

# 鲶鱼冷藏过程中气味和新鲜度的变化及相关性

周明珠<sup>1,2</sup>, 熊光权<sup>1</sup>, 乔宇<sup>1\*</sup>, 廖李<sup>1</sup>, 向雅芳<sup>1</sup>, 汪兰<sup>1</sup>, 吴文锦<sup>1</sup>, 李新<sup>1</sup>, 石柳<sup>1</sup>, 丁安子<sup>1</sup>  
(1.湖北省农业科学院农产品加工与核农技术研究所, 湖北 武汉 430064;  
2.湖北工业大学生物工程与食品学院, 湖北 武汉 430064)

**摘要:**以真空包装与空气包装鲶鱼为研究对象, 采用固相微萃取-气相色谱-质谱联用结合电子鼻技术, 对鲶鱼4℃冷藏过程中的挥发性成分进行分析, 并对不同样品的电子鼻传感器信号进行分析, 同时结合感官评分、K值、三甲胺含量、挥发性成分及电子鼻传感器信号进行相关性分析。结果表明: 鲶鱼4℃冷藏过程中的特征风味物质主要为己醛、壬醛、苯甲醛和1-辛烯-3-醇; 电子鼻可以区分不同冷藏时间、不同包装的鲶鱼; 感官评定结果表明, 鲶鱼冷藏4~5 d时开始腐败, 且真空包装组较空气包装组变化缓慢; 冷藏鲶鱼三甲胺含量和K值随冷藏时间延长而逐渐上升, 真空包装样品新鲜度较空气包装组好; 相关性分析及主成分分析结果表明, 苯甲醛、1-辛烯-3-醇可作为表征鲶鱼腐败的挥发性化合物。

**关键词:** 鲶鱼; 挥发性成分; 新鲜度; 相关性

## Changes and Correlation of Odor and Freshness of Channel Catfish during Cold Storage

ZHOU Mingzhu<sup>1,2</sup>, XIONG Guangquan<sup>1</sup>, QIAO Yu<sup>1\*</sup>, LIAO Li<sup>1</sup>, XIANG Yafang<sup>1</sup>, WANG Lan<sup>1</sup>,  
WU Wenjin<sup>1</sup>, LI Xin<sup>1</sup>, SHI Liu<sup>1</sup>, DING Anzi<sup>1</sup>

(1. Institute of Agricultural Products Processing and Nuclear Agriculture Technology, Hubei Academy of Agricultural Sciences, Wuhan 430064, China; 2. School of Bioengineering and Food, Hubei University of Technology, Wuhan 430064, China)

**Abstract:** The volatile flavor components of channel catfish packaged under vacuum or air and stored at 4℃ were analyzed by solid phase microextraction-gas chromatography mass spectrometry (SPME-GC-MS) combined with electronic nose technology, and the electronic nose sensor signals of these two samples were analyzed. At the same time, the correlation among sensory evaluation results, freshness K value, trimethylamine content and volatile composition, and sensor signals was analyzed. The results showed that hexanal, nonaldehyde, benzaldehyde and 1-octene-3-ol were the characteristic flavor substances of channel catfish during cold storage at 4℃. The electronic nose could distinguish among different refrigeration durations and among different packaging methods. Sensory evaluation showed that channel catfish began to spoil starting from 4-5 days and the rate of change in the vacuum-packaged group was slower than that of the air-packaged group. The values of trimethylamine and K value increased gradually with the prolongation of storage time. The freshness of the vacuum-packaged group was better than that of the air-packaged group. The correlation analysis and the principal component analysis showed that the volatile compounds benzaldehyde and 1-octene-3-alcohol may be used for characterizing spoilage.

**Keywords:** *Leiocassis longirostris*; volatile components; freshness; correlation

DOI:10.7506/rlyj1001-8123-20191223-309

中图分类号: TS254.4

文献标志码: A

文章编号: 1001-8123(2020)03-0068-07

引文格式:

周明珠, 熊光权, 乔宇, 等. 鲶鱼冷藏过程中气味和新鲜度的变化及相关性[J]. 肉类研究, 2020, 34(3): 68-74.

DOI:10.7506/rlyj1001-8123-20191223-309. <http://www.rlyj.net.cn>

ZHOU Mingzhu, XIONG Guangquan, QIAO Yu, et al. Changes and correlation of odor and freshness of channel catfish during cold storage[J]. Meat Research, 2020, 34(3): 68-74. DOI:10.7506/rlyj1001-8123-20191223-309. <http://www.rlyj.net.cn>

收稿日期: 2019-12-23

基金项目: 国家现代农业产业技术体系建设专项(CARS-46)

第一作者简介: 周明珠(1996—)(ORCID: 0000-0002-2349-8361), 女, 硕士研究生, 研究方向为农产品加工与贮藏。

E-mail: 1226601212@qq.com

\*通信作者简介: 乔宇(1981—)(ORCID: 0000-0002-2276-0161), 女, 副研究员, 博士, 研究方向为农产品加工与贮藏。

E-mail: qiaoyu412@sina.com

斑点叉尾鮰 (*Ictalurus punctatus*) 源自美洲, 属鲶形目鮰科鱼类, 目前在我国已广泛养殖<sup>[1-2]</sup>, 该鱼肉质鲜美, 食用价值高<sup>[3]</sup>, 蛋白质和水分含量高, 极易受到微生物污染而导致腐败变质, 从而降低或失去食用价值。在贮藏过程中, 微生物活动使鱼体中蛋白质、氨基酸及其他含氮物质被分解为氨、三甲胺等小分子物质, 使鱼体产生臭味<sup>[4]</sup>。

表征鱼肉腐败的指标一般为感官评分、菌落总数、总挥发性盐基氮 (total volatile basic nitrogen, TVB-N) 含量、pH值及K值等。其中感官评价快速、简便, 但是由于存在主观因素, 会导致评价结果不准确, 因此需要结合其他理化检测方法来判断<sup>[5]</sup>。水产品中的细菌数量是表征其腐败程度的重要指标, 在有氧冷藏中, 水产品中最常见的腐败菌是假单胞菌和腐败希瓦氏菌<sup>[6]</sup>。TVB-N含量是水产品新鲜度的经典评定方法, 最能反映水产品的新鲜度变化。鱼类死后, 由于鱼体内的糖酵解及ATP酶的作用导致乳酸积累, pH值降低; 一段时间后, 鱼体内的蛋白质在微生物作用下开始分解, 生成碱性物质, pH值又开始上升, 因此可以通过测定pH值的变化来评价水产品新鲜度<sup>[7]</sup>。刘亚等<sup>[8]</sup>研究表明, 鱼体内ATP在酶的作用下发生规律变化, 随着肌苷 (inosine, HxR) 和次黄嘌呤 (hypoxanthine, Hx) 比值的增大, 水产品新鲜度变差。

除了一般的理化指标, 鱼肉中的挥发性成分也能有效表征鱼肉腐败, 分析鱼类香气特征在某些情况下可确定其氧化或污染水平<sup>[9]</sup>。鱼类死后, 鱼体在微生物、脂肪氧化等因素作用下, 会分解代谢出氨、醇、醛、酸等物质, 使鱼肉呈现不良风味<sup>[6]</sup>。因此, 在鱼肉贮藏过程中, 风味物质变化是判断新鲜度的特征指标之一。氧化三甲胺广泛存在于水产品中, 在微生物和酶作用下可分解为二甲胺和三甲胺。随着水产品新鲜度的下降, 三甲胺含量也越来越高。近年来研究发现, 除三甲胺外, 3-甲基丁醇也可以作为表征鱼肉腐败的挥发性化合物。张晶晶等<sup>[10]</sup>发现另一种与腐败较为相关的化合物3-甲基丁醇, 该物质可能为鲳鱼腐败优势菌的产物。低温贮藏能有效抑制多种微生物的生长、繁殖及鱼体自身酶的活性, 是水产品保鲜普遍采用的一种方法<sup>[11]</sup>。Koral<sup>[12]</sup>通过测定理化和感官指标, 发现鲱鱼在4℃冷藏3d后品质劣化。

本研究采用固相微萃取-气相色谱-质谱联用 (solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry, SPME-GC-MS) 及电子鼻技术对空气包装和真空包装鮰鱼4℃低温冷藏过程中的挥发性成分进行测定, 采用高效液相色谱 (high performance liquid chromatography, HPLC) 法测定鮰鱼鲜度指标K值, 并进行感官评定, 探究挥发性风味物质、三甲胺、鲜度K值、电子鼻传感器检测结果之间的相关性; 通过测定表

征鱼肉腐败的指标, 与冷藏期间挥发性气味物质进行主成分分析 (principal component analysis, PCA) 及相关性分析后, 找寻尚未发现且有潜力用于表征鱼肉腐败的挥发性化合物。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

原料为新鲜鮰鱼, 购于湖北省农业科学院生鲜超市, 采用聚乙烯封口袋包装。

氯化钠、三氯乙酸、氢氧化钠、高氯酸、磷酸、磷酸二氢钾、磷酸氢二钾、腺苷-5'-三磷酸 (adenosine-5'-triphosphate, ATP)、腺苷-5'-二磷酸 (adenosine-5'-diphosphate, ADP)、腺苷-5'-一磷酸 (adenosine-5'-monophosphate, AMP)、肌苷-5'-一磷酸 (inosine-5'-monophosphate, IMP)、HxR、Hx标准品、3 mol/L三甲胺溶液 (85% 甲醇溶解) (分析纯) 国药集团化学试剂有限公司。

### 1.2 仪器与设备

7890A-5975C GC-MS仪 美国Agilent Technologies公司; PEN3电子鼻 德国Airsense公司; FiveEosy pH计 瑞士Mettler-Toledo公司; KQ5200DE超声波清洗器 昆山市超声仪器有限公司; TGL-24MC台式高速冷冻离心机 长沙平凡仪器仪表有限公司; FSH-2A可调高速均质机 常州越新仪器制造有限公司; SHZ-D循环水式真空泵 巩义市予华仪器有限责任公司; SPD-M20A高效液相色谱仪 日本岛津公司; MX-F涡旋振荡器 美国Scilogex公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 鮰鱼前处理

将新鲜鮰鱼宰杀, 去头、去皮、去内脏, 用自来水清洗干净, 取其背部肉切块, 分别采用真空包装和空气包装, 然后均置于4℃冰箱内冷藏, 第0、2、3、4、5天分别采样检测。

#### 1.3.2 SPME-GC-MS法测定鮰鱼挥发性物质

准确称取鮰鱼背肉6 g, 加入4 g NaCl和12 mL蒸馏水, 置于含有微型搅拌子的20 mL顶空瓶中, 将放有鱼肉的顶空瓶置于60℃磁力搅拌水浴锅中预热15 min, 用已活化好的75 μm Carboxen/PDMS萃取头吸附40 min。待吸附完毕, 取出插入GC-MS仪进样口解吸5 min。为保证结果可靠性, 每个样品分别制备3个平行样。

GC条件: DB-WAX弹性石英毛细管柱 (30 m×0.25 mm, 0.25 μm), He流量1.0 mL/min, 不分流进样, 进样口温度250℃。起始柱温40℃, 保持5 min, 以3℃/min速率升温至90℃, 保持5 min, 然后以8℃/min速率升温至230℃, 保持5 min。

MS条件：接口温度280℃，离子源温度230℃，四极杆温度150℃；离子化方式：电子轰击电离；电子能量70 eV，质量范围35~350 u。

定性分析：经GC分离，不同组分形成各自的色谱峰，用GC-MS仪进行分析鉴定。结果用计算机谱库（NIST08）进行检索，确认挥发性物质组成。

### 1.3.3 电子鼻测定鲷鱼气味

准确称取经搅碎的鲷鱼背肉3 g，置于10 mL进样瓶中。顶空平衡温度35℃，顶空平衡时间30 min。采用便携式电子鼻对样品进行检测。电子鼻测定条件：注射针温度50℃，清洗时间100 s，进气量150 mL/min，测定时间120 s，特征值提取时间点设定为30~34 s，对特征时间段内的信息进行线性判别式分析（linear discriminant analysis, LDA）、传感器载荷（Loadings）分析及PCA，每个样品均制备3个平行样，结果去掉异常值，以确保实验数据准确性。PEN型便携式电子鼻传感器性能描述如表1所示。

表1 PEN3型便携式电子鼻传感器性能描述

Table 1 Performance description of PEN3 portable electronic nose sensors

传感器名称	性能描述
W1C	对芳香成分、苯类灵敏
W5S	灵敏度大，对氮氧化物很灵敏
W3C	对芳香成分、氨类灵敏
W6S	主要对氢化物有选择性
W5C	对短链烷烃、芳香成分灵敏
W1S	对甲基类灵敏
W1W	对硫化物灵敏
W2S	对醇类、醛酮类灵敏
W2W	对芳香成分、有机硫化物灵敏
W3S	对长链烷烃灵敏

### 1.3.4 感官评定

采用模糊数学法，由5名专业人员组成感官评定小组进行感官评定，针对鲷鱼的颜色、组织形态、弹性、黏液和气味5个指标分别评分，最后给出综合评分，评分标准如表2所示。

表2 鲷鱼感官评分表

Table 2 Criteria for sensory evaluation of channel catfish

等级	色泽 (15%)	组织形态 (15%)	弹性 (15%)	黏液 (15%)	气味 (40%)
很好 (9~10分)	很明亮	肌肉组织致密完整，肌纤维非常清晰	坚实有弹性，按压后凹陷立即消失	透明	正常，有鱼固有腥味
好 (6~8分)	稍暗淡	肌肉组织较为致密，纹理较为清晰	肌肉稍软，按压后凹陷不能立即消失	乳白色	腥味较明显，略带异味
一般 (3~5分)	较暗淡	肌肉组织不致密但不松散	肌肉变软，弹性稍差，按压后凹陷不易消失	黄色	略有腥臭味
差 (0~2分)	暗淡	肌肉组织不致密、松散	无弹性，按压后凹陷不消失	橙黄色	有强烈腥臭味

### 1.3.5 三甲胺含量测定

参照GB 5009.179—2016《食品安全国家标准 食品中三甲胺的测定》。

### 1.3.6 鲜度K值测定

参照SC/T 3048—2014《鱼类鲜度指标K值的测定》，准确称取2 g鲷鱼背肉置于50 mL离心管内，每个样品取2个平行，加入20 mL 10 g/100 mL高氯酸溶液，均质1 min，涡旋振荡1 min，4℃条件下8 000 r/min离心10 min，取出上清液；再用10 mL 5 g/100 mL高氯酸溶液提取沉淀物中的待测物，4℃条件下8 000 r/min离心10 min，重复操作1次，合并上清液；用10 mol/L氢氧化钠溶液调节提取液pH值至6.0左右，再用1 mol/L氢氧化钠溶液继续调节pH值至6.0~6.4。将调节pH值后的溶液转移至经预冷的容量瓶中，用4℃超纯水定容至50 mL。4℃条件下8 000 r/min离心10 min，减压抽滤，0.22 μm微孔滤膜过滤，滤液于4℃条件下保存待测。

HPLC测定条件：色谱柱：AQ-C<sub>18</sub>柱（250 mm×4.6 mm，5 μm）。流动相为0.02 mol/L KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、0.02 mol/L K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>体积比1:1的缓冲液，用磷酸溶液调节pH值至6.0。进样量20 μL，流速1.0 mL/min，柱温35℃，检测波长254 nm。K值按下式计算。

$$K\text{值}/\% = \frac{HxR + Hx}{ATP + ADP + AMP + IMP + HxR + Hx} \times 100$$

式中：HxR、Hx、ATP、ADP、AMP、IMP分别为HxR、Hx、ATP、ADP、AMP、IMP的峰面积。

### 1.4 数据处理

结果以平均值表示。采用XLATAT软件进行主成分分析，采用DPS软件进行线性相关性分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 鲷鱼冷藏期间挥发性成分变化

鲷鱼冷藏期间共检出16种挥发性成分，包括醛类、醇类、烷烃类、酮类、芳香族和硫化物等。由表3可知，鲷鱼冷藏期间检出的挥发性成分主要以醛类物质为主，总含量较高，鱼肉中的醛类物质一般来源于不饱和脂肪酸氧化，阈值较低，对鱼肉总体气味特征有重要影响<sup>[13-16]</sup>。其中，己醛主要来自于亚油酸氧化，呈清香和草香味，但含量过高时呈不愉快的酸败味和刺激性辛辣味。壬醛具有鱼腥味和脂肪香气，Drumm等<sup>[17]</sup>已经证实壬醛是油酸氧化产物，苯甲醛具有令人愉快的坚果香。空气包装及真空包装鲷鱼冷藏期间均检出己醛、壬醛和苯甲醛，且含量较高。鲷鱼冷藏期间检出的醛类物质含量均为真空包装低于空气包装，说明真空包装可以有效减少不良气味，这与高娜娜等<sup>[18]</sup>的研究结果一致，相较于空气包装，真空包装处理可以在一定程度上有效降低鱼体腥味、减少不良挥发性物质的产生。真空包装使包装袋内处于缺氧状态，有效减缓脂肪氧化，从而可较好地减少鱼肉贮藏过程中特征性醛类物质的产生。不饱和醇类化

合物阈值较低, 具有蘑菇香气和类似金属味<sup>[19-20]</sup>。其中, 1-辛烯-3-醇普遍存在于淡水鱼中, 由亚油酸的氢过氧化物降解产生, 具有泥土或蘑菇的气味<sup>[21]</sup>。Iglesias等<sup>[22]</sup>研究表明, 鱼肉中1-辛烯-3-醇含量与脂肪氧化程度高度相关。随着冷藏时间的延长, 鲶鱼中醇类化合物含量整体呈现上升趋势。真空包装鲶鱼醇类化合物含量较低, 说明真空包装可以延缓鲶鱼的脂肪氧化。烷烃类、酮类、芳香族化合物检出量较低, 其中萘可能与环境有关。综上所述, 己醛、壬醛、苯甲醛和1-辛烯-3-醇为鲶鱼冷藏期间的主要挥发性物质。

表3 鲶鱼冷藏期间挥发性成分变化  
Table 3 Changes in volatile components in channel catfish during cold storage

挥发性成分	峰面积 ( $\times 10^5$ )									
	0d	2d		3d		4d		5d		
		空气包装组	真空包装组	空气包装组	真空包装组	空气包装组	真空包装组	空气包装组	真空包装组	
己醛	13.35	22.79	5.56	17.21	8.61	5.57	0.46	46.26	7.98	
辛醛	-	-	-	-	-	57.67	-	51.36	-	
壬醛	190.53	180.79	124.97	185.61	133.31	194.32	69.15	172.15	59.33	
癸醛	-	-	-	-	3.65	-	-	-	-	
苯甲醛	24.83	34.98	24.28	15.55	13.65	47.98	13.74	59.13	23.38	
1-辛烯-3-醇	46.93	33.41	32.85	31.15	3.22	102.96	50.38	104.83	34.64	
庚醇	24.20	-	-	-	-	7.78	-	56.88	-	
辛醇	49.13	47.69	-	52.76	33.98	65.32	47.38	86.60	52.61	
壬醇	110.96	68.14	-	111.98	-	-	-	184.98	24.63	
癸烷	-	-	-	-	-	-	21.72	-	-	
十二烷	16.54	-	-	-	-	-	-	-	-	
十三烷	108.24	-	12.04	-	-	-	-	-	-	
十五烷	15.68	7.42	-	-	12.59	30.02	-	40.50	-	
十七烷	56.02	33.51	-	49.23	38.08	30.63	26.49	51.73	20.34	
4-壬酮	15.95	-	-	-	-	-	-	-	-	
萘	35.28	22.15	18.30	7.72	6.35	33.30	25.11	29.25	21.67	

注: - 未检出。

## 2.2 鲶鱼冷藏期间风味变化

### 2.2.1 Loadings分析

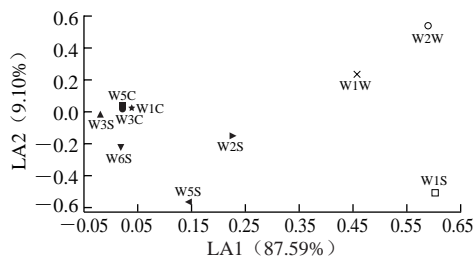


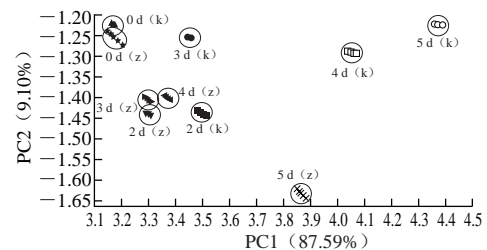
图1 鲶鱼风味的Loadings分析

Fig. 1 Loadings analysis of flavor components of channel catfish

由图1可知, 第1主成分(LA1)和第2主成分(LA2)的总贡献率达到96.69%, 因此, 该方法可以有效地对鲶鱼风味成分进行判别。其中W1S、W1W、W2W传感器对LA1贡献率较大, W1W、W2W传感器对LA2贡献率较大。W1S传感器对甲基类物质灵敏度较

高, W1W传感器对硫化物灵敏度较高, W2W传感器对芳香成分、有机硫化物灵敏度较高, 说明鲶鱼4℃冷藏过程中苯甲醛是导致其风味变化最为主要的成分, 因此苯甲醛可作为鲶鱼冷藏期间的主要挥发性成分。

### 2.2.2 PCA



k.空气包装组; z.真空包装组。图3、6同。

图2 鲶鱼冷藏期间电子鼻响应值的PCA

Fig. 2 PCA plot of electronic nose response values to channel catfish during cold storage

采用PCA将电子鼻10个传感器提取的样品信息进行数据转换和降维处理, 并对处理结果进行线性分类, 在坐标上形成一个二维散点图<sup>[23]</sup>。由图2可知, 第1主成分(PC1)的贡献率为87.59%, 第2主成分(PC2)的贡献率为9.10%, 2种主成分累计贡献率达到96.69%, 说明该方法采集的数据信息几乎可以替代鲶鱼样品气味的大部分特征。冷藏0d的空气包装组和真空包装组样品有重叠, 说明此时两组间气味差别较小; 冷藏2、3、4d真空包装组样品有重叠, 而与冷藏5d真空包装组样品距离较远, 说明随冷藏时间的延长, 真空包装组鲶鱼气味差别不大, 但冷藏5d时气味有较大差异; 空气包装组样品随着冷藏时间的延长较为分散, 说明鲶鱼气味差异较大。真空冷藏5d、空气冷藏4、5d样品与冷藏初期样品距离较远, 说明此时鲶鱼气味与贮藏初期差异明显。

### 2.2.3 LDA

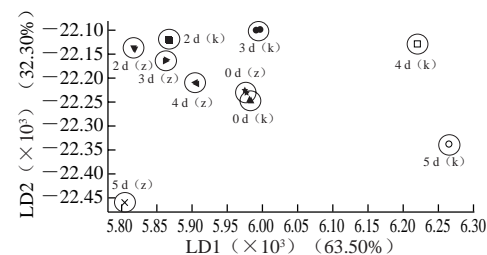


图3 鲶鱼冷藏期间电子鼻响应值的LDA

Fig. 3 LDA plot of electronic nose response values to channel catfish during cold storage

LDA收集所有传感器的信息, 能够提高组间差异, 而PCA不考虑组间差异, 尽可能使每个数据点进行最大化区分。由图3可知, 横轴第1线性判别函数(LD1)的贡献率为63.50%, 纵轴第2线性判别函数(LD2)的贡

献率为32.30%，总贡献率达95.80%。随着冷藏时间的延长，空气包装组鲮鱼在LD1方向整体呈现递增趋势，在LD2方向呈先上升后下降趋势；真空包装组鲮鱼在LD1方向呈往复性变化趋势，在LD2方向呈先上升后下降趋势。除新鲜鲮鱼（对照组，即0 d (k)、0 d (z)）有部分重叠，其余几组均分离较好，说明LDA能够明显区分不同冷藏时间的鲮鱼，且真空包装组冷藏5 d样品与冷藏0 d区分明显，空气包装组冷藏4、5 d样品与冷藏0 d区分明显。真空包装组鲮鱼变化程度较空气包装组小，与PCA结果及K值的变化趋势大致相同。

### 2.3 鲮鱼冷藏期间感官品质变化

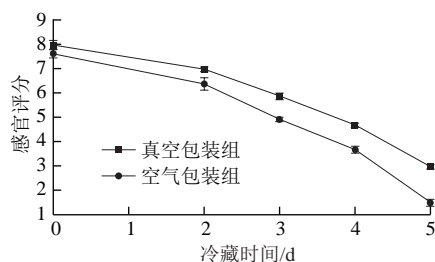


图4 鲮鱼冷藏期间感官评分变化

Fig. 4 Changes in sensory score of channel catfish during cold storage

由图4可知，随着冷藏时间的延长，空气包装和真空包装鲮鱼感官评分均逐渐降低。鲮鱼冷藏初期略带异味，袋内有少量乳白色液体，肌肉组织较为紧密，纹理较为清晰，较有弹性，鱼肉稍软，颜色稍暗。随着冷藏时间的延长，鲮鱼的感官品质逐渐降低，前期变化相对缓慢，冷藏4 d后鲮鱼感官品质迅速下降，袋内液体变多变黄、肌肉软化松散、颜色变暗、不良气味增强。由感官评分可知，空气包装鲮鱼感官品质劣变的程度明显大于真空包装鲮鱼，这与高娜娜等<sup>[18]</sup>的结果相似，真空包装可延缓菌落总数的增加和感官品质的下降。冷藏5 d时，空气包装鲮鱼袋内液体变为橙黄色，组织松散、颜色暗淡、无弹性且伴随腥臭味，这与鲮鱼电子鼻PCA检测结果大致相同。综上所述，真空包装鲮鱼新鲜度较好。

### 2.4 鲮鱼冷藏期间三甲胺含量变化

鱼肉中的氧化三甲胺在微生物代谢酶的作用下产生三甲胺，散发出令人不愉快的氨味，是鱼类腐败的标志物，广泛存在于水产品中<sup>[24]</sup>。以三甲胺标准使用溶液质量浓度为横坐标，以峰面积为纵坐标，绘制出的标准曲线方程为 $y=0.5185x+0.2393$  ( $R^2=0.9997$ )。由表4可知，真空包装组及空气包装组鲮鱼冷藏各阶段均检出三甲胺，且随着冷藏时间延长，三甲胺含量逐渐上升，在冷藏4 d时明显增加，4℃冷藏过程中真空包装组鲮鱼三甲胺含量均低于空气包装组。据殷峻等<sup>[25]</sup>报道，鱼虾等水产品初期腐败时，三甲胺

含量可达4~6 mg/100 g，故真空包装组冷藏5 d和空气包装组冷藏4 d时，鲮鱼达到初期腐败。

表4 鲮鱼冷藏期间三甲胺含量变化  
Table 4 Changes in trimethylamine content in refrigerated channel catfish

冷藏时间/d	真空包装组	空气包装组
0	0.00±0.00 <sup>d</sup>	0.00±0.00 <sup>d</sup>
2	0.02±0.00 <sup>cd</sup>	0.07±0.00 <sup>d</sup>
3	0.10±0.01 <sup>c</sup>	0.33±0.02 <sup>e</sup>
4	3.23±0.02 <sup>b</sup>	5.92±0.11 <sup>b</sup>
5	5.88±0.07 <sup>a</sup>	12.88±0.12 <sup>a</sup>

注：同列小写字母不同，表示差异显著 ( $P<0.05$ )。

### 2.5 鲮鱼冷藏期间K值变化

K值可以反映鱼类死后鱼体从僵硬到自溶阶段ATP降解反应的程度，进而反映鱼体新鲜度。K值的变化情况基本显示了多数鱼类由酶引起的蛋白质降解的变化规律<sup>[26]</sup>。K值越小，表示新鲜度越好，反之，K值越大则新鲜度越差。

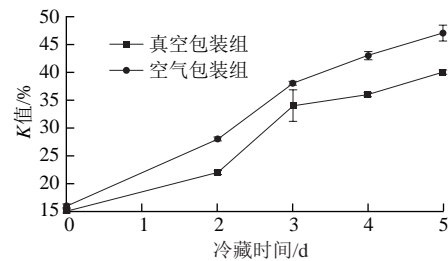


图5 鲮鱼冷藏期间K值的变化

Fig. 5 Variation in K value of refrigerated channel catfish

由图5可知，真空包装及空气包装鲮鱼在4℃冷藏过程中K值均缓慢增加，而随冷藏时间延长，空气包装鲮鱼的K值一直高于真空包装鲮鱼，说明经过真空包装的鲮鱼新鲜度较好，这与王真真等<sup>[27]</sup>的研究结果一致，大黄鱼冰温真空包装较空气包装货架期可延长6~7 d，获得较好的保鲜效果。励建荣等<sup>[28]</sup>认为，新鲜生鱼片的K值约在20%以下，20%~40%为二级鲜度，60%~80%为腐败，不可食用。冷藏0 d时，空气包装和真空包装鲮鱼K值分别为16%和15%，均在20%以下；冷藏5 d时，空气包装和真空包装鲮鱼K值分别为47%和40%，此时，真空包装鲮鱼处于二级鲜度，而空气包装鲮鱼K值在冷藏4 d时就超过二级鲜度范围，说明真空包装鲮鱼比空气包装鲮鱼新鲜度好。这与鲮鱼电子鼻PCA检测结果及感官评分的变化趋势大致相同。

### 2.6 鲮鱼冷藏期间特征挥发性成分、感官评分及K值的线性相关关系

由表5可知，4℃冷藏鲮鱼感官评分与三甲胺含量和K值呈极显著负相关 ( $P<0.01$ )，三甲胺含量与特征挥发性成分中的苯甲醛、1-辛烯-3-醇含量存在极显著正相

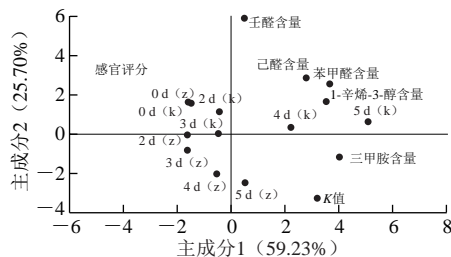
关性 ( $P < 0.01$ )。张晶晶等<sup>[10]</sup>研究表明, 鲷鱼中与腐败相关的挥发性化合物主要为三甲胺和3-甲基丁醇等。Parlapani等<sup>[29]</sup>研究表明, 2-甲基丁醛、3-羟基-2-丁酮和2-羟基-2-丁酮也是与肉制品腐败相关的挥发性化合物。Mansur等<sup>[30]</sup>研究表明, 2,3-丁二醇、2-丁酮、乙酰丙酮与牛肉空气贮藏的变质程度密切相关。而本研究表明, 苯甲醛和1-辛烯-3-醇是与鲷鱼气味劣变相关的挥发性化合物。

**表 5 鲷鱼冷藏期间特征挥发性成分含量、感官评分及K值的相关系数**  
**Table 5 Linear correlation coefficients among characteristic volatile components contents, sensory score and K value of channel catfish during cold storage**

指标	己醛含量	壬醛含量	苯甲醛含量	1-辛烯-3-醇含量	感官评分	三甲胺含量	K值
己醛含量	1.00						
壬醛含量	0.44	1.00					
苯甲醛含量	0.68*	0.43	1.00				
1-辛烯-3-醇含量	0.43	0.32	0.86**	1.00			
感官评分	-0.40	0.29	-0.52	-0.56	1.00		
三甲胺含量	0.57	-0.12	0.75**	0.78**	-0.90**	1.00	
K值	0.28	-0.24	0.4	0.44	-0.95**	0.75**	1.00

注: \*\*、在0.01水平上显著相关, \*、在0.05水平上显著相关。

## 2.7 鲷鱼冷藏期间三甲胺含量、感官评分、K值及特征挥发性成分含量PCA



**图 6 鲷鱼冷藏期间三甲胺含量、感官评分、K值及特征挥发性成分含量PCA载荷图**

**Fig. 6 PCA loading plot of trimethylamine content, sensory score, K value and characteristic volatile components contents of channel catfish during cold storage**

将冷藏鲷鱼的K值、感官评分及己醛、壬醛、苯甲醛、1-辛烯-3-醇、三甲胺的绝对峰面积经Z-Score标准化后作为PCA的原始数据。由图6可知, 空气包装组冷藏0~3 d样品、真空包装组冷藏0~4 d样品均在第2和第3象限, 属于新鲜度较高的样品, 而空气包装组冷藏4~5 d样品在第1象限, 真空包装组冷藏5 d样品在第4象限。以真空包装、空气包装组鲷鱼三甲胺含量、K值、感官评分及特征挥发物质为变量所做的主成分载荷图可以较好地地区分不同新鲜度的样品。其中, 真空包装组冷藏5 d、空气包装组冷藏4、5 d样品所处位置与三甲胺含量及K值较近; 空气包装组冷藏4、5 d样品所处位置与三甲胺、苯甲醛和1-辛烯-3-醇较近, 结合相关性分析可得, 苯甲醛和1-辛烯-3-醇也可作为挥发性气味中判断鲷鱼腐败的物质。

## 3 结论

鲷鱼4℃冷藏过程中共检出16种挥发性成分, 其中特征风味物质包括己醛、壬醛和1-辛烯-3-醇。空气包装鲷鱼中醛类与1-辛烯-3-醇含量在冷藏过程中呈逐渐上升趋势, 而真空包装鲷鱼中醛类总量逐渐降低, 1-辛烯-3-醇含量变化较为平缓。鲷鱼三甲胺含量、K值随冷藏时间延长而逐渐上升, 结合感官评定结果表明, 鲷鱼在冷藏4~5 d时开始腐败, 且真空包装组较空气包装组变化缓慢。电子鼻可以区分不同冷藏时间、不同包装的鲷鱼样品, 且PCA及LDA结果与三甲胺含量、K值的变化趋势一致, 真空包装组冷藏5 d和空气包装组冷藏4 d时鲷鱼品质已劣变。电子鼻检测结果表明, W1S、W1W、W2W传感器对第1主成分(LA1)的贡献率较大, W1W、W2W传感器对第2主成分贡献率较大, 但相关性分析显示, 鲷鱼感官评分与三甲胺含量和K值呈极显著负相关 ( $P < 0.01$ ), 三甲胺含量与特征挥发性成分中的苯甲醛、1-辛烯-3-醇含量存在极显著相关性 ( $P < 0.01$ )。PCA表明, 空气包装组冷藏4、5 d样品所处位置与三甲胺、苯甲醛和1-辛烯-3-醇较为靠近, 结合相关性分析可得, 苯甲醛和1-辛烯-3-醇也可作为挥发性气味中判断鲷鱼腐败的物质。

## 参考文献:

- [1] 陆剑锋, 林琳, 叶应旺, 等. 斑点叉尾鲷在不同保藏温度下的鲜度变化[J]. 食品研究与开发, 2012, 33(5): 187-190. DOI:10.3969/j.issn.1005-6521.2012.05.054.
- [2] 董圣. 不同遗传背景的杂交鲷鱼(♀斑点叉尾鲷×♂长鳍叉尾鲷)抗病性的研究[D]. 上海: 上海海洋大学, 2016: 1-2.
- [3] 封功能, 张雪梅, 刘汉文, 等. 斑点叉尾鲷含肉率及肌肉营养成分分析[J]. 江西农业学报, 2007, 19(7): 79-80. DOI:10.3969/j.issn.1001-8581.2007.07.025.
- [4] SALLAM K I, AHMED A, ELGAZZAR M, et al. Chemical quality and sensory attributes of marinated Pacific saury (*Cololabissaira*) during vacuum-packaged storage at 4℃[J]. Food Chemistry, 2007, 102(4): 1061-1070. DOI:10.1016/j.foodchem.2006.06.044.
- [5] 王二霞, 赵健. 感官评价原理及其在肉质评价中的应用[J]. 肉类研究, 2008, 22(4): 71-74. DOI:10.3969/j.issn.1001-8123.2008.04.019.
- [6] 罗庆华. 水产品特定腐败菌研究进展[J]. 食品科学, 2010, 31(23): 468-472.
- [7] 励建荣, 李婷婷, 丁婷. 水产品新鲜度综合评价与货架期预测模型的构建研究进展[J]. 食品科学技术学报, 2016, 34(1): 1-8. DOI:10.3969/j.issn.2095-6002.2016.01.001.
- [8] 刘亚, 章超群, 陆子锋. 高效液相色谱法检测水产品种的ATP关联化合物[J]. 食品与发酵工业, 2010, 36(6): 137-141.
- [9] GUILL N M D, ERRECALDE M C. Volatile components of raw and smoked black bream (*Brama raii*) and rainbow trout (*Oncor hynchus mykiss*) studied by means of solid phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2002, 82(9): 945-952. DOI:10.1002/jsfa.1128.

- [10] 张晶晶, 梁萍, 施文正, 等. 不同冷藏期鲳鱼及草鱼气味变化分析[J]. 食品科学, 2016, 37(20): 31-36. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201620006.
- [11] 陈思, 李婷婷, 李欢, 等. 白鲢鱼片在冷藏和微冻条件下的鲜度和品质变化[J]. 食品科学, 2015, 36(24): 297-301. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201524055.
- [12] KORAL S. Quality changes of spotless shad during storage at different conditions[J]. Italian Journal of Food Science, 2016, 28(2): 230-247. DOI:10.14674/1120-1770/ijfs.v213.
- [13] XIE Jianchun, SUN Baoguo, ZHENG Fuping, et al. Volatile flavor constituents in roasted pork of Mini-pig[J]. Food Chemistry, 2008, 109(3): 506-514. DOI:10.1016/j.foodchem.2007.12.074.
- [14] SHAHIDI F, BOTTA J R. Seafoods: chemistry, processing technology and quality[M]. Boston: Springer, 1994. DOI:10.1007/978-1-4615-2181-5.
- [15] MIN D B, LEE H O. Flavor chemistry[J]. Boston: Springer, 1999: 175-189. DOI:10.1007/978-1-4615-4693-1\_16.
- [16] FARMER L J, MCCONNELL J M, GRAHAM W D. Flavor and lipid chemistry of seafoods[M]. Washington DC: American Chemical Society, 1997: 95-109. DOI:10.1021/bk-1997-0674.ch010.
- [17] DRUMM T D, SPANIER A M. Changes in the content of lipid autoxidation and sulfur-containing compounds in cooked beef during storage[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1991, 39(2): 336-343. DOI:10.1021/jf00002a023.
- [18] 高娜娜, 李婷婷, 王当丰, 等. 普通和真空包装镜鲤鱼肉在-2℃贮藏过程中挥发性成分分析[J]. 食品与发酵工业, 2018, 44(9): 239-246. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.016338.
- [19] FRATINI G, LOIS S, PAZOS M, et al. Volatile profile of Atlantic shellfish species by HS-SPME-GC/MS[J]. Food Research International, 2012, 48(2): 856-865. DOI:10.1016/j.foodres.2012.06.033.
- [20] 王璐, 王锡昌, 刘源. 草鱼不同部位气味研究[J]. 食品科学, 2010, 31(6): 158-164.
- [21] 王霞, 黄健, 侯云丹, 等. 电子鼻结合气相色谱-质谱联用技术分析黄鳍金枪鱼肉的挥发性成分[J]. 食品科学, 2012, 33(12): 268-272.
- [22] IGLESIAS J, MEDINA I. Solid-phase microextraction method for the determination of volatile compounds associated to oxidation of fish muscle[J]. Journal of Chromatogr A, 2008(1): 9-16. DOI:10.1016/j.chroma.2008.03.028.
- [23] 刘寿春, 钟赛意, 李平兰, 等. 基于电子鼻技术判定冷鲜罗非鱼片品质劣变进程[J]. 食品科学, 2012, 33(20): 189-195.
- [24] 李军生, 杨军, 阎柳娟, 等. 氧化三甲胺与鱼产品品质及加工性能关系的研究进展[J]. 食品工业科技, 2012, 33(3): 388-390.
- [25] 殷峻, 陈英旭, 刘和. 三甲胺降解细菌的分离、降解特性及其系统发育分析[J]. 环境科学, 2004, 24(5): 883-889. DOI:10.3321/j.issn.0253-2468.2004.05.021.
- [26] 黄国能, 张钟兴. 鲢鱼和鳙鱼在冰藏过程中鲜度的变化与K值和RI值(IMP相对比值)相关性的研究[J]. 食品科学, 1987, 8(2): 1-6.
- [27] 王真真, 董士远, 刘尊英, 等. 冰温下包装方式对大黄鱼的保鲜效果研究[J]. 水产科学, 2009, 28(8): 431-434. DOI:10.3969/j.issn.1003-1111.2009.08.002.
- [28] 励建荣, 李婷婷, 李学鹏. 水产品鲜度品质评价方法研究进展[J]. 北京工商大学学报(自然科学版), 2010, 28(6): 1-8. DOI:10.3969/j.issn.1671-1513.2010.06.001.
- [29] PARLAPANI F F, MALLOUCHOS A, HAROUTOUNIA S A. Volatile organic compounds of microbial and non-microbial origin produced on model fish substrate un-inoculated and inoculated with gilt-head sea bream spoilage bacteria[J]. LWT-Food Science and Technology, 2017, 78: 54-62. DOI:10.1016/j.lwt.2016.12.020.
- [30] MANSUR A R, SEO D H, SONG E J. Identifying potential spoilage markers in beef stored in chilled air or vacuum packaging by HS-SPME-GC-TOF/MS coupled with multivariate analysis[J]. LWT-Food Science and Technology, 2019, 112: 108256. DOI:10.1016/j.lwt.2019.108256.