

肉品挥发性盐基氮的高光谱无损快速检测

张雷蕾, 彭彦昆*, 陶斐斐, 赵松玮, 宋育霖

(中国农业大学工学院, 北京 100083)

摘要: **目的** 建立利用高光谱成像技术对生鲜猪肉的挥发性盐基氮含量进行快速无损检测的方法。**方法** 利用 400~1100 nm 光谱范围的高光谱成像系统, 获取猪肉表面的高光谱图像信息, 通过洛伦兹函数对其表面的扩散信息进行拟合, 结合偏最小二乘回归和多元线性回归两种方法, 分别建立预测猪肉 TVB-N 含量的预测模型。**结果** 利用洛伦兹三参数组合[abc]结合 MLR 方法建立预测猪肉 TVB-N 含量的模型效果优于 PLSR 模型, 预测相关系数达到 0.90, 标准差为 4.67。**结论** 高光谱成像技术可以快速无损检测肉品挥发性盐基氮。**关键词:** 挥发性盐基氮; 高光谱成像技术; 洛伦兹函数; 偏最小二乘回归; 多元线性回归; 无损检测

Rapid non-destructive detection of total volatile basic nitrogen in pork using hyperspectral technique

ZHANG Lei-Lei, PENG Yan-Kun*, TAO Fei-Fei, ZHAO Song-Wei, SONG Yu-Lin

(College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

ABSTRACT: Objective To develop a rapid non-destructive method to predict total volatile basic nitrogen (TVB-N) in pork by hyperspectral imaging technology. **Methods** Hyperspectral scattering images were collected from the pork surface at the range of 400~1100 nm. The spectral scattering profiles at individual wavelength were fitted accurately by Lorentzian distribution (LD) function. The partial least square regression (PLSR) and multiple linear regression (MLR) methods were used to establish the prediction models. **Results** The MLR model based on combinations of LD “parameter spectra”[abc] was better than PLSR model. The correlation coefficients of validation (R_v) for prediction of TVB-N was 0.90, and the standard error of prediction (SEP) was 4.67. **Conclusion** The hyperspectral imaging technique can be a valid tool to predict TVB-N in pork.

KEY WORDS: total volatile basic nitrogen; hyperspectral imaging technology; Lorentzian distribution; partial least square regression; multiple linear regression; non-destructive detection

1 引言

肉品在腐败分解过程中, 由于受其自身性状和环境因素影响, 其代谢分解产物极其复杂, 分解产物的种类和数量也不尽相同。多年来在探索食用肉腐败变质理化指标方面, 研究人员提出了许多评价方法。

普遍认为与感官变化一致的挥发性盐基氮(total volatile basic nitrogen, TVB-N)能比较规律地反映肉品鲜度变化, 是评定肉品新鲜度变化的客观指标^[1-3]。食用肉品发生腐败时, 蛋白质在细菌和酶的作用下, 被分解为氨(NH_3)和胺类(R-NH_2)等碱性含氮的有毒物质, 如酪胺、组胺、尸胺、腐胺和色胺等, 称为肉

基金项目: 公益性行业(农业)科研专项(201003008)

*通讯作者: 彭彦昆, 教授, 博士生导师, 主要研究方向: 农畜产品品质安全无损检测技术与装备。E-mail: ypeng@cau.edu.cn

毒胺。同时肉毒胺与腐败过程中同时分解产生的有机酸结合,形成盐基态氮($\text{NH}_3^+\cdot\text{R}^-$)而积集在肉品中,具有一定的挥发性,即为 TVB-N。肉品中所含挥发性盐基氮的量,随着腐败程度的加深而增加,与腐败程度之间有明确的对应关系,TVB-N 含量可作为衡量肉品新鲜度的重要指标^[4,5]。此外,肉品腐败过程中产生的含氮物可引起食物中毒,因此检测肉品中挥发性盐基氮具有重要意义。

高光谱成像技术作为快速无损的新型光学检测方法,已成为农产品品质安全检测领域的重要工具^[6-10]。本研究主要以 TVB-N 的含量为主要指标,通过探索猪肉的光学特性,确立高光谱图像特征与 TVB-N 之间的关系,为今后肉品新鲜度的快速无损评估打下基础。

2 材料与方法

2.1 实验材料与试剂

实验材料为屠宰后经过 24 h 排酸的不同新鲜猪(购自北京大红门肉类食品有限公司)胴体上的背最长肌。将其置于蓄冷储运箱后立即运至实验室,均匀分割为 8 cm × 4 cm × 2.5 cm 的肉块,覆盖保鲜膜并逐个编号后,整齐、无挤压贮藏于 4 °C 冰柜中贮藏待测。

1.0%氧化镁混悬液(西陇化工有限公司,含量 ≥ 98.0%), 1.0%碳酸钾溶液(北京化工厂,含量 ≥ 99.0%), 1 : 1 的 0.01%次甲基蓝和 0.02%甲基红混合指示剂(天津市津科细化工研究所, ≥ 98.5%), 0.01 mol/mL 盐酸标准溶液(北京化工厂,含量: 36.0%~38.0%), 2.0%硼酸吸收溶液(北京化工厂,含量 ≥ 99.5%)。

2.2 实验仪器

实验所用到的高光谱成像系统,主要包括光源系统、信号采集系统和控制软件三部分。由 CCD 数字照相机(德国 Sencicam QE)、成像光谱仪(ImSpector V10E, 芬兰 Spectral Imaging 公司)、卤钨灯直流点光源(美国 Oriel Instruments 公司)及带有反馈作用的光源供给系统、图像采集卡、计算机和位置传感器等部件构成。该系统可以采集的光谱覆盖范围是 400~1100 nm, 光谱分辨率为 2.8 nm。

2.3 实验方法

2.3.1 高光谱图像采集

每隔 12 h 从冰箱中随机取出猪肉样本,去掉样

本外包装并于室温中放置 30 min,使表面水分蒸发后开始采集高光谱图像。为避免 CCD 相机探测器靶面光饱和,扫描线不直接通过光斑中心,而是与光斑中心有 3 mm 距离,曝光时间设为 50 ms。图像采集过程由相机软件 Camera control Kit V2.19 控制,每扫描四次后自动平均得一条扫描线。实验中,避开脂肪与结缔组织,每个样本表面平行选取 5 个不同位置,每个位置处扫描 4 次,共获取 20 个扫描图像,计算其平均值作为该样本的最终图像。

2.3.2 挥发性盐基氮参考值测定

TVB-N 的参考值测定按照国标 GB/T5009.44-2003,并根据相关文献中改进的实验方法^[11-13],采用半自动凯氏定氮仪(KDY-9820,北京通润源机电技术有限责任公司)测定。

样品处理:将样品除去脂肪、骨及有腱后,功碎搅匀,称取约 10.00 g,置于锥形瓶中,加 100 mL 水,不时振摇,浸渍 30 min 后过滤,滤液置冰箱备用。

2.4 数据分析方法

采用数学软件 MATLAB 7.0(美国 Mathworks 公司)对数据进行处理和分析。对光谱图像特征进行分析后,提取高光谱图像的空间扩散特征曲线,采用偏最小二乘回归模型(partial least square regression, PLSR)、多元线性回归(multiple linear regression, MLR)两种建模方法,将所得到的光谱数据和参照值数据进行关联,分别建立 TVB-N 预测模型。样本总数为 44 个,随机选取样本的 3/4 作为校正集,剩余的 1/4 作为验证集。

3 结果与分析

3.1 高光谱图像解析

图 1 所示不同扫描位置的光谱曲线,在距离扫描线中心 0、5、10、15 mm 处所得整个波段范围的反射光谱。从图中可以看出,在空间方向上,扫描线中心处的反射强度最大,随着与中心位置距离的增加,强度逐渐减弱,在波长方向上,低于 470 nm 和高于 970 nm 处的信号较弱,噪声影响较大。因此,选取空间轴上[-15 mm, 15 mm]和光谱轴上[470 nm, 970 nm]所组成的矩形区域作为感兴趣区域 ROI (range of interest)。在 ROI 内,沿着光谱轴方向计算样本每条扫描线上所有点的平均反射光谱,得到所有样本的原始光谱曲线,如图 2 所示。

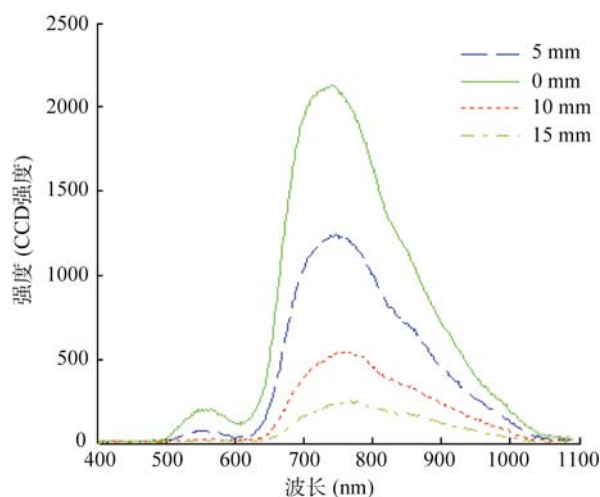


图 1 不同扫描位置的光谱曲线

Fig. 1 Spectral profiles at different spatial positions

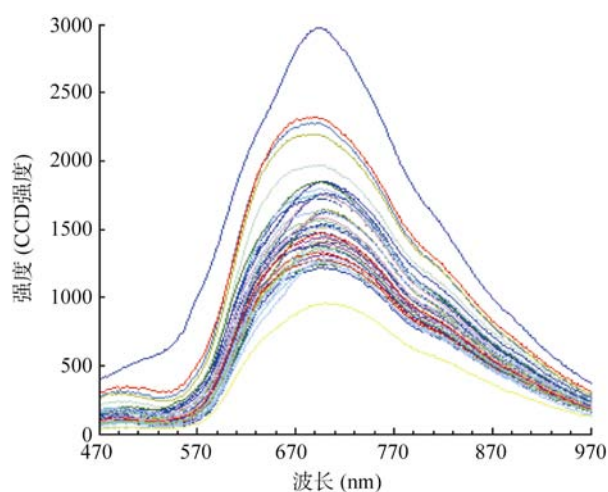


图 2 感兴趣区域的原始光谱曲线

Fig. 2 Original spectrum in ROI

3.2 散射特征曲线的洛伦兹拟合

采用洛伦兹分布函数(Lorentzian distribution, LD)拟合猪肉样本每个波长处的空间扩散曲线, 得到代表散射信息的洛伦兹三参数 a 、 b 和 c ^[14-16], 如图 3 中的(a)、(b)和(c)所示, 其中, I -散射曲线上任意一点的反射强度(CCD 灰度值); x -扩散曲线离中心点的距离, mm; a -扩散曲线的渐近值; b -扩散曲线在峰值的 $1/2$ 处的半波带宽, mm; c -扩散曲线在扫描线中心点 $x=0$ 处的峰值; 下标 wi -范围是 400~1100 nm 的波长数, $i=1, 2, 3, \dots, N$, N 为总的波长数。

$$I_{wi} = a_{wi} + \frac{c_{wi}}{1 + (x/b_{wi})^2} \quad (1)$$

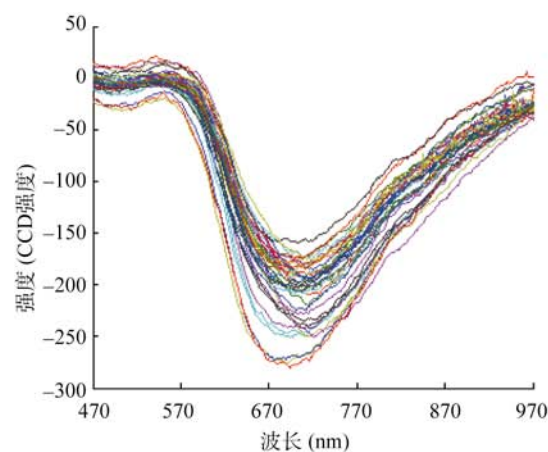
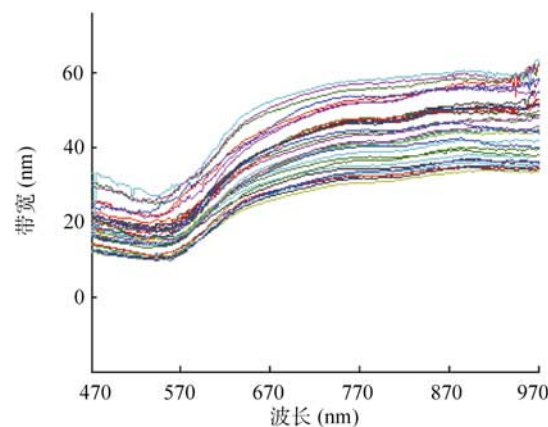
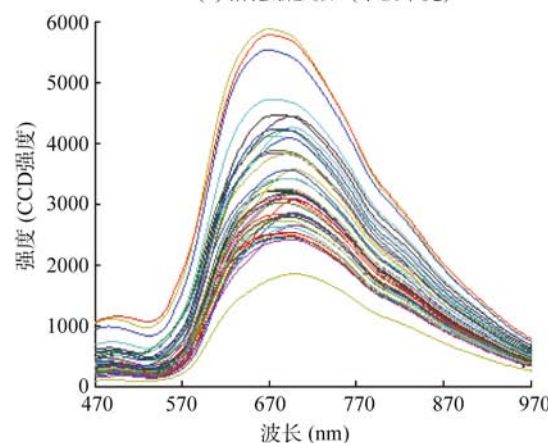
(a) 洛伦兹参数 a (渐进值)(b) 洛伦兹参数 b (半波带宽)(c) 洛伦兹参数 c (峰值)

图 3 洛伦兹函数拟合的三参数

Fig. 3 Three Lorentzan parameters of pork

对以洛伦兹函数拟合得到曲线与原扩散曲线进行相关性分析, 如图 4 所示。从中可以看出, 拟合的相关系数均比较高, 尤其是在 ROI 范围内的拟合相关系数都在 0.99 以上。可以将得到的洛伦兹三参数代表猪肉样本的扩散信息, 用于建立 TVB-N 预测模型。

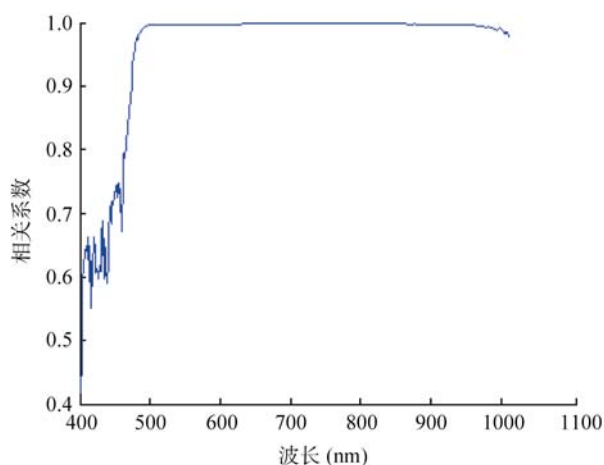


图4 洛伦兹函数拟合的相关系数图

Fig. 4 Correlation coefficients obtained from fitting scattering profiles by the Lorentzian function

3.3 TVB-N 模型的建立及分析

3.3.1 PLSR 模型的建立和评价

使用洛伦兹函数的三个参数 $[a]$ 、 $[b]$ 、 $[c]$ 及三参数组合 $[abc]$ 作为散射信息,采用偏最小二乘回归法(PLSR),分别建立猪肉 TVB-N 含量的预测模型,结果如表1所示。首先用全交叉验证法确定最佳因子数,对应猪肉 TVB-N 的理化数据建立 PLSR 模型,并进行模型的验证。模型性能以校正集的校正相关系数(R_c)、校正标准差(SEC)、预测集的预测相关系数(R_v)和预测标准差(SEP)来判断。从表1可以得到,使用洛伦兹三参数组合 $[abc]$ 建立 PLSR 预测模型的效果最好,模型相关系数较高,且差异小,模型的预测相关系数 R_v 较高为0.84,SEP最小为6.30。同时也说明洛伦兹三参数结合起来评判,可以更加全面的反映高光谱在猪肉样本中的空间散射特征,从而通过光谱信息更加准确的反映出猪肉样本的品质信息。

表1 基于 PLSR 模型的 TVB-N 预测结果
Table 1 PLSR Model predicted results of TVB-N

参数	主因子数	校正		预测	
		R_c	SEC	R_v	SEP
$[a]$	6	0.85	5.63	0.53	8.74
$[b]$	6	0.83	5.25	0.24	7.08
$[c]$	7	0.86	5.93	0.85	6.60
$[abc]$	8	0.89	5.01	0.84	6.30

3.3.2 MLR 模型的建立和评价

使用洛伦兹三参数组合 $[abc]$ 作为散射信息,采用多元线性回归法(MLR),建立猪肉 TVB-N 含量的

预测模型。首先采用逐步回归的方法选取优选波长,得到基于散射光谱的猪肉挥发性盐基氮优选波长为485、593、890、919、930、951、495、497与516 nm,再利用其建立的 MLR 预测模型如式(2)所示,

$$T = 106.398 - 0.702 \times V_{485} + 0.271 \times V_{593} + 0.553 \times V_{890} - 0.450 \times V_{919} + 0.691 \times V_{930} - 0.683 \times V_{951} + 3.207 \times V_{495} - 5.740 \times V_{497} + 2.175 \times V_{516} \quad (2)$$

其中, T 为猪肉挥发性盐基氮预测值; V_{λ} 为优选波长 λ 处样本代表性光谱散射值。

图5为该模型的预测结果,其预测集相关系数 R_v 为0.90,标准差SEP为4.67。

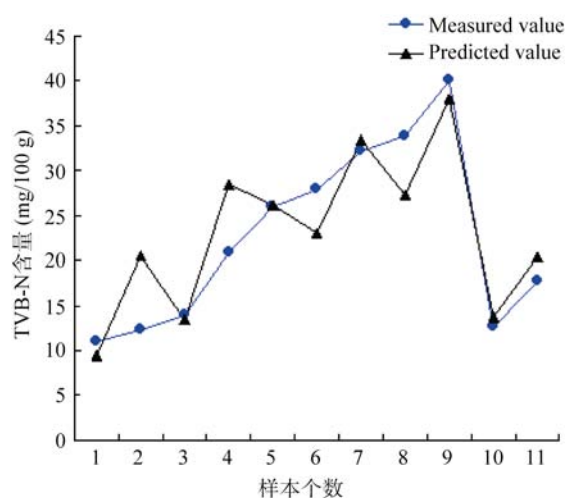


图5 基于 MLR 模型的 TVB-N 预测结果

Fig. 5 The prediction result of MLR model for TVB-N

4 结论

利用400~1100 nm光谱范围的高光谱成像系统,获取猪肉表面的高光谱图像信息,通过洛伦兹函数对其表面的扩散信息进行拟合,得到可以代表猪肉散射光谱信息,结合偏最小二乘回归和多元线性回归两种方法对猪肉的TVB-N含量进行了定量分析。研究表明利用洛伦兹三参数组合 $[abc]$ 结合MLR方法建立预测猪肉TVB-N含量的模型效果最好,预测相关系数 R_v 达到0.90,标准差SEP为4.67。采用逐步回归方法选出485、593、890、919、930、951、495、497与516 nm等9个特征波长,为今后研发肉品新鲜度的快速无损高效的检测装备及在线检测技术打下良好的实用基础。

参考文献

- [1] Castro P, Padrón JCP, Cansino MJ, *et al.* Total volatile base

- nitrogen and its use to assess freshness in European sea bass stored in ice [J]. Food Control, 2006, 17: 245–248.
- [2] 姚焱, 张平, 陈永亨, 等. 挥发性盐基氮的光谱分析方法[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(8): 2196–2198.
- [3] 蔡健荣, 万新民, 陈全胜, 等. 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.
- [4] 侯瑞锋, 黄岚, 王忠义, 等. 用近红外漫反射光谱检测肉品新鲜度的初步研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(12): 2193–2196.
- [5] 张雷蕾, 李永玉, 彭彦昆, 等. 基于高光谱成像技术的猪肉新鲜度评价[J]. 农业工程学报, 2012, 28(7): 254–259.
- [6] 孔宪琴, 黄素珍. 肉品品质的无损检测方法[J]. 肉类研究, 2008, (8): 66–69.
- [7] Park B, Lawrence KC, Windham WR. Performance of hyperspectral imaging system for poultry surface fecal contaminant detection [J]. J Food Eng, 2006, 75(3): 340–348.
- [8] Wang W, Peng YK, Zhang XL. Study on modeling method of total viable count of fresh pork meat based on hyperspectral imaging system [J]. Spectrosc Spectral Anal, 2010, 30(2): 411–415.
- [9] Ariana DP, Lu RF, Guyer DE, *et al.* Near-infrared hyperspectral reflectance imaging for detection of bruises on pickling cucumbers [J]. Comput Electron Agric, 2006, 53(1): 60–70.
- [10] Wu JH, Peng YK, Li YY, *et al.* Prediction of beef quality attributes using VIS/NIR hyperspectral scattering imaging technique [J]. J Food Eng, 2012, 109(2): 267–273.
- [11] 姬勇. KJELTEC2300 全自动定氮仪测定羊肉中的挥发性盐基氮[J]. 石河子大学学报(自然科学版), 2005, 23(2): 538–540.
- [12] 于见亮, 李开雄, 卢士玲, 等. 应用 KDY-9820 凯氏定氮仪测定羊肉中挥发性盐基氮品[J]. 食品研究与开发, 2008, 29(2): 141–143.
- [13] 葛晓鸣, 任飞, 杨娟芬. 全自动凯氏定氮仪测定金枪鱼肉中挥发性盐基氮含量[J]. 化学分析计量, 2008, 17(4): 78–79.
- [14] Peng, Y, Lu, R. Prediction of apple fruit firmness and soluble solids content using characteristics of multispectral scattering images [J]. J Food Eng, 2007, 82(2), 142–152.
- [15] 吴建虎, 彭彦昆, 陈菁菁, 等. 基于高光谱散射特征的牛肉品质参数的预测研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(7): 1815–1819.
- [16] Tao FF, Peng YK, Li YY, *et al.* Simultaneous determination of tenderness and Escherichia coli contamination of pork using hyperspectral scattering technique [J]. Meat Sci, 2012, 90(3): 851–857.

(责任编辑: 张宏梁)

作者简介



张雷蕾, 博士研究生, 研究方向: 肉品品质和安全参数指标快速无损检测。

E-mail: caoyutian1987@sina.com



彭彦昆, 教授, 博士生导师, 主要研究方向: 农畜产品品质安全无损检测技术与装备。

E-mail: ypeng@cau.edu.cn