

李莹,李建,夏伟荣,等.罗氏沼虾仁制品货架期模型的建立[J].江苏农业科学,2019,47(17):225-228.

doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2019.17.056

罗氏沼虾仁制品货架期模型的建立

李莹¹,李建²,夏伟荣¹,王荣³,黄午阳¹,冯进¹,柴智¹,崔莉¹,李春阳¹

(1.江苏省农业科学院农产品加工研究所,江苏南京 210014; 2.江苏省泰兴市水产技术推广站,江苏泰兴 225400;

3.泰兴市江之韵科技发展有限公司,江苏泰兴 225400)

摘要:以罗氏沼虾仁为研究对象,探讨其在不同贮藏温度(4、20、40℃)下总挥发性盐基氮(TVB-N)值、菌落总数以及感官指标随时间的变化趋势及相关性。通过分析,选取 TVB-N 值作为其反应动力学模型的指标因子,建立阿伦尼乌斯(Arrhenius)方程。结果表明,罗氏沼虾仁制品的菌落总数、TVB-N 值随着贮藏时间的延长而增加,其感官品质随着贮藏时间的延长而降低。货架期随着贮藏温度的升高而变短,贮藏温度越高各项指标变化越快。根据 Arrhenius 方程建立的货架期模型的预测值和实测值具有较高的拟合度,其反应活化能为 21.11 kJ/mol。经验证,罗氏沼虾仁制品货架期模型的相对误差在 10% 以内。

关键词:罗氏沼虾;虾仁;货架期;感官评价;品质变化;腐败变质;评价依据;动力学模型;贮藏温度;保藏期限

中图分类号:TS254.4 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2019)17-0225-04

罗氏沼虾(*Macrobrachium rosenbergii*),别称马来西亚大虾,是世界上养殖量最高的三大虾种之一,素有淡水虾王之称^[1-3]。该虾壳薄肥肥,肉质细嫩,营养丰富,味道鲜美。除富有一般淡水虾类的风味之外,成熟的罗氏沼虾头胸甲内充满了生殖腺,具有近似于蟹黄的特殊鲜美之味^[4-5]。每百克虾肉含蛋白质 20.6 g,脂肪 0.7 g,并含有多种维生素及人体必须的微量元素,是高蛋白营养水产品^[5]。由于其头胸部粗大,且雄性第 2 步足特别大,因此不宜整只加工,非常适合制成虾仁产品。

近年来,随着人们生活品质的提升,消费者对水产品感官品质、营养价值和安全性要求越来越高。国家《“十三五”食品科技创新专项规划》指出,食品品质变化新型评价和货架期预测已成为保障食品安全的研究重点之一^[6]。由于虾等水产品中的蛋白质和水分含量较高,在内源酶及微生物的作用下,极易发生蛋白腐败变质,其衰败速度较其他肉品更快^[7-8],因此货架期模型的建立可以更好地对水产品的品质进行预测和控制。目前,大多采用阿伦尼乌斯(Arrhenius)方程预测食品的货架期,如对冻虾^[9]、三文鱼^[10]、即食花蛤^[11]、果汁^[12]、发酵蔬菜^[13]、河蟹^[14]等货架期的预测。然而,没有一种模型适合所有产品,本研究拟采用阿伦尼乌斯方程建立即食罗氏沼虾仁的货架期预测模型,影响即食虾仁货架期的关键因素包括细菌总数和挥发性盐基氮,首先分析总挥发性盐基氮(TVB-N)值和细菌总数在一定贮藏温度下随时间的变化规律,然后采用感官评定法检验即食罗氏沼虾的品质变化,确定货架期的评判依据,建立货架期预测的动力学模型,以期预测即食罗氏沼虾仁在不同温度下的保藏期限提供理论指导。

1 材料与方法

1.1 试验材料和试剂

罗氏沼虾(每尾 40~50 g),购自江苏省南京市孝陵卫菜场。挑选时尽量挑选鲜活、无伤、体表光滑的个体。调味品(市售食品级),复合包装袋(江阴豪盛包装厂)。其他试剂均为分析纯。

1.2 主要仪器与设备

BSA124S-CW 型电子分析天平,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;DHG-9146A 型电热恒温鼓风干燥箱,上海精宏实验设备有限公司;CH-8853 型水分活度仪,Novasina AG;CR400 型色彩色差仪,日本 Konica Minolta 公司;TVT-300XP 型质构仪,波通瑞华科学仪器(北京)有限公司;KG-SX-500 型高压灭菌锅,日本 TOMY 公司;SHZ-22 型水浴恒温振荡器,太仓华美生化仪器厂;XT-500S 型真空包装机,上海星田机械有限公司;SW-CJ-2G 型净化工作台,苏州净化设备有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 即食罗氏沼虾仁的加工工艺 采用温度 $\leq 20^{\circ}\text{C}$ 的水清洗原料虾;去除虾头、壳、内脏(包括肠腺),将剥虾仁时间控制在 1 h 内,保持虾体温度低于 10°C ;将虾仁浸于 2% 食盐水中,在 $(75 \pm 5)^{\circ}\text{C}$ 下煮 2~5 min;捞出虾体,置于调味液中浸渍 6 h,用纱布过滤后,置于 55°C 烘箱内烘烤 1 h;冷却后进行真空包装,在温度为 105°C 下杀菌 15 min。其中调味液由调味品加入 20 倍质量的纯水煮沸 2 h 熬制而成。调味品以总量 10 份计,包括食盐 5 份、糖 1 份、花椒 1 份、大蒜 1 份、生姜 0.5 份、料酒 0.3 份、八角 0.2 份、桂皮 0.2 份、小茴香 0.2 份、砂仁 0.2 份、红茶 0.2 份、紫苏 0.2 份。

1.3.2 总挥发性盐基氮值的测定 总挥发性盐基氮值采用 GB/T 5009.44—2003《肉与肉制品卫生标准的分析方法》中的半微量定氮法,略有改动进行测定。取 5 g 样品,加入

收稿日期:2018-06-07

基金项目:中央财政农业技术推广资金[编号:TG(16)063]。

作者简介:李莹(1981—),女,江苏徐州人,博士,副研究员,主要从事水产品精深加工研究。Tel:(025)84391571;E-mail:495643303@qq.com。

20 mL 5% 高氯酸溶液进行提取,匀浆,在 10 000 r/min 转速下离心 10 min,取上清。向沉淀中加入 20 mL 5% 高氯酸,重复上述提取步骤 2 次,合并上清,用蒸馏水定容到 65 mL,用于测定 TVB-N 值。

1.3.3 菌落总数的测定 采用稀释平板计数法,按照 GB 4789.2—2016《食品卫生微生物学检验》测定菌落总数(TVC)。

表 1 感官品质评分标准

指标	感官品质评价		
	[8,10]分	[5,8)分	[0,5)分
滋味	虾鲜,香味浓,无异味	香味淡,有腥气	腥味浓,有异味
质地	软硬适中,有弹性,饱满紧密	弹性差,压后复平慢	肌肉松散,无弹性
色泽	淡橘红色,光泽明亮	色泽正常,无亮泽感	无光泽,有浊液流出

1.3.5 数据统计方法 所有测试至少取 3 个平行样,试验数据以平均值±标准偏差表示,运用 SPSS 13.0 统计软件进行方差分析(ANOVA),比较各组之间的差异性。

2 结果与分析

2.1 不同贮藏温度下罗氏沼虾仁菌落总数的变化

菌落总数是判定食品被细菌污染程度及卫生质量的指标,根据 GB 2733—2005《鲜、冻动物性水产品卫生标准》的规定,细菌总数≤4 lg CFU/g 为一级品,4 lg CFU/g<细菌总数≤6 lg CFU/g 为二级品,超过 6 lg CFU/g 表示已经发生腐败变质。根据一些学者的研究,细菌总数达到 6 lg CFU/g 时被认为不可食用^[15]。不同贮藏温度下即食罗氏虾仁细菌总数随时间的变化见表 2。同一温度下,细菌总数变化在贮藏初始阶段有一个滞缓期,后期随着基数的增大,细菌繁殖速率加快,导致细菌总数显著上升;在不同温度同一贮藏时间下(15 d 后),随着温度的升高,菌落总数整体升高。4 ℃下贮藏 90 d 时,虾仁的细菌总数为 2.7 lg CFU/g,即 3 个月内均为一级品标准;20 ℃下贮藏 90 d 时,虾仁的细菌总数达 4.7 lg CFU/g,仍在可食用范围内;40 ℃下贮藏 30 d 时,虾仁的细菌总数为 4.1 lg CFU/g,贮藏 45 d 时,达到 6.1 lg CFU/g。因此,在 40 ℃下贮藏的罗氏沼虾仁最好在 30 d 内食用,45 d 达到腐败临界值。

表 2 不同贮藏温度下罗氏沼虾仁的细菌总数

贮藏时间 (d)	细菌总数(lg CFU/g)		
	4 ℃	20 ℃	40 ℃
0	<1	<1	<1
15	<1	<1	1.8±0.1c
30	<1	1.0±0.1d	4.1±0.2b
45	<1	1.9±0.1c	6.1±0.3a
60	1.1±0.1c	2.1±0.1c	
75	1.5±0.1b	3.2±0.2b	
90	2.7±0.1a	4.7±0.2a	

注:同列数据后不同小写字母表示差异显著($P<0.05$)。

2.2 不同温度下罗氏沼虾仁总挥发性盐基氮值的变化

总挥发性盐基氮值通常被用来衡量富含蛋白质食品的新鲜度,TVB-N 值在新鲜样品和变质样品之间差异较为显著,是目前国际上较为普遍的衡量水产品新鲜度的指标^[16-18]。TVB-N 是指在水产品死后,因内源酶或细菌仍在作用机体

1.3.4 感官评价 采用十分制对样品某一特征指标进行感官评价,具体见表 1。将样品随机编号,提供给每位感官评定人员进行评价,评定小组由 10 名(男女各 5 名)具有食品专业知识的评定人员组成,取 10 人评定数据的平均值作为样品的感官得分,并对各指标进行加权计算,计算方法如式(1)。

总分 = 滋味 × 0.3 + 质地 × 0.4 + 色泽 × 0.3。 (1)

蛋白,从而分解产生二甲胺、三甲胺、氨等碱性含氮物质,造成机体 pH 值由酸性向中性回升,导致死亡水产品腐败变质^[19]。根据 GB 2733—2005《鲜、冻动物性水产品卫生标准》规定,淡水虾 TVB-N 值超过 20 mg/100 g 时可以判定为腐败变质。

从表 3 可以看出,相同贮藏时间不同贮藏温度下罗氏沼虾仁的 TVB-N 值随着储藏温度的升高而增加,这主要是由于在试验温度范围内,较高的温度更接近细菌繁殖的适宜温度,且温度越高,细菌繁殖速度越快,同时可提高内源酶的活性,导致虾仁蛋白快速分解,进而使 TVB-N 值快速升高^[20-21]。贮藏 在 4 ℃ 下的罗氏沼虾仁具有较长的货架期,贮藏 84 d 时虾仁的 TVB-N 值为 9.6 mg/100 g;贮藏 在 20 ℃ 下的罗氏沼虾仁货架期为 84 d;在 40 ℃ 条件下贮藏 35 d 时,罗氏沼虾仁达到食用的临界值。

表 3 不同贮藏温度下罗氏沼虾仁的 TVB-N 值

贮藏时间 (d)	TVB-N 值(mg/100 g)		
	4 ℃	20 ℃	40 ℃
0	1.8±0.1	1.8±0.1	1.8±0.1
7	1.8±0.1	2.0±0.2	2.9±0.1
14	1.9±0.1	2.3±0.1	5.9±0.2
21	2.0±0.1	2.7±0.2	9.9±0.7
28	2.3±0.1	3.2±0.2	15.3±0.8
35	2.7±0.1	4.1±0.3	20.9±1.0
42	3.3±0.2	5.6±0.2	
49	3.9±0.2	7.3±0.5	
56	4.5±0.2	9.1±0.7	
63	5.4±0.4	11.2±0.8	
70	6.1±0.3	13.5±0.9	
77	7.9±0.6	15.9±0.1	
84	9.6±0.7	20.1±1.1	
91	11.8±0.9		

2.3 不同贮藏温度下罗氏沼虾仁感官品质的变化

感官评价是对虾仁产品接受性的综合评价,可以确定产品的价值,甚至其可接受性,由于通常化学方法测得的定量指标并不能较好地解释感官元素间的相互作用,因此感官评价有着不可替代的作用,可为作出正确合理的决定提供依据^[22]。贮藏温度可直接影响虾仁制品的新鲜度、弹性、持水性、滋味及色泽,同时对其感官品质产生直接影响,不同温度下即食罗氏沼虾仁的感官变化见图 1,可以看出,在试验温度

范围内,贮藏温度越高,虾仁的感官品质变化越快,尤其在贮藏后期,感官评分迅速下降,这与李蕾蕾关于南美白对虾品质变化的研究结果^[23]一致。以感官评分 5 分作为可接受标准,根据感官评价结果可判定,虾仁在 4、20、40 ℃ 贮藏温度下的货架期分别为 91 d 以上、84 d 和 35 d。结合表 2、表 3 可知,TVB-N 值与感官评分具有较好的相关性,菌落总数指示的虾仁产品货架期长于感官评分的范围,因此,选择 TVB-N 值作为即食罗氏沼虾仁的货架期模型指标。

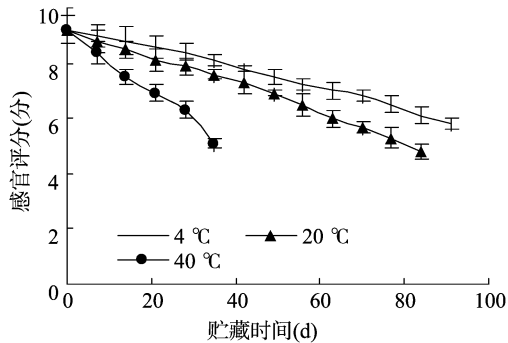


图1 不同贮藏温度下罗氏沼虾仁的感官品质

2.4 罗氏沼虾仁制品货架期模型的建立

在 3 个不同的贮藏温度(4、20、40 ℃)下进行贮藏试验,定期测定 TVB-N 值,作不同贮藏温度下 TVB-N 值对贮藏时间的变化曲线,并进行线性回归,由图 2、图 3 和图 4 可知,同一温度下,随着时间的延长,lnTVB-N 值呈上升趋势,其中 4 ℃ 下虾仁的 TVB-N 值随时间的变化最为缓慢,在初始阶段变化平缓。

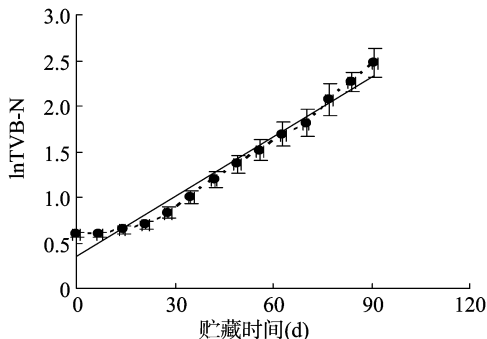


图2 4 ℃ 下罗氏沼虾仁 TVB-N 值随贮藏时间的变化

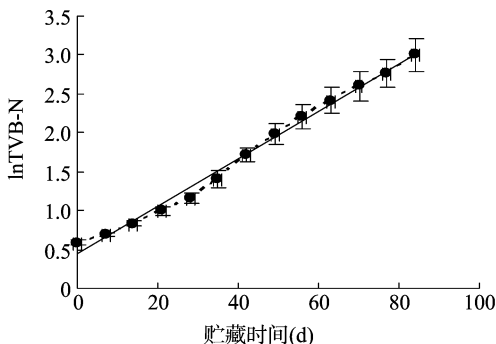


图3 20 ℃ 下罗氏沼虾仁 TVB-N 值随贮藏时间的变化

在食品加工和贮藏过程中,食品品质变化大多遵循一级动力学反应规律,反应速度常数与时间的关系可用 Arrhenius 方程 $A = A_0 \exp(kt)$ 来描述^[24],其中 A 为 TVB-N 值, A_0 为样

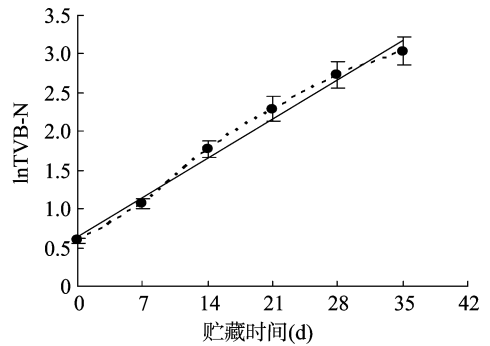


图4 40 ℃ 下罗氏沼虾仁 TVB-N 值随贮藏时间的变化

品贮藏初始的 TVB-N 值, k 为 TVB-N 值变化速率常数, t 为贮藏时间。对一级动力学方程两边取对数,得到回归方程 $\ln A = \ln A_0 + kt$,在贮藏温度为 4、20、40 ℃ 下,罗氏沼虾仁的 TVB-N 值变化速率常数 k 值即图 2、图 3、图 4 的斜率。用线性方程对曲线进行回归分析,得到回归方程(表 4),计算得到 3 个贮藏温度下回归方程的回归系数均大于 0.97,表明各贮藏温度下罗氏沼虾仁 TVB-N 值与时间的相关性极显著。

表 4 罗氏沼虾仁制品在不同贮藏温度下 TVB-N 值随时间变化的回归方程

贮藏温度 (℃)	方程	回归系数	k 值
4	$y = 0.0218x + 0.3429$	0.9724	0.0218
20	$y = 0.0305x + 0.4410$	0.9917	0.0305
40	$y = 0.0725x + 0.6456$	0.9862	0.0725

罗氏沼虾仁制品的 TVB-N 值变化速率常数 k 与贮藏温度 T 的关系符合 Arrhenius 方程 $k = k_0 \exp[-E_a/(RT)]$,其中 k_0 为方程指前因子; E_a 为反应活化能; R 为气体常数,8.314 J/(mol·K);贮藏温度 T 取绝对温度^[25]。 k_0 和 E_a 均是反应系统物质本性有关的经验常数。对方程两边取对数后得到方程 $\ln k = -E_a/RT + \ln k_0$,可以看出,lnk 与贮藏温度的倒数 $1/T$ 成线性关系,直线斜率为 $-E_a/R$,在 y 轴上截距为 $\ln k_0$ 。因此,对 lnk 与贮藏温度的倒数 $1/T$ 作图(图 5),分析得其回归方程为 $y = -2.5391x + 5.2439$,回归系数为 0.9109,表明二者具有较好的相关性。根据方程 $\ln k = -E_a/(RT) + \ln k_0$,得到反应活化能 E_a 为 21.11 kJ/mol,指前因子 k_0 为 189.41。由此建立罗氏沼虾仁制品贮藏过程中 TVB-N 值变化速率常数 k 与贮藏温度 T 之间的 Arrhenius 方程,具体为 $k = 189.41 \exp[-21.11 \times 10^3/(RT)]$ 。

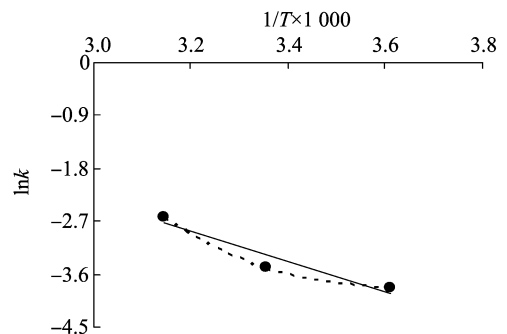


图5 罗氏沼虾仁 k 值与温度(T)的关系

2.5 货架期的动力学模型验证

根据建立的动力学模型,预测贮藏温度为 10、30 ℃ 下罗氏沼虾仁制品的货架期,然后将该温度下罗氏沼虾仁制品的实际货架期与预测值进行比较,结果见表 5,可以看出,在贮藏温度为 10 ℃ 下,罗氏沼虾仁制品的实测货架期为 93 d,根据模型计算的预测货架期为 100 d,相对误差分别为 7.00%;在贮藏温度为 30 ℃ 下,罗氏沼虾仁制品的实测货架期为 52 d,根据模型计算的预测货架期 55 d,相对误差 5.45%,验证贮藏温度下货架期的误差范围均在 10% 以内,说明罗氏沼虾仁制品货架期动力学模型的准确性较高。

表 5 罗氏沼虾仁制品贮藏货架期的模型验证

贮藏温度 (℃)	预测值 (d)	实测值 (d)	相对误差 (%)
10	100	93	7.00
30	55	52	5.45

3 结论

测定在不同贮藏温度(4、20、40 ℃)条件下即食罗氏沼虾仁的鲜度指标、微生物指标和感官指标,结果显示,货架期和贮藏温度有显著相关性,货架期随着贮藏温度的升高而变短,贮藏温度越高,各项指标变化越快。本研究结果表明,即食罗氏沼虾仁的菌落总数、TVB-N 值随着贮藏时间的延长而增加,其感官品质随着贮藏时间的延长而降低。TVB-N 值与感官评价具有较好的相关性,菌落总数指示的产品货架期长于感官评分,因此,选择 TVB-N 值作为即食罗氏沼虾仁货架期模型的指示因子。根据 Arrhenius 方程建立的货架期模型的预测值和实测值具有较高的拟合度,其反应活化能为 21.11kJ/mol。经验证,货架期的预测值与实测值之间的相对误差在 10% 以内。根据建立的货架期模型,可以准确预测即食罗氏沼虾仁制品的货架期,并可对其食用安全性进行判别。

参考文献:

[1]刘恩生,万全. 罗氏沼虾的养殖现状与发展前景(综述)[J]. 安徽农业大学学报,1997,24(2):85-88.

[2]李燕,周培根,戚晓玉. 罗氏沼虾在不同温度贮藏期间鲜度的变化[J]. 上海水产大学学报,2002,11(1):62-67.

[3]Sharshar K M, Azab E A. Studies on diseased freshwater prawn *Macrobrachium rosenbergii* infected with *Vibrio vulnificus* [J]. Pakistan Journal of Biological Sciences,2008,11(17):2092-2100.

[4]张瑞祺. 工厂化循环水处理技术在罗氏沼虾苗种繁育中的应用[D]. 上海:上海海洋大学,2015:11-12.

[5]魏友海. 罗氏沼虾的营养与食用[J]. 科学养鱼,2010(10):78.

[6]科技部农村司. 《“十三五”食品科技创新专项规划》解读[J]. 饮料工业,2017,20(3):1-2.

[7]Sriket P,Benjukul S,Viessanguan W,et al. Comparative studies on the effect of the freeze-thawing process on the physicochemical properties and microstructures of black tiger shrimp (*Penaeus monodon*) and white shrimp (*Penaeus vannamei*) muscle[J]. Food Chemistry,2007,104(1):113-121.

[8]Misra C K, Das B K, Pradhan J, et al. Changes in lysosomal enzyme activity and protection against *Vibrio* infection in *Macrobrachium*

rosenbergii (De Man) post larvae after bath immunostimulation with beta-glucan[J]. Fish & Shellfish Immunology,2004,17(4):389-395.

[9]Xu Z H, Liu X C, Wang H Y, et al. Comparison between the Arrhenius model and the radial basis function neural network (RBFNN) model for predicting quality changes of frozen shrimp (*Solenocera melanthero*)[J]. International Journal of Food Properties, 2017,20(11):2711-2723.

[10]Li C C, Huang L H, Hwang C A, et al. Growth of *Listeria monocytogenes* in salmon roe-a kinetic analysis[J]. Food Control, 2016,59:538-545.

[11]王娜,王颖,孙剑锋,等. 动力学模型预测即食花蛤的货架寿命[J]. 中国食品学报,2013,13(1):89-94.

[12]Palmer S, Grauwet T, Celus M, et al. A kinetic study of furan formation during storage of shelf-stable fruit juices[J]. Journal of Food Engineering,2015,165:74-81.

[13]Jaisan C, Lee D S. A mathematical model to predict ripening degree of *kimchi*, a Korean fermented vegetable for meeting consumer preference and controlling shelf Life on real time basis[J]. Food Packaging and Shelf Life,2017,12:23-27.

[14]Dima J B, Barón P J, Zaritzky N E. Mathematical modeling of the heat transfer process and protein denaturation during the thermal treatment of Patagonian marine crabs [J]. Journal of Food Engineering,2012,113(4):623-634.

[15]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.

[16]Anacleto P, Teixeira B, Marques P, et al. Shelf-life of cooked edible crab (*Cancer pagurus*) stored under refrigerated conditions [J]. LWT - Food Science and Technology, 2011, 44(6):1376-1382.

[17]Tam L N, Khue D N, Thanh N B, et al. Towards improved quality benchmarking and shelf Life evaluation of black tiger shrimp (*Penaeus monodon*)[J]. Food Chemistry,2017,235:220-226.

[18]Xuan X T, Fan Y F, Ling J G, et al. Preservation of squid by slightly acidic electrolyzed water ice [J]. Food Control, 2017, 73(B):1483-1489.

[19]杨华,张慧恩. 生物保鲜在不同条件下对缢蛏保鲜效果的影响[J]. 食品研究与开发,2014,35(21):126-131.

[20]田秋实,谢晶,励建荣. 白鲢鱼糜制品货架期模型的建立[J]. 食品工业科技,2009,30(4):70-73.

[21]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.

[22]Alotaibi S, Tahergorabi R. Development of a sweet potato starch-based coating and its effect on quality attributes of shrimp during refrigerated storage[J]. LWT - Food Science and Technology, 2018,88:203-209.

[23]李蕾蕾. 南美白对虾(*Penaeus vannamei*)低温贮藏过程中的菌相变化及货架期预测模型的建立[D]. 天津:天津商业大学,2014:17-25.

[24]丁婷,李婷婷,励建荣,等. 冷藏三文鱼片微生物生长动力学模型适用性分析及货架期模型的建立[J]. 中国食品学报,2015,15(5):63-73.

[25]吴雪丽,刘红英,韩冬娇. 扇贝贮藏货架期预测模型的建立与评价[J]. 食品科学,2014,35(22):315-319.