

# 基于近红外光谱模型转移的牛奶蛋白 检测方法研究

刘伯扬<sup>1</sup>, 赵三军<sup>1\*</sup>, 白 鹏<sup>1</sup>, 马利军<sup>1</sup>, 赵 凯<sup>1</sup>, 李 慧<sup>1</sup>, 牛世祯<sup>1</sup>,  
高永亮<sup>1</sup>, 杨 戩<sup>1</sup>, 朱 磊<sup>1</sup>, 杨 颖<sup>1</sup>, 戈小军<sup>1</sup>, 李晨曦<sup>2</sup>

[1. 内蒙古蒙牛乳业(集团)股份有限公司, 呼和浩特 011500;  
2. 天津大学精密仪器与光电子工程学院, 天津 300072]

**摘要:** **目的** 研究基于近红外光谱模型转移的牛奶蛋白检测方法。**方法** 分别采用实验室与在线检测近红外光谱仪采集生产过程中原料奶样品的近红外光谱, 研究斜率截距法(slope/bias, S/B)、分段直接标准化(piecewise direct standardization, PDS)算法、Shenk's 方法在不同仪器测量光谱之间模型转移应用, 优化模型参数, 提高实验室仪器建立的校正模型应用于在线光谱仪器的预测精度。**结果** 经过 Shenk's 算法转移, 主机的光谱平均差异降低为 0.0075, 光谱校正率达到 98.95%。利用模型转移方法与偏最小二乘模型结合, 将实验室分析光谱仪建立的模型用于生产在线光谱仪测量光谱预测, 显著提高了牛奶中蛋白质含量预测准确度, 不同仪器之间模型预测相对均方根误差从 5.52% 下降到 2.03%。**结论** 本研究的方法实现了实验室分析与在线检测仪器测量光谱及定量分析模型转移共享, 为近红外在线检测的智能化改进提供了基础。

**关键词:** 近红外光谱法; 模型转移; 牛奶; 在线检测

## Research on online dairy product quality detection method based on near-infrared spectral model transfer

LIU Bo-Yang<sup>1</sup>, ZHAO San-Jun<sup>1\*</sup>, BAI Peng<sup>1</sup>, MA Li-Jun<sup>1</sup>, ZHAO Kai<sup>1</sup>, LI Hui<sup>1</sup>,  
NIU Shi-Zhen<sup>1</sup>, GAO Yong-Liang<sup>1</sup>, YANG Jian<sup>1</sup>, ZHU Lei<sup>1</sup>,  
YANG Ying<sup>1</sup>, GE Xiao-Jun<sup>1</sup>, LI Chen-Xi<sup>2</sup>

[1. Inner Mongolia Mengniu Dairy (Group) Co., Ltd., Hohhot 011500, China; 2. School of Precision Instrument and Optic Electronic Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China]

**ABSTRACT: Objective** To study the online dairy product quality detection method based on near-infrared spectral model transfer. **Method** The near-infrared spectroscopy of raw milk samples during production were collected using laboratory and online detection near-infrared spectrometers respectively. The slope/bias (S/B), piecewise direct standardization (PDS) algorithm, and Shenk's method were studied to transfer models between different instrument measurement spectra, optimize model parameters, and improve the prediction accuracy of the

**基金项目:** 呼和浩特市科技计划项目(2021-社-5)、呼和浩特市科技计划项目(2016-高新-4、2021-农-重-1)、国家重点研发计划项目(2019YFC1606505)

**Fund:** Supported by the Hohhot Science and Technology Program Project (2021-Society-5), the Hohhot Science and Technology Program Project (2016-High-Tech-4, 2021-Nong-Heavy-1), and the National Key Research and Development Program Project (2019YFC1606505)

\***通信作者:** 赵三军, 工程师, 主要研究方向为质量全面追溯及乳品加工方面研究。E-mail: zhaosanjun@mengniu.cn

\***Corresponding author:** ZHAO San-Jun, Engineer, Inner Mongolia Mengniu Dairy (Group) Co., Ltd., Hohhot 011500, China. E-mail: zhaosanjun@mengniu.cn

calibration model established by laboratory instruments applied to online spectral instruments. **Results** After the Shenk's algorithm transfer, the average spectral difference between the master and slave machines was reduced to 0.0075, and the spectral correction rate reached 98.95%. By combining model transfer method with partial least squares model, the model established by the laboratory analysis spectrometer was used to predict the measurement spectrum of the production online spectrometer, significantly improving the accuracy of protein content prediction in milk. The relative root mean square error of model prediction between different instruments decreased from 5.52% to 2.03%. **Conclusion** The method of this study achieves the transfer and sharing of laboratory analysis and online detection instrument measurement spectra and quantitative analysis models, providing a foundation for the intelligent improvement of near-infrared online detection.

**KEY WORDS:** near-infrared spectroscopy; calibration transfer; milk; on-line detection

## 0 引言

乳制品作为居民饮食中重要的蛋白质来源,通常以牛羊乳作为原料,通过发酵、调和等加工处理,丰富其口感与品质<sup>[1-2]</sup>。乳制品生产过程中需要严格控制原料及生产质量,以提升产品品质。其中蛋白质、脂肪和乳糖等成分浓度对产品的口感、质地和营养价值影响较大,为了保证产品的品质和口感,生产过程中需要精确监测和控制这些主要成分浓度变化<sup>[3-4]</sup>。传统的乳品质量检测通常采用实验室分析方法,需要取样、样品预处理与仪器分析等环节,耗时耗力、检测成本高,并且无法保证检测的时效性<sup>[5-8]</sup>。在线检测方法利用各种传感与分析技术实时监测生产过程中各种成分,能够及时发现产品质量问题,有助于获取乳品加工过程中的成分变化,避免浓度波动对产品质量的影响,保证产品质量稳定性<sup>[9-12]</sup>。近红外光谱作为一种快速、低成本的在线检测方法,利用不同物质的分子吸收特征,实现多种成分定性、定量分析,在生产在线及食品质量快速检测与掺伪鉴别中应用广泛<sup>[13-14]</sup>。

牛奶中的主要成分如蛋白质、脂肪、乳糖等在近红外波段内均具有较为明显的吸收特征,为利用近红外光谱进行牛奶质量检测提供了丰富的信息<sup>[15-16]</sup>。近红外光谱包含丰富的分子键的合频和倍频吸收特征,但是由于谱带宽,谱峰重叠严重,需要与化学计量学以及其他光谱处理与机器学习算法结合,建立校正模型对样品成分、性质进行定性分析与定量预测<sup>[17-20]</sup>。乳制品生产过程复杂,往往需要利用实验室仪器进行样品的光谱测量,建立光谱校正模型,然后将模型用于在线成分检测,并根据在线生产情况对模型进行修正<sup>[21]</sup>。在光谱建模分析过程中,不同仪器测量的光谱存在差异,因此在某一台仪器上建立的模型应用于另一台仪器的测量光谱,预测结果会产生较大的误差。而生产在线监测仪器数量多、工况复杂,如果分别为每台仪器建立校正模型,则会造成人力与资源浪费。因此研究不同仪器之间光谱标定与模型转移方法,对于提高近红外光谱

在线检测应用效果具有十分重要的研究意义与应用价值。

模型转移方法主要通过探究主机与从机检测光谱差异原因及对应关系,拟合转移函数,实现多台仪器光谱测量与预测模型应用的一致性和准确性。随着近红外光谱技术应用越来越广泛,模型转移方法也成为化学计量学领域研究与应用的热点<sup>[22]</sup>。在保证仪器的稳定性和重现性的前提下,利用模型转移方法减小仪器光谱测量与校正模型差异,实现数据和样本的共享,为近红外光谱分析技术的推广打下基础。在各种模型转移方法中,斜率截距法(slope/bias, S/B)算法假设主仪器和从仪器上所测样本的预测值之间存在一定的一元线性关系,通过一元校正算法求得线性关系的斜率和截距,根据求得的斜率和截距可实现对待转移样品预测结果的修正,从而实现主、从仪器间的模型转移。Shenk's 算法包括波长校正与吸光度校正两个步骤<sup>[23]</sup>,而直接标准化(direct standardization, DS)算法与分段直接标准化(piecewise direct standardization, PDS)算法,使用转化矩阵对主从仪器测得的光谱进行校正<sup>[24-25]</sup>。褚小立等<sup>[26]</sup>将统计学中的普鲁克分析引入到模型传递问题解决方法之中,研究主因子数和标样数对转移结果的影响;杨辉华等<sup>[27]</sup>结合一元线性回归提出一元线性回归直接标准化算法,对于小范围的光谱差异的修正较好;王菊香等<sup>[28]</sup>结合小波分解和 PDS 算法提出小波多尺度分段直接校正法,使用 PDS 算法对每一层小波系数进行转移,每一层中的 PDS 窗口大小随小波系数进行动态调整,有效消除了不同仪器之间的差异。模型转移方法不仅是解决光谱仪器间测量与建模分析一致性的关键,也为近红外分析仪器在线检测,以及智能检测方法研究与应用提供了基础<sup>[29-31]</sup>。目前,模型转移方法多针对不同型号实验室光谱分析仪器检测光谱数据结果进行研究与应用,而在线与实验室近红外光谱仪器之间的模型转移与定量分析方法研究较少。由于在线分析仪器与实验室仪器相比,系统设计、测量方式有一定差异,模型转移方法需要根据检测物质及条件优化,并与定量分析模型结合,更好提高模型在线检测精度。本研究针对牛奶在线检测需要,研究实验室近红外光谱分析仪器建立的定

量分析模型转移应用于在线近红外检测的方法,为降低在线仪器建模成本提供基础,同时也为不同类型与检测条件下的光谱模型转移方法研究提供参考。

本研究在近红外光谱检测技术与化学计量学方法基础上,开展了实验室近红外光谱分析仪器与在线检测仪器之间模型转移方法与牛奶中蛋白质检测方法研究。主要研究内容包括:生产过程中原料奶光谱采集、预处理,减小环境干扰因素对于光谱测量的影响,研究 S/B、PDS、Shenk's 方法在不同仪器测量光谱之间模型转移应用,优化模型参数,提高实验室仪器建立的校正模型应用于在线光谱仪器的预测精度,为近红外在线、自动化检测提供基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

本研究采用的牛奶样本来源于蒙牛公司 6 个奶质稳定的奶源地,分布于内蒙古、河北、宁夏等地。根据生产流程及安排,在检测得到的 2023 年 5~6 月之间生产过程中的原料奶近红外光谱数据中选择 200 个样品光谱,作为模型转移及定量分析数据集。本研究中近红外光谱检测实验中,样品无需前处理,也不需要试剂。按照 GB 5009.5—2016《食品安全国家标准 食品中蛋白质的测定》,采用凯氏定氮法测量牛奶中蛋白质,所用试剂包括浓硫酸、硫酸钾-硫酸铜粉末、二氧化硒、30%氢氧化钠溶液、2%硼酸溶液、0.01 mol/L 标准盐酸、混合指示剂(由 50 mL 0.1%甲烯蓝乙醇溶液与 200 mL 0.1%甲基红溶液混合)。

### 1.2 仪器设备

SpectraStart 2500 近红外光谱仪(美国 Unity 公司)作为实验室分析与模型标定仪器,在本研究模型转移方法中定义为主机。DA7440 型在线近红外分析系统(瑞典波通仪器公司),作为在线分析仪器。两种仪器均为光栅光谱仪,SpectraStart 2500 光谱分辨率 1 nm,光源为卤素灯,标称功率 20 W,实验中根据样品吸光度及检测信噪比调整光源强度。DA7440,光谱分辨率为 4 nm,光源采用卤素灯,功率标称约为 35 W,实际工作中根据在线光谱检测强度及信噪比等情况调整到合适的强度。为了保证光谱一致性,两种仪器测量光谱波长范围统一设置为 1100~1650 nm。

### 1.3 实验方法

在线分析光谱仪安装于生产线中,每 3 s 采集得到一次样品光谱数据。同步采集不同生产步骤及时间段内 200 个样品,利用实验室 Unity SpectraStart 2500 近红外光谱仪采集光谱,并采用凯氏定氮法检测得到其中的蛋白含量。

#### 1.3.1 光谱预处理方法

由于在线光谱检测仪器测量容易受到环境变化、光源漂移、样品散射等影响,造成在线测量光谱信噪比降低,

并产生能量漂移。为了提高光谱信噪比以及建模精度,本研究采用 Savitzky-Golay (S-G)算法、多元散射校正,以及均质中心化等光谱预处理方法,提高在线测量光谱信噪比,减少光源漂移及样品散射影响,为模型转移及定量分析提供基础参考<sup>[32]</sup>。S-G 算法基于最小二乘多项式拟合方法,采用移动窗口拟合多项式对原始光谱进行平滑处理,以达到消除噪声的目的<sup>[32]</sup>。多元散射校正主要用于消除由于样本散射特性变化对光谱的影响<sup>[32]</sup>。均值中心化主要目的是保持光谱特征的前提下,减小在线光谱测量过程中光源漂移及能量变化造成的光谱基线及幅度变化<sup>[32]</sup>。

#### 1.3.2 模型转移方法

在乳品质量在线检测应用中,为了建立原料奶中蛋白质含量检测的定量分析模型,需要借助实验室分析仪器建立光谱校正模型。由于仪器光学系统传递函数、光电检测器响应等差异较大,不同型号近红外光谱仪测量结果存在一定差异。为了减小光谱仪台间差异造成的建模分析误差,需要进一步利用模型转移方法,确定主从机测量光谱或模型预测结果之间的函数关系,对光谱或者模型预测结果进行校正,提高模型预测准确度。

本研究分别采用基于预测结果的校正的 S/B 算法,以及基于光谱信号的校正的分段直接校正法 PDS 和 Shenk's 算法,进行实验室及在线分析仪器之间模型转移。设光谱矩阵  $X_{m \times n}$ ,其中  $m$  为样本数, $n$  为变量数。为加以区分,设  $X_m$  为主机光谱, $X_s$  为从机光谱,不同模型转移方法原理与过程如下:

(1) S/B 算法假设主机与从机在同一样本上所测得的结果之间为线性关系,分别计算主从仪器上的光谱  $X_m$  和  $X_s$  得到的预测结果为  $y_m$  和  $y_s$ ,并利用最小二乘法,得到  $y_m$  和  $y_s$  之间的关系<sup>[24]</sup>。

(2) PDS 方法是利用主成分回归或者偏最小二乘回归方法,建立源机与目标机测量光谱之间的转移矩阵。为了减小光谱差异区域性变化误差,利用滑动窗方式选择局部光谱作为模型转移数据。通常根据标准样品光谱,采用主成分回归或者偏最小二乘回归方法得不同波段范围内的转移系数<sup>[25]</sup>。

(3) Shenk's 算法包括波长校正和吸光度校正两步。波长校正环节为了减小光谱差异影响,选择以波长  $i$  为中心,窗口宽度为  $j+k+1$  的光谱段,假设主机光谱为  $X_{m,i}$ ,从机光谱为  $X_{s,i}$ ,分别计算  $X_{m,i}$  与  $X_{s,i}$  相关系数,并选择相关系数  $r_i$  最大的点,建立源机与目标机测量光谱波长校正关系。波长校正后,首先采用差值方法计算从机目标波长的吸光度矩阵  $X_{s,i}^*$ ,并根据线性回归方程  $X_{s,i}=sa_i+sb_i X_{s,i}^*$ ,求出回归系数  $sa_i$  和  $sb_i$ ,从而计算得到模型转移后的光谱矩阵<sup>[23]</sup>。

本研究采用的 3 种模型转移方法均为有标样算法,标准样本数量及覆盖性对模型转移效果影响较大。如果用于模型转移的标准样品数量少,模型转移信息不够充分,数

量过多又会造成模型拟合复杂。为了选择具有代表性的样品, 本研究以预测均方根误差(root mean square error of prediction, RMSEP)最小为原则, 使用 K-S (Kennard-Stone) 算法从偏最小二乘(partial least squares regression, PLS)模型训练集中选择模型转移标准样品, 以光谱间的马氏距离或欧式距离来表示光谱间的差异, 并根据光谱间差异判断样品是否具有代表性, 从校正集中选择最佳的模型转移样品集。经过 Kolmogorov-Smirnov 检验, 保证模型转移标准样本与训练样本的分布相同。

### 1.3.3 模型转移与建模评价方法

模型转移方法研究中, 常使用 RMSEP、光谱平均差异(average root mean square, ARMS)和光谱校正率( $Pr_{corrected}$ )对模型转移效果进行评价, ARMS 和  $Pr_{corrected}$  的计算公式如式(1)、(2):

$$ARMS = \frac{1}{n_c} \sum_{i=1}^{n_c} \sqrt{\frac{1}{p} \sum_{\lambda=1}^p (S_{2\lambda}^i - S_{1\lambda}^i)^2} \quad (1)$$

$$Pr_{corrected}/\% = \frac{ARMS_{uncorrected}^2 - ARMS_{corrected}^2}{ARMS_{uncorrected}^2} \times 100\% \quad (2)$$

其中,  $S_{1\lambda}^i$  和  $S_{2\lambda}^i$  分别表示第  $i$  个验证集样本在仪器 1 和仪器 2 上测定的  $\lambda$  波长点处的光谱数据。ARMS<sub>uncorrected</sub> 表示转移前两仪器光谱的 ARMS, ARMS<sub>corrected</sub> 表示转移后的 ARMS。ARMS 主要表征仪器间采集的光谱差异,  $Pr_{corrected}$  则体现了经过模型转移后不同仪器之间光谱差异降低率。

为了提高基于近红外光谱的原料奶中蛋白质在线检测精度, 本研究中建立基于 PLS 的蛋白质定量校正模型。PLS 方法不仅分解了光谱矩阵, 同样也对浓度矩阵进行了处理, 消除了光谱矩阵和浓度矩阵里包含的噪声, 提升了模型准确性与稳健性。采用 RMSEP 和决定系数  $R^2$  评价为校正模型性能, 计算公式如(3)、(4):

$$RMSEP = \sqrt{\frac{1}{n_p - 1} \sum_{i=1}^{n_p} (y_i - y_{i,p})^2} \quad (3)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{n_p} (y_i - y_{i,p})^2}{\sum_{i=1}^{n_p} (y_i - \bar{y})^2} \quad (4)$$

其中,  $n_p$  为预测集样本数,  $y_i$  和  $y_{i,p}$  分别是样本集中第  $i$  个样本的实际参考值和预测值,  $\bar{y}$  为预测集样本实际参考值的平均值。在总的 200 个样品中采用 K-S 方法选择 170 个样本作为训练集, 30 个样本作为测试集。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同仪器光谱测量结果比较

由于受到仪器设计、测量条件等影响, 不同仪器测量得到的光谱之间存在一定差异, 主要表现为波长差异、光谱强度与不同波段光谱响应不同。本研究中分别利用实验室分析光谱仪与在线检测光谱仪检测同一原料奶样品的近红

外光谱, 如图 1(a)所示。结果表明, 两种仪器检测到的光谱差异主要体现在不同波段光谱强度, 尤其在 1400~1650 nm 范围内, 检测得到的样品吸光度差异较大。利用实验室分析光谱仪建立的牛奶蛋白质含量预测模型, 分别应用于实验室分析光谱仪与在线光谱仪测量光谱预测, 结果如图 1(b)所示。实验结果表明, 模型用于实验室分析光谱仪测量光谱误差较小, 预测均方根相对误差约为 1.97%, 而在线光谱仪测量光谱预测误差较大, 预测均方根相对误差达到 5.52%, 主要由于两种仪器测量光谱差异较大, 导致利用主机仪器建立的校正模型不能直接应用于从机测量光谱预测。

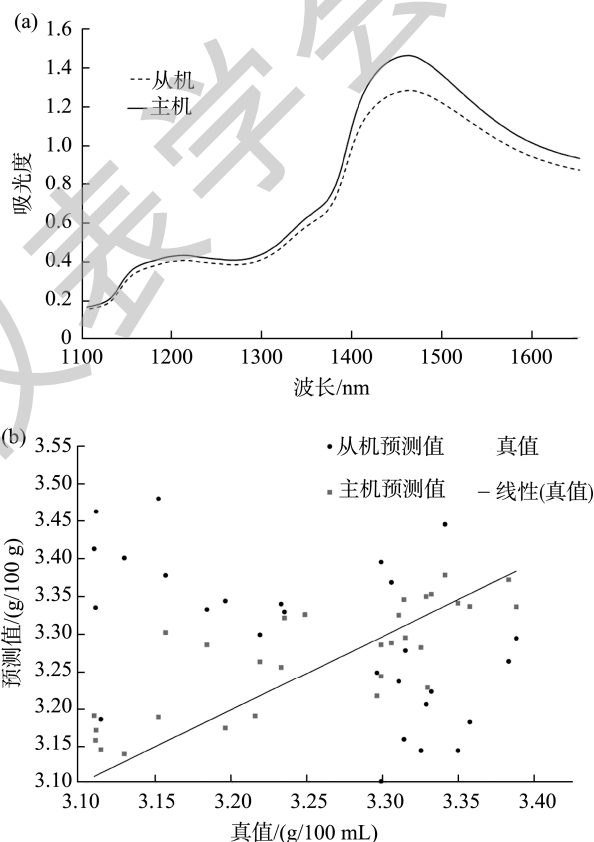


图1 不同近红外光谱仪检测结果对比(a)及光谱图预测结果(b)  
Fig.1 Comparison of detection results using different near-infrared spectrometers (a) and spectral prediction results (b)

### 2.2 模型转移参数优化

本研究采用的 S/B、PDS、以及 Shenk's 3 种模型转移方法均为有标样算法, 模型效果容易收到标样数量影响。以 RMSEP 最小为原则, 使用 K-S 算法从训练集中选择最佳的转移集, 分析对比根据不同标样数建立模型的 RMSEP, 结果如图 2 所示。

图 2 中结果表明, 随着标准样品数量增加, 预测模型 RMSEP 逐渐减小, 当标样数增加到 12 时, RMSEP 变化幅度基本不变。考虑到模型转移中选择的的标准样品数量过多

会在一定程度上造成转移复杂性增加,因此选择 12 个标准样品进行模型转化。

由于 PDS 与 Shenk's 算法中窗口参数的选择会在一定程度上影响模型转移结果。选择窗口增大,则容易引进噪声,窗口宽度过小,无法反映样品光谱特征与趋势,影响转移效果。本研究分析对比了 RMSEP 与窗口宽度的关系,结果如图 3 所示。

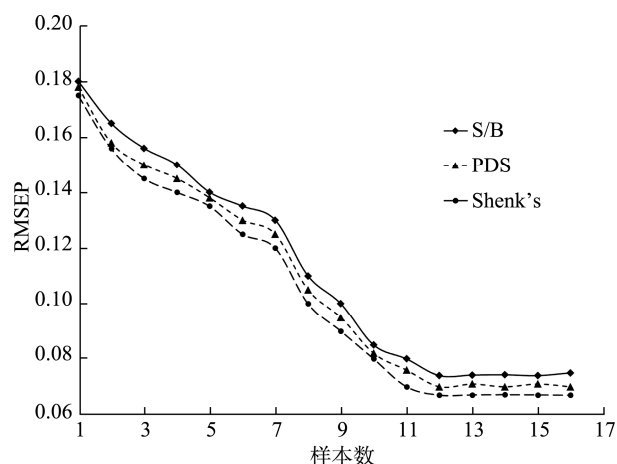


图 2 预测集均方根误差随标准样品数量变化

Fig.2 Variation of RMSEP with number of standard samples

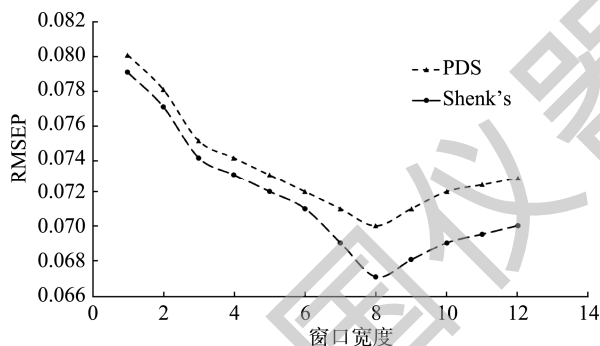


图 3 预测集均方根误差随窗口大小变化

Fig.3 Variation of RMSEP with the width of windows

图 3 中结果表明,随着窗口宽度增加 PDS 及 Shenk's 方法进行模型转移得到的 RMSEP 逐渐减小,但是变化幅度较小,也说明本研究测量的光谱范围内,窗口宽度对于模型转移效果影响较小。当窗口宽度为 8 时, PDS 方法达到最小,而 Shenk's 方法的最优宽度同样为 8。两种方法对比结果表明 Shenk's 方法总体效果均优于 PDS 方法,主要由于 Shenk's 方法同时校正波长及吸光度差异,提高了模型转移效果。

### 2.3 模型转移效果比较

图 4 为在线仪器测量光谱经 PDS 及 Shenk's 算法转移后与其在实验室分析仪器测量得到的光谱比较。结果

表明,经模型转移后,在线仪器与实验室光谱分析仪检测得到的光谱差异减小。总体比较,Shenk's 方法的模型转移效果最好。

表 1 分析对比了不同模型转移方法得到的 ARMS 和  $Pr_{corrected}$ 。当不同模型转移算法均选择优化后参数时,光谱转移前主从机  $ARMS_{uncorrected}$  为 0.0732,经 Shenk's 算法转移后,主从机的  $ARMS_{corrected}$  降低为 0.0075,光谱校正率为 98.95%。

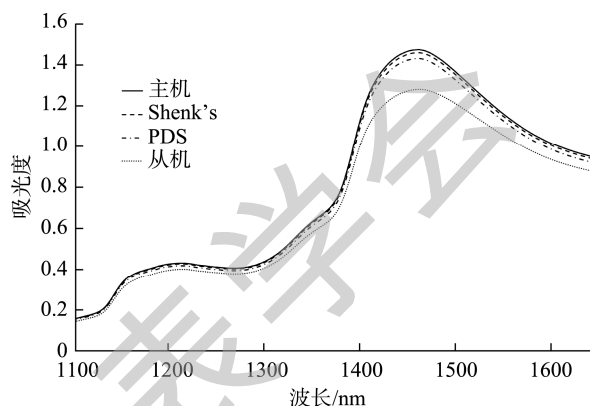


图 4 模型转移后光谱比较

Fig.4 Comparison of spectrum before and after model transfer

表 1 模型转移前后光谱差异比较

Table 1 Comparison of spectral differences before and after model transfer

成分	PDS	Shenk's
转移集数目	12	12
$ARMS_{uncorrected}$	0.0732	0.0732
$ARMS_{corrected}$	0.0225	0.0075
$Pr_{corrected}/\%$	90.55	98.95

### 2.4 模型转移前后预测结果分析

为了进一步验证模型转移方法有效性,使用主机建立的校正模型预测从机在线测量的样品中的蛋白质含量,并分别计算比较模型转移前后模型预测误差,结果如表 2 所示。

模型转移前由于仪器间光谱测量差异,使用主机模型直接预测从机上测得的光谱,得到的结果误差较大,经过模型转移后,预测精度明显提高。分析比较模型转移前后预测结果误差,采用预测均方根误差、相对均方根误差以及相关系数等指标衡量模型转移效果。结果表明,在线仪器的验证集光谱经模型转移后,各个评价指标都有显著的提高,其中 Shenk's 方法效果最优,相对均方根误差从 5.52% 下降到 2.03%,预测均方根误差与相关系数基本与实验室仪器建模结果相当,说明在线仪器采集光谱经 Shenk's 算法转移后,基本无信息的丢失,并且达到了较好的预测效果,为乳制品生产在线蛋白质检测提供了基础。

表2 模型转移前后光谱蛋白质预测结果比较  
Table 2 Comparison of prediction results of protein before and after model transfer

评价指标	实验室仪器	在线仪器	模型转移后		
			S/B 方法	PDS 方法	Shenk's
预测均方根误差	0.065	0.182	0.074	0.070	0.067
预测相对均方根误差/%	1.97	5.52	2.24	2.12	2.03
相关系数	0.9514	0.8721	0.9162	0.9324	0.9478

### 3 结论

近红外光谱法具有无损、快速的优势,在乳制品在线质量检测方面应用广泛。本研究针对蒙牛集团乳制品生产过程中,原料奶中蛋白质在线检测需要,研究了基于近红外光谱的蛋白质的定量分析及模型转移方法。分别采用实验室分析近红外光谱仪与在线检测近红外光谱仪采集生产过程中原料奶样品的近红外光谱,并建立蛋白质定量分析预测模型。在此基础上,研究 S/B、PDS、Shenk's 方法在不同仪器测量光谱之间模型转移应用,优化模型参数,提高实验室仪器建立的校正模型应用于在线光谱仪器的预测精度。实验结果表明,本研究利用模型转移方法修正不同类型近红外光谱仪测量光谱差异,可以显著提高建模分析精度。其中 Shenk's 方法模型转移前后,不同仪器之间模型预测相对误差从 5.52% 下降到 2.03%。本研究从生产实际出发,实现了实验室分析与在线检测仪器测量光谱及定量分析模型转移共享,为近红外在线检测的智能化、网络化改进提供了基础。

### 参考文献

- [1] HANG L. Milk consumption in modern China: Politics of science, dietary health knowledge, and identity building [J]. *Crit Asian Stud*, 2022, 54(2): 294-303.
- [2] WANG XJ, JIANG CQ, ZHANG WS, *et al.* Milk consumption and risk of mortality from all-cause, cardiovascular disease and cancer in older people [J]. *Clin Nutr*, 2020, 39(11): 3442-3451.
- [3] 吴连萍, 杨仁琴, 徐广新, 等. 浅谈乳制品追溯体系的建立及对乳制品消费的影响[J]. *中国乳业*, 2020, (11): 68-72.  
WU LP, YANG RQ, XU GX, *et al.* Talking about the establishment of dairy traceability system and the impact on dairy consumption [J]. *China Dairy Ind*, 2020, (11): 68-72.
- [4] 郭利亚, 杜兵耀, 赵广英, 等. 基于牛奶的热处理加工工艺变化比较分析[J]. *中国乳业*, 2021, (5): 91-99.  
GUO LY, DU BY, ZHAO GY, *et al.* Comparative analysis of changes in heat treatment processing based on milk [J]. *China Dairy Ind*, 2021, (5): 91-99.
- [5] ALDONA K, MARTA P. Nutritional and dietetic quality of milk and traditional cheese made from the milk of native breeds of sheep and goats [J]. *J Appl Anim Res*, 2022, 50(1): 39-46.
- [6] 王丰霞, 冯骁骄. 凯氏定氮法检测牛奶中蛋白质含量的不确定度评定[J]. *粮食加工*, 2022, 4: 47.
- [7] WANG FX, FENG XJ. Evaluation of uncertainty of protein content in milk by Kjeldahl method [J]. *Grain Process*, 2022, 4: 47.
- [7] 杨爱君, 纪坤发, 杨美丰, 等. 牛乳  $\beta$ -乳球蛋白检测方法的建立[J]. *现代食品科技*, 2021, 37(8): 333-339.  
YANG AIJ, JI KF, YANG MF, *et al.* Ultra performance liquid chromatography detection of  $\beta$ -lactoglobulin in milk [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2021, 37(8): 333-339.
- [8] 王海童, 罗雪路, 陈明新, 等. 牛奶中五种掺假物的检测鉴定与牛奶掺假主要鉴定技术分析[J]. *中国奶牛*, 2021, (1): 46-51.  
WANG HT, LUO XL, CHEN MX, *et al.* Common detection methods of five adulterants in milk and prospects of spectral detection technology [J]. *China Dairy Cattle*, 2021, (1): 46-51.
- [9] CORTNEY L, HARSHAVARDHAN T, CHEIKH N, *et al.* Safety and quality of milk and milk products in senegal—A review [J]. *Foods*, 2022, 11(21): 3479.
- [10] BOLONA S, REINEMANN D, UPTON J. Effect of teat cup removal settings on milking efficiency and milk quality in a pasture-based automatic milking system [J]. *J Dairy Sci*, 2019, 102(9): 8423-8430.
- [11] REGUILLO L, HERNANDZ M, BARRIENTOS E, *et al.* Evaluation of the influence of frequency of milk collection and milking dayshift on the microbiological quality of raw milk [J]. *J Food Qual*, 2018: 1306107.
- [12] SADEGHI P, OLIVIER D, KIM B, *et al.* Anomaly detection during milk processing by autoencoder neural network based on near-infrared spectroscopy [J]. *J Food Eng*, 2021, 299: 110510.
- [13] 梁光月. 近红外分析技术在食品检测中的应用进展[J]. *现代食品*, 2019, (18): 46-48.  
LIAGN GY. Progress in the application of near-infrared analysis technology in food detection [J]. *Mod Food*, 2019, (18): 46-48.
- [14] 张森, 张双虹, 赵金力, 等. 近红外光谱技术在糖业的应用及进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(20): 7196-7202.  
ZHANG S, ZHANG SH, ZHAO JL, *et al.* Application and progress of near infrared reflectance spectroscopy in sugar industry [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(20): 7196-7202.
- [15] 冯语, 张温宏. 市售牛奶快速 ATR-FTIR 主成分分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2023, 43(3): 838-841.  
FENG Y, ZHANG YH. Rapid ATR-FTIR principal component analysis of commercial milk [J]. *Spectrosc Spect Anal*, 2023, 43(3): 838-841.
- [16] 张浩, 王玲, 胡建东. 激光诱导击穿光谱在乳制品质量检测中的应用[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(20): 7905-7913.  
ZHANG H, WANG L, HU JD. Application of laser induced breakdown

- spectroscopy in quality detection of dairy products [J]. *J Food Saf Qual*, 2021, 12(20): 7905–7913.
- [17] 刘美辰, 薛河儒, 刘江平, 等. 牛奶蛋白质含量的 SSA-SVM 高光谱预测模型[J]. *光谱学与光谱分析*, 2022, 42(5): 1601–1606.
- LIU MC, XUE HR, LIU JP, *et al.* Hyperspectral analysis of milk protein content using SVM optimized by sparrow search algorithm [J]. *Spectrosc Spect Anal*, 2022, 42(5): 1601–1606.
- [18] 肖仕杰, 王巧华, 李春芳, 等. 傅里叶变换中红外光谱的牛奶品质无损检测分级[J]. *光谱学与光谱分析*, 2022, 42(4): 7.
- XIAO SJ, WANG QH, LI CF, *et al.* Nondestructive testing and grading of milk quality based on Fourier transform mid-infrared spectroscopy [J]. *Spectrosc Spect Anal*, 2022, 42(4): 1243–1249.
- [19] WANG ZQ, LIU JM, ZEGN CH, *et al.* Rapid detection of protein content in rice based on Raman and near-infrared spectroscopy fusion strategy combined with characteristic wavelength selection [J]. *Infrared Phys Technol*, 2023, 129: 104563.
- [20] ZHANG TF, WU XH, WU B, *et al.* Rapid authentication of the geographical origin of milk using portable near-infrared spectrometer and fuzzy uncorrelated discriminant transformation [J]. *J Food Process Eng*, 2022, 45(8): e104040.
- [21] HE YJ, ZENG WJ, ZHAO YX, *et al.* Rapid detection of adulteration of goat milk and goat infant formulas using near-infrared spectroscopy fingerprints [J]. *Int Dairy J*, 2023, 137: 105536.
- [22] MALLI B, BIRLUTIU A, NATSCHLAGER T. Standard-free calibration transfer—an evaluation of different techniques [J]. *Chemometr Intell Lab*, 2016, 161: 49–60.
- [23] BOUVERESSE E, MASSART D, DARDENNE P. Calibration transfer across near-infrared spectrometric instruments using Shenk's algorithm: Effects of different standardisation samples [J]. *Anal Chim Acta*, 1994, 297(3): 405–416.
- [24] FONOLLOSA J, FERNANDEZ L, GUTIERREZ A, *et al.* Calibration transfer and drift counteraction in chemical sensor arrays using direct standardization [J]. *Sens Acutators B-Chem*, 2016, 236: 1044–1053.
- [25] 李庆波, 张广军, 徐可欣, 等. DS 算法在近红外光谱多元校正模型传递中的应用[J]. *光谱学与光谱分析*, 2007, 27(5): 873–876.
- LI QB, ZHANG GJ, XU KX, *et al.* Application of DS algorithm to the calibration transfer in near-infrared spectroscopy [J]. *Spectrosc Spect Anal*, 2007, 27(5): 873–876.
- [26] 褚小立, 袁洪福, 陆婉珍. 普鲁克分析用于近红外光谱仪的分析模型传递[J]. *分析化学*, 2002, (1): 114–119.
- CHU XL, YUAN HF, LU WZ. Calibration transfer of spectra from near infrared spectrometers by procrustes analysis [J]. *Chin J Anal Chem*, 2002, (1): 114–119.
- [27] 杨辉华, 张晓凤, 樊永显, 等. 基于一元线性回归的近红外光谱模型传递研究[J]. *分析化学*, 2014, 42(9): 1229–1234.
- YANG HH, ZHANG XF, FAN YX, *et al.* Near infrared spectroscopic model transfer based on simple linear regression [J]. *Chin J Anal Chem*, 2014, 42(9): 1229–1234.
- [28] 王菊香, 李华, 邢志娜, 等. 小波多尺度分段直接校正法用于近红外光谱模型传递的研究[J]. *分析化学*, 2011, 39(6): 846–850.
- WANG JX, LI H, XING ZN, *et al.* Application of wavelet multi-scale piecewise direct standardization on near infrared analysis calibration [J]. *Chin J Anal Chem*, 2011, 39(6): 846–850.
- [29] HOFFMANN U, PFEIFER F, HSUING C, *et al.* Spectra transfer between a Fourier transform near-infrared laboratory and a miniaturized handheld near-infrared spectrometer [J]. *Appl Spectrosc*, 2016, 70(5): 852–860.
- [30] STENLUND H, JOHANSSON E, GOTTFRIES J, *et al.* Unlocking interpretation in near infrared multivariate calibrations by orthogonal partial least squares [J]. *Anal Chem*, 2008, 81(1): 203–209.
- [31] LI X, ZHANG L, ZHANG Y, *et al.* Review of NIR spectroscopy methods for nondestructive quality analysis of oilseeds and edible oils [J]. *Trends Food Sci Technol*, 2020, 101: 172–181.
- [32] 陆婉珍. 现代近红外光谱分析技术[M]. 第二版. 北京: 中国石化出版社, 2007
- LU WZ. *Modern near infrared spectroscopy analytical technology* [M]. Second Edition. Beijing: China Petrochemical Press, 2007.

(责任编辑: 于梦娇 韩晓红)

## 作者简介



刘伯扬, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为智慧实验室原型设计及红外光谱检测应用方面的研究。

E-mail: liuboyang@mengniu.cn



赵三军, 工程师, 主要研究方向为质量全面追溯及乳品加工方面研究。

E-mail: zhaosanjun@mengniu.cn