

基于高光谱成像技术的滩羊肉新鲜度快速检测研究

张晶晶¹, 刘贵珊^{1*}, 任迎春¹, 苏文浩¹, 康宁波², 马超³

1. 宁夏大学农学院, 宁夏 银川 750021
2. 宁夏大学土木与水利工程学院, 宁夏 银川 750021
3. 宁夏大学物理与电子电气工程学院, 宁夏 银川 750021

摘要 滩羊肉的新鲜度是其品质安全的一个重要衡量指标,也是肉品品质安全控制的关键环节。挥发性盐基氮(TVB-N)是表征肉品腐败过程主要的化学信息,能有效地评价出滩羊肉的新鲜度。然而,TVB-N的传统检测过程繁琐且人为影响因素大,检测结果缺乏客观性和一致性,不能满足当今肉品检测过程无损、快速、高效的需求。高光谱成像技术符合现代检测技术向多源信息融合方向发展的需求,已在食品安全领域得到广泛应用。利用可见/近红外高光谱成像技术(400~1 000 nm)结合动力学和化学计量学方法以及计算机编程技术,将同时实现滩羊肉贮存期内(15 °C环境)TVB-N浓度的快速检测和贮藏期的预测。研究中提取每个样品感兴趣区域的平均光谱数据,选用蒙特卡洛算法剔除异常样本。采用X-Y共生距离(SPXY)法划分为校正集和预测集,分别选用多元散射校正(multiplicative scatter correction, MSC)、卷积平滑(savitzky-golay, SG)、标准变量变换(standard normalized variate, SNV)、归一化(normalization)、基线校准(baseline)五种方法对原始光谱数据进行预处理,优选出最佳预处理方法。采用竞争性自适应重加权法(competitive adaptive reweighted sampling, CARS)和连续投影算法(successive projections algorithm, SPA)分别提取了21个和6个特征波长。为优化模型并提高其模型精度,采用SPA算法对CARS所选特征波长进行二次提取,优选出14个特征波长。基于所提取的特征波长建立TVB-N浓度的PLSR模型,优选出SNV-CARS-SPA-PLSR模型具有较高的预测能力($R^2=0.88$, $RMSEC=2.51$, $R_p^2=0.65$, $RMSEP=2.11$)。同时,建立了滩羊肉TVB-N变化与贮藏时间的动力学模型,并将优化后的光谱模型和动力学反应模型相结合建立了滩羊肉光谱吸光度值与贮藏时间的高光谱动力学模型,实现对贮藏时间的预测,并通过PLS-DA判别模型对滩羊肉贮藏时间进行判别分析(校正集判别准确率为100%,预测集为97%)。研究表明,利用可见/近红外高光谱成像技术结合动力学和化学计量学方法以及计算机编程技术,可以有效地实现滩羊肉品质智能监控与质量安全快速无损分析,为开发实时在线检测装备提供理论参考。

关键词 可见/近红外高光谱;动力学模型;PLS-DA判别模型;新鲜度;化学计量学

中图分类号: TS251.7 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)06-1909-06

引言

贮藏期间生鲜滩羊肉挥发性盐基氮(total volatile basic nitrogen, TVB-N)传统的检测方法过程繁琐、耗时长,亟需寻找一种绿色、快速、无损的检测方法^[1]。近红外高光谱成像技术可将图像与光谱技术相结合,同时获得目标对象的图像和光谱信息,并利用光谱数据进行定性定量分析已成功应

用于农产品检测^[2]。动力学模型有助于微量元素提取过程的设计和 optimization 控制,有效地反映食品贮藏或加工期间品质变化^[4]。目前,国内外学者对食品贮藏过程中动力学和光谱结合的研究较少,且主要集中在果蔬菌落总数检测方面。有关滩羊肉贮藏期间TVB-N含量变化的光谱结合动力学模型预测贮藏时间的研究未见报道。

利用可见/近红外高光谱成像技术(400~1 000 nm)结合动力学和化学计量学方法,研究了贮藏期内滩羊肉新鲜指标

收稿日期:2018-05-08, 修订日期:2018-10-29

基金项目:宁夏高等学校科学技术研究项目(优秀青年教师培育基金项目)(NGY2016076),国家自然科学基金项目(地区项目)(31760435)资助

作者简介:张晶晶,1994年生,宁夏大学农学院硕士研究生 e-mail: zhjingjing2018@163.com

* 通讯联系人 e-mail: liugs@nxu.edu.cn

TVB-N 变化与波谱成像之间的相关规律。采用 CARS-SPA 结合算法, 简化模型并提高模型精度, 为实现滩羊肉贮藏过程化学腐败因子的预测和在线检测提供参考。

1 实验部分

1.1 可见/近红外高光谱系统构成及数据采集

可见/近红外高光谱成像系统主要由以下部分组成: (1) 光谱仪: 波长范围 400~1 000 nm (Hyper Spec VNIRN, Headwall, USA), (2) CCD 相机镜头 (Zelos~285GV, Kappa optronics GmbH, Gleichen, Germany), (3) 卤素灯光源 (HSIA~LS~TDIF, Zolix instruments Co., Ltd, Beijing, China), (4) VT~80 自动电控位移平台 (PSA200~11~X, Zolix Instruments Co., Ltd., Beijing, China) 等。样品扫描前, 为减弱成像光谱仪暗电流和室内照明对图像的影响, 需要进行黑白校正^[6]。

1.2 样本采集

滩羊背最长肌样本购买于宁夏盐池大夏牧场, 宰后 12 h 之内在 4 °C 下进行排酸处理^[4]。将鲜滩羊肉切成 40 mm×30 mm×10 mm 的立方体 120 个, 置于 15 °C 下保存, 每天测试一次, 共测试 15 d。

1.3 挥发性盐基氮 (TVB-N) 浓度测定

按照国标 GB/T5009.44—2003《肉与肉制品卫生标准的分析方法》测定 TVB-N 含量^[5]。

1.4 滩羊肉 TVB-N 光谱与动力学模型的建立与评价

在 400~1 000 nm 范围内选取特征波段, 建立 TVB-N 的可见/近红外高光谱 PLSR 模型, 与 TVB-N 的动力学模型

结合, 实现 TVB-N 浓度变量的初始值与贮藏时间的动力学模型预测。

2 结果与讨论

2.1 异常值剔除

基于蒙特卡洛异常样本检测法, 筛选出滩羊肉贮藏期间 TVB-N 浓度的异常值 8 个, 如图 1 所示。

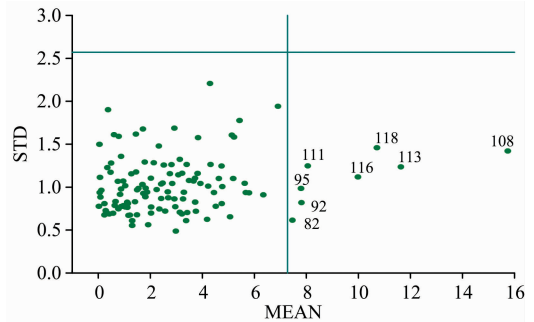


图 1 样本 TVB-N 浓度分布图

Fig. 1 Distribution of TVB-N concentration in samples

剔除异常值后将样本数据集 (112 个) 采用 X-Y 共生距离 (sample set partitioning based on joint X-Y distances, SPXY) 算法按 3:1 的比例划分成 84 个校正集和 28 个预测集。滩羊肉贮藏期间 TVB-N 浓度值变化的统计分析结果, 如表 1 所示。其中校正集的 TVB-N 的浓度范围包含了预测集的范围, 可以外部验证校正集模型。

表 1 滩羊肉样本集 TVB-N 含量统计

Table 1 Statistical analysis of TVB-N contents in mutton sample sets

Category	Number	Max/[mg·(100 g) ⁻¹]	Min/[mg·(100 g) ⁻¹]	Mean±SD/[mg·(100 g) ⁻¹]
Calibration	84	38.28	4.28	16.15±6.75
Prediction	28	21.37	4.29	12.58±4.29

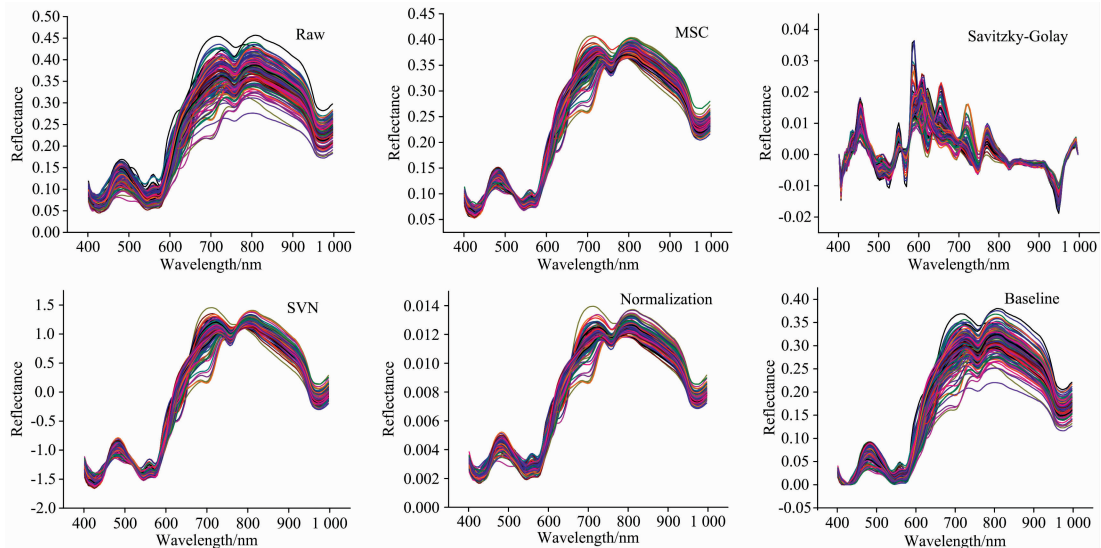


图 2 原始光谱曲线及预处理后的光谱曲线

Fig. 2 Spectral of different pretreatments

2.2 光谱预处理与模型的建立

光谱预处理可以消除光谱曲线上的噪声与其他无关信息的干扰,提取出有用信号,图 2 是五种预处理方法得到的羊肉光谱反射率特性曲线,不同贮藏时间的羊肉平均光谱反射率曲线的趋势相同,在整个波长范围内最大反射率不高于 0.48,近红外区域的反射率要高于可见光区域的反射率。由于羊肉样本的 C—H 键在此区域存在吸收峰,因此在 720 nm

附近光谱存在峰值^[7]。经 SNV 和 Nomolization 预处理得到的光谱曲线能有效抑制系统高频噪声的干扰,提高光谱与羊肉 TVB-N 浓度之间的线性关系。S-G 卷积平滑能获得表达羊肉腐败成分含量的信号,与 SNV 和 Nomolization 两种方法预处理效果类似。

偏最小二乘可以实现建模和数据的结构简化^[8]。滩羊肉光谱数据和 TVB-N 含量建立的 PLSR 预测模型如图 3 所示。

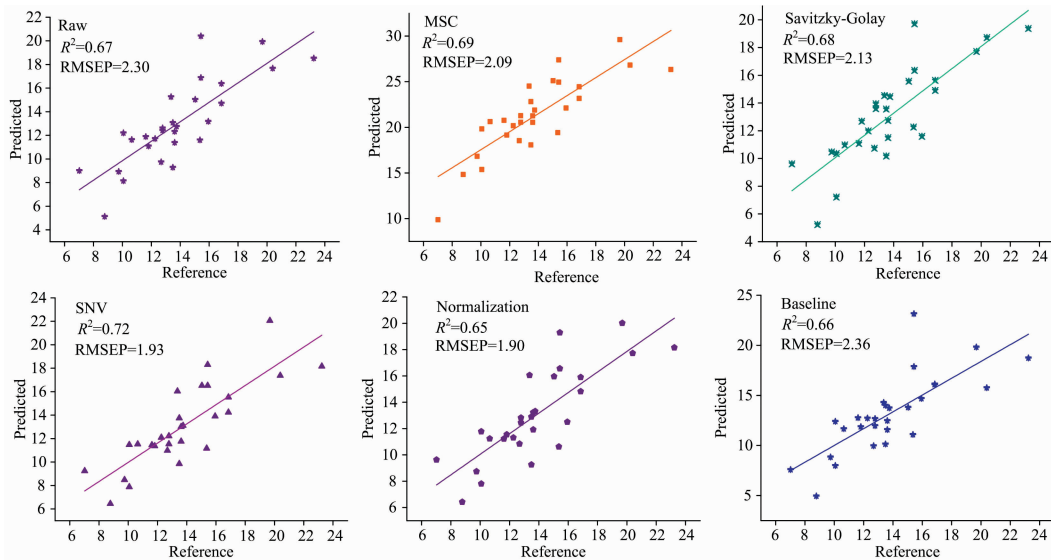


图 3 样本预测集模型效果

Fig. 3 The performance of the PLSR model for predicting

表 2 为滩羊肉光谱数据和 TVB-N 含量建立的 PLSR 模型结果,由表 2 可知:SNV 预处理之后所建立的 PLSR 模型性能参数最优,其评价参数 $R_c^2 = 0.91$, $RMSEC = 1.79$, $R_p^2 = 0.72$, $RMSEP = 1.93$ 较原始数据相比预测相关系数 R_p^2 提高 0.05,预测均方根误差 RMSEP 下降 0.37。结果表明,400~1 000 nm 波段下建立的 SNV-PLSR 模型可以较好的预测羊肉贮藏期间挥发性盐基氮浓度变化并评价滩羊肉贮藏期间的新鲜度。

表 2 不同预处理方法的 PLSR 模型效果比较

Table 2 Comparison of PLSR models for different pretreatment methods

Pre-processing	Calibration		Validation	
	R_c^2	RMSEC	R_p^2	RMSEP
Raw data	0.84	2.37	0.67	2.30
MSC	0.89	2.00	0.69	2.09
Savitzky-Golay	0.91	1.82	0.68	2.13
SNV	0.91	1.79	0.72	1.93
Normalization	0.88	2.12	0.73	1.90
Baseline	0.90	1.85	0.66	2.36

2.3 特征波长的优选

2.3.1 CARS 提取特征波长

CARS 算法可以实现数据降维,运行 50 次后结果如图 4 所示。

第一条曲线(a)呈指数函数下降,且表示随着运行次数的增加^[9],选择变量个数由快到慢的递减,函数筛选变量的效率提高;(b)曲线为交互验证均方根误差(RMSECV)的变化趋势图,从图中可以看出残差图先下降后上升的趋势,当采样次数为 9 次时, RMSECV 值最小,这表明光谱中的无关信息被剔除。(c)曲线表示回归系数的变化趋势,其中的“*”表示残差的最低点,与前两条曲线相对应^[10-11]。进行相关参数选取调试后, CARS 选择的特征波长有 21 个,分别为: 425, 454, 464, 483, 550, 569, 689, 699, 737, 838, 857, 862, 872, 905, 910, 915, 930, 963, 967, 982 和 992 nm。

2.3.2 SPA 算法选取特征波长

(1) SPA 算法选取特征波长

采用 SPA 提取优选 SNV 预处理后的样本集特征波长,均方根误差(RMSE)分布如图 5(a)所示, RMSE 逐渐下降,当选择六个特征波长时, RMSE 达到最低点为 1.999 3。SPA 选择的六个特征波长分布情况如图 5(b)所示,分别为: 410, 430, 454, 458, 550 和 612 nm。同时,对所选特征波段建立 PLSR 模型,均方根误差达到 1.93,模型决定系数 R_c^2 为 0.79, R_p^2 为 0.69。

(2) CARS-SPA 优选特征波长

采用 SPA 算法对 CARS 所选的 21 个特征波长进行二次挑选, CARS-SPA 法可以实现对模型的极大简化,如图 6 所示。

SPA 提取特征波时,均方根误差(RMSE)变化如图 6(a)

所示, RMSE 逐渐下降, 达到最低点 2.15。此时, SPA 挑选出特征波长 14 个, 其分布情况如图 6(b)所示, 分别为: 454, 464, 483, 550, 569, 689, 699, 838, 857, 872, 915, 930, 963 和 992 nm。

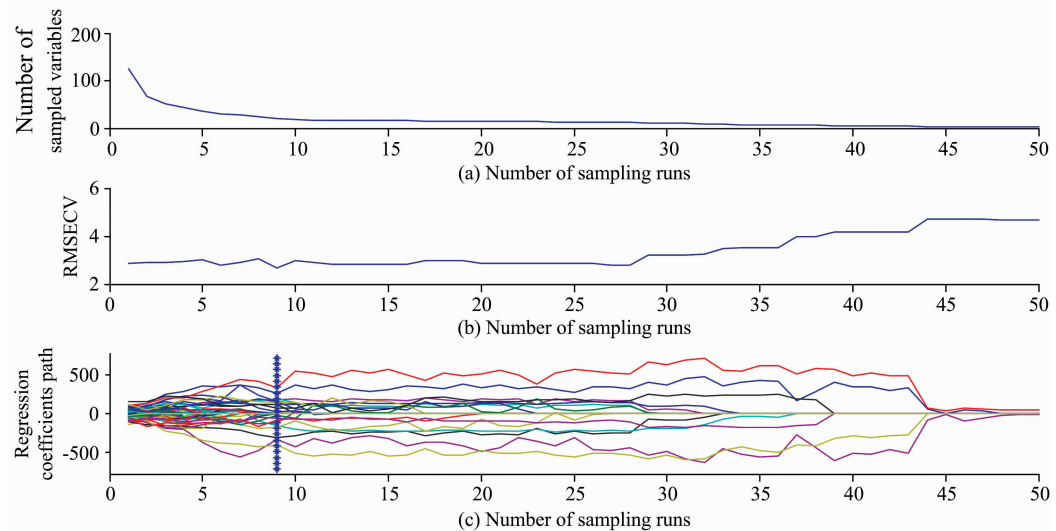


图 4 CARS 工作过程的可视化

Fig. 4 Visualization of CARS work process

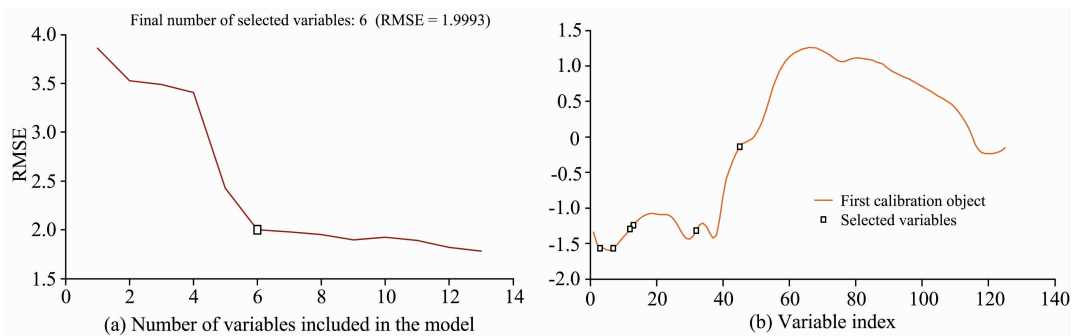


图 5 基于 SPA 的特征波长选择

Fig. 5 Plot of six selected wavelengths

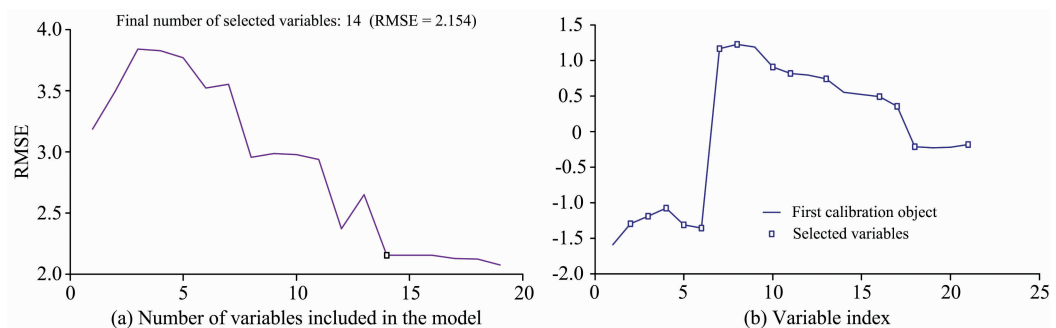


图 6 基于 CARS-SPA 法的特征波长选择

Fig. 6 Plot of fourteen selected wavelengths

CARS-SPA 法可以对滩羊肉贮藏期间挥发性盐基氮的含量进行有效预测, 此方法所选取的特征波长基本覆盖了挥发性盐基氮浓度的光谱信息。从模型评价标准上可知, CARS-SPA 法提取特征波长所建立 PLSR 模型效果与单独采用 CARS 法提取特征波模型效果相当, 但采用 CARS-SPA

法所选特征波长可以更有效于简化模型, 并提高模型精度。其中 $R^2 = 0.88$, $R_p^2 = 0.65$, 后续采用 SPA-CARS-PLSR 模型和动力学模型结合建立预测和鉴别模型。基于不同特征波长提取方法的 PLSR 模型结果如表 3 所示。

表 3 不同特征提取方法的 PLSR 模型结果比较

Table 3 Comparison of PLSR model results of different feature extraction methods

Methods	No wavelength	Calibration		Prediction	
		R_c^2	RMSEC	R_p^2	RMSEP
SNV-PLSR	125	0.91	1.79	0.72	1.93
SNV-CARS-PLSR	21	0.88	2.05	0.72	1.93
SNV-CARS-SPA-PLSR	14	0.88	2.51	0.65	2.11
SNV-SPA-PLSR	6	0.79	1.93	0.69	1.93

2.4 光谱动力学模型预测贮藏时间

滩羊肉贮藏期间(15 °C)挥发性盐基氮浓度的变化可以通过该动力学模型模拟, 回归得到的零级和一级反应动力学模型反应速率常数 k 、回归系数 R^2 是评价模型效果的重要指标^[12]。羊肉贮藏期间挥发性盐基氮变化的动力学零级反映模型为: $Y_t = 5.04 + 2.30t$, $R^2 = 0.78$; 动力学一级反应模型为: $Y_t = 0.36e^{0.146t}$, $R^2 = 0.90$, 模型可以有效反应贮藏期间滩羊肉挥发性盐基氮变化并实现货架期预测。由回归系数可知动力学一级模型优于零级模型的预测能力, 根据其动力学一级模型方程, 贮藏时间可表示为

$$t = \ln\left(\frac{Y(t)}{0.36}\right)^{\frac{1}{0.146}}$$

结合近红外光谱模型, 即得到贮藏时间与近红外光谱的关系

$$t = \ln(15.562 + 2.047X_1 - 6.890X_2 + 6.256X_3 - 5.639X_4 + 3.545X_5 - 15.662X_6 + 14.805X_7 + 9.095X_8 - 12.382X_9 - 2.597X_{10} + 24.342X_{11} - 22.193X_{12} - 7.659X_{13} - 4.998X_{14})^{\frac{1}{0.146}}$$

式中, $X_1 - X_{14}$ 为滩羊肉贮藏 t 天时的特征波数处经预处理后的吸光度。

2.5 滩羊肉贮藏时间判别模型的建立与分析

PLS-DA 模型可以实现对滩羊肉贮藏时间的判别, 设定最大主成分数 20、数据不缩放、交叉验证组数为 10, 根据交

叉验证中的错误率对应的主成分数(19)为最佳, 然后建立 PLS-DA 模型。在全波段范围内, 对校正集原始光谱建立滩羊肉贮藏时间的 PLS-DA 判别模型。通过 91 个校正样本训练模型, 得到 PLS-DA 判别模型对滩羊肉贮藏时间的判别率达 100%, 为了进一步验证所建立 PLS-DA 模型, 将未参与建模的 30 个验证集样品的原始光谱代入上述 PLS-DA 校正模型并计算贮藏时间判别正确率, 其判别正确率为 97% (把第 6 天的错判成第 4 天的), 原因是第 6 天所测羊肉部分样本腐败程度与第 4 天羊肉样本腐败程度相近, 其中第 6 天羊肉样本 TVB-N 浓度最小值 $11.80 \text{ mg} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$, 最大值 $15.75 \text{ mg} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$, 第 4 天羊肉浓度最大值 $14.10 \text{ mg} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$, 最小值 $11.60 \text{ mg} \cdot (100 \text{ g})^{-1}$ 。由此可见, 所建模型的可靠性和预测能力较好, 可有效鉴别滩羊肉的贮藏时间, 为后续滩羊肉贮藏时间的无损在线检测提供依据。

3 结 论

利用可见/近红外高光谱成像技术结合动力学和化学计量学方法, 建立了 15 °C 贮藏过程中滩羊肉 TVB-N 含量的光谱动力学模型, 同时实现滩羊肉品质的快速检测和安全贮藏期的预测。研究结果如下:

(1) 基于所提取的特征波长建立 TVB-N 浓度的 PLSR 模型, 优选出 SNV-CARS-SPA-PLSR 模型具有较高的运行速率和预测能力 ($R_c^2 = 0.88$, $RMSEC = 2.51$, $R_p^2 = 0.65$, $RMSEP = 2.11$)。对预测集样本的 TVB-N 含量进行预测, 均取得了较好的结果, 为滩羊肉的在线实时检测提供了参考。

(2) 结合近红外高光谱, 建立了滩羊肉光谱吸光度值与贮藏时间的动力学模型, 实现了滩羊肉贮藏时间的预测, 并通过 PLS-DA 判别模型进行验证分析, 校正集判别准确率为 100%, 预测集为 97%, 为滩羊肉在贮藏时间的预判提供了理论依据。

References

- [1] Qiao L, Tang X, Dong J. Food Chemistry, 2017, 237: 1179.
- [2] Liu Y, Pu H, Sun D. Trends in Food Science & Technology, 2017, 69: 25.
- [3] Qin J, Huang M, Zhu Q, et al. Journal of Food Engineering, 2018, 218: 61.
- [4] YANG Wen-ting, BO Shuang, LUO Rui-ming, et al(杨文婷, 柏霜, 罗瑞明, 等). Food Industry Technology(食品工业科技), 2017, (19): 40.
- [5] TIAN Wei-xin, HE Dan-dan, YANG Dong, et al(田卫新, 何丹丹, 杨东, 等). Food and Machinery(食品与机械), 2016, (12): 70.
- [6] WANG Jia-yun, WANG Song-lei, HE Xiao-guang, et al(王家云, 王松磊, 贺晓光, 等). Modern Food Technology(现代食品科技), 2014, (6): 257.
- [7] Ma J, Sun D, Pu H. Journal of Food Engineering, 2017, 196: 65.
- [8] Atuonwu J C, Ray J, Stapley A G F. International Dairy Journal, 2017, 75: 41.
- [9] FANG Meng-meng, DING Jia-xing, CUI Teng-fei, et al(房盟盟, 丁佳兴, 崔腾飞, 等). Food Industry Technology(食品工业科技), 2018, (2): 245.
- [10] Dai Q, Cheng J, Sun D, et al. Food Chemistry, 2016, 197: 257.
- [11] Cheng W, Sun D, Pu H, et al. Food Chemistry, 2017, 221: 1989.
- [12] Wibowo S, Grauwet T, Gedefa G B, et al. Food Research International, 2015, 78: 410.

Rapid Detection of Freshness in Tan-Lamb Mutton Based on Hyperspectral Imaging Technology

ZHANG Jing-jing¹, LIU Gui-shan^{1*}, REN Ying-chun¹, SU Wen-hao¹, KANG Ning-bo², MA Chao³

1. School of Agricultural, Ningxia University, Yinchuan 750021, China

2. School of Construction and Hydraulic Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China

3. School of Physics and Electronic-Electrical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China

Abstract The freshness of Tan mutton is an important index of its quality and safety, and it is also a key link in the quality control of meat products. Total Volatile Basic Nitrogen (TVB-N) is the main chemical information which can effectively reflect the loss of freshness of Tan mutton. However, the traditional detection method of TVB-N must destroy the samples, the detection process is tedious, the man-made influencing factors are large, and the test result is lack of objectivity and consistency. Hyperspectral imaging technology which is a non-destructive method meets the needs of modern detection technologies for multi-source information fusion that has been widely used in the field of food safety. This paper used visible/near-infrared spectroscopic imaging technology (400~1 000 nm) combined with dynamics and chemometrics methods and computer programming to achieve the rapid detection of TVB-N concentration and prediction of safe storage period during the storage period of Tan mutton (15 °C). The research contents were as follows: The average spectral data for each sample area of interest were extracted and the monte carlo algorithm was selected to eliminate the abnormal samples. The X-Y symbiotic distance (Sample set partitioning based on joint X-Y distances, SPXY) was used to divide the mutton set into the correction set and the prediction set. Multiplicative Scatter Correction (MSC), Savitzky-Golay (SG), Standard Normalized Variate (SNV), normalization (Normalization) and baseline calibration (Baseline) were used to preprocess the original spectral data. 21 and 6 feature wavelengths were extracted by the Competitive Adaptive Reweighted Sampling (CARS) and Successive Projections Algorithm (SPA). In order to simplify the model and improve the accuracy of prediction of the model, the SPA algorithm was used to perform secondary extraction of selected feature wavelengths of CARS and 14 feature wavelengths were selected. A PLSR model with TVB-N concentration was established based on the extracted characteristic wavelengths, and the SNV-CARS-SPA-PLSR model was preferred to have a higher prediction ability ($R_c^2=0.88$, $RMSEC=2.51$, $R_p^2=0.65$, $RMSEP=2.11$) Meanwhile, a dynamic model of mutton TVB-N change and storage time could be established. Finally, the dynamic model of spectral absorbance value and storage time of mutton were established by combining the optimized spectral model with the dynamic first order reaction model, and predicted the storage time, and the PLS-DA model was realized to discriminate the storage time of mutton (the correction set discriminant accuracy rate was 100%, and the prediction set is 97%). The result showed that visible/near-infrared hyperspectral imaging technology in combination with dynamics and chemometrics methods and computer programming could effectively detect TVB-N index of mutton rapidly and non-destructively, and be realized to monitor the quality and safety of mutton and provide a theoretical reference for developing on line detection equipment.

Keywords Visible/near infrared spectroscopy; Dynamic model; PLS-DA discriminant model; Freshness; Chemometrics

(Received May 8, 2018; accepted Oct. 29, 2018)

* Corresponding author