

Application of Time-Temperature Indicators as Quality Monitors in Food Packaging

Changxin Lv^{1*}, Bingxin Sun^{2*}, Xuqiao Feng^{1#}

¹College of Chemistry, Chemical Engineering and Food Safety, Bohai University, Jinzhou

²College of Food Science, Shenyang Agricultural University, Shenyang

Email: #feng_xq@hotmail.com

Received: Dec. 21st, 2011; revised: Jan. 8th, 2012; accepted: Jan. 25th, 2012

Abstract: The emergence and types of Time-temperature indicators (TTIs) were introduced, the status quo of its application in food packaging both at home and abroad as well as its main problems was elaborated, and the prospect of its application envisaged.

Keywords: Time-Temperature Indicator (TTI); Shelf Life; Food Packaging; Prospect

时间温度指示器(TTIs)在食品包装中的应用研究现状

吕长鑫^{1*}, 孙炳新^{2*}, 冯叙桥^{1#}

¹渤海大学化学化工与食品安全学院, 锦州

²沈阳农业大学食品学院, 沈阳

Email: #feng_xq@hotmail.com

收稿日期: 2011年12月21日; 修回日期: 2012年1月8日; 录用日期: 2012年1月25日

摘要: 介绍了时间温度指示器这一新型的智能包装的产生及类型, 重点阐述了近年来在食品包装领域的国内外应用研究情况及其存在的主要问题, 并对其在食品包装上的应用进行了展望。

关键词: 时间温度指示器; 货架寿命; 食品包装; 展望

1. 引言

进入 21 世纪以来, 食品工业的蓬勃发展以及消费者对食品安全与营养的更高要求, 为食品包装技术带来了新的契机。食品包装不仅要有效延长产品的保质期, 而且还应为消费者提供合理的关于包装食品品质的信息。因此, 如何在食品在整个流通领域内实现对某些参数(如温度、湿度、Ph 值和 Aw 等)的有效监控、记录或是控制, 对于保证食品的品质与安全是至关重要的^[1]。在食品贮藏与流通过程中的各种参数中, 温度的变化是影响食品发生腐败变质的主要因素^[2,3]。由于难以对产品所经历的热历程进行有效的控制或

监控, 准确预测食品的货架寿命也变得难上加难。因此, 准确的监测或记录产品在贮藏与流通过程中的温度变化就显得尤为重要^[4]。温度指示器(temperature indicator, TI)是一种温度监控装置, 它能够反映所指示产品的全部或部分温度变化历程^[5]。故温度指示器通过记录产品在整个流通过程(从制造商一直到消费者)中的热历程为准确预测或评估包装食品的品质提供了很好的方法。

2. 温度指示器的类型

根据温度指示器的功能, 工作原理和表达信息不同, 可以有不同的分类方法。如 Byme 将其分为解冻指示器、时间温度积分器和时间温度积分指示器三

*并列第一作者。

#通讯作者。

类; Sinhg 和 wosll 也将温度指示器分为超标指示器、部分温度历史指示器和全部温度历程指示器三类。目前, 普遍被大家认可的一种分类方法是由 Labuza 和 Tauoksi 在 1991 年建立的, 通过指示器所传递信息的种类将其分为以下三种类型^[6]:

1) 临界温度指示器(CTIs, critical temperature indicators), 它显示食品曾在高于(或低于)临界温度下经历过, 但不显示高于(或低于)临界温度的全部历程。它们仅显示产品在理想的温度下经历一段时间, 这段时间足以让食品安全性和质量产生变化的事实。CTI 是最早开发的指示器类型。

2) 临界温度/时间指示器(CTTIs, critical time temperature indicators), 它显示食品在高于某一指定温度下贮存一段时间后, 时间—温度的积累效果。例如, 微生物的生长和酶活力低于某一温度下可以忽略, 一旦高于这个温度, 它们对食品品质产生很大的影响, 食品在高于这个温度下贮存一段时间后, 就会引起腐败变质。多个 CTTI 联合使用, 可以比较接近的反映食品的时间温度积累效果。

3) 时间温度指示器(TTIs, time temperature indicators), 它显示食品从生产到消费的整个过程中, 时间—温度积累效应对食品质量产生的影响, 显示的结果与食品在温度变化条件下质量下降的过程有很好的动态相关性。由于时间温度记录器的计量变化往往是不可逆的变化, 这种变化能与经历相同温度环境的食品产品的质量相关联, 从而提供所监控产品的质量变化信息和剩余货架寿命。因此, 在以上三类温度指示器中, 该类指示器是国内外专家研究的热点。

3. TTI 的国内外研究现状

TTI 最初主要应用于产品的冷链流通过程中, 为了获取温度的变动情况, 需要对流通过程温度的变化进行监控。而传统的电子式温度监控仪成本较高, 将其利用于单个商品并不划算, 因此研制一种简单、低廉且方便使用的温度记录装置就显得尤为重要。

国内已经研究出多种 TTI, 但都需要进一步完善。吕志业等人以琼脂、碱性脂肪酶、橄榄油、中性红为主要原料, 研制了一种时间温度指示器^[7]。通过碱性脂肪酶液扩散进入琼脂板中, 包含在琼脂中的油脂在碱性脂肪酶的催化作用下发生水解反应, 产生脂肪酸, 从而引起 pH 指示剂变色, 呈现变色环, 从而达

到指示反应程度的目的。目前该温度指示器存在的主要问题是酶的水解反应受多种因素影响, 若配比不当, 会出现变色环颜色淡化、扩散不均或边界模糊的现象。谷雪莲等人利用生物化学方法研究了牛乳品质与存放温度、时间的关系, 并根据菌落总数和酸度作为依据得出时间—温度—货架期曲线。最后应用单片机技术, 研制出能实测和记录冷藏链时间—温度变化和剩余货架期的指示器^[8]。该电子式时间温度指示器虽然能够较好的记录产品的温度随时间的变化情况, 但成本相对较高, 应用于单个产品的包装还不具有经济性。吴秋明开发了一种脲酶 TTI 指示体系, 其组成成分主要有: 尿素磷酸氢二钠—磷酸二氢钾缓冲溶液, 脲酶液和苯酚红指示剂^[9,10]。该指示剂由于脲酶反应速率受底物浓度的影响, 故动力学参数并不固定, 同时 pH 值与颜色之间的相关性还有待进一步检验。Yan 等利用淀粉酶与淀粉的相互作用制备了一种基于淀粉酶的新型时间温度指示剂^[11]。该指示剂首先将淀粉与碘形成具有一定特征颜色的包含物, 通过向该包含物里加入——淀粉酶引发淀粉发生水解, 从而使淀粉与碘包含物的颜色由深蓝色逐渐变为无色。因此, 通过数学建模的方式将指示剂的颜色变化与时间、温度联系起来, 就可以通过 TTI 颜色的变化来记录食品所经历的热历程。关于指示剂的响应颜色, 淀粉酶浓度, 时间与温度等之间的相互关系还需要大量的研究。

尽管 TTI 在国内的研究才刚刚起步, 国外对时间温度指示器的研究从上世纪 70 年代就已开始。经过多年来的不断研究和探索, 目前已经成功商业化运作的主要有如下几类产品: 美国 3M 公司的 Monitor Mark[®], 它的工作原理是通过有色脂肪酸酯在吸水性优良的多孔纸芯上的扩散距离作为响应值记录温度随时间的变化(图 1)^[12]; 美国 TempTime 公司的 Fresh Check[®], 它的工作原理是通过利用无色炔类单体固相聚合后形成有色不透明聚合物后产生的颜色变化来记录温度变化^[2]; 瑞典 Vitsab A.B 生产的 Vitsab Check Point[®], 它的工作原理是基于脂类基质经酶水解后造成 pH 值下降引发颜色变化由绿变黄再到橙红^[13]; 法国 CRYOLOG 公司的 TRACEO[®]和(eO)[®]指示器, 该类指示器也是通过 pH 值变化所导致的颜色变化来记录温度历程, 但该 pH 值的变化是由选育的乳酸菌菌株的代谢造成的^[12]; 瑞士巴塞尔 Ciba 特种化工公司推出的 OnVu[™] 时间温度指示器, 是一种基于光敏固相



Figure 1. Monitor Mark indicator
图 1. Monitor Mark 指示器

反应的印刷型时间温度指示器^[14], 用于印刷的水性油墨颜料以两种状态存在: 状态 A 为一种无色且热稳定性物质; 状态 B 为一种蓝色且亚稳态物质。在紫外线照射后, 油墨中的颜料主要以状态 B 的形式出现, 因此颜色会由无色变为蓝色。而在暗的环境下, 状态 B 会以一定的速率慢慢向状态 A 转换, 该转换过程依赖于温度的变化(参看图 2)。因此, 可以根据该指示器颜色变化来判断产品经历的时间温度历程。

除以上已经得到广泛的商业化应用的 TTI 外, 研究人员也一直在进行其它新型 TTI 的开发研究。Vaikousi 等人根据沙克乳杆菌(*Lactobacillus. sakei*)的生长与代谢特点开发了一种用于冷链食品品质监控的时间温度指示器^[15], 其原理是食品中微生物的增长与代谢所导致的 pH 值的降低会引发化学染色指示剂发生由红到黄的不可逆转变, 因此, 通过监测指示剂颜色的改变, 可以间接地推断出食品内部的微生物腐败情况, 从而为消费者提供有关食品安全的信息。Wanihsuksombat 等人根据乳酸扩散与时间的依赖关系研制了一种时间温度指示剂, 通过监测乳酸扩散后化学染色指示剂的颜色变化(逐渐由绿变红)记录产品温度的变动情况^[16]。Galagan 等人报道了一种新型的通过利用变色油墨来作为时间温度指示器, 该油墨会

随着时间的延长而逐渐变为无色。这种指示器中含有的一种米黄色的蒽醌类衍生物(*Sodium anthraquinone-sulfonate*)可以分解成深红色的带色微粒, 这种微粒会与氧气反应而使颜色逐渐由深红色变回米黄色。将该衍生物与水溶性粘合剂结合制成变色油墨后, 通过以印刷或涂层的方式可轻易地置于食品包装袋或包装容器上, 具有很强的便捷特性^[17]。

近年来具有不同外形的金属纳米晶体的化学合成进展迅速, 金属纳米晶体的外观形状通常会呈现不稳定状态, 因为晶体的外形总是向具有更小的表面自由能的形态变化。而这种形态的变化会导致该晶体溶液的颜色也会随之发生变化。Zeng 等利用银纳米晶体的温度与时间的响应性, 研发了一种时间温度指示器^[18]。通过选择具有三角外形的银纳米晶体, 该三角形的晶体会自发的向具有较低自由能的相对圆滑的外形转变, 并最终转变为近似圆形的晶体(见图 3)。该类指示器可用于产品运输与仓储过程中的温度记录以及食品新鲜度指示剂。

4. TTI 存在的问题及展望

理想的 TTI 要求通过预测产品可能的质量恶化情况来实时调整产品的残余货架期。尽管 TTI 已有一些商业化产品问世, 但距离人们的实际期望还有较大差距。首先, TTI 对于温度的测量往往是产品的表面温度而非产品的实际温度, 这是 TTI 存在的一个主要问题^[19]。温度计量的误差为我们准确评估或预测产品的货架寿命带来了难度。其次, 目前用 TTI 来预测产品的货架寿命主要以 Arrhenius 方程建立数学模型的方式, 该模型的适用性和普遍性还有待进一步检验。因此, 寻求、优化或建立新的数学模型或响应动力学模型是一个研究重点。此外, 由于产品的货架寿命往往受运输与储藏过程中多种不利因素(如: 温度、湿度、气体成分等的变化)的影响, 单纯依靠温度的计量或

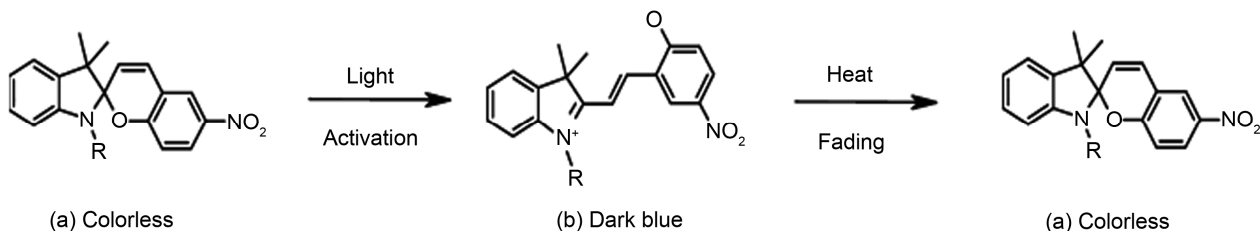


Figure 2. Interconversion between (a) and (b) of OnVu™ indicator
图 2. OnVu 指示器(a)与(b)的相互转化

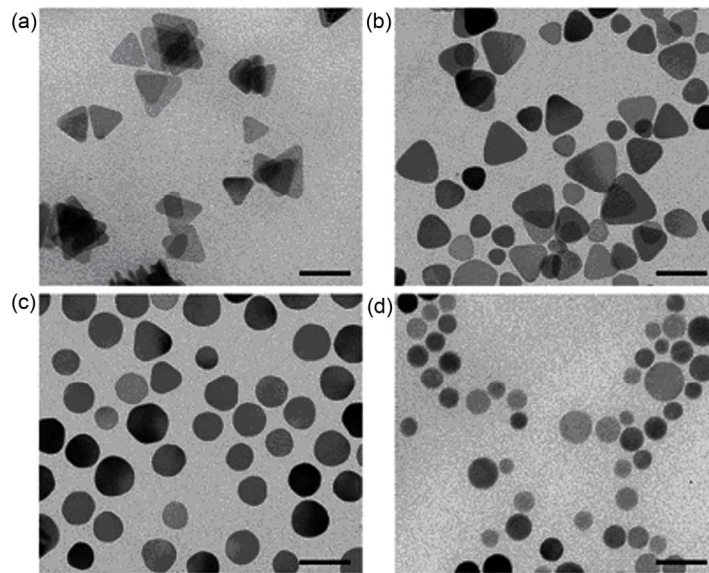


Figure 3. Changes of crystal boundary at different time
图 3. 不同时间段晶体外形变化

记录来间接推断产品的品质信息还具有一定的局限性。因此, 如何通过将其它因素的影响有机地结合在一起, 对于预测产品内部的真实品质将具有重要意义。

与传统的食品包装相比, TTI 与食品包装的结合这一新型的智能包装形式通过视觉变化的方式提醒消费者产品可能遭受的温度变化情况, 从而为消费者判断食品质量、选用更安全的食品提供了一个重要的途径。随着消费者对食品安全与品质的不断追求, TTI 在食品包装上的应用也将大放异彩。目前 TTI 的应用领域除食品包装外, 在医药产品(疫苗、血清)、烟草、化妆品和电子产品等其它领域也已开始展露锋芒。我们有理由相信不久的将来, 以 TTI 为代表的智能包装方式也必将通过科技的创新与进步, 不断地满足人们对于品质与安全的更高要求。

参考文献 (References)

[1] H. Vaikousi, C. G. Biliaderis and K. P. Koutsoumanis. Applicability of a microbial Time Temperature Indicator (TTI) for monitoring spoilage of modified atmosphere packed minced meat. *International Journal of Food Microbiology*, 2009, 133(3): 272-278.

[2] M. Ellouze, J. C. Augustin. Applicability of biological time temperature integrators as quality and safety indicators for meat products. *International Journal of Food Microbiology*, 2010, 138 (1-2): 119-129.

[3] C. Wanihsuksombat, V. Hongtrakul and P. Suppakul. Development and characterization of a prototype of a lactic acid-based time-temperature indicator for monitoring food product quality.

Journal of Food Engineering, 2010, 100(3): 427-434.

[4] P. S. Taoukis, T. P. Labuza. Time-Temperature Indicators (TTIs). In: R. Ahvenainen, Ed., *Novel Food Packaging Techniques*, Cambridge: Woodhead Publishing Ltd., 2003: 103-126.

[5] P. S. Taoukis, T. P. Labuza. Applicability of time temperature indicators as shelf life monitors of food products. *Journal of Food Science*, 1989, 54: 7832-7888.

[6] P. S. Taouki, B. Fu and T. P. Labuza. Time temperature indicators. *Food Technology*, 1991, 45(10): 70-82.

[7] 吕志业, 卢立新. 碱性脂肪酶时间温度指示器变色效应的研究[J], *包装工程*, 2009, 37: 8-10.

[8] 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: 142-146.

[9] 吴秋明. 应用酶开发货架寿命指示体系的研究[D]. 浙江大学, 2005.

[10] 杨富丽. 心理旋转可训练性的眼动研究[D]. 南京师范大学, 2008.

[11] Y. Sun, H. W. Cai, L. M. Zheng, et al. Development and characterization of a new amylase type time-temperature indicator. *Food Control*, 2008, 19(3): 315-319.

[12] M. Nuin, B. Alfaro, Z. Cruzet, et al. Modelling Spoilage of fresh turbot and evaluation of a Time-Temperature Integrator (TTI) label under fluctuating temperature. *International Journal of Food Microbiology*, 2008, 127(3): 193-199.

[13] J. P. Kerry, M. N. O'Grady and S. A. Hogan. Past, current and potential utilisation of active and intelligent packaging systems for meat and muscle-based products: A review. *Meat Science*, 2006, 74: 113-130.

[14] T. J. Kreyenschmid, H. Christiansen, A. Hübner, V. Raab and B. Petersen. A novel photochromic time-temperature indicator to support cold chain management. *International Journal of Food Science & Technology*, 2010, 45(7): 208-215.

[15] H. Vaikousi, C. G. Biliaderis and K. P. Koutsoumanis. Development of a microbial time/temperature indicator prototype for monitoring the microbiological quality of chilled foods. *Applied Environmental Microbiology*, 2008, 74(10): 3242-3250.

[16] C. Wanihsuksombat, V. Hongtrakul and P. Suppakul. Development and characterization of a prototype of a lactic acid-based time-temperature indicator for monitoring food product quality. *Journal of Food Engineering*, 2010, 100: 427-434.

[17] Y. Galagan, W. F. Su. Fadable ink for time-temperature control of food freshness: Novel new time-temperature indicator. *Food*

时间温度指示器(TTIs)在食品包装中的应用研究现状

- Research International, 2008, 41(6): 653-657.
- [18] J. Zeng, S. Roberts and Y. Xia. Nanocrystal-based time-temperature indicators. *Chemistry—A European Journal*, 2010, 16(42): 12559-12563.
- [19] R. Ahvenainen, E. Hurme. Active and smart packaging for meeting consumer demands for quality and safety. *Food Additives & Contaminants*, 1997, 14(6-7): 753-763.