

基于可视传感器阵列的鳊鱼新鲜度评价模型研究

穆丽君, 黄星奕*, 姚丽娅, 戴煌

(江苏大学食品与生物工程学院, 江苏 镇江 212013)

摘要: **目的** 建立基于可视传感器阵列的鳊鱼新鲜度评价模型。**方法** 研究采用可视传感阵列与鱼体进行无接触式反应, 提取阵列反应前后的颜色变化信息来表征鱼的气味特征; 同时根据行业标准 SC/T3032-2007 测得表征鱼新鲜度的挥发性盐基氮(TVB-N)含量; 将可视传感技术所得的特征信息与 TVB-N 指标含量进行关联, 分别建立基于可视传感技术鱼新鲜度评价的定性模型 BP 神经网络和联合间隔偏最小二乘法(siPLS)定量模型。**结果** BP 神经网络模型精度较高, 训练集正确率为 86.79%, 预测集正确率为 86.43%; siPLS 模型次之, 模型校正集和预测集的正确率分别为 82.52%和 80.67%。**结论** 可视传感器新技术所测得指标与 TVB-N 相关性较大, 可快速预测出鱼在储藏期间 TVB-N 的变化从而能够快速、无损地评价鱼类新鲜度。

关键词: 鳊鱼; 可视传感器阵列; 挥发性盐基氮; BP 神经网络; 联合间隔偏最小二乘法

Evaluating model of *Parabramis pekinensis*'s freshness based on visual sensor arrays

MU Li-Jun, HUANG Xing-Yi*, YAO Li-Ya, DAI Huang

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

ABSTRACT: Objective To establish evaluating models of *Parabramis pekinensis*'s freshness based on visual sensor arrays. **Methods** The visual sensor array was developed to react with fish odors without contact. The color changes of the sensor array before and after exposure to fish odors were used to represent the characteristic of fish's odor. Meanwhile, the content of total volatile basic nitrogen (TVB-N) of fish samples were measured according to SC/T3032-2007 standard. The freshness evaluating models were set up including qualitative model BP neural networks and synergy interval partial least squares (siPLS) quantitative model based on the color information obtained from visual sensor array and TVB-N measurements. **Results** BP neural networks model was more precise, with correct rate of 86.43% for training set, 86.07% for prediction set. The correct rate of siPLS model for calibration set and prediction set was 82.52% and 80.67%, respectively. **Conclusion** The visual sensor array could rapidly predict TVB-N content in fish because of the tight relationship between detection values of sensor arrays and TVB-N contents. It is feasible to evaluate the freshness of fish rapidly and non-destructively in this way.

KEY WORDS: *Parabramis pekinensis*; visual sensor arrays; total volatile basic nitrogen; BP neural networks; synergy interval partial least squares

1 引言

鱼肉是人类所需营养物质如蛋白质、氨基酸、脂肪等的重要来源, 是人们膳食的重要组成部分。鱼肉

营养价值高且脂肪含量比畜肉少, 含有 ω -3系列脂肪酸, 能延缓衰老。此外, 鱼中还含有丰富的维生素和矿物质, 因此, 鱼是深受消费者喜爱的健康食品^[1]。但是, 淡水鱼类中不饱和脂肪酸含量比较高, 比畜肉

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: 农产品无损检测技术。E-mail: h_xingyi@163.com

和禽肉更容易被氧化,同时鱼体细菌繁多,鱼体内蛋白易分解产生不良的气味,导致风味的改变,甚至危及消费者健康。

新鲜度是衡量鱼品质的一项重要指标。目前,世界各国主要以感官评定结合理化指标来评价鱼类新鲜度。但感官评定需要专业人员操作,主观性强。测定理化指标需耗时耗力,对样本有破坏性。随着仿生技术的发展以及人们对感官评定的客观要求,电子鼻、电子舌技术、近红外光谱法等快速检测方法逐渐用于鱼类新鲜度检测。其中,电子鼻技术以其快速、无损伤的优点,成为鱼新鲜度检测的研究热点,但传统电子鼻传感器易受到环境湿度的干扰,对硫醇、胺等金属键气体结合力弱,而这些气体往往是食品腐败的特征气体^[2-6]。

嗅觉可视化技术是人工嗅觉技术的一个分支,是指利用化学显色剂与待检测气体反应前后颜色发生变化这一性质来对待检测气体进行定性和定量分析的可视化方法^[7],具有快速、无损、高效,尤其是对温湿度不敏感等特点。本研究以鳊鱼为研究对象,采用卟啉化合物和 pH 指示剂制成可视传感器阵列,对 4 °C 恒温下储藏的鳊鱼进行跟踪检测,将传感器阵列的信号作为输入变量,建立挥发性盐基氮(TVB-N)的定量预测模型。旨在为预测鱼的 TVB-N 含量以及快速、无损、高效地评价鱼类新鲜度提供一种新方法。

2 材料与方法

2.1 试验样本

于镇江欧尚超市内挑选体型相近,体重为 400±10 g 的活鳊鱼(*Parabramis pekinensis*),装入盛有水的塑料箱中运回实验室。将鳊鱼从水中取出,擦干体表,装入保鲜袋贴好标签后在 4 °C 恒温冰箱中贮藏待测。

2.2 试验方法

2.2.1 传感器阵列的设计及检测

可视传感器检测所采用的设备为课题组前期工作自制的装备^[8]。鱼肉在腐败过程中,挥发性成分主要有包括烃类、醇类、醛类、酮类、酯类、酚类及含硫、含氮的化合物。针对鳊鱼的气味特点,以醛、酮和醇类化合物为目标气体,从多种卟啉化合物库中优选出 10 种对这些气体敏感的卟啉化合物和 6 种 pH 指示剂,制备出一个 4×4 的可视化传感器阵列,如图 1 所示。



图 1 可视化传感器阵列

Fig. 1 Visualization sensor arrays

检测鳊鱼时,先清洗整个气路系统,清除管路中的空气。再将样本放入集气反应室,使可视传感器阵列与鳊鱼样本的气味发生反应。用扫描仪获取可视传感器阵列反应前后的图像。每天取 35 个样本检测,连续测定 12 d,共 420 个样本。

2.2.2 TVB-N 含量测定

TVB-N 含量是评价鱼新鲜度的主要理化指标之一。鳊鱼 TVB-N 含量测定按 SC/T3032-2007 中的半微量凯式定氮法进行,按照水产行业新鲜度的卫生规定判定新鲜度。实验条件与可视化传感器检测保持一致。从可视传感器阵列每天所测的 35 个样本中,随机选取 15 个样本用于测定 TVB-N 含量,连续测定 12 d,共 180 个样本。

2.3 数据处理

2.3.1 可视传感器阵列颜色变化信息提取

可视化传感器与鳊鱼挥发性气味反应后颜色会发生变化。对传感器阵列变化前后的图像取差值,并用计算机图像处理技术进行数字化。得到阵列颜色变化值后,再对其进行分析^[9]。在 Matlab 7.0 环境下,对原始图像用中值滤波去噪,用阈值分割法将传感器图像从背景中分割出来。查找传感器阵列中每个传感器中心点,取中心点周围 100 个像素的 R、G、B 均值作为传感器颜色的表征值。将传感器反应前后差值图像的 R、G、B 均值作为传感器的响应信号,组成一个由 48(3×4×4)个特征值组成的向量。

2.3.2 BP 神经网络

BP 神经网络是 1986 年由 Rumelhart 和 McClelland 为首的科学家提出的,是一种按误差逆传播算法训练的多层前馈网络,是目前应用最广泛的神经网络模型之一^[10]。BP 神经网络能学习和存贮大量的输入-输出模式映射关系,而无需事前建立描述这种映射关系的数学方程。它采用最速下降法学习规则,通

过反向传播来不断调整网络的权值和阈值, 使网络的误差平方和最小。本研究建立一个输入层为 14 个神经元, 中间层为 15 个神经元, 输出层为 1 个神经元的 3 层 BP 神经网络, 用以对可视传感器阵列数据进行识别处理。利用所建立的 BP 神经网络对新鲜度的五个等级进行识别。

2.3.3 联合间隔偏最小二乘法 (siPLS)

siPLS 是建立在常规偏最小二乘法基础上的一种方法。它将同一次区间划分中精度较高的几个局部模型所在的子区间联合起来, 共同预测指标^[11]。其基本运算为: 对原始数据进行预处理后建立基于全部数据的偏最小二乘模型, 再将整个数据区域划分为多个等宽的子区间, 在每个子区间上进行偏最小二乘回归分析, 以交互验证时的均方根误差的值 (RMSECV) 作为各子区间上的偏最小二乘回归模型精度衡量标准, 比较全变量模型和各子区间模型的精度, 取出精度较好的几个模型所对应的子区间, 把这几个子区间联合起来进行偏最小二乘回归分析, 同样以 RMSECV 为各联合局部模型的精度衡量标准, 选取 RMSECV 最小时的联合子区间模型为最终模型。从 180 个测定 TVB-N 的样本中随机选取 120 个作为校正集建立 siPLS 模型, 其余的 60 个样本作为预测集来验证模型的稳定性。

3 结果与分析

3.1 TVB-N 检测结果

表 1 列出了测得的鳊鱼每天 TVB-N 含量均值。根据新鲜度卫生规定, 水产品低温贮藏下, TVB-N 含量在 20 mg/100 g 以内为新鲜, 在 25 mg/100 g 以上已腐败。本研究根据 TVB-N 实测结果将鳊鱼新鲜度分为五个等级: 新鲜、次新鲜、次腐败、腐败、特腐败。由表 1 可知, 样本在 4 °C 下储藏 2 d, 仍是新鲜的; 储藏 3~5 d, TVB-N 含量继续增加, 逐渐接近指标 25 mg/100 g, 定为次新鲜; 此间鱼体开始变质, 鱼肉发生水解; 储藏 6~8 d, TVB-N 含量超过 25 mg/100 g, 定为次腐败。储藏 8 d 后, TVB-N 值急剧上升, 已大大超过指标 25 mg/100 g, 说明腐败速度加快。

3.2 不同储藏期鳊鱼样本的传感器响应特征图像

图 2 分别列出了可视化传感器阵列与鳊鱼气味反应后的特征图像。由图可知, 传感器对鳊鱼气味的反应范围随着贮藏时间的延长而逐渐扩大。由于鳊鱼在不同的储藏期内, 其气味成分和浓度不断改变, 导致每幅图像的颜色变化有所不同。由图 2(a-1 d), (b-2 d) 可知, 冷藏初期新鲜度高, 挥发性成分较少, 大多为烃类, 和长链醇类, 很少能与 pH 指示剂和卟啉反应,

表 1 4 °C 储藏下鳊鱼 TVB-N 含量变化
Table 1 Changes of *Parabramis pekinensis*'s TVB-N at 4 °C (mg/100 g)

新鲜度等级	新鲜		次新鲜		腐败							
	1	2	3	4	5	次腐败	腐败	特腐败				
天数 (d)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
TVB-N (mg/100g)	11.43	14.45	23.50	23.17	24.80	30.17	31.76	33.16	45.88	72.10	71.46	85.70

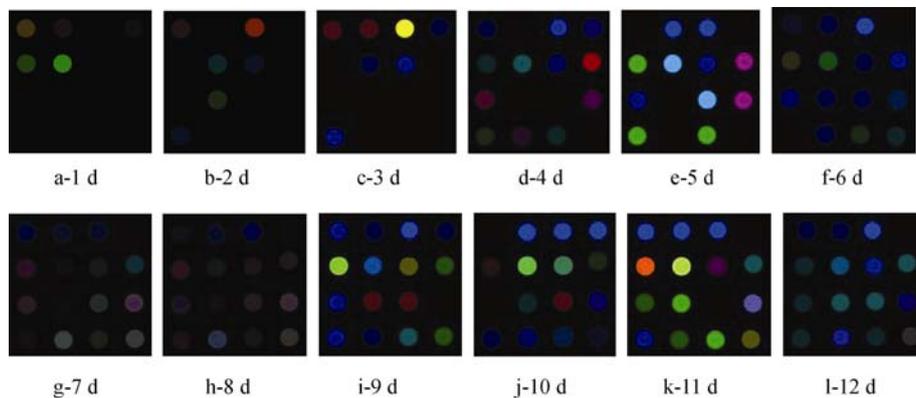


图 2 鳊鱼 4 °C 储藏下 1~12 d 的传感器响应特征图像

Fig. 2 Characteristic images of *Parabramis pekinensis* stored at 4 °C during 1~12 d

只能与卟啉发生非特异吸附作用来改变卟啉的光谱, 从而使其颜色发生变化; 在第 3 d 至 5 d(图 2(c-3 d), (d-4 d), (e-5 d))的贮藏期内, 传感器阵列变化逐渐显著, 鳊鱼处于次新鲜期, 鳊鱼的品质开始下降, 开始产生含氮、含硫的腐败性气味, 卟啉类化合物易与这些腐败性气体发生特异性吸附, 形成配位键($\pi-\pi$ 大环配位, 电子对形成配位键)。随着贮藏时间的延长, 鱼体的腐败化合物逐渐多, 可以看到鳊鱼储藏 6 d 以后, 传感器的颜色变化十分显著, 同时酸类化合物也大大增加, 与传感器中的 pH 指示剂发生反应, 从而引起颜色变化; 从图 i 可以看到, 第九天(图 2(i-9 d))以后, 传感器的颜色变化都很显著, 鱼体已经彻底腐败, 并且腐败性气体含量也大量增加。

3.3 BP 神经网络建模

采用 2.3.2 所建 BP 神经网络对鳊鱼新鲜度进行识别, 网络相关参数为: 初始权重 0.2, 学习比率 0.1, 动量因子为 0.1。根据 TVB-N 测定结果将 BP 网络输出的鳊鱼新鲜度定为五个等级(新鲜、次新鲜、次腐败、腐败、特腐败)。网络输入值为传感器阵列差值图像的 R、G、B 均值。由 2.3.1 可知, 所得原始数据向量为 48 维($3 \times 4 \times 4$)。采用主成分分析对其进行降维,

取主成分数 11 至 16 进行比较。表 2 列出了不同主成分数下模型的识别率。由表可知, 当提取前 14 个主成分作为输入变量时, 模型最优, 训练集和预测集的正确率分别达到 86.79%, 86.43%。420 个实验样本中随机抽取 280 个样本作为训练集, 其余 140 个样本组成预测集数据。

3.4 siPLS 建模

siPLS 先对全局变量划分成多个子区间, 再联合几个建立偏最小二乘模型较优的子区间建模, 经比较后, 得出最优联合区间的模型, 分别对不同划分区间的模型进行比较。首先将数据划分为 9~14 个子区间后, 比较各自最优联合模型的建模区域, 再以联合模型的 RMSECV 来衡量各模型的精度, RMSECV 越小表明模型的精确度越高。表 3 列出了 9~14 个子区间下最优联合模型的建模区域, 由表 3 可知, 将数据划分为 12 个子区间, 主因子数取 5, 并采用第 2、5、7、8 区间组合时, 模型最优。图 3(a), 图 3(b)分别是基于气味特征信息的 TVB-N 的 siPLS 模型训练集和预测集模型的结果, 其正确率分别为 82.52% 和 80.67%。

表 2 不同主成分因子下 BP 神经网络模型判别结果

Table 2 Discrimination results of BP neural networks with different PCs

主成分数	训练集			预测集		
	样本数	正确分类数	识别正确率(%)	样本数	正确分类数	识别正确率(%)
11	280	224	80	140	110	78.57
12	280	230	82.14	140	116	82.86
13	280	237	84.64	140	112	80.00
14	280	243	86.79	140	121	86.43
15	280	230	82.14	140	119	85.00
16	280	240	85.71	140	124	88.57

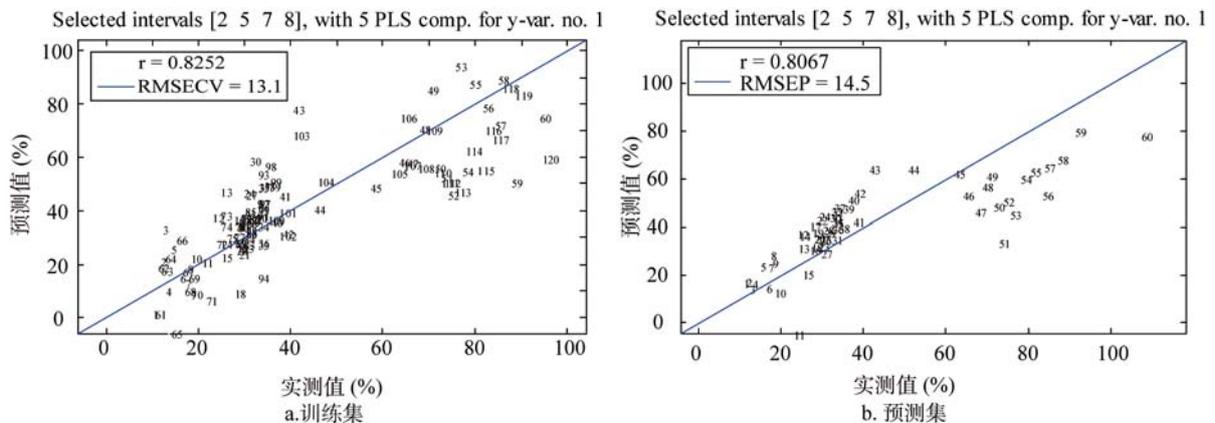


图 3 TVB-N 质量分数 siPLS 模型预测值与实测值的相关关系

Fig. 3 The relationship of predicted TVB-N and measured TVB-N by siPLS method

表 3 选择不同数据区域的 siPLS 模型的统计结果

Table 3 Results of siPLS calibration model with different spectral regions

区间个数	主因子数	入选区间	RMSECV	RMSEP
9	3	1、9	14.4	16.8
10	5	3、4、6	13.9	16.2
11	5	2、4、6、7	13.1	14.7
12	5	2、5、7、8	13.1	14.5
13	4	5、7、8	13.4	16.3
14	3	2、5、14	13.4	16.3

4 结 论

研究采用可视传感器阵列与鱼气味反应前后的颜色变化信息, 与表征鱼新鲜度的化学指标(TVB-N 含量)进行建模, 分别建立了定性和定量的鱼新鲜度评价的 BP 神经网络模型和 siPLS 模型。其中, 当主成分分数取 14 时, BP 神经网络模型最佳, 训练集和预测集的正确率分别达到 86.79%, 86.43%; 子区间数取 12, 主因子数取 5, 并采用第 2、5、7、8 区间组合时, siPLS 模型最佳, 训练集和预测集的正确率分别达到 82.52%, 80.67%。研究表明, 可视传感器阵列采集到的气味信息与 TVB-N 含量相关性高, 基于可视传感器技术建立的鱼新鲜度评价模型判别精度较高; 基于可视传感器技术的鱼新鲜度在线无损、快速检测方法是可行的。

参考文献

- [1] 黄晓钰, 余海虎. 冷藏期间淡水鱼新鲜度变化的研究[J]. 华南农业大学学报, 1997, 18 (3): 100-104.
- [2] 韩剑众, 黄丽娟, 顾振宇, 等. 基于电子舌的鱼肉品质及新鲜度评价[J]. 农业工程学报, 2008, 24(12): 141-144.
- [3] 汪敏, 赵晔. 电子鼻和电子舌在鱼肉鲜度评价中的应用研究

[J]. 肉类研究, 2009, 6: 63-65.

- [4] 崔海英, 曾名勇. 鱼肉鲜度快速检测技术新进展[J]. 水产科学, 2004, 25(17): 56-58.
- [5] 田灏, 陆利霞, 熊晓辉. 鱼肉鲜度快速检测技术进展[J]. 食品工业科技, 2008, 29(07): 286-288.
- [6] Boothe DDH, Arnold JW . Electronic nose analysis of volatile compounds from poultry meat samples fresh and after refrigerated storage [J]. J Sci Food Agr, 2002, 82: 315-322 .
- [7] Zhang C, Bailey DP, Suslick KS. Colorimetric Sensor Arrays for the Analysis of Beers: A Feasibility Study [J]. J Agric Food Chem, 2006, 54(14): 4925-4931.
- [8] 邹小波, 张建, 赵杰文. 嗅觉可视化技术及其对四种食醋的识别[J]. 农业工程学报, 2008, 24(6): 165-168.
- [9] 黄星奕, 辛君伟, 赵杰文, 等. 可视化传感技术在桃子质量评价中的应用[J]. 江苏大学学报: 自然科学版, 2009, 30(5): 433-436.
- [10] 葛哲学, 孙志强. 神经网络理论与 MATLAB R2007 实现[M]. 北京: 电子工业出版社, 2007.
- [11] 黄晓玮, 王开亮, 石吉勇, 等. 近红外光谱结合不同偏最小二乘法无损检测食醋中总酸含量[J]. 中国调味品, 2011, 36(1): 107-113.

(责任编辑: 赵静)

作者简介



穆丽君, 硕士, 研究方向: 农产品无损检测技术。

E-mail: mulijunycshi@126.com



黄星奕, 教授, 博士生导师, 主要研究方向: 农产品无损检测技术。

E-mail: h_xingyi@163.com