

近红外光谱对特征部位牛肉的分析

陈育涛¹, 朱秋劲^{1,2,3,*}, 卢开红³, 陈舟东³, 陈步友⁴, 杨万根⁵

(1. 贵州大学生命科学学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 贵州大学 食品科学与工程研究中心, 贵州 贵阳 550025;

3. 国家牛肉加工技术研发分中心, 贵州 惠水 550600; 4. 贵州罗汉食品有限公司, 贵州 贵阳 550025;

5. 徐州工程学院, 江苏 徐州 221008)

摘要: 通过采集牛霖、牛柳、牛腩3个部位牛肉样品的近红外光谱并对其蛋白质、脂肪、水分和灰分等化学指标进行测定, 应用偏最小二乘法分别建立蛋白质、脂肪、水分和灰分的校正模型。牛霖样品的灰分和水分校正模型相关系数分别为0.9843、0.9740, 预测相关系数分别为0.9502、0.9342; 牛柳样品的蛋白质和水分校正模型相关系数分别是0.9540、0.7752, 预测相关系数分别为0.9500、0.9060; 牛腩样品的灰分和脂肪校正模型相关系数分别是0.9746、0.9218, 预测相关系数分别是0.9560、0.9233; 牛霖和牛柳样品的水分总校正模型相关系数为0.7504, 预测相关系数是0.9737; 牛腩和牛霖样品的灰分总校正模型相关系数是0.8770, 预测相关系数为0.9777。结果表明: 近红外光谱分析法预测准确度较高, 可以用于评价牛肉品质。

关键词: 近红外透射; 偏最小二乘法; 牛肉; 化学成分

Prediction of Chemical Parameters of Different Cuts of Beef by Near Infrared Transmission Spectroscopy

CHEN Yu-tao¹, ZHU Qiu-jin^{1,2,3,*}, LU Kai-hong³, CHEN Zhou-dong³, CHEN Bu-you⁴, YANG Wan-gen⁵

(1. College of Life Science, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2. Food Science and Engineering Research Center, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 3. Branch Center of National Beef Processing Technology Research, Huishui 550600, China; 4. Guizhou Luohan Food Ltd., Guiyang 550025, China; 5. Xuzhou Institute Technology, Xuzhou 221008, China)

Abstract: Beef thick flank, fillet and brisket were scanned using a near infrared spectrophotometer and their chemical parameters such as protein, fat, water and ash were measured. A calibration model for each of these parameters was set up by means of partial least squares (PLS) regression. The correlation coefficients of calibration for ash and water contents in beef thick flank were 0.9843 and 0.9740, respectively, and the correlation coefficients of validation were 0.9502 and 0.9342, respectively. The correlation coefficients of calibration for protein and water contents in beef fillet were 0.9540 and 0.7752, respectively, and the correlation coefficients of validation were 0.9500 and 0.9060, respectively. The correlation coefficients of calibration for ash and fat contents in beef brisket were 0.9746 and 0.9218, and the correlation coefficients of validation were 0.9560 and 0.9233, respectively. The correlation coefficients of calibration and validation for total water content in beef thick flank and fillet was 0.7504 and 0.9737, respectively, while those for total ash content in beef brisket and thick flank were 0.8770 and 0.9777, respectively. This study shows that near infrared spectroscopy allows accurate predictions of chemical parameters of beef and therefore can be used to evaluate beef quality.

Key words: near infrared transmission spectroscopy (NITS); partial least squares (PLS); different cuts of beef; chemical parameters

中图分类号: TS205.5

文献标识码: A

文章编号: 1001-8123(2012)03-0034-05

近红外光谱分析技术是利用物质含氢基团振动的合频和倍频吸收信息进行物质的定性和定量分析的一种快速检测方法。近红外光的波长范围是780~2526nm, 即780~1100nm的短波近红外区, 1100~1800nm的中波近红外区, 1800~2526nm的长波近红外区^[1]。不同性质的样

品, 具有不同的透射和漫反射性质, 需要选用合适的波长区间进行分析。近红外光谱分析技术具有分析速度快、多组分同时测定、不破坏样品、无污染等优点, 符合当前工业生产的需求, 被广泛应用于石化、农业、食品、制药等领域^[2]。

收稿日期: 2012-02-18

基金项目: 贵州省农业攻关项目[黔科合NY字(2011-3099)]; 贵阳市科技计划项目[筑科合同(2011303)号]

作者简介: 陈育涛(1985—), 男, 硕士, 研究方向为食品营养与安全。E-mail: yutao8504@126.com

* 通信作者: 朱秋劲(1969—), 男, 教授, 博士, 研究方向为食品营养与安全 and 畜产品加工。E-mail: qiujiu_z@hotmail.com

牛肉具有高蛋白、低脂肪的特点,一直以来都是受大众欢迎的肉类食品。蛋白质、脂肪、水分等化学成分是衡量牛肉品质的重要指标。目前,我国用于检测牛肉品质主要指标的方法仍为传统方法,其缺点在于费时费力,不易进行大批量快速检测,满足不了企业和市场的需求。在国外,用近红外光谱法检测牛肉中的脂肪、蛋白质和水分含量的研究已经有很多报道,并且取得了一些令人比较满意的预测结果^[3-8]。但是这些研究在样品选择时,多采用某一固定部位的牛肉样品建立模型。很少有根据不同部位分别建立模型的报道。本研究选用具有代表性的3个特征部位的牛肉(牛腩、牛柳和牛霖)作为研究对象。其中,牛腩是牛腹部及靠近牛肋处的松软肌肉,肉质特点是瘦肉较多,肌纤维和结缔组织较多,有少量牛筋;牛柳是牛的里脊肉,肌肉纤维较细,肉质最嫩;牛霖是牛后腿部位肉,肌肉纤维较粗。采用波长范围为720~1100nm的近红外光谱,光谱采集方式为透射,对整块特征部位牛肉(牛腩、牛柳、牛霖)样品进行扫描,采用常规方法测定样品的蛋白质、脂肪、水分和灰分含量,按照不同特征部位分别建立近红外模型,以达到提高模型适用性的目的。

1 材料与方法

1.1 材料

贵州本地小黄牛 贵州罗汉食品有限公司。牛肉经过排酸处理,分别按照3个不同部位取样,共采集样品129个,每一个样品质量为0.1kg。样品在-18℃条件下储存。解冻样品至室温,进行近红外光谱扫描后,测定蛋白质、脂肪、水分、灰分等指标。

1.2 仪器与设备

NIT-38 近红外光谱分析仪 澳大利亚 NIR Technology Australia 公司;凯氏定氮仪、马弗炉等。

1.3 样品的近红外光谱采集

将牛肉样品去除牛筋,切成薄片,放入厚度为15mm的样品池中,保持样品均匀铺平,在720~1100nm谱区范围内进行透射扫描,每个样品连续扫描2次,求平均值。

1.4 蛋白质、脂肪、水分和灰分的测定

蛋白质:采用 GB/T9695.11—2008《肉与肉制品氮含量测定》;脂肪:GB/T9695.7—2008《肉与肉制品总脂肪含量的测定》;水分:GB/T9695.15—2008《肉与肉制品水分含量测定》;灰分:GB/T9695.18—2008《肉与肉制品总灰分测定》。

1.5 建立近红外光谱数学模型的方法

本实验采用一阶微分、二阶微分、标准正态变换(standard normal variate, SNV)和多元散射校正(multiple

scatter correction, MSC)等方法对所获得的近红外光谱数据进行预处理,用仪器自带分析建模软件 NTAS 通过偏最小二乘法建立校正模型。

1.6 验证模型的方法

为了考察校正模型对样品的预测值(Y)和真实值(X)的接近程度,国内外研究者多采用相关图的方法分析预测值和真实值的相关关系^[4,9-10]。对于一个样本(X_i, Y_i), $i = 1, 2, \dots, n$, 用最小二乘法对预测值和真实值组成的样本集(X_i, Y_i)进行一元线性拟合。通常用决定系数 R^2 来度量拟合程度, R^2 越接近于1, 则说明预测值和真实值越接近, 校正模型的预测准确度越高^[11]。

1.7 统计分析方法

采用 Origin 8.0 进行统计分析

2 结果与分析

2.1 牛肉样品的近红外光谱分析

对129个牛肉样品进行近红外扫描,每一个样品重复扫描两次,把两次扫描的光谱的平均值作为该样品的近红外透射光谱。

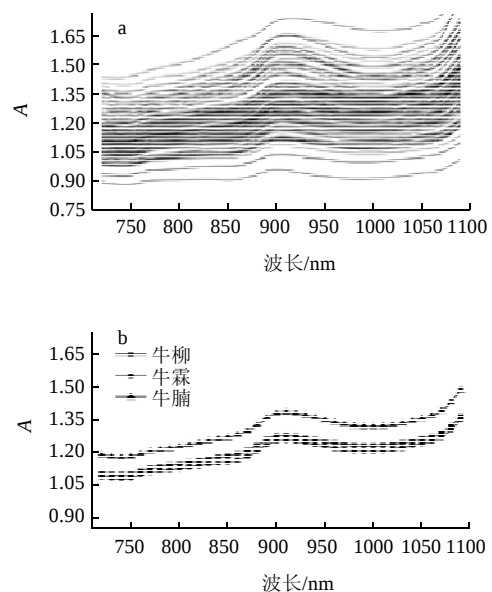


图1 3种牛肉样品的近红外透射光谱图(a)和平均近红外光谱图(b)
Fig.1 Original (a) and average (b) NITS spectra of three different cuts of beef

由图1a可知,样品图谱形状大致相同,峰值出现在900nm处,吸光度在0.90~1.70之间;图1b是3种部位牛肉的近红外平均光谱图,通过对比分析可知,牛腩样品的平均吸光度最高,牛柳次之,牛霖样品的平均吸光度最低。在短波近红外区(780~1100nm),水分、脂肪和蛋白质的吸收峰分别是在964、928nm和908nm波

长处^[4]。不同部位的牛肉样品的近红外光谱有差异，可以间接证明其水分、脂肪和蛋白质的含量不同。由此可以推知3种样品化学成分含量的从高到低的顺序依次为牛腩、牛柳和牛霖。水分、脂肪和蛋白质的含量实际检测结果也证实了这一推论。

2.2 化学成分分析结果

表1 3种牛肉样品的化学成分分析结果
Table 1 Chemical parameters of three different cuts of beef

g/100g			
部位	检测指标	范围	平均值
牛腩(n = 45)	脂肪	2.06~2.60	2.28 ± 0.13
	灰分	1.00~1.78	1.22 ± 0.16
牛柳(n = 48)	蛋白质	20.3~25.2	22.39 ± 1.20
	水分	70.4~74.3	72.15 ± 1.05
牛霖(n = 36)	水分	69.0~74.8	71.89 ± 1.23
	灰分	0.88~1.37	1.11 ± 0.09

本研究对129个牛肉样品分3个部位按照国标方法进行蛋白质、脂肪、水分和灰分的测定结果见表1。牛腩的脂肪和灰分含量分别是2.28、1.22g/100g；牛柳的蛋白质和水分含量分别是22.39、72.15g/100g；牛霖的水分和灰分含量分别是71.89、1.11g/100g。统计结果见表1。对比分析可知，牛腩样品的灰分平均含量大于牛霖样品的灰分平均含量，牛柳样品的水分平均含量大于牛霖样品的水分平均含量，符合近红外光谱吸光度大小对化学成分的预测顺序。

一个宽的含量分布范围对校正模型的建立有很重要的影响^[12]。Lanza^[13]研究表明，在整体含量高的情况下，某一种化学成分含量的分布范围越广，所获的校正模型的适应性就越好。本研究中牛腩样品和牛霖样品的灰分含量范围分别是0.78、0.49个单位；牛柳样品和牛霖样品的水分含量范围分别是3.9、5.8个单位。由于牛肉样品的水分平均含量至少是70g/100g，远远高于灰分的平均含量1.1g/100g。所以，牛霖样品的水分校正模型可能优于牛柳样品的水分校正模型。

2.3 模型的建立

利用NTAS软件，按照图2所示流程建立校正模型：

(1)进入NTAS主界面，点击 Calibration Creation，进入建模对话框；



(2)用 Load 导入建模数据后，点击 Calibrate，调节 Principal Component，使 R^2 最大，确定最佳校正模型；

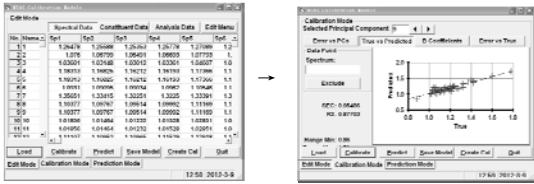


图2 建立校正模型流程图
Fig.2 Flow chart for building calibration model

应用偏最小二乘法(partial least squares, PLS)建立的校正模型结果如表2所示。从表2可以看出，牛霖样品和牛腩样品的灰分含量校正模型结果最佳，其相关系数分别是0.9843、0.9746，这可能与牛霖样品和牛腩样品灰分含量的标准偏差较小有关。牛柳样品的水分校正模型相关系数为0.7752，可能与牛柳样品的水分含量标准偏差较大有关。牛霖样品的水分含量校正模型相关系数为0.9740，大于牛柳样品的水分含量校正模型相关系数0.7752，证明了前面对这两个指标的推测。其余部位的化学成分校正模型的相关系数均在0.70以上，说明各模型可以应用于实际检测。

表2 3种牛肉的化学成分校正模型结果
Table 2 Details of calibration models for chemical parameters of three different cuts of beef

化学成分	样品数(n)	主成分数(p)	校正集标准偏差(SEC)	校正集相关系数(R^2)
灰分(牛霖)	27	9	0.0124	0.9843
水分(牛霖)	27	9	0.2052	0.9740
蛋白质(牛柳)	30	9	0.3266	0.9540
水分(牛柳)	30	9	0.6654	0.7752
灰分(牛腩)	31	9	0.2404	0.9746
脂肪(牛腩)	31	9	0.0373	0.9218
总水分(牛霖+牛柳)	57	9	0.5991	0.7504
总灰分(牛霖+牛腩)	58	9	0.0549	0.8770

总水分(牛霖+牛柳)校正模型的相关系数为0.7504，低于牛霖样品和牛柳样品水分含量单独建立的校正模型的相关系数(0.9740、0.7752)；总灰分(牛霖+牛腩)校正模型的相关系数为0.8770，低于牛霖样品和牛腩样品的灰分含量单独建立的校正模型的相关系数(0.9843、0.9746)。此研究结果说明：分部位建立的校正模型具有更强的相关性，可满足特定部位的检测。

2.4 模型的验证

选用未参与校正模型建立的样品组成验证集, 来检验校正模型的预测效果。具体做法是先保存校正模型, 将验证集样品的近红外光谱数据代入到校正模型中, 再通过校正模型计算获得样品的预测值, 最后根据预测值与样品成分的真实值(实验值)的接近程度, 来衡量校正模型的预测值的准确度。NTAS 软件操作流程如图 3 所示: 点击 Predict, 导入验证集数据, 调节 Principal Component 使 R^2 最大, 得到最佳的模型预测结果。

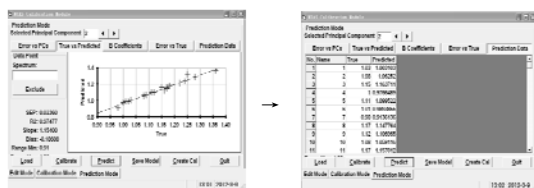


图 3 模型验证流程图

Fig.3 Flow chart for building validation model

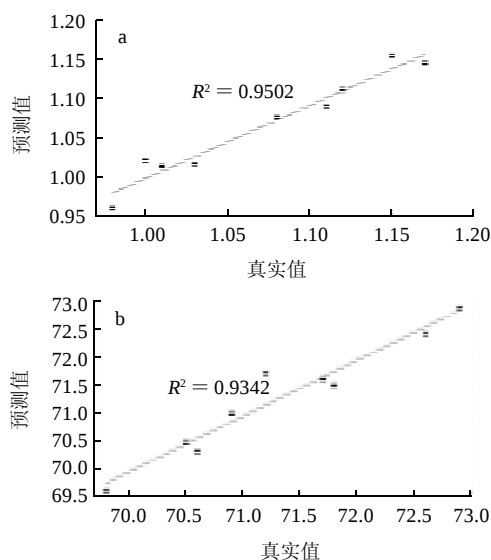


图 4 牛霖样品灰分(a)和水分(b)含量真实值和预测值相关图

Fig.4 Correlation between predicted and actual values of ash (a) and water (b) contents in beef thick flank

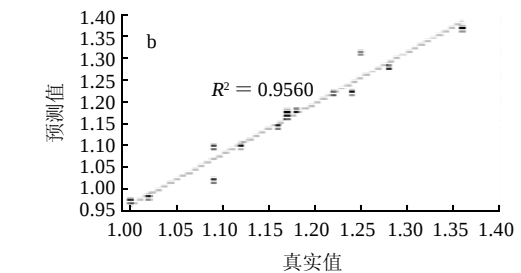
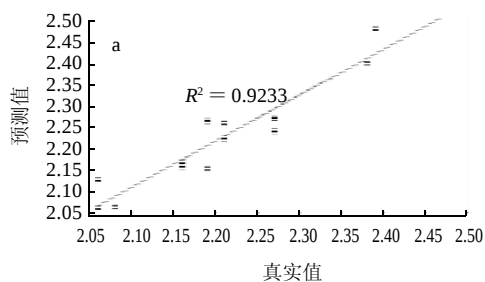


图 5 牛腩样品脂肪(a)和灰分(b)含量真实值和预测值相关图

Fig.5 Correlation between predicted and actual values of fat (a) and ash (b) contents in beef brisket

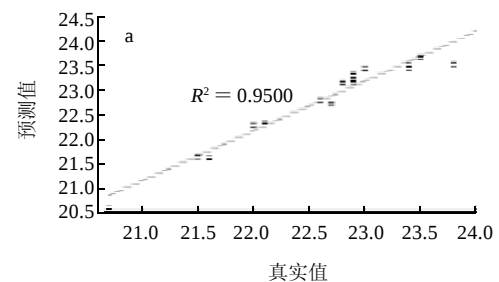


图 7 牛肉样品的总水分(a)和总灰分(b)含量真实值和预测值相关图

Fig.7 Correlation between predicted and actual values of total water (a) and ash (b) contents in beef



由图4~7可知,各个校正模型真实值和预测值的线性相关系数 R^2 均在0.9以上,说明预测值与实测值比较接近,可以对未知样品进行预测。建立的校正模型对蛋白质、脂肪、水分和灰分的预测准确度较高。这主要是950~1100nm的近红外波段属于C—H、N—H、O—H二级倍频吸收带的中心波长近似位置分布区^[14],730~790nm是O—H和N—H的三级倍频吸收带的中心波长位置分布区^[15],而这些含氢基团可以间接表征各个化学成分的含量,能够促进预测达到满意的效果。

2.5 显著性分析

对校正模型的预测结果进行显著性分析,可以作为相关性分析结果的有效参考。在 $\alpha = 0.05$ 时,对不同部位样品的同一化学成分进行双边 t -检验,结果得到牛柳和牛霖水分含量的 $t = 2.39$,牛腩和牛霖灰分含量的 $t = 3.93$,均大于 $t_{0.05}(2.00)$,说明不同部位的同一化学成分的校正模型预测结果存在显著性差异。在同一置信度水平条件下,对各个校正模型所得的预测值与真实值进行双边 t -检验,结果如表3所示。

表3 不同样品校正模型预测值与真实值显著性分析结果

Table 3 Significance of differences between predicted and actual values of chemical parameters of three different cuts of beef

模型名称	t	模型名称	t	$t_{0.05}$
牛霖灰分	1.64	牛柳水分	3.28	2.00
牛霖水分	1.08	牛柳蛋白质	3.38	2.00
牛腩脂肪	1.46	(牛霖+牛腩)灰分	3.05	2.00
牛腩灰分	1.57	(牛霖+牛柳)水分	1.83	2.00

注: $t_{0.05} = 2.00$, 表示样品数目 $n = 6$, 即自由度 $f = n - 1 = 5$ 时的 t 值^[16]。

从表3可以看出,牛柳水分、牛柳蛋白质和(牛霖+牛腩)灰分的校正模型预测值与真实值的 t 值分别为3.28、3.38和3.05,均大于 $t_{0.05}(2.00)$,结果存在显著性差异,这可能是少数样品的预测值与真实值相差太大,偏离线性回归直线太远的缘故,但这是个别异常值引起总体样本的平均值的变化,产生了显著性差异,不影响对校正模型预测效果的整体评价。其他模型 t 值均小于 $t_{0.05}(2.00)$,表明模型预测值与真实值不存在显著性差异。

相关性分析和显著性分析均说明校正模型的预测值与真实值接近程度较高,利用近红外光谱分析法可以对牛肉品质进行检测。伴随全球经济的复苏,预计亚洲地区牛肉进口量有增加的趋势^[17],分部位销售的牛肉和其烹制的高档菜肴日益受到消费者青睐,但传统检测牛肉品质的方法费时费力,不能满足这种增长趋势带来的需求。近红外光谱分析法能够替代传统方法检测牛肉的化学成分含量,对快速评定牛肉品质,提高贸易效率具有积极的作用。

3 结 论

本研究对牛霖、牛柳和牛腩3个部位的化学成分

建立了近红外光谱分析模型,结果表明:(1)总水分(牛霖+牛柳)校正模型的相关系数为(0.7504)低于该两个部位单独建模的相关系数(0.9740、0.7752);总灰分(牛霖+牛腩)校正模型的相关系数(0.8770)低于该两个部位单独建立的校正模型的相关系数(0.9843、0.9746),证明了近红外光谱分析法更适合部位牛肉建立可靠的预测模型;(2)校正模型预测准确度较高,真实值和预测值相当接近(R^2 在0.9以上),说明近红外光谱分析法可以比较准确地预测牛肉的蛋白质、脂肪、水分和灰分等化学成分含量,可以推广应用以满足生产实践的需要。

参考文献:

- [1] 黎庆涛,黄康宇,李振宇,等.近红外光谱结合人工神经网络分析蔗汁的锤度和转光度[J].广西蔗糖,2010,12(4):22-25.
- [2] WANG Wenbo, PALIWAL J. Near-infrared spectroscopy and imaging in food quality and safety Sens & Instrumen[J]. Food Qual, 2007, 4(1): 193-207.
- [3] PRIETO N, ANDRÉS S, GIRÁLDEZ F J, et al. Potential use of near infrared reflectance spectroscopy (NIRS) for the estimation of chemical composition of oxen meat samples[J]. Meat Science, 2006, 74(3): 478-496.
- [4] ALOMAR D, GALLO C, CASTAÑEDA M, et al. Chemical and discriminant analysis of bovine meat by near infrared reflectance spectroscopy (NIRS)[J]. Meat Science, 2003, 63(4): 441-450.
- [5] DOWNEY G, BEAUCHÊNE D. Discrimination between fresh and frozen-then-thawed beef *M. longissimus dorsi* by combined visible-near infrared reflectance spectroscopy: a feasibility study[J]. Meat Science, 1997, 45(3): 353-363.
- [6] LEROY B, LAMBOTTE S, DOTREPPE O, et al. Prediction of technological and organoleptic properties of beef *longissimus thoracis* from near-infrared reflectance and transmission spectra[J]. Meat Science, 2004, 66(1): 45-54.
- [7] BYRNE C E, DOWNEY G, TROY D J, et al. Non-destructive prediction of selected quality attributes of beef by near-infrared reflectance spectroscopy between 750 and 1098 nm[J]. Meat Science, 1998, 49(4): 399-409.
- [8] TØGERSEN G, ARNESEN J F, NILSEN B N, et al. On-line prediction of chemical composition of semi-frozen ground beef by non-invasive NIR spectroscopy[J]. Meat Science, 2003, 63(4): 515-523.
- [9] LOMIWES D, REIS M M, WIKLUND E, et al. Near infrared spectroscopy as an on-line to quantitatively determine glycogen and predict ultimate pH in pre rigor bovine *M. longissimus dorsi*[J]. Meat Science, 2010, 86(4): 999-1004.
- [10] ANDRES S, SILVA A, SOARES-PEREIRA A L, et al. The use of visible and near infrared reflectance spectroscopy to predict beef *M. longissimus thoracis et lunborum* quality attributes[J]. Meat Science, 2008, 78(3): 217-224.
- [11] 甘健胜. 概率论与数理统计[M]. 北京: 清华大学出版社, 2005: 225-228.
- [12] MURRAY I. Near infrared reflectance analysis of forages[M]//Recent advances in animal nutrition, London: Butterworths, 1986: 141-156.
- [13] LANZA E. Determination of moisture, protein, fat and calories in raw pork and beef by near infrared spectroscopy[J]. Food Science, 1983, 48(2): 471-474.
- [14] 刘海涛. 近红外分析中多元线性回归定标方法的简化研究[D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2002.
- [15] 王艳斌. 人工神经网络在近红外分析方法中的应用及深色油品的分析[D]. 北京: 中国石油化工科学研究院, 2000.
- [16] OTTO M. 化学计量学: 统计学与计算机在分析化学中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 25-26.
- [17] 王芳霞,姜东凤,李咏红. 2011年全球畜产品市场前景预测: 鸡肉、牛肉需求提振促进全球肉类贸易增长[J]. 中国畜牧杂志, 2011(2): 7-12.