

近红外光谱测定不同鲜肉肉糜中蛋白质含量

Prediction on protein concentration of fresh minced meat using near-infrared spectroscopy

赵文英¹ 花锦² 张梨花²

ZHAO Wen-ying¹ HUA Jin² ZHANG Li-hua²

张鑫鑫² 籍智芬¹ 陈梦男¹

ZHANG Xin-xin² JI Zhi-fen¹ CHEN Meng-nan¹

(1. 中北大学化工与环境学院, 山西太原 030051; 2. 山西省出入境检验检疫局, 山西太原 030051)

(1. North University of China Chemical Engineering and Environment College, Taiyuan, Shanxi 030051, China;
2. Shaanxi Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Taiyuan, Shanxi 030051, China)

摘要:采集 4 000~10 000 cm^{-1} 波数范围内 210 份鲜肉(牛、羊、猪肉各 70 份)为校正集样品光谱数据,在不同的光谱预处理基础上,用偏最小二乘法(partial least squares, PLS)建立了单独的不同种类肉品,及其混合鲜肉肉糜红外光谱与蛋白质测量值之间的定量分析模型。90 份鲜肉(牛、羊、猪肉各 30 份)为预测集样品,采集光谱数据后用于模型的验证。结果表明:鲜肉建模集及预测集相关系数分别为 0.954, 0.929; RMSEC 及 RMSEP 分别为 0.495, 0.669。该模型能够很好地实现鲜肉蛋白质含量的快速测定,提高了模型预测的广适性。

关键词:近红外光谱技术; 鲜肉; 蛋白质; 偏最小二乘法

Abstract: Meat samples for calibration ($n=210$, pork, beef and mutton $n=70$, respectively) were scanned, over a NIR spectral range of 4 000~10 000 cm^{-1} , and the chemical analysis were performed. Meat samples ($n=90$, pork, beef and mutton $n=30$ respectively) were scanned and analyzed for prediction of protein content. It was developed a PLS regression model assaying based on different spectral pretreatment methods. The best calibrations models of fresh meat samples showed relatively good predictability for protein, the coefficient of determination of calibrations samples was 0.954, the coefficient of determination of prediction samples was 0.929, the RMSEC and RMSEP were 0.495 and 0.669, respectively. Therefore, the fresh meat quantitative models can apply for protein prediction for different meat samples, which enhanced its application range.

Keywords: near-infrared spectroscopy technology; fresh meat; protein; partial least square method

基金项目:山西省科技攻关项目(编号:20150313015)

作者简介:赵文英(1977—),女,中北大学副教授,博士。

E-mail: zwr1zwy2@163.com

收稿日期:2016-09-05

蛋白质是检测肉品质的基本指标之一^[1]。目前蛋白质的检测仍采用传统的化学分析方法。传统检测方法需要耗费大量的人力物力财力,而且耗时长,不能进行大批量的检测,分析效率低不能够满足国家和市场的需要。近红外光谱技术(NIRS)是近年来发展迅速的一种绿色分析技术,该法具有检测速度快、简单无污染、非破坏性、可检测多种化学成分含量及其特性,适合于大规模产业化生产的在线检测的优点。目前不断有新的简易检测设备的报道^[2-4]。

用近红外光谱法检测肉中的脂肪、蛋白质和水分含量的研究已经有很多报道,并且取得了一些比较令人满意的预测结果^[5-9]。但是这些研究在样品选择时,多采用同一种肉类^[7,10-11],甚至针对同一品种肉类^[3,8,12],以及同一种肉类中某一固定部位的样品^[13]来建立不同检测指标的定量模型。这些模型的适用性有限。由于肉类中蛋白含量颇丰,且蛋白有区别于水分、脂肪的特定元素及结构,而使用不同的肉类样品,以蛋白质为定量检测目标进行红外光谱建模研究,尚未有报道。

本试验拟选取新鲜的猪肉、牛肉、羊肉作为研究对象,对其所有的样品进行光谱扫描,以期建立混合鲜肉肉糜红外光谱与蛋白质测量值之间的定量分析模型,探索同一模型应用于不同肉品蛋白质含量测定的可行性。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

猪肉、羊肉和牛肉:市售;

凯氏定氮仪:8400型,丹麦 FOSS 仪器公司;

傅立叶变换近红外光谱仪:NICOLET 6700型,美国热电公司;

电子天平:AE163型,瑞士瑞梅特勒仪器有限公司。

1.2 样品的采集

本试验所用样品为超市市场购得的新鲜牛肉、羊肉、猪肉各100批样品。将样品切割成小块,放于绞肉机中,用转速为35 r/s的速度绞两次,每次用时15 s,制成肉糜状放于制样袋中,编号,密封保存,从中取样进行光谱的采集和蛋白质含量的测定。

1.3 样品的近红外光谱采集

将制得的猪羊牛肉的糜状样品取约5 g于洁净的培养皿中,光源照射区是样品表面直径为5 mm的圆。扫描范围为4 000~10 000 cm^{-1} ,扫描次数32次,分辨率8 cm^{-1} 。本试验对同一样品的3个不同部位进行扫描,采集光谱数据,计算3个光谱的平均值作为该样品的原始光谱。

样品光谱采集与理化分析基本同时进行,避免由于样品存放时间过长而导致样品内部成分发生变化。光谱采集时,保持试验室内温度在20 $^{\circ}\text{C}$ 左右,湿度基本一致。

1.4 样品的理化分析

本试验对猪肉,牛肉,羊肉各100个样品按照GB/T

5009.5—2010进行蛋白质含量的测定。

1.5 模型建立及评价方法

数据处理采用TQ analyst分析软件进行。选择偏最小二乘法(PLS)为蛋白质定量建模方法。光谱数据来自全波段扫描,光谱的预处理包括一阶、二阶导数处理,Norris和S-G平滑处理等方法。校正集相关系数和标准差为模型精度评价指标,确定光谱的预处理方法。并通过模型的预测相关系数和标准差来评价模型的可靠性。

2 结果与讨论

2.1 各鲜肉蛋白质含量的分析结果

本试验对猪肉、牛肉、羊肉共300份样品按照GB/T 5009.5—2010进行了蛋白质含量的测定。

由表1可知,3种肉的蛋白质含量分布范围有差别,但样品的平均值接近理论值;鲜肉的标准偏差最大,其校正集和验证集均大于2。相比较而言,样品猪肉与牛肉的蛋白质含量相近,羊肉的蛋白质含量偏低,但都处于16%~18%。样品蛋白质的含量代表性强,基本覆盖了模型所要分析的样品范围。

表1 GB/T 5009.5—2010 所测鲜肉蛋白质的含量值

样品类别	猪肉	羊肉	牛肉	鲜肉
校正集				
样品数	70	70	70	210
平均值/%	17.81	15.47	18.43	17.22
范围/%	15.05~20.04	11.23~18.56	15.41~20.33	11.23~20.33
标准偏差	1.04	1.92	1.57	2.80
验证集				
样品数	30	30	30	90
平均值/%	17.19	16.02	18.19	17.13
范围/%	15.50~19.40	12.20~18.80	16.16~19.82	12.20~19.82
标准偏差	1.08	1.91	1.01	2.12

2.2 原始光谱分析

图1是各肉类样品的近红外平均原始光谱图,整个谱图跨度为4 000~10 000 cm^{-1} ,可以看出不同肉类样品的近红外光谱图大致相似,波谱吸收值从高到低,依次是牛肉、猪肉、羊肉,与蛋白质含量呈正相关。但牛肉波形在7 250~6 600 cm^{-1} 波段紧紧贴合与猪肉的波形,5 200~4 000 cm^{-1} 波段出现错位。这说明牛肉在物质组成方面与猪、羊肉有较大的不同。

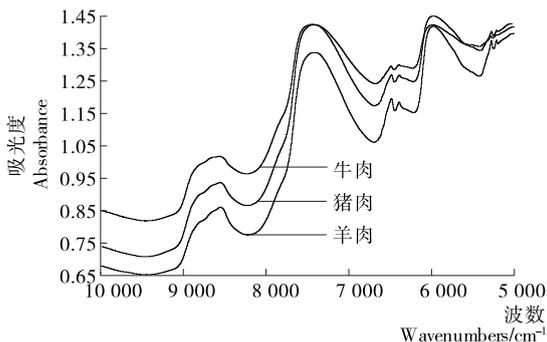


图1 猪牛羊肉样品的平均原始光谱图

Figure 1 The mean original spectra of pork beef and lamb

扫描波谱中有3个比较大的波峰,分别在8 700~8 250 cm^{-1} 波段、7 000 cm^{-1} 和5 000 cm^{-1} 附近。

2.3 鲜肉肉糜蛋白质定量建模结果

对原始光谱进行预处理,有可能改进光谱特性,消除光谱包含的无用信息,从而进一步提高光谱建模效果。导数光谱可以有效削弱光谱的系统差异。选用一阶导数和二阶导数的处理方法。其次,为消除随机噪声,提高模型的稳健性,选用信号平滑处理。根据数据平滑拟合方法不同,平滑处理分为S-G平滑(Savitzky-Golay filters),Norris平滑(Norris derivative filter)。

试验对全波段的光谱扫描数据,通过不同的预处理,应用偏最小二乘法(partial least squares, PLS),首先分别对各种肉类样品进行了蛋白质含量建模研究,然后把3种肉类样品混合,进行了鲜肉蛋白质含量建模研究。

由表2可知,猪肉的原光谱数据建模集相关系数最好,猪肉校正集相关系数为0.943,预测集相关系数为0.932。林岩等^[7]所建立的猪肉蛋白质含量预测模型,其预测集的相关系数为0.979 8。高于本试验的0.94,可能是采用了联合区间光谱波段。而黄伟等^[8]对滇南小耳猪均质肉糜的蛋白质

表 2 预处理方法对猪肉肉糜蛋白质含量建模的影响

Table 2 The effect of different preprocessing of spectra on pork protein content model

预处理方式	校正集(70 份)		预测集(30 份)		
	相关系数	均方根	相关系数	均方根	
原光谱	0.943	0.410	0.932	0.539	
一阶导	Norris	0.908	0.751	0.898	0.596
	S-G	0.937	0.456	0.931	0.720
二阶导	Norris	0.907	0.754	0.909	0.518
	S-G	0.938	0.452	0.935	0.690

含量进行建模研究时,也得出原始光谱建模效果较好,校正集相关系数为 0.946。

由表 3 可知,羊肉肉糜光谱数据经一阶导和 S-G 处理后,所建模型参数最佳。其校正相关系数为 0.961,预测集相关系数为 0.903。RMSEC 及 RMSEP 分别为 0.245,0.853。Mohamed K 等^[11]利用近红外高光谱成像技术,采用偏最小二乘回归法对羊肉蛋白质进行预测,基于特征波长的新 PLSR 模型得交叉验证相关系数为 0.85,预测相关系数为 0.82,预测标准偏差为 0.47。可见成像技术所建模型略差。

表 3 预处理方法对羊肉肉糜蛋白质含量建模的影响

Table 3 The effect of different preprocessing of spectra on mutton protein content model

预处理方式	校正集(70 份)		预测集(30 份)		
	相关系数	均方根	相关系数	均方根	
原光谱	0.931	0.523	0.920	0.538	
一阶导	Norris	0.936	0.488	0.937	0.501
	S-G	0.961	0.245	0.903	0.853
二阶导	Norris	0.938	0.477	0.939	0.496
	S-G	0.959	0.270	0.897	0.990

由表 4 可知,牛肉肉糜光谱数据经二阶导和 Norris 处理后,所建模型校正集相关系数最好为 0.950,预测集相关系数为 0.915。孙小明等^[10]所得模型相关系数低于本试验的数据。陈育涛^[13]所建立的牛柳样品的蛋白质校正模型相关系数为 0.954,其结果接近。这可能与样本差异有关。

表 4 预处理方法对牛肉肉糜蛋白质含量建模的影响

Table 4 The effect of different preprocessing of spectra on beef protein content model

预处理方式	校正集(70 份)		预测集(30 份)		
	相关系数	均方根	相关系数	均方根	
原光谱	0.931	0.480	0.913	0.519	
一阶导	Norris	0.941	0.524	0.848	0.654
	S-G	0.823	0.599	0.384	1.140
二阶导	Norris	0.950	0.440	0.915	0.372
	S-G	0.894	0.698	0.405	1.400

由表 5 可知,针对全肉类样品进行建模研究,其建模结果良好。其中,经过一阶导和 S-G 处理所得校正集、预测集相关系数为 0.954,0.929;RMSEC 及 RMSEP 分别为 0.495,0.669。其结果与单一品种肉类所建蛋白质模型相关系数差异不大。但综合起来所建模型的样本量增加到 3 倍,使得所建模型更可靠。故该模型的建立能够很好地实现鲜肉蛋白质含量快速的测定。试验选择了全波段光谱,今后可以选取粗蛋白中一些基团的特征吸收谱段进一步研究。

表 5 预处理方法对鲜肉肉糜蛋白质含量建模的影响

Table 5 The effect of different preprocessing of spectra on fresh meat protein content model

预处理方式	校正集		预测集		
	相关系数	均方根	相关系数	均方根	
原光谱	0.863	0.903	0.829	1.110	
一阶导	Norris	0.931	0.552	0.922	0.709
	S-G	0.954	0.495	0.929	0.669
二阶导	Norris	0.924	0.588	0.911	0.765
	S-G	0.912	0.651	0.854	1.030

3 结论

本研究以超市购买的鲜猪肉、羊肉、牛肉为试验样品,利用近红外光谱分析技术,采用偏最小二乘法,建立了肉糜红外光谱与蛋白质测量值之间的定量分析模型。猪、牛、羊肉所建立的模型校验相关系数都在 0.9 以上,达到了预期的效果。将肉类样品混合建模,其建模集及预测集相关系数分别为 0.954,0.929;RMSEC 及 RMSEP 分别为 0.495,0.669。该模型可适用于不同种类肉糜蛋白质的定量测定,提高了模型的广适性。今后可探讨该模型对其他品种肉类的适用性。通过扩大样本量,扩大样品的来源,使模型更精确地预测未知样品中的粗蛋白含量,提高模型的稳健性与准确性。另外,也可以将定性判断和定量模型结合起来,以提高模型功能的全面性。

参考文献

- [1] 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.
- [2] MASIRI J, BENOIT L, BARRIOS-LOPEZ B, et al. Development and validation of a rapid test system for detection of pork meat and collagen residues[J]. Meat Science, 2016, 121: 397-402.
- [3] ALFREDO T, ANTONIO O, KATIA P, et al. An approach to predict chemical composition of goat longissimus thoracis et lumborum muscle by Near Infrared Reflectance spectroscopy[J]. Small Ruminant Research, 2015, 126: 40-43.
- [4] GAMAL E, SHEGIKI N. Prediction of meat spectral signatures in the near infrared region using optical properties of main chromophores[J]. Food Science & Nature, 2015, 4(2): 269-283.
- [5] BARBIN D, ELMASRY G, SUN Da-wen, et al. Near-infrared hyperspectral imaging for grading and classification of pork[J]. Meat Science, 2012, 90: 259-268.

(下转第 118 页)

和延缓膜脂过氧化,保持贮藏后期较高的可溶性固形物、可滴定酸含量和过氧化物酶活性。因此,纳米 SiO₂ 改性 LDPE 膜能更有效地维持贡柑采后贮藏品质和感官满意度,较常规 LDPE 膜有更好的保鲜效果,而且制备技术成熟,成本增加不多。本研究发现对照组贡柑贮藏过程中可溶性固形物和可滴定酸出现异常升高现象,这种现象是否与风味劣变有关还有待进一步研究。

参考文献

- [1] 吉前华,郭雁君,梁广坚,等. 德庆不同产地贡柑果实品质差异的初步分析[J]. 中国南方果树, 2007, 36(4): 1-5.
- [2] 刘浩强,李鸿筠,向可海,等. 保鲜剂对柑橘贮藏病菌的敏感性及其贮藏保鲜效果[J]. 食品科学, 2014, 35(4): 210-214.
- [3] 柳建良,丘苑新,邹俊祥,等. 采后加冰处理对德庆贡柑贮藏性能 and 果实品质的影响[J]. 安徽农业科学, 2007, 35(29): 9 358-9 359.
- [4] 冯叙桥,张百超,赵静,等. 柑桔采后 2,4-D 处理的残留量研究[J]. 西南大学学报:自然科学版, 1992(4): 327-330.
- [5] 柳建良,柳建良,陆益明,等. 不同贮藏温度对贡柑采后生理和贮藏品质的影响[J]. 安徽农业科学, 2008, 36(5): 2 035-2 036.
- [6] 付红军,彭湘莲. 壳聚糖涂膜保鲜对金柑采后生理的影响[J]. 食品与机械, 2009, 25(6): 40-42.
- [7] 叶翠层,彭湘莲. 壳聚糖涂膜保鲜对金柑品质的影响[J]. 食品与机械, 2008, 24(3): 52-54.
- [8] 李铁华,张愨. 硅窗气调包装保鲜贮藏茶树菇呼吸特性与贮藏品质的研究[J]. 食品与机械, 2007, 23(1): 39-43.
- [9] 李文香,樊铭聪,赵淑芳,等. 不同厚度 LDPE 膜对平菇保鲜效果的影响[J]. 包装与食品机械, 2015(6): 6-11.
- [10] 安建申,张愨,陆起瑞,等. 不同厚度薄膜气调包装对水蜜桃贮藏品质的影响[J]. 食品与生物技术学报, 2005, 24(3): 76-79.
- [11] 伍宣池,彭裕锦,何建强. 低密度聚乙烯薄膜袋中香蕉保鲜的研究[J]. 植物生理学报, 1985(6): 29-31.
- [12] HUA You-qing, ZHANG Yan-qi, WU Li-bo, et al. Mechanical and Optical Properties of Polyethylene Filled with Nano-SiO₂ [J]. Journal of Macromolecular Science, part B: physics, 2005, 44(2): 149-159.
- [13] WANG Kai-tao, PENG Jin, SHANG Hai-tao, et al. A combination of hot air treatment and nano-packing reduces fruit decay

and maintains quality in postharvest Chinese bayberries [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2010, 90(14): 2 427-2 432.

- [14] 徐庭巧,罗自生,解静. 纳米 SiO_x/壳聚糖复合物对鲜切荸荠品质和生理的影响[J]. 中国食品学报, 2011, 11(4): 123-128.
- [15] SIEGEL R W. Nanostructured materials -mind over matter [J]. Nanostructured Materials, 1994, 4(1): 121-138.
- [16] 罗自生,李栋栋,叶轻颀. 纳米二氧化硅改性 LDPE 膜对草莓生理和品质的影响[J]. 核农学报, 2014, 28(7): 1 232-1 239.
- [17] 许长成,赵世杰,邹琦. 植物组织内丙二醛的分离与鉴定[J]. 植物生理学报, 1992(4): 288-290.
- [18] 李合生,孙群,赵世杰,等. 植物生理生化实验原理和技术 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1999: 125-127.
- [19] OBENLAND D, COLLIN S, MACKEY B, et al. Storage temperature and time influences sensory quality of mandarins by altering soluble solids, acidity and aroma volatile composition [J]. Postharvest Biology & Technology, 2011, 59 (2): 187-193.
- [20] 陈抗君,王翠红,邵海燕,等. 不同包装方法对蓝莓采后贮藏品质和抗氧化活性的影响[J]. 中国农业科学, 2013, 46(6): 1 230-1 236.
- [21] 丘苑新,柳建良. 芦荟素处理对贡柑糖代谢及其风味品质的研究[J]. 食品研究与开发, 2013(9): 111-114.
- [22] 吴彩娥,王文生,寇晓红. 果实成熟衰老与保护酶系统的关系 [J]. 保鲜与加工, 2000(11): 23-24.
- [23] 单楠,杨芹,杨文建,等. 纳米包装材料延长金针菇贮藏品质的作用[J]. 食品科学, 2012, 33(2): 262-266.
- [24] 杨文建,单楠,杨芹,等. 纳米包装材料延长双孢蘑菇贮藏品质的作用[J]. 中国农业科学, 2012, 45(24): 5 065-5 072.
- [25] 史君彦,高丽朴,左进华,等. 纳米膜和 PVC 膜包装对西兰花贮藏保鲜的影响[J]. 食品工业科技, 2016, 37(19): 255-266.
- [26] ANDERSON M D, PRASAD T K, STEWART C R. Changes in isozyme profiles of catalase, peroxidase, and glutathione reductase during acclimation to chilling in mesocotyls of maize seedlings [J]. Plant Physiology, 1995, 109(4): 1 247-1 257.
- [27] DENG Li-li, ZENG Kai-fang, ZHOU Ya-han, et al. Effects of postharvest oligochitosan treatment on anthracnose disease in citrus (*Citrus sinensis*, L. Osbeck) fruit [J]. European Food Research and Technology, 2015, 240(4): 795-804.

(上接第 50 页)

- [6] DOUGLAS F, GAMAL E, DAWEN S. Analytical Methods Non-destructive determination of chemical composition in intact and minced pork using near-infrared hyperspectral imaging [J]. Food Chemistry, 2013, 138(2): 1 162-1 171.
- [7] 林岩,郭培源,王昕琨,等. 基于近红外光谱的猪肉蛋白质及脂肪含量检测[J]. 食品科技, 2014, 39(2): 262-266.
- [8] 黄伟,杨秀娟,曹志勇,等. 应用近红外光谱检测滇南小耳猪肉化学组分含量[J]. 云南农业大学学报:自然科学, 2016, 30(2): 303-309.
- [9] DOUGLAS B, GAMAL E, SUN Da-wen, et al. Near-infrared hyperspectral imaging for grading and classification of pork [J]. Meat Science, 2012, 90: 259-268.

- [10] 孙晓明,卢凌,张佳程,等. 牛肉化学成分的近红外光谱检测方法的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(2): 379-383.
- [11] KAMRUZZAMANA M, GAMAL S, SUN Da-wen. Non-destructive prediction and visualization of chemical composition in lamb meat using NIR hyperspectral imaging and multivariate regression [J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2012, 16(2): 218-226.
- [12] AMANILINARES L, GALLO C, ALOMAR D. Identification of cattle, lamb and horse meat by near infrared reflectance or transmittance spectroscopy [J]. Meat Science, 2012, 90: 378-385.
- [13] 陈育涛,朱秋劲,卢开红,等. 近红外光谱对特征部位牛肉的分析[J]. 肉类研究, 2012, 26(3): 34-38.