

基于多频大幅脉冲电子舌测定对虾中的焦亚硫酸钠含量

郁城^{1,2}, 张小军^{2,3}, 梅光明^{2,3}, 方益², 何鹏飞^{2,3*}

¹浙江海洋大学食品与药学院 浙江舟山 316022

²浙江省海洋水产研究所 浙江舟山 316021

³浙江省海水增殖重点实验室 浙江舟山 316021)

摘要 目的:评估多频大幅脉冲电子舌测定对虾中焦亚硫酸钠含量的可行性。方法:虾肉经 20%乙醇溶液提取后,采集提取液电子舌信号,在优化电极组合的基础上,以极值点、拐点、极值点融合拐点为特征值构建数据集,应用主成分分析、主成分回归、偏最小二乘、人工神经网络等化学计量学方法进行数据处理分析,采用预测值与实际值相关图、均方根误差、相关系数等分析比较它们的性能表现。结果:Pt (1 Hz)、Au (100 Hz)、Pd (10 Hz)、Ag (100 Hz)为最佳电极组合;拐点在定性区分和定量预测分析中均表现优异,且数据量仅为极值点融合拐点的一半,而人工神经网络算法在构建回归模型中表现最优。拐点特征值构建的人工神经网络模型,兼顾了数据量多少及模型预测性能,在测试集中得到的 $RMSE_{(TE)}$ 和 $R^2_{(TE)}$ 分别为 0.106 和 0.996,可实现焦亚硫酸钠含量的有效预测。结论:应用多频大幅脉冲电子舌测定焦亚硫酸钠含量的方法有效、可行,本研究为高通量检测焦亚硫酸钠的违法添加提供了新的思路。

关键词 电子舌; 焦亚硫酸钠; 主成分分析; 化学计量学

文章编号 1009-7848(2022)02-0328-09 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2022.02.035

对虾等甲壳类海洋动物味道鲜美,优质蛋白及微量元素等营养要素丰富,深受消费者喜欢,是重要的经济类水产品。2020 年我国甲壳类海洋捕捞产量达 191.79 万 t,海水养殖产量达 174.38 万 t^[1]。高水分及高蛋白使对虾等甲壳类极易因微生物污染而发生腐败变质;同时大量高活性多酚氧化酶也易催化酪氨酸系列生化反应,产生类黑素等物质,造成虾体变黑^[2]。为减缓腐败变质及黑变的发生,渔民常将虾粉作为保鲜剂添加到甲壳类水产品中。

$Na_2S_2O_5$ 是虾粉中的主要成分,属强还原剂,可抑制氧化酶活性和破坏发色基团,阻断微生物生理生化过程,有效控制水产品的褐变和变质。然而,使用 $Na_2S_2O_5$ 造成的 SO_2 或亚硫酸盐残留可能引发健康风险^[3]。《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》(GB 2760—2014) 规定水产品中 $Na_2S_2O_5$ 的使用仅限于海水虾蟹类及其制品,最大使用量为 0.1 g/kg(以 SO_2 残留量计)^[4]。亚硫酸盐

的检测方法有离子色谱法、蒸馏滴定法、盐酸副玫瑰苯胺比色法、重量法等,这些方法具有操作复杂、受蛋白等基质干扰大或试剂毒性大等不足^[5],快速简便的新型测定方法近年来受到日益关注^[6]。

电子舌(ET)是基于与味觉感知系统相似的原理,以交互敏感传感器阵列为基础的现代化分析检测仪器。利用 ET 测定溶液总体性质差异并结合主成分分析(PCA)、偏最小二乘法(PLS)、主成分回归分析(PCR)、人工神经网络(ANN)等多元数理统计方法进行分析,已成功应用于食品领域中的综合品质评估以及成分含量测定等方面^[7-8]。多频大幅脉冲电子舌是在伏安型电子舌基础上进一步改进的新型电子舌技术,不仅具有常规电子舌的操作简便、灵敏度高等特点,还具有检测信息更为丰富、全面的优点^[9]。多频脉冲电子舌在 $Na_2S_2O_5$ 添加量测定中具有良好的应用前景。

本文以南美白对虾(*Penaeus vannamei*)为研究对象,对基于多频脉冲电子舌测定 $Na_2S_2O_5$ 添加量的方法进行探索。利用多频脉冲电子舌测定对虾提取液性质差异,以极值点、拐点以及极值点融合拐点为信号特征数据集,结合 PCA、PLS、ANN 以及 PCR 等方法进行统计分析,通过分析评估不同方法在定性判别和定量预测中的性能表现,考

收稿日期: 2021-02-22

基金项目: 浙江省农业农村厅科技项目(577767906);浙江省海洋水产研究所开放课题(112019108500106)

作者简介: 郁城(1994—),男,硕士生

通信作者: 何鹏飞 E-mail: fuzhou.pengfei@zjou.edu.cn

察多频脉冲电子舌在 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 添加量测定中的应用性并确定合适的特征数据集及数理统计方法。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

新鲜南美白对虾购自舟山老砌菜场,洗净去虾头取尾部可食部分。焦亚硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$)、乙醇等试剂均为国产分析纯级,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器

多频大幅脉冲伏安电子舌,采购自上海昂申智能科技有限公司。传感器阵列由 6 根金属工作电极 Pt、Au、Pd、Wu、Ti、Ag(下分别称之为 S1、S2、S3、S4、S5、S6)、充满饱和 KCl 溶液的参比电极(Ag/AgCl)和辅助电极构成。

1.3 样品前处理

模拟虾粉添加过程,添加适量 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$,制备 5 个添加量的对虾样本(0.0, 0.2, 0.8, 1.6, 3.2 mg/g)。为进行电子舌信号采集,试样使用 20%乙醇水溶液进行提取,具体操作如下:不同添加量对虾样本分别搅碎、混匀,然后准确称取 2.00 g 样品于 50 mL 离心管中,每个添加量做 9 个平行样。离心管中加入 20 mL 20%乙醇水溶液,室温下涡旋提取 2 min 后,离心 10 min (10 000 r/min),取 15 mL 上清液转入 20 mL 烧杯中,待上机测试。

1.4 多频大幅脉冲电子舌的参数设定

设置电压变化范围为 $-1.0\sim 1.0$ V,步进幅度为 0.2 V,脉冲频率为 1, 10, 100 Hz。为使测量信号稳定,测定前使用 0.01 mol/L KCl 溶液对电极预热活化,同时每次测定前均进行预检。

1.5 电极组合优化

将 6 个工作电极及其频率按如下方式进行不同的组合:每个组合至少选择 1 个电极,每个电极每次仅选择 1 个频率。以极值点融合顶点为特征值提取每个电极组合的特征数据进行主成分分析,计算无重叠情况下的鉴别指数 DI 值(Discrimination index)^[10],筛选出 DI 值最大的工作电极及其频率组合,在尽量保证有效信息的前提下减小数据量并去除冗余信息。

无重叠情况下 DI 值的计算公式如下:

$$DI(\%) = \left(1 - \frac{\sum S_i}{S_{\text{总}}} \right) \times 100 \quad (1)$$

式中, S_i ——主成分得分图中平行样品组构成的多边形面积, cm^2 ; $S_{\text{总}}$ ——主成分得分图中所有样品构成的多边形面积, cm^2 。

1.6 特征值提取

如图 1 所示,选择极值点和拐点为多频脉冲电子舌的特征信号,构建极值点、拐点、极值点融合拐点 3 组特征值数据集,并分别进行 PCA、PCR、PLS、ANN 等后续处理分析。

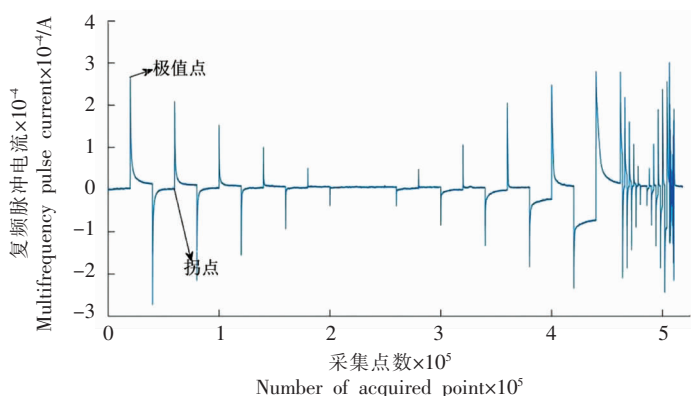


图 1 多频脉冲电子舌特征值示意图

Fig.1 Schematic diagram for feature value from multifrequency pulse electronic tongue

1.7 主成分分析

PCA 是通过数据变换,利用少数线性无关的综合变量解释原多重共线性变量的主要信息,从

而实现数据的降维及无监督分类^[11]。将上述 3 组特征值数据集分别进行 PCA,应用 R 软件(3.6.0)通过奇异值分解法求解主成分,并绘制前两个主

成分的主成分得分图,探索各特征值的分布规律及对不同含量 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 对虾的区分效果。

1.8 定量预测模型的构建

特征数据集按照 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 含量分层抽样,随机选取约 70% 的数据作为模型训练集,其余为模型测试集。比较评估 PLS、PCR、ANN 3 种模型构建方法在不同特征数据集中的性能表现,选择合适的特征值及预测模型。PLS 和 PCR 采用 R 软件 (3.6.0) 中的 pls 包来完成^[12],采用交叉验证方法选择最佳因子数,防止模型过拟合。应用单隐藏层的前馈型神经网络构建 ANN 模型^[13],采用误差逆向传播方法调整神经元权重,优化选择合适的神经元个数。ANN 采用 MATLAB 2016a 来完成。以均方根误差 (RMSE) 和相关系数 R^2 为指标确定模型性能, RMSE 越小, R^2 越大,说明模型性能越好^[14]。

RMSE 和 R^2 计算公式如下:

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{\sum_i^n (\hat{y}_i - y_i)^2}{n}} \quad (2)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_i (\hat{y}_i - y_i)^2}{\sum_i (\bar{y}_i - y_i)^2} \quad (3)$$

2 结果与分析

2.1 最优电极组合

对所有可能的电极组合,以极值点融合拐点为特征值分别进行主成分分析并计算 DI 值,按 DI 值由大到小进行电极组合排序,部分结果见表 1。其中, (S1_1 Hz_S2_100 Hz_S3_10 Hz_S6_100 Hz) 为 DI 值最大的电极组合,同时电极数也更少,因此最优电极组合为 Pt (1 Hz)、Au (100 Hz)、Pd (10 Hz) 和 Ag (100 Hz)。

表 1 电极组合及其 DI 值的部分结果

Table 1 The partial results of electrodes combinations and their DI value

编号	电极组合	DI 值
1	S1_1 Hz_S2_100 Hz_S3_10 Hz_S6_100 Hz	90.58
2	S1_10 Hz_S2_100 Hz_S3_10 Hz_S4_10 Hz_S6_10 Hz	90.53
3	S1_100 Hz_S2_100 Hz_S3_10 Hz_S4_100 Hz_S6_10 Hz	90.53
4	S1_10 Hz_S2_100 Hz_S3_10 Hz_S4_100 Hz_S6_10 Hz	90.53
5	S1_100 Hz_S2_100 Hz_S3_10 Hz_S4_10 Hz_S6_10 Hz	90.44

注: S1、S2、S3、S4、S5、S6 分别代表工作电极 Pt、Au、Pd、Wu、Ti、Ag。

2.2 不同特征数据提取方式的区分效果

在最优电极组合的基础上,以极值点、拐点、极值点融合拐点 3 种方式提取特征值并分别应用主成分分析进行数据降维。主成分分析便于抓住主要矛盾,揭示变量之间的规律性,使问题简化,提高分析效率,广泛应用于高维数据的定性评估和探索性分析中^[15-16]。主成分累计方差贡献率达 85% 以上表示说明了原始数据的主要信息^[17]。

极值点特征值第 1 主成分 (PC1) 的方差贡献率达 93.59%, 说明其含有大量的冗余信息, 存在明显的共线性; 拐点特征值前 5 个主成分的贡献率分别为 49.31%、22.70%、6.55%、5.83% 和 2.49%, 累计达 86.88%; 极值点融合拐点特征值前 3 个主成分的贡献率分别为 68.72%、14.74%、3.91%。3 个特征数据集均仅用少数几个主成分即

可解释原有数据的主要差异,数据降维效果明显。进一步利用第 1 主成分 (PC1) 和第 2 主成分 (PC2) 绘制主成分得分图 (图 2), 比较 3 种特征值对不同 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 添加量对虾样品的区分效果。极值点为特征值时, 除 0.0 mg/g 和 0.2 mg/g 两个添加量之外的其余添加量组相互之间距离接近甚至重叠, 不能达到有效区分的要求 (图 2a); 拐点以及极值点融合拐点的结果相似, 各添加量的样品点分布相对集中而且不同添加量之间可实现完全有效的区分 (图 2b 和 2c)。此外, 0.0 mg/g 添加量组在距离上明显区别于其余添加量组样品, 表明添加以及未添加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 的对虾样品之间存在明显差异, 而应用拐点值以及极值点融合拐点为特征值均可实现两者的有效区分。总体而言, 电子舌信号在不同 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 添加量之间存在明显差异, 不同特

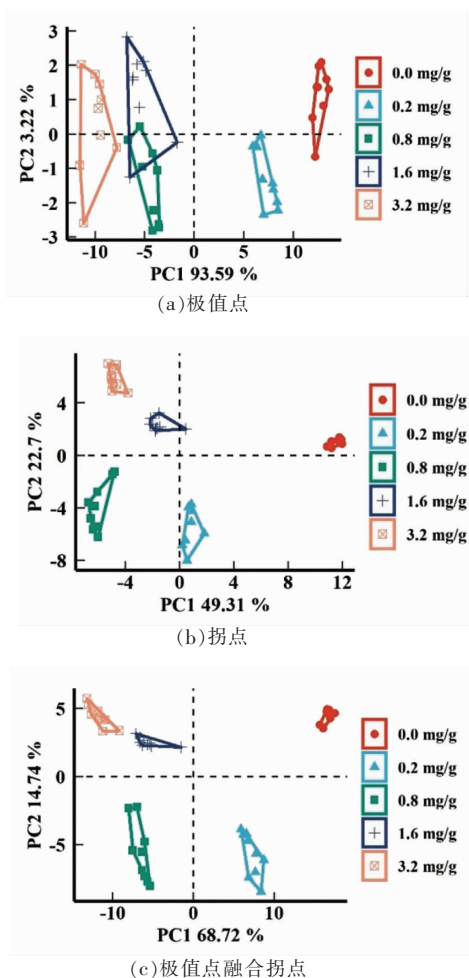


图2 主成分分析中前2个主成分的得分图
Fig.2 The score plots of the first two principal components from PCA

征值的区分效果为拐点最优,极值点融合拐点次之,极值点最差。

2.3 定量预测模型评估结果

2.3.1 主成分回归预测模型 采用主成分回归方法对极值点、拐点、极值点融合拐点3种方式提取的特征值分别建立对虾中 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 添加量的定量预测模型。依据留一法交叉验证确定了3个特征数据集的主成分回归模型的最佳主成分数分别为11,9和12,对应模型分别记为PCR1、PCR2、PCR3(表2)。训练数据集中3个模型的预测均方根误差 $\text{RMSE}_{(\text{TR})}$ 在0.121~0.161且相关系数均在0.980以上,表明3个模型在训练集样本均具有良好的预测性能。图3a、3b和3c也直观地显示了3个模型在训练集中对各添加量的预测值分布集中,预测值与实际值的拟合曲线与1:1线几乎重合,模型对训练集数据拟合良好。

训练集结果表明了模型对已知数据的预测性能,对未知数据的预测能力则应用测试集进一步验证以判断模型预测性能优劣。相较于训练集结果,PCR1测试集均方根误差 $\text{RMSE}_{(\text{TE})}$ 增加至0.364,相关系数减小至0.902,表明了PCR1的泛化能力较差。图3d中预测值和实际值拟合曲线明显位于1:1线上侧,表明PCR1在测试集中的预测结果总体偏大。PCR2测试集均方根误差 $\text{RMSE}_{(\text{TE})}$ 为0.185,相关系数 $R^2_{(\text{TE})}$ 为0.975,同时图3e显示了PCR2在测试集的预测值分布相对

表2 不同特征值定量回归模型的性能

Table 2 The performance of quantitative regression model from different feature value

方法	特征值	模型代号	因子数/神经 元数	训练集		测试集	
				$\text{RMSE}_{(\text{TR})}$	$R^2_{(\text{TR})}$	$\text{RMSE}_{(\text{TE})}$	$R^2_{(\text{TE})}$
PCR	极值点	PCR1	11	0.161	0.981	0.364	0.902
	拐点	PCR2	9	0.146	0.984	0.185	0.975
	极值点融合拐点	PCR3	12	0.121	0.989	0.230	0.961
PLS	极值点	PLS1	7	0.155	0.982	0.311	0.928
	拐点	PLS2	5	0.154	0.983	0.178	0.976
	极值点融合拐点	PLS3	7	0.133	0.987	0.187	0.974
ANN	极值点	ANN1	6	0.0186	0.999	0.0802	0.998
	拐点	ANN2	6	0.00990	0.999	0.106	0.996
	极值点融合拐点	ANN3	6	0.00557	0.999	0.154	0.996

注:PLS、PCR中为得到最优模型的因子数,ANN中为隐藏层中神经元数。

集中且与实际值的拟合曲线与 1:1 线几乎重合, 表明 PCR2 具有较好的泛化能力。表 2 以及图 3f 中的结果表明了 PCR3 的泛化能力介于 PCR1 和

PCR2 之间。综上, 对于 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 添加量的主成分回归预测模型, 采用拐点提取特征值的结果最佳, 极值点融合拐点次之, 极值点最差。

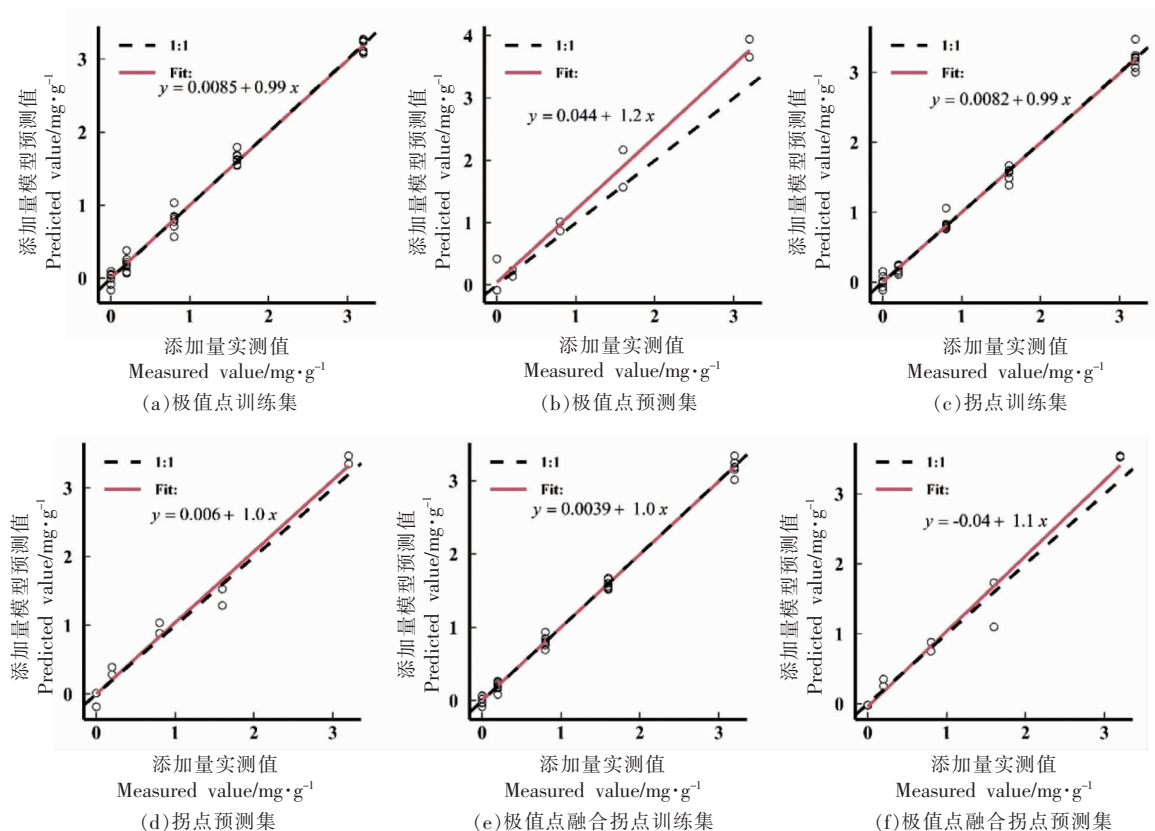
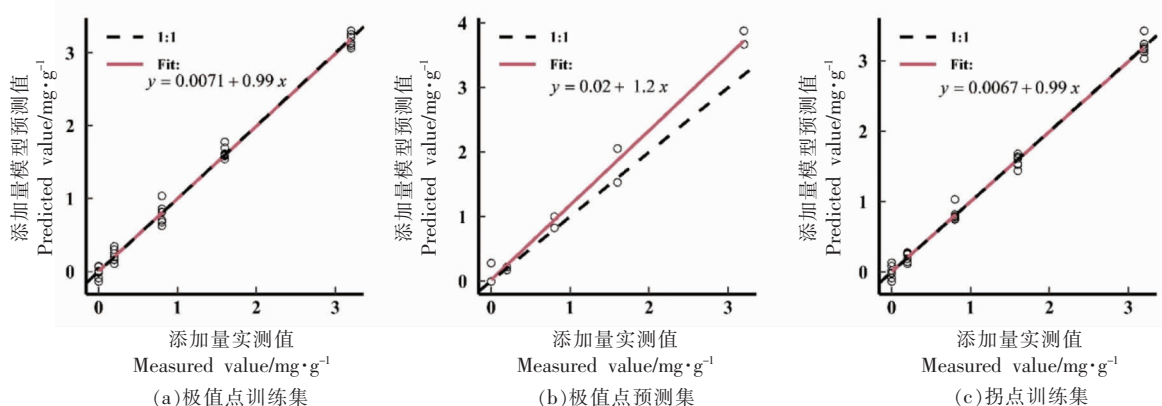


图 3 PCR 模型预测值-实际值相关图

Fig.3 The correlation diagram of predicted values of PCR model vs measured values

2.3.2 偏最小二乘预测模型 以极值点、拐点、极值点融合拐点 3 种特征值为预测变量, 分别采用偏最小二乘法建立定量预测模型并应用留一法交叉验证选择确定最优模型因子数。3 种特征值分别在因子数 7, 5, 7 时得到最优偏最小二乘预测模型, 分别记为 PLS1、PLS2、PLS3。从表 2 中可知,

PLS1、PLS2、PLS3 的训练集 $\text{RMSE}_{(\text{TR})}$ 在 0.133~0.155 范围, $R^2_{(\text{TR})}$ 均大于 0.98。图 4a、4c 和 4e 显示 3 个偏最小二乘模型训练集预测值集中分布于 1:1 线两侧, 和实际值的拟合曲线与 1:1 线基本重叠。训练集结果表明了 3 个模型对训练集样本均拟合良好。测试集结果中, PLS1 的 $\text{RMSE}_{(\text{TE})}$ 和 $R^2_{(\text{TE})}$



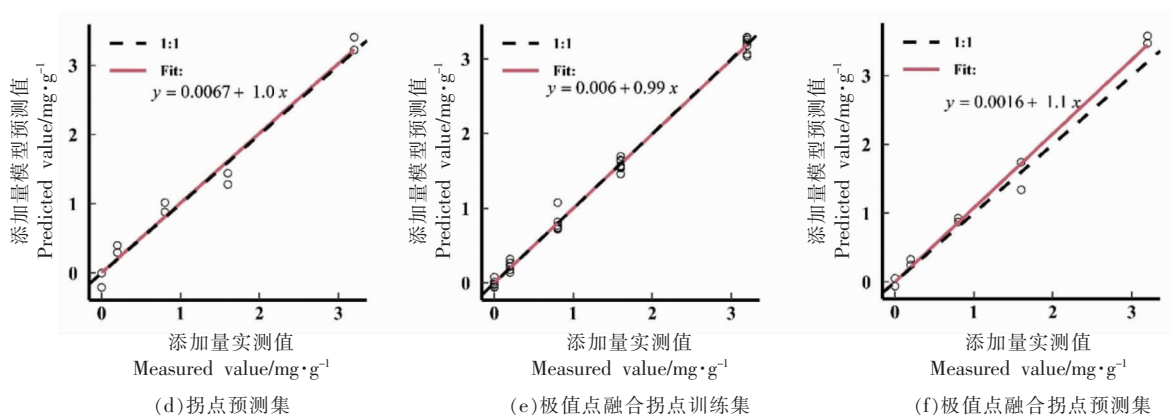


图 4 PLS 模型预测值-实际值相关图

Fig.4 The correlation diagram of predicted values of PLS model vs measured values

分别为 0.311 和 0.928, 预测值和实际值拟合曲线明显偏离 1:1 线(图 4b), 表明 PLS1 在测试集中的预测稳定性和准确性均较差, 泛化能力一般; PLS2 和 PLS3 两个模型的泛化性能相当, RMSE_(TE) 均在 0.180 左右且 R²_(TE) 均大于 0.97, 而预测值和实际值相关图则显示了 PLS3 的预测性能略差于

PLS2, 然而两者均显著优于 PLS1。

2.3.3 人工神经网络预测模型 采用 BP 神经网络建立以 3 种特征值为预测变量的 Na₂S₂O₅ 添加量预测模型, 3 种特征值的单隐藏层神经网络预测模型均在神经元个数为 6 时最佳, 分别得到最优模型 ANN1、ANN2 和 ANN3。根据表 2 中训练

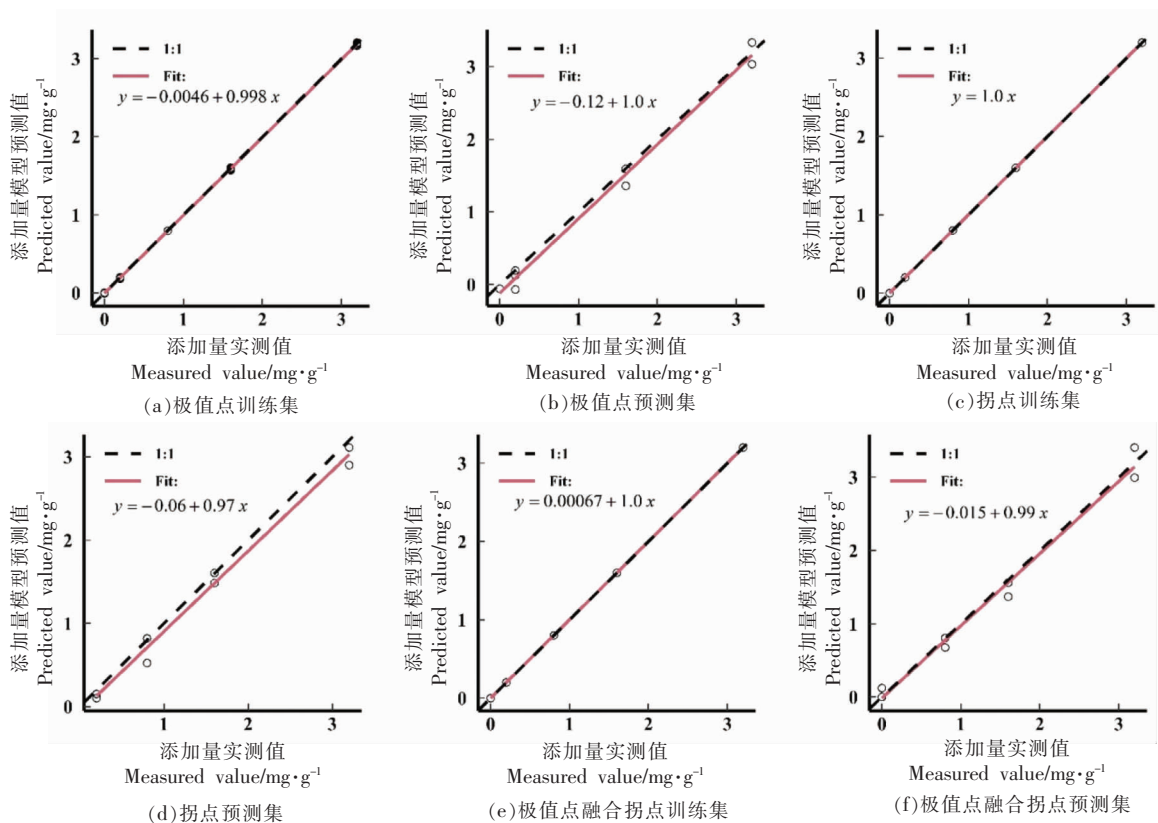


图 5 ANN 模型预测值-实际值相关图

Fig.5 The correlation diagram of predicted values of ANN model vs measured values

集 $RMSE_{(TR)}$ 和 $R^2_{(TR)}$ 以及图 5a、5c、5e 中预测值与实际值的关系可知,3 个神经网络模型均很好地解释了训练集中 $Na_2S_2O_5$ 添加量与特征值之间的关系。此外,测试集结果表明 3 个模型均具有较小的 $RMSE_{(TE)}$ 和超过 0.99 的 $R^2_{(TE)}$, 预测值均分布于 1:1 线附近(图 5b、5d、5f), 说明它们均具有较好的泛化性能, 可用于 $Na_2S_2O_5$ 添加量的实际预测。

3 讨论

多频脉冲伏安型电子舌通过施加不同频率电压并测定电流信号来采集样品信息, 单个电极电流信号图如图 1 所示。单个电极在单次测定中产生的数据点多达 52 万个, 6 个电极产生的数据量则可达 312 万个。大量冗余信息及噪音不仅使模型构建复杂化, 而且也大大降低了模型的准确性和稳健性^[18-19]。特征选择是减少冗余和噪音数据的关键步骤, 而极值点(极大值和极小值)和拐点是伏安型电子舌中提取主要特征信息的常用手段^[20-21]。本文以极值点、拐点以及极值点融合拐点为特征值数据集, 单个电极单个频率下的数据点分别降至 20、20、40 个, 结合优化电极组合, 大大简化了数据处理分析的工作量。

主成分分析的探索性分析结果暗示了 $Na_2S_2O_5$ 可通过构建回归模型实现定量预测, 本文采用了 PCR、PLS、ANN 3 种方法构建定量预测模型并进行比较分析。PCR 和 PLS 均是基于数据降维的思想建立回归模型, 在高维复杂数据中有广泛的应用^[22-24]; 两者之间不同之处在于 PCR 中数据变换为无监督的, 而 PLS 的数据变换与因变量相关^[25]。相较于 PCR 而言, PLS 模型性能更优且所需因子数更少, 说明了部分变量尽管方差较小却与 $Na_2S_2O_5$ 添加量密切相关。类似于主成分分析结果, 主成分回归和偏最小二乘回归对极值点建立的回归模型表现一般。ANN 可映射非线性关系, 近年来常被应用于构建复杂的回归模型^[26-27]。ANN 在 3 个特征集中的表现均优于 PCR 和 PLS, 揭示了特征变量, 尤其是极值点特征与 $Na_2S_2O_5$ 含量间可能存在非线性关系。综合而言, 对于特征值的选择, 拐点在定性定量分析中均具有良好表现而且数据量为极值点融合拐点的一半; 对于模型构建方法, $RMSE$ 和 R^2 结果显示了应用 ANN 构建的

预测模型的性能为最佳。以拐点为特征值构建人工神经网络模型同时兼顾了数据量大小和模型预测性能。

电子舌通常用于溶液的整体性质分析^[28], 本研究使用 20%乙醇溶液进行提取。应用多频大幅脉冲电子舌采集提取液信号, 以拐点为特征值建立的 ANN 模型在测试集中得到的 $RMSE_{(TE)}$ 为 0.106, $R^2_{(TE)}$ 为 0.996, 可实现对虾中 $Na_2S_2O_5$ 含量的有效定量预测。食品中 $Na_2S_2O_5$ 的传统检测方法多需经过加热蒸馏释放 SO_2 后进行滴定, 操作繁琐耗时^[9]。多频大幅脉冲电子舌测定方法具有操作简便快捷的特点, 在高通量检测中具有潜在的应用前景。本研究为食品中 $Na_2S_2O_5$ 的检测方法开发提供了新的思路。

参 考 文 献

- [1] 农业农村部渔业渔政管理局. 中国渔业年鉴: 2020 [M]. 北京: 中国农业出版社, 2020: 1-4.
Bureau of Fisheries, Ministry of Agriculture and Rural Affairs. China fishery statistical yearbook: 2020 [M]. Beijing: China Agriculture Press, 2020: 1-4.
- [2] 李秀霞, 盛云婷, 王桃桃, 等. 超高压处理对南美白对虾多酚氧化酶活性和品质的影响[J]. 食品工业, 2019, 40(2): 110-114.
LI X X, SHENG Y T, WANG T T, et al. Effects of ultrahigh pressure treatment on polyphenol oxidase activity and quality of *Litopenaeus vannamei* [J]. The Food Industry, 2019, 40(2): 110-114.
- [3] 何依娜, 方益, 张小军. 浙江沿海城市海捕虾蟹类中二氧化硫的检测结果分析[J]. 浙江海洋大学学报(自然科学版), 2019, 38(5): 465-468.
HE Y N, FANG Y, ZHANG X J. Analysis of the testing results of the sulfur dioxide in sea shrimps and crabs in the coastal city of Zhejiang [J]. Journal of Zhejiang Ocean University (Natural Science), 2019, 38(5): 465-468.
- [4] 国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品添加剂使用标准: GB 2760-2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
National Health and Family Planning Commission. National standard for food safety. Standard for use of food additives: GB 2760-2014 [S]. Beijing: Stan-

- dards Press of China, 2015.
- [5] 罗晓, 郭晓艳, 张晓敏, 等. 食品中亚硫酸盐检测方法研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(9): 2611–2616.
LUO X, GUO X Y, ZHANG X M, et al. Research progress on the determination methods of sulfite in food[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2019, 10(9): 2611–2616.
- [6] KRONGCHAI C, JAKMUNEE J, KITTIWACHANA S. Development of colorimetric sensor array for instant determination of sodium metabisulfite in dried Longan[J]. Food Analytical Methods, 2020, 13(9): 1717–1725.
- [7] OUYANG Q, YANG Y C, WU J Z, et al. Rapid sensing of total theaflavins content in black tea using a portable electronic tongue system coupled to efficient variables selection algorithms[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2019, 75: 43–48.
- [8] JIANG H Y, ZHANG M, BHANDARI B, et al. Application of electronic tongue for fresh foods quality evaluation: A review[J]. Food Reviews International, 2018, 34(8): 746–769.
- [9] 田师一. 多频脉冲电子舌系统构建及应用[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2007.
TIAN S Y. Construction and application of multi-frequency pulse electronic tongue system[D]. Hangzhou: Zhejiang Gongshang University, 2007.
- [10] WOERTZ K, TISSEN C, KLEINEBUDDE P, et al. A comparative study on two electronic tongues for pharmaceutical formulation development[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2011, 55(2): 272–281.
- [11] 王宝怡, 王培强, 李晓晗, 等. 基于电子鼻技术对不同季节山东绿茶香气的分析[J]. 现代食品科技, 2020, 36(10): 259, 284–289.
WANG B Y, WANG P Q, LI X H, et al. Analysis of aroma of Shandong green tea in different seasons based on electronic nose technology[J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(10): 259, 284–289.
- [12] WEHRENS R, MEVIK B H. The pls package: Principal component and partial least squares regression in R[J]. Journal of Statistical Software, 2007, 18(2): 1–24.
- [13] 朱兰兰, 侯钟令, 崔亚菲, 等. 应用BP神经网络优化南极磷虾酶解工艺的研究[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(21): 121–126.
ZHU L L, HOU Z L, CUI Y F, et al. Optimization of enzymatic hydrolysis of Antarctic krill by BP neural network[J]. Food and Fermentation Industries, 2020, 46(21): 121–126.
- [14] CARVALHO D G, RANZAN L, TRIERWEILER L F, et al. Determination of the concentration of total phenolic compounds in aged cachaça using two-dimensional fluorescence and mid-infrared spectroscopy [J]. Food Chemistry, 2020, 329: 127142.
- [15] MARINI F, BINDER H. pcaExplorer: An R/Bio-conductor package for interacting with RNA-seq principal components[J]. BMC Bioinformatics, 2019, 20(1): 331.
- [16] DITTA A, NAWAZ H, MAHMOOD T, et al. Principal components analysis of Raman spectral data for screening of Hepatitis C infection[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2019, 221: 117173.
- [17] LIN H, MAN Z X, KANG W C, et al. A novel colorimetric sensor array based on boron-dipyromethene dyes for monitoring the storage time of rice[J]. Food Chemistry, 2018, 268: 300–306.
- [18] YU H D, ZUO S M, XIA G, et al. Rapid and nondestructive freshness determination of tilapia filets by a portable near-infrared spectrometer combined with chemometrics methods[J]. Food Analytical Methods, 2020, 13(10): 1918–1928.
- [19] BAO Y D, MI C X, WU N, et al. Rapid classification of wheat grain varieties using hyperspectral imaging and chemometrics[J]. Applied Sciences, 2019, 9(19): 4119.
- [20] ZHONG Y H, ZHANG S, HE R, et al. A convolutional neural network based auto features extraction method for tea classification with electronic tongue[J]. Applied Sciences, 2019, 9(12): 2518.
- [21] WANG Z C, YAN Y, NISAR T, et al. Multivariate statistical analysis combined with e-nose and e-tongue assays simplifies the tracing of geographical origins of *Lycium ruthenicum* Murray grown in China [J]. Food Control, 2019, 98: 457–464.
- [22] 金恩惠, 王耀民, 毛笑, 等. 基于主成分回归分析法的红茶审评评价模型构建[J]. 中国食品学报, 2016, 16(12): 235–239.
JIN E H, WANG Y M, MAO X, et al. Construction of the evaluation model of black tea taste sen-

- sory based on principal component regression analysis[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2016, 16(12): 235–239.
- [23] 石彦国, 单彤彤, 曾剑华, 等. 基于主成分分析和偏最小二乘法的蒸煮大豆食味品质评价[J]. 中国食品学报, 2019, 19(10): 265–277.
- SHI Y G, SHAN T T, ZENG J H, et al. Estimating the eating quality of cooking-soybean based on principal component analysis and partial least squares[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2019, 19(10): 265–277.
- [24] TAYLAN O, CEBI N, TAHSIN YILMAZ M, et al. Detection of lard in butter using Raman spectroscopy combined with chemometrics[J]. Food Chemistry, 2020, 332: 127344.
- [25] YAROSHCHYK P, DEATH D L, SPENCER S J. Comparison of principal components regression, partial least squares regression, multi-block partial least squares regression, and serial partial least squares regression algorithms for the analysis of Fe in iron ore using LIBS[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2012, 27(1): 92–98.
- [26] ANTWI P, LI J, BOADI P O, et al. Estimation of biogas and methane yields in an UASB treating potato starch processing wastewater with backpropagation artificial neural network[J]. Bioresource Technology, 2017, 228: 106–115.
- [27] 王胜鹏, 龚自明, 郑鹏程, 等. 青砖茶品质近红外特征光谱筛选及预测模型建立[J]. 食品科学, 2020, 41(18): 283–287.
- WANG S P, GONG Z M, ZHENG P C, et al. Selection of characteristic near infrared spectra and establishment of prediction model for Qingzhuana tea quality[J]. Food Science, 2020, 41(18): 283–287.
- [28] WEI Z B, YANG Y Y, WANG J, et al. The measurement principles, working parameters and configurations of voltammetric electronic tongues and its applications for foodstuff analysis[J]. Journal of Food Engineering, 2018, 217: 75–92.

Determination of Sodium Metabisulfite Content in Shrimp by Multi-frequency Large Amplitude Pulse Voltammetry Electronic Tongue

Yu Cheng^{1,2}, Zhang Xiaojun^{2,3}, Mei Guangming^{2,3}, Fang Yi², He Pengfei^{2,3*}

⁽¹⁾School of Food Science and Pharmaceutics, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022, Zhejiang

⁽²⁾Zhejiang Marine Fisheries Research Institute, Zhoushan 316021, Zhejiang

⁽³⁾Zhejiang Province Key Lab of Mariculture & Enhancement, Zhoushan 316021, Zhejiang)

Abstract Objectives: This paper focused on evaluating and exploratory analyzing applicability of multifrequency amplitude pulse electronic tongue in determination of sodium metabisulfite in shrimp. Methods: The extract of shrimp (*Penaeus vannamei*) with 20% alcohol aqueous solutions was subjected to signal acquisition of electronic tongue. Once electrode combinations were determined, extreme points, inflection points and fusion of extreme points with inflection points in resulting signals were used as feature to prepare corresponding dataset. Data were processed by different chemometrics approaches including principal components analysis (PCA), partial least squares (PLS), principal components regression (PCR) and artificial neural network (ANN). Their performances were evaluated by predicted values vs measured values plots, root mean square error and correlation coefficient. Results: The best electrode combination was determined as Pt (1 Hz), Au (100 Hz), Pd (10 Hz) and Ag (100 Hz). Inflection points exhibited a good performance in both qualitative classification and quantitative forecasting, while ANN performed best for regression models among three algorithms. ANN model using inflection points data possessed a RMSE_(TE) of 0.106 and $R^2_{(TE)}$ of 0.996 in test dataset, suggesting its effectiveness in predicting concentrations of sodium metabisulfite with advantage in both data size and predicting performance. Conclusions: It is feasible to determine concentrations of sodium metabisulfite by multifrequency large amplitude pulse electronic tongue. This study provided an alternative way for high throughput determining illegal addition of sodium metabisulfite.

Keywords electronic tongue; sodium metabisulfite; principal component analysis; chemometrics