

基于多元曲率分辨算法的混合塑料光谱识别研究

华慰童, 罗艳, 左小玉, 傅雪平, 孙一叶*, 许卓尔, 黄小桂

温州大学电气与电子工程学院, 浙江 温州

收稿日期: 2024年2月16日; 录用日期: 2024年3月10日; 发布日期: 2024年4月16日

摘要

塑料污染在世界范围内普遍存在。污染物被生物体摄入后通过食物链对人体健康造成损害。对塑料的检测和识别对生态风险评估具有重要意义。自然环境下的混合塑料的分类回收存在极大的不便, 为了能使这些混合塑料被更精准更快速地识别回收, 本文使用傅里叶红外光谱数据的多元曲率分辨算法分析来混合塑料的识别和可视化, 该算法原理简单, 适用性强。对四种常见的塑料类型聚乙烯(PE)、聚苯乙烯(PS), 聚丙烯(PP)和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)以二元混合物的形式进行了成分的识别。基于MCR的傅里叶红外光谱技术还成功地应用于混合塑料成分分析。结果表明, 该方法对于混合塑料识别的精确度都在0.95以上, 并且识别速度快, 无需进行样品的特殊预处理。

关键词

中红外光谱, 混合塑料, 自动分类, 多元曲率分辨算法

Spectroscopic Classification of Mixed Plastics Based on Multiple Curvature Resolution

Weitong Hua, Yan Luo, Xiaoyu Zuo, Xueping Fu, Yiye Sun*, Zhuoer Xu, Xiaogui Huang

College of Electrical and Electronic Engineering, Wenzhou University, Wenzhou Zhejiang

Received: Feb. 16th, 2024; accepted: Mar. 10th, 2024; published: Apr. 16th, 2024

Abstract

Plastic pollution is a widespread and increasingly significant source of contamination globally.

*通讯作者。

文章引用: 华慰童, 罗艳, 左小玉, 傅雪平, 孙一叶, 许卓尔, 黄小桂. 基于多元曲率分辨算法的混合塑料光谱识别研究[J]. 环境保护前沿, 2024, 14(2): 293-299. DOI: 10.12677/aep.2024.142039

When ingested by organisms, these pollutants can cause harm to human health through the food chain. Therefore, the detection and identification of plastics are crucial for ecological risk assessment. Classifying and recycling mixed plastics in natural environments present significant challenges. To address these issues and enable more precise and rapid identification and recycling of mixed plastics, this study employs a multiple curvature resolution (MCR) algorithm based on Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy data. This algorithm is straightforward in principle and highly adaptable. In this study, we focused on four common types of plastics: polyethylene (PE), polystyrene (PS), polypropylene (PP), and polyethylene terephthalate (PET). We conducted component identification on binary mixtures of these plastics. The MCR-based FTIR spectroscopy technique was successfully applied to mixed plastic component analysis. The results demonstrate that this method achieves an accuracy of over 0.95 in identifying mixed plastics, with rapid recognition speeds and no need for special sample pretreatment.

Keywords

Mid-Infrared Spectroscopy, Mixed Plastics, Automatic Classification, Multivariate Curvature Resolution Algorithm

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

微塑料(MPS)是指尺寸从1微米到5毫米的塑料颗粒,由较大的塑料碎片通过物理或生物效应降解而形成[1]。这些微塑料颗粒又在环境因素的影响下凝聚为混合塑料垃圾,对回收这些废品进行识别分类带来了很大的困扰[2]。随着人们对塑料污染物的关注日益增加,相关的检测技术也在不断发展[3]。表面增强拉曼光谱(SERS)为代表的振动光谱能够提供独特的化学成分指纹图谱特征,该研究提出结合卷积神经网络(CNN)模型,识别六种常见塑料混合物的SERS光谱中的各个成分,MPS分量的平均识别精度高达99.54% [4]。小型化近红外(微红外)光谱仪与化学计量学相结合的概念验证,用于塑料混合物的定量分析,通过微红外光谱仪对混合物进行研究,并使用主成分分析(PCA)和偏最小二乘(PLS)回归对数据集进行分析[5]。还有国外的研究比对了共焦拉曼散射光谱(共焦拉曼)与主成分分析(PCA)相结合的适用性[6],基于区间的线性偏最小二乘回归(iPLS-R)和竞争自适应加权采样(CARS/PLS-R)作为快速化学计量工具,识别和分类来自城市固体废物的原始和回收的HDPE和LDPE混合物,CARS/PLS-R、iPLS-R和PCA预测模型被成功组装和评估[7],识别精度达到了95%以上。通过多元曲率分辨算法(MCR)可以直观地分析出混合塑料成分类别与组成,且该算法识别速度快,可以有效地提高分类器的分类准确率。

为了模拟真实环境中的混合塑料废品,采用日常生活中较常见的四种塑料成分,分别为聚乙烯(PE)、聚苯乙烯(PS),聚丙烯(PP)和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)。将这几种塑料采用加热共混法进行混合,制备出稳定的混合塑料样本,通过MCR以及傅里叶红外光谱相结合的方法对样本进行识别。结果表明混合塑料样本得到了有效的识别,精确度高达0.95,模型的特异性、敏感性、准确性均高于0.9。

2. 方法和材料

2.1. 混合样本制备

在实验室中塑料颗粒通常是使用浸入式搅拌机以湿磨技术对塑料进行粉碎而生产的[8]。共聚乙烯

(PE)、聚苯乙烯(PS)、聚丙烯(PP)和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)四种单成分塑料。塑料样品均来自于广东东莞的瑞祥塑化有限公司。去除标签后,对样品进行水洗清洁然后用钢剪刀切成小块)。用水作为冷却和润滑剂对这些样品切碎处理之后倒入搅拌器。研磨后的塑料在室温下干燥 12 小时,并在表面覆盖一层精细穿孔的密封膜,防止样本受到外界的污染。最后一步,将干燥后的塑料碎片通过 500 μm 筛网进行筛分,得到所需的塑料颗粒。PE 是一种白色细粉,大小从 105 到 145 微米不等。PS 由深蓝色珠子组成,大小一致为 100 μm 。PP 由无色至白色的颗粒组成,平均分子量约为 12000,大小为 2 至 3 毫米。PET 由灰白色到淡黄色的颗粒组成,大小从 1 到 2 毫米不等。将 PP 和 PET 转移到灰浆中,研磨成大小均匀细粉,平均粒径约为 100 μm ,备用。

塑料粉末制备完成后以加热共混法制备混合塑料样本。以 PP 与 PET 为例,将质量配比为 8:2 的 PP、PET 粉末用药匙置入试管中摇匀,倒出至坩埚中,酒精灯加热 15 min,直至混合物完全呈无色透明状。放置 5 min 冷却待其定形。以此法将 PP、PE、PS、PET 粉末改变不同的配比继续制备,作为对照以消除质量对混合样本的识别带来的误差。制备完成后即可得到一批所含成分以及质量配比不同的二元混合塑料样本。

2.2. 样本集的构建

本文主要以二元混合塑料为例,采用四种塑料成分 PE、PP、PS、PET。通过加热共混法制备出质量配比不同的 PE + PP、PE + PS、PE + PET、PP + PS、PP + PET、PS + PET 共六种混合塑料样本。表 1 为不同质量配比下的各类混合塑料样本个数,共制备了 726 个样本,测试了 658 个样本。

Table 1. Dataset creation for mixed plastic samples

表 1. 混合塑料样本的数据集建立

	PP + PE	PP + PS	PP + PET	PE + PS	PE + PET	PS + PET
Num	119	116	125	119	117	116
1:9	12	15	14	11	12	12
2:8	11	11	11	15	11	11
3:7	15	15	15	14	15	15
4:6	14	14	14	14	14	14
5:5	16	16	14	16	16	16
6:4	10	12	10	14	10	11
7:3	15	10	12	15	15	12
8:2	13	13	13	13	13	13
9:1	13	13	13	13	13	13

中红外光谱数据经由布鲁克 VERTEX70 型光谱仪的 ATR 模式采集,VERTEX70 型光谱仪采用 RockSolid™永久准直高性能干涉仪,该仪器波数范围为 30000~10 cm^{-1} ,分辨率为 5 ns ,信噪比为 50000:1。图 1 为配比 2:8 的 PP、PET 混合样本在测试 15 次之后生成的初始红外光谱。光谱数据为 15 \times 1762,波长范围为 500~4000 nm。观察混合塑料样本的光谱图像,样本在混合之后的光谱大致继承了两种塑料在不同波段产生的峰值,峰值大小产生差异,出峰波段出现轻微的偏移。相同成分不同配比的混合塑料样本在光谱图像上存在差异,如在 1370.53 cm^{-1} 、1500.24 cm^{-1} 、2850.63 cm^{-1} 处峰值强度产生变化。因此,为能有效区分混合塑料的光谱样本,建议采用 Savitzky-Golay 平滑法对光谱噪声进行校正[9],并借助多元曲率分辨算法来解析样本的归类。

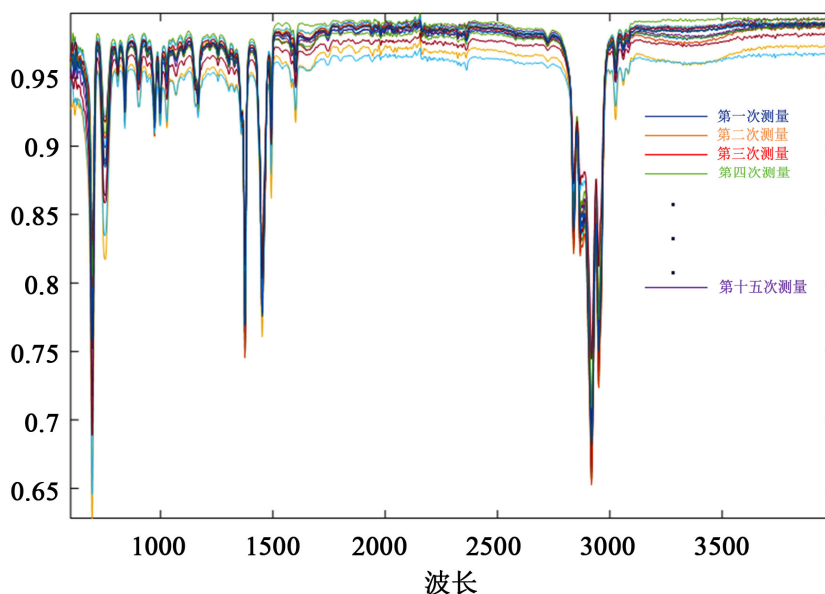


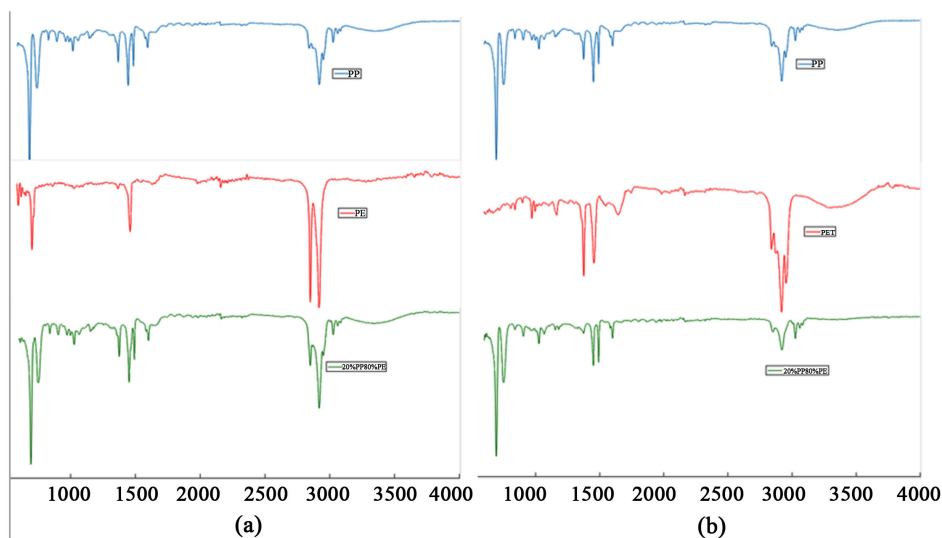
Figure 1. Original infrared spectrum
图 1. 原始红外光谱图

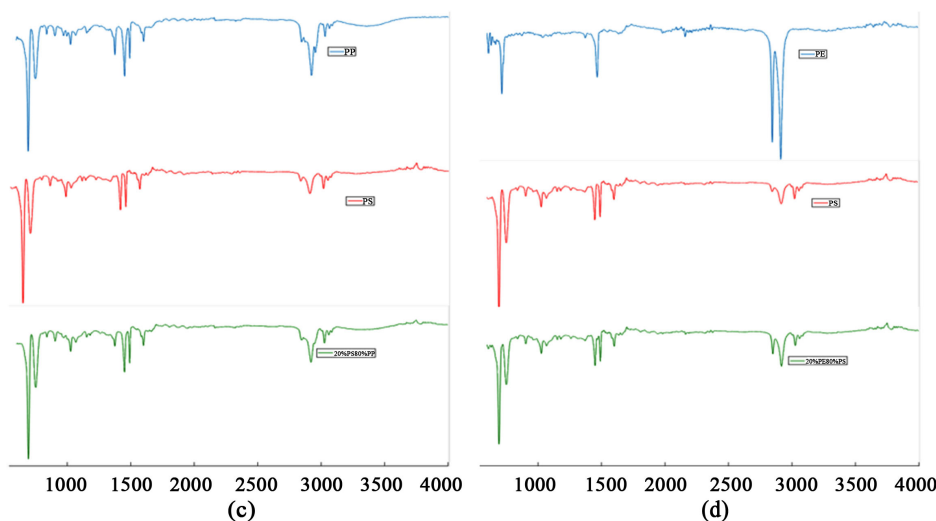
3. 结果与分析

3.1. 数据处理与方法

多元曲率分辨(multiple curvature resolution, MCR)是一种多元线性回归分析技术, 可用于分析混合物质的组成和结构以及它们之间的相互作用, 可以在一个具有重叠红外光谱特征峰值的复杂背景上提取各自目标峰值[10] [11], 确定混合物的组成和相互作用。

利用 MCR 对混合塑料的红外光谱图像进行分析, 主要分为三个步骤: (1) 确定混合物体系中的纯净物种数; (2) 给出“色谱矩阵”或者“波谱矩阵”的初始估计, 在这里应该为若干种纯净物的红外光谱矩阵的初始估计; (3) 选择合适的限制条件[12]。在选择行方向上进行纯变量选择之后, 可以获得两个二维的光谱数据图像, 对应着混合塑料样本中两种不同的纯净物塑料成分(图 2)。





(a) 配比为 2:8 的 PPPE 混合样本分解光谱图; (b) 配比为 2:8 的 PPPET 分解光谱图; (c) 配比为 2:8 的 PSPP 分解光谱图; (d) 配比为 2:8 的 PEPS 分解光谱图

Figure 2. Infrared spectrum image of some mixed plastic samples after MCR decomposition processing
图 2. 部分混合塑料样本经 MCR 分解处理后绘制的红外光谱图像

对混合塑料样本通过 MCR 解混, 确定纯净物的种数并得出单成分塑料的光谱数据。对分解得到的光谱进行识别, 以样本 b 为例, 蓝色曲线 2960 cm^{-1} 处存在 C-H 键的伸展振动谱线, 1450 cm^{-1} 处存在弯曲振动谱线 1375 cm^{-1} 处存在弯曲振动谱线, 1150 cm^{-1} 处的伸展振动谱线, 可初步判定该塑料为聚丙烯 (PP)。红色曲线主要存在三个主要特征峰: 1715 cm^{-1} 处的伸缩振动峰、 1270 cm^{-1} 伸缩振动峰以及 1500 cm^{-1} 处的弯曲振动峰, 可初步判定该塑料成分为聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET), 则样本 b 为 PPPET 的混合塑料。在对通过 MCR 方法解混完成后得到的 MPS 光谱数据的处理后, 模型采用中红外光谱匹配的方法[13], 根据匹配的特征峰和趋势相似度来识别混合塑料样品的成分类型。在此过程中, 对匹配类别精度要求最高的匹配规则应在 90% 以上。

3.2. 光谱库匹配技术识别

为了验证普适性和有效性, 对表 1 中的混合塑料样本做识别。识别结果如表 2 所示, 共识别 658 份样品, 不同配比的混合塑料样本识别率均高达 90% 以上, 总识别率均高于 95%。PP + PE 混合样本总识别率为 96%, 在质量比为 1:9、2:8、5:5、6:4 的混合样本中有一份样本检测失败, 可能造成的原因是含少量 PE 的 PP + PE 混合物中, 两者之间存在一定的相互作用, 混合物中 PP 的垂直于分子链轴丰饶振动模式和平行于链轴的振动模式谱带强度发生了变化[14], 导致两者光谱特征的偏离。在 PP + PET 混合样本中总识别率为 96%, 存在质量比为 1:9、2:8、5:5、7:3 的混合样本有一份检测失败, 可能造成的原因为 PP 和 PET 有一个共同的峰值特征, 即 $2900\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 的高波数区域, 其均为 -CH₂- 的伸缩振动吸收峰。在 PE + PET 的混合样本中识别率达到 97%, 存在一份质量比为 1:9、5:5、6:4 的混合样本未能得到分类, 可能造成的原因为进行称重时电子秤产生的测量误差。在 PS + PET 混合样本中总识别率达到 96%, 在质量比 2:8、3:7、6:4、9:1 的混合样本中有一份未得到识别分类, 可能的原因为在进行样本混合加热的过程中混合不均匀。该实验表明了基本所有的混合塑料样本都得到了分类识别, 存在极个别的残留样品不匹配, 验证 MCR 方法对混合塑料样本解混之后直接识别其中各类 MPS 类型的准确性和灵敏性。

Table 2. Accuracy of MCR in identifying decomposed mixed plastic samples

表 2. MCR 识别分解混合塑料样本的精确度

Rat	PP + PE		PP + PS		PP + PET		PE + PS		PE + PET		PS + PET	
	Num	Acc	Num	Acc	Num	Acc	Num	Acc	Num	Acc	Num	Acc
1:9	12	92%	12	100%	14	93%	11	100%	12	92%	11	100%
2:8	10	90%	10	90%	10	90%	8	100%	9	100%	10	90%
3:7	9	100%	11	91%	13	100%	9	100%	9	100%	12	92%
4:6	8	100%	9	100%	10	100%	10	100%	10	100%	9	100%
5:5	13	92%	14	93%	12	92%	13	92%	13	92%	14	100%
6:4	12	92%	10	100%	10	100%	7	100%	9	98%	10	90%
7:3	10	100%	9	100%	11	91%	14	93%	15	100%	8	100%
8:2	8	100%	7	100%	5	100%	8	100%	8	100%	7	100%
9:1	9	100%	9	100%	7	100%	11	91%	10	100%	9	90%
10:0	9	100%	10	100%	8	100%	9	100%	11	100%	11	100%
Total	100	96%	101	97%	100	96%	100	97%	106	97%	101	96%

通过 MCR 分类判定和光谱识别建立融合模型[15]，对匹配完成的所有混合塑料样本进行识别。采用准确性(ACC)、敏感性(SEN)和特异性(SPE)三个评价参数评价模型性能[16]。其中敏感性是确定的阳性的比例。特异性是指正确识别阴性的比例。正确的分类率是正确的分类数与总分类数的比率。其公式如下：

$$\text{Sensitivity} = \frac{TP}{TP + FN}$$

$$\text{Specificity} = \frac{FP}{FP + TN}$$

$$\text{Accuracy} = \frac{TP + FP}{TP + FN + FP + TN}$$

此处统计了预测数据集中分类良好的样本数量(真阳性, TP)或分类错误的样本数量(假阴性, FN), 以及错误分类的样本数量(假阳性, FP)和分类良好的样本数量(真阴性, TN) [17]。表 3 显示了分类模型对各种混合 MPS 样品不同比例分类识别的性能。所有比例的混合 MPS 材料性能良好, 在校准和预测集的精度超过 0.95。如表 3 所示, PP + PE、PP + PS、PE + PS 样品分类正确, 灵敏度达到 1.00。PP + PET 混合样本的准确性、敏感性和特异性分类产生偏差, 灵敏度未达到 1.00, 存在误差的原因可能是 PP 与 PET 在 2900~3000 cm⁻¹ 高数波区域均存在烷基的伸缩振动吸收峰, 两者在该区域的峰值特征相似。PE + PET 混合样本中准确性特异性均达到 1.00, 敏感性分类产生偏差, 灵敏度为 0.94。PS + PET 混合样本的准确性敏感性均分类正确, 特异性分类存在误差精确度未达到 1.00, 可能是由于相邻退化区间之间的调性特征相似导致。所有的样本精度均达到了 0.9 以上, 验证了该方法对识别混合塑料样本的准确性。

Table 3. Classification performance of the classification model on six mixed plastic samples with different mass proportions

表 3. 分类模型对六种不同质量比例混合塑料样品的分类性能

	PP + PE	PP + PS	PP + PET	PE + PS	PE + PET	PS + PET
ACC	1.00	1.00	0.97	1.00	1.00	1.00
SEN	1.00	1.00	0.95	1.00	0.94	1.00
SPE	1.00	1.00	0.96	1.00	1.00	0.97

4. 结论

本文利用傅里叶红外光谱技术配合多元曲率分辨(MCR)算法, 直接识别和混合塑料废品。该方法可

应用于环境中塑料垃圾的分类识别。优点在于操作方法简便且精确度高。对混合塑料样本识别分类的精确度高达 0.95，分类模型的特异性、敏感性、准确性均高于 0.9。可以直接提取目标的特征波段峰值进行光谱的识别分类。它展示了一种比传统红外分析和鉴别混合塑料更有吸引力的技术。

基金项目

温州大学大学生创新创业项目(JWXC2023197); 浙江省大学生新苗人才项目(2023R451048)。

参考文献

- [1] Jambeck, J.R., Geyer, R., Wilcox, C., *et al.* (2015) Plastic Waste Inputs from Land into the Ocean. *Science*, **347**, 768-771. <https://doi.org/10.1126/science.1260352>
- [2] Battisti, C., Kroha, S., Kozhuharova, E., *et al.* (2019) Fishing Lines and Fish Hooks as Neglected Marine Litter: First Data on Chemical Composition, Densities, and Biological Entrapment from a Mediterranean Beach. *Environmental Science and Pollution Research*, **26**, 1000-1007. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3753-9>
- [3] 骆永明, 周倩, 章海波. 重视土壤中微塑料污染研究, 防范生态与食物链风险[J]. 中国科学院院刊, 2018, 33(10): 25-34.
- [4] Elert, A.M., Becker, R., Duemichen, E., *et al.* (2017) Comparison of Different Methods for MP Detection: What Can We Learn from Them, and Why Asking the Right Question before Measurements Matters? *Environmental Pollution*, **231**, 1256-1264. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.08.074>
- [5] da Silva, D.J., Parra, D.F. and Wiebeck, H. (2021) Applying Confocal Raman Spectroscopy and Different Linear Multivariate Analyses to Sort Polyethylene Residues. *Chemical Engineering Journal*, **426**, Article ID: 131344. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131344>
- [6] Chen X, Xu M, Yuan L, *et al.* (2021) Degradation Degree Analysis of Environmental Microplastics by Micro FT-IR Imaging Technology. *Chemosphere*, **274**, Article ID: 129779. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129779>
- [7] Akdogan, Z. and Guven, B. (2019) Microplastics in the environment: A Critical Review of Current Understanding and Identification of Future Research Needs. *Environmental Pollution*, **254**, Article ID: 113011. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113011>
- [8] Bonifacio, A., Beleites, C., Vittur, F., *et al.* (2010) Chemical Imaging of Articular Cartilage Sections with Raman Mapping, Employing Uni- and Multi-Variate Methods for Data Analysis. *Analyst*, **135**, 3193-3204. <https://doi.org/10.1039/c0an00459f>
- [9] Browne, M.A. (2015) Sources and Pathways of Microplastics to Habitats. In: Bergmann, M., Gutow, L. and Klages, M. Eds., *Marine Anthropogenic Litter*, Springer, Cham, 229-244. https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3_9
- [10] Bergmann, M., Gutow, L. and Klages M. (2015) *Marine Anthropogenic Litter*. Springer Nature, Berlin. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3>
- [11] de Carvalho, A.R., Mathieu, O., Thevenot, M., *et al.* (2023) Determination of Polystyrene Microplastic in Soil by Pyrolysis-Gas Chromatography-Mass Spectrometry (pyr-GC-MS). *Analytical Letters*, 1-19. <https://doi.org/10.1080/00032719.2023.2262633>
- [12] Collard, F., Gilbert, B., Compère, P., *et al.* (2017) Microplastics in Livers of European Anchovies (*Engraulis encrasicolus*, L.). *Environmental Pollution*, **229**, 1000-1005. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.07.089>
- [13] Corti, A., Muniyasamy, S., Vitali, M., *et al.* (2010) Oxidation and Biodegradation of Polyethylene Films Containing Pro-Oxidant Additives: Synergistic Effects of Sunlight Exposure, Thermal Aging and Fungal Biodegradation. *Polymer Degradation and Stability*, **95**, 1106-1114. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.02.018>
- [14] Cózar, A., Echevarría, F., González-Gordillo, J.I., *et al.* (2014) Plastic Debris in the Open Ocean. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **111**, 10239-10244. <https://doi.org/10.1073/pnas.1314705111>
- [15] De-la-Torre, G.E. (2020) Microplastics: An Emerging Threat to Food Security and Human Health. *Journal of Food Science and Technology*, **57**, 1601-1608. <https://doi.org/10.1007/s13197-019-04138-1>
- [16] Dong, M., Zhang, Q., Xing, X., *et al.* (2020) Raman Spectra and Surface Changes of Microplastics Weathered under Natural Environments. *Science of The Total Environment*, **739**, Article ID: 139990. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139990>
- [17] Coralli, I., Giorgi, V., Vassura, I., *et al.* (2022) Secondary Reactions in the Analysis of Microplastics by Analytical Pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **161**, Article ID: 105377. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105377>