

基于激光诱导击穿光谱对长白山黑猪肉部位分类

林晓梅¹, 孙浩然², 许毓婷³, 林京君², 王跃⁴, 王振兴⁴, 高勋^{3*}

1. 长春工业大学电气与电子工程学院, 吉林 长春 130012
2. 长春工业大学机电工程学院, 吉林 长春 130012
3. 长春理工大学理学院, 吉林 长春 130022
4. 吉林大学中日联谊医院胸外科, 吉林 长春 130033

摘要 猪肉内部结构成分复杂, 各部位的成分相似, 分辨较为困难。结合激光诱导击穿光谱技术, 通过光谱分析的方式提高分类精度。以5种不同部位的长白山黑猪肉(里脊肉、梅花肉、后腿肉、前腿肉、五花肉)作为待测样品, 通过冷藏、切片等预处理方法, 探究激光诱导击穿光谱技术鉴别猪肉脂肪与肌肉及其不同部位的可行性。首先通过采集猪肉脂肪样品与肌肉样品的LIBS谱线信息发现, 猪肉中Mg, K, Fe, Cu, Ca和Na等元素较为丰富, 并在脂肪样品光谱中发现C—N键, 与肌肉样品LIBS谱线信息相比, 脂肪样品受其内部水分、有机质成分影响致使其谱线信息背景和噪声信号干扰较大, 二者谱线信息存在一定差异, 说明LIBS可对脂肪组织与肌肉组织进行鉴别。通过对目标元素Ca, Na, Mg, K和Al其LIBS特征谱线强度进行检测, 计算Mg/Ca, Al/Ca, Na/Ca和K/Ca比值, 发现与Al/Ca和Mg/Ca相比, Na/Ca和K/Ca各部位元素比值分布差异明显, 在此基础上, 根据Na/Ca和K/Ca比值, 计算猪肉各部位元素分布决策阈值 $[(1-\alpha)=90\%]$ 。发现与Al/Ca和Mg/Ca比值相比, Na/Ca和K/Ca更能明显的反应出各部位元素分布的不同。其比值分布阈值基本可对猪肉各部位进行区分。以前腿肉与后腿肉为例, 前腿肉Na/Ca和K/Ca比值分别分布在1.29~1.58和0.31~0.42, 后腿肉Na/Ca和K/Ca比值分别分布在0.98~1.18和0.15~0.23。其元素比值分布无明显重叠。最后, 为提高LIBS技术对猪肉不同组织分类的可靠性, 将光谱元素强度比值数据与主成分分析法相结合, 基本可以实现对猪肉各部位的分类, 说明元素特征谱线强度比值在对猪肉各部位分类时具有一定的预测精度。该工作证明, 使用激光诱导击穿光谱技术对猪肉进行分类识别等定性分析时具有一定可行性, 有望适用于其他生物组织检测分析。

关键词 激光诱导击穿光谱; 猪肉分类; 元素强度比; 主成分分析

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)01-0299-06

引言

猪肉中蛋白质、脂肪、碳水化合物和各种元素成分丰富^[1], 是人类餐桌上的主要副食品。由于猪肉市场巨大, 导致一些无良商家为了谋取利益, 通过真假混卖的方法, 使用一些较便宜部位替代较为昂贵的部位, 例如使用后腿或前腿肉替代里脊或梅花肉进行出售, 欺骗消费者。长期如此, 会对我国的猪肉企业品牌信誉以及消费产业链造成巨大损失及不良影响。传统屠宰场中一般通过人工方法对猪肉进行分类,

但这种方法主观性较强, 缺乏客观分类指标。因此, 寻找一种快速、客观的方法对猪肉部位进行鉴别与分类具有重要意义。

由于猪肉成分复杂, 状态易受温度、时间等环境因素影响, 猪肉检测鉴别较为困难。Sacristán等与Tu等分别使用荧光光谱法和火焰原子吸收法对猪肉中重金属元素进行检测^[2-3], 检测到猪肉中含有Cr, Cu等金属元素, 但样品预处理繁琐, 分析时间长。激光诱导击穿光谱(laser induced breakdown spectroscopy)是一种新型光谱检测技术, 可对物质元素成分进行定性或定量分析, 具有快速、实时及多种元

收稿日期: 2019-11-16, 修订日期: 2020-04-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(61575030), 吉林省科学技术厅项目(20180201046YY, 20180101283JC), 吉林省教育厅项目(JJKH20190539KJ)资助

作者简介: 林晓梅, 1965年生, 长春工业大学电气与电子工程学院教授 e-mail: linxiaomei@ccut.edu.cn

* 通讯作者 e-mail: lasercust@163.com

素同时分析等优点,已广泛用于各种生物组织检测^[4-8]。Li 通过 LIBS 技术结合多元统计方法对新鲜的猪肉脂肪、皮肤、肌肉组织进行识别,达到分类鉴别的目的^[9]。Yueh 等对冰冻鸡肉组织的不同部位(大脑、肝、肺、脾脏、肾脏、肌肉)进行检测,并通过不同算法对其进行分类鉴别,其中层析聚类分析算法(HCA)识别率高达 93%^[10]。Bilge 等首先对肉类组织(猪、牛、鸡)进行烘干压片处理,并结合主成分分析算法(PCA)进行种类区分,识别率为 83.37%^[11]。

本工作使用 LIBS 技术对长白山黑猪肉各部位的元素种类及各元素光谱强度进行研究,结合主成分分析方法,达到对猪肉各部位进行快速分类鉴别的目的,为在肉类食品快速检测方面提供可行性方法。

1 实验部分

1.1 样品制备

样品购自长春市前进大街沃尔玛超市的长白山猪肉,瘦型。具体分为:左后腿、左前腿、脊椎骨内侧大里脊肉、上肩胛肉部的梅肉、腹部五花肉。由于生物组织样品状态对温度变化较为敏感(常温下为软质状态),为减小温度变化对 LIBS 检测的影响,首先将猪肉样品置于-24℃的冰箱中冷藏,通过人工切片的方式将猪肉样品切成厚度为 1 mm 的切片,固定于载玻片上,如图 1 所示。通过调节三维平移台,使激光作用点完全作用于在脂肪或肌肉部分,以避免激光作用于肥瘦交接处对实验造成误差。

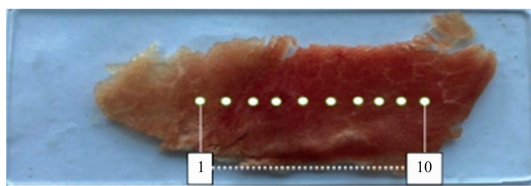


图 1 实验待测样品

1—10 为激光作用点

Fig. 1 Sample

1—10 are the laser operating points

1.2 装置

LIBS 实验装置示意图如图 2 所示。激光光源为输出波长 1 064 nm 的 Nd:YAG 激光器(SLII-10, Continuum),脉宽为 10 ns,重复频率为 10 Hz,光束直径约为 6 mm。光束通过聚焦透镜(焦距 120 mm)聚焦到待测样品表面。产生的等离子体通过焦距为 75 mm 的融石英采集透镜耦合至光纤,最后传输到配有 ICCD 的中阶梯光栅光谱仪(Andor, Me5000),光谱分辨率: <0.05 nm。实验采用的 LIBS 参数为:激光能量 75 mJ,样品距透镜 120 mm。采集延时 1 μ s,积分时间 1 μ s。将样品置于三维平移台(M-410. DG, PI)。数字脉冲发生器(DG645, Stanford)为激光器和光谱仪提供触发信号,调整等离子产生时间和采集的时间间隔,以获取信噪比较高的光谱信号。实验环境为一个大气压下、温度 22℃、环境相对湿度 27%。

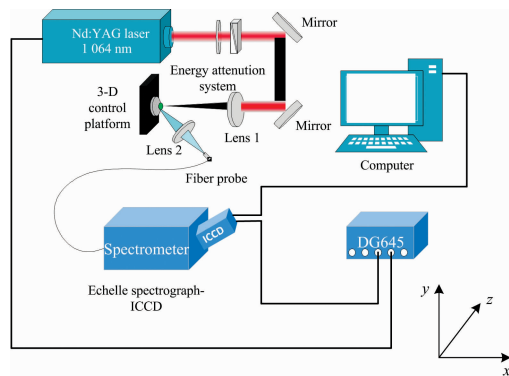


图 2 LIBS 实验装置图

Fig. 2 LIBS experimental setup

2 结果与讨论

2.1 脂肪组织与肌肉组织光谱对比

首先对脂肪组织与肌肉组织进行分类鉴别。即猪肉肥肉与瘦肉组织,其光谱如图 3 所示(均为五花肉组织)。

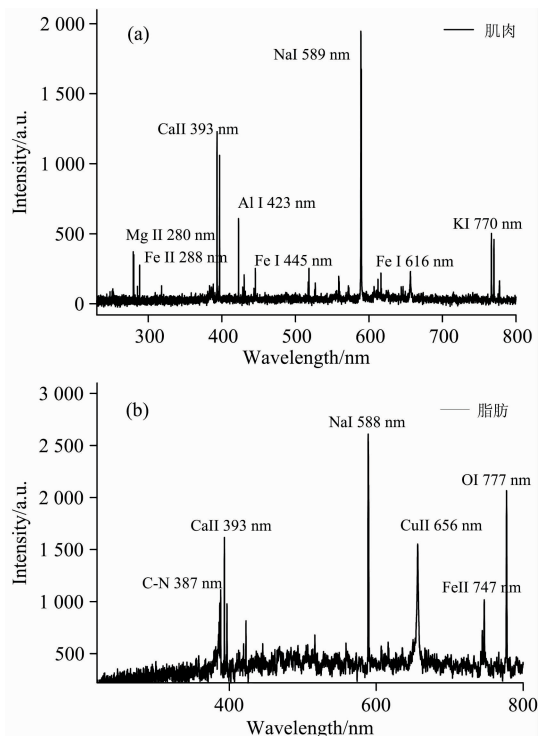


图 3 猪肉肌肉与脂肪 LIBS 光谱图

(a): 肌肉; (b): 脂肪

Fig. 3 LIBS spectra of pork muscle and fat

(a): Muscle; (b): Fat

LIBS 光谱显示,肌肉组织中检测到了 Mg, K, Fe, Ca, Na 和 Al 元素,其中 Ca 和 Na 元素强度较高,说明猪肉中含有丰富的矿物质元素。脂肪组织除检测到了 Ca, Na, Fe 和 Cu 等金属元素外,还发现了有机成分 C—N 带。值得说明的是,与肌肉组织光谱相比,脂肪组织 LIBS 谱图含有较高的基线。背景噪声强度明显高于肌肉组织 LIBS 谱线图背景噪声,甚

至将某些元素的特征强度谱线淹没,如图 3(b)所示。这一现象表征新鲜猪肉中的水分、碳水化合物含量较高,导致 LIBS 实验较低的信噪比并对 LIBS 测量结果造成一定的干扰。实验发现猪肉脂肪与肌肉组织 LIBS 光谱在元素种类以及光谱特性上存在一定差异,这表明 LIBS 可对猪肉肥肉与瘦肉组织进行区分。

2.2 LIBS 对不同猪肉部位鉴别

图 4(a)~(e)显示了猪肉各部位 200~800 nm 波段 LIBS

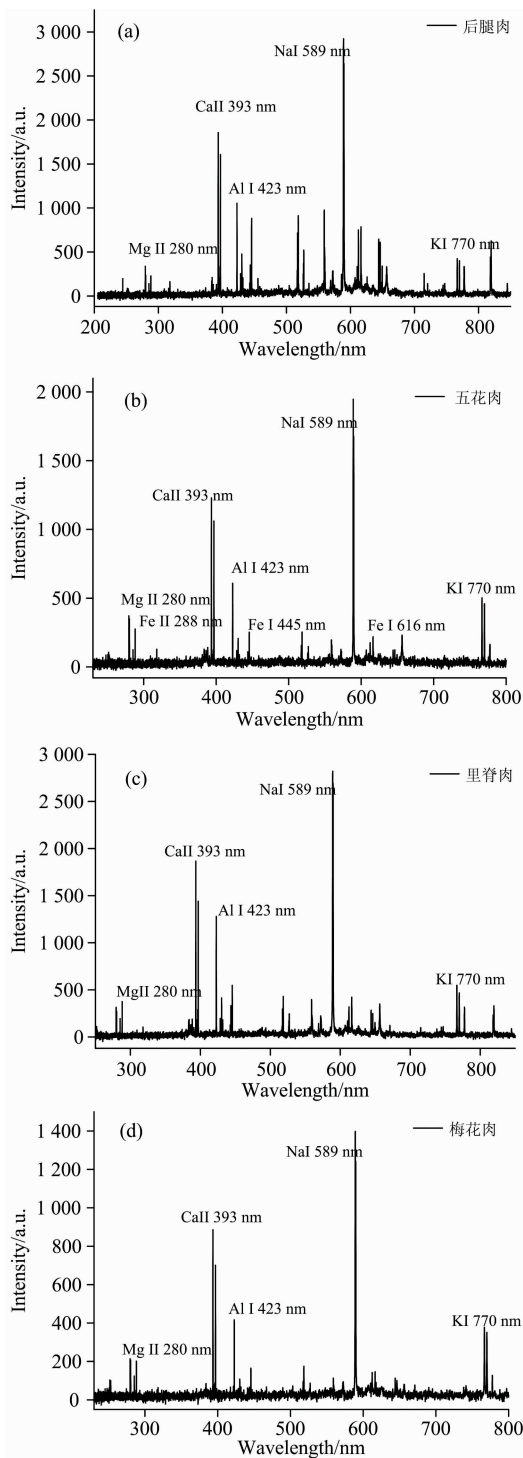


图 4 猪肉不同部位 LIBS 光谱图

(a): 后腿肉; (b): 五花肉; (c): 里脊肉;
(d): 梅花肉; (e): 前腿肉

Fig. 4 LIBS spectra of different parts of pork

(a): Hind leg; (b): Strreaky pork; (c): Tenderloin;
(d): Plum blossom; (e): Front leg

特征光谱图。从图中可以看出, Ca, Na, Mg, K 和 Al 元素特征谱线清晰。由于猪肉各部位成分类似, 它们的 LIBS 谱线中皆为 Ca 和 Na 元素谱线强度较高, Mg 和 K 元素谱线强度较低, 仅观察各组织部位 LIBS 谱线难以达到对各部位进行分类鉴别的目的。

不同于合金钢等金属样品, 猪肉样品成分复杂, 其等离子体更易受其表面特性、基体效应的影响^[12]。由于猪肉样品的非均质性和空隙度, 如图 1 所示, 不同激光作用点的穿透深度不同, 导致不同样品之间的光谱强度差异较大, 甚至同一样品中不同的激光作用点的 LIBS 光谱图也存在着一定差异。

针对猪肉样品 LIBS 光谱这一特性, 可通过计算元素强度比的方法对猪肉不同部位进行分类鉴别^[13]。在元素谱线选择方面, 特征谱线的选取要选择干扰较少, 峰值明显, 易激发的波段。通过实验所得的光谱信息, 同时参照美国 NIST 原子光谱数据库, 选取 Mg II 280 nm, Ca II 393.37 nm, Al II 422.75 nm, Na I 589.0 nm, K I 769.90 nm 作为分析谱线。通过计算 Mg/Ca, Al/Ca, Na/Ca 和 K/Ca 比值, 达到对猪肉不同部位进行分类的目的。实验结果如图 5(a~d) 所示。

图 5 显示猪肉各部位 Al/Ca, Mg/Ca 比较稳定, 但各部位差异较小, 说明不同部位中 Al 和 Mg 元素含量差异不大。相比 Na/Ca 和 K/Ca, 难以通过 Al/Ca 和 Mg/Ca 对猪肉不同部位进行区分。为进一步验证元素比对不同部位分类的准确度, 计算猪肉各部位 Na/Ca 和 K/Ca 比值分布区间, 当各部位元素比分布阈值无明显重叠或重叠部分较小时, 可通过决策阈值进行分辨, 其强度比值分布符合正态分布, 如表 1 所示。表 1 显示, Na/Ca 和 K/Ca 比值分布阈值基本可对猪肉各部位进行区分。例如, Na/Ca 和 K/Ca 可以明确将前腿肉与后腿肉部位区分。前腿肉的 Na/Ca 和 K/Ca 比值分别分布在 1.29~1.58 和 0.31~0.42, 而后腿肉 Na/Ca 和 K/Ca 比值分别分布在 0.98~1.18 和 0.15~0.23。其元素比值分布无明显重叠。而五花肉元素比值分布阈值较广, 其比值阈值

与里脊肉或前腿肉的分布阈值存在着一定的重叠,说明五花肉与其他部位肉类相比,其表面与肌间的脂肪含量较高,导

致脂肪中的碳水化合物影响了 LIBS 测量精度。

表 1 Na/Ca 和 K/Ca 分布置信区间表 (1- α)=90%

Table 1 Confidence intervals of Na/Ca and K/Ca (1- α)=90%

| 强度比 | I_{Na}/I_{Ca} | I_K/I_{Ca} |
|-----|-----------------|--------------|
| 里脊肉 | 1.11~1.39 | 0.25~0.4 |
| 后腿肉 | 0.98~1.18 | 0.15~0.23 |
| 五花肉 | 1.15~1.34 | 0.25~0.36 |
| 梅花肉 | 1.45~1.69 | 0.4~0.57 |
| 前腿肉 | 1.29~1.58 | 0.31~0.42 |

2.3 主成分分析

为提高元素强度比值对猪肉各部位分类的可靠性,对 150 幅猪肉各部位组织光谱中 Ca, Al, Na, Mg 和 K 元素特征谱线进行提取,使用各部位元素强度比值作为输入变量,进行 PCA 降维分析。图为猪肉不同部位组织散点图。其中,前 3 个主成分累计贡献率为 94.06%。由图 6 可知,每类猪肉组织样本点都发生了明显的汇聚现象,基本可以达到分类的目标。

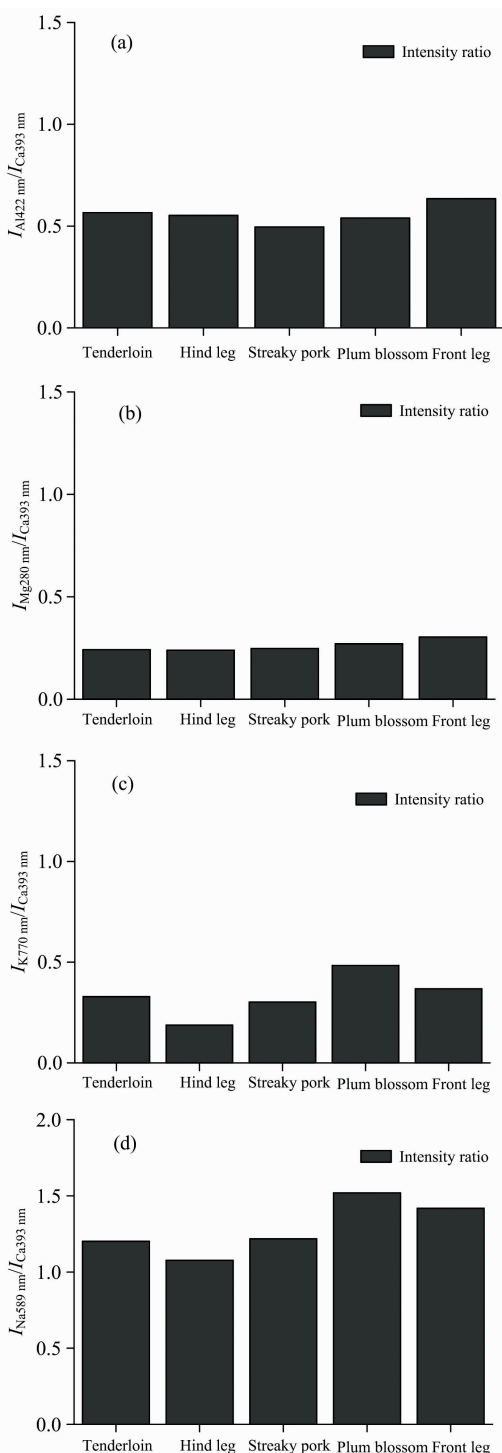


图 5 猪肉不同部位元素强度比值分布

(a): $I_{Al\ 422\ nm}/I_{Ca\ 393\ nm}$; (b): $I_{Mg\ 280\ nm}/I_{Ca\ 393\ nm}$; (c): $I_{K\ 770\ nm}/I_{Ca\ 393\ nm}$; (d): $I_{Na\ 589\ nm}/I_{Ca\ 393\ nm}$

Fig. 5 Distribution of element intensity ratio for different parts of pork

(a): $I_{Al\ 422\ nm}/I_{Ca\ 393\ nm}$; (b): $I_{Mg\ 280\ nm}/I_{Ca\ 393\ nm}$; (c): $I_{K\ 770\ nm}/I_{Ca\ 393\ nm}$; (d): $I_{Na\ 589\ nm}/I_{Ca\ 393\ nm}$

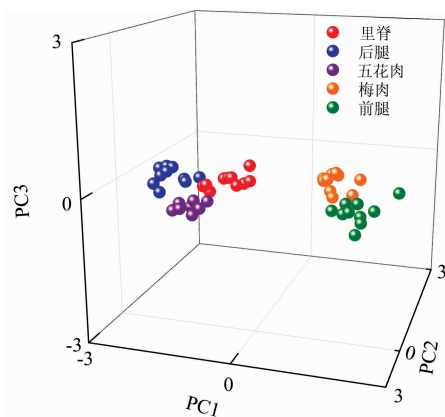


图 6 5 种猪肉光谱数据的主成分散点图

Fig. 6 Spectral principal component scores of 5 types of pork

3 结 论

通过 LIBS 技术对长白山黑猪肉的脂肪与肌肉组织以及不同部位进行了分类鉴别。首先对猪肉脂肪样品与肌肉样品 LIBS 光谱进行对比,发现脂肪样品中除金属元素外,还含有有机成分 C-N 键,并且背景噪声更高,说明 LIBS 可对猪肉脂肪与肌肉进行鉴别。通过计算 Mg/Ca, Al/Ca, Na/Ca 和 K/Ca 强度比,得出 Na/Ca 和 K/Ca 可对不同部位猪肉进行较好的分类预测。并在此基础上,将元素强度比值与主成分分析法结合,通过实验验证了其可行性。本工作说明,不同的元素强度比值,在一定程度上可对不同部位的长白山黑猪肉组织进行分类鉴别,在一定程度上克服了因猪肉样品本身成分复杂而导致检测困难的问题。

References

- [1] RAO Gang-fu, WANG Cai-hong, HUANG Lin, et al(饶刚福, 王彩虹, 黄林, 等). Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析实验室), 2017, 36(4): 70.
- [2] Sacristán D, Rossel R A V, Recatalá L. Geoderma, 2016, 265: 6.
- [3] Tu Y, Ju S, Wang P. Spectroscopy Letters, 2016, 49(4): 8.
- [4] Gaudiuso R, Ewusi-Annan E, Melikechi N, et al. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2018, 146: 106.
- [5] Chen X, Li X, Yu X, et al. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2018, 139: 63.
- [6] Ghasemi F, Parvin P, Motlagh N S H, et al. Applied Optics, 2016, 55(29): 8227.
- [7] Francisco J, Fortes & Maria D, Perez-Carcelesetal. International Journal of Legal Medicine, 2015, 129(4): 807.
- [8] Gill R K, Smith Z J, Lee Cetetal. Journal of Biophotonics, 2016, 9(1-2): 171.
- [9] Li X H, Yang S B, Fan R W, et al. Optics and Laser Technology, 2018, 102: 233.
- [10] Yueh F Y, Zheng H B, Singh J P, et al. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2009, 64: 1059.
- [11] Bilge G, Velioglu H M, Sezer B, et al. Meat Science, 2016, 119(9): 118.
- [12] Yao M Y, Rao G F, Huang L, et al. Applied Optics, 2017, 56(29): 8148.
- [13] Huang H, Yang L M, Bai S, et al. Journal of Biomedical Optics, 2015, 8972(1): 115.

Classification of Changbai Mountains Pork Based on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

LIN Xiao-mei¹, SUN Hao-ran², XU Yu-ting³, LIN Jing-jun², WANG Yue⁴, WANG Zhen-xing⁴, GAO Xun^{3*}

1. Department of Electronics and Electrical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China

2. Department of Mechanical and Electrical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China

3. School of Science, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China

4. Department of Thoracic Surgery, China-Japan Union Hospital of Jilin University, Changchun 130033, China

Abstract The internal structure of pork is complex, the matrix effect is strong, the components of each part are similar, so it is not easy to distinguish. Combined with laser-induced breakdown spectroscopy, the classification accuracy is improved by spectral analysis. Five different parts of Changbai Mountains Pork (tenderloin, plum blossom, hind leg, front leg and streaky pork) were used as the samples to be tested. The feasibility of identifying pork fat, muscle and their different parts by laser-induced breakdown spectroscopy was explored by means of cold storage, slice and other pretreatment methods. Firstly, by collecting LIBS spectral line information of fat pork samples and muscle samples, it is found that Mg, K, Fe, Cu, CA, Na and other elements are abundant in pork, and C—N bond is found in the spectrum of fat samples. Compared with LIBS spectral line information of muscle samples, the background and noise signal of the spectral line information of fat samples are greatly disturbed due to the influence of their internal moisture and organic matter composition. There are some differences, which indicates that LIBS can be used to distinguish adipose tissue from muscle tissue. Through the detection of the LIBS characteristic spectral intensity of the target elements Ca, Na, Mg, K and Al, the ratios of mg/Ca, Al/Ca, Na/Ca and K/Ca were calculated. It was found that the distribution of element ratio of Na/Ca and K/Ca was significantly different from that of Al/Ca and Mg/ca. On this basis, according to the ratio of Na/Ca and K/Ca, the decision threshold of element distribution of pork was calculated $[(1-\alpha)=90\%]$. It is found that Na/Ca and K/CA can reflect the distribution of elements more clearly than Al/Ca and Mg/ca. The threshold value of the ratio distribution can be used to distinguish different parts of pork. Taking the front leg meat and the back leg meat as an example, the Na/Ca and K/Ca ratios of the front leg meat were 1.29~1.58 and 0.31~0.42 respectively, and the Na/Ca and K/Ca ratios of the back leg meat were 0.98~1.18 and 0.15~0.23 respectively. There was no obvious overlap in the distribution of element ratio. Finally, in order to improve the reliability of LIBS technology in the classification of different tissues of pork, the spectral element intensity ratio data and principal component analysis method are combined, which can basi-

cally achieve the classification of various parts of pork, indicating that the element characteristic spectral line intensity ratio has certain prediction accuracy in the classification of various parts of pork. The whole work has proved that it is feasible to use laser-induced breakdown spectroscopy in qualitative analysis of pork, such as classification and identification, which is expected to be suitable for other biological tissue detection and analysis.

Keywords Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS); Classification of pork parts; Element intensity ratio; Principal component analysis

(Received Nov. 16, 2019; accepted Apr. 25, 2020)

* Corresponding author