species (A: softwoods; B: hardwoods).

cm^{-1} 、 1156 cm^{-1} 、 1126 cm^{-1} 、 1045 cm^{-1} 、 991 cm^{-1} 、 898 cm^{-1} 與 667 cm^{-1} 之影響。其中， 1510 cm^{-1} 吸收峰為針葉樹中癒創木型 (Guaiacyl-type) 木質素上苯環之特定吸收。而闊葉樹中之木質素則主要由癒創木型及紫丁香型 (Syringal-type) 木質素所構成，導致木質素之最大特定吸收由 1510 cm^{-1} 偏移至 1507 cm^{-1} (張上鎮、王升陽，1997)。此外，Faix 與 Beinhoff (1988) 指出， 1594 cm^{-1} 芳香環之特定吸收會隨著紫丁香型木質素含量的增加而上升，而闊葉樹中含有較針葉樹多的紫丁香型木質素，故在 1594 cm^{-1} 的吸收峰強度較高。另外，一般針葉樹之組成中含有較多的葡萄甘露糖 (Glucmannan) 及木質素；相對的，闊葉樹則具有較多的全纖維素及木聚糖 (Xylan) (Rowell *et al.*, 2005)。因此，闊葉樹材在 1459 cm^{-1} 、 1156 cm^{-1} 、 1045 cm^{-1} 與 898 cm^{-1} 等纖維素之特性吸收及 1738 cm^{-1} 代表木聚糖上乙醯基的特定吸收峰之吸收強度均較針葉樹高。相對的，針葉樹中則是葡萄甘露糖之含量較多，故在針葉樹 FTIR-ATR 圖譜上，於波數 811 cm^{-1}

處葡萄甘露糖之特定吸收峰具有較強之吸收強度。綜合上述試驗結果可以得知，利用 FTIR 結合 PCA 進行分析，確實可有效區分針闊葉樹木材。

此外，進一步利用 20 種針葉樹木材之指紋圖譜進行集群分析，其結果如圖 4 所示。由圖中可以發現，於 20 種針葉樹中，以鉛筆柏 (柏科，*J. virginiana*) 較能明顯的區別出來，而其他樹種則可大致區分出松科與柏科兩個集群；但在松科之集群中亦發現柏科樹種肖楠 (*C. formosana*)，推測其原因可能係肖楠之特定吸收峰與松科較為相近所致。而在杉科部分，則以香杉 (*C. lanceolata* var. *konishii*) 及杉木 (*C. lanceolata* var. *lanceolata*) 之吸收峰與柏科較為相似，其餘杉科則與松科類似。此外，Rana 等人 (2008) 的研究亦發現，利用 FTIR-ATR 結合集群分析之方法可有效區分出不同生育地之山毛櫸 (*Fagus sylvatica*)。因此，FTIR-ATR 結合 PCA 或集群分析，確實具有作為鑑別商用樹種輔助工具之潛能。

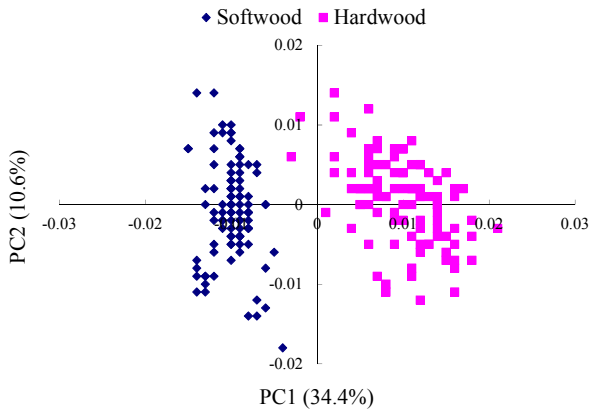


圖 2. 40 種商用木材之 PCA 分散圖(PC1 × PC2)
 Fig. 2. PCA scatter plots (PC1 × PC2) for 40 commercial timber species.

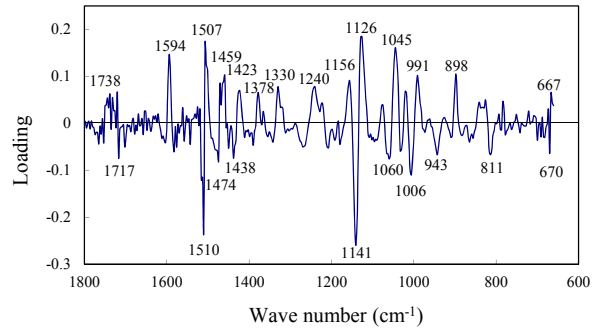


圖 3. PC1 之變異負荷量
 Fig. 3. Variable loading of PC1.

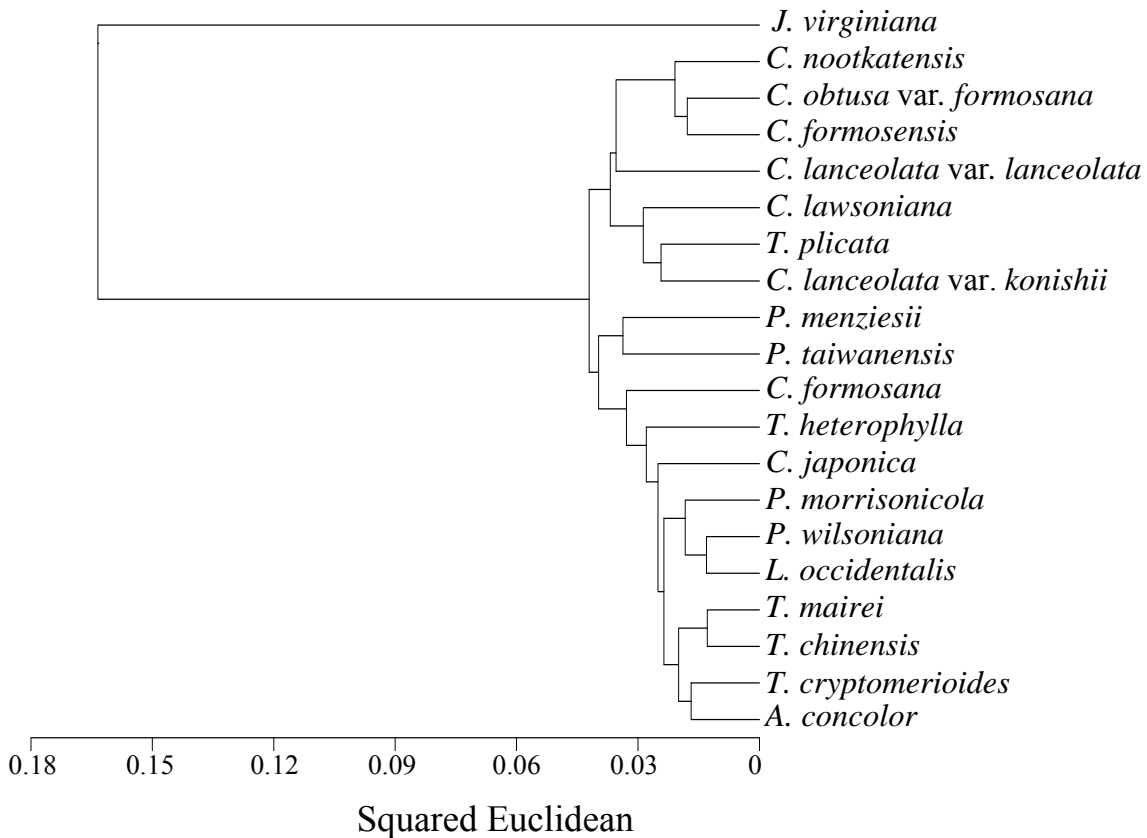


圖 4. 20 種針葉樹材之集群分析圖
 Fig. 4. Cluster analysis of 20 species of softwoods.

IV、結論

本研究針對 40 種台灣商用針闊葉樹木材進行 FTIR-ATR 指紋圖譜分析，並藉主成分分析與集群分析區分針闊葉樹種。試驗結果顯示，此分析系統能迅速且有效的區別針闊葉樹木材。此外，進一步將針葉樹 20 種樹種之樣本進行集群分析，則能有效的區分出針葉樹中的松科及柏科。顯示，利用全反射傅立葉轉換紅外線光譜結合主成分分析與集群分析之方法，能於不破壞試材之情況下，迅速的區別出針闊葉樹及針葉樹之科別，因此可作為日後木材鑑別時之輔助參考。

V、參考文獻

1. 張上鎮、王升陽 (1997) 台灣產針闊葉樹材實木散反射傅立葉紅外線光譜特性之比較。中華林學季刊 30(3)：329-342。
2. Faix, O. and O. Beinhoff (1988) FTIR spectra of milled wood lignin and lignin polymer models (DHP's) with enhanced resolution obtained by deconvolution. J. Wood Chem. Technol. 8(4):505-522.
3. Hori, R. and J. Sugiyama (2003) A combined FT-IR microscopy and principal component analysis on softwood cell walls. Carbohydr. Polym. 52:449-453.
4. Kansiz, M., P. Heraud, B. Wood, F. Burden, J. Beardall and D. McNaughton (1999) Fourier transform infrared microspectroscopy and chemometrics as a tool for the discrimination of cyanobacterial strains. Phytochemistry 52:407-417.
5. Kos, G., H. Lohninger and R. Krska (2002) Fourier transform midinfrared spectroscopy with attenuated total reflection (FT-IR/ATR) a tool for the detection of *Fusarium* fungi on maize. Vib. Spectrosc. 29:115-119.
6. Lee, C.-H., T.-L. Wu, Y.-L. Chen and J.-H. Wu (2010) Characteristics and discrimination of five types of wood-plastic composites by FTIR spectroscopy combined with principal component analysis. Holzforschung 64:699-704.
7. Owen, N. L. and D. W. Thomas (1989) Infrared studies of hard and soft woods. Appl. Spectrosc. 43(3):451-455.
8. Pavia, D. L., G. M. Lampman and G. S. Kriz (2001) Infrared spectroscopy. pp.13-101. In D. L Pavia., G. M. Lampman and G. S. Kriz eds. Introduction to Spectroscopy (3th Edition). Saunders, Philadelphia. 579 pp.
9. Rana, R., G. Müller, A. Naumann and A. Polle (2008) FTIR spectroscopy in combination with principal component analysis or cluster analysis as a tool to distinguish beech (*Fagus sylvatica* L.) trees grown at different sites. Holzforschung 62:530-538.
10. Rowell, R. M., R. Pettersen, J. S. Han, J. S. Rowell and M. A. Tshabalala (2005) Cell Wall Chemistry. pp.35-74. In R. M. Rowell ed. Wood chemistry and wood composites. CRC Press, New York. 487 pp.
11. Sandt, C., G. D. Sockalingum, D. Aubert, H. Lepan, C. Lepouse, M. Jaussaud, A. Leon, J. M. Pinon, M. Manfait and D. Toubas (2003) Use of Fourier-transform infrared spectroscopy for typing of *Candida albicans* strains isolated in intensive care units. J. Clin. Microbiol. 41:954-959.