

近红外光谱技术在中式滑炒猪肉水分含量检测中的应用

徐朔, 陈逸玉, 赵钜阳*, 李玉奇

(哈尔滨商业大学旅游烹饪学院, 黑龙江哈尔滨 150028)

摘要: 水分含量是评价猪肉品质优劣的重要指标, 与肉品的多汁性、口感和嫩度密切相关, 但检测肉类水分含量的传统方法是直接干燥法, 耗时耗力。实验应用傅立叶变换近红外光谱分析技术建立中式滑炒猪肉水分含量测定模型, 实现快速无损检测。利用平滑结合一阶微分预处理方式并结合马氏距离、内部交叉校正均方差法 (RMSECV) 和学生残差剔除异常样本, 建立最佳模型。结果显示:模型的相关系数 (R) 为 0.9760, 校正均方差值 (RMSEC) 为 0.0674, 且根据预测值与真实值的比较发现, 预测结果正确率大于 99.1%, 表明该分析方法准确可靠, 有望在中式烹饪猪肉水分含量检测中得到广泛应用。

关键词: 近红外光谱; 中式滑炒猪肉; 水分含量; 近红外光谱模型

Application of near-infrared reflectance spectroscopy technology in moisture content of Chinese fried pork

Xu Shuo, Chen Yiyu, Zhao Juyang, Li Yuqi

(College of Tourism and Cuisine, Harbin University of Commerce, Harbin 150028)

Abstract: Water holding capacity is an important indicator to evaluate the quality of meat products. It is closely related to the succulent, taste and tenderness of meat products. However, the traditional determination of water holding capacity of meat products is with direct drying method, which is time and labor consuming. In the study, a nondestructive and rapid detection of water holding capacity of Chinese fried pork is established by near-infrared reflectance spectroscopy (NIRS). Using smoothing combined with first-order differential preprocessing method and then mahalanobis distance, cross validation of internal crossovers (RMSECV) and studentized residual are carried out to eliminate the abnormal samples and establish the calibration model. The results show that the correlation coefficient (R) of the model is 0.9760 and the RMSEC is 0.0674. According to the comparison between the predicted value and the actual value, the correct rate of the prediction result is larger than 99.1%, indicating that the analysis method is accurate and reliable, it is expected to be widely used in the detection of pork moisture content in Chinese cooking.

Keyword: near-infrared reflectance spectroscopy; Chinese fried pork; water holding capacity; near infrared spectral model.

1 概述

“滑炒”是中国传统烹饪技法之一，在炒制过程中，以油脂为热交换媒介，具有改善肉制品的质地和风味、杀菌以及延长肉品货架期的优点^[1]。但是传统的“滑炒”方法会由于厨师经验性的人为操作而造成炒制过度进而影响肉品的多汁性、嫩度和口感，因此需要对中式“滑炒”肉类菜肴的品质进行测定。肉制品的水分含量是评价肉制品品质的重要指标，水分含量的多少和水在肉品中的存在形式直接关系到肉品的多汁性、嫩度、口感、风味和色泽等食用品质，决定了肉品的质量和货架期，是肉品加工贮藏中的重要卫生、营养指标^[2]。因此，对中式“滑炒”肉类品质的鉴别可以通过测定其水分含量来直接或间接实现。肉类水分检测的传统方法主要采用烘箱的直接干燥法进行测定，但这种方法对样品存在着一定的破坏性，测定过程易受干燥器密封性和样品冷却时间等外界环境的影响，而且检测时间多达 7~8h^[3]，耗时耗力、操作繁琐且效率低下。

近红外光谱分析技术，是近年来高速发展的一种用于实现肉类标准化的先进设备，具有分析速度快、成本低、非破坏性和能够实现在线分析等诸多的优点。因此，如果把近红外光谱分析技术，投入中式烹饪肉类的检测，则可通过扫描未知样品的近红外光谱图，再套用所建立具体的科学模型，即可得到其水分含量值，操作过程简便、短时、安全、无污染且对肉质无损伤，进而节省大量的人力、物力和时间，这对于推动中餐标准化进程、实现食品的工业化有着关键的意义。

目前，关于近红外光谱技术在肉制品领域方面的应用研究国内外学者取得了一定的研究成果，但大都是利用近红外光谱分析生肉制品的营养成分，例如研究发现近红外光谱可以对生肉的脂肪、蛋白质、水分、盐含量、氨基酸和肌肉内脂肪酸组成等组分的定量分析^[4,5,6,7,8,9]，此外，近红外光谱还可以对生肉物理特性包括对 pH 值、颜色特性、系水力、剪切力等指标进行评价^[10]，还可以间接对肉的颜色、大理石纹、气味、多汁性、嫩度、新鲜度等感官指标进行评价分析^[11]。然而目前国内外的研究主要集中在对畜禽和海鲜生肉或其生肉制品的检测，在熟肉制品的水分含量检测方面研究极少。此外，由于中式传统菜肴复杂多变的特点，使得其肉类主料的水分含量的测定具有相当大的难度，在国内外文献中几乎未见利用近红外光谱测定中式烹饪肉类主料水分含量的相关报道。

另外，Prevolnik 等^[12]分析阐述了近红外光谱在生肉制品化学组分和品质检测方面的应用，研究表明近红外光谱在肉制品品质检测方面能够替代昂贵耗时的化学检测方法，但其检

测精度受其数学建模模型的限制。因此,怎样建立一个良好的模型对于其化学值的预测至关重要,这也是本研究的主要研究重点。本实验应用傅立叶变换近红外光谱分析技术建立中式“滑炒”猪肉水分含量的快速无损检测方法,以期中式熟肉品质检测提供新途径,为实际生产中的快速检测提供理论依据。

2 材料与amp;方法

2.1 实验材料

新鲜猪里脊肉 (哈尔滨家乐福超市)、大豆油 (九三粮油工业集团有限公司)、料酒 (湖州老恒和酿造有限公司)、碘盐 (中国盐业总公司)。

2.2 实验仪器

电子天平沈阳天平仪器有限公司;Antaris 傅立叶变换近红外分析仪塞默飞世尔科技有限公司;DHG/50Hz 鼓风干燥箱上海一恒科学仪器有限公司;YZ-1531 多功能油炸锅广东友田家用电器有限公司。

2.3 实验方法

2.3.1 肉片处理工艺

选择新鲜的猪里脊肉,切成长×宽×厚为 4cm×2cm×0.3cm 的薄片,根据前期实验结果,采用可以进行工业化大规模生产的油炸锅低温油炸工艺来模拟中式传统“滑炒”工艺^[13],油炸温度 140℃,油炸时间 50s。油炸后沥干油脂,冷却待测。

2.3.2 水分含量

采用恒温干燥法,参照 GB 5009.3-2010[14]进行测定。称取 4g 低温油炸肉样,将其放入干燥箱内,设置温度为 105℃,进行干燥,直到样品的质量不再发生变化 (质量差小于 2mg),称取其重量,每组样品重复 3 次进行。水分含量计算的公式如下:水分含量 (%) = (4-干燥后剩余重量)/4×100%。

2.3.3 光谱采集方法与建模方法

2.3.3.1 光谱采集

本实验采用配置积分球采样系统的 Antaris II 傅立叶变换近红外分析仪进行样品测定。按上述低温油炸处理肉片,冷却后将肉样均匀平铺于红外光谱仪的积分球扫描皿上,保证肉片完全覆盖扫描皿中间。采用积分球采样系统采集样品光谱。光谱采集条件:波数范围 4000~9000cm⁻¹,扫描次数 64 次。共测量 100 组实验样品,每组样品进行 3 次平均光谱处理。

2.3.3.2 建模方法

本实验使用 TQ Analyst 软件分析光谱, 采用偏最小二乘法 (Partial Least Squares, PLS) 进行建模, 即在一个算法下, 可以同时实现回归建模 (多元线性回归)、数据结构简化 (主成分分析) 以及两组变量之间的相关性分析 (典型相关分析), 是一种多因变量对多自变量的回归建模方法。

2.3.4 数据分析方法

由于样品基质和其他化学成分的干扰, 很难直接从一张 NIR 光谱图中找到某种化学成分的特征吸收带, 因此需要预先测得水分含量, 再在样品的 NIR 光谱信息与其水分含量之间建立经验性的数学关系。

NIR 定量分析模型中可能由于各种原因产生系统误差, 例如由于样品不均匀导致样品的光谱和组分含量标准值没有真正对应; 或由于含量和其他性质的分布不均匀, 导致标准样品难以精确计算光谱信息与组分含量值之间的相关关系; 由于光谱采集方式不恰当、光谱噪音太大和人为误差造成光谱质量下降或引入误差; 由于光谱范围的选择不正确、样品被污染、受到其他组分的干扰等而产生误差。因此, 需要对样品产生的异常光谱进行剔除, 在本实验中通过原始光谱预处理后采用相关系数匹配法 (Similarity Match)、马氏距离相似性判别 (Discriminant Analysis)、内部交互验证均方根法与学生残差检验进一步剔除异常样本, 优化模型, 之后确定校正集和预测集, 并预测中式滑炒猪肉水分含量进而考察模型效果。

3 结果与讨论

3.1 原始光谱采集与建模

3.1.1 光谱采集

100 组低温油炸模拟滑炒猪里脊肉样品的原始近红外漫反射光谱图见图 1。

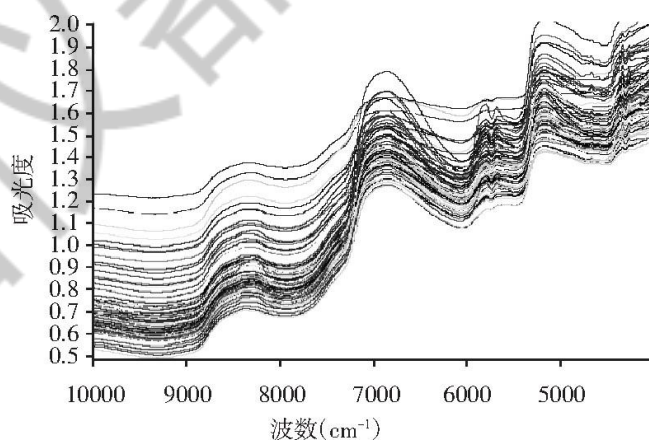


图 1 样品 NIR 原始光谱图

由图 1 可知, 低温油炸模拟滑炒猪里脊肉样品的原始近红外漫反射光谱图中有部分样品 (标号 55, 96, 97) 的近红外光谱图与其余的大部分样品产生较大偏离, 因此将此异常光谱进行剔除处理, 去除部分样品光谱后的谱图见图 2。

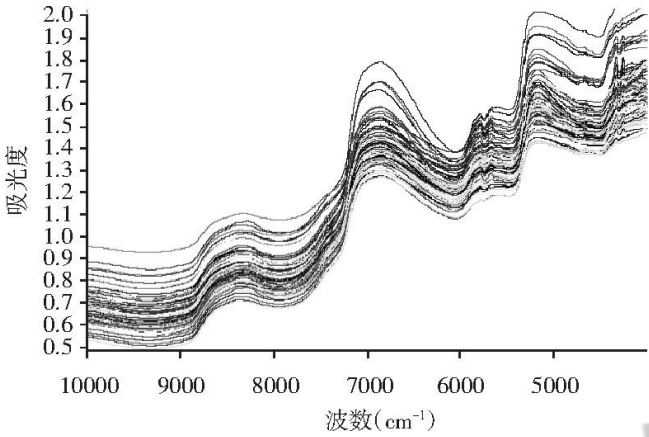


图 2 剔除异常样本后的 NIR 光谱图

3.1.2 建模

对未经过预处理的近红外光谱图进行建模, 利用 TQ Analyst 光谱分析软件, 采用偏最小二乘法 (Partial Least Squares) 建模。未经过预处理及异常光谱剔除的低温油炸模拟滑炒猪里脊肉水分含量的原始近红外光谱模型见图 3。

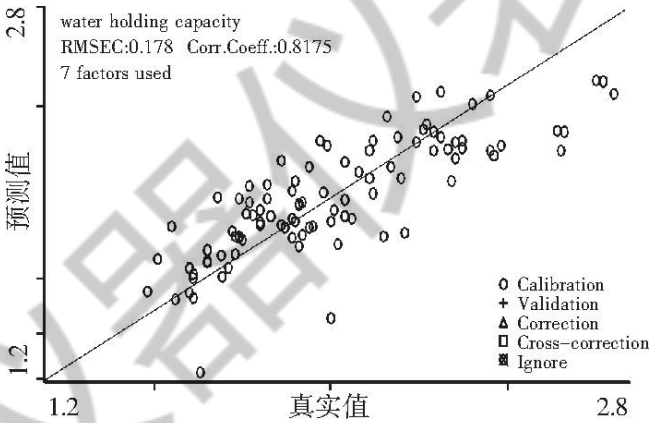


图 3 未经预处理的模型

其中模型的各项性能指标为相关系数 (图中表示为 Corr.Coeff) 与校正均方差 (图中表示为 RMSEC) 分别为 0.8175 和 0.178。其中两个定量校正结果相关程度的一个统计量是用相关系数来描述的, 它主要是用来判断定量校正模型与待测组分的线性关系的优劣。

3.2 不同光谱预处理方式对模型建立的影响

近红外光谱往往包含一些与待测样品性质无关的因素带来的干扰, 如样品的状态、光的散射、杂散光及仪器响应等的影响, 从而会导致近红外光谱的基线漂移和光谱的不重复, 若将光谱进行不同光谱预处理或各种预处理方式相结合, 则可以有效剔除一些在原始光谱

中不易察觉的异常样本, 进而优化模型。例如平滑处理可以消除小方差、保留大方差、提高信噪比的信号处理方法, 使图谱光滑, 减少尖锐不平的凸起点, 更好体现光谱的有效信息^[15], 样品 NIR 光谱经过平滑处理后建立的模型见图 4。微分处理能去掉基线漂移, 突出谱线特点, 忽略谱线重叠, 其中一阶微分能去掉和波长没有关系的漂移, 见图 5。

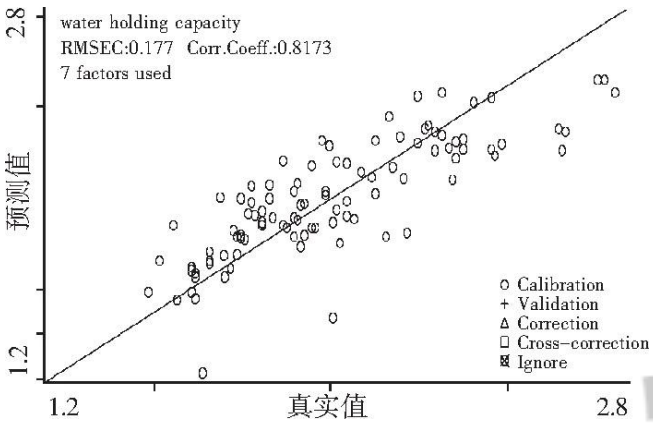


图 4 平滑处理后的模型

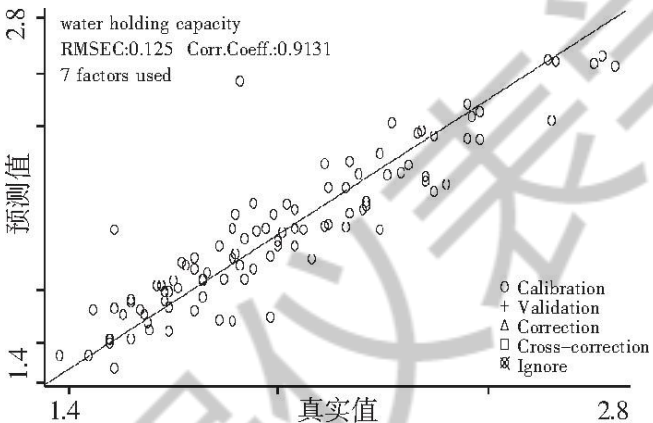


图 5 平滑结合一阶微分处理后的模型

通过考察各种预处理对 PLS 低温油炸模拟滑炒猪肉水分含量的模型的影响, 确定最优的预处理方法, 不同预处理方法对模型构建的影响见表 1。

表 1 不同预处理方法对模型的影响

预处理方法	因子数	RMSEC	相关系数
无	7	0.178	0.8175
平滑	7	0.177	0.8183
F 阶微7	7	0.158	0.8542
平滑+ F 阶微7	7	0.125	0.9193

由表 1 可知, 经过不同方式处理 NIR 光谱后建立的模型其主因子数没有发生改变, 但经过平滑结合一阶微分处理后 RMSEC 值显著减小为 0.125, 表明误差减小;相关系数增大为 0.9193, 达到最大值。因此, 最佳的预处理方法为平滑结合一阶微分处理。

3.3 异常样本剔除

3.3.1 马氏距离检验

虽然实验过程精细考究，布置合理详细，由于人工操作中还是会有一些误差难以避免，比如肉片大小、质地、厚度等难以精确保持一致。虽然样品光谱的大致走势相同，但还是会有个别的结果影响建模的精确性，我们将这些样品定义为异常样品，对异常样品更精确的定义为:那些出现几率小于 0.05, 且与平均光谱差距甚远的样品叫作异常样本。本实验中采用三种剔除方式。

马氏距离系由印度学家马哈拉诺比斯提出的，表示两个数据之间的协方差距离，它是一种高效的得知两样本间相似度的方法。换言之，利用马氏检验，将与平均光谱距离过大的光谱定义为异常样本。马氏距离法分析滑炒猪肉 NIR 光谱数据见图 6。

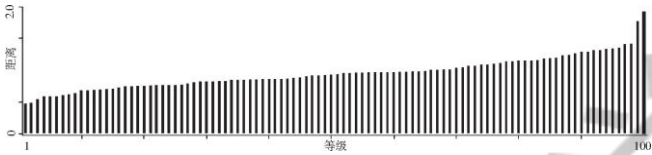


图 6 马氏距离法分析滑炒猪肉 NIR 光谱数据

根据马氏距离法的计算原则，异常样本与其他样本的平行性最低，差异最大，故它的数值越大，由图 6 可知，最右侧线 (加粗标记为红色) 马氏距离值最大，因此将此样本剔除。经马氏处理后的建立模型见图 7。

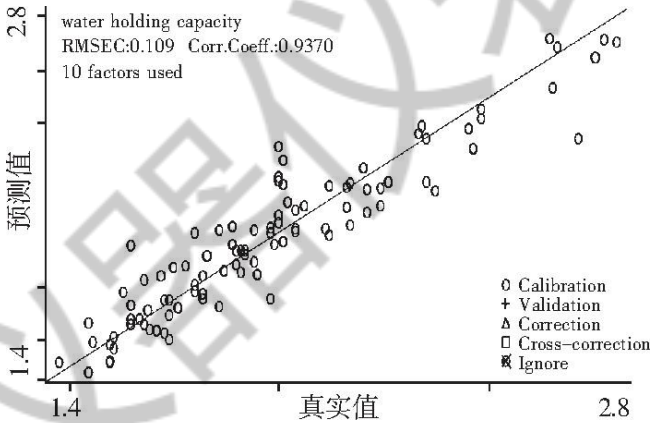


图 7 马氏距离检验后的模型

由图 7 可知，经过马氏距离检验后模型的相关系数由原来的 0.9193 增加至 0.9370, RMSEC 值也由原来的 0.125 减小至 0.109, 再一次说明马氏距离检验有助于模型的构建。

3.3.2 RMSECV 剔除法

RMSECV 法为内部交互验证均方根法，即每次从所有样本中随机取一个样本，用余下的样本建立模型后再验证取出的样本，之后重复上述步骤，直到所有的样本都被取出来为止。采用 RMSECV 法建立的模型图见图 8。

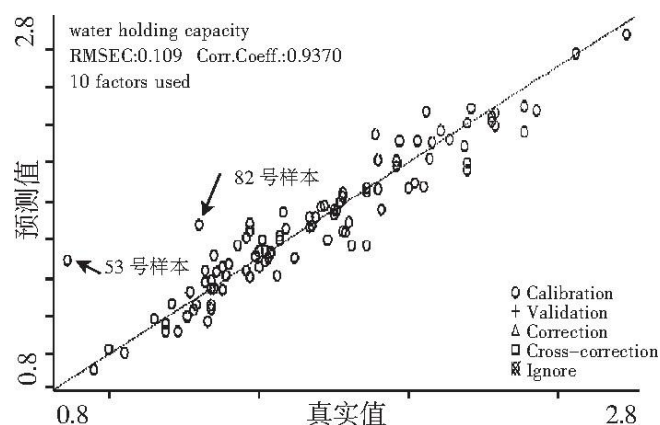


图8 采用 RMSECV 法建立的模型图

由图 8 可知, 大多数的点聚集在标线附近, 但也有少数点散落在标线外很远, 如 53 号和 82 号样本, 对其进行剔除并重新对余下样本进行模型构建 (见图 9), 结果发现: 经过 RMSECV 法剔除异常样本后模型的相关系数由原来的 0.9370 增加至 0.9434, RMSEC 值则由原来的 0.109 增加至 0.127。说明 RMSECV 法剔除异常样本能够一定程度上优化模型, 使其相关系数增加。

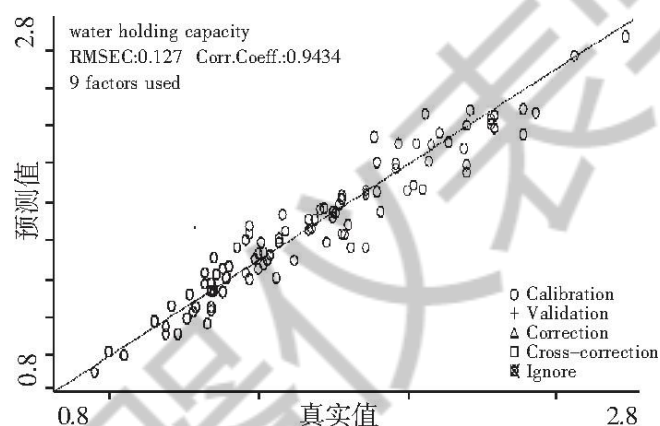


图9 剔除异常样本后建立的模型

3.3.3 学生残差 t 检验剔除法

杠杆值能够检测每个样品对模型的影响程度, 而学生残差 t 检验则是将杠杆值考虑在内, 由校正集的均方根残差计算得到。分析的原则是若某个 (几个) 样品的学生残差值与其他样品的显著不同, 则将其暂定为异常样本。学生残差 t 检验处理滑炒猪肉 NIR 光谱数据学生残差分布图见图 10。

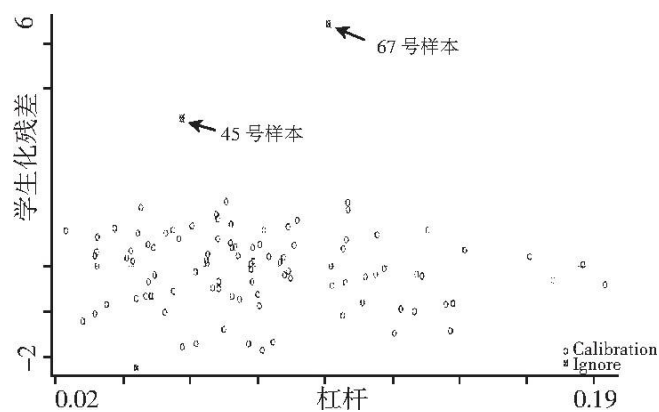


图 10 学生残差 t 检验处理滑炒猪肉 NIR 光谱数据

由图 10 可知, 样本 45 号和 67 号相较于杠杆及其他样本数据点较为偏离, 因此将其判定为异常样本并剔除, 之后再次对其余样本数据进行建模 (见图 11)。结果发现: 学生残差 t 检验处理后模型的相关系数由 0.9434 增加到 0.9760, RMSEC 值也由 0.127 减小至 0.067, 充分说明采用学生残差 t 检验剔除异常样本有助于模型的构建。

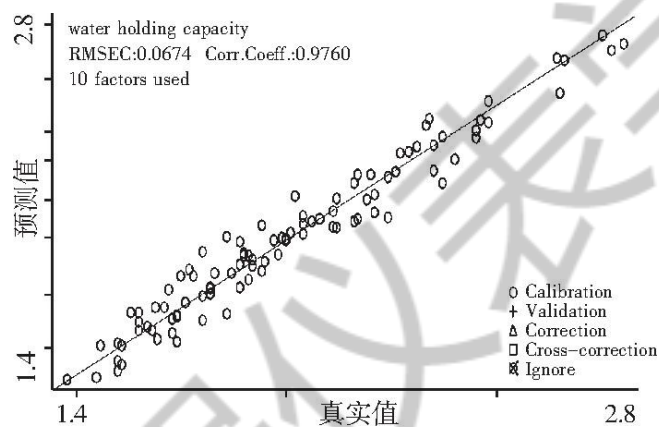


图 11 学生残差 t 检验剔除异常样本后的模型

3.4 模型实际预测能力检验

选取 10 个肉样测定由直接干燥法测定的水分含量 (真实值) 并与前文构建的红外光谱模型预测得到的水分含量进行比较, 见表 2。

表 2 随机 10 个样本的模型误差率%

样p 9	直接干燥法 测水7 含量	采用近r 外光谱测 定样p P 水7 含量	预测结果 误差率
1	67.8	67.9	0.1
2	69.9	69.5	0.5
3	68.2	68.7	0.7
4	68.5	68.9	0.6
5	67.9	68.0	0.1
6	69.0	68.4	0.9
7	67.7	68.1	0.6
8	68.2	68.3	0.1
9	69.3	69.0	0.4
10	68.6	68.6	00

由表 2 可知, 预测值与真实值比较发现, 预测结果误差率小于 0.9%, 即正确率大于 99.1% ($P<0.05$)。表明本研究建立的用于检测中式滑炒猪肉水分含量的模型效果良好, 能够快速检测并准确预测中式滑炒猪肉的水分含量。通过本实验中中式滑炒猪肉水分含量的近红外光谱模型的建立以期中式熟肉品质检测提供新途径, 为实际生产中的快速检测提供理论依据, 具有一定的应用价值。

4 结论

用于检测肉制品水分含量的传统方法需经过样品预处理且检测时间很长, 耗时耗力。本实验应用傅立叶变换近红外光谱分析技术建立中式滑炒猪肉水分含量模型, 达到快速无损检测的目的。通过不同光谱预处理方式的筛选, 得出平滑结合一阶微分预处理方式可以优化模型。此外, 通过马氏距离法、内部交互验证均方根法、学生残差与进一步剔除异常样本, 优化模型, 结果显示:所构建的检测中式滑炒猪肉水分含量模型的校正均方差值为 0.0674, 相关系数值为 0.9760, 且根据预测值与真实值的比较发现, 预测结果正确率大于 99.1% ($P<0.05$)。表明本研究建立的用于检测中式滑炒猪肉水分含量的模型效果良好, 能够快速检测并准确预测中式滑炒肉片的水分含量, 具有一定的应用价值。

参考文献:

- [1] 许文广.烹饪技法解密之滑炒正要[J].烹调知识, 2015, 3 (6) :46-47.
- [2] Gupta A, Sheth M.Chemical stability of cotton seed and groundnut oil used for frying bhaji as and its sensory qualities[J].Journal of Microbiology Biotechnology&Food Sciences, 2015, 4 (3) :198-202.
- [3] 曹小华, 李小鑫, 刘娟花, 等.肉骨粉常规营养成分近红外模型的建立及验证[J].粮食与饲料工业, 2017, 12 (3) :51-54.

- [4] 代启虎, 马晨晨, 李冉.近红外光谱分析技术在食品脂肪含量测定上的应用[J].广东化工, 2017, 44 (2) :58-59.
- [5] 杨福臣, 孙兆远, 孙芝杨.乳粉中蛋白质和脂肪近红外测定模型研究[J].食品研究与开发, 2017 (2) :169-173.
- [6] 王会, 卢雅婷.近红外水分测定仪的发展及在食品水分检测中的应用[J].农业工程, 2016, 6 (1) :58-61.
- [7] Marchi M D, Manuelian C L, Ton S, et al.Prediction of sodium content in commercial processed meat products using near infrared spectroscopy[J].Meat Science, 2016, 125:61.
- [8] Hell J, Prückler M, Danner L, et al.A comparison between near-infrared (NIR) and mid-infrared (ATR-FTIR) spectroscopy for the multivariate determination of compositional properties in wheat bran samples[J].Food Control, 2016, 60 (5) :365-369.
- [9] Riovanto R, De M M, Cassandro M, et al.Use of near infrared transmittance spectroscopy to predict fatty acid composition of chicken meat[J].Food Chemistry, 2012, 134 (4) :2459-2464.
- [10] Prieto N, Lópezcampos O, Aalhus J L, et al.Use of near infrared spectroscopy for estimating meat chemical composition, quality traits and fatty acid content from cattle fed sunflower or flaxseed[J].Meat Science, 2014, 98 (2) :279-288.
- [11] Cen H, He Y.Theory and application of near infrared reflectance spectroscopy in determination of food quality[J].Trends in Food Science&Technology, 2007, 18 (2) :72-83.
- [12] Prevolnik M, krlep M, korjanc D, et al.Application of near infrared spectroscopy to predict chemical composition of meat and meat products[J].Tehnologija Mesa, 2010.
- [13] 赵钜阳, 于海龙, 王雪, 等.油炸时间对鱼香羊肉丝水分分布与品质相关性的研究[J].食品研究与开发, 2015 (11) :6-11.
- [14] GB 5009.3-2010, 食品中水分的测定[S].
- [15] De M M, Manuelian C L, Ton S, et al.Prediction of sodium content in commercial processed meat products using near infrared spectroscopy[J].Meat Science, 2016, 125:61-65.