

农产品贮藏加工

基于近红外光谱建立大黄鱼新鲜度预测模型

蓝蔚青^{1,2}, 孙雨晴¹, 张楠楠¹, 周大鹏¹, 胡潇予¹, 谢晶^{1,2}

(1.上海海洋大学 食品学院, 上海 201306; 2.上海水产品加工及贮藏工程技术研究中心食品科学与工程国家级实验教学示范中心(上海海洋大学), 上海 201306)

摘要: **目的** 通过近红外光谱技术对不同贮藏时间下冰鲜大黄鱼的新鲜度进行评价。**方法** 以菌落总数为鲜度评价指标, 基于均值中心化、标准正态变量变换、趋近归一化法(Normalization by Closure, Ncl)、多元散射校正、一阶导数和二阶导数等预处理方法, 运用偏最小二乘法(Partial Least Squares, PLS)建模, 比较所建模型的定标集与验证集间的相关系数和标准偏差, 构建大黄鱼冰藏期间菌落总数的定量模型, 以期快速预测其新鲜度。**结果** Ncl比其它预处理方法可以更好地消除光谱噪音, 提高模型的预测能力。经Ncl光谱预处理, 利用PLS建模, 可达到最佳的建模效果, 其定标集相关系数为0.9095, 校正标准偏差相关系数为0.5872, 验证集相关系数为0.8858, 预测标准偏差为0.6615。模型相关系数>0.9; **结论** 表明该模型预测精度较好, 在大黄鱼新鲜度检测和品质评价方面应用前景良好。

关键词: 近红外光谱; 大黄鱼; 冰藏; 菌落总数; 偏最小二乘法

中图分类号: S983 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2020)17-0001-06

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.17.001

Prediction Model for Freshness of Large Yellow Croaker Based on Near Infrared Spectroscopy

LAN Wei-qing^{1,2}, SUN Yu-qing¹, ZHANG Nan-nan¹, ZHOU Da-peng¹, HU Xiao-yu¹, XIE Jing^{1,2}

(1.School of Food Sciences and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306 China;
2.National Experimental Teaching Demonstration Center for Food Science and Engineering (Shanghai Ocean University),
Shanghai Aquatic Products Processing and Storage Engineering Technology Research Center, Shanghai 201306, China)

ABSTRACT: The work aims to evaluate the freshness of large yellow croaker (*Pseudosciaena crocea*) by near infrared spectroscopy (NIRS) during ice storage for different time. Total viable counts (TVC) were used as an index to evaluate the freshness and the partial least squares (PLS) were adopted to construct the model based on the pretreatment methods like Mean Center (MC), Normalization by Closure (Ncl), Standard Normal Variate (SNV), Derivative 1st (Db1), Derivative 2nd (Db2) and Multiplicative Scatter Correction (MSC). By comparing the correlation coefficient and standard deviation of calibration set and validation set, the best TVC model for rapidly predicting the freshness of large yellow croaker (*Pseudosciaena crocea*) in ice storage was established. Ncl could eliminate the spectral noise better and improve the prediction ability of the model. After pretreatment by Ncl, the best modeling effects could be achieved by PLS. The correla-

收稿日期: 2020-06-26

基金项目: “十三五”国家重点研发计划重点专项(2019YFD0901602); 现代农业产业技术体系建设专项(CARS-47-G26); 上海水产品加工及贮藏工程技术研究中心能力提升项目(19DZ2284000)

作者简介: 蓝蔚青(1977—), 男, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为水产品保鲜技术。

通信作者: 谢晶(1968—), 女, 博士, 上海海洋大学教授, 主要研究方向为水产品保鲜技术。

tion coefficient of calibration set was 0.9095, the correlation coefficient of standard error for calibration (SEC) was 0.5872, the correlation coefficient of verification set was 0.8858, and the standard error of prediction (SEP) was 0.6615. The correlation coefficient of model was higher than 0.9. The result shows that the model has good prediction accuracy, and has a good application prospect in the freshness detection and quality evaluation of large yellow croaker (*Pseudosciaena crocea*).

KEY WORDS: near-infrared spectroscopy; *Pseudosciaena crocea*; ice storage; total viable count; Partial Least Squares

大黄鱼 (*Pseudosciaena crocea*) 为鲈形目石首鱼科黄鱼属, 为我国传统“四大海产”, 也是我国近海的主要经济鱼类。据《2020 中国渔业统计年鉴》^[1]显示, 我国 2019 年大黄鱼的海水养殖产量为 225 549 t, 同比 2018 年增长了 13.93 %, 位居我国各类养殖海水鱼产量首位。水产品贮藏期间, 随着时间的延长, 微生物的繁殖速度相应加快。菌落总数作为评价食品被污染程度的主要微生物指标, 能客观反映食品的新鲜程度和生产过程的卫生状况, 然而, 在实际操作过程中人为因素影响大, 效率低, 且周期长。此外, 由于只有对检测样品进行破损处理才能检测, 此法无法对样品进行快速无损检测^[2], 因此寻求一种快速定量分析技术建立大黄鱼品质评价体系, 以确保水产品安全具有重要意义。

近红外光谱 (Near-infrared spectroscopy, NIRS) 分析技术是近年来发展起来的快速无损检测方法之一, 具有快速采集样本数据、无需预处理、重现性好等特点, 可代替昂贵和耗时长传统方法对肉制品品质进行检测^[3-4]。目前, 国内外有针对近红外光谱技术结合化学指标或微生物指标检测鱼肉新鲜度的研究。如刘源等^[5]通过测定总挥发性盐基氮 (Total Volatile Basic Nitrogen, TVB-N) 建立了大黄鱼新鲜度最优定量模型; Zhou 等^[6]通过 NIRS 技术结合化学指标建立了鳙鱼新鲜度参数的预测模型, 并利用 PLS 结合竞争性自适应加权采样 (CARS) 算法和最优预处理方法进行验证; 谢雯雯等^[7]分别测定了鳙鱼、鲢鱼和草鱼等 3 种鱼肉的新鲜度, 通过 pH 值、TVB-N 值、K 值和硫代巴比妥酸值等指标分析, 并采集近红外光谱, 构建了鱼肉新鲜度的评价模型; Tito 等^[8]利用 PLS 模型预测大西洋鲑鱼贮藏 9 d 后的细菌总数, 该模型能很好地预测其货架期。基于此, 文中主要通过 NIRS 技术来探究冰鲜大黄鱼储存期与菌落总数间的相关性, 建立 PLS 模型对冰鲜大黄鱼新鲜度进行快速无损预测。

1 实验

1.1 原料

新鲜养殖大黄鱼 (质量为 (500±50)g, 长度为 (30±2)cm) 购自上海浦东新区芦潮港海鲜市场, 将样品贮存于冰中, 并在 30 min 内运到实验室后, 按层

冰层鱼的方式放在泡沫箱中, 置于 4℃冰箱中冷藏, 根据需要及时更换补充冰, 以维持贮藏温度稳定。实验周期为 11 d, 从冰箱中随机取出样品进行分析。

1.2 药品试剂

主要药品试剂: 平板计数琼脂培养基 (Plate Count Agar, PCA), 青岛海博生物公司; 氯化钠 (分析纯), 国药集团化学试剂有限公司。

1.3 仪器设备

主要仪器与设备: VS-1300L-U 型超净台, 苏净安泰集团; JX-05 型拍打式无菌均质器, 上海净信实业发展有限公司; NIRFlex N-500 型傅里叶变换近红外光谱仪, 瑞士 Buchi 公司; LDZM-40KCS-III 型立式压力蒸汽灭菌锅, 上海申安医疗器械厂; DNP-9002BS 型电热恒温培养箱, 上海新苗医疗器械制造有限公司等。

1.4 方法

1.4.1 光谱采集

取样品背部肌肉, 平均分割成约为 3 cm×3 cm×1.5 cm 的鱼块, 每个样品连续扫描 3 次, 取扫描后的平均值。将鱼块的测定值与采集光谱对应。以漫反射方式采集光谱, 在 4000~10 000 cm⁻¹ 谱区范围内扫描, 参照背景为 Spectralon, 扫描温度为 25℃左右, 波长为 1000~2500 nm, 扫描次数为 32, 分辨率为 8 cm⁻¹, 波数精度设定为±0.2 cm⁻¹。采集数据点共 1501 个, 采集数据点的间隔为 4 cm⁻¹。

1.4.2 菌落总数测定

参照 GB 4789.2—2016^[9]对鱼样的菌落总数 (TVC) 进行测定, 以灭菌液为对照, 对鱼样每个稀释度的菌落总数平行测定 3 次, 单位为 lg CFU/g, 表示每克鱼样中的 TVC。

1.4.3 数据处理

建立菌落总数与贮藏时间的回归模型和指标各自的光谱预测模型。为有效清除噪声、图谱平移或漂移现象, 采用 MC 等 6 种预处理方式对原始光谱进行预处理, 以选择最优预处理方式。利用所得光谱与菌落总数结合 PLS 法建立快速预测模型, 使用软件 NIR Cal 5.2 和 SPSS 17.5 处理数据。

2 结果与分析

2.1 菌落总数分析

根据 GB 10136—2015 规定^[10]，当大黄鱼的菌落总数（TVC）> 6 lg CFU/g 时被判定为不新鲜。校正集和验证集鱼块的菌落总数见表 1。文中实验采集的大黄鱼肉 TVC 值为 2.54~7.28 lg CFU/g，变异程度高，数据分布较为离散，具有较好的代表性。

将鱼块按 1：2 的比例随机分成验证集和校正集，在分配时，要保证校正集样品的 TVC 值变化范围大于验证集样品 TVC 值的变化范围，以确保所建模型的适用性^[11]。

表 1 大黄鱼的菌落总数范围
Tab.1 TVC of large yellow croaker (*Pseudosciaena crocea*)

样品	项目	样本数量	菌落总数/(lg CFU·g ⁻¹)			
			最小值	最大值	平均值	标准差
大黄鱼	校正集	834	2.5434	7.2768	4.8146	1.4252
	验证集	408	2.6227	6.9217	4.7857	1.4293

2.2 近红外光谱分析

样本的原始近红外光谱见图 1。

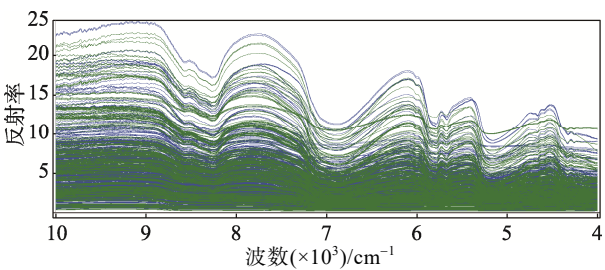


图 1 样本的原始近红外光谱
Fig.1 Original NIR spectra of samples

由图 1 可知，鱼样在波数 4000~10 000 cm⁻¹ 范围内有较多的组分信息，且在整个光谱范围内呈现多个吸收峰，表明鱼肉中含有大量与营养成分有关化学键的倍频区和合频区均形成了吸收谱带^[12]。大黄鱼鱼肉的光谱变化随着贮藏时间的延长，其趋势基本保持一致，但由于同一个体的不同部位，其内部基团含量变化使吸收强度有所改变。

2.3 光谱数据预处理

在建立预测模型时，原始光谱通常易受到噪声、平移和基线漂移的干扰，因此需要在建模前对原始光谱进行预处理^[13]。预处理后所得光谱见图 2。

由图 2 所示，经 MC 与 MSC 预处理后的谱图较

为分散、模糊，尤其是经 MC 预处理后的谱图曲线并未发生明显改善。经 SNV 与 Ncl 预处理后的谱图曲线更为光滑，干扰信息较少，光谱信息更加集中，可有效提升模型预测的准确度。这可能与 SNV 可消除固体颗粒大小、表面散射及光程变化对近红外光谱漫反射的影响有关。经 Db1 与 Db2 预处理后的光谱毛刺较多，噪声信号放大更明显。石吉勇等^[14]利用近红外光谱建立了三文鱼品质的预测模型，发现与其它预处理方式相比，SNV 预处理可有效消除近红外光谱因不良干扰而发生漫反射的现象，与文中研究结果相符。

2.4 定量分析模型建立

为直观评价模型的泛化能力，研究主要采用校正均方根误差（Standard Error of Calibration, SEC）、预测均方根误差（Standard Error of Prediction, SEP）、校正相关系数（ R_c ）与预测相关系数（ R_p ）作为模型的评价指标，性能好的模型一般要求相关系数接近 1，SEP 略大于或接近 SEC，且两者尽可能小^[11]。通过 PLS 法对实验数据进行分析，选取最佳回归曲线，建立模型。进一步处理以上 6 种预处理法得到的波谱数据，建立 PLS 模型，所得模型结果见图 3。

由图 3 所示，不同预处理方式对菌落总数预测模型的准确度有显著影响，真实值与预测值的分布越趋近于图 3 中的拟合直线，表明构建模型的准确度越高。其中，图 3a 和图 3c 呈现最明显的分散现象，说明该模型效果较差。图 3e 和图 3f 模型拟合效果一般，有一定程度的分散现象。图 3b 与图 3d 相似，模型与拟合直线更契合，且较其它图拟合效果更佳，表明经 SNV，Ncl，Db1 和 Db2 预处理后所得模型较好。

通过比较模型间的决定系数和标准偏差可以看出（见表 2），预处理后建立的模型标准偏差为 0.5~1.0，相关系数均大于 0.80。其中经趋近归一化法预处理后，建立模型的相关系数 R_c 和 R_p 值最高，可达到 0.9095 和 0.8858，SEC 和 SEP 分别为 0.5872 和 0.6615。与其他几种预处理方法相比，趋近归一化法预处理建立的 PLS 模型效果最佳，而经 Db1 和 Db2 处理的结果较差。Zhou 等^[15]研究发现，在建立鲮鱼的近红外模型时，WHC、回弹、弹性和剪切力的最佳预处理方法为 MSC，硬度和咀嚼度的最佳预处理方法为 SNV。通过 MSC 预处理，WHC 模型的 R_c 和 R_p 增加。在硬度方面，SNV 显著改善了模型的性能， R_c 和 R_p 分别提高到 0.95 和 0.81。张欣欣等^[12]利用近红外光谱结合化学指标建立了镜鲤新鲜度预测模型，结果表明，SNV 能够消除固体颗粒大小、表面散射以及光程变化对光谱的影响，SNV + Db1 是最佳的预处理方法，建立模型的校正集与验证集的决定系数最大，分别为 0.964 和 0.931。此实验中，SNV 和 MSC 效果不如 Ncl，可能是新鲜度指标不同所致。

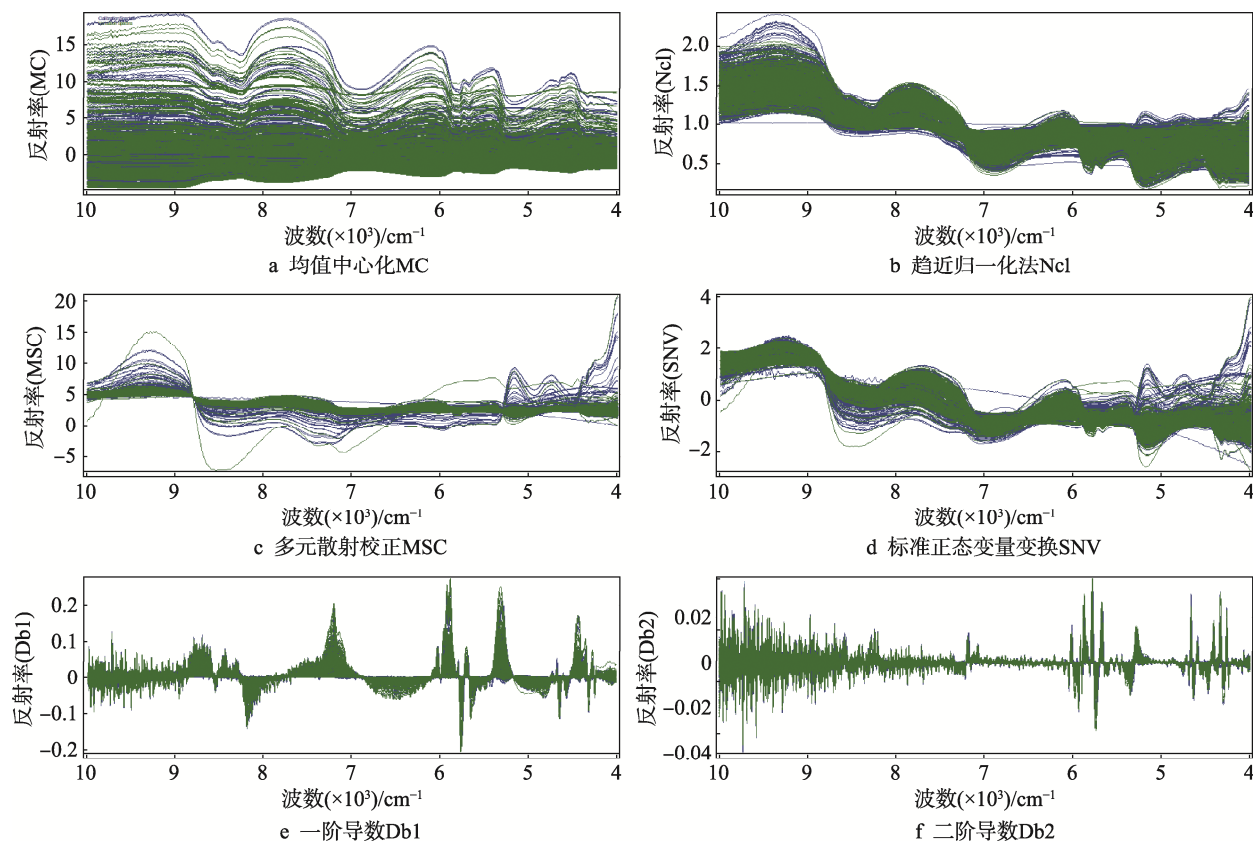


图2 基于不同预处理方式的近红外光谱
Fig.2 Near infrared spectroscopy based on different pretreatment methods

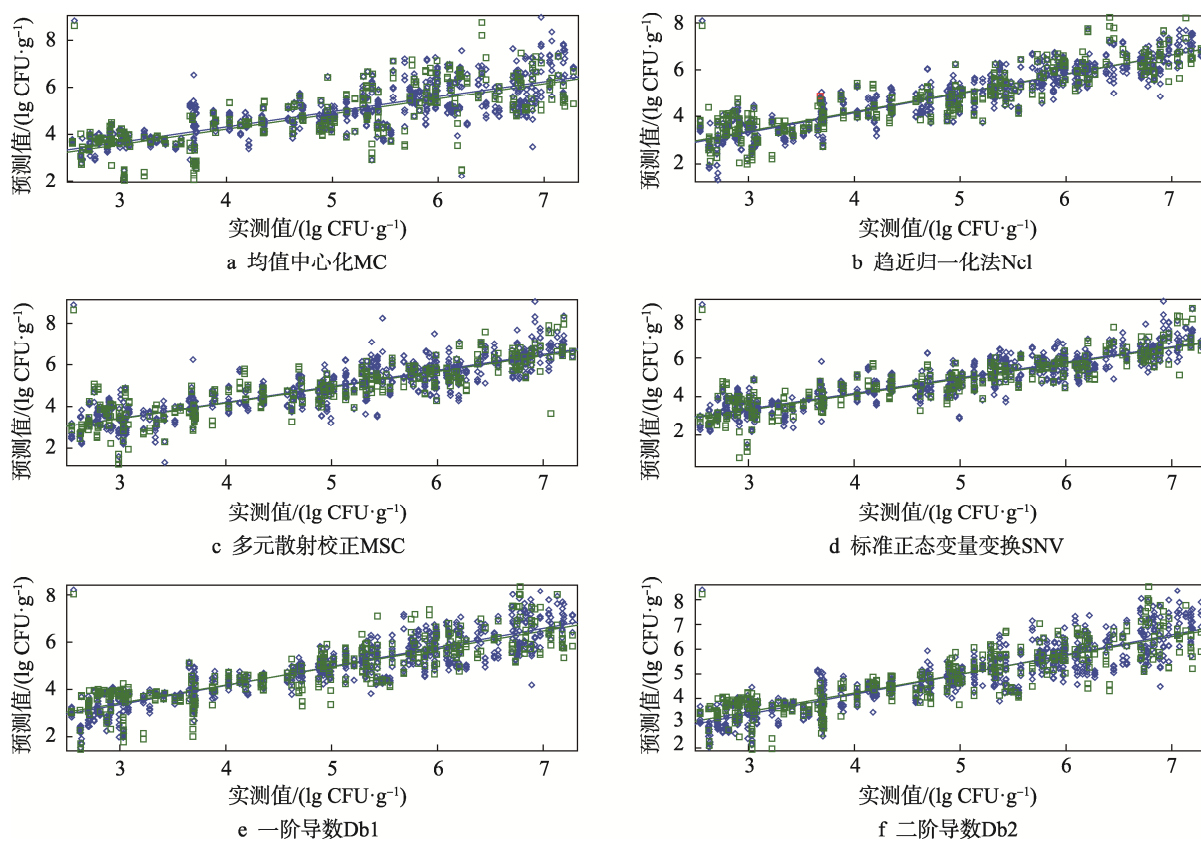


图3 基于不同预处理方式的PLS模型
Fig.3 PLS model based on different pretreatment methods

表 2 基于不同预处理方式的 PLS 模型比较
Tab.2 Comparison of PLS models based on different pretreatment methods

预处理方法	校正集		验证集	
	R_c	SEC	R_p	SEP
MC	0.8740	0.6861	0.8593	0.7266
Ncl	0.9095	0.5872	0.8858	0.6615
MSC	0.8965	0.6253	0.8784	0.6819
SNV	0.8009	0.8453	0.7430	0.9689
Db1	0.8975	0.6225	0.8556	0.7382
Db2	0.8957	0.6277	0.8665	0.7102

3 结语

文中实验基于不同的预处理方式，利用 FIRS 建立了冰鲜大黄鱼菌落总数的预测模型，为快速无损测定大黄鱼的新鲜度提供了理论参考。结果表明，经几种方式预处理后均可对模型产生影响。基于 Ncl 预处理后，大黄鱼菌落总数相关系数 R_c 和 R_p 分别为 0.9095, 0.8858, SEC 和 SEP 分别为 0.5872, 0.6615, PLS 建模效果最佳，模型精确度最高，为实现快速、多指标综合无损预测大黄鱼储存期间的新鲜度提供了支持。

参考文献：

[1] 农业农村部渔业渔政管理局，全国水产技术推广总站，中国水产学会. 2020 中国渔业统计年鉴[M]. 北京：中国农业出版社，2020: 44.
Ministry of Agriculture and Rural Affairs Fisheries and Fisheries Administration, National Fisheries Technology Extension Center, China Society of Fisheries. 2020 China Fishery Statistics Yearbook[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2020: 44.

[2] 郭全友，邢晓亮，姜朝军，等. 不同养殖阶段大黄鱼体色及营养成分差异性比较[J]. 包装工程，2019, 40(1): 24—33.
GUO Quan-you, XING Xiao-liang, JIANG Chao-jun, et al. Comparison of Difference in the Body Color and Nutritional Composition of *Pseudosciaena Crocea* in Different Culture Stages[J]. Packaging Engineering, 2019, 40(1): 24—33.

[3] 蓝蔚青，张楠楠，刘书成，等. 近红外光谱技术在水产品检测中的应用研究进展[J]. 光谱学与光谱分析，2017, 37(11): 3399—3403.
LAN Wei-qing, ZHANG Nan-nan, LIU Shu-cheng, et al. Research Progress in the Application of Near-infrared Reflectance Spectroscopy (NIRS) for

Detection of Aquatic Products[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37(11): 3399—3403.

[4] 肖蕾，蓝蔚青，孙晓红，等. 金枪鱼常用保鲜方式及品质检测技术研究进展[J]. 包装工程，2017, 38(5): 115—120.
XIAO Lei, LAN Wei-qing, SUN Xiao-hong, et al. Research Progress in Commonly Used Preservation Methods and Quality Detection Techniques of Tuna[J]. Packaging Engineering, 2017, 38(5): 115—120.

[5] 刘源，陈伟华，侯巧娟，等. 应用近红外光谱技术评价冰鲜大黄鱼新鲜度的研究[J]. 光谱学与光谱分析，2014, 34(4): 937—941.
LIU Yuan, CHEN Wei-hua, HOU Qiao-juan, et al. Study on Freshness Evaluation of Ice-stored Large Yellow Croaker (*Pseudosciaena Crocea*) Using Near Infrared Spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2014, 34(4): 937—941.

[6] ZHOU Jiao-jiao, WU Xiao-yang, CHEN Zhou, et al. Evaluation of Freshness in Freshwater Fish Based on Near Infrared Reflectance Spectroscopy and Chemometrics[J]. LWT-food Science and Technology, 2019, 106: 145—150.

[7] 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.

[8] TITO N B, RODEMANN T, POWELL S M. Use of Near Infrared Spectroscopy to Predict Microbial Numbers on Atlantic Salmon[J]. Food Microbiology, 2012, 32(2): 431—436.

[9] GB 4789.2—2016, 食品安全国家标准——食品微生物学检验 菌落总数测定[S].
GB 4789.2—2016, National Food Safety Standard——Food Microbiological Examination Aerobic Plate Count[S].

[10] GB 10136—2015, 食品安全国家标准动物性水产制

- 品[S].
- GB 10136—2015, National Food Safety Standard Animal Aquatic Products[S].
- [11] 陆婉珍. 现代近红外光谱技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2007: 6—7, 174—176.
- LU Wan-zhen. Modern Near Infrared Spectroscopy Analytical Technology[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2007: 6—7, 174—176.
- [12] 张欣欣, 曲高阳, 杨莹, 等. 近红外光谱技术建立镜鲤新鲜度定量预测模型[J]. 广东农业科学, 2018, 45(9): 127—134.
- ZHANG Xin-xin, QU Gao-yang, YANG Ying, et al. Establishment of a Quantitative Prediction Model for Mirror Carp Freshness by Near Infrared Spectroscopy[J]. Guangdong Agricultural Sciences, 2018, 45(9): 127—134.
- [13] 尼珍, 胡昌勤, 冯芳. 近红外光谱分析中光谱预处理方法的作用及其发展[J]. 药物分析杂志, 2008, 28(5): 824—829.
- NI Zhen, HU Chang-qin, FENG Fang. Progress and Effect of Spectral Data Pretreatment in NIR Analytical Technique[J]. Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis, 2008, 28(5): 824—829.
- [14] 石吉勇, 李文亭, 邹小波, 等. 基于近红外光谱特征的三文鱼品质多指标快速检测[J]. 光谱学与光谱分析, 2019, 39(7): 2244—2249.
- SHI Jie-yong, LI Wen-ting, ZOU Xiao-bo, et al. Multi-Index Rapid Detection of Salmon Quality Based on Near-infrared Spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2019, 39(7): 2244—2249.
- [15] ZHOU Jiao-jiao, WU Xiao-yang, JUAN You. Rapid Determination of the Textural Properties of Silver Carp (*Hypophthalmichthys Molitrix*) Using Near-infrared Reflectance Spectroscopy and Chemometrics[J]. LWT-food Science and Technology, 2020, 129: 109545.