

朱轶群, 杨永安, 刘建福, 等. 冻藏的温度波动对三文鱼化学指标值及持水力的影响 [J]. 食品工业科技, 2021, 42(17): 294-300. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2020100250

ZHU Yiqun, YANG Yongan, LIU Jianfu, et al. Effect of Temperature Fluctuation on Chemical Index and Water Holding Capacity of Salmon in Frozen Storage[J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(17): 294-300. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2020100250

· 贮运保鲜 ·

冻藏的温度波动对三文鱼化学指标值及持水力的影响

朱轶群, 杨永安*, 刘建福, 田继源, 李静静
(天津商业大学机械工程学院, 天津 300134)

摘要: 在短期冻藏时, 为了提高三文鱼的冻藏温度, 减少冻藏能耗与运行成本。研究了冻藏期间 (6 个月) 在 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冻藏环境下, 温度波动幅度对三文鱼的挥发性盐基氮 (TVB-N) 值、硫代巴比妥酸 (TBARS) 值、K 值等化学指标值与持水力的影响, 并与 $(-50\pm 0.1)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冻藏品质对比。结果表明: 三文鱼的 TVB-N、TBARS、K 值、持水力的冻藏初始值分别为 $6.21\text{ mg N}/100\text{ g}$ 、 $0.11\text{ mg MDA}/\text{kg}$ 、 9.87% 、 86.31% , 在 (-18 ± 0.5) 、 (-18 ± 1) 、 $(-18\pm 2)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 环境下冻藏 6 个月后, TVB-N 值分别增大到 19.06 、 23.25 和 $25.91\text{ mg N}/100\text{ g}$, TBARS 值分别增大到 1.65 、 1.89 、 $1.96\text{ mg MDA}/\text{kg}$, K 值分别增大至 43.28% 、 55.38% 、 63.54% , 持水力分别下降至 57.16% 、 53.49% 、 51.67% , 即温度波动越大, 化学指标增加越显著, 持水力下降越明显; 通过减小冻藏期间温度波动幅度至 $\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, 可以在 3 个月内有效提高三文鱼的冻藏温度至 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$, 并保证三文鱼的 TVB-N 值、TBARS 值、K 值及持水力与在 $(-50\pm 0.1)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冻藏 6 个月时相当, 从而节约成本并降低能耗。以冻藏时间和温度波动幅度为自变量, 以持水力为因变量, 建立了多元线性回归拟合方程, 为建立货架期预测提供依据。

关键词: 三文鱼, 冻藏, 温度波动, 化学指标值, 持水力, 货架期预测模型

中图分类号: TS254.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2021)17-0294-07

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2020100250



本文网刊:

Effect of Temperature Fluctuation on Chemical Index and Water Holding Capacity of Salmon in Frozen Storage

ZHU Yiqun, YANG Yongan*, LIU Jianfu, TIAN Jiyuan, LI Jingjing

(School of Mechanical Engineering, Tianjin University of Commerce, Tianjin 300134, China)

Abstract: In the short-term frozen storage, in order to improve the frozen storage temperature of salmon, reduce the energy consumption and operation cost of frozen storage. The effects of temperature fluctuation on TVB-N value, TBARS value, K value and water holding capacity of salmon were studied under the frozen storage environment at $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ during the frozen storage period (6 months), and compared with the frozen storage quality at $(-50\pm 0.1)\text{ }^{\circ}\text{C}$. The results showed that: the initial values of TVB-N, TBARS, K value and water holding capacity of salmon were $6.21\text{ mg N}/100\text{ g}$, $0.11\text{ mg MDA}/\text{kg}$, 9.87% and 86.31% , respectively. The TVB-N values increased to 19.06 , 23.25 and $25.91\text{ mg N}/100\text{ g}$, TBARS values increased to 1.65 , 1.89 , $1.96\text{ mg MDA}/\text{kg}$, K values increased to 43.28% , 55.38% , 63.54% , and water holding capacity decreased to 57.16% , 53.49% and 51.67% , respectively after frozen for 6 months at (-18 ± 0.5) , (-18 ± 1) and $(-18\pm 2)\text{ }^{\circ}\text{C}$, which indicates that the greater the temperature fluctuation, the more significant the increase in chemical indicators, and the more obvious the drop in water holding capacity. By reducing the temperature fluctuation to $\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, the frozen storage temperature of salmon can be effectively increased to $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ within 3 months, and the TVB-N value, TBARS value, K value and water holding capacity of salmon can be ensured to be equivalent to those of salmon frozen at $(-50\pm 0.1)\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 6 months, so as to

收稿日期: 2020-11-02

基金项目: “十三五”国家重点研发计划 (2017YFD0401200)。

作者简介: 朱轶群 (1994-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 制冷系统节能及优化, E-mail: 15732037715@163.com。

* 通信作者: 杨永安 (1962-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 制冷系统节能及优化, E-mail: yyan@tjcu.edu.cn。

save cost and reduce energy consumption. Taking the frozen storage time and temperature fluctuation as independent variables and water holding capacity as dependent variables, a multiple linear regression fitting equation was established to provide a basis for shelf life prediction.

Key words: salmon; frozen storage; temperature fluctuation; chemical index value; water holding capacity; shelf-life prediction model

三文鱼学名为大西洋鲑鱼。中国对三文鱼的消费需求越来越高,在 2018 年的前 3 周时间里,挪威出口到中国的三文鱼总量上涨到了 557 t^[1]。三文鱼属于冷水鱼类,适宜生活在温度较低的高纬度地区,如挪威、智利、俄罗斯、美国和日本等国家^[2]。

三文鱼是世界名贵的食用鱼类之一,肉色多为红色或橙红色,肉质紧密细腻,口感柔润嫩滑,深受消费者喜爱,有重要的商业价值。其营养价值也很高,富含蛋白质、 ω -3 不饱和脂肪酸、维生素等。 ω -3 不饱和脂肪酸具有能有效降低血脂和血胆固醇、预防心血管疾病、脑功能退化和老年痴呆等功效^[3]。100 g 三文鱼约含 3~20 mg 的维生素 A,维生素 A 促进胎儿发育和生殖能力,有益于人体的视力和免疫力。100 g 三文鱼约含 3~9 mg 维生素 B₁₂,维生素 B₁₂ 对人体内新细胞的形成十分重要。100 g 三文鱼能提供人体每日所需的 80%~100% 的维生素 D。

三文鱼中富含水分、蛋白质、不饱和脂肪酸等营养物质,易被细菌侵染、脂肪易发生氧化、分解。冷冻是三文鱼保藏的重要方式之一,占有重要地位。远洋捕捞后空运过来的三文鱼在没有上市前需要冷冻长期储存。秘鲁出口冷冻三文鱼占出口总额的 42%^[4]。中国进口三文鱼主要为鲜冷和冷冻三文鱼,中国每年从日本进口 4~6 万吨冷冻三文鱼^[2]。另外,三文鱼中可能含有一些寄生虫,低温冷冻可以杀灭寄生虫。

冻藏温度达到 -18 °C 时,三文鱼冻结率达 90%。冻藏温度在 -40 °C 以下使几乎全部自由水冻结,能够更好的保持三文鱼的品质^[5-7]。由于一大部分三文鱼肉被消费者生食,常以超低温(-50 °C 以下)冻藏的方式进行保鲜^[8]。而建造温度达到 -40 °C 以下的超低温冷库成本大,制冷系统 COP 低,耗能高。超低温冻藏过程中,温度精准控制不易,温度波动较高,并且会出现局部温度偏差^[9]。

温度波动使食品中冰晶重新结晶,改变微观结构,不可逆转地损伤细胞和组织,加速变质^[10-11],再结晶降低了冷冻食品的质量和保质期^[12]。短期冰鲜冷藏温度波动对三文鱼的品质影响已有很多研究报道^[13-15],王一帆等^[15]在 4 °C 冻藏环境下,得出 (4±0.1) °C 三文鱼样品的高品质货架期比 (4±2) °C 长近 1 d。张宁等^[16]研究表明贮运期间多次温度变化的三文鱼 pH、失重率、TVB-N、菌落总数及 K 均上升,感官评分下降,品质远低于始终处于 0 °C 的三文鱼肉。然而,冻藏条件下,温度波动对三文鱼的化学指标及持水力的影响报道较少。

-18 °C 低温冻藏冷库比 -50 °C 超低温冻藏库具

有明显的建设成本与运行成本低的优势。本研究旨在通过对比分析 -18 °C 组 (-18±2)、(-18±1)、(-18±0.5) °C) 和 -50 °C 组三文鱼样品的化学品质及持水力的变化,探讨减小 -18 °C 环境温度波动达到 -50 °C 超低温环境的冻藏效果的可行性。即通过研究三文鱼样品在 -18 °C 冻藏环境下,温度波动对其化学品质和持水力的影响,验证将 -18 °C 三文鱼样品的温度波动减小到一定程度,可以在短期冻藏时间内将三文鱼样品的冻藏温度从 -50 °C 提高至 -18 °C,从而降低制冷系统能耗,节约建设成本与运行成本,为开发低温冷库提供理论支持。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

挪威三文鱼 当地捕捞去除内脏后,冰藏空运至天津市,由天津市红桥区麦德隆商场的专业人员在冷藏环境对鱼剔骨、鱼背肉切块,通过采用铺碎冰的保温箱将其快速运回并冻藏;硼酸(青海利亚达化工有限公司);盐酸、高氯酸(国药集团化学试剂有限公司);甲基红乙醇、溴甲酚绿乙醇(上海熹垣生物科技有限公司);三氯乙酸、硫代巴比妥酸、磷酸、氢氧化钠、磷酸二氢钾、磷酸氢二钾(天津市盛鑫源伟业贸易有限公司);腺苷三磷酸、腺苷二磷酸(湖北鸿鑫瑞宇精细化工有限公司);肌苷酸(西安拉维亚生物科技有限公司);腺苷酸、次黄嘌呤核苷、次黄嘌呤(湖北万得化工有限公司)。

UDK159 全自动凯氏定氮仪 意大利 VELP 公司; Thermo Evolution 201 紫外可见分光光度计 美国 Thermo Scientific 公司; Waters e2695 高效液相色谱仪 美国 Waters 公司; DHG-9140 电热鼓风干燥箱 上海一恒科学仪器有限公司; NMI20-025V-1 核磁共振成像分析仪 美国 Hunterlab Associates lab Inc 公司; SMART 200PLC 控制器 德国西门子股份公司; MBT153PT100 温度传感器 丹麦丹佛斯。

1.2 实验方法

1.2.1 实验设计 将三文鱼样品的冻藏环境温度分为温度波动组和对照组两个组,温度波动组为 (-18±0.5)、(-18±1)、(-18±2) °C 组,对照组为 (-50±0.1) °C。实验冻藏 6 个月期间,每隔 1 个月对冻藏三文鱼样品的品质指标进行分析。不同温度波动冷柜的控制是通过独立编程的 PLC 控制系统实现的,根据温度波动设置制冷启停温度,使得冰柜的温度维持在启停温度之间。例如 (-18±0.5) °C,设置的制冷机开启温度为 -17.5 °C,停机温度为 -18.5 °C。

1.2.2 TVB-N 值 (total volatile base nitrogen, TVB-

N)的测定 采用 GB 5009.228-2016《食品安全国家标准食品中挥发性盐基氮的测定》自动凯氏定氮法^[17]。冻藏三文鱼在 4 ℃ 冰箱中解冻 12 h 后绞碎,称取 10 g 放入 250 mL 锥形瓶内,加 100 mL 水,间歇振摇,浸渍 30 min 后过滤,吸取 10.0 mL 滤液滴入蒸馏管中,然后放入 1 g 氧化镁。设定蒸馏时间 180 s。硼酸接收液 30 mL,滴加 10 滴混合指示液。使用盐酸标准溶液(0.1000 mol/L)滴定硼酸,采用颜色变化方式判断滴定终点。每组不少于 6 个测试结果,取平均值。

三文鱼样品的挥发性盐基氮含量按以下公式计算:

$$X = \frac{c(V_1 - V_0)V_2 \times 14}{mV_3} \times 100 \quad \text{式(1)}$$

式中: X 为 TVB-N 含量, mg N/(100g); c 为盐酸标准溶液实际浓度, mol/L; V_1 为消耗的盐酸标准液的体积, mL; V_0 为试剂空白消耗的盐酸标准液的体积, mL; m 为样品质量, g; V_2 为样液总体积, mL; V_3 为测定样液体积, mL; 14 为与 1.00 mL 1 mol/L 盐酸标准液相当的氮的质量, mg。

1.2.3 TBARS(Thiobarbituric Acid Reactive Substance, TBARS)值的测定 参照 Salih 等^[18]的 TBARS 值测定方法,稍有改动。取在 4 ℃ 下解冻 12 h 绞碎后的 5.00 g 三文鱼样品于 100 mL 锥形瓶中,将质量分数为 25% 的 50 mL 三氯乙酸加入其中,摇匀密封,在恒温振荡器上 50 ℃ 振摇 30 min 后冷却至室温,过滤,称取滤液 5 mL 和标准系列溶液 5 mL 分别置于 25 mL 具塞比色管内,另外量取三氯乙酸 5 mL 作为样品空白,分别向其中加入 TBA 溶液 5 mL,将三组溶液加塞混匀后进行 30 min 的 90 ℃ 水浴,冷却到室温后,以样品空白调节零点,于 532 nm 处 1 cm 光径测定样品溶液的吸光度值和标准系列溶液的吸光度值^[19]。

TBARS 值用丙二醛质量分数表示。三文鱼样品中丙二醛含量按以下公式计算:

$$X = \frac{c \times V \times 1000}{m \times 1000} \quad \text{式(2)}$$

式中: X 为丙二醛含量, mg/(kg); c 为从标准系列曲线中得到的试样溶液中丙二醛浓度, $\mu\text{g/mL}$; V 为定容体积, mL; m 为最终试样溶液所代表的试样质量, g。

1.2.4 K 值的测定 参照汤水粉等^[20]的方法,略有改动。称取在 4 ℃ 下解冻 12 h 绞碎后的(2.00±0.02)g 三文鱼样品于 50 mL 普通离心管中,加入 20 mL 在 4 ℃ 下冷却的 10% 高氯酸溶液后涡旋振荡 1 min,取其在 4 ℃ 下 8000 r/min 离心 10 min 后的上清液。用 20 mL 5% 的高氯酸溶液重提沉淀物,取其在 4 ℃ 下 8000 r/min 离心 10 min 后的上清液,合并两次的上清液。将上清液的 pH 用 10 mol/L 的 NaOH 溶液调节至近 6.0,继续将其 pH 值用 1.0 mol/L 的 NaOH 溶液调节至 6.0~6.4,采用蒸馏水将该混合

液定容到 50 mL。在 4 ℃ 下 8000 r/min 离心 10 min 后采用 0.22 μm 的微孔滤膜将上清液过滤,滤液用于高效液相色谱分析。色谱条件: ODS-sp 色谱柱, 150 mm×4.6 mm, 粒径 5 μm 。柱温 35 ℃。流动相为 0.02 mol/L KH_2PO_4 和 0.02 mol/L K_2HPO_4 (1:1) 溶液,用磷酸调节 pH 至 6.0。进样量 20 μL , 流速 1.0 mL/min, 检测波长 254 nm。

K 值是表征鱼类新鲜度的指标。通过 ATP 关联物含量的变化可计算出 K 值。

$$K(\%) = \frac{M_{\text{HxR}} + M_{\text{Hx}}}{M_{\text{ATP}} + M_{\text{ADP}} + M_{\text{AMP}} + M_{\text{IMP}} + M_{\text{HxR}} + M_{\text{Hx}}} \times 100 \quad \text{式(3)}$$

式中: M_{ATP} 是样品中 ATP 的含量, $\mu\text{mol/g}$; M_{ADP} 是样品中 ADP 的含量, $\mu\text{mol/g}$; M_{AMP} 是样品中 AMP 的含量, $\mu\text{mol/g}$; M_{IMP} 是样品中肌苷酸(Inosine Monphosphate, IMP) 的含量, $\mu\text{mol/g}$; M_{HxR} 是样品中次黄嘌呤核苷(inosine, HxR) 的含量, $\mu\text{mol/g}$; M_{Hx} 为样品中次黄嘌呤(Hypoxanthine, Hx) 的含量, $\mu\text{mol/g}$ 。

1.2.5 持水力的测定 参照王硕等^[21]的方法。准确称取不同温度波动范围条件下冻藏三文鱼样品 2.0000 g,用定性滤纸包好,5000 r/min 离心 10 min 后称量质量,按照如下公式计算质量损失率。

$$\text{WHC}(\%) = \left(1 - \frac{m_1 - m_2}{m_1}\right) \times 100 \quad \text{式(4)}$$

式中: m_1 是离心前鱼肉质量, g; m_2 是离心后鱼肉质量, g。

1.2.6 低场核磁共振(Low-field nuclear magnetic resonance, LF-NMR) T_2 时间测定 参考 Liu 等的方法^[22],略作修改。采用 NMI20-025V-1 核磁共振成像分析仪测量。质子共振频率为 20.827 MHz。设置仪器参数: 采样频率 SW 为 200 kHz, 采样点数 TD 为 240012, 重复采样间隔时间 TW 为 2500 ms, 累积次数 NS 为 4, 回波时间 TE 为 0.2 s, 回波个数 NECH 为 6000。

1.2.7 数据分析 实验中分别采用 Excel 软件、Origin Pro 8.5 软件、SPSS 20.0 软件、ANOVA 进行实验结果统计、绘制分析图、Pearson 相关系数分析、单因素方差分析($P < 0.05$ 表示差异显著)。实验数据都按照“平均值±标准差”来表示。

2 结果与分析

2.1 温度波动对冻藏三文鱼 TVB-N 值的影响

图 1 为三文鱼的 TVB-N 值在冻藏期间的变化。随着冻藏时间的延长,三文鱼的 TVB-N 值持续增加。TVB-N 值是测定蛋白质在微生物和酶作用下分解产生碱性含氮物质的总量,TVB-N 值可以作为肉类的腐败指标^[23],当 TVB-N 值在 25 mg N/100 g 以下时三文鱼可以生食^[15]。随着冻藏时间的延长,在酶和细菌的作用下蛋白质分解产生氨及胺类等碱性

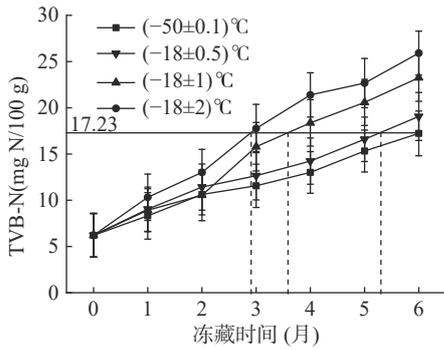


图 1 冻藏期间三文鱼 TVB-N 值的变化

Fig.1 Changes in TVB-N value of salmon during frozen storage

含氮物质不断积累, 因而 TVB-N 值不断增大。

三文鱼 TVB-N 值随着冻藏环境的温度波动幅度增大而显著增加(图 1)。三文鱼冻藏前的初始 TVB-N 值为 6.21 mg N/100 g, -18 °C 冻藏环境的温度波动为± 0.5、± 1 °C 和± 2 °C 时, 冻藏 6 个月后 TVB-N 值分别增大到 19.06、23.25 mg N/100 g 和 25.91 mg N/100 g。温度波动越大, 使得组织中冰晶重结晶和进一步生长, 破坏了肌纤维结构, 释放氧化酶等促氧化因子的速率越快, 使蛋白质氧化分解生成的碱性含氮物质速率越快^[24-25], 所以 TVB-N 值越大。另外, 温度波动为(-18±0.5)、(-18±1) 和 (-18±2) °C 组的三文鱼样品的 TVB-N 值在冻藏时间 5、4 和 3 个月时与(-50±0.1) °C 组 6 个月时的 TVB-N 值相当, 并且此时三文鱼样品的 TVB-N 值在 25 mg N/100 g 以下, 可以生食。说明温度波动幅度影响-18 °C 的冻藏时间, 减小温度波动至±0.5 °C, -18 °C 冻藏环境下短期冻藏三文鱼(5 个月以内)可以达到低温冻藏(-50 °C)三文鱼 TVB-N 值的效果, 并且-18 °C 的冻藏能耗远低于-50 °C。

2.2 温度波动对冻藏三文鱼 TBARS 值的影响

图 2 为三文鱼 TBARS 值随冻藏时间的变化关系。TBARS 值用于评估脂质的氧化程度, 主要检测由不饱和脂肪酸降解产生的丙二醛含量 (Malondialdehyde, MDA)^[26]。随着冻藏时间的延长, 三文鱼样品的 TBARS 值增大。冻藏 6 个月期间, (-18±0.5)、(-18±1) 和 (-18±2) °C 组三文鱼样品的 TBARS 值从相同的初始值 0.11 mg MDA/kg 分别增大到 1.65、1.89、1.96 mg MDA/kg。这是由于随着冻藏时间的延长, 脂质的氧化分解产物, 如醛、酮、脂肪酸等具有令人难以接受的气味物质不断积累, 使 TBARS 值越来越大。

由图 2 还可知, 冻藏的温度波动幅度显著影响三文鱼的 TBARS 值。温度波动越大, 冰晶增长程度越大, 对肌肉组织细胞造成机械损伤程度越大, 各种破裂的细胞器释放出的氧化酶和脂肪氧化的前提物质特别是铁离子越多, 加剧了脂质的氧化, 次级氧化产物不断积累, 表现为丙二醛的检测含量多, 所以温度波动幅度越大, TBARS 值越大^[25]。(-18±0.5) °C

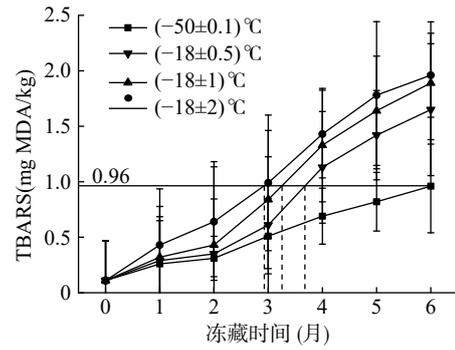


图 2 三文鱼 TBARS 值变化

Fig.2 Changes in TBARS of salmon

冻藏 3 个月左右的三文鱼样品的 TBARS 值与(-50±0.1) °C 三文鱼样品冻藏 6 个月时的 TBARS 值基本相同。

2.3 温度波动对冻藏三文鱼 K 值的影响

K 值是评价鱼类新鲜度的指标, K 值越大, 说明三文鱼越不新鲜, 一般认为 K 值在 20% 以下为可生食标准, K 值达到 60% 不适宜食用^[16]。

冻藏期间 K 值不断增加, 冻藏环境的温度波动幅度显著影响 K 值增长(图 3)。冻藏三文鱼样品的初始 K 值为 9.87%, 6 个月后, (-18±0.5)、(-18±1)、(-18±2) °C 冻藏环境下 K 值分别增大至 43.28%、55.38%、63.54%。(-18±0.5)、(-18±1)、(-18±2) °C 组三文鱼样品的 K 值分别在冻藏 5 个月时、4 个月时、3 个月时与(-50±0.1) °C 组 6 个月时的 K 值相当。该结果表明, -18 °C 冻藏环境条件下减小温差波动、缩短冻藏时间可达到(-50±0.1) °C 的冻藏效果。冻藏期间温度波动越大, 冰晶重结晶现象越明显, 细胞结构破坏, 导致肌苷酸 (inosine monphosphate, IMP) 下降速率增大以及次黄嘌呤 (hypoxanthine, Hx) 不断积累^[27-28], K 值增大。由图 3 可以看出, 虽然(-18±0.5) °C 组的三文鱼样品的 K 值在 5 个月时与(-50±0.1) °C 组 6 个月时的 K 值相当, 但是此时 K 值大于 20%; 而在 3 个月内, (-18±0.5) °C 组的三文鱼样品的 K 值在 20% 以下, 所以在保证三文鱼样品 K 值品质的前提下, 冻藏时间为 3 个月内时, 减小温度波动幅度至±0.5 °C, 可以将冻藏温度从 -50 °C 提高至-18 °C。

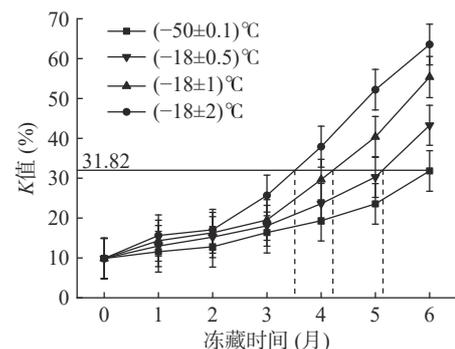


图 3 三文鱼 K 值变化

Fig.3 Changes in K value of salmon

2.4 温度波动对三文鱼持水力的影响

持水力能直接反映肌肉抑制水分流失的能力^[29]。图4为冻藏期间三文鱼持水力的变化。冻藏6个月时, (-18±0.5)、(-18±1)、(-18±2)℃组三文鱼样品的持水力从初始的86.31%分别下降至57.16%、53.49%和51.67%, 温度波动越大, 三文鱼样品持水力下降的程度越大, 温度波动减小至±0.5℃时, (-18±0.5)℃组三文鱼样品的持水力冻藏5个月时与(-50±0.1)℃组冻藏6个月时的持水力相当。生产上, 通过减小温度波动幅度至±0.5℃以内, 短期内可将三文鱼的冻藏温度从-50℃提高至-18℃。随着冻藏时间的延长以及温度波动存在, 冻融循环使得冰晶不断增大, 导致肌原纤维蛋白失水变性, 对肌肉组织细胞造成机械损伤, 造成大量汁液流失^[30], 持水力下降。

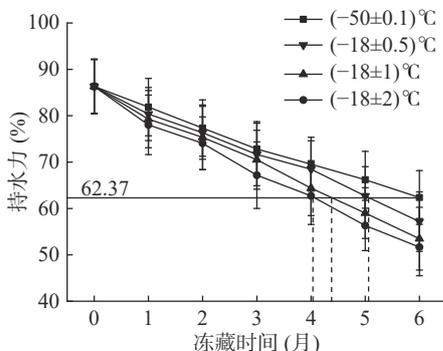


图4 三文鱼持水力变化
Fig.4 Changes in water holding capacity of salmon

2.5 水分迁移变化

图5为LF-NMR技术测得的三文鱼水分分布图。由图5可以看出, T_{2b} (0~10 ms)表示与肌肉蛋白分子表面极性基团紧密结合的结合水; T_{21} (10~100 ms)表示不易流动水, 可以看出其信号为总信号的90%以上, 是肌肉中主要的水分形式; T_{22} (100~1000 ms)表示肌细胞外间隙的自由水^[31-32]。横向弛豫时间 T_2 可以反映不同状态水分的动态信息, T_2 越大, 与蛋白质等亲水大分子的结合力越弱, 水分自由度越大, 水分可移动性越强; T_2 越小, 水分可移动性越差, 与大分子结合越紧密, 水分自由度越小^[33]。

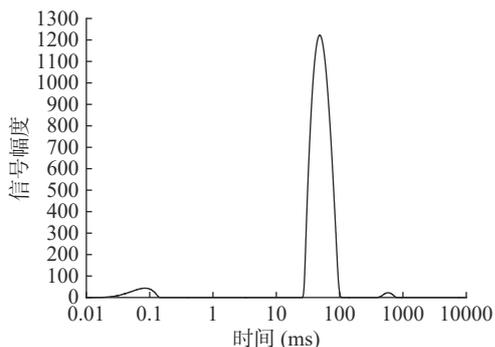


图5 三文鱼样品 T_2 分布

Fig.5 T_2 distribution in transverse relaxation time of salmon

表1为利用LF-NMR技术测得的三文鱼水分弛豫时间变化情况。由表1可以看出, 温度波动组 T_{2b} 随着冻藏时间的延长变化较小, 这是由于结合水是与蛋白质紧密结合的水分子, 冻融循环不易使其与蛋白质解离; T_{21} 随着冻藏时间的延长而减小, 这是因为冻融循环使得冰晶长大, 肌原纤维蛋白的空间结构发生变化, 蛋白质持水性变差, 不易流动水的移动性降低; T_{22} 呈现先减小后增大的趋势, 与李玫等^[34]的实验结果一致。与(-50±0.1)℃对照组的 T_{2b} 、 T_{21} 、 T_{22} 相比, (-18±2)℃组的三文鱼样品在冻藏6个月期间的 T_{2b} 、 T_{21} 、 T_{22} 三种弛豫时间均极显著减小 ($P<0.01$), (-18±1)℃组冻藏三文鱼的 T_{2b} 、 T_{21} 、 T_{22} 均显著减小 ($P<0.05$), (-18±0.5)℃组冻藏三文鱼的 T_{2b} 、 T_{21} 、 T_{22} 均差异不显著 ($P>0.05$)。所以温度波动越大, 对自由水、不易流动水及结合水的影响越大, 其中结合水不易解离或蒸发, 不易受肌肉蛋白质结构以及电荷变化的影响, 即温度波动对结合水的影响最小。

表1 温度波动对三文鱼横向弛豫时间的影响
Table 1 The effect of temperature fluctuation on the transverse relaxation time and water content of salmon

冻藏环境	T_{2b} (ms)	T_{21} (ms)	T_{22} (ms)
(-50±0.1)℃, 2月	0.39±0.05 ^a	46.11±4.59 ^a	744.23±146.6 ^a
(-50±0.1)℃, 4月	0.42±0.15 ^a	46.09±1.35 ^a	723.25±146.4 ^a
(-50±0.1)℃, 6月	0.31±0.12 ^b	45.82±3.58 ^a	709.99±134.7 ^b
(-18±0.5)℃, 2月	0.39±0.10 ^a	44.26±2.86 ^b	341.02±78.2 ^a
(-18±0.5)℃, 4月	0.35±0.08 ^b	44.23±2.79 ^a	312.89±110.2 ^a
(-18±0.5)℃, 6月	0.33±0.07 ^b	43.03±2.88 ^a	395.89±201.49 ^a
(-18±1)℃, 2月	0.34±0.12 ^b	44.88±2.99 ^b	458.32±215.69 ^a
(-18±1)℃, 4月	0.33±0.09 ^b	45.44±3.14 ^b	457.67±106.79 ^a
(-18±1)℃, 6月	0.36±0.08 ^b	44.63±2.57 ^a	337.36±54.59 ^b
(-18±2)℃, 2月	0.30±0.04 ^c	43.15±1.82 ^b	405.49±208.49 ^a
(-18±2)℃, 4月	0.29±0.04 ^c	43.09±1.98 ^b	276.12±16.89 ^b
(-18±2)℃, 6月	0.28±0.03 ^c	40.79±1.36 ^c	387.07±145.29 ^b

注: 表中数据为各组样品“平均值±标准差”(n≥8); 同列中肩标不同字母代表差异性显著($P<0.05$)。

2.6 相关性分析

表2所示为三文鱼各项化学品质指标的相关性。表中数据有正有负, 表示各项指标之间存在正相关或负相关。每个数据的绝对值大小代表两项化学指标的相关性强弱, 数据越大, 越接近于1, 代表两项化学指标相关性越强。

TBARS值与K值之间的相关系数为0.904, TBARS值与TVB-N值之间的相关系数为0.817, TVB-N值与K值的相关系数为0.885, 可以看出三项化学指标两两互相呈强正相关。表明冻藏三文鱼的各项品质指标都不是独立存在的, 各项化学品质指标在冻藏时间、冻藏温度和冻藏温度波动幅度等因素的共同影响下, 导致三文鱼发生肌肉纤维松散、蛋白质变性、含氮物质增多、脂质氧化以及持水力下降等变化。特别是在温度波动组中, 在反复的冻融循环

表 2 三文鱼样品各品质指标间的相关性分析
Table 2 Correlation analysis of quality indexes of salmon samples

指标	K值(%)	TVB-N值(mg N/100 g)	TBARS值(mg MDA/kg)
TVB-N值	0.885		
TBARS值	0.904	0.817	
T _{2b}	-0.692	-0.857	-0.672
T ₂₁	-0.543	-0.499	-0.566
T ₂₂	-0.275	-0.043	-0.228

的影响下,三文鱼的各项化学品质指标及持水力劣化更为严重。

三文鱼样品的水分弛豫时间与三项化学指标均呈较强的负相关,表示随着冻藏时间的延长以及冻融循环的延续, T_{2b}、T₂₁ 和 T₂₂ 整体呈减小趋势,持水力下降; K 值、TVB-N 值和 TBARS 值呈不同程度的增大,蛋白质、脂质及新鲜度劣化。T_{2b} 与三项化学指标相关性最强,其中与 TVB-N 值相关性达到 0.857。这是由于随着冻藏时间的延长,在酶和细菌的作用下蛋白质分解产生氨及胺类等碱性含氮物质不断积累,TVB-N 值不断增大,与蛋白质紧密结合的结合水呈减少趋势,二者共同反映冻藏过程中蛋白质的腐败程度。

2.7 持水力的多元线性回归拟合方程

对三文鱼的持水力通过 Origin 软件进行二因素方差分析,随着冻藏时间的延长,在不同的温度波动幅度之间三文鱼的持水力有显著差异($P < 0.05$)。自变量为冻藏时间和温度波动幅度(实验中为 0.5、1、2 °C),因变量为持水力,采用 MATLAB 软件建立了多元线性回归拟合方程(4):

$$y = 88.39 - 4.81\Delta T - 4.63t + 1.65\Delta T^2 + 0.02t^2 - 0.62\Delta T \cdot t (R^2 = 0.98) \quad \text{式 (5)}$$

式中: y 为持水力, %; ΔT 为温度波动幅度, °C; t 为冻藏时间, 月。

表 3 为对拟合方程的验证。可以看出拟合结果与实验结果平均相差 1.0% 以下,拟合方程准确可靠,为建立货架期预测提供依据。

表 3 拟合方程结果验证
Table 3 Verification of the result of the fitting equation

ΔT (°C)	t/月	y(拟合结果, %)	y(实验结果, %)
0.5	2	76.32	76.5975
0.5	4	68.46	66.9575
1	2	75.33	74.81
1	4	64.38	64.55
2	2	74.06	73.71
2	4	62.72	62.21

3 结论

冻藏(-50、-18 °C)6 个月期间,温度波动越大,三文鱼 TVB-N 值、TBARS 值和 K 值等化学指标值上升越剧烈,持水力下降趋势越明显。三文鱼样品的 TVB-N 值、TBARS 值及 K 值之间两两互相呈强

正相关,三项弛豫时间与三项化学指标呈较强负相关。随着三文鱼冻藏时间的延长,在不同的冻藏温度(-18、-50 °C)及温度波动幅度范围(± 0.5 、 ± 1 、 ± 2 °C)之间持水力有显著差异($P < 0.05$)。

在保证三文鱼各项化学指标及持水力品质的前提下,在 3 个月短期冻藏期间,将温度波动幅度减小至 ± 0.5 °C,可以将三文鱼的冻藏温度从-50 °C 提高至-18 °C,从而降低能耗,节约建设与运行成本。

参考文献

- [1] 赵旭乾,赵金发,吕美东. 浅谈我国三文鱼养殖现状及未来展望[J]. 南方农机, 2018, 49(15): 97. [Zhao Xuqian, Zhao Jinfa, Lv Meicheng. Current situation and future prospect of salmon breeding in China[J]. China Southern Agricultural Machinery, 2018, 49(15): 97.]
- [2] 陈林兴,周井娟. 世界三文鱼生产现状与发展展望[J]. 农业展望, 2011, 7(8): 41-44. [Chen Longxing, Zhou Jingjuan. Current status and development prospect of World salmon production[J]. Agricultural Outlook, 2011, 7(8): 41-44.]
- [3] 傅丽丽. 冷链温度和辐照对三文鱼和大黄鱼品质与生化特性的影响研究[D]. 杭州: 中国计量大学, 2017: 1-18. [Fu Lili. Effect of cold chain temperature and irradiation on quality and biochemical characteristics of salmon and rhubarb croaker[D]. Hangzhou: China Jiliang University, 2017: 1-18.]
- [4] 全球冰鲜和冷冻鱼市场分析[J]. 农村养殖技术, 2006(23): 46. [Global Analysis of the chilled and frozen fish market[J]. Rural breeding technology, 2006(23): 46.]
- [5] Indergård E, Tolstorebrov I, Larsen H, et al. The influence of long-term storage, temperature and type of packaging materials on the quality characteristics of frozen farmed Atlantic Salmon (*Salmo Salar*) [J]. International Journal of Refrigeration, 2014, 41(41): 27-36.
- [6] Fabián Alberto Aguilera Barraza, Roberto Agustín Quevedo León, Patricia Ximena López Álvarez. Kinetics of protein and textural changes in Atlantic salmon under frozen storage[J]. Food Chemistry, 2015, 182: 120-127.
- [7] Tolstorebrov I, Eikevik TM, Bantle M. Effect of low and ultra-low temperature applications during freezing and frozen storage on quality parameters for fish[J]. International Journal of Refrigeration, 2016, 63: 37-47.
- [8] 龚淑玉. 不同解冻方法对生鲜三文鱼肉食用品质的影响[J]. 食品科技, 2019, 44(5): 115-120. [Gong Shuyu. Effect of different thast method on the quality of fresh salmon meat[J]. Food Science and Technology, 2019, 44(5): 115-120.]
- [9] Jedermann R, Ruiz-garcia L, Lang W. Spatial temperature profiling by semi-passive RFID loggers for perishable food transportation[J]. Computers and Electronics in Agriculture, 2008, 65(2): 145-154.
- [10] Zhang Bin, Cao Huijuan, Wei Wanying, et al. Influence of temperature fluctuations on growth and recrystallization of ice crystals in frozen peeled shrimp (*Litopenaeus vannamei*) pre-soaked with carrageenan oligosaccharide and xylooligosaccharide[J]. Food Chemistry, 2020: 306.
- [11] Wang Y, Miyazaki R, Saitou S, et al. The effect of ice crystals formations on the flesh quality of frozen horse mackerel (*Trachurus japonicus*). [J]. Journal of Texture Studies, 2018, 49(5): 485-491.

- [12] Syamaladevi R M, Manahiloh K N, Muhunthan B, et al. Understanding the influence of state/phase transitions on ice recrystallization in atlantic salmon (*salmo salar*) during frozen storage[J]. *Food Biophysics*, 2012, 7(1): 57-71.
- [13] 杨究时, 姜兴为, 李学英, 等. 伽马辐照对冰藏大黄鱼品质和货架期的影响[J]. *农业工程学报*, 2011, 27(2): 376. [When Yang Xian was born, Jiang Xingwei, Li Xueying, et al. Effect of gamma irradiation on the quality and shelf life of the ice-hide large yellow croaker[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2011, 27(2): 376.]
- [14] 李婷婷, 励建荣, 胡文忠. 可食性壳聚糖涂膜保鲜大黄鱼品质控制研究[J]. *中国食品学报*, 2013, 13(6): 147-152. [Li Tingting, Li Jianrong, Hu Wenzhong. Study on quality control of edible chitosan coating[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2013, 13(6): 147-152.]
- [15] 王一帆, 宋晓燕, 刘宝林. 冷藏期间温度波动对三文鱼片品质的影响[J]. *食品与发酵科技*, 2016, 52(1): 24-27, 32. [Wang Yifan, Song Xiaoyan, Liu Baolin. Influence of temperature wave movement on the quality of salmon tablets during refrigeration[J]. *Food and Fermentation Sciences & Technology*, 2016, 52(1): 24-27, 32.]
- [16] 张宁, 谢晶, 李志鹏, 等. 冷藏物流过程中温度变化对三文鱼品质的影响[J]. *食品与发酵工业*, 2015, 41(10): 186-190. [Zhang Ning, Xie Jing, Li Zhipeng, et al. Effect of temperature change on salmon quality in refrigerated logistics[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2015, 41(10): 186-190.]
- [17] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准食品中挥发性盐基氮的测定: GB 5009.228-2016[S], 北京: 中国标准出版社, 2016: 3-5. [National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China. Determination of volatile salt-based nitrogen in national food safety standards for food food: GB 5009.228-2016[S], Beijing: China Standard Publishing House, 2016: 3-5.]
- [18] Salih A M, Smith D M, Price J F, et al. Modified extraction 2-thiobarbituric acid method for measuring lipid oxidation in poultry[J]. *Poultry ence*, 1987, 66(9): 1483-1488.
- [19] 谭雪梅, 唐善虎, 李思宁, 等. 反复式冻融-风干对风干牦牛肉的理化特性和挥发性成分的影响[J]. *食品与发酵工业*, 2020, 46: 131-138. [Tan Xuemei, Tang Shanhu, Li Sining, et al. Effects of repeated freeze-melt-air drying on the physical and chemical properties and volatile components of wind-dried yak meat[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2020, 46: 131-138.]
- [20] 汤水粉, 罗方方, 钱卓真, 等. 鱼类贮藏期间鲜度指标K值变化及鲜度评价[J]. *食品安全质量检测学报*, 2014, 5(12): 4107-4114. [Soup powder, Luo Fang, Qian Zhuozhen, et al. Change of K during fish storage[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2014, 5(12): 4107-4114.]
- [21] 王硕, 谢晶, 杨凯, 等. 三文鱼冷链流通过程中质构、鲜度及感官品质变化规律与水分迁移相关性[J]. *中国食品学报*, 2018, 18(5): 173-184. [Wang Shuo, Xie Jing, Yang Kai, et al. Relation of quality, freshness and sensory quality in salmon cold chain circulation[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2018, 18(5): 173-184.]
- [22] Liu Jinjin, Zhu Kunkun, Ye Ting, et al. Influence of konjac glucomannan on gelling properties and water state in egg white protein gel[J]. *Food Research International*, 2013, 51(2): 437-443.
- [23] 栗琼琼, 杨永安, 李瑞申, 等. 温度波动对冻藏食品品质影响[J]. *食品科技*, 2017, 42(8): 69-73. [Li Qiongqiong, Yang Yong'an, Li Ruishen, et al. Effect of temperature fluctuation on the quality of frozen Tibetan food[J]. *Food Science and Technology*, 2017, 42(8): 69-73.]
- [24] 黄文博, 谢晶, 罗超, 等. 冷链物流中温度波动对美国红鱼品质变化的影响[J]. *食品科学*, 2016, 37(18): 268-274. [Huang Wenbo, Xie Jing, Luo Chao, et al. Influence of temperature wave on american red fish in cold chain logistics[J]. *Food science*, 2016, 37(18): 268-274.]
- [25] 吕颖, 谢晶. 温度波动对冻藏水产品品质影响及控制措施的研究进展[J]. *食品与发酵工业*, 2016, 37(18): 268-274. [Lv Ying, Xie Jing. Research progress on influence of temperature fluctuation on quality of frozen tibetan aquatic products and control measures[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2016, 37(18): 268-274.]
- [26] 周倩倩, 谢晶. 不同温度贮藏过程中海鲑鱼品质变化和货架期预测模型的建立[J]. *上海海洋大学学报*, 2020, 29(3): 457-466. [Zhou Qianqian, Xie Jing. Establishment of quality change and prediction model in different temperature storage[J]. *Journal of Shanghai Ocean University*, 2020, 29(3): 457-466.]
- [27] 张新林, 谢晶, 郝楷, 等. 不同低温条件下三文鱼的品质变化[J]. *食品工业科技*, 2016, 37(17): 316-321. [Zhang Xinlin, Xie Jing, Hao Kai, et al. Quality change of salmon under different low temperature conditions[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2016, 37(17): 316-321.]
- [28] 田继源, 杨永安, 吴子健. 冻藏期间温度波动对三文鱼品质的影响[J]. *食品研究与开发*, 2020, 41(11): 66-70. [Tian Jiyuan, Yang Yong'an, Wu Zijian. Effect of temperature fluctuation on salmon quality during freezing reservoir[J]. *Food Research and Development*, 2020, 41(11): 66-70.]
- [29] 林雪, 邓高贵, 王盼盼, 等. 流化冰在鲑鱼保鲜中的应用研究[J]. *食品工业*, 2014, 35(5): 20-23. [Lin Xue, Deng Shanggui, Wang Panpan, et al. Application of Fluidized Ice in the preservation of young mackerel[J]. *The Food Industry*, 2014, 35(5): 20-23.]
- [30] 汤元睿, 谢晶, 李念文, 等. 不同冷链物流过程对金枪鱼品质及组织形态的影响[J]. *农业工程学报*, 2014, 30(5): 285-292. [Tang Yuanli, Xie Jing, Li Nianwen, et al. The influence of different cold chain logistics process on the quality and organization form of tuna[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2014, 30(5): 285-292.]
- [31] 魏里朋, 何承云, 康壮丽, 等. 温度波动对冷却猪肉品质的影响[J]. *食品工业科技*, 2019, 40(16): 218-222. [Wei Lipeng, He Chengyun, Kang Zhuangli, et al. Effect of temperature fluctuation on the quality of cooling pork[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2019, 40(16): 218-222.]
- [32] 王婷, 杨永安, 刘建福. 环境温度波动幅度对冻藏牛肉水分分布与品质的影响[J]. *食品科技*, 2020, 45(4): 102-108. [Wang Ting, Yang Yong'an, Liu Jianfu. Influence of environmental temperature wave on water distribution and quality of frozen beef[J]. *Food Science and Technology*, 2020, 45(4): 102-108.]
- [33] 田继源. 温度波动对冻藏三文鱼品质的影响[D]. 天津: 天津商业大学, 2020: 25-45. [Tian Jiyuan. Effect of temperature fluctuation on the quality of frozen Tibetan salmon[D]. Tianjin: Tianjin University of Commerce, 2020: 25-45.]
- [34] 李玫, 李苗云, 赵改名, 等. 冻融循环下鸡肉品质变化的低场核磁共振研究[J]. *食品科学*, 2013, 34(11): 58-61. [Li Mei, Li Miaoyun, Zhao Gaiming, et al. Low field NMR study on the changes of chicken quality under freeze-thaw cycle. [J]. *Food science*, 2013, 34(11): 58-61.]