

冷链流通中温度变化及包装方式 对大菱鲆新鲜度及风味的影响

杨亚茹¹ 李婷婷^{2,*} 尚菲菲¹ 王当丰¹ 高娜娜¹ 谢晶³ 牟伟丽⁴ 黄建联⁵ 励建荣^{1,*}

(1.渤海大学食品科学与工程学院,辽宁省高等学校生鲜食品产业技术研究院,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,辽宁省食品安全重点实验室,辽宁锦州 121013;

2.大连民族大学生命科学学院,辽宁大连 116600;

3.上海海洋大学食品学院,上海 201306;

4.蓬莱京鲁渔业有限公司,山东烟台 265600;

5.福建安井食品股份有限公司,福建厦门 361022)

摘要: 本文模拟 2 种低温冷链流通过程结合空气、真空 2 种包装方式,以菌落总数、pH 与挥发性成分为评价指标,对比温度变化及包装方式在流通过程中对大菱鲆鱼肉新鲜度及风味的影响。结果表明:冷链流通中真空包装更具优势;随贮藏时间的延长,大菱鲆鱼肉的菌落总数不断增加,pH 不断降低,模型 I 真空包装效果最佳,在贮藏末期菌落总数为 3.83lg(CFU/g),pH 为 6.93,其次是模型 II 真空、模型 I 空气、模型 II 空气;HS-SPME-GC/MS 结果显示醛醇类、烃类物质在大菱鲆鱼肉风味组成中占比较高,2 种模型中大菱鲆鱼肉的風味更易受温度影响,模型 I 整体风味的保持优于模型 II,与电子鼻结果相一致,可通过主成分分析很好的区分不同贮藏期鱼肉的風味。

关键词: 大菱鲆,冷链物流,顶空-固相微萃取气质联用(HS-SPME-GC/MS),电子鼻,挥发性成分

Effects of Temperature Changes in Cold Chain Logistics and Different Packaging on Freshness and Flavor of Turbot(*Scophthalmus maximus*)

YANG Ya-ru¹ LI Ting-ting^{2,*} SHANG Fei-fei¹ WANG Dang-feng¹ GAO Na-na¹ ,
XIE Jing³ MOU Wei-li⁴ HUANG Jian-lian⁵ LI Jian-rong^{1,*}

(1.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 ,The Fresh Food Storage and Processing Technology Research Institute of Liaoning Provincial Universities , College of Food Science and Technology ,Bohai University ,Jinzhou 121013 ,China;

2.College of Life Science ,Dalian Minzu University ,Dalian 116600 ,China;

3.College of Food Science and Technology ,Shanghai Ocean University ,Shanghai 201306 ,China;

4.Penglai Jinglu Fishery Co. ,Ltd. ,Yantai 265600 ,China;

5.Fujian Anjoy Food Co. ,Ltd. ,Xiamen 361022 ,China)

Abstract: This study compared the influences of temperature changes ,air packaging(AP) and vacuum packaging(VP) on freshness and flavor of turbot in cold chain logistic process.The changes in total viable counts(TVC) ,pH values and volatile components were investigated by periodical determination.The result showed that VP was better for maintaining the freshness and flavor of turbot.TVC of model I VP was 3.83lg(CFU/g) and pH value was 6.93 at the end of storage ,and followed by model II VP ,model I AP ,model II AP.The components of aldehydes ,alcohols and hydrocarbons played important roles in the flavor composition of turbot ,while the flavor was more affected by temperature changes in the logistics process.The results of headspace solid phase microextraction- gas chromatography- mass spectrometry(HS- SPME- GC/MS) were consistent with electronic nose.Compared with model II ,model I could better maintain flavor of turbot.The volatile compounds of different logistic periods of turbot could be distinguished well by principal component analysis(PCA) .

Key words: *Scophthalmus maximus*; cold chain logistics; headspace solid phase microextraction- gas chromatography- mass

收稿日期:2018-10-09

作者简介:杨亚茹(1994-),女,硕士研究生,主要从事水产品贮藏加工及质量安全控制方面的研究,E-mail: yaru19940917@163.com。

* 通讯作者:李婷婷(1978-),女,博士,副教授,主要从事水产品贮藏加工及安全控制方面的研究,E-mail: jwltt@dlnu.edu.cn。

励建荣(1964-),男,博士,教授,主要从事水产品和果蔬贮藏加工、食品安全方面的研究,E-mail: lijr6491@163.com。

基金项目:国家自然科学基金(31471639);国家重点研发计划课题编号(2017YFD0400106,2018YFD0400600)。

spectrometry(HS-SPME-GC-MS) ; electronic nose; volatile components

中图分类号: TS254.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2019) 12-0270-08

doi: 10. 13386/j. issn1002-0306. 2019. 12. 044

引文格式: 杨亚茹, 李婷婷, 尚菲菲, 等. 冷链流通中温度变化及包装方式对大菱鲆新鲜度及风味的影响 [J]. 食品工业科技, 2019, 40(12) : 270-277.

大菱鲆 (*Scophthalmus maximus*) 俗称欧洲比目鱼, 原产自英国, 主要分布于大西洋东侧沿岸^[1]。在我国又被称为“多宝鱼”, 其肉质白嫩, 味道鲜美, 自1992年起引发了养殖产业的热潮, 深受欢迎。据统计, 截至2016年年底, 我国海水养殖总量达1915.31万t, 其中鱼类产量为130.89万t; 2017年我国海水鱼养殖产量达141.94万t, 同比增长8.44%, 其中鲆鱼产量为10.62万t, 辽宁省位居第一, 约占鲆鱼养殖总量的45%^[2]。目前, 大菱鲆主要以鲜活销售为主, 但因其生产受季节性及地域性、易腐败、货架期时限性等影响, 极大制约了其经济利用价值。但上述问题的存在也同时推进了水产品领域保鲜技术的快速发展, 其中应用较广泛的有冰温、微冻、气调与生物保鲜剂技术等^[3]。由于保鲜技术在实际物流运输中有所受限, 目前市场上的大菱鲆产品仍以单一栅栏因子-低温贮藏为主^[4]。

冷链物流 (Cold Chain Logistics) 作为一种常见的低温运输方式, 能较为有效保持食品运输过程中的品质, 是水产品品质保持及有效供应的重要手段。但我国的冷链物流行业相较于欧美日韩等发达国家发展相对较缓慢, 冷库资源严重匮乏, 冷链物流各环节不能保证均在要求温度下进行, 且环节之间连接不畅, 导致冷链物流出现流通率与运输量较低等情况^[5-6]。目前, 国内外已有较多学者研究大菱鲆在贮藏期的新鲜度变化, Roth等^[7]通过Quality Index Method (QIM) 评估、微生物分析等新鲜度指标测定对养殖大菱鲆保质期进行了预估, 结果表明大菱鲆的保质期至少为16d; Guo等^[8]对不同温度条件下贮藏养殖大菱鲆的菌群变化和货架期进行了探究和预测, 表明低温下养殖大菱鲆的保质期为6.1~32.6d, 以腐败希瓦氏菌和假单胞菌属为主, 室温下保质期为1.3d, 以气单胞菌属为主; Rodríguez等^[9]对养殖大菱鲆冷藏期间感官、微生物变化等进行了评价, 研究发现大菱鲆冰冻存储可冷藏至40d。目前, 对于冷链贮藏过程中大菱鲆鱼肉新鲜度及腐败变化方面的研究偏多, 但冷链期间鱼肉风味的变化以及呈味物质与腐败因子之间的相关性研究较少, 有待进一步阐明。

因此, 本研究通过模拟2种不同低温冷链物流贮藏过程, 以常规新鲜度评价指标结合顶空-固相微萃取气质联用 (HS-SPME-GC-MS) 及电子鼻作为手段研究此过程中大菱鲆鱼肉的菌落及风味变化规律, 以期建立完善的大菱鲆品质评价体系, 为其他水产品品质评价提供有效的指导作用, 为效率化、规模化、现代化的跨区域水产品冷链物流的建立, 解决冷链“断链”难题提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

鲜活大菱鲆 辽宁省锦州市林西水产市场, 选择规格一致, 体重(600±50)g; CPP蒸煮袋 江苏伟希铝塑包装公司; NaCl 天津虔诚伟业科技发展有限公司; 菌落计数培养基、菌落计数平皿 青岛海博生物技术有限公司。

LDZD-50FBS立式压力蒸汽灭菌器 上海申安医疗器械厂; 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; 精密pH计 美国MET-TLER TOLEDO公司; Agilent 7890N/5975气质联用 (GC-MS) 仪 美国Agilent公司; PEN3电子鼻 德国Air Sense公司; 50/30 μm DVB/CAR/PDMS SPME萃取头、20 mL顶空钳口样品瓶 美国Supelco公司; DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器 郑州长城科工贸有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 物流过程模拟 为模拟物流过程中的基本要求, 本研究参考GB/T 31080-2014《水产品冷链物流服务规范》^[10], 试验设定参数如下: 以满足普通冷链运输要求可控范围内的冷库、冷藏车温度分别设定为-20、-14℃; 因深海冰鲜品尽可能贮存于-1℃左右, 交易温度应控制在0~4℃, 由此销售终端冷藏陈列柜温度设定为-2℃, 消费者家用冰箱冷藏室温度设定为4℃; 参照汤元睿等^[11]的方法稍作改动设计物流模型, 整个物流储运过程以24d为周期^[7], 分别采用真空 (Vacuum Packaging, VP) 与空气 (Air Packaging, AP) 两种方式包装, 物流过程模拟如图1所示。

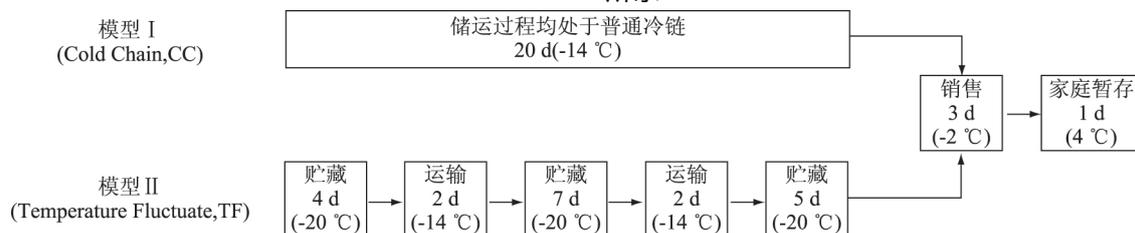


图1 大菱鲆冷链物流过程模拟

Fig.1 Simulated situations of the cold chain logistics of turbot

表1 PEN3 电子鼻传感器阵列及其性能

Table 1 Sensor arrays and performance in PEN3 electronic nose

传感器序号	传感器名称	性能描述	成分	体积分数($\text{mL}\cdot\text{m}^{-3}$)
R(1)	W1S	对芳香成分灵敏	C_7H_8	10
R(2)	W5S	灵敏度大,对氮氧化物灵敏	NO_2	1
R(3)	W3C	对氨水、芳香成分灵敏	C_6H_6	10
R(4)	W6S	主要对氢气有选择性	H_2	100
R(5)	W5C	对短链烷烃、芳香化合物灵敏	C_3H_8	1
R(6)	W1C	对甲烷灵敏	CH_4	100
R(7)	W1W	对无机硫化物灵敏	H_2S	1
R(8)	W2S	对乙醇灵敏,对羰基有响应	CO	100
R(9)	W2W	对芳香成分、有机硫化物灵敏	H_2S	1
R(10)	W3S	对烷烃灵敏	CH_4	10

1.2.2 样品预处理 活大菱鲆碎冰包埋至其休克,去皮、分割背部鱼片,大小约 $15\text{ cm}\times 8\text{ cm}\times 2\text{ cm}$,每块质量为 $(65\pm 5)\text{ g}$ 。依据图1模型设计将鱼片随机分装成4组,放置于泡沫箱中于不同模型温度条件下贮藏,并定期于温度变换节点处(0、4、6、13、15、20、23、24 d)测定菌落总数、pH、GC-MS及电子鼻等指标。冷链贮藏期间鱼肉各项指标均在室温下流水解冻30 min后测定。

1.2.3 菌落总数的测定 参照GB 4789.2-2016《食品安全国家标准 食品微生物学检验 菌落总数测定》方法^[12],采用平板倾注法进行测定。

1.2.4 pH的测定 取5.00 g绞碎鱼肉放入烧杯,加入45 mL蒸馏水均质,静置30 min后使用酸度计测定pH。每组样品3次平行,结果以“平均值±标准偏差”表示。

1.2.5 HS-SPME-GC-MS分析

1.2.5.1 顶空挥发性成分的萃取 参照Xu等^[13]法并略加修改。准确称取3.00 g绞碎鱼肉于样品瓶中,加6 mL饱和NaCl溶液混合,放入微型磁力转子并用聚四氟乙烯隔垫密封,将已活化的SPME针插入样品瓶于40℃恒温磁力搅拌器平衡15 min,顶空吸附30 min后取出萃取头,迅速插入GC进样口,解析5 min后拔出。

1.2.5.2 GC-MS联用条件 GC条件:HP-5MS毛细管柱($30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$);载气(He)流速为1.0 mL/min;不分流模式进样,溶液延迟2 min;进样口温度为250℃。升温程序:柱温40℃,保持2 min,以3℃/min升至120℃,保持1 min,以5℃/min升至250℃,保持5 min。MS条件:传输线温度280℃;离子源温度230℃;四极杆温度150℃;电子能量70 eV;质荷比扫描范围为30~550 m/z。全扫描模式,扫描速度1.9/s。

1.2.6 电子鼻检测 准确称取5.00 g绞碎的鱼肉置于50 mL烧杯中,用保鲜膜封口,室温条件下静置30 min,用电子鼻PEN3系统顶空吸附气体进行检测分析,每组样品3个平行。

电子鼻条件:取样间隔1.0 s;清洗时间100 s;检测时间150 s。所获得的响应值利用电子鼻自带WinMuster软件对冷链大菱鲆鱼片挥发性气味的指标信息进行主成分分析(Principal component

analysis,PCA)、负荷加载分析(Loadings analysis,LA)分析。传感器阵列是电子鼻的核心部件,PEN3电子鼻内置10个金属传感器,对不同气味给予不同的响应信号,各传感器的性能描述如表1所示。

1.3 数据处理

用SPSS 19.0及Origin 8.5对实验数据进行统计分析并作图。样品中挥发性组分实验数据经计算机检索与Nist和Wiley质谱库进行检索匹配,其相对含量的计算采用峰面积归一化法进行分析。

2 结果与分析

2.1 不同冷链过程对样品菌落总数的影响

微生物的生长状况是水产品贮藏货架期的一项重要表征,因此菌落总数是评价食品安全性的重要指标之一。刚捕获的水产品菌落总数的初始值通常为 $10^2\sim 10^4\text{ CFU/g}$ ^[14]。根据动物性水产制品国家安全标准规定,鲜、冻鱼菌落总数的最高安全限量值为 10^5 CFU/g ^[15],以此来判定货架期终点。

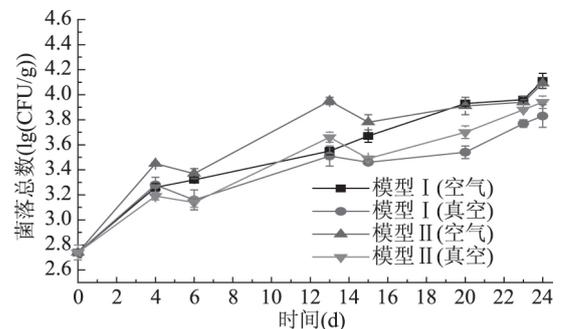


图2 不同冷链过程中菌落总数的变化趋势

Fig.2 Changes of total viable counts(TVC) during the process of different cold chains

不同冷链模拟过程中大菱鲆鱼肉菌落总数的动态变化如图2所示,本研究中大菱鲆菌落总数的初始值为 $2.74\text{ lg}(\text{CFU/g})$ 。随着贮藏时间的延长,模型II曲线呈现有规律的波动增长且幅度较大,模型I的菌落总数升高但曲线波动较小,可能是由于动态温度场会加剧鱼肉品质的劣化^[16]。李念文等^[17]研究同样发现,贮藏期间温度变化会加速金枪鱼肉品质的劣化。本研究中2种模型不同包装的菌落总数增长速率由低到高排列为:模型I(真空)、模型II(真

空)、模型 I (空气)、模型 II (空气), 贮藏后期由于温度的升高导致细菌快速增殖, 空气包装菌落总数有明显升高, 可能由于真空包装密封性好, 袋内残留空气少, 有效抑制细菌等微生物繁殖, 真空包装的贮藏效果明显优于空气包装且更利于保持鱼肉品质的稳定, 贮藏末期菌落总数分别为 3.83、3.94、4.09、4.11g(CFU/g), 均低于 10^5 CFU/g, 在标准最高安全限量以内。

2.2 不同冷链过程对样品 pH 的影响

不同冷链模拟过程中大菱鲆鱼肉 pH 的动态变化如图 3 所示, 新鲜大菱鲆 pH 为 7.40, 这一结果低于李敬等^[18]检测新鲜大菱鲆 pH 为 6.48 的报道, 与 Bjorn 等^[1]大菱鲆初始 pH 为 7.30 的检测结果较为一致, 初始 pH 表现的差异性可能是由于鱼的种类、捕捞季节、捕捞期间的活动水平或压力以及肌肉类型等所致^[18-19]。

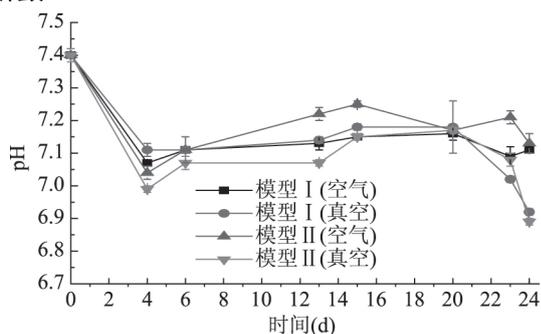


图 3 不同冷链过程中 pH 的变化趋势
Fig.3 Changes of the pH value during the process of different cold chains

由图 3 可知, 样品在贮藏期内随时间的延长 pH 总体呈降低趋势, 在贮藏初期 pH(0~4 d) 迅速降低, 20 d 后随温度升高真空包装与空气包装 pH 变化趋势有所不同, 真空包装鱼肉 pH 持续下降。一般鱼体死后, 随贮藏时间延长体内糖原会在 ATP 酶、糖酵解和微生物的作用下生成乳酸等酸性物质, 肌肉 pH 呈现下降趋势^[18]。整体来看, 模型 II 空气包装 pH 稳定性较差, 易受温度影响; 相比较而言, 模型 I 两种包装及模型 II 真空包装处理的鱼肉 pH 较稳定且呈下降趋势。由此可知, 恒定低温冷链贮藏有利于保持鱼肉新鲜度的稳定, 延缓鱼肉品质下降, 真空包装保鲜效果要优于空气包装, 受温度变化影响更小。这与雷志方等^[20]研究不同包装方式对金枪鱼保鲜效果影响的表述相一致。

2.3 不同冷链过程对样品挥发性成分的影响

不同冷链过程中已检测到的大菱鲆鱼肉挥发性成分及百分含量的检测结果见表 2、表 3。有研究表明, 鲜鱼的主要气味是由体内的醛酮等羰基化合物和醇类物质产生^[21], 表中列出了部分在鱼肉贮藏期间与其风味、新鲜度存在较大关联、含量及比重较高且最具代表性的挥发性物质, 包括醛酮类、醇类及烃类等化合物, 以此来表征不同冷链过程及包装方式对鱼肉风味成分的影响。

2.3.1 羰基化合物 羰基化合物是表征水产品风味

的重要物质组成, 主要包括醛类和酮类^[22]。醛类物质主要由多不饱和脂肪酸氧化产生, 是大菱鲆鱼肉主要的挥发性物质之一, 其通常具有阈值很低的特点, 因此对鱼肉总体风味的贡献较大^[22], 其中主要的物质包括己醛、庚醛和 (Z)-9-十四碳烯醛等, 在 Xu 等^[13]的研究分析中也有说明。大多数的新鲜海鱼中都含有己醛, 其具有特殊的青草味及腥味^[23], 如表 2、3 所示, 随着贮藏时间的延长, 不同冷链过程中的己醛相对含量有明显波动, 20~24 d 含量明显增加, 而庚醛则相对较稳定。此外, 在模型 I、II 的 0、6 d 以及模型 I 真空包装贮藏的鱼肉中均检测到 (Z)-9-十四碳烯醛, 可能会对鱼肉的风味产生影响。表 2 中检测数据显示, 模型 I 己醛含量均低于 30%, 空气包装在第 4~13 d 未检测到, 真空包装贮藏后期 (20~24 d) 随温度升高己醛所占比例明显提高; 表 3 中贮藏末期 (24 d) 模型 II 空气包装的己醛含量高达 38.275%; 相比较而言, 真空贮藏可有效控制己醛含量, 保持鱼肉新鲜度, 抑制不愉快腥味的产生。此外, 大菱鲆鱼肉中酮类物质的检出量较低, 且其阈值相对较高, 只在模型 I 少数样品中检测到 3,5-己二炔-2-酮等物质的存在, 因此表明对鱼肉总体风味影响较小, 但其可与醛醇类物质等产生协同作用而对腥味物质有增强或改变的效果^[24]。

2.3.2 醇类化合物 醇类物质主要是由多不饱和脂肪酸氧化衍生而来。与饱和醇相比, 不饱和醇具有较低的阈值, 有一定的蘑菇香味, 对鱼肉的风味有一定的加和作用^[25-26]。表 2、3 中显示, 醇类物质整体占比较少, 主要检测到有 2-己基-1-癸醇、1-戊烯-3-醇等, 其中 2-己基-1-癸醇主要在第 0 d、模型 II 第 20 d 以及模型 I 第 15~23 d 中有检测到; 1-戊烯-3-醇在模型 I 中未检出, 主要在模型 II 空气包装贮藏中期 (6~15 d) 有检测到, Iglesias 等^[27]研究表明 1-戊烯-3-醇的含量高低与鱼肉腐败紧密相关, 可有效监测鱼肉的酸败情况。

2.3.3 烃类及其他化合物 大菱鲆鱼肉中烃类物质的含量较为丰富且占比较大, 主要包括烯烃、烷烃以及少数芳香烃类化合物, 可能是由于脂质降解、自由基裂解或类胡萝卜素分解等因素产生^[27-28]。由表 2、3 可知, 鱼肉中检测有 1,3,5-环庚三烯、D-柠檬烯、1-十九碳烯、十六烷、十八烷、2,6,10,14-四甲基十五烷和 2,6,10,14-四甲基十六烷等。一定条件下, 1,3,5-环庚三烯、苯并环丁烯、苯乙烯、1-十九碳烯等烯烃类物质会形成醛或酮, 具有特殊香气, 是增加鱼肉风味的潜在因素。其中 1,3,5-环庚三烯仅在模型 I 空气包装贮藏前期 (4~13 d) 检测到; D-柠檬烯、1-十八碳烯和 1-十九碳烯在贮藏过程中变化趋势不稳定, 在模型 I、II 贮藏期 0~15 d 内占比相对较高, 且模型 I 总占比明显高于模型 II, 模型 II 到贮藏后期基本未检测到; 十六烷、十八烷在鱼体挥发性成分中占比较大且含量相对稳定; 同时还检测到降植烷和植烷等烃类化合物, 随贮藏时间延长, 模型 I 中植烷相对含量不断增加, 在真空包装第 20 d 达到峰值 17.223%, 真空包装整体高于空气包装, 未检测到降植烷; 有研究表明烃类化合物阈值较高, 所以对鱼

表2 模型 I 贮藏期间挥发性物质组成

Table 2 Constituent of volatile compounds during storage in model I

序号	化合物	分子式	相对百分含量(%)															
			0 d		4 d		6 d		13 d		15 d		20 d		23 d		24 d	
			空气	真空	空气	真空	空气	真空	空气	真空	空气	真空	空气	真空	空气	真空	空气	真空
醛类																		
1	己醛	C ₆ H ₁₂ O	0.372	ND	ND	ND	11.397	ND	3.295	8.533	12.090	9.504	11.714	27.349	15.494	14.978	17.447	
2	庚醛	C ₇ H ₁₄ O	ND	ND	1.974	ND	ND	1.258	1.083	2.437	ND	2.049	5.822	10.086	3.156	ND	1.552	
3	(Z)-9-十四碳烯醛	C ₁₄ H ₂₆ O	0.478	0.724	ND	1.635	0.563	ND	1.348	ND	1.773	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
醇类																		
4	2-己基-1-癸醇	C ₁₆ H ₃₄ O	2.066	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.394	ND	4.817	3.444	ND	3.721	ND	ND	
酮类																		
5	3,5-己二炔-2-酮	C ₆ H ₄ O	ND	ND	ND	ND	ND	4.605	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
6	2-甲基-3-戊酮	C ₆ H ₁₂ O	ND	ND	ND	ND	3.083	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
烯炔类																		
7	1,3,5-环庚三烯	C ₇ H ₈	ND	0.109	ND	0.453	ND	0.214	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
8	苯并环丁烯	C ₈ H ₈	ND	ND	1.202	ND	ND	ND	ND	ND	0.842	ND	ND	3.315	4.777	1.900	ND	
9	苯乙烯	C ₈ H ₈	ND	ND	2.407	ND	3.522	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
10	D-柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	0.298	0.315	4.145	ND	3.182	0.438	ND	ND	0.703	ND	ND	1.214	ND	ND	ND	
11	1-十八碳烯	C ₁₈ H ₃₆	ND	ND	1.623	ND	ND	0.834	3.521	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
12	1-十九碳烯	C ₁₉ H ₃₈	3.351	5.218	ND	6.288	ND	5.697	6.496	6.487	ND	ND	ND	4.823	ND	ND	ND	
烷烃类																		
13	十六烷	C ₁₆ H ₃₄	11.195	7.841	ND	4.656	ND	3.401	6.638	3.854	3.121	3.297	ND	ND	ND	9.550	ND	
14	十八烷	C ₁₈ H ₃₈	9.652	13.530	ND	29.133	22.451	8.923	7.106	9.529	15.691	10.372	ND	6.516	9.676	4.485	ND	
15	2,6,10,14-四甲基十六烷/植烷	C ₂₀ H ₄₂	ND	3.267	ND	4.234	4.717	9.861	11.312	8.037	10.237	11.616	17.223	ND	11.000	ND	ND	
其他																		
16	DL-胱氨酸	C ₆ H ₁₂ N ₂ O ₄ S ₂	ND	ND	ND	ND	ND	0.244	0.103	0.050	ND							
17	5-甲基-2-苯基-1H-咪唑	C ₁₅ H ₁₃ N	0.374	ND	ND	ND	0.092	ND	0.073	ND	0.238	0.270	0.159	0.603	0.709	0.672	ND	
18	2,6-二叔丁基对甲酚	C ₁₅ H ₂₄ O	2.614	1.861	1.915	1.333	ND	ND	ND	1.323	ND							
19	4,6-二叔丁基邻甲酚	C ₁₅ H ₂₄ O	1.589	1.562	0.144	1.595	2.290	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	

注“ND”表示未检出,表3同。

表3 模型 II 贮藏期间挥发性物质组成

Table 3 Constituent of volatile compounds during storage in model II

序号	化合物	分子式	相对百分含量(%)															
			0 d		4 d		6 d		13 d		15 d		20 d		23 d		24 d	
			空气	真空	空气	真空	空气	真空	空气	真空	空气	真空	空气	真空	空气	真空	空气	真空
醛类																		
1	己醛	C ₆ H ₁₂ O	0.372	ND	ND	7.453	7.200	3.194	1.550	8.047	5.612	ND	4.931	ND	11.980	38.275	16.995	
2	庚醛	C ₇ H ₁₄ O	ND	3.728	ND	ND	ND	1.826	0.901	3.022	ND	ND	1.577	ND	ND	4.763	ND	
3	(Z)-9-十四碳烯醛	C ₁₄ H ₂₆ O	0.478	ND	ND	2.122	1.221	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
醇类																		
4	1-戊烯-3-醇	C ₅ H ₁₀ O	ND	ND	ND	4.086	4.802	0.855	ND	0.299	ND	ND	ND	ND	15.688	ND	ND	
5	2-己基-1-癸醇	C ₁₆ H ₃₄ O	2.066	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	4.550	ND	ND	ND	ND	ND	
酮类																		
6	2-甲基-3-戊酮	C ₆ H ₁₂ O	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	14.866	
烯炔类																		
7	苯并环丁烯	C ₈ H ₈	ND	ND	ND	ND	ND	0.337	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.957	
8	苯乙烯	C ₈ H ₈	ND	3.363	ND	ND	ND	0.219	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	3.667	ND	
9	D-柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	0.298	ND	1.686	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	3.346	ND	
10	1-十八碳烯	C ₁₈ H ₃₆	ND	ND	ND	5.104	5.160	2.645	ND	ND	2.701	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
11	1-十九碳烯	C ₁₉ H ₃₈	3.351	ND	ND	0.664	ND	3.217	8.941	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
烷烃类																		
12	十六烷	C ₁₆ H ₃₄	11.195	34.955	31.216	0.788	13.868	2.555	8.068	ND	ND	ND	ND	4.141	ND	11.508	ND	
13	十八烷	C ₁₈ H ₃₈	9.652	4.580	1.819	3.228	19.901	11.306	10.206	7.700	10.005	13.859	10.145	ND	3.830	ND	4.830	
14	2,6,10,14-四甲基十五烷/降植烷	C ₁₉ H ₄₀	ND	ND	ND	2.972	4.155	ND	7.182	5.325	7.084	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
15	2,6,10,14-四甲基十六烷/植烷	C ₂₀ H ₄₂	ND	ND	5.383	7.694	ND	17.553	11.252	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
其他																		
16	DL-胱氨酸	C ₆ H ₁₂ N ₂ O ₄ S ₂	ND	ND	ND	ND	ND	0.065	0.099	ND	0.522	ND	ND	0.392	ND	0.283	0.958	
17	5-甲基-2-苯基-1H-咪唑	C ₁₅ H ₁₃ N	0.374	ND	0.987	0.555	0.335	ND	ND	0.442	1.197	3.464	1.139	ND	1.252	ND	1.736	
18	2,6-二叔丁基对甲酚	C ₁₅ H ₂₄ O	2.614	1.720	ND	1.840	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
19	4,6-二叔丁基邻甲酚	C ₁₅ H ₂₄ O	1.589	1.566	1.989	3.423	2.929	ND	3.470	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	

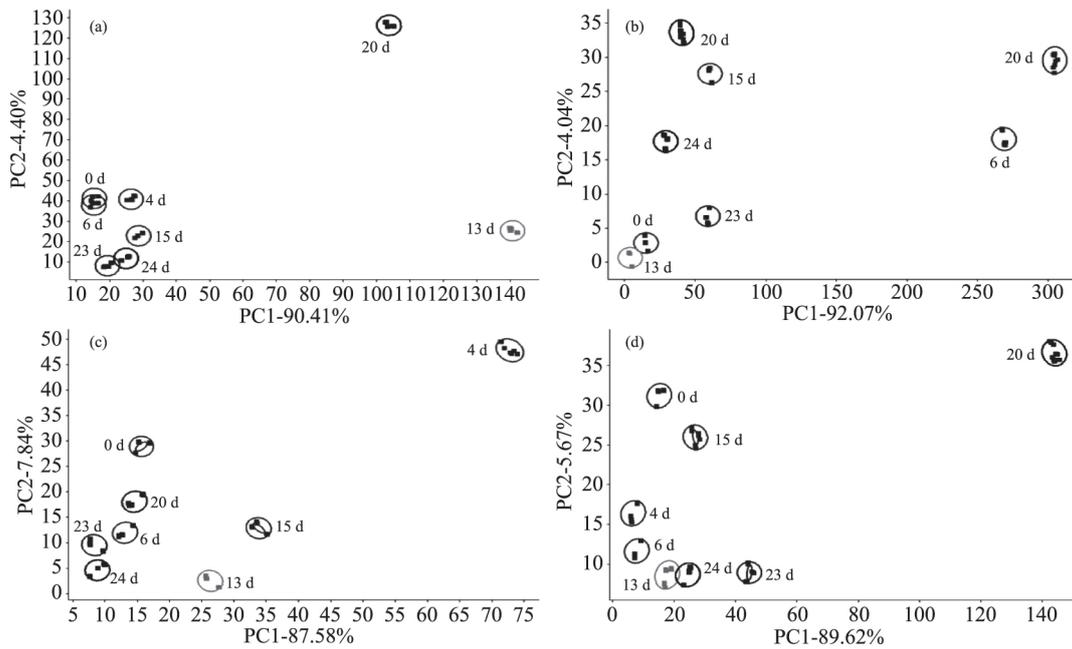


图4 不同冷链过程中挥发性气味的PCA分析图

Fig.4 PCA analysis of volatile odor during the process of different cold chains

注: (a): 模型 I 空气; (b): 模型 I 真空; (c): 模型 II 空气; (d): 模型 II 真空; 图 5 同。

肉的风味构成贡献很小^[29]。此外,在鱼肉不同冷链贮藏前期(0~6 d)均检测到 2,6-二叔丁基对甲酚和 4,6-二叔丁基邻甲酚,贮藏中后期检测到相对含量较少的 DL-胱氨酸,这些可能会对鱼肉的风味产生一定的影响。

综上所述,GC-MS 检测结果显示大菱鲆鱼肉中检测到己醛、庚醛、1-戊烯-3-醇、D-柠檬烯、1-十九碳烯等具有代表性的呈味物质,醛醇类和烃类在整体风味中占比较大,模型 I 中呈味物质总占比要优于模型 II,真空包装冷链更利于鱼肉总体风味的保持,模型 II 贮藏过程中可能由于温度波动影响了鱼肉风味物质所占比重及种类的变化。

2.4 电子鼻检测结果分析

对不同冷链贮藏过程中大菱鲆鱼肉的挥发性成分进行跟踪分析,利用电子鼻的传感器阵列测试,将感受态气体成分转化为电信号,经信号处理后输出并对其结果进行主成分分析和负荷加载分析^[30],模型 I、II 的 PCA、LA 分析结果如图 4、图 5 所示。

PCA 方法分析是将所提取传感器的指标信息数据进行线性转换和降维,使其可以在一定视角下通过改变坐标轴来区分样品间的差异^[31-32]。由图 4、图 5 可知,模型 I、II (空气、真空包装) 主成分的总贡献率分别为 94.81%、96.11%、95.42%、95.29%,能够代表大菱鲆鱼肉的整體信息,有效区分鱼肉冷链过程中的风味变化。图 4 从整体来看,各组类内差距较小,说明同一时期鱼肉样本数据稳定性较好。随冷链贮藏时间变化来看,图 4(a) 第 0 和第 6 d、第 23 和第 24 d 分离度很小,椭圆区域出现明显重叠,第 13 和第 20 d 距离较大,总体风味成分变化较大;图 4(b) 显示模型 I 真空包装 PC1 贡献率达 92.07%,整体分离度较好,能够较好区分鱼肉在贮藏过程中气味的差异;图 4(c) 第 0 d 到第 6 d 沿 PC1 先向右后

向左变化,从第 6~15 d 沿 PC1 向右变化,到第 15 d 又沿 PC1 向左变化,表明在模型 II 空气包装贮藏期内第 6、15 d 风味成分变化较大;图 4(d) 在第 15 和第 20 d 与相邻椭圆距离都较大,说明鱼肉挥发性成分变化较大,是贮藏期内新鲜度变化的拐点^[25]。

不同传感器在 LA 分析图中的位置可以反映传感器对于样品挥发性气味贡献率的大小。位置距离原点越远,表示此传感器在挥发性成分分析中所起的作用越大,反之,传感器作用较小^[25]。由图 5 可知,PC1 贡献率由低到高依次为模型 II 空气 87.58%、模型 II 真空 89.62%、模型 I 空气 90.41%、模型 I 真空 92.07%;模型 I、II 中均显示 W5S、W1S、W2S 对 PC1 贡献率较大,即电子鼻对于氮氧化合物、芳香成分、乙醇及羰基化合物的响应信号较强;模型 I 空气、模型 II 空气、真空中显示 W1W、W1C 对 PC2 贡献率较大,说明在贮藏期间有含硫化化合物的产生,模型 I 真空显示 W3S 响应信号较强,即烷烃贡献率相对较高,LA 分析表明氮氧化合物、芳香类化合物等挥发性成分对鱼肉的风味有很大贡献,PCA 分析又能够较好区分鱼肉的新鲜度差异,反映冷链期间大菱鲆的品质变化。电子鼻结果显示模型 I 真空包装要优于模型 I 空气,依次是模型 II 真空、模型 II 空气,模型 I 空气和模型 II 真空差异不明显,说明贮藏期间的温度变化会造成鱼肉风味成分更大的影响,真空包装能够较好保持鱼肉的新鲜度,这与上述新鲜度指标、气质结果表述一致。

3 结论

本文模拟 2 种不同低温冷链物流模型,对流通过程中大菱鲆鱼肉新鲜度及风味进行评估。不同低温冷链物流贮藏过程中,大菱鲆鱼肉的品質易受温度影响,真空包装相较空气包装可以稳定保持鱼肉的新鲜度。冷链过程中菌落总数、pH 均会随温度的

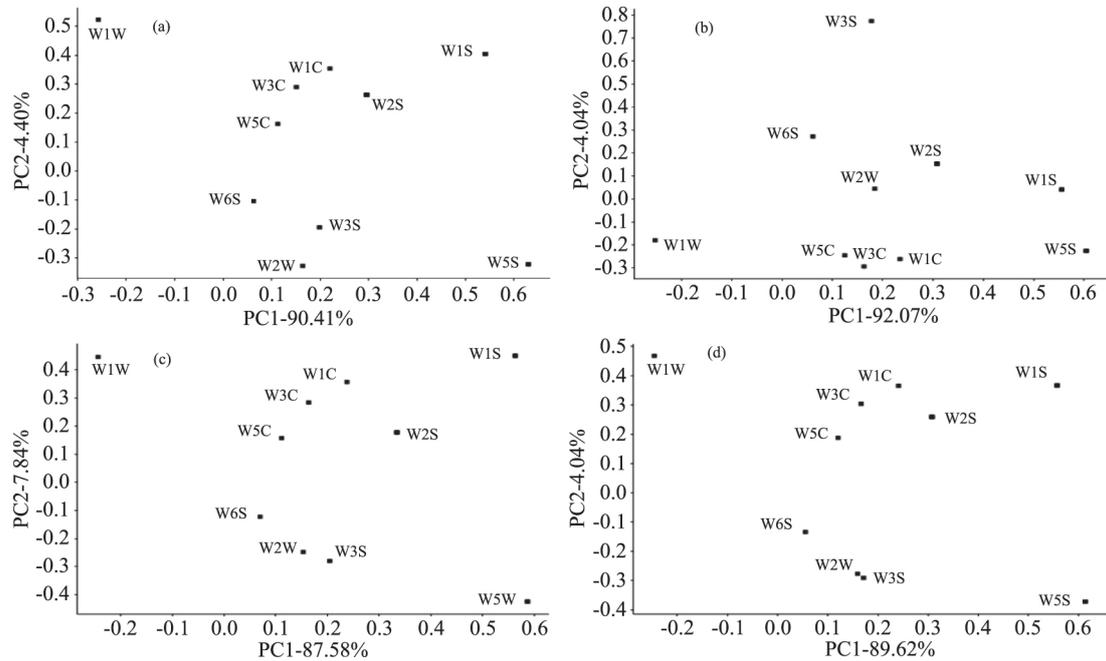


图5 不同冷链过程中挥发性气味的 LA 分析图

Fig.5 LA analysis of volatile odor during the process of different cold chains

不断调节变化呈现波动,其中模型 I 真空包装贮藏效果最佳,在其贮藏末期菌落总数为 $3.83 \lg(\text{CFU}/\text{g})$; pH 为 6.93 且仍处于变化低谷,还未到达其货架期终点。

真空包装冷链能够有效延长大菱鲆鱼片的货架期,保持鱼肉良好的风味。HS-SPME-GC-MS 检测到醛醇类、烷烃类、酚类物质在大菱鲆鱼肉风味组成中占比较高,模型 I 中风味物质总占比高于模型 II,己醛含量可作为鱼肉腥味的表征,1-戊烯-3-醇可用于监测鱼肉的酸败情况;电子鼻结果表明大菱鲆鱼肉中氮氧化合物、芳香类化合物等对其风味贡献较大,综合评估模型 I 真空包装更利于鱼肉风味保持,模型 I 空气相对优于模型 II 真空,即冷链流通中温度波动会对鱼肉总体风味产生更大影响。但冷链流通期间具体造成鱼肉风味组成变化的因素、水产品中微生物的生长与鱼肉风味变化之间的复杂联系以及如何安全高效的保持鱼肉良好风味等都有待进一步探究。目前,我国水产品保鲜技术仍处于发展阶段,现有的低温、生物、包装及冷链物流技术仍需持续创新,不断拓展应用以实现栅栏技术的效益最大化。

参考文献

- [1] Bjorn R, Albert I, Lars H S, et al. The influence of anaerobic muscle activity, maturation and season on the flesh quality of farmed turbot [J]. *Aquaculture International*, 2010, 18 (3): 461-474.
- [2] 农业部渔业渔政管理局. 中国渔业统计年鉴 [M]. 北京: 中国农业出版社, 2018.
- [3] 谢晶, 蓝蔚青. 水产品流通过程中保鲜技术研究进展 [J]. *中国食品学报*, 2017, 17(7): 1-8.
- [4] 曹自强, 杨正勇. 产业集聚视角下我国大菱鲆养殖品牌建设

设分析 [J]. *上海海洋大学学报*, 2017, 26(1): 154-159.

- [5] Wang W. Cold chain logistics development and analysis of necessity [J]. *Journal of Service Science and Management*, 2016, 9(3): 238-242.
- [6] 檀霖可. 我国冷链物流发展现状与对策研究 [J]. *物流技术与应用*, 2018, 23(S1): 62-64.
- [7] Roth B, Kramer L, Skuland A V, et al. The shelf life of farmed turbot (*Scophthalmus maximus*) [J]. *Journal of Food Science*, 2014, 79(8): S1568-S1574.
- [8] Guo Q Y, Bao H R, He M, et al. Shelf life prediction and spoilage bacteria changes of farmed turbot (*Scophthalmus maximus*) at different storage temperatures [J]. *Food Science*, 2017, 38(11): 231-236.
- [9] Rodríguez ó Barros-velázquez J, Ojea A, et al. Evaluation of sensory and microbiological changes and identification of proteolytic bacteria during the iced storage of farmed turbot (*Psetta maxima*) [J]. *Journal of Food Science*, 2010, 68(9): 2764-2771.
- [10] 中华人民共和国卫生部. GB/T 31080-2014 水产品冷链物流服务规范 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- [11] 汤元睿, 谢晶, 徐慧文, 等. 冷链物流过程中温度变化对金枪鱼新鲜度的影响 [J]. *食品工业科技*, 2014, 35(13): 332-336, 89.
- [12] 中华人民共和国卫生部. GB 4789.2-2016 食品安全国家标准 食品微生物学检验 菌落总数测定 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [13] Xu Y X, Liu Y, Jiang C C, et al. Determination of volatile compounds in turbot (*Psetta maxima*) during refrigerated storage by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2014, 94(12): 2464-2471.
- [14] 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*, 2010, 28(6): 1-8.

- [15]中华人民共和国卫生部.GB 10136-2015 食品安全国家标准 动物性水产制品[S].北京:中国标准出版社,2015.
- [16] Margeirsson B, Lauzon H L, Palsson H, et al. Temperature fluctuations and quality deterioration of chilled cod (*Gadus morhua*) fillets packaged in different boxes stored on pallets under dynamic temperature condition [J]. International Journal of Refrigeration 2012, 35(1): 187-201.
- [17] 李念文, 汤元睿, 谢晶, 等. 物流过程中大眼金枪鱼的品质变化[J]. 食品科学 2013, 34(14): 319-323.
- [18] 李敬, 王小瑞, 刘红英, 等. 气调包装对大菱鲆的冷藏保鲜效果[J]. 食品科学 2016, 37(22): 313-317.
- [19] Li X P, Li J R, Zhu J L, et al. Postmortem changes in yellow grouper (*Epinephelus awoara*) fillets stored under vacuum packaging at 0 °C [J]. Food Chemistry 2011, 126(3): 896-901.
- [20] 雷志方, 谢晶, 李彦妮, 等. 不同包装方式对金枪鱼保鲜效果的分析比较[J]. 现代食品科技 2016, 32(8): 233-239.
- [21] 章超群, 解万翠. 水产风味化学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2012: 49.
- [22] 刘楠, 李婷婷, 仪淑敏, 等. GC-MS 结合电子鼻分析茶多酚对冷藏草鱼片挥发性成分的影响[J]. 食品科学 2016, 37(22): 237-243.
- [23] Grigorakis K, Fountoulaki E, Giogios I, et al. Volatile compounds and organoleptic qualities of gilthead sea bream (*Sparus aurata*) fed commercial diets containing different lipid sources [J]. Aquaculture 2009, 290(1): 116-121.
- [24] 朱丹实, 吴晓菲, 王立娜, 等. 电子鼻结合气相色谱-质谱联用技术分析冷藏真鲷挥发性风味物质变化[J]. 中国食品学报 2016, 16(12): 227-234.
- [25] 李婷婷, 丁婷, 邹朝阳, 等. 顶空固相微萃取-气质联用技术结合电子鼻分析 4 °C 冷藏过程中三文鱼片挥发性成分的变化[J]. 现代食品科技 2015, 31(2): 249-260.
- [26] Alasalvar C, Taylor K D A, Shahidi F. Comparison of volatiles of cultured and wild sea bream (*Sparus aurata*) during storage in ice by dynamic headspace analysis/gas chromatography - mass spectrometry [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, 53(7): 2616-2622.
- [27] Iglesias J, Medina I. Solid-phase microextraction method for the determination of volatile compounds associated to oxidation of fish muscle [J]. Journal of Chromatography A, 2008, 1192(1): 9-16.
- [28] Turchini G M, Giani I, Caprino F, et al. Discrimination of origin of farmed trout by means of biometrical parameters, fillet composition and flavour volatile compounds [J]. Italian Journal of Animal Science 2010, 3(2): 123-140.
- [29] Parlapani F F, Mallouchos A, Haroutounian S A, et al. Microbiological spoilage and investigation of volatile profile during storage of sea bream fillets under various conditions [J]. International Journal of Food Microbiology 2014, 189: 153-163.
- [30] 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.
- [31] Tian X Y, Cai Q, Zhang Y M. Rapid classification of hairtail fish and pork freshness using an electronic nose based on the PCA method [J]. Sensors 2012, 12: 260-277.
- [32] Ana T S S, Ana C A R, Jonas G, et al. Tilapia fish microbial spoilage monitored by a single optical gas sensor [J]. Food Control 2018, 89: 72-76.

(上接第 269 页)

- [15] 徐轶, 徐青. 基于 COMSOL Multiphysics 的渗流有限元分析[J]. 武汉大学学报: 工学版 2014, 47(2): 165-170.
- [16] 王雪芹, 刘宝林. 蔬菜真空预冷中降低失水率的方法研究[J]. 制冷学报 2013, 34(2): 81-84.
- [17] 王刚, 安琳. COMSOL Multiphysics 工程实践与理论仿真: 多物理场数值分析技术[M]. 北京: 电子工业出版社, 2012.
- [18] Liu H W, Feng S, et al. Analytical solutions of pore-water pressure distributions in a vegetated multi-layered slope considering the effects of roots on water permeability [J]. Computers and Geotechnics 2018, 102: 252-261.
- [19] 杨娜, 金亚美, 赵娟娟, 等. 基于感应离子电流的钙强化水果浸渍技术[J]. 中国食品学报 2015, 15(5): 126-133.
- [20] Karunasena H C P, Gu Y T, Brown R J, et al. Numerical investigation of plant tissue porosity and its influence on cellular level shrinkage during drying [J]. Biosystems Engineering, 2015, 132: 71-87.
- [21] Wang L, Sun D W. Modelling vacuum cooling process of cooked meat-part 2: Mass and heat transfer of cooked meat under vacuum pressure [J]. International Journal of Refrigeration 2002, 25(7): 862-871.
- [22] 廖彩虎, 单斌, 钟瑞敏, 等. 不同真空预冷终温对新鲜牛肉品质的影响[J]. 食品工业科技 2013, 34(24): 334-338.
- [23] 陈威, 丁伟华. 新鲜蔬菜真空预冷实验分析[J]. 食品科学 2007, 28(12): 494-498.
- [24] 吴冬夏, 申江, 张川, 等. 草莓真空预冷理论分析及实验研究[J]. 食品工业科技 2018, 39(6): 270-274, 280.

全国中文核心期刊
轻工行业优秀期刊