

БИК-спектроскопия с применением хемометрических алгоритмов при проведении судебно-экспертных исследований древесины

А.Н. Хох¹, П.С. Восканян², А.А. Петросян²

¹ Государственное учреждение «Научно-практический центр Государственного комитета судебных экспертиз Республики Беларусь», Минск 220114, Беларусь

² Государственная некоммерческая организация «Национальное бюро экспертиз» Национальной академии наук Республики Армения, Ереван 0004, Армения

Аннотация. В статье рассмотрены практические аспекты использования метода спектроскопии в ближней инфракрасной области при проведении судебно-экспертных исследований древесины. Полученные результаты позволили прийти к выводу, что БИК-спектры могут использоваться как информативный показатель для установления видовой принадлежности древесных растений, а также для отслеживания происхождения лесоматериалов и обнаружения фактов незаконных рубок. Показана возможность интерпретации полученных спектральных данных с применением формального независимого моделирования аналогий классов и дискриминантного анализа проекций на латентные структуры. Построены стабильные работоспособные классификационные модели для дифференциации диптерикса душистого и диптерикса многолистного, а также граба обыкновенного различного географического происхождения.

Ключевые слова: *древесина, БИК-спектроскопия, видовой принадлежность, место произрастания, SIMCA, PLS-DA, классификационные модели*

Для цитирования: Хох А.Н., Восканян П.С., Петросян А.А. БИК-спектроскопия с применением хемометрических алгоритмов при проведении судебно-экспертных исследований древесины // Теория и практика судебной экспертизы. 2022. Т. 17. № 3. С. 18–25. <https://doi.org/10.30764/1819-2785-2022-3-18-25>

NIR Spectroscopy with Application of Chemometric Algorithms in Forensic Wood Analysis

Anna N. Khokh¹, Patvakan S. Voskanyan², Ana A. Petrosyan²

¹ State Institution Scientific and Practical Center of the State Forensic Examination Committee of the Republic of Belarus, Minsk 220114, Belarus

² National Bureau of Expertises of National Academy of Science of the Republic of Armenia, Yerevan 0004, Armenia

Abstract. The article addresses practical aspects of applying the spectroscopy in the near infrared region method when conducting forensic examinations of wood. Based on the obtained results, it has been concluded that the NIR spectra can be used as an informative indicator to determine the species of woody plants, as well as to track the origin of timber and to detect the facts of illegal logging. The authors demonstrate the possibility of interpreting the obtained spectral data using formal independent class analogy modeling and discriminant analysis of projections onto latent structures. They have also built stable workable classification models to differentiate *Dipteryx odorata* (Cumaru) and *Dipteryx panamensis* (Cumarurana), as well as common hornbeam (*Carpinus betulus*) of various geographical origin.

Keywords: *wood, NIR spectroscopy, species identification, place of growth, SIMCA, PLS-DA, classification models*

For citation: Khokh A.N., Voskanyan P.S., Petrosyan A.A. NIR Spectroscopy with Application of Chemometric Algorithms in Forensic Wood Analysis. *Theory and Practice of Forensic Science*. 2022. Vol. 17. No. 3. P. 18–25. (In Russ.). <https://doi.org/10.30764/1819-2785-2022-3-18-25>

Введение

Анализ экспертной практики Республик Беларусь и Армении показывает, что среди объектов растительного происхождения значительный удельный вес составляет древесина. Во многом это объясняется ее распространенностью и практической ценностью. В процессе экспертных исследований чаще всего решаются как чисто классификационные, так и диагностические, а также наиболее сложные идентификационные задачи. В большинстве случаев анализируются макро- и микроскопические признаки строения древесины, как внутренне ей присущие, так и приобретенные в связи с расследуемым событием. Вместе с тем иногда одним только ботанических знаний бывает недостаточно, вследствие чего может возникнуть необходимость в применении других, в том числе физико-химических методов.

В последнее время для решения ряда экспертных задач, связанных с исследованием древесины, получили распространение хромато-масс-спектрометрические методы. Так, в исследовании E.C. Cabral и др. (2012) применялся метод масс-спектрометрии со звуковой ионизацией с использованием эффекта Вентури (V-EASIMS), позволяющий отличить свитению крупнолистную (*Swietenia macrophylla* G. King) от шести других визуально сходных, но таксономически удаленных видов древесины [1, с. 1]. В работе G.C. Kite и др. (2010) использовался метод жидкостной хроматографии с масс-спектрометрией, делающий возможным отличить дальбергию черную (*Dalbergia nigra* (Vell.) Allemão ex Benth.), подпадающую под действие Конвенции о международной торговле видами дикой фауны и флоры, находящимися под угрозой исчезновения (СИТЕС), от 15 других видов рода дальбергия (*Dalbergia* L.f.) [2, с. 1122].

Еще одним перспективным методом экспертного исследования древесины является изотопный анализ. В 2011 году Всемирный фонд дикой природы (WWF) опубликовал отчет по проекту, в котором подробно описана способность стабильных изотопов различать географические регионы произрастания тика (*Tectona grandis* L.f.) и свитении (*Swietenia* Jacq.), включая такие наиболее известные виды, как *Swietenia macrophylla* G.King, *Swietenia mahagoni* (L.) Jacq. и *Swietenia humilis* Zucc. [3, с. 197]. В работе M. Horacek и др. (2009) исследованы возможности использования стабильных изотопов O^{18} и C^{13} для дифференциации ли-

ственницы сибирской и лиственницы европейской. Экспериментально установлено перекрытие профилей C^{13} , однако отсутствие перекрытия для O^{18} позволяет достоверно отличать данные виды друг от друга [4, с. 3688].

К недостаткам изотопного и хромато-масс-спектрометрических методов анализа прежде всего относятся дороговизна и трудоемкость. Альтернативой им могут стать новые аналитические методы, среди которых следует выделить спектроскопию в ближней инфракрасной области (далее – БИК-спектроскопия), что подтверждается широким охватом научных публикаций. Несомненный интерес представляет работа, выполненная американскими исследователями, по использованию БИК-спектроскопии для дифференциации видов красного (*Quercus rubra* L.) и белого (*Quercus alba* L.) дуба на основе мягкого независимого моделирования по аналогии класса (далее – SIMCA) [5, с. 49]. В исследовании C. Lazarescu и др. (2016) с помощью дискриминантного анализа проекций на латентные структуры (далее – PLS-DA) и искусственных нейронных сетей (ANN) проведен сравнительный анализ БИК-спектров десяти существующих (по информации на июль 2016 года энциклопедического интернет-проекта The Plant List) видов рода тсуга (*Tsuga* (Endl.) Carrière) [6, с. 32].

Несмотря на достаточно широкое распространение физико-химических методов при исследовании древесины за рубежом, эксперты из Белоруссии и Армении делают в этом направлении только первые шаги.

Основная часть (методология, результаты)

В статье изложены результаты совместной экспериментальной работы за период 2021–2022 годов по изучению возможностей метода БИК-спектроскопии при проведении судебно-экспертных исследований древесины; рассмотрены примеры практической реализации метода с целью установления видовой и географической принадлежности древесных пород. Ввиду того, что в БИК-диапазоне нет узких характеристичных полос поглощения (или диффузного отражения), полученные спектры анализировали с использованием хемометрических алгоритмов: формального независимого моделирования аналогий классов (SIMCA) и дискриминантного анализа проекций на латентные структуры (PLS-DA).

Статистическую обработку результатов проводили с использованием пакета программ The Unscrambler X v.10.4.1 (CAMO, США).

Особенности анатомического строения древесины одного вида часто не являются сугубо специфическими. В подобном случае определение только рода не имеет серьезного доказательственного значения, например, при установлении факта фальсификации лесоматериалов путем искажения информации о стране происхождения.

Поэтому алгоритм определения видовой принадлежности методом БИК-спектроскопии может быть востребован в экспертной практике. В настоящей работе объектами исследования являлись пиломатериалы диптерикса душистого (*Dipteryx odorata* (Aubl.) Willd.; Cumaru) – ценной породы древесины, используемой для изготовления мебели и паркета (7 образцов, длина – 1900 мм, ширина – 140 мм, толщина – 20 мм). Страной происхождения была заявлена Венесуэла. Однако по имеющейся предварительной информации предоставленные пиломатериалы относятся к виду диптерикс многолистный (*Dipteryx polyphylla* Huber; Cumarurana). Требовалось провести сравнительный анализ и подтвердить или опровергнуть данную информацию.

Пробоподготовка образцов заключалась в высушивании последних при температуре 30–35 °С (не более, поскольку даже умеренной термической обработки при 50 °С достаточно для изменения химической структуры древесины) до остаточной влажности не более 7 % и минимизации шероховатости в зоне записи БИК-спектра.

БИК-спектры регистрировались способом, описанным в работе Хох А.Н. и Звягинцева В.Б. (2022) [7, с. 52]. В качестве обу-

чающей выборки выступали БИК-спектры диптерикса душистого (44 шт.) и диптерикса многолистного (40 шт.) из электронной базы, созданной по контрольным образцам древесных пород с разных континентов из ксилотеки кафедры лесозащиты и древесиноведения Белорусского государственного технологического университета и натурной коллекции Научно-практического центра Государственного комитета судебных экспертиз Республики Беларусь, прошедшие проверку подлинности.

Последующие вычисления проводились на производных второго порядка БИК-спектров с использованием SIMCA.

Известно, что мягкое независимое моделирование аналогии классов основано на создании классификационной модели методом главных компонент (далее – МГК) для каждого класса в обучающем наборе. В рассматриваемом случае класс 1 – это Cumaru, класс 2 – это Cumarurana. Полученные МГК-модели, определяющие правила классификации, представлены на рисунке 1 (в направлении максимального изменения данных лежит первая главная компонента [далее – ГК-1]).

Поскольку метод SIMCA основан на предположении, что у всех объектов в одном классе общие свойства, то при построении классификационной модели учитывались именно эти свойства, а возможные особенности объектов отбрасывались как шум. Поэтому каждый класс из обучающего набора независимо моделировался с помощью МГК с разным числом главных компонент. Затем вычислялось расстояние между классами, а также расстояние от каждого класса до нового объекта. Следует отметить, что построенная на основе SIMCA классификационная модель в пределах обучающей выборки обладала 100%-й

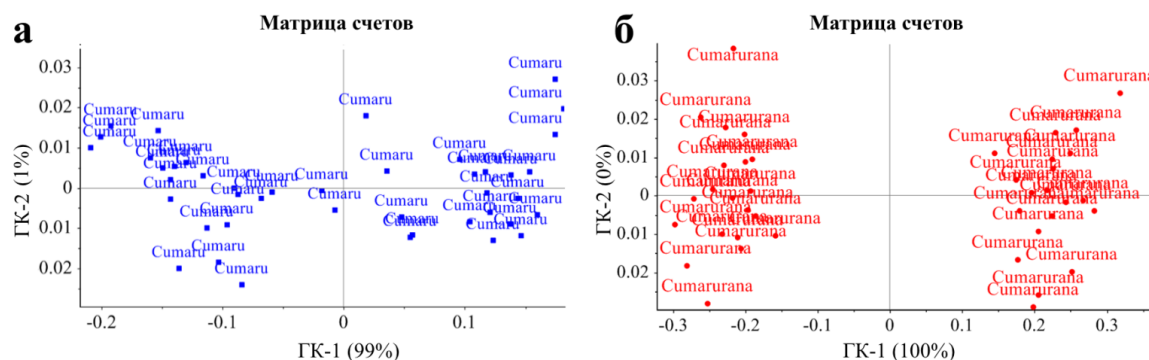


Рис. 1. МГК-модели: а – диптерикс душистый, б – диптерикс многолистный
Fig. 1. PCA models: a – Cumaru, b – Cumarurana

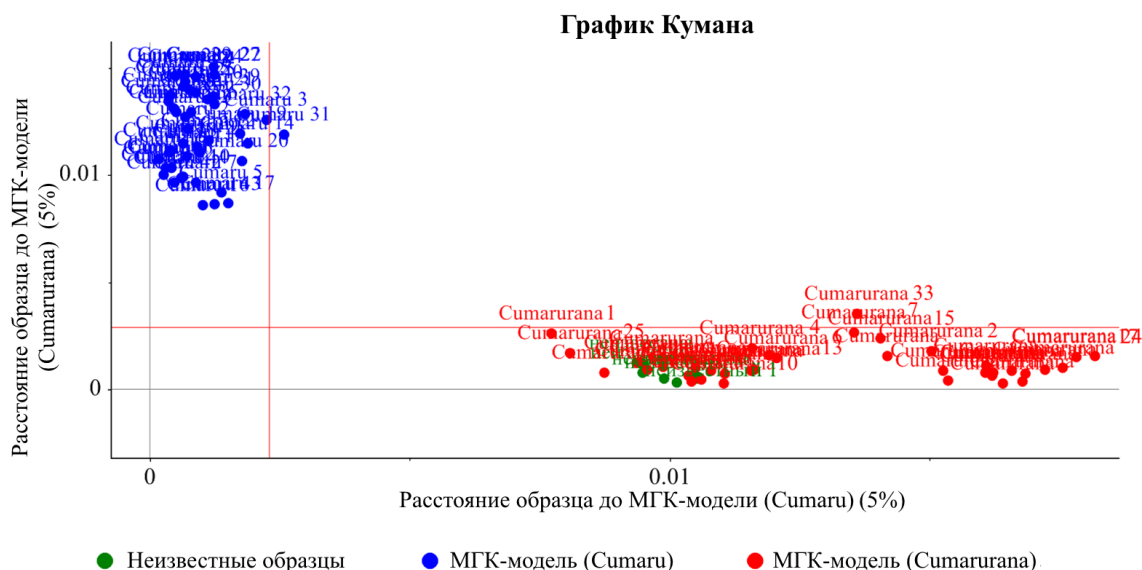


Рис. 2. Результаты SIMCA-классификации
Fig. 2. SIMCA classification results

точностью предсказаний. Затем 7 образцов пиломатериалов сравнивались с моделями классов в соответствии с их близостью к обучающим образцам. По результатам SIMCA-классификации они были отнесены к классу Cumaturana (на рисунке 2 обозначены зеленым цветом).

Расстояние между классами Cumaru и Cumaturana составило 111,89. В хемометрике расстояния свыше 3 считаются подходящими для надежного различия между классами [8, с. 87–99], следовательно, полученные результаты следует рассматривать как достоверные, т. е. пиломатериалы относятся к виду диптерикс многолистный (*D. odorata* (Aubl.) Willd.). Для оценки предположения страны происхождения (Венесуэла) был проанализирован ареал рас-

пространения диптерикса многолистного с использованием Глобальной информационной системы по биоразнообразию (Global Biodiversity Information Facility, GBIF) [9, с. 1]. На рисунке 3 отчетливо показано, что данный вид не произрастает на территории Венесуэлы.

Полученные результаты имеют практическое значение и могут быть востребованы при исследовании видов, занесенных в приложения к СИТЕС. Например, в упомянутые приложения включен один из видов диптерикса – диптерикс панамский (*Dipteryx panamensis* (Pittier) Record & Mell).

Еще одним перспективным направлением для установления места происхождения срубленной древесины является БИК-спектроскопия.

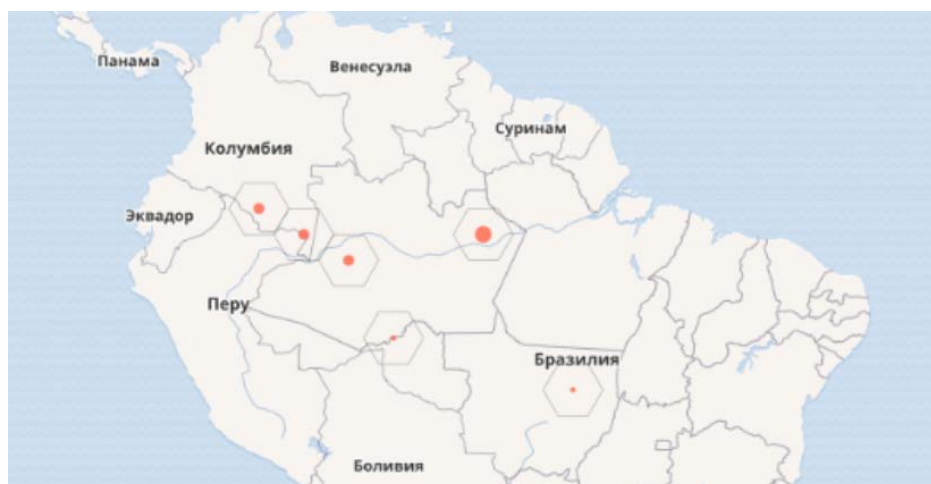


Рис. 3. Ареал распространения диптерикса многолистного
Fig. 3. Distribution area of *Dipteryx panamensis*

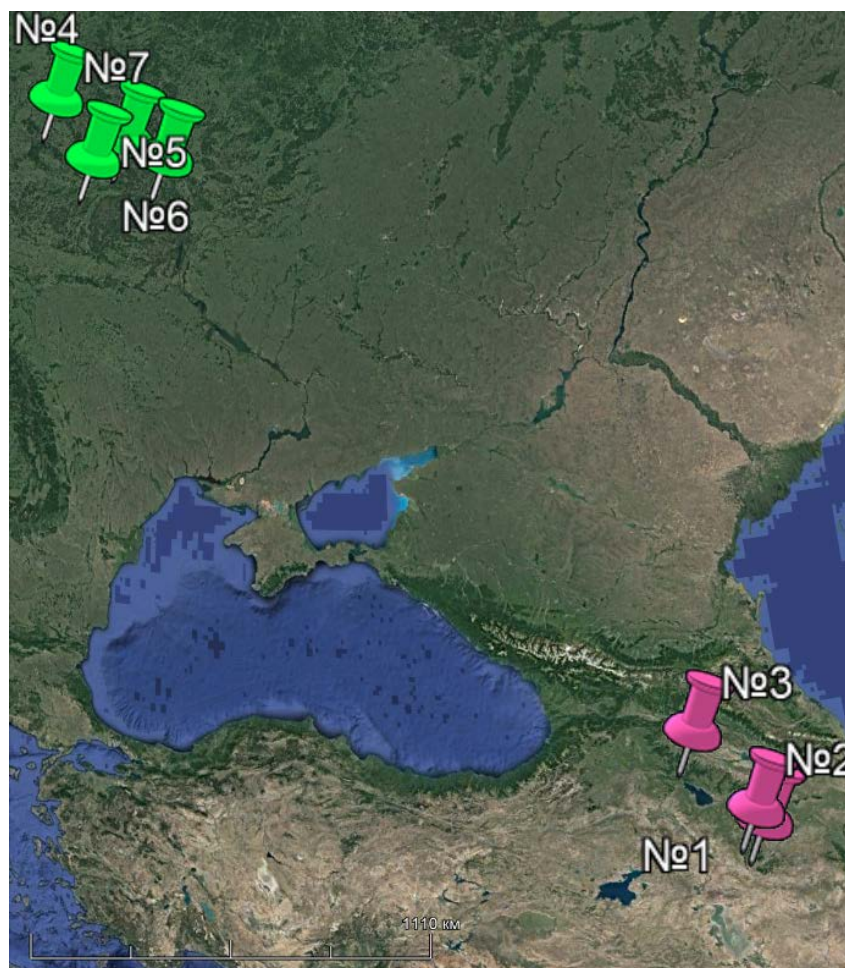


Рис. 4. Расположение точек отбора образцов
Fig. 4. Location of sampling points

Для оценки возможности дифференциации древесины различного географического происхождения был выбран граб обыкновенный (*Carpinus betulus* L.), который достаточно распространен и на территории Белоруссии, и на территории Армении. БИК-спектры были записаны для 137 образцов (буровых кернов), отобранных в указанных на рисунке 4 точках. При этом 117 образцов были в последующем включены в обучающую выборку, а 20 – в тестовую.

Дальнейший анализ проводился с помощью PLS-DA, основанном на квадратичном дискриминантном анализе. Это крайне эффективный инструмент для бинарной классификации лиственных древесных пород [8, с. 184].

Для построения классификационной модели производные второго порядка БИК-спектров были разделены на 2 класса, соответствующие территории отбора. Так, образцам из Белоруссии был присвоен класс (1), образцам из Армении был присвоен класс (-1). Далее для 2-х исследуемых

классов на основе PLS-DA строилась классификационная модель, которая обладала 99,8%-й точностью предсказаний в пределах обучающей выборки и 99,6%-й – в пределах валидационной, что свидетельствует о стабильности модели и предполагает низкую погрешность в дальнейших определениях (рис. 5).

Для проверки работоспособности модели применялся метод полной кросс-валидации. По результатам проверки ошибки предсказания отсутствовали. На рисунке 6 представлен график объясненной дисперсии. С его помощью путем проведения перпендикуляра в месте, где кривые, взятые для построения (красная) и для проверки (синяя), стремятся к равному 100 % значению, определялось количество факторов, необходимых для построения модели. В нашем случае оно составило 4.

Полученную PLS-DA-модель использовали для классификации тестовой выборки (по 10 образцов для каждого класса: образцы №№ 1-10 – Беларусь, образцы №№ 11-

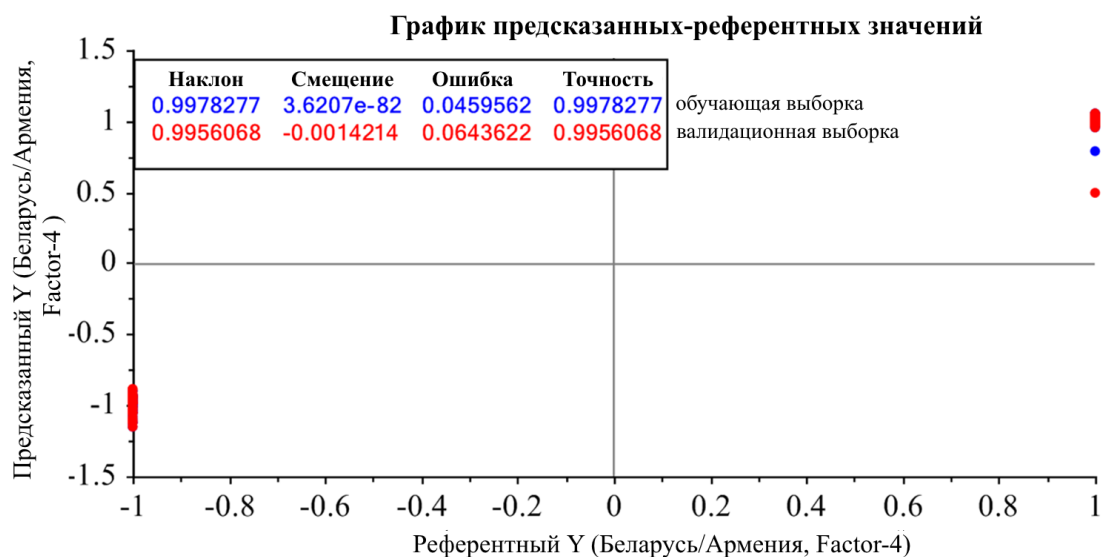


Рис. 5. Результаты PLS-DA-классификации
Fig. 5. PLS-DA classification results

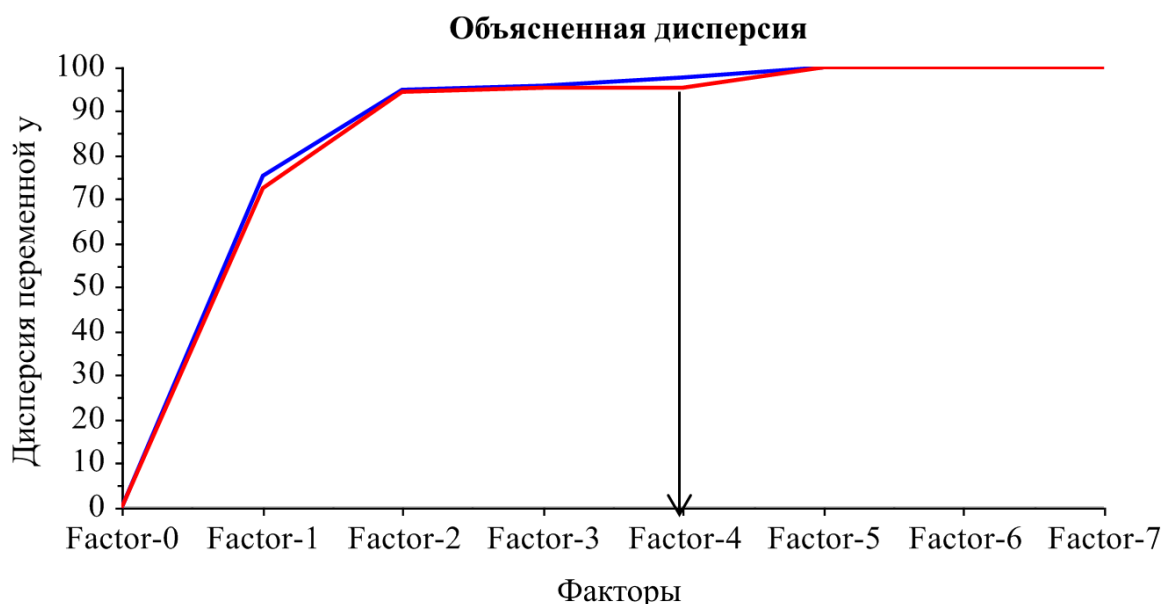


Рис. 6. График объясненной дисперсии
Fig. 6. Explained variance plot

20 – Армения, которые не использовали непосредственно в процессе обучения модели). В таблице 1 представлены результаты проведенного исследования.

С учетом рассчитанных прогнозируемых значений исследованные «неизвестные образцы» с использованием построенной PLS-DA-модели были классифицированы корректно, при этом стандартное отклонение ни в одном случае не превысило значения 0,1. Результаты носят предварительный характер, однако в дальнейшем классификационная модель может быть улучшена за счет включения большего числа образцов для получения дополнительной

информации относительно допустимых вариаций.

Заключение

Результаты исследований показали, что метод БИК-спектроскопии в комплексе с хемометрическими алгоритмами анализа спектров может быть использован для решения экспертных задач, связанных с установлением видовой принадлежности и места произрастания срубленной древесины. Необходимым условием правильной интерпретации полученных результатов является наличие постоянно обновляемой базы эталонных БИК-спектров, так как набор образцов в об-

Таблица 1. Результаты классификации тестовой выборки
Table 1. The result of the test sample classification

Неизвестные образцы (Беларусь/Армения, Factor-4)	Прогнози- руемое значение	±SD*	Неизвестные образцы (Беларусь/Армения, Factor-4)	Прогнози- руемое значение	±SD
Образец 1	1,018	0,003	Образец 11	-1,013	0,006
Образец 2	1,019	0,005	Образец 12	-1,017	0,005
Образец 3	1,012	0,007	Образец 13	-1,018	0,004
Образец 4	1,014	0,006	Образец 14	-1,017	0,005
Образец 5	1,021	0,004	Образец 15	-1,016	0,006
Образец 6	1,013	0,006	Образец 16	-1,014	0,006
Образец 7	1,002	0,012	Образец 17	-1,009	0,009
Образец 8	1,013	0,006	Образец 18	-1,009	0,009
Образец 9	1,041	0,015	Образец 19	-1,012	0,007
Образец 10	1,055	0,022	Образец 20	-0,993	0,018

* SD – среднеквадратичное отклонение

учающих выборках должен быть представителем по отношению к тем древесным образцам, которые анализируются экспертом. Основные преимущества БИК-спектроскопии заключаются в экспрессности, а также минимальном количестве используемых при исследовании расходных материалов, их невысокой стоимости и доступности.

Предложенные алгоритмы могут быть применены и для других, в том числе коммерчески ценных, пород древесины. Данный факт имеет большое значение, по-

скольку в мире существует более 14 тысяч видов растений, древесина которых имеет практическое использование, а объемы ее заготовки и масштабы глобальной торговли лесоматериалами ежегодно возрастают.

Полагаем, что внедрение БИК-спектроскопии в экспертную практику расширит возможности судебной экспертизы, позволит решать экспертные задачи на более высоком качественном уровне и будет способствовать совершенствованию научно-методических подходов к их решению.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cabral E.C., Simas R.C., Santos V.G., Queiroga C.L., da Cunha V.S., de Sá G.F., Daroda P.J., Eberlin M.N. Wood Typification by Venturi Easy Ambient Sonic Spray Ionization Mass Spectrometry: The Case of the Endangered Mahogany Tree // *Journal of Mass Spectrometry*. 2012. Vol. 47. No. 1. P. 1–6.
<https://doi.org/10.1002/jms.2016>
2. Kite G.C., Green P.W., Veitch N.C., Groves M.C., Gasson P.E., Simmonds M.S. Dalnigrin, a Neoflavonoid Marker for the Identification of Brazilian Rosewood (*Dalbergia Nigra*) in CITES Enforcement // *Phytochemistry*. 2010. Vol. 71. No. 10. P. 1122–1131.
<https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2010.04.011>
3. Förstel H., Boner M., Höltnen A.M., Fladung M., Degen B., Zahnen J. Fighting Illegal Logging Through the Introduction of a Combination of the Isotope Method for Identifying the Origins of Timber and DNA Analysis for Differentiation of Tree Species // *Deutsche Bundesstiftung Umwelt*. 2011. P. 197–225.
4. Horacek M., Jakusch M., Krehan H. Control of Origin of Larch Wood: Discrimination between European (Austrian) and Siberian Origin by Stable Isotope Analysis // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2009. Vol. 23. No. 23. P. 3688–3692.
<https://doi.org/10.1002/rcm.4309>

REFERENCES

1. Cabral E.C., Simas R.C., Santos V.G., Queiroga C.L., da Cunha V.S., de Sá G.F., Daroda P.J., Eberlin M.N. Wood Typification by Venturi Easy Ambient Sonic Spray Ionization Mass Spectrometry: The Case of The Endangered Mahogany Tree. *Journal of Mass Spectrometry*. 2012. Vol. 47. No. 1. P. 1–6.
<https://doi.org/10.1002/jms.2016>
2. Kite G.C., Green P.W., Veitch N.C., Groves M.C., Gasson P.E., Simmonds M.S. Dalnigrin, a Neoflavonoid Marker for the Identification of Brazilian Rosewood (*Dalbergia Nigra*) in CITES Enforcement. *Phytochemistry*. 2010. Vol. 71. No. 10. P. 1122–1131.
<https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2010.04.011>
3. Förstel H., Boner M., Höltnen A.M., Fladung M., Degen B., Zahnen J. Fighting Illegal Logging Through the Introduction of a Combination of the Isotope Method for Identifying the Origins of Timber and DNA Analysis for Differentiation of Tree Species. *Deutsche Bundesstiftung Umwelt*. 2011. P. 197–225.
4. Horacek M., Jakusch M., Krehan H. Control of Origin of Larch Wood: Discrimination between European (Austrian) and Siberian Origin by Stable Isotope Analysis. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2009. Vol. 23. No. 23. P. 3688–3692.
<https://doi.org/10.1002/rcm.4309>

5. Adedipe O.E., Dawson-Andoh B., Slahor J., Osborn L. Classification of Red Oak (*Quercus Rubra*) and White Oak (*Quercus Alba*) Wood Using a Near Infrared Spectrometer and Soft Independent Modelling of Class Analogies // *Journal of Near Infrared Spectroscopy*. 2008. Vol. 16. No. 1. P. 49–57.
<https://doi.org/10.1255/jnirs.760>
6. Lazarescu C., Hart F., Pirouz K., Panagiotidis K., Mansfield S.D., Barrett J.D. & Avramidis S. Wood Species Identification by Near-Infrared Spectroscopy // *International Wood Products Journal*. 2017. Vol. 8. No. 1. P. 32–35.
<https://doi.org/10.1080/20426445.2016.1242270>
7. Хох А.Н., Звягинцев В.Б. Установление породы древесины по спектрам диффузного отражения в ближней инфракрасной области с применением линейного дискриминантного анализа // *Теория и практика судебной экспертизы*. 2022. Т. 17. № 1. С. 50–57.
<https://doi.org/10.30764/1819-2785-2022-1-50-57>
8. Multivariate Pattern Recognition in Chemometrics. Illustrated by Case Studies. Elsevier, Amsterdam. 1992. 325 p.
9. Lane M.A., Edwards J.L. The Global Biodiversity Information Facility (GBIF) // *Systematics Association Special Volume*. 2007. Vol. 73. P. 1.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Хох Анна Николаевна – заведующий лабораторией исследования материалов, веществ и изделий научного отдела технических и специальных исследований Научно-практического центра Государственного комитета судебных экспертиз Республики Беларусь;
e-mail: 1ann1hoh@gmail.com

Восканян Патвакан Степанович – к. х. н., заместитель директора по научной работе Государственной некоммерческой организации «Национальное бюро экспертиз» Национальной академии наук Республики Армения;
e-mail: p.voskanyan@nbe.am

Петросян Анна Араиковна – начальник отделения экологических, почвоведческих и биологических экспертиз Государственной некоммерческой организации «Национальное бюро экспертиз» Национальной академии наук Республики Армения; e-mail: annapetrosyan99@gmail.com

ABOUT THE AUTHORS

Khokh Anna Nikolaevna – Head of the Laboratory of Materials, Substances and Products Research of the Scientific Department of Technical and Special Studies of the Scientific and Practical Center of the State Forensic Examination Committee of the Republic of Belarus; e-mail: 1ann1hoh@gmail.com

Voskanyan Patvakan Stepanovich – Candidate of Chemistry, Deputy Director for Scientific Work of the «National Bureau of Examinations», State Non-Profit Organization of the National Academy of Sciences of the Republic of Armenia;
e-mail: p.voskanyan@nbe.am

Petrosyan Anna Araikovna – Head of the Ecological, Soil and Biological Examinations Department of the «National Bureau of Examinations», State Non-Profit Organization of the National Academy of Sciences of the Republic of Armenia;
e-mail: annapetrosyan99@gmail.com

Статья поступила: 26.08.2022

После доработки: 05.09.2022

Принята к печати: 20.09.2022

Received: August 26, 2022

Revised: September 05, 2022

Accepted: September 20, 2022