

电子鼻在对虾新鲜度评价中的应用

赵梦醒^{1,2} 曹荣¹ 殷邦忠¹ 雷敏² 刘淇^{1*}

(¹中国水产科学研究院黄海水产研究所, 青岛 266071)

(²青岛农业大学, 266109)

摘要 以凡纳滨对虾 *Litopenaeus vanmamei* 为实验对象, 研究电子鼻对不同保藏时间的凡纳滨对虾虾头和虾肉的气味响应, 并与感官指标、挥发性盐基氮(TVB-N)和菌落总数进行对比分析, 建立一种基于电子鼻技术的对虾新鲜度评价方法。结果表明, 随着保藏时间的延长, 对虾的鲜度和气味发生变化; 电子鼻能将不同保藏时间的对虾区分开来, 而且与感官评定、TVB-N 和菌落总数检测结果一致。负荷加载分析(Loadings)显示, 不同传感器对主成分的贡献率不同; 采用线性判别分析(LDA)所得的总贡献率高于主成分分析(PCA)所得的总贡献率。电子鼻对虾头和虾肉的气味均有较好的响应, 因此虾头和虾肉都可以用于电子鼻评价对虾的新鲜度。

关键词 电子鼻 对虾 新鲜度

中图分类号 TS207.3 **文献标识码** A **文章编号** 1000-7075(2011)06-0057-06

Application of electronic nose in freshness evaluation of shrimp

ZHAO Meng-xing^{1, 2} CAO Rong¹ YIN Bang-zhong¹ LEI Min² LIU Qi^{1*}

(¹Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Qingdao 266071)

(²Qingdao Agricultural University, 266109)

ABSTRACT The response of electronic nose to the flavor change of head and flesh of the shrimp *Litopenaeus vanmamei* at different preservation time was investigated. Sensory evaluation and analysis of TVB-N and total bacteria count were also provided for comparison. The results showed that the flavor of *L. vanmamei* changed with the preservation time. The electronic nose was able to distinguish the flavor change of *L. vanmamei* among different preservation time and the detection result was consistent with that of sensory evaluation, the analysis of TVB-N and total bacteria count. Loadings analysis proved that different sensors have different total contribution rates. Total contribution rate calculated by linear discriminant analysis was higher than that of principal component analysis. The flavors of shrimp head and flesh triggered good responses from the electronic nose. So that both of them can be used in the freshness detection of *L. vanmamei* by electronic nose.

黄海水产研究所中央级公益性科研院所专项资金项目(2010-ZD-02)资助

* 通讯作者。E-mail: liuqi@ysfri.ac.cn

收稿日期: 2011-01-28; 接受日期: 2011-07-25

作者简介: 赵梦醒(1988-), 女, 硕士研究生, 主要从事水产品加工及安全控制研究。E-mail: zhaomengxingzai163@163.com,

Tel: (0532)85830760

KEY WORDS Electronic nose Shrimp Freshness

对虾新鲜度的评价主要有感官、理化和微生物等指标(沈月新 2001),在感官评价中,气味的变化是一项重要的指标,随着对虾鲜度的下降,对虾的挥发性成分将发生明显改变,气味也出现相应变化。用感官评价,这种差异具有简单、快速等优点,但存在人为因素影响大、判别精度低等不足。20 世纪 90 年代以来,一种检测挥发性气味的新方法——电子鼻技术得到快速发展,它模拟人的嗅觉器官对气味进行感知、分析和判断,具有操作简单、快速、准确、重复性好等优点。目前电子鼻技术已广泛应用于果蔬、香精、肉品、粮油、乳品、茶叶等的检测与评价(Marco *et al.* 2010;李 宁等 2009;Frank *et al.* 2008;Musatov *et al.* 2010;Hai *et al.* 2006;徐亚丹等 2006;Yu *et al.* 2006),近年来在生鲜水产品的鲜度评价中开始得到应用(韩 丽等 2008;佟 懿等 2010)。但有关电子鼻对对虾不同部位气味的响应及其与感官、理化、微生物鲜度指标的相关性未见报道。

本研究以凡纳滨对虾 *Litopenaeus vanmamei* 为研究对象,采用电子鼻检测不同保藏时间下的凡纳滨对虾不同部位(虾头和虾肉)挥发性成分的变化,运用质荷加载分析(Loadings Analysis)主成分分析(Principal Component Analysis,PCA)、线性判别分析(Linear Discriminant Analysis,LDA)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分析,探索建立一种评价凡纳滨对虾新鲜度的方法。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 实验原料

凡纳滨对虾 *Litopenaeus vanmamei*,活体,2010 年 10 月购于青岛市新贵都农贸市场。

1.1.2 仪器设备

PEN3 便携式电子鼻(德国 AIRSENSE 公司),MLS-3780 高压蒸汽灭菌锅(日本 SANYO 公司),KB115 恒温培养箱(控温精度 $\pm 0.2\text{ }^{\circ}\text{C}$,德国 BINDER 公司),DK-S22 型电热恒温水浴锅(上海精宏实验设备有限公司)。

1.2 方法

1.2.1 对虾样品处理方法

活对虾运回实验室立即加冰水猝死,沥水后真空包装并于 $0\pm 0.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下保藏;保藏过程中每 2 d 取 1 次样,对样品进行感官、TVB-N、细菌总数和电子鼻测定;感官评分 ≤ 9 时结束实验。

1.2.2 感官评定

按文献(曹 荣等 2009)的对虾感官评分标准,由 5 名受过感官评定培训的食品工程专业研究生,分别对样品的气味、外观和肉质 3 个方面进行感官评分,然后将此 3 项的分值相加,作为综合感官评定。总分在 18 分(极新鲜)和 3 分(完全腐败)之间,总分 9 分以下表明样品腐败不可食用。

1.2.3 挥发性盐基氮(TVB-N)的测定

取虾肉按 GB/T 5009.44-2003 中微量扩散法测定,结果以每 100 g 样品中所含氮的毫克数表示。

1.2.4 菌落总数的测定

取虾肉采用平板计数法,按 GB4789.2-2010 方法测定。

1.2.5 电子鼻检测

虾头样品制备:将虾头去掉头、胸、甲。

虾肉样品制备:取虾体第 2、3 腹节,然后剥去壳。

电子鼻测定方法与参数:样品搅碎后称取 1.00 g(精确至 0.01 g),置于顶空瓶中,加盖密封。在 50 $^{\circ}\text{C}$ 水浴加热 10 min,即顶空时间为 10 min,依次用 PEN3 电子鼻进行测试。

1.3 数据处理

采用 Winmuster 软件进行数据的采集与处理。

2 结果与讨论

2.1 对虾保藏过程中鲜度的变化

2.1.1 感官指标的变化

如图 1 所示,凡纳滨对虾在前 4 d 感官上没有明显的变化;第 6 天对虾稍有异味,头部出现轻微的红斑但没有黑变,肌肉的弹性略差,与第 4 天相比品质明显下降,感官得分值为 13;第 8 天红斑明显,肌肉不透明,体表微发白,头部轻微黑变,感官得分值为 10.5;第 10 天虾体出现腥味,头部黑变,部分虾头从虾体脱落,感官得分值为 9。

2.1.2 TVB-N 的变化

凡纳滨对虾 0 °C 真空保藏过程中 TVB-N 变化见图 2。由图 2 可知,对虾 0 °C 真空保藏前 4 d 的 TVB-N 值较低且差别不大,第 6 天开始明显上升,说明对虾的品质出现下降,与图 1 中感官评定结果一致。对虾在 10 d 的保藏过程中 TVB-N 值均未超过 30 mg/100 g,符合鲜、冻动物性水产品卫生标准(GB 2733)要求。该结果与陈丽娇等(2004)的报道相一致。

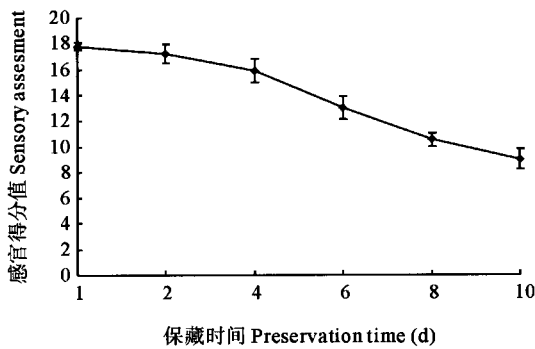


图 1 对虾保藏过程中感官得分的变化

Fig. 1 Sensory evaluation of *L. vannamei* during preservation

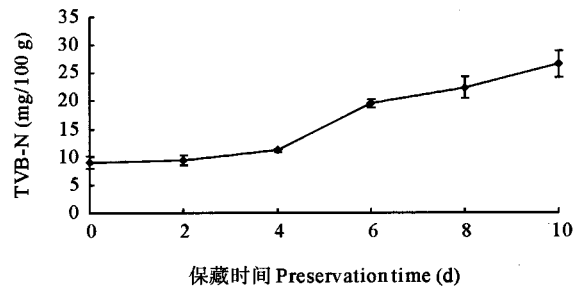


图 2 对虾保藏过程中 TVB-N 的变化

Fig. 2 TVB-N values of *L. vannamei* during preservation

2.1.3 菌落总数的变化

凡纳滨对虾保藏过程中菌落总数的变化结果见表 1。水产品的腐败变质主要是由微生物作用引起的,水产品体内腐败微生物的生长状况可以反映其腐败程度。如表 1 所示,菌落总数先下降后上升,这是由于在对虾保藏初期,部分不耐冷的微生物死亡,菌落总数有所下降。第 6 天菌落总数较第 4 天明显增加,表明对虾鲜度出现明显下降。菌落总数变化规律与上述感官指标和 TVB-N 检测结果相一致。

表 1 对虾保藏过程中菌落总数的变化

Table 1 Total bacteria number of *L. vannamei* during preservation

| 保藏时间 Preservation time(d) | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 |
|-------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 菌落总数(Log ₁₀ CFU/g) | 2.946 1 | 2.794 2 | 2.753 9 | 3.040 2 | 4.591 0 | 5.174 2 |
| Total bacteria number | ±0.007 5 | ±0.083 0 | ±0.050 9 | ±0.039 6 | ±0.011 1 | ±0.048 7 |

2.2 电子鼻对凡纳滨对虾鲜度的检测

2.2.1 电子鼻对凡纳滨对虾气味的响应

对不同保藏时间的凡纳滨对虾虾头和虾肉进行电子鼻检测分析,获得电子鼻10个传感器对凡纳滨对虾气味的响应图。图3是电子鼻检测凡纳滨对虾0℃真空保藏第6天虾头样品的响应图,图3中每一条曲线代表一个传感器的响应值,表示凡纳滨对虾的气味物质通过传感器通道时,相对电阻 G/G_0 (G_0/G) 随进样时间的变化情况。由图3可以看出,从进样初到最后样品气体的平稳过程中,传感器的响应强度逐渐增强,然后趋于平缓。电子鼻对凡纳滨对虾的气味有明显的响应,每一个响应值各不相同,而且2、6、8、9号传感器比其他传感器有更高的响应值。

2.2.2 Loadings 分析

图4为凡纳滨对虾虾头的 Loadings 负荷加载分析,总贡献率为96.44%。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;而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。从图4可以看出,6、8号传感器对第1主成分的贡献率较大,2、9号传感器对第2主成分贡献率较大,4号传感器对第1、2主成分的贡献率接近于零。

图5为凡纳滨对虾虾肉的 Loadings 负荷加载分析,总贡献率为95.08%。从图5可以看出,6号传感器对第1、2主成分的贡献率最大,4号传感器对第1、2主成分的贡献率接近于零。与虾头的检测结果相比,2、9号传感器对第2主成分贡献率均减小,由于2号传感器对氮氧化物类物质灵敏,9号传感器对有机硫化物灵敏,说明虾肉中的挥发性氮氧化物类物质和有机硫化物比虾头中含量少。

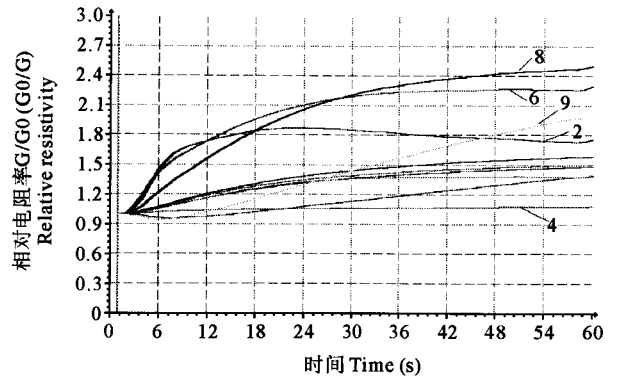


图3 电子鼻对凡纳滨对虾虾头气味的响应信号
Fig. 3 Response graph of the electronic nose to the flavor of the shrimp head

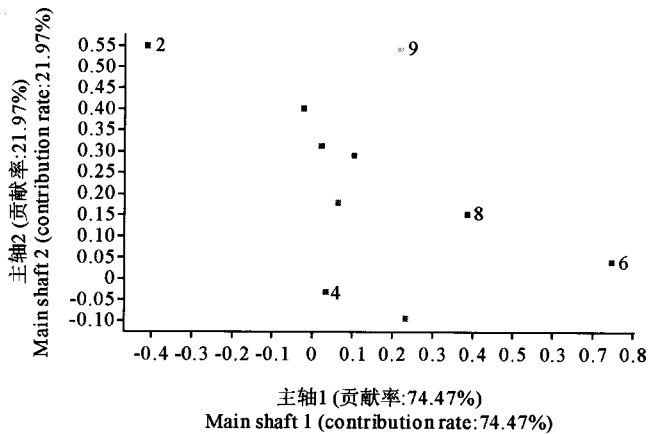


图4 凡纳滨对虾虾头的 Loadings 分析
Fig. 4 The loadings analysis of the shrimp head

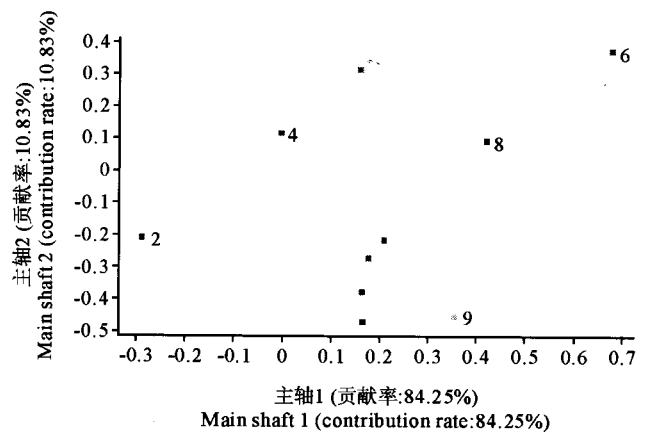


图5 凡纳滨对虾虾肉的 Loadings 分析
Fig. 5 The loadings analysis of the shrimp flesh

2.2.3 不同保藏时间对虾的电子鼻响应值的 PCA 分析

图6是采用PCA方法分析不同保藏时间凡纳滨对虾虾头的电子鼻响应值。PCA分析是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(唐晓伟等 2010)。从图6可以看出,第1主成分贡献率为85.66%,第2主成分贡献率为8.98%,总贡献率为94.64%。由图6可知,对虾的挥发性气味随着保藏时间的变化而改变,且不同时间的对虾气味响应值没有重叠区域。因此,不同保藏时间的凡纳滨对虾可以通过PCA方法完全区分开。沿PC1轴看,不同保藏时间的对虾分布呈一定变化趋势;沿PC2轴看,前4d的对虾与之后6d的对虾有明显区分,这

与上述传统对虾鲜度指标的变化相一致。

图 7 是采用 PCA 方法分析不同保藏时间凡纳滨对虾虾肉的电子鼻响应值。从图 7 中可以看出,第 1 主成分贡献率为 72.73%,第 2 主成分贡献率为 20.47%,总贡献率为 93.20%。图 7 中,不同保藏时间的对虾气味响应值也没有区域重复,因此利用电子鼻对虾肉气味的响应也可以区分不同保藏时间的凡纳滨对虾。当保藏 4 d 时气味的主成分方向发生了改变,由沿 PC2 轴向上变为沿 PC2 轴向下,这可能是由于虾肉与虾头中含有的挥发性气味物质有所差异导致的。

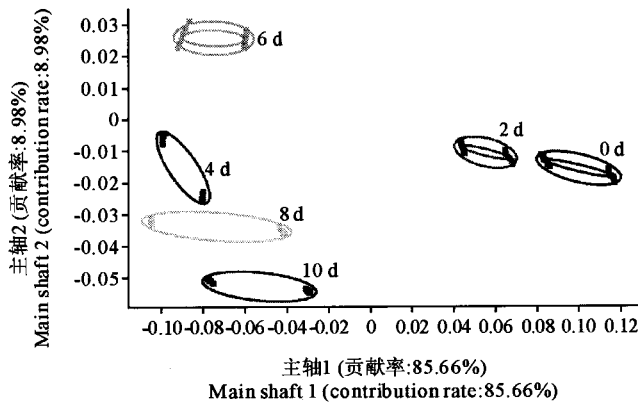


图 6 不同保藏时间的凡纳滨对虾虾头电子鼻响应值的 PCA 分析
Fig. 6 PCA analysis of the relationship between preservation time and sensor response for the head of shrimp *L. vannamei*

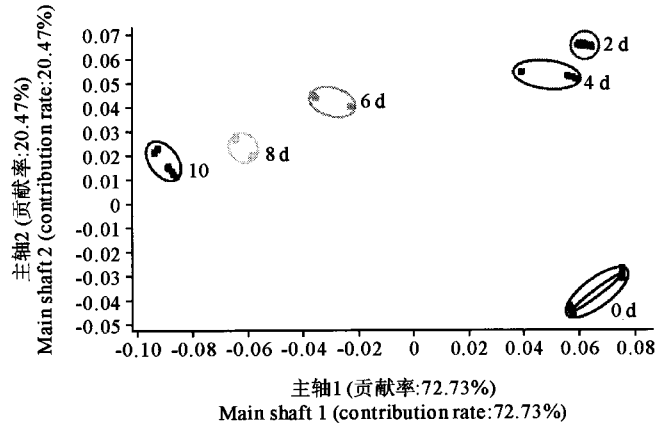


图 7 不同保藏时间的凡纳滨对虾虾肉电子鼻响应值的 PCA 分析
Fig. 7 PCA analysis of the relationship between preservation time and sensor response for the flesh of shrimp *L. vannamei*

2.2.4 不同保藏时间对虾的电子鼻响应信号的 LDA 分析

图 8 为不同保藏时间的凡纳滨对虾的虾头电子鼻响应值 LDA 分析图。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(唐晓伟等 2010)。由图 8 可知,判别式 LD1 和 LD2 的贡献率分别为 94.36% 和 4.01%,两判别式的总贡献率为 98.37%。用 LDA 线性判别分析能够明显区分出样品具有一定差异,且分辨率高于 PCA 分析的结果。从图 8 中可以看出,随着对虾保藏时间的增加,第 1 主成分逐渐增加,第 2 主成分上下波动。可以明显区别不同保藏时间(即不同新鲜度)的对虾。

图 9 为不同保藏时间的凡纳滨对虾的虾肉电子鼻响应值 LDA 分析图。由图 9 可知,判别式 LD1 和 LD2

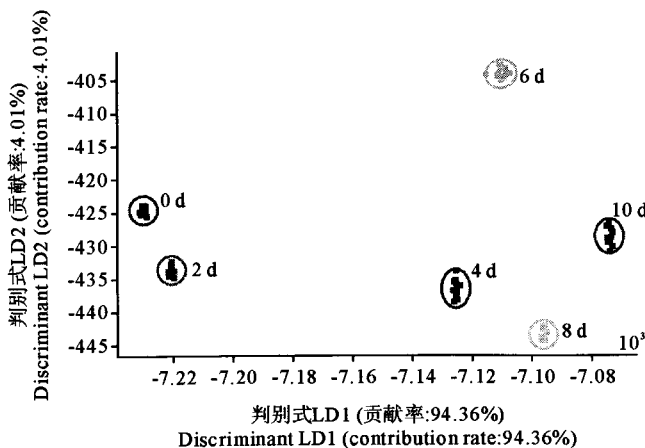


图 8 不同保藏时间的凡纳滨对虾虾头电子鼻响应值的 LDA 分析
Fig. 8 LDA analysis of the relationship between preservation time and sensor response for the head of shrimp *L. vannamei*

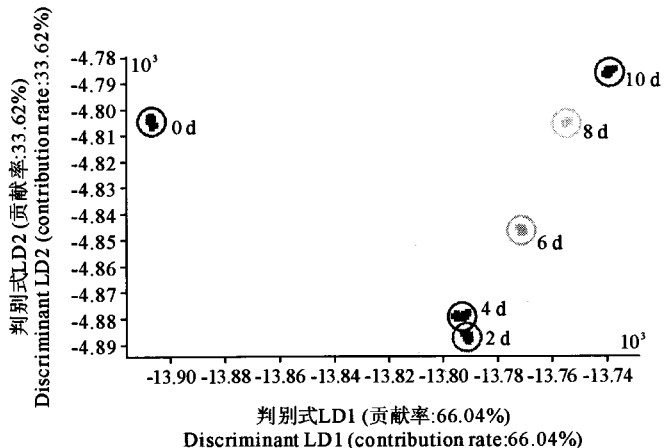


图 9 不同保藏时间的凡纳滨对虾虾肉电子鼻响应值的 LDA 分析
Fig. 9 LDA analysis of the relationship between preservation time and sensor response for the flesh of shrimp *L. vannamei*

的贡献率分别为 66.04% 和 33.62%，两判别式的总贡献率为 99.66%，其响应值高于虾肉 PCA 分析的响应值。从图 9 可以看出，除第 2 天和第 4 天略有区域重复外，其他样品都能够区分开。比较图 8 和图 9 可以看出，虾肉和虾头的 LDA 分析具有相似性，都可以区别不同保藏时间（即不同新鲜度）的对虾。

3 结论

(1) 通过对凡纳滨对虾进行感官评定、挥发性盐基氮(TVB-N)和菌落总数分析，发现运用 PCA 分析电子鼻检测结果均与鲜度指标变化相对应，因此，可以将电子鼻用于凡纳滨对虾新鲜度的检测。

(2) 通过对不同保藏时间的凡纳滨对虾进行电子鼻检测，并采用 Loadings 负荷加载分析方法分析所得数据，结果表明，6 号传感器对第 1 主成分的贡献率最大，4 号传感器对第 1、2 主成分的贡献率接近于零。

(3) 采用 PCA 分析、LDA 分析方法分析不同保藏时间的凡纳滨对虾的电子鼻响应信号，表明电子鼻可以区分不同保藏时间的凡纳滨对虾，且采用 LDA 分析所得的总贡献率高于 PCA 分析所得的总贡献率。

(4) 虾头或虾肉都可以用于电子鼻检测凡纳滨对虾的新鲜度，且检测样本均具有较好的一致性，可以区别不同保藏时间（即不同新鲜度）的对虾样本。

参 考 文 献

- 沈月新. 2001. 水产食品学. 北京: 中国农业出版社, 77~81
- 李 宁, 郑福平, 李 强, 孙宝国. 2009. 电子鼻对牛奶、奶油、奶味香精检测参数的研究. 食品科学, 30(18): 335~339
- 佟 懿, 谢 晶, 肖 红, 杨胜平. 2010. 鲳鱼货架期预测模型电子鼻评价与研究. 水产学报, 34(3): 367~374
- 陈丽娇, 王则金. 2004. 凡纳滨对虾真空冷藏保鲜技术研究. 海洋水产研究, 25(5): 65~69
- 周亦斌, 王 俊. 2004. 电子鼻在食品感官检测中的应用进展. 食品发酵工业, 30(2): 129~132
- 徐亚丹, 王 俊, 赵国军. 2006. 基于电子鼻的对掺假的“伊利”牛奶的检测. 中国食品学报, 6(5): 111~118
- 唐晓伟, 张万清, 耿利华, 何洪巨. 2010. 电子鼻评价甜瓜成熟度及风味的研究. 中国农学通报, 26(21): 75~80
- 曹 荣. 2009. 对虾生物保鲜与其熟制品保藏技术的研究. 见: 中国海洋大学博士学位论文
- 曹 荣, 薛长湖, 徐丽敏. 2009. 复合保鲜剂在对虾保鲜及防黑变中的应用. 农业工程学报, 25(8): 294~298
- 韩 丽, 赵 勇, 朱丽敏, 孙 湛, 潘迎捷. 2008. 不同保藏方式南美白对虾的电子鼻分析. 食品工业科技, 29(11): 240~243
- GB 4789.2-2010 食品安全国家标准 食品微生物学检验菌落总数测定. 2010. 北京: 中国标准出版社
- GB 2733-2005 鲜、冻动物性水产品卫生标准. 2005. 北京: 中国标准出版社
- Röck, F., Barsan, N., and Weimar, U. 2008. Electronic nose: Current status and future trends. Chem. Rev. 108(2): 705~725
- Hai, Z., and Wang, J. 2006. Electronic nose and data analysis for detection of maize oil adulteration in sesame oil. Sensors and Actuators B: Chemical, 119(2): 449~455
- Santonico, M., Bellincontro, A., Santis, D. D., Natalb, C. D., and Mencarelli, F. 2010. Electronic nose to study post harvest dehydration of wine grapes. Food Chemistry, 121(3): 789~796
- Musatov, V. Y., Sysoev, V. V., Sommer, M., and Kiselev, I. 2010. Assessment of meat freshness with metal oxide sensor microarray electronic nose: A practical approach. Sensors and Actuators B: Chemical, 144(1): 99~103
- Yu, H. C., and Wang, J. 2006. Discrimination of Longjing green-tea grade by electronic nose. Sensors and Actuators B: Chemical, 122(1): 134~140