江苏农业学报(*Jiangsu J.of Agr.Sci.*),2023,39(1):246-254
http://jsnyxb.jaas.ac.cn

仇逊超,张春越,张怡卓,等. 流形学习在红松籽仁蛋白质含量近红外检测中的应用[J].江苏农业学报,2023,39(1):246-254.
doi:10.3969/j.issn.1000-4440.2023.01.028

流形学习在红松籽仁蛋白质含量近红外检测中的应用

仇逊超[1,2], 张春越[1], 张怡卓[2], 曹 军[2]
(1.哈尔滨金融学院计算机系,黑龙江 哈尔滨 150030; 2.东北林业大学机电工程学院,黑龙江 哈尔滨 150040)

摘要: 为研究检测红松籽仁蛋白质含量的近红外光谱分析技术,在用变量标准化校正+一阶导数+小波变换对原始光谱进行预处理的基础上,分别运用主成分分析、改进型局部线性嵌入、局部切空间对齐、黑塞特征映射进行光谱数据的降维处理,分别构建偏最小二乘、岭回归、支持向量回归、极度梯度提升数学模型。结果表明,改进型局部线性嵌入+支持向量回归法建立的参数优化模型质量最佳。其降维方法优化参数为:维度取4,邻域数取50;验证集均方差均值为0.568 1,验证集皮尔逊相关系数均值达0.940 8。可见,模型的预测结果是可靠的,能够实现对红松籽仁蛋白质含量的无损、准确检测。

关键词: 红松籽仁;蛋白质;流形学习;近红外光谱
中图分类号: TS255.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4440(2023)01-0246-09

Application of manifold learning in quantitative detection of protein in Korean pine seed kernels using near-infrared quantitative detection

QIU Xun-chao[1,2], ZHANG Chun-yue[1], ZHANG Yi-zhuo[2], CAO Jun[2]
(1.*Department of Computer Engineering, Harbin Finance University, Harbin* 150030, *China*; 2.*College of Mechanical and Electrical Engineering, Northeast Forestry University, Harbin* 150040, *China*)

Abstract: To study the near-infrared spectroscopy for protein content detection in Korean pine seed kernels, principal components analysis (PCA), modified locally linear embedding (MLLE), local tangent space alignment (LTSA) and Hessian based locally linear embedding (HLLE) were used separately to reduce dimensions of the spectroscopic data, based on pretreatment of the original spectrum by standard normalized variate (SNV)+first derivative (1^{st}-Der)+Symlet4 (SNV+1^{st}-Der+Sym4) method. Partial least square (PLS), ridge regression (Ridge), support vector regression (SVR) and extreme gradient boosting (XGBoost) were adopted separately to establish mathematical models. The results showed that, the quality of the parameter optimization model established by MLLE+SVR method was the best. The optimized parameters for dimension reducing were as follows: the dimension (*n-components*) was four, the neighborhood number (*n-neighbors*) was 50, the mean value of mean squared error of validation (*mean-MSEV*) was 0.568 1, and the mean value of Pearson correlation coefficient of validation (*mean-PCCV*) was 0.940 8. Therefore, the prediction results of the model is reliable, and non-destructive, accurate and quantitative detection of protein in Korean pine seed kernels can be realized.

Key words: Korean pine seed kernel; protein; manifold learning; near-infrared spectroscopy

收稿日期:2022-02-16
基金项目:黑龙江省省属本科高校基本科研业务费项目(青年学术骨干研究项目)(2021-KYYWF-019);国家自然科学基金项目(31270757);国家林业局948项目(2015-4-25);中央高校基本科研业务费专项资金项目(2572020BK03);黑龙江省省属本科高校基本科研业务项目(科研创新团队研究项目)(2020-KYYWF-E009)
作者简介:仇逊超(1986-),女,黑龙江哈尔滨人,博士,讲师,主要从事农林产品无损检测、农林业机械化工程研究。(E-mail)ldqiuxunchao@126.com

红松籽是红松的种子,主要产于中国北方地区,红松籽市场需求旺盛,供不应求,红松籽产业是促进农林增收、拉动东北三省地区经济快速发展的重要

产业之一。红松籽仁味道鲜香,蛋白质含量高,其总氨基酸中必需氨基酸占 1/4,是优质的植物蛋白,能为人体提供丰富的营养,红松籽仁中蛋白质的定量研究是植物种子营养成分和新旧判别的重要指标。传统的凯式定氮蛋白质定量法,是将样品与硫酸铜和硫酸钾混合溶液及浓硫酸挥发性溶剂进行融合的破坏性化学分析方法,其测试过程繁琐、耗时长、会产生刺激气体,危害检测人员身体健康的同时,也无法满足大规模测试和生产的需要。因此,非破坏性、快速、简便、准确、绿色的近红外光谱分析技术近年来被应用到坚果中蛋白质的定量检测研究中[1-3]。

在红松籽仁蛋白质近红外检测方面,前人开展的研究较少。蒋大鹏等[4]通过构建的支持向量机模型,对红松籽仁的蛋白质品质进行了分类。仇逊超等[5]前期运用无信息变量消除法、反向间隔偏最小二乘法,通过波段筛选建立了红松籽仁蛋白质偏最小二乘近红外模型。全波段范围内包含的数据信息量大,且存在冗余信息,除采用波段筛选方法外,还可以采用降维方法来提高建模的效率和准确性。传统的降维方法主要是通过主成分分析的线性变化来实现,线性降维由于受到技术限制,在映射到低维空间的过程中无法很好地反映高维空间中的非线性信息[6]。非线性降维方法分支中的流形学习,其核心思想是高维欧式复杂空间的模型是由其内在的低维流行模型生成的,因而降维为低维数据模型后,可以更好地反映映射关系,发掘低维特征,保证非线性信息的保留。

本研究在对原始光谱数据进行变量标准化校正+一阶导数+小波变换的预处理基础上,进一步利用主成分分析、改进型局部线性嵌入、局部切空间对齐、黑塞特征映射进行降维处理,以近红外技术中最为广泛采用的偏最小二乘为定标模型[7],比对岭回归、支持向量回归、极度梯度提升的建模结果,探索不同降维、不同建模方法对红松籽仁蛋白质定量检测精度的影响,以期找到最优的降维和建模方法,构建质量较优的近红外模型,实现对红松籽仁蛋白质的准确、无损定量检测。

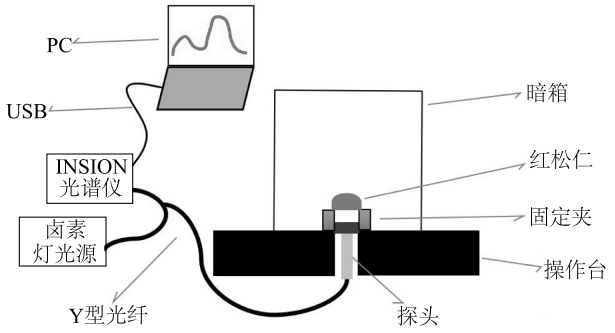
1 材料与方法

1.1 材料

红松籽样品购买于凉水国家级自然保护区,于当年采摘。对红松籽进行手工去壳脱红衣,并随机选取完整的 120 粒作为样品,将每个红松籽仁样品分别放入贴有1~120 编号标签的密封袋中。另随机选取完整的 20 粒红松籽仁样品,用于建模后对模型的测试。将上述样品置于恒湿恒温(相对湿度和温度分别为50%~60%、-1~2 ℃)的阴凉处保存。

1.2 方法

1.2.1 近红外光谱数据的采集 近红外光谱采集系统如图 1 所示。经过查阅相关文献发现,光谱波长范围为950~1 700 nm 时,包含的信息可以较理想地满足本研究需求[8-9]。本研究采用德国 INSION 公司的 NIR-NT-spectrometer-OEM-system 微型近红外光纤光谱仪,光谱适用波长范围为900~1 700 nm,光谱分辨率在 16 nm 以下,具有抗震性和高集成性。卤素灯光源工作电压为 24 V。在进行红松籽仁近红外光谱数据采集前,保持环境温度在 26 ℃左右,将样品静置在该环境下 24 h 以上。为使近红外光谱仪处于稳定的工作状态,将其打开预热 15 min 左右。设定仪器参数,其中,光谱仪积分时间设置为 30 ms,平均扫描次数设置为 3 次。将探头放入操作台底端的孔洞内,保持探头与样品距离在 3 mm 左右,固定光纤。扫描红松籽仁光谱数据时,将倒卵状三角形的红松籽仁平滑腹部置于探头上,以实现光源的完全遮挡。



PC:个人计算机;USB:通用串行总线。

图 1 红松籽仁近红外光谱采集系统示意

Fig.1 Schematic diagram of near-infrared spectrum acquisition system for Korean pine seed kernels

1.2.2 传统蛋白质的定量测定 红松籽仁蛋白质的定量测定参考 GB 5009.5-2010《食品安全国家标准 食品中蛋白质的测定》中的凯式定氮法。

2 结果与分析

2.1 红松籽仁漫反射近红外光谱分析

图 2 为获取到的红松籽仁近红外原始光谱图像,实际采集的光谱波长范围为906.90~1 699.18 nm,扫描间隔为 6.83 nm。

蛋白质是由氨基酸以“脱水缩合”的方式组成的多肽链,主要由碳(C,50%)、氢(H,7%)、氧(O,23%)、氮(N,16%)元素组成,具有一级、二级、三级、四级结构,分子中有 O-H、C-H、N-H 含氢基团。图 2 中1 400 nm 附近和1 550 nm 附近的明显吸收峰为一级胺基(-NH_2)组合频吸收峰和一级胺基与亚氨基(-NH)的倍频吸收峰[10],1 100~1 200 nm 附近的强烈吸收峰为 C-H 基团二级倍频吸收峰[11],1 690 nm 附近的微弱吸收峰为 C-H 基团一级伸缩振动吸收峰[12]。蛋白质 N-H 标志性基团的一倍频和二倍频吸收峰分别分布在1 428~1 700 nm、1 000~1 428 nm[13]。由此可知,本研究选定的光谱范围可以表征红松籽仁的蛋白质特征。

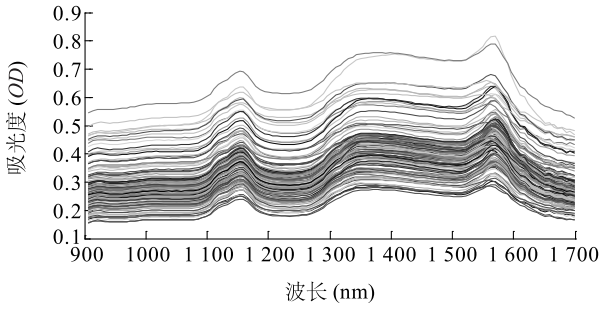


图 2 红松籽仁原始近红外光谱图像

Fig.2 Original near-infrared spectrum image of Korean pine seed kernels

2.2 训练集与验证集的切分

红松籽仁样品蛋白质含量分布情况如图 3 所示,中位数为 16.06%,标准差为 2.46%,虚线内样品数占总样品数的 72.50%,蛋白质含量为 12.79%~24.98%,分散差异较大,且基本覆盖了红松籽仁蛋白质含量常规分布范围,表明试验样品合理,符合后续的模型建立要求。

为了测试本研究构建模型的可靠性和稳定性,对训练集与验证集按照4∶1 的比例进行 10 次不同切分。为了保证每次切分结果的可重复性,通过为随机种子分配 10 个固定取值,使得 10 次切分结果与该 10 个固定取值分别对应,进而保证每次切分结果是可重复的。分别在不同的训练集上,进行 10 次近红外红松籽仁蛋白质定量模型的建立,以 10 次模型的平均评价指标来评价模型。10 次切分结果如表 1 所示。

观察切分结果,发现 10 次切分的结果均不相同,并且每次切分后训练集蛋白质含量覆盖范围均大于验证集,说明 10 个红松籽仁训练集样品所建立的模型可以较好地适用于相应的验证集样品。

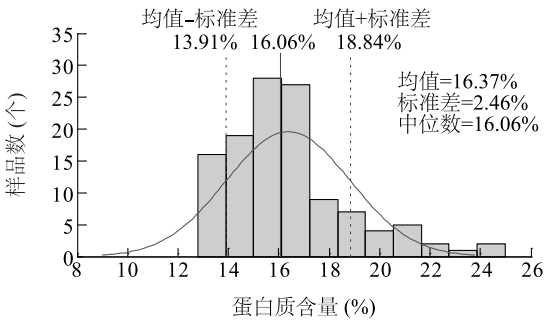


图 3 红松籽仁样品蛋白质含量分布

Fig.3 Distribution of protein content in peeled Korean pine seed samples

表 1 10 次红松籽仁蛋白质训练集和验证集切分结果

Table 1 Ten times of segmentation results of training and verification sets for protein in Korean pine seed kernels

切分次数	样品集	样品数量(个)	蛋白质含量(%)			
			最大值	最小值	均值	标准差
1	训练集	96	24.98	12.79	16.41	2.46
	验证集	24	21.60	12.80	16.13	2.20
2	训练集	96	24.98	12.79	16.28	2.40
	验证集	24	21.54	13.07	16.65	2.42
3	训练集	96	24.98	12.79	16.40	2.54
	验证集	24	20.75	13.40	16.18	1.82
4	训练集	96	24.98	12.79	16.41	2.37
	验证集	24	23.82	13.34	16.13	2.56
5	训练集	96	24.98	12.79	16.48	2.45
	验证集	24	20.75	13.07	15.85	2.20
6	训练集	96	24.98	12.79	16.39	2.46
	验证集	24	21.54	12.80	16.20	2.20
7	训练集	96	24.98	12.79	16.26	2.51
	验证集	24	21.07	13.81	16.72	1.92
8	训练集	96	24.98	12.79	16.36	2.30
	验证集	24	24.01	13.07	16.33	2.81
9	训练集	96	24.98	12.79	16.62	2.46
	验证集	24	20.09	12.80	15.30	1.88
10	训练集	96	24.98	12.79	16.21	2.40
	验证集	24	23.82	13.34	16.95	2.35

2.3 光谱预处理

原始光谱由于受到采样环境、采集方式等影响,存在信噪比低、发生散射变化等现象,此外还发现原始光谱图像存在较大方差、吸收宽度分散的现象,所以需要进行光谱预处理[14]。

在漫反射式光谱数据采集的过程中,由于红松籽仁颗粒度不均匀,会使得光谱数据因散射影响而产生差异,采用变量标准化校正(SNV)可以进行有效校正[15]。光谱信息中吸收宽度存在重叠现象,会互相干扰,影响模型的稳健性,因此在 SNV 预处理的结果上进行一阶导数(1st-Der)处理[16]。光谱求导后会提高噪声水平,降低信噪比,因此进一步进行小波变换平滑处理。近似对称的紧支集正交小波(SymN)被实践证明在近红外滤波方面十分有效,SymN 具备较好的正则性,作为一种对称小波,在对信号进行分析和重构时能够减少相位失真[17]。因此,采用 Sym4 小波基函数进行 2 尺度分解来进行平滑处理。经过 SNV+1st-Der+Sym4 预处理后的光谱图像如图 4 所示,随机选取 1 条滤波前后的光谱曲线,并将滤波后的光谱曲线向上平移一段距离,进行直观的对比观察。由图 5 可知,经 Sym4 小波变换处理后,光谱曲线去掉了一些毛躁噪声,变得较为平滑。

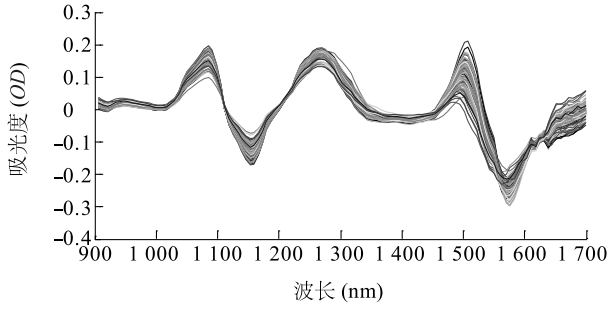


图 4 SNV+1st-Der+Sym4 预处理后红松籽仁光谱图像

Fig.4 Spectrum image of Korean pine seed kernels after pre-treatment of SNV+1st-Der+Sym4

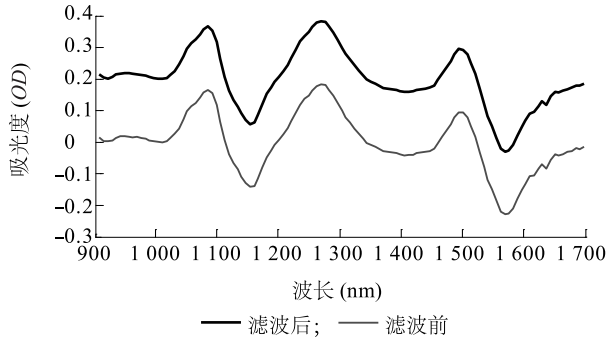


图 5 滤波前后红松籽仁光谱对比

Fig.5 Spectral comparison of Korean pine seed kernels before and after filtering

2.4 光谱数据的降维与建模

全光谱波长范围内的信息量大,含有与需求无关的信息,会降低建模效率,还会影响模型精准度。对数据进行降维处理后,可以保留有用信息,降低构建定量模型的学习复杂程度。采用经典的线性主成分分析(PCA)[18]及非线性流形学习中的改进型局部线性嵌入(MLLE)、局部切空间对齐(LTSA)、黑塞特征映射(HLLE)降维方法,对经过预处理的光谱数据进行降维处理。为了研究不同建模方法对红松籽仁蛋白质定量预测模型的影响,进一步分别运用岭回归(Ridge)[19]、支持向量回归(SVR)[20]、极度梯度提升(XGBoost)[21]方法构建红松籽仁蛋白质定量模型,并以偏最小二乘法(PLS)建立的模型为定标,根据模型的评价指标确定最佳的降维和建模方法。

局部线性嵌入(LLE)[22]的中心思想是,找到每个数据点的原始高维领域线性关系,即假设高维空间数据点 X_i 的邻域线性关系表达式为:

$$X_i=\omega_{ih}X_h+\omega_{ik}X_k+\omega_{il}X_l \tag{1}$$

其中,ω_{ih}、ω_{ik}、ω_{il}为权重系数,在经过 LLE 降维处理后,在低维空间这种线性关系表达得到同样的保持。权重系数(ω_{ij})可以通过式(2)求取:

$$\begin{cases}\min\limits_{\omega_{ij},j\in Q(i)}\sum\limits_{i=1}^{m}\left\|X_i-\sum\limits_{j\in Q(i)}\omega_{ij}X_j\right\|_2^2\\ \sum\limits_{j\in Q(i)}\omega_{ij}=1\end{cases} \tag{2}$$

其中,$Q(i)$表示数据点X_i的 k 个邻域数据点集合,m 表示样本个数。

低维空间数据点y_i通过式(3)求取:

$$\begin{cases}\min\limits_{\omega_{ij},j\in Q(i)}\sum\limits_{i=1}^{m}\left\|y_i-\sum\limits_{j\in Q(i)}\omega_{ij}y_j\right\|_2^2\\ \sum\limits_{i=1}^{m}y_i=0\end{cases} \tag{3}$$

LLE 只需确定邻域数,即可完成降维操作,但其存在当邻域数大于输入数据的维度时,权重系数矩阵不是满秩的情况,为了解决类似问题,衍生出了 MLLE、LTSA 和 HLLE 方法。MLLE 方法不仅寻找最近距离的邻域数,还对邻域的分布权重进行度量,以期使邻域的分布权重尽量在样本的各个方向。LTSA 方法用样本点的近邻区域的切空间来表示局部几何结构,然后对局部切空间进行重新排列,得到非线性流形的、用自然参数刻画的低维线性关系。HLLE 方法不是通过线性关系来构建邻域内的样本,而是依据黑森矩阵的二次型关系展开构建。

降维方法对建模效果的影响会因其参数的不同取值而有所差别,因此需要优化降维方法的参数,进

而建立高质量的红松籽仁蛋白质定量数学模型。

PCA 需要确定方差累计贡献率(*n-contribution*)的最优取值,一般要求累积贡献率达到 85%以上,因而其参数取值情况为:*n-contribution* = [0.86, 0.88, 0.90, 0.92, 0.94, 0.96, 0.98, 0.99]。MLLE、LTSA 和 HLLE 方法需要对邻域数(*n-neighbors*)和维度(*n-components*)进行最优值的选取,*n-neighbors* 越大,算法的复杂度会增加,建立样本局部关系的时间会越长,但降维后样本的局部关系会保持得更好。此外 *n-neighbors* 最大取值不能超过红松籽仁训练集样品个数。MLLE 方法要求 *n-neighbors* > *n-components*,HLLE 方法要求 *n-neighbors* > *n-components* × (*n-components* + 3)/2,因此将 MLLE、LTSA 方法参数取值情况设置为:*n-neighbors* = [20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90]、*n-components* = [3, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18];HLLE 参数的设定分为以下几种情况,当 *n-components* = [3, 4] 时,*n-neighbors* = [20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90];当 *n-components* = 6 时,*n-neighbors* = [30, 40, 50, 60, 70, 80, 90];当 *n-components* = 8 时,*n-neighbors* = [50, 60, 70, 80, 90];当 *n-components* = 10 时,*n-neighbors* = [70, 80, 90]。

为了构建出一个高质量的 PLS 定标模型,需要对 PLS 主成分数(*n-components*)进行确定,根据方差累计贡献率为86%~99%的需求,主成分数取值范围为[3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15]。根据比对 10 次不同切分出的 10 个验证集均方差(*MSEV*)的均值(*mean-MSEV*),确定最优的主成分数,比对结果如图 6 所示。

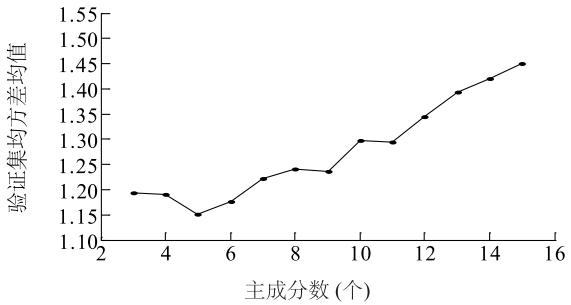


图 6 PLS 模型参数优化均方差均值(*mean-MSEV*)对比

Fig.6 Comparison of mean value of mean squared error of validation (*MSEV*) parameter optimization of PLS model

需要说明的是,*mean-MSEV* 越小,拟合效果越好。由图 6 可知,当主成分数为 5 个时,PLS 模型质量最优,其 *mean-MSEV* 为1.150 7,验证集皮尔逊相关系数(*PCCV*)均值(*mean-PCCV*)为0.889 8,*mean-PCCV* 越接近 1 越好。由定标模型可知,采用近红外光谱技术对红松籽仁蛋白质进行定量分析是可行的,结果是可靠的。

分别在全波段、光谱降维范围下构建红松籽仁蛋白质的 Ridge、SVR、XGBoost、PCA + Ridge、PCA + SVR、PCA + XGBoost、MLLE + Ridge、MLLE + SVR、MLLE + XGBoost、LTSA + Ridge、LTSA + SVR、LTSA + XGBoost、HLLE + Ridge、HLLE + SVR、HLLE + XGBoost 数学模型,并对降维方法进行参数优化。为了测试模型的稳定性,每个模型在 10 次不同切分出的 10 个训练集上进行模型构建,通过对比 10 次建模的 *mean-MSEV*,进而确定降维、建模的选取方法,并找到相应降维方法的最优参数。10 次建模的 *mean-MSEV* 对比情况如图 7、图 8 所示。

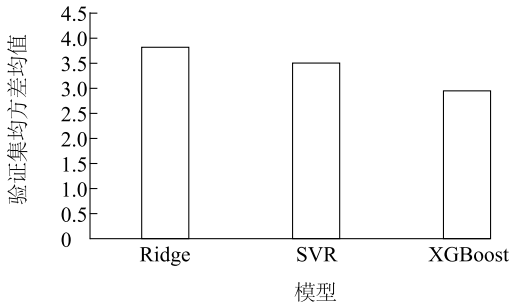


图 7 全波段模型均方差均值(*mean-MSEV*)比较

Fig.7 Comparison of mean value of mean squared error of validation (*MSEV*) for full wavelengths model

由图 7 可知,不同建模方法构建出的模型质量不同,在全波段范围内 XGBoost 模型质量最佳,其 *mean-MSEV* 为2.952 5,SVR 模型质量次佳,SVR 与 XGBoost 均为非线性模型,而 Ridge 属于线性模型,这说明红松籽仁光谱数据中,包含了对蛋白质定量分析建模有用的非线性信息。此外,由于 PLS 在建模过程中进行了 PCA 降维处理,去除了冗余信息,因此其模型质量与全波段范围下 Ridge、SVR、XGBoost 模型相比更佳。

由图 8 可知,与全波段构建的模型相比(图 7),经过降维处理后模型的质量均有所提升。其中,4 种降维方法对 XGBoost 模型质量的提升效果没有其他 2 种建模方法明显,这是由于 XGBoost 对数据维度的敏感度相对较弱。进一步以表格(表 2)形式更清晰地比较各最优参数模型。

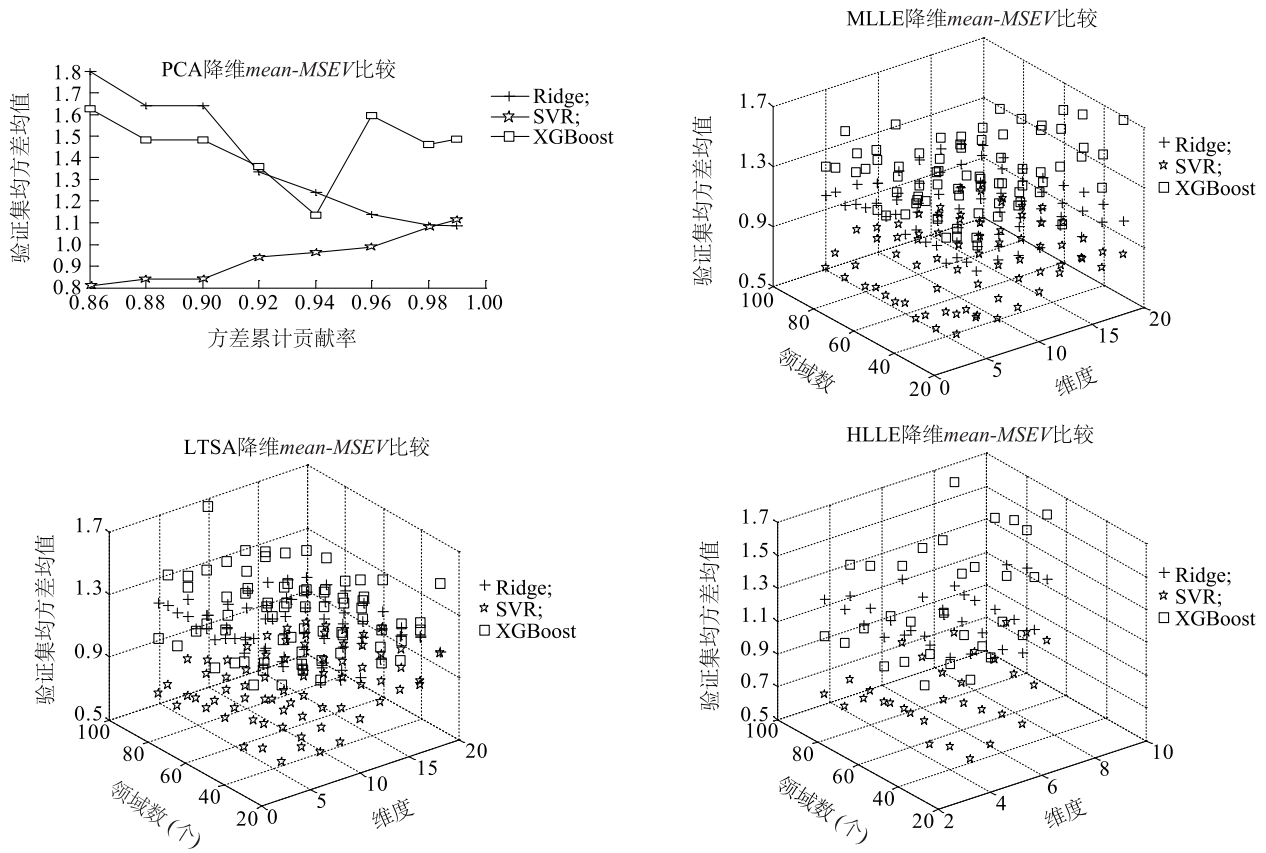


图 8　不同降维、建模方法及参数验证集均方差均值(*mean-MSEV*)比较

Fig.8　Comparison of mean value of mean squared error of validation (*MSEV*) of different dimension reduction, modeling methods and parameters

表 2　各最优参数模型评价指标比较

Table 2　Comparison evaluating indicator of optimal parameter models

模型	最优参数	维度	验证集均方差的均值(*mean-MSEV*)	皮尔逊相关系数均值(*mean-PCCV*)
PLS	*n-components*=5	5	1.150 7	0.889 8
PCA+Ridge	*n-contribution*=0.99	14/15/16	1.086 9	0.900 5
PCA+SVR	*n-contribution*=0.86	3/4	0.809 7	0.921 4
PCA+XGBoost	*n-contribution*=0.94	5/6	1.133 6	0.895 3
MLLE+Ridge	*n-components*=10, *n-neighbors*=40	10	1.066 5	0.903 4
MLLE+SVR	*n-components*=4, *n-neighbors*=50	4	0.568 1	0.940 8
MLLE+XGBoost	*n-components*=18, *n-neighbors*=70	18	0.986 5	0.905 5
LTSA+Ridge	*n-components*=8, *n-neighbors*=80	8	1.049 4	0.903 9
LTSA+SVR	*n-components*=4, *n-neighbors*=50	4	0.586 8	0.939 6
LTSA+XGBoost	*n-components*=16, *n-neighbors*=40	16	0.943 1	0.899 0
HLLE+Ridge	*n-components*=8, *n-neighbors*=80	8	1.049 4	0.903 9
HLLE+SVR	*n-components*=4, *n-neighbors*=50	4	0.586 8	0.939 6
HLLE+XGBoost	*n-components*=3, *n-neighbors*=90	3	1.023 2	0.893 3

需要说明的是,由于 10 次切分出的训练集不同,因而依照方差累计贡献率的 PCA 降维方法,在不同训练集上降维后的维度不同。

由表 2 可知,与 PLS 最优参数定标模型相比,其余最优参数模型的质量均更佳。此外,整体上非线性降维方法对模型质量的提升效果优于线性降维方法。这是因为,一方面经典的 PCA 线性降维方法,当数据具有较复杂的非线性结构时,只是简单地将数据投射到低维空间中,会导致非线性信息的丢失;另一方面,PCA 是关注数据方差的降维方法,而 MLLE、LTSA、HLLE 是关注数据局部线性关系的非线性降维方法,在降维时保持了数据的局部线性特征。

相同建模方法采用 MLLE、LTSA、HLLE 不同降维方法后,构建的模型质量相近但又略有不同。这是由于 MLLE、LTSA、HLLE 三种降维方法的原理均基于 LLE 降维方法,只是在低维数据进行恢复时遵循的优化原理不同。其中,SVR 建模方法经 MLLE 最优参数降维、XGBoost 建模方法经 LTSA 最优参数降维后,构建的模型质量最佳,*mean-MSEV* 分别为 0.568 1、0.943 1;Ridge 建模方法经 LTSA、HLLE 最优参数降维后,构建出了质量相当的最优预测模型,*mean-MSEV* 均为1.049 4。

采用经过参数优化的 PCA、MLLE、LTSA、HLLE 降维方法后,SVR 法构建的模型质量均优于其他建模方法,其中 MLLE+SVR 模型质量最佳,其 10 个验证集上的 *MSEV* 分别为0.798 6、0.512 8、0.415 9、0.550 5、0.673 1、0.327 4、0.550 9、0.511 2、0.778 5、0.562 3, *mean-MSEV* 为 0.568 1, *mean-PCCV* 达 0.940 8,最优参数的取值为:*n-components* = 4, *n-neighbors* = 50。

2.5 MLLE 数据降维可视化

为了比较直观地观察 MLLE 降维处理后对红松籽仁光谱特征性峰与形态提取等的影响,同时为了测试降维结果的可靠性和稳定性,在 10 次不同训练集与验证集切分结果的基础上,随机选取 2 个训练集,并对往年 53 粒红松籽仁样品进行光谱信息的获取,在预处理的基础上,将光谱数据降至二维,以散点图的形式进行可视化展示。图 9 为随机选取的 2 个训练集与往年红松籽仁样品降维数据的散点图。

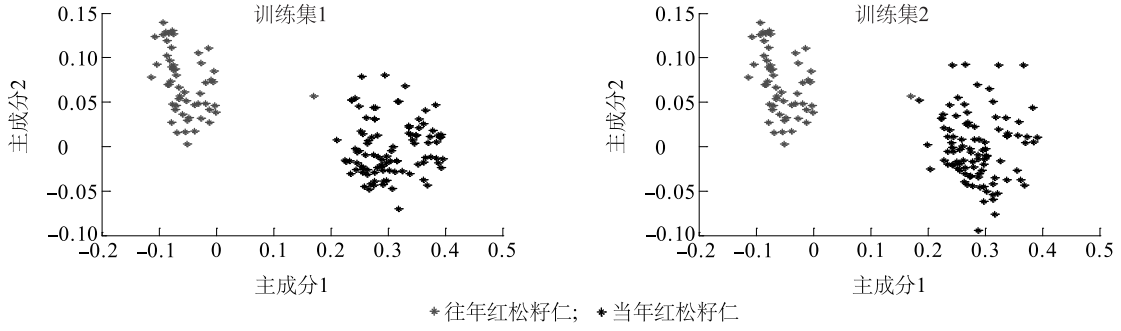


图 9 随机选取的 2 个训练集红松籽仁样品光谱 MLLE 降维可视化

Fig.9 Visualization of data dimension reduction of spectrum data by modified locally linear embedding (MLLE) method of Korean pine seed kernels from two randomly selected training sets

观察图 9 发现,红松籽仁近红外光谱数据经过 MLLE 降维处理后,试验当年与往年的样品数据点形成了较明显的两簇,且簇间几乎无交叉现象。

2.6 MLLE+SVR 模型的测试

采用最优参数的 MLLE+SVR 模型,对用于测试的 20 粒红松籽仁样品蛋白质含量进行定量预测。此外,为了测试 MLLE+SVR 模型的适用性,进一步对往年 30 粒红松籽仁样品进行蛋白质含量的定量预测,其中往年 MLLE 降维方法的最优参数为:*n-components* = 4, *n-neighbors* = 50。

由图 10 可知,实测值与预测值均比较均匀地分布在 45°线两侧。进一步计算实测值与预测值间的平均绝对误差(*MAE*),来评估预测值和实测值间的接近程度,从而对预测结果的准确程度进行描述。*MAE* 的计算公式为:$MAE=\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}|x_i-y_i|$。其中,$x_i$、$y_i$ 分别表示第 i 粒红松籽仁样品蛋白质含量的实测值和预测值。整体上,红松籽仁样品的实测值与预测

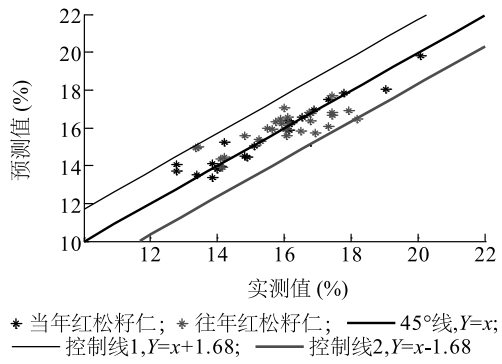


图 10 红松籽仁蛋白质含量实测值与预测值散点分布

Fig.10 Scatter distribution of kernels measured and predicted values of Korean pine seed kernels

值*MAE*=0.50%,表明预测结果具有可靠性和准确性,而试验当年与往年红松籽仁样品的 *MAE* 分别为 0.37%、0.59%。往年预测结果的准确性略低,这是由于最佳降维及建模方法是在当年红松籽仁样品的基础上确定的,但仍可很理想地实现对往年红松籽仁样品蛋白质含量的预测,这在一定程度上表明该 MLLE+SVR 模型的适用性。

3 讨 论

本研究利用 NIR-NT 便携式近红外光谱仪,通过在900~1 700 nm 波长范围内获取的红松籽仁光谱数据,开展了红松籽仁蛋白质定量无损检测试验。在训练集与验证集划分的过程中,进行了 10 次不同的切分,分别在 10 个不同的训练集上进行模型的建立,通过 10 个模型的平均评定指标来评价模型,保障了所建模型的稳定性和可靠性。采用降维方法对光谱数据进行降维处理,可以提升模型的评价指标,表明光谱降维在模型训练中具有重要作用,并且非线性降维方法由于可以更好地保留非线性信息,与线性降维方法相比,可以更好地优化模型质量。运用不同建模方法构建预测模型,结果会存在很大差异,只有选取合适的建模方法才能构建出高质量的近红外模型。降维方法参数的取值也会影响模型的预测结果,参数优化可以有效地提高模型预测的准确性。试验结果表明:(1)经过 SNV+1st-Der+Sym4 预处理后的光谱数据分散程度得到降低,同时也抑制了部分噪声信息,光谱数据变得较为平滑。(2)经过参数优化的 MLLE+SVR 模型,构建的红松籽仁蛋白质定量预测模型质量最优,降维方法优化参数取值为:*n-components* = 4, *n-neighbors* = 50, *mean-MSEV* 为0.568 1, *mean-PCCV* 达0.940 8。(3)运用最优参数模型,对选取的试验当年 20 粒红松籽仁样品进行蛋白质定量预测,比较预测结果与化学实测结果,得到*MAE*=0.43%;进一步用 MLLE+SVR 模型,对往年 30 粒红松籽仁样品进行蛋白质定量预测,其中往年 MLLE 降维方法的优化参数为:*n-components* = 4, *n-neighbors* = 50,得到*MAE*=0.43%。由此可见,采用本研究方法对红松籽仁蛋白质进行定量分析是可行的,该 MLLE+SVR 模型具有一定的适用性,并且预测结果是可靠的、稳定的。

参考文献:

[1] 马文强,张 漫,李忠新,等. 基于近红外光谱的核桃仁蛋白质含量检测分析[J].农业机械学报,2017,48(S1):407-411.

[2] 刘 洁,李小昱,王 为,等. 基于近红外光谱的板栗蛋白质检测方法研究[C]//汪懋华,朱 明,傅泽田,等. 中国农业工程学会 2011 年学术年会论文集. 重庆:中国农业工程学会,2011:1653-1656.

[3] 汪庆平,黎其万,董宝生,等. 近红外光谱法快速测定山核桃品质性状的研究[J].西南农业学报,2009,22(3):873-875.

[4] 蒋大鹏,张冬妍,李丹丹,等. 基于近红外的松子蛋白质品质分类处理[J].计算技术与自动化,2018,37(3):180-184.

[5] 仇逊超,曹 军. 近红外光谱波段优化在东北松子蛋白质定量检测中的应用[J].现代食品科技,2016,32(11):303-309.

[6] 刘丽娜,马世伟,芮 玲. 基于可信赖性和连续性的流形降维效果评价方法[J].计算机应用研究,2018,35(6):1707-1711.

[7] 黄建军,李雪梅,滕宏泉. 基于偏最小二乘法的黄土湿陷性评价模型[J].灾害学,2021,36(2):60-64.

[8] 赵思梦,于宏威,高冠勇,等. 花生蛋白组分及其亚基含量近红外分析检测方法[J].光谱学与光谱分析,2021,41(3):912-917.

[9] 方 彦,王汉宁. 近红外光谱法在玉米粗蛋白含量测定研究中的应用[J].甘肃农业大学学报,2004,39(1):32-35.

[10] 邵学广,宁 宇,刘凤霞,等. 近红外光谱在无机微量成分分析中的应用[J].化学学报,2012,70(20):2190-2114.

[11] 王培培,张德全,陈 丽,等. 近红外光谱法预测羊肉化学成分的研究[J].核农学报,2012,26(3):500-504.

[12] TSENKOVA R, KOVACS Z, KUBOTA Y. Aquaphotomics: near infrared spectroscopy and water states in biological systems[J]. Subcell Biochem,2015,71:189-210.

[13] 曹 璞,潘 涛,陈星旦. 小型近红外玉米蛋白质成分分析仪器设计的波段选择[J].光学精密工程,2007,15(12):1952-1958.

[14] TSUCHIKAWA S, KOBORI H. A review of recent application of near infrared spectroscopy to wood science and technology[J]. Journal of Wood Science,2015,61(3):213-220.

[15] 张怡卓,苏耀文,李 超,等. 蒙古栎抗弯弹性模量多模型共识的近红外检测方法[J].林业工程学报,2016,1(6):17-22.

[16] 张 银,周孟然. 然近红外光谱分析技术的数据处理方法[J].红外技术,2007,29(6):345-348.

[17] TIAN H, LI M, WANG Y, et al. Optical wavelength selection for portable hemoglobin determination by near-infrared spectroscopy method[J]. Infrared Physics and Technology, 2017,86:98-102.

[18] CORTES V, RODRIGUEZ A, BLASCO J, et al.Prediction of the level of astringency in persimmon using visible and near-infrared spectroscopy[J]. Journal of Food Engineering,2017,204(7):27-37.

[19] 张素兰,黄金龙,秦 林,等. 基于高光谱特征的松材线虫岭回归估测模型研究[J].农业机械学报,2019,50(4):196-202.

[20] 沈广辉,曹瑶瑶,刘 馨,等. 近红外高光谱成像结合特征波长筛选识别小麦赤霉病瘪粒[J].江苏农业学报,2021,37(2):509-516.

[21] 曹立源,范勤勤,黄敬英. 基于特征选择和 XGBoost 优化的术中低体温预测[J].数据采集与处理,2022,37(1):134-146.

[22] LOPEZ E, GONZALEZ D, AGUADO J V, et al. A manifold learning approach for integrated computational materials engineering[J]. Archives of Computational Methods in Engineering, 2018, 25(1):59-68.

(责任编辑:张震林)