

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ УСТАНОВЛЕНИЯ МЕСТА ПРОИЗРАСТАНИЯ СОСНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ

А. Н. Хох, заведующая лабораторией исследования материалов, веществ и изделий, Научно-практический центр Государственного комитета судебных экспертиз Республики Беларусь, IannIhoh@gmail.com, Минск, Беларусь,

В. Б. Звягинцев, кандидат биологических наук, доцент, заведующий кафедрой лесозащиты и древесиноведения, Белорусский государственный технологический университет, mycolog@tut.by, Минск, Беларусь

В статье рассмотрены подходы к установлению географического происхождения сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) по данным ИК-Фурье спектроскопии. Исследованы буровые керны сосны с севера и юга Беларуси, при этом существенных изменений в интенсивности ИК полос поглощения между ними не обнаружено, что обусловило необходимость применения хемометрических алгоритмов анализа. На основе кластерного анализа (далее — СА), метода главных компонент (далее — РСА) и дискриминантного анализа проекций на латентные структуры (далее — PLS-DA) прогнозировалась принадлежность к одному из выделенных двух классов (класс № 1 — северная популяция сосны; класс № 2 — южная популяция). Рассмотрен обобщенный алгоритм построения классификационной модели, в том числе описаны этапы предварительной обработки спектральной информации, а также исследовательский анализ. В целом проверка предсказательных качеств полученной модели методом кросс-валидации показала ее стабильность (93 % правильных предсказаний для обучающего набора и 91 % для тестового набора образцов). На основании полученных результатов показано, что ИК-спектроскопия в сочетании со статистическими методами анализа многофакторных зависимостей может найти применение для решения задач, связанных с установлением места произрастания сосновых лесоматериалов.

The article discusses the approaches to establishing the geographical origin of the Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) according to FT-IR spectroscopy. Pine drill cores from the north and south of Belarus have been studied, while no significant changes in the intensity of IR absorption bands have been found between them, which has necessitated the use of chemometric analysis algorithms. Based on the cluster analysis (hereinafter referred to as CA), the principal component analysis (hereinafter referred to as PCA), and the discriminant analysis of projections on latent structures (hereinafter referred to as PLS-DA), belonging to one of the two selected classes (class № 1 — north; class № 2 — south) has been predicted. A generalized algorithm for constructing a classification model has been considered, including the stages of preliminary processing of spectral information, as well as research analysis. In general, checking the predictive qualities of the model by the cross-validation method showed its significance (94 % correct predictions for the training set and 91 % for the test set of samples). On the basis of the results obtained, it has been proved that IR spectroscopy in combination with statistical methods for the analysis of multivariate dependencies can be used to solve the issues associated with establishing the place of growth of the pine timber.

Ключевые слова: древесина, хвойные породы, ИК-спектроскопия, место произрастания, хемометрические алгоритмы.

Keywords: timber, coniferous species, IR-spectroscopy, growth place, chemometric algorithms.

Введение. Сосновые леса широко представлены во всех регионах Республики Беларусь и доминируют как по занятой площади, так и по запасам древесины. Во многом по этой причине, а также из-за качественных характеристик древесины и хорошей транспортной доступности лесов на сегодняшний день сосна обыкновенная (*Pinus sylvestris* L.) является наиболее частым объектом правонарушений против экологической безопасности, окружающей среды и порядка природопользования. При их расследовании в ряде случаев возникает необходимость в получении информации о месте происхождения сосновых лесоматериалов.

До сих пор одним из приоритетных методов для решения данной задачи остается дендрохронологический анализ, базирующийся на том, что «рисунок» годовичных слоев (далее — ГС) каждого отдельно взятого дерева (серия) строго индивидуален, но в тоже время реакция деревьев одной породы, растущих в одинаковых условиях в одном и том же месте, на изменения комплекса экологических факторов сходна [1]. Подбор похожих изменений ширины ГС в сравниваемых сериях позволяет идентифицировать географическое место, откуда происходит дерево. Главный недостаток дендрохронологического анализа, по нашему мнению, заключается в том, что для надежной датировки необходимо наложение одной серии на другую на отрезке, как правило, не менее 50 ГС.

В последние годы для установления места происхождения древесины после ее вырубki начинают применяться неразрушающие спектроскопические методы анализа, среди которых спектроскопия в ближней и средней инфракрасной области [2—5]. Отметим, что с помощью спектроскопии в ближней ИК-области удалось разделить один из дендрохронологически однородных регионов Беларуси на 8 подрегионов, что позволило сузить групповую принадлежность исследуемых образцов и провести отождествление местности, на которой они выросли (т. е. установить источник происхождения) [6].

Настоящая работа направлена на исследование потенциальных возможностей ИК-Фурье спектроскопии

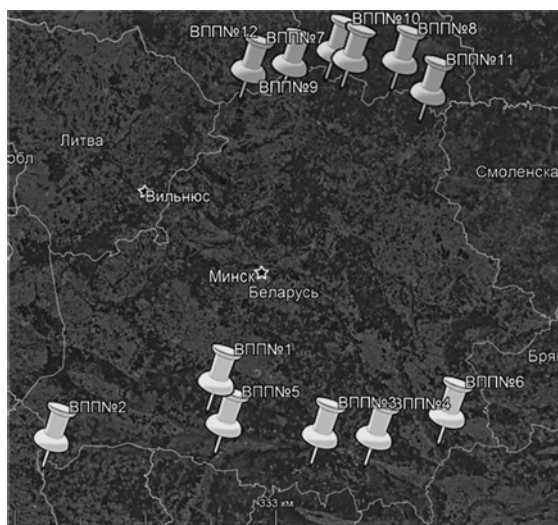


Рис. 1. Схема расположения объектов исследования

для подтверждения легальности заготовленных лесоматериалов или доказательства происхождения срубленной древесины с места незаконной рубки.

Цель — разработать подходы для дифференциации образцов древесины сосны обыкновенной различного географического происхождения на основе спектральной информации.

Работа выполнена в ходе реализации задания 3.2.01 «Разработка новых подходов к судебно-экспертному исследованию объектов растительного происхождения» по государственной программе научных исследований «Информатика, космос и безопасность», подпрограмма «Научное обеспечение безопасности человека, общества и государства» (№ госрегистрации 20160444).

Модели и методы. Объектами исследования являлись сосняки мшистые (*Pinetum pleuroziosum*) (доминирующая лесная формация, занимают >40 % от всей площади сосновых лесов) из южных и северных регионов Беларуси.

По принятым в области лесоведения и лесной таксации методикам [7] было заложено 12 временных пробных площадей (далее — ВПП), на каждой из которых у 20 средних деревьев возрастным буром Haglof с противоположных сторон перпендикулярно продольной оси ствола на высоте 1,0–1,3 м от поверхности земли отобраны буровые керны (по два с одного дерева).

Расположение ВПП показано на рисунке 1. Максимальное расстояние между ними составило 627 км.

Краткая лесоводственно-таксационная характеристика объектов исследования представлена в таблице 1.

Перед анализом буровые керны высушили в сушильном шкафу при 30 °С в течение 2 недель. Затем они с помощью гравера зачищались по всей поверхности, чтобы улучшить видимость узких ГС (шириной менее 0,5 мм).

ИК-спектры регистрировали на спектрометре Spectrum Two с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (далее — НПВО) (Perkin-Elmer, США) в диапазоне 4000–400 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹.

Каждый буровой керн разрезали послойно, что позволяло обеспечить максимальный контакт между образцом и кристаллом алмаза НПВО. Изучались ГС ядровой древесины, поскольку рядом зарубежных авторов показано, что различия химического состава между заболонью и ядром в противном случае будут оказывать превалирующее влияние на результаты спектроскопического анализа [8]. Для каждого керна было записано 20 спектров на случайно выбранных ГС сердцевин.

Статистическая обработка проводилась с использованием программного комплекса The Unscrambler X v.10.4.1 (CAMO, США). Для оценки полученных результатов были применены методы CA, PCA, а также PLS-DA.

Таблица 1

Таксационные показатели древостоев сосны обыкновенной

№ ВПП	Лесничество	Квартал	ТУМ	Состав	Возраст, лет	Класс бонитета	Полнота	
Юг	1	Лунинское	6	A2	10С	90	II	0,7
	2	Томашевское	257	A2	9С1Б + Д	120	II	0,7
	3	Буйновичское	50	A2	10С + Б	120	II	0,6
	4	Барбаровское	95	A2	10С	150	II	0,6
	5	Столинское	238	A2	10С	85	II	0,6
	6	Карповское	33	A2	10С + Б	120	II	0,4
Север	7	Браславское	42	B2	10С + Е	100	I	0,8
	8	Езеришенское	3	A2	A2	120	II	0,6
	9	Селявщинское	5	A2	10С + Б	90	I	0,5
	10	Юховичское	110	A2	10С	120	II	0,5
	11	Канашинское	20	A2	10С + Б	120	I	0,8
	12	Узменское	6	A2	10С + Е	140	II	0,6

Результаты и обсуждение. В результате проведенных исследований было установлено, что по абсолютной величине ИК-спектры 12 исследованных ВПП имеют схожий вид и несущественные различия. В этой связи нами проводилось их сглаживание по 5 точкам с последующим вычислением производной второго порядка по методу Савицкого-Голея (с использованием 7 сглаживающих точек), что позволило сделать признаки разделения (индивидуализирующие признаки) более явными. Однако, в любом случае, существенных изменений в интенсивности ИК-полос поглощения древесины ВПП № 1–6 (Юг) и ВПП № 7–12 (Север) не обнаружено, что обусловило необходимость применения хемометрических алгоритмов анализа. Отметим также, что в дальнейшем нами анализировалась часть спектра в области между 1800 и 800 см^{-1} (рис. 2).

Большинство полос были отнесены к лигнину (825, 1225, 1270, 1425, 1465, 1510 и 1590 см^{-1}) и

целлюлозе (900, 985, 1005, 1025, 1055, 1105, 1155, 1185, 1315, 1335, 1360, 1450, 1690, 1730 см^{-1}) [9].

На первом этапе работы структура спектрометрических данных была изучена методом PCA. На основании проведенного анализа можно видеть, что точки, являющиеся отражением буровых кернов, объединились в 2 класса, соответствующие 2-м исследуемым регионам Беларуси: северному и южному. На рисунке 3 видно, что точки, соответствующие одному региону, практически не перекрываются и находятся в разных областях модели относительно 1-й и 2-й главных компонент (далее — PC). Это свидетельствует о достоверных различиях между ними. Распределение образцов в координатном пространстве PC показывает, что образцы сосны обыкновенной, отобранные в северной части Беларуси, локализованы в зоне отрицательных значений и отличаются меньшим разбросом значений, в то время как образцы из южной части находятся в зоне положи-

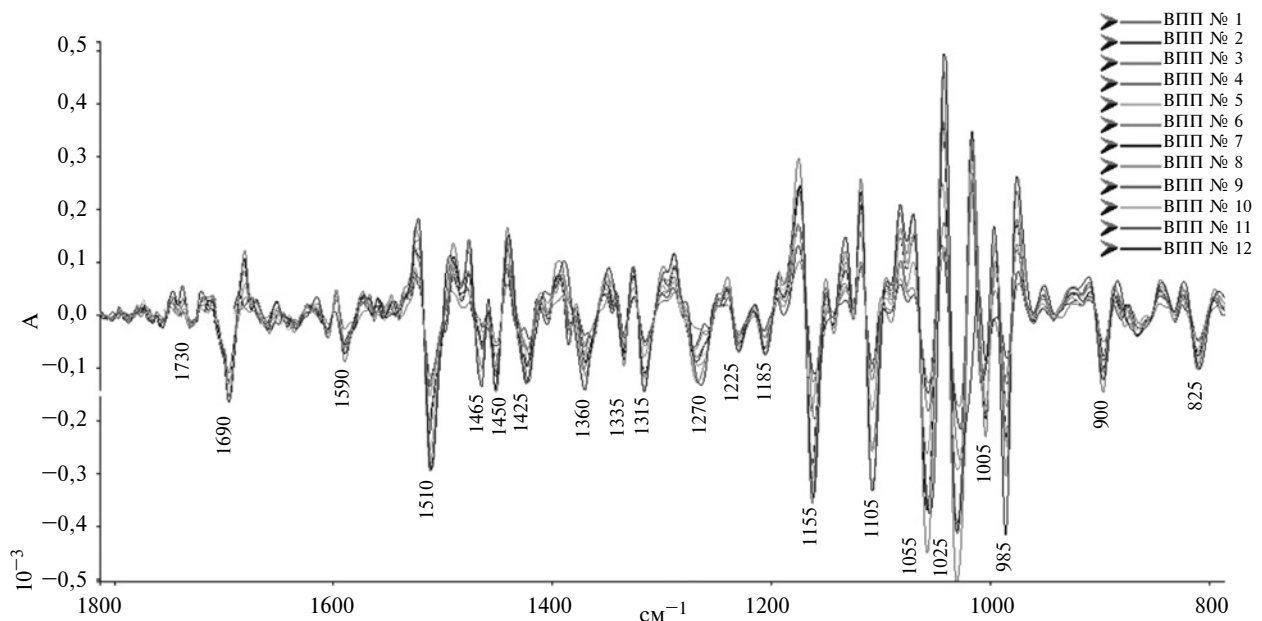


Рис. 2. Усредненные сглаженные вторые производные спектров

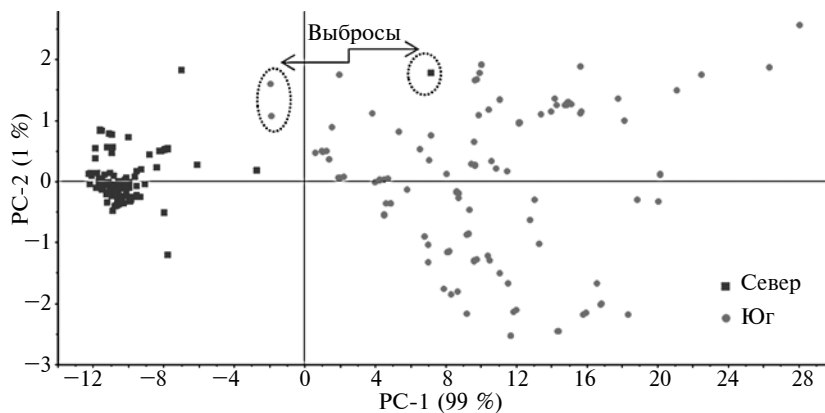


Рис. 3. График МГК-счетов для 240-ка исследованных образцов

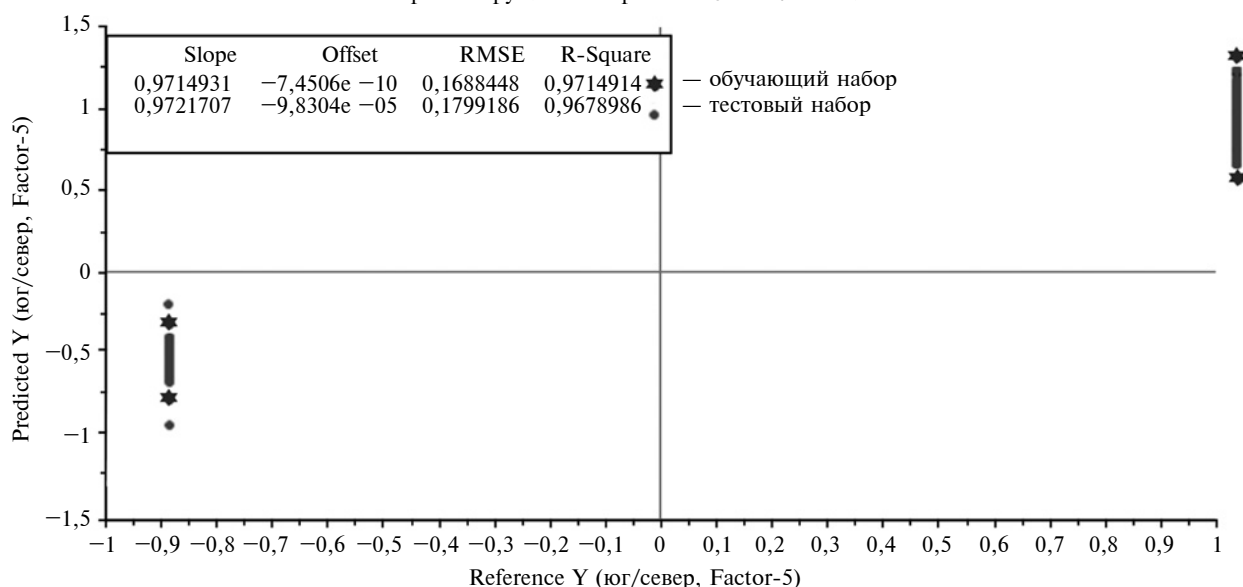


Рис. 4. Определение географической принадлежности (-1 — север; 1 — юг)

тельных значений и характеризуются довольно большим разбросом. Оценка полученных результатов показала, что первая главная компонента объясняет 99 % дисперсии, т. е. именно она описывает основные отличия между северными и южными образцами.

Следующий этап работы заключался в выборе хемометрического алгоритма и непосредственном многомерном моделировании ИК-спектров. С учетом специфики решаемой нами задачи было решено использовать метод дискриминантного анализа проекций на латентные структуры, что позволило в дальнейшем предсказывать принадлежность новых образцов. Для анализа данных методом PLS-DA использовались те же данные, что и для PCA, однако при этом наблюдения предварительно были разделены на классы, соответствующие исследуемым образцам (север — класс 1; юг — класс -1).

В первую очередь модели PLS-DA были построены для каждого класса в отдельности. Для их проверки был выбран метод кросс-валидации. Все образцы класса были 10 раз разделены рандомизированным образом на обучающий (90 образцов) и проверочный (30 образцов) наборы данных.

Обучающие наборы образцов использовали для построения PLS-DA модели, с помощью которой в последующем будет проводиться анализ «новых» образцов. В результате отмечено, что так же, как и в PCA модели, классы не перекрывались между собой и расположились в разных областях двумерной плоскости, что подтверждает достоверные различия между ними. Оптимальное число латентных переменных соответствова-

ло 5-ти для полных и обучающих наборов данных для обоих классов.

Суммарный процент объясненной информации практически не отличался от PCA модели и составил 98,6 %. Объясненная дисперсия для PLS-DA модели показывает, что достаточным является учет первых двух PC; ее достоверность, оцененная по методу перекрестной проверки, составила 91,75 %.

Практические возможности использования созданной классификационной модели были проверены на 10-ти реальных объектах (неизвестные образцы), из поступивших для проведения судебно-ботанических экспертных исследований в ходе расследования дел о незаконных рубках леса.

Анализ результатов методом PLS-DA не показал существенного различия в значениях указанных характеристик для калибровки и предсказания, что свидетельствует о стабильности модели и предполагает низкую погрешность в дальнейших определениях (рис. 4). Проверка качества модели методом полной кросс-валидации показала ее значимость.

В таблице 2 показаны коэффициенты значимости идентифицированных экспертных образцов в формировании осей Factor-1 и Factor-2 и расположении точек описанной выше модели. Указанные коэффициенты имеют как положительные, так отрицательные значения в зависимости от их вклада в положительную или отрицательную области модели, их значимость при этом не зависит от знака и определяется только отклонением от нуля.

Все проверочные образцы были правильно идентифицированы по своему географическому происхождению.

Заключение. Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что хемометрические алгоритмы анализа при обработке ИК-спектров в средней ИК-области образцов древесины из южного и северного регионов Беларуси позволяют разделить исследуемые объекты на два разных класса и отнести их к разным источникам происхождения. Важным условием при этом является наличие базы ИК-спектров

образцов, что позволяет сравнивать неизвестные образцы с контрольными, существующими в базе данных, и на этой основе классифицировать неизвестные образцы. Следовательно, применение спектроскопических методов исследования древесины для установления места произрастания сосны обыкновенной следует признать оправданным, поскольку они позволяют разносторонне оценить совокупность признаков и выделить важнейшие критерии, по которым с большой достоверностью можно будет судить о региональной принадлежности сосновых лесоматериалов.

Библиографический список

1. Biondi F. From Dendrochronology to Allometry / F. Biondi. *Forests*, 2020. — 11 (2). — P. 146.
2. Traoré M. Differentiation between pine woods according to species and growing location using FTIR-ATR / M. Traoré, J. Kaal, A. M. Cortizas. — *Wood science and technology*, 2018. — 52 (2). — P. 487–504.
3. Sandak A. Relationship between near-infrared (NIR) spectra and the geographical provenance of timber / A. Sandak, J. Sandak, M. Negri. — *Wood science and technology*, 2011. — 45 (1). — P. 35–48.
4. Determination of the country of origin of true mahogany (*Swietenia macrophylla* King) wood in five Latin American countries using handheld NIR devices and multivariate data analysis / D. C. Silva [et al.]. — *Holzforschung*, 2018. — 72 (7). — P. 521–530.
5. Towards a new approach for dendroprovenancing pines in the Mediterranean Iberian Peninsula / L. Akhmetzyanov [et al.]. *Dendrochronologia*, 2020. Vol. 60. 125688.
6. Хох А. Н. Установление географического происхождения сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) по спектрометрическим параметрам в БИК-диапазоне / А. Н. Хох, В. Б. Звягинцев]. — *Вестн. Віцеб. дзярж. ун-та.* — Витебск, 2020. — 106 (1). — С. 78–84.
7. Ефименко В. М. Лесная таксация. Практическое пособие по выполнению лабораторных работ для студентов специальности «Лесное хозяйство» / В. М. Ефименко. — Гомель: ГГУ им. Ф. Скорины, 2007. — 80 с.
8. Traoré M. Application of FTIR spectroscopy to the characterization of archeological wood / M. Traoré, J. Kaal, A. M. Cortizas. — *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2016. — 153. — P. 63–70.
9. Application of Fourier Transform Near Infrared Spectroscopy (FT-NIR) to thermally modified wood / M. Schwanninger [et al.]. — *Holz als Roh- und Werkstoff*, 2004. — 62 (6). — P. 483–485.

APPLICATION OF FT-IR SPECTROSCOPY TO DETERMINE THE PLACE OF GROWTH OF THE SCOTS PINE (*PINUS SYLVESTRIS* L.)

A. N. Khokh, Head of the Laboratory of Materials, Substances and Products Research, Scientific and Practical Centre of the State Forensic Examination Committee of the Republic of Belarus, 1ann1hoh@gmail.com, Minsk, Belarus,

V. B. Zviagintsev, Ph. D. (Biology), Associate Professor, Head of the Department of Forest Protection and Wood Science, Belarusian State Technological University, mycolog@tut.by, Minsk, Belarus

References

1. Biondi F. From Dendrochronology to Allometry / F. Biondi. *Forests*. 2020. 11 (2). P. 146.
2. Traoré M. Differentiation between pine woods according to species and growing location using FTIR-ATR / M. Traoré, J. Kaal, A. M. Cortizas. *Wood science and technology*. 2018. 52 (2). P. 487–504.
3. Sandak A. Relationship between near-infrared (NIR) spectra and the geographical provenance of timber / A. Sandak, J. Sandak, M. Negri. *Wood science and technology*. 2011. 45 (1). P. 35–48.
4. Determination of the country of origin of true mahogany (*Swietenia macrophylla* King) wood in five Latin American countries using handheld NIR devices and multivariate data analysis / D. C. Silva [et al.]. *Holzforschung*. 2018. 72 (7). P. 521–530.
5. Towards a new approach for dendroprovenancing pines in the Mediterranean Iberian Peninsula / L. Akhmetzyanov [et al.]. *Dendrochronologia*. 2020. Vol. 60. 125688.
6. Khokh A. N. Ustanovleniye geograficheskogo proiskhozhdeniya sosny obyknovennoy (*Pinus sylvestris* L.) po spektrometricheskim parametram v BIK-diapazone [Determination of the geographical origin of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) by spectrometric parameters in the NIR range / A. N. Khokh, V. B. Zviagintsev]. *Vestnik Vitebskaya dzharzhavnaya universiteta*. Vitebsk, 2020. 106 (1). P. 78–84.
7. Yefimenko V. M. Lesnaya taksatsiya. Prakticheskoye posobiye po vypolneniyu laboratornykh rabot dlia studentov spetsialnosti “Lesnoye khoziaystvo” [Forest taxation. A practical guide for laboratory work for students of the specialty “forestry” / V. M. Yefimenko]. Francisk Skorina Gomel State University. Gomel, 2007. 80 p.
8. Traoré M. Application of FTIR spectroscopy to the characterization of archeological wood / M. Traoré, J. Kaal, A. M. Cortizas. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 153 (2016). P. 63–70.
9. Application of Fourier Transform Near Infrared Spectroscopy (FT-NIR) to thermally modified wood / M. Schwanninger [et al.]. *Holz als Roh- und Werkstoff*. 2004. 62 (6). P. 483–485.