

DOI: 10.13652/j.issn.1003-5788.2021.01.022

冻融循环过程中鮰鱼片 K 值的 近红外预测模型研究

The near infrared prediction model of K-value of Channel catfish
fillets during freeze-thaw cycles

钱晓庆^{1,2} 朱萌^{1,2} 石钢鹏^{1,2} 熊光权^{1,3} 石柳^{1,3}
QIAN Xiao-qing^{1,2} ZHU Meng^{1,2} SHI Gang-peng^{1,2} XIONG Guang-quan^{1,3} SHI Liu^{1,3}
吴文锦^{1,3} 汪兰^{1,3} 汪训枝⁴ 丁安子^{1,3}
WU Wen-jin^{1,3} WANG Lan^{1,3} WANG Shun-zhi⁴ DING An-zi^{1,3}

(1. 湖北省农业科学院农产品加工与核农技术研究所,湖北 武汉 430064; 2. 湖北工业大学
生物工程与食品学院,湖北 武汉 430064; 3. 湖北省农业科技创新中心,湖北 武汉 430064;
4. 阳新县农业农村局,湖北 黄石 435200)

(1. Hubei Agricultural Science and Technology Institute of Agricultural Products Processing and Nuclear
Agricultural Technology, Wuhan, Hubei 430064, China; 2. School of Food and Biological Engineering,
Hubei University of Technology, Wuhan, Hubei 430064, China; 3. Hubei Agricultural Science and
Technology Innovation Center, Wuhan, Hubei 430064, China; 4. Yangxin County Agricultural and Rural
Bureau, Huangshi, Hubei 435200, China)

摘要:采用高效液相色谱法(HPLC)对鮰鱼片冻融循环贮藏过程中的三磷酸腺苷(ATP)关联产物进行检测并计算新鲜度 K 值,采集其近红外光谱数据并利用偏最小二乘法(PLS)建立新鲜度近红外定量预测模型。结果表明:ATP 含量在第 1 次冻融循环中由 2.15 $\mu\text{mol/g}$ 降至 0.55 $\mu\text{mol/g}$ ($P < 0.05$),此后趋于平缓;肌苷酸(IMP)含量在第 1 次冻融循环中由 4.07 $\mu\text{mol/g}$ 上升至最大值 5.97 $\mu\text{mol/g}$ ($P < 0.05$),随后显著下降($P < 0.05$);次黄嘌呤(Hx)含量在前 4 次冻融循环中上升缓慢,在第 5 次冻融循环中由 4.29 $\mu\text{mol/g}$ 上升至 19.65 $\mu\text{mol/g}$ ($P < 0.01$);随着冻融循环次数的增加,K 值显著上升($P < 0.05$),3 次冻融循环后,K 值达到 67.95%(超过 60%的限制),表明鱼肉开始腐败。近红外光谱数据经滤波拟合法(SG)以及标准正态变换(SNV)预处理,建立的预测模型的预测值决定系数最高($R^2 = 0.9381$),预测均方根误差

最低(RMSEP=1.49),效果最佳。 t 检验结果表明,该模型对鮰鱼片样品的新鲜度具有较好的预测能力。

关键词:鮰鱼片;ATP 关联产物;新鲜度;近红外

Abstract: To determine the freshness change of Channel catfish fillets during freeze-thaw cycles and establish prediction model using near infrared spectroscopy, Near Infrared(NIR) reflectance spectroscopy was used to collect spectral data of Channel catfish meat during 5 times freeze-thaw processing, meanwhile the contents of ATP-related compounds of fish samples were obtained by HPLC (High Performance Liquid Chromatography) to calculate the freshness of K value, then the quantitative prediction model of K value was established based on the optimal wavelengths using PLS (Partial least squares regression) method and verified by t -test. The results showed that ATP content declined rapidly ($P < 0.05$) from 2.15 to 0.55 $\mu\text{mol/g}$ after the first freeze-thaw cycle and then stabilized until the end of processing; IMP content increased from the initial value of 4.07 $\mu\text{mol/g}$ to the peak value of 5.97 $\mu\text{mol/g}$ ($P < 0.05$) after the first freeze-thaw cycle and then decreased gradually ($P < 0.05$); Hx content increased slightly until the 4th freeze-thaw cycle and then increased greatly ($P < 0.01$) from 4.29 to 19.65 $\mu\text{mol/g}$ after the 5th freeze-thaw cycle. K value significantly increased ($P < 0.05$) throughout the freeze-thaw processing, and the catfish meat showed decompose after 3th freeze-thaw while the K value was 67.95%

基金项目:国家重点研发计划项目(编号:2018YFD0400601);现代农业产业技术体系专项资金项目(编号:CARS-46);中央引导地方科技发展专项(编号:2019ZYD030)

作者简介:钱晓庆,女,湖北工业大学在读研究生硕士。

通信作者:丁安子(1982—),男,湖北省农业科学院农产品加工与核农技术研究所工程师,硕士。

E-mail: anzi.d@163.com

收稿日期:2020-07-02

(overlimitation of 60%). The near-infrared spectral data was pre-processed by filter fitting method (SG) and Standard Normal Variate (SNV), which obtained the best the prediction result, with the model predictive value determination coefficient (R^2) of 0.938 1, and root mean square errors of prediction (RMSEP) of 1.49. Therefore, the established model was capable to predict the freshness of fish samples.

Keywords: catfish fillets; ATP-related compounds; freshness; near infrared spectroscopy

鲮鱼(*Channel catfish*)学名长吻鮠,是中国名贵的淡水鱼类,2018 年产量为 23.04 万 t。鲮鱼肉质嫩滑不肥腻、味美不腥,且无肌间刺,深受消费者青睐。为保证较好的食用品质,常采用冷藏、冰藏、微冻贮藏等方式对鲮鱼进行低温贮运。贮运销售过程中,常通过监测鲮鱼原料的新鲜度以确保其食用品质处于较佳状态。

鲮鱼等水产品新鲜度评价指标包括细菌总数^[1]、挥发性盐基氮(TVB-N)^[2]、2-硫代巴比妥酸值(TBARS)^[3]和 K 值^[4],其中 K 值反映水产品中核苷酸分解产物含量变化^[5],最能体现水产品新鲜度变化^[6]。付奥等^[7]研究了冷藏条件下草鱼三磷酸腺苷(ATP)关联产物的含量及 K 值的变化;戚晓玉等^[8]研究了冰藏条件下日本沼虾 ATP 降解产物的含量变化及其对鲜度的影响;张龙腾等^[9]研究了微冻贮藏条件下鲢鱼片品质指标、ATP 关联产物及 ATP 关联酶活性的变化规律。实际贮运中,鲮鱼从产地→冷链物流→卖场→消费者,伴随着长距离的运输、环境温度的变化等多种不确定因素,其贮运过程类似于冻融循环过程。目前有关冻融循环贮藏相关研究较少,且侧重于对水产品肌肉品质的影响研究^[10-11],对水产品新鲜度影响及预测研究尚未见报道。

近红外光谱法是一种新兴的光谱分析方法,利用有机物中含氢基团(C—H、O—H、N—H 等)的倍频与合频吸收,对特定化合物(如蛋白质、水分等)实现快速、无损的定性/定量分析^[12-15]。因此,近红外光谱法在水产品新鲜度分析领域也得到广泛研究,其对鲫鱼^[16]、鲤鱼^[17]、金枪鱼^[18]、鲑鱼^[19]和大马哈鱼^[20]的新鲜度均具有较好的预测能力。而利用近红外光谱技术分析检测鲮鱼新鲜度的研究尚未见报道。试验拟以鲮鱼为研究对象,采用高效液相色谱法(HPLC)分析冻融循环贮藏条件下 ATP 关联产物含量的变化及其对新鲜度 K 值的影响,并利用偏最小二乘法建立新鲜度 K 值的近红外定量预测模型,以期在水产品在运输、贮藏和销售过程中保持较佳新鲜度提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

斑点叉尾鲮:鱼体规格为(2.00±0.30) kg,共 24 条

(依次编号为 A~X),带水运输至实验室进行后续处理,市售;

氢氧化钠、磷酸、磷酸二氢钾、磷酸氢二钾、高氯酸:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

三磷酸腺苷(ATP)、二磷酸腺苷(ADP)、腺苷酸(AMP)、肌苷酸(IMP)、次黄嘌呤核苷(HxR)、次黄嘌呤(Hx):色谱级,美国 Sigma-Aldrich 公司;

聚乙烯袋:上海广佳信息技术有限公司;

旋涡混合器:WH966 型,上海康华生化仪器制造有限公司;

pH 计:FE20 型,梅特勒—托利多仪器(上海)有限公司;

高速冷冻离心机:GL-25Ms 型,上海卢湘仪实验室仪器有限公司;

超纯水机:YLY-100BU 型,深圳市亿利源水处理设备有限公司;

高效液相色谱仪:LC-20A 型,日本岛津公司;

傅里叶变换近红外光谱仪:Antaris II 型,美国 Thermo 公司。

1.2 试验方法

1.2.1 原料预处理 鲮鱼覆冰致晕后宰杀,去头去尾后对半剖切,去除鱼皮及红肉,按图 1 所示取背部肌肉约 30 g,并切割为 5 份,每块鱼肉分别编号为 1A、1B、…、5X,共计 120 份鱼肉。用纯水洗净鱼肉表面血迹,沥干后放入聚乙烯袋中,-18℃下冷冻 48 h,然后转入 4℃下解冻 24 h,视为一次冻融循环处理,分别冻融循环处理 1~5 次。冻融循环处理后的 120 份鲮鱼片样品根据随机抽取的原则,将其中 100 份作为校正集,其余 20 份作为验证集。每份鲮鱼片样品先进行近红外光谱采集,随后迅速剁碎制备新鲜度样品。

1.2.2 近红外光谱采集 将冻融循环处理后的 120 份鲮鱼片放入样品盒内,用傅里叶变换近红外光谱仪进行光谱测定,每个样品测量 3 次取平均值。

1.2.3 新鲜度测定

(1) 样品处理:将采集完光谱学数据的鲮鱼片在预冷过的砧板上剁碎混匀。准确称取 2.000 g 鱼肉样品于 50 mL 离心管中,加入 20 mL 预冷过的 10%高氯酸溶液旋涡振荡 1 min,低温离心 10 min(4℃,8 000 r/min)后保留上清液。沉淀物加入 10 mL 预冷过的 5%高氯酸溶液旋涡振荡 1 min,低温离心 10 min(4℃,8 000 r/min)保留上清液,重复上述操作 1 次,合并上清液。用 1 mol/L



图 1 鲮鱼片取样示意图

Figure 1 Catfish sampling

NaOH 溶液调节 pH 至 6.0~6.4,再用预冷过的超纯水定容至 50 mL。定容后的样液用 0.22 μm 水相微孔滤膜过滤,滤液移入 1.5 mL 样品瓶中,保存于-18 °C 待测。

(2) 标准曲线绘制:准确称取 ATP、ADP、AMP、IMP、HxR 和 Hx 等标准品,用超纯水配制成浓度为 1.00 mg/mL 的标准储备液,其中 Hx 标准储备液的浓度为 0.50 mg/mL。用流动相配制混合标准溶液,使 ATP、ADP、AMP、IMP、HxR 的浓度梯度为 0.2,0.5,1.0,5.0,15.0,40.0,100.0 μg/mL, Hx 的浓度梯度为 0.10,0.25,0.50,2.50,7.50,20.00,50.00 μg/mL,绘制标准曲线,其曲线方程见表 1。

表 1 ATP 关联产物的标准曲线

Table 1 The standard curves of ATP-related compound composition

产物	保留时间/min	标准曲线	R ²
ATP	6.324	Y=2 401.8X-8 260.9	0.999 6
ADP	8.129	Y=3 037.4X-13 095	0.999 9
AMP	14.615	Y=4 107.1X-6 687.3	0.999 9
IMP	7.107	Y=2 637.8X-1 998.2	1.000 0
HxR	33.105	Y=7 836.8X-22.332	1.000 0
Hx	11.179	Y=1 643.8X-4 149.1	0.999 7

(3) 色谱条件:色谱柱为月旭 Ultimate AQ-C₁₈, 250 mm×4.6 mm, 5 μm;流动相为 0.02 mol/L KH₂PO₄ 溶液和 0.02 mol/L K₂HPO₄ 溶液等体积混合后用 85% 磷酸调节 pH 至 6.0;流速 1.0 mL/min;柱温 35 °C;检测波长 254 nm;进样量 20 μL。

(4) ATP 关联化合物含量计算:绘制 ATP、ADP、AMP、IMP、HxR 和 Hx 标准曲线,参照 Yokoyama 等^[21] 的方法,按式(1)计算 ATP 关联化合物含量。

$$X = \frac{C \times V}{m \times M} \quad (1)$$

式中:

X——样品中 ATP 关联化合物含量,μmol/g;

C——标准工作液中 ATP 关联化合物质量浓度,μg/mL;

V——样品提取液定容后体积,mL;

m——称取样品质量,g;

M——6 种 ATP 关联化合物的分子质量。

(5) K 值计算:参照 SC/T 3048—2014,按式(2)计算 K 值^[22]。

$$K = \frac{n_{\text{HxR}} + n_{\text{Hx}}}{n_{\text{ATP}} + n_{\text{ADP}} + n_{\text{AMP}} + n_{\text{IMP}} + n_{\text{HxR}} + n_{\text{Hx}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中:

K——新鲜度 K 值,%;

n_{ATP} ——三磷酸腺苷的质量摩尔浓度,μmol/g;

n_{ADP} ——二磷酸腺苷的质量摩尔浓度,μmol/g;

n_{AMP} ——腺苷酸的质量摩尔浓度,μmol/g;

n_{IMP} ——肌苷酸的质量摩尔浓度,μmol/g;

n_{HxR} ——次黄嘌呤核苷的质量摩尔浓度,μmol/g;

n_{Hx} ——次黄嘌呤的质量摩尔浓度,μmol/g。

一般认为 K 值在 20% 以下为优良鲜度指标,20%~50% 为中等鲜度指标,超过 60% 为不可接受^[23]。

1.2.4 数据处理 采用 Excel 2013 软件进行数据处理,采用 SPSS 16.0 软件进行显著性分析,显著性水平为 P<0.05。参照管晓等^[24]的方法,采用 Unscrambler 9.7 软件对 120 份鲷鱼片近红外光谱数据进行预处理,并采用偏最小二乘法(PLS)建立模型,通过校正决定系数(R²)、校正均方根误差(RMSEC)、交叉验证决定系数(R²)和预测均方根误差(RMSEP)对模型预测能力进行评价,优化预测模型。

2 结果与分析

2.1 冻融循环过程中 ATP 关联产物含量的变化

由图 2(a)可知,随着冻融循环次数的增加,ATP 含量先显著下降(P<0.05)后稳定维持在较低浓度,这是由于 ATP 酶活随贮藏时间的延长而迅速降低,与吴依蒙等^[25]的结果一致。冻融循环 5 次后,ATP 含量由初始的 2.15 μmol/g 降至 0.02 μmol/g。在 ATP 酶的作用下,ATP 迅速分解为 ADP 和 AMP。前 2 次冻融循环过程中,鱼肉内 ATP 酶活性较高,ATP 含量显著下降。Watabe 等^[26]研究发现,低温条件下鱼肉肌浆内质网(Sarcoplasmic reticulum)吸收钙离子的能力下降,肌原纤维中钙离子浓度增加,从而激活 Mg²⁺-ATP 酶使 ATP 降解。

由图 2(b)可知,IMP 含量随冻融循环次数的增加先升高后降低。第 1 次冻融循环,IMP 含量由初始的 4.07 μmol/g 显著上升(P<0.05)至 5.98 μmol/g;第 2~5 次冻融循环,IMP 含量显著降低(P<0.05),由 4.51 μmol/g 降至 0.04 μmol/g。IMP 是由 AMP 在其脱氨酶的作用下分解产生,随后被核苷酸酶降解。冻融循环初期,ATP、ADP、AMP 各自对应的降解酶活性非常高,各种前体物质被迅速降解为 IMP,造成 IMP 含量的迅速升高。第 2 次冻融循环,IMP 含量依然维持在一个较高的水平,处于蓄积状态,与杨文鸽等^[27]的结果一致;第 3~5 次冻融循环,IMP 含量显著降低。Songsaeng 等^[28]研究发现,贮藏中嗜冷菌的生长繁殖会造成 IMP 含量降低,如革兰氏阳性菌(Gram-positive bacteria)和芽孢杆菌(Spore-forming bacteria)。5 次冻融循环贮藏,鲷鱼在 4 °C 下共贮藏 5 d,IMP 含量仅为最高值的 0.67%,降解速率远大于冰藏、冷藏和微冻条件。如大黄鱼冰藏 5 d 后

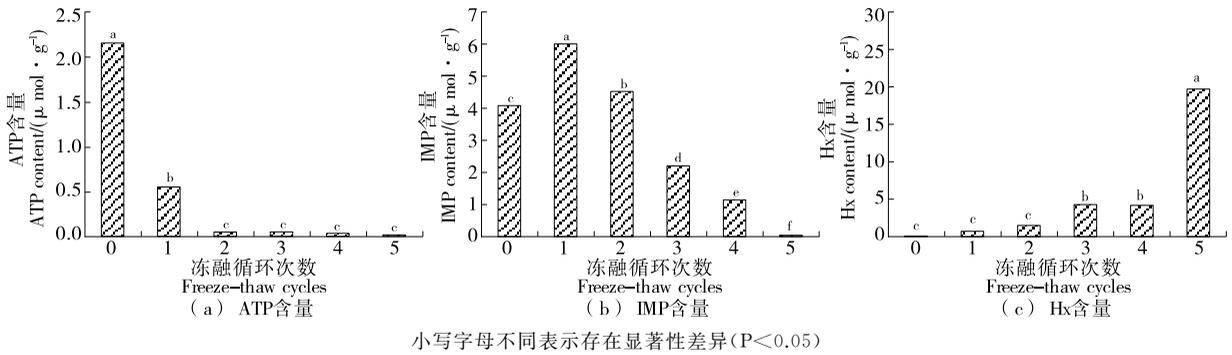


图 2 冻融循环过程中鲶鱼肉片 ATP 关联产物含量的变化

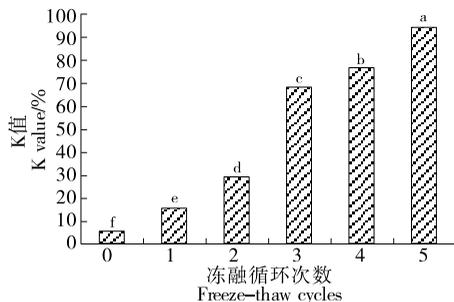
Figure 2 Changes of ATP-related compound composition in catfish fillets during the freeze-thaw cycles

的 IMP 含量约为最高值的 60%^[27]；中华绒螯蟹冷藏 5 d 后的 IMP 含量约为最高值的 50%^[29]；鲢鱼微冻贮藏 5 d 后的 IMP 含量约为最高值的 70%^[9]。

由图 2(c)可知，Hx 含量随冻融循环次数的增加而显著升高(P<0.05)，第 5 次冻融循环时，Hx 含量由初始的 0.08 μmol/g 上升至 19.65 μmol/g。Hx 是由 HxR 在核糖水解酶的作用下脱去核糖生成，是导致鱼肉产生苦涩味的主要物质^[30]。根据鱼肉中 HxR 与 Hx 含量变化的不同，可分为 3 种类型：HxR 含量随时间显著增加为 HxR 型，如鲮鱼(*Katsuwonus pelamis*)^[26]；Hx 含量显著增加为 Hx 型，如棕点石斑鱼(*Epinephelus fuscoguttatus*)^[31]；HxR、Hx 含量均增加为中间型，如日本沼虾(*Macrobrachium nipponense*)^[8]。故试验鲶鱼片中 Hx 含量属于 Hx 型。

2.2 冻融循环过程中 K 值的变化

由图 3 可知，随着冻融循环次数的增加，K 值呈显著上升趋势(P<0.05)。宰杀时，鲶鱼片 K 值为 5.33%；第 1 次冻融循环，K 值为 15.33%，鲶鱼片处于优良鲜度范围内；第 2 次冻融循环，K 值达到 28.94%，鲶鱼片处于中等鲜度范围内；第 3 次冻融循环，K 值变化极显著(P<0.01)，达到 67.95%，鲶鱼片已进入腐败阶段；第 5 次冻融循环，K 值为 93.96%，鲶鱼片已完全腐败。



小写字母不同表示存在显著性差异(P<0.05)

图 3 冻融循环过程中鲶鱼片 K 值的变化

Figure 3 Change of K value in catfish fillets during the freeze-thaw cycle

冻融循环过程中，各种内源性酶的作用及嗜冷微生物的生长繁殖造成 ATP 关联化合物含量的变化，进而造成 K 值的变化。其中，IMP 含量的下降和 Hx 含量的上升是 K 值变化的主要因素。第 3 次冻融循环，由于 IMP 显著下降，Hx 显著上升，最终造成 K 值极显著升高(P<0.01)。姜杨等^[1]研究表明，草鱼冷藏 15 d，新鲜度 K 值达 80%，与鲶鱼冻融循环 4 次的相当；蒋晨毓等^[31]研究表明，鲮鱼冷藏 16 d，新鲜度 K 值达 90%，与鲶鱼冻融循环 5 次的相当。

2.3 新鲜度近红外模型的建立及验证

2.3.1 新鲜度近红外模型的建立 120 份冻融循环鲶鱼片样品的新鲜度 K 值最小为 4.88%，最大为 95.10%，校正集和验证集的 K 值数据范围均符合建立近红外定量建模的需求。

由图 4 可知，不同样本的谱图形状极其相似，1 000~2 500 nm 内均有明显吸收峰，其中 2 000~2 500 nm 范围内较为分散，1 000~1 400 nm 范围内较为接近。1 150~1 200, 1 400~1 450, 1 900~1 950 nm 处吸收峰为 O—H 键的倍频及合频吸收，受样品中水分的影响，因鱼肉中水分含量远超蛋白质及脂肪等，因此 O—H 键的吸收峰非常明显；1 500~1 550 nm 处为 N—H 键伸缩振动产生的合频吸收，受样品中蛋白质或氨基酸相关组分的影响；1 170~1 250 nm 处为 C—H 键的倍频吸收，受样品中脂肪的影响。鱼肉新鲜度的变化往往伴随着水分、蛋白质

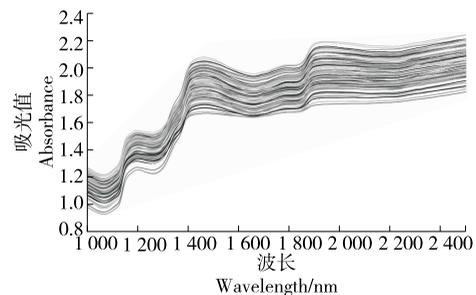


图 4 120 份鲶鱼片样品近红外光谱图

Figure 4 NIR spectra of 120 catfish samples

和脂肪含量的变化,其光谱变化为这些官能团吸收峰的综合表现。

由表 2 可知,滤波拟合法(SG)联合标准正态变换(SNV)处理的模型的校正和预测决定系数最高,校正和

预测均方根误差最低,模型预测效果最佳。

由图 5 可知,模型预测决定系数 R^2 为 0.938 1,预测均方根误差 RMSEP 为 1.49,说明预测值和实测值差距较小,模型效果较好。

表 2 建模条件优化

Table 2 Optimization of conditions for establishing calibration model

光谱预处理方法	主成分数	校正决定系数 R^2	校正均方根误差 RMSEC	预测决定系数 R^2	预测均方根误差 RMSEP
原始光谱	4	0.653 0	7.42	0.601 4	9.09
滤波拟合(SG)	7	0.712 2	5.87	0.627 3	8.35
标准正态变化(SNV)	6	0.957 7	6.08	0.667 7	7.15
多元散射校正(MSC)	6	0.913 7	8.69	0.598 3	8.69
一阶导数(First derivative)	3	0.768 1	4.24	0.563 9	9.77
二阶导数(Second derivative)	2	0.826 9	2.30	0.406 2	3.04
SG + SNV	8	0.9739	1.77	0.938 1	1.49
First derivative + SNV	2	0.723 7	5.55	0.527 3	6.62
Second derivative + SNV	1	0.741 1	5.05	0.196 6	6.85

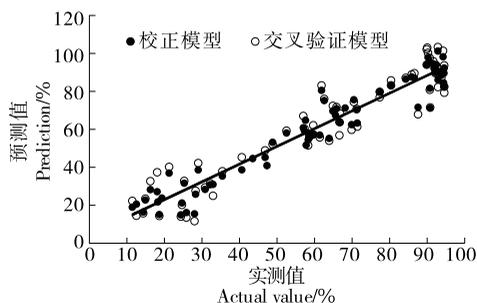


图 5 鲶鱼片新鲜度校正模型和交叉验证模型的实测值和预测值相关图

Figure 5 Correlation graph of measured and predicted values of the corrected model and cross-validation model for catfish fillets freshness

利用近红外定量模型对样品集的近红外光谱数据进行预测,计算该样品的新鲜度 K 值,并与该样品的实测值进行比较,验证该模型的准确性。20 份验证集样品的 $t = 0.964 272 < t(0.05, 20) = 2.086$,说明该模型对未知样品具有较好的预测能力。

2.3.2 新鲜度近红外模型的验证 为验证 PLS 模型的预测精确度,将未参与建模的 20 份验证样品组成的验证集代入模型进行验证,并将模型预测值与实测值进行比较分析,其结果见表 3,样本方差分析见表 4。

由表 4 可知, $F < F_{crit}$,表示在 $\alpha = 0.05$ 水平上,试验所建模型的预测值与实测值之间无显著性差异,说明该偏最小二乘法模型对新鲜度 K 值有较好的预测效果。

表 3 鲶鱼片新鲜度模型预测值与实测值比较

Table 3 Comparison of predicted value and measured value of freshness of catfish fillets %

样品编号	化学实测值	模型预测值	绝对偏差	相对偏差
1	12.53	14.47	1.94	13.41
2	14.35	15.80	1.45	9.17
3	19.32	24.08	4.76	19.76
4	28.28	27.63	-0.65	-2.35
5	30.81	29.38	-1.43	-4.86
6	32.14	31.63	-0.51	-1.61
7	35.42	37.92	2.50	6.59
8	43.50	44.90	1.40	3.11
9	48.84	52.11	3.27	6.27
10	58.59	55.95	-2.64	-4.71
11	58.95	56.99	-1.96	-3.44
12	65.55	67.29	1.74	2.58
13	66.79	68.33	1.54	2.25
14	71.19	70.75	-0.44	-0.62
15	77.32	76.94	-0.38	-0.49
16	84.26	87.14	2.88	3.31
17	86.58	89.57	2.99	3.34
18	93.98	90.51	-3.47	-3.83
19	94.45	90.03	-4.42	-4.91
20	94.51	93.73	-0.78	-0.83

表 4 双样本方差分析

Table 4 Two-sample analysis of variance

差异源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	F _{crit} 值
组间	1.517 103	1	1.517 103	0.002 033	0.964 272	4.098 172
组内	28 355.35	38	746.193 5			
总计	28 356.87	39				

3 结论

测定了冻融循环过程中鲷鱼片的新鲜度并建立了近红外预测模型。结果表明,随着冻融循环次数的增加,鲷鱼片样本的三磷酸腺苷含量先急剧下降后维持在较低水平;肌苷酸含量先上升后下降,有一个蓄积过程;次黄嘌呤含量显著上升;K 值显著上升(P<0.05),冻融循环 3 次后,K 值>60%,鲷鱼片开始腐败。近红外光谱数据经滤波拟合法及标准正态变换预处理后,采用偏最小二乘法建立的预测模型的预测值决定系数最高(R²=0.938 1),预测均方根误差最低(RMSEP=1.49),效果最佳。验证集样品的 t<t(0.05, 20),F<F_{crit},表明该模型对未知样品具有较好的预测能力。

研究尚未探讨冻融循环处理鲷鱼片新鲜度变化的原因,后续可围绕冻融循环处理对鱼肉组织中三磷酸腺苷降解关键酶的释放及活性变化等方面进行研究,阐明鲷鱼片在冻融循环处理过程中的新鲜度变化机理。此外,研究所建立的模型只能根据测定的近红外光谱数据快速预测鲷鱼片当前新鲜度(K 值),后续可结合贮运过程中温度数据预测鲷鱼片新鲜度变化趋势,实现对低温贮运条件的优化与控制。

参考文献

[1] 姜杨, 李婷婷, 晋高伟, 等. 草鱼冷藏过程中新鲜度的综合评价[J]. 食品科学, 2014, 35(20): 281-285.
 [2] 徐晓蓉, 邢家深, 承海, 等. 马鲛鱼冷链流通过程中感官和鲜度变化的相关性分析[J]. 核农学报, 2019, 33(11): 2 195-2 202.
 [3] 刘荣珍, 李彩娟, 王永玲, 等. 白梭吻鲈冷藏期间鲜度品质的变化[J]. 食品研究与开发, 2019, 40(10): 60-64.
 [4] 赵永强, 李娜, 李来好, 等. 鱼类鲜度评价指标及测定方法的研究进展[J]. 大连海洋大学学报, 2016, 31(4): 456-460.
 [5] SAITO T, ARAI K, MATSUYOSHI M. A new method for estimating the freshness of fish[J]. Bulletin of Japanese Society of Scientific Fisheries, 1959, 24(9): 749-750.
 [6] VANESA L, CARMEN P, JORGE B V, et al. Inhibition of chemical changes related to freshness loss during storage of horse mackerel (*Trachurus trachurus*) in slurry ice[J]. Food Chemistry, 2005, 93: 625-629.
 [7] 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.
 [8] 戚晓玉, 李燕, 周培根. 日本沼虾冰藏期 ATP 降解产物变化及鲜度评价[J]. 水产学报, 2010, 25(5): 483-484.
 [9] 张龙腾, 吕健, 李清正, 等. 鲢鱼片在微冻贮藏中品质、ATP 关联物及关联酶活性变化规律研究[J]. 中国农业大学学报, 2016, 21(11): 77-83.
 [10] 蓝蔚青, 孙雨晴, 肖蕾, 等. 冻融循环对大目金枪鱼组织结构与蛋白质特性变化的影响[J/OL]. 食品科学. (2020-06-01) [2020-09-26]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20200601.1425.058.html>.
 [11] 姜晴晴, 邵世奇, 陈士国, 等. 冻融循环对带鱼蛋白性质及肌肉品质的影响[J]. 中国食品学报, 2016, 16(4): 122-129.
 [12] 何鸿举, 王魏, 李波, 等. 近红外光谱快速无接触评估冷鲜猪肉脂质氧化[J]. 食品与机械, 2020, 36(8): 117-122.
 [13] 江水泉, 孙通. 基于可见/近红外光谱和变量选择的脐橙可溶性固形物含量在线检测[J]. 食品与机械, 2020, 36(2): 89-93.
 [14] 吕都, 董楠, 王梅, 等. 近红外光谱法预测面条中马铃薯泥含量模型的建立和应用[J]. 食品与机械, 2019, 35(8): 55-58, 95.
 [15] 李尚科, 杜国荣, 丁胜华, 等. 近红外光谱结合化学计量法快速无损鉴别燕麦[J]. 食品与机械, 2019, 35(2): 72-76.
 [16] 刘欢, 徐文杰, 刘友明, 等. 鲫鱼新鲜度近红外定量预测模型的建立[J]. 现代食品科技, 2015, 31(7): 173-182.
 [17] 孙婉玲, 杨莹, 张欣欣, 等. 鲤鱼新鲜度近红外定量预测模型的建立[J]. 吉林医药学院学报, 2017, 38(4): 254-257.
 [18] 陶瑞, 史智佳, 贡慧, 等. 傅里叶变换近红外光谱技术快速检测[J]. 肉类研究, 2017, 31(4): 43-48.
 [19] NIELS B, JENSEN K N, ANDERSEN M, et al. Freshness assessment of thawed and chilled cod fillets packed in modified atmosphere using near-infrared spectroscopy[J]. LWT-Food Science and Technology, 2002, 35(7): 628-634.
 [20] KIMIYA T, SIVERTSEN A H. VIS/NIR spectroscopy for non-destructive freshness assessment of Atlantic salmon (*Salmo salar*) fillets[J]. Journal of Food Engineering, 2013, 116(3): 758-764.
 [21] YOKOYAMA Y, SAKAGUCHI M, KAWAI F, et al. Changes in content of ATP-related compounds in various tissues of oyster during ice storage[J]. Nippon Suisan Gakkaishi, 1992, 58(11): 2 125-2 136.

(下转第 203 页)

随着混合粉添加量的增加,小麦粉的糊化黏度、崩解值、回生值、糊化温度、糊化时间、面团吸水率、形成时间和稳定时间逐渐降低,蛋白质弱化度和蒸煮稳定性逐渐增大;馒头的硬度和咀嚼性显著增大($P<0.05$),弹性先增大后减少,感官评价与质构仪测定结果一致。除弹性与稳定时间、吸水率、C1—C2 无相关性外,馒头的质构特性与面团热机械学特性、糊化特性显著相关($P<0.05$)。添加量与 C1—C2、C4/C3、硬度、胶着性和咀嚼性呈极显著正相关($P<0.01$),与其他参数呈极显著负相关($P<0.01$)。可通过混合粉面团热机械学特性、糊化特性对馒头的质构特性进行预测。当混合粉添加量为 10% 时,小麦粉的糊化特性最佳,馒头的品质最好。但山药和芡实对小麦粉加工品质的影响,还有待于进一步研究。

参考文献

- [1] 汪开治. 国外科技简讯[J]. 植物杂志, 2004(1): 48.
- [2] 毕天琛, 杨国宁, 马海春. 中药薏苡仁化学成分及药理活性研究进展[J]. 海峡药学, 2019, 31(11): 52-56.
- [3] 陈梦雨, 刘伟, 俞桂新, 等. 山药化学成分与药理活性研究进展[J]. 中医学报, 2020, 48(2): 62-66.
- [4] 顾成娟, 王涵, 朴春丽. 生薏苡仁、茯苓、山药治疗虚胖经验: 全小林三味小方撮萃[J]. 吉林中医药, 2020, 40(6): 712-714.
- [5] 徐子妍, 董凯旋, 苏亚东, 等. 山药的营养功效及加工利用研究进展[J]. 中国果菜, 2019, 39(8): 52-57.
- [6] 林红强, 王涵, 谭静, 等. 药食两用中药-芡实的研究进展[J]. 特产研究, 2019(2): 118-124.
- [7] 付荣霞, 高桂彬, 崔艳, 等. 山药薏米芡实褐色酸奶生产工艺研究[J]. 中国食物与营养, 2019, 25(8): 53-56.
- [8] 熊孜, 乔宇, 程薇, 等. 山药米发糕的加工工艺研究[J]. 湖北农业科学, 2017, 56(24): 4 847-4 853.
- [9] 王琳, 熊双丽, 李安林. 响应面—主成分分析法优化山药韧性饼干配方[J]. 食品工业科技, 2020, 41(13): 212-218, 226.
- [10] 秦跃奇, 高海燕, 孟可心, 等. 芡实馒头制作工艺研究[J]. 河南科技学院学报(自然科学版), 2019, 47(6): 37-43.
- [11] 江云涛. 芡实饼干研制及其工艺优化[J]. 粮食与油脂, 2019, 32(1): 46-50.
- [12] 陈岑, 杨雯, 蔡国子, 等. 芡实粉对面包品质及淀粉消化性的影响[J]. 食品科技, 2018, 43(12): 179-185.
- [13] 侯俐南. 薏米粉理化特性及其对面团特性和馒头品质的影响[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2017: 26-46.
- [14] 刘壮. 薏米全粉对小麦粉加工品质的影响[J]. 食品科学, 2018, 39(20): 99-103.
- [15] ŠVEC I, HRUŠKOVÁ M. The mixolab parameters of composite wheat/hemp flour and their relation to quality features[J]. LWT-Food Science and Technology, 2015, 60(1): 623-629.
- [16] TORBICA A, DRAOVI M, TOMI J, et al. Utilization of mixolab for assessment of durum wheat quality dependent on climatic factors[J]. Journal of Cereal Science, 2016, 69: 344-350.
- [17] 姬成宇, 石媛媛, 李梦琴, 等. 抗冻蛋白对预发酵冷冻面团发酵流变特性和馒头品质的影响[J]. 食品工业科技, 2018, 39(4): 68-72.
- [18] 钟雅云, 吴磊燕, 周锦枫, 等. 藜麦粉对冷冻面团特性及其面包品质的影响[J]. 现代食品科技, 2019, 35(12): 112-121.
- [19] 何兆位, 刘雄, 赵天天, 等. 紫薯粉对面包粉流变学及糊化特性的影响[J]. 食品与机械, 2017, 33(8): 6-9.
- [20] 崔丽琴, 崔素萍, 马平, 等. 豆渣粉对小麦面团、馒头质构特性及馒头品质的影响[J]. 食品科学, 2014, 35(5): 85-88.
- [21] 王琳, 熊双丽, 李安林. 响应面—主成分分析法优化山药韧性饼干配方[J]. Journal of Food Science, 1989, 54(12): 1 107-1 109, 1 115.
- [22] WATANABE E, TAMADA Y, HAMADA-SATO N. Development of quality evaluation sensor for fish freshness control based on KI value [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2005, 21(3): 534-538.
- [23] 宋永令, 罗永康, 张丽娜, 等. 不同温度贮藏期间团头鲂品质的变化规律[J]. 中国农业大学学报, 2010, 15(4): 104-110.
- [24] 管骁, 饶立, 刘静, 等. 结合数据融合技术与近红外光谱的休闲苹果脆片综合品质评价[J]. 食品与机械, 2016, 32(12): 45-49.
- [25] 吴依蒙, 陈舜胜, 今野久仁彦. 牙鲆在保藏过程中影响 ATP 关联化合物降解的因素[J]. 水产学报, 2016, 40(7): 1 114-1 122.
- [26] WATABE S, USHIO H, IWAMOTO M, et al. Temperature-dependency of rigor-mortis of fish muscle: Myofibrillar Mg^{2+} -ATPase activity and Ca^{2+} uptake by sarcoplasmic re-
- [27] 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.
- [28] SONGSAENG S, SOPHANODORA P, KAEWSRI-THONG J, et al. Quality changes in oyster (*Crassostrea belcheri*) during frozen storage as affected by freezing and antioxidant[J]. Food Chemistry, 2010, 123(2): 286-290.
- [29] 宋雪, 邱伟强, 陈舜胜, 等. 冷藏条件下蟹肉中 ATP 关联产物含量变化及其降解途径的探究[J]. 食品工业科技, 2015, 37(12): 334-338.
- [30] 李凯风, 罗永康, 冯启超, 等. 鱼鳞蛋白酶解物为基料的涂膜剂对鲫的保鲜效果[J]. 水产学报, 2011, 35(7): 1 113-1 119.
- [31] 蒋晨毓, 邱伟强, 负三月, 等. ATP 关联化合物在鱼类贮藏过程中的降解规律[J]. 水产学报, 2018, 42(6): 3-7.

(上接第 142 页)