

# 牛奶三维荧光光谱特征提取

陈雪<sup>1</sup>, 郭荣<sup>1</sup>, 陈旭<sup>1</sup>, 韩奕奕<sup>2</sup>, 雍克岚<sup>1</sup>

(1. 上海大学 生命科学学院, 上海 200444; 2. 上海市乳品质量监督检验站, 上海 200072)

**摘要:** 测量了7个牧场连续7天合格奶样的三维荧光光谱, 使用Matlab对三维荧光光谱进行了归一化、平滑滤波和去除散射效应等预处理, 然后对处理后的数据矩阵依次进行了奇异值分解, 提取其第一主成分作为特征光谱。结果表明: 该特征光谱可区分7个牧场来源的合格奶样, 且可判断出该牧场合格奶样质量是否稳定。各牧场奶质的稳定性, 相关系数、第一第二大奇异值比值与第一主成分特征光谱直观结果一致。

**关键词:** 牛奶; 三维荧光光谱; 奇异值分解; 相关系数

**中图分类号:** TS252.1      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1001-2230(2009)07-0013-03

## Research on feature extractions of 3D spectrum of milk

CHEN Xue<sup>1</sup>, GUO Rong<sup>1</sup>, CHEN Xu<sup>1</sup>, HAN Yi-yi<sup>2</sup>, YONG Ke-lan<sup>1</sup>

(1. Life School, Shanghai University, Shanghai 200444, China;

2. Dairy Quality Supervision and Inspection Bureau of Shanghai, Shanghai 200072, China)

**Abstract** 3D fluorescence spectrum of qualified milk from seven farms were measured in seven days and their feature extraction methods were explored. With simple ordering Rayleigh scattering data as zero, the obtained 3D spectrum was processed by singular value decomposition. The result showed that the singular value decomposed spectrum could be used as a characteristic spectrum to differentiate the qualified milk from seven farms and analyze its quality stability. For milk quality stability of seven farms, correlation coefficient, singular value decomposition and character spectrum share the same result.

**Key words:** milk; 3D spectrum; Singular Value Decomposition (SVD); correlation coefficient

## 0 引言

常规的乳品检测手段有微生物法、理化法和免疫法, 这些检测方法存在着易产生假阳性, 样品处理复杂, 灵敏度不高, 成本高等不足。近年来牛奶安全问题的频发又将牛奶质量检测推到了风口浪尖上; 我国急需快速、简单又灵敏的乳品安全检测手段。

三维荧光光谱图能完整地描述物质混合体系的全部荧光信息, 使之成为光谱识别、表征的必要条件, 具有分析快速、结果可靠稳定、信息丰富、适于现场操作等优点。

本文研究了来自7个牧场合格奶连续7天的三维荧光光谱特征, 希望通过对奶样三维荧光光谱的分析处理, 建立合格奶样标准荧光光谱谱库, 实现对牛奶的质量控制和溯源。本文经过去除Rayleigh散射、奇异值分解等方法, 得到第一主成分光谱图, 对其特征的分析, 可区分不同牧场合格奶样的特征, 并可判断不同牧场奶样的质量稳定性。

## 1 实验

### 1.1 牛奶荧光光谱测量

实验选用的7个牧场的样品奶, 由上海市乳品质

量质量监督检验站提供。经该检测中心鉴定, 均为未经过任何加工处理的合格奶。采用PerkinElmer LS55荧光分光光度计, 1 cm石英比色皿。三维荧光光谱扫描条件为: 激发波长260~580 nm, 激发步长10 nm, 激发狭缝10 nm; 发射波长300~615 nm, 发射步长10 nm, 发射狭缝10 nm。扫描速度1 000 nm/min(图1)。

### 1.2 数据分析

本研究得到连续7天 7个牧场的合格奶样共计49个, 按上述实验条件, 获得各样品的光谱数据。在Matlab环境下, 读入原始三维荧光光谱数据, 进行了归一化、平滑滤波和去除散射效应等预处理, 然后对处理后的数据矩阵依次进行了奇异值分解, 提取其第一主成分作为特征光谱, 以对7个牧场合格奶样的特征光谱进行分析比较。

## 2 结果与讨论

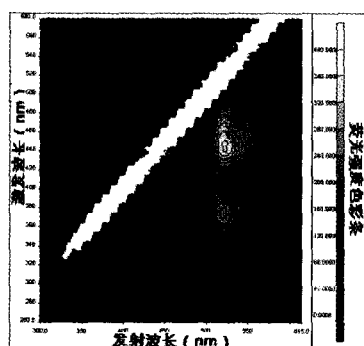
### 2.1 三维荧光光谱图比较

图2为不同牧场合格奶样除去Rayleigh散射的三维荧光光谱图比较结果。由图2可以看出, Rayleigh散射与合格奶样的荧光峰无关, 且其荧光峰过高, 掩盖了合格奶样本身的荧光峰。故在Matlab的环境下, 根据合格奶样光谱的斜率变化, 判断出Rayleigh散射在光谱中的位置, 将其置零。除去Rayleigh散射后, 各牧场合格奶样的特征峰清晰显现, 且各牧场合格奶样之间

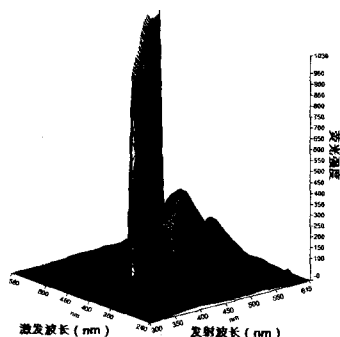
收稿日期: 2008-12-19

作者简介: 陈雪(1984-)女, 硕士研究生, 研究方向为食品安全。

通讯作者: 雍克岚

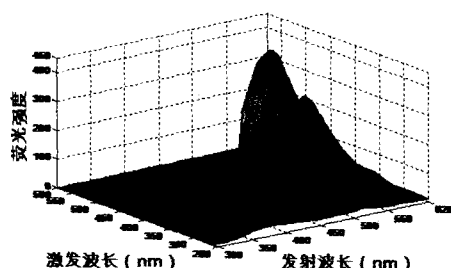


(a) 三维荧光等高线谱

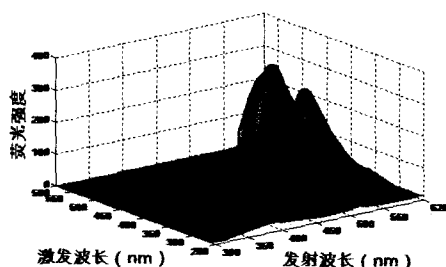


(b) 三维立体谱

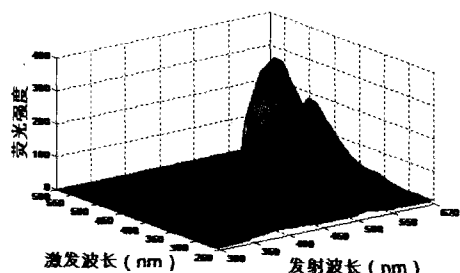
图1 牧场3合格奶样原始三维荧光光谱的区别初露端倪。



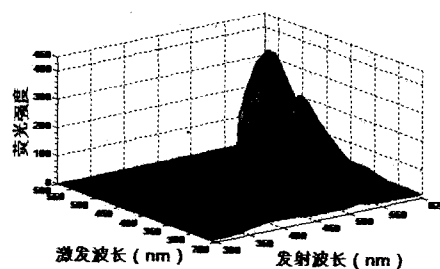
(a) 牧场1的三维荧光光谱



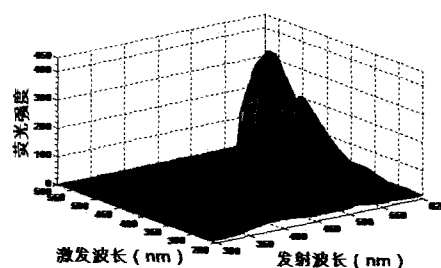
(b) 牧场2的三维荧光光谱



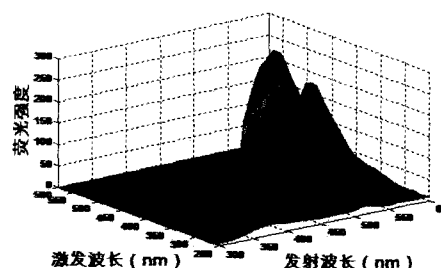
(c) 牧场3的三维荧光光谱



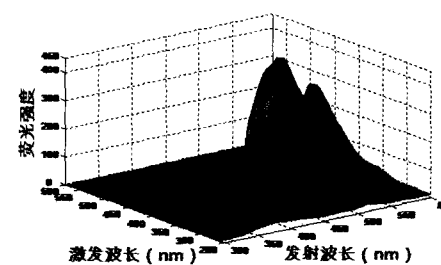
(d) 牧场4的三维荧光光谱



(e) 牧场5的三维荧光光谱



(f) 牧场6的三维荧光光谱



(g) 牧场7的三维荧光光谱

图2 7个牧场合格奶的三维荧光光谱

由图2可以看出：牧场1、3和4合格奶样的峰形相似：最高荧光峰和次高荧光峰峰高（即荧光强度）相差较大；牧场2、5、6和7合格奶样的峰形相似：最高荧光峰和次高荧光峰峰高（即荧光强度）相差较小。

## 2.2 三维荧光光谱图相似性度量

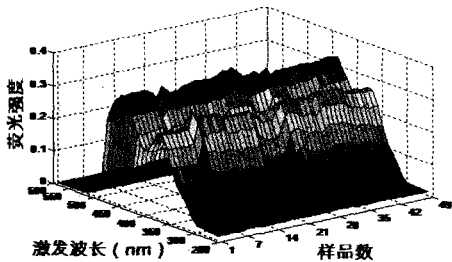
表1为7个牧场合格奶样光谱的平均相关系数。表1中有对角线上的相关系数可知，7个牧场合格奶样光谱的相关系数都很高，表明这7个牧场内部合格奶样光谱的相似性都很高。其中，牧场1、3、6和7合格奶样光谱的相关系数在0.9980以上，表明该4个牧场内部合格奶样光谱的相似性较其他3个牧场高，即该4个牧场的牛奶质量较其他3个牧场的稳定。而牧场间的相似度，牧场5和6最高，达到0.9960；牧场1和3次之，为0.9956。

表1 7个牧场合格奶样光谱的平均相关系数

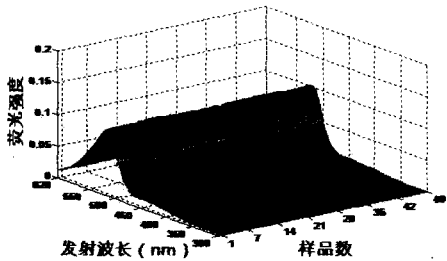
	牧场1	牧场2	牧场3	牧场4	牧场5	牧场6	牧场7
牧场1	0.9984	0.9879	0.9956	0.9885	0.9911	0.9907	0.9943
牧场2	0.9879	0.9918	0.9900	0.9754	0.9930	0.9941	0.9901
牧场3	0.9956	0.9900	0.9987	0.9897	0.9923	0.9914	0.9927
牧场4	0.9885	0.9754	0.9897	0.9910	0.9789	0.9755	0.9851
牧场5	0.9911	0.9930	0.9923	0.9789	0.9959	0.9960	0.9937
牧场6	0.9907	0.9941	0.9914	0.9755	0.9960	0.9988	0.9929
牧场7	0.9943	0.9901	0.9927	0.9851	0.9937	0.9929	0.9984

2.3 第一主成分三维荧光光谱图比较

除去Rayleigh散射后对7个牧场合格奶样三维荧光光谱数据矩阵依次进行了奇异值分解,提取其第一主成分作为特征光谱(图3)。图3中,Z轴为荧光强度;X轴为样品数;1~7为牧场1的7个样品;8~14为牧场2的7个样品;15~21为牧场3的7个样品;22~28为牧场4的7个样品;29~35为牧场5的7个样品;36~42为牧场6的7个样品;43~49为牧场7的7个样品。



(a) 7个牧场连续7d合格奶样的ERU1



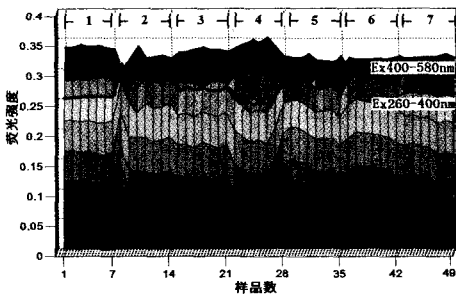
(b) 7个牧场连续7d合格奶样的ERV1

图3 7个牧场连续7d合格奶样的ERU1和ERV1

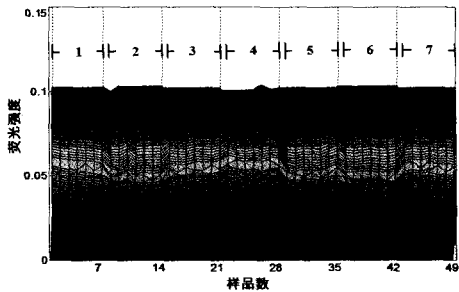
为了方便分析,本文把ERU1和ERV1图投影到Z轴(图4),Y轴为荧光强度,X轴为样品数。图4(a)中,下曲线为激发波长260~400 nm的荧光峰在Z轴上的投影,上曲线为激发波长400~580 nm的荧光峰在Z轴上的投影。两条曲线皆能区别出7个牧场的合格奶样,但激发波长260~400 nm的投影曲线比激发波长400~580 nm的投影曲线更能显示出7个牧场合格奶样的不同。由投影曲线可知,牧场1,3,6和7连续7d合格奶样的荧光强度较平缓,牧场2,4和5连续7d合格奶样的荧光强度起伏较大,故可推断:牧场1,3,6和7比牧场2,4和5的合格奶样质量稳定。这与各牧场光谱的平均相关系数的结论一致。

图4(b)中,荧光强度曲线平缓,区别7个牧场合格奶样的效果没有图4(a)ERU1激发波长投影图中的曲

线好。但该图说明合格奶发射波长处的荧光强度相似性高,可作为判断牛奶合格与否的依据。



(a) ERU1 Z轴投影结果



(b) ERV1 Z轴投影结果

图4 ERU1和ERV1 Z轴投影结果

2.4 光谱第二大奇异值S2与最大奇异值S1比值的比较

若光谱相似,则最大奇异值包含了大部分光谱信息,故其最大奇异值应远大其余奇异值(第二大奇异值)。由此,可用第二大奇异值与第一大奇异值之比 $S_2/S_1$ 来度量光谱相似性。显然, $S_2/S_1$ 越小,光谱相似性越高。7个牧场合格奶样光谱第二大奇异值 $S_2$ 与最大奇异值 $S_1$ 的比值,如表2所示。奇异值比度量结果显示:牧场1内部的光谱相似性最好,在0.01以下;牧场3,6和7的光谱相似性次之,在0.02以下;牧场2,4和5的相似性相比较差,在0.03以上。故可推断:牧场1,3,6和7牧场的牛奶质量较稳定;而牧场2,4和5牛奶质量的稳定性较差。这一结果与经典的相关系数度量结果一致,与第一主成分特征光谱的直观结果一致。

表2 光谱第二大奇异值 $S_2$ 与最大奇异值 $S_1$ 的比值

牧场	$S_2/S_1$
牧场1	0.0091
牧场2	0.0439
牧场3	0.0117
牧场4	0.0546
牧场5	0.0373
牧场6	0.0137
牧场7	0.0180

3 结 论

7个牧场连续7天合格奶样的三维荧光光谱经归一化、平滑滤波和去除散射效应等预处理,然后对处理后的数据矩阵依次进行了奇异值分解,提取其第一主成分作为特征光谱。该特征光谱中ERU1图对7个牧场来源的合格奶样有较强的区分能(下转第19页)

- 与发酵工业,2001,27(2):80-83.
- [6] 周光宏. 畜产品加工学[M]. 北京:中国农业出版社,2005:183.
- [7] 刘杰,时谨. 牛蒡中菊糖的与测定[J]. 食品研究与开发,2005,26(2):118-121.
- [8] 李全阳,夏文水. 酸乳中乳酸菌所产胞外多糖特性的初步研究[J]. 食品科学,2004,24(2):81-82.
- [9] HASSAN A N, FRANK J F, SCHMIDT K A, et al. Textural Properties of Yogurt Made with Encapsulated no Ropy Lactic Cultures[J]. Dairy Sci, 1996, 79:2 098-2 103.
- [10] 霍艳荣,张兰威,高前欣. 产黏乳酸菌对酸乳品质的影响[J]. 食品研究与开发,2003(6):123-124.
- [11] 李全阳,夏文水. 酸乳流变学特性的初步研究[J]. 食品与发酵工业,2003,29(12):36.
- [12] 沈辉,CELESTIN S, ETIENNE N, 等. 酸乳发酵凝乳过程中的理化

- 性质和生物活性[J]. 无锡轻工大学学报,2000,19(5):445.
- [13] 杨贞耐, EINE H. 乳酸菌分泌胞外多糖的生物学基础和多糖分子结构修饰[C]. 第3届中国乳业科技大会论文集,2006:95-100.
- [14] MANCUSO C A. Production of Exopolysaccharides by Antarctic Bacterial Isolates[J]. Applied Microbiology, 2004, 96:1057-1066.
- [15] 刘慧,张红星,代娟. 藏灵菇中嗜热链球菌高产胞外多糖发酵条件的优化[J]. 中国酿造,2007,171(6):44.
- [16] 罗玲泉,刘成国,黄永锋. 乳酸菌胞外多糖及其对酸乳品质的影响[J]. 食品工业科技,2007,28(6):234-235.
- [17] HASSAN A N, IPSEN R, JANZEN T. Microstructure and Rheology of Yogurt Made with Cultures Differing Only in Their Ability to Produce Exopolysaccharides[J]. Dairy Sci, 2003, 86:1632-1638.
- [18] 李全阳,夏文水,祝丽香,等. 一种乳酸菌胞外多糖对酸乳凝胶的影响机理[J]. 高等化学学报,2007,28(5):1-4.

(上接第15页)

力,且可判断出该牧场合格奶样质量是否稳定;ERV1图可作为奶样正常与否的判别依据。对于奶质稳定性的推断,相关系数、第一第二大奇异值比值与第一主成分特征光谱直观结果一致;牧场1,3,6和7牧场的牛奶质量较稳定;而牧场2,4和5牛奶质量的稳定性较差。

## 参考文献:

- [1] 刘杰,于常青,李家泽,等. 鲜牛乳变质过程的激光诱导荧光光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析,2001,21(6):769-771.

- [2] LIANG J H. Kinetics of Fluorescence Formation in Whole Milk Powders during Oxidation[J]. Food Chemistry, 2000, 71:459-463.
- [3] 张前前,类淑河,王修林,等. 浮游植物活体三维荧光光谱分类判别方法研究[J]. 光谱学与光谱分析,2004,24(10):1227-1229.
- [4] 张前前,类淑河,王修林,等. 浮游植物活体三维荧光光谱特征提取[J]. 高技术通讯,2005,15(4):75-78.
- [5] 于秀林,任雪松. 多元统计分析[M]. 北京:中国统计出版社,2003.
- [6] 陈仲生. 基于Matlab7.0的统计信息处理[M]. 长沙:湖南科学技术出版社,2005.
- [7] 周开利,邓春晖. MATLAB基础及其应用程序[M]. 北京:北京大学出版社,2007.

# 《中国乳品工业》杂志摘要写作要求

## 1 摘要写作要求:

按报道性摘要书写,字数400字左右,以提供文章内容梗概为目的,不加评论及补充解释,摘要中应包括研究目的、方法及过程、结果与结论、创新性和创新点。中英文摘要内容应一致。

## 2 摘要写作注意事项:

- 2.1 着重反映新内容和特别强调的观点。
- 2.2 排除在本学科领域已成常识的内容。
- 2.3 不得简单地重复题名中已有的信息。
- 2.4 书写要合乎语法、保持上下文的逻辑关系。
- 2.5 结构要严谨,表达要简明,语义要确切,不分段落。
- 2.6 用第三人称的写法。应采用“对……进行了研究”、“报告了……现状”、“进行了……调查”等记述方法,不必使用“本

文”、“作者”等作为主语。

2.7 采用规范化的名词术语(包括地名、机构名和人名)。

2.8 缩略语、略称、代号,除了相邻专业的读者也能清楚理解的以外,在首次出现处必须加以说明。

## 3 英文摘要写作注意事项:

- 3.1 避免在摘要的第一句话重复使用题目或题目的一部分。
- 3.2 用简洁、明确的语言(一般不超过150个单词),尽量用短句并避免句型单调。
- 3.3 描述作者的工作一般用过去时态,陈述由这些工作所得的结论时用现在时态。
- 3.4 尽量用主动语态代替被动语态。
- 3.5 尽量用词义清楚并为人熟知的词汇,对于大众熟知的缩写语可直接使用。