

## 傅立叶变换近红外光谱法测定豆腐干中总酸、蛋白质和水分含量\*

张建新, 李 慧

(西北农林科技大学食品科学与工程学院, 陕西杨凌, 712100)

**摘 要** 应用傅立叶变换近红外光谱技术,以豆腐干为材料建立豆腐干中总酸、蛋白质和水分含量分析模型。测定 63 份豆腐干的近红外光谱数据,得到原始光谱信息,通过光谱预处理方法消除原始光谱噪声,最后采用偏最小二乘法建立回归方程。最终得到总酸、蛋白质和水分含量近红外光谱分析模型的确定系数( $R^2$ )依次为 98.24%、97.85%、99.17%,交叉验证均方根差(RMSECV)依次为 0.0113、0.122、0.152。用该模型对 21 个未知豆腐干样品进行外部验证,其总酸、蛋白质和水分外部验证的确定系数( $R^2$ )依次为 93.46%、97.49%、99.39%,预测标准偏差(RMSEP)依次为 0.0208、0.121、0.121。内部交叉验证和外部验证均证明,近红外定量分析有较高的准确度,能满足生产中总酸、蛋白质和水分检测的精度要求。

**关键词** 傅立叶变换近红外光谱,豆腐干,总酸,蛋白质,水分

大豆起源于中国,早在公元前 2560 年的黄帝时期就已种植。在农作物中,大豆及豆制品中的蛋白质和脂肪含量与小麦、玉米、大米相比分别高出 2~5 倍和 6~10 倍以上。在中国医学上,豆制品具有益气和中、清热解暑、生津润燥、补气养血之功效<sup>[1,2]</sup>。近年来,我国大豆年产量持续在 1 560 余万 t,其中用于豆腐干生产的比重日益增长。随着豆制品行业的发展,人们对豆腐干品质有了更高要求。为此,对市售豆腐干作出快速、准确的检测与评估已变得越来越迫切。在豆腐干生产过程中,总酸、蛋白质和水分是影响豆腐干成品品质的重要理化指标,而总酸、蛋白质和水分的测定方法相当繁琐且费时、费力,难以实现大批量的快速定量检测。

近红外光(near infrared, NIR)是介于可见光(Vis)和中红外光之间的电磁波,美国材料检测协会(ASTM)将近红外光谱区定义为波长 780~2526 nm 的光谱区。近红外光谱记录的是分子中单个化学键的基频振动的倍频和合频信息,在近红外光谱范围内测量的主要是含氢基团 X—H 振动的倍频和合频吸收<sup>[3~5]</sup>。近红外(NIR)光谱法与传统的化学分析方法相比,具有样品前处理简捷、无需化学试剂、环保等优点<sup>[6]</sup>,已广泛应用于农业、石油、化工等行业<sup>[7~9]</sup>。如近红外光谱被用于检测腐乳白坯硬度和腐乳盐坯中盐分含量<sup>[10,11]</sup>;分析土壤中水分、有机质和总氮含量<sup>[12]</sup>;测定烟草作物中的尼古丁含量以及烟草作物

的产地鉴别和等级分类等等<sup>[13]</sup>。

在国内,近红外光谱技术在其他食品品质分析上应用的报道较多,但在豆腐干品质分析上应用则未见报道。本研究建立了豆腐干中总酸、蛋白质和水分的预测模型,旨在为豆腐干乃至豆制品生产企业实现在线检测和品质控制提供一套高效、准确、快速的定量分析方法,同时为政府部门施行豆制品的日常监管提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材 料

供试豆腐干随机取自杨凌及西安地区市售的袋装豆腐干,共计 84 份样本。豆腐干样品所处产地的采集数量分布图见图 1。

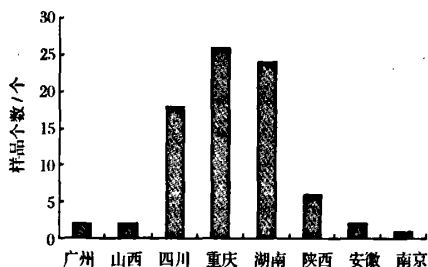


图 1 豆腐干样品所处产地的采集数量分布图

由图 1 可知,试验所用的豆腐干样品取自全国 8 个省区、直辖市,主要集中在四川、重庆和湖南 3 个省区。随机选取总酸、蛋白质和水分含量适中具有不同梯度的 21 份样品作为验证集,其余的 63 个样品用于采集近红外光谱建立总酸、蛋白质和水分的校正模型。这些材料外观和食用品质均有较大差异。每份豆腐干样品取 100 g,用粉碎机充分粉碎使其均质化,

第一作者: 硕士,教授。

\* 西北农林科技大学科研专项资助

收稿日期: 2007-09-27, 改回日期: 2007-12-18

封闭、冷藏待测。

## 1.2 仪器设备

MPA 型傅立叶变换近红外光谱仪(德国 BRUKER 公司), KDY-9820 型半自动凯氏定氮仪, 电子分析天平(北京赛多利斯公司), pH S-3C 精密 pH 计(上海雷磁公司)。

## 1.3 试验方法

### 1.3.1 样品化学数据分析

豆腐干中总酸、蛋白质和水分含量分别按照 GB/T 5009.51—2003《非发酵性豆制品及面筋卫生标准的分析方法》、GB/T 5009.5—2003《食品中蛋白质的测定》和 GB/T 5009.3—2003《食品中水分的测定》进行检验, 其中要求在重复条件下获得的 2 次独立测定结果的绝对差值依次不得超过算术平均值的 5%、10% 和 5%。以上测定均重复 3 次, 测定过程中所得数据超过要求精度的均重新进行测定, 有效分析结果作为建模数据。

### 1.3.2 样品的近红外光谱采集

在光谱扫描前, 将冷藏样品置于光谱仪室平衡 24 h, 使得样品环境条件与仪器的环境条件一致<sup>[14]</sup>。采集光谱时, 将处理后的豆腐干样装入样品杯内, 利用近红外光谱仪的旋转器使样品杯匀速转动, 用积分球漫反射采样系统采集其 NIR 光谱。光谱采集条件: 以空气为参比, 波数范围 12 000~4 000  $\text{cm}^{-1}$ , 扫描次数 32 次, 分辨率 16  $\text{cm}^{-1}$ 。豆腐干的原始 NIR 光谱图如图 2。

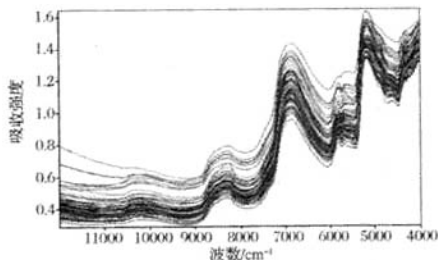


图2 豆腐干样品的近红外光谱图

### 1.3.3 光谱处理

收集近红外样品光谱时, 有许多高频随机噪声、基线漂移、信号本底、样品颗粒大小和光散射等的噪声信息带入光谱中, 而且往往会受到许多不确定因素干扰, 这将严重干扰近红外吸收强度  $R$  与样品中各项指标的关系<sup>[14]</sup>。因此, 在光谱分析时, 本研究采用光谱预处理方法来滤除噪声。光谱预处理采用消除常数偏移量、矢量归一化、多元散射校正和二阶导数

4 种方法进行。

### 1.3.4 建立模型

建立豆腐干的 NIRS 模型, 用 63 份样品进行数学模型的建立和验证; 采用偏最小二乘法, 利用 OPUS/QUANT5.5 软件, 对校正样品集的全部光谱进行交叉验证检验模型稳健性, 然后通过比较模型的决定系数 ( $R^2$ ) 和内部交叉验证均方根差 (RMSECV) 来衡量模型的质量。用 21 份验证样品集光谱进行外部检验。模型预测性能用预测标准偏差 (RMSEP) 和相关系数 ( $R^2$ ) 来表示, 预测模型相关系数越大, 预测标准偏差越小, 模型预测能力越好。

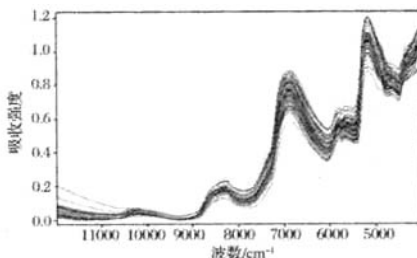


图3 消除常数偏移量近红外光谱图

## 2 结果与分析

### 2.1 常规分析基本参数

豆腐干样品各组分含量常规分析结果见表 1。本实验样本的各组分范围基本上覆盖了豆腐干中可能出现的含量。由于常规分析的程序较为复杂, 每个样本的常规分析重复 3 次取其平均值。从表 1 的分析结果来看, 试验所用豆腐干的蛋白质含量分布在 21.739%~25.731%、均大于 13%, 水分含量分布在 43.759%~51.887%, 均小于 75%, 根据 SJZJG 21.3—2006《非发酵性豆制品 第 3 部分: 豆腐干》可知, 试验所用样品均符合相关标准中豆腐干的理化指标。

### 2.2 豆腐干的近红外光谱分析

#### 2.2.1 光谱预处理对校正模型的影响

采用不同光谱预处理方法处理后校正模型的决定系数 ( $R^2$ ) 和均方根差 (RMSECV) 见表 2。从表 2 可以看出, 经过光谱处理后各项指标都优于未进行光谱处理的结果, 集中体现在决定系数增大而均方根差减小。由表 2 显示的结果可以看出: 这 4 种光谱预处理方法对于豆腐干样品中不同组分校正模型的处理效果是很不同的, 其中消除常数偏移量对于总酸、蛋白质和水分校正模型的处理结果都是最好的。因此, 本试验优先采用的是消除常数偏移量。采用消除常

数偏移量处理的豆腐干近红外光谱图如图 3 所示。基线偏移问题。  
从图 3 可以看出经过处理后,谱线集中较好地解决了

表 1 豆腐干样品常规分析基本参数

	总酸		蛋白质		水分	
	验证集	校正集	校正集	验证集	校正集	验证集
样品数	63	21	63	21	63	21
最大值/%	0.558	0.471	25.9	25.4	51.887	50.171
最小值/%	0.176	0.188	22.42	21.739	43.759	44.895
平均值/%	0.343	0.324	24.573	24.404	46.683	46.668
标准差	0.085 9	0.087 1	0.836	0.833	1.708	1.436

表 2 不同的光谱预处理方法模型内部验证的决定系数、交叉验证均方根值

光谱预处理方法	总酸		蛋白质		水分	
	R <sup>2</sup> /%	RMSECV	R <sup>2</sup> /%	RMSECV	R <sup>2</sup> /%	RMSECV
无处理	95.40	0.0184	87.89	0.288	89.46	0.541
消除常数偏移量	98.24	0.0113	97.85	0.122	99.17	0.152
矢量归一化	96.97	0.0149	88.83	0.277	97.47	0.196
多元散射校正	97.47	0.0136	92.96	0.220	89.80	0.485
二阶导数	95.95	0.0178	89.61	0.235	92.34	0.355

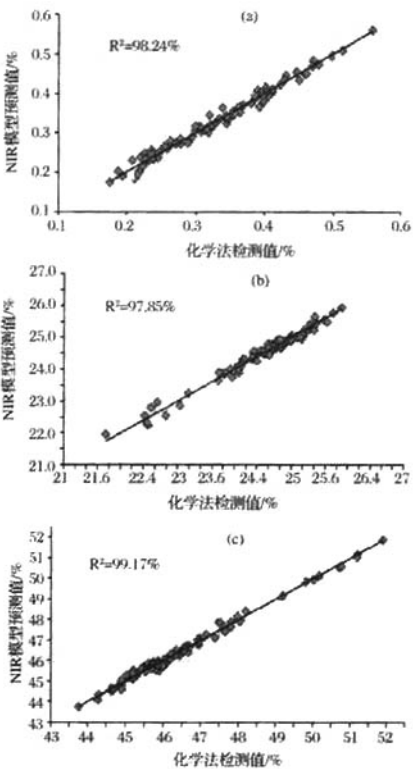
2.2.2 校正模型的建立

本试验豆腐干中总酸、蛋白质和水分校正模型的建立采用内部交叉验证法。内部交叉验证是依次剔除建模样品集中每一个或多个样本,用剩余样本来建模预测被剔除样本的成分,比较被剔除样本预测值与化学值得差异,由此来判断模型的预测准确性<sup>[15]</sup>。豆腐干中总酸、蛋白质和水分含量的校正模型预测值与真值相关关系散点图见图 4。从图 4 可以看出 2 种方法分析结果虽有一定偏差,但相关性比较高。对化学法和近红外光谱法进行 t 检验,总酸、蛋白质和水分的 t 值依次为 0.149、0.06、0.032,均小于临界值  $t_{0.05} = 2.03$ ,说明在 0.05 显著性水平下,2 种方法不存在显著性差异,表明近红外光谱法与化学方法不存在系统误差,进一步说明,所建的校正模型具有良好的预测能力,可以达到常规分析方法的精度要求。

2.2.3 校正模型的验证

除了从模型自身的基本参数衡量校正模型的质量优劣外,对校正模型的实际预测能力,采用模型外部检验评价的方法<sup>[16]</sup>。外部验证一般采用未参与定标,但样品性质与参与定标的样品性质相似的样品,通过比较这些未参与定标样品的预测值与化学值的差异来判断模型的预测准确性。本试验采用 21 个样品作为检验集,用上述所建校正模型对其进行外部验证。豆腐干中总酸、蛋白质和水分含量检验集预测值与真值相关关系散点图见图 5。图 5 显示,决定系数 ( $R^2$ ) 为 93.46、97.49、99.39,外部验证均方差 (RMSECV) 为 0.0208、0.121、0.121,建立的模型预测结

果很好,能满足豆腐干生产中总酸、蛋白质和水分的检测精度要求。



(a)豆腐干中总酸含量;(b)豆腐干中蛋白质含量;  
(c)豆腐干中水分含量图

图 4 NIR 预测值与化学值相关关系散点图

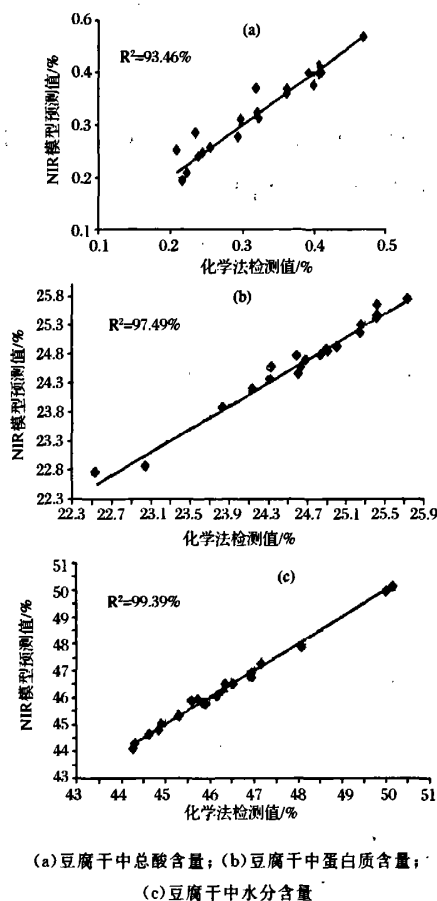


图5 NIR 检验集预测值与化学值相关关系的散点图

### 3 结论

本试验利用傅里叶变换近红外光谱技术(FT-NIRS)结合偏最小二乘回归法(PLS)建立了豆腐干中总酸、蛋白质和水分的定量分析模型。其中,总酸、蛋白质和水分模型的決定系数( $R^2$ )依次为98.24%、97.85%、99.17%,交叉验证均方根差(RMSECV)依次为0.0113、0.122、0.152。进一步对模型进行验证和评价,得出总酸、蛋白质和水分模型验证集的決定系数( $R^2$ )依次为93.46%、97.49%、99.39%,预测标准偏差(RMSEP)依次为0.0208、0.121、0.121,表明豆腐干中总酸、蛋白质和水分含量用FT-NIRS分析和国标分析方法分析结果之间有较好的相关性,能满足生产中总酸、蛋白质和水分的检测精度要求。

豆腐干中各组分含量常规分析工作格外繁重,测定方法繁琐费时,难以及时准确提供分析数据,在豆

制品品质分析和豆制品贸易检测中更无法实现在线分析。本实验以傅立叶变换近红外光谱(FT-NIR)分析技术为基础,用偏最小二乘回归法建立了豆腐干中总酸、蛋白质和水分的定量分析模型,克服了常规方法的缺点。试验结果表明:建立的模型具有很高的预测能力,预测结果完全可以接受,可以代替常规分析方法。近红外光谱技术可以用于豆制品工业中原材料相关成分的检测,也可以为生产管理与豆制品品质评价体系的建立等方面提供了重要的技术支持。随着近红外光谱仪硬件技术的提高和设备成本的不断降低,以及数理统计方法的进一步完善,从复杂、重叠和变化的近红外光谱中提取有效信息的效率也会大大提高,近红外光谱法的应用前景必将更加广阔。

### 参考文献

- 1 励建荣. 中国传统豆制品及其工业化对策[J]. 中国粮油学报, 2005, 20(1): 41~44
- 2 江和源. 我国大豆的加工利用[J]. 粮食与饲料工业, 2000, (5): 40~42
- 3 江连洲. 大豆加工利用现状及发展趋势[J]. 食品与机械, 2000, 75(1): 7~10
- 4 徐广通, 袁洪福, 陆婉珍. 现代近红外光谱技术及应用进展[J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 20(2): 134~142
- 5 陈斌, 于丽燕, 陆道礼, 等. 近红外分析技术快速检测酱油中的总氮和总酸[J]. 中国调味品, 2003, 9: 40~44
- 6 Ciurczak E W. Use of near infrared spectroscopy in cereal products[J]. Food Testing and Analysis, 1995, 5: 35~39
- 7 孟兆芳, 张玺, 陈峥. 近红外光谱分析技术在豆粕豆质分析中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 1: 45~49
- 8 Pravdova V. Calibration of somatic cell count in milk based on near infrared spectroscopy[J]. Analytica Chimica Acta, 2001, 450: 131~141
- 9 卢利军, 庄树华, 李爱军, 等. 应用近红外技术测定黄豆粕中水分、蛋白质和粗脂肪[J]. 分子科学学报, 2001, 17(2): 115~120
- 10 韩东海, 鲁超, 温朝晖, 等. 基于近红外光谱的腐乳白坯硬度检测研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(7): 1234~1237
- 11 韩东海, 鲁超, 温朝晖, 等. 基于近红外光谱检测腐乳盐坯中盐分含量的研究[J]. 中国酿造, 2006, (4): 9~13
- 12 彭玉魁, 张建新, 何绪生, 等. 土壤水分、有机质和总氮含量的近红外光谱分析研究[J]. 土壤学报, 1998, (11): 553~559
- 13 彭帮柱, 龙明华, 岳田利, 等. 傅立叶变换近红外光谱法检测白酒总酸和总酯[J]. 农业工程学报, 2006, (12): 216~219
- 14 唐长波, 岳田利. 近红外光谱检测果汁中的富马酸[J]. 西北农业学报, 2007, 16(2): 187~189
- 15 王卫东, 谷运红, 秦广雍, 等. 近红外漫反射光谱法测定整粒小麦单株蛋白质含量[J]. 光谱学与光谱分析, 2007,

## Determination of Total Acids, Protein and Moisture Content of Bean-curd Cakes with Fourier Transform Near-infrared Spectroscopy(FT-NIS)

Zhang Jianxin, Li Hui

(College of Food Science and Engineering, Northwest A & F University, Yangling 712100, China)

**ABSTRACT** The measurement of total acid, protein and moisture content in bean-curd cakes, with fourier transform near-infrared spectroscopy (FT-NIRS) was studied. The original spectra of 63 bean-curd cakes were obtained using FT-NIRS machine. Then through math analysis, spectrum noise were decreased. Finally regression methods were used by partial least squares. The regression model of total acid, protein and moisture were constructed. The determination coefficient( $R^2$ ) of the model were 98.24%, 97.85% and 99.17%, and its root mean square error(RMSE) were 0.0113, 0.122 and 0.152 in cross-validation. While the  $R^2$  and RMSE were 93.46%, 97.49% and 99.39%, and 0.0208, 0.121 and 0.121 in test set validation, respectively. Internal and external cross-certification test have shown that near-infrared quantitative analysis has high accuracy and could meet the requirement of prediction of total acid, protein and moisture content of bean-curd cakes in production.

**Key words** fourier transform near-infrared spectroscopy, bean-curd cake, total acids, protein, moisture

会  
讯

### 2008 中国(上海)国际保健产业博览会

2008 中国(上海)国际保健产业博览会将于 2008 年 7 月 23~25 日在上海光大会展中心(漕宝路 88 号)举行。

随着人民生活水平的提高和保健意识的加强,“保健品”将成为人们日常生活中的普通消费品。从经济学的角度来看,保健品属于需求弹性较大的产品,从 1980 年代起步的我国保健品行业,在短短十几年时间里,已经迅速发展成为一个独特的产业。到 2000 年我国保健品产值已达 500 亿元,利税 100 亿元,保健品生产的企业总数、产品品种、年产值和实现利润已占医药类企业总量的 50% 以上,成为中国工业经济新的增长点之一,国民经济的一个新兴行业。

中国保健食品历史悠久,富贵病的出现人口老龄化、医疗费上涨等社会现实,人们更加意识到健康与膳食结构密切相关的重要性。同时也预示着中国保健食品市场的良好前景。在世界潮流的带动下,中国的保健食品有了长足发展,已成为食品产业重要的组成部分。预计到 2010 年,国内保健食品市场产值将高达 1 000 亿。上海作为中国的第一大经济中心城市,在保健品的发展上具有许多得天独厚的优势,必将成为未来保健品产业发展的热土。伴随北京“08 奥运”和迎接上海“世博会”为顺应市场的发展需求,2008 上海“健博会”正向国际化的大方向发展;结合健博会领先的品牌、权威的组织机构等优势;携手打造健康行业领先交流平台!本次展会将打造出亚洲乃至全世界一个崭新的行业盛会!

参展范围包括(1)保健食品类:保健食品、保健饮品、保健茶、保健酒、保健药品、纳米生物制品等;(2)营养滋补类:蜂产品、海洋制品、营养强化食品、天然滋补食品、绿色食品、有机食品、功能性食品、饮品及水等;(3)保健用品类:保健服饰、保健内衣、保健枕及系列床上用品、功能性美容化妆品、减肥瘦身、个人护理用品、消毒系列产品、生殖健康用品、相关健康用品、妇幼及老年用品等;(4)保健器械类:按摩器械、健康体检仪器设备、健康理疗床、医疗器械、家用理疗仪、康复器材、保健治疗仪等;(5)相关其它类:连锁加盟机构、健康体检机构、健康文化(图书、音像)等。

电话: 021-68048327, 68048325; 联系人: 王伟; 传真: 021-68048326; 网址: [www.jianbohuiexpo.com](http://www.jianbohuiexpo.com); 电子邮件: [wangwei\\_7753@163.com](mailto:wangwei_7753@163.com)。