

不同产地咸干鱼的电子鼻分析

刘胜男,薛勇*,张涛,王玉,薛长湖

(中国海洋大学 食品科学与工程学院,食品科学与人类健康实验室,山东 青岛,266003)

摘 要 以市场中购买的7个不同地区的咸干鱼产品为研究对象,利用电子鼻技术对其挥发性成分进行检测,并对其进行主成分分析、线性判别分析和负荷加载分析,结合感官评价的结果,实现电子鼻对7种样品的区分。结果表明,青岛一卤鲜咸干鱼感官评价得分最高,主成分分析比线性判别分析能更有效地区分不同产地的咸干鱼,挥发性盐基氮含量对电子鼻技术在咸干鱼气味的区分中发挥重要作用。

关键词 咸干鱼;电子鼻;感官评价;挥发性盐基氮

咸干鱼就是以鲜(冻)鱼肉为主要原料,采用食盐腌制工艺和干燥工艺加工而成的传统水产品^[1]。蓝点马鲛(拉丁文名),俗称鲅鱼,是北方沿海地区的常见食用鱼类,而咸鲅鱼是我国沿海地区最具代表性的咸干鱼制品,具有独特的风味,食用范围广等特点。

食品风味包括气味和滋味两部分,其中气味主要依靠挥发性成分。现阶段在挥发性成分的辨别方面主要依靠感官评价和GC-MS技术,在区分同类样品时,感官评价法存在较大误差,而GC-MS技术操作复杂,且易造成样品损伤^[2],所以电子鼻技术应运而生。电子鼻作为一种仿生设备,利用气体传感器阵列的响应曲线来识别样品中的挥发性气味,具有操作简单、灵敏度高、重现性好等优点^[3]。近年来,电子鼻技术发展迅速,主要应用于果蔬、乳制品、烟酒、肉类、茶叶等领域的货架期预测^[4],真伪辨别^[5],品质研究^[6],新鲜度评价^[7],谷物霉变检测^[8]等。目前对于咸干鱼的辨别和品质检测未见报道。

本文以7个咸鲅鱼为对象,将电子鼻技术和感官评价相结合,测定不同鲅鱼样品的气味差异,以期建立一种对不同咸鲅鱼香气评价的有效方法,为传统咸鲅鱼的现代化加工提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

咸鲅鱼,在市场购买了产地为烟台、威海、青岛、

日照、连云港、温州、大连7个地方的咸鲅鱼样品,分别编号1~7。

电子鼻,PEN3 德国 Airsense 公司。

1.2 方法

1.2.1 感官评价方法

将7份样品分别清洗干净后浸泡10 min 脱盐,在蒸锅上蒸15 min。选取15名经过培训且从事食品加工方向的感官评价员进行感官评价。评定指标有组织状态、色泽、气味、口感、咀嚼度5个方面,满分为100分,分为4个的等级,最终评分取平均值计(表1)。

1.2.2 电子鼻的测定

分别取0.3 g样品置于50 mL顶空瓶中,加盖密封,常温平衡15 min后,依次用PEN3电子鼻进行监测。采用Winmuster软件进行数据采集与处理,分析方法包括主成分分析(PCA)、线性判别分析(LDA)和负荷加载分析(Loadings)。

1.3 数据处理

采用Excel、SPSS 18和GraphPad Prism 5软件进行数据统计。所有样品均平行测定3次,实验数据采用ANOVA进行差异性分析,以 $p < 0.05$ 为显著。

2 结果与分析

2.1 7种样品的电子鼻分析

2.1.1 传感器对样品挥发性气味的响应值

以6号样品为例,其传感器信号强度如图1所示,其中每条曲线代表一个传感器的响应值随时间变化的情况。采样时间共100 s,进样初期响应值较低,随着挥发性成分的富集,响应值呈先增加后降低的趋势,最后趋于平缓达到稳定状态。因此选取90~95 s

第一作者:硕士研究生(薛勇教授为通讯作者,E-mail:xueyong@ouc.edu.cn)。

基金项目:国家重点研发计划项目:中华传统水产食品工业化加工关键技术与装备开发(No.2016YFD0400404)

收稿日期:2017-04-05,改回日期:2017-05-26

表 1 咸干鱼感官评价评分标准

Table 2 Sensory evaluation standard of salted fish

分值	评分标准				
	组织状态	色泽	气味	口感	咀嚼度
76 ~ 100	组织均匀结实,保持咸鱼原有形态	肉色正常,靠近表皮边缘肌肉呈粉红色	有咸鱼特有香气	咸度适中,有咸鱼特有厚味感,回味感强	肉质有弹性和嚼劲
51 ~ 75	组织较紧密	肉色正常,有轻微褐变	较清香,无异味	偏咸或偏淡,厚味感较好	有弹性,咀嚼度一般
26 ~ 50	组织略不完整、质地柔软	肉色较差,无光泽	清香味较淡,有腥味	很咸或很淡,厚味感和回味感弱	咀嚼度差,有碎肉感
1 ~ 25	组织质地不均匀,糜烂	褐变严重或颜色发白	腥臭味严重	很咸或很淡,无鲜味、回味感	肉质松散,有明显碎肉感

表 2 电子鼻传感器及其功能

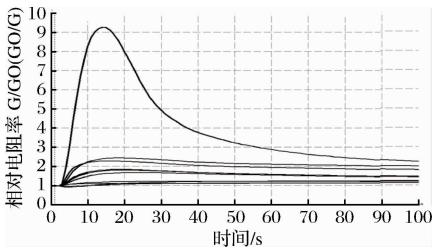
Table 2 Sensor and their main applications of e-nose

阵列序号	传感器名称	性能描述
1	W1C	芳香成分
2	W5S	灵敏度大,对氮氧化合物很灵敏
3	W3C	氨水,对芳香成分灵敏
4	W6S	主要对氢气有选择性
5	W5C	烷烃芳香成分
6	W1S	对甲烷灵敏
7	W1W	对硫化物灵敏
8	W2S	对乙醇灵敏
9	W2W	芳香成分,对有机硫化物灵敏
10	W3S	对烷烃灵敏

表 3 7 种样品的传感器特征响应值

Table 3 7 Sample e-nose sensor response values

编号	样 1	样 2	样 3	样 4	样 5	样 6	样 7
W1C	1.646	1.897	1.215	1.701	1.593	1.420	1.653
W5S	2.864	4.250	1.513	2.870	2.971	2.103	3.561
W3C	1.656	1.919	1.211	1.679	1.606	1.451	1.721
W6S	1.115	1.175	1.075	1.100	1.073	1.082	1.146
W5C	1.646	1.945	1.196	1.672	1.590	1.449	1.812
W1S	1.842	2.072	1.413	1.773	1.580	1.638	2.021
W1W	1.252	1.385	0.937	1.393	1.208	1.005	1.159
W2S	1.994	2.358	1.447	1.919	1.651	1.754	2.133
W2W	1.342	1.561	1.013	1.526	1.308	1.107	1.351
W3S	1.205	1.232	1.179	1.197	1.145	1.167	1.189



图中响应值从上到下依次是 W5S、W2S、W1S、W3C、W5C、W1C、W3S、W2W、W6S、W1W

图 1 6 号样品电子鼻传感器信号强度图

Fig. 1 Sample 6 e-nose sensor signal strength diagram

的数据进行分析。 G/G_0 (G_0/G) 越偏离 1 (大于 1 或小于 1), 表示相应气体浓度越大。从图 1 中可以看出, W5S 传感器最敏感, 响应值最高, 其次是 W2S 传感器, 7 份样品传感器响应值如表 3 所示。

由表 3 可看出, 7 种样品均对 W5S (氮氧化合物)、W2S (乙醇类)、W1S (甲烷类) 的气味成分灵敏。这与刘昌华^[9]等人采用的固相微萃取-气质联用技术测定的成熟风干鲈鱼中的气味成分实验结果类似, 其在鲈鱼风干成熟过程中共检测出 64 种挥发性化合物, 其中醇类 20 种, 烃类 15 种。

2. 1. 2 主成分分析法电子鼻响应值

主成分分析 (principle component analysis, PCA)

是将所提取的信息进行数据转换和降维, 从而将多个指标转化为较少的几个综合指标的一种统计方法, 最终以二维散点图的形式显示出来, 并且在两轴的比例越大, 表明该主成分的贡献率越大^[10-11]。

对 10 根传感器的响应值进行主成分分析, 结果如图 2 所示。其中第一主成分 (principal component 1, PC1) 与第二主成分 (principle component 2, PC2) 的贡献率分别为 90.28% 和 6.03%, 总贡献率为 96.31%, 说明能够基本包含所有的气味信息, 所以电子鼻能够对咸干鱼的总挥发性气味进行有效区分。

由图 2 还可以看出, 2、3、5、6、7 号样品沿主轴 1 变化, 1、4 号样品沿主轴 2 变化, 但 1 号样品与 4、5 号样品分别有部分重合, 并且除 1 号样品外, 其余样品距离均较远, 说明 2 ~ 7 号样品都有各自的气味特征, 香气物质的种类或者含量相差比较大, 从而主成分分析能够将 2 ~ 7 号样品区分开; 结合感官评价的结果可知, 在 PCA 分析中, 最受欢迎的 3 号样品青岛一卤鲜咸鲮鱼位于第一象限且离远点距离最近。

2. 1. 3 线性判别法电子鼻响应值

线性判别法 (liner discriminant analysis, LDA) 分析更加注重样品在空间中的分布状态及彼此之间的距离分析, 将样品信号数据通过运算法则投影到某一

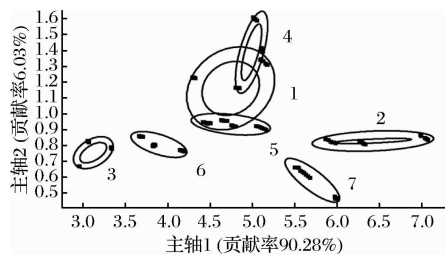


图2 7种样品电子鼻主成分分析图

Fig.2 Seven salted fish e-nose principal component analysis

方向,使组与组之间的变异达到最大^[12]。

由图3可知,判别式 LD1 和 LD2 的贡献率分别为 73.70% 和 16.35%,总贡献率为 90.05%,可以很好的反应样品的信息;其中 2、3、6、7 号样品之间能很好的区分,说明都具有各自特殊的香气成分,1、5 号样品有较小部分重叠,4 号样品和 1、5 号样品均有重合部分,这与主成分分析的结果基本相同,并且 LDA 分析比 PCA 分析样品间的距离远,说明线性判别分析能提高 2、3、6、7 号样品的分类精度。

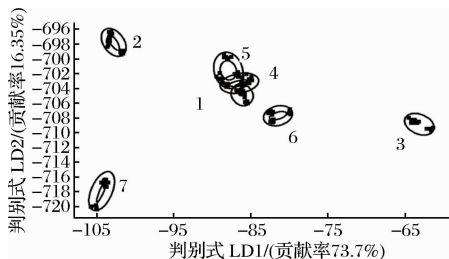


图3 7种样品的线性判别分析图

Fig.3 Seven salted fish of liner discriminant analysis

2.1.4 负荷加载分析

图4为7种样品的负荷加载分析(loadings),不同传感器在负荷加载分析图中的位置可以反映传感器对于样品挥发性气味的贡献率^[13]。若某一传感器的响应值接近于零,说明该传感器的识别作用可以忽略,反之说明该传感器的识别能力越强。

从图4可以看出,LA1和LA2贡献率分别是90.28%和6.03%,总贡献率为96.31%。由各传感器的性能可知,氮氧化合物、醇类、烷烃类物质、硫化物以及一些芳香成分构成了咸鲛鱼的特殊风味。

由于第一主成分贡献率大于90%,所以第二主成分的贡献率可以忽略不计,从而可知W5S(2号)传感器对7种样品的分类起主要作用,所以可能是由于不同样品间TVB-N含量差异较大使PCA分析能够对不同样品进行区分。

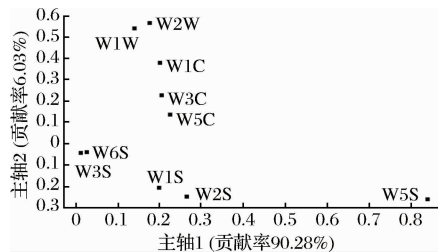


图4 7种样品香气成分负荷加载分析图

Fig.4 Seven salted fish aroma componenets load loading analysis diagram

2.2 7种样品的感官评价

由表4可知,气味方面,1、3号样品清香馥郁,有咸干鱼特有风味,2、4号略清香,接受度都较好,7号氧化味最重;在口感方面,3号样品咸淡适中,最受欢迎,其他样品口感均偏咸,得分差别不大。结合电子鼻传感器的信号响应图对感官评价的气味得分结果进行分析,原因可能是因为不同样品TVB-N含量有较大差异,对咸鲛鱼的风味产生了较大影响。

表4 7种咸鲛鱼的感官评价结果

Table 4 The experiment of seven salted fish sensory evaluation

编号	组织状态	色泽	气味	口感	咀嚼度
1	69.44	68.06	76.39	63.89	72.22
2	72.92	63.89	69.44	54.86	69.99
3	75	59.72	79.86	79.39	75
4	54.17	45.83	71.53	57.64	60.42
5	66.67	64.58	67.36	54.17	55.56
6	72.92	66.67	61.11	66.67	67.36
7	61.11	63.19	55.56	65.97	65.97

2.3 不同样品的TVB-N含量分析

根据预测,对7种样品进行方差分析,结果如图5所示。由结果可以看出,2~5号样品之间存在显著性差异,这与PCA分析的结果吻合,6号和7号样品与1、4、5号样品间差异不显著,但通过电子鼻技术仍能将其区分,说明当咸干鱼中TVB-N含量差异较大时,传感器对TVB-N更敏感,TVB-N含量对电子鼻的测定结果影响最大;当样品间TVB-N含量的差异较小时,醇类、烷烃类等气味成分也会对电子鼻结果产生影响,进而证明了电子鼻技术比TVB-N的方差分析有更好的区分效果,TVB-N含量的差异对电子鼻技术在咸干鱼的区分中起重要作用。

3 结论

(1)电子鼻的分析结果显示,利用电子鼻技术能

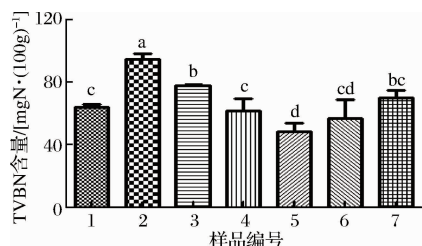


图5 7种样品的TVB-N含量的显著性分析

Fig. 5 Analysis of TVB-N content in seven samples

够较好地地区分部分不同地区的咸鲮鱼样品的香气成分,PCA分析累积方差贡献率为96.31%,LDA分析累积方差贡献率为90.05%,2种方法均能较好的包括咸鲮鱼样品的全部气味信息,说明PCA分析和LDA分析对样品的区分效果是可靠的。

(2)PCA分析能够区分出6个地区的咸鲮鱼,LDA分析虽然只能分析出4个地区的样品,但其辨别程度比PCA分析要高,所以将PCA分析和LDA分析结合起来能够使分析结果更加可靠,但若要提高分类的精度,仍需采用GC-MS等方法。

(3)当咸干鱼中TVB-N含量差异较大时,TVB-N对电子鼻技术在咸干鱼中的区分起主要作用;当样品间TVB-N含量差异较小时,醇类、烷烃类等成分也会对电子鼻技术在咸干鱼气味的区分发挥重要作用。

综上所述,电子鼻技术如今不仅能够对不同种属的样品进行鉴别,也能够对同一样品的不同品质进行区分,从而对建立咸干鱼的品质分级方面做出贡献。

参 考 文 献

- [1] 张进杰. 中国南方传统腊鱼加工品质及安全性研究[D]. 杭州:浙江大学,2012.
- [2] 陈英娇,周小理,周一鸣,等. 电子鼻在对北京烤鸭香气

- 评价中的应用[J]. 食品工业,2015(11):198-201.
- [3] 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.
- [4] 佟懿,谢晶,肖红,等. 鲳鱼货架期预测模型的电子鼻评价与研究[J]. 水产学报,2010,34(3):367-374.
- [5] 田耀伟,杨雷玉,朱先约,等. 电子鼻在卷烟真伪鉴别中的应用[J]. 食品工业科技,2011(4):376-378,382.
- [6] 赵玲,刘淇,曹荣. 基于电子鼻技术的鱼露与鱼酿酱油的品质分析[J]. 渔业科学进展,2015,36(4):150-154.
- [7] HUANG Zhi-yi, HUANG Chen-chao, ZHOU Jia-jia, et al. Electronic nose system fabrication and application in large yellow croaker (*Pseudosciaena crocea*) freshness prediction[J]. Journal of Food Measurement & Characterization, 2016:1-8.
- [8] 邹小波,赵杰文. 电子鼻快速检测谷物霉变的研究[J]. 农业工程学报,2004(4):121-124.
- [9] 刘昌华,王艳,章建浩,等. 固相微萃取-气质联用法测定鲈鱼风干成熟工艺过程中的挥发性化合物变化[J]. 食品科学,2013,34(10):250-254.
- [10] JO D, KIM G, YEO S, et al. Analysis of aroma compounds of commercial cider vinegars with different acidities using SPME/GC-MS, electronic nose, and sensory evaluation[J]. Food Science and Biotechnology, 2013, 22(6): 1 559-1 565.
- [11] LOZANO J, SANTOS J P, HORRILLO M C. Classification of white wine aromas with an electronic nose[J]. Talanta, 2005, 67(3):610-616.
- [12] 陈思,李婷婷,李欢,等. 白鲢鱼片在0℃贮藏条件下鲜度和品质的变化[J]. 食品科学,2015,36(10):227-232.
- [13] 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℃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(2):249-260.

Electronic nose analysis of salted fish from different areas

LIU Sheng-nan, XUE Yong*, ZHANG Tao, WANG Yu, XUE Chang-hu

(Ocean university of China, Food Science and Human Health Laboratory, Qingdao 266003, China)

ABSTRACT The volatile components in seven different areas salted fish were analyzed by electronic nose technique. An e-nose technology was established through principal, linear discriminant analysis and loading analysis, combined with sensory evaluation. The results showed that Qingdao-Shandong salty fish had the highest score of sensory evaluation. The principal component analysis was more effective than linear discriminant analysis, and the content of total volatile base-nitrogen (TVB-N) plays an important role in distinguishing salted fish.

Key words electronic nose; salted fish; sensory evaluation; TVB-N