

傅立叶变换近红外光谱法快速检测鲜猪肉中肌肉脂肪、蛋白质和水分含量

刘 炜¹,俞湘麟¹,孙东东¹,陈鲁勇²,刘 全³

(1.上海市畜牧兽医站,上海 201103;2.上海交通大学农业与生物技术学院,上海 201101;

3.热电(上海)科技仪器公司,上海 200031)

中图分类号:S818.9

文献标识码:A

文章编号:1002-1957(2005)03-0047-04

摘要:采用傅立叶变换近红外光谱法检测鲜猪肉中肌肉脂肪、蛋白质和水分含量。以常规化学分析测定值作建模数据,采用偏最小二乘(PLS)回归法建立鲜猪肉各组分含量的定量分析模型,并以肉样平行扫描光谱验证分析模型预测的准确性和重现性。结果,肉样肌肉脂肪、蛋白质和水分模型预测值和化学分析测定值的配对 t 检验差异均不显著 ($P>0.05$), 预测均方差 (RMSEP) 分别为 0.110、0.238 和 0.193;模型重复预测的相对标准偏差(RSD)分别为 0.667%、0.192%和 0.007%。结果表明,该方法结果准确可靠,适用于鲜猪肉中肌肉脂肪、蛋白质和水分的快速定量检测。

关键词:傅立叶变换近红外光谱法;鲜猪肉;肌肉脂肪;蛋白质;水分;偏最小二乘回归法

猪肉是国内消费者主要的肉食品之一,随着我国养猪业的发展,猪肉产量不断提高,人们对猪肉品质有了更高要求,希望猪肉含有一定的肌肉脂肪、更多的蛋白质以增加口感、风味,提高营养价值。为此,对市场销售的新鲜猪肉作出快速、准确的检测与评估已变得越来越迫切。目前鲜猪肉肌肉脂肪、蛋白质和水分的常规检测法为索氏抽提法、凯氏定氮法和恒温干燥法,这些方法都需要对猪肉进行复杂的预处理,涉及较多的实验室化学分析设备和化学试剂,检测时间长、费用高,难以实现大批量的快速定量检测。

近红外(Near Infrared,NIR)光谱分析是近年来迅速发展和推广应用的一种绿色分析技术。近红外光谱是指处于可见光和中红外光之间,光谱波长范围 780~2 500 nm 即 $(12\ 820\sim 4\ 000)\text{cm}^{-1}$ 的一段谱区,主要谱峰为有机物分子中 C-H、N-H 和 O-H 等含氢基团的倍频与合频振动吸收所产生^[1],光谱特性稳定,非常适合于复杂天然产物的定性和定量分析^[2,3]。傅立叶变换近红外(FT-NIR)光谱法与传统的化学分析方法相比,具有样品前处理简捷,无需化学试剂、环保,操作简单、检测速度快,可同时检测多种组分,稳定性好、精度高等优点,已广泛应用于农业、石油、化工和医药等行业。

本试验以鲜猪肉为检测对象,用傅立叶变换近红外光谱仪采集其近红外光谱,用化学分析方法检测其肌肉脂肪、蛋白质和水分含量,应用偏最小二乘(Partial Least Square,PLS)回归法建立定量分析模型,并将化学分析的测定值和模型的预测值进行比较,分析 FT-NIR 法光谱检测的可行性。

1 材料与方法

1.1 仪器

Antaris 傅立叶变换近红外光谱仪(美国 Thermo Electron 公司),配有积分球漫反射采样系统、Result 操作软件、TQ Analyst 6.2 光谱分析软件;全自动凯氏定氮仪(瑞士 Büchi 公司),恒温烘箱(德国 MMM 公司),电子分析天平(瑞士 Mettler 公司),电热恒温水浴锅,索氏抽提器,搅拌机。

1.2 样品

取宰杀后的猪胴体新鲜肌肉^[4],共计 79 份,其中杜洛克猪肉 5 份、梅山猪肉 5 份、枫泾猪肉 3 份、长白猪肉 4 份、上海白猪肉 3 份、沙乌头猪肉 3 份、杜长大商品猪肉 36 份、杜长上商品猪肉 18 份、杜长沙商品猪肉 2 份。

1.3 样品处理

每份猪肉样品取 200 g,用搅拌机充分搅拌使其均质化,封闭贮存待测。

1.4 化学分析

鲜猪肉中肌肉脂肪、蛋白质和水分含量分别按照 GB 9695.7-88《肉与肉制品-总脂肪含量测定方法》、GB-T 6432-94《饲料中粗蛋白测定方法》和 GB

收稿日期:2005-02-18 收稿,2005-03-02 修回

作者简介:刘 炜(1974-),男,江苏南京人,在读硕士,畜牧师,从事畜禽管理、畜牧兽医新技术推广、种猪种质监测等工作。

通讯作者:刘 全(1979-),男,湖北英山人,硕士,工程师,主要从事近红外技术应用推广工作。

9695.15~88《肉与肉制品-水分含量测定》进行检测,有效分析结果作为建模数据。

1.5 样品的近红外光谱采集

将处理后肉样装入样品杯内,利用近红外光谱仪的旋转器使样品杯匀速转动,用积分球漫反射采样系统采集其 NIR 光谱。光谱采集条件:以仪器内置背景为参比,波数范围(10 000~3 800) cm^{-1} ,扫描次数 72 次,分辨率 8 cm^{-1} 。每个样品平行采集 2 次光谱,一次采集的光谱组成建模光谱集,用于建立定量分析模型,另一次采集的光谱组成验证光谱集,用于验证模型的预测效果。肉样的原始 NIR 光谱图如图 1。

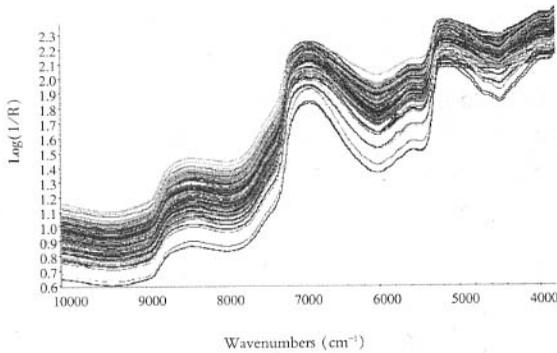


图 1 肉样的原始近红外漫反射光谱图

1.6 定量分析模型的建立

1.6.1 光谱数据处理方法 光谱数据经多元散射校正技术(Multiplicative Scatter Correction, MSC)处理和 Norris 导数平滑滤波后,采用偏最小二乘回归法建立定量分析模型,以建模光谱集肉样的交叉验证均方差(RMSECV)及其相对偏差(RSECV)为指标优化建模参数,以验证光谱的模型预测值和化学分析测定值进行配对 t 检验,并以对预测样品的预测均方差(RMSEP)、相对偏差(RSEP)和相关系数(R)考察模型的预测准确度。RMSECV、RSECV、RMSEP 和 RSEP 的计算方法见文献[5]。配对 t 检验用 EXCEL 软件统计分析^[6],其他数据处理在仪器自带 TQ Analyst 6.2 软件中进行。

1.6.2 光谱预处理方法的选择 NIR 光谱采集过程中,由于肉样搅拌均匀度、上样差异和仪器状态等因素的影响,导致光谱基线产生了偏移或漂移,因此建模前原始光谱需经过优化处理。常用的处理方法有一阶导数、二阶导数和数据中心化等。采用原始光谱、一阶导数光谱和二阶导数光谱进行建模时的 RMSECV 值见表 1。从表 1 可见,3 项检测指标均以一阶导数光谱建模时 RMSECV 值最小。从图 2 也可看出,光谱数据经一阶导数处理,可消除基线偏移,扣除本底吸收,从而更为细致地反映样品的光谱特征。

表 1 不同光谱预处理方法对 PLS 模型 RMSECV 的影响

光谱预处理方法	肌内脂肪	蛋白质	水分
原始吸光度	0.138	0.312	0.292
一阶导数	0.136	0.298	0.283
二阶导数	0.164	0.381	0.330

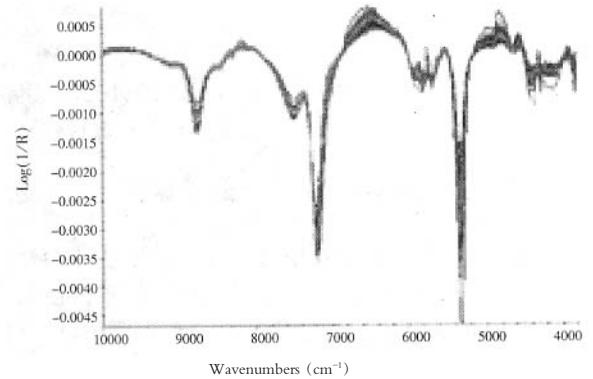


图 2 一阶导数光谱图

1.6.3 光谱范围选择 由仪器 TQ Analyst 6.2 软件自动选择光谱范围。

1.6.4 PLS 主因子阶数(Factors)的选择和交叉验证结果 采用 PLS 回归法建立定量校正模型时,为充分提高光谱信号的有效信息利用率,同时避免出现“过拟合”现象,需要对主因子的阶数进行合理选择^[7]。本试验采用留一交叉验证法,考察了主因子阶数对 RMSECV 的影响。PLS 主因子阶数优化选择结果和建模光谱集交叉验证结果见表 2。由表 2 可知,经过对各个参数的优化,肌内脂肪、蛋白质和水分的 RMSECV 和 R 值均较理想。

表 2 最佳主因子阶数和交叉验证结果

项目	肌内脂肪	蛋白质	水分
主因子阶数	5	7	6
交叉验证均方差	0.136	0.298	0.283
交叉验证相对偏差(%)	5.37	1.29	0.38
相关系数	0.996	0.979	0.988

2 结果与分析

2.1 样品预测结果

将前述所建立的定量分析模型用于对验证光谱进行预测,肉样肌内脂肪、蛋白质和水分含量验证光谱模型预测值和化学分析测定值统计分析见表 3。从表 3 可见,肌内脂肪、蛋白质和水分含量的预测值和测定值间差异均不显著($P>0.05$)。

表 3 肉样验证光谱预测值和化学分析测定值统计分析

项目	肌内脂肪(%)	蛋白质(%)	水分(%)
测定值	2.135±0.736	22.957±0.795	74.730±0.771
预测值	2.131±0.731	22.991±0.781	74.709±0.742
t 值	0.812	0.205	0.383
$t_{0.05}$	1.997	1.991	1.995

2.2 预测效果分析

验证光谱的测定值与模型预测值的散点图和残差分布图分别见图 3、图 4、图 5。由各图可见,同一肉样的验证光谱经模型预测后能较好地逼近测定值,肌

内脂肪的相关系数达到 0.999, RMSEP 和 RSEP 分别为 0.110, 4.71%; 蛋白质的相关系数达到 0.979, RMSEP 和 RSEP 分别为 0.238, 1.01%; 水分的相关系数达到 0.989, RMSEP 和 RSEP 分别为 0.193, 0.29%。

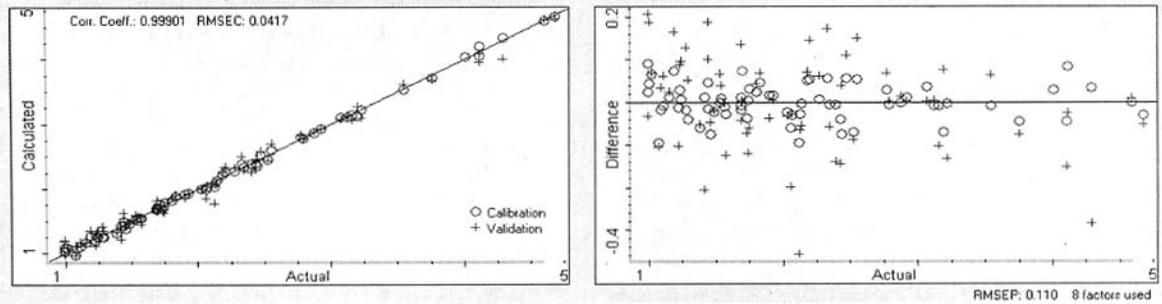


图 3 肌内脂肪测定值与模型预测值的散点图和残差分布图

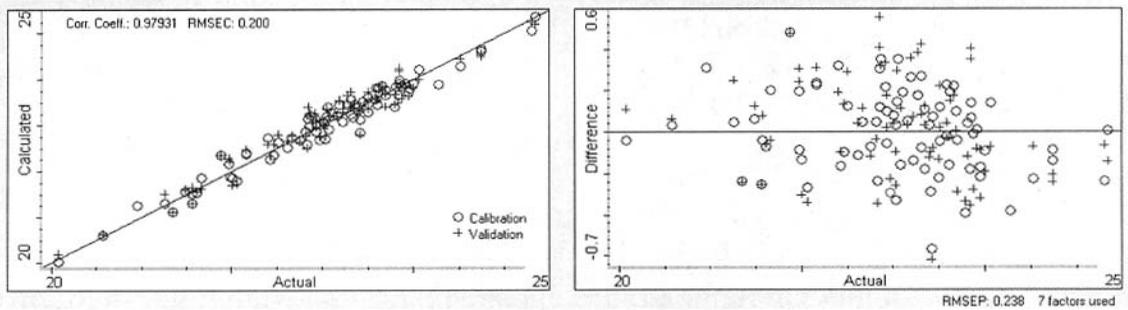


图 4 蛋白质测定值与模型预测值的散点图和残差分布图

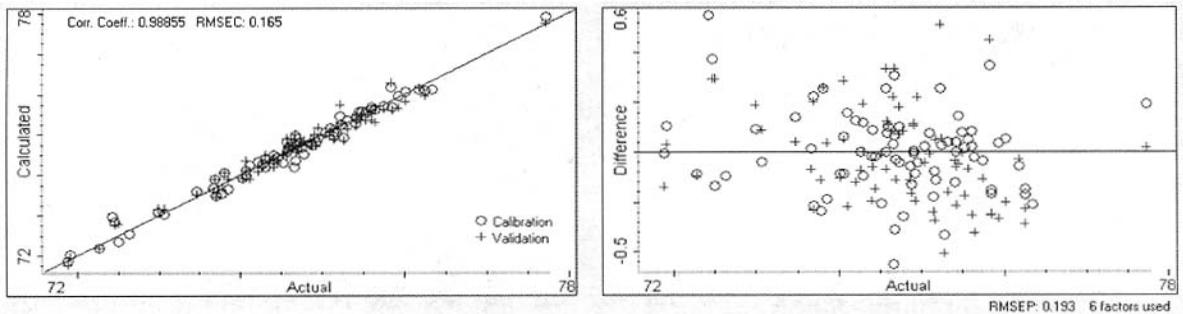


图 5 水分测定值与模型预测值的散点图和残差分布图

2.3 预测重现性试验

取某一肉样,按 1.5 节的方法扫描,采集 NIR 光谱 12 次,得到肌内脂肪、蛋白质和水分含量的预测结果,并计算其相对标准偏差(RSD),以考察 FT-NIR 法光谱检测的重现性。肉样平行扫描光谱图见图 6;肉样肌内脂肪、蛋白质和水分含量预测结果见表 4。由图 6 可见,12 次扫描得到的光谱基本重合;表 4 预测结果显示,肌内脂肪、蛋白质和水分的 RSD 分别为 0.667%、0.192%和 0.007%,重现性良好。

3 结论与讨论

3.1 本试验建立了傅立叶变换近红外光谱法检测鲜猪肉中肌内脂肪、蛋白质和水分含量的定量分析

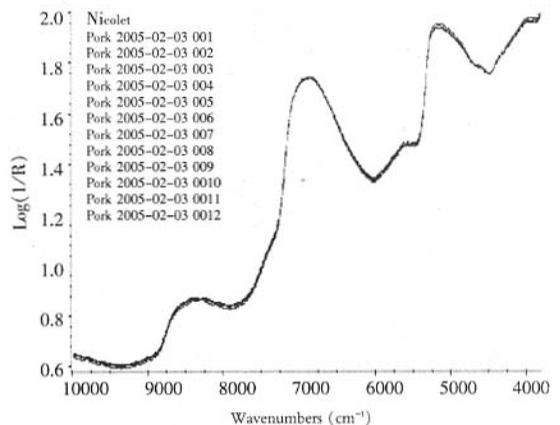


图 6 同一肉样 12 次平行扫描光谱图

表4 同一肉样 12次平行预测结果

扫描号	肌肉脂肪(%)	蛋白质(%)	水分(%)
Pork001	2.852	24.391	72.268
Pork002	2.848	24.363	72.287
Pork003	2.853	24.396	72.200
Pork004	2.842	24.437	72.205
Pork005	2.850	24.344	72.269
Pork006	2.855	24.450	72.317
Pork007	2.837	24.329	72.342
Pork008	2.864	24.368	72.300
Pork009	2.830	24.304	72.332
Pork0010	2.820	24.443	72.256
Pork0011	2.798	24.407	72.360
Pork0012	2.820	24.418	72.291
RSD(%)	0.667	0.192	0.007

模型和方法,并验证了该方法的准确性和重现性。结果表明,采用 FT-NIR 光谱法能同时检测鲜猪肉中肌肉脂肪、蛋白质和水分含量,检测误差小、结果准确可靠,与化学分析方法无明显差异,且重现性好,可应用于鲜猪肉中肌肉脂肪、蛋白质和水分的快速定量检测。

3.2 猪肉样品搅拌的均匀度和装样时样品杯中肉样的密实程度对检测结果的精确性有一定的影响,在检测过程中应增加搅拌次数、避免上样时肉样中产生气泡和增加单个样品扫描次数以提高检测的精确度。

3.3 鲜猪肉中其他的营养成分特别是影响猪肉风味的脂肪酸、肌苷酸等是否可同样采用 FT-NIR 光谱法进行检测是今后需要研究的课题。

参考文献:

- [1] Blanco M, Villarroya I. NIR spectroscopy: a rapid-response analytical tool[J]. Trends in analytical chemistry, 2002, 21(4): 240-250.

- [2] Woo Y A, Kim H J, JungHwan C, et al. Discrimination of herbal medicines according to geographical origin with near infrared reflectance spectroscopy and pattern recognition techniques[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 1999, 21: 407-413.
- [3] Ren G, Chen F. Simultaneous quantification of ginsenosides in American ginseng (*Panax quinquefolium*) root powder by visible/near-infrared reflectance spectroscopy [J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 1999, 47 (7): 2771-2775.
- [4] 张伟力.猪肉质测定的采样与前处理[J].养猪, 2002, (1): 30-31.
- [5] Blanco M, Coello J, Iturriaga H, et al. Determination of water in ferrous lactate by near infrared reflectance spectroscopy with a fiber optic probe [J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 1997, 16 (2): 255-262.
- [6] 徐宁迎,严竟天编著.EXCEL 电子表格与生物统计[M].北京:中国农业科技出版社, 2000.52-54.
- [7] 瞿海斌,刘全,程翼宇.近红外漫反射光谱法测定黄连浸膏粉中生物碱含量[J].分析化学, 2004, 32(4): 477-480.

编后话 应用近红外光谱分析检测肉质,与传统的化学分析方法相比,具有简便、快捷、环保、准确等诸多优点,应引起高度重视,尽快研究在测试标准中应用的可行性。

仔猪感染等孢球虫病的防治

据于桂阳报道,仔猪感染等孢球虫病多于生后 7~10 天开始严重下痢,排泄灰色为主、黄白色为辅的稀便,恶臭,先为糊状,后为液状。采用抗菌药物、补液、给予微生态制剂等多种措施效果不佳,病程为 3~5 天,死亡率 10%。经实验室检查确诊为等孢球虫病后,针对等孢球虫体内增殖破坏肠黏膜引起渗出性腹泻的发病机制,采用黏膜保护剂思密达口服治疗,每头仔猪每日用 3 克,分 2 次口服,上、下午各 1 次,先后试治 75 例,均痊愈,平均治愈天数为 1~8 天,经 1~2 周观察未见复发。

(摘自 中国畜牧兽医[J], 2005, 32(2): 52-53.)

某些规模化猪场经营失败的原因

1. 生产无计划,经营无制度;建筑不合理,设备落后;品种退化,生产水平低。
2. 家族管理,任人唯亲;外行瞎指挥,失误多;管理混乱,账目不清。
3. 猪舍设计不合理,生产操作不到位;投资大,贷款多,非直接开销过大。
4. 防疫意识差,封闭管理不严格;猪群密度大,健康程度差。
5. 人员素质差,员工队伍不稳定,不掌握基本操作技能。
6. 猪群品质低,生产性能差。
7. 饲料原料品质监控不严,品质差;配方不符合营养标准要求,饲喂不足或严重浪费。
8. 缺医少药,药不对症,抗生素、激素滥用。
9. 不重视成本核算,冗员多,非生产性开支大。

规模化猪场应实现的经济技术指标

一个正常运营的规模化猪场,其繁殖猪群必须实现的主要经济技术指标,可参照表 1。

表 1 2001 年美国养猪场母猪的繁殖性能

顺序	生产指标	平均	较高猪群
1	复配率(%)	14	<10
2	断奶至配种间隔(天)	8	<7
3	母猪非生产天数 ^a	87	<60
4	分娩率(%) ^b	69	>85
5	窝产活仔数	10.2	>11
6	窝断奶仔猪数	8.9	>9.5
7	母猪年产窝数	1.9	>2.5
8	母猪年断奶仔猪数	19.7	>25
9	母猪淘汰率(%)	39	<30

注:a.非生产天数指母猪不配种、不妊娠、不哺乳的天数
b.分娩率(%)=分娩母猪头数÷一定时间内配种母猪头数
(据孔令聪, 2004)