

电子鼻结合生物胺分析淡水鱼贮藏过程中的品质变化

刘琳¹, 焦文娟^{2,3}, 赵甜甜^{2,3}, 张友胜², 周芳², 南海军^{1*}, 张业辉^{2,3*}, 黄文⁴

(1. 广东药科大学中药学院, 广东广州 510006)(2. 广东省农业科学院蚕业与农产品加工研究所, 农业农村部功能食品重点实验室, 广东省农产品加工重点实验室, 广东广州 510610)(3. 岭南现代农业科学与技术广东省实验室, 广东广州 510642)(4. 广东省农业科学院水产研究所, 广东广州 510645)

摘要:以三种淡水鱼(草鱼、罗非鱼和鳙鱼)为研究对象,分析了25℃和4℃贮藏条件下色泽、pH值、硫代巴比妥酸反应物质(TBARS)、总挥发性盐基氮(TVB-N)等理化指标的变化,并结合电子鼻和生物胺(BAs)探究在贮藏过程中新鲜度的变化。结果表明,25℃和4℃贮藏条件下,随着贮藏时间的延长, b^* 值、总色差(ΔE)、生物胺含量、TVB-N和TBARS含量逐渐增大,pH值呈现出先降后升的规律,而 L^* 值和 a^* 值呈现下降趋势。25℃贮藏12h和4℃贮藏第6天,三种淡水鱼的TVB-N值均超过15mg N/100g,均检测到腐胺和尸胺成分,说明淡水鱼开始腐败变质,电子鼻响应信号也均能很好地区分三种淡水鱼新鲜程度变化。综上,贮藏温度和时间是影响淡水鱼新鲜度的重要因素,特征生物胺及电子鼻感应器响应值可以用来判断淡水鱼品质新鲜度变化,评价方法具有可行性。该研究为淡水鱼产品的新鲜度评价提供理论依据。

关键词:淡水鱼;电子鼻;生物胺;贮藏

文章编号:1673-9078(2024)01-137-148

DOI:10.13982/j.mfst.1673-9078.2024.1.0180

Evaluation of Quality Changes in Freshwater Fish during Storage Using Electronic Nose Measurements and Biogenic Amine Contents

LIU Lin¹, JIAO Wenjuan^{2,3}, ZHAO Tiantian^{2,3}, ZHANG Yousheng², ZHOU Fang², NAN Haijun^{1*},
ZHANG Yehui^{2,3*}, HUANG Wen⁴

(1. School of Traditional Chinese Pharmacy, Guangdong Pharmaceutical University, Guangzhou 510006, China)
(2. Sericulture & Agri-Food Research Institute, Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Guangdong Key Laboratory of Agricultural Products Processing, Guangzhou 510610, China)(3. Guangdong Laboratory for Lingnan Modern Agriculture, Guangzhou 510642, China)(4. Institute of Animal Science, Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Guangzhou 510645, China)

引文格式:

刘琳,焦文娟,赵甜甜,等.电子鼻结合生物胺分析淡水鱼贮藏过程中的品质变化[J].现代食品科技,2024,40(1):137-148.

LIU Lin, JIAO Wenjuan, ZHAO Tiantian, et al. Evaluation of quality changes in freshwater fish during storage using electronic nose measurements and biogenic amine contents [J]. Modern Food Science and Technology, 2024, 40(1): 137-148.

收稿日期:2023-02-20

基金项目:岭南重点实验室项目(NZ2021033);广东省重点研发计划项目(2021B0202060001);广东省现代农业产业技术体系创新团队建设专项(2023KJ1117);广东省农业科学院协同创新中心(XT202303);揭阳市科技计划项目(2022DZX018);2022年乡村振兴战略专项资金(第三批)资助

作者简介:刘琳(1998-),女,在读硕士研究生,研究方向:中药学,E-mail:1743596614@qq.com

通讯作者:南海军(1976-),男,博士,副教授,研究方向:中药学,E-mail:swunan@163.com;共同通讯作者:张业辉(1979-),男,博士,研究员,研究方向:水产品加工,E-mail:zhangyhgx@163.com

Abstract: The effects of storage temperature and duration on the freshness of three kinds of freshwater fish (grass carp, tilapia, and bighead carp) were analyzed. The changes in several physicochemical indicators [including color, pH, and thiobarbituric acid reactive substances (TBARS) and total volatile basic nitrogen (TVB-N) contents] during storage at 25 °C and 4 °C were monitored, and sample freshness was evaluated on the basis of electronic nose measurements and biogenic amine (BA) contents. The results showed that with increasing storage time at 25 °C and 4 °C, the b^* and total chromatic aberration (ΔE) values and BA, TVB-N, and TBARS contents gradually increased, whereas the L^* and a^* values decreased, and the pH value first decreased and then increased. The TVB-N amount in all three types of fish exceeded 15 mg N/100 g after storage at 25 °C for 12 h and 4 °C for 6 days. Putrescine and cadaverine were detected, indicating that the fish had begun to deteriorate. Notably, the electronic nose response signals could accurately distinguish the freshness of all fish samples. In conclusion, storage temperature and time are key factors influencing the freshness of freshwater fish, the quality changes of which can be accurately determined by evaluating characteristic BAs and electronic nose response signals. In addition to verifying the feasibility of these evaluation methods, the results provide a theoretical basis for the freshness evaluation of freshwater fish products.

Key words: freshwater fish; electronic nose; biogenic amines; storage

我国是水产养殖大国, 2021年水产品全国总产量高达6 690.29万t, 同比去年增长了2.16%, 淡水产品产量3 303.05万t, 同比增长2.11%, 我国淡水渔业呈现良好的发展趋势^[1]。目前, 我国淡水鱼养殖产量居世界第一, 主要以鲜活鱼的方式进行运输和销售, 新鲜度直接决定消费者的接受程度。淡水鱼中的蛋白质、多不饱和脂肪酸等营养物质含量较高, 且体内组织蛋白酶活性强, 易滋生腐败微生物。面对如此复杂的鱼体环境, 在贮运过程中鱼肉极易腐败, 品质变化明显, 以致造成巨大的经济损失。因此, 有必要对淡水鱼在贮藏过程中的品质变化进行研究, 为后期保鲜及加工方面提供参考。

鱼肉腐败变质分为僵直期、解僵期及自溶期三个阶段, 一般在第二阶段开始滋生大量微生物, 此时品质最佳, 随后鱼肉的粘性变大且散发出恶臭气味^[2]。在品质变化过程中, 鱼体的理化指标都会发生相应的变化, 比如硬度、组织微观结构、pH值、TCA溶解肽值细胞凋亡和自溶程序等^[3]。随着贮藏时间的延长, 蛋白质分解产生氨及胺类等碱性物质, 脂质酸败产生醛和酸类物质, 会导致pH值不断波动, 呈现先下降后上升的趋势, 鱼肉的色泽逐渐变暗, 生物胺的种类和含量也不断增加。此外, 随着鱼肉新鲜度降低, 肉中挥发性物质含量(硫化物、氮氧化物等)逐渐增加, 气味变化可作为新鲜度评价的一个直观指标。电子鼻是近年兴起的新型检测技术, 具有简便、无损等特点, 在食品、药品气味

检测中广泛应用, 使用电子鼻作为测定气味变化的仪器, 可有效避免人为误差。陈东杰等^[4]利用电子鼻采集了0 °C贮藏的海鲈鱼气体指纹信息, 结果表明利用电子鼻对海鲈鱼新鲜度品质进行快速检测具有可行性。

本研究选取草鱼、罗非鱼和鳊鱼三种淡水鱼, 探究其在25 °C(常温)和4 °C(冷藏)两种温度贮藏过程中的品质变化。采用主成分分析(PCA)对电子鼻测定的挥发性气味物质进行处理, 同时对样品的总挥发性盐基氮(TVB-N)和生物胺(BAs)的浓度进行评估, 并结合pH值、色泽以及硫代巴比妥酸反应物质(TBARS)等相关指标, 研究不同指标之间的相关性, 建立一种快速对淡水鱼新鲜度品质判别的方法, 旨在为我国淡水鱼保鲜加工研究提供一个切实有效的技术方案, 对促进我国水产品加工技术水平的提升和扩大生鲜淡水鱼制品产业规模有重要的理论参考和应用价值。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

鲜活草鱼(1 000±150 g)、鳊鱼(1 000±150 g)和罗非鱼(500±50 g), 购自广州天河区华润万家超市; 腐胺、尸胺、酪胺、组胺、色胺、苯乙胺、精胺、亚精胺、丹黄酰氯, 色谱纯, 购于美国sigma公司; 三氯乙酸、氧化镁、戊二醛、乙醇、无水乙醇(分析纯), 购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 乙腈、丙酮, 色谱纯, 购于美国Fisher

Chemical 公司。

1.2 仪器与设备

高效液相色谱仪 (LC-1200), 安捷伦仪器有限公司; pH 计, 梅特勒-托利多仪器 (上海) 有限公司; H2P-250 型恒温培养箱 (控温精度 ± 0.1 °C), 上海精宏实验设备有限公司; PEN3 型电子鼻, 德国 Airsense 公司; 色差仪 (CR-400): 柯尼卡美能达 (日本) 公司。

1.3 方法

1.3.1 样品处理及分组

鱼宰杀、去头、去尾、去鳞、去鱼鳍、去内脏。挥发性气味检测取相同部位同等质量鱼肉 (5.00 g) 检测。将预处理的鱼肉切块, 用袋子抽真空密封包装, 分为两组 (每组样品 12 个)。第一组放入设定为 25 °C 恒温生化培养箱中保存 48 h, 第二组放入设定为 4 °C 冰箱中保存 12 d。第一组每隔 12 h, 第二组每隔 48 h, 进行取样, 平行三次, 分别测定挥发性气味物质、生物胺、挥发性盐基氮 (TVB-N) 等指标。

1.3.2 色差测定

使用色差仪测定鱼肉样品的色彩空间参数, 在 L^* (亮度)、 a^* (红度 - 绿色) 和 b^* (黄度 - 蓝色) 中测定。使用公式 (1) 评估贮藏样品和新鲜样品之间的总色差 (ΔE), 如下所示:

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2} \quad (1)$$

式中:

L^* 、 a^* 、 b^* ——是贮藏样品的颜色值;

L_0^* 、 a_0^* 、 b_0^* ——是新鲜鱼的颜色值^[5]。

1.3.3 pH值的测定

在 GB 5009.237-2016 基础上稍加改动^[6], 取 5.00 g 样品于烧杯中, 加入 50 mL 蒸馏水, 均质后离心 10 min, 转速 7 000 r/min, 取上清液测定鱼肉 pH 值。每个样品平行 3 次。

1.3.4 电子鼻测定

将 2.00 g 切碎的鱼肉置于 50 mL 顶空瓶中, 并用三层保鲜膜密封, 然后在测量前静置 30 min^[7]。参数设定: 进样时间 5 s, 传感器清洗时间 60 s, 气流流速 400 mL/min, 数据采集时间为 180 s。PEN3 型电子鼻的 10 个传感器性能描述见表 1。

表 1 PEN3型电子鼻传感性能描述

Table 1 Description of sensing performance of PEN 3 electronic nose

传感器名称	性能描述
W1C	对苯类, 芳香成分灵敏
W5S	对氮氧化合物很灵敏
W3C	对氮类芳香成分灵敏
W6S	主要对氢化物灵敏
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	对有机硫化物灵敏
W3S	对长链烷烃灵敏

1.3.5 TVB-N值测定

参照 GB5009.228-2016 中的微量扩散法^[8]。

1.3.6 TBARS值测定

依据 GB 5009.181-2016 中的方法进行测定^[9]。

1.3.7 生物胺测定

根据 Wang 等^[10]方法稍作修改, 对生物胺进行分析。用三氯乙酸溶液提取, 丹磺酰氯衍生, 0.45 μm 滤膜过滤, 最终注入配备有对称 C18 柱 (4.6 mm \times 250 mm \times 5 μm) 的高效液相色谱仪 (Agilent 1200, Agilent, USA)。紫外检测波长 254 nm, 进样量 20 μL , 流速 0.8 mL/min。以标准混合工作液浓度为横坐标, 目标化合物的峰面积为纵坐标, 制作标准曲线。并以衍生溶液的峰面积和保留时间定性, 根据标准曲线对样品中的生物胺进行定量分析。

1.3.8 数据处理与分析

实验所得数据在 SPSS 26.0 软件中使用邓肯检验在单因素方差分析中进行显著性分析, 电子鼻数据处理与分析在内置程序 (Winmuster, version 1.6.2) 内进行, 所有图形均使用 Origin 2021 绘制。

2 结果与分析

2.1 色差的变化

鱼肉生理结构、内部化学反应以及微生物繁殖会导致外部颜色发生变化, 肉色决定着消费者的购买行为, 可直接作为肉质优劣感官评价的一个重要指标^[11]。亮度值 (L^*)、红度值 (a^*)、黄度值 (b^*) 和总色差 (ΔE) 可全面反映色泽的变化。一般来说, 红度值越高, 鲜肉品质越好^[12]。 ΔE 表示贮藏前后鱼肉表面颜色的变化, ΔE 越大, 表明可接受程度越低。

表 2 25 °C贮藏条件下3种淡水鱼色差分析

Table 2 Color difference analysis of three kinds of freshwater fish stored at 25 °C

贮藏 时间/h	组别	指标			
		L^*	a^*	b^*	ΔE
0	草鱼	61.05 ± 0.95 ^{Ea}	-1.18 ± 0.03 ^{Eb}	2.11 ± 0.04 ^{Eb}	0 ^{Ea}
	罗非鱼	57.32 ± 1.10 ^{Db}	-1.45 ± 0.02 ^{Dc}	2.86 ± 0.04 ^{Da}	0 ^{Da}
	鳙鱼	49.80 ± 0.81 ^{Ec}	-0.83 ± 0.10 ^{Da}	1.37 ± 0.02 ^{Ec}	0 ^{Ea}
12	草鱼	56.60 ± 0.51 ^{Da}	-1.38 ± 0.04 ^{Db}	2.36 ± 0.04 ^{Db}	4.48 ± 0.51 ^{Da}
	罗非鱼	55.39 ± 0.81 ^{Cb}	-1.59 ± 0.05 ^{Dc}	2.99 ± 0.07 ^{Ca}	1.95 ± 0.81 ^{Cc}
	鳙鱼	46.40 ± 0.66 ^{Dc}	-1.03 ± 0.07 ^{Da}	1.57 ± 0.03 ^{Dc}	3.41 ± 0.67 ^{Db}
24	草鱼	53.21 ± 0.48 ^{Ca}	-1.58 ± 0.03 ^{Cb}	2.59 ± 0.05 ^{Cb}	7.86 ± 0.47 ^{Ca}
	罗非鱼	51.31 ± 0.80 ^{Cb}	-1.72 ± 0.04 ^{Cc}	3.07 ± 0.07 ^{Ba}	6.01 ± 0.80 ^{Bb}
	鳙鱼	45.27 ± 0.48 ^{Cc}	-1.18 ± 0.04 ^{Ca}	1.69 ± 0.04 ^{Cc}	4.56 ± 0.48 ^{Cc}
36	草鱼	50.34 ± 0.71 ^{Ba}	-1.66 ± 0.03 ^{Bb}	2.83 ± 0.04 ^{Bb}	10.73 ± 0.71 ^{Ba}
	罗非鱼	50.29 ± 1.00 ^{Ba}	-1.81 ± 0.03 ^{Bc}	3.12 ± 0.04 ^{Ba}	7.05 ± 1.00 ^{Bb}
	鳙鱼	43.15 ± 0.70 ^{Bb}	-1.27 ± 0.07 ^{Ba}	1.81 ± 0.06 ^{Bc}	6.67 ± 0.70 ^{Bb}
48	草鱼	46.24 ± 0.66 ^{Aa}	-1.79 ± 0.05 ^{Ab}	3.01 ± 0.09 ^{Ab}	14.84 ± 0.66 ^{Aa}
	罗非鱼	46.89 ± 1.27 ^{Aa}	-1.86 ± 0.06 ^{Ab}	3.21 ± 0.04 ^{Aa}	10.44 ± 1.27 ^{Ab}
	鳙鱼	41.84 ± 0.90 ^{Ab}	-1.34 ± 0.05 ^{Aa}	1.97 ± 0.11 ^{Ac}	8.00 ± 0.90 ^{Ac}

注: 同一列中的不同字母表示有显著性差异 ($P < 0.05$), 大小写字母分别表示为组内组间差异。表 3、4、5 同。

表 3 4 °C贮藏条件下3种淡水鱼色差分析

Table 3 Color difference analysis of three freshwater fish stored at 4 °C

贮藏 时间/d	组别	指标			
		L^*	a^*	b^*	ΔE
0	草鱼	61.05 ± 0.95 ^{Aa}	-1.18 ± 0.03 ^{Gb}	2.11 ± 0.04 ^{Gb}	0 ^{Fa}
	罗非鱼	57.32 ± 1.10 ^{Ab}	-1.45 ± 0.02 ^{Ga}	2.86 ± 0.04 ^{Ga}	0 ^{Ga}
	鳙鱼	49.80 ± 0.81 ^{Ac}	-0.83 ± 0.10 ^{Gc}	1.37 ± 0.02 ^{Gc}	0 ^{Fa}
2	草鱼	58.61 ± 0.82 ^{Ba}	-1.36 ± 0.10 ^{Fb}	2.24 ± 0.10 ^{Fb}	2.46 ± 0.82 ^{Ea}
	罗非鱼	54.55 ± 0.74 ^{Bb}	-1.58 ± 0.05 ^{Fa}	3.07 ± 0.07 ^{Fa}	2.78 ± 0.74 ^{Fa}
	鳙鱼	48.83 ± 0.94 ^{Ac}	-0.95 ± 0.04 ^{Fc}	1.47 ± 0.03 ^{Fc}	1.65 ± 0.94 ^{Ea}
4	草鱼	56.44 ± 0.42 ^{Ca}	-1.57 ± 0.03 ^{Eb}	2.42 ± 0.06 ^{Eb}	4.64 ± 0.42 ^{Da}
	罗非鱼	53.92 ± 0.56 ^{BCb}	-1.71 ± 0.04 ^{Ea}	3.21 ± 0.05 ^{Ea}	3.43 ± 0.56 ^{Eb}
	鳙鱼	46.17 ± 0.65 ^{Bc}	-1.06 ± 0.04 ^{Ec}	1.55 ± 0.03 ^{Ec}	3.70 ± 0.66 ^{Db}
6	草鱼	54.89 ± 0.89 ^{Da}	-1.68 ± 0.04 ^{Db}	2.64 ± 0.05 ^{Db}	6.21 ± 0.88 ^{Ca}
	罗非鱼	53.13 ± 0.27 ^{BCb}	-1.84 ± 0.04 ^{Da}	3.34 ± 0.05 ^{Da}	4.24 ± 0.26 ^{Db}
	鳙鱼	46.36 ± 0.73 ^{BCc}	-1.14 ± 0.04 ^{Dc}	1.62 ± 0.03 ^{Dc}	3.73 ± 0.62 ^{Db}
8	草鱼	53.28 ± 0.28 ^{Ea}	-1.77 ± 0.06 ^{Cb}	2.80 ± 0.02 ^{Cb}	7.83 ± 0.28 ^{Ba}
	罗非鱼	51.91 ± 0.35 ^{Db}	-1.94 ± 0.05 ^{Ca}	3.44 ± 0.04 ^{Ca}	5.46 ± 0.35 ^{Cb}
	鳙鱼	45.27 ± 0.61 ^{CDc}	-1.21 ± 0.04 ^{Cc}	1.71 ± 0.03 ^{Cc}	4.61 ± 0.54 ^{Cc}
10	草鱼	52.70 ± 0.41 ^{Ea}	-1.91 ± 0.04 ^{Bb}	2.91 ± 0.04 ^{Bb}	8.42 ± 0.41 ^{Ba}
	罗非鱼	50.89 ± 0.26 ^{Eb}	-2.05 ± 0.04 ^{Ba}	3.58 ± 0.03 ^{Ba}	6.50 ± 0.26 ^{Bb}
	鳙鱼	44.52 ± 0.65 ^{Dc}	-1.29 ± 0.02 ^{Bc}	1.81 ± 0.04 ^{Bc}	5.50 ± 0.61 ^{Bc}
12	草鱼	51.55 ± 0.43 ^{Fa}	-2.08 ± 0.03 ^{Ab}	2.99 ± 0.06 ^{Ab}	9.59 ± 0.43 ^{Aa}
	罗非鱼	47.96 ± 0.61 ^{Fb}	-2.12 ± 0.03 ^{Ab}	3.70 ± 0.04 ^{Aa}	9.42 ± 0.61 ^{Aa}
	鳙鱼	43.33 ± 0.87 ^{Ec}	-1.36 ± 0.04 ^{Aa}	1.88 ± 0.04 ^{Ac}	6.54 ± 0.85 ^{Ab}

如表 2 和表 3 所示, 在 25 °C 和 4 °C 两种不同温度的贮藏过程中, 淡水鱼的 L^* 值、 a^* 值、 b^* 值及 ΔE 呈现类似的趋势。淡水鱼 L^* 值随着贮藏时间的增加而降低, a^* 值不断减小, 而 ΔE 跟 b^* 值在增大, 且差异显著 ($P < 0.05$)。淡水鱼在相同贮藏时间下, 在 25 °C 贮藏条件下色泽变化的程度高于 4 °C 贮藏, 比如, 经过 48 h 的贮藏, 草鱼 (25 °C) 的 L^* 值从 61.05 降至 46.24, a^* 值从 -1.18 降至 -1.79, b^* 值从 2.11 增至 3.01, ΔE 变化为 14.84, 而在 4 °C 贮藏 48 h 后, L^* 值下降至 58.61, a^* 值下降至 -1.36, b^* 值增大至 2.24, ΔE 变化为 2.46。新鲜鱼肉呈现鲜红色或暗红色, 其颜色主要受血红蛋白和肌红蛋白的影响^[13]。随着贮藏时间的延长, 鱼肉的表面积累了肌肉组织中的高铁血红蛋白和高铁肌红蛋白, 导致鱼肉发生褐变反应, L^* 值不断降低, 鱼肉颜色由最初的鲜亮逐渐变为暗淡, 失去光泽^[14]。同时, 在整个贮藏过程中, 微生物大量滋生, 脂肪受到氧化物质的影响产生脂质过氧化物, 高铁肌红蛋白的含量逐渐增多, 从而导致 a^* 值降低, 肉色逐渐变黄, b^* 值增大^[15]。

2.2 pH 值的变化

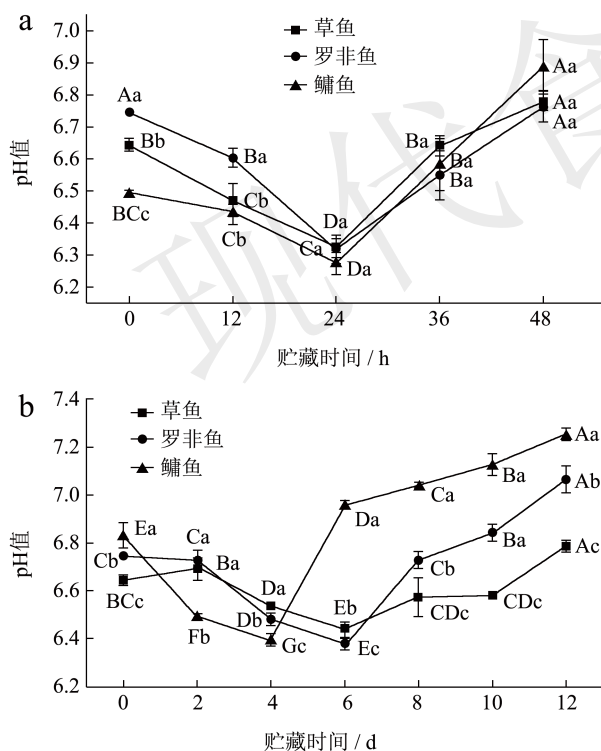


图 1 3 种淡水鱼 pH 值变化

Fig.1 Changes in pH of three freshwater fishes

注: (a) 25 °C; (b) 4 °C; 同一列中的不同字母表示有显著性差异 ($P < 0.05$), 大小写字母分别表示为组内组间差异, 图 3 同。

pH 值是水产品新鲜度的评价指标之一。如图 1 所示, 在整个贮藏过程中, pH 值呈现先降低后升高的趋势。原因可能是贮藏初期鱼类细菌发酵发生糖原酵解、ATP 降解和脂肪分解, 这些反应会引起有机酸的形成和积累, 使肌肉整体 pH 值下降^[16]。贮藏后期, 鱼肉内源性蛋白酶或微生物产生挥发性碱组分 (例如氨和三甲胺), 导致 pH 值上升^[17]。25 °C 贮藏 24 h 后, 三种鱼 pH 值达到最低值, 草鱼、罗非鱼、鳊鱼的 pH 值分别为 6.38、6.38 和 6.42。4 °C 贮藏的第 4 天, 鳊鱼 pH 值最低 6.39, 而草鱼和罗非鱼在第 6 天 pH 值达到最低, 分别为 6.44 和 6.38, 表明贮藏温度及时间会影响 pH 值的变化程度。此外, 鱼体 pH 值还与鱼的种类、生长环境、捕捞环境及后期加工处理等有关。

2.3 电子鼻分析

电子鼻因具有灵敏的化学传感器和模式识别系统, 通过样品的响应信号得到综合的评价信息, 实现对样品的香气和口感信息进行简单的对比分析, 鱼肉的风味可以通过电子鼻检测^[18,19]。如图 2b 和 2d 所示, 25 °C 贮藏 48 h 后, W5S (对氮氧化物灵敏) 的响应值最高, 4 °C 贮藏 12 d 后, W1W (对硫化物灵敏) 的响应值最高, 另外, W2W (对有机硫化物灵敏) 的响应值也明显增大。这一结果可能是因鱼肉腐败变质, 导致蛋白质分解产生了硫化物、甲烷和氮氧化物, 同时也表明, 较低的贮藏温度可以减缓鱼肉的风味变化。

采用 PCA 对电子鼻的响应值进行分析, 结果如图 2 所示。从图 2a 可看出, 在 25 °C 贮藏的淡水鱼前两个主成分贡献率分别为 86.7% 和 5.8%, 累积贡献率达 92.5%, 表明前两个主成分能较好代表总体数据信息。新鲜样品与其他样品相距较远, 说明新鲜样品与其他样品存在显著差异, 样品新鲜与否可明显区分。而贮藏 12 h 与 24 h 样品间相距较近且完全分开, 表明样品间也存在差异, 但与新鲜样品距离较远, 此时样品已经开始腐败, 新鲜度降低, 品质变差。贮藏 36 h 和 48 h 的样品气味归为一类, 说明品质已经变差。由图 2c 可看出, 4 °C 贮藏淡水鱼的第一主成分贡献率为 61.2%, 第二主成分贡献率为 19.0%, 累积贡献率达 80.2%。贮藏 8 d、10 d 和 12 d 的样品相距很近, 说明此时三种淡水鱼样品已经腐败, 新鲜度降低。电子鼻可清晰分辨不同新鲜度鱼肉样品的气味, 随着贮藏时间的延长, 鱼肉样品的挥发性气味发生了明显变化, 不同贮藏时间样品气味的响应值没有重叠, PCA 区分结果显示, 基于电子鼻数据进行品质评价的效果较好。

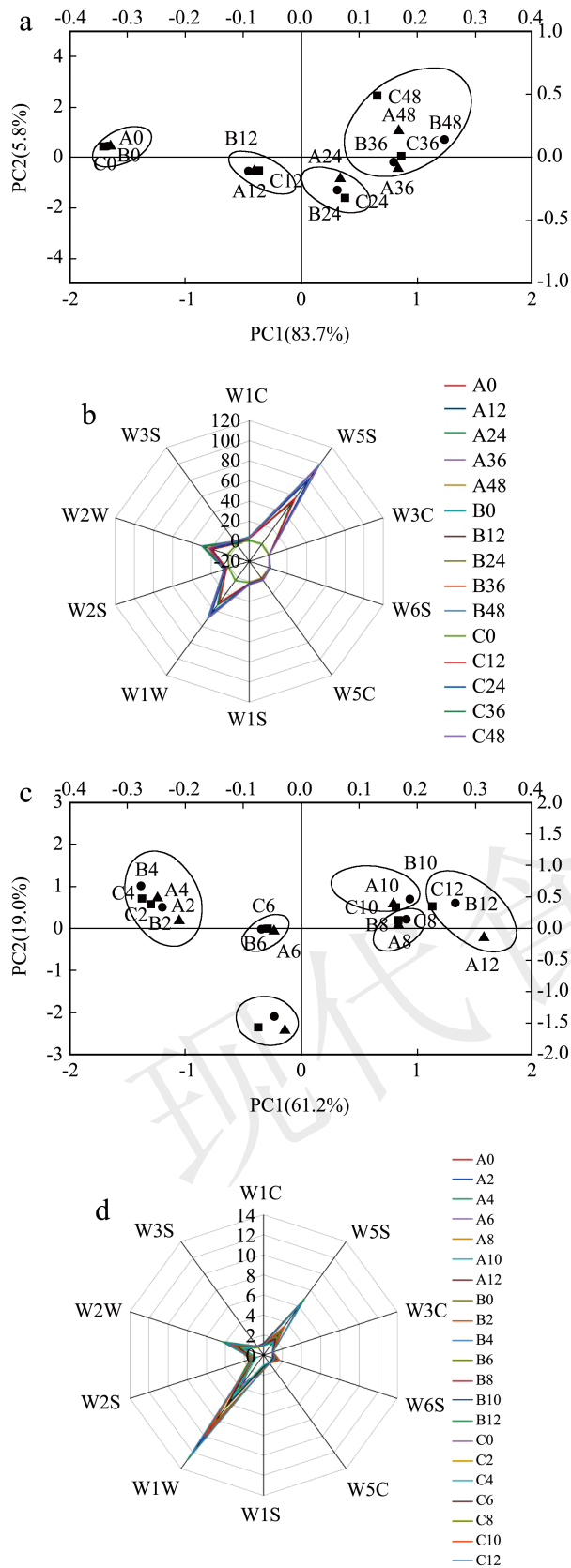


图2 3种淡水鱼PCA图和风味雷达图

Fig.2 PCA and flavor radar of three kinds of freshwater fish

注: (a) 和 (b) 25 °C, (c) 和 (d) 4 °C。

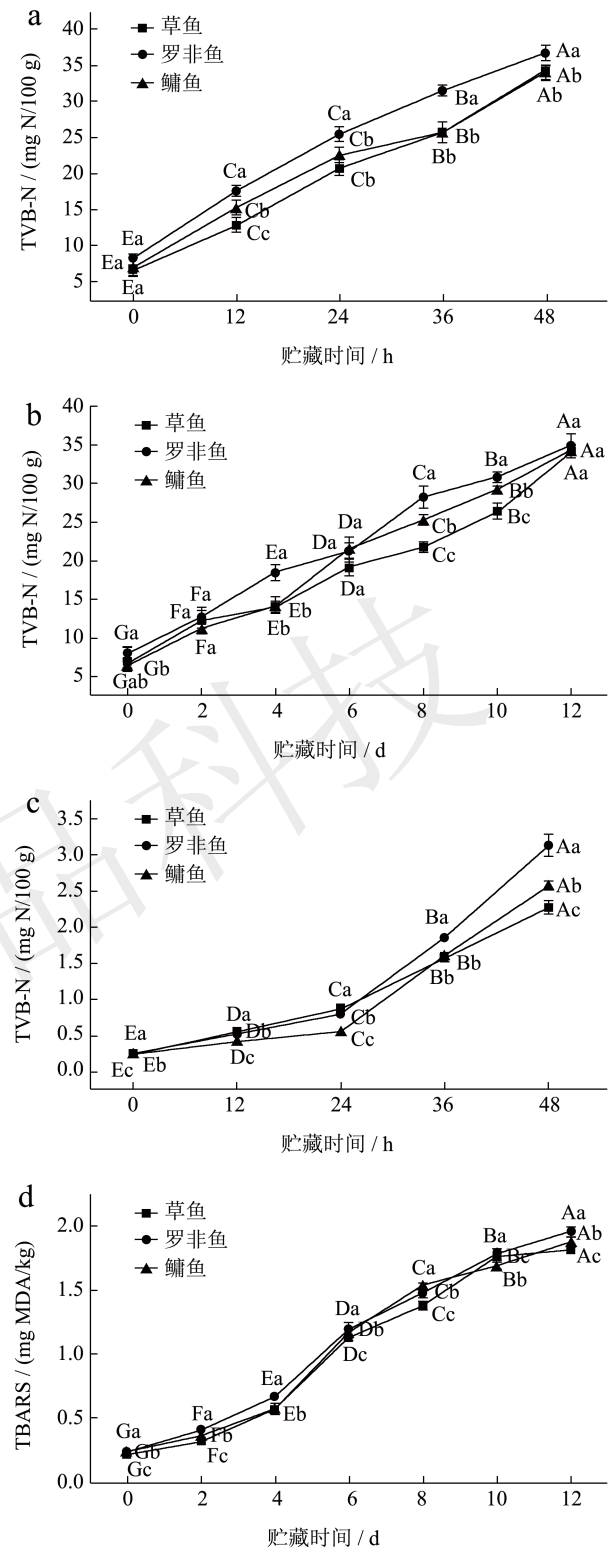


图3 25 °C和4 °C贮藏条件下3种淡水鱼TVB-N和TBARS的变化

Fig.3 Changes in TVB-N and TBARS of three kinds of freshwater fish stored at 25 °C and 4 °C

注: (a) TVB-N (25 °C); (b) TVB-N (4 °C); (c) TBARS (25 °C); (d) TBARS (4 °C)。

2.4 TVB-N值和TBARS值分析

TVB-N 和 TBARS 是食品中两个常用的新鲜度理化指标。TVB-N 值是指肉或肉制品在酶和腐败微生物的作用下产生碱性含氮物质的总含量^[20]。如图 3 所示,在整个贮藏期间,TVB-N 和 TBARS 呈现类似的趋势。当 TVB-N 值达到 15 mg N/100 g 时,肉类和肉制品的微生物腐败和变质达到不可接受的水平^[21]。由图 3a 可见,在常温 25 °C 下贮藏 12 h,罗非鱼的 TVB-N 值从 7.93 增加到 17.50 mg N/100 g,鳙鱼从最初的 7.00 增加到 15.17 mg N/100 g,说明此时罗非鱼和鳙鱼样品开始腐败,贮藏 24 h 后,草鱼的 TVB-N 值超过了 15 mg/100 g,肉质已经腐败。由图 3b 可见,在 4 °C 贮藏过程中,随着贮藏时间的增加,三种淡水鱼的 TVB-N 值显著增加 ($P < 0.05$),罗非鱼的 TVB-N 值为 18.43 mg N/100 g (4 d),草

鱼和鳙鱼的 TVB-N 值都超过 15 mg N/100 g (6 d),表明此时肉质逐渐变坏,已超出消费者的接受水平。吴玉婷等^[22]研究鳊鱼贮藏品质变化,25 °C 贮藏 24 h 时 TVB-N 含量为 36.53 mg/100 g,而 4 °C 贮藏 9 d 时 TVB-N 超过 30 mg/100 g,表明低温环境有利于抑制酶活和微生物生长速度,具有较低的 TVB-N 值。TVB-N 值越高,肉质腐败越严重,品质越差。

TBARS 值可以有效反映脂肪氧化的程度,变化如图 3c 和 3d 所示,新鲜草鱼的 TBARS 含量为 0.22 mg MDA/kg,25 °C 贮藏 24 h 后, TBARS 含量迅速增长至 0.87 mg MDA/kg。相比于 25 °C 贮藏条件,4 °C 的 TBARS 值增长相对较慢,可能是因为低温能有效抑制脂质的氧化。由于不饱和脂肪酸在氧化过程中产生的脂质氢过氧化物和过氧化物降解产物逐渐积累^[23],TBARS 值跟贮藏温度和时间呈正相关。

表 4 25 °C 贮藏条件下 3 种淡水鱼生物胺含量

Table 4 Biogenic amines contents of three kinds of fresh water fish stored at 25 °C (mg/kg)

生物胺类别	鱼种	贮藏时间/h				
		0	12	24	36	48
色胺	草鱼	ND	2.47 ± 0.30 ^{Da}	12.04 ± 0.53 ^{Ca}	16.68 ± 0.68 ^{Bb}	24.60 ± 1.63 ^{Ab}
	罗非鱼	ND	1.72 ± 0.29 ^{Db}	13.16 ± 0.60 ^{Ca}	21.44 ± 0.89 ^{Ba}	29.83 ± 1.70 ^{Aa}
	鳙鱼	ND	1.28 ± 0.22 ^{Db}	9.46 ± 0.72 ^{Cb}	15.65 ± 0.75 ^{Bb}	25.11 ± 1.57 ^{Ab}
苯乙胺	草鱼	1.31 ± 0.25 ^{Eb}	6.03 ± 0.55 ^{Dc}	14.90 ± 0.61 ^{Cb}	22.19 ± 1.48 ^{Bb}	32.64 ± 0.98 ^{Aa}
	罗非鱼	4.82 ± 0.25 ^{Ea}	11.51 ± 0.93 ^{Da}	21.94 ± 0.87 ^{Ca}	26.49 ± 0.95 ^{Ba}	30.46 ± 0.76 ^{Ab}
	鳙鱼	1.08 ± 0.31 ^{Db}	9.23 ± 0.58 ^{Cb}	21.25 ± 2.25 ^{Ba}	21.83 ± 2.66 ^{Bb}	25.94 ± 1.22 ^{Ac}
腐胺	草鱼	ND	6.12 ± 0.41 ^{Db}	18.94 ± 0.96 ^{Cb}	25.89 ± 1.41 ^{Bb}	33.94 ± 1.42 ^{Ab}
	罗非鱼	ND	7.83 ± 0.23 ^{Da}	23.76 ± 1.06 ^{Ca}	29.33 ± 0.78 ^{Ba}	40.05 ± 2.14 ^{Aa}
	鳙鱼	ND	7.50 ± 0.29 ^{Da}	17.67 ± 1.05 ^{Cb}	24.19 ± 0.38 ^{Bb}	32.93 ± 1.78 ^{Ab}
尸胺	草鱼	ND	11.22 ± 0.83 ^{Db}	18.37 ± 0.69 ^{Cb}	24.76 ± 1.37 ^{Bb}	39.73 ± 2.22 ^{Aa}
	罗非鱼	ND	14.02 ± 0.76 ^{Da}	24.00 ± 1.72 ^{Ca}	28.96 ± 0.37 ^{Ba}	39.36 ± 1.30 ^{Aa}
	鳙鱼	ND	9.72 ± 0.70 ^{Db}	17.37 ± 0.68 ^{Cb}	25.77 ± 0.98 ^{Bb}	32.44 ± 0.70 ^{Ab}
组胺	草鱼	2.26 ± 0.21 ^{Eb}	8.79 ± 0.87 ^{Db}	20.25 ± 1.45 ^{Ca}	27.41 ± 0.11 ^{Ba}	35.75 ± 2.84 ^{Aa}
	罗非鱼	4.06 ± 0.71 ^{Ea}	10.72 ± 1.00 ^{Dab}	15.53 ± 0.98 ^{Cb}	24.41 ± 2.01 ^{Ba}	31.11 ± 1.78 ^{Ab}
	鳙鱼	3.85 ± 0.49 ^{Da}	12.14 ± 1.32 ^{Ca}	13.16 ± 1.49 ^{Cb}	18.73 ± 0.74 ^{Bb}	25.59 ± 1.21 ^{Ac}
酪胺	草鱼	1.83 ± 0.27 ^{Ec}	8.35 ± 0.92 ^{Dc}	30.74 ± 1.07 ^{Ca}	35.18 ± 1.49 ^{Ba}	40.19 ± 0.83 ^{Aa}
	罗非鱼	3.05 ± 0.37 ^{Ea}	12.37 ± 0.65 ^{Da}	19.91 ± 1.34 ^{Cb}	27.80 ± 1.36 ^{Bb}	32.28 ± 2.95 ^{Ab}
	鳙鱼	2.18 ± 0.11 ^{Eb}	10.46 ± 1.00 ^{Db}	16.99 ± 0.94 ^{Cc}	22.88 ± 1.09 ^{Bc}	28.79 ± 0.80 ^{Ab}
亚精胺	草鱼	1.29 ± 0.07 ^{Ec}	10.52 ± 0.68 ^{Da}	16.49 ± 1.16 ^{Cab}	24.38 ± 0.71 ^{Bb}	28.35 ± 0.60 ^{Ab}
	罗非鱼	1.88 ± 0.07 ^{Eb}	8.17 ± 0.43 ^{Db}	19.20 ± 1.75 ^{Ca}	27.13 ± 0.72 ^{Ba}	31.85 ± 1.31 ^{Aa}
	鳙鱼	4.94 ± 0.11 ^{Ea}	8.70 ± 0.45 ^{Db}	15.97 ± 1.45 ^{Cb}	24.28 ± 0.75 ^{Bb}	29.62 ± 1.23 ^{Ab}
精胺	草鱼	4.04 ± 0.21 ^{Ea}	11.31 ± 0.99 ^{Db}	22.48 ± 1.11 ^{Ca}	25.59 ± 0.82 ^{Ba}	27.40 ± 0.50 ^{Ab}
	罗非鱼	3.72 ± 0.38 ^{Eb}	13.22 ± 1.01 ^{Da}	21.68 ± 0.83 ^{Ca}	24.94 ± 0.99 ^{Ba}	28.75 ± 0.61 ^{Aa}
	鳙鱼	3.59 ± 0.19 ^{Ec}	10.94 ± 0.66 ^{Db}	17.25 ± 0.34 ^{Cb}	19.66 ± 0.88 ^{Bb}	24.01 ± 0.68 ^{Ac}

注:“ND”表示未检出。

表 5 4 °C 贮藏条件下3种淡水鱼生物胺含量

Table 5 Biogenic amines contents of three kinds of freshwater fish stored at 4 °C (mg/kg)

生物胺类别	鱼种	贮藏时间/d						
		0	2	4	6	8	10	12
色胺	草鱼	ND	5.24 ± 1.25 ^{Fa}	6.99 ± 0.10 ^{Ea}	11.68 ± 0.46 ^{Da}	13.31 ± 0.24 ^{Ca}	19.00 ± 0.30 ^{Ba}	27.92 ± 0.20 ^{Aa}
	罗非鱼	ND	1.01 ± 0.23 ^{Fb}	2.68 ± 0.19 ^{Ec}	7.88 ± 0.91 ^{Db}	13.21 ± 0.12 ^{Ca}	17.92 ± 0.27 ^{Bb}	25.00 ± 0.46 ^{Ab}
	鳊鱼	ND	1.73 ± 0.17 ^{Fb}	3.38 ± 0.13 ^{Eb}	4.59 ± 0.36 ^{Dc}	7.78 ± 0.55 ^{Cb}	12.96 ± 0.28 ^{Bc}	19.70 ± 0.01 ^{Ac}
苯乙胺	草鱼	1.31 ± 0.25 ^{Gb}	2.92 ± 0.74 ^{Fb}	6.53 ± 0.51 ^{Eb}	7.81 ± 0.31 ^{Db}	9.52 ± 0.26 ^{Ca}	12.22 ± 0.38 ^{Ba}	15.01 ± 0.80 ^{Aa}
	罗非鱼	4.82 ± 0.25 ^{Ga}	6.58 ± 0.28 ^{Fa}	8.60 ± 0.18 ^{Ea}	10.14 ± 0.36 ^{Da}	11.37 ± 0.62 ^{Cb}	14.72 ± 0.77 ^{Bb}	19.83 ± 0.12 ^{Ab}
	鳊鱼	1.08 ± 0.31 ^{Gb}	2.18 ± 0.28 ^{Fb}	4.51 ± 0.13 ^{Ec}	7.60 ± 0.18 ^{Db}	12.81 ± 0.50 ^{Cc}	20.20 ± 1.00 ^{Bc}	26.01 ± 0.68 ^{Ac}
腐胺	草鱼	ND	4.51 ± 0.20 ^{Fa}	5.65 ± 1.07 ^{Ea}	8.44 ± 0.12 ^{Da}	18.07 ± 0.24 ^{Ca}	24.29 ± 0.09 ^{Ba}	30.59 ± 0.25 ^{Aa}
	罗非鱼	ND	3.67 ± 0.25 ^{Fb}	5.41 ± 0.14 ^{Ea}	7.13 ± 0.28 ^{Db}	8.91 ± 0.32 ^{Cb}	17.19 ± 0.59 ^{Bb}	23.03 ± 0.36 ^{Ab}
	鳊鱼	ND	4.02 ± 0.21 ^{Fb}	5.90 ± 0.14 ^{Ea}	7.13 ± 0.17 ^{Db}	9.29 ± 0.15 ^{Cb}	14.49 ± 0.33 ^{Bc}	19.82 ± 0.84 ^{Ac}
尸胺	草鱼	ND	ND	ND	6.35 ± 0.47 ^{Da}	9.11 ± 0.48 ^{Ca}	13.32 ± 0.31 ^{Ba}	16.02 ± 0.56 ^{Aa}
	罗非鱼	ND	ND	ND	3.60 ± 0.42 ^{Db}	7.99 ± 0.25 ^{Cb}	12.58 ± 0.72 ^{Ba}	15.07 ± 0.39 ^{Aa}
	鳊鱼	ND	ND	ND	2.32 ± 0.11 ^{Dc}	5.13 ± 0.31 ^{Cc}	9.75 ± 0.37 ^{Bb}	13.49 ± 0.58 ^{Ab}
组胺	草鱼	2.26 ± 0.21 ^{Fb}	2.61 ± 0.44 ^{Fc}	4.35 ± 0.27 ^{Ec}	5.41 ± 0.11 ^{Dc}	7.85 ± 0.50 ^{Cc}	11.73 ± 0.57 ^{Bc}	17.73 ± 0.54 ^{Ab}
	罗非鱼	4.06 ± 0.71 ^{Ga}	6.31 ± 0.60 ^{Fa}	8.66 ± 0.30 ^{Eb}	10.84 ± 0.97 ^{Db}	14.20 ± 0.38 ^{Cb}	15.81 ± 0.86 ^{Bb}	18.12 ± 0.22 ^{Ab}
	鳊鱼	3.85 ± 0.49 ^{Ga}	5.08 ± 0.44 ^{Fb}	10.14 ± 0.47 ^{Ea}	14.35 ± 0.97 ^{Da}	18.55 ± 0.64 ^{Ca}	21.03 ± 0.37 ^{Ba}	23.57 ± 0.33 ^{Aa}
酪胺	草鱼	1.83 ± 0.27 ^{Gb}	3.76 ± 0.56 ^{Fb}	6.38 ± 0.49 ^{Ea}	9.16 ± 0.39 ^{Da}	12.16 ± 0.22 ^{Ca}	13.79 ± 0.30 ^{Ba}	17.40 ± 0.54 ^{Aa}
	罗非鱼	3.05 ± 0.37 ^{Ga}	5.16 ± 0.55 ^{Fa}	7.01 ± 1.14 ^{Ea}	8.56 ± 0.45 ^{Dab}	10.87 ± 0.16 ^{Cb}	12.03 ± 0.17 ^{Bb}	14.67 ± 0.28 ^{Ab}
	鳊鱼	2.18 ± 0.11 ^{Gb}	4.52 ± 0.81 ^{Fab}	6.22 ± 0.26 ^{Ea}	7.92 ± 0.29 ^{Db}	9.88 ± 0.25 ^{Cc}	12.42 ± 0.53 ^{Bb}	15.33 ± 1.00 ^{Ab}
亚精胺	草鱼	1.29 ± 0.07 ^{Fc}	1.63 ± 0.13 ^{Fc}	2.63 ± 0.06 ^{Ec}	3.78 ± 0.10 ^{Db}	5.57 ± 0.11 ^{Cb}	11.01 ± 0.40 ^{Bc}	16.25 ± 0.59 ^{Ab}
	罗非鱼	1.88 ± 0.07 ^{Fb}	2.27 ± 0.13 ^{Fb}	3.57 ± 0.09 ^{Eb}	4.96 ± 0.18 ^{Db}	6.06 ± 0.25 ^{Cc}	10.34 ± 0.25 ^{Bb}	14.82 ± 0.66 ^{Ac}
	鳊鱼	4.94 ± 0.11 ^{Fa}	5.56 ± 0.19 ^{Fa}	7.84 ± 0.30 ^{Ea}	10.84 ± 1.46 ^{Da}	14.57 ± 0.26 ^{Ca}	16.57 ± 0.30 ^{Ba}	20.19 ± 0.74 ^{Aa}
精胺	草鱼	4.04 ± 0.21 ^{Ga}	6.29 ± 0.27 ^{Fa}	7.76 ± 0.33 ^{Ea}	9.95 ± 0.35 ^{Da}	11.34 ± 0.27 ^{Ca}	13.88 ± 0.45 ^{Ba}	16.86 ± 0.56 ^{Aa}
	罗非鱼	3.72 ± 0.38 ^{Fa}	5.53 ± 0.36 ^{Eb}	6.93 ± 0.45 ^{Db}	7.76 ± 0.38 ^{Db}	9.35 ± 0.11 ^{Cc}	11.72 ± 0.20 ^{Bb}	14.66 ± 1.15 ^{Ab}
	鳊鱼	3.59 ± 0.19 ^{Ga}	4.33 ± 0.20 ^{Fc}	8.17 ± 0.44 ^{Ea}	10.28 ± 0.18 ^{Da}	10.98 ± 0.09 ^{Cb}	13.39 ± 0.19 ^{Ba}	15.16 ± 0.13 ^{Ab}

注：“ND”表示未检出。

2.5 生物胺分析

生物胺 (BAs) 是一种具有芳香族, 脂肪族或杂环结构的含氮化合物, 主要通过氨基酸的脱羧产生^[24,25]。虽然 BAs 对人体的生物功能起着重要的调节作用, 但摄入过量会导致严重的生物胺中毒^[26]。腐胺和尸胺被认为是鱼腐坏的主要指标^[27], 贮藏时间和温度对生物胺种类和含量的影响如表 4 和表 5 所示。

新鲜鱼均未检测到色胺、腐胺和尸胺, 而 25 °C 贮藏 12 h 和 4 °C 条件下贮藏 6 d 后, 都检测到 8 种生物胺 (色胺、组胺、腐胺、尸胺、酪胺、苯乙胺、精胺和亚精胺), 说明此时淡水鱼开始腐败变质, 新鲜度开始降低, 品质逐渐变差。经 25 °C 贮藏 12~48 h, 草鱼、罗非鱼、鳊鱼腐胺含量分别由 6.12、7.83、7.50 mg/kg 增加到 33.94、40.05、

32.93 mg/kg。但在 4 °C 贮藏 2 d 后, 淡水鱼样品中检测到腐胺, 草鱼、罗非鱼和鳊鱼的含量依次为 4.51、3.67、4.02 mg/kg, 远低于 25 °C 贮藏 2 d 的淡水鱼。在 4 °C 贮藏 12 d 后, 草鱼、罗非鱼和鳊鱼的腐胺含量增加至 30.59、23.03、19.82 mg/kg。由此可见, 25 °C 贮藏腐胺含量增长更快。25 °C 贮藏 12 h 后, 三种淡水鱼中检测到尸胺, 然而 4 °C 条件下贮藏第 6 天才检测到尸胺, 说明 25 °C 贮藏 12 h, 4 °C 贮藏 6 d, 开始腐败。随着贮藏时间的延长, 淡水鱼中生物胺含量显著增加 ($P < 0.05$), 相比之下, 25 °C 贮藏条件下增长得更快, 这一结果与尤娟等^[28]研究相似, 低温可以有效抑制生物胺的产生。影响微生物生长的重要因素是贮藏温度和时间, 延长储存时间和 / 或提高储存期间的温度会增加生物胺浓度^[29]。

2.6 贮藏过程中生物胺含量、电子鼻响应值与TVB-N、TBARS、pH及色差的相关性

从表6可看出,在25℃贮藏条件下,草鱼中亚精胺与电子鼻传感器W5S响应值表现出极显著相关性($P<0.01$),苯乙胺、腐胺、尸胺、组胺、精胺与W5S响应值表现出显著相关性($P<0.05$),相关系数高于0.898,生物胺与TVB-N、TBARS、 L^* 、 a^* 、 b^* 和 ΔE 均达到显著性相关水平($P<0.05$)。罗非鱼中尸胺及精胺与W5S响应值表现出极显著相关性($P<0.01$),苯乙胺、腐胺、组胺、酪胺及亚精胺与W5S响应值表现出显著相关性($P<0.05$),相关系数高于0.903。鳊鱼中苯乙胺及精胺与W5S响应值表现出极显著相关性($P<0.01$),腐胺、尸胺、组胺及酪胺与W5S响应值表现出显著相关性

($P<0.05$),相关系数高于0.890。罗非鱼和鳊鱼中生物胺(苯乙胺和精胺除外)与TVB-N、TBARS、 L^* 、 a^* 、 b^* 和 ΔE 均达到显著性相关水平。W5S响应值与三种淡水鱼的TVB-N具有显著相关性($P<0.05$),与草鱼的TBARS及色差指标具有显著相关性($P<0.05$),与罗非鱼和鳊鱼的色差具有显著相关性($P<0.05$),但与TBARS无显著相关性。但三种淡水鱼中pH与生物胺及电子鼻传感器W5S响应值无显著相关性。综上所述,相关性结果分析表明可将腐胺、尸胺、组胺、和酪胺作为淡水鱼在25℃贮藏条件下的特征生物胺,特征生物胺及电子鼻传感器W5S响应值与TVB-N显著相关,可以用来判断淡水鱼的鲜度变化。

表6 25℃贮藏条件下3种淡水鱼生物胺含量结合电子鼻与其他指标的相关性

Table 6 Correlation between biogenic amine content, electronic nose and other indexes of three freshwater fish stored at 25℃

水产品种类	指标	色胺	苯乙胺	腐胺	尸胺	组胺	酪胺	亚精胺	精胺	W5S
草鱼	W5S	0.877	0.898*	0.911*	0.918*	0.918*	0.875	0.969**	0.914*	1.000
	TVB-N	0.993**	0.995**	0.995**	0.993**	0.997**	0.960**	0.984**	0.955*	0.918*
	TBARS	0.977**	0.991**	0.968**	0.980**	0.974**	0.901*	0.958*	0.888*	0.902*
	pH值	0.427	0.467	0.362	0.411	0.377	0.207	0.332	0.15	0.303
	L^*	-0.981**	-0.987**	-0.989**	-0.993**	-0.993**	-0.954*	-0.992**	-0.959**	-0.943*
	a^*	-0.970**	-0.968**	-0.987**	-0.973**	-0.987**	-0.978**	-0.990**	-0.987**	-0.937*
	b^*	0.982**	0.986**	0.993**	0.982**	0.995**	0.965**	0.997**	0.968**	0.951*
	ΔE	0.981**	0.987**	0.989**	0.993**	0.992**	0.954*	0.992**	0.959**	0.943*
罗非鱼	W5S	0.86	0.957*	0.926*	0.960**	0.903*	0.957*	0.934*	0.983**	1.000
	TVB-N	0.962**	0.994**	0.988**	0.995**	0.981**	0.999**	0.992**	0.994**	0.965**
	TBARS	0.953*	0.877	0.914*	0.901*	0.964**	0.908*	0.910*	0.848	0.762
	pH值	0.034	-0.19	-0.107	-0.126	0.053	-0.107	-0.106	-0.241	-0.344
	L^*	-0.983**	-0.985**	-0.998**	-0.984**	-0.974**	-0.978**	-0.985**	-0.972**	-0.912*
	a^*	-0.954*	-0.996**	-0.984**	-0.989**	-0.971**	-0.997**	-0.991**	-0.996**	-0.973**
	b^*	0.949*	0.983**	0.983**	1.000**	0.976**	0.990**	0.977**	0.990**	0.962**
	ΔE	0.983**	0.986**	0.998**	0.985**	0.974**	0.978**	0.986**	0.972**	0.913*
鳊鱼	W5S	0.801	0.959**	0.905*	0.927*	0.890*	0.933*	0.87	0.959**	1.000
	TVB-N	0.960**	0.971**	0.994**	0.991**	0.975**	0.995**	0.972**	0.994**	0.924*
	TBARS	0.965**	0.781	0.921*	0.915*	0.935*	0.907*	0.947*	0.852	0.706
	pH值	0.739	0.393	0.625	0.617	0.699	0.603	0.68	0.508	0.309
	L^*	-0.924*	-0.953*	-0.977**	-0.991**	-0.982**	-0.992**	-0.962**	-0.986**	-0.956*
	a^*	-0.917*	-0.986**	-0.979**	-0.987**	-0.953*	-0.990**	-0.957*	-0.997**	-0.973**
	b^*	0.960**	0.957*	0.993**	0.997**	0.988**	0.998**	0.978**	0.990**	0.926*
	ΔE	0.924*	0.953*	0.977**	0.991**	0.982**	0.992**	0.962**	0.987**	0.956*

注: **在0.01级别(双尾),相关性显著; *在0.05级别(双尾),相关性显著。表7同。

表 7 4 °C 贮藏条件下 3 种淡水鱼生物胺含量结合电子鼻与其他指标的相关性

Table 7 Correlation between biogenic amine content, electronic nose and other indexes of three freshwater fish stored at 4 °C

水产品种类	指标	色胺	苯乙胺	腐胺	尸胺	组胺	酪胺	亚精胺	精胺	W5S	W1W	W2W
草鱼	W5S	0.895**	0.816*	0.861*	0.840*	0.945**	0.825*	0.940**	0.848*	1.000	0.899**	0.909**
	W1W	0.978**	0.961**	0.995**	0.979**	0.985**	0.975**	0.975**	0.979**	0.899**	1.000	0.995**
	W2W	0.961**	0.938**	0.991**	0.960**	0.983**	0.952**	0.976**	0.957**	0.909**	0.995**	1.000
	TVB-N	0.997**	0.983**	0.975**	0.960**	0.964**	0.988**	0.948**	0.998**	0.866*	0.978**	0.958**
	TBARS	0.939**	0.969**	0.953**	0.977**	0.903**	0.981**	0.886**	0.970**	0.746	0.948**	0.918**
	pH 值	0.319	0.166	0.359	0.247	0.441	0.188	0.47	0.236	0.614	0.38	0.456
	<i>L</i> *	-0.931**	-0.973**	-0.921**	-0.906**	-0.862*	-0.975**	-0.829*	-0.963**	-0.698	-0.907**	-0.872*
	<i>a</i> *	-0.970**	-0.995**	-0.948**	-0.929**	-0.920**	-0.988**	-0.896**	-0.988**	-0.780*	-0.942**	-0.912**
	<i>b</i> *	0.942**	0.980**	0.947**	0.953**	0.892**	0.988**	0.866*	0.974**	0.733	0.938**	0.906**
	ΔE	0.931**	0.973**	0.921**	0.907**	0.862*	0.976**	0.829*	0.963**	0.699	0.907**	0.873*
罗非鱼	W5S	0.896**	0.910**	0.900**	0.872*	0.787*	0.810*	0.943**	0.876**	1.000	0.904**	0.929**
	W1W	0.996**	0.977**	0.979**	0.993**	0.960**	0.961**	0.983**	0.981**	0.904**	1.000	0.992**
	W2W	0.982**	0.955**	0.963**	0.988**	0.919**	0.921**	0.977**	0.954**	0.929**	0.992**	1.000
	TVB-N	0.960**	0.952**	0.933**	0.936**	0.998**	0.996**	0.913**	0.972**	0.765*	0.947**	0.901**
	TBARS	0.968**	0.943**	0.927**	0.955**	0.992**	0.984**	0.915**	0.959**	0.767*	0.950**	0.911**
	pH 值	0.644	0.599	0.646	0.691	0.494	0.5	0.683	0.591	0.775*	0.698	0.773*
	<i>L</i> *	-0.954**	-0.979**	-0.965**	-0.915**	-0.968**	-0.982**	-0.943**	-0.986**	-0.841*	-0.946**	-0.912**
	<i>a</i> *	-0.953**	-0.947**	-0.930**	-0.929**	-0.995**	-0.992**	-0.907**	-0.966**	-0.744	-0.936**	-0.886**
	<i>b</i> *	0.949**	0.957**	0.941**	0.920**	0.991**	0.993**	0.914**	0.974**	0.756*	0.934**	0.885**
	ΔE	0.954**	0.979**	0.965**	0.915**	0.968**	0.983**	0.943**	0.987**	0.839*	0.946**	0.912**
鳙鱼	W5S	0.957**	0.927**	0.911**	0.951**	0.800*	0.875**	0.882**	0.800*	1.000	0.920**	0.879**
	W1W	0.987**	0.993**	0.984**	0.981**	0.955**	0.987**	0.987**	0.940**	0.920**	1.000	0.988**
	W2W	0.967**	0.982**	0.976**	0.968**	0.962**	0.987**	0.982**	0.949**	0.879**	0.988**	1.000
	TVB-N	0.941**	0.961**	0.963**	0.929**	0.991**	0.991**	0.988**	0.983**	0.832*	0.971**	0.984**
	TBARS	0.902**	0.940**	0.918**	0.908**	0.992**	0.964**	0.982**	0.970**	0.788*	0.948**	0.965**
	pH 值	0.764*	0.814*	0.713	0.839*	0.796*	0.754	0.833*	0.752	0.767*	0.794*	0.812*
	<i>L</i> *	-0.899**	-0.909**	-0.937**	-0.852*	-0.967**	-0.962**	-0.942**	-0.981**	-0.764*	-0.918**	-0.909**
	<i>a</i> *	-0.918**	-0.936**	-0.956**	-0.890**	-0.987**	-0.984**	-0.968**	-0.989**	-0.782*	-0.949**	-0.960**
	<i>b</i> *	0.950**	0.967**	0.975**	0.932**	0.988**	0.996**	0.985**	0.984**	0.829*	0.975**	0.981**
	ΔE	0.897**	0.905**	0.944**	0.848*	0.961**	0.966**	0.936**	0.975**	0.753	0.919**	0.920**

从表 7 中可看出, 三种淡水鱼中生物胺与电子鼻传感器 W1W 和 W2W 的响应值具有极显著相关性 ($P < 0.01$), 相关系数高于 0.919, 与 W5S 响应值、TVB-N、TBARS、*L**、*a**、*b** 和 ΔE 均达到显著性相关水平。鳙鱼中生物胺 (腐胺、酪胺和精胺除外) 与 pH 值具有显著相关性 ($P < 0.05$), 相关系数高于 0.764, 但草鱼和罗非鱼生物胺与 pH 值无显著相关性。W5S 响应值与草鱼的 TVB-N 及 *a**

值表现出显著相关性 ($P < 0.05$), 与罗非鱼和鳙鱼的 TVB-N、TBARS 及色差指标达到显著相关性水平; W1W 和 W2W 响应值与三种淡水鱼的 TVB-N、TBARS、及色差指标均达到显著性相关水平; W1W 响应值与草鱼和罗非鱼的 pH 值无显著相关性, 但与鳙鱼 pH 值表现出显著相关性 ($P < 0.05$), 相关系数为 0.767。在进行新鲜度分析时, pH 仅作为参考, 需结合其他新鲜度指标。三种淡水鱼生物胺及

电子鼻传感器 W1W 和 W2W 的响应值与 TVB-N 具有极显著相关性 ($P < 0.01$), 而电子鼻传感器 W5S 与 TVB-N 具有显著相关性 ($P < 0.05$), 生物胺结合电子鼻传感器 W1W、W2W、W5S 的响应值可以用来判断淡水鱼的鲜度变化。

3 结论

分析了不同贮藏温度 (25 °C 和 4 °C) 三种淡水鱼 (草鱼、罗非鱼和鳊鱼) 的相关理化指标的变化情况, 三种鱼虽种类不同, 但在贮藏期间, 其理化指标都呈现出了相似的规律。随着贮藏时间的延长, TBARS 及 TVB-N 含量逐渐增加, pH 值呈现出先降后升的规律, 生物胺种类和含量增加, 电子鼻的响应值随之变大, b^* 值、 ΔE 逐渐增大, 而 L^* 值和 a^* 值整体趋势在下降; 相关性分析表明 25 °C 贮藏条件下淡水鱼特征生物胺 (腐胺、尸胺、组胺、和酪胺) 及电子鼻传感器 W5S 响应值与 TVB-N 显著相关 ($P < 0.05$), 4 °C 贮藏条件下淡水鱼生物胺及电子鼻传感器 W1W 和 W2W 的响应值与 TVB-N 具有极显著相关性 ($P < 0.01$); 根据电子鼻响应值及生物胺含量判定三种淡水鱼在 25 °C 贮藏条件下的货架期为 12 h, 在 4 °C 贮藏条件下的货架期为 6 d, PCA 分析可区分不同贮藏时间的样品, 电子鼻结合生物胺分析对淡水鱼新鲜度品质评价具有可行性。以上研究结果为我国淡水鱼的保鲜加工提供了理论依据。

参考文献

- [1] 中国渔业年鉴[J].北京:中国农业出版社,2022,3:2.
- [2] 刘舒彦,熊光权,李海蓝,等.加州鲈优势腐败菌的分离鉴定[J].现代食品科技,2019,35(11):120-125.
- [3] SALEM M, KENNEY P B, REXROAD C E, et al. Molecular characterization of muscle atrophy and proteolysis associated with spawning in rainbow trout [J]. Comparative Biochemistry and Physiology Part D: Genomics and Proteomics, 2006, 1(2): 227-237.
- [4] 陈东杰,姜沛宏,张长峰,等.基于电子鼻与统计学方法的海鲈鱼新鲜度品质预测[J].食品工业科技,2018, 39(17): 235-239.
- [5] MI H B, LI Y, WANG C, et al. The interaction of starch-gums and their effect on gel properties and protein conformation of silver carp surimi [J]. Food Hydrocolloids, 2021, 112: 106290.
- [6] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, GB5009.237-2016,食品安全国家标准食品pH值的测定[S].
- [7] LI H Y, WANG Y, ZHANG J X, et al. Prediction of the freshness of horse mackerel (*Trachurus japonicus*) using E-nose, E-tongue, and colorimeter based on biochemical indexes analyzed during frozen storage of whole fish [J]. Food Chemistry, 2023, 402(15): 134425.
- [8] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会,GB 5009.228-2016,食品安全国家标准食品中挥发性盐基氮的测定[S].
- [9] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, GB 5009.181-2016,食品安全国家标准食品中丙二醛的测定[S].
- [10] WANG H P, ZHANG H W, LIU S T, et al. Analysis of biogenic amine in dry sausages collected from northeast China: From the perspective of free amino acid profile and bacterial community composition [J]. Food Research International, 2022, 162(8): 112084.
- [11] BU Y, HAN M L, TAN G Z, et al. Changes in quality characteristics of southern bluefin tuna (*Thunnus maccoyii*) during refrigerated storage and their correlation with color stability [J]. LWT-Food Science and Technology, 2022, 154(15): 112715.
- [12] 钟萍,陈鲜丽,罗威,等.不同贮藏温度对鱼肉嫩度和菌落总数的影响研究[J].食品研究与开发,2021,42(7):45-49.
- [13] 黄卉,郑陆红,李来好,等.不同预冷温度对鲈鱼冰藏期间质构和色差的影响[J].食品工业科技,2018,39(24):302-308.
- [14] SINGH A, BENJAKUL S, ZHOU P, et al. Effect of squid pen chitooligosaccharide and epigallocatechin gallate on discoloration and shelf-life of yellowfin tuna slices during refrigerated storage [J]. Food Chemistry, 2021, 351(30): 129296.
- [15] LAN W Q, LANG A, ZHOU D P, et al. Combined effects of ultrasound and slightly acidic electrolyzed water on quality of sea bass (*Lateolabrax japonicus*) fillets during refrigerated storage [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2021, 81: 105854.
- [16] 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.
- [17] 陈依萍,崔文萱,高瑞昌,等.冷藏与微冻贮藏过程中鲟鱼肉品质变化[J].渔业科学进展,2020,41(1):178-186.
- [18] LI C, AL-DALALI S, WANG Z P, et al. Investigation of volatile flavor compounds and characterization of aroma-active compounds of water-boiled salted duck using GC-MS-O, GC-IMS, and E-nose [J]. Food Chemistry, 2022, 386(30): 132728.
- [19] TAN J, XU J. Applications of electronic nose (e-nose) and electronic tongue (e-tongue) in food quality-related properties determination: A review [J]. Artificial Intelligence in Agriculture, 2020, 4:104-115.
- [20] LAN Y, SHANG Y B, SONG Y, et al. Changes in the

- quality of superchilled rabbit meat stored at different temperatures [J]. *Meatscience*, 2016, 117: 173-181.
- [21] WANG B, YANG H Y, YANG C, et al. Prediction of total volatile basic nitrogen (TVB-N) and 2-thiobarbituric acid (TBA) of smoked chicken thighs using computer vision during storage at 4 degrees C [J]. *Computers and Electronics in Agriculture*, 2022, 199: 107170.
- [22] 吴玉婷, 谢超, 周卓颖, 等. 不同温度贮藏过程中鳊鱼品质及生物胺的变化研究[J]. *食品研究与开发*, 2022, 43(19): 96-102.
- [23] SUN X, GUO X, JI M, et al. Preservative effects of fish gelatin coating enriched with CUR/ β CD emulsion on grass carp (*Ctenopharyngodon idellus*) fillets during storage at 4 °C [J]. *Food Chemistry*, 2019, 272: 643-652.
- [24] SUN Y Y, HUA Q, TIAN X Y, et al. Effect of starter cultures and spices on physicochemical properties and microbial communities of fermented fish (Suanyu) after fermentation and storage [J]. *Food Research International*, 2022, 159: 111631.
- [25] DAI W L, GU S Q, XU M J, et al. The effect of tea polyphenols on biogenic amines and free amino acids in bighead carp (*Aristichthys nobilis*) fillets during frozen storage [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2021, 150: 111933.
- [26] LIU B, CAO Z N, QIN L H, et al. Investigation of the synthesis of biogenic amines and quality during high-salt liquid-state soy sauce fermentation [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2020, 133: 109835.
- [27] ZHAO X, CHEN L, WONGMANEEPRATIP W, et al. Effect of vacuum impregnated fish gelatin and grape seed extract on moisture state, microbiota composition, and quality of chilled seabass fillets [J]. *Food Chemistry*, 2021, 354(30): 129581.
- [28] 尤娟, 郭丹婧, 熊善柏, 等. 贮藏温度和时间对鳊鱼肌肉鲜度及生物胺含量的影响[J]. *食品安全质量检测学报*, 2016, 7(9): 3608-3614.
- [29] HOUICHER A, BENSID A, REGENSTEIN JM, et al. Control of biogenic amine production and bacterial growth in fish and seafood products using phytochemicals as biopreservatives: A review [J]. *Food Bioscience*, 2021, 39: 100807.