

DOI: 10.13652/j.issn.1003-5788.2021.08.017

基于低场核磁共振技术的奶粉品牌快速判别

Fast identification of milk powder brand based on low field nuclear magnetic resonance technology

杨 莉 夏阿林 张 榆

YANG Li XIA A-lin ZHANG Yu

(邵阳学院食品与化学工程学院, 湖南 邵阳 422000)

(School of Food and Chemical Engineering, Shaoyang University, Shaoyang, Hunan 422000, China)

摘要:目的:采用低场核磁共振技术对 6 个不同品牌的 270 个奶粉样品进行检测判别。方法:采用主成分分析(PCA)、偏最小二乘判别分析(PLS-DA)、误差反传人工神经网络(BP-ANN)等化学计量学方法对样品数据进行处理。结果:采用 PCA 方法的主成分三维投影图无法达到对奶粉品牌快速判别的目的;PLS-DA 方法的训练集和预测集的正确识别率分别为 66.1%, 52.2%, 可信度较低,也难以实现奶粉品牌的快速判别;BP-ANN 方法的训练集和预测集的正确识别率分别为 99.4%, 100.0%。结论:低场核磁共振与 BP-ANN 结合可以很好地识别奶粉品牌。

关键词:奶粉;品牌;低场核磁共振;化学计量学;判别分析

Abstract: Objective: 270 milk powder samples from 6 different brands were detected and distinguished by low field nuclear magnetic resonance combined with chemometrics. Methods: Three chemometrics methods of principal component analysis (PCA), partial least squares discriminant analysis (PLS-DA) and back-propagation artificial neural network (BP-ANN) were used to process experimental data of samples statistically. Results: The PCA method based on three-dimensional projection could not achieve the purpose of rapid identification of milk powder brand; the correct recognition rates of training and prediction sets were 66.1% and 52.2% for the PLS-DA method, respectively, which was low in credibility and challenging to realize the rapid identification of milk powder brand; the correct recognition rates of training and prediction sets of were 99.4% and 100.0% for the BP-ANN method respectively. Conclusion: The combination of

low field nuclear magnetic resonance and BP-ANN can identify the milk powder brand well.

Keywords: milk powder; brand; low field nuclear magnetic resonance; chemometrics; discriminant analysis

牛奶中除含有常见营养成分蛋白质、脂肪、乳糖、无机元素外,还含有能够增强机体免疫系统、内分泌系统的生物活性物质,可以保护机体内酶、活性肽、抑制剂及抗菌剂的良好运行^[1]。对于企业来说品牌是核心竞争力,品牌是立于不败之地的利器^[2];对于消费者来说能够购买到货真价实的品牌奶粉,若因质量问题可以找到厂家,以维护自身的合法权利。因此建立和完善奶粉品牌监督管理体系,让消费者购买到货真价实的品牌奶粉,追溯各品牌奶粉,需建立一种能快速准确地判别奶粉品牌的方法。

低场核磁共振技术可直接对样品进行测定分析,无需任何化学试剂提取,对环境友好且不损坏样品内部结构。检测时,低场核磁共振会发射射频脉冲使得被测样品中的氢质子吸收脉冲产生共振,食品中的氢质子相对较多,测定时产生的信号强度较大;而弛豫时间的变化与被测样品中氢质子的存在状态息息相关,不同样品的氢质子存在状态不同,可根据这一规律获取样品内部信息进行定性分析^[3-5]。目前对品牌的判别有稳定碳同位素判别浓香型白酒品牌^[6]、近红外光谱结合线性判别分析方法鉴别食醋品牌^[7]、低场核磁共振结合化学模式识别方法判别休闲豆干品牌^[8]、基于多源光谱分析技术判别鱼油品牌方法^[9],而有关奶粉品牌的判别研究尚未见报道。化学模式识别是通过现代先进的分析仪器得到的化学数据经过数学计算,结合统计学知识获取有潜在价值的信息和物质基本特性,已被应用于样品分类、真假识别以及质量控制等领域^[8,10-11]。

使用多元校正方法^[12-13]对不同品牌奶粉的低场核磁共振谱中的有效数据进行提取分析,通过计算机辅助技术结合低场核磁共振技术达到化学模式识别的目的,

基金项目:湖南省教育厅科学研究重点项目(编号:16A236);邵阳学院研究生创新项目(编号:CX2019SY048)

作者简介:杨莉,女,邵阳学院在读硕士研究生。

通信作者:夏阿林(1974—),男,邵阳学院副教授,博士。

E-mail: alinxia@126.com

收稿日期:2021-03-07

为不同品牌奶粉判别分析提供一种快速、准确的方法。

1 材料与方 法

1.1 材料与仪器设备

1.1.1 材料

6 种常见的不同品牌全脂奶粉:分别为品牌 1、品牌 2、品牌 3、品牌 4、品牌 5、品牌 6,每个品牌奶粉各 9 个不同批号(生产日期不同),每个批号各 5 包,共 270 包。

1.1.2 仪器与设备

核磁共振仪:MQC-23 型,自带 Win DXP 数据分析软件、26 mm 专用样品管,英国牛津公司;

电子天平:ME104 型,梅特勒—托利多仪器(上海)有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 样品处理 称取样品 8 g,转移至 26 mm 专用的干净样品管中,按规定转入测量池中,于 32 ℃ 放置 15 min 后进行测样,用 Carr-Purcell-meiboom-gill (CPMG)测横向弛豫时间 T_2 ,每组样品重复测定 5 次取平均值,实测波形经曲线反演得到横向弛豫时间反演谱(T_2 谱),总计 270 个 T_2 谱。

1.2.2 仪器参数 半回波时间 3 000 μ s;重复采样时间 2 000 ms;180°硬脉冲宽度 10.0 μ s;回波数 4 096;累加次数为 8;采样频率 1 000 kHz;90°硬脉冲宽度为 P90。

1.2.3 主成分分析(PCA) 样品经低场核磁共振仪检测后,可得到被测样品的数据信息,采用算法 PCA 对数据进行处理,PCA 对样品的大部分信息进行分析后筛选出部分不相关的综合变量。依据方差贡献率的累计数,值越大表示包含的信息越多^[14]。

1.2.4 偏最小二乘判别(PLS-DA) 将样品经低场核磁共振仪检测后仪器得到的大量数据采用算法偏最小二乘判别处理,基于偏最小二乘回归的方法正交分解量测矩阵和响应矩阵^[15],不同的主成分数对应不同的偏最小二乘模型。采用留一交叉验证确定样品的最优主成分数,再建立偏最小二乘模型^[16]。试验的 y 值设定为-5,-3,-1,1,3,5,分别对应奶粉品牌 1、2、3、4、5、6,评价标准按式(1)进行计算。

$$R_{\text{MSECV}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{K_p} (\tilde{C}_i - C_i)}{K_p}} \quad (1)$$

式中:

R_{MSECV} ——RMSECV 值;

K_p ——交叉验证集样本数;

\tilde{C}_i ——第 i 个样本的预测值;

C_i ——第 i 个样本的期望值。

偏最小二乘方法建立的模型对检测的样品进行判别预测时会输出预测值 y_i ,根据输出值对样品类别区间进

行判断, $y_i < -4$ 判定为品牌 1; $-4 \leq y_i < -2$ 判定为品牌 2; $-2 \leq y_i < 0$ 判定为品牌 3; $0 \leq y_i < 2$ 判定为品牌 4; $2 \leq y_i < 4$ 判定为品牌 5; $y_i \geq 4$ 判定为品牌 6。

1.2.5 误差反传人工神经网络(BP-ANN) BP-ANN 由输入层、隐含层和输出层 3 部分构成。Levenberg Marquardt 算法用于改进非线性最小方差优化问题^[17-18]。因神经网络对选择隐含层的要求较高,若选择的隐含层不恰当就会出现过拟合现象。试验采用误差反传人工神经网络优化算法作为训练函数,按式(2)计算隐含层节点数。

$$n_1 = \sqrt{n + m} + a \quad (2)$$

式中:

n_1 ——隐含层节点数;

n ——输入节点数,取 128;

m ——输出节点数,取 1;

a ——调节常数,取 1~10。

根据计算结果, $a=3$ 时输出结果最好,故隐含层节点数为 14。

采用与偏最小二乘相同的判别期望值和输出区间,隐含层与输出层按式(3)进行转换,神经网络在训练时需按式(4)作为收敛判别依据。

$$\text{tansig}(x) = \frac{2}{1 + e^{-2x}} - 1 \quad (3)$$

$$S_{\text{SE}} = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m (E_{ij} - O_{ij}) \quad (4)$$

式中:

S_{SE} ——SSE 值;

m ——样本数;

n ——输出节点数;

E_{ij} ——期望值;

O_{ij} ——实际输出值。

1.3 数据处理

采用 Matlab 软件进行主成分、偏最小二乘判别和误差反传人工神经网络数据分析,采用 Origin 2018 软件制图。

2 结果与分析

2.1 样品与低场核磁共振测量

用低场核磁共振在同一条件下将 270 个奶粉样品分为两部分:随机取出若干组成共 180 个样品的校正集,剩余 90 个组成预测集。由图 1 可知,不同品牌的弛豫时间有所不同,但只能粗略区分为 4 种不同的样品,无法正确区分 6 种不同品牌奶粉。因此,单独采用低场核磁共振的弛豫时间很难区分不同品牌奶粉。

2.2 主成分分析判别

由图 2 可知,主成分 1、2、3 的贡献率分别为 75.29%,

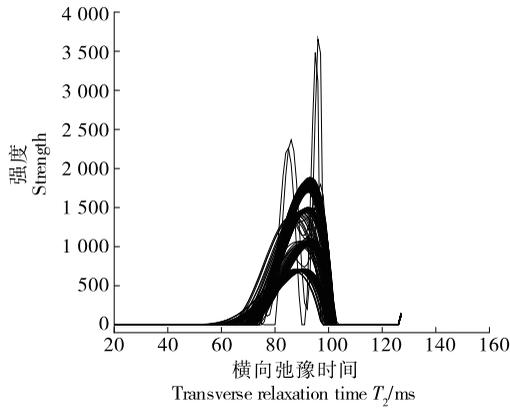


图1 所有奶粉样品的横向弛豫时间(T_2)反演曲线
Figure 1 T_2 inversion curves of all milk powder samples

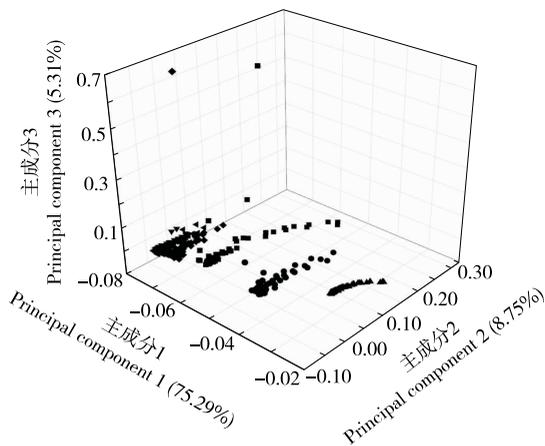
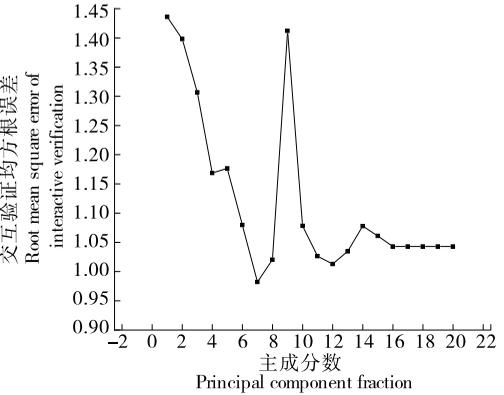
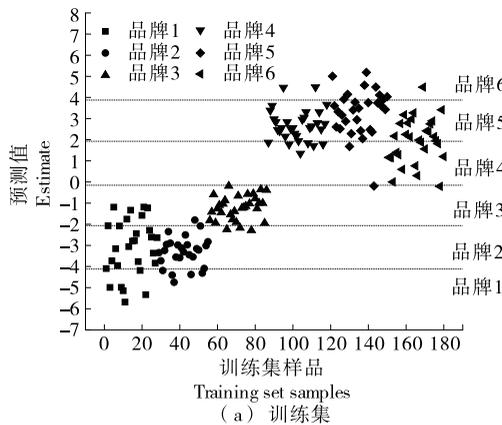


图2 所有奶粉样品的三维主成分得分图
Figure 2 Three dimensional principal component scores of all milk powder samples

8.75%, 5.31%, 前3个主成分累计贡献率达89.35%, 包含样品的大部分信息, 但每个品牌的样本显得有些离散, 聚集性也不强, 很难区分6种不同的奶粉品牌。



2.3 偏最小二乘判别和误差反传神经网络判别

采用留一交互验证确定样品的最优主成分数^[16], 当主成分数为7时交互验证均方根误差最小, 由图3可知, 因此选择7为此模型的最优主成分数, 再建立偏最小二乘模型。

图3 交互验证均方根误差与主成分数的关系
Figure 3 Relationship between root mean square error and principal component score of cross validation

PLS-DA方法的训练集和预测集的正确识别率如图4和表1所示。结果表明, PLS-DA方法对样本训练集和预测的识别率均不高, 训练集中识别率最高为100.0%对应品牌3, 最低识别率为3.3%对应品牌6, 综合识别率为66.1%; 预测集中识别率最高为94.4%对应品牌2, 最低识别率为6.7%对应品牌6, 综合识别率为52.2%; 说明该方法无法用于实际判别, 需建立一种更加可靠的方法。

由图5和表1可知, BP-ANN方法可将6种不同品牌奶粉进行准确判别, 训练集中除品牌5的正确识别率为96.6%外, 其他品牌正确识别率均为100.0%; 预测集中正确识别率均为100.0%, 结果满意。

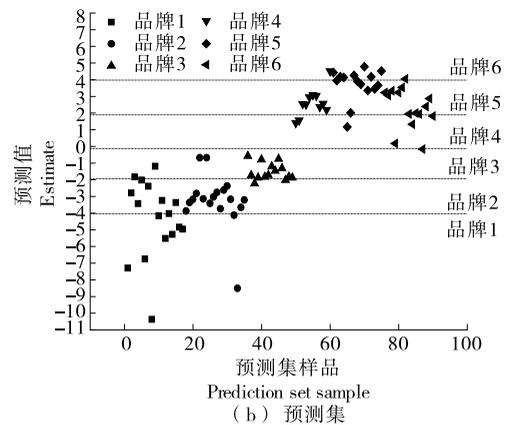


图4 训练集及预测集奶粉样品PLS-DA方法预测结果

Figure 4 Prediction results of PLS DA method for milk powder samples from training set and prediction set

表 1 PLS-DA 与 BP-ANN 模型的判别结果

Table 1 Discriminant results of PLS-DA and BP-ANN models

种类	样品数		PLS-DA 正确识别率/%		BP-ANN 正确识别率/%	
	训练集	预测集	训练集	预测集	训练集	预测集
品牌 1	28	17	42.8	52.9	100.0	100.0
品牌 2	27	18	96.3	94.4	100.0	100.0
品牌 3	31	14	100.0	92.8	100.0	100.0
品牌 4	34	11	70.6	54.5	100.0	100.0
品牌 5	30	15	83.3	86.7	96.6	100.0
品牌 6	30	15	3.3	6.7	100.0	100.0

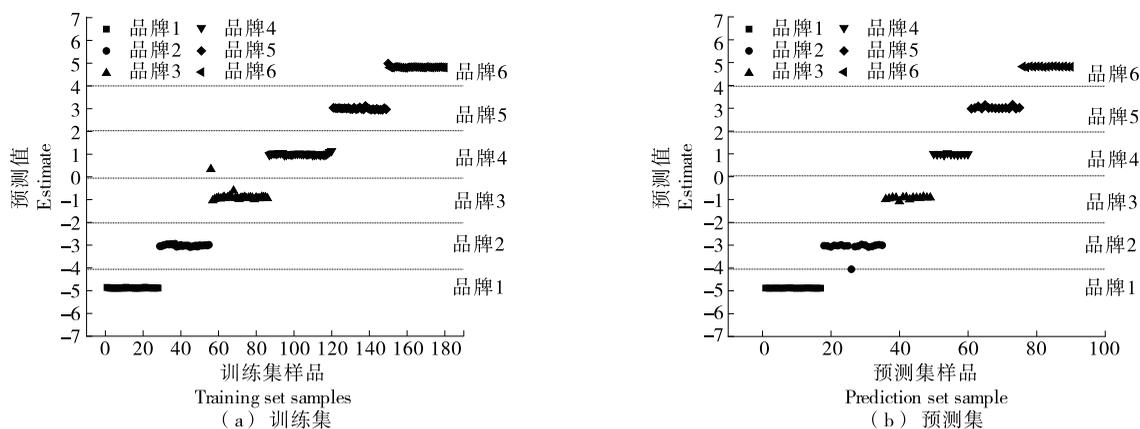


图 5 训练集及预测集奶粉样品 BP-ANN 方法预测结果

Figure 5 Prediction results of BP-ANN method for milk powder samples of training set and prediction set

3 结论

采用低场核磁共振信号结合化学计量学的方法对 6 种不同品牌奶粉的内部信息进行了分析和判别。结果表明,不同品牌的奶粉由于加工工艺有所差异,可用低场核磁共振结合误差反传神经网络进行有效识别,该方法的训练集和预测集的正确识别率分别为 99.4%, 100.0%。但在实际应用中存在着奶粉品牌的代表性不足,所处的环境不同等,这些因素都会影响结果的准确性,需扩大样品的类型以及多种不同环境来提高低场核磁共振技术在奶粉品牌判别中的适用性。

参考文献

[1] 张养东, 刘月娟, 王宗伟, 等. 牛奶 人类最接近完美的食物[J]. 中国乳业, 2017, 6(6): 21-23.
ZHANG Yang-dong, LIU Yue-juan, WANG Zong-wei, et al. Milk human beings are the closest to perfect food[J]. China Dairy Industry, 2017, 6(6): 21-23.

[2] 侯军伟. 乳业新周期 增长新突破 2020 年中国乳业市场分析 & 2021 年市场发展趋势[J]. 中国乳业, 2021(2): 2-7.
HOU Jun-wei. New cycle growth breakthrough of dairy industry. Market analysis of China's dairy industry in 2020 and market devel-

opment trend in 2021[J]. China's Dairy Industry, 2021(2): 2-7.

[3] CHEN Long, TIAN Yao-qi, SUN Bing-hua, et al. Rapid, accurate, and simultaneous measurement of water and oil contents in the fried starchy system using low-field NMR[J]. Food Chemistry, 2017, 233: 525-529.

[4] 胡潇子, 蓝蔚青, 张楠楠, 等. 低场核磁共振技术在食品领域中的研究进展[J]. 食品工业科技, 2017, 38(6): 386-390, 396.
HU Xiao-yu, LAN Wei-qing, ZHANG Nan-nan, et al. Research progress of low field nuclear magnetic resonance in food field[J]. Food Industry Science and Technology, 2017, 38(6): 386-390, 396.

[5] 刘婷婷, 王涛, 杨翼, 等. 低场核磁共振技术快速检测小球藻油脂含量及其在高通量选育中的应用[J]. 生物工程学报, 2016, 32(3): 285-396.
LIU Ting-ting, WANG Tao, YANG Yi, et al. Rapid detection of Chlorella oil content by low field nuclear magnetic resonance and its application in high throughput breeding[J]. Journal of Bioengineering, 2016, 32(3): 285-396.

[6] 张倩, 安明哲, 谢正敏, 等. 浓香型白酒中几种重要风味物质碳稳定同位素的测定[J]. 酿酒科技, 2018(6): 126-129.
ZHANG Qian, AN Ming-zhe, XIE Zheng-min, et al. Determination of carbon stable isotope in several important flavor compounds in Luzhou flavor liquor[J]. Baijiu Technology, 2018(6): 126-129.

[7] 古丽君, 林振华, 吴世玉, 等. 近红外光谱结合线性判别分析方

- 法在食醋品牌鉴别中的应用[J]. 食品与发酵工业, 2019(18): 243-247.
- GU Li-jun, LIN Zhen-hua, WU Shi-yu, et al. Application of near infrared spectroscopy combined with linear discriminant analysis in vinegar brand identification [J]. Food and Fermentation Industry, 2019(18): 243-247.
- [8] 夏阿林, 夏霞明, 吉琳琳, 等. 低场核磁共振结合化学模式识别方法判别休闲豆干品牌[J]. 农业工程学报, 2018, 34(10): 282-288.
- XIA A-lin, XIA Xia-ming, JI Lin-lin, et al. Low field nuclear magnetic resonance combined with chemical pattern recognition method to identify the brand of leisure dried beans [J]. Journal of Agricultural Engineering, 2018, 34(10): 282-288.
- [9] 张瑜, 谈黎虹, 曹芳, 等. 基于多源光谱分析技术的鱼油品牌判别方法研究[J]. 现代食品科技, 2014(10): 263-267.
- ZHANG Yu, TAN Li-hong, CAO Fang, et al. Study on fish oil brand identification method based on multi-source spectral analysis technology[J]. Modern Food Science and Technology, 2014(10): 263-267.
- [10] 吉琳琳, 夏阿林. 基于低场核磁共振技术的大米水分含量及活度快速预测[J]. 食品与机械, 2018, 34(11): 70-74, 95.
- JI Lin-lin, XIA A-lin. Rapid prediction of rice moisture content and activity based on low field nuclear magnetic resonance[J]. Food & Machinery, 2018, 34(11): 70-74, 95.
- [11] 毛锐, 王欣, 史然. LF-NMR 结合化学模式识别鉴别油脂种类及餐饮废弃油脂[J]. 分析测试学报, 2017, 36(3): 372-376.
- MAO Rui, WANG Xin, SHI Ran. LF-NMR combined with chemical pattern recognition for identification of oil and waste cooking oil[J]. Acta Analytica Sinica, 2017, 36(3): 372-376.
- [12] 陈亚斌, 刘梅红, 王松磊, 等. 低场核磁技术结合化学计量学法快速检测掺假牛奶[J]. 食品与机械, 2016, 32(7): 51-55.
- CHEN Ya-bin, LIU Mei-hong, WANG Song-lei, et al. Rapid detection of adulterated milk by low field nuclear magnetic resonance combined with chemometrics[J]. Food & Machinery, 2016, 32(7): 51-55.
- [13] BERTRAM H C. Field gradient CPMG applied on postmortem muscles[J]. Magnetic Resonance Imaging, 2004, 22(4): 557-563.
- [14] 周松林, 茆美琴, 苏建徽. 基于主成分分析与人工神经网络的风电功率预测[J]. 电网技术, 2011, 35(9): 128-132.
- ZHOU Song-lin, MAO Mei-qin, SU Jian-hui. Wind power prediction based on principal component analysis and artificial neural network[J]. Power Grid Technology, 2011, 35(9): 128-132.
- [15] 施丰成, 李东亮, 冯广林, 等. 基于近红外光谱的 PLS-DA 算法判别烤烟烟叶产地[J]. 烟草科技, 2013(4): 56-59.
- SHI Feng-cheng, LI Dong-liang, FENG Guang-lin, et al. PLS-DA algorithm based on near infrared spectroscopy for identifying tobacco leaf producing areas[J]. Tobacco Science and Technology, 2013(4): 56-59.
- [16] 陆婉珍, 袁洪福, 徐广通, 等. 现代近红外光谱分析技术[M]. 北京: 石油工业出版社, 1999.
- LU Wan-zhen, YUAN Hong-fu, XU Guang-tong, et al. Modern near infrared spectroscopy[M]. Beijing: Petrochemical Press, 1999.
- [17] HAGAN M T, M MENHA J. Training multilayer networks with the Marquardt algorithm[J]. IEEE Transactions on Neural Networks, 1994, 6(5): 989-993.
- [18] GUTIERREZ-OSUNA R. Pattern analysis for machine olfaction: A review[J]. IEEE Sensors Journal, 2002(2): 189-202.
- commercial milling meter [J]. Cereal Chemistry, 1994, 71(4): 327-329.
- [14] 崔建国, 朱汝葵, 万锋锋, 等. 一种蘑菇香气香料-1-辛烯-3-醇的合成与应用研究[J]. 广西师院学报(自然科学版), 1998, 15(1): 80-82.
- CUI Jian-guo, ZHU Ru-kui, WAN Feng-feng, et al. A kind of mushroom fragrant perfume the synthesis and application of 1-octen-3-ol[J]. Journal of Guangxi Teachers College (Natural Science Edition), 1998, 15(1): 80-82.
- [15] YANG Lv-zhu, LIU Jie, WANG Xin-yu, et al. Characterization of volatile component changes in jujube fruits during cold storage by using headspace-gas chromatography-ion mobility spectrometry[J]. Molecules, 2019, 24(21): 3 904.
- [16] ZHANG Qi, DING Yi-cheng, GU Sai-qi, et al. Identification of changes in volatile compounds in dry-cured fish during storage using HS-GC-IMS[J]. Food Research International, 2020, 137: 109339.
- [17] CHANG Li-li, LIN Song-yi, ZOU Bo-wen, et al. Effect of frying conditions on self-heating fried spanish mackerel quality attributes and flavor characteristics[J]. Foods, 2021, 10(1): 98.

(上接第 44 页)

- [8] LAMBERTS L, BIE E D, VANDEPUTTE G E, et al. Effect of milling on colour and nutritional properties of rice[J]. Food Chemistry, 2007, 99(4): 1 496-1 503.
- [9] XU Dang-ping, HONG Yan, GU Zheng-biao, et al. Effect of high pressure steam on the eating quality of cooked rice[J]. LWT-Food Science and Technology, 2019, 104: 100-108.
- [10] WU Jian-yong, CHEN Jun, LIU Wei, et al. Effects of aleurone layer on rice cooking: A histological investigation[J]. Food Chemistry, 2015, 191: 28-35.
- [11] MOHAPATRA D, BAL S. Cooking quality and instrumental textural attributes of cooked rice for different milling fractions[J]. Journal of Food Engineering, 2006, 73(3): 253-259.
- [12] 王晓香, 刘猛, 孔进喜. 电饭煲蒸煮大米对米饭食味品质的影响[J]. 家电科技, 2018(6): 75-77.
- WANG Xiao-xiang, LIU Meng, KONG Jin-xi. The effects of rice cooking process on rice taste quality[J]. China Appliance Technology, 2018(6): 75-77.
- [13] SIEBENMORGEN T J, SUN H. Relationship between milled rice surface fat concentration and degree of milling as measured with a