

基于化学型时间温度指示器的鲜食葡萄品质监测

傅泽田¹ 姚萌萌² 马常阳² 齐林¹ 张小栓^{2*}

(1. 中国农业大学 工学院,北京 100083;

2. 中国农业大学 信息与电气工程学院,北京 100083)

摘要 为探明化学型时间温度指示器(TTI)应用于鲜食葡萄采后品质变化的监测效果,对不同温度贮藏条件下鲜食葡萄理化指标,以及不同激活时间(2和4 s)的 TTI 总色差变化进行研究。结果表明:1)鲜食葡萄的硬度变化符合一级反应动力学方程,反应活化能为 63.54 kJ/mol;2)激活时间为 2 和 4 s 时 TTI 的反应活化能分别为 73.96 和 69.14 kJ/mol;3)激活时间为 4 s 时,TTI 与葡萄的反应活化能差值 <20 kJ/mol,且 TTI 预测的鲜食葡萄品质变化值与实测值误差($<15\%$)较小。TTI 对鲜食葡萄的品质变化的监测效果良好,该类型时间温度指示器能够有效监测葡萄品质变化。

关键词 鲜食葡萄; 时间温度指示器; 反应活化能; 硬度; 品质

中图分类号 S 663.1; K 826.13

文章编号 1007-4333(2013)06-0186-06

文献标志码 A

Applicability of a chemical time temperature indicator as a quality indicator for table grape

FU Ze-tian¹, YAO Meng-meng², MA Chang-yang², QI Lin¹, ZHANG Xiao-shuan^{2*}

(1. College of Engineering, China Agricultural University; Beijing 100083, China;

2. College of Information and Electrical Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract To investigate the effect of a chemical time temperature indicator(TTI) as a quality indicator for table grape, physicochemical index variations of table grape and the color change of TTI through different charging times(2 and 4 seconds) were carried out at different constant temperatures(0,5,10,20,25,30 °C). It was identified that the overall color change of TTI was correlated well with the change of the grape quality at above mentioned temperatures when the charging time of TTI was set as 4 seconds. Furthermore, the effect of application for TTI was validated under non-isothermal conditions. The results showed that: 1) The firmness change of table grape followed the first-order kinetic reaction equation, and the activation energy was 63.54 kJ/mol; 2) The activation energies were 73.96 kJ/mol and 69.14 kJ/mol when charging times of TTI were set as 2 and 4 seconds, respectively; 3) The difference between the activation energy values of the TTI and the activation energy value of grape quality losses were less than 20 kJ/mol, and the error($<15\%$) of the TTI prediction was proved acceptable. Therefore the chemical TTI could be considered as a good candidate to monitor grape quality losses.

Key words table grape; time temperature indicator; activation energy; firmness; quality

时间温度指示器(time temperature indicator, TTI)是一种结构简单、价格便宜、能够实时记录与跟踪所监测产品在流通过程中时间和温度变化的智能标签。TTI 激活后,能够通过不可逆的颜色变化

动态估计和指示所监测产品的剩余货架期,消费者可通过 TTI 颜色变化直观判断产品质量^[1-2]。

TTI 按其工作原理分为化学型、酶型、物理型、微生物型等^[3]。目前国内外研究方向主要有以下 3

收稿日期: 2013-03-15

基金项目: 教育部新世纪优秀人才计划项目(NCET-11-0491)

第一作者: 傅泽田,教授,主要从事农业工程研究,E-mail:fzt@cau.edu.cn

通讯作者: 张小栓,副教授,主要从事农(渔)业系统工程与信息化技术研究,E-mail:zhxshuan@cau.edu.cn

个方面:1)运用新材料,开发新型 TTI;2)构建 TTI 响应动力学模型与所监测产品的反应动力学模型,判断二者之间的耦合性,评估 TTI 的适用性;3)调整 TTI 激活参数,使 TTI 响应动力学变化与所监测产品品质动力学变化相适应。

将 TTI 引入到食品领域,能够有效解决食品在储存-运输-销售阶段由于温度变化的不可预测性而导致的食品安全问题^[4-5],在国外已经得到广泛的研究和应用。从 TTI 的应用领域看,国内外的研究较多地集中于奶制品^[6]、冷冻虾^[7]、冷鲜鱼^[8]、气调冷鲜牛肉^[9]、气调冷鲜鸡块^[10]等蛋白质含量较高的食品;而对于蛋白质含量较低的果蔬类制品,Bobelyn 等^[11]应用多种动力学对比的分析方法探讨了酶型 TTI 对于鲜蘑菇流通过程中品质的监测可靠性。目前关于 TTI 技术对鲜食水果采后品质变化监测的研究未见报道。

本研究拟以鲜食葡萄为研究对象,一方面,基于不同贮藏条件下硬度的变化建立动力学模型预测鲜食葡萄品质变化,同时获得其动力学参数;另一方面,研究同等贮藏条件下不同激活时间的 OnVuTM 化学型 TTI 动力学特性,获取其动力学参数,判断 TTI 应用于鲜食葡萄品质变化监测的适用性。

1 材料与方 法

1.1 葡萄品质表征参数的比较及选择

目前,我国对于果蔬新鲜度的界定还没有明确统一的标准,因此对于特定果蔬品质的表征参数的选择也不尽相同。有研究针对不同的果蔬品质特征,选择颜色^[12]、水分损失^[13]、硬度^[14]、微生物指标^[15]等作为关键参数,衡量和预测其品质的变化。本研究针对所选择的鲜食葡萄品种的具体特征,采取加速试验手段进行了为期 7 d 的预试验:测定了鲜食葡萄的失水率、可溶性固形物含量、可滴定酸、硬度等参数随温度的变化,在 Arrhenius 动力学方程基础之上,建立了各个指标与贮藏时间及贮藏温度之间的动力学模型。分析表明一级化学反应动力学模型和 Arrhenius 方程对硬度的变化具有较好的拟合精度,并且根据这一动力学模型预测的葡萄品质变化与葡萄的实际品质变化最接近,因此本试验选取硬度作为鲜食葡萄品质变化的表征参数。

1.2 材料与仪器

材料:玫瑰香葡萄,产自秦皇岛市昌黎县,栽培方式为温室大棚,2012-07-15 采收。

仪器:OnVuTM B1 化学型时间温度指示器,瑞士巴塞尔 BASF 公司生产;CT3 质构仪,美国 Brookfield 公司生产;手动标签紫外光激活器,瑞士巴塞尔 BASF 公司生产;CR-400 新型色差计,日本 Konica Minolta 公司生产;LHS-150HC 型恒温恒湿培养箱,上海台海工量具有限公司生产。

1.3 试验方法

1.3.1 葡萄贮藏及 TTI 激活

挑选完全成熟、果粒大小均匀的葡萄,剪去残次果,装入纸箱,每箱(5±0.5) kg,2 h 后运回实验室进行试验。依据预试验结果,分别将 12 箱葡萄放置在培养箱(相对湿度为(90±1)%),于 0、5、10、20、25、30 °C 下贮藏。

采用 OnVuTM B1 型 TTI 作为鲜食葡萄的品质监测标签。该 TTI 采用手动标签紫外光激活器激活,激活时间不同使得 TTI 初始总色差不同,最终控制 TTI 的活化能和褪色时间。激活方法为,将手动标签紫外光激活器与 TTI 同时放入到温度为(4±0.5) °C 的冷藏室中,设定 TTI 的激活时间分别为 2 和 4 s 开始激活。

根据 Tsironi 等^[16]的研究,该 TTI 的最长激活时间不应超过 5 s。本研究设定 TTI 的激活时间分别为 2 和 4 s,对 120 个 TTI 进行 2 个批次的紫外光激活。将 2 种激活处理后的 TTI 与葡萄同温贮藏进行试验,每种温度条件下在葡萄箱内部不同位置放置激活时间为 2 和 4 s 的 TTI 各 10 个。

1.3.2 测定方法

葡萄硬度。采用 CT3 质构仪,选取 TA3/100 型平板探头对去皮后的葡萄进行压缩试验。质构仪的测试参数设置为:探头运行速度 1 mm/s,果实变形量 25%,触发力 5g。每个处理 5 个重复,最终取平均值作为硬度值。

TTI 颜色。应用 Hunter Lab 系统,采用 Minolta CR200 色差计测定 L 、 a 、 b 值。其中: L 表示亮度, a 表示亨特(Hunter)标度中的 a 轴值, b 表示亨特(Hunter)标度中的 b 轴值;+ a 表示红色,- a 表示绿色;+ b 表示黄色,- b 表示蓝色; ΔE 表示色差,即 TTI 颜色的变化,求 10 个 TTI 的色差平均值,即为 TTI 的色差(式 1)。

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} \quad (1)$$

式中: ΔL 、 Δa 和 Δb 分别为某贮藏时间点的 L 、 a 和 b 值与贮藏初期初始值的差异。当 $\Delta E=13$ 时,TTI

的使用达到终点。

1.4 数据分析

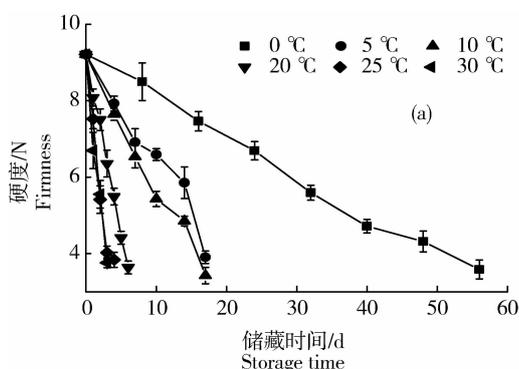
采用 Origin8.5 和 Excel2007 对试验数据进行分析处理。

2 结果与分析

2.1 葡萄硬度反应级数的确定

已有研究表明,化学反应动力学模型能够较好反映食品品质的变化,大多数食品品质的变化都遵循零级或一级反应动力学规律^[17-19]。零级和一级动力学反应方程式分别为

$$A_t = A_0 - kt \quad (2)$$



$$\ln A_t = \ln A_0 - kt \quad (3)$$

式中: A_t 为贮藏 t 时间后某理化指标含量; A_0 为某理化指标的初始含量; k 为反应速率常数, d^{-1} ; t 为贮藏时间,d。葡萄采后贮藏期间的硬度变化是判断果实新鲜度、衡量果实软化衰老程度的重要指标。一般认为当鲜食葡萄的硬度达到初始硬度的 50% 时,则失去鲜销价值。在所有的贮藏条件下,硬度随着贮藏时间的延长而不断降低,并且温度越高,硬度降低速度越快,葡萄品质越差,贮藏期越短(图 1)。在 0 °C 下硬度变化速度缓慢,贮藏 50 d 损失率为 50%;而在 30 °C 下损失最快,第 2.5 d 时损失率达 50%。这主要是由于葡萄储藏过程中酶活性增加,

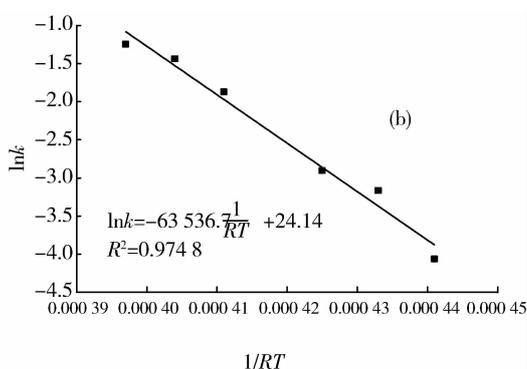


图 1 葡萄贮藏期间硬度的变化(a)及其 Arrhenius 图(b)

Fig. 1 Change of grapes firmness during storage(a) and Arrhenius plot(b)

导致硬度降低,果实软化(图 1(a))。

采用式(2)和(3)对不同温度贮藏过程中葡萄的硬度随时间的变化进行线性回归拟合,得到的硬度反应速率常数 k 和拟合方程决定系数 R^2 见表 1;与零级反应动力学相比,一级反应动力学的方程决定系数 R^2 均在 0.9 以上,因此利用一级反应动力学方程更能反映葡萄贮藏过程中硬度的变化。

表 1 零级和一级反应的硬度变化速率常数 k 和拟合方程决定系数 R^2

Table 1 Coefficients and rate constants of zero and first order linear regression respectively

温度/°C Temperature	零级反应 Zero order reaction		一级反应 First order reaction	
	k	R^2	k	R^2
0	0.101 9	0.979 5	0.017 2	0.990 1
5	0.291 0	0.965 3	0.042 2	0.900 5
10	0.299 4	0.965 5	0.054 8	0.963 7
20	0.922 3	0.995 9	0.153 9	0.976 4
25	1.312 0	0.861 8	0.237 5	0.948 7
30	1.716 5	0.955 3	0.287 3	0.991 8

2.2 葡萄品质动力学参数的确定

Arrhenius 方程可描述温度依赖型反应速率常数

$$k = k_0 \times \exp(-E_a/RT) \quad (4)$$

两边取自然对数得

$$-\ln k = E_a/RT - \ln k_0 \quad (5)$$

式中: T 为绝对温度,K; k 为反应速率常数; R 为气体常数,8.314 J/(mol·K); E_a 为反应活化能,J/mol; k_0 为方程常数;对表 1 中所得的反应速率常数取自然对数,利用式(5)建立鲜食葡萄的 Arrhenius 曲线图,即 $\ln k - (1/RT)$ 关系曲线(图 1(b)),获得曲线拟合方程。反应的活化能 E_a 由拟合方程的斜率直接获得,为 63.54 kJ/mol; k_0 通过方程截距获得,为 3.05×10^{10} 。

2.3 TTI 的反应

1) 激活时间为 2 s 的 TTI 动力学参数。不同温度下 TTI 总色差随贮藏时间的变化见图 2(a)。采用式(6)对总色差 ΔE 随贮藏时间的变化进行指数拟合,根据各温度的拟合曲线方程获得 TTI 的反应

速率 k_{TTI} 和拟合决定系数 R^2 。从而根据式(5)建立 TTI 的 Arrhenius 曲线图(图 2(b)), 得到曲线方程, 由于该曲线线性关系良好($R^2=0.9606$), 因此可以根据该曲线获得激活时间为 2 s TTI 的反应活

化能 E_a 为 73.96 kJ/mol。

$$\Delta E = \Delta E_0 \exp(-k_{TTI}t) \tag{6}$$

式中: ΔE_0 为经过激活的 TTI 的初始色差; k_{TTI} 为 TTI 的颜色变化速率, d^{-1} ; t 为 TTI 的反应时间, d。

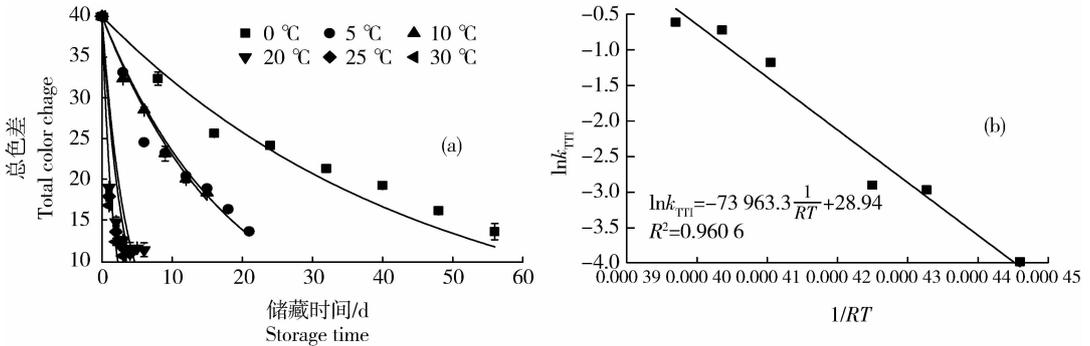


图 2 激活时间 2 s 不同贮藏温度下 TTI 总色差随时间的变化(a)及其 Arrhenius 图(b)

Fig. 2 Total color change of the TTI stored at different temperatures for the charging time of 2 seconds (a) and Arrhenius plot (b)

2) 激活时间为 4 s 的 TTI 动力学参数。不同温度下其总色差随贮藏时间的变化见图 3(a), 同样对总色差 ΔE 随贮藏时间的变化进行指数拟合, 根据各温度的拟合曲线方程获得 4 s 激活时间 TTI 的

反应速率和拟合决定系数, 从而根据式(5)建立 TTI 的 Arrhenius 曲线图(图 3(b)), 得到对应的曲线方程。由于该曲线线性关系良好($R^2=0.9788$), 因此可以根据该曲线获得激活时间为 4 s TTI 的

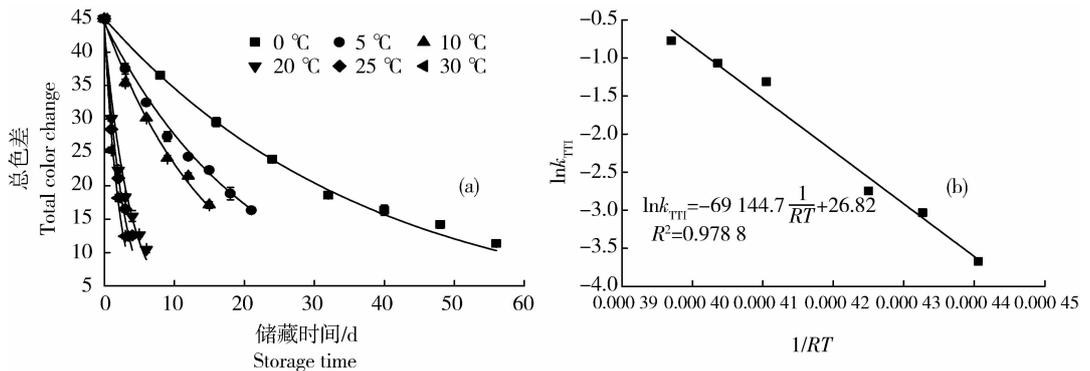


图 3 激活时间 4 s 不同贮藏温度下 TTI 总色差随时间的变化(a)及其 Arrhenius 图(b)

Fig. 3 Total color change of the TTI stored at different temperatures for the charging time of 4 seconds (a) and Arrhenius plot (b)

应活化能 E_a 为 69.14 kJ/mol。

2.4 TTI 与葡萄品质的匹配

通过对 2 种激活时间 TTI 的动力学参数分析可见, 各 TTI 的活化能与试验葡萄的活化能之差均 <20 kJ/mol。按照 Taoukis 理论^[20], 这 2 种 TTI 均可以应用到鲜食葡萄的品质监测, 而在实际应用

中, 除了要考虑二者活化能匹配外, 还需满足各 TTI 的褪色时间与鲜食葡萄能够保持安全品质的时间匹配。表 2 列出了试验测得的葡萄品质达到终点时的时间和 TTI 响应时间。可以看出, 激活时间为 4 s 时 TTI 的响应时间与葡萄硬度变化达到终点时时间的相对误差较小, 且二者的反应活化能更接

表2 鲜食葡萄品质达到终点的时间和TTI响应时间
Table 2 End quality value of grape and response time of TTI

温度/℃ Temperature	贮藏时间/d Storage time	TTI响应时间/d Response time of TTI	
		激活时间 2 s Charging time 2 seconds	
		激活时间 2 s Charging time 2 seconds	激活时间 4 s Charging time 4 seconds
0	53.0	57.0	52.0
5	20.0	21.5	23.0
10	18.0	17.0	19.0
20	5.5	2.4	4.7
25	4.0	2.0	3.8
30	2.8	1.6	2.5

近,能够用于葡萄品质的预测。

2.5 激活时间4 s TTI的应用效果验证

为进一步验证激活时间为4 s的TTI对于鲜食葡萄品质的监测效果,将激活后的TTI与2箱鲜食葡萄同时置于0℃,4 d→10℃,2 d→25℃,2 d→30℃,2 d的变温环境下,对鲜食葡萄硬度和TTI的颜色进行测定。

变温条件下,鲜食葡萄的硬度在8.5 d即达到初始硬度的50%(图4(a)),该条件下,TTI的总色差为15.3,相应的TTI响应值变化趋势见图4(b)。为简化TTI对所监测食品适用性分析,引入有效温度 T_{eff} 的概念,指相同时间段内,食品在该恒定温度下发生的质量变化与暴露在变温环境下产生的效果相同。有效温度的表达式^[21]为

$$T_{\text{eff}} = \frac{E_a/R}{\ln(k_0 t/Q(A))} \quad (7)$$

式中: $Q(A)$ 为食品质量因子; T_{eff} 为有效温度,K; E_a 为反应活化能,J/mol; R 为气体常数,8.314 J/(mol·

K); t 为储藏时间,d; k_0 为方程指前因子。将葡萄反应活化能、指前因子、变质时间及变质时的品质函数值带入式(7),即获得变温环境下葡萄的有效温度为308 K。同理也可求得TTI在此变温试验中的有效温度为314 K。利用TTI能够有效使用的前提是假定鲜食葡萄的反应活化能与TTI的活化能相等,即二者的有效温度相同,因此TTI预测的鲜食葡萄的质量方程可以表示为

$$Q(A) = [k_{\text{grape}} \exp(-\frac{E_{a,\text{grape}}}{RT_{\text{eff,TTI}}})]t \quad (8)$$

式中: k_{grape} 为鲜食葡萄的反应速率常数,d⁻¹; $E_{a,\text{grape}}$ 为鲜食葡萄的反应活化能,J/mol; $T_{\text{eff,TTI}}$ 为TTI的有效温度。将式(8)变形,得到TTI预测的鲜食葡萄货架期方程

$$t = \frac{Q(A)}{k_{\text{grape}} \exp(-\frac{E_{a,\text{grape}}}{RT_{\text{eff,TTI}}})} \quad (9)$$

将 $T_{\text{TTI,eff}}$ 带入式(9),即可预测鲜食葡萄硬度达到初

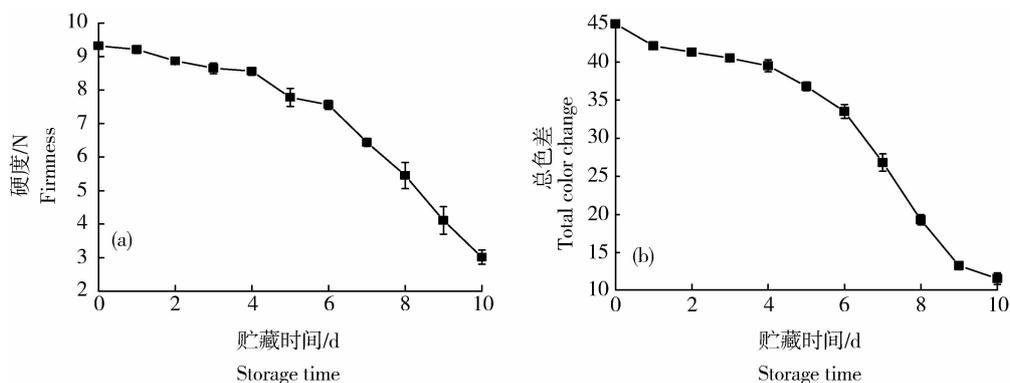


图4 变温条件下鲜食葡萄硬度(a)及TTI响应值(b)随时间的变化

Fig. 4 Table grape firmness and TTI response value change with time under non-isothermal condition

始硬度 50% 的时间为 7.37 d, 而实际测得的时间为 8.5 d, 误差 < 15%, 可见激活时间 4 s 的 TTI 能够较好地预测鲜食葡萄的品质变化。

3 结 论

1) 鲜食葡萄贮藏过程中, 硬度随温度的升高和贮藏时间的延长而降低, 硬度反应变化遵循一级反应动力学, 反应活化能为 63.54 kJ/mol。

2) OnVu™ 化学型时间温度指示器在不同温度下随时间的延长, 颜色变化呈现指数形式, 激活时间 2 和 4 s 的反应活化能分别为 73.96 和 69.14 kJ/mol。

3) 激活时间为 4 s 的时间温度指示器的反应活化能与鲜食葡萄的反应活化能差值较小, 并且其褪色时间与鲜食葡萄品质变化基本保持一致, 因此激活时间设定为 4 s 时间温度指示器能够有效监测鲜食葡萄品质的变化。

参 考 文 献

- [1] Taoukis P S, Koutsoumanis K, Nychas G J E. 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
- [2] Ellouze M, Augustin J C. Applicability of biological time temperature integrators as quality and safety indicators for meat products[J]. *International Journal of Food Microbiology*, 2010, 138(1/2): 119-129
- [3] Claeys W L, Van Loey A M, Hendrickx M E. Intrinsic time temperature integrators for heat treatment of milk[J]. *Trends in Food Science and Technology*, 2002, 13(9/10): 293-311
- [4] 蔡华伟, 任发政, 张恒涛, 等. 淀粉酶型时间-温度指示卡的研制[J]. *食品科学*, 2006, 27(11): 60-63
- [5] 谷雪莲, 杜巍, 华泽钊, 等. 预测牛乳货架期的时间-温度指示器的研制[J]. *农业工程学报*, 2005, 21(10): 142-146
- [6] Shellhammer T H, Singh R P. Monitoring chemical and microbial changes of cottage cheese using a full-history time-temperature indicator[J]. *Food Science*, 1991, 56(2): 402-405
- [7] 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
- [8] Giannakourou M C, Koutsoumanis K, Nychas G J E, et al. Field evaluation of the application of time temperature integrators for monitoring fish quality in the chill chain[J]. *International Journal of Food Microbiology*, 2005, 102(3): 323-336
- [9] Vaikousi H, Biliaderis C G, Koutsoumanis K P. Applicability of a microbial time temperature indicator (TTI) for monitoring spoilage of modified atmosphere packed minced meat [J]. *International Journal of Food Microbiology*, 2009, 133(3): 272-278
- [10] Smolander M, Alakomi H, Ritvanen T, et al. Monitoring of the quality of modified atmosphere packaged broiler chicken cuts stored in different temperature conditions. A. Time-temperature indicators as quality-indicating tools [J]. *Food Control*, 2004, 15(3): 217-229
- [11] Bobelyn E, Hertog M L A T M, Nicolai B M. Applicability of an enzymatic time temperature integrator as a quality indicator for mushrooms in the distribution chain [J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2006, 42(1): 104-114
- [12] 汪琳, 应铁进. 番茄果实采收后贮藏过程中的颜色动力学模型及其应用[J]. *农业工程学报*, 2001, 17(3): 118-121
- [13] 田维娜, 赵秀文, 杨林, 等. 温度对菜豆货架期水分损失影响的预测模型[J]. *中国食品学报*, 2012, 12(1): 137-140
- [14] 王昕, 李建桥, 任露泉, 等. 番茄果实采收后的硬度测定及其变化规律[J]. *农业机械学报*, 2005, 36(6): 65-67, 64
- [15] Del Nobile M A, Conte A, Scrocco C, et al. A study on quality loss of minimally processed grapes as affected by film packaging[J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2009, 51(1): 21-26
- [16] 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
- [17] 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
- [18] Corradini M G, Peleg M. Shelf-life estimation from accelerated storage data [J]. *Trends in Food Science and Technology*, 2007, 18(1): 37-47
- [19] Zanoni B, Pagliarini E, Galli A, et al. Shelf-life prediction of fresh blood orange juice [J]. *Journal of Food Engineering*, 2005, 70(4): 512-517
- [20] Taoukis P S, Labuza, T P. Applicability of time-temperature indicators as shelf life monitors of food products [J]. *Journal of Food Science*, 1989, 54(4): 783-788
- [21] Taoukis P S, Labuza T P. Reliability of time-temperature indicators as food quality monitors under nonisothermal conditions [J]. *Journal of Food Science*, 1989, 54(4): 789-792