

冷藏大西洋鲑背腹部鱼片脂肪氧化变化规律及 货架期模型的建立

李婷婷^{1,2}, 丁婷³, 胡文忠¹, 励建荣^{2,3*}, 邹朝阳³, 周凯³

(1. 大连民族学院生命科学学院, 辽宁 大连 116600;

2. 西南大学食品学院, 重庆 400715;

3. 渤海大学食品科学研究所, 辽宁省食品安全重点实验室, 辽宁 锦州 121013)

摘要: 为探究大西洋鲑背部、腹部鱼片在冷藏过程中的脂肪氧化变化规律, 建立基于脂肪氧化指标的货架期预测模型, 实验定期取样, 测定与脂肪氧化相关的 AV、POV、TBA 值及进行感官评价。研究表明, 大西洋鲑背部、腹部鱼片的 AV 值、POV 值以及 TBA 值都随贮藏时间延长而呈现增加的趋势, 感官评价得分一直降低, 腹部鱼片比背部鱼片变化更加明显, 且温度越高脂肪氧化指标变化越显著。将冷藏大西洋鲑背部、腹部鱼片的脂肪氧化指标用一级化学反应动力学模型拟合后发现, POV 值、TBA 值与一级化学反应动力学模型有很好的拟合效果 ($R^2 > 0.90$); AV 值与一级化学反应动力学模型有较好的拟合效果 ($R^2 > 0.82$)。用 Arrhenius 方程建立冷藏温度下大西洋鲑背部、腹部鱼片 AV 值、POV 值、TBA 值与贮藏时间、贮藏温度的动力学模型具有很高的拟合精度 ($R^2 > 0.90$)。建立的动力学方程中背部 AV 值、POV 值和 TBA 值的活化能 E_A 分别为 47.309, 81.611 和 35.560 kJ/mol, 腹部的活化能 E_A 分别为 77.628, 55.686 和 19.399 kJ/mol。建立的大西洋鲑背部、腹部鱼片的预测货架期模型经验证后发现, 脂肪氧化指标的预测值与实际值相对误差在 $\pm 10.60\%$ 内, 因此该模型能很好地预测冷藏温度下大西洋鲑片的货架期。

关键词: 大西洋鲑; 脂肪氧化; 货架期; 动力学模型

中图分类号: S 983

文献标志码: A

大西洋鲑 (*Salmo salar*), 又称三文鱼 (salmon) 或大麻哈鱼, 属硬骨鱼纲 (Osteichthyes), 鲑形目 (Salmoniformes), 鲑科 (Salmonidae), 是世界名贵鱼类之一, 生长在加拿大、挪威和美国等高纬度国家。其肉质紧实鲜美, 肉色橙红, 具有弹性, 口感爽滑, 被誉为“鱼中至尊”, “冰海之皇”。大西洋鲑能直接生食, 又能烹制菜肴, 深受消费者的喜爱^[1-2]。

大西洋鲑所含有的丰富 ω -3 不饱和脂肪酸, 是脑部、视网膜及神经系统发育所必不可少的物质, 有增强脑功能、防止老年痴呆、预防视力减退和治疗非酒精性脂肪肝病的功效^[3-4]。特别是 EPA (二十碳五烯酸) 和 DHA (二十二碳六烯酸), 约占脂肪总量的 21.23%^[5], 是脑黄金和深海鱼油的主要成

分, 能有效降低血脂和血胆固醇, 防治心血管疾病, 对人体健康十分有益。但是, 由于大西洋鲑含有丰富的不饱和脂肪酸 (约占总脂肪的 70%), 因此在贮藏过程中很容易与空气中的氧发生自由基连锁反应, 加之大西洋鲑体内自由基及大西洋鲑片在贮藏过程中微生物作用, 都会加剧其脂肪氧化情况, 导致其产生一系列醛类、酮类和酸类物质, 破坏其中的脂溶性维生素, 发生酸败, 致使其品质和风味恶化, 营养价值降低^[6]。目前很多学者已对香肠^[7]、曲奇饼干^[8]、草鱼 (*Ctenopharyngodon idella*)^[9]、全脂奶粉^[10] 等多种食物的脂肪氧化规律进行了研究, 但是对于冷藏温度下大西洋鲑的背部、腹部鱼片脂肪氧化规律研究较少。因此, 本研

收稿日期: 2014-10-01 修回日期: 2014-12-06

资助项目: 国家自然科学基金 (31301572, 31471639); 中国博士后科学基金 (2014M552302); “十二五” 国家科技支撑计划 (2012BAD29B06, 2012BAD38B05); 重庆市博士后专项 (Xm2014041)

通信作者: 励建荣, E-mail: lijr6491@163.com

究通过探究冷藏过程中大西洋鲑背腹部鱼片的脂肪氧化规律,并在此基础上建立脂肪氧化的货架期预测模型,用以预测冷藏大西洋鲑鱼片的脂肪氧化情况及货架期,为提高大西洋鲑鱼片在贮藏过程中的品质提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料及预处理

生鲜的大西洋鲑头部以下约 20 cm 长的整块背部鱼肉(3 kg 左右),购自锦州林西水产市场(从挪威运往中国需 3 d 左右)。将买回的大西洋鲑去皮,分别取背部和腹部肌肉切成 5 cm × 5 cm × 0.3 cm 左右的大西洋鲑片。在无菌操作台上将切好的大西洋鲑片装入已经灭菌的保鲜袋中(灭菌锅中 121 °C 灭菌 15 min 后冷却),立即用封口机密封(约 100 g/袋),并分别放在 271 K(-2 °C)、273 K(0 °C)和 277 K(4 °C)冰箱中贮藏,其中在 -2 °C 冰箱贮藏的大西洋鲑片有部分结冰现象。每隔 3 d 取样进行相关氧化指标的检测,每个样品做 3 个平行。

1.2 试剂与仪器

盐酸、甲醇、三氯甲烷、乙醚、石油醚、乙醇、过氧化氢、硫氰酸钾、邻苯二甲酸氢钾、2-硫代巴比妥酸、三氯乙酸(TCA)、氢氧化钾均为分析纯,购于锦州药业集团器化玻有限公司。

TU-1800 紫外-可见分光光度计,北京普析仪器公司;AL-104 型精密电子天平,上海梅特勒-托利多仪器设备有限公司;冷冻离心机,德国 Beckman 制造公司;水浴锅;微型漩涡混合仪;

MIR-554 低温恒温培养箱,日本三洋公司。

1.3 实验方法

脂肪含量测定 参照《食品中脂肪的测定》^[11]中索氏抽提法进行测定。

酸价、过氧化值的测定 分别参照《食用植物油卫生标准的分析方法》^[12]中的酸价(acid value, AV)值和过氧化值(peroxide value, POV)(第二法)进行测定。

硫代巴比妥酸值的测定 参照马妍等^[13]的方法进行测定。准确称取 5 g 已绞碎的大西洋鲑背、腹部鱼片,加入 15 mL 20% 三氯乙酸溶液和 10 mL 蒸馏水,匀浆 60 s,静置 1 h 后过滤。滤液用蒸馏水定容至 50 mL,取 5 mL 滤液,加入 5 mL 0.02 mol/L 硫代巴比妥酸(thiobarbituric acid value, TBA)溶液,沸水浴中反应 20 min 后用流动水冷却 5 min,测定样品在 532 nm 处吸光值。TBA 值用每千克肉中丙二醛的毫克数表示。

感官评价 参考佟懿等^[14]的方法进行感官评价。由 7 名经过培训的评价员组成感官评价小组,定期评价大西洋鲑背腹部鱼片的气味、色泽、组织状态及组织弹性情况,将各项感官评分进行加权平均为最后的感官加权得分(每项指标所占比重均为 25%),6 分以上为新鲜度较好,6 分以下为变质鱼片(表 1)。

1.4 数据分析

用 EXCEL2003 软件、Origin8.0 软件和 SPSS 软件进行数据处理、作图以及方差分析,并选择合适的货架期模型进行非线性拟合。

表 1 大西洋鲑片感官评价标准
Tab. 1 Sensory evaluation standards of salmon fillets

评分 score	气味 odour	色泽 colour and lustre	组织弹性 tissue elasticity	组织状态 state of tissue
8~10	具有大西洋鲑特有的鲜味和香味	淡橘红色,色泽明亮,白色条纹清晰均匀,有明显脂肪层	肌肉有弹性	肌肉结实、饱满、紧密
6~8	鲜味降低,鱼腥味加重	光泽稍逊	弹性稍逊,压出凹印能很快复平	组织紧密
4~6	无鲜味,腥味浓且带不愉快气味	无光泽	弹性差,压后复平慢	肌肉松散
2~4	有浓烈的腥臭味	呈苍白色或灰黄色,有浑浊液体流出	无弹性	肌纤维模糊

2 结果与分析

2.1 不同贮藏温度下大西洋鲑背腹部鱼片脂肪氧化指标的变化规律

AV 值 AV 是衡量油脂品质的国际通用指标之一,也是衡量含油脂食物腐败程度的一项

重要指标^[15]。AV 以(mg KOH)/g 表示。

AV 含量随储藏时间延长而增加,在 277 K 冷藏时鱼片 AV 值变化最为明显,在第 9 天左右增长最快($P < 0.01$),到 12 d 左右已经分别达到 4.60 和 5.15 mg KOH/g,到第 18 天大西洋鲑背腹部鱼片的 AV 值分别达到 5.23 和 5.96 mg KOH/g,为

初始值的 1.67 倍和 1.66 倍(图 1)。而在 271 K 温度下的大西洋鲑背腹部鱼片 AV 值增加相对缓慢,在第 12 天时才明显增加($P < 0.01$),到储存后期时达 4.45 和 4.79 mg KOH/g。背部大西洋鲑片初始 AV 值为 3.13 mg KOH/g,而腹部鱼片的初始 AV 值高于背部鱼片,为 3.58 mg KOH/g,经测定,大西洋鲑背部鱼片脂肪含量为 28.59%,腹部鱼片脂肪含量为 38.91%,腹部鱼片脂肪含量高于背部鱼片,这可能是腹部鱼片初始 AV 值较高的缘故。冷藏大西洋鲑片在储藏过程中 AV 值升高的原因可能是因为大西洋鲑片所含脂肪在储藏过程中受到包装、光照、微生物、空气和自身脂肪酶等多种因素的协同作用,发生水解性酸败和氧化性酸败,导致鱼片产生一系列过氧化物并不断氧化产生醛类、酮类和酸类等氧化物,或者不断水解产生游离脂肪酸,加速脂肪的酸败,因此表现为 AV 值不断升高。

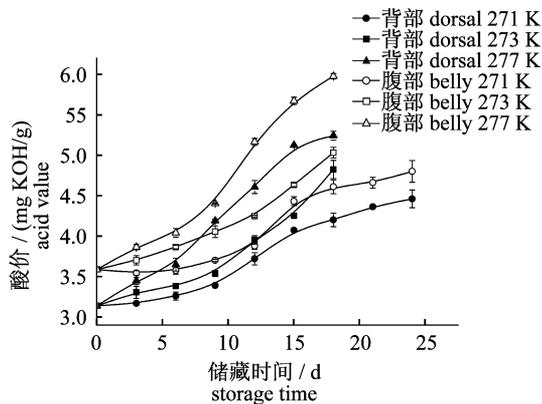


图 1 271,273 和 277 K 冷藏温度下大西洋鲑背腹部鱼片 AV 值的变化

Fig. 1 Acid value of salmon fillets stored at 271,273 and 277 K

POV 值 POV 以过氧化物的毫摩尔数表示,是衡量含油脂食品酸败程度和储存品质的又一重要指标^[16-17]。过氧化物是含脂肪食物在酸败过程中生成的一种中间产物,并能继续分解成酸类、酮类和一些氧化物。一般来说,POV 值越高,食品酸败越严重。

在 271、273 和 277 K 储藏温度下的大西洋鲑背腹部鱼片 POV 值都随时间有不同程度的增加,且与 AV 值相似,温度越高,POV 值增加的越显著(图 2)。277 K 温度下大西洋鲑背腹部鱼片 POV 值增加最为迅速,且在 6~12 d 内增加最为明显,腹部鱼片到第 12 天时已由初始值 0.040

mg/100 g 增加到 0.148 mg/100 g,增加了 4.40 倍。而背部鱼片初始值为 0.034 mg/100 g,到第 12 天时增加到 0.152 mg/100 g,为初始值的 3.70 倍。271 K 温度下大西洋鲑背腹部鱼片 POV 值变化较为缓慢,在储藏初期变化较小,直到第 12 天时 POV 值才逐渐增大,到第 24 天时背腹部鱼片才达到 0.079 和 0.088 mg/100 g。273 K 温度下大西洋鲑背腹部鱼片 POV 值变化趋势则介于其他两个温度之间。大西洋鲑背腹部鱼肉 POV 值升高的原因可能是因为大西洋鲑片所含一部分不饱和脂肪酸在冷藏期间受到光照、温度、空气、抗氧化剂以及酶等多种因素的影响,发生了自动氧化和酶促氧化以及光氧化等反应,产生一系列氢过氧化物,导致 POV 值随储藏时间的延长而升高,这些物质再经过复杂的分解和相互作用,继而产生醛类、酮类、酸类、羟甲基和环氧化物等低分子物质,致使大西洋鲑片发生氧化变质。

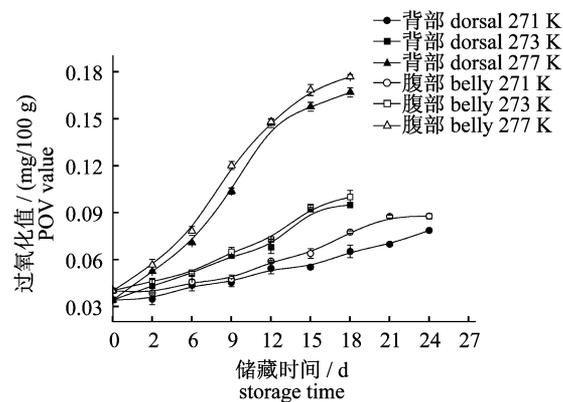


图 2 271,273 和 277 K 冷藏温度下大西洋鲑背腹部鱼片 POV 值的变化

Fig. 2 Peroxide value of salmon fillets stored at 271,273 and 277 K

TBA 值 脂肪在储藏过程中氧化降解,产生丙二醛(MDA),可与 TBA 成色,因此 TBA 值也通常用来表示食品脂肪氧化程度的指标^[18]。TBA 值随储藏时间的延长而逐渐增长,且不同贮藏温度下变化情况与 POV 值基本一致(图 3)。在 277 K 温度下大西洋鲑背腹部鱼片的 TBA 含量与贮藏时间几乎呈线性增加,储藏到第 12 天时,背腹部鱼片的 TBA 值比初始值分别增长了 13.71 和 10.18 倍,达到了 1.591 和 1.690 mg MDA/kg。一般情况下,鱼肌肉中的 TBA 值达 1~2 mg MDA/kg 时便产生难以接受的气味。因此 277 K 温度下大西洋鲑背腹部鱼片到第 12 天

左右已经达到感官不可接受的程度,而 273 K 温度下大西洋鲑背腹部鱼片在第 15 天左右才接近 1.00 mg MDA/kg。271 K 温度下大西洋鲑背腹部鱼片 TBA 值变化相对较慢,到第 24 天时分别为 0.67 和 0.71 mg MDA/kg。因此贮藏温度越低,油脂氧化抑制作用越明显。另外,赵淑娥^[19]已经用 TBA 值来预测鱼糜制品货架期模型,且效果比较可靠。因此建立基于 TBA 值的冷藏大西洋鲑背腹部鱼片的货架期预测模型具有可行性。

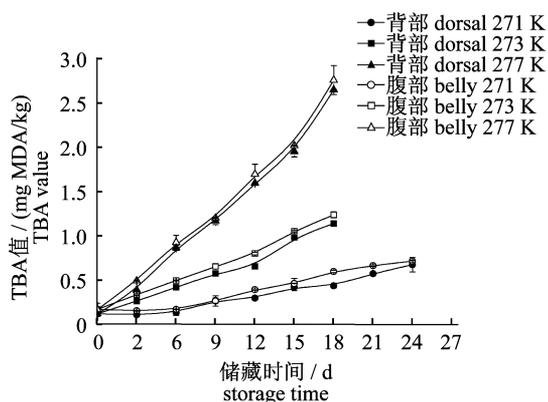


图3 271,273 和 277 K 冷藏温度下大西洋鲑背腹部鱼片 TBA 值的变化

Fig. 3 TBA value of salmon fillets stored at 271,273 and 277 K

感官评价 冷藏温度下的大西洋鲑背腹部鱼片综合感官评分呈下降趋势,温度越高,感官评价分数下降越明显,这与油脂酸败的情况基本一致(图4)。在 271、273、277 K 温度下大西洋鲑背腹部鱼片分别在第 19、15 和 11 天左右达到感官不可接受程度。背部感官评价价值分别为 25.0、24.2 和 23.5;腹部感官评价价值分别为 24.5、23.8

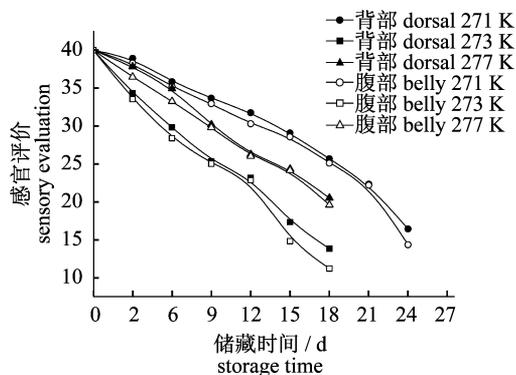


图4 271、273 和 277 K 冷藏温度下大西洋鲑片感官评价

Fig. 4 Sensory evaluation of salmon fillets stored at 271,273 and 277 K

和 23.0。大西洋鲑片达到感官不可接受程度时背部鱼片感官评分高于腹部鱼片,从感官评价也可看出,腹部鱼片比背部鱼片较快接近感官不可接受程度。说明腹部鱼片脂肪氧化速度快于背部鱼片。

2.2 基于大西洋鲑背腹部鱼片脂肪氧化的货架期预测模型的建立

与一级化学反应动力学模型拟合 一级化学反应动力学方程表达式:

$$\pm \frac{dA}{dt} = k \times A^n \quad (1)$$

表达式(1)可变形为

$$A = A_0 \times e^{kt} \quad (2)$$

式中, A 为品质因子数值, A_0 为初始值, t 为储藏时间, k 为反应速率常数, n 为反应级数。

反应级数(n)的确定 大多数食品的品质与时间关系都符合零级或一级化学反应动力学模型^[20],即 $n=0$ 或 $n=1$ 。Labuza^[21]认为由于微生物的繁殖及相关物质的氧化还原反应引起的食品品质变化一般遵循一级反应方程,而大西洋鲑片的腐败变质主要是通过微生物的作用及脂肪的氧化共同导致的,因此 n 取 1。

反应速率常数 k 的确定 用一级化学反应动力学模型对不同冷藏温度下的大西洋鲑背腹部鱼片的 AV 值、POV 值以及 TBA 值进行非线性回归拟合,可得到各氧化指标值的反应速率常数 k (reaction rate constant)(表 2)。

271、273 和 277 K 冷藏温度下大西洋鲑背部和腹部鱼片脂肪氧化指标的决定系数(R^2)值各不相同(表 2)。 R^2 值越大说明脂肪氧化指标值与一级化学反应动力学方程拟合程度越好。在 271、273 和 277 K 冷藏温度下大西洋鲑腹部鱼片的相对系数都大于 0.82。TBA 值与一级化学反应动力学方程拟合精度最好, R^2 分别为 0.949 2、0.988 6 与 0.981 8,POV 值拟合精度较好, $R^2 > 0.90$ 。因此一级化学反应动力学方程可以很好地描述一定冷藏温度下大西洋鲑背腹部鱼片的脂肪氧化情况。

TBA 值拟合效果最好,符合一级化学反应动力学模型图像的变化趋势,数据点距离拟合曲线较近,拟合效果优于 AV 值和 POV 值(图 5-a,5-b,5-c)。因此选取 271、273 和 277 K 冷藏大西洋鲑片的 AV 值、POV 值和 TBA 值作为货架期评判标准,与一级化学动力学模型拟合,获取反应速率常数 k 值。

表 2 一级化学反应动力学模型对大西洋鲑背腹部鱼片脂肪氧化指标非线性拟合参数

Tab.2 Nonlinear fitting parameters of salmon fat oxidation indicators and first-order chemical reaction kinetics model

温度/K temperature	氧化指标 oxidation indicators	A_0	k	R^2	F	Prob > F	
271	背部 dorsal	AV	2.898	0.020 00	0.930 0	-2.826	1.000
		POV	0.033 00	0.037 00	0.996 0	3.478	1.000
		TBA	0.111 0	0.078 00	0.986 0	3.117	1.000
	腹部 belly	AV	3.218	0.017 00	0.830 0	2.602	0.151 0
		POV	0.037 00	0.039 00	0.965 0	3.497	1.000
		TBA	0.105 0	0.084 00	0.949 0	3.484	1.000
273	背部 dorsal	AV	2.898	0.025 00	0.983 0	7.301	0.043 00
		POV	0.039 00	0.053 00	0.950 0	2.499	1.000
		TBA	0.224 0	0.095 00	0.960 0	2.454	1.000
	腹部 belly	AV	3.369	0.020 00	0.922 0	2.989	0.144 0
		POV	0.037 00	0.047 00	0.974 0	2.498	1.000
		TBA	0.285 0	0.086 00	0.989 0	2.266	1.000
277	背部 dorsal	AV	3.121	0.033 00	0.985 0	2.602	0.168 0
		POV	0.042 00	0.084 00	0.923 0	2.499	1.000
		TBA	0.352 0	0.113 0	0.980 0	2.475	1.000
	腹部 belly	AV	3.248	0.034 00	0.951 0	0.093 00	0.773 0
		POV	0.055 00	0.068 00	0.908 0	2.499	1.000
		TBA	0.446 0	0.101 0	0.982 0	2.427	1.000

注：“Prob > F ”， F 检验结果对应的概率；“ F ”，检验统计量值，下同

Notes: “Prob > F ”, the corresponding probability of F test results; “ F ”, test statistics quantity, the same as below

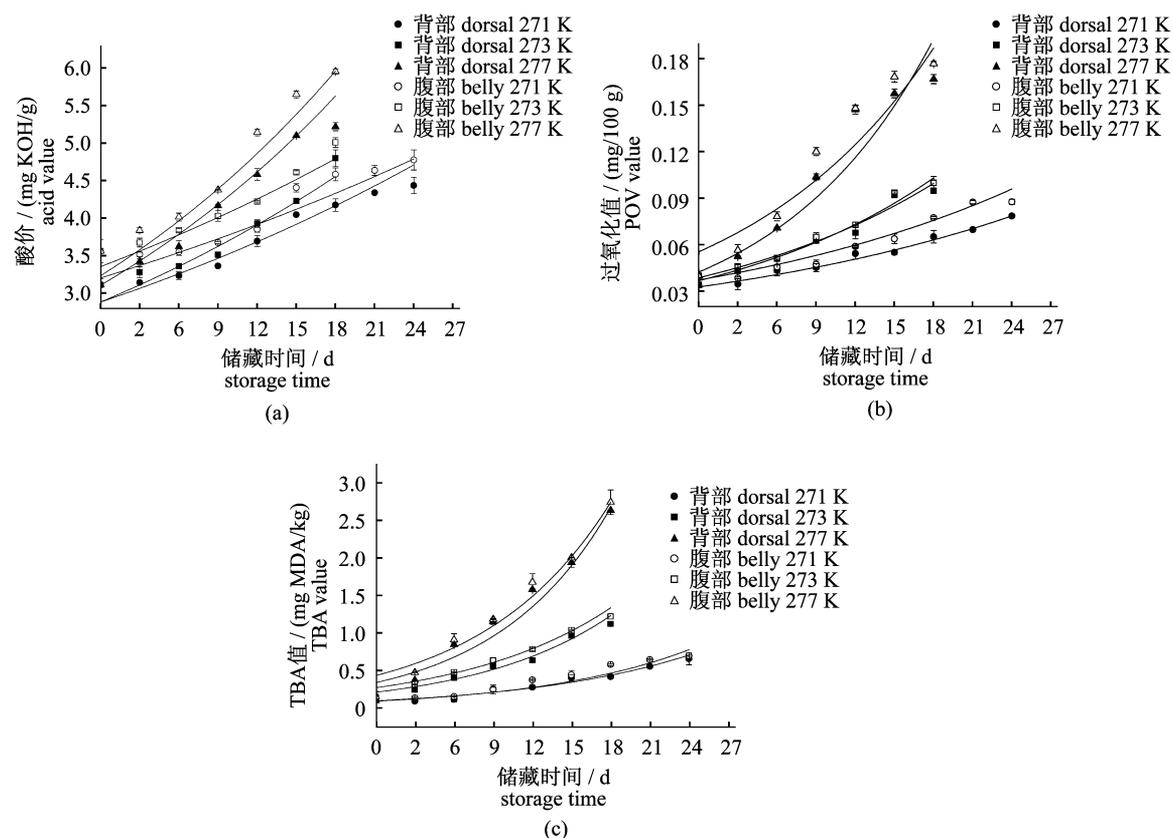


图 5 271、273 和 277 K 冷藏温度下大西洋鲑背腹部鱼片脂肪氧化指标值一级非线性拟合

Fig. 5 Non-linear analysis of salmon fat oxidation indicators stored at 271, 273 and 277 K temperatures with chemical reaction kinetics model

E_A 值的确定 温度是影响微生物生长最重要的因素,决定微生物的生长速率,也是影响化学反应速率的重要因素。反应速率常数 k 是温度的常数,常用阿伦尼乌斯方程 (Arrhenius) 来表示反应速率常数随温度的变化趋势:

$$k = k_0 \times \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (3)$$

式中, k_0 为前因子 (又称频率因子); E_A 为活化能

(J/mol); T 为绝对温度 (K); R 为气体常数, $8.3144 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; k_0 和 E_A 都是与反应系统物质本性有关的经验常数。

将 271、273 和 277 K 温度下得到大西洋鲑片的 AV 值、POV 值、TBA 值的反应速率常数 k 值用 Arrhenius 方程在不同温度下拟合,可得到 k_0 及 E_A 的数值 (表 3)。

表 3 大西洋鲑片脂肪氧化指标反应速率常数 k 对不同温度 Arrhenius 方程拟合结果

Tab. 3 Salmon fillets fat oxidation indicators reaction rate constant k on the Arrhenius equation fitting results at different temperatures

部位 part	氧化指标 oxidation indicators	k_0	E_A	R^2	F	Prob > F
背部 dorsal	AV	2.757 87E7	47 309.098	0.972 41	973.741 03	0.020 39
	POV	2.497 54E14	81 610.638	0.983 48	574.659 53	0.026 54
	TBA	894 041.028 04	35 560.137 2	0.902 4	466.924 87	0.029 44
腹部 belly	AV	1.101 69E13	77 627.850 3	0.985 72	755.576 97	0.023 15
	POV	2.368 95E9	55 685.756 9	1	8.496 21E7	6.906 65E5
	TBA	683.582 06	19 398.758	0.932 74	2 161.813 86	0.013 69

表 3 中,各项脂肪氧化指标中的相关系数均较大 ($R^2 > 0.94$),其中腹部 POV 值相关系数最大, R^2 为 1。相关系数较大说明 AV 值、POV 值、TBA 值的反应速率常数 k 与 Arrhenius 方程相关性显著,能较好地反映冷藏温度下大西洋鲑背腹部鱼片反应速率常数随储藏温度变化的关系。从表中还可以看出,背部鱼片 AV 指标的活化能 E_A 小于腹部鱼片,而 POV 与 TBA 指标的活化能 E_A 大于腹部鱼片。这可能是由于 AV 的变化在背部鱼肉中更容易实现,而 POV 值及 TBA 值的变化在腹部中较为迅速的缘故。

AV 值、POV 值、TBA 值的反应速率常数 k 随温度的升高呈现增高的趋势,说明温度是影响反应速率常数的重要因素 (图 6)。另外,POV 值的拟合精度最高,与 Arrhenius 方程拟合效果最好。3 个脂肪氧化指标的化学反应速率常数 k 的数据点均离拟合曲线较近,说明用 Arrhenius 方程可以表示冷藏温度下大西洋鲑片 AV 值、POV 值和 TBA 值的反应速率常数随储藏温度变化的关系。

大西洋鲑片冷藏温度下货架期预测模型的建立 由公式 (2) (3) 推导可得:

$$F(A) = k \times t = k_0 \times e^{-E_A/RT} \times t = \ln A - \ln A_0 \quad (4)$$

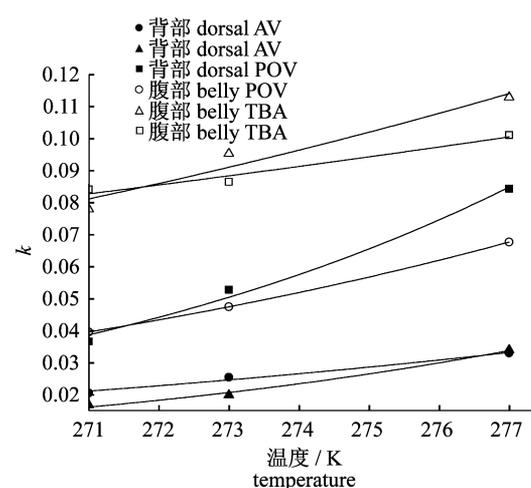


图 6 AV 值、POV 值、TBA 值的反应速率常数 k 与 Arrhenius 方程拟合

Fig. 6 AV, POV value and TBA value reaction rate constant k fitting with Arrhenius equation

因此,可以得出货架期预测模型 SL 公式:

$$SL = t = \frac{\ln A - \ln A_0}{k_0 \times e^{-E_A/RT}} \quad (5)$$

式中 A_0 为大西洋鲑片的初始脂肪氧化指标值, A 为大西洋鲑背腹部鱼片储藏 t 时间后的脂肪氧化指标值, E_A 为活化能 (J/mol); T 为绝对温度 (K); R 为气体常数。将大西洋鲑背腹部鱼片在

271、273 和 277 K 下得到的 k_0 值与 E_A 值带入 (5) 式,可以得到大西洋鲑背腹部鱼片在冷藏过程中 AV 值、POV 值和 TBA 值的货架期预测模型:

大西洋鲑背部鱼片关于 AV 值建立货架期预测模型:

$$SL_{\text{背部AV}} = \frac{\ln A - \ln A_0}{2.757\ 87E7 \times e^{-\frac{47\ 309.098}{RT}}} \quad (6)$$

式中, A_0 为初始背部 AV 值, A 为储藏 t 时间后的背部 AV 值。

大西洋鲑腹部鱼片关于 AV 值建立货架期预测模型:

$$SL_{\text{腹部AV}} = \frac{\ln A - \ln A_0}{1.101\ 69E13 \times e^{-\frac{77\ 627.8503}{RT}}} \quad (7)$$

式中, A_0 为初始腹部 AV 值, A 为储藏 t 时间后的腹部 AV 值。

大西洋鲑背部鱼片关于 POV 值建立货架期预测模型:

$$SL_{\text{背部POV}} = \frac{\ln A - \ln A_0}{2.497\ 54E14 \times e^{-\frac{81\ 610.638}{RT}}} \quad (8)$$

式中, A_0 为初始背部 POV 值, A 为储藏 t 时间后的背部 POV 值。

大西洋鲑背部鱼片关于腹部 AV 值建立货架

期预测模型:

$$SL_{\text{腹部POV}} = \frac{\ln A - \ln A_0}{2.368\ 95E9 \times e^{-\frac{55\ 685.7569}{RT}}} \quad (9)$$

式中, A_0 为初始腹部 POV 值, A 为储藏 t 时间后的腹部 POV 值。

大西洋鲑背部鱼片关于背部 TBA 值建立货架期预测模型:

$$SL_{\text{背部TBA}} = \frac{\ln A - \ln A_0}{894\ 041.028\ 04 \times e^{-\frac{35\ 560.137\ 2}{RT}}} \quad (10)$$

式中, A_0 为初始背部 TBA 值, A 为储藏 t 时间后的背部 TBA 值。

大西洋鲑背部鱼片关于腹部 TBA 值建立货架期预测模型:

$$SL_{\text{腹部TBA}} = \frac{\ln A - \ln A_0}{683.582\ 06 \times e^{-\frac{19\ 398.758}{RT}}} \quad (11)$$

其中, A_0 为初始腹部 TBA 值, A 为储藏 t 时间后的腹部 TBA 值。

冷藏温度下大西洋鲑背腹部鱼片货架期预测模型的验证与评价 冷藏温度下大西洋鲑背腹部鱼片的感官评价以 24 分作为可接受的最低总分。当冷藏大西洋鲑背腹部鱼片达到感官拒绝点时,用脂肪氧化指标的实验值与预测值对货架期模型进行验证(表 4)。

表 4 大西洋鲑片货架期模型验证结果

Tab. 4 The shelf-life model validation results of salmon fillets

脂肪氧化指标 oxidation indicators	部位 part	储藏温度/K storage temperature	货架期预测值/d predicted shelf-life	货架期实验值/d experimental shelf-life	相对误差/% relative error
AV	背部 dorsal	271	18.18	19.30	-5.80
		273	14.33	15.30	-6.34
		277	11.64	10.90	6.79
	腹部 belly	271	20.90	19.50	7.18
		273	16.59	15.00	10.60
		277	11.54	10.50	9.90
POV	背部 dorsal	271	18.13	19.30	-6.06
		273	16.24	15.30	6.14
		277	10.97	10.90	0.64
	腹部 belly	271	18.01	19.50	-7.64
		273	16.28	15.00	8.53
		277	11.57	10.50	10.19
TBA	背部 dorsal	271	19.00	19.30	-1.55
		273	15.16	15.30	-0.92
		277	11.38	10.90	4.40
	腹部 belly	271	18.66	19.50	-4.31
		273	15.09	15.00	0.60
		277	11.41	10.50	8.67

271、273 和 277 K 冷藏温度下大西洋鲑片 AV 值、POV 值和 TBA 值的相对误差均在 $\pm 10.60\%$ 内,说明大西洋鲑片的实际货架期与建立模型后预测的货架期较为接近,因此 AV 模型、POV 模型和 TBA 值模型可以很好地预测冷藏温度下大西洋鲑片的脂肪氧化变化过程和货架期(表 4)。

大西洋鲑背、腹部鱼片的 AV 值、POV 值和 TBA 值的货架期模型中,背部鱼片 POV 值货架期模型平均相对误差最小,为 0.24%,其次为背部鱼片 TBA 值货架期模型,平均相对误差为 0.64%,而腹部鱼片的 AV 值货架期模型平均相对误差最大,为 9.22%。说明背部鱼片的 POV 值货架期模型较为准确,能更好地预测背部大西洋鲑片的货架期。

3 结论

定期测定冷藏大西洋鲑背腹部鱼片的脂肪氧化相关指标后发现,271、273 和 277 K 冷藏温度下的大西洋鲑背腹部鱼片随储藏时间延长,AV 值、POV 值和 TBA 值都呈不同程度增加的趋势,感官评价呈显著下降,且温度越高脂肪氧化程度越显著。将各脂肪氧化指标与一级化学反应动力学模型拟合,发现冷藏大西洋鲑背腹部鱼片的 TBA 值和 POV 值有很好的拟合效果,AV 值拟合效果较好。用 AV 值、POV 值和 TBA 值作为货架期评判标准,其反应速率常数 k 与 Arrhenius 方程有很高的拟合精度($R^2 > 0.90$),经大西洋鲑片的货架期预测模型验证,其预测值与实验值相对误差均在 $\pm 10.60\%$ 以内,因此此货架期预测模型能很好地预测冷藏温度下大西洋鲑背腹部鱼片的货架期,可为预测和控制冷藏温度下大西洋鲑片的品质提供现实参考。

参考文献:

- [1] Chen X F. Salmon for supreme fish [J]. *Seafood World*, 2004(2):4 - 6. [陈学锋. 鱼中极品——三文鱼. 海鲜世界, 2004(2):4 - 6.]
- [2] Qu L, Fan Z T, Liu X. Informal discussion for salmon [J]. *Heilongjiang Fisheries*, 2004(4):3, 5. [曲立, 范兆廷, 刘雄. 漫谈三文鱼. 黑龙江水产, 2004(4):3, 5.]
- [3] Yu S L, Dong J, Chen W X. Omega-3 fatty acids and cardiovascular diseases [J]. *Chinese Cardiovascular Magazine*, 2013, 18(4):314 - 316. [禹松林, 董军, 陈文祥. Omega-3 脂肪酸与心血管疾病. 中国心血管杂志, 2013, 18(4):314 - 316.]
- [4] Minno M N D D, Russolillo A, Lupoli R, *et al.* Omega-3 fatty acids for the treatment of non-alcoholic fatty liver disease [J]. *World Journal of Gastroenterology*, 2012, 18(41):5839 - 5847.
- [5] Diao Q P, Hou D Y, Hui R H, *et al.* Analysis of fatty acids in salmon oil with gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Food Science*, 2008, 29(12):547 - 548. [刁全平, 侯冬岩, 回瑞华, 等. 三文鱼脂肪酸的气相色谱 - 质谱分析. 食品科学, 2008, 29(12):547 - 548.]
- [6] Lloyd M A, Hess S J, Drake M A. Effect of nitrogen flushing and storage temperature on flavor and shelf-life of whole milk powder [J]. *Journal of Dairy Science*, 2009, 92(6):2409 - 2422.
- [7] Yu H, Qing C J, Ge Q F, *et al.* Effect of lipid oxidation on Chinese sausage quality during processing and storage [J]. *Food Science*, 2012, 33(13):119 - 125. [于海, 秦春君, 葛庆丰, 等. 中式香肠加工及贮藏中脂肪氧化对其品质特性的影响. 食品科学, 2012, 33(13):119 - 125.]
- [8] Zhou L, Zhang C L, Liu Y, *et al.* Shelf life prediction of one kind of cookies based on fat oxidation [J]. *Journal of Beijing Technology and Business University: Natural Science Edition*, 2012, 30(2):48 - 51. [周露, 张丛兰, 刘雨, 等. 一种市售曲奇饼干基于脂肪氧化货架期的预测. 北京工商大学学报:自然科学版, 2012, 30(2):48 - 51.]
- [9] Wang J H, Liu Y L, Liu D M, *et al.* Dynamics of fat oxidation in grass carp fillets during cooling storage [J]. *Food Science*, 2013, 34(6):243 - 246. [王建辉, 刘永乐, 刘冬敏, 等. 冷藏期间草鱼鱼片脂肪氧化变化规律研究. 食品科学, 2013, 34(6):243 - 246.]
- [10] Chen W L, Su M Y, Liu C P, *et al.* Study on kinetics of lipid oxidation of whole milk powder [J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2013, 41(4):1725 - 1727. [陈文亮, 苏米亚, 刘翠平, 等. 全脂奶粉的脂肪氧化动力学研究. 安徽农业科学, 2013, 41(4):1725 - 1727.]
- [11] GB/T 5009.6 - 2003. The determination of fat in food [S]. Beijing: China Standards Press, 2004. [GB/T 5009.6 - 2003. 食品中脂肪的测定. 北京: 中国标准出版社, 2004.]
- [12] GB/T 5009.37 - 2003. Method for analysis of hygienic standard of edible oils [S]. Beijing: China

- Standards Press,2003. [GB/T 5009.37 - 2003. 食用植物油卫生标准的分析方法. 北京:中国标准出版社,2003.]
- [13] Ma Y, Xie J, Zhou R, *et al.* Prediction model for the shelf-life of *Takifugu obscurus* stored at different temperatures [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2012, 33(6) : 390 - 393, 408. [马妍, 谢晶, 周然, 等. 暗纹东方鲀不同贮藏温度货架期模型的预测研究. *食品工业科技*, 2012, 33(6) : 390 - 393, 408.]
- [14] Tong Y, Xie J. Prediction model for the shelf-life of *Trichiurus haumela* stored at different temperatures [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2009, 25(6) : 301 - 305. [佟懿, 谢晶. 鲜带鱼不同贮藏温度的货架期预测模型. *农业工程学报*, 2009, 25(6) : 301 - 305.]
- [15] Rao Y L, Xiang B R, Zhou X H, *et al.* Quantitative and qualitative determination of acid value of peanut oil using near-infrared spectrometry [J]. *Journal of Food Engineering*, 2009, 93(2) : 249 - 252.
- [16] Giménez B, Gómez G M C, Pérez-Mateos M, *et al.* Evaluation of lipid oxidation in horse mackerel patties covered with borage-containing film during frozen storage [J]. *Food Chemistry*, 2011, 124(4) : 1393 - 1403.
- [17] Stapelfeldt H, Nielsen B R, Skibsted L H, *et al.* Effect of heat treatment, water activity and storage temperature on the oxidative stability of whole milk powder [J]. *International Dairy Journal*, 1997, 7(5) : 331 - 339.
- [18] Fan W J, Sun J X, Chen Y C, *et al.* Effects of tea polyphenols on freshness-keeping of partial-frozen silver carp in cold storage [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2009, 25(2) : 294 - 297. [范文教, 孙俊秀, 陈云川, 等. 茶多酚对鲢鱼微冻冷藏保鲜的影响. *农业工程学报*, 2009, 25(2) : 294 - 297.]
- [19] Zhao S E. TBA model for surimi shelf life predicting [J]. *Jiangxi Food Industry*, 2012(2) : 26 - 27. [赵淑娥. 硫代巴比妥酸法(TBA模型)预测鱼糜制品保藏货架期研究. *江西食品工业*, 2012(2) : 26 - 27.]
- [20] Tian Q S, Xie J, Li J R. Establishment of shelf life model of silver carp surimi [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2009, 30(4) : 70 - 73. [田秋实, 谢晶, 励建荣. 白鲢鱼糜制品货架期模型的建立. *食品工业科技*, 2009, 30(4) : 70 - 73.]
- [21] Labuza T P. Application of chemical kinetics to deterioration of food [J]. *Journal of Chemical Education*, 1984, 61(4) : 348 - 357.

Change characteristics of fat oxidation and establishment of shelf-life model for refrigerated dorsal and belly *Salmo salar* fillets

LI Tingting^{1,2}, DING Ting³, HU Wenzhong¹, LI Jianrong^{2,3*}, ZOU Chaoyang³, ZHOU Kai³

(1. College of Life Science, Dalian Nationality University, Dalian 116600, China;

2. College of Food Science, Southwest University, Chongqing 400715, China;

3. Food Safety Key Lab of Liaoning Province, Food Science Research Institute of Bohai University, Jinzhou 121013, China)

Abstract: In order to explore the change characteristics of fat oxidation in refrigerated dorsal and belly *Salmo salar* fillets, and to establish and validate the shelf-life model based on the fat oxidation indicators, acid value (AV), peroxide value (POV), thiobarbituric acid value (TBA) and sensory evaluation were measured periodically during cold storage. Results showed that the acid value, peroxide value and thiobarbituric acid value of dorsal and belly *S. salar* fillets showed an increasing trend with the extension of storage time. At the same time, sensory evaluation score decreased gradually. The changes of belly fillets were more obvious than those of dorsal fillets, and the higher the temperature was, the more significant the fat oxidation indexes were. The fat oxidation indexes of dorsal and belly *S. salar* fillets were consistent with the first-order chemical reaction dynamic model. It was found that POV value and TBA value were well fitted by the first-order chemical reaction kinetics model ($R^2 > 0.90$) and there was a relatively good accordant effect of AV value with the first-order chemical reaction kinetics model ($R^2 > 0.82$). Arrhenius equation was used to establish the dynamic model of AV value, POV value and TBA value for dorsal and belly *S. salar* fillets, and there was a higher fitting accuracy ($R^2 > 0.90$). The established activation energy E_A of AV value, POV value and TBA value for dorsal fillets in the dynamic equation were 47.309, 81.611 and 35.560 kJ/mol, respectively. The activation energy E_A of belly fillets were 77.628, 55.686 and 19.399 kJ/mol, respectively. The established predictive shelf-life models of dorsal and belly *S. salar* fillets showed that the relative error of predicted value and actual value was within $\pm 10.60\%$. Therefore, the shelf-life of *S. salar* fillets in refrigerated storage could be well predicted by these models.

Key words: *Salmo salar*; fat oxidation; shelf-life; dynamic model

Corresponding author: LI Jianrong. E-mail: lijr6491@163.com