

基于近红外光谱特征的三文鱼品质多指标快速检测

石吉勇¹, 李文亭¹, 邹小波^{1*}, 张芳¹, 陈颖²

1. 江苏大学食品与生物工程学院, 江苏 镇江 212013
2. 中国检验检疫科学研究院, 北京 100123

摘要 三文鱼肉质鲜美、营养丰富, 尽管价格昂贵, 却深受广大消费者喜爱, 2017年我国三文鱼进口额达3.5亿美元。近年来不法商贩为追求高额利润导致三文鱼消费市场“以假乱真”、“以次充好”的问题日益突出, 主要表现为: (1)以价格低廉、外观相似的淡水虹鳟、大马哈鱼、太平洋鲑鱼等冒充价格高、消费者认可度高的挪威三文鱼; (2)将低成本、低品质的冰冻三文鱼(-18℃储运、保质期长、组织结构被冰晶破坏、口感风味破坏严重)化冻后冒充高成本、高品质的冰鲜三文鱼(0~4℃储运、保质期短、无冰晶产生、口感风味最大限度保持); (3)将次新鲜的三文鱼冒充新鲜三文鱼。针对三文鱼品质感官检测误差大、理化检测耗时费力的不足, 拟研究一种基于近红外光谱(NIRs)特征的真品/伪品三文鱼、冰鲜/冻融三文鱼、新鲜/次新鲜三文鱼快速鉴别方法。首先采集真品(挪威三文鱼)/伪品(淡水虹鳟、大马哈鱼和太平洋鲑鱼)三文鱼、冰鲜(冰鲜1, 3和5d)/冻融(冰冻15, 30和45d并化冻)三文鱼和新鲜/次新鲜(冰鲜保藏0, 2, 4, 6和8d)三文鱼样品的NIRs信息, 并将不同储藏天数的冰鲜三文鱼以国标法测定其TVB-N含量。原始光谱经标准正态变量变换(SNV)等方法预处理后, 分别使用主成分分析(PCA)和遗传算法(GA)进行光谱数据降维及特征波长筛选。最后, 结合K-最近邻法(KNN)和最小二乘支持向量机(LS-SVM)对真品/伪品三文鱼和冰鲜/冻融三文鱼构建识别模型; 结合联合区间偏最小二乘法(Si-PLS)对新鲜/次新鲜三文鱼构建TVB-N预测模型。建模结果表明: 真品/伪品三文鱼LS-SVM定性识别模型对应的测试集识别率达97.50%, 冰鲜/冻融三文鱼LS-SVM定性识别模型对应的测试集识别率达98.89%; TVB-N对应的Si-PLS定量检测模型的预测集相关系数为0.8641, 基于TVB-N预测值建立的三文鱼新鲜度定性鉴别模型对应的测试集准确率为90.00%。研究表明, 利用近红外光谱特征结合化学计量学方法能够快速、无损检测真品/伪品三文鱼、冰鲜/冻融三文鱼和新鲜/次新鲜三文鱼, 实现三文鱼品质多指标快速检测。

关键词 三文鱼品质; 近红外; 化学计量学; 多指标; 快速检测

中图分类号: TS254.7 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)07-2244-06

引言

三文鱼被誉为“鱼中至尊”、“水中珍品”^[1], 肉质鲜美, 营养丰富。由于三文鱼品种复杂多样, 价格昂贵, 且极易腐败变质^[2]。不法商贩为追求高额利润常以次充好, 主要表现在: (1)以价格低廉、外观相似的淡水虹鳟、大马哈鱼、太平洋鲑鱼等伪品三文鱼冒充价格高、消费者认可度高的挪威海域真品三文鱼; (2)将低成本、低品质的冰冻三文鱼(-18℃储运、保质期长、组织结构被冰晶破坏、口感风味破坏严重)

化冻后冒充高成本、高品质的冰鲜三文鱼(0~4℃储运、保质期短、无冰晶产生、口感风味最大限度保持); (3)将次新鲜的三文鱼冒充新鲜三文鱼(TVB-N含量评价三文鱼新鲜度: 一级鲜 $\leq 15 \text{ mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ 、二级鲜 $15 \sim 25 \text{ mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ 和三级鲜 $25 \sim 30 \text{ mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$)。如何有效的对三文鱼品质进行监测, 对保护消费者利益、维护市场秩序具有重要意义。

常规的三文鱼品质检测法有感官评价法、微生物检测法和理化检测法。感官评价法通过对气味、粘弹性等指标进行评价, 简单易行, 但是主观性强。理化检测法通过测量三文

收稿日期: 2018-06-05, 修订日期: 2018-10-16

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFD0401104), 国家自然科学基金项目(31772073, 31671844), 江苏省重点研发计划项目(BE2016306), 江苏省六大人才高峰项目(GDZB-016)资助

作者简介: 石吉勇, 1984年生, 江苏大学食品与生物工程学院副教授 e-mail: shi_jiyong@ujs.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: zou_xiaobo@ujs.edu.cn

鱼 TVB-N, K 值等化学性指标进行评价, 检测结果可靠, 但试剂耗量大、不能实现快速检测。微生物检测法通过检测菌落总数等指标进行评价, 检测结果可靠, 但操作过程繁琐^[3]。近年来, 不少研究者对三文鱼品质进行了一些研究。然而以上研究仅从某一方面评价三文鱼品质, 而不是综合评价三文鱼食用品质。

近红外光谱法具有快速、无损、可在线等一系列优点, 已广泛应用于食品、医药等领域^[4-9]。孟志娟等运用近红外光谱技术研究带鱼新鲜度, 取得了较好的识别效果^[6]。杨志敏等应用近红外光谱技术实现了对原料肉是否掺假和掺假种类的鉴别^[8]。朱逢乐等应用近红外高光谱技术实现了三文鱼水分含量的快速无损检测^[9]。因此, 基于近红外建立一种快速简单多指标的方法来鉴别三文鱼品质是可行的。本工作提出一种基于近红外光谱特征对真品/伪品三文鱼、冰鲜/冻融三文鱼和新鲜/次新鲜三文鱼的多指标快速鉴别方法。

1 实验部分

1.1 仪器

仪器: 傅里叶变换近红外光谱仪(Thermo Antaris II, Thermo Fisher 公司, 美国), 分析天平(Bs-224S, Sartorius Stedim Biotech GmbH, 德国), 均质机(FA25, 上海弗鲁克流体机械制造有限公司, 中国), 循环水式真空泵(SHB-III, 郑州长城科工贸有限公司, 中国), 冰箱(BCD-276UEM, 美的集团电冰箱制造有限公司, 中国), 半微量凯氏定氮装置(上海垒固仪器有限公司, 中国)等。

试剂: 氧化镁、硼酸、盐酸标准滴定溶液、甲基红指示剂、溴甲酚绿指示剂和无水乙醇溶液, 均为分析纯。

1.2 样品准备

(1)真品/伪品三文鱼样本: 真品三文鱼样品为挪威海域法罗群岛三文鱼, 购于镇江麦德龙超市; 伪品三文鱼样品为大马哈鱼、淡水虹鳟鱼和太平洋鲑鱼, 购于镇江菜市场。样品均取中段背部鱼肉, 二次切分成长 \times 宽 \times 高 $=3\text{ cm}\times 3\text{ cm}\times 2\text{ cm}$ 大小。置于 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱冷藏, 待测。

(2)冰鲜/冻融三文鱼样本: 取样流程与(1)中采样流程相同。其中冰鲜三文鱼样品置于 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱放置 1, 3 和 5 d; 冻融三文鱼样品置于 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱放置 15, 30 和 45 d, 然后在 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱解冻至鱼体中心温度为 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为止(解冻完全), 待测。

(3)新鲜/次新鲜三文鱼样本: 取样流程与(1)中采样流程相同。样本取回后放置于 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱冷藏, 分别于第 0, 2, 4, 6 和 8 d 取出, 待测。

1.3 近红外光谱数据采集

利用傅里叶变换近红外光谱仪采集真品/伪品三文鱼、冰鲜/冻融三文鱼、新鲜/次新鲜三文鱼样品的近红外光谱(near infrared spectroscopy, NIRs)。采用 Anstaris II 型傅里叶变换近红外光谱仪积分球漫反射模式采集光谱, In-GaAs 检测器; 扫描次数为 15 次; 波数间隔 3.856 cm^{-1} ; 分辨率为 16 cm^{-1} 。数据采集前先将光谱仪开机预热 1 小时, 待仪器稳定后使用。实验环境温度保持 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 湿度保持 $30\%\pm 5\%$ 。

随机选取二次切分的鱼块部位进行近红外光谱扫描。

1.4 TVB-N 含量测定

基于 GB 5009.228—2016 中半微量定氮法测定三文鱼样品 TVB-N 的含量。具体方法如下: 称取 10 g 三文鱼匀浆于锥形瓶中, 加入 100 mL 水, 振荡并浸渍半小时, 抽滤得滤液。取 10 mL 硼酸和 5 滴甲基红-溴甲酚绿混合指示液加入接收瓶并将其置于冷凝管下端。取 10 mL 滤液注入反应室, 用 10 mL 水洗涤反应室, 随后加入 5 mL 氧化镁悬液立即塞紧玻塞。加紧螺旋夹蒸馏 5 min 移动接收瓶, 离开冷凝管下端继续蒸馏 1 min 。吸收液用 $0.010\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸标准滴定液滴定至紫红色, 即滴定终点。样品 TVB-N 含量计算如式(1)所示

$$X = \frac{(V_1 - V_2)c \times 14}{m\left(\frac{V}{V_0}\right)} \times 100\% \quad (1)$$

其中, X 为样品中 TVB-N 的含量, $\text{mg}\cdot 100\text{ g}^{-1}$; V_1 为样液耗费盐酸滴定液体积, mL ; V_2 为空白液耗费盐酸滴定液体积, mL ; c 为盐酸滴定液浓度, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; m 为试样质量, g ; V 为滤液体积, mL ; V_0 为样本总体积, mL 。

1.5 建立三文鱼的定性识别和质量控制的方法

真品/伪品三文鱼的定性识别、冰鲜/冻融三文鱼的定性识别以及新鲜/次新鲜三文鱼新鲜度等级的快速预测, 具体步骤如下^[10]:

(1)真品/伪品三文鱼的定性识别: 将样品分为校正集、预测集和测试集, 如表 1 所示。采集 NIRs 信息后, 首先使用标准正态变量变换(standard normal variate transformation, SNV), VN, MSC, SG, 1st 和 2nd 6 种预处理方法结合主成分分析(principal component analysis, PCA)提取特征光谱信息, 并构建 K-最近邻法(K-nearest neighbors, KNN)模型, 以模型识别率优选出最佳预处理方法。以最优预处理方法结合 PCA 进行特征转化^[10]和遗传算法(genetic algorithms, GA)进行特征波长选择^[10]。然后基于特征光谱构建真品/伪品三文鱼判别模型(KNN^[11]、最小二乘支持向量机(least-squares support vector machine, LS-SVM)^[12])。最后, 用测试集验证最优模型对未知样本的判别能力, 将测试集特征光谱代入最优校正模型以预测样本(真品/伪品三文鱼)特性, 将预测集预测样本性质和样本真实性质比较。正品三文鱼作为“阳性”样品, 伪品大马哈鱼、虹鳟鱼和太平洋鲑鱼作为“阴性”样品; 以总识别率(Ir)、灵敏性(Se)、特异性(Sp)作为模型效果的判别依据。Ir, Se 和 Sp 如式(2)~式(4)所示

$$\text{Ir} = \frac{N_1}{N_2} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{Se} = \frac{TP}{TP + FN} \quad (3)$$

$$\text{Sp} = \frac{TN}{TN + FP} \quad (4)$$

其中 N_1 为校正集/预测集/测试集被正确识别的样本的数量; N_2 为校正集/预测集/测试集总样本数量; TP 为真阳性数量; FN 为假阴性数量; TN 为真阴性数量; FP 为假阳性数量^[13]。

(2)冰鲜/冻融三文鱼的定性识别: 样本分为校正集、预

测集和测试集, 如表 1 所示。采集 NIRs 信息后, 构建冰鲜/冻融三文鱼判别模型, 具体建模过程和验证过程与真品/伪品三文鱼定性识别过程相同。冰鲜三文鱼作为“阳性”样本, 冻融三文鱼作为“阴性”样本; 以 Ir, Se 和 Sp 作为模型效果的判别依据。

(3)新鲜/次新鲜三文鱼新鲜度等级的快速预测: 样本分为校正集、预测集和测试集, 如表 1 所示。采集 NIRs 信息及测量 TVB-N 含量。首先利用 SNV 等 6 种预处理方法进行预处理, 以全光谱偏最小二乘(PLS)模型识别率优选出最佳预处理方法。然后利用光谱信息与测得的 TVB-N 含量建立联合区间偏最小二乘法(synergy interval partial least square method, Si-PLS)快速预测模型, 并以校正集相关系数(correlation coefficient of calibration, r_c)、预测集相关系数(correlation coefficient of prediction, r_p)和交叉验证均方根误差(root mean square error of cross validation, RMSECV)、预测集均方根误差(root mean square error of cross prediction, RMSEP)评价模型好坏^[14]。最后将测试集特征光谱代入最优校正模型预测样本 TVB-N 含量, 并结合 GB 2733—2015 和食品卫生国家标准, 以 TVB-N 含量对三文鱼新鲜度等级划分, 一级鲜 $\leq 15 \text{ mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ 、二级鲜 $15 \sim 25 \text{ mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ 和三级鲜 $25 \sim 30 \text{ mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ 。并比较基于测试集预测 TVB-N 含量和实测 TVB-N 含量三文鱼新鲜度等级的分级结果, 以此结果评价模型好坏。

表 1 三文鱼样本分为校正集、预测集和测试集

Table 1 The salmon samples are separated into calibration, validation and testing sets

	样本	样本总数	校正集	预测集	测试集
真品/伪品三文鱼	三文鱼	40	20	10	10
	大马哈鱼	40	20	10	10
	淡水虹鳟	40	20	10	10
	太平洋鲑鱼	40	20	10	10
冰鲜/冻融三文鱼	冰鲜三文鱼	120	60	30	30
	冻融三文鱼	120	60	30	30
新鲜/次新鲜三文鱼	冰鲜三文鱼	40	20	10	10

2 结果与讨论

2.1 真品/伪品三文鱼的定性识别

为了比较真品/伪品三文鱼因组织结构差异和化学成分间的差异, 而导致近红外光谱响应值的差异, 将 40 个真品三文鱼的光谱数据和 120 个伪品三文鱼的光谱数据分别取平均, 得到真品三文鱼平均光谱和伪品三文鱼平均光谱, 如图 1 所示。由图 1 可知, 近红外光谱在 $4\ 000 \sim 7\ 162$ 和 $8\ 844 \sim 10\ 000 \text{ cm}^{-1}$ 范围内有明显的变化, 这些光谱区间可反应冰鲜/冻融三文鱼的化学和物理特性差异。

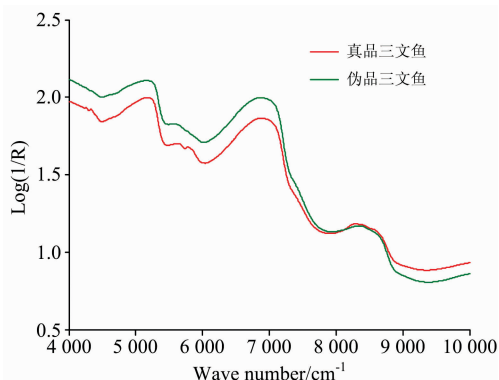


图 1 真品/伪品三文鱼平均光谱

Fig. 1 Mean spectra of genuine/counterfeit salmon

同 1.5(1)所述, 以模型的识别率优选出最佳预处理方法为 SNV。SNV 主要用来消除固体颗粒大小、表面散射以及光程变化对近红外光谱漫反射的影响^[14]。将光谱信息经 SNV 预处理结合 PCA 特征转化和 GA 特征波长选择, 然后基于特征光谱构建真品/伪品三文鱼的识别模型^[15]。各模型预测结果如表 2, 从表 2 可知, 各模型均取得较高的识别率。其中经 PCA 表征光谱特征结合 LS-SVM 模型的识别结果最佳, 校正集和预测集的识别率分别为 100% 和 97.50%。最后, 将测试集特征光谱代入校正集模型验证模型识别效果, 比较测试集预测特性和真实特性, 得测试结果的 Ir, Se 和 Sp, 以评价模型的识别效果^[10]。各校正模型的测试集预测效果如表 2 所示, 其中最佳识别模型的测试集识别率为 97.50%, 表明基于 SNV 预处理和 PCA 特征转化建立的 LS-SVM 识别模型有较好的识别能力。

表 2 真品/伪品三文鱼最佳校正模型结果

Table 2 Results of the optimal calibration model for genuine/counterfeit salmon

模型	特征光谱	校正集			预测集			测试集		
		Ir	Se	Sp	Ir	e	Sp	Ir	Se	Sp
KNN	PCA	0.975 0	0.950 0	0.983 3	0.950 0	0.900 0	0.966 7	0.950 0	0.900 0	0.966 7
	GA	0.950 0	0.950 0	0.950 0	0.925 0	0.900 0	0.933 3	0.925 0	0.933 3	0.900 0
LA-SVM	PCA	1.000 0	1.000 0	1.000 0	0.975 0	1.000 0	0.966 7	0.975 0	0.900 0	1.000 0
	GA	0.957 5	1.000 0	0.983 3	0.975 0	1.000 0	0.966 7	0.950 0	0.900 0	0.966 7

注: Ir: 模型总识别率; Se: 灵敏度, 即模型正确识别阳性样本的能力; Sp: 特异性, 即模型正确预测阴性样本的能力

Note: Ir: Identification rates; Se: Sensitivity, the ability of the model to correctly identify positive; Sp: Specificity, the ability of the model to correctly identify negative

2.2 冰鲜/冻融三文鱼的定性识别

冰鲜三文鱼和冻融三文鱼，冻融三文鱼由于冰晶膨胀使细胞胀裂组织结构破坏而导致近红外光谱的变化。为了更容

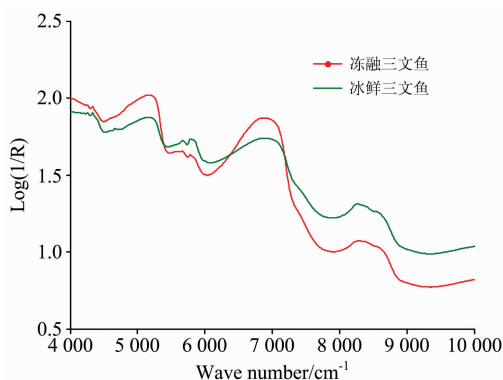


图 2 冰鲜/冻融三文鱼平均光谱

Fig. 2 Mean spectra of fresh/ frozen-thawed salmon

易的观察冰鲜三文鱼和冻融三文鱼的光谱曲线，将 120 个冰鲜三文鱼的光谱数据和 120 个冻融三文鱼的光谱数据分别取平均，得到冰鲜三文鱼平均光谱和冻融三文鱼平均光谱，如图 2 所示。由图 2 可知，近红外光谱在 6 383~7 135 和 7 220~10 000 cm^{-1} 范围内有明显的变化，这些光谱区间可能会反应冰鲜/冻融三文鱼的化学和物理特性。

同 2.1 所述，优选出最佳预处理方法为 SNV。将光谱信息经 SNV 预处理结合 PCA 和 GA，然后基于特征光谱构建冰鲜/冻融三文鱼的识别模型。各模型预测结果如表 3，从表 3 可知，各模型均取得较高的识别率。其中经 PCA 表征光谱特征结合 LS-SVM 模型的识别结果最佳，校正集和预测集识别率均达到 100%。最后，将测试集特征光谱代入校正集模型验证模型识别效果。各校正模型的测试集预测效果如表 3 所示，其中最佳识别模型的测试集的识别率为 98.89%，表明基于 SNV 预处理和 PCA 特征转化建立的 LS-SVM 识别模型有较好的识别能力。

表 3 冰鲜/冻融三文鱼最佳校正模型结果

Table 3 Results of the optimal calibration model for fresh/ frozen-thawed salmon

模型	特征光谱	校正集			预测集			测试集		
		Ir	Se	Sp	Ir	Se	Sp	Ir	Se	Sp
KNN	PCA	1.000 0	1.000 0	1.000 0	0.988 9	1.000 0	0.977 8	0.977 8	0.977 8	0.977 8
	GA	1.000 0	1.000 0	1.000 0	0.977 8	0.977 8	0.977 8	0.966 7	0.977 8	0.955 6
LA-SVM	PCA	1.000 0	1.000 0	1.000 0	1.000 0	1.000 0	1.000 0	0.988 9	1.000 0	0.977 8
	GA	1.000 0	1.000 0	1.000 0	0.988 9	0.977 8	1.000 0	0.977 8	0.977 8	0.977 8

注：Ir：模型总识别率；Se：灵敏性，即模型正确识别阳性样本的能力；Sp：特异性，即模型正确预测阴性样本的能力

Note: Ir: Identification rates; Se: Sensitivity, the ability of the model to correctly identify positive; Sp: Specificity, the ability of the model to correctly identify negative

2.3 新鲜/次新鲜三文鱼新鲜度等级的快速预测

三文鱼在储藏期间会发生一系列的理化反应，导致化学组分的差异引发近红外光谱响应值的差异。以 TVB-N 含量作为三文鱼新鲜度的质量评价指标。将原始光谱信息利用 6 种预处理方法进行预处理并建立 PLS 模型，通过模型的识别率优选出最佳预处理方法为 SNV。

Si-PLS 是一种有效的筛选特征区域的算法，通过联合同一次划分的区间中局部模型精度最高的几个子区间来共同预测样品中的待测指标^[11]。首先以不同新鲜度三文鱼所测 TVB-N 作为化学真值分别代入所建模型，将经 SNV 预处理后的全光谱划分成若干个子区间，联合可能的 2, 3, 4 个子区间组合在不同的主成分数下进行建模，以 RMSECV 值作为评判联合区间的依据。结果表明，TVB-N 含量的预测模型在划分为 20 个子区间，主成分数为 7，联合第 6, 13, 14 和 16 个区间建立的预测效果最佳；在最佳区间和主成分下，校正集和预测集的 RMSECV 和 RMSEP 值分别为 3.04 和 3.64 $\text{mg} \cdot 100 \text{g}^{-1}$ ， r_c 和 r_p 分别为 0.923 2 和 0.864 1。最后，将 10 个测试集样本(其中 0, 2, 4, 6 和 8d 各 2 个样本)的近红外特征光谱代入最优校正模型预测样本的新鲜度等级，比较基于测试集的预测 TVB-N 含量和实测 TVB-N 含量的三文鱼新鲜度分级结果，如图 3 所示，蓝色代表实测值，红色代表预测值。同 1.5(3)所叙述，结合 TVB-N 含量对三

文鱼新鲜度进行分级。分析结果发现：测试集的样本识别率为 90.00%，表明基于 Si-PLS 的预测模型对三文鱼新鲜度有较好的预测能力。

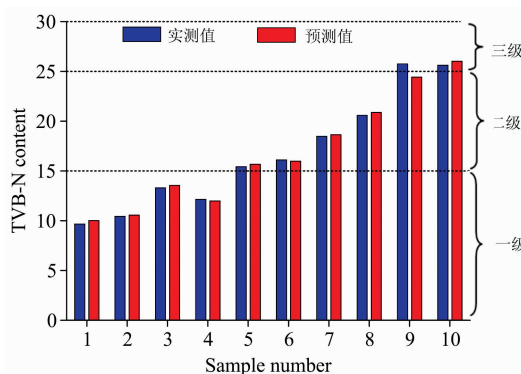


图 3 基于 TVB-N 含量预测值和实测值三文鱼新鲜度分级
Fig. 3 Grading the salmon based on predicted/ measured TVB-N content

3 结 论

利用近红外光谱结合化学计量学方法建立了一种针对真品/伪品三文鱼、冰鲜/冻融三文鱼和新鲜/次新鲜三文鱼的

快速鉴别方法。利用化学计量学方法提取不同品质三文鱼对应的光谱特征后,结合 KNN 法和 LS-SVM 法建立了真品/伪品三文鱼和冰鲜/冻融三文鱼定性鉴别模型,结合 Si-PLS 建立了 TVB-N 快速定量检测模型并基于 TVB-N 预测值构建了新鲜/次新鲜三文鱼鉴别模型;所建鉴别模型对测试集

中真品/伪品样品、冰鲜/冻融样品和新鲜/次新鲜样品识别率分别为 97.50%, 98.89% 和 90.00%。结果表明,利用近红外光谱特征可实现真品/伪品三文鱼、冰鲜/冻融三文鱼和新鲜/次新鲜三文鱼新鲜度等级的快速鉴别。

References

- [1] ZHAO Hai-jun, LI Hong-quan, ZHONG Yan, et al(赵海军, 李红权, 钟炎, 等). Journal of Food Safety & Quality(食品安全质量检测学报), 2015, 6(10): 3947.
- [2] WANG Shou, XIE Jing, YANG Kai, et al(王硕, 谢晶, 杨凯, 等). Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology(中国食品学报), 2018, 18(5): 173.
- [3] WANG Zun, XIE Jing(王尊, 谢晶). Packaging Engineering(包装工程), 2016, 37(9): 80.
- [4] Shi Jiyong, Chen Wu, Zou Xiaobo, et al. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2018, 188: 436.
- [5] Shi Jiyong, Zou Xiaobo, Huang Xiaowei, et al. Food Chemistry, 2013, 138(1): 192.
- [6] MENG Zhi-juan, ZHOU Yu-fang, YANG Hui-cheng, et al(孟志娟, 周宇芳, 杨会成, 等). Food Science and Technology(食品科技), 2013, 38(12): 294.
- [7] Komivi Dossa, Xin Wei, Marème Niang, et al. The Crop Journal, 2018, 6(2): 202.
- [8] YANG Zhi-min, DING Wu(杨志敏, 丁武). Meat Research(肉类研究), 2011, 25(2): 25.
- [9] ZHU Feng-le, HE Yong, SHAO Yong-ni, et al(朱逢乐, 何勇, 邵咏妮, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2015, 35(1): 113.
- [10] Shi Jiyong, Zhang Fang, Li Zhihua, et al. Analytical Methods, 2017, 9(8): 1297.
- [11] SHI Ji-yong, HU Xue-tao, ZHU Yao-di, et al(石吉勇, 胡雪桃, 朱瑶迪, 等). Transactions of the Chinese Society for Agriculture Machinery(农业机械学报), 2016, 47(2): 245.
- [12] Huang M, Wang Q, Zhang M, et al. Journal of Food Engineering, 2014, 128(1): 25.
- [13] Mohd Said M, Gibbons S, Moffat A C, et al. Food Chemistry, 2014, 158(1): 296.
- [14] YAN Yan-lu, CHEN Bin, ZHU Da-zhou(严衍禄, 陈斌, 朱大洲). Near Infrared Spectroscopy Analytical-Principles, Technology and Application(近红外光谱分析的原理、技术与应用). Beijing: China Light Industry Press(北京: 中国轻工业出版社), 2013.
- [15] Shi Jiyong, Zhang Fang, Wu Shengbin, et al. Food Chemistry, 2019, 274: 925.

Multi-Index Rapid Detection of Salmon Quality Based on Near-Infrared Spectroscopy

SHI Ji-yong¹, LI Wen-ting¹, ZOU Xiao-bo^{1*}, ZHANG Fang¹, CHEN Ying²

1. School of Food and Biological Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China

2. Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100123, China

Abstract Salmon is expensive but popular among consumers because of its good-taste, sweet flavor and high nutritional values. The import volume of salmon in 2017 reaches 350 million dollars. The problems of selling shoddy salmon for quality salmon by unscrupulous businessmen, who are pursuing high profit only, become more and more serious. The problems can be mainly manifested by the following steps: (1) Using fresh water rainbow trout with low price and similar appearance like Amur salmon, Pacific salmon to masquerade Norwegian salmon that of high price and high consumer acceptance; (2) Replacing high cost and high quality fresh salmon (stored in 0~4 °C, with short shelf life, on ice crystal produced and longest maintaining flavor and taste) with low cost and low quality frozen-thawed substitute (stored in -18 °C, with long shelf life, destroyed organizational structure by ice crystal and destroyed flavor); (3) Selling stale salmon as the fresh ones. Therefore, considering the disadvantages of big error in sensory detection of salmon quality as well as the time consumption in physical and chemical testing, the article intends to research a fast identification method for genuine and counterfeit salmon, fresh and frozen-thawed salmon as well as fresh and sub-fresh salmon based on near infrared spectral characteristics. Firstly, genuine and counterfeit salmon samples were taken from Norwegian salmon and fresh water rainbow trout, Amur salmon, Pacific salmon; fresh and frozen-thawed salmon samples were taken from fresh salmon with chilling for 1, 3 and 5 d and frozen-thawed salmon with frozen for 15, 30 and 45 d;

fresh and sub-fresh salmon samples were taken from fresh salmon with 0, 2, 4, 6 and 8 d storage. Secondly, NIRs information was collected, meanwhile, the salmon with different storage days were analyzed by national standard method for determination of the TVB-N. Thirdly, the different pre-processing methods (Standard normal variate transformation, Vector normalization, Multiplicative scatter correction, Savitzky-Golay, First derivative, Second derivative) were employed, then Principal component analysis (PCA) and Genetic algorithms (GA) were used to reduce the spectral and the excess spectral bands. Finally, K-nearest neighbors (KNN) and Least-squares support vector machine (LS-SVM) models were used for the construction of identification model of genuine and counterfeit salmon as well as fresh and frozen-thawed salmon; the prediction spectra were constructed associated with their corresponding TVB-N using Synergy Interval Partial Least Square Method (Si-PLS). Modeling results show that for genuine and counterfeit salmon, the spectral information were treated with SNV and PCA, the LS-SVM model recognition rate of the testing set is 97.50%; for fresh and frozen-thawed salmon, the spectral information were treated with SNV and PCA, the LS-SVM model recognition rate of the testing set is 98.89%; for fresh and sub-fresh salmon, the spectral information were treated with SNV, the feature spectra were associated with their corresponding TVB-N using Si-PLS, the Si-PLS model correlation coefficient of the validation set is 0.864 1, the Si-PLS model recognition rate of the testing set is 90.00%. According to research results, using combination of NIR spectroscopy and chemometrics, genuine and counterfeit salmon, fresh and frozen-thawed salmon, as well as fresh and sub-fresh salmon, can be detected quickly and non-destructively, thus realizing the rapid and multi-index detection of salmon quality.

Keywords Salmon quality; NIRs; Chemometrics; Multi-index; Rapid detection

(Received Jun. 5, 2018; accepted Oct. 16, 2018)

* Corresponding author