

基于电子舌的鱼肉品质及新鲜度评价

韩剑众^{1,2}, 黄丽娟^{1,2}, 顾振宇^{1,2}, 邓少平^{1,2}

(1. 浙江工商大学食品质量与安全系, 杭州 310035; 2. 浙江省食品安全重点实验室, 杭州 310035)

摘要: 为了能用仪器快速客观地评价鱼肉的品质和新鲜度, 利用该课题组开发的多频脉冲电子舌, 对鲈鱼、鳙鱼、鲫鱼3种淡水鱼和马鲛鱼、小黄鱼、鲳鱼3种海水鱼进行了评价试验。淡水鱼宰杀后置于4℃下冷藏, 冰冻海水鱼在室温下解冻后再置于4℃下冷藏。每天每一鱼取5份肉样进行电子舌检测。结果表明: 鱼在不同时间点的品质特性可以用电子舌加以有效区分, 据此可以较准确地表征鱼类新鲜度的变化; 电子舌不仅可以有效区分淡水鱼和海水鱼, 而且还可以辨识不同品种淡水鱼或海水鱼之间的差异。电子舌作为一种新型的现代化智能感官仪器, 在鱼肉的品质以及新鲜度评价中具有巨大潜力。

关键词: 智能传感器, 电子设备, 品质控制, 电子舌, 鱼肉, 新鲜度

中图分类号: TP212.6, TS254.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-6819(2008)-12-0141-04

韩剑众, 黄丽娟, 顾振宇, 等. 基于电子舌的鱼肉品质及新鲜度评价[J]. 农业工程学报, 2008, 24(12): 141-144.

Han Jianzhong, Huang Lijuan, Gu Zhenyu, et al. Evaluation of fish quality and freshness based on the electronic tongue[J]. Transactions of the CSAE, 2008, 24(12): 141-144.(in Chinese with English abstract)

0 引言

现代水产养殖在提供大量水产品的同时, 和畜禽产品一样, 使包括安全品质、营养品质、感官品质等的食用品质, 特别是肉质风味大幅下降, 引发了人们对规模化养殖产品的广泛质疑, 并导致消费信心的严重不足。如何对现代养殖的水产品进行有效的品质评价、等级标注以及新鲜度(货架寿命)的有效监控成为市场迫切需要解决的重大问题。鱼肉品质由水环境、品种、养殖方法及养殖时间等多种因素决定。如何将多个质量指标结合起来综合评价鱼肉品质, 人们作了大量研究, 如含肉率、肌肉营养成分(粗蛋白、必需氨基酸比例、必需氨基酸指数、脂肪酸组成等)、肥满度和比肝重等^[1,2]。目前, 虽然已有大量对鱼类在冷藏过程中生化特性变化所作系统而又深入的研究, 但尚未找到一个既能客观反映和判定消费者所要求的鱼肉品质, 又能满足现代水产品生产和市场应用的快捷简便的检测评价方法, 实现对鱼肉品质及新鲜度(货架寿命)的有效评价、等级标注和监控。

随着仿生技术的发展及人们对感官品评的客观要求, 模拟人鼻子和舌头感觉功能的电子鼻和电子舌有了很大的进展, 尤其是电子鼻已在相关领域特别是食品行业的质量控制、加工过程监测、新鲜度评价及货架期预测等方面得到了广泛的应用^[3-6]。然而迄今为止, 在鱼肉品质及新鲜度评价方面, 仅有电子鼻及气体传感器用于鱼类新鲜度检测的研究报道^[7-10], 尚未见电子舌在鱼肉品质及新鲜度评价中的相关研究。而且, 尽管电子鼻或气敏传感器具有相当的灵敏度, 但一般反映的结果为鱼类

开始腐败的特性, 而不能客观真实地反映鱼类产品腐败以前的品质变化历程, 而电子舌则可反映不同时间段鱼类产品的整体特性, 在建立相应数据库的前提下可完全区分鱼类产品随品种、时间、环境温度等因素所引起的鱼肉品质的变化, 这非常符合现代水产品的生产和消费要求。

本实验室在电子舌的开发和应用方面已取得了重大进展, 构建了多频大幅脉冲电子舌, 并已在国内许多大型食品企业得到实际应用^[11,12]。本试验以鲈鱼、鳙鱼、鲫鱼3种淡水鱼和马鲛鱼、大黄鱼、鲳鱼3种海水鱼为对象, 应用多频大幅脉冲电子舌对其进行鱼肉品质和新鲜度监测评价, 为电子舌在鱼肉品质及新鲜度评价研究中的应用提供相关试验依据。

1 材料和方法

1.1 试验材料

选择(市售)鲜活的0.40 kg左右的鲈鱼, 1.50 kg左右的鳙鱼, 0.15 kg左右的鲫鱼各5条, 另选择(市售)已解冻的0.25 kg左右的马鲛鱼, 0.50 kg左右的小黄鱼, 0.25 kg左右的鲳鱼各5条。将鱼去头、尾、内脏和皮, 沿背脊取肌肉剔去鱼刺后切碎至5 mm×5 mm×5 mm小块状, 拌匀, 放在4℃冰箱冷藏, 供电子舌测定用。

1.2 多频大幅脉冲电子舌系统

图1为本实验室构建的多频大幅脉冲电子舌的示意图。该电子舌包含6个工作电极(铂电极、金电极、钽电极、钛电极、钨电极和镍电极)的传感器陈列, 以1 mm×5 mm铂柱电极为辅助电极, Ag/AgCl作为参比电极, 通过六通道多频大幅脉冲信号激发采集装置使工作电极逐个对溶液进行多频大幅脉冲伏安法扫描。电子舌扫描参数: 正向最大多频大幅脉冲电位1.0 V, 负向多频大幅脉冲电位-1.0 V, 递减脉冲幅度为0.1 V, 频率段为100, 10, 1 Hz, 相当于脉冲时间间隔为1, 0.1, 0.01 s

收稿日期: 2007-07-09 修订日期: 2008-10-19

基金项目: 浙江省高校“重中之重学科”建设项目(ZZ05-07)

作者简介: 韩剑众(1963—), 男, 浙江宁波人, 教授, 主要从事肉品品质与安全控制研究。杭州 浙江工商大学食品质量与安全系, 310035。

Email: Hanjz99@tom.com

的大幅脉冲伏安法。提取响应电流信号的物理化学特征值进行数据处理和模式识别。图 2 为典型的肉样测定中的信号激发和采集示意图,在每个频率段提取 83 个特征值,每一个工作电极共提取 249 个点。

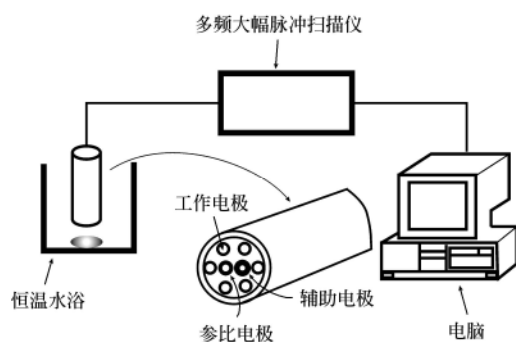
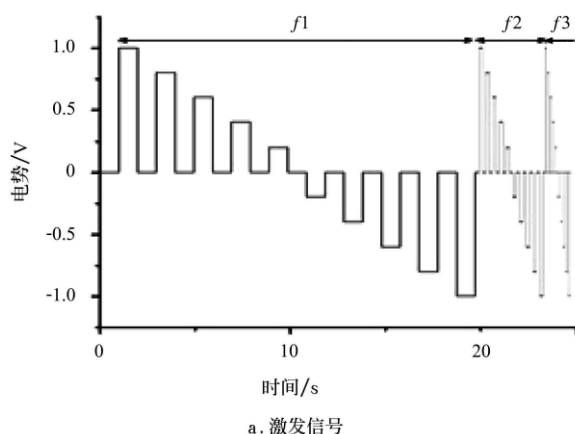
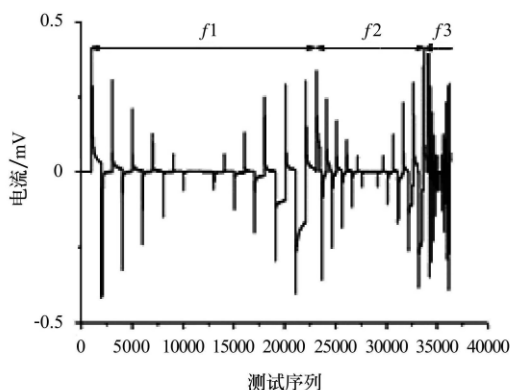


图 1 电子舌系统示意图

Fig.1 Schematic diagram of the electronic tongue system



a. 激发信号



b. 响应信号

注: f_1 、 f_2 、 f_3 ——100、10、1 Hz 3 个频率段。

图 2 大幅脉冲激发电势和电流响应信号

Fig.2 Large amplitude pulse inspire potential and response current signal

1.3 试验方法

称取鱼肉 5 g, 置于家用打浆机中, 加 50 mL 纯净水, 打浆 1 min 至匀浆后直接用于测定, 边测定边搅动。每种鱼每次取 3 份肉样用电子舌进行检测分析, 3 次检测结果得到 3 个行向量, 对行向量平均, 得到 1 个行向量的数据即代表 1 种鱼的检测数据。淡水鱼肉样, 每天测定 5 次, 分别于第 1 d、第 3 d、第 5 d、第 7 d 进行测定; 海水鱼

肉样, 每天测定 5 次, 共测定 3 d (第 4 d 已明显变质不宜食用)。

1.4 数据处理与分析

电子舌检测数据是基于传感器阵列的多维数据, 因此用主成分分析进行表征。主成分分析是最为常用的多元统计分析方法。主成分分析能够将多元变量进行转换, 将原始变量进行线性组合, 使少数几个主成分作为新变量尽可能多地表征原变量的数据结构特征而不丢失信息。主成分分析结果一般利用前两个主成分的得分图表征, 图中的一个点, 代表一个检测样品, 一个圈代表同类样品, 圈之间的距离代表样品之间的整体差异性。主成分的贡献代表主成分所包含的原始信息量。

提取电流采集信号的顶点和拐点值作为检测样品的变量。以行向量代表样品, 列向量代表变量, 把不同电极不同频率段的数据分别保存成数据表格, 进行主成分分析。比较不同电极的主成分得分图, 在二维和三维平面上比较各个电极在不同频率下对样品的区分效果, 把主成分得分图具有互补作用的电极数据横向叠加, 重新组成以行向量代表样品, 纵向量代表变量的数据阵列, 最终寻找具有最好区分效果的主成分得分图和电极数据叠加方式, 寻找区分这类样品最适合的电极阵列组合方式以及电极最适合的多频脉冲频率段^[12]。

在主成分分析过程中, 先用 Matlab 计算主成分数, 通过 T^2 Hotelling 确定是否有奇异值, 如果有奇异值, 去掉奇异值。

使用的软件为: Matlab7.0 和 SPSS11.0 软件进行处理。

2 结果与分析

2.1 不同品种鱼肉的电子舌检测结果

淡水鱼与海水鱼最明显的品质差异在于不饱和脂肪酸含量的大小。但是由于其差异不是针对某个具体的不饱和脂肪酸, 至今尚未找到恰当的快速区分品质的检测手段。淡水鱼与海水鱼的鱼肉冷藏第一天电子舌检测结果比较发现 (图 3), 虽然多频脉冲电子舌无法指出淡水鱼与海水鱼之间的确切差异点, 但是能够良好地呈现出两类鱼品质是有差异性的, 淡水鱼和海水鱼的主成分得分值的分布区域具有明显的分界, 并且前 3 个主成分得分保持了原始数据 88.4% 的信息量。淡水鱼与海水鱼的鱼肉组分上的差异, 能够利用多频脉冲伏安信号, 使其反应在传感器上的充电电流与氧化还原电流中, 通过主成分分析进行很好的表征。通过电子舌测定, 可实现淡水鱼和海水鱼肉品质的识别。同时, 从图 3 还可以发现, 电子舌除了能够反映淡水鱼与海水鱼之间的差异之外, 还能够反应不同淡水鱼或不同海水鱼之间的差异性。

2.2 不同储藏时间下鱼肉品质的电子舌检测

2.2.1 淡水鱼肉品质的电子舌检测分析

在 4℃ 冷藏条件下, 电子舌分别对鲈鱼、鳊鱼和鲫鱼进行了检测分析, 结果如图 4 所示, 其主成分 1 和主成分 2 的总贡献率分别为 90.6%、88.7% 和 92.2%。从图中可以看出, 在冷藏条件下, 3 个品种的淡水鱼得到了较为一致的测定结果: 不同储藏时间鱼肉样的主成分得分

值具有特定的分布区域, 且随着储存时间的延长, 主成分得分值会沿着时间的趋向 (见图中趋势线) 呈现明显地规律性分布, 且分布区域间距逐渐增大。电子舌检测结果说明, 鱼肉的品质在逐渐地变化, 并且变化呈加速趋势。这一结果与鱼肉生理变化机理相一致, 冷藏初始阶段, 鱼肉品质变化主要是自溶酶作用引起的, 变化速率缓慢, 其后, 适应低温环境的腐败细菌逐渐占据优势地位, 加速了鱼肉的腐败变质^[13-15]。另外, 从图中还可以看出, 3 种淡水鱼其主成分得分值的相对离散程度有所

不同, 这可能与 3 种鱼在冷藏条件下肉质变化速率不一样所导致。

2.2.2 海水鱼肉品质的电子舌检测分析

三种海水鱼在 4℃ 下放置了 3d, 第 4d 就开始明显变质, 这可能与市场已经多次解冻有关。每天每种鱼取 5 份肉样进行电子舌测定, 数据经主成分分析得到相应主成分得分图。图 5a 为马鲈鱼的主成分得分图, 主成分 1 和成分 2 保持了原始数据 88.1% 的信息量; 图 5b 为大黄鱼的主成分得分图, 主成分 1 和主成分 2 提供了原始数

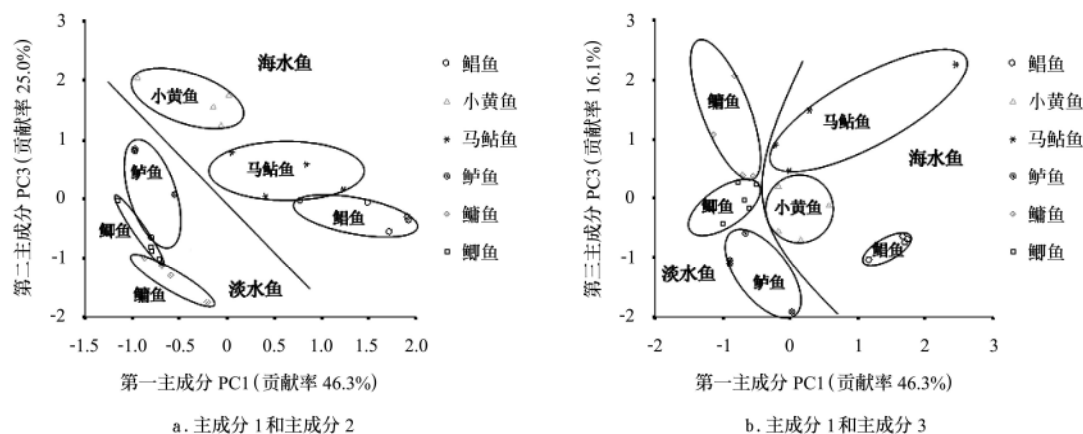


图 3 不同鱼种的主成分得分图

Fig.3 Principal component score plot of different fish species

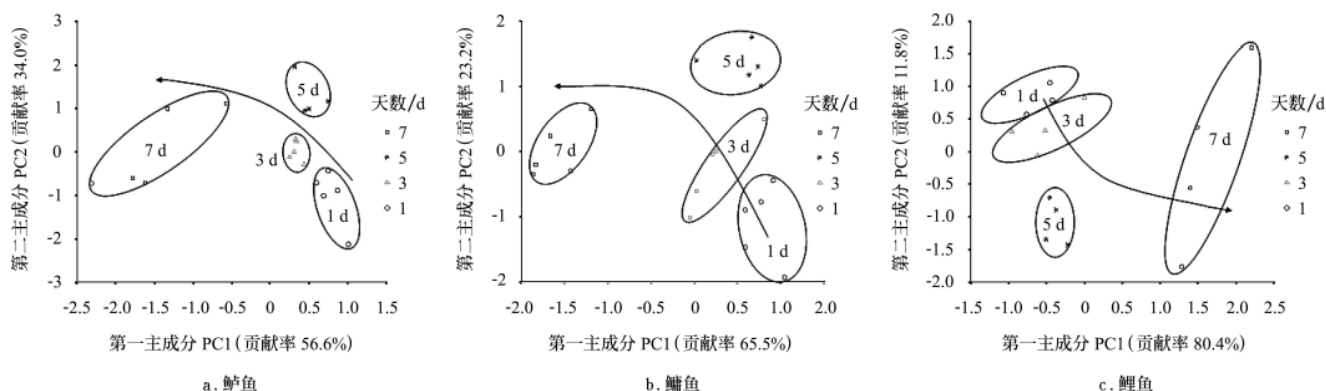


图 4 不同储藏时间淡水鱼的主成分得分图

Fig.4 Principal component score plot of fresh water fish for different storage time periods

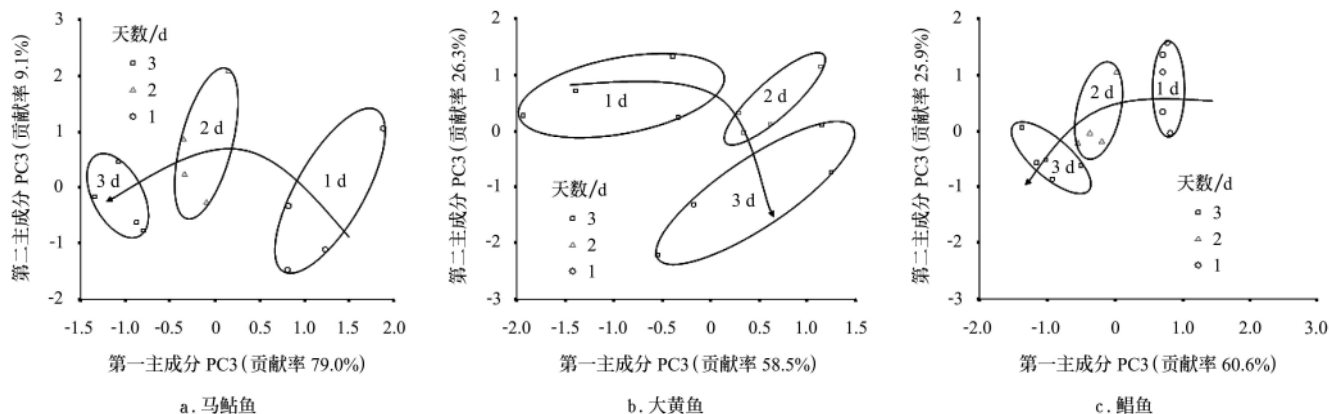


图 5 不同储藏时间海水鱼的主成分得分图

Fig.5 Principal component score plot of marine fish for different storage time periods

据 84.8% 的信息量; 图 5c 为鲳鱼的主成分得分图, 主成分 1 和主成分 2 占了原始数据 86.5% 的信息量。通过对得分图分析, 发现鱼肉样存放 3 d, 其主成分得分值也相应地被分为 3 类, 在图上表现为 3 个不同的分布区域。说明鱼肉在储藏时间变化过程中组分的微小变化, 能够通过脉冲电子舌的高分辨充电电流与氧化还原电流进行表征。多频脉冲电子舌能够依据不同储藏时间对海水鱼肉品质特征进行分类, 而且从图中也很容易观察到在整个储藏过程中品质变化的规律特性。

3 结 论

多频脉冲电子舌作为一种新型的现代化智能仿生系统, 依据其样品预处理简单、操作方便、重现性好等特点, 在越来越多的领域显示出巨大的应用潜力。本研究以课题组开发的多频脉冲电子舌为基础, 选择了不同类型的淡水鱼和海水鱼为研究对象, 结果表明: 电子舌能够有效区分和辨识不同品种、不同储藏时间下淡水鱼和海水鱼肉品质的变化, 这为解决现代集约化养殖下鱼类产品的品质及新鲜度(货架寿命)的监测、评价和控制提供了新的研究思路 and 有效手段。

[参 考 文 献]

- [1] 范亚苇, 邓泽元, 张爱芳, 等. 鄱阳野生鱼类脂肪酸含量的比较研究[J]. 食品科学, 2006, 27(12): 597—600.
- [2] 林利民, 陈 武. 5 种海水养殖鱼类肌肉脂肪酸组成分析及营养评价[J]. 福建农业学报, 2005, 20(21): 67—69.
- [3] Delalamo M, Nevares I, Carcel L M. Redox potential evolution during red wine aging in alternative systems[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 563(1-2): 223—228.
- [4] Anand V, Kataria M, Kukkar V, et al. The latest trends in the taste assessment of pharmaceuticals[J]. *Drug Discovery Today*, 2007, 12(5-6): 257—265
- [5] Winquist F, Krantz-Rülcker C, Lundström I. Electronic tongues[J]. *MRS Bulletin*, 2004, 29(10): 726—735.
- [6] 周德庆, 马敬军, 徐晶晶. 水产品鲜度评价方法研究进展[J]. 莱阳农学院学报, 2004, 21(4): 312—316.
- [7] Schaller E, Bosset J O, Escher F. 'Electronic noses' and their application to food[J]. *Lebensm-Wissu-Technol*, 1998, 31(4): 305—316.
- [8] Natale C D, 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: Chem*, 2001, 77(1): 572—578.
- [9] Hammond J, Marquis B, Michaels R, et al. A semiconducting metal-oxide array for monitoring fish freshness[J]. *Sensor and Actuator B: Chem*, 2002, 84(2-3): 113—122.
- [10] Alimelli A, Pennazza G, Santonico M, et al. Fish freshness detection by a computer screen photoassisted based gas sensor array[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2007, 582(2): 320—328.
- [11] 田师一, 邓少平. 多频脉冲电子舌对酒类品种区分与辨识[J]. 酿酒科技, 2006, 147(11): 24—26.
- [12] Tian S Y, Deng S P, Chen Z X. Multifrequency large amplitude pulse voltammetry: A novel electrochemical method for electronic tongue[J]. *Sensor and Actuator B: Chem*, 2007, 123(2): 1049—1056.
- [13] 吴成业, 叶 玫, 王 勤, 等. 几种淡水鱼在冻藏过程中鲜度变化研究[J]. 淡水渔业, 1994, 24(1): 5—7.
- [14] 马成林, 李力权, 陈琦昌, 等. 应用多项指标综合评价鱼类鲜度的研究[J]. 肉品卫生, 1996, 96(7): 1—5.
- [15] Özogul Y, Özogul F, Kuley E, et al. Biochemical, sensory and microbiological attributes of wild turbot(*Scophthalmus maximus*), from the Black Sea, during chilled storage[J]. *Food Chemistry*, 2006, 99(4): 752—758.

Evaluation of fish quality and freshness based on the electronic tongue

Han Jianzhong^{1,2}, Huang Lijuan^{1,2}, Gu Zhenyu^{1,2}, Deng Shaoping^{1,2}

(1. Department of Food Quality and Safety, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310035, China;

2. Food Safety Key Lab of Zhejiang Province, Hangzhou 310035, China)

Abstract: Three kinds of fresh water fish, such as *Lateolabrax japonicus*, *Aristichthys nobilis* and *Puntius lineatus*, and three kinds of marine fish, such as *Pampusargenteus*, *Pseudosciaenapolyactis* and *Silurus meridionalis*, were analyzed for the evaluation of quality and freshness by the electronic tongue, which was developed by author's research group. Fresh water fishes and marine fishes were all stored at 4°C. Five pieces of each fish were cut for analysis by electronic tongue each day. The results showed that the quality property and freshness of the fish at different time intervals could be efficiently separated by the electronic tongue. The electronic tongue could discriminate not only between fresh water fishes and marine fishes, but also different types of fresh water fish or marine fish. The electronic tongue as a kind of modern intelligent sensory instrument shows a great potential in the evaluation of quality and freshness for fish.

Key words: smart sensors, electronic equipment, quality control, electronic tongue, fish, freshness