

基于电子鼻技术的鲈鱼新鲜度评价

赵梦醒^{1,2}, 丁晓敏^{1,3}, 曹荣¹, 雷敏², 刘淇^{1,*}

(1.中国水产科学研究院黄海水产研究所, 山东 青岛 266071;

2.青岛农业大学食品科学与工程学院, 山东 青岛 266109; 3.青岛大学医学院生物系, 山东 青岛 266071)

摘要: 采用电子鼻获取不同保藏时间鲈鱼(*Lateolabrax japonicus*)鱼鳃和鱼肉的气味信息, 通过对数据进行主成分分析(PCA)、线性判别分析(LDA)和负荷加载分析, 并结合感官评价、挥发性盐基氮(TVB-N)和菌落总数进行分析, 建立一种基于电子鼻技术判别鲈鱼新鲜度的方法。结果表明, 随着保藏时间的延长, 电子鼻传感器的响应强度逐渐增大, 鲈鱼鱼鳃和鱼肉的气味随之发生变化, 且鱼鳃的气味响应强度大于鱼肉, 其中2号传感器对第1主成分的贡献率最大; 电子鼻分析结果与感官、TVB-N值和菌落总数结果基本一致。因此电子鼻可以用来区分不同新鲜度的鲈鱼, 鱼鳃的区分效果优于鱼肉。

关键词: 电子鼻; 鲈鱼; 新鲜度; 评价

Identification of *Lateolabrax japonicus* Freshness by Electronic Nose

ZHAO Meng-xing^{1,2}, DING Xiao-min^{1,3}, CAO Rong¹, LEI Min², LIU Qi^{1,*}

(1. Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Qingdao 266071, China;

2. College of Food Science and Engineering, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China;

3. Department of Biological, Medical College, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

Abstract: The flavor change in the gill and flesh of *Lateolabrax japonicus* during different storage periods was evaluated by electronic nose. An electronic nose technology for evaluating the freshness of *Lateolabrax japonicus* was established through principal component analysis (PCA), linear discriminant analysis (LDA) and loadings analysis coupled with sensory evaluation and TVB-N as well as total bacterial counts. The results showed that the flavor in the gill and flesh of *Lateolabrax japonicus* was changed with the extension of storage period. The response of electronic nose revealed a gradual increase, and the second sensor played an important role in the first principal component. The response of electronic nose to the gill was stronger than that to the flesh. The analytical results of electronic nose were consistent with the results from sensory evaluation, TVB-N analysis and total bacterial count determination. Therefore, electronic nose can be used to identify the freshness of *Lateolabrax japonicus* and has a better discrimination in the flavor of the gill than that of the flesh.

Key words: electronic nose; *Lateolabrax japonicus*; freshness; identification

中图分类号: TS254.4

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2013)06-0143-05

生鲜水产品低温保藏及流通过程中会受到温度、微生物以及酶等因素的作用而导致品质下降, 并伴有挥发性气味物质的变化。理化、微生物等指标已被广泛应用于水产品鲜度品质的测定, 而气味变化也是评价水产品鲜度的重要指标之一。随着贮藏时间的延长, 水产品的挥发性成分将发生变化, 气味与新鲜样品出现显著差别。传统的感官评价方法具有人为因素影响大、判别精度低等不足^[1]。电子鼻技术是一种操作简单、快速、准确的无损分析技术, 它利用气体传感器阵列的响应曲线来识别样品的挥发性气味^[2], 具有检测速度快、操作简单、灵敏度高、重现

性好等优点^[3]。近年来, 电子鼻技术得到迅猛发展, 在果蔬成熟度检测^[4]、肉品检测^[5]、酒类鉴别^[6]、茶叶审评^[7]、香精识别^[8]、谷物检测^[9]、饮料识别^[10]、乳制品检测^[11]等食品领域得到了应用。在水产方面, Di Natale等^[12]在传统分析的基础上, 采用两种不同的电子鼻检测鳕鱼的新鲜度; 佟懿等^[1]结合鲳鱼气味和理化指标, 利用电子鼻建立了鲳鱼货架期预测模型; 赵梦醒等^[13]结合感官、理化和微生物指标, 采用电子鼻检测了凡纳滨对虾虾头和虾肉的气味变化; 付湘晋等^[14]用电子鼻对不同腥味的白鲢鱼鱼肉进行检测, 并结合感官评价证实电子鼻能够快速

收稿日期: 2012-08-14

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划项目(2012BAD28B05)

作者简介: 赵梦醒(1988—), 女, 硕士研究生, 研究方向为水产品加工及安全控制。E-mail: zhaomengxingzai163@163.com

*通信作者: 刘淇(1965—), 男, 研究员, 本科, 研究方向为水产品加工与综合利用。E-mail: liuqi@ysfri.ac.cn

检测白鲢鱼的腥味；唐琳等^[15]利用电子鼻和色差仪研究了脊尾白虾新鲜度与气味、颜色的关系。而有关电子鼻对鲈鱼不同部位的气味响应及其与感官、理化、微生物鲜度指标的相关性未见报道。

本实验以0℃条件下不同保藏时间的鲈鱼(*Lateolabrax japonicus*)为研究对象,用电子鼻检测鲈鱼鱼鳃和鱼肉的气味变化,运用主成分分析(principal component analysis, PCA)、线性判别分析(linear discriminant analysis, LDA)和负荷加载分析(loadings analysis)对数据进行处理,并结合感官评定、挥发性盐基氮和菌落总数进行分析,为鲈鱼新鲜度的快速检测提供一种新的方法。

1 材料与方 法

1.1 材 料

鲈鱼(*Lateolabrax japonicus*),规格800~950g,活体,2011年4月购于青岛市南山市场。

活鲈鱼运回实验室立即加冰致死,沥水后于(0±0.2)℃条件下保藏;保藏过程中每两天取一次样,每次取2尾鱼,先对样品进行感官评定,然后进行挥发性盐基氮(TVB-N)、菌落总数和电子鼻检测,每个样品重复测定3次;感官得分值小于等于3时结束实验。

1.2 仪 器 与 设 备

PEN3便携式电子鼻 德国Airsense公司;KB115恒温培养箱(控温精度±0.2℃) 德国Binder公司;MLS-3780高压蒸汽灭菌锅 日本Sanyo公司;DK-S22型电热恒温水浴锅 上海精宏实验设备有限公司。

1.3 方 法

1.3.1 感 官 鲜 度 评 价

表 1 鲈鱼感官评分表

Table 1 Sensory evaluation of *Lateolabrax japonicus*

分数	眼 球	鳃	鱼 体	肌 肉
6	眼球饱满, 角膜清晰明亮	鲜红色, 鳃丝清晰, 特有的海腥味	鱼体硬直, 体色鲜艳有光泽, 鳞片紧贴鱼体无脱落	坚实有弹性, 切面富有光泽, 肌纤维清晰
5	眼球较饱满, 角膜较明亮	鲜红色, 鳃丝清晰, 有少量透明黏液, 黏液透明, 特有的海腥味	鱼体硬直, 体色鲜艳有光泽, 鳞片紧贴鱼体无脱落	坚实有弹性, 切面较光滑, 肌纤维清晰, 手指按压后凹陷立即消失
4	眼球平坦, 角膜较明亮	部分出现暗红色, 鳃丝清晰, 有黏液	鱼体稍软, 体色有光泽, 鳞片紧贴鱼体无脱落	肌肉稍软, 手指按压后凹陷不能立即消失
3	眼球平坦, 角膜稍混浊	暗红色, 鳃丝较清晰, 有黏液, 略有腥臭味	鱼体较软, 色泽较暗, 鳞片无脱落	肌肉变软, 弹性稍差, 手指按压后凹陷不易消失
2	眼球有凹陷, 角膜混浊	褐色, 鳃丝黏附在一起, 黏液混浊, 有腥臭味	鱼体较软, 色泽较暗, 鳞片有脱落	弹性差, 手指按压后凹陷不能完全消失
1	眼球凹陷, 角膜混浊	褐色, 鳃丝完全黏附, 黏液混浊, 有强烈的腥臭味或氨臭味	鱼体较软, 色泽较暗, 鳞片有脱落	无弹性, 手指按压后凹陷不消失

参考GB/T 18108—2008《鲜海水鱼》标准^[16],分别从眼球、鳃、鱼体和肌肉4个方面制定鲈鱼感官评分表(表

1)。由5名具有评定经验的感官评定人员,按鲈鱼感官评分表分别对鲈鱼的眼球、鳃、鱼体和肌肉4个部位进行感官评分,取4项评分的平均值作为综合感官评分,6分表示极新鲜,3分表示货架期的终点,3分以下表示腐败。

1.3.2 挥发性盐基氮的测定

按GB/T 5009.44—2003《肉与肉制品卫生标准的分析方法》^[17]中微量扩散法测定,结果以每100g鱼肉中所含氮的毫克数表示。

1.3.3 菌落总数的测定

取去皮鱼肉采用平板计数法,按GB 4789.2—2010《食品微生物学检验:菌落总数测定》^[18]方法测定。

1.3.4 电子鼻分析

鱼鳃和鱼肉是评价鱼类新鲜度的重要部位,结合表1鲈鱼感官评价指标,选取鱼鳃和背部去皮鱼肉进行电子鼻分析。样品称取1.00g,置于20mL顶空瓶中,加盖密封。在50℃水浴加热10min,依次用电子鼻进行检测。采用Winmuster软件进行数据的采集与处理,主要分析方法有:PCA、LDA。

2 结果与分析

2.1 鲈鱼保藏过程中新鲜度的变化

2.1.1 感 官 评 价

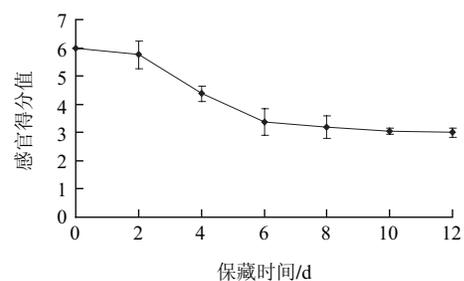


图 1 鲈鱼保藏过程中感官得分的变化

Fig.1 Change in sensory evaluation of *Lateolabrax japonicus* during storage

如图1所示,保藏初期鲈鱼新鲜无异味、鳃丝鲜红清晰、体色鲜艳有光泽、肌肉僵硬良好;第4天鲈鱼眼角膜稍有混浊,鳃色部分变暗红,鱼体开始变软,与前2d相比品质下降明显,感官得分值为4.4;第6天眼球平坦,眼角膜较混浊,鳃大部分变暗红色,略有腥臭味,鱼体色泽较暗,肌肉弹性较差,第8天鳃全部变为暗红色且有黏液,鱼体无光泽,鳞片无脱落;感官得分值为3.2;第10天鱼体腥臭味变大,肌肉变软,手指按压后弹性不易消失;第12天眼球平坦,鳃变褐色,腥臭味大,感官得分值为3.0。

2.1.2 TVB-N值的变化

挥发性盐基氮是评价鱼类鲜度的重要理化指标,鲈鱼在0℃保藏过程中TVB-N值的变化见图2。由图2可知,

保藏前4d TVB-N值上升比较缓慢,第4天开始上升加速,说明鲈鱼品质从第4天开始下降较快;而由图1感官得分的变化可知,从第2天开始鲈鱼感官品质明显下降,说明在保藏初期鲈鱼感官变化比TVB-N的变化更灵敏。第12天鲈鱼的TVB-N值为21.6mg/100g,整个保藏过程中TVB-N值均未超过GB/T 18108—2008三级标准的要求($\leq 30\text{mg}/100\text{g}$)^[16]。

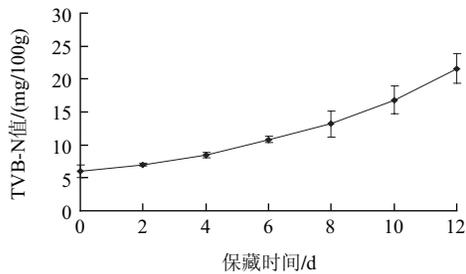


图2 鲈鱼保藏过程中TVB-N值的变化

Fig.2 Change in TVB-N value of *Lateolabrax japonicus* during storage

2.1.3 菌落总数的变化

微生物生长和代谢是引起鱼类腐败的主要原因,图3表明,保藏初期菌落总数变化较小,出现明显的延滞期,这是由于鲈鱼中的微生物刚进入冷环境,在0℃条件下生长缓慢。第6天菌落总数较第4天显著增长,保藏后期菌落总数继续递增,在货架期终点时最大。菌落总数的变化趋势与TVB-N值检测结果基本一致。

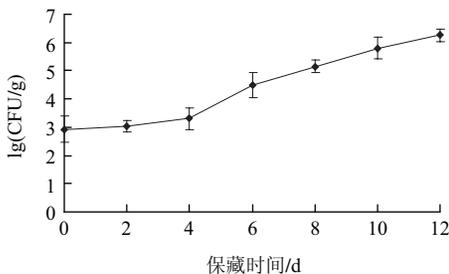


图3 鲈鱼保藏过程中菌落总数的变化

Fig.3 Change of total bacterial counts during storage

2.2 鲈鱼的电子鼻分析

2.2.1 电子鼻对鲈鱼挥发性气味的响应

图4为保藏第2天鲈鱼鱼鳃和鱼肉的传感器响应图,由图4可见,电子鼻的10个传感器电导率比值 $G/G_0(G_0/G)$ 随时间变化而变化。图中每一条曲线代表一个传感器,曲线代表鲈鱼鱼鳃和鱼肉挥发成分通过传感器通道时,相对电阻率随时间的变化情况。进样初期相对电阻率比较低,随着挥发物在传感器表面富集,传感器相对电阻率不断增大,最后趋于平缓,达到稳定状态。因此,选取93~98s处的数据进行分析。从图4可知2、6、8、9号传感器比其他传感器有更高的相对电阻率值,2号传感器

的响应值变化更明显,相同条件下鱼鳃的响应值比鱼肉高。整个检测过程,随着保藏时间的延长、鱼鳃、鱼肉的气味响应强度随之增大,并且鱼鳃更胜于鱼肉。

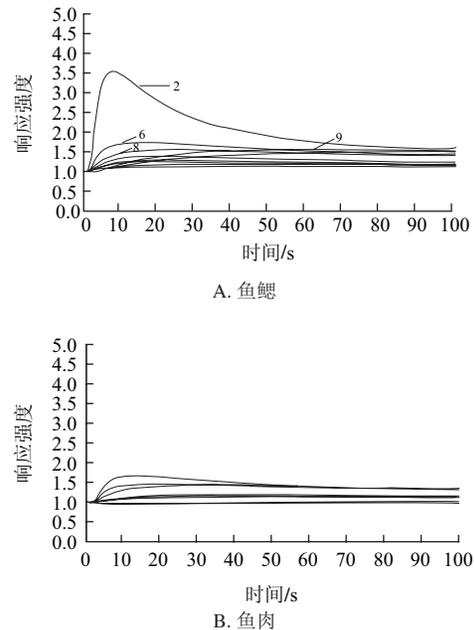


图4 电子鼻传感器对鱼鳃和鱼肉的响应曲线

Fig.4 Response curves of electronic nose to *Lateolabrax japonicus*

2.2.2 PCA方法分析不同保藏时间鲈鱼的电子鼻响应值

主成分分析是将多个指标化为较少的几个综合指标的一种统计方法。通过PCA分析将所提取的传感器多指标的信息进行数据转换和降维,并对降维后的特征向量进行线性分类,最后在PCA分析的散点图上显示主要的两维散点图。PCA对原来具有信息重叠的多个指标进行线性组合,这样使得这些综合指标间既互不相关,又能反映原来多指标的信息^[7,19]。图5是采用PCA方法分析不同保藏时间鲈鱼鱼鳃的电子鼻响应值结果。如图5所示,第1主成分和第2主成分的贡献率分别为94.66%和4.31%,总贡献率为98.97%。这两个主成分几乎可以包含样品的所有信息,可以用来代表鲈鱼的整体信息。从图中可以看出,鲈鱼的挥发性气味随着保藏时间的变化而变化,且不同保藏时间的鲈鱼气味响应值没有重叠区域,区分度较好。沿PC1轴看,随着保藏时间的延长,鲈鱼气味响应值的分布呈现一定的趋势;沿PC2轴看,变化趋势为先上升后下降。第1主成分和第2主成分能够很好地反映保藏期间鲈鱼的品质变化,该方法的分析结果与TVB-N值和菌落总数的变化相一致。

由图6可知,第1主成分贡献率为83.22%,第2主成分贡献率为13.23%,总贡献率为96.45%。从图6可以看出,不同时间的鲈鱼气味响应值没有重叠。综合图5可知,采用PCA方法可以区分不同保藏时间的鲈鱼,并且鱼鳃的区分度好于鱼肉。

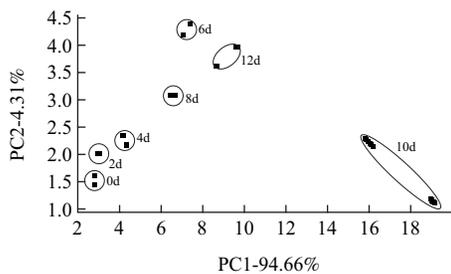


图5 不同保藏时间的鲈鱼鱼鳃电子鼻响应值的PCA分析

Fig.5 PCA analysis of response values from electronic nose to the gill of *Lateolabrax japonicus* during storage period

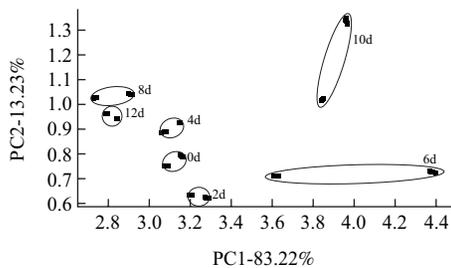


图6 不同保藏时间的鲈鱼鱼肉电子鼻响应值的PCA分析

Fig.6 PCA analysis of response values from electronic nose to the flesh of *Lateolabrax japonicus* during storage period

2.2.3 LDA方法分析不同保藏时间鲈鱼的电子鼻响应值

LDA分析更加注重样品在空间中的分布状态及彼此之间的距离分析,将样品信号数据通过运算法则投影到某一方向,使得组与组之间的投影尽可能分开^[20]。不同保藏时间鲈鱼鱼鳃的LDA分析图见图7,判别式LD1和判别式LD2的贡献率分别为90.86%和8.37%,两判别式的总贡献率为99.23%。采用LDA分析能够区分出样品存在一定差异,并能看出不同保藏时间的鲈鱼气味存在一定趋势。随着保藏时间的延长,第1主成分呈现递减的趋势,第2主成分呈先下降后上升的变化趋势。LDA分析方法能够明显区分不同新鲜度的鲈鱼。

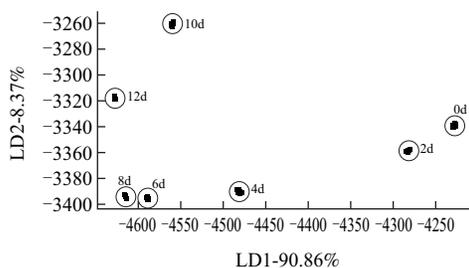


图7 不同保藏时间的鲈鱼鱼鳃电子鼻响应值的LDA分析

Fig.7 LDA analysis of response values from electronic nose to the gill of *Lateolabrax japonicus* during storage period

从图8可以看出,判别式LD1和判别式LD2的贡献率分别为80.72%和12.10%,两判别式的总贡献率为92.82%。鲈鱼鱼肉的响应信号没有重叠区域,因此也区分不同保藏时间的样品。

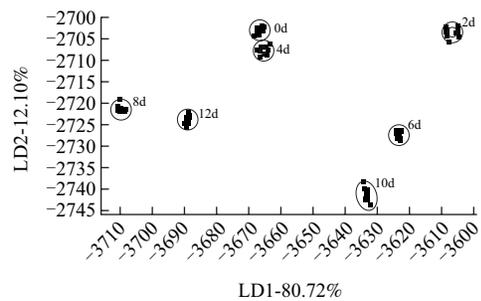


图8 不同保藏时间的鲈鱼鱼肉电子鼻响应值的LDA分析

Fig.8 PCA analysis of response values from electronic nose to the flesh of *Lateolabrax japonicus* during storage period

2.2.4 Loadings分析

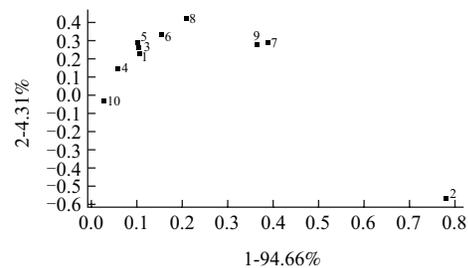


图9 鲈鱼鱼鳃的Loadings分析

Fig.9 Loadings analysis of the gill of *Lateolabrax japonicus*

图9为鲈鱼鱼鳃的Loadings负荷加载分析,总贡献率为98.97%。若某一传感器的响应值接近于零(横、纵坐标对应值接近于零),则该传感器的识别作用可以忽略;若某一传感器的响应值越偏离于零,则说明该传感器的识别能力越强^[21]。从图9可以看出,2号传感器对第1主成分的贡献率最大,6、8号传感器对第2主成分贡献率较大,10号传感器对第1、2主成分的贡献率接近于零。对鲈鱼肉的Loadings分析结果表明(数据未给出),各个传感器对第1、2主成分贡献率的变化趋势与鱼鳃的变化趋势一致。传感器对氮氧化物类物质(如TVB-N等)灵敏,分析电子鼻响应图的变化可以看出2号传感器的响应值逐渐变大,且变化最明显。说明在鲈鱼保藏过程中,2号传感器对应的氮氧化物类物质的变化是电子鼻检测鲈鱼新鲜度的主要依据。

3 结论

3.1 通过对鲈鱼进行感官评定、TVB-N值和菌落总数分析,发现运用PCA分析电子鼻检测结果与TVB-N值和菌落总数变化对应,证实了电子鼻检测鲈鱼新鲜度的可行性。

3.2 通过对不同保藏时间的鲈鱼进行电子鼻检测,采用PCA分析、LDA分析方法分析所得数据,结果表明电子鼻可以区分不同保藏时间的鲈鱼,且采用鱼鳃样品时所得的总贡献率高于鱼肉的总贡献率。

3.3 采用Loadings负荷加载分析方法分析不同保藏时间鲈鱼的电子鼻响应信号, 结果表明2号传感器对第1主成分的贡献率最大, 10号传感器对第1、第2主成分的贡献率接近于零。

3.4 通过对鱼鳃和鱼肉的电子鼻响应信号进行分析比较, 发现相同条件下鱼鳃的响应值更大, 对于新鲜度不同的鲈鱼, 鱼鳃的区分度更好。

参考文献:

- [1] 佟懿, 谢晶, 肖红, 等. 鲳鱼货架期预测模型电子鼻评价与研究[J]. 水产学报, 2010, 34(3): 367-374.
- [2] MANUELA O, GABRIELA V, GUSTAVO P, et al. A practical electronic nose[J]. Sensors and Actuators B, 2001, 80(2): 149-154.
- [3] 陈利梅, 李德茂, 马淑凤. 不同生产日期山楂罐头的电子鼻检测研究[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(9): 4792-4822.
- [4] OSHITA S, SHIMA K, HARUTAB T, et al. Discrimination of odors emanating from 'La France' pear by semi-conducting polymer sensors[J]. Computers and Electronics in Agriculture, 2000, 26(2): 209-216.
- [5] MAHDI G V, MOHTASEB I S S, SIADATM, et al. Meat quality assessment by electronic nose (Machine Olfaction Technology)[J]. Sensors, 2009, 9(8): 6058-6083.
- [6] CHMIELEWSKI J, SIKORSKA E, GORECKI T, et al. Evaluation of the beer aging using an electronic nose[J]. Polish Journal of Food and Nutrition Sciences, 2007, 57(4): 91-93.
- [7] DUTTA R, KASHWAN K R, BHUYAN M, et al. Electronic nose based tea quality standardization[J]. Neural Networks, 2003, 16(5/6): 847-853.
- [8] 陈晓明, 马明辉, 李景明, 等. 电子鼻在天然苹果香精检测中的应用[J]. 食品科学, 2007, 28(3): 261-265.
- [9] MAGAN N, EVANS P. Volatiles as an indicator of fungal activity and differentiation between species, and the potential use of electronic nose technology for early detection of grain spoilage[J]. Journal of Stored Products Research, 2000, 36(4): 319-340.
- [10] FARNWORTH E R, MCKELLAR R C, CHABOT D, et al. Use of an electronic nose to study the contribution of volatiles to orange juice flavor[J]. Journal of Food Quality, 2007, 25(6): 569-576.
- [11] BRUDZEWSKIK, OSOWSKI S, MARKIEWICZ T. Classification of milk by means of an electronic nose and SVM neural network[J]. Sensors and Actuators B, 2004, 98(2): 291-298.
- [12] DI NATALE C, OLAFSDOTTIR G, EINARSSON S, et al. Comparison and integration of different electronic noses for freshness evaluation of cod-fish fillets[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2001, 77(1/2): 572-578.
- [13] 赵梦醒, 曹荣, 殷邦忠, 等. 电子鼻在对虾新鲜度评价中的应用[J]. 渔业科学进展, 2011, 32(6): 57-62.
- [14] 付湘晋, 许时婴, 王璋, 等. 电子鼻检测白鲢鱼腥味[J]. 浙江大学学报, 2010, 36(3): 316-321.
- [15] 唐琳, 屠康, 潘磊庆, 等. 基于气味与颜色的脊尾白虾新鲜度评价[J]. 农业工程学报, 2011, 27(9): 344-348.
- [16] 中国水产科学研究院黄海水产研究所, 中国水产科学研究院. GB/T 18108—2008 鲜海水鱼[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [17] 上海市食品卫生监督检验所. GB/T 5009.44—2003 肉与肉制品卫生标准的分析方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [18] GB 4789.2—2010 食品微生物学检验: 菌落总数测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- [19] LABRECHE S, BAZZO S, CADE S, et al. Shelf life determination by electronic nose: application to milk[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2005, 106(1): 199-206.
- [20] 唐晓伟, 张万清, 耿利华, 等. 电子鼻评价甜瓜成熟度及风味的研究[J]. 中国农学通报, 2010, 26(21): 75-80.
- [21] 胡桂仙, 王俊, 海铮, 等. 不同储藏时间柑橘电子鼻检测研究[J]. 浙江农业学报, 2006, 18(6): 458-461.