

doi: 10.3969/j.issn.2095-0780.2011.03.004

## 罗非鱼片贮藏过程中品质变化动力学模型

黄卉, 李来好, 杨贤庆, 李莎, 郝淑贤, 马海霞, 魏涯

(中国水产科学研究院南海水产研究所, 国家水产品加工技术研发中心, 广东广州 510300)

**摘要:** 研究不同温度贮藏条件下罗非鱼片挥发性盐基氮 (TVB-N) 和菌落总数随时间的变化规律及其动力学特性, 建立了 TVB-N 和菌落总数与贮藏温度和贮藏时间的动力学模型, 以预测和控制罗非鱼片在贮藏过程中的品质和货架期。贮藏过程中罗非鱼片的 TVB-N 和菌落总数增加, 随着贮藏温度的升高, 鱼片品质劣化速度加快。TVB-N 和菌落总数均符合一级化学反应动力学模型, 并且与 Arrhenius 方程有很高的拟合度。罗非鱼片的贮藏期可通过模型进行预测。

**关键词:** 罗非鱼片; 挥发性盐基氮 (TVB-N); 菌落总数; 动力学模型

中图分类号: TS 254.4

文献标志码: A

文章编号: 2095-0780-(2011)03-0020-04

## Kinetic model of quality changes for tilapia fillets during storage

HUANG Hui, LI Laihao, YANG Xianqing, LI Sha, HAO Shuxian, MA Haixia, WEI Ya

(National R&D Center for Aquatic Product Processing, South China Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Guangzhou 510300, China)

**Abstract:** The total volatile basic nitrogen (TVB-N) and aerobic bacterial count of tilapia fillets at different storage temperatures were studied; the kinetic models of TVB-N and aerobic bacterial count were established to calculate and control the quality and shelf life. The results show that TVB-N and aerobic bacterial count increase during storage with increase of storage time and temperature, while the quality of fillets is degrading. The first order reaction model and Arrhenius equation are suitable to describe the changes of TVB-N and aerobic bacterial count. The storage period of tilapia fillets can be calculated using the model.

**Key words:** tilapia fillet; volatile basic nitrogen (TVB-N); aerobic bacterial count; kinetic model

罗非鱼片是广东省主要的罗非鱼加工产品, 每年都有大量罗非鱼片出口至美国、日本和欧盟等地<sup>[1]</sup>。罗非鱼片在贮藏过程中会发生品质变化, 因此, 监测和控制其品质变化十分重要, 如何准确预测罗非鱼片的贮藏期及合理确定其贮藏温度是一个亟待解决的问题。

近年来, 国内外学者利用化学动力学模型对冷藏鱼<sup>[2-5]</sup>、甲壳类海产品<sup>[6-7]</sup>、冷却肉<sup>[8-9]</sup>和板鸭<sup>[10]</sup>等的品质变化进行研究, 并且预测了其货架期, 然而关于罗非鱼片在贮藏过程中品质变化的动力学模型研究尚未见报道。文章通过测定罗非鱼片在贮藏过程中的挥发性盐基氮 (TVB-N) 和菌落总

收稿日期: 2010-08-30; 修回日期: 2010-10-26

资助项目: 国家农业科技成果转化资金项目 (2009GB2E200303); 农业部 2007 年公益性行业 (农业) 科研专项 (3-49); 国家农业产业技术体系项目 (nycytx-48); 广东省农业重点项目 (2008A020100006, 2009B020201003); 广东省海洋渔业科技推广项目 (A200899B02, A200901C01); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金 (中国水产科学研究院南海水产研究所) 资助项目 (2010YD07)

作者简介: 黄卉 (1980-), 女, 助理研究员, 从事水产品加工及安全研究。E-mail: huanghuigd@yahoo.com.cn

通讯作者: 李来好, E-mail: laihaoli@163.com

数，建立了其随贮藏温度和时间变化的动力学模型，拟总结出罗非鱼片的品质变化趋势，为预测其贮藏过程中的品质变化提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

罗非鱼购于广州市大江苑市场。取鱼片后洗净，装袋，真空包装，分别贮藏于 -10 ℃、0 ℃ 和 5 ℃ 条件下，定期取样测定其 TVB-N 及菌落总数，每种贮藏条件下的样品平行测定 3 次。

### 1.2 检测方法

1.2.1 TVB-N 含量的测定 按照 SC/T 3032-2007 的方法测定。

1.2.2 菌落总数检测 按照 GB/T 4789.2-2003 的方法测定。

1.2.3 统计方法 采用 Excel 软件和 SAS 软件进行数据处理。

## 2 结果

### 2.1 反应级数 (n) 的确定

食品品质在贮藏过程中的变化可用化学动力学来反映<sup>[11-12]</sup>。化学反应动力学的基本公式可表示为：

$$\pm dA/dt = k \times A^n \quad (1)$$

式中  $A$  为品质因子的浓度， $t$  为贮藏时间， $k$  为变化速率常数， $n$  为反应级数。

大多数食品的质量与时间关系表现出零级或一级的反应，即  $n=0$  或  $n=1$ ，动力学方程如下：

$$\text{零级反应：} A = A_0 - kt \quad (2)$$

$$\text{一级反应：} A = A_0 \times e^{-kt} \quad (3)$$

图 1 和图 2 是罗非鱼片在不同温度贮藏过程中挥发性盐基氮 (TVB-N)、菌落总数与贮藏时间的关系。3 个温度下 TVB-N 和菌落总数均与时间  $t$  近

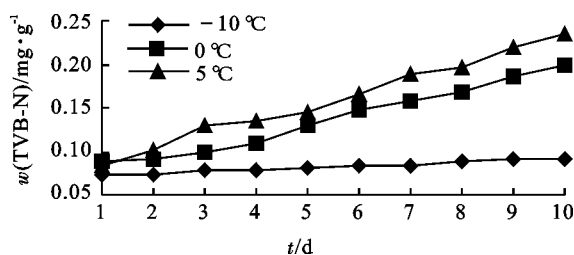


图 1 TVB-N 与贮藏时间的关系

Fig. 1 Relationship between TVB-N and storage time

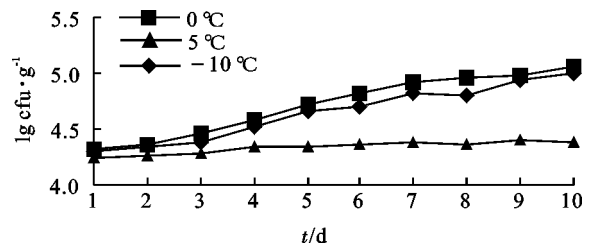


图 2 菌落总数与贮藏时间的关系

Fig. 2 Relationship between aerobic bacterial count and storage

似呈指数关系，相关系数均大于 0.9，根据 (3) 式可得，罗非鱼片在贮藏中 TVB-N 和菌落总数的变化均为一级反应，即反应级数  $n=1$ 。

### 2.2 反应速率常数 k 的确定

由 TVB-N 和菌落总数与时间  $t$  成指数关系可知，对 TVB-N 和菌落总数取自然对数后与时间  $t$  进行线性回归和相关分析，可得到 3 种不同温度下的反应速率常数 (表 1 和表 2)。

表 1 TVB-N 在不同温度下的反应速率常数

Tab. 1 Reaction rate constant of TVB-N at different temperatures

| 温度/℃<br>temperature | 反应速率常数 $k/d^{-1}$<br>reaction rate constant |
|---------------------|---|
| -10                 | 0.024 1                                     |
| 0                   | 0.099 7                                     |
| 5                   | 0.109 3                                     |

表 2 菌落总数在不同温度下的反应速率常数

Tab. 2 Reaction rate constant of aerobic bacterial count at different temperatures

| 温度/℃<br>temperature | 反应速率常数 $k/d^{-1}$<br>reaction rate constant |
|---------------------|---|
| -10                 | 0.038 7                                     |
| 0                   | 0.189 2                                     |
| 5                   | 0.203 5                                     |

### 2.3 反应活化能 (Ea) 的确定

反应速率常数  $k$  与温度的关系一般符合阿伦尼乌斯 (Arrhenius) 方程形式：

$$k = k_0 \times e^{-Ea/RT} \quad (4)$$

式中  $T$  为绝对温度 (K),  $k_0$  为速率常数,  $Ea$  为活化能 ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $R$  为气体常数。

图3和图4是根据(4)式对反应速率常数  $k$  及温度  $T$  进行回归的结果<sup>[13]</sup>。将不同温度下的反应速率常数  $k$  取自然对数后, 对  $1/T$  作图, 根据所得直线的斜率可得到 Arrhenius 方程中的活化能  $Ea$ , 由直线的斜率可得到  $k_0$ 。TVB-N 变化的活化能  $Ea = 64.96 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 反应常数  $k_0 = 2.05 \times 10^{11} \text{ d}^{-1}$ , 相关系数在 0.9 以上, 能较好地反映罗非鱼片中 TVB-N 随时间变化的反应速率常数与贮藏温度的关系。菌落总数变化的活化能  $Ea = 71.58 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 反应常数  $k_0 = 6.88 \times 10^{12} \text{ d}^{-1}$ , 相关系数在 0.9 以上, 能较好地反映罗非鱼片中菌落总数随时间变化的反应速率常数与贮藏温度的关系。

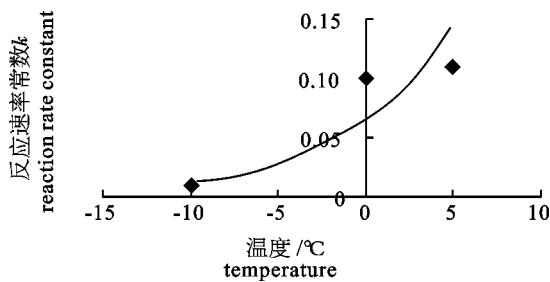


图3 温度对 TVB-N 反应速率常数的影响

Fig. 3 Effect of temperature on reaction rate constant of TVB-N

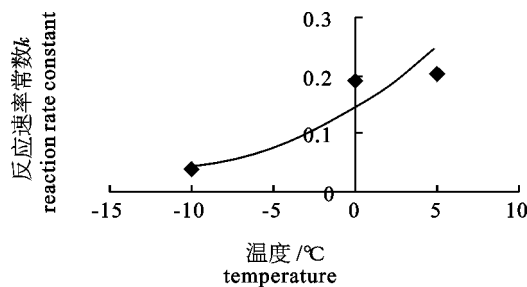


图4 温度对菌落总数反应速率常数的影响

Fig. 4 Effect of temperature on reaction rate constant of aerobic bacterial count

## 2.4 罗非鱼片贮藏期的预测模型

2.4.1 TVB-N 预测模型 由式(1)和式(4), 可得:

$$dA/dt = k \times A^n = k_0 \times e^{-Ea/RT} \times A^n \quad (5)$$

对式(5)积分后, 可得贮藏过程中的品质变化通用动力学模型:

$$F(A) = k \times t = k_0 \times e^{-Ea/RT} \times t \quad (6)$$

根据罗非鱼片在贮藏过程中 TVB-N 的变化, 结合式(6)可得罗非鱼片贮藏过程中 TVB-N 变化的动力学模型:

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

$$\text{即 } t = (\ln A_t - \ln A_0) / (k_0 \times e^{-Ea/RT}) \quad (7)$$

式中  $A_0$  为罗非鱼片的初始 TVB-N 值,  $A_t$  为罗非鱼片贮藏  $t$  时间后的 TVB-N 值。

将活化能  $Ea = 64.96 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 反应常数  $k_0 = 2.05 \times 10^{11} \text{ d}^{-1}$  代入式(7)可得:

$$t = (\ln A_t - \ln A_0) / (2.05 \times 10^{11} \times e^{-64960/RT}) \quad (8)$$

2.4.2 菌落总数预测模型 根据罗非鱼片在贮藏过程中菌落总数的变化, 同理可得罗非鱼片贮藏过程中菌落总数变化的动力学模型:

$$t = (\ln A_t - \ln A_0) / (6.88 \times 10^{12} \times e^{-71580/RT}) \quad (9)$$

式(8)和式(9)皆可根据需要用于预测不同贮藏温度下罗非鱼片的贮藏期。

## 2.5 罗非鱼片动力学模型的应用

国标 GB 2733-2005《鲜、冻动物性水产品卫生标准》规定, 淡水鱼的  $w(\text{TVB-N}) \leq 0.20 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 国外学者研究指出, 以细菌菌落总数  $10^6 \text{ cfu}\cdot\text{g}^{-1}$  作为人们消费高品质鱼类可接受的限值<sup>[14]</sup>, 细菌数达到  $10^7 \text{ cfu}\cdot\text{g}^{-1}$  或更高时有难闻的气味和味道产生, 即鱼类已腐败变质<sup>[15]</sup>。罗非鱼片在贮藏中可用极限值通过式(8)和(9)计算预测鱼片的贮藏期, 取零时间的试验值为  $A_0$ , 试验验证的结果见表3。

表3 模型的验证结果

Tab. 3 Verified results of the model equation

| 模型<br>model equation               | 温度/K<br>temperature | 预测值 $t/\text{d}$<br>predicted value | 试验值 $t/\text{d}$<br>test value |
|------------------------------------|---------------------|-------------------------------------|--------------------------------|
| TVB-N                              | 283.15              | 4.7                                 | 4                              |
|                                    | 278.15              | 7.8                                 | 8                              |
|                                    | 263.15              | 46.1                                | 50                             |
| 菌落总数<br>aerobic bacterial<br>count | 283.15              | 9.5                                 | 9                              |
|                                    | 278.15              | 15.6                                | 15                             |
|                                    | 263.15              | 90.6                                | 90                             |

通过以上模型预测贮藏期时, 实际贮藏期与理论贮藏期较为接近。因此, 可根据产品的实际质量要求, 利用 TVB-N 或菌落总数动力学模型, 选择合适的贮藏温度和贮藏期。

### 3 结论

罗非鱼片在贮藏过程中 TVB-N 和菌落总数不断增加, TVB-N 和菌落总数的变化规律均符合一级反应动力学模型, 贮藏温度越高反应速率越大。利用化学动力学原理建立了罗非鱼片贮藏过程中 TVB-N 和菌落总数的动力学模型:  $t = (\ln A_t - \ln A_0) / (2.05 \times 10^{11} \times e^{-64960/RT})$ ,  $t = (\ln A_t - \ln A_0) / (6.88 \times 10^{12} \times e^{-71580/RT})$ 。通过以上 2 个动力学模型, 可根据产品的实际质量要求, 选择合适的贮藏温度和贮藏期, 为生产和销售提供指导。

### 参考文献:

- [1] 陈胜军, 李来好, 杨贤庆, 等. 我国罗非鱼产业现状分析及提高罗非鱼出口竞争力的措施 [J]. 南方水产, 2007, 3 (1): 75-80.  
CHEN Shengjun, LI Laihao, YANG Xianqing, et al. Present situation of tilapia industry and measures of improving export competition power [J]. South China Fish Sci, 2007, 3 (1): 75-80. (in Chinese)
- [2] 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.  
XU Zhong, YANG Xianshi, GUO Quanyou, et al. Assessment and development of shelf life prediction model for *Pseudosciaena crocea* [J]. J Fish Sci China, 2005, 12 (6): 779-785. (in Chinese)
- [3] YOON I H, MATCHES J R, RASCO B. Microbiological and chemical changes of surimi-based imitation crab during storage [J]. J Food Sci, 1998, 53 (5): 1343-1346.
- [4] KOUTSOUMANIS K P, TAOUKIS P S, DROSINOS E H, et al. Applicability of an Arrhenius model for the combined effect of temperature and CO<sub>2</sub> packaging on the spoilage microflora of fish [J]. Appl Environ Microbiol, 2000, 66 (8): 3528-3534.
- [5] 佟懿, 谢晶. 动力学模型预测鲳鱼货架期寿命的实验研究 [J]. 食品科学, 2009, 30 (10): 265-268.  
TONG Yi, XIE Jing. Experimental research on application of kinetic model to predict shelf-life of *Pampus argenteus* [J]. Food Sci, 2009, 30 (10): 265-268. (in Chinese)
- [6] 戴志远, 宋广磊, 王宏海, 等. 熟贻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.  
DAI Zhiyuan, SONG Guanglei, WANG Honghai, et al. Study on the kinetics model of cooked mussel quality during storage [J]. Food Ferment Ind, 2004, 30 (9): 44-47. (in Chinese)
- [7] 巨文华, 刘青梅, 杨性民, 等. 醉泥螺贮藏过程中品质变化的动力学模型研究 [J]. 中国食品学报, 2008, 8 (5): 70-74.  
JU Wenhua, LIU Qingmei, YANG Xingmin, et al. Studies on the dynamical model of quality changes for liquor-saturated *Bullacta exarata* during storage [J]. J Chinese Inst Food Sci Technol, 2008, 8 (5): 70-74. (in Chinese)
- [8] 柴春祥. 猪肉品质变化的动力学模型 [J]. 食品与发酵工业, 2004, 30 (6): 10-12.  
CAI Chunxiang. Research on the kinetics model of pork quality [J]. Food Ferment Ind, 2004, 30 (6): 10-12. (in Chinese)
- [9] 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.  
LI Miaoyun, SUN Lingxia, ZHOU Guanghong, et al. Prediction model for the shelf-life of chilled pork stored at different temperatures [J]. Trans Chinese Soc Agric Engin, 2008, 24 (4): 235-239. (in Chinese)
- [10] 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.  
ZHANG Liping, YU Xiaoqin, TONG Huarong. Application of kinetic model to predict dry salted duck shelf life [J]. Food Sci, 2007, 28 (11): 584-586. (in Chinese)
- [11] 郑宝东, 李怡彬, 张怡, 等. 高透光率青梅浓缩汁贮藏过程颜色的动力学研究 [J]. 农业工程学报, 2006, 22 (12): 242-244.  
ZHENG Baodong, LI Yibin, ZHANG Yi, et al. Color kinetics of high transparency green plum juice concentrate during storage [J]. Trans Chinese Soc Agric Engin, 2006, 22 (12): 242-244. (in Chinese)
- [12] VAN BOEKEL M A J S. Statistical aspects of kinetic modeling for food science problems [J]. J Food Sci, 1996, 61 (3): 477-485.
- [13] 赵思明, 李红霞, 熊善柏, 等. 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.  
ZHAO Siming, LI Hongxia, XIONG Shanbai, et al. Research on the kinetics model of fish ball during storage [J]. Food Sci, 2002, 23 (8): 80-82. (in Chinese)
- [14] ROSNES J T, KLEILBRG G H, SIVERTSVIK M, et al. Effect of modified atmosphere packaging and superchilled storage on the shelf-life of farmed ready-to-cook spotted wolf-fish (*Anarhichas minor*) [J]. Packaging Technol Sci, 2006, 19 (2): 325-333.
- [15] 许钟, 杨宪时, 肖琳琳. 低温贮藏罗非鱼微生物学质量变化特性和保藏期 [J]. 中国海洋大学学报, 2005, 35 (4): 621-625.  
XU Zhong, YANG Xianshi, XIAO Linlin. Studies on the microbiological quality change and storage time of tilapia at different cold storage temperatures [J]. J Ocean Univ China, 2005, 35 (4): 621-625. (in Chinese)