

草鱼肌肉风味变化与品质间的关联

杨晶, 王建辉, 刘永乐*, 陈奇, 俞健, 王发祥, 李向红
(长沙理工大学 湖南省水生资源食品加工工程技术研究中心, 湖南 长沙 410114)

摘要: 为了明晰淡水鱼品质与其气味变化间的关联, 利用电子鼻技术研究不同贮藏时间草鱼肌肉挥发性成分的变化, 分别对各传感器的响应值进行主成分分析、线性判别分析和传感器区分贡献率分析, 并结合同期硫代巴比妥酸值的变化开展气味与腐败间的关联研究。结果发现, 电子鼻的10个传感器均能区分不同贮藏时期的草鱼肌肉。随贮藏时间的延长, 氮氧化合物、胺类和脂肪族芳香物质代表的传感器响应剧烈, 其中, 后两者在常温贮藏12 h后传感器响应变化更为明显, 可作为电子鼻检测草鱼肌肉新鲜度的重要依据。硫代巴比妥酸值随贮藏时间延长呈上升趋势。电子鼻及硫代巴比妥酸值检测结果均显示冷藏12 d和常温12 h是草鱼肌肉新鲜度变化的2个重要时间点。经相关性分析表明, 脂肪族-甲烷传感器可作为判定本实验所述2种不同贮藏条件下草鱼肌肉新鲜度变化的检测手段, 为草鱼新鲜度检测及控制提供重要依据。

关键词: 草鱼肌肉; 电子鼻; 硫代巴比妥酸值; 新鲜度

Association between Flavor Variation and Muscle Quality of Grass Carp

YANG Jing, WANG Jianhui, LIU Yongle*, CHEN Qi, YU Jian, WANG Faxiang, LI Xianghong
(Hunan Provincial Engineering Research Center for Food Processing of Aquatic Biotic Resources,
Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China)

Abstract: This study aimed to investigate the relationship between odor and quality changes of freshwater fish. Electronic nose was used to analyze the volatile components of grass carp muscle during different storage periods. Principal component analysis (PCA), linear discriminant analysis (LDA) and sensor loadings analysis were used to study the sensor response data acquired, combined with the thiobarbituric acid reactive substances (TBARS) values for a comprehensive assessment. The results showed that grass carp muscle samples stored for different periods could be distinguished by 10 electronic nose sensors. The sensor responses of nitrogen oxides, amines and aliphatic aromatic substances were changed dramatically during the later periods of storage. For grass carp muscle stored for 12 h at room temperature, changes in sensor responses were more evident for amines and aliphatic aromatic substances, which can be an important basis for freshness detection of grass carp muscle by electronic nose. TBARS values showed an upward trend with extending storage time. Both electronic nose and TBARS test results showed that chilled storage for 12 days followed by 12 h at room temperature were two important time points of freshness changes of grass carp muscle. According to the correlation analysis, aliphatic-methane sensor can be used as a detection method to judge the freshness of grass carp muscle under different storage conditions described in this paper and therefore provide an important basis for freshness detection and control of grass carp.

Key words: grass carp muscle; electronic nose; thiobarbituric acid reactive substances (TBARS) value; freshness

中图分类号: TS254.4

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2015)12-0082-05

doi:10.7506/spkx1002-6630-201512015

在鱼类死后新鲜度及品质迅速下降的过程中, 常伴随着某些特征性挥发性气体的产生。而气味是广大消费者辨别鱼及其制品品质好坏的第一要素, 因此, 基于气

味变化对鱼肉鲜度的评价及质量标准方法的建立已成为近年来鱼类产品研究的新热点。当前, 在食品工业中, 鱼类产品货架期预测大多基于物理、化学、微生物及感

收稿日期: 2014-10-27

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(31301564; 31201427);

“十二五”国家科技支撑计划项目(2012BAD31B08); 湖南省自然科学基金项目(2015JJ2011);

湖南省“十二五”重点学科建设项目; 长沙市科技计划重大专项(K1404052-21)

作者简介: 杨晶(1989—), 女, 硕士研究生, 研究方向为淡水生物资源开发。E-mail: jing087126@163.com

*通信作者: 刘永乐(1962—), 男, 教授, 博士, 研究方向为食品生物技术与农副产品加工。E-mail: lyle19@163.com

官评定方法^[1-2]，但这些方法多存在操作繁琐、耗时且费用高等缺点。电子鼻检测是一种环保、可靠、经济的快速分析检测手段，其无需对样品进行前处理，且不使用任何有机溶剂^[3-6]。基于以上优点，电子鼻作为一种无损检测技术已被广泛应用于食品风味的检测^[7-9]。Zhang Zhe等^[10]通过利用带空气传感器阵列的电子鼻对牛肉新鲜度进行检测，为经济实用的牛肉新鲜度检测器的开发提供理论依据。Vestergaard等^[11]利用电子鼻跟踪研究了肉类产品比萨饼在贮藏期间的感官品质变化，发现电子鼻能够很好地判定和预测出产品的贮藏期。赵梦醒等^[12]通过对电子鼻的应用研究，构建了一种基于电子鼻技术判别鲈鱼新鲜度的方法。佟懿等^[13]利用电子鼻技术，建立了0~10℃条件下带鱼货架期的预测模型。

虽然运用电子鼻技术对食品挥发性成分进行分析研究的报道颇多，但是基于电子鼻、结合常规理化指标综合评价贮藏期间草鱼肌肉新鲜度的研究鲜有报道。本实验以4℃和常温（25℃）条件下不同贮藏时期的草鱼肌肉为研究对象，采用电子鼻技术，通过对其气味的动态变化跟踪，同步结合各时间点草鱼肌肉硫代巴比妥酸反应物（thiobarbituric acid reactive substances, TBARS）值的变化，以期构建两者间的关联，为淡水鱼新鲜度检测、保鲜技术及保质期预测提供重要的理论依据。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

鲜活草鱼（每尾2.5 kg左右） 市购；三氯乙酸、乙二胺四乙酸、2-硫代巴比妥酸、氯仿均为分析纯。

1.2 仪器与设备

85-2数显恒温磁力搅拌器 天津市泰斯特仪器有限公司；LG10-2.4A型高速离心机 北京京立离心机有限公司；UV 2600紫外-可见分光光度计 上海舜宇恒平有限公司；PEN3电子鼻（含有10个不同的金属氧化物传感器组成传感器阵列，1~10号分别代表芳香苯类、氮氧化物、胺类、氢气、脂肪族芳香、甲烷、有机硫化物、乙醇、水合氯醛-硫、脂肪族-甲烷） 德国Airsense公司。

1.3 方法

1.3.1 原料处理

选取鲜活草鱼18尾，每尾约1.8 kg，于冰水浴静养1~2 h后，经“三去”（去头、去尾、去内脏）处理，去鱼鳞，剔除主刺及鱼皮，将鱼肉分割成2.0 cm×3.0 cm×1.5 cm的鱼块，将所有鱼块混匀，随机取样分装成200 g左右的小袋50个，自封袋内密封，其中，25个小袋置于4℃冰箱中冷藏（冷藏组）备用，剩余20个小袋置于常温培养箱（25℃）（常温组）。分别

于处理当天及冷藏3、6、9、12、15 d，常温6、12、18、24 h各随机取5个袋进行后续检测分析。

1.3.2 鱼肉样品TBARS值的测定

分别于实验当天，随机选取原料鱼块去皮去骨搅成肉泥，具体参照王满生^[14]的方法进行。

1.3.3 鱼肉气味的测定

1.3.3.1 电子鼻检测样品制备

将按1.3.1节处理的草鱼肉样品绞碎，准确称取碎肉10.00 g于进样瓶中。

1.3.3.2 电子鼻检测实验条件

将装有草鱼肌肉的进样瓶置于温水浴中（37℃左右）预热约5 min，使挥发性组分充分释放，将电子鼻的进样针头插入进样瓶中，直接进行测定。测定条件为：采样时间1 s/组；传感器自清洗时间100 s；传感器归零时间10 s；样品准备时间5 s；进样流量300 mL/min；分析采样时间90 s。

1.4 数据分析

采用主成分分析（principal component analysis, PCA）法、线性判别分析（linear discriminant analysis, LDA）法和传感器区分贡献率分析（sensor loadings analysis, SLA）法对电子鼻检测结果进行分析。采用SPSS 17.0对草鱼肌肉TBARS值与电子鼻传感器响应值进行皮尔逊相关系数分析。

2 结果与分析

2.1 贮藏过程中草鱼肌肉TBARS值的变化

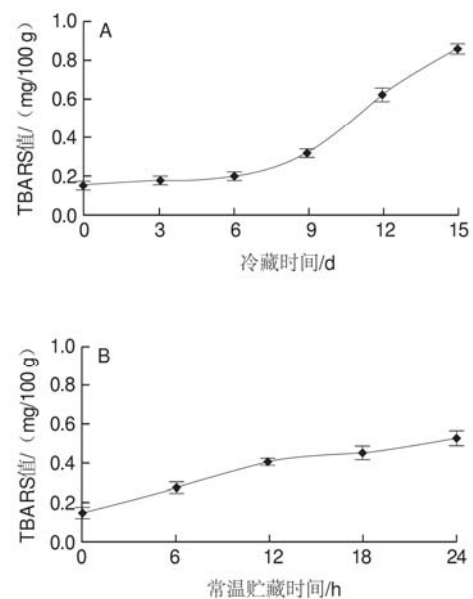


图1 冷藏(A)及常温(B)贮藏过程中草鱼肌肉TBARS值变化
Fig.1 Changes in TBARS values in grass carp muscle during chilled storage (A) and storage at RT (B)

TBARS实验因操作简单、灵敏度高,是目前用来检测丙二醛含量最常用的方法,其值的大小可衡量肉制品脂质氧化的程度^[15-17]。不同贮藏时期草鱼肌肉的TBARS值检测结果如图1所示,贮藏期间草鱼肌肉的TBARS值不断上升,冷藏组6 d后开始大幅上升,冷藏12 d, TBARS值达0.62 mg/100 g;常温组,12 h时其TBARS值达0.41 mg/100 g,冷藏12 d和常温贮藏12 h后,其变化速率呈下降趋势,由此可认为冷藏12 d和常温贮藏12 h是草鱼肌肉脂肪氧化的关键时间点,从而也可能是草鱼肌肉新鲜度变化重要时间点。

2.2 不同贮藏时期草鱼肌肉挥发性成分传感器响应分析

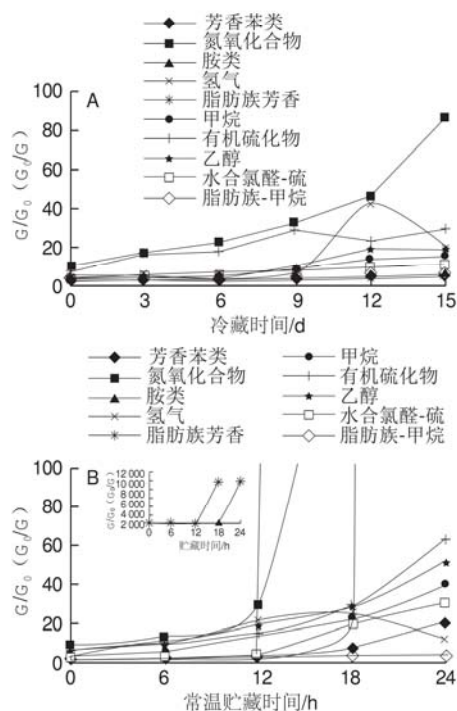
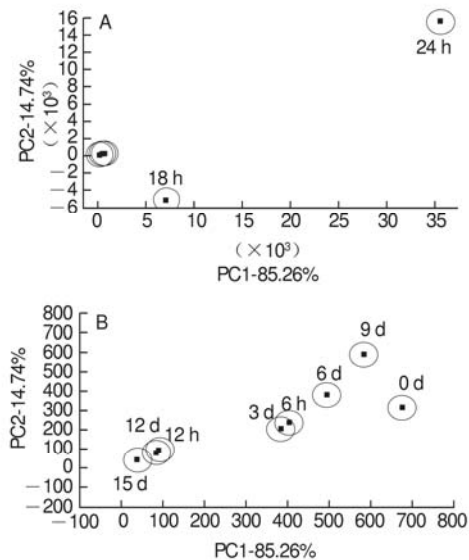


图2 冷藏(A)及常温(B)贮藏过程中草鱼肌肉电子鼻响应曲线
Fig.2 Response curves of electronic nose for grass carp muscle as a function of chilled storage time (A) and storage time at RT (B)

选取对草鱼肉挥发性成分较敏感的10个传感器构成的电子鼻系统,对不同贮藏时间的草鱼肌肉挥发性成分进行检测。传感器对草鱼肌肉挥发性成分响应曲线如图2所示。冷藏过程中草鱼肌肉样品的挥发性成分对2号传感器(氮氧化合物)响应较剧烈,而其他传感器相对平稳。众所周知,所测的氮氧化合物多源于蛋白质和游离氨基酸及核苷酸的降解,且其含量会随鱼肉腐败时微生物的增殖而大幅提高,随着冷藏时间的延长,氮氧化合物响应曲线呈上升趋势,冷藏12 d后响应曲线急剧上升,而鱼肉产生腐败的特征臭味(胺类物质,3号传感器)则响应不明显。常温贮藏12 h前样品传感器响应较为平缓,12 h后,传感器2号(氮氧化合物)、传感器3号(胺类)和传感器5号(脂肪族芳香)响应剧增,但从图2B可知,

2号传感器的响应值远低于3号和5号,蛋白质降解产物(胺类物质)和脂质氧化产物(脂肪族芳香类物质)明显增多,由此可知,常温贮藏12 h后,草鱼肌肉鲜度下降明显。该结论与上述TBARS值检测结果及前期研究^[18-22]相一致。

2.3 草鱼肌肉电子鼻响应值的PCA



A.所有样品PCA; B.除常温贮藏18、24 h之外的样品PCA。

图3 不同贮藏时期草鱼肌肉电子鼻响应值的PCA

Fig.3 PCA analysis of response values from electronic nose to grass carp muscle under different storage conditions

PCA是对所提取的传感器多指标信息进行数据转换和降维处理,在保存原数据中的主要信息的基础上,对降维后的特征向量进行线性分类,最终以二维散点图形式呈现出来,其中PC1和PC2包含了在PCA转换中得到的第1主成分和第2主成分的贡献率,贡献率越大,说明所选取的主要成分对原来多指标信息的代表性越强^[23-25]。不同贮藏时期草鱼肌肉电子鼻响应值的PCA分析结果如图3所示,本研究中PC1+PC2达100%,即这两个主成分已经代表了样品的所有信息特征。所有样品的PCA如图3A所示,只有常温贮藏18 h和24 h的草鱼肌肉可依其气味明显区分,而其他贮藏时期草鱼肌肉气味特征基本重合,将其样品单独作图,如图3B所示,电子鼻可以很好地区分新鲜、冷藏3、6、9 d及常温6、12、18、24 h的草鱼肌肉,而冷藏3 d与常温6 h,冷藏12、15 d与常温12 h的草鱼肌肉挥发成分比较相似,电子鼻无法将其区分;新鲜和冷藏9 d及常温6 h前的草鱼肌肉挥发性成分主要集中在PC1轴右侧、PC2轴偏上位置,而冷藏12 d及常温12 h后的草鱼肌肉,其挥发性成分主要集中在PC1轴偏左及PC2轴偏下的位置,说明冷藏12 d和常温12 h是草鱼肌肉腐败程度变化的重要时间点,此时间点前后挥发性成分的组成发生了很大变化,与传感器响应曲线的分析结果相对应。

2.4 草鱼肌肉电子鼻响应值的LDA

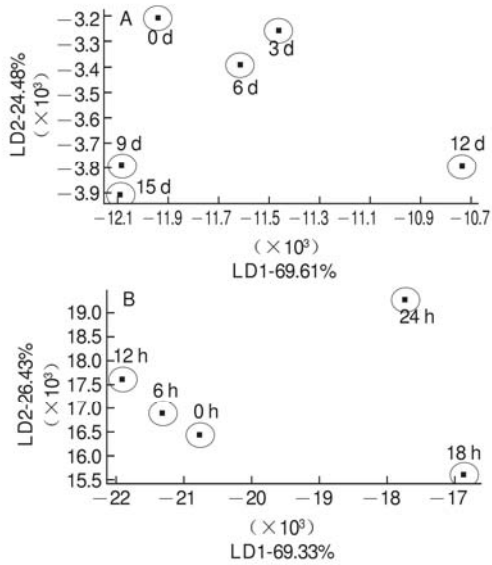


图4 冷藏 (A) 及常温 (B) 贮藏过程中草鱼肌肉电子鼻响应值的LDA
Fig.4 LDA analysis of response values from electronic nose to grass carp muscle stored under chilled (A) and RT (B) conditions

LDA注重类别的分类以及各组之间的距离分析,通过运算法则将样品信号投影到某一方向,使得各组之间的投影尽可能的分开^[26]。不同贮藏时期草鱼肌肉电子鼻响应值的LDA结果如图4所示,对于冷藏样品(图4A),LD1和LD2的贡献率分别为69.61%和24.48%,总区分贡献率达94.09%;对于常温样品(图4B),LD1和LD2的贡献率分别为69.33%和26.43%,总区分贡献率达95.76%。由此可见,LDA对不同贮藏方式和贮藏期的草鱼样品具有非常好的区分性。

2.5 草鱼肌肉电子鼻响应值的SLA

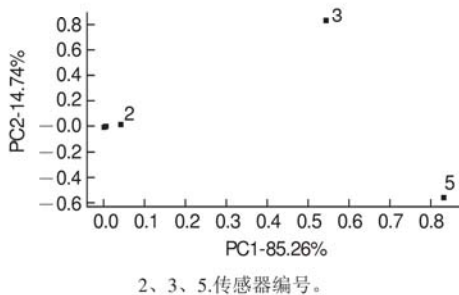


图5 草鱼肌肉电子鼻响应值的SLA

Fig.5 SLA of response values from electronic nose to grass carp muscle

草鱼肌肉的SLA结果如图5所示,两主成分的总贡献率达100%,除2、3号和5号传感器外,其他传感器的响应值均接近于0,故其识别作用可以忽略。3号传感器对第2主成分的贡献率最大,5号传感器对第1主成分的贡献率最大,而2号传感器对第1主成分有一定贡献,但相对于3号和5号而言,贡献极微。由各传感器所代表的物质

种类可知,2、3号和5号传感器分别代表氮氧化物、胺类和脂肪族芳香物质,结合不同贮藏时期草鱼肌肉挥发性成分传感器响应分析结果,说明在草鱼肌肉贮藏过程中,胺类和脂肪族芳香物质的变化是采用电子鼻检测草鱼肌肉新鲜度的重要判别依据。

2.6 草鱼肌肉TBARS值与电子鼻传感器响应值的关联分析

对不同贮藏时期草鱼肌肉TBARS值与电子鼻传感器响应值进行线性相关分析,分析结果如表1所示。对于冷藏的草鱼肌肉,1(芳香苯类)、6号(甲烷)及10号(脂肪族-甲烷)传感器响应值与TBARS值间的R²值分别为0.9614、0.9635和0.9897,即上述传感器与TBARS值的相关性相对较大,1、6号及10号传感器分别对芳香苯类、甲基类及长链烷烃敏感;而对于常温贮藏的草鱼肌肉,10号(脂肪族-甲烷)传感器与TBARS值间的R²值为0.9233,相比其他传感器与TBARS值的相关性亦相对较大。其具体原因有待进一步研究。而TBARS值是衡量脂质氧化程度的重要指标,故在进行草鱼肌肉新鲜度检测时,上述的几类物质可作为判断其鲜度的重要指标,为实现鲜度的快速检测提供新的依据。

表1 不同贮藏时期草鱼肌肉TBARS值与电子鼻传感器响应值的线性相关性

Table 1 Correlations between TBARS values and sensors response values of electronic nose to the grass carp muscle samples collected at different storage period

传感器编号	传感器种类	贮藏条件	拟合方程	相关系数 (R ²)
1	芳香苯类	冷藏	y=0.271 4x-0.189 3	0.961 4
		常温	y=0.012 8x+0.266 4	0.525 6
2	氮氧化物	冷藏	y=0.010 1x+0.036 2	0.937 3
		常温	y=0.000 4x+0.278 5	0.532 7
3	胺类	冷藏	y=0.312 3x-0.184 8	0.918 0
		常温	y=2×10 ⁻⁵ x+0.316 1	0.300 1
4	氢气	冷藏	y=0.013 5x+0.229 0	0.555 2
		常温	y=0.010 6x+0.214 7	0.613 6
5	脂肪族芳香	冷藏	y=0.302 1x-0.134 6	0.851 3
		常温	y=2×10 ⁻⁵ x+0.272 5	0.571 0
6	甲烷	冷藏	y=0.053 2x+0.026 5	0.963 5
		常温	y=0.008 4x+0.211 3	0.773 6
7	有机硫化物	冷藏	y=0.025 7x-0.114 1	0.550 9
		常温	y=0.004 8x+0.233 3	0.597 2
8	乙醇	冷藏	y=0.038 1x+0.071 8	0.910 4
		常温	y=0.006 6x+0.209 7	0.783 8
9	水合氯醛-硫	冷藏	y=0.108 7x-0.257 4	0.793 6
		常温	y=0.008 8x+0.249 0	0.591 9
10	脂肪族-甲烷	冷藏	y=0.294 7x-0.379 1	0.989 7
		常温	y=0.139 5x-0.074 5	0.923 3

3 结 论

本实验利用电子鼻对不同贮藏时期草鱼肌肉的挥

发性成分进行研究,对所获取的传感器响应数据进行PCA、LDA和SLA,并结合理化指标TBARS值的变化进行综合评定。结果显示,电子鼻的10个传感器均能区分不同贮藏时期的草鱼肌肉。随贮藏时间延长,氮氧化合物、胺类和脂肪族芳香物质代表的传感器响应剧烈,尤其是后2种物质在常温贮藏12h后传感器响应变化更为明显,可作为电子鼻检测草鱼肌肉新鲜度的重要依据。TBARS值随贮藏时间延长呈上升趋势。电子鼻及TBARS检测结果均显示冷藏12d和常温12h是草鱼肌肉新鲜度变化的2个重要时间点。经相关性分析表明,冷藏条件下草鱼肌肉TBARS值与芳香苯类、甲烷和脂肪族-甲烷传感器响应值相关性明显,而常温贮藏条件下,TBARS值仅与脂肪族-甲烷传感器响应值相关性明显,由此可见,脂肪族-甲烷传感器可作为判定本实验所述2种不同贮藏条件下草鱼肌肉新鲜度变化的检测手段。本研究揭示对草鱼肌肉新鲜度影响较大的几类物质及新鲜度变化的重要时间点,为淡水鱼特别是草鱼新鲜度检测及品质预测提供重要理论依据。

参考文献:

- [1] OLAFSDOTTIR G, NESVADBA P, NATALE C D, et al. Multisensor for fish quality determination[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2004, 15(2): 86-93.
- [2] 郭全友,王锡昌,杨宪时,等.冷藏鲤鱼鲜度特征和货架期预测模型建立[J]. *食品科学*, 2010, 31(22): 484-487.
- [3] 黄勇强,邹小波,赵杰文.电子鼻在香精识别中的应用研究[J]. *食品工业科技*, 2005, 26(12): 85-87.
- [4] LEGIN A V, RUDNITSKAYA A M. The features of the electronic tongue in comparison with the characteristics of the discrete ion-selective sensors[J]. *Sensors and Actuators B*, 1999, 58(1/2/3): 464-468.
- [5] PAPAPOULOU O S, PANAGOULOU E Z, MOHAREB F R, et al. Sensory and microbiological quality assessment of beef fillets using a portable electronic nose in tandem with support vector machine analysis[J]. *Food Research International*, 2013, 50(1): 241-249.
- [6] TIKK K, HAUGEN J E, ANDERSEN H J, et al. Monitoring of warmed-over flavour in pork using the electronic nose—correlation to sensory attributes and secondary lipid oxidation products[J]. *Meat Science*, 2008, 80(4): 1254-1263.
- [7] PERIS M, ESCUDER-GILBERT L. A 21st century technique for food control: electronic noses[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2009, 638(1): 1-15.
- [8] HEISING J K, DEKKER M, BARTELS P V, et al. A non-destructive ammonium detection method as indicator for freshness for packed fish: application on cod[J]. *Journal of Food Engineering*, 2012, 110(2): 254-261.
- [9] HUANG Lin, ZHAO Jiewen, CHEN Quansheng, et al. Nondestructive measurement of total volatile basic nitrogen (TVB-N) in pork meat by integrating near infrared spectroscopy, computer vision and electronic nose techniques[J]. *Food Chemistry*, 2014, 145: 228-236.
- [10] ZHANG Zhe, TONG Jin, CHEN Donghui, et al. Electronic nose with an air sensor matrix for detecting beef freshness[J]. *Journal of Bionic Engineering*, 2008, 5(1): 67-73.
- [11] VESTERGAARD J S, MARTENS M, TURKKI P. Application of an electronic nose system for prediction of sensory quality changes of a meat product (pizza topping) during storage[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2007, 40(6): 1095-1101.
- [12] 赵梦醒,丁晓敏,曹荣,等.基于电子鼻技术的鲈鱼新鲜度评价[J]. *食品科学*, 2013, 34(6): 143-147.
- [13] 佟懿,谢晶,肖红,等.基于电子鼻的带鱼货架期预测模型[J]. *农业工程学报*, 2010, 26(2): 356-360.
- [14] 王满生.多靶栅栏技术在草鱼贮藏过程中对微生物腐败的控制研究[D].长沙:长沙理工大学,2012: 19-21.
- [15] 王建辉,刘永乐,刘冬敏,等.冷鲜分割鱼片脂肪氧化变化规律研究[J]. *食品科学*, 2013, 34(6): 243-246.
- [16] LIU Peng, TU Kang. Prediction of TVB-N content in eggs based on electronic nose[J]. *Food Control*, 2012, 23(1): 177-183.
- [17] 王建辉,刘冬敏,刘永乐,等.冷藏期间草鱼肌肉脂质降解的影响因素分析[J]. *食品科学*, 2013, 34(18): 276-279. doi: 10.7506/spkx1002-6630-201318057.
- [18] 王建辉,靳娜,刘冬敏,等.冷藏过程中草鱼肌肉组织学特性研究[J]. *现代食品科技*, 2014, 30(10): 19-23.
- [19] 刘冬敏,王建辉,刘永乐,等.草鱼肌肉脂肪酸组成及其在冷藏中的含量变化[J]. *食品科学*, 2013, 34(2): 194-198.
- [20] 王建辉,杨晶,刘永乐,等.不同贮藏条件下草鱼肌肉挥发性成分变化分析[J]. *现代食品科技*, 2014, 30(9): 297-303.
- [21] 李强,刘永乐,王发祥,等.草鱼肌肉蛋白质在冷藏过程中的变化. *食品科学*, 2013, 34(3): 55-58.
- [22] 王建辉,刘冬敏,刘永乐,等.自然光照对冷藏条件下草鱼肌肉脂肪酸组成及含量的影响[J]. *食品科学*, 2013, 34(16): 336-340. doi: 10.7506/spkx1002-6630-201316069.
- [23] GANHAO R, ESTEVEZ M, MORCUENDE D. Suitability of the TBA method for assessing lipid oxidation in a meat system with added phenolic-rich materials[J]. *Food Chemistry*, 2011, 126(2): 772-778.
- [24] DUTTA R, KASHWAN K R, BHUYAN M, et al. Electronic nose based tea quality standardization[J]. *Neural Networks*, 2003, 16(5/6): 847-853.
- [25] LABRECHE S, BAZZO S, CADE S, et al. Shelf life determination by electronic nose: application to milk[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2005, 106(1): 199-206.
- [26] 唐晓伟,张万清,耿利华,等.电子鼻评价甜瓜成熟度及风味的研究[J]. *中国农学通报*, 2010, 26(21): 75-80.