

# 动力学模型预测小黄鱼(*Pseudosciaena polyactis*) 鱼干常温保藏下的货架期\*

林琳 孙媛 谢超

(浙江海洋学院食品与医药学院 舟山 316000)

**摘要** 为了预测小黄鱼(*Pseudosciaena polyactis*)鱼干的货架期,对贮藏于 30℃、35℃、40℃下的小黄鱼干的品质进行测定,通过测定菌落总数、酸价、过氧化值三个指标在贮藏期间的变化,分别对这三个指标与贮藏时间、温度建立一级动力学方程及 Arrhenius 方程,建立小黄鱼干货架期预测模型。经计算得出,菌落总数预测模型中的活化能( $E_a$ )及指前因子( $k_0$ )分别为 29.26kJ/mol 和  $4.46 \times 10^2$ ,酸价预测模型中的活化能及指前因子分别为 47.05kJ/mol 和  $4.1 \times 10^5$ ,过氧化值预测模型中的活化能及指前因子分别为 49.76kJ/mol 和  $1.53 \times 10^6$ 。在 37℃和 42℃条件下验证动力学模型,结果表明相对误差分别为-4.68%和-6.25%,准确性较好。进一步推算得出,在 20℃和 25℃常温下贮藏小黄鱼干,产品的货架期为 500d 和 352d。

**关键词** 小黄鱼干;动力学模型;常温保藏;货架期预测

**中图分类号** TS254.1 **doi:** 10.11693/hyhz201401

小黄鱼干是由新鲜小黄鱼(*Pseudosciaena polyactis*)干燥制成的产品,随着水分含量的降低,其中的营养物质得到浓缩,蛋白质含量高达 45%以上。本文研究的小黄鱼干是经过前期实验研究,由热泵-热风联合干燥所得的干制品,产品品质较高。高品质低水分的产品,相对来说贮藏时间较长,生产上为了能够较快速地测得准确的保藏时间,需要采用一定的方法。在贮藏过程中,食品品质的变化一般包括化学、物理以及微生物三方面的改变。然而,这些变化均可用零级或者一级反应动力学模型来进行模拟预测,一级反应动力学模型应用较广泛(Labuza *et al.*, 1978)。

利用一级反应动力学模型预测食品品质的变化,已备受国内外学者的关注。目前,国内有一些关于应用食品动力学特性研究鱼肉、鱼丸、莲藕等食品在贮藏过程中品质变化的报道,但是对水产干制品品质变化的动力学特性的研究相对较少(赵思明等, 2002;

戴志远等, 2004; 柴春祥等, 2006; 樊振江等, 2007)。国外也有许多相关的报道,有学者曾把一级反应动力学模型利用在研究红花油的氧化上,结果表明精确度高达 98% (Xin *et al.*, 2009),同样利用一级反应动力学模型也可以很好地预测小虾干中虾青素的变化(Niamnuy *et al.*, 2008)。随着科学的发展,一级动力学模型也在食品微生物预测领域也得到了广泛应用(Whiting *et al.*, 1994; Isabelle *et al.*, 2006)。早在 1949 年就有科学家曾经利用一级动力学方程来对冷藏牛肉的微生物生长情况进行预测(McDonald *et al.*, 1999)。

本文利用一级动力学模型来预测小黄鱼干在 30℃、35℃、40℃贮藏过程中的脂肪氧化和微生物变化规律,从而预测小黄鱼干在常温下保藏的货架期。准确预测小黄鱼干在贮藏过程中的品质变化和货架寿命,对开发小黄鱼干制品具有实际意义。

\* 浙江省重大科技项目, 2012C11015-2 号; 浙江省公益项目, 2012C21068 号, 2012C33084 号; 浙江省自然科学基金项目, LY13C200005 号; 舟山市科技项目, 2012C21018 号。林琳, 硕士研究生, E-mail: jinxue2005@163.com

通讯作者: 谢超, 副教授, E-mail: xc750205@163.com

收稿日期: 2012-09-27, 收修改稿日期: 2013-01-26

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 实验材料

新鲜小黄鱼(*Pseudosciaena polyactis*)购于浙江舟山农贸市场,平均鱼体重约为 150g。营养琼脂、乙醚、乙醇、氢氧化钾、氢氧化钠、酚酞等均由国药集团化学试剂有限公司提供。

### 1.2 仪器与设备

热泵-热风干燥一体机(杭州易德有限公司);电热恒温鼓风干燥箱(宁波奥博有限公司);MA150 型水分测定仪(赛多利斯科学仪器(北京)有限公司);JB-CJ-1FXS 型洁净工作台(苏州佳宝净化工程设备有限公司);D-8941 型真空包装机(Multivac 公司);HWS-24 型双列四孔恒温水浴锅(上海慧泰仪器制造有限公司)等。

### 1.3 实验流程

原料预处理 热泵-热风联合干燥 成品 冷却 包装 贮藏(30℃、35℃、40℃) 检测贮藏过程中品质变化 预测货架期。

### 1.4 小黄鱼干货货架寿命预测

将小黄鱼干分成 3 组,分别放置在温度为 30℃、35℃和 40℃的恒温培养箱保藏,每 10 天对样品进行酸价、菌落总数(total bacterial count, TBC)及过氧化值的测定。各种品质指标按照动物干制水产品指标 GB10144-2005 (中华人民共和国卫生部, 2005), 菌落总数 30000cfu/g、酸价 130mg/g、过氧化值 0.6g/100g, 这三个标准中有一项超过标准即为变质产品(GB 10144-2005) (中华人民共和国卫生部, 2005)。

**1.4.1 菌落总数的测定** 无菌条件下称取小黄鱼干鱼肉 10g 置盛有 90mL 无菌生理盐水的无菌均质杯中,以 8000—10000r/min 的转速均质 1—2min,按 10 倍梯度稀释法制成 10 倍系列稀释样品匀液,选择 2—3 个适宜的浓度,各取 1mL 稀释液放入无菌培养皿内,与 15—20mL 的琼脂培养基混匀,在(30±1)℃的恒温培养箱内培养(72±3)h 后计数(GB4789.2-2010) (中华人民共和国卫生部, 2010)。

**1.4.2 酸价、过氧化值测定** 根据动物性水产干制卫生标准中规定,酸价和过氧化值均按照食用植物油卫生标准的分析方法进行测定(GB/T 5009.37-2003; GB 10144-2005) (中华人民共和国卫生部, 2003, 2005)。

### 1.5 小黄鱼干预测模型的建立

在食品的贮藏过程中,引起其产品品质发生变

化的主要因素为物理、化学变化以及微生物的生长,而这些变化大多符合一级动力学模型,因此在预测产品的货架期时,可采用该模型进行预测(Boekel, 1996; 徐晓琴等, 2007)。一级反应的动力学模型的形式如下:

$$B = B_0 \exp(kt) \quad (1)$$

式中,  $B_0$  为产品在贮藏前所测其品质指标的量;  $B$  为产品在贮藏过程中相对应的时间所测其品质指标的量;  $k$  为品质指标的变化速率(常数);  $t$  为产品的贮藏时间。

将等式(1)两边取对数,可得:

$$\ln B = kt + \ln B_0 \quad (2)$$

产品品质指标的变化速率  $k$  与贮藏温度  $T$  之间的关系符合 Arrhenius 方程(Ratkowsky *et al*, 1982), 即:

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

式中,  $k_0$  为指前因子(也作频率因子);  $E_a$  为反应的活化能;  $T$  为贮藏温度(绝对温度);  $R$  为气体常数 8.314J/(mol·K)。其中,  $k_0$  与  $E_a$  为同反应系统中与物质本身性质相关的经验常数。

对等式(3)两边取对数,可得:

$$\ln k = \ln k_0 + \left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

由等式(4)可知,  $\ln k$  与  $1/T$  呈线性关系, 求出不同贮藏温度下的  $k$  值后,用  $\ln k$  与对应的  $1/T$  作图, 可得出一条截距为  $\ln k_0$ 、斜率为  $-\frac{E_a}{R}$  的直线, 从而得到  $k_0$  与  $E_a$ 。将等式(3)代入等式(2)中, 即可得出货架期的预测模型, 即:

$$SL = \frac{\ln(B/B_0)}{k_0 \times \exp(-E_a/RT)} \quad (5)$$

式(5)中, SL 表示货架期(shelf life)。

## 1.6 统计分析

采用 SPSS 18.0 软件对实验数据进行分析, 数据结果用平均值的 ± 标准偏差来表示, 以  $P < 0.05$  表示显著性差异。

## 2 结果与amp;讨论

### 2.1 小黄鱼干在不同温度保藏过程中的品质变化

菌落总数是评价食品可能被细菌污染的程度的指标之一, 虽然它与食品的细菌致病强度不一定具备对应关系, 但目前仍然是我国食品微生物检测的必检指标。

酸价是脂肪中游离脂肪酸含量的标志, 脂肪在

长期保藏过程中, 由于微生物、酶和热的作用发生缓慢水解, 产生游离脂肪酸。而脂肪的质量与其中游离脂肪酸的含量有关。一般常用酸价作为衡量标准之一。用酸价来作为小黄鱼干中脂肪酸败的指标, 酸价越小说明产品质量越好, 新鲜度越好。在一般情况下, 酸价和过氧化值略有升高不会对人体的健康产生损害。但如果酸价过高, 则会导致人体肠胃不适、腹泻并损害肝脏。

在温度 30℃、35℃、40℃ 条件下贮藏过程中, 小黄鱼干的菌落总数、酸价和过氧化值随时间的变化情况见表 1、表 2、表 3。

从上述表 1、表 2、表 3 可以得出, 在所有设定

的贮藏温度下, 随着贮藏时间的延长小黄鱼干的菌落总数、过氧化值、酸价都不断增加, 且贮藏温度越高菌落总数、过氧化值、酸价变化越快。

## 2.2 小黄鱼干动力学模型的建立

上述数据经 SPSS 18.0 软件处理得到不同温度下不同指标的回归方程及变化速率常数  $k$ , 结果见表 4。从表 4 中可以看出, 利用该动力学模型模拟小黄鱼干储藏期间的品质变化, 效果较好。

以  $\ln k$  对贮藏温度的倒数  $1/T$  作图, 得到与 3 个指标对应的图, 结果见图 1、图 2、图 3。一级化学反应动力学模型可以描述小黄鱼干在贮藏过程中品质的变化, 而反应速率常数  $k$  是温度的函数, 因此运用

表 1 30℃ 保藏产品的菌落总数、酸价和过氧化值的变化

Tab.1 The changes of total bacterial count, acid value and peroxide value of products preserved at 30℃

| 指标           | 时间(d)              |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |
|--------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
|              | 0                  | 10                 | 20                 | 30                 | 40                 | 50                 | 60                 | 70                 |
| 菌落总数(cfu/g)  | $6.13 \times 10^3$ | $6.24 \times 10^3$ | $6.54 \times 10^3$ | $6.91 \times 10^3$ | $7.21 \times 10^+$ | $7.47 \times 10^3$ | $7.73 \times 10^3$ | $7.96 \times 10^3$ |
| 酸价(mg/g)     | 50.37              | 51.46              | 52.62              | 53.79              | 55.91              | 57.68              | 60.08              | 62.36              |
| 过氧化值(g/100g) | 0.215              | 0.223              | 0.228              | 0.235              | 0.243              | 0.256              | 0.272              | 0.289              |

表 2 35℃ 保藏产品的菌落总数、酸价和过氧化值的变化

Tab.2 The changes of total bacterial count, acid value and peroxide value of products preserved at 35℃

| 指标           | 时间(d)              |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |
|--------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
|              | 0                  | 10                 | 20                 | 30                 | 40                 | 50                 | 60                 | 70                 |
| 菌落总数(cfu/g)  | $6.13 \times 10^3$ | $6.31 \times 10^3$ | $6.58 \times 10^3$ | $6.96 \times 10^3$ | $7.37 \times 10^3$ | $7.74 \times 10^3$ | $8.14 \times 10^3$ | $8.49 \times 10^3$ |
| 酸价(mg/g)     | 50.37              | 51.89              | 53.61              | 56.48              | 58.67              | 62.71              | 65.14              | 67.88              |
| 过氧化值(g/100g) | 0.215              | 0.229              | 0.245              | 0.264              | 0.267              | 0.281              | 0.302              | 0.324              |

表 3 40℃ 保藏产品的菌落总数、酸价和过氧化值的变化

Tab.3 The changes of total bacterial count, acid value and peroxide value of products preserved at 40℃

| 指标           | 时间(d)              |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |
|--------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
|              | 0                  | 10                 | 20                 | 30                 | 40                 | 50                 | 60                 | 70                 |
| 菌落总数(cfu/g)  | $6.13 \times 10^3$ | $6.39 \times 10^3$ | $6.69 \times 10^3$ | $7.32 \times 10^3$ | $7.81 \times 10^3$ | $8.26 \times 10^3$ | $8.68 \times 10^3$ | $9.08 \times 10^3$ |
| 酸价(mg/g)     | 50.37              | 52.84              | 54.67              | 58.74              | 62.47              | 65.64              | 71.14              | 74.79              |
| 过氧化值(g/100g) | 0.215              | 0.234              | 0.253              | 0.266              | 0.291              | 0.332              | 0.342              | 0.371              |

表 4 不同温度下各指标的回归方程

Tab.4 The regression equation of each indicator at different temperatures

| 指标   | 温度(℃) | 回归方程                   | 回归系数   | $k$ 值  |
|------|-------|------------------------|--------|--------|
| 菌落总数 | 30    | $y = 0.0040x + 8.7137$ | 0.9906 | 0.0040 |
|      | 35    | $y = 0.0049x + 8.7069$ | 0.9953 | 0.0049 |
|      | 40    | $y = 0.0059x + 8.7120$ | 0.9919 | 0.0059 |
| 酸价   | 30    | $y = 0.0031x + 3.9068$ | 0.9781 | 0.0031 |
|      | 35    | $y = 0.0044x + 3.9055$ | 0.9808 | 0.0044 |
|      | 40    | $y = 0.0058x + 3.9047$ | 0.9935 | 0.0058 |
| 过氧化值 | 30    | $y = 0.0041x - 1.5541$ | 0.9689 | 0.0041 |
|      | 35    | $y = 0.0056x - 1.5278$ | 0.9864 | 0.0056 |
|      | 40    | $y = 0.0079x - 1.5371$ | 0.9904 | 0.0079 |

Arrhenius 方程可以预测小黄鱼干在不同贮藏条件下的货架寿命(Labuza *et al*, 1993)。回归得到的反映小黄鱼干贮藏过程中品质变化的指标(菌落总数、酸价、过氧化值)的一级反应动力学模型中的反应速率常数  $k$ 、回归系数  $R^2$  等。 $R^2$  较大说明总体线性关系较好, 由图 1、图 2、图 3 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合精度。随着贮藏温度的升高, 生化反应速率常数增大。

由图中线性方程计算得到菌落总数、酸价和过氧化值对应的活化能  $E_a$  分别为 29.26、47.05、

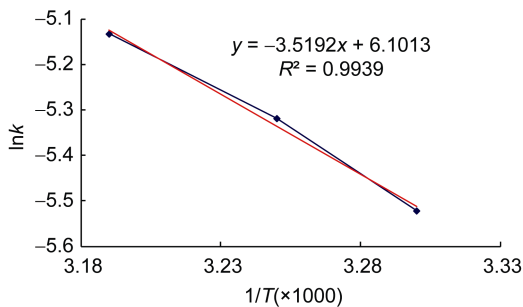


图 1 小黄鱼干菌落总数变化的 Arrhenius 曲线  
Fig.1 Arrhenius curve of total bacterial count change in dried *P. polyactis*

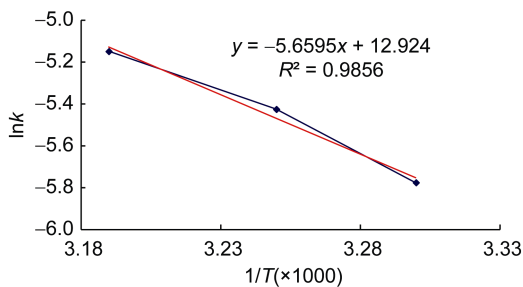


图 2 小黄鱼干酸价变化的 Arrhenius 曲线  
Fig.2 Arrhenius curve of acid value change in dried *P. polyactis*

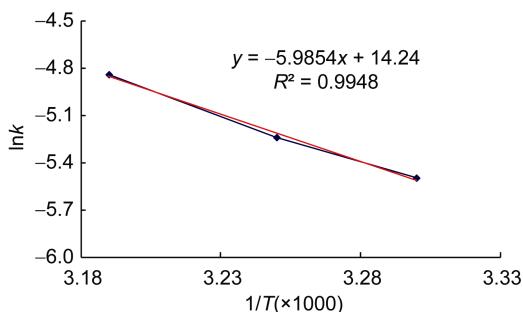


图 3 小黄鱼干过氧化值变化的 Arrhenius 曲线  
Fig.3 Arrhenius curve of peroxide value change in dried *P. polyactis*

49.76kJ/mol, 指前因子  $k_0$  分别为  $4.46 \times 10^2$ 、 $4.1 \times 10^2$ 、 $1.53 \times 10^6$ 。由此根据式(5)得到小黄鱼干的菌落总数、酸价及过氧化值的货架期预测模型。利用建立的动力学模型, 即可求出货架寿命终端的时间及经过一定温度历程产品的品质, 也可求得产品品质变化到某一设定值时的贮藏时间(Vegel-Turenne *et al*, 1999)。

菌落总数货架期预测模型:

$$SL_{(TBC)} = \frac{\ln(B_{TBC} / B_{TBC0})}{4.46 \times 10^2 \times \exp(-29.26 \times 10^3 / RT)}$$

酸价货架期预测模型:

$$SL_{(A)} = \frac{\ln(B_A / B_{A0})}{4.10 \times 10^5 \times \exp(-47.05 \times 10^3 / RT)}$$

过氧化值货架期预测模型:

$$SL_{(P)} = \frac{\ln(B_P / B_{P0})}{1.53 \times 10^6 \times \exp(-49.76 \times 10^3 / RT)}$$

### 2.3 小黄鱼干动力学模型预测与验证

将小黄鱼干在 37°C 和 42°C 温度下贮藏, 以理论货架寿命和实测货架寿命两者的相对误差来验证本实验所建立的动力学模型的准确性(许钟等, 2005), 如表 5 所示。从表 5 中数据可知, 在 37°C 和 42°C 条件下贮藏的小黄鱼干货架期的预测值与实测值的相对误差分别为 -4.68% 和 -6.25%, 两者能较好地相吻合。

通过 2.2 得出的方程, 可计算得到 20°C 和 25°C 时产品各个指标的预测货架期的理论值, 结果见表 6。

表 5 小黄鱼干在 37°C 和 42°C 贮藏时货架期的预测值和实测值

Tab.5 Predicted and observed shelf-life of dried *P. polyactis* stored at 37°C and 42°C

| 温度(°C) | 预测值(d) | 实测值(d) | 相对误差(%) |
|--------|--------|--------|---------|
| 37     | 163    | 171    | -4.68   |
| 42     | 120    | 128    | -6.25   |

表 6 不同贮藏条件各指标的货架期  
Tab.6 The shelf-life of each indicator at different storage conditions

| 温度(°C) | 菌落总数货架期(d) | 酸价货架期(d) | 过氧化值货架期(d) |
|--------|------------|----------|------------|
| 20     | 586        | 564      | 500        |
| 25     | 480        | 408      | 352        |

### 3 结论

(1) 在不同贮藏温度下小黄鱼干的微生物菌落总数、酸价和过氧化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、酸价和过氧化值增加越迅速, 且符合一级化学反应动力学模型。

(2) 根据确定的菌落总数、酸价和过氧化值的货

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 $>0.9$ , 具有较高的拟合精度。在 37℃和 42℃下预测小黄鱼干的货架期, 与实测货架期比较, 相对误差分别为-4.68%和-6.25%。由此, 可根据菌落总数、酸价和过氧化值在 268—293K 范围内, 对小黄鱼干的剩余货架期进行预测。

(3) 通过建立的模型预测得到 20℃和 25℃下贮藏产品的货架期为 500d 和 352d。

### 参 考 文 献

- 中华人民共和国卫生部, 2003. GB/T 5009.37-2003 食用植物油卫生标准的分析方法. 北京: 中国标准出版社, 303—312
- 中华人民共和国卫生部, 2005. GB 10144-2005 动物性水产干制品卫生标准. 北京: 中国标准出版社, 1—2
- 中华人民共和国卫生部, 2010. GB 4789.2-2010 食品卫生微生物学检测菌落总数测定. 北京: 中国标准出版社, 1—5
- 许 钟, 杨宪时, 郭全友等, 2005. 波动温度下罗非鱼特定腐败菌生长动力学模型和货架期预测. 微生物学报, 45(5): 798—801
- 赵思明, 李红霞, 熊善柏等, 2002. 鱼丸贮藏过程中品质变化动力学模型研究. 食品科学, 23(8): 80—82
- 柴春祥, 杜利农, 2006. 动力学模型在鱼肉品质变化中的应用. 食品工业科技, 27(1): 75—76
- 徐晓琴, 车晓彦, 张丽平, 2007. 食品货架寿命预测研究. 食品研究与开发, 28(3): 84—87
- 樊振江, 郝亚勤, 张素君等, 2007. 鲜切莲藕微生物模型的建立及货架寿命预测. 食品科学, 23(1): 326—329
- 戴志远, 宋广磊, 王宏海等, 2004. 熟贻贝贮藏过程中品质变

- 化的动力学模型. 食品与发酵工业, 30(9): 44—47
- Boekel M A J S, 1996. Statistical aspects of kinetic modeling for food science problems. Food Sci, 61(3): 477—485
- Isabelle L, Andre L, 2006. Quantitative prediction of microbial behaviour during food processing using an integrated modeling approach: a review. International Journal of Refrigeration, 29: 968—984
- Labuza T P, Fu B, 1993. Growth kinetics for shelf-life prediction: theory and practice. Journal of Industrial Microbiology, (12): 309—323
- Labuza T P, Shapero M, 1978. Prediction of nutrient losses. J Food Proc and Pres, 2(2): 91—99
- McDonald K, Sun D W, 1999. Predictive food microbiology for the meat industry: a review. International Journal of Food Microbiology, 52: 1—27
- Niamnuy C, Devahastin S, 2008. Kinetics of astaxanthin degradation and color changes of dried shrimp during storage. Journal of Food Engineering, 87: 591—600
- Ratkowsky D A, Olley J, McMeekin T A *et al*, 1982. Relationship between temperature and growth rate of bacterial cultures. J Bacteriol, 149(1): 1—5
- Vegel-Turenne C, Mahfouz M, Allaf K, 1999. Three Models for determining the induction time in the browning kinetics of the Grany Smith apple under static condition. Journal of Food Engineering, 41: 133—139
- Whiting R C, Buchanan R L, 1994. Microbial modeling. Scientific status summary. Food Technology, 48(6): 113—120
- Xin J Y, Imahara H, Saka S, 2009. Kinetics on the oxidation of biodiesel stabilized with antioxidant. Fuel, 88: 282—286

## SHELF LIFE PREDICTION OF DRIED *PSEUDOSCIAENA POLYACTIS* PRESERVED AT ROOM TEMPERATURE THROUGH KINETIC MODELS

LIN Lin, SUN Ai, XIE Chao

(School of Food Science and Pharmacy, Zhejiang Ocean University, Zhoushan, 316000)

**Abstract** To predict the shelf life of dried *Pseudosciaena polyactis*, kinetic models were developed to predict the shelf life of dried *P. polyactis*. Total bacterial count (TBC), acid value and peroxide value at different storage temperatures (30, 35 and 40℃) were accessed to research the relation between the shelf life and temperature. The kinetic models of TBC, acid value and peroxide value with respect to preservation time and temperature were established based on Arrhenius equation. The high regression coefficients ( $R^2 > 0.9$ ) indicated the acceptability of the first order reaction and Arrhenius model for predicting the changes of TBC, acid value and peroxide value of dried *P. polyactis*. Activation energies ( $E_a$ ) and rate constants ( $k_0$ ) of TBC, acid value and peroxide value were obtained. They were 29.26kJ/mol,  $4.46 \times 10^2$ , 47.05kJ/mol,  $4.1 \times 10^5$ , 49.76kJ/mol,  $1.53 \times 10^6$ , respectively. Compared with observed shelf life of *P. polyactis* stored at 37 and 42℃, relative error between predicted and observed shelf life were -4.68% and -6.25%, respectively. Shelf life of dried *P. polyactis* was 500 days at 20℃ and 352 days at 25℃ through extrapolation of Arrhenius equation.

**Key words** dried *Pseudosciaena polyactis*; kinetic models; preserved at room temperature; shelf life prediction