

基于聚乙烯膜包装奶酪成分的 NIRS 检测研究

皮付伟¹, 王加华¹, 孙旭东², 韩东海^{1*}

1. 中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083

2. 中国农业大学工学院, 北京 100083

摘要 考察了聚乙烯包装膜对奶酪光谱的影响, 提出了消除包装膜影响的新方案。探讨了近红外反射法直接检测带包装膜的奶酪成分的可行性。通过 Norris 导数滤波处理光谱, 可以基本消除聚乙烯包装膜对奶酪光谱的影响, 采用 PLS 结合 MSC、求导等预处理建立了包装奶酪定量分析模型, 其脂肪和蛋白质相关系数分别为 0.928 和 0.952; 建模标准差分别为 0.240 和 0.355; 预测标准差分别为 0.326 和 0.219。与无包装奶酪和未滤波处理包装奶酪的模型比较, 结果显示: 与无包装奶酪模型差异极小, 优于未采用 Norris 导数滤波处理的包装奶酪模型。实验表明近红外光谱分析技术可以在无损条件下快速检测包装奶酪中脂肪、蛋白质含量。

关键词 近红外光谱; 包装奶酪; 聚乙烯; 成分检测

中图分类号: O657.3 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2008)10-2321-04

引言

奶酪是一种浓缩的乳制品, 它是奶中干酪素凝集后, 排除乳清, 经凝块、沥干、发酵等工艺, 制成的一种类似腐乳的奶制品, 特别是软质和半软质奶酪水分含量相对较高(最高可达 60%), 脂肪含量 25%~30% 左右, 蛋白质含量 14%~20% 左右。

近红外光谱(near infrared spectroscopy, NIRS)分析检测技术在奶和奶制品上的应用研究发展迅速。这些研究主要集中在光谱处理方法的探讨^[1,2]、生鲜奶的质量控制和检测^[3]、牛奶质量和乳房炎的关系^[4]以及奶品质量的掺假检测^[5]等方面。国内外的奶酪检测主要是对无包装奶酪的特性、成熟度及质量控制的可行性进行研究^[6-13], 而对包装奶酪的检测却未见报道。

目前奶酪成分多以化学方法抽样检测, 该方法除相对耗时, 速度慢, 使用化学试剂外, 还造成检测后样品浪费。近红外技术可实现包装奶酪的逐一快速无损检测, 不需化学试剂, 避免检测样品的浪费。

为了更准确地检测包装奶酪的成分含量, 本文首先进行了包装奶酪的光谱特征分析, 其次对其光谱进行了滤波处理, 最后建立了预测模型。并将该模型与无包装奶酪和有包

装奶酪未滤波处理的模型进行了比较, 所建预测模型结果比较理想。

1 实验材料和方法

1.1 实验样品和仪器

实验样品: 样品为某奶酪生产厂用聚乙烯膜包装的 51 个不同批次半软质成品奶酪片。样品中脂肪和蛋白质成分的含量为采用国标方法测定得到^[14], 见表 1。

Table 1 Statistics of components in cheese samples

	Range	Mean	Standard derivative
Fat/ %	23.51~28.28	25.4	1.35
Protein/ %	9.40~16.81	13.52	2.83

实验仪器: Antaris 专业傅里叶变换近红外分析仪(美国 Thermo Nicolet 公司生产); 半自动凯氏定氮仪 B-324(BUCHI 公司生产); PC 计算机(Lenovo 公司生产)及其他玻璃器皿。

1.2 光谱采集

使用积分球附件和 InGaAs 检测器, 分别采集了两种包装状态的 51 个样品光谱, 一种为包装奶酪, 另一种为无包装奶酪(同一样品去除聚乙烯膜后的奶酪)。光谱范围 10 000~

收稿日期: 2007-08-08, 修订日期: 2007-11-18

基金项目: 农业部“948”项目(2003-Z74)资助

作者简介: 皮付伟, 1982 年生, 中国农业大学食品科学与营养工程学院硕士研究生 e-mail: pifuwei@sohu.com

* 通讯联系人 e-mail: caundt@cau.edu.cn

$4\ 000\text{ cm}^{-1}$, 间隔 4 cm^{-1} , 扫描 32 次。采集前将样品放置于实验室中 6 h 进行恒温, 为减少不同部位的差异, 在每个奶酪片上随机选取三点采集, 取平均作为样品光谱。

2 结果和分析

2.1 包装奶酪光谱特性

在图 1 中可以看出, 包装奶酪、无包装奶酪的光谱在 $8\ 333$, $6\ 881$ 和 $5\ 174\text{ cm}^{-1}$ 处为水分的吸收峰。奶酪中脂肪、蛋白质的功能基团在 $6\ 630$, $5\ 128$, $5\ 050$, $4\ 878\text{ cm}^{-1}$ 等处有吸收, 但软质奶酪样品中含水量较高, 其强烈的吸收掩盖了奶酪中的脂肪、蛋白质等成分的吸收峰。脂肪、蛋白质吸收信息较弱, 须对光谱预处理以获取更多信息量。

从光谱中可以看出, 奶酪光谱主要有两个信息丰富的波段, 即 $5\ 960\sim 5\ 600\text{ cm}^{-1}$ 和 $4\ 500\sim 4\ 000\text{ cm}^{-1}$, 主要是 C—H, N—H, O—H, C—C 等功能基团的吸收。聚乙烯包装膜在近红外长波区, 在 $5\ 960\sim 5\ 600\text{ cm}^{-1}$ 和 $4\ 500\sim 4\ 000\text{ cm}^{-1}$ 两个波段有明显吸收, 这是聚乙烯膜中 C—H 基团的倍频和合频吸收所致, 在其他波段几乎无吸收。膜的吸收波段恰巧与奶酪成分吸收光谱重叠。为了获取更丰富奶酪光谱信息, 有必要对包装奶酪光谱进行处理以消除聚乙烯影响。

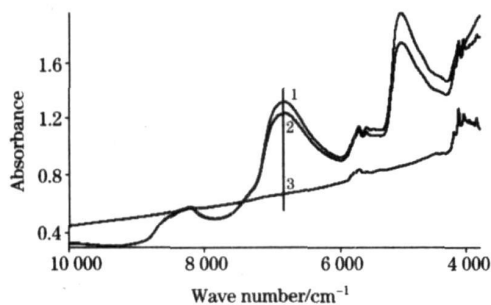


Fig 1 Original spectra of wrapped cheese, non wrapped cheese and polyethylene film in common scale

1: Non wrapped cheese; 2: Wrapped cheese; 3: Wrapped film

2.2 包装膜影响的消除

对于有包装(玻璃瓶、聚乙烯膜等)食品的近红外检测, 包装材料通常对样品光谱有较大影响。一般采取一阶导数处理消除包装材料影响, 如玻璃瓶装腐乳成分分析中采用一阶导数处理消除瓶对样品光谱影响^[12,15], 因为无机材料近红外区一般没有明显吸收峰; 或者建模时选择波长范围避开包装材料的吸收波段。包装奶酪的聚乙烯膜中有大量的 C—H 基团, 在近红外区的光谱信息丰富, 与奶酪光谱特别是在 $6\ 000\sim 4\ 000\text{ cm}^{-1}$ 区重叠严重, 避开该波段建模势必损失大量有用信息。采用常规的一阶导数处理也无法完全消除聚乙烯膜对样品光谱影响, 如图 2(a), 在 $6\ 000\sim 4\ 000\text{ cm}^{-1}$ 波段处两条光谱存在较大差异, 某种程度上放大了噪声。包装膜聚乙烯中的 C—H 基团在 $5\ 960\sim 5\ 620\text{ cm}^{-1}$ 和 $4\ 500\sim 4\ 000\text{ cm}^{-1}$ 两个波段为高频吸收, 为消除聚乙烯膜对样品光谱影响, 须对光谱滤波。Norris 导数滤波用于消除随机噪声, 提高弱信息量。对于同一样品有和无包装膜的光谱经 Norris 导

数滤波处理后, 基本消除了聚乙烯包装膜的影响[图 2(b)]。

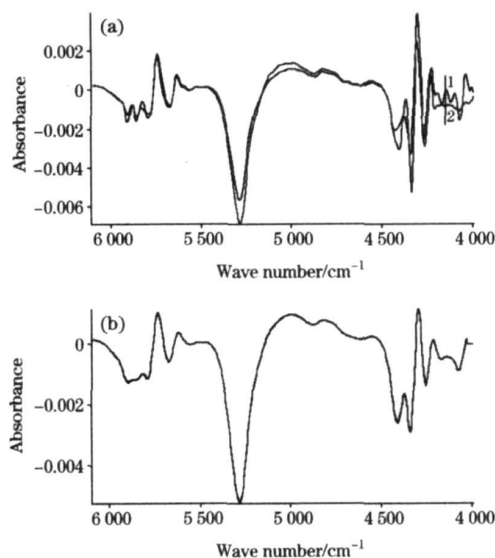


Fig 2 Spectra of wrapped and non wrapped cheese treated by first derivative (a) and Norris derivative filter (b)

1: Wrapped cheese; 2: Non wrapped cheese

2.3 包装奶酪预处理方法

奶酪为活菌发酵的奶制品, 在发酵的过程中不断地产生气体和香味成分。由于发酵环境、储藏状况和发酵时间的长短以及所用菌种的不同, 内部结构会有很大的差异, 如出现气孔的孔径大小、形状、数量、分布和奶酪片内部密度不同, 以及发酵过程中盐分的析出等。这些不同都将造成奶酪光谱漂移[图 3(a)], 谱峰重叠, 信息提取困难, 进而影响成分检测的准确性。多元散射校正(MSC)和光谱一阶导数都可以进行有效的消除颗粒大小、分布不均以及由其造成的光谱和基

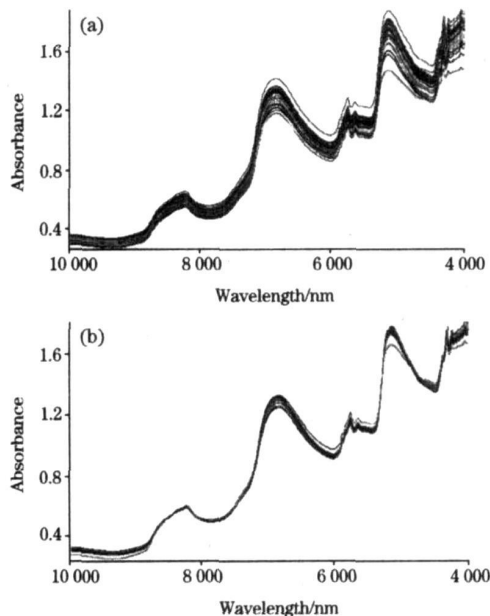


Fig 3 Original Spectra of wrapped cheese cheese samples (a) and spectra treated by MSC (b)

线漂移^[19]。经 MSC 处理后消除了光散射[图 3(b)], 一阶导数处理后放大了样品的光谱信息, 重叠峰被明显分开, 光谱之间的真实差异清晰地表现出来。

2.4 包装奶酪定量检测模型

使用 TQ Analyst V6.2 (Thermo Nicolet 美国) 化学计量学软件, 对采集到的样品光谱进行相关预处理后, 采用偏最小二乘法 (PLS) 建立定量预测模型。为考察近红外光谱分析技术在奶酪方面的适用性, 随机选取 41 个样品作为建模集, 剩下作为预测集。建模过程中采用交叉验证法预测残差平方和 (PRESS) 确定最佳主因子数, 以建模标准差 (RMSEC)、相关系数 (correlation coefficient of calibration, r) 作为模型稳定性评价指标, 模型预测标准差 (RMSEP) 作为衡量模型预测准确性好坏的标准。为了比较处理方法是否可行以及包装奶酪近红外分析的可行性, 分别建立了无包装奶酪和有包装奶

酪在不同处理条件下的预测模型, 预处理方法、参数和结果统计如表 2 所示。

光谱经采用相关预处理后, 无包装奶酪和包装奶酪模型相关系数 $3r > 0.92$ (表 2)。从建模结果参数来看, 包装奶酪光谱经导数滤波处理后建立的脂肪、蛋白质模型预测准确性都优于无 Norris 导数滤波处理模型, 与无包装奶酪模型预测精度相当。原因主要是脂肪、蛋白质标准值均为去包装后采用国标法测定, 无包装奶酪建模时信息相关性最高, 而对于有包装测量光谱时建模带入了包装膜聚乙烯信息或者有较大干扰, 经 Norris 导数滤波处理后能大大提高信息相关性。消除聚乙烯膜影响后建立的脂肪、蛋白质模型的建模标准差分别为 0.240 和 0.355, 预测标准差分别为 0.326 和 0.219, 预测准确性与无包装奶酪模型几乎无差异, 优于未经 Norris 导数滤波处理的模型。

Table 2 PLS calibration parameters and prediction results for fat and protein

Component		Rang of wavelength/ cm^{-1}	PLS factor	r	RMSEC	RMSEP	Pretreatment
Fat	Cheese*	9 895~ 4 118	5	0.983	0.255	0.327	MSC+ 1d+ SG(7.3)
	Cheese**	9 895~ 4 118	3	0.976	0.145	0.476	MSC+ 1d
	Cheese***	9 895~ 4 118	7	0.928	0.240	0.326	MSC+ 2d+ NDF(7.2)
Protein	Cheese*	9 863~ 4 049	4	0.991	0.371	0.192	MSC+ 1d
	Cheese**	9 863~ 4 049	4	0.995	0.413	0.282	MSC+ 1d
	Cheese***	9 863~ 4 049	3	0.952	0.355	0.219	MSC+ 1d+ NDF(9.3)

Note: *: Non wrapped cheese; **: The result before processing; ***: The result after processing; 1d: First order derivative; NDF: Norris derivation filter; SG: Savitzky-Golay filter

3 结 论

本文考察了包装膜聚乙烯对包装奶酪光谱影响, 提出了消除膜影响的新方案, 证明了近红外反射法可以直接检测包装奶酪成分。包装奶酪与无包装奶酪光谱在 $6\,000 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 波段处存在较大差异, 主要因为聚乙烯的吸收影响。通过 Norris 导数滤波处理包装奶酪光谱, 采用 PLS 结合 MSC、

求导等预处理后建立了包装奶酪模型, 其脂肪和蛋白质模型相关系数分别为 0.928 和 0.952; 建模标准差分别为 0.240 和 0.355; 预测标准差分别为 0.326 和 0.219。与奶酪和未滤波处理包装奶酪的模型比较, 结果显示: Norris 导数滤波处理可以基本消除聚乙烯包装膜对奶酪光谱的影响, 经滤波处理后模型优于未处理包装奶酪模型, 与奶酪模型差异极小。上述分析表明近红外光谱分析技术可以检测包装奶酪中脂肪、蛋白质含量, 实现包装奶酪的快速无损检测。

参 考 文 献

[1] Chen Jie Yu, Iyo C, Terada F, et al. Journal of Near Infrared Spectroscopy, 2002, 10(4): 301.

[2] LIU Rong, CHEN Wenliang, XU Kexin, et al(刘蓉, 陈文亮, 徐可欣, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(2): 207.

[3] HAN Donghai, LU Chao, LIU Yi, et al(韩东海, 鲁超, 刘毅, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(3): 465.

[4] Tsenkova R, Atanassova S, Kawano S. Journal of Animal Science, 2001, 79(10): 2550.

[5] Pravdova V, Walczak B, Massart D L, et al. Analytica Chimica Acta, 2001, 450(1-2): 131.

[6] HAN Donghai, LU Chao, LIU Yi(韩东海, 鲁超, 刘毅). Dairy Industry Review(乳业导报), 2005, 8: 158.

[7] Karoui R, Pillonel L, Schaller E, et al. Food Chemistry, 2007, 101(3): 1121.

[8] Karoui R, Mouazen A M, Éric D, et al. International Dairy Journal, 2006, 16(10): 1211.

[9] Skeie S, Feten G, Almoy T. International Dairy Journal, 2006, 16(3): 236.

[10] Cattaneo T M P, Giardina C, Sinelli N. International Dairy Journal, 2005, 15(9): 693.

[11] Curda L, Kukackova O. Journal of Food Engineering, 2004, 61(3): 557.

[12] Lambert K, Sorensen, Rita J. International Dairy Journal, 1998, 8(10-11): 863.

[13] Adamopoulos Konstantinos G, Athanasia M, Goula, Heracles J. Journal of Food Composition and Analysis, 2001, 14: 431.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

- [14] Health Ministry of the People's Republic of China(中华人民共和国卫生部编). Methods of Food Hygienic Analysis Physical and Chemistry Section(1), GB/T 5009.1~5009.100—2003.(中华人民共和国国家标准(食品卫生检验方法,理化部分(1))). Beijing: Standard Press of China(北京:中国标准出版社), 2004.
- [15] LU Chao, HAN Dong hai. Journal of Near Infrared Spectroscopy, 2005, 13: 139.
- [16] CHU Xiao li, YU AN Hong fu, LU Wan zhen(褚小立,袁洪福,陆婉珍). Progress in Chemistry(化学进展), 2004, 16(4): 28.

Study on Component Detection of Cheese Wrapped by Polyethylene Film Based on NIRS

PI Fu wei¹, WANG Jia hua¹, SUN Xu dong², HAN Dong hai^{1*}

1. College of Food Science and Nutrition Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China

2. College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China

Abstract The possibility of direct determination of fat and protein of wrapped cheese by near infrared spectroscopy was studied. The influences of polyethylene film on the spectra were discussed in order to detect the components of wrapped cheese. And the influences were eliminated using Norris derivation filter pretreatment means. The models for fat and protein of wrapped cheese were calibrated by partial least squares regression (PLS) following eliminating outline, spectral pretreatment, and PLS factors optimization. The best models gave standard errors for calibration of 0.240 and 0.355, standard errors for prediction of 0.326 and 0.219, and correlation coefficients of 0.928 and 0.952 for fat and protein of wrapped cheese, respectively. The results showed no difference from those by non wrapped cheese's models, and were better than wrapped cheese's models without Norris derivation filter pretreatment. Based on the results, it was concluded that near infrared spectroscopy is a reliable, accurate and fast method for non invasive measurement of wrapped cheese fat and protein.

Keywords NIRS; Wrapped cheese; Polyethylene; Component detection

(Received Aug. 8, 2007; accepted Nov. 18, 2007)

* Corresponding author