

近红外光谱定量检测腌腊肉制品品质的研究

赵丽丽¹, 张录达², 宋忠祥³, 李勇⁴, 严衍祿⁵, 马长伟^{1*}

1. 中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083
2. 中国农业大学理学院, 北京 100094
3. 湖南唐人神集团肉制品股份有限公司, 湖南 株洲 412002
4. 中国农业科学院农产品加工研究所, 北京 100094
5. 中国农业大学信息与电气工程学院, 北京 100083

摘要 以中国传统腌腊肉为对象, 研究用近红外光谱分析技术快速准确检测肉制品品质的可行性。腊肉是富含脂肪的肉制品, 其酸价是目前国标中必须检测的品质指标, 它可以反映腊肉在加工储藏过程中脂肪氧化酸败的情况, 对腊肉的品质尤为重要。腊肉样品经过简单的粉碎后在 BRUKER 傅里叶变换近红外光谱仪上扫描, 获得其近红外光谱参照国标法测定酸价和水分含量, 采用附加散射校正光谱预处理方法, 建立了腊肉酸价和水分含量的 PLS 回归模型。酸价模型预测集中样品的预测值与标准值的相关系数 r^2 为 0.98, 预测标准差 RMSECV 为 0.25; 水分含量模型预测集中样品的预测值与标准值的 r^2 为 0.90, RMSECV 为 0.02。成对 t 检验统计结果表明近红外光谱分析技术可以用于腊肉制品品质的快速检测。

关键词 近红外; 腊肉; 酸价; 品质; 偏最小二乘

中图分类号: O657.3 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2007)01-0046-04

引言

食品行业迫切需要新的检测技术, 能够快速准确判断食品的品质。国家“863”项目中设立了“农畜产品品质快速无损检测技术”专项, 以期通过对各种无损检测技术及数据融合技术的研究实现对农畜产品品质的全面评价, 从而保证食品的安全。其中, 近红外(NIR)光谱分析是首选技术。这是因为 NIR 光谱分析技术具有分析速度快, 成本低廉, 无需复杂的前处理以及无污染等特点, 近年来成为发展最快的分析技术之一, 在许多领域如农业、食品、石油化工、医药、纺织、化妆品等行业中都得到研究和应用^[1]。

国内对 NIR 技术在肉制品中的应用研究起步较晚。王多加等人^[2]总结了近红外光谱检测技术在农业和食品分析上的应用。屠康^[3]对肉类品质无损检测技术的研究进展进行了总结和报道。朱迅涛^[4]用近红外检测了火腿肠中的蛋白质、脂肪和水分的含量。近红外光谱技术在国外已广泛应用于肉制品行业。Ripoche 等人^[5]用近红外透射和近红外漫反射技术检测了猪肉背膘和胸部脂肪的脂肪酸状况, 取得了满意的结果。Sante 等人^[6]用近红外结合人工神经网络(ANN)判断鸡胸肉的色泽, 正确率达到 70%。

腊肉的脂肪含量高达 30%~40%, 因此脂肪的变化对腊肉的风味及品质有着非常重要的影响。脂肪在加工贮存过程中发生水解和氧化, 形成腊肉特有的风味物质, 但水解氧化过度会给产品带来哈喇味等不良气味, 影响产品的品质。脂肪水解过程产生游离脂肪酸, 其在加工储藏过程中的变化能间接表明脂肪的变化。酸价(AV)是衡量脂肪水解程度的一个重要指标, 是指中和 1 g 油脂中游离脂肪酸所需的氢氧化钾毫克数。国标上对腊肉酸价有着明确的规定, 即每 g 脂肪的酸价 $\leq 4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ KOH}$ 。水的存在会导致微生物的繁殖, 缩短产品的货架期, 国标上规定腊肉的水分含量 $\leq 25\%$ 。本文以中国传统特色肉制品——腊肉为对象, 研究了用近红外光谱技术快速检测腌腊肉制品的酸价和水分含量, 以期建立腌腊肉制品品质的快速检测方法。

1 实验材料与方法

1.1 样品

样品采自湖南唐人神肉制品有限公司, 包括 10 个加工过程中的腊肉, 25 个保质期内的成品腊肉及 6 个超过保质期的腊肉, 共计 41 个腊肉样品组成样品集。样品粉碎成肉糜

收稿日期: 2005-12-06, 修订日期: 2006-03-18

基金项目: 国家“863”高新技术研究发展计划项目(2002AA248051-2)和国家自然科学基金项目(20575076)资助

作者简介: 赵丽丽, 女, 1977 年生, 中国农业大学食品科学与营养工程学院博士研究生 e-mail: zhaolili_china@163.com * 通讯联系人

状, 冰箱中冷冻保存。将样品放在 4 °C 冰箱中冷藏解冻 12 h 后扫描其近红外漫反射光谱。

1.2 测定方法

样品参照方法^[7], 用氯仿与甲醇混合液(2:1)提取脂肪, 按照国标 GB/T 55307-1998 测定酸价。水分含量的测定参照 GB/T 9695.15-88。同时样品在 BRUKER 红外光谱仪上采集近红外漫反射光谱。扫描谱区 4 000~12 000 cm^{-1} , 扫描 64 次取平均。

2 结果与分析

用 BRUKER 自带的 OPUS 软件建立偏最小二乘(PLS)定量分析模型, 最佳主成分数由内部交叉证实的预测残差平方和确定。用决定系数和相对标准偏差来评价模型的性能。

由于腊肉中的脂肪分布不均匀, 因此本实验采取按适当比例取适量的肥肉和瘦肉, 在组织捣碎机上捣成肉糜。31 号腊肉样品重复装样 3 次的光谱如图 1 所示。

将腊肉样品适当粉碎, 一方面可以减少肥肉和瘦肉颜色差别带来的影响, 另一方面减少了样品状态所带来的不均匀

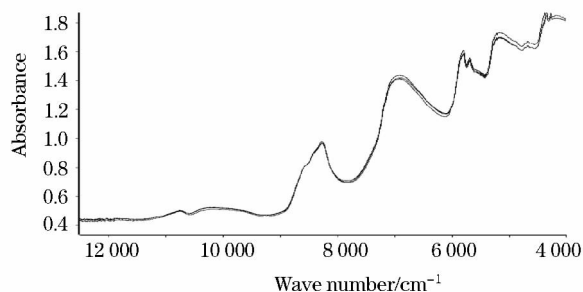


Fig. 1 The repeatability of spectra of Chinese bacon

性。将样品集分成建模集和预测集, 建模集用内部交叉证实法建立模型, 并分析预测集中的样品, 检验模型的性能。

在光谱预处理方法中, 导数处理主要用于消除仪器背景或样品颜色引起的光谱平移和漂移。附加散射校正主要用于消除样品状态如颗粒度等在不同谱区所造成的不同散射对模型的影响。平滑处理主要是消除高频噪声对光谱的干扰。实验比较了不同的光谱预处理方法对模型分析精度的影响, 结果见表 1。

Table 1 Results of different spectra preprocess methods for AV NIR mathematic model

光谱预处理方法	校正集		预测集		
	r^2	RMSVC	r^2	RMSVC	
酸价	附加散射校正	0.966 6	0.239 1	0.977 7	0.251 0
	一阶导数+9点平滑	0.966 5	0.230 4	0.954 3	0.396 8
	一阶导数+13点平滑	0.957 4	0.259 1	0.969 2	0.326 4
	二阶导数+9点平滑	0.842 4	0.483 2	0.727 3	0.968 9
	二阶导数+13点平滑	0.971 8	0.209 1	0.838 8	0.745 2
水分	附加散射校正	0.935 2	0.019 9	0.899 0	0.024 2
	一阶导数+9点平滑	0.921 8	0.021 6	0.873 5	0.026 8
	一阶导数+13点平滑	0.916 3	0.022 4	0.875 2	0.026 6
	二阶导数+9点平滑	0.960 6	0.015 4	0.707 2	0.040 8
	二阶导数+13点平滑	0.959 2	0.015 7	0.824 3	0.031 6

表 1 的结果表明, 对于酸价和水分含量综合观察, 采用附加散射校正光谱预处理方法建立的模型效果最好。腊肉加工过程中烟熏步骤会给产品带来不同程度的烟熏色, 加上肉本身的颜色对光谱的重复性和不同波段的散射都会有影响, 选择附加散射校正可以降低上述因素的影响, 此结果与附加散射校正的作用是一致的。酸价模型校正集 30 个样品, 预测集 11 个样品, 预测集中样品的化学值与预测值之间的 r^2 为 0.977 7, RMSECV 为 0.251 0。水分模型校正集 32 个样

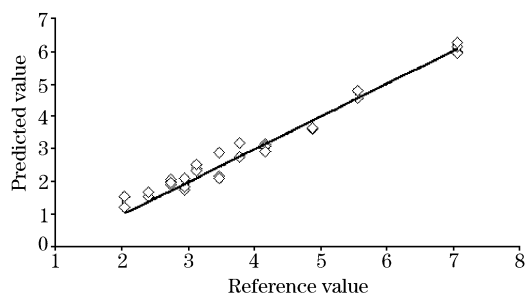


Fig. 2 Plot of AV prediction results of Chinese bacon

品, 预测集 9 个样品, 预测集中样品的化学值与预测值之间 r^2 为 0.899 0, RMSECV 为 0.024 2。建模谱区均为 4 000~8 000 cm^{-1} 。酸价和水分含量预测集的散点图见图 2 和图 3。建模条件及预测结果见表 2。

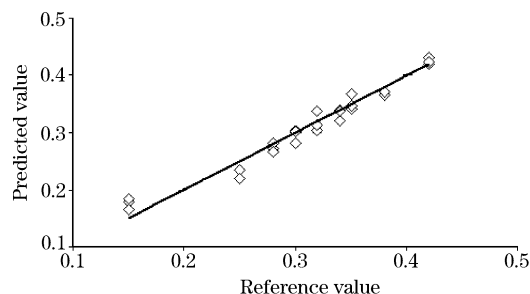


Fig. 3 Plot of moisture content prediction results of Chinese bacon

近红外模型的预测准确度依赖于建模时化学值的准确性。化学值越准确, 建立的数学模型的预测结果也越接近真

实值。这一点在褚小立等人^[8]的实验中已得到证实。酸价的国标测定采用化学滴定的方法,影响结果的因素较多,如滴定终点的判定,读数误差等。而且肉中游离脂肪酸的浓度较低,加上样品的状态、颜色等因素,影响酸价模型的预测准确度。对于近红外光谱分析技术来说,水分的测量研究得较多而且许多成果已成熟运用于实际测量,因此本实验的难点在于酸价快速检测方法的建立。为考察模型的性能,以酸价模型为主要研究对象,从模型的预测精度和预测准确度两方面来评价。

表 2 分析了酸价模型的预测重复性。本实验采用国标法检测酸价的重复性标准差为 0.11,用近红外法预测酸价的重复性标准差为 0.14,可见在重复性方面近红外法接近国标的精度。对酸价的实测值和近红外预测值之间进行成对 t 检验。在 $\alpha=0.05$ 水平上, $t(10)=2.228$,本实验 t 值为 0.262 $2 < 2.228$,所以近红外预测值与国标法实测值之间没有显著性差异。

3 结论与讨论

常规检测肉制品的酸价需要提取脂肪进行滴定,不仅要耗费大量的有机试剂,而且费时,不能现场快速得到分析结果。本研究依据国标上对腊肉品质的规定,尝试建立了肉中游离脂肪酸(酸价)的近红外快速检测方法。结果显示,无论

在精度和准确度方面,用近红外光谱技术来分析腊肉的酸价是可行的,可以满足酸价检测的实际要求。同时成功地建立了水分含量的近红外光谱分析数学模型。本研究所建的方法是利用近红外光谱分析可以进行多组分同时测量的特点,实现了腊肉酸价和水分含量的同时快速测定,可以满足质检部门及食品流通中对食品品质快速检测的要求。

Table 2 The repeatability and reliability of AV NIR mathematic model of Chinese bacon

样品序号	实测值	预测值	
		三次平均预测值	重复性标准差
腊肉 01	1.03	1.32	0.20
腊肉 02	2.46	2.38	0.24
腊肉 03	1.38	1.60	0.09
腊肉 06	2.11	2.41	0.10
腊肉 09	3.87	3.60	0.02
腊肉 14	2.78	2.95	0.20
腊肉 17	3.16	3.04	0.11
腊肉 18	4.56	4.67	1.15
腊肉 20	6.06	6.00	0.11
腊肉 26	1.93	1.89	0.19
腊肉 32	1.73	1.98	0.08
平均重复性标准差			0.14

参 考 文 献

- [1] YAN Yan-lu, ZHAO Long-lian, ZHANG Lu-da(严衍禄, 赵龙莲, 张录达). Near Infrared Spectroscopy's Foundation and Application(近红外光谱分析基础及应用). Beijing: China Light Industry Press(北京: 中国轻工业出版社), 2005.
- [2] 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.
- [3] TU Kang(屠康). Journal of Northwest Science and Technology University of Agriculture and Forestry(Natural Science Edition)(西北农林科技大学学报·自然科学版), 2005, 33(1): 25.
- [4] ZHU Xun-tao(朱迅涛). Meat Research(肉类研究), 2002, (2): 42.
- [5] Ripoche A, Guillard A S. Meat Science, 2001, 58: 299.
- [6] Sante C V S. Meat Science, 1996, 43(3-4): 283.
- [7] Folch J, Lees M, Sloane-Standley G R. J. Biol. Chem., 1957, 226: 497.
- [8] CHU Xiao-li, YUAN Hong-fu, LU Wan-zhen(褚小立, 袁洪福, 陆婉珍). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(6): 886.

Quality Analysis of Chinese Bacon with Near Infrared Spectroscopy

ZHAO Li-li¹, ZHANG Lu-da², SONG Zhong-xiang³, LI Yong⁴, YAN Yan-lu⁵, MA Chang-wei^{1*}

1. College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China
2. College of Science, China Agricultural University, Beijing 100094, China
3. Tang Ren Shen Group, Zhuzhou 412002, China
4. Institute of Agro-Food Science and Technology, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100094, China
5. College of Information and Electrical Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China

Abstract The feasibility of fast and correctly detecting the quality of Chinese bacon by NIR was studied. The acid value (AV)

can reflect the quality of Chinese bacon during processing and storage which is prescribed in the Chinese national standard methods definitely. The fat is abundant in Chinese bacon, so the AV index is important for the quality of Bacon. Samples were scanned on the Bruker FTNIR reflected spectra instrument after being ground. The preprocess method of Additional Scattered Correction was used for the mathematic model of AV and moisture content of Chinese Bacon by PLS. The correlation ratio and the RMSCV of AV and moisture content of the prediction set were 0.98, 0.25, 0.90 and 0.02 respectively. The results showed that NIR spectroscopy analysis technology can be used for fast detecting AV and moisture content of Chinese Bacon.

Keywords NIR; Chinese bacon; Acid value; Quality; PLS

(Received Dec. 6, 2005; accepted Mar. 18, 2006)

* Corresponding author

《光谱学与光谱分析》2007 年征订启事

欢迎投稿 欢迎订阅

《光谱学与光谱分析》1981 年创刊，国内统一刊号：CN 11-2200/O4，国际标准刊号：ISSN 1000-0593，CODEN 码：GYGFED，国内外公开发售，大 16 开本，208 页，月刊；是中国科协主管，中国光学学会主办，钢铁研究总院、中国科学院物理研究所、北京大学、清华大学共同承办的学术性刊物。北京大学出版社出版，每期售价 30.00 元，全年 360 元；国内邮发代码 82-68，国外发行代码 M905。刊登主要内容：激光光谱测量、红外、拉曼、紫外、可见光谱、发射光谱、吸收光谱、X 射线荧光光谱、激光显微光谱、光谱化学分析、国内外光谱化学分析领域内的最新研究成果、开创性研究论文、学科发展前沿和最新进展、综合评述、研究简报、问题讨论、书刊评述。

《光谱学与光谱分析》适用于冶金、地质、机械、环境保护、国防、天文、医药、农林、化学化工、商检等各领域的科学研究单位、高等院校、制造厂家、从事光谱学与光谱分析的研究人员、高校有关专业的师生、管理干部。

《光谱学与光谱分析》为我国首批自然科学核心期刊，中国科协优秀科技期刊，中国科协择优支持基础性、高科技学术期刊，中国科技论文统计源刊，“中国科学引文数据库”，“中国物理文摘”，“中国学术期刊文摘”，同时被国内外的 CSCI, SCI, AA, CA, EI, PЖ, MEDLINE 等文献机构收录。根据国家科技部信息研究所发布信息，中国科技期刊物理类影响因子及引文量《光谱学与光谱分析》都居前几位。欢迎国内外厂商在《光谱学与光谱分析》发布广告（广告经营许可证号：京海工商广字第 8094 号）。

《光谱学与光谱分析》的主编为黄本立院士。

欢迎新老客户到全国各地邮局订阅，若有漏订者可直接与光谱学与光谱分析期刊社联系。

联系地址：北京市海淀区学院南路 76 号，光谱学与光谱分析期刊社

邮政编码：100081

联系电话：010-62181070, 62182998

电子信箱：chnghpxygpfx@vip.sina.com; 修改稿专用邮箱：mengzh1018@vip.sina.com

网 址：http://www.gpxygpfx.com