

气相红外光谱无损检测臭鳊鱼中挥发性盐基氮

查靖¹,葛玲¹,姚颖^{2,3},李婷婷¹,龙白雪¹,刘鑫汉^{1,2},王武^{1,2*},马飞^{1,2*}

(1. 合肥工业大学 食品与生物工程学院,安徽 合肥 230009;2. 皖南特色农产品加工技术研究与应用中心,安徽 宣城 242000;3. 宣城市宣州区农业农村局,安徽 宣城 242000)

摘要:挥发性盐基氮(total volatile basic nitrogen, TVB-N)是衡量臭鳊鱼新鲜度的一项重要指标,而现有检测方法存在速度慢、对样品破坏性强的局限性。为实现 TVB-N 快速无损检测,该文利用气相傅里叶变换红外光谱获取不同贮藏条件下臭鳊鱼挥发物的光谱信息,采用高斯滤波、稳健局部加权回归(robust locally weighted regression, RLWR)、小波阈值去噪、模拟退火-偏最小二乘(simulated annealing-partial least squares, SA-PLS)等方法进行光谱预处理,偏最小二乘回归和支持向量回归算法构建预处理光谱与 TVB-N 之间的关联性模型。结果表明,与其它模型相比,经 RLWR 结合 SA-PLS 选择的特征波长光谱可建立最优预测模型,其决定系数(decision coefficient, R_p^2)和相对预测误差分别为 0.942 8 和 4.005 0,具有较高的精准度与鲁棒性。

关键词:挥发性盐基氮;红外光谱;臭鳊鱼;无损检测;模型

Non-destructive Testing of Total Volatile Base Nitrogen in Stinky Mandarin Fish by Gas-Phase Infrared Spectroscopy

ZHA Jing¹, GE Ling¹, YAO Ying^{2,3}, LI Tingting¹, LONG Baixue¹, LIU Xinhan^{1,2}, WANG Wu^{1,2*}, MA Fei^{1,2*}

(1. School of Food and Biological Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, Anhui, China; 2. South Anhui Distinctive Agricultural Product Processing Technology Research and Application Center, Xuancheng 242000, Anhui, China; 3. Xuancheng District Bureau of Agriculture and Rural Affairs, Xuancheng 242000, Anhui, China)

Abstract: Total volatile basic nitrogen (TVB-N) is an important indicator for evaluating the freshness of stinky mandarin fish. The existing methods for detecting TVB-N, however, are generally time-consuming and in a destructive manner. Gas-phase Fourier transform infrared spectroscopy was employed to obtain the spectral information of volatiles from stinky mandarin fish under different storage conditions, so as to achieve the rapid and non-destructive testing of TVB-N. The spectral data were then pre-processed by Gaussian filtering, robust locally weighted regression (RLWR), wavelet threshold denoising, and simulated annealing-partial least squares (SA-PLS). The correlation model between preprocessed spectra and TVB-N was built by partial least squares regression and support vector regression. Finally, the optimal prediction model was established by RLWR combined with SA-PLS, and its decision coefficient (R_p^2) and relative prediction deviation were 0.942 8 and 4.005, respectively. The results showed that the established method with high accuracy and robustness provided important theoretical support for industrial online detection.

Key words: total volatile basic nitrogen; infrared spectroscopy; stinky mandarin fish; non-destructive testing; model

基金项目:“十四五”国家重点研发计划项目(2022YFD2100602);大学生创新训练项目(S202210359384);皖南特色农产品加工技术研究与应用中心专项基金(W2021JSFW0388)

作者简介:查靖(1997—),男(汉),硕士研究生,研究方向:食品工程。

* 通信作者:王武(1968—),男(汉),副教授,博士,研究方向:畜禽产品加工;马飞(1984—),男(汉),副教授,博士,研究方向:食品光声智能识别与装备。

引文格式:

查靖,葛玲,姚颖,等.气相红外光谱无损检测臭鳊鱼中挥发性盐基氮[J].食品研究与开发,2023,44(16):150-156.

ZHA Jing, GE Ling, YAO Ying, et al. Non-destructive Testing of Total Volatile Base Nitrogen in Stinky Mandarin Fish by Gas-Phase Infrared Spectroscopy[J]. Food Research and Development, 2023, 44(16): 150-156.

挥发性盐基氮(total volatile basic nitrogen, TVB-N)成分有氨、二甲胺、三甲胺等,是衡量鱼肉新鲜度的重要指标之一^[1]。研究发现,TVB-N与氨基酸破坏程度显著正相关,特别是蛋氨酸和酪氨酸的降解,会在很大程度上改变鱼肉颜色和风味,造成严重的品质劣化^[2]。目前,我国对TVB-N值有明确规定,预制动物性水产品不得超过30 mg/100 g^[3]。虽然臭鳊鱼作为盐渍预制性水产品不在此标准约束之列,但考虑到TVB-N对臭鳊鱼新鲜度的影响,开展TVB-N检测十分必要。

目前,传统的TVB-N检测以凯氏定氮法和微量扩散法为主,这类方法效率低且对样品具有破坏性^[4]。随着科技发展,比色传感、高光谱成像和电子鼻等新技术也被用于肉和肉制品的TVB-N无损检测中^[5-7]。然而,这些方法均存在较多局限性,主要表现为比色传感存在环境污染和交叉敏感,高光谱成像存在间接性和数据分析复杂,电子鼻存在设备昂贵且使用寿命短等问题,难以满足工业场景应用^[8-9]。

傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)是根据分子内部原子间的相对振动和分子转动等信息来确定物质分子结构^[10]。由于FT-IR灵敏度高,被广泛应用于食品新鲜度识别^[11]、掺假造假识别^[12]、农药残留检测^[13]、疾病的快速诊断^[14]、环境气体监测^[15]等领域。这些研究表明基于气相FT-IR技术在食品分析领域具有较大应用潜力。然而,基于FT-IR技术无损检测肉及肉制品中TVB-N未见文献报道。因此,本文以臭鳊鱼为研究对象,探究FT-IR分析技术对臭鳊鱼中TVB-N检测的可行性。

机器学习是当前工业现代化背景下的研究热点,被广泛用于处理大量数据和建立与优化各种模型。在光谱预处理上,Savitzky-Golay平滑(Savitzky-golay smooth, S-GS)在滤除噪声的同时可以确保信号的形状,小波阈值去噪(wavelet threshold denoising, WTD)能在平滑的同时较好地保留反映原始信号特征的尖峰点,稳健局部加权回归(robust locally weighted regression, RLWR)在处理离群值时更为稳健,模拟退火-偏最小二乘(simulated annealing-partial least squares, SA-PLS)特征选择具有跳出局部最小值而搜索全局最小值的特点^[16-18]。在回归分析方面,偏最小二乘回归(partial least squares regression, PLSR)和支持向量机(support vector machines, SVM)是两种经典的线性和非

线性回归建模方法。PLSR通过将预测和观测变量投影到新的变量空间,将复杂光谱变量转化为少数的潜变量(latent variables, LVs),广泛应用于变量多且高度共线时构建预测模型^[19];SVM应用了一个非线性神经元的隐藏层、一个输出线性神经元和一个专门的学习过程,实现了全局最优值求解和对未知样本良好的泛化能力,被广泛用于回归和分类等多种机器学习^[20]。机器学习的应用对于工业现代化具有重要现实意义。

本文使用气相FT-IR获取臭鳊鱼挥发物的红外光谱,利用移动平均(moving average, MA)、S-GS、高斯滤波(gaussian filtering, GF)、RLWR和WTD对光谱进行预处理,采用区间偏最小二乘(interval partial least squares, iPLS)和SA-PLS进行特征波段选择,构建PLSR和SVM检测模型,以相对预测误差(ratio of prediction deviation, RPD)确定较优的预测模型,以期研发臭鳊鱼TVB-N无损检测技术提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

臭鳊鱼:市售,均为同一批发酵而成产品,质量为(400±30)g,冰藏运输至合肥工业大学食品与生物工程学院实验室;甲基红、溴甲酚绿、硼酸、盐酸、氧化镁、无水碳酸钠(均为分析纯):国药集团化学试剂有限公司;E-switch铝箔气体采样袋:上海申源科学仪器有限公司。

1.2 仪器与设备

IS50傅里叶变换红外光谱仪:美国赛默飞世尔科技公司;LHP-100恒温恒湿培养箱:上海三发科学仪器有限公司;K9860全自动凯氏定氮仪:济南海能仪器股份有限公司;16 m长光程气室:美国PIKE技术公司。

1.3 样品制备

将臭鳊鱼分别装入贮藏袋(材质:PA/PE复合性材料),置于恒温恒培养湿箱(20℃、75%湿度)中进行贮藏试验。分别在0、24、48 h和72 h取出12条臭鳊鱼样本,使用气体采样袋收集挥发性气体。

1.4 光谱采集

采用置换法减少气体池内气体的影响,使用真空泵将气体池内气体抽出,充入氮气,重复3次,在每个样本采集前重复此操作。红外光谱的谱仪参数设置:扫描范围为4 000~400 cm⁻¹,分辨率0.5 cm⁻¹,扫描频率

为64次。使用真空泵将气体池内气体抽出,直至压力表显示为-75 kPa,扫描获取背景光谱。连接气体采样袋与气体池,打开进气口阀门和气体采样袋阀门,泵入挥发性气体,至压力表显示为0,在相同条件下获取样本挥发物的红外光谱,每个气体样本重复采集3次,取平均值。共获取48个样本的光谱,以36个样品作为校正集,用于建立预测模型,以12个样品作为测试集,用于对建立的数学模型进行验证。

1.5 挥发性盐基氮检测

参考 GB 5009.228—2016《食品安全国家标准 食品中挥发性盐基氮的测定》^[21]方法检测鱼肉中的挥发性盐基氮。在获得臭鳊鱼挥发物红外光谱后,将臭鳊鱼各部位肉绞碎,取绞碎鱼肉10 g(精确至0.001 g),加入100 mL超纯水,超声辅助提取15 min,过滤,采用全自动凯氏定氮仪测定。

1.6 红外光谱数据处理方法

1.6.1 平滑

基于窗口的平滑方法主要包括MA、S-GS、GF和RLWR。MA是对光谱的每个窗口进行移动平均,这种方法有利于减少数据的周期性趋势;S-GS是对光谱的每个窗口拟合的二次多项式进行平滑处理,当数据快速变化时,这种方法比其他方法更有效;GF对每个窗口进行移动加权平均;RLWR是对每个窗口进行稳健线性回归,它在处理离群值时更为稳健。通过改变平滑窗口长度,分别对平滑后光谱建立预测模型,以预测结果的预测均方误差(root mean square error of prediction, RMSEP)选择最优窗口长度。

在WTD中,小波基函数、阈值类型和小波分解级别等参数的选择均会对最终的信号去噪效果产生很大影响^[22]。本文选择多贝西小波,阈值类型包括硬阈值和软阈值。通过改变消失矩、阈值类型和小波分解的级别,分别对平滑后光谱建立预测模型,以预测结果的RMSEP选择合适参数对光谱进行平滑处理。

1.6.2 特征选择

SA-PLS的使用参考文献^[23]的方法,基于初始波段组合,构建PLS模型,以预测集 R_p^2 及RMSEP作为SA的适应度函数,通过Metropolis准则以一定概率接受新的解集的思想,在全光谱内搜索随机变量,以促进从局部最小值到全局最小值的移动。其参数设置分别为子区间的长度 41 cm^{-1} 和数量5,初始波段组合 $861\sim 820$ 、 $921\sim 880$ 、 $1\ 162\sim 1\ 121$ 、 $2\ 844\sim 2\ 803$ 、 $3\ 085\sim 3\ 044\text{ cm}^{-1}$,初始温度700,外循环最大迭代次数600,链长500,退温速率0.95。

iPLS被广泛用于特征光谱区间的优化选择^[24]。它是将整个光谱范围划分为 n 个等长的子区间,通过建立每个子区间的独立PLSR模型,以每个子模型的交

叉验证的均方根误差作为模型的判断标准选取最优的子区间组合,本文选择5个长度为 41 cm^{-1} 子区间作为新的光谱变量。

1.6.3 回归模型

PLSR是基于多元线性回归改进而来^[25],将复杂光谱变量转化为少数的LVs,以LVs解释的百分比方差和RMSEP选择合适的LVs数量,建立TVB-N预测模型。

SVM是机器学习中伴随人工神经网络而出现的热点,涉及到分类和回归等许多实际问题,参考文献^[26]的方法,采用MATLAB 2020a中fitrsvm函数建模,并使用自动超参数优化,找到使五折交叉验证损失最小的超参数,建立TVB-N预测模型。

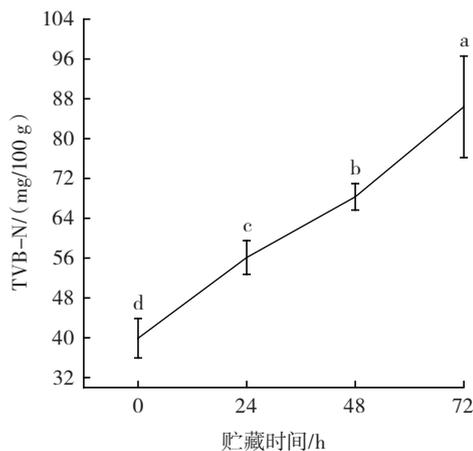
1.7 数据处理

光谱处理及预测模型构建通过MATLAB 2020a完成。显著性分析通过SPSS Statistics 24完成。图形绘制采用Origin 2019b。

2 结果与分析

2.1 TVB-N分析

TVB-N随贮藏时间的变化见图1。



不同小写字母表示差异显著($P<0.05$)。

图1 TVB-N随贮藏时间的变化

Fig.1 Changes in TVB-N over storage time

由图1可知,新鲜臭鳊鱼中TVB-N为 $39.90\text{ mg}/100\text{ g}$,在内源酶和微生物的作用下,鱼肉中蛋白质被分解为碱性含氮物质^[27],使得贮藏过程中TVB-N显著增加($P<0.05$),在24、48 h和72 h后分别达到了 56.12 、 $68.31\text{ mg}/100\text{ g}$ 和 $86.38\text{ mg}/100\text{ g}$,接近限量标准的3倍,高含量TVB-N不仅会降低臭鳊鱼的营养价值,食用也会对人体健康产生严重危害^[28]。因此,实现臭鳊鱼发酵贮藏过程TVB-N的在线无损检测对于消费者健康至关重要。

2.2 红外光谱分析

臭鳊鱼在贮藏过程中释放的挥发物产生了大量的特征红外吸收峰,为去除水汽和二氧化碳吸收的影

响,取 1 300~780 cm^{-1} 和 3 300~2 500 cm^{-1} 范围的红外光谱进行分析。臭鳊鱼挥发物红外光谱见图 2。

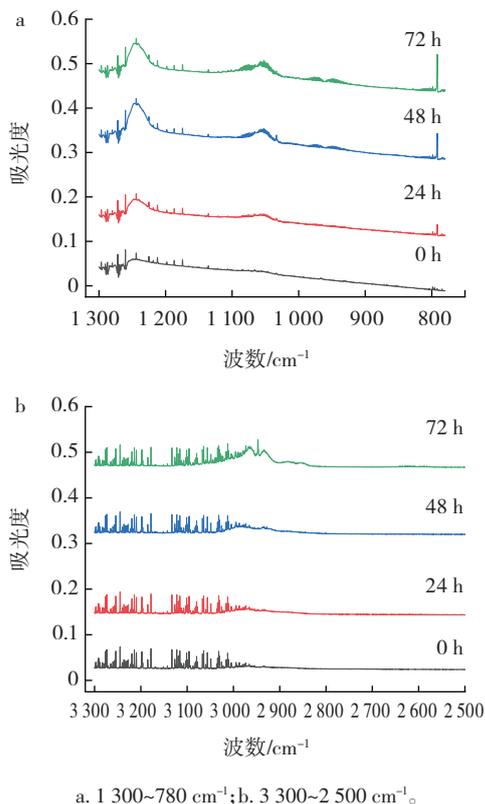


图 2 臭鳊鱼挥发物的红外光谱

Fig.2 Infrared spectra of volatiles from stinky mandarin fish

由图 2a 为 1 300~780 cm^{-1} 范围的红外光谱,其中 1 200~800 cm^{-1} 包含许多窄的吸收峰,这与鱼肉释放的氨有关,特别是在 1 078、1 069 cm^{-1} 和 966 cm^{-1} ,是氨的特征吸收峰^[29]。图 2b 为 3 300~2 500 cm^{-1} 范围的红外光谱,在 3 150~2 750 cm^{-1} 产生的特征吸收主要与贮藏过程产生的胺类物质有关^[30],尤其是三甲胺,它是 TVB-N 的主要成分,也是被用来评估鱼变质程度的特征化合物,主要由鱼肉中氧化三甲胺经微生物作用而产生^[28,31];在 2 650~2 550 cm^{-1} 范围产生的特征吸收主要与甲硫醇相关,由含硫氨基酸在微生物作用下降解产生^[32]。这些特征吸收峰与臭鳊鱼变质密切相关,且吸收峰强度与 TVB-N 含量变化呈正相关。因此,结合红外光谱和计量学分析对 TVB-N 预测具有理论支撑。

采用 MA、S-GS、GF 和 RLWR 平滑方法,依次改变窗口长度获取对应平滑处理后的光谱,并分别建立预测模型,其 RMSEP 变化如图 3 所示。

由图 3 可知,随着窗口长度的变化,MA、S-GS 和 GF 对模型性能的影响均先提高后降低,分别在窗口长度为 17、31 和 26 时模型最佳, RMSEP 分别为 7.156 6、7.179 8 和 7.150 4;RLWR 对 RMSEP 的影响呈振荡形式,在窗口长度为 22 时模型最佳, RMSEP 为 5.768 9。

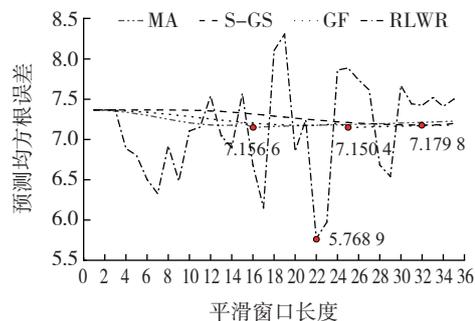
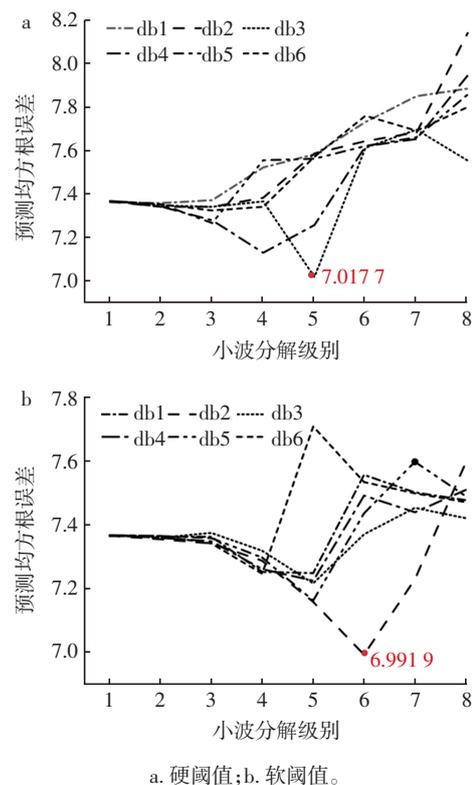


图 3 4 种平滑方法在不同窗口长度下建立的预测模型 RMSEP 变化
Fig.3 Changes in RMSEP of prediction models established by four smoothing methods with different window lengths

结果表明光谱平滑对于优化模型至关重要。

采用小波阈值去噪对光谱进行平滑处理,平滑光谱建立模型的 RMSEP 变化见图 4。



a. 硬阈值; b. 软阈值。

图 4 小波阈值去噪在不同参数下建立的预测模型 RMSEP 变化
Fig.4 Change in RMSEP of prediction models established by wavelet threshold denoising with different parameters

由图 4 可知,图 4a 和图 4b 分别为硬阈值和软阈值在不同消失矩和小波分解等级下,平滑后光谱所建立预测模型的 RMSEP 变化。当阈值类型为软阈值,小波函数为 db2,平滑等级为 6 时, RMSEP 为 6.991 9,优于硬阈值(RMSEP=7.107 7)。原因在于软阈值法将绝对值大于阈值的小波系数不完全保留,进行收缩处理,使得小波系数整体连续性较好,避免附加振荡信号产生^[33]。

平滑后光谱结果见图5。

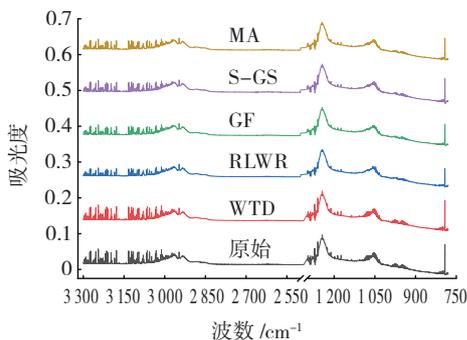


图5 原始光谱及平滑后光谱

Fig. 5 Original spectra and smoothed spectra

表1 基于原始光谱的PLSR和SVM模型对TVB-N检测

Table 1 Detection of TVB-N by PLSR and SVM models based on raw spectra

数据集	PLSR					SVM			
	LVs	R^2_c	R^2_p	RMSEP	RPD	R^2_c	R^2_p	RMSEP	RPD
原始光谱	10	0.958 3	0.853 2	7.367 8	2.542 3	0.893 8	0.870 9	6.659 3	2.812 8

鲁棒性。当RPD小于1.4时,认为所建模型不可靠;介于1.4~2.0,认为所建模型较可靠;RPD大于2.0,则认为所建模型具备较高可靠性,能够用于模型分析^[34]。由表1可知,构建的SVM预测模型 R^2_p 为0.870 9,RPD

由图5可知,对比于原始光谱,5种平滑方法均有效减少了光谱中杂峰。虽然WTD在平滑过程中有效保留光谱中的尖峰,如 $1\ 244\ \text{cm}^{-1}$,但其平滑效果并不明显,而MA、GF、S-GS和RLWR有效平滑了在 $990\sim 930\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 090\sim 1\ 025\ \text{cm}^{-1}$ 出现的大量杂峰,这也是氨及胺类物质的特征吸收波段。结果表明,光谱平滑处理有效提高了光谱信噪比。

2.3 模型建立

基于原始光谱的PLSR和SVM模型对TVB-N预测结果见表1。

表1总结了PLSR和SVM回归模型的校正集的 R^2_c 、测试集的RMSEP和 R^2_p ,并以RPD值评估模型的

值为2.812 8,PLSR预测模型 R^2_p 为0.853 2,RPD值为2.542 3,模型均具备较高可靠性。良好的预测结果证明了通过挥发物的红外光谱预测TVB-N具有可行性。

平滑后光谱建立预测模型结果如表2所示。

表2 基于5种平滑处理方法的PLSR和SVM模型对TVB-N检测

Table 2 Detection of TVB-N by PLSR and SVM models based on five smoothing methods

数据集	窗口长度	PLSR					SVM			
		LVs	R^2_c	R^2_p	RMSEP	RPD	R^2_c	R^2_p	RMSEP	RPD
WTD	/	10	0.953 0	0.874 8	6.991 9	2.679 0	0.915 7	0.889 5	6.264 9	2.989 9
MA	17	10	0.944 4	0.864 0	7.156 6	2.617 3	0.889 8	0.868 6	6.731 9	2.782 5
S-GS	31	10	0.948 0	0.863 3	7.179 8	2.609 2	0.895 2	0.877 9	6.567 6	2.852 0
GF	26	10	0.944 9	0.864 2	7.150 4	2.619 7	0.900 2	0.884 5	6.317 2	2.965 1
RLWR	22	9	0.994 4	0.901 0	5.768 9	3.247 0	0.968 2	0.891 1	6.056 1	3.092 9

注:/表示无此参数。

由表2可知,5种平滑方法对于TVB-N检测精度均具有积极影响。其中,RLWR平滑处理结果最佳,可能由于该方法在平滑过程中将异常值赋予较小的权重。PLSR预测模型 R^2_p 和RPD分别为0.901 0和3.247 0。因此,平滑对于提高FT-IR工业在线检测精度十分重要。

2.4 特征波段选择与建模

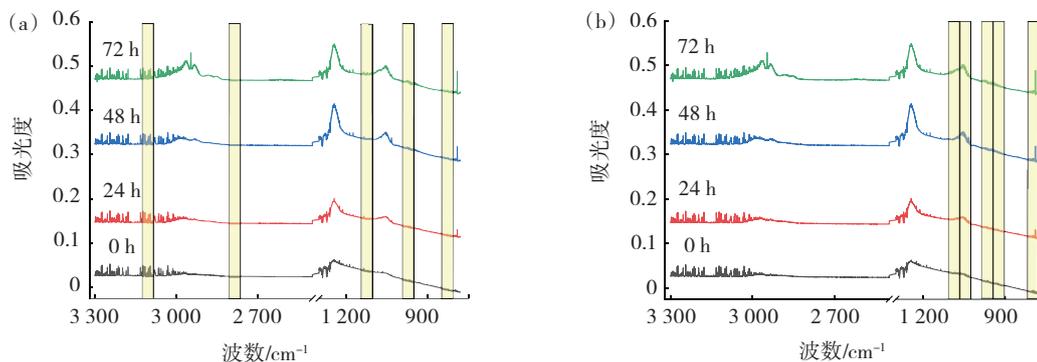
尽管通过平滑处理减少了无用光谱信息,但模型的稳健性仍具有提升空间。在RLWR平滑光谱的基础上,采用iPLS和SA-PLS对光谱进行特征波段选择,减少无关光谱变量,提高模型性能和运行效率。对两种方法各选择了5个长度为 $41\ \text{cm}^{-1}$ 的子区间,SA-PLS特征选择结果($850\sim 809$ 、 $993\sim 952$ 、 $1\ 145\sim 1\ 104$ 、 $2\ 804\sim 2\ 763$ 、 $3\ 123\sim 3\ 082\ \text{cm}^{-1}$)和iPLS特征选择结果($821\sim 780$ 、 $944\sim 903$ 、 $985\sim 944$ 、 $1\ 067\sim 1\ 026$ 、 $1\ 108\sim$

$1\ 067\ \text{cm}^{-1}$)见图6。

由图6可知,在SA-PLS选取的5个波段中, $2\ 804\sim 2\ 763$ 、 $3\ 123\sim 3\ 082$ 与胺的吸收相关, $850\sim 809$ 、 $993\sim 952$ 、 $1\ 145\sim 1\ 104\ \text{cm}^{-1}$ 与氨吸收相关,而iPLS只选择了 $1\ 300\sim 780\ \text{cm}^{-1}$ 范围内的光谱特征,忽略胺类物质在 $3\ 150\sim 2\ 750\ \text{cm}^{-1}$ 特征吸收。从选择结果可知,SA-PLS优于iPLS,这来源于SA具有能跳出局部最小值搜索全局最小值的优势^[35]。

特征波段选择后光谱的建模结果见表3。

由表3可知,SA-PLS显著优于iPLS,虽然特征波段选择减少了重要光谱信息,使得SVM模型性能降低($R^2_p=0.886\ 4$, $RPD=2.892\ 2$),但变量数量减少了84.46%,运行效率得到显著提升。RLWR-SA-PLS模型预测结果 R^2_p 和RPD分别为0.942 8和4.005 0,模型具有可靠



(a)SA-PLS;(b)iPLS。阴影柱状表示筛选的特征波段。

图6 特征波段选择结果

Fig.6 Selection of characteristic wavebands

表3 基于SA-PLS和iPLS特征选择的PLSR和SVM模型对TVB-N检测

Table 3 Detection of TVB-N by PLSR and SVM models based on SA-PLS and iPLS for feature selection

特征选择	PLSR					SVM			
	LVs	R^2_c	R^2_p	RMSEP	RPD	R^2_c	R^2_p	RMSEP	RPD
RLWR-SA-PLS	9	0.975 0	0.942 8	4.677 0	4.005 0	0.957 3	0.886 4	6.476 4	2.892 2
RLWR-iPLS	8	0.950 7	0.830 7	8.081 5	2.317 8	0.879 7	0.850 4	7.072 9	2.648 3

性,且优于非线性模型 SVM。因此,结合光谱信息与 RLWR-SA-PLS 模型可以高精度检测臭鳊鱼 TVB-N。

3 结论

TVB-N 是衡量臭鳊鱼新鲜度的一项重要指标,本文利用气相 FT-IR 结合化学计量学开展臭鳊鱼 TVB-N 含量的无损检测技术研究。基于挥发物的红外光谱建立 PLSR 和 SVM 两种 TVB-N 预测模型,模型可靠性较高(SVM, $R^2_p=0.870 9$,RPD=2.812 8),证明方案具有可行性;5 种光谱平滑处理结果表明,RLWR 不仅能有效平滑光谱杂峰,同时还可以提升模型性能(PLSR, $R^2_p=0.901 0$,RPD=3.247 0);在此基础上,由 SA-PLS 优选的 5 个特征波段(850~809、993~952、1 145~1 104、2 804~2 763、3 123~3 082 cm^{-1}) 可实现 TVB-N 的高精度预测(PLSR, $R^2_p=0.942 8$,RPD=4.005 0),RLWR-SA-PLS 实现了数据维度的明显降低和识别效率的明显提升。因此,基于气相 FT-IR 可以实现臭鳊鱼中 TVB-N 的无损检测,具备工业在线应用可行性。

参考文献:

- [1] ZHANG Y Q, LUO Q, DING K, et al. A smartphone-integrated colorimetric sensor of total volatile basic nitrogen (TVB-N) based on Au@MnO₂ core-shell nanocomposites incorporated into hydrogel and its application in fish spoilage monitoring[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2021, 335: 129708.
- [2] 何立超, 马素敏, 李成梁, 等. 辐照处理提高猪肉火腿肠保鲜效果[J]. 农业工程学报, 2016, 32(22): 296-302.
- [3] HE Lichao, MA Sumin, LI Chengliang, et al. Improving preservative effect of pork ham sausages by irradiation[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2016, 32(22): 296-302.
- [4] 张越, 宫田娇. 食品中挥发性盐基氮检测技术研究[J]. 现代食品, 2019(24): 188-189.
- [5] ZHANG Yue, GONG Tianjiao. Study on the determination technology of volatile base nitrogen in food[J]. Modern Food, 2019(24): 188-189.
- [6] XU W D, HE Y C, LI J H, et al. Non-destructive determination of beef freshness based on colorimetric sensor array and multivariate analysis[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2022, 369: 132282.
- [7] MOOSAVI-NASAB M, KHOSHNOUDI-NIA S, AZIMIFAR Z, et al. Evaluation of the total volatile basic nitrogen (TVB-N) content in fish fillets using hyperspectral imaging coupled with deep learning neural network and meta-analysis[J]. Scientific Reports, 2021, 11: 5094.
- [8] LI P, NIU Z Y, SHAO K Y, et al. Quantitative analysis of fish meal freshness using an electronic nose combined with chemometric methods[J]. Measurement, 2021, 179: 109484.
- [9] 吴叶兰, 陈怡宇, 廉小亲, 等. 高光谱成像的柑橘病虫害叶片识别方法[J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(12): 3837-3843.
- [10] WU Yelan, CHEN Yiyu, LIAN Xiaoqin, et al. Study on the identification method of Citrus leaves based on hyperspectral imaging technique[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2021, 41(12): 3837-3843.
- [11] JIAO L Z, GUO Y M, CHEN J, et al. Detecting volatile compounds in food by open-path Fourier-transform infrared spectroscopy[J]. Food Research International, 2019, 119: 968-973.

- [10] 李璐, 周刘梅, 解新安, 等. 溴氰菊酯农药残留检测的分子印迹预聚体系筛选及吸附性能[J]. 农业工程学报, 2019, 35(1): 269–277.
LI Lu, ZHOU Liumei, Xie Xin'an, et al. Screening of molecularly imprinted pre-assembly system for detection of deltamethrin pesticide residues and its specific adsorption properties[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2019, 35(1): 269–277.
- [11] DONG D M, ZHAO C J, ZHENG W G, et al. Analyzing strawberry spoilage via its volatile compounds using longpath Fourier transform infrared spectroscopy[J]. Scientific Reports, 2013, 3: 2585.
- [12] DONG D, ZHENG W, WANG W, et al. A new volatiles-based differentiation method of Chinese spirits using longpath gas-phase infrared spectroscopy[J]. Food Chemistry, 2014, 155: 45–49.
- [13] XIAO G D, DONG D M, LIAO T Q, et al. Detection of pesticide (chlorpyrifos) residues on fruit peels through spectra of volatiles by FTIR[J]. Food Analytical Methods, 2015, 8(5): 1341–1346.
- [14] HESHAM A, ZEYAD L, ELZAHRAA F, et al. Deep learning enabling analysis of exhaled breath using Fourier transform spectroscopy in the mid-infrared [C]//2021 Tenth International Conference on Intelligent Computing and Information Systems (ICICIS). December 5–7, 2021, Cairo, Egypt. IEEE, 2022: 124–129.
- [15] D'ARCO A, MANCINI T, PAOLOZZI M C, et al. High sensitivity monitoring of VOCs in air through FTIR spectroscopy using a multi-pass gas cell setup[J]. Sensors, 2022, 22(15): 5624.
- [16] 张海鹏, 郑凯元, 李俊豪, 等. 离轴积分腔输出光谱气体传感降噪技术[J]. 光学学报, 2021, 41(24): 292–299.
ZHANG Haipeng, ZHENG Kaiyuan, LI Junhao, et al. Denoising technique in gas sensing based on off-axis integrated cavity output spectroscopy[J]. Acta Optica Sinica, 2021, 41(24): 292–299.
- [17] 汪子力, 周鹤峰. 基于改进小波阈值的GPS观测数据降噪方法研究[J]. 应用数学进展, 2019(11): 1708–1715.
WANG Z L, ZHOU H. Study on GPS observation data denoising method based on improved wavelet threshold[J]. Advances in Applied Mathematics, 2019(11): 1708–1715.
- [18] 李春婷, 张优优, 陈华舟, 等. 基于模拟退火的土壤钾含量近红外光谱波段优选[J]. 激光与光电子学进展, 2022, 59(13): 423–428.
LI Chunting, ZHANG Youyou, CHEN Huazhou, et al. Near-infrared spectral waveband selection for soil potassium content based on simulated annealing[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2022, 59(13): 423–428.
- [19] COOK R D, FORZANI L. Partial least squares prediction in high-dimensional regression[J]. The Annals of Statistics, 2019, 47(2): 884–908.
- [20] PISNER D A, SCHNYER D M. Support vector machine[M]//Machine Learning. Amsterdam: Elsevier, 2020: 101–121.
- [21] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中挥发性盐基氮的测定: GB 5009.228—2016 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
State Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China. National food safety standard Determination of volatile salt-based nitrogen in food: GB 5009.228—2016[S]. Beijing: Standards Press of China, 2017.
- [22] 于虹, 甄彤. 基于小波阈值去噪的最优小波基选择研究[J]. 现代电子技术, 2021, 44(17): 86–89.
YU Hong, ZHEN Tong. Research on optimal wavelet base selection based on wavelet threshold denoising[J]. Modern Electronics Technique, 2021, 44(17): 86–89.
- [23] GUO Z M, BARIMAH A O, SHUJAT A, et al. Simultaneous quantification of active constituents and antioxidant capability of green tea using NIR spectroscopy coupled with swarm intelligence algorithm[J]. LWT—Food Science and Technology, 2020, 129: 109510.
- [24] LI Y P, FANG T, ZHU S Q, et al. Detection of olive oil adulteration with waste cooking oil via Raman spectroscopy combined with iPLS and SiPLS[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2018, 189: 37–43.
- [25] QIU S S, WANG J, GAO L P. Discrimination and characterization of strawberry juice based on electronic nose and tongue: Comparison of different juice processing approaches by LDA, PLSR, RF, and SVM [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62(27): 6426–6434.
- [26] STIGHEZZA M, BIANCHI V, DE MUNARI I. FPGA implementation of an ant colony optimization based SVM algorithm for state of charge estimation in Li-ion batteries[J]. Energies, 2021, 14(21): 7064.
- [27] 王伟. 臭鳊鱼的营养成分、理化性质、风味特征及菌相组成[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2015.
WANG Wei. The nutritional components, physicochemical properties, flavor characteristics and microflora composition of smelly mandarin fish[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2015.
- [28] BEKHIT A E D A, GITERU S G, HOLMAN B W B, et al. Total volatile basic nitrogen and trimethylamine in muscle foods: Potential formation pathways and effects on human health[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2021, 20(4): 3620–3666.
- [29] ZHANG B, YE S, XIAO G, et al. Identification of beef spoilage via the analysis of volatiles using long optical-path Fourier transform infrared spectroscopy[J]. Analytical Methods, 2015, 7(14): 5891–5897.
- [30] TAN Z, HUANG Z X, LV Y E, et al. A gas Fourier transform infrared spectroscopy methodology for the rapid and accurate discrimination of chicken spoilage through volatiles analysis[J]. Flavour and Fragrance Journal, 2019, 34(4): 271–279.
- [31] BEKHIT A E D A, HOLMAN B W B, GITERU S G, et al. Total volatile basic nitrogen (TVB-N) and its role in meat spoilage: A review [J]. Trends in Food Science & Technology, 2021, 109: 280–302.
- [32] 陈仕恩. 快速检测肉品硫化氢和硫醇巯基含量的新方法[J]. 中国兽医杂志, 1990, 26(6): 48–50.
CHEN Shien. A new method for rapid detection of hydrogen sulfide and mercaptan sulfhydryl content in meat[J]. Chinese Journal of Veterinary Medicine, 1990, 26(6): 48–50.
- [33] 韦建成, 肖云, 王利, 等. 捷联式海洋重力数据的小波阈值滤波[J]. 大地测量与地球动力学, 2019, 39(11): 1132–1136, 1181.
WEI Jiancheng, XIAO Yun, WANG Li, et al. Filtering of strapdown marine gravity data by wavelet threshold [J]. Journal of Geodesy and Geodynamics, 2019, 39(11): 1132–1136, 1181.
- [34] XU D Y, MA W Z, CHEN S C, et al. Assessment of important soil properties related to Chinese Soil Taxonomy based on vis-NIR reflectance spectroscopy[J]. Computers and Electronics in Agriculture, 2018, 144: 1–8.
- [35] GRABUSTS P, MUSATOV S, GOLENKOV V. The application of simulated annealing method for optimal route detection between objects[J]. Procedia Computer Science, 2019, 149: 95–101.