DỰ ĐOÁN NHANH HẠN SỬ DỤNG CỦA FILLET CÁ TRA LẠNH ĐÔNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP MÔ HÌNH TOÁN HỌC

Nguyễn Thị Trúc Loan*, Trần Thị Nguyên, Trần Thị Hoài Thu

***Liên hệ tác giả:**
Nguyễn Thị Trúc Loan
Email:
nttloan@dut.udn.vn
Trường Đại học Bách khoa, Đại học Đà Nẵng

Nhận bài: 08/03/2019
Chấp nhận bài: 31/05/2019

Từ khóa: Cá tra lạnh đông, Chỉ số peroxide, Phần trăm khối lượng sụt giảm, Dự đoán hạn sử dụng, Phương trình Arrhenius

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, phương pháp mô hình toán học được sử dụng để dự đoán nhanh hạn sử dụng của fillet cá tra lạnh đông. Cá tra tươi sau khi mua về tiến hành fillet, rửa sạch, cho vào các túi nilon, kéo zip, để lạnh đông ở -25 °C trong vòng 6 giờ, sau đó bảo quản ở 3 mức nhiệt độ -3, -8, -13°C để theo dõi sự hư hỏng của sản phẩm thông qua việc đo mức độ oxy hóa chất béo và phần trăm khối lượng sụt giảm của sản phẩm theo chu kỳ 7 ngày/lần. Kết quả nghiên cứu cho thấy sự sụt giảm khối lượng mới là nguyên nhân gây hư hỏng chính cho sản phẩm. Phần trăm khối lượng sụt giảm tuân theo phản ứng bậc 0 của phương trình Arrhenius với năng lượng hoạt hóa Ea = 36,315 kJ/mol, hằng số tốc độ phản ứng (k) là một hàm của nhiệt độ (T) thể hiện bởi phương trình: $\ln k = -4353{,}6\frac{1}{T} + 16{,}985$, R^2 = 0,98. Hạn sử dụng của fillet cá tra lạnh đông bảo quản ở -20 °C được tính bằng phương trình bằng 3,2 tháng phù hợp với hạn sử dụng thực tế.

1. MỞ ĐẦU

Hạn sử dụng là khoảng thời gian mà thực phẩm dưới các điều kiện đã được quy định trong quá trình phân phối, lưu trữ, bán lẻ và sử dụng vẫn an toàn và phù hợp (Phimolsiripol và Suppakul, 2016). Sau khi hết thời gian đó thì sản phẩm không được phép lưu thông, mua bán (Government, 2016). Thực phẩm có giữ được chất lượng tốt trong thời gian sử dụng và có được người tiêu dùng chấp nhận hay không phụ thuộc vào việc hạn sử dụng của sản phẩm có được xác định đúng hay không (Government, 2016).

Quan sát trực tiếp các biến đổi của sản phẩm trong điều kiện lưu trữ giống như trên thị trường là phương pháp xác định hạn sử dụng có tính chính xác nhất (Phimolsiripol và Suppakul, 2016). Theo đó, sản phẩm được lưu trữ trong điều kiện bảo quản khuyến cáo để theo dõi cho đến khi sản phẩm hư hỏng hoàn toàn, rồi căn cứ vào đó để đưa ra hạn sử dụng thực tế. Như vậy thời gian để xác định hạn sử dụng sẽ kéo dài (nhất là đối với các sản phẩm khó hư hỏng) và công ty sẽ mất khả năng cạnh khi không thể nhanh chóng tung sản phẩm ra thị trường.

Có nhiều phương pháp dự đoán nhanh hạn sử dụng (accelerate test) của sản phẩm thực phẩm bao gồm: Phương pháp dựa trên hạn sử dụng của sản phẩm tương tự (Phimolsiripol và Suppakul, 2016); Phương pháp gia tốc nhiệt (Q10): lưu trữ sản phẩm ở điều kiện gia tốc nhiệt cao hơn nhiệt độ bảo quản bình thường với bước thay đổi nhiệt độ là 10°C và tiến hành đánh giá cảm quan (Phimolsiripol và Suppakul, 2016); Phương pháp mô hình toán học: sản phẩm được lưu trữ ở điều kiện khắc nghiệt tương tự như phương pháp gia tốc nhiệt nhưng lựa chọn các chỉ tiêu phân tích phù hợp để đánh giá (chỉ tiêu hóa học, vật lý, vi sinh vật, v.v) (Phimolsiripol và Suppakul, 2016).

Việc xác định hạn sử dụng của sản phẩm bằng phương pháp mô hình toán học

cho kết quả nhanh, không cần thực hiện đến khi sản phẩm hư hỏng hoàn toàn, cũng như không cần thực hiện đánh giá cảm quan. Do đó, phương pháp này có nhiều ưu điểm như tiết kiệm thời gian, chi phí và đang được nghiên cứu bởi nhiều nhà khoa học trên thế giới. Trong khi đó, Việt Nam chưa có nghiên cứu nào về dự đoán nhanh hạn sử dụng của thực phẩm bằng phương pháp mô hình toán học.

Cá tra (*Pangasius hypophthalmus*) - một trong những sản phẩm thủy sản xuất khẩu chủ lực của Việt Nam - là loại cá nước ngọt hoặc nước lợ thuộc họ cá da trơn. Thịt cá giàu dinh dưỡng, chứa nhiều axit béo không no (Omega 3, DHA) chiếm khoảng 50,2 - 53,8% so với tổng lượng chất béo (Men và cs., 2005), đặc biệt cá tra không chứa cholesterol giúp giảm các bệnh liên quan đến tim mạch và tốt cho hoạt động của não bộ (Thủy và cs., 2017).

Hàm lượng lipid cao trong sản phẩm thực phẩm thường là nguyên nhân chính cho mọi biến đổi hư hỏng xảy ra trong quá trình bảo quản (Guimarães và cs., 2016; Phimolsiripol và cs., 2011), tuy nhiên sự thăng hoa làm hao hụt khối lượng lại là nguyên nhân hư hỏng chính của các sản phẩm lạnh đông như thịt (Campañone và cs., 2002), pizza (Childers và Kayfus, 1982), bánh mì lạnh đông (Phimolsiripol và cs., 2011). Hàm lượng lipid trong thịt cá tra khá cao nhưng lại bảo quản ở điều kiện lạnh đông là cơ sở để chúng tôi thực hiện nghiên cứu "Xác định nhanh hạn sử dụng của fillet cá tra lạnh đông bằng phương pháp mô hình toán học" nhằm tìm ra nguyên nhân hư hỏng chính của sản phẩm này, đồng thời khảo sát tính chính xác và khả năng áp dụng của phương pháp này trong thực tiễn giúp cho các nhà sản xuất tiết kiệm thời gian, chi phí đồng thời hướng tới nghiên cứu dự đoán nhanh hạn sử dụng của các sản phẩm thực phẩm khác.

2. NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng nghiên cứu và phương pháp lưu mẫu phân tích

Cá tra tươi nguyên con được thu mua tại chợ Túy Loan, Hòa Phong, Hòa Vang, Đà Nẵng, tiến hành fillet cá, rửa sạch và để ráo. Định lượng theo yêu cầu của 2 phép đo:

- Đối với mẫu đo phần trăm khối lượng sụt giảm thì mỗi mẫu cân nặng 100 g (Phimolsiripol và cs., 2011)

- Đối với mẫu cho phép đo mức độ oxy hóa chất béo thì cân mỗi mẫu có khối lượng 150 g (kết quả thử nghiệm để chiết ra đủ lượng chất béo từ mẫu cá tra lạnh đông cần để đo chỉ số peroxide).

Hình 1. Các mẫu cá sau khi lạnh đông

Các mẫu sau định lượng được bao gói bằng túi nilon có zip kéo, đem lạnh đông ở tủ lạnh có nhiệt độ -25 ^{o}C trong 6 h (hình 1). Sau khi lạnh đông kết thúc, chuyển các mẫu vào bảo quản trong 3 tủ lạnh với nhiệt độ cài đặt ở -3 $^{\circ}$C, -8 °C, -13 $^{\circ}$C tương đương 270 K, 265 K và 260 K (Tsironi và cs., 2009) để theo dõi các chỉ tiêu chất lượng nhằm dự đoán hạn sử dụng.

Tủ lạnh trong nghiên cứu này được mượn ở các hộ gia đình nhằm phản ánh đúng nhất quá trình lưu trữ mẫu của người tiêu dùng giúp tăng tính chính xác của phương pháp dự đoán hạn sử dụng (Corradini và Peleg, 2007).

Đối với sản phẩm có hạn sử dụng > 3 tháng hoặc lên tới 1 năm có thể lấy mẫu theo tuần hoặc theo tháng (Phimolsiripol và Suppakul, 2016). Ở đây, chúng tôi tiến hành

lấy mẫu theo tuần trong thời gian 7 tuần vào các ngày thứ 0, 7, 14, 21, 28, 35, 42 và 49.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Phương pháp xác định nhanh hạn sử dụng bằng mô hình toán học

Nguyên tắc của phương pháp này là chọn lựa một chỉ tiêu chất lượng của sản phẩm để kiểm tra, đánh giá sự biến đổi của sản phẩm theo thời gian (Childers và Kayfus, 1982; Corradini và Peleg, 2007). Sự thay đổi của một chỉ tiêu chất lượng A có thể định lượng của sản phẩm được biểu diễn theo phương trình (Government, 2016; Phimolsiripol và Suppakul, 2016):

$$\frac{dA}{dt} = k[A]^n \text{ hay } F(A) = kt$$

Trong đó: k: là hằng số tốc độ phản ứng, [A]: là nồng độ hoặc chỉ số của chỉ tiêu chất lượng phân tích, n: là bậc phản ứng, F(A) là mức độ biến đổi chất lượng phụ thuộc nhiều vào bậc phản ứng n

Sản phẩm fillet cá tra lạnh đông là sản phẩm giàu chất béo (hàm lượng chất béo khoảng 7,28 – 7,98% (Phú và cs., 2014), tổng trọng lượng chất béo là 34 – 61 g/100g mỡ bụng, trong đó chất béo không no là 50,2 – 53,8 g (Guimarães và cs., 2016) được bảo quản trong điều kiện lạnh đông nên có 2 sự hư hỏng được lựa chọn theo dõi nhằm dự đoán nhanh hạn sử dụng, bao gồm:

- Sự hư hỏng của chất béo trong sản phẩm thể hiện qua phản ứng oxy hóa và,

- Sự sụt giảm khối lượng (Campañone và cs., 2002; Tsironi và cs., 2009).

Mô hình Arrhenius được sử dụng để biểu diễn mối quan hệ giữa tốc độ oxy hóa chất béo và tỷ lệ (%) khối lượng sụt giảm khi thay đổi nhiệt độ (Corradini và Peleg, 2007; Phimolsiripol và cs., 2011).

Phương trình Arrhenius được biểu diễn như sau:

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \text{ hay } \ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT}\left(\frac{1}{T}\right)$$

Trong đó: k_0 là hằng số phương trình Arrhenius, E_a: là năng lượng hoạt hóa (kJ/mol), T: là nhiệt độ tuyệt đối (nhiệt độ lưu trữ sản phẩm, K), R: là hằng số khí, R = 8,3144 (J/mol K) (Phimolsiripol và Suppakul, 2016).

Xác định hạn sử dụng của một sản phẩm thực phẩm thực hiện qua 3 bước (Corradini và Peleg, 2007; M. Kurniadi và cs., 2017; Phimolsiripol và Suppakul, 2016):

- *Xác định hằng số tốc độ phản ứng k ở mỗi nhiệt độ nghiên cứu*: vẽ các đồ thị phương trình phương trình [A] – t, ln(A) – t, 1/[A] – t, chọn bậc phản ứng tương ứng với phương trình có R^2 lớn nhất.

- *Xác định hằng số k_T ở nhiệt độ bảo quản thực tế*: bằng cách vẽ đồ thị phương trình Arrhenius.

- *Tính hạn sử dụng ở nhiệt độ bảo quản thực tế T* theo công thức:

+ $t = \frac{A_1 - A_0}{k_T}$ (1)

nếu phản ứng là bậc 0

+ $t = \frac{\ln A_1 - \ln A_0}{k_T}$ (2)

nếu phản ứng là bậc 1

Trong đó: A_1, A_0 lần lượt là nồng độ tới hạn và nồng độ ban đầu của chỉ tiêu phân tích A.

So sánh hạn sử dụng tính được trong phương pháp này với hạn sử dụng công bố của sản phẩm để nhận xét mức độ chính xác và khả năng áp dụng của phương pháp.

2.2.2. Phương pháp chiết chất béo và đo mức độ oxy hóa của chất béo trong mẫu nghiên cứu

Để xác định chính xác chỉ số peroxide, chất béo (lipid) cần được tách ra khỏi hỗn hợp bằng phương pháp ôn hòa

(không dùng nhiệt) để tránh ảnh hưởng không mong muốn đến các chỉ số này.

Sử dụng phương pháp đun nóng kết hợp áp lực cơ học được chọn để chiết béo ra khỏi mẫu cá tra vì phương pháp này cho hiệu suất chiết béo thấp nhưng sự oxy hóa béo gây ra do quá trình chiết không cao nên đảm bảo không gây sai số lớn (Minh Nhật và Văn Hoàng, 2010).

Chỉ số peroxide của chất béo được chuẩn độ bằng natri thiosulfat $Na_2S_2O_3$ 0,001 N cho đến khi dung dịch mất màu trong 30 giây với vài giọt hồ tinh bột (Kurniadi và cs., 2017; Muhamad Kurniadi và cs., 2017). Chỉ số peroxide (mEq/kg) được xác định theo công thức:

$$PV = \frac{(V_2 - V_1) * C_M * 1000}{m} \quad (3)$$

Trong đó: V_1 là thể tích dung dịch $Na_2S_2O_3$ dùng để chuẩn mẫu trắng (ml), V_2 là thể tích dung dịch $Na_2S_2O_3$ dùng để chuẩn mẫu phân tích (ml), 1000 là hệ số quy chuẩn cho 1kg dầu mỡ, C_M là nồng độ dung dịch $Na_2S_2O_3$ (0,05 M), m là khối lượng dầu đem đi phân tích (kg).

2.2.3. Phương pháp xác định mức độ sụt giảm khối lượng của mẫu nghiên cứu

Mẫu sản phẩm được lấy ra khỏi tủ lạnh và bao bì, được cân trên cân kỹ thuật (độ chính xác ± 0,01 g), sau đó cho sản phẩm vào lại bao bì và tiếp tục bảo quản. Thời gian từ khi lấy mẫu ra khỏi tủ lạnh, cân và đưa mẫu trở lại tủ lạnh phải đảm bảo dưới 3 phút (Phimolsiripol và cs., 2011). Mức độ sụt giảm khối lượng (%Δm) chính là chênh lệch giữa khối lượng đầu (m_0) và khối lượng cuối (m_t) (Phimolsiripol và cs., 2011) được tính theo công thức sau:

$$\%\Delta m = \frac{m_0 - m_t}{m_0} \times 100\% \quad (4)$$

2.2.4. Phương pháp xác định thành phần hóa học của mẫu nghiên cứu

Xác định độ ẩm, hàm lượng lipid, tro toàn phần và hàm lượng protein bằng các phương pháp phân tích chuẩn theo AOAC (Helrich, 1990).

2.2.5. Phương pháp xử lý số liệu

Các thí nghiệm được lặp lại 3 lần. Kết quả được tính toán trên phần mềm Excel và ANOVA một chiều, sai khác có nghĩa ở mức $p < 0,05$.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Một số thành phần hóa học của fillet cá tra sau lạnh đông

Một số thành phần hóa học chính của fillet cá tra lạnh đông thể hiện ở Bảng 1.

Bảng 1. Thành phần hóa học của fillet cá tra trong nghiên cứu và một số công bố khác

Thành phần	Hàm lượng, %			
	Mẫu nghiên cứu*	Phú và cs. (2014)	Guimarães và cs. (2016)	Thủy và cs. (2017)
Độ ẩm	73,51 ± 0,71	71,4 – 72,9	83,83 – 85,59	79,6
Độ tro	1,00 ± 0,044	1,03 – 1,21	0,76 – 2,35	0,75
Protein	18,22 ± 0,04	15,4 – 16,5	12,51 – 14,52	17,6
Lipid	6,53 ± 0,40	7,28 – 7,98	1,09 – 1,65	1,32

** Số liệu trung bình của 3 lần lặp lại.*

Từ Bảng 1, nhận thấy rằng thành phần hóa học của fillet cá tra trong nghiên cứu này tương tự như công bố của Trần Minh Phú (2014), tuy nhiên, hàm lượng ẩm thấp hơn và hàm lượng lipid cao hơn so với công bố của Guimarães (2016) và Lê Thị Minh Thủy (2017). Điều này có thể được giải thích là do fillet cá tra dùng trong hai nghiên cứu trên đã được loại bỏ phần mỡ bụng, mỡ rìa lưng và có ngâm quay tăng trọng bằng muối photphat nên lượng nước trong fillet cao.

Hàm lượng lipid của fillet cá tra lạnh đông rất cao nên trong quá trình bảo quản, chất béo rất dễ bị oxy hóa, bị hư hỏng nhanh hơn so với các thành phần khác (protein), là dạng hư hỏng đặc trưng có thể dựa vào sự biến đổi của chất béo để dự đoán hạn sử dụng.

3.2. Xác định hạn sử dụng của fillet cá tra lạnh đông bằng cách đo chỉ số peroxide (PV)

Kết quả xác định chỉ số peroxide của sản phẩm sau 7 tuần lưu trữ ở 3 nhiệt độ khác nhau được trình bày ở Bảng 2. Kết quả nghiên cứu cho thấy chỉ số peroxide của chất béo từ fillet cá tra lạnh đông tăng đáng kể ($p<0,05$) khi tăng thời gian và nhiệt độ bảo quản. Cụ thể chỉ số peroxide ban đầu của mẫu là 0,05 mEq/kg, sau 7 tuần chỉ số này của mẫu ở 270K là 1,45 mEq/kg, ở 265K là 1,04 mEq/kg và ở 260K là 0,63 mEq/kg.

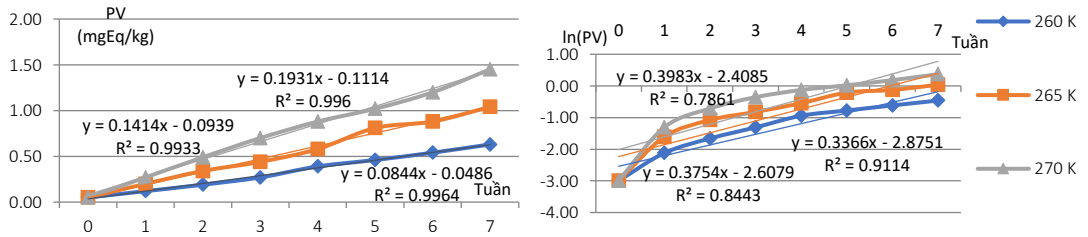
Sự thay đổi chỉ số peroxide của chất béo theo thời gian và nhiệt độ bảo quản trong nghiên cứu này cũng tương tự như các công bố về các sản phẩm dầu oliu, dầu thực vật và dầu dừa (Calligaris và cs., 2006; Manzocco và cs., 2012), chất béo từ cá cá (Minh Nhật và Văn Hoàng, 2010), đặc biệt là chất béo từ cá tra lạnh đông (Guimarães và cs., 2016; Thủy và cs., 2017).

Bảng 2. Chỉ số peroxide của chất béo fillet cá tra ở các nhiệt độ bảo quản khác nhau, mEq/kg

Tuần	Nhiệt độ, K		
	260	265	270
0	$0,05\pm0,00^{Bc*}$	$0,05\pm0,00^{Bd}$	$0,05\pm0,00^{Ag}$
1	$0,12\pm0,00^{Bc}$	$0,2\pm0,0^{Bcd}$	$0,27\pm0,03^{Af}$
2	$0,19\pm0,01^{Bc}$	$0,34\pm0,00^{Bbc}$	$0,49\pm0,01^{Ae}$
3	$0,27\pm0,0^{Bc}$	$0,44\pm0,03^{Bbc}$	$0,7\pm0,01^{Ad}$
4	$0,39\pm0,01^{Bb}$	$0,58\pm0,01^{Bb}$	$0,88\pm0,00^{Acd}$
5	$0,46\pm0,01^{Bb}$	$0,81\pm 0,00^{Ba}$	$1,02\pm0,01^{Abc}$
6	$0,54\pm0,01^{Bb}$	$0,88\pm0,01^{Ba}$	$1,20\pm0,00^{Ab}$
7	$0,63\pm0,00^{Ba}$	$1,04\pm 0,00^{Ba}$	$1,45\pm0,01^{Aa}$

** Những chữ cái biểu thị sự khác biệt có ý nghĩa thống kê ($p < 0,05$): a, b, c, d, e, f, g so sánh trong cùng một cột, A, B - trong cùng một hàng*

Để xác định được bậc của phản ứng này, ta xây dựng các đồ thị PV – t, lnPV – t, (Hình 2), so sánh hệ số R^2 để xác định bậc phản ứng (đồ thị 1/PV – t có R^2 nhỏ hơn nên không thể hiện ở đây).



Hình 2. Đồ thị biểu diễn sự thay đổi của chỉ số peroxide và logarit của chỉ số peroxide theo thời gian

Vì hệ số R^2 của các đồ thị theo bậc 0 là lớn nhất nên phản ứng oxy hóa chất béo là phản ứng bậc 0, tức tốc độ phản ứng không phụ thuộc vào nồng độ chất phản ứng. Hệ số góc của các phương trình trên đồ thị PV – t tương ứng với nhiệt độ đó (Hình 2). Đồ thị mối quan hệ giữa lnk và 1/T về sự thay đổi chỉ số peroxide của fillet cá tra đông lạnh được mô tả ở Hình 3.

Từ hai phương trình trên tính được các tham số động học cho tốc độ oxy hóa chất béo trong fillet cá tra lạnh đông gồm:

Năng lượng hoạt hóa: Ea = 48,52 kJ/mol; hằng số phương trình Arrhenius: k_0 = 4,5x10^8.

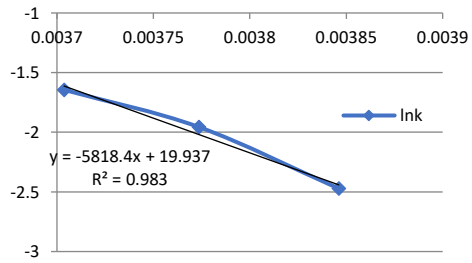
Từ hai phương trình trên tính được các tham số động học cho tốc độ oxy hóa chất béo trong fillet cá tra lạnh đông gồm: Năng lượng hoạt hóa: Ea = 48,52 kJ/mol; hằng số phương trình Arrhenius: k_0 = 4,5x10^8.

Phương trình

$$\ln k = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T}\right) + \ln k_0$$

được viết lại như sau:

$$\ln k = -5818,4\left(\frac{1}{T}\right) + \ln 19,937 \quad (5),\ R^2 = 0,983.$$



Hình 3. Đồ thị phương trình Arrhenius

Hạn sử dụng của sản phẩm ở nhiệt độ -20˚C được tính theo công thức 1:

$$t = \frac{A_t - A_0}{k_T} = \frac{10 - 0,05}{0,05} = 199(tuần) \approx 4,15 \text{ (năm)}$$

Trong đó k_T = 0,0455 được suy ra công thức 5, giá trị tới hạn (A_1) của chỉ số peroxide củasản phẩm fillet cá tra là 10,0 mEq/kg (Federation, n.d.), giá trị A_0 của mẫu là 0,05 mEq/kg.

Hạn sử dụng của sản phẩm fillet cá tra đông lạnh được dự đoán khoảng 4,15 năm quá dài so với lý thuyết và thực tế cho sản phẩm cá bảo quản lạnh đông. Điều này đưa ta đến một kết luận rằng: sự oxy hóa chất béo trong fillet cá tra đông lạnh không phải là yếu tố gây hư hỏng chính. Điều này hoàn toàn phù hợp với lý thuyết bởi ở điều kiện lạnh đông thì các enzyme nội bào xúc tác các phản ứng oxy hóa chất béo vẫn hoạt động nhưng rất chậm (Guimarães và cs., 2016). Hay nói cách khác, không thể xây dựng mô hình toán học để dự đoán nhanh hạn sử dụng của fillet cá tra đông lạnh thông qua việc theo dõi chỉ số peroxide.

3.3. Xác định hạn sử dụng của fillet cá tra lạnh đông bằng cách đo mức độ sụt giảm khối lượng

Sản phẩm đông lạnh ngay từ khi đóng băng và chuyển vào kho bảo quản đã có sự bay hơi ẩm, dấu hiệu nhận thấy chính là có tinh thể đá li ti bám trên bề mặt sản phẩm và bên trong bao bì (Phimolsiripol và cs., 2011).

Bảng 3. Mức độ sụt giảm khối lượng của fillet cá tra lạnh đông ở các nhiệt độ bảo quản, % m

Tuần	Nhiệt độ,(K)		
	260	265	270
0	0 ± 0^{Bd}	0 ± 0^{ABc}	0±0^{Ag}
1	1,53±0,47^{Bcd}	0,71±0,62^{ABc}	2,16±0,68^{Afg}
2	3,04±0,2^{Bbcd}	3,04±1,05^{ABbc}	4,73±0,81^{Aef}
3	3,85±0,40^{Bbc}	5,54±1,23^{ABabc}	7,34±0,88^{Ade}
4	6,19±1,33^{Bab}	7,39±1,26^{ABab}	10,11±1,22^{Acd}
5	6,56±1,14^{Bab}	9,64±2,19^{Aba}	11,82±1,31^{Abc}
6	8,45±2,4^{Ba}	10,45±3,88^{Aba}	13,72±1,55^{Aab}
7	8,15±1,87^{Ba}	11,94±4,13^{Aba}	16,05±1,47^{Aa}

** Những chữ cái biểu thị sự khác biệt có ý nghĩa thống kê (p < 0,05): a, b, c, d, e, f, g so sánh trong cùng một cột, A, B - trong cùng một hàng*

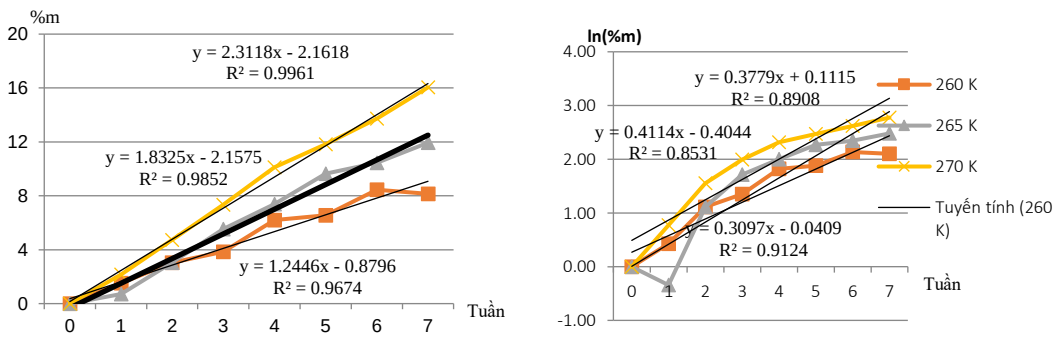
Từ kết quả ở Bảng 3 ta nhận thấy khối lượng cá tra lạnh đông bị mất tăng đáng kể (p < 0,05) khi tăng thời gian bảo quản (p = 0,000) và tăng nhiệt độ bảo quản (p = 0,032). Kết quả này phù hợp với nghiên cứu của Phimolsiripol và cộng sự (Phimolsiripol và cs., 2011). Cụ thể sau 7 tuần mẫu cá được lưu trữ ở 270K giảm 16,049% khối lượng,

mẫu cá được lưu trữ ở 265K giảm 11,94%, mẫu được lưu trữ ở 260K giảm 8,15%.

Để xác định được bậc của phản ứng, ta xây dựng các đồ thị %m – t, ln (%m) – t (Hình 4), so sánh hệ số R^2 để xác định bậc phản ứng (đồ thị 1/%m– t có R^2 nhỏ hơn nên không thể hiện ở đây).

Vì hệ số R^2 của các đồ thị theo bậc 0 là lớn nhất nên hằng số tốc độ phản ứng k ở mỗi nhiệt độ bảo quản chính là hệ số góc của các phương trình trên đồ thị %m – t tương ứng với nhiệt độ đó (Hình 4). Đồ thị mối quan hệ giữa lnk và 1/T về mức độ sụt giảm khối lượng fillet cá tra lạnh đông được mô tả ở hình 5.

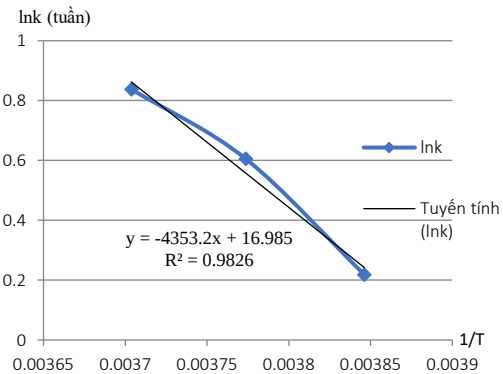
Từ hai phương trình trên tính được các tham số động học cho tốc độ oxi hóa chất béo trong fillet cá tra lạnh đông gồm: Năng lượng hoạt hóa: Ea = 36,19 kJ/mol; Hằng số phương trình Arrhenius: $k_0 = 2{,}37 \times 10^7$.



Hình 4. Đồ thị sự thay đổi của mức độ sụt giảm khối lượng và logarit theo thời gian

Phương trình $\ln k = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T}\right) + \ln k_0$ được viết lại như sau:

$$\ln k = -4353,2\frac{1}{T} + 16,985 \quad (6), \qquad R^2 = 0,$$



Hình 5. Đồ thị phương trình Arrhenius

Hạn sử dụng của sản phẩm ở nhiệt độ -20˚C được tính theo công thức 1:

$$\%\Delta m = \frac{m_0 - m_t}{m_0} \times 100\% \text{ (tuần)} \approx 3,12 \text{ (tháng)}$$

Trong đó, k_T = 0,785 được suy ra công thức 6, giá trị tới hạn (A_1) của sụt giảm khối lượng chỉ số peroxide của sản phẩm fillet cá tra là 10 % (Federation, n.d.), giá trị A_0 của mẫu là 0 %

Hạn sử dụng của sản phẩm fillet cá tra lạnh đông tính theo phương pháp khảo sát sự giảm khối lượng là 3,12 tháng. Kết quả này ngắn hơn so với hạn sử dụng đặc trưng của sản phẩm lạnh đông.

Điều này có thể được giải thích như sau: Sản phẩm fillet cá tra lạnh đông thương phẩm được sản xuất với qui trình hiện đại, điều kiện lạnh đông rất nhanh (-35°C đến -40˚C) cộng với quá trình mạ băng và quá trình ngâm quay tăng trọng với muối photphat làm hạn chế rất nhiều sự thăng hoa của nước đá nên hư hỏng do suy giảm khối lượng được giảm thiểu.

Trong khi đó, do điều kiện giới hạn nên nghiên cứu này chỉ thực hiện lạnh đông mẫu ở -25˚C, đồng thời không có quá trình ngâm quay tăng trọng và mạ băng nên nước đá thăng hoa nhiều làm giảm hạn sử dụng.

Cho nên, hạn sử dụng 3,12 tháng đối với sản phẩm sản xuất thủ công như vậy là hoàn toàn có thể chấp nhận.

4. KẾT LUẬN

Quá trình nghiên cứu, chúng tôi đưa ra các kết luận sau: đối với sản phẩm lạnh đông giàu béo như fillet cá tra thì sự oxy hóa lipid không phải là yếu tố gây hư hỏng chính mà chính là sự giảm khối lượng. Hạn sử dụng của sản phẩm fillet cá tra lạnh đông dự đoán được khi bảo quản ở nhiệt độ -20˚C (253K) là 3,12 tháng phù hợp với đối với sản phẩm sản xuất thủ công. Thông qua đây có thể khẳng định tính chính xác và khả năng áp dụng mô hình toán học để dự đoán nhanh hạn sử dụng của sản phẩm thực phẩm.

Trên cơ sở kết quả nghiên cứu, chúng tôi đề xuất sử dụng cá tra lạnh đông thương phẩm để làm đối tượng nghiên cứu nhằm đưa ra được mô hình tính hạn sử dụng chính xác hơn. Đồng thời sử dụng mô hình toán học để nghiên cứu thêm trên các sản phẩm thực phẩm khác.

LỜI CẢM ƠN

Bài báo này được tài trợ bởi Trường Đại học Bách khoa – Đại học Đà Nẵng với đề tài có mã số: T2019-02-30.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Tài liệu tiếng Việt

Trần Minh Phú, Trần Thị Thanh Hiền, Trần Thủy Tiên và Nguyễn Lê Anh Đào. (2014). Đánh giá chất lượng cá tra (Pangasianodon hypophthalmus) thương phẩm ở các khu vực nuôi khác nhau. Tạp chí Khoa học trường Đại học Cần Thơ, (1), 15-21.

Lê Thị Minh Thủy, Nguyễn Thị Kim Ngân, Đinh Lê Thị Thúy Dân và Nhâm Đức Trí. (2017). Bảo quản fillet cá tra (*Pangasianodon hypophthalmus*) đông lạnh bằng hợp chất gelatin kết hợp với gallic hoặc tannic acid. *Tạp chí Khoa học trường Đại học Cần Thơ, 51* (Phần B), 72–79.

Đặng Minh Nhật và Lê Văn Hoàng. (2010). The oxidation of fish oil during extraction process and storage. *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 48*(5), 113–121.

2. Tài liệu tiếng nước ngoài

Calligaris, S., Sovrano, S., Manzocco, L., & Nicoli, M. C. (2006). Influence of crystallization on the oxidative stability of extra virgin olive oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry, 54*(2), 529-535.

Campañone, L. A., Roche, L. A., Salvadori, V. O., & Mascheroni, R. H. (2002). Monitoring of weight losses in meat products during freezing and frozen storage. *Food Science and Technology International, 8*(4), 229-238.

Corradini, M. G., & Peleg, M. (2007). Shelf-life estimation from accelerated storage data. *Trends in Food Science & Technology, 18*(1), 37-47.

Childers, A. B., & Kayfus, T. J. (1982). DETERMINING THE SHELF–LIFE OF FROZEN PIZZA. *Journal of Food Quality, 5*(1), 7-16.

Federation, M. (2017). *Eurasian Economic Union Ag Times No. 2 of 2017*. Moscow: Russian Federation.

Government, N. (2016). Guidance Document: How to Determine the Shelf Life of Food About. *Journal of Pediatric Orthopaedics*.

Guimarães, C. F., Máralém, E. T., Monteiro, M. L., Lemos, M., Mano, S. B., & Conte Junior, C. A. (2016). The chemical quality of frozen Vietnamese Pangasius hypophthalmus fillets. *Food Science and Nutrition, 4*(3), 398–408.

Helrich, K. (1990). *Official methods of Analysis.* Virginia, USA: Association of Official Analytical Chemists.

Kurniadi, M., Bintang, R., Kusumaningrum, A., Nursiwi, A., Nurhikmat, A., Susanto, A., . . . Frediansyah, A. (2017). Shelf life prediction of canned fried-rice using accelerated shelf life testing (ASLT) arrhenius method. *Earth and Environmental Science,* (101), 1- 8.

Manzocco, L., Panozzo, A., & Calligaris, S. (2012). Accelerated shelf life testing (ASLT) of oils by light and temperature exploitation. *Journal of the American Oil Chemists' Society, 89*(4), 577–583.

Men, L. T., Thanh, V. C., Hirata, Y., & Yamasaki, S. (2005). Evaluation of the genetic diversities and the nutritional values of the Tra (Pangasius hypophthalmus) and the Basa (Pangasius bocourti) catfish cultivated in the Mekong River Delta of

Vietnam. *Asian-Australasian Journal of Animal Sciences, 18*(5), 671–676.

Moigradean, D., Poiana, M.-A., & Gogoasa, I. (2012). Quality characteristics and oxidative stability of coconut oil during storage, *18*(4), 272-276.

Phimolsiripol, Y., Siripatrawan, U., & Cleland, D. J. (2011). Weight loss of frozen bread dough under isothermal and fluctuating temperature storage conditions. *Journal of Food Engineering*, *106*, 134–143.

Phimolsiripol, Y., & Suppakul, P. (2016). Techniques in Shelf Life Evaluation of Food Products. In *Reference Module in Food Science* (pp. 1–8). Elsevier.

Tsironi, T., Dermesonlouoglou, E., Giannakourou, M., & Taoukis, P. (2009). Shelf life modelling of frozen shrimp at variable temperature conditions. *LWT - Food Science and Technology*, *42*, 664–671.

Update, M. T. (2003, February). Evaporative weight losses during processing. *Meat Technology Update*.

ACCELERATED SHELF – LIFE PREDICTION OF FROZEN FILLET TRA CATFISH (*Pangasius hypophthalmus*) USING MATHEMATICAL MODELLING METHOD

Nguyen Thi Truc Loan*, Tran Thi Nguyen, Tran Thi Hoai Thu

***Corresponding Author:**
Nguyen Thi Truc Loan
Email:
nttloan@dut.udn.vn
University of Science and Technology, Danang University

Received: March 8th, 2019
Accepted: May 31st, 2019

***Keywords*:** Frozen Tra catfish, Peroxide value, Percentage of weight loss, Testing of shelf life, Arrhenius equation

ABSTRACT

In this study, the mathematical modelling method was used to rapidly predict the shelf life of frozen fillet pangasiuss. Fresh Pangasius, after being purchased, filleted, washed, put into zip-cold, frozen plastic bags at -25°C for 6 hours, then stored at 3 temperature levels -3, -8, -13°C to monitor product deterioration through measuring the level of fat oxidation and the percentage of weight loss of the product every 7 days. Research results showed that the weight loss is the main cause of product deterioration. The percentage of weight loss followed the zero-order reaction according to the Arrhenius model with the activation energy E_a = 36,19 kJ/mol, the reaction rate constant (k) is a function of temperature (T) expressed by the equation $\ln k = -4356,7\frac{1}{T} + 16,978$ (R^2 = 0,98). Shelf life of frozen fillet pangasius preserved at -20°C that calculated by the equation is 3,12 months in accordance with the actual shelf life.