

神仙豆腐的货架期预测模型

Shelf-life prediction model of *Premna microphylla* Turez jelly

王 唯 赵武奇 田 媛 贺刘成 陈月圆

WANG Wei ZHAO Wuqi TIAN Yuan HE Liucheng CHEN Yueyuan

(陕西师范大学食品工程与营养科学学院, 陕西 西安 710119)

(Shaanxi Normal University, College of Food Engineering and Nutritional Science,
Xi'an, Shaanxi 710119, China)

摘要: [目的] 研究贮藏温度对神仙豆腐品质和微生物菌落总数的影响规律, 建立基于品质指标和菌落总数的神仙豆腐货架期保鲜预测模型。 [方法] 将神仙豆腐分别在 1, 4, 10, 15, 20, 25 °C 的温度下贮藏, 定期测定硬度、黏性、弹性、咀嚼性、持水性以及菌落总数, 研究温度对各指标的影响, 确定各指标的最佳拟合方程。根据神仙豆腐的品质指标及菌落总数, 结合 Arrhenius 模型和 Belehradck 模型, 建立神仙豆腐货架期预测模型。 [结果] 在不同的贮藏温度下, 神仙豆腐的弹性指数无明显变化, 但对硬度、黏性、咀嚼性、持水性及菌落总数有显著影响。零级反应方程对神仙豆腐的持水性变化拟合效果最佳, 平均拟合程度为 0.978; 对硬度、黏性和咀嚼性的影响, 一级反应的拟合最佳, 平均拟合程度分别为 0.967, 0.904, 0.977; Logistics 方程对神仙豆腐菌落总数变化的拟合效果最佳, 平均拟合为 0.992。建立的硬度、黏性、弹性、咀嚼性、持水性及菌落总数模型对 3 °C 贮藏条件下神仙豆腐货架期预测的相对误差分别为 7.50%, 8.13%, 4.38%, 5.00%, 3.75%, 预测效果好。 [结论] 模型可以有效预测 1~25 °C 贮藏条件下神仙豆腐的货架期。

关键词: 神仙豆腐; 菌落总数; 货架期; 预测模型

Abstract: [Objective] The influence of different storage temperatures on the quality and total number of microbial colonies of *Premna microphylla* Turez jelly was studied, and the shelf-life prediction model based on quality indexes and the total number of colonies were established. [Methods] *P. microphylla* Turez jelly were stored at temperatures of 1, 4, 10, 15, 20 and 25 °C, and the hardness, adhesiveness, springiness, chewiness, water holding capacity and total number of colonies were

regularly measured. The influence of different temperatures on the quality indexes and the total number of colonies were discussed, and the fitting equations of each monitoring index were determined. According to the quality indexes and total number of colonies of *P. microphylla* Turez jelly, *P. microphylla* Turez jelly's shelf-life prediction model was established by combining the Arrhenius model and Belehradck model. [Results] The results show that the different storage temperature has no significant change in springiness, while the storage temperature has a significant effect on the hardness, adhesiveness, chewiness, water-holding capacity, and total number of colonies. The zero-level response equation was the best fit for the change in water holding capacity of *P. microphylla* Turez jelly, with an average fit of 0.978. On the influence of hardness, viscosity, and chewability, the first-order reaction had the best fitting, and the average fitting degree was 0.967, 0.904, and 0.977, respectively. The Logistics equation had the best fitting effect on the total number of colonies of *P. microphylla* Turez jelly, and the average fitting was 0.992. Five shelf-life prediction models were validated under the storage temperature of 3 °C. The relative errors between the measured and predicted values were 7.50%, 8.13%, 4.38%, 5.00%, and 3.75%, respectively, with good prediction results. [Conclusion] The models can effectively predict the shelf life of *P. microphylla* Turez jelly under storage conditions from 1 °C to 25 °C.

Keywords: *Premna microphylla* Turez jelly; total number of colonies; shelf-life; predictive models

豆腐柴 (*Premna microphylla* Turcz.) 又名豆腐木, 隶属于马鞭草科豆腐柴属, 其叶片富含粗蛋白、粗脂肪、维生素、粗纤维、氨基酸、黄酮和果胶, 营养价值高, 有一定的药用、食用和经济价值^[1-4]。以豆腐柴叶为原料制作的神仙豆腐, 口感爽滑, 味道鲜美, 清热解暑, 符合当前绿色食品的消费理念, 市场前景广阔^[5-6]。但神仙豆腐

基金项目: 西安市农业技术研发项目 (编号: 22NYF050)

作者简介: 王唯, 女, 陕西师范大学在读硕士研究生。

通信作者: 赵武奇 (1965—), 男, 陕西师范大学副教授, 博士。

E-mail: zwq65@163.com

收稿日期: 2023-09-04 **改回日期:** 2024-04-22

含有充足的水分和丰富的蛋白质,常温放置时,食物中残余的微生物会在适当的环境下迅速繁殖,从而造成产品腐败变质,不仅会使产品品质降低,还会对人类的身体造成危害^[7-8]。

基于食品物理、食品化学、微生物和感官指标建立的货架期预测模型,为食品贮藏和销售方案的制定提供了理论依据^[9-10]。零级反应、一级反应、Logistic 模型、Gompertz 模型等典型的一级模型,常被用来表征贮藏时间对食品品质的影响^[11-13],其中 Gompertz 方程能有效描述微生物生长且使用方便,在有关细菌生长动力学研究方面被广泛使用。Arrhenius 方程和 Belehradek 方程两种二级模型,通常被用来描述温度等环境因子变化对一级模型中反应速率常数和微生物生长速率参数的影响^[14-15]。Arrhenius 方程主要研究食品在低温贮存、加热等阶段的化学反应速率对贮藏时间的影响,此模型预测精度高,也可用于以感官品质或微生物改变为指标的货架期预测。Belehradek 方程是研究温度对微生物生长影响最理想的模型,被广泛应用。Wang 等^[16]利用不同贮藏温度下兔肉品质指标的变化规律,创建了兔肉的货架期预测模型。王淑惠等^[17]应用一级动力学模型结合 Arrhenius 方程建立了基于过氧化值和硫代巴比妥酸值的鱼油微胶囊货架期预测模型,模型的实测值与预测值的相对误差均低于 10%。Zhao 等^[18]对樱桃番茄进行不同时间的高压静电处理,建立了基于理化和微生物指标的货架期预测模型,得出零级反应和改进的 Gompertz 方程可以更好地描述樱桃番茄理化指标的变化和微生物的生长。刘浩越等^[19]将酱卤鸭肉进行气调包装,采用更正的 Gompertz 方程和平方根方程建立了一、二级模型,并验证了模型的可靠性。豆腐柴叶具有丰富的营养价值和较高的药用价值,且资源丰富,目前国内外对豆腐柴功能性成分的提取和神仙豆腐的加工工艺研究较多,但未见与神仙豆腐贮藏相关的研究^[20]。试验拟对神仙豆腐在贮藏过程中的品质指标和菌落总数货架期进行研究,并建立货架期预测模型,以期为神仙豆腐的贮藏提供理论支撑。

1 材料与方法

1.1 试验材料与仪器

豆腐柴鲜叶:7 月份采集,产地陕西洛南;

平板计数琼脂培养基:北京奥博星生物技术有限责任公司;

柠檬酸钠、蔗糖、无水氯化钙:分析纯,北京奥博星生物技术有限责任公司;

电子天平:BS224S 型,北京赛多利斯系统有限公司;

恒温加热磁力搅拌:DF-101S 型,北京赛多利斯系统有限公司;

质构仪:TA.XT plus 型,美国 Stable Micro Systems 公司;

电热恒温培养箱:101-1-S-II 型,北京科伟永兴仪器有限公司;

电热恒温水浴锅:HWS 型,上海一恒科学仪器有限公司;

立体压力蒸汽灭菌锅:LDZX-50KBS 型,上海申安医疗器械厂;

超净工作台:SW-CJ-1FD 型,苏州安泰空气技术有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 神仙豆腐的制备 取一定质量的豆腐柴鲜叶干燥粉,加入 pH 为 2.0 的柠檬酸溶液,在料液比为 1 : 15 (g/mL)、超声功率为 200 W 下,处理 30 min,过滤后用柠檬酸钠调节滤液 pH 为 4.0,添加 10% 的蔗糖,在 80 °C 水浴下搅拌 10 min,加入 0.01% 的 CaCl₂ 溶液,使其混合均匀。将制备好的混合溶液倒入容器中,室温下静置成型,即可得到神仙豆腐。

1.2.2 贮藏试验 将样品进行真空塑封包装分别贮藏于 1,4,10,15,20,25 °C 的恒温培养箱中,其中 1,4,10,15 °C 贮藏的神仙豆腐每隔 3 d 取样一次,20,25 °C 贮藏的神仙豆腐每隔 1 d 取样一次,取样后分别测定其硬度、黏性、弹性、咀嚼性、持水性、菌落总数并进行感官评定,每个指标平行测定 3 次。

1.2.3 菌落总数测定 按 GB 4789.2—2016 执行。

1.2.4 硬度、黏性、弹性、咀嚼性测定 根据闫彦君等^[21]的方法,稍作修改。采用 TA.XT plus 型质构仪进行测定,选用 P/36R 探针以 TPA 压缩模式测量,设定测前速度为 2.0 mm/s,检测速度和测后速度均为 1.0 mm/s,触发力为 0.049 0 N,压缩比为 30%。

1.2.5 持水性测定 根据高雪丽等^[22]的方法,稍作修改。称取一块神仙豆腐于离心管中,以 4 000 r/min 离心 10 min,弃除上清液后称量,根据式(1)计算神仙豆腐的持水性。

$$C = \frac{m_2 - m_1 - m}{m} \times 100\%, \quad (1)$$

式中:

c ——持水率,%;

m ——神仙豆腐质量,g;

m_1 ——离心管质量,g;

m_2 ——离心弃除上清液后质量,g。

1.2.6 感官评定 参照刘焕举等^[23]对豆腐柴果冻的感官评定,稍作修改。随机筛选 12 名(男女比例 1 : 1)接受过专业训练的人员组成评估小组,从神仙豆腐的色泽、口感、外形、滋味和接受度 5 个维度进行评价。满分 50 分,取 12 人的平均值作为评定结果,具体评定标准见表 1。

表 1 感官评定标准

Table 1 Sensory evaluation standards	
指标	评定标准
色泽	呈黄绿色,均匀一致,没有杂色(7~10)
	呈黄绿色,基本一致,些许杂色(4~7)
	呈棕褐色,色泽不均,较多杂色(0~4)
口感	口感细腻,弹性较好(7~10)
	口感较粗,弹性适中(4~7)
	口感很粗,弹性较差(0~4)
形状外观	表面光滑,透明度高,切面美观(7~10)
	表面较粗,呈半透明,切面较粗(4~7)
	表面粗糙,透明度差,切面粗糙(0~4)
滋味气味	具有豆腐柴叶清香味,没有异味(7~10)
	豆腐柴叶清香味较淡,些许异味(4~7)
	没有豆腐柴叶清香味,异味较大(0~4)
总体可接受度	总体优良,可以接受(7~10)
	总体一般,可以接受(4~7)
	总体较差,不可接受(0~4)

1.2.7 基于品质指标的神仙豆腐货架期预测模型 采用一级动力学方程中的零级反应[式(2)]和一级反应方程[式(3)]拟合神仙豆腐的品质指标试验结果,并通过拟合度来确定拟合方程。

$$A=A_0+k\times t,$$
 (2)

$$A=A_0\times e^{k\times t},$$
 (3)

式中:

t ——贮藏时间,d;

A_0 、 A ——神仙豆腐品质指标在初始与 t 时刻的参数值。

Arrhenius 方程描述反应速率常数与温度之间的关系^[24],其方程表达式如式(4)所示。对式(4)取对数后得方程式(5)。

$$k=k_0\times e^{-\frac{E_a}{R\times T}},$$
 (4)

$$\ln k=\ln k_0-\frac{E_a}{R\times T},$$
 (5)

式中:

k ——反应速率常数;

k_0 ——指前因子;

E_a ——神仙豆腐各品质指标的活化能,kJ/mol;

T ——贮藏温度,K;

R ——气体常数,8.314 J/(mol·K)。

将一级动力学方程和 Arrhenius 方程联用,即可得神仙豆腐的品质指标货架期预测模型,分别如式(6)和式(7)所示,在 3℃贮藏条件下,每 3 d 测定一次神仙豆腐的硬度、黏性、弹性、咀嚼性、持水性,记录实测值,同时将 3℃代入模型,得到预测值,通过分析实测值与模型预测

值的相关性,对品质预测模型进行验证。

$$t_0=\frac{A-A_0}{k_0\times e^{-\frac{E_a}{R\times T}}},$$
 (6)

$$t_1=\frac{\ln A-\ln A_0}{k_0\times e^{-\frac{E_a}{R\times T}}}。$$
 (7)

1.2.8 基于微生物指标的神仙豆腐货架期预测模型 分别利用一级动力学方程中的零级反应、一级反应、Logistic、Gompertz 方程对神仙豆腐的菌落总数结果进行拟合,根据拟合度来确定适合的货架期预测模型,Logistic 和 Gompertz 方程表达式分别如式(8)和式(9)所示。

$$A=\frac{a}{1+e^{-B(t-M)}},$$
 (8)

$$A=a\times e^{-e^{-B(t-M)}},$$
 (9)

式中:

M ——指标变化率最大时的时间,d;

A ——菌落总数 t 时刻的参数值与初始值之差;

a ——菌落总数最大值与初始值之差;

B ——指标变化率最大时的斜率。

Belehradek 方程用来描述温度与细菌生长速率和迟滞期的关系,具有广泛的应用^[25-26],方程表达式如式(10)和式(11)所示。

$$\sqrt{\mu_{\max}}=b_{\mu}\times(T-T_{\min\mu}),$$
 (10)

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}}=b_{\lambda}\times(T-T_{\min\lambda}),$$
 (11)

式中:

T ——贮藏温度,℃;

$T_{\min\mu}$ 、 $T_{\min\lambda}$ ——细菌生长的最低温度,℃;

$\mu_{\max}$ ——菌落的最大比生长速率;

λ ——迟滞期,d。

联立一级动力学模型与 Behlradek 方程,得到神仙豆腐的菌落总数预测模型,在 3℃条件下进行神仙豆腐贮藏试验,每 3 d 测定一次神仙豆腐的菌落总数,记为 $N_{\text{实测}}(\lg(\text{CFU/g}))$,同时将 $T=3℃$ 代入拟合方程得到 $N_{\text{预测}}(\lg(\text{CFU/g}))$,用式(12)、式(13)表示模型的准确系数 A_f 与偏差系数 B_f 。

$$A_f=10^{\frac{\sum|N_{\text{预测}}-N_{\text{实测}}|}{n}},$$
 (12)

$$B_f=10^{\frac{\sum|N_{\text{预测}}-N_{\text{实测}}|}{n}}。$$
 (13)

1.2.9 品质指标预测模型和菌落总数预测模型的应用

根据建立的神仙豆腐品质指标预测模型和菌落总数预测模型,取菌落总数达到 GB 4789.2—2016 规定的最大检出量 5.0 lg(CFU/g)作为菌落总数的货架期终点,取此时不同贮藏温度下品质指标的平均值作为品质指标货架期终点,并根据 3℃下神仙豆腐硬度、黏性、咀嚼度、持水性和菌落总数的初始测定值,根据模型计算出 3℃条件下神仙豆腐的货架期,与货架期的实测值对比,通过相对

误差验证货架期模型的预测效果。

1.3 数据处理

每组试验重复 3 次, 所得结果用平均值来表示。利用 Excel、SPSS 22.0 软件对数据进行处理与分析, 显著性水平为 0.05, 利用 Origin 8.5 软件进行绘图及模型拟合。

2 结果与分析

2.1 贮藏温度对神仙豆腐理化及菌落总数的影响

由图 1 可知: 神仙豆腐的硬度随贮存时间的增加而降低, 并且温度越高, 硬度下降的速率越快, 20、25 °C 贮藏条件下神仙豆腐在第 5 天时硬度已明显下降。这是由于温度越高, 对神仙豆腐三维网络凝胶结构的破坏作用越大, 导致神仙豆腐抗形变能力变差, 说明低温更利于神仙豆腐的贮藏, 此时神仙豆腐不易变形且块形完整。

随着贮存时间的延长, 神仙豆腐的黏性也在逐渐减小, 且温度越高, 黏性下降得越快, 20、25 °C 贮藏条件下神仙豆腐的黏性在第 3 天就达到 $-0.26 \text{ N} \cdot \text{s}$ 。这主要是因为随着温度的升高, 分子之间的间距增大, 引力减小, 从而导致黏滞力下降, 表现出黏性降低。

贮藏温度对神仙豆腐弹性的影响不显著 ($P > 0.05$), 贮藏期内, 神仙豆腐的弹性在 0.75~0.95 范围内波动。

随着贮藏时间的延长, 神仙豆腐的咀嚼性减小, 贮藏温度越高, 咀嚼性下降得越快。1 °C 条件下神仙豆腐的咀嚼性呈缓慢下降的趋势。这是由于低温贮藏环境下, 构建神仙豆腐凝胶结构的离子键不易断裂, 使咀嚼性可以

维持在较高的水平。

随着贮藏时间的延长, 神仙豆腐的持水性减小, 贮藏温度越高, 持水性下降得越快。随着贮藏时间的延长, 神仙豆腐的凝胶网络结构对水分的包裹能力变差, 不断有水分从凝胶结构中溢出, 贮藏温度越高, 水分越易从凝胶中脱离出来, 造成神仙豆腐的持水性减小, 表明低温贮藏条件下, 神仙豆腐的持水性较好, 产品更加细腻。

神仙豆腐中的菌落数随贮藏时间的增加而增多, 且随着贮藏温度的升高, 其增长速度也随之加快。20、25 °C 贮藏条件下的神仙豆腐的菌落生长速率显著高于其他贮藏条件下的处理组, 1、4 °C 贮藏条件下神仙豆腐的菌落总数增长缓慢。当贮藏温度越高、湿度越大时, 微生物的生长速度越快, 细菌菌落总数也会相应增加, 可见, 低温条件下, 更有利于神仙豆腐的贮藏保鲜。

综上所述, 随着贮藏温度的增加, 神仙豆腐的弹性指数未出现显著的变化, 但硬度、黏性、咀嚼性、持水性、菌落总数等都随着温度升高和时间增加有不同程度的变化, 说明硬度、黏性、咀嚼性、持水性、菌落总数可以表征不同贮藏温度与时间下神仙豆腐的品质变化。因此, 可将硬度、黏性、咀嚼性、持水性、菌落总数作为监测指标, 建立神仙豆腐的货架期模型。

2.2 贮藏温度对神仙豆腐感官指标的影响

由图 2 可知, 随着贮藏时间的增加, 在不同贮藏温度条件下神仙豆腐的感官品质均呈下降的趋势。在 25 °C

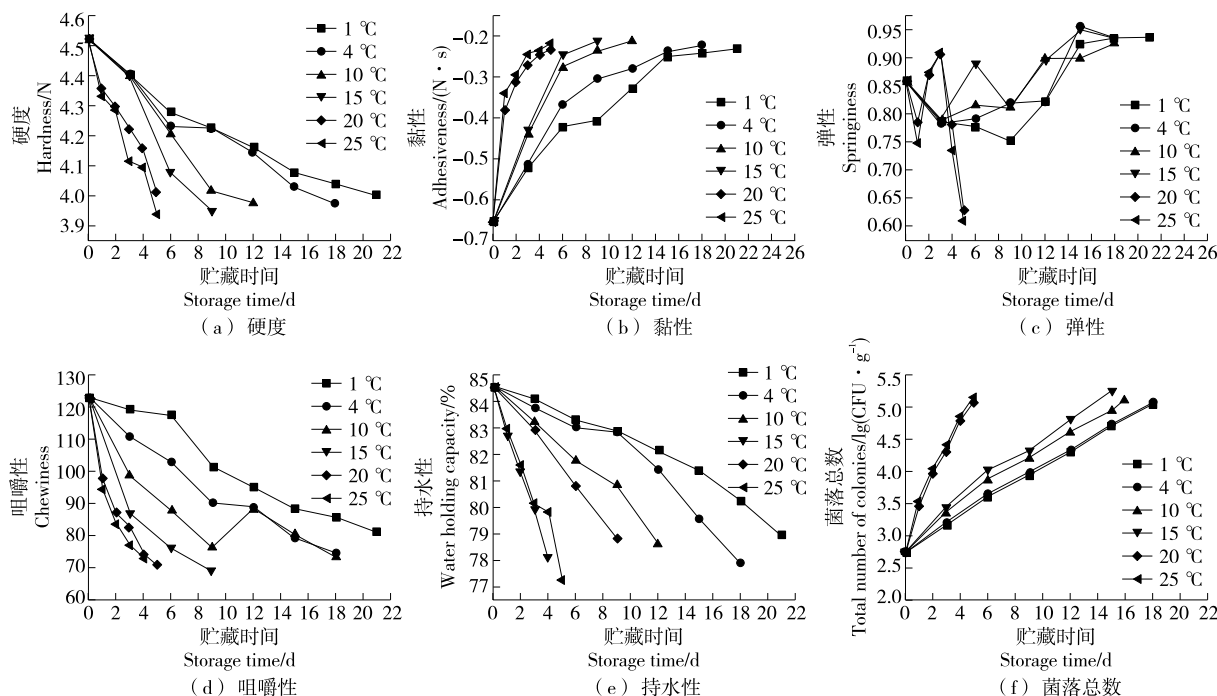


图 1 不同贮藏温度对指标和菌落总数的影响

Figure 1 Influence of different storage temperatures on indicators and total colony

的贮藏温度下,神仙豆腐感官评分下降较快,在 1,4 ℃ 的贮藏温度条件下,神仙豆腐的感官品质下降缓慢。说明高温贮藏下,神仙豆腐的结构和营养成分会遭受破坏,同时,内部不同物质间也会发生化学反应,加速食品变质。由此可以得出,低温贮藏能够明显抑制神仙豆腐品质的劣变,延长货架期。

2.3 基于品质指标的神仙豆腐货架期预测模型建立

表 2 为不同温度下,零级反应方程和一级反应方程对神仙豆腐硬度、黏性、咀嚼性、持水性随贮藏时间变化的动力模型方程的拟合度。

由表 2 可知,零级反应和一级反应方程对神仙豆腐的硬度、黏性、咀嚼性、持水性的拟合效果较好,除零级反应对黏性的平均拟合度为 0.795 外,零级反应对硬度、咀嚼度、持水性以及一级反应对各指标的平均拟合度均大于 0.90。由平均拟合度可知,零级反应方程对神仙豆腐持水性变化的拟合效果最佳,平均拟合度为 0.978,一级

反应对硬度、黏性、咀嚼性的拟合效果最佳,平均拟合程度分别为 0.967,0.904,0.977。说明一级反应的线性动力学方程能更好地反映神仙豆腐在贮藏过程中质构特性的变化,零级反应可以更准确地反映神仙豆腐持水性的变化趋势。

将神仙豆腐的硬度、黏性、咀嚼性指标取其自然对数后与贮藏时间进行一级反应拟合,将持水性的测定值与贮藏时间进行零级反应拟合,根据拟合曲线的斜率可得到反应速率 k ,结果如表 3 所示。由表 3 可得,贮藏温度越高,神仙豆腐的硬度、黏性、咀嚼性、持水性的反应速率(绝对值)越大,即神仙豆腐的品质劣变速率随着贮藏温度的降低而变慢,低温贮藏有利于神仙豆腐的品质衰败,延长货架期。

分别对表 3 中神仙豆腐的硬度、黏性、咀嚼性、持水性的反应速率 k 取其自然负对数,分别以 $1/T$ 、 $\ln(-k)$ 为横、纵坐标,利用 Arrhenius 方程进行拟合,即可得到神仙

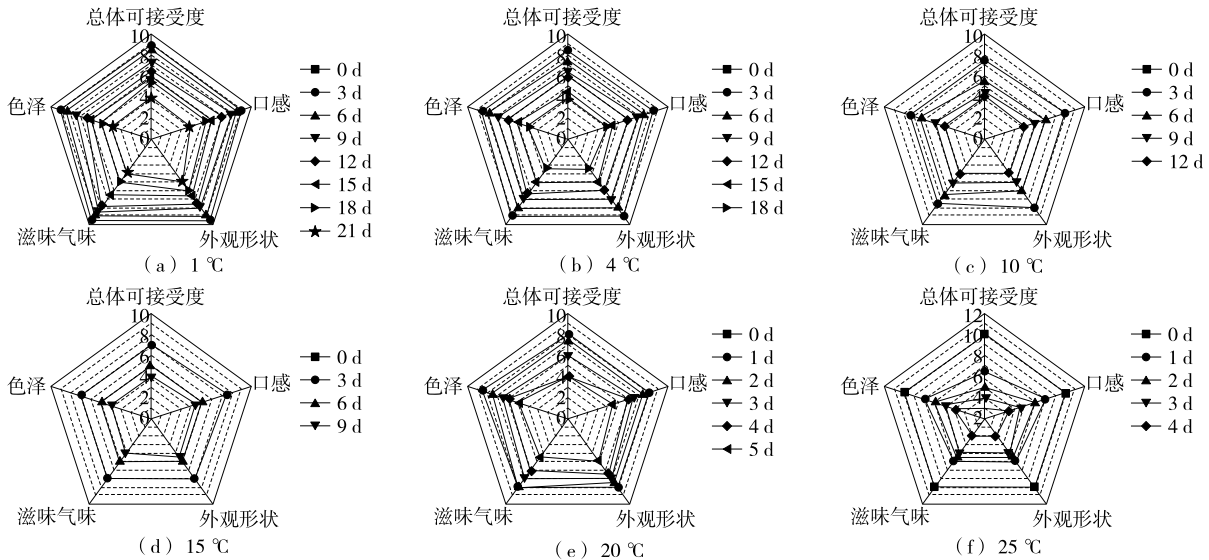


图 2 不同贮藏温度下神仙豆腐的感官评分雷达图

Figure 2 Sensory score radar map of *P. microphylla* Turcz jelly at different storage temperatures

表 2 不同方程对不同品质指标的拟合度

Table 2 The fit degree of quality indexes of different equations

方程	指标	拟合度						平均拟合度
		1 ℃	4 ℃	10 ℃	15 ℃	20 ℃	25 ℃	
零级反应	硬度	0.979	0.949	0.983	0.944	0.976	0.955	0.964
	黏性	0.947	0.877	0.793	0.699	0.773	0.682	0.795
	咀嚼性	0.960	0.983	0.977	0.979	0.923	0.914	0.956
	持水性	0.976	0.993	0.981	0.992	0.951	0.976	0.978
一级反应	硬度	0.983	0.954	0.988	0.952	0.970	0.954	0.967
	黏性	0.980	0.959	0.908	0.820	0.907	0.852	0.904
	咀嚼性	0.952	0.978	0.986	0.990	0.980	0.975	0.977
	持水性	0.974	0.992	0.978	0.990	0.938	0.965	0.973

表 3 不同指标在不同贮藏温度下的反应速率常数

Table 3 Reaction rate constants at different storage temperatures

指标	1 ℃	4 ℃	10 ℃	15 ℃	20 ℃	25 ℃
硬度	−0.006 72	−0.006 73	−0.014 71	−0.021 63	−0.023 43	−0.027 50
黏性	−0.052 01	−0.059 43	−0.104 55	−0.142 84	−0.221 46	−0.237 00
咀嚼性	−0.022 77	−0.024 20	−0.045 62	−0.079 77	−0.143 38	−0.168 40
持水性	−0.258 21	−0.358 45	−0.474 00	−0.640 67	−1.354 00	−1.561 01

豆腐硬度、黏性、咀嚼性、持水性的反应活化能 E_a 以及指前因子 k_0 , 结果如表 4 所示。

由表 4 可知, Arrhenius 方程对神仙豆腐各指标的系数均大于 0.90, 拟合效果好, 可用于建立神仙豆腐的货架期预测模型。将神仙豆腐持水性的活化能 E_a 、指前因子 k_0 代入式(6), 将硬度、黏性、咀嚼性的活化能 E_a 和指前因子 k_0 代入式(7), 即得硬度、黏性、咀嚼性、持水性的货架期模型, 分别见式(14)~式(17)。

表 4 不同指标的指前因子、活化能及相关系数

Table 4 Pre-exponential factors, activation energies and fitness of different

指标	指前因子 k_0	活化能 E_a / (J · mol ⁻¹)	相关系数 R^2
硬度	$1.900\ 5 \times 10^6$	$4.435\ 1 \times 10^4$	0.926 4
黏性	$4.027\ 9 \times 10^7$	$4.666\ 5 \times 10^4$	0.979 6
咀嚼性	$1.829\ 8 \times 10^{10}$	$6.273\ 1 \times 10^4$	0.980 7
持水性	$1.958\ 8 \times 10^9$	$5.188\ 4 \times 10^4$	0.964 7

硬度的货架期模型:

$$t_h = \frac{\ln A_0 - \ln A_s}{1.900\ 5 \times 10^6 \times e^{-\frac{4.435\ 1 \times 10^4}{8.314 \times T}}}, \tag{14}$$

黏性的货架期模型:

$$t_a = \frac{\ln(-A_0) - \ln(-A_s)}{4.027\ 9 \times 10^7 \times e^{-\frac{4.666\ 5 \times 10^4}{8.314 \times T}}}, \tag{15}$$

咀嚼性的货架期模型:

$$t_c = \frac{\ln A_0 - \ln A_s}{1.829\ 8 \times 10^{10} \times e^{-\frac{6.273\ 1 \times 10^4}{8.314 \times T}}}, \tag{16}$$

持水性的货架期模型:

$$t_w = \frac{A_0 - A_s}{1.958\ 8 \times 10^9 \times e^{-\frac{5.188\ 4 \times 10^3}{8.314 \times T}}}, \tag{17}$$

式中:
 A_0 ——指标的初始值;
 A_s ——指标的货架期终点值。

运用建立的神仙豆腐品质指标模型对 3 ℃ 下贮藏的样品进行预测, 由图 3 可知, 其硬度、黏性、咀嚼性、持水

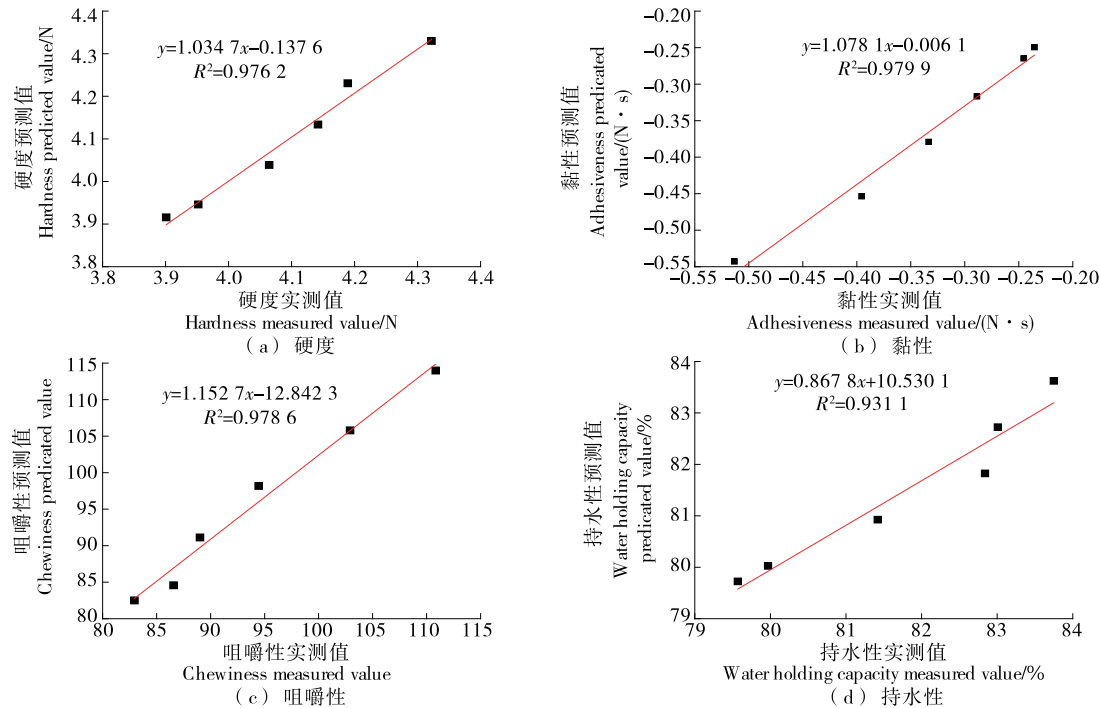


图 3 神仙豆腐品质指标的预测值和实测值的相关性

Figure 3 Correlation between predicted value and measured value

性的决定系数分别为 0.976 1, 0.979 9, 0.978 6, 0.944 8, 均大于 0.9, 表明该模型可靠, 能用于神仙豆腐品质指标的预测。

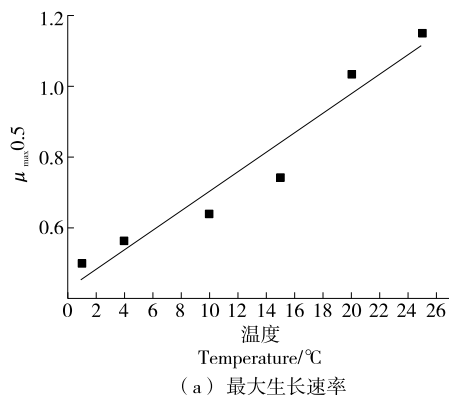
2.4 基于菌落总数的神仙豆腐货架期预测模型建立

由表 5 可知, 零级反应、一级反应、Logistic、Gompertz 方程对神仙豆腐菌落总数的平均拟合度均大于 0.90, 拟合精度高。4 个方程对神仙豆腐菌落总数随贮藏时间变化的平均拟合度大小次序为: Logistic>Gompertz>零级反应>一级反应, 说明 Logistic 方程更适合对不同条件下贮藏的神仙豆腐的细菌生长曲线进行拟合。因此, 可以使用 Logistic 方程来表征神仙豆腐在贮藏过程中菌落总数的变化。

表 5 不同拟合方程的拟合度

Table 5 Fitness of different fitting equations

方程	拟合度						平均拟合度
	1 °C	4 °C	10 °C	15 °C	20 °C	25 °C	
零级反应	0.982	0.978	0.973	0.970	0.975	0.974	0.975
一级反应	0.972	0.964	0.955	0.948	0.956	0.953	0.958
Logistic	0.991	0.989	0.995	0.991	0.992	0.991	0.992
Gompertz	0.996	0.983	0.988	0.990	0.987	0.990	0.989



在 Logistic 方程中, $A = N_t - N_0$, $a = N_{\max} - N_0$, 在 Belehradek 方程中, $\mu_{\max} = B \times (N_{\max} - N_0)/4$, $\lambda = M - (2/B)$, 可将 Logistic 方程变形为式(18), 与 Belehradek 方程式(10)和式(11)联立, 即得神仙豆腐菌落总数的货架期模型式(19)。

$$N_t = N_0 + (N_{\max} - N_0) / [1 + e^{\frac{4\mu_{\max}(\lambda - t)}{N_{\max} - N_0} + 2}], \quad (18)$$

$$t_2 = \frac{1}{[b_\lambda \times (T - T_{\min\lambda})]^2} - \frac{(N_{\max} - N_0) \left[\left(\ln \frac{N_{\max} - N_0}{N_s - N_0} - 1 \right) - 2 \right]}{4[b_\mu (T - T_{\min\mu})]^2}, \quad (19)$$

式中:

t_2 ——菌落总数的货架期, d;

N_s ——神仙豆腐货架期终点时的菌落总数, lg(CFU/g)。

将 Logistic 方程中得到的参数通过关系式得到 $\mu_{\max}$ 与 λ , 利用 Belehradek 方程式(10)和式(11)分别拟合贮藏温度 T 与 $\sqrt{\mu_{\max}}$ 、 $\sqrt{\frac{1}{\lambda}}$ 的线性关系, 得图 4、式(20)和式(21)。由图 4 可知, 神仙豆腐菌落总数最大比生长速率 $\mu_{\max}$ 随着贮藏温度的升高而增大, 迟滞期 λ 随着贮藏温度的升高而减小。

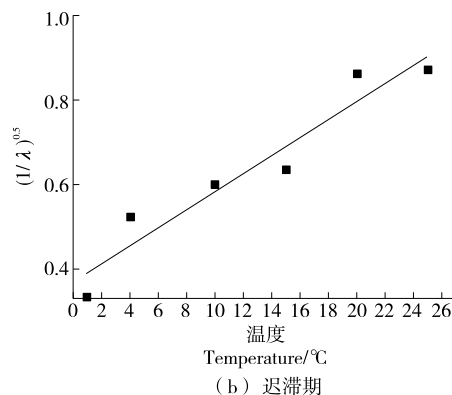


图 4 最大比生长速率、迟滞期与贮藏温度的关系

Figure 4 Relationship between maximum specific growth rate, lag period and storage temperature

$$\sqrt{\mu_{\max}} = 0.021\ 53 \times (T + 17.037\ 78), \quad (20)$$

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = 0.027\ 56 \times (T + 15.502\ 31). \quad (21)$$

由式(20)和式(21)可知, Belehradek 方程的模型参数为: $b_\mu = 0.215\ 3$, $T_{\min\mu} = -17.037\ 78$, $b_\lambda = 0.027\ 56$, $T_{\min\lambda} = -15.502\ 31$; 结合 Logistic 方程拟合得到的不同温度下神仙豆腐的 $N_{\max}$ 分别为 5.71, 5.68, 5.64, 5.82, 6.02, 6.05 lg(CFU/g), 求出平均 $N_{\max} = 5.82$ lg(CFU/g); 根据 GB 4789.2—2016 表明神仙豆腐的微生物检出限值中菌落总数为 5.0 lg(CFU/g), 可用该点作为神仙豆腐的菌落总数货架期终点, 即 $N_s = 5.0$ lg(CFU/g)。将各值代

入式(19), 得到根据菌落总数来预测神仙豆腐的货架期模型:

$$t_2 = \frac{1}{[0.027\ 56 \times (T + 15.502\ 31)]^2} - \frac{(5.82 - N_0) \left[\left(\ln \frac{5.82 - N_0}{5 - N_0} - 1 \right) - 2 \right]}{4[0.021\ 53 (T + 17.037\ 78)]^2}. \quad (22)$$

Logistics 方程对神仙豆腐菌落总数的拟合效果可以用准确因子 A_f 与偏差因子 B_f 来评价, 准确因子越接近 1 时, 说明拟合效果越好, $1.05 > B_f > 0.9$ 时, 说明拟合模型的准确性好^[27]。表 6 为模型对 3 °C 贮藏条件下神仙豆腐菌落总数的模型预测值与实测值的结果, 可计算出准确

表 6 3 ℃下神仙豆腐菌落总数的预测值和实测值

Table 6 Predicted and measured values of total colony of *P. microphylla* Turcz jelly at 3 ℃

贮藏时 间/d	预测值/ $\lg(\text{CFU} \cdot \text{g}^{-1})$	实测值/ $\lg(\text{CFU} \cdot \text{g}^{-1})$	$N_{\text{预测}} -$ $N_{\text{实测}}$	$ N_{\text{预测}} -$ $N_{\text{实测}} $
0	2.705 3	2.681 2	0.024 1	0.024 1
3	2.770 8	2.842 4	-0.071 6	0.071 6
6	2.903 1	2.956 3	-0.053 2	0.053 2
9	3.170 2	3.045 6	0.124 6	0.124 6
12	3.709 4	3.754 8	-0.045 4	0.045 4
15	4.797 9	4.765 1	0.032 8	0.032 8
16	5.367 1	5.256 4	0.110 7	0.110 7

因子 A_f 与偏差因子 B_f 分别为 1.16, 1.04, 可见, Logistics 方程可以很好地对神仙豆腐菌落总数生长曲线进行拟合, 可用于神仙豆腐菌落总数的预测。

2.5 货架期预测模型的应用

当神仙豆腐的菌落总数超过最大检出限量时, 不同贮藏温度下神仙豆腐的硬度、黏性、咀嚼性、持水性的平均值分别达到 4.0 N、-0.26 N · s、81.79.5%, 可作为神仙豆腐品质指标预测模型的货架期终点, 将其代入式(14)、式(15)、式(16)和式(17), 再将 3 ℃作为贮藏温度代入各式, 即可得到 3 ℃下神仙豆腐的硬度、黏性、咀嚼性、持水性和菌落总数的货架期预测结果。由表 7 可得, 神仙豆腐硬度、黏性、咀嚼性、持水性和菌落总数的货架期模型预测值与实测值的误差分别为 7.50%, 8.13%, 4.38%, 5.00%, 3.75%, 相对误差均在 10% 以内, 表明该预测模型具有较高的可靠性, 可用来预测神仙豆腐的货架期。

表 7 3 ℃下神仙豆腐货架期的预测值与实测值

Table 7 Predicted and measured values of the shelf life of *P. microphylla* Turcz jelly at 3 ℃

指标	预测值/d	实测值/d	相对误差/%
硬度	14.8	16.0	7.50
黏性	17.3	16.0	8.13
咀嚼性	16.7	16.0	4.38
持水性	16.8	16.0	5.00
菌落总数	15.4	16.0	3.75

3 结论

不同的贮藏温度下, 随着贮藏时间的延长, 神仙豆腐弹性变化不显著, 硬度、黏性、咀嚼性、持水性逐渐减小, 菌落总数逐渐增大, 且随着贮藏温度的升高, 变化速率也随之增大。零级反应方程对神仙豆腐持水性变化的拟合效果最佳, 平均拟合度为 0.978。一级反应对硬度、黏性、

咀嚼性变化的拟合效果最佳, 平均拟合度分别为 0.967, 0.904, 0.977。建立的硬度、黏性、咀嚼性、持水性模型对 3 ℃贮藏条件的预测值与实际值的决定系数分别为 0.976 1, 0.979 9, 0.978 6, 0.944 8。Logistics 方程对神仙豆腐菌落总数变化的拟合效果最佳, 平均拟合程度为 0.992, 模型对 3 ℃贮藏条件的数据进行检验, 其准确因子为 1.16, 偏差因子为 1.04。在贮藏温度为 3 ℃的条件下, 硬度、黏性、咀嚼性、持水性及菌落总数的模型对货架期预测的相对误差分别为 7.50%, 8.13%, 4.38%, 5.00%, 3.75%。建立的模型能较好地预测神仙豆腐在 1~25 ℃贮藏条件下的货架期。

参考文献

- [1] 楚文靖, 王世强, 谢可为. 豆腐柴的开发及利用现状[J]. 食品研究与开发, 2011, 32(7): 175-177.
- [2] 李刚凤, 罗家兴, 李洪艳, 等. 豆腐柴叶营养成分分析与评价[J]. 食品研究与开发, 2019, 40(21): 62-65.
- [3] LU J K, LI J J, JIN R C, et al. Extraction and characterization of pectin from *Premna microphylla* Turcz leaves [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 131: 323-328.
- [4] DUAN H, WANG W, LI H X, et al. Identification of phytochemicals and antioxidant activity of *Premna microphylla* Turcz stem through UPLC-LTQ-Orbitrap-MS[J]. Food Chemistry, 2022, 373: 131482.
- [5] 孙莹莹. “神仙豆腐”加工工艺优化[J]. 保鲜与加工, 2017, 17(2): 64-67, 72.
- [6] 陈鸿申. 神仙豆腐柴产业化开发技术体系的构建[D]. 贵阳: 贵州大学, 2019: 16-19.
- [7] 李加双. 豆腐保鲜研究进展[J]. 食品工业, 2022, 43(10): 225-227.
- [8] 韩翠萍, 葛子榜, 刘庆冠, 等. 豆腐中主要腐败菌的分离鉴定及与品质的相关性分析[J]. 中国食品学报, 2019, 19(7): 283-291.
- [9] 邢家漂, 徐晓蓉, 承海, 等. 冷链条件下马鲛鱼优势腐败菌生长

- 动力学研究及货架期预测[J]. 食品与机械, 2020, 36(3): 154-160.
- XING J S, XU X R, CHENG H, et al. Establishment and prediction of growth kinetics and shelf-life model of specific spoilage organisms in mackerel at cold chain conditions [J]. Food & Machinery, 2020, 36(3): 154-160.
- [10] REMINI H, MERTZ C, BELBAHI A, et al. Degradation kinetic modelling of ascorbic acid and colour intensity in pasteurised blood orange juice during storage[J]. Food Chemistry, 2015, 173: 665-673.
- [11] ZHAO X X, HAN X Y, LIU B, et al. Shelf-life prediction model of fresh-cut potato at different storage temperatures [J]. Journal of Food Engineering, 2022, 317: 110867.
- [12] ZHANG W, LUO Z W, WANG A C, et al. Kinetic models applied to quality change and shelf life prediction of kiwifruits[J]. LWT-Food Science and Technology, 2021, 138: 110610.
- [13] 郭明娟, 光翠娥, 干建平, 等. 不同温度下椰汁中金黄色葡萄球菌的生长动力学模型比较[J]. 食品与生物技术学报, 2020, 39(2): 89-96.
- GUO M J, GUANG C E, GAN J P, et al. Comparison of growth prediction models of *Staphylococcus aureus* at different temperatures in coconut milk [J]. Journal of Food Science and Biotechnology, 2020, 39(2): 89-96.
- [14] CHU Y M, TAN M T, YI Z K, et al. Shelf-life prediction of glazed large yellow croaker (*Pseudosciaena crocea*) during frozen storage based on arrhenius model and long-short-term memory neural networks model[J]. Fishes, 2021, 6(3): 39.
- [15] 励建荣, 李婷婷, 丁婷. 水产品新鲜度综合评价与货架期预测模型的构建研究进展[J]. 食品科学技术学报, 2016, 34(1): 1-8.
- LI J R, LI T T, DING T. Review on freshness comprehensive evaluation and establishment of prediction model for aquatic products[J]. Journal of Food Science and Technology, 2016, 34(1): 1-8.
- [16] WANG Z F, HE Z F, ZHANG D, et al. Using oxidation kinetic models to predict the quality indices of rabbit meat under different storage temperatures[J]. Meat Science, 2020, 162: 108042.
- [17] 王淑惠, 杨小斌, 罗旭洸, 等. 蓝圆鲹鱼油微胶囊稳定性分析及其货架期预测模型的建立与评价[J]. 食品科学, 2020, 41(21): 66-72.
- WANG S H, YANG X B, LUO X G, et al. Stability evaluation of roundscad (*Decapterus maruadsi*) oil microcapsules and establishment and evaluation of shelf life prediction model [J]. Food Science, 2020, 41(21): 66-72.
- [18] ZHAO Y X, LI L C, GAO S D, et al. Postharvest storage properties and quality kinetic models of cherry tomatoes treated by high-voltage electrostatic fields[J]. LWT-Food Science and Technology, 2023, 176: 114497.
- [19] 刘浩越, 吴婷, 徐晓云. 冷链条件下气调包装酱卤肉制品货架期预测模型的建立[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(21): 8 559-8 565.
- LIU H Y, WU T, XU X Y. Establishment of shelf-life prediction model of modified-atmosphere packaged pot-stewed duck product in cold chain conditions[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(21): 8 559-8 565.
- [20] 张建设, 邱林, 王晓云, 等. 豆腐柴研究进展与应用综述[J]. 中国野生植物资源, 2023, 42(8): 64-68.
- ZHANG J S, QIU L, WANG X Y, et al. Summarization of research and application of *Premna microphylla* [J]. Chinese Wild Plant Resources, 2023, 42(8): 64-68.
- [21] 闫彦君, 张友慧, 高凤, 等. 豆腐皮常温贮藏过程中菌相变化及优势菌致腐性分析[J]. 食品工业科技, 2023, 44(19): 140-149.
- YAN Y J, ZHANG Y H, GAO F, et al. Changes in the bacterial phases of soybean curd sheets and analysis of spoilage ability of dominant bacteria stored at normal temperature [J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(19): 140-149.
- [22] 高雪丽, 张梦迪, 王梦赞, 等. 湿热处理对红薯淀粉特性的影响[J]. 食品工业科技, 2024, 45(5): 30-36.
- GAO X L, ZHANG M D, WANG M Y, et al. Effect of heat-moisture treatment on the properties of sweet potato starch [J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(5): 30-36.
- [23] 刘焕举, 高月滢, 刘飞, 等. 豆腐柴果冻的制作工艺优化及其降血糖活性研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(10): 2 463-2 469.
- LIU H J, GAO Y Y, LIU F, et al. Study of processing technology optimization and hypoglycemic activity of jelly from Doufuchai[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2018, 9(10): 2 463-2 469.
- [24] ELGENDY A E T, ABDEL-ATY A, YOUSSEF A A, et al. Exact solution of Arrhenius equation for non-isothermal kinetics at constant heating rate and n-th order of reaction [J]. Journal of Mathematical Chemistry, 2019, 58(5): 1-17.
- [25] DAVEY K R. A predictive model for combined temperature and water activity on microbial growth during the growth phase[J]. Journal of Applied Bacteriology, 1989, 67(5): 483-488.
- [26] NIU Y X, YUN J M, BI Y, et al. Predicting the shelf life of postharvest *Flammulina velutipes* at various temperatures based on mushroom quality and specific spoilage organisms[J]. Postharvest Biology and Technology, 2020, 167: 111235.
- [27] 吕洁婷, 孙静, 郑光辉, 等. 单核细胞增多性李斯特菌谷胱甘肽还原酶 GR 的生物学特性[J]. 微生物学报, 2021, 61(3): 714-728.
- LU J T, SUN J, ZHENG G H, et al. Characterization of the glutathione reductase from *Listeria monocytogenes* [J]. Acta Microbiologica Sinica, 2021, 61(3): 714-728.