

可见/近红外光谱检测冷鲜猪肉中的脂肪、蛋白质和水分含量

刘魁武, 成芳*, 林宏建, 孙通, 许凯, 胡雷秀, 应义斌, 徐惠荣

浙江大学生物系统工程与食品科学学院, 浙江 杭州 310029

摘要 采用可见/近红外光谱分析方法对冷鲜猪肉中的脂肪、蛋白质和水分含量进行了研究。光谱数据经多元散射校正(MSC)处理后,分别建立0~4℃和20℃下的原始光谱、一阶导数和二阶导数的偏最小二乘(PLS)定量分析模型,比较其相关系数(r)、校正标准差(RMSEC)和预测标准差(RMSEP),得到一阶导数处理后的模型最好,并且0~4℃下的模型优于20℃下的模型。0~4℃和20℃下脂肪的相关系数(r)分别为0.950和0.924,蛋白质为0.713和0.455,水分为0.944和0.914;脂肪的预测标准差(RMSEP)分别为2.41和2.95,蛋白质为5.44和4.25,水分为2.37和2.38。由此可见,可见/近红外光谱分析方法能够很好的检测冷鲜猪肉中的脂肪和水分,蛋白质的检测结果较差是由冷鲜肉加工工艺引起的。另外,两种温度下光谱曲线在770 nm附近产生了波长漂移,漂移量约10 nm。

关键词 可见/近红外;冷鲜肉;脂肪;蛋白质;水分

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)01-0102-04

引言

冷鲜肉是指严格执行兽医检疫制度,对屠宰后的畜胴体迅速进行冷却处理,使胴体温度(以后腿肉中心为测量点)在24 h内降到0~4℃,并在后续加工、流通和销售过程中始终保持0~4℃范围内的生鲜肉。在0~4℃下,大多数微生物的生长繁殖被抑制,肉毒梭菌和金黄色葡萄球菌等病原菌分泌毒素的速度大大降低。因此,与热鲜肉、冷冻肉相比,它较好地保持了肉的特性,使肉口感更好、滋味更鲜美。发达国家早在20世纪二三十年代就开始推广冷鲜肉,在其目前消费的生鲜肉中,冷鲜肉已占到90%左右。

在人们生活水平不断提高的现代社会,人们对猪肉的品质要求也越来越高。脂肪、蛋白质和水分是猪肉的三大组成成分,是猪肉品质的基本指标。目前这三大成分的常规检测方法分别为索氏提取法、凯氏定氮法和恒温干燥法,这些方法都是破坏性的而且要耗费较长的时间,另外还需要检测者具备一定的技术。

可见/近红外光谱技术是近年发展起来的一种快速无损检测方法,在农产品/食品的定量定性检测中发挥着重要作用^[1-4]。国内外,用近红外方法检测肉中脂肪、蛋白质和水分含量的研究已有很多报道^[5-10]。他们所用波段一般在1100~2500 nm的范围内,所用样本都是同一种颗粒度、并且经过

充分均匀化的生鲜肉,光谱采集方式为漫反射。本研究采用的是波长范围为350~1100 nm的可见/近红外光谱,样品为三种颗粒度的冷鲜肉,分别建立了两种不同肉样温度下脂肪、蛋白质和水分的偏最小二乘(PLS)定量分析模型,研究了样品温度对模型的影响。

1 材料与amp;方法

1.1 仪器

USB4000(美国 Ocean Optics 公司,光谱范围为350~1100 nm)及其附件,TQ Analyst 7.2 光谱分析软件,凯氏定氮仪,恒温烘箱(上海福玛仪器设备有限公司),旋转蒸发仪(上海亚荣生化仪器有限公司),分析天平,恒温水浴锅,索氏抽提器,绞肉机,石英样品杯(∅50 mm×25 mm)。

1.2 样品及样品处理

实验所用冷鲜肉由杭州联合肉类集团有限公司联合康康分公司购得,部位为前腿夹心肉,品种为三元猪。样品分别用8,6和4 mm的孔板绞成三种不同颗粒度的肉糜,三类样品个数分别为35,34,34,共103个,用于理化分析的样品用4 mm的孔板再绞一次,分别用自封袋包装,防止水分遗失。之后将样品放入冰箱中,于0~4℃下冷却2~3 h后取出采集光谱;然后在20℃下保存2~3 h,取出再次采集光谱。

收稿日期:2007-09-08,修订日期:2007-12-18

基金项目:国家“863”计划项目(2007AA10Z215),浙江省自然科学基金项目(Y307441)和浙江省科技计划项目(2006C12103)资助

作者简介:刘魁武,1984年生,浙江大学生物系统工程与食品科学学院硕士研究生 * 通讯联系人 e-mail: fcheng@zju.edu.cn

1.3 理化分析

猪肉中脂肪、蛋白质和水分含量分别按照 GB/T 9695.1-88《肉与肉制品 游离脂肪含量的测定》、GB/T 9695.11-88《肉与肉制品 氮含量测定》和 GB/T 9695.15-88《肉与肉制品 水分含量测定》测得。

1.4 光谱采集

将肉样装满样品杯,采用半透射方式采集光谱,光源为环形布置的卤钨灯,强度 300 W,积分时间为 8 ms。图 1 为检测系统示意图,将装有肉样的样品杯放入样品杯支架中,样品杯下面安装校正镜头(Collimating lens),校正镜头收集到的透射光线经光纤传到检测器,得到透射光谱曲线,存储在电脑中。其中校正镜头的作用是收集较大范围的透射光线,这样就会在一定程度上消除样品颗粒度及不均匀分布造成的检测误差。

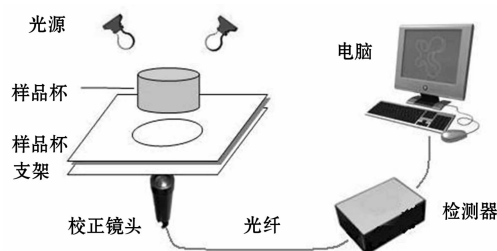


Fig. 1 Illustration of the detecting system

1.5 数据处理方法

多元散射校正方法是现阶段多波长定标建模常用的一种数据处理方法,经过散射校正后得到的光谱数据可以有效地消除散射影响,增强了与成分含量相关的光谱吸收信息^[7]。导数光谱也是一种常用的光谱处理方法。导数光谱既可以消除基线漂移或平缓背景干扰的影响,也可以提供比原光谱更高的分辨率和更清晰的轮廓变化,从而更为细致地反映样品的光谱特征^[10, 11]。

本研究中光谱数据经多元散射校正技术(MSC)处理后,分别用原始的、一阶导数处理的和二阶导数处理的光谱数据建立偏最小二乘(PLS)模型,其中一阶和二阶导数光谱需经过 Norris 导数平滑滤波,本研究采用 5 点平滑。

2 结果与讨论

2.1 理化分析结果

样本中脂肪含量范围为 11.90%~43.75%,水分为 44.16%~68.36%,蛋白质为 1.93%~18.19%。统计结果见表 1。

2.2 不同温度对光谱曲线的影响

关于样品温度对模型影响的研究已有很多报道^[7],本研究取了两个常见的温度段,考查肉样温度对模型的影响。图 2 是两个样本在两个温度段下得到的原始光谱图,标注中的第一个数字表示温度,后面表示样本编号,可以看出:有些样本 0~4 °C 下的透射率大于 20 °C 下的透射率(如编号为 7-2 的样本),更多情况下是呈交错状态(如编号为 7-3 的样本),这可能是样品的颗粒度不同及样本的不均匀造成的。

另外,不同温度引起了波长的漂移。从图 2 中可以明显看到,在 770 nm 附近 20 °C 下采集的光谱向长波方向产生了明显的漂移,漂移量 10 nm 左右。类似的漂移在 Mitsumoto 等^[11]的研究中出现。

Table 1 Chemical analysis of fat, water and protein in the calibration and test set

| | 脂肪 | 水分 | 蛋白质 |
|--------|-------|-------|-------|
| 最小值/% | 11.90 | 44.16 | 1.93 |
| 最大值/% | 43.75 | 68.36 | 18.19 |
| 范围/% | 31.85 | 24.20 | 16.26 |
| 平均值/% | 26.03 | 57.73 | 12.41 |
| 标准偏差/% | 5.99 | 4.71 | 4.63 |
| 总样本数 | 103 | 103 | 103 |

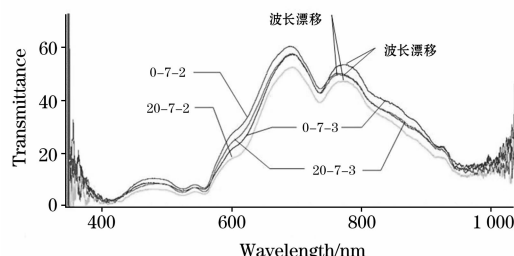


Fig. 2 Spectra acquired at different temperatures

2.3 模型比较

各种方法建模后的相关系数(r)、校正标准差(RMSEC)、预测标准差(RMSEP)的统计结果见表 2~表 4。

Table 2 Effect of different data pro-processing to fat content

| | 0~4 °C | | | 20 °C | | |
|------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | r | RMSEC | RMSEP | r | RMSEC | RMSEP |
| 原始光谱 | 0.830 | 3.42 | 3.22 | 0.840 | 3.33 | 2.98 |
| 一阶导数 | 0.950 | 1.91 | 2.41 | 0.924 | 2.35 | 2.95 |
| 二阶导数 | 0.657 | 4.63 | 4.92 | 0.558 | 5.10 | 4.59 |

Table 3 Effect of different data pro-processing to protein content

| | 0~4 °C | | | 20 °C | | |
|------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | r | RMSEC | RMSEP | r | RMSEC | RMSEP |
| 原始光谱 | 0.072 | 4.58 | 4.61 | 0.154 | 4.54 | 4.57 |
| 一阶导数 | 0.713 | 3.22 | 5.44 | 0.455 | 4.06 | 4.25 |
| 二阶导数 | 0.536 | 3.88 | 4.92 | 0.433 | 4.14 | 4.65 |

Table 4 Effect of different data pro-processing to water content

| | 0~4 °C | | | 20 °C | | |
|------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | r | RMSEC | RMSEP | r | RMSEC | RMSEP |
| 原始光谱 | 0.782 | 2.73 | 2.45 | 0.779 | 2.75 | 2.50 |
| 一阶导数 | 0.944 | 1.44 | 2.37 | 0.914 | 1.78 | 2.38 |
| 二阶导数 | 0.635 | 3.39 | 5.83 | 0.515 | 3.76 | 6.03 |

由表 2~表 4 得知,在 0~4 °C 条件下和 20 °C 条件下,

最优模型为一阶导数处理后建立的模型,对于脂肪,其相关系数 r 分别为 0.950 和 0.924,蛋白质为 0.713 和 0.455,水分为 0.944 和 0.914;脂肪的 RMSEC 分别为 1.91 和 2.35,蛋白质为 3.22 和 4.06,水分为 1.44 和 1.78;脂肪的 RMSEP 分别为 2.41 和 2.95,蛋白质为 5.44 和 4.25,水分为 2.37 和 2.38。由此可知,模型预测效果为:水分>脂肪>蛋白质,且在 0~4 °C 条件下优于 20 °C 条件下。图 3~图 5 分别为脂肪、蛋白质和水在 0~4 °C 时的测定值与预测值的散点图。

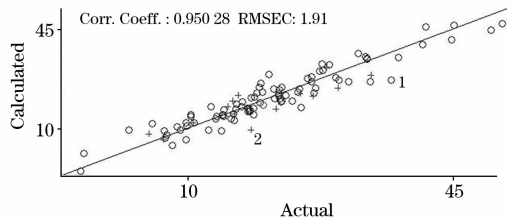


Fig. 3 Relationship between actual and calculated values for fat

1: Calibration; 2: Validation

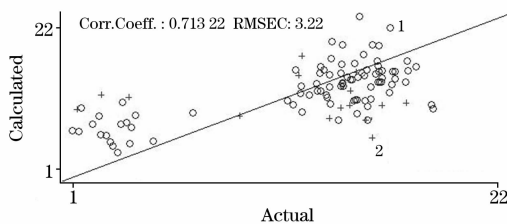


Fig. 4 Relationship between actual and calculated values for protein

1: Calibration; 2: Validation

2.4 蛋白质预测模型分析

在本研究中蛋白质的预测模型效果较差,这主要是由于冷鲜肉的加工工艺所导致的。冷鲜肉的一个很重要加工工艺是冷却排酸处理,在这一过程中伴随着蛋白质的分解,而且肉块表面分解量远远大于内部。在取样过程中,是将成块的

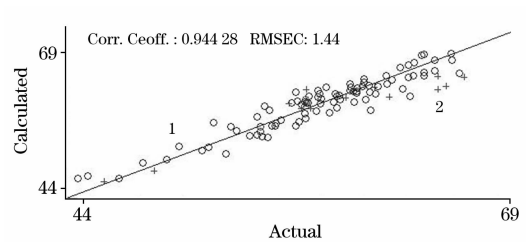


Fig. 5 Relationship between actual and calculated values for water

1: Calibration; 2: Validation

冷鲜肉随机分成几小块,每一小块作为一个样本,这就导致一些样本中的蛋白质含量较多,一些样品含量较少,从而出现了图 4 中所看到的数据明显分为两部分的情况,导致模型变差。

3 结论

(1)在 350~1 100 nm 范围内,对透射光谱进行附加散射校正,应用 PLS 方法,建立了不同颗粒肉糜中脂肪、水分和蛋白质含量的可见/近红外定标模型,比较了原始光谱、一阶导数、二阶导数光谱模型,得出一阶导数处理后的模型效果最好。

(2)对 0~4 °C 条件下和 20 °C 条件下的模型进行了比较,发现 0~4 °C 条件下的模型优于 20 °C 条件下的模型。0~4 °C 和 20 °C 下,脂肪的相关系数(r)分别为 0.950 和 0.924,蛋白质为 0.713 和 0.455,水分为 0.944 和 0.914;脂肪的预测标准差(RMSEP)分别为 2.41 和 2.95,蛋白质为 5.44 和 4.25,水分为 2.37 和 2.38。

(3)温度产生了波长漂移。在 770 nm 附近 20 °C 下采集的光谱向长波方向产生了明显的漂移,漂移量 10 nm 左右。

(4)本研究中蛋白质的预测模型效果较差的原因是由于冷鲜肉的加工工艺所导致的,因为在冷却排酸处理工艺中,伴随着蛋白质的分解,使得蛋白质含量明显分成两个数据集,影响回归建模。所以在冷鲜肉蛋白质检测时,需要对样品严格的挑选。

参 考 文 献

- [1] WANG Duo-jia, ZHOU Xiang-yang, JIN Tong-ming, et al(王多加,周向阳,金同铭,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(4): 447.
- [2] XU Hui-rong, YING Yi-bin(徐惠荣,应义斌). Journal of Zhejiang University(Agriculture & Life Sciences)(浙江大学学报·农业与生命科学版), 2002, 28(4): 460.
- [3] HOU Rui-feng, HUANG Lan, WANG Zhong-yi, et al(侯瑞锋,黄岚,王忠义,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱与光谱分析). 2006, 26(12): 2193.
- [4] NIU Zhi-you, HAN Lu-jia, SU Xiao-ou, et al(牛智有,韩鲁佳,苏晓鸥,等). Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery(农业机械学报), 2006, 37(8): 126.
- [5] Geesinka G H, Schreutelkamp F H, Frankhuizen R, et al. Meat Science, 2003, 65: 661.
- [6] Inmaculada G M, Claudio G P, Jesús H M, et al. Analytica Chimica Acta, 2002, 453: 281.
- [7] Lanza E. Journal of Food Science, 1983, 48(2): 471.
- [8] Tügersen G, Isaksson T, et al. Meat Science, 1999, 51: 97.
- [9] Chan D E, Walker P N, Mills E W. Transactions of the American Society of Agricultural Engineers(ASAE), 2002, 45(5): 1519.

- [10] LIU Wei, YU Xiang-lin, SUN Dong-dong, et al(刘 伟, 俞湘麟, 孙东东, 等). Swine Production(养猪), 2005, (3): 47.
- [11] YAN Yan-lu, ZHAO Long-lian, HAN Dong-hai, et al(严衍禄, 赵龙莲, 韩东海, 等). Basic and Application of Near-Infrared Spectral Analysis(近红外光谱分析基础与应用). Beijing: China Light Industry Press(北京: 中国轻工业出版社), 2005. 132.

Visible/NIR Analysis of Fat, Protein and Water in Chilled Pork

LIU Kui-wu, CHENG Fang*, LIN Hong-jian, SUN Tong, XU Kai, HU Lei-xiu, YING Yi-bin, XU Hui-rong
College of Biosystem Engineering and Food Science, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China

Abstract Fat, protein and water were determined by visible and NIR transmittance spectroscopy in chilled pork. After preprocessed by multiplicative scatter correction (MSC), the quantitative analysis models were developed based on the original, first derivative and second derivative spectra by using partial least squares (PLS) at the temperatures of 0-4 °C and 20 °C, respectively. By comparing the correlation coefficient (r), RMSEC, and SEP, we found that the first derivative model was the best, and the performance for 0-4 °C was better than that for 20 °C. At 0-4 °C and 20 °C, the correlation coefficients were 0.950 and 0.924 for fat, 0.713 and 0.455 for protein and 0.944 and 0.914 for water respectively, SEP values were 2.41 and 2.95 for fat, 5.44 and 4.25 for protein, and 2.37 and 2.38 for water respectively. The results showed that the visible and NIR analysis could measure the fat and water contents in chilled pork well, but was bad for protein, and this was caused by processing line of chilled pork. What's more, the spectrum offset was found in the original spectra at about 770 nm to be about 10 nm.

Keywords Visible/NIR; Chilled pork; Fat; Protein; Water

(Received Sep. 8, 2007; accepted Dec. 18, 2007)

* Corresponding author