

动力学模型预测鲳鱼货架寿命的实验研究

佟懿, 谢晶*

(上海海洋大学食品学院, 上海 201306)

摘要: 通过不同温度下的贮藏实验研究了鲳鱼的菌落总数、挥发性盐基氮(TVB-N)、鲜度指标(K值)与感官指标随贮藏时间的变化规律。建立了菌落总数、挥发性盐基氮和鲜度指标K值与贮藏时间及贮藏温度之间的动力学模型。实验表明一级化学反应动力学模型和 Arrhenius 方程对微生物数量、挥发性盐基氮(TVB-N)及鲜度指标(K值)的变化具有较高的拟合精度($R^2 > 0.9$)。菌落总数变化预测模型中的 E_A 及 k_0 分别为: 47.60 kJ/mol 和 1.568×10^9 , 挥发性盐基氮变化的 E_A 及 k_0 分别为: 50.80 kJ/mol 和 1.490×10^9 , 鲜度指标K值变化的 E_A 及 k_0 分别为: 43.81 kJ/mol 和 3.553×10^7 。

关键词: 鲳鱼; 动力学模型; 菌落总数; 挥发性盐基氮; K值

Experimental Research on Application of Kinetic Model to Predict Shelf-life of *Pampus argenteus*

TONG Yi, XIE Jing*

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

Abstract: Total viable count (TVC), total volatile base-nitrogen (TVB-N) value, freshness index (K value) and sensory evaluation of *Pampus argenteus* (pomfret) at different storage temperatures were assessed to investigate the relation between the shelf life and temperature. The Arrhenius models of TVC, TVB-N value and K-value with respect to storage time and temperature were developed. The high regression coefficients ($R^2 > 0.9$) indicated the acceptability of the first order reaction and Arrhenius model for predicting the changes of TVC, TVB-N value and K-value of pomfret. The activation energy (E_A) and preexponential factor (k_0) of TVC, total volatile base-nitrogen value, and K-value prediction models were 47.60 kJ/mol and 1.568×10^9 , 50.80 kJ/mol and 1.490×10^9 , and 43.81 kJ/mol and 3.553×10^7 respectively.

Key words: pomfret; kinetics model; TVC; TVB-N; K value

中图分类号: S984.1; TS254.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2009)10-0265-04

鲳鱼(*Pampus argenteus*, Pomfret)属于鲈形目, 鲳科, 在我国是一种重要的鱼类资源。鲳鱼的蛋白质含量较高(16.8%), 含有人体必需的8种氨基酸, 而且富含钙、磷、VA、VD、VB₁、VPP, 因此, 鲳鱼是一种良好的微量元素和微生物来源^[1]。对所有新鲜鱼类而言, 鲜度对其品质的判定是十分重要的^[2]。而新鲜鱼类是最易腐败的一类食品, 在贮藏过程中, 监测和控制新鲜鱼类鲜度品质变化是十分重要的。近年来, 一些国内外学者利用化学动力学模型对番茄^[3]、刀豆^[4]、板鸭^[5]、冷却肉^[6]及冷藏鱼^[7]的品质变化进行研究, 并且预测了其货架期。但对生鲜鲳鱼在低温贮藏过程中品质变化的动力学特性及其货架期预测方面的研究尚未见报道。本实验对鲳鱼贮藏于268、273、278、283、

293K条件下进行理化和感官评定, 通过对鲳鱼的细菌总数、TVB-N值、K值变化规律的研究, 利用化学动力学模型及 Arrhenius 方程, 建立相关鲜度指标随贮藏温度和时间变化的动力学模型, 从而为监测和控制生鲜鲳鱼品质提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

新鲜鲳鱼 上海铜川路水产品市场。选择体型较大, 色泽光亮, 肉质较硬, 无异味的鲜鲳鱼为实验原料。

FOSS KEJET2300型自动定氮仪; Shimadzu LC-10AD型高效液相色谱仪。

收稿日期: 2008-09-21

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划重点项目(2006BAD30B03);

上海市“科技创新行动计划”2008年度生物医药和农业科技领域重点科技项目(08391911500)

作者简介: 佟懿(1984-), 男, 硕士研究生, 研究方向为食品安全与质量控制。E-mail: bsb1995@msn.com

* 通讯作者: 谢晶(1968-), 女, 教授, 博士, 研究方向为食品质量控制技术。E-mail: jxie@shou.edu.cn

1.2 样品预处理

将买来的鲳鱼放入准备好的碎冰中,用冰水清洗。将清洗后的鲳鱼去头去尾并且切块,每块约重30g,分别装入密封袋中,贮藏在268、273、278、283、293K的条件下用于不同鲜度指标的测定。

1.3 测定方法

把贮藏在不同温度下的样品,分别于0、1、2、3、4、5、6d取样,进行感官评定,细菌总数、挥发性盐基氮和鲜度指标(K)值的测定。

1.3.1 感官评定

在不同贮藏温度下,按照色泽、气味、组织形态、组织弹性的顺序对鲳鱼的感官质量进行评定,逐项评分。评分标准为1~10分,若综合评分在5分以下,则表明鲳鱼的剩余货架期为零。

1.3.2 挥发性盐基氮(TVB-N)的测定

利用自动定氮仪测定,根据邓辉萍^[8]的方法,略有修改。

1.3.3 菌落总数测定

按GB/T 4789.2—2003进行^[9]。

1.3.4 腺苷三磷酸(ATP)关联物含量的测定

ATP关联物含量的提取主要参考Yokoyama等^[10]的方法,并加以修改。ATP及其降解产物含量测定主要参考Ryder^[11]的方法并略加修改。色谱柱:OD-2(150×4.66mm),流动相:0.05mol/L,检测波长:254nm,进样量20μl。外标法定量。

鲜度指标(K值)计算:

$$K(\%) = \frac{HxR+Hx}{ATP+ADP+AMP+IMP+HxR+Hx} \times 100 \quad (1)$$

式中:ATP、ADP、AMP、IMP、HxR、Hx分别为腺苷三磷酸、腺苷二磷酸、腺苷酸、肌苷酸、肌苷(次黄嘌呤核苷)和次黄嘌呤的浓度,以μmol/g WW表示。

1.4 货架期预测

将贮藏在268、273、278、283、293K条件下测得的鲳鱼不同鲜度指标值进行回归分析,确定反应级数,计算反应常数,得到不同鲜度品质变化的活化能 E_A 及Arrhenius方程。

2 结果与分析

2.1 不同贮藏温度下鲳鱼TVB-N的变化与贮藏时间的关系

在许多鱼类中TVB-N水平与鲜度感官评价之间有相当高的相关性^[12],因此被广泛用于鱼类新鲜度指标。由图1可知,贮藏于不同温度下鲳鱼TVB-N值随时间的延

长,变化十分明显。贮藏于268K下的鲳鱼TVB-N值变化最小。当贮藏6d后,其TVB-N值为18.68mg/100g,较之新鲜时鲳鱼TVB-N值增加了1.9倍。这主要是由于低温抑制了鲳鱼中微生物的繁殖,从而抑制了微生物对鲳鱼中蛋白质的降解和腐败作用;另一方面,低温也降低了鲳鱼肉中酶的活性,减缓了其对于鲳鱼肉的降解作用。随着贮藏温度提高,鲳鱼TVB-N值变化的速率也随之加快,而贮藏于293K下的鲳鱼,当贮藏了2d后,其TVB-N值已为92.74mg/100g,变化幅度相对于新鲜时增长了1900%。结果说明,在不同贮藏温度下鲳鱼TVB-N值随着贮藏时间的延长而不断增加,且随着温度的升高,TVB-N值增加迅速。这与陆利霞等^[13]对鲫鱼在不同贮藏温度下测得的TVB-N值变化有相同的变化趋势。

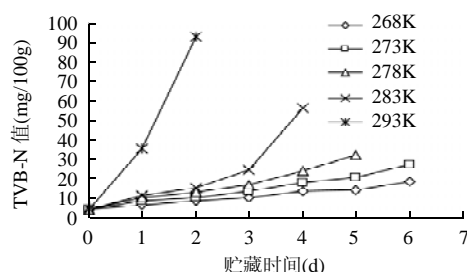


图1 不同贮藏温度、贮藏时间下鲳鱼的TVB-N含量变化
Fig.1 Changes in TVB-N content of pomfret during storage at different temperatures

根据SC/T 3103—1984《鲜鲳鱼》标准,鲳鱼贮藏在293K下,第2d已大大超过二级鲜度值(TVB-N≤30mg/100g);贮藏在278K和283K下的鲳鱼第5d和第4d时,TVBN值达到32.01mg/100g和56.35mg/100g超过了二级鲜度指标;273K下的鲳鱼则贮藏了6d后超过了二级鲜度指标。

2.2 不同贮藏温度下鲳鱼K值变化与贮藏时间的关系

K值是一种很好的评价鱼类新鲜度的指标,鲜鱼在贮藏过程中ATP受到鱼体内酶的作用而发生降解,以HxR+Hx的量对ATP关联物总量的比值(即K值)为指标,K值越小表示鲜度越好,K值越大则鲜度越差。K值受到鱼种类和贮藏温度因素的影响。生化反应、生物腐败作用与K值的变化有着极强的相关性。许多学者对K值与鲜度的关系进行过研究,一般即杀鱼的K值在10%以下,作为生鱼片的新鲜鱼K值大约在20%以下,20%~40%为二级鲜度,60%~80%为初期腐败鱼。

通过计算,在不同贮藏温度下鲳鱼的K值变化如图2。可以看出随天数增加,K值呈上升趋势。贮藏于293K下的鲳鱼的K值变化最为显著,第2d时K值已为67.39%,贮藏于268K下的鲳鱼K值变化幅度最小,贮藏6d后,K值为40.75%。而贮藏于273、278和283K下的鲳鱼的K值随着贮藏时间的延长而增加,且随着温

度的升高而增加迅速,这与在相同贮藏温度条件下鲳鱼的TVBN值变化的趋势大致相同。

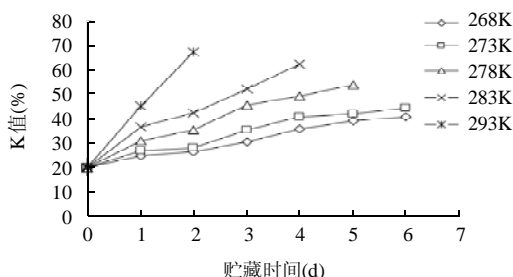


图2 不同贮藏温度、贮藏时间下鲳鱼K值变化

Fig.2 Changes in K value of pomfret during storage at different temperatures

2.3 不同贮藏温度下鲳鱼菌落总数的变化与贮藏时间的关系

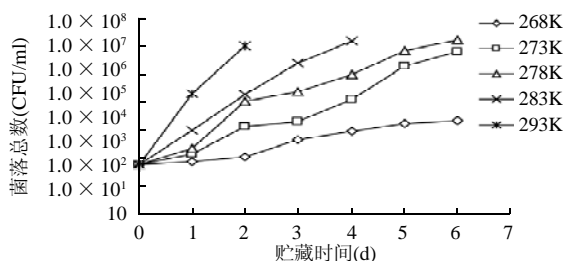


图3 不同贮藏温度、贮藏时间下鲳鱼菌落总数变化

Fig.3 Changes in TVC of pomfret during storage at different temperatures

由图3可见,在不同贮藏温度条件下鲳鱼菌落总数的变化很明显,并且与在不同贮藏温度条件下TVBN和K值变化有着相同的趋势。根据SC-T 3103—1984标准,鲳鱼的菌落总数(CFU/ml) $\leq 10^4$ 时,为一级鲜度,菌落总数(CFU/ml) $\leq 10^7$ 时,为二级鲜度。贮藏于278、283、293K下的鲳鱼分别贮藏了6、4、2d后超过了二级鲜度的标准。

2.4 不同贮藏温度下鲳鱼感官品质与货架寿命的关系

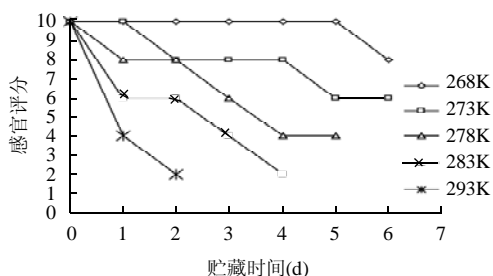


图4 鲳鱼在不同贮藏温度、贮藏时间下的感官评分

Fig.4 Changes in sensory evaluation score of pomfret during storage at different temperatures

从图4可以看出,0d时,新鲜鲳鱼的感官评定为10分,随着贮藏温度的升高和贮藏时间的延长,感官

评定值下降趋势明显。贮藏于268K条件下的鲳鱼,在第6天时,鲳鱼的感官品质仍为8分,而贮藏于293K条件下的鲳鱼在第2天感官品质已经为2分,达到了货架寿命的终点。贮藏于273、278、283K条件下贮藏的鲳鱼感官评定值下降速度依次加快。感官变化与鲳鱼在不同贮藏温度下理化值的变化有着相同的趋势。

2.5 鲳鱼品质动力学模型

Labuza指出,在食品加工和贮藏过程中,大多数与食品质量有关的品质变化都遵循零级或一级反应动力学规律^[14]。一级化学反应动力学模型可以描述鲜鲳鱼在贮藏过程中品质的变化^[15],而反应速率常数k是温度的函数,因此运用Arrhenius方程可以预测鲳鱼在不同贮藏条件下的货架寿命^[16]。

$$\text{一级化学反应: } A = A_0 e^{k_a t} \quad (2)$$

式中: t 为食品的贮藏时间(d); A_0 为食品的初始品质; A 为食品贮藏第 t 天时的品质; k_a 为食品品质变化速率常数。

$$\text{Arrhenius方程 } k = k_0 \exp\left[-\frac{E_A}{RT}\right] \quad (3)$$

式中: k_0 指前因子(又称频率因子); E_A 为活化能; T 为绝对温度(K); R 为气体常数(8.3144J/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。

$$\text{对式(3)取对数得: } \ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{RT} \quad (4)$$

在求得不同温度下的速率常数后,用 $\ln k$ 对热力学温度的倒数(1/T)作图可得到一条斜率为 $-E_A/R$ 的直线。由此可以求出Arrhenius方程中的活化能 E_A 。

表1 鲳鱼在不同贮藏温度下品质变化的动力学模型参数

Table 1 Parameters of kinetics models of TVC, TVB-N and K-value of pomfret at different storage temperatures

品质指标	贮藏温度(K)	初始值	反应速率常数	回归系数(R ²)	活化能(kJ/mol)
菌落总数(CFU/ml)	268	606	0.6839	0.9560	47.60
	273	606	1.5838	0.9751	
	278	606	1.7420	0.9650	
	283	606	2.5784	0.9933	
	293	606	4.8815	0.9886	
挥发性盐基氮(mg/100g)	268	4.638	0.2215	0.9690	50.80
	273	4.638	0.2709	0.9588	
	278	4.638	0.3569	0.9526	
	283	4.638	0.5760	0.9703	
	293	4.638	1.4977	0.9584	
K值(%)	268	19.69	0.1211	0.9710	43.81
	273	19.69	0.1326	0.9252	
	278	19.69	0.1908	0.9143	
	283	19.69	0.2669	0.9100	
	293	19.69	0.6152	0.9623	

对268、273、278、283、293K贮藏条件下得到

的鲷鱼的鲜度指标(K)值、TVBN 值、微生物菌落总数值进行回归得到的反映鲷鱼贮藏过程中新鲜度变化的指标(菌落总数、TVBN 值、K 值)的一级反应动力学模型中的反应速率常数 k 、回归系数 R^2 、活化能 E_A ,见表 1。

R^2 较大说明总体线性关系较好^[17],由表 1 可知,不同贮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和精度。随着贮藏温度的升高,生化反应速率常数增大。

由得到的鲜度变化指标(菌落总数、TVB-N 值、K 值)的活化能 E_A ,再根据式(2)得到鲷鱼的菌落总数,TVB-N 及 K 值的货架期预测模型。

菌落总数货架期预测模型: $A=A_0e^{k_a t}$,

其中: $k_a=1.568 \times 10^9 \exp(-\frac{4.760 \times 10^4}{RT})$;

挥发性盐基氮货架期预测模型: $A=A_0e^{k_a t}$,

其中: $k_a=1.490 \times 10^9 \exp(-\frac{5.080 \times 10^4}{RT})$;

K 值货架期预测模型: $A=A_0e^{k_a t}$,

其中: $k_a=3.553 \times 10^7 \exp(-\frac{4.381 \times 10^4}{RT})$ 。

式中: A 为鲜度品质测定值; A_0 为初始鲜度品质测定值。

根据所得到的鲜鲷鱼货架期预测模型,当确定了鲷鱼的贮藏温度、鲷鱼的初始鲜度品质值及终点鲜度品质控制值,即可获得在确定的贮藏温度条件下的贮藏时间。另外,也可以通过确定鲷鱼的贮藏温度、鲷鱼初始鲜度品质值及贮藏时间,即可获得在确定的贮藏温度条件下贮藏一定时间后的鲜度品质。

2.6 预测模型的验证和评价

根据感官评分与 SC/T 3103—1984《鲜鲷鱼》标准关于鲜度指标进行比较,建议将鲜度指标品质(菌落总数、TVBN 值、K 值)超过二级鲜度时作为货架寿命的终点。表 2 为鲷鱼在 273K 和 283K 贮藏下的货架期实测值和由鲷鱼动力学货架期预测模型得到的预测值的比较。

表 2 鲷鱼在 273K 和 278K 贮藏温度下货架期的预测值和实测值
Table 2 Predicted shelf-life and actual shelf-life of pomfret at 273 K and 278 K

品质指标	贮藏温度(K)	货架期预测值(d)	货架期实测值(d)	相对误差(%)
菌落总数	273	7.9	8	1.250
	278	5.4	6	10.00
TVB-N 值	273	6.6	7	5.710
	278	4.4	5	12.00
K 值	273	4.8	5	4.000
	278	3.4	4	13.33

上述验证结果显示,应用本研究建立的鲷鱼动力学模型预测鲷鱼的剩余货架期,可以快速可靠地实时预测

268~293K 贮藏条件下鲷鱼的货架寿命。

3 结 论

在不同贮藏温度条件下,对鲷鱼的生化品质指标与感官评价的变化和规律进行了测定。实验结果表明:在不同贮藏温度下鲷鱼的微生物菌落总数、TVB-N 值和 K 值均随着贮藏时间的延长而不断增加,且随着温度的升高,菌落总数、TVB-N 值、K 值增加迅速,均符合一级化学反应动力学模型;不同贮藏温度下鲜鲷鱼感官综合评价与其菌落总数、TVB-N 值和 K 值的变化有一致性;确定了菌落总数、挥发性盐基氮(TVB-N)、鲜度指标(K 值)的货架期预测模型系数分别为: 1.568×10^9 、 1.490×10^9 、 3.553×10^7 。得到的 Arrhenius 方程和一级化学反应动力学方程相关系数均大于 0.9,具有较高的拟合精度,并且货架期的实测值与预测值的相对误差均在 15% 以内。由此,在 268~293K 范围内可根据菌落总数、TVB-N 值及 K 值,对鲷鱼的剩余货架期进行预测,以判断和实时监控低温贮藏鲷鱼的新鲜程度,更好地控制产品的安全性。

参考文献:

- [1] 庄桂东,韩荣伟,安桂香,等. 低值鲷鱼制取风味鱼脯的研究[J]. 食品研究与开发, 2004, 25(2): 91-93.
- [2] 董彩文. 鱼肉鲜度测定方法研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2004, 30(4): 99-103.
- [3] 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(9): 65-68.
- [4] 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.
- [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] 李苗云,孙灵霞,周光宏,等. 冷却猪肉不同贮藏温度的货架期预测模型[J]. 农业工程学报, 2008, 24(4): 235-239.
- [7] 许钟,杨宪时,郭全友,等. 冷藏大黄鱼货架期预测模型的建立和评价[J]. 中国水产科学, 2005, 12(6): 779-785.
- [8] 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.
- [9] GB/T 4789.2—2003 食品中细菌总数的测定方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- [10] YOKOYAMA Y, SAKAGUCHI M, KAWAI F, et al. Changes in concentration of ATP-related compounds in various tissues of oyster during ice storage[J]. Bulletin of Japanese Society of Scientific Fisheries, 1992, 58(11): 2125-2136.
- [11] RYDER J M. Determination of adenosine triphosphate and its breakdown products in fish muscle by high-performance liquid chromatography [J]. Journal of Agricultural Food Chemistry, 1985, 33: 678-680.
- [12] 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.
- [13] 陆利霞,李霞,孙芸,等. 鲫鱼贮藏度评价物理特性指标的研究[J]. 食品与发酵工业, 2007, 33(5): 162-165.
- [14] LABUZA T P, SHAPER M. Prediction of nutrient losses[J]. Journal of Food Processing and Preservation, 1978(2): 91-99.
- [15] 赵思明,李红霞. 鱼丸贮藏过程中品质变化动力学模型研究[J]. 食品科学, 2002, 23(8): 80-82.
- [16] LABUZA T P, FU B. Growth kinetics for shelf-life prediction: theory and practice[J]. Journal of Industrial Microbiology, 1993, 12: 309-323.
- [17] LAU M H, TANG J, SWANSON B G. Kinetics of texture and color changes in green asparagus during thermal treatment[J]. Journal of Food Engineering, 2000, 45(4): 231-236.