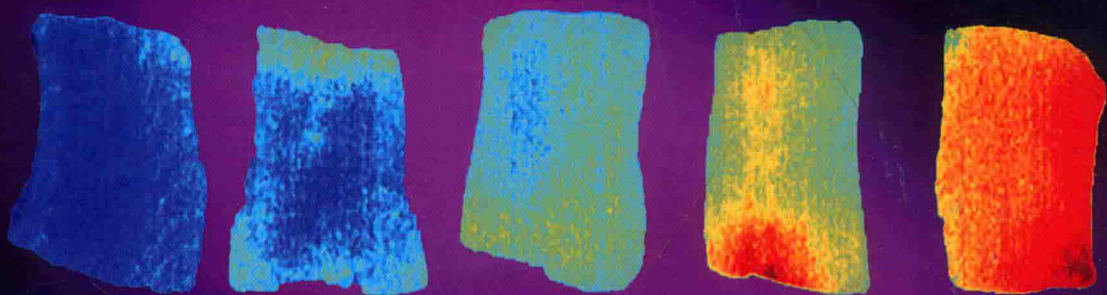


国家国际科技合作专项（2015DFA71150）资助

Hyperspectral Imaging for Meat
Quality and Safety Detection

肉品品质安全高光谱成像 检测技术及应用

孙大文 成军虎 著



科学出版社

国家国际科技合作专项（2015DFA71150）资助

肉品品质安全高光谱成像 检测技术及应用

孙大文 成军虎 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书阐述高光谱成像检测技术作为一种快速、无损、非接触、客观的检测手段在肉品品质安全检测及控制领域的应用,涉及计算机科学、数学、机械自动化科学、分析化学与食品科学等多学科的交叉,借助化学计量学分析和编程以及图像处理算法等技术重点研究了高光谱成像系统特点和数据处理分析方法以及该技术在肉品品质感官分析、物理特性、化学特性、微生物污染以及食品快速分级等方面的应用。

本书主要研究内容均来自作者及研究团队长期的研究成果,所列的检测技术是一种平台技术,不仅可用于肉品品质安全的快速无损检测,也可作为食品和农产品等农业领域中其他非食用产品的检测提供参考,具有鲜明的特征和实用性。

本书适合于从事食品科学与分析检测、光谱学分析、智能化控制、光学成像系统优化相关的科研、教学、开发和生产管理等方面的工作人员,也可作为高等院校食品品质安全检测技术研究、光学成像分析、肉品加工及质量安全控制等相关专业的教师、研究生、本科生的参考书,同时也可供从事现代成像设备生产、销售、技术操作的人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

肉品品质安全高光谱成像检测技术及应用/孙大文,成军虎著. —北京:科学出版社,2018.2

ISBN 978-7-03-056544-0

I. ①肉… II. ①孙… ②成… III. ①肉制品-食品-安全-光电检测 IV. ①TS201.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 025808 号

责任编辑:李秀伟 / 责任校对:郑金红

责任印制:张 伟 / 封面设计:北京铭轩堂广告设计有限公司

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京教图印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018 年 2 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2018 年 2 月第一次印刷 印张: 12

字数: 240 000

定价: 108.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

序 言

肉品品质安全高光谱成像检测技术是计算机科学、数学、自动化科学、化学与食品科学等多学科交叉及互相渗透的一种食品品质安全无损快速客观监控新型技术,在现代食品安全及食品工业化进程中处于重要的应用地位,尤其是这种技术的无损性、快速性、准确性、非接触性,逐渐在食品加工生产企业和科研院所得以开发与研究。本书的重点研究内容主要涉及高光谱成像系统的特点和高光谱图像大数据处理方法,以及高光谱成像技术在肉品品质感官评价、物理特性检测、化学特性分析、微生物污染以及食品快速分级等方面的应用。近年来,随着食品工业科技的迅速发展、食品加工的范围和深度不断扩展以及消费者对食品安全的要求越来越高,对先进的食品科学技术的需求和依赖与日俱增。肉品品质安全与消费者每天的饮食健康有着直接的对应关系,因此,开展肉品品质安全高光谱成像检测新技术的研究工作,符合国家重点支持发展的方向,是集成国内外先进技术实现肉品从单纯产量到质量安全效益转变的重大迫切需要,是完善肉品安全标准体系提升自主创新和集成创新能力的需要,是提升肉品国际竞争力的需要。

本书是根据国家食品安全检测新技术要求与研究的实际需要,结合作者近十年在本领域的研究成果,撰写了高光谱成像检测技术在肉品品质安全分析方面的应用。本书中所涉及的肉品是指大类,主要包括畜禽肉品和水产品。本书撰写时为避免与食品安全相关检测技术的研究内容重复,有些内容没有详细论述,读者可参阅相关书籍。本书在撰写过程中得到了华南理工大学的大力支持和积极配合,以及加拿大曼尼托巴大学 Digvir S. Jayas 教授、西班牙瓦伦西亚农业科学研究中心 José Blasco-Ivars 教授、比利时鲁汶大学 Bart M. Nicolai 教授和国家“青年千人计划”浙江大学岑海燕教授的帮助,也得到了科学出版社的支持。同时,本书得到了华南理工大学现代食品工程研究中心的蒲洪彬博士、朱志伟博士等的审阅与校正,以及谢安国博士、杨艺超博士、代琼、熊振杰等科研工作者的协助。本书撰写力求做到新颖、系统、先进,但限于作者水平,书中内容可能会有疏漏和不妥之处,敬请学界同仁批评指正。

孙大文

2017年10月于华南理工大学

目 录

序言

第1章 绪论	1
1.1 肉品品质安全现状	1
1.2 宰后肉品品质特性	4
1.3 肉品安全常规检测技术	5
1.3.1 感官评价	5
1.3.2 物理方法	5
1.3.3 化学方法	7
1.3.4 微生物方法	8
1.4 肉品安全快速无损检测技术	8
1.4.1 计算机视觉检测技术	9
1.4.2 光谱学检测技术	12
1.4.3 高光谱成像检测技术	14
主要参考文献	25
第2章 高光谱成像系统	35
2.1 高光谱成像原理	35
2.1.1 高光谱成像的定义和特点	35
2.1.2 高光谱图像特点	35
2.1.3 高光谱图像采集模式	37
2.1.4 高光谱成像传感模式	38
2.2 高光谱成像构件	40
2.2.1 光源	40
2.2.2 波长色散装置	41
2.2.3 主要平面检测器	44
主要参考文献	46
第3章 高光谱数据处理方法	49
3.1 图像数据处理	49

3.1.1	高光谱图像黑白校正	49
3.1.2	图像尺寸大小调整	50
3.1.3	建立掩膜与图像分割	50
3.1.4	感兴趣区域选择与光谱提取	50
3.1.5	高光谱图像降维	50
3.1.6	高光谱图像纹理信息	51
3.2	光谱数据预处理	52
3.2.1	平滑	52
3.2.2	微分	53
3.2.3	多元散射校正	53
3.2.4	变量标准化	54
3.3	光谱特征变量选择方法	54
3.3.1	回归系数法	56
3.3.2	连续投影算法	56
3.3.3	无信息变量消除算法	57
3.3.4	小波变换	58
3.3.5	遗传算法	61
3.3.6	竞争性自适应重加权算法	61
3.4	定量模型方法	63
3.4.1	主成分回归 (PCR)	63
3.4.2	多元线性回归 (MLR)	63
3.4.3	偏最小二乘法 (PLSR)	64
3.4.4	人工神经网络 (ANN)	65
3.4.5	最小二乘支持向量机 (LS-SVM)	65
3.4.6	回归模型评价	67
3.5	分类算法	68
3.5.1	软独立模式分类法 (SIMCA)	69
3.5.2	偏最小二乘判别分析 (PLS-DA)	69
3.5.3	概率神经网络 (PNN)	70
3.5.4	分类模型校正与评价	70
3.6	数据分析软件	70
	主要参考文献	71

第 4 章 肉品感官特性高光谱成像检测	75
4.1 感官分析描述	75
4.2 感官评价预测	76
4.2.1 样品准备	76
4.2.2 QIS 值测量	76
4.2.3 图像纹理信息提取	76
4.3 QIS 预测分析	79
4.3.1 光谱特性分析	79
4.3.2 LS-SVM 分析	80
4.3.3 数据融合分析	81
主要参考文献	81
第 5 章 肉品物理特性高光谱成像检测	83
5.1 冷冻猪肉物理特性高光谱成像检测	83
5.1.1 引言	83
5.1.2 冷冻猪肉样品	84
5.1.3 品质指标测定	84
5.1.4 图像分割和光谱提取	85
5.1.5 冷冻猪肉品质指标的测定与分析	86
5.1.6 冷冻猪肉光谱特征及与冰霜的区别	87
5.1.7 不同品质指标的模型精度的比较	89
5.1.8 改进 ROI 选择方法对模型精度的影响	89
5.1.9 基于不同光谱波段建模效果分析	90
5.1.10 光谱预处理对建模的影响	90
5.2 鸡肉物理特性高光谱成像检测	91
5.2.1 鸡肉色泽参数及嫩度传统测定	91
5.2.2 鸡肉色泽参数及嫩度预测	92
5.3 虾肉色泽特性高光谱成像检测	96
5.3.1 虾肉色泽参数传统测定	96
5.3.2 虾肉色泽参数预测	96
5.4 虾肉质构特性高光谱成像检测	100
5.4.1 虾肉质构参数传统测定	100
5.4.2 虾肉质构参数预测	101

5.5 鱼肉色泽特性高光谱成像检测	104
5.5.1 鱼肉色泽参数传统测定	104
5.5.2 鱼肉色泽参数预测	104
5.6 鱼肉硬度特性高光谱成像检测	108
5.6.1 鱼肉硬度参数传统测定	108
5.6.2 鱼肉硬度参数预测	109
主要参考文献	113
第 6 章 肉品化学特性高光谱成像检测	116
6.1 猪肉化学腐败高光谱成像检测	116
6.1.1 引言	116
6.1.2 猪肉图像纹理提取	117
6.1.3 模型建立	117
6.1.4 化学腐败指标测定	117
6.1.5 冷冻储存过程中猪肉化学变化	118
6.1.6 冷冻储存过程中猪肉光谱和图像的变化	119
6.1.7 基于全波段光谱的冻藏肉品质预测模型	120
6.1.8 基于特征光谱的冻藏肉品质预测模型	121
6.2 鱼肉 TVB-N 值高光谱成像检测	122
6.2.1 TVB-N 值传统测定	122
6.2.2 TVB-N 值高光谱预测	122
6.3 虾肉 TVB-N 值高光谱成像检测	126
6.3.1 TVB-N 值传统测定	126
6.3.2 TVB-N 值高光谱预测	127
6.4 鱼肉 TBARS 值高光谱成像检测	130
6.4.1 TBARS 值传统测定	130
6.4.2 TBARS 值高光谱预测	131
6.5 鸡肉 TBARS 值高光谱成像检测	134
6.5.1 TBARS 值传统测定	134
6.5.2 TBARS 值高光谱预测	135
6.6 鱼肉 K 值高光谱成像检测	137
6.6.1 K 值传统测定	137
6.6.2 K 值高光谱预测	138

6.7 鱼肉化学多指标高光谱成像检测	141
6.8 鸡肉氨基酸特性高光谱成像检测	143
6.8.1 羟脯氨酸传统测定	143
6.8.2 羟脯氨酸高光谱预测	143
6.9 化学信息可视化分布	146
6.9.1 化学信息可视化分布步骤	146
6.9.2 鱼肉 TVB-N 值可视化分布	147
6.9.3 虾肉 TBARS 值可视化分布	148
6.9.4 鱼肉 TBARS 值可视化分布	149
6.9.5 鸡肉羟脯氨酸值可视化分布	150
6.9.6 鱼肉 <i>K</i> 值可视化分布	150
6.9.7 多指标可视化分布	152
主要参考文献	152
第 7 章 肉品微生物污染高光谱成像检测	156
7.1 引言	156
7.2 虾肉菌落总数高光谱成像检测	157
7.2.1 TVC 传统测定	157
7.2.2 TVC 高光谱测定	158
7.3 鱼肉菌落总数高光谱成像检测	162
7.3.1 TVC 传统测定	162
7.3.2 TVC 高光谱测定	162
7.4 鱼肉 <i>E. coli</i> 菌落高光谱成像检测	164
7.4.1 <i>E. coli</i> 菌落传统测定	164
7.4.2 <i>E. coli</i> 菌落高光谱测定	165
主要参考文献	168
第 8 章 肉品品质分级高光谱成像检测	170
8.1 引言	170
8.2 不同来源的鸡肉高光谱分级	170
8.3 不同储藏条件的鱼肉新鲜度高光谱分级	174
主要参考文献	179

第1章 绪 论

1.1 肉品品质安全现状

食品质量与安全问题关系着每个消费者的饮食健康与切身利益,已经成为世界各国普遍关注的公共安全问题,在我国已达到国家战略高度。食品安全是重大的民生问题,习近平总书记指出“能不能在食品安全上给老百姓一个满意的交代,是对我们执政能力的重大考验”;党的十八届四中全会提出全面推进依法治国的宏伟蓝图,推进食品安全法治化,提升食品安全治理水平也是其中一项重要的任务;党的十八届五中全会公报提出“推进健康中国建设,实施食品安全战略”。在国家治理体系现代化进程中,保障国民健康素质,确保舌尖上的安全,为民众生活提供安全是政府的基本义务。同时,2016年中央一号文件指出,实施食品安全战略,开展农村食品安全治理行动,把保障农产品质量和食品安全作为衡量党政领导班子政绩的重要考核指标。食品安全事关人民大众身体健康与生命安全。肉品品质安全是食品安全监管的重要方面。尤其是近几年在肉品安全方面出现的食品安全问题如病死鸡、假劣掺假牛肉、毒鸡爪、注水猪肉、病死猪肉等畜牧家禽肉以及毒河蟹、问题甲鱼、河蚰污染和因氯霉素、孔雀石绿、硝基呋喃类代谢物、甲醛等的残留超标引起的水产品品质安全事件都会引起消费者的恐慌和影响身体健康。

对于消费者来说,肉类食品是日常生活中不可缺少的重要食品来源。根据国家统计局公布的相关统计数据表明,2014年我国全年肉类总产量为8707万t,比上年增长2.0%,其中猪肉的产量达到了5671万t,比上年增加了3.2%。随着时间的变迁,我国居民对肉类的消费总体呈增长趋势,且增长速度较快,人均消费从1990年的15.93kg增长到2012年的28.63kg,增长幅度高达79.7%;另外,在我国水产品产量方面,据2013年国家统计局官方数据显示,水产品总产量为6172.01万t,海水产品产量为3138.83万t,鱼类海水产品产量为1119.32万t;淡水产品产量为3033.18万t,鱼类淡水产品产量为2647.85万t,占淡水产品产量的87.30%。由此看来,肉类品质安全,尤其是猪肉和鱼肉品质安全关乎全国人民的身体健康,是关系国计民生的大事。实际上,近年来随着居民收入水平的提高和消费观念的转换,居民对肉类的消费正从追求量的满足转向追求质的提高。肉类含有丰富的营养物质,是居民膳食结构的重要组成部分,它能够提供人体所需的

脂肪、蛋白质、维生素、无机盐以及重要的矿物质^[1]。肉类蛋白质能补充植物性蛋白质氨基酸的缺陷，为人体提供优良的蛋白质；肉类脂肪是脂溶性维生素的载体，也是人体能量的重要来源；肉类含有蔬菜水果无法替代的维生素 B₁、维生素 B₂、维生素 B₁₂、叶酸和尼克酸等 B 族维生素以及锌、铁等矿物质。国家“平衡膳食宝塔”明确指出，每人每天应该摄入 125~225 g 动物性食品，其中包括畜禽肉 50~75 g^[2]。对于水产品而言，鱼类是水产品的重要组成部分。鱼肉味道鲜美，且营养物质含量高，尤其是动物性蛋白质、特殊氨基酸以及具有保健功能的脂肪酸等重要营养因子的来源与供体^[3]。其中蛋白质含量为 15%~24%，所含有的多元不饱和 ω -3 脂肪酸，如二十碳五烯酸（eicosapentaenoic acid, EPA, C20: 5 n-3）、二十二碳六烯酸（docosahexaenoic acid, DHA, C22: 6 n-3）等具有防治心脑血管疾病、降低胆固醇水平和血液稠度以及增强记忆力和思维能力等功效^[4]，深受广大消费者青睐。另外，生鲜肉是当前肉品消费中最重要的一种产品形式。生鲜肉中的各种营养成分对肉的品质有重大的影响。肌肉水分含量、分布及其持水性关系到肉的品质和风味，脂肪的多少及脂肪酸的组成直接影响肉的嫩度和多汁性。食用品质是肉品最重要的品质指标之一，直接影响生鲜肉的商品价值，人们大都从嫩度、色泽、大理石花纹、风味、多汁性等几个方面进行评价^[5]。生鲜肉的肉色鲜红、质地鲜嫩、大理石纹状俱佳、脂肪白色而有光泽、味道鲜美，有很高的食用价值。嫩度是指肉在食用时口感的老嫩，反映了肉的质地，由肌肉中各种蛋白质结构决定，是消费者评判肉质优劣的最常用指标。肉的风味包括滋味和气味，其强弱与氨基酸、脂肪酸等物质的组成有关；多汁性与肉中脂肪含量和水分含量有关；大理石花纹是一切肌肉范围内可见的肌肉脂肪的分布情况，是确定肉类尤其是牛肉质量等级的主要指标。肉的保水性（系水力、系水性）是指肌肉组织保持水分的能力，是一项重要的生鲜肉加工品质指标^[6]。它不仅影响肉的颜色、香气、嫩度、多汁性、营养成分等食用品质，而且具有重要的经济意义。如果生鲜肉保水性能差，那么从畜体屠宰后到肉被加工前这一段过程中，肉因为失水而重量减少，从而造成一定的经济损失。

然而，随着经济的发展，人民的消费水平逐步提高，消费者对肉品的需求量也越来越大，并且我国是肉制品第一生产大国。民以食为天，食以安为先，我国肉类产品的安全状况却与我国产肉大国的情况不相称，与人们的需求背道而驰。越来越多的食品安全问题引起了人们的广泛关注，也引发了人们对食品安全状况的担忧。

众所周知，肉品是易遭受微生物污染的易腐性食品，对其品质监控和安全检测显得尤为重要^[7]。品质安全是肉品安全的一个重要衡量指标，直接影响最终产品的质量与消费^[8]。肉的品质安全，包括肉的腐败和酸败程度、致病微生物及其毒素含量、药物农药重金属残留等。影响肉品品质安全的因素很多，包括饲喂过

程使用的抗生素残留,屠宰加工运输中的污染,微生物感染,违规使用食品添加剂,人为添加有害物质,环境中有害物质残留,检测监控手段的落后等^[9],这些因素都会引发肉品品质的安全问题。举例说明,在鱼类屠宰后,鱼体肌肉在外界处理条件下会引发物理变化如色泽、质构、持水率的变化以及在微生物活动和内源酶作用下引起一系列的化学和生物化学变化如脂肪氧化、蛋白质分解以及三磷酸腺苷不断降解,从而引起鱼肉腐败变质而不能食用^[10]。另外,鱼肉组织是脆性肌肉组织,不合理的处理方式和储藏条件都能够引起鱼肉物理特性、化学特性和微生物特性的变化,最终影响鱼肉的新鲜度品质^[11]。因此,保障肉制品安全,应建立从农场到餐桌全过程的质量控制,要加强养殖环节源头监管,加强屠宰加工企业监管;要建立有法律效力的行业规范和相应的食品安全标准,政府部门严格履行食品安全监督管理职责;要建立完善质量控制体系;要不断提高肉品经营者的素质和消费者的安全意识。本书重点阐述肉品(主要包括畜禽产品及水产品)品质安全的检测监控技术和方法对肉品安全的影响。

当前广泛采用的测定和评价肉品品质安全的方法和技术有感官评价法^[12,13],以及实验室常用的化学方法以主要测量生物胺^[14-16]、三甲胺^[17]、挥发性盐基氮^[18]、脂肪氧化^[19-21]和 K 值^[22,23]来评价肉品的新鲜程度。理化分析方法是利用物理和化学分析的手段对肉品品质进行检测,虽然其测量精度高、结果客观可信,但是会破坏被测样本、步骤烦琐、检测时间长、费用高,具有一定的危害性和污染性。因此,感官评价和理化分析方法均不利于肉类产品流通中的快速检测,需要探索较为适用的无损检测方法。微生物方法采用测量菌落总数^[24]或采用酶传感器^[25]进行鱼肉新鲜度检测,现有的活细胞计数方法复杂且费时,在鱼肉新鲜度判定中不实用。而正在发展的酶传感器,原料制备烦琐,测试条件苛刻,电极使用时间短。运用气相色谱和气质联用技术^[17]能得到精确的数据,但设备昂贵,检测系统复杂。以上的检测方法和技术都不能满足快速无损检测的要求,已经不能满足如今产业发展对检测速度、精度和自动化的要求。

随着光学、电学、计算机、图像处理等现代先进技术的不断创新和发展,肉品品质检测技术正朝着快速、准确、实时、无损的方向发展。因此,探寻快速、无损、客观、准确评价肉品品质安全的方法和技术,关系着消费者的切身利益,也对肉品及其制品的运输、储藏及加工过程有着重要的科学意义和应用价值。快速无损检测是在不破坏待测物原始状态、化学性质的前提下,获取待检物品的化学成分、物理品质特性等多项指标的检测方法,具有节约样品材料、成本,不需要对待检物品进行前期破坏等预处理过程,具有检测精度高、速度快、效率高等诸多优点^[26]。快速无损检测不仅能够快速、有效检测食品,保证食品质量,也是生产企业和市场监管部门监测产品品质的有利工具。生产企业应用快速无损检测技术,可以保证产品的质量安全,提高生产效率,增加产品价值。市场监管部门

通过快速无损检测方法,能够增强对市场肉产品的监管力度,保障消费者权益,保障肉类产业健康发展。近些年来,肉品品质安全的无损检测技术也得到了一定的发展。主要集中在电子鼻技术^[9,22]、计算机视觉技术^[27]和光谱技术^[28]。然而它们也具有自身固有的缺陷和不足。近年来,高光谱成像技术因能同时检测食品的内部品质和外部品质,具有分辨率高、样品无须预处理、操作简便、非破坏性、测试重现性好等特点,成为食品无损检测领域的研究热点,其在肉品品质无损检测中的应用研究也取得了一定的成果。

高光谱成像技术是目前国际食品质量与安全领域新兴起的绿色快速无损检测高新技术,开展肉品品质安全的高光谱检测技术研究,符合国家重点支持发展的方向,是国家发展战略和解决“三农”问题的需要,是集成国内外先进技术、实现肉品从单纯产量到质量安全效益转变的重大迫切需要,是实现现代畜禽和水产养殖业及加工贸易业健康可持续发展的需要,是完善肉品安全标准体系、提升自主创新和集成创新能力的需要,是提升肉品国际竞争力的需要。

1.2 宰后肉品品质特性

猪、牛、羊等畜体及鱼、虾等水产品在屠宰后,在体内组织酶和微生物的作用下,发生一系列复杂的组织学、生理学和生物化学的变化^[29],一般经过僵直、成熟、自溶和腐败4个阶段的连续变化^[30,31]。肉在僵直和成熟这两个阶段是处于新鲜状态的。在屠宰后几个小时,动物体内的糖原会在缺氧状态降解为乳酸,从而导致pH的下降。然后,肌球蛋白和肌动蛋白的不可逆结合可能导致肌肉永久收缩。这个阶段被称为尸僵。在此期间,肉的硬度增大,持水能力下降,风味和食用品质变差。如果继续存放,肉中的蛋白酶可以降解肌肉纤维中的细胞骨架蛋白,肌纤维结构的破坏使肉品得到嫩化^[32](tenderizing)。此外,成熟过程中,蛋白质的降解增加了游离氨基酸含量,磷酸肌酸被分解成肌苷单磷酸(inosine monophosphate, IMP),这些反应使肉的味道和香气大大增强。因此,普遍认为,成熟存放可以改善肉质^[33]。当污染生肉的微生物逐渐从外界深入到肌肉组织内部,使肌肉组织逐步发生变质分解,这时候的肉开始进入自溶和腐败两个阶段,肉的腐败变质就发生在肉出现自溶现象以后。肉类的腐败变质是指在环境因素的影响下,尤其是受到微生物的污染,肉类本身的感官性状、物理性质和化学组成发生变化,失去营养价值甚至产生大量对人体有害物质的过程^[31]。由于肉本身含有丰富的有机营养物质,再加上在成熟和自溶两个阶段的一些蛋白质分解产物,是腐败微生物在肉中生长繁殖必不可少的营养物质,在其所在环境条件达到一定的适宜状况下,污染肉表面的微生物会大量繁殖,使肉类发生一系列复杂的生化反应,最终导致肉类发生腐败变质。

1.3 肉品安全常规检测技术

1.3.1 感官评价

感官评价是用于唤起、测量、分析和解释产品通过视觉、嗅觉、触觉、味觉和听觉而感知到的产品感官特性的一种科学方法。通俗地讲,就是以“人”为工具,利用科学客观的方法,借助人的眼睛、鼻子、嘴巴、手及耳朵,并结合心理、生理、物理、化学及统计学等学科,从而得出结论,对食品的色、香、味、形、质地、口感等各项指标做出评价的方法^[34]。感官评价作为一种传统而有效的工具已经广泛应用于肉品新鲜度的检测和评价。在水产品评价方面,当前普遍采用的感官评价手段如欧盟体系(European union scheme, EU)和质量指标法(quality index method, QIM)已经作为标准方法应用于每一类鱼种的感官测量^[35]。然而,EU新鲜度分级体系只能用于整条鱼,一个质量等级中包含不同的感官指标,这会导致感官特性与其他的指标描述不一致。因此,基于QIM能够克服EU方法的不足,逐渐取代了EU这种方法而广泛应用于实验室和企业中。QIM采用缺点评分体系,根据鱼的外表、眼睛、肌肉、鳃、腹部、肛门等指标进行评分,每个指标分配0~3分,0分代表最新鲜,3分表示已经腐败变质,产生让人不能接受的异味。综合所有指标的得分从而评价鱼肉的新鲜度,进而判断鱼肉的货架期。Zyurt等利用QIM描述了红鲚鱼和绯鲢鲚鱼在冰藏过程中的货架期,结果表明感官的可接受度和它们的货架期分别为8天和11天^[36]。Kyrana和Lougovois报道了通过鱼鳃气味的变化来预测生鱼片的货架期,研究表明冰藏不能超过16天,烹饪过的鱼肉可以维持18~19天^[13]。基于这些研究,明显证实感官评价是一种很重要的用来评价鱼肉或者鱼片新鲜度的方法,它尽可能最大限度地表达为消费者感知的指标特性,能够帮助消费者判定鱼肉的新鲜程度,但是这种多人参与的感官评价方法,测量结果主观性强,个体差异较大,另外对鱼肉初期腐败特征的判定误差较大^[37],只有肉品深度腐败时才会被检测察觉,且不能准确表示腐败变质产物的客观评价指标,因而检测结果容易出现判定误差,存在结果不量化的缺点。另外,检测时要求光线充足明亮、空气清新、无挥发性气味干扰,只有经验丰富且训练有素的人员才可胜任操作,结果易受到个人经验、性别、精神状态、身体状况、地域环境等因素的干扰而改变^[38],从而影响评判结果的准确性。

1.3.2 物理方法

(1) 色泽。色泽是反映肉品品质变化的一个重要物理指标。随着储藏时间的

延长,冷却肉的色泽、气味、质地等外在的感官品质相应降低,肉表面会产生明显的感官变化。微生物在肉表面大量繁殖后,会使肉表面产生黏液,出现拉丝现象,并发出难闻的臭味^[31]。其中,色泽的变化最为显著,一般会经历3个阶段的变化。第一阶段,分割肉在空气中暴露15~50 min后,空气中的氧与肉表面的肌红蛋白结合生成使肉呈现鲜红色泽的氧合肌红蛋白,在较低的储藏温度下,冷却肉的肉色鲜红并能够保持较长时间^[31]。第二阶段,当肉继续暴露在空气中,表面水分逐渐蒸发而使得肉表面变得干燥,此时空气中的氧气就无法再进入到肌肉组织内部。肌肉中所含的二价铁离子被氧化为三价铁离子,细菌的不断繁殖促进高铁肌红蛋白形成,肉的颜色变为褐色,此时肉开始腐败变质^[31]。第三阶段,随着温度湿度的变化,微生物增殖,褐色变为绿色时,此时肉已经完全腐败变质^[39]。当前,色泽的测定主要借助色差仪,通过对色差仪显示的示数变化来判定肉品的品质。色差仪参数的界定标准主要来源于CIELab颜色系统表征三色光的色泽参数指标 L^* 、 a^* 、 b^* 以及它们之间的制约参数^[40]。然而,这种测量方法受外界条件影响较大,如储藏方式和温度,测量样品的厚度以及肌肉化合物的分布均匀性等。

(2) 质构。质构也是反映肉品品质变化的一个重要物理指标。肉品的质地构造与肌肉内在的固有因素有关,如肌纤维的密度、脂肪含量和胶原质含量等^[41],也与年龄、种类、喂养环境等有很大关系^[42]。例如,在鱼体死后,细胞自溶以及微生物作用使得鱼肉变软,失去弹性。另外,嫩度是评价牛肉品质很重要的质构参数。客观的方法是用仪器测量牛肉剪切力值,常用剪切力法、扭曲法、压缩法、穿透法等^[43]。目前,国际通用的方法是剪切力法,是美国肉类协会制定的肉类剪切力测定标准,使用带有 Warner-Bratzler 剪切附件的质构仪,以一定的速度沿着与肌肉纤维垂直的方向,剪切牛肉样本,在剪切过程中测量的最大剪切力为该样本的嫩度值。剪切力法破坏肉样本,测量需要较长时间,不适合商业化鲜肉的分级。

在冰冻储藏条件下,肌肉的质地会发生变化,包括水分散失、肌肉纤维蛋白变性,最终使得样品干硬^[44]。质构仪是对感官评价的直接延伸,可以衡量鱼和鱼片在外加力作用下的变形和弯曲程度。在测量过程中,通过持续施加外力来测量样品的弹性和回复度。质构仪可以配有很多不同的配件以适用不同类型的分析。在某些情况下,鱼的组织测量方法同感官分析方法之间有良好的线性关系^[45]。质构仪可以从嫩度、硬度、脆性、黏性、弹性、咀嚼性、拉伸强度、抗压强度、穿透强度等更多的物性方面对鱼肉进行检测分析^[46],并通过专业的分析软件获得剪切曲线、挤压变形破裂曲线、应力松弛曲线、弹性率松弛曲线、延展曲线等变化曲线,有助于做出更为准确全面的鲜度评价,但由于鱼体质构分布不均匀,给测定带来很大麻烦,导致测量误差较大。

1.3.3 化学方法

(1) pH。肉品蛋白质因腐败变质被分解生成的碱性物质使 pH 比新鲜肉高,且升高幅度及数值在一定范围内反映肉新鲜度。鲜腐过程中 pH 呈现 3 次规律性变动,原因是屠宰后肉组织自身呼吸作用产生酸碱性物质和酶促反应生成小分子物质及微生物污染产生影响 pH 的物质,使得 pH 不能作为判定肉新鲜度的完全指标^[47]。例如,鱼肉肌肉组织在储藏期间 pH 通常会先下降后升高。下降的主要原因是在鱼肉腐败初期,糖原酵解以及一些腺苷分解如 ATP 和磷酸降解产生酸性物质造成的^[47];之后又升高的原因主要在于微生物活动的作用导致蛋白质降解和部分氨基酸等分解而引起含氮等碱性物质生成造成的^[48]。目前 pH 的检测方法有试纸法、比色法、酸度计测定法、快速测定法。在实验室中,酸度计是用来测定 pH 常用的一种方法和手段。然而不同鱼种或同一鱼体的不同部位,其肌肉的 pH 变化不同,因此很难把握测定的准确性^[49]。且来自同种类不同个体的样品其 pH 存在较为显著的差异。

(2) 挥发性盐基氮。在肉品腐败过程中,挥发性盐基氮(total volatile basic nitrogen, TVB-N)是由于酶和细菌的作用,经过氧化脱氨、还原脱氨、水解脱氨以及脱羧基等方式,使蛋白质分解而产生氨以及胺类等碱性含氮物质,如酪胺、组胺、尸胺、腐胺和色胺等^[50]。这些产生的氨及胺类等碱性含氮物质具有挥发性和毒性,被称为挥发性盐基氮。其含量随肉品腐败变质加深而增多,二者有一定的对应关系,从而可反映肉品新鲜度变化,与肉品感官评价一致,因此可作为评价肉品质量的客观参数指标之一。TVB-N 值是国际上普遍采用的评价肉品新鲜度的指标^[51]。不同的国家和地区针对不同的鱼种定义的 TVB-N 值的阈值也不尽相同。在中国,根据国家标准 GB2733(2005)的描述,对于海水鱼类,TVB-N 值的极限阈值为 30 mg N/100 g;对于淡水鱼类,通常 TVB-N 值不能超过 20 mg N/100 g。而世界上比较能接受的海水鱼类的 TVB-N 值最大值不能超过 30 mg N/100 g^[18]。在鱼肉腐败过程中,随着储藏时间的推进,TVB-N 值会逐渐增大,多种含胺物质聚集起来,同时具有挥发性,可以采用碱液吸收,并采用标准酸溶液进行滴定计算。在实验室通常采用分光光度法、微量扩散法或半微量定氮法^[52]。但这些方法存在缺陷,如含氮物质扩散速度慢而耗时长且操作烦琐冗长、氧化镁混悬液易产生沉淀而难以保证吸取浓度一致,且其颗粒易堵塞移液管,使得蒸馏效果不稳定,而反应室内样品液因加热而剧烈沸腾,氧化镁混悬液泡沫污染反应器顶部且难以清洗,易回流至冷凝管使蒸馏失败。

(3) K 值。K 值通常通过三磷酸腺苷(ATP)的降解产物浓度来表示。一般而言,鱼死后,其体内的 ATP 按照以下步骤进行分解: $\text{ATP} \rightarrow \text{ADP} \rightarrow \text{AMP} \rightarrow \text{IMP} \rightarrow$

$HxR \rightarrow Hx$ 。K 值就定义为 HxR 和 Hx 浓度的总和与 ATP 的代谢产物的浓度总和的比值^[53]。通常而言,当 K 值小于 20% 时,鱼片处于最佳新鲜程度;当 K 值处于 20% 和 60% 之间时,鱼片仍然具有可食用的价值;当 K 值超过极限阈值 60% 时,鱼肉完全失去食用性和接受性^[54]。大量研究表明,K 值是用来表征鱼肉新鲜度品质最为可靠稳健的评价指标^[23,55]。然而,K 值的表征是一种间接的计算方式,它需要借助测量一系列与 ATP 降解过程有关的代谢物浓度值。同时,很多外界因素如鱼种、养殖特性、屠宰方法、死后僵直时间、储藏方式与温度都会影响到 ATP 的降解速率,进而制约 K 值计算的准确性。ATP 降解产物的计算通常采用高效液相色谱法,实验过程烦琐复杂,具有成本高、破坏样品、污染环境等弊端,同时它需要专业人员操作并且要求严格控制实验条件。

1.3.4 微生物方法

微生物污染/微生物腐败是评价鱼肉新鲜度的一个关键指标,也是当前食品安全领域必不可少的要检测的卫生指标。通常而言,微生物菌落总数(total viable count, TVC)作为一个传统而又有价值的指标常常用来评价水产品品质的新鲜度。很多国家和组织部门利用 TVC 建立了微生物检测的标准与指南来评价不同储藏条件的鱼肉的新鲜度。这个指标对精确检测鱼肉的新鲜程度和预测剩余货架期方面很有帮助。一般而言,整条活鱼本身就携带有很多微生物,大致含量即 TVC 值为 $10^2 \sim 10^4$ CFU/g^[24]。当鱼被屠宰后,肌肉组织会发生较大变化,微生物活动加剧,鱼肉腐败加速,一般 TVC 值达到最大接受限值 10^6 CFU/g 时,鱼肉就失去了食用价值。Özogul 等研究了鳕鱼的货架期并指出,冰藏鳕鱼的货架期为 13~14 天,非冰藏的样品的货架期为 6~7 天,而且基于微生物活动,5 天后鱼肉开始腐败^[56]。另外,一些特定的腐败菌如假单胞杆菌、沙门氏菌、含硫细菌等都会产生特定的腐败气味影响产品的质量,通常也可以用它们的具体数量来评价鱼肉的新鲜度^[13,22]。然而,通常采用的平板计数法需要等待几天时间才能得到,费时费力,操作步骤烦琐,因此平板计数和其他一些类似的培养方法只能作为常规检测手段用来评价鱼肉的新鲜度。

1.4 肉品安全快速无损检测技术

肉品品质安全快速无损检测技术主要涉及电子鼻/电子舌技术、生物传感器技术、成像技术等,本节重点阐述与高光谱成像技术相关的计算机视觉技术和分子振动光谱技术在肉品品质检测方面的应用。