

面向冷链物流农产品品质感知的 TTI 动态校准方法

张虎¹ 张小栓^{1,2} 孙格格¹ 傅泽田^{1,2} 马常阳³

(1. 中国农业大学工学院, 北京 100083; 2. 中国农业大学食品质量与安全北京实验室, 北京 100083;
3. 河南大学药学院, 开封 475004)

摘要: 时间-温度指示器 (TTI) 是一种可以跟踪冷链物流温度历程的智能装置, 可以指示相应的农产品品质。但现有的 TTI 匹配条件在一定程度上限制了 TTI 的应用范围, 即使 TTI 满足了传统匹配条件的要求, 但应用效果也会受到农产品采收品质波动的影响。通过使用反应动力学方程和等量线方法, 在原有的匹配过程中引入了 TTI 的校准过程, 并借此推导 TTI 匹配所需的基本条件, 以及校准过程所需的参数。结果表明, TTI 匹配性判断所需的基本条件仅为农产品品质与 TTI 的反应活化能相等, 或两者等量线存在比例关系。在此前提下, 利用公式推导或等量线的绘制过程, 可以求得静态校准和动态校准时所需的相关参数, 经过校准后的 TTI 即可与对应的食品完成匹配。校准过程的引入可以显著扩大 TTI 的适用范围。除此之外, 动态校准模型还可以缩小处于变化中的 TTI 和农产品对应品质之间的差值, 提高 TTI 指示货架期的精确性。最后, 通过使用两种酶型 TTI、两种不同激活条件的化学型 TTI 和玫瑰香葡萄进行验证实验, 实验结果证明经过合理校正之后 TTI 的等量线普遍与玫瑰香葡萄的品质等量线更接近, 对其指示效果精准。

关键词: 农产品; 品质; 冷链物流; 时间-温度指示器; 动态校准

中图分类号: TS201.1; TS205 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2017)02-0314-08

Dynamic Calibration Method for Time Temperature Indicator Towards Quality of Agricultural Produce under Cold Chain

ZHANG Hu¹ ZHANG Xiaoshuan^{1,2} SUN Gege¹ FU Zetian^{1,2} MA Changyang³

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

2. Food Quality and Safety Laboratory in Beijing, China Agricultural University, Beijing 100083, China

3. Pharmaceutical College, Henan University, Kaifeng 475004, China)

Abstract: Time temperature indicator (TTI) is an intelligent tool to monitor and record directly the time-temperature history of cold chain and indicate quality of corresponding agriculture produce. Because of the restriction of classic matching condition, TTI has not been widely used in a wide variety of agricultural produces. Even when the TTI satisfies the conditions, the reliability of application is significantly affected by the unstable primary quality of agricultural produces. The application of TTI is expanded through adjusting its parameters, and determining the requirements for matching with agricultural produces and the calibration procedure of TTI. The result deduced through the reaction kinetics equations and contour diagram indicated that the only matching condition was activation energy of TTI should equal to the parameter of agricultural produce, or there existed a proportional relationship between the contour lines of the two products. Besides, an adjusting process of TTI should be used with the new matching condition together. Considering a change of the state of TTI and agricultural produces, the calibration process was divided into two parts; first was the static model with the two produces' state which were static, and the second was the dynamic model with both of the two produces were in constant change. It provided corresponding theory and methods by using the Arrhenius equations and contour diagram for the two calibration process respectively. These calibration methods can expand the application of TTI and improve

收稿日期: 2016-10-09 修回日期: 2016-12-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(31371538)和教育部新世纪优秀人才项目(NCET-11-0491)

作者简介: 张虎(1982—), 男, 博士生, 主要从事农产品冷链物流与质量追溯研究, E-mail: zhanghu@cau.edu.cn

通信作者: 马常阳(1988—), 男, 副教授, 主要从事食品品质监控和冷链物流管理研究, E-mail: macaya1024@sina.com

the precision and reliability of monitoring the quality of agricultural produces. Finally, the validity and reliability of the calibration theory were illustrated with an example by using two types of enzymatic TTIs, two types of chemical TTIs and Muscat grape.

Key words: agricultural produce; quality; cold chain; time temperature indicator; dynamic calibration method

引言

冷链物流对保障食品安全和保证食品质量有显著作用,其中温度控制是冷链物流过程中的关键因素^[1],与农产品货架期密切相关^[2],有效跟踪冷链过程中时间和温度是预测货架期的关键信息^[3-4]。时间-温度指示器(Time temperature indicator, TTI)是一种智能简便的温度感知装置,它可以记录所经历的温度历程^[5-6],并通过进度条、颜色变化、数显等直观的视觉效果反映出来,既可以用于标识环境的温度变化历程,指示与TTI匹配的农产品关键品质指标的状态,也可以借助品质指标评价某一农产品冷链物流的稳定性^[5,7]。现有很多研究证明TTI在监控农产品品质和预测冷链稳定性方面效果显著^[8-10]。研发一种反应稳定、指示精确的TTI,研究成本巨大,而对于一种TTI,使用现有的匹配办法得到的匹配对象又往往十分局限,只适用于具有某一固定的初始状态,且经过任意合理变温过程后货架期与TTI到达反应终点时间保持一致的农产品品质。如果能更充分地利用TTI这一产品,扩大其使用范围,可以更好地实现人们对冷链物流中农产品品质的监控和对安全的保证。

目前最为常用的TTI匹配方法为静态模式下的参数模型,即对静止的农产品和TTI的状态和反应过程进行耦合^[11]。由于农产品品质的关键指标和TTI的感官指标均符合Arrhenius反应动力学模型,所以通过二者动力学参数的耦合,若对应参数越接近,TTI的指示效果越可靠。但由于参数模型的构建需要经过多重拟合,拟合的最终结果与真实检测结果之间会有明显的差异,为了改善这一差异,马常阳等^[12]在KWOLEK等^[13]研究的基础上提出了一种较为直观的TTI匹配方法,借助时间温度坐标和品质等量线,简化了对于符合动力学模型规律的TTI与农产品的匹配过程。但两种方法用于保证匹配效果均有较强的前提条件,即要求农产品货架期和TTI的反应时间相等,且农产品和TTI对应的反应活化能相等,或保证农产品货架期等量线与TTI等量线相吻合,这显然大大缩小了一个成熟、稳定的TTI产品的适用范围。

即使静态模式下的农产品和TTI的特性已经满

足了匹配条件,但层次不齐的农产品采收品质状态^[14-15]往往无法满足与TTI设计所要求品质的匹配。若此时农产品已经成熟,TTI或已经激活,二者还会随既定的供应环境而不断变化,那么为了实现匹配的要求,就必须动态的考虑TTI和农产品的变化过程。这就要求给与TTI一定的调整温度和时间,使得TTI和农产品从不匹配的状态,以不同的速率同时达到对应的状态,完成匹配过程。如果可以确定这个时间和温度就可以将TTI的匹配过程变得更加灵活,匹配范围也会大大增加。但由于目前常用的TTI匹配过程对条件的苛刻要求,所以在理论上不需要进行校准,除了文献[16]以外,很少有关于农产品品质动态变化过程中TTI校准过程的研究。

本文将利用动力学参数模型和等量线模型,确保通过调整TTI的激活时间或反应速率实现与农产品的匹配,并推导在校准TTI的过程中所需的温度和时间参数的计算过程,以便于TTI的应用。同时,本文将利用4种TTI和鲜食葡萄的匹配过程对校准方法的结果进行验证和评价。

1 TTI匹配条件的确定

由前人研究结果可知,农产品品质参数变化一般遵循零级($n=0$)或一级($n=1$)的动力学方程^[17-18],且反应速率较好地符合Arrhenius方程^[19],即

$$g(Q) = -k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} t \quad (1)$$

与之类似,TTI的响应函数 $f(E)$ 的变化过程也较好地遵循Arrhenius方程^[5],即

$$f(E) = k'_0 e^{-\frac{E'_a}{RT}} t \quad (2)$$

其中 $g(Q) = \begin{cases} Q_{i2} - Q_{i1} & (\text{符合零级}) \\ \ln Q_{i2} - \ln Q_{i1} & (\text{符合一级}) \end{cases}$

式中 $g(Q)$ ——农产品品质方程

$f(E)$ ——TTI的响应方程

k_0, k'_0 ——农产品和TTI动力学模型的指前因子

E_a, E'_a ——农产品和TTI动力学反应活化能

R ——通用气体常数,为 $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$

T ——反应绝对温度

t ——时间

Q_{t_1} 、 Q_{t_2} ——农产品在 t_1 和 t_2 时的货架期

为了保证 TTI 可以指示农产品的货架期,就要保证农产品和 TTI 在经过相同的温度过程后,同时到达货架期终点和反应终点,即

$$t = \frac{g(Q)}{k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} = \frac{f(E)}{k'_0 \exp\left(-\frac{E'_a}{RT}\right)} \quad (3)$$

为了满足式(3)的要求,就需要确保 TTI 的反应时间和反应活化能与农产品的货架期和反应活化能相等。

现假设,如果 TTI 与农产品的货架期并不相近,但可通过校准 TTI 的启动时间或反应速率实现农产品某一供应过程后期对农产品货架期的指示作用。从调整方向上看,校准过程可以包括 2 种情况:

(1) TTI 的反应时间小于农产品货架期,此时可以延迟 TTI 的时间或降低 TTI 的反应速率来完成与农产品的匹配,即在农产品品质到达适宜的程度时激活 TTI。

(2) TTI 的反应时间大于农产品货架期,可以提前激活 TTI 或加速 TTI 的反应过程,使 TTI 的反应过程到达适宜程度时与对应农产品品质进行匹配。

根据 2 种情况,式(3)可以分别转换为

$$\frac{g(Q)_{M-E}}{k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} = \frac{f(E)_{S-E}}{k'_0 \exp\left(-\frac{E'_a}{RT}\right)} \quad (4)$$

$$\frac{f(E)_{M-E}}{k'_0 \exp\left(-\frac{E'_a}{RT}\right)} = \frac{g(Q)_{S-E}}{k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (5)$$

式中 $g(Q)_{S-E}$ ——农产品的初始品质到货架期终点品质构成的品质方程

$f(E)_{S-E}$ ——TTI 的初始状态到反应终点状态构成的响应方程

$g(Q)_{M-E}$ ——在第 1 种情况下 TTI 激活时对应的农产品品质到货架期终点品质所构成的品质方程

$f(E)_{M-E}$ ——在第 2 种情况下农产品初始品质对应的 TTI 状态到反应终点时的状态所构成的响应方程

对于特定的农产品和 TTI,其对应的品质参数是确定的,根据动力学方程,可以实现在不同状态下的农产品品质方程或 TTI 的响应方程之间的比例关系,即

$$\begin{cases} g(Q)_{S-E} = \alpha g(Q)_{M-E} \\ f(E)_{S-E} = \alpha' f(E)_{M-E} \end{cases} \quad (6)$$

式中 α 、 α' ——对应比值

将式(6)分别结合式(4)和式(5),推导得

$$\frac{g(Q)_{S-E}}{k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} = \alpha \frac{g(Q)_{M-E}}{k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} = \alpha \frac{f(E)_{S-E}}{k'_0 \exp\left(-\frac{E'_a}{RT}\right)} \quad (7)$$

$$\frac{f(E)_{S-E}}{k'_0 \exp\left(-\frac{E'_a}{RT}\right)} = \alpha' \frac{f(E)_{M-E}}{k'_0 \exp\left(-\frac{E'_a}{RT}\right)} = \alpha' \frac{g(Q)_{S-E}}{k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (8)$$

由式(7)和式(8)可知,无论第 1 种情况还是第 2 种情况,总是存在一个系数 β ,可以满足

$$\ln t = \ln\left(\frac{g(Q)_{S-E}}{k_0}\right) + \frac{E_a}{RT} = \ln\left(\beta \frac{f(E)_{S-E}}{k'_0}\right) + \frac{E'_a}{RT} \quad (9)$$

由式(9)的等量关系可知,满足 TTI 和农产品的匹配的条件是:两者反应动力学方程的反应活化能相同,而农产品品质函数和指前因子与 TTI 响应函数和指前因子的差异可以通过系数 β 满足。这一结果减少了以往的 TTI 匹配条件在时间方面的要求,大大增加了 TTI 的适用范围。

式(9)可以进一步简化为

$$t_{\text{food}} = t(T, k_0) = \beta t_{\text{TTI}} = \beta t(T, k'_0) \quad (10)$$

由此看出,转换到等量线模型上的 TTI 匹配条件是,农产品货架期终点的等量线方程与 TTI 反应终点的等量线方程呈任一比例,即农产品的等量线与 TTI 的等量线两者之间有呈比例的相似性,具体如图 1 所示。

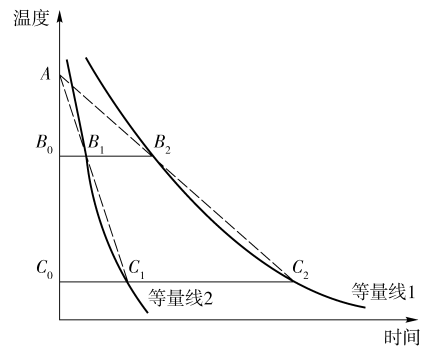


图 1 TTI 与农产品等量线图示

Fig. 1 Contour diagram of agricultural produce and TTI

在新匹配条件下,TTI 反应时间和农产品货架期可以不等,所以如果要完成 TTI 的匹配就必须设计一个 TTI 校准过程,将 TTI 反应时间和农产品货架期之间的时间差消除。根据 TTI 特性和食品品质的变化情况,本文将校准过程分成静态校准过程和动态校准过程,二者具体的特点如表 1 所示。

本文对 2 种校准过程的具体方法进行探讨。考虑到农产品非冷链供应过程的温度变化较为复杂,产品品质会随环境变得不可预测,无法确定 TTI 的校准终点,也无法进行 TTI 校准;另外,对于温度已

表 1 静态校准过程和动态校准过程的特点

Tab.1 Characters of static calibration and dynamic calibration methods

	静态校准	动态校准
食品品质	相对固定	不断变化
TTI 状态	初始状态	自初始状态不断变化
求解参数	某固定温度下的 TTI 和农产品时间差	TTI 处理温度、校准时间
校准过程	使 TTI 在某一温度下达到某一固定农产品品质对应的状态	在处理温度下的 TTI 与正常供应过程中的食品经过某一时间同时达到匹配状态

知但变化较为剧烈的冷链供应环节,温度的变化会增加品质变化预测的复杂程度和结果的不稳定性,校准效果也会相应降低。所以,TTI 的校准过程最好在农产品冷链中温度已知,且为恒温过程的某一供应阶段开展。

2 TTI 静态校准方法

2.1 反应动力学方程法

由第 1 节的推理过程可知,当可以通过调整 TTI 的激活时间以达到与农产品的匹配,那么调整的时间就是农产品货架期和 TTI 响应时间在某一特定温度下的差值,即

$$\Delta t = \left| \frac{g(Q)}{k_0} - \frac{f(E)}{k'_0} \right| \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (11)$$

式中 Δt —— T 温度下,TTI 需要调整激活的时间差

第 1 种情况:当 TTI 的反应时间小于农产品货架期,可以在 T 温度下延迟 Δt 时间激活 TTI,即可保证剩余的农产品品质与 TTI 的状态契合。

第 2 种情况:在 T 温度下提前 Δt 时间激活,使 Δt 后得到的 TTI 状态与农产品品质匹配。

而当 Δt 为零时,即满足传统的 TTI 匹配条件,于农产品采收时激活 TTI。

2.2 等量线图示法

由式(10)可知,TTI 的时间和温度之间有很强的函数关系,所以激活调整时间也可以用等量线法直观地进行描述。

在图 2 中,等量线 1 和等量线 2 为农产品或 TTI 的等量线,二者等量线之间存在比例关系。可将等量线 2 及其起始位点(纵坐标轴)右移,使等量线 2 与等量线 1 重合,那么起始位点移动后形成等量线 3。从等量线 3 后,农产品和 TTI 便可达到匹配的要求,保证了农产品货架期和 TTI 反应时间的一致,那么之前的时间(等量线 3 上各点横坐标)即为对应温度下的调整时间。例如: Δt 为温度 B 下的 $B_0B'_0$,或在温度 C 下的 $C_0C'_0$ 。经过等量转换可以发现,在不绘制等量线 3 的前提下,可求得 Δt 也为温度 B_0

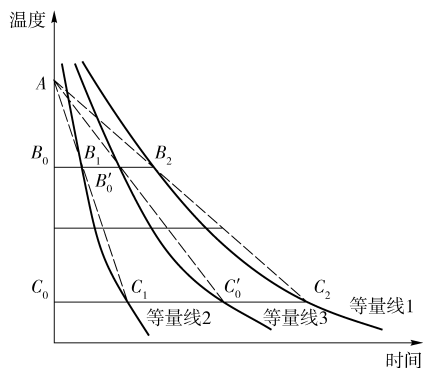


图 2 等量线法 TTI 调整时间计算的图示

Fig.2 Adjusting time between TTI and agricultural produce in static calibration method

下的 B_1B_2 ,或在温度 C_0 下的 C_1C_2 。由此可知, Δt 可以直接通过测量或借助等量线回归方程计算而得到。

通过比较反应动力学方程法和等量线图示法,可以发现,等量线图示方法更为直观和简便,同时省去了动力学的多重拟合,结果更接近于实际情况。

3 TTI 动态校准方法

尽管通过静态模式下的 TTI 校准已经可以满足对调整时间的计算,但不可避免会出现农产品品质与设计品质之间的差异。但此时农产品已经产生成型,TTI 或已经激活,且品质还会随既定的供应环境而不断变化,那么为了实现匹配的要求,就必须同时考虑 TTI 和农产品的变化过程。这就要求给与 TTI 一定的调整温度和时间,使得 TTI 和农产品从不匹配的状态,以不同速率同时达到对应的状态,完成校准过程。一般当农产品品质指标低于与 TTI 匹配的对应状态,可以将 TTI 放置于比供应环境温度更高的环境下,加速 TTI 的反应过程,使其在一定时间内达到与正常供应环境中的农产品品质相对应的匹配状态;如果情况相反,则可以通过将 TTI 放置于较低温度下,以较农产品更慢的速度进行反应以达到匹配要求。

3.1 反应动力学方法确定校准条件

要满足校准后的 TTI 和农产品达到品质契合状态,两者的反应动力学方程必须满足 2 个时间条件:① TTI 从初始状态在调整温度下到达匹配状态所需的调整时间与正常供应环境中的农产品从初始状态到达匹配状态的时间相同。② TTI 和农产品在相同环境中从校准过程结束后到达各自反应终点的时间相同,具体为:

校准过程

$$t_{s-m} = \frac{g(Q)_{s-m}}{k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} = \frac{f(E)_{s-m}}{k'_0 \exp\left(-\frac{E'_a}{RT'}\right)} \quad (12)$$

指示过程

$$t_{M-E} = \frac{g(Q)_{M-E}}{k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} = \frac{f(E)_{M-E}}{k'_0 \exp\left(-\frac{E'_a}{RT}\right)} \quad (13)$$

式中 $g(Q)_{S-M}$ ——农产品从初始到校准过程结束时所构成的品质方程

$f(E)_{S-M}$ ——从初始到校准过程结束时所构成的品质方程

t_{S-M} 、 t_{M-E} ——校准所需时间和有效指示时间
一般来说,农产品的供应环境由供应过程所决定,已经确定。如果确定了匹配时间 t_{S-M} (或有效指示时间 t_{M-E}),就可根据式(12)左边的等式得到校准结束时农产品的品质;进而根据式(13),可确定对应的 TTI 状态;然后根据 TTI 初始状态和校准结束时的状态,以及对应的校准所需时间,借助式(12)右边的等式可以求得 TTI 在校准过程中需要的处理温度(T')和校准时间之间的函数关系,保证 TTI 在 T' 温度下经过 t_{S-M} 后的状态与农产品在实际物流温度下经过相同时间得到的品质达到匹配(式(3)和式(13))要求。当得到校准时间或校准温

度中任意一个参数,可通过函数关系计算得到另外一个,进而确定校准过程的时间和温度。由于农产品品质有零级或一级反应动力学之分,很多 TTI 的响应方程不尽相同,所以由反应动力学推导而来的调整温度和匹配时间之间的函数有多种表现形式,且结构复杂,在此不作详细推导。

3.2 等量线方法确定校准条件

由反应动力学的推理可知,在实际校准过程中,式(12)和式(13)最终反映的是校准所需时间和处理温度的关系,形成的校准过程是一个温度和时间协调工作的结果,即处理温度与匹配时间互为函数。因此,在时间温度坐标图中,也可以描述出二者之间的相应关系。

3.2.1 利用等量线法确定第1种情况校准参数

图3a和图3b分别为已知处理温度计算校准时间和已知校准时间计算处理温度的过程。对应温度下,农产品的货架期为 C_1C_2 ,而 TTI 的反应时间为 C_0C_2 。在校准过程中,将 TTI 放置于某设定温度下一定的时间,TTI 的反应进度与农产品的品质变化达到匹配状态。

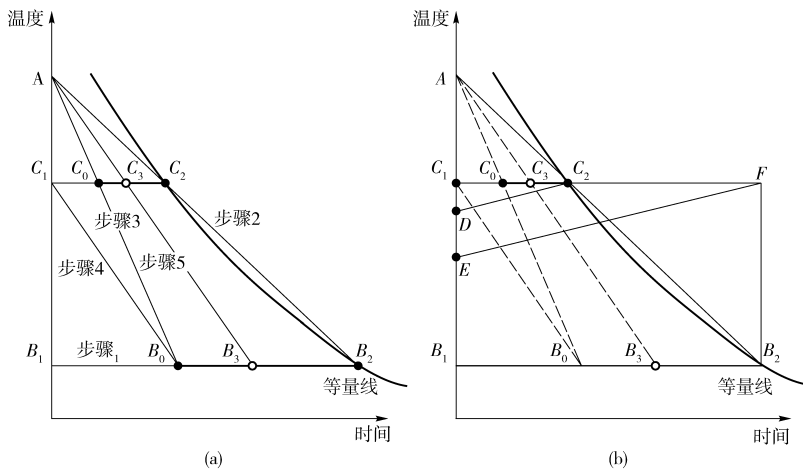


图3 基于等量线的动态校准参数确定方法——第1种情况

Fig.3 Determination method of parameters under the first situation by using contour diagram in dynamic calibration method

(1) 已知处理温度,确定校准时间

假设:已知校准过程中调整 TTI 的环境温度为 B ,计算所需的校准时间。

①确定用于调整 TTI 的温度 B ,并作出温度 B 的参考线,交等量线于 B_2 。②连接 B_2C_2 并延长交纵坐标于 A 。③连接 AC_0 (或其延长线)交温度 B 参考线,得到 B_0 点。④连接 C_1B_0 。⑤向右平行移动使其延长线交 A 点,同时交 B_0B_2 于 B_3 ,交 C_0C_2 于 C_3 。由于 C_0C_3 和 B_0B_3 、 C_1B_0 和 C_3B_3 互为平行线,所以 B_0B_3 和 C_1C_3 相等。

通过前人的研究可以证明处于 B_3 状态下的 TTI 或者农产品与处于 C_3 状态下的 TTI 或农产品是满

足匹配条件的要求。农产品在温度 C 下从 C_1 到达 C_3 ,而 TTI 在温度 B 下从 B_0 到达 B_3 ,可以保证 TTI 和农产品在不同温度下分别从各自初始状态同时到达 C_3 状态,即完成农产品与 TTI 的匹配过程。由此得到的校准时间即为 B_0B_3 或 C_1C_3 ,此时处理温度为设定温度 B 。

(2) 已知校准时间,计算处理温度

假设:已知校准过程的校准所需时间 C_1C_3 ,计算调整 TTI 所需的温度。

以 C_1 为端点, C_0C_3 和 C_1C_3 为长度,分别确定 D 和 E ;连接 DC_2 ,并以 E 为端点作 DC_2 的平行线,交 C_0C_2 的延长线于 F ;以 F 点作垂直参考线,交等量线

于 B_i 。

由图 3a 可知, $\Delta AC_1C_2 \approx \Delta AB_1B_2$, $\Delta AC_1C_0 \approx \Delta AB_1B_0$, $\Delta AC_0C_3 \approx \Delta AB_0B_3$, 且 $B_0B_3 = C_1C_3$, 根据相似转换可知 $C_1C_2/B_1B_2 = C_0C_3/C_1C_3$; 由图 3b 作图过程可知, $\Delta C_1DC_2 \approx \Delta C_1EF$, 且 $C_1D = C_0C_3$ 和 $C_1E = C_1C_3$, 所以 $C_1C_2/C_1F = C_1D/C_1E = C_0C_3/C_1C_3$; 由此可知, $B_1B_2 = C_1F$, 即由 F 点作垂直参考线, 交等量线的点 B_i 即为 B_2 , 所对应的纵坐标值即为 TTI 的处理温度。

3.2.2 利用等量线法确定第 2 种情况校准参数

与图 3 类似, 图 4a 和图 4b 分别为已知处理温

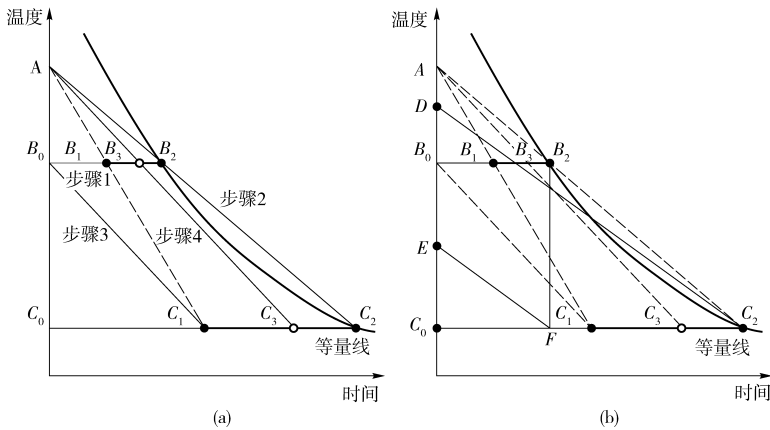


图 4 基于等量线的动态校准参数确定方法——第 2 种情况

Fig. 4 Determination method of parameters under the second situation by using contour diagram in dynamic calibration method

由图 4a 可知, $\Delta AC_0C_2 \approx \Delta AB_0B_2$, $\Delta AC_0C_3 \approx \Delta AB_0B_3$, 且 $B_0B_3 = C_1C_3$, 所以 $C_0C_2/B_0B_2 = C_0C_3/C_1C_3$; 由右图作图过程可知, $\Delta C_0DC_2 \approx \Delta C_0EF$, 且 $C_1D = C_0C_3$ 和 $C_1E = C_1C_3$, 所以 $C_0C_2/C_0F = C_0D/C_0E = C_0C_3/C_1C_3$; 由此可知, $B_0B_2 = C_0F$, 即由 F 点作垂直参考线, 交等量线的点 B_i 即为 B_2 , 所对应的纵坐标值即为 TTI 的处理温度。

通过借助等量线和尺规作图, 可以快速直观地得到动态下 TTI 校准过程所需的校准时间和处理温度, 更便于 TTI 的应用。

在本节对反应动力学方程法和等量线图示法进行比较, 也能得到类似于上节的结论。尽管本节没有列出反应动力学方程法处理温度和校准时间的关系方程, 但从建立 TTI 和农产品的反应动力学模型, 再进行式 (12) 和式 (13) 的联合推导, 最终呈现的结果也会十分复杂。相较而言, 等量线方法显得更为直观和简便。

4 验证过程及结果讨论

4.1 验证实验设计

为了对校准过程的可靠性进行验证, 本文采用 I-Point 公司生产的两个酶型 TTI (Vitsab M25-2

度计算校准时间和已知校准时间计算处理温度的具体操作图形。对应温度下, 食品的货架期为 C_1C_2 , 而 TTI 的反应时间为 C_0C_2 , 由此计算处理温度与校准时间之间的联系。

(1) 已知处理温度, 计算校准时间

该过程与图 3a 的操作过程基本类似, 唯一不同之处在于进行步骤 1 操作时, B_0 已经得到, 无需原步骤中的步骤 3 即可完成运算过程。处理温度与校准时间之间的关系也与图 3a 的描述相同。

(2) 已知校准时间, 计算处理温度

该操作过程与图 3b 的操作过程完全一致。

和 Vitsab C25-4)、BASF 公司生产的可定量激活的化学型 OnVu 时间温度指示器分别与玫瑰香葡萄的硬度进行匹配。在实验过程中, 可将酶型 TTI 的观测点进行挤压, 使底物和酶溶液混合进行激活过程, 对于 OnVu 型 TTI, 可分别使用紫外光定量激活 2 s 和 4 s (分别标记为 OnVu(2 s) 和 OnVu(4 s)) 进行激活使用。将保鲜袋包装的玫瑰香葡萄和激活的 4 种 TTI 放置于 0、5、10、15、20、25、30℃ (冷链所跨越的温度范围^[20]) 的恒温箱中, 分别统计 5 种产品在不同温度下到达反应终点的时间。然后借助基于等量线的 TTI 匹配性方法和动力学参数开展校准匹配性的验证, 验证原理如下:

在以往对于 TTI 匹配基础上, 首先根据式 (10) 确定校准过程的转换系数 β , 即在不同温度 (T_i) 下每种 TTI 的反应时间与农产品货架期之间的比例关系, 并根据每种 TTI 在不同温度 (T_i) 的原反应时间 $t_{S-E(T_i)}$ 和平均比例推导出经过校准之后的反应时间 $t_{M-E(T_i)}$ 为

$$t_{M-E(T_i)} = t_{S-E(T_i)}\beta \quad (14)$$

然后对比较准后 TTI 和农产品货架期构成的等量线之间的偏差, 确定二者存在的差异。为了更精确地计算两等量线之间的差距, 可以选择判定两等

量线差距的不同方程进行运算,偏差为

$$\Delta = \sum_{i=1}^n \left(\frac{t_{M-E(T_i)} - t_{AP(T_i)}}{t_{AP(T_i)}} \right)^2 / n \quad (15)$$

式中 $t_{AP(T_i)}$ —— T_i 温度下的农产品货架期

根据偏差进行求导即可得到每种 TTI 最佳的 β 。

$$\frac{\partial \left[\sum_{i=1}^n \left(\frac{\beta t_{S-E(T_i)} - t_{AP(T_i)}}{t_{AP(T_i)}} \right)^2 \right]}{\partial \beta} = 0 \quad (16)$$

4.2 验证结果及分析

经验证实验得到玫瑰香葡萄硬度品质的货架期和 4 种 TTI 反应时间,如图 5 所示。

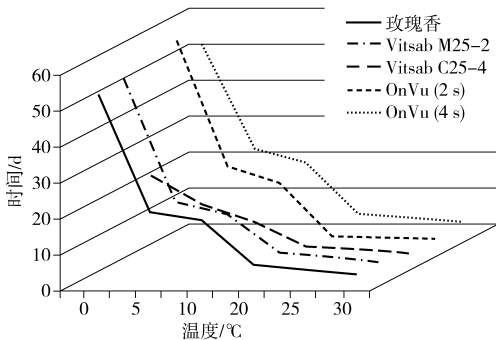


图 5 玫瑰香葡萄硬度货架期和 TTI 反应终点所需时间曲线

Fig.5 Reaction time curves of TTI and shelf life of Muscat grape's hardness

通过式(16)及实验数据,计算不同 TTI 的校准系数,本文中 4 种 TTI 为匹配玫瑰香葡萄的硬度品质而确定的 β 如表 2 所示。

表 2 针对于玫瑰香葡萄硬度品质的 4 个 TTI 的 β 值
Tab.2 β of four TTIs face to hardness of Muscat grape

TTI 类别	Vitsab	Vitsab	OnVu	OnVu
	M25-2	C25-4	($t=2$ s)	($t=4$ s)
β	1.070	1.729	1.159	1.009

由表 2 可知,4 种 TTI 的 β 值均高于 1,即玫瑰香葡萄的硬度品质货架期稍高于 TTI 的反应时间,此时考虑延迟激活 TTI 或降低 TTI 反应速率。通过 β 可以对校准后 TTI 的反应时间进行计算,结合式(15)比较其与玫瑰香葡萄的硬度品质货架期之间的差异,结果如表 3 所示。

表 3 4 种 TTI 与玫瑰香葡萄的相对偏差

Tab.3 Difference of reaction time between four TTIs and Muscat grape

TTI 类别	Vitsab	Vitsab	OnVu	OnVu
	M25-2	C25-4	($t=2$ s)	($t=4$ s)
原偏差	0.009 2	0.209 0	0.127 6	0.010 2
校准偏差	0.004 9	0.038 1	0.110 9	0.010 1

由表 3 内原偏差与校准后的偏差相比,校准过程会显著的缩小偏差。结合等量线评价 TTI 匹配性的方法可知,使用式(15)筛选的与玫瑰香硬度品质匹配效果最好的依然是 Vitsab M25-2 酶型 TTI,与前人研究^[12]筛选的结果相同。但不同之处在于,经过校准过程之后得到的 TTI 等量线与玫瑰香葡萄硬度品质等量线更为接近,即校准后的 TTI 对玫瑰香葡萄硬度的预测和指示效果更好。

5 结论

(1)经过 Arrhenius 方程的推导、等量线方法对匹配条件的展示结果可知,只需 TTI 与农产品的反应活化能相同这一条件,或二者等量线方程有比例关系,就可以开展 TTI 与农产品之间的匹配过程。

(2)为了实现新条件下 TTI 的匹配,需要根据 TTI 和农产品的品质变化情况选择静态校准过程和动态校准过程。通过使用 Arrhenius 方程方法和等量线方法,分别给出了不同校准过程所需的参数。当 TTI 反应时间小于农产品货架期可以通过延迟 TTI 的激活时间或降低 TTI 的反应速率来完成与农产品的校准;当 TTI 反应时间大于农产品货架期时可以通过提前激活 TTI 或加速 TTI 的反应过程来完成与农产品的校准。

(3)通过使用反应动力学方程和等量线图示方法对校准过程进行分析,可以发现,使用等量线图示方法确定校准参数的过程省去了较多的运算和推导,更为直观和简便。

(4)通过增加校准过程,减少了对 TTI 反应时间和农产品货架期一致性的要求,将有利于那些已经与 TTI 较好匹配,但实际品质与 TTI 对应品质有差异的农产品,或与已匹配农产品的关键品质指标相同的其他产品上的应用,以及对动态变化的 TTI 和农产品出现不契合状态的调整。这一条件将增加 TTI 的适用范围,提高指示精度。在验证实验中也证实 TTI 的校准过程可以显著地提高 TTI 指示产品品质的精度。

(5)考虑到在校准过程中需对农产品品质进行精准预测,所以 TTI 的校准过程须在冷链物流的恒温阶段开展,否则会无法进行校准参数的计算,或计算复杂,且应用效果误差较大;另外,TTI 的校准过程最好一次完成,防止因调整温度过程中温度波动造成校准终点出现偏差。

参 考 文 献

- 1 LU Lixin, ZHENG Weizhou, LV Zhiye, et al. Development and application of time-temperature indicators used on food during the cold chain logistics[J]. *Packaging Technology and Science*, 2013, 26(Supp.1):80-90.
- 2 陈晓宇,朱志强,张小栓,等.食品货架期预测研究进展与趋势[J/OL].*农业机械学报*, 2015, 46(8):192-199. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20150826&journal_id=jcsam. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2015.08.026.
CHEN Xiaoyu, ZHU Zhiqiang, ZHANG Xiaoshuan, et al. Research progress and trend of food shelf life prediction [J/OL]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2015, 46(8):192-199. (in Chinese)
- 3 LAGUERRE O, HOANG H M, FLICK D. Experimental investigation and modelling in the food cold chain: thermal and quality evolution[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2013, 29(2):87-97.
- 4 TSIRONI T, RONNOW P, GIANNOGLOU M, et al. Developing suitable smart TTI labels to match specific monitoring requirements: the case of *Vibrio* spp. growth during transportation of oysters[J]. *Food Control*, 2017, 73(Part A):51-56.
- 5 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.
- 6 ZHANG X, SUN G, XIAO X, et al. Application of microbial TTIs as smart label for food quality: response mechanism, application and research trends[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2016, 51:12-23.
- 7 MA C, XIAO X, ZHU Z, et al. Contour diagram-based evaluation on logistics stability of table grapes under variable temperature [J]. *Journal of Food Process Engineering*, 2016, 39(4):391-399.
- 8 GIANNOGLOU M, TSIRONI T, GOGOU E, et al. Development of enzymatic time temperature integrators (TTI) as cold chain monitoring systems[C]//*International Conference on Food and Biosystems Engineering*, 2013:511-513.
- 9 王卫,张佳敏,张崑,等.一种新型冷链管理TTI系统的应用[J].*食品与发酵科技*, 2013(2):89-93.
- 10 TSIRONI T, GIANNOGLOU M, PLATAKOU E, et al. Evaluation of time temperature integrators for shelf-life monitoring of frozen seafood under real cold chain conditions[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2016, 10:46-53.
- 11 TAOUKIS K, 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.
- 12 马常阳,傅泽田,姚萌萌,等.时间温度指示器等量线匹配适应性评估方法[J/OL].*农业机械学报*, 2014, 45(7):183-188. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?file_no=20140729&flag=1. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2014.07.029.
MA Changyang, FU Zetian, YAO Mengmeng, et al. Selection method of the time temperature indicator based on the contour lines [J/OL]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2014, 45(7):183-188. (in Chinese)
- 13 KWOLEK W F, BOOKWALTER G N. Predicting storage stability from time temperature data[J]. *Food Technology*, 1971, 25(10):51-63.
- 14 NUNES M C N, EMOND J P, RAUTH M, et al. Environmental conditions encountered during typical consumer retail display affect fruit and vegetable quality and waste[J]. *Postharvest Biology & Technology*, 2009, 51(2):232-241.
- 15 施丽珍,朱泗红.浙江缙云县果蔬生产基地现状与质量监管措施[J].*农业环境与发展*, 2010(6):65-67.
- 16 张小栓,孙格格,肖新清,等.面向农产品冷链物流的时间温度指示器校准方法及装置:中国,105096081A[P]. 2015-11-25.
- 17 LABUZA T P, SHAPERO M. Prediction of nutrient losses[J]. *Journal of Food Processing and Preservation*, 1978, 2(2):91-99.
- 18 LING B, TANG J, KONG F, et al. Kinetics of food quality changes during thermal processing: a review[J]. *Food & Bioprocess Technology*, 2015, 8(2):343-358.
- 19 LABUZA T P. Enthalpy/entropy compensation in food reaction[J]. *Food Technol.*, 1980, 34(2):67-77.
- 20 马常阳.鲜食葡萄物流稳定性评价方法研究[D].北京:中国农业大学,2014.

(上接第326页)

- 20 BRINK L E S, TRAMPER J. Optimization of organic solvent in multiphase biocatalysis [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1985, 27(8):1258-1269.
- 21 YE Pengcheng, FANG Zhaohua, SU Baogen, et al. Adsorption of propylene and ethylene on 15 activated carbons [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2010, 55(12):5669-5672.
- 22 XIN J, CUI J, CHEN J, et al. Continuous biocatalytic synthesis of epoxypropane using a biofilm reactor [J]. *Process Biochemistry*, 2003, 38(12):1739-1746.
- 23 GREEN J, DALTON H. Steady-state kinetic analysis of soluble methane mono-oxygenase from *Methylococcus capsulatus* (Bath) [J]. *Biochemical Journal*, 1986, 236(1):155-162.
- 24 SMITH T J. Monooxygenases, bacterial: oxidation of alkenes [M] // FLICKINGER M C. *Encyclopedia of industrial biotechnology*. New York:John Wiley & Sons, Inc., 2009:1-13.