

两种相似塑料材料的显微近、中红外成像方法研究

王冬^{1,3}, 马智宏², 赵柳², 潘立刚², 李晓婷², 王纪华^{1,2*}

1. 北京农业信息技术研究中心, 北京 100097

2. 北京农产品质量检测与农田环境监测技术研究中心, 北京 100097

3. 中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083

摘要 显微近、中红外成像不仅可以获得样品的光谱信息, 而且可以获得样品的空间分布信息, 这是传统的近、中红外光谱分析所无法比拟的。该文以外观非常相似的聚乙烯膜(材料 I)和封口膜(材料 II)为研究对象, 分别采集了样品的显微近、中红外图像。针对两种材料进行化学成像和相关光谱成像, 比较并讨论了每种材料的两种成像方法。结果表明, 材料 II 的显微近、中红外化学成像中, 两种材料化学成像值相差分别为 0.004 8 和 0.254 8; 材料 I 的显微近、中红外化学成像中, 两种材料化学成像值相差分别为 0.002 6 和 0.326 5; 近、中红外谱区的显微成像皆可得到两种材料清晰的成像, 从而可区分两种材料。对两种材料相关光谱成像的研究表明, 分别以两种材料的近、中红外光谱作为参比光谱的相关光谱成像可以明显地区分两种材料, 成像结果较清晰; 显微中红外相关光谱成像中, 两种材料的光谱和参比光谱的相关系数差异大于 0.12, 成像结果更清晰; 而显微近红外相关光谱成像图可利用图像中两种材料光谱和参比光谱相关系数的细微差异区分两种材料。该研究为农产品包装材料安全性的快速判别提供一定的参考, 并为显微近、中红外成像分辨不同材料提供一定的成像方法参考。

关键词 化学成像; 显微近红外成像; 显微中红外成像; 塑料; 分布

中图分类号: O435.2 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)09-2377-06

引言

直接与农产品接触的塑料包装的安全性关系着人们饮食健康。劣质或有毒的塑料包装材料在农产品加工、储藏过程中可能释放有害物质, 对人体健康造成直接或间接的危害。聚氯乙烯、聚苯乙烯等包装材料对人体具有一定的毒性, 在使用过程中可能逸出有毒或有害物质; 而这些材料用肉眼无法区分。目前, 对塑料包装中的有害物质的检测以色谱-质谱联用^[1]或色谱^[2]方法为主, 不仅工作量大、分析周期长、而且需要使用有机试剂, 对环境会造成一定的污染。因此, 迫切需要一种科学可靠的快速鉴别手段来判断塑料包装的安全性。

中红外光谱是分子吸收光谱, 由分子中振动能级伴随转动动能级的跃迁产生。中红外光谱具有特征性强、分析速度快、测试样品量少、无损分析等特点。

近红外光谱主要来源于分子中含氢基团的倍频与合频吸

收。随着计算机技术和化学计量学的迅速发展, 近红外光谱分析技术以其快速、无损、环保的特点已被广泛地应用于农药质量控制、水果品质检测^[3-5]、谷物品质检测^[6, 7]、饲料品质检测^[8]、蜂蜜品质检测^[9]、高粱籽粒多酚类物质定量测定^[10]等领域。

显微近、中红外成像属于化学成像^[11], 是一种将光谱分析和图像技术相结合的新型分析技术, 可以深入微观视野, 在采集微区近、中红外光谱的同时记录各光谱的空间相对位置, 不仅能提供被测试样品的空间分布信息, 而且能提供被测试样品的化学组成信息, 这一特点是显微近、中红外图像较传统近、中红外光谱分析的领先之处。然而, 显微近、中红外图像数据是包含了空间、波数和吸光度的多维数据, 从中有效地提取所需信息仍是显微近、中红外成像分析的一个难点。目前这项技术及其研究尚处于起步阶段^[12]。

本研究选取了两种典型的包装材料, 一种是聚乙烯膜, 另一种是封口膜。聚乙烯膜的主要成分是聚乙烯, 无毒, 可用作农产品包装。封口膜主要成分是聚乙烯和聚四氟乙烯。

收稿日期: 2010-12-15, 修订日期: 2011-04-30

基金项目: 北京市科委京产大宗农产品质量安全检测与监测科技支撑工程项目(Z09090501040901)资助

作者简介: 王冬, 1982年生, 北京农业信息技术研究中心博士后 e-mail: wangd@nercita.org.cn

* 通讯联系人 e-mail: wangjh@nercita.org.cn

聚四氟乙烯作为厨具涂层及包装材料曾经一直被认为是对人安全的,但近年来相关研究表明,聚四氟乙烯存在一定的安全隐患,受高热分解出四氟乙烯等单体,对人有害。聚乙烯膜和封口膜两种材料的外观极为相似,仅凭肉眼很难区分。国际上采用光谱法识别不同材料的研究还限于光谱分析层面^[13],采用显微近、中红外成像比较分析不同包装材料,在得到样品光谱信息的同时给出样品的空间分布的研究方法尚未见报道。本研究采集了两种材料的显微近、中红外图像,并研究了两种材料的化学成像和相关光谱成像方法,在给出两种材料的光谱信息的同时给出了两种材料的空间分布信息,为显微近、中红外成像分辨不同材料的成像方法以及农产品包装材料安全性的快速判别提供一定的参考。

1 实验部分

1.1 仪器和材料

仪器:傅里叶变换显微近中红外成像系统(美国 Perkin Elmer 公司)。材料:聚乙烯膜(材料 I)、封口膜(材料 II)。

1.2 方法

将聚乙烯膜(材料 I)和封口膜(材料 II)并排放置,固定于样品架,放在近、中红外显微镜样品台上。以空气为背景,采用透射方式采集图像。

波数范围:7 808~4 000 cm^{-1} (NIR 波段),4 000~744 cm^{-1} (MIR 波段)。

2 结果与讨论

2.1 两种材料的显微近、中红外图像及其光谱

图 1 是两种塑料材料的显微中红外成像[图 1(a)]和显微近红外成像[图 1(b)]。其中,图左边标示“I”处表示聚乙烯膜,图右边标示“II”处表示封口膜。

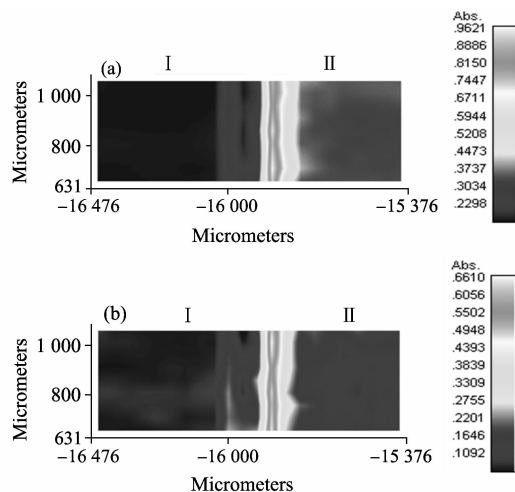


Fig. 1 MIR micro-image (a) and NIR micro-image (b) of the two plastic materials

显微中红外成像或显微近红外成像所得到的总吸收图描述了图中每个像素点的光谱总吸收强度的大小。图 1 中,横

纵坐标代表样品的空间分布位置,图例表示图像上不同颜色所代表的总吸收强度值。图 1(a)是显微中红外成像,材料 I 各像素点的总吸收强度值在 0.23 以下,而材料 II 各像素点的总吸收强度值在 0.34 左右,二者的总吸收强度值相差 0.11 左右,可直接看到两种材料总吸收强度的区别;图 1(b)是显微近红外成像,材料 I 和材料 II 各像素点的总吸收强度值都在 0.11 左右,从图 1(b)中很难直接看到两种材料的区别。

图 2 是用傅里叶变换近、中红外光谱仪采集的两种材料的 MIR 光谱[图 2(a)]和 NIR 光谱[图 2(b)]。通过对 MIR 光谱的分析并与标准 MIR 光谱库比对可知,材料 I 为聚乙烯,而材料 II 除了聚乙烯成分还有聚四氟乙烯成分(C—F 吸收)。

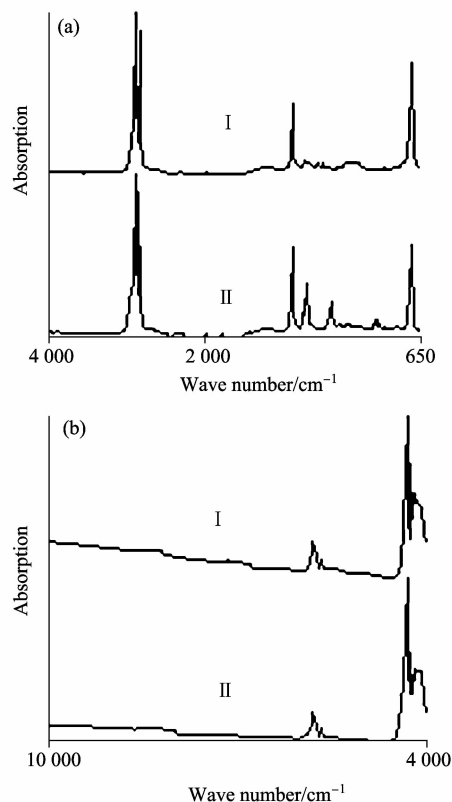


Fig. 2 MIR spectra (a) and NIR spectra (b) of the two plastic materials

从图 2 可见,两种材料的 MIR 光谱在 1 389.0, 1 366.1, 1 230.1 cm^{-1} 处有明显的不同,其中,1 389.0 和 1 366.1 cm^{-1} 是封口膜中异丙基对称变形振动吸收,1 230.1 cm^{-1} 是封口膜中 C—F 键伸缩振动的吸收峰;而两种材料的 NIR 光谱之间的差异很小,仅在 5 908.0 cm^{-1} 附近有很小的差异,此处吸收来源于 C—H 伸缩、弯曲振动以及 C—F 伸缩振动的合频吸收。

2.2 材料 II 的成像方法讨论

2.2.1 材料 II 的化学成像

所谓化学成像,是指采用目标物质特有的吸收峰进行成像,即采用目标物质特有的吸收峰波段进行积分运算,可以强化图像中目标物质的分布位置。化学成像中的颜色代表的

是各像素点根据目标物质特征峰波段的积分值。

材料Ⅱ的显微中红外化学成像如图3所示。成像波数范围： $1\ 279\sim 1\ 116\ \text{cm}^{-1}$ 。

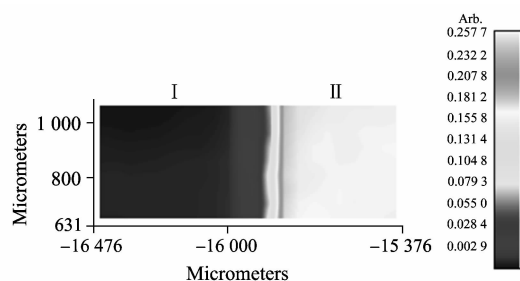


Fig. 3 MIR micro chemical imaging of material II

从图3可见,材料Ⅱ的显微中红外化学成像中,材料Ⅱ所在区域的化学成像值大多在0.257 7以上,而材料Ⅰ所在区域的化学成像值大多在0.002 9以下,二者相差0.254 8,图3可以很明显地将两种材料区分开。

材料Ⅱ的显微近红外化学成像如图4所示。成像波数范围为 $5\ 951\sim 5\ 874\ \text{cm}^{-1}$ 。

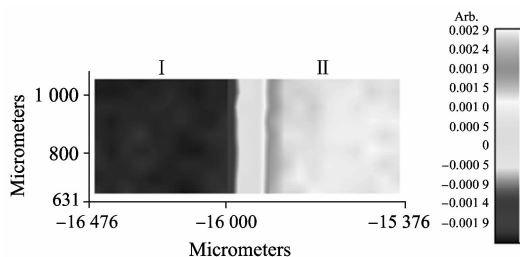


Fig. 4 NIR micro chemical imaging of material II

从图4可见,材料Ⅱ的显微近红外化学成像中,材料Ⅱ所在区域的化学成像值在0.002 9左右,而材料Ⅰ所在区域的化学成像值在-0.001 9左右,两者相差0.004 8,通过材料Ⅱ的显微近红外化学成像可见,显微近红外化学成像可以基于上述差异将两种材料区分开,并可以获得清晰准确的成像结果。

2.2.2 材料Ⅱ的相关光谱成像

相关光谱成像是显微近、中红外成像分析中常用的另一种成像方法。该方法需要指定一条参比光谱,用图像中每个像素点光谱数据和参比光谱数据计算相关系数,再将所得的相关系数按照原像素位置重构出相关光谱图像。相关光谱成像可反映图像中各像素点光谱和参比光谱的相似程度,其高亮部分表示该部分光谱和参比光谱相似程度高,低亮部分表示该部分光谱和参比光谱相似程度低。

指定材料Ⅱ的MIR光谱为参比光谱,针对材料Ⅱ进行显微中红外相关光谱成像,相关光谱波数范围为 $1\ 400\sim 760\ \text{cm}^{-1}$,成像结果如图5(a)所示。

图5(a)中,从高亮处取点编号为5,从低亮处取点编号为6。通过图5(b)可见,位置5的光谱和参比光谱相似程度高,位置6的光谱和参比光谱相似程度低。通过图5(a)可见,材料Ⅱ所在区域的相关系数大多在0.998 9以上,而材

料Ⅰ所在区域的相关系数在0.853 5左右,二者相差0.145 4,差异明显。该结果和材料Ⅱ的显微中红外化学成像(图3)具有相似的分佈趋势。

指定材料Ⅱ的近红外光谱为参比光谱,针对材料Ⅱ进行显微近红外相关光谱成像,相关光谱波数范围为 $6\ 050\sim 5\ 350\ \text{cm}^{-1}$,成像结果如图6(a)所示。

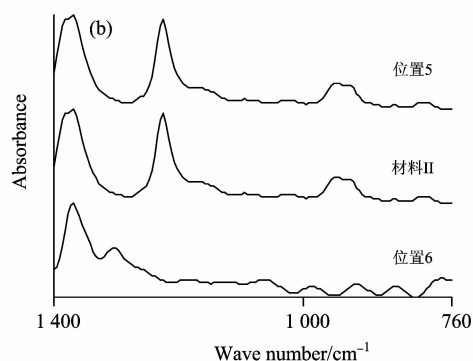
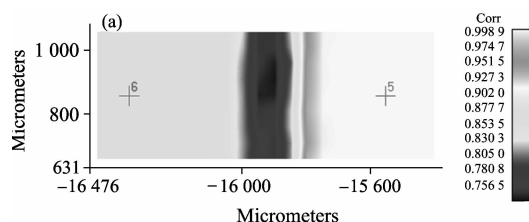


Fig. 5 MIR compare correlation imaging of material II (a) and its MIR spectra (b)

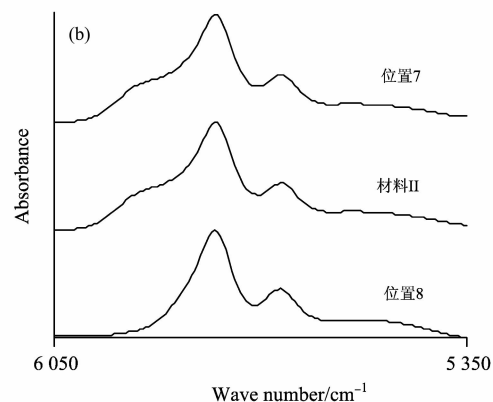
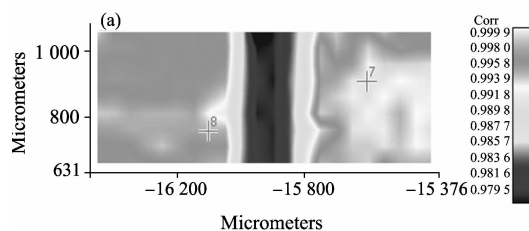


Fig. 6 NIR compare correlation imaging of material II (a) and its NIR spectra (b)

图6(a)中,从高亮度处取点编号为7,从低亮度处取点编号为8。通过图6可见,位置7的光谱和参比光谱相似程度

较高,材料 II 所在区域的相关系数在 0.995 8~0.999 9 之间;而位置 8 的光谱和参比光谱相似程度较低,材料 I 所在区域的相关系数在 0.993 9~0.995 8 之间。图 6(b)显示,位置 7 和位置 8 的近红外光谱的主要差异体现在 $5\ 908.0\ \text{cm}^{-1}$ 肩峰。从图 6(a)可见,相关光谱成像图可以利用图像中左右两侧相关系数的细微差异将两种材料清晰地区分。该结果和材料 II 的显微近红外化学成像(图 4)有相似的趋势。

2.3 材料 I 的成像方法讨论

2.3.1 材料 I 的化学成像

图 7 是对材料 I 的显微中红外化学成像,波数范围 $1\ 306\sim 1\ 228\ \text{cm}^{-1}$ 。

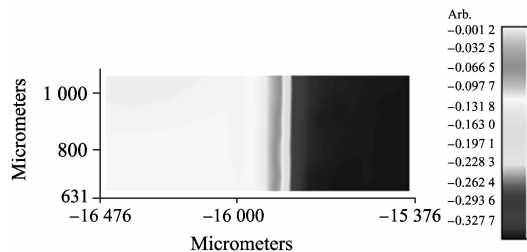


Fig. 7 MIR micro chemical imaging of material I

图 7 中,材料 I 所在区域的化学成像值为 $-0.001\ 2$,而材料 II 所在区域的化学成像值为 $-0.327\ 7$,二者之差为 $0.326\ 5$ 。图 7 可以将两种材料清晰地区分开。

图 8 是对材料 I 的显微近红外化学成像,波数范围 $5\ 861\sim 5\ 785\ \text{cm}^{-1}$ 。

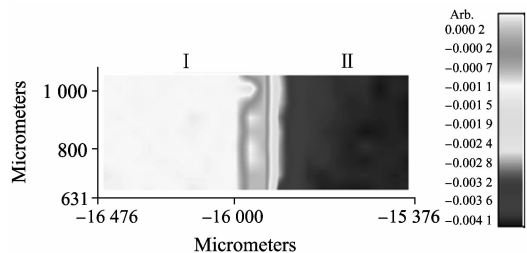


Fig. 8 NIR micro chemical imaging of material I

图 8 中,材料 I 所在区域的化学成像值为 $-0.001\ 5$,而材料 II 所在区域的化学成像值为 $-0.004\ 1$,二者之差为 $0.002\ 6$ 。通过材料 I 的显微近红外化学成像可见,显微近红外化学成像可以基于上述差异将两种材料区分开,获得清晰的成像图。

2.3.2 材料 I 的相关光谱成像

指定材料 I 的中红外光谱为参比光谱,针对材料 I 进行显微中红外相关光谱成像,成像波数范围为 $1\ 400\sim 760\ \text{cm}^{-1}$,成像结果如图 9(a)所示。

图 9(a)中,从高亮处取点编号为 1,从低亮处取点编号为 2。通过图 9(b)可见,位置 1 的光谱和参比光谱相似程度较高,而位置 2 的光谱和参比光谱相似程度较低。通过图 9(a)可见,材料 I 所在区域的相关系数在 0.999 3 以上,而材料 II 所在区域的相关系数在 0.870 7 左右,二者相差 0.128 6,差异明显。该结果和材料 I 的显微中红外化学成像(图 7)

有相似的趋势。

指定材料 I 的近红外光谱为参比光谱,针对材料 I 进行显微近红外相关光谱成像,成像波数范围为 $6\ 050\sim 5\ 350\ \text{cm}^{-1}$,成像结果如图 10(a)所示。图 10(a)中的一些不均匀的点状分布是样品微区内极微小的厚度差异所导致的。

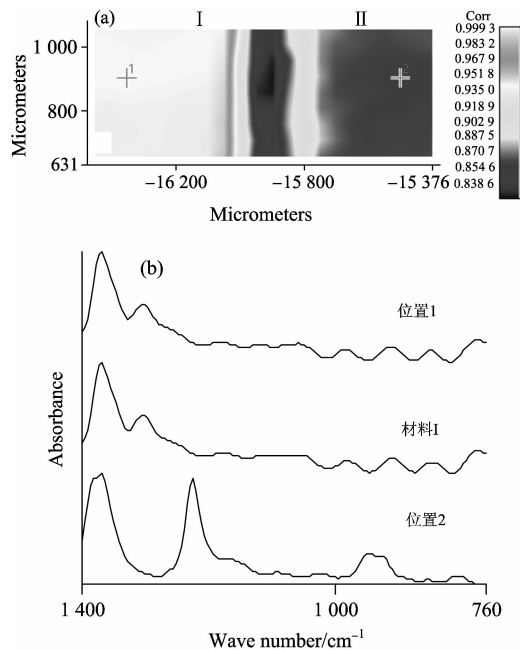


Fig. 9 MIR compare correlation imaging of material I (a) and its MIR spectra (b)

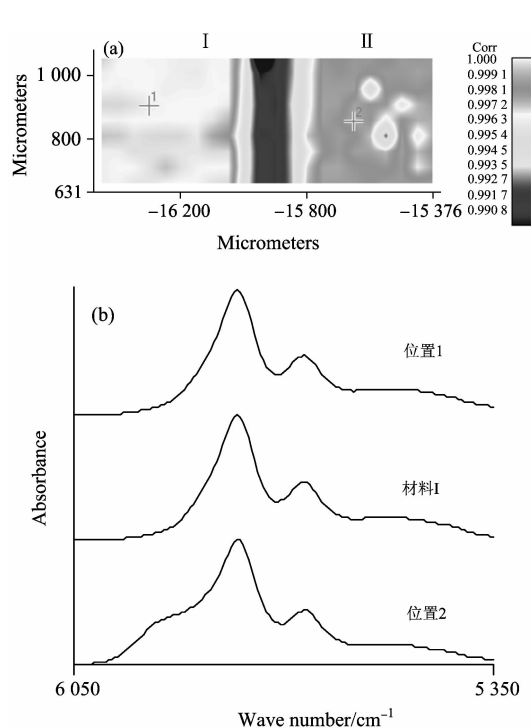


Fig. 10 NIR compare correlation imaging of material I (a) and its NIR spectra (b)

图 10(a)中,从高亮处取点编号为 1,从低亮处取点编号

为2。通过图10可见,位置1的光谱和参比光谱相似程度较高,材料I所在区域的相关系数在0.999 1~1.000 0之间,位置2的光谱和参比光谱相似程度较低,材料II所在区域的相关系数在0.993 5~0.999 1之间。图10(b)显示,位置1和位置2的近红外光谱主要差异亦体现在 $5\ 908.0\ \text{cm}^{-1}$ 肩峰。相关光谱成像图可以利用图像中左右两侧相关系数的细微差异将两种材料清晰地区分。该结果和材料I的显微近红外化学成像(图8)有相似的趋势。

3 结 论

本研究以聚乙烯膜(材料I)和封口膜(材料II)为研究对象,采集了样品的显微中红外图像和显微近红外图像。分别针对两种材料进行化学成像和相关光谱成像,比较并讨论了每种材料的两种成像方法。

化学成像中,对于材料II,显微中红外化学成像中两种材料化学成像值相差0.254 8,显微近红外化学成像中两种材料化学成像值相差0.004 8;对于材料I,显微中红外化学成像中两种材料化学成像值相差0.326 5,显微近红外化学成像中两种材料化学成像值相差0.002 6。两种谱区的成像皆可得到两种材料清晰的成像图,从而可将两种材料区分

开。两种材料的MIR光谱之间有较大差异,因此显微中红外化学成像中两种材料的化学成像值差异更大。

显微中红外相关光谱成像中,对于材料II,其所在区域的相关系数在0.998 9左右,材料I所在区域的相关系数在0.853 5左右;对于材料I,其所在区域的相关系数在0.999 3左右,材料II所在区域的相关系数在0.870 7左右。两种材料的显微中红外相关光谱成像分别可以清晰地区分两种材料,相关系数差异可达0.12以上。显微近红外相关光谱成像中,对于材料II,其所在区域的相关系数在0.995 8~0.999 9之间,材料I所在区域的相关系数在0.993 9~0.995 8之间;对于材料I,其所在区域的相关系数在0.999 1~1.000 0之间,材料II的相关系数在0.993 5~0.999 1之间。两种材料的显微近红外相关光谱成像图可以利用图像中左右两侧相关系数的细微差异将两种材料清晰地加以区分。

本研究采用显微近、中红外成像研究了区分两种不同包装材料的方法,研究表明,显微近、中红外成像可以在得到样品光谱信息的同时给出样品的空间分布,即描述样品的空间分布均匀性,这是该方法优于传统红外光谱分析方法之处。本研究拟为农产品安全包装的快速甄别提供一定的参考;并为显微近、中红外成像提供一定的成像方法参考。

References

- [1] YU Jiang, MA Ting-ruì(于江, 马庭瑞). *Packaging Engineering(包装工程)*, 2009, 30(6): 30.
- [2] BIAN Zhi-zhong, DAI Jun, CHEN Shang-wei, et al(边志忠, 戴军, 陈尚卫, 等). *Food and Fermentation Industries(食品与发酵工业)*, 2008, 34(5): 152.
- [3] Nicola Bart M, Verlinden Bert E, Desmet Michèle, et al. *Postharvest Biology and Technology*, 2008, 47: 68.
- [4] Carlomagno G, Capozzo L, Attolico G, et al. *Infrared Physics & Technology*, 2004, 46: 23.
- [5] McGlone Andrew V, Martinsen Paul J, Clark Christopher J, et al. *Postharvest Biology and Technology*, 2005, 37: 142.
- [6] Pettersson Hans, Aberg Lena. *Food Control*, 2003, 14: 229.
- [7] Kawamura Shuso, Natsuga Motoyasu, Takekura Kazuhiro, et al. *Computers and Electronics in Agriculture*, 2003, 40: 115.
- [8] Xiccato G, Trocino Angela, De Boever J L, et al. *Animal Feed Science and Technology*, 2003, 104: 153.
- [9] TU Zhen-hua, ZHU Da-zhou, JI Bao-ping, et al(屠振华, 朱大洲, 籍保平, 等). *Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学)*, 2010, 38(1): 45.
- [10] LIU Min-xuan, WANG Ao-wen, HAN Jian-guo(刘敏轩, 王贇文, 韩建国). *Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学)*, 2009, 37(9): 1275.
- [11] Lobinski R, Moulin C, Ortega R. *Biochemie*, 2006, 88: 1591.
- [12] Clarke Fiona. *Vibrational Spectroscopy*, 2004, 34: 25.
- [13] van den Broek W H A M, Derks E P P A, van de Ven E W, et al. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1996, 35: 187.

Comparative Research on the NIR and MIR Micro-Imaging of Two Similar Plastic Materials

WANG Dong^{1,3}, MA Zhi-hong², ZHAO Liu², PAN Li-gang², LI Xiao-ting², WANG Ji-hua^{1,2*}

1. Beijing Research Center for Information Technology in Agriculture, Beijing 100097, China

2. Beijing Research Center for Agri-food Testing and Farmland Monitoring, Beijing 100097, China

3. College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China

Abstract The NIR/MIR micro-imaging can supply not only the information of spectra, but also the information of spacial distribution of the sample, which is superior to the traditional NIR/MIR spectroscopy analysis. In the present paper, polyethylene and parafilm, with similar appearances, were regarded as the research objects, of which the NIR/MIR micro-imaging was collected. Chemical imaging (CI) and compare correlation imaging were carried out for the two materials respectively to discuss the imaging methods of the two materials. The result indicated that the differentiation of the CI values of the two materials in the NIR/MIR CI for material II was 0.004 8 and 0.254 8 respectively, while those in the NIR/MIR CI for material I were 0.002 6 and 0.326 5, respectively. Clear CI was acquired, and the two materials could be differentiated. The result of the compare correlation imagings indicated that the compare correlation imagings, in which the NIR/MIR spectra of the two materials were regarded as reference spectra respectively, can differentiate the two materials remarkably with clear imagings. In the compare correlation imagings of MIR micro-imaging, the difference of the correlation coefficients between the two materials' MIR spectra and the reference spectrum was more than 0.12, which showed a better imaging result; while a tiny difference of the correlation coefficients between the two materials' NIR spectra and the reference spectrum could be employed to show a clear imaging result for NIR compare correlation imaging so as to differentiate the two materials. This thesis, to some extent, can supply the reference to not only the rapid discrimination of the safety of the packaging material for agri-food, but also the imaging methods for NIR/MIR micro-imaging to differentiate the different materials.

Keywords Chemical imaging; NIR micro-imaging; MIR micro-imaging; Plastics; Distribution

(Received Dec. 15, 2010; accepted Apr. 30, 2011)

* Corresponding author