

暗纹东方鲀在不同冻藏温度下品质变化的动力学研究

马妍 谢晶 周然* 刘源

(上海海洋大学 食品学院, 上海 201306)

摘要 为研究河豚鱼在冻藏过程中的品质变化,通过不同温度下的冻藏试验对河豚鱼品质变化的动力学模型进行探讨。将河豚鱼冻藏在 263、255、248 和 243 K 条件下,测定河豚鱼的挥发性盐基氮、盐溶性蛋白及巯基等品质指标随贮藏时间的变化。在 Arrhenius 动力学方程基础之上,建立了挥发性盐基氮、盐溶性蛋白及巯基的质量分数与冻藏时间及冻藏温度之间的动力学模型。结果表明:一级化学反应动力学模型和 Arrhenius 方程对挥发性盐基氮和盐溶性蛋白的质量分数及巯基的质量摩尔浓度的变化具有较高的拟合精度。挥发性盐基氮质量分数变化预测模型中的活化能 E_A 及速率常数 k_0 分别为 10.72 kJ/mol 和 0.556 0, 盐溶性蛋白质量分数变化的 E_A 及 k_0 分别为: 26.79 kJ/mol 和 2 668.20, 巍基质量摩尔浓度变化的 E_A 及 k_0 分别为: 20.68 kJ/mol 和 186.52。挥发性盐基氮随着贮藏时间的延长而增加,且随着贮藏温度的升高而增加迅速,其盐溶性蛋白及巍基含量指标随着贮藏时间的延长而下降,且随着贮藏温度的升高而下降迅速。

关键词 河豚鱼; 冻藏; 品质控制; 动力学模型

中图分类号 S 984.1; TS 254.4

文章编号 1007-4333(2012)01-0138-05

文献标志码 A

Quality degradation kinetics of *Takifugu obscurus* at different storage temperatures

MA Yan, XIE Jing, ZHOU Ran*, LIU Yuan

(College of Food Science and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract To study the quality changes of puffer fish during frozen storage, the processes kinetics were investigated at different temperatures during storage. The values of total Volatile Basic Nitrogen (TVB-N), salt-extractable protein content and sulfhydryl (SH) content at different storage temperatures (263, 255, 248 and 243 K) were measured to investigate the relationship between the time and temperature of storage. The kinetic models of TVB-N value, salt-extractable protein content and SH content with respect to storage time and temperature were developed based on Arrhenius equation. The high regression coefficients ($R^2 > 0.9$) indicated the acceptability of the first order reaction and Arrhenius model for predicting the changes of above parameters. Activation energies (E_A) and rate constants (k_0) for TVB-N value, salt-extractable protein content and SH content were obtained and they were 10.72 kJ/mol and 0.556, 26.79 kJ/mol and 2 668.20, and 20.68 kJ/mol and 186.52, respectively. The results indicate that TVB-N value increases with the increase of storage time and temperature, and salt-extractable protein content and SH content were turned out to be just opposite.

Key words puffer fish; frozen storage; quality control; kinetic model

河豚鱼也称鲀鱼,是一种暖水性海洋底栖鱼类,广泛分布于北太平洋西部,在我国长江中下游均

有捕获。河豚鱼肉富含丰富的蛋白质和不饱和脂肪酸,具有极高的营养价值。目前国内外市场对鱼肉

收稿日期: 2011-06-15

基金项目: 上海市科委部分地方院校计划项目(08390513900); 上海市教育委员会重点学科建设项目(J50704); 上海市教育委员会科研创新项目(11YZ160); 上海海洋大学校级重点建设课程项目(A-2600-10-0023)

第一作者: 马妍,硕士研究生,E-mail:donna-m-y@163.com

通讯作者: 周然,讲师,博士,主要从事水产品加工及运输研究,E-mail:rzhou@shou.edu.cn

品质的要求不断提高,流通量逐渐变大,流通距离变长,而在加工、储存和运输过程中,因外界环境因素的变化,导致河豚鱼肉变质,货架期缩短。为了预测、控制鱼肉品质变化的程度,研究河豚鱼肉品质变化的动力学特性具有重要意义。

尽管不同食品腐败机理各不相同且变质反应非常复杂,但通过对变质机理的研究能够预测食品货架期,即食品品质变化可以通过动力学模型得到很好反映^[1]。已有利用不同动力学模型对不同食品品质变化的研究:刘晓丹等^[2-3]利用动力学模型对番茄和刀豆的品质变化进行研究,并且预测了其货架期;Guoping Feng 等^[4]对气调包装的草莓在贮藏条件下的品质变化进行研究,并探讨了电导率与其品质变化之间的动力学模型;张丽平等^[5]研究了不同温度下贮藏过程中板鸭品质变化情况,并建立了酸价、过氧化值与贮藏时间、贮藏温度之间的动力学模型,以预测板鸭在贮藏过程中的品质变化和货架期。另外,在水产品方面,佟懿等^[6-7]研究鲜带鱼以及鲳鱼在冷链流通中的品质变化与货架期,通过不同温度下的贮藏试验研究了鲜带鱼和鲳鱼的货架期预测模型;许钟等^[8]研究了罗非鱼特定腐败菌生长动力学模型,并预测了其货架期。目前对河豚鱼在低温贮藏条件下的动力学模型和货架期预测方面的研究报道较少。本研究拟对河豚鱼贮藏在 263、255、248 和 243 K 条件下,挥发性盐基氮(TVB-N)和盐溶性蛋白的质量分数,以及巯基质量摩尔浓度的变化规律进行研究,应用动力学模型建立相关指标随冻藏温度和时间变化的预测模型,以期为控制河豚鱼肉品质提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 原料及预处理

原料:暗纹东方鲀,购自上海能正渔业科技开发有限公司。

样品预处理:新鲜河豚鱼去头去内脏,用冰水洗净,沥干,分块。分 5 组装袋,分别放置于 263、255、248 和 243 K 低温冰箱中冷冻保藏,用于生化指标的测定。

1.2 试验方法

把贮藏在不同温度下的样品,分别于 30、60、90、120、150、180、210、240 和 270 d 取样,置于 4 ℃ 冰箱中解冻 12 h,测定挥发性盐基氮、盐溶性蛋白的质量分数和巯基摩尔质量分数。

1.2.1 挥发性盐基氮(TVB-N)质量分数的测定

利用自动定氮仪(FOSS KEJET 2300)测定,根据邓辉萍^[9]的方法略有修改。准确称取绞碎的河豚鱼肉 5 g 于 350 mL 消化管中。设置吸收液为 30 mL,自动加蒸馏水为 30 mL,加碱量为 0 mL,模式为 delay,蒸馏体积。在装有样品的消化管瓶中加入 5 g 氧化镁粉末,迅速放入自动定氮仪,关上安全门,仪器自动蒸馏、吸收、滴定和计算。

1.2.2 盐溶性蛋白质量分数的测定

取鱼肉加 0.6 mol/L 氯化钾 30 mL,4 ℃ 下离心(3 000 r/min, 10 min),取上清液采用双缩脲法^[10]测定蛋白的质量分数。

1.2.3 巍基(SH)质量摩尔浓度的测定

参照 Benjakul 等的方法^[11],取 1 mL 的试样(0.4%)加入 9 mL 0.2 mol/L 的 Tris-HCl 缓冲液,混匀后取 4 mL 混合溶液,加入 0.4 mL 1% DTNB,在 40 ℃ 下培养 25 min 后用分光光度计在 412 nm 测吸光度 A。空白对照用 0.6 mol/L KCl, pH 7.0 代替样品。

1.3 河豚鱼预测模型

1.3.1 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或升高^[12]。

$$\frac{dB}{dt} = \pm k_B B^n \quad (n = 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 \dots)$$

根据式(1)可得

$$\int_{B_0}^B \frac{1}{B^n} dB = \pm k_B \int_0^t dt \quad (2)$$

式中:t 为食品贮藏时间,d;B₀ 为食品的初始品质指标值;B 为食品贮藏第 t 天时的品质指标值;k_B 为食品品质变化速率常数;n 为动力学模型的级数。

1.3.2 Arrhenius 方程

在 263、255、248 和 243 K 冻藏条件下分别得到河豚鱼的生化指标 w(TVB-N)、w(盐溶性蛋白)及 b(巯基)。利用得到的数据做图,确定反应级数,计算反应常数,得到该反应的 Arrhenius 方程^[13]

$$k_B = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) \quad (3)$$

式中:k₀ 为前因子,又称频率因子,即对应于基准温度的反应速率常数;E_A 为活化能,J/mol;T 为绝对

温度, K; T_{ref} 为基准温度, K, 本文中的基准温度设为 252.25 K(263、255、248 和 243 K 的平均值); R 为气体常数, 8.314 4 J/(mol·K); k_0 和 E_A 都是与反应系统物质本性有关的经验常数。在式(2)和(3)的基础上可得

$$\int_{B_0}^B \frac{1}{B^n} dB = \int_0^t \pm k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}}\right)\right) dt \quad (4)$$

2 结果与分析

2.1 不同冻藏温度下河豚鱼 TVB-N 质量分数与冻藏时间的关系

挥发性盐基氮(TVB-N)主要包括氨类、二甲胺和三甲胺等, 在许多的鱼类中 TVB-N 质量分数($w(\text{TVB-N})$)与鲜度感官评价间具有显著相关性^[14]。

新鲜河豚鱼的 $w(\text{TVB-N})$ 为 9.04 mg/100 g, 冻藏过程中, 随着时间的延长, 变化十分明显(图 1)。243 K 条件下贮藏, 到 180 d 时, 其 $w(\text{TVB-N})$ 为 15.64 mg/100g, 较新鲜时增加了 73.01%。这主要是由于低温抑制了河豚鱼中微生物的繁殖, 从而抑制了微生物对河豚鱼中蛋白质的降解和腐败作用; 另外, 低温也降低了鱼肉中酶的活性, 减缓了其对河豚鱼肉的降解作用。而在 263 K 条件下的河豚鱼, 至冻藏 180 d 时, 其 $w(\text{TVB-N})$ 为 20.83 mg/100g, 变化幅度相对于新鲜时上升了 130.42%。结果表明, 在不同冻藏温度下河豚鱼的 $w(\text{TVB-N})$ 值随着冻藏时间的延长而不断增加, 且随着温度的升高, $w(\text{TVB-N})$ 值增加迅速。

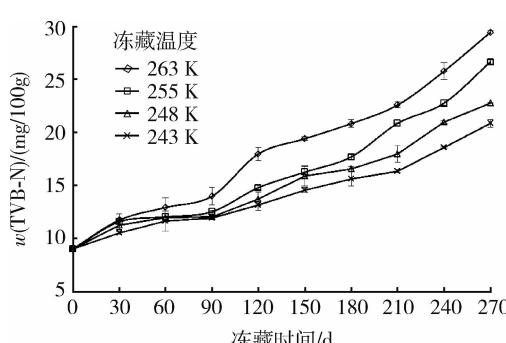


图 1 不同冻藏温度下河豚鱼 $w(\text{TVB-N})$ 随冻藏时间的变化

Fig. 1 Changes in total volatile basic nitrogen (TVB-N) content of puffer fish at different temperatures during frozen storage

2.2 不同冻藏温度下河豚鱼盐溶性蛋白质量分数与冻藏时间的关系

蛋白质盐溶性是反映鱼肉蛋白变性的常用指标, 在冻藏过程中, 氢键、疏水性和二硫键等的形成往往导致蛋白质的盐溶性下降, 而且下降程度与冻藏温度相关。

随着冻藏时间的延长, 盐溶性蛋白的质量分数($w(\text{盐溶性蛋白})$)呈下降趋势(图 2), 在 263 K 温度下河豚鱼 $w(\text{盐溶性蛋白})$ 变化最显著, 在 30 d 时就已下降了 54.24%, 在 243 K 条件下的河豚鱼的 $w(\text{盐溶性蛋白})$ 变化幅度最小, 在贮藏 30 d 后, $w(\text{盐溶性蛋白})$ 为 29.81 mg/g, 下降了 32.43%。而在 255 和 248 K 温度下冻藏的河豚鱼 $w(\text{盐溶性蛋白})$ 随着时间的增加逐渐下降, 且随着温度的升高而下降迅速。

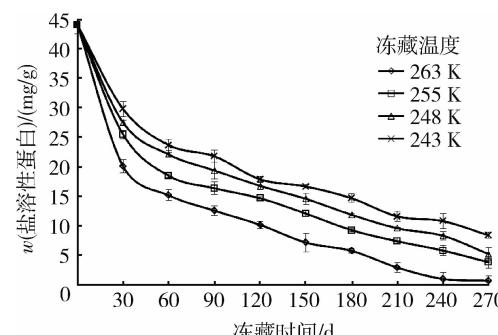


图 2 不同冻藏温度下河豚鱼 $w(\text{盐溶性蛋白})$ 随冻藏时间的变化

Fig. 2 Changes in salt-extractable protein content of puffer fish at different temperatures during frozen storage

2.3 不同冻藏温度下河豚鱼巯基质量摩尔浓度与冻藏时间的关系

随着冻藏时间的增加, 鱼肉中巯基质量摩尔浓度($b(\text{巯基})$)呈下降趋势(图 3)。下降的原因可能是冰晶的形成使得肌原纤维蛋白空间结构发生改变, 使埋藏在分子内部的巯基活性基团暴露出来, 进而被氧化成二硫键, 导致 $b(\text{巯基})$ 减少^[15]。

263 K 下冻藏的河豚鱼的 $b(\text{巯基})$ 变化幅度最大, 至冻藏结束时其 $b(\text{巯基})$ 仅为 0.005 μmol/g, 下降速率为 1.96×10^{-3} μmol/(g·d); 243 K 条件下河豚鱼的 $b(\text{巯基})$ 降趋势最小, 贮藏 270 d 后, 为 0.073 μmol/g, 下降速率只有 1.71×10^{-3} μmol/(g·d)。在其他 2 个温度 255 和 248 K 下河豚鱼中 $b(\text{巯基})$ 均随着时间的增加逐渐下降, 温度愈高, 下

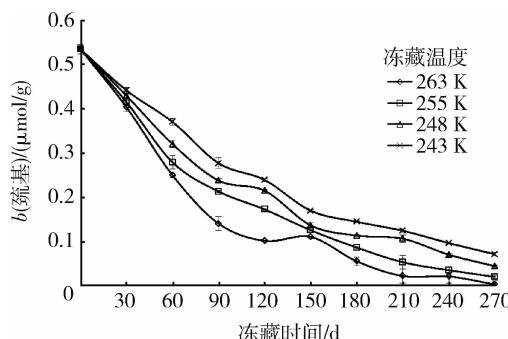


图3 不同冻藏温度下河豚鱼b(巯基)随冻藏时间的变化

Fig. 3 Changes in sulphydryl (SH) content of puffer fish at different temperatures during frozen storage

降愈快。这与在相同冻藏温度条件下河豚鱼的w(盐溶性蛋白)变化的趋势大致相同。

2.4 河豚鱼品质变化的动力学模型

不同级数的动力学模型的相关系数见表1。经比较可知,按1.0级模型得到的回归方程的复相关系数要好于按0.0.5、1.5以及2.0级模型得到的回归方程,且其复相关系数都大于0.9,因此一级化学反应动力学模型可以描述河豚鱼在冻藏过程中品质的变化,这与肖虹^[16]、傅玉颖^[17]以及黄卉^[18]等人的研究结果类似。反应速率常数 k_B 是温度的函数,因此温度对反应速率常数的影响可用Arrhenius方程进行拟合。

表1 河豚鱼不同冻藏温度下0.0.5、1.0、1.5和2.0级反应动力学方程的相关系数 r^2

Table 1 Correlation coefficient r^2 of 0-, 0.5-, 1-, 1.5- and 2-order reactions of puffer fish at different temperatures during frozen storage

温度 / K	0 级, B		0.5 级, $B^{0.5}$		1.0 级, $\ln B$		1.5 级, $B^{-0.5}$		2.0 级, $1/B$			
	w(TVB-N)	w(pro)	b(SH)	w(TVB-N)	w(pro)	b(SH)	w(TVB-N)	w(pro)	b(SH)	w(TVB-N)	w(pro)	b(SH)
263	0.983	0.747	0.824	0.988	0.925	0.950	0.978	0.943	0.941	0.953	0.799	0.710
255	0.957	0.799	0.896	0.976	0.916	0.981	0.984	0.972	0.987	0.978	0.942	0.893
248	0.966	0.847	0.910	0.978	0.936	0.972	0.980	0.970	0.986	0.972	0.937	0.932
243	0.972	0.851	0.937	0.984	0.926	0.981	0.987	0.971	0.996	0.982	0.979	0.972
											0.969	0.947
											0.912	

注: B为食品贮藏第t天时的品质指标值; TVB-N为挥发性盐基氮; pro为盐溶性蛋白; SH为巯基。下表同。

回归得到的反映河豚鱼贮藏过程中品质变化的指标 $w(\text{TVB-N})$ 、 $w(\text{盐溶性蛋白})$ 和 $b(\text{巯基})$ 的一级反应动力学模型中的反应速率常数 k_B ,回归

系数 R^2 等见表2。 R^2 较大则说明总体线性关系较好,不同冻藏温度下回归方程的复相关系数均大于0.9,表明回归方程具有很高的拟合精度。

表2 河豚鱼不同冻藏温度下品质变化的动力学模型参数

Table 2 Parameters of kinetics model for TVB-N, salt-extractable protein content and sulphydryl content of puffer fish at different temperatures during frozen storage

品质指标	冻藏温度/K	初始值 B_0	反应速率常数 k_B	回归系数 R^2
$w(\text{TVB-N})$	263	$9.04 \times 10^{-2} \text{ mg/g}$	0.0041 ± 0.00138	0.977 6
	255		0.0037 ± 0.00148	0.983 6
	248		0.0032 ± 0.00131	0.979 8
	243		0.0028 ± 0.00079	0.987 3
$w(\text{pro})$	263	44.06 mg/g	0.0140 ± 0.00460	0.943 4
	255		0.0080 ± 0.00336	0.971 5
	248		0.0070 ± 0.00308	0.970 2
	243		0.0050 ± 0.00173	0.971 2
$b(\text{SH})$	263	0.535 $\mu\text{mol/g}$	0.0150 ± 0.00252	0.941 2
	255		0.0110 ± 0.00120	0.986 6
	248		0.0090 ± 0.00073	0.985 5
	243		0.0070 ± 0.00063	0.995 5

注:所有方程的回归系数均大于0.9,表明方程具有很高的拟合精度。

用Arrhenius方程(式(3))对河豚鱼肉中 w (TVB-N)、 w (盐溶性蛋白)及 b (巯基)进行回归分析得出:冻藏于不同温度条件下河豚鱼的 w (TVB-N)、 w (盐溶性蛋白)及巯基的质量摩尔浓度变化的活化能(E_A)分别为:10.72、26.79、20.68 kJ/mol,其复相关系数均大于0.9。这说明,在低温下Arrhenius方程能很好的反映 w (TVB-N)随温度的增加而反应速率增大的趋势; w (盐溶性蛋白)及巯基的质量摩尔浓度随温度增加而反应速率减小的趋势。

根据式(4)得到河豚鱼品质变化的动力学模型

$$\int_{B_0}^B \frac{1}{B} dB = \int_0^t \pm k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) dt \\ (n = 1.0)$$

积分得

$$B = B_0 \exp\left(\int_0^t k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) dt\right)$$

w (TVB-N)的动力学模型方程为

$$B_{TVB-N} =$$

$$B_{TVB-N0} \exp(0.5560 \exp(-\frac{10.72 \times 10^3}{R}(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}))t)$$

w (盐溶性蛋白)的动力学模型方程为

$$B_{pro} =$$

$$B_{pro0} \exp(2668.20 \exp(-\frac{26.79 \times 10^3}{R}(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}))t)$$

b (巯基)的动力学模型方程为

$$B_{SH} =$$

$$B_{SH0} \exp(186.52 \exp(-\frac{20.68 \times 10^3}{R}(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}))t)$$

式中: B_{TVB-N} 、 B_{pro} 、 B_{SH} 为贮藏一定时间后,河豚鱼的 w (TVB-N)、 w (盐溶性蛋白)及 b (巯基)的测定值; B_{TVB-N0} 、 B_{pro0} 、 B_{SH0} 为河豚鱼的 w (TVB-N)、 w (盐溶性蛋白)及 b (巯基)的初始测定值。

3 结 论

1)不同冻藏温度下河豚鱼中 w (TVB-N)随冻藏时间的延长不断增大,而 w (盐溶性蛋白)及 b (巯基)均随着冻藏时间的延长逐渐减小;且随着温度的升高, w (TVB-N)、 w (盐溶性蛋白)及 b (巯基)变化幅度增大,且符合一级化学反应动力学模型。

2)根据确定的挥发性盐基氮(TVB-N)、盐溶性蛋白的质量分数及巯基的质量摩尔浓度的变化趋势,得到Arrhenius方程和一级化学反应动力学方程相关系数均 >0.9 ,具有较高的拟合精度。

试验结果表明,冻藏温度是造成河豚鱼等类易腐食品的品质变化的主要因素。通过建立相关的动力学模型,为河豚鱼的冷冻贮藏运输提供温度、品质预测评估的理论依据,便于监控其产品在冻藏或运输过程中的品质变化,较少温度波动造成的河豚鱼的品质损失,进而提供安全保障。

参 考 文 献

- [1] Boekel M A J S. Statistical aspects of kinetic modeling for food science problems[J]. Food Science, 1996, 61(3): 477-485
- [2] 刘晓丹, 谢晶. 番茄的质量因子分析及货架寿命预测[J]. 食品科技, 2006, 31(9): 65-68
- [3] 刘晓丹, 谢晶. 利用韦氏分析预测刀豆货架寿命并确定感官评分标准切分点[J]. 食品工业科技, 2006(7): 172-174
- [4] Guoping F, Hongshun Y, Yunfei L. Kinetics of relative electrical conductivity and correlation with gas composition in modified atmosphere packaged bayberries (*Myrica rubra* Siebold and Zuccarini)[J]. LWT, 2005 (38): 249-254
- [5] 张丽平, 余晓琴, 童华荣. 动力学模型预测板鸭货架寿命[J]. 食品科学, 2007, 28(11): 584-586
- [6] 佟懿, 谢晶. 鲜带鱼不同贮藏温度的货架期预测模型[J]. 农业工程学报, 2009, 25(6): 301-305
- [7] 佟懿, 谢晶. 动力学模型预测鲳鱼货架寿命的实验研究[J]. 食品科学, 2009, 30(10): 265-268
- [8] 许钟, 肖琳琳, 杨宪时. 罗非鱼特定腐败菌生长动力学模型和货架期预测[J]. 水产学报, 2005, 29(4): 540-546
- [9] 邓辉萍, 林凯, 张红宇, 等. 肉类中的挥发性盐基氮的自动定氮仪快速测定法[J]. 职业与健康, 2005, 21(6): 838-839
- [10] 万建荣, 洪玉菁, 姚印慈, 等. 水产食品化学分析手册[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1993: 198-202
- [11] Benjakul S, Seymour T A, Morrissey M T, et al. Physicochemical changes in Pacific whiting muscle proteins during iced storage[J]. Journal of Food Science, 1997, 62(4): 729-733
- [12] Labuza T P, Fu B. Growth kinetics for shelf-life prediction: theory and practice[J]. Journal of Industrial Microbiology, 1993, 12: 309-323
- [13] Ratkowsky D A, Olley J, McMeekin T A, et al. Relationship between temperature and growth rate of bacterial cultures[J]. J Bacteriol, 1982, 149(1): 1-5
- [14] 鸿巢章二, 桥本周久. 水产利用化学[M]. 北京: 中国农业出版社, 1994: 133-136
- [15] Sompongse W, Itoh Y, Obatake A. Effect of cryoprotectants and a reducing reagent on the stability of actomyosin during ice storage[J]. Fisheries Science, 1996, 62(1): 73-79
- [16] 肖虹, 谢晶. 不同贮藏温度下冷却肉品质变化的实验研究[J]. 制冷学报, 2009, 30(3): 40-45
- [17] 傅玉颖, 李学鹏, 励建荣, 等. 泥蚶气调保鲜过程中品质变化的动力学模型研究[J]. 中国食品学报, 2009, 9(2): 47-52
- [18] 黄卉, 李来好, 杨贤庆, 等. 卵形鲳鲹贮藏过程中品质变化动力学模型[J]. 食品科学, 2010, 31(20): 490-493