

流过式介质阻挡放电电离质谱法结合随机森林模型鉴别名贵木材种类

尚宇瀚, 孟宪双, 吕悦广, 马 强

(中国检验检疫科学研究院, 北京 100176)

摘要: 本研究开发了电烙铁灼烧-流过式介质阻挡放电电离质谱法快速准确鉴别名贵木材制品的种类, 并根据质谱指纹图谱数据, 建立了基于随机森林算法的预测模型。结果表明, 电烙铁灼烧-流过式介质阻挡放电电离质谱法无需样品前处理、操作简便, 单次分析用时仅为 4~5 s, 符合快速分析要求。优化后的随机森林模型经过袋外误判率和十折交叉验证误判率分别为 4.76% 和 4.74%, 模型分类准确率大于 95%。该方法能够准确区分黄檀属、古夷苏木属和紫檀属木材样品, 并成功应用于网售名贵木材制品种类的快速鉴别, 可为名贵木材制品的真伪鉴别与品质评价提供科学依据与技术参考。

关键词: 流过式介质阻挡放电电离质谱; 随机森林模型; 名贵木材; 种类鉴别

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2024)04-0500-10

doi: 10.7538/zpxb.2023.0148

Identification of Valuable Wood Species Using Flow-Through Dielectric Barrier Discharge Ionization Mass Spectrometry Combined with Random Forest Model

SHANG Yu-han, MENG Xian-shuang, LYU Yue-guang, MA Qiang

(Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100176, China)

Abstract: To achieve rapid and accurate identification of valuable wood products, an analytical method was developed by combining electric soldering iron cauterization with soft ionization by chemical reaction in transfer-mass spectrometry (SICRIT-MS). SICRIT is a flow-through dielectric barrier discharge ionization technique pioneered by Zenobi et al. in 2016. The electric soldering iron cauterization-SICRIT-MS method requires no sample pretreatment, easy operation and a single analysis in less than 5 s, meeting the demands of rapid analysis. Operating parameters for the soldering iron and SICRIT ion source were optimized to achieve maximum total ion current intensity under soldering iron temperature of 450 °C, ion source AC voltage amplitude of 2 000 V, and sample transfer line temperature of 150 °C. With the optimized parameters, the SICRIT-MS method was applied to analyze valuable wood samples, including 29 certified standard wood samples and 6 online-purchased real samples, resulting in a dataset of 210 sets of mass spectral fingerprint data.

Based on the mass spectral fingerprint data acquired under positive ion mode, a predictive model was trained using the random forest algorithm. The random forest model underwent optimization for the number of decision trees, max feature algorithm, and feature selection criteria, was evaluated through out-of-bag and 10-fold cross-validation. The results showed the error rates of out-of-bag and 10-fold cross-validation are 4.76% and 4.74%, respectively. The established random forest model can accurately distinguish wood samples from the genera *Dalbergia*, *Guibourtia*, and *Pterocarpus* with a classification accuracy of larger than 95%. The importance of features in distinguishing the three wood genera was investigated through binary classification modeling, revealing features 269.1, 270.1, 255.1, 159.0, 182.1, 102.1 and 83.1 as crucial in classification. These features may correspond to characteristic compounds in different wood species or differences in the content of the same compound across species. The predictive model was successfully applied to rapid identification of genera in valuable wood products sold online. Three purchased *Guibourtia* samples are confirmed as authentic, while the other three are not identified as the claimed genera. This method provides a scientific basis and experimental reference for authenticity identification and quality evaluation.

Key words: flow-through dielectric barrier discharge ionization mass spectrometry; random forest model; valuable wood species; identification

随着后疫情时代的到来,人们生产生活逐渐恢复正常,疫情期间积压的消费需求开始释放,对奢侈品等高端消费品的需求不断增长。国家统计局数据^[1]显示,2023年前三季度,全国居民人均其他用品及服务消费支出522元,同比增长17.4%。名贵木材制品凭借优良的质地和精湛的工艺备受消费者青睐,在当前奢侈品市场中占有重要地位。然而,在经济利益的驱使下,市场上不时出现以假充真、以次充好等违法行为,这不仅侵犯了消费者合法权益,而且扰乱了相关行业秩序。因此,需要开发适用于名贵木材制品的快速准确鉴别方法,以避免类似情况的发生。

目前,木材制品材质鉴别方法可以分为物理法、化学法和生物法。其中,物理法包括显微镜观察结合感官检验^[2]或计算机图像识别^[3-4]等,通过比较不同木材样品的微观结构特征实现对其品种的鉴别,准确率较理想,但对样品形貌与切片技术有较高要求。化学法通过近红外光谱^[5-7]、色谱-质谱^[8-10]等技术获取木材样品的化学组成信息进行品种鉴别,由于不同种属、不同生长阶段乃至不同地理来源的木材样品往往具有不同的化学组成,该方法可以达到较好的鉴别效果,但大多需要复杂的样品前处理过程来消除基质干扰,操作复杂、耗时较长,难以满足快速鉴别的需求。生物法通过提取、扩增并比较木材样品中包含的植物DNA实现对木材种类的鉴别^[11-12],

特异性较强,但容易被木材处理过程导致的DNA破坏、微生物滋生导致的DNA污染等干扰,应用范围有限。

原位电离质谱法具有无需或仅需简单的样品前处理、操作简便、绿色环保等优势,近年来在木材种类快速鉴别方面展现出巨大潜力^[13-17]。该方法对木材样品形貌、尺寸均无严格要求,单次分析仅需数秒即可获得丰富的特征离子信息,并且与化学计量学方法的适配性良好。2016年,Zenobi等^[18-20]开发了一种流过式介质阻挡放电电离(soft ionization by chemical reaction in transfer, SICRIT)方法,该电离源通过介质阻挡放电与质谱仪内部负压在质谱仪入口处产生等离子体,并通过等离子体电离气态待测物,无需辅助溶剂或气体,适用于挥发性有机物、气溶胶等气态待测物的快速分析。对于生物源样品,电烙铁灼烧可以有效产生烟雾气溶胶,同时使样品表面的小分子待测物进入气相供离子源电离与质谱检测。这种方法已经应用于快速蒸发电离质谱法分析鱼肉^[21]与鉴别皮革样品^[22],但与流过式介质阻挡放电电离质谱(SICRIT-MS)联用还鲜有报道。

随机森林算法是一种用于分类分析的集成算法^[23],从原始样本集中随机抽取训练样本构建多个模型进行预测,并选择多数结果的类别作为最终类别。通过构建多棵决策树并取多数投票,随机森林算法得以消除因数据不完备性或模型

不确定性产生的误差,从而提高分类预测的准确性。由于高效、稳定和易于解释的特点,随机森林算法在多个领域得到广泛应用。

本研究拟采用电烙铁灼烧-流过式介质阻挡放电电离质谱法快速获取木材样品指纹图谱数据,并建立基于随机森林算法的预测模型,以实现对不同来源名贵木材种类的快速鉴别,为名贵木材制品真伪鉴别与品质评价提供科学依据与技术参考。

1 实验部分

1.1 主要仪器与装置

SICRIT SC-30X 流过式介质阻挡放电电离源:德国 Plasmion 公司产品;Q Exactive 静电场轨道阱质谱仪:美国 Thermo Fisher Scientific 公司

产品,配有 Exactive Tune 质谱仪控制软件和 Xcalibur Qual Browser 3.1 数据处理软件;TechCut 4 低速切割机:美国 Allied High Tech 公司产品;WSD 71 手持式电烙铁:德国 Weller 公司产品;AB204-S 电子天平:美国 Mettler Toledo 公司产品。

数据处理脚本和随机森林模型的编译与运行环境为 Python 3.10.4, Windows 10(64 位)操作系统;计算机处理器为 Intel Core™ i5-13600KF, 机带 RAM 为 32 GB。

1.2 主要材料与试剂

木材标准样品:广州木科科技有限公司产品,经国家木材与木制品性能质量检验检测中心鉴定种类;实际木材样品:网络购买;甲醇:色谱纯,上海安谱实验科技股份有限公司产品。木材标准样品与实际样品的具体信息列于表 1。

表 1 木材标准样品与实际样品
Table 1 Standard and real samples of wood

序号 No.	样品名称 Sample	种类 Taxonomy	形貌 Appearance	样品类别 Category
1	巴里黄檀	Fabaceae <i>Dalbergia bariensis</i>	块状	标准样品
2	塞州黄檀	Fabaceae <i>Dalbergia cearensis</i>	块状	标准样品
3	交趾黄檀	Fabaceae <i>Dalbergia cochinchinensis</i>	块状	标准样品
4	密花黄檀	Fabaceae <i>Dalbergia congestiflora</i>	块状	标准样品
5	刀状黑黄檀	Fabaceae <i>Dalbergia cultrata</i>	块状	标准样品
6	中美洲黄檀	Fabaceae <i>Dalbergia granadillo</i>	块状	标准样品
7	阔叶黄檀	Fabaceae <i>Dalbergia latifolia</i>	块状	标准样品
8	卢氏黑黄檀	Fabaceae <i>Dalbergia louvelii</i>	块状	标准样品
9	东非黑黄檀	Fabaceae <i>Dalbergia melanoxylon</i>	块状	标准样品
10	降香黄檀	Fabaceae <i>Dalbergia odorifera</i>	块状	标准样品
11	奥氏黄檀	Fabaceae <i>Dalbergia oliveri</i>	块状	标准样品
12	微凹黄檀	Fabaceae <i>Dalbergia retusa</i>	块状	标准样品
13	印度黄檀	Fabaceae <i>Dalbergia sissoo</i>	块状	标准样品
14	伯利兹黄檀	Fabaceae <i>Dalbergia stevensonii</i>	块状	标准样品
15	鞘籽古夷苏木	Fabaceae <i>Guibourtia coleosperma</i>	块状	标准样品
16	成对古夷苏木	Fabaceae <i>Guibourtia conjugata</i>	块状	标准样品
17	德米古夷苏木	Fabaceae <i>Guibourtia demeusei</i>	块状	标准样品
18	爱里古夷苏木	Fabaceae <i>Guibourtia ehie</i>	块状	标准样品
19	特氏古夷苏木	Fabaceae <i>Guibourtia tessmannii</i>	块状	标准样品
20	安哥拉紫檀	Fabaceae <i>Pterocarpus angolensis</i>	块状	标准样品
21	刺猬紫檀	Fabaceae <i>Pterocarpus erinaceus</i>	块状	标准样品
22	印度紫檀	Fabaceae <i>Pterocarpus indicus</i>	块状	标准样品
23	光亮紫檀	Fabaceae <i>Pterocarpus lucens</i>	块状	标准样品

续表

序号 No.	样品名称 Sample	种类 Taxonomy	形貌 Appearance	样品类别 Category
24	大果紫檀	Fabaceae <i>Pterocarpus macrocarpus</i>	块状	标准样品
25	小叶紫檀	Fabaceae <i>Pterocarpus santalinus</i>	块状	标准样品
26	非洲紫檀	Fabaceae <i>Pterocarpus soyauxii</i>	块状	标准样品
27	染料紫檀	Fabaceae <i>Pterocarpus tinctorius</i>	块状	标准样品
28	变色紫檀	Fabaceae <i>Pterocarpus tinctorius</i> var. <i>chrysotrix</i>	块状	标准样品
29	青檀	Cannabaceae <i>Pteroceltis tatarinowii</i>	块状	标准样品
30	网购非洲黑檀	—	条状、粉末状	实际样品
31	网购微凹黄檀	—	条状、粉末状	实际样品
32	网购大果紫檀	—	条状、粉末状	实际样品
33	网购古夷苏木1	—	条状、粉末状	实际样品
34	网购古夷苏木2	—	条状、粉末状	实际样品
35	网购古夷苏木3	—	条状、粉末状	实际样品

注：—表示未知

1.3 实验条件

1.3.1 样品处理 采用电烙铁灼烧-流过式介质阻挡放电电离质谱法直接分析木材样品表面, 无需样品前处理。但考虑到不同来源木材样品的形貌、尺寸等存在差别, 检测前需对样品进行切割。对于尺寸较大、形貌规整的标准木材样品, 从本体上切割 2 cm×2 cm×2 cm 木块; 对于尺寸差别较大、形貌不规整的实际木材样品, 切割长约 2 cm、截面直径不超过 0.3 mm 木条, 或称取 10~15 mg 切割产生的木屑。

1.3.2 质谱条件 流过式介质阻挡放电电离源, 交流电压振幅 2 000 V, 频率 15 000 Hz; 采样传输管温度 50 ℃; 静电场轨道阱质谱仪, 离子传输管温度 320 ℃, 离子透镜电压 55 V, 正离子模式, 全扫描数据采集模式, 质量扫描范围 m/z 70~1 000, 自动增益控制目标值 1×10^6 , 最大进样时间 50 ms, 微扫描数 1 scan/s。

1.3.3 采样方法 使用手持式电烙铁于 450 ℃灼烧木材样品 4~5 s, 产生烟气羽流供流过式介质阻挡放电电离质谱分析。对于块状木材样品, 需对其横切面、纵切面、弦切面进行采样, 采样点之间互不干扰。当测定标准样品时, 每个样品至少采集 6 次; 当测定实际样品时, 每个样品至少采集 3 次。值得注意的是, 当质谱背景信号中出现来自样品烟气的离子残留时, 应使用甲醇冲洗采样传输管后再进行实验。

1.4 数据处理

使用在 Python 环境下编译的数据处理脚本对木材样品质谱数据进行质量数选取、信号强度归一化、峰值检索、质量轴对齐与异常值移除。在编译的脚本中, 质量数选取范围设为 70~450 u, 质量数分选宽度设为 (0.1 ± 0.05) u, 离子相对强度保留阈值设为 2%。对于每个储存离子相对强度数据的列, 如果某一列中非零值总数小于数据总数与数据分组总数的比值, 且每个数据分组内非零值总数小于该分组内数据总数的 1/2, 则移除该列。经过上述处理后, 合并所有保留的列输出为数据矩阵, 用于随机森林模型训练与实际样品鉴别。

1.5 基于随机森林算法的预测模型

使用基于 Python 环境的机器学习库 Scikit-learn^[24]中的随机森林算法, 建立用于鉴别名贵木材种类的预测模型。其中, 决策树的数量设为 1 000, 特征采样比例设为特征总数的平方根, 使用基尼不纯度作为特征选择标准, 在构建决策树时保留袋外数据用于评估模型性能。在模型训练与验证过程中, 随机种子设为 1 010, 以保证实验结果的可重复性。

2 结果与讨论

2.1 流过式介质阻挡放电电离质谱条件优化

首先, 选取任意木材样品进行电烙铁灼烧-流过式介质阻挡放电电离质谱分析, 以优化流过

式介质阻挡放电电离质谱条件。在正、负离子模式下,木材样品的质谱信息示于图1a。可以看出,在 m/z 70~450,木材样品烟气中离子信息丰富,可作为质谱指纹图谱用于木材种类鉴别;而在 m/z 450~1 000,样品烟气中离子信息较少,这可能是由于大分子质量的物质蒸气压较高且热稳定性较差,难以通过灼烧进入气相并保持稳

定。在正、负离子模式下,介质阻挡放电电离质谱采集的木材样品总离子流图示于图1b。可见,正离子模式下木材样品烟气的质谱信号强度更高,且峰拖尾情况不明显,有利于数据采集与背景扣除。因此,在后续实验中,选取正离子模式下采集的木材样品烟气质谱数据用于提取特征与建立数据集。

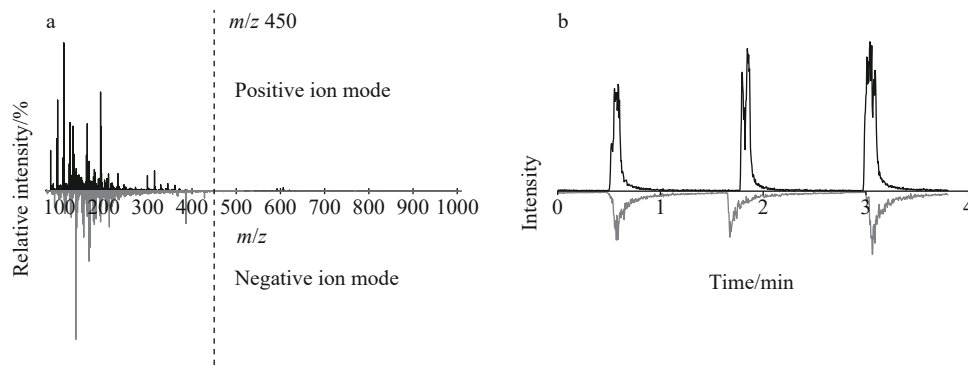


图1 正、负离子模式下,任意木材样品的电烙铁灼烧-介质阻挡放电电离质谱图(a)和总离子流图(b)

Fig. 1 Mass spectra (a) and total ion current chromatograms (b) of electric soldering iron cauterization-flow-through dielectric barrier discharge ionization mass spectrometry analysis of a wood sample under positive and negative ion modes

进一步优化电烙铁温度、流过式介质阻挡放电电离源交流电压振幅与采样传输管加热温度,以获得更高的质谱信号强度,结果示于图2。电烙铁温度会影响灼烧破坏木材样品中纤维素的速率,进而影响烟气的产生量以及其中小分子待测物的含量。当电烙铁温度为350℃时,灼烧过程只产生少量烟气;当电烙铁温度低于300℃时,在木材样品表面仅留下些许灼痕,几乎没有

产生烟气,无法支持流过式介质阻挡放电电离质谱分析;当电烙铁温度为400~450℃时,灼烧木材样品产生的总离子流强度可达到 10^{10} ,示于图2a。为了在较短的时间内获取更丰富的质谱信息,选择电烙铁温度为450℃。流过式介质阻挡放电电离源交流电压振幅直接影响烟气中小分子待测物的电离效率。当固定交流电压频率为15 000 Hz时,振幅可达到的最大值为2 500 V。当

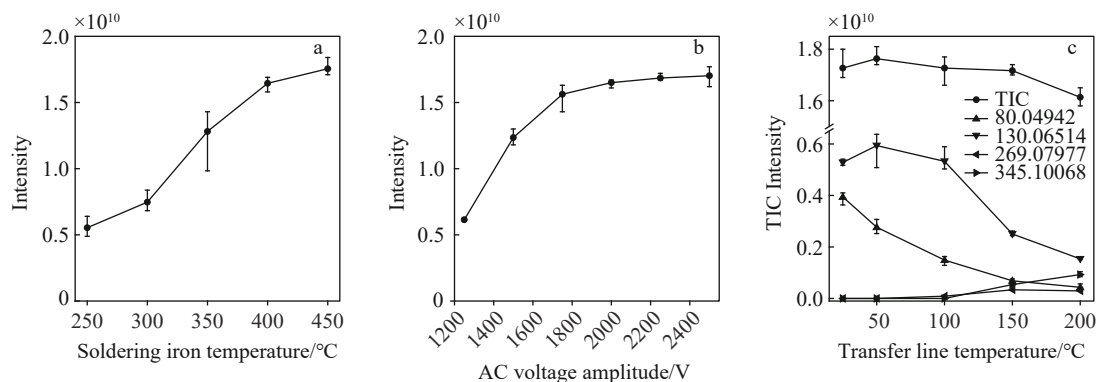


图2 对电烙铁灼烧-流过式介质阻挡放电电离质谱电烙铁温度(a)、交流电压振幅(b)和传输管温度(c)的优化

Fig. 2 Optimization of electric soldering iron temperature (a), AC voltage amplitude (b) and transfer line temperature (c) of electric soldering iron cauterization-flow-through dielectric barrier discharge ionization mass spectrometry

振幅增大时, 电离效率提高, 质谱信号强度随之增强; 当振幅达到 2 000 V 后, 信号强度增强不明显, 示于图 2b。因此, 实验选择电离源工作电压 2 000 V。采样传输管加热温度会影响烟气中待测离子由采样区域传输至质谱仪的效率, 从而影响质谱信号强度。采样传输管温度由室温 (25 ℃) 升至 200 ℃ 时, 质谱总离子流强度与 m/z 80.049 42、130.065 14、269.079 77、345.100 68 提取离子信号强度的变化情况示于图 2c。可以看出, 总离子流强度随着采样传输管温度升高略微下降; m/z 80.049 42 和 130.065 14 的信号强度随传输管温度升高而下降, m/z 269.079 77 和 345.100 68 则有所升高。综合考虑总离子流强度、不同 m/z 范围内离子传输效率与管线温度平衡时间, 选择传输管温度 150 ℃。

2.2 基于随机森林模型的名贵木材种类鉴别

2.2.1 随机森林模型的训练与优化 基于木材样品 SICRIT-MS 正离子模式质谱数据, 将质量数选取范围限定为 70~450 u, 最终选取 270 个质量数作为特征, 形成数据集。该数据集包含 168 组数据, 分别属于豆科 (Fabaceae) 黄檀属 (*Dalbergia*, 84 组)、古夷苏木属 (*Guibourtia*, 30 组) 和紫檀属 (*Pterocarpus*, 54 组)。在此基础上, 对建立的随机森林模型进行训练。为了获取更低的袋外误判率与更短的计算用时, 分别从森林中的决策树数量、特征采样比例和特征选择标准

对随机森林模型进行优化, 结果示于图 3。随机森林模型由多个决策树组成, 决策树数量决定了模型的复杂程度与准确性。从图 3a 可以看出, 随着决策树数量由 10 增加至 2 000, 模型训练用时不断延长, 袋外误差率首先迅速下降, 而后小幅上升, 最终稳定在 4.76%。综合考虑袋外误判率、计算用时以及决策树数量过少时潜在的模型过拟合风险, 选择决策树数量为 1 000。

特征采样比例决定了每个决策树需要考虑的特征数量与特征总数的关系, Scikit-learn 中提供了 3 种可选方法。当使用 “sqrt” 方法时, 需考虑的特征数量为特征总数的平方根; 当使用 “log2” 方法时, 特征数量为特征总数以 2 为底的对数值; 当设置为 “None” 时, 直接对全部特征进行采样。“sqrt” 与 “log2” 方法相比, 计算用时略微延长, 但袋外误判率更低; 当不使用任何方法时, 计算用时显著延长, 袋外误判率最高, 示于图 3b。特征选择标准是用于衡量特定决策树分裂质量的函数, Scikit-learn 中提供了 3 种可选标准, 分别是基于基尼系数衡量样本集合不纯度的 “gini”, 以及基于香农信息增益衡量样本集合纯度提升的 “entropy” 和 “log_loss”。结果表明, 采用 3 种标准对计算耗时的影响不大, 但采用 “gini” 标准获得的袋外误判率更低, 示于图 3c。因此, 选择特征采样比例 “sqrt” 和特征选择标准 “gini” 用于后续实验。

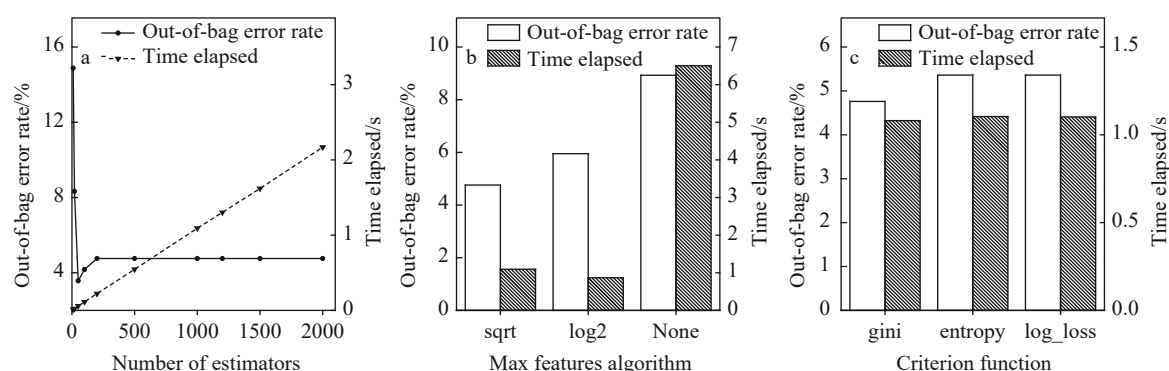


图3 对随机森林模型决策树数量(a)、特征采样比例(b)和特征选择标准(c)的优化
Fig. 3 Optimization of number of estimators (a), feature sampling ratio (b) and feature selection criteria (c) of the random forest model

2.2.2 随机森林模型验证 基于木材标准样品数据集, 使用优化后的参数重新训练随机森林模型, 并通过袋外交叉验证与十折交叉验证评估模型的可靠性。该模型的袋外误判率为 4.76%, 对

3 个木材种类的袋外误判率分别为 0%、6.67% 和 11.11%; 十折交叉验证误判率为 4.74%, 每一折的误判率分别为 5.88%、11.77%、5.88%、5.88%、5.88%、5.88%、0%、0%、6.25% 和 0%。该模型的

混淆矩阵与十折交叉验证每一折的混淆矩阵分别示于图 4a、4b。结果表明, 基于标准木材样品

数据集训练的随机森林模型分类准确率高于 95%, 可以满足名贵木材品种鉴别要求。

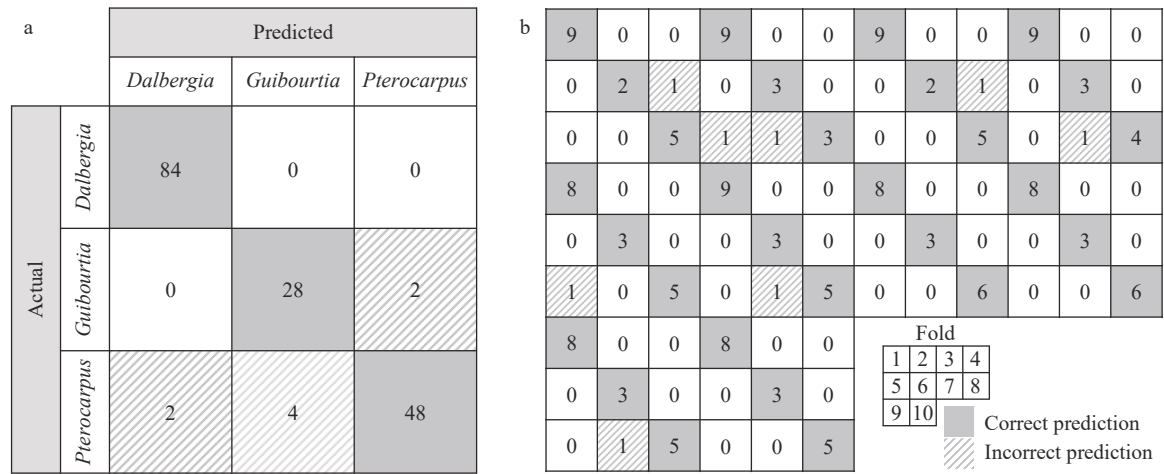


图 4 随机森林模型整体的混淆矩阵(a)与十折交叉验证每一折的混淆矩阵(b)
Fig. 4 Confusion matrices for the overall random forest model (a) and each fold of the 10-fold cross-validation (b)

2.2.3 特征重要性分析 通过建立二分类模型的方式分别对随机森林模型鉴别 3 类木材样品的特征重要性进行分析, 结果示于图 5。其中, 对黄檀属分类重要性前 5 的特征(及其对应重要性)分别为 269.1(0.103)、270.1(0.074)、255.1(0.047)、299.1(0.035)和 285.1(0.030); 对古夷苏木属分类重要性前 5 的特征(及其对应重要性)分别为 269.1(0.029)、159.0(0.028)、182.1(0.027)、249.1(0.026)和 80.1(0.025); 对紫檀属分类重要性前 5 的特征(及其对应重要性)分别为 269.1

(0.040)、102.1(0.037)、83.1(0.037)、86.1(0.033)和 270.1(0.029)。这与前期报道的基于萃取纳升电喷雾电离质谱的木材鉴别方法^[17]中给出的特征值可以部分相互印证。值得注意的是, 上述对分类贡献较大的特征既有部分对应于不同种类木材的特征碎片离子, 也有部分对应于共性碎片离子。它们可能分别指示了不同种类木材中含有特征化合物或相同化合物在不同种类木材中含量差异, 这对于木材样品中化学物质的提取与表征具有参考价值。

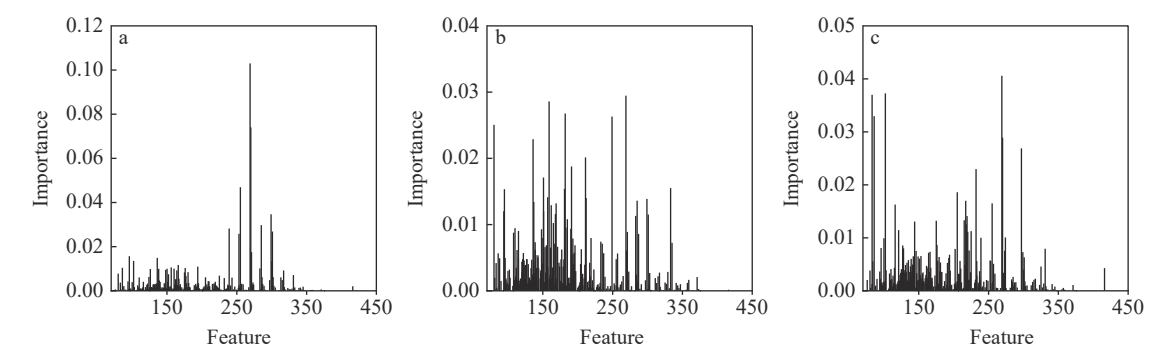


图 5 对随机森林模型鉴别黄檀属(a)、古夷苏木属(b)和紫檀属(c)木材样品的特征重要性分析
Fig. 5 Feature importance analysis of the random forest model for the identification of wood samples from *Dalbergia* spp. (a), *Guibourtia* spp. (b) and *Pterocarpus* spp. (c)

2.3 实际样品鉴别 将基于木材实际样品建立的数据集用于种

类鉴别, 该数据集包含 42 组数据, 分别来自 6 个网购待鉴别样品, 以及 1 个大麻科(Cannabaceae)

青檀属(*Pteroceltis*)标准样品,相关信息与鉴别结果列于表 2。当置信度阈值设为 0.6 时,青檀标准样品、网购微凹黄檀和大果紫檀样品被归类为离群值(Outlier),表明其不属于黄檀、古夷苏木或紫檀中的任何一种;对网购非洲黑檀样品的 6 次鉴别中,3 次结果为古夷苏木,3 次结果为离群值但置信度接近阈值 0.6,最终归类为古夷苏木;网购古夷苏木样品 1、2 的质谱特征与古

夷苏木标准样品具有可比性,被归类为古夷苏木;而在对网购古夷苏木样品 3 的 6 次鉴别结果中,3 次为古夷苏木,3 次为离群值但置信度接近 0.6,最终也被归类为古夷苏木。在本实验使用的 6 种网售木材样品中,非洲黑檀、微凹黄檀和大果紫檀样品存在种类与实际不符的情况,3 种古夷苏木样品种类与实际相符,表明建立的随机森林模型在实际样品鉴别中表现较好。

表 2 使用随机森林模型鉴别实际木材样品种类
Table 2 Species identification of real wood samples using random forest model

序号 No.	样品名称 Name	鉴别结果(置信度) Identification result (Confidence)				结论 Final decision
		黄檀属 <i>Dalbergia</i>	古夷苏木属 <i>Guibourtia</i>	紫檀属 <i>Pterocarpus</i>	离群值 Outlier	
1	青檀	0	0	0	6 (0.24, 0.56, 0.27, 0.09, 0.16, 0.47)	离群值
2	网购非洲黑檀	0	3 (0.83, 0.68, 0.78)	0	3 (0.48, 0.58, 0.48)	<i>Guibourtia</i>
3	网购微凹黄檀	0	0	0	6 (0.01, 0.04, 0.02, 0.01, 0.13, 0.00)	离群值
4	网购大果紫檀	0	0	0	6 (0.03, 0.08, 0.10, 0.22, 0.12, 0.08)	离群值
5	网购古夷苏木1	0	6 (0.88, 0.77, 0.65, 0.63, 0.90, 0.62)	0	0	<i>Guibourtia</i>
6	网购古夷苏木2	0	4 (0.69, 0.62, 0.62, 0.68)	0	2 (0.59, 0.56)	<i>Guibourtia</i>
7	网购古夷苏木3	0	3 (0.74, 0.65, 0.62)	0	3 (0.41, 0.44, 0.56)	<i>Guibourtia</i>

3 结论

通过电烙铁灼烧-流过式介质阻挡放电电离质谱法采集不同来源木材样品的质谱指纹图谱,并建立随机森林模型,实现了对黄檀属、古夷苏木属和紫檀属木材的种类鉴别。电烙铁灼烧-流过式介质阻挡放电电离质谱法无需样品前处理,操作简便,单次分析用时仅为 4~5 s,符合快速分析要求;优化后的随机森林模型经过袋外交叉验证与十折交叉验证,误判率分别为 4.76%和 4.74%,模型分类准确率大于 95%。将建立的方法用于快速鉴别网售名贵木材种类,确定了 3 种古夷苏木样品的宣称品种与实际相符,而 2 种黄檀与 1 种紫檀样品的宣称品种与实际不符。该方法可为名贵木材制品真伪鉴别与品质评价提供技术参考。后续将结合随机森林模型给出的特征重要性分析结果进行二级质谱分析,研究电烙铁灼烧过程中木材样品表面不同分子质量化合物发生变化的规律。

参考文献:

[1] 中华人民共和国国家统计局. 2023 年前三季度居民收入和消费支出情况[EB/OL].(2023-10-18)[2023-12-27]. https://www.stats.gov.cn/xxgk/sjfb/zxfb2020/202310/t20231018_1943666.html.

[2] GB/T 18107—2017 红木[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.

[3] 苗宇杰, 祝诗平, 普京, 李俊贤, 马羚凯, 黄华. 基于卷积神经网络的家具木材图像种类识别[J]. 林业科学, 2023, 59(8): 133-140.

MIAO Yujie, ZHU Shiping, PU Jing, LI Junxian, MA Lingkai, HUANG Hua. Recognition of furniture wood image species based on convolutional neural networks[J]. Scientia Silvae Sinicae, 2023, 59(8): 133-140(in Chinese).

[4] 计恺豪, 庄子龙, 刘英, 杨雨图. 基于机器视觉的木材特征提取与树种识别研究综述[J]. 世界林业研究, 2023, 36(2): 58-62.

JI Kaihao, ZHUANG Zilong, LIU Ying, YANG Yutu. Research advance in wood feature extraction and tree

- species identification based on machine vision[J]. *World Forestry Research*, 2023, 36(2): 58-62(in Chinese).
- [5] 骆立, 王静仪, 徐兆军, 那斌. 基于近红外光谱技术建立木材产地鉴别模型[J]. *光谱学与光谱分析*, 2023, 43(11): 3 372-3 379.
- LUO Li, WANG Jingyi, XU Zhaojun, NA Bin. Geographic origin discrimination of wood using NIR spectroscopy combined with machine learning techniques[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2023, 43(11): 3 372-3 379(in Chinese).
- [6] 陈哲楠, 高捍东, 薛晓明, 吴皓琪, 苏子珊. 近红外高光谱技术在亚美马褂木与其亲本木材鉴别中的应用[J]. *林业工程学报*, 2023, 8(2): 166-171.
- CHEN Zhe'nan, GAO Handong, XUE Xiaoming, WU Haoqi, SU Zishan. Wood identification of *Liriodendron sino-americanum* and hybrid parents by near-infrared hyperspectral imaging spectroscopy[J]. *Journal of Forestry Engineering*, 2023, 8(2): 166-171(in Chinese).
- [7] 赵晓俊, 顾玉琦, 王佩欣, 寿国忠, 钱孟波. 油漆涂层对近红外鉴别两种红木家具种类影响分析[J]. *光散射学报*, 2019, 31(1): 88-93.
- ZHAO Xiaojun, GU Yuqi, WANG Peixin, SHOU Guozhong, QIAN Mengbo. Analysis on the near infrared identification of two kinds of hongmu furniture by the influence of paint coating[J]. *The Journal of Light Scattering*, 2019, 31(1): 88-93(in Chinese).
- [8] 刘衡, 马若克, 刘志高, 黄梅虹, 符韵林. 热裂解-气相色谱-质谱和薄层色谱法鉴别檀香紫檀木材与染料紫檀木材[J]. *木材工业*, 2019, 33(4): 22-26.
- LIU Heng, MA Ruoke, LIU Zhigao, HUANG Meihong, FU Yunlin. Wood identification of *Pterocarpus santalinus* and *Pterocarpus tinctorius* by PY-GC-MS and TLC[J]. *China Wood Industry*, 2019, 33(4): 22-26(in Chinese).
- [9] 朱涛, 卓金勋, 张秋龙, 郑承镇, 林金国. 基于 GC-MS 顶空进样法鉴别瘦木降香黄檀与大果紫檀[J]. *林产工业*, 2020, 57(2): 32-36.
- ZHU Tao, ZHUO Jinxun, ZHANG Qiulong, ZHENG Chengzhen, LIN Jinguo. Identification of *Dalbergia odorifera* and *Pterocarpus macrocarpus* with burl using GC-MS technique by headspace injection method[J]. *China Forest Products Industry*, 2020, 57(2): 32-36(in Chinese).
- [10] 魏建华, 吴剑光, 魏霜, 方毅, 张吉红, 刘立勋. 基于高效液相色谱指纹图谱技术鉴别常见黄檀属濒危木材[J]. *中国口岸科学技术*, 2023, 5(2): 92-96.
- WEI Jianhua, WU Jianguang, WEI Shuang, FANG Yi, ZHANG Jihong, LIU Lixun. Identification of common endangered species of *Dalbergia* by HPLC fingerprint[J]. *China Port Science and Technology*, 2023, 5(2): 92-96(in Chinese).
- [11] 骆嘉言, 王英, 钟文翰, 刘海冲, 蒋火俊. 樟科 16 个树种木材的 RAPD 与 ISSR 分子鉴别[J]. *浙江农林大学学报*, 2017, 34(5): 942-948.
- LUO Jiayan, WANG Ying, ZHONG Wenhan, LIU Haichong, JIANG Huojun. Establishment of RAPD and ISSR markers for wood identification of 16 species of Lauraceae[J]. *Journal of Zhejiang A & F University*, 2017, 34(5): 942-948(in Chinese).
- [12] 甘昌涛, 曹秀龙, 吴治洋, 邱坚. 2 种黄檀属木材 DNA 提取方法优化与鉴别[J/OL]. *分子植物育种*, 2023, <https://kns.cnki.net/kcms/detail/46.1068.S.20231207.1025.006.html>.
- GAN Changtao, CAO Xiulong, WU Zhiyang, QIU Jian. Optimized DNA extraction method and identification of wood of two *Dalbergia* spp.[J/OL]. *Molecular Plant Breeding*, 2023, <https://kns.cnki.net/kcms/detail/46.1068.S.20231207.1025.006.html>.
- [13] DEKLERCK V, MORTIER T, GOEDERS N, CODY R B, WAEGEMAN W, ESPINOZA E, van ACKER J, van den BULCKE J, BEECKMAN H. A protocol for automated timber species identification using metabolome profiling[J]. *Wood Science and Technology*, 2019, 53(4): 953-965.
- [14] CODY R B, ESPINOZA E O, PRICE E R, McCCLURE P J. Wood from hardwood angiosperms and coniferous gymnosperms shows distinctive lignin peaks in direct analysis in real time (DART) mass spectra[J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2023, 34(4): 784-789.
- [15] ZHANG M, ZHAO G J, GUO J, WIEDENHOEFT A, LIU C C, YIN Y. Timber species identification from chemical fingerprints using direct analysis in real time (DART) coupled to Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FTICR-MS): comparison of wood samples subjected to different treatments[J]. *Holz-forschung*, 2019, 73(11): 975-985.
- [16] GUO J, ZHANG M, LIU J, LUO R, YAN T, YANG T, JIANG X, DONG M, YIN Y. Evaluation of the deterioration state of archaeological wooden artifacts: a nondestructive protocol based on direct analysis in real time-mass spectrometry (DART-MS) coupled to chemometrics[J]. *Analytical Chemistry*, 2020, 92(14): 9 908-9 915.
- [17] 尚宇瀚, 孟宪双, 白桦, 马强. 基于小型便携式质谱和多

- 元统计分析的木材种类鉴别方法研究[J]. 分析化学, 2023, 51(12): 1 966-1 974.
- SHANG Yuhua, MENG Xianshuang, BAI Hua, MA Qiang. Identification of wood species using a miniature mass spectrometer combined with multivariate statistical analysis[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2023, 51(12): 1 966-1 974(in Chinese).
- [18] MIRABELLI M F, WOLF J C, ZENOBI R. Direct coupling of solid-phase microextraction with mass spectrometry: sub-pg/g sensitivity achieved using a dielectric barrier discharge ionization source[J]. Analytical Chemistry, 2016, 88(14): 7 252-7 258.
- [19] MIRABELLI M F, WOLF J C, ZENOBI R. Atmospheric pressure soft ionization for gas chromatography with dielectric barrier discharge ionization-mass spectrometry (GC-DBDI-MS)[J]. The Analyst, 2017, 142(11): 1 909-1 915.
- [20] MIRABELLI M F, GIONFRIDDO E, PAWLISZYN J, ZENOBI R. A quantitative approach for pesticide analysis in grape juice by direct interfacing of a matrix compatible SPME phase to dielectric barrier discharge ionization-mass spectrometry[J]. The Analyst, 2018, 143(4): 891-899.
- [21] SONG G, LI L, WANG H, ZHANG M, YU X, WANG J, SHEN Q. Electric soldering iron ionization mass spectrometry based lipidomics for *in situ* monitoring fish oil oxidation characteristics during storage[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2020, 68(7): 2 240-2 248.
- [22] GAO H, LIN J, JIA X, ZHAO Y, WANG S, BAI H, MA Q. Real-time authentication of animal species origin of leather products using rapid evaporative ionization mass spectrometry and chemometric analysis[J]. Talanta, 2021, 225: 122 069.
- [23] HO T K. The random subspace method for constructing decision forests[J]. IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence, 1998, 20(8): 832-844.
- [24] PEDREGOSA F, VAROQUAUX G, GRAMFORT A, MICHEL V, THIRION B, GRISEL O, BLONDEL M, PRETTENHOFER P, WEISS R, DUBOURG V, VANDERPLAS J, PASSOS A, COURNAPEAUD, BRUCHER M, PERROT M, DUCHESNAY É. Scikit-learn: machine learning in Python[J]. Journal of Machine Learning Research, 2011, 12(85): 2 825-2 830.
- (收稿日期: 2023-12-28; 修回日期: 2024-02-24)