

冰鲜鲫鱼贮运过程中最佳用冰量确定及货架期预测

李文钊, 张志刚, 张 倩, 孙录亮, 杨春晓

(天津科技大学食品工程与生物技术学院, 天津 300457)

摘 要:本文研究了不同用冰量对鲫鱼品质的影响;结合 Arrhenius 方程,建立了动力学预测模型。在 5℃ 贮运环境下,研究了 50%、100%、150%、200% 加冰量对冰藏期间鲫鱼感官品质、挥发性盐基氮(TVB-N)值、pH、弹性变化和货架期的影响,且在 15、25、35℃ 三个温度下进行货架期加速实验,研究鲫鱼 TVB-N 值的反应动力学,建立鲫鱼贮藏期预测模型。结果表明:不同用冰量对鲫鱼品质有显著影响,结合实际贮运时间和成本考虑,选择 150% 为最佳用冰量。鲫鱼 TVB-N 值的反应动力学符合零级动力学模型,活化能(E_a)为 35 kJ/mol。在 7、18、32℃ 贮藏条件下对鲫鱼贮藏期预测模型进行验证,相对误差为 8.89%。由此表明,该模型适用于冰鲜鲫鱼贮藏期预测。

关键词:鲫鱼,用冰量,动力学预测模型

Ice amount determination and shelf-life prediction of ice-stored crucian carp during storage and transportation

LI Wen-zhao, ZHANG Zhi-gang, ZHANG Qian, SUN Lu-liang, YANG Chun-xiao

(College of Food Engineering and Biotechnology, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: The influence of different amount of ice on the quality of crucian carp were studied in the paper; Arrhenius equation were applied to establish dynamic prediction model of crucian carp. At 5℃, the effect of 50%, 100%, 150% and 200% amount of ice on sensory quality, total volatile basic nitrogen (TVB-N) value, pH, elasticity and shelf life of crucian carp was studied. Meanwhile, shelf life accelerating test under 15, 25 and 35℃ was conducted, respectively. The kinetics of TVB-N changes and the shelf life prediction model was established. Results indicated that the different amount of ice had significant effect on the quality of crucian carp, considering the actual time and cost of storage and transportation, the 150% amount of ice was chosen; the calculated data of TVB-N were satisfactorily described by a zero order kinetic model with the active energy (E_a) 35 kJ/mol. The verification test of crucian carp stored under 7, 18, 32℃ showed that the relative error of shelf life prediction model was 8.89%. As a conclusion, the established models could be used to predict the quality of ice-stored crucian carp satisfactorily.

Key words: crucian carp; amount of ice; dynamic prediction model

中图分类号: TS254.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2014)05-0322-05

鲫鱼(crucian carp)又名喜头,属硬骨鱼纲,鲤形目,鲤科,鲫属,为我国广泛分布的杂食性鱼类^[1]。其肉质细嫩,肉味甜美,营养价值很高,价格便宜,是我国重要的经济型食用鱼类之一。鲜鱼属易腐食品,其中温度是影响鲜鱼腐败的关键因素,在贮运过程中如果温度使用不当,很容易发生腐败变质,从而影响鲜鱼的品质及其货架期,因此温度监控是鲜鱼贮运过程中的重要一环^[1]。虽然目前国内外有部分企业使用干冰、冷却凝胶等作为冷却介质,但是加冰不

仅价格便宜,融化潜热大,降温快,而且还可以保持鲜鱼鱼体表面湿润和光泽,防止脱水。因此,冰在鲜鱼贮运流程中扮演着重要的角色,冰鲜法是被广泛采用的最经济,最简单和实用的冷却和保存鲜鱼方法^[2]。

在企业实际贮运流程中,由于缺乏理论指导,大多根据平时的经验来控制加冰量。由于贮运温度、时间等的不确定性,往往仅凭经验很难控制正确的冰量需求以保证鲜鱼品质,因而极有可能增加生产贮运成本。国内外大多研究者致力于研究鱼体温度和冰融化与时间关系,来估算用冰量。Dilip^[3]建立了软冰冷却鱼体温度下降模型,Napawan 等^[4]通过测定特定温度条件下冰融化速度,进而获得用冰量,吴国金^[5]等人建立了冰鲜大黄鱼在贮运过程中用冰量模型。以上研究从鱼体温度和冰融化率来研究用冰

收稿日期: 2013-08-22

作者简介: 李文钊(1970-),女,博士,副教授,研究方向:食品加工与保鲜。

基金项目: 海上平台配餐原材料营养成分维保技术研究与应用(HFXMLZ-PC1101)。

量,没有根据具体品质指标变化来研究用冰量。本实验通过研究不同用冰量对鲫鱼品质和货架期的影响,结合贮运实际情况,找出贮运最佳用冰量,避免盲目过量添加而增大运输成本,或添加不足造成产品腐败变质情况的发生。在此基础上,研究鲫鱼在贮藏过程中挥发性盐基氮(TVB-N)值的反应动力学,结合 Arrhenius 方程,建立鲫鱼贮藏期预测模型,为鱼类的贮藏、运输等的研究提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

鲜活鲫鱼 由中海油配餐公司提供,鱼体大小为(250±5)g,体长(24±1)cm,在实验室击毙后,去鳞、去鳃、去内脏,用水洗净筛干后,分别将鱼装入聚乙烯保鲜袋中;硼酸 天津市北方天医化学试剂厂;氧化镁 天津金汇太亚化学试剂有限公司;盐酸 天津市化学试剂一厂;甲基红 北京北化福瑞科技有限公司;次甲基蓝 上海思域化工科技有限公司;乙醇 天津市福晨化学试剂厂;冰块 1.5cm×1.5cm×1.5cm 实验室自制;氢氧化钠 天津市化学试剂一厂,以上试剂均为分析纯。

K9840 型凯式定氮仪 济南海能仪器有限公司;85-1C 型磁力搅拌器 上海金鹏分析仪器公司;AB204-N 型电子分析天平 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;FK-A(JJ-2)型组织捣碎机 金坛市晶玻实验仪器厂;EL20 型 pH 计 上海智中实验室设备有限公司;TA.XT Plus 型物性仪 英国 Stable Micro System 公司;SHD-250 型高低温试验箱 上海一实仪器设备厂。

1.2 实验方法

1.2.1 用冰量确定方法 在 5℃ 的环境温度下,分别用不同的用冰量(50%、100%、150%、200%,以鱼体质量为基准)以一层鱼一层冰的方法冰藏鲫鱼,每天对其进行感官评价并检测鲫鱼的挥发性盐基氮(TVB-N)值、pH 及质构的弹性。研究中的货架期取两个指标达到临界值的最小储藏期。TVB-N 限量值不能高于 20mg/100g^[6],感官评分临界值为 50。

1.2.2 货架期加速实验方法 置于 15、25、35℃ 条件下贮藏,定时取样进行感官、理化及质构测定(其中感官品质主要对体表、气味、眼球、肉质进行评分;理化指标主要测量 pH 和 TVB-N;感官评价客观指标主要测定弹性)。

1.2.3 预测模型建立 化学反应动力学模型已经在食品加工和贮藏中广泛的应用。大多数与食品质量有关的品质变化都遵循 0 级或 1 级反应^[7],动力学方程分别表示为:

零级反应: $A = A_0 - Kt$ 式(1)

一级反应: $A = A_0 \exp(-Kt)$ 式(2)

式中, A_0 、 A 表示初始品质和 t 时间后的品质; K 为反应速率常数,单位 (mg/100g)·h⁻¹ (零级),h⁻¹ (一级); t 为时间,单位 h。

通过各温度下 TVB-N 值随贮存时间的变化规律,得到 TVB-N 的反应动力学级数,通过回归分析,得到 TVB-N 的反应动力学速率常数。

Arrhenius 公式常用来描述温度决定条件下的反应速率常数 k 与温度的关系:

$k = k_0 \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right)$ 式(3)

式中, k_0 -指前因子(又称频率因子) Ea -活化能; T -绝对温度,K; R -气体常数,8.314J/(mol·K), k_0 和 Ea 都是与反应系统物质本性有关的经验常数。

将式(3)带入式(1)且变形可得:

$t = \frac{A-A_0}{k_0} \exp\left(\frac{Ea}{RT}\right)$ 式(4)

将通过对设定温度下的反应速率常数 k 和其对应的温度 T 的线性拟合,得到 TVB-N 的反应活化能 Ea ,指前因子 k_0 ,以及品质起始值和品质终点值带入式(4)。

1.2.4 预测模型评价 评价模型常采用相对误差(RT)、偏差度(BF)、准确度(AF)、对模型的拟合度好坏进行评价^[8],即

$BF = 10^{\frac{\sum \lg\left(\frac{x_1}{x_0}\right)}{n}}$ 式(5)

$AF = 10^{\frac{\sum \left| \lg\left(\frac{x_1}{x_0}\right) \right|}{n}}$ 式(6)

$RT = \frac{X_1 - X_0}{X_0} \times 100\%$ 式(7)

式中, x_1 和 x_0 分别为预测值和实测值的预测值, n 为测定重复数

验证实验的 RT 值越小,且当 AF 和 BF 越接近 1,说明模型精确性越高。

1.2.5 测定方法

1.2.5.1 TVB-N 的测定 采用 SC/T 3032-2007 水产行业标准中水产品中挥发性盐基氮的测定方法,用半微量凯氏定氮法进行测定^[9]。

1.2.5.2 pH 测定 取绞碎的鲫鱼背部肌肉 10.00g 加入烧杯,加蒸馏水至 100mL,在混合器上混匀 0.5h,用 pH 计进行测定,重复三次,取平均值。

1.2.5.3 感官评定 选用由 10 名经过培训的评价员,分别对肉样的体表、气味、眼球、肉质进行感官评定^[10],总分为 100 分,四项分别各占 25%,取 10 人评分结果的平均值作为最终结果。具体判定标准见表 1。

1.2.5.4 质构弹性测定 取其背部肌肉处理成 2.0cm

表 1 鲫鱼感官评定标准
Table 1 Sensory evaluation standard of crucian carp

评价指标(分)	体表	气味	眼球	肉质
20~25	有光泽,无粘液,肛门正常	正常	眼球饱满,角膜光亮透明	紧密,弹性良好或僵硬
11~19	光泽较差或有粘液,肛门微突出	稍有异味	眼球平坦,角膜暗淡或微浑浊	组织尚紧密,弹性稍差但不软
0~10	光泽差,粘液多,肛门明显突出	有异味	眼球凹陷,角膜浑浊或发糊	肌肉纤维模糊,弹性差并发软

表2 质构仪测定实验参数

Table 2 Experimental determination parameters of texture analyzer

参数名称	测定模式	探头	测试前速度	测试速度	测试后速度	测试距离
数值	压缩模式	P/0.5s	4.0mm/s	2mm/s	2mm/s	4mm

×2.0cm×1.0cm,置于物性仪上测定。所用探头及测定参数见表2,弹性参数依据蒋予箭^[11]定义方法。

1.2.5.5 数据处理 采用 Excel2010 绘图和方差分析。

2 结果与分析

2.1 用冰量对鲫鱼品质的影响

2.1.1 用冰量对鲫鱼 TVB-N 值的影响 TVB-N 是指动物性食品在贮藏过程中,由于肌肉中内源性酶和细菌的共同作用,蛋白质分解而产生的氨以及氨类等碱性含氮物质。由图1可知,不同用冰量下的鲫鱼 TVB-N 值随着贮藏时间的延长均呈上升趋势,且差异显著($p < 0.01$)。用冰量越大,同一时间检测的 TVB-N 值越小,冷藏用冰量对鲫鱼 TVB-N 变化有显著影响($p < 0.01$)。

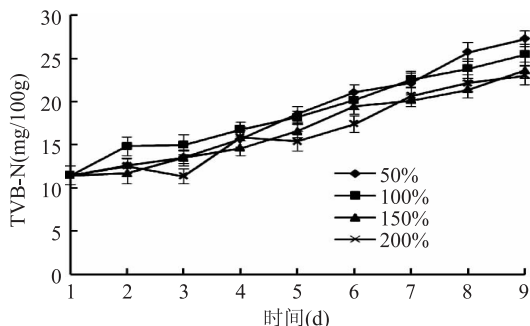


图1 不同用冰量下鲫鱼 TVB-N 值的变化

Fig.1 TVB-N change of crucian carp under different amount of ice

2.1.2 用冰量对鲫鱼感官品质的影响 由图2可知,不同用冰量下的感官评分随着贮藏时间的延长逐渐降低,且差异显著($p < 0.01$),且同一时间不同用冰量下感官评分差异显著,但不同150%与200%冰量下,鲫鱼的贮藏前期阶段差异不显著($p > 0.05$),然而在贮藏后期阶段用冰量为200%与150%下的感官品质明显优于50%与100%的用冰量,可见用冰量为150%与200%的保鲜效果良好。

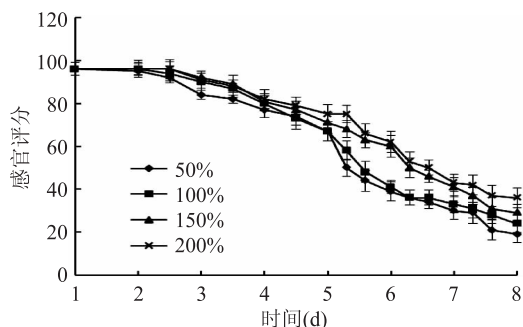


图2 不同用冰量下鲫鱼的感官评分变化

Fig.2 Sensory scores change of crucian carp under different amount of ice

2.1.3 用冰量对鲫鱼 pH 的影响 由图3可知,不同用冰量下,鲫鱼的 pH 随着贮藏时间的延长均呈现先降低后升高,且差异显著($p < 0.01$)。在6d内,不同用冰量下 pH 差异不显著($p > 0.05$),为200%和150%的 pH 变化趋势较用冰量为50%和100%的平缓。与用冰量对鲫鱼 TVB-N 值、感官评价的影响相比,冷藏用冰量对鲫鱼 pH 变化影响明显减弱。

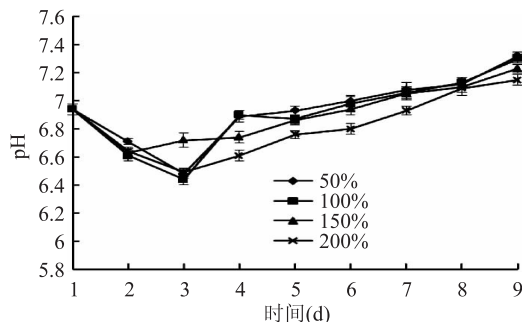


图3 不同用冰量下鲫鱼的 pH 变化

Fig.3 pH value change of crucian carp under different amount of ice

2.1.4 用冰量对鲫鱼质构的影响 评价鱼肉弹性的方法有感官评价法和质构测定法。由图4可知,不同用冰量下,随着贮藏时间的延长,弹性数值均呈先升高后降低的变化趋势,且差异显著($p < 0.01$)。在2d内,100%、150%、200%冰量下弹性差异不显著($p > 0.05$)。这与鱼体死后进入僵直期,鱼体组织变硬,僵直期过后硬度随之降低,肌肉组织逐渐变软,失去固有的弹性有关。

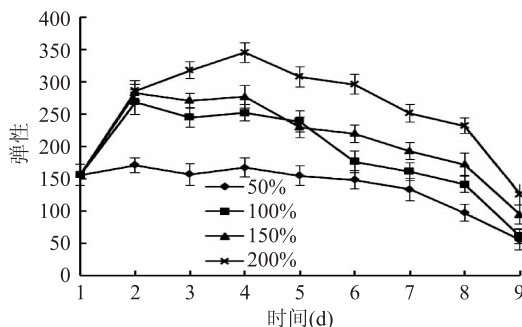


图4 不同用冰量下鲫鱼的弹性变化

Fig.4 Elasticity change of crucian carp under different amount of ice

2.1.5 用冰量对货架期的影响 由图5可知,随着用冰量的增加鲫鱼货架期延长,与50%用冰量相比,100%、150%、200%下的用冰量货架期分别延长11.1、41.5、48.5h,且差异显著($p < 0.05$),而150%、200%下的用冰量货架期差异不显著($p > 0.05$)。

根据用冰量对鲫鱼品质的影响可知,在贮存期间,150%和200%用冰量鲫鱼总体品质要显著高于50%和100%用冰量($p < 0.05$),而150%和200%用

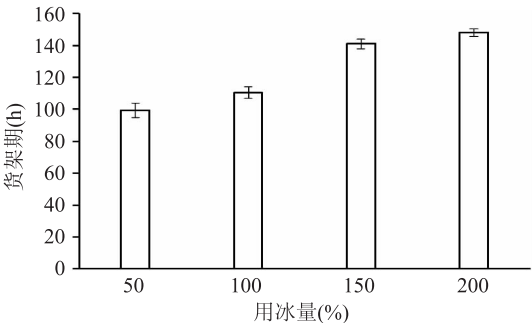


图5 不同用冰量下鲫鱼的货架期

Fig.5 Shelf life of crucian carp under different amount of ice
冰量下鲫鱼品质差异不显著($p > 0.05$)。结合实际鱼类配送周期和节约成本原则。综合考虑,选取 150% 为贮运最佳用冰量。

2.2 不同贮藏条件下鲫鱼的品质变化

TVB-N 值指标是鉴定鱼鲜度的经典指标。由图 6a 表明,在不同贮藏温度下,鲫鱼 TVB-N 值均随贮藏时间的延长而显著增加($p < 0.01$),主要原因是鱼肉中酶和微生物共同作用分解蛋白质,不断产生氨及胺类等碱性物质。还可看出随着贮藏温度的升高,TVB-N 值增加迅速,主要原因是由于低温抑制了鱼肉中微生物的繁殖和的活性,进而抑制了微生物和酶对鱼肉中蛋白质的降解和腐败作用。因此在 5℃ 贮藏中的 TVB-N 变化比 15、25、35℃ 慢得多。

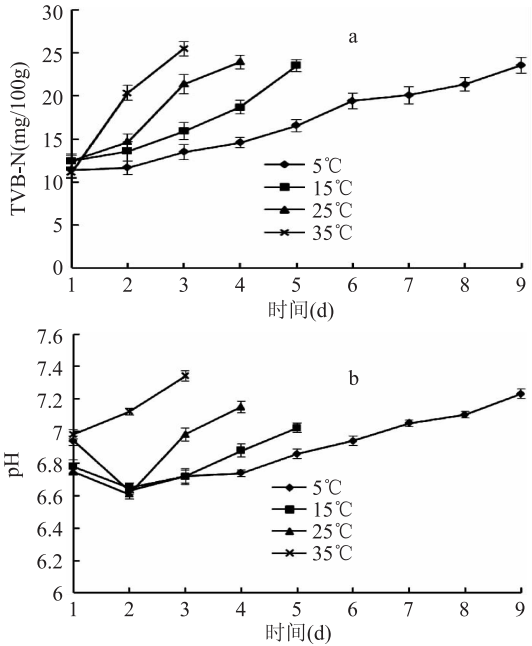


图6 不同贮藏温度下鲫鱼 TVB-N 和 pH 变化
Fig.6 TVB-N and pH value change
of crucian carp under different storage temperature

pH 是鉴定鱼鲜度的重要参考指标。如图 6b 可知,在不同贮藏温度下,鲫鱼 pH 均呈先降低后上升的趋势,且随贮藏温度的升高,pH 变化越剧烈。一般活鱼肌肉的 pH 为 7.2~7.4,呈略碱性,鱼体死后,随着糖降解和乳酸的生成,pH 将迅速下降。随后在酶和微生物的作用下,生成碱性物质,使 pH 回升。

感官评价是快速评价鱼类鲜度的方法,方法简

易、应用广泛。由图 7a 可知,不同贮藏温度下鲫鱼感官评分均随贮藏时间的延长而减小。根据感官品质的临界值 50 分,在 5、15、25、35℃ 条件下鲫鱼分别贮藏至 6.4、4.2、3.8、1.6d,鱼肉已经失去食用价值。

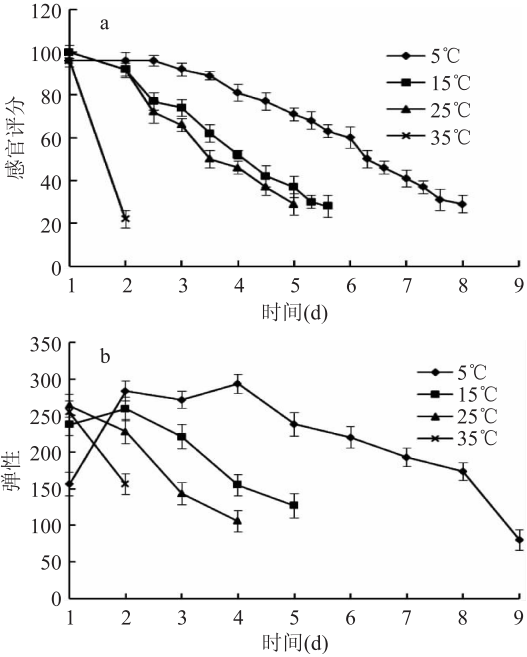


图7 不同贮藏温度下鲫鱼感官评分和弹性的变化
Fig.7 Sensory scores and elasticity change
of crucian carp under different storage temperature

由图 7b 可知,随着贮藏时间的延长,鱼肉的弹性会逐渐降低,贮藏温度越低,弹性的变化趋势越平缓。5℃ 冷藏鲫鱼,在 24h 时测得鱼肉弹性值变大,其原因可能是鱼进入死后僵硬期时,鱼体肌肉组织开始变硬。

2.3 冰鲜鲫鱼货架期预测

根据式(1)和式(2),在 5、15、25、35℃ 贮藏条件下可分别得到鲫鱼的 TVB-N 值在不同级数下反应速率常数和线性回归决定系数 R^2 统计于表 3。

表3 鲫鱼品质变化动力学参数
Table 3 The crucian carp quality changes
in kinetic model parameters

项目	反应级数	贮藏温度(K)	k	R^2
TVB-N	0 级	278	1.5955	0.9819
		288	2.7330	0.9418
		298	4.1220	0.9574
		308	7.1700	0.9735
		278	0.0966	0.9815
	1 级	288	0.1595	0.9759
		298	0.2340	0.9579
		308	0.4137	0.9347

经分析发现,0 级整体的 R^2 较大则说明总体线性关系较好^[12],因此,TVB-N 动力学方程能级选择 0 级 k 。

以不同贮藏温度倒数(1/T)为横坐标,反应速率对数值(lnk)为纵坐标作图,结合式(3)计算得到鲫

鱼 TVB-N 的反应动力学活化能 E_a 为 35kJ/mol , k_0 指前因子为 5.94×10^6 , 反应速率常数 k 与温度 T 的关系为:

$$\ln k = -4208.5/T + 15.599 \quad (R^2 = 0.9957) \quad \text{式(5)}$$

一般化学反应的活化能在 $40 \sim 400\text{kJ/mol}$, 活化能的大小反映了温度对反应速率的影响程度, 活化能越小说明该变化越容易发生^[13]。鲫鱼 TVB-N 的反应动力学活化能为 35kJ/mol , 说明鲫鱼品质很容易发生变化。

实验中检测到鲫鱼样品的初始品质指标 TVB-N 值分别为 $11.94\text{mg}/100\text{g}$, 取品质指标的终点值为 $20\text{mg}/100\text{g}$, 结合鲫鱼的 Arrhenius 反应动力学方程的 E_a 值和 k_0 值得到 TVB-N 的货架期预测模型:

$$t = 1.357 \times 10^{-6} e^{4209.77/T} \quad \text{式(6)}$$

在温度为 $7, 18, 32^\circ\text{C}$ 的贮藏条件下对贮藏期预测模型进行验证。经验证实验数据计算得, RT 为 8.89% , AF 为 1.08 , BF 为 0.98 均属于可接受范围^[8], 因此, 本预测模型适合预测 $5 \sim 35^\circ\text{C}$ 条件下冰鲜鱼的货架期。

3 结论

3.1 用冰量对鲫鱼品质有显著影响; 随着用冰量的增加, 鲫鱼货架期增幅变缓, 结合实际贮运时间和成本考虑, 选择 150% 为最佳用冰量。

3.2 不同的贮藏温度对冰鲜鲫鱼的品质变化影响较大, 越低温有越利于鲫鱼保持较好的品质。因此选择 5°C 贮运。

3.3 构建了鲫鱼 TVB-N 为指标建立的鲫鱼品质预测模型。经过实验验证, 预测结果可靠, 此模型适用于 $5 \sim 35^\circ\text{C}$ 下冰鲜鲫鱼贮藏期预测。

参考文献

[1] Mcmeekin T, Bowman J, Mellefont L, et al. The future of

predictive microbiology: Strategic research, innovative applications and great expectations [J]. International Journal of Food Microbiology, 2008, 128(1): 2-8.

[2] 彭增起, 刘承初, 邓尚贵. 水产品加工学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2010: 11.

[3] Dilip J, Syed M, Pankaj P, et al. Development of mathematical model for cooling the fish with ice [J]. Journal of Food Engineering, 2005(71): 324-329.

[4] Napawan K. Theoretical, experimental and computer model for package R-value using regular ice and dry ice [D]. Michigan State University, 2003: 36-41.

[5] 吴金国, 许钟, 杨宪时. 冰鲜鱼贮运过程中耗冰量估算模型的建立与验证[J]. 中国水产科学, 2010, 17(6): 1335-1338.

[6] GB3733-2005, 鲜、冻动物性水产品卫生标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.

[7] 王璋, 许时婴, 江波, 等. 食品化学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2003: 853-855.

[8] Ole M, Paw D. Development and validation of an extensive growth and growth boundary model for Listeria monocytogenes in lightly preserved and ready-to-eat shrimp [J]. Journal of Food Protection, 2009, 72(10): 2132-2143.

[9] SC/T 3032-2007, 产品中挥发性盐基氮的测定[S]. 北京: 中国农业出版社出版, 2008.

[10] 姚磊, 孙云云, 罗永康, 等. 冷藏条件下鲫鱼鲜度与其阻抗特性的关系的研究[J]. 肉类研究, 2010(8): 21-25.

[11] 蒋予箭, 周雁, 蒋家新. 鱼肉弹性测定方法的研究[J]. 水产科学, 2003, 22(3): 41-43.

[12] Laumh T 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.

[13] 崔正琴, 许钟, 杨宪时, 等. 大菱鲆冷藏过程中的鲜度变化与货架期[J]. 食品科学, 2011, 32(2): 285-289.

建立特色品牌市场 饮料机械潜力无限

我国饮料机械发展至今已步入国产化道路, 只要提高产品质量标准, 以市场为导向, 加大产品结构的调整力度, 创新科学技术, 加大新材料、新工艺的研发, 建立具有强大影响力的饮料机械特色品牌市场。饮料机械的未来市场还是具备恒久发展潜力的。

无菌化技术是饮料机械制造业技术装备攻关、开发的首选课题, 生产多样化成品包装设备是市场经济发展的需要, 高新控制技术的应用, 广泛应用机器人技术、机电一体化技术、智能化计算机技术的运用, 是我们努力的方向, 同时, 饮料包装加工机械业还要加强科研院校与制造单位的合作, 不断开发中小型企业需要的产品。

目前的饮料机械行业已经开始向中高档位次进阶, 由以前传统的作坊式制造开始转向品牌性企业设计。名牌产品越来越受到新生的中产阶级消费者的欢迎。而国内发展思路的狭隘使得整个产业链无法延展, 难以形成系统化、序列化的发展。品牌意识的缺失使得国内的饮料机械行业诞生不了名牌企业和明星产品。多数企业只能代理国际品牌成为一个打工者, 在国内饮料机械业这一片广阔市场上成为配角。

我国饮料机械行业仍处于低端行列, 产业链很不成熟。国内市场对国外高端品牌的需求越来越大, 同时也反映了国产品牌的孱弱, 进入不了国内高端市场, 虽然目前国内饮料机械发展态势良好, 但竞争的层次还比较低, 量变何时引发质变, 行业还缺乏一股真正的创新力量来推动这样一种层次上的跃升。

来源: 慧聪食品工业网