

近红外光谱技术快速预测团头鲂新鲜度

周娇娇¹ 吴潇扬¹ 陈周¹ 熊善柏^{1,2}

1. 华中农业大学食品科学技术学院/国家大宗淡水鱼加工技术研发分中心, 武汉 430070;

2. 环境食品学教育部重点实验室, 武汉 430070

摘要 采用近红外光谱技术和化学计量学方法, 探究团头鲂新鲜度指标快速检测方法。选取不同的季节、产地、规格、贮藏时间的 150 个团头鲂样品, 采集样品 1 000~1 799 nm 范围的近红外光谱数据, 应用偏最小二乘法建立 pH、TVB-N、TBA 和 K 值的新鲜度指标定量分析模型, 经不同光谱预处理方法优化和 CARS 挑选特征波长后, 模型的相关系数分别为 0.961、0.881、0.955 和 0.946, 交叉验证均方根误差分别为 0.049、1.659、0.047 和 2.558, 模型具有较好的预测能力, 为淡水鱼新鲜度快速无损检测提供了一种有效的方法。

关键词 近红外光谱; 团头鲂; 新鲜度; 偏最小二乘法; 无损检测

中图分类号 TS 254.2 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2019)04-0120-07

团头鲂 (*Megalobrama amblycephala*) 又名鳊鱼、武昌鱼, 是我国主要的大宗淡水鱼类之一。团头鲂肉质鲜美, 营养成分丰富, 其脂肪含量比其他淡水鱼低, 鱼肉含有大量的不饱和脂肪酸和必需氨基酸, C_{16:0}、C_{20:1} 所占比例都较高^[1], 能有效降低甘油三酯和胆固醇含量^[2], 是营养健康的重要鱼种。近年来, 由于经济的快速发展和饮食文化的不断繁荣, 消费者越来越倾向于营养、健康、安全、方便的调理制品。淡水鱼因其味道鲜美、高蛋白、低脂肪的特点而广受消费者的喜爱, 其生鲜调理制品在我国的消费量不断增加。但是, 生鲜调理制品在贮藏过程中很容易因环境或微生物、自身组织中酶的作用而开始腐败变质, 新鲜度品质下降进而影响它的营养价值和食用安全。新鲜度是评价鱼肉品质的重要指标, 也是企业生产加工时的重要参考, 对于确保产品消费价值具有重要的意义。传统的鱼肉新鲜度评价主要依赖感官评价和理化指标的测定, 多以 K 值、挥发性盐基氮 (total volatile basic nitrogen, TVB-N) 等破坏性指标为主, 对仪器要求高、操作复杂、费时费力, 无法满足企业和消费者对检测方法快速无损、客观准确的要求。

近红外光谱技术 (near infrared spectroscopy, NIRS) 作为一种快速、准确、无需化学试剂的检测分析技术, 主要用于有机物质定性和定量分析^[3], 目

前, 也应用于部分农产品的无损检测^[4-6]。在生鲜调理制品贮藏过程中, 与品质变化相关的 C-H、O-H、N-H 和 C=O 等化学键的倍频及合频吸收谱带主要表现在 1 000~1 799 nm 的近红外区, 因此, 样品的近红外光谱图包含了样品的新鲜度信息^[7]。现有的研究^[8-14]表明, 近红外光谱技术在鲫、鳊、鲢、草鱼、鲈、三文鱼、金枪鱼等水产品的新鲜度指标检测中有着良好的预测效果 ($R > 0.80$), 但是目前针对团头鲂新鲜度的快速检测还鲜有报道。

为得到稳定性更强、精度更高的团头鲂新鲜度近红外定量分析模型, 本研究在测定 150 个团头鲂肌肉样品的新鲜度指标和采集各样品在 1 000~1 799 nm 的近红外光谱的基础上, 比较不同的光谱预处理方法对模型性能的影响, 利用竞争性自适应重加权算法 (competitive adaptive reweighted sampling, CARS) 选择新鲜度指标的特征波长变量, 建立团头鲂 pH、TVB-N、TBA 和 K 值等新鲜度指标偏最小二乘法 (partial least squares, PLS) 定量预测模型, 为淡水鱼生鲜调理制品品质快速评价和分级检测提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

从湖北省内的洪湖市、嘉鱼市、仙桃市等养殖地

收稿日期: 2018-10-09

基金项目: 现代农业产业技术体系专项 (CARS-45-27); 湖北省技术创新专项重大项目 (2016ABA115)

周娇娇, 博士研究生。研究方向: 水产品加工及贮藏工程。E-mail: 2236827292@qq.com

通信作者: 熊善柏, 教授。研究方向: 水产品加工及贮藏工程。E-mail: xionsb@mail.hzau.edu.cn

采集了不同的季节和规格的团头鲂,鱼体规格为360~970 g/尾,共150个样品,样品采购时间分别为2016年10月、2016年12月、2017年1月、2017年6月、2017年8月。

硫代巴比妥酸、冰醋酸、高氯酸等均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司;腺嘌呤核糖三磷酸(ATP)标品,HPLC,购自上海源叶生物科技有限公司。

1.2 试验设备

Supnir-2720 近红外光谱仪,杭州聚光科技股份有限公司;LC-20A 高效液相色谱仪,日本岛津公司;ZORBAX SB-Aq 液相色谱柱,美国安捷伦科技公司;FE20 pH 计,梅特勒托利多仪器有限公司;722S 型可见分光光度计,上海精密科学仪器有限公司;K600 食物调理机,德国博朗电器。

1.3 试验方法

1)样品的制备。将购买到的鲜活原料鱼于10℃左右宰杀,取鱼背部肌肉,采用食物调理机将鱼肉绞碎,然后分装并随机编号后分别置于-18℃、4℃、室温(20℃左右),每隔3、6、9、12、15、18 d 于-18℃中取样,每隔0、6、12、18、24、30、36、42、48 h 从4℃冰箱中取样,每隔6、18、30、42 h 于室温下取样,其中-18℃取样48个,4℃取样72个,室温下取样30个。

2)近红外光谱的采集。样品用Supnir-2720近红外光谱仪进行光谱采集。近红外光谱仪经30 min 预热并进行白板参比和性能测试。将鱼肉样品置于样品盒内,轻轻压平以排除气泡。光线经鱼肉样品漫反射至光谱仪探头,光谱仪对每个样品扫描3次,样品的光谱曲线取3次扫描所得曲线的平均值。光谱采集条件:扫描波长为1000~1799 nm;仪器带宽为1 nm;扫描间隔为1 nm;光谱重复性优于0.2 nm;信噪比优于2000:1;工作温度范围为15~20℃;测量时间为3 s。

3)新鲜度指标的测定。鱼肉中pH、TVB-N、TBA和K值的测定分别参照关宏等^[15]、GB/T 5009.44—2003《肉与肉制品卫生指标的分析方法》、Botosoa等^[16]以及Song等^[17]的方法。

1.4 数据处理

利用Matlab (R2014a, Mathworks Inc., Natick, MA)对采集的近红外光谱数据进行预处理,并结合CARS计算选取特征波长变量,采用PLS法建立定标模型,以校正集相关系数(correlation coeffi-

cient of calibration set, R_c)、验证集相关系数(correlation coefficient of validation set, R_p)、验证集均方根误差(root mean squared error for the calibration set, RMSEP)和交叉验证均方根误差(root mean square error of cross-validation, RMSECV)作为模型评价标准。其中, R_c 和 R_p 越大越好, RMSECV和RMSEP相互之间越接近且越小越好^[18],通过这些参数评价指标选择最佳的光谱预处理方法和定量分析模型。

2 结果与分析

2.1 鱼肉样品的光谱采集与化学分析结果

采集到150个团头鲂鱼肉样品的近红外光谱数据,结果见图1。由图1可知,不同鱼肉样本的近红外光谱形状极其相似,且有部分重叠,吸光度为0.3~1.5。近红外光谱不同波段代表不同的信息,在1000~1600 nm 有较强的吸收峰,在1600~1799 nm 的光谱曲线较为平坦。在1170~1250 nm 是C-H键的合频和一级倍频峰,与样品中脂肪等的含量有关^[19];在1400~1450 nm 的吸收峰主要是O-H键的一级倍频和合频,主要是鱼肉中的水分引起的^[20],因为鱼肉中水分含量超过70%,因此,O-H键的吸收峰非常明显;在1500~1550 nm 是胺的N-H键的伸缩振动产生的合频峰,可以反映鱼肉中与蛋白质或氨基酸相关组分的含量信息^[19,21]。因为鱼肉的新鲜度变化与脂肪、蛋白质、水分含量变化密切相关,所以这些吸收峰的变化对于预测新鲜度的准确性至关重要。

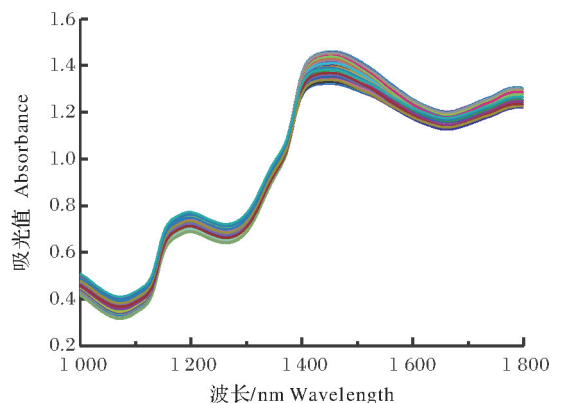


图1 150个鱼肉样品的近红外光谱图

Fig.1 NIR spectra of 150 fish samples

采集的样品按照Kennard-Stone(KS)方法^[22]将样品集按数量比为4:1划分为校正集和验证集,

即校正集 120 个样本,验证集 30 个样本,各项指标统计结果见表 1。由表 1 可知,鱼肉新鲜度指标范围覆盖较大。近红外光谱技术建立的定量分析模型的准确性受化学指标测量准确性的影响,为了提高

模型的准确性,本研究在划分校正集和验证集时,将一些特征值(最大值、最小值等)归入校正集中,确保校正集范围覆盖预测集的范围,保证所建模型的适用性和可靠性。

表 1 鱼肉样品新鲜度指标的化学分析统计结果

Table 1 Statistical results from the chemical analysis of fish freshness

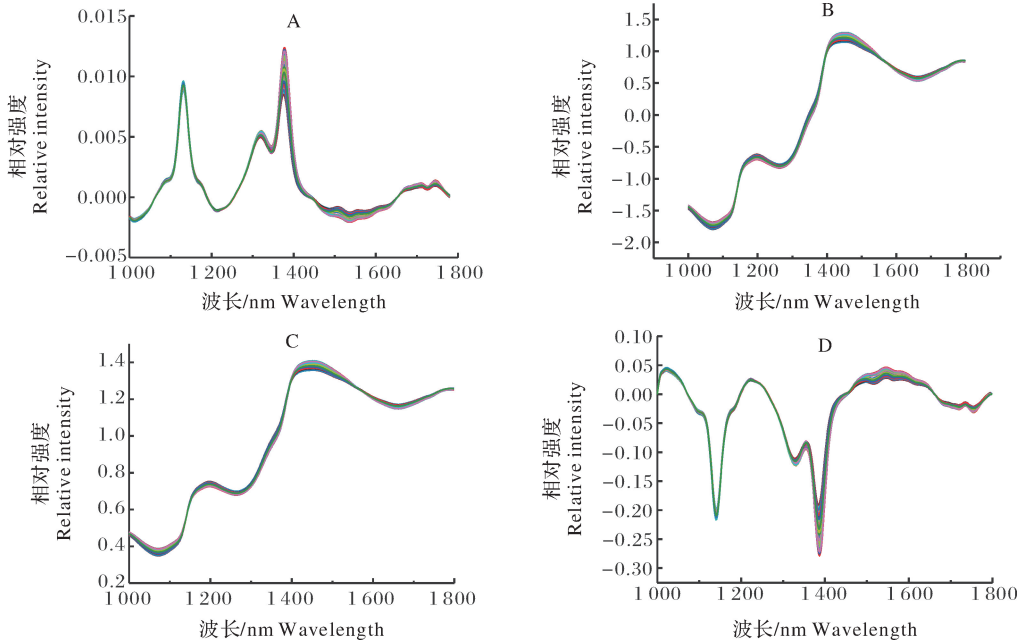
化学指标 Chemical parameters	校正集($n=120$) Calibration set			验证集($n=30$) Validation set		
	范围 Range	平均值 Average	方差 Variance	范围 Range	平均值 Average	方差 Variance
pH	6.17~7.02	6.41	0.18	6.14~6.98	6.44	0.16
TVB-N/(mg/100 g)	3.10~18.52	10.41	3.41	6.15~16.12	9.97	3.19
TBA/(mg/kg)	0.01~0.87	0.25	0.16	0.01~0.71	0.19	0.15
K/%	12.12~48.67	33.95	7.71	15.29~46.98	31.69	7.95

2.2 团头鲂新鲜度定量分析模型的建立

1) 光谱预处理。本研究分别采用一阶导数(first derivatives, 1st)、标准正态变换(standard normalized variate, SNV)、多元散射校正(multiplicative signal correction, MSC)和连续小波变换(continuous wavelet transform, CWT)等 4 种光谱预处理方法,剔除异常样品,确定最佳主因子数,以消除光谱数据无关信息和噪音等的影响^[23]。不同的光谱预处理的结果如图 2 所示。其中,一阶导数可以减少噪音和光的散射影响;标准正态变化和多元

散射校正可以有效地消除样品分布不均、光的散射、基线漂移等的影响;连续小波变换可以增强光谱稳定性,极大地减小或消除不同特征之间的相关性^[24]。图 2 为分别经过 4 种光谱预处理后的近红外光谱图,它们有效减少了光谱的基线漂移,强化了谱带信息,光谱重复性显著变好,光谱在 1 170~1 250 nm 附近的 C-H 吸收峰、1 400~1 450 nm 的 O-H 吸收峰、1 500~1 550 nm 的 N-H 吸收峰等都更加明显,有效提高了光谱的预测精度。

2) 基于全波长的团头鲂新鲜度模型的建立。采



A: 一阶导数预处理后的光谱 Spectra after first derivative preprocessing; B: 标准正态变化预处理后的光谱 Spectra after standard normalized variate preprocessing; C: 多元散射校正预处理后的光谱 Spectra after multiplicative signal correction preprocessing; D: 连续小波变换预处理后的光谱 Spectra after continuous wavelet transform preprocessing.

图 2 不同预处理方法处理后的样品近红外光谱图

Fig.2 NIR spectra of the fish samples after different preprocessing methods

用偏最小二乘法建立近红外光谱与新鲜度的定量分析模型,结果如表 2 所示。由表 2 可知,团头鲂的 TBA 值的最佳预处理方法为 MSC, pH、TVB-N 和 K 值的最佳预处理方法为 SNV。pH、TBA 和 K 值指标的校正集相关系数 R_c 均超过 0.82,能够得到满意的结果,而 TVB-N 指标的最优校正集相关系数 R_c 则低于 0.60,说明校正集样本预测值与真实值之间的相关性较差,模型精度有待进一步提高。pH、TBA 的 RMSECV 较小,而 TVB-N、K 值的 RM-

SECV 较大,说明模型对 TVB-N、K 值的预测效果不及 pH、TBA 的好。

3) 基于特征波长的团头鲂新鲜度模型的建立。为了剔除无效波长,提高模型的稳定性和预测精度,本研究采用 CARS 剔除无关变量,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)^[9],同时采用 PLS 法建立模型。重新建立新鲜度预测指标的 PLS 定量分析模型,其结果如表 3 所示。

表 2 不同光谱预处理方法建立的团头鲂各新鲜度指标 PLS 分析结果

Table 2 Analytical results of PLS models for fish freshness indexes with different preprocessing methods

化学指标 Chemical parameters	预处理方法 Pretreatment methods	最佳主因子数 Optimum number of latent variables	校正集 Calibration set		验证集 Validation set	
			相关系数 R_c	交叉验证均方根误差 RMSECV	相关系数 R_p	交叉验证均方根误差 RMSECV
pH	RS	6	0.906	0.089	0.873	0.093
	1st	6	0.892	0.094	0.861	0.098
	SNV	6	0.904	0.094	0.862	0.092
	MSC	6	0.909	0.093	0.863	0.089
	CWT	7	0.903	0.095	0.862	0.097
TVB-N	RS	4	0.597	3.347	0.522	3.530
	1st	6	0.492	3.702	0.441	3.684
	SNV	6	0.571	3.322	0.534	3.775
	MSC	5	0.599	3.324	0.534	3.585
	CWT	5	0.402	3.859	0.413	3.963
TBA	RS	4	0.912	0.082	0.858	0.082
	1st	6	0.827	0.096	0.809	0.111
	SNV	6	0.906	0.085	0.848	0.085
	MSC	5	0.911	0.085	0.848	0.082
	CWT	5	0.810	0.097	0.808	0.116
K	RS	12	0.910	3.204	0.914	3.063
	1st	12	0.917	3.312	0.908	2.957
	SNV	9	0.869	3.226	0.912	3.611
	MSC	12	0.867	3.226	0.912	3.640
	CWT	1	0.916	3.289	0.909	2.969

注 Note: RS:原始光谱 Raw spectra; 1st:一阶导数 First derivatives; SNV:标准正态变换 Standard normalized variate; MSC:多元散射校正 Multiplicative signal correction; CWT:连续小波变换 Continuous wavelet transform. 下同 The same as below.

表 3 不同特征波长选择后的预测新鲜度指标的 PLS 建模结果

Table 3 Performance of PLS models for predicting freshness features with different combinations of selected spectral wavelengths

化学指标 Chemical parameters	预处理方法 Preprocessing methods	挑选的波长数 No. of selected wavelengths	校正集相关系数 R_c	交叉验证均方根误差 RMSECV	验证集相关系数 R_p	预测均方根误差 RMSEP
pH	SNV	38	0.960	0.049	0.961	0.056
TVB-N	SNV	38	0.826	1.659	0.881	2.104
TBA	MSC	33	0.972	0.047	0.955	0.050
K	SNV	13	0.943	2.558	0.946	2.423

由表 3 可知,经过 CARS 运算后,分别挑选了 38、38、33、13 个重要变量来预测 pH、TVB-N、TBA

和 K 值,这些特征波长变量如下面的等式(1)~(4)所示。新的 CARS-PLS 定量分析模型较原来的

PLS 定量分析模型有更好的结果,新的模型的 pH、TVB-N、TBA 和 K 值的 R_p 分别增加了 11.4%、64.9%、12.6%、3.7%,RMSEP 分别减少了 39.1%、44.3%、39.0%、32.9%,模型的各项性能指标得到显著提高,表明 CARS 可以有效地提取鱼肉新鲜度的

特征变量。因为全波长的变量包括了噪音和无用信息,降低了模型的精度,而特征波长包含了最有价值的信息。因此,CARS 结合 PLS 可以用来建立团头鲂新鲜度的近红外定量分析模型,其线性回归方程如下所示:

$$Y_{\text{pH}} = -71.346X_{1001} + 107.023X_{1009} + 68.427X_{1159} + 19.288X_{1232} + 39.178X_{1324} - 34.804X_{1339} - 88.545X_{1361} + 106.837X_{1385} - 38.436X_{1415} + 85.557X_{1439} - 58.583X_{1442} + 21.161X_{1444} - 21.182X_{1455} - 23.950X_{1458} - 72.840X_{1463} + 86.021X_{1468} + 24.472X_{1469} - 34.200X_{1472} + 38.827X_{1479} + 77.421X_{1502} - 32.640X_{1531} - 104.292X_{1554} + 49.045X_{1556} - 49.448X_{1633} + 148.262X_{1641} + 85.439X_{1693} - 91.262X_{1700} - 36.729X_{1715} + 22.723X_{1718} + 76.895X_{1722} - 12.864X_{1732} - 2.011X_{1743} + 25.951X_{1744} - 49.937X_{1754} - 51.885X_{1771} + 63.116X_{1775} - 40.459X_{1784} + 37.153X_{1798} \quad (1)$$

$$Y_{\text{TVB-N}} = 1359.295X_{1186} - 1430.448X_{1229} + 2808.295X_{1323} - 2905.638X_{1345} - 1951.860X_{1361} + 2989.140X_{1365} - 2506.656X_{1368} + 1970.363X_{1386} - 1577.874X_{1439} + 1273.413X_{1442} - 1383.263X_{1446} - 1139.866X_{1451} + 2694.636X_{1471} + 507.246X_{1474} - 229.011X_{1484} + 3755.114X_{1535} - 1682.495X_{1538} - 3153.549X_{1550} - 1576.015X_{1562} - 770.481X_{1587} + 5509.899X_{1591} - 3738.305X_{1594} + 1651.874X_{1636} - 2930.407X_{1640} + 4055.982X_{1644} + 207.535X_{1645} + 2237.962X_{1657} - 2032.602X_{1659} - 456.533X_{1677} - 2289.505X_{1695} + 843.377X_{1696} - 1456.882X_{1704} + 2265.703X_{1711} - 1139.259X_{1732} + 2658.243X_{1740} - 2872.379X_{1754} + 2013.992X_{1764} - 966.733X_{1776} \quad (2)$$

$$Y_{\text{TBA}} = 123.648X_{1022} - 108.220X_{1033} - 89.219X_{1036} - 99.541X_{1039} + 185.436X_{1052} - 56.454X_{1172} + 64.219X_{1211} - 48.659X_{1333} + 78.852X_{1344} - 25.958X_{1386} + 88.441X_{1413} - 92.061X_{1425} + 46.840X_{1440} - 67.076X_{1452} + 54.806X_{1470} - 72.597X_{1561} + 79.500X_{1565} + 38.286X_{1566} - 30.422X_{1572} + 82.295X_{1580} - 68.764X_{1582} + 11.877X_{1606} - 122.661X_{1609} + 57.503X_{1649} + 71.383X_{1653} - 87.310X_{1665} + 110.777X_{1691} - 68.080X_{1704} - 63.043X_{1720} + 78.874X_{1726} - 71.110X_{1757} + 16.697X_{1776} + 45.614X_{1777} \quad (3)$$

$$Y_{\text{K}} = -1179.549X_{1004} - 802.976X_{1020} + 1039.914X_{1091} + 1295.622X_{1092} + 556.028X_{1172} + 749.333X_{1175} + 1406.046X_{1179} - 632.540X_{1381} + 2692.917X_{1442} - 1800.541X_{1459} + 1288.635X_{1557} + 893.886X_{1652} + 955.407X_{1653} \quad (4)$$

其中, X_i 是各特征波长对应的经过预处理后的吸光值, Y_{pH} 、 $Y_{\text{TVB-N}}$ 、 Y_{TBA} 和 Y_{K} 是预测的新鲜度的化学值, a_{nm} 是各特征波长回归系数。

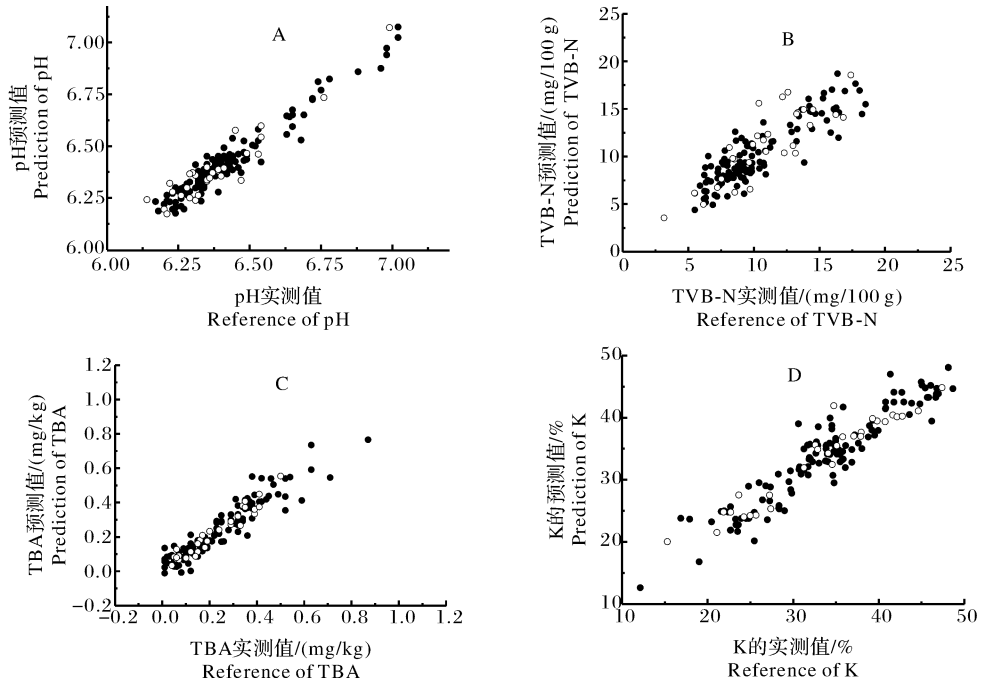
根据 CARS-PLS 的定量分析结果,将模型得到的鱼肉新鲜度指标预测值与真实值一一对应,并以二者的差异来评价模型的预测能力,得到的各项指标评价结果如图 3 所示。由图 3 可知,pH 值、TBA 含量、K 值的模型样本点分布较为均匀,表明预测值与真实值之间有较好的相关性。而 TVB-N 含量的预测分布不均匀,可能是由于原始 TVB-N 含量的变异范围小;但是总的来说,近红外对新鲜度指标的预测可以满足要求。

3 讨论

本研究采用近红外光谱技术结合化学计量学方法,在 1 000~1799 nm 范围内对绞碎的团头鲂样

品完成光谱采集,并测定 pH 值、TVB-N 含量、TBA 值和 K 值等新鲜度指标,采用偏最小二乘法建立各个指标的预测模型。为了提高模型稳定性与准确度,在建立近红外定量分析模型之前有必要对采集的样品原始光谱进行预处理。结果表明,团头鲂的 TBA 值的最佳预处理方法为 MSC,pH、TVB-N 和 K 值的最佳预处理方法为 SNV。

偏最小二乘法(partial least squares,PLS)是近红外光谱分析中应用最多的多元线性回归方法,可以将光谱信息矩阵(X)和化学指标的测量数据矩阵(Y)拟合,提取原始矩阵中的有用的信息,提高模型的精度。研究发现 pH、TBA 指标的建模效果最好,但采用全波段 800 个波长变量建模时,TVB-N、K 值预测模型的精度还有待进一步提高。本研究采用 CARS 挑选波长变量以减少变量个数、保留有用光谱信息。pH 值、TVB-N 含量、TBA 值和 K 值经



A: 基于近红外光谱的 pH 值的预测模型 Prediction model of pH value based on NIRS; B: 基于近红外光谱的挥发性盐基氮的预测模型 Prediction model of TVB-N based on NIRS; C: 基于近红外光谱的硫代巴比妥酸值的预测模型 Prediction model of TBA value based on NIRS; D: 基于近红外光谱的 K 值的预测模型 Prediction model of K value based on NIRS.

图 3 团头鲂各新鲜度指标真实值与预测值关系图

Fig.3 Relationship between actual and model predicted values of fish freshness indexes

CARS 运算后挑选的特征波长变量分别为 38、38、33 和 13, 所得模型的 pH 值、TVB-N 含量、TBA 值和 K 值的 R_c 分别为 0.960、0.826、0.972 和 0.943, 与其他研究^[10,12,25]的预测结果相近。模型经过最佳预处理方法优化和特征波长的挑选后能够较好地预测各个新鲜度指标, 避免了复杂的仪器操作和化学试剂的使用, 有效节约了时间, 避免了原料浪费, 为生鲜调理制品的在线鉴别、品质评价和分级提供理论依据。

参 考 文 献

[1] 胡芬. 淡水鱼营养综合评价体系的建立[D]. 武汉: 华中农业大学, 2011.
 [2] 胡芝华, 张康宜, 叶桐封, 等. 淡水鱼内脏油脂降血脂抗血栓作用研究[J]. 淡水渔业, 1998, 28(3): 24-25.
 [3] 陆婉珍. 现代近红外光谱分析技术[M]. 2 版. 北京: 中国石化出版社, 2007.
 [4] 丁驰竹, 谭佐军. 基于光纤探头的洋葱近红外光谱检测的数值模拟[J]. 华中农业大学学报, 2017, 36(4): 110-116.
 [5] 王胜鹏, 郑鹏程, 龚自明, 等. 基于近红外光谱技术的茶鲜叶海拔高度判别模型建立[J]. 华中农业大学学报, 2018, 37(1): 89-94.
 [6] 王彬, 王巧华, 肖壮, 等. 基于可见-近红外光谱及增强回归树算

法的鸡蛋种类鉴别[J]. 华中农业大学学报, 2018, 37(1): 95-100.
 [7] 蒋丽施. 肉品新鲜度的检测方法[J]. 肉类研究, 2011, 25(1): 46-49.
 [8] ARE F, JENSPEPPER W, KJELLARNE R, et al. Rapid and non-invasive measurements of fat and pigment concentrations in live and slaughtered Atlantic salmon (*Salmo salar* L.) [J]. Aquaculture, 2008, 280(1/2/3/4): 129-135.
 [9] WU D, SUN D W. Application of visible and near infrared hyperspectral imaging for non-invasively measuring distribution of water-holding capacity in salmon flesh[J]. Talanta, 2013, 116: 266-276.
 [10] TROCINO A, MAJOLINI D, TAZZOLI M, et al. Assessing the quality of organic and conventionally-farmed European sea bass (*Dicentrarchus labrax*) [J]. Food chemistry, 2012, 131(2): 427-433.
 [11] 陶瑞, 史智佳, 贡慧, 等. 傅里叶变换近红外光谱技术快速检测金枪鱼新鲜度[J]. 肉类研究, 2017, 31(4): 43-49.
 [12] 刘欢, 徐文杰, 刘友明, 等. 鲫鱼新鲜度近红外定量预测模型的建立[J]. 现代食品科技, 2015(7): 173-182.
 [13] 徐文杰, 刘欢, 陈东清, 等. 基于近红外光谱技术的鲢鱼营养成分的快速分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2014(2): 516-527.
 [14] 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.
 [15] 关宏, 丁玉琴, 尤娟, 等. pH 值对添加 L-精氨酸的草鱼糜凝胶特

- 性的影响[J].华中农业大学学报,2018,37(5):110-116.
- [16] BOTOSOA E P, CHENE C, KAROUI R. Use of front face fluorescence for monitoring lipid oxidation during ageing of cakes [J]. Food chemistry, 2013, 141(2): 1130-1139.
- [17] SONG Y, LIU L, SHEN H, et al. Effect of sodium alginate-based edible coating containing different anti-oxidants on quality and shelf life of refrigerated bream (*Megalobrama amblycephala*) [J]. Food control, 2011, 22(3/4): 608-615.
- [18] 史智佳, 臧明伍, 吕玉, 等. 近红外光谱快速测定乳化香肠的化学成分[J]. 食品科学, 2013, 34(18): 175-179.
- [19] ZOTTE A D, OTTAVIAN M, CONCOLLATO A, et al. Authentication of raw and cooked freeze-dried rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) by means of near infrared spectroscopy and data fusion [J]. Food research international, 2015, 60(6): 180-188.
- [20] ZHAO H, GUO B, WEI Y, et al. Effects of grown origin, genotype, harvest year, and their interactions of wheat kernels on near infrared spectral fingerprints for geographical traceability [J]. Food chemistry, 2014, 152(2): 316-322.
- [21] 褚小立. 化学计量学方法与分子光谱分析技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
- [22] 李华, 王菊香. 改进的 K/S 算法对近红外光谱模型传递影响的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(2): 362-365.
- [23] 后其军. 基于近红外光谱技术稻谷品质分析模型的研究[D]. 南京: 南京财经大学, 2016.
- [24] SHAO X, MA C. A general approach to derivative calculation using wavelet transform [J]. Chemometrics & intelligent laboratory systems, 2003, 69(1): 157-165.
- [25] ZHOU J, WU X Y, CHEN Z, 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.

Using near-infrared reflectance spectroscopy to quickly predict the freshness of *Megalobrama amblycephala*

ZHOU Jiaojiao¹ WU Xiaoyang¹ CHEN Zhou¹ XIONG Shanbai^{1,2}

1. College of Food Science and Technology/National R&D Branch Center for Conventional Freshwater Fish Processing (Wuhan), Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China;
2. Environmental Food Science Key Laboratory, Ministry of Education, Wuhan 430070, China

Abstract To investigate the potential of near infrared reflectance spectroscopy (NIRS) and chemometrics methods to quickly predict the freshness of *Megalobrama amblycephala*, NIR spectra of 150 samples from different seasons, different origins, different specifications and different storage durations were recorded in the range of 1 000-1 799 nm. The spectra were preprocessed and then calculated using CARS for wavelength variable selection for establishing quantitative models to predict pH, TVB-N, TBA and K values with partial least squares regression (PLSR) method. The results showed that correlation coefficients of the models were 0.961, 0.881, 0.955 and 0.946, and root mean square errors of cross validation (RMSECV) were 0.049, 1.659, 0.047 and 2.558, respectively. The models have good prediction ability, which will provide an effective method for predicting the freshness of freshwater fish quickly and non-destructively.

Keywords near infrared spectroscopy; *Megalobrama amblycephala*; freshness; partial least squares regression; nondestructive testing

(责任编辑: 陆文昌)