

珍珠龙胆石斑鱼无水保活过程中肌肉品质变化 及近红外光谱模型的构建

步 营¹, 何圣琪¹, 王 飞¹, 朱文慧¹, 励建荣¹, 李学鹏^{1*}, 林 洪², 郭晓华³

(¹渤海大学食品科学与工程学院 生鲜农产品贮藏加工及安全控制技术国家地方联合工程研究中心 辽宁锦州 121013

²中国海洋大学食品科学与工程学院 山东青岛 266003

³山东美佳集团有限公司 山东日照 276800)

摘要 研究不同无水保活时间条件下珍珠龙胆石斑鱼鱼肉的肌肉品质变化,并采用近红外光谱(NIRS)分析技术建立珍珠龙胆石斑鱼无水保活时间的 SIMCA 定性分析模型,同时结合偏最小二乘(PLS)建立肌糖原的定量分析模型。结果表明:随着保活时间的延长,石斑鱼鱼肉的硬度和黏聚性显著降低($P < 0.05$);pH 值由 7.0 降至 6.7;离心损失率由 5.83%增至 8.55%,蒸煮损失由 21.7%增至 30.5%。低场核磁共振分析结果显示,与新鲜石斑鱼相比,经无水保活 12 h 后, T_{22} 的峰面积减少了 2.53%, T_{23} 的峰面积增加了 111.63%,表明鱼肉中不易流动水含量下降,自由水含量增加,不易流动水向自由水方向转化,水分的流动性增强,肌肉持水性降低。SIMCA 定性分析模型的正确判别率达 93.3%,具有区分不同保活时间的鱼肉的能力。经均值中心化预处理后建立的肌糖原定量分析模型的验证集均方根误差值为 0.24,验证集相关系数为 0.89。结合模型外部验证,预测值与实际值的相对偏差在 0.01~0.15 之间,说明该模型的准确度较高,具有较好的预测能力,可用于保活后石斑鱼鱼肉样品糖原含量的快速检测。

关键词 珍珠龙胆石斑鱼; 品质; 无水保活; 相关性分析; 近红外模型

文章编号 1009-7848(2023)07-0392-11 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2023.07.040

珍珠龙胆石斑鱼(*Epinephelus lanceolatus* ♀ × *Epinephelus fuscoguttatus* ♂)是近几年通过龙胆石斑鱼和老虎斑杂交产生的石斑鱼新品种,具有生长快速和抵抗力强的杂交优势,是一种极具潜力的商业养殖品种。珍珠龙胆石斑鱼适宜生长于温暖的水域,其必需氨基酸指数高达 0.99,为优质蛋白源,脂肪酸中多不饱和脂肪酸的占比较高,肉质鲜美,经济价值高,市场前景好^[1-3]。我国的石斑鱼养殖主要集中在东海南部及南海各沿岸,福建、广东及海南的石斑鱼养殖量占我国石斑鱼总量的 95%以上^[4]。由于分布地区不均匀,因此难以满足市场需求。石斑鱼性格暴躁,背部和腹部有尖刺,运输过程中的振动及拥挤,容易造成应激反应,不利于保活运输^[5]。无水保活技术是对水产运输方式的一次巨大革命,是通过预冷或麻醉诱导鱼体休眠,然后在低温、无水及潮湿的环境下长时间保鲜

运输,该技术具有投入低、运输效率高、死亡率低、环境污染小等优点,其主要原理是利用麻醉、电击、梯度降温等方式,诱导鱼类缓慢进入半休眠或完全休眠状态^[6-8]。人们对水产品的肌肉品质评价中,质地是其主要的评价指标^[9]。质构能够反映鱼肉的质地,该指标受到很多条件的影响,例如鱼的品种、生活习性、脂肪含量、蛋白质含量、环境温度及 pH 等。王彩霞等^[10]研究发现随着保活时间的延长,加州鲈肌肉的硬度、胶黏性、咀嚼性有所下降。肌肉的持水力是指肌肉对水分的保持能力,持水力弱,大量水分流失会导致商品质量损失及小分子物质随水分流失,降低鱼肉品质。而水分显著影响肌肉的色泽及硬度,失水过多会导致肌肉的色泽暗淡无光,同时肌肉的硬度上升。在无水运输后,持水性变化与保活的条件及鱼的品种有关。Refaey 等^[11]发现在有水运输 24 h 后,肌肉的水、脂肪和能量含量显著降低,肌肉 pH 值和剪切力在 0 h 时显著降低,24 h 后升高,72 h 后再次降低,168 h 时再次升高。而 Wang 等^[12]研究发现,运输后中华鲟的持水性在无水保活后无显著变化。Fan 等^[13]探究了石斑鱼低温无水保活过程中的能量代谢与

收稿日期: 2022-07-25

基金项目: “十三五”国家重点研发计划重点专项
(2019YFD0901605)

第一作者: 步营,男,博士,高级实验师

通信作者: 李学鹏 E-mail: xuepengli8234@163.com

氧化应激的规律。本课题组前期研究亦发现,随着无水保活时间的延长,石斑鱼鱼肉中糖原含量逐渐降低。目前,如何快速鉴定石斑鱼的保活时间以及如何通过检测糖原含量鉴定石斑鱼无水保活状态尚未见报道。

近红外光谱(Near infrared spectroscopy, NIRS)技术是一种快速无损检测物质含量和鉴别物质的现代分子光谱分析技术。近红外区域是指波长在 780~2 526 nm 范围的电磁波,是人们最早发现的非可见光区域。近红外光谱分析技术是一种间接的定性及定量分析技术,可以通过建立的预测模型在几十秒甚至几秒内测定一个样品的几种甚至几十种物质或浓度数据^[14-15]。若能利用近红外光谱技术建立一个快速预测模型来预测石斑鱼中的糖原含量,便能够鉴定石斑鱼无水保活时间和保活状态,加大应用范围。

本文研究石斑鱼无水保活过程中的肌肉品质变化,应用近红外光谱分析技术建立石斑鱼无水保活的定性分析模型及糖原含量分析模型,旨在快速、无损、精确检测鱼体的保活时间及糖原含量。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

珍珠龙胆石斑鱼,购于锦州市林西路水产市场。挑选健康、无疾病,体表完好的石斑鱼作为试验样品,体质量(800±50)g,1 龄,充氧运输至实验室后,将其放入人工海水中(22℃),暂养水温为(22±0.5)℃,溶解氧质量浓度为 6 mg/L,盐质量分数为(27±2)%o,暂养 24 h 以消除应激反应。

葡萄糖和蒽酮,北京索莱宝科技有限公司;氢氧化钾,滨化集团股份有限公司;氯化钾,福晨(天津)化学试剂有限公司。上述试剂均为分析纯级。

1.2 仪器与设备

MS105DU 型分析天平、PE28 型 pH 计,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;UV2550 型紫外-可见分光光度计,日本岛津公司;PEN3 型电子鼻,德国 Airsense 公司;PQ001 型低场核磁共振分析仪,上海纽迈电子科技有限公司;TA.XT plus 型质构仪,英国 Stable Micro Systems 公司;2600XTR 型近红外分析仪,美国 Unity 公司;HH-4 型数显

恒温水浴锅,常州国华电器有限公司;Biofuge Stratos 型高速冷冻离心机,美国赛默飞公司;BSC-250 生化培养箱,上海博讯实业有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 质构测定 取石斑鱼鱼肉测定 TPA,参数:探头类型 p/5,测前速度 3 mm/s,测试速度 0.5 mm/s,测后速度 3 mm/s,压缩比例 50%,感应力 5.0 g,测定时间 5 s。选取硬度、弹性、咀嚼、回复性、黏聚性进行质构分析。

1.3.2 pH 测定 称取 5 g 石斑鱼肉,绞碎,添加 45 mL 蒸馏水,高速均质机均质,室温静置 30 min,取上清液,用 pH 计测定。

1.3.3 离心损失 取 3 g 样品包裹在滤纸中,离心前称重,记为 m_1 。将其转移至 50 mL 离心管中,以 4℃,3 000 r/min 条件下离心 10 min,用滤纸吸附鱼肉表面水分,称重,记为 m_2 。计算离心损失。

$$\text{离心损失率} = (m_1 - m_2) / m_1 \times 100\% \quad (1)$$

1.3.4 蒸煮损失 取 10 g 解冻后的肉样,记为 M_3 ,放入蒸煮袋中封口,置于 85℃水浴锅中加热 25 min,待温度降至室温,用滤纸吸附鱼肉表面水分,称重,记为 M_4 。计算蒸煮损失。

$$\text{蒸煮损失率} = (M_3 - M_4) / M_3 \times 100\% \quad (2)$$

1.3.5 低场核磁分析 低场核磁共振分析条件参考年琳玉^[16]的方法并稍作修改。将鱼肉切成 2 cm × 1 cm × 1 cm,置于直径 15 mm 的核磁管中。具体测试条件:采用 Carr-Purcell-Meiboom-Gill 脉冲序列测定凝胶样品的横向弛豫时间 T_2 。SFI=22 MHz,P90=14 μs,SW=200 kHz,TR = 2 000 ms,NS = 8,τ=200 μs,EchoCnt = 4 000。所得 CPMG 指数衰减曲线采用仪器自带的软件进行反衍,得到 T_2 图谱。

1.3.6 肌糖原的测定 参考依鸿莉等^[17]的方法,糖原采用蒽酮比色法测定。准确称取 2.0 g 鱼肉样品,剪碎后加入 4 mL 30%KOH 溶液,沸水浴消化 20 min,取出后冷却至室温,加入 20 mL 无水乙醇,3 000×g 离心 15 min,取沉淀后弃上清液,向沉淀中加 10 mL 蒸馏水、0.05 mL 饱和 KCl 和 15 mL 无水乙醇,搅拌溶解沉淀物质,3 000×g 离心 15 min 后弃上清液,搅拌使沉淀溶解并定容 10 mL,静置 10 min 后取 50 μL 糖原稀释液加入 4.5 mL 蒸馏水,再取 0.5 mL 糖原稀释液加入 2 mL 蒽酮

显色液,混匀后冷却,在沸水浴中反应 10 min,取出,用流水快速冷却,静置 10 min,于波长 620 nm 处测定其吸光度。

1.3.7 近红外光谱采集 将制备好的鱼肉样本均匀置于红外光谱仪的石英比色皿上,确保比色皿表面被鱼肉样品完全覆盖。光谱采集条件为波长 680~2 600 nm,扫描次数 24 次。分为鲜样、0,3,6,9,12 h 组,每组设置 20 个样品,共计 120 组样品。每组样品平均采集 3 次,取平均值作为原始近红外光谱数据。

1.3.8 SIMCA 模型的建立 将样品按照 3:1 的比例分成校正集和验证集,利用分析建模软件 The Unscrambler 10.4 分别在 6 个保活时间的鱼肉样品中随机挑选 90 个样本作为训练集,对其进行主成分分析(Principal component analysis,PCA),得到聚类分析的模型。剩下的 30 个样本作为预测样本,建立 SIMCA 模型,用于检验模型的可靠性。

1.3.9 肌糖原定量分析模型的建立 用采集的近红外谱图与紫外-可见分光光度计测定的糖原数据建立偏最小二乘(Partial least squares,PLS)定量分析模型。为消除背景干扰,采用 Savitzky-Golay 平滑(SG)、归一化(Normalization)、标准归一化(Standard normal variate,SNV)、多元散射校正(Multiplicative scatter correction,MSC)、基线校正(Baseline correction,BC)、均值中心化(Mean centering)等方式对原始光谱进行预处理。

1.3.10 模型的评价 采用验证集样品对最终模型进行外部验证,用判别率指标评价 SIMCA 定性

模型。通过校正集相关系数(Correction determination coefficients, R_c^2)和校正集均方根差(Root mean squared error of calibration, RMSEC)判断模型的质量,一般 R_c^2 越大,近红外分析结果与化学分析结果越吻合,可信度越高。采用验证集相关系数(Determination coefficient, R_v^2)和验证集均方根误差(Root mean squared error of validation, RMSEP)判断模型的精确性,当 R_v^2 越大, RMSEP 越小,说明模型的准确度越高,模型的预测能力越好。作为糖原定量分析模型的评判指标。

1.3.11 数据分析 对每个样品做 3 次平行试验,使用软件 SPSS 19.0 进行正交试验数据分析,结果用“平均值±标准差”表示。用 Origin 9.1 作图, The Unscrambler 10.4 进行光谱预处理及模型的构建。

2 结果与分析

2.1 石斑鱼无水保活过程中的质构变化

质构反映鱼肉组织的特性变化,是评判鱼肉品质的重要指标^[18],因此测定质构对判断鱼肉品质的好坏及变化很有必要。由表 1 可知,与鲜样对比,保活 0,3,6,9 h 和 12 h 后,鱼肉的硬度、弹性、咀嚼度和黏聚性显著降低($P<0.05$),回复性无显著变化。这可能是由于低温条件下鱼体受到一定的胁迫,提高了鱼体的能量代谢,肌肉中的能量物质发生分解,造成成分变化,导致其硬度、弹性、咀嚼度和黏聚性降低^[6,19]。

表 1 不同保活时间的珍珠龙胆石斑鱼鱼肉质构的变化

Table 1 The changes in texture of the fish of pearl gentian grouper with different survival time

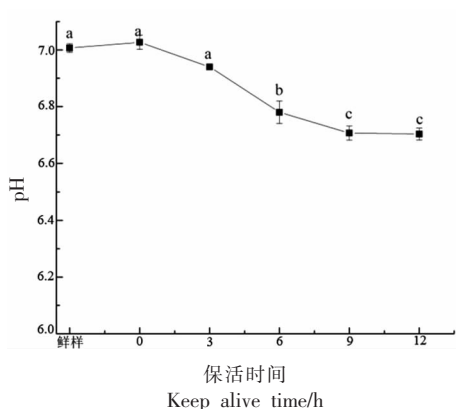
	硬度/g	弹性	咀嚼度/g	黏聚性/g	回复性
鲜样	5 536 ± 26.69 ^a	0.91 ± 0.06 ^b	1 956 ± 36.23 ^b	0.55 ± 0.01 ^a	0.41 ± 0.00 ^a
0 h	4 680 ± 35.11 ^b	0.83 ± 0.15 ^c	2 070 ± 32.18 ^a	0.47 ± 0.01 ^{ab}	0.41 ± 0.01 ^a
3 h	4 720 ± 33.29 ^b	0.84 ± 0.12 ^c	1 801 ± 40.26 ^c	0.48 ± 0.01 ^{ab}	0.40 ± 0.01 ^a
6 h	3 867 ± 24.67 ^c	0.74 ± 0.09 ^e	1 375 ± 33.18 ^d	0.44 ± 0.01 ^b	0.39 ± 0.01 ^a
9 h	3 314 ± 32.32 ^d	0.95 ± 0.11 ^a	1 345 ± 29.77 ^e	0.43 ± 0.00 ^b	0.39 ± 0.01 ^a
12 h	3 198 ± 21.71 ^e	0.78 ± 0.05 ^d	1 191 ± 35.19 ^f	0.45 ± 0.01 ^b	0.40 ± 0.00 ^a

注:同列数字上标字母不同表示数据间有显著性差异($P<0.05$)。

2.2 石斑鱼无水保活过程中的 pH 变化

新鲜的鱼肉 pH 偏弱碱性,pH 值急剧降低会影响鱼肉的新鲜度^[20],且 pH 变化会引起机体酸碱

发生变化,增加肝脏功能的负担,甚至造成损伤^[21]。由图 1 可以看出,保活 12 h 后,pH 值由 7.0 降至 6.7,显著低于鲜样的 pH 值($P<0.05$)。这可

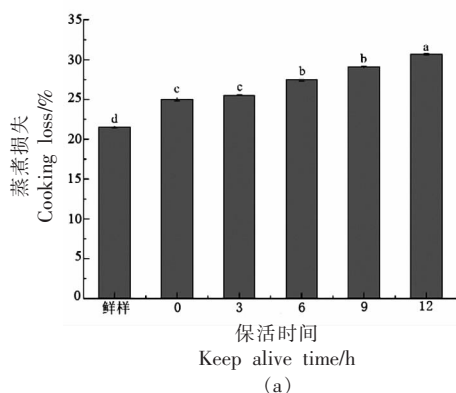


注:字母不同表示数据间有显著性差异($P < 0.05$)。

图 1 不同保活时间的珍珠龙胆石斑鱼鱼肉 pH 值的变化

Fig.1 The changes in pH of pearl gentian grouper with different keep alive time

能是因为持续的低温及饥饿刺激鱼体对能量需求增加,糖原和脂肪等储能物质被细胞分解用于供



注:字母不同表示数据间有显著性差异($P < 0.05$)。

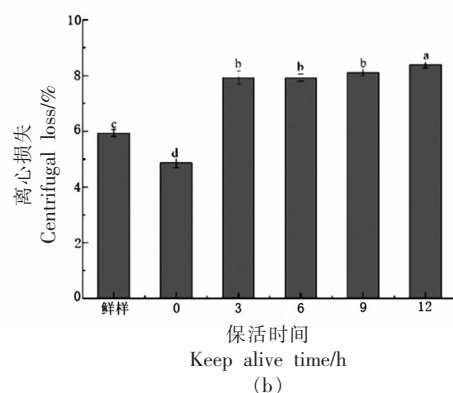


图 2 不同保活时间的珍珠龙胆石斑鱼鱼肉持水力的变化

Fig.2 The changes in water retention capacity of pearl gentian grouper with different keep alive time

2.4 石斑鱼无水保活过程中水分分布变化

低场核磁共振技术可以测量质子弛豫,在食品加工领域经常被用来检测水的迁移和肌肉结构的变化^[27-28],在肉品中水分被分为 3 种相态,分别为结合水(T_{21} , 0.01~10 ms)、不易流动水(T_{22} , 10~100 ms)和自由水(T_{23} , >100 ms)。弛豫峰面积变化可以反映不同相态水分的相对含量,其变化情况可以表征各相态水分群的流动迁移情况^[23]。由图 3 及表 2 可知,与新鲜石斑鱼相比,经无水保活 12 h 后, T_{22} 的峰面积减少了 2.53%, T_{23} 的峰面积增加了 111.63%,表明鱼肉中不易流动水含量下降,自

给能量,由于无水环境下只能通过皮肤进行微弱的呼吸,使有氧代谢受到较大程度的抑制,无氧呼吸增加,而通过无氧呼吸产生能量时,不可避免地生产乳酸,从而造成鱼肉的 pH 值下降^[22-23]。

2.3 石斑鱼无水保活过程中持水力的变化

持水力是指肌肉保持水分的能力,影响肉的嫩度、硬度、营养成分及滋味等,能够快速、准确表明鱼肉品质的变化。持水力的强、弱主要与蛋白质三维网状结构和变性程度相关^[24]。通常用离心损失和蒸煮损失表示持水力的大小,由图 2a、2b 可知无水保活后,鱼肉的离心损失率与蒸煮损失率均显著升高,这表明其持水力显著下降。可能是因为肌肉 pH 下降,导致部分蛋白质分解、变性,大分子的空间网络结构发生变化,减少了水和蛋白质的相互作用,从而降低其水分保持能力^[25-26]。

由水含量增加,说明保活过程中不易流动水向自由水方向转化,水分的流动性增强。

2.5 不同保活时间的石斑鱼鱼肉的肌糖原含量

糖原是鱼体的主要储备能源,包括肝糖原和肌糖原,在保活运输过程中作为能源物质被消耗。图 4 显示不同无水保活时间的肌糖原含量变化,从保活 0 h 至 12 h,肌糖原含量呈下降趋势。无水保活过程中,由于缺氧,珍珠龙胆石斑鱼肌肉中的糖原由有氧代谢转化为无氧代谢,糖原经无氧酵解产生乳酸,因此导致无水保活过程中肌糖原含量下降。

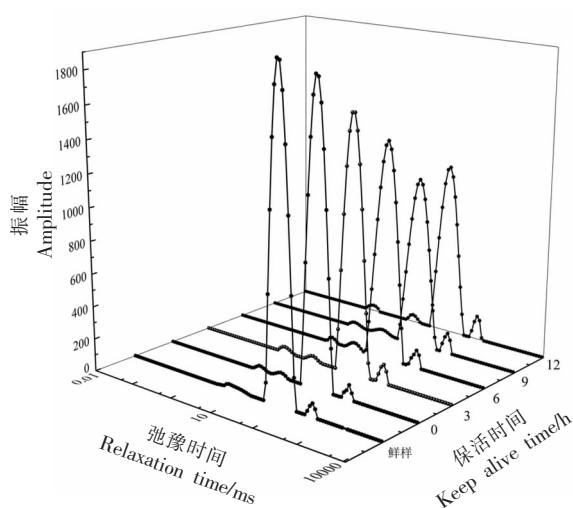


图3 不同保活时间的珍珠龙胆石斑鱼鱼肉水分分布变化

Fig.3 Changes of water distribution in pearl gentian grouper with different keep alive time

表2 保活过程中石斑鱼横向弛豫时间 T_2 峰面积比例的变化Table 2 Changes in the area ratio of T_2 peak of lateral relaxation time in grouper during waterless preservation

横向弛豫时间	鲜样	0 h	3 h	6 h	9 h	12 h
T_{21}	0.018	0.016	0.0214	0.0333	0.0279	0.0332
T_{22}	0.9691	0.9691	0.9639	0.9536	0.9443	0.9446
T_{23}	0.0129	0.0129	0.0200	0.0249	0.0223	0.0273

2.6 不同保活时间的石斑鱼鱼肉的红外光谱分析

图5为石斑鱼的近红外原始光谱。不同保活时间的石斑鱼鱼肉样本的近红外光谱谱线相近,形状大致相同,不完全重合,吸光值强度在0.45~3.05之间,在波长970,1190,1440,1910,2530

nm处有强烈的吸收峰。研究表明,近红外光谱不同波段代表的信息不同,波长1501 nm为OH伸缩振动和NH伸缩振动的一级倍频吸收带,在1400 nm处为水的吸收带,1728 nm处是脂肪分子中CH基团伸缩振动一级倍频吸收带^[29]。鱼肉中的水分含量大于70%,在1400 nm处吸收峰非常

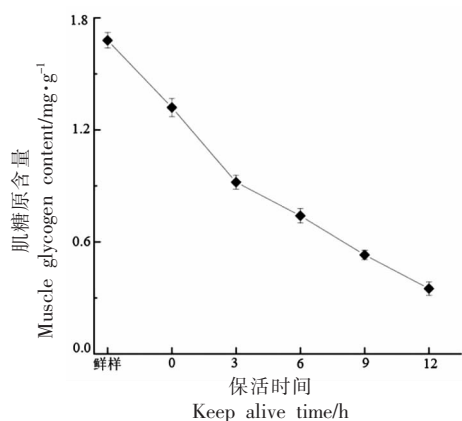


图4 不同保活时间的石斑鱼的肌糖原含量

Fig.4 The content of muscle glycogen in pearl gentian grouper during waterless preservation

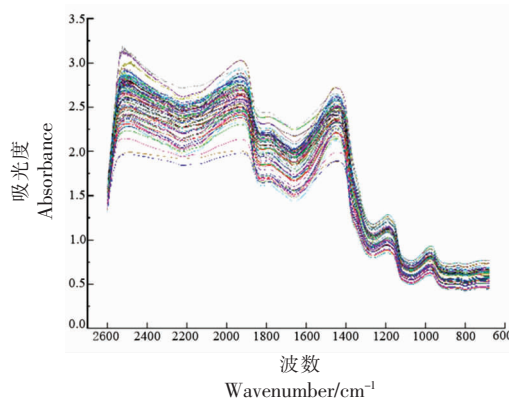


图5 不同保活时间的珍珠龙胆石斑鱼鱼肉近红外原始光谱图

Fig.5 The original near-infrared spectra of pearl gentian grouper with different keep alive time

明显,在 1 934~2 040 nm 范围是 N-H 键伸缩振动产生的合频峰,反映鱼肉中与蛋白质或氨基酸相关组分的含量信息,而 1 100~1 400 nm 和 2 200~2 400 nm 是 C-H 键的合频和一级倍频峰,可以指示与碳水化合物及脂肪有关的含量信息^[30]。因脂肪、水分含量及碳水化合物含量均与肌肉的品质有关,故这些吸收峰的变化对预测结果的准确性尤其重要。

2.7 SIMCA 定性模型分析

在光谱扫描范围,取 90 个石斑鱼鱼肉样本的近红外光谱,对这些光谱数据组成的矩阵进行主成分分解,以其前 2 个得分向量作图,结果见图 6。X 轴为样本的第 1 主成分 PC1, Y 轴表示样本第 2 主成分 PC2,图中不同形状和颜色的图标分别代表不同保活时间的鱼肉,PCA 定性描述了不同保活时间的石斑鱼鱼肉间的特征差异。可以看出鲜样,0,3,12 h 几个组的样品有较好的聚类效果,而 6 h 和 9 h 的鱼肉光谱虽有一定的重叠性,但重叠不明显。这可能是由于在石斑鱼保活 6 h 前,生存环境发生变化,为适应环境,鱼体消耗大量糖原为机体供能,导致前期糖原含量下降明显,6 h 到 9 h 时,鱼体中糖原消耗速率较低,而保活

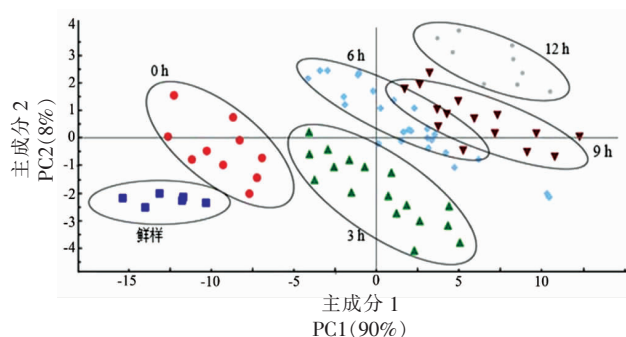


图 6 不同保活时间的珍珠龙胆石斑鱼鱼肉的主成分分析

Fig.6 Principal component analysis of pearl gentian grouper with different keep alive time

时间 12 h 后,糖原含量处于一个较低的水平。反映在主成分图上则表现为 6 h 和 9 h 的糖原含量差异较小,导致区分度有所下降,且鲜样,0,3 h 与 12 h 相聚较远,能够被较好地识别。

表 3 为 SIMCA 对不同保活时间石斑鱼鱼肉的判别率。鲜样,0,3 h 下判别率均达到 100%,而保活 6 h 和 9 h 的判别率为 80%。SIMCA 可区分不同保活时间的 30 个石斑鱼样品,出现 2 个错判现象,正确判别率 93.3%,说明近红外谱具有区分不同保活时间的鱼肉的能力。

表 3 珍珠龙胆石斑鱼鱼肉保活时间的 SIMCA 判别的有效性 (n=5)

Table 3 Validity of SIMCA discrimination of pearl gentian grouper (n=5)

样本类别	鲜样	0 h	3 h	6 h	9 h	12 h	判别率/%
鲜样	5	0	0	0	0	0	100
0 h	5	0	0	0	0	0	100
3 h	5	0	0	0	0	0	100
6 h	0	0	0	4	1	0	80
9 h	0	0	0	1	4	0	80
12 h	0	0	0	0	0	5	100

2.8 肌糖原定量模型分析

为了得到准确可靠的分析结果,对光谱数据进行预处理是十分必要的。为校正光谱数据,建立更简单、更稳健的回归模型,常采用 Savitzky-Golay 平滑(SG)、归一化(Normalization)、多元散射校正(Multiplicative scatter correction, MSC)、基线校正(Baseline correction, BC)、均值中心化(Mean centering)等预处理方法对原始光谱图进行处理^[31-32]。数学预处理可以减少干扰,改善待分析化合物的

化学信号^[33]。图 7 为不同预处理的红外谱图,可以看出 MSC、Mean Centering 和 SNV 在简化谱的复杂性和增加模型预测方面效果很好。表 4 为以不同预处理方式对原始光谱进行预处理后,构建 PLS 糖原定量模型所得评价结果。经 Mean centering 预处理的模型的 RMSEP 值最小(0.24), R_p^2 值最大(0.89),说明该模型的准确度最高,模型的预测能力最好。图 8 为石斑鱼近红外光谱经 Mean Centering 处理后,肌糖原的真实值和预测

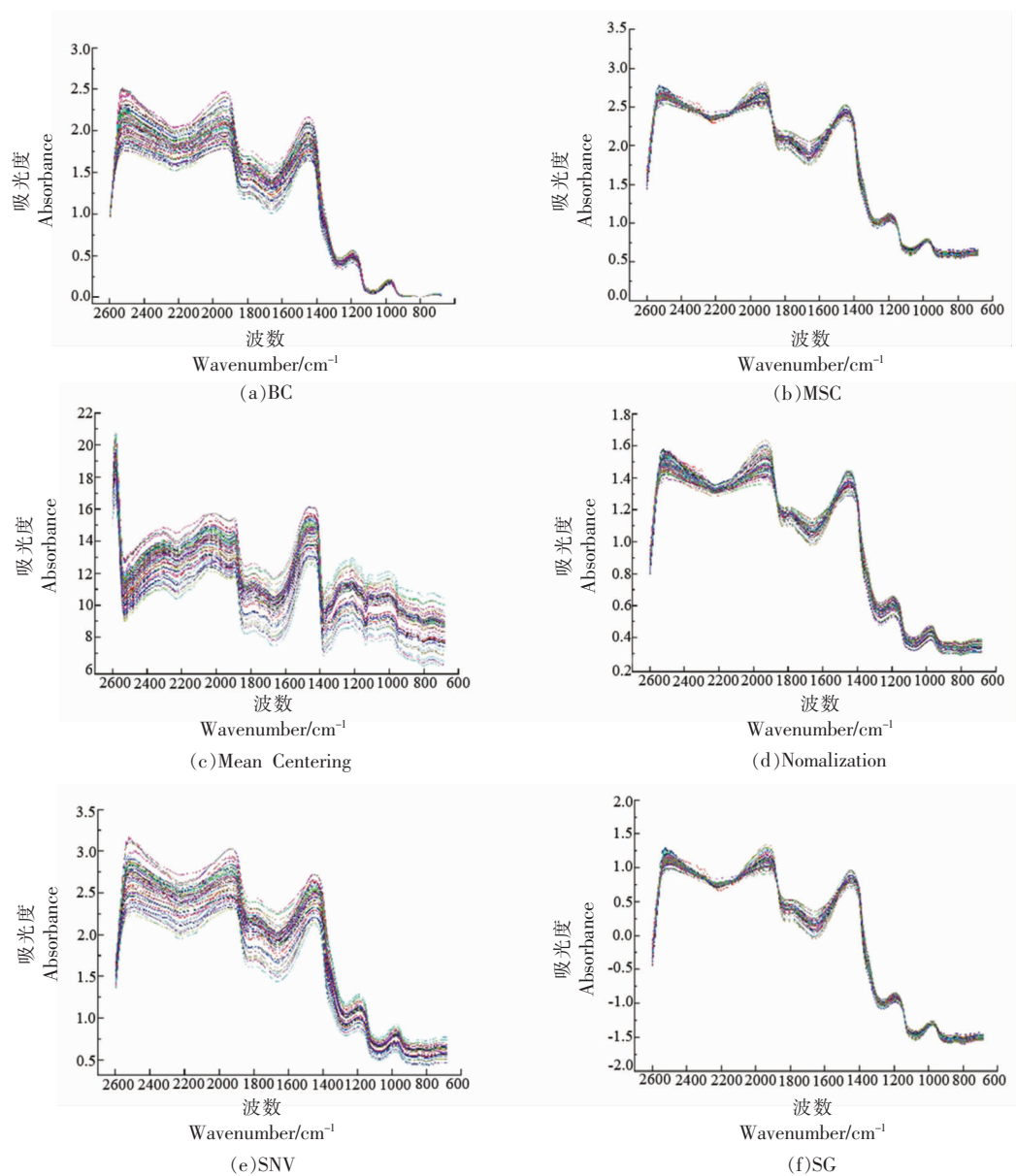


图7 不同预处理的红外光谱图

Fig.7 Near infrared spectra with different pretreatments

表4 不同光谱预处理方法建立的珍珠龙胆石斑鱼糖原 PLS 分析结果

Table 4 PLS analysis results of pearl gentian grouper glycogen established by different spectral pretreatment methods

光谱预处理方法	RESEC	R_c^2	RMSEP	R_p^2	模型建议主成分数
无光谱处理 None	0.18	0.88	0.40	0.69	14
BC	0.62	0.94	0.33	0.80	13
MSC	0.21	0.93	0.41	0.69	12
Mean centering	0.23	0.92	0.24	0.89	13
Normalization	0.21	0.93	0.44	0.64	13
SNV	0.27	0.89	0.40	0.70	13
SG	0.21	0.93	0.38	0.73	14

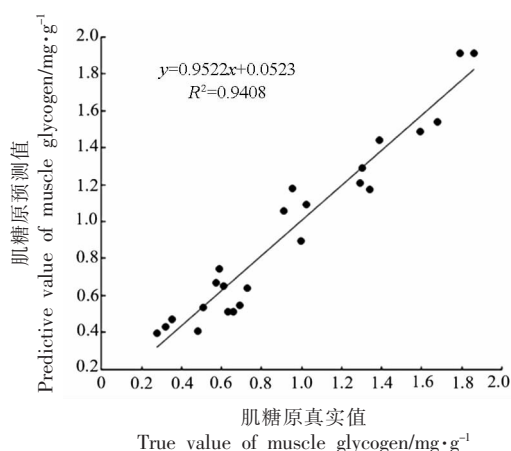


图 8 珍珠龙胆石斑鱼糖原含量真实值与预测值关系图

Fig.8 The relationship between the true value and the predicted value of glycogen content in pearl gentian grouper

值的相关关系图。相关性方程 $y = 0.9522x + 0.0523$, 相关系数 R^2 为 0.9408, 表明其具有较好的预测能力和定标关系。

2.9 肌糖原定量模型的外部验证

利用验证集中的样品光谱代入建立的模型中, 得到一系列预测值。将预测值和实测值进行比较, 计算预测值与实际值的相对偏差, 结果见表 5。鱼肉肌糖原模型测定值和真实值比较接近, 预测值与实际值的相对偏差 (Relative deviation, RD) 在 0.01~0.15 之间, 这表明所构建的模型具有较好的预测能力, 能较为准确地预测糖原含量, 可用于保活后石斑鱼鱼肉样品糖原含量的快速检测。

表 5 珍珠龙胆石斑鱼肌糖原含量模型外部验证结果

Table 5 External verification results of pearl gentian grouper glycogen content model

样品	鲜样		0 h		3 h		6 h		9 h		12 h	
	AV/PV	RD	AV/PV	RD	AV/PV	RD	AV/PV	RD	AV/PV	RD	AV/PV	RD
1	2.31/2.12	0.19	1.34/1.30	0.04	0.94/0.86	0.08	0.74/0.65	0.09	0.67/0.59	0.08	0.24/0.28	0.04
2	1.87/1.99	0.12	1.33/1.26	0.07	1.08/0.93	0.15	0.83/0.72	0.11	0.61/0.71	0.04	0.57/0.42	0.15
3	2.09/1.99	0.10	1.35/1.22	0.13	0.92/0.81	0.11	0.66/0.57	0.09	0.65/0.71	0.06	0.62/0.57	0.05
4	3.00/2.92	0.08	1.08/0.98	0.10	0.99/0.96	0.03	0.78/0.92	0.14	0.66/0.76	0.1	0.63/0.51	0.14
5	1.69/1.57	0.12	1.35/1.41	0.06	0.82/0.96	0.14	0.74/0.79	0.05	0.53/0.62	0.09	0.46/0.53	0.07
6	1.72/1.63	0.09	1.26/1.33	0.07	0.82/0.86	0.04	0.81/0.67	0.14	0.48/0.39	0.09	0.25/0.16	0.09

注: RD: 相对偏差; AV/PV: 真实值/预测值。

3 结论

对不同保活时间的石斑鱼鱼肉肌肉品质的变化情况进行分析, 随着保活时间的延长, 石斑鱼鱼肉的硬度和黏聚性显著降低, pH 有所下降, 离心损失率和蒸煮损失率有不同程度的增大。这表明在无水后, 鱼肉的品质受到一定影响。低场核磁共振结果显示鱼肉中不易流动水含量下降, 自由水含量增加, 说明保活过程中不易流动水向自由水方向转化, 水分的流动性增强。

通过近红外检测技术结合化学计量学方法对不同保活时间的鱼肉的红外光谱进行分析, PCA 和 SIMCA 结合能够实现对不同保活时间鱼肉的判别分析, 正确判别率达 93.3%。通过 Mean centering 预处理后建立的 PLS 模型能够用于保活后鱼肉肌糖原的快速检测。

参 考 文 献

- [1] 陈晓婷, 林瑜, 路海霞, 等. 4 种石斑鱼肌肉中营养成分分析与评价[J]. 渔业研究, 2020, 42(5): 463-472.
CHEN X T, LIN Y, LU H X, et al. Analysis and evaluation of nutritional components in the muscle of four grouper species[J]. Journal of Fisheries Research, 2020, 42(5): 463-472.
- [2] 朱旭枫, 黄洋, 黄俊杭, 等. 水解单宁对珍珠龙胆石斑鱼生长性能、抗氧化能力、肠道组织结构与菌群多样性的影响[J]. 动物营养学报, 2021, 33(2): 1020-1035.
ZHU X F, HUANG Y, HUANG J H, et al. Effects of hydrolyzable tannins on growth performance, antioxidant capacity, intestinal morphology and bacte-

- rial diversity of Pearl Gentian Grouper (*Epinephelus lanceolatus* ♂ × *Epinephelus fuscoguttatus* ♀)[J]. Chinese Journal of Animal Nutrition, 2021, 33(2): 1020–1035.
- [3] 步莹, 王飞, 朱文慧, 等. 珍珠龙胆石斑鱼无水保活过程中滋味变化规律研究[J]. 食品科学技术学报, 2021, 39(3): 43–51.
BU Y, WANG F, ZHU W H, et al. Taste changes of pearl gentian grouper in waterless keep alive process[J]. Journal of Food Science and Technology, 2021, 39(3): 43–51.
- [4] 农业农村部渔业渔政管理局. 中国渔业统计年鉴[M]. 北京: 中国农业出版社, 2020: 21–23.
Fishery Administration of Ministry of Agriculture and Rural Affairs. China Fishery Statistics Yearbook[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2020: 21–23.
- [5] LIM L C, DHERT P, SORGELOOS P J A R, et al. Recent developments and improvements in ornamental fish packaging systems for air transport[J]. Aquaculture Research, 2015, 34(11): 923–935.
- [6] 秦旭. 彭泽鲫的低温休眠保活运输技术研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2018.
QIN X. Study on the low temperature dormancy and survival transportation technology of pengze crucian carp (*Carassius Auratus* var. *Pengze*)[D]. Nanchang: Nanchang University, 2018.
- [7] MI H B, CHEN J X, HOU X R, et al. Proteomic analysis of mechanisms responsible for the waterless preservation of *Fenneropenaeus chinensis* based on cold–forced hibernation[J]. Journal of Aquatic Food Product Technology, 2016, 25(4): 531–539.
- [8] HE R P, SU Y P, WANG A L, et al. Survival and serum biochemical responses of spotted sea bass *Lateolabrax maculatus* during simulated waterless live transportation[J]. Aquaculture Research, 2020, 51(9): 3495–3505.
- [9] 陈伟, 陈建设. 食品的质构及其性质[J]. 中国食品学报, 2021, 21(1): 377–384.
CHEN W, CHEN J S. Food texture and properties [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2021, 21(1): 377–384.
- [10] 王彩霞, 白婵, 李宁, 等. 不同降温速率休眠的加州鲈无水保活品质比较[J]. 现代食品科技, 2020, 36(5): 129–137.
WANG C X, BAI C, LING N, et al. Comparison of survival quality of dormancy without water of California perch with different cooling rates[J]. Modern Food Technology, 2020, 36(5): 129–137.
- [11] REFAEY M M, TIAN X, TANG R, et al. Changes in physiological responses, muscular composition and flesh quality of channel catfish *Ictalurus punctatus* suffering from transport stress[J]. Aquaculture, 2017, 478: 9–15.
- [12] WANG W S, ZHANG Y J, LIU Y, et al. Effects of waterless live transportation on survivability, physiological responses and flesh quality in Chinese farmed sturgeon (*Acipenser schrenckii*)[J]. Aquaculture, 2020, 518: 734834.
- [13] FAN X P, QIN X M, ZHANG C H, et al. Metabolic and anti–oxidative stress responses to low temperatures during the waterless preservation of the hybrid grouper (*Epinephelus fuscoguttatus* ♀ × *Epinephelus lanceolatus* ♂)[J]. Aquaculture, 2019, 508: 10–18.
- [14] WANG Y J, LI M H, LI L Q, et al. Green analytical assay for the quality assessment of tea by using pocket–sized NIR spectrometer[J]. Food Chemistry, 2021, 345(30): 128816.
- [15] WANG X, SHAN J J, HAN S Q, et al. Optimization of fish quality by evaluation of total volatile basic nitrogen (TVB–N) and texture profile analysis (TPA) by near–infrared (NIR) hyperspectral imaging[J]. Analytical Letters, 2019, 52(12): 1845–1859.
- [16] 年琳玉. 鲱鱼抗冻蛋白对真鲷品质特性的影响及抗冻机制研究[D]. 锦州: 渤海大学, 2019.
NIAN L Y. Effects of herring antifreeze protein on quality characteristics and antifreeze mechanism of sea bream[D]. Jinzhou: Bohai University, 2019.
- [17] 衣鸿莉, 刘俊荣, 王选飞, 等. 养殖大菱鲆死前应激状态对肌肉代谢与品质的影响[J]. 大连海洋大学学报(自然科学版), 2020, 35(4): 570–576.
YI H L, LIU J R, WANG X F, et al. Effects of pre–slaughter stress on muscular metabolism and quality of farmed turbot *Scophthalmus maximus*[J]. Journal of Dalian Fisheries University, 2020, 35(4): 570–576.
- [18] 田兴. 运输应激对黄颡鱼和斑点叉尾鲷血液生化指标和肌肉品质的影响[D]. 武汉: 华中农业大学, 2016.
TIAN X. Effects of transport stress on blood biochemical indices and muscle quality of yellow cat-

- fish (*Pelteobagrus fulvidraco*) and spotted cattail[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2016.
- [19] 白婵, 熊光权, 刘磊, 等. 无水保活温度对斑点叉尾鲷生化指标和肌肉品质的影响[J]. 食品科技, 2018, 43(4): 128-135.
- BAI C, XIONG G Q, LIU L, et al. Effects of water-free temperature on biochemical indices and muscle quality of spotted tail[J]. Food Science and Technology, 2018, 43(4): 128-135.
- [20] 田娟, 涂玮, 曾令兵, 等. 饥饿和再投喂期间尼罗罗非鱼生长、血清生化指标和肝脏生长激素、类胰岛素生长因子-I 和胰岛素 mRNA 表达丰度的变化[J]. 水产学报, 2012, 36(6): 900-907.
- TIAN J, TU W, ZENG L B, et al. Changes in growth, serum biochemical indices and expression abundance of hepatopancreas growth hormone, insulin-like growth factor - I and insulin mRNA of Nile tilapia during starvation and refeeding[J]. Journal of Fisheries, 2012, 36(6): 900-907.
- [21] 何蓉, 谢晶, 苏辉, 等. 不同温度对无水保活条件下的中华鳖肌肉营养成分及血液生化指标影响[J]. 食品科学, 2014, 35(6): 194-199.
- HE R, XIE J, SU H, et al. Effects of different temperature on muscle nutrients and Blood biochemical indices of *Trionyx sinensis* [J]. Food Science, 2014, 35(6): 194-199.
- [22] 白艳龙, 谭昭仪, 邸向乾, 等. 黄颡鱼无水保活技术研究[J]. 食品工业科技, 2013, 34(1): 334-337.
- BAI Y L, TAN Z Y, DI X Q, et al. Study on survival technology of yellow catfish without water[J]. Science and Technology of Food Industry, 2013, 34(1): 334-337.
- [23] CHYTIRI S, CHOULIARA I, SAVVAIDIS I N, et al. Microbiological, chemical and sensory assessment of iced whole and filleted aquacultured rainbow trout [J]. Food Microbiology, 2004, 21(2): 157-165.
- [24] XIAO Y, LI J, YAN X, et al. Effect of high-pressure short-time processing on the physicochemical properties of abalone (*Haliotis discus hannai*) during refrigerated storage[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2014, 23: 33-38.
- [25] 叶安妮. 超高压处理不同水产品的品质变化及其机理研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2019.
- YE A N. Study on quality change and mechanism of different aquatic products treated by ultra-high pressure[D]. Guangzhou: Huanan Technology University, 2019.
- [26] 王尊. 带鱼低温物流过程中品质变化与水分迁移相关性研究[D]. 上海: 上海海洋大学, 2018.
- WANG Z. Study on the correlation between quality change and water migration of hairtail during low temperature logistics [D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2018.
- [27] ANDERSEN C M, ANDERSEN, RINNAN Å, et al. Distribution of water in fresh cod[J]. LWT - Food Science and Technology, 2002, 35(8): 687-696.
- [28] 朱丹实, 吴晓菲, 徐永霞, 等. 微冻保鲜真鲷的水分迁移规律[J]. 中国食品学报, 2015, 15(2): 237-243.
- ZHU D S, WU X F, XU Y X, et al. Law of water migration in microfrozen fresh sea bream [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2015, 15(2): 237-243.
- [29] 赵钜阳. 蒸制大麻哈鱼水分含量的近红外快速定量检测[J]. 中国调味品, 2019, 44(4): 159-164.
- ZHAO J Y. Rapid quantitative detection of water content in steamed oncorhynchus keta by near infrared spectroscopy[J]. China Condiment, 2019, 44(4): 159-164.
- [30] 程旻, 李小昱, 赵思明, 等. 鱼体新鲜度近红外光谱检测方法的比较研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2013, 4(2): 427-432.
- CHENG Y, LI X Y, ZHAO S M, et al. Comparison of the methods to detect fish freshness based on near-infrared technology[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2013, 4(2): 427-432.
- [31] ARAÚJO C S, VIMERCATI W C, MACEDO L L, et al. Predicting the electric conductivity and potassium leaching of coffee by NIR spectroscopy technique[J]. Food Analytical Methods, 2020, 13: 2312-2320.
- [32] BARBIN D F, FELICIO A, SUN D W, et al. Application of infrared spectral techniques on quality and compositional attributes of coffee: An overview [J]. Food Research International, 2014, 61: 23-32.
- [33] TAHIR H E, ZOU X B, LI Z H, et al. Rapid prediction of phenolic compounds and antioxidant activity of Sudanese honey using Raman and Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy [J]. Food Chemistry, 2017, 226: 202-211.

Quality Changes and Near-Infrared Model Construction of Pearl Gentian Grouper during Waterless Preservation

Bu Ying¹, He Shengqi¹, Wang Fei¹, Zhu Wenhui¹, Li Jianrong¹, Li Xuepeng^{1*}, Lin Hong², Guo Xiaohua³
(¹College of Food Science and Technology, Bohai University, National & Local Joint Engineering Research Center of Storage, Processing and Safety Control Technology for Fresh Agricultural and Aquatic Products, Jinzhou 121013, Liaoning

²College of Food Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003, Shandong

³Shandong Meijia Group Co., Ltd., Rizhao 276800, Shandong)

Abstract In this study, the changes of muscle quality of pearl Gentian grouper were analyzed under different keep alive time of waterless preservation, and Near Infrared Spectroscopy (NIRS) analysis technology was used to establish SIMCA qualitative analysis model of keep alive time without water for pearl Gentian grouper during water-free preservation. The quantitative analysis model of muscle glycogen was established by Partial Least Squares (PLS). The results showed that the hardness and cohesiveness of pearl *Gentian grouper* decreased significantly with the extension of preservation time ($P < 0.05$), and the pH decreased from 7.0 to 6.7. The centrifugal loss rate increased from 5.83% to 8.55%, and the cooking loss increased from 21.7% to 30.5%. The low-field NMR analysis results revealed that, after 12 hours of waterless preservation, the peak area of T_{22} in grouper decreased by 2.53%, while the peak area of T_{23} increased by 111.63%. This indicates a decrease in non-mobile water content and an increase in free water content, with limited transformation from flow to free water. Consequently, muscle water holding capacity was reduced compared to fresh grouper. The correct discrimination rate of SIMCA qualitative analysis model was 93.3%, and it had the ability to distinguish fish with different retention time. The square root error of validation set of muscle glycogen quantitative analysis model established after Mean Phoebe preprocessing was 0.24, and the correlation coefficient of validation set was 0.89. The relative deviation between predicted values and actual values was between 0.01 and 0.15, indicating that the model has high accuracy and good prediction ability. It can be used for rapid detection of glycogen content in fish samples of grouper after preservation.

Keywords pearl gentian grouper; quality; water-free preservation; correlation analysis; near infrared model