

鲫鱼新鲜度近红外定量预测模型的建立

刘欢, 徐文杰, 刘友明, 熊善柏

(华中农业大学食品科学技术学院, 国家大宗淡水鱼加工技术研发分中心(武汉), 湖北武汉 430070)

摘要: 为实现鲫鱼新鲜度的快速测定, 本文基于近红外漫反射光谱定量分析技术和化学计量学方法, 采集了 144 个鲫鱼鱼肉样品在 1000~1799 nm 范围内的光谱数据, 测定了鲫鱼样品的 pH、TVB-N 含量、TBA 含量和 K 值四种新鲜度指标; 在确定近红外光谱数据最佳预处理方法和适宜波段的基础上, 分别采用偏最小二乘法、主成分分析和 BP 人工神经网络技术、偏最小二乘法和 BP 人工神经网络技术建立了鲫鱼新鲜度定量预测模型。结果表明, 鲫鱼样品四种指标数据范围均较大, 可满足建模要求。以 pH 为鲜度指标时, 采用偏最小二乘法和 BP 人工神经网络技术建立的模型最好, 其定标相关系数为 0.9945; 以 TVB-N、TBA 和 K 值为鲜度指标时, 采用偏最小二乘法建立的模型最好, 其定标相关系数分别为 0.9857、0.9985 和 0.9952。建立的四种鲜度指标定量模型均具有较好的预测能力。

关键词: 近红外光谱; 鲫鱼; 新鲜度; 偏最小二乘; 主成分分析; 人工神经网络

文章编号: 1673-9078(2015)7-173-182

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.7.028

Establishment of Quantitative Model to Predict the Freshness of Crucian Carp (*Carassius auratus*) Based on Near-infrared Spectroscopy

LIU Huan, XU Wen-jie, LIU You-ming, XIONG Shan-bai

(College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, National R&D Branch Center for Conventional Freshwater Fish Processing (Wuhan), Wuhan 430070, China)

Abstract: To rapidly determine the freshness of crucian carp (*Carassius auratus*), near-infrared (NIR) diffuse reflectance spectroscopy-based quantitative analysis coupled with chemometric methods was used to collect spectral data in the range of 1000~1799 nm for 144 carp samples. Freshness quality indexes including pH, total volatile basic nitrogen (TVB-N) content, the thiobarbituric acid (TBA) value, and the K value were measured for all samples. After the optimum spectral pretreatment method and suitable spectra bands were determined, quantitative prediction models for crucian carp freshness were established using partial least squares (PLS) regression, principal component analysis (PCA) combined with back propagation artificial neural network (BP-ANN), and PLS combined with BP-ANN. The ranges of the four indicator values for crucian carp samples were wide and met the assumptions for modeling. When pH was used as the freshness indicator, the prediction model developed using PLS combined with BP-ANN was the best, and the correlation coefficient was 0.9945. When the TVB-N content, TBA value, and K value were used as freshness indicators, PLS prediction models were the best, and the corresponding correlation coefficients were 0.9857, 0.9985, and 0.9952, respectively. The established quantitative models for the four freshness indicators all had strong prediction capabilities.

Key words: near-infrared spectroscopy; crucian carp; freshness; partial least squares; principal component analysis; artificial neural network

由于经济的快速发展、家庭结构和生活习惯的变化, 越来越多的消费者更倾向于选择精深加工的调理产品。淡水鱼作为保障我国优质蛋白质供应的重要来源, 其生鲜调理制品在水产加工品中的比例逐步上升。生鲜调理水产品在贮藏过程中常因微生物和自身组织

收稿日期: 2014-09-16
基金项目: 国家现代农业产业技术体系专项基金 (CARS-46-23); 国家科技支撑计划(2013BAD19B10); 中央高校基本科研业务费专项资金(2013PY1085)
作者简介: 刘欢 (1992-), 女, 硕士研究生在读, 研究方向为水产品加工
作者简介: 刘友明 (1975-), 男, 博士, 副教授, 主要从事水产加工的研究

中酶的作用而导致鱼肉中发生一系列的物理和生化变化, 其中的蛋白质、脂肪等营养物质发生降解, 导致产品新鲜度发生变化。随着贮藏温度和时间的变化, 鱼肉的新鲜度逐渐下降。因此, 开发一种快速的新鲜度检测方法以满足对淡水鱼生鲜调理制品进行品质评价和分级的要求就逐步引起了人们的关注。在生鲜调理水产品贮藏过程中, 与营养物质相关的 C-H、N-H、O-H、C=O 等化学键的倍频及合频吸收谱带很大部分落在 1000~1799 nm 范围内的近红外光谱区, 因此, 鱼肉样品的近红外光谱中包含了大量有机组分的信

息,这也使得利用近红外光谱检测鱼类新鲜度成为可能。现有的研究表明,近红外光谱技术(NIR)是一种快速的分析技术,具有操作简单、绿色无污染等特点。该技术在近年来得到迅猛发展,已有许多研究将NIRS应用于水产品中蛋白质、脂肪、水分、微生物等指标的测定^[1-3]。

本实验室前期已基于近红外光谱技术,并利用偏最小二乘法分别建立了鲮、鲢、草鱼鱼肉新鲜度的近红外定量分析模型并且有较好的拟合度和预测能力^[4]。为得到准确性更高、稳定性更强的鲫鱼新鲜度近红外定量分析模型,本文在测定144个鱼肉样品新鲜度指标和采集各样品近红外光谱的基础上,在1000~1799 nm范围内分别采用偏最小二乘法、主成分分析和BP人工神经网络技术及偏最小二乘法和BP人工神经网络技术3种方法对鲫鱼原始光谱数据进行了建模分析,以期得到具有较高准确性和预测能力的近红外光谱技术鱼肉新鲜度定量分析模型,丰富鱼肉品质的检测方法,从而满足淡水鱼生鲜调理食品快速分级的技术要求。

1 材料与方法

1.1 材料

从武汉市集贸市场购买到不同季节、不同大小的鲫鱼,鱼体规格400~1000 g/尾,四批样品购买时间分别为2012年9月、2012年11月、2013年3月、2013年4月。

1.2 仪器与设备

Supnir-2720近红外光谱仪,杭州聚光科技股份有限公司;LC-20A高效液相色谱仪,日本岛津公司;ZORBAX SB-Aq液相色谱柱,美国安捷伦科技公司;FE20 pH计,梅特勒-托利多仪器有限公司;722S型可见分光光度计,上海精密科学仪器有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 鱼肉样本的制备

将购买到的鲜活原料鱼于10℃左右宰杀,取鱼背部和腹部肌肉混合、将样品鱼肉绞碎,然后分装、随机编号后放置到4℃冰箱中保存,放置时间不超过5 d。

1.3.2 鱼肉近红外光谱的采集

将鱼肉样品装入样品盒内,轻轻压平,排除样品盒底部的气泡。以装满1个容器作为1个试验样品,用Supnir-2720近红外光谱仪对样品进行光谱测定。近

红外光谱仪经30 min预热并进行白板参比和性能测试后开始光谱测定。采用与光谱仪配套的5 V卤钨灯作光源,探头位于光源侧面。卤钨灯置于鱼肉样品的正上方200 mm处,样品的光谱曲线为3次扫描所得的平均值。光谱测定条件:扫描波长为1000~1799 nm;仪器带宽为1 nm;扫描间隔为1 nm;光谱重复性优于0.2 nm;信噪比优于2000:1;工作温度范围为15~20℃;测量时间为3 s。

1.3.3 pH的测定

参考黄伟坤^[5]的方法测定,称取绞碎后的鱼肉10.00 g,加入新煮沸后冷却的蒸馏水100.0 mL,摇匀,静置30 min后过滤,取约50.0 mL滤液于烧杯中,用精密pH计测定。

1.3.4 挥发性盐基氮(TVB-N)的测定

参考GB 5009.44-2003^[6],采用微量扩散法测定。取3次平行测定的平均值。

$$\text{挥发性盐基氮含量(mg/100g)} = \frac{(V_1 - V_2) \times c \times 14}{m \times 1/100} \times 100$$

式中, V_1 为样品消耗盐酸标准滴定液体积,mL; V_2 为空白消耗盐酸标准滴定液体积,mL; c 为盐酸标准滴定液的实际浓度,mol/L; m 为试样质量,g。

1.3.5 硫代巴比妥酸的测定(TBA)

参考万建荣等^[7]的方法进行测定。取3次平行测定的平均值。

硫代巴比妥酸含量(mg MDA/kg) = $A \times 7.8$ (以丙二醛MDA含量计)

式中, A 为样品的吸光值。

1.3.6 K值的测定

参考Yokoyama等^[8]的方法进行测定。高效液相色谱(HPLC)检测条件:液相色谱柱ZORBAX SB-Aq(4.6×250 mm, 5 μm),流动相:A为0.05 mol/L磷酸二氢钾和磷酸一氢钾(1:1)溶液,用磷酸调pH至6.5,B为甲醇溶液,A:B=85:15,等度洗脱流速:0.7 mL/min,进样量为10 μL,检测波长为254 nm。

$$K\% = \frac{HxR + Hx}{ATP + ADP + AMP + IMP + HxR + Hx}$$

式中,ATP、ADP、AMP、IMP、Hx、HxR代表各种ATP关联物的含量。

1.3.7 建模方法与异常样品剔除

光谱数据采用近红外光谱仪自带的RIMP软件进行处理。对144个数据进行K-S分组,定标集为80%,验证集为20%。四种指标模型均用偏最小二乘法、主成分分析和BP人工神经网络技术、偏最小二乘法和BP人工神经网络技术3种方法建立,取最佳建模方法。

通过定标相关系数(coefficient of determination of calibration, R_c)、验证相关系数(correlation coefficient of validation, R_p)、定标标准偏差(standard error of calibration, SEC)、验证标准偏差(bias-corrected standard error of prediction, SEP)、交互验证标准误差(standard error of cross validation, SECV)等参数对模型进行内部验证,最后通过外部验证考察模型的准确性和适应性。剔除异常样本一般要遵循预测浓度残差、重构光谱残差、光谱 PLS 分解主成分得分的聚类分析以及杠杆值与学生化残差等标准^[9]。

2 结果与分析

2.1 鱼肉样本的光谱采集与化学分析结果

采集的 144 个鲫鱼样品近红外光谱数据,结果见图 1。

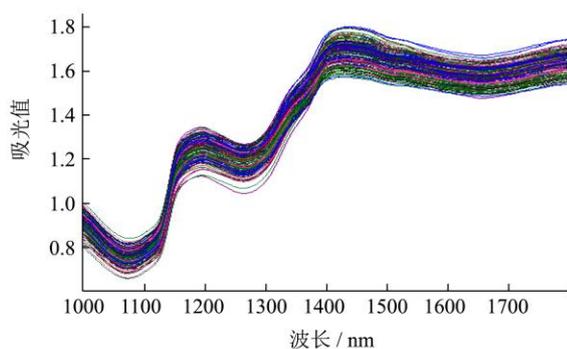


图 1 144 个鲫鱼样品近红外光谱图

Fig.1 NIR spectra of 144 crucian carp samples

新鲜度指标的化学分析结果见表 1。由表 1 可知,四种指标数据范围均较大,可满足近红外光谱技术定量建模的需求。

表 1 鲫鱼鱼肉新鲜度指标的化学分析统计结果

Table 1 Statistical results from the chemical analysis of crucian carp meat freshness

组分	样品数	最大值	最小值	平均值	方差
pH	144	7.23	6.58	6.91	0.14
TVB-N/(mg/100 g)	144	25.99	5.72	15.52	3.51
TBA/(mgMDA/kg)	144	3.34	0.24	1.29	0.51
K 值/%	144	78.73	17.89	59.03	20

2.2 鲫鱼新鲜度模型的建立

2.2.1 偏最小二乘回归模型

偏最小二乘法是 NIRS 定量分析中应用最多的多元校正方法。偏最小二乘法可以对光谱矩阵进行分解,同时也可以对浓度矩阵进行分解^[10-11],因此,偏最小

二乘法可以过滤掉原始数据矩阵中的无用信息,提高模型的精度。以 SECV、SEC 等为评价指标对模型的最佳光谱预处理方法和最优波段进行选择,SECV、SEC 和 SEP 越小, R_c 和 R_p 越高,表明模型精确度越高。采用偏最小二乘法建立模型时,20 种光谱预处理方法下 pH 模型的统计参数见表 2。

由表 2 可知,原始光谱数据经标准化处理后的模型定标集相关系数最高,故用偏最小二乘法建立的 pH 模型的最佳光谱预处理方法为标准化。在最优的光谱预处理方法下,不同波段的模型统计参数见表 3。由表 3 可知,波段范围为 1000~1650 nm 时,定标集相关系数最高,但验证集相关系数较低,且交互验证标准误差 SECV 较高,可能是出现了过拟合的现象。而波段范围为 1000~1799 nm 时,模型有较高的验证相关系数、较低的验证标准偏差和交互验证标准误差。因此,偏最小二乘法建立的 pH 模型最佳光谱波段范围为 1000~1799 nm。采用同样的方法得到偏最小二乘法建立的 TVB-N 含量、TBA 含量和 K 值模型的统计参数结果见表 4。四种指标最优模型的内部验证结果见表 5。

由表 4 和表 5 可知,采用偏最小二乘法建立的近红外定量模型时,pH、TVB-N、TBA 和 K 值模型的最佳光谱预处理方法分别为标准化、净分析信号、正交信号校正、净分析信号。最优波段分别为 1000~1799 nm、1000~1350 nm 和 1450~1799 nm、1000~1799 nm、1000~1700 nm。

2.2.2 主成分分析和 BP 人工神经网络模型

主成分分析是利用降维技术用少数几个综合变量来代替原始多个变量的方差-协方差结构,这些变量尽可能的保留了原始变量的信息,并且变量间不相关。神经网络是在信号和模式识别中应用非常广泛的一种大规模并行的非线性动力系统。神经网络的参数设置为:pH、TVB-N、TBA 和 K 值模型的输入层节点数均为 10,隐含层节点数分别为 10、10、10、15。输入层到隐含层的初始权重、隐含层到输出层的初始权重为-0.5~0.5 的随机数,隐含层的转化函数为线形函数,输出层的转化函数为对数函数,初始学习速率为 0.1,动量项为 0.9。采用主成分分析和 BP 神经网络技术建立模型,20 种光谱预处理方法下 pH 模型的统计参数见表 6。

由表 6 可知,原始光谱数据经标准化处理后的模型定标集相关系数和验证集相关系数均最高。因此,pH 模型的最佳光谱预处理方法为标准化。在最优的光谱预处理方法下,不同波段的模型统计参数见表 7。

表 2 鲫鱼 pH 模型最佳光谱预处理方法的确定

Table 2 Determination of the optimal spectral pretreatment method for the pH model of crucian carp

预处理方法	定标标准 偏差 SEC	定标相关 系数 Rc	交互验证标准 误差 SECV	验证标准 偏差 SEP	验证相关 系数 Rp
Savitzky-Golay 平滑、Savitzky-Golay 导数、多元散射校正、均值中心化	0.0734	0.8564	0.0856	0.0905	0.8164
Savitzky-Golay 平滑、Savitzky-Golay 导数、标准正态变量变换、均值中心化	0.0730	0.8579	0.0861	0.0908	0.8147
Savitzky-Golay 平滑、Savitzky-Golay 导数、去趋势校正、均值中心化	0.0835	0.8092	0.0947	0.1064	0.7107
Savitzky-Golay 平滑、差分求导、多元散射校正、均值中心化	0.0695	0.8723	0.0885	0.0867	0.8386
不进行预处理	0.0375	0.9669	0.0967	0.1176	0.7030
标准化	0.0229	0.9876	0.0672	0.0803	0.8514
多元散射校正、Savitzky-Golay 平滑	0.0512	0.9348	0.0860	0.0799	0.8559
Savitzky-Golay 平滑	0.0472	0.9487	0.0990	0.1174	0.7213
多元散射校正、标准化	0.0454	0.9485	0.0882	0.0962	0.7731
多元散射校正、Savitzky-Golay 导数	0.0444	0.9491	0.1035	0.1161	0.6519
多元散射校正	0.0318	0.9754	0.0809	0.0862	0.8323
净分析信号	0.0020	0.9799	0.0730	0.1192	0.6980
正交信号校正	0.0020	0.9799	0.0841	0.1192	0.6980
去趋势校正	0.0584	0.9214	0.1659	0.1611	0.5205
Savitzky-Golay 导数	0.1492	0.5622	0.2893	0.1847	0.2586
基线校正、标准正态变量变换	0.0319	0.9752	0.0802	0.0853	0.8345
多元散射校正、基线校正	0.0313	0.9761	0.0802	0.0859	0.8330
基线校正、Savitzky-Golay 导数	0.0764	0.8432	0.0900	0.0996	0.7662
Savitzky-Golay 平滑、Savitzky-Golay 导数、基线校正	0.1216	0.6727	0.1684	0.1606	0.5371
Savitzky-Golay 平滑、Savitzky-Golay 导数	0.1250	0.6750	0.1636	0.1575	0.5479

表 3 鱼肉 pH 模型最佳波段的确定

Table 3 Determination of optimal spectral bands for the pH model of crucian carp

波段/nm	定标标准偏 差 SEC	定标相关系 数 Rc	交互验证标准 误差 SECV	验证标准偏 差 SEP	验证相关系数 Rp
1000~1799	0.0229	0.9876	0.0672	0.0803	0.8514
1000~1350、1450~1799	0.0303	0.9779	0.0688	0.0846	0.8300
1000~1300、1700~1799	0.0721	0.8617	0.0774	0.0934	0.7906
1160~1350、1500~1799	0.0356	0.9690	0.0761	0.0887	0.8242
1000~1200、1300~1450	0.0779	0.8346	0.0787	0.1041	0.7332
1000~1200、1300~1650	0.0179	0.9925	0.0732	0.0893	0.8110
1000~1450	0.0782	0.8332	0.0788	0.1043	0.7331
1000~1650	0.0180	0.9924	0.0727	0.0865	0.8256
1000~1700	0.0330	0.9740	0.0715	0.0811	0.8498
1000~1760	0.0262	0.9836	0.0714	0.0852	0.8301

表 4 鲫鱼新鲜度偏最小二乘模型的最佳条件

Table 4 Optimum parameters for PLS models of the freshness of crucian carp

组分	波段范围/nm	预处理方法
pH	1000~1799	标准化
TVB-N	1000~1350、1450~1799	净分析信号
TBA	1000~1799	正交信号校正
K	1000~1700	净分析信号

表 5 鲫鱼新鲜度偏最小二乘模型的内部验证结果

Table 5 Internal validation results of PLS models of the freshness of crucian carp

组分	定标标准偏差 SEC	定标相关系数 Rc	交互验证标准 误差 SECV	验证标准偏差 SEP	验证相关系数 Rp
pH	0.0229	0.9876	0.0672	0.0803	0.8514
TVB-N	0.5647	0.9857	1.4005	2.9690	0.6045
TBA	0.0042	0.9985	0.2050	0.2653	0.8336
K	1.7755	0.9952	9.2040	15.2970	0.7398

表 6 20 种光谱预处理条件下主成分分析和人工神经网络建立的 pH 模型的统计参数

Table 6 Statistical parameters of the pH model established by PCA-AN with 20 different spectral pretreatments

预处理方法	定标标准 偏差 SEC	定标相关 系数 Rc	验证标准偏 差 SEP	验证相关系 数 Rp
Savitzky-Golay 平滑、Savitzky-Golay 导数、多元散射校正、均值中心化	0.1073	0.7943	0.1201	0.7732
Savitzky-Golay 平滑、Savitzky-Golay 导数、标准正态变量变换、均值中心化	0.1164	0.7937	0.1302	0.7428
Savitzky-Golay 平滑、Savitzky-Golay 导数、去趋势校正、均值中心化	0.1157	0.7533	0.1288	0.6795
Savitzky-Golay 平滑、差分求导、多元散射校正、均值中心化	0.1115	0.7587	0.1216	0.7650
不进行预处理	0.1429	0.7954	0.1525	0.7465
标准化	0.1563	0.8033	0.1626	0.7388
多元散射校正、Savitzky-Golay 平滑	0.1116	0.7505	0.1200	0.7563
Savitzky-Golay 平滑	0.1229	0.7941	0.1269	0.7602
多元散射校正、标准化	0.1235	0.7389	0.1295	0.7664
多元散射校正、Savitzky-Golay 导数	0.1534	0.6353	0.1611	0.6921
多元散射校正	0.1101	0.7555	0.1183	0.7605
净分析信号	0.1456	0.2453	0.1485	0.5109
正交信号校正	0.1460	0.2062	0.1480	0.5739
去趋势校正	0.1175	0.7120	0.1285	0.6558
Savitzky-Golay 导数	0.1191	0.6684	0.1134	0.6932
基线校正、标准正态变量变换	0.1137	0.7562	0.1227	0.7610
多元散射校正、基线校正	0.1356	0.7496	0.1473	0.7741
基线校正、Savitzky-Golay 导数	0.1191	0.6684	0.1134	0.6932
Savitzky-Golay 平滑、Savitzky-Golay 导数	0.1087	0.7945	0.1223	0.7726
Savitzky-Golay 导数、标准化	0.1195	0.7123	0.1256	0.7567

表 7 不同光谱波段条件下主成分分析和神经网络建立的 pH 模型的统计参数

Table 7 Statistical parameters of the pH model established by PCA-ANN with different spectral bands

波段/nm	定标标准偏差 SEC	定标相关系数 Rc	验证标准偏差 SEP	验证相关系数 Rp
1000~1799	0.1563	0.8033	0.1626	0.7388
1000~1350、1450~1799	0.0847	0.8196	0.0943	0.7899
1000~1300、1700~1799	0.1086	0.8137	0.1186	0.7605
1160~1350、1500~1799	0.1272	0.7839	0.1312	0.7593
1000~1200、1300~1450	0.1057	0.8016	0.1151	0.7667
1000~1200、1300~1650	0.1194	0.7907	0.1302	0.7466
1000~1450	0.1518	0.8028	0.1591	0.7386
1000~1650	0.1185	0.7908	0.1298	0.7487
1000~1700	0.1056	0.8124	0.1167	0.7661
1000~1760	0.1090	0.8014	0.1151	0.7734

表 8 鲫鱼新鲜度主成分分析和神经网络模型的最佳条件

Table 8 Optimum parameters of PCA-ANN models of the freshness of crucian carp

组分	波段范围/nm	预处理方法
pH	1000~1350、1450~1799	标准化
TVB-N	1000~1799	多元散射校正;标准化
TBA	1000~1799	标准化
K	1000~1799	标准化

由表 7 可知, 波段范围为 1000~1350 nm、1450~1799 nm 时, 模型具有最高的定标集和验证集相关系数, 且定标标准偏差较低。pH 模型的最佳光谱波段范围为 1000~1350 nm、1450~1799 nm。采用同样的方法得到另外三个指标模型的最佳光谱预处理方法和最佳光谱波段结果见表 8。所建最优模型的内部验证结果见表 9。由表 8 和表 9 可知, 采用主成分分析和 BP 神经网络技术建立的 pH、TBA 含量和 K 值近红

外定量模型最佳光谱预处理方法均为数据标准化, TVB-N 模型最佳光谱预处理方法均为多元散射校正和数据标准化, pH 模型的最佳波段范围为 1000~1350 nm、1450~1799 nm; 另外, 三个指标模型的最佳波段范围均为 1000~1799 nm。

表 9 鲫鱼新鲜度主成分分析和神经网络模型的内部验证结果

Table 9 Internal validation results of PCA-ANN models of the freshness of crucian carp

组分	定标标准偏差 SEC	定标相关系数 Rc	验证标准偏差 SEP	验证相关系数 Rp
pH	0.0847	0.8196	0.0943	0.7899
TVB-N	2.7960	0.7242	2.8863	0.5982
TBA	0.4781	0.6487	0.4913	0.4953
K	11.7230	0.8155	14.1910	0.7899

2.2.3 偏最小二乘和 BP 神经网络模型

表 10 20 种光谱预处理条件下偏最小二乘和神经网络建立的 pH 模型的统计参数

Table 10 Statistical parameters of the pH model established by PLS-ANN with 20 different spectral pretreatments

预处理方法	定标标准偏差 SEC	定标相关系数 Rc	验证标准偏差 SEP	验证相关系数 Rp
Savitzky-Golay 平滑、Savitzky-Golay 导数、多元散射校正、均值中心化	0.0487	0.9582	0.0964	0.7708
Savitzky-Golay 平滑、Savitzky-Golay 导数、标准正态变量变换、均值中心化	0.0486	0.9578	0.0954	0.7771
Savitzky-Golay 平滑、Savitzky-Golay 导数、去趋势校正、均值中心化	0.0638	0.9820	0.1148	0.6661
Savitzky-Golay 平滑、差分求导、多元散射校正、均值中心化	0.0468	0.9796	0.0934	0.7874
不进行预处理	0.0781	0.8589	0.0881	0.8272
标准化	0.0245	0.9945	0.0795	0.8669
多元散射校正、Savitzky-Golay 平滑	0.0253	0.9887	0.0768	0.8622

转下页

接上页

Savitzky-Golay 平滑	0.0782	0.8584	0.0835	0.8469
多元散射校正、Savitzky-Golay 导数	0.1116	0.9020	0.1267	0.6378
多元散射校正	0.0247	0.9953	0.0866	0.8354
净分析信号	0.1452	0.3078	0.1457	0.3218
正交信号校正	0.1432	0.3377	0.1376	0.5239
去趋势校正	0.0812	0.8453	0.1002	0.7557
Savitzky-Golay 导数	0.0949	0.8265	0.1153	0.6637
基线校正、标准正态变量变换	0.0255	0.9941	0.0857	0.8410
多元散射校正、基线校正	0.0243	0.9961	0.0875	0.8394
基线校正、Savitzky-Golay 导数	0.0811	0.8543	0.0939	0.7852
Savitzky-Golay 平滑、Savitzky-Golay 导数	0.0466	0.9882	0.1120	0.6903
Savitzky-Golay 导数、标准化	0.3676	0.9453	0.3430	0.7491
多元散射校正、Savitzky-Golay 导数、标准化	0.0628	0.9884	0.1176	0.6573

采用偏最小二乘和 BP 神经网络技术建立鲫鱼新鲜度模型,神经网络的参数设置为:pH 模型输入层节点数为 16,TVB-N、TBA 和 K 值模型输入层节点数为 10,四种指标数学模型隐含层节点数均为 10。20 种光谱预处理方法下 pH 模型的统计参数见表 10。

由表 10 可知,原始光谱数据经标准化处理后的模型,定标集和验证集相关系数均较高,因此,偏最小二乘法 and BP 神经网络建立的 pH 模型的最佳光谱预处理方法为标准化。在最优的光谱预处理方法下,

不同波段的模型统计参数见表 11。由表 11 可知,波段范围为 1000~1799 nm 时,定标集和验证集相关系数均较高,且定标标准偏差和验证标准偏差最低。因此,偏最小二乘和神经网络建立的 pH 模型的最佳光谱波段范围为 1000~1799 nm,采用同样的方法得到另外三个指标模型的最佳光谱预处理方法和最佳光谱波段结果见表 12。所建最优模型的内部验证结果见表 13。

表 11 不同光谱波段条件下偏最小二乘和神经网络建立的 pH 模型的统计参数

Table 11 Statistical parameters of the pH model established by PLS-ANN with different spectral bands

波段/nm	定标标准 偏差 SEC	定标相关 系数 Rc	验证标准 偏差 SEP	验证相关 系数 Rp
1000~1799	0.0245	0.9945	0.0795	0.8669
1000~1350、1450~1799	0.0251	0.9945	0.0831	0.8490
1000~1300、1700~1799	0.0254	0.9942	0.0908	0.8108
1160~1350、1500~1799	0.0249	0.9947	0.0928	0.7981
1000~1200、1300~1450	0.0577	0.9836	0.1174	0.6406
1000~1200、1300~1650	0.0251	0.9944	0.0905	0.8190
1000~1450	0.0251	0.9943	0.0813	0.8609
1000~1650	0.0255	0.9948	0.0870	0.8413
1000~1700	0.0248	0.9940	0.0879	0.8324
1000~1760	0.0248	0.9941	0.1151	0.6491

表 12 鲫鱼新鲜度偏最小二乘和神经网络模型的最佳条件

Table 12 Optimum parameters of PLS-ANN models of the freshness of crucian carp

组分	波段范围/nm	预处理方法
pH	1000~1799	标准化
TVB-N	1000~1799	多元散射校正;Savitzky-Golay 导数;标准化
TBA	1000~1799	多元散射校正;Savitzky-Golay 导数;标准化
K	1000~1799	多元散射校正;基线校正

表 13 鲫鱼新鲜度偏最小二乘和人工神经网络模型的内部验证结果

Table 13 Internal validation results of PLS-ANN models of the freshness of crucian carp

组分	定标标准偏差 SEC	定标相关系数 Rc	验证标准偏差 SEP	验证相关系数 Rp
pH	0.0245	0.9945	0.0795	0.8669
TVB-N	0.7843	0.9958	2.9223	0.5391
TBA	0.1581	0.9926	0.3400	0.6778
K	20.4710	0.9474	26.4870	0.8301

由表 12 和表 13 可知,采用偏最小二乘和 BP 人工神经网络技术建立的模型,四种新鲜度指标模型的最佳波段范围均为 1000~1799 nm, pH 模型的最佳光谱预处理方法为标准化; TVB-N 含量模型的最佳光谱预处理方法为多元散射校正、Savitzky-Golay 导数和标准化; TBA 含量模型的最佳光谱预处理方法为多元散射校正、Savitzky-Golay 导数和标准化, K 值模型的最佳光谱预处理方法为多元散射校正和基线校正。

2.2.4 最佳鲫鱼新鲜度模型的确定

根据 3 种方法建立的模型结果,采用偏最小二乘法及偏最小二乘和 BP 人工神经网络建立的两

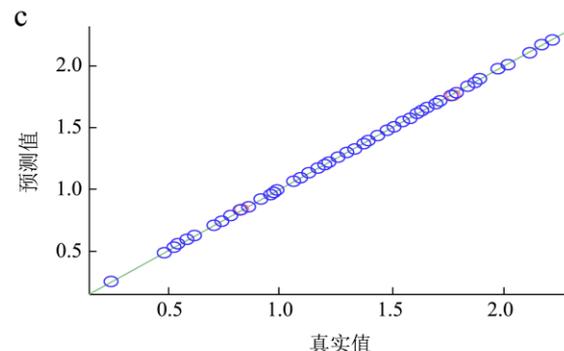
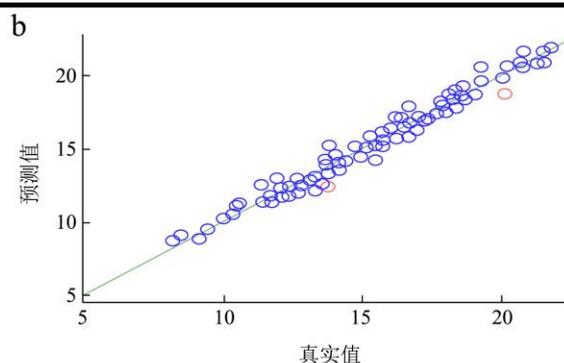
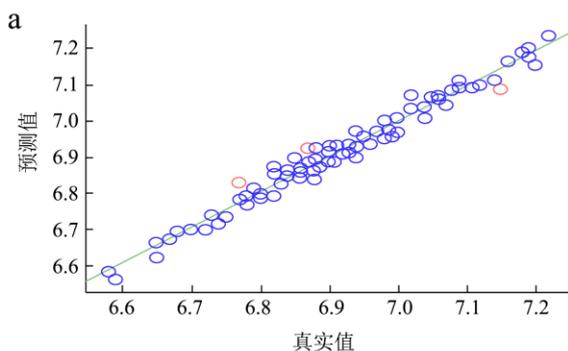
种新鲜度模型效果明显比用主成分分析和 BP 人工神经网络建立的模型好。pH 模型和 TBA 模型采用偏最小二乘和 BP 人工神经网络建立时,定标集和验证集相关系数最高。TVB-N 模型采用偏最小二乘和 BP 人工神经网络建立时,定标集相关系数最高,但验证集相关系数过低,故采用偏最小二乘法建立的模型最优。K 值模型采用偏最小二乘法建立时定标集相关系数最高,而且验证集相关系数比较高,故 K 值模型选用偏最小二乘法建立最佳。四种指标的最佳建模方法及内部验证结果见表 14。

表 14 鲫鱼新鲜度最佳建模方法及内部验证结果

Table 14 Internal validation results of optimum models of the freshness of crucian carp

组分	最佳建模方法	定标标准偏差 SEC	定标相关系数 Rc	验证标准偏差 SEP	验证相关系数 Rp
pH	偏最小二乘和 BP	0.0245	0.9945	0.0795	0.8669
	人工神经网络				
TVB-N	偏最小二乘法	0.5647	0.9857	0.0803	0.8514
TBA	偏最小二乘法	0.0042	0.9985	2.9690	0.6045
K	偏最小二乘法	1.7755	0.9952	0.2653	0.8336

所建立的四种新鲜度指标模型的定标相关系数都比较高,说明模型对未知样品有很好的预测能力。将光谱数据与鱼肉新鲜度指标的实测值在以上的最优条件下一一对应,拟合出鱼肉新鲜度指标模型,模型预测值与实测值的关系如图 2 所示。所建立的 pH、TVB-N 含量、TBA 含量和 K 值模型预测值与真实值关系的线性方程分别为 $y_1=0.86686x_1+0.919653$, $y_2=0.99837x_2+0.0064638$, $y_3=0.99994x_3+0.000067178$, $y_4=1.0005x_4-0.077811$ 。



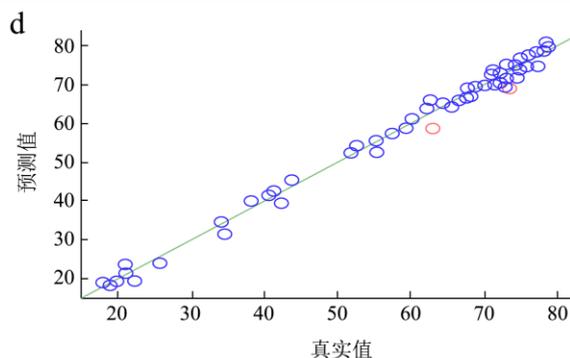


图 2 基于近红外光谱参数的鲫鱼新鲜度预测模型

Fig.2 Freshness prediction models of crucian carp based on near-infrared spectral parameters

注: a: pH 模型, b: TVB-N 含量模型, c: TBA 含量模型,

表 15 未知鲫鱼样品的预测结果

Table 15 Prediction results for unknown crucian carp samples

	pH			TVB-N			TBA			K 值		
	真值	预测值	偏差	真值	预测值	偏差	真值	预测值	偏差	真值	预测值	偏差
最大值/%	6.99	7.01	0.11	24.79	19.93	10.76	2.16	2.07	0.39	77.43	85.3	7.87
最小值/%	6.25	6.71	-0.63	9.42	10.52	-4.82	0.3	0.68	-0.64	18.42	25.14	6.72
平均值/%	6.61	6.86	-0.26	15.36	14.35	1.02	1.19	1.24	-0.05	54.74	55.83	-1.09
方差/%	0.03	0.01	0.04	11.98	6.3	7.78	0.21	0.1	0.07	0.04	0.04	0.05

3 讨论

本文鱼肉样品的采集考虑了季节、规格等因素对试验结果可能产生的影响,以保证模型的适用性。建立 pH 模型时,采用偏最小二乘法和 BP 神经网络技术建立的模型最优,但建立 TVB-N 含量、TBA 含量和 K 值模型时,采用偏最小二乘法效果最好,可能是偏最小二乘法是线性回归方法,而 BP 神经网络是一种非线性回归方法^[12],鲫鱼新鲜度模型可能更趋近于线性回归的原因。

本文分别采用偏最小二乘法、主成分分析和 BP 神经网络技术、偏最小二乘法和 BP 神经网络技术建立鲫鱼新鲜度近红外定量模型,用 NIRS 结合其他建模方法还有待于尝试,如主成分回归、多元线性分析。此外,在模型建立过程中,尚未考虑鲫鱼的品种、养殖环境和产地等因素,这些因素对所建立的模型是否有影响尚需进一步研究。

TVB-N 值是国标指定的新鲜度评价指标之一,是动物性食品由于酶和微生物的作用,在腐败过程中,使蛋白质分解而产生的一种含氮物质。已有学者利用了近红外光谱技术对猪肉^[13]和海水鱼^[14]的 TVB-N 含量进行了快速测定,其中建立的定标集的相关系数均低于 0.98。本文所建立的鲫鱼鱼肉 TVB-N 含量快速定量模型,其定标集的相关系数均高于 0.98,说明在

d: K 值模型。

2.3 鲫鱼新鲜度模型的检验

为检验建立的鲫鱼新鲜度指标定量模型的准确性,随机选取一些模型之外的样品对所建模型进行外部验证。采集验证集中样本的近红外光谱,调用所建立的鲫鱼鱼肉新鲜度指标模型分别对各样品指标进行计算得到预测值,并与各鱼肉样品的指标的实测值进行比较,结果见表 22,并对其进行 t 检验,鲫鱼新鲜度指标的 T 值分别为-6.83991、1.93120、-0.94173 和 -0.41027,均小于 $t(0.05, 28)=2.04841$,表明近红外光谱预测值与实测值之间不存在显著差异。

近红外光谱区域内含有大量与 TVB-N 含量、pH、TBA 含量和 K 值含量相关的信息,1000~1799 nm 的波长范围适用于鲫鱼鲜度的定量预测分析。

4 结论

采集了 144 个鲫鱼样品的近红外漫反射光谱,最优的光谱预处理方法与新鲜度指标的选择和建模方法有关。鲫鱼新鲜度近红外定量分析模型分别采用偏最小二乘法、主成分分析和 BP 神经网络技术、偏最小二乘法和 BP 神经网络技术 3 种方法建立。采用偏最小二乘和 BP 神经网络模型建立的 pH 模型最优,但采用偏最小二乘法建立的鲫鱼 TVB-N 含量、TBA 含量和 K 值模型最优。所建立的 pH、TVB-N、TBA 和 K 值最优模型的定标相关系数分别为 0.9945、0.9857、0.9985、0.9952,验证相关系数分别为 0.8669、0.8514、0.6045、0.8336。得到了具有较高准确性和预测能力的鲫鱼新鲜度定量预测模型。

参考文献

[1] Cozzolino D, Murray I. A review on the application of infrared technologies to determine and monitor composition and other quality characteristics in raw fish, fish products, and seafood [J]. Applied Spectroscopy Reviews, 2012, 47(3): 207-218

- [2] Liu D, Zeng X A, Sun D W. NIR spectroscopy and imaging techniques for evaluation of fish quality-a review [J]. Applied Spectroscopy Reviews, 2013, 48(8): 609-628
- [3] Khodabux K, L' Omelette M S S, Jhaumeer-Laulloo S, *et al.* Chemical and near-infrared determination of moisture, fat and protein in tuna fishes [J]. Food Chemistry, 2007, 102(3): 669-675
- [4] 谢雯雯,李俊杰,刘茹,等.基于近红外光谱技术的鱼肉新鲜度评价方法的建立[J].淡水渔业,2013,43(4):85-90
XIE Wen-wen, LI Jun-jie, LIU Ru, *et al.* Freshness evaluation of fish meat by near infrared spectroscopy [J]. Freshwater Fisheries, 2013, 43(4): 85-90
- [5] 黄伟坤.食品检验与分析[M].北京:中国轻工业出版社,1989
HUANG Wei-kun. Food inspection and analysis [M]. Beijing: China Light Industry Press, 1989
- [6] GB 5009.44-2003,肉与肉制品卫生标准的分析方法[S]
GB 5009.44-2003, Analysis of hygienic standard of meat and meat products [S]
- [7] 万建荣,洪玉著,奚印慈.水产食品化学分析手册[M].上海:上海科学技术出版社.1993
WAN Jian-rong, HONG Yu-zhu, XI Yin-ci. Aquatic Food Chemical Analysis Handbook [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1993
- [8] Yokoyama Y, Sakaguchi M, Kawai F, *et al.* Changes in concentration of ATP-related compounds in various tissues of oyster during ice storage [J]. Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries (Japan), 1992, 58: 2125-2136
- [9] 祝诗平.近红外光谱品质检测方法研究[D].北京:中国农业大学,2003
ZHU Shi-ping. Near infrared spectroscopy quality testing methods. Beijing: China Agricultural University, 2003
- [10] Schimann H, Joffre R, Roggy J C, *et al.* Evaluation of the recovery of microbial functions during soil restoration using near-infrared spectroscopy [J]. Applied Soil Ecology, 2007, 37(3): 223-232
- [11] Tewari J C, Dixit V, Cho B K, *et al.* Determination of origin and sugars of citrus fruits using genetic algorithm, correspondence analysis and partial least square combined with fiber optic NIR spectroscopy [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2008, 71(3): 1119-1127
- [12] 徐文杰,刘欢,陈东清,等.基于近红外光谱技术的鲢鱼营养成分的快速分析[J].食品安全质量检测学报,2014,5(2): 516-527
XU Wen-jie, LIU Huan, CHEN Dong-qing, *et al.* Fast analysis on nutrient of silver carp based on near infrared spectroscopy [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2014, 5(2): 516-527
- [13] Cai J, Chen Q, Wan X, *et al.* Determination of total volatile basic nitrogen (TVB-N) content and Warner-Bratzler shear force (WBSF) in pork using Fourier transform near infrared (FT-NIR) spectroscopy [J]. Food Chemistry, 2011, 126(3): 1354-1360
- [14] Cozzolino D, Murray I, Scaife J R. Near infrared reflectance spectroscopy in the prediction of chemical characteristics of minced raw fish [J]. Aquaculture Nutrition, 2002, 8(1): 1-6