

# 青花菜贮藏期间颜色变化动力学模型的建立

任珂, 屠康, 潘磊庆, 陈育彦

(南京农业大学食品科技学院, 南京 210095)

**摘要:** 该试验利用 CIE-L\*a\*b\* (Commission International de l'Eclairage, 国际照明委员会制定的色彩空间坐标表色系统) 中的  $a^*$ 、 $b^*$ 、 $H^\circ TCD$  (Total Color Difference, 总色差) 以及叶绿素含量和黄化级数来衡量青花菜色泽的变化情况, 旨在建立贮藏期间多种颜色指标的动力学模型。试验组分为 0、5、10 条件下分别在 HDPE (high-density polyethylene 高密度聚乙烯) 薄膜单球包装与不包装两种情况下进行。试验结果显示, 包装提升了青花菜贮藏期间的活化能, 延迟了呼吸跃变的启动。非线性回归分析的结果表明, 色泽参数  $b^*$  和  $TCD$  的速率常数符合 Arrhenius 模型, 模型符合一级动力学反应; 而  $a^*$  和  $H^\circ$  的变化则可用多项式表示。贮藏青花菜的黄化级数与色泽参数  $b^*$  之间具有良好的相关性, 为利用计算机视觉系统进行颜色分级提供了理论依据。

**关键词:** 动力学模型; 颜色; 青花菜; 计算机视觉

**中图分类号:** TS255.3; S233.5

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-6819(2005)08-0146-05

任珂, 屠康, 潘磊庆, 等. 青花菜贮藏期间颜色变化动力学模型的建立[J]. 农业工程学报, 2005, 21(8): 146-150

Ren Ke, Tu Kang, Pan Leiqing, et al. Modeling of the kinetics of color change of broccoli during storage[J]. Transactions of the CSAE, 2005, 21(8): 146-150 (in Chinese with English abstract)

## 0 引言

青花菜 (*Brassica oleracea* L. var. *Italica*) 的食用部分为绿色的花球, 其质地鲜绿脆嫩, 风味清爽适口, 具有提高人体自然抗癌系的保健功能。据了解, 美国的青花菜产量已占蔬菜总量的 18%, 列五大速冻蔬菜之首。我国近年发展较快, 目前花椰菜、青花菜年种植面积约 14 万  $\text{hm}^2$ , 已成为华南地区内销与出口的重要蔬菜。青花菜采收后呼吸代谢十分旺盛, 极易衰老, 室温 (15 左右) 下 2~3 天就出现萎蔫、黄化, 其采后保鲜的主要障碍是失水萎蔫、黄化和开花。呼吸强度高, 葡萄糖的消耗量大, 是导致青花菜失绿转黄、开花变质的主要因素<sup>[1]</sup>。青花菜的人工分级指标主要包括鲜重、色泽、外观品质。其中颜色是青花菜最为重要的品质特性之一。近年对青花菜颜色变化的研究已有报道, 青花菜叶绿素的热降解模型和以  $\text{O}_2$  消耗量为变量因子的颜色变化模型已建立<sup>[2,3]</sup>, 可用于预测其品质劣变情况。Tijsskens 等 (2001 年)<sup>[4]</sup> 建立青花菜在漂烫中的颜色变化模型, 用  $-a^*/b^*$  表示绿色的变化, 并指明色泽的形成和劣变与处理过程中色素物质紧密相关。Kidmose 等 (1999 年)<sup>[5]</sup> 报道, 煮制中青花菜的叶绿素含量、黄化级数和仪器色泽参数之间有很好的相关性。国内已有以花蕾黄化级数作为分级标准的报道<sup>[6]</sup>, 以叶绿素含量作为花球耐

贮性鉴定指标也有试验基础<sup>[7]</sup>。但贮藏青花菜在温度和贮藏时间共同作用下的颜色变化动力学模型还尚未见报道。本文旨在建立此模型, 其结果将有助于预测青花菜采后品质劣变情况, 同时为利用计算机视觉技术进行青花菜分级的参数设定打下基础。

## 1 颜色动力学理论

近年来有关农产品在贮藏加工过程中的动力学研究在国内外报道较多<sup>[8-10]</sup>。这些研究大多从动力学变化的角度研究食品品质的损失。其品质因子  $Q$  (如色泽、硬度及固形物等) 的变化速率 (损失率) 可以表示为

$$\frac{dQ}{dt} = -k(Q)^n \quad (1)$$

式中  $n$ ——反应级数;  $k$ ——反应速率常数, 单位由反应级数  $n$  决定;  $t$ ——贮藏时间, d。大多数农产品的质量与时间关系表现出零级或一级的反应, 即  $n = 0$  或 1。动力学方程分别为

零级反应:

$$Q = Q_0 - kt \quad (2)$$

一级反应:

$$Q = Q_0 \exp(-kt) \quad (3)$$

其对数模型也广泛用于农产品质量的变化描述

$$Q = Q_0 = \frac{Q_t}{1 + \exp[k(t - t_0)]} \quad (4)$$

式中  $Q_0$ ——初始品质参数;  $Q_t$ —— $t$  时间后的品质变化量;  $t_0$ ——初始时间, d。

而变化速率常数  $k$  值与温度  $T$  (K) 的关系符合 Arrhenius 方程形式

$$k = k_{ref} \exp \left[ -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] = A \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (5)$$

式中  $k_{ref}$ ——参考温度下的速率变化常数;  $E_a$ ——反

收稿日期: 2004-12-17 修订日期: 2005-04-14

基金项目: 国家高技术“863”计划资助项目 (2002AA248051); 中国-匈牙利科技合作项目

作者简介: 任珂 (1980-), 男, 广西桂林人, 主要从事农产品贮藏加工方面的研究工作。南京市 南京农业大学食品科技学院, 210095。Email: renke2001@sina.com

通讯作者: 屠康 (1968-), 男, 浙江黄岩人, 教授, 博士生导师, 主要从事农产品贮藏和加工方面的研究。南京市 南京农业大学食品科技学院, 210095

应活化能,  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $R$ ——气体常量,  $8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ ;  $T_{\text{ref}}$ ——参考温度,  $\text{K}$ ;  $A$ ——方程常数。

通过公式的转换, 品质变化最终可表示为

$$F(Q) = kt = A \cdot \exp(-E_a/RT) \cdot t \quad (6)$$

式(6)就是农产品贮藏过程中品质变化的通用动力学模型。公式左边是关于品质 $Q$ 的函数, 右边与贮藏的时间 $t$ 和温度 $T$ 有关。关于函数的表达形式因农产品种类、品种、采收期、品质指标等因素的不同而有差异, 必须通过试验获得。颜色作为青花菜品质的重要组成部分之一, 其变化规律可利用动力学理论进行分析和研究, 建立颜色变化模型。

## 2 材料与方法

### 2.1 试验材料

青花菜, 购于南京白云亭蔬菜批发市场, 品种为海芝, 新鲜洁净, 无异味, 花球紧密, 花蕾未开, 无病虫害及其它伤害。

### 2.2 处理方法

试验分为0、5、10℃下分别在HDPE薄膜单球包装与不包装两种情况下进行。由预试验可知, 青花菜10、5℃下分别在10 d、25 d后完全失去商品性状(即花蕾黄化面积大于95%), 0℃下可贮藏60 d, 为计算方便, 本试验取0、5℃下分别贮藏30 d、25 d, 每5 d测一次各项指标, 10℃下贮藏10 d, 每2 d测一次, 每组三次重复。同时测定青花菜的黄化级数、色泽参数和叶绿素总量, 并进行比较分析。

### 2.3 测量指标

#### 1) 失重率 $W$ (%)

$$W = (W_0 - W_t) / W_0 \times 100\%$$

式中  $W_0$ ——贮藏前鲜重,  $\text{g}$ ;  $W_t$ ——贮藏 $t$ 时间后鲜重,  $\text{g}$ 。

#### 2) 色泽参数

用M NOLTA公司的CR-200型色差仪, 光源为D<sub>65</sub>(相当于色温6500 K的白昼光), 以标准板标定。测定CIE-L\*a\*b\*表色系中的L\* (明度, 反映色泽的亮度),  $a^*$  (Hunter标度中的 $a$ 轴值, 正数代表红色, 负数代表绿色),  $b^*$  (Hunter标度中的 $b$ 轴值, 正数代表黄色, 负数代表蓝色)。每株色泽读取8个点, 分别选取顶部和周边4点, 取平均值。颜色模型参数还包括: 色调(Hue, 简称 $H$ , 以色泽角 $H^\circ$ 或色泽比 $a^*/b^*$ 表示), 是颜色的基本特征; 总色差(Total Color Difference, 简称 $TCD$ ), 指明整体色泽的变化程度。换算公式分别为:

$$H^\circ = \tan^{-1}(b^*/a^*)$$

$$TCK = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

#### 3) 花蕾黄化级数

根据花蕾黄化的实际情况为测试组进行人工分级<sup>[6]</sup>, 分级标准如下:

0级——目测不到花蕾变黄, 球坚挺;

1级——花球中有轻微变黄或花球中有1~3粒花蕾变黄;

3级——花蕾变黄, 占整个花球的5%;

5级——花蕾变黄, 占整个花球的50%;

7级——花蕾变黄, 占整个花球的75%;

9级——花蕾变黄, 占整个花球的100%;

$$Y = (Y_m \cdot N_m) / (Y_h \cdot N_a)$$

式中  $Y$ ——花蕾黄化级数;  $Y_m$ ——单株黄化级数;  $N_m$ ——该级株数;  $Y_h$ ——最高黄化级数;  $N_a$ ——总株数。

#### 4) 叶绿素损失率 $C$ (%): 分光光度计法<sup>[11]</sup>

$$C = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\%$$

式中  $C_0$ ——贮藏前叶绿素总量,  $\text{mg/g}$ ;  $C_t$ ——贮藏 $t$ 时间后叶绿素总量,  $\text{mg/g}$ 。

5) 可溶性固形物含量( $SSC$ ): 手持阿贝折光仪法<sup>[12]</sup>。

## 2.4 数据处理

方差分析采用SPSS11.0(Statistical Product and Service Solutions)软件处理; 回归分析采用DPS(Data Processing System)软件处理。

## 3 结果与分析

### 3.1 包装与温度对贮藏青花菜的影响

贮藏前期青花菜的固形物含量因为大分子物质的分解呈上升趋势, 但随着呼吸跃变的到来, 可溶性固形物被迅速消耗, 呈现下降趋势<sup>[12]</sup>。因此青花菜的呼吸跃变与 $SSC$ 的第一次峰值有密切关系。从图1中 $SSC$ 峰值出现时间的变化可明显看出, 相同温度下套袋组的 $SSC$ 峰值出现时间均比不套袋组延迟, 说明套袋包装延迟了青花菜呼吸跃变。

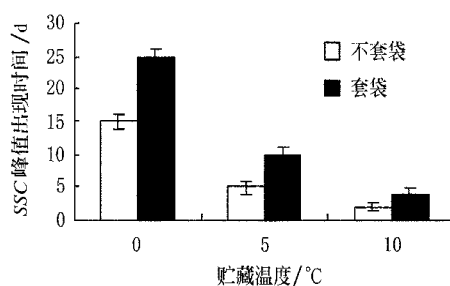


图1 套袋与温度对 $SSC$ 峰值出现时间的影响

Fig 1 Influence of package and temperature on emerging time of  $SSC$  peak value

通过回归分析可知, 鲜重变化符合零级反应, 其斜率即为各处理组的失重率。从图2(5和10℃均取商品性状完全损失时的失重率, 0℃取30 d后的失重率)中可看出在各处理温度下套袋组的失重率均比不套袋组的小的多, 说明套袋对青花菜贮藏期间的失重率有显著影响( $p < 0.05$ )。而温度又进一步影响其失重速率, 温度越高, 失重率越大。

图3(5和10℃均取商品性状完全损失时的叶绿素损失率, 0℃取30天后的叶绿素损失率)结果显示, 套袋包装和低温均对延缓叶绿素降解作用显著, 0℃套袋包装组贮藏30天的损失率是18%, 为最好水平。0℃与

5 的叶绿素损失率具有显著性差异 ( $p < 0.05$ ), 而 5 与 10 的叶绿素损失率差异不明显。

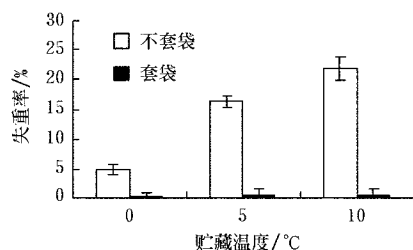


图2 套袋与温度对失重率的影响

Fig. 2 Influence of package and temperature on weight loss rate

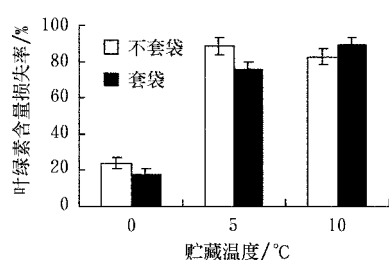


图3 套袋与温度对叶绿素含量损失的影响

Fig. 3 Influence of package and temperature on Chlorophyll loss

### 3.2 青花菜贮藏期间色泽变化的动力学模型

根据青花菜各颜色参数在贮藏过程中的变化规律, 可以建立颜色的贮藏动力学模型。本试验同时以  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  表色系统中的  $a^*$ 、 $b^*$ 、 $H^\circ$  和  $TCD$  四个参数来评价青花菜贮藏期间整体色泽的改变。

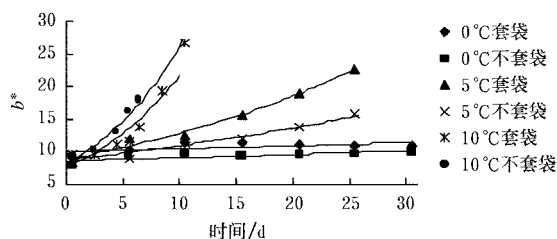


图4 青花菜贮藏期间  $b^*$  值变化

Fig. 4 Changes of  $b^*$  value during storage of broccoli

从图4和图5可见, 青花菜采收后衰老过程中,  $b^*$  值和  $TCD$  的变化属于典型的指数形式, 可以用式(3)表示:

$$b^* = b_0^* \exp(-kt); \quad TCD = TCD_0 \exp(-kt)$$

图6和图7表明,  $a^*$  值和  $H^\circ$  值的变化可用多项式表示:

$$a^* = A_1 t^2 + A_2 t + B_1; \quad H^\circ = A_3 t^2 + A_4 t + B_2$$

式中  $A_1, A_2, A_3, A_4, B_1, B_2$  均为方程常数, 由试验数据确定。

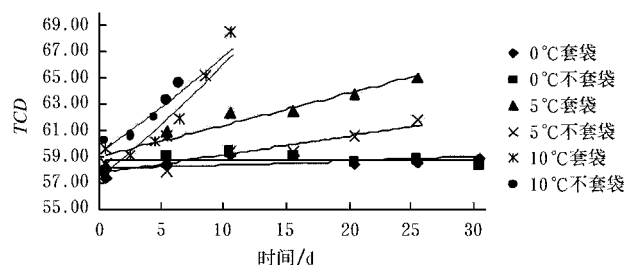


图5 青花菜贮藏期间  $TCD$  值变化

Fig. 5 Changes of  $TCD$  value during storage of broccoli

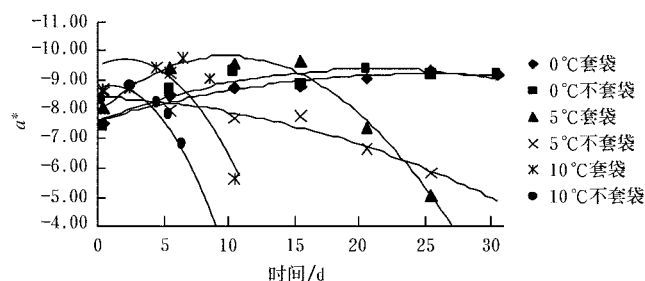


图6 青花菜贮藏期间  $a^*$  值变化

Fig. 6 Changes of  $a^*$  value during storage of broccoli

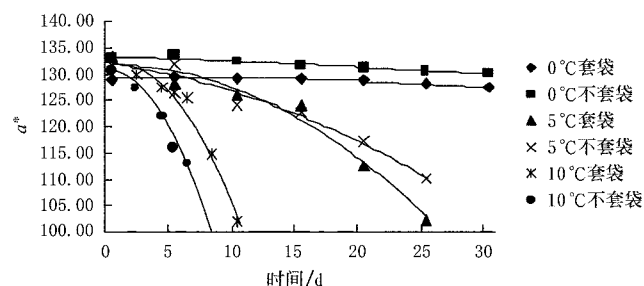


图7 青花菜贮藏期间  $H^\circ$  值变化

Fig. 7 Changes of  $H^\circ$  value during storage of broccoli

非线性回归分析的结果表明, 色泽参数  $b^*$  和  $TCD$  的速率常数符合 Arrhenius 模型, 模型符合一级动力学反应, 各组  $b^*$ 、 $TCD$  的活化能以及以 0 为参考温度的变化速率常数  $k$  见表1; 而  $a^*$  和  $H^\circ$  的变化则可用多项式表示, 决定系数  $R^2$  范围分别为 0.811 ~ 0.989 和 0.768 ~ 0.994。非线性回归分析表明, 套袋组与不套袋组的  $b^*$  值的模型检验相对  $R^2$  在 87.6% ~ 92.4% 之间, 而套袋组与不套袋组的  $TCD$  值的模型检验相对  $R^2$  处于 87.6% ~ 91.3% 之间, 说明模型的预测值与试验数据间具有较高的一致性。通过表1中已建立的色泽参数  $b^*$  和  $TCD$  的动力学模型, 可对贮藏中青花菜的色泽变化进行时-温预测, 并根据实际情况进行有效的监控。

表 1 青花菜色泽变化速率常数与 Arrhenius 方程的参数估计及模型检验

Table 1 Change rate constant of surface color in broccoli, parameter estimation of the Arrhenius equation and model examination

色泽参数		$b^*$		$TCD$	
		套袋	不套袋	套袋	不套袋
$k/d^{-1}$	估计值	3.25	3.46	9.39	10.34
	标准差	0.09	0.11	0.96	1.23
Ea	估计值	31.48	30.54	26.62	30.56
	标准差	2.36	1.02	1.65	2.63
F 检验		0.215***	0.132***	0.076***	0.312***
相对 $R^2$		0.892	0.924	0.876	0.913

注: \*\*\*  $p < 0.001$ ;  $n = 18$ ; 以 0 为参考温度。

从表 1 还可发现, 套袋组  $b^*$  值(反映黄化程度)的活化能比不套袋组提高了  $0.932 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (见表 1), 说明套袋形成了  $\text{CO}_2$  气调的小环境, 在动力学上表现为提升了青花菜的活化能, 延后青花菜采后呼吸跃变的启动。进一步研究发现套袋对  $b^*$  值的变化趋势并没有影响, 只是减缓了变化的速度。

3.3 青花菜的色泽参数与人工分级指标的一致性

青花菜黄化的主要原因是贮藏中叶绿素的不断降解, 而黄化级数作为人工分级的主要颜色标准,  $b^*$  值有一定的相关性。

图 8(10 套袋组的结果显示) 黄化级数与  $b^*$  值的决定系数  $R^2$  的范围在套袋与不套袋的情况下分别为  $0.902 \sim 0.998$  和  $0.899 \sim 0.997$ , 两者的变化趋势也表明它们之间具有较好的相关性, 其动力学模型均符合一级反应, 说明颜色系统参数的变化与人工分级指标具有一致性。

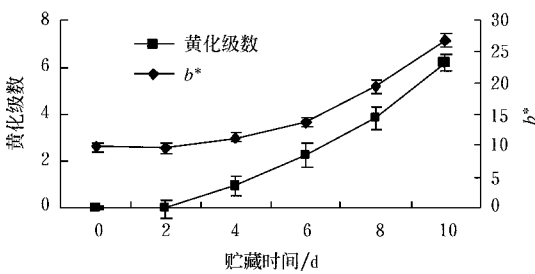


图 8 青花菜黄化级数与  $b^*$  值的一致性(10 套袋组)

Fig. 8 Agreement between yellowness and  $b^*$  value of broccoli

4 结 论

- 1) 试验结果显示, 包装提升了青花菜贮藏期间的活化能, 延迟了呼吸跃变的启动, 对失重率有显著影响 ( $p < 0.05$ ); 0 与 5 的叶绿素损失率和速率变化常数  $k$  均具有显著性差异 ( $p < 0.05$ )。
- 2) 非线性回归分析的结果表明, 色泽参数  $b^*$  和  $TCD$  的速率常数符合 Arrhenius 模型, 模型符合一级

动力学反应; 回归分析的模型检验相对  $R^2$  在  $87.6\% \sim 92.4\%$  之间, 模型预测值与试验数据间有较高的一致性。而  $a^*$  和  $H^*$  的变化可用多项式表示。通过已建立的动力学模型, 可对贮藏中青花菜的色泽变化进行时-温预测, 进行有效的监控。

3) 进一步比较可知,  $b^*$  值与黄化级数之间具有良好的相关性, 可通过  $a^*$ 、 $b^*$  值的变化推测贮藏中叶绿素的黄化程度, 为确定计算机视觉技术分级青花菜的参数打下基础。

[参 考 文 献]

[1] 邓义才, 李安妮, 朱慧英, 等. 青花菜在不同处理和保藏温度下的营养变化与耐贮性[J]. 广州食品工业科技, 1994, (2): 16- 18.

[2] Ishikawa Y, Hirata T. Color change model for broccoli packaged in polymeric films [J]. Transactions of the ASAE, 2001, 44(4): 923- 927.

[3] Weemaes C A, Ooms V, Loey A M, et al. Kinetics of chlorophyll degradation and color loss in heated broccoli juice [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1999, 47: 2404- 2409.

[4] Tijskens L M M, Schijvens E P H M, Biekman E S A. Modelling the change in colour of broccoli and green beans during blanching[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2001, 2: 303- 313.

[5] Kidmose U, Hansen M. The influence of postharvest storage, temperature and duration on quality of cooked broccoli florets[J]. Journal of Food Quality, 1999, 22: 135 - 146.

[6] 李长缨, 简元才, 杜广岑, 等. 青花菜耐贮性鉴定方法和标准[J]. 华北农学报, 1999, 14(4): 134- 136.

[7] 叶陈亮, 陈伟. 青花菜花球衰老过程中呼吸及某些物质代谢的变化[J]. 园艺学报, 1995, 22(4): 367- 371.

[8] Ratti C, Raghavan G S V, Garofalo Y. Respiration rate model and modified atmosphere packaging of fresh cauliflower [J]. Journal of Food Engineering, 1996, 28: 297- 306.

[9] Somkiet Prachayawarakorn, Saijai Sawangduanpen, Supranee Saynampheung, et al. Kinetics of colour change during storage of dried garlic slices as affected by relative humidity and temperature [J]. Journal of Food Engineering, 2001, 49: 55- 62.

[10] Martins R C, Silva C L M. Modelling colour and chlorophyll losses of frozen green beans (*Phaseolus vulgaris* L.) [J]. International Journal of Refrigeration, 2002, 25: 966- 974.

[11] 李合生. 植物生理生化实验原理和技术[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000: 134- 137.

[12] 陈学红, 郑永华, 杨震峰, 等. 高氧处理对草莓采后腐烂和品质的影响[J]. 农业工程学报, 2004, 20(5): 200- 202.

[13] 李正国, 高雪. 贮藏温度对青花菜品质的影响[J]. 中国蔬菜, 2000, (4): 6- 9.

## Modeling of the kinetics of color change of broccoli during storage

Ren Ke, Tu Kang , Pan Leiqing, Chen Yuyan

(College of Food Science and Technology, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

**Abstract** The kinetic models for estimating broccoli color changes during storage were studied. The CIE-L<sup>\*</sup>a<sup>\*</sup>b<sup>\*</sup> color system parameters  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $H^\circ$ ;  $TCD$ , chlorophyll content and yellowness degree were used to determine the color changes under the storage condition at 0, 5 and 10 °C. The single broccoli ball was packaged and non-packaged with polyethylene film. The experimental results showed that the package greatly promoted the activation energy of broccoli while delayed the respiration peak. The non-linear regression analysis showed that the rate constants of color parameters  $b^*$  and  $TCD$  were assumed to have an Arrhenius-type dependence on temperature. The model followed a first-order reaction. The polynomial model was suitable for estimating the changes of  $a^*$  and  $H^\circ$  values. The observed results demonstrated that the  $b^*$  value of color parameters was in accordance with yellowness in stored broccoli, which laid a theoretical basis for applying computer vision system application to the color grading of broccoli.

**Key words:** kinetic model; color; broccoli; computer vision