

文章编号 1004-924X(2013)01-0040-06

基于近红外漫反射光谱检测鸡蛋品质

刘燕德*, 周延睿, 彭彦颖

(华东交通大学 机电工程学院, 江西 南昌 330013)

摘要:对利用傅里叶变换近红外漫反射光谱快速检测鸡蛋品质和鸡蛋存储时间的可行性进行了探讨。运用偏最小二乘法(PLS)构建了用于鸡蛋哈夫单位、蛋白 pH 值、蛋形指标等鸡蛋品质和存储时间的光谱模型,采用交互验证决定系数 R_{cv}^2 ,交互验证均方根误差(RMSECV)对模型精度进行了评价。结果表明,模型经优化后哈夫单位、蛋白 pH 值、蛋形指标和存储时间的光谱模型的 R_{cv}^2 分别为 0.86、0.84、0.26 和 0.92, RMSECV 分别为 7.52、0.17、0.05 和 1.37。这些结果表明除蛋形指标外,模型具有较好的准确性和预测能力,能够满足鸡蛋品质新鲜度快速无损检测的要求。随着储存时间的变化,除了蛋形指标无变化外,其它各项指标与储存时间都存在较高的相关性,符合新鲜鸡蛋变化趋势。

关键词:近红外漫反射光谱;鸡蛋品质;储存时间;偏最小二乘法

中图分类号:O657.33;S123 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/OPE.20132101.0040

Detection of egg quality by near infrared diffuse reflectance spectroscopy

LIU Yan-de*, Zhou Yan-ru, PENG Yan-ying

(School of Mechatronics Engineering, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

* Corresponding author, E-mail: jxliuyd@163.com

Abstract: The feasibility of using the Fourier transform near-infrared diffuse reflectance spectrometry to determine egg quality and storage time rapidly was investigated. The spectral models were established based on Partial Least Square(PLS) for egg quality indexes(Haugh unit, protein pH and egg shape) and storage time and the coefficient of determination(R_{cv}^2) and the Root Mean Square Error of Cross Validation(RMSECV) were used to evaluate the model accuracy. The results show that the optimal predictive models for Haugh unit, protein pH, egg shape and storage time are obtained by effective information selection with the R_{cv}^2 of 0.86、0.84、0.26 and 0.92, respectively and the RMSECV of 7.52, 0.17, 0.05 and 1.37, respectively. It concludes that the models have better measuring accuracy and prediction capabilities except for the egg shape, which can meet the requirements of fast non-destructive detection for the fresh eggs. Moreover, All parameters have a higher correlation with the change of storage time except for the egg shape, which meets the change tendency of the storage fresh eggs.

Key words: near infrared diffuse reflectance spectroscopy; egg quality; storage time; Partial Least Square(PLS)

收稿日期:2012-07-12;修订日期:2012-09-29.

基金项目:国家科技支撑计划资助项目(No. 2008BAD96B04);江西省主要学科学术和技术带头人培养对象计划资助项目(No. 2009DD00700);江西省对外科技合作计划资助项目(No. 2009BHB15200);赣鄱英才 555 工程领军人才培养计划资助项目

1 引言

鸡蛋含有人体所需的蛋白质、脂肪、矿物质及维生素等营养物质,且消化吸收率非常高,是一种具有较高营养价值的优质营养食品,也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倍受关注,对其品质的检测也同样不可忽视。鸡蛋品质检测包括内部品质(蛋黄颜色、血斑、肉斑、蛋白高度、蛋白 pH 值和哈氏单位 HU 等)检测和外部品质(蛋形、重量、蛋比重、蛋形指数、蛋表面破损和鸡蛋的壳色等)检测。此外,生产和销售环节也以鸡蛋品质测定结果作为鸡蛋分级的主要依据,其中蛋品新鲜度指标—哈氏单位是分级标准中最重要的一项^[1]。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和应用价值,其中无损检测技术是未来一个重要的研究方向,亟需建立一种新的能够应用于蛋品质量监督和鸡蛋市场分级的快速无损检测方法。

对于鸡蛋品质无损检测研究已有一些报道^[2-6],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^[7],李剑锋等利用近红外光谱无损检测技术对鸡蛋新鲜度进行了定量和定性的分析研究^[8],Ritaban 等利用电子鼻技术对鸡蛋的新鲜度进行了无损检测研究^[9]。Kemps 等利用可见/近红外透射技术结合低分辨率质子核磁共振技术对鸡蛋新鲜度进行了检测研究^[10]。Alessandro 等采用近红外漫反射光谱技术对储存于 20 °C 温度下 16 天的鸡蛋进行了检测研究^[11]。

傅里叶变换近红外(Fourier transform near infrared, FT-NIR)光谱分析技术被广泛应用于农牧产品和食品的分析。本文利用傅里叶近红外(FT-NIR)光谱技术对鸡蛋品质进行无损检测,探讨了利用 FT-NIR 技术对鸡蛋品质指标进行评价的可行性。

2 实验研究

2.1 样品采集

实验样品为 60 个当日产的褐色新鲜鸡蛋,采购自江西农业大学饲料科学研究所。样品采集后集中保存,放置在温度为 24 °C、湿度为 70% 的恒

温环境室中存储,将 60 个样品分成 6 小批次,每小批次 10 个鸡蛋。对应存储时间 0、3、6、9、12、15 天进行相应批次的实验测量。

2.2 光谱扫描

采用傅里叶变换近红外光谱仪(德国 burke 公司)鸡蛋样品的漫反射光谱。光谱采集选为鸡蛋的尖头部位,采样点大小为 6 mm。光谱扫描 4 000~12 000 cm^{-1} ,扫描 25 次,背景扫描 25 次,分辨率为 8 cm^{-1} ;以金箔为参比,光谱数据以 $\log(1/R)$ 形式显示出来。为了减少样品光谱采集误差,每一枚鸡蛋样品重复扫描 3 次,其平均光谱作为样品的近红外光谱,不同存储时间下的每批次样品测量时均扫描一次背景。图 1 所示为所测定的所有样品不同存储时间下的傅里叶变换近红外漫反射光谱图。

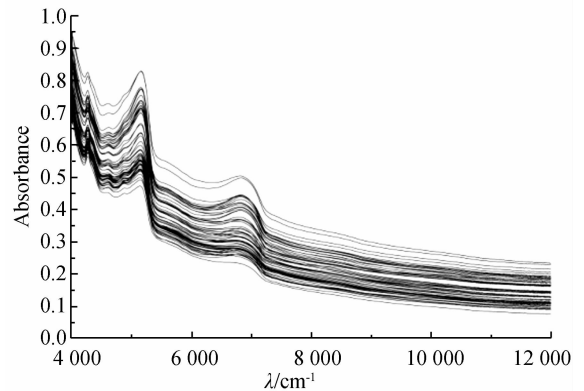


图 1 不同存储时间下鸡蛋样品的光谱图
Fig. 1 Egg spectra with different storage time

2.3 参考值的测定

(1)鸡蛋样品的蛋形指数由游标卡尺测定,先测量每个样品的纵横径,再计算纵横径之间的比值,蛋形指数=纵径值/横径值。

(2)利用电子天平称重鸡蛋的重量,高度游标卡尺测量鸡蛋的蛋白高度。哈夫单位是由整蛋的重量和蛋白高度值通过下式计算:

$$HU = 100 \log_{10}(h - 1.7w^{0.37} + 7.6), \quad (1)$$

式中: h 为鸡蛋样品的蛋白高度, w 为鸡蛋样品的整蛋重量。

(3)利用 pH/温度计(Model: testo205, Testo AG, Lenzkirch Germany)测量鸡蛋样品的酸碱性,将光谱采集后的鸡蛋样品进行破坏性试验,再将破坏后的鸡蛋样品进行蛋白和蛋黄的分离,将分离出来的蛋白放置于玻璃器皿中,将 pH/温

度仪的探头放至器皿中对蛋白 pH 值进行测定。检测之前,先要利用 pH 缓冲液对仪器进行 pH 值校正,本试验中的缓冲液采用 pH4 和 pH7 的溶液。

2.4 模型的建立与验证

利用 OPUS (Version 6.5, QUANT Package, Bruker 公司) 分析软件,采用偏最小二乘法 (PLS) 建立近红外光谱与鸡蛋新鲜度各参数指标之间的定标模型,最佳因子数 (LV) 由留一交叉验证法 (LOO-CV) 确定。采用决定系数 R^2 和交叉验证标准差 (SECV) 对模型精度进行评价。

3 结果与分析

3.1 参数数据分布

表 1 为鸡蛋样品的品质参数测量分析结果。可见,样品的哈夫单位为 29.18~103.20, pH 值为 8.15~9.81, 蛋白高度为 1.753~10.60 mm, 蛋形指数为 1.18~1.42 mm。从表中可见,哈夫单位和蛋白高度的变异系数值都较大,说明这两个参数对应值的分布离散性很大,符合鸡蛋样品随着存储时间的增加新鲜度不断下降的变化趋势。每种测量参数下样品集的平均值基本接近整个样品集范围的中间值,样品集的划分较为合理。

表 1 鸡蛋样品测量参数真实值分布

Tab. 1 True value distribution of quality for egg samples

理化参数	最大值	最小值	平均值	标准差	变异系数 /%
哈夫单位	103.20	29.18	69.25	21.09	30.46
pH 值	9.81	8.15	9.30	0.44	4.68
蛋白高度 /mm	10.60	1.75	5.41	2.61	48.23
蛋形指数 /mm	1.42	1.18	1.30	0.06	4.33

3.2 各品质间内相关性分析

鸡蛋样品随着储存时间的不同,其内部品质会发生巨大的变化,各品质指标间存在相应的变化关系,各品质指标彼此间相关性分析结果如表 2 所示。

表 2 鸡蛋样品各品质指标间相关性

Tab. 2 Relationship between egg quality indexes

	蛋白 高度	蛋形 指数	哈夫 单位	储存 时间	pH 值
蛋白高度	1	0.002 2	0.947 6	0.815 3	0.736 5
蛋形指数	0.002 2	1	0.001 6	0.006 8	0.000 0
哈夫单位	0.947 6	0.001 6	1	0.812 7	0.617 4
储存时间	0.815 3	0.006 8	0.812 7	1	0.617 6
蛋白 pH 值	0.736 5	0.000	0.617 4	0.617 6	1

由表 2 可知,随着储存时间的变化,各参数指标蛋白高度,哈夫单位,蛋白 pH 值与储存时间都存在较高的相关性,说明这些指标随着储存时间的增加会发生相应的变化,符合新鲜蛋储存变化趋势,蛋白高度随着储存时间的增加逐渐变薄,蛋白 pH 值随着储存时间的增加其上升趋势逐渐趋于平衡。哈夫单位与蛋白高度间存在高度的相关性,决定系数达到了 0.94,接近 Murray I 的报道结果^[12],这主要归结于哈夫单位是由蛋白高度和蛋重计算得来的。其中蛋形指数与储存时间几乎无相关性,说明蛋形指数不会随着天数的变化或内部品质的变化而发生任何变化,它与储存时间的变化无关联。

3.3 主成分分析 (PCA)

主成分分析的目的是将数据降维,以消除众多信息中相互重叠的部分,通过对原始大量光谱变量的转换,使数目较少的新变量成为原变量的线性组合,新变量能最大限度地表征原变量的数据结构特征并不丢失信息,同时主成分空间的大小可以表示样品集的信息范围或者数学模型的适配范围。60 个鸡蛋样品分别存储 0, 3, 6, 9, 12, 15 天数下,对应批次的光谱主成分空间分布及聚类分析如图 2 所示。

从图中可以看出,前 2 个主成分的累计可信度达到 97%,表示这 2 个主成分能够解释原始波长变量 97% 的信息量。同时存储不同天数的 6 小批次样本有明显的分类,说明主成分 1、2 对存储不同天数的 6 批次鸡蛋样品具有较好的聚类作用,能对存储不同天数的 6 小批次样品进行定性分析。随着存储时间的增加,批次样品间信息产生了一定的跨度与离散性,存储 0 天和存储 15 天

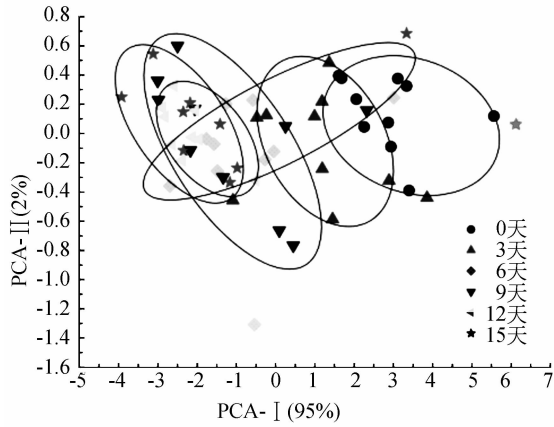


图 2 存储不同天数下鸡蛋样品的 PCA 散点图
Fig. 2 Scatter plot of PCA scores for different number of storage days of eggs

的 2 批样品间的跨度与离散性最大,但是随着存储时间的增加,批次样品间的跨度与离散性逐渐减少,具有重叠的趋势。存储 9、12 和 15 天的 3 小批次间的主成分分布具有明显的重叠性,说明鸡蛋样品随着存储时间的增加,内部品质发生了一系列的变化,当时间持续增加时,样品内部趋于平衡。

3.4 光谱数据预处理及模型优化

首先采用 PLS 对鸡蛋样品的原始光谱建立各个测量参数的定标模型,模型检测结果如表 3 所示。

表 3 原始光谱下各测量指标建模及预测结果

Tab. 3 Results of modeling and validation with original spectra

测量指标	LV	校正集		验证集	
		R_{cal}^2	RMSEE	R_{cv}^2	RMSECV
哈夫单位	10	0.85	9.08	0.44	15.7
蛋白 pH 值	6	0.57	0.30	0.35	0.35
蛋形指数	4	0.25	0.05	0.21	0.05
存储时间	10	0.92	1.61	0.74	2.6

由表 3 可以看出,利用全波段下的原始光谱对各个测量参数的建模效果较差,这是因为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,还包括了仪器噪声,外界干扰等,导致参与建模的光谱信息含有大量的无用信息,因此,需要对原始光谱进行适当的预处理和优化,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。

分别采用多元散射校正,最大-最小归一化,一阶和二阶导数,基线校正,一阶导数+基线校正,消除常数偏移量等预处理方法对原始光谱进行预处理^[13]。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。对所有测量参数模型优化后的结果见表 4。

表 4 光谱对应最佳预处理方法优化后建模及预测结果

Tab. 4 Results of calibration and validation for different models with the best pre-processing methods

测量指标	优选波段/ cm^{-1}	最佳预测方法	LV	校正集		验证集	
				R_{cal}^2	RMSEE	R_{cv}^2	RMSECV
哈夫单位	7 501.9~4 246.6	一阶导数+基线校正	10	0.92	6.48	0.86	7.52
蛋白 pH 值	11 995.3~7 498.1, 5 777.8~5 450	一阶导数+基线校正	4	0.86	0.16	0.84	0.17
蛋形指数	6 101.8~5 450, 4 424~4 246.6	基线校正	4	0.31	0.05	0.26	0.05
存储时间	11 995.3~9 746.7, 5 176.1~4 246.6	消除常数偏移量	8	0.98	0.66	0.92	1.37

由表 4 可知,运用一阶导数+基线校正光谱预处理对哈夫单位和蛋白 pH 值的测定模型结果最好,哈夫单位的决定系数 R_{cv}^2 为 0.86, RMSECV 为 7.52;而对蛋白 pH 值模型预测结果的决定系数

R_{cv}^2 为 0.84, RMSECV 为 0.17。运用基线校正光谱预处理对不同存储时间的测定模型结果最好,决定系数 R_{cv}^2 为 0.92, RMSECV 为 1.37。对于蛋形指数这一指标,光谱优化前后结果都比较差,其建

模及预测的决定系数 R^2 为 0.26~0.31, 主要原因是蛋形指数主要反映的是鸡蛋的外壳轮廓信息, 鸡蛋壳的主要成分是碳酸钙, 内部 C-H、O-H 等基团含量较低, 而近红外区主要对 C-H、O-H 等基团具有很强的吸收信息, 因而蛋形指数在近红外区不具有直接的强信息或者信息, 不适合用近红外光谱分析, 将不再对其进行进一步的研究。

3.5 模型验证

采用留一交互验证法对建立的测定模型进行验证, 用预测值与实际值的差异性来评价哈夫单位、蛋白 pH 值、不同存储时间的预测能力。经过最佳光谱预处理方法, 获得鸡蛋品质哈夫单位、蛋白 pH 值和不同存储时间指标间的模型验证效果如图 3 所示。

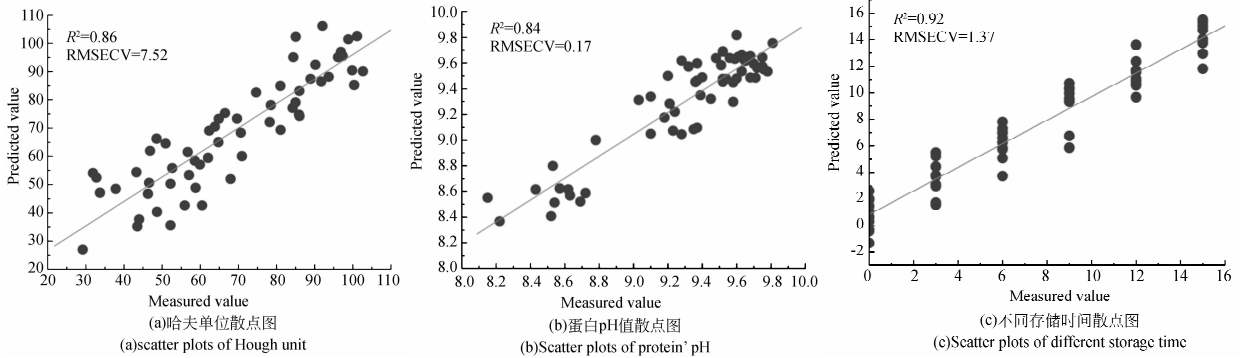


图 3 鸡蛋品质测量参数的实测值与预测值间的相关关系图

Fig. 3 Relationship between the measured and predicted values for egg quality indexes

4 结 论

应用傅里叶近红外光谱技术获取鸡蛋品质的特征光谱信息, 利用 PLS 建立了鸡蛋哈夫单位、蛋白 pH 值、蛋形指数和不同存储时间的数学模型。利用傅里叶变换近红外光谱对蛋形指数建模预测效果较差, 预测结果决定系数 R_{cv}^2 仅为 0.26, RMSECV 为 0.05。因而蛋形指数在近红外区没有吸

收信息, 不适于采用近红外光谱分析。其它品质的数学模型的预测效果较好, 哈夫单位的决定系数 R_{cv}^2 为 0.86, RMSECV 为 7.25, 蛋白 pH 值的决定系数 R_{cv}^2 为 0.84, RMSECV 为 0.17。存储时间的决定系数 R_{cv}^2 为 0.92, RMSECV 为 1.37。试验研究表明应用傅里叶近红外光谱技术对鸡蛋品质进行无损检测研究具有可行性, 为进一步研究近红外光谱技术在鸡蛋品质上的应用提供了一定的理论基础。

参考文献:

- [1] 计姝丽. 2008 年蛋鸡市场行情分析[J]. 河南畜牧兽医, 2008, 48-50.
JI Y L. Analysis of laying hens in 2008 market market [J]. *Animal Husbandry and Veterinary Medicine of Henan Province*, 2008, 48-50. (in Chinese)
- [2] 潘磊庆, 屠康, 苏子鹏, 等. 基于计算机视觉和神经网络检测鸡蛋裂纹的研究[J]. 农业工程学报, 2007, 23(5): 154-158.
PAN L Q, TU K, SU Z P, *et al.*. Crack detection in eggs using computer vision and BP neural net-

- work [J]. *Transactions of the CSAE*. 2007, 23 (5): 154-158. (in Chinese)
- [3] 王巧华, 文友先, 林雪冬, 等. 鸡蛋透射光图像形态特征与其新鲜度的相关关系[J]. 农业工程学报, 2008, 24(3): 179-183.
WANG Q H, WEN Y X, LIN X D, *et al.*. Correlation between egg freshness and morphological characteristics of light transmission image of eggs [J]. *Transactions of the CSAE*, 2008, 24(3): 179-183. (in Chinese)
- [4] 魏小彪, 王树才. 鸡蛋新鲜度综合无损检测模型及试验[J]. 农业工程学报, 2009, 25(3): 242-247.
WEI X B, WANG SH C. Test and comprehensive model for non-destructive detection of egg freshness

- [J]. *Transactions of the CSAE*, 2009, 25(3): 242-247. (in Chinese)
- [5] 林颖, 赵杰文, 陈全胜, 等. 近红外光谱结合一类支持向量机算法检测鸡蛋的新鲜度[J]. *光谱学与光谱分析*, 2010, 30(4): 929-932.
- LIN H, ZHAO J W, CHEN Q SH, *et al.*. Identification of egg freshness using near infrared spectroscopy and one class support vector machine algorithm [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, 30(4), 929-932. (in Chinese)
- [6] ZHAO J W, *et al.*. Identiation of egg's freshness using NIR and support vector data description [J]. *Journal of Food Engineering Journal of Food Engineering*, 2010, 98(4): 408-414.
- [7] 吴瑞梅, 严霖元, 乔振先. 不同鸡蛋新鲜度与其特性的相关关系[J]. *江西农业大学学报*, 2004, 26(5): 781-784.
- WU R M, , YAN L Y, QIAO ZH X. Correlation between freshness and optical property of diferent kinds of eggs [J]. *Acta Agriculturae Universitatis Jiangxiensis*, 2004, 26 (5): 781-784. (in Chinese)
- [8] 李剑锋, 王树才. 基于近红外光谱漫反射技术检测鸡蛋新鲜度的研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2009.
- LI J F, WANG SH C. *Research on detection of freshness of eggs using near-infrared diffuse reflectance technique* [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2009. (in Chinese)
- [9] DUTTA R, HINES L E, GARDNER J W, *et al.*. Pascal Boilot. Non-destructive egg freshness determination: an electronic nose based approach [J]. *Measurement Science and Technology*, 2003, 14(2): 190-198.
- [10] KEMPS B J, KETELAERE B D, BAMELIS F R, *et al.*. Albumen freshness assessment by combining visible near-infrared transmission and low-resolution proton nuclear magnetic resonance spectroscopy [J]. *Poultry science*, 2007, 86(4): 752-759.
- [11] GIUNCHI A, BERARDINEL A, RAGNI L, *et al.*. Non-destructive freshness assessment of shell eggs using FT-NIR spectroscopy [J]. *Journal of Food Engineering*, 2008, 89(2): 142-148.
- [12] MURRAY I. *Forage analysis by near infrared reflectance spectroscopy* [M]. The British Grassland Society, 1993, 285.
- [13] 尼珍, 胡昌勤, 冯芳. 近红外光谱分析中光谱预处理方法的作用及其发展[J]. *药物分析杂志*, 2008, 28(5), 824-829.
- NI ZH, HU CH Q, FENG F. Progress and effect of spectral data pretreatment in NIR analytical technique [J]. *Chinese Journal Pharmaceutical Analysis*, 2008, 28(5), 824-829. (in Chinese)

作者简介:

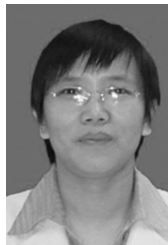


周延睿(1987—),男,山东德州人,硕士研究生,2011年于华东交通大学获学士学位,主要从事近红外光谱无损检测方面的研究。E-mail: zyr3211@163.com



彭彦颖(1986—),女(布依族),湖南郴州人,硕士,2011年于华东交通大学获硕士学位,主要从事农产品智能无损检测技术方面的研究。E-mail: pengyanyan_2004@126.com

导师简介:



刘燕德(1967—),女,江西泰和人,博士,教授,博士生导师,2006年于浙江大学获博士学位,主要从事农产品智能无损检测技术方面的研究。E-mail: jx-liuyd@163.com