

基于三维荧光光谱快速识别冷榨一级核桃油品牌和产地

黄 炜, 夏阿林, 侯泰东, 雷渊雄

(邵阳学院 食品与化学工程学院, 湖南 邵阳 422000)

摘要:为寻找一种能快速识别核桃油品牌和产地的方法,以来自4个品牌3个产地的冷榨一级核桃油为研究对象,分批次收集了300个样品,用荧光检测仪进行样品扫描,分两个时间段采集三维荧光光谱,间隔为1个月。对收集的共600组光谱数据运用主成分分析(PCA)进行特征提取,同品牌或同产地的样品分别选取主成分1组成新的数据集,达到数据降维,再结合偏最小二乘判别(PLS-DA)和人工神经网络判别(BP-ANN)化学模式识别方法,对应构建核桃油的品牌识别模型和产地识别模型。结果表明:PLS-DA和BP-ANN对核桃油的品牌和产地的识别率都能达到100%。因此,三维荧光光谱与PLS-DA和BP-ANN方法结合,可用于快速识别核桃油的品牌和产地。

关键词:三维荧光光谱;识别模型;核桃油;品牌;产地

中图分类号:TS225.1;O433.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-7969(2022)05-0088-05

Rapid identification of brand and origin of cold pressed first - grade walnut oil based on three - dimensional fluorescence spectroscopy

HUANG Wei, XIA Alin, HOU Taidong, LEI Yuanxiong

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

Abstract: In order to find a method to quickly identify brand and origin of walnut oil, cold pressed first - grade walnut oils of four brands from three origins were used as the research object, 300 samples were collected in batches, samples were scanned with a fluorometric detector and three - dimensional fluorescence spectra were collected in two time intervals of one month. A total of 600 sets of spectral data collected were extracted by PCA, and principal component 1 was selected from samples of the same brand or origin to form a new data set to achieve data dimension reduction. Then, combined with PLS - DA and BP - ANN chemical pattern recognition methods, brand recognition model and origin recognition model of walnut oil were constructed. The results showed that PLS - DA and BP - ANN could both accurately identify the corresponding brand and origin of walnut oil with the recognition rate of 100%. So the combination of three - dimensional fluorescence spectra with PLS - DA and BP - ANN can be used as a method for rapid identification of brand and origin of cold pressed first - grade walnut oil.

Key words: three - dimensional fluorescence spectra; recognition model; walnut oil; brand; origin

核桃油是一种食用价值很高的植物油脂,富含多不饱和脂肪酸,具有增强脑部记忆力^[1-3]、抗氧

化、预防心脑血管疾病、降低胆固醇、缓解2型糖尿病、抗肿瘤等生理功能^[4-10],深受消费者的喜欢,拥有广阔的市场前景。消费者在购买核桃油时一般注重品牌和产地,这也驱使不良商家在这两个方面费尽心思,伪造品牌商标或虚假宣传来欺骗消费者。因此,迫切需要建立溯源监督系统,能快速对核桃油的品牌和产地进行识别,提供消费者作为维权依据并易于厂家打假。

收稿日期:2021-06-20;修回日期:2022-03-05

基金项目:邵阳学院研究生创新项目(CX2020SY041)

作者简介:黄 炜(1997),女,在读硕士,研究方向为化学计量学及食品分析(E-mail)1429433605@qq.com。

通信作者:夏阿林,副教授(E-mail)alinxia@126.com。

建立溯源监督系统需要一定的技术支持,近年来,发展出不同的光谱检测手段(近红外光谱^[11-12],低场核磁共振技术^[13],荧光光谱^[14],紫外-可见光谱^[15])和化学识别模式相结合的植物油识别方法;但是,这些光谱技术大部分的研究方向集中于植物油的掺假判别,而对于品牌和产地的识别研究较少。三维荧光光谱技术相对于上述检测手段具有更高的灵敏度、选择性,且提供更丰富的化学信息,具有很强的分辨优势,适合于复杂体系的多元分辨。本文采集了同一加工方式的不同品牌、不同产地的4种核桃油的三维荧光光谱,光谱数据经主成分分析(PCA)进行特征选取,经筛选的荧光光谱结合两种

化学识别模式(偏最小二乘和人工神经网络),分别建立品牌识别模型和产地识别模型,以期为发展核桃油溯源监督系统提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 实验材料

冷榨一级核桃油,购于某大型超市,4个品牌3个产地3批次,平均每批次每个品牌25个样品,共300个样品,各个品牌容量都为110 mL,带有防伪标识,样品具体情况见表1。不同品牌的核桃油都为淡黄色的透明油状物,带有淡淡的植物清香,消费者很难通过感官进行区分。

表1 冷榨一级核桃油样品具体情况

项目	品牌1	品牌2	品牌3	品牌4
品牌	秋田满满	麦乐诗	香达人	乖小蛮
产地	吉林	山东	山东	山西
批次	2020-10-08	2021-01-22	2020-11-12	2021-01-20
	2021-01-16	2021-03-22	2021-03-22	2021-02-22
	2021-04-02	2021-04-22	2021-05-06	2021-03-08

石油醚(分析纯),天津市鑫宇精细化工有限公司。Cary Eclipse 荧光分光光度计(配套10 mm的石英比色皿),美国安捷伦科技有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 植物油荧光光谱采集

取1 mL核桃油样品于10 mm的石英比色皿,放入样品室,调整参数,进行荧光光谱采集,测下个样品之前,比色皿需用石油醚润洗2~3次。另外,样品开封储存1个月后,以同样的操作步骤再采集1次荧光光谱。光谱采集参数:激发波长选取区域为200~580 nm,波长间隙10 nm,狭缝间隙10 nm;发射波长选取区域为250~700 nm,波长间隙5 nm,狭缝间隙10 nm;扫描速度24 000 nm/min;响应时间0.125 s;电压400 V。

1.2.2 主成分分析降维

主成分分析(PCA)是常用于特征提取的方法之一,即数据的降维和压缩,降维后的数据集保存着原始数据的变量,代表着原始数据的主要信息^[16]。由1.2.1的操作获取600组激发-发射荧光光谱数据,大小为39(激发)×91(发射)×600的三维数据矩阵。运用PCA在发射光谱方向进行特征提取,分别选取同品牌或同产地样品的主成分1组成新的数据集,对应建立品牌识别模型和产地识别模型。

1.2.3 偏最小二乘判别(PLS-DA)

偏最小二乘判别是一种融合了偏最小二乘回

归和分类判别能力的线性监督分类方法^[17],可以用于模式识别。偏最小二乘判别分析是把已知类别的响应变量,设为多个整数($\dots, -1, 0, 1, \dots$),建立模型后,通过预测值的情况进行判别。

核桃油品牌识别时,将其响应变量设计为:“-1”设计为品牌1,“0”设计为品牌2,“1”设计为品牌3,“2”设计为品牌4。建立品牌识别模型后,根据预测值 y_i 按自设的区间进行品牌识别。 $y_i < -0.5$,归属品牌1; $-0.5 \leq y_i < 0.5$,归属品牌2; $0.5 \leq y_i \leq 1.5$,归属品牌3; $y_i > 1.5$,归属品牌4。

产地识别时,响应变量设计的“-1”“0”“1”分别为吉林、山东、山西,建立产地识别模型后,根据预测值 y_i 按自设的区间进行产地识别。其中: $y_i < -0.5$,归属吉林; $-0.5 \leq y_i \leq 0.5$,归属山东; $y_i > 0.5$,归属山西。

1.2.4 人工神经网络判别(BP-ANN)

人工神经网络从本质上看,其实是受到大脑中神经元功能启发而建立的数学模型^[18],通过人为赋值把性质相近的特征转化为哑变量,达到分类目的。对于此次核桃油品牌和产地识别时,把期望输出值设计为“-1”“0”“1”“2”分别对应品牌1、2、3、4,对应的判别区间与偏最小二乘设计相同。产地识别时,期望值“-1”设计为吉林产地,期望值“0”设计为山东产地,期望值“1”设计为山西产地,判别区间的设定也与偏最小二乘设计相同。

1.2.5 数据处理

主成分降维算法、偏最小二乘算法、人工神经网络算法在 MATLAB 软件平台上自编和运行。采用 Origin 软件作图。

2 结果与讨论

2.1 主成分分析降维

600 组光谱数据经 PCA 算法在发射光谱方向降维后,由原来的三维数据集转换为二维数据集,所有样品的三维荧光主成分降维图如图 1 所示。由图 1 可见,经过特征筛选后的 600 组光谱,因产地或品牌的原因光谱有所差异,但仍然重叠严重,肉眼难以区分。

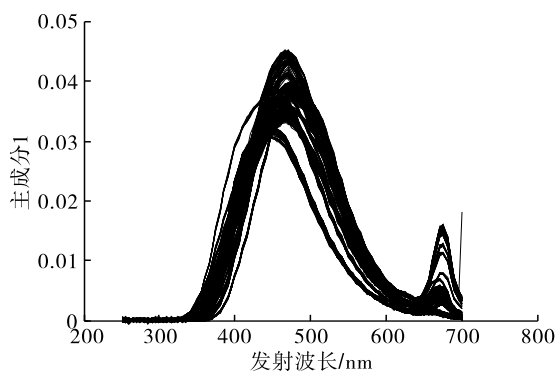


图 1 所有样品的三维荧光主成分降维图

2.2 识别模型

4 个品牌不同批次的 300 个冷榨一级核桃油样

品,随机挑选 200 个样品共 400 组数据为训练集样品,100 个样品共 200 组数据为预测集样品,用于核桃油品牌识别;3 个产地的 225 个冷榨一级核桃油样品(产地相同的品牌 2、3 随机共挑选 75 个,品牌 1、4 各挑选 75 个),随机挑选 150 个样品共 300 组数据为训练集,75 个样品共 150 组数据为预测集,用于核桃油产地识别。

2.2.1 PLS - DA 和 BP - ANN 的冷榨一级核桃油品牌识别

训练集及预测集冷榨一级核桃油 PLS - DA (a_1, b_1) 和 BP - ANN (a_2, b_2) 方法品牌识别结果如图 2 所示,PLS - DA 和 BP - ANN 方法冷榨一级核桃油品牌识别结果见表 2。从图 2 可见:PLS - DA 法的训练集和预测集样品的预测值与响应变量高度吻合,都能准确落于各自对应的判别区间,并且其预测值与设定的响应变量高度一致;BP - ANN 法与 PLS - DA 法结果相同,训练集和预测集样品都归属于对应的品牌区间,获得很好的识别结果。由表 2 可知,PLS - DA 法和 BP - ANN 法对核桃油的品牌识别率都能达到 100%,都能准确识别出对应的核桃油品牌。实验结果表明,使用 BP - ANN 法和 PLS - DA 法对核桃油品牌进行识别分析,可以得到准确、有效、高识别率的结果。

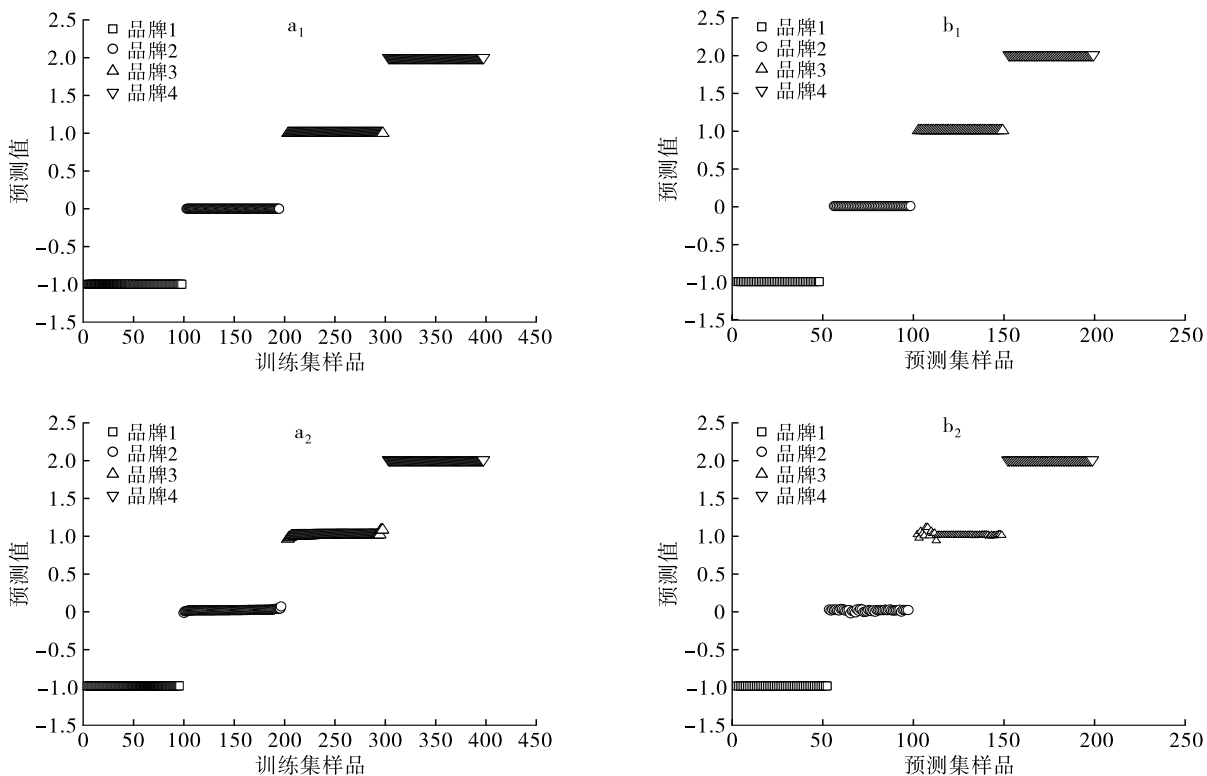


图 2 训练集及预测集冷榨一级核桃油样品 PLS - DA (a_1, b_1) 和 BP - ANN (a_2, b_2) 方法品牌识别结果

表 2 PLS-DA 和 BP-ANN 方法冷榨一级核桃油品牌识别结果

品牌	样品集	样本数	识别正确数		识别率/%	
			PLS-DA	BP-ANN	PLS-DA	BP-ANN
1	训练集	97	97	97	100	100
	预测集	53	53	53	100	100
2	训练集	103	103	103	100	100
	预测集	47	47	47	100	100
3	训练集	100	100	100	100	100
	预测集	50	50	50	100	100
4	训练集	100	100	100	100	100
	预测集	50	50	50	100	100
总计	训练集	400	400	400	100	100
	预测集	200	200	200	100	100

2.2.2 PLS-DA 和 BP-ANN 的冷榨一级核桃油产地识别

训练集及预测集冷榨一级核桃油 PLS-DA

(a_1, b_1) 和 BP-ANN (a_2, b_2) 方法产地识别结果如图 3 所示。PLS-DA 和 BP-ANN 方法冷榨一级核桃油产地识别结果见表 3。

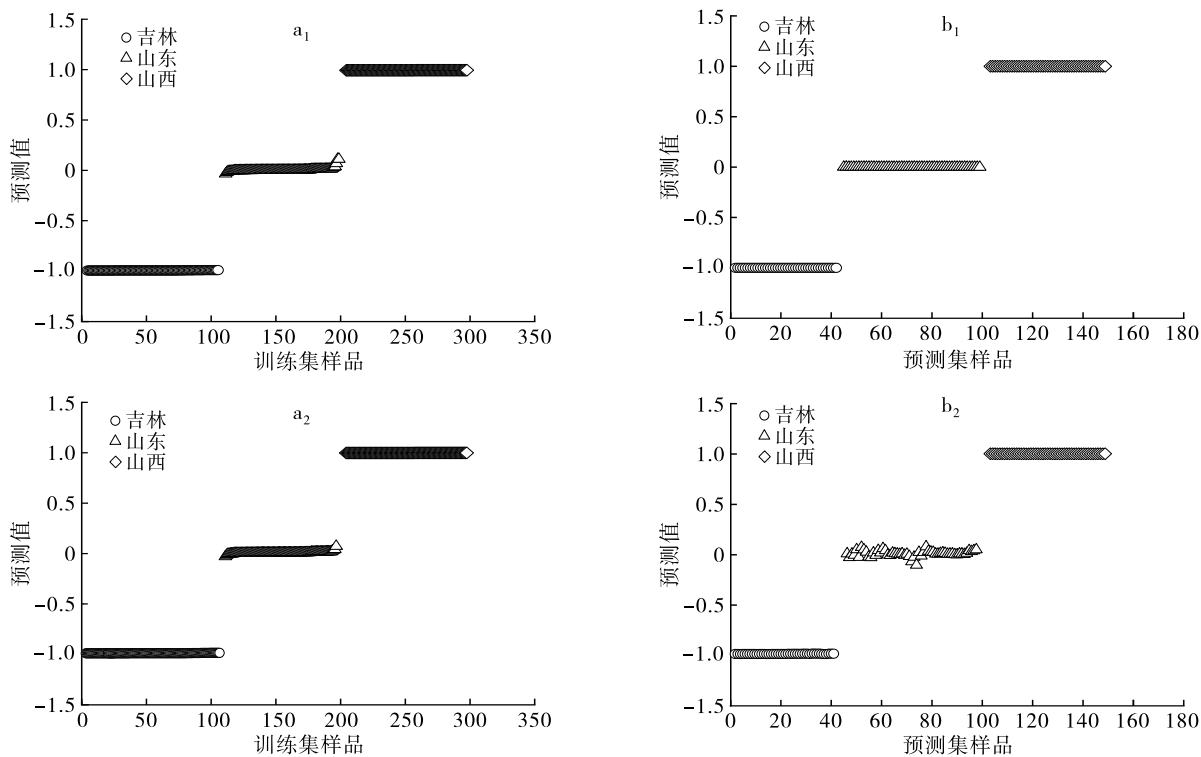


图 3 训练集及预测集冷榨一级核桃油样品 PLS-DA (a_1, b_1) 和 BP-ANN (a_2, b_2) 方法产地识别结果

表 3 PLS-DA 和 BP-ANN 方法冷榨一级核桃油产地识别结果

产地	样品集	样本数	识别正确数		识别率/%	
			PLS-DA	BP-ANN	PLS-DA	BP-ANN
吉林	训练集	108	108	108	100	100
	预测集	42	42	42	100	100
山东	训练集	93	93	93	100	100
	预测集	57	57	57	100	100
山西	训练集	99	99	99	100	100
	预测集	51	51	51	100	100
总计	训练集	300	300	300	100	100
	预测集	150	150	150	100	100

由图3可看出,由两种方法得到训练集和预测集的预测值都准确落于对应设定的产地判别区间内,特别是PLS-DA判别方法,得到的预测值与设定的响应变量高度吻合,产地归属性非常好。由表3可看出,两种识别方法对于核桃油的产地识别率都高达100%。因此,PLS-DA和BP-ANN方法可以用于核桃油的产地识别。

3 结论

本实验选取4个品牌的冷榨一级核桃油用于构建品牌识别模型,共计300个样品,分两个时间段(间隔1个月)采集其荧光光谱数据;同时,将这4个品牌共3个产地核桃油样品用于构建产地识别模型,共计225个样品,分两个时间段(间隔1个月)采集荧光光谱数据。得到的600组光谱数据,运用PCA降维,再与PLS-DA和BP-ANN方法相结合,分别建立品牌和产地识别模型。结果表明:三维荧光与PLS-DA和BP-ANN方法相结合,构建的品牌和产地识别模型,所对应的品牌和产地识别率都能达到100%,识别效果很好。本方法同样可以满足更多类型的核桃油品牌和产地的识别。

参考文献:

- [1] 王丽梅,叶诚,郭艳芬,等. DHA油与其他4种油脂对大鼠空间学习记忆、脂质过氧化及其血脂水平的影响[J]. 中国油脂,2013,38(3):34-38.
- [2] 张清安,李建科,范学辉. 核桃油对小鼠学习记忆能力的影响[J]. 陕西师范大学学报(自然科学版),2006(4):89-91.
- [3] 陈亮,王丽梅,郭艳芬,等. 核桃油、紫苏油、 α -亚麻酸、亚油酸对大鼠学习记忆的影响[J]. 中国油脂,2011,36(10):33-37.
- [4] 龚娣,陈程莉,常馨月,等. 核桃油氧化及抗氧化调控研究进展[J]. 中国油脂,2021,46(5):58-62.
- [5] 范学辉,李建科,张清安,等. 核桃油对小鼠体内抗氧化酶活性及总抗氧化能力的影响[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版),2004(11):122-124.
- [6] 李建科,张清安,沈杰,等. 核桃油对小鼠血脂及胆固醇的影响[J]. 食品与生物技术学报,2005(5):77-79.
- [7] 刘皓涵,梁琪琪,王国良,等. 核桃油中亚麻酸对小鼠血脂和肝功能的影响[J]. 中国油脂,2020,45(8):51-54.
- [8] NNEZHAD M J Z, AGHASADEGHI K, HAKIMI H, et al. The effect of walnut oil consumption on blood sugar in patients with diabetes mellitus type 2 [J/OL]. Int J Endocrinol Metab, 2016, 14(3): e34889 [2021-06-20]. <https://doi.org/10.5812/ijem.34889>.
- [9] CHUANG J, KIM Y S, LEE J, et al. Compositional analysis of walnut lipid extracts and properties as an anti-cancer stem cell regulator via suppression of the self-renewal capacity[J]. Food Sci Biotechnol, 2016, 25(2): 623-629.
- [10] GARCIA C P, LAMARQUE A L, COMBA A, et al. Synergistic anti-tumor effects of melatonin and PUFAs from walnuts in a murine mammary adenocarcinoma model [J]. Nutrition, 2015, 31(4): 570-577.
- [11] 褚璇,王伟,赵昕,姜洪喆,等. 近红外光谱和特征光谱的山茶油掺假鉴别方法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(1): 75-79.
- [12] 彭星星,陈文敏,乔茜华,等. 近红外光谱技术鉴别核桃油中掺入菜籽油、大豆油及玉米油的研究[J]. 中国粮油学报, 2015, 30(12): 106-113.
- [13] 李玉邯,杨柳,张一,等. 低场核磁共振技术在食用油脂掺假检测中的应用进展[J]. 粮食与油脂, 2016, 29(9): 69-71.
- [14] 胡珂青,刘欣悦,白金泽,等. 基于同步荧光光谱的杜仲籽油掺假检测研究[J]. 中国油脂, 2019, 44(7): 103-106.
- [15] 林远辉,高蓓,李玉玉,等. 橄榄油掺假鉴别技术研究进展[J]. 食品科学, 2013, 34(5): 279-283.
- [16] 郭飞,许镇,马宏宏,等. 基于PCA的土壤Cd含量高光谱反演模型对比研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(5): 1625-1630.
- [17] YAZGAN N N, GENIS H E, BULAT T, et al. Discrimination of milk species using Raman spectroscopy coupled with partial least squares discriminant analysis in raw and pasteurized milk [J]. Food Sci Technol, 2020, 100(13): 4756-4765.
- [18] 冯志伟. 神经网络、深度学习与自然语言处理[J]. 上海师范大学学报(哲学社会科学版), 2021, 50(2): 110-122.

**热烈祝贺《中国油脂》杂志社当选陕西省科技期刊编辑学会
第九届理事会副理事长单位!**