

近红外光谱法快速检测猪肉中挥发性盐基氮的含量

蔡健荣 万新民 陈全胜*

(江苏大学食品与生物工程学院, 江苏 镇江 212013)

摘要 为了实现快速无损地检测猪肉新鲜度的目的,应用近红外光谱法测定猪肉新鲜度重要指标—挥发性盐基氮(TVB-N)的含量。猪肉原始光谱经标准偏差归一化方法(SNV)预处理后,用联合区间偏最小二乘法(siPLS)建立猪肉预处理后光谱和 TVB-N 含量的校正模型并与经典偏最小二乘法(PLS)模型、间隔偏最小二乘法(iPLS)模型作比较。试验结果表明,利用联合区间偏最小二乘法所建的预测模型最佳,其校正集相关系数(R_c)和交互验证均方根误差(f_{RV})分别为 0.8332 和 3.75,预测集的相关系数(R_p)和预测均方根误差(f_{RP})分别为 0.8238 和 4.17。研究表明利用近红外光谱和联合区间偏最小二乘法可以快速地测定猪肉中挥发性盐基氮的含量。

关键词 光谱学;近红外光谱术;联合区间偏最小二乘;挥发性盐基氮;猪肉

中图分类号 O657.33 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20092910.2808

Feasibility Study for the Use of Near-Infrared Spectroscopy in the Quantitative Analysis of TVB-N Content in Pork

Cai Jianrong Wan Xinmin Chen Quansheng

(School of Food and Biological Engineering, Jiangsu University,
Zhenjiang, Jiangsu 212013, China)

Abstract To non-destructively determine the freshness of pork rapidly, near-infrared (NIR) spectroscopy was applied to quantitative the content of total volatile basic nitrogen (TVB-N) in pork which was an important index of pork freshness. The raw spectra of pork was preprocessed by the normaliyation method of standard deviation (SNV). Synergy interval partial least squares (siPLS) algorithm was used to build the precessed spectra of pork and calibration model of TVB-N content and that model was compared with the models respectively built by classical partial least squares (PLS) and interval PLS (iPLS) algorithms. Experimental results showed that the performance of siPLS model was the best in contrast to PLS and iPLS. The optimal calibration model was achieved with correlation coefficient ($R_c=0.8332$), root mean square error of cross-validation ($f_{RV}=3.75$) in calibration set and correlation coefficient ($R_p=0.8238$), root mean squared error of prediction ($f_{RP}=4.17$) in prediction set. This study demonstrated that NIR spectroscopy with siPLS can be successfully applied as a rapid method to determine the TVB-N of pork rapidly.

Key words spectroscopy; near-infrared spectroscopy; synergic interval PLS(siPLS); TVB-N; pork

1 引言

猪肉是容易腐败的食品,做好肉类新鲜度的检测,对于保障人民食肉安全,更好地实施“放心肉”工程,有着重要的现实意义。挥发性盐基氮(TVB-N)是猪肉在腐败过程中产生的一种物质,是评判猪肉新鲜度的一个重要指标,国标 GB2722-81 依据 TVB-N 含量来划分猪肉新鲜度等级。TVB-N 含量

的测定国标中一般采用半微量定氮法,但此方法样本的前处理过程繁琐、测定时间长,无法满足猪肉新鲜度快速检测的需要。因此,寻求一种快速检测猪肉新鲜度的方法,在猪肉制品的品质检测、工艺控制上具有重要指导意义。

近红外光谱法(NIRS)因其快速、简便、低成本、非破坏性和多组分同时测定等优点受到人们的重视,

收稿日期: 2008-12-08; 收到修改稿日期: 2008-12-29

基金项目: 国家 863 计划(2006AA10Z263)和国家自然科学基金(30771243)资助项目

作者简介: 蔡健荣(1966—),男,教授,博士生导师,主要从事食品与农产品无损检研究。E-mail: jrcai@ujs.edu.cn

* 通信联系人。E-mail: chenjiang0518@yahoo.com.cn

已广泛应用于农业、食品、石油、医药等领域^[1~5]。国外学者先后利用近红外光谱法定量分析了猪肉的脂肪酸、蛋白质、持水率、剪切力等指标^[6~9]，而在定量分析肉品新鲜度的研究还较少。在国内，一般采用感官评定和标准的理化方法分析猪肉的质量，根据文献检索近红外光谱法在肉制品新鲜度检测上的应用报道很少，2006 年侯瑞锋等^[10]用近红外漫反射光谱对肉品新鲜度的检测进行了初步研究，对模型建立和模型优化方法没有详细的阐述。本研究尝试利用联合区间偏最小二乘算法 (siPLS) 建立近红外光谱和 TVB-N 的定量回归模型，与经典偏最小二乘 (PLS) 和间隔偏最小二乘 (iPLS) 模型相比，模型的稳定性和预测能力有了很大的提高。

2 材料与方法

2.1 试验材料

试验所用猪肉为当天屠宰的取自不同猪身上的

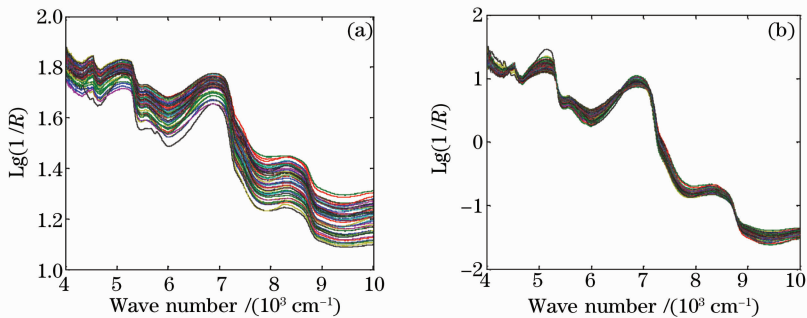


图 1 (a) 猪肉原始近红外光谱图；(b) SNV 预处理的近红外光谱图

Fig. 1 (a) Raw NIR spectra of pork; (b) SNV preprocess NIR spectra of pork

2.2.2 TVB-N 测定

每个样本光谱采集完后用半微量定氮法 (按照 GB/T 5009.44-2003 执行, 见参考文献^[11]) 测定猪肉样本中 TVB-N 的含量。样品测试完后选取其中的 53 个猪肉样本作为校正集建立模型, 其余的 28

表 1 校正集和预测集中猪肉 TVB-N 实测值

Table 1 Measurevalue of pork's TVB-N content in calibration set and prediction set

Set	Units	Set number	Range	Mean value	Standard deviation
calibration set	mg/100 g	53	9.6239~38.5600	15.6206	6.8312
prediction set	mg/100 g	28	10.1825~31.9200	17.8416	7.3378

2.2.3 模型建立方法

尝试采用 siPLS 方法建立模型。用交互验证法确定主成分数和筛选子区间, 以校正集和预测集样本实测值与预测值的相关系数 R_c 和 R_p 、交互验证均方根误差 (root mean square error of cross-validation, f_{RV}) 及预测均方根误差 (root mean squared error of prediction, f_{RP}) 作为评价各种建模

冷鲜后腿肉, 购于雨润肉制品卖场。试验前分别切取 15 g 左右的猪肉块状样本共 81 个, 将它们用保鲜膜包好并逐个编号后置于 4 °C 冰柜中贮藏待测。在 7 天里完成对猪肉样本的近红外光谱采集和 TVB-N 测定。

2.2 主要仪器与检测方法

2.2.1 光谱采集

试验采用 Antaris II 傅里叶变换近红外光谱仪 (美国 Thermo Scientific 公司), InGaAs 检测器, 设备配备 Y 型检测光纤。光谱采集条件: 以仪器内置背景为参比, 光纤漫反射, 扫描范围为 4000~10000 cm^{-1} , 扫描次数 32 次, 分辨率 8 cm^{-1} , 每条光谱含有 1557 个变量。每个样本连续采集光谱 4 次, 取其平均值作为该样本的原始光谱。光谱采集时, 保持实验室内的温度在 25 °C 左右, 湿度基本一致, 测得的所有猪肉的近红外原始光谱如图 1(a) 所示。

个作为预测集来验证模型的稳定性。表 1 列出了猪肉 TVB-N 实测值的变化范围、平均值、标准偏差。单位 (mg /100 g) 表示每 100 g 猪肉中测量的 TVB-N 的 mg 数。

方法的有效指标。数据分析在 Matlab V7.4 (Mathworks, USA) 的软件平台上完成。

3 结果与讨论

3.1 光谱预处理

近红外光谱采集时, 有许多高频随机噪声、基线

漂移、样本颗粒大小和光散射等噪声信息夹入^[12]。这将干扰近红外光谱与样品内有效成分含量间的关系,并直接影响所建立模型的可靠性和稳定性。试验中运用了多元散射校正(MSC)、标准归一化(SNV)、均一化(MC)、极小/极大归一(Min/Max)等四种方法,通过多次对比发现,SNV或MSC的总体效果较好。SNV主要是用来消除表面散射、光程变化对NIR漫反射光谱的影响。最终采用标准归一化(SNV)的预处理方法,SNV预处理光谱如图1(b)所示。

3.2 联合区间偏最小二乘模型的建立

siPLS是对Lars Norgaard^[13~14]于2000年提出的一种波长筛选法的改进,其基本算法步骤为:1)对原始光谱进行预处理;2)在全光谱范围内建立待测品质的偏最小二乘模型(这里称为全局偏最小二乘模型);3)将整个光谱区域划分为多个等宽的子区间,假设为 n 个;4)在每个子区间上进行偏最小二乘回归,建立待测品质的“局部回归模型”,也就是可以得到 n 个局部回归模型;5)以交互验证时的均方根误差 f_{RV} 值为各局部模型的精度衡量标准,分别比较全光谱模型和各局部模型的精度,取出精度较好的前 m 个模型所对应的子区间;6)把这 m 个子区间联合起来进行偏最小二乘回归,建立待测品质的“联合局部回归模型”,同样以交互验证时的均方根误差 f_{RV} 值为各联合局部模型的精度衡量标准,最小 f_{RV} 所对应的联合局部回归模型的子区间组合即为特征波谱区间组合。交互验证均方根误差 f_{RV} 值可按式计算:

$$f_{RV} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2}{n}}$$

式中 y_i 和 \hat{y}_i 分别为交互验证集中第 i 个样本的TVB-N含量的实测值和预测值, n 为交互验证集样本数。

为了考察不同数目的子区间划分和联合的子区间数对模型性能影响,将整个光谱区域分别划分为10~25个子区间,在划分为相同子区间数目的情况下,又尝试分别联合2~4个子区间。表2为猪肉中TVB-N的联合区间偏最小二乘定量模型的分析结果。

由表2可以看出,最优TVB-N的联合区间偏最小二乘定量模型在光谱区间划分为21时获得,采纳的主成分因子数为10个,联合的子区间为4、7、17和21,对应的波数范围分别为4867.4~5149 cm^{-1} ,

5723.7~6005.2 cm^{-1} , 8577.8~8859.4 cm^{-1} 和9719~10001 cm^{-1} ,如图2所示。图3为该模型校正集和预测集样本实测值和预测值之间的散点图, R_c 和RMSECV(f_{RV})分别为0.8332和3.75; R_p 和 f_{RP} 分别为0.8238和4.17,可以看出预测值与实测值有较好的相关性。

表2 选择不同子区间数的联合区间偏最小二乘分析模型的结果

Table 2 Results of siPLS calibration model selected different spectral regions

Number of intervals	PLS components	Selected intervals	RMSECV (f_{RV})
10	9	[3 10]	4.76
11	9	[3 4 5 11]	4.39
12	7	[3 7 11 12]	4.46
13	8	[3 6 10 13]	4.46
14	9	[3 6 11 14]	3.95
15	6	[3 10 13]	4.23
16	8	[3 6 7]	4.18
17	9	[3 7 15 17]	4.24
18	10	[3 7 14 18]	4.11
19	8	[5 9 17 19]	4.06
20	8	[4 8 15 16]	4.08
21	10	[4 7 17 21]	3.75
22	8	[4 12 22]	4.16
23	9	[6 10 23]	4.13
24	10	[4 6 20 23]	4.03
25	9	[4 10 21 25]	4.18

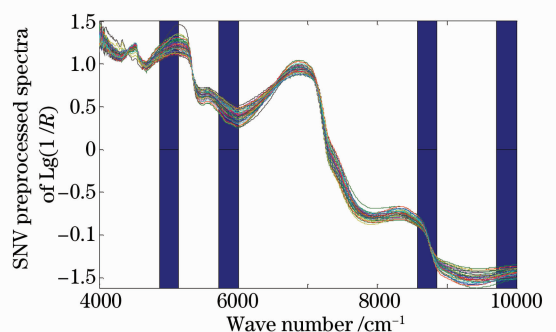


图2 联合区间偏最小二乘模型选择的最佳子区间 [4 7 17 21]

Fig. 2 Optimal spectral region selected by siPLS with intervals number 4, 7, 17 and 21

3.3 siPLS模型预测结果讨论

在预测模型建立过程中,为了显示siPLS模型的优越性,siPLS模型的预测性能分别与PLS模型和iPLS模型相比较,比较的结果如表3所示。从表中可以看出,利用PLS建模时,PLS最佳模型采纳的主成份数为4,校正集的 R_c 和 f_{RV} 分别为0.6758

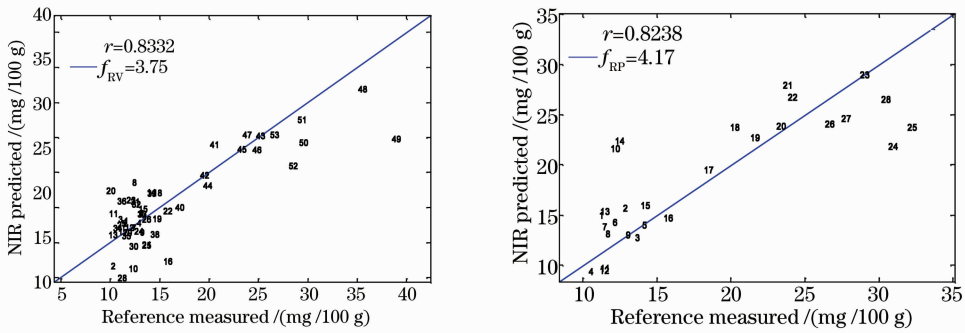


图3 校正集(a)和预测集(b)样本中 TVB-N siPLS 模型的预测值与实测值之间的散点图

Fig. 3 Scattered point map between measured value versus NIR value predicted of TVB-N by siPLS in calibration(a) and prediction (b) set

表3 猪肉 TVB-N 不同方法最佳模型的分析结果

Table 3 Comparison of analyzed results with full-spectrum PLS, iPLS and siPLS models of TVB-N in pork

Selected model	Number of variables	RMSECV(f_{RV})	R_c	Components	RMSEP(f_{RP})	R_p
PLS	1557	5.01	0.6758	4	5.76	0.6982
iPLS	98	3.93	0.8144	8	5.39	0.7543
siPLS	292	3.75	0.8332	10	4.17	0.8238

和 5.01, 预测集的 R_p 和 f_{RP} 分别为 0.6982 和 5.76; 利用 iPLS 建模时, iPLS 最佳模型采纳的主因子数为 8, 校正集的 R_c 和 f_{RV} 分别为 0.8144 和 3.93, 预测集的 R_p 和 f_{RP} 分别为 0.7543 和 5.39。

与 PLS 和 iPLS 得到的模型结果相比较, siPLS 模型的模型精度最高, 预测性能最佳。在本研究中, TVB-N 是动物性食品由于酶和微生物的作用, 在腐败过程中, 使蛋白质分解而产生氨以及胺类等碱性含氮物质, 经典 PLS 模型是在全光谱区域内 ($4000 \sim 10000 \text{ cm}^{-1}$) 建立的模型, 全光谱区域内含有大量与 TVB-N 含量无关的光谱变量, 这些冗余信息的介入势必在一定程度上降低了模型的预测性能。通常情况下, 在 PLS 模型建立过程中, 有必要对光谱的范围进行选择^[15], 但是在没有先验知识的指导下, 光谱范围的选择又具有一定的随机性。iPLS 建模原理和 siPLS 基本相同, 差别是 iPLS 模型的建立选择的只是在一个子区间上的最佳模型, 并没有联合精度较高的几个子区间^[16]。近红外光谱的信息主要来源于含氢基团(如 C-H、O-H、N-H、S-H 等)伸缩振动的倍频吸收和合频吸收, 单独的一个子区间是不能很好地反映这些倍频和合频吸收信息的。SiPLS 用于猪肉中 TVB-N 定量模型的建立, 把与 TVB-N 相关性较大的几个子区间联合起来, 保留了大量与 TVB-N 含量相关的近红外光谱信息, 也去除了与 TVB-N 无关的噪声信息, 模型精

度有了很大提高。

4 结 论

研究利用联合区间偏最小二乘法对猪肉近红外光谱的特征光谱区域进行了选取, 建立了 TVB-N 的预测模型, 与经典偏最小二乘模型和间隔偏最小二乘法模型相比, 不仅有效地减少了建模所用的变量数和剔除噪声过大的谱区, 同时也有效地提高了猪肉 TVB-N 含量定量回归模型的稳定性和预测精度。结果表明利用近红外光谱技术和联合区间偏最小二乘算法能快速无损地检测猪肉新鲜度的重要指标之一挥发性盐基氮含量。

参 考 文 献

- Liu Yande, Chen Xingmiao, Ouyang Aiguo. Non-destructive measurement of soluble solid content in gannan navel oranges by visible/near-infrared spectroscopy[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(3): 478~481
刘燕德, 陈兴苗, 欧阳爱国. 可见/近红外光谱法无损检测赣南脐橙可溶性固形物[J]. *光学学报*, 2008, **28**(3): 478~481
- Zhao Jiewen, Guo Zhiming, Chen Quansheng *et al.*. Identification of authenticity of tea with near infrared spectroscopy based on support vector machine[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(12): 2302~2306
赵杰文, 郭志明, 陈全胜 等. 近红外光谱法快速检测绿茶中儿茶素的含量[J]. *光学学报*, 2008, **28**(12): 2302~2306
- Ding Haiquan, Lu Qipeng, Piao Renguan *et al.*. Optimum choice of combination wavelengths in near infrared analysis for soil organic matter[J]. *Optics and Precision Engineering*, 2007,

- 15(12): 1946~1951
丁海泉, 卢启鹏, 朴仁官等. 土壤有机质近红外光谱分析组合波长的优选[J]. 光学精密工程, 2007, **15**(12): 1946~1951
- 4 Liu Fei, He Yong, Wang Li. Methods for the prediction of sugar content of rice wine using visible-near infrared spectroscopy[J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(11): 2054~2058
刘飞, 何勇, 王莉. 黄酒糖度预测的可见近红外光谱方法研究[J]. 光学学报, 2007, **27**(11): 2054~2058
- 5 Han Donghai, Wang Jiahua. Review of nondestructive measurement of fruit quality by means of near infrared spectroscopy[J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(8): 1123~1131
韩东海, 王加华. 水果内部品质近红外光谱无损检测研究进展[J]. 中国激光, 2008, **35**(8): 1123~1131
- 6 A. Ripoché, A. S. Guillard. Determination of fatty acid composition of pork fat by Fourier transform infrared spectroscopy [J]. *Meat Science*, 2001, (58): 299~304
- 7 Y. Hu, K. Guo, T. Suzuki *et al.*. Quality evaluation of fresh pork using visible and near-infrared spectroscopy with fiber optics in intertance mode [J]. *Transactions of the ASABE*, 2008, **51**(3): 1029~1033
- 8 J. C. Forrest, M. T. Morgan, C. Borggaard *et al.*. Development of technology for the early post mortem prediction of water holding capacity and drip loss in fresh pork [J]. *Meat Science*, 2000, **55**(1): 115~122
- 9 N. Barlocco, A. Vadell, F. Ballesteros *et al.*. Predicting intramuscular fat, moisture and Warner-Bratzler shear force in pork muscle using near infrared reflectance spectroscopy [J]. *Animal Science*, 2006, **82**: 111~116
- 10 Hou Ruifeng, Huang Lan, Wang Zhongyi *et al.*. The preliminary study for testing freshness of meat by using near-infrared reflectance spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2006, **26**(12): 2193~2196
- 侯瑞锋, 黄岚, 王忠义等. 用近红外漫反射光谱检测肉品新鲜度的初步研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2006, **26**(12): 2193~2196
- 11 National Standardization Technical Committee. GB/T 5009.44-2003. Method for Analysis of Hygienic Standard of Meat and Meat Products. Beijing: China Standard Press, 2004
中华人民共和国国家标准. GB/T 5009.44-2003. 《肉与肉制品卫生标准的分析方法论》. 北京: 中国标准出版社, 2004
- 12 Lu Wanzhen, Yuan Hongfu, Xu Guangtong *et al.*. Modern Near Infrared Spectroscopy Analytical Technology[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2000, 165~168
陆婉珍, 袁洪福, 徐广通等. 现代近红外光谱分析技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2000, 165~168
- 13 L. Norgaard, A. Saudland, J. Wagner *et al.*. Interval partial least squares regression (iPLS): a comparative chemometric study with an example from near-infrared spectroscopy [J]. *Applied Spectroscopy*, 2000, **54**(3): 413~419
- 14 R. Leardi, L. Norgaard. Sequential application of backward interval PLS and genetic algorithms for the selection of relevant spectral regions [J]. *Journal of Chemometrics*, 2004, **18**(11): 486~497
- 15 Chu Xiaoli, Yuan Hongfu, Lu Wanzhen. Progress and application of spectral data pretreatment and wavelength selection methods in nir analytical technique [J]. *Progress in Chemistry*, 2004, **16**(4): 528~542
褚小立, 袁洪福, 陆婉珍. 近红外分析中光谱预处理及波长选择方法进展与应用 [J]. 化学进展, 2004, **16**(4): 528~542
- 16 A. F. C. Pereira, M. J. C. Pontes, F. F. Gambarra *et al.*. NIR spectrometric determination of quality parameters in vegetable oils using iPLS and variable selection [J]. *Food Research International*, 2008, **41**(4): 341~348