

减压处理鲜切西兰花的货架期预测模型构建

范新光¹, 张长峰², 肖璐¹, 张振富¹, 郭风军¹, 王美兰¹

(1. 烟台大学食品科学与工程研究所, 山东烟台 264005)

(2. 国家农产品现代物流工程技术研究中心, 山东济南 250103)

摘要: 将鲜切西兰花减压处理 36 h 后, 分别置于 273 K、278 K、283 K、288 K、293 K 五个不同温度下贮藏, 定期检测 Vc 含量的变化。应用化学反应动力学的零级反应和一级反应两种模型分别对 Vc 的变化趋势进行拟合, 确定了不同温度下 Vc 的变化速率 k, 结果表明: Vc 变化速率 k 随温度的上升而增大, 以一级反应为模型的拟合方程优于以零级反应为模型的拟合方程。应用 Arrhenius 方程, 进一步确定了温度与 Vc 变化速率 k 之间的关系式, 由此构建了 2 种货架期预测模型。最后结合感官评价对 2 种货架期模型进行准确性评估, 发现: 基于一级反应建立的货架预测模型 SL1 的准确度较高, 平均相对误差为 7.94%, $R^2=0.9986$, 模型参数为: 指前因子 $k_0=3.19 \times 10^{20}$, 活化能 $E_a=118762.49$ 。此模型 SL1 可有效估测 273 K 到 293 K 范围内任意温度下, 减压处理鲜切西兰花的货架期。

关键词: 西兰花; 减压处理; 贮藏; 动力学模型; 货架期; Arrhenius 方程

文章编号: 1673-9078(2013)9-2120-2124

Establishment of Shelf-life Prediction Model of Fresh-cut Broccoli with Hypobaric Treatment

FAN Xin-guang¹, ZHANG Chang-feng², XIAO Lu¹, ZHANG Zhen-fu¹, GUO Feng-jun¹, WANG Mei-lan¹

(1. Research Institute of Food Science and Engineering, Yantai University, Yantai 264005, China)

(2. National Engineering Research Center for Agricultural Products Logistics, Jinan 250103, China)

Abstract: The Vc content of fresh-cut broccoli was determined during storage while the fresh-cut broccolis with hypobaric treatment for 36 h were placed at 273 K, 278 K, 283 K, 288 K and 293 K, respectively. The trend of Vc was fitted using zero order reaction and first order reaction based on chemical reaction kinetics theory to determine the variation rate of Vc (k). Two shelf-life prediction models were established combined with Arrhenius equation and the accuracy of models was evaluated combined with sensory evaluation. The results indicate that the content of Vc decreased with increasing storage time and temperature, and the variation rate of Vc (k) increased with increasing temperature. Accuracy evaluation between predicted and observed shelf-life showed that the predictive accuracy of shelf-life prediction model SL1 based on first order reaction (preexponential factor: $k_0=3.19 \times 10^{20}$, activation energy: $E_a=118762.49$, $R^2=0.9986$) was the highest with the average relative error being of 7.94%. The shelf-life of fresh-cut broccoli with hypobaric treatment can be predicted at the storage temperature from 273 K to 293 K.

Key words: broccoli; hypobaric treatment; storage; kinetic model; shelf life; Arrhenius

鲜切西兰花, 不仅富含膳食纤维、维生素等营养成分, 并且具有方便食用、卫生安全等特点, 满足了人们日益快速的生活节奏。但因鲜切西兰花本身呼吸旺盛、代谢迅速, 使得鲜切西兰花的营养成分容易损失, 并且在流通、销售过程中的温度不易控制, 使鲜

收稿日期: 2013-04-18

基金项目: 国家高科技研究发展计划 (863 计划) 项目 (2011AA100702); “十二五” 农村领域国家科技计划项目 (2011BAD24B02)

作者简介: 范新光 (1988-), 男, 硕士研究生, 研究方向为农产品加工及贮藏工程

通讯作者: 王美兰 (1958-), 女, 教授, 研究方向为农产品加工及贮藏工程

切西兰花容易产生黄化霉变等现象, 导致产品的货架期较短。减压冷藏技术是上世纪 60 年代美国科学家 Stanley P. Burg 系统地阐述了减压贮藏原理后提出的, 具有抑制果蔬呼吸作用、减少组织代谢损耗、及时排除有害气体等特点^[1]。应用该技术对鲜切西兰花进行减压处理有利于延长产品货架期, 目前, 国内外尚未发现减压处理鲜切蔬菜方面的报道。

由于人们对鲜切蔬菜品质的要求越来越高, 以及冷链物流与农产品信息化管理的不断发展, 对鲜切蔬菜的品质状态进行实时预测与监控, 成为鲜切蔬菜流通销售过程中的必然要求。基于温度变化对鲜切西兰

花品质和货架期的重要影响,可以建立“贮藏时间-贮藏温度-西兰花品质”关联方程,即货架期的预测模型,进而对鲜切西兰花货架期进行估算。国内外对食品货架期预测模型方面的研究很多,包括水产品^[2-4]、肉制品^[5]、乳制品^[6-7]等。探究鲜切西兰花在贮藏过程中的品质变化与动力学模型之间的关系,建立合适的货架期模型,可为流通、销售过程中预测和监控鲜切西兰花的品质变化,提供一种有效工具。

货架期加速实验(ASLT, Accelerated Shelf-Life Testing)^[8],是指通过改变贮藏环境的温度,加快西兰花品质的变化过程,以便尽快收集建模所需要的数据。本文以鲜切西兰花为材料,结合减压冷藏技术,研究了不同温度下减压处理鲜切西兰花的品质变化。然后根据化学反应动力学原理,确定不同温度下的品质变化速率,就零级反应和一级反应的拟合方程进行讨论。最后应用Arrhenius方程,确定品质变化速率与温度的关系,由此构建一定温度范围内鲜切西兰花货架期的预测模型。

1 材料与方法

1.1 材料试剂与仪器

西兰花,品种蔓陀绿,购于济南七里堡蔬菜批发市场,产地山东省寿光市。

MAP纳米保鲜袋,烟台大学果蔬保鲜研究室;草酸(AR),国药集团化学试剂有限公司;抗坏血酸(AR),国药集团化学试剂有限公司;硫脲(AR),天津市博迪化工有限公司;硫酸(AR),烟台三和化学试剂有限公司;2,4-二硝基苯肼(AR),国药集团化学试剂有限公司;JYLO.2A减压实验机,上海善如水保鲜科技有限公司;紫外可见分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司;RXZ智能型人工气候箱,宁波江南仪器厂。

1.2 试验方法

1.2.1 材料处理

对新购的西兰花进行挑选,选取无病虫害,无机械损伤,成熟度一致,花球紧密的西兰花作为试验材料,用锋利的刀具切除根茎后,将西兰花切分成直径3~4 cm的小球,用去离子水冲洗后晾干。

1.2.2 试验方法

用30 cm×40 cm×60 μm的MAP纳米保鲜袋包装鲜切西兰花,每袋1.5 kg,扎口,用直径2 mm的打孔器均匀地在保鲜袋的四周打4个孔,避免保鲜袋在减压抽气过程中因袋内气体膨胀而被撑破。然后置于JYLO.2A减压实验机中进行减压处理,设备参数:压力1000±50 Pa,

温度0±0.5 °C,湿度85~95%,换气量100 mL/min,所换气体为普通大气,减压处理时间36 h。将鲜切西兰花连同保鲜袋从减压实验机中一同取出,随机分组后,分别置于273 K、278 K、283 K、288 K、293 K五个温度的人工气候培养箱中贮藏,定期对西兰花的维生素C(Vc)含量进行检测,并进行感官评价。通过化学反应动力学模型对Vc含量的变化趋势进行拟合,结合Arrhenius方程,获得相应的模型参数,建立货架期预测模型,并对预测模型进行准确性评估。

1.2.3 检测指标

1.2.3.1 Vc 采用 2,4-二硝基苯肼法测定

参照国标GB12392-90。

1.2.3.2 感官评价^[9]

分别对外观、色泽、硬度、气味等几个方面对西兰花进行评分。满分为9分,最低分1分:外观新鲜、色泽深绿、花球紧凑、硬度好、无异味为9分;较为新鲜、色泽深绿、花球较紧凑、硬度较好、无异味为7分;外观一般、色泽绿色、基本无黄化、花球稍松散、硬度偏低、无异味为5分;外观较差、有部分黄化、花球松散、硬度差、稍有异味为3分;外观差、大部分黄化、花球松散脱落、有霉斑和腐坏味为1分。

1.3 西兰花货架期预测模型

1.3.1 化学反应动力学模型

应用化学反应动力学理论,可以构建化学品质变化的动力学模型,对食品的货架期进行预测。鲜切西兰花品质的降低通常伴随着特征指标C(如Vc含量)的减少,不同的特征指标C的变化特征往往符合不同的品质衰变函数,而不同衰变函数的级数是不同的,函数的级数需要通过指标测定值进行线性拟合求得:若特征指标C与贮藏时间t之间存在线性拟合关系,则为零级反应模型;若特征指标C的对数与贮藏时间t之间存在线性拟合关系,则为一级反应模型。以上两种模型应用较为广泛。

零级反应模型:

$$C=kt+C_0 \quad (1)$$

一级反应模型:

$$C=C_0e^{-kt} \quad (2)$$

注: t, 贮藏时间, 单位 d; C, 贮藏 t_d时化学指标值; C₀, 化学指标初始测定值; k, 品质衰变速率。

假设化学指标的衰变过程符合零级反应模型或一级反应模型,则可以利用相应的模型,对西兰花在各个贮藏温度下的化学指标变化进行数据拟合,得到各个贮藏温度下的品质衰变速率k。

1.3.2 Arrhenius 方程

Arrhenius 方程是描述化学反应速率与温度的定量关系式^[10], 应用化学反应动力学理论和该方程可以确定温度与品质变化速率之间的关系。

Arrhenius 方程:

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3)$$

注: k_0 , 指前因子; E_a , 活化能, J/mol; R , 气体常数, 8.314 J/mol·K; T , 绝对温度, K。

通过对品质衰变速率 k 与绝对温度 T 进行非线性拟合, 得到经验常数 E_a 和 k_0 。

1.3.3 货架期预测模型的构建

将零级反应模型或一级反应模型与 Arrhenius 方程相结合, 可以得到“贮藏时间-贮藏温度-产品品质”的关系模型。

将 (1) 式带入 (3) 式求得:

$$t = \frac{C - C_0}{k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}} \quad (4)$$

由此可知, 当我们确定了西兰花贮藏温度 T 、西兰花达到货架期终点时某一特征指标的值 C 和该特征指标在贮藏前的初始测定值 C_0 , 就可以推断出从贮藏开始到货架期终点西兰花的贮藏时间 t , 即为基于零级反应模型下西兰花的预测货架期 SL_0 (Shelf-Life 0):

$$SL_0 = \frac{C - C_0}{k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}} \quad (5)$$

同理, 将 (2) 式带入 (3) 式可求得, 可得到基于一级反应模型下的鲜切西兰花的预测货架期 SL_1 (Shelf-Life 1):

$$SL_1 = \frac{\ln \frac{C}{C_0}}{k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}} \quad (6)$$

1.4 数据处理

使用 Origin 7.5 软件对数据进行拟合并绘制图表。

2 结果与分析

2.1 基于零级反应下的货架期预测模型

假设鲜切西兰花在贮藏过程中 V_c 的变化为零级反应, 则可以构建零级反应的货架期预测模型。使用 origin 软件对 V_c 含量的变化趋势进行线性拟合, 如图 1 所示, 拟合参数见表 1。可以看出随着温度的上升, V_c 衰变速率迅速上升, 在低温 273 K 和 278 K 温度下, V_c 衰变速率较低, 说明低温有助于延缓西兰花内 V_c 的衰变。 V_c

在不同温度下的拟合方程的 R^2 值均大于 0.9, 说明方程在各个温度下的拟合精度均较好, 其 R^2 平均值为 0.9484。

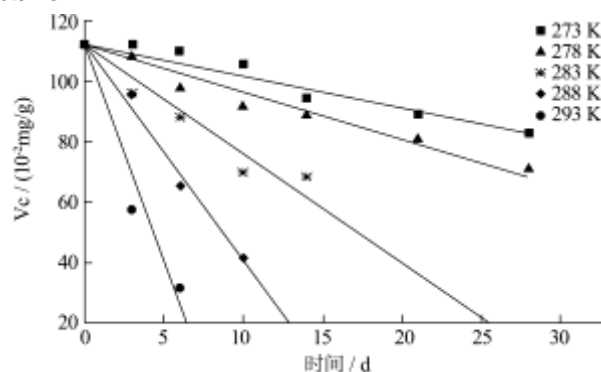


图 1 不同温度下的零级反应拟合直线

Fig.1 Fitting lines of zero order reaction at different temperatures

表 1 不同温度下零级反应模型的拟合参数

Table 1 Fitting parameters of zero order reaction at different temperatures

绝对温度/K	k	R ²	R ² 平均值
273	-1.0444±0.0748	0.9396	
278	-1.5691±0.0811	0.9518	
283	-3.5999±0.2963	0.9114	0.9484
288	-7.1489±0.3034	0.9865	
293	-14.3734±1.3351	0.9525	

应用 Arrhenius 方程对变化速率 k 和绝对温度 T 进行非线性拟合, 求得指前因子 k_0 和活化能 E_a , 再带入 (5) 式, 求得基于零级反应下的货架期预测模型:

$$SL_0 = \frac{C_{Vc} - C_{Vc0}}{-2.13 \times 10^{18} e^{-\frac{96322.17}{8.31447 T}}} \quad (7)$$

注: C_{Vc} , 贮藏一段时间后鲜切西兰花内 V_c 的含量; C_{Vc0} , 贮藏开始时鲜切西兰花内 V_c 含量的测定值。

2.2 基于一级反应下的货架期预测模型

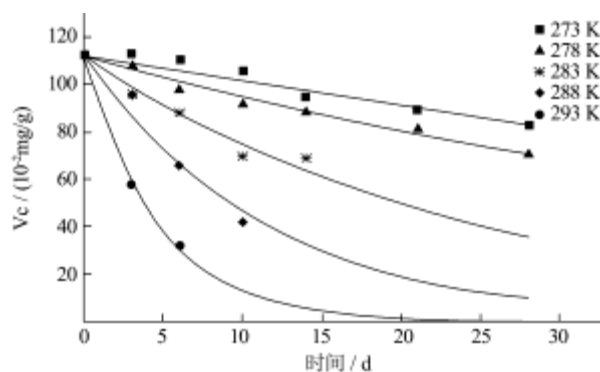


图 2 不同温度下的一级反应拟合曲线

Fig.2 Fitting curves of first order reaction at different temperatures

假设鲜切西兰花在贮藏过程中 V_c 的变化为一级反

应,则可以构建一级反应的货架期预测模型。对Vc含量的变化趋势进行非线性拟合,如图2所示,拟合参数见表2。同样可以看出,温度越高,Vc变化速率越大。Vc在不同温度下的拟合方程的R²值均大于0.9,且R²平均值(0.9643)大于零级反应拟合方程的R²平均值(0.9484),说明以一级反应为模型建立的拟合方程略优于以零级反应为模型建立的拟合方程。

表2 不同温度下一级反应模型参数

Table 2 Fitting parameters of first order reaction at different temperatures

绝对温度/K	k	R ²	R ² 平均值
273	-0.0104±0.0009	0.9285	
278	-0.0169±0.0007	0.9768	
283	-0.0407±0.0030	0.9557	0.9643
288	-0.0884±0.0093	0.9612	
293	-0.2159±0.0037	0.9995	

应用Arrhenius方程对Vc的衰变速率k和绝对温度T进行非线性拟合,求得指前因子k₀和活化能E_a,然后带入(6)式,求得一级反应模型下Vc的货架期预测模型:

$$SL1 = \frac{\ln \frac{C_{vc}}{C_{vc0}}}{-3.19 \times 10^{20} e^{\frac{118762.49}{8.3144T}}} \quad (8)$$

注: C_{vc}, 贮藏一段时间后鲜切西兰花内 Vc 的含量; C_{vc0}, 贮藏开始时鲜切西兰花内 Vc 含量的测定值。

2.3 货架期预测模型的准确性评估

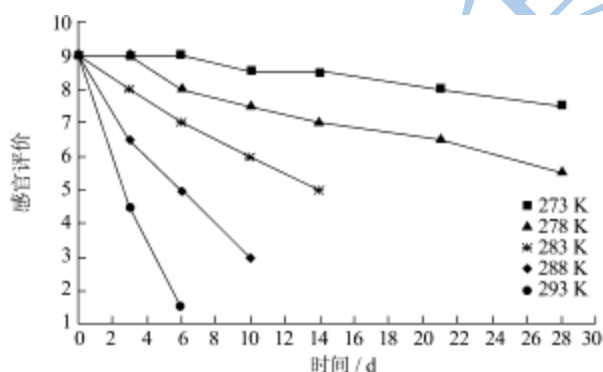


图3 不同温度下鲜切西兰花的感官评价

Fig.3 Sensory evaluation of fresh-cut Broccoli at different temperatures

货架期终点的判定应根据品质变化情况、消费者的偏爱性或市场对产品质量的要求来确定,易腐败的农产品主要以感官评价为指标,通过消费者对产品的接受程度或描述性来判定货架期终点^[11]。对贮藏期间的西兰花进行感官评价,如图3所示,温度越高,感官评分下降越快,相对于283 K、288 K、293 K三个温度,273 K、278 K温度下的感官评分较好。感官评分为7分

时,鲜切西兰花达到食用拒绝点,判定为货架期终点,进一步确定感官评分为7分时,各个温度下的货架期终点时间,记为货架期实测值。对于各个货架期预测模型,我们判定Vc含量下降至初始值的80%时为货架期终点,由此带入公式(7)、(8)计算所得货架期终点,记为货架期预测值。对实测值与预测值进行比较分析,结果如表3所示。

表3 不同温度下货架期的预测值和实测值

Table 3 Predicted and observed shelf-life at different temperatures

货架期预测模型	贮藏温度/K	货架期预测值/d	货架期实测值/d	相对误差/%	平均相对误差/%
SL0	273	28.3	35.0	-19.14	15.60
	278	13.2	14.0	-5.71	
	283	6.3	6.0	5.00	
	288	3.1	2.7	14.81	
	293	1.6	1.2	33.33	
SL1	273	37.0	35.0	5.71	7.94
	278	14.4	14.0	2.86	
	283	5.8	6.0	-3.33	
	288	2.4	2.7	-11.11	
	293	1.0	1.2	-16.67	

由表3可知,在288 K和293 K时,2个货架期预测模型的预测值相对误差均偏高,说明各预测模型在温度较高时预测水平较差。SL1在各个温度下的相对误差的绝对值均低于SL0的相对误差的绝对值,SL1的平均相对误差为7.94%,说明基于一级反应建立的货架期预测模型的准确度高于基于零级反应建立的货架期预测模型SL1可有效预测鲜切西兰花的货架期。

3 结论

3.1 本研究通过货架期加速实验,对减压处理后的鲜切西兰花在不同温度下的Vc变化进行测定,结果表明:随着温度的上升,Vc含量的减小速率加快。以Vc为特征指标,应用化学动力学的零级反应和一级反应及描述化学反应速率与温度关系的Arrhenius方程,可以构建减压处理鲜切西兰花的货架期预测模型,此类模型也被应用于鲜切蘑菇^[12]、鸡蛋^[13]、鱼肉^[14]等品质变化动力学研究。试验表明,基于一级反应建立的SL1模型的拟合度和准确度均较高,其k₀为3.19×10²⁰,E_a为118762.49,应用此模型可估测273 K到293 K任意温度范围下,减压处理鲜切西兰花的货架期。

3.2 从采后生理学角度来讲,果蔬采后的品质变化是由各种营养物质和多种酶参与的复杂的生理生化反应。而本研究是将这些生理指标变化近似看作是化学

变化的前提下,应用化学动力学原理构建货架期预测模型,这必然存在一定偏差,其机理上的联系有待进一步研究。此外,单纯以Vc含量变化为基础构建的动力学模型,不能兼顾西兰花内部反映的真实性^[5];单纯以感官评价来判定货架期终点存在缺陷,也会导致模型的预测结果与实际货架期之间存在一定偏差。若将理化指标、微生物指标和感官指标等综合考虑,对多个指标进行总体分析,构建多变量货架期预测模型^[6],预测精度将更加准确。

参考文献

- [1] Burg S P. Postharvest physiology and hypobaric storage of fresh produce [M]. Wallingford: CAB International, 2004
- [2] 佟懿,谢晶.鲜带鱼不同贮藏温度的货架期预测模型[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 CSAE, 2009, 25(6): 301-305
- [3] Tsironi T, Dermesonlouoglou E, Giannakourou M, et al. Shelf life modelling of frozen shrimp at variable temperature conditions [J]. LWT-Food Science and Technology, 2009, 42(2): 664-671
- [4] Tsironi T, Stamatou A, Giannoglou M, et al. Predictive modelling and selection of time temperature integrators for monitoring the shelf life of modified atmosphere packed gilthead seabream fillets [J]. LWT-Food Science and Technology, 2011, 44(4): 1156-1163
- [5] Limbo S, Torri L, Sinelli N, et al. Evaluation and predictive modeling of shelf life of minced beef stored in high-oxygen modified atmosphere packaging at different temperatures [J]. Meat science, 2010, 84(1): 129-136
- [6] Marsili R. Shelf-life prediction of processed milk by solid-phase microextraction, mass spectrometry, and multivariate analysis [J]. Journal of agricultural and food chemistry, 2000, 48(8): 3470-3475
- [7] Ruhil A, Singh R, Jain D, et al. A comparative study of kinetic and connectionist modeling for shelf-life prediction of Basundi mix [J]. Journal of Food Science and Technology, 2011, 48(2): 204-210
- [8] Manzocco L, Panozzo A, Calligaris S. Accelerated shelf life testing (ASLT) of oils by light and temperature exploitation [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2012, 89(4): 577-583
- [9] 徐斐燕,蒋高强,陈健初.臭氧在鲜切西兰花保鲜中应用的研究[J].食品科学,2006,27(5):254-257
XU Fei-yan, JIANG Gao-qiang, CHEN Jian-chu. Study on ozone preservation of fresh-cut broccoli [J]. Food Science, 2006, 27(5): 254-257
- [10] Labuza T P. Enthalpy/entropy compensation in food reactions [J]. Food Technology, 1980, 34(2): 67-77
- [11] 史波林,赵镭,支瑞聪.基于品质衰变理论的食品货架期预测模型及其应用研究进展[J].食品科学,2012,33(21):345-350
SHI Bo-lin, ZHAO Lei, ZHI Rui-cong. Advances in predictive shelf life models based on food quality deterioration theory and their applications [J]. Food Science, 2012, 33(21): 345-350
- [12] Oliveira F, Sousa-Gallagher M, Mahajan P, et al. Development of shelf-life kinetic model for modified atmosphere packaging of fresh sliced mushrooms [J]. Journal of Food Engineering, 2012, 111(2): 466-473
- [13] 于滨,王喜波.鸡蛋贮藏过程中品质变化的动力学模型[J].农业工程学报,2012,28(15):276-280
Yu Bin, Wang Xibo. Kinetics of quality change for eggs during storage [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2012, 28(15): 276-280
- [14] 路昊,包建强.黄鳍金枪鱼肉在不同冻藏温度下品质变化的动力学研究[J].现代食品科技,2007,23(2):5-7
LU Hao, BAO Jian-qiang. Kinetics Study on the Quantity of Yellow Fin Tuna Fish at Different Storage Temperatures [J]. Modern Food Science and Technology, 2007, 23(2): 5-7
- [15] 张利平,谢晶.Arrhenius 方程结合特征指标在蔬菜货架期预测中的应用[J].食品与机械,2012,28(5):163-168
Zhang LP, Xie J. Application of Arrhenius model combined special quality index in shelf life prediction of vegetable [J]. Food and Machinery, 2012, 28(5): 163-168
- [16] Pedro A M, Ferreira M. Multivariate accelerated shelf-life testing: a novel approach for determining the shelf-life of foods [J]. Journal of chemometrics, 2006, 20(1-2): 76-83