

傅里叶变换近红外反射用于鸡蛋品质的研究

侯卓成, 杨 宁, 李俊英, 徐桂云*

中国农业大学动物科技学院, 北京 100094

摘 要 鸡蛋的无损检测技术一直以来都是蛋品质检测领域的重要研究课题, 建立相应的检测技术对蛋鸡育种和蛋品质监测具有实际意义。文章利用近红外光谱仪测定保存时间不同的鸡蛋, 探讨了蛋白高度、哈氏单位、气室直径、气室高度近红外模型的可行性, 并运用无偏最小二乘法建立了鸡蛋蛋白高度、鸡蛋气室直径、气室高度的近红外测定模型, 蛋白高度、气室直径与气室高度的测定模型的决定系数 R^2 分别为 0.867, 0.821, 0.865, RMSECV 分别为 0.476, 0.014 与 0.479。对 33 个鸡蛋样品的模型验证的 R^2 分别为 0.873, 0.861, 0.895。鸡蛋新鲜度主要指标的预测值与实际值间的差异不显著 ($P > 0.05$), 所建模型具有较好的准确性与预测能力, 能够满足蛋品新鲜度快速无损检测的要求。

关键词 傅里叶变换近红外反射; 蛋品质; 蛋白高度; 气室直径; 气室高度

中图分类号: S879.3 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)08-2063-04

引 言

鸡蛋作为一种理想的动物性蛋白食品, 是人们日常饮食的重要组成部分。随着蛋鸡生产的规模化和产业化, 鸡蛋品质的提高和改良也倍受关注, 鸡蛋物理品质评价指标包括蛋白高度、蛋壳强度、蛋壳厚度、哈氏单位(HU)、蛋型指数、蛋壳颜色、气室高度、气室直径、蛋比重等^[1]。此外, 生产和销售环节也以蛋品质测定结果作为鸡蛋分级的主要依据, 其中蛋品新鲜度(包括蛋白高度、哈氏单位)是分级标准中最重要的一项。因此, 发展鸡蛋新鲜度的检测方法对科研、生产有非常重要的理论与应用价值, 无损检测技术(如通过红外线、超声波等技术)是未来一个重要的研究方向。

鸡蛋品质无损检测研究已有一些报道, 吴瑞梅等运用紫外光谱等技术研究了鸡蛋蛋白高度的变化^[2], Berardinelli 等利用红外技术测定鸡蛋蛋白高度也取得一定研究进展^[3]。另外还有文献报道对鸡蛋裂纹^[4-6]、几何外形^[7, 8]、鸡蛋表面污染^[9]的相关方法。气室高度作为国际上鸡蛋新鲜度和现场分级的衡量指标之一, 但迄今为止, 还没有针对气室高度、气室直径等品质参数的无损检测技术, 而传统的检测手段、精度、效率急需提高。因此, 亟需建立一种新的能够应用于蛋鸡育种、蛋品质质量监督和鸡蛋市场分级的快速无损检测方法^[10]。

傅里叶变换近红外反射(Fourier transform near infrared reflectance, FT-NIR)光谱分析技术被广泛应用于国内外分析农牧产品和食品中的蛋白质、水分、脂肪、纤维素、淀粉等营养成分^[11], 以及农作物品质育种、食品品质和加工过程的控制。本研究利用 FT-NIR 技术对鸡蛋进行无损检测, 探讨利用 FT-NIR 技术对鸡蛋新鲜度(蛋白高度、哈氏单位、气室高度、气室直径)进行评价的可行性。

1 实验研究

1.1 样品采集

试验共收集了 15 只 45 周龄商品代白来航母鸡 24 天内所产的鸡蛋, 每隔一天收集一次鸡蛋(如收集鸡蛋当天未产蛋, 则延续一天留蛋), 共计得到鸡蛋样品 163 枚。样品采集后放到温度为 16℃、湿度为 75% 的蛋库中保存。

1.2 光谱扫描

光谱测定仪器: Antaris FT-NIR Analyzer(美国 Thermo Nicolet 公司), 利用光谱直接扫描鸡蛋的钝端(大头), 附带的应用软件为: TQ Analyst v6, RESUL T-Integration, RESUL T-Operation。主要工作参数为: 扫描谱区范围 4 000 ~ 10 000 cm^{-1} ; 扫描次数: 64; 分辨率: 8 cm^{-1} ; 数据形式: $\text{Log}(1/R)$ 。

光谱扫描仪操作方法: 仪器预热 2 h 之后进行检测, 每

收稿日期: 2008-08-18, 修订日期: 2008-11-26

基金项目: 国家科技部“十一五”科技支撑计划项目(2006BAD14B04)资助

作者简介: 侯卓成, 1976 年生, 中国农业大学动物科技学院副教授

e-mail: zchou@cau.edu.cn

*通讯联系人 e-mail: ncpt@cau.edu.cn

一枚鸡蛋扫描 3 次, 每次均扫描背景, 计算其平均光谱。图 1 为所测定的同一个样本 3 个不同保存时间的傅里叶变换近红外漫反射光谱图。

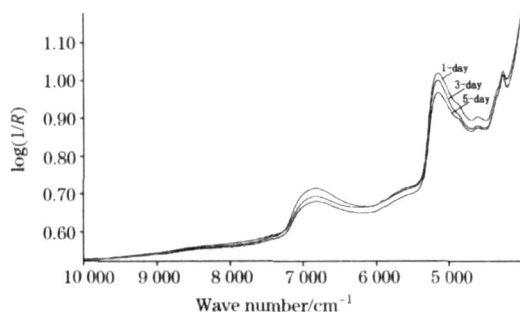


Fig 1 Spectra with 3 different storage times for the same egg

1.3 气室测量

在光线较暗处利用照蛋灯划出鸡蛋气室的位置和形状, 使用电子游标卡尺测定气室高度(Air height)、气室直径(Air diameter)。为了校正不同大小的鸡蛋对气室直径的影响, 计算了气室直径与鸡蛋纵径(D/L)、横径(D/S)的比值, 然后比较几个不同指标之间的建模是否有区别。

1.4 蛋品质测定

利用日本 Robotmation 公司的 Egg-shell Force (Model) 仪器测定蛋壳强度 (Egg shell force); 日本 Robotmation 公司的 EMT-5200 蛋品质测定仪测定蛋黄颜色 (Color)、蛋白高度 (Egg albumen height)、哈氏单位 (HU)、蛋重 (Egg weight); 日本 FHK 公司的蛋型指数测定仪测定蛋型指数; 日本 FHK 公司的蛋壳厚度测定仪测定蛋壳厚度 (egg shell thickness)。

1.5 模型的建立与验证

利用 TQ Analyst v6 软件, 采用无偏最小二乘法建立定标模型, 在前期研究的基础上以及结合 Berardinelli 等^[3]研究结果, 选用 4 000 ~ 6 600 cm^{-1} 光谱范围进行数据处理。

本试验 163 个样品中的 130 个用作定标集, 其余 33 个样品作为验证集。首先用定标集样品建立模型, 再选择交互验证法对模型进行检验, 通过比较预测残差均方根 (RMSEP) 和交互验证相关系数 RVAL (Correlation coefficient of cross validation)、交互验证残差均方根 (RMSECV) 等指标来衡量定标模型的准确性, 模型验证采用 Murray 等^[13]的方法。

2 结果与分析

2.1 光谱数据预处理

光谱实际测量过程中不仅包括了鸡蛋品质相关的各种信息, 还包括仪器噪声, 外界干扰等, 需要对原始光谱进行适当的预处理, 将鸡蛋品质信号和噪声分离, 最大程度地提取鸡蛋品质的有效信息。本试验分别运用了多元散射校正 (multiplicative scatter correction, MSC), 平滑 (Smoothing), 微分处理 (Derivatives) 等手段, 对不同的光谱数据形式和数据平滑方式, 以及每种数据平滑方式相应的最佳参数组合进行了选择, 用每次剔除一个光谱点的方法进行交互验证, 然后分析光谱异常点和杠杆系数, 进一步优化模型。

2.2 模型优化以及建模

根据筛选出的最优参数组合, 确定了鸡蛋蛋白高度、气室直径、气室高度的预测模型, 各模型的主要参数及验证效果见表 1。

Table 1 Main parameters and results of 6 best calibrations

Characters	Data format	Filter	Parameters	R^2	RMSEP	RMSECV
Egg white height	Second derivative	Savitzky-Golay	11, 4	0.867	0.959	0.476
Air diameter	Second derivative	Savitzky-Golay	11, 3	0.821	0.025	0.014
D/L	Second derivative	Savitzky-Golay	11, 3	0.826	0.256	0.452
D/S	Second derivative	Savitzky-Golay	11, 3	0.821	0.640	0.344
Air height	Second derivative	Savitzky-Golay	13, 5	0.865	0.824	0.479

(1) Savitzky-Golay filter parameters include data points and polynomial order and display as data points, polynomial format

(2) D/L: Air diameter/Long; D/S: Air diameter/Short

通过对各种指标的优化处理发现, 运用 Second derivative 以及 Savitzky-Golay 光谱预处理对鸡蛋品质的蛋白高度、气室直径、气室高度的测定模型结果最好。蛋白高度的相关系数最高 ($R^2 = 0.867$), 但 RMSEP 和 RMSEC 相对其他鸡蛋品质指标相差较大。通过对气室直径的处理发现, 光谱数据与直接测定气室直径的相关系数比用鸡蛋纵径(D/L)、横径(D/S)处理后的相关系数高, 运用光谱数据能比较好的测定鸡蛋气室高度 ($R^2 = 0.865$)。哈氏单位是通过蛋白高度、蛋重进行非线性变换计算得到的, 这两者之间有高度的相关性 ($R^2 = 0.91$)^[12], 因此, 可以通过对蛋白高度的测量来检测鸡蛋的新鲜度。本研究建立的鸡蛋蛋白高度模型与 Berardinelli

等^[3]的结果类似, 但是相关系数 ($R^2 = 0.867$) 要比 Berardinelli 等^[3]的结果高 ($R^2 = 0.80$)。分析结果还表明, 蛋重、哈氏单位近红外预测模型不好。

2.3 模型的外部验证

用 33 个外部样本进行模型验证, 用预测值与实际值差异来评价鸡蛋蛋白高度、气室直径、气室高度 3 个指标 (图 2) 的预测能力, t 检验结果显示差异不显著 ($t > 0.05$)。鸡蛋蛋白高度、气室直径、气室高度 3 个指标的预测值与实际值间的相关系数 (R^2) 分别达到 0.873, 0.861, 0.895 (见图 2), 可以用于鸡蛋蛋白高度、气室直径与气室高度的预测。

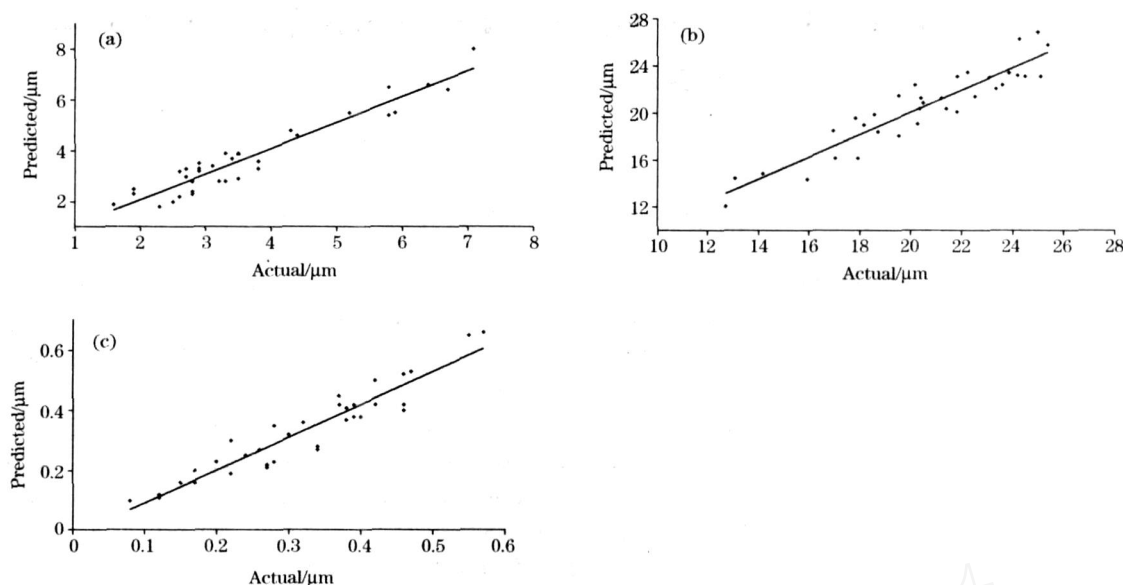


Fig 2 Relationship between the predicted value and actual value

(a) : Egg white weight; (b) : Air cell diameter; (c) : Air cell height

3 讨论与结论

世界上的鸡蛋新鲜度检测标准一直执行美国 1970 年制定的标准, 各个国家在此基础上进行了一些调整, 如我国的鸡蛋新鲜度检测标准以鸡蛋气室高度为主要标准之一, 该标准在实际操作中非常困难。尤其是在现场检测中, 缺少一些有效的无损检测技术来测量蛋的新鲜度, 亟需对标准进行修订。由于目前还没有自动测量的方法来测量气室直径、气室高度, 而气室直径与气室高度又不是非常规则, 鸡蛋主要品

质参数的人工测量方法的准确性不是非常高, 因此鸡蛋主要品质参数近红外测定模型的准确度还有进一步提高的空间。尽管如此, 本研究建立的鸡蛋主要品质参数近红外测定模型完全可以满足实际研究和生产的需要。

因此, 采用近红外光谱技术可以建立鸡蛋主要品质指标的无损检测技术标准。本研究在国内首次建立了鸡蛋蛋白高度的近红外检测模型, 在国际上首次建立了鸡蛋气室高度、气室直径的近红外测定模型, 为新的标准、检测方法的建立奠定了基础。

参 考 文 献

- [1] North M O, Bell D. Commercial Chicken Production Manual (4rd Edition). New York: Van Nostrand Reinhold, 1990.
- [2] WU Rui-mei, YAN Lin-yuan, QIAO Zhen-xian (吴瑞梅, 严霖元, 乔振先). Acta Agriculturae Universitatis Jiangxiensis (江西农业大学学报), 2004, 26(5): 781.
- [3] Berardinelli A, Giunchi A, Guarnieri A, et al. Transactions of the ASAE, 2005, 48(4): 1423.
- [4] Cho H K, Kwonl Y. The 6th International Conference on Computers in Agriculture, Cancun, 11 - 14, June, 1996.
- [5] LIN Jem-shin, LIN Y, Hsieh M, et al. ASAE Annual Meeting, Sacramento, California, USA, 28, July-1, Aug. 2001.
- [6] PAN Lei-qing, TU Kang, ZHAO Li, et al (潘磊庆, 屠康, 赵立, 等). Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (农业工程学报), 2005, 21(4): 11.
- [7] Filip F, Peter V, Rik F, et al. Proceedings of SPIE, 2001, 4301: 93.
- [8] RAO Xiu-qin, CEN Yi-ke, YING Yi-bin (饶秀勤, 岑益科, 应义斌). China Poultry (中国家禽), 2007, 29(5): 18.
- [9] Mertens K, De Ketelaere B, Kamers B. Poultry Science, 2005, 84(10): 1653.
- [10] NING Xin (宁欣). China Poultry (中国家禽), 2004, 26(12): 56.
- [11] SUN Jun-ming, HAN Fen-xia, YAN Shu-rong, et al (孙君明, 韩粉霞, 闫淑荣, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2008, 28(6): 1290.
- [12] Murray I. Forage Analysis by Near Infrared Reflectance Spectroscopy. In Davies A, Baker RD, Grant SS, et al. (eds), Sward Management Handbook. UK: British Grassland Society, 1993. 285.
- [13] HOU Zhuo-cheng, YANG Ning, LI Jun-ying, et al (侯卓成, 杨宁, 李俊英, 等). Journal of Chinese Animal Science (中国畜牧杂志), 2008, 44(13): 42.

Egg Quality Prediction by Using Fourier Transform Near Infrared Reflectance Spectroscopy (FT- NIR)

HOU Zhuo-cheng, YANG Ning, LI Jun-ying, XU Gui-yun *

College of Animal Science and Technology, China Agricultural University, Beijing 100094, China

Abstract The objective of the present study is to investigate the feasibility of using FT-NIR to determine egg quality: egg albumen height (EAH); Haugh unit (HU); air cell height (ACH); air cell diameter (ACD); egg shape index (ESI) and egg weight (EW). All eggs were stored in the same environment with 16 and 75 % relative humidity after collection. Calibrations were developed using a leave-one-out cross validation procedure under partial least-squares regression. The different optimal parameter comparisons showed that Savitzky-Golay filter method and second derivatives can give the best calibration for all the measured values. The partial least-square analysis showed that R^2 of the EAH, ACD and ACH are 0.867, 0.821 and 0.865, respectively. The RMSECV values are 0.476, 0.014 and 0.479 for EAH, ACD and ACH, respectively. The correlation coefficients of external-validation for 33 eggs are 0.873, 0.861 and 0.895 for EAH, ACD and ACH, respectively. The external-validation results are not significant different from actual measurements ($P > 0.05$) for EAH, ACD and ACH. All models cannot give the reasonable results for EW, ESI and HU. As the HU cannot be measured correctly by using FT-NIR and also is highly correlated with EAH, the authors suggested the possibility to revise the currently used measurement standard. Our results showed that FT-NIR could be used to test the egg albumen height, air cell height and air cell diameter.

Keywords Fourier transform near infrared reflectance; Egg quality; Egg albumen height; Air cell diameter; Air cell height

(Received Aug. 18, 2008; accepted Nov. 26, 2008)

* Corresponding author