

拉曼光谱快速测定冷冻猪肉酸价和过氧化值

白京¹, 臧明伍^{1*}, 乔晓玲¹, 赵建生², 邹昊¹, 吴嘉佳¹, 徐晨晨¹, 史宇璇¹, 王守伟¹, 赵燕^{1*}
(1.中国肉类食品综合研究中心, 肉类加工技术北京市重点实验室, 北京食品科学研究院, 北京 100068;
2.河南省肉品技术创新中心有限公司, 河南漯河 462000)

摘要:为快速测定冷冻猪肉酸价和过氧化值, 利用拉曼光谱技术结合化学计量学方法对冷冻猪肉的脂质氧化程度进行快速检测研究。选择贮藏期为0~360 d的冷冻猪肉为研究对象, 利用最小二乘法建立酸价、过氧化值和贮藏时间的回归关系, 利用便携式拉曼光谱仪采集其表面光谱数据, 并应用Savitzky-Golay 5点平滑方法、标准正态变量校正 (standard normal variate correction, SNV) 和自适应迭代重加权惩罚最小二乘法 (adaptive iterative re-weighted penalized least squares, airPLS) 方法对原始光谱进行预处理, 利用偏最小二乘回归 (partial least square regression, PLSR) 进行建模分析。结果显示, 在该贮藏期内过氧化值与贮藏时间的相关性更为显著 ($P=0.0003 < 0.05$), 用SNV和airPLS进行预处理的模型预测效果最优, 针对最佳预处理光谱采用竞争性自适应加权算法 (competitive adaptive reweighted sampling, CARS) 进行拉曼特征变量筛选, 并建立CARS-PLSR模型, 模型预测效果得到提高。其中, 预测酸价和过氧化值的CARS-PLSR模型校正决定系数 (R_c^2) 分别为0.88和0.84, 交叉验证均方根误差分别为0.31和2.33, 验证集决定系数 (R_p^2) 分别为0.76和0.75, 预测均方根误差分别为0.17和1.87, 范围误差比分别为2.59和1.90。结果表明, 冷冻猪肉过氧化值与贮藏时间具有显著相关性, 采用拉曼光谱技术可以快速测定冷冻猪肉的酸价和过氧化值。

关键词: 拉曼光谱; 冷冻猪肉; 贮藏时间; 酸价; 过氧化值

Rapid Determination of Acid and Peroxide Values in Frozen Pork by Using Raman Spectroscopy

BAI Jing¹, ZANG Mingwu^{1*}, QIAO Xiaoling¹, ZHAO Jiansheng², ZOU Hao¹, WU Jiajia¹,
XU Chenchen¹, SHI Yuxuan¹, WANG Shouwei¹, ZHAO Yan^{1*}

(1. China Meat Research Center, Beijing Key Laboratory of Meat Processing Technology, Beijing Academy of Food Sciences, Beijing 100068, China; 2. Henan Meat Technology Innovation Center Co. Ltd., Luohe 462000, China)

Abstract: The rapid detection of lipid oxidation in frozen pork was carried out by using Raman spectroscopy combined with chemometric methods. Frozen pork stored for 0–360 days was selected in this study, and the regression relationship between acid value or peroxide value and storage time was established by the least squares method. Raman spectra were collected with a portable Raman spectrometer and were preprocessed by Savitzky-Golay with five-point smoothing (SG-5), standard normal variate correction (SNV) or adaptive iteratively re-weighted penalized least squares (airPLS). The partial least square regression (PLSR) was used for modeling and analysis. Then competitive adaptive reweighted sampling (CARS) was used to select the Raman characteristic variables for the best preprocessed spectra to establish a CARS-PLSR model. It was found that the correlation between peroxide value and storage time was more significant during the storage period ($P = 0.0003 < 0.05$). The prediction models with spectral preprocessing by using SNV and airPLS performed best. The CARS-PLSR model showed improved prediction performance. The CARS-PLSR models for prediction of acid and peroxide values had the following performance parameters: coefficient of determination for calibration (R_c^2), 0.88 and 0.84; root mean square error of cross-validation (RMSECV), 0.31 and 2.33; coefficient of determination for prediction (R_p^2), 0.76 and 0.75;

收稿日期: 2022-04-22

基金项目: “十四五”国家重点研发计划重点专项 (2021YFD2100802)

第一作者简介: 白京 (1992—) (ORCID: 0000-0002-4836-6365), 女, 硕士, 研究方向为肉品无损快速检测技术。

E-mail: cmrcbj@126.com

*通信作者简介: 臧明伍 (1981—) (ORCID: 0000-0002-1302-316X), 男, 教授级高级工程师, 博士, 研究方向为肉品科学与食品安全。E-mail: zangmw@126.com

赵燕 (1973—) (ORCID: 0000-0002-6029-7075), 女, 教授级高级工程师, 硕士, 研究方向为食品生物技术与环境工程。E-mail: cmrczy@126.com

root mean square error of prediction (RMSEP), 0.17 and 1.87, and ratio of performance to deviation (RPD), 2.59 and 1.90, respectively. In conclusion, our results show that the peroxide value of frozen pork is significantly correlated with storage time. The degree of lipid oxidation in frozen pork can be rapidly determined by using Raman spectroscopy.

Keywords: Raman spectroscopy; frozen pork; storage time; acid value; peroxide value

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220422-286

中图分类号: O657.37

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2023) 08-0301-06

引文格式:

白京, 臧明伍, 乔晓玲, 等. 拉曼光谱快速测定冷冻猪肉酸价和过氧化值[J]. 食品科学, 2023, 44(8): 301-306.

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220422-286. <http://www.spkx.net.cn>

BAI Jing, ZANG Mingwu, QIAO Xiaoling, et al. Rapid determination of acid and peroxide values in frozen pork by using Raman spectroscopy[J]. Food Science, 2023, 44(8): 301-306. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20220422-286. <http://www.spkx.net.cn>

冷冻贮藏是当前肉品贮藏的最重要贮藏方式, 可以有效延长冷冻肉品的货架期^[1]。冷冻猪肉在贮藏过程中, 蛋白氧化、脂肪氧化和微生物及冰晶的传热传质等会大大降低其感官品质、食用品质及加工性能^[2-3]。当前在-18℃环境下贮藏的冷冻猪肉未通过冷冻猪肉品质指标对其进行约束, 在冷冻猪肉贮藏流通过程中对其品质的评判主要是通过感官评定或相关理化指标检测, 理化指标如酸价、过氧化值等, 其中酸价是评价猪肉脂质水解的指标, 可以综合反映脂质水解氧化程度, 已成为猪肉品质管理的重要技术参数之一^[4-5]; 过氧化值是反映油脂和脂质氧化状态的最常见指标之一, 脂质氧化生成初级产物为过氧化物, 当前检测方法主要为碘量法^[6]。但感官评价方法和理化指标检测方法评判需要耗费大量人力物力, 且检测结果易受到主观影响, 准确度不够高, 不适合大宗贮藏批量交易的检验要求, 因此亟需开发一种快速预测冷冻猪肉贮藏品质的检测方法。

拉曼光谱技术作为一种指纹识别图谱, 在肉品领域应用主要集中在检测肉中蛋白质结构特性^[7-8]、脂肪酸组成及结构变化^[9-10]、持水力^[11-12]、pH值^[13-14]、色泽和微生物等方面^[15-16], 通过对肉中官能团分子对应的特异拉曼光谱信号进行分析得到预测指标。但因为肉品组成成分复杂, 肉品拉曼光谱数据量较大且复杂, 因此多需要结合化学计量学方法提取相关特征信息^[17]。在研究预测脂肪相关组分及评价指标方面, 如赵芳等^[18]利用拉曼光谱技术预测猪皮下脂肪的碘值, 其结果显示应用区间偏最小二乘法筛选得到优选变量为 $1\ 106\sim 1\ 470\ \text{cm}^{-1}$, 且结合最优预处理方法和优选变量建立碘值验证模型验证相关系数 R_p (0.946 3) 和验证均方根误差 (2.539 1 g/100 g) 优于全波段建立完整脂肪样本碘值的验证模型 ($R_p = 0.931\ 4$, RMSEP=3.060 9 g/100 g)。Berhe等^[19]利用拉曼光谱技术预测猪皮下脂肪的总脂肪酸和单脂肪酸的含量, 结果显示拉曼光谱技术与总脂肪酸含量和单脂肪酸含量间具有较高的相关性 ($R_{cv}^2=0.78\sim 0.90$), 但

预测单脂肪酸含量需要通过总脂肪酸含量间接建立相关性。上述研究为利用拉曼光谱预测酸价和过氧化值提供了理论基础和方法依据, 但是采用拉曼光谱直接预测冷冻猪肉酸价和过氧化值的研究鲜见报道。

本实验基于拉曼光谱技术和化学计量学技术研究冷冻猪肉在冷冻贮藏过程中的酸价和过氧化值的变化, 从脂肪氧化角度研究冷冻猪肉在贮藏过程中的变化规律, 探明冷冻猪肉贮藏时间和酸价、过氧化值的关系, 建立拉曼光谱快速预测冷冻猪肉酸价和过氧化值的快速无损检测方法, 旨在为快速预测判断冷冻猪肉品质和贮藏时间提供一定技术支撑。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

冷冻猪IV号肉(后腿肉) 北京中瑞食品有限公司; 无水乙醚、无水乙醇、氢氧化钾标准滴定溶液、酚酞、碘化钾、三氯甲烷、冰乙酸、可溶性淀粉、硫代硫酸钠标准滴定溶液 国药集团化学试剂北京有限公司。

1.2 仪器与设备

Unfix Nemo-785便携式拉曼光谱仪 安菲克斯(北京)仪器有限公司; PGC 6002i天平 艾德姆衡器(武汉)有限公司; RS-JR80A绞肉机 合肥荣电实业股份有限公司; 循环水式多用真空泵 郑州长城科工贸有限公司; RE52CS-1旋转蒸发器、B-260恒温水浴锅 上海亚荣生化仪器厂。

1.3 方法

1.3.1 样品处理

选取北京当地三元猪作为研究对象。将宰后冷却成熟12 h的胴体, 分割取下猪IV号肉, 将其分成(750±100) g的样品, 用保鲜膜进行密封包装, 在-30℃环境下进行快速冻结, 并立即在相对湿度90%~95%、-18℃以下的冷藏库中储存, 冷藏库温度一昼夜

升降幅度不超过1℃。选取冷冻猪IV号肉贮藏过程中不同时间点进行检测,以冻结后入冷藏库前作为0 d,分别选取0、30、60、90、120、150、180、210、240、270、300、330、360 d 13个时间点进行检测,每次检测4个样品,每个样品3次平行检测,共52个样品。

1.3.2 拉曼光谱采集

设置拉曼光谱仪激光功率为500 mW,曝光时间为3 s,累积次数为1次,使用检测探头保持激光与样品距离为7.5 mm,采集冷冻猪IV号肉表面脂肪位置处光谱,每个样品采集9个点,采集点均匀分布在样品表面,取其平均值作为该样品的原始拉曼光谱。

1.3.3 酸价和过氧化值测定

将采集完光谱的样品立即用绞肉机进行充分绞碎备用,按照GB 5009.6—2016《食品中脂肪的测定》中索氏抽提法提取样品中的脂肪,进一步按照GB 5009.229—2016《食品中酸价的测定》和GB 5009.227—2016《食品中过氧化值的测定》中冷溶剂指示剂滴定法和滴定法分别测定样品的酸价和过氧化值。

1.3.4 分析方法

将样本按照Kennard Stone法^[20]以3:1比例分为校正集和验证集进行分析,数据处理采用MATLAB2014a软件编程实现。

由于激光光源功率变化、光强衰减引起的噪声、荧光背景等因素影响,所获得的拉曼光谱信号除了包含目标物质的信息外还包含了其他无关噪声信息和荧光背景信息,因此有必要应用化学计量学方法对原始光谱进行预处理以降低噪声和扣除荧光背景干扰^[21]。本研究预处理方法采用Savitzky-Golay 5点平滑方法(savitzky-golay 5 points smoothing, SG-5点平滑)和标准正态变量校正(standard normal variate correction, SNV)去除光谱噪声,其中SG-5点平滑是基于最小二乘原理的多项式平滑算法,可以有效去除噪声且较好保留原始光谱信息^[22],SNV可以有效消除光源功率变化、光强衰减等外部因素引起的拉曼光谱噪声^[23]。采用自适应迭代重加权惩罚最小二乘法(adaptive iterative re-weighted penalized least squares, airPLS)扣除荧光背景干扰,该方法快速灵活,可以在信噪比较低的情况下保持有效信号不变^[24]。

利用偏最小二乘回归(partial least squares regression, PLSR)方法建立酸价和过氧化值的全波段校正模型,并应用竞争性自适应加权算法(competitive adaptive reweighted sampling, CARS)确定特征拉曼位移变量,建立特征拉曼位移的PLSR模型,利用交叉验证方法和验证集进行模型验证。以交叉验证均方根误差(root mean square error of cross validation, RMSECV)、预测均方根误差(root mean square error of prediction, RMSEP)、校正集决定系数(R_c^2)、验证集决定系数(R_p^2)、范围误差比(ratio of performance to standard

deviate, RPD)作为模型的评价指标,当RMSECV和RMSEP较低, R_c^2 和 R_p^2 较高且RPD ≥ 1.9 时^[25],预测模型的准确度、稳定性和分辨能力达到最佳。

2 结果与分析

2.1 贮藏时间预测

根据1.3.3节方法测定得到所有样品的酸价和过氧化值,酸价结果在0.11~2.33 mg/g、过氧化值结果在0.09~11.10 g/100 g范围内分布。

根据不同贮藏时间的酸价和过氧化值结果,应用最小二乘法进行拟合,拟合结果如表1所示。其中,用过氧化值测定结果直接与贮藏时间建立的一元一次方程决定系数大于0.9, P值小于默认显著水平0.05,说明过氧化值与贮藏时间存在显著的线性回归关系。相反,酸价与贮藏时间不存在显著的线性回归关系($R^2=0.312 2$, $P=0.093 2 > 0.05$)。利用过氧化值和酸价共同预测贮藏时间拟合效果更好($R^2=0.936 5$, $P=0.016 0 < 0.05$)。这一结果可能是因为在该贮藏期内,冷冻猪肉脂质水解并不占主导,且水解产物可能会继续被氧化形成酸性物质,游离脂肪酸含量与贮藏时间不是线性相关,因此其导致酸价与贮藏时间的关系不是线性相关的^[26]。而过氧化值表征的是过氧化物含量,属于脂质氧化的初级代谢产物,可能是因为冷冻猪肉在贮藏12月内其脂质氧化未完全进入终止期,过氧化物的含量与贮藏时间呈线性关系^[27]。

表1 贮藏时间与酸价、过氧化值拟合结果

Table 1 Fitting results of storage time against acid value and peroxide value

检测指标	拟合方程	决定系数 R^2	P值
酸价	$y = 202.350 7x_1 + 81.425 2$	0.312 2	0.093 2
过氧化值	$y = 47.146 9x_2 - 28.268 3$	0.905 2	0.000 3
酸价+过氧化值	$y = 220.596 6x_1 + 25.581 6x_2 - 24.329 7$	0.936 5	0.016 0

注: y 表示冷冻猪肉贮藏时间(d), x_1 表示冷冻猪肉的酸价测定值(mg/g), x_2 表示冷冻猪肉的过氧化值测定值(g/100 g)。

2.2 拉曼光谱分析

由图1可以看出,样品表面脂肪的拉曼特征位移集中在1 000~1 800 cm^{-1} 和2 800 cm^{-1} 附近,其中1 064 cm^{-1} 和1 124 cm^{-1} 为C—C键伸缩振动,1 300 cm^{-1} 为—CH₂—弯曲振动,1 443 cm^{-1} 为—CH₂—剪切振动,1 658 cm^{-1} 为C=C伸缩振动,1 745 cm^{-1} 为C=O伸缩振动,2 725、2 834 cm^{-1} 和2 860 cm^{-1} 为—CH₃的对称振动,这些均为饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸的特征峰,可以表征脂肪的饱和程度,在一定程度上反映脂肪的氧化程度^[28-30]。图1b表示原始光谱经SG-5点平滑方法和airPLS预处理后的光谱平均值以及酸价过氧化值最大值样品光谱和酸价过氧化值最小值样品光谱,可以看出拉曼强度在特征位移位置上与酸价和过氧化值呈一定相关性。本实验结果中,酸价和过氧化值的最大值对应同一个样品,最小值也对应同一个样品。

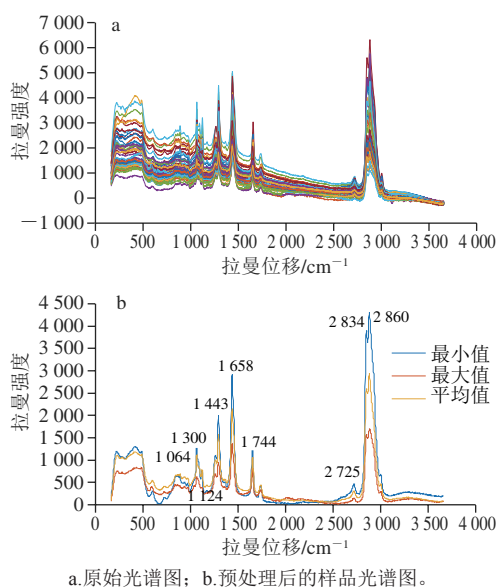


图1 拉曼光谱图
Fig.1 Raman spectra

2.3 酸价和过氧化值的全波段预测模型建立

应用预处理后的全波段拉曼强度建立酸价和过氧化值的预测模型,建模结果如表2所示。当使用SNV和airPLS方法对光谱预处理时,建立的PLSR模型预测酸价和过氧化值的效果均最好,其中酸价和过氧化值校正模型的 R^2_c 分别为0.88和0.82, RMSECV分别为0.36和2.86,验证集 R^2_p 分别为0.68和0.74, RMSEP分别为0.20和2.34。这可能是因为使用SNV方法预处理光谱后,拉曼光谱信息中因激光光源功率变化、光强衰减引起的噪声被消除,使用airPLS方法有效去除了荧光干扰^[31],二者结合处理效果较好。而当使用SG-5点平滑方法对拉曼光谱预处理后,建立的PLSR模型预测酸价和过氧化值的能力均变差,这可能是因为该方法对光谱进行平滑去除噪声处理,去掉了部分有效光谱信息^[32]。而预测酸价和过氧化值得模型RPD分别为2.20 (>1.90)和1.52 (<1.90),表明预测酸价的模型分辨能力较强,而预测过氧化值的模型分辨能力较弱,模型分辨能力有待进一步提高。

表2 全波段拉曼强度预测酸价和过氧化值结果

Table 2 Predicted acid value and peroxide value based on full-band Raman spectra		Raman spectra					
指标	预处理方法	LVs	R^2_c	R^2_p	RMSECV	RMSEP	RPD
酸价	Raw	8	0.76	0.54	0.44	0.25	1.76
	airPLS	7	0.79	0.63	0.38	0.27	1.63
	SG-5	8	0.70	0.54	0.45	0.25	1.76
	SNV	8	0.89	0.69	0.43	0.23	1.91
	SG-5+airPLS	5	0.76	0.62	0.40	0.26	1.69
	SNV+airPLS	8	0.88	0.68	0.36	0.20	2.20
过氧化值	Raw	9	0.85	0.71	3.11	2.55	1.39
	airPLS	7	0.71	0.36	2.81	3.62	0.98
	SG-5	9	0.65	0.61	3.34	3.05	1.16
	SNV	8	0.82	0.53	2.88	3.09	1.15
	SG-5+airPLS	8	0.59	0.40	3.26	3.56	1.00
	SNV+airPLS	8	0.82	0.74	2.86	2.34	1.52

2.4 酸价和过氧化值的特征波段预测模型建立

全波段拉曼光谱强度与酸价和过氧化值之间的PLSR系数结果如图2所示。可以看出,与酸价和过氧化值回归相关系数较高的拉曼强度大多集中在300~1700 cm^{-1} 和2500~3000 cm^{-1} 拉曼位移处。

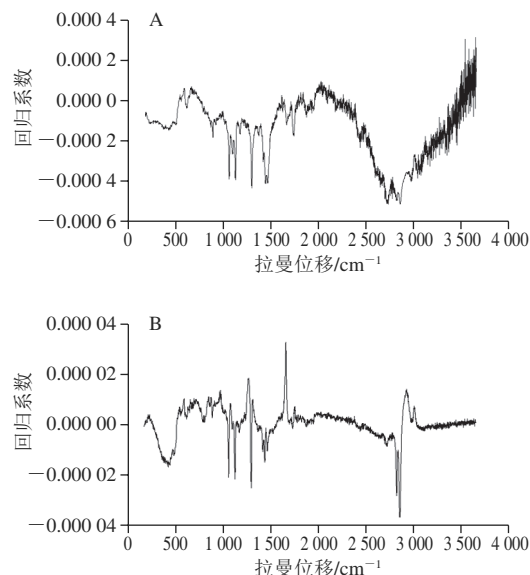


图2 过氧化值(A)和酸价(B)PLSR系数变化
Fig.2 Changes in regression coefficients with Raman shift

对经过SNV和airPLS预处理的拉曼光谱数据应用CARS算法,选取特征拉曼位移,建立CARS-PLSR的特征拉曼位移处的拉曼强度预测酸价和过氧化值模型。算法运行过程中,预测酸价和过氧化值的变量数、RMSECV和每个拉曼位移特征回归系数的变化情况如图3、4所示,随着样品运行次数的增加,单个酸价值和过氧化值的PLSR模型保留的样品拉曼位移变量数逐渐减少,且减少的速度由高到低,表明变量筛选过程是粗筛到细筛。当运行次数达到一定值时(酸价值运行38次、过氧化值运行35次),与预测酸价值和过氧化值的大量无关拉曼位移变量被剔除,RMSECV值最小,表明PLSR模型的预测能力最强,最终选取出变量子集和酸价值、过氧化值预测相关的特征拉曼位移变量,分别为53个和58个拉曼位移变量,分别为总变量数的2.93%和3.21%,如图5所示。可以看出,预测酸价和过氧化值的特征变量分别集中在495、1064、1124、1300、1443、1658、2834、2860 cm^{-1} 和1064、1124、1300、1443、2834、2860 cm^{-1} 拉曼位移附近,表明1064、1124、1300、1443、2834、2860 cm^{-1} 拉曼位移处代表的信息(C—C键伸缩振动、—CH₂—弯曲振动、—CH—剪切振动和—CH₃的对称振动)均对预测酸价和过氧化值变化贡献较大,但495 cm^{-1} 和1658 cm^{-1} 处代表的C—O—C对称变形^[33]和C=C伸缩振动仅对酸价的预测贡献较大。

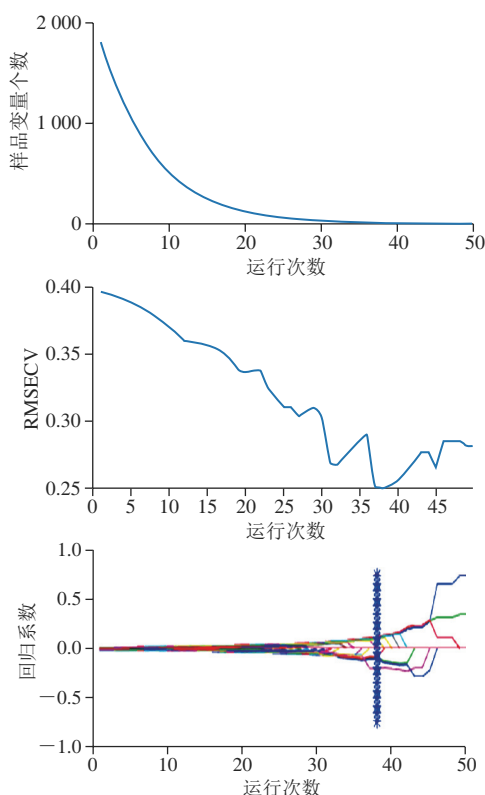


图3 CARS算法筛选酸价特征拉曼变量过程

Fig. 3 Extraction of characteristic Raman variables for acid value by CARS algorithm

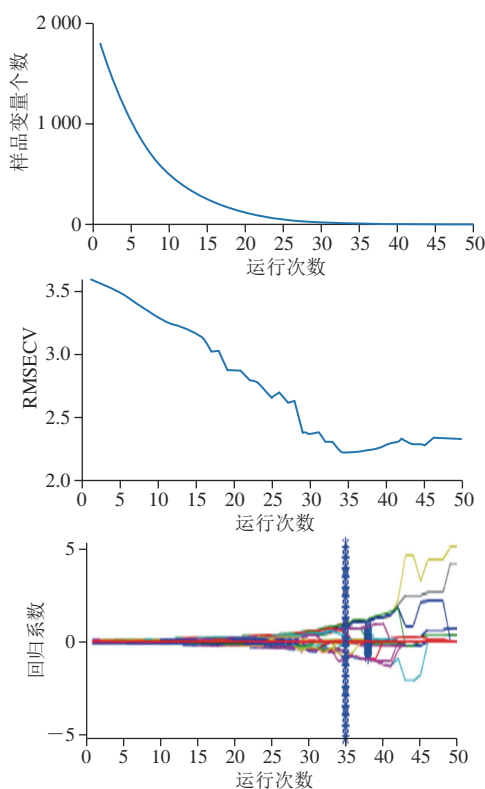


图4 CARS算法筛选过氧化值特征拉曼变量过程

Fig. 4 Extraction of characteristic Raman variables for peroxide value by CARS algorithm

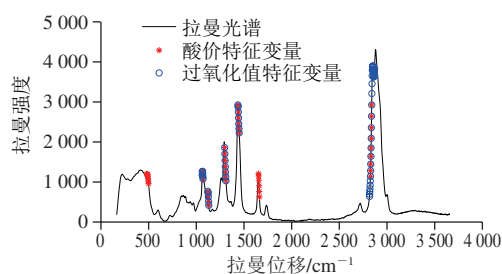


图5 CARS筛选拉曼特征变量

Fig. 5 Raman characteristic variables extracted by CARS algorithm

利用选择的特征拉曼位移处的拉曼强度建立酸价和过氧化值的CARS-PLSR模型(图6), 校正模型 R_p^2 分别为0.88和0.84, RMSECV分别为0.31和2.33, 验证集 R_p^2 分别为0.76和0.75, RMSEP分别为0.17和1.87, RPD分别为2.59和1.90。可以得到, CARS-PLSR模型得的效果稍优于全波段建模结果, 尤其预测过氧化值的模型 $RPD \geq 1.90$, 分辨能力得到提高, 表明CARS算法有效筛选的拉曼特征位移主要含有冷冻猪肉脂肪氧化程度预测的相关信息, 其他无关拉曼位移被尽可能剔除。这一结果也为确定表征冷冻猪肉脂肪氧化程度的拉曼特征位移提供依据。

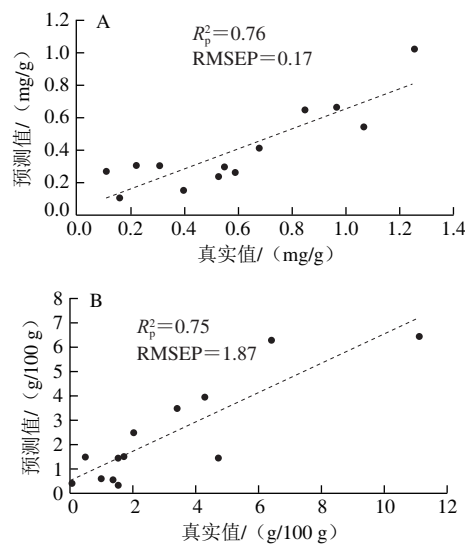


图6 CARS-PLSR预测酸价(A)和过氧化值(B)结果

Fig. 6 Prediction results of CARS-PLSR model for acid value (A) and peroxide value (B)

3 结论

结合拉曼光谱技术对不同贮藏时间的冷冻猪肉脂肪氧化程度评价指标进行研究, 得出了以下结论: 1) 在贮藏时间在0~360 d内, 冷冻猪肉过氧化值与贮藏时间的相关性($P=0.0003 < 0.05$)相比酸价与贮藏时间的相关性更为显著($P=0.0932 > 0.05$)。2) 对全波段光谱, 经SNV和airPLS预处理后的PLSR模型效果最好, 预测酸

价和过氧化值的 R^2 分别为0.88和0.82, RMSECV分别为0.36和2.86, 验证集 R_p^2 分别为0.68和0.74, RMSEP分别为0.20和2.34, RPD分别为2.20和1.52。3) CARS-PLSR模型仅使用2.93%和3.21%的变量, R^2 分别为0.88和0.84, RMSECV分别为0.31和2.33, R_p^2 分别为0.76和0.75, RMSEP分别为0.17和1.87, RPD分别为2.59和1.90, 有效提取了相关特征变量, 模型的预测效果、稳定性和分辨能力得到提高, 拉曼光谱可以有效检测冷冻猪肉的酸价和过氧化值。

本研究中的目标对象为冷冻猪IV号肉, 可以进一步增加不同研究对象种类和数量, 从而提高拉曼光谱技术在冷冻原料肉品质指标预测的应用范围。

参考文献:

- [1] 涂婷, 汤晓艳, 汤舒越, 等. 不同贮藏与冻融方式对猪肉中氨基酸含量的影响[J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(20): 174-179. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.028056.
- [2] 李喜丰. 冷却猪肉贮藏品质指标的研究与评价[D]. 郑州: 河南农业大学, 2014. DOI:10.27117/d.cnki.ghenu.2014.000029.
- [3] 谢安国. 冷冻冷藏过程中猪肉的光谱特性研究及其品质的快速检测[D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
- [4] 中国肉类协会. 冷冻肉冷藏规范: T/CMATB 7001—2020[S]. 北京: 中国肉类协会, 2020.
- [5] 乔晓玲. 肉类制品精深加工实用技术与质量管理[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2009: 120-123.
- [6] 刘孝沾, 孔永昌, 李丹. 肉和肉制品中脂肪氧化的研究进展[J]. 肉类工业, 2017(3): 47-49.
- [7] 张同刚, 罗瑞明, 李亚蕾, 等. 基于拉曼光谱法测定冷鲜牛肉中肌红蛋白相对含量[J]. 食品科学, 2018, 39(2): 210-214. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201802033.
- [8] CHEN Q M, XIE Y F, YU H, et al. Application of Raman spectroscopy in a correlation study between protein oxidation/denaturation and conformational changes in beef after repeated freeze-thaw[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2021. DOI:10.1111/ijfs.15394.
- [9] OLSEN E F, BAUSTAD C, EGELANDS DA L B, et al. Long-term stability of a Raman instrument determining iodine value in pork adipose tissue[J]. Meat Science, 2010, 85(1): 1-6. DOI:10.1016/j.meatsci.2009.12.008.
- [10] FOWLER S M, PONNAMPALAM E N, SCHMIDT H, et al. Prediction of intramuscular fat content and major fatty acid groups of lamb *M. longissimus lumborum* using Raman spectroscopy[J]. Meat Science, 2015, 110: 70-75. DOI:10.1016/j.meatsci.2015.06.016.
- [11] 李可, 闫路辉, 赵颖颖, 等. 拉曼光谱技术在肉品加工与品质控制中的研究进展[J]. 食品科学, 2019, 40(23): 298-304. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20181130-358.
- [12] FOWLER S M, SCHMIDT H, VEN R, et al. Preliminary investigation of the use of Raman spectroscopy to predict meat and eating quality traits of beef loins[J]. Meat Science, 2018, 138: 53-58. DOI:10.1016/j.meatsci.2018.01.002.
- [13] FOWLER S M, SCHMIDT H, VEN R, et al. Predicting meat quality traits of ovine *M. semimembranosus*, both fresh and following freezing and thawing, using a hand held Raman spectroscopic device[J]. Meat Science, 2015, 108: 138-144. DOI:10.1016/j.meatsci.2015.06.010.
- [14] NACHE M, HINRICHS J, SCHEIER R, et al. Prediction of the pH as indicator of porcine meat quality using Raman spectroscopy and metaheuristics[J]. Chemometrics & Intelligent Laboratory Systems, 2016, 154: 45-51. DOI:10.1016/j.chemolab.2016.03.011.
- [15] 周亚玲. 基于拉曼光谱技术的冷鲜牛肉贮藏中色泽变化特征研究[D]. 银川: 宁夏大学, 2018. DOI:CNKI:CDMD:2.1018.313210.
- [16] 俞婷, 周宝梅, 徐敏, 等. 食源性致病菌的表面增强拉曼光谱检测技术研究进展[J]. 分析测试学报, 2021, 40(4): 9.
- [17] BEGANOVIĆ A, HAWTHORNE L, BACH K, et al. Critical review on the utilization of handheld and portable raman spectrometry in meat science[J]. Foods, 2019, 8(2): 49. DOI:10.3390/foods8020049.
- [18] 赵芳, 彭彦昆. 区间偏最小二乘法结合拉曼光谱测定猪肉皮下脂肪的碘值[J]. 中国激光, 2017, 44(11): 249-255. DOI:10.3788/CJL201744.1111001.
- [19] BERHE D T, ESKILDSEN C E, LAMETSCH R, et al. Prediction of total fatty acid parameters and individual fatty acids in pork backfat using Raman spectroscopy and chemometrics: understanding the cage of covariance between highly correlated fat parameters[J]. Meat Science, 2016, 111: 18-26. DOI:10.1016/j.meatsci.2015.08.009.
- [20] 刘伟, 赵众, 袁洪福, 等. 光谱多元分析校正集和验证集样本分布优选方法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(4): 947-951. DOI:10.3964/j.issn.1000-0593(2014)04-0947-05.
- [21] MIYAKA R, ANDO M, HARADA R, et al. Rapid inspection method for investigating the heat processing conditions employed for chicken meat using Raman spectroscopy[J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2020, 129(6): 700-705. DOI:10.1016/j.jbiosc.2020.01.002.
- [22] SAVITZKY A. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures[J]. Analytical Chemistry, 1964, 36(8): 1627. DOI:10.1021/ac60214a047.
- [23] 严衍祿, 陈斌, 朱大洲. 近红外光谱分析的原理、技术与应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2013: 172-173.
- [24] 翟晨, 李永玉, 彭彦昆, 等. 表面增强拉曼光谱快速检测生鲜肉中的瘦肉精[J]. 农业工程学报, 2017, 33(7): 275-280. DOI:10.11975/j.issn.1002-6819.2017.07.036.
- [25] KAPPER C, KLONT R E, VERDONK J, et al. Prediction of pork quality with near infrared spectroscopy (NIRS): 1. Feasibility and robustness of NIRS measurements at laboratory scale[J]. Meat Science, 2012, 91(3): 294-299. DOI:10.1016/j.meatsci.2012.02.005.
- [26] DOMÍNGUEZ R, PATEIRO M, GAGAOUA M, et al. A comprehensive review on lipid oxidation in meat and meat products[J]. Antioxidants, 2019, 8(10): 429. DOI:10.3390/antiox8100429.
- [27] AMARAL A B, SILVA M V D, LANNES S C D S. Lipid oxidation in meat: mechanisms and protective factors: a review[J]. Food Science and Technology, 2018, 38(1): 1-15. DOI:10.1590/fst.32518.
- [28] BEATTIE J R, BELL S E J, MOSS B W. A critical evaluation of Raman spectroscopy for the analysis of lipids: fatty acid methyl esters[J]. Lipids, 2004, 39(5): 407-419. DOI:10.1007/s11745-004-1245-z.
- [29] LYNDGAARD L B, SØRENSEN K M, BERG F, et al. Depth profiling of porcine adipose tissue by Raman spectroscopy[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2012, 43(4): 482-489. DOI:10.1002/jrs.3067.
- [30] WENG Y M, WENG R H, TZENG C Y, et al. Structural analysis of triacylglycerols and edible oils by near-infrared Fourier transform Raman spectroscopy[J]. Applied Spectroscopy, 2003, 57(4): 413-418. DOI:10.1366/00037020360625952.
- [31] 彭彦昆. 农畜产品品质安全光学无损快速检测技术[M]. 北京: 科学出版社, 2016: 44-45.
- [32] 白京, 李家鹏, 邹昊, 等. 近红外光谱定性定量检测牛肉汉堡饼中猪肉掺假[J]. 食品科学, 2019, 40(8): 287-292. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20180802-016.
- [33] 多林希F R, 佛特利W G, 本特利F F. 有机化合物的特征拉曼频率[M]. 南京: 中国化学会, 1980: 22-24.