

近红外光谱测定猪眼肌肌内脂肪中脂肪酸含量

胡耀华¹, 郭康权^{1*}, 野口刚², 佐竹隆显³

1. 西北农林科技大学机电学院, 陕西 杨凌 712100

2. 日本全农中央畜产研究所, 茨城县筑波, 3004204

3. 日本筑波大学, 茨城县筑波, 305-8702

摘要 为了快速无损测定猪眼肌肌内脂肪中脂肪酸含量, 提出了近红外光谱技术检测的新方法。选用气相色谱法作为猪眼肌肌内脂肪中脂肪酸测定的标定方法, 采用漫反射光纤探头采集由低密度聚乙烯塑料袋包装的猪眼肌样品的光谱, 来测定眼肌内脂肪中脂肪酸的含量。利用光谱专用分析软件 Unscrambler 9.6, 对采集的光谱用平滑、二阶微分法进行预处理, 用偏最小二乘法(PLS)建立其定量检测模型。用于本实验的样本总数为82, 将异常点除去后, 将样品分为校正集和检验集。用校正集的样品来建立定标方程, 再用它来预测检验集样品的值。结果表明, 脂肪酸 C14 0, C15 1, C16 0, C16 1, C18 0, C18 1, C18 2, C18 3, C20 1, C20 4, SFA, MUFA 和 PUFA 校正模型的相关系数分别为 0.57, 0.76, 0.71, 0.77, 0.62, 0.81, 0.86, 0.91, 0.85, 0.91, 0.67, 0.81 和 0.95。可见, 用该方法测定肌内脂肪中脂肪酸有较高的测定精度, 因此, 应用近红外光谱对猪眼肌肌内脂肪中脂肪酸含量的快速无损检测具有可行性。

关键词 近红外光谱; 猪眼肌; 肌内脂肪中脂肪酸; PLS

中图分类号: S123 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)08-2079-04

引言

猪肉是全世界食用最多的肉类, 它是人们动物性脂肪的主要来源, 为人体提供必需的脂肪酸。国内外大量的研究表明, 肌内脂肪中脂肪酸的组成与肉质存在着显著的相关性, 不饱和脂肪酸是香味的重要前提物质, 而且是人体不可缺少的营养物质, 多不饱和脂肪酸含量高则肉质变差, 饱和脂肪酸和单不饱和脂肪酸含量高则肉质较好^[1]。肌内脂肪种类与风味密切相关, 饱和脂肪酸与单不饱和脂肪酸含量高的猪肉嫩、多汁、香味评分高, 而多不饱和脂肪酸含量高(虽对健康有利)的猪肉肉质差、油腻、易氧化(氧化物对人体有害, 可致癌变和畸变)、有异味、香味评分低^[2]。总之, 饱和脂肪酸(SFA)和单不饱和脂肪酸(MUFA)、多不饱和脂肪酸(PUFA)分布平衡, 才能生产出即能满足人们对营养和口味的需求。因此, 脂肪酸含量也是评价猪肉品质的重要指标之一。然而, 传统的脂肪酸的测定需要对样品进行特别复杂的预处理, 较多的化学试剂及其分析设备, 并且检测时间长, 费用高, 需要专门的技术人员, 破坏实验样品等缺点,

不能对所有的产品进行检测, 一般只能是抽样检查, 难于保证品质安全。

近红外检测技术 NIRS(near infrared spectroscopy)是利用分析波长略高于可见光的近红外线(780~2500 nm)进行无损快速定量或定性分析, 如测定水果、蔬菜、液态食品^[3,4]及肉^[5,6]的化学组成、物理特性及其定性鉴别等, 在食品质量检测方面得到了广泛应用。国外已有利用近红外光谱测定猪皮下脂肪中的脂肪酸的研究报道^[7,8], 有较高的测量精度。也有利用近红外长波直接测定肌内脂肪中脂肪酸的报道^[7], 但是其测定精度不高, 且存在污染样品的问题。

本研究尝试用近红外光谱对用聚乙烯包装的眼肌内脂肪中脂肪酸进行检测, 并利用偏最小二乘法建立了相应的定量分析模型, 探讨近红外光谱对带包装的肌内脂肪中脂肪酸检测的可行性, 为开发无损、无污染快速肌内脂肪中脂肪酸的检测技术提供重要的依据。

1 实验材料和方法

1.1 样品的采集

收稿日期: 2008-05-08, 修订日期: 2008-08-12

基金项目: 国际合作中日据点大学项目(08080704)和西北农林科技大学博士科研启动项目(01140506)资助

作者简介: 胡耀华, 女, 1973年生, 西北农林科技大学机电学院副教授 e-mail: huyahua2001@yahoo.com.cn

*通讯联系人 e-mail: jdgkq@nwsuaf.edu.cn

屠宰后 24 h(放置于 4℃ 的冷藏库)的 82 头猪的胸段眼肌样品由日本全农饲料畜产中央研究所提供。切取每头猪的眼肌样品(厚 10 cm 左右),然后将其用低密度的聚乙烯包装袋密封好。为防止由于环境温度和外光对水分影响,在 25℃ 的恒温水槽下放至 25 min 以后再立即进行光谱采集实验。

1.2 样品光谱的采集

试验采用 NIR System 6500(Foss NIR System, USA) 近红外光谱分析仪。选用漫反射光纤探头采集了包装好的样品的光谱。仪器参数为扫描波长 700~1 098 nm,扫描间隔为 2 nm。每个样品在 5 个不同的部位^[5]、即样品的中心及其周边的 4 个部位进行扫描,取平均值。为防止干扰,在采集光谱的过程中,用黑布盖住试样。

1.3 脂肪酸的测定

将采集完光谱的眼肌样品除去背部脂肪后,切碎搅匀,称取 50 g,用氯仿-甲醇(2:1)提取法^[9]提取肌内脂肪,后称取 300 mg 用三氟化硼-甲醇法对其进行皂化,然后再用气相色谱仪进行测定其脂肪酸的组成及含量。

气相色谱仪为日本津岛 GC-18A,色谱柱是 URUBON HR-SS-10(0.25 mm i.d. ×25 m),注入口及 FID 检测器的温度均为 250℃,柱温为 170~230℃(5 min),升温速度 4℃·min⁻¹;注入量为 1 μL。用峰面积归一化法计算脂肪酸的百分率。表 1 为测定的脂肪酸的成分统计结果。从表中的变异系数可以看出,C15:1,C18:2,C20:4 和 PUFA 值的波动比较大。

1.4 光谱处理和数据分析

利用 The Unscrambler (Version 9.6, Camo, Oslo, Norway) 分析软件,采用偏最小二乘法(PLS)作为建模算法,对原始光谱进行平滑,二阶微分的预处理提高分析信号的信噪比和去除同波长线形相关的漂移。先用交叉验证法找出异常点,将异常点除去后,将上述样品分为校正集和检验集。用校正集来建立定标方程,再用它来预测检验集样品的值。通过比较重相关系数,验证的标准误差,找出较好的定标模型。表 2 为校正集和检验集的脂肪酸的统计分析结果。

Table 1 Statistic data of fatty acid composition in the intramuscular fat

Items	C14:0	C15:1	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:1	C20:4	SFA	MUFA	PUFA
Min/ %	10.4	0.30	21.99	2.00	10.28	38.73	3.14	0.11	0.51	0.54	35.25	43.86	3.89
Max/ %	1.58	2.02	27.49	4.54	15.48	50.85	11.24	0.24	1.30	3.34	44.09	56.21	16.02
Mean/ %	1.26	0.80	25.12	2.99	12.93	45.31	6.79	0.18	0.78	1.28	39.75	50.08	8.72
SD/ %	0.12	0.31	1.14	0.51	1.13	2.93	2.09	0.04	0.16	0.51	1.86	3.02	2.80
CV/ %	9.80	39.03	4.53	16.92	8.73	6.47	30.84	20.89	19.92	39.75	4.68	6.03	32.10

SD: Means standard deviation; CV: Means coefficient of variation; SFA: Means saturated fatty acid;

MUFA: Means monounsaturated fatty acid; PUFA: Means polyunsaturated fatty acid

Table 2 Descriptive statistics for calibration and validation set of fatty acid composition

Fatty acid	Calibration				Validation set			
	N	Range/ %	Mean/ %	SD/ %	N	Range/ %	Mean/ %	SD/ %
C14:0	42	1.04~1.58	1.26	0.13	37	1.05~1.54	1.26	0.12
C15:0	40	0.39~2.02	0.82	0.33	39	0.40~1.76	0.77	0.25
C16:0	42	21.99~27.49	25.06	1.22	37	22.56~27.04	25.17	1.08
C18:0	40	10.28~15.48	12.91	1.16	39	10.33~14.86	12.95	1.13
C18:1	41	38.73~50.85	45.11	2.85	38	38.79~50.73	45.45	2.97
C18:2	41	3.14~11.24	6.77	2.01	38	3.37~10.96	6.83	2.09
C18:3	42	0.11~0.28	0.19	0.04	37	0.11~0.27	0.19	0.04
C20:1	42	0.58~1.30	0.77	0.16	37	0.59~1.17	0.80	0.15
C20:4	41	0.54~3.34	1.26	0.52	38	0.59~2.83	1.30	0.45
SFA	41	35.25~44.09	39.81	1.91	35	35.65~43.46	39.85	1.66
MUFA	42	43.86~56.21	50.12	3.04	36	44.13~56.16	49.88	3.00
PUFA	40	3.89~16.02	8.86	2.86	38	4.31~14.98	8.60	2.59

SFA means saturated fatty acid; MUFA means monounsaturated fatty acid; PUFA means polyunsaturated fatty acid

2 结果与讨论

2.1 样品的近红外光谱

图 1 为 82 个样品的近红外光谱。由图中可以看出,不同成分的猪眼肌样品的形状基本相似。在 976 nm 处出现的强烈的吸收峰,应该是 O—H 基团二级倍频,因为猪肉中含有

较多的水分。在 762 nm 处也可以看到一个较弱的吸收峰,是 C—H 基团的第四倍频。由于猪肉中的蛋白质和脂肪,脂肪酸中有 C—H 基团存在的缘故。由于眼肌中的蛋白质和脂肪的含量较低,所以其吸收峰较弱。在 C—H 组合频 1 015 和 1 053 nm 处未发现明显的吸收峰。

2.2 光谱分析的结果

原始光谱经平滑,二阶微分预处理,除去异常值后,用

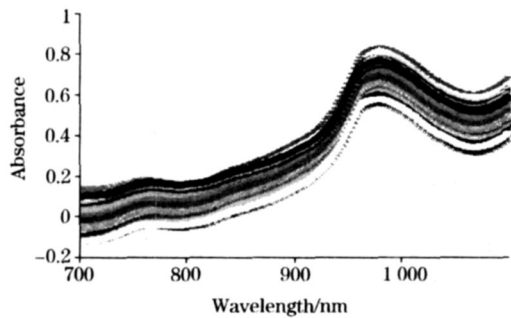


Fig 1 Spectra of 82 samples

最小二乘回归验证法作为建模算法，其预测的结果如表 3 所示，从表 3 可以看出，不同的前处理方法会影响模型的预测结果。从表中可以看出，所有的 RPD 都大于 1。对 C18 2，C18 3，C20 1，C20 4 和 PUFA 值有较高的预测精度。对其他的脂肪酸的预测精度不太高。由前面的统计结果可知，猪眼肌肌内脂肪中脂肪酸的含量除 C15 1，C18 2，C20 4 和 PUFA 值的变异系数大于 30 %外，其余脂肪酸的变异系数均小于 30 %。这也意味着测定脂肪酸的精度主要看 C15 1，C18 2，C20 4 和 PUFA 的测定精度。图 2 是 PUFA 的预测值与测量值的相关关系图，可以看出预测值与其测定值有较高的相关性和较小的预测误差。

Table 3 Calibration and validation results for fatty acid composition using the smoothing spectra and 2nd derivative spectra

Fatty acid	Smoothing spectra						2nd derivative spectra					
	F	R	SEC	SEP	Bias	RPD	F	R	SEC	SEP	Bias	RPD
C14 0	7	0.55	0.10	0.11	0.00	1.09	7	0.57	0.11	0.11	- 0.01	1.09
C15 0	7	0.74	0.22	0.18	0.04	1.39	5	0.76	0.21	0.16	0.02	1.56
C16 0	8	0.53	1.02	0.86	- 0.12	1.26	11	0.71	0.86	0.89	0.21	1.21
C16 1	8	0.76	0.36	0.31	0.07	1.45	6	0.77	0.36	0.32	0.01	1.41
C18 0	10	0.62	0.90	0.95	- 0.08	1.19	8	0.62	0.90	0.95	0.02	1.19
C18 1	6	0.81	1.67	1.93	0.02	1.54	3	0.80	1.71	1.88	0.07	1.58
C18 2	7	0.86	1.02	1.13	- 0.31	1.85	4	0.82	1.12	1.06	- 0.22	1.97
C18 3	10	0.91	0.02	0.02	0.00	1.85	3	0.69	0.03	0.03	0.00	1.23
C20 1	12	0.85	0.08	0.10	0.01	1.50	8	0.85	0.08	0.10	0.01	1.50
C20 4	13	0.91	0.22	0.29	- 0.02	1.55	7	0.88	0.25	0.30	- 0.05	1.50
SFA	14	0.67	1.41	1.36	- 0.03	1.22	7	0.64	1.46	1.38	- 0.06	1.20
MUFA	7	0.81	1.79	2.12	- 0.50	1.42	4	0.79	1.88	2.14	- 0.04	1.40
PUFA	12	0.95	0.87	1.31	0.39	1.97	9	0.93	1.05	1.48	0.106	1.75

RPD: Ratio of the standard deviation of reference data in validation set to SEP

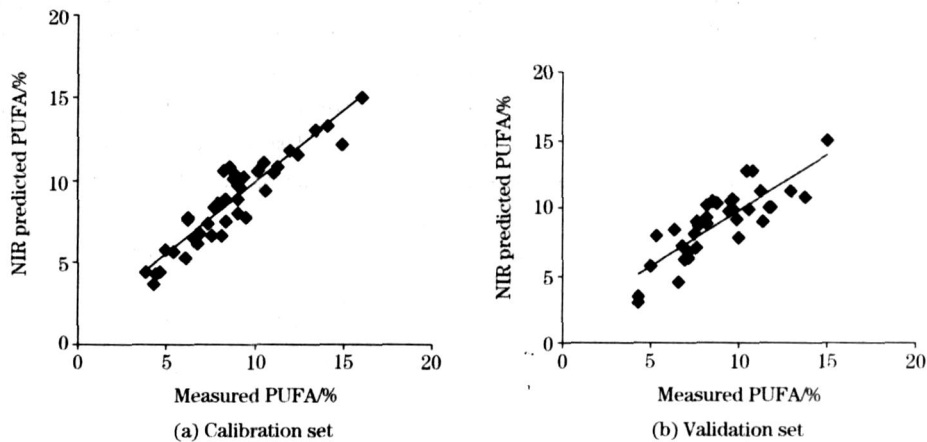


Fig 2 Relationship between predicted value and measured value for PUFA

(a) : Relationship between measured values and predicted value for calibration set
(b) : Relationship between measured values and predicted value for validation set

3 结 论

实验结果表明了利用近红外光谱短波范围内可以定量检测带包装好的猪眼肌肌内脂肪中脂肪酸的含量。特别是对于

脂肪酸中波动比较大的脂肪酸含量有较高的预测精度。对于变异系数较小的脂肪酸的含量预测精度较低。由于采用漫反射的方式，对塑料膜包装的试样及其厚度无严格要求，故其适用性广，且可以避免样品污染，实现快速无损测定眼肌肌内的脂肪酸的含量，从而确保猪肉品质安全。

参 考 文 献

- [1] LI Qing-gang, JING Rong-bin(李庆岗, 经荣斌). China Animal Husbandry & Veterinary Medicine(中国畜牧兽医), 2004, 31(5): 13.
- [2] Cameron N D, Enser M B. Meat Science, 1991, 29(4): 295.
- [3] LIN Tao, YU Hai-yan, YING Yi-bin(林 涛, 于海燕, 应义斌). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2008, 28(2): 285.
- [4] WANG Li, LIU Fei, HE Yong(王 莉, 刘 飞, 何 勇). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2008, 28(4): 813.
- [5] HU Y, Suzuki T, Li Y, et al. The Journal of the Society of Agricultural Structures, 2007, 38(1): 21.
- [6] González-Martín I, González-Pérez C, Hernández-Méndez J, et al. Meat Science, 2003, 65: 713.
- [7] Moyoyama M, Sasaki K, Mitsumoto M. Proceedings of the 22st NIR Forum, 2006. 152.
- [8] González-Martín I, González-Pérez C, Álvarez-García N, et al. Meat Science, 2005, 69: 243.
- [9] The Analysis Manual of Japan Food Standard Composition, Central Regulation Publication, 2001. 7.

Detection of Fatty Acid Composition in Intramuscular Fat of Packed Pork Loin by Near Infrared Spectroscopy

HU Yao-hua¹, GUO Kang-quan^{1*}, NOGUCHI Gou², SATAKE Takaaki³

1. College of Mechanical and Electronic Engineering, Northwest A & F University, Yangling 712100, China

2. Central Research Institute for Feed and Livestock, Zennoh, Tsukuba, 300-4204, Japan

3. University of Tsukuba, 305-8572, Tsukuba, Japan

Abstract Near infrared spectroscopy as a new method was proposed for rapid and non-destructive measurement of fatty acid composition in intramuscular fat of packed pork loin. Gas chromatography was used as a reference method for the spectral analysis of fatty acid composition. The fiber optic in interactance mode was adopted to measure the spectra of packed pork loins by low density polythene. The original spectra were pretreated by smoothing and 2nd derivative, and then PLS calibration model was built by using software of Unscrambler 9.6. A total of eighty two samples were used in the experiment. The samples were divided into calibration set and validation set after removing the outliers. The calibration set was used to set up calibration model and then the model was adopted to predict the samples of validation set. The results show that the correlation coefficient for C14 0, C15 1, C16 0, C16 1, C18 0, C18 1, C18 2, C18 3, C20 1, C20 4, SFA, MUFA, PUFA is 0.57, 0.76, 0.71, 0.77, 0.62, 0.81, 0.86, 0.91, 0.85, 0.91, 0.67, 0.81 and 0.95, respectively. It means that evaluating fatty acid using near infrared spectroscopy in interactance mode has higher precision. Near infrared spectroscopy technique is a feasible and rapid method for nondestructive detection of fatty acid composition in intramuscular fat of packed pork loin.

Keywords Near infrared spectroscopy (NIRS); Pork loin; Fatty acid of intramuscular fat; PLS

(Received May 8, 2008; accepted Aug. 12, 2008)

* Corresponding author