

基于电子舌快速检测冷藏双斑东方鲀的新鲜度

贾哲¹, 陈晓婷², 潘南², 蔡水淋², 张怡¹, 刘智禹²

(1. 福建农林大学食品科学学院, 福建福州 350000)(2. 福建省水产研究所国家海水鱼类加工技术研发分中心(厦门) 福建省海洋生物增殖与高值化利用重点实验室, 福建厦门 361000)

摘要: 为研究双斑东方鲀在冷藏过程中滋味物质的变化规律, 并建立一种快速检测冷藏双斑东方鲀的新鲜度的方法, 本文通过对不同冷藏期(0℃和4℃)双斑东方鲀的滋味物质进行测定分析, 并以菌落总数(TVC)的测定结果为鱼肉新鲜度的判别标准, 电子舌传感器响应值为因变量, 运用偏最小二乘法(PLSR)和多元线性回归(MLR)法建立能够用于区分不同冷藏期双斑东方鲀新鲜度的TVC预测模型, 并对模型进行验证。结果表明PLSR和MLR模型都能对不同冷藏时期鱼肉的新鲜度进行预测, 其中MLR模型的拟合度较高, 0℃和4℃组TVC预测模型的训练集(R^2)分别为0.98和0.99, 预测集的决定系数(R_v^2)为0.97和0.99, 训练集的均方根误差(RMSEV)为0.40和0.08, 预测集的均方根误差(RMSEP)为0.44和0.08; 外部验证结果显示, 该模型测试集的正确率为100%, 具有较好的预测能力。以上结果表明电子舌技术可做为双斑东方鲀在冷藏过程中新鲜度的快速检测方法。

关键词: 双斑东方鲀; 游离氨基酸; ATP及其关联物; 电子舌; 新鲜度; 快速检测

文章编号: 1673-9078(2021)05-220-229

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2021.5.0994

The Freshness of Frozen *Fugu bimaculatus* Detected by Electronic Tongue

JIA Zhe¹, CHEN Xiao-ting², PAN Nan², CAI Shui-lin², ZHANG Yi¹, LIU Zhi-yu²

(1.College of Food Science and Technology, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350000, China)

(2.Fisheries Research Institute of Fujian, National Research and Development Center for Marine Fish Processing (Xiamen), Key Laboratory of Cultivation and High-value Utilization of Marine Organisms in Fujian Province, Xiamen 361000, China)

Abstract: In order to study the changes of taste substances of *Fugu bimaculatus* during cold storage, a rapid method to detect the freshness of *Fugu bimaculatus* during cold storage (0℃ and 4℃) was established. The results of total bacterial count (TVC) were used as the criterion of fish freshness, and the response value of electronic tongue sensor was used as the dependent variable. The partial least squares (PLSR) and multiple linear regression (MLR) methods were used to establish the TVC prediction model, which can be used to distinguish the freshness of *Fugu bimaculatus* in different cold storage periods, and the model was verified. The results showed that both PLSR and MLR models can predict the freshness of fish at different refrigeration periods, but the MLR model had a better fit. The training sets (R^2) of the TVC prediction models for the 0℃ and 4℃ groups were 0.98 and 0.99, respectively. The coefficient of determination (R_v^2) of the prediction set was 0.97 and 0.99, the root means square error (RMSEV) of the training set was 0.40 and 0.08, and the root mean square error (RMSEP) of the prediction is 0.44 and 0.08. External verification results showed that the accuracy of the model test set was 100%, and it had a good predictive ability. The above results showed that the electronic tongue technology could be used as a rapid detection method for the freshness of the *Fugu bimaculatus* in the cold storage process. Taken together, these results suggest that electronic tongue technology can be used as a rapid detection method for the freshness of the *Fugu bimaculatus* in the cold storage process.

引文格式:

贾哲,陈晓婷,潘南,等.基于电子舌快速检测冷藏双斑东方鲀的新鲜度[J].现代食品科技,2021,37(5):220-229

JIA Zhe, CHEN Xiao-ting, PAN Nan, et al. The freshness of frozen *Fugu bimaculatus* was detected by electronic tongue [J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(5): 220-229

收稿日期: 2020-10-28

基金项目: 福建省种业创新与产业化工程项目(2017FJSGZY03); 福建省海洋渔业结构调整专项(2017HTJG07)

作者简介: 贾哲(1995-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品加工与安全

通讯作者: 张怡(1975-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 食品科学与工程; 共同通讯作者: 刘智禹(1972-), 男, 博士, 教授级高工, 研究方向: 水产品加工与综合利用

Key words: *Fugu bimaculatus*; free amino acids; ATP and its related substances; electronic tongue; freshness; rapid detection

双斑东方鲀 (*Fugu bimaculatus*), 是我国福建省东方鲀的养殖种类之一, 新鲜的养殖双斑东方鲀滋味鲜美、风味独特, 但因其含有丰富的水分、蛋白质和不饱和脂肪酸, 在贮藏加工过程中极易氧化变质, 从而导致其特有的滋味逐渐变差。目前, 鱼类鲜度检验的方法主要有感官评价、菌落总数、理化指标检测(如 K 值、总挥发性盐基氮等)等, 其中感官评价较为快速、简便, 但易受主观因素的影响, 具有一定的局限性, 理化指标能准确反映鱼体的鲜度但对检测人员专业要求高, 且操作繁琐、耗时较长, 难以实现实时检测^[1-4], 因此, 探究一种快速又准确的冷藏双斑东方鲀新鲜度评价体系具有重要意义。

电子舌 (Electronic Tongue, ET) 是一种利用多传感阵列测量未知样品的特征响应信号, 通过信号模式识别及专家系统学习识别, 对样品进行定性或定量分析的新型现代化分析检测仪器^[5,6]。电子舌因其具有快速准确、操作简单等优点而被广泛应用; 韩剑众^[7]等人发现电子舌不仅可以有效区分淡水鱼(鲈鱼、鳊鱼、鲫鱼)和海水鱼(马鲛鱼、小黄鱼、鲳鱼)还能较准确地表征其新鲜度的变化; 韩方凯^[8]等利用电子舌技术对 4℃ 下不同冷藏天数的鲳鱼进行检测, 并构建了 K 最近邻判别模型和 BP 人工神经网络模型来评价鲳鱼新鲜度。以上研究结果表明利用电子舌技术判别鱼类新鲜度具有可行性, 但将电子舌技术应用于不同冷藏期双斑东方鲀新鲜度的评价, 并构建预测模型的研究鲜见报道。

因此, 本文以新鲜双斑东方鲀为研究对象, 通过研究其在冷藏过程中的 TVC、游离氨基酸、ATP 及其关联物、以及鱼肉滋味轮廓的变化规律, 建立双斑东方鲀新鲜度鉴别模型, 并探讨电子舌技术用于快速评定不同冷藏期的双斑东方鲀新鲜度的可能性。以期以电子舌技术在水产品鲜度评价中的应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

鲜活双斑东方鲀购于福建省漳州市漳浦县佛昙镇, 重约 200±50 g。

ATP 标准品, 美国 Sigma 公司; 氨基酸, 混标和光纯药工业株式会社; 甲醇, ASC; 盐酸, 莱阳市康德化工有限公司; 菌落总数测试片, 绿洲生化; 其他试剂均为国产 AR 级。

1.1.2 主要仪器设备

电子天平赛多利斯科学仪器北京有限公司; HWS-28 型电热恒温水浴锅, 一恒科学仪器有限公司; 5804R 离心机, 艾本德中国有限公司; Waters e2695 高效液相色谱仪, 美国 Waters ACQUITY H-CLASS/TUV; TS-5000Z 型电子舌系统, 日本 Insent 公司; LA8080 氨基酸自动分析仪, 日本株式会社日立高新技术科学。

1.2 试验方法

1.2.1 原料处理

双斑东方鲀处理方法参考 SC/T 3033-2016《养殖暗纹东方鲀、冻品加工操作规范》^[9]并略作修改。鲜活双斑东方鲀, 剖腹、去腮、去内脏后, 清洗沥干后装入自封袋后, 于 4℃ 和 0℃ 冰箱保存, 隔天进行各项指标的测定分析。

1.2.2 菌落总数的测定

参考 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》^[10]进行测定, 称取鱼肉 25 g, 用无菌剪刀剪碎, 加入 225 mL 生理盐水中, 均质 1 min 后制成 1:10 的悬浊液, 选择合适的稀释梯度, 涂布于菌落总数测试片, 于 30±2℃ 培养箱中培养 48 h。

1.2.3 游离氨基酸的测定

将整条鱼鱼肉搅碎后称取 20 g 样品于离心管中, 加入 0.02 mol/L 盐酸定容。净化: 分别加入 5 mL 甲醇, 5 mL 水, 对 C18 前处理小柱进行活化, 加入 2.5 mL 样品, 再加 1.5 mL 0.02 mol/L 盐酸, 过柱后的样品用 0.02 mol/L 盐酸定容到 5 mL, 过 0.45 μm 滤膜后上机。

色谱柱: 磺酸型阳离子树脂分离柱, 波长: 570 nm 和 440 nm, 进样量: 20 μL, 反应温度: 135±5℃。

1.2.4 ATP 及其关联物的测定

将整条鱼鱼肉搅碎后称取 5.00 g 碎鱼肉加入 20 mL 10% 的高氯酸, 涡旋振荡 1 min, 4℃、8000 r/min 离心 10 min, 取上清液, 加 5 mL 5% 高氯酸溶液提取沉淀物中的待测物, 合并上清液, 用氢氧化钠溶液调 pH 至 4.0~4.2, 4℃ 超纯水定容至 50 mL, 0.22 μm 微孔滤膜过滤, 4℃ 下保存待测。

1.2.5 电子舌测定

将整条鱼鱼肉搅碎后取 25 g 碎鱼肉加 50 mL 去离子水, 涡旋振荡 30 s, 煮沸 30 min, 冷却后过滤, 滤液于 4℃ 下 8000 r/min 离心 10 min, 取适量上清液进

行分析测定。

1.6 数据分析与模型构建

应用 SPSS 22.0、Unscrambler 10.4 和 Origin 9.5 对电子舌传感器响应值和 TVC 进行分析、绘图,并建立偏最小二乘法 (PLSR) 和多元线性回归 (MLR) 预测模型,以训练集和预测集的相关系数 (R_C 和 R_P)、均方根误差 (RMSEP) 作为评价模型优劣的指标,然后将测试集代入模型,预测样本的 TVC,并根据双斑东方鲀鲜度等级的评价结果来判断该的准确性。

1.7 数据分析

理化和电子舌信息数据均使用 SPSS 22.0 进行差异性显著分析 (t 检验) 统计分析和 Pearson 相关性分析,PCA 和相关性分析均由 SPSS 22.0 完成,PLS 和 MLR 分析均由 Unscrambler version 10.4 软件完成,并由 Origin 9.5 和 TBtools 0.665 软件进行绘图,Excel 绘制表格。

2 结果与讨论

2.1 菌落总数的测定

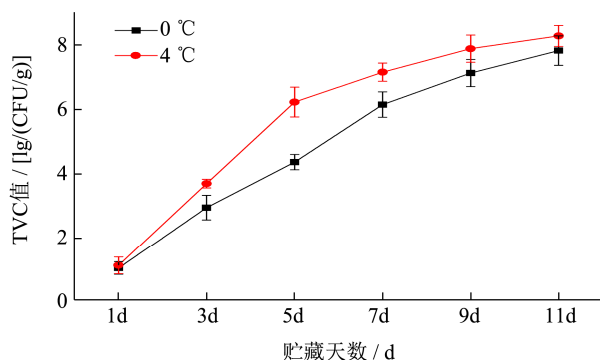


图1 双斑东方鲀冷藏过程中菌落总数的变化

Fig.1 Changes in the TVC value of *Fugu bimaculatus* during chilled storage

冷藏过程中河鲀鱼肉菌落总数 (TVC) 的变化如图1所示,在 0 °C 和 4 °C 贮藏 1 d 后河鲀鱼皮的 TVC 值分别为 1.05、1.13 lg(CFU/g),随着贮藏时间的增加,两组的 TVC 值均逐渐上升,其中 4 °C 冷藏条件下菌落总数的增加速率显著 ($p < 0.05$) 大于 0 °C 贮藏组。参考无公害水产品 TVC 值可接受上限要求 6 lg(CFU/g)^[11],将双斑东方鲀新鲜度划分为新鲜 0~2 lg(CFU/g)、较新鲜 2~6 lg(CFU/g)、和腐败 ≥ 6 lg(CFU/g) 三类,在 0 °C 条件下,双斑东方鲀鱼肉 1 d 为新鲜状态;2~5 d 为较新鲜,仍可食用;7 d 开始进入腐败阶段。4 °C 冷藏组于 5 d 开始进入腐败阶段,由此判断双

斑东方鲀鱼肉在 0 °C 和 4 °C 条件下的货架期分别为 5 d 和 7 d。刘欣荣^[12]发现 4 °C 冷藏过程中红鳍东方鲀的最佳食用期为 1~5 d,其中 TVC 呈上升趋势,于第 5 d 高出水产品国家标准规定的可食用界限 5.0 lg(CFU/g),与本文的研究结果相似。

2.2 游离氨基酸含量的变化

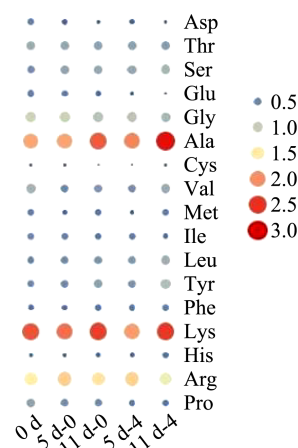


图2 双斑东方鲀冷藏过程中游离氨基酸含量变化热图

Fig.2 Heat map of changes in the free amino acids contents of

Fugu bimaculatus during chilled storage

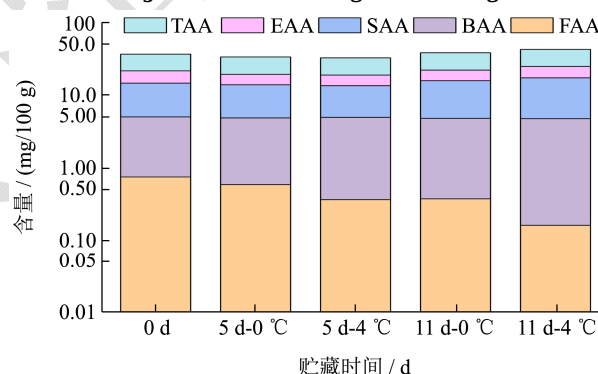


图3 双斑东方鲀冷藏过程中游离氨基酸含量变化

Fig.3 Changes in the free amino acids contents of *Fugu*

bimaculatus during chilled storage

游离氨基酸 (FAA) 是鱼肉中非蛋白氮、滋味物质和风味前体物质的重要组成部分^[13,14],其含量、种类及各种氨基酸之间的相对平衡与鱼肉的滋味密切相关^[15],具有酸、甜、苦、鲜等味道,但因鲜活水产品的肌肉组织呈微碱性,无法察觉到酸味,故一般分为鲜、甜和苦 3 类^[16]。由图2和图3可知,新鲜双斑东方鲀肌肉中游离氨基酸不仅含量高,种类也较多,一共有 17 种氨基酸,总游离氨基酸含量 (TAA) 约为 14.88 mg/kg,必需氨基酸 (EAA) 约为 6.86 mg/kg;其中甜味氨基酸含量 (SAA) 较高,约为 9.47 mg/kg,其次为苦味氨基酸 (BAA) > 鲜味氨基酸 (FAA),有研究表明甜味是水产食品的一个主要特征味道,不仅

能产生令人愉快的风味还可以减轻苦味^[17,18]。鱼肉中赖氨酸(Lys)、丙氨酸(Ala)、精氨酸(Arg)和甘氨酸(Gly)的含量较高,分别占总游离氨基酸的26.56%、17.93%、12.10%和7.20%, Gly、Ala属于鲜味氨基酸(DAA), Gly和Ala是甜味的特征氨基酸^[19], Arg具有增加呈味复杂性和提高鲜度的作用^[20], Lys可以提高人体对其他营养物质的吸收利^[21], 郭芮等发现红鳍东方鲀鱼肉中也含有丰富的Lys^[22]; 0℃和4℃条件下冷藏5d后, TAA、FAA、SAA、EAA含量下降, BAA上升, Ala和Arg含量增加, Lys和Gly含量减少, 其中4℃组的变化幅度略大于0℃组; 随着冷藏时间的延长, Ala和Lys含量增加, Arg和Gly含量逐渐下降, 冷藏11d后, FAA含量下降, 约占TAA的2.32%和0.91%, BAA含量持续上升, 说明FAA含量的减少和BAA的增加可能是贮藏后期鱼肉口感风味下降的重要原因之一, 且0℃组贮藏有利于减缓鱼肉中氨基酸的变化, 较好的保持鱼肉滋味和品质, 与陈燕婷^[23]等研究结果相似。

2.3 呈味氨基酸分析

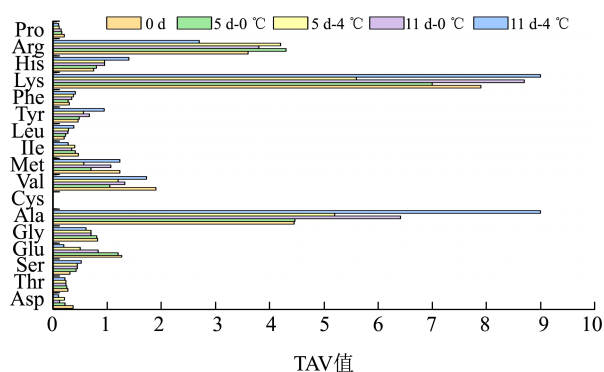


图4 双斑东方鲀冷藏过程中游离氨基酸含量变化

Fig.4 Changes in the free flavor amino acid contents of *Fugu bimaculatus* during

鱼肉滋味的鲜美程度与游离氨基酸的含量和组成密切相关^[24], 由于其含量在冷藏过程中发生较大变化, 且不同氨基酸的阈值存在差异, 故仅凭游离氨基酸含量的变化并不能准确分析鱼肉在冷藏过程中氨基酸的变化与其滋味之间的关系, 因此使用TAV值对其进行分析。TAV值指游离氨基酸对滋味的贡献度, 当其大于1时, 表示该氨基酸对样品滋味有贡献, 小于1则没有贡献^[25-27]。由图4可知, 鲜鱼整体滋味的贡献较大的氨基酸为: Lys>Ala>Arg>Val>Glu>Met, Glu是鲜味氨基酸, Lys是既有苦味, 又有甜味的氨基酸, Ala为甜味氨基酸, Val、Met和Arg是苦味氨基酸, 其中Arg只在浓高度时呈苦味, 在较低浓度时其本身的苦味可被其他成分掩盖并转变成风味增强剂^[28]。冷

藏中期, 0℃组和4℃组鱼肉滋味的主要贡献物质分别是Lys>Ala>Arg>Glu>Val和Lys>Ala>Arg>Val; 随着冷藏时间的延长, 两组样品中Glu的含量逐渐下降且小于其阈值; Val和Arg含量虽然较小但仍大于其阈值, Ala、Lys和Met逐渐增加, 且4℃组显著大于0℃组($p<0.05$); 冷藏末期, Lys>Ala>Arg>Val>Met和Lys=Ala>Arg>Val>His(苦味)>Met分别为0℃组和4℃组鱼肉主要呈味物质, 说明鱼肉在冷藏过程中鲜甜味逐渐下降, 苦味逐渐增加, 鱼肉风味逐渐变差。

2.4 双斑东方鲀冷藏过程中ATP及其关联物的变化

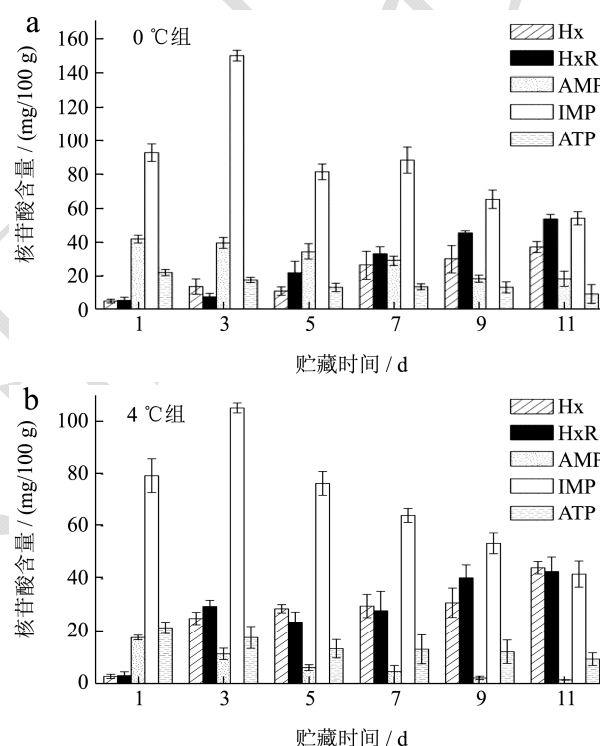


图5 双斑东方鲀冷藏过程中ATP关联化合物的变化

Fig.5 Changes in levels of ATP and related compounds in *Fugu bimaculatus* during refrigerated storage

三磷酸腺苷(ATP)及其关联物是核苷酸的重要组成部分^[29], 也是影响鱼类风味的重要的物质之一。鱼类死后其体内的ATP依次降解为ADP、AMP、IMP、HxR、Hx, 其中IMP是重要的鲜味物质^[30], 与谷氨酸共存时具有鲜味增效的作用, 同时IMP对咸味、酸味、苦味及腥味有抑制作用, 即有味觉缓冲作用^[31,32], 当IMP发生降解时, 会生成具有苦味、涩味的Hx和HxR。有研究认为GMP具有鲜味, 其味道强度约是IMP的2.3倍^[33], Fuke等人发现AMP与IMP也具有协同增鲜作用^[34]。

由图5可知, 贮藏1d时, 两组(4℃和0℃)

样品中 IMP 含量最高,分别为 79.37 $\mu\text{mol/g}$ 和 92.88 $\mu\text{mol/g}$, 约占总量的 63.91%和 55.42%。在冷藏过程中,两组鱼肉中 IMP 先增加后减少,与 Zhan^[35]等研究结果一致;HxR 和 Hx 含量不断增加;AMP 先增加后减少,这一结果与付奥^[36]等人对冷藏草鱼 AMP 含量变化规律的研究结果一致;ATP 含量与贮藏时间呈负相关性,始终呈下降趋势,其中,4 $^{\circ}\text{C}$ 组 ATP 及其关联物含量的变化幅度较 0 $^{\circ}\text{C}$ 组大。以上结果说明,鱼肉在冷藏过程中 ATP 发生了降解,虽然 ATP 在降解同时也存在 Adr 途径,但 HxR 和 Hx 含量逐渐增加,表明双斑东方鲀的鲜度开始下降^[37]。

鱼肉中 ATP 含量不断降低,可能与 ATP 的合成速率以及 ATP 酶的活性有关。IMP 含量和 AMP 在 3d 上升至最大值,随后不断降低,这说明在贮藏的前 3 d, ATP 通过 ADP、AMP 降解为 IMP 的速率大于 IMP 降解为 HxR 的速率,随着贮藏时间的增加,IMP 磷酸水解酶活性和微生物数量逐渐增加,IMP 降解速率逐渐大于 ATP 降解速率,从而导致 IMP 含量降低,HxR 和 Hx 含量不断增加^[38]。有研究表明 HxR 降解所需的核苷酸磷酸化酶主要来自细菌,随着贮藏时间的延长,鱼肉中微生物不断增加,该酶的积累量逐渐上升,从而加快了 Hx 的上升速率^[39,40]。在贮藏过程中,0 $^{\circ}\text{C}$ 组 Hx 含量较 4 $^{\circ}\text{C}$ 组低,HxR 含量高于 4 $^{\circ}\text{C}$ 组,这可能与 0 $^{\circ}\text{C}$ 的温度更低,对微生物的抑制力更强有关。

2.5 电子舌响应值分析

双斑东方鲀在 4 $^{\circ}\text{C}$ 和 0 $^{\circ}\text{C}$ 贮藏期间电子舌对鱼肉味觉响应值测定结果如图 6 所示。由图可知,在整个冷藏过程中,0 $^{\circ}\text{C}$ 组和 4 $^{\circ}\text{C}$ 组 8 个传感器的响应轮廓大致相似,但响应值存在较大差异,说明不同传感器对不同贮藏时期的鱼肉的敏感度不同。贮藏 1 d,两组鱼肉鲜味的响应信号值最高且高于无味点(无味点即参比溶液的味觉值,一般设为零点),这表明贮藏初期双斑东方鲀主要呈鲜味,随着冷藏时间的增加,鱼肉的鲜味下降,苦味和酸味增加,鱼肉滋味逐渐变差。

如图 7 所示,4 $^{\circ}\text{C}$ 和 0 $^{\circ}\text{C}$ 组贮藏过程中鲜味的信号强度总体呈下降趋势,贮藏 11 d 后,分别下降了 61.98%和 48.53%,酸味的信号强度显著性增加,由贮藏初期的-2.73 和-3.15 增加至 18.43 和 15.52,苦味呈现微弱的上升趋势,由-1.99、-1.48 上升至 2.16 和 1.18,这表明双斑东方鲀贮藏后期主要呈酸味和苦味,且鲜味、苦味信号强度的变化这与鲜味氨基酸和苦味氨基

酸的变化趋势一致。有研究表明,水产品中的鲜味物质主要包括谷氨酸单钠、天冬氨酸单钠、5'-单磷酸鸟苷二钠(GMP)和 5'-单磷酸腺苷二钠(AMP)和某些小肽等物质^[41],双斑东方鲀在冷藏过程中,天冬氨酸、谷氨酸和 AMP 均显著性降低($p<0.05$),这说明鱼肉贮藏过程中鲜味受氨基酸和呈味核苷酸含量变化的影响。新鲜的水产品通常没有苦味^[41],贮藏后期鱼肉苦味的上升可能与亮氨酸、组氨酸、丙氨酸等苦味氨基酸以及具有苦味的 Hx 的增加有关,酸味的增加可能与组氨酸等的增加有关。

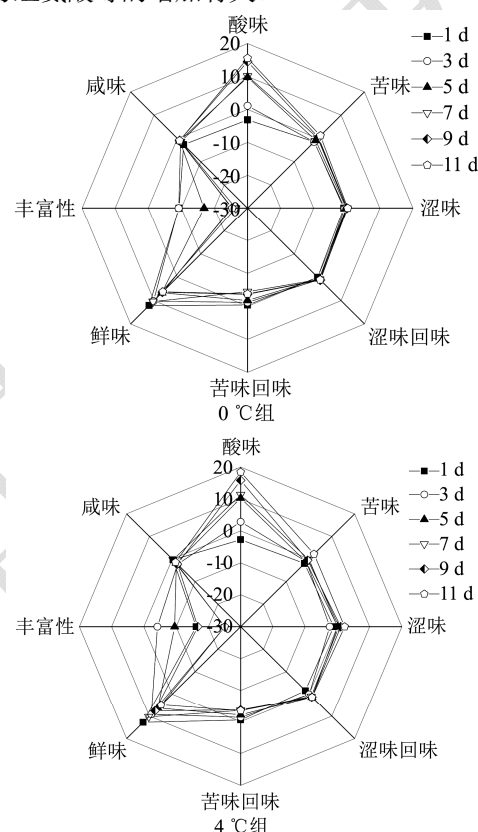
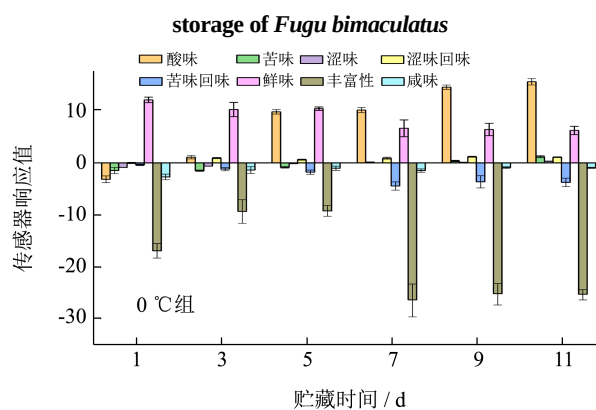


图 6 双斑东方鲀冷藏过程中的电子舌响应雷达图

Fig.6 Electronic tongue response radar maps during cold



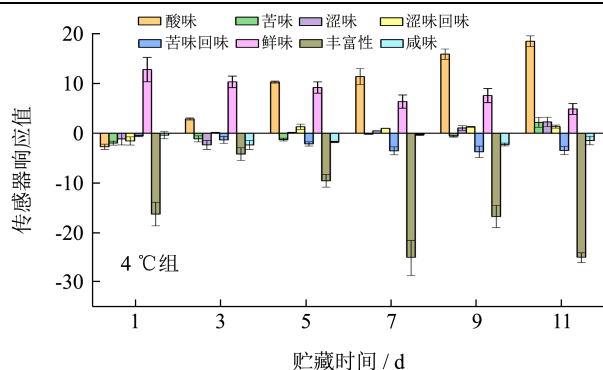


图7 双斑东方鲀冷藏期间滋味指标单因素方差分析

Fig.7 ANOVA for taste indicators of *Fugu bimaculatus* during refrigerated storage

2.6 基于电子舌响应值的 PCA 分析

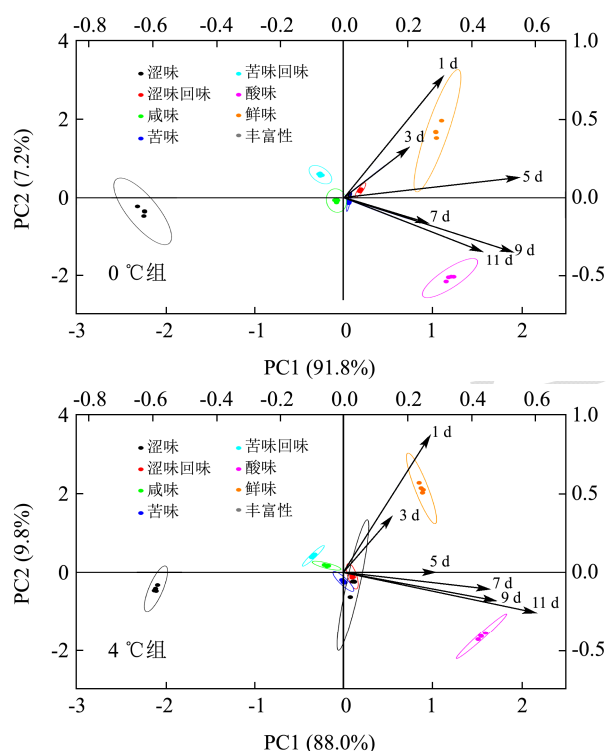


图8 双斑东方鲀在冷藏过程中味觉传感器的主成分分析图

Fig.8 PCA results of taste sensors of different coldstorage of *Fugu bimaculatus*

PCA 分析是一种利用降维的方式将样本数据转换成少数几个不相关的综合指标的多元统计分析方法, 易宇文^[42]等通过对电子舌检测结果进行 PCA 分析, 发现不同储藏期鲢鱼的鲜度都能被其有效识别, 且前两个主成分的累计贡献率为 95.19%。因此, 本文利用 spss 22.0 对不同冷藏时间双斑东方鲀鱼肉的电子舌响应值进行 PCA 分析, 以 PC1 为横坐标、PC2 为纵坐标绘制 PCA 分析结果图 (图 8)。由图可知, 4 °C 和 0 °C 组前两个主成分总贡献率分别为 98.30% 和 98.90%, 且不同冷藏时期鱼肉的滋味特征都得到了很

好区分, 冷藏 1 d 位于左下角且与其他冷藏时期相隔较远, 3 d 和 5 d 分布于 PC1 负半轴区域, 7 d、9 d 和 11 d 分布于 PC1 正半轴, 其中, 冷藏 3 d 和 5 d 的鱼肉在 PCA 分布上较接近, 7 d、9 d 和 11 d 较接近, 说明冷藏 3 d 与 5 d 滋味特征较相似, 7 d~11 d 滋味特征差异较小。

结合因子载荷图 (图 9) 可知, 两组鱼肉在冷藏初期 (1 d) 主要呈鲜味, 0 °C 组冷藏 3 d~5 d 主要滋味特征为鲜味、涩味, 冷藏 7 d~11 d 鲜味逐渐变弱, 苦味和酸味逐渐增强; 4 °C 组冷藏前 3 d 鱼肉的滋味主要呈鲜味, 5 d~11 d 鱼肉的鲜味较弱, 苦味和酸味增强, 鱼肉滋味品质逐渐变差, 以上结果说明 0 °C 和 4 °C 的冷藏 7 d 和 5 d 时双斑东方鲀的滋味品质发生了较大变化。TVC 测定结果显示双斑东方鲀鱼肉在 0 °C 和 4 °C 条件下的货架期分别是 7 d 和 5 d, 与电子舌的检测结果相互印证, 说明电子舌技术可用于双斑东方鲀在冷藏过程中的鲜度等级的检测鉴定。

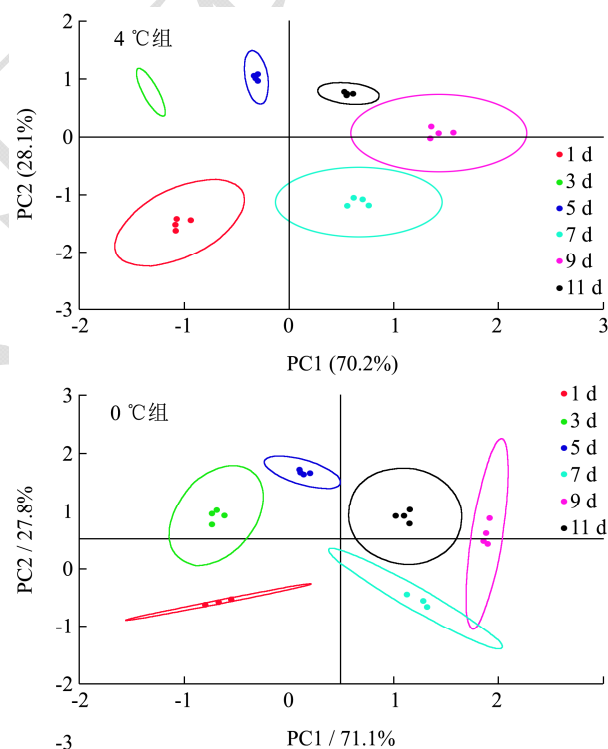


图9 双斑东方鲀在冷藏过程中的主成分分析图

Fig.9 PCA results of different coldstorage of *Fugu bimaculatus*

2.7 TVC、ATP 及其关联物和电子舌传感器响应值的相关性分析

对 TVC、ATP 及其关联物和电子舌传感器响应值进行相关性分析, 结果显示 (图 10), 除咸味和丰富性 2 根传感器外, 其他 6 根传感器的响应值和 TVC、ATP 及其关联物均具有不同程度的相关性 ($p < 0.05$), 说明可使

用电子舌检测双斑东方鲀在冷藏过程中的鲜度变化。

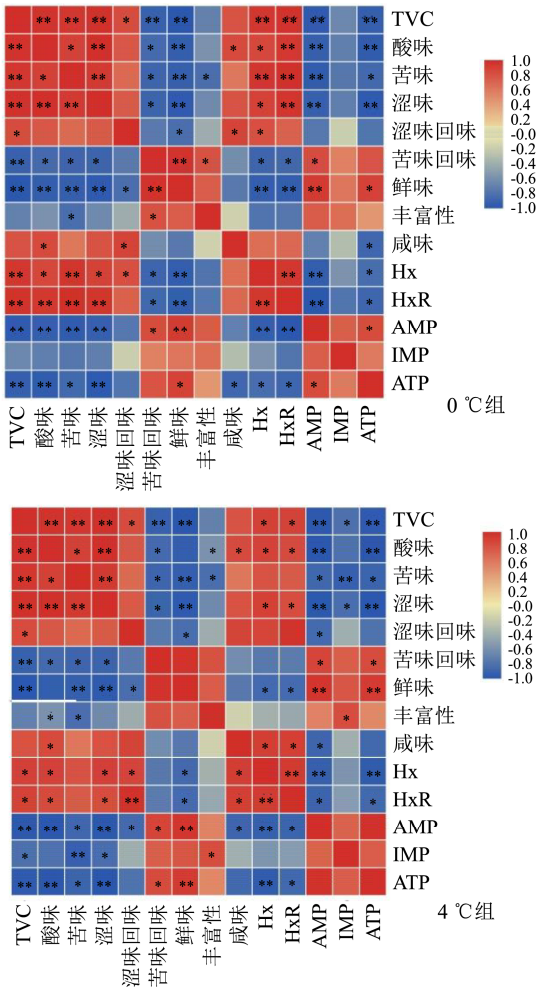


图 10 双斑东方鲀冷藏期间电子舌和 TVC、ATP 及其关联物的相关性分析

Fig.10 The correlation among electronic tongue and TVC、ATP and related compounds of *Fugu bimaculatus* during chilled storage

2.8 电子舌传感器响应信号与 TVC 建模分析

2.8.1 预测模型的建立

表 1 基于 PLSR 和 MLR 的预测模型效果比较

Table 1 Comparison of PLSR and MLR model performance

组	建模方法	最佳因子个数	训练集		预测集	
			R_c^2	RMSECV	R_v^2	RMSEP
0 °C	PLSR	8	0.96	0.50	0.95	0.55
	MLR	7	0.98	0.40	0.97	0.44
4 °C	PLSR	7	0.97	0.14	0.96	0.17
	MLR	7	0.99	0.08	0.99	0.08

2.8.2 定性判别不同冷藏时间双斑东方鲀的新鲜度

为验证双斑东方鲀 TVC 定量预测模型的准确性, 随机选取 12 个未参与建模的样品, 比较预测 TVC 值

为进一步利用电子舌技术检测双斑东方鲀的新鲜度, 本研究采用 kennard-stone 法将 139 个有效样本划分为训练集 (90 个) 与预测集 (49 个), 并以 8 个传感器响应值作为自变量, 通过预测残差总和 (PRESS) 确定最佳主因子数后, 分别建立 TVC 的偏最小二乘回归 (PLSR) 和多元线性回归 (MLR) 的 TVC 定量预测模型, 结果见表 1。

有表可知, 0 °C 和 4 °C 组 MLR 预测模型的训练集和预测集的决定系数 (R_c^2 和 R_v^2) 均大于 PLSR 预测模型, 均方根误差 (RMSEP) 小于 PLSR 预测模型, 说明 MLR 预测模型的稳定性高于 PLSR 模型。因此, 本文选择 MLR 法构建双斑东方鲀在冷藏过程中过程中的 TVC 预测模型, 结果如图 11 所示。

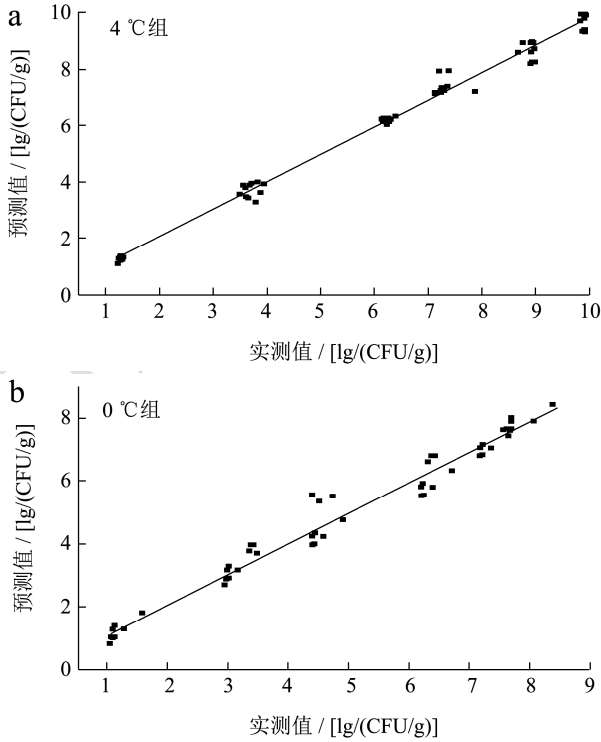


图 11 TVC 预测值与实测值散点图

Fig.11 Scatter plots of TVC predicted value and true value

与真实测定 TVC 值的双斑东方鲀新鲜度评价结果, 结果见图 12。由图可知, 预测 TVC 值对双斑东方鲀鲜度等级的评价结果与实测 TVC 值的评价结果一致, 说明该模型准确度较高, 能够用于双斑东方鲀冷藏过

程中新鲜度的检测。

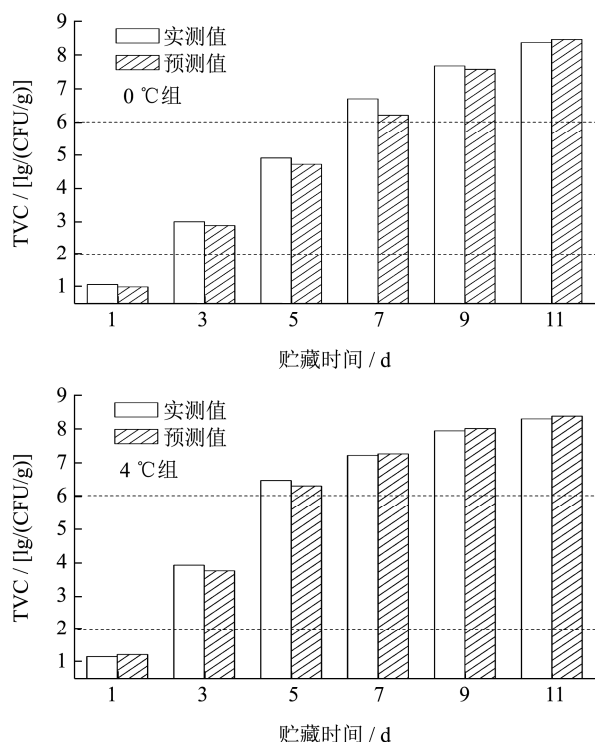


图 12 基于 TVC 预测值和实测值双斑东方鲀新鲜度分级

Fig.12 Grading the salmon based on predicted/measured TVC content of *Fugu bimaculatus*

3 结论

本研究通过使用电子舌、氨基酸自动分析仪和高效液相色谱仪对不同冷藏 (0 °C 和 4 °C) 时期的双斑东方鲀的滋味成分进行分析, 并对电子舌传感器响应值与 TVC、ATP 及其关联物进行相关性分析。结果表明, 不同冷藏期双斑东方鲀的滋味均主要由鲜味、苦味、涩味、咸味、酸味组成, 随着冷藏时间的延长, 其滋味逐渐变差, 品质不断下降。在冷藏过程中, 两组 (0 °C 和 4 °C) 鱼肉的 TVC 随着冷藏时间的增加呈上升趋势, 并于 7 d 和 5 d 达到检出上限 6.15 lg(CFU/g) 和 6.23 lg(CFU/g); 新鲜鱼肉主要呈鲜甜略带苦味, 随着时间的增加, 鲜味物质含量逐渐下降 (如 Glu、IMP 等), 苦味物质增加 (如 His、Hx 等), 其中, 贮藏末期 (11 d) 时两组 (0 °C 和 4 °C) 鱼肉 FAA 含量较初期 (1 d) 分别减少了 0.37 mg/100 g 和 0.58 mg/100 g, IMP 下降了 47.95% 和 41.58%, His 增加了 28.37 mg/100 g 和 86.67 mg/100 g, Hx 增加了 32.08 mg/100 g、41.44 mg/100 g; 电子舌能够对不同鲜度等级的鱼肉进行有效区分, 且分析结果与 TVC 检测结果一致; PCA 分析发现, 双斑东方鲀鱼肉的味觉差异主要体现在鲜味、苦味和酸味, 其中鲜味减弱和苦味和酸味的增强是导致鱼肉在冷藏过程中口感滋味下降的重要原

因; 利用 PLSR 和 MLR 构建了双斑东方鲀冷藏 (0 °C 和 4 °C) 过程中 TVC 定量预测模型, 其中 MLR 模型的稳定性较好, 其预测集的 R^2 和 RMSEP 分别为 0.97、0.99 和 0.44、0.08。以上研究结果表明, 电子舌技术可用于冷藏双斑东方鲀新鲜度的快速检测。

参考文献

- [1] 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
ZHOU Ming-zhu, XIONG Guang-quan, 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
- [2] Rathod Nikhil, Pagarkar Asif, Phadke Girija, et al. Chemical, microbial and sensory quality changes of fish cutlets, made from pangasius fish (*Pangasianodon hypophthalmus*), during storage in refrigerated display unit (-15 to -18 °C) [J]. Ecology Environment and Conservation, 2014, 20(3): 967-972
- [3] Katrien Beullens Péter Mészáros, Steven Vermeir, Dmitriy Kirsanov, et al. Analysis of tomato taste using two types of electronic tongues [J]. Sensors & Actuators: B. Chemical, 2008, 131(1): 10-17
- [4] Berna Amalia Z, Lammertyn Jeroen, Saevels Stijn, et al. Electronic nose systems to study shelf life and cultivar effect on tomato aroma profile [J]. Sensors & Actuators: B. Chemical, 2003, 97(2): 324-333
- [5] Jiang Hongyao, Zhang Min, Bhandari Bhash, et al. Application of electronic tongue for fresh foods quality evaluation: a review [J]. Food Reviews International, 2018, 34(8): 746-769
- [6] 韩慧,王志强,李彩虹,等. 基于电子舌的掺假羊奶快速定量预测模型[J]. 食品与机械, 2018, 34(12): 53-56
HAN Hui, WANG Zhi-qiang, LI Cai-hong, et al. Rapid quantitative prediction model of adulterated goat milk based on electronic tongue [J]. Food & Machinery, 2018, 34(12): 53-56
- [7] 韩剑众,黄丽娟,顾振宇,等. 基于电子舌的鱼肉品质及新鲜度评价[J]. 农业工程学报, 2008, 24(12): 141-144
HAN Jian-zhong, HUANG Li-juan, GU Zhen-yu, et al. Evaluation of fish quality and freshness based on the electronic tongue [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2008, 24(12): 141-144
- [8] 韩方凯,黄星奕,穆丽君,等. 基于电子舌技术的鱼新鲜度定性、定量分析[J]. 现代食品科技, 2014, 30(7): 247-251, 267

- HAN Fang-kai, HUANG Xing-yi, MU Li-jun, et al. Quantitative and qualitative analysis of fish freshness based on electronic tongue technique [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2014, 30(7): 247-251, 267
- [9] SC/T 3033-2016, 养殖暗纹东方鲀鲜、冻品加工操作规范 [S]
SC/T 3033-2016, Aquatic Industry Standard - Manufacturing Practice for Processing of Fresh and Frozen Cultured Obscure Puffer [S]
- [10] GB 4789.2-2016, 食品微生物学检验菌落总数测定 [S]
GB 4789.2-2016, National Food Safety Standard - Food Microbiological Examination: Aerobic Plate Count [S]
- [11] GB 18406.4-2001, 农产品安全质量 无公害水产品安全要求 [S]
GB 18406.4-2001, Safety Qualification for Agricultural Product - Safety Requirements for Non-Environmental Pollution Aquatic Products [S]
- [12] 刘欣荣. 不同贮藏方式对红鳍东方鲀品质的影响研究 [D]. 保定: 河北农业大学, 2020
LIU Xin-rong. Study on the effect of different storage methods on the quality of *Takifugu rubripes* [D]. Baoding: Hebei Agricultural University, 2020
- [13] Kato H, Rhue MR, Nishimura T. Role of free amino-acids and peptides in food taste [J]. *Acs Symposium Series*, 1989, 388: 158-174
- [14] 吴倩蓉, 潘晓倩, 朱宁, 等. 不同杀菌温度对羊蝎子风味物质的影响 [J]. *食品科学*, 2020, 41(20): 184-190
WU Qian-rong, PAN Xiao-qian, ZHU Ning, et al. Effect of sterilization temperature on flavor compounds in spiced lamb spine [J]. *Food Science*, 2020, 41(20): 184-190
- [15] 范霞. 中国对虾冷藏期间的品质变化研究 [J]. *食品研究与开发*, 2020, 41(8): 32-37
FAN Xia. Research on quality changes of *Penaeus chinensis* during refrigerated storage [J]. *Food Research and Development*, 2020, 41(8): 32-37
- [16] 王晓燕, 潘晓炀, 焦阳, 等. 通电加热过程中凡纳滨对虾肌肉糜的游离氨基酸和核苷酸含量变化研究 [J]. *食品工业科技*, 2019, 40(20): 71-75, 87
WANG Xiao-yan, PAN Xiao-yang, JIAO Yang, et al. Changes of free amino acid and nucleotide in minced shrimp (*Litopenaeus vannamei*) during Ohmic heating [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2019, 40(20): 71-75, 87
- [17] 杨欣怡, 宋军, 赵艳, 等. 网箱海养卵形鲳鲹肌肉中呈味物质分析评价 [J]. *食品科学*, 2016, 37(8): 131-135
YANG Xin-yi, SONG Jun, ZHAO Yan, et al. Analysis and evaluation of flavor components in meat of sea cage-cultured *Trachinotus ovatus* [J]. *Food Science*, 2016, 37(8): 131-135
- [18] 徐云强, 孙卫青, 熊光权, 等. 低盐鲫鱼露发酵过程中的氨基酸分析 [J]. *中国调味品*, 2018, 43(10): 85-90
XU Yun-qiang, SUN Wei-qing, XIONG Guang-quan, et al. Analysis of amino acid in fermentation process of low-salt crucian carp soy sauce [J]. *China Condiment*, 2018, 43(10): 85-90
- [19] Kong Yan, Zhang Li-li, Sun Ying, et al. Determination of the free amino acid, organic acid, and nucleotide in commercial vinegars [J]. *Journal of Food Science*, 2017, 82(5): 1116-1123
- [20] Wang Y, Hui T, Zhang Y W, et al. Effects of frying conditions on the formation of heterocyclic amines and trans fatty acids in grass carp (*Ctenopharyngodon idellus*) [J]. *Food Chemistry*, 2015, 167: 251-257
- [21] Brautaset T, Ellingsen T E. Lysine: industrial uses and production [J]. *Comprehensive Biotechnology* (Second Edition), 2011, 3: 541-554
- [22] 郭芮, 王小瑞, 苏红, 等. 红鳍东方鲀鱼肉、肝脏、鱼皮中营养物质的比较与分析 [J]. *河北农业大学学报*, 2017, 40(6): 77-82
GUO Rui, WANG Xiao-rui, SU Hong, et al. Analysis and comparison of nutritional compositions in muscle, liver and skin of *Takifugu rubripes* [J]. *Journal of Hebei Agricultural University*, 2017, 40(6): 77-82
- [23] 陈燕婷, 李高尚, 宣仕芬, 等. 贮藏温度对三疣梭子蟹蟹肉风味的影响 [J]. *核农学报*, 2019, 33(7): 1362-1370
CHEN Yan-ting, LI Gao-shang, XUAN Shi-fen, et al. Effects of storage temperature on the flavor of *Portunus trituberculatus* meat [J]. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, 2019, 33(7): 1362-1370
- [24] Dashdorj Dashmaa, Amna Touseef, Hwang Inho. Influence of specific taste-active components on meat flavor as affected by intrinsic and extrinsic factors: an overview [J]. *European Food Research and Technology*, 2015, 241(2): 157-171
- [25] Mengchen You, Yang Ping, Song Huanlu, et al. Effects of three types of bone marrow extracts treated with different treatment methods on the taste of chicken soup [J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2020, 57(2): 638-649
- [26] Sato Taku, Ohgami Shin-ichi, Kaneniwa Masaki. Seasonal variations in free amino acids, nucleotide-related compounds, and fatty acids and meat yield of the coconut crab *Birgus latro* [J]. *Fisheries Science*, 2015, 81(5): 959-970
- [27] Chen D W, Zhang M. Non-volatile taste active compounds in the meat of Chinese mitten crab (*Eriocheir sinensis*) [J]. *Food Chemistry*, 2008, 104(3): 1200-1205

- [28] 张玲,罗嘉滨,海金萍,等.海蜇皮酶解液美拉德反应产物的风味鉴定与分析[J].食品科学,2012,33(20):257-261
ZHANG Ling, LUO Jia-bin, HAI Jin-ping, et al. Analysis and evaluation of flavor compounds in Maillard reaction products of jellyfish protein peptic hydrolysate [J]. Food Science, 2012, 33(20): 257-261
- [29] 邱霞琴,岳都盛.HPLC 法分析加热对草鱼红肉中滋味物质的影响[J].安徽农业科学,2016,44(2):90-93
QIU Xia-qin, YUE Du-sheng. Study on the effects of heating on the flavor substances in the red meat of grass carp by HPLC [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2016, 44(2): 90-93
- [30] Roichi Itoh, Kayoko Kimura. Occurrence of IMP-GMP 5'-nucleotidase in three fish species: a comparative study on *Trachurus japonicus*, *Oncorhynchus masou* and *Triakis scyllium* [J]. Comparative Biochemistry and Physiology. Part B, Biochemistry & Molecular Biology, 2002, 132(2): 401-408
- [31] Goulas Antonios E, Kontominas Michael G. Effect of salting and smoking-method on the keeping quality of chub mackerel (*Scomber japonicus*): biochemical and sensory attributes [J]. Food Chemistry, 2004, 93(3): 511-520
- [32] 边昊,陈柏宇,杜金晶,等.罗非鱼加工副产物速酿鱼露发酵过程中呈味物质分析[J].食品与发酵工业,2020,46(13):255-261
BIAN Hao, CHEN Bo-yu, DU Jin-jing, et al. Analysis of the flavor compounds in fast-fermented fish sauce from tilapia by-products during fermentation [J]. Food and Fermentation Industries, 2020, 46(13): 255-261
- [33] Soldo T. (+)-(S)-Alapyridaine - A general taste enhancer? [J]. Chemical Senses, 2003, 28(5): 371-379
- [34] Fuke S, Ueda Y. Interactions between umami and other flavor characteristics [J]. Trends in Food Science and Technology, 1996, 12(7): 407-411
- [35] Huang Zhan, Liu Xiaochang, Jia Shiliang, et al. Antimicrobial effects of cinnamon bark oil on microbial composition and quality of grass carp (*Ctenopharyngodon idellus*) filets during chilled storage [J]. Food Control, 2017, 82: 316-324
- [36] 付奥,张云云,高燕,等.冷藏草鱼 K 值测定方法的优化及其含量变化[J].食品科技,2017,42(12):142-146
FU Ao, ZHANG Yun-yun, GAO Yan, et al. Optimization method of K-value and discussion its change about grass carp under cold storage condition [J]. Food Science and Technology, 2017, 42(12): 142-146
- [37] 陈舜胜,陈媛媛,邱伟强,等.冻结和冻藏对中华绒螯蟹蟹肉品质的影响[J].水产学报,2014,38(10):1793-1799
CHEN Shun-sheng, CHEN Yuan-yuan, QIU Wei-qiang, et al. Effects of freeze and frozen storage on changes of quality of *Eriocheir sinensis* [J]. Journal of Fisheries of China, 2014, 38(10): 1793-1799
- [38] Alasalvar C., Taylor K D A, Öksüz A, et al. Comparison of freshness quality of cultured and wild sea bass (*Dicentrarchus labrax*) [J]. Journal of Food Science, 2002, 67(9): 3220-3226
- [39] Surette Marc E, Gill Thomas A, Leblanc Phil J. Biochemical basis of postmortem nucleotide catabolism in cod (*Gadus morhua*) and its relationship to spoilage [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002, 36(1): 19-22
- [40] 刘晓畅,蒋妍,申松,等.4℃冷藏条件下长丰鲢尸僵过程中的品质变化规律[J].肉类研究,2016,30(5):20-24
LIU Xiao-chang, JIANG Yan, SHEN Song, et al. Postmortem Changes of Changfeng silver carp during storage at 4℃ [J]. Meat Research, 2016, 30(5): 20-24
- [41] 韩千慧,蔡宏宇,潘婷,等.草鱼和鲢鱼制作腊鱼滋味品质的比较研究[J].食品研究与开发,2016,37(24):25-29
HAN Qian-hui, CAI Hong-yu, PAN Ting, et al. A comparative study on the taste profile characterization of cured fish samples produced by common carp and silver carp [J]. Food Research and Development, 2016, 37(24): 25-29
- [42] 易宇文,范文教,贾洪峰,等.基于电子舌的微冻鲢鱼新鲜度识别研究[J].食品与机械,2014,30(2):142-145
YI Yu-wen, FAN Wen-jiao, JIA Hong-feng, et al. Application of electronic tongue on discrimination of silver carp during frozen storage [J]. Food & Machinery, 2014, 30(2): 142-145