

# 近红外光谱法快速测定榨菜中亚硝酸盐含量

刘金阳, 谢定\*, 杨倩圆, 郑瑞娜

(长沙理工大学化学与生物工程学院, 湖南长沙 410114)

**摘要:**为研究利用傅立叶近红外光谱分析仪(NIRS)快速测定市售榨菜中亚硝酸盐的含量,先取榨菜样品按GB5009.33-2016测定其亚硝酸盐含量,再向榨菜样品中添加亚硝酸钠,制成亚硝酸钠浓度范围为0.122~39.0875 mg/kg,浓度梯度为0.66 mg/kg的60个样本校正集;与10个样本预测集采集对应的傅立叶近红外光谱曲线,将光谱信息与实际测量值相关联,利用TQ analyst建模软件进行计算分析。结果表明:建模最优预处理方法为一阶微分(1D)与Savitzky-Golay filter滤波平滑的组合预处理;比较分析偏最小二乘法(PLS)与主成分回归法(PCR)的亚硝酸盐样品建立的光谱模型,数据结果显示采用偏最小二乘法(PLS)的亚硝酸盐组分模型稳定性和预测能力更好;内部交叉验证均方差(RSMECV)、交叉验证决定系数( $R_c$ )、外部预测均方根误差(RMSEP)、预测决定系数( $R_p$ )、相关系数( $r$ )分别为0.0310、0.9925、0.0141、0.9720、0.9378。经F检验与t检验,与国标所测结果无显著性差异。NIRS检测快速,无损便捷,可用于市售榨菜中亚硝酸盐残留量的定量检测。

**关键词:**亚硝酸盐,榨菜,定量,近红外光谱,偏最小二乘法

## Rapid Detection of Nitrite Contents in Mustard Tuber by Near Infrared Spectroscopy

LIU Jin-yang, XIE Ding\*, YANG Qian-yuan, ZHENG Rui-na

(School of Chemistry and Biology and Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China)

**Abstract:** In order to detect the contents of nitrite in commercial mustard by Fourier-Near infrared spectroscopy (NIRS), the nitrite contents of the mustard sample was determined according to GB5009.33-2016, and then sodium nitrite was added to the mustard sample to prepare a 60-sample calibration set with a sodium nitrite concentration ranging from 0.122 to 39.0875 with a concentration gradient of 0.66. A Fourier NIR spectrum curve corresponding to the 10 sample prediction set acquisitions was used to match the spectral information with actual measurement values, and the calculation analysis was performed by TQ analyst modeling software. The calculation and analysis results showed that the optimal modeling method was the combined preprocessing of the first order differential (1D) and Savitzky-Golay filter smoothing. A comparative analysis of spectral models established by partial least squares (PLS) and principal component regression (PCR) nitrite samples. The data showed that the partial least squares (PLS) nitrite component model had better stability and prediction ability, internal cross-test positive mean square error (RSMECV), cross-validation coefficient ( $R_c$ ), external prediction root mean square error (RMSEP), prediction coefficient ( $R_p$ ), correlation coefficient ( $r$ ) were 0.0310, 0.9925, 0.0141, 0.9720 and 0.9378. After the F test and the t-test, there was no significant difference between the results measured by the national standard and the national standard. The NIRS test was rapid, non-destructive and convenient, and could be used for the quantitative detection of nitrite residues in commercial mustard.

**Key words:** nitrite; pickled mustard; quantitative; near-infrared spectroscopy; partial least square method

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2019)06-0245-07

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2019.06.041

引文格式: 刘金阳, 谢定, 杨倩圆, 等. 近红外光谱法快速测定榨菜中亚硝酸盐含量[J]. 食品工业科技, 2019, 40(6): 245-251.

蔬菜在生长过程中会从土壤及氮肥中获得硝酸盐类物质,在蔬菜进一步加工处理过程中,硝酸盐类物质会被还原成亚硝酸盐,同时,亚硝酸盐由于

具有发色、抑菌抗氧化作用被作为食品添加剂广泛用在食品领域<sup>[1]</sup>。但亚硝酸盐与血红蛋白结合,使红血球运输氧的能力减弱,对人体造成危害。在酸

收稿日期: 2018-06-19

作者简介: 刘金阳(1994-),女,硕士研究生,研究方向:农副产品加工和食品生物技术, E-mail: 15574951015@163.com。

\* 通讯作者: 谢定(1962-),男,博士,教授,研究方向:粮油及植物蛋白, E-mail: cslg5148495@126.com。

基金项目: 农业部财政部项目(农办财函[2016]6号);湖南省自然科学基金(2015JJ2010)。

性条件下,亚硝酸盐可以与蛋白质中的胺类结合生成强致癌物质亚硝酰胺,严重威胁人类生命健康<sup>[2]</sup>。我国国家标准明确规定酱腌菜中亚硝酸盐含量不得超过20 mg/kg<sup>[3]</sup>。亚硝酸盐是国家和地方标准所规定的在食品行业中要严格控制残留量的化学物质。

根据国家标准文献 GB500933-2016《食品安全国家标准 食品中亚硝酸盐与硝酸盐的测定》<sup>[4]</sup>,食品中亚硝酸盐检测的标准方法是离子色谱法,分光光度法,这两个方法都需要对样品进行预处理,实验操作繁琐复杂。而近红外光谱(NIRS)分析技术被誉为21世纪化学分析领域的巨人,该技术无需对所测样品进行繁复的预处理,操作简单方便,分析速度快,高效准确,非常适合食品的快速定量特别是大批量的重复分析<sup>[5]</sup>。近红外区域最常观测到的谱带是O-H、N-H和C-H<sup>[6]</sup>,所以近些年利用近红外测有机物的研究比较多,而与无机盐相关研究偏少,但早在1985年Hirschfeld就通过巧妙的实验设计,找到了近红外光谱可以预测水中氯化钠含量的依据;自身没有红外吸收带的氯化钠确实能够以特征性和可测量性的方式改变水的吸收带<sup>[7]</sup>,2003年Hans Buning-Pfaue提到水通过氢键与离子,有机单体和聚合物强烈结合;因此,近红外光谱中的吸水带受水中的溶质影响,吸收转移到较低或较高波长,这证实了水分子的近红外光谱容易受到周围条件影响的事实<sup>[8]</sup>。Lin等<sup>[9]</sup>利用近红外漫反射检测熏鲑鱼中食盐含量,2017年Massimo De Marchi等评估了近红外光谱测量肉制品中Na含量的可行性<sup>[10]</sup>,亚硝酸钠在溶液中电离出Na<sup>+</sup>和NO<sub>2</sub><sup>-</sup>,导致水的吸收波段和吸收峰发生偏移,因此,本文开展了利用近红外光谱分析法(NIRS)对榨菜中亚硝酸钠残留量的快速测定研究。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

榨菜 购自商场,12个品牌5~7个批次共60个不同样品;亚铁氰化钾溶液 广东光华科技股份有限公司,106 g/L;乙酸锌溶液 上海展云化工有限公司,220 g/L;饱和硼砂溶液 广东光华科技股份有限公司,50 g/L;对氨基苯磺酸溶液 天津市凯通化学试剂有限公司,4 g/L;盐酸萘乙二胺溶液 天津市致远化学试剂有限公司,2 g/L;亚硝酸钠标准溶液 广东光华科技股份有限公司,200 μg/mL;亚硝酸钠标准使用液 广东光华科技股份有限公司,50 μg/mL;盐酸 天津市凯通化学试剂有限公司,0.42 mol/L;所用试剂均为分析纯。

GL323-1SCN型分析天平 赛多利斯公司 HH-M2型恒温水浴锅 上海赫田科学仪器有限公司 FK-A型组织捣碎机 国盛公司 TY-727型分光光度计 金义博仪器科技有限公司 Antaris II型傅立叶近红外光谱分析仪 Thermo Nicolet公司。

### 1.2 实验方法

1.2.1 样品化学值测定 依照国家标准文献GB500933-2016《食品安全国家标准 食品中亚硝酸盐与硝酸盐的测定》<sup>[11]</sup>中的第二种方法分光光度法,市

售榨菜样品经粉碎研磨后过筛(50目),将经过化学反应的样品溶液于538 nm波长处测量对应的吸光度,绘制标准曲线,最后确定样品中亚硝酸钠残留量<sup>[9]</sup>。

计算公式:

$$M_{\text{NO}_2}(\text{mg/kg}) = \frac{m_1 \times 1000}{m_2 \times \frac{v_1}{v_0} \times 1000}$$

式中: $m_1$ —样品中亚硝酸钠质量(μg);1000—转换系数; $m_2$ —试样质量(g); $v_1$ —测定用样液体积(mL); $v_0$ —试样处理液总体积(mL)。

1.2.2 样品光谱采集 将60 g榨菜样品放入搅拌机中搅碎,加入200 mL去离子水混合均匀后过滤,所得滤液加入亚硝酸钠,制成亚硝酸钠含量为0.122~39.0875 mg/kg,浓度梯度为0.66 mg/kg的60个样本,将样本装入液体透射试剂管中,待傅立叶变换近红外光谱仪预热1 h后,采用液体透射采集 workflow,智能投射附件样品类型采集近红外光谱,扫描波数范围:开始4000 cm<sup>-1</sup>;结束10000 cm<sup>-1</sup>,经液体透射&平均谱 workflow 优化:分辨率8.0 cm<sup>-1</sup>,每张光谱累积扫描次数64次,增益为4×,每个样品扫描3次,取平均光谱作为样品光谱,环境温度25℃,湿度46%,内置背景为参考。

1.2.3 光谱数据处理 采用Antaris II型傅立叶近红外光谱分析仪以及TQ Analyst软件,将采用国标法测得的实际数值与采集到的近红外样品光谱相关联,对比偏最小二乘法(PLS)和主成分分析(PCR)两种光谱处理分析方法,利用马氏距离法除去相近和异常样品数据,从而建立最佳数据光谱模型<sup>[12]</sup>。

1.2.4 模型预测能力评估 模型相关系数(r)、内部交叉验证均方根误差(RMSECV)和外部预测均方根误差(RMSEP)的数值大小可以反应TQ analyst 9软件所建立光谱模型的预测性能。其中模型相关系数(r)越接近1, RMSECV, RMSEP 越小,模型的预测性能越好<sup>[13]</sup>。计算方法如(3)~(5)所示<sup>[10]</sup>:

$$\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i \quad \text{式(1)}$$

$$\bar{y}^p = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \hat{y}_i \quad \text{式(2)}$$

$$R = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \hat{y}^p)(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \hat{y}^p)^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad \text{式(3)}$$

$$\text{RMSECV} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2} \quad \text{式(4)}$$

$$\text{RMSEP} = \sqrt{\frac{1}{m} \sum_{i=1}^m (y_i - \bar{y}_i)^2} \quad \text{式(5)}$$

式中: $y_i$ —样品i亚硝酸钠标准值; $\bar{y}_i$ —样品i亚硝酸钠预测值; $\bar{y}$ —n个样品的亚硝酸钠浓度标准值的平均值; $\bar{y}^p$ —m个样品亚硝酸钠浓度预测值的平均值;n—预测样品总数;m—校正样品总数。

其中,本实验取样品总数70个,校正集60个,验证集10个。

### 1.3 数据统计分析

实验数据采用TQ analyst软件进行模型建立,选取最佳模型得出模型预测值,与实际测量值利用

EXCEL(Microsoft)进行F检验与等方差t检验。

## 2 结果与分析

### 2.1 国标法检测样品中亚硝酸钠

由1.2.1方法测得样品吸光值为0.122,代入图1标准曲线公式: $y = 0.2178x + 0.0539$ 得到 $x = 0.3127 \mu\text{g}$ ,由公式:

$$M_{\text{NO}_2} (\text{mg/kg}) = \frac{m_1 \times 1000}{m_2 \times \frac{v_1}{v_0} \times 1000}$$

其中: $m_1 = 0.3127 \mu\text{g}$ , $m_2 = 10 \text{ g}$ , $v_1 = 0.5 \text{ mL}$ , $v_2 = 25 \text{ mL}$ 最终得到 $M_{\text{NO}_2} = 15.635 \text{ mg/kg} < 20 \text{ mg/kg}$ ,符合国家标准。

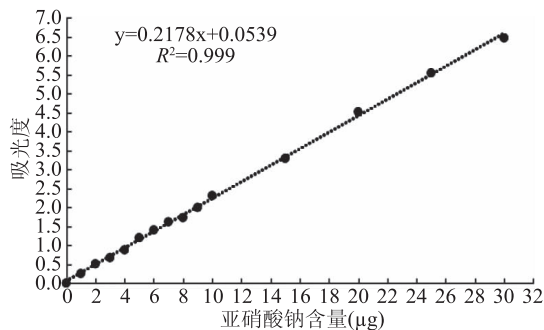


图1 国标法测量亚硝酸钠含量标准曲线图

Fig.1 Standard curve of sodium nitrite measured by national standard method

### 2.2 榨菜样品近红外原始透射光谱常规分析及建模波段选择

图2为不同浓度的亚硝酸钠对水近红外光谱的影响示意图,从图2中可看到水在近红外区有两个明显的吸收峰,波数分别为 $6929.77$ 、 $5189.16 \text{ cm}^{-1}$ ,对应纯水分子O-H伸缩振动的一级倍频及较强的合频吸收带<sup>[14]</sup>, $\text{NaNO}_2$ 在水中电离出 $\text{Na}^+$ 和 $\text{NO}_2^-$ , $\text{NO}_2^-$ 会与水中电离出的 $\text{H}^+$ 形成分子间氢键,使吸收峰向短波数方向偏移,振动谱带变宽,溶液吸收强度增加导致吸光度下降如图2,这与鲁超等<sup>[15]</sup>,Hans<sup>[8]</sup>,刘冰<sup>[16]</sup>的结论基本一致。亚硝酸钠电离出 $\text{Na}^+$ 和 $\text{NO}_2^-$ 与水分子形成分子间氢键导致水的吸收波段和吸收峰发生偏移,验证了利用近红外光谱法测定榨菜中亚硝酸钠含量的可行性。榨菜样品的近红外原始透射光谱图如图3(光谱范围是 $10000 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ ),该图有两个明显的吸收峰,波数分别为 $7121.67$ 、 $5315.49 \text{ cm}^{-1}$ ,故特征波段的选择以该波数为中心进一步扩大范围,若选择的波数范围较窄则会丢失掉较多的有用信息,经不断探索发现在波数范围 $7306.12 \sim 6412.29 \text{ cm}^{-1}$ 与 $5444.54 \sim 4644.81 \text{ cm}^{-1}$ 时建模效果最佳,且图2光谱基线在上述两段波数范围内波动明显,实验证明符合上述理论,故作为特征波段。上述光谱范围建模相比于全光谱范围建模,降低了光谱采集过程中的噪声影响<sup>[17]</sup>,防止了由于光谱信息冗杂带来的拟合风险<sup>[18]</sup>,故模型预测能力更佳。由图4一阶微分的透射曲线可再次确定特征光谱范围 $7121.67$ 、 $5315.49 \text{ cm}^{-1}$ ,图5为60个榨菜样品的近红外光谱图。

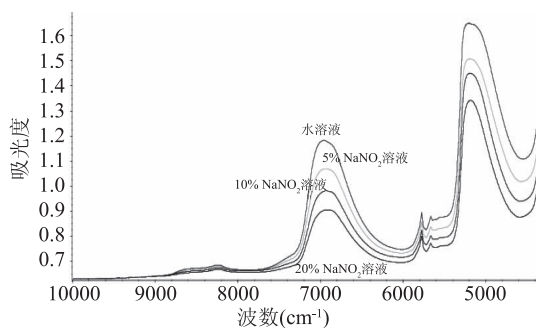


图2 亚硝酸钠浓度对水近红外光谱的影响

Fig.2 Effects of sodium nitrite concentration on water near-infrared spectroscopy

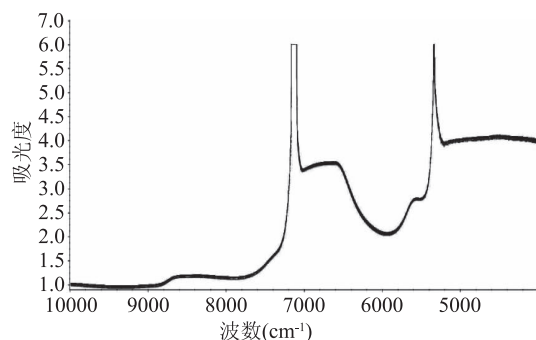


图3 榨菜样品近红外原始透射光谱图

Fig.3 Raw near infrared transmission spectra of the sample of pickled mustard

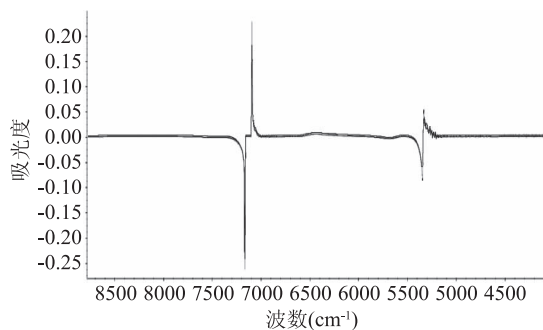


图4 榨菜种亚硝酸钠经一阶微分和平滑预处理的近红外光谱透射曲线

Fig.4 Near-infrared spectral transmission curves of sodium nitrite by first-order differential and smooth pretreatment

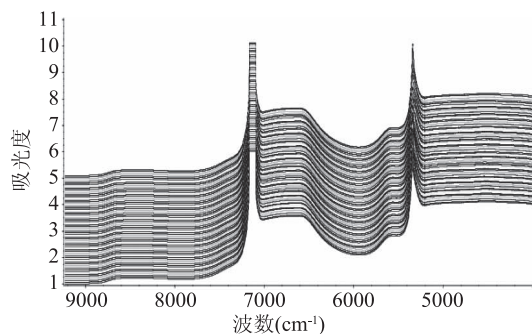


图5 榨菜样品中亚硝酸盐近红外平均光谱

Fig.5 Near infrared mean spectrum of nitrite in the sample of pickled mustard



### 2.3 最佳主因子数

主成分因子数影响模型的预测能力。交叉验证方根误差 (RMSECV) 会随主成分因子数改变而改变,由图 6 可知,RMSECV 先随着主成分数的增大而减小,当主成分因子数为 6 时对应的 RMSECV 最小,随后随着主成分数的增大而增大。RMSECV 最小值所对应的主成分因子数即为光谱模型的最佳主因子数<sup>[19]</sup>。若选取的主成分数过少,即模型的主因子数过小,会丢失原始光谱中较多有用信息,拟合不充分;若选取的主成分数过多,即模型的主因子数过大,则会出现过拟合现象<sup>[20]</sup>;当主因子数大于 8 时,会大大增加过拟合现象的可能性,本实验采取的交叉验证方法选取的最佳主成分因子数为 6,此时模型效果最佳。

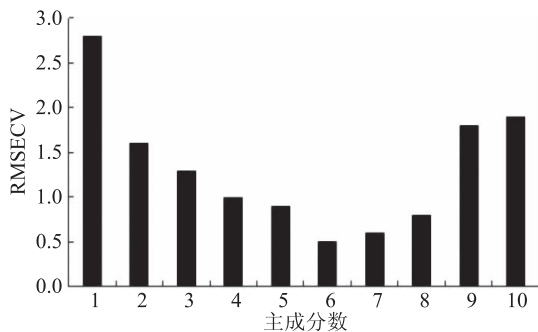


图 6 基于全光谱的 PLS 模型最佳主成分数

Fig.6 Optimal main fraction of PLS model based on full spectrum

### 2.4 光谱处理比较

如图 7~图 11 分别显示出利用偏最小二乘法 (PLS) 比较无预处理、一阶微分处理 (1D)、二阶微分处理 (2D) 与 Savitzky-Golay filter 滤波平滑互相组合后的光谱建模效果,经 TQ analyst 9 软件计算,结果显示一阶微分 (1D) 与 Savitzky-Golay filter 滤波平滑组合对光谱进行预处理后的主成分数为 6,是上述最佳主成分数,且内部交叉验证均方差 (RSMEC)、外部预测均方根误差 (RMSEP) 值分别为 0.0310、0.0141 最接近于 0,  $R_c$ 、 $R_p$  值分别为 0.9720、0.9925 接近于 1,建模效果最优,其中无预处理的 PCR 亚硝酸钠模型  $R_c$ 、 $R_p$  值分别为 0.9833、0.9937 虽然相比较于经一阶微分 (1D)、Savitzky-Golay filter 滤波平滑组合的光谱预处理后的亚硝酸钠光谱模型  $R_c$ 、 $R_p$  值更接近于 1,但由于其主因子数为 10,主成分数过大,会出现

表 1 两种建模方法在不同预处理下的数据比较

Table 1 Data comparison of two modeling methods under different preprocessing

预处理	PLS					PCR				
	主成分因子数	RSMEC	$R_c$	RMSEP	$R_p$	主成分因子数	RSMEC	$R_c$	RMSEP	$R_p$
无处理	5	0.0410	0.9553	0.0515	0.8815	10	0.0243	0.9833	0.0147	0.9937
1D	4	0.0296	0.9720	0.0182	0.9898	10	0.0368	0.9602	0.0416	0.9463
2D	4	0.0376	0.9516	0.0252	0.9788	4	0.0377	0.9518	0.0243	0.9728
1D + SG	6	0.0310	0.9720	0.0141	0.9925	10	0.0380	0.9576	0.0433	0.9264
2D + SG	4	0.0367	0.9545	0.0185	0.9873	4	0.0367	0.9545	0.0185	0.9873

过拟合现象<sup>[21]</sup>,大大降低模型的稳定性和预测能力,故不为最优建模选择。如图 12~图 16 分别为利用主成分回归法 (PCR) 比较无预处理、一阶微分处理 (1D)、二阶微分处理 (2D)、Savitzky-Golay filter 滤波平滑互相组合后的建模效果,如表 3 从五种数据比较分析,整体比较 PLS 方法 RSMEC, RMSEP 较大,  $R_c$ 、 $R_p$  较小,故 PCR 建模效果较 PLS 稍差,故本实验采用一阶微分 (1D)、Savitzky-Golay filter 滤波平滑组合的方式建立光谱模型。榨菜样品模型中亚硝酸盐近红外光谱建模主要参数及评价指标如表 4。

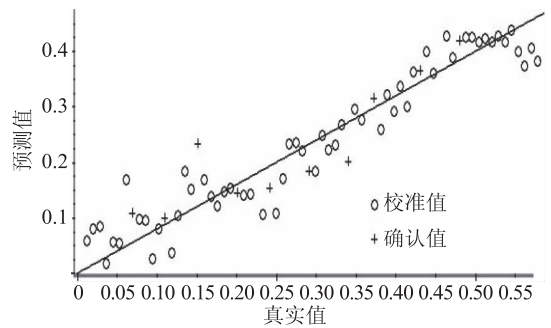


图 7 PLS 模型的校正集和预测集无预处理预测值与实测值的关系

Fig.7 Relationship between the correction set and the prediction set of the PLS model without preprocessing and the true value

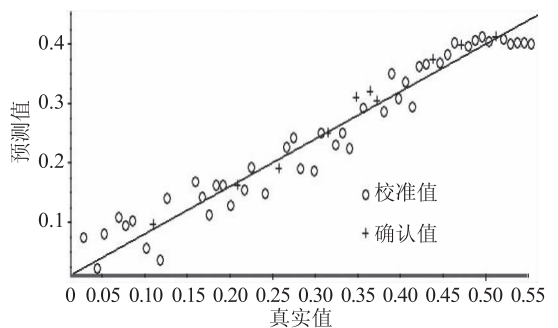


图 8 PLS 模型的校正集和预测集经一阶微分处理后预测值与实测值的关系

Fig.8 Relation between the predicted value and the true value after the first order differential treatment of the correction set and the prediction set of the PLS model

### 2.5 近红外光谱预测值与国标法测得实际值比较

建立近红外优选模型后,将未参与建模的 10 个

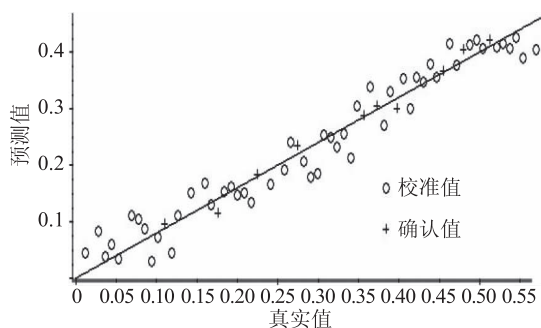


图9 PLS模型的校正集和预测集经一阶微分处理 + Savitzky-Golay filter 滤波平滑后预测值与实测值的关系  
Fig.9 Relation between the corrected set and the prediction set of the PLS model after the first order differential processing of the + Savitzky-Golay filter smoothing

the prediction value and the true value

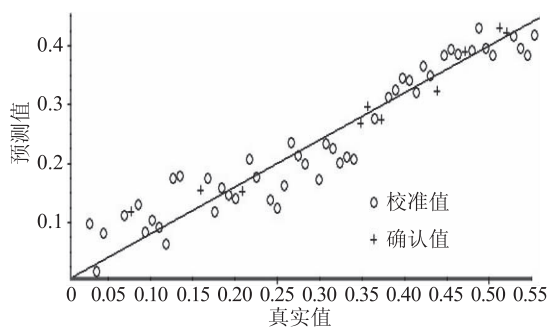


图10 PLS模型的校正集和预测集经二阶微分处理后预测值与实测值的关系  
Fig.10 Relation between the predicted value and the true value of the correction set and the predictive set of the PLS model after the two order differential treatment

the prediction value and the true value

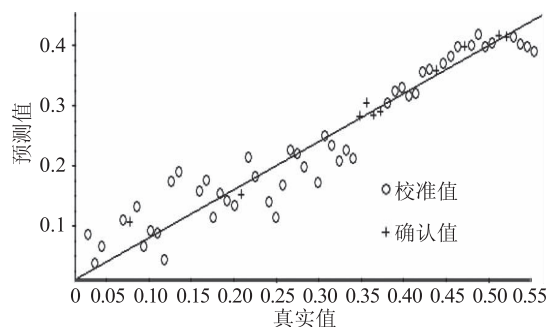


图11 PLS模型的校正集和预测集经二阶微分处理 + Savitzky-Golay filter 滤波平滑后预测值与实测值的关系  
Fig.11 Relationship between the predicted set and the predictive set of the PLS model after the two order differential processing + Savitzky-Golay filter filter smoothing

the prediction value and the true value

预测样组成的预测集代入模型进行预测,同时与国标法测得的实际值进行比较,验证优选模型的准确性,其中每个预测样品扫描3次,取平均光谱作预测光谱,环境温度 25 °C。国标法测定的实际值测两次取平均值,对比结果见表5。

为检验所建模型的预测能力,对两组数据进行 F 检验。偏最小二乘法(PLS)是通过建立光谱数据与

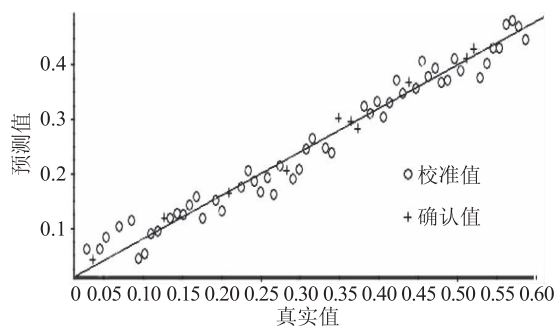


图12 PCR模型的校正集和预测集无预处理预测值与实测值的关系  
Fig.12 Relationship between the correction set and the prediction set of the PCR model without preprocessing and the true value

the prediction value and the true value

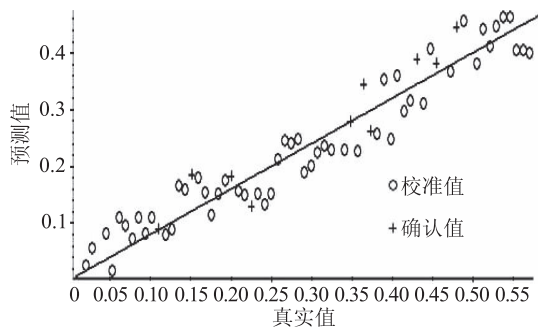


图13 PCR模型的校正集和预测集经一阶微分处理后预测值与实测值的关系  
Fig.13 Relation between the predicted value and the true value after the first order differential treatment of the correction set and the prediction set of the PCR model

the prediction value and the true value

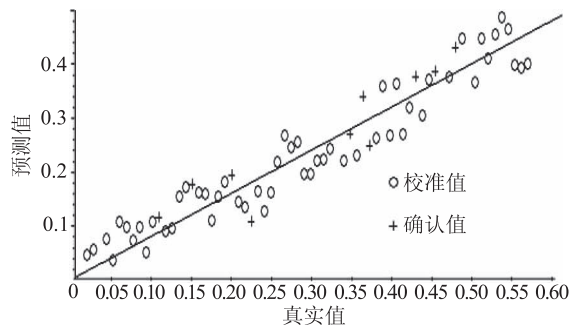


图14 PCR模型的校正集和预测集经一阶微分处理 + Savitzky-Golay filter 滤波平滑后预测值与实测值的关系  
Fig.14 Relation between the corrected set and the prediction set of the PCR model after the first order differential processing of the + Savitzky-Golay filter smoothing the prediction value and the true value

the prediction value and the true value

亚硝酸钠浓度分类值之间的多元统计回归模型,对于二元以上的多元回归模型<sup>[22]</sup>,解释变量的整体对被解释变量的影响是显著的,并不表明每一个解释变量对它的影响都显著。因此在做完 F 检验后还须进行 t 检验<sup>[23]</sup>。

如表3所示, F 检验结果  $1.349245 > 1$ ,为右侧检验,  $F < "F \text{ 单尾临界}"$ ,  $P(F \leq f) \text{ 单尾} = 0.33133 > 0.05$ ,两组数据(化学实测值,模型预测值)精密度无

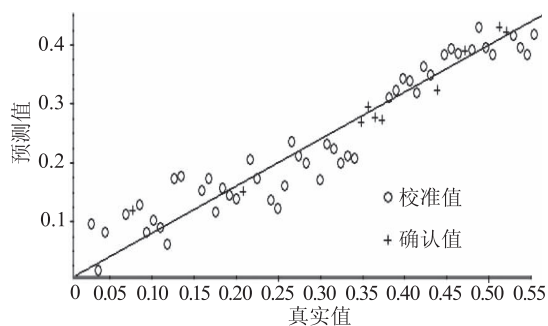


图 15 PCR 模型的校正集和预测集

经二阶微分处理后预测值与实测值的关系

Fig.15 Relation between the predicted value and the true value of the correction set and the predictive set of the PCR model after the two order differential treatment

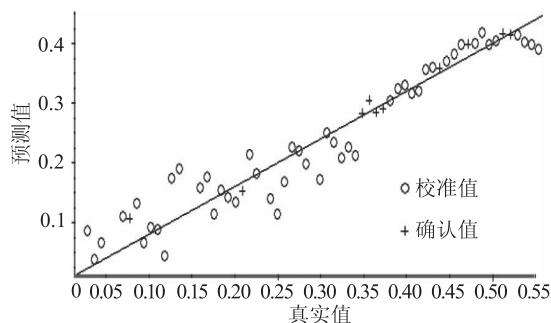


图 16 PCR 模型的校正集和预测集经二阶微分处理 + Savitzky-Golay filter 滤波平滑后预测值与实测值的关系

Fig.16 Relationship between the predicted set and the predictive set of the PCR model after the two order differential processing + Savitzky-Golay filter smoothing the prediction value and the true value

表 2 榨菜中亚硝酸盐含量预测值与实测值比较

Table 2 Comparison between the predicted and measured values of nitrite content in pickled mustard

样品编号	化学实测值 (mg/kg)	模型预测值 (mg/kg)	绝对偏差 (mg/kg)	相对偏差 (%)
1	8.225	7.114	-1.111	-15.617
2	11.058	11.896	0.838	7.044
3	7.622	8.653	1.031	11.915
4	15.635	15.248	-0.387	-2.538
5	14.656	13.044	-1.612	12.358
6	14.338	13.128	-1.210	9.217
7	12.957	13.201	0.244	1.848
8	11.363	12.300	0.937	7.618
9	6.524	7.632	1.108	14.518
10	10.871	12.004	1.133	9.438
均值 $\bar{x}$	11.3249	11.422	0.297	5.580
标准差 S	2.967	2.555		

显著差异。根据方差检验结果,检验平均值时采用等方差 t 检验由于  $|t| < t$  双尾临界,“ $P(T < = t)$  双尾” $> 0.05$ ,所以两平均值之间无显著差异<sup>[24]</sup>。分析上表中各列标准差小于 3,表明大部分数值与平均值差异较小,即离散度较小,模型较稳定且准确性较

表 3 F-检验双样本方差分析

Table 3 F-test two-sample analysis of variance

	化学实测值 (mg/kg)	模型预测值 (mg/kg)
平均	11.3249	11.4220
方差	9.784879	7.252116
观测值	10	10
df	9	9
F	1.349245	
P(F < = f) 单尾	0.33133	
F 单尾临界	3.178893	

表 4 T-检验双样本等方差假设

Table 4 T-test two-sample equal variance hypothesis

	化学实测值 (mg/kg)	模型预测值 (mg/kg)
平均	11.3249	11.4220
方差	9.784879	7.252116
观测值	10	10
合并方差	8.518498	
假设平均差	0	
df	18	
t Stat	-0.07439	
P(T < = t) 单尾	0.47076	
t 单尾临界	1.734064	
P(T < = t) 双尾	0.94152	
t 双尾临界	2.10092	

好<sup>[25]</sup>,根据上表的化学实测值,模型预测值,计算光谱模型相关系数  $R = 0.9378$  相关系数较高说明模型预测能力较好。

### 3 结论

实验结果表明经一阶微分、Savitzky-Golay filter 滤波平滑(17 点 2 次)和偏最小二乘法(PLC)组合建模效果最优,内部交叉验证均方差(RSMCEV)、外部预测均方根误差(RMSEP)、交叉验证决定系数( $R_c$ )、预测决定系数( $R_p$ )依次为:0.0310、0.0141、0.9720、0.9925,国标法测量亚硝酸盐的实测值与近红外定标模型预测值之间的  $R_c = 0.9720 > 0.96$ ,RMSECV 与 RMSEP 数值均小于 0.1,说明 FNIR 光谱数学模型的预测值与国家标准的实际测量值有高度的相关性,将近红外样本预测集与国标法实测数据进行对比,根据 F 检验与 T 检验的结果表明两种数据测量结果无显著性差异,即本实验的 FNIR 数学模型能够预测榨菜中亚硝酸盐的含量。

### 参考文献

- [1] 杨智灵,李涛,任保增.近红外光谱技术在食品安全检测中的最新研究进展[J].食品与机械,2013,29(5):237-240.
- [2] 李轶欣,王玉田,顾英.灌肠制品中亚硝酸钠残留量及肉品发色率预测模型的建立[J].食品工业科技,2010,31(2):131-133.
- [3] 汪菊,付大友,徐晨曦.食品中亚硝酸盐快速检测方法的研究[J].食品工业科技,2015,36(9):278-280.

- [4] 黄韬睿, 王鑫, 孟甜. 酱腌菜中亚硝酸盐检测方法的研究进展[J]. 食品研究与开发, 2016, 37(6): 204-206.
- [5] 王君, 刘蓉. 近红外光谱技术在液态食品掺假检测中的应用[J]. 食品工业科技, 2016, 37(7): 374-386.
- [6] 杰克·沃克曼, 洛伊斯·文依 编著, 诸小立, 等译. 近红外光谱解析实用指南[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 12-13.
- [7] Hirschfeld T. Salinity determination using NIRA[J]. Applied spectroscopy, 1985, 39(4): 740-741.
- [8] Hans Buning-Pfaue. Analysis of water in food by near infrared spectroscopy[J]. Food Chemistry, 2003, 82: 107-115.
- [9] Lin M, Cavinato A G, Huang Y, et al. Predicting sodium chloride content in commercial king (*Oncorhynchus tshawytscha*) and chum (*O. keta*) hot smoked salmon fillet portions by short-wavelength near-infrared (SW-NIR) spectroscopy[J]. Food Research International, 2003, 36(8): 761-766.
- [10] 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, 2017, 125: 61-65.
- [11] 中华人民共和国卫生部. GB 5009.33-2016 食品安全国家标准食品中亚硝酸盐与硝酸盐的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016: 149-153.
- [12] 刘翠玲, 吴景珠, 孙晓荣. 近红外光谱技术在食品品质检测方法中的研究[M]. 北京: 机械工业出版社, 2015: 24-47.
- [13] Ferreira D S, Galão O F, Pallone J A L, et al. Comparison and application of near-infrared (NIR) and mid-infrared (MIR) spectroscopy for determination of quality parameters in soybean samples[J]. Food Control, 2014, 35(1): 227-232.
- [14] 严衍禄, 赵龙莲, 韩东海. 近红外光谱分析基础与应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2005: 29-81.
- [15] 鲁超, 韩东海, 温朝晖, 等. 基于近红外光谱检测腐乳盐坯中盐含量的研究[J]. 中国酿造, 2006(4): 9-13.
- [16] 刘冰. 近红外光谱法在涪陵榨菜品质检测方面应用研究[D]. 重庆: 西南大学, 2011: 53-59.
- [17] 朱向荣, 李高阳. 基于近红外光谱与组合间隔偏最小二乘法的稻米镉含量快速检测[J]. 食品与机械, 2015, 3(4): 43-50.
- [18] Chen J, Zhu S P. Rapid determination of total protein and wet gluten in commercial wheat flour using siSVR-NIR[J]. Food Chemistry, 2017, 221: 1939-1946.
- [19] 陈大伟, 闫昭, 刘昊岩. SVD 系列算法在评分预测中的过拟合现象[J]. 山东大学学报: 工学版, 2014, 44(3): 15-21.
- [20] 公丽艳, 孟宪军. 基于主成分与聚类分析的苹果加工品质评价[J]. 农业工程学报, 2004, 30(13): 276-283.
- [21] 褚小立, 邓勇, 杜一平. 近红外光谱分析技术实用手册[M]. 北京: 机械工业出版社 2016: 1-4, 114-160.
- [22] 蒋霞, 张晓, 白铁成, 等. 近红外光谱技术结合 PLS 和 SPA 检测鲜冬枣表面农药残留量的方法[J]. 江苏农业科学, 2018, 46(2): 146-149.
- [23] 靳庭良, 张宝青. 回归分析中 t 检验与 F 检验关系的进一步探讨[J]. 统计与决策, 2009, 297(21): 7-9.
- [24] 李云雁, 胡传荣. 试验设计与数据处理[M]. 北京: 化学工业出版社. 2008, 23-41.
- [25] 刘润碧. 用 Excel 做 t 检验和 F 检验[J]. 海峡预防医学杂志, 2002, 8(5): 67-68.

(上接第 240 页)

Fourier transform NIR spectroscopy[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2014, 94(7): 1397-1402.

[13] 刘晓春, 陈磊, 丁勇宝, 等. 常量法检测蛋白质的方法改进[J]. 轻工科技, 2013(5): 126-127.

[14] 中华人民共和国卫生部. GB 5009.5-2010, 食品安全国家标准食品中蛋白质的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.

[15] 陆婉珍. 现在近红外光谱分析技术第二版[M]. 北京: 中国石化出版社, 2006.

[16] 王伟, 张玉, 王楠, 等. 基于傅里叶变换近红外光谱的奶粉

品质优劣鉴别[J]. 浙江农业科学, 2015, 56(11): 1794-1795.

[17] 穆同娜, 庄胜利, 赵玉琪, 等. 近红外光谱法快速检测婴儿配方奶粉中脂肪酸含量[J]. 现代食品科技, 2015, 31(4): 277-281.

[18] 吴迪, 曹芳, 冯水娟, 等. 基于支持向量机算法的红外光谱技术在奶粉蛋白质含量快速检测中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(5): 1071-1075.

[19] 程文宇, 管晓, 刘静. 近红外光谱技术检测液态奶中微量三聚氰胺的可行性研究[J]. 食品与机械, 2015(1): 71-74, 81.

(上接第 244 页)

2000, 21(8): 46-48.

[15] 王丽玲, 白艳玲. 水产品组胺测定中盐酸量对结果影响的探讨[J]. 现代科学仪器, 2001(5): 55.

[16] 胡红美. 青条鱼中组胺检测方法探讨[J]. 安徽预防医学杂志, 2011, 17(6): 468-469.

[17] 金安宝. 水产品中组胺测定方法的改进[J]. 中国卫生检验杂志, 2001, 17(1): 149-150.

[18] 冯美西, 陈伟珍, 侯丽琼, 等. 湛江海域鱼类组胺含量的检测分析[J]. 保鲜与加工, 2016, 16(3): 97-101.

[19] 张继红, 马俊华, 刘平. 分光光度法测定鱼类产品中组胺[J]. 医学动物防制, 2013, 29(9): 1060-1061.

[20] 丁海燕, 王联珠, 盛晓凤, 等. 非挥发性生物胺对组胺的可见分光光度法检测结果的影响[J]. 中国渔业质量与标准, 2015, 5(4): 17-22.

[21] 王新惠, 白婷, 李俊霞, 等. 发酵肉制品中组胺含量测定方法的比较[J]. 食品与机械, 2015, 31(3): 37-39.

[22] 王丽, 桑宏庆, 吴师汉. 超声波萃取在组胺测定样品预处理中的应用[J]. 饮料工业, 2012, 15(5): 39-42.

[23] 江生, 汪敏, 白亚敏, 等. 用可见紫外分光光度法测定水产品中组胺的含量[J]. 食品工程, 2016(1): 62-64.

[24] 商军, 华贤辉, 吴剑平, 等. 鱼粉中组胺测定方法的改进[J]. 中国饲料, 2007(20): 37-42.

[25] 谢超, 王阳光, 邓尚贵. 水产品中组胺产生机制及影响因素研究概述[J]. 肉类研究, 2009(4): 74-78.

[26] 王叔淳. 食品卫生检验技术手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996: 260-262.

[27] 吴平. 食品分析[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000: 15.

[28] 夏威, 徐正龙, 于颖慧. 一起组胺中毒的调查报告[J]. 河南预防医学杂志, 2013, 24(2): 160-161.

[29] 梁剑, 江一帆, 叶海峰. 水产品中组胺含量测定方法的比较研究[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(32): 20033-20034, 20037.