

鱼体新鲜度近红外光谱检测方法的比较研究

程 旒¹, 李小昱^{1*}, 赵思明², 李建博¹, 高海龙¹

(1. 华中农业大学工学院, 武汉 430070;

2. 国家大宗淡水鱼加工技术研发分中心, 武汉 430070)

摘要: 目的 建立针对淡水鱼整鱼鱼体新鲜度的快速无损检测方法. **方法** 通过比较不同的光谱与相应挥发性盐基氮(TVB-N)值的建模结果, 以及对比分析竞争性自适应重加权算法(CARS)、遗传算法(GA)及连续投影算法(SPA)三种特征波长选择方法对模型的优化结果, 对鱼鳞及光谱采集部位等影响因素进行研究. **结果** 鱼体有鳞时的尾部为最佳新鲜度检测部位. CARS 法较优且鱼体新鲜度检测的最优波段为 800~1100 nm, 采用 CARS 特征波长选择方法选择出 23 个波长变量重新建立 PLS 模型, 模型预测集相关系数 $R_p=0.957$, 预测均方根误差 $RMSEP=0.589$ mg/100 g. 利用 CARS 方法选择的 23 个波长变量对淡水鱼进行新鲜度评价, 准确率达 96.67%. **结论** 该方法为淡水鱼整鱼新鲜度快速无损检测提供了一种有效的方法.

关键词: 近红外; 淡水鱼; 挥发性盐基氮; 波长选择

Comparison of the methods to detect fish freshness based on near-infrared technology

CHENG Ni¹, LI Xiao-Yu^{1*}, ZHAO Si-Ming², LI Jian-Bo¹, GAO Hai-Long¹

(1. College of Engineering, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China;

2. Technology and Research and Development of Staple Freshwater Fish Processing, Wuhan 430070, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method to evaluate the freshness of freshwater fish in a quick, non-destructive and accurate way. **Methods** Fish scales and different spectra collection positions were investigated by comparison of the modeling results by different spectra and their total volatile basic nitrogen (TVB-N), and comparison of the optimized results by different wavelength variable selection algorithms, such as competitive adaptive reweighed sampling (CARS), genetic algorithm (GA) and successive projections algorithm (SPA) **Results** The results showed that fish with scales were more suitable for evaluating freshness than fish without scales and the best position for fish freshness assessment was the tail region. CARS gave the best performance and the best waveband for fish freshness evaluation was 800~1100 nm. Using the 23 wavelength variables selected by CARS to build partial least square regression (PLS) models, a better result of R_p (0.957) and $RMSEP$ (0.589 mg/100 g) was obtained. When using these wavelength variables to discriminate fish freshness qualitatively, the accuracy was 96.67%. **Conclusion** The study showed that near-infrared (NIR) spectroscopy is a new method for non-destructive and quickly freshwater fish freshness evaluation.

KEY WORDS: near-infrared spectroscopy; freshwater fish; total volatile basic nitrogen; variables selection

基金项目: 湖北省高校产学研项目(CXY2009A020)

Fund: Supported by Production, Teaching & Research Project of Hubei Province (CXY2009A020)

*通讯作者: 李小昱, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为农产品无损检测. E-mail: lixiaoyu@mail.hzau.edu.cn

*Corresponding author: LI Xiao-Yu, Professor, Ph.D. Supervisor, College of Engineering, Huazhong Agricultural University, No.1, Shizishan Street, Wuhan 430070, China. E-mail: lixiaoyu@mail.hzau.edu.cn

1 引言

新鲜度是衡量鱼类品质以及可否食用的重要指标,直接关系到食品的质量与安全,在鱼类的生产加工过程中常常需要对鱼的新鲜度进行鉴别^[1]。传统的感官评定、物理、化学以及生物学方法虽然能够检测出淡水鱼的新鲜度,但是存在产品破坏、费时费力、结果不精确等一些缺点,不能满足快速无损的工业化生产要求^[2-5]。

近年来,近红外光谱技术在农产品无损检测方面已有非常广泛的应用,利用近红外光谱及¹相关技术检测水果、谷物、肉类等产品品质的研究均有报道^[6-11]。针对鱼类及其副产品,国外学者利用近红外光谱技术探索研究了海鱼鱼片的新鲜度^[12-13],国内则利用近红外光谱技术对鱼粉、鱼糜、鱼丸等鱼副产品进行相关检测研究^[14-15],仅有少数学者开展了整鱼鱼体新鲜度的研究^[16]。

本研究利用近红外光谱技术,探索研究淡水鱼整鱼新鲜度近红外光谱检测的影响因素,为淡水鱼新鲜度实时在线检测提供理论参考。

2 材料与方法

2.1 实验材料

本次试验选用我国主要淡水养殖鱼类之一的鳊鱼(*Parabramis pekinensis*, 又名武昌鱼、团头鲂),试验所用样本购于华中农业大学市场,60条武昌鱼样本重量分布在355.4~516.8 g之间,于2012年5月6日购得,经一段时间的饥饿处理后^[12],集体被敲击头部杀死,清洗后,用保鲜袋密封,置于4℃的恒温生化培养箱中贮藏^[1]。在试验过程中每间隔24 h (0, 1, 2, ..., 11天)从恒温箱中随机取出5条鱼进行3个部位的光谱采集和挥发性盐基氮(TVB-N)值测量,TVB-N值的测量方法依照GB/T 5009.45-2003《水产品卫生标准》,采用微量扩散法测量。

2.2 光谱采集

试验使用的仪器为Thermo Scientific公司的Antaris II FT-NIR近红外光谱仪,光谱采集方式为漫

反射,该仪器的有效检测波长范围是833.3~2500.0 nm (12000~4000 cm^{-1}),扫描次数32次。试验时,按照如图1所示的胸部、腹部、尾部3个部位以及鱼体两侧分别进行光谱采集,然后将样本去鳞,再次对每一个采集部位内不同点及鱼体两侧进行采集,为了光谱保证数据准确,尽量减少误差,每个采集部位每侧采集5条光谱数据。

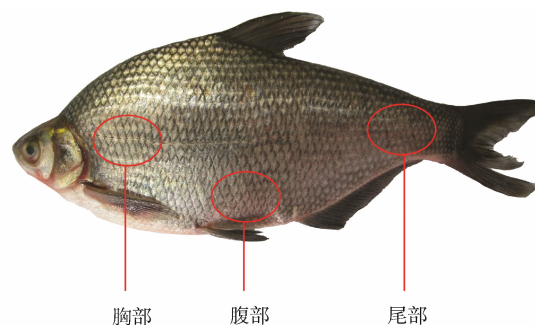


图1 鳊鱼的光谱采集部位

Fig. 1 The spectral collecting positions of *Parabramis pekinensis*

2.3 淡水鱼新鲜度的TVB-N值评价标准

依照GB 2733-2005,鱼体一级品质,即新鲜时的TVB-N值应在13 mg/100 g以下,当TVB-N值大于20 mg/100 g时,为二级品质,即变质,为了进一步精确地评价淡水鱼的新鲜度,TVB-N值在13~20 mg/100 g范围视为次新鲜^[1]。

3 结果分析

3.1 鱼体有鳞时和无鳞时建模结果的比较

采用微量扩散法测取的3个部位的TVB-N如表1所示,图2为鱼体不同部位的TVB-N值随贮藏时间的变化趋势,试验使用Matlab R2010b(美国The Mathworks Inc.)对近红外光谱光谱数据进行处理,经过光谱平均后,鱼体有鳞时的3个部位180条光谱[每个部位60条光谱(鱼体2侧×5次采集×每天样本数5条×12天)/光谱平均次数10]与无鳞时3个部位的180条光谱如图3所示。

采用光谱理化值共生距离(SPX)样本划分方法将有鳞样本光谱与无鳞样本光谱按3:1划分为校正集

与测试集, 经过多元散射校正(MSC)、一阶导(FD)、去趋势变换(Detrend)、自动标尺放大(Autoscale)及不同方法组合的光谱预处理方法后, 采用偏最小二乘法(PLS)建立近红外光谱与 TVB-N 值的定量分析模型, 建模结果如表 2 所示:

表 1 鱼体不同部位的 TVB-N 值测量结果(n=60)
Table 1 The measured TVB-N of different fish positions (n=60)

鱼体部位	TVB-N 最大值	TVB-N 最小值	TVB-N 平均值	标准偏差
胸部	29.99	7.17	15.06	5.00
腹部	34.09	8.37	17.43	6.48
尾部	27.52	9.51	14.90	4.11

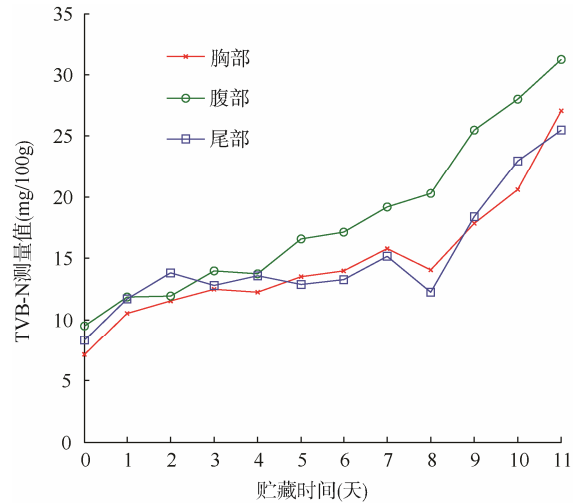


图 2 鱼体不同部位的 TVB-N 值随贮藏时间的变化趋势
 Fig. 2 The variation of TVB-N of different positions with stored days

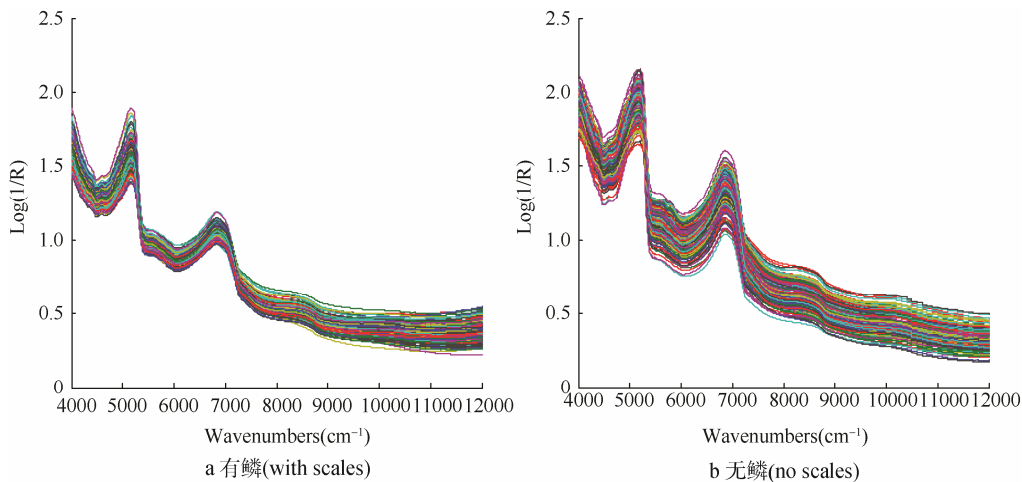


图 3 有鳞样本光谱与无鳞样本光谱
 Fig. 3 Spectra of samples with scales and without scales

表 2 不同光谱预处理方法的 PLS 建模结果
Table 2 The statistical results of the PLS models by different spectral pre-treatment algorithms

预处理	鱼鳞	RMSECV	RMSEP	R_c	R_p	主成分数
None	有	3.701	3.101	0.860	0.733	15
	无	4.099	3.041	0.811	0.510	11
FD	有	3.346	2.361	0.882	0.821	10
	无	3.653	2.650	0.738	0.633	16
Detrend	有	3.525	2.960	0.873	0.742	11
	无	4.274	2.864	0.804	0.548	13
MSC	有	3.384	2.955	0.882	0.748	14
	无	4.203	2.943	0.821	0.568	15
Autoscale +MSC	有	3.528	2.822	0.874	0.762	11
	无	4.374	2.647	0.801	0.632	17
Autoscale +FD	有	3.344	2.171	0.883	0.830	14
	无	3.699	2.222	0.857	0.692	14
Detrend +FD	有	3.249	2.439	0.851	0.843	8
	无	3.671	2.562	0.857	0.632	10

由表2可知不同的预处理方法,建模结果有差异,以校正集交叉验证均方根误差($RMSECV$)、测试集均方根误差($RMSEP$)、校正集相关系数(R_c)及测试集相关系数(R_p)值作为模型评价标准,其中最优的预处理方法为FD+Detrend(平滑点数3),且鱼体有鳞时 $RMSECV=3.249$ 、 $RMSEP=2.439$ 、 $R_c=0.851$ 、 $R_p=0.843$ 较无鳞时 $RMSECV=3.671$ 、 $RMSEP=2.562$ 、 $R_c=0.857$ 、 $R_p=0.632$ 要好,更适合于新鲜度检测。

3.2 不同光谱采集部位建模结果的比较

由2.1的研究结果可知,鱼体有鳞时建模结果较无鳞时要好,针对有鳞时胸部、腹部、尾部3个不同的光谱采集部位,表3给出了经过FD+Detrend(平滑点数3)最优光谱预处理下,各部位的建模结果:

表3 鱼体有鳞时不同部位的PLS建模结果
Table 3 The statistic results of the PLS model of different positions with scales

鱼体部位	$RMSECV$	$RMSEP$	R_c	R_p	主成分数
胸部	3.116	2.072	0.790	0.780	10
腹部	4.292	3.695	0.852	0.753	8
尾部	2.341	1.355	0.893	0.837	9

由表3可知,对比分析各项模型指标,尾部的建模结果最佳,其 $RMSECV=2.341$ 、 $RMSEP=1.355$ 、 $R_c=0.893$ 、 $R_p=0.837$,虽然预测相关系数 $R_p=0.837$ 稍低于有鳞时三个部位光谱一起建模时的预测相关系数 $R_p=0.843$,但模型决定系数 $R_c=0.893$ 比三个部位

光谱一起建模时的 $R_c=0.851$ 要高,且模型的校正集交叉验证标准偏差 $RMSECV=2.341$ 及预测集标准差 $RMSEP=1.355$ 均明显低于三个部位一起建模时的 $RMSECV=3.249$ 及 $RMSEP=2.439$,因此,有鳞时的尾部为最佳新鲜度检测部位。

3.3 鱼体新鲜度检测波长变量的选择及最优波段的确定

由3.1及3.2的研究结果可知,有鳞时的尾部建模效果最好,但采用全波段2075个波长变量建模时,尾部模型预测精度和建模速度还有待进一步提高。通过不同特征波长变量选择方法,找出其特征波长变量分布最密集、重叠最多的波段(最优波段),以提高模型的稳定性与预测精度。

本文采用的特征波长变量提取方法为遗传算法(GA)、连续投影算法(SPA)、竞争性自适应重加权算法(CARS)。GA能快速地进行全局非梯度搜索,不拘泥于局部最优结果;SPA能最大限度地消除光谱中的冗余信息,避免光谱变量的共线性;CARS则能“优胜劣汰,从中取优”,以指数函数递减的速度剔除无用变量,选出最优波长变量^[17]。这三种变量方法选取的波长变量均为波长点,较BiPLS、SiPLS等选取波长区间的变量选择方法精度更高,采用这三种波长变量选择方法能最大程度地减少变量个数、保留有用光谱信息。

采用三种方法选择的波长变量,重新建立TVB-N值的PLS定量分析模型,其结果如表4所示:

表4 不同特征波长选择方法后PLS建模结果
Table 4 Improved PLS models by different variable selection algorithms

方法	$RMSECV$	$RMSEP$	R_c	R_p	变量个数	变量主要分布区间	主成分数
GA	1.738	1.326	0.957	0.906	43	853.9~914.2 nm	5
SPA	2.185	1.239	0.872	0.845	25	833.4~883.1 nm	7
CARS	1.342	0.589	0.955	0.957	23	838.5~1064.2 nm	5

对比3种波长选择方法的建模结果,其中最优的方法为CARS,经过CARS波长变量选择后, $RMSECV$ 、 $RMSEP$ 由波长变量选择前的2.341、1.355降低到1.342、0.589, R_c 和 R_p 也由波长变量选择前的0.893、0.837提高到0.955、0.957,模型的各项性能指标得到显著提高。GA算法虽然在一定程度上提高了模型性能指标,但其选择的变量个数较多,为43个;

SPA选择的变量相对较少,为25个,但该算法在提升模型的预测能力、减小模型误差方面并不明显。综合考虑各项因素,最优的波长变量选择方法为CARS。图4给出了CARS方法选择出的波长变量,图5给出了利用选择的波长变量的PLS建模结果。通过归纳3种波长变量选择方法选择的特征波长的分布区间,得出淡水鱼新鲜度检测的最优波段为800~1100 nm。

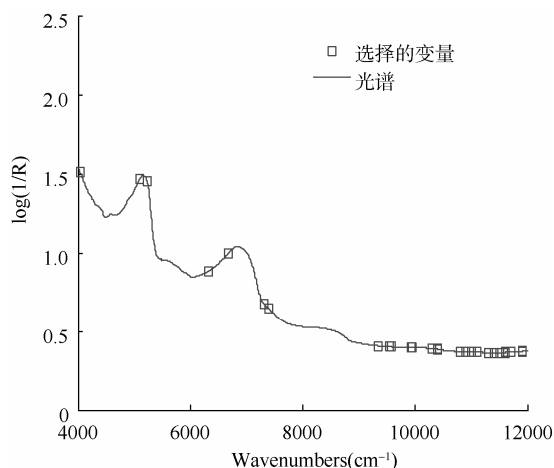


图 4 CARS 选择的波长变量

Fig. 4 The selected variables by CARS

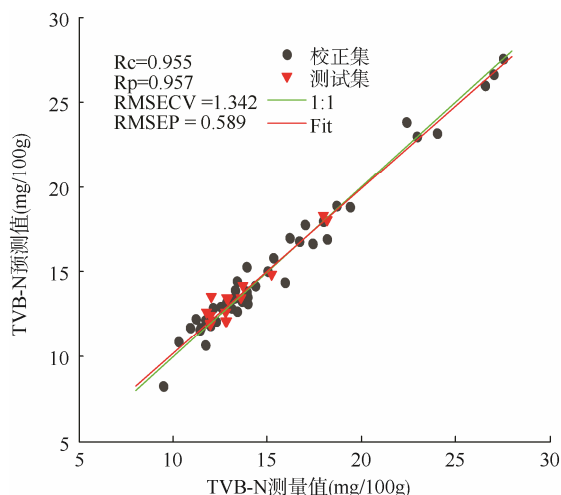


图 5 CARS 选择的特征波长的 PLS 建模结果

Fig. 5 The result of PLS model of selected variables by CARS

3.4 淡水鱼鱼体新鲜度评定结果

依照 GB 2733-2005, 当鱼体的 TVB-N ≤ 13 mg/100 g 时, 标记为新鲜; 当 $13 \text{ mg/100 g} \leq \text{TVB-N} \leq 20 \text{ mg/100 g}$ 时, 标记为次新鲜; 当 TVB-N ≥ 20 mg/100 g 时, 标记为变质, 采用 3.3 中 CARS 方法选择选取的 23 个波长变量, 使用偏最小二乘判别分析 (PLS-DA) 的方法, 对淡水鱼新鲜度进行评定的结果如表 5 所示。

由表 5 的评价结果可知, 在校正集与测试集中均存在 1 个误判样本, 误判样本均集中在新鲜与次新鲜两种类别, 但模型对变质样本的识别准确率为 100%, 总的识别准确率为 96.67%, 结果表明, 经过特征波长选择后建立的新鲜度模型能够准确地对淡水鱼的新鲜度进行评定。

表 5 淡水鱼新鲜度评价结果

Table 5 The discrimination of fish freshness

类别	校正集(45 个样本)		测试集(15 个样本)		模型总 准确率
	样本 个数	误判 个数	样本 个数	误判 个数	
新鲜	16	0	5	1	96.67%
次新鲜	24	1	7	0	
变质	5	0	3	0	

4 结论和讨论

4.1 讨论

针对鳞片对近红外光谱检测的影响, 试验前曾设想无鳞的处理结果可能会更好一些, 因为它直接接触鱼肉, 应该能更容易地获取到与鱼体新鲜度品质相同的特征光谱, 但结果却恰巧相反, 鱼体有鱼鳞时更适合于新鲜度检测, 这表明鱼鳞包含了重要的新鲜度信息, 证明了人类通过鱼鳞的状态感官评价鱼体新鲜度具有一定的科学性。这为以后在线检测提供了符合生产实际的有效方法。

针对 800~1100 nm 的最优波段, 由于试验仪器波长范围为 833.3~2500.0 nm, 并不包含可见光波段, 但从最优波段非常靠近可见光波段可以猜想, 可见光波段或许也包含丰富的鱼体新鲜度信息, 这一点还需进一步验证。

4.2 结论

鱼体有鳞时比无鳞时更适宜于新鲜度检测。通过对比分析 180 条有鳞样本光谱和 180 条无鳞样本光谱的建模结果, 确立了 FD+Detrend(平滑点数 3) 为最优光谱预处理方法, 且鱼体有鳞时建模结果较无鳞时要好, 为淡水鱼生产加工工艺提供了快速检测方法。

尾部为新鲜度的最佳检测部位。通过对比分析胸部、腹部、尾部的建模结果, 得出尾部的光谱与 TVB-N 值有更高的相关性, 为最佳检测部位。

鱼体新鲜度检测的最优波段为 800~1100nm, 用 CARS 方法对最优波段进行特征波长变量选择, 最终可以把波长变量从 2075 个减少到 23 个。用选择的 23 个特征波长变量, 建立 PLS 模型, 其结果 $RMSECV=1.342$ 、 $RMSEP=0.589$ 、 $R_c=0.955$ 、 $R_p=0.957$, 利用这 23 个波长变量, 使用 PLS-DA 方法, 对淡水鱼整鱼新鲜度评定的准确率达 96.67%, 为淡水鱼整鱼鱼体新鲜度在线检测提供了一种有效的方法。

参考文献

- [1] 张军, 李小昱, 王为, 等. 电子鼻检测鲢鱼新鲜度的试验参数优化[J]. 农业机械学报, 2009, 40(4): 129-132.
Zhang J, Li XY, Wang W, *et al.* Optimization of experiment parameters for using electronic nose to evaluate freshness of *Silver Carp* [J]. Trans CSAE, 2009, 40(4): 129-132.
- [2] 杨文鹤, 薛长湖, 徐大伦, 等. 大黄鱼冰藏期间 ATP 关联物含量变化及其鲜度评价[J]. 农业工程学报, 2007, 23(6): 217-222.
Yang WG, Xue CH, Xu DL, *et al.* Changes of ATP-related compounds contents and freshness evaluation of *Pseudosciaena crocea* meat during iced storage [J]. Trans CSAE, 2007, 23(6): 217-222.
- [3] 周德庆, 马敬军, 徐晶晶. 水产品鲜度评价方法研究进展[J]. 莱阳农学院学报, 2004, 21(4): 312-315.
Zhou DQ, Ma JJ, Xu JJ. The research of the development of evaluating aquatic products freshness [J]. J Laiyang Agr Coll, 2004, 21(4): 312-315.
- [4] Özyurt G, Kuley E, Özkütük S, *et al.* Sensory, microbiological and chemical assessment of the freshness of red mullet (*Mullus barbatus*) and goldband goatfish (*Upeneus moluccensis*) during storage in ice [J]. Food Chem, 114 (2009): 505-510.
- [5] Huang XY, Xin JW, Zhao JW. A novel technique for rapid evaluation of fish freshness using colorimetric sensor array [J]. J Food Eng, 2011, 105(4): 632-637.
- [6] 夏俊芳, 李培武, 李小昱, 等. 不同预处理对近红外光谱检测脐橙 VC 含量的影响[J]. 农业机械学报, 2007, 38(6): 107-111.
Xia JF, Li PW, Li XY, *et al.* Effect of different pretreatment method of nondestructive measure vitamin C content of umbilical orange with near-infrared Spectroscopy [J]. Trans CSAE, 2007, 38(6): 107-111
- [7] 罗华平, 卢启鹏. 近红外拓扑方法在南疆红枣品质中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(3): 655-659.
Luo HP, Lu QP. Application of near-infrared topology method in quality analysis of jujube of Xingjiang [J]. Spectrosc Spect Anal, 2012, 32(3): 655-659.
- [8] 王旭, 张凤清, 林家勇. 便携式近红外谷物分析仪快速测定小麦蛋白质的研究[J]. 粮食与饲料工业, 2012, 1: 13-17.
Wang X, Zhang FQ, Lin JY. Study on the determination of protein in wheat by portable near-infrared grain analyser [J]. Cereal Feed Ind, 2012, 1: 13-17.
- [9] 蔡健荣, 万新民, 陈全胜. 近红外光谱法快速检测猪中挥发性盐基氮的含量[J]. 光学学报, 2009, 29(10): 2808-2812.
Cai JR, Wan XM, Chen QS. Feasibility study for the use of near-infrared spectroscopy in the quantitative analysis of TVB-N content in pork [J]. Acta Optica Sinica, 2009, 29(10): 2808-2812.
- [10] 董庆利. 近红外光谱技术在评定肉类品质上的应用[J]. 肉类科学, 2004, (4): 42-43.
Dong QL. The application of near-infrared spectroscopy to measure meat freshness [J]. Meat Sci, 2004, (4): 42-43.
- [11] Patil AP, Oak MD, Taware SP, *et al.* Nondestructive estimation of fatty acid composition in soybean [*Glycine max* (L.) Merrill] seeds using Near-Infrared Transmittance Spectroscopy [J]. Food Chem, 2010, 120: 1210-1217.
- [12] Sivertsen A, Kimiya T, Heia K. Automatic freshness assessment of cod (*Gadus morhua*) fillets by Vis/Nir spectroscopy [J]. J Food Eng, 2011, 103: 317-323.
- [13] Nilsen H, Esaiassen M, Hela K. Visible/Near- Infrared Spectroscopy: A New Tool for the Evaluation of Fish Freshness [J]. Food Eng Phys Prop, 2002, 67(5): 1821-1826.
- [14] 石光涛, 韩鲁佳, 杨增玲, 等. 鱼粉中掺杂豆粕的可见和近红外反射光谱分析研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(2): 362-366.
Shi GT, Han LJ, Yang ZL. Methods of analyzing soybean meal adulteration in fish meal based on visible and near-infrared reflectance spectroscopy [J]. Spectrosc Spect Anal, 2009, 29(2): 362-366.
- [15] 刘小莉, 贾刚, 王康宁. 应用傅利叶近红外光谱定性、定量检测鱼粉中掺杂三聚氰胺的研究[J]. 动物营养学报, 2010, 22(3): 741-749.
Liu XL, Jia G, Wang KN. The reaserch of the measure of melamine contents in fish meal by near-infrared Spectroscopy [J]. Chin J Anim Nutr, 2010, 22(3): 741-749.
- [16] 徐富斌, 黄星奕, 丁然, 等. 基于近红外光谱的大黄鱼新鲜度评价模型[J]. 食品安全质量检测学报, 2012, 6(3): 644-648.
Xu FB, Huang XY, Ding R, *et al.* Freshness evaluation model of *Pseudosciaena crocea* based on near-infrared spectra [J]. J Food Safe Qual, 2012, 6(3): 644-648.
- [17] 周竹, 李小昱, 高海龙, 等. 马铃薯干物质含量高光谱检测中变量选择方法比较[J]. 农业机械学报, 2012, 43(2): 128-133.
Zhou Z, Li XY, Gao HL, *et al.* Comparison of different variable selection methods on potato dry matter detection by hyperspectral Imaging technology [J]. Trans CSAE, 2012, 43, (2): 128-133.

(责任编辑: 张宏梁)

作者简介



程旒, 硕士研究生, 研究方向为智能化检测与控制技术。

E-mail: charmingl1987@163.com



李小昱, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为农产品无损检测。

E-mail: lixiaoyu@mail.hzau.edu.cn