

不同贮藏温度下养殖大黄鱼货架期预测模型的构建

郭全友^{1,2}, 王锡昌², 杨宪时^{1*}, 姜朝军¹, 李学英¹, 迟海¹

(1. 中国水产科学研究院东海水产研究所, 上海 200090; 2. 上海海洋大学食品学院, 上海 201306)

摘要: 为探讨不同温度范围内导致产品腐败的原因和开发货架期预测模型, 通过对低温 (0~10℃)、室温 (25℃) 和变温贮藏下养殖大黄鱼感官、理化和微生物质量指标和细菌种群的研究, 确定上述温度条件下的货架期和特定腐败菌, 开发出 3 种货架期预测模型, 并用恒温和波动温度下的货架期进行验证。结果表明, 养殖大黄鱼低温下的货架期为 5.4~17.8d, 特定腐败菌为腐败希瓦氏菌和假单胞菌, 室温下货架期仅 1.1 d, 特定腐败菌为弧菌和肠杆菌。依据相对腐败速率与温度的相关性, 开发出 Exponential、School-field 和 Square-root 货架期预测模型, 模型参数表观活化能 E_a 、最小温度 T_{min} 和温度特性系数 a 分别为 74kJ/mol、-10℃和 0.11, 并用 3、7、10℃恒温和变温下的货架期对模型进行验证, 相对误差分别为 0%~13.8%、-0.9%~9.8%和 -0.2%~22.1%, 表明 School-field 和 Exponential 货架期模型性能优于 Square-root 货架期模型, 能快速有效预测 0~25℃范围的大黄鱼品质。该文将为进一步研发集包装、贮藏和流通等为一体的水产品品质智能化预警系统提供依据。

关键词: 贮藏, 温度, 预测, 货架期, 特定腐败菌, 预测建模, 养殖大黄鱼

doi: 10.3969/j.issn.1002-6819.2012.10.042

中图分类号: S983

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2012)-10-0267-07

郭全友, 王锡昌, 杨宪时, 等. 不同贮藏温度下养殖大黄鱼货架期预测模型的构建[J]. 农业工程学报, 2012, 28(10): 267—273.
Guo Quanyou, Wang Xichang, Yang Xianshi, et al. Predictive model construction of shelf life for cultured *Pseudosciaena crocea* stored at different temperatures[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2012, 28(10): 267—273. (in Chinese with English abstract)

0 引言

随着消费者对食品新鲜度和货架期 (shelf life, SL) 等要求的不断提高, 如何有效监控和预测食品货架期成为人们关注的热点^[1-2]。水产品品质保障逐渐由传统的终端检测转变为从生产到消费整个过程的关键参数的监测、控制和记录等预防性措施, 对减少供应链中新鲜度损失至关重要。其中温度极大地影响水产鲜品中的腐败菌种群及其腐败速率, 是良好操作规范下影响鲜鱼货架期的决定性因素^[3-5]。近年来, 随着微生物学、数学、统计学、信息科学等多学科的交叉协同, 特别是计算机的普及, 用于表述影响食品的关键参数与剩余货架期 (remaining shelf life, RSL) 关系的多种动力学模型被开发, 如 Harri 模型、School-field 模型、Square-root 模型、Exponential 模型、Gompertz 模型、Logistic 模型和 Baranyi 模型等, 但每种模型都具有不同的适用对象和范围, 即使不同产品经历相同的履历, 也没有一种模型能够覆盖

所有类型的食品^[6-11], 因此需要针对产品自身特点和腐败现象, 从统计学角度采集大量数据和选择合适数学模型, 并对其性能和适用性进行评价, 才能保证所开发模型具有代表性和实用性。

水产品内在和外在因素的差异, 导致产品有其自身特有的腐败菌群、腐败范围和腐败特征等, 特别对新产品或改进型产品的腐败菌和腐败范围往往还未知晓, 进行相关研究可为理解腐败现象和构建可靠的货架期预测模型提供基础。同时需要在温度与感官、生化和微生物变化间建立关联, 探究温度与货架期间的相关性, 温度对货架期的影响常用腐败速率 (rate of spoilage, RS), 即货架期的倒数进行测定^[12-13]。相对腐败速率 (relative rate of spoilage, RRS) 模型依据不同温度下的货架期开发的, 包括 School-field 模型、Square-root 模型、Exponential 模型等, 该类模型并未考虑不同温度下引起腐败的微生物差异, 其优点能在较大的温度范围内应用, 仅仅需要提供产品所经历的温度履历即可, 不需了解产品的反应机理, 是计算不同温度下货架期的有效且简单易用的工具。

大黄鱼 (*Pseudosciaena crocea*) 以低温流通为主, 采用自动温度时间记录仪监测自捕获到消费终端的鱼体温度变化, 发现实际过程中往往脱离冷链, 特别夏季鱼体温度甚至达到室温。由于室温下导致鱼体腐败的特定腐败菌与低温下的特定腐败菌差别甚大, 依据低温下的特定腐败菌生长动力学开发的货架期预测模型, 由于受温度范围和微生物检测滞后性的限制, 在实际应用中无法实现快速预测^[8,14], 因此必须要选择和测定有效的质量

收稿日期: 2011-09-14 修订日期: 2012-04-23

基金项目: 国家自然科学基金项目 (30771675); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金 (中国水产科学研究院东海水产研究所) 资助项目 (2011M04); 上海市教委重点学科建设项目资助 (J50704); 农业科技成果转化资金 (2011GB23260007)。

作者简介: 郭全友 (1974—), 男, 河南遂平人, 副研究员, 博士生, 研究方向为水产品加工与安全保障。上海 中国水产科学研究院东海水产研究所, 200090。Email: dhsguoqy@163.com

*通信作者: 杨宪时 (1954—), 男, 浙江奉化人, 研究员, 研究方向为水产品贮藏与加工。上海 中国水产科学研究院东海水产研究所, 200090。

Email: xianshiyang@126.com

指标,其试验设计要覆盖所有可能范围的温度条件,并需要经过变温和恒温等实际流通条件的验证,同时有必要对相仿的动力学模型进行比较和验证。

本研究的养殖大黄鱼取自福建闽东三都湾养殖区(N 26°35'0"~26°55'0"、E 119°36'45"~119°36'49"),虽然对冷藏大黄鱼品质和细菌种群及腐败能力等进行了研究^[15-17],但发现少次特别是单次试验数据具有很大的偶然性,因此需要对低温(0~10℃)和室温(25℃)贮藏下鱼体感官、理化和微生物指标进行系统研究,确定不同温度与货架期之间的相关性,并对不同货架期预测模型的性能和适用性进行评价及验证。同时对低温和室温下优势腐败菌的差异进行研究,以期探究不同温度范围内导致产品腐败的内在原因,确定并定量分析对品质影响较大的腐败标识物(包括挥发性和非挥发性代谢产物)以及它们与品质的相关性,进一步研发集包装、贮藏和流通等为一体的智能化预警系统提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与贮藏

2006年08月至2011年6月从生产厂家(A类)、批发市场(B类)和零售市场(C类)分别取5、3和2批次样品,A类样品捕获于福建省宁德市三都湾养殖场,捕获后即刻浸入冰海水中致死,放入密闭发泡聚苯乙烯箱(外径长×宽×高=56 cm×40 cm×33 cm,壁厚2 cm),鱼:水:冰质量比为6:1:3,选用大小基本一致的个体,加冰冷藏车运输(0~1℃),6~9 h运达实验室;B类捕获自福建省宁德市三都湾养殖场,层冰层鱼冷藏车1~2 d运达上海铜川水产品等批发市场。C类购自上海市水产品零售市场(冰藏),产地均为宁德市三都湾。

取样后层冰层鱼运达实验室,进行低温(0~10℃),即冰藏后放入高精度低温培养箱(MIR-553, Sanyo, 日本),设置箱内温度2~3℃并适时加冰,或放入高精度低温培养箱(MIR-153, MIR-253, MIR-553, Sanyo, 日本)进行3、5、7、8、10℃贮藏,室温(25℃)和变温(E: 4℃(50 h)→10℃(28.5 h)→5℃(48 h)...; F: 4℃(50 h)→10℃(28.5 h)→15℃(24 h)→25℃(5 h)...贮藏,低温贮藏间隔24 h取样,常温和变温间隔8 h取样,用时间温度记录仪(Test 175-T2, 德国,德国,精度±0.5℃,范围-20.0~70.0℃)测量鱼体温度。

1.2 样品处理

低温、室温和变温贮藏的试验次数,分别为14、1和2次。每次随机抽取3尾试样鱼,先进行生鱼感官评价,然后采用GB/T18108-2000的取样方法^[18],样品鱼去鳞去内脏去腮,洗净后沿脊骨无菌剖切,半条鱼煮熟后用于感官评价,用均质器(basic panoramic, IUL, 西班牙)将另半条鱼肉打碎,进行菌落总数(total viable counts, TVC)、产H₂S菌(H₂S-producing bacteria counts)等计数,以及挥发性盐基氮(total volatile basic nitrogen, TVBN)和三甲胺(trimethylamine, TMA)的测定。

1.3 试验方法

1.3.1 质量指标

感官评价、TVBN和TMA测定方法参照文献^[15, 17]。

细菌计数:称取打碎鱼肉10.0 g,加入90 mL 0.1%蛋白胨无菌生理盐水,高速振荡后,以10倍稀释鱼肉浆,取3个合适浓度的稀释液0.1 mL,用全自动微生物平皿螺旋加样器(Eddy Jet, IUL, 西班牙)涂布于营养琼脂培养基和铁琼脂(iron agar, IA)平板表面,每个稀释液涂布2个平皿,25℃培养48 h对琼脂培养基上菌落和IA上黑色菌落进行计数。

1.3.2 细菌鉴别

挑选菌落数合适的菌落总数平板,对整个平板或一定区域内所有菌落(通常30~100CFU菌落),依据菌落形态、革兰氏染色、细胞形态,芽孢有无,运动性及氧化/发酵等特征,采用双歧分类法进行分组,每组挑取所有菌落或若干菌落(至少2~3CFU菌落),分离纯化25℃培养24~48 h。对细菌菌落形态、细胞形态和生理生化等特征进行分析,使用Sensitre (trek diagnostic system Ltd, 英国)和MIDI (MIDI Inc., Newark, Del, 美国)等系统进行多相分类^[15-16],并对优势菌株进行16SrRNA序列测定,即PCR(9700, ABI, 美国)产物经割胶回收后交上海生工生物工程技术有限公司,先进行DNA克隆,由自动测序仪(3730, ABI, 美国)进行测序。

1.4 数据处理

试验数据采用Statistica (Release 5.5)统计软件(St satSoft, Inc.)处理,进行单因素方差分析及最小显著差异法分析,当显著性水平>0.05时差异不显著,采用最小平方差法进行曲线拟合和评价。

1.5 模型的评价

比较模型性能最有效的手段之一是预测值和真实检测数据进行比较,常采用决定系数 R^2 、残差平方和(residual sum of squares, RSS)、偏差度(bias factor, BF)、准确度(accuracy factor, AF)、均方根误差(root mean square error, RMS)对模型的拟合优度(goodness of fit)进行评价^[21-22],即

$$RSS = \sum (x_{cal} - x_{obs})^2 \quad (1)$$

$$BF = 10 \frac{\sum \lg(x_{cal} / x_{obs})}{n} \quad (2)$$

$$AF = 10 \frac{\sum |\lg(x_{cal} / x_{obs})|}{n} \quad (3)$$

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum (x_{cal} - x_{obs})^2}{n}} \quad (4)$$

式中, n 为比较的数据数量, x_{cal} 和 x_{obs} 分别为计算值和实测值。

2 结果与分析

2.1 货架期的确定

2.1.1 0~25℃贮藏大黄鱼的感官、理化和微生物特征
大黄鱼在自身生理生化和微生物等因素的作用下鲜

度逐渐损失，评价大黄鱼的品质特征对降低供应链中的腐败风险至关重要。由表 1 可知，大黄鱼冷藏初期感官评价良好，挥发性盐基氮和三甲胺分别为 (8.04±1.07) 和 (0.21±0.17) mg/100g，菌落总数和产 H₂S 菌数分别为 (4.21±0.15) 和 (2.56±0.78) lg (CFU/g)。

由表 1 可知，低温 (0~10℃) 贮藏货架期终点时挥发性盐基氮和三甲胺分别为 (28.71±1.51) 和 (9.28±1.10) mg/100g，菌落总数和产 H₂S 菌数分别为 (6.91±0.37) 和 (6.24±0.08) lg (CFU/g)。室温贮藏大黄鱼货架期终点时菌落总数和产 H₂S 菌数为 (6.51±0.24) 和 (4.50±0.34) lg (CFU/g)，挥发性盐基氮和三甲胺分别为 (24.03±0.3

8) 和 (7.45±0.23) mg/100g。变温贮藏大黄鱼货架期终点时菌落总数和产 H₂S 菌数分别为 (6.94±0.42) 和 (5.71±0.72) lg (CFU/g)，挥发性盐基氮和三甲胺分别为 (26.91±0.69) 和 (8.59±0.66) mg/100g。低温、室温和变温贮藏下菌落总数、产 H₂S 菌数和挥发性盐基氮，均无显著性差异 (Sig₂>0.05)，三甲胺数据间有显著差异 (Sig₂<0.05)。

表 1 表明，低温 (0~10℃) 与室温 (25℃) 和变温腐败时相比，室温下的产 H₂S 菌数明显偏低，表明参与腐败的细菌种类可能较大存在差异，因此，采用双歧法、数值法和 16SrRNA 测序法对细菌菌群进行分类鉴定。

表 1 低温、室温和变温贮藏大黄鱼初始及货架期终点时的品质特征

Table 1 Quality characters of the initial and the end of shelf life of *Pseudosciaena crocea* stored aerobically at low, ambient and non-isothermal temperatures

贮藏条件	温度/℃	试验次数	菌落总数 /lg(CFU·g ⁻¹)	产 H ₂ S 菌 /lg(CFU·g ⁻¹)	挥发性盐基氮 /mg·100 ⁻¹ ·g ⁻¹)	三甲胺/(mg·100 ⁻¹ ·g ⁻¹)
初始	-	10	4.21±0.25	2.56±0.78	8.04±1.07	0.21±0.17
低温	0	6	6.64±0.49	6.31±0.22	30.12±2.06	10.83±0.38
	3	2	6.86±0.57	6.14±0.14	29.65±3.61	9.30±0.58
	5	3	7.60±0.25	--	29.58±3.19	--
	7	1	6.63	6.30	26.30	8.36
	8	1	7.05	--	29.24	--
	10	1	6.72	6.21	28.26	8.64
	Sig ₁	-	0.21	0.60	0.46	0.10
	综合	14	6.91±0.37	6.24±0.08	28.71±1.51	9.28±1.10
室温	25	1	6.51±0.24	4.50±0.34	24.03±0.38	7.45±0.23
变温	E	1	7.23±0.01	6.22±0.06	27.40±0.04	9.05±0.12
	F	1	6.67±0.01	5.20±0.06	26.42±0.09	8.12±0.08
	综合	2	6.94±0.42	5.71±0.72	26.91±0.69	8.59±0.66
Sig ₂	-	0.16	0.74	0.29	0.04	

注：Sig₁ 为低温贮藏下数据的显著性水平，Sig₂ 为低温、室温和变温贮藏下数据的显著性水平。

2.1.2 0~25℃贮藏大黄鱼的特定腐败菌

表 2 所示，货架期终点时，从 0~10℃冷藏样品中共分离获得 280 株细菌，从 25℃室温和变温贮藏样品中分别分离到 81 和 63 株菌，并进行鉴定。结果表明，低温 (0~10℃) 贮藏大黄鱼货架期终点时腐败希瓦氏菌 (*Shewanella putrefaciens*) 是特定腐败菌，比例为 67.5%，与 Birte F V 等报道腐败希瓦氏菌是低温冷藏海水鱼类的主要腐败细菌一致^[19-20]。同时出现一定数量的假单胞菌属 (*Pseudomonas* spp.)、气单胞菌属

(*Aeromonas* spp.) 和摩氏杆菌属 (*Moraxella* spp.) 等。弧菌 (*Vibrionaceae*) 是室温 (25℃) 和变温贮藏大黄鱼的特定腐败菌，比例分别为 53.1%和 42.9%，该菌为革兰阴性，具有单鞭毛，有动力，属正常海洋菌丛，广泛存在于自然界河水、海水和海产品中。同时出现了相当比例的肠杆菌，比例分别为 25.9%和 17.5%，肠杆菌的出现可能与养殖水域的卫生条件有关，并出现了少量腐败希瓦氏菌和假单胞菌，也可能参与了部分腐败过程。

表 2 低温、室温和变温贮藏大黄鱼货架期终点细菌种群

Table2 Bacterial flora of *Pseudosciaena crocea* stored aerobically at low, ambient and non-isothermal temperatures at end of shelf life

贮藏条件	不动细菌属		气单胞菌属		摩氏杆菌属		假单胞菌属		腐败希瓦氏菌		缺陷短波胞单胞菌		嗜冷杆菌属		肠杆菌		弧菌		未鉴定	
	菌株数	百分比	菌株数	百分比	菌株数	百分比	菌株数	百分比	菌株数	百分比	菌株数	百分比	菌株数	百分比	菌株数	百分比	菌株数	百分比	菌株数	百分比
低温	7	2.5	11	3.9	6	2.1	24	8.6	189	67.5	16	5.7	6	2.1	0	0	0	0	21	7.5
室温	5	6.2	0	0	0	0	5	6.2	6	7.4	0	0	0	0	21	25.9	43	53.1	1	1.2
变温	0	0	5	7.9	0	0	4	6.3	11	17.5	0	0	0	0	11	17.5	27	42.9	5	7.9

通过进行低温 (0~10℃)、室温 (25℃) 和变温 (E、F) 贮藏试验，综合感官评分、微生物和化学指标判断货架期分别为 5.4~17.8、1.1 和 4.6~9.3 d (表 3)。

2.2 相对腐败速率模型的构建与评价

2.2.1 相对腐败速率模型的构建

温度对货架期的影响常用腐败速率进行测定，相对腐败速率被定义为温度 t℃ 的腐败速率除以参考温

度的腐败速率,即参考温度时的货架期除以 $t^{\circ}\text{C}$ 时的货架期。Dalggaard 等^[12-13]依据温度与货架期的相关性,开发了 Exponential、School-field 和 Square-root 相对腐败速率模型如下

$$\ln(RRS) = a \times (T - T_{ref}) \quad (5)$$

$$\ln(RRS) = \frac{-E_a \times 10^3}{R} \times \left(\frac{1}{T + 273} - \frac{1}{T_{ref} + 273} \right) \quad (6)$$

$$\sqrt{RRS} = \frac{T - T_{min}}{T_{ref} - T_{min}} \quad (7)$$

式中, E_a 为表观活化能, kJ/mol , T 为贮藏温度, $^{\circ}\text{C}$, R 为气体常数, $8.314 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$, a 为温度特性系数, T_{min} 为理论最小温度, $^{\circ}\text{C}$, T_{ref} 为参考温度,即在 $0\sim 25^{\circ}\text{C}$ 温度范围内选择某个温度作为参照的基准,常选择 0°C 作为参考温度,用来推导相对腐败速率, $^{\circ}\text{C}$ 。

依据相对腐败速率定义,由式(5)~(7)推导出 $0\sim 25^{\circ}\text{C}$ 下相对腐败速率 RRS 数据(表3)。

表3 低温、室温和变温贮藏大黄鱼货架期和相对腐败速率
Table 3 Shelf life and relative spoilage rate of *Pseudosciaena crocea* stored aerobically at low, ambient and non-isothermal temperatures

贮藏条件	温度/ $^{\circ}\text{C}$	试验次数	货架期/d	相对腐败速率
低温	0	6	17.8±2.5	1.00
	3	2	13.2±3.0	1.33
	5	3	9.3±1.1	1.91
	7	1	7.2	2.47
	8	1	7.0	2.54
	10	1	5.4	3.24
	综合	14	5.4~17.8	-
室温	25	1	1.1	14.8
变温	E	1	9.3	-
	F	1	4.6	-
	综合	2	4.6~9.3	-

以 0 为参考温度,采用 0 、 5 、 8 和 25°C 的 RRS 数据拟合出 Exponential、School-field 和 Square-root RRS 模型(图1),得出模型参数 $E_a=74 \text{ kJ/mol}$, $T_{min}=-10^{\circ}\text{C}$, 温度特性系数 $a=0.11$ 。

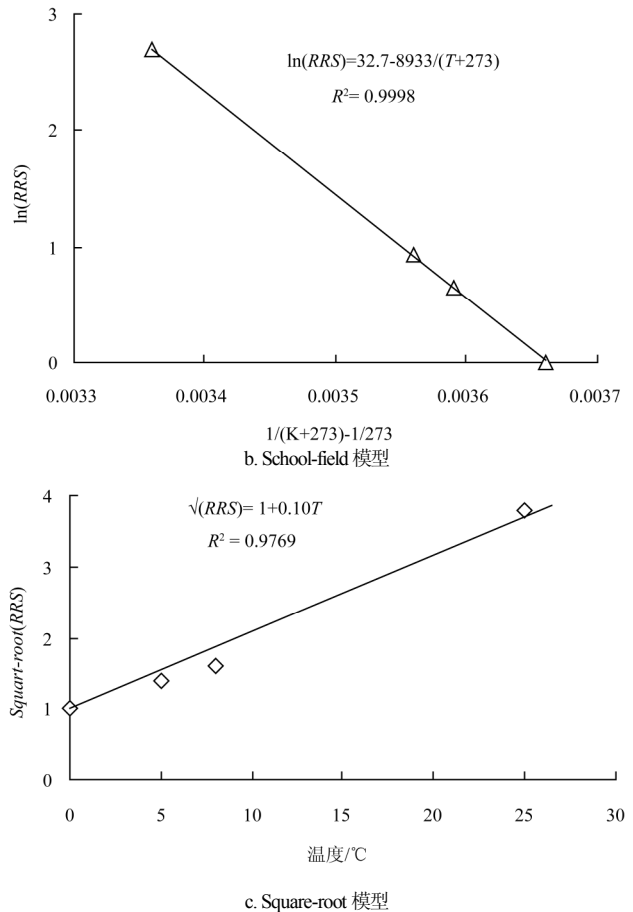
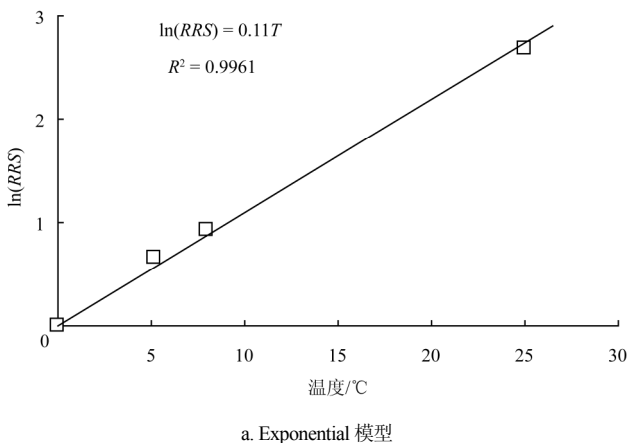


图1 3种模型中大黄鱼储藏温度与相对腐败速率关系图
Fig.1 Relationship between RRS and storage temperatures of *Pseudosciaena crocea* in three models

2.2.2 相对腐败速率模型的评价

采用 BF 、 AF 、 RSS 和 RMS 对 Exponential、School-field 和 Square-root RRS 模型性能进行评价。表4可见,3种模型的 BF 均处在 $0.75\sim 1.25$ 范围内,表明模型均是可接受的。 RRS 模型成功验证的上限准确度还未建立,但 $AF > 1.30$ 时实测和预测值间被认为具有较大偏差^[22]。表4可见,3种模型的 AF 均 < 1.30 ,表明均是可接受的。综合 AF 、 BF 、 RSS 和 RMS 等评价参数,可知3种方程均可接受,其中 School-field RRS 模型的评价参数值均最低,表明其性能优于 Exponential RRS 模型和 Square-root RRS 模型。

表4 3种 RRS 模型的预测性能评价
Table 4 Evaluation of predictive performance of three RRS models

RRS 模型	RRS 预测值			AF	BF	RSS	RMS
	3 $^{\circ}\text{C}$	7 $^{\circ}\text{C}$	10 $^{\circ}\text{C}$				
Exponential	1.39	2.15	2.98	1.03	0.94	0.17	0.24
School-field	1.42	2.26	3.17	1.06	1.02	0.06	0.14
Square-root	1.69	2.89	4.00	1.22	1.22	0.88	0.54

注: AF 为准确度, BF 偏差度, RSS 为残差平方和, RMS 为均方根误差。

2.3 货架期预测模型的构建与验证

2.3.1 货架期预测模型的构建

大黄鱼多以冰藏冷链流通, 0 通常作为新鲜鱼和贝类

贮藏期的参考温度，把参考温度的 $SL_{ref}=17.8d$ ，模型参数 E $a=74$ kJ/mol, $T_{min}=-10^{\circ}C$ ，温度特性系数 $a=0.11$ ，分别带入式 (5) ~ 式 (7)，结合相对腐败速率定义，开发出 Exponential、School-field 和 Square-root 货架期预测模型如下

$$SL_T = \frac{17.8}{\text{Exp}[0.11T]} \quad (8)$$

$$SL_T = \frac{17.8}{\text{Exp}\left[\frac{-74}{R} \times \left(\frac{1}{T+273} - \frac{1}{273}\right)\right]} \quad (9)$$

$$SL_T = \frac{17.8}{[0.1T+1]^2} \quad (10)$$

式中， SL_T 为温度 T 下的货架期，d， T 为温度， $^{\circ}C$ ， R 为气体常数，8.314 J/(mol·K)。

2.3.2 货架期预测模型的验证

采用 3、7 和 $10^{\circ}C$ 贮藏下大黄鱼货架期数据，对式 (8) ~ (10) 进行验证。表 5 所示，Exponential、School-field 和 Square-root 货架期预测模型的预测值与实测值相对误差分别为 7.3%~13.8%、1.8%~9.8%和-13.8%~-20.4%，平均误差分别为 10.2%、6.3%和-18.1%，表明式 Exponential 模型和 School-field 模型均能较好预测恒温下产品货架期。

表 5 恒定温度有氧贮藏大黄鱼货架期预测模型的验证

Table 5 Validation on shelf life predictive models of chilled *Pseudosciaena crocea* stored aerobically under isothermal conditions

温度/ $^{\circ}C$	SL_{obs}/d	Exponential 货架期模型		School-field 货架期模型		Square-root 货架期模型	
		SL_{prd}/d	相对误差/%	SL_{prd}/d	相对误差/%	SL_{prd}/d	相对误差/%
3	13.2	14.8	12.1	14.5	9.8	10.5	-20.4
7	7.2	8.2	13.8	7.9	9.7	6.2	-13.8
10	5.5	5.9	7.3	5.6	1.8	4.5	-18.2

注： SL_{obs} 为货架期实测值， SL_{prd} 为货架期预测值，相对误差 = $(SL_{prd} - SL_{obs}) \times 100\% / SL_{obs}$ 。

2.4 剩余货架期预测模型的构建与验证

2.4.1 剩余货架期预测模型的构建

在生产和流通中温度变化通常是随机的，因此没有数学表达式可以用来描述出时间-温度的变化。剩余货架期预测方法是把时间-温度历史分割成假设为很短的温度时间区间，把所经历不同温度下的时间转化成参考温度为 0 下的时间，求出与参考温度下的货架期之差，进而可以导出不同温度下的剩余货架期方程如下

$$RSL_T = \frac{SL_{T_{ref}} - \sum_{i=1}^n [ST_{T_n} \times RRS_{T_n}]}{\text{Exp}[a \times T]} \quad (11)$$

$$RSL_T = \frac{SL_{T_{ref}} - \sum_{i=1}^n [SL_{T_n} \times RRS_{T_n}]}{\text{Exp}\left[\frac{-Ea \times 10^3}{R} \times \left(\frac{1}{T+273} - \frac{1}{T_{ref}+273}\right)\right]} \quad (12)$$

$$RSL_T = \frac{SL_{T_{ref}} - \sum_{i=1}^n [SL_{T_n} \times RRS_{T_n}]}{[1 + a \times T]^2} \quad (13)$$

式中， RSL_T 为温度 T 时的剩余货架期，d； $SL_{T_{ref}}$ 为温度 T_{ref} 的货架期，即参考温度下货架期； ST_{T_n} 为温度 T_n 时的贮藏时间，d； RRS_{T_n} 为 T_n 时的相对腐败速率。

2.4.2 剩余货架期预测模型的验证

经过履历 E： $4^{\circ}C$ (50 h) $\rightarrow 10^{\circ}C$ (28.5 h) $\rightarrow 5^{\circ}C$ (143 h) ... 后，到达货架期终点 (9.3 d)。以 0 作为参考温度，把参考温度的 $SL_{ref}=17.8d$ ，模型参数 $Ea=74$ kJ/mol, $T_{min}=-10^{\circ}C$ ，温度系数 $a=0.11$ 带入用式 (11)、(12) 和 (13) 可计算 $0\sim 25^{\circ}C$ 范围内不同温度下的剩余货架期，该履历下的货架期预测值分别为 9.6、9.2 和 7.3 d，相对误差为 3.3%、-0.9%和-22.1%，见表 6。经过履历 F： $4^{\circ}C$ (50 h) $\rightarrow 10^{\circ}C$ (28.5 h) $\rightarrow 15^{\circ}C$ (24 h) $\rightarrow 25^{\circ}C$ (5 h) ... 后，到达货架期终点 (4.6d)。采用履历 E 计算方法，得到该履历下的货架期预测值分别为 4.6、4.7 和 4.5 d，相对误差分别为 0%、0.2%和-0.2%，见表 6。通过比较 3 种剩余货架期预测模型的相对误差，可知构建的 Exponential 剩余货架期模型和 School-field 剩余货架期模型性能较优，能快速有效预测 $0\sim 25^{\circ}C$ 范围的剩余货架期。

表 6 波动有氧贮藏大黄鱼货架期预测模型验证

Table 6 Validation on shelf life predictive models of chilled *Pseudosciaena crocea* stored aerobically under non-isothermal conditions

温度履历	SL_{obs}/d	Exponential 剩余货架期模型		School-field 剩余货架期模型		Square-root 剩余货架期模型	
		SL_{prd}/d	相对误差/%	SL_{prd}/d	相对误差/%	SL_{prd}/d	相对误差/%
E	9.3	9.6	3.3	9.2	-0.9	7.3	-22.1
F	4.6	4.6	0	4.7	0.2	4.5	-0.2

注：E 为 $4^{\circ}C$ (50 h) $\rightarrow 10^{\circ}C$ (28.5 h) $\rightarrow 5^{\circ}C$ (143 h) ...；F 为 $4^{\circ}C$ (50 h) $\rightarrow 10^{\circ}C$ (28.5 h) $\rightarrow 15^{\circ}C$ (24 h) $\rightarrow 25^{\circ}C$ (5 h) ...； SL_{obs} 为货架期实测值， SL_{prd} 为货架期预测值。

3 结 论

1) 经过对低温 ($0\sim 10^{\circ}C$)、室温 ($25^{\circ}C$) 和变温

贮藏大黄鱼的感官、挥发性盐基氮、三甲胺、菌落总数、产 H_2S 菌数和细菌菌相等分析，确定低温下货架期为 5.4~17.8 d，特定腐败菌为腐败希瓦氏菌和假单胞菌，室温下

货架期仅 1.1 d, 特定腐败菌为弧菌和肠杆菌。

2) 采用 Exponential、School-field 和 Square-Root 模型确定了不同温度下的相对腐败速率等, 得到表观活化能为 74 kJ/mol, 最小温度为 -10℃, 温度系数为 0.11 等参数, 开发出 3 种相对腐败速率模型, 并采用决定系数、偏差度、残差平方和、准确度和均方根误差对模型的拟合优度进行评价, 结果显示 School-field 预测模型具有较高精度和较小偏差, 性能优于 Exponential 模型和 Square-Root 模型。

3) 构建了 0~25℃ 范围内的 3 种货架期和剩余货架期预测模型, 用 3、7、10℃ 恒温和 2 次变温下的货架期进行验证, 显示 School-field 货架期模型的预测性能最优, 使模型在恒温和变温等实际流通链中具有实用性。依据大黄鱼品质动力学参数及模型, 将采用计算机汇编语言开发用户友好型计算机软件, 结合温度时间积分仪, 输入产品温度时间履历, 即可获得供应链各个阶段的品质信息, 找出和修正供应链中的薄弱环节, 将食品腐败风险降到最小, 减少经济损失, 保证食品安全。

[参 考 文 献]

- [1] 崔建云, 任发政, 邓丽敏, 等. 现代食品包装技术[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 2006: 117—376.
- [2] Shige Koseki. Microbial responses viewer(MRV): A new ComBase-derived database of microbial responses to food environments[J]. International Journal of Food Microbiology, 2009, 134(1): 75—82.
- [3] Taoukis P S, Koutsoumanis K, Nychas G J. Use of time-temperature integrators and predictive modelling for shelf life control of chilled fish under dynamic storage conditions[J]. International Journal of Food Microbiology, 1999, 53(1): 21—31.
- [4] Nga T T Mai, Maria Gudjonsdottir, Helene L Lauzon, et al. Continuous quality and shelf life monitoring of retail-packed fresh cod loins in comparison with conventional methods[J]. Food Control, 2011, 22(6): 1000—1007.
- [5] McMeekin T, Bowman J, Mellefont L, et al. The future of predictive microbiology: Strategic research, innovative applications and great expectations[J]. International Journal of Food Microbiology, 2008, 128(1): 2—8.
- [6] 佟懿, 谢晶. 鲜带鱼不同贮藏温度的货架期预测模型: 简报[J]. 农业工程学报, 2009, 25(6): 301—305.
Tong Yi, Xie Jing. Prediction model for the shelf-life of *Trichiurus haumela* stored at different temperatures[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering(Transactions of the CSAE), 2009, 25(6): 301—305. (in Chinese with English abstract)
- [7] Abbas K A, Sapuan S M, Mokhtar A S. Shelf life assessment of Malaysian *Pangasius sutchi* during cold storage[J]. Sadhana, 2006, 31(5): 635—643.
- [8] 邢少华, 张小栓, 张海涛, 等. 冷藏大黄鱼特定腐败菌 CHAID 生长模型的验证[J]. 农业工程学报, 2010, 26(13): 384—387.
Xing Shaohua, Zhang Xiaoshuan, Zhang Haitao, et al. Validation of CHAID growth model of specific spoilage organisms in chilled large yellow croaker[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering(Transactions of the CSAE), 2010, 26(13): 384—387. (in Chinese with English abstract)
- [9] 李苗云, 孙灵霞, 周光宏, 等. 冷却猪肉不同贮藏温度的货架期预测模型[J]. 农业工程学报, 2008, 24(4): 235—239.
Li Miaoyun, Sun Lingxia, Zhou Guanghong, et al. Prediction model for the shelf-life of chilled pork stored at different temperatures[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering(Transactions of the CSAE), 2008, 24(4): 235—239. (in Chinese with English abstract)
- [10] Nuin M L, Alfaro B, Cruz Z, et al. Modelling spoilage of fresh turbot and evaluation of a time-temperature integrator(TTI) label under fluctuating temperature[J]. International Journal of Food Microbiology, 2008, 127(3): 193—199.
- [11] Van Impe J F, Poschet F, Geeraerd A H, et al. Towards a novel class of predictive microbial growth models[J]. International Journal of Food Microbiology, 2005, 100(1/3): 97—105.
- [12] Huss H H. Quality and quality changes in fresh fish[M]. Rome, FAO Fisheries Technical, 1995: 348.
- [13] Dalgaard P, Lasse V J. Cooked and brined shrimps packed in a modified atmosphere have a shelf life of >7 months at 0℃, but spoil in 4-6 days at 25℃[J]. International Journal of Food Science and Technology, 2000, 35(4): 431—442.
- [14] 许钟, 杨宪时, 郭全友, 等. 冷藏大黄鱼货架期预测模型的建立和评价[J]. 中国水产科学, 2005, 12(6): 779—785.
Xu Zhong, Yang Xianshi, Guo Quanyou, et al. Assessment and development of shelf life prediction model for *Pseudosciaena crocea*[J]. Journal of Fishery Sciences of China, 2005, 12(6): 113—119. (in Chinese with English abstract)
- [15] 郭全友, 杨宪时, 许钟, 等. 冷藏养殖大黄鱼细菌相组成和优势腐败菌鉴定[J]. 水产学报, 2006, 30(6): 824—830.
Guo Quanyou, Yang Xianshi, Xu Zhong, et al. Bacterial flora and identification of dominated spoilage organisms on cultured *Pseudosciaena crocea* at chilled storage[J]. Journal of Fisheries of China, 2006, 30(6): 824—830. (in Chinese with English abstract)
- [16] 郭全友, 许钟, 杨宪时. 养殖大黄鱼加工和冰藏过程中鲜度和细菌类型的变化[J]. 海洋渔业, 2008, 30(3): 261—267.
Guo Quanyou, Xu Zhong, Yang Xianshi. Changes on the freshness and the bacterial typology of cultured large yellow croaker during processing steps and iced storage[J]. Marine Fisheries, 2008, 30(3): 261—267. (in Chinese with English abstract)
- [17] 杨宪时, 姜兴为, 李学英, 等. 伽马辐照对冰藏大黄鱼品质和货架期的影响[J]. 农业工程学报, 2011, 27(2): 376—381.
Yang Xianshi, Jiang Xingwei, Li Xueying, et al. Effects of gamma irradiation on quality and shelf life of iced *Pseudosciaena crocea*[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering(Transactions of the CSAE), 2011, 27(2): 376—381. (in Chinese with English abstract)
- [18] GB/T 18108-2000 鲜海水鱼[S].

- [19] M C Hozbor, A I Saizl, M I Yeannes, et al. Microbiological changes and its correlation with quality indices during aerobic iced storage of sea salmon (*Pseudoperca semifasciata*)[J]. LWT, 2006, 39(2): 99–104.
- [20] Birte F V, Kasthuri V, Masataka S, et al. Identification of *Shewanella baltica* as the most important H₂S-producing species during iced storage of Danish marine fish[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2005, 71(11): 6689–6697.
- [21] Ross T. Indices for performance evaluation of predictive models in food microbiology[J]. Journal of Applied Microbiology, 1996, 81(5): 501–508.
- [22] Ole Mejlholm, Paw dalgaard. Development and validation of an extensive growth and growth boundary model for *Listeria monocytogenes* in lightly preserved and ready-to-eat shrimp[J]. Journal of Food Protection, 2009, 72(10): 2132–2143.

Predictive model construction of shelf life for cultured *Pseudosciaena crocea* stored at different temperatures

Guo Quanyou^{1,2}, Wang Xichang², Yang Xianshi^{1*}, Jiang Chaojun¹, Li Xueying¹, Chi Hai¹

(1. East China Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Shanghai 200090, China; 2. College of Food Science and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: To investigate the causes of fish spoilage under different temperatures and develop the predictive model of shelf life, sensory, chemical and microbiological characteristics and bacterial flora of cultured *Pseudosciaena crocea* stored aerobically at low temperature from 0 to 10°C, ambient temperature at 25°C and non-isothermal temperatures were carried out, and the specific spoilage organisms in cultured *Pseudosciaena crocea* at above mentioned temperatures were also identified. And then three predictive models of shelf life were developed and validated under isothermal and non-isothermal conditions. The results showed that the shelf lives were from 5.4 to 17.8 days and their specific spoilage organisms were *Shewanella putrefaciens*, *Pseudomonas* at low temperature, and shelf life was only 1.1 days and specific spoilage organisms were *Vibronaceae* and *Enterobacteriaceae* at ambient temperature. Predictive models of shelf lives including Exponential, School-field and Square-root equations were fitted based on the relationship between relative spoilage rates and temperatures, and three model parameters which were the temperature characteristics coefficients(a), minimum temperature(T_{\min}), apparent activation energy (E_a) were 0.11, -10°C and 74 kJ/mol, respectively. Three predictive models of shelf life were validated under isothermal (3,7 and 10°C) and non-isothermal conditions. According to the comparison of relative errors of three models which were 0%-13.8%, -0.9%-9.8% and -0.2%--22.1%, it showed that School-field and Exponential models of shelf life were better than Square-root model for evaluating quality of fish at 0-25°C. This paper provides a basis for developing the intelligent predictive systems of quality integrated with the package, storage and distribution of fish products.

Key words: storage, temperatures, forecasting, shelf life, specific spoilage organism, predictive modeling, cultured *Pseudosciaena crocea*