

中国对虾冷藏期间的品质变化研究

范霞

(南京农业大学 食品科技学院, 江苏 南京 210095)

摘要:以中国对虾为试验材料,置于4℃条件下冷藏,在保藏期利用电子鼻、质地多面分析(texture profile analysis, TPA)和氨基酸分析技术进行气味、质构特性及游离氨基酸含量进行研究。电子鼻技术可以很好地区分不同保藏期的中国对虾,主成分分析(principal component analysis, PCA)和线性判别分析(linear discriminant analysis, LDA)贡献率分别达98.91%和98.84%。负荷加载分析(loading analysis, LA)累计贡献率达98.91%,对甲烷敏感的传感器S6和对硫化物敏感的传感器S7、S9为特征传感器。中国对虾的恢复性和弹性随保藏时间的延长呈下降趋势,硬度先下降后上升。利用全自动氨基酸分析仪对中国对虾在不同保藏期的游离氨基酸含量和组成进行分析,呈甜味的甘氨酸(glycine, Gly)含量最高,占游离氨基酸总量的27.66%~36.16%。随着保藏天数的增加,苦味氨基酸的含量不断增加。质构仪测得的力学指标结合气味变化和游离氨基酸含量可以准确地反映中国对虾在保藏期的品质特性。

关键词:中国对虾;保藏期;主成分分析;电子鼻;质构;游离氨基酸

Research on Quality Changes of *Penaeus chinensis* during Refrigerated Storage

FAN Xia

(College of Food Science and Technology, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, Jiangsu, China)

Abstract: To explore the quality changes of *Penaeus chinensis* in different preservation time stored at 4℃, odor, texture properties and free amino acid content were investigated by electronic nose, texture profile analysis (TPA) and amino acid analysis technology. The electronic nose technology can well distinguish the shrimps of different preservation periods. The contribution rates of principal component analysis (PCA) and linear discriminant analysis (LDA) were 98.91% and 98.84%, respectively. The cumulative contribution rate of loading analysis was 98.91%. The results showed that the sensor S6 which was sensitive to methane and the sensors S7 and S9 which were sensitive to sulfide were characteristic sensors. The results of texture profile analysis showed that the resilience and springiness of *Penaeus chinensis* decreased with the extension of preservation time, and the hardness decreased earlier and then increased. The content and composition of free amino acids (FAA) in *Penaeus chinensis* in different storage periods was analyzed by automatic amino acid analyzer, and the content of glycine as sweet flavor amino acid was the highest, which accounts for 27.66%~36.16% of the total amount of free amino acids. The content of bitter amino acids raised with days of preservation increased. The mechanical parameters measured by the texture analyzer combined with odor changes and free amino acid content could accurately reflect the quality characteristics of *Penaeus chinensis* during the preservation period.

Key words: *Penaeus chinensis*; preservation period; principal component analysis; electronic nose; texture; free amino acid

引文格式:

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

作者简介: 范霞(1989—), 女(汉), 实验师, 硕士, 研究方向: 食品检测。

中国对虾(*Penaeus chinensis*)是中国重要的水产资源之一,主要分布在中国黄渤海沿海海域。对虾味道鲜美、含有丰富的优质蛋白及人体必需的氨基酸和微量元素等,现已成为合理膳食结构中不可缺少的组成部分。虾由于其自身水分含量高,肌肉组织细嫩,新鲜度下降很快,不易贮藏,导致虾的品质受到一定的影响。

气味是体现对虾质量品质的重要指标之一^[1-4]。虾在腐败变质过程中,气味变化比较明显。电子鼻能够客观、准确、快速地识别组成复杂的气味^[5-12],专门用于检测复杂风味和挥发性成分。李卉等^[13]采用电子鼻技术探究了不同保藏温度下南美白对虾中挥发性物质的变化,电子鼻能较好地判别不同贮藏时间下的对虾样品。赵梦醒等^[14]研究了在不同保藏时间下,电子鼻对凡纳滨对虾的虾头和虾肉均有较好的响应。质构特性是水产品的一项重要质量指标,用来表征其组织状态、结构、口感等被感知的综合感觉,可反映食品的质地品质^[15]。在贮藏期间对虾的质构品质下降是限制其货架期的一个重要因素。邱泽锋等^[16]研究结果表明冷冻贮藏能保证凡纳滨对虾较长的货架期,但其口感特征总体上持续下降。虾类产品中各种游离氨基酸含量丰富,游离氨基酸作为一类重要的呈味成分^[17-18],其含量会直接影响虾类的鲜美程度。虾体死亡后,蛋白质、氨基酸及其他含氮物质会被微生物分解为氨、吲哚、硫化氢和组胺等挥发性低级产物,导致虾体腐败变臭^[19]。目前还尚未有文献报道过对虾在保藏期间游离氨基酸含量的变化。

虾品质变化是多方面的^[20],通过单一指标评价会存在很大的局限性,因而多重指标的相互结合可以获得更加准确可靠的测定结果^[21]。本研究首次利用电子鼻技术、质构仪结合氨基酸分析对中国对虾在冷藏条件下的品质变化进行研究,旨在为鲜虾产业的品质评价、新鲜度检测以及对消费者的安全食用提供一定的理论指导。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

中国对虾:南京苏果超市,活体,每只(15±1) g 左右。新鲜活中国对虾运回实验室后用冰水致死,沥水后用密封袋保存在4℃冰箱冷藏,保藏过程中每天取1次样,对样品进行电子鼻、质地多面分析和游离氨基酸含量测定。试验进行到虾体显著腐败变质为止。缓冲液 B1~B5(主要成分是柠檬酸、柠檬酸钠、氯化钠等有机试剂)、茚三酮显色液、氨基酸标准品:日本日立公

司;HCl、NaCl、磺基水杨酸:分析纯,南京化学试剂有限公司;试验用水为超纯水。

PEN3 便携式电子鼻:德国 Aisense 公司;TMS-Pro 物性分析仪:美国 FTC 公司;L-8900 全自动氨基酸分析仪:日本日立公司;Avanti J-30I 高速冷冻离心机:美国贝克曼公司;XP105DR 分析天平:美国梅特勒-托利多公司;YCD-EL259 低温冰箱:中科美菱公司。

1.2 方法

1.2.1 电子鼻检测

每天选取大小均匀的对虾,置于250 mL的烧杯中,用保鲜膜封口,静置30 min后开始用电子鼻进行无损检测,每天取20个样品进行测量。

电子鼻测定条件:传感器清洗时间为60 s,传感器归零时间为10 s,样品准备时间为5 s,分析采样时间为150 s,内部流量300 mL/min,进样流量300 mL/min。

1.2.2 质地多面分析(texture profile analysis, TPA)

将大小均匀的对虾去头、去壳,选取虾身中间部分进行测量。采用P/40探头进行压缩,测试速度60 mm/min,触发力0.2 N,压缩程度40%,两次压缩停顿时间为3 s。每次测15只对虾,测量结果取平均值。选取硬度、恢复性、弹性作为对虾保藏期质地评价参数。

1.2.3 游离氨基酸含量测定

将大小均匀的对虾去头、去壳、除虾线、虾肠。准确称量2.0 g 虾肉糜,加入0.02 mol/L的盐酸溶液20.00 mL,充分均质后,在4℃、转速为10 000 r/min的条件下离心20 min,收取上清液用0.02 mol/L的盐酸溶液定容至50 mL。定容后取1 mL溶液加入1 mL 5%的磺基水杨酸沉淀蛋白,在4℃、转速为10 000 r/min的条件下离心20 min。然后取上清液过0.22 μm滤膜进样。不同保藏期样品做3组平行试验,取平均值。

L-8900 全自动氨基酸分析仪测定条件:日立钠离子交换树脂4.6 mm×60 mm,泵1流速0.4 mL/min,泵2流速0.35 mL/min,进样体积20 μL,柱温57℃,反应温度135℃,检测波长570 nm和440 nm。

1.3 数据分析

采用Win muster v.1.6 分析软件对电子鼻数据进行主成分分析(principal component analysis, PCA)、线性分析(linear discriminant analysis, LDA)、负荷加载分析(loading analysis, LA);EZChrom Elite 软件处理游离氨基酸数据;TPA 结果采用Excel 2007 作图分析。

2 结果与分析

2.1 电子鼻试验结果

利用电子鼻技术对不同保藏时间的中国对虾气

味进行分析。不同保藏时间的中国对虾主成分分析图见图 1。

从图 1 可知,第一主成分 PC1 和第二主成分 PC2 的贡献率分别为 95.13 % 和 3.78 %, 总贡献率达

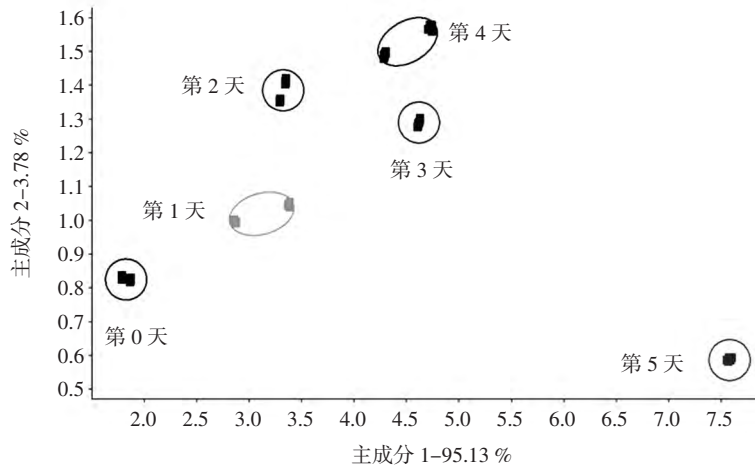


图 1 不同保藏时间的中国对虾主成分分析图

Fig.1 PCA plots of *Penaeus chinensis* stored for different periods of time

98.91 %, 一般认为 PCA 总贡献率超过 85 % 即可代表样本的主要信息特征。4 °C 冷藏条件下,第 5 天对虾的响应信号与其他保藏时间响应信号分布距离较远,说明在第 5 天对虾的气味发生了显著变化。此外,不

同保藏时间的对虾响应信号相互之间没有重叠,说明 PCA 能很好地区分不同保藏期的中国对虾。

不同保藏时间的中国对虾线性判别分析图见图 2。

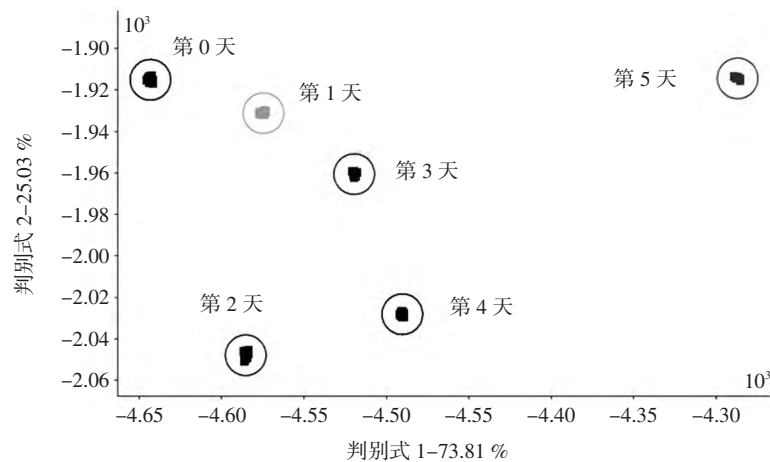


图 2 不同保藏时间的中国对虾线性判别分析图

Fig.2 LDA plots of *Penaeus chinensis* stored for different periods of time

从图 2 可知,判别式 LD1 和判别式 LD2 的贡献率分别为 73.81 % 和 25.03 %,总贡献率达 98.84 %,采用线性判别分析能够明显区分出不同保藏时间的中国对虾气味具有一定的差异。

利用负荷加载分析可以帮助区分当前模式下传感器的相对重要性,若单个传感器的响应值越偏离零,则该传感器在识别中作用较大,即为识别传感器。德国 PEN3 便携式电子鼻包含 10 个金属氧化物传感器 (W1C、W5S、W3C、W6S、W5C、W1S、W1W、W2S、W2W、W3S),各传感器对应编号和所检测的敏感物质分别是

S1(芳香苯类)、S2(氮氧化合物)、S3(芳香成分、氨类)、S4(氢化物)、S5(短链烷烃)、S6(甲烷)、S7(硫化氢)、S8(乙醇)、S9(硫化氢类)和 S10(芳香烷烃)。不同保藏时间对虾的负荷加载分析图见图 3。

从图 3 可知,负荷加载分析的总贡献率为 98.91 %。传感器 S7 和 S9 对第一主成分贡献率较大,传感器 S6 对第二主成分贡献率较大。传感器 S6 对甲烷灵敏,S7 和 S9 对硫化物灵敏。郭美娟等^[22]利用气相色谱法-质谱法联用(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)在虾的腐败期检测出了二甲基二硫、三甲基三硫

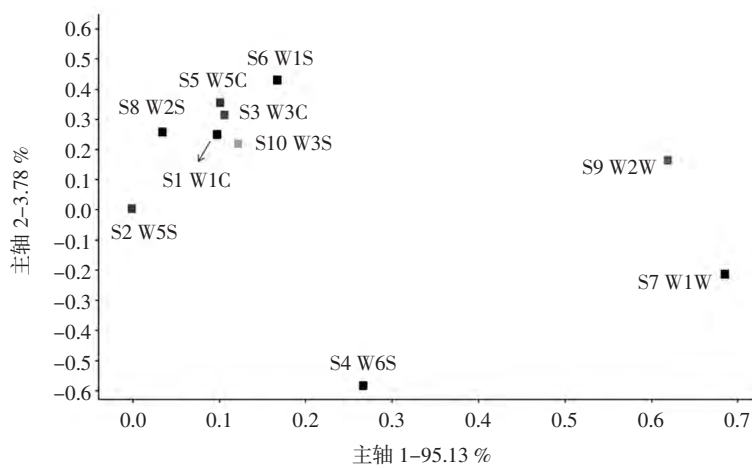


图 3 不同保藏时间的中国对虾负加载分析图

Fig.3 Loading analysis of *Penaeus chinensis* stored for different periods of time

等含硫物质。相比于 GC-MS 高昂的检测费用、较长的分析时间、繁琐的前处理过程,电子鼻作为一种无损检测手段可以快速、准确地地区分不同保藏期的中国对虾。

2.2 TPA 试验结果

在质地测试过程中并不是所有参数都要分析,而是筛选出几个特征性、稳定的数据来对样品进行质地评价。4℃冷藏条件下,中国对虾质地变化结果表 1 所示。

从表 1 可知,虾体的硬度呈现出先上升后下降的趋势,虾体在第 2 天硬度出现最大值此时进入僵直阶段,之后僵直解除虾体进入自溶阶段,硬度从第 3 天开始下降。虾体的弹性和恢复性随保藏时间的增加一直在下降,在前 2 天弹性和恢复性下降较快。4℃冷藏条件下,对虾在保藏第 3 天时,个体较完整,出现黑头现

表 1 中国对虾保藏期间质地变化

Table 1 Change of <i>Penaeus chinensis</i> texture during storage			
时间/d	硬度/N	弹性/mm	恢复性
0	32.49±0.08	3.07±0.15	0.93±0.14
1	35.16±0.12	2.65±0.17	0.72±0.05
2	39.65±0.07	2.28±0.09	0.56±0.07
3	37.32±0.24	2.25±0.12	0.51±0.11
4	36.55±0.16	2.23±0.25	0.33±0.07
5	34.07±0.28	2.10±0.07	0.32±0.13

象,有淡淡的腥味和氨味。在第 4、5 天时,对虾明显腐败变质,出现黄色汁液,有强烈腥味和氨味,不可食用。

2.3 游离氨基酸分析试验结果

采用全自动氨基酸分析仪对不同保藏期对虾中 17 种游离氨基酸含量进行测定分析,测定结果见表 2,表中氨基酸含量用平均值±标准偏差表示。

表 2 中国对虾不同保藏期中游离氨基酸的含量

Table 2 The content of free amino acid in <i>Penaeus chinensis</i> stored for different periods of time						
氨基酸名称	0 d	1 d	2 d	3 d	4 d	5 d
天冬氨酸	0.09±0.03	0.04±0.02	0.03±0.20	0.07±0.01	0.09±0.23	0.08±0.02
苏氨酸 [*]	0.91±0.09	0.57±0.08	0.29±0.10	0.35±0.11	0.58±0.01	0.53±0.05
丝氨酸	0.13±0.35	0.09±0.08	0.08±0.02	0.12±0.10	0.33±0.02	0.19±0.08
谷氨酸	0.81±0.21	0.71±0.12	0.71±0.08	0.96±0.21	1.20±0.09	1.03±0.02
甘氨酸	6.64±0.15	5.31±0.83	5.48±0.48	5.39±0.19	5.79±0.09	6.27±0.16
丙氨酸	1.14±0.04	0.87±0.68	0.61±0.17	1.78±0.22	2.19±0.02	1.88±0.37
胱氨酸	0.07±0.001	0.06±0.12	0.04±0.01	0.06±0.01	1.08±0.01	0.88±0.05
缬氨酸 [*]	0.24±0.16	0.14±0.13	0.23±0.02	0.01±0.01	0.02±0.14	0.02±0.01
甲硫氨酸 [*]	0.08±0.09	0.07±0.03	0.10±0.07	0.12±0.08	0.19±0.01	0.16±0.01
异亮氨酸 [*]	0.11±0.01	0.10±0.26	0.11±0.01	0.25±0.05	0.34±0.01	0.37±0.02

续表 2 中国对虾不同保藏期中游离氨基酸的含量

Continue table 2 The content of free amino acid in *Penaeus chinensis* stored for different periods of time

氨基酸名称	0 d	1 d	2 d	3 d	4 d	5 d
亮氨酸 [*]	0.13±0.478	0.14±0.02	0.20±0.01	0.14±0.02	0.21±0.04	0.23±0.11
酪氨酸	0.19±0.08	0.16±0.01	0.23±0.04	0.02±0.01	0.03±0.05	0.04±0.01
苯丙氨酸 [*]	0.15±0.32	0.14±0.22	0.18±0.05	0.20±0.03	0.41±0.01	0.30±0.02
赖氨酸 [*]	0.32±0.44	0.21±0.11	0.25±0.03	0.38±0.02	0.20±0.01	0.29±0.03
组氨酸	0.10±0.645	0.16±0.05	0.27±0.01	0.25±0.04	0.38±0.01	0.65±0.01
精氨酸	2.47±0.05	2.75±0.22	2.49±0.24	2.66±0.12	3.97±0.031	4.75±0.60
脯氨酸	6.31±0.24	4.50±0.56	3.88±0.08	4.33±1.16	4.60±0.05	5.00±0.15
游离氨基酸总量	19.89	16.02	15.18	17.09	21.61	22.67
必需氨基酸含量	1.94	1.37	1.36	1.45	1.95	1.90
必需氨基酸含量占游离氨基酸总量的百分比/%	9.75	8.55	8.96	8.48	9.02	8.38

注：^{*}表示必需氨基酸。

对虾在最新鲜的时候,食用口感鲜美,各种游离氨基酸含量相对较高。随着保藏期的增加,游离氨基酸总量呈现先下降后上升的趋势。结合对虾保藏期的质构特性可初步判断对虾在第3天进入自溶阶段。在各种蛋白分解酶的作用下,虾肉中的蛋白质分解产物和游离氨基酸会相应增加,从而为微生物的生长繁殖提供了有利的环境。在微生物的作用下,虾体中的蛋白质和氨基酸会进一步分解成胺类和含硫类等化合物,致使虾散发出腐败臭味。在所测出的17种氨基酸中,含7种人体必需氨基酸,苏氨酸、缬氨酸、甲硫氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、苯丙氨酸和赖氨酸,新鲜对虾中必需氨基酸含量占游离氨基酸总量的比例最高,此时最具食用价值,必需氨基酸含量决定其营养价值。从表2可知,在对虾保藏期中,含量最高的游离氨基酸分别是甘氨酸、脯氨酸、精氨酸、丙氨酸。

游离氨基酸的种类、含量以及各种氨基酸之间的相对平衡共同影响着虾肉的滋味。游离氨基酸可分为鲜味、甜味和苦味3类呈味氨基酸,其中鲜味氨基酸包括天冬氨酸和谷氨酸,甜味氨基酸包括脯氨酸、丙氨酸、甘氨酸、丝氨酸、苏氨酸,苦味氨基酸包括缬氨酸、甲硫氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、苯丙氨酸、精氨酸、组氨酸。对虾在保藏期3类呈味氨基酸的含量如图4所示。

从图4可知,新鲜对虾以及保藏期间对虾中的甜味氨基酸含量>鲜味氨基酸>苦味氨基酸,说明虾肉中甜味比例较高,能产生令人愉快的风味。其中丙氨酸和甘氨酸广泛存在于各种海鲜中,精氨酸则是海鲜食物中一种重要的风味物质^[23]。随着保藏天数的增加,不良风味即苦味氨基酸的含量不断增加。

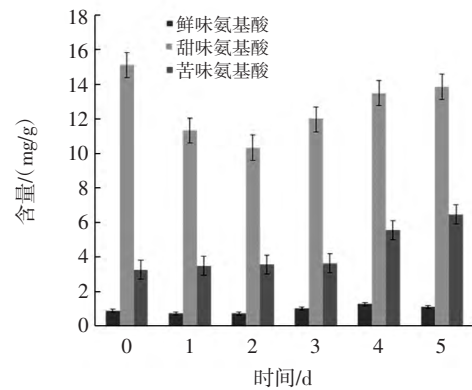


图4 中国对虾保藏期呈味氨基酸的含量

Fig.4 The content of taste and flavor of amino acids in *Penaeus chinensis* during storage

3 结论

利用电子鼻技术对中国对虾保藏期间气味变化进行研究,根据PCA、LDA和LA结果可知,不同保藏时间的中国对虾气味差异较大,电子鼻可以准确区分不同保藏期的对虾,且S6、S7、S9为特征传感器。采用全自动氨基酸分析仪对不同保藏期对虾中的游离氨基酸含量进行分析,甜味氨基酸是对虾中含量最高的呈味氨基酸,新鲜对虾中必需氨基酸占总游离氨基酸的比例最高。质地分析结果反映出对虾在第3天进入自溶阶段,此时虾体变软,在蛋白分解酶的作用下,虾肉中的蛋白质分解产物和游离氨基酸会增加。本研究表明电子鼻、多面质地分析结合氨基酸分析可以更全面地评价中国对虾在保藏期的品质变化,为对虾的品质评价提供一定的理论指导。

参考文献:

- [1] 郭美娟,柴春祥,鲁晓翔,等.南美白对虾鲜度的气味检测技术研究[J].浙江农业学报,2014,26(1): 20-25
- [2] 李苗苗,王玉,薛勇,等.南极磷虾虾糜热加工过程中的风味变化[J].食品工业科技,2018,39(20): 35-40
- [3] 柴春祥,凌云.电子鼻检测虾新鲜度的研究[J].食品科技,2010,35(2): 246-249
- [4] 唐琳,屠康,潘磊庆,等.基于气味与颜色的脊尾白虾新鲜度评价[J].农业工程学报,2011,27(7): 344-348
- [5] 王琦,王伟,李洋.电子鼻和近红外联合应用在评定水产品新鲜度中的研究进展[J].食品研究与开发,2014,35(15): 134-136
- [6] 贾洪锋,范文成,陈云川,等.基于电子鼻的鲢鱼新鲜度评价[J].食品研究与开发,2012,33(7): 191-194
- [7] 许刚,丁浩宸,张燕平,等.南极磷虾头胸部和腹部挥发性风味成分对比[J].食品科学,2014,35(22): 146-149
- [8] 丁浩宸,李栋芳,张燕平,等.南极磷虾肉糜对海水鱼糜制品挥发性风味成分的影响[J].食品与发酵工业,2015,41(2): 53-62
- [9] 张高静,韩丽萍,孙剑锋,等.南美白对虾营养成分分析与评价[J].中国食品学报,2013,13(8): 254-260
- [10] 李俊星,钟玉娟,罗剑宁,等.基于电子鼻与 HS-SPME/GC-MS 技术的香芋南瓜果实香气物质解析[J].现代食品科技,2018,34(9): 244-250
- [11] Gutierrez-Capitan M, Santiago J L, Vila-Planas JA, et al. Classification and characterization of different white grape juices by using a hybrid electronic tongue[J]. Journal of agricultural and food chemistry, 2013, 61(39): 9325-9332
- [12] Baldwin EA, Bai JH, Plotto A, et al. Electronic noses and tongues: applications for the food and pharmaceutical industries[J]. Sensors, 2011, 11(5): 4744-4766
- [13] 李卉,李晓阳,邵胜鑫,等.基于电子鼻分析的南美白对虾品质变化研究[J].食品工业,2012,33(10): 148-150
- [14] 赵梦醒,曹荣,殷邦忠,等.电子鼻在对虾新鲜度评价中的应用[J].渔业科学进展,2011,32(6): 57-62
- [15] 方静,朱金虎,黄卉,等.冰藏中凡纳滨对虾的质构变化研究[J].南方水产科学,2012,8(6): 80-84
- [16] 邱泽锋,张良,曾伟才,等.冷冻贮藏对凡纳滨对虾肌肉质构特性的影响[J].南方水产科学,2011,7(5): 63-67
- [17] 王曜,陈舜胜.野生与养殖克氏原螯虾游离氨基酸的组成及比较研究[J].食品科学,2014,35(11): 269-273
- [18] Ma SH, Neilson AP, Lahne J, et al. Free amino acid composition of apple juices with potential for cider making as determined by U-PLC-PDA[J]. Journal of the Institute of Brewing, 2018, 124: 467-476
- [19] 王晓龙,马华威,谭日健,等.电子鼻-主成分分析-线性回归拟合检测江平虾冷藏过程中的新鲜度 [J]. 肉类研究,2017,31(6): 40-44
- [20] 李学英,刘会省,杨宪时,等.冻藏温度对南极磷虾品质变化的影响[J].现代食品科技,2014,30(6): 191-195
- [21] 曹荣,刘淇,殷邦忠,等.虾仁 TPA 质构分析及不同熟制加工方式对其品质的影响[J].食品研究与开发,2010,31(6): 1-5
- [22] 郭美娟,柴春祥,鲁晓翔,等.南美白对虾腐败过程中挥发性成分的测定[J].食品与机械,2013,29(4): 153-156
- [23] 付娜,王锡昌,陶宁萍,等.蒸制和煮制中华绒螯蟹 4 个部位中游离氨基酸含量差异性分析[J].食品科学,2013,34(24): 178-181

收稿日期:2019-05-20

疫情防控是一场保卫人民群众
生命安全和身体健康的严峻斗争。