

黄鳍金枪鱼肉在不同冻藏温度下 品质变化的动力学研究

路昊, 包建强

(上海水产大学食品学院, 上海 200090)

摘要: 研究了不同温度下贮藏过程中金枪鱼肉的脂质氧化和肌红蛋白氧化值随保藏时间的变化规律和动力学特性。建立了脂质氧化和肌红蛋白氧化与冻藏温度和冻藏时间的动力学模型。在冻藏过程中, 金枪鱼肉的脂质氧化和肌红蛋白氧化随保藏时间的延长而加剧。脂质氧化和肌红蛋白氧化对零级化学反应和 Arrhenius 方程有较高的拟合精度。

关键词: 金枪鱼; 冻藏温度; 品质; 动力学

中图分类号: TS254.4; **文献标识码:** A; **文章编号:** 1673-9078(2007)02-0005-03

Kinetics Study on the Quantity of Yellow Fin Tuna Fish at Different Storage Temperatures

LU Hao, BAO Jian-qiang

(College of Food Science, Shanghai Fishery University, Shanghai 200090, China)

Abstract: The oxidation of lipid and Metmyoglobin of yellow fin tuna fish in different storage temperatures were researched using kinetics models of the reactions with respect to the storage time and storage temperature. The oxidation of lipid and metmyoglobin increased with prolonging the storage time and increasing the storage temperatures. The zero-grade reaction and Arrhenius equation were used to describe the relationship between the oxidation of lipid and metmyoglobin with the storage time and temperature. The calculated data from the presented model were well consistent with the experimental results.

Key words: tuna; storage temperature; quality; kinetics

金枪鱼也称鲔鱼、吞拿鱼,它是一种生活在海洋中上层水域中的鱼类,分布在太平洋、大西洋和印度洋的热带、亚热带、和温带广阔水域,属大洋性高度洄游鱼类。金枪鱼肉富含蛋白质、EPA、DHA 和维生素,具有很高的营养价值。但是金枪鱼肉的保藏条件比较苛刻。在加工、储存和运输过程中,由于外界环境因素的变化,导致金枪鱼肉变质,品质下降,货架期缩短。为了预测、控制金枪鱼肉品质变化的程度,人们就需要了解金枪鱼肉品质变化的动力学特性。

目前,在食品贮藏过程中,已在草莓保鲜,鱼丸、鲜鱼腐败等进行了动力学模型的一些研究。本文通过对在不同冻藏温度下的金枪鱼背部肉进行理化测定,从而找出脂质氧化和肌红蛋白氧化率随储藏温度和时间的变化规律,及其动力学模型,为控制金枪鱼肉质

提供理论依据。

1 材料和方法

1.1 材料及实验仪器

1.1.1 材料

本实验所采用的金枪鱼是斐济岛黄鳍金枪鱼的背部肉。把原料鱼肉切割成 10 cm×5 cm×5 cm,重约 100 g 的鱼块。原料鱼块分别冷藏于-18 °C, -25 °C 和 -30 °C 的低温环境中。每隔 10 d 取样一次,每次实验作三个平行实验。

1.1.2 实验仪器

洁净不锈钢刀, 80 目铜网, 电子天平 (Sartorius, 感应 0.001 g), 离心管, 离心机 (LG10-2.4A, 北京医用离心机厂), 质构测定仪 (Ottawa Texture Measuring System, model mc1061), 烘箱 (CS101-2A 型), 低温冰箱 3 台: -18 °C (SHARP CBCD-171D), -25 °C (SIEM-ENS KK26E12T1) 和 -30 °C (SHARP CBCD-171D)。

收稿日期: 2006-09-18

基金项目: 上海水产大学校长基金 (科 04-93), “上海市重点学科”建设项目资助 (T1102)

作者简介: 路昊, 硕士研究生, 专业方向为水产品冻藏保鲜

1.2 实验方法

从三个温度的冰箱中分别取出 1 组样品, 放在常温下让其解冻后, 分别测定其下列指标。

1.2.1 硫代巴比妥酸(TBA)实验

解冻后的金枪鱼肉用洁净的不锈钢刀取肉, 并剁碎, 称取 5 g, 置于磨口烧瓶中, 加入 0.2% 硫代巴比妥酸 25 mL, 20% 三氯醋酸 10 mL, 在沸水浴中回流 25 min。从冷凝管上口加入 0.1 mol/L 盐酸 15 mL, 冲洗附在管壁上的硫代巴比妥酸, 并使溶液呈酸性。取下磨口烧瓶, 烧瓶内物质以 3000 r/min 离心 15 min, 上清液与 535 nm 比色测定其光密度值^[1]。

TBA 值= $E_{1\text{cm}}^{1\% 535\text{nm}} \times 46$, 在 535 nm 下 1 cm 厚比色皿, 样品浓度为 1% 的光密度。46 是换算系数。如曾用蒸馏水稀释过的样品, 须乘上稀释倍数。

1.2.2 高铁肌红蛋白相对百分含量测定

取 5g 金枪鱼肉在 pH 6.8, 离子强度为 0.04 的磷酸缓冲液中浸泡 0.5~1 h, 然后测定其在 A_{525} , A_{545} , A_{565} , A_{572} 的吸光值, 按如下公式计算高铁肌红蛋白相对百分含量 (Y):

$$Y = (-2.514R_1 + 0.777R_2 + 0.800R_3 + 1.098) \times 100\% \quad [2]$$

其中: $R_1 = A_{572}/A_{525}$; $R_2 = A_{565}/A_{525}$; $R_3 = A_{545}/A_{525}$

1.2.3 实验数据分析

用 Excel2003 和 SPSS12 对实验数据进行整理和分析。

2 实验结果

2.1 金枪鱼肉在冻藏过程中品质的变化规律

2.1.1 不同冻藏温度对金枪鱼肌肉脂肪氧化的影响

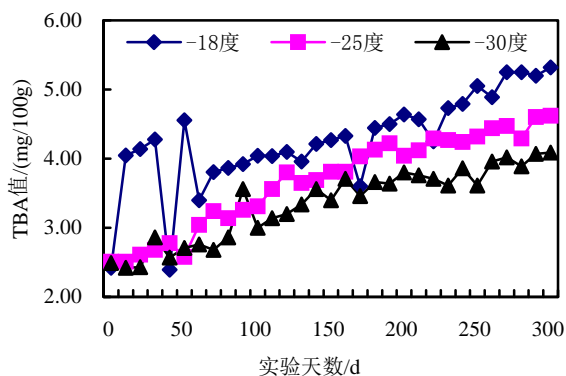


图 1 不同冻藏温度下 TBA 值变化图

Fig.1 Changes of TBA in different storage temperature

金枪鱼肌肉中的 EPA, DHA 等高不饱和脂肪酸在冻藏过程中有自动氧化和水解作用。虽然低温环境会对上述两种作用起到一定的抑制作用, 但不可能使其停止。其反应产生的低级醛、酮类物质会使食品德

风味变差、味道恶化, 使食品出现变色、酸败、发粘等现象。

脂质的不饱和体系氧化产品同 TBA 产生一种颜色反应, 这是由两分子 TBA 和一分子丙二醛缩和产生的颜色, 其在 535 nm 处有最大吸光值^[3]。实验结果如图 1 所示。由图 1 可知, TBA 值随着贮藏时间的延长而上升。贮藏温度越高, 其值越大。

2.1.2 不同冻藏温度对金枪鱼肌肉高铁肌红蛋白相对百分含量的影响

金枪鱼肌肉中含有大量肌红蛋白, 当鱼类死后, 因肌肉中供氧终止, 肌红蛋白与氧分离成还原型状态, 呈红色。如果把鱼肉切开放置在空气中, 还原型肌红蛋白就从切断面获得氧气, 还原型肌红蛋白和氧结合成为氧合肌红蛋白呈鲜红色。如果长时间放置, 含有二价铁离子的氧合肌红蛋白和还原型肌红蛋白都会自动氧化, 生成含有三价铁离子的氧化肌红蛋白, 呈褐色^[3]。反应变化如图 2。

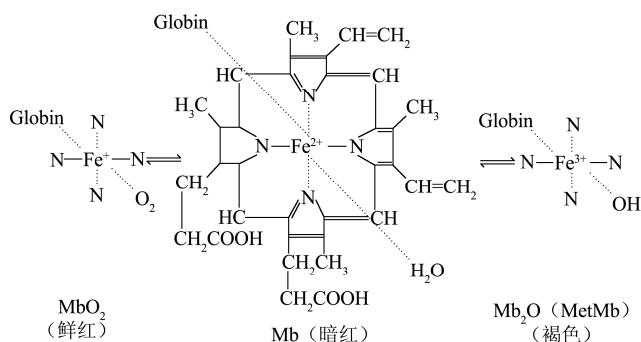


图 2 肌红蛋白变化形成的变色

Fig.2 Changed color caused by the change of myoglobin

金枪鱼肉的变色程度取决于氧化肌红蛋白生成率的高低, 即:

氧化肌红蛋白生成率(%)=氧化肌红蛋白量/肌红蛋白量*100, 20%以下呈鲜红色, 30%呈暗红色, 50%呈褐色, 70%以上呈红色。

冻结金枪鱼肉在冻藏中的变色, 与冻藏温度有很大的关系, 见图 3。

图 3 可知冻藏温度为-18 °C时, 金枪鱼的褐变很显著, 到第 300 d 时其氧化肌红蛋白生成率以过 90%, 随着冻藏温度的降低, 肌红蛋白氧化的速度缓慢, 褐变推迟发生。冻藏在-30 °C下仍不能使其肌红蛋白生成率在第 10 月的贮藏时间内控制在 40% 以下, 但在前 6 个月的时间内, 其高铁肌红蛋白相对百分含量只有 30% 左右。由于金枪鱼肉主要用于生食, 外观色泽的变化会使其消费价值降低。因此, 为了防止金枪鱼肉的褐变, 冻藏温度至少要在-30 °C 以下。

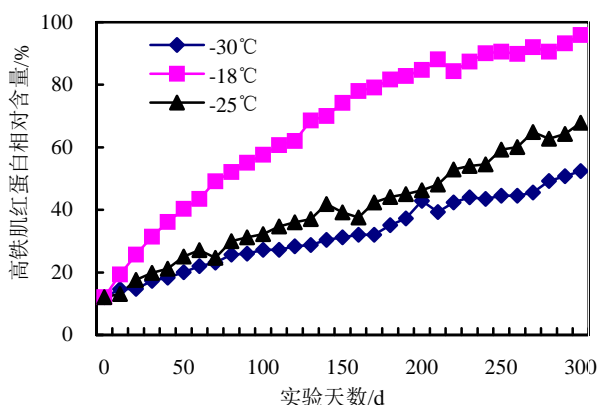


图3 不同冻藏温度下高铁肌红蛋白相对百分含量变化图

Fig.3 Changes of metmyoglobin in different storage temperature

2.2 金枪鱼肉品质变化的动力学模型

一般认为，如果食品的某种品质的变化是由化学反应引起的，其反应产物浓度随时间变化而降低(A)或升高(B)。用该品质变化表示的货架寿命数据大多遵循0级或1级模式。对于0级模式，采用线性坐标可得到一条直线；对于1级模式，则需要通过半对数坐标才能得到一条直线。食品成分在贮藏中的反应动力学大多为0级或1级反应^[5]。

0级为： $[A]=[A_0]-K_0t$ 或 $[B]=[B_0]+K_0t$

1级为： $\ln([A]/[A_0])=-k_1t$ 或 $\ln([B]/[B_0])=k_1t$

式中，[A]、[B]：贮藏t天后某理化指标含量；[A₀]、[B₀]：某理化指标的初始含量；t：贮藏时间；K₀：n(n=0、1)级反应速度常数。

对冻藏在不同温度下的高铁肌红蛋白相对百分含量和TBA值进行回归分析。经分析，发现按0级模型得到的回归方程的复相关系数要好于按1级模型得到的回归方程，且其复相关系数都>0.9，表明回归方程具有很好的拟和精度。回归模型参数见表1。

表1 金枪鱼肉品质变化动力学模型的参数

温度/℃	TBA		高铁肌红蛋白相对百分含量	
	A ₀ (mg/100 g)	K ₀	A ₀ %	K ₀
-18 ^a	3.038	0.008	27.833	0.259
-25	2.589	0.007	14.013	0.175
-30	2.523	0.006	13.389	0.126

注：在进行TBA值测试时，第2、3、4次实验设备有污染，故未对此3次的试验数据进行回归分析，其R²=0.748

对回归方程进行比较，发现金枪鱼肉中脂肪氧化率和高铁肌红蛋白生成率随保藏温度的升高而增加。

温度对反应速率常数的影响可用Arrhenius方程进行拟合。

$$K = K_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

式中，K₀：回归系数；E：反应活化能(J/mol)；R：气体常数(8.3144J·K⁻¹·mol⁻¹)；T：绝对温度(K)。

温度对生化反应速率常数的影响见图4、图5。

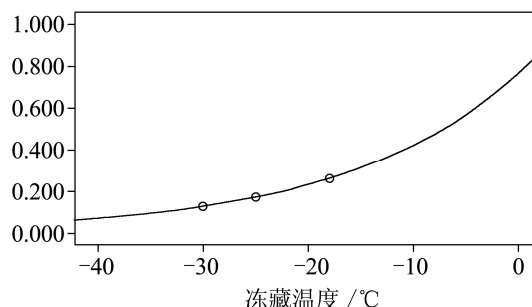


图4 温度对肌红蛋白氧化生成速度常数的影响

Fig.4 Effect of temperature on the velocity of metmyoglobin increasing

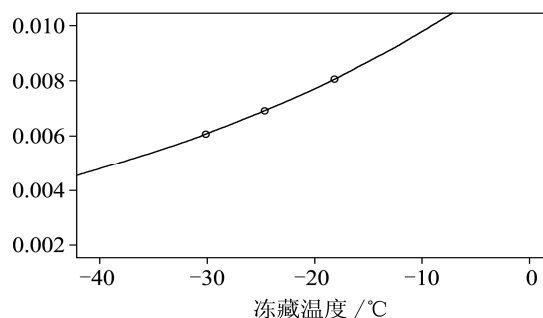


图5 温度对脂质氧化速度常数的影响

Fig.5 Effect of temperature on the velocity of lipid oxidizing

用Arrhenius方程对金枪鱼肉中脂质氧化、肌红蛋白氧化进行回归分析的得出：其回归方程的复相关系数>0.9，能较好的反映脂质氧化、肌红蛋白氧化率随温度变化而反应速率增大的趋势。

3 结论

金枪鱼肉在冻藏过程中，脂质氧化和高铁肌红蛋白相对百分含量随贮藏温度的升高，保存时间的延长而增加。脂质氧化和肌红蛋白氧化率随时间的变化规律符合零级化学反应动力学。描述金枪鱼肌肉中脂质氧化和肌红蛋白氧化率随时间变化关系得反应速率常数随着贮藏温度的升高而增加。

参考文献

[1] 刘福岭,等.食品物理与化学方法[M].轻工业出版社,1987
 [2] Krzywichi K. The determination of haem pigments in meats [J].Meat Science, 1982, 7: 130-137
 [3] 王璋,等.食品化学[M].中国轻工业出版社,2003. 209,546