研究简报

基于主成分分析-Fisher 判别分析的食品类塑料瓶 物证差分拉曼光谱分类

姜 红^{1,2}* 陈 壮³ 郝小辉¹ 倪婷婷⁴

(¹甘肃警察职业学院刑事侦查系 兰州 730046;²食品药品安全防控山西省重点实验室 太原 030000; ³甘肃政法大学司法警察学院(公安分院) 兰州 730070;⁴南京简智仪器设备有限公司 南京 210049)

摘 要 食品类塑料瓶物证携带许多潜在证据信息,目前针对此类物证的检验研究尚处于探索阶段。 利用差分拉曼光谱对 46 个食品类塑料瓶样品进行检验,依据样品材质及光谱特征峰可将样品分为三类。利 用主成分分析(PCA)-Fisher 判别分析,绘制主成分得分图,构建判别函数,建立分类模型。结果表明,食品类 塑料瓶样品具有明显的聚类关系,原始分类与交叉验证分类准确率达到 100 %。差分拉曼光谱结合 PCA-Fisher 判别分析检验鉴别食品类塑料瓶物证具有一定的科学性。

关键词 差分拉曼光谱 主成分分析 Fisher 判别分析 食品类塑料瓶

Differential Raman Spectral Inspection of Food Grade Plastic Bottles Based on Principal Component Analysis and Fisher Discriminant Analysis

Jiang Hong^{1,2*}, Chen Zhuang³, Hao Xiaohui¹, Ni Tingting⁴

(1 Department of Criminal Investigation, Gansu Police Vocational College, Lanzhou, 730046; 2 Shanxi Provincial

Key Laboratory for Food and Drug Safety Prevention and Control, Taiyuan, 030000; ³ Judicial Police

Academy (Public security branch), Gansu University of Political Science and Law, Lanzhou, 730070;

⁴ Nanjing Jianzhi Instrument Equipment Co., Ltd, Nanjing, 210049)

Abstract The physical evidence of plastic food grade bottles carries many potential evidentiary information, and the current research on the inspection of such physical evidence is still in the exploratory stage. Using differential Raman spectroscopy, 46 food grade plastic bottle samples were examined. These samples can be divided into three categories based on their physical and spectral characteristic peaks. Principal component analysis (PCA)-Fisher discriminant analysis was used to draw a principal component score map, construct a discriminant function, and establish a classification model. The results showed that the food grade plastic bottle samples had a significant clustering relationship, and the accuracy rate of the original classification and cross validation classification reached 100%. Differential Raman spectroscopy combined with PCA-Fisher discriminant analysis has certain scientific significance in testing and identifying the physical evidence of food grade plastic bottles.

Keywords Differential Raman spectroscopy, Principal component analysis, Fisher discriminant analysis, Food grade plastic bottles

塑料瓶物证因其品类多、易携带等特点常出 现在各类案件现场。差分拉曼光谱法是近年来塑 料类、纸张类、化妆品类、毒物毒品类等物证检验 新方法,能弥补红外光谱、拉曼光谱等常规检验方 法的不足,消除荧光干扰,提高信噪比,从而快速、 准确、无损地采集物证的纯净光谱^[1-4]。塑料瓶 物证主要分为食品类塑料瓶和药品类塑料瓶,针 对食品类塑料瓶物证的差分拉曼光谱检验研究尚 处于探索阶段。李锦等^[5]利用差分拉曼光谱结 合 X 射线荧光光谱对 39 个食品类塑料瓶盖进行

^{*} 联系人, 姜红 女, 教授, 主要从事理化分析研究, E-mail: jiangh2001@163.com 食品药品安全防控山西省重点实验室开放课题项目(202204010931006)资助 2023-04-20 收稿, 2023-07-20 接受

有机成分和无机元素的检验,实现了食品类塑料 瓶盖的识别分类,该研究仅针对瓶盖的差分拉曼 光谱检验进行了一定的探索,未对塑料瓶本体检 验进行探究:田陆川等^[6]对收集到的49个食品类 一次性塑料杯盖和饮料瓶盖进行检验,建立基于 系统聚类的分类模型,利用传统图谱解析方式区 分了样品:姜红等^[7]利用差分拉曼光谱法检验塑 料瓶物证,依据光谱图将样品分为两类并依据 Kmeans 算法及皮尔逊相关系数分析验证分类结果 的准确性。李锦等[8]以 47 个药品类塑料瓶为研 究对象,确定了基于主成分分析-多层感知器神经 网络的药品类塑料瓶物证的差分拉曼光谱鉴别, 该模型对于样品分类的正确率达到了 97.87%; 田陆川等^[9]利用差分拉曼光谱法及 X 射线荧光 光谱法对 54 个药品类塑料瓶进行检验,依据特征 峰及无机元素分类样品,建立了药品类塑料瓶光 谱联用检验方法。

本文建立基于 PCA-Fisher 判别分析的不同 厂家和型号的食品类塑料瓶物证差分拉曼光谱分 类鉴别方法,为案发现场常见食品类塑料瓶物证 的检验鉴别提供帮助。

1 实验部分

1.1 实验样品

常见的食品类塑料瓶 46 个(部分样品信息 见表 1)。

Tab. 1 Some sample information							
样品编号	厂家	型号	口味				
1#	今麦郎	盲顿小镇	-				
4#	可口可乐	冰露	排球				
15#	农夫山泉	茶 π	蜜桃乌龙				
24#	康师傅	冰糖雪梨	-				

表1 部分样品信息表

1.2 实验仪器及条件

南京简智公司便携式差分拉曼光谱仪,实验参数:激光波长 784、785 nm;精度 0.1nm;激光功率 350mW;扫描范围 200~3000 cm⁻¹;测试时间 40s。

2 结果与分析

2.1 对食品类塑料瓶样品的分类

利用差分拉曼光谱在上述实验条件下检验样品,以4^{*}样品为例,其在双波段激发光下的拉曼 光谱与差分拉曼光谱如图1所示。



图 1 4[#]样品双光源激发下的拉曼光谱与差分拉曼光谱 Fig. 1 Raman spectrum of Sample 4[#] excited by double light sources and the differential Raman spectrum

以 40^{*}和 41^{*}样品差分拉曼光谱(见图 2)为例 进行分析,40^{*}样品的主要成分为聚对苯二甲酸乙 二醇酯,其中 632 和 1730 cm⁻¹处的特征峰是由 苯环内 C-C 对称弯曲振动及非对称伸缩振动产 生的,857 cm⁻¹处为 1,4-二取代苯特征峰, 1289 cm⁻¹处的特征峰是由苯环与羧基 C-C 伸缩 振动产生的^[10,11]。41^{*}样品的主要成分为聚乙 烯,其中 1065、1131 cm⁻¹处的特征峰是由 C-C 非 对称伸缩和对称伸缩振动产生的,1300、1443 cm⁻¹处的特征峰是由 C-H 摇摆振动和非对称弯 曲振动产生的^[10,11]。



Fig. 2 Differential Raman spectrum of sample 40[#] and 41[#]

依据样品成分的不同,可将46个样品分为聚 对苯二甲酸乙二醇酯和聚乙烯类,聚对苯二甲酸 乙二醇酯样品有44个,聚乙烯样品有2个,两种 不同成分的部分样品差分拉曼光谱如图3所示。 分析44个聚对苯二甲酸乙二醇酯样品差分拉曼 光谱,虽然样品光谱不完全相同,但能够表征样品 材质类型的主要特征峰基本一致。

部分样品在 1182、1530、2578 cm⁻¹ 处具有特 征峰,这与样品中的填料有关^[12,13],可以依据是 否存在特征峰将样品进一步区分。以 1530cm⁻¹ 处特征峰为例,依据样品在 1530cm⁻¹ 处是否有特 征峰,可将 44 个样品分为两类,分类结果见表 2。





Tuble Clussification results of 41 lood grade plustic bottle sumply	Tab. 2	Classification	results o	of 41	food	grade	plastic	bottle	sampl
---	--------	----------------	-----------	-------	------	-------	---------	--------	-------

类别	材质	分类依据	样品编号
Ι	聚对苯二甲酸乙二醇酯	1530cm ⁻¹ 处有特征峰	4 [#] ~6 [#] 、8 [#] ~11 [#] 、13 [#] 、14 [#] 、16 [#] 、17 [#] 、19 [#] 、20 [#] 、23 [#] 、 25 [#] ~30 [#] 、32 [#] ~40 [#] 、42 [#] 、45 [#] 、46 [#]
Π		1530cm ⁻¹ 处无特征峰	1 [#] ~3 [#] 、7 [#] 、12 [#] 、15 [#] 、18 [#] 、21 [#] 、22 [#] 、24 [#] 、43 [#] 、44 [#]
Ш	聚乙烯	-	31 [#] 、41 [#]

2.2 PCA-Fisher 判别分析

利用 PCA-Fisher 判别分析验证 46 个样品分 类的准确性与科学性。差分拉曼光谱法采集到的 单个样品数据共 2614 维,构成了庞大的数据矩 阵。若直接利用原始数据建模,大量无用信息将 影响模型运算速度及精度。因此,提取光谱特征 对于降低差分拉曼光谱数据处理难度有着重要意 义。PCA 算法是一种常用的数据降维,提取主要 特征的方法^[14,15],本文利用 PCA 算法对 44 个样 品数据进行降维,提取光谱特征。

图 4 是前 15 个主成分的特征值及累积方差 贡献率。其中,前 12 个主成分累积贡献率为 87.27%,表示了原始光谱矩阵绝大多数的信息。 以前两个主成分 PC1 与 PC2 为坐标轴,绘制 44 个样品的主成分得分图(见图 5),可以看出第 I 类与第 II 类有着明显的聚类关系。

Fisher 判别分析作为一种经典分类判别的监督学习算法,具有预测精度高、建模性强等优点,常与法庭科学领域物证的光谱分析相结合,实现物证的鉴别预测^[16]。Fisher 判别分析依据类别间差异最大的原则,将多维光谱数据投影至某一方向,选择最优判别函数,对样品进行分类预测,主要思想如下^[17]。

设定每一个样品均属于 k 个类别之一,若 m 个样品中有 n 个数据指标,通过方差分析寻求利 用 n 维指标中的数据点 x = (x₁,x₂,…,x_n)构造一



图 4 不同主成分的特征值及累积方差贡献率

Fig. 4 Variance contribution rate and cumulative variance contribution rate of different principal components





维线性判别函数 f(x):

$$f(x) = c_1 x_1 + c_2 x_2 + \cdots + c_n x_n, \qquad (1)$$

$$\mathbb{H}f(x) = \sum_{i=1}^{n} c_{i} x_{i}, (i = 1, 2, \dots, n), \quad (2)$$

式中,f(x)为判别函数,c;为判别函数系数。

将 PCA 分析提取出的 12 个主要的光谱特征 导入 IBM SPSS Statistics 26 软件中作为判别分析 变量,以表 3 中类别 I 样品与类别 II 样品作为分 组变量构建判别模型,进行 Fisher 判别分析,建立 了一个线性函数:

 $f_1(x) = -1.486x_1 + 0.554x_2 - 0.037x_3 + \dots - 0.686x_{12}$ (3)

判别函数摘要表见表 3。由表 3 可知,一个 函数的贡献率已达到 100%,显著性小于 0.05,这 表明类别第 I 类与第 II 类样品在该判别函数上的 差异性显著。可以利用 Fisher 判别分析对 44 个 聚对苯二甲酸乙二醇酯样品进行判别分析(见表 4)。由表 4 可知,分类判别结果较好,原始分类 与交叉验证分类综合正确率达到 100%。由此表 明,差分拉曼光谱法结合 PCA-Fisher 判别分析能 够鉴别分类食品类塑料瓶物证。

表 3 判别函数摘要表

Tab. 3 Discriminant function summary table

函数	方差百分比	/% 典	型相关性	Wilks'	lambda	显著性	
$f_1(x)$	100		0.933	0.129		0.000	
表 4 分类结果							
	1 a.D.	- Cla	ssification	Tesuits			
验证	米団	样品	错误分	子 错词	吴率	正确率	
	矢刑	数目	类数目] /	%	/%	
原始分类	, I	32	0	(D	100	
	Ĩ	12	0		0	100	
交叉分类	, I	32	0	(0	100	
	È II	12	0		0	100	

3 结论

差分拉曼光谱作为一种塑料类物证无损检验 鉴定的新方法,结合主成分分析及 Fisher 判别分 析构建学习模型,能够对食品类塑料瓶样品进行 分类。根据聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚乙烯两种 塑料的拉曼特征峰的差异,实现了对 46 个食品类 塑料瓶样品的定性分类,利用特征峰峰位的不同, 可对聚对苯二甲酸乙二醇酯类的食品类塑料瓶样品快速区分。建立基于主成分分析-Fisher 判别分析的分类模型,原始分类与交叉验证分类准确率达到了100%,表明了样品分类方式具有一定的科学性,为食品类塑料瓶物证的公安检验鉴定提供了思路。

参考文献

- [1] 孙家政,姜红,孙百兵. 化学通报, 2022, 85(11): 1393~ 1396.
- [2] 田陆川,姜红,陈坦之,等.应用激光,2022,42(5):151~161.
- [3] 刘津形,张岚泽,姜红,等.化学通报,2022,85(2):259~263.
- [4] 李晟全,姜红,常鹏宇,等.上海塑料,2020,191(3):40 ~45.
- [5] 李锦,姜红,思沐,等. 塑料工业, 2022, 50(5): 152 ~157.
- [6] 田陆川,石钰,姜红,等.上海塑料,2022,50(1):60~64.
- [7] 姜红,朱晓晗,何歆沂,等.中国测试,2020,46(8):76~79.
- [8] 李锦,姜红,杨俊,等.塑料工业,2022,50(8):101 ~107.
- [9] 田陆川,姜红,陈坦之,等.包装工程,2022,43(17):59~65.
- [10] Koyanaka S, Yamaji H, Moro T, et al. J. Soc. Powder Technol., Jpn, 2002, 39(3): 190~195.
- [11] 董鹍, 饶之帆, 杨晓云, 等. 塑料工业, 2011, 39(6):67 ~70.
- [12] 陈玲玲. 基于拉曼光谱的塑料检测技术与识别算法研究. 中国计量大学硕士学位论文,2018.
- [13] Yang Y, Zhang W, Wang Z, et al. J. Appl. Spectrosc., 2022, 89(4): 790~798.
- [14] Yu B, Li Z, Wu J, et al. Anal. Lett., 2020, 53(5): 746~ 759.
- [15] 陈壮,姜红,罗鸿斌,等. 塑料工业,2022,50(11):138 ~144.
- [16] 陈壮,姜红,郝丁成,等.激光与光电子学进展,2022, 59(11):489~495.
- [17] Chen W, Pradhan B, Li S, et al. Nat. Resour. Res., 2019, 28: 1239~1258.