

鲜肉中不饱和脂肪酸近红外检测方法优化

牛晓颖¹, 邵利敏², 赵志磊^{1*}, 焦慎江¹, 李晓灿¹, 董芳¹

1. 河北大学质量技术监督学院, 河北 保定 071002

2. 河北农业大学机电工程学院, 河北 保定 071001

摘要 不饱和脂肪酸是鲜肉脂肪的基本组成成分, 其种类和含量直接影响鲜肉的风味和品质。不同于用时长, 破坏样品的气相色谱法, 近红外分析可快速, 无损地对鲜肉中不饱和脂肪酸进行定量检测。选取了驴肉, 牛肉, 羊肉和猪肉鲜肉样品共63个, 在4 000~12 500 cm^{-1} 波段上, 分别采集了肉块样品和粉碎口径3 mm的肉糜样品在5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 $^{\circ}\text{C}$ 下的近红外漫反射光谱, 并使用气相色谱法作为参考检测了样品的不饱和脂肪酸含量。为优化模型性能, 比较了不同温度下肉块和肉糜样品全波段光谱的棕榈油酸、亚油酸、油酸、二十四碳一烯酸和总不饱和脂肪酸的偏最小二乘模型参数, 发现棕榈油酸和总不饱和脂肪酸的5 $^{\circ}\text{C}$ 肉糜光谱模型, 亚油酸的35 $^{\circ}\text{C}$ 和油酸的25 $^{\circ}\text{C}$ 肉糜光谱模型, 以及二十四碳一烯酸的15 $^{\circ}\text{C}$ 肉块光谱模型较佳, 且温度对模型的影响不具有明显的规律性。在较佳模型的基础上, 分别以220, 440, 881和1 762个变量为窗口区间, 使用前向和反向区间偏最小二乘法对波长进行了优选, 发现棕榈油酸、亚油酸、油酸和总不饱和脂肪酸以220个变量作为窗口的反向区间偏最小二乘模型, 以及二十四碳一烯酸以440个变量为窗口的前向区间偏最小二乘模型较佳, 且预测性能均优于全波段PLS模型。其中棕榈油酸的建模波段为: 4 425.5~4 636.6, 4 849.5~5 272.4, 5 486.6~5 696.7, 7 398.6~7 818.8, 8 031.1~8 666.5, 9 947.7~10 363.6, 12 495.5~12 498.4 cm^{-1} ; 亚油酸的建模波段为: 4 000.6~4 423.9, 5 273.4~5 698.6, 7 398.6~9 090.8, 10 576.7~10 787.8, 12 495.5~12 498.4 cm^{-1} ; 油酸的建模波段为: 4 000.6~4 423.9, 4 637~4 848.2, 7 398.6~8 242.3, 8 455.4~9 090.8, 9 947.7~10 787.8, 12 495.5~12 498.4 cm^{-1} ; 二十四碳一烯酸的建模波段为: 4 849.1~5 272.4 cm^{-1} ; 总不饱和脂肪酸的建模波段为: 4 000.6~4 423.9, 4 637~5 698.6, 9 097.5~9 515.1, 9 940.3~10 575.7, 11 646~12 060.6, 12 273.7~12 498.4 cm^{-1} 。使用偏最小二乘法对优选波长光谱数据进行降维, 利用得到的潜在变量作为各指标最小二乘-支持向量机模型的输入, 并和各指标的区间偏最小二乘模型进行了性能的比较, 发现最小二乘-支持向量机模型的各项指标定量结果最优。棕榈油酸、亚油酸、油酸、二十四碳一烯酸和总不饱和脂肪酸最优模型的校正集相关系数和均方根误差, 以及留一交叉验证相关系数, 均方根误差及相对预测误差分别为: 0.974, 1.403 $\text{mg} \cdot (100 \text{g})^{-1}$, 0.973, 1.428 $\text{mg} \cdot (100 \text{g})^{-1}$, 4.31; 0.99, 2.233 $\text{mg} \cdot (100 \text{g})^{-1}$, 0.99, 2.263 $\text{mg} \cdot (100 \text{g})^{-1}$, 7.21; 0.982, 8.194 $\text{mg} \cdot (100 \text{g})^{-1}$, 0.982, 8.223 $\text{mg} \cdot (100 \text{g})^{-1}$, 5.19; 0.921, 0.224 $\text{mg} \cdot (100 \text{g})^{-1}$, 0.92, 0.225 $\text{mg} \cdot (100 \text{g})^{-1}$, 2.52; 0.996, 24.21 $\text{mg} \cdot (100 \text{g})^{-1}$, 0.995, 26.045 $\text{mg} \cdot (100 \text{g})^{-1}$, 10.01。其中, 亚油酸、油酸和总不饱和脂肪酸最优模型的交叉验证相对预测误差超过5, 棕榈油酸最优模型的交叉验证相对预测误差接近5, 二十四碳一烯酸的交叉验证相对预测误差接近3, 各指标最优模型的预测性能较为令人满意。研究结果表明, 波段优选, 偏最小二乘降维以及最小二乘-支持向量机算法的结合可对鲜肉中单个不饱和脂肪酸及总不饱和脂肪酸指标的近红外光谱定量结果进行有效的优化。

关键词 鲜肉; 不饱和脂肪酸; 近红外光谱; 偏最小二乘降维; 最小二乘-支持向量机

中图分类号: O433.1 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)02-0443-05

收稿日期: 2017-12-27, 修订日期: 2018-05-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(31201430)和河北省自然科学基金项目(C2016201092)资助

作者简介: 牛晓颖, 女, 1980年生, 河北大学质量技术监督学院副教授 e-mail: xiaoyingniu@126.com

* 通讯联系人 e-mail: zhaozhilei-3208@163.com

引言

脂肪酸是鲜肉脂肪的基本组成成分之一。不饱和脂肪酸及多种单个不饱和脂肪酸如棕榈油酸, 亚油酸, 油酸等的组成和含量直接影响肉品的风味和加工品质^[1]。脂肪酸检测一般使用毛细管气相色谱法, 该方法具有前处理复杂繁琐, 成本高及不够环保等缺点^[2]。近些年, 使用近红外光谱快速、无损地检测新鲜肉品中的脂肪酸含量成为研究热点^[2-9]。但模型的预测性能需要改善, 同时, 未见使用近红外对驴肉脂肪酸含量进行检测的研究文献。

本工作建立并优化了驴肉, 牛肉, 羊肉和猪肉鲜肉中不饱和脂肪酸的近红外检测模型, 比较了不同温度(5~35 °C 范围以 5 °C 为梯度)下肉块和肉糜样品的棕榈油酸, 亚油酸, 油酸, 二十四碳一烯酸和总不饱和脂肪酸的偏最小二乘(partial least square, PLS)模型, 区间偏最小二乘(interval PLS, iPLS)和最小二乘-支持向量机(least squares-support vector machine, LS-SVM)模型的性能。

1 实验部分

1.1 材料

选取了 63 个鲜肉样品, 包括 40 个驴肉样品(购自保定市永茂驴肉), 7, 8, 8 个牛, 羊和猪肉样品(购自本地超市)。肉块样品的长×宽×厚约为 5 cm×5 cm×2 cm, 采集了肉块光谱后, 使用板孔直径为 3 mm 的绞肉机(名健 MGC-090)将样品绞成肉糜, 装入直径 5 cm 的石英样品杯压实。

1.2 光谱采集和参考方法

使用德国布鲁克公司的 MPA 近红外光谱仪及 OPUS 6.0 软件采集了样品的漫反射光谱, 波段为 4 000~12 500 cm^{-1} 。光谱采集使用的检测器为 Pbs, 分辨率 2 cm^{-1} , 扫描次数 32 次。为控制样品温度, 将样品放置在生化培养箱(上海飞越 LRH-70)中进行 0.5~1 h 的温度平衡, 光谱采集前使

用手持式红外测温仪(美国福禄克 MT4 MAX)测量样品温度。

采集光谱后, 根据国标 GB/T 5413.27—2010《婴幼儿食品和乳品中脂肪酸的测定》制备样品, 然后使用气相色谱仪(安捷伦 GC450)进行测定。条件如下, 色谱柱: 固定液 100%二氧丙基聚硅氧烷(100 m×0.25 mm, 0.20 μm); 载气和流速: 氮气 1.0 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 进样口温度: 260 °C; 分流比: 30:1; 检测器温度: 280 °C; 柱温箱: 初始温度 140 °C, 保持 5 min, 以 4 °C· min^{-1} 升温至 240 °C, 保持 15 min; 进样量: 1.0 μL 。

2 结果与讨论

2.1 光谱及脂肪酸检测

图 1 为不同温度肉块样品的平均光谱, 光谱在 4 000~7 500 cm^{-1} 波段上几乎完全重叠在一起, 在 7 500~12 500 cm^{-1} 波段的吸光度略有区别, 但没有规律性。肉糜样品光谱也呈现类似特点。将杠杆系数和学生化残差明显较大的样品作为异常样品剔除, 棕榈油酸、亚油酸、油酸、二十四碳一烯酸和总不饱和脂肪酸的肉块/肉糜样品集分别剩余 62, 62, 61/60, 61, 62/63 个样品作为校正集, 样品集统计数据见表 1。

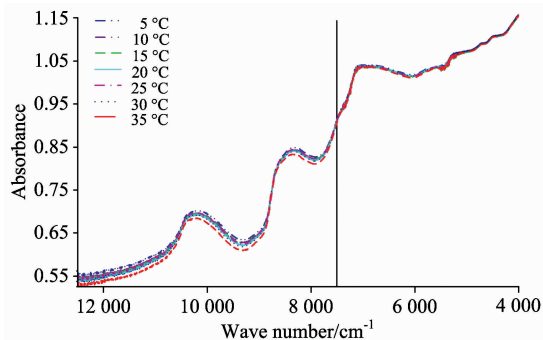


图 1 不同温度肉块样品的平均光谱
Fig. 1 Average spectra of intact samples at different temperatures

表 1 样品集统计数据

Table 1 Characteristic of intact and minced sample sets

指标	样品类别	样品数	浓度范围/ [$\text{mg} \cdot (100 \text{g})^{-1}$]	平均值/ [$\text{mg} \cdot (100 \text{g})^{-1}$]	标准偏差/ [$\text{mg} \cdot (100 \text{g})^{-1}$]
棕榈油酸(C16:1)	肉块/肉糜	62	0.98~22.91	9.05	6.16
亚油酸(C18:2n-6)	肉块/肉糜	62	8.26~70.61	33.42	16.31
油酸(C18:1n-9)	肉块	61	1.03~151.91	46.94	42.77
	肉糜	60		47.70	42.71
二十四碳一烯酸(C24:1n-9)	肉块/肉糜	61	0.38~3.20	1.40	0.57
总不饱和脂肪酸	肉块	62	18.72~926.61	229.09	253.60
	肉糜	63		237.68	260.61

2.2 不同温度 PLS 模型的比较

用全波段建立了不同温度下各指标在肉块样品和肉糜样品中的定量模型, 并比较了各模型的交叉验证均方根误差(root mean square error of cross validation, RMSECV), 见图 2 和图 3。比较图 2 和图 3 可发现, 肉糜样品的棕榈油酸, 亚

油酸和总不饱和脂肪酸模型 RMSECV 明显小于肉块样品模型; 油酸的肉块和肉糜模型的 RMSECV 相同, 但肉糜模型因子数为 7, 小于肉块模型的 10, 因此认为肉糜模型较优; 二十四碳一烯酸的肉块模型略优于肉糜模型。

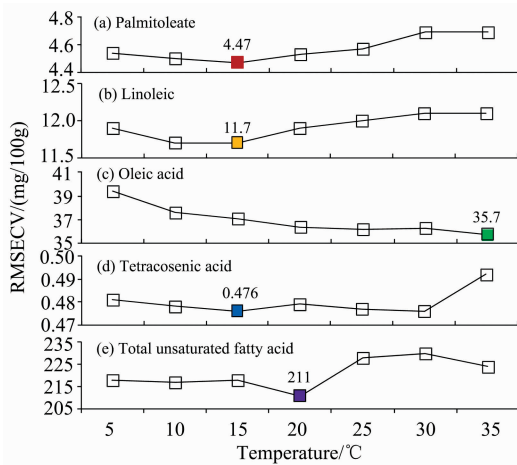


图 2 不同温度肉块样品 PLS 模型的 RMSECV

Fig. 2 RMSECV of PLS models with spectra of intact samples at different temperatures

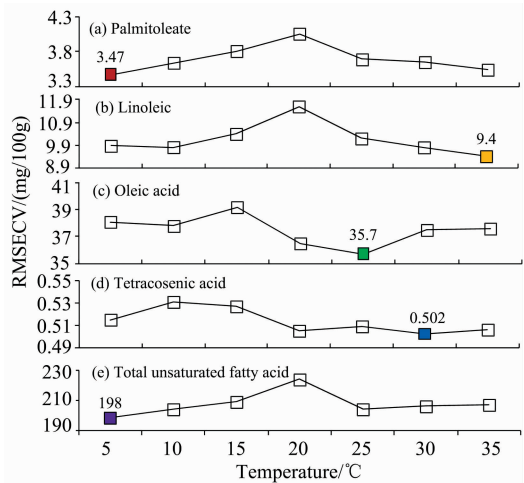


图 3 不同温度肉糜样品 PLS 模型的 RMSECV

Fig. 3 RMSECV of PLS models with spectra of minced samples at different temperatures

2.3 iPLS 模型波段筛选

比较了以 220, 440, 881 和 1 762 个变量为窗口区间的前向 iPLS(forward iPLS, FiPLS)和反向 iPLS(reverse iPLS, RiPLS)模型性能。棕榈油酸、亚油酸、油酸和总不饱和脂肪酸均在使用 RiPLS 方法以 220 个变量为窗口时得到较优模型,而二十四碳一烯酸以 440 个变量为窗口的 FiPLS 模型较优,各模型 RMSECV 均低于全波段 PLS 模型,见表 2。但交

叉验证相对预测误差(ratio of prediction to deviation of cross validation, RPDcv)为 1.3~2.25, 仍需提高。同时, 筛选出的建模波段大多与脂肪酸中 C—H 官能团的振动有关, 如棕榈油酸模型所使用的 4 424.9~4 636, 5 485.5~5 696.7, 8 031.1~8 666.5 和 9 947~10 363.6 cm^{-1} 波段分别覆盖了 C—H 振动的组合频, 一级, 二级和三级倍频出现的区域^[10]。

表 2 iPLS 模型参数

Table 2 Parameters of iPLS models

指标	校正		交叉验证			因子数
	<i>r</i>	RMSEC/[$\text{mg} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$]	<i>r_{cv}</i>	RMSECV/[$\text{mg} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$]	RPDcv	
棕榈油酸	0.971	1.45	0.895	2.73	2.25	8
亚油酸	0.988	2.51	0.884	7.55	2.16	7
油酸	0.974	9.60	0.724	29.30	1.46	7
二十四碳一烯酸	0.887	0.26	0.643	0.44	1.30	4
总不饱和脂肪酸	0.985	44.70	0.763	167.80	1.55	8

表 3 基于优选波长潜在变量的 LS-SVM 模型参数及与前人文献的比较

Table 3 Parameters of LS-SVM models with LVs extracted from selected bands, and RPDcv reported by other researchers

指标	校正		交叉验证			输入 LVs	前人文献 RPDcv	
	<i>r</i>	RMSEC/[$\text{mg} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$]	<i>r_{cv}</i>	RMSECV/[$\text{mg} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$]	RPDcv		文献[3]	文献[4]
棕榈油酸	0.974	1.40	0.973	1.43	4.31	8	2.42	2.63
亚油酸	0.990	2.23	0.990	2.26	7.21	7	6.18	2.89
油酸	0.982	8.19	0.982	8.22	5.19	7	2.02	4.68
二十四碳一烯酸	0.921	0.22	0.920	0.23	2.52	4	—	—
总不饱和脂肪酸	0.996	24.21	0.995	26.05	10.01	8	—	—

2.4 LS-SVM 模型

提取了优选波段上 PLS 模型的潜在变量(latent variables, LVs)输入到各指标的 LS-SVM 模型中, 结果见表 3。

建模所使用的核函数为径向基核函数。核函数的核参数和回归误差权重的寻优采用留一交叉验证进行。比较表 3 和表 2 发现, 各指标的 RPDcv 均有较大提高, RMSEC 与 RMSECV

值非常相近,模型性能更加稳定。从表 3 还可发现,本模型的 RPD_{cv} 参数均高于前人研究文献,说明预测性能较优。亚油酸,油酸和总不饱和脂肪酸 LS-SVM 模型的 RPD_{cv} 超过了 5,棕榈油酸模型接近 5,表明模型的预测性能优秀,精度较高;二十四碳一烯酸的 RPD_{cv} 为 2.52,超过 2,模型校正性能较好,可用于预测。

3 结 论

比较了不同温度肉块和肉糜样品光谱不饱和脂肪酸的全

波段 PLS 模型,发现温度对模型的影响没有明显的规律性。使用 iPLS 方法优选波长,以其潜在变量作为输入的 LS-SVM 模型最优。棕榈油酸、亚油酸、油酸、二十四碳一烯酸和总不饱和脂肪酸最优模型的 RPD_{cv} 分别为 4.31, 7.21, 5.19, 2.52 和 10.01,均优于前人研究文献中报道的精度。结果表明,波段优选,PLS 降维以及 LS-SVM 算法相结合可使鲜肉不饱和脂肪酸的近红外检测结果有效优化。

References

- [1] Lucarini M, Saccani G, D'Evoli L, et al. Food Chem., 2013, 140(4): 837.
- [2] Lucarini M, Durazzo A, Sánchez Del Pulgar J, et al. Food Chem., 2017, 267: 223.
- [3] LUO Xiang, LIU Bo-ping, ZHANG Xiao-lin, et al(罗 香, 刘波平, 张小林, 等). Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析试验室), 2007, 26(10): 25.
- [4] Riovanto R, De Marchi M, Cassandro M, et al. Food Chem., 2012, 134(4): 2459.
- [5] Zamora-Rojas E, Garrido-Varo A, De Pedro-Sanz E, et al. Meat Sci., 2013, 95(3): 503.
- [6] Prieto N, Uttaro B, Mapiye C, et al. Meat Sci., 2014, 98(4): 585.
- [7] Prieto N, Dugan M E R, López-Campos O, et al. Meat Sci., 2012, 90(1): 43.
- [8] Prieto N, López-Campos ó, Aalhus J L, et al. Meat Sci., 2014, 98(2): 279.
- [9] Pullanagari R R, Yule I J, Agnew M. Meat Sci., 2015, 100: 156.
- [10] Workman J, Weyer J L. Practical Guide to Interpretive Near-Infrared Spectroscopy(近红外光谱解析实用指南). Translated by CHU Xiao-li, XU Yu-peng, TIAN Gao-you(褚小立, 许育鹏, 田高友, 译). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2009. 19.

Optimization of Methods for Quantitative Analysis of Unsaturated Fatty Acid in Fresh Meat Based on NIR

NIU Xiao-ying¹, SHAO Li-min², ZHAO Zhi-lei^{1*}, JIAO Shen-jiang¹, LI Xiao-can¹, DONG Fang¹

1. College of Quality and Technical Supervision, Hebei University, Baoding 071002, China

2. College of Mechanical and Electrical Engineering, Hebei Agricultural University, Baoding 071001, China

Abstract Unsaturated fatty acids (UFA) are basic composition of fresh meat fat. The composition and content of UFA in fresh meat directly determine its flavor and quality. Differing from being time consuming and causing sample destruction of Gas chromatography, Near-infrared spectroscopy can be used to determine UFA in meat rapidly and non-destructively. NIR diffuse reflectance spectra of sixty-three fresh meat samples including donkey meat, beef, mutton and pork were acquired in the band of 4 000~12 500 cm⁻¹ at temperatures of 5, 10, 15, 20, 25, 30 and 35 °C. Gas chromatography was used as the reference method to determine the composition and content of UFA in samples. Partial least square (PLS) Calibration models for individual UFA of palmitoleate, linoleic, oleic and tetracosenic acid, and total UFA (TUFA) were developed with all band spectra data of intact and minced samples (diameter of 3 mm) at different temperatures, respectively. The better performances of PLS models for palmitoleate and TUFA were attained with spectra of minced samples at 5 °C; for linoleic and oleic acid with spectra of minced samples at 35 and 25 °C respectively; and for tetracosenic acid with spectra of intact samples at 15 °C. The influence of sample temperatures on the performances of models for the five indexes was irregularly. Then forward and reverse interval PLS (FiPLS and RiPLS) with interval size of 1 762, 881, 440 and 220 variables were performed to select optimal bands based on all band PLS models. For palmitoleate, linoleic, oleic acid and TUFA, the method of RiPLS with interval size of 220 variables gained better prediction, while for tetracosenic acid the performance of FiPLS model with interval of 440 variables was better than the else iPLS models and all band PLS models. The optimal bands were 4 425~4 636, 4 849~5 272, 5 486~5 696.7, 7 398.6~7 818,

8 031.1~8 666.5, 9 947~10 363.6 and 12 495.5~12 498.4 cm^{-1} for palmitoleate; 4 000.6~4 423.9, 5 273.4~5 698.6, 7 398.6~9 090.8, 10 576.7~10 787.8 and 12 495.5~12 498.4 cm^{-1} for linoleic; 4 000.6~4 423.9, 4 637~4 848.2, 7 398.6~8 242.3, 8 455.4~9 090.8, 9 947~10 787.8 and 12 495.5~12 498.4 cm^{-1} for oleic acid; 4 849.1~5 272.4 cm^{-1} for tetracosenic acid; and 4 000.6~4 423.9, 4 637~5 698.6, 9 097.5~9 515.1, 9 940.3~10 575.7, 11 646~12 060.6 and 12 273.7~12 498.4 cm^{-1} for TUFA. The spectra data of optimal bands were compressed by PLS. The latent variables obtained from compression were used as input to Least squares-support vector machine (LS-SVM) models for the five indexes. The performances of LS-SVM models were optimal in comparisons with iPLS models. The correlation coefficients and root mean square error of calibration and leave-one-out cross validation, and ratio of prediction to deviation of cross validation (RPDev) of the optimal models were 0.974, 1.403 $\text{mg} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$, 0.973, 1.428 $\text{mg} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$ and 4.31 for palmitoleate; 0.99, 2.233 $\text{mg} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$, 0.99, 2.263 $\text{mg} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$ and 7.21 for linoleic; 0.982, 8.194 $\text{mg} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$, 0.982, 8.223 $\text{mg} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$ and 5.19 for oleic; 0.921, 0.224 $\text{mg} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$, 0.92, 0.225 $\text{mg} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$ and 2.52 for tetracosenic acid; and 0.996, 24.21 $\text{mg} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$, 0.995, 26.045 $\text{mg} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$, 10.01 for TUFA. The RPDev of linoleic, oleic acid and TUFA models were all more than 5, and the one of palmitoleate was near 5, and the one of tetracosenic acid near 3. The prediction performances of NIR models for the five indexes were satisfied. The results show that the method of combination band selection and PLS compression with LS-SVM can optimize the prediction performance of NIR quantitative models for individual UFA and TUFA in fresh meat.

Keywords Fresh meat; Unsaturated fatty acid; NIR; PLS compression; LS-SVM

(Received Dec. 27, 2017; accepted May 6, 2018)

* Corresponding author

关于《光谱学与光谱分析》调整审稿费收费标准的通知

尊敬的《光谱学与光谱分析》广大作者、读者：我刊自 2018 年 7 月 1 日以后登记的稿件向投稿作者收取审稿费 200 元/篇，在您投稿之前，为免受经济损失，请您必须考虑：

1. 没有创新的一般性稿件，请您不要投稿。
2. 没有国家级基金资助的稿件，请您不要投稿。
3. 不是光谱专业的稿件，请您不要投稿。
4. 与其他文章重合率超过 10% 的稿件，请您不要投稿。

所投稿件经初审通过后，作者会收到缴纳审稿费的通知。请作者及时从我刊网站(<http://www.gpxygpx.com>)查询稿件是否处于交审稿费状态，在收到通知后，请及时缴纳审稿费；如在 10 天之内没有收到您的审稿费，被视为自动放弃，我刊不再受理。交费后我刊开据增值税电子普通发票，并传至作者提供的电子邮箱，作者可自行打印。

联系电话：010-62181070, 62182998

电子邮箱：chngpxygpx@vip.sina.com

感谢您多年来对《光谱学与光谱分析》的支持和厚爱！

《光谱学与光谱分析》期刊社

2018 年 6 月 30 日