

宣化牛奶葡萄贮藏过程中生理品质变化及货架期动力学模型

张秀媛¹, 何 扩^{1,2}, 赵瑞平¹, 孙丰梅¹, 兰凤英¹, 王云峰¹

(1.河北北方学院农林科技学院, 河北 张家口 075000; 2.天津科技大学生物工程学院, 天津 300457)

摘 要:以宣化牛奶葡萄为对象, 研究不同贮藏温度条件下其质量损失率、褐变指数、可溶性固形物含量和相对电导率的变化规律, 以探讨宣化牛奶葡萄贮藏过程中的品质变化并建立其货架期的预测模型。结果表明, 在不同贮藏温度条件下宣化牛奶葡萄的质量损失率、褐变指数和相对电导率均随贮藏时间(0~8周)的延长而增加, 可溶性固形物含量降低。变化遵循一级反应动力学方程, 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。宣化牛奶葡萄在0℃和-1℃条件下贮藏时货架期的预测值和实测值之间误差不超过±10%, 表明该模型可以快速可靠地预测-2~8℃条件下贮藏宣化牛奶葡萄的货架期。

关键词:宣化牛奶葡萄; 动力学模型; 货架期; 贮藏

Kinetics of Physiological and Quality Changes and Shelf-Life Kinetic Model of Xuanhua Milk Grape during Storage

ZHANG Xiuyuan¹, HE Kuo^{1,2}, ZHAO Ruiping¹, SUN Fengmei¹, LAN Fengying¹, WANG Yunfeng¹

(1. College of Agriculture and Forestry Science and Technology, Hebei North University, Zhangjiakou 075000, China;

2. College of Biotechnology, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: This study aimed to establish kinetic models for the physiological and quality changes of Xuanhua milk grape during storage. Samples were storage at 8, 4, 0, -1 and -2 °C, respectively. The weight loss rate, browning index, soluble solid content and relative electrolytic leakage were measured during storage in order to investigate the quality of Xuanhua milk grape and establish predictive models for the shelf life under different storage temperatures. The results showed that weight loss ratio, browning index and relative electrolytic leakage increased whereas soluble solid content decreased with increasing storage time. The kinetics reaction rate constants suggested that the Xuanhua milk grape quality decreased with increasing storage temperature. Relative error between predicted shelf life calculated by the prediction model and that observed was within ± 10%. These results suggested that the model can rapidly predict the shelf life of Xuanhua milk stored at -2 to 8 °C.

Key words: Xuanhua milk grape; kinetics models; shelf life; storage

中图分类号: TS255.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2015)10-0254-05

doi:10.7506/spkx1002-6630-201510050

宣化牛奶葡萄, 属欧亚种(*Vitis Feval*), 是中国古老的优质葡萄品种之一, 分布于中国西北、华北地区, 主要产地为新疆吐鲁番盆地和河北张家口等地, 其含糖量高、水分多、果皮薄、果肉柔软、口感佳, 因此具有极高的鲜食价值^[1-2]。在贮运和销售过程中宣化牛奶葡萄易受损伤, 发生腐烂、失水, 轻微的擦伤即可引起果皮迅速褐变, 严重影响了其贮运、市场销售以及经济价值。

大量的研究表明食品在贮藏过程中的品质变化特性与其生化反应的速率常数和活化能等动力学特性有关。

尽管在日常生活中每种食品腐败机理不尽相同, 但通过实验找出变质机理的规律就能建立食品货架期预测, 目前采用加速寿命试验(accelerated shelf life testing, ASLT)预测食品货架期是应用最广泛传统方法, 但该技术费时、费力、费钱^[3]。而动力学模型预测食品货架期具有快速、简便、投资少等优点。目前动力学模型预测食品货架期是食品保鲜研究的热点问题, 已有学者利用不同的动力学模型对草莓^[4]、鸡蛋^[5]、鲜鱼^[6-7]、蔬菜^[8-9]等的品质和货架期作过一些研究工作, 但对葡萄在贮藏中品质变化的动力学特性和货架期预测研究尚未见报道。本

收稿日期: 2014-10-23

基金项目: 河北省科技厅科学技术研究与发展计划项目(07221001D-3)

作者简介: 张秀媛(1982—), 女, 讲师, 硕士, 主要从事食品加工研究。E-mail: zhangxiuyuan917@163.com

实验通过对宣化牛奶葡萄贮藏过程中生理品质指标质量损失率、褐变指数、可溶性固形物含量、相对电导率变化规律的研究,建立上述生理品质指标随贮藏温度和时间变化的动力学模型,为预测和控制宣化牛奶葡萄品质提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料

供试材料为宣化葡萄研究所的20 a生漏斗架葡萄,采收日期为2012年9月30日。采收当天即运回实验室,选择果实整齐、成熟度一致、发育良好、果粒中等大小、无机械伤害的果实。

1.2 仪器与设备

SR8001型电子天平 日本Mettler Toledo有限公司;
Master-alpha型手持折光仪 日本Atago(爱宕)公司;
DDB-303A型电导率仪 上海雷磁仪器厂。

1.3 方法

1.3.1 样品处理

设5个处理,每个处理3个重复,每个重复5 kg左右,装入套有葡萄保鲜膜包装袋的纸箱中,贮于8、4、0、-1、-2℃环境下,相对湿度为75%。贮藏过程中质量损失率、褐变指数每隔14 d进行取样测定;可溶性固形物含量、相对电导率每隔7 d进行取样测定。

1.3.2 生理品质指标测定

质量损失率采用质量法,计算如式(1)所示:

$$\text{质量损失率}/\% = \frac{\text{初始质量} - \text{贮藏后质量}}{\text{初始质量}} \times 100 \quad (1)$$

1.3.2.2 褐变指数测定

褐变指数判别采用感官分级法,各级指数规定如下:0级为葡萄果粒无褐变,果肉组织正常;1级为果垫周围有少量的褐变,但没有形成褐变色带;2级为果垫周围有明显的褐变,形成褐变色带,褐变面积小于1/5;3级为果垫周围有明显的褐变,其褐变面积小于1/3;4级为葡萄果粒褐变面积超过1/3,每次各处理检查3串葡萄穗,并计算褐变率^[10-12],计算如式(2)所示:

$$\text{褐变指数}/\% = \frac{\sum (\text{褐变果数} \times \text{褐变级数})}{\text{总果数} \times \text{最高褐变级数}} \times 100 \quad (2)$$

1.3.2.3 可溶性固形物含量测定

采用Master-alpha型手持折光仪测定宣化牛奶葡萄的可溶性固形物含量^[13]。

1.3.2.4 相对电导率测定

用直径为1 cm打孔器从宣化牛奶葡萄的纵向打孔并取出一果肉条,用薄刀片将果肉条切成厚度为3 mm均匀圆

片,共100片,平均分装于4个烧杯中。然后用蒸馏水反复冲洗4~5次,再向烧杯中加入30 mL蒸馏水,测电导率 R_0 。隔1 h后测电导率 R_1 ,加热煮沸5 min后,扬冷至室温,测其电导率 R_2 ,计算相对电导率,如式(3)所示^[14-15]:

$$\text{相对电导率}/\% = \frac{R_1 - R_0}{R_2 - R_0} \times 100 \quad (3)$$

1.3.3 宣化牛奶葡萄货架期预测模型

1.3.3.1 一级动力学模型

化学反应动力学模型已经得到了广泛的应用。化学反应动力学模型能够较好地反映和描述食品品质的变化,大多数与食品有关的品质变化都遵循零级或一级反应模式。其中一级动力学反应方程式为:

$$\ln B = \ln B_0 + k_B t \quad (4)$$

式中: t 为食品的贮藏时间/d; B_0 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。

1.3.3.2 阿伦尼乌斯(Arrhenius)方程

在8、4、0、-1、-2℃贮藏条件下可分别得到宣化牛奶葡萄的质量损失率、褐变指数、可溶性固形物含量、相对电导率值。利用获得的数据作图,确定反应级数,计算反应常数,得到该反应的Arrhenius方程。

$$k_B = k_0 \times e^{-E_a/RT} \quad (5)$$

对式(5)取对数:

$$-\ln k_B = E_a/RT - \ln k_0 \quad (6)$$

式中: T 为绝对温度; k_0 为方程常数; E_a 为活化能/(J/mol); R 为气体常数,8.314; k_B 为速率常数。

根据式(6)求得不同温度条件下的速率常数 k_B 后,用 $\ln k_B$ 对温度的倒数(1/T)作图可得到一条斜率为 $-E_a/R$ 的直线。Arrhenius关系式的主要价值在于可以在高温条件下借助货架期加速实验获得数据,然后用外推法求得在较低温度条件下的货架寿命^[16-19]。

1.3.3.3 宣化牛奶葡萄贮藏架期预测模型建立

宣化牛奶葡萄在不同贮藏温度条件下生理和品质指标的货架期 t (d)可根据方程(7)求解。方程(7)由方程(4)推导出来。

$$t = \frac{\ln(B/B_0)}{k_0 \times \exp(-E_a/RT)} \quad (7)$$

1.4 数据分析

采用Origin 7.5和Excel对实验数据进行分析处理。

2 结果与分析

2.1 不同贮藏温度条件下宣化牛奶葡萄质量损失率与贮藏时间的关系

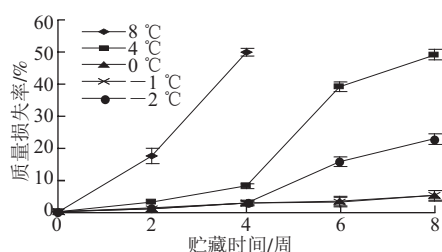


图1 宣化牛奶葡萄的质量损失率与贮藏时间的关系

Fig.1 Relationship between weight loss rate and storage time

如图1所示, 8 °C贮藏条件下, 宣化牛奶葡萄贮藏1周质量损失率就达到8.4%, 葡萄果皮外观皱缩, 果梗变成褐色, 贮藏2周质量损失率达到16.4%, 葡萄果皮变得暗淡无光泽, 果梗腐烂。从图1可以看出, 低温贮藏能有效降低牛奶葡萄质量损失率, 0 °C贮藏条件下宣化牛奶贮藏4周质量损失率仅为1.2%, 只有8 °C贮藏条件下2周质量损失率的1/16, 贮藏6周质量损失率也只有5.2%, 且牛奶葡萄的外观仍然保持良好的新鲜状态, 色泽光亮。-1 °C与0 °C贮藏质量损失率无显著差异, -2 °C条件下葡萄贮藏前4周质量损失率和外观与0、-1 °C贮藏无明显差异, 但4周后出现冷害, 质量损失率和外观与0 °C和-1 °C贮藏效果差异显著 ($P < 0.05$)。

2.2 不同贮藏温度条件下宣化牛奶葡萄褐变指数与贮藏时间的关系

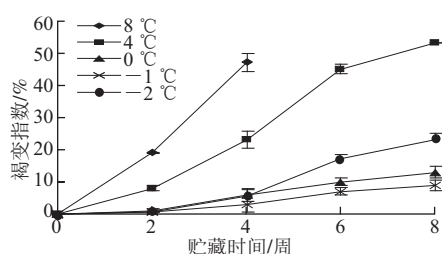


图2 宣化牛奶葡萄的褐变指数与贮藏时间的关系

Fig.2 Relationship between browning index and storage time

如图2所示, 总的来看低温能明显抑制宣化牛奶葡萄褐变, 低温 (0、-1、-2 °C) 条件下宣化牛奶葡萄的褐变指数显著低于高温 (4、8 °C) 条件下葡萄的褐变指数 ($P < 0.05$), 4、8 °C贮藏条件下葡萄贮藏至第2周时, 果实已出现了褐变, 第4周时褐变已非常明显, 而0、-1、-2 °C贮藏条件下葡萄褐变程度仍较小褐变指数4%左右, 主要是低温葡萄降低呼吸强度、酶的活性以及葡萄体内代谢。从第4周后, -2 °C贮藏条件下葡萄褐变指数突变。原因可能是葡萄冷害破皮导致多酚氧化酶、氧气、多酚类物质三者接触, 加速了葡萄氧化褐变^[20-21]。

2.3 不同贮藏温度条件下宣化牛奶葡萄可溶性固形物含量与贮藏时间的关系

如图3所示, 宣化牛奶葡萄在整过贮藏期其可溶性固

形物含量呈下降趋势, 原因是葡萄在贮藏期正常生理代谢需消耗固形物来提供能量^[22], 从图中可以看出, 8、4、-2 °C条件下可溶性固形物含量变化幅度较大, 0、-1 °C贮藏条件下前3周可溶性固形物含量基本不变, 3周以后缓慢变低。可能原因是由于宣化牛奶葡萄中后期呼吸强度加大, 加快了糖、酸等营养物质的转化与分解^[23-24]。

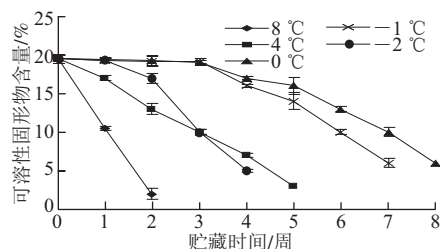


图3 宣化牛奶葡萄的可溶性固形物含量与贮藏时间的关系

Fig.3 Relationship between soluble solid content and storage time

2.4 不同贮藏温度条件下宣化牛奶葡萄相对电导率与贮藏时间的关系

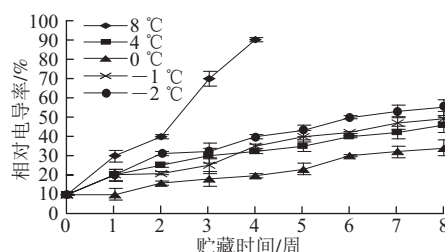


图4 宣化牛奶葡萄的相对电导率与贮藏时间的关系

Fig.4 Relationship between relative electrolytic leakage and storage time

如图4所示, 宣化牛奶葡萄在整个贮藏过程中随着葡萄的衰老, 果肉细胞的电解质渗出率呈现逐渐升高的趋势。由图4可以看出, 在8 °C贮藏条件下电解质渗出率最快, 在前4周就已达顶峰。0、-1、-2 °C变化趋势基本一致, 但-2 °C电导率要高于0 °C和4 °C, 究其原因也可能是由于过低的贮藏温度导致果肉细胞受到冷害, 宣化牛奶葡萄体内电解质物质渗出。

2.5 宣化牛奶葡萄生理品质动力学模型

化学反应动力学方程可以描述宣化牛奶葡萄在贮藏中生理品质随时间的变化, 而反应速率常数 (k_B) 又是温度 (T) 的函数, 因此利用Arrhenius方程可以预测在不同贮藏温度条件下的宣化牛奶葡萄货架期^[25]。

实验中回归得到的反映宣化牛奶葡萄贮藏过程中生理品质变化的指标 (质量损失率、褐变指数、可溶性固形物含量、相对电导率) 的一级反应动力学模型中的 k_B 、回归系数 (R^2) 等参数见表1。 R^2 大小代表线性关系, 从表1可以看出, 不同贮藏温度条件下回归方程的 R^2 均大于0.9, 说明线性方程拟合度达极显著水平。

表1 宣化牛奶葡萄在不同贮藏温度条件下品质变化的动力学模型参数
Table 1 Parameters of kinetics models for quality changes of Xuanhua milk grape during storage at different temperatures

生理品质指标	T/℃	B_0	k_B	R^2
质量损失率	8	0.230	0.184 5	0.984 2
	4	0.230	1.345	0.936 4
	0	0.230	2.012	0.932 1
	-1	0.230	2.546	0.933 4
	-2	0.230	3.765	0.915 6
褐变指数	8	0.244	0.087 3	0.967 1
	4	0.244	0.356 1	0.954 2
	0	0.244	0.376 5	0.957 8
	-1	0.244	0.412 3	0.973 4
	-2	0.244	0.987 6	0.956 7
可溶性固形物含量	8	19.5	0.378 9	0.914 5
	4	19.5	0.423 6	0.923 1
	0	19.5	0.534 2	0.925 6
	-1	19.5	0.678 9	0.930 4
	-2	19.5	1.256 4	0.954 2
相对电导率	8	0.1	0.432 1	0.943 2
	4	0.1	0.543 2	0.934 5
	0	0.1	0.456 3	0.954 3
	-1	0.1	0.567 2	0.962 1
	-2	0.1	0.247 5	0.973 2

根据模型公式(7),将试验中计算的活化能(E_a)及Arrhenius方程常数(B_0)代入公式(7)可获得质量损失率、褐变指数、可溶性固形物含量、相对电导率货架期预测模型。

$$t_{\text{质量损失率}} = \frac{\ln B - \ln B_0}{1.245 \times 10^8 \times \exp(-67\,535.4/RT)}$$

$$t_{\text{褐变指数}} = \frac{\ln B - \ln B_0}{6.234 \times 1\,012 \times \exp(-75\,632.8/RT)}$$

$$t_{\text{可溶性固形物含量}} = \frac{\ln B - \ln B_0}{2.72 \times 10^5 \times \exp(-36\,741.5/RT)}$$

$$t_{\text{相对电导率}} = \frac{\ln B - \ln B_0}{6.45 \times 1\,013 \times \exp(-56\,731/RT)}$$

式中: B 为宣化牛奶葡萄贮藏 t d某生理品质指标值; B_0 为宣化牛奶葡萄贮藏某生理品质初始指标值。

根据宣化牛奶葡萄货架期预测模型,一旦确定了宣化牛奶葡萄的贮藏温度、初始品质值及终点品质控制值,即可推断出确定的贮藏温度条件下宣化牛奶葡萄贮藏时间。另一方面,也可以通过确定宣化牛奶葡萄的贮藏温度、初始鲜度品质值及贮藏时间,推断出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 宣化牛奶葡萄生理品质预测模型的验证与评价

将宣化牛奶葡萄在0、-1℃贮藏温度条件下,用该贮藏温度条件下的贮藏期测值验证贮藏期预测模型,参照NY 5086—2002《鲜食葡萄》标准对葡萄的品质指标进行比较,将品质指标超过3级鲜度作为贮藏期终点,预测模型结果见表2。从表2可以看出,本研究建立的宣

化牛奶葡萄货架期预测模型所获得货架期预测值准确率达到了±10%以内,说明贮藏期预测模型可应用于温度在-2~8℃条件下宣化牛奶葡萄的贮藏和销售(-2℃条件下由于冷害原因,贮藏质量不如-1℃与0℃的效果)。

表2 宣化牛奶葡萄在0℃和-1℃贮藏条件下货架期的预测值和实测值
Table 2 Predicted and observed shelf life of Xuanhua milk grape at 0 and -1℃

生理品质指标	贮藏温度/℃	货架期/d		相对误差/%
		预测值	实测值	
质量损失率	0	52	48	9.06
	-1	37	39	3.25
褐变指数	0	40	43	4.31
	-1	27	25	6.38
可溶性固形物含量	0	36	37	5
	-1	46	43	7.28
相对电导率	0	30	29	6.21
	-1	45	47	4.56

3 结 论

在不同贮藏温度条件下宣化牛奶葡萄的质量损失率、褐变指数和相对电导率均随着贮藏时间的延长而增加,可溶性固形物含量降低。在-2~8℃的贮藏温度范围内,变化遵循一级反应动力学方程。反应速率常数表明,贮藏温度越高,宣化牛奶葡萄品质下降越快。

根据品质指标确定的货架期预测模型系数,得到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。宣化牛奶葡萄在0℃和-1℃贮藏时货架期的预测值和实测值之间的误差不超过±10%,表明该模型可较好地预测宣化牛奶葡萄货架期。

参考文献:

- [1] 祁建平,王琦霞,牛士俊,等.宣化牛奶葡萄获地理标志保护[N].中国质量报,2007-06-08(3).
- [2] 罗国光,刘丽曦,许雪峰.宣化牛奶葡萄架式和栽培技术改进研究[J].园艺学报,1990,17(4): 249-254.
- [3] 刘璐萍,杨文菊,敬思群.番茄沙司货架寿命动力学模型研究[J].中国调味品,2013,38(9): 37-40.
- [4] 黄光荣.动力学在草莓MA保鲜中的应用[J].食品科学,1999,20(1): 54-55.
- [5] 于滨,王喜波.鸡蛋贮藏过程中品质变化的动力学模型[J].农业工程学报,2012,28(15): 266-279.
- [6] 朱耀强,龚婷,赵思明,等.生鲜鲑鱼货架期预测模型的建立与评价[J].食品工业科技,2012,33(2): 380-388.
- [7] 佟懿,谢晶.鲜带鱼不同贮藏温度的货架期预测模型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): 301-304.
- [8] 刁恩杰,李向阳,丁晓雯.脱水菠菜贮藏过程中颜色变化动力学[J].农业工程学报,2010,26(8): 350-354.
- [9] 王相友,朱继英,李霞.双孢蘑菇采收后贮藏品质预测模型[J].农业机械学报,2010,41(6): 103-107.

- [10] 袁军伟, 赵胜建, 魏建梅, 等. 葡萄采后生理及贮藏保鲜技术研究进展[J]. 河北农业科学, 2009, 13(4): 80-83.
- [11] 赵瑞平, 兰凤英, 何扩, 等. 采前涂膜处理对宣化牛奶葡萄贮藏生理及品质的影响[J]. 食品科学, 2011, 32(10): 274-278.
- [12] 王云峰, 赵瑞平, 何扩, 等. 不同贮藏条件对宣化牛奶葡萄品质的影响[J]. 湖北农业科学, 2013, 52(10): 3916-3918.
- [13] 朱丹实, 张巧曼, 曹雪慧. 湿度条件对巨峰葡萄贮藏过程中水分及质构变化的影响[J]. 食品科学, 2014, 35(22): 172-176. doi: 10.7506/spkx1002-6630-201422066.
- [14] 张福平, 张秋燕. 不同贮藏温度对台湾青枣生理和品质的影响[J]. 广东农业科学, 2010, 17(4): 67-69.
- [15] 安红梅, 关文强, 刘兴华. 红地球葡萄贮藏效果预测因子初探[J]. 中国农学通报, 2007, 23(9): 176-179.
- [16] 任斯忱, 李汴生, 申晓曦. 花生仁与核桃仁贮藏货架期预测模型[J]. 食品科学, 2012, 33(14): 290-294.
- [17] 郭全友, 王锡昌, 杨宪时. 不同贮藏温度条件下养殖大黄鱼货架期预测模型的构建[J]. 农业工程学报, 2012, 28(10): 267-272.
- [18] 董庆利, 曾静, 熊成, 等. 不同贮藏温度条件下冷却猪肉货架期预测模型的构建[J]. 食品科学, 2012, 33(22): 304-308.
- [19] 戴志远, 宋广磊, 王宏海. 熟貽贝贮藏过程中品质变化的动力学模型[J]. 食品与发酵工业, 2004, 30(9): 44-47.
- [20] 文仁德, 孙健, 李昌宝, 等. 冰温结合保鲜剂对红地球葡萄贮藏品质特性的影响[J]. 食品工业, 2013, 34(3): 81-83.
- [21] 朱志强, 高丕生, 张平, 等. 不同保鲜剂结合冰温对玫瑰香葡萄贮藏品质和生理生化的影响[J]. 食品工业科技, 2013, 34(5): 333-337.
- [22] 吾尔尼沙·卡得尔, 车凤斌, 张婷, 等. 不同贮藏温度对红提葡萄贮藏品质及生理指标变化的影响[J]. 新疆农业科学, 2010, 47(1): 82-86.
- [23] 王宝亮, 王志华, 王孝娣, 等. 1-MCP 对巨峰葡萄贮藏效果研究[J]. 中国果树, 2013, 28(3): 45-47.
- [24] 及华, 关军锋, 冯云霄, 等. 温度和包装对巨峰葡萄贮藏品质的影响[J]. 食品与发酵工业, 2006, 32(1): 138-140.
- [25] KANAVOURAS A, COUTELIERIS F A. Shelf-life predictions for packaged olive oil based on simulation[J]. Food Chemistry, 2006, 96(1): 48-55.