利用红外光谱进行皮革鉴别的研究

魏峰1,杜锋1,柳畅2,狄蕊2

[1. 衡水出入境检验检疫局裘皮检测中心(裘皮检测国家重点实验室),河北衡水 053000;
2. 黄山学院化学化工学院,安徽黄山 245041]

摘 要: 分析了紫貂、羔羊、貉子、草兔和银狐5种动物皮革的红外光谱图;并对二阶导数谱图进行对比,归纳其主要的特征 吸收谱带。结果表明:同种动物背部皮与腹部皮的红外光谱图基本一致;不同动物皮革的红外光谱图在1350~500 cm⁻¹范围内有一定 差异,可利用此特征对动物皮革进行鉴别。利用该方法对皮革进行鉴别,具有无损和快速的特点。

关键词: 傅里叶红外光谱; 皮革; 鉴别

中图分类号: TS57 文献标识码: C 文章编号: 1004-0439(2018)03-0057-04

Identification of leather by infrared spectroscopy

WEI Feng¹, DU Feng¹, LIU Chang², DI Rui²

 Fur Testing Center, Inspection and Quarantine Bureau of Hengshui (State Key Laboratory of Fur Testing), Hengshui 053000, China;
Chemistry Department, Huangshan University, Huangshan 245041, China]

Abstract: The infrared spectrograms of five kinds of animal leather, such as sable, lamb, raccoon, rabbit and fox, were analyzed. And the second derivative spectrograms were compared, so that the main characteristic absorption band was concluded. The results showed that the spectrograms of the back leathers of the same animal were the same as that of the abdominal leathers. The infrared spectra of different animal leather had some differences in the range of 1 350~500 cm⁻¹, which could be used to identify the animal leather. This identification method was nondestructive and rapid.

Key words: fourier transform infrared spectroscopy; leather; identification

我国是皮毛生产大国,随着皮毛工业的发展,仿制技术日益成熟,市场上开始出现"以次充好"、"以 假乱真"欺骗消费者的现象。传统的感官鉴别方法难 以确保结果的可靠性^[1]。在商品流通环节迫切需求快 速、准确的裘皮鉴定方法。

现代红外光谱仪综合运用了计算机技术、光谱 技术和计量统计学研究成果^[2-3],具有指纹性、无需预 处理、易实现现场自动化等优点^[4-5],可以对昂贵的裘 皮制品进行快速无损检测和鉴别^[6-7]。2007年胡宗智 等^[8]利用红外光谱对国家部分标准皮革样品及市售 再生革样品进行了分析;2008年赵小蓉等^[9]利用红外 光谱对各种皮革进行了识别分析;2011年徐琳^[10]利用红外光谱对皮革产品进行了定性分析;2013年朱 洪亮等^[11]利用红外光谱对PVC人造革和PU合成革 进行了鉴别。国内利用红外光谱进行不同动物皮革 鉴别的研究还处于探索阶段。

本实验将对紫貂、羔羊、貉子、草兔和银狐5种动物皮革的红外图谱进行了对比分析,为动物皮毛纤维的鉴别提供参考。

- 1 实验
- 1.1 材料

收稿日期: 2017-03-01

基金项目:河北出入境检验检疫局科技计划项目(HE2014K054)

作者简介:魏峰(1979-),男,河北石家庄人,高级工程师,研究方向为裘皮检测。

通信作者: 狄 蕊, E-mail: keania@126.com。

无水乙醇(分析纯);紫貂皮(原产地美国)、草兔 皮、貉子皮(原产地中国)、银狐皮(原产地芬兰)、羔 羊皮(原产地意大利)(河北振兴皮草有限公司)。

1.2 设备

KQ-500DE数控超声波清洗器(昆山市超声仪器 有限公司),Frontier傅里叶变换红外光谱仪(配有 Miracle ATR检测附件,美国PE公司),UFB400通风 式烘箱(德国美墨尔特公司)。

1.3 红外测试

将待测样品置于数控超声波清洗器,用无水乙 醇清洗10min,然后放入烘箱中80℃干燥,2h后取 出备用。将样品直接放在反射晶体上,用采样器固 定、紧压样品,波数扫描范围500~4000 cm⁻¹,仪器分 辨率4 cm⁻¹,扫描16次。

2 结果与讨论

2.1 紫貂皮的红外光谱图

取紫貂的背部皮与腹部皮进行红外扫描,结果如图1所示。从图1中可以看出,紫貂背部皮与腹部皮在3313 cm⁻¹(—N—H键伸缩振动)、2921 cm⁻¹(—CH₂—键伸缩振动)、1634 cm⁻¹(蛋白质酰胺 I 带特征吸收)、1547 cm⁻¹(蛋白质酰胺 II 带特征吸收)、1453 cm⁻¹(—CH₂—键弯曲振动)均出现明显的吸收峰,两条曲线基本相同。



2.2 羔羊皮的红外光谱图

取羔羊的背部皮和腹部皮进行红外扫描,结果 见图 2。从图 2 中可以看出,4 000~1 350 cm⁻¹范围内, 二者在 3 300、3 073、2 924、2 854、1 741、1 634、1 547、 1 453、1 375 cm⁻¹处均出现明显的吸收峰,两条曲线 相似。1 350~500 cm⁻¹范围内,背部皮在 1 235、1 200 cm⁻¹处相继出现一大一小的弱峰,腹部皮在 1 235 cm⁻¹处形成弱峰。



2.3 草兔皮的红外光谱图

取草兔的背部皮和腹部皮进行红外扫描,结果 如图 3 所示。4 000~1 350 cm⁻¹范围内,两条曲线大致 相同,在3 314、2 923、2 853、1 743、1 634、1 547、1 453、 1 376 cm⁻¹处均出现明显的吸收峰。1 350~500 cm⁻¹范 围内,腹部皮在1 160 cm⁻¹处出现宽峰,背部皮在1 116 cm⁻¹处出现弱峰。



2.4 貉子皮的红外光谱图

取貉子的背部皮和腹部皮进行红外扫描,结果 见图4。



从图4可看出,4000~1350 cm⁻¹范围内,两条曲线

大致相同,在3314、3073、2923、2853、1743、1634、 1547、1453、1375 cm⁻¹处均出现明显的吸收峰。1350~ 500 cm⁻¹范围内,背部皮在561 cm⁻¹处出现弱峰,腹部 皮在554 cm⁻¹处出现弱宽峰。

2.5 银狐皮的红外光谱图

取银狐的背部皮和腹部皮进行红外扫描,结果见图5。4000~1350 cm⁻¹范围内,两条曲线大致相同, 在3314、2923、2853、1634、1547、1453 cm⁻¹处均出 现明显的吸收强峰。1350~500 cm⁻¹范围内,腹部皮在 1202 cm⁻¹处出现弱峰。



综上所述,同种动物背部皮与腹部皮的红外光 谱图基本一致。原因是同种动物不同部位皮的蛋白 质基本相似,酰胺 I、酰胺 II带等大分子基本相同, 在4000~1350 cm⁻¹产生相同的吸收峰。只是在指纹 区(1350~500 cm⁻¹)存在微弱的差异峰。由于各种单 键的伸缩振动、含氢基团的弯曲振动以及它们之间 发生的振动耦合大部分在指纹区出现,化合物结构 上的微小差异也许并不影响基团特征频率区的峰 谱,但会使这一区域产生明显的差异,故即使是同种 动物的不同部位也会存在差异。

2.6 各种动物背部皮光谱图比较

皮革胶原蛋白质主要由 20 多种α-氨基酸构成, 因此天然皮革的红外光谱吸收峰呈现相似性^[12]。对 5 种动物的背部皮进行红外扫描,取 4 000~1 350 cm⁻¹ 进行分析,结果如图 6。



从图6中可以看出,4000~1350 cm⁻¹范围内,5种 动物皮的出峰位置基本相同,在3294、3073、2923、 2853、1745、1635、1550、1451 cm⁻¹处均出现明显的 吸收峰。

对 5 种动物的背部皮进行红外扫描,取1 350~500 cm⁻¹进行分析,结果如图 7。1 350~500 cm⁻¹范围内,5种动物的背部皮红外光谱图存在差异,比较明显的是在 800 cm⁻¹处只有紫貂皮出现吸收峰,在 698 cm⁻¹处只有羔羊皮出现吸收峰。



图7 5种动物背部皮指纹区红外光谱图

从图 6、图 7 可以看出,1 350~500 cm⁻¹范围差异 较为明显,具有鉴别意义,将1 350~500 cm⁻¹内 5 种动 物出现的特征吸收峰列入表1。

	衣I I	550~500 cm	氾固內的吸收嘩		
波数/cm ⁻¹	紫貂皮	羔羊皮	草兔皮	貉子皮	银狐皮
1 235	中强峰	中强峰	中强峰	中强峰	中强峰
1 201	弱峰	弱峰	弱峰	弱峰	
1 158	弱峰			弱峰	
1 116		弱峰	弱峰	弱峰	
1 106					弱峰
1 082		弱峰		弱峰	
973		弱峰		弱峰	
874		微弱峰	弱峰	微弱峰	微弱峰
800	弱峰				
698		弱峰			
668	弱峰	弱谷	弱峰		弱谷
600	弱峰	中强峰	中强峰	弱峰	弱峰
554	弱峰				

2.7 对动物背部皮的二阶导数红外光谱分析

对5种动物背部皮的红外光谱图进行二阶微分, 结果如图8所示,在1150~1000 cm⁻¹范围内,草兔皮 在1131、1093、1045 cm⁻¹处出现向下的吸收峰;羔羊 皮在1093、1051、1017 cm⁻¹处出现向下的吸收峰;貉 子皮在1129、1092、1069、1044 cm⁻¹处出现向下的 吸收峰;银狐皮在1138、1093、1068、1017 cm⁻¹处出 现向下的吸收峰;紫貂皮在1141、1092、1068、1049、 1017 cm⁻¹处出现向下的吸收峰。在800 cm⁻¹处紫貂皮 出现向上的宽吸收峰,在720 cm⁻¹处除紫貂皮外,其 他4种动物皮都产生明显的向上吸收峰。709~617 cm⁻¹ 范围内,貉子皮较为平缓,羔羊皮和银狐皮的几个出 峰位置相似,草兔皮和紫貂皮的出峰位置相似。整体 来看,5种动物皮的二阶导数谱差别较大。在1150~ 600 cm⁻¹范围内,不同种动物的二阶导数谱能够加强 光谱的分辨率,可以区分一维红外图谱的微小差距, 以获得更多的结构信息^[13],因而可作为一维谱图鉴 别的补充。



2.8 皮革的鉴定方法

将表1中1158~600 cm⁻¹内的10个出峰位置点作 为鉴别点,根据相似性来判定被测皮的种类。从样品 库随机取两种动物皮,对其腹部皮和背部皮进行扫 描。将抽取的两张皮标记为1、2,对1与2的红外光谱 图取1158~600 cm⁻¹进行放大得到图9,两条曲线趋 势大致相似,但存在差异峰。



由图9可知,1在1158、800、668、600 cm⁻¹处出现 弱峰且在1116、1082、973、874 cm⁻¹处没有吸收峰。2 在1106、874、600 cm⁻¹处出现吸收峰,在668 cm⁻¹处 出现一谷且在1158、1116、1082、973、800、698 cm⁻¹ 处没有吸收峰。结合表1可以看出,1为紫貂皮,2为 银狐皮。

3 结论

通过对5种动物背部皮与腹部皮红外图谱的比

较可以看出,同种动物的背腹部皮红外图谱吸收峰 基本一致,这表明动物的背部皮与腹部皮图谱均可 以反映该种动物皮革特征。通过对5种动物背部皮红 外光谱图和二阶导数谱的分析比较可以看出,其图 谱指纹区1158~600 cm⁻¹处二阶导数谱的吸收峰差异 更明显。可以通过比较此波数范围内的吸收峰差异 来区分鉴别不同动物的皮革。

参考文献:

- [1] 杨 震,毛小慧,吕 琦,等.PU和PVC革的全反射红外光谱法鉴 别[J].中国皮革,2013,42(5):1-2,6.
- [2] 陈宗良,孙世彧,贺艳丽.皮革鉴别技术研究新进展[J].皮革科学与 工程,2014,24(6):29-32.
- [3] CHEN Huilun, FERRARI C, ANGIULI M, et al. Qualitative and quantitative analysis of wood samples by fourier transform infrared spectroscopy and multivariate analysis[J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 82: 772–778.
- [4] 杨雨滋,金天新.合成革的特征与鉴别[J].中国皮革,2000,29(12): 11-13.
- [5] 徐 琳.傅里叶变换衰减全反射红外光谱法鉴定皮革产品[J].光 谱实验室,2005,22(6):156-158.
- [6] 熊 磊,于伟东.傅立叶变换红外显微光谱技术及其在高性能纤 维研究中的应用[J].东华大学学报:自然科学版,2004,30(4):92-97.
- [7] 阎 巍,张金庄.傅立叶红外光谱(ATR)法检验纺织纤维[J].辽宁警 专学报,2007(6):35-37.
- [8] 胡宗智,赵小蓉,廖 彦.FTIR-OMNI采样器在皮革产品鉴别中的 应用研究[J].中国皮革,2007,36(7):21-24.
- [9] 赵小蓉,胡宗智,顾 彦.傅里叶变换红外光谱法识别分析四种天 然皮革材质[J].理化检验-化学分册,2008,44(6):543-544,547.
- [10] 徐 琳.一种皮革产品的红外无损检验[J].光谱实验室,2011,28 (6):2 913-2 916.
- [11] 朱洪亮,杨 萌,李 伟,等.人造革与合成革类别及常用指标的 检测研究[J].皮革科学与工程,2013,23(3):21-25.
- [12] 应楚楚,林 华,高 璨.红外光谱分析技术在皮革及人工革鉴别 中的应用[J].西部皮革,2014,36(2):31-34,38.
- [13] 郭海涛,薛晓明,候森林.红外光谱分析在野生动物毛发鉴定中的 应用[J].江苏农业科学,2011,39(6):495-497.

