

电子鼻在秋刀鱼鲜度评定中的应用

卞瑞姣^{1,2}, 曹荣¹, 赵玲¹, 刘淇¹

(1. 中国水产科学研究院黄海水产研究所, 山东青岛 266071)(2. 大连海洋大学食品工程学院, 辽宁大连 116071)

摘要: 为建立秋刀鱼鲜度快速评定方法, 研究了秋刀鱼于 4 °C 条件下感官评分、TVB-N、TBARS、细菌总数以及电子鼻检测信号的变化情况。结果表明, 秋刀鱼在冷藏过程中感官评分呈下降趋势, 贮藏前期气味劣化是总评分降低的主导因素; TVB-N 值在贮藏前期变化较小, 第 5 d 开始呈显著增加 ($p < 0.05$), 11 d 时接近 0.30 mg/g 的界限值; TBARS 含量在贮藏过程中迅速增加; 细菌总数的变化与 TVB-N 值的变化趋势较为一致, 第 11 d 时接近 7.0 Log₁₀ CFU/g 的界限值。综合感官、生化和微生物指标, 秋刀鱼在 4±1 °C 条件下一级鲜度可保持 3 d, 二级鲜度可保持至第 7 d, 货架期为 9~11 d。冷藏过程中秋刀鱼样品在 PCA 的二维图形上倾向于聚类分布, 且特征区域没有重叠, 电子鼻可以很好的表征秋刀鱼的鲜度变化, 同时与感官评分、生化指标以及微生物指标指示的鲜度等级基本一致。研究结果将为秋刀鱼鲜度的快速评定提供技术参考。

关键词: 秋刀鱼; 鲜度; 电子鼻

文章编号: 1673-9078(2017)1-243-247

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2017.1.037

Application of the Electronic Nose for Assessing the Freshness of *Cololabis saira*

BIAN Rui-jiao^{1,2}, CAO Rong¹, ZHAO Ling¹, LIU Qi¹

(1. Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Qingdao 266071, China)

(2. Department of Food Engineering, Dalian Ocean University, Dalian 116071, China)

Abstract: To analyze changes in the quality of *Cololabis saira* during refrigerated storage and to establish a rapid method for assessing its freshness, the sensory scores, TVB-N values, TBARS values, total bacteria count, and electronic nose measurement signals of *C. saira* under storage at 4 °C were determined. The results showed that the sensory score declined during storage, mainly because of smell degradation during the initial period. Although changes in TVB-N values were relatively small in the first three days, they increased significantly ($p < 0.05$) from the fifth day and reached 0.3 mg/g on day 11, along with the generation of volatile substances such as aldehydes, ketones, and acids. TBARS levels showed a rapid increase and caused a rapid decline in odor scores. The total bacteria count increased rapidly from the fifth day and reached 7.0 Log₁₀ CFU/g on day 11, which was consistent with the TVB-N values. According to the sensory, physical, chemical, and microbiological indicators, *C. saira* had first-grade freshness in the first three days and second-grade freshness until day 7; the shelf life was estimated to be 9~11 d. The two-dimensional graphical result of the principal component analysis (PCA) revealed a clustered distribution with no overlaps in features. The electronic nose could fully characterize the changes in freshness of *C. saira* during refrigerated storage, and the freshness level estimated thus was consistent with that characterized by sensory evaluation, physicochemical indicators, and microbiological indicators. These results could serve as a technical reference for quick assessment of fish freshness.

Key words: *Cololabis saira*; freshness; electronic nose

秋刀鱼 (*Cololabis saira*), 属颌针鱼亚目, 竹刀鱼科, 秋刀鱼属, 主要分布在太平洋北部温带水域, 是一种重要的远洋经济鱼类^[1]。随着中国近海渔业资源的日渐衰退, 人们对秋刀鱼等远洋渔业品种的需求

收稿日期: 2016-01-28

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31301587)

作者简介: 卞瑞姣 (1991-), 女, 硕士研究生, 主要从事水产品品质评定技术研究

通讯作者: 曹荣 (1981-), 男, 博士, 副研究员, 主要从事水产品加工研究

量日益增长, 中国秋刀鱼产业不断壮大。目前有关秋刀鱼的研究多集中在资源生态^[1]、加工利用^[2]等方面, 而有关秋刀鱼贮藏过程中鲜度变化及其评定方法的研究相对较少。

与近海渔业资源不同, 秋刀鱼起捕后需立即在捕捞船上冻结, 再历经较长时间的冷链流通, 运输至陆地以后进行贮藏或二次加工。王凤玉等^[3]研究了秋刀鱼在冻藏过程中的品质变化, 而冷藏过程中的鲜度变化与冻藏完全不同。秋刀鱼蛋白质和脂质含量均较高,

在冷藏过程中易发生腐败变质, 研究秋刀鱼冷藏过程中的品质变化以及鲜度快速评定方法具有重要意义。

传统的水产品鲜度评定方法包括感官评价、理化指标检测和微生物分析等。近年来, 新型评价技术在水产品中的应用方兴未艾。其中, 电子鼻具有检测速度快、重复性好和易于操作等优点, 在水产品鲜度评定中的应用越来越广泛^[4]。如李婷婷^[5]等运用电子鼻技术分析了冷藏过程中三文鱼片挥发性成分的变化; 徐永霞等^[6]采用电子鼻对大菱鲆的冷藏货架期进行了研究。

本文分析了秋刀鱼 4 °C 贮藏条件下中感官评分、鲜度相关生化指标、细菌总数等的变化情况, 对秋刀鱼冷藏过程鲜度变化规律进行了研究, 同时采用 PEN3 型电子鼻检测了不同冷藏时期的秋刀鱼样品的气味组成, 对电子鼻技术在秋刀鱼冷藏鲜度评定中的可行性和准确性进行了验证。研究结果可以为秋刀鱼冷藏过程中鲜度的快速评定提供技术参考。

1 材料与方法

1.1 原料

试验用秋刀鱼由山东省京鲁渔业远洋捕捞船上 2014 年 10 月至 12 月期间在北太平洋海域捕捞, 捕捞

表 1 秋刀鱼感官评价标准

Table 1 Sensory evaluation standard for *Cololabis saira*

指标	评分		
	3	2	1
外观	银色光泽, 无粘性, 鱼眼透明	外表略有银色光泽, 稍有粘性, 鱼眼稍浑浊	外表无银色光泽, 粘性大, 鱼眼浑浊
气味	鱼腥味很弱, 无酸败气味	鱼腥味明显, 无明显酸败气味	鱼腥味重, 有轻微酸败气味
质地	弹性好, 指压后可较快恢复, 肌肉坚实致密	比较有弹性, 指压后恢复速度较慢, 肌肉稍松散	无弹性, 指压后变形凹陷, 无恢复, 肌肉松散

1.3.3 生化指标测定

总挥发性盐基氮 (TVB-N): 参照 SC/T 3032-2007^[8], 采用微量扩散法。

硫代巴比妥酸反应物 (TBARS): 参照 Paola 等的方法^[9], 略作修改。取 5.0 g 背部肌肉, 加入 5% TCA 溶液 50 mL 进行均质。离心后取 5.0 mL 上清液, 加入 0.02 mol/L TBA 溶液 5.0 mL, 95 °C 水浴加热 45 min。冷却至室温, 于 532 nm 下测定吸光度。结果以每千克样品中丙二醛的毫克数表示 (mg/kg)。

1.3.4 细菌总数测定

参照 GB/T 4789.2-2010^[10], 并略作修改。无菌条件下取 10.0 g 背部肌肉进行均质, 加 90.0 mL 无菌生理盐水制成 10^{-1} 稀释液, 用梯度稀释法进一步制成 10^{-2} 、 10^{-3} 和 10^{-4} 等稀释度的稀释液。取 100 μ L 各稀

后-35 °C 快速冻结保存, 运抵实验室后保存在-50 °C 超低温冰箱中备用。选取质量为 150 ± 10 g 的秋刀鱼进行各项试验。

1.2 仪器

PEN3 便携式电子鼻 (德国 AIRSENSE 公司); MLS-3780 高压蒸汽灭菌锅 (日本 SANYO 公司); UV-2802 型紫外/可见分光光度计 (尤尼柯仪器有限公司); KB115 恒温培养箱 (控温精度 ± 0.2 °C, 德国 BINDER 公司); 5804 型冷冻离心机 (德国 Eppendorf 公司); HH-4 型数显恒温水浴锅 (国华电器有限公司)。

1.3 试验方法

1.3.1 原料处理

将秋刀鱼从-50 °C 超低温冰箱中取出, 真空包装后, 浸没于 25 °C 恒温水浴锅中进行解冻, 以秋刀鱼中心温度 0 °C 作为解冻终点, 解冻后置于 4 ± 1 °C 冰箱中, 定期取背部肌肉进行各项指标的测定。

1.3.2 感官评定方法

参考胡亚芹等的方法^[7], 略作修改。由 6 名感官评定人员依据表 1 对秋刀鱼进行打分, 评分在 3 至 9 分之间, 6 分以下说明腐败明显。

释度的稀释液涂布营养琼脂平板 (NaCl 质量分数调整为 1.0%), 置于 28 °C 恒温培养箱中, 48 h 后计数。结果以 Log_{10} CFU/g 表示。

1.3.5 电子鼻测定

准确称量 1.0 g 均质样品, 装入 20 mL 顶空瓶中, 室温平衡 30 min 后进行测定。测定参数为: 传感器清洗时间 100 s, 进样时间 3 s, 气体流速 150 mL/min, 数据采集时间 120 s。采用电子鼻内置程序 (Winmuster, version 1.6.2) 进行数据处理与分析。

1.3.6 数据处理

采用 SPSS 17.0 软件对试验数据进行统计分析, 结果以平均值 \pm 标准偏差 (Mean values \pm S.D.) 表示, 显著性界值以 $p > 0.05$ 为不显著, $p < 0.05$ 为显著, $p < 0.01$ 为极显著。

2 结果与讨论

2.1 秋刀鱼冷藏过程中感官评分变化

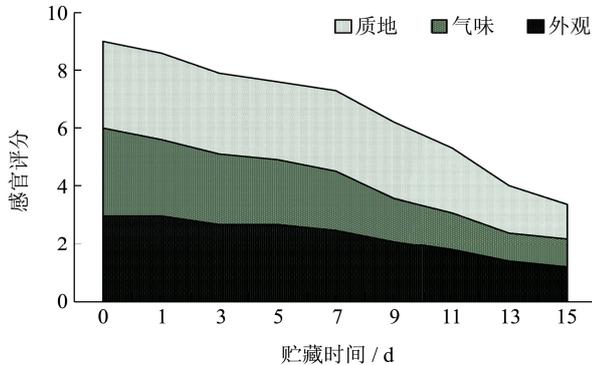


图1 秋刀鱼冷藏过程感官评分变化

Fig.1 Changes in sensory score of *Cololabis saira* during refrigerated storage

随着冷藏时间的延长，秋刀鱼感官评分呈下降的趋势，但在贮藏前期、中期和后期造成感官评分降低的原因有所差异。在 0~5 d，秋刀鱼的质地对应的评分基本无变化，外观评分略有降低，气味评分变化则较大，造成感官评定总分的小幅度降低；在 7~11 d，质地评分降低幅度相对较小，气味和外观评分均迅速降低，造成感官评定总分的显著性降低，其中第 9 d 时已接近 6.0 分的感官可接受的界限值；11 d 以后，秋刀鱼呈现出明显的腐败特征，质地、气味和外观评分均显著下降，完全失去商品价值。

2.2 秋刀鱼冷藏过程中鲜度相关生化指标变化

TVB-N 是水产品的蛋白质及非蛋白化合物在内源酶和微生物作用下分解而产生的氨以及胺类等碱性含氮类物质。鱼类的 TVB-N 值与鱼肉品质密切相关，是衡量其鲜度的重要指标，我国对海水鱼类 TVB-N 值的要求为 $\leq 0.30 \text{ mg/g}$ ^[11]。水产鲜、冻品的 TVB-N 与原料种类、捕获方式、冻藏条件等多种因素有关^[12]。秋刀鱼解冻后 TVB-N 值为 $16.66 \times 10^{-2} \text{ mg/g}$ ，与其他水产品种相比相对较高，这可能与本身的化学组成以及历经较长时间冷链流通有关。在冷藏过程中，秋刀鱼 TVB-N 值呈升高的趋势，在贮藏前 3 d 变化相对较小，第 5 d 开始呈显著性增加 ($p < 0.05$)，11 d 时接近 0.30 mg/g 的界限值。TVB-N 指示的货架期终点(11~12 d) 略滞后于感官评分 (9~10 d)，这可能与秋刀鱼冷藏过程气味评分的快速降低有关，而冷藏前期的气味劣化主要是脂质氧化的结果。

鱼肉在贮藏过程中会发生脂肪氧化，利用硫代巴比妥酸与丙二醛试剂反应生成粉红色物质测定 TBARS 值，可准确反映鱼肉脂肪氧化程度。与其他鱼类相比，秋刀鱼的 TBARS 值相对较高，这可能与秋刀鱼不饱和脂肪酸含量高、易发生氧化酸败有关。贮藏过程中，秋刀鱼 TBARS 含量呈现出快速增长趋势，这与 TVB-N 含量在贮藏前期的增加略有延滞不同。伴随 TBARS 值的升高，具有挥发性气味的醛、酮和酸等物质大量生成，这与秋刀鱼感官评定中气味评分随贮藏时间的延长而迅速下降的现象相一致。Ersoy 等建议 8 mg/kg 作为人类可食用水产品的 TBARS 上限值^[13]，秋刀鱼在冷藏至 13 d 时尚未超过这一界限。

表2 秋刀鱼冷藏期间 TVB-N 和 TBARS 含量变化

Table 2 Changes in TVB-N and TBARS values of *Cololabis saira* during refrigerated storage

贮藏时间/d	TVB-N/($\times 10^{-2} \text{ mg/g}$)	TBARS/(mg/kg)
0	16.66±0.56 ^a	1.18±0.09 ^a
1	17.33±0.85 ^{ab}	2.66±0.11 ^b
3	18.59±0.42 ^{bc}	3.07±0.06 ^c
5	20.07±0.96 ^c	4.03±0.12 ^d
7	23.90±0.59 ^d	4.93±0.10 ^e
9	25.32±0.73 ^e	5.26±0.12 ^f
11	26.79±0.66 ^e	6.65±0.10 ^g
13	33.94±0.42 ^f	6.98±0.11 ^h
15	36.36±0.51 ^g	8.93±0.13 ⁱ

注：同一列标注不同字母表示差异显著 ($p < 0.05$)。

2.3 秋刀鱼冷藏过程中细菌总数变化

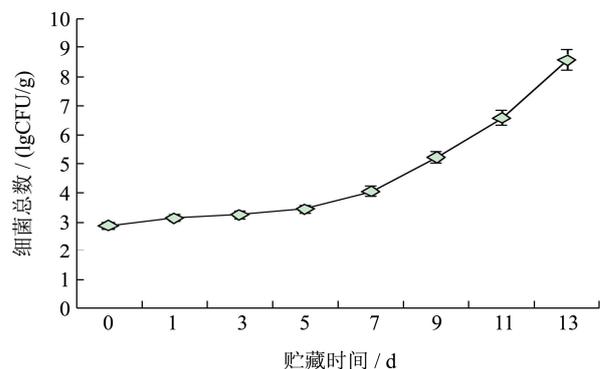


图2 秋刀鱼冷藏期间细菌总数变化

Fig.2 Changes in total bacterial count of *Cololabis saira* during refrigerated storage

与鲜活水产品相比，秋刀鱼样品初始细菌总数相对较低，仅为 $2.88 \text{ Log}_{10} \text{ CFU/g}$ ，这与秋刀鱼冷冻贮藏过程中部分不耐低温的细菌死亡有关。在冷藏前 5 d，秋刀鱼细菌总数并无显著性增长，这与 TVB-N 值变

化较小的现象一致,同时也表明由内源酶和外源微生物生长繁殖所造成的鱼肉蛋白质分解变质较为轻微,相应的秋刀鱼的外观、质地特征所受到的影响较小。通常细菌总数 $7.0 \text{ Log}_{10} \text{ CFU/g}$ 作为水产品可被食用的上限值,秋刀鱼冷藏至第 11 d 时细菌总数接近该界限值,这与 TVB-N 指示的货架期终点基本一致。

目前国内针对远洋鱼类的鲜度等级评价标准尚未确立,中华人民共和国农业部《鲜带鱼》^[14]标准规定带鱼一级鲜度 $\text{TVB-N} \leq 0.13 \text{ mg/g}$, $0.13 < \text{TVB-N} \leq 0.25 \text{ mg/g}$ 为二级品;鲜鲳鱼一级品 $\text{TVB-N} \leq 0.18 \text{ mg/g}$ 。而秋刀鱼与带鱼、鲳鱼的化学组成,肌肉组织形态等均不同,且秋刀鱼蛋白质含量较高,分解时产生较多挥发性含氮化合物,引起 TVB-N 值升高。因此,可参考将 TVB-N 值 0.20 mg/g 作为秋刀鱼一级鲜度的评价指标;二级鲜度: $\text{TVB-N} \leq 0.25 \text{ mg/g}$ 。综合感官评分、生化指标和微生物指标,秋刀鱼在 $4 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件的货架期为 9~11 d,其中一级鲜度可保持 3 d,二级鲜度可以保持至第 7 d,7 d 以后感官评分迅速下降,TVB-N 值、TBARS 值以及细菌总数等迅速升高,秋刀鱼由于腐败进程的加速逐渐失去商品价值。

2.4 秋刀鱼冷藏过程中电子鼻检测信号变化

2.4.1 秋刀鱼冷藏过程中电子鼻检测信号的特征雷达图

表 3 电子鼻传感器构成及其性能

Table 3 Composition of sensors in electronic nose and their performances

传感器	性能描述	代表性化合物	响应阈值 (mL/m^3)
R(1)	对芳香成分敏感	甲苯	10
R(2)	对氮氧化合物敏感	NO_2	1
R(3)	对氨水、芳香成分灵敏	苯	10
R(4)	主要对氢气有选择性	H_2	100
R(5)	对烷烃芳香成分敏感	丙烷	1
R(6)	对甲烷灵敏	CH_4	100
R(7)	对硫化物灵敏	H_2S	1
R(8)	对乙醇灵敏	CO	100
R(9)	对有机硫化物灵敏	H_2S	1
R(10)	对烷烃灵敏	CH_4	10

电子鼻具有 10 个高灵敏度传感器,对应不同类型的挥发性化合物(表 3)。实验选取了第 0、3、7 和 11 d 时秋刀鱼的电子鼻检测信号雷达图,分别代表了秋刀鱼初始状态、鲜度较好、鲜度一般以及明显腐败时的气味特征。可以看出,在冷藏过程中随着秋刀鱼鲜度的变化,电子鼻信号特征会发生显著变化,其中 0 d

时各个传感器的响应值较为均一,在感官上鱼腥味弱、无酸败气味;随着冷藏时间的延长,R(8)和 R(6)的响应值迅速增大,感官上出现较为明显的鱼腥味和轻微的酸败气味;之后,微生物的生长繁殖造成鲜度的进一步下降,R(9)和 R(7)的响应值显著高于其他传感器;秋刀鱼腐败时,R(6)至 R(10)这 5 个传感器的响应值相对较大,共同构成了秋刀鱼强烈的鱼腥味和酸败气味。

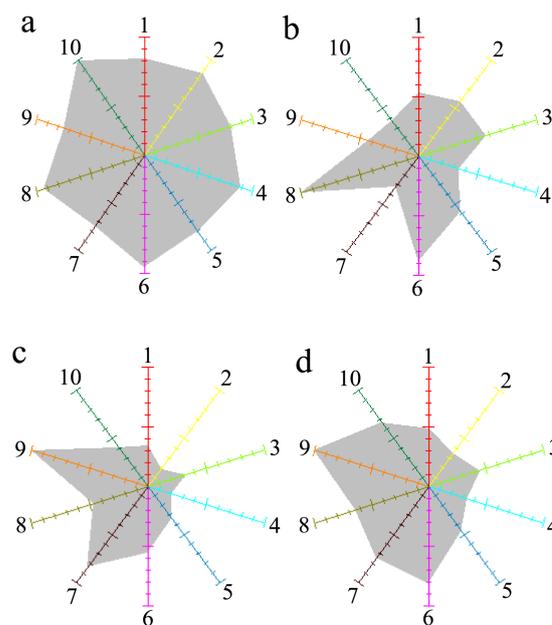


图 3 秋刀鱼冷藏期间电子鼻检测信号雷达图

Fig.3 Radar plot of E-nose detection values for *Cololabis saira* during refrigerated storage

注: a, 0 d; b, 3 d; c, 7 d; d, 11 d.

2.4.2 秋刀鱼冷藏过程中电子鼻响应值的主成分分析

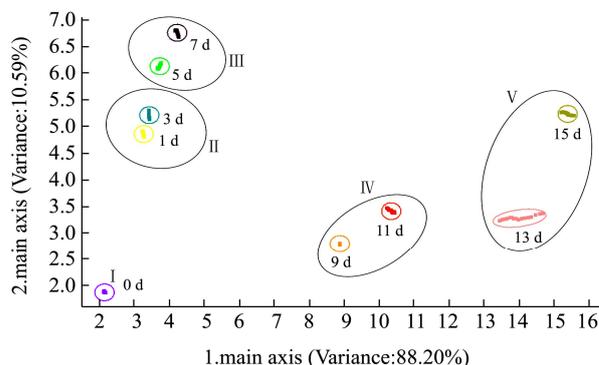


图 4 电子鼻对不同冷藏时间的秋刀鱼响应值的主成分分析
Fig.4 Principal component analysis of *Cololabis saira* by E-nose during refrigerated storage

注: I 代表秋刀鱼初始状态; II 代表一级鲜度; III 代表二级鲜度; IV 代表腐败初期; V 代表严重腐败。

主成分分析(Principal Component Analysis, PCA)是一种通过降维处理将原始数据的多个指标转化为较

少的具有代表性的信息数据的处理方法^[15]。由图 4 可以看出,横坐标轴的第 1 主成分和纵坐标轴的第 2 主成分的贡献率分别为 88.20%和 10.59%,总贡献率达 98.79%,表明这两个主成分基本包含了样本的信息,可以用来表征秋刀鱼的气味组成情况。第 0 d 至第 15 d 的电子鼻检测信号的特征区域没有重叠,表明电子鼻可以很好的区分不同贮藏时间的秋刀鱼样品。鲜度较为接近的秋刀鱼样品在二维图形上倾向于聚类分布,第 1 d 至第 3 d 的样品属于一级鲜度,第 5 d 至第 7 d 的样品属于二级鲜度,第 9 d 时样品开始呈现出较为明显的腐败特征,而第 13 d 至第 15 d 的样品已严重腐败。这种聚类分布表明 PCA 方法既减少了变量的个数,又提取到了原始数据的主要信息,可以很好的表征秋刀鱼冷藏过程中的鲜度变化,同时与感官评分、生化指标以及微生物指标指示的鲜度等级基本一致。

3 结论

综合感官评分、生化指标(TVB-N、TBARS)和微生物指标,秋刀鱼在 4±1 °C 条件的货架期在 9~11 d 范围内,其中一级鲜度可以保持 3 d,二级鲜度可以保持至第 7 d。在冷藏过程中,电子鼻信号特征会随着秋刀鱼鲜度的下降而发生显著变化,且第 0 d 至第 15 d 的电子鼻检测信号的特征区域没有重叠,鲜度较为接近的秋刀鱼样品在 PCA 的二维图形上倾向于聚类分布。电子鼻可以很好的表征秋刀鱼冷藏过程中的鲜度变化,同时与感官评分、生化指标以及微生物指标指示的鲜度等级基本一致。

参考文献

- [1] Baitaliuk A A, Orlov A M, Ermakov Y K. Characteristic features of ecology of the Pacific saury *Cololabis saira* (*Scomberesocidae*, *Beloniformes*) in open waters and in the northeast pacific ocean [J]. *Journal of Ichthyology*, 2013, 53(11): 899-913
- [2] 丁琪,陈新军,方舟,等.西北太平洋沿海海洋渔业资源可持续利用评价[J].*中国海洋大学学报(自然科学版)*,2015, 45(3):54-65
DING Qi, CHEN Xin-jun, FANG Zhou, et al. Evaluate sustainable utilization of marine fishery resources in coastal states of the northwest pacific ocean [J]. *Periodical of Ocean University of China (Natural Science)*, 2015, 45(3): 54-65
- [3] 王凤玉,曹荣,赵玲,等.秋刀鱼-20 °C、-30 °C和-50 °C冻藏过程中品质变化[J].*食品研究与开发*,2015,36(21):7-11
WANG Feng-yu, CAO Rong, ZHAO Ling, et al. Effect of temperature on the quality of *Cololabis saira* during -20 °C, -30 °C and -50 °C frozen storage [J]. *Food Research and Development*, 2015, 36(21): 7-11
- [4] Loutfi A, Coradeschi S, Mani G K, et al. Electronic noses for food quality: A review [J]. *Journal of Food Engineering*, 2015, 144: 103-111
- [5] 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
LI Ting-ting, DING Ting, ZOU Zhao-yang, et al. Analysis of changes in volatile components of salmon fillets during refrigerated storage by the HS-SPME-GC-MS technique combined with electronic nose [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2015, 31(2): 249-260
- [6] 徐永霞,张朝敏,张颖,等.基于电子鼻的冷藏大菱鲆品质变化研究[J].*食品与发酵工业*,2015,41(8):170-174
XU Yong-xia, ZHANG Zhao-min, ZHANG Ying, et al. Quality changes of turbot during refrigerated storage detected by electronic nose [J]. *Food and Fermentation Industry*, 2015, 41(8): 170-174
- [7] 胡亚芹,胡庆兰,杨水兵,等.不同冻结方式对带鱼品质影响的研究[J].*现代食品科技*,2014,30(2):23-30
HU Ya-qin, HU Qing-lan, YANG Shui-bing, et al. Effects of different freezing methods on the quality of *Trichiurus haumela* [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2014, 30(2): 23-30
- [8] SC/T 3032-2007 水产品中挥发性盐基氮的测定[S]
SC/T 3032-2007 Determination of TVB-N in fishery products [S]
- [9] Paola A S, Isabel Y M. Effect of frozen storage on biochemical changes and fatty acid composition of mackerel (*Scomber japonicus*) muscle [J]. *Journal of Food Research*, 2014, 4(1): 135-147
- [10] GB/T 4789.2-2010 食品微生物学检验菌落总数测定[S]
GB/T 4789.2-2010 Food microbiological examination: Aerobic plate count [S]
- [11] GB 2733-2015,食品安全国家标准 鲜、冻动物性水产品[S]
GB 2733-2015, National food safety standard fresh and frozen fishery products [S]
- [12] Goulas A E, Kontominas M G. Combined effect of light salting, modified atmosphere packaging and oregano essential oil on the shelf life of sea bream (*Sparus aurata*): Biochemical and sensory attributes [J]. *Food Chemistry*, 2007, 100(1): 287-296

(下转第 260 页)