

近红外光谱及电子鼻技术快速无损检测长期冻藏猪肉

杨斐然, 陈逸玉, 徐朔, 赵钜阳*

(哈尔滨商业大学 旅游烹饪学院, 黑龙江 哈尔滨 150028)

摘要: 利用可见-近红外光谱技术和电子鼻主成分分析技术对新鲜肉和长期冻藏猪肉分别进行快速无损鉴别。首先通过近红外分析技术采集新鲜肉样(-18 °C分别贮藏0、3个月)和长期冻藏猪肉(-18 °C分别贮藏6、9个月)的判别样本光谱图,对样品的光谱值进行直接判别分析,采用不同的预处理方式优化长期冻藏猪肉和新鲜肉的判别模型并分别进行主成分分析。结果显示,所得模型可直接定性判别新鲜肉与长期冻藏猪肉。电子鼻分析技术也可有效区分冻藏猪肉和新鲜猪肉,为长期冻藏肉制品的快速无损鉴别提供一定的理论依据。

关键字: 长期冻藏猪肉;猪肉;近红外光谱;电子鼻;快速无损检测

Non-Destructive Identification of Long-Term Frozen Pork by Near Infrared Analysis Technology and Electronic Nose Technique

YANG Fei-ran, CHEN Yi-yu, XU Shuo, ZHAO Juyang*

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

Abstract: Rapid and non-destructive identification of fresh and long-term frozen pork was studied by visible-near infrared spectroscopy and electronic nose principal component analysis. The pork frozen at -18 °C for 0 and 3 months represented fresh samples, while those stored for 6 or 9 months represented long-term frozen meat samples. The spectrograms of all samples collected by near-infrared analysis were analyzed directly by discriminant analysis. Different pretreatment methods were used to optimize the discriminant model of long-term frozen pork and fresh pork, and then principal component analysis was carried out respectively. The model could effectively distinguish fresh meat from long-term frozen one. Electronic nose analysis showed that it could distinguish the long-term frozen pork from the fresh. This study provides a theoretical basis for the rapid and non-destructive identification of long-term frozen meat products.

Keywords: long-term frozen meat, pork, near infrared technology, electronic nose, non-destructive testing

猪肉由于其营养价值丰富、价格低廉、烹饪方式多样等已成为了人们每日餐食中必不可少的部分，其需求日益见涨。国际肉类组织 2016 年公布的数据中显示，中国畜禽肉类生产量约占世界生产总量的 29%，其中猪肉产量在世界各国中稳居第一（约 50%）^[1]。冷冻贮藏是食物常见的储存方式，我国的《诗经》中曾记载，古时候人们就会利用冰以长期保存食物^[2]。冷冻食品因其方便、快捷、成本适中的特点更加适合现代人快节奏的生活方式。

然而长期的冻藏会严重破坏畜禽肉的营养和食用品质，同时也会存在微生物大面积地繁殖等卫生问题，若长期冻藏肉及其制品流入市场销售、被食用将会造成很大的食品安全隐患^[3-4]。新闻报道了一些不法分子将未经海关检疫部门相关检验的海外长期冻藏肉作为走私品销往市场，这些冻藏肉除品质问题外还有携带传染性病毒的可能，对消费者健康造成严重的潜在威胁，故也被消费者称为“僵尸肉”^[5-8]。因此，有必要对可能流入市场的冻藏肉制品进行定性检测，快速鉴别出“僵尸肉”。

检测冻藏肉的新鲜度，常见的理化指标有：水分含量、致病菌菌落数、色泽、嫩度、纹理、持水力、风味等。传统的检测方法费时费力，因此急需可进行快速无损检测冻藏肉新鲜度的方法。近红外光谱能够反映物质的成分及化学性质，同时借助化学计量方法建立化学成分与采集光谱间的定性、定量关系模型才能将光谱的内在深入信息显现出来。在检验新样本时，直接将光谱及化学值输入原模型中，得到其定性、定量信息，即可达到快速无损的检测目的。目前关于近红外研究较为广泛，如食品领域中的茶、牛奶及医药领域等^[9-16]。这些研究主要集中于对食品中营养成分的检测，如叶华等^[17]利用近红外光谱结合偏最小二乘法分析了果酒中的多酚含量，结果显示该技术可以快速检测果酒总酚含量。赵丽华等^[18]利用该技术建立藜麦籽粒粗蛋白质含量，快速检测的模型为高蛋白质藜麦的选育、栽培提供了技术支持。在肉及肉制品加工领域还都局限于新鲜肉制品或新鲜熟制品范围内，如李婷婷^[19]、何鸿举^[20]等总结了近些年利用近红外光谱分析技术对各种禽、畜、鱼肉掺假成分的分析检测，为后续的研究提供充足的数据支撑和理论参考，同时也为肉品质量提供安全保障。

电子鼻模拟生物嗅觉感受，将采集到的气体指

纹信息输入电脑中，进行嗅觉信号的处理，即可辨识挥发性气味中是否存在差异^[17-23]。电子鼻技术已被广泛地应用于食品、药品、烟草、石油化工、包装材料等研究领域^[22-28]，如刘瑶等^[29]利用电子鼻分析技术检测了不同处理方法在蔬菜贮藏模拟运输过程中的挥发性成分，以筛选出最佳的处理方式有效地保持蔬菜的贮藏品质，延长其货架期。张迪雅等^[30]利用该技术对牛肉进行检测，鉴别出不同醛类和醇类物质中的挥发性成分，该技术可对不同部位的牛肉进行快速鉴别检测。同时，电子鼻分析技术还可用于区分掺假肉，如王靖等^[31]利用电子鼻结合气相色谱-质谱法对掺假羊肉进行了快速检测。但对于冻藏猪肉贮存时间的检测还鲜有报道。因此，将电子鼻与近红外技术相结合更有利于鉴定“僵尸肉”。

作者应用近红外光谱分析及电子鼻分析技术建立新鲜肉与长期冻藏猪肉的快速检测定性模型，从而能够快速、无损、精确检测待检肉样的新鲜度，实现对“僵尸肉”的快速甄选。

1 材料与方法

1.1 材料

实验所用的猪肉均为猪里脊肉，购于哈尔滨市家乐福超市。

1.2 实验仪器与设备

砧板、菜刀：购于哈尔滨市家乐福超市；ANTARIS II 近红外分析仪：购于塞默飞世尔科技（中国）有限公司；JD200-3 电子天平：购于梅特勒-托利多仪器（上海）有限公司；电子鼻：购于上海昂申智能科技有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 样品制备 新鲜肉样品组，将新鲜的猪里脊肉于-18℃分别冻藏 0、3 个月，标记为 A 组。长期冻藏猪肉样品组，于-18℃分别冻藏 6、9 个月，标记为 B 组。

将 A、B 两组的冻藏猪肉分别置于 4℃缓化 24 h，并置于室温中待肉样中心温度与室温相同，拿出沥干水分，剔除筋膜和脂肪。各处理组获取样本 30 个，共 120 个肉样，依次标记为 A-1 至 A-60 和 B-1 至 B-60。

1.3.2 光谱采集 建模及模型评价方法 将每组样品依次放入积分球中采集样品光谱，利用 TQ 软件

导出光谱,并在该软件下浏览所有光谱并进行模型的建立与优化。

使用 TQ Analyst 软件分析光谱,采用偏最小二乘法 (PLS) 进行建模。

利用主成分分析图,观察预测样本在整体模型中的分布情况来判断模型的好坏。线性判别模型图横纵坐标分别表示到 class1、class2 两类间的距离,判别同一模型中存在的不同样本之间的差异。

1.3.3 电子鼻气味采集 首先打开 smart nose 软件,然后开启电子鼻预热 30 min。设置检测参数:清洗时间 120 s、检测时间 120 s、等待时间 10 s、气体流量 1 L/min。依次插入补气针和进样针,每次保存肉样的检测数据后再进行新一轮样品的检测。

1.3.4 数据分析方法 本实验中,判别是否为长期冻藏猪肉(或新鲜肉),则需在对新鲜肉(或长期冻藏猪肉)所有光谱建模过程中混入少量(本实验设定数量为 5)长期冻藏猪肉(或新鲜肉)的样本光谱,这些光谱充当了模型预测集的功能,在最后的线性判别图中观察模型中两类样本点的分布情况,直观地反映待检测猪肉的类别。

1) 光谱建模区间选择 分别采用不同光谱区间建立样品模型,按照上述样品光谱图差异性,选出最佳建模的区间。

2) 光谱预处理及优化方法 光谱采集过程中,为避免一些客观因素产生系统误差影响 NIR 定量分析模型的信息,在建模过程中,可对原始光谱进行预处理进而不断优化所建立的模型。本研究中采用一阶导数 (FD)、二阶导数 (SD) 降噪处理并结合 Savitzky-Golay (S-G) 卷积平滑、Norris 导数平滑分别对原始光谱模型进行预处理和优化。

1.4 电子鼻分析

电子鼻各个阵列中的传感器对不同化学风味物质的敏感度不同,所以不同样品的传感器响应高低各不同。本实验中所用电子鼻拥有 14 根传感器,每根传感器对应的敏感物质不同。判别指数 DI 值可直观地判断传感器阵列的优化程度。DI 值越大表明区分效果越理想,当 DI 值大于 80% 时实验数据有效。PCA 是一种将传感器采集的信息数据转换降维的分类方法,综合了向量分析以及相关矩阵,从而最大程度上体现不同样品之间的差异。主成分得分图中,不同类型样品间距离越远越好,平行样品间的距离越小越好。

2 长期冻藏猪肉判别模型结果与分析

2.1 长期冻藏猪肉判别模型特征波段的选择

长期冻藏猪肉判别模型的建立共采集 65 组样本光谱(见图 1),其中 60 组 A 样本,并随机选择 5 组 B 样本 (B-1、B-3、B-4、B-5、B-8) 作为判别分析。之后对原始光谱进行特征波段筛选,在 4 000.5 400 nm、5 400.6 400 nm、6 400.7 400 nm、7 400.8 400 nm、8 400.10 000 nm 5 个光谱区间下分别进行建模,根据模型中样本点的离散分布情况,即新鲜肉样本 (“class1”) 与长期冻藏猪肉样本 (“class2”) 的分度,最终选择如图 2 所示在 6 400.7 400 nm 下所得模型,进行下一步模型优化(其余波段未显示)。

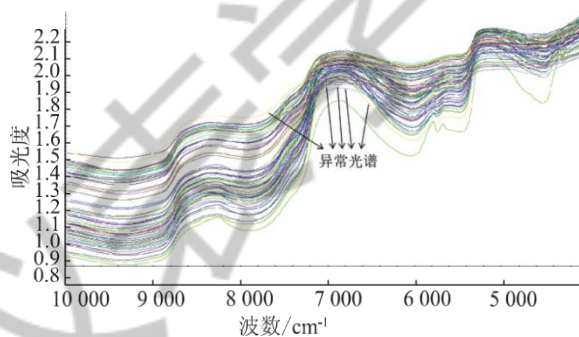


图 1 长期冻藏猪肉判别模型组 65 个样本的全波段原始光谱图
Fig. 1 Full-band original spectra of 65 samples of the long-term frozen meat discrimination model group

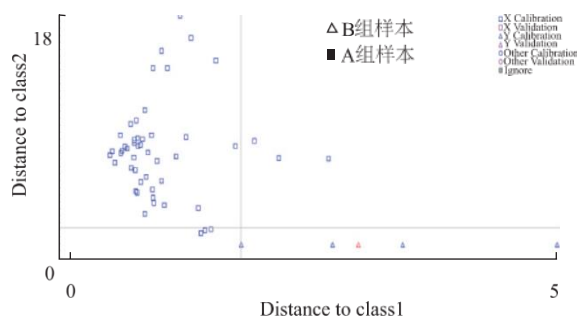


图 2 6 400~7 400 nm 波长范围内的长期冻藏猪肉判别模型图
Fig. 2 Discrimination model of long-term frozen meat in the wavelength range of 6 400.7 400 nm

2.2 长期冻藏猪肉判别模型优化

2.2.1 剔除异常光谱优化长期冻藏猪肉判别模型 图 1 的原始光谱图中,存在偏离中心的异常样本光谱图(已用箭头标注),将其剔除以提高模型的判别