

基于便携式近红外光谱仪的食品接触性塑料鉴别

Research on plastic material identification based on portable near infrared spectrometer

郝勇^{1,2} 温钦华¹ 饶敏³ 陈斌²

HAO Yong^{1,2} WEN Qin-hua¹ RAO Min³ CHEN Bin²

(1. 华东交通大学机电与车辆工程学院, 江西南昌 330013; 2. 江苏大学食品与生物工程学院, 江苏镇江 212013;
3. 赣州出入境检验检疫局, 江西赣州 341000)

(1. School of Mechanotronics & Vehicle Engineering, East China Jiaotong University, Nanchang, Jiangxi 330013, China; 2. School of Food and Biological Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013, China;
3. Ganzhou Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Ganzhou, Jiangxi 341000, China)

摘要:采用便携式近红外光谱仪对聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、高密度聚乙烯(HDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)、聚氯乙烯(PVC)、聚苯乙烯(PS)和聚碳酸酯(PC)6类食品接触性塑料材质进行鉴别研究。用5点平滑、多元散射校正(MSC)、一阶导数和标准正态变量变换(SNV)4种方法对塑料样品光谱进行预处理;主成分分析(PCA)和偏最小二乘判别分析(PLS-DA)分别用于塑料样品光谱空间分布分析和定性判别模型的建立。结果表明:光谱经SNV和MSC预处理后,6类塑料样品在前3个主成分空间得到了较好的分离;PLS-DA结合SNV预处理方法可得到精简的塑料材质定性判别模型,模型校正集和预测集的正确识别率(CRR)均为100%。该方法可为食品接触性塑料材质的快速鉴别提供参考。

关键词:便携式光谱仪;近红外光谱;食品接触性塑料;主成分分析;偏最小二乘判别分析

Abstract: Portable NIR spectrometers was used for the identification of six kinds of food-contacted plastic material including polyethylene terephthalate (PET), high-density polyethylene (HDPE), low-density polyethylene (LDPE), polyvinyl chloride (PVC), polystyrene (PS) and polycarbonate (PC). Four kinds of spectral preprocessing methods including 5-point smoothing, multivariate scattering correction (MSC), first-order derivative and standard normal variable transformation (SNV) were used to preprocess the spectra of plastic samples. Principal component analysis (PCA) and partial least squares-discriminant analysis (PLS-DA) were used to analyze the spectral space distribution of plastic samples and establish qualitative discriminant models. The results showed that six kinds of food-contacted plastic material could be clearly separated in the first three principal component spaces after the pretreatment of SNV and MSC methods. The PLS-DA combined with SNV could be used to get a concise plastic material qualitative discriminant model, and the correct recognition rates (CRR) were 100% both for calibration and prediction datasets. The method was expected to be a reference method for rapid identification of food-contacted plastic materials.

基金项目:国家质量监督检验检疫总局科技计划项目(编号:2017IK012);国家自然科学基金项目(编号:21265006);江西省自然科学基金项目(编号:2015ZBAB201003)

作者简介:郝勇(1978—),男,华东交通大学副教授,博士后。
E-mail: haonm@163.com

收稿日期:2018-01-06

squares-discriminant analysis (PLS-DA) were used to analyze the spectral space distribution of plastic samples and establish qualitative discriminant models. The results showed that six kinds of food-contacted plastic material could be clearly separated in the first three principal component spaces after the pretreatment of SNV and MSC methods. The PLS-DA combined with SNV could be used to get a concise plastic material qualitative discriminant model, and the correct recognition rates (CRR) were 100% both for calibration and prediction datasets. The method was expected to be a reference method for rapid identification of food-contacted plastic materials.

Keywords: portable NIR spectrometers; near-infrared spectroscopy (NIRS); food-contacted plastic material; principal component analysis (PCA); partial least squares-discriminant analysis (PLS-DA)

随着塑料化工工艺的快速发展,塑料制品在生活中的应用愈发广泛。大量塑料制品与食品、药品和农产品直接相接触,塑料制品的安全性将直接影响消费者的饮食健康。在包装食品、药品或农产品时,一些不符合国家使用标准的塑料制品可能逸出对人体有害的物质,对消费者的身体健康造成潜在危害^[1-4]。在与食品、药品、农产品直接接触的品类繁杂的塑料制品中,聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、高密度聚乙烯(HDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)、聚氯乙烯(PVC)、聚苯乙烯(PS)和聚碳酸酯(PC)6类塑料得到广泛应用。这6类塑料的耐热温度、适用场合差异较大,但很多不良商家为节约成本,常采用不符合国家规定的塑料原料以次充好。目前对塑料制品原料种类鉴别的方法主要有燃烧法、溶解法、静电法、光学法、X射线荧光法、荧光标记法、热分析法等,但上述方法存在耗时、工序繁琐、成本高等缺点,急需研究探索出一种简便、快速、准确的检测方法,用于塑料制品材质的现场

快速检测。

近红外光谱分析(near infrared spectroscopy, NIR)以其快速、无损等特点被广泛应用,可通过分析检测样品中有有机分子的C—H、S—H、N—H、O—H等含氢基团的近红外光谱的合频和倍频吸收信息进行定性定量检测,适合塑料等聚合物的研究^[5]。将近红外光谱与化学计量学方法结合建立定性模型,可对复杂聚合物进行快速判别^[6]。近红外光谱分析技术用于塑料制品的检测已有部分报道,莫长涛等^[7]使用近红外LED光源测量了塑料薄膜的厚度,其相对偏差在2.0%以内;王冬等^[8]研究了显微近红外图像用于分辨2种塑料材料的成像方法;侯玉磊等^[9]利用近红外和红外光谱法联合识别聚乙烯再生塑料,准确率达92%;张磊等^[10]利用红外光谱对PP和PVC进行了快速鉴别研究,试验结果准确可靠。

本研究以PET、HDPE、PVC、LDPE、PS和PC 6类食品接触性塑料制品为研究对象,拟采用近红外光谱技术结合主成分分析法(principal component analysis, PCA)和偏最小二乘判别分析(partial least squares-discriminant analysis, PLS-DA)建立和优化6类食品接触性塑料材质的判别模型,以期对塑料制品材质的快速鉴别研究提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

收集HDPE、PET、PVC、LDPE、PS和PC 6类塑料制品作为试验样品,每类塑料各60个样品,共360个。样本均为市售商品,经对样品的包装材料、商标标签等附加材料进行分离和清洗处理后,样品送由赣州市出入境检验检疫局采用色相光谱仪进行检测,结果表明试验样品均为单一塑料制品,塑料成分与商品标识相符。

1.2 仪器及光谱采集

MicroNIR 1700型便携式微型近红外光谱仪(美国JDSU公司)用于采集塑料样品的近红外漫反射光谱,波长范围为900~1700 nm。试验时直接将样品放置于采集窗口进行光谱采集,以聚四氟乙烯白板作为参比材料,在室温(26℃)条件下完成采集。每个塑料样品均重复采集3次得到平均光谱,采用每个样品的平均光谱进行分析识别,共采集360条近红外光谱。

1.3 样品集划分及光谱预处理

塑料样品光谱采用kennard-Stone^[11]方法进行样品集划分,6类塑料样品的近红外光谱均按2:1的比例划分成校正集和预测集,每类塑料样品均有40条校正集光谱和20条预测集光谱。在塑料样品光谱的采集过程中,为减小塑料制品厚度的不一致性和塑料表面特征不均匀等因素的影响,提高图谱与化学成分之间的相关性,需要对光谱进行预处理,从而提高校正模型的预测能力。采用标准正态变量变换(standard normal variate transformation, SNV)、一阶导数、多元散射校正(multiplicative scattering correction, MSC)和5点平滑4种预处理方法^[12-13]对光谱进行预处理,以此消除环境噪声、光程变化以及特征不均匀等因素的影响。

1.4 数据分析及评价指标

PCA是一种通过线性变换来提取近红外光谱的主要特征分量的数据降维方法,可有效地去除冗余信息以降低光谱数据分析的复杂度^[14]。采用PCA结合预处理方法对塑料样品的漫反射光谱进行处理,通过光谱主成分的空间分布来判断能否区分各类塑料制品。

偏最小二乘判别分析(PLS-DA)基于PLS回归方法,将辅助矩阵的类成员信息与构造因素相融合,已经被广泛应用于线性分类问题^[15-20]。PLS-DA通过观测到的若干个变量值,以判断研究对象如何进行分类。它对近红外光谱数据与分类变量分别进行训练,生成训练集,并检验训练集的可信度。

正确识别率(correct recognition rate, CRR)是一个常用于评价判别模型优劣的指标,采用CRR可准确地评价塑料材质判别模型的精度。

正确识别率的表达式见式(1)。

$$CRR = \frac{m_1}{m_2} \times 100\%, \quad (1)$$

式中:

CRR——正确识别率, %;

m_1 ——正确识别的样品数;

m_2 ——样品总数。

正确识别率越接近于100%,判别模型的精度越高。

2 结果与分析

2.1 塑料制品的近红外漫反射光谱

6类塑料制品的近红外漫反射光谱见图1。由图1可知,HDPE和LDPE的近红外光谱特征峰较为相似;PET、PS和PC的光谱相似度较高。

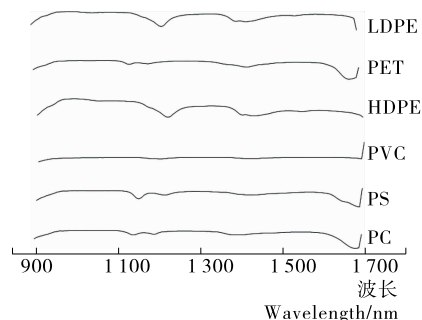


图1 6类食品接触性塑料材质的原始光谱

Figure 1 Original spectra of six kinds of food-contacted plastic material

6类塑料制品光谱间的相关性见表1。从表1中可知,HDPE和LDPE光谱间相关性为0.821,PET和PS光谱间的相关性为0.910,PET和PC光谱间的相关性为0.984,PS和PC光谱间的相关性为0.938,其它塑料材质光谱间的相关性较小。

从图1以及表1可以看出,PVC的光谱与其它各类塑料的光谱差异较大,易于区分;PET、PS和PC的光谱相似度较高;HDPE和LDPE的吸收峰也极为相似,难以从图谱直接

表 1 6 类塑料制品光谱间的相关性统计表

Table 1 Correlation coefficient between six types of plastic spectrum

塑料	PET	HDPE	PVC	LDPE	PS	PC
PET	1.000 0	0.520 1	0.086 7	0.302 5	0.910 0	0.984 0
HDPE	0.520 1	1.000 0	0.001 2	0.820 7	0.500 7	0.470 4
PVC	0.086 7	0.001 2	1.000 0	-0.054 2	0.311 0	0.123 8
LDPE	0.302 5	0.820 7	-0.054 2	1.000 0	0.300 1	0.237 7
PS	0.910 4	0.500 7	0.311 0	0.300 1	1.000 0	0.938 2
PC	0.984 0	0.470 4	0.123 8	0.237 7	0.938 2	1.000 0

分辨,因此需通过化学计量学方法对光谱进行进一步的判别分析。

2.2 塑料样品光谱的主成分分析

采用 PCA 方法对 6 类塑料样品的原始及 5 点平滑、SNV、MSC 以及一阶导数的漫反射光谱进行聚类分析,样品前 3 主成分空间分布见图 2。从原始光谱的前 3 主成分空间分布可知,LDPE 的空间分布较为离散,PS、PET 和 PC 的分布图完全交织在一起,其它样品的空间分布部分地重叠交织在一起,无法完全分离;4 种预处理方法均不同程度地改变了样品光谱的空间分布,其中,光谱经 SNV 和 MSC 方法预处理后,6 类塑料样品光谱分离度最好。然而,作为一种良好的探索性数据分析方法,PCA 方法仍属于一种无监督模式识别方法,无法实现对多种塑料材质样品的模型化判别,因此需要进一步采用有监督的模式识别方法对塑料样品进行识别。

2.3 基于 PLS-DA 的塑料制品定性判别分析

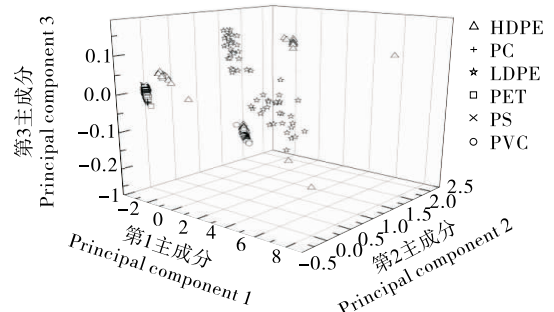
PLS-DA 通过建立 NIR 光谱特征与样本分类变量间的回归模型进行定性判别。因此需先按样本光谱的实际类别特征,对校正集样本赋予相应的分类变量值,6 类塑料的分类变量值可按光谱顺序依次赋值 1~6。原始和 4 种不同预处理方法处理后光谱的 PLS-DA 模型校正和预测结果见表 2。

由表 2 可知,采用 PLS-DA 结合原始、5 点平滑、SNV、MSC 和一阶导数等预处理方法处理后的光谱建立的塑料材质样品判别模型的校正和预测 CRR 均可达到 100%,说明所建的模型具有较高的预测准确性。原始光谱的 PLS-DA 模型最佳因子数为 10,而 SNV 和 MSC 预处理后 PLS-DA 模型最佳因子数降为 7,表明 2 种预处理方法均可有效地对原始

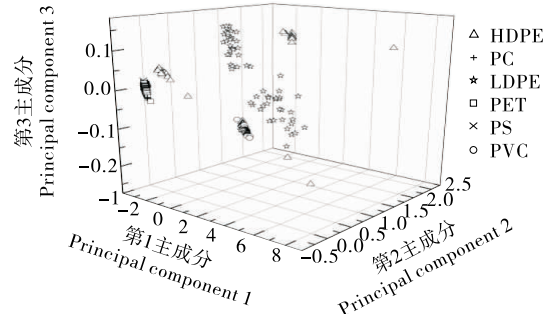
表 2 6 类塑料样品 PLS-DA 模型的校正和预测结果

Table 2 The calibration and prediction results of PLS-DA models for six types of plastic samples

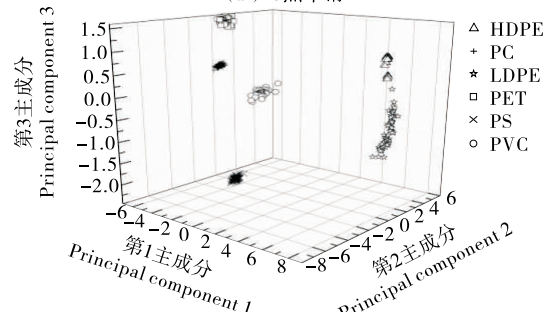
预处理方法	因子数	校正集 CRR/%	预测集 CRR/%
原始	10	100	100
5 点平滑	10	100	100
SNV	7	100	100
MSC	7	100	100
一阶导数	8	100	100



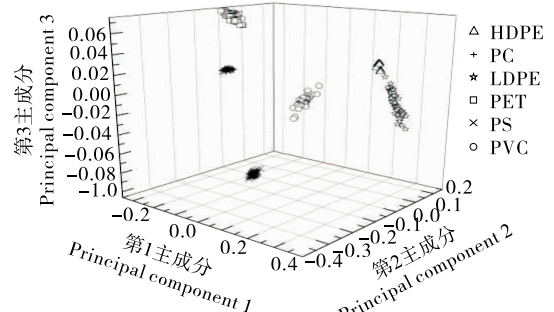
(a) 原始光谱



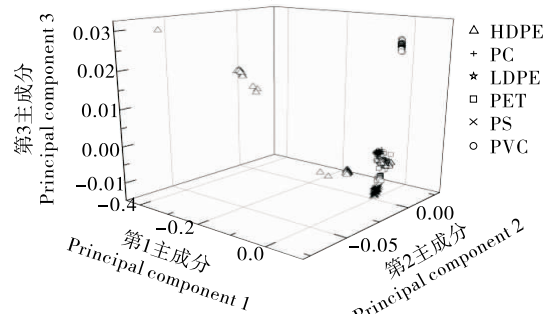
(b) 5点平滑



(c) SNV



(d) MSC



(e) 一阶导数

图 2 6 类塑料样品前 3 主成分分布图

Figure 2 Distributions of the first three principal components for six types of plastic samples

光谱进行提取,进一步降低模型的复杂度,提高模型的稳定性,得到更为精简的塑料材质定性判别模型。在使用 MSC 方法进行预处理时,需先将校正集样品的平均光谱假想为理想光谱去拟合未知的样品光谱,因此模型准确性易受校正集样本数的影响。因此,为了简化计算,选用 SNV 结合 PLS-DA 建立塑料材质最优判别模型。

图 3 为预测集样品实际类别与 SNV-PLS-DA 模型识别结果的比较图,6 类塑料的预测集样品的预测分类结果完全正确。判别模型对试验所研究的 6 类塑料具有较好的识别效果。

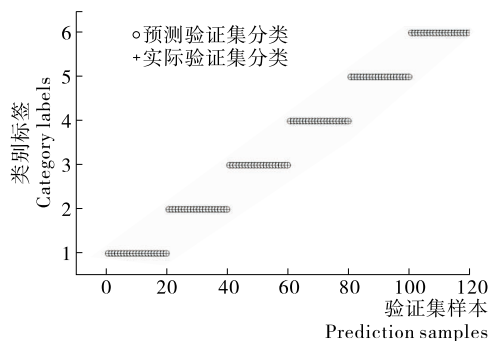


图 3 6 类塑料样品实际类别与 SNV-PLS-DA 模型识别结果比较图

Figure 3 The comparison of reference values and prediction results of SNV-PLS-DA model for six kinds of plastic samples

3 结论

近红外光谱结合化学计量学方法用于 PET、HDPE、PVC、LDPE、PS 和 PC 6 类食品接触性塑料制品的快速鉴别,5 点平滑、多元散射校正(MSC)、一阶导数和标准正态变量变换(SNV)4 种方法用于塑料样品光谱信息变换。结果表明,光谱经 SNV 和 MSC 预处理后,6 类塑料样品在前 3 个主成分空间得到了较好的分离;PLS-DA 结合 SNV 预处理方法可得到精简的塑料材质定性判别模型,模型的正确识别率为 100%。便携式近红外光谱仪结合 SNV-PLS-DA 化学计量学方法可用于塑料制品材质的快速鉴别。该检测方法采用便携式仪器,具有结果准确、耗时短、无损等优点,可作为食品接触性塑料制品的现场快速无损鉴别研究提供参考。

参考文献

- [1] 张继斌. 基于食品安全的塑料食品包装设计研究[J]. 食品研究与开发, 2016, 37(22): 44-47.
- [2] 朱文亮. 食品塑料包装材料污染物迁移的研究进展[J]. 食品与机械, 2010, 26(6): 89-93.
- [3] 刘宇飞, 李忠海, 黎继烈, 等. 塑料食品包装材料中常用抗氧化剂迁移研究进展[J]. 食品与机械, 2012, 28(6): 251-255.
- [4] 张静, 吕亮, 王莹, 等. 食品用塑料包装材料中有害物质检测技术研究进展[J]. 塑料科技, 2012, 40(11): 95-98.
- [5] 高荣强, 范世福. 现代近红外光谱分析技术的原理及应用[J]. 分析仪器, 2002(3): 9-12.
- [6] 王君, 刘蓉. 近红外光谱技术在液态食品掺假检测中的应用[J]. 食品工业科技, 2016(7): 374-380.
- [7] 莫长涛, 郇帅, 苏海林. 使用近红外 LED 光源测量塑料薄膜的厚度[J]. 物理实验, 2016(1): 9-13.
- [8] 王冬, 马智宏, 赵柳, 等. 显微近红外图像用于分辨 2 种塑料材料的成像方法研究[J]. 计算机与应用化学, 2010, 27(12): 1 665-1 668.
- [9] 侯玉磊, 谢兰桂, 赵霞, 等. 近红外和红外光谱法联合识别聚乙烯再生塑料[J]. 中国医药工业杂志, 2015, 46(6): 614-619.
- [10] 张磊, 殷刚, 邢家新. 红外光谱法快速鉴别食品用塑料包装材料[J]. 包装与食品机械, 2016, 32(6): 65-67.
- [11] 李华, 王菊香, 邢志娜, 等. 改进的 K/S 算法对近红外光谱模型传递影响的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2011(2): 362-365.
- [12] 王动民, 纪俊敏, 高洪智. 多元散射校正预处理波段对近红外光谱定标模型的影响[J]. 光谱学与光谱分析, 2014(9): 2 387-2 390.
- [13] 尼珍, 胡昌勤, 冯芳. 近红外光谱分析中光谱预处理方法的作用及其发展[J]. 药物分析杂志, 2008(5): 824-829.
- [14] 曾祥燕, 赵良忠, 孙文兵, 等. 基于 PCA 和 BP 神经网络的葡萄酒品质预测模型[J]. 食品与机械, 2014, 30(1): 40-44.
- [15] 郝勇, 孙旭东, 高荣杰, 等. 基于可见/近红外光谱与 SIMCA 和 PLS-DA 的脐橙品种识别[J]. 农业工程学报, 2010, 26(12): 373-377.
- [16] HU Wei-hong, SUN Da-wen, BLASCO J. Rapid monitoring 1-MCP-induced modulation of sugars accumulation in ripening 'Hayward' kiwifruit by Vis/NIR hyperspectral imaging [J]. Postharvest Biology and Technology, 2017, 125(6): 168-180.
- [17] 朱向荣, 李高阳, 苏东林, 等. 基于近红外光谱与组合间隔偏最小二乘法的稻米镉含量快速检测[J]. 食品与机械, 2015, 31(4): 43-46, 50.
- [18] 刘燕德, 郝勇, 蔡丽君. 无损光电检测技术原理及应用[J]. 华东交通大学学报, 2010, 27(6): 74-77.
- [19] BRUNO G B, NÁDIA R, LEANDRO S O, et al. Development and analytical validation of a screening method for simultaneous detection of five adulterants in raw milk using mid-infrared spectroscopy and PLS-DA [J]. Food Chemistry, 2015, 181: 31-37.
- [20] GRASEL F S, FERRAOC M F. A rapid and non-invasive method for the classification of natural tannin extracts by near-infrared spectroscopy and PLS-DA [J]. Analytical Methods, 2016, 8: 644-649.