

鲳鱼货架期预测模型的电子鼻评价与研究

佟懿, 谢晶*, 肖红, 杨胜平

(上海海洋大学食品学院, 上海 201306)

摘要:利用电子鼻对鲳在不同贮藏温度与贮藏时间下的挥发性气味变化进行了分析,并对电子鼻测定获得的数据进行了主成分分析(PCA)与判别因子分析(DFA)。将电子鼻PCA与DFA分析获得的鲳的气味变化突变点作为气味变化的切分点与理化品质指标值(菌落总数)相结合,建立了鲳在273~283 K下的 Q_{10} 货架期预测模型。结果表明,电子鼻PCA与DFA分析能很好地将贮藏于273、283与293 K下的鲳随着贮藏时间变化的气味进行区分。贮藏于不同温度条件下的鲳的TVBN与菌落总数值回归拟合方程均符合一级化学动力学模型($R^2 > 0.95$)。基于电子鼻PCA与DFA分析获得的283 K与293 K下的气味变化切分点与相同温度下理化品质指标变化具有较好的对应关系,采用Arrhenius动力学模型推导公式求得鲳在273~283 K与283~293 K温度段内菌落总数的 Q_{10} 值,并结合283 K与293 K温度下电子鼻PCA与DFA分析获得的气味变化货架期切分点,从而得到鲳在273~283 K与283~293 K温度段内的 Q_{10} 货架期预测模型为: $SL_{(273-283\text{ K})} = 3 \times 3.008^{\frac{283-T}{10}}$ 与 $SL_{(283-293\text{ K})} = 1.5 \times 3.423^{\frac{293-T}{10}}$ 。上述模型预测的货架期与实测值的相对误差均小于10%。所获得的两个温度段下的货架期预测模型能很好地对273~283 K与283~293 K温度段下鲳的货架期进行预测。

关键词:鲳; 电子鼻; 动力学模型; 挥发性盐基氮; 总菌落数

中图分类号:TS 254.4; S 984.1

文献标识码:A

生鲜水产品低温贮藏及流通过程中会受到温度、微生物以及酶等因素的作用而导致品质下降,并伴有挥发性气味物质的产生。理化、微生物等指标已被广泛应用于水产品鲜度品质的测定^[1-3],同时气味变化也是评价水产品鲜度的重要指标之一^[4]。随着贮藏时间的延长,水产品挥发性成分将发生明显变化,气味也与新鲜样品出现显著区别,用感官评价的方法评价这种差异存在着人为因素影响大、判别精度低等不足。随着气味检测技术的发展,利用电子鼻检测生鲜食品的挥发性气味的变化越来越受到人们的关注^[5-10]。电子鼻是一种操作简单、快速、准确的无损分析技术,它利用气体传感器阵列的响应曲线来识别样品的挥发性气味^[6]。生鲜肉制品经电子鼻分析获得的气味指纹图谱信息,可识别肉

品的新鲜程度及鲜度品质的变化过程,近年,研究者将电子鼻应用于生鲜水产品的鲜度品质评价^[11-15]。

以传感器型电子鼻分析检测贮藏于不同温度条件下鲳的气味变化,并结合鲳的总挥发性盐基氮值(TVBN)、菌落总数(TVC)变化研究,建立鲳气味、理化指标随贮藏温度和时间变化的动力学模型,预测其货架期,从而为动态监测和控制生鲜鲳品质提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 原料及预处理

新鲜鲳 购自上海铜川路水产品市场。选择体型较大,表皮色泽光亮,肉质较硬,无异味的鲜鲳为实验原料。

收稿日期:2009-01-05 修回日期:2009-07-10

资助项目:“十一五”国家科技支撑计划重点项目(2006BAD30B03);上海市科技创新行动计划(08391911500);上海市教委第五期重点学科资助

通讯作者:谢晶, E-mail: jxie@shou.edu.cn

样品预处理 将鲳放入准备好的碎冰中,用冰水清洗,并去内脏、去头去尾、切块,每块约重30 g,装入已灭菌的培养皿中,贮藏于273、277、280、283、293 K的条件下用于电子鼻、总挥发性盐基氮、菌落总数分析指标的测定。

1.2 材料

仪器与设备 凯斯自动定氮仪(丹麦FOSS KEJET 2300);电子鼻FOX4000系统,配有HS100自动进样器(法国Alpha M. O. S公司);数显立式压力蒸汽灭菌锅(上海博讯实业有限公司医疗设备厂);电热恒温培养箱(江苏省金坛市医疗器械厂);旋涡混合器(海门其林贝尔仪器制造有限公司);三星冰箱BCD-270MJTG(苏州三星电子有限公司)。

药品与试剂 所有试剂均由国药集团化学试剂有限公司提供。

1.3 实验方法

将贮藏于不同温度下的样品,每隔1天取样,贮藏于293 K下的样品,每隔12小时取样,分别进行电子鼻分析、菌落总数、总挥发性盐基氮值和感官评定等指标的测定。

电子鼻分析

(1)电子鼻系统:由18个金属氧化物传感器(MOS)按一定的阵列组合而成。

(2)样品准备:精确称量贮藏于不同温度下的鲳样品2 g,切碎,放置于10 mL的样品瓶中,压盖密封,待用。

(3)电子鼻分析参数:①顶空产生参数为产生时间600 s;温度42 ℃;振荡速度500 r/min;②顶空注射参数为注射体积1 500 μL,注射速度1 500 μL/s;③获取参数为总获取时间120 s,获取间隔时间1 s,获取延滞时间300 s。

(4)电子鼻数据处理:样品数据经Alpha-soft 11.0统计分析软件分析得出传感器信号强度图,将经过优化后的传感器响应特征值进行多变量统计分析(multivariate statistics),包括主成分分析(principal component analysis, PCA)与判别因子分析(discriminate factorial analysis, DFA)分析,每个样品重复4次,以获得鲳贮藏于不同温度下气味的品质随时间变化的相关信息。

总挥发性盐基氮(TVBN)的测定 根据邓辉萍等^[16]的方法略有修改。准确称取绞碎的去骨带鱼肉10 g于750 mL消化管中。设置吸收液

为30 mL,自动加蒸馏水为50 mL,加碱量为0 mL,模式为delay,蒸馏体积。在装有样品的消化管瓶中加入5 g氧化镁粉末,迅速放入自动定氮仪,关上安全门,仪器自动蒸馏、吸收、滴定和计算。

菌落总数测定 根据GB/T 4789.2—2003操作^[17]。

感官评定 在不同贮藏温度下,按照色泽、气味、组织形态、组织弹性的顺序对鲳的感官质量进行评定,逐项评分。评分标准为1~10分,若综合评分在5分以下,则表明鲳的剩余货架期为零。

1.4 鲳货架期预测模型

Arrhenius方程 在273、277、280、283、293 K贮藏条件下可分别得到鲳的TVBN值、菌落总数值。利用得到的数据作图,确定反应级数,计算反应常数,得到该反应的Arrhenius方程^[18]。

$$\text{Arrhenius方程: } k = k_0 \exp \frac{E_A}{R_T} \quad (1)$$

式中, k_0 为前因子(又称频率因子); E_A 为活化能(J/mol); T 为绝对温度(K); R 为气体常数,8.314 4 J/(mol·K), k_0 和 E_A 都是与反应系统物质本性有关的经验常数。

活化能 E_A 的数值可利用Arrhenius公式求出:

$$E_A = R \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} \quad (2)$$

式中, k_1 、 k_2 为对应 T_1 、 T_2 温度下的反应速率常数, T_1 、 T_2 为热力学温度(K)。

Q_{10} 模型 Arrhenius关系式的主要价值在于可以在高温(低 $1/T$ 下收集数据,然后利用外推法获得其它贮藏温度下的货架期)由式(2)求得的 E_A ,而获得 Q_{10} 模型^[19]:

$$Q_{10} = \frac{\theta_s(T)}{\theta_s(T+10)} = \exp \left[\frac{E_A 10}{RT(T+10)} \right] \quad (3)$$

式中, Q_{10} 为温差为10 K时,品质降低速度的比值^[18, 20]; θ_s 为货架寿命(d)。

鲳货架期预测模型建立 实验中,鲳在(273~293 K)温度段内不同贮藏温度点的货架期(d),可根据Arrhenius方程对活化能 E_A 和 Q_{10} 的计算,并结合电子鼻Alphasoft 11.0软件求得的鲳在不同贮藏温度下PCA与DFA分析的气味变化的突变切分点,从而获得鲳在273~283 K与283~293 K温度段内各温度点的 Q_{10} 货架期预测

模型^[21]:

$$SL = \theta_s(T_0) \times Q_{10}^{(T_0 - T)/10} \quad (4)$$

式中, T_0 指已知的较大贮藏温度点; T 指所要求货架期的温度点; θ_s 指货架寿命终点切分值, $d; T_0 > T$ 。

1.5 数据处理

利用 Excel 2007 软件分析鲳鱼的理化鲜度指标与动力学模型参数的计算, 并利用电子鼻 Alphasoft 11.0 统计分析软件, 对鲳在不同贮藏温度下的气味品质变化的传感器响应特征值进行主成分分析与判别因子分析。

2 结果

2.1 鲳电子鼻的 PCA 分析

电子鼻系统对不同样品的挥发性成分的响应信号分析后, 所获得的原始数据是一个多维的矩阵数列^[22]。运用 PCA 法可以对获得的原始多维矩阵数据进行降维处理, 从而对保留的少数几个可以代表原变量的主成分进行分析, 实现用较少的传感器响应信号分析、解释在不同贮藏温度条件下, 不同贮藏时间内鲳的挥发性气味变化与品质变化的相关性。

图 1 显示了贮藏于 273、283 与 293 K 下鲳的电子鼻 PCA 分析。如图 1-a 所示, 第一主成分 (PC1) 与第二主成分 (PC2) 的贡献率分别为 84.759% 和 11.439%, 两者之和达到了 96.198%, 贡献率越大说明鲳气味变化主成分能较好地被区分。由图 1 发现鲳的挥发性气味随着贮藏时间的变化而发生变化的现象十分明显。从分布的区域来看, 0 d (即样品为新鲜样) 与贮藏一段时间 (1~6 d) 后的气味分布距离较远, 贮藏 1~3 d 气味分布的区域较为接近, 并且贮藏 1~4 d 的气味主成分是沿着 PC2 轴向下分布。当贮藏 4 d 和 5 d 时气味的主成分方向发生了改变, 由前四天的沿纵轴向下, 变为沿 PC1 轴向右, 这可能是由于鲳在低温贮藏过程中挥发性气味物质被不断释放, 在 4 d 和 5 d 时气味变化更加显著而导致的。并且由分析软件得到的相似性系数来看, 贮藏时间为 0 d~6 d 的样品之间的相似性系数均小于 0.2, 也进一步说明不同贮藏时间下气味变化的差异性非常显著。贮藏于 283 K 下的 PCA 图中第一主成分 (PC1) 贡献率达到了 92.116%, PC1 与 PC2

累积贡献率更是达到了 97.515%, 说明贮藏于 283 K 下鲳的气味变化的区分度也是十分显著。由图 1-b 可见, 随着贮藏时间的增加, 样品先沿 PC1 轴向右、沿 PC2 轴先向上, 在 2 d 时沿 PC1 轴向左, 再沿 PC2 轴向下分布。从 0~4 d 期间气味分布的差异较显著。贮藏 2 d 与 3 d 时气味主成分方向发生急剧变化。在图 1-c 中, 电子鼻对贮藏于 293 K 下的 PCA 分析的结果与图 1a, b 有着相似的情况, PC1 与 PC2 的累积贡献值为 99.724%, 其分析值都是先沿 PC2 轴移动, 在 1 d 与 1.5 d 期间沿着 PC1 轴发生急剧变化, 这与韩丽等^[7]利用电子鼻研究不同保藏方式南美白对虾品质的 PCA 分析结果有着类似的变化趋势。因此, 通过 PCA 分析说明电子鼻能够区分 273、283 与 293 K 下同贮藏时间内的鲳气味的变化。

2.2 鲳电子鼻的 DFA 分析

DFA 分析是在进行了 PCA 分析后, 对挥发性气味变化的响应信号数据的进一步优化区分处理, 为了将气味数据变化的差异性尽可能地扩大, 从而更好地反映在不同贮藏温度与时间下鲳挥发性气味的变化情况。在图 2-a 中, 第一判别因子 (DF1) 与第二判别因子 (DF2) 累计贡献率为 80.477%。在 2~6 d 期间的气味 DFA 分布较为集中, 并在 4 d 与 5 d 期间气味分布方向发生了变化。相对于图 2-a, 283 K 贮藏温度下鲳的 DFA 分析, 图 2-b 中, DF1 与 DF2 的累计贡献率达到 87.909%, 从 0~4 d 期间气味 DFA 分布较为分散, 且贮藏了 2 d 与 3 d 时气味分布发生急剧变化。也可以对不同贮藏温度与时间下鲳的挥发性气味变化情况进行很好的区分。造成图 2-a 中 DFA 分布较为集中的原因可能是低温条件使得鲳的挥发性气味变化相对较慢, 导致气味变化的差异相对较小; 较高的贮藏温度加快了鲳品质的变化, 使得鲳的挥发性气味产生了明显的变化, 故在 283 K 的 DFA 分析中的差异性较大。图 2-c 中, 对于贮藏于 293 K 下 DFA 分析更好的说明贮藏温度越高, DFA 分析值分布越分散, 即气味变化的差异性更为显著。对比鲳 PCA 分析, DFA 分析进一步扩大了鲳在 273、283 与 293 K 贮藏温度下气味变化差异的显著性, 而且气味分布发生变化的时间拐点有着一致性。故可以将此时间拐点作为气味变化的切分点。

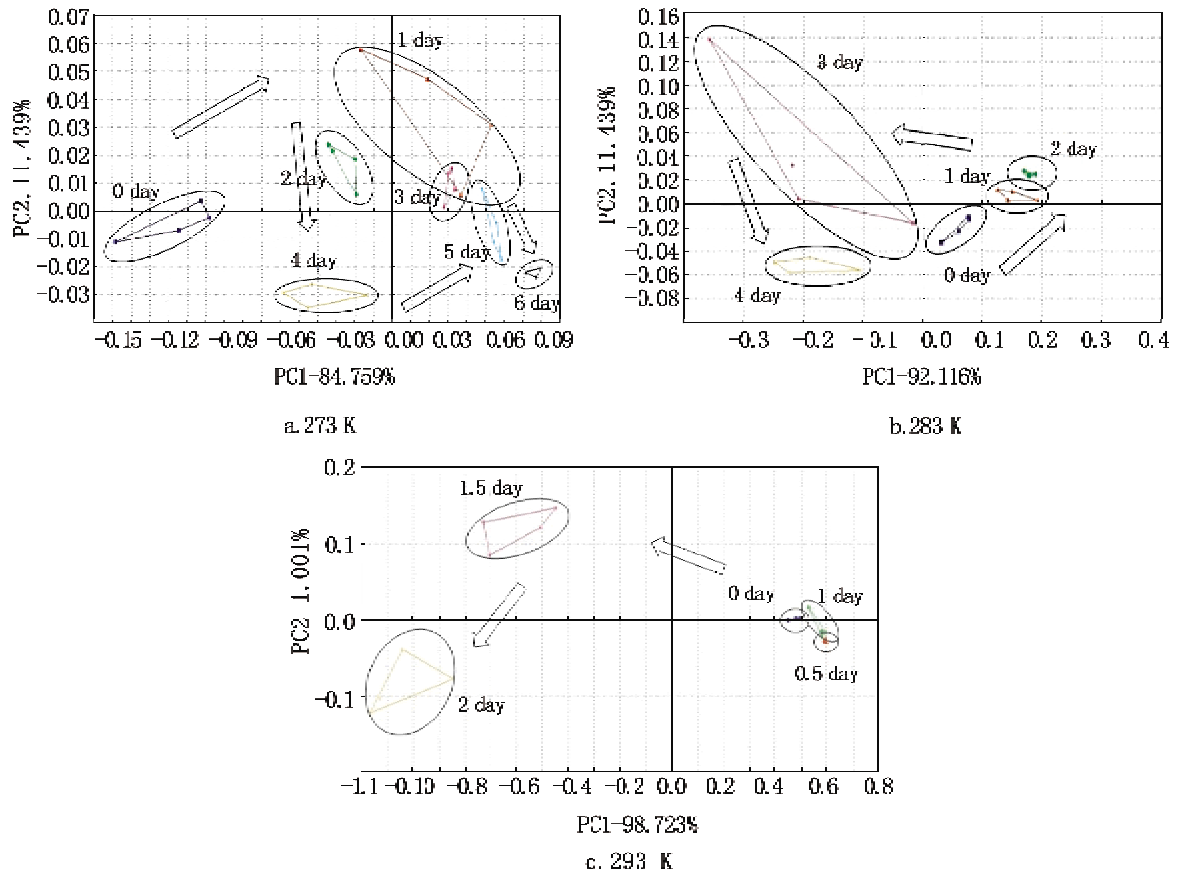


图1 贮藏于273、283与293 K下的鲷挥发性气味在不同贮藏时间内的PCA分析

Fig.1 PCA plot for aroma of pomfret fillet during different periods stored at 273, 283 and 293 K

2.3 鲷在不同贮藏温度下鲜度指标限值确定

SC/T 3103-1984《鲜鲷鱼》标准规定,当鲷的TVBN与菌落总数值超过30 mg N/100g与 1.0×10^7 CFU/mg时,即超过了二级鲜度的标准。可以将SC/T 3103-1984《鲜鲷鱼》标准规定的TVBN和菌落总数二级鲜度极限值对应的时间作为鲷货架寿命终点。鲷在不同贮藏温度下TVBN与菌落总数值见表1,随着贮藏时间的增加,贮藏在不同温度下的鲷TVBN与菌落总数值都有着上升的趋势。将贮藏在不同温度下的鲷TVBN与菌落总数值与鲷在不同贮藏温度下的感官评价(图3)作比较后发现,贮藏在273、283、293 K条件下贮藏的鲷感官评定值下降速度依次加快,感官品质变化与鲷在不同贮藏温度下的TVBN与菌落总数值的变化有着相同的趋势。说明感官评价变化与TVBN与菌落总数值的变化有着一致性。

再将TVBN与菌落总数在不同贮藏温度下

随时间的变化值进行回归拟合(表1)。鲷在不同贮藏温度下的TVBN值与菌落总数值变化均符合一级化学反应动力学模型规律($R^2 > 0.95$)。

另外,根据鲷贮藏于283 K下的电子鼻PCA与DFA分析,3 d时的TVBN值超过了鲷二级鲜度标准,总菌落数值也接近了二级鲜度的极限值,而贮藏于293 K下的电子鼻PCA与DFA分析,1.5 d时的TVBN值和总菌落数值均超过了二级鲜度的极限值。说明经电子鼻分析挥发性气味变化,与理化品质指标变化有着一定的相关性。

2.4 鲷的货架期预测模型

通过273、277、280、283与293 K 5个温度点与其对应的反应速率常数 k ,获得 $1/T$ 对 $\ln k$ 的回归拟合方程。根据式(2),求得273~283 K与283~293 K两个温度段下的 E_{A1} 与 E_{A2} 。由此,运用式(3)获得TVBN、菌落总数值的(273 K~283 K)与(283 K~293 K)温度段的 E_A 与 Q_{10} 值(表2)。

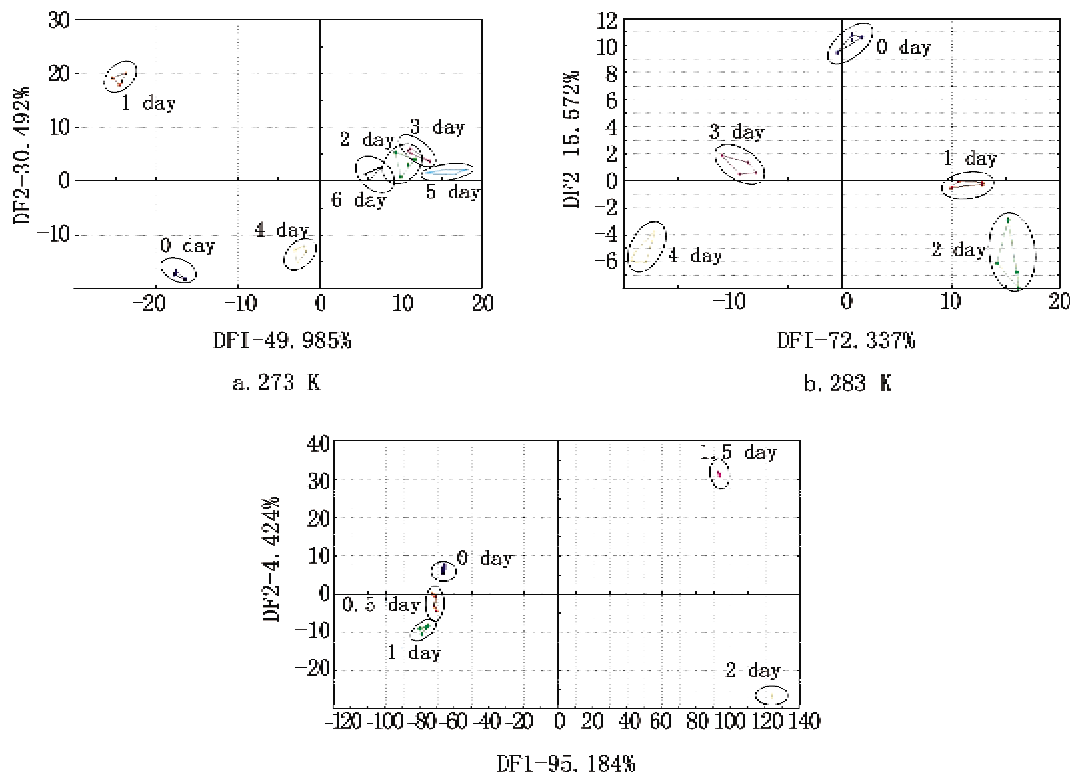


图 2 贮藏于 273、283 与 293 K 下的鲳挥发性气味在不同贮藏时间内的 DFA 分析

Fig. 2 DFA plot for aroma of pomfret fillet at different periods stored at 273, 283 and 293 K

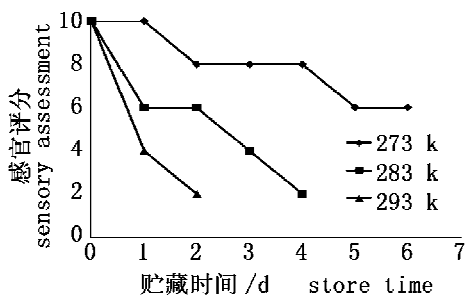


图 3 鲳在不同贮藏温度下的感官评价

Fig. 3 Sensory assessment in pomfret during different temperatures and periods

由表 2 发现获得鲳的 TVBN 与菌落总数在 273 ~ 283 K 与 283 ~ 293 K 两个温度段下的 Q_{10} 与 E_A 值是不同的。必须通过 $\text{Ln}k$ 回归拟合方程的相关性系数,相关性系数越大说明所使用的品质指标回归拟合方程具有更高的拟合精度,以此确定最终的 Q_{10} 与 E_A 值。由表 2 得到菌落总数的 $\text{Ln}k$ 回归拟合方程的相关性系数较之 TVBN 的 $\text{Ln}k$ 回归拟合方程的相关性系数有着更好的拟合效果,因此选择菌落总数的 Q_{10} 与 E_A 值。作为最终的 Q_{10} 与 E_A 值。

根据式(5)必须先确定 283 K 与 293 K 两个温度点下的货架寿命终点切分值(θ_s)。通过电子鼻获得的鲳贮藏于 283 K 与 293 K 下 PCA 与 DFA 的分析结果,3 d 和 1.5 d 时气味变化与理化品质变化有着一致性,故将挥发性气味突变的切分点 3 d 和 1.5 d 作为在 283 K 与 293 K 温度点下货架寿命切分值,即将鲳在 283 K 与 293 K 下贮藏过程中气味变化的货架寿命切分点(θ_s)确定为 3 和 1.5。由此分别将在 273 ~ 283 K 与 283 ~ 293 K 温度段下获得理化品质指标的 Q_{10} 值与确定的 283 K 与 293 K 两个贮藏温度点下挥发性气味突变的切分点(θ_s)代入到公式(5)中,即获得鲳在 273 ~ 283 K 与 283 ~ 293 K 温度段下货架期预测模型。

(273 ~ 283 K) 温度段下货架期预测模型:

$$SL_{(273 \sim 283 \text{ K})} = 3 \times 3.008^{\frac{283-T}{10}},$$

式中, T 为 273 ~ 283 K 间的任一贮藏温度(K);

(283 K ~ 293 K) 温度段下货架期预测模型:

$$SL_{(283 \text{ K} \sim 293 \text{ K})} = 1.5 \times 3.423^{\frac{293-T}{10}},$$

式中, T 为 283 ~ 293 K 间的任一贮藏温度(K);

根据得到的 Q_{10} 模型,可以预测在 273 ~ 283

K 与 283 ~ 293 K 温度段内任意贮藏温度点的货架期,并且为冷链流通过程中在温度波动的情况下,快速预测鲳货架期提供了有效的解决方法。

2.5 货架期预测模型的验证和评价

SC/T 3103-1984《鲜鲳鱼》标准规定的鲳二级鲜度的标准鲜度指标品质(菌落总数值)超过

二级鲜度时作为货架寿命的界限值。将鲳贮藏在 276、281 与 289 K 条件下,用货架期实测值验证该模型。表 3 为 276、281 与 289 K 条件下,鲳货架期的实验值与货架期预测模型得到的预测值的比较。

表 1 不同贮藏温度下鲳 TVBN、菌落总数的变化

Tab.1 Changes in TVBN, TVC of pomfret fillet at different temperatures and periods

理化指标 Index	贮藏温度(K) storage temperature	贮藏时间(d) storage period							回归方程 regression equation	R ²
		0	1	2	3	4	5	6		
TVBN (mg N/100 g)	273	7.753 ± 2.394	9.481 ± 3.001	10.99 ± 3.112	11.47 ± 3.218	13.39 ± 2.081	16.83 ± 2.816	19.65 ± 2.787	y = 7.855e ^{0.1477x}	0.980 0
	277	7.753 ± 2.394	10.41 ± 3.684	16.21 ± 3.419	19.90 ± 3.568	23.99 ± 3.070	27.87 ± 3.825	39.31 ± 4.701	y = 8.428e ^{0.2322x}	0.976 7
	280	7.753 ± 2.394	14.27 ± 2.980	18.34 ± 4.190	28.30 ± 2.338	43.70 ± 3.729	-	-	y = 8.318e ^{0.4144x}	0.987 1
	283	7.753 ± 2.394	15.01 ± 3.583	23.47 ± 1.202	39.90 ± 4.200	61.70 ± 3.088	-	-	y = 8.324e ^{0.5126x}	0.994 6
	293 ^a	7.753 ± 2.394	45.97 ± 3.484	124.0 ± 3.880	-	-	-	-	y = 7.423e ^{0.9254x}	0.998 5
TVC (CFU/mg)	273	1.480E+03 ± 2.394	3.360E+03 ± 3.901	6.440E+03 ± 3.122	1.065E+04 ± 3.218	2.330E+04 ± 2.997	6.600E+04 ± 3.922	1.300E+05 ± 2.002	y = 1437e ^{0.7801x}	0.992 8
	277	1.480E+03 ± 2.394	3.750E+03 ± 3.681	1.065E+04 ± 3.472	5.065E+04 ± 3.608	9.500E+04 ± 3.180	3.650E+05 ± 2.281	1.065E+06 ± 2.782	y = 1352e ^{1.11x}	0.995 4
	280	1.480E+03 ± 2.394	7.457E+03 ± 2.911	1.070E+05 ± 4.182	7.270E+05 ± 2.228	1.950E+06 ± 3.332	-	-	y = 1581e ^{1.3947x}	0.980 5
	283	1.480E+03 ± 2.394	4.400E+04 ± 2.551	3.800E+05 ± 1.142	3.045E+06 ± 4.248	1.180E+07 ± 3.455	-	-	y = 2392e ^{2.2205x}	0.974 3
	293 ^b	1.480E+03 ± 2.394	2.375E+05 ± 3.591	7.162E+09 ± 3.886	-	-	-	-	y = 675.4e ^{7.6013x}	0.968 8

注:a. 在 293 K 下,0.5 d 时 TVBN 值为(17.82 ± 3.561) mg N/100 g,1.5 d 时 TVBN 值为(78.0911 ± 4.118) mg N/100 g;
 b. 在 293 K 下,0.5 d 时总菌落数值为(3.615E+04 ± 4.123) CFU/mg,1.5 d 时总菌落数值为(4.950E+07 ± 3.900) CFU/mg。
 Notes:a. TVBN of 0.5 d and 1.5 d at 293 K was (17.82 ± 3.561) mg N/100 g and (78.09 ± 4.118) mg N/100 g, respectively;
 b. TVC of 0.5 d and 1.5 d at 293 K was (3.615E+04 ± 4.123) CFU/mg and (4.950E+07 ± 3.900) CFU/mg, respectively.

表 2 鲳不同理化指标在两个温度段上活化能 E_A 和 Q₁₀ 的计算值

Tab.2 The activation energy and Q₁₀ of pomfret fillet at different temperatures

理化指标 index	活化能(kJ/mol) E _A	Q ₁₀ (273 ~ 283 K)		Q ₁₀ (283 ~ 293 K)		Lnk 回归拟合方程 regression equation of Ln k	R ²
		Q ₁₀	Q ₁₀	Q ₁₀	Q ₁₀		
TVBN	79.93	3.471	1.807	3.423	1.807	y = -7.1654x + 24.518	0.944 3
TVC	70.75	3.008	3.423	3.423	3.423	y = -9.3449x + 33.904	0.992 3

表 3 鲳在 276、281 与 289 K 贮藏温度下货架期的预测值和实测值

Tab.3 The predicted shelf-life and the observed shelf-life of pomfret fillet at 276 K, 281 K and 289 K

贮藏温度(K) temperature	货架期预测值(d) predicted shelf-life	货架期实测值(d) observed shelf-life	相对误差(%) RE
276	6.49	7.0	7.286
281	3.74	4.0	6.500
289	2.45	2.5	2.000

由表 3 可见将获得的货架期预测模型得到的鲳贮藏于 276、281 与 289 K 条件下货架期预测值,与货架期实际测定值之间的误差较小,分别为 7.286%、6.500% 与 2.000% (均小于 10%),说明 273~283 K 与 283~293 K 温度段下的 Q_{10} 货架期预测模型能很好地预测冷藏鲳的货架期,并可为监控和预测其品质变化提供可靠的依据。

3 结论

(1) 将贮藏于不同温度下的鲳进行电子鼻检测,将获得的数据运用 PCA 与 DFA 分析。实验表明:电子鼻的 PCA 与 DFA 分析能很好地将贮藏于 273 K 与 283 K 下的鲳在不同贮藏时间的挥发性气味变化进行区分。

(2) 将贮藏于不同温度条件下的鲳的 TVBN 与菌落总数值进行拟合,结果显示拟合回归方程均符合一级化学动力学模型($R^2 > 0.95$)。

(3) 利用电子鼻的 PCA 与 DFA 分析,将鲳在 283 K 与 293 K 下的 3 d 与 1.5 d 为挥发性气味变化的突变点,并将此突变点作为货架期切分点。与通过菌落总数变化拟合回归方程获得的 Q_{10} 值相结合后,所获得的货架期预测模型能很好地对 273~283 K 与 283~293 K 温度段下的鲳的货架期进行预测。

(4) 以鲳的 TVBN 值超过 SC/T 3103-1984《鲜鲳鱼》标准规定的二级鲜度值(菌落总数)作为货架期终点,对 276、281 与 289 K 条件下的预测结果显示,实测值与预测值的相对误差均小于 10%。

本实验获得的预测模型能够进行贮藏温度为 273~293 K 的鲳货架期的预测,并结合电子鼻技术解决了气味对感官品质的客观影响因素。

参考文献:

- [1] Chen L X, Guérin L. Development and application of electronic noses in freshness assessment of fishery product[J]. Journal of Fisheries of China, 2002, 26(3): 275-280.
- [2] Goulas A E, Kontominas M G. Effect of modified atmosphere packaging and vacuum packaging on the shelf-life of refrigerated chub mackerel (*Scomber japonicus*): biochemical and sensory attributes[J]. European Food Research and Technology, 2007, 224(5): 545-553.
- [3] 杨文鸽,薛长湖,徐大伦,等. 大黄鱼冰藏期间 ATP 关联物含量变化及其鲜度评价[J]. 农业工程学报, 2007, 23(6): 217-222.
- [4] Atreaa I, Papavergoua A, Amvrosiadis I, et al. Combined effect of vacuum-packaging and organo essential oil on the shelf-life of Mediterranean octopus (*Octopus vulgaris*) from the Aegean Sea stored at 4 °C [J]. Food Microbiology, 2009, 26(2): 166-172.
- [5] Natale C D, Macagnano A, Davide F, et al. An electronic nose for food analysis[J]. Sensors and Actuators B, 1997, 44: 521-526.
- [6] Manuela O, Gabriela V, Gustavo P, et al. A practical electronic nose[J]. Sensors and Actuators B, 2001, 80: 149-154.
- [7] 韩丽,赵勇,朱丽敏,等. 不同保藏方式南美白对虾的电子鼻分析[J]. 食品工业科技, 2008, 29(11): 240-243.
- [8] 柴春祥,陈庆森,刘勤生. 鸡肉新鲜度电子鼻评价特征值的确定[J]. 食品与发酵工业, 2007, 33(22): 5-8.
- [9] 张晓敏,朱丽敏,张捷,等. 采用电子鼻评价肉制品中的香精质量[J]. 农业工程学报, 2008, 24(9): 175-178.
- [10] 胡惠平,刘源,孙晓红,等. 应用电子鼻技术检测南美白对虾副溶血性弧菌试验[J]. 渔业现代化, 2009, 36(3): 41-45.
- [11] 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.
- [12] 汪敏,赵晔. 电子鼻和电子舌在鱼肉鲜度评价中的应用研究[J]. 肉类研究, 2009, (6): 63-65.
- [13] 张军,李小昱,王为,等. 基于虚拟仪器的淡水鱼鲜度电子鼻测量系统[J]. 农业工程学报, 2008, 25(3): 111-113.
- [14] 刘国艳,袁庆,柴春彦. 检测鱼肉新鲜度的酶生物传感器的研制[J]. 中国动物检疫, 2006, 23(1): 28-29, 40.
- [15] Barata J M, Gilc L, García-Breijoc E, et al. Freshness monitoring of sea bream (*Sparus aurata*) with a potentiometric sensor[J]. Food Chemistry, 2008, 108(1): 681-688.
- [16] 邓辉萍,林凯,张红宇,等. 肉类中的挥发性盐基氮的自动定氮仪快速测定法[J]. 职业与健康, 2005, 21(6): 838-839.
- [17] GB/T 4789.2—2003. 食品中细菌总数的测定方法[S]. 中国标准出版社, 2003.
- [18] Ratkowsky D A, Olley J, McMeekin T A, et al.

- Relationship between temperature and growth rate of bacterial cultures[J]. *J Bacteriol*, 1982, 149: 1 – 5.
- [19] 扬宏顺, 冯国平, 李云飞. 嫩茎花椰菜在不同气调贮藏下叶绿素和维生素 C 的降解及活化能的研究[J]. *农业工程学报*, 2004, 20(4): 172 – 175.
- [20] Labuza T P, Schmidl M K. Accelerated shelf-life testing of foods[J]. *Food Technology*, 1985, 9: 57 – 64.
- [21] Labuza T P. Application of chemical kinetics to deterioration of foods [J]. *Journal of Chemical Education*, 1984, 61(4): 348 – 357.
- [22] 海铮. 基于电子鼻的牛肉新鲜度检测[D]. 杭州: 浙江大学, 2006.

Application of electronic nose in the prediction model of shelf-life of *Pampus argenteus*

TONG Yi, XIE Jing*, XIAO Hong, YANG Sheng-ping

(College of Food Science & Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: In this paper, an application of the electronic nose was used to evaluate the freshness quality difference of the pomfret (*Pampus argenteus*) fillet under different storage periods and storage temperatures. The raw data of the pomfret fillet of the electronic nose analysis was analyzed by principal compounds analysis (PCA) and discriminate factorial analysis (DFA). The Q_{10} model of the pomfret fillet by applying both chemical assays and olfactometric (e-nose) method was developed. The result showed that the sample stored at 273 K, 283 K and 293 K could be well discriminated by 18 Metal Oxide Sensors. Changes in total volatile base-nitrogen (TVBN) and total viable count (TVC) of pomfret fillet with respect to different storage time and temperature conformed to the first kinetic model with high regression coefficients ($R^2 > 0.95$). Using PCA and DFA analysis of Alphasoft11.0 and Arrhenius kinetic model, the $Q_{10}(273 - 283 \text{ K})$ and $Q_{10}(283 - 293 \text{ K})$ model of shelf-life of pomfret fillet was $SL_{(273 - 283 \text{ K})} = 3 \times 3.008^{\frac{283 - T}{10}}$ and $SL_{(283 - 293 \text{ K})} = 1.5 \times 3.423^{\frac{283 - T}{10}}$. It was shown from the reliability assessment between predictive and observed shelf-life that relative error was within 10% calculated by the prediction model for the shelf-life of pomfret fillet. The remaining shelf-life of pomfret fillet could be predicted at the storage temperature from 273 K to 283 K and 283 K to 293 K based on the $Q_{10}(273 - 283 \text{ K})$ and $Q_{10}(283 - 293 \text{ K})$ model.

Key words: *Pampus argenteus*; electronic nose; kinetic model; total volatile base-nitrogen; total viable count

Corresponding author: XIE Jing. E-mail: jxie@shou.edu.cn