

近红外光谱指纹分析在羊肉产地溯源中的应用

孙淑敏^{1, 2}, 郭波莉², 魏益民^{2*}, 樊明涛¹

1 西北农林科技大学食品科学与工程学院, 陕西 杨凌 712100

2 中国农业科学院农产品加工研究所, 农业部农产品加工与质量控制重点开放实验室, 北京 100193

摘要 为寻求低廉、快速有效地鉴别羊肉产地来源的方法, 对来自内蒙古自治区锡林郭勒盟、呼伦贝尔市和阿拉善盟三个牧区, 及重庆市和山东省菏泽市两个农区共 99 份羊肉样品进行近红外光谱扫描, 利用主成分分析结合线性判别分析(PCA+LDA), 以及偏最小二乘判别分析法(PLS-DA)对光谱数据进行了分析, 建立了羊肉产地来源的定性判别模型。结果表明, 在全光谱范围(950~1650 nm)内, 经二阶求导(Savitzky-Golay, 9 点)和多元散射校正(MSC)预处理后, 五个地区羊肉的近红外光谱有显著差异。其中农区和牧区之间的差异最为明显, 两种判别模型的整体正确判别率均为 100%; PCA+LDA 法对五个地域来源样本的整体正确判别率为 91.2%, 优于 PLS-DA 法的判别效果(76.7%)。此结果表明近红外光谱结合化学计量学方法可以作为羊肉产地溯源的一种有效技术手段。

关键词 近红外光谱; 羊肉; 产地来源; PCA+LDA 法; PLS-DA 法

中图分类号: O657.3 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)04-0937-05

引言

食品原料的产地来源与产品的品质密切相关, 是食品生产者树立品牌形象, 占领市场的重要砝码, 同时也与食品安全风险的发生息息相关, 受到各国政府的高度重视。目前, 记录和标注食品原料的产地来源已成为各国法律法规的一项基本要求^[1], 也成为国际食品贸易中的一项技术壁垒。但在实际生产中, 一些不法生产者由于受利益驱动, 故意改换标签或造假, 影响了公平交易, 损害了消费者的利益。因此, 建立鉴别和追溯食品产地来源的独立、科学的技术方法是保证政府对溯源体系监管的重要手段, 也是溯源体系健康发展的重要保障。

近年来, 各国科学家在产地溯源领域进行了一系列探索性的研究。当前的多数研究表明稳定性同位素指纹和矿物元素指纹分析是食品产地溯源的有效手段^[2, 3]。近红外分析由于其快速、简便、无损、无污染等独特优势也引起人们的广泛关注, 尤其随着近红外仪器和化学计量学的发展, 该方法不仅适用于产品组分的定量分析和品质控制^[4, 5], 还能利用光谱所反映的组成和结构信息进行定性判别^[6, 7], 为食品的

产地溯源提供了可能性。目前该技术已在葡萄酒^[8, 9]、蜂蜜^[10]、橄榄油^[11]、水果^[12]、茶叶^[13, 14]等植源性食品的品种和产地鉴别中得到了不同程度的成功应用, 在动物性食品的产地鉴别方面报道则较少^[15, 16], 还处于可行性的探索阶段。

我国是羊肉生产和消费大国, 羊肉的品质和安全问题不容忽视, 尤其是养羊业作为牧区的支柱产业, 也是解决三农问题的有效途径之一, 对其进行产地溯源有着重要的现实意义。本文通过分析我国不同产地来源羊肉的近红外光谱指纹特征, 并借助主成分分析结合线性判别分析法(PCA+LDA)、偏最小二乘判别法(PLS-DA)等化学计量学方法, 旨在寻找一种快速、有效鉴别羊肉产地来源的方法, 为羊肉产地溯源体系的建立和完善提供新思路和技术参考。

1 实验部分

1.1 试验材料

2008 年 9 月—12 月, 从内蒙古自治区锡林郭勒盟太仆寺旗、呼伦贝尔市海拉尔区和阿拉善盟阿拉善左旗三个牧区, 山东省菏泽市和重庆市两个农区共采集 99 个具有代表性的羊肉样品, 随机选择其中的 69 个样品作为建模训练样

收稿日期: 2010-07-08, 修订日期: 2010-10-23

基金项目: 科技部“十一五”科技支撑计划重大项目(2006BAK02A16), 国家自然科学基金项目(30800862)和农业部“948”项目(2009-Z45-2)资助

作者简介: 孙淑敏, 女, 1984 年生, 西北农林科技大学食品科学与工程学院博士研究生 e-mail: xianyun730@163.com

* 通讯联系人 e-mail: weiyimin36@hotmail.com

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Table 1 Detailed information regarding the origin of the lamb meat samples

采样地区	经度	纬度	海拔/m	训练样本数	预测样本数
锡林郭勒盟太仆寺旗	115° 08′	42° 21′	1 280	13	6
呼伦贝尔市海拉尔区	119° 40′	49° 06′	632	14	6
阿拉善盟阿拉善左旗	105° 23′	37° 53′	1 372	14	6
重庆市开县	108° 24′	30° 50′	297	14	6
山东省菏泽市	116° 04′	34° 48′	39	14	6

本集, 30 个样品作为预测样本集(表 1)。

1.2 样品制备及光谱扫描

取屠宰后每只羊的右后腿肉 500 g, 装入自封袋, 于 -20℃ 保藏。取 100 g 羊肉样品切成小块, 冷冻干燥 24 h, 球磨粉碎, 过 100 目筛; 然后将制备好的样品装满固体样品杯, 放入 DA 7200 固定光栅连续光谱近红外分析仪(瑞典 Pertent 公司)中进行旋转式扫描, 扫描的波长范围为 950~1 650 nm; 扫描速度为 100 次·s⁻¹; 采样间隔为 5 nm, 波长精度 ≤0.3 nm。每个样品重复装样、扫描 3 次, 取其平均值作为光谱数据值, 以 JCAMP.DX 的格式存入仪器自带软件 Simplicity for DA 7200(version 4.0)中待用。

1.3 数据分析

本研究采用了主成分分析结合线性判别分析法(PCA+LDA), 以及偏最小二乘判别分析法(PLS-DA)两种模式识别方法对羊肉的产地来源进行鉴别。

(1) 主成分分析结合线性判别分析法(PCA+LDA)

线性判别分析(LDA)是化学模式识别的常用方法, 其应用的前提是样本数需大于变量数, 否则会出现类内矩阵奇异的情况, 导致判别准则不可用^[17]。本研究中共扫描得到 141 个光谱变量, 远大于样本数。因此考虑首先通过主成分分析缩减变量数目, 提取有效的光谱特征, 再将其作为线性判别分析的输入变量, 建立 Fisher 判别函数模型, 采用欧氏距离对样本进行分类。该方法采用 SPSS16.0 软件进行分析。

(2) 偏最小二乘判别分析法(PLS-DA)

PLS-DA 法是偏最小二乘法(PLS)的一种变体, 它是将训练集样本类别用哑变量进行处理, 利用 PLS1 法建立响应变量 Y(哑变量)与解释变量 X(光谱变量)的回归预测模型, 然后通过比较响应变量预测值大小确定样本的类别。建模中, 采用预测残差平方和(PRESS)确定模型的主成分数, 以校正模型的决定系数 R²、校正误差均方根(RMSEC)和预测误差均方根(RMSEP)三个指标评价模型的拟合精度和预测精度, 以及确定光谱预处理方法和选择特征波长区段。一般地 R² 值越大, RMSEC 和 RMSEP 值越小, 模型精度越高。该分析采用 Unscrambler 软件(7.8 版本, Norway)。两种方法在建模过程中均采用了交叉检验法(CV), 以验证模型的判别力和稳定性。

2 结果与讨论

2.1 不同地域来源羊肉样品的近红外光谱特征分析

从五个地区羊肉样品的原始光谱(图 1)可以看出, 在波长 1 190 和 1 510 nm 处光谱有较强的吸收峰, 分别表示

C—H 合频和 N—H 倍频吸收, 主要反映了羊肉中蛋白质及其氨基酸的组分信息。为进一步强化光谱特征, 对原始光谱二阶求导(Savitzky-Golay, 9 点)+多元散射校正(MSC)处理(图 2), 发现不同地区来源羊肉光谱存在一定的差异, 其中在光谱范围 1 340~1 450 nm 之间, 重庆市和菏泽市两个农区样品的光谱特征与内蒙古三个牧区样品明显不同, 主要表现为 C—H 伸缩振动的二级合频吸收, 属于蛋白质的特征吸收区域。

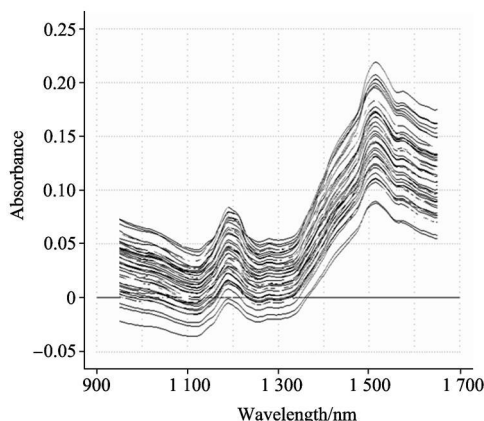


Fig 1 Raw NIR spectra of lamb samples from five different regions in China

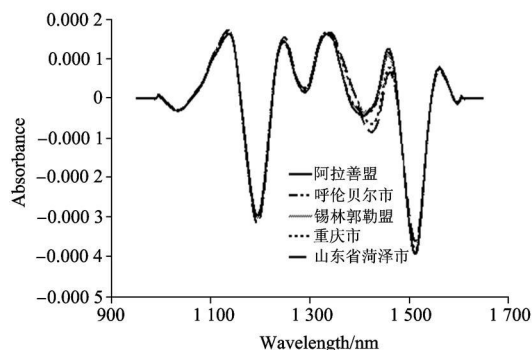


Fig 2 NIR average spectra of lamb samples of five different origins after second derivative (Savitzky-Golay, 9 point) and MSC transformation

2.2 光谱预处理方法和波长范围的选择

合适的光谱预处理可以消除基线漂移、噪声、光散射及样品不均匀等带来的干扰, 优化谱图信息, 提高模型的精度和稳健性。本研究采用 Unscrambler 软件对 69 个训练集样本的全波段光谱分别进行了一阶、二阶求导(Savitzky - Go-

lay, 3 点, 5 点, 7 点, 9 点, 11 点), 多元散射校正(MSC), 以及归一化(normalization)等预处理, 利用 PLS-DA 法建立校正模型, 通过比较各模型的 R^2 , RMSEC 和 RMSEP 三个指标, 选择最佳的光谱预处理方法。结果发现二阶求导(Savitzky-Golay, 9 点)+MSC 处理建立的模型精度最好, 其 R^2 为 0.97, RMSEC 和 RMSEP 值最低, 分别为 0.35 和 0.45。因此研究中采用此预处理方法。

为了选取特征波长范围, 首先对预处理后的全波段光谱进行了方差分析, 各个波段下不同地区的羊肉样品光谱值均有显著差异。此外, 又分别选取五个地区羊肉光谱差异明显的 1 340~1 450 nm 和 1 200~1 550 nm 波段建立校正模型, 并与全波段光谱建立的校正模型进行比较, 发现全波段的模型精度高于选择波段。结合方差分析的结果, 说明全波段光谱能够更充分、全面地反映样品信息, 因此确定采用全波段光谱建立判别模型。

2.3 PCA+LDA 法对羊肉产地来源的判别分析

对所有样本的全波段光谱预处理数据进行主成分分析, 依据特征值大小提取出前 11 个主成分, 其对样本总体方差贡献率达 99.2%, 包含了大多数的变量信息。利用样本的前三个主成分得分作图(图 3), 可以直观地看出 5 个地区羊肉样品交叉重叠, 区分不明显。进一步利用样本的前 11 个主成分标准化得分进行线性判别分析, 结果表明(表 2 和图 4), 农区和牧区可以被完全区分开, 其正确判别率均为 100%; 5 个地区的总体正确判别率(91.9%)稍低, 呼伦贝尔市、阿拉善盟和锡林郭勒盟三个牧区各自的聚合度较好, 仅有少量的样品交叉, 而菏泽市和重庆市两个农区的样本空间分布比较分散, 相互交叉较多, 说明这两个地区的样本内部可能也存在一定的差异。对比主成分分析的结果, 可以看出 PCA+

LDA 法能够充分提取羊肉样品的近红外光谱信息, 实现对羊肉产地来源的鉴别归类。

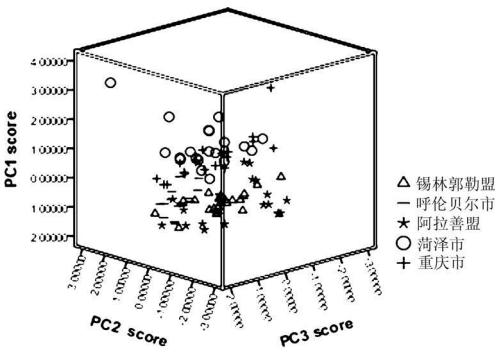


Fig 3 3-D scatter plot using the first three principal component scores of lamb samples from five regions

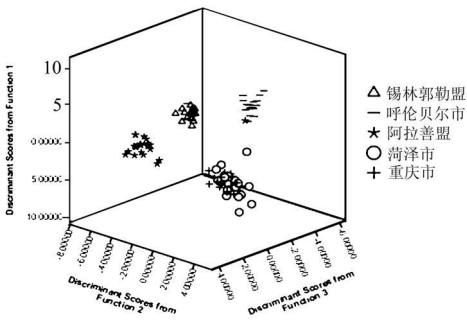


Fig 4 3-D scatter plot of individual lamb samples scores of five regions on the first three discriminant functions

Table 2 PCA+LDA classiffication results of lamb samples according to the geographical origin

类别	牧区			农区		整体
	阿拉善盟	锡林郭勒盟	呼伦贝尔市	菏泽市	重庆市	
牧区		59(100%)			0	100(%)
农区		0		40(100%)		
阿拉善盟	19(95%)	1	0	0	0	91.9(%)
锡林郭勒盟	0	19(100%)	0	0	0	
呼伦贝尔市	0	2	18(90%)	0	0	
菏泽市	0	0	0	18(90%)	2	
重庆市	0	0	0	3	17(85%)	

Table 3 Correct classification results of validation set by PLS-DA analysis

类别	牧区			农区		整体
	阿拉善盟	锡林郭勒盟	呼伦贝尔市	菏泽市	重庆市	
牧区		18(100%)			0	100(%)
农区		0		12(100%)		
阿拉善盟	4(66.7%)	0	2	0	0	76.7(%)
锡林郭勒盟	0	5(83.3%)	1	0	0	
呼伦贝尔市	1	0	5(83.3%)	0	0	
菏泽市	0	0	0	5(83.3%)	1	
重庆市	0	0	0	2	4(66.7%)	

2.4 PLS-DA 法对羊肉产地来源的判别分析

为了选择羊肉产地溯源合适的建模方法,本研究同时利用 69 个训练集样本的预处理全光谱建立 PLS-DA 校正模型,并对 30 个测试集样本进行预测判别。由表 3 可以看出,农区和牧区的测试样品均 100% 被正确判别;单个地区测试集样本的总体正确识别率为 76.7%。判别效果差于 PCA+LDA 法,这主要是由于建模样本数量较少,所得模型的稳定性较弱所致。但样本分类情况与 PCA+LDA 法结果基本一致。

3 结 论

不同地域来源羊肉的近红外光谱存在一定的差异,借助于 PCA+LDA、PLS-DA 等化学计量学方法建立判别模型,能够对其正确归类。以上研究结果表明,近红外光谱指纹技术结合化学计量学方法可以低廉、快速、有效的对羊肉产地来源进行鉴别。今后还需进一步扩大样品的来源和数量,增强模型的精度和稳定性,拓展其在实际生产中的应用。

References

- [1] Regulation (EC) No. 178/2002 of the European Parliament and of the Council of 28 January 2002. Official Journal of the European Communities, 2002, L31/1.
- [2] Kelly S D, Heaton K, Hoogewerff J. Trends in Food Science & Technology, 2005, 16(12): 555.
- [3] Schwägle F. Meat Science, 2005, 71: 164.
- [4] Viljoen M, Hoffman L C, Brand T S. Small Ruminant Research, 2007, 69: 88.
- [5] Sun D V. Infrared Spectroscopy for Food Quality Analysis and Control. New York: Academic Press, 2009. 179.
- [6] Franke B M, Gremaud G, Hadorn R, et al. European Food Research & Technology, 2005, 221: 493.
- [7] Luykx D M A M, van R S M. Food Chemistry, 2008, 107(2): 897.
- [8] Liu L, Cozzolino D, Cynkar W U, et al. Food Chemistry, 2008, 106: 781.
- [9] Liu L, Cozzolino D, Cynkar W U, et al. Journal of Agriculture & Food Chemistry, 2006, 54: 6754.
- [10] Woodcock T, Downey G, O'Donnell C P. Food Chemistry, 2009, 114: 742.
- [11] Lin P, Chen Y M, He Y. Food and Bioprocess Technology, 2009, doi: 10.1007/s11947-009-0302-z.
- [12] Tewari J C, Dixit V, Cho B K, et al. Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc., 2008, 71(3): 1119.
- [13] Chen Q, Zhao J, Liu M, et al. Czech Journal of Food Science, 2008, 26: 360.
- [14] He Y, Li X L, Deng X F. Journal of Food Engineering, 2007, 79: 1238.
- [15] Karoui R, Dufour E, Pillonel L, et al. International Dairy Journal, 2005, 15(3): 287.
- [16] ZHANG Ning, ZHANG De-quan, LI Shu-rong, et al(张宁, 张德权, 李淑荣, 等). Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering(农业工程学报), 2008, 24(12): 309.
- [17] Roggo Y, Duponchel L, Huvenne J P. Analytica Chimica Acta, 2003, 477, 187.

Application of Near Infrared Spectral Fingerprint Technique in Lamb Meat Origin Traceability

SUN Shu-min^{1,2}, GUO Bo-li², WEI Yi-min^{2*}, FAN Ming-tao¹

1. College of Food Science and Engineering, Northwest Sci+Tech University of Agriculture and Forestry, Yangling 712100, China
2. Key Laboratory of Agriculture Product Processing and Quality Control, Ministry of Agriculture, Institute of Agro-Food Science and Technology, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100193, China

Abstract Near infrared spectra of 99 lamb meat samples from three pasturing areas and two farming areas of China were scanned and analyzed to seek a cheap, rapid and effective method for lamb meat origin traceability. Two chemometric methods including linear discriminant analysis based on principal component analysis (PCA+LDA) and partial least squares discriminant analysis (PLS-DA) were used to develop the discriminate models. It was showed that there were significantly differences among the lamb meat samples from five regions based on NIR spectra after second derivative (Savitzky-Golay, 9 point) and multiplicative scattering correction(MSC)transformation in the whole wavelength. The discrimination of two models was best for classification of pasturing area and farming area, with both correctly classified by 100%. The correct classification rate of samples from five different regions using PCA+LDA model was 91.2%, higher than using PLS-DA model (76.7%). These results demonstrate that near infrared reflectance spectroscopy (NIRS), combined with chemometric analysis, can be used as an effective method to classify

lamb meat according to its geographical origin.

Keywords Near infrared reflectance spectroscopy; Lamb meat; Geographical origin; PCA+ LDA; PLS-DA

(Received Jul. 8, 2010; accepted Oct. 23, 2010)

* Corresponding author

国际光谱会议预告

January 2011

17—21 IFPAC 2010 25th International Forum Process Analytical Technology, Baltimore, MD

Contact: E-mail: info@ifpacnet.org

Website: <http://www.ifpacpat.org/>

March 2011

13—18 Pittcon 2011, Atlanta, GA

Contact: E-mail: info@pittcon.org

Website: <http://www.pittcon.org/>

27—31 241st ACS National Meeting & Exposition, Anaheim, CA

Contact: E-mail: help@acs.org

Website: <http://portal.acs.org/>

May 2011

7—13 International Society for Magnetic Resonance in Medicine: 19th Scientific Meeting & Exhibition, Montreal, Quebec, Canada

Contact: ISMRM/SMRT Central Office, 2030 Addison Street, 7th Floor, Berkeley, CA 94704, Ph: 510 841 1899

Fax: 510 841 2340

Website: <http://www.ismr.org/meetings/index.html>; E-mail: info@ismrm.org

13—20 15th International Conference on Near Infrared Spectroscopy (ICNRS), Cape Town, South Africa

Contact: Conference Chair Marena Manley, Stellenbosch University, at: marena@nir2011.org;

Conference Organizer Deidre Cloete, Conferences et al, at deidre@nir2011.org

Ph + 27 (0)21 963 2215

Fax: + 27 (0)21 963 2215

Website: <http://www.nir2011.org/>