

基于电子鼻的冷藏大菱鲆品质变化研究*

徐永霞,张朝敏,张颖,李学鹏,孙宏,励建荣

(渤海大学 食品科学与工程学院 辽宁省食品安全重点实验室 生鲜农产品贮藏加工及安全控制技术
国家地方联合工程研究中心 辽宁 锦州 121013)

摘要 利用电子鼻技术检测不同贮藏温度下大菱鲆样品的挥发性气体变化情况,对所得数据进行主成分分析(PCA)、载荷分析(LA)和聚类分析(CA),并结合细菌菌落总数和挥发性盐基氮(TVB-N)含量变化进行分析,建立一种基于电子鼻的冷藏大菱鲆新鲜度判别方法。结果表明:电子鼻主成分分析、载荷分析和聚类分析能很好地区分大菱鲆0℃与4℃贮藏过程中的挥发性气味变化,气味发生变化的时间拐点分别是贮藏20 d和16 d;电子鼻分析结果与细菌菌落总数和TVB-N值变化预测的货架期终点基本一致。因此电子鼻技术可以用来判别大菱鲆冷藏过程中的新鲜度变化。

关键词 大菱鲆;冷藏;新鲜度;电子鼻

大菱鲆(*Scophthalmus maximus*)俗称多宝鱼,主要产于大西洋东侧沿岸,是名贵的低温经济鱼类^[1]。因其肉厚质佳、细腻鲜美、营养价值高,在我国北方沿海地区的养殖规模不断扩大,产品远销海内外。鱼类由于长距离的运输极易造成微生物的生长繁殖最终导致腐败,使其营养价值和商业价值严重受损。因此,快速有效地检测鱼类新鲜度和预测货架期具有重要意义,尤其是对于冷藏鱼类^[2]。

电子鼻是近年来兴起的一种“绿色”仿生嗅觉系统,主要由气体传感器阵列、信号处理系统和模式识别系统3部分组成,能精确的识别复杂的气味信息。它是利用气体传感器阵列的响应图案来识别气味,对传感器获得的信号进行数据处理,通过各种化学计量学方法进行模式识别,现已广泛运用于果蔬^[3]、肉及肉制品^[4-5]和饮料^[6]等食品的品质检测。近年来,研究者也将电子鼻应用于鱼类等水产品的新鲜度评价,如郭美娟等人^[7]建立了基于电子鼻技术的南美白对虾新鲜度判别模型,丁媛等人^[8]通过电子鼻检测可以准确区分不同种类贝类气味的差异,王绿野等人^[9]利用电子鼻实现了对草鱼新鲜度的快速检测,Limboa等^[10]通过电子鼻分析结合化学方法建立了欧洲黑鲈的货架期预测模型。本文以大菱鲆为研究对象,采用电子鼻分析大菱鲆冷藏过程中的挥发性气味

变化,结合细菌菌落总数和TVB-N含量检测,研究了大菱鲆在0℃和4℃贮藏条件下的新鲜度变化。

1 材料与方法

1.1 材料和仪器

新鲜大菱鲆购于锦州市林西街水产市场,质量约600~800 g/尾,体表富有光泽、黏液透明、眼球饱满。

PEN3便携式电子鼻系统,德国AIRSENSE公司; mL3-3030CH立式高压灭菌锅,三洋电机(广州)有限公司;LRH系列生化培养箱,上海一恒科技有限公司;SW-CJ-2FD超净工作台,苏景集团苏州安泰技术有限公司;KJELTEC 8400全自动定氮仪,丹麦FOSS公司。

1.2 样品处理

鲜活大菱鲆采用碎冰致死,流水冲洗沥干后用无菌蒸煮袋包装,分别置于0、4℃冰箱贮藏,在第0、4、8、12、16、20天分别取样进行电子鼻检测,同时进行细菌菌落总数和TVB-N值的测定。

1.3 测定指标及方法

1.3.1 菌落总数的测定

按GB 4789.2-2010进行测定,采用平板倾注法计算。

1.3.2 挥发性盐基氮(TVB-N)的测定

参考FOSS应用子报中《鲜鱼和冻鱼中挥发性盐基氮的测定》进行测定。

1.3.3 电子鼻检测条件

第一作者:博士,讲师(励建荣教授为通讯作者,E-mail: lijr6491@163.com)。

*“十二五”国家科技支撑计划(No. 2012BAD29B06);辽宁省自然科学基金博士启动项目(No. 20131003)

收稿日期:2015-04-13, 改回日期:2015-04-27

准确称取 0 °C 和 4 °C 大菱鲆鱼肉样品 1.0 g, 置于 100 mL 烧杯中, 迅速用保鲜膜密封, 静置 0.5 h 后用 PEN3 电子鼻测定大菱鲆鱼肉的挥发性气味。仪器设定条件为: 顶空温度 25 °C, 进样流量 300 mL/min, 内部流量 300 mL/min, 测定时间 100 s, 每个样品重复测定 3 次。PEN3 型便捷式电子鼻传感器性能描述见表 1。

表 1 电子鼻传感器名称与其响应物质
Table 1 Sensor name of electronic nose and its response to the matter

传感器序号	传感器名称	传感器响应特性
1	W1S Aromatic	对芳香族类灵敏
2	W5S Broad range	对氮氧化合物灵敏度大
3	W3C Aromatic	对芳香胺类灵敏
4	W6S Hydrogen	对氢气(氢化物)有选择性
5	W5C Arom-aliph	对短链烷烃灵敏
6	W1C Broad-meth	对甲基类灵敏
7	W1W Sulphur-or	对无机硫化物灵敏
8	W2S 0Broad-olco	对醇类灵敏
9	W2W Sulph-chlo	芳香成分, 对有机硫化物灵敏
10	W3S Methane-al	对长链烷烃灵敏

1.4 数据处理

电子鼻数据分析。取稳定后第 85 ~ 90 s 这 6 s 的数据信息, 采用 PEN3 电子鼻 Win Muster 软件进行主成分分析 (PCA)、负荷加载分析 (LA); 利用 SPSS20.0 根据欧几里德距离公式, 对电子鼻数据进行聚类, 分析不同贮藏条件下鱼肉样品气味的相似度, 并用树状图表示样品之间的差异程度。

2 结果与讨论

2.1 菌落总数的变化

鱼类等水产品的腐败变质主要是由微生物的作用引起, 细菌菌落总数可以较好地反映鱼体新鲜度^[11]。根据 GB 18406.4-2001《农产品安全质量-无公害水产品安全要求》规定, 鱼肉细菌菌落总数 < 4 lg CFU/g 为一级鲜度, < 5 lg CFU/g 为二级鲜度, ≥ 6 lg CFU/g 时达到腐败, 不能食用。大菱鲆在不同温度贮藏期间的菌落总数变化如图 1 所示。由图 1 可以看出, 大菱鲆初始菌落总数 (TVC) 为 3.15 lg CFU/g, 说明新鲜大菱鲆的品质较好。随着贮藏时间的延长, 2 个温度下冷藏的大菱鲆样品的 TVC 值都呈上升趋势, 且与贮藏时间呈显著相关性 ($P < 0.05$)。其中, 大菱鲆样品在 4 °C 贮藏条件下微生物的生长速度快于 0 °C 组样品。4 °C 样品贮藏 16 d 时细菌菌落总数

超过了我国无公害水产品安全要求; 而 0 °C 样品贮藏至 20 d 时菌落总数达到 6.60 lg CFU/g, 达到了国标规定的上限。

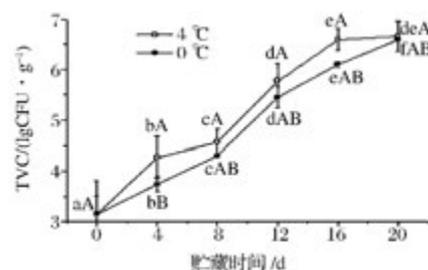


图 1 不同贮藏条件下大菱鲆菌落总数的变化
Fig. 1 Changes in TVC of turbot during storage under different conditions

2.2 TVB-N 含量变化

TVB-N 值反映了鱼体内蛋白质分解后形成的氨、胺类等碱性含氮物质的含量, 与鱼类新鲜度之间有很好的相关性, 已被我国及大多数国家作为鉴定水产品腐败程度的标准^[12]。根据 GB/T 18108-2008 规定, 鱼肉中 TVB-N 值达到 30 mg/100 g 是消费者可接受的上限, ≤ 15 mg/100 g 为一级鲜度, ≤ 20 mg/100 g 为二级鲜度。大菱鲆在 0 °C 和 4 °C 冷藏过程中 TVB-N 值的变化情况如图 2 所示。由图 2 可知, 大菱鲆样品的初始 TVB-N 值为 6.36 mg/100 g, 随贮藏时间的延长, 不同温度贮藏条件下的 TVB-N 含量均显著上升 ($P < 0.05$)。其中, 4 °C 贮藏的大菱鲆样品 TVB-N 值上升速度较快, 贮藏至 16 d 时达到 30.63 mg N/100 g, 达到可接受上限。0 °C 贮藏样品在贮藏至 20 d 时超过了可接受上限。该结果与菌落总数预测的货架期一致。

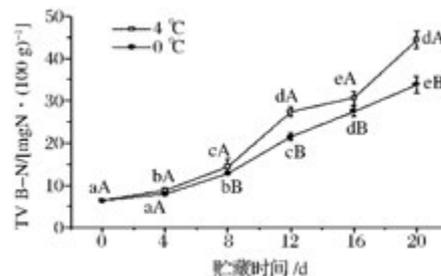


图 2 不同贮藏条件下大菱鲆的 TVB-N 含量变化
Fig. 2 Changes in TVB-N content of turbot during storage under different conditions

2.3 电子鼻检测

2.3.1 电子鼻雷达图

对不同温度贮藏条件下大菱鲆鱼肉的气味变化进行电子鼻测定, 数据处理结果如图 3 和图 4 所示。

10 个坐标轴分别代表 10 个传感器,坐标轴的大小代表传感器对该样品的灵敏程度,其响应强度变化可说明大菱鲆鱼肉中某些挥发性气味成分浓度的变化。

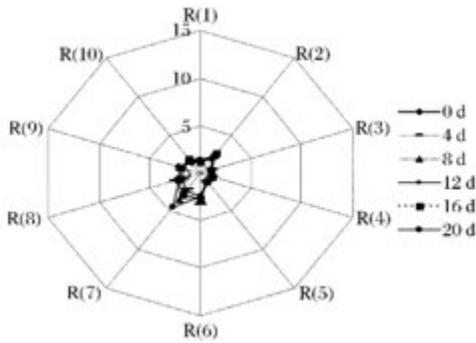


图 3 大菱鲆 0 °C 贮藏条件下的气味感应强度雷达图
Fig. 3 The radar chart of odour changes of turbot during storage period at 0 °C

由图 3、图 4 可知,电子鼻的 10 个传感器对大菱鲆鱼肉的风味成分有明显的响应,且响应值各不相同。其中 R(2)、R(6)、R(7) 和 R(9) 4 个传感器对气味响应最强,分别代表了氮化合物、烷烃类化合物、无机硫化物和有机硫化物。随着贮藏时间的延长,4 个传感器的响应值均显著增大,表明贮藏时间越长,风味物质中的氮化合物、烷烃类、无机硫化物及有机硫化物浓度越大;其中 4 °C 样品在贮藏至 12 d 的响应值明显超出 0 °C 样品在 20 d 的响应值,说明

贮藏温度越高,挥发性风味变化越明显。两图差别显著,利用电子鼻区分不同温度贮藏条件下的大菱鲆是可行性的。

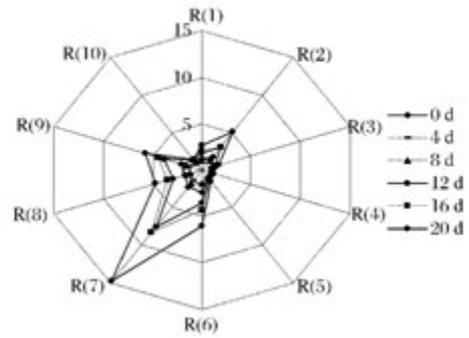


图 4 大菱鲆 4 °C 贮藏条件下的气味感应强度雷达图
Fig. 4 The radar chart of odour changes of turbot during storage period at 4 °C

2.3.2 主成分分析结果

主成分分析(PCA)是利用降维的思想,在损失较少信息的前提下将多个指标转化为几个综合指标的多元统计方法,能够很好地展示样品间的差异性,且呈现出样品集群和离群的特点。用较少综合指标研究问题,可提高分析效率^[13]。对不同贮藏期大菱鲆鱼肉的气味信息,建立 PCA 识别模式,了解不同贮藏温度条件下大菱鲆气味成分的变化特征。

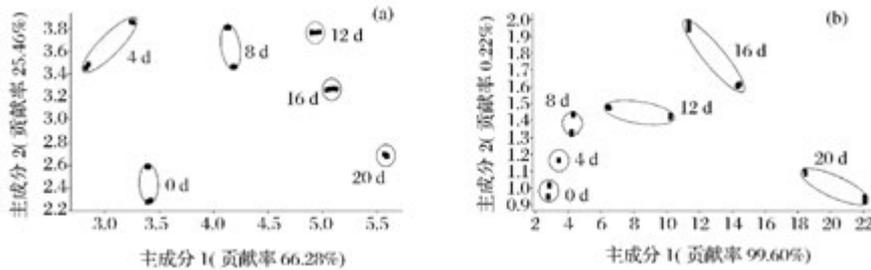


图 5 0 °C (a) 和 4 °C (b) 贮藏条件下大菱鲆样品气味变化的 PCA 分析
Fig. 5 PCA analysis of odour changes of turbot during storage at 0 °C (a) and 4 °C (b)

如图 5 所示,图 5 (a) 中主成分 1 的贡献率为 66.28%,主成分 2 的贡献率为 25.46%,总贡献率达到 91.74%;图 5 (b) 中主成分 1 和主成分 2 的总贡献率达到 99.81%,表明提取的信息能够反映原始数据的大部分信息。由图 5 可看出,不同贮藏时期大菱鲆鱼肉的气味差异显著,其中 0 °C 贮藏样品在第 0 天和第 4 天时 PC2 呈上升趋势;4 ~ 8 d 时气味主成分沿 PC1 轴正向移动且第 8 天时气味变化明显;贮藏至第 16 天时气味发生骤变,沿 PC2 轴负向变化。由图 5 (b) 可知,4

°C 大菱鲆样品贮藏 20 d 时气味发生骤变,说明在第 20 天时大菱鲆气味组成发生了显著变化,与菌落总数和 TVB-N 值变化结果一致。图 5 (a) 和图 5 (b) 的变化趋势相似但存在明显的差异性,因此 PCA 分析也可以区分不同贮藏温度下大菱鲆的气味变化。

2.3.3 载荷分析

载荷分析(LA)用于判断传感器对挥发性气味的贡献率。传感器的响应值越接近零,识别作用越小;越偏离零,识别能力越强^[14]。如图 6 (a) 中,大菱鲆在

0℃下的负荷加载分析,总贡献率为91.74%;在4℃条件下总贡献率为99.83%。图6(b)中可明显看出,W1W对PC1贡献较大,W1S、W2S和W5S对PC2的贡献率大,表明大菱鲆在贮藏过程中挥发气味中的无机硫化物含量较高,苯类和醇类也占有一定比例。与

0℃相比,4℃样品的W2W响应值在PC2的贡献率增幅明显,W5S大幅度下降,W1S和W2S也一定程度降低。表明4℃样品挥发性气味中有机硫化物和芳香成分明显高于0℃样品含量,二者差异显著。

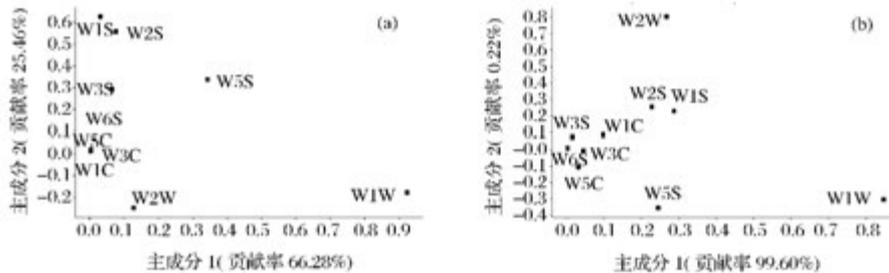


图6 0℃(a)和4℃(b)贮藏条件下大菱鲆样品气味变化的LA图

Fig. 6 Loadings analysis of odour changes of turbot during storage at 0℃(a) and 4℃(b)

2.3.4 聚类分析

采用聚类分析法中的平方欧氏距离为度量准则进行系统聚类分析,可准确反映类别间的相似与距

离^[15]。不同贮藏温度下大菱鲆样品的欧氏距离和聚类树状图分别见表2和图7所示。

表2 不同贮藏条件下大菱鲆样品的平方欧式距离

Table 2 Squared euclidean distance of turbot samples under different storage conditions

样品名 (abc)	平方欧式距离											
	000	004	008	012	016	020	400	404	408	412	416	420
000	0.000											
004	1.917	0.000										
008	1.794	3.060	0.000									
012	1.462	0.867	0.871	0.000								
016	1.538	1.586	0.482	0.122	0.000							
020	5.094	6.667	1.381	3.777	3.136	0.000						
400	0.000	1.917	1.794	1.462	1.538	5.094	0.000					
404	1.964	5.739	6.261	5.883	6.013	10.714	1.964	0.000				
408	2.779	5.991	7.744	6.708	7.016	12.803	2.779	0.208	0.000			
412	35.685	36.407	23.634	29.823	28.233	15.632	50.532	35.685	55.582	0.000		
416	50.709	49.846	36.665	43.187	41.715	26.701	68.795	50.709	74.510	1.792	0.000	
420	202.636	200.203	171.350	185.748	182.096	147.767	236.123	202.636	246.629	68.629	51.666	0.000

注:样品名-abc a-贮藏温度 bc-贮藏时间。

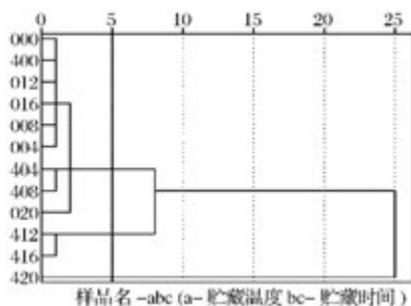


图7 不同贮藏条件下大菱鲆样品的聚类分析图

Fig. 7 Dendrogram of turbot samples under different storage conditions

由表2可知12种样品之间的差异度,其中数值

代表了每种样品之间气味的相似度,欧式距离越大,相似度越低;反之,则越高^[8]。由表2可看出0℃贮藏0~16d的样品差异较小,而与20d的样品距离较大,说明0~16d样品的气味相近,而与20d样品的气味差异较大;4℃贮藏0~8d的样品与第12、16、20天的样品距离较大。从图7也可直观地看到这12种样品之间的差异,其中0℃贮藏条件下0~16d样品聚为一类,与贮藏20d的样品气味差别较大;4℃贮藏4d和8d的样品聚为一类,12d和16d的样品聚为一类,而0d和20d样品各自成一类。4℃样品气味在16d后发生明显变化,与其他指标变化结果一致。

3 结论

利用电子鼻技术检测不同贮藏温度下大菱鲆样品挥发性气味的变化。经主成分分析(PCA)和载荷分析(LA)结果表明电子鼻10个传感器能准确区分不同贮藏温度大菱鲆样品的挥发性气味,并确定了4℃样品气味骤变发生在第16天,0℃样品发生在第20天,该结果与细菌菌落总数和TVB-N值反映的货架期终点基本一致。通过聚类分析也能准确得出不同贮藏温度和不同贮藏时间下样品之间的差异程度,使区分更加清楚。因此,利用电子鼻快速检测冷藏大菱鲆的新鲜度具有可行性。

参 考 文 献

- [1] 刘兴旺,艾庆辉,麦康森,等. 大豆浓缩蛋白替代鱼粉对大菱鲆摄食、生长及体组成的影响[J]. 水产学报, 2014, 38(1): 91-98.
- [2] 崔正翠,许钟,杨宪时,等. 大菱鲆腐败菌生长动力学研究和货架期预测[J]. 海洋渔业, 2010, 32(4): 454-460.
- [3] Torria L, Sinellib N, Limbob S. Shelf life evaluation of fresh-cut pineapple by using an electronic nose[J]. Post-harvest Biology and Technology, 2010, 56(3): 239-245.
- [4] 孙天利,岳喜庆,张平,等. 利用电子鼻技术预测冰温贮藏牛肉的新鲜度变化[J]. 食品与发酵工业, 2014, 40(4): 185-189.
- [5] Papadopoulou O S, Panagou 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] JIN J J, DENG S G, YING X G, et al. Study of herbal tea beverage discrimination method using electronic nose [J]. Journal of Food Measurement and Characterization. 2015, 90(1): 52-60.
- [7] 郭美娟,柴春祥,鲁晓翔,等. 基于电子鼻技术判别南美白对虾鲜度模型的建立[J]. 食品与发酵工业, 2013, 39(11): 50-57.
- [8] 丁媛,郑平安,缪芳芳,等. 电子鼻在8种贝类气味差异研究中的应用[J]. 食品科学, 2013, 34(22): 353-355.
- [9] 王绿野,张凌霄,磨艳红,等. 基于电子鼻的草鱼新鲜度快速检测方法研究[J]. 中国食品学报, 2014, 14(3): 182-188.
- [10] 蒋慧亮,郭全友,杨宪时,等. 大菱鲆0、25℃贮藏的鲜度变化和货架期[J]. 海洋渔业, 2011, 33(4): 447-454.
- [11] Limboa S, Sinellia N, Torri L, et al. Freshness decay and shelf life predictive modelling of European sea bass (*Dicentrarchus labrax*) applying chemical methods and electronic nose [J]. Food Science and Technology, 2009, 42(5): 977-984.
- [12] LI T T, LI J R, HU W Z. Changes in microbiological, physicochemical and muscle proteins of postmortem large yellow croaker (*Pseudosciaena crocea*) [J]. Food Control, 2013, 34(2): 514-520.
- [13] 燕雯,张正茂. 不同麦胚含量馒头香气物质的主成分分析[J]. 中国食品学报, 2013, 13(2): 211-215.
- [14] 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.
- [15] 李伦,刘刚,张川云,等. FTIR结合统计分析对竹类植物的鉴别分类研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(12): 3221-3225.

Quality changes of turbot during refrigerated storage detected by electronic nose

XU Yong-xia, ZHANG Chao-min, ZHANG Ying, LI Xue-peng, SUN Hong, LI Jian-rong

(College of Food Science and Technology, Bohai University, Food Safety Key Lab of Liaoning Province, National & Local Joint Engineering Research Center of Storage, Processing and Safety Control Technology for Fresh Agricultural and Aquatic Products, Jinzhou 121013, China)

ABSTRACT The volatile odor changes in turbot during refrigerated storage at different temperatures were detected by electronic nose. The electronic nose technology for evaluating the turbot freshness was established by principal component analysis (PCA), loading analysis (LA) and cluster analysis (CA) method. The analysis also included total number of bacterial colony and TVB-N content. The results showed that smell changes during refrigerated storage at 0℃ and 4℃ could be well distinguished by PCA, LA and CA. Inflection points were 20 d and 16 d respectively. The predict shelf life by electronic nose was consistent with total bacterial count and TVB-N analysis prediction. Therefore, electronic nose technology can be used in identifying the freshness of turbot during refrigeration.

Key words turbot; refrigerated storage; freshness; electronic nose