

# 金瓶柿贮藏过程中硬度和可溶性固形物含量的动力学模型研究

亓雪龙,张倩,秦志华,陶吉寒\*

山东省果树研究所, 山东 泰安 271000

**摘要:** 为掌握在不同温度下金瓶柿在贮藏过程中硬度和可溶性固形物的含量随贮藏时间变化规律,在 Arrhenius 动力学方程基础上,建立了硬度和可溶性固形物含量与温度和时间动力学模型。结果表明:金瓶柿硬度随着贮藏时间的延长先升高后下降,可溶性固形物的含量随贮藏时间延长而降低,且贮藏温度越高,两个指标变化越明显。硬度和可溶性固形物含量对零级反应有较高的拟合精度。模型预测值与实测值的相对误差在 10% 以内,在 273~291 K 温度范围内,所建立的数学模型能较好地预测金瓶柿贮藏期间理化指标变化。

**关键词:** 金瓶柿; 贮藏; 硬度; 可溶性固形物; 动力学模型

**中图分类号:** TS255.3

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-2324(2016)01-0015-04

## Study on the Kinetic Model of the Hardness and Soluble Solid Content during the Storage of Jinping Persimmon

QI Xue-long, ZHANG Qian, QIN Zhi-hua, TAO Ji-han\*

Shandong Institute of Pomology, Taian 271000, China

**Abstract:** In order to get the changing law of the hardness and soluble solid content in Jinping persimmon with time at different temperatures during the storage, this paper established a kinetic model including the hardness and soluble solid content with respect to storage time and temperature based on Arrhenius equation. The results showed that the hardness was increased at first and then decreased with storage time, while soluble solid content decreased with storage time. The two indices were accelerated at high temperature. The changes of the hardness and soluble solid content were precise to the zero order chemical reaction model. The relative error between the predicted and the measured values was less than 10%, which indicated that the established mathematical model could predict the physicochemical indices change of Jinping persimmon during the storage at temperatures ranging from 273 to 291 K.

**Keywords:** Jinping persimmon; storage; hardness; soluble solid content; kinetic model

柿 (*Diospyros kaki* L.) 属于柿科(Ebenaceae)柿属(*Diospyros*)果树植物<sup>[1]</sup>,其果实色泽美丽、营养丰富、味甜多汁,老少喜食,素有“晚秋佳果”的美誉<sup>[2]</sup>,深受人们喜爱。柿果在采摘后,由于其生理生化过程并未停止,在贮藏过程中会发生一系列复杂的物理、化学和生理变化,使其发生软化、褐变、营养物质损失,从而导致品质下降,货架期缩短<sup>[3,4]</sup>。目前,国内外关于柿贮藏保鲜技术的研究报道较多<sup>[5-7]</sup>,但尚未见用动力学模型描述柿在贮藏过程中硬度和可溶性固形物含量变化的报道。

金瓶柿,又名大果牛心柿,是山东省优良的涩柿品种之一,它适应性强、产量高、个大,果实肉质软肉厚味甜,近年来在山东省广泛种植<sup>[8]</sup>。本文以山东金瓶柿贮藏试验数据为基础建立动力学模型,以研究金瓶柿在贮藏过程中硬度和可溶性固形物含量的变化规律,为控制和改进贮藏环境以维持柿果硬度和可溶性固形物含量提供理论参考。

## 1 材料与方 法

### 1.1 试验材料及处理

选择成熟度一致,大小均匀,无机械伤和病虫害的金瓶柿果实作为试验样品。在室温下先用  $1 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$  的 1-MCP 处理 20 h,然后用 90%的  $\text{CO}_2$  于室温下脱涩 24 h。将脱涩后的柿果进行真空包装,并分别于温度 273 K 和 291 K,相对湿度 85%~90%的环境中贮藏。

经过处理的样品,每隔 3 d 测定一次果实硬度和可溶性固形物含量。

### 1.2 指标测定

收稿日期: 2015-10-15

修回日期: 2015-10-30

基金项目: 泰安市科技发展计划项目(201340629); 山东省现代农业产业技术体系水果创新团队建设项目(SDAIT-03-022-11)

作者简介: 亓雪龙(1976-),男,副研究员,主要从事果树信息技术研究。E-mail:xuelong1976@163.com

\*通讯作者: Author for correspondence. E-mail:sdtjh\_69@163.com

1.2.1 果实硬度 在每个样品的赤道部对称取 4 点, 去皮后用 TA-XT.plus 质构仪测定果实硬度, 测试深度 10 mm, 测试速度 2.0 mm/S, 柱头直径 2 mm, 单位 kg/cm<sup>2</sup>。

1.2.2 可溶性固形物含量 (Soluble solid content, SSC) 参考余轩<sup>[9]</sup>的方法, 采用手持折光仪测定。柿果提取果汁后, 按 1:1 的体积比加 5% 的聚乙二醇(PEG, 分子量 6000)到果汁中, 搅拌混匀, 用纱布滤去沉淀后测定滤液的 SSC 含量。计算方法如式 (1):

$$a=(b-c)\times 2 \tag{1}$$

*a*:果汁的 SSC 含量 (%); *b*:除去单宁酸后, 手持折光仪上的读数 (%); *c*:用蒸馏水将 5% 的 PEG 稀释 2 倍后, 手持折光仪上的读数 (%)。

### 1.3 动力学模型与数据处理

1.3.1 动力学理论 大量试验表明, 化学反应动力学模型能够较好的反应和描述食品品质的变化<sup>[10,11]</sup>, 大多数果蔬在贮藏过程中遵循零级或一级反应模型进行<sup>[12]</sup>, 式 (2) 和式 (3) 为其动力学方程。

$$\text{零级反应: } [A_0] - [A] = kt \tag{2}$$

$$\text{一级反应: } \ln[A_0] - \ln[A] = kt \tag{3}$$

式(2)和式(3)中, *t* 为贮藏时间,  $[A_0]$  为金瓶柿贮藏初始某品质指标,  $[A]$  为贮藏 *t* 天后的某品质指标, *k* 为反应的速率常数。根据测得的金瓶柿贮藏中品质指标随时间变化的数据, 确定其反应级数。

温度对贮藏过程中果蔬品质影响比浓度更为显著<sup>[13]</sup>, 不仅影响果蔬中的各种化学变化和生物变化, 还会影响果蔬的食用卫生安全性, 早在 1889 年, 阿累尼乌斯 (Arrhenius) 通过大量实验数据, 提出了用于表述温度与反应速率之间关系的阿累尼乌斯公式<sup>[14]</sup>。

$$k=Ae^{-Ea/RT} \tag{4}$$

$$\text{对式 (4) 取自然对数得: } \ln k = -Ea/RT + \ln A \tag{5}$$

式 (4)、式 (5) 中, *A* 为指前因子 (或频率因子), *Ea* 为试验活化能(J/mol), *R* 为气体常数 (8.314 J/mol·K), *T* 为热力学温度, *k* 为速率常数。若以  $\ln k$  对  $1/T$  作图应得到一直线, 斜率等于  $-Ea/R$ , 截距为  $\ln A$ , 从而求出 *Ea* 和 *A* 值, 根据确定的反应级数方程, 建立动力学模型。

1.3.2 数据处理 采用 SPSS19.0 和 Excel 对试验数据进行分析处理。

## 2 结果与分析

### 2.1 金瓶柿贮藏过程中硬度和可溶性固形物含量变化规律

2.1.1 贮藏温度对金瓶柿硬度的影响 果实硬度是判断果肉质地、反映果实耐贮性、衡量贮藏效果的重要指标<sup>[15,16]</sup>。图 1 所示为贮藏温度对金瓶柿脱涩后硬度的影响。从图 1 中可以看出, 273 K 贮藏时, 其硬度变化呈现先升高后下降趋势, 可能是因为柿果放入冷库后出现了“返青”现象导致。但总体上, 柿果硬度随着贮藏时间的增加, 在逐渐下降。273 K 贮藏到 24 d 时, 柿果硬度由 6.59 kg/cm<sup>2</sup> 下降到 5.68 kg/cm<sup>2</sup>, 下降了 13.91%。而 291 K 贮藏时, 柿果硬度随着贮藏时间的增加, 在逐渐下降, 而且下降速度明显快于 273 K 条件下贮藏。291 K 贮藏到 15 d 时, 柿果硬度由 6.59 kg/cm<sup>2</sup> 下降到 4.43 kg/cm<sup>2</sup>, 下降了 32.74%。说明贮藏温度越高, 脱涩后金瓶柿的硬度下降的就越快, 质地就越软。由此可以看出, 低温能有效稳定柿果的硬度, 防止柿果的软化, 延长柿果的贮藏期。

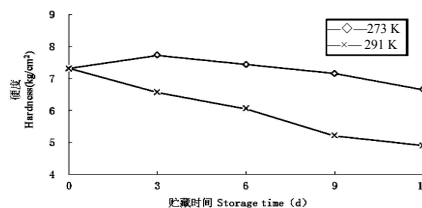


图 1 贮藏温度对金瓶柿硬度的影响

Fig.1 Effect of storage temperature on hardness of “Jinping” persimmon

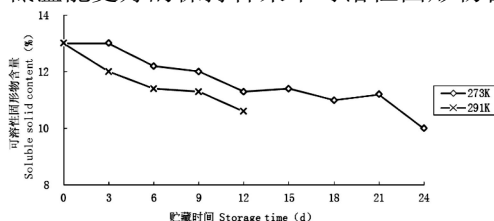
为研究温度对金瓶柿脱涩后贮藏过程中硬度变化的动力学规律, 分别以零级和一级反应模型进行拟合, 速率常数 *k* 表示反应的快慢, 相关系数 *R*<sup>2</sup> 则可以推断反应级数, *R*<sup>2</sup> 的值越高, 说明反应越符合此级数反应, 表 1 为不同贮藏温度下金瓶柿脱涩后硬度动力学的速率常数及相关系数。由表 1

可知,随着贮藏温度的升高,速率常数值不断增加,温度越高,速率常数升高越快,温度升高可加速柿果硬度的下降。通过比较相关系数  $R^2$  可知,金瓶柿在脱涩后贮藏过程中,硬度变化符合零级反应方程,因此,对于金瓶柿脱涩后的硬度变化动力学过程采用零级反应进行。

**表 1 不同贮藏温度下金瓶柿硬度动力学反应速率常数及相关系数**  
Table 1 Kinetics reaction rate constants and correlation coefficient of hardness of "Jinping" persimmon at different temperatures

绝对温度 (K) Absolute temperature	零级反应 Zero-order reaction		一级反应 One-order reaction	
	速率常数 $k$	相关系数 $R^2$	速率常数 $k$	相关系数 $R^2$
	Reaction rate constant	Correlation coefficient	Reaction rate constant	Correlation coefficient
273	0.0465	0.8881	0.0074	0.8794
291	0.1653	0.9689	0.0304	0.9441

2.1.2 贮藏温度对可溶性固形物含量的影响 可溶性固形物主要是可溶性糖,其含量高是影响果实风味的重要指标,也与果实成熟度关系密切<sup>[17,18]</sup>。图 2 所示为脱涩后贮藏温度对金瓶柿可溶性固形物含量的变化影响,由图 2 可以看出,随着贮藏时间的延长,可溶性固形物含量呈逐渐下降的趋势。291 K 贮藏 12 d 时,可溶性固形物含量下降了 38.46%,而 273 K 贮藏 30 d 时,可溶性固形物含量值才下降了 7.69%。由此可见,低温能更好的保持柿果中可溶性固形物含量,保持柿果的品质。



**图 2 贮藏温度对金瓶柿可溶性固形物含量的影响**

**Fig.2 Effect of storage temperature on soluble solid content in "Jinping" persimmon**

可溶性固形物含量作为品评柿果的重要指标,可利用动力学理论进行分析和研究,表 2 为不同贮藏温度下金瓶柿果实可溶性固形物含量变化的动力学模型参数,从表 2 可知,可溶性固形物含量的速率常数随温度的升高而上升,零级反应的相关系数  $R^2$  值略高于一级反应的相关系数,所以本试验中,金瓶柿可溶性固形物含量的变化以零级反应进行。

**表 2 不同贮藏温度下金瓶柿可溶性固形物含量动力学反应速率常数及相关系数**  
Table 2 Kinetics reaction rate constants and correlation coefficient of soluble solid content in "Jinping" persimmon at different temperatures

绝对温度 (K) Absolute temperature	零级反应 Zero-order reaction		一级反应 One-order reaction	
	速率常数 $k$	相关系数 $R^2$	速率常数 $k$	相关系数 $R^2$
	Reaction rate constant	Correlation coefficient	Reaction rate constant	Correlation coefficient
273	0.1147	0.8638	0.0100	0.8582
291	0.1433	0.9043	0.0127	0.9003

## 2.2 金瓶柿贮藏过程中硬度和可溶性固形物含量的动力学模型

以上试验结果已经确定,金瓶柿在脱涩后贮藏期间,其硬度和可溶性固形物含量变化符合零级反应方程。根据公式(5)通过反应的速率常数对时间倒数作图,可以计算活化能  $E_a$  和指前因子  $A$  的值,具体结果如表 3 所示。

**表 3 金瓶柿贮藏过程硬度和可溶性固形物含量活化能和指前因子**  
Table 3 The activation energy and pre-exponential factor for the hardness and soluble solid content in "Jinping" persimmon during storage

理化指标 Physicochemical indices	模型参数 Model parameters	
	活化能 $E_a$ (KJ·mol <sup>-1</sup> ) Activation energy	指前因子 $A$ Pre-exponential factor
硬度 (kg/cm <sup>2</sup> )	47.93	$6.78 \times 10^7$
可溶性固形物含量 (%)	8.41	4.66

由表 3 可知,根据公式(2)、(3)可得到金瓶柿脱涩后贮藏过程中的动力学方程分别为:

硬度 ( $A_1$ ) 动力学方程为:  $A_1 = 6.59 - 6.78 \times 10^7 \exp(-5765.05/T)t$

可溶性固形物含量 ( $A_2$ ) 动力学方程为:  $A_2 = 13 - 4.66 \exp(-1011.95/T)t$

所有方程的复相关系数均大于 0.80,表明方程较显著。式中的活化能  $E_a$  均大于 0,表明金瓶柿

在贮藏过程中硬度和可溶性固形物含量变化均伴随放热过程。

### 2.3 动力学模型检验

为验证模型的准确性, 试验选择 273 K、291 K 贮藏 10 d, 用以验证预测模型的准确性, 比较结果见表 4。由表 4 可得, 预测值与实测值之间的相对误差在 10% 以内, 说明该预测模型可用于 273~291 K 范围内金瓶柿脱涩后贮藏的硬度和可溶性固形物含量预测。

**表 4 金瓶柿贮藏过程硬度和可溶性固形物含量预测模型的验证**  
Table 4 Validation of predicted model of the hardness and soluble solid content in "Jinping" persimmon during storage

理化指标 Physicochemical indices	温度 (K) Temperature	预测值 Predicted value	实测值 Actual measured value	相对误差 (%) Relative error
硬度 (kg/cm <sup>2</sup> )	273	6.13	6.32	2.96
	291	4.90	5.41	9.38
可溶性固形物含量 (%)	273	11.9	11.55	2.65
	291	11.7	10.95	6.90

### 3 结论

在不同贮藏温度下, 金瓶柿的硬度随着贮藏时间的延长呈现先升高后下降趋势, 温度越高, 变化的速率越大, 符合零级反应动力学模型。可溶性固形物含量随温度和时间的增加呈下降趋势, 符合零级反应动力学模型。利用化学动力学原理建立金瓶柿贮藏过程中硬度和可溶性固形物含量的动力学模型分别为:

$$A_1=6.59-6.78 \times 10^7 \exp(-5765.05/T)t$$

$$A_2=13-4.66 \exp(-1011.95/T)t$$

在 273~291 K 温度范围内, 该模型的预测值与实测值之间的相对误差均在 10% 以内, 可用于金瓶柿脱涩后贮藏期间理化指标变化动态控制, 通过选择合适的温度和贮藏时间, 来指导生产和销售。

### 参考文献

- [1] 秦志华, 陶吉寒, 艾呈祥, 等. 山东柿品种资源概况[J]. 山东农业科学, 2013, 45(1): 49-50
- [2] 段 荣. 柿类黄酮的提取及其主要成分研究[D]. 保定: 河北农业大学, 2013: 1-5
- [3] Redpath S, George AP, Hofman P, *et al.* Premature fruit softening, a major physiological problem of persimmon in subtropical Australia[J]. *Acta Horticulture*, 2009, 833: 289-294
- [4] Perez-gago MB, Del Rio MA, Argudo C, *et al.* Reducing enzymatic browning of fresh-cut persimmon cv. 'Rojos Brillantes' by antioxidant application[J]. *Acta Horticulture*, 2009, 833: 245-250
- [5] 张雪丹, 张 倩, 张 静, 等. 1-MCP 和 CO<sub>2</sub> 处理对柿贮藏期和货架期品质的影响[J]. 江西农业学报, 2014, 26(1): 1-5
- [6] 辛甜甜. 牛心柿脱涩及贮藏保鲜研究[D]. 淄博: 山东理工大学, 2012: 1-13
- [7] 郭 焱. 1-MCP 结合纳米包装对“次郎”甜柿贮藏保鲜的研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2010: 1-14
- [8] 袁 波. 大果牛心柿高效栽培与管理技术[J]. 中国果菜, 2013(1): 15-16
- [9] 余 轩. 磨盘柿果实乙醇和冻融脱涩技术的研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2010: 17-20
- [10] Maria G, Corradini, Micha Peleg. Shelf life estimation from accelerated storage data[J]. *Trends in Food Science and Technology*, 2007, 18(1): 37-47
- [11] Zanon B, Pagliarini E, Galli A, *et al.* Shelf life prediction of fresh blood orange juice[J]. *Journal of Food Engineering*, 2005, 70(4): 512-517
- [12] 曹雪慧, 杨方威, 冯叙桥, 等. 大平顶枣贮藏过程中品质变化的动力学模型研究[J]. 食品工业科技, 2014, 35(4): 315-318
- [13] 天津大学物理化学教研室. 物理化学: 下册[M]. 第四版. 北京: 高等教育出版社, 2002: 218-224
- [14] 杜凤沛, 高丕英, 沈 明. 简明物理化学[M]. 第二版. 北京: 高等教育出版社, 2009: 157-159
- [15] 程 青, 梁平卓, 李 莹, 等. 1-甲基环丙烯和 CO<sub>2</sub> 组合处理抑制柿果实脱涩软化的效应及其细胞壁成分的变化[J]. 中国农业大学学报, 2015, 20(2): 92-99
- [16] 孙振营, 马秋诗, 李秀芳, 等. 丙烯和 1-MCP 对不同耐贮性柿果实采后生理变化的影响[J]. 西北农林科技大学学报: 自然科学版, 2015, 43(5): 1-7
- [17] 谢春晖, 位思清, 王兆升, 等. 壳聚糖涂膜保鲜冬枣的研究[J]. 山东农业大学学报: 自然科学版, 2010, 41(1): 45-50
- [18] 孙振营, 马秋诗, 李秀芳, 等. 丙烯和 1-MCP 对不同耐贮性柿果实采后生理变化的影响[J]. 西北农林科技大学学报: 自然科学版, 2015, 43(5): 1-7