

“几种特殊食品产品开发及安全解决方案” 特约专栏文章之二

DOI: 10.16210/j.cnki.1007-7561.2020.04.007

食品保质期研究概况分析

强婉丽, 谢 天, 李 慧, 杜昱蒙, 李 静, 李小燕

(中粮营养健康研究院, 营养健康与食品安全北京市重点实验室, 北京 102209)

摘要: 当今社会, 食品的制造、加工、储藏、分销、销售和消费各个环节中, 保质期的重要性都是不容置疑的。但是目前对于不同类别食品的保质期预测没有通用方法, 因为产品的自身属性、不同加工储存条件等均会影响食品的安全品质。综述国内外食品保质期的相关标准和法规情况, 总结了基于品质衰变原理的化学品质衰变动力学、微生物生长动力学、感观预测的保质期预测方法、模型及案例, 并结合前期研究基础, 分析梳理目前我国保质期预测模型存在的问题, 以期为食品经营制造者评估、设计和验证食品保质期提供一定依据。

关键词: 保质期; 品质衰变; 预测方法; 化学品质衰变动力学; 微生物生长动力学; 感观预测

中图分类号: TS207.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-7561(2020)04-0043-05

Profile analysis of food shelf-life research

QIANG Wan-li, XIE Tian, LI Hui, DU Yu-meng, LI Jing, LI Xiao-yan

(Nutrition & Health Research Institute, COFCO Corporation, Beijing Key Laboratory of Nutrition, Health & Food Safety, Beijing 102209, China)

Abstract: In today's society, the importance of shelf life is indisputable in all aspects of food industry including manufacture, processing, storage, distribution, sale and consumption. However, there is no general method to predict the shelf life of different kinds of food, because the products own properties, different processing and storage conditions will affect the safety and quality of food. This paper reviewed the relevant standards and regulations of food shelf-life in China and abroad, summarized the shelf-life prediction methods, models and examples based on the quality decay principle of dynamics of chemical quality, microbial growth kinetics and sensory prediction, and analyzed the existing problems of the prediction models in China based on the previous research. We hope this paper will provide certain basis for the evaluation, design and verification of food manufacturers' shelf-life.

Key words: shelf life; quality decay; prediction method; dynamics of chemical quality decay; microbial growth kinetics; sensory prediction

食品保质期即食品在标明的贮存条件下保持品质的期限^[1], 通常是指食品在物理、化学、微生物或感官特性上保持被接受食用的时间周期。食

品货架期是指食品在适当储存时保持其特定特性的日期, 按照产品特性可能存在两种情况。第一种为“安全食用期”, 主要针对易变质食品, 在“安全食用期”之后, 很可能在短时间内对人体健康构成直接威胁, 食品被视为不安全, 不得出售或食用; 第二种情况是“最佳食用期”, 食品在适当储存时保持其特定特性(包含外观、气味、质地、味道等质量特征)的日期(EU 1169/2011)。目前

收稿日期: 2020-04-24

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFD0400503)

作者简介: 强婉丽, 女, 1990年出生, 硕士, 工程师, 研究方向为功能型食品研究与开发。

通讯作者: 李慧, 女, 1972年出生, 博士, 高级工程师, 研究方向为粮食发酵和食品安全。

国内使用的标准术语为“食品保质期”，在 2019 年 11 月 21 日发布的《食品标识监督管理办法(征求意见稿)》中第二十一条(三)“保质期还可以使用“在****年**月**日前食(饮)用最佳”“保质期至****年**月**日”等方式标注”，表明未来“食品保质期”将包含食品货架期的概念^[2-6]。

食品保质期不但影响消费者的感官享受，同时关乎消费者的健康与安全，关系着食品生产厂商的信誉、品牌与经济效益。准确地预测和计算产品在规定的贮存条件下的保质期，是厂商对流通期内食品质量功效的保证与承诺，能够为产品的贮存、流通和分销策略制定提供有效依据，也可为进一步延长保质期的可能性提供参考。本文将重点阐述食品保质期的相关标准和法规情况，总结基于品质衰变原理的保质期预测方法，并结合

前期研究基础，分析现有保质期预测模型在实际应用中存在的问题，以期食品经营制造者评估、设计和验证食品保质期提供一定依据^[7]。

1 食品货架期/保质期标准和法规现状

目前各个国家对食品货架期或食品保质期定义没有通用标准，ISO 16779:2015 中规定了食品最佳赏味期(best before date)为在规定的储存条件下，所销售产品保持其宣称的质量的截止日期，即在此日期前，产品品质仍完全令人满意；以及食品可食用期(use-by date)为在规定的储存条件下，保持食品安全品质的截止日期，过了这个截止日期，产品可能不具备消费者通常期望的质量属性，即在此日期之后，食品不宜被视为可销售^[8]。

表 1 不同国家食品货架期/保质期标准和法规

国别	货架期/保质期 (shelf-life)	安全食用期 (used-by)	最佳赏味期 (best before)	参考文献
欧盟(EU)	“最短耐用性日期”，是指食品在适当储存时保持其特定特性的日期。最短耐久性日期包含两种不同的食品保质期指标。	从微生物学角度来看，用于高度易腐的食品，因此很可能在短时间内对人体健康构成直接威胁。在“安全食用期”之后，食品被视为不安全，不得出售或食用。	食品在适当储存时保持其特定特性的日期，即外观、气味、质地、味道等质量特征。	9
新西兰	食品在规定的运输、储存、销售和使用条件下，产品保持安全和适合食用的期限(可安全食用、未发生消费者不可接受的品质裂变和营养成分的显著降低)。	食品在包装完整、储存条件稳定的条件下，产品质量稳定，适合流通的期限。	食品在包装完整、储存条件稳定的条件下，可安全食用的期限。	10
日本		在未开封前可安全食用的期限，多用于果蔬等新鲜食品。	不易变质的加工类食品，表示在此日期前食用，其理化、感官等各项指标均未发生明显变化。	11
中国	《中华人民共和国食品安全法(2018修正)》第一百五十五条食品保质期是指食品在标明的贮存条件下保持品质的期限。该品质包括物理化学特性、微生物指标以及感官指标，且超过此期限，产品被视为不可销售。	/	/	12-13

2 食品保质期预测常用模型及应用

目前在食品和饮料产品上标明的保质期通常为消费者提供了一个粗略的指南，告诉他们在既定加工、包装、运输和储存条件下该产品的货架寿命。但在实际产品生命链条中，储存条件、运输对包装的破坏等因素的改变可能会使产品的实际保质期短于或长于产品预期的保质期，从而导致与食品安全和浪费相关的问题。因此保质期预测和评估的进展对提高食品供应的安全性、可靠性和可持续性起到至关重要的作用。在保质期预测方法中选择合适的动力学模型和数据分析技术

是至关重要的，可以根据环境条件的变化，更加准确的预测产品使用寿命，还可以进行实时监控。本文梳理了基于品质衰变原理的保质期预测方法。

近年来，国内外学者利用动态模型研究了肉制品、蔬菜、水果等的品质变化，并对其贮藏期进行预测，取得了较好的结果^[14]。通过分析影响产品质量变化的主要因素确定用于货架期结束的关键指标，形成基于品质衰变原理的货架期预测方法体系。食品品质变化由内在品质性质因素 C_i 表示(如浓度、pH 值、水分活度等)与外在环境因素 E_j 表示(如温度、相对湿度、包装等)决定，

食品品质衰变可表示为： $rQ=f(C_i, E_j)$ 。食品品质衰变一般包括化学品质衰变、微生物生长动力和食品感官失效三个方面的改变^[15]。

2.1 化学品质衰变动力学模型

食品劣变大多由化学反应引起的食品，一般采用化学品质衰变动力学模型来进行保质期预测。常用的化学品质衰变动力学模型为阿伦尼乌斯模型 (Arrhenius 模型)。阿伦尼乌斯模型应用于脂肪氧化、美拉德反应、蛋白质变性等易被化学反应破坏的食品。一般来说，温度越高，化学反应的速度越快，这意味着产品质量下降的速度越快。Q10 模型侧重于温度对货架期的影响，而导致其预测精度比较低，在 Arrhenius 模型中，用 Q10 这个概念来确定温度对反应的敏感程度^[16]。

食品保质期的损失通常通过测量特征质量指数 A 随时间 t 的变化来评估，通常表示为 $f(A)=k(T)t$ ，其中 f(A) 为食品的质量函数，k 为反应速率常数。速率常数是绝对温度 T 的逆指数函数，由 Arrhenius 阿伦尼乌斯表达式给出， $k=k_A \exp(-E_A/RT)$ ，其中 k_A 为常数， E_A 为控制质量损失的反应活化能，R 为通用气体常数。根据以下拟合方程，可以推算货架终点产品品质：

$$-d[A]/dt=k[A]^n, -d[B]/dt=k'[B]^{n'}$$

式中：k 和 k' 为品质变化速率常数；

n 和 n' 为反应级数；

$d[A]/dt$ 和 $d[B]/dt$ 为品质变化速率。

化学指标 A (如营养素或特征风味) 的损失或不期望的化学指标 B (异味成分或褪色色素含量)

若满足 A 或 B 与时间 t 的线性拟合，则为零级模式；

若满足 A 或 B 半对数与 t 的线性拟合，则为一级模式；

若满足 1/A 或 1/B 与 t 的线性拟合，则为二级模式。

2.2 微生物生长动力学模型

微生物腐烂是食品变质的主要方式之一，特别是对新鲜或最低限度加工的冷藏产品。微生物可引起食物腐败或引起食源性疾病。研究表明微生物导致的食品腐烂，主要是食品贮藏中的特定腐败菌 (specific spoilage organisms, SSO) 活动导致的，并且微生物菌群不是静态的，随着不同

品类食品内在因素和外界环境因素发生改变，其增长态势是预测食品货架期的重要因素。货架寿命可以定义为从开始储存到 SSOs 达到某一最大水平的的时间。生产加工企业应进行货架期实验，以确定何时发生变质，并应有效验证致病性微生物生长趋势，使用合理科学研究来评估其食品的潜在风险。文献中有许多与温度相关的模型来描述微生物的生长，还开发了一系列软件工具来预测食品中某些微生物的生长，然而只有少数是适用于实际的货架寿命预测。常见的微生物动力学一级模型主要包括四种，Linear 模型、Logistic 模型、Gompertz 模型及 Baranyi&Roberts 模型。其中 Gompertz 模型是预测微生物学的基石，美国农业部开发的 PMP (Pathogen Modeling Program) 系统和英国农粮渔部开发的 FM (Food Micromodel) 系统都以 Gompertz 函数作为初级模型^[18]。

2.3 感官预测保质期模型

感官预测保质期方法早在 20 世纪 80 和 90 年代，Taoukis 等^[18]就描述了进行有效加速货架期测试 (ASLT: Accelerated shelf-life testing) 的原则和方法。在 ASLT 方法中，温度是决定食品损伤的关键参数，因为温度越高，食品损伤越快。温度和变质速度之间的关系可以用阿伦尼乌斯方程来表示。通常有两类主要的测试可用于此目的：差异测试 (特别是成对比较，双三联测试——通常在差异变化的控制测试中——和三角形测试) 和使用适当尺度的测试 (特征或某些特定属性)。目前国内外广泛使用的感官预测货架期方法为威布尔危险分析 (Weibull hazard)，这是一种较为实用的方法，有效地结合了 ASLT 原理和感官方法并进行改进。威布尔概率函数在工程中被广泛用于描述失效现象^[19]，由 Gacula 和 Kubala^[20-22]提出用于货架寿命测试。该方法的原理主要为产品被消费者拒绝所体现的累计危害率与贮藏时间的关系式为： $\lg t = \lg H/\beta + \lg \alpha$ ，式中：t 为发现新变质食品的时间/d；H 为累计危险率/%； α 是尺度威布尔分布参数； β 是形状威布尔分布参数。

2.4 保质期预测方法研究案例

Wahyuni 等^[23]研究布朗尼蛋糕货架期的预测，采用加速货架期测试 (ASLT) 方法，并结合 Arrhenius 模型。在该研究中，使用了 20、30 和

40 °C三种储存温度的变化,并选择硫代巴比妥酸(TBA)为变化指标进行监测。根据Ketaren^[24]的研究表明贮藏过程中脂肪等营养成分的变化会使食品发生酸败,氧化产物醛类可与TBA生成有色化合物,用TBA值来表示氧化程度,TBA的数量是决定油脂损害程度的最重要因素。实验结果表明,TBA的值随着贮藏温度的升高而增加,布朗尼的贮藏寿命通过阿伦尼乌斯方程来估计,即随着温度升高(20、30、40 °C),产品货架期分别为1.57、4.9和14 d。Nashi^[25]等对超高温瞬时处理后的燕麦谷物饮料进行风味特征的货架期研究,评价指标有不良风味混合物、正己醛和PVG,评价方法采用风味物质色谱分析法,并成立感官评价小组进行风味可接受程度打分,实验结果表明当正己醛含量高于初始值的3~5倍时,燕麦谷物饮料风味为不可接受。HU等^[26]研究壳聚糖包埋的鸡蛋在贮藏过程中品质变化和货架期,分别在5、20和35 °C条件下,测定经包埋的鸡蛋在贮藏过程中品质的变化。并分析以哈夫值、密度和气室直径增加百分比的Pearson相关系数,建立基于Arrhenius方程的货架期预测模型。结果表明,随着贮藏时间的延长,鸡蛋品质呈下降趋势。高温(20和35 °C)贮藏环境比低温(5 °C)贮藏环境对品质劣化影响显著;蛋黄品质与霍夫单位的相关系数最高,可以作为预测货架期的重要指标;根据鸡蛋品质的变化规律,蛋黄因素可以建立一阶动力学模型。根据蛋黄品质变化数建立的模型,预测值与实测值拟合曲线的系数 R^2 为0.9825,平均相对误差 P 为9.32%,小于10%。较好地描述了蛋黄品质与温度之间的动力学关系。同时基于动态模型,确定了基于蛋黄系数的壳聚糖鸡蛋货架期预测模型。平均相对误差为7.6%,小于10%,说明基于蛋黄品质变化的鸡蛋货架期预测模型是可行的。

刘红等^[27-28]研究表明目前我国食品及饮料行业保质期的测定大多依靠参照法,即经验值来进行确定,缺乏科学和标准测试方法。在我国应用较为广泛的为加速破坏性实验,所选用的方法为Q10模型,主要研究贮藏期间温度对产品品质变化的影响。任亚妮等^[29]应用ASLT法预测软面包的货架期,实验温度选择为常温20、37和47 °C,相对湿度为60%,通过检测37和47 °C下产品的

酸价、过氧化值和微生物指标(菌落总数、霉菌、大肠杆菌),并结合感官评价结果,结合Q10模型,推算出常温贮藏条件下软面包的货架期。近年来,部分动力学模型和微生物生长模型也逐渐应用到我国产品保质期预测中。胡云峰等^[30]研究不同贮藏温度下鲜湿米粉的品质变化动力学模型,并应用Arrhenius模型预测其货架期。研究结果表明鲜湿米粉的典蓝值的拟合系数较高,以典蓝值为预测目标建立的模型,经验证误差较小。程晓凤等^[31]研究压缩饼干货架期预测,选择ASLT方法结合Arrhenius模型进行预测。在加速储藏温度条件下,测定压缩饼干酸价的变化,研究发现酸价变化较为明显,符合一级动力学模型,从而建立压缩饼干货架期预测方程,计算出产品在45 °C下的保质期。

3 我国保质期研究存在的问题及建议

(1) 当前保质期研究覆盖的产品类型少,多为即食食品;

(2) 国内多类产品在现行标准中缺乏对于产品品质,尤其是非食品安全性指标(卫生指标)的设计,但在实际商品流通中,往往产品品质会先于食品安全性指标发生改变,导致产品保质期终点难以确定。如:在开展坚果棒类产品的保质期实验时,参考《T/CNFIA 001—2017 食品保质期通用指南》附录B中的基于温度条件的保质期稳定性实验方案设计了坚果棒产品的实验方案。参考文献资料,按照 $Q_{10}=4$ 设计加速实验,采用常温样品(25 °C)、加速样品(贮藏条件35和45 °C,75%RH)与对照样品(贮藏条件4 °C)进行,产品执行GB 7099—2015《食品安全国家标准糕点、面包》,根据标准的相关要求,对比评价了理化(酸价、过氧化值)、微生物(菌落总数、霉菌数、大肠菌落数)、感官(差异性测试、消费者接受度测试)指标^[32-34]。实验结果表明:

35和45 °C的加速条件下,酸价和过氧化值在折算常温储藏天数320 d内均没有超过标准的限量值,微生物的检验结果也均为合格,远低于标准中的限量要求。因此无法通过酸价或过氧化值的检验确定产品的 Q_{10} ,并以酸价或过氧化值进行产品保质期评估。

根据感官评价三点检验的实验结果,在 $P \leq 0.05$ 的置信区间,35 °C加速条件下的产品在折算

常温储藏天数达到 270 d 时与对照样品差异最为明显, 但对照样品无显著性差异, 继续存放的产品与对照样品的差异没有扩大; 在 45 °C 加速条件下折算常温储藏天数达到 270 d 时已经与对照样品有显著性差异, 根据此实验推测产品的常温保质期应在 270 d (9 个月) 左右。

感官接受度评价的结果表明在 35 °C 加速条件下, 在检测的时间段内 (折算常温储藏天数达到 320 d) 尚未出现任何一项指标无法达到 3.5 分的接受度最低要求的情况; 在 45 °C 加速条件下, 折算常温储藏天数 450 d 的产品除粘合度指标外, 其他各项指标均已无法达到 3.5 分的接受度最低要求。根据此实验推测, 产品的常温保质期应在 450 d (15 个月) 左右。

三种不同的实验方法得出了完全不同的保质期测试结果, 且理化指标未超标的情况下, 感官已出现了不可接受的评分。

(3) 对于类似粮食制品 (如大米、挂面等) 等初加工农产品, 由于缺乏指示性指标 (理化、微生物) 或指示性指标为品质劣变的中间产物 (如脂肪酸值) 与产品保质期的相关性差。

针对上述问题及国内食品品类多, 保质期测试周期长, 不同品类食品保质期预测数据可参考性不强等问题。建议增加包括不同食品及初加工农产品品类保质期预测的研究, 加强对相关品质劣变指示性指标的研究, 提高保质期预测数据的稳定性和可参考性。同时结合 ASLT 模型, 通过多温度测试获得 Q10 后测算保质期, 提高保质期预测的准确性。

参考文献:

[1] 中华人民共和国食品安全法(2018 年修订本 (主席令第二十一号)).

[2] 国家市场监督管理总局《食品标识监督管理办法(征求意见稿)》.

[3] BELL L N, FU B, LABUZA T P. Criteria for experimental kinetic design and prediction of food shelf-life[S/OL].

[4] CORRADINI M G, AMEZQUITA A, NORMAND M D, et al. Modeling and predicting non-isothermal microbial growth using general purpose software[J]. Food Microbiol, 2006(106): 223-228.

[5] JEDERMANN R, NICOMETO M. Reducing food losses by intelligent food logistics[J]. Philos. Trans, 2014.

[6] CORRADINI M G. Shelf life of food products: from open labeling to real-time measurements[J]. Annual Review of Food Science and Technology, 2018(9): 12.1-12.19.

[7] BIBI F, GUILLAUME C, GONTARD N, et al. A review: RFID technology having sensing aptitudes for food industry and their contribution to tracking and monitoring of food products[J].

Trends Food Science, 2017(62): 91-103.

[8] Sensory analysis. Assessment (determination and verification) of the shelf life of foodstuffs: ISO_DIS: 16779: 2015[S/OL].

[9] (EU) 1169/2011 on the provision of food information to consumers.

[10] Standard 1.6.1 - Microbiological Limits for Food with additional guidelines criteria.

[11] 国家食药监总局科学解读“保质期”[J]. 食品工业科技, 2015(24): 18.

[12] GB 7718《预包装食品标签通则征求意见稿(2019 年 12 月 31 日版)》.

[13] 中国食品工业协会团体标准《T-CNFIA 001-2017 食品保质期通用指南》.

[14] LU Q, YIU L. Property prediction of dry common carp (*Cyprinus carpio*) during storage by kinetic model[J]. Food Technology, 2014, 18(2): 55-64.

[15] 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.

[16] 李兆雯, 吴新, 王志海. 含生鲜辣根芥末酱货架期预测模型的建立[J]. 安徽农业科学, 2019, 47(9): 176-178.

[17] CARDELLI C, LABUZA T. Application of Wellbull hazard analysis to the determination of the shelf-life of roasted and ground coffee[J]. Lebensm.-Wiss. Technol. 2001(34): 273-278.

[18] TAOUKIS P, LABUZA T, SAGUY I. Kinetic of food deterioration and shelf-life prediction[J]. In Handbook of Food Engineering Practice, 1997: 361-403.

[19] WEIBULL W. A statistical distribution function of wide applicability[J]. Applied Mechanics, 1951: 293-297.

[20] GACULA M C, KUBALA J J. Statistical models for shelf life failures[J]. Journal of Food Science, 1975(40): 404-409.

[21] MAJS B. Kinetic modeling of food quality: a critical review[J]. Food Science, 2008(7): 144-158.

[22] TAOUKIS P, LABUZA T. Applicability of time-temperature indicators as shelf-life monitors of foodproducts[J]. Food Science, 1989(54): 783-788.

[23] WAHYUNI S. Estimation of shelf life of wikaumaombo brownies cake using Accelerated Shelf Life Testing (ASLT) method with Arrhenius model[J]. Earth and Environmental Science, 2018(122): 1-7.

[24] KETAREN S. Pengantar teknologiminyakdanlemakpangan (Introduction to Oil and Fat)[J]. Edisi 1. Jakarta: UI-Press, 1986.

[25] ALQAHTANI N K, ASHTON J, KATOPO L, et al. Shelf-life studies of flavour characteristics in model UHT liquid systems enriched with wholegrain oat[J]. Heliyon, 2018, 4(3): e00566.

[26] HU Y F, ZHANG L P, WEI J J, et al. Shelf-life prediction model of chitosan coated eggs at different storage temperatures[J]. Food Technology, 2019: 55-62.

[27] 王超, 林小晖, 杜冰. 乳酸菌发酵型饮料的研究现状与前景[J]. 饮料工业, 2018, 21(1): 68-70.

[28] 刘红, 王达, 张明, 等. 饮料保质期测试方法的研究综述[J]. 饮料工业, 2017, 20(5): 54-57.

[29] 任亚妮, 车振明, 靳学敏, 等. 应用 ASLT 法预测软面包的货架期[J]. 食品研究与开发, 2011, 32(2): 156-158.

[30] 胡云峰, 王晓彬, 张利苹, 等. 不同贮藏温度下鲜湿米线的品质变化动力学模型及其货架期预测[J]. 现代食品科技, 2019, 35(1): 89-96.

[31] 程晓凤, 肖龙恩, 李博. 压缩饼干货架期预测模型的建立以及影响预测精度的因素[J]. 食品科技, 2015, 40(7): 107-114.

[32] 食品安全国家标准 糕点、面包: GB 7099—2015[S].

[33] 食品安全国家标准 食品中酸价的测定: GB5009. 229—2016[S].

[34] 食品安全国家标准 食品中过氧化值的测定: GB5009. 227—2016[S].