

近红外光谱分析技术在动物源性食品检测中的应用进展

吴浩,刘源,董若琰,顾赛麒,王锡昌*

(上海海洋大学食品学院,上海水产品加工及贮藏工程技术研究中心,上海 201306)

摘要:近年来动物源性食品的消费量日益增大,关于动物源性食品的质量安全也受到人们的高度重视。近红外光谱(NIR)分析技术具有分析速度快、非破坏性、所需样品量小、多组分同时测定,且可对生产过程进行实时监控等优点。本文对 NIR 分析技术进行了简介,并列举了常用的光谱预处理方法;综述了该技术在动物源性食品检测中的研究进展,包括品质评价和安全评价;并对该技术在动物源性食品检测中的发展趋势进行了阐述。表明 NIR 分析技术适合评价动物源性食品的品质和安全。

关键词:近红外光谱,动物源性食品,品质评价,安全评价

Progress in animal foods detection by near infrared spectroscopy analytical technique

WU Hao, LIU Yuan, DONG Ruo-yan, GU Sai-qi, WANG Xi-chang*

(College of Food Science and Technology, Shanghai Engineering Research Center of Aquatic-Product Processing & Preservation, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: The consumption of animal foods is increasing nowadays, and the quality and safety of animal foods are highly valued by people. Near infrared spectroscopy (NIR) analytical technique has many advantages such as fast analytical speed, non-destruction, less necessary samples, multiple targets detected at the same time and it can monitor productive process at real time. The basic principles and pretreatments methods of NIR were presented in the article as well as the current progress of detection for animal foods, including quality evaluation and safety evaluation. Furthermore, development tendencies of detection for animal foods by NIR were also discussed. In conclusion, NIR analytical technique is suit to evaluate the quality and safety of animal foods.

Key words: near infrared spectroscopy (NIR); animal foods; quality evaluation; safety evaluation

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2013)05-0392-04

随着我国经济的发展和人民生活水平的不断提高,人们对动物源性食品的需求发生了从数量到质量的转变。动物源性食品包括全部可食用的动物组织以及奶和蛋,包含肉类及其制品(包含动物脏器)、水生动物产品等^[1]。有关动物源性食品的检测以安全和营养为主,动物源性食品自身易于变质的特点决定了其检测方法必须快捷,有些情况下甚至需要现场检测。自从美国农业部的 Norris 研究小组^[2]在 20 世纪 60 年代将近红外光谱分析技术应用于谷物以来,该技术有了突飞猛进的发展,如今已经广泛用于农业、化工、石油、医药、食品等诸多领域。在食品

领域,近红外光谱分析技术可以进行成分分析^[3]、品质评价^[4]、加工监测^[5]、安全控制^[6]等。由于近红外光谱分析技术具有分析速度快、非破坏性、所需样品量小、多组分多通道同时测定、适于每一个质量控制环节,且可实现对生产过程的连续实时监控等优点^[7],使其在食品行业发挥出巨大作用。本文综述了 NIR 分析技术在动物源性食品检测中的研究进展,并对该技术在动物源性食品检测中的发展趋势进行了阐述。

1 近红外光谱理论及常用预处理方法

美国材料与实验检测协会(American Society for Testing and Materials, ASTM)对近红外区的定义是波长介于 780 和 2526nm 之间的电磁波^[8],将近红外区划分为短波近红外区(780~1100nm)和长波近红外区(1100~2526nm)。有机物分子中含氢基团对近红外光的倍频和合频吸收会产生近红外光谱^[9]。当近红外光照射到有机物时,一些官能团(C-H、N-H、O-H 等)就会吸收与各自分子振动频率相同的近红外光,通过检测吸收光或反射光可以得到复杂的近

收稿日期:2012-09-27 * 通讯联系人

作者简介:吴浩(1988-),男,硕士研究生,研究方向:食品营养与品质评价。

基金项目:国家自然科学基金项目(30901125);国家肉品质量安全控制工程技术研究中心开放课题(M2012K01);上海市科委工程中心建设(11DZ2280300);上海市教委重点学科建设项目(J50704)。

表1 近红外光谱技术应用于动物源性食品营养成分分析
Table 1 Nutritional content analysis of animal foods by NIR

原料	指标	光谱预处理	谱区	建模方法	结果
兔肉背长肌	蛋白质、肌间脂肪、脂肪酸	SNV + DT、1 st Der、2 nd Der	1100~2498nm	MPLS	肌间脂肪和单不饱和脂肪酸含量的交叉验证相关系数均为0.98 ^[14]
冻羊肉	干物质、灰分等	2 nd Der	1100~2500nm	PLSR	干物质的相关系数为0.96, Zn、K、Mg的预测相关系数为0.86、0.86、0.92 ^[15]
火腿	含水量、水分活度、NaCl	MSC、1 st Der、2 nd Der	4000~12000cm ⁻¹	PLS	三者的决定系数分别为0.93、0.62、0.91 ^[16]
狭鳕鱼糜	水分、蛋白质含量	SNV	4000~10000cm ⁻¹	PLS	定标模型相关系数分别为0.98和0.96 ^[17]
牛奶	脂肪、蛋白质、干物质	MSC	700~950、700~1000、700~950nm	PLS	相关系数为0.98、0.95、0.98 ^[18]

红外光谱图,再利用化学计量学方法将光谱数据和标准方法测定的理化数据相关联,建立校正模型,最后用已知理化数据的验证集样品对校正模型进行验证。目前常用的光谱预处理方法如图1。常用的建模方法包括:多元线性回归(Multiple Linear Regression, MLR)、主成分分析(Principal Component Analysis, PCA)、偏最小二乘法(Partial Least Square, PLS)、修正偏最小二乘法(Modified Partial Least Square, MPLS)、人工神经网络(Artificial Neural Network, ANN)等。

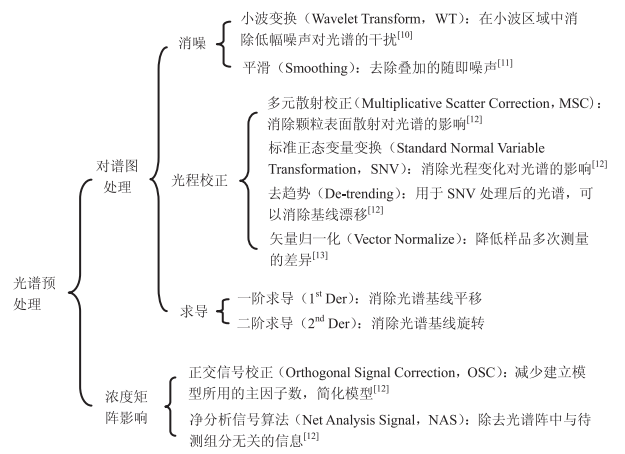


图1 常用的光谱预处理方法
Fig.1 The frequently used methods of spectral data pretreatment

2 近红外光谱技术在动物源性食品检测中的应用

动物源性食品作为食品领域的重要组成部分,一直以来就是科研工作者研究的重点和热点之一。目前利用近红外光谱分析技术检测动物源性食品,主要包括品质评价和安全评价两个方面。

2.1 近红外光谱技术对动物源性食品的品质评价

食品的品质评价是食品综合性质的集中体现,它对于生产者和消费者均具有重大的现实意义,不仅可以为产品的研发与销售提供保障依据,还有助于满足消费者对于食品的各种要求。而人们往往希望对食品的品质评价是客观且准确的,很多客观、快

速的品质评价技术应运而生,近红外光谱分析技术就是其中之一。

2.1.1 营养成分分析 自20世纪60~70年代就有了近红外反射光谱与水分、蛋白质、脂肪以及热量之间相关性的研究,这为深入挖掘近红外光谱技术在此领域的应用与发展打下了基础。如今近红外光谱技术在食品营养成分分析方面的应用已经较为成熟,市面上也有了相应的仪器设备,比如丹麦 FOSS 公司的肉类食品成分快速分析仪,采用近红外全光栅透射技术,可以检测蛋白质、脂肪、水份和胶原蛋白等指标。表1列举了近年来近红外光谱技术应用于动物源性食品营养成分分析的研究进展。要求近红外法的样品质地均匀,所以利用该技术检测肉品品质时,一般需将样品磨碎至糜状,方可准确测定其中脂肪、蛋白质和水分等的含量,经过此处理后准确度较高。这对于装样过程要求较高,但相比于传统测定方法,仍具有明显的优势。

2.1.2 物理特性预测 对动物源性食品物理特性的检测主要包括持水性、剪切力、肉色、pH 以及弹性等。Gamal 等人^[19]利用近红外光谱法预测了牛肉的持水能力,由 PCA 和 PLS 方法组建的数学模型,其决定系数为0.98;交叉验证所得的标准误差为0.26%。罗阳等人^[20]对草鱼制成鱼丸的弹性进行了预测。另外,Giunchi 等^[21]利用近红外光谱技术预测生鸡蛋的新鲜度,得到了较好的结果。作者分别照射鸡蛋的赤道面和钝面,再测定其气室高度、蛋白高度和哈氏单位。建模方法为 PCA、PLS 和偏最小二乘——判别分析。其验证集相关系数分别为0.722、0.789 和0.676,并且按照贮藏时间进行分类的正确率为100%。

2.1.3 感官指标评定 大多数食品感官性状的变化,实际上是由于其化学组成和结构特性发生变化所引起的,因此研究人员试图利用近红外光谱对感官指标进行间接预测。Andrés 等人^[22]利用近红外光谱对羔羊肉的感官指标(大理石花纹、多汁性、香味强度、异味强度及整体偏好)进行了预测,感官评价小组使用八点强度法对以上五项指标进行评定。但是预测结果并不理想:相关系数均在0.130~0.380之

间。González 等人^[23]结合近红外光谱技术,快速预测不同奶酪(冬天和夏天奶源制成的奶酪、成熟期为4个月和6个月制成的奶酪)的感官特性。由具备经验的6女2男(年龄在23~42岁之间)组成的感官评价小组进行包括:孔洞、硬度、咀嚼度、粘稠度、咸度、黄油香味、腐败气味、辛辣味以及鼻后嗅觉等9项指标在内的感官评定。光谱进行 MSC、SNV-DT 等预处理。64个样品中,选择50个做定标集,其余14个做验证集,采用 MPLS 建模。这9项感官指标的定标集相关系数分别为 0.796、0.890、0.838、0.530、0.568、0.726、0.768、0.820、0.824。

2.2 近红外光谱技术对动物源性食品的安全评价

近红外光谱技术具备快速、无损、多指标同时检测等优势,可作为动物源性食品的安全评价,主要包括以下几个方面:微生物检测、溯源检测和掺假检测。

2.2.1 微生物检测 传统的食品微生物检验步骤复杂、耗时费力,难以适应飞速发展的现代食品生产和流通需求。近年来国外学者开始尝试利用近红外光谱分析技术检测食品中的微生物,从而预测食品的腐败程度,这具有重要的科研价值与实际意义,果汁、酒类、蔬菜以及肉类等均有相关报道。Lin 等^[24]在 600~1100nm 短波近红外区,利用 PCA 和 PLS 建立的数学模型可以较好地预测虹鳟鱼的腐败变质情况:4℃下保藏的虹鳟鱼鱼肉侧扫描, $R = 0.97$, $SEP = 0.38 [\lg(\text{cfu/g})]$; 4℃下保藏的虹鳟鱼鱼皮侧扫描, $R = 0.94$, $SEP = 0.53 [\lg(\text{cfu/g})]$; 21℃保藏的剁碎虹鳟鱼鱼肉扫描, $R = 0.82$, $SEP = 0.82 [\lg(\text{cfu/g})]$ 。得出结论,近红外法可以快速准确地对微生物进行定量分析,进而预测虹鳟鱼的腐败变质情况。N B Tito 等^[25]也进行过类似的研究:用 NIR 法检测大西洋鲑鱼中的微生物菌落总数,定标集结果良好,但验证集结果差强人意。Al-Qadiri 等人^[26]对巴氏消毒牛奶进行微生物菌落总数的检测, $R = 0.99$, 预测标准误差为 $0.34 [\lg(\text{cfu/mL})]$ 。表明 NIR 用于乳制品的微生物检测是可行的。

2.2.2 溯源检测 欧盟食品法规定:食品、饲料、供食品制造用的家畜,以及与食品、饲料制造相关的物品,在生产、加工、流通等各个阶段必须建立食品信息可追溯系统。国内食品行业溯源体系尚不完善,使得不法商贩可以轻易地以假乱真、以次充好来仿冒名优产品;同时消费者也一直关注高品质食品的溯源问题^[27]。为了保护地方名优产品,在国内建立快速准确的食品溯源体系意义重大。目前用于食品溯源的技术颇多,包括同位素指纹溯源技术、DNA 溯源技术、近红外光谱技术等。蔡先峰等人^[28]利用近红外光谱区分产于内蒙古、陕西、河南三地的牛肉,作者认为牛肉的近红外光谱特征与地域、饲料种类和饲养方式等因素密切相关。孙淑敏等人^[29]较好地地区分了五个产地的羊肉,采用 PCA 结合线性判别分析,其整体正确判别率为 91.2%。张宁等人^[30]也对羊肉进行了区分,其验证集的正确判别率在 80% 以上。

2.2.3 掺假检测 国内有关食品掺假的报道日渐增

多,掺假方式趋于多样化、复杂化,且越来越不易检测。Prieto 等人^[31]研究表明,利用近红外光谱可以区分成年阉割牛肉(>4 岁龄)和小牛肉(<14 月龄),研究认为其预测的结果可能与脂肪含量和含水量有关。Gayo 等人^[32]利用可见—近红外光谱检测大西洋蓝蟹和远海梭子蟹掺假情况,两种蟹肉中加入由鱼糜仿制的蟹肉。从扫描的谱图可知,随着仿制蟹肉的增加,水的特征吸收会有所下降,建模方法为 PLS 和 PCA,SEP 分别为 0.252 和 0.244。王右军等人^[33]分别检测了掺入水解植物蛋白粉(掺入量 0.3~50g/kg)、乳清粉(0.03~30g/kg)和植脂末(0.03~30g/kg)的牛奶,对掺入水解植物蛋白粉的定量预测准确度较高,相关系数达到 0.969,SEP 为 0.456g/kg,但是对后两项的预测效果不佳,这可能是由于后两项掺假物浓度过低所致。

3 近红外光谱技术在动物源性食品检测中的发展趋势

近红外光谱分析技术在动物源性食品检测中的发展趋势总结如下:该技术应用于食品营养成分的分析已经较为成熟,其快速、无损、多指标同时检测等优点在未来会有进一步地发展;测定质地均匀样品的物理特性,该法可靠,可以较为全面地分析动物源性食品的质构特性。而对于非均匀样品,通常需进行必要的前处理,以获得较好的模型;以单一的近红外光谱检测方法对动物源性食品进行感官评定,效果不佳。联合多种检测手段进行综合评定,是未来研究的热点;在对动物源性食品进行安全评价,特别是溯源和掺假方面,近红外光谱法拥有一定的优势,将成为快速检测的有效手段。

近红外光谱分析技术目前已在农产品、食品、化工产品、药品等诸多行业中得到应用,并逐渐扩大其研究广度和深度,相信这一技术在今后一段时间里必将拥有更加广阔的发展空间。

参考文献

- [1] 周宏琛, 闫秋成, 田晓林, 等. 动物源性食品安全快速检测及酶联免疫吸附方法的应用[J]. 肉类研究, 2006, 3: 29-32.
- [2] 李民赞. 光谱分析技术及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 2006.
- [3] Musleh Uddin, Emiko Okazaki, Hideto Fukushima, et al. Nondestructive determination of water and protein in surimi by near-infrared spectroscopy[J]. Food Chemistry, 2006, 96(3): 491-495.
- [4] 侯瑞锋, 黄岚, 王忠义, 等. 用近红外漫反射光谱检测肉品新鲜度的初步研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(12): 2193-2196.
- [5] Kawasaki M, Kawamura S, Tsukahara M, et al. Near-infrared spectroscopic sensing system for on-line milk quality assessment in a milking robot[J]. Computers and Electronics in Agriculture, 2008, 63(1): 22-27.
- [6] Suthiluk, Phunsiri, Saranwong, et al. Possible of using near infrared spectroscopy for evaluation of bacterial contamination in shredded cabbage[J]. International Journal of Food & Science

Technology, 2008, 43(1):160-165.

[7] 冯红年, 陈英斌, 黎世文, 等. 在线近红外光谱分析技术及应用[J]. 控制工程, 2010, 17: 96-99.

[8] 陆婉珍. 现代近红外光谱分析技术[M]. 第二版. 北京: 中国石化出版社, 2007.

[9] 刘建学. 实用近红外光谱分析技术[M]. 北京: 科学出版社, 2008.

[10] 高荣强, 范世福, 严衍禄, 等. 近红外光谱的数据预处理研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 24(12): 1563-1565.

[11] 尼珍, 胡昌勤, 冯芳. 近红外光谱分析中光谱预处理方法的作用及其发展[J]. 药物分析杂志, 2008, 28(5): 824-829.

[12] 褚小立, 袁洪福, 陆婉珍. 近红外分析中光谱预处理及波长选择方法进展与应用[J]. 化学进展, 2004, 16(4): 528-542.

[13] 郭婷婷, 邬文锦, 苏谦, 等. 近红外玉米品种鉴别系统预处理和波长选择方法[J]. 农业机械学报, 2009, 40: 87-92.

[14] Zomeño C, Juste V, Hernández P. Application of NIRS for predicting fatty acids in intramuscular fat of rabbit [J]. Meat Science, 2012, 91(2): 155-159.

[15] Viljoen M, Hoffman LC, Brand TS. Prediction of the chemical composition of mutton with near infrared reflectance spectroscopy [J]. Small Ruminant Research, 2007, 69(1-3): 88-94.

[16] Collell C, Gou P, Arnau J, et al. Non-destructive estimation of moisture, water activity and NaCl at ham surface during resting and drying using NIR spectroscopy [J]. Food Chemistry, 2011, 129(2): 601-607.

[17] 王锡昌, 陆烨, 刘源. 近红外光谱技术快速无损测定狭鳕鱼糜水分和蛋白质含量[J]. 食品科学, 2010, 31(16): 168-171.

[18] 李晓云, 王加华, 黄亚伟, 等. 便携式近红外仪检测牛奶中脂肪、蛋白质及干物质含量[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(3): 665-668.

[19] ElMasry G, Sun D - W, Allen P. Non - destructive determination of water - holding capacity in fresh beef by using NIR hyperspectral imaging [J]. Food Research International, 2011, 44(9): 2624-2633.

[20] 罗阳, 王锡昌, 邓德文. 近红外光谱分析检测鱼丸弹性的可行性研究[J]. 食品科学, 2008, 29(8): 530-533.

[21] Giunchi A, Berardinelli A, Ragni L, et al. Non - destructive freshness assessment of shell eggs using FT - NIR spectroscopy [J]. Journal of Food Engineering, 2008, 89(2): 142-148.

(上接第391页)

and modes of antifungal action by vicia faba cv. egypt trypsin inhibitor [J]. JOURNAL OF AGRICULTURAL AND FOOD CHEMISTRY, 2010, 58(19): 10729-10735.

[33] QI R F, SONG Z W, CHI C W. Structural features and molecular Evolution of Bowman-Birk protease inhibitors and their potential application [J]. Acta Biochim Biophys, 2005, 37(5): 283-292.

[34] 李卓玉. 蛋白酶抑制剂在肿瘤治疗中的作用研究[J]. 山西大学学报: 自然科学版, 2012, 35(2): 363-368.

[35] FANG E F, HASSANIEN A A, WONG J H, et al. Isolation of a New Trypsin inhibitor from the faba bean (*Vicia faba* cv. Giza 843) with potential medicinal applications [J]. Protein and Peptide

[22] Andrés S, Murray I, Navajas EA, et al. Prediction of sensory characteristics of lamb meat samples by near infrared reflectance spectroscopy [J]. Meat Science, 2007, 76(3): 509-516.

[23] González - Martín MI, Severiano - Pérez P, Revilla I, et al. Prediction of sensory attributes of cheese by near - infrared spectroscopy [J]. Food Chemistry, 2011, 127(1): 256-263.

[24] Mengshi Lin MM, Murad Al-Holy, Anna. Rapid near infrared spectroscopic method for the detection of spoilage in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) fillet [J]. Journal of Food Science, 2006, 71(1): 18-23.

[25] N B Tito, T Rodemann, S M Powell. Use of near infrared spectroscopy to predict microbial numbers on Atlantic salmon [J]. Food Microbiology, 2012, 32(2): 431-436.

[26] Al-Qadiri HM, Lin M, Al-Holy MA, et al. Monitoring quality loss of pasteurized skim milk using visible and short wavelength near-infrared spectroscopy and multivariate analysis [J]. Journal of Dairy Science, 2008, 91(3): 950-958.

[27] Dion M A M Luykx, Saskia M van Ruth. An overview of analytical methods for determining the geographical origin of food products [J]. Food Chemistry, 2008, 107(2): 897-911.

[28] 蔡先峰, 郭波莉, 魏益民, 等. 牛肉近红外光谱的地域及饲养期特征分析 [J]. 中国农业科学, 2011, 44(20): 4272-4278.

[29] 孙淑敏, 郭波莉, 魏益民, 等. 近红外光谱指纹分析在羊肉产地溯源中的应用 [J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(4): 937-941.

[30] 张宁, 张德权, 李淑荣, 等. 近红外光谱结合 SIMCA 法溯源羊肉产地的初步研究 [J]. 农业工程学报, 2008, 24(12): 309-312.

[31] Prieto N, Andrés S, Giráldez FJ, et al. Ability of near infrared reflectance spectroscopy (NIRS) to estimate physical parameters of adult steers (oxen) and young cattle meat samples [J]. Meat Science, 2008, 79(4): 692-699.

[32] Javier Gayo, SA Hale, Susan M Blanchard. Quantitative analysis and detection of adulteration in crab meat using visible and near - Infrared spectroscopy [J]. Food and Feed Chemistry, 2006, 54(4): 1130-1136.

[33] 王右军, 朱大洲, 屠振华, 等. CCD 短波近红外光谱快速检测牛奶中掺假物质的研究 [J]. 食品科学, 2009, 30(6): 135-138.

Letters, 2011, 18(1): 64-72.

[36] 郭端华, 王和平, 刘正猛, 等. 永川豆豉胰蛋白酶抑制剂的分离纯化及其降糖活性研究 [J]. 时珍国医国药, 2007, 18(2): 299-300.

[37] RUPEREZ P. Oligosaccharides in raw and processed legumes [J]. ZEITSCHRIFT FUR LEBENSMITTEL - UNTERSUCHUNG UND - FORSCHUNG A - FOOD RESEARCH AND TECHNOLOGY, 1998, 206(2): 130-133.

[38] 杨建远. 大豆低聚糖的生理功能及在家禽生产中的应用 [J]. 饲料研究, 2010(12): 21-23.

[39] 杭锋, 伍剑锋, 龚广予, 等. 不同剂量蔗果低聚糖对小鼠免疫调节的研究 [J]. 食品工业科技, 2010, 31(10): 359-363.