

基于近红外光谱禽蛋新鲜度无损检测模型研究

Research on the detection model of egg freshness based on the near-infrared spectroscopy technology

介邓飞¹ 王晓婧¹ 魏 萱²

JIE Deng-fei¹ WANG Xiao-jing¹ WEI Xuan²

(1. 华中农业大学工学院, 湖北 武汉 430070; 2. 福建农林大学机电工程学院, 福建 福州 350002)

(1. College of Engineering & Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan, Hubei 430070, China; 2. College of Mechanical and Electronic Engineering, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou, Fujian 350002, China)

摘要:利用近红外光谱技术结合波长优选方法研究禽蛋新鲜度品质快速无损检测模型,采用蛋黄指数作为新鲜度评价指标。结果表明,蛋黄指数建立的检测模型效果要优于蛋白 pH 值和哈夫单位。通过连续投影算法 (SPA) 优选了 4 188.6, 4 593.6, 4 855.9, 5 311.0, 5 376.6, 5 935.8, 6 306.1, 7 243.3, 7 328.2, 7 343.6, 8 130.4, 8 531.5 cm^{-1} 12 个特征波谱为输入变量,建立蛋黄指数 PLSR、PCR 和 SMLR 检测模型,3 种检测模型结果接近,其中, SMLR 模型检测效果最好,相关系数 $r_{pre} = 0.950$, 预测集均方根误差 RMSEP = 0.030, 说明采用近红外光谱禽蛋蛋黄指数检测模型是可行的,通过波长优选后,检测精度较全光谱分析有所提高,该研究结果为进一步开发鸡蛋新鲜度的快速无损检测分级设备提供了理论依据和方法。

关键词:近红外光谱; 无损检测; 鸡蛋; 波长优选; 新鲜度

Abstract: The rapid and nondestructive detection method of egg freshness was investigated based on the near-infrared spectroscopy technology combined with the wavelength selection method in this study. We promoted using the egg yolk index as the target to estimate the freshness of eggs. The results showed that the models established for pH value and Hough units were unacceptable and the egg yolk index detection models were the best. By applying the successive projections algorithm (SPA), 12 wavenumbers were chosen out, i.e., 4 188.6, 4 593.6, 4 855.9, 5 311.0, 5 376.6, 5 935.8, 6 306.1, 7 243.3, 7 328.2, 7 343.6, 8 130.4 and 8 531.5 cm^{-1} . According to the index of these 12 variables, three egg yolk models, in-

cluding partial least squares regression (PLSR), principal component regression (PCR) and stepwise multivariate linear regression (SMLR), were established respectively. The results of these three models were basically similar, and the SMLR were the best among them. The prediction correlation coefficient (r_{pre}) and the root mean square error of prediction (RMSEP) were 0.950 and 0.030 of SPA-SMLR model, respectively. Our results indicated that detecting the egg yolk index by using the near-infrared spectroscopy technology was practicable. Moreover, the performance could be improved by using the feature wavelengths as the input. This study will provide a theoretical basis and new clue for the further development of the potential effective and nondestructive detective equipment in egg freshness grading.

Keywords: near infrared spectroscopy; non-destructive detection; egg; wavelength selection; freshness

禽蛋品质的好坏在禽蛋生产、流通和加工等方面具有重要意义。禽蛋新鲜度是衡量禽蛋品质的重要指标,新鲜度的指标有很多,如哈夫单位、失重率、蛋黄指数、蛋白指数、蛋形指数、气室高度、pH 值等。近年来,国内外有学者对禽蛋的新鲜度品质无损检测方法进行了探索与研究,并获得了一些研究成果,目前主要有电学特性^[1]、近红外光谱特性^[2]、声学特性^[3]、机器视觉^[4-5]、多信息融合^[6-7]、电子鼻^[8]和非损伤微测^[9]等技术检测鸡蛋新鲜度。

近红外光谱技术已广泛应用于农产品品质检测^[10-12],与其它技术相比具有其特点和优势。该技术可以从农产品样品内部获取相关信息,便捷地配置于生产线上,测定速度快,可以多组分同时测定。该技术用于禽蛋新鲜度品质在线检测具有可行性。目前,国内外一些研究学者采用近红外光谱技术对鸡蛋全光谱波段建立无损检测模型,用来预测其新鲜度品质指标^[13-15]。全光谱波段建模虽然检测精度较好,但建模变量数目多,较大的计算工作量限制了在线检测的速度,更不适

基金项目: 中央高校基本科研业务费资助项目 (编号: 2662014BQ091); 国家级大学生创新项目 (编号: 201510504060)

作者简介: 介邓飞,男,华中农业大学讲师,博士。

通讯作者: 魏萱 (1987-),女,福建农林大学讲师,博士。

E-mail: xuanweixuan@126.com

收稿日期:

用于便携式检测仪器开发研究。采用波长优选方法对光谱数据进行特征波长提取可以减少建模所用变量个数,提高建模效率和速度^[16]。在新鲜度品质指标方面,有学者^[17-18]采用蛋黄指数作为新鲜度评价指标,蛋黄有蛋黄膜包被,易完整获取,避免了蛋白测量时附着于蛋壳之上造成的误差。目前也有研究者^[19]利用可见/近红外光谱对蛋黄指数进行了研究,但这些研究所建预测模型复杂,检测精度有待提高。

因此,本研究基于近红外光谱漫反射技术,采用蛋黄指数作为鸡蛋新鲜度品质指标,并对比蛋白 pH 值和哈夫单位等其它新鲜度品质指标检测结果,提取特征波长,建立鸡蛋新鲜度品质指标预测模型,实现快速高效地对鸡蛋的新鲜度品质进行无损检测,旨在为进一步开发在线检测分级设备和便携式检测仪器开发提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

新鲜鸡蛋:市售。纱布清洁表面后依次编号为 1~100,分为 10 组,保存于温度为 24 ℃、湿度为 70% 的恒温恒湿环境室;

电子天平:APTP452 型,中国深圳安普特公司;

pH 计:ST210 型,美国 OHAUS 公司;

游标卡尺:MNT-150E 型,中国上海美耐特公司;

近红外光谱仪:Antaris II 型,美国赛默飞世尔科技公司。

1.2 试验方法

1.2.1 光谱采集 光谱采集前要保持鸡蛋表面清洁,减小蛋壳上污迹和斑点对光谱的影响,每隔 5 d 依次按编号选取鸡蛋 10 枚,将鸡蛋样本依次放置于光谱仪的样品台上,分别测定漫反射光谱。光谱采集范围 10 000~4 000 cm⁻¹,每条光谱包括 1 557 个数据点,扫描次数为 32 次,扫描分辨率设置为 8 cm⁻¹,选用漫反射检测模块,模块采用对近红外光灵敏度较高的检测器,内置背景自动采集,光谱扫描前仪器预热 30 min。为了减少样本光谱采集误差,每个样本重复扫描 3 次,对 3 次光谱取平均值作为该样本的原始光谱。

1.2.2 理化指标的测定 鸡蛋新鲜度品质主要包括蛋黄指数、哈夫单位以及蛋白 pH 值等。鸡蛋越新鲜,蛋黄膜包得越紧,蛋黄指数越高;蛋白 pH 值呈碱性,新鲜蛋白的 pH 值为 8.9 左右;哈夫单位由 Haugh 在 1937 年提出,被认为是主要的品质指标^[20]。

采用游标卡尺测量鸡蛋样品的高度和赤道直径;电子天平称量鸡蛋的重量;将鸡蛋打破后平铺于水平平面放置的 90 mm×90 mm 规格培养皿上,将蛋白蛋黄分离,用游标卡尺测量鸡蛋的蛋白高度、蛋黄高度和蛋黄直径;根据式(1)计算蛋黄指数^[17],根据式(2)计算哈夫单位,最后,利用 pH 计测量鸡蛋蛋白的 pH 值。

$$YI = \frac{Y_h}{Y_d}, \tag{1}$$

$$HU = 100 \times \lg(h - 1.7w^{0.37} + 7.57), \tag{2}$$

式中:

YI——蛋黄指数;

Y_h——蛋黄高度,mm;

Y_d——蛋黄直径,mm;

HU——哈夫单位;

h——蛋白高度,mm;

w——鸡蛋重量,g。

1.2.3 光谱数据处理 连续投影算法(successive projections algorithm,SPA)是一种使矢量空间共线性最小化的前向变量选择算法,能够从光谱矩阵中寻找含有最低限度的冗余信息的变量组,使得变量之间的共线性达到最小,减少变量个数,提高建模效率,具体的算法原理介绍可见参考文献[21]。本研究采用 UnscramblerX10.1(挪威 CAMO 公司)和 MATLAB 2010a(美国 MathWorks 公司)软件进行数据处理。通过相关系数(*r*)、模型的校正均方根误差(root mean square error of calibration,RMSEC)和模型的预测均方根误差(root mean square error of prediction,RMSEP)对模型的稳定性和准确性进行评价,模型的相关系数 *r* 越大越好(包括校正集相关系数 *r_{cal}* 和预测集相关系数 *r_{pre}*),RMSEC 和 RMSEP 越小越好,所建的模型效果越好^[22-24]。

2 结果与分析

2.1 近红外光谱分析

由图 1 可知,鸡蛋样本近红外光谱范围内有两个较明显的吸收峰。10 000~7 300 cm⁻¹ 波数范围内光谱相对平滑,此段包含的有效信息较少。7 300~6 500 cm⁻¹ 波数范围内的吸收峰较宽,包含 N—H 键、O—H 键、水的吸收;5 400~4 700 cm⁻¹ 波数范围内的吸收峰较为强烈,包含 N—H 键、O—H 键、水和蛋白质的吸收。这表明鸡蛋近红外漫反射光谱可以较好地反映鸡蛋内部成分的信息。

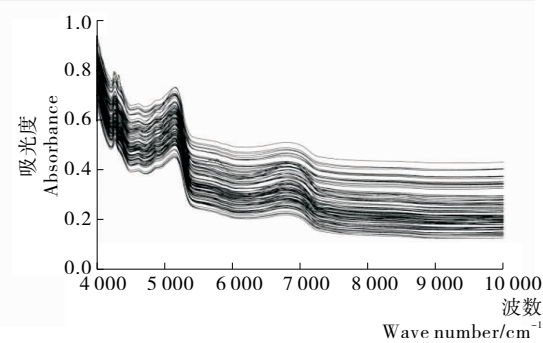


图 1 鸡蛋样本的近红外光谱图

Figure 1 The near infrared spectra of eggs

2.2 鸡蛋品质指标测量结果

由表 1 可知,蛋黄指数的变异系数值明显大于哈夫单位和蛋白 pH 值,说明蛋黄指数的分布离散性较大。随着储藏时间增加,鸡蛋样品的新鲜度不断降低,变化较大的品质指标更能够显示出鸡蛋新鲜度的变化,可以预见蛋黄指数近红外光谱检测效果应优于哈夫单位和蛋白 pH 值。

2.3 鸡蛋品质指标模型的建立

为了减小仪器噪声、外界干扰等因素对近红外光谱的影响,首先采用预处理方法对光谱数据进行优化,最大程度地保留与鸡蛋新鲜度品质相关的有效信息。部分光谱预处理对蛋黄指数建模结果见表 2,包括 Savitzky-Golay 卷积平滑

表 1 鸡蛋新鲜度品质参数测量结果

Table 1 The measurement of the freshness quality parameter

指标	范围	平均值	标准方差	变异系数/%
蛋黄指数	0.159~0.505	0.309	0.095 6	31.0
哈夫单位	49.5~81.8	68.1	5.82	8.54
蛋白 pH 值	8.07~9.87	9.29	0.309	3.33

表 2 经不同光谱预处理方法后对蛋黄指数建立 PLSR 模型结果

Table 2 The modeling effects by different spectral preprocessing methods application for YI detection

处理方法	校正集		预测集	
	r_{cal}	RMSEC	r_{pre}	RMSEP
Raw	0.908	0.041	0.905	0.048
S-G	0.910	0.043	0.908	0.044
MSC	0.965	0.025	0.923	0.038
SNV	0.899	0.043	0.872	0.048

滤波(S-G)、多元散射校正(MSC)、标准正态变量校正(SNV)等预处理方法。

由表 2 可知,蛋黄指数所建立的 PLSR 模型中通过 MSC 多元散射校正所得到的模型效果最好,校正集相关系数 $r_{cal}=0.965$,RMSEC=0.025,预测集 $r_{pre}=0.923$,RMSEP=0.038。利用相似方法分别对哈夫单位和蛋白 pH 值建立模型,但结果并不理想。对两者检测最好结果分别为预测集相关系数 $r_{pre}=0.793$,RMSEP=0.602 和相关系数 $r_{pre}=0.707$,RMSEP=0.263。

2.4 特征变量提取

全光谱共有 1 557 个波数,在充分获取鸡蛋内部信息的同时也采集了许多无关信息,冗余的信息不仅会影响检测精度,同时也会对检测速度造成影响,不利于后期利用近红外光谱技术的鸡蛋内部品质在线检测装备和便携式仪器的开发。为了有效提取有效信息,对经过 MSC 处理后的近红外光谱利用连续投影算法(SPA)进行特征变量提取。提取的特征变量如图 2 所示,共有 12 个,分别为 4 188.6,4 593.6,4 855.9,5 311.0,5 376.6,5 935.8,6 306.1,7 243.3,7 328.2,7 343.6,8 130.4,8 531.5 cm^{-1} 。近红外光谱主要获取的是含氢官能团伸缩振动产生的倍频信息,鸡蛋蛋黄主要是由水、脂肪、蛋白质及各种氨基酸组成,这些成分中大量的 C—H、O—H、N—H 等基团对近红外光谱有着强烈的吸收。优选出的 12 个特征变量基本比较均匀地分布在光谱中各个峰值范围,较多分布在 5 000~8 000 cm^{-1} 区域,主要反应 C—H、N—H、O—H 等基团的吸收,没有变量被选取在无信息的平缓区域,有效地去除了冗余信息。

分别采用 PLSR、主成分回归(PCR)和多元线性回归(SMLR)3 种建模方法,利用特征波长光谱对蛋黄指标建立预测模型。

由表 3 可知,利用优选的特征波谱对蛋黄指数建立的

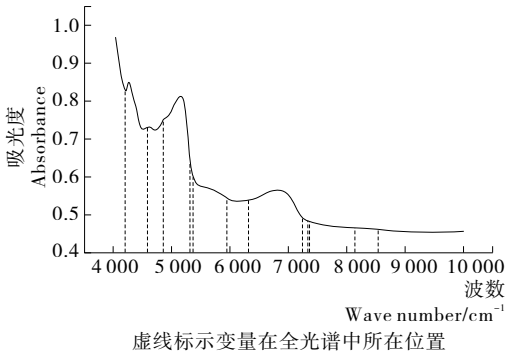


图 2 连续投影算法优选特征变量

Figure 2 Feature variables selected by SPA

表 3 不同建模方法蛋黄指标的建模效果

Table 3 The results of different models for YI determination

处理方法	校正集		预测集	
	r_{cal}	RMSEC	r_{pre}	RMSEP
PLSR	0.965	0.025	0.923	0.038
SPA-PLSR	0.952	0.030	0.945	0.032
SPA-PCR	0.949	0.030	0.943	0.032
SPA-SMLR	0.952	0.029	0.950	0.030

PLSR 预测模型优于利用全光谱建立的。而利用特征波谱作为输入的 3 种建模方法结果非常接近,SMLR 建模效果最佳,PLSR 次之。利用 SMLR 和 PLSR 建模预测值与真实值的相关结果见图 3。

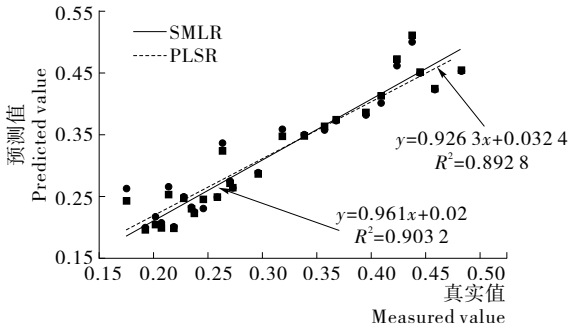


图 3 蛋黄指数 SMLR 模型和 PLSR 模型预测结果对比
Figure 3 The comparison between SMLR and PLSR models of YI prediction

3 结论

本研究利用近红外光谱技术结合化学计量方法对鸡蛋新鲜度进行建模与评价分析,提出了以蛋黄指数为新鲜度指标,相较于哈夫单位、蛋白 pH 值等指标取得了更好的检测结果。通过特征波谱优选提取 12 个变量,建立 PLSR 模型优于采用全波段 1 557 个变量所建立的 PLSR 模型。采用 12 个输入变量建立不同的检测模型中 SMLR 预测模型精度最好,预测集 $r_{pre}=0.950$,RMSEP=0.030。该研究结果为进一步开发鸡蛋新鲜度的快速无损检测分级设备提供了理论基础,具有良好的应用前景。

参考文献

[1] RAGNI L, CEVOLI C, BERARDINELLI A. A waveguide technique for non-destructive determination of egg quality parameters[J]. Journal of Food Engineering, 2010, 100(2): 343-348.

[2] KAROUÏ R, SCHOONHEYDT R, DECUYPERE E, et al. Front face fluorescence spectroscopy as a tool for the assessment of egg freshness during storage at a temperature of 12.2 °C and 87% relative humidity[J]. Analytica Chimica Acta, 2007, 582(1): 83-91.

[3] 龙翔, 李运兵, 罗霞. 鸡蛋新鲜度无损检测系统的研究与设计[J]. 计算机与数字工程, 2010, 38(5): 155-158.

[4] 王巧华, 文友先, 林雪冬, 等. 鸡蛋透射光图像形态特征与其新鲜度的相关关系[J]. 农业工程学报, 2008, 24(3): 179-183.

[5] 魏小彪, 王树才. 鸡蛋新鲜度综合无损检测模型及试验[J]. 农业工程学报, 2009, 25(3): 242-247.

[6] 刘鹏, 屠康, 潘磊庆, 等. 基于 D-S 证据理论的鸡蛋新鲜度多传感器融合识别[J]. 农业机械学报, 2011, 42(8): 122-127.

[7] MAHMOUD S, MAHMOUD O. Detection of poultry egg freshness by dielectric spectroscopy and machine learning techniques[J]. LWT-Food Science and Technology, 2015, 31(15): 285-292.

[8] 刘明, 潘磊庆, 屠康, 等. 电子鼻检测鸡蛋货架期新鲜度变化[J]. 农业工程学报, 2010, 26(4): 317-321.

[9] 王巧华, 张涛, 马美湖. 基于非损伤微测技术监测贮期鸡蛋氧呼吸规律[J]. 农业工程学报, 2014, 30(5): 255-261.

[10] 陆辉山, 陈鹏强, 闫宏伟, 等. 基于近红外光谱漫透射技术的苹果可溶性固形物含量在线检测[J]. 食品与机械, 2015, 31(3): 40-42.

[11] 徐彦, 李忠海, 付湘晋, 等. 近红外光谱技术在稻米品质快速检测中的应用[J]. 食品与机械, 2011, 27(1): 158-161.

[12] 杨智灵, 李涛, 任保增. 近红外光谱技术在食品安全检测中的最新研究进展[J]. 食品与机械, 2013, 29(5): 237-240.

[13] MEHDIZADEH S A, MINAEI S, HANCOCK N H, et al.

An intelligent system for egg quality classification based on visible-infrared transmittance spectroscopy[J]. Information Processing in Agriculture, 2014, 1(2): 105-114.

[14] 刘燕德, 周延睿, 彭彦颖. 基于近红外漫反射光谱检测鸡蛋品质[J]. 光学精密工程, 2013, 21(1): 40-45.

[15] LIN Hao, ZHAO Jie-wen, SUN Li, et al. Freshness measurement of eggs using near infrared (NIR) spectroscopy and multivariate data analysis[J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2011, 12(2): 182-186.

[16] 介邓飞, 谢丽娟, 饶秀勤, 等. 近红外光谱变量筛选提高西瓜糖度预测模型精度[J]. 农业工程学报, 2013, 29(12): 264-270.

[17] YUCEER M, CANER C. Antimicrobial lysozyme-chitosan coatings affect functional properties and shelf life of chicken eggs during storage[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2014, 94: 153-162.

[18] KUMBAR V, NEDOMOVA S, TRNKA J, et al. Effect of storage duration on the rheological properties of goose liquid egg products and eggshell membranes[J]. Poultry Science, 2016, 95(7): 1 693-1 701.

[19] 赵杰文, 毕夏坤, 林颢, 等. 鸡蛋新鲜度的可见—近红外透射光谱快速识别[J]. 激光与光电子学进展, 2013, 50(5): 053003.

[20] CANER C. The effect of edible eggshell coatings on egg quality and consumer perception[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2005, 85(11): 1 897-1 902.

[21] 廖宜涛, 樊玉霞, 成芳, 等. 连续投影算法在猪肉 pH 值无损检测中的应用[J]. 农业工程学报, 2010, 26(增刊 1): 379-383.

[22] 朱向荣, 李高阳, 苏东林, 等. 基于近红外光谱与组合间隔偏最小二乘法的稻米镉含量快速检测[J]. 食品与机械, 2015, 31(4): 43-46, 50.

[23] 介邓飞, 陈 猛, 谢丽娟, 等. 适宜西瓜检测部位提高近红外光谱糖度预测模型精度[J]. 农业工程学报, 2014, 30(9): 229-234.

[24] 丁姣, 蔡建荣, 张海东, 等. 近红外结合 Si-ELM 检测食醋品质指标[J]. 食品与机械, 2012, 28(1): 93-96.

信息窗

柑橘类水果含抗氧化剂黄烷酮可预防肥胖所致疾病

巴西研究人员发现,柑橘类水果含有丰富的抗氧化剂黄烷酮,有助预防因肥胖导致的心血管疾病、肝脏疾病和糖尿病。

随着脂肪在人体内累积,脂肪细胞会产生过量活性氧,继而引发氧化应激过程损害细胞。对此,人体通常会以抗氧化剂予以“反击”。如果是肥胖症患者,体内积累的脂肪过多,人体自发的“反击”能力较弱。巴西圣保罗州立大学研究人员以饮食富含脂肪的 50 只小鼠做实验,用从橙子、青柠和柠檬果实内提取的 3 种黄烷酮予以治疗,结果

发现这些小鼠体内累积的脂肪减少,因此引发的肝损伤也相应减轻。研究人员泰丝·塞萨尔说:“研究显示,从柑橘类水果中提取的黄烷酮没有减肥作用,但即使没有减肥,这些小鼠的血脂和血糖都有下降。”研究结果在 21 日举行的美国化学学会全国会议和展览上公布。相关研究的人体实验尚在计划之中。至于以饮用果汁、食用果实还是服用提取物药片的形式利用柑橘类水果效果最佳,仍有待探讨。

(来源:www.foodmate.net)