江苏大学学报(自然科学版)
JOURNAL OF JIANGSU UNIVERSITY(Natural Science Edition)
2013 年 1 月 Jan. 2013
第 34 卷 第 1 期 Vol. 34 No. 1
doi: 10.3969/j.issn.1671 -7775.2013.01.008

基于嗅觉可视化的鲳鱼 TVB-N 预测模型

黄星奕, 蒋飞燕, 穆丽君, 孙宗保
(江苏大学 食品与生物工程学院, 江苏 镇江 212013)

摘要: 采用半微量凯氏定氮法对 4 ℃恒温下储藏的冰鲜鲳鱼的 TVB-N 进行检测,同时利用嗅觉可视化技术提取其挥发性气味信息,将嗅觉可视化传感器阵列与鲳鱼挥发性气体发生反应前后的 *RGB* 颜色变化值作为传感器响应值,分别建立 TVB-N 的偏最小二乘法(PLS)、遗传偏最小二乘法(GA-PLS)预测模型. 经比较,GA-PLS 模型预测效果更优,预测集相关系数达到 0.851 7;可视化传感器阵列响应信号与 TVB-N 之间存在较高的相关性,可以快速预测出鱼储藏期间 TVB-N 变化,从而无损评价鱼的新鲜度.

关键词: 鲳鱼; 嗅觉可视化; 检测; 挥发性盐基氮; 遗传 - 偏最小二乘法
中图分类号:S126; S983 **文献标志码**: A **文章编号**: 1671 -7775(2013)01 -0038 -06

Total volatile basic nitrogen prediction models of *Pampus argenteus* based on olfaction visualization detection technique

Huang Xingyi, *Jiang Feiyan*, *Mu Lijun*, *Sun Zongbao*
(School of Food and Biological Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013, China)

Abstract: TVB-N contents of *Pampus argenteus* samples stored in refrigerator at constant temperature of 4 ℃ were measured by semimicro-fixation of nitrogen method. The headspace volatile gases of *Pampus argenteus* samples were extracted by olfaction visualization detection system. The *RGB* value changes of the colorimetric sensor array before and after exposure to the headspace gas were obtained as the sensor array responses. Partial least squares(PLS) model and genetic algorithm-partial least square(GA-PLS) model were established and compared. The GA-PLS model is good with the correlation coefficient(R_P) between actual value and predicted TVB-N content of 0.851 7 for the validation dataset. There exists a good correlation between the colorimetric sensor array responses and TVB-N content. The olfaction visualization detection technique can be used as a rapid way to predict TVB-N content and to evaluate fish freshness with non-destructive test.

Key words: *Pampus argenteus*; olfaction visualization; detection; TVB-N; genetic algorithm-partial least square

鲳鱼肉厚刺少,蛋白质含量高,富含人体必需的 8 种氨基酸和钙、磷、VA、VD、VB1、VPP 等矿物质及维生素[1],是一种营养食品. 鲳鱼在我国产地较广,价格适中,2007—2009 年每年产量都达到了 30 万 t 以上,在我国所有海水鱼品种中位居第 6,销量也稳居前 10. 但在捕获、贮存和运输过程中,由于外界环境、微生物及自身酶作用致使其品质下降,影响食用甚至引起食物中毒危及人的生命健康,所以对于其

收稿日期: 2012 -03 -16
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31071549); 公益性行业(农业)科研专项经费资助项目(201003008 -04); 高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20093227110007); 江苏省青蓝工程(2008)项目; 江苏省高校优势学科建设工程项目
作者简介: 黄星奕(1963—),女,江苏常州人,教授,博士生导师(h_xingyi@163.com),主要从事农产品无损检测技术研究.
蒋飞燕(1987—),女,江苏常州人,硕士研究生(jiangfeiyanannie@163.com),主要从事农产品检测技术研究.

品质检测是十分必要的. 新鲜度是鱼类及鱼制品质量的一个重要指标[2]，挥发性盐基氮(total volatile basicnitrogen，TVB-N)是评价鱼新鲜度的主要指标之一. 但 TVB-N 测定需对样品进行前处理，测定过程繁琐，耗费大量时间、人力和物力[3]，不能适应现代检测所需的快速、准确、实时、无损等要求.

近年来，嗅觉可视化技术在国内外逐渐发展起来，已成功应用于化学物质[4]、食品[5-10]等研究领域. 运用该技术能克服感官评价方法存在的结果不易量化、主观性和片面性强，非经验丰富和训练有素人员不能胜任等缺点. 相对于化学和微生物评价方法，它具有无损样本，操作简单快捷等优点，相对于目前被广泛研究并在一定领域已被使用的电子鼻无损检测技术来说，它具有检测精度高，不受温度、湿度等影响的优势[4-10].

研究以冰鲜鲳鱼为试验对象，利用嗅觉可视化传感器阵列提取 4 ℃恒温下鲳鱼的气味信息. 将气味信息以图像的形式表示出来，对反应前后的传感器阵列的图像进行处理提取传感器阵列的响应信号，将其作为输入建立 TVB-N 值的定量预测模型. 研究的目标是通过对嗅觉可视化技术与表征鱼新鲜度指标的 TVB-N 值的相关性研究，为鱼的 TVB-N 的检测提供一种快速有效的方法，进而为鱼类新鲜度评价提供一种新方法.

1　材料与方法

1.1　试验样本

从超市购得体型一致，表皮色泽光亮，肉质硬且无异味的冰鲜鲳鱼. 将鲳鱼从碎冰中取出，去除碎冰，用纸擦干体表，称重贴标签后于 4 ℃恒温冰箱中贮藏待测. 每条鱼样本质量为(110 ± 10) g. 从同批样本中每天取 20 条完整鲳鱼样本用于嗅觉可视化检测，另取 20 条鲳鱼样本用于 TVB-N 含量测定，连续测定 7 d. 7 d 后，样本严重腐败，试验不再继续.

1.2　试验方法

1.2.1　TVB-N 含量测定

鲳鱼 TVB-N 含量测定按 SC/T3032—2007 中的半微量凯式定氮法进行. 每天从冰箱中将鲳鱼取出去除鱼鳞、内脏、鳃部，洗净血污和杂质后，取鱼肉 10.00 g，匀浆后加入 90 mL 高氯酸溶液过滤后取滤液直接蒸馏、滴定. 每天测试 20 个鲳鱼样本，每个鲳鱼样本测试 3 次，取平均值作为 TVB-N 的化学测定值.

1.2.2　嗅觉可视化技术检测

1.2.2.1　可视化传感器阵列制备

嗅觉可视化检测采用课题组前期工作中所创建的装备[11]. 传感器筛选针对鲳鱼储藏过程中的挥发性气体特性进行，筛选出 8 种卟啉类化合物和 4 种 pH 指示剂，制成溶液后固定在 C2 反相硅胶板上，制备出一个 3 × 4 的可视化传感器阵列如图 1 所示. 由于各种气敏材料的溶解度和在溶液中的聚合能力不同，阵列上各种气敏材料的扩散程度也就有所不同.

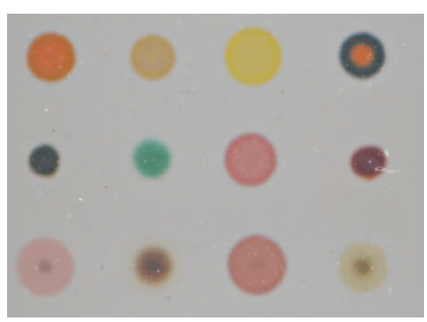


图 1　可视化传感器阵列

1.2.2.2　检测过程

用氮气先进行整个气路系统的清洗，清洗后用扫描仪获取传感器阵列反应前的图像. 然后将与 TVB-N 检测所用的相同储藏期的同批鲳鱼样本放入样品室中集气，以氮气为载气将检测气体载入到反应室中与可视化传感器阵列发生反应，待可视化传感器阵列反应颜色变化趋于稳定后用扫描仪获得反应后的图像.

1.3　数据处理

1.3.1　可视化传感器阵列响应信号提取

将采集得到的可视化传感器阵列与鲳鱼挥发性气体反应前后的图像进行处理. 本研究先采用中值滤波去噪，再用固定阈值分割法将传感器阵列图像从背景中分割出来. 分别找到每个传感器的中心点，取中心点周围半径为 10 个像素的 R，G，B 均值作为颜色特征值，将反应前后的 R，G，B 均值分别对应相减，得到嗅觉可视化传感器阵列的特征响应信号，组成一个由 36(3 × 4 × 3)个特征值的向量.

1.3.2　偏最小二乘法模型的建立

偏最小二乘法(partial least square method，PLS)是建立在多元线性回归分析、典型相关分析和主成分分析基础上的一种回归方法. 建模中建立 2 个矩阵：因变量 $\boldsymbol{Y}$ 和自变量集合 $\boldsymbol{X}$. 在 $\boldsymbol{X}$ 中提取尽可能多的携带 $\boldsymbol{X}$ 中的信息且与 $\boldsymbol{Y}$ 最相关的第 1 个成分 t_1($\boldsymbol{X}$ 的线性组合)[12]. 分别实施 $\boldsymbol{X}$，$\boldsymbol{Y}$ 对 t_1 的回归，若回归方程达到满意的精度，算法终止；否则，对 $\boldsymbol{X}$ 被 t_1 解释后的残余信

息进行第2个成分 t_2 的提取. 如此反复迭代,直到达到满意的精度为止. PLS 回归通过实施 $\boldsymbol{Y}$ 对最终提取的 k 个成分 $t_1,t_2,\cdots,t_k$ 的回归,表达成 $\boldsymbol{Y}$ 关于原变量的回归方程. 本研究 $\boldsymbol{X}$ 由不同储藏期的鲳鱼的可视化传感器阵列响应信号反应前后颜色变化值矩阵构成,$\boldsymbol{Y}$ 由不同储藏期的鲳鱼的 TVB-N 含量组成的列向量构成. 从所测的140个样本中随机抽取2/3,即94个,组成训练集数据,其余的46个样本组成预测集数据.

1.3.3 遗传－偏最小二乘法模型的建立

研究发现筛选特征变量可简化 PLS 模型,得到预测能力更强的校正模型. 遗传算法(genetic algorithm,GA)是一种较好的特征变量筛选的方法,其借鉴生物界的自然选择和遗传机制,通过对选择、交换和突变等算子的不断迭代操作,使目标函数值最优的变量被保留,最差的变量被淘汰,最终获得最优的特征变量集. 本研究将 PLS 交互验证中因变量 TVB-N 的预测值和实际值的相关系数作为遗传算法的适应度函数,用遗传算法进行传感器阵列响应信号反应前后颜色变化值自变量集合的筛选,再用 PLS 对筛选后的变量建立分析校正模型,即所谓遗传－偏最小二乘法(genetic algorithm-partial least square method,GA-PLS).

2 结果与分析

2.1 鲳鱼 TVB-N 检测结果

不同储藏期的鲳鱼的挥发性盐基氮(TVB-N)质量分数 w 如表1所示.

表1 4 ℃储藏下鲳鱼 TVB-N 含量变化

样本	w/(mg·(100 g)$^{-1}$)						
	1 d	2 d	3 d	4 d	5 d	6 d	7 d
1	17.64	20.14	27.98	57.88	86.23	122.98	159.24
2	16.66	22.43	28.54	58.28	85.54	130.32	153.41
3	17.88	23.58	25.54	59.99	85.27	132.74	153.76
4	16.12	22.49	28.64	62.63	94.18	136.88	154.26
5	17.36	23.91	28.89	66.49	98.74	122.93	151.37
6	16.99	22.70	28.91	66.74	97.55	124.83	151.77
7	16.38	23.70	27.83	59.07	92.53	125.91	152.49
8	17.65	23.69	27.41	57.65	94.08	127.39	158.93
9	16.71	23.22	28.95	59.55	98.24	123.25	154.85
10	15.40	22.70	28.94	61.61	96.90	126.94	158.28
11	15.07	22.10	26.74	61.12	95.97	120.15	154.66
12	17.24	24.65	29.26	67.34	96.03	123.71	153.69
3	15.38	23.65	27.54	62.74	98.80	121.01	155.11
14	16.34	22.98	27.17	66.64	93.91	127.43	153.16
15	17.62	21.52	26.86	65.27	94.16	127.57	159.51
16	17.02	21.29	26.66	62.44	93.89	126.86	166.09
17	15.46	22.06	29.83	65.82	98.82	125.16	161.32
18	16.92	24.60	29.15	66.99	98.33	128.97	154.72
19	15.46	24.88	25.81	67.41	97.9	122.91	155.40
20	15.51	24.51	27.81	60.69	91.83	127.02	159.57

随着储藏时间的延长,TVB-N 质量分数呈现逐渐上升的趋势,表明鲳鱼的品质在逐渐下降. 根据 SC/T 3103—2010《鲜、冻鲳鱼》标准,$w \leqslant 18$ mg·(100 g)$^{-1}$为一级品,18 mg·(100 g)$^{-1}$ < $w \leqslant$ 30 mg·(100 g)$^{-1}$为二级品. 由表1可知,鲳鱼在4 ℃下储藏1 d,TVB-N 含量已接近一级新鲜度指标临界值;储藏2~3 d,TVB-N 含量继续增加,逐渐接近二级新鲜度指标 30 mg·(100 g)$^{-1}$;储藏4 d过后,TVB-N 值急剧上升,已大大超过二级新鲜度指标,腐败速度加快.

2.2 不同储藏期鲳鱼样本的传感器响应特征图像

将传感器阵列对4 ℃储藏下1~7 d的鲳鱼的挥发性气味反应的特征值还原成特征图像,如图2所示,这7 d的鲳鱼的传感器阵列特征图像每天都在变化,传感器阵列反应范围总体呈现逐渐扩大的趋势,部分传感器的颜色变化强度由弱变强.

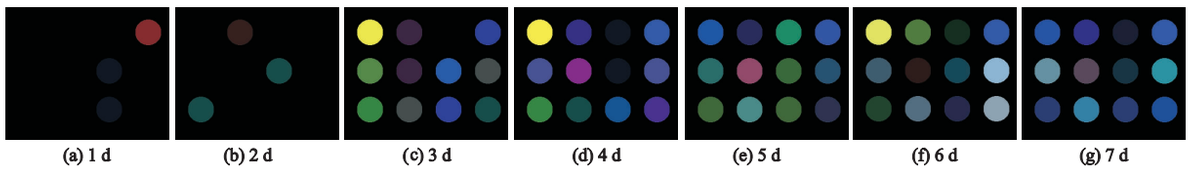


图 2　冰鲜鲳鱼 4 ℃恒温下 1 ~7 d 的传感器响应特征图像

由图 2a,b 可知,第 1 ~2 d 的传感器阵列中都只有 3 个传感器发生了响应,颜色变化弱,此时鲳鱼体内多为一些烃类和短碳链的醛醇类气体,这些气体通过改变卟啉的 π—π 作用的强度,使卟啉膜的光谱间接变化,这种光谱变化较弱. 由图 2c,d 可知,第 3 ~4 d 的传感器阵列反应范围有一定的相似性,但还是有部分传感器的响应变化幅度存在不同,如阵列中(1, 4)这个传感器颜色变化强度增强了;而相比前 2 d 来说第 3 ~4 d 的传感器阵列反应范围扩大明显,传感器颜色变化也增强,表明鲳鱼挥发性气体成分大量增加,品质下降迅速. 该阶段鲳鱼体内烃类、醛酮类、醇类的含量和种类增加;蛋白质在微生物作用下分解产生三甲胺等有机胺类,其或与金属卟啉中心剩余的金属键配位,或与自由基卟啉的强氢键结合引起强烈的光谱变化;苯酚等带有 π 环的芳烃化合物与卟啉的大 π 环配位引起卟啉化合物吸收光谱改变. 由图 2e – g 可知,第 5 ~7 d 的传感器阵列中的每个传感器都发生了响应,颜色仍在发生变化. 此时鲳鱼体内有大量的含硫含氮化合物产生,这些化合物中的硫、氮原子与金属卟啉中心金属离子发生键合形成配位键,引起强烈的光谱变化. 同时酸类气体大量增加,与 pH 指示剂发生反应引起颜色变化.

2.3　PLS 分析

在采用 PLS 建模时,主成分数太少,不能完全反映被测鲳鱼挥发性气体成分所产生的传感器响应数据变化,模型预测准确率会降低,出现“欠拟合”现象;反之导致模型复杂,出现“过拟合”现象,模型预测能力同样降低,所以需先确定建立模型所需的主成分数. 本研究通过交叉验证的方法,考察 9 个不同的主成分数对预测均方根误差(*RMSECV*)的影响来确定最佳主成分数,如图 3 所示,根据最小的 *RMSECV*,确定最佳主成分数为 4. 此时所得 PLS 模型的训练集相关系数 R_C 和 *RMSECV* 分别为 0.827 0 和 28.9,预测集相关系数 R_P 和均方根误差(*RMSEP*)分别为 0.807 9 和 31.2,如图 4 所示(图中的数字为样品编号).

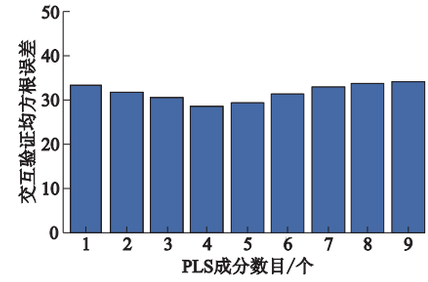


图 3　模型的因子数对 *RMSECV* 的影响

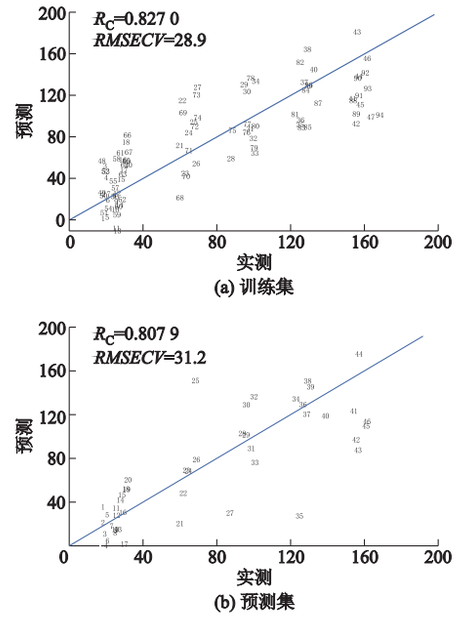


图 4　TVB-N 质量分数 PLS 模型预测值与实测值的相关关系

2.4　GA-PLS 分析

选择合适的变量作为模型输入可提高建模速度和预测精度. 研究采用遗传算法来选择最佳的输入变量集,遗传算法的控制参数设定为染色体长度为 36(变量个数),初始群体大小为 40,交叉概率 p_c = 0.5,变异概率 p_m = 0.01,遗传迭带次数为 100. 得到的最好的一组输入变量集为 9 个(分别为第 4,21, 11,2,28,3,1,5 和第 9 个变量). 如图 5 所示,根据最小 *RMSECV*,确定最佳主成分数为 5. 此时所得 PLS 模型的 R_C 和 *RMSECV* 分别为 0.877 7 和 24.5, R_P 和 *RMSEP* 分别为 0.851 7 和 26.8,如图 6 所示(图中的数字为样品编号).

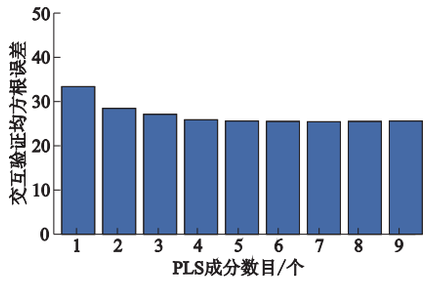


图5 模型的因子数与RMSECV的关系

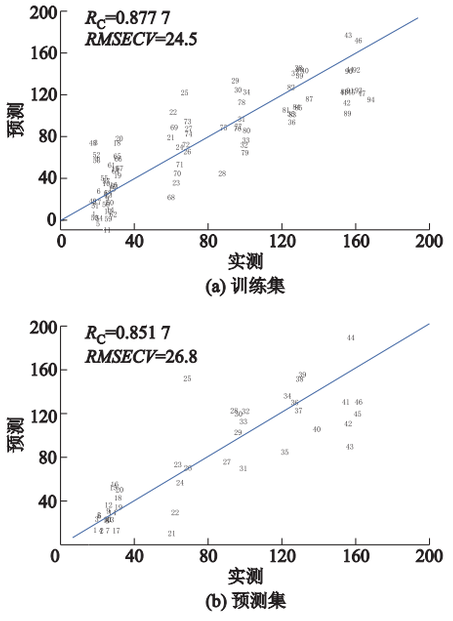


图6 TVB-N质量分数GA-PLS模型预测值与实测值的相关关系

2.5 模型结果比较

分别采用PLS、GA-PLS方法建立了基于嗅觉可视化技术的鲳鱼TVB-N的预测模型. 一个模型的优劣是通过训练集相关系数 R_C、交叉验证均方根误差 *RMSECV*、预测集相关系数 R_P 和预测均方根误差 *RMSEP* 来综合评价的. 模型的 R_C 和 R_P 越高，*RMSECV* 和 *RMSEP* 越低，模型性能就越好. TVB-N含量的2种预测模型结果如表2所示.

表2 TVB-N含量的2种偏最小二乘法定量模型结果

模型方法	变量个数	主因子数	R_C	*RMSECV*	R_P	*RMSEP*
PLS	36	4	0.827 0	28.9	0.807 9	31.2
GA-PLS	9	5	0.877 7	24.5	0.851 7	26.8

从表2可知，相比全变量的PLS模型，优选出9个变量所建立的GA-PLS模型的 *RMSECV* 和 *RMSEP* 都分别下降了4左右，训练集与预测集的相关系数 R_C，R_P 分别高出了5%左右，因此利用GA-PLS来建立的鲳鱼的TVB-N预测模型更为优越. 鉴于嗅觉可视化传感器阵列和TVB-N之间存在良好的相关性，表明嗅觉可视化技术能很好地反应出鱼储藏期间因新鲜度变化导致的TVB-N值的变化，嗅觉可视化技术能用来作为一种快速预测鱼新鲜度的方法.

3 结 论

研究利用嗅觉可视化传感器阵列响应值建立了基于嗅觉可视化技术的鲳鱼TVB-N含量的预测PLS模型和GA-PLS模型. 比较两种模型发现GA-PLS模型相对于全变量PLS模型来说更好地映射出嗅觉可视化系统传感器阵列响应信号数据和TVB-N值之间的关系，所建立的模型得到了简化，建模所使用的变量从36个减少到9个，只使用了原来的25%；同时模型的精度得到了提高，交叉验证均方根误差 *RMSECV* 和预测均方根误差 *RMSEP* 值分别从为28.9和31.2降为24.5和26.8，分别下降了4左右，训练集和预测集的相关系数 R_C 和 R_P 分别由0.827 0和0.807 9提高到0.877 7和0.851 7，比全变量PLS模型分别提高了5%左右. 研究表明嗅觉可视化传感器响应信号与鱼新鲜度评价指标TVB-N之间有较高的相关性，嗅觉可视化技术为快速无损检测鱼新鲜度提供了新的可行性.

参考文献(References)

[1] 佟 懿，谢 晶. 动力学模型预测鲳鱼货架寿命的实验研究[J]. 食品科学：包装贮运，2009，30(10)：265－268.
Tong Yi, Xie Jing. Experimental research on application of kinetic model to predict shelf-life of Pampus argenteus [J]. *Food Science: Packaging Storage and Transportation*, 2009, 30(10): 265－268. (in Chinese)

[2] 董彩文. 鱼肉鲜度测定方法研究进展[J]. 食品与发酵工业，2004，30(4)：99－103.
Dong Caiwen. Advances in the studies on fish freshness determination[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2004, 30(4): 99－103. (in Chinese)

[3] 刘 辉，牛智有. 基于电子鼻的鱼粉中挥发性盐基氮检测模型比较[J]. 农业工程学报，2010，26(4)：322－326.
Liu Hui, Niu Zhiyou. Comparison of total volatile basic nitrogen detection models in fishmeal based on electronic nose[J]. *Transactions of the CSAE*, 2010, 26(4): 322－326. (in Chinese)

[4] 赵杰文，张　建，邹小波. 嗅觉可视化技术及其对 5 种化学物质的区分[J]. 江苏大学学报：自然科学版，2008，29(1)：1－5.
Zhao Jiewen，Zhang Jian，Zou Xiaobo. Olfaction visualization technology and discriminance of five chemical compounds[J]. *Journal of Jiangsu University*：*Natural Science Edition*，2008，29(1)：1－5. (in Chinese)

[5] Zhang C，Bailey D P，Suslick K S. Colorimetric sensor arrays for the analysis of beers：a feasibility study [J]. *J Agric Food Chem*，2006，54(14)：4925－4931.

[6] Zhang C，Suslick K S. Colorimetric sensor array for soft drink analysis [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*，2007，55(2)：237－242.

[7] Musto C J，Suslick K S. Differential sensing of sugars by colorimetric arrays [J]. *Current Opinion in Chemical Biology*，2010，14(6)：758－766.

[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.
Zou Xiaobo，Zhang Jian，Zhao Jiewen. Identification of four vinegars by olfaction visualization technology[J]. *Transactions of the CSAE*，2008，24(6)：165－168. (in Chinese)

[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.
Huang Xingyi，Xin Junwei，Zhao Jiewen，et al. Application of colorimetric sensor array to assess peach quality [J]. *Journal of Jiangsu University*：*Natural Science Edition*，2009，30(5)：433－436. (in Chinese)

[10] 黄星奕，周　芳，蒋飞燕. 基于嗅觉可视化技术的猪肉新鲜度等级判别[J]. 农业机械学报，2011，42(5)：142－145.
Huang Xingyi，Zhou Fang，Jiang Feiyan. Evaluation of pork freshness using olfaction visualization detection technique [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*，2011，42(5)：142－145. (in Chinese)

[11] Huang Xingyi，Xin Junwei，Zhao Jiewen. A novel technique for rapid evaluation of fish freshness using colorimetric sensor array [J]. *Journal of Food Engineering*，2011，105(4)：632－637.

[12] Barbri N E，Mirhissea J，Ionescu R，et al. An electronic nose system based on a micro-machined gas sensor array to assess the freshness of sardines[J]. *Sensors and Actuators B*，2009，141：538－543.

（责任编辑　祝贞学）