

基于电子舌的鳊鱼固态发酵过程理化指标预测模型

管娟¹, 欧昌荣¹, 汤海青², 曹锦轩¹, 秦影¹, 高亚文¹

(1. 宁波大学海洋学院, 浙江宁波 315211) (2. 浙江医药高等专科学校食品学院, 浙江宁波 315100)

摘要: 为实现对鳊鱼固态发酵过程的监测, 用常规分析方法和电子舌技术分别测定了鳊鱼发酵过程中水分、pH、总酸、氨基态氮(ANN)、挥发性盐基氮(TVB-N)和味觉指纹的变化; 基于电子舌数据, 采用主成分分析(PCA)和判别分析(DA)对不同发酵时间的鳊鱼样品进行识别; 采用偏最小二乘回归分析(PLSR)建立电子舌数据与相关理化指标之间的预测模型, 并对模型进行评价。结果表明: 发酵过程中鳊鱼理化指标和滋味特征均有显著变化; 主成分分析提取的3个主成分的累积贡献率可达94.49%, 判别分析的判别符合率为100%, 不同发酵时间的鳊鱼能被有效识别; 基于电子舌响应信号建立的5种理化指标预测模型中, 水分和ANN模型的相对分析误差(RPD)均为1.80, 可用于定性分析。TVB-N模型的RPD为2.47, 具有一定定量检测分析能力。pH和总酸的PLSR预测模型的RPD大于5, 定量效果良好, 稳定性优良, 预测精度高。因此, 利用电子舌结合相关化学计量方法对鳊鱼固态发酵过程进行识别和监控可行。

关键词: 鳊鱼; 电子舌; 固态发酵; 主成分分析; 偏最小二乘回归分析

文章编号: 1673-9078(2015)11-219-226

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.11.034

Electronic Tongue-Based Prediction Models Predicting Physicochemical Parameters of Chinese Herring Solid-State Fermentation

GUAN Juan¹, OU Chang-rong¹, TANG Hai-qing², CAO Jin-xuan¹, QIN Ying¹, GAO Ya-wen¹

(1.School of Marine Science, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

(2.Faculty of Food Science, Zhejiang Pharmaceutical College, Ningbo 315100, China)

Abstract: To monitor the process of solid-state fermentation of Chinese herring, parameters including water content, pH, total acid content, amino nitrogen (ANN) content, total volatile basic nitrogen (TVB-N) content, and changes in the taste fingerprint were measured by conventional analytical methods and an electronic tongue. The principal component analysis (PCA) and discriminant analysis (DA) were used to identify fermented Chinese herring samples undergoing different durations of fermentation, while partial least-squares regression (PLSR) prediction models for the electric tongue and related physicochemical indicators were also established and evaluated. The results indicated that the physical indicators and taste of Chinese herring samples changed significantly during fermentation. The accumulative contribution rate of three extracted principal components was 94.49%, the discrimination coincidence rate was 100%, and the Chinese herring samples with different fermentation durations could be identified effectively by both, PAC and DA. In five prediction models based on electronic tongue signals, both relative percent deviation (RPD) values of water content and ANN models were 1.80, and the RPD value of TVB-N model was 2.47, which could be used for qualitative analysis. The RPD values of pH and total acids models were both > 5, which indicated good quantitative effect, good stability, and high prediction accuracy. Thus, it is feasible to identify and monitor the process of solid-state fermentation of Chinese herring using the electric tongue coupled with related chemometric methods.

Key words: Chinese herring; electronic tongue; solid-state fermentation; principal component analysis; partial least-squares regression analysis

收稿日期: 2014-12-17

项目基金: 国家自然科学基金(31271890); 国家科技部星火计划(2012GA701063); 教育部留学回国人员科研启动; 浙江省教育厅中青年学科带头人学术攀登项目(pd2013100); “水产”浙江省重中之重学科开放基金(xkzsc1428)

作者简介: 管娟(1989-), 女, 在读硕士研究生, 研究方向为水产品加工及食品风味化学

通讯作者: 欧昌荣(1974-), 男, 博士, 教授, 研究方向为水产品保鲜加工及食品风味化学

鳊鱼 (*Ilisha elongata* Bennett, Chinese herring), 属于鲱科, 又称鲢鱼、白力鱼、曹白鱼或鲞鱼, 是我国重要海洋经济鱼类之一, 在我国沿海均有产出, 其中东海产量最高。目前, 市场上的鳊鱼以冷冻、冰鲜销售为主, 加工产品较少。其中糟鳊鱼是东海区域特别是浙江一带的特色风味食品, 香气浓郁、风味独特, 营养丰富, 长期以来备受喜爱。传统糟制工艺是在较低的温度和较高的盐浓度下进行长时间自然发酵过程, 存在产品含盐量高、脂肪氧化过度等质量问题, 且受季节、气候等因素影响较大, 生产周期较长、品质不稳定, 限制了该产品的大规模工业化生产。

接种发酵是利用从传统发酵制品中分离纯化得到的有益微生物或商业化菌株接种进行发酵的过程, 可以有效地避免传统发酵不足, 提高产品的安全性、风味及感官质量。接种发酵是对传统发酵食品工艺进行现代化改造的必由之路, 在香肠^[1]、腌制蔬菜^[2]、鱼酱油^[3]等产品加工方面有一定应用, 在水产品固态发酵方面研究不多见。本课题组前期研究通过接种固态发酵得到具有独特风味的发酵鳊鱼产品, 但鳊鱼固态发酵是一个复杂的生物化学反应过程, 发酵工艺的不完善或发酵条件不稳定都会使产品风味不足或产生不良风味, 最终影响产品的品质甚至食用安全, 因而有必要对发酵过程进行监控。传统发酵过程的监测主要还是依靠人工经验以及理化指标的离线检测来实现。依靠人工经验判断发酵状况虽然迅速, 但存在着主观性强、不准确的缺点。理化指标离线检测虽剪度高, 但由于单个理化指标难以反映整体发酵状态, 多个理化指标的检测相对耗时费力, 不利于实现对整个固态发酵过程状态信息变量的在线监测, 给发酵过程的优化控制带来诸多不便。

电子舌技术具有快速、简便、安全和重现性好等特点, 已在食品的掺伪鉴别^[4]、鲜度评价^[5]、水质监测^[6]等方面取得了广泛的应用。自 1996 年日本的 T. Imamura 等发表了第一篇关于电子舌对味增发酵过程进行监控的文章后, 近年来, 电子舌逐渐被应用于一些特定食品(酒、饮料、食醋等)、沼气等发酵过程的监控^[7], 但在水产品固态发酵过程进行监控的报道尚不多见。为此, 本文针对不同发酵时间的鳊鱼, 探讨基于电子舌技术的固态发酵过程监控识别的可能性, 并建立固态发酵过程中理化指标的预测模型, 以期水产品固态发酵过程的连续监控提供一种高效、实时、便利、客观的技术手段。

1 材料与方 法

1.1 原料及预处理

新鲜鳊鱼 购自宁波路林水产批发市场, 每尾重 500±50 g; 食盐、白砂糖 购自本地超市; 清酒乳杆菌 (*Lactobacillus sakei* subsp. *sakei*) 购自中国工业微生物菌种保藏管理中心 (CICC)。其它实验试剂均为分析纯。

原料预处理: 选用新鲜鳊鱼, 去头、内脏、尾, 洗净腹腔黑膜, 沥干后切成长 5 cm×宽 3 cm 左右的块状; 以沥干的鱼计重, 加 8%精制食盐, 拌和均匀压实, 于 0℃~4℃冷却间腌渍 24 h 并拌翻 1~2 次; 取出后自然风干至表面无水, 加 2%白砂糖, 以 10⁸ CFU/g 的接种量接入清酒乳杆菌后将鱼块分装到 150 ml 的玻璃瓶中, 每瓶 80 g~90 g, 置于 25℃恒温恒湿培养箱中发酵。

1.2 仪器和设备

丹佛 IR35 快速电子水分测定仪 (中国北京丹佛仪器有限公司); ASTREE II 味觉指纹分析仪 (法国阿尔法莫斯公司); XHE-D 内切式匀浆机 (宁波新芝生物科技股份有限公司); IUL Basic 拍击式匀浆器 (西班牙 IUL 设备公司); 雷磁 PHS-2F pH 计 (上海精密科学仪器有限公司), 其它均为实验室常见仪器设备。

1.3 方法

1.3.1 理化指标测定

水分: 直接干燥法^[8]; pH 值: 准确称取 10.0 g 样品, 加入 90 mL 离子水, 均质后用 pH 计测定^[9]GB/T 9695.5-2008; 总酸: 滴定法, 以乳酸计^[10]; 氨基酸态氮 (ANN): 单指示剂中性甲醛滴定法^[10]; 挥发性盐基氮 (TVB-N): 半微量定氮法^[11]。

1.3.2 电子舌信号采集

本实验采用的 ASTREE II 电子舌系统的传感器阵列由 7 根电化学传感器和 1 根 Ag/AgCl 参比电极组成。7 根传感器具有不同的分子膜, 对不同的离子进行选择性地吸附, 分别代表食品中酸 (SRS)、甜 (SWS)、苦 (BRS)、咸 (STS)、鲜 (UMS)、复合味 1 (GPS)、复合味 2 (SPS) 不同味觉特征。测定的数据为电化学传感器和参比电极 Ag/AgCl 之间产生的电势差, 参比电极的电压是恒定的, 7 根传感器可以将化学试剂和离子的变化转化成电信号输到电子舌单元。该电子舌系统适用于样品的不挥发或低挥发性成分(和味道相关的)以及可溶性有机化合物(和

液体的风味相关)的识别。

采集信号时,将发酵时间分别为0 d、3 d、6 d、9 d、12 d、16 d、20 d的7组鳊鱼样品绞碎。取适量样品,以1:10(m/V)的比例将绞碎的样品和去离子水加入到均质袋中,匀质2 min。静置15 min后,以4000 g离心20 min,滤取80 mL清液于专用样品杯中,并置于电子舌自动进样器上进行味觉信号采集。传感器在120 s时信号趋于稳定,故选用传感器在120 s时的响应值作为味觉信号的原始数据,每组样本有重复测定6次,形成7(样品组数)×6(重复次数)×7(传感器个数)数据集。

1.3.3 数据处理及化学计量学方法

从42(7×6)的样品中选取35(7×5)样品作为建模集,7(7×1)个样品为预测集。用SPSS 17.0数据分析软件对电子舌传感器响应值组成的7×35数据集进行主成分分析(Principle Component Analysis, PCA)和判别分析(Discriminant Analysis, DA),比较建立两种识别模式对鳊鱼发酵状态的识别情况。采用Unscrambler 9.7软件中的偏最小二乘回归法(Partial Least-squares Regression, PLSR),利用建模集数据建立电子舌传感器响应值与理化指标间的回归预测模型并进行交叉验证,然后结合预测集数据对模型的预测效果进行评价。主要评价参数包括校正相关系数 R_c ,验证相关系数 R_{cv} ,预测相关系数 R_p ,校正均方根误差(RMSEC),交互验证均方根误差

(RMSECV),预测均方根误差(RMSEP)及相对分析误差($RPD = SD/RMSEP$,SD为预测集中理化指标实测值的标准偏差)。

2 结果与分析

2.1 鳊鱼发酵过程中理化指标测定结果与分析

如下表1所示,发酵过程中发酵鳊鱼理化指标发生了显著变化。随着发酵时间的延长,发酵鳊鱼中水分含量缓慢减少,ANN、TVB-N含量均不断上升,而发酵鱼的pH持续下降,至末期出现回升,且pH变化与总酸含量变化相反。可见,随着发酵进行,在微生物和内源酶的作用下游离氨基酸、脂肪酸以及乳酸等的形成使pH值不断下降。同时,鱼肉中的蛋白质和脂肪等的降解,也促进使ANN、TVB-N等滋味气味成分的生成,然而这一过程中鱼肉蛋白的变性和组织结构的破坏,使持水性下降,并导致水分的丧失^[12]。后期乳酸含量下降、pH值上升是由于碳水化合物的减少以及代谢产物的累积,导致清酒乳杆菌产酸减少,而蛋白质分解及氨基酸的脱氨基作用,使酸性物质减少,碱性物质生成^[13]。总之,在鳊鱼发酵过程中,鱼肉在微生物和酶的作用下发生了复杂的生化反应,从而导致发酵鱼理化特性的改变。

表1 鳊鱼发酵过程中理化指标的变化

Table 1 Changes in physicochemical parameters of Chinese herring during fermentation

发酵时间/d	水分/%	pH	总酸/(g/kg)	ANN/%	TVB-N/(mg/100 g)
0	72.11±0.29 ^a	7.10±0.00 ^a	3.07±0.06 ^f	0.04±0.01 ^g	16.36±0.42 ^f
3	70.49±0.39 ^b	6.32±0.01 ^b	4.48±0.58 ^e	0.06±0.00 ^f	25.37±4.80 ^e
6	69.24±0.35 ^c	5.41±0.03 ^d	8.00±0.065 ^d	0.09±0.00 ^e	50.49±0.43 ^d
9	68.21±0.14 ^d	4.92±0.01 ^f	11.367±0.13 ^c	0.16±0.00 ^d	70.84±0.94 ^c
12	67.08±0.09 ^e	4.88±0.01 ^g	12.39±0.47 ^b	0.19±0.01 ^c	77.91±1.54 ^b
16	66.31±0.15 ^f	4.96±0.02 ^e	13.36±0.06 ^a	0.23±0.01 ^b	79.27±0.43 ^b
20	65.88±0.16 ^f	5.53±0.01 ^c	11.89±0.28 ^{bc}	0.35±0.01 ^a	84.73±2.52 ^a

注:表1中数据均为平均值±标准偏差,同一列数值上表不同字母者表示差异显著($P<0.05$)。

2.2 鳊鱼发酵过程中的电子舌响应信号

图1是发酵时间分别为0 d、3 d、6 d、9 d、12 d、16 d、20 d的7组鳊鱼样品各重复检测5次后得到的电子舌响应信号雷达图。由图可知,不同发酵时间的鳊鱼样品在SRS传感器的响应信号强度差异明显,而在其他传感器上的响应信号存在不同程度的重叠。经方差分析可知,不同发酵天数的鳊鱼在SRS、GPS、SPS、UMS四味传感器的响应值上的组间差异极显著

($P<0.01$),在STS传感器上组间差异显著($0.05>P>0.01$),在SWS、BRS传感器上响应值组间差异不显著($P>0.05$)。说明不同发酵天数的鳊鱼在酸味、复合味1、复合味2、鲜味这四种味道上的味觉差异极显著,咸味上有差异,而甜味、苦味上的味觉差异不显著。通过雷达图虽然可以得出不同发酵时间鳊鱼样品滋味上存在差异的结论,但是难以将不同发酵时间的鳊鱼样品区分开。为了识别出不同发酵时间处于不同状态的鳊鱼样品,还需对传感器响应信

号进一步分析研究。

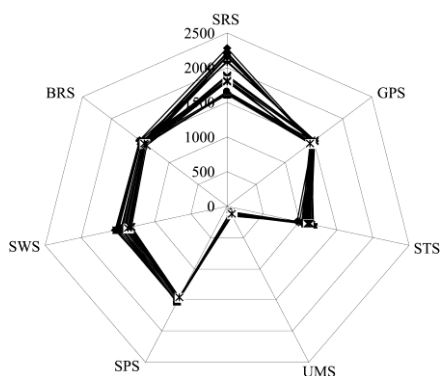


图 1 不同发酵时间的发酵鲮鱼电子舌雷达图

Fig.1 Radar map for fermented Chinese herring based on electronic tongue sensor response signal

电子舌 7 个传感器响应值之间的 Pearson 相关系数如下表 2 所示, SRS 的响应值与 STS、UMS、SPS 的响应值有极显著的负相关性 ($P<0.01, r<0$); GPS 响应值与 SPS、SRS 有显著正相关性 ($0.01<P<0.05, r>0$); STS 与 SWS、BRS 呈极显著的负相关 ($P<0.01, r<0$); UMS 与 SWS、BRS 极显著正相关 ($P<0.01, r>0$); SWS 与 BRS 呈极显著正相关 ($P<0.01, r>0$)。由此可见, 提取的响应值信息之间具有较高的相关性, 存在一定的信息冗余, 可采用主成分分析对固态

发酵鲮鱼样本的电子舌响应信号进行降维、特征提取, 从而达到对不同发酵时间了鲮鱼样品的分类别。

2.3 基于电子舌的发酵鲮鱼主成分分析 (PCA) 及判别分析 (DA)

表 3 左边列出了 PCA 分析电子舌信号后得到各主成分分别对原始变量总方差的解释情况。从表 3 中可以看出, 第一主成分的协方差矩阵特征值为 2.91, 其方差贡献率为 41.62%, 也就是说, 第一主成分可以解释电子舌原始信号的 45.62% 的信息。以此类推, 第二主成分和第三主成分分别可以解释压缩电子鼻原始特征信号的 32.64% 和 20.24% 的信息。前三个主成分的特征值均大于 1, 且累积解释了 94.49% 的原始数据集信息, 说明本研究中保留前 3 个主成分为宜。表 3 右列出了判别分析过程中根据 Fisher 判别法得到的典则判别函数的方差特征值和方差贡献率。电子舌信号在经过判别分析后, 前 3 个判别函数累积贡献率高达 99.80%, 基本代表了原始数据的全部信息。

表 2 传感器响应值的 Pearson 相关系数矩阵

Table 2 Pearson correlation coefficient matrix of sensor response values

	SRS	GPS	STS	UMS	SPS	SWS	BRS
SRS	1.00	0.40*	-0.61**	-0.71**	-0.43**	0.13	0.04
GPS		1.00	-0.22	-0.27	0.41*	0.19	-0.02
STS			1.00	-0.02	0.29*	-0.81**	-0.76**
UMS				1.00	0.32*	0.44**	0.48**
SPS					1.00	0.19	0.13
SWS						1.00	0.96**
BRS							1.00

注: **置信度为 0.01 时显著相关 (Pearson double-tailed); *置信度为 0.05 时显著相关 (Pearson double-tailed)。

表 3 主成分和判别函数的贡献率

Table 3 Contribution rates of principal component and discrimination function

主成分	特征值	方差贡献率/%	累积方差贡献率/%	判别函数	特征值	方差贡献率/%	累积方差贡献率/%
1	2.91	41.62	41.62	1	579.93	72.90	72.90
2	2.28	32.63	74.25	2	184.28	23.20	96.10
3	1.42	20.24	94.49	3	29.29	3.70	99.80
4	0.28	3.99	98.48	4	1.72	0.20	100.00
5	0.08	1.16	99.64	5	0.06	0.00	100.00
6	0.02	0.27	99.91	6	0.03	0.00	100.00
7	0.01	0.09	100.00				

图 2 为主成分得分图(a)及典则判别分类图(b), 可用于直观显示不同发酵时间样本电子舌信号在主成分及判别函数空间的分布情况, 便于直观判断 PCA 和 DA 对不同发酵时间鳊鱼的区分情况。如图 2 (a) 所示, 基于电子舌的响应值, 不同发酵状态的鳊鱼样品基本可以被区分识别。其中发酵时间为 0 d、3 d、20 d 的样本与其他发酵时间样本距离较远, 能够很好的区分。发酵时间为 6 d、9 d、12 d、16 d 的样本虽然有一定的聚类趋势, 但这四组样品空间距离较近且发酵 9 d 的样品中有一个平行样更靠近发酵 6 d 区域, 因此 PCA 对这四组样品区分度不大。由图 2 (b) 可知, 样本在典则判别分类图上聚类趋势明显, 且不同样本空间距离较远, 说明判别分析能够将不同发酵状态鳊鱼样品根据其发酵时间有效的进行分类。经验证本实验中典则判别符合率为 100%。

以上结果说明, 采用 PCA 和 DA 识别模式, 均能将鳊鱼经不同发酵时间而产生的滋味特征的变化通过电子舌进行有效的区分。但 DA 识别模式无论在对原始信息的表征上, 还是在对不同发酵时间的鳊鱼的区分识别效果上均优于 PCA 识别模式。

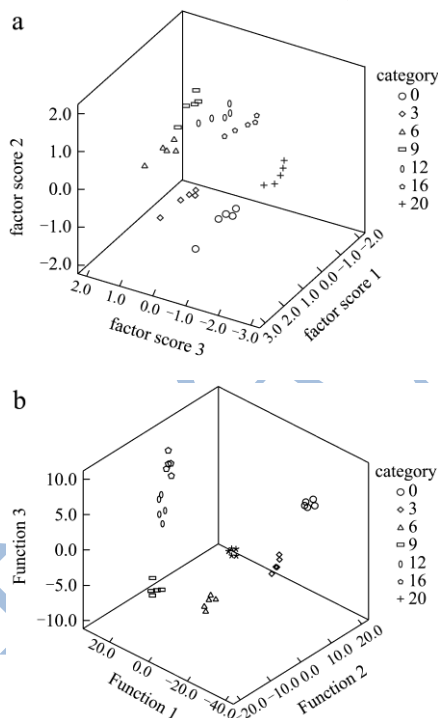


图 2 基于电子舌响应值的不同发酵时间鳊鱼的主成分分析及典则判别分析结果

Fig.2 Results of PCA and CDA for fermented Chinese herring based on electronic tongue sensor response signal

注: a: 主成分得分图; b: 判别分类图。

2.4 基于电子舌的鳊鱼发酵过程参数预测模

型

通过 PCA 和 DA 可知, 利用电子舌技术来识别不同发酵时间的鳊鱼是可行的, 但 PCA 和 DA 只是基于某种或某几种因素不同对样品进行了定性分析, 还不能作为有效的判别工具来直接区分不同发酵时间的鳊鱼样本的状态。鳊鱼发酵状态通常与其理化指标相关, 如水分、pH、总酸、氨基态氮以及 TVB-N 是衡量发酵质量的重要指标, 能够及时反映鳊鱼的发酵状况。因此本研究以电子舌 7 个传感器稳定响应值作为自变量, 分别以水分、pH、总酸、ANN、TVB-N 为因变量进行 PLS 回归预测模型的建立。

表 4 中列出了进入各过程参数预测模型的电子舌传感器响应信号的回归系数及常数项。回归系数大于 0, 说明传感器相应信号对过程参数有积极的贡献, 但传感器响应信号的回归系数也有可能小于 0, 说明这些传感器响应信号对过程参数有消极的贡献^[14]。由表 5 可知, 在水分预测模型中, SPS、STS、SRS、SWS、BRS 的响应值依次对水分含量的预测有重要的积极贡献。同时, 经分析 GPS、UMS 的消极贡献在本模型中没有体现出来。在 pH 预测模型中, SRS 的响应值对 pH 的预测有非常重要, 并且呈现出积极贡献, STS、UMS、SPS 响应值也对预测 pH 很重要, 且呈现出消极贡献。在总酸预测模型中, 仅 GPS、SPS、SRS、SWS 的依次呈现出有意义的消极贡献。在 ANN 预测模型中, 除 GPS 的响应值对预测 ANN 不重要, 其他传感器的响应值均对 ANN 的预测产生重要的作用, 其中 SPS 响应值的消极影响最明显。在 TVB-N 预测模型中, SPS 响应值对预测 TVB-N 含量有很重要的消极影响, UMS 响应值对预测 TVB-N 含量有显著的积极贡献, 而 BRS 响应值对 TVB-N 预测的重要性在本模型中不明显。总体而言, SPS、SRS 的响应值对鳊鱼发酵过程中理化指标的预测很重要, 即鳊鱼发酵过程中理化指标的改变能在复合味和酸味这两种滋味特征中部分体现出来。

建立预测模型时, 为了避免由于因子数过少而导致的不充分拟合 (Underfit) 以及因子数过多而导致的过拟合 (Overfit) 现象, 需要合理选择参与建模因子数。本实验中采用 RMSECV 值确定模型所需的最佳主成分因子数, 所建模型的 RMSECV 值最小时对应的因子数即最终参与模型建立的因子数目^[15]。在如图 3 所示, 参与发酵鳊鱼水分、pH、总酸、ANN、TVB-N 含量预测模型建立的主因子数分别为 4、1、3、4、4 个。图 3 中各图的左上角均列出了一些用于客观评价预测模型效果的指标, 包括校正和交叉验证的

斜率 (Slope)、偏差 (Offset)、均方根误差 (RMSE)、判定系数 (R-Square)。R-Square 是相关系数 R 的平方值, R 描述了样品理化指标标准测量值与模型预测值之间的相关程度, $R < 0$ 表示负相关, $R > 0$ 表示正相关, R 的绝对值越接近 1, 说明两者之间的相关性越高。同等情况下, 模型的 R 值越大, RMSEC、RMSECV 和 RMSEP 越小, 说明模型精度越高。校正、验证及预测的相关系数和均方根误差越接近, 说明模型稳定性越好^[16]。RPD 反映预测模型的预测精度是否较高, 是考察预测模型稳定性和动态适用性的重要评价指标。若 $RPD > 3$, 则说明模型定量效果良好, 稳定性优良, 预测精度高, 可用于实际检测; 若 $2.5 < RPD < 3$, 说明该模型定量分析是可行的, 但其预测精度待于进一步提高; 如果 $2 < RPD < 2.5$, 则说明该模型有一定定量检测分析潜力, 但模型稳定性需要提升; 当 $RPD > 1.5$ 时, 表明模型可用于定性分析; $RPD < 1.5$, 表明模型稳定性欠缺, 不适合用于定性分析^[17]。

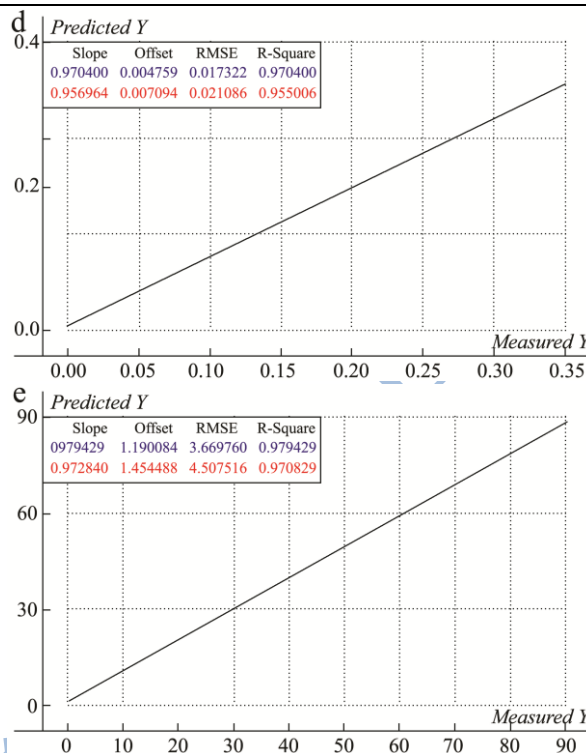
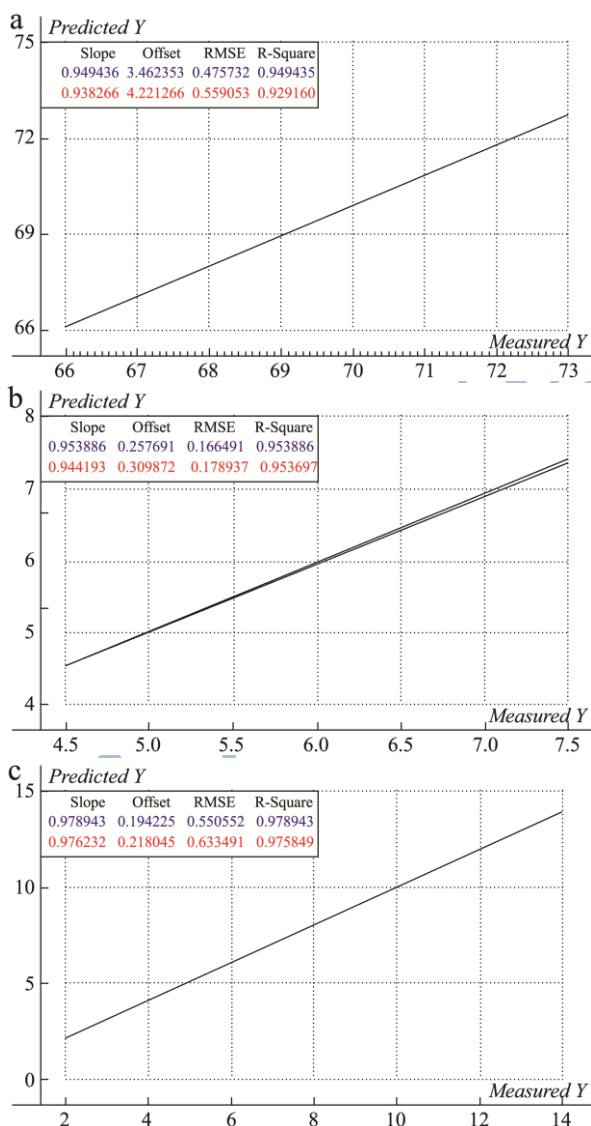


图3 基于电子舌响应值的发酵鲮鱼理化指标实测值与预测值相关曲线

Fig.3 Correlation curve between measured and predicted values of physicochemical indicators for fermented Chinese herring samples based on electronic tongue sensor response signal

注: a: 水分; b: pH; c: 总酸; d: ANN; e: TVB-N。

将预测集的电子舌数据导入到上述建立的各理化指标的预测模型中, 对发酵鲮鱼的理化指标进行预测, 预测结果见表 5。将预测集中各理化指标的实际测量值与模型预测值进行比较分析可知, 水分及 ANN 实测值与预测值的相关系数达到了 0.85 以上, TVB-N 实测值与预测值的相关系数达到了 0.93 以上, pH、总酸的实测值与预测值的相关系数高于 0.95, 说明预测模型对发酵鲮鱼理化指标的预测效果良好。

根据表 6 的预测模型效果评价指标可知, 所有模型的 R_c 高于 0.97, R_{cv} 高于 0.96, R_p 高于 0.85 说明发酵鲮鱼样品理化指标的实际值和模型预测值之间的相关程度较高; 除 TVB-N 预测模型的 RMSEC、RMSECV 和 RMSEP 较大外, 其余预测模型的 RMSEC、RMSECV 和 RMSEP 均较小, 说明预测模型的精度普遍较高。校正集、验证集及预测集的相关系数和均方根误差的相近程度由高到底依次为 pH、总酸、水分、TVB-N、ANN, 这说明 pH、总酸稳定性较好。从 RPD 值的角度考查, 各理化指标预测模型的 RPD 值由高到低依次为 pH、总酸、TVB-N、水

分、ANN, 其中 pH 和总酸预测模型的 RPD 大于 5, 则说明模型定量效果良好, 稳定性优良, 预测精度高, 可用于实际检测; TVB-N 预测模型的 RPD 在 2~2.5 之间, 说明该模型对发酵鳊鱼中的 TVB-N 含量有一定定量检测分析潜力, 但模型稳定性需要提升; 水分

和 ANN 预测模型的 RPD 在 1.5~2 之间, 表明该模型用于定性分析是可行的, 但用于定量分析可信度不高。综合考虑各评价指标, 说明 pH 和总酸的 PLSR 预测模型拟合度高且预测性能和模型稳定性最佳, 适用于鳊鱼发酵过程中 pH 和总酸的实际检测。

表 4 基于电子舌响应值的发酵鳊鱼理化指标的 PLSR 预测模型

Table 4 Prediction models of physicochemical indicators for fermented Chinese herring

regression coefficient	水分	pH	总酸	ANN	TVB-N
SRS	1.26×10^{-2}	3.33×10^{-3}	-1.66×10^{-2}	-5.65×10^{-4}	-0.14
GPS	-2.14×10^{-3}	1.15×10^{-4}	-2.16×10^{-2}	-2.07×10^{-4}	2.61×10^{-4}
STS	2.33×10^{-2}	-4.85×10^{-4}	-7.18×10^{-3}	-1.81×10^{-3}	-0.24
UMS	-3.26×10^{-3}	-1.72×10^{-4}	3.55×10^{-3}	7.21×10^{-4}	0.13
SPS	3.95×10^{-2}	-1.58×10^{-4}	-1.88×10^{-2}	-2.49×10^{-3}	-0.33
SWS	1.19×10^{-2}	1.14×10^{-4}	-6.49×10^{-3}	-9.81×10^{-4}	-0.14
BRS	7.56×10^{-3}	2.40×10^{-5}	1.50×10^{-2}	-5.84×10^{-4}	-7.03×10^{-3}
BO (常数项)	-64.20	-0.09	114.21	9.40	1363.55

表 5 发酵鳊鱼理化指标的实测值与 PLSR 模型预测值的比较

Table 5 Comparison of the measured and predicted values of physicochemical parameters for fermented Chinese herring

预测指标		发酵时间							SD
		0 d	3 d	6 d	9 d	12 d	16 d	20 d	
水分	实测值	72.09	70.45	69.65	68.25	67.06	66.16	65.71	2.36
	预测值	72.81	69.71	67.76	66.19	66.88	67.00	66.56	2.37
pH	实测值	7.10	6.31	5.42	4.91	4.88	4.96	5.54	0.84
	预测值	7.24	6.59	5.60	4.96	4.93	4.93	5.66	0.91
总酸	实测值	3.03	4.33	8.04	11.29	12.54	13.32	11.88	4.14
	预测值	2.93	4.81	8.40	12.02	12.34	12.60	10.35	3.87
ANN	实测值	0.04	0.06	0.10	0.16	0.19	0.23	0.35	0.11
	预测值	0.01	0.12	0.17	0.24	0.20	0.20	0.30	0.09
TVB-N	实测值	16.23	24.62	50.40	71.38	78.66	79.18	84.54	27.91
	预测值	15.00	41.08	65.70	86.19	79.55	78.46	78.19	26.05

表 6 发酵鳊鱼理化指标 PLSR 预测模型的效果评价

Table 6 Performance evaluation of PLSR models of physicochemical parameters

预测指标	主因子数	校正集		验证集		预测集		
		Rc	RMSEC	Rcv	RMSECV	Rp	RMSEP	RPD
水分	4	0.97	0.48	0.96	0.56	0.86	1.31	1.80
pH	1	0.98	0.17	0.97	0.18	1.00	0.16	5.26
总酸	3	0.99	0.55	0.99	0.63	0.98	0.79	5.23
ANN	4	0.98	0.02	0.98	0.02	0.85	0.06	1.80
TVB-N	4	0.99	3.67	0.98	4.51	0.94	11.301	2.47

3 结论

通过对电子舌原始特征变量进行 PCA 分析和 DA 分析, 两种识别模式均能对不同发酵时间的鳊鱼进行识别, 但 DA 识别模式无论在对原始信息的表征

上, 还是在对不同发酵时间的鳊鱼的区分识别效果上都优于 PCA 识别模式。在采用 PLSR 方法建立的电子舌响应值与鳊鱼发酵过程理化指标间的回归预测模型中, pH 和总酸的 PLSR 预测模型所使用的主因子数分别为 1 和 3, R 的绝对值接近 1, RMSEC、

RMSECV、RMSEP 较小,且模型的 RPD 大于 5,高于 TVB-N、水分、ANN 模型的 RPD 值,说明 pH 和总酸预测模型定量效果良好,稳定性优良,预测精度高,适用于鳊鱼发酵过程中 pH 和总酸的实际检测。以上结果说明利用电子舌对不同发酵状态的鳊鱼样品进行定性识别是可行的,而且通过预测模型建立可以实现对鳊鱼发酵过程中主要过程参数,特别是 pH 和总酸的定量检测,达到对鳊鱼固态发酵进行监控的目的。本研究将为固态发酵过程识别及相关参数的检测提供新的技术手段,并为电子舌技术在固态发酵工业生产上的推广应用奠定理论基础。

参考文献:

- [1] Bolumar T, Sanz Y, Flores M, et al. Sensory improvement of dry-fermented sausages by the addition of cell-free extracts from *debaryomyces hansenii* and *lactobacillus sakei* [J]. Meat Science, 2006, 72: 457-466
- [2] Gardner N J, Obermeier P, Champagne C P. Selection and characterization of mixed starter cultures for lactic acid fermentation of carrot, cabbage, beet and onion vegetable mixtures [J]. International Journal of Food Microbiology, 2001, 64(3): 261-275
- [3] Akolkar A V, Durai D, Desai A J. Halobacterium sp. SP1(I) as a starter culture for accelerating fish sauce fermentation [J]. Journal of Applied Microbiology, 2010, 109(1): 44-53
- [4] Kamalika Tiwari, Bipan Tudu, Rajib Bandyopadhyay, et al. Identification of monofloral honey using voltammetric electronic tongue [J]. Journal of Food Engineering, 2013, 117: 205-210
- [5] 韩方凯,黄星奕,穆丽君,等.基于电子舌技术的鱼新鲜度定性、定量分析[J].现代食品科技,2014,30(7):247-251
HAN Fang-kai, HUANG Xing-yi, MU Li-jun, et al. Quantitative and qualitative analysis of fish freshness based on electronic tongue technique [J]. Modern Food Science and Technology, 2014, 30(7): 247-251
- [6] Inmaculada Campos, Miguel Alcañiz, Daniel Aguadod, et al. A voltammetric electronic tongue as tool for water quality monitoring in wastewater treatment plants [J]. Water Research, 2012, 46(8): 2605-2614
- [7] Miguel Peris, Laura Escuder-Gilabert. On-line monitoring of food fermentation processes using electronic noses and electronic tongues: a review [J]. Analytica Chimica Acta, 2013, 804: 29-36
- [8] GB/T 9695.15-2008,肉与肉制品水分含量测定[S]
GB/T 9695.15-2008, Meat and meat products-Determination of moisture content [S]
- [9] GB/T 9695.5-2008,肉与肉制品 pH 测定[S]
GB/T 9695.5-2008, Meat and meat products-Measurement of pH [S]
- [10] 高向阳.食品分析与检验[M].北京:中国计量出版社,2006
GAO Xiang-yang. Food analysis and inspection [M]. Beijing: China Metrology Publishing House, 2006
- [11] SC/T2032-2007,水产品中挥发性盐基氮的测定 [S]
SC/T2032-2007, Determination of volatile base nitrogen in aquatic products [S]
- [12] 王蔚新,夏文水,许艳顺,等.传统固态发酵淡水鱼品质及安全性研究进展[J].食品安全质量检测学报,2014,5(4):1093-1099
WANG Wei-xin, XIA Wen-shui, XU Yan-shun, et al. Research progress on properties and safety of traditional solid-fermented fish [J]. Journal of Food Safety and Quality, 2014, 5(4): 1093-1099
- [13] 梅灿辉,李汴生,吕梦莎,等.梅香黄鱼低盐腌制-发酵过程中的品质变化规律研究[J].现代食品科技,2010,26(11):1185-1191.
MEI Can-hui, LI Bian-sheng, LV Meng-sha, et al. Quality change of fermented yellow croaker in light salting process [J]. Modern Food Science and Technology, 2010, 26 (11): 1185-1191
- [14] 文彦.形成葡萄酒香气特征的关键香气成分及其呈香机制研究[D].陕西杨凌:西北农林科技大学,2013
WEN Yan. Study on the impact odorants of wine and the formation of wine aroma characteristics [D]. Yangling Shaanxi: Northwest A&F University, 2013
- [15] 黄星奕,戴煌,徐富斌,等.电子舌对橙汁感官品质定量评价研究[J].现代食品科技,2014,30(5):172-177
HUANG Xing-yi, DAI Huang, XU Fu-bin, et al. Quantitative evaluation of orange juice sensory quality using electronic tongue [J]. Modern Food Science and Technology, 2014, 30(5): 172-177
- [16] 许春华.不同酒龄黄酒味感风味分析及快速预测研究[D].上海:上海应用技术学院,2011
XU Chun-hua. Different rice wine age taste components analysis and fast prediction [D]. Shanghai: Shanghai Institute of Technology, 2011
- [17] Herrmann S, Mayer J, Michel K., et al. Predictive capacity of visible-near infrared spectroscopy for quality parameter assessment of compost [J]. Journal of Near Infrared Spectroscopy, 2009, 17: 289-301

现代食品科技