

# 基于近红外光谱的大黄鱼新鲜度评价模型

徐富斌, 黄星奕\*, 丁然, 顾海洋, 姚丽娅, 戴煌

(江苏大学食品与生物工程学院, 镇江 212013)

**摘要:** **目的** 探索定量评价大黄鱼新鲜度的方法。**方法** 在整鱼背部采集近红外光谱, 将原始光谱预处理后分别与挥发性盐基氮(TVB-N)、菌落总数建立偏最小二乘(PLS)模型、区间偏最小二乘(iPLS)模型、向后区间偏最小二乘(biPLS)模型和联合区间偏最小二乘(siPLS)模型。**结果** biPLS模型的精度最高、预测性能最佳。TVB-N的biPLS模型的校正集和预测集相关系数分别为0.8371和0.7652; 菌落总数的biPLS模型的校正集和预测集相关系数分别为0.878和0.7009。**结论** 大黄鱼的近红外光谱信息与其TVB-N、菌落总数间都存在较高的相关性, 所建模型可以快速、无损地定量评价大黄鱼的新鲜度。

**关键词:** 大黄鱼; 近红外光谱; 挥发性盐基氮; 菌落总数; 新鲜度; 向后区间偏最小二乘

## Freshness evaluation model of *Pseudosciaena crocea* based on near-infrared spectra

XU Fu-Bin, HUANG Xing-Yi\*, DING Ran, GU Hai-Yang, YAO Li-Ya, DAI Huang

(School of Food and Biological Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

**ABSTRACT: Objective** To investigate a method for the quantitatively freshness evaluation of *Pseudosciaena crocea*. **Methods** Near-infrared spectra of the whole back of fish was adopted and preprocessed. Quantitative models of total volatile basic nitrogen (TVB-N) content and aerobic plate count were built with the processed spectra, respectively. The partial least squares (PLS), interval PLS (iPLS), backward interval partial least squares (biPLS) and synergy interval partial least squares (siPLS) algorithms were used for modeling. **Results** biPLS model had the highest accuracy and predicted the best performance. The optimal biPLS model of TVB-N was achieved with correlation coefficient ( $R_c=0.8371$ ) in calibration set and correlation coefficient ( $R_p=0.7652$ ) in prediction set. The optimal biPLS model of aerobic plate count was achieved with correlation coefficient ( $R_c=0.878$ ) in calibration set and correlation coefficient ( $R_p=0.7009$ ) in prediction set. **Conclusion** There is a high correlation between near-infrared spectra and TVB-N or aerobic plate count. Near-infrared spectroscopy with biPLS can be successfully applied as an accurate and non-destructive method for the determination of freshness of *Pseudosciaena crocea*.

**KEY WORDS:** *Pseudosciaena crocea*; near-infrared spectroscopy; total volatile basic nitrogen; aerobic plate count; freshness; backward interval partial least squares

基金项目: 公益性行业(农业)科研专项(201003008)

\*通讯作者: 黄星奕, 教授, 博士生导师, 主要研究方向: 农产品无损检测。E-mail: h\_xingyi@163.com

## 1 引言

大黄鱼(*Pseudosciaena crocea*)是我国四大经济鱼类之一<sup>[1]</sup>, 是优势养殖出口水产品, 超过 90% 的量以冰鲜整鱼的形式流通和消费<sup>[2]</sup>。但在实际的流通环节中经常脱离冷链温度<sup>[3]</sup>, 导致产品新鲜度不一。研究快速、准确、无损检测整鱼新鲜度的方法, 将大黄鱼按新鲜度分级, 对于提高产品品质和保障食品安全有重大意义。

鱼的新鲜度可以由理化指标和微生物指标来定量评价<sup>[4]</sup>。理化指标中最重要的一种是挥发性盐基氮(TVB-N), 是水产品在腐败过程中, 由于酶和细菌的作用使蛋白质分解, 产生的氨以及胺类等碱性含氮物质<sup>[5]</sup>。菌落总数作为一种评价食品被污染程度的微生物指标, 能够反映出食品的新鲜程度及生产过程的一般卫生状况<sup>[4]</sup>。但是, 检测 TVB-N、菌落总数的传统方法费时费力, 且破坏鱼体, 不适用于工业在线快速检测。

近红外光谱技术由于检测速度快、精度高, 样本无需复杂的前处理, 对有机物品质分析<sup>[6]</sup>的效果显著, 被广泛应用于非破坏性测定、原位分析和在线分析等<sup>[7]</sup>。国外已将近红外光谱技术应用于鱼片的新鲜度定性判别<sup>[8]</sup>, 鱼油中游离脂肪酸含量<sup>[9]</sup>以及鱼肉中水分、脂肪和蛋白质含量<sup>[10]</sup>检测等。国内, 近红外光谱技术已用于猪肉<sup>[11]</sup>、牛肉<sup>[12]</sup>和鸡蛋<sup>[13]</sup>等的品质检测, 但检测鱼新鲜度的研究极少, 通过采集整鱼的近红外光谱来无损地定量评价鱼新鲜度的方法尚未见报道。

本研究尝试用偏最小二乘(PLS)模型、区间偏最小二乘(iPLS)模型、向后区间偏最小二乘(biPLS)模型和联合区间偏最小二乘(siPLS)模型分别建立 TVB-N、菌落总数的近红外光谱模型, 从中筛选出最优模型, 旨在实现快速、准确、无损地定量评价大黄鱼整鱼的新鲜度。

## 2 材料与方法

### 2.1 试验材料

同一批次的冰鲜大黄鱼购于镇江欧尚超市, 100~150 g/尾。冰封装箱后迅速运往实验室, 去除鱼体表的碎冰后放入医用保存箱 4 °C 条件下贮藏。样本总数 130 尾, 每天取 13 个样本进行试验, 历时 10 d。

### 2.2 试验装置

采用美国 Thermo Scientific 公司的 Antaris II 型傅立叶变换近红外(FT-NIR)光谱仪。采集参数<sup>[14]</sup>: 光

纤漫反射探头, 扫描范围为 4000~10000 cm<sup>-1</sup>(1000~2500 nm), 扫描次数 16 次, 分辨率 4 cm<sup>-1</sup>, 每条光谱含有 1557 个变量, 光谱仪开机后预热 1 h。

根据中华人民共和国水产品行业标准 SC/T 3032-2007<sup>[15]</sup>的规定, 鱼在腐败过程中产生的 TVB-N 采用半微量定氮法测定, 测定装置是半微量定氮器。

### 2.3 光谱采集方法

对样本进行光谱采集前, 只需将样本体表的水擦去, 不做其它前处理。试验室温度控制在 25 °C。在整鱼的背部, 单侧面顺次选取 4 个采集点, 使用光纤漫反射探头分别采集其近红外光谱。鱼背上 4 个点对应的光谱, 代表整个鱼背的光谱信息。

### 2.4 TVB-N 测定

在采集近红外光谱后的样本的背部取肉, 根据标准 SC/T 3032-2007 的规定, 采用半微量定氮法测定 TVB-N, 结果见表 1, 单位为毫克每百克(mg/100 g)。

表 1 样本的 TVB-N 结果  
Table 1 TVB-N results of samples

时间(d)	TVB-N 含量(mg/100 g)	均值(mg/100 g)	标准偏差
1	22.2131~24.6448	24.0737	0.6301
2	20.1767~26.4745	23.7288	1.9357
3	22.1071~29.7906	25.7681	2.4121
4	24.0557~31.3724	27.8793	2.0512
5	28.9910~38.5852	33.3090	2.9914
6	26.5115~37.9401	32.0736	3.6143
7	26.2600~41.0214	31.3688	4.5309
8	29.9364~43.3565	35.2240	4.4918
9	31.1701~45.8612	38.0838	3.6544
10	35.9369~47.1446	42.5899	3.8179

### 2.5 菌落总数测定

近红外光谱采集完成后, 在样本的背部取肉, 根据食品中菌落总数国标 GB 4789.2-2010<sup>[16]</sup>的规定, 测定每个样本的菌落总数。实测菌落总数的数值取自自然对数, 结果见表 2。

## 3 结果与分析

### 3.1 TVB-N 数据分析

由表 1 中均值可知, 第 1 d 到第 10 d, 鱼的腐败程度逐渐加大, TVB-N 数据总体呈现上升趋势。第 1 d 的数据最集中, 这是因为所有样本属于同一批次, 在

表2 样本的菌落总数结果  
Table 2 Aerobic plate count results of samples

时间(d)	菌落总数	均值	标准偏差
1	11.0171~13.4497	11.9804	0.7574
2	10.7245~14.9577	12.5137	1.3453
3	11.6082~14.8558	13.2163	1.3870
4	12.8762~13.9108	13.4695	0.2771
5	13.5095~18.3694	15.1795	1.6428
6	13.4717~14.7208	14.0066	0.4196
7	14.3190~15.0863	14.6238	0.2730
8	14.5873~17.8319	15.4667	0.8200
9	17.4215~18.9048	18.1343	0.4832
10	17.1346~19.9976	18.3627	0.9614

第1 d 都是冰鲜的, 所以数据的标准偏差最小。随着时间的推移, 鱼的个体差异导致其腐败速度不同, 使得数据的离散程度逐渐加大, 第7 d 的数据最分散。样本在彻底腐败后, 数据的离散程度略微下降。

### 3.2 近红外光谱预处理

由于样本背部的厚度不均匀, 且鱼体表有一定斜度, 原始光谱(如图1)受此影响会比较分散。近红外光谱采集时, 噪声、基线漂移和平移等<sup>[17]</sup>会影响建模的可靠性, 因此建模前通常将原始光谱进行适当地预处理。尝试多元散射校正(MSC)、标准正交变换(SNV)、一阶导数(1<sup>st</sup> Der)及二阶导数(2<sup>nd</sup> Der)四种预处理<sup>[14]</sup>方法, 将预处理后的光谱用于全波段 PLS 建模, 结果见表3和表4。

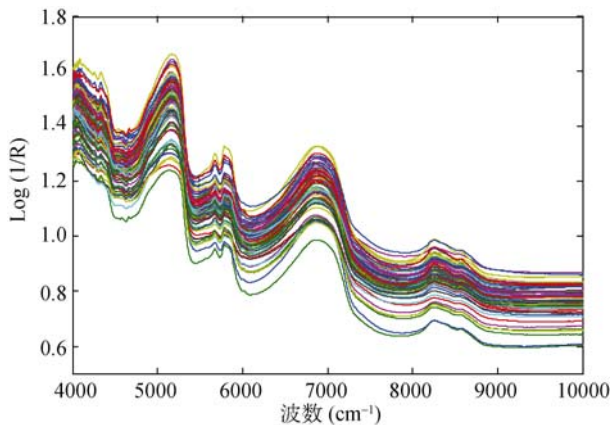


图1 大黄鱼原始近红外光谱  
Fig. 1 Original NIR spectra of samples

由表3和表4可知, 样本的近红外光谱与TVB-N建模, 预处理方法1<sup>st</sup> Der的效果最佳; 样本的近红外光谱与菌落总数建模, 预处理方法2<sup>nd</sup> Der的效果最

表3 不同预处理方法 TVB-N 的 PLS 模型结果对比  
Table 3 Comparison of various preprocessing methods using PLS model of TVB-N data

预处理方法	主因子数	校正集相关系数	RMSECV
无	10	0.6562	5.33
MSC	9	0.6615	5.27
SNV	9	0.6624	5.31
1 <sup>st</sup> Der	10	0.7331	4.79
2 <sup>nd</sup> Der	4	0.5445	5.83

表4 不同预处理方法菌落总数的 PLS 模型的结果对比

Table 4 Comparison of various preprocessing methods using PLS model of aerobic plate count

预处理方法	主因子数	校正集相关系数	RMSECV
无	6	0.6668	1.73
MSC	6	0.6715	1.73
SNV	6	0.6705	1.74
1 <sup>st</sup> Der	5	0.6212	1.84
2 <sup>nd</sup> Der	4	0.6828	1.71

佳。这是因为导数光谱既可以消除基线漂移或平缓背景干扰的影响, 也可以提供比原光谱更高的分辨率和更清晰的光谱轮廓变化<sup>[6]</sup>。经过1<sup>st</sup> Der预处理后的光谱如图2, 经过2<sup>nd</sup> Der预处理后的光谱如图3。

### 3.3 模型建立及优化

将130个样本数据划分为校正集和预测集, 其中校正集含87个样本, 预测集含43个样本。用PLS, iPLS, biPLS和siPLS算法将预处理后的光谱信号与TVB-N数据定量建模, 结果见表5, 筛选出最佳模型。同理筛选出光谱与菌落总数的最佳定量模型, 结果见表6。

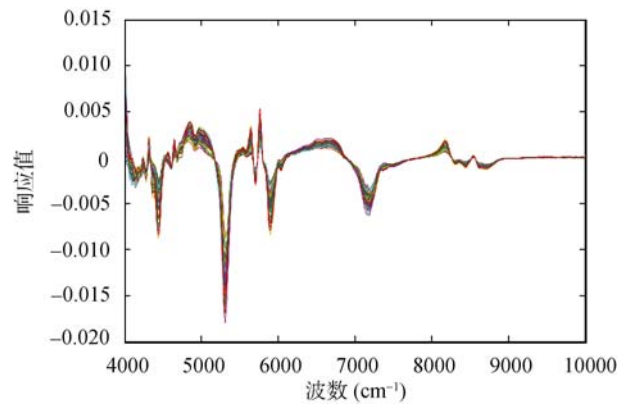


图2 1<sup>st</sup> Der 预处理后的光谱  
Fig. 2 1<sup>st</sup> Der preprocess NIR spectra of samples

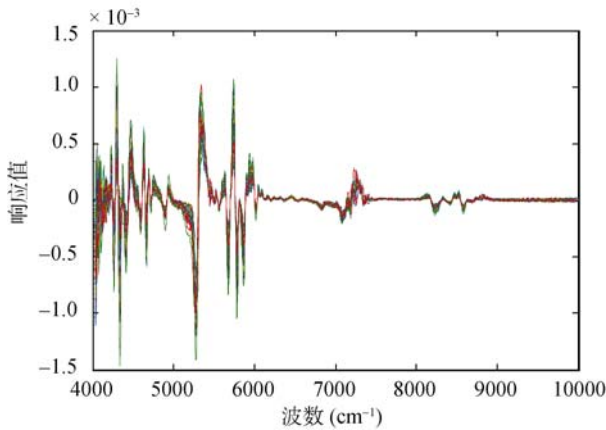


图 3 2<sup>nd</sup> Der 预处理后的光谱

Fig. 3 2<sup>nd</sup> Der preprocess NIR spectra of samples

由表 5 和表 6 可知, PLS 和 iPLS 所建模型效果欠佳。可能是由于 PLS 模型是在全光谱区域建模, 全光谱区内含冗余信息, 一定程度上降低了模型的相关性。而 iPLS 模型选择单一子区间建模, 有效信息涵盖不全, 预测能力不强。

biPLS 和 siPLS 模型都是将包含有效信息的区间联合起来建模, 效果比 PLS 和 iPLS 所建模型好。它们的差别是 siPLS 模型是通过不同区间个数的任意

组合而得到相关系数最大且误差最小的一个组合区间<sup>[14]</sup>, 而 biPLS 模型是基于整个光谱区域通过每次剔除一个区间的方法来剔除噪音信息<sup>[18]</sup>, 选择交互验证均方根值最小的区间组合建立模型。siPLS 模型最多联合 4 个子区间建模, 而 biPLS 模型联合多个子区间建模, 包含的有用光谱信息相对更多。从表 5 可看出, TVB-N 的 biPLS 和 siPLS 模型的最佳主因子数都是 10, 但是 biPLS 的校正集和预测集的相关系数均大于 siPLS, 其 RMSECV 和 RMSEP 均小于 siPLS。从表 6 可见, 菌落总数的 biPLS 模型的最佳主因子数是 10, 小于 siPLS 模型的最佳主因子数 11, 效率更高; 并且 biPLS 模型的校正集和预测集的相关系数更高而均方根误差更低。综合分析可知, 使用 biPLS 算法建立 TVB-N、菌落总数的近红外光谱模型精度更高、预测性能更佳。

大黄鱼新鲜度 biPLS 模型的校正集和预测集的相关系数有待进一步提高, 可能因为整鱼背部的厚度不均匀, 以及鱼体表是一个曲面, 光纤漫反射探头打光的方向不统一, 影响了原始光谱的采集, 进而对建模造成影响。

表 5 TVB-N 模型性能比较

Table 5 Comparison of TVB-N model performance

模型	主因子数	选择区间	校正集相关系数	RMSECV	预测集相关系数	RMSEP
PLS	10	全波段	0.7331	4.79	0.7869	4.43
iPLS	5	4983.16-5176(cm <sup>-1</sup> )	0.737	4.63	0.5436	6.4
biPLS	10	[26 27 21 6 13 22 15 2 5 8]	0.8371	3.76	0.7652	4.57
siPLS	10	[6 10 13 15]	0.822	3.93	0.7089	5.1

注: 针对 biPLS 模型, 选择区间[26 27 21 6 13 22 15 2 5 8], 其中数字表示所选子区间的编号, 将所选的 10 个子区间联合起来建模。

表 6 菌落总数模型性能比较

Table 6 Comparison of aerobic plate count model performance

模型	主因子数	选择区间	校正集相关系数	RMSECV	预测集相关系数	RMSEP
PLS	4	全波段	0.6828	1.71	0.7102	1.62
iPLS	3	6406.37-7004.19(cm <sup>-1</sup> )	0.7447	1.55	0.6379	1.81
biPLS	10	[21 10 26 11 23 27 15 22 18 13]	0.878	1.11	0.7009	1.83
siPLS	11	[6 7 11 13]	0.8343	1.28	0.6649	1.91

## 4 结论

直接采集大黄鱼整鱼的近红外光谱信息, 结合鱼新鲜度的两个化学检测指标(TVB-N 和菌落总数)建立定量模型, 评判整鱼的新鲜度。光谱信息与

TVB-N 所建 biPLS 模型的校正集相关系数和交互验证均方根误差分别为 0.8371 和 3.76, 预测集相关系数和预测均方根误差分别为 0.7652 和 4.57; 光谱信息与菌落总数所建 biPLS 模型的校正集相关系数和交互验证均方根误差分别为 0.878 和 1.11, 预测集相

关系数和预测均方根误差分别为 0.7009 和 1.83。本研究为快速、准确、无损地检测大黄鱼的新鲜度提供了理论基础,在后续研究中,有待进一步提高检测精度。

#### 参考文献

- [1] 张晶晶. 不同新鲜度养殖大黄鱼肉中特征性挥发物的研究[J]. 食品工业科技, 2012, 33(10): 79–84.
- [2] 杨宪时, 姜兴为, 李学英, 等. 伽马辐照对冰藏大黄鱼品质和货架期的影响[J]. 农业工程学报, 2011, 27(2): 376–381.
- [3] 郭全友, 王锡昌, 杨宪时, 等. 冷藏养殖大黄鱼指数腐败货架期模型的构建与评价[J]. 海洋渔业, 2010, 32(3): 326–331.
- [4] 文星, 梁志宏, 张根伟, 等. 基于稳态空间分辨光谱的猪肉新鲜度检测方法[J]. 农业工程学报, 2010, 26(9): 334–339.
- [5] GB/T 18108-2008 鲜海水鱼[S].
- [6] 严衍禄. 近红外光谱分析基础和应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2005.
- [7] 张荣, 吴文娟. 近红外光谱技术的定性和定量分析[J]. 化工时刊, 2011, 25(9): 36–38.
- [8] Sivertsen AH, Kimiya T, Heia K. Automatic freshness assessment of cod (*Gadus morhua*) fillets by Vis/Nir spectroscopy [J]. J Food Eng, 2011, 103: 317–323.
- [9] Cozzolino D, Murray I, Chree A, *et al.* Multivariate determination of free fatty acids and moisture in fish oils by partial least-squares regression and near-infrared spectroscopy [J]. LWT-Food Sci Technol, 2005, 38(8): 821–828.
- [10] Khodabux K, L'Omelette MSS, Jhaumeer-Laulloo S, *et al.* Chemical and near-infrared determination of moisture, fat and protein in tuna fishes [J]. Food Chem, 2007, 102(3): 669–675.
- [11] 蔡健荣, 万新民, 陈全胜. 近红外光谱法快速检测猪肉中挥发性盐基氮的含量[J]. 光学学报, 2009, 29(10): 2808–2812.
- [12] 王丽, 励建荣. 红外光谱技术在肉品品质鉴别中的应用[J]. 中国食品学报, 2010, 10(5): 232–236.
- [13] 林颢, 赵杰文, 陈全胜. 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.
- [14] 黄星奕, 钱媚, 徐富斌. 基于机器视觉和近红外光谱技术的杏干品质无损检测[J]. 农业工程学报, 2012, 28(7): 260–265.
- [15] SC/T 3032-2007 水产品中挥发性盐基氮的测定[S].
- [16] GB 4789.2-2010 食品微生物学检验 菌落总数测定[S].
- [17] 陆婉珍, 袁洪福, 徐广通, 等. 现代近红外光谱分析技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2000.
- [18] 万新民. 基于近红外光谱分析技术和计算机视觉技术的猪肉品质检测的研究[D]. 江苏大学, 2010.

(责任编辑: 赵静)

#### 作者简介



徐富斌, 硕士研究生, 研究方向: 计算机视觉。

E-mail: fubinxu@126.com



黄星奕, 教授, 博导, 主要研究方向: 农产品无损检测。

E-mail: h\_xingyi@163.com