

鸡蛋蛋白质含量无损检测技术研究

高佩佩,李志成*,师博,杨绍溪

(西北农林科技大学食品科学与工程学院,陕西杨凌 712100)

摘要:为了探索傅立叶近红外光谱(FT-NIR)快速无损检测鸡蛋蛋白质的方法,采集83枚新鲜种鸡蛋赤道位和锐端的近红外光谱($12000\sim 4000\text{cm}^{-1}$),用凯氏定氮法测定对应鸡蛋的粗蛋白含量,运用The Unscrambler软件中的一阶导数(First Derivative, FD)、二阶导数(Second Derivative, SD)、多元散射校正(Multiplication Scatter Correction, MSC)、变量标准化(Standard Normalized Variate, SNV)和光谱转换(Spectroscopic Transformation, ST)方法预处理光谱,结合偏最小二乘法(PLS)建立蛋白质的数学模型并用杠杆校正(Leverage Correction)检验,通过模型比较来判断FT-NIR快速无损检测鸡蛋蛋白质的可行性。结果表明:鸡蛋蛋白质与其近红外光谱信号间存在线性关系,在未作预处理下用赤道位和锐端原始光谱建立的蛋白质校正模型 R^2 在0.74以上;在不同预处理中,SD处理下建立模型效果最优,赤道位和锐端模型的 R^2 均在0.97以上, RMSEE、RMSEP值都较小且相互接近;SD处理下建立的赤道位和锐端光谱模型差异不显著, R^2 及RMSEE、RMSEP都较为接近。利用FT-NIR快速无损检测鸡蛋蛋白质的含量是可行的。

关键词:鸡蛋,近红外,蛋白质,无损检测,偏最小二乘法

Study on the egg protein content with nondestructive detection technology

GAO Pei-pei, LI Zhi-cheng*, SHI Bo, YANG Shao-xi

(College of Food Science and Engineering, Northwest A&F University, Yangling 712100, China)

Abstract: In order to explore the Fourier transform near-infrared spectroscopy (FT-NIR) rapid non-destructive detection methods of egg protein, the near-infrared spectroscopy ($12000\sim 4000\text{cm}^{-1}$) of 83 fresh breeding eggs in equatorial side and sharp side were collected, then the Kjeldahl method was used to determine the crude protein content of correspond eggs, and by First Derivative (FD), Second Derivative (SD), Multiplication Scatter Correction (MSC), Standard Normalized Variate (SNV) and Spectroscopic Transformation (ST) of The Unscrambler pretreated spectroscopy. Combined with partial least squares (PLS) method with leverage correction to establish the mathematical model of the protein, and through the model to determine the feasibility of FT-NIR rapid non-destructive inspection of egg protein. The results showed that: Linear relationship exists between the egg protein and its near-infrared spectroscopy signal, the protein correction model with the equatorial and sharp side original spectrum above 0.74; In the different pretreatment, the model with SD treatment was best effect, equatorial position and sharp-side model R^2 were above 0.97, values of RMSEE, RMSEP were small and close to each other; With the treatment of SD, equatorial position and the sharp-side spectrum model had no significant difference, R^2 , RMSEE, RMSEP were closer. By using FT-NIR rapid non-destructive detection the content of egg protein was feasible.

Key words: breeding eggs; near-infrared spectroscopy; protein; non-destructive detection; PLS

中图分类号: TS251.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2015)11-0261-04

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2015.11.045

鸡蛋营养全面均衡,常被作为其他食品营养价值的标准参比物质。鸡蛋中蛋白质含量高达

12.8%^[1],含有人体所需的8种必需氨基酸,容易被人体利用^[2]。此外,鸡蛋中还含有钙、铁、磷等多种矿

收稿日期: 2014-08-21

作者简介: 高佩佩(1990-),女,在读硕士研究生,研究方向:乳品加工。

*通讯作者: 李志成(1966-),男,博士,副教授,主要从事畜产食品加工及其质量安全控制。

基金项目: 陕西省科技统筹创新工程计划项目(2011KTCL02-11);中央高校基本科研业务费(QN2011070)。

[26] 刘光辉. 基于QR code的食品安全追溯物流研究[D]. 青岛: 山东科技大学, 2011.

[27] Google. Zxing [EB/OL]. [2014-11-10] [http://code.](http://code.google.com/p/zxing)

[google.com/p/zxing](http://code.google.com/p/zxing).

[28] 袁人杰. 二维QR码识别算法研究及在智能手机上的应用[D]. 南京: 南京理工大学, 2012.

物质和维生素^[3],对于提高人体免疫力、降低体重等方面具有积极意义^[4]。由于鸡蛋营养成分含量直接关系到鸡蛋的品质,因此为了促进我国鸡蛋行业的健康发展,建立一套完整的鸡蛋检测技术对禽蛋产业发展十分重要。

近红外技术以快速、无损性^[5-7]和实时性受到越来越多的食品行业研究者的青睐。到目前,近红外技术已在食品和农业方面得到了较为广泛的应用^[8]。最早将近红外光谱技术用于测定鸡蛋品质的是 Norris 在其早期工作中对鸡蛋新鲜度的评价^[9]。Kemps B 等^[10]监测了 600 个鸡蛋在贮藏 0~18d 过程中每隔 1d 的可见近红外光谱,展望了可见近红外在测定鸡蛋内部质量的应用前景。国内刘燕德等人^[11]的研究表明在波长为 400~600nm 的可见光区域,利用鸡蛋的透射特性对其新鲜程度进行无损检测和分级具有可行性。在鸡蛋方面近红外光谱技术除了应用于新鲜度检测外,在 pH^[12]、蛋壳裂纹^[13]等方面的研究都取得了较好的结果。目前国内外利用近红外光谱技术检测鸡蛋蛋白质含量的研究还未有报道,因此探究鸡蛋蛋白质的近红外定量检测模型很有必要。

本研究拟通过近红外光谱分析技术无损检测鸡蛋中蛋白质的含量,利用 The Unscrambler 软件处理光谱数据建立模型,并对模型进行评价验证,为鸡蛋中蛋白质含量的快速无损检测技术提供依据,为鸡蛋深加工、雏鸡孵化等研究提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

83 枚新鲜粉壳种鸡蛋 采自杨凌绿凤乌鸡场;硫酸铜、硫酸钾、硫酸、氢氧化钠、硼酸、乙醇、甲基红、溴甲酚绿 以上均为分析纯。

MPA 型傅里叶变换近红外光谱仪 德国 Bruker 光学仪器公司;FOSS-2300 全自动凯氏定氮仪 FOSS 瑞典特卡托公司;LWY84B 型控温式远红外消煮炉 吉林四平电子技术研究所;JYL-350A 料理机 九阳股份有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 鸡蛋近红外光谱采集 将鸡蛋编号并置于傅立叶变换近红外光谱仪实验室中放置 24h 后,在鸡蛋赤道处等距离标记两点 AB,在鸡蛋锐端到赤道 1/2 处等距离标记两点 CD,ABCD 四点之间垂直相距约 90 度角(图 1),用 MPA 型傅立叶变换近红外光谱仪采集 ABCD 四点处的近红外光谱。仪器参数为:固体光纤探头,分辨率为 8cm^{-1} ,扫描次数为 64,波数范围为 $12000\sim 4000\text{cm}^{-1}$,室温为 21.4°C ,空气相对湿度为 56%。将每个鸡蛋所得的光谱分为赤道位和近锐端两类,分别得到 83 枚鸡蛋的两类不同代表光谱共计 332 个。

1.2.2 鸡蛋蛋白质含量测定 参照 GB 5009.5-2010 中凯氏定氮法测定鸡蛋蛋白质^[14]。上述鸡蛋的光谱采集完后,将鸡蛋打开并用料理机搅拌 30s,取适量鸡全蛋匀浆在消化炉中按照程序消化,定容后,采用全自动凯氏定氮仪测定鸡蛋蛋白质含量。

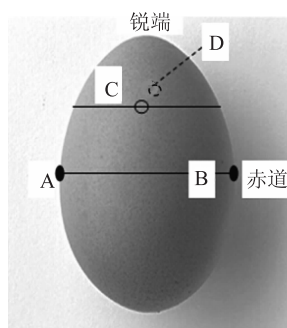


图 1 鸡蛋近红外光谱采集点

Fig.1 The collection points of eggs by near-infrared spectroscopy

1.2.3 模型的建立和评价 将平均后的原始光谱导入软件,运用 The Unscrambler 自带的预处理方法分别处理光谱,并采用偏最小二乘法(PLS)建立不同处理下的定量模型,运用杠杆校正(Leverage Correction)验证所建模型,通过模型的相关系数(R^2)和校正均方根(RMSEE)预测标准偏差(RMSEP)来评价模型的优劣。一个好的模型不仅要有较高的 R^2 值,同时还要有较低的 RMSEE 和 RMSEP 值,且 RMSEE 和 RMSEP 应该尽量接近。

1.3 数据统计分析

将扫描结果用 OPUS 5.5 软件中平均功能分别对赤道和锐端的 2 次扫描结果取平均值,作为该样品的近红外吸收光谱。蛋白质含量数据采用 SPSS19.0 软件进行结果统计分析,每枚种鸡蛋测定 3 次,结果取平均值。

2 结果与分析

2.1 鸡蛋蛋白质含量分布

83 枚鸡蛋样品的蛋白质含量真值分布如图 2 所示。取值范围为 9.84%~14.83%,平均值为 12.33%,标准差为 0.9537。由图 2 可以看出,鸡蛋蛋白质含量在平均值附近上下波动,波动幅度均在 3σ 以内,样本具有较好的代表性,在此基础上建立的数学模型可靠稳定。

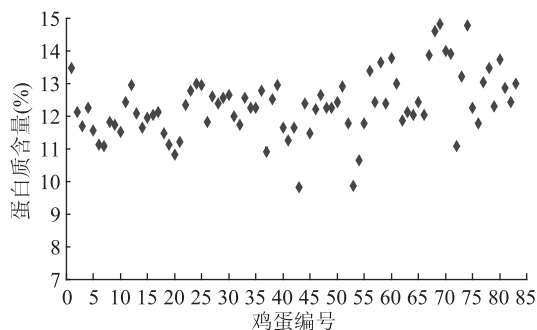


图 2 鸡蛋蛋白质含量分布

Fig.2 The content distribution of egg protein

2.2 光谱的不同预处理及作用比较

由鸡蛋的原始光谱(图 3)可知鸡蛋不同部位的两类光谱的趋势大致相同,但稍有差异;在 $12000\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 范围内含有丰富的信息,赤道位光谱在波长为 6801.45 、 5171.81cm^{-1} 等处有明显的吸收波峰,

锐端光谱在波长为 6857.65 、 5179.84cm^{-1} 处有吸收波峰; 实验中鸡蛋样本的大小和均匀度不能保证完全一致, 这些都对光的透射有一定的影响, 使得各个鸡蛋的近红外光谱波峰吸收强度有所差异, 说明不同波峰所代表的物质含量有变化, 为建立蛋白质的数学模型提供了理论依据。

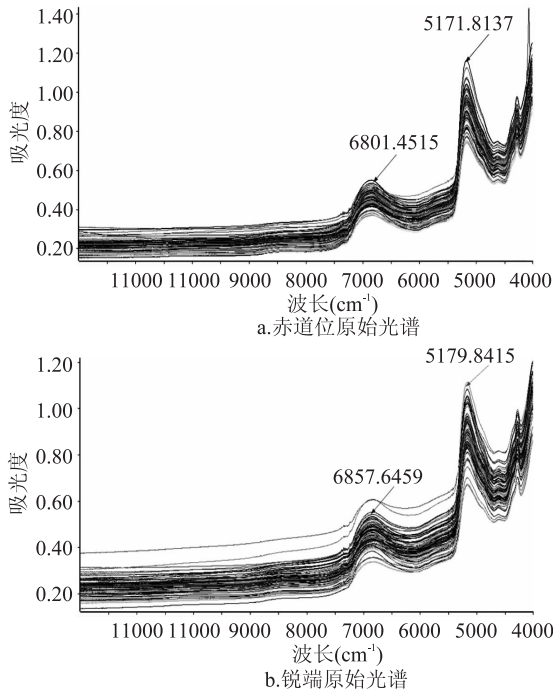


图3 鸡蛋不同部位原始光谱
Fig.3 The original spectrogram at different positions of eggs

由于近红外光谱中各组分之间相互重叠, 建立数学模型时如果仅使用单波长参与建模, 将会产生较大误差, 因此一般采用多波长甚至全谱的光谱数据建立校正模型。本次建模选用全谱光谱数据建模, 即光谱波数范围为 $12000\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 。

由于仪器、样品背景或其它因素影响, 所得近红外光谱经常出现谱图的偏移或漂移现象, 如不加处

理, 会影响校正模型的质量和未知样品预测结果的准确性, 因此在建立模型前, 一般都要对光谱做一定的预处理。本次建模采用 FD, SD, MSC, SNV, ST 总共 5 种方法对光谱进行预处理, 并与原始光谱 (Original Spectroscopic, OS) 进行比较, 结果如表 1 所示。

由表 1 可知, FD、SD、MSC、SNV 和 ST 预处理后, 模型的线性较未处理 (OS) 时均有一定提高; 但提高幅度有所差异, 其中 FD、SD 对提高模型的线性关系作用明显; FD、SD 都能显著提高模型线性关系, 但 SD 能在较低的 PC 时就能达到较高的线性关系, 同等条件下建立的模型要比 FD 更可靠。这是因为 FD 主要作用是消除基线平移, 而 SD 在消除基线平移的同时也消除了基线的漂移。因此, 本次建模时的光谱预处理方式采用 SD。

2.3 模型的建立和评价

图 4 为鸡蛋赤道位和锐端近红外光谱在 SD 处理下建立的蛋白质含量模型 (OS 为对照)。在赤道位和锐端的原始光谱图中鸡蛋蛋白质含量与其傅立叶变换近红外光谱信号间的线性相关性较低, 原始光谱建立的模型在校正时 R^2 都在 0.74 以上, 但在验证时 R^2 较低 (赤道位约为 0.56, 锐端约 0.66), 这是因为近红外光谱采集时, 还会夹入高频随机噪声、基线漂移和光散射等噪声信息, 这将干扰近红外光谱与样品内有效成分含量间的关系, 并最终影响建立模型的稳健性, 所以光谱在建立模型前需要进行优化处理; 在 SD 处理下, 赤道位和锐端的光谱图中鸡蛋蛋白质含量与其傅立叶变换近红外光谱信号间具有较好线性相关性, 赤道位和锐端模型的校正、验证相关系数 R^2 都在 0.97 以上, RMSEE、RMSEP 值都较小且相互接近, 表明赤道位和锐端模型都有较高可靠性; 赤道位模型和锐端模型的 R^2 、RMSEE 和 RMSEP 值都比较接近, 两个模型间无显著差异, 但锐端模型最优, 主成分数为 10, 稳定性要高于赤道位模型 (PC = 12)。金华丽等^[15]在用近红外光谱法测定小麦籽中的蛋白质含量时, 采用

表 1 不同光谱预处理下蛋白质 PLS 模型效果

Table 1 The protein PLS model effect under different spectra pretreatment

光谱类型	光谱预处理方法	主成分数 PC	校正相关系数 (R^2)	RMSEE (%)	验证相关系数 (R^2)	RMSEP (%)
赤道位	OS	15	0.7494	0.4774	0.5590	0.6334
	SNV	15	0.7784	0.4489	0.6098	0.5957
	MSC	15	0.8066	0.4194	0.6833	0.5367
	ST	14	0.8648	0.3506	0.7811	0.4463
	FD	15	0.9842	0.1197	0.9745	0.1523
	SD	12	0.9820	0.1280	0.9746	0.1519
锐端	OS	15	0.7787	0.4487	0.6557	0.5596
	SNV	15	0.8647	0.3508	0.7952	0.4316
	MSC	15	0.8744	0.3381	0.8009	0.4256
	ST	15	0.8991	0.3030	0.8403	0.3811
	FD	14	0.9886	0.1017	0.9827	0.1256
	SD	10	0.9780	0.1414	0.9716	0.1608

PLS 计算方法、二阶导处理以及标准多元离散校正三者相结合,所建立分析模型预测值和化学分析值之间的相关系数为 0.9797。侯卓成等^[16]在傅里叶变换近红外反射用于鸡蛋品质的研究中所测鸡蛋蛋白高度、气室直径、气室高度 3 个指标的预测值与实际值间的相关系数(R^2)分别达到 0.873, 0.861 和 0.895。与其比较,本研究所获得的相关系数较高,说明本研究所建模型能够用于检测鸡蛋的蛋白质含量。

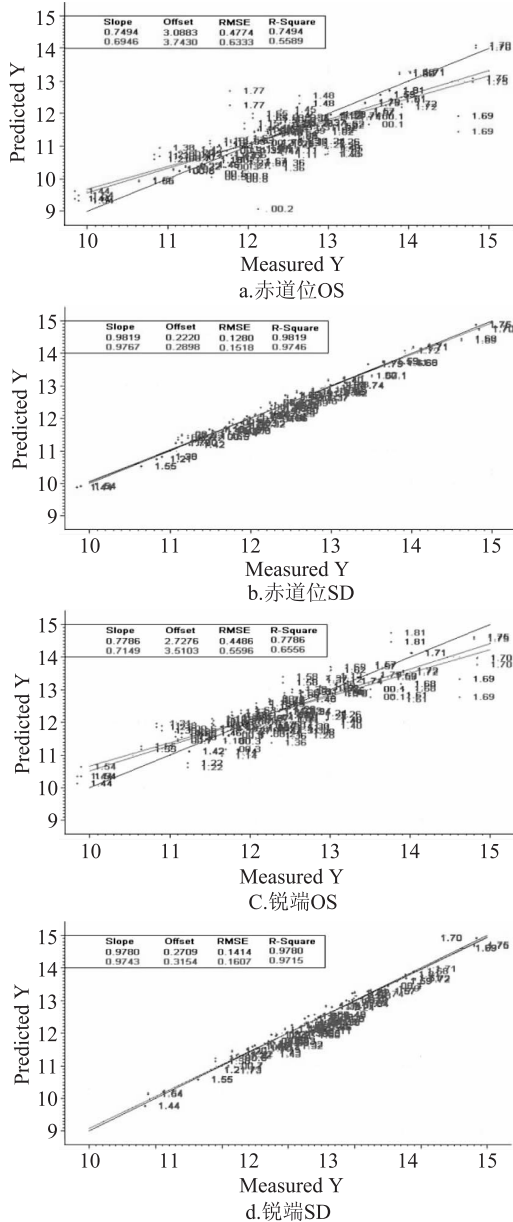


图4 鸡蛋蛋白质近红外光谱模型

Fig.4 The near-infrared spectroscopy model of egg protein

3 结论

采用傅立叶变换近红外光谱,选用光谱波数范围为 12000~4000 cm^{-1} 的全谱光谱数据建模。在未作任何预处理下,直接用原始光谱建立的蛋白质模型:赤道位模型的校正 R^2 和验证 R^2 分别为 0.7494 和 0.5590;锐端模型的校正 R^2 和验证 R^2 分别为 0.7787

和 0.6557。在不同预处理中,FD、SD 作用明显,SD 下建立模型效果最优。SD 处理下:赤道位模型的校正 R^2 和验证 R^2 分别为 0.9820、0.9746;锐端模型的校正 R^2 和验证 R^2 分别为 0.9780、0.9716。SD 处理下,鸡蛋赤道位和锐端模型的差异不明显。在 SD 预处理后:赤道和锐端模型的校正 R^2 分别为 0.9820 和 0.9780;赤道和锐端的验证 R^2 分别为 0.9746 和 0.9716;赤道和锐端校正时 RMSEE 分别为 0.1280% 和 0.1414%;赤道和锐端的验证时 RMSEP 分别为 0.1519% 和 0.1608%。即鸡蛋的近红外光谱与其蛋白质含量模型良好,说明鸡蛋蛋白质含量与其傅立叶变换近红外光谱信号间存在良好的线性关系。运用傅立叶变换近红外光谱技术快速、无损检测鸡蛋蛋白质含量是可行的。

参考文献

- [1] 杨月欣,王光亚,潘兴昌.中国食物成分表 2002[M].北京:北京大学医学出版社,2002.
- [2] 关蕴良,杜剑云.试论鸡蛋的营养价值[J].中国保健营养(下旬刊),2012,22(12):5509-5509.
- [3] 陈冬梅.关于鸡蛋食用价值的探讨[J].中国酿造,2013,32(6):12-15.
- [4] 沈慧乐.鸡蛋与人类健康[J].中国家禽,2008,30(17):57-58.
- [5] 谢新华,肖昕,李晓方,等.近红外光谱技术在粮油检测中的应用[J].粮食与食品工业,2003(4):56-58.
- [6] 庞林江,路兴花,王俊.近红外技术及其在农业物料检测中的应用[J].中国农机化,2003(5):19-21.
- [7] 刘爱秋,邓晓建,王平荣,等.近红外光谱分析技术及其在农业领域的应用[J].西南农业学报,2003,16(2):98-102.
- [8] 史苏佳.近红外对食品的无损分析[J].食品研究与开发,2007,28(3):177-179.
- [9] Norris K H. History of NIR. Journal of Near Infrared Spectroscopy, 1996, 4, 31-37.
- [10] Kemps B, Bamelis F, De Ketelaere B, et al. The influence of line and laying period on the relationship between different eggshell and membrane strength parameters[J]. Poultry Science, 2006, 85(7):1309-1317.
- [11] 刘燕德,彭彦颖,孙旭东,等.鸡蛋蛋白 pH 可见/近红外光谱在线检测信息变量提取研究[J].江西农业大学学报,2010,32(5):1075-1080.
- [12] 彭彦颖.鸡蛋品质近红外光谱无损检测研究[D].南昌:华东交通大学,2012.
- [13] 平建峰,吴坚,应义斌.基于短时傅里叶变换的鸡蛋破损检测技术的研究[J].传感技术学报.2009,22(7):1055-1060.
- [14] 中华人民共和国卫生部,2010.GB5009~2010 食品安全国家标准食品中蛋白质的测定[S].北京:中国标准出版社.
- [15] 金华丽,许春红,徐泽林,等.近红外光谱法测定小麦籽粒中的蛋白质含量[J].河南工业大学学报:自然科学版,2010,31(6):21-24.
- [16] 侯卓成,杨宁,李俊英,等.傅里叶变换近红外反射用于鸡蛋品质的研究[J].光谱学与光谱分析,2009,29(8):2063-2066.