doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2017.09.038

便携式猪肉营养组分无损实时检测装置研究

王文秀[1,2]　彭彦昆[1,2]　郑晓春[1,2]　孙宏伟[1,2]　田　芳[1,2]　白　京[1,2]
(1. 中国农业大学工学院, 北京 100083; 2. 国家农产品加工技术装备研发分中心, 北京 100083)

摘要: 为了实现猪肉营养组分(脂肪和蛋白质)的快速、无损、实时检测,基于近红外反射光谱设计了便携式猪肉营养组分无损检测装置。硬件部分包括光谱采集单元、光源单元和控制单元,并开发了相应的检测软件,实现样品光谱信息的有效获取和实时分析。为了建立稳定可靠的预测模型,考察了波段选择、样本分组方式和筛选变量方法对模型的影响。分别基于可见/短波近红外(Vis/SWNIR)、长波近红外(LWNIR)及 Vis/SWNIR - LWNIR,利用随机选择法(RS)、Kennard - Stone 法(KS)和基于联合 $X-Y$ 距离的样本划分法(SPXY)对样本进行划分,建立了脂肪和蛋白质质量分数的偏最小二乘预测模型。结果发现,基于 Vis/SWNIR - LWNIR 波段,利用 SPXY 算法进行样本分组,取得了最佳的预测模型。在此基础上,比较分析竞争性自适应加权算法、随机蛙跳算法和蒙特卡罗无信息变量消除-连续投影算法 3 种算法筛选变量建立的模型效果。基于竞争性自适应加权算法筛选变量的模型结果最佳,对脂肪和蛋白质建立的模型验证集相关系数分别为 0.950 5 和 0.951 0。结果表明:基于近红外反射光谱设计的便携式猪肉组分检测装置可以对脂肪和蛋白质含量进行快速、无损、实时检测。

关键词: 猪肉; 营养组分; 无损检测; 便携式装置; 近红外反射光谱
中图分类号: S379.9　　**文献标识码**: A　　**文章编号**: 1000-1298(2017)09-0303-09

Portable Nondestructive Detection Device for Nutrient Components of Pork

WANG Wenxiu[1,2]　PENG Yankun[1,2]　ZHENG Xiaochun[1,2]　SUN Hongwei[1,2]　TIAN Fang[1,2]　BAI Jing[1,2]
(1. *College of Engineering*, *China Agricultural University*, *Beijing* 100083, *China*
2. *National R&D Center for Agro-processing Equipment*, *Beijing* 100083, *China*)

Abstract: In order to realize fast, nondestructive and real-time detection of nutrition components (fat and protein) for pork, a portable nondestructive detection device based on near infrared reflectance spectra was designed and developed. The hardware part included spectrum acquisition unit, light source unit and control unit. The corresponding detection software was developed to realize the effective acquisition and real-time analysis of the sample spectrum information. In order to establish a stable and reliable forecasting model, the research focused on the effects of band selection, different sample grouping methods and variables selection methods on the models. Based on visible/short wavelength near infrared (Vis/SWNIR), long wavelength near-infrared (LWNIR) and Vis/SWNIR - LWNIR, all the samples were divided by random selection (RS) method, Kennard - Stone (KS) algorithm and sample set partitioning based on joint $X-Y$ distances (SPXY) algorithm, and then partial least square prediction models for fat and protein content were built, respectively. The results showed that the best prediction models for fat and protein were built based on Vis/SWNIR - LWNIR by using SPXY algorithm. On the basis of the best model for each parameter, comparative analysis of competitive adaptive weighted algorithm, Random Frog algorithm and uninformative variable elimination-successive projection algorithm were employed to screen variables. The results showed that the simplified model based on competitive adaptive weighting algorithm was the best with correlation coefficients in the prediction set of 0.950 5 and 0.951 0 for fat and protein, respectively. The results indicated that the designed portable detection device based on near infrared reflectance spectroscopy was able to realize fast, nondestructive and real-time detection of fat and protein content for fresh meat and had certain application potential and market prospects.

Key words: pork; nutrition component; nondestructive detection; portable device; near infrared reflectance spectroscopy

收稿日期: 2017-02-17　修回日期: 2017-03-24
基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFD0401205)和公益性行业(农业)科研专项(201003008)
作者简介: 王文秀(1989—),女,博士生,主要从事农畜产品无损检测技术与装置研究,E-mail: Godlovexiu@163.com
通信作者: 彭彦昆(1960—),男,教授,博士生导师,主要从事农畜产品无损检测技术与装置研究,E-mail: ypeng@cau.edu.cn

引言

猪肉营养价值丰富,是优质蛋白质的重要来源,含有人体必需的各种氨基酸,同时也是脂肪能量的主要供给源和脂溶性维生素的重要载体[1]。随着生活水平的提高和健康意识的不断加强,人们对生鲜肉的质量和品质提出了更高的要求,低脂肪、高蛋白的猪肉日益受到人们的青睐[2-3]。依据营养及品质对肉分级,可提高肉品行业的竞争力,也能确保消费者的满意度。因此,快速、无损、实时获取猪肉营养组分信息具有重要的意义。

基于近红外光谱的检测方法具有快速、无损、实时、原位的优点,国内外许多学者利用该方法对营养成分开展了相关的研究[4-7]。BARBIN 等[8]对完整猪肉和绞碎后猪肉的脂肪和蛋白质作了对比研究,利用近红外反射光谱对绞碎后猪肉建立的偏最小二乘模型验证集决定系数 R^2 分别为 0.95 和 0.86。刘魁武等[9]对不同温度下贮藏的猪肉脂肪和蛋白质进行了研究,发现 0~4℃下建立的模型优于 20℃下模型,相关系数分别为 0.950 和 0.713。LIAO 等[10-11]对脂肪和蛋白质含量进行了在线预测,经多元散射校正和一阶导数处理后建立了最佳的预测模型,验证集决定系数 R^2 分别为 0.767 和 0.757。

综合现有研究,猪肉营养组分的检测以静态实验室研究居多,在线检测的很少,便携式检测的几乎没有。并且就目前的检测结果来看,将样品绞碎后建立的模型多优于完整肉样的模型结果,在不损伤样本的情况下建立的模型效果尚待进一步提高。为了满足猪肉行业生产、加工和消费者的需求,实现猪肉脂肪和蛋白质含量等营养成分的无损、快速、实时、原位、高通量检测,本文设计便携式猪肉营养成分无损实时检测装置,并结合化学计量学,建立脂肪和蛋白质含量的无损定量预测模型。

1 材料与方法

1.1 试验装置

针对猪肉化学成分的检测,本文设计了波长范围覆盖可见/短波近红外(Visble/short-wavelength near infrared, Vis/SWNIR)和长波近红外(Long-wavelength near infrared, LWNIR)的便携式猪肉营养成分无损实时检测装置。该装置包括光谱采集单元、光源单元和控制单元 3 部分。其中,光谱采集单元包括:轻巧便携、操作简单的 USB4000 型微型光纤光谱仪(美国 Ocean Optics 公司),响应波长范围 345~1 033 nm;高性能近红外 FLAMENIR 型微型光纤光谱仪(美国 Ocean Optics 公司),响应波长范围是 945~1 665 nm;定制石英采集光纤。针对猪肉样品不均匀,完整样品建立模型效果不佳的问题,本研究采用环形光源设计,保证采集光纤收集更多位置处的反射光,进而获取更多反映样品营养组分的光谱信息。同时,定制石英光导,优化光导末端与采集光纤的距离和角度,以避免光不进入样品而直接反射进入采集光纤。整个装置工作原理图如图 1 所示。

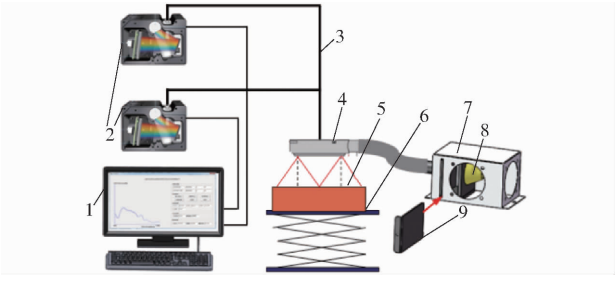

图 1 检测装置工作原理图

Fig. 1 Working principle diagram of detection device

1. 计算机 2. 光谱仪 3. 采集光纤 4. 环形光导 5. 样品 6. 载物台 7. 光源室 8. 卤钨灯 9. 遮光板

猪肉营养成分无损实时检测装置软件基于 Visual Studio 2010 平台开发,采用 C 语言编程。该软件的主要功能模块如图 2 所示,主要用于双波段光谱信息的有效实时采集,对光谱信息进行处理(截去两端噪声,平滑及标准化处理)后,代入到预先植入的预测模型中,对猪肉营养组分进行实时预测,同时对样品的光谱曲线和预测结果实时显示,实现了一键式操作、实时人机界面、检测结果统计和同步保存等功能。

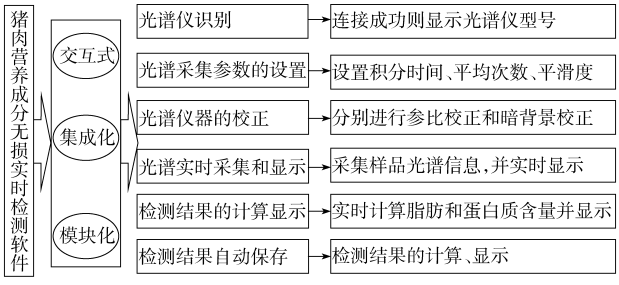

图 2 检测软件功能模块图

Fig. 2 Function modules diagram of detection software

1.2 试验材料

试验样品为经过 24 h 冷却排酸的新鲜猪肉,分别购买于北京 3 家不同的超市,修整为 10 cm×5 cm×2.5 cm(长×宽×高)的肉样后,利用蓄冷装置运送至中国农业大学无损检测实验室,放置于 4℃冰箱中待用。为了建立稳健可靠的预测模型,应尽可能使脂肪和蛋白质覆盖大的含量范围,因此本研究中分别选取背最长肌样本 30 个、后臀尖样本 45 个、纯瘦肉样本 25 个用于脂肪和蛋白质定量预测模型的建立。试验时,将样品从冰箱取出,置于室温(20℃)20~30 min,至样品恢复至室温并使表面水

分蒸发，来减少对光谱采集的影响。

1.3　光谱信息采集

首先，打开便携式猪肉营养组分无损实时检测装置预热 30 min，并对检测软件初始化。然后，设置采集参数（积分时间、平均次数和平滑度），积分时间的确定应保证参比光强达到总体的 80% 以上。设置 USB4000 型光谱仪的采集参数为：积分时间 400 ms，平均次数为 1，平滑度为 4；FLAMENIR 型光谱仪的采集参数为：积分时间 1 000 ms，平均次数为 1，平滑度为 4。然后，将探头对准聚四氟乙烯标准白板采集参比光谱，将黑色遮光板插入光源室，阻止卤钨灯光线进入导光纤，采集背景参比。然后，将探头放置在样品上，按下按钮，对样品的光谱信息进行采集。每个样品采集 5 个不同位置处光谱信息，求取平均值后作为该样品的最终光谱。

1.4　脂肪和蛋白质测定

脂肪的测定参照 GB/T 9695.7—2008，取 3 ~ 5 g 样品，加入 50 mL 2 mol/L 盐酸，煮至无明显肉块，过滤，滤渣 105℃ 干燥 1 h 后用石油醚为抽提剂抽提 6 h，将接收器 103℃ 干燥 1 h，冷却称量，重复干燥冷却步骤直至质量变化小于样品质量的 0.1%[12]。蛋白质的测定参照 GB 5009.5—2010，利用全自动凯氏定氮仪对绞碎后的肉样进行处理。

1.5　数据处理与模型评价

近红外光谱常受其他与待测组分无关的因素干扰，如仪器响应、随机噪声、杂散光等，导致光谱曲线不重复或产生基线漂移，因此首先要对原始光谱信息进行预处理。本文采用惩罚偏最小二乘平滑方法滤除原始光谱中的噪声信号，该方法的优化目标函数既包括原始光谱和去噪光谱的最小二乘项（用来控制拟合误差），又包括了最小二乘的惩罚项（用来限定去噪光谱的平滑程度），可较好地保持信号真实度[13]。同时采用标准正态变量变换（Standard normal variate transformation，SNVT）对滤波去噪后的光谱数据做中心化和标度化处理，消除固体颗粒大小、表面散射以及光程变化对漫反射光谱的影响。

为建立稳健的预测分析模型，本文对波段选择、校正集和验证集的划分方法以及变量筛选方法进行比较研究。采用随机选择（Random selection，RS）法、Kennard－Stone（KS）法和基于联合 $X-Y$ 距离的样本划分（Sample set partitioning based on joint $X-Y$ distances，SPXY）法将预处理后的全部样本按照 3∶1 的比例划分为校正集和验证集，则校正集中含 75 个样本，验证集中包括 25 个样本。然后，分别基于 Vis/SWNIR、LWNIR 及 Vis/SWNIR－LWNIR 建立脂肪和蛋白质含量的偏最小二乘（Partial least square，PLS）预测模型。在最佳模型的基础上，采用竞争性自适应加权算法（Competitive adaptive reweighted sampling，CARS）、随机蛙跳算法（Random Frog）和蒙特卡罗－无信息变量消除－连续投影算法（Monte Carlo－uninformative variable elimination－successive projections algorithm method，MC－UVE－SPA）对变量进行多次筛选，消除无关信息对模型的影响。光谱分析过程如图 3 所示。利用相关系数 R、校正集标准分析误差（Standard error of calibration，SEC）和验证集标准分析误差（Standard error of prediction，SEP）对预测模型进行评价和验证。上述分析过程在 Matlab R2012a 和复杂多变量数据智慧处理软件系统（大连达硕信息技术有限公司）中完成。

2　结果与讨论

2.1　样品光谱与理化值分析

从图 3 所有样品原始光谱曲线很难看出不同部

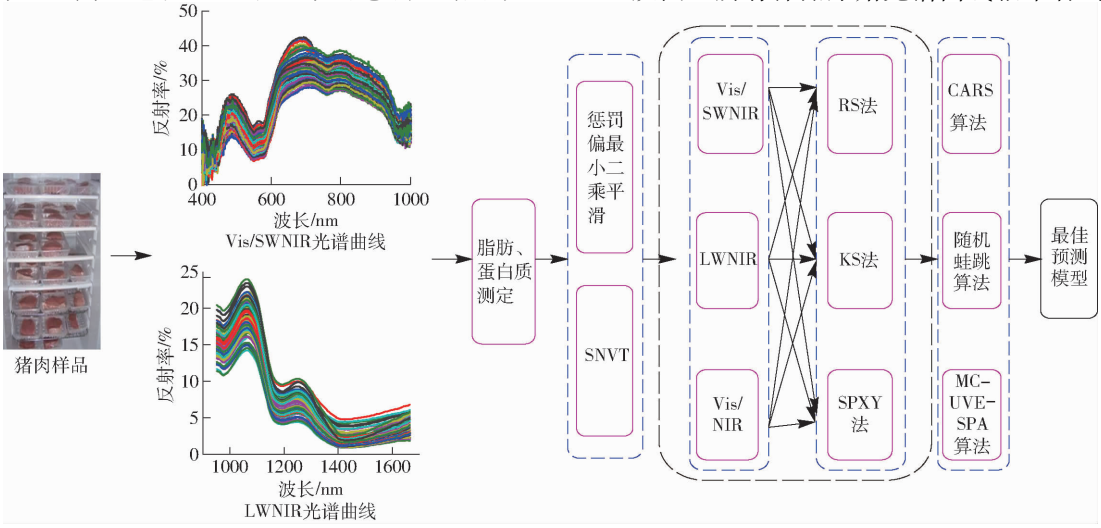

图 3　模型建立过程

Fig. 3　Model building process

位样品光学信息的差异，因此对 Vis/SWNIR 和 LWNIR 区域光谱数据作主成分分析，前 6 个主成分的累积贡献率为 99.39%，然后利用 SPSS 软件中 Kruskal－Wallis 检验对前 6 个主成分作显著性差异分析，其渐进显著性为 $p<0.05$，表明不同部位样品的光谱信息存在差异，为建立稳健模型奠定了基础[14]。由于 Vis/SWNIR 区域光谱两端噪声信号较大，因此只截取 494.29～951.79 nm 之间 2 438 个波长下光谱信息进行后续分析。背最长肌、后臀尖和纯瘦肉 3 个部位样本在 Vis/SWNIR 和 LWNIR 区域的原始光谱曲线如图 4a 所示，可见 3 类样本总体变化趋势一致，仅在 540～580 nm 之间有所不同，该波段与氧合肌红蛋白和氧合血红蛋白的吸收峰密切相关[15]。经过平滑和 SNVT 预处理后的 Vis/SWNIR 区域和 LWNIR 区域光谱曲线如图 4b 所示。脂肪和蛋白质的理化值统计结果如表 1 所示。

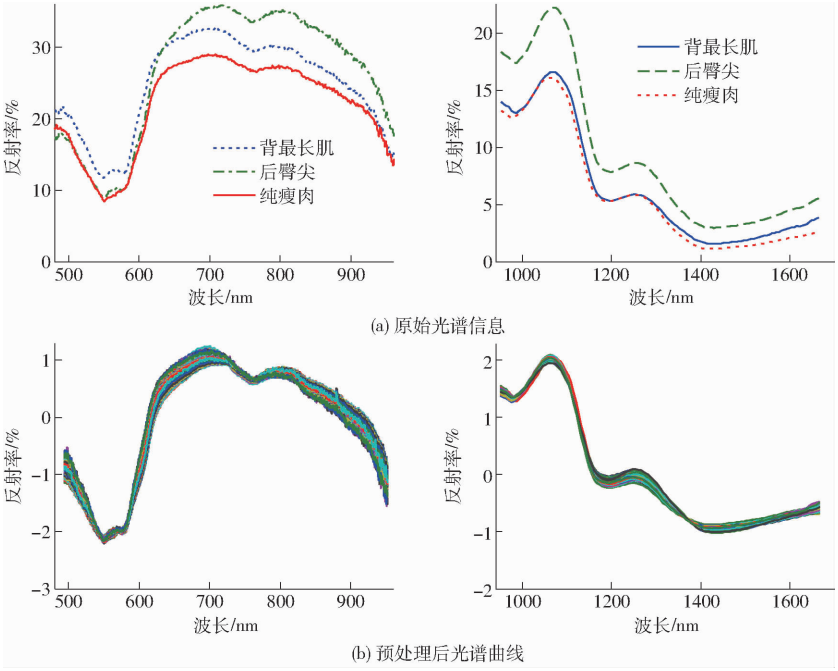

图 4 样品光谱曲线

Fig. 4 Sample spectrum curves

表 1 脂肪和蛋白质理化值统计结果

Tab. 1 Statistical results of physico-chemical values of fat and protein %

参数	数值			
	最小值	最大值	平均值	标准偏差
脂肪质量分数	0.597 6	2.955 1	1.920 1	0.516 0
蛋白质质量分数	19.893 0	24.147 0	21.617 2	1.134 2

2.2 不同波段、不同分组方式建模结果

选择合适的波段对建立稳健模型至关重要，同时利用合理有效的方法选择具有代表性的样本构成校正集也会影响到模型的适应性和预测性能以及模型的精简程度。基于 Vis/SWNIR、LWNIR 和 Vis/SWNIR－LWNIR，本文利用 RS 法、KS 算法和 SPXY 法 3 种方法将样本划分为校正集和验证集。RS 法遵循随机采样的原则，操作简单但随机性强。KS 算法通过计算两两样本之间的欧氏距离，保证校正集样本在空间距离上分布均匀。SPXY 法是在 KS 算法的基础上发展起来的，且同时考虑 y 空间的权重，以此改善模型的预测能力[16]。不同光谱范围、不同分组方式下脂肪和蛋白质的建模结果如表 2 和表 3 所示。

分析表中脂肪和蛋白质的建模结果可以发现，不管采用何种校正集验证集划分方式，基于 Vis/SWNIR 波段的建模结果均优于 LWNIR 波段建模结果，而基于 Vis/SWNIR－LWNIR 建立的模型结果又优于前两者。这可能是由于脂肪和蛋白质属于含 C—H 键及 N—H 键的物质，Vis/SWNIR－LWNIR 波段相比单一 Vis/SWNIR 波段或 LWNIR 波段涵盖了更多 C—H 键和 N—H 键的伸缩振动区域，包含了更多与之相关的重要信息。而 Vis/SWNIR 的有效光谱范围是 500～950 nm，LWNIR 的有效波段是 900～1 650 nm，前者包含的与 C—H 键和 N—H 键相关的信息多于后者，因此基于 Vis/SWNIR 波段的建模结果优于基于 LWNIR 波段的结果。此外，SPXY 算法分组后建立的模型结果优于 RS 算法和 KS 算法分组后建模结果，对脂肪和蛋白质的验证集相关系数分别达到 0.934 8 和 0.934 2。这可能是由于 SPXY 算法在分组过程中，同时将 X 变量和 y 变量考虑在内，确保样本在 X 和 y 空间具有相同的权重，因此选出了更加具有代表性的校正集样本来训

表 2　不同分组方式下脂肪的建模结果

Tab. 2　Modeling results for fat using different grouping methods

光谱范围	分组方式	校正集相关系数	校正集标准分析误差/%	验证集相关系数	验证集标准分析误差/%
Vis/SWNIR	RS	0.949 0	0.167 5	0.883 8	0.252 4
	KS	0.933 6	0.192 2	0.840 2	0.240 4
	SPXY	0.948 6	0.166 5	0.921 3	0.205 0
LWNIR	RS	0.936 7	0.174 2	0.875 7	0.297 0
	KS	0.700 9	0.311 8	0.676 1	0.523 6
	SPXY	0.894 5	0.168 4	0.864 5	0.646 0
Vis/SWNIR－LWNIR	RS	0.958 9	0.150 7	0.896 7	0.231 8
	KS	0.949 0	0.171 8	0.823 4	0.261 5
	SPXY	0.962 5	0.144 3	0.934 8	0.191 7

表 3　不同分组方式下蛋白质的建模结果

Tab. 3　Modeling results for protein using different grouping methods

光谱范围	分组方式	校正集相关系数	校正集标准分析误差/%	验证集相关系数	验证集标准分析误差/%
Vis/SWNIR	RS	0.941 2	0.387 3	0.901 3	0.509 3
	KS	0.938 9	0.416 6	0.905 7	0.510 5
	SPXY	0.946 8	0.383 5	0.918 6	0.496 2
LWNIR	RS	0.902 1	0.494 6	0.776 4	0.742 5
	KS	0.817 4	0.634 6	0.755 0	0.857 9
	SPXY	0.894 5	0.516 7	0.796 5	0.713 0
Vis/SWNIR－LWNIR	RS	0.926 9	0.443 0	0.923 6	0.453 7
	KS	0.968 2	0.304 4	0.921 8	0.407 5
	SPXY	0.964 9	0.305 8	0.934 2	0.424 3

练预测模型。

2.3　不同筛选变量方法建模

从上述讨论可知，基于 Vis/SWNIR－LWNIR 光谱范围对脂肪和蛋白质含量取得了最佳的模型效果。但是，脂肪和蛋白质属于 2 类不同的物质，在近红外光谱区域具有不同的吸收谱带，因此继续利用 3 种不同的变量筛选方法在已建立的最佳模型基础上提取各个物质的特征变量，提高模型性能。

2.3.1　CARS 算法筛选变量

CARS 算法基于模型集群思想，通过自适应重加权采样筛选 PLS 模型中回归系数绝对值大的变量，利用指数衰减函数去掉绝对值小的变量，采样交互检验选出交互验证均方根误差最小的变量组合[17－20]。本研究中设置采样次数为 100 次，最大潜变量数为 10，预处理方法选择“center”，并选择十折交叉检验法。图 5a 所示为对脂肪进行 100 次 CARS 筛选变量过程图，可以看出随着运行次数的增加，筛选变量的数量呈现由快到慢的变化趋势，十折交互验证均方根误差开始时随着无关变量的剔除误差逐渐减小，然后误差变大，表明与待测组分相关的变量被剔除。由各个变量回归系数的变化情况可看出，绝对值较大的变量为最终筛选的关键变量。图中垂直星点对应的位置为交互验证均方根误差最小的一次，对应的变量为最终入选的特征变量。利用该方法筛选脂肪和蛋白质的特征变量，分别由最初的2 574 个减少到 56 个和 49 个，特征变量分布图如图 5b 所示。

分析图 5 中各个参数特征变量的分布，与脂肪相关的变量中 730～760 nm 与脂肪族烃的 4 级倍频

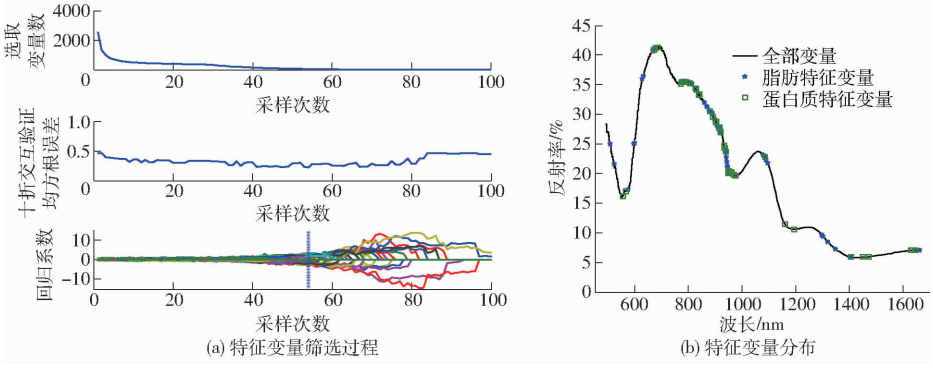

图 5　对脂肪含量数据进行 CARS 筛选变量过程图及特征变量分布图

Fig. 5　Process diagram of variables selection using CARS for fat and variable distribution graph

相关,850 ~ 950 nm 为 C—H 键伸缩的第 3 级倍频区域,1 300 ~ 1 400 nm 为亚甲基 C—H 对称伸缩振动的第 2 级组合频区。与蛋白质相关的变量多集中在 800 ~ 850 nm 和 1 400 ~ 1 500 nm 之间,前者与 N—H 键伸缩相关,后者为伯醇的 1 级倍频区域[21]。从图 5 中看出,与 C—H 键和 N—H 键相关的变量,Vis/SWNIR 波段多于 LWNIR 波段,这也验证了表 2 和表 3 中的建模结果,同时也说明 CARS 算法可以客观地筛选出各个组分的特征变量。以特征变量为因变量,以脂肪和蛋白质质量分数作为自变量,建立新的 PLS 模型,各参数验证集模型结果如图 6 所示。与使用全部变量相比,模型结果有所提高。

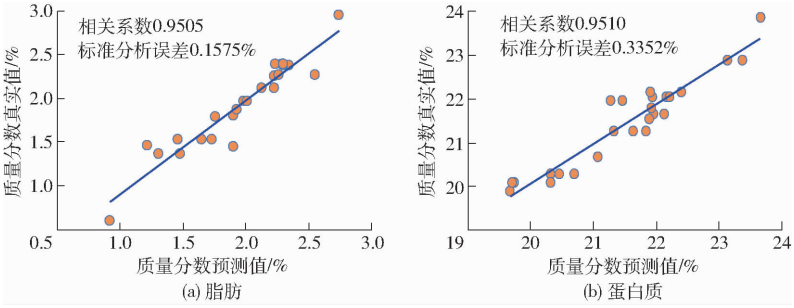

图 6 基于 CARS 算法筛选变量建模的验证集结果

Fig. 6 Model results for prediction set based on selected variables using CARS

2.3.2 Random Frog 算法筛选变量

Random Frog 算法采用改进的逆跳马尔科夫链蒙特卡洛进行模型采样,得到多个不同的子模型,统计分析各个变量在模型中的选择频率,以此来评价该变量的重要程度,作为选择变量的重要依据。基于正态分布随机维数转换机制的逆跳马尔科夫改进方法,计算速度快,对模型的预测能力强[22]。本研究中设置运算次数为 10 000 次,交互验证最大潜变量个数为 10,预处理方法选择“center”,评价指标为回归系数。图 7 所示为利用 Random Frog 算法对蛋白质含量数据提取特征变量的过程,设定 0.1 为阈值,阈值分割线以上变量为最终选择的特征变量。

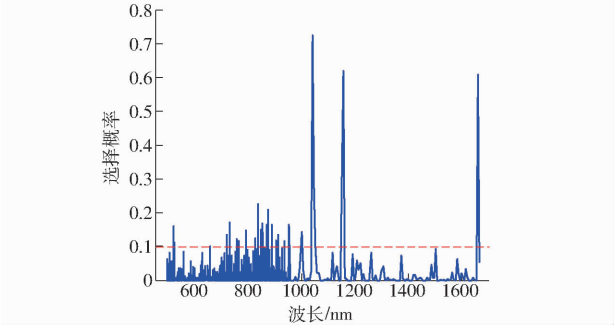

图 7 利用 Random Frog 算法对蛋白质含量数据筛选特征变量

Fig. 7 Characteristic variables selection for protein using Random Frog algorithm

利用上述方法对脂肪和蛋白质筛选特征变量,分别选出 57 和 49 个关键变量,占全部变量的 2.22% 和 1.91%。以筛选的特征变量作为因变量,以脂肪和蛋白质质量分数作为自变量,建立 PLS 模型,其验证集结果如图 8 所示。与基于全部变量建立的 PLS 模型相比,蛋白质质量分数的预测模型性能有所提高,验证集相关系数上升至 0.948 4,脂肪质量分数的模型结果并无明显改善,但是使用的变量数目仅是全部变量的 2.22%,模型有了很大的简化,表明该方法的可行性。

2.3.3 MC - UVE - SPA 算法筛选变量

UVE 算法在原始光谱矩阵中加入一个相同大小的噪声矩阵,采用刀切法基于交互验证构建多个 PLS 模型,基于各个变量的回归系数 b_j,根据公式 $s_j = \text{mean}(b_j)/\text{std}(b_j)$,其中 $\text{mean}(b_j)$ 为系数向量的平均值,$\text{std}(b_j)$ 为系数向量的标准偏差,以 s_j 的绝对值作为评价指标,显著大于噪声的变量保留下来作为特征变量[23]。本研究中设置最大潜变量数为 10,预处理方法选择“centter”,阈值为 0.99。图 9a 所示为利用 UVE 算法对蛋白质质量分数筛选变量图,图中左侧为真实变量,蓝线两侧为入选的变量。由于该方法筛选出来的变量数较多,不能很好地简化模型,因此在其基础上继续使用 SPA 算法筛选特征变量。图 9b 为利用 SPA 算法筛选变量过程均方根误差随变量数变化图。

利用 SPA 算法再次筛选变量后,大大降低了模型的复杂程度,建立的 PLS 模型验证集结果如图 10 所示。针对脂肪参数,共筛选出 23 个特征变量,占全部变量的 0.89%,验证集相关系数与使用全部变量相当,但是误差略有降低。针对蛋白质参数,筛选出 30 个特征变量,占全部变量的 1.17%,但是模型相关系数提高,预测误差降低。

2.4 讨论

从上述分析可知,基于 3 种方法筛选的特征变

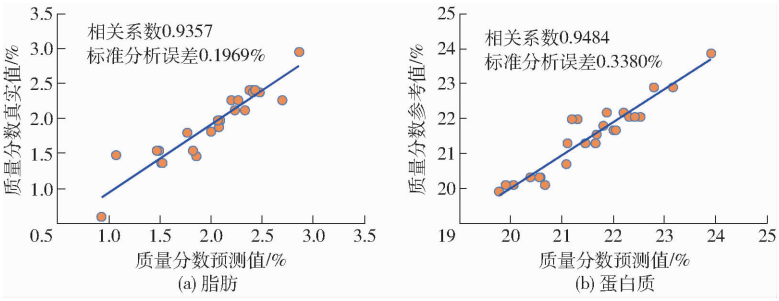

图 8　基于 Random Frog 算法筛选变量建模的验证集结果

Fig. 8　Model results for prediction set based on selected variables using Random Frog

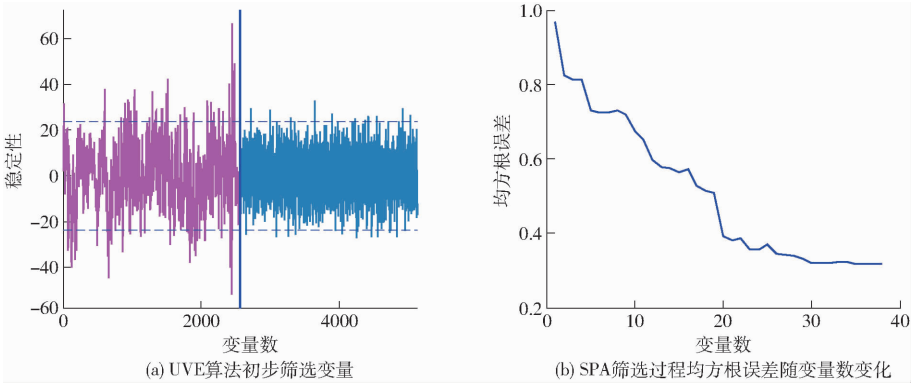

图 9　利用 MC－UVE－SPA 算法对蛋白质含量数据筛选特征变量

Fig. 9　Characteristic variables selection for protein using MC－UVE－SPA

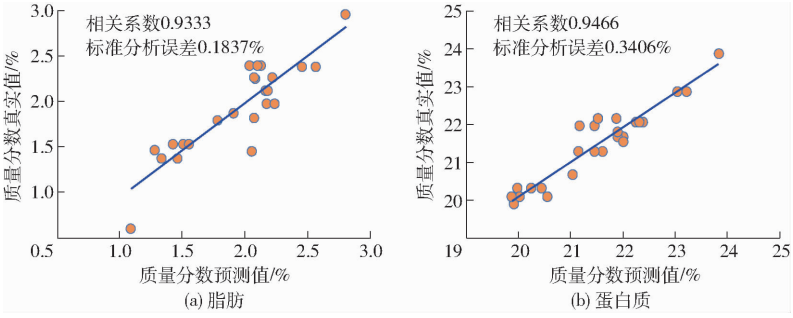

图 10　基于 MC－UVE－SPA 筛选变量建模的验证集结果

Fig. 10　Model results for prediction set based on selected variables using MC－UVE－SPA

量建立的 PLS 模型效果均优于使用全部变量建模结果，表明建立模型过程中筛选变量的重要性，这也符合“奥克姆剃刀”原则[24]，即以模型结果为导向，利用高效简洁的特征变量来建立最为稳健可靠的预测模型。从所选波长点数目来看，利用 MC－UVE－SPA 筛选到的变量数目最少，分别占全部变量的 0.89% 和 1.17%，但其模型结果与 Random Frog 算法筛选到的 2.22% 和 1.91% 变量的建模结果相当。就模型结果而言，CARS 算法利用与 Random Frog 算法相当的变量数目，给出了最优的模型结果，具有最低的误差。综合比较 3 种方法，CARS 算法能找到最佳的变量组合方式，取得最佳的模型效果，是一种比较稳定的算法。

3　装置试验验证

通过上述讨论，找到了脂肪和蛋白质质量分数的特征波长，并建立了 PLS 预测模型。为了检验模型的稳定性和可靠程度，另取 20 块猪肉样本用于对脂肪和蛋白质模型的验证。将样本从冰箱取出后，置于室温 30 min，利用便携式猪肉营养组分无损检测装置实时采集样本的反射光谱曲线。编写的软件自动实时进行光谱预处理，并通过内置模型得到脂肪和蛋白质质量分数的预测值。然后参照国家标准方法，对脂肪和蛋白质质量分数进行测定，得到其标准值。试验验证结果如表 4 所示。

表 4　试验验证结果

Tab. 4　Results of prediction tests

参数	样品数	预测集相关系数	标准分析误差/%
脂肪质量分数	20	0.920 8	0.284 5
蛋白质质量分数	20	0.915 4	0.452 7

4 结论

(1)基于近红外反射光谱设计了便携式猪肉营养组分无损快速检测装置。该装置由光谱采集单元、光源单元和控制单元等硬件部分和编写的控制程序组成,可以实现对猪肉脂肪、蛋白质等营养组分的无损、快速、实时检测。

(2)利用该检测装置,分别基于 Vis/SWNIR、LWNIR 和 Vis/SWNIR - LWNIR 建立了脂肪和蛋白质的偏最小二乘预测模型。结果表明,利用 Vis/SWNIR 波段建模结果优于 LWNIR,而 Vis/SWNIR - LWNIR 波段的建模结果最佳。

(3)为建立稳健的模型,比较了 RS 算法、KS 算法和 SPXY 算法 3 种分组方式以及 CARS 算法、Random Frog 算法和 MC - UVE - SPA 3 种变量筛选方法对模型效果的影响。结果表明,SPXY 算法优于 RS 算法和 KS 算法,可以得到更加具有代表性的样本作为校正集。在脂肪和蛋白质质量分数的最佳模型基础上,利用 CARS 筛选的变量建立更为简化的偏最小预测模型取得了最佳的预测效果,具有最小的误差,对脂肪和蛋白质建立的模型验证集相关系数分别为 0.950 5 和 0.951 0。结果表明,该装置可以实现对猪肉脂肪和蛋白质的无损、快速、实时预测及分析,具有较高的应用前景。

参 考 文 献

1 吕自治. 猪肉的营养价值及其科学食用[J]. 肉类研究,2003(2):49 - 50.

2 王重龙,陶立,张东红,等. 安全优质猪肉的生产[J]. 安徽农学通报,2005,11(6):121 - 123.

3 王笑丹. 吉林省优质猪肉品质评定方法[D]. 长春:吉林大学,2004.
WANG Xiaodan. The evaluation methods of high quality pork in Jilin [D]. Changchun: Jilin University, 2004. (in Chinese)

4 成芳,樊玉霞,廖宜涛. 应用近红外漫反射光谱对猪肉肉糜进行定性定量检测研究[J]. 光谱学与光谱分析,2012,32(2):354 - 359.
CHENG Fang, FAN Yuxia, LIAO Yitao. Qualitative and quantitative detection of minced pork quality by near infrared reflectance spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 32(2): 354 - 359. (in Chinese)

5 樊玉霞. 猪肉肉糜品质与安全可见/近红外光谱快速检测方法的实验研究[D]. 杭州:浙江大学,2011.
FAN Yuxia. Rapid detection of minced pork quality and safety based on visible and near infrared spectroscopy [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2011. (in Chinese)

6 汤修映,牛力钊,徐杨,等. 基于可见/近红外光谱技术的牛肉含水率无损检测[J]. 农业工程学报,2013,29(11):248 - 254.
TANG Xiuying, NIU Lizhao, XU Yang, et al. Nondestructive determination of water content in beef using visible/near-infrared spectroscopy [J]. Transactions of the CSAE, 2013, 29(11): 248 - 254. (in Chinese)

7 KAMRUZZAMAN M, MAKINO Y, OSHITA S. Non-invasive analytical technology for the detection of contamination, adulteration, and authenticity of meat, poultry, and fish: a review [J]. Analytica Chimica Acta, 2015, 853(1): 19 - 29.

8 BARBIN D F, ELMASRY G, SUN D W, et al. Predicting quality and sensory attributes of pork using near-infrared hyperspectral imaging [J]. Analytica Chimica Acta, 2012, 719(10): 30 - 42.

9 刘魁武,成芳,林宏建,等. 可见/近红外光谱检测冷鲜猪肉中的脂肪、蛋白质和水分含量[J]. 光谱学与光谱分析,2009,29(1):102 - 105.
LIU Kuiwu, CHENG Fang, LIN Hongjian, et al. Visible/NIR analysis of fat, protein and water in chilled pork[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2009, 29(1): 102 - 105. (in Chinese)

10 LIAO Yitao, FAN Yuxia, CHENG Fang. On-line prediction of fresh pork quality using visible/near-infrared reflectance spectroscopy [J]. Meat Science, 2010, 86(4): 901 - 907.

11 廖宜涛,樊玉霞,伍学千,等. 猪肉肌内脂肪含量的可见/近红外光谱在线检测[J]. 农业机械学报,2010,41(9):104 - 107.
LIAO Yitao, FAN Yuxia, WU Xueqian, et al. On line prediction of intramuscular fat content in pork muscle with visible/near infrared spectroscopy [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2010, 41(9): 104 - 107. (in Chinese)

12 张伟力,曾勇庆. 猪肉肌内脂肪测定方法及其误差分析[J]. 猪业科学,2008,25(7):102 - 103.

13 杨慧中,陈定三. 局部惩罚加权核偏最小二乘算法及其应用[J]. 控制工程,2011,18(6):886 - 889.
YANG Huizhong, CHEN Dingsan. Local penalized weighted kernel partial least squares algorithm and its application[J]. Control Engineering of China, 2011, 18(6): 886 - 889. (in Chinese)

14 樊书祥,黄文倩,郭志明,等. 苹果产地差异对可溶性固形物近红外光谱检测模型影响的研究[J]. 分析化学,2015,43(2):239 - 244.
FAN Shuxiang, HUANG Wenqian, GUO Zhiming, et al. Assessment of influence of origin variability on robustness of near infrared models for soluble solid content of apples[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2015, 43(2): 239 - 244. (in Chinese)

15 COZZOLINO D, BARLOCCO N, VADELL A, et al. The use of visible and near-infrared reflectance spectroscopy to predict colour on both intact and homogenised pork muscle[J]. LWT—Food Science and Technology, 2003, 36(2): 195 - 202.

16 石力安. 基于可见/近红外光谱的生鲜牛肉水分快速无损检测方法的研究[D]. 北京:中国农业大学,2016.
SHI Li'an. Study on rapid and nondestructive detection method of beef moisture content based on VIS/NIR spectroscopic

technique [D]. Beijing: China Agricultural University, 2016. (in Chinese)

17 李江波，彭彦昆，陈立平，等. 近红外高光谱图像结合 CARS 算法对鸭梨 SSC 含量定量测定[J]. 光谱学与光谱分析，2014，34(5)：1264 - 1269.
LI Jiangbo, PENG Yankun, CHEN Liping, et al. Near-infrared hyperspectral imaging combined with CARS algorithm to quantitatively determination soluble solids content in "Ya" pear[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2014, 34(5): 1264 - 1269. (in Chinese)

18 陆婉珍. 现代近红外光谱分析技术[M]. 北京：中国石化出版社，2006.

19 吕程序，姜训鹏，张银桥，等. 基于变量选择的小麦粗蛋白含量近红外光谱检测[J/OL]. 农业机械学报，2016，47(增刊)：340 - 346. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx? flag = 1&file_no = 2016s052&journal_id = jcsam. DOI: 10.6041/j.issn.1000-1298.2016.S0.052.
LÜ Chengxu, JIANG Xunpeng, ZHANG Yinqiao, et al. Variable selection based near infrared spectroscopic quantitative analysis on wheat crude protein content [J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2016, 47(Supp.): 340 - 346. (in Chinese)

20 刘燕德，施宇，蔡丽君，等. 基于 CARS 算法的脐橙可溶性固形物近红外在线检测[J/OL]. 农业机械学报，2013，44(9)：138 - 144. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx? flag = 1&file_no = 20130925&journal_id = jcsam. DOI: 10.6041/j.issn.1000-1298.2013.09.025.
LIU Yande, SHI Yu, CAI Lijun, et al. On-line NIR detection model optimization of soluble solids content in navel orange based on CARS [J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2013, 44(9): 138 - 144. (in Chinese)

21 梁逸曾，许青松. 复杂体系仪器分析[M]. 北京：化学工业出版社，2012.

22 陈立旦，赵艳茹. 可见-近红外光谱联合随机蛙跳算法检测生物柴油含水量[J]. 农业工程学报，2014，30(8)：168 - 173.
CHEN Lidan, ZHAO Yanru. Measurement of water content in biodiesel using visible and near infrared spectroscopy combined with Random-Frog algorithm [J]. Transactions of the CSAE, 2014, 30(8): 168 - 173. (in Chinese)

23 李倩倩，田旷达，李祖，等. 无信息变量消除法变量筛选优化烟草中总氮和总糖的定量模型[J]. 分析化学，2013，41(6)：917 - 921.
LI Qianqian, TIAN Kuangda, LI Zu, et al. Model of total nitrogen and total sugar in tobacco optimizing after uninformative variable elimination [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2013, 41(6): 917 - 921. (in Chinese)

24 BLUMER A, EHRENFEUCHT A, HAUSSLER D, et al. Occam's razor[J]. Information Processing Letters, 1987, 24(6): 377 - 380.

(上接第 343 页)

17 CORTÉS-ROJAS D F, OLIVEIRA W P. Physicochemical properties of phytopharmaceutical preparations as affected by drying methods and carriers [J]. Drying Technology, 2012, 30(9): 921 - 934.

18 KRISHNAIAH D, SARBATLY R, NITHYANANDAM R. Microencapsulation of *Morinda citrifolia* L. extract by spray-drying [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2012, 90(5): 622 - 632.

19 BRAND-WILLIAMS W, CUVELIER M E, BERSET C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity [J]. LWT-Food Science and Technology, 1995, 28(1): 25 - 30.

20 MASTERS K. Spray drying handbook [M]. Essex: Longman Scientific & Technical, 1991.

21 TONON R V, BRABET C, PALLET D, et al. Physicochemical and morphological characterisation of açai (*Euterpe oleraceae* Mart.) powder produced with different carrier agents [J]. International Journal of Food Science & Technology, 2009, 44(10): 1950 - 1958.

22 TONON R V, FREITAS S S, HUBINGER M D. Spray drying of açai (*Euterpe oleraceae* Mart.) juice: effect of inlet air temperature and type of carrier agent [J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2011, 35(5): 691 - 700.

23 CANO-CHAUCA M, STRINGHETA P C, RAMOUS A M, et al. Effect of the carriers on the microstructure of mango powder obtained by spray drying and its functional characterization [J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2005, 6(4): 420 - 428.

24 DU J, GE Z Z, XU Z, et al. Comparison of the efficiency of five different drying carriers on the spray drying of persimmon pulp powders [J]. Drying Technology, 2014, 32(10): 1157 - 1166.

25 HORUZ E, ALTAN A, MASKAN M. Spray drying and process optimization of unclarified pomegranate (*Punicagranatum*) juice [J]. Drying Technology, 2012, 30(7): 787 - 798.

26 LE BOURVELLEC C, RENARD C M G C. Interactions between polyphenols and macromolecules: quantification methods and mechanisms [J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2012, 52(3): 213 - 248.

27 HAQUE M K, ROOS Y H. Differences in the physical state and thermal behavior of spray-dried and freeze-dried lactose and lactose/protein mixtures[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2006, 7(1/2): 62 - 73.

28 ADHIKARI B, HOWES T, BHANDARI B R, et al. Effect of addition of proteins on the production of amorphous sucrose powder through spray drying [J]. Journal of Food Engineering, 2009, 94(2): 144 - 153.