

文章编号: 1008-830X(2012)05-0384-05

基于电子鼻的竹荚鱼肉鲜度及品质的评价

李璇, 邓尚贵, 张宾, 林雪, 梁锐

(浙江海洋学院食品与药学院、医学院, 浙江舟山 316004)

摘要: 为了使用电子鼻快速客观地评价鱼肉的品质和鲜度,以新鲜竹荚鱼为原料,分别进行传统鲜度检测和电子鼻检测,通过对电子鼻数据进行PCA和LDA等分析,检验数据区分度显著,建立传统指标与电子鼻数据对应相关式,为海产品的海上运输、贮藏、销售等提供质量判别的理论依据。

关键词: 电子鼻; 鱼肉; 鲜度

中图分类号: TS254.4

文献标识码: A

Application of Electronic Nose in Freshness Evaluation of Fish

LI Xuan, DENG Shang-gui, ZHANG Bin, et al

(School of Food and Pharmacy & Medical School of Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316004, China)

Abstract: In order to use the electronic nose evaluate the quality and freshness quickly, the fresh bluefish was prepared through sensory evaluation, conventional testing to determine its freshness, and establish between freshness key indicators and electronic nose principal component and linear discrimination relationship, for the theoretical foundation of marine transport, port acceptance, factory processing and marketing quality evaluation.

Key words: electronic nose; fish; freshness

鲜度是鱼肉以及鱼类制品质量的一个重要指标。传统上鉴定鱼肉鲜度的主要方法包括感官评价和化学检验。感官评价可以及时有效地提供有关鱼肉品质的信息,但同时受到感官检验人员身体及心理状况的影响,且感觉不到初期腐败产生的一些低浓度的挥发性物质,带有很大的主观性和局限性。化学检测法主要通过测定挥发性盐基氮(TVBN)、三甲胺(TMA)以及K值等对鱼肉品质作出判定。这些化学分析方法既费时费力,又具有破坏性,并且有时不能准确反映鱼肉在贮藏的初期所发生的品质变化。目前,还有应用气质联用技术和高效液相色谱技术分析评价鱼肉品质的,尽管可以得到精确的数据,但检测系统复杂,检测周期较长,设备费用昂贵,需要专业人员操作,不适合水产品鲜度的快速检测^[1]。

随着科学技术的进步,社会进入到信息时代,计算机技术在社会生活的各个领域都得到了广泛应用。电子鼻技术就是气敏传感器阵列和计算机技术相结合的产物它的原理是:在一个密闭的取样系统中,探针吸入待测样品顶空空气中的挥发性化合物,并将它们转移到气敏传感器,气敏传感器通过电导率或电流来响应,传感器的响应模式进入计算机分析处理,最后得到鱼肉整体的品质变化信息。电子鼻技术是一种迅速、方便的方法,它能够非破坏性地如实地反映鱼肉品质变化的情况。

收稿日期: 2012-06-20

基金项目: 国家科技部国际合作项目(2010DFB34220)

作者简介: 李璇(1987-),女,山西运城人,研究方向:水产品加工与贮藏工程。

国外开展电子鼻进行肉品新鲜度的研究较多, OLAFSSON 等最早采用半导体气体传感器和顶空生成方法研究了储藏在室温条件下鲟鱼鲜度变化与传感器响应的关系^[2]。BERBERICH 等人用 8 类气体传感器阵列来研究鱼肉新鲜度的变化, 用 PCA(主成份)方法分析, 结果表明鱼肉鲜度与乙醇类、氨类等气体浓度相关^[3]。HAMMOND 博士采用 10 类气体阵列传感器和顶空生成法对黑线鲟和大西洋鲟的鲜度进行研究, 试验表明 NH₃、SO₂ 和 CO 等传感器结果与挥发性盐基氮(TVBN)多元回归模型可识别贮藏天数^[4]。因此, 本文以新鲜竹荚鱼为原料, 探索将电子鼻系统应用于水产品鲜度快速检测, 建立新鲜度关键指标与电子鼻主成份的关系式, 以期在水产品的贮藏、销售、加工提供研究基础。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

新鲜竹荚鱼 *Trachurus japonicus*, 购于舟山市南珍菜场。选择眼球饱满, 鳃体暗红色, 鱼体纹理清晰, 有透明均匀的粘液覆盖着, 手触有弹性的竹荚鱼为实验原料。用冰冻保温盒迅速运回实验室。

高氯酸, 天津市鑫源化工有限公司; 硼酸, 天津市科密欧化学试剂有限公司; NaOH、HCl、酚酞等试剂均为国产分析纯。

1.2 仪器与设备

PHS-25 型酸度计, 上海精密仪器厂; UPK-II-60L 超纯水机, 成都优普超纯科技有限公司; 海尔变温冰箱, 海尔集团; DHG-9140A 电热恒温鼓风干燥箱, 上海精宏实验设备有限公司; 超低温冰箱, 日本SANYO 公司; TMS-Pro 物质分析仪, 美国 F.T.C. 公司; PEN3 便携式电子鼻系统, 德国 AIRENSE 公司。

1.3 样品预处理

新鲜竹荚鱼在室温下去头、去皮、去内脏后, 切成大小为 10 cm×15 cm 的块状, 用保鲜袋包装后分别置于 4 ℃、0 ℃、-18 ℃、-55 ℃冰箱中。其中 4 ℃、0 ℃贮藏条件下每天取样测定, -18 ℃、-55 ℃贮藏条件下每 5 天取样测定。

2 实验方法

2.1 pH 测定

pH 计法。

2.2 TVBN 值测定

半微量凯氏定氮法。

2.3 电子鼻分析

打开便携式电子鼻电源, 预热 30 min, 称取 5±0.2 g 竹荚鱼样品, 切碎后移入气味采集瓶中, 加盖密封匀质 20 min, 设定传感器清洗时间 60 s, 测定时间 100 s, 传感器流速 300 mL/min, 间隔时间 1.0 s(表 1)。

表 1 PEN3 型便捷式电子鼻传感器

Tab.1 PEN3 of electronic nose performance sensor

序号	传感器名称	颜色	性能描述	备注
1	W1C	黑色	芳香成分	甲苯 10 mL/m ³
2	W5S	红色	灵敏度大, 对氮氧化合物很灵敏	NO ₂ 1 mL/m ³
3	W3C	橙色	氨水, 对芳香成分很灵敏	苯 10 S mL/m ³
4	W6S	湖蓝色	主要对氢气有选择性	H ₂ 100 mL/m ³
5	W5C	墨绿色	烷烃芳香成分	丙烷 1 mL/m ³
6	W1S	青色	对甲烷灵敏	CH ₄ 100 mL/m ³
7	W1W	宝蓝色	对硫化物灵敏	H ₂ S 1 mL/m ³
8	W2S	紫色	对乙醇灵敏	CO 100 mL/m ³
9	W2W	棕色	芳香成分, 对有机硫化物灵敏	H ₂ S 1 mL/m ³
10	W3S	灰绿色	对烷烃灵敏	CH ₄ 10 mL/m ³

3 结果与讨论

3.1 不同贮藏温度下竹荚鱼 pH 的变化

新鲜竹荚鱼的 pH 为 6.47,如图 1 所示,在-55℃和-18℃下,随着贮藏时间的延长,pH 略微降低,但下降不显著;在 0℃下,随着贮藏时间的延长,pH 呈缓慢上升趋势,表明鱼体已开始腐败;在 4℃下,pH 随着贮藏时间的延长,pH 呈上升趋势,从第 3 d 到第 5 d,pH 呈跳跃式上升,在此温度下鱼体 pH 变化较大,表明微生物容易繁殖,腐败速度加快,新鲜度降低,保质期缩短,故不利于保持鱼体的品质。

3.2 不同贮藏温度下竹荚鱼 TVBN 值的变化

新鲜竹荚鱼的 TVBN 值为 2.68 mg/100 g,由图 2 可知,在-55℃和-18℃下,随着贮藏时间的延长,TVBN 值几乎没有变化,一直维持在 3.0 mg/100 g 的范围内,由此可知低温可以很好的保持鱼肉的鲜度;在 0℃下,随着贮藏时间的延长,TVBN 值呈现上升趋势,表明鱼体已开始腐败,到第 6 d 后超出鱼肉的鲜度限值;在 4℃下,TVBN 值随着贮藏时间的延长,呈快速上升趋势,到第 4 dTVBN 值达到 29.06 mg/100 g,之后就不能再食用,在此温度下鱼体 TVBN 值变化较大,表明微生物容易繁殖,腐败速度加快,新鲜度降低,保质期缩短,故不利于保持鱼体的品质。

3.3 不同贮藏温度下竹荚鱼电子鼻的变化

3.3.1 PCA 分析

电子鼻对不同贮藏温度和时间下竹荚鱼样品的挥发性成分进行分析。在 PCA 分析中,若两主成分的贡献率小于 95%,则表示分析中有干扰成分的作用,从而说明该方法在数据分析中不合适。由图 3 可以看出,在 0℃贮藏条件下,随着贮藏时间的延长,样品中的挥发性气味物质在不断的变化,PC1 贡献率为 93.203%,PC1 和 PC2 总贡献率达到 97.183%,可以表明两个主成份能够比较全面的代表样品的信息;在 4℃贮藏条件下,如图 4 所示,PC1 贡献率为 86.911%,PC2 贡献率为 10.986%,PC1 和 PC2 总贡献率达到 97.897%。两组 PCA 数据的主成份贡献率均大于 95%,故表明此方法适用于本次实验^[5]。

3.3.2 LDA 分析

LDA 分析更侧重于分类,可以更好地在二维图中解决分类的分析,根据类别之间的马氏距离最大的判别思想,可以使变换后的类间距最大、类内距

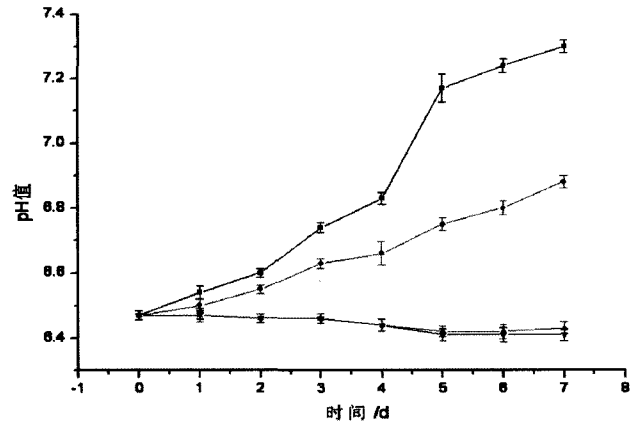


图 1 竹荚鱼在不同贮藏温度下 pH 的变化

Fig.1 pH change of the bluefish in different storage temperature
 ■代表 4℃贮藏条件下竹荚鱼 pH 的变化;●代表 0℃贮藏条件下竹荚鱼 pH 的变化;▲代表 -18℃贮藏条件下竹荚鱼 pH 的变化;▼代表 -55℃贮藏条件下竹荚鱼 pH 的变化

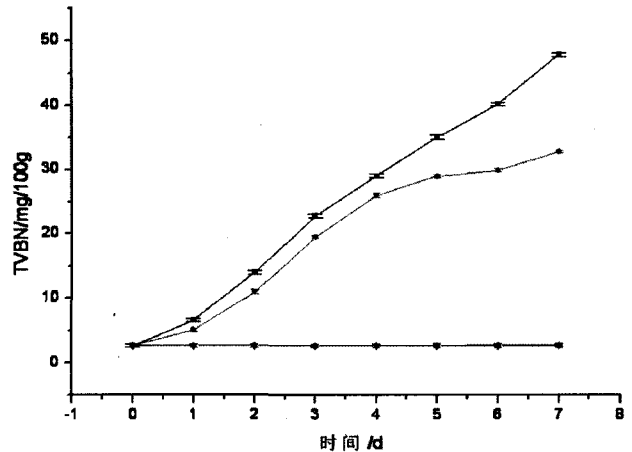


图 2 竹荚鱼在不同贮藏温度下 TVBN 的变化

Fig.2 TVBN change of the bluefish in different storage temperature
 ■代表 4℃贮藏条件下竹荚鱼 pH 值的变化;●代表 0℃贮藏条件下竹荚鱼 pH 值的变化;▲代表 -18℃贮藏条件下竹荚鱼 pH 值的变化;▼代表 -55℃贮藏条件下竹荚鱼 pH 值的变化

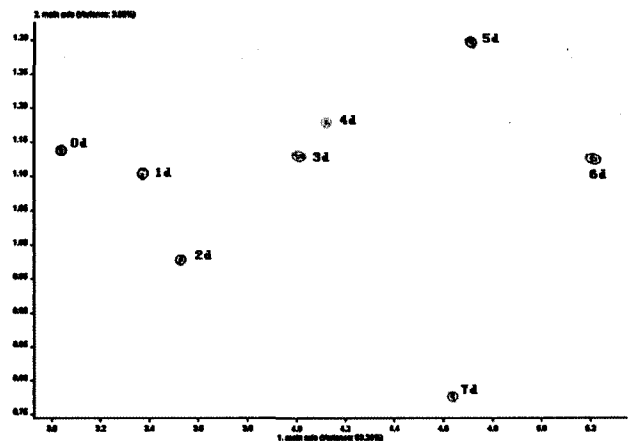


图 3 0℃贮藏条件下竹荚鱼 PCA 分析

Fig.3 Bluefish PCA analysis in 0℃ storage conditions

最小,目的在于寻找对分类最有帮助的特征矢量。由图 5 可以看出,在 0 ℃ 贮藏条件下,第一贡献率为 52.889%,第一和第二总贡献率达到 86.916%,之和大于 85%,表示可以很好地区分开来;在 4 ℃ 贮藏条件下,如图 6 所示,第一贡献率为 82.181%,第二贡献率为 13.433%,第一和第二总贡献率达到 95.613%,之和大于 85%,表示可以很好地区分开来^[9]。

3.3.3 Loadings 分析

通过 Loadings 分析,可分析出对本次样品检测中是哪一种或几种传感器贡献最大,由此可得出在本次样品中的主要挥发性气味物质。由图 7 可以看出,在 0 ℃ 贮藏条件下,第一贡献率为 93.203%,第一和第二总贡献率达到 97.183%,图中可以很明显的看到 2 号传感器的贡献最大(偏离横坐标最远);在 4 ℃ 贮藏条件下,如图 8 所示,第一贡献率为 86.911%,第二贡献率为 10.986%,第一和第二总贡献率达到 97.897%,在图的右侧有 2 号、7 号和 9 号传感器,故这三种传感器在本次检测中贡献最大。通过 Loadings 分析可知,鱼肉在腐败过程中主要挥发的物质是氮氧化物(2 号传感器)、硫化物(7 号传感器)、有机硫化物(9 号传感器)。

根据实验得到的数据,通过 Curve Expert1.4 软件拟合竹荚鱼贮藏 7d 后电子鼻敏感传感器数据(x 轴)—pH 值(y 轴)之间的变化规律符合 MMF 模型:4 ℃ 贮藏条件下 $y = \frac{ab+cx^d}{b+x^d}$ ($a=6.525 \text{ E}+000, b=4.166 \text{ E}+005, c=7.286 \text{ E}+000, d=1.056 \text{ E}+001, s=0.055, r=0.992$); 0 ℃ 贮藏条件 $y = \frac{ab+cx^d}{b+x^d}$ ($a=6.493 \text{ E}+000, b=1.383 \text{ E}+003, c=7.310 \text{ E}+000, d=8.805 \text{ E}+000, s=0.033, r=0.997$); 经由 Curve Expert1.4 软件拟合竹荚鱼贮藏 7 d 后电子鼻敏感传感器数据(x 轴)—TVBN 值(y 轴)之间的变化规律符合 Gompertz 模型:4 ℃ 贮藏条件下 $y = ae^{-e^{-bx}}$ ($a=4.902 \text{ E}+001, b=2.195 \text{ E}+000, c=8.192 \text{ E}-001, s=1.730, r=0.996$); 0 ℃ 贮藏条件下 $y = ae^{-e^{-bx}}$ ($a=3.208 \text{ E}+001, b=4.829 \text{ E}+000, c=2.728 \text{ E}+000, s=1.847, r=0.991$)^[7]。

4 结论

通过对竹荚鱼传统指标的检测,对于 pH 而言,新鲜鱼肉 pH 为 6.47,经过贮藏期的研究发现 pH 在 -55 ℃ 条件下,几乎没有变化,在 4 ℃ 条件下, pH 变化最大,到贮藏第 7 d 可达到 7.3。检测的 TVBN 值的变化规律与 pH 相似,新鲜鱼肉 TVBN 值为 2.68

万方数据

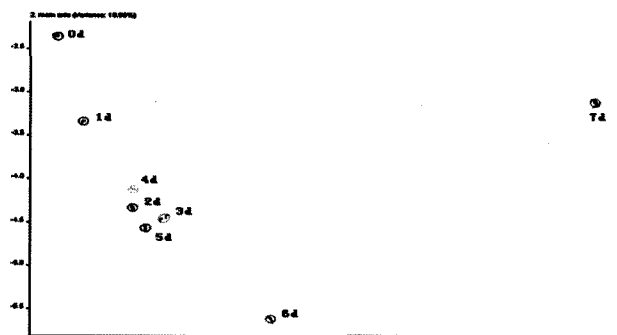


图 4 4℃贮藏条件下竹荚鱼 PCA 分析

Fig.4 Bluefish PCA analysis in 4 ℃ storage conditions

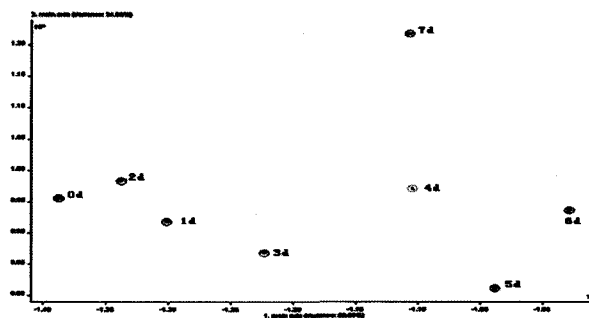


图 5 0℃贮藏条件下竹荚鱼 LDA 分析

Fig.5 Bluefish LDA analysis in 0 ℃ storage conditions

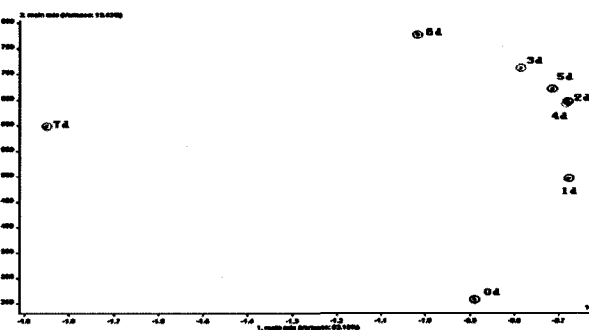


图 6 4℃贮藏条件下竹荚鱼 LDA 分析

Fig.6 Bluefish LDA analysis in 4 ℃ storage conditions

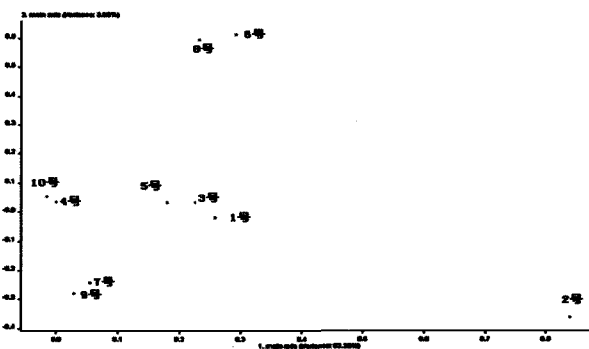


图 7 0℃贮藏条件下竹荚鱼 Loadings 分析

Fig.7 Bluefish Loadings analysis in 0 ℃ storage conditions

mg/100 g,经本次实验表明鱼肉在-55 ℃条件下,几乎没有变化,而在 4 ℃条件下,TVBN 值变化最为明显,在第 7 d 时达到了 47.86 mg/100 g,已远远超过了食用标准。因此,对于竹荚鱼而言,应贮藏在-55 ℃条件下,才能有效保证鱼肉的鲜度品质。

电子鼻检测技术作为一种新兴的现代化智能检测技术,因其仿生系统的优势,处理样品快速简便,结果清晰易懂,已经在越来越多的领域中广泛应用^[8]。本文研究了竹荚鱼在不同贮藏时间和温度下,传统鲜度指标与电子鼻敏感传感器建立的相对应关系式,分析清晰易辨别,为水产品保藏、运输和销售过程中产品的品质变化和鲜度检测提供了参考。

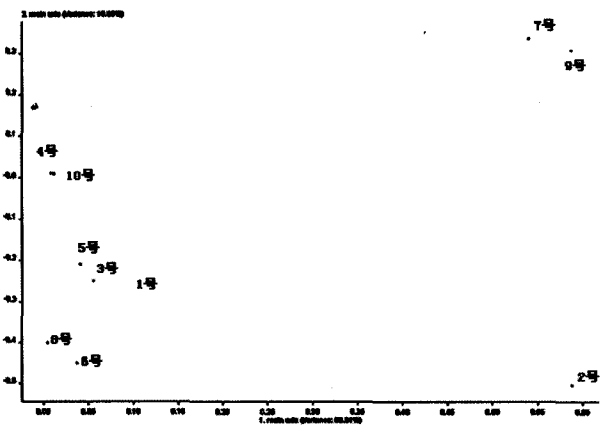


图 8 4 ℃贮藏条件下竹荚鱼 Loadings 分析

Fig.8 Bluefish Loadings analysis in 4 °C storage conditions

参考文献:

- [1] 佟 懿, 谢 晶, 肖 红, 等. 鲳鱼货架期预测模型的电子鼻评价与研究[J]. 水产学报, 2010, 34(3): 367-374.
- [2] ARENA E, GUARRERA N, CAMPISI S, et al. Comparison of odour active compounds detected by gas-chromatography-olfactometry between handsqueezed juices from different orange varieties[J]. Food Chem, 2006, 98(1): 59-63.
- [3] GÓMEZ A H, WANG J, HU G, et al. Electronic nose technique potential monitoring mandarin maturity[J]. Sensors and Actuators B, 2006, 113(1): 347-353.
- [4] AVERBECK M, SCHIEBERLE P H. Characterisation of the key aroma compounds in a freshly reconstituted orange juice from concentrate[J]. Eur Food Res Technol, 2009, 229(6): 611-622.
- [5] BARBONI T, MUSELLI A, LURO F, et al. Influence of processing steps and fruit maturity on volatile concentrations in juices from clementine, mandarin, and their hybrids[J]. Eur Food Res Technol, 2010, 231(3): 379-386.
- [6] TIETEL Z, PLOTTO A, FALLIK E, et al. Taste and aroma of fresh and stored mandarins[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2011, 91(1): 14-23.
- [7] 韩剑众, 黄丽娟, 顾振宇, 等. 基于电子舌的鱼肉品质及鲜度评价[J]. 农业工程学报, 2008, 24(12): 141-144.
- [8] 韩 丽, 赵 勇, 朱丽敏, 等. 不同保藏方式南美白对虾的电子鼻分析[J]. 食品工业科技, 2008, 29(11): 240-243.