

冻藏罗非鱼片品质变化及其货架期预测模型的建立

姜元欣^{1,2}, 叶文捷¹, 江虹锐¹, 赵谋明¹, 刘小玲¹

(1. 广西大学轻工与食品工程学院, 广西南宁 530004) (2. 广西农业职业技术学院, 广西南宁 530004)

摘要: 本文分析了罗非鱼片在-18℃、-14℃和-10℃条件下贮藏的感官、微生物和理化等指标变化, 从中选择一个敏感指标用于货架期预测模型的建立。结果显示, 随着贮藏时间的延长, 冻罗非鱼片的菌落总数对数值缓慢增长, 在120 d时分别达到4.31 log(CFU/g)、4.76 log(CFU/g)和5.47 log(CFU/g), 均未达到国家规定的冻罗非鱼片菌落总数上限值。TVB-N值呈线性上升, 分别在60 d、80 d和120 d降至二级鲜度13 mg/100 g; TBA值逐渐升高, 但各实验组间反应速率差异不显著。冻罗非鱼片的感官评分逐渐下降, 但在贮藏末期仍保持着较好的感官品质。随贮藏温度越低, 品质指标衰变越缓慢。运用Pearson相关系数对各品质指标进行分析, 确定敏感指标为TVB-N, 结合拟合优度分析结果判断TVB-N指标的变化符合零级反应。应用Arrhenius方程构建贮藏温度(T)与反应速率(k_a)间的动力学方程, 并以此为基础, 推导得到恒定冷链温度条件下冻罗非鱼片货架期预测模型。在-10℃和-14℃下评价货架期预测模型可靠性, 能够准确预测冻罗非鱼片的品质随温度的变化情况。

关键词: 罗非鱼片; 冻藏; 货架期; 预测模型

文章编号: 1673-9078(2017)10-96-104

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2017.10.015

Predictive Modeling for Monitoring the Quality Change and Shelf-life of Frozen Tilapia Fillets in Cold-chain

JIANG Yuan-xin^{1,2}, YE Wen-jie¹, JIANG Hong-rui¹, ZHAO Mou-ming¹, LIU Xiao-ling¹

(1. College of Light Industry and Food Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

(2. Guangxi Vocational and Technical College of Agriculture, Nanning 530004, China)

Abstract: This study examined the quality change as well as the sensitive index of frozen tilapia fillets stored at -18℃, -14℃, -10℃, according to the results of sensory, microorganism and physicochemical index. The results showed that the total plate count of numerical values rising slowly with the prolongation of storage time, and reached to 4.31 log(CFU/g), 4.76 log(CFU/g), 5.47 log(CFU/g), respectively at 120 days when stored at -18℃, -14℃, -10℃. It did not reach the national limit of the total number of frozen tilapia fillets. Total volatile basic nitrogen (TVB-N) values rose linearly and reduced to 13 mg/100 g at 120 d, 80 d, 60 d, respectively. Thiobarbituric acid (TBA) value increased gradually but there were no significant differences amongst groups. The sensory quality of frozen tilapia fillets gradually decayed with storage time, but maintained a good sensory quality at the end of storage, and the lower the temperature of freezing storage had, the slower the quality decayed. According to Pearson's correlation coefficient, TVB-N was the sensitive index and its change was accordance with zero order reaction when combining with the Goodness-of-fit analysis and Residual sum of squares (RSS). Using Arrhenius equation to build dynamic equation between storage temperature (T) and the reaction rate (k_a), the shelf-life prediction model of frozen tilapia fillets in cold-chain logistics was built. It has proved that this model can accurately predict the shelf life of frozen tilapia fillets at -14℃ and -10℃.

Key words: frozen tilapia fillets; cold-chain; shelf-life; prediction model

冷冻罗非鱼片以其低脂高蛋白、肉质鲜美和烹饪方便等特点逐渐受到消费者的青睐。在加工储藏运输

收稿日期: 2017-04-11

基金项目: 南宁市科技攻关项目 (20153142); 广西自然科学基金重大项目 (2016GXNSFEA380003)

作者简介: 姜元欣 (1980-), 男, 在读博士研究生, 研究方向: 农产品保鲜与加工研究

通讯作者: 刘小玲 (1972-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 水产加工理论与技术

过程中, 冷冻贮藏能够有效抑制水产品中微生物生长, 延缓蛋白质降解和脂肪氧化等化学反应的发生^[1-3], 但冷冻罗非鱼片在贮藏、运输和销售的过程中存在外部环境不稳定 (特别是温度波动) 的现象, 导致产品最终货架期与产品所标注保质期不符, 存在较大的食品安全隐患。探寻冻罗非鱼片冷链过程中的温度变化规律, 并建立变温下的货架期预测模型, 对于预测其剩余货架期具有实际应用价值。其中, 贮藏温度的高低是影响冻罗非鱼片剩余货架期长短的关键因素, 为建

立变温下的货架期预测模型, 本文先对在变温区间的恒温条件下的冷冻鱼片品质变化加以分析, 并建立在恒温冷藏下的货架期预测方程。

目前, 国内外学者对建立水产品货架期预测模型所依据的主要原理为化学动力学和微生物生长动力学。前者适用于采用理化指标和菌落总数建模, 后者适用于采用菌落总数和特定腐败菌建模^[4]。李鹏鹏^[5]等通过恒温(0℃、5℃和10℃)贮藏实验, 根据真空包装罗非鱼菌落总数、挥发性盐基氮及硫代巴比妥酸值指标值, 通过一级反应方程式和阿伦尼乌斯方程, 建立其动力学预测模型。李伟清^[6]等采用即食扇贝柱敏感指标 TVB-N 值, 通过阿伦尼乌斯公式计算, 建立起即食扇贝柱在 4℃和 15℃的货架期预测模型。Theofania Tsironi^[7]等分别用 Baranyi 模型、Arrhenius 方程建立了气调包装乌颊鱼腐败菌的初级、次级模型, 并验证其在 0℃~15℃、20%~80% CO₂ 浓度范围内的准确性。Paw Dalgaard^[8]以包装鳕鱼的特定腐败菌生长(SSO)为依据, 以 Gompertz 模型、Baranyi 模型为工具建立了特定腐败菌动力学初级模型。国内外对于水产品冷藏条件下的品质变化和货架期预测研究的报道较多, 而对水产品冷冻条件下货架期预测模型的建立研究鲜少。

本研究通过测定低温贮藏下冻罗非鱼片品质随时间延长的变化, 指标包括感官评价、TVB-N、TBA、水分相态和菌落总数等。分析各品质指标变化规律和敏感程度, 确定其敏感指标。以敏感指标为依据建立其动力学货架期模型, 并构建恒定温度下冻罗非鱼片剩余货架期预测模型。该模型针对冷冻罗非鱼片的货架期预测, 有助于企业建立其在冷链物流运输产品货架期预测模型, 并利用模型指导合理控制冷链条件控制, 合理确定货架期和销售方案, 减少不必要的经济损失。同时也为其他冷冻水产品的品质变化和货架期预测模型的研究提供一定参考。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

1.1.1 材料与试剂

冷冻罗非鱼片, 委托广西南宁百洋食品有限公司代加工。鱼片经剖片、剥皮、发色、消毒、漂洗和冻结后, 采取独立真空包装。包装好的鱼片分别置于-18℃、-14℃和-10℃条件下冷冻贮藏。

营养琼脂(NA)、氯化钠、硼酸、氢氧化钠、氧化镁、甲基红、次甲基蓝、溴甲酚绿、盐酸、三氯乙

酸、2-硫代巴比妥酸和无水乙醇, 均为国产分析纯试剂。

1.1.2 仪器与设备

BC/BD-102HT 卧式冷藏冷冻转换柜, 青岛海尔特种电冰柜有限公司; BCD-279 直冷式冷藏冷冻箱, 德国西门子; GI80TW 立式自动压力蒸汽灭菌器, 致微(厦门)仪器有限公司; SW-CJ-IFD 洁净工作台, 苏净集团苏州安泰空气技术有限公司; DNP-9272 电热恒温培养箱, 上海精宏实验设备有限公司; SCAN1200 菌落计数仪, INTERSCIENCE 公司; SKD-800 自动凯氏定氮仪, 上海沛欧分析仪器有限公司; 722N 可见分光光度计, 上海菁华科技仪器有限公司; Micro MR 20-025V-I 核磁共振成像分析仪, 苏州(上海)纽迈电子科技有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 感官评价

感官评价小组由 10 名评定人员组成, 每名评定人员根据表 1 的标准对冻品及其解冻(常温自然解冻 5 h)后的色泽、气味、组织形态和肌肉弹性进行评分, 取平均值作为评定结果。各项目分值分为 8~10 分、6~8 分、4~6 分、2~4 分和 0~2 分 5 个评分区间, 分别表示冻罗非鱼片品质处于好、较好、一般、较差和差 5 个等级。感官评分等级为较差时即达到消费者感官接受度的临界值。

1.2.2 微生物检验

参照 GB 4789.2-2010 菌落总数测定^[9]。

1.2.3 挥发性盐基氮(TVB-N)测定

参考 GB/T 5009.44^[10]。

1.2.4 TBA 值的测定

准确称取 5 g 绞碎并混合均匀的样品, 加入 15 mL 20%三氯乙酸(TCA)溶液, 均质 1 min, 再加入 10 mL 20%三氯乙酸(TCA)溶液, 静置 60 min, 4000 r/min 离心 10 min; 过滤, 滤液用蒸馏水定容至 50 mL, 摇匀后吸取 5 mL 定容后的溶液加入锥形瓶中, 再加入 0.02 mol/mL 硫代巴比妥酸溶液 5 mL, 沸水浴反应 20 min; 取出, 流动冷水冷却。在 532 nm 处测量吸光度值 A。以蒸馏水作为空白对照。

1.2.5 水分迁移的测定

测定前取解冻后的鱼脊背肌肉 2×2×1 cm³, 称重, 放入测定管中, 室温下静置 30 min, 以消除低温带来的误差。采用核磁共振成像分析仪测定样品 T₂ 弛豫时间, 测定条件: TW 3000; NS 4; NECH 3000, 平行测定 3 次, 取其平均值。

表 1 冻罗非鱼片冻结及解冻后的感官评价评分标准

Table 1 The sensory evaluation standard of frozen and thaw tilapia fillets

分值	冻品	解冻后			
		色泽	气味	组织形态	肌肉弹性
8~10	冰衣覆盖均匀， 无干耗	色泽正常， 肌肉切面有光泽	故有气味清新	组织致密， 纹理清晰	有弹性， 压后凹陷立即消失
6~8	冰衣覆盖均匀， 无明显干耗	色泽正常， 肌肉切面有光泽	故有气味较清新	组织紧密， 纹理较清晰	有弹性， 凹陷较快消失
4~6	冰衣覆盖较均匀， 稍有干耗	色泽正常， 肌肉切面略有光泽	故有气味较清新， 略有异味	组织不松散	较有弹性， 凹陷较慢消失
4~2	冰衣覆盖较不均匀， 干耗较明显	色泽略不正常， 肌肉切面无光泽	故有气味消失， 有腥臭味	组织局部松散	略有弹性，凹陷消失慢
0~2	冰衣覆盖不均匀， 干耗明显	色泽不正常， 肌肉切面无光泽	有强烈腥臭味	组织松散	无弹性，凹陷不消失

1.2.6 货架期预测模型的构建

采用皮尔逊相关系数分析各品质指标间的相关性，确定敏感指标。对敏感指标值进行曲线拟合并分析，建立时间与指标的反应方程式，得到反应速率常数 k_a 。通过 $\ln k_a$ 对温度倒数 $1/T$ 的关系作阿伦尼乌斯曲线推导其活化能 E_a 、指前因子 A ，求其 Arrhenius 方程。Arrhenius 方程 (式 4) 能够反映反应速率与贮藏温度间的关系，因此，通过给定终点指标值以及贮藏温度，即能得到冷冻罗非鱼片贮藏时间，进而预测其货架期。

$$Q = Q_0 + k_a t \quad (1)$$

$$Q = Q_0 \exp(k_a t) \quad (2)$$

$$Q = at^2 + bt + Q_0 \quad (3)$$

式中： Q -样品贮藏第 t 天品质指标值； Q_0 -样品初始指标值； k_a -样品品质变化速率； t -样品贮藏时间； a 、 b -拟合系数常数。

$$k_a = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

式中： k_a -样品品质变化速率； A -指前因子； E_a -活化能，单位为 kJ/mol ； R -气体常数， $8.3144 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ ； T -绝对温度，单位为 K 。

由上述式子共同推导，可建立恒定冷链温度条件下冷冻罗非鱼片货架期预测模型。

1.2.7 数据处理与分析

采用 Excel 2010 和 Origin 8.0 软件进行数据处理与作图，并做方差分析。采用 SPSS 统计软件进行统计学分析，包括显著性差异分析 (显著性差异水平 $p < 0.05$) 和因子分析等。

2 结果与讨论

2.1 冷冻罗非鱼片的感官评价变化

分别对不同温度 ($-18\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $-14\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $-10\text{ }^\circ\text{C}$) 下贮藏的冻罗非鱼片的冻品质量及其解冻后的色泽、气味、组织形态和肌肉弹性等项进行感官评分，结果如图 1。

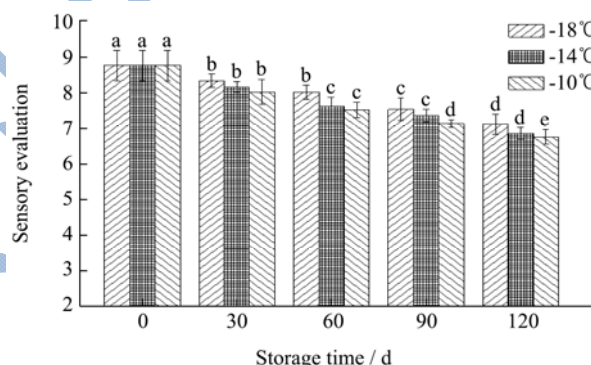


图 1 冷冻罗非鱼片贮藏期间的感官评价

Fig.1 The sensory evaluation of frozen tilapia fillets during frozen storage

由图可知，随着冻藏时间的延长，三组不同温度下贮藏的冻罗非鱼片的感官评分均下降，其中， $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 贮藏的冻罗非鱼片感官下降最明显。冻罗非鱼片的感官评分初始值为 8.60 分， $-14\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 组的感官评分在 60 d 时开始与 $-18\text{ }^\circ\text{C}$ 组出现差异 ($p < 0.05$)， $-14\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 组感官评分下降显著； $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 组在 90 d 时与 $-14\text{ }^\circ\text{C}$ 组出现差异 ($p < 0.05$)， $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 组感官评分下降显著。在贮藏的终点， $-18\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $-14\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 样品感官评分分别为 7.12 分、6.86 分和 6.76 分，分别下降了 17.2%、20.2% 和 21.4%。表明较低的贮藏温度 ($-18\text{ }^\circ\text{C}$) 更有利于冻罗非鱼片感官特性的保持。

2.2 贮藏过程冷冻罗非鱼片的微生物变化

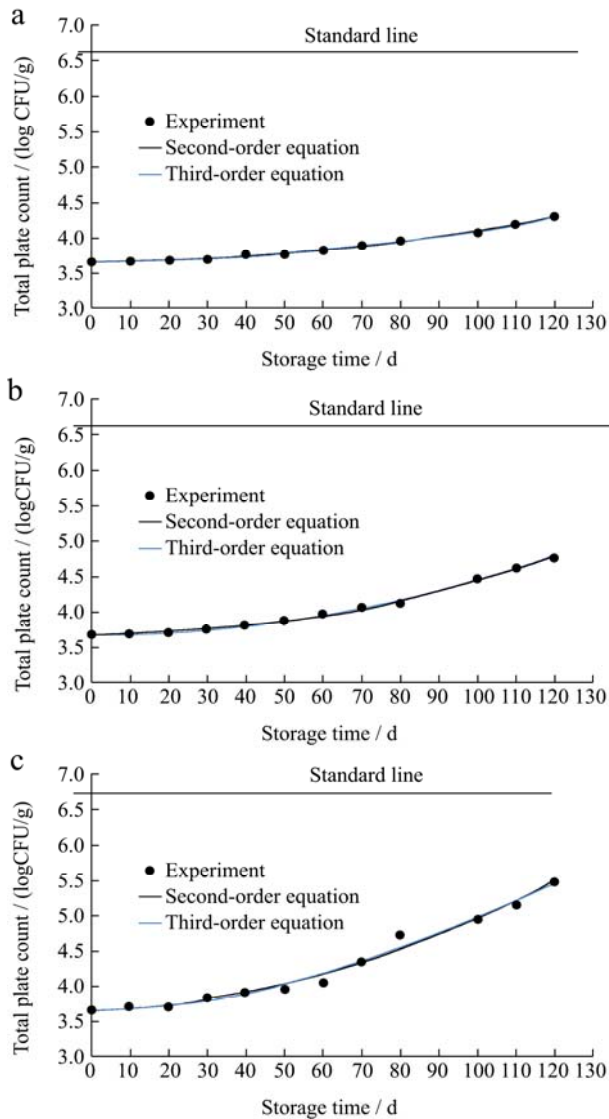


图2 低温贮藏冻罗非鱼片菌落总数变化

Fig.2 Changes in total plate count of frozen tilapia fillets during frozen storage

注: a, -18 °C; b, -14 °C; c, -10 °C。

冻罗非鱼片在不同冻藏温度下的菌落总数变化如图2所示。冻罗非鱼片菌落总数初始值为3.66

log(CFU/g)。三个实验组的菌落总数在贮藏过程中均呈上升趋势。与-18 °C和-14 °C组相比, -10 °C组菌落总数的增长速度在贮藏中期率先加快, 贮藏末期时达到5.47 log(CFU/g), -18 °C和-14 °C贮藏末期菌落总数分别为4.31 log(CFU/g)和4.76 log(CFU/g), 相比-10 °C末期值低一个数量级。-10 °C组的菌落总数末期值最接近国家标准规定的冻罗非鱼片菌落总数上限 5×10^6 CFU/g^[14], 即6.70 log(CFU/g)。

分别对-18 °C、-14 °C和-10 °C样品的菌落总数测定值与贮藏时间进行多项式拟合, 结果如表2所示。由表可知, 三组样品菌落总数变化的二次线性拟合方程式的曲线拟合度较好, 其决定系数R²均大于三次线性拟合R²。可使用二次线性拟合曲线表达冷冻罗非鱼肉贮藏过程中菌落总数与贮藏时间的关系。

通过拟合曲线方程式计算得到三个实验组的货架期分别为269 d、200 d和158 d, 发现其预测值与冷冻鱼片常规货架期相比要短。原因可能是通常微生物生长曲线为“S”型曲线, 微生物数量在对数期后增长速度趋于缓慢^[15], 使用二次方程对对数期的微生物数量拟合度较好, 但不能很好地表征后期的微生物数量变化。

2.3 贮藏过程冷冻罗非鱼片挥发性盐基氮值(TVB-N)的变化

挥发性盐基氮, 即TVB-N, 是指水产品酶和细菌的作用下, 蛋白质降解产生的氨以及胺类等碱性含氮挥发性物质^[18]。其含量越高, 表明蛋白质降解的程度越高, 产品的新鲜度越低。因此, TVB-N值被作为判断水产品鲜度的重要指标之一, 被多数国家作为判定水产品鲜度的标准。GB 2733-2005规定, 淡水鱼的理化指标中, 挥发性盐基氮值指标不得高于0.20 mg/g。其中, 当挥发性盐基氮值低于0.13 mg/g时属于一级鲜度, 0.13~0.20 mg/g范围内为二级鲜度。

表2 基于冻藏冷冻罗非鱼片菌落总数变化的回归曲线拟合

Table 2 The curve fitting based on changes in total plate count of frozen tilapia fillets during frozen storage

温度/°C	拟合类型	方程	R ²
-18	二次线性	$y=(4.18271E-5)x^2+(2.75108E-4)x+3.66168$	0.99600
	三次线性	$y=(9.98135E-8)x^3+(2.39996E-5)x^2+0.00108x+3.65552$	0.99597
-14	二次线性	$y=(7.4049E-5)x^2+(3.30187E-4)x+3.67157$	0.99520
	三次线性	$y=(1.21018E-7)x^3+(5.24342E-5)x^2+0.0013x+3.6641$	0.99483
-10	二次线性	$y=(1.07523E-4)x^2+0.00225x+3.65322$	0.98016
	三次线性	$y=(-5.53939E-7)x^3+(2.06461E-4)x^2-0.0022x+3.6874$	0.97943

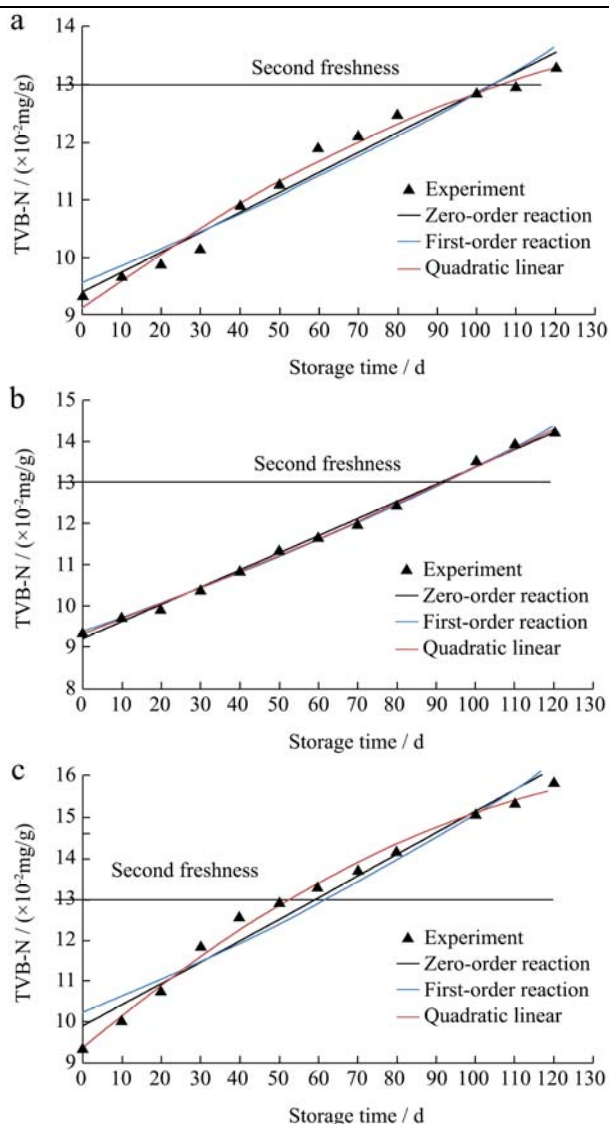


图3 低温贮藏冻罗非鱼片挥发性盐基态氮(TVB-N)值变化情况

Fig.3 Changes in TVB-N value of frozen tilapia fillets during frozen storage

注: a, -18 °C; b, -14 °C; c, -10 °C

冻罗非鱼片在-10 °C、-14 °C和-18 °C贮藏过程中

TVB-N 值的变化如图 3 所示。冻罗非鱼片 TVB-N 初始值为 0.0933 mg/g。该测定值与李婷婷^[15]测定的新鲜大黄鱼 TVB-N 初始值 0.092 mg/g 相近,与 Ojagh 等^[19]测定的虹鳟鱼 TVB-N 初始值 0.933 mg/g 相同。随着贮藏时间的增加,-10 °C、-14 °C和-18 °C下贮藏的冻罗非鱼片 TVB-N 值均显著上升($p<0.05$)。其中,-10 °C 下贮藏的冻罗非鱼片 TVB-N 值上升最明显,其 60 d 时的 TVB-N 值已达 0.1328 mg/g,鲜度由一级降至二级;-14 °C 下贮藏的冻罗非鱼片 TVB-N 值上升较快,在 80 d 时达到 0.1299 mg/g,可食用性降低;-18 °C 下贮藏冻罗非鱼片 TVB-N 值上升较为缓慢,在 120 d 时才达到 0.1327 mg/g。产生这一现象的原因为,在冻藏过程中,作为鱼肉中主要蛋白的肌原纤维蛋白发生了冷冻变性,表现为溶解性和粘度降低,ATP 酶活性减小,同时发生蛋白质分子聚集,使其空间立体结构发生变化。冻藏温度越接近鱼片冻结点,蛋白质冷冻变性程度越大,TVB-N 值变化越明显。

分别对-18 °C、-14 °C、-10 °C TVB-N 测定值与贮藏时间进行零级反应、一级反应和一元二次线性拟合,拟合结果如表 3,结合图 3 全面分析 TVB-N 值变化曲线拟合情况。在-18 °C和-10 °C 实验组中,TVB-N 值数据点分布具有外“凸”趋势,曲线拟合结果显示,与零级反应和一级反应拟合相比,二次线性拟合的数据离散程度最小,回归方程拟合优度最高(R^2 为 0.98180)。-14 °C 实验组三条拟合曲线与数据点的离散程度相似,拟合优度均比较理想, R^2 分别为:零级反应 0.99541、一级反应 0.97819、二次线性 0.99660。然而,从函数角度分析发现,-18 °C和-10 °C 组将分别于 190 d、168 d 时达到最大值 18.72 和 16.23,皆小于国标规定的 TVB-N 限量值,无法到达预测要求,从而确定其指标变化使用零级反应方程式表示。使用该反应方程式预测三个实验组的货架期分别为 306 d、258 d 和 193 d。

表 3 冻藏冷冻罗非鱼片 TVB-N 值变化的反应曲线拟合

Table 3 The curve fitting based on changes in TVB-N value of frozen tilapia fillets during frozen storage

温度/°C	拟合类型	方程	R^2
-18	零级反应	$y=0.03458x+9.40687$	0.96556
	一级反应	$y=10.1941\exp(0.00391x)$	0.94005
	二次线性	$y=(-1.32955E-4)x^2+0.05064x+9.1127$	0.98180
-14	零级反应	$y=0.04198x+9.18392$	0.99541
	一级反应	$y=9.49085\exp(0.00356x)$	0.97819
	二次线性	$y=(4.64254E-5)x^2+0.03636x+9.28664$	0.99660
-10	零级反应	$y=0.0523x+9.8927$	0.96641
	一级反应	$y=10.1941\exp(0.00391x)$	0.94005
	二次线性	$y=(-2.42687E-4)x^2+0.08172x+9.35575$	0.99183

2.4 贮藏期间冷冻罗非鱼片硫代巴比妥酸值

(TBA 值) 的变化

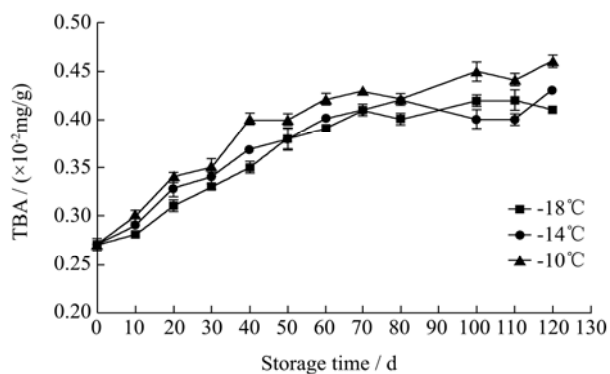


图4 低温贮藏冻罗非鱼片 TBA 值变化情况

Fig.4 Changes in TBA value of frozen tilapia fillets during frozen storage

冻罗非鱼片在不同温度冻藏过程中的 TBA 值变化如图 4 所示。鱼片 TBA 初始值为 0.27 mg/100 g，三组样品的 TBA 值均随着贮藏时间的延长呈上升的趋势。假设 TBA 值符合化学动力学零级反应，根据 1.2.6 式 4 拟合得到 -18℃、-14℃ 和 -10℃ 条件下冻罗非鱼片 TBA 值变化的反应速率分别为 0.0013、0.0012 和 0.0014，可知各实验组之间反应速率差异不显著 ($p>0.05$)，说明温度因素对冻罗非鱼片脂肪氧化的影响不明显。这可能因为在整个冻藏过程中，冻罗非鱼片脂肪氧化一直处于较低水平。陈文治等^[23]研究表明，罗非鱼肌肉的粗脂肪含量在 0.46%~0.86% 之间，为少脂肪鱼，其中不饱和脂肪酸含量仅为 221.06~371.89 mg/100 g，不饱和脂肪酸含量低，因此，不同贮藏温度之间的脂肪氧化变化情况区别不明显。

2.5 贮藏期间冷冻罗非鱼片水分相态的变化

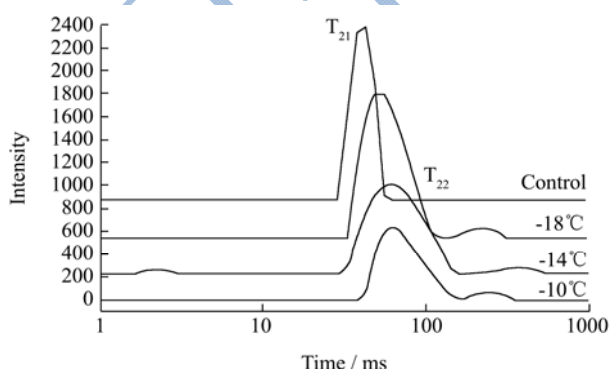


图5 不同温度贮藏 70 d 对罗非鱼片横向弛豫时间 (T_2) 曲线的影响

Fig.5 Effects of different temperatures on transverse relaxation time (T_2) of frozen tilapia fillets storage for 70 d

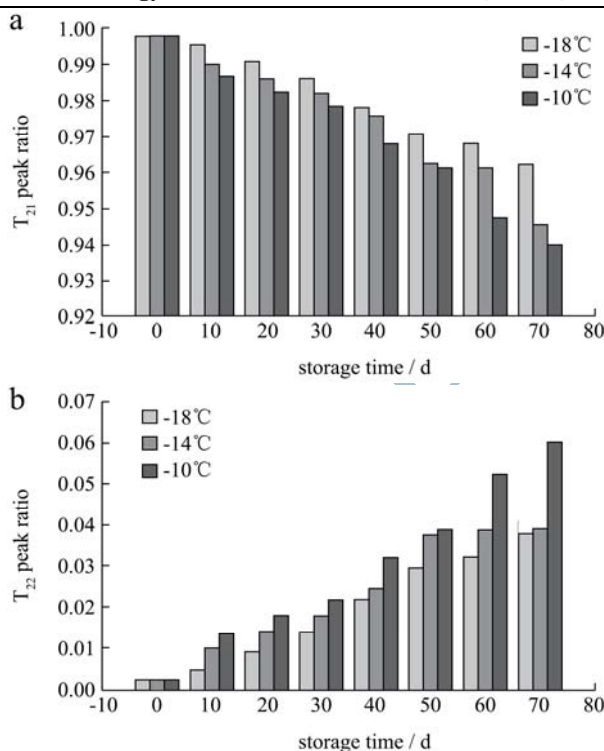


图6 不同冻藏温度下冻罗非鱼片 T_2 峰比例变化情况

Fig.6 Changes in peak ratio of frozen tilapia fillets during frozen storage at different temperatures

在低场核磁共振分析中通常利用横向弛豫时间 T_2 来分析食品中水分相态及其迁移情况。其中， T_{2b} 表示结合水，该部分水分子与肌蛋白亲水基团紧密结合，出峰时间为 1 ms~10 ms； T_{21} 表示不可移动水，存在于稠密肌纤维蛋白网络中，为鱼肉中水分的主要存在方式，出峰时间为 10 ms~100 ms； T_{22} 表示自由水，该部分水存在于肌原纤维蛋白外，仅受毛细管束缚力作用，出峰时间为 100 ms~1000 ms。冻罗非鱼片在不同恒温条件下贮藏 70 d 的 T_2 核磁共振光谱如图 5。图 6 为冻罗非鱼片 T_{21} 和 T_{22} 峰的峰面积比随贮藏时间变化情况。

图 5 中的对照组为 0 d 样 T_2 弛豫曲线，其并未在 100 ms~1000 ms 出现峰，这一现象与 Javier^[24]测定未冷冻鳕鱼肉的结果一致，说明冻罗非鱼片对照样水分分布与新鲜鱼片相近，保有较好品质。经过一段时间的冻藏，三个实验组的 T_{21} 出峰时间右移，分别在 49.82 ms、56.88 ms 和 64.94064 ms 到达峰顶点，说明随着时间的延长，肌原纤维蛋白中的水逐渐向肌原纤维蛋白外转移，这一现象可以用前文提到蛋白质变性及冰晶生长解释。且随着贮藏温度的升高，右移更明显，说明温度对鱼肉的水分分布有影响，温度越高，水分迁移速度越快。由图 6 可知，鱼肉 T_{21} 初始峰比例为 99.78%，表明鱼肉中的水分主要为不可移动水，主要分布于肌原纤维网络内。随着贮藏时间的增加， T_{21}

峰比例逐渐减少, T₂₂ 峰比例逐渐增加, 至贮藏末期分别变为 96.23%、94.53%和 93.97%, 说明鱼肉中的部分不可移动水转变为自由水, 贮藏温度越高, 转变部分越多。

2.6 恒定温度条件下冻罗非鱼片货架期预测模型的建立

2.6.1 恒温贮藏冷冻罗非鱼片各品质指标 Pearson 相关分析

在 Pearson 相关分析中, 用 r 表示各指标之间的相关性, 当|r|≤1 时, |r|值越大表示变量之间的相关性越强, 反之则越弱。相关系数右上角**表示两变量间的

相关系数 r 在 0.01 显著水平下显著相关^[25]。对冻罗非鱼片贮藏期间的 TVB-N 值、菌落总数、TBA 值指标进行数据分析, 得到 Pearson 相关系数如表 4 所示。结果表明, 各指标间的 Pearson 简单相关系数 r 绝对值都极其接近于 1, 说明各指标间相关性极高 (p<0.01)。其中, TVB-N 值、菌落总数和 TBA 值 3 个指标变量之间的 Pearson 相关系数都在 0.8 以上, 对应的 p 值都接近于 0, 表示 3 个指标具有极强的相关关系。其中, TVB-N 值与其余 2 个指标的相关系数均在 0.9 以上(正数表示正相关, 负数表示负相关), 相关性最强, 最能表现冻罗非鱼片在贮藏期间的品质变化情况, 最适合作为建立剩余货架期预测模型的敏感指标。

表 4 挥发性盐基氮与各指标之间的 Pearson 相关分析

Table 4 Analysis of pearson correlation between TVB-N and various indexes

指标	r			
	温度/°C	TVB-N	菌落总数	TBA
挥发性盐基氮	-18	1	0.920**	0.965**
	-14	1	0.972**	0.869**
	-10	1	0.913**	0.971**
菌落总数	-18		1	0.807**
	-14		1	0.746**
	-10		1	0.806**
硫代巴比妥酸	-18			1
	-14			1
	-10			1

注: **表示相关系数在 0.01 的显著水平下显著。

2.6.2 化学动力学模型的建立

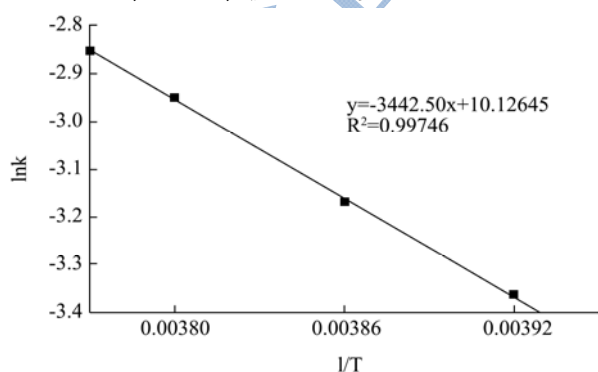


图 7 冻罗非鱼片 TVB-N 值反应速率随温度变化

Fig.7 TVB-N reaction rate of frozen tilapia fillets varies with temperature with time

三个实验组拟合方程品质变化速率对数 lnk 和温度倒数 1/T 作阿伦尼乌斯曲线 (图 7), 根据曲线斜率和截距求得其活化能 E_a=2.8×10⁴、指前因子 A=2.10×10⁴。代入 Arrhenius 方程, 得到环境温度 T 与 TVB-N 指标反应速率 k_a 之间的动力学模型方程式,

公式如下:

$$k_a = 2.10 \times 10^4 \exp\left(\frac{2.82 \times 10^4}{RT}\right) \quad (5)$$

式中: k_a-样品品质变化速率; R-气体常数, 8.3144 J/(mol·K); T-绝对温度, 单位为 K。

该方程的拟合情况为: RSS=1.08375E-4, MSE=1.08375E-4, 数据点和拟合曲线的变差所占比例极小, 同时 R²=0.99746, 说明曲线拟合优度相当高。

2.6.3 货架期模型的建立

由式 (1) 变形得冻罗非鱼片品质指标 TVB-N 的反应速率 k_a 与贮藏时间 t 之间的关系:

$$k_a = \frac{Q - Q_0}{t} \quad (6)$$

式中: k_a-样品品质变化速率; Q-样品贮藏第 t 天品质指标值, 单位为 mg/100 g; Q₀-样品初始指标值, 单位为 mg/100 g; t-样品贮藏时间, 单位为 d。

式 (5) 和式 (6) 相等, 移项, 得出冻罗非鱼片基于 TVB-N 指标的恒温货架期预测模型, 表达式如

下:

$$SL = \frac{Q - Q_0}{2.10 \times 10^4 \exp\left(\frac{2.82 \times 10^4}{RT}\right)} \quad (7)$$

式中: SL -冻罗非鱼片货架期, 单位为 d; Q -样品品质指标终点临界值, 单位为 mg/100 g; Q_0 -样品初始指标值, 单位为 mg/100 g; R -气体常数, 8.3144 J/(mol·K); T -绝对温度, 单位为 K。

对于货架期预测模型, 通常采用偏差度 B_f 和标准度 A_f 评价货架期预测模型的可靠性, 并用预测值与真实值作图比较描述其系统偏差。偏差度 B_f 表示预测值与实测值之间的波动大小, 标准度 A_f 表示预测值与实测值之间的差异性。偏差度 B_f 和标准度 A_f 的值越接近于 1, 表示模型的准确度越高。本研究选取 -10 °C 和 -14 °C 为验证温度, 以 20 d 为间隔, 测定冻罗非鱼片 TVB-N 真实值, 并与冻罗非鱼片恒温货架期预测模型 (式 7) 求得的预测测值比较, 计算器预测值与真实值直接的偏差度与准确度, 结合对比图分析其可靠性。

表 5 冻罗非鱼片 TVB-N 指标预测值的偏差度与准确度

Table 5 Predicted B_f and A_f of TVB-N indexes in frozen tilapia

fillets			
温度/°C	试验次数/n	B_f	A_f
-10	6	0.7883	2.2909
-14	6	1.0155	1.2493

表 5 显示冻罗非鱼片 TVB-N 值在 -10 °C 和 -14 °C 下预测值与真实值的偏差度与准确度, -14 °C 条件下的预测值与实测值基本重合, 预测值的偏差度为 1.0155, 准确度为 1.2493; -10 °C 条件下预测值均接近实测值, 偏差度为 0.7883, 准确度为 2.2909, 两个实验组的 B_f 和 A_f 均处于准确范围内。因此, 该货架期预测模型能够准确预测冻罗非鱼片处于恒定冻藏温度下的货架期。

3 结论

冷冻食品的货架期与其温度密切相关。低温冷冻贮藏的罗非鱼的各项指标随贮藏时间的延长而降低, 且温度越高, 降低的速率越快, 产品货架期越短。在各项指标中, 菌落总数、TVB-N 值和 TBA 值与冷冻鱼片的质量变化灵敏度最大。运用 Pearson 相关系数对各品质指标进行分析, 敏感指标为 TVB-N, 结合拟合优度分析结果判断 TVB-N 指标的变化符合零级反应。应用 Arrhenius 方程构建贮藏温度 (T) 与反应速率 (k_a) 间的动力学方程, 推导得到恒定冷链温度条件下冻罗非鱼片货架期预测模型为:

$$SL = \frac{Q - Q_0}{2.10 \times 10^4 \exp\left(\frac{2.82 \times 10^4}{RT}\right)}$$

经验证, 该货架期预测模型可靠性, 经预测, -10 °C 下货架期达到 168 d。可见, 冷链运输展示过程中, 温度回升至 -10 °C 可使其货架期显著降低。由此可见, 冷冻食品的温度监控很重要。有必要进一步进行变温下的货架期模型的建立, 以模拟真实流通体系的实际情况。

参考文献

- [1] 郑锐, 包建强. 不同冻藏温度下草鱼肉营养成分的变化研究 [J]. 湖南农业科学, 2010, 21: 102-104
ZHENG Rui, BAO Jian-qiang. Study on the changes of nutritional components of grass and fish in different frozen storage temperature [J]. Hunan Agricultural Sciences, 2010, 21: 102-104
- [2] 夏杏洲, 洪鹏志, 钟灿桦, 等. 不同温度冻藏对军曹鱼片品质的影响 [J]. 食品科学, 2010, 31(12): 239-243
XIA Xing-zhou, HONG Peng-zhi, ZHONG Can-hua, et al. Effects of frozen storage at different temperatures on the quality of fish fillets [J]. Food Science, 2010, 31(12): 239-243
- [3] 李泮生, 朱志伟, 阮征, 等. 不同温度冻藏对脆肉鲩鱼片品质的影响 [J]. 华南理工大学学报 (自然科学版), 2008, 36(7): 134-143
LI Bian-sheng, ZHU Zhi-wei, RUAN Zheng, et al. Effects of different temperature on frozen fish quality [J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition), 2008, 36(7): 134-143
- [4] 陈晓宇, 朱志强, 张小栓, 等. 食品货架期预测研究进展与趋势 [J]. 农业机械学报, 2015, 46(8): 192-199
CHEN Xiao-yu, ZHU Zhi-qiang, ZHANG Xiao-shuan, et al. Advances in research and development of food shelf life [J]. Journal of Agricultural Mechanization, 2015, 46(8): 192-199
- [5] 李鹏鹏, 关志强, 李敏, 等. 动力学模型预测真空包装罗非鱼的货架期 [J]. 食品工业科技, 2014, 35(20): 344-348
LI Peng-peng, GUAN Zhi-qiang, LI Min, et al. Dynamic model for predicting the shelf life of vacuum packed tilapia [J]. Food Science and Technology, 2014, 35(20): 344-348
- [6] 李伟青. 即食扇贝柱货架期动力学模型研究 [D]. 保定: 河北农业大学, 2012
LI Wei-qing. Study on the dynamic model of instantaneous scallops in shelf life [D]. Baoding: Hebei Agricultural University, 2012
- [7] Tsironi T, Stamatiou A, Giannoglou M, et al. Predictive modelling and selection of time temperature integrators for monitoring the shelf life of modified atmosphere packed

- gilthead seabream fillets [J]. LWT-Food Science and Technology, 2011, 44(4): 1156-1163
- [8] Dalgaard P. Qualitative and quantitative characterization of spoilage bacteria from packed fish [J]. Int. J Food Microbiol., 1995, 26: 319-333
- [9] GB 47892-2010,食品微生物学检验[S]
GB 47892-2010, Microbiological Examination of Food [S]
- [10] GB/T 5009.44-2003,肉与肉制品卫生标准的分析方法[S]
GB/T 5009.44-2003, Method for Analysis of Hygienic Standard of Meat and Meat Products [S]
- [11] 张李浩.冷冻罗非鱼微生物生长预测模型的建立[D].青岛:中国海洋大学,2012
ZHANG Li-hao. Study on microbial growth prediction model of frozen tilapia [J]. Qingdao: China Ocean University, 2012
- [12] Hassoun A, Karoui R. Monitoring changes in whiting (*Merlangius merlangus*) fillets stored under modified atmosphere packaging by front face fluorescence spectroscopy and instrumental techniques [J]. Food Chemistry, 2016, 200(9): 343-353
- [13] 李晶,王继华,崔迪,等.嗜冷菌适冷代谢机制的研究[J].哈尔滨师范大学自然科学学报,2007,23(5):88-91
LI Jing, WANG Ji-hua, CUI Di, et al. Study on the mechanism of cold-cooling and cold metabolism of *Psychrotrophic* bacteria [J]. Journal of Natural Science of Harbin Normal University, 2007, 23(5): 88-91
- [14] GB/T 21290-2007,冻罗非鱼片[S]
- [15] 李婷婷.大黄鱼生物保鲜技术及新鲜度指示蛋白研究[D].浙江:浙江工商大学,2013
LI Ting-ting. Study on biological preservation technology and freshness indicator protein of *Pseudosciaena crocea* [J]. Journal of Zhejiang Gongshang University, 2013
- [16] 潘文龙,谢晶,黎柳,等.河鲫鱼在不同贮藏温度下的货架期模型预测[J].食品工业科技,2014,35(16):312-317
PAN Wen-long, XIE Jing, LI Liu, et al. Prediction of shelf life model of *Crucian carp* at different storage temperatures [J]. Science and Technology of Food Industry, 2014, 35(16): 312-317
- [17] Goulas A E, Kontominas M G. Effect of salting and smoking-method on the keeping quality of chub mackerel (*Scomber japonicus*): biochemical and sensory attributes [J]. Food Chemistry, 2005, 93(3): 511-520
- [18] 王术娥.罗非鱼营养、挥发性成分及质构特性研究[D].武汉:华中农业大学,2010
WANG Shu-e. Study on nutrition, volatile components and texture characteristics of tilapia [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2010
- [19] Ojagh S M, Rezaei M, Razavi S H, et al. Effect of chitosan coatings enriched with cinnamon oil on the quality of refrigerated rainbow trout [J]. Food Chemistry, 2010, 120(1): 193-198
- [20] 荣建华,张子亮,谢淑丽,等.冷冻对脆肉鲩和草鱼肉围网结构和质构特性的影响[J].食品科学,2015,36(12):243-248
RONG Jian-hua, ZHANG Zi-liang, XIE Shu-li, et al. Effects of frozen on the structure and texture characteristics of frozen meat and grass meat [J]. Food Science, 2015, 36(12): 243-248
- [21] 吴雪丽.生物保鲜剂对扇贝保鲜效果的研究及货架期模型的建立与评价[D].保定:河北农业大学,2014
WU Xue-li. Study on the effect of biological preservatives on fresh-keeping of scallop and the establishment and evaluation of shelf-range model [J]. Baoding: Hebei Agricultural University, 2014
- [22] Sánchez-Alonso I, Moreno P, Careche M. Low-field nuclear magnetic resonance (LF-NMR) relaxometry in hake (*Merluccius merluccius* L.) muscle after different freezing and storage conditions [J]. Food Chemistry, 2014, 153(12): 250-257
- [23] 陈文治,郭忠宝,单丹,等.6种不同罗非鱼品种的肌肉营养成分分析[J].南方农业学报,2015,46(7):1303-1309
CHEN Wen-zhi, GUO Zhong-bao, SHAN Dan, et al. Analysis of muscle nutritional components of six different tilapia cultivars [J]. South China Agricultural University, 2015, 46(7): 1303-1309
- [24] Sánchez-Valencia J, Sánchez-Alonso I, Martínez I, et al. Low-field nuclear magnetic resonance of proton(¹H LF NMR) relaxometry for monitoring the time and temperature history of frozen hake(*Merluccius merluccius* L.) muscle [J]. Food and Bioprocess Technology, 2015, 8(10): 2137-2145
- [25] 朱建平,殷瑞飞.SPSS 在统计分析中的应用[M].北京:清华大学出版社,2007
ZHU Jian-ping, YIN Rui-fei. Application of SPSS in statistical analysis [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2007
- [26] Lorentzen G, Rotabakk B T, Olsen S H, et al. Shelf life of snow crab clusters (*Chionoecetes opilio*) stored at 0 and 4 °C [J]. Food Control, 2016, 59: 454-460
- [27] 史波林,赵镭,支瑞聪.基于品质衰变理论的食品货架期预测模型及其应用研究进展[J].食品科学,2012,21:345-350
SHI Bo-ling, ZHAO Lei, ZHI Rui-cong. Research on food shelf-time prediction model based on quality decay theory

and its application [J]. Food Science, 2012, 21: 345-350
[28] 卢新生, 苟如虎, 张海玲, 等. 确定化学反应级数和速率常数方法的研究及应用[J]. 牡丹江师范学院学报(自然科学版), 2010, 1: 29-31

LU Xin-sheng, GOU Ru-hu, ZHANG Hai-ling, et al. Determination and application of chemical reaction series and rate constants method [J]. Journal of Mudanjiang Teachers College (Natural Science Edition), 2010, 1: 29-31

