

# 基于可视化嗅觉技术的鲢鱼 K 值快速无损检测研究

黄星奕, 姚丽娅, 韩方凯, 管超

(江苏大学食品与生物工程学院, 江苏镇江 212013)

**摘要:** 尝试采用可视化嗅觉技术对鲢鱼 K 值进行快速定量预测。利用可视化嗅觉技术对 4℃ 恒温条件下不同冷藏天数的鲢鱼进行无损检测, 获取可视化传感器阵列对样品顶空挥发性气体的响应信号; 同时, 利用高效液相色谱法检测鲢鱼体内三磷酸腺苷关联物的含量, 算出 K 值; 然后, 采用偏最小二乘法(Partial least squares, PLS)和遗传算法偏最小二乘法(Genetic algorithm-partial least squares, GA-PLS) 建立基于鲢鱼气味特征信息与 K 值的定量预测模型。结果显示, 经遗传算法(GA)优化后原变量可从 48 个减少到 18 个, 传感器可减少至 11 种; 利用筛选出的变量建立的 GA-PLS 模型对鲢鱼 K 值的预测效果更好, 预测均方根误差 RMSEP=0.04, 预测集相关系数  $R_c=0.93$ 。研究结果表明, 鲢鱼 K 值的实测值与预测值的相关性很高, 可视化嗅觉技术能够用于定量预测鲢鱼 K 值。本研究为鱼类鲜度检测提供了一种准确、快捷、低成本的无损检测方法。

**关键词:** 鲢鱼; K 值; 可视化嗅觉技术; 鲜度; 偏最小二乘法; 遗传偏最小二乘法

文章编号: 1673-9078(2014)6-233-237

## Rapid Non-destructive Testing for K Values of Silver Carps based on the Olfactory Visualization Technique

HUANG Xing-yi, YAO Li-ya, HAN Fang-kai, GUAN Chao

(School of Food and Biological Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

**Abstract:** In this study, the olfactory visualization technique was used to predict the K values of silver carps quantitatively. The samples stored at 4℃ for several days were detected by the olfactory visualization technique non-destructively. The signals of the colorimetric sensor array respond to the volatile compounds were obtained. Meanwhile, the content of adenosine triphosphate related compounds in the samples was measured by HPLC and K values were calculated. Finally, the partial least squares (PLS) and genetic algorithm-partial least squares (GA-PLS) quantitative prediction models were established based on the odor characteristic information and K values. The results showed that the original variables reduced from 48 to 18 and the sensors reduced to 11 after the GA optimization. The performance of GA-PLS model was better than that of PLS. The root mean square error of prediction was 0.04 and the correlation coefficient of prediction was 0.93. The correlation between the measured and predicted K values of the silver carps was very high, therefore, the olfactory visualization technique could be used to predict the silver cap freshness quantitatively. This study provided an accurate, fast, low-cost and non-destructive testing method for fish freshness detection.

**Key words:** silver cap; K value; the olfactory visualization technique; freshness; partial least squares; genetic algorithm-partial least squares

淡水鱼是我国重要的水产资源, 2012 年我国淡水鱼产量达到了 2497.71 万 t, 占鱼类总产量的 2/3 以上<sup>[1]</sup>。淡水鱼富含营养物质和水分, 肌肉组织脆弱。在贮藏过程中, 酶和微生物的作用会使鱼体鲜度不断降低。鲜度对鱼肉品质及原料的加工适性有着巨大影响, 对鱼鲜度的准确检测在淡水鱼的运输、仓储、加工以

收稿日期: 2013-12-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(31071549); 公益性行业(农业)科研专项(201003008); 江苏省高校优势学科建设工程资助项目

作者简介: 黄星奕(1963-), 女, 教授, 博士生导师, 主要研究方向: 农产品检测技术

及销售过程中有着重要的意义<sup>[2]</sup>。

鱼鲜度的检测方法一般包括感官评价、微生物检测、化学检测以及物理检测等, 其中 K 值的测定是一项重要的检测方法<sup>[2-4]</sup>。鱼刚死至僵硬这段时间, 三磷酸腺苷关联物(Adenosine triphosphate, ATP)分解迅速, K 值增加很快。随着贮藏时间的延长, 鱼肉品质不断下降, K 值会不断增加。K 值能准确反映鱼体的鲜度, 尤其是鱼死后早期的鲜度<sup>[2-3]</sup>。然而 K 值的常规检测方法成本高, 操作繁琐且耗时, 不适合快速检测鱼类的鲜度。鱼死后由于酶的作用, 鱼体挥发性气体中的短 C 链醇及羰基化合物等会发生变化, 到贮藏

后期, 鱼体微生物大量繁殖, 会产生含氮含硫化合物等<sup>[5]</sup>, 这些挥发性气体与鱼类的鲜度密切相关。可依据不同阶段鱼体挥发性气体的变化, 建立基于 K 值的一种准确、快速、低成本的无损检测方法。

自 Suslick 课题组正式提出可视化嗅觉技术的概念后, 该技术在食品农产品检测领域的应用研究越来越广泛<sup>[5-11]</sup>。该技术与传统化学检测和微生物检测相比, 具有无损、快速、简便等优点, 与传统感官仿生技术相比, 具有不受环境温、湿度影响, 成本较低等优点<sup>[12]</sup>。鉴于可视化嗅觉技术的诸多优点, 本课题组曾采用该技术对鲳鱼和鳊鱼的鲜度进行无损检测, 基于挥发性盐基氮和细菌总数所建立模型的预测集相关系数都在 0.85 左右, 预测能力尚有较大提升空间。本研究尝试基于 K 值的鱼鲜度无损检测方法。以产量和销量较大的鲢鱼为检测对象<sup>[1]</sup>, 运用可视化嗅觉技术结合偏最小二乘法 (Partial least squares, PLS)、遗传偏最小二乘法 (Genetic algorithm -partial least squares, GA-PLS) 建立基于 K 值的定量模型来预测鲢鱼的鲜度, 从而建立一种适合在生产加工过程中快速、无损评定鲢鱼鲜度的方法。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验样本

从镇江水产市场购得鲜活鲢鱼, 鱼体质量约 950 g。用清水洗净后置于保鲜袋内, 贴上标签放于冰箱中 4 °C 恒温贮藏, 待测。每天随机取 18 条鲢鱼用于可视化嗅觉技术的无损检测, 之后, 将其宰杀用于 K 值的测定。连续测定 12 d 以后, 样本明显腐败, 试验不再继续。

### 1.2 可视化传感器响应信号采集

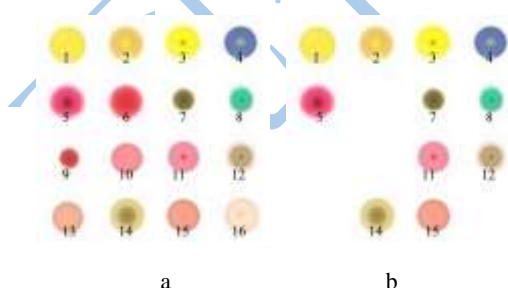


图 1 (a) 可视化传感器阵列; (b) GA 筛选出的变量对应的传感器位点

Fig.1 (a) Colorimetric sensor array; (b) Locations of sensors corresponding to the variables that selected by GA

针对淡水鱼在贮藏过程中挥发性气体的特点<sup>[5]</sup>, 本研究共选取 16 种化学显色剂, 配成溶液后制成可视

化传感器阵列, 如图 1a 所示, 其中前 6 个对应的是 pH 指示剂, 后 10 个对应的是卟啉类化合物。

样品检测采用自由扩散法。先将完整样品置于样本室内, 然后将已制备好的传感器阵列芯片贴在密封盖上, 有显色剂的一面朝下, 最后将密封盖盖在样品室上。样品室中鲢鱼的顶空挥发性气体开始与可视化传感器阵列上的显色剂反应, 反应时间为 2 min。用平板扫描仪获取传感器阵列与样品挥发性气体反应前后的图像。

由扫描仪获得的图像首先采用中值滤波去噪, 用阈值分割法将传感器图像从背景中分割出来。再找出阵列中每个传感器的中心点, 以该中心点为圆心, 10 个像素为半径画圆, 获取圆内 R、G、B 均值作为传感器的表征值, 最后将反应前后图像每个传感器的 R、G、B 均值作差, 所得的差值 (即  $\Delta R_x$ ,  $\Delta G_x$ ,  $\Delta B_x$ ) 作为传感器 X 的响应信号。每个样本的响应信号为由 16 个传感器位点的 R、G、B 差值共 48 个特征值组成的向量<sup>[13]</sup>。整个处理过程在 OPENCV 环境下进行。

### 1.3 K 值的测定

鱼肉中 ATP 的降解产物经高氯酸提取后, 利用高效液相色谱仪进行分离并定量<sup>[1]</sup>。

液相色谱检测条件: 高效液相色谱仪 (Ultimate 3000 德国 DIONEX 公司), C18 反相色谱柱 (岛津 inertsustain C18 4.6×150 mm, 5 μm), 流动相: 0.05 M 的磷酸氢二钠-磷酸二氢钠缓冲液 (pH 6.8), 检测时间 30 min, 检测波长: 254 nm, 流速: 0.8 mL/min, 柱温: 26 °C。

### 1.4 化学计量学方法

首先采用 PLS 建立针对原变量的鲜度模型, 然后利用遗传算法 (Genetic algorithm, GA) 对原变量进行优化, 以筛选出的变量重新建立 PLS 模型, 比较筛选变量前后模型的效果<sup>[14]</sup>。数据处理在 MATLAB 2010.b 的环境下完成。

## 2 结果与分析

### 2.1 K 值的变化

鱼类死亡后其肌肉中所含的 ATP 会按  $ATP \rightarrow ADP \rightarrow AMP \rightarrow IMP \rightarrow HxR \rightarrow Hx$  途径降解<sup>[1]</sup>。本研究中鲢鱼在贮藏过程中 K 值的变化如图 2 所示。由图可知, 随着贮藏时间的延长, K 值逐渐上升, 且前 3 d 的上升速度比较快。鱼死后至僵硬期间, ATP 分解迅速, K 值增加很快, 这段时间蛋白质分解速度很

缓慢，K 值较挥发性盐基氮更能准确地反映出鱼类早期鲜度的变化。许多学者研究了 K 值与鱼鲜度之间的关系，K 值越小鲜度越好，K 值越大则鲜度越差，一般认为即杀鱼的 K 值 $\leq 10\%$ ，生鲜品如日本生鱼片的 K 值 $\leq 20\%$ ，二级鲜度的 K 值为  $20\% \sim 40\%$ ，初期腐败鱼的 K 值为  $60\% \sim 80\%$  [2-3]。从图 2 中可以看出，鲢鱼贮藏的第 1 d，鲜度接近即杀鱼，18 个样本的 K 值集中在  $10\%$  左右，平均值为  $10.64\%$ ；第 2 d，样本 K 值的平均值达到  $19.67\%$ ，大部分鲢鱼仍为生鲜品；第 3~7 d，样本 K 值在  $20\% \sim 40\%$  范围内，鲢鱼为二级鲜度的产品；第 12 d，鲢鱼明显腐败。

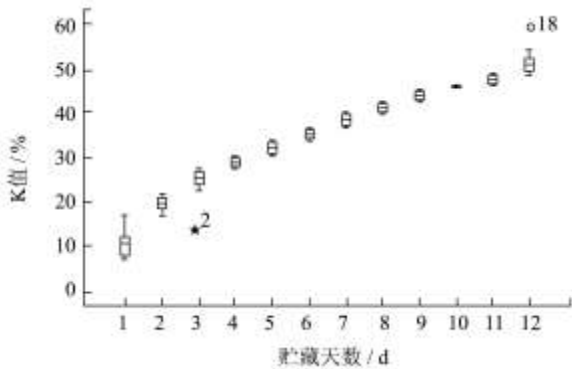


图 2 鲢鱼冷藏期间 K 值的变化

Fig.2 K value of silver carp changes during the cold storage

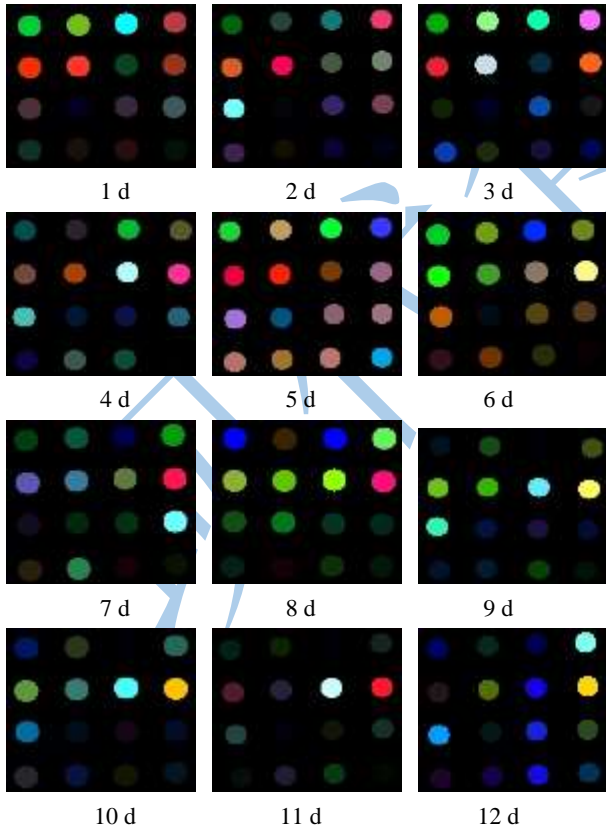


图 3 鲢鱼冷藏期间传感器响应的特征图像

Fig.3 Characteristic images of silver carp during the cold storage

### 2.2 可视化传感器阵列响应的变化

鲢鱼  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$  贮藏条件下 1~12 d 可视化传感器阵列响应的特征图像如图 3 所示。从图中可以看出，随着鲢鱼鱼体挥发性气体的种类和组成的变化，传感器阵列的响应也在一直发生变化。贮藏时间不同，样本的特征图像差异较大。冷藏初期，鲢鱼较新鲜，鱼体挥发性成分较少，大多为烃类和短 C 链醇类，只能与卟啉类化合物产生非特异性吸附作用，传感器响应较小。而 pH 指示剂的响应较卟啉类化合物更明显，主要是由于少量酸类气体的作用。到贮藏中期，传感器阵列的响应范围增大。此时，鲢鱼处于二级鲜度，鱼体开始腐败，开始产生含氮、含硫等挥发性气体，这些气体与卟啉类化合物发生特异性吸附，传感器响应明显。随着冷藏时间的延长，鱼体部分种类挥发性气体的浓度开始降低，而含氮含硫气体浓度继续升高，使得卟啉类化合物响应较 pH 指示剂更明显，阵列整体的色彩与前期也有明显不同。

### 2.3 PLS 模型的建立

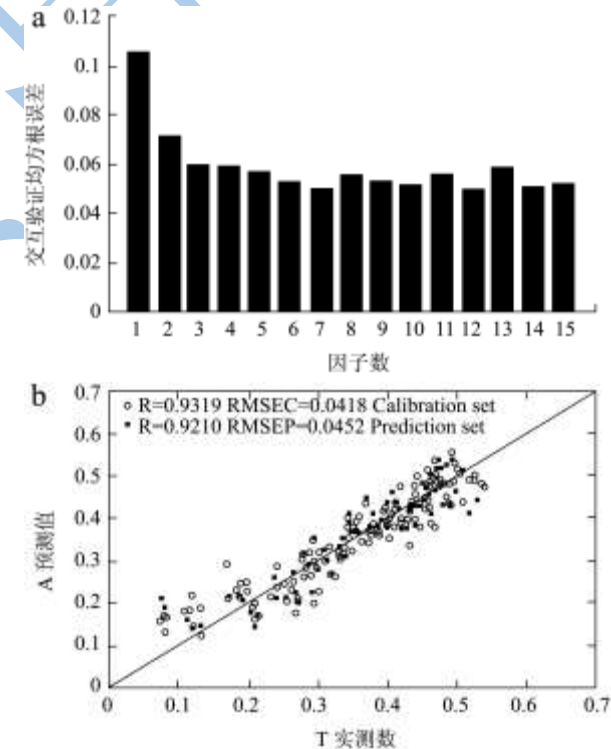


图 4 (a) 模型因子数对 RMSECV 的影响；(b) PLS 模型实测值和预测值的相关性

Fig.4 (a) Effect of the number of PCs on RMSECV; (b) Correlation between measured K value and predicted value by PLS

以可视化传感器阵列的响应信息为自变量，鲢鱼 K 值为因变量建模。建模过程中主因子数不是越大越

好, 当后续的成分已经不能为解释因变量提供更有意义的信息时, 过多的成分就会破坏统计趋势的认识, 得到不准确的预测结论<sup>[2]</sup>。图 4a 显示了模型因子数对交互验证均方根误差 RMSECV 的影响。从图中可知, 当因子数为 7 时, RMSECV 最小, 因此取前 7 个主因子建模, 建模的结果如图 4b 所示。从图中可以看出, 预测均方根误差 RMSEP 为 0.05, 预测集鲑鱼 K 值的实测值与预测值的相关系数  $R_c$  为 0.92, 传统检测方法得出的 K 值与可视化嗅觉技术预测值相关性较高。K 值是反映鱼体鲜度变化及品质风味有关的生化质量指标<sup>[4]</sup>, 可视化嗅觉技术对白鲑鲜度的检测主要是可视化传感器阵列对样品挥发性气体变化的响应。白鲑在冷藏过程中, 鱼肉鲜度不断降低, K 值不断增大, 相应地鱼体产生的挥发性气体种类及组成按一定规律发生变化。白鲑鲜度实测值与预测值较高的相关性说明可视化传感器阵列的响应信号与鲑鱼 K 值的相关性较高。

### 2.4 GA-PLS 模型的建立

可视化传感器阵列由交叉敏感性材料制作而成, 获得的信息交叉、冗余, 所以需要优化传感器阵列找到更有效的特征信息, 以优化模型的结构和效果。本研究采用 GA 对原变量进行筛选, 以获得与鲑鱼 K 值相关性较突出的变量。GA 优化以交互验证均方根误差 RMSECV 为适应度函数, RMSECV 值越小, 对应使用的变量建模效果越佳。GA 的控制参数设定为: 初始群体的大小为 30, 交叉概率为 0.5, 变异概率为 0.01, 进化代数为 200。迭代终止后变量按入选频率降序排列, 以最小 RMSECV 值确定最优建模变量。

GA 是一种随机搜索算法, 为了降低算法运行过程中随机性对结果的影响, 本研究对原变量共筛选了 10 次。综合 10 次筛选的结果, 得到最优建模变量,

表 1 PLS 模型与 GA-PLS 模型比较

Table 1 The comparison between PLS and GA-PLS models

使用的变量数	主因子数	交互验证均方根误差 RMSECV	校正均方根误差 RMSEC	预测均方根误差 RMSEP	训练集相关系数 $R_r$	预测集相关系数 $R_c$
全变量	7	0.05	0.04	0.05	0.93	0.92
18	7	0.05	0.04	0.04	0.93	0.93

## 3 结论

3.1 以可视化传感器阵列响应信息为自变量, 鲑鱼 K 值为因变量建立的 PLS 模型, 预测均方根误差 RMSEP=0.05, 预测集相关系数  $R_c$ =0.92, 模型的预测能力较好, 鲑鱼气味特征信息与其 K 值的相关性较高。

3.2 采用 GA 优化特征变量, 筛选出与鲑鱼 K 值相关

依次为 31、8、10、7、42、4、3、44、32、11、19、24、41、23、21、36、14 和 33, 共 18 个变量, 对应化学显色剂的位置如图 1(b)所示, 这 11 类化学显色剂对鲑鱼的特征气体更敏感。

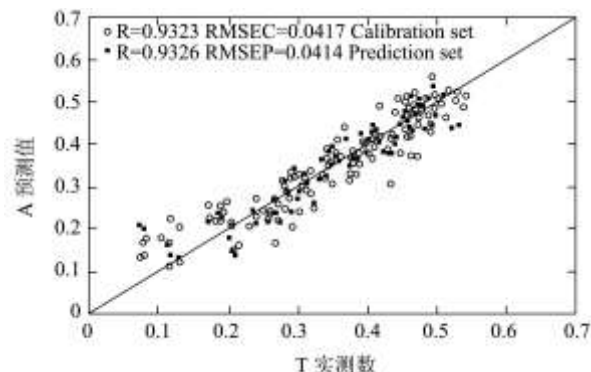


图 5 GA-PLS 模型实测值和预测值的相关性

Fig.5 Correlation between measured K value and predicted value by GA-PLS

对上述 GA 筛选出的 18 个变量进行 PLS 建模, 图 5 为建模结果。从图中可以看出, 当主因子数取 7 时, 预测均方根误差 RMSEP 为 0.04, 预测集鲑鱼 K 值的实测值与预测值的相关系数  $R_c$  为 0.93。GA-PLS 模型的精度很高, 预测能力强。

PLS 与 GA-PLS 模型的结果比较见表 1。从表中可以看出, GA-PLS 模型的交互验证均方根误差 RMSECV 和训练集均方根误差 RMSEC 基本不变, 预测集均方根误差 RMSEP 有所降低, 说明在本研究中 GA 对变量的优化筛选可以简化鲑鱼鲜度的定量模型并提高定量模型的预测能力。GA 提取后的信息是原来信息的 37.50%, 所采用的变量可由 48 个减少到 18 个, 所对应的化学显色剂可减少 5 种。与全变量 PLS 模型相比, GA-PLS 模型更有效, 为该技术向实际应用推进了一步。

性较突出的 18 个变量。这 18 个变量对应 5 种 pH 指示剂和 6 种卟啉类化合物, 传感器位点可减少 5 个, 传感器阵列得到有效精简。

3.3 利用 GA 筛选出的 18 个变量建立的 PLS 模型预测均方根误差 RMSEP=0.04, 鲑鱼 K 值实测值与预测值的相关系数  $R_c$ =0.93。与全变量模型 (PLS) 相比, 经 GA 筛选变量后建立的 PLS 模型 (GA-PLS) 对外

部样本的预测能力更强,可更好地定量预测鲢鱼的K值。

3.4 可视化嗅觉技术结合 GA-PLS 模型可以快速、准确地预测鲢鱼鲜度的变化,为生产加工过程中快速无损评价鱼的鲜度提供了更有效的方法。

#### 参考文献

- [1] 农业部渔业局.2013 中国渔业统计年鉴[M].北京:中国农业出版社,2013  
The Ministry of Agriculture Fisheries Bureau. China Fishery Statistical Yearbook 2013 [M]. Beijing: Chinese Agriculture Press, 2013
- [2] 姚燕佳,张进杰,顾伟钢,等.不同储藏温度对鲢鱼鲜度品质的影响[J].浙江大学学报:农业与生命科学版,2011,37(2): 212-218  
YAO Yan-jia, ZHANG Jin-jie, GU Wei-gang, et al. Effect of storage temperature on freshness of silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) [J]. Journal of Zhejiang University (Agric. & Life Sci.), 2011, 37(2): 212-218
- [3] 杨文鸽,薛长湖,徐大伦,等.大黄鱼冰藏期间 ATP 关联物含量变化及其鲜度评价[J].农业工程学报,2007,23(6):217-222  
YANG Wen-ge, XUE Chang-hu, XU Da-lun, et al. Changes of ATP-related compounds contents and freshness evaluation of *Pseudosciaena crocea* meat during iced storage [J]. Transactions of the CSAE, 2007, 23(6): 217-222
- [4] 陈晓眠,吴晓萍,邓楚津,等.壳聚糖和茶多酚对罗非鱼冷藏保鲜效果比较[J].现代食品科技,2011,27(3):279-282  
CHEN Xiao-mian, WU Xiao-ping, DENG Chu-jin, et al. Comparison of preservative effects of chitosan and tea polyphenols on cold storage of tilapia [J]. Modern Food Science and Technology, 2011, 27(3): 279-282
- [5] Xingyi Huang, Junwei Xin, Jiewen Zhao. A novel technique for rapid evaluation of fish freshness using colorimetric sensor array [J]. Journal of Food Engineering, 2011, 105: 632-637
- [6] Rakow N A, Suslick K. A colorimetric sensor array for odour visualization [J]. Nature, 2000, 406(17): 710-713
- [7] Christopher J Musto, Kenneth S Suslick. Differential sensing of sugars by colorimetric arrays [J]. Current Opinion in Chemical Biology, 2010, 14: 758-766
- [8] F Dini, R Paolesse, D Filippini, et al. Fish freshness decay measurement with a colorimetric artificial olfactory system [J]. Procedia Engineering, 2010, 5: 1228-1231
- [9] Atchareeya Nopwinyuwong, Sudsai Trevanich, Panuwat Suppakul. Development of a novel colorimetric indicator label for monitoring freshness of intermediate-moisture dessert spoilage [J]. Talanta, 2010, 81: 1126-1132
- [10] XiaoBo Zou, YanXiao Li, JiYong Shi, et al. Traditional Vinegars Identification by Colorimetric Sensor [J]. Procedia Chemistry, 2012, 6: 20-26
- [11] Danqun Huo, Yu Wu, Mei Yang, et al. Discrimination of Chinese green tea according to varieties and grade levels using artificial nose and tongue based on colorimetric sensor arrays [J]. Food Chemistry, 2014, 145: 639-645
- [12] 邹小波,赵杰文.农产品无损检测技术与数据分析方法[M].北京:中国轻工业出版社,2007  
ZOU Xiao-bo, ZHAO Jie-wen. Non-destructive testing technologies and data analysis methods for agricultural products [M]. Beijing: China Light Industry Press, 2007
- [13] 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):913-917  
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): 913-917
- [14] 王加华,韩东海.基于遗传算法的苹果糖度近红外光谱分析[J].光谱学与光谱分析,2008,28(10):2308-2311  
WANG Jia-hua, HAN Dong-hai. Analysis of near infrared spectra of apple SSC by genetic algorithm optimization [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2008, 28(10): 2308-2311