基于嗅觉可视化技术的猪肉新鲜度等级评判*

黄星奕　周　芳　蒋飞燕
(江苏大学食品和生物工程学院, 镇江 212003)

【摘要】 利用嗅觉可视化技术对猪肉新鲜度等级进行评判。提取猪肉的挥发性气体与可视化传感器阵列进行反应,用图像处理技术分析反应前后传感器阵列的颜色变化,获取反映新鲜度的气味特征信息。通过主成分分析,选取前 10 个主成分作为所建立的 BP 神经网络的输入变量,构建猪肉新鲜度等级判别模型,模型的预测正确率为 84.62%。研究结果表明:嗅觉可视化技术可用于猪肉新鲜度等级的快速评价。

关键词: 猪肉　新鲜度　嗅觉可视化技术　BP 神经网络
中图分类号: S126; TP212.9　　**文献标识码**: A　　**文章编号**: 1000-1298(2011)05-0142-04

Evaluation of Pork Freshness Using Olfaction Visualization Detection Technique

Huang Xingyi　Zhou Fang　Jiang Feiyan
(*School of Food and Biological Engineering*, *Jiangsu University*, *Zhenjiang* 212013, *China*)

Abstract

The olfaction visualization detection technique was used to detect the freshness of pork. The images before and after the colorimetric sensor array interacted with pork's volatile flavors were collected, then image processing techniques was used to get digital signals which reflected the characteristics of pork flavors. Those signals were processed by principle components analysis (PCA), and the former 10 principal components were used as inputs of the BP neural networks to distinguish the freshness of pork. Its discrimination rate was 84.62%. The research results show that olfaction visualization detection technique is useful in the rapid evaluation of pock freshness.

Key words　Pork, Freshness, Olfaction visualization detection technique, BP neural networks

引言

猪肉在贮存、加工和运输过程中由于受外界环境、微生物等影响,容易腐败变质,产生不良风味,致使品质下降,因此其新鲜度水平已得到广泛关注。传统的感官评定法受主观因素影响很大,而生物和理化检测则存在费时、费力、检测仪器昂贵等缺点,难以满足生产生活中快速检测的需求[1]。近年来,有研究者尝试用近红外、电子鼻等无损检测技术检测猪肉的新鲜度,在一定程度上满足了快速检测要求,但这些方法也存在一定的局限性。如利用近红外光谱技术检测猪肉新鲜度时易受猪肉中水分的干扰从而影响检测精度[2];而传统电子鼻采用的金属氧化物传感器,难以区分相似物质且易受到环境湿度的干扰[3]。

嗅觉可视化技术是目前人工嗅觉技术研究的一个新方向,它利用路易斯酸碱(金属卟啉)、布朗斯台德酸碱(pH 指示剂)等化学显色剂与气体反应后的颜色变化对气体进行定性或定量分析,其中卟啉类化合物依靠其独特的分子结构和化合物多样性,克服了传统金属氧化物传感器选择性低以及受环境湿度影响大等缺陷,是一种很好的可视化传感材料[4]。因此,本文采用多种卟啉类化合物和 pH 指示剂制作的可视化传感器对 4℃冷藏条件下猪肉的气味进行检测,构建适合猪肉新鲜度检测的嗅觉可视化系统,为猪肉新鲜度无损检测提供一种新方法。

收稿日期: 2011-01-03　修回日期: 2011-02-03
* 国家自然科学基金资助项目(31071549)、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)资助项目和公益性行业(农业)科研专项(201003008-04)
作者简介: 黄星奕,教授,博士生导师,主要从事农产品无损技术研究,E-mail: h_xingyi@163.com

1　材料与方法

1.1　试验材料

试验所用猪肉为当天屠宰的取自不同猪的新鲜猪后腿肉，购于雨润肉制品卖场。试验前分别取 6 cm × 3 cm × 1 cm 大小 30 g 左右猪肉块状样本共 80 个，将它们用保鲜膜包好并逐个编号后置于 4℃ 冰柜中贮藏待测。由于猪肉在 4℃ 下腐败速度慢[5]，气味变化也比较慢，所以选择每隔 48 h 检测猪肉挥发性气味成分的变化，每个样本共检测 8 次（即 0、48、96、144、192、240、288、336 h），336 h 后，猪肉变质严重，不再继续试验。

在挥发性盐基氮（TVB-N）试验中，试验材料按 GB/T 5009.44—2003 制备。

1.2　试验方法

1.2.1　TVB-N 检测

猪肉新鲜度的 TVB-N 检测试验操作按 GB/T 5009.44—2003 中的半微量定氮法进行，按照猪肉新鲜度的卫生规定判断新鲜度。试验条件与嗅觉可视化系统试验保持一致。

1.2.2　嗅觉可视化技术检测

可视化传感器气敏材料和载体的选择是实现嗅觉可视化技术检测猪肉新鲜度的关键。猪肉贮藏过程中，由于自身酶和细菌的作用，猪肉中的蛋白质首先分解为腐败的胺类，进一步分解为氨、硫化氢、乙硫醇等；脂肪首先分解为脂肪酸类，进一步分解为醛类和醛酸类臭气；糖类分解为醇类、酮类、醛类和羧酸类气体[6]。针对猪肉腐败过程中气味变化的特点，优选出 18 种卟啉类化合物以及 7 种 pH 指示剂组成的可视化传感器阵列。这些气敏材料可以分别和以上某类或某几类猪肉挥发气体发生反应，产生不同强度的颜色变化，具有良好的选择性和灵敏性。与传统人工嗅觉技术中主要依靠传感器与气体分子之间的弱化学力（范德华吸引力）反应不同，嗅觉可视化技术主要通过传感器阵列中气敏材料与气体分子间形成配位键、氢键、π－π 键、极性键等强化学力来进行反应，因此具有检测范围广、精度高、对环境湿度不敏感等优点[7]。为进一步减少环境湿度对传感器精度的影响，选择具有良好疏水性的 C2 反相硅胶板作为传感器载体，其微小的孔径可以帮助吸附气体分子加快检测速度。利用毛细管点样法将气敏材料固定在传感器载体，形成一个如图 1 所示的 5 × 5 可视化传感阵列。

嗅觉可视化技术检测流程图如图 2 所示，硬件部分主要包括氮气瓶、流量计、阀门、恒温控制系统、扫描仪、反应室、样品室、微型计算机等；软件部分则由扫描仪的驱动控制程序、图像处理程序、模式识别系统组成。试验在室温条件下进行。试验开始时，先利用三通阀连通氮气和反应室，冲洗反应室和反应气路，并将猪肉样品置于样品室中密封集气；冲洗完毕，转换三通阀连通氮气和样品室，将样品室中猪肉的顶空挥发气体通过二通阀带入反应室，与反应室中自制可视化传感器阵列（图 1）上气敏材料反应发生颜色变化，反应时间根据样本顶空气味特征而定，新鲜度高时气味成分少、浓度低，约需 3 min；腐败后气味成分多、浓度高，只需 1 min 甚至几十秒即可。反应完毕，利用扫描仪扫描传感器阵列和气体反应前后的图像，并对其进行图像分析和数据处理。

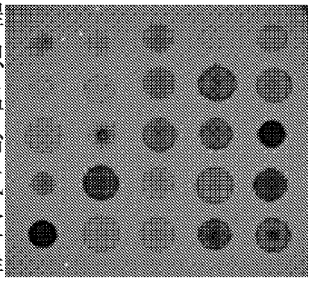

图 1　可视化传感器
Fig. 1　Visualization sensors

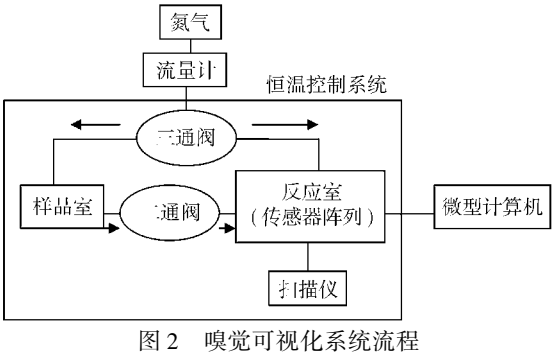

图 2　嗅觉可视化系统流程
Fig. 2　Flow-chart of olfaction visualization system

1.3　传感器响应信号提取和数据建模分析

可视化传感器与猪肉顶空可挥发性气味发生颜色反应，只有对传感器与猪肉气味发生反应前后的图像进行图像处理，使其数字化，才能对这些变化进行定量描述，进而用来区分样品的新鲜度。在 Matlab 7.0 环境下，由扫描仪获得的传感器反应前后图像，经过简单 3 × 3 中值滤波去噪，利用灰度阈值分割法将传感器阵列从背景颜色中分割出来[8]。查找每个气敏材料的中心点，取其周围半径小于 10 的像素点的 R、G、B 平均值作为传感器的表征值，从而去除边缘的影响。本试验中可视化传感器图像由 5 × 5 的传感器阵列颜色组合而成，利用 R、G、B 值作为传感器表征值，则每个传感器阵列由 5 × 5 × 3 的表征向量组成。传感器与样品气味反应后的 R、G、B 均值与其反应前的相减，所得的差值即为传感器的响应信号，则每个样本的响应信号是一个由 75 个特征值组成的向量。

试验的 80 个样本共得到 80 组（5 × 5 × 3）试验数据向量，事实上，这 80 组数据向量之间存在一定

的信息冗余,势必会降低模型的预测性能,鉴于此,研究对所得到的试验数据向量进行主成分分析,以消除众多信息共存中相互重叠的信息部分。提取主成分分析后的数据作为特征参数,利用 BP 神经网络建立猪肉新鲜度判别模型。本文利用 NeuroShell 2 软件建立一个 3 层的 BP 神经网络结构来区分新鲜、次新鲜和腐败猪肉。

2 结果与分析

2.1 TVB-N 检测结果

将样本库中的肉样数据进行 TVB-N 的含量检测。结果表明 0、48、96、144、192、240、288、336 h 的肉样 TVB-N 含量分别为 7.92、8.13、14.48、17.11、19.42、23.07、28.95、35.53 mg/(100 g)。根据肉新鲜度的卫生规定,TVB-N 含量在 15 mg/(100 g)以内为新鲜肉,15 ~ 25 mg/(100 g)之间为次新鲜肉,在 25 mg/(100 g)以上为腐败肉。依据这种肉新鲜度模式,可以看出,144 h 时猪肉中 TVB-N 含量大于 15 mg/(100 g)为次新鲜肉。冷藏 240 h 后,TVB-N 含量大于 25 mg/(100 g)为腐败猪肉。

2.2 嗅觉可视化技术检测

图 3 是嗅觉可视化传感器检测猪肉 4℃冷藏下的可挥发气味在 0 ~ 336 h 的特征图像,每幅图的反应变化都有所不同。这是由于随着冷藏时间的延长,猪肉顶空挥发性气体成分的种类和浓度不断变化引起的。由图可知,0 ~ 96 h 猪肉处于冷藏初期,新鲜度高,挥发性气体成分较少,多是烃类和醇类等气体,它们很少可以与 pH 指示剂发生反应,只能通过与少许金属卟啉发生非特异性吸附,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。144 ~ 240 h 猪肉处于次新鲜度期,传感器反应范围逐渐扩大,表明猪肉品质开始下降,与腐败有关的含硫含氮气体分子开始产生。此时金属卟啉容易与含硫和含氮气体分子发生特异性吸附,金属卟啉中的金属离子与这些化合物中的硫原子和氮原子发生键合得到电子对形成配位键,从而引起较强烈的光谱变化。同时,某些带有 π 环的化合物也可以与金属卟啉的大 π 环配位,发生特异性吸附直接改变卟啉化合物的吸收光谱。随着时间的延长,这些腐败化合物不断增多,传感器反应强度也愈来愈明显。288 ~ 336 h 时,猪肉已经完全腐败,可以看到传感器颜色变化十分显著,表明此时已经有大量的含硫含氮化合物产生,其与卟啉类化合物的反应强度也更加明显。同时酸类化合物也大量增加,与传感器阵列中的 pH 指示剂发生反应,从而引起其颜色变化。

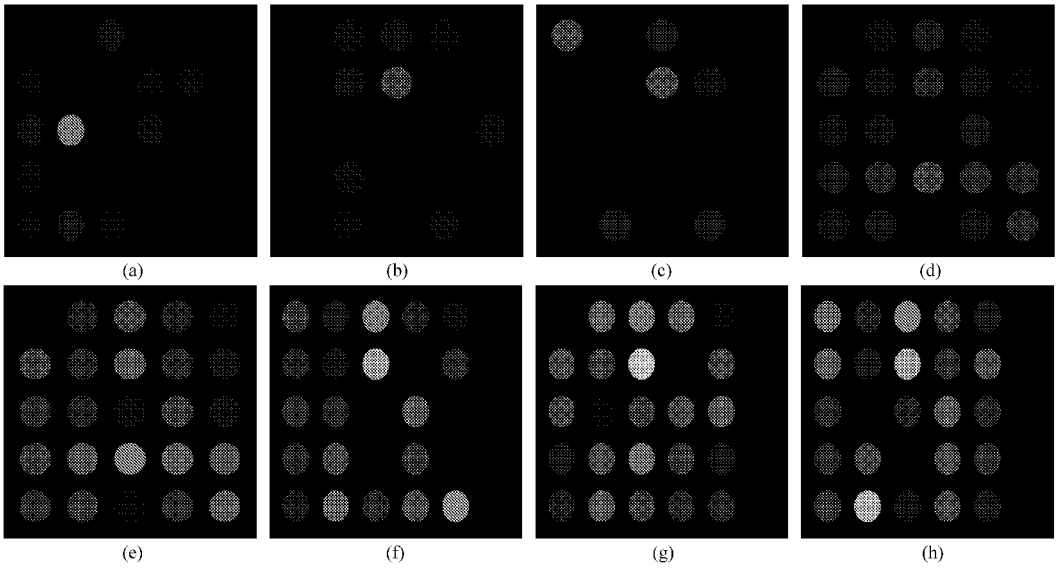

图 3 猪肉 4℃冷藏下 0 ~ 336 h 的特征图像

Fig. 3 Feature images of pork storing below 4℃ during 0 ~ 336 h

(a) 0 h (b) 48 h (c) 96 h (d) 144 h (e) 192 h (f) 240 h (g) 288 h (h) 336 h

2.3 数据处理和模型分析结果

2.3.1 主成分分析

对可视化传感器与猪肉顶空挥发性气体发生反应前后的图像进行图像处理(如 1.3 节所述)后得到含 75 个特征值的传感器特征响应信号。对所测 80 个样本的特征响应信号进行主成分分析。图 4 是前 12 个主成分的贡献率图。前 8 个主成分的贡献率为 85.81%,前 12 个主成分的贡献率为 89%。

2.3.2 BP 神经网络

以主成分分析后的主成分作为模型的输入,从所有的样本随机地抽取训练样本 54 个,其余 1/3 组成预测集数据,即测试样本取 26 个。根据多次试验

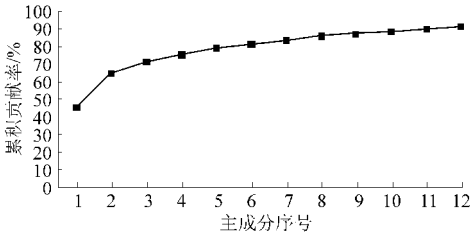

图 4　前 12 个主成分的累积贡献率

Fig. 4　Accumulative contribution of top 12 PCs

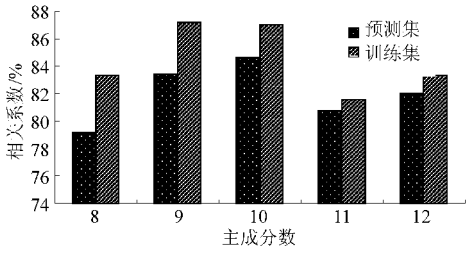

图 5　主成分数对样品识别率的影响

Fig. 5　Effects of number of PCs on recognition rate of samples

结果,设定网络学习率为 0.1,动量因子为 0.1,初始权值为 0.3。通过改变主成分数来对模型进行优化。模型的优化过程中,主要以模型预测值与真实值的相关系数 r 为模型优化程度的判据。

以 8 ~ 12 个主成分作为输入建立的 BP 神经网络模型对猪肉新鲜度预测的相关系数如图 5 所示。

从图 5 可以看出,当提取前 9 个主成分作为 BP 神经网络模型的输入时,模型训练集能获得最好的识别结果,但是此时的预测集识别率没有达到最优。当主成分数取 10 时,预测样品集的识别率达到最大值,此时训练样品集的识别率也接近最优,可认为是最佳模型,可以较好地区分新鲜、次新鲜和腐败猪肉。表 1 是主成分数为 10 时,BP 神经网络模型的判别结果,分析发现误判的样本全部是在 96 ~ 144 h 和 240 ~ 288 h 之间。出现这种结果与该时期猪肉挥发性成分变化以及所选气敏材料有关。卟啉、pH 指示剂对醇、烃类化合物浓度变化的弱敏感性以及气体成分变化的不显著性,使得传感器阵列与样本挥发性气体反应后的特征反应值较低,在区分新鲜和次新鲜样本时少量样本发生误判。判别腐败和次新鲜样本时,虽然 TVB-N 含量变化较大,但是所选择的气敏材料可能并不适合精确定量分析该时期有代表性的化合物,产生误判较多。

表 1　主成分数取 10 时 BP 神经网络判别结果

Tab. 1　Discrimination result of BP neural networks with 10 PCs

样本	新鲜			次新鲜			腐败			识别正确率/%
	新鲜	次新鲜	腐败	新鲜	次新鲜	腐败	新鲜	次新鲜	腐败	
训练集(54)	18	2	0	1	19	0	0	4	10	87.04
预测集(26)	9	1	0	1	9	0	0	2	4	84.62

3　结束语

本文分析猪肉腐败过程的特征气味,筛选出 18 种卟啉类化合物以及 7 种 pH 指示剂组成可视化传感器阵列,并将其与不同新鲜度的猪肉顶空挥发气体发生反应。选取主成分分析后的前 10 个主成分作为输入,建立基于 BP 神经网络的猪肉新鲜度判别模型,可以获得较好的识别结果。可视化传感器阵列中的气敏材料凭借检测范围广、精度高、对环境湿度不敏感等优点可将猪肉新鲜度的变化比较全面地反应出来。研究结果表明,应用嗅觉可视化技术检测猪肉新鲜度是可行的。

参　考　文　献

1　侯瑞锋,黄岚,王忠义,等. 肉品新鲜度检测方法[J]. 现代科学仪器,2005(5):76 ~ 80.
Hou Ruifeng, Huang Lan, Wang Zhongyi, et al. Noninvasive measuring method of freshness of meat[J]. Modern Scientific Instruments, 2005(5):76 ~ 80. (in Chinese)

2　Park T S, Bae Y M, Seo H S, et al. Evaluation of pork loin freshness using absorbance characteristic of near-infrared[J]. Biological Engineering, 2008, 1(2):173 ~ 180.

3　黄星奕,辛君伟,邹小波,等. 用于食品气味快速检测的可视传感器特性研究[J]. 传感技术学报,2009,22(7):913 ~ 918.
Huang Xingyi, Xin Junwei, Zou Xiaobo, et al. Study on characteristics of colorimetric sensors for rapid detection of food odors [J]. Chinese Journal of Sensors and Actuators, 2009, 22(7):913 ~ 918. (in Chinese)

4　Rakow N A, Suslick K. A colorimetric sensor array for odour visualization[J]. Nature, 2000, 406(17):710 ~ 713.

5　Boothe D D H, Arnold J W. Electronic nose analysis of volatile compounds from poultry meat samples fresh and after refrigerated storage[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2002, 82(3):315 ~ 322.

(下转第 124 页)

图 4 表示风力机的功率系数与尖速比的关系，本文设计的风力机运行尖速比范围较 NREL 的风力机更宽，更大程度上保证了较高的风能利用率，因此，虽然叶片的弦长有所减少，仍然达到了年发电量更高的设计目标。图 5 表示风力机的推力系数与尖速比的关系，本文设计的风力机推力明显小于 NREL 风力机的推力，有利于减轻风轮和塔架的负荷，节约其成本并延长使用寿命。

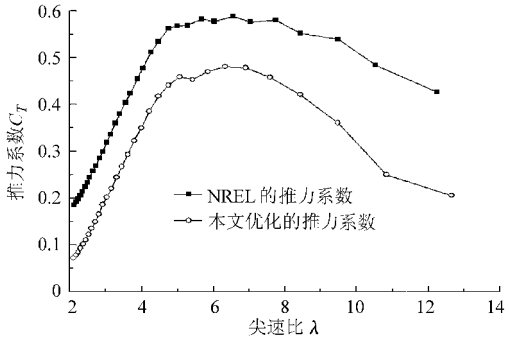

图 5 推力系数与尖速比的关系

Fig. 5 Thrust coefficients *vs* tip-speed ratio of turbines

3 结束语

提出了不以恒定攻角设计，而把攻角当作变量处理的方法，更加符合定桨距风力机的实际运行情况。在不超过额定功率和基本运行风速的范围内，考虑风场风速的概率分布，以全年发电量最大为优化设计目标，建立了定桨距风力机关于叶片弦长和扭角的气动优化模型，并利用遗传算法对 20 kW 定桨距风力机叶片进行优化设计。通过对 20 kW 定桨距 3 叶片风力机的气动性能评价以及与 NREL 的同功率风力机的对比表明，叶片优化设计的风力机具有更好的气动性能。

参 考 文 献

1 Wilson R E, Lissaman P B S, Walker S N. Aero dynamic performance of wind turbines [M]. Department of Mechanical Engineering, Oregon State University, 1976.

2 Spera D A. Wind turbine technology [M]. New York: ASME Press, 1994.

3 刘雄,陈严,叶枝全. 水平轴风力机气动性能计算模型[J]. 太阳能学报,2005,26(6):792 ~ 800.
Liu Xiong, Chen Yan, Ye Zhiquan. Research on the aerodynamic performance prediction model for horizontal axis wind turbine [J]. Acta Energiae Sinica, 2005, 26(6):792 ~ 800. (in Chinese)

4 刘雄,陈严,叶枝全. 风力机桨叶总体优化设计的复合形法[J]. 太阳能学报,2001,22(2):157 ~ 161.
Liu Xiong, Chen Yan, Ye Zhiquan. Wind turbine blade global optimum design using complex method [J]. Acta Energiae Sinica, 2001, 22(2):157 ~ 161. (in Chinese)

5 刑文训,谢金星. 现代优化计算方法[M]. 北京:清华大学出版社, 2006.

6 刘雄,陈严,叶枝全. 遗传算法在风力机风轮优化设计中的应用[J]. 太阳能学报,2006,27(2): 180 ~ 184.
Liu Xiong, Chen Yan, Ye Zhiquan. Application of genetic algorithms to HAWT rotor blades optimization [J]. Acta Energiae Sinica, 2006, 27(2):180 ~ 184. (in Chinese)

7 杜朝辉, Selig M S. 一种水平轴风轮叶片的气动设计方法[J]. 太阳能学报,2000,21(4):364 ~ 369.
Du Zhaohui, Selig M S. An aerodynamic design method for horizontal axis wind turbine [J]. Acta Energiae Sinica, 2000, 21(4):364 ~ 369. (in Chinese)

8 Selig M S, Tangler J L. Development and application of a multipoint inverse design method for horizontal axis wind turbines [J]. Wind Engineering, 1995, 19(2):91 ~ 105.

9 Giguere P, Selig M S. Aerodynamic blade design methods for horizontal axis wind turbines [C]//13th Canadian Wind Energy Association Conference and Exhibition, Quebec, Canada, 1997.

10 Emesto Benini, Andrea Toffolo. Optimal design of horizontal axis wind turbines using blade-element theory and evolutionary computation[J]. ASME Journal of Solar Energy Engineering, 2002, 124(4): 357 ~ 363.

(上接第 145 页)

6 张敬平,钮伟民,叶扣贯. 肉类分解产物及检测现状[J]. 中国卫生检验杂志,2006,11(16):1 405 ~ 1 409.
Zhang Jingping, Niu Weimin, Ye Kouguan. Testing status and decomposition products of meat[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2006, 11(16):1 405 ~ 1 409. (in Chinese)

7 Jennifer B, Ponder D, Bailey P. Colorimetric sensor arrays for volatile organic compounds[J]. Analytical Chemistry, 2006, 78(11):3 591 ~ 3 600.

8 黄星奕,李剑,姜松. 基于计算机视觉的稻谷品种数据库检索技术[J]. 农业机械学报,2005,36(10): 94 ~ 96.
Huang Xingyi, Li Jian, Jiang Song. Image retrieval of rice varieties database using computer vision[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2005, 36(10):94 ~ 96. (in Chinese)