

冷藏-冷冻流通环境下时间温度指示器制备与应用

李洋 陈健波 胡泽茜 王竞崎 刘鹏洲 常慧珍

(东北林业大学土木与交通学院, 哈尔滨 150040)

摘要: 为有效突破传统时间温度指示器(Time temperature indicator, TTI)温度监测区间单一的问题,实现对猪肉在常温-冷藏-冷冻环境下品质的可视化监测,通过单因素和正交试验调节木糖、甘氨酸、磷酸氢二钾(K_2HPO_4)浓度配比,制备适用于不同温度区间的时间温度指示器,探究时间温度指示器颜色及吸光度变化规律,利用傅里叶红外光谱和紫外-可见吸收光谱分析 TTI 内在机理,并构建动力学方程验证恒温 and 断链情况下 TTI 与猪肉的匹配度。结果表明,当木糖、甘氨酸、 K_2HPO_4 浓度分别为 1.00、2.00、1.00 mol/L 时 TTI 颜色变化更为均匀,吸光度更高;随着 TTI 存储时间的增加,光谱总体变化趋势不大,溶液间相互作用良好;通过阿仑尼乌斯方程得到 TTI 活化能为 79.44 kJ/mol, 试验得出猪肉在冷藏或冷冻恒温流通环境下各品质指标的活化能与 TTI 活化能接近,说明 TTI 可以很好地监测猪肉品质变化;断链模拟结果显示,猪肉品质变化与 TTI 颜色变化一致,且在不同温度波动试验下 TTI 和猪肉各指标之间的等效温度差值均在 1.72℃ 以内,两者货架期终点预测误差为 2.3%,表明在温度波动情况下 TTI 仍然可以很好地监测猪肉品质。

关键词: 猪肉; 冷链流通; 时间温度指示器; 活化能; 美拉德反应

中图分类号: TS251.5

文献标识码: A

文章编号: 1000-1298(2025)06-0078-12

OSID:



Preparation and Application of Time Temperature Indicator in Refrigerated – Frozen Circulation Environment

LI Yang CHEN Jianbo HU Zexi WANG Jingqi LIU Pengzhou CHANG Huizhen
(School of Civil Engineering and Transportation, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

Abstract: In order to effectively break through the problem of single temperature monitoring interval on traditional time temperature indicator (TTI), realize the visualization monitoring of the pork quality under the environment of room temperature ($10^{\circ}\text{C} < C_1 \leq 25^{\circ}\text{C}$) – refrigerated ($0^{\circ}\text{C} < C_1 \leq 10^{\circ}\text{C}$) – frozen ($-18^{\circ}\text{C} < C_1 \leq 0^{\circ}\text{C}$), the concentration ratios of xylose, glycine and dipotassium hydrogen phosphate (K_2HPO_4) were adjusted through the single-factor and orthogonal tests to prepare the time-temperature indicator suitable for different temperature intervals, to investigate the variation rules of the color and absorbance of the TTI, analyze the intrinsic mechanism of the TTI by using the Fourier infrared spectroscopy and the UV-visible absorption spectroscopy, and construct the kinetic equation to validate the matching degree of the TTI under the conditions of constant temperature and chain breakage. The results showed that the color change of TTI was more uniform and the absorbance was higher when the concentrations of xylose, glycine, and K_2HPO_4 were 1.00 mol/L, 2.00 mol/L and 1.00 mol/L, respectively; with the increase of the storage time of TTI, the overall trend of spectrum change was not readily apparent, and there was good interaction between solutions; the activation energy of TTI was obtained from the Arrhenius equation to be 79.44 kJ/mol, and the activation energy of each quality index of pork under refrigerated or frozen constant temperature circulation environment was close to that of TTI, which indicated that TTI could monitor the quality change of pork well; the results of chain-breaking simulation showed that the quality change of pork was consistent with the color change of TTI, and the equivalent temperature differences between TTI and pork indicators were all within 1.72℃ under different temperature fluctuation tests, and the prediction error of shelf-life endpoints for both was 2.3%, which indicated that TTI could still monitor the pork quality well under temperature fluctuations. The results of

收稿日期: 2024-11-19 修回日期: 2025-03-14

基金项目: 黑龙江省自然科学基金项目(LH2021C016)

作者简介: 李洋(1980—),女,副教授,博士,主要从事冷链物流研究,E-mail: 378918917@qq.com

the study can provide effective monitoring for the quality changes of pork in the refrigerated-frozen circulation environment and realize the temperature-quality monitoring of the whole process of cold chain logistics.

Key words: pork; cold chain circulation; time temperature indicator; activation energy; Maillard reaction

0 引言

时间温度指示器(TTI)是用于记录食品时间和温度历史的装置,它是利用时间和温度的累积效应产生的不可逆现象所实现的^[1],从而指示产品品质。生鲜猪肉易发生脂肪氧化^[2],常采用冷链方式进行运输,但运输途中温度控制不当极易加剧猪肉的品质劣变。文献[3]利用羟乙基纤维素油墨标签TTI评估猪肉新鲜度。但由于基质特性、环境因素等导致监测结果不够准确,影响食品安全。

随着研究的深入,TTI类型更加丰富。美拉德反应是一种在还原糖、氨基酸、蛋白质存在下发生的非酶促褐变反应。美拉德型TTI正是利用其颜色随温度、时间变化关系而开发的。利用美拉德反应特性制备的TTI目前主要应用于0℃以上的反应体系来监测肉类品质^[4-6],也有部分TTI实现了-0.5℃以下肉制品的低温贮藏^[7]。但上述TTI,监测范围比较单一,温度监测区间跨度小。目前很少有研究将TTI同时应用于常温、冷藏和冷冻环境下的猪肉品质监测中,且很少针对断链情况下TTI的监测能力进行探究。所以在温度波动范围较大的情况下,研究利用安全、环保、稳定的材料制备可适用于多温区的美拉德反应型TTI来监测猪肉品质是十分必要的。

本文调节不同还原糖(木糖、核糖、阿拉伯糖)和氨基酸(甘氨酸、赖氨酸、丙氨酸)浓度制备适用于常温($10^{\circ}\text{C} < C_1 \leq 25^{\circ}\text{C}$)-冷藏($0^{\circ}\text{C} < C_1 \leq 10^{\circ}\text{C}$)-冷冻($-18^{\circ}\text{C} < C_1 \leq 0^{\circ}\text{C}$)流通环境下时间温度指示器,探究其变色机理,通过TTI颜色变化指示食品品质。结合不同温度下猪肉品质指标的变化,建立TTI与猪肉新鲜度的指示关系。模拟猪肉的冷链物流运输,探究TTI监测的准确性,以期冷链物流的可持续发展提供应用参考。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

D-木糖、D-核糖、L-(+)-阿拉伯糖、L-丙氨酸、磷酸氢二钾(K_2HPO_4),分析纯,合肥凯米克生化科技有限公司;甘氨酸、L-赖氨酸,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;硼酸溶液,天津华盛化学试剂有限

公司;浓盐酸、饱和碳酸钾溶液、甲基红指示剂、亚甲基蓝指示剂,分析纯,北京瑞标科技有限公司。猪肉选取精里脊肉,购自黑龙江省哈尔滨市某生猪屠宰基地,严格按照冷鲜生产工艺标准^[8],置于0℃恒温送达实验室备用。

FA204型电子分析天平,成都博纳科技有限公司;L5S型紫外分光光度计,上海双旭电子有限公司;BCD215SEBB型多温度冰箱,青岛海尔电器有限公司;HS-100B型恒温培养箱,上海和呈仪器制造有限公司;CM-2600d型色差计,东莞市天涯质检仪器有限公司;Nicolet iN10型傅里叶变换红外光谱仪,上海杰星生物科技有限公司;Genex型手动移液器,上海宝予德科学仪器有限公司;pH-100型pH计,北京楚齐仪表有限责任公司;TGL-20B型台式离心机,上海右一仪器有限公司。

1.2 TTI制备

1.2.1 还原糖和氨基酸种类确定

还原糖和氨基酸常被用作美拉德反应的基液^[7,9-10], K_2HPO_4 用作反应催化剂。经过多组预试验,选择木糖和甘氨酸作为本研究美拉德反应溶液的基液。

1.2.2 单因素试验

为了探究木糖、甘氨酸以及 K_2HPO_4 浓度对美拉德反应型TTI反应速率的影响,选择不同浓度的木糖(0.50、1.00、1.50、2.00、2.50 mol/L),甘氨酸(1.00、1.50、2.00、2.50、3.00、3.50 mol/L), K_2HPO_4 (0.50、0.75、1.00、1.25、1.50、1.75、2.00 mol/L)进行单因素试验,每个试验重复3次并取平均值。

1.2.3 正交试验

在单因素试验的研究基础上,分别选择3种物质,即木糖(0.50、1.00、1.50 mol/L)、甘氨酸(1.50、2.00、2.50 mol/L)、 K_2HPO_4 (0.75、1.00、1.25 mol/L)的3个浓度进行正交试验,通过颜色变化与吸光度考察反应底物及催化剂浓度对美拉德反应型TTI性能的影响,颜色变化、吸光度和反应速率作为评价指标。

1.2.4 TTI反应溶液制备

根据正交试验结果,选取1.00 mol/L的木糖、2.00 mol/L甘氨酸和1.00 mol/L K_2HPO_4 进行美拉

德反应溶液的配制^[11],确定反应溶液组配方法如下:① I 组溶液:用蒸馏水配置 1.00 mol/L 的木糖。② II 组溶液:用蒸馏水配置 2.00 mol/L 甘氨酸和 1.00 mol/L K_2HPO_4 的水溶液。③ 制备 TTI 反应溶液:将 I 组溶液和 II 组溶液以 1:1 体积比混合。

1.3 试验方法

1.3.1 TTI 的颜色记录

在恒温恒湿条件下,使用手持移液枪将 0.30 mL 的 TTI 反应溶液分配到 96 孔微孔板中,并将其存放在 4℃ 的温度条件下。为了减小环境光线和盒子颜色的影响,将样品置于顶部配备环形灯、底部和侧边铺有白色背景布、尺寸为 23 cm × 22 cm × 24 cm 的拍照箱中。使用相机记录 TTI 的颜色变化历程,以 1 d 为间隔拍摄图像。

1.3.2 TTI 吸光度测定

美拉德反应产生的颜色物质通常呈现褐色,其吸光度常在 420 nm 处进行测量^[12],吸光度测定时,以蒸馏水作为对照组,设置测定波长为 420 nm。每个样品进行 3 次重复测定,取其平均值作为最终测试结果。

1.3.3 傅里叶红外光谱测定

根据文献[13]的方法测量红外光谱,并做适当调整。在衰减全反射(ATR)模式下测量 4 000 ~ 500 cm^{-1} 范围内的光谱图,其中测定时分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描次数为 32 次。

1.3.4 紫外-可见吸收光谱测定

根据文献[14]的方法测定紫外-可见吸收光谱,将贮藏于 4℃ 条件下的 TTI 反应溶液分别在不同时间点(0、2、4、6、8、10 d)测定 TTI 的光谱图。选择在 7 d 时测定贮藏于不同温度条件(25、15、4、-1、-10、-18℃)下 TTI 的光谱图。测定时设定紫外-分光光度计扫描参数为 200 ~ 800 nm,扫描间隔为 10 nm,以蒸馏水为参比溶液,对每个样品进行 3 次重复测量。

1.3.5 TTI 动力学分析

(1) TTI 色差与时间响应函数

将 TTI 置于白纸上采用全自动色差计测定 TTI 的 L 、 a 、 b 值,每个样品重复测定 3 次,取其平均值,总色差 ΔE 的计算参考文献[15]的方法。

采用软件 Origin 2021 拟合色差与时间响应函数

$$y = kt + b' \quad (1)$$

式中 y ——TTI 色差 t ——时间,d

k 、 b' ——拟合参数

(2) TTI 活化能确定

美拉德反应型 TTI 遵循阿伦尼乌斯方程,用阿

伦尼乌斯方程计算活化能,公式为

$$k' = Ae^{\frac{E_a}{RT}} \quad (2)$$

两边取对数为

$$\ln k' = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (3)$$

式中 k' ——反应速率

A ——前因子

E_a ——活化能,J/mol

T ——绝对温度,K

R ——气体常数,取 8.314 J/(mol·K)

通常,肉类品质变化大多遵循零级动力学,其反应式为

$$C_t = C_0 - K't \quad (4)$$

式中 C_t ——贮藏第 t 天时食品品质指标值

C_0 ——初始状态下食品品质指标值

K' ——食品品质变化速率常数

1.3.6 TTI 在猪肉中的应用

(1) 不同恒定温度下猪肉品质测定

猪肉的品质共测定 3 个指标。将新鲜的猪里脊肉在无菌台上去除筋膜和脂肪,切成 20 g 左右的小块,随机分为 6 组,分装于厚度为 0.1 mm 的普通 PE 密封袋中,分别将新鲜猪肉置于 25、15、4、-1、-10、-18℃ 环境中,在 25、15℃ 贮藏中每隔 12 h 取样进行分析,在 4、-1℃ 贮藏中每隔 1 d 取样进行分析,在 -10、-18℃ 贮藏中每隔 15 d 取样进行分析。

汁液流失率计算公式为

$$J = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \quad (5)$$

式中 m_1 ——储藏前猪肉质量,g

m_2 ——储藏后猪肉质量,g

pH 值参照 GB/T 5009.237—2016 方法测定。将 5 g 猪肉样品切碎并置于烧杯中,然后加入预先煮沸而经冷却的蒸馏水 50 mL,静置,每隔 5 min 用玻璃棒搅拌一次,30 min 后以 10 000 r/min 离心 10 min,后用 pH 计读取猪肉浸出液的 pH 值。

总挥发性碱性氮(TVB-N)含量参照 GB 5009.228—2016 中的微量扩散法进行测定。参考文献[16]的方法,对猪肉的色泽、组织状态、气味等指标进行评判。

以上测量均每组重复测定 3 次,取平均值。

(2) TTI 在猪肉冷链运输中的应用

为验证 TTI 对于猪肉品质监测的准确性,以贴近实际冷链流程为出发点,设计 3 条冷链,以此模拟猪肉冷链过程中断链过程。在贮藏、运输、销售和家庭运输和储藏过程中设置多个温度变化,分别为

-18、-1、25℃,具体流通过程见图1。将猪肉分别置于对应温度下贮藏0、30、60、90、120、150、180 d后拍照记录猪肉外观变化及测定品质,测定方法同

上,将温度记录仪置于样品包装内,监测外环境温度,每隔1 d采集1次数据,同时将TTI置于样品包装外,记录TTI的颜色。

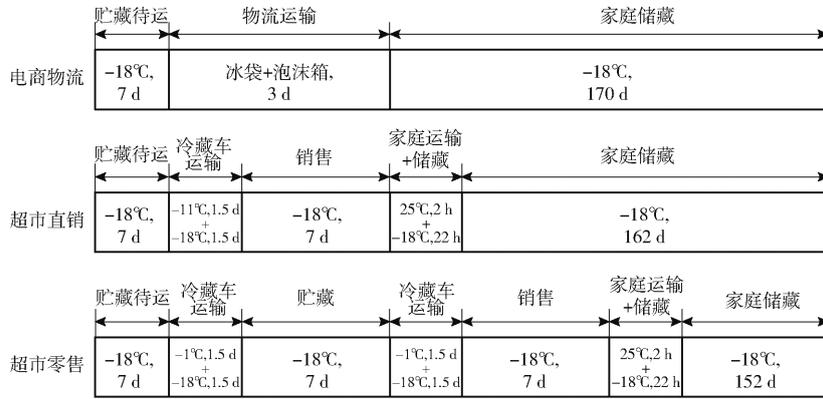


图1 模拟冷链流通过程图

Fig. 1 Simulation of cold chain circulation process diagram

(3) 动力学分析

TTI 和猪肉各指标的响应函数表示为

$$F = \int_0^t K dt \quad (6)$$

式中 F ——温度累计效应值

将式(3)和式(6)组合得到

$$F = A \int_0^t \exp(-E_a / (RT_i)) dt \quad (7)$$

式中 T_i ——绝对温度, K

在一定的时间内,由于冷链运输中的温度变化,TTI 与猪肉各指标的响应参数变化可以等同于等效温度 T_{eff} 下的相同响应参数变化,并且该恒定温度是等效的^[17],所以式(7)可以表示为

$$F = A \exp(-E_a / (RT_{eff})) t \quad (8)$$

1.4 数据处理

试验数据以平均值 ± 标准差表示, $P < 0.05$ 表示差异显著,采用 IBM SPSS Statistics 27 进行数据统计和显著性分析,利用 Origin 2021 和 Visio 2016 绘图。

2 结果与分析

2.1 美拉德反应型 TTI 的制备及工艺优化

2.1.1 还原糖和氨基酸种类确定

由图2不同还原糖和氨基酸组合下TTI的颜色和吸光度变化可知,含有核糖的TTI吸光度变化速度快于木糖,前两者均快于阿拉伯糖,结果与文献[18]的研究相似,发现还原糖的反应速率从大到小依次为:核糖、木糖、阿拉伯糖、果糖、葡萄糖,与本文的研究结果一致。木糖-丙氨酸、阿拉伯糖-甘氨酸、阿拉伯糖-丙氨酸3组TTI颜色变化并不明显,在10 d时颜色仅呈现出淡黄色,吸光度分别为1.792、1.327、0.940,反应速度过慢。含有赖氨酸3

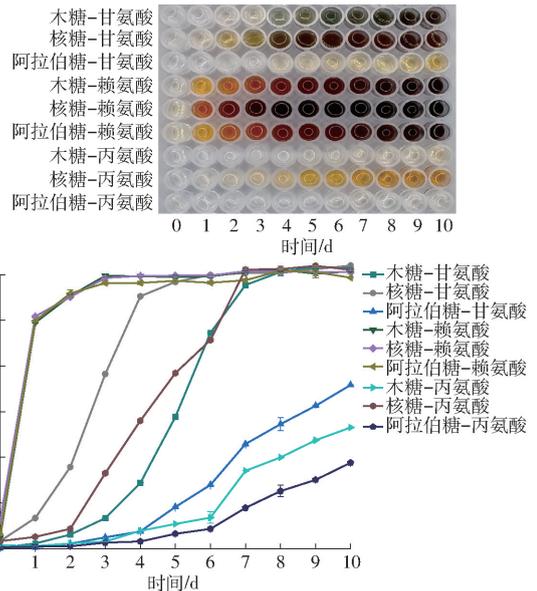


图2 不同还原糖及氨基酸组合下 TTI 颜色和吸光度变化
Fig. 2 Color and absorbance changes of TTI under different combinations of reducing sugars and amino acids

组 TTI 颜色均呈现从淡黄色逐渐变为黄色、橘黄色、褐色,最后变为黑色,颜色变化明显,1 d 时吸光度已经达到了 2.50 以上,这可能是由于赖氨酸含有 ϵ -氨基, ϵ -氨基的存在促进了美拉德反应褐变的速度^[19],在美拉德反应中,氨基在末端或 ϵ -位时比氨基在 α -位时反应活性更高,碱性氨基酸比酸性氨基酸的反应活性更高^[20]。与其他组相比,木糖-甘氨酸、核糖-甘氨酸吸光度增长速率较为均匀,颜色变化明显。然而,核糖-甘氨酸的颜色在 6 d 后高度相似,由吸光度也可以得到证实。相反,木糖-甘氨酸有明显的梯度颜色变化和较高的吸光度,所以选择木糖和甘氨酸进行后续研究。

2.1.2 单因素试验

由图3单因素试验结果知,随着木糖、甘氨酸和

K_2HPO_4 浓度的增加,TTI颜色变化更加明显。图3a中,当木糖浓度增加时,蓝色色素更明显,蓝色物质可能是由 K_2HPO_4 的微碱性介质生成的^[21]。随着木糖浓度的增加, K_2HPO_4 的催化作用更明显。木糖浓度高于2.00 mol/L时,贮藏后期颜色高度相似。图3b中,随着甘氨酸量的增加,TTI的颜色变化更快,这可能是因为甘氨酸参与美拉德反应的量也随之增加^[22]。当甘氨酸浓度为1.00 mol/L时,TTI颜色较浅,反应速率缓慢;当甘氨酸浓度大于2.00 mol/L时,反应速率过快。图3c中, K_2HPO_4 浓度为0.50 mol/L时,颜色变化不明显。而高于1.25 mol/L时,颜色变化过快。综合考察TTI的颜色和吸光度变化后,分别选取木糖浓度0.50、1.00、1.50 mol/L,甘氨酸浓度1.50、2.00、2.50 mol/L, K_2HPO_4 浓度0.75、1.00、1.25 mol/L进行正交试验研究。

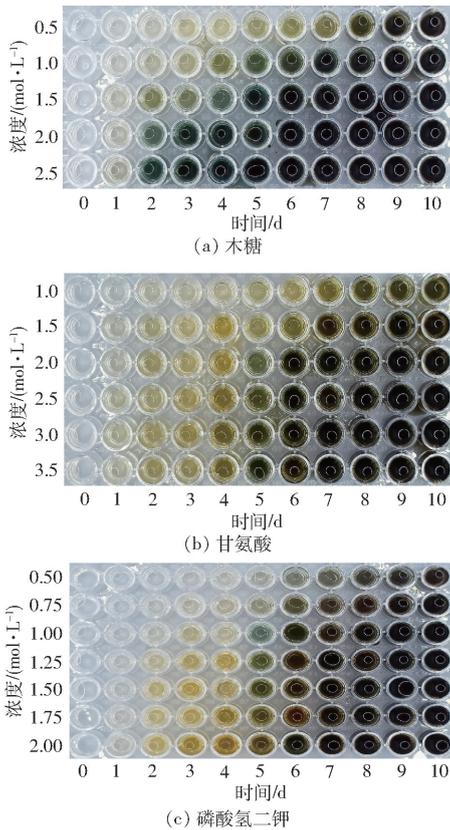


图3 单因素试验结果

Fig.3 Results of single-factor experiment

2.1.3 正交试验

由图4中TTI的颜色和吸光度变化,可以看出不同组合下TTI的反应速率也不尽相同,如图4和表1所示,组合1、2、3颜色变化缓慢,且吸光度过低。纵观组合4~9,组合9反应速率过快,第7天后便看不出明显的颜色变化,组合4~8反应较为适中。本文引入EC50(半数效应浓度)表征反应速率,EC50是指当吸光度到达最大吸光度50%时的

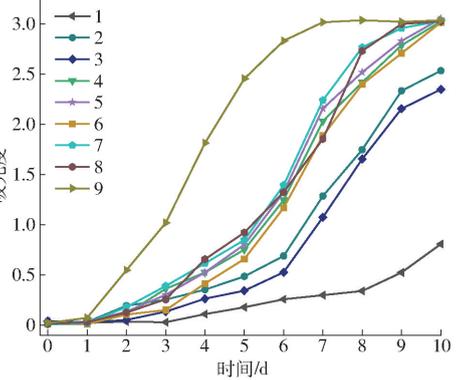
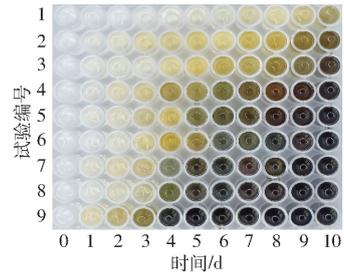


图4 正交试验 TTI 的颜色和吸光度变化

Fig.4 Color and absorbance changes of orthogonal test TTI

表1 正交试验结果与极差分析

Tab.1 Results of orthogonal experiment

试验编号	木糖浓度 A/ (mol·L ⁻¹)	甘氨酸浓度 B/ (mol·L ⁻¹)	K ₂ HPO ₄ 浓度 C/ (mol·L ⁻¹)	吸光度	半数效应浓度 D/ (mol·L ⁻¹)
1	0.50	1.50	0.75	0.808	203.982
2	0.50	2.00	1.25	2.533	8.091
3	0.50	2.50	1.00	2.346	7.662
4	1.00	1.50	1.25	3.022	7.060
5	1.00	2.00	1.00	3.051	6.652
6	1.00	2.50	0.75	3.013	7.137
7	1.50	1.50	1.00	3.026	6.394
8	1.50	2.00	0.75	3.023	7.112
9	1.50	2.50	1.25	3.034	3.669
吸光度	<i>k</i> ₁	1.896	2.286	2.281	最佳组合 A ₂ B ₂ C ₂
	<i>k</i> ₂	3.029	2.869	2.863	
	<i>k</i> ₃	3.028	2.798	2.808	
	<i>R</i>	1.133	0.583	0.582	
半数效应浓度	<i>k</i> ₁	73.245	72.479	72.744	最佳组合 A ₃ B ₃ C ₂
	<i>k</i> ₂	6.950	7.285	6.274	
	<i>k</i> ₃	5.725	6.166	6.903	
	<i>R</i>	67.520	66.313	66.470	

反应物质浓度,可作为美拉德反应的筛选标准,可以评判10 d内TTI的颜色变化均匀性,当EC50越接近5 mol/L时,表示在10 d内颜色变化越均匀,吸光度越高表示TTI的颜色变化阶段越多。由表1中的极差结果,可根据不同的*k*值得到木糖、甘氨酸、 K_2HPO_4 3个因素对吸光度和EC50两种指标的影响。从表中可以看出,组合4~9第10天的吸光度极其相近,其颜色在10 d内由无色逐渐变为深棕色。通过*R*值可以判断出各因素对吸光

度的影响从大到小依次为：木糖、甘氨酸、 K_2HPO_4 ，根据 k 值确定的最佳组合为 $A_2B_2C_2$ ，即组合 5；对 EC_{50} 的影响从大到小依次为：木糖、 K_2HPO_4 、甘氨酸，最佳组合为 $A_3B_3C_2$ 。综合考虑颜色和吸光度变化及半数效应浓度，本文选取组合 5 的 TTI 做进一步研究。

由上述正交试验结果，固定水平为木糖、甘氨酸、 K_2HPO_4 的浓度分别为 1.00、2.00、1.00 mol/L。确定美拉德反应溶液组配方法为：① I 组溶液：用蒸馏水配置 1.00 mol/L 的木糖。② II 组溶液：用蒸馏水配置 2.00 mol/L 的甘氨酸和 1.00 mol/L 的 K_2HPO_4 水溶液。③ 将 I、II 组溶液 1:1 等体积混合制备 TTI 反应溶液。

2.2 TTI 颜色变化

由图 5a 可知，在不同等温储存条件下，TTI 反应时间越长，颜色变化越强烈。TTI 起始颜色为无色，随着反应的进行 TTI 颜色出现了浅黄色、黄色、蓝绿色、浅棕色、深棕色、棕黑色的特征颜色，且随着温度的升高，TTI 到达反应终点的时间也随之缩短。在 25、15、4、-1℃ 下分别于第 2、5、10、15 天到达反应终点。-10℃ 下在 180 d 后颜色接近终点颜色，而在 -18℃ 下 TTI 颜色变化缓慢，这可能是由于温度低，导致溶液内部分子活性较低所致。温度变化对 TTI 颜色变化速率有着至关重要的影响，在本文中温度涵盖了常温、冷藏温度和冰温，以匹配食品在不同储存条件下 TTI 的监测能力。在冰温下，TTI

颜色变化较慢，反应速率较低；在冷藏温度下 TTI 颜色变化较快，反应速率较高；在常温状态下，TTI 颜色变化快，反应速率高，反应速率的控制可以通过调整基液的不同浓度配比来完成。因此，TTI 明显且不可逆的颜色变化可以在实际应用中为消费者或管理人员提供食品品质的相关信息。

2.3 TTI 吸光度

图 5b(上标不同字母为显著性差异, $P < 0.05$, 下同)为 TTI 在不同储藏温度下的吸光度变化,通过对图中 TTI 的吸光度分析可知,TTI 吸光度在 25、15、4、-1、-10、-18℃ 下分别于第 1.5、4、10、15、180、180 天没有明显变化,到达反应终点;文献[23]制备了木糖-赖氨酸反应体系,研究了在高温下美拉德体系的变化情况,研究发现随着温度的不断增加,吸光度的变化速率不断增大,且温度越高速率增长越快,这与本文中 TTI 在不同温度下的变化速率相一致。在冷冻温度下,TTI 表现出长达 180 d 的反应变化,-10℃ 下该 TTI 在 180 d 时吸光度为 2.629,-18℃ 下在 180 d 时吸光在 0.700 左右,TTI 的存储温度越低吸光度变化越慢,说明温度决定着 TTI 的变化速率。在储存过程中,-10℃ 下的 TTI 并未完全冻结,这可能是由于 K_2HPO_4 属于盐溶液,降低了 TTI 溶液的结冰点,在 -18℃ 下,TTI 已经完全结冰,但冻结状态并未影响 TTI 的颜色反应进程。对于冷冻温度下 TTI 颜色和吸光度的探究,在一定程度上扩大了 TTI 的应用范围。

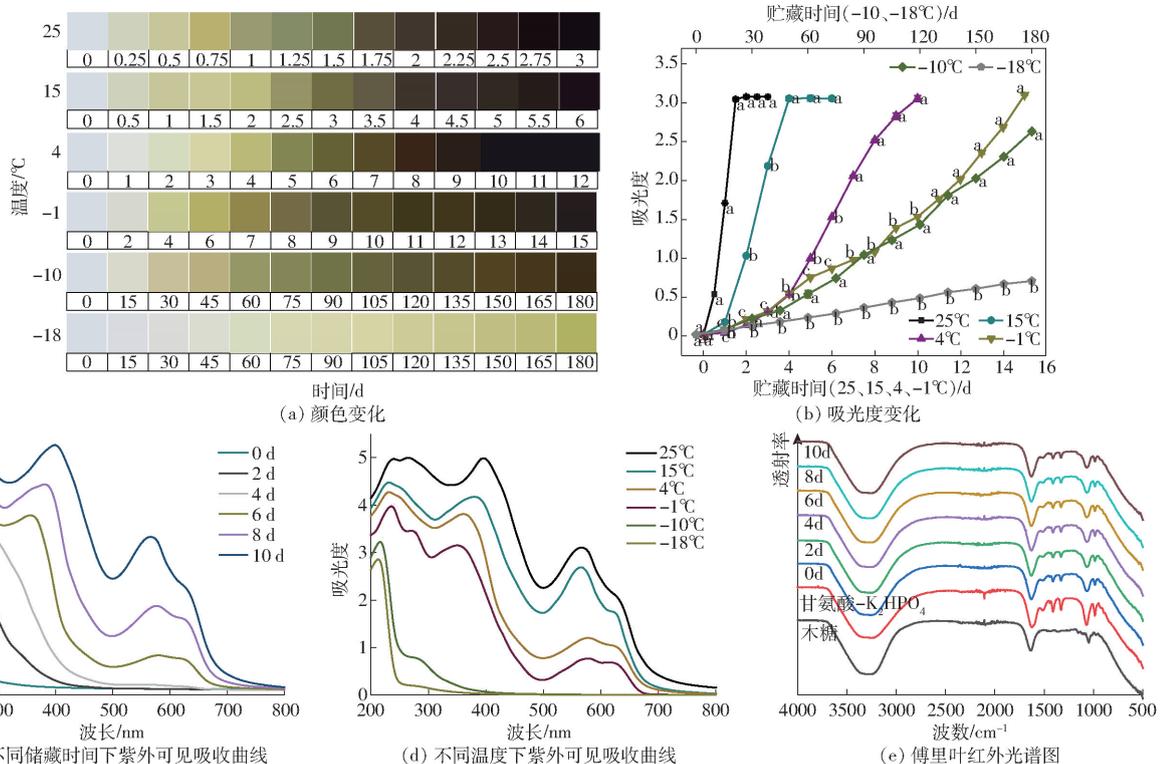


图 5 TTI 颜色变化及结构表征

Fig. 5 Color change and structural characterization of TTI

2.4 TTI 紫外-可见吸收光谱

图 5c、5d 为 TTI 在不同条件下的紫外光谱图。从图中可以看出,随着储藏时间和温度的增加,TTI 的紫外吸收强度逐渐增加,表明了反应的进行和产物的积累。在反应早期,观察到吸收峰出现红移现象,这可能是由 Schiff 碱的形成引起的^[24]。从图中可以观察到 TTI 贮藏于 -1°C 时,270 nm 处出现了吸收峰,此时出现的物质可能是 α -二羰基化合物,结合 TTI 颜色的变化,可以推断 270 nm 处产生的物质可能是蓝色物质的前体^[25]。在反应中后期,580 nm 和 630 nm 处出现了明显的特征峰,此时 TTI 的颜色呈现蓝色,出现的蓝色物质可能是由于黄色的吡咯并吡咯-2-甲醛聚合形成的二聚物^[26]。随着存储时间和温度的增加,吸收峰的强度增大,颜色也逐渐加深,这可能与产物的积累和反应速率的增加有关。另外,在不同温度下观察到吸收峰的变化也与 TTI 的颜色相互印证。 -10°C 和 -18°C 分别在 220 nm 和 210 nm 产生了吸收峰,此处吸收峰产生于紫外光区,而在可见光光区并未产生吸收峰,这与 TTI 的颜色也相互印证。

2.5 TTI 傅里叶红外光谱

通过测定 TTI I 组、II 组溶液及 TTI 第 0、2、4、6、8、10 天的傅里叶红外光谱图,分析 TTI 反应过程中的内在变化。如图 5e 所示,TTI 在 $3\ 300\ \text{cm}^{-1}$ 附近有明显强而宽的 O—H 伸缩振动峰,这是因为木糖、甘氨酸、 K_2HPO_4 等原料中均含有羟基。在 $1\ 633$ 、 $1\ 516$ 、 $1\ 331\ \text{cm}^{-1}$ 附近的特征峰分别是由 C=O 拉伸、N—H 弯曲、C—N 拉伸和 N—H 变形所致^[27]。

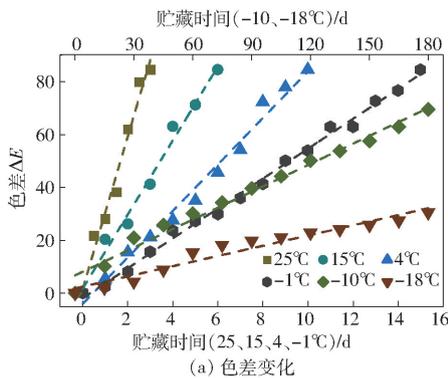


图 6 不同贮藏温度下 TTI 色差变化及 $\ln k'$ 值与 $1/T$ 拟合结果

Fig. 6 Changes in TTI color difference values at different storage temperatures and results of fitting $\ln k'$ values to $1/T$

程为 $\ln k' = 35.937 - 9\ 555.029/T$, 通过拟合直线决定系数 ($R^2 > 0.9$) 可得知拟合结果精度较高。若期望 TTI 与食品达到高度匹配的结果,要求食品与 TTI 二者之间的活化能差值低于 $25\ \text{kJ/mol}$ ^[31]。由表 2 可得 TTI 活化能为 $79.44\ \text{kJ/mol}$, 可匹配的食品活化能范围应该在 $54.44 \sim 104.44\ \text{kJ/mol}$ 内,说明 TTI 可以用于因微生物繁殖或酶促反应致使食品品质下

I 组和 II 组溶液混合后,酰胺 I 峰从 $1\ 633\ \text{cm}^{-1}$ 移动到 $1\ 629\ \text{cm}^{-1}$, 表明形成了 Schiff 碱 ($\text{C}=\text{O}$)。此外, $1\ 516\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收带强度降低,这可能是由木糖的羰基和甘氨酸的胺基之间的相互作用所致^[28]。 $1\ 509\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰偏移至 $1\ 516\ \text{cm}^{-1}$, 表明新氢键的形成。 $1\ 412\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰可能是由 C—H 变形引起的。 $1\ 071$ 、 $987\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收带代表 C—O 拉伸振动^[29]。TTI 光谱结果表明, C—O、C—H、C=O、C=C、C=N、酰胺 I、酰胺 II、酰胺 III、C—N、N—H、C—H 等可能参与了类黑色素的形成,文献^[30]也有类似的结果。随着 TTI 存储时间的增加,光谱总体变化趋势不大,因此推测 TTI I 组和 II 组溶液混合引起了良性相互作用,除了峰位置和峰强度略有差异外,FTIR 光谱没有明显差异变化,并且光谱没有观察到新的峰,表明 I 组溶液和 II 组溶液混合后没有形成新的共价键。

2.6 TTI 动力学

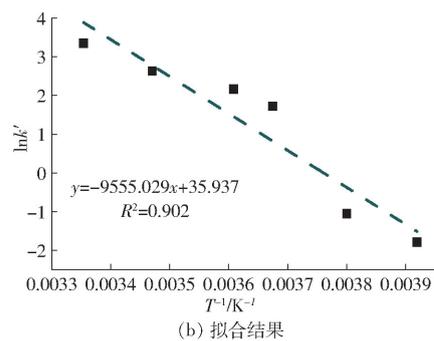
2.6.1 TTI 反应速率确定

2.2 节研究结果表明,TTI 有着鲜艳且明显的颜色变化,拟将色差作为 TTI 的响应因子计算 TTI 的反应速率,其色差拟合图如图 6a 所示。通过线性拟合分析,由图 6a 可得到 TTI 的动力学参数,如表 2 所示。

2.6.2 活化能计算

对 6 个温度下的 $\ln k'$ 值与 $1/T$ 做线性拟合后可以得到图 6b 所示的拟合直线。

通过图 6b 可得到 TTI 色差值的阿仑尼乌斯方



降的产品上^[32-34]。

2.7 TTI 在猪肉中的应用

2.7.1 恒温条件下 TTI 在猪肉中的应用

(1) 不同贮藏温度对猪肉品质的影响

TVB-N 含量是评价冷鲜肉品质的一个重要指标。根据国家标准 GB 2707—2016, 当 TVB-N 含量 (质量比) 小于 $15\ \text{mg}/(100\ \text{g})$ 时为一级鲜肉, 当 TVB-N

表2 不同贮藏温度下TTI动力学拟合参数

Tab.2 Fitted parameters of TTI kinetics at different storage temperatures

温度/℃	T^{-1}/K^{-1}	$k'/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	R^2	$\ln k'$
25	0.003 92	0.168	0.949	-1.784
15	0.003 80	0.351	0.983	-1.047
4	0.003 67	5.637	0.998	1.729
-1	0.003 61	8.771	0.986	2.171
-10	0.003 47	13.973	0.987	2.637
-18	0.003 35	28.769	0.976	3.359

含量在15~20 mg/(100 g)时为次级肉,当TVB-N含量大于20 mg/(100 g)时为变质肉^[35]。由图7可知,

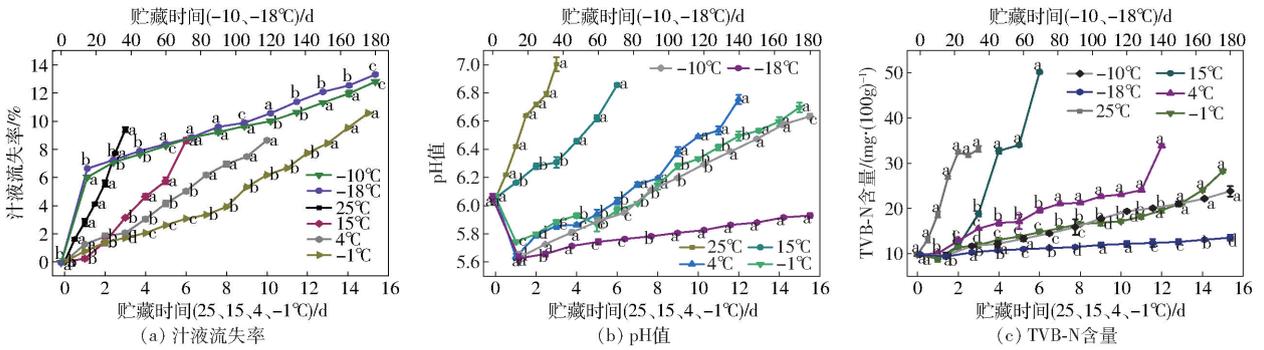


图7 贮藏温度对猪肉品质的影响

Fig.7 Effects of storage temperature on quality of pork

(2)猪肉品质动力学分析

由表3可知,随着贮藏温度的升高,猪肉汁液流失率、pH值、TVB-N含量的反应速率常数增大,因此反应速率常数与温度有一定关系。根据公式(3)可计算出猪肉各品质指标活化能,如表3所示。综上所述,将汁液流失率、pH值、TVB-N含量作为猪肉的质量因子求得的活化能分别为64.34、84.52、89.24 kJ/mol,以色差作为TTI的响应因子所求得的活化能为79.44 kJ/mol,猪肉各品质指标计算出的活化能与TTI活化能差值均不超过25 kJ/mol,因此不同环境温度下猪肉品质变化与时间温度指示器能够较为准确地匹配。

2.7.2 TTI在猪肉冷链物流中的应用

(1)温度监测情况

图8a为不同冷冻冷链下温度变化曲线。从图8a可以看出,猪肉在冷冻温度下温度波动较大,电商物流温度波动最大,原因可能是由于在模拟物流过程中随着箱内冰袋的不断融化箱内温度增加。与冷藏冷链相比冷冻冷链的温度升高相对较低,这可能是因为前期猪肉是由冷冻状态直接转移到箱内,猪肉解冻过程为吸热过程,从而使得箱内温度较低。超市直销和超市零售在家庭运输环节中由于为冷冻状态,所以转移箱

在温度一定时,猪肉的汁液流失率、pH值、TVB-N含量均呈现不同程度的上升趋势,而从图7b可以看出,在-1°C和4°C时,其pH值在第1天呈降低趋势,主要可能因为贮藏初前期,肌肉中的肌糖原酵解及ATP分解,产生了酸性物质,致使pH值下降,而随着贮藏时间的延长,肉中蛋白质分解,产生碱性物质,而使pH值回升。从图7c可以看出,在一定温度下,猪肉TVB-N含量随着贮藏时间的延长而增加。而在-1°C和4°C下,其TVB-N含量分别呈现出增长速度下降、缓慢增长的趋势,这主要是由于低温抑制了冷却猪肉中微生物的繁殖和酶的活性,减缓了其冷却猪肉的蛋白质降解,降低新鲜度下降速率^[36]。

内温度并未达到25°C,温度高频率波动对商品有着较大的影响。

表3 不同温度下猪肉品质指标反应速率常数及活化能

Tab.3 Reaction rate constants and activation energy of pork quality indexes at different temperatures

指标	温度/℃	T^{-1}/K^{-1}	食品品质变化		R^2
			速率常数 K'/s^{-1}	活化能/ (kJ·mol ⁻¹)	
汁液流失率	25	0.003 35	3.082	64.34	0.895
	15	0.003 47	1.433		
	4	0.003 61	0.852		
	-1	0.003 67	0.679		
	-10	0.003 80	0.053		
	-18	0.003 92	0.056		
pH值	25	0.003 35	0.305	84.52	0.899
	15	0.003 47	0.125		
	4	0.003 61	0.076		
	-1	0.003 67	0.060		
	-10	0.003 80	0.005		
	-18	0.003 92	0.001		
TVB-N含量	25	0.003 35	7.033	89.24	0.927
	15	0.003 47	4.870		
	4	0.003 61	1.812		
	-1	0.003 67	1.047		
	-10	0.003 80	0.082		
	-18	0.003 92	0.021		

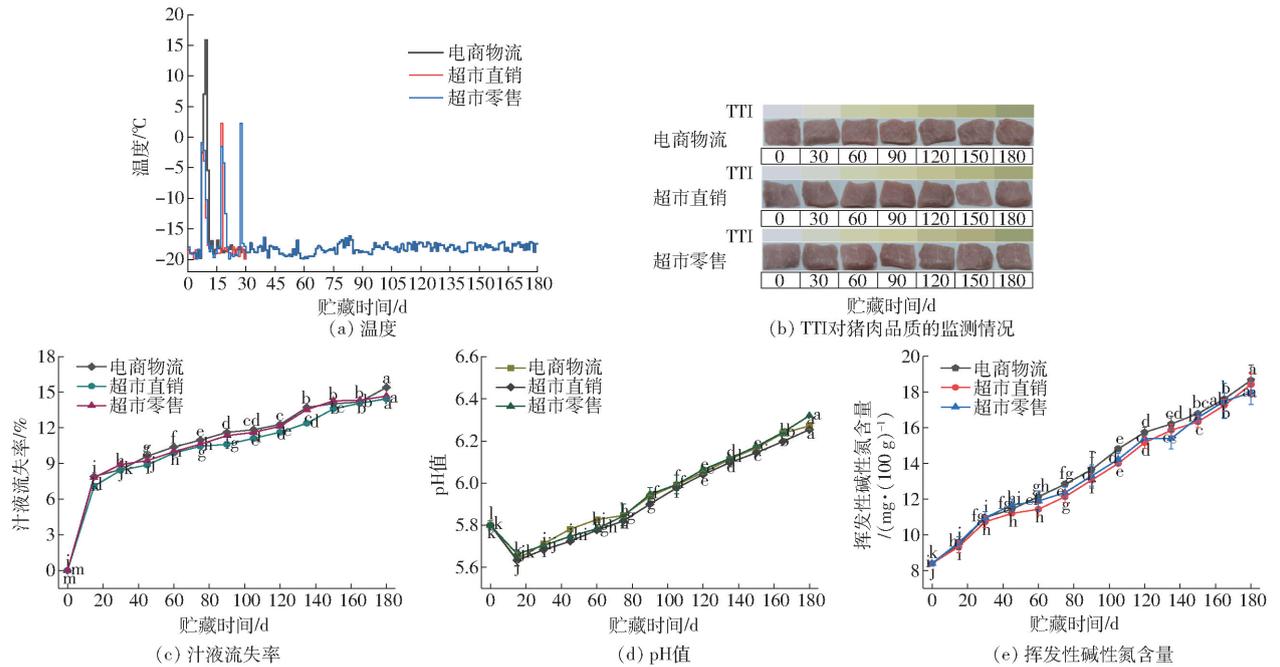


图8 不同冷链物流下TTI对猪肉品质监测情况

Fig. 8 Quality monitoring of pork by TTI under different cold chain logistics

(2) 不同贮藏温度对猪肉品质的影响

图8b中,TTI在180d时并未到达反应终点,说明其货架期超过180d(以180d作为TTI货架期),而猪肉无明显颜色变化。从图8c可知,在冷链运输中,汁液流失率呈现上升趋势,0~15d上升速度最快。在电商物流中相对较大。在贮藏期间,随着时间的延长猪肉中的自由水逐渐增多,汁液流失率不断增加,原因是随着储运时间的延长,肌肉中的纤维蛋白不断氧化,使得鲜冷猪肉持水能力下降^[37]。根据国家标准规定当pH值为5.8~6.2时,猪肉为一级鲜肉;pH值为6.3~6.6时,猪肉为次级肉;pH值大于6.7时猪肉已经变质。由图8d可知,超市零售在176d时pH值超过6.3,此时猪肉已为次级肉。图8e中,超市零售中猪肉的TVB-N含量相对于其他两组增速更快,在176d时TVB-N含量为18.53 mg/(100g),此时猪肉已经为次级肉,这与用pH值判断猪肉新鲜度所得的结论一致,若希望得到的是一级鲜肉,则猪肉货架期为176d。且由此可得,冷冻冷链中温度波动越大、波动次数越多越不利于猪肉的储运。所以在运输过程中,应尽量保持温度恒定,以延缓猪肉腐败。

(3) 动力学分析

冷冻冷链模拟中,由图8a可以看出,电商物流温度在模拟电商物流运输阶段(8~11d)时的温度始终是动态变化的,且与冷藏冷链一致,需要采用分段积分的方式将8~11d的温度离散化处理,从而计算等效温度^[38]。通过SPSS将电商物流的数据进行离散化处理,得到各温度点的时间区间,结果如表4所示。

表4 冷冻冷链电商物流温度离散化结果

Tab. 4 Frozen cold chain e-commerce logistics temperature discretization results

编号	温度/°C	温度区间/°C	时间区间/d
1	-1	≤ -5.9	7~8, 10~11
2	4	-5.8~3.8	8~9
3	15	3.9~13.4	9~10
4	25	≥13.5	—

TTI和猪肉在电商物流、超市直销、超市零售3条物流模拟中的贮藏期均为180d,电商物流、超市直销、超市零售3条冷冻冷链下TTI和猪肉波动温度累积函数分别表示为 F_{TTI} 和 F ,公式为:

电商物流

$$F_{TTI} = \int_0^7 k_{-18} dt + \int_7^8 k_{-1} dt + \int_8^9 k_4 dt + \int_9^{10} k_{15} dt + \int_{10}^{11} k_{-1} dt + \int_{11}^{180} k_{-18} dt \quad (9)$$

$$F = \int_0^7 K'_{-18} dt + \int_7^8 K'_{-1} dt + \int_8^9 K'_4 dt + \int_9^{10} K'_{15} dt + \int_{10}^{11} K'_{-1} dt + \int_{11}^{180} K'_{-18} dt \quad (10)$$

超市直销

$$F_{TTI} = \int_0^7 k_{-18} dt + \int_7^{8.5} k_{-1} dt + \int_{8.5}^{17} k_{-18} dt + \int_{17}^{17+1/12} k_{25} dt + \int_{17+1/12}^{180} k_{-18} dt \quad (11)$$

$$F = \int_0^7 K'_{-18} dt + \int_7^{8.5} K'_{-1} dt + \int_{8.5}^{17} K'_{-18} dt + \int_{17}^{17+1/12} K'_{25} dt + \int_{17+1/12}^{180} K'_{-18} dt \quad (12)$$

超市零售

$$F_{TTI} = \int_0^7 k_{-18} dt + \int_7^{8.5} k_{-1} dt + \int_{8.5}^{17} k_{-18} dt + \int_{17}^{18.5} k_{-1} dt + \int_{18.5}^{27} k_{-18} dt + \int_{27}^{27+1/12} k_{25} dt + \int_{27+1/12}^{180} k_{-18} dt \quad (13)$$

$$F = \int_0^7 K'_{-18} dt + \int_7^{8.5} K'_{-1} dt + \int_{8.5}^{17} K'_{-18} dt + \int_{17}^{18.5} K'_{-1} dt + \int_{18.5}^{27} K'_{-18} dt + \int_{27}^{27+1/12} K'_{25} dt + \int_{27+1/12}^{180} K'_{-18} dt \quad (14)$$

式中 k_r —— -18 、 -1 、 4 、 15 、 25 ℃下 TTI 色差变化率
 K'_r —— -18 、 -1 、 4 、 15 、 25 ℃下猪肉各指标变化率

根据表 4, 通过 TTI 和猪肉各指标的阿仑尼乌斯方程来计算 k_r 和 K'_r , 随后, 将获得的相应值代入式(9)~(14), 可以确定不同冷链物流下 TTI 和猪肉各指标的 F 值, 其结果如表 5 所示。根据式(8),

表 5 冷冻冷链模拟中 TTI 和猪肉相关指标

Tab. 5 Relevant indicators of TTI and pork in frozen cold chain simulation

冷链物流	指标	时间/d	温度累计效应	等效温度/K
电商物流	TTI	180	63.59	258.40
	汁液流失率	180	21.27	257.93
	pH 值	180	21.27	257.81
	TVB-N 含量	180	21.27	259.45
超市直销	TTI	180	40.83	255.34
	汁液流失率	180	11.34	257.06
	pH 值	180	0.26	254.11
	TVB-N 含量	180	5.99	254.42
超市零售	TTI	180	49.04	256.60
	汁液流失率	180	11.34	257.73
	pH 值	180	0.26	255.98
	TVB-N 含量	180	5.99	255.81

TTI 和猪肉各指标在可变温度过程中的等效温度 T_{eff} 见表 5。通过表 5 可知, 3 条物流冷链下 TTI 与猪肉各指标之间的等效温度差值均在 1.72 ℃ 以内, 货架期预测误差为 2.3% , 满足小于 15% 的误差范围, 说明在动态温度下猪肉品质变化与 TTI 能够较为准确地匹配^[39]。

3 结论

(1) 以木糖和甘氨酸为基材, K_2HPO_4 为催化剂, 由单因素和正交试验确定了木糖、甘氨酸、 K_2HPO_4 浓度分别为 1.00 、 2.00 、 1.00 mol/L, 制备了美拉德反应型 TTI, 并测定 4 ℃ 下 TTI 颜色和吸光度变化, 此时 TTI 颜色变化明显且较为均匀, 吸光度更高。通过紫外-可见吸收光谱分析和傅里叶红外光谱分析探究了 TTI 颜色变化的内在变化机理。

(2) 通过对冷藏-冷冻环境下 TTI 的变色历程与吸光度的探究, 发现不同恒定温度下 TTI 的变色历程与吸光度有明显差异, 色差与时间进行拟合后得出 TTI 的反应速率常数遵循阿仑尼乌斯方程。通过计算得到 TTI 活化能为 79.44 kJ/mol, 猪肉汁液流失率、pH 值、TVB-N 含量活化能分别为 64.34 、 84.52 、 89.24 kJ/mol。均与 TTI 活化能差值较小, 说明该 TTI 可以很好地监测猪肉品质且温度监测区间得到了有效提升。

(3) 在温度变化环境下, 通过模拟猪肉冷链流程, 发现 TTI 颜色变化与猪肉品质变化规律一致, 且动力学分析显示 TTI 和猪肉各指标之间的等效温度差值均在 1.72 ℃ 以内, 两者货架期终点预测误差为 2.3% , 由此验证了 TTI 在温度波动下的监测能力, 有助于提升冷链过程中温度监测管理水平。

参 考 文 献

- [1] 钱艳峰, 王娅, 张明玥, 等. 用于监测食品新鲜度的时间-温度指示器研究现状[J]. 食品工业科技, 2022, 43(7): 10-20. QIAN Yanfeng, WANG Ya, ZHANG Mingyue, et al. Research status of time-temperature indicator for monitoring food freshness [J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(7): 10-20. (in Chinese)
- [2] 刘佳雯, 杨柳, 谢心蕊, 等. Fenton 体系氧化诱导下猪肉蛋白质与脂质氧化作用及其对品质的影响研究[J]. 农业机械学报, 2025, 56(1): 453-462, 473. LIU Jiawen, YANG Liu, XIE Xinrui, et al. Oxidation of pork proteins and lipids induced by Fenton system and its effects on quality[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2025, 56(1): 453-462, 473. (in Chinese)
- [3] SONG A, WU Y, LI C. Time-temperature indicator of hydroxyethyl cellulose ink labels for assessing pork freshness[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 265: 130592.
- [4] YUE C, WANG J, WU D, et al. Immobilization of phospholipase A1 on polyvinyl alcohol microspheres to develop a time-temperature indicator for freshness monitoring of pork[J]. Journal of Food Engineering, 2023, 357: 111640.
- [5] HU J, ZHENG Y, YIN C, et al. A novel and facile oxygen-activated time-temperature indicator with wide temperature monitoring range and good stability based on the laccase-like nanozyme[J]. Analytica Chimica Acta, 2024, 1330: 343272.
- [6] VILLARREAL J C, LJUNGBERG E, UY A G, et al. The permanganate-oxalate reaction as a visual time-temperature indicator: reaction systems for use above 0 ℃ [J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 506(4): 160100.
- [7] SAKAI K, LEE J H, KOCHARUNCHITT C, et al. Development of a Maillard reaction-based time-temperature integrator/indicator (TTI) for visual monitoring of chilled beef during long-term storage and distribution [J]. Food and Bioprocess

- Technology, 2020, 13: 2094–2103.
- [8] GIANNAKOUROU M C, TAOUKIS P S. Application of a TTI-based distribution management system for quality optimization of frozen vegetables at the consumer end[J]. *Journal of Food Science*, 2003, 68(1): 201–209.
- [9] TSUJHASHI M, TANAKA S, KOAYAMA K, et al. Application of time-temperature indicator/integrator based on the Maillard reaction to frozen food distribution[J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2022, 15(6): 1343–1358.
- [10] LEE J H, KAWAMURA S, KOSEKI S. Quantitative evaluation of changes in color during Maillard reaction for development of novel time-temperature integrators/indicators[J]. *Food Science and Technology Research*, 2018, 24(2): 283–287.
- [11] CHO B H, LEE J H. Consideration of maillard reaction-based time-temperature indicator (TTI) to visualize shelf life of cold stored strawberries[J]. *Horticulturae*, 2022, 8(10): 979.
- [12] 李玉婷, 孙贝贝. 科研成果融入《食品化学》实验教学——美拉德反应体系中荧光性晚期糖化终末产物生成与颜色变化关联[J]. *广东化工*, 2023, 50(1): 208–210.
- LI Yuting, SUN Beibei. Scientific research achievements into the experimental teaching of food chemistry: correlation between the formation of advanced glycation end products and color change in Maillard reaction system[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2023, 50(1): 208–210. (in Chinese)
- [13] JUNG I K, PARK S C, BIN S A, et al. Analysis of the Maillard reaction in human hair using Fourier transform infrared spectroscopic imaging and a focal-plane array detector[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2016, 408(9): 2363–2372.
- [14] 徐大玮, 毕玉琦, 解恒杰, 等. 基于紫外-可见吸收光谱对食品中残留添加剂的检测和分析[J]. *中国农学通报*, 2023, 39(8): 127–132.
- XU Dawei, BI Yuqi, XIE Hengjie, et al. Detection and analysis of residual additives in food based on UV–VIS absorption spectrum[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2023, 39(8): 127–132. (in Chinese)
- [15] 崔子杰. 微胶囊化脂肪酶型 TTI 的制备及其动力学研究与应用[D]. 株洲: 湖南工业大学, 2022.
- CUI Zijie. Preparation, kinetic analysis and application of microencapsulated lipase TTI[D]. Zhuzhou: Hunan University of Technology, 2022. (in Chinese)
- [16] 魏晓奕, 常刚, 崔丽虹, 等. 丁香油/菠萝叶纤维抗菌复合膜在猪肉保鲜中的应用[J]. *食品工业*, 2018, 39(12): 198–200.
- WEI Xiaoyi, CHANG Gang, CUI Lihong, et al. Preservation performance of clove oil/pineapple leaf fiber composite antibacterial membrane on pork[J]. *The Food Industry*, 2018, 39(12): 198–200. (in Chinese)
- [17] WANG Y, MOHAN C O, GUAN J, et al. Chitosan and gold nanoparticles-based thermal history indicators and frozen indicators for perishable and temperature-sensitive products[J]. *Food Control*, 2018, 85: 186–193.
- [18] LAROQUE D, INISAN C, BERGER C, et al. Kinetic study on the Maillard reaction. Consideration of sugar reactivity[J]. *Food Chemistry*, 2008, 111(4): 1032–1042.
- [19] 祁岩龙, 冯怀章, 于洋, 等. 美拉德反应研究进展及在食品工业中的应用[J]. *食品工业*, 2018, 39(3): 248–252.
- QI Yanlong, FENG Huaizhang, YU Yang, et al. Research progress of Maillard reaction and its application in food industry [J]. *The Food Industry*, 2018, 39(3): 248–252. (in Chinese)
- [20] 戚繁. 美拉德反应在食品工业中的研究进展[J]. *现代食品*, 2020(19): 44–46.
- QI Fan. Research progress of Maillard reaction in food industry[J]. *Modern Food*, 2020(19): 44–46. (in Chinese)
- [21] MIURA M. Formation of blue pigments in the earlier stage of browning in the system composed of D-xylose and glycine[J]. *Nippon Nogeikagaku Kaishi*, 1982, 56: 417–425.
- [22] 曾茂茂, 李伶俐, 何志勇, 等. 甘氨酸对美拉德反应体系及产生肉香风味物质的影响[J]. *食品科学*, 2012, 33(7): 32–36.
- ZENG Maomao, LI Lingli, HE Zhiyong, et al. Effect of glycine on Maillard reaction system and meat flavor compounds[J]. *Food Science*, 2012, 33(7): 32–36. (in Chinese)
- [23] 胡怡. 指示消费端食品中 AGEs 含量的美拉德反应型时间温度指示器的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2017.
- HU Yi. Investigation of Maillard reaction type time-temperature indicator monitoring dietary AGEs at consumer end [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2017. (in Chinese)
- [24] 于珍, 布冠好, 王美月, 等. 花生肽的制备及其美拉德反应产物风味特性研究[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(14): 4665–4673.
- YU Zhen, BU Guanhao, WANG Meiyue, et al. Preparation of peanut peptides and flavor properties of its Maillard reaction products[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2022, 13(14): 4665–4673. (in Chinese)
- [25] JING H, KITTS D D. Chemistry of Maillard reaction products[J]. *Recent Res. Devel. Mol. Cell Biochem.*, 2003(1): 77–95.
- [26] MURAKAMI M, SHIGEEDA A, DANJO K, et al. Radical scavenging activity and brightly colored pigments in the early stage of the maillard reaction[J]. *J. Food Sci.*, 2002, 67(1): 93–96.
- [27] 陈赛艳, 赵正禾, 胥小清, 等. 紫甘蓝花青素智能指示膜的制备及其在牛乳新鲜度监测中应用[J]. *农业工程学报*, 2022, 38(24): 228–236.
- CHEN Saiyan, ZHAO Zhenghe, XU Xiaoqing, et al. Preparation of intelligent indicator film based on purple cabbage anthocyanidin for monitoring milk freshness[J]. *Transactions of CSAE*, 2022, 38(24): 228–236. (in Chinese)
- [28] ZHANG Q H, CHEN M T, TEODORA C E, et al. Structure, chemical stability and antioxidant activity of melanoidins extracted from dark beer by acetone precipitation and macroporous resin adsorption[J]. *Food Research International*, 2023, 164: 112045.

- [29] YU J Z, HU N, HANG L R, et al. Effect of deacetylation of chitosan on physicochemical properties, antioxidant and antibacterial activities of chitosan-mannose derivatives[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2023, 103(13): 6394 – 6405.
- [30] MOHSIN F G, SCHMITT F, KANZLER C, et al. Structural characterization of melanoidin formed from d-glucose and l-alanine at different temperatures applying FTIR, NMR, EPR, and MALDI – ToF – MS[J]. *Food Chemistry*, 2018, 245: 761 – 767.
- [31] TAOUKIS P S. Modelling the use of time-temperature indicators in distribution and stock rotation[J]. *Food Process Modelling*, 2001, 512: 402 – 431.
- [32] 张李璇,余海龙,许高垒,等. 胶态金纳米型时间-温度指示器性能研究[J]. *包装工程*,2020,41(19):134 – 139.
ZHANG Lixuan, YU Hailong, XU Gaolei, et al. Colloidal time temperature indicators based on gold nanoparticles [J]. *Packaging Engineering*,2020, 41(19): 134 – 139. (in Chinese)
- [33] WANG J Y, YUE C Z, WANG G Y. Beef quality monitoring using immobilization lipase on modified polypropylene nonwoven fabric based on time-temperature indicator[J]. *Journal of Food Engineering*, 2023, 357: 111586.
- [34] 刘冬青,陈朴,臧鹏,等. 时间-温度指示器在食品保质期预测中的应用[J]. *食品工业科技*,2021,42(22):1 – 10.
LIU Dongqing, CHEN Pu, ZANG Peng, et al. Application of time temperature indicator in food shelf life prediction [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2021, 42(22): 1 – 10. (in Chinese)
- [35] PING Z, SHUANGLING L, DE G. Effects of poly(butylene adipate-co-terephthalate)/TiO₂ nanocomposite antimicrobial films on chilled pork quality[J]. *Packaging Technology and Science*, 2021, 34(11 – 12): 709 – 715.
- [36] 顾海宁,李强,李文钊,等. 冷却猪肉贮存中的品质变化及货架期预测[J]. *现代食品科技*,2013,29(11):2621 – 2626.
GU Haining, LI Qiang, LI Wenzhao, et al. Quality change and shelf-life prediction of chilled pork during storage[J]. *Modern Food Science and Technology*,2013, 29(11): 2621 – 2626. (in Chinese)
- [37] 余冬青,赵欣欣,程赤云,等. 迭香精油活性贴对鲜切猪肉保鲜效果的研究[J]. *包装工程*,2023,44(11):46 – 54.
YU Dongqing, ZHAO Xinxin, CHENG Chiyun, et al. Preservation effect of rosemary essential oil active packaging on fresh-cut pork[J]. *Packaging Engineering*, 2023, 44(11): 46 – 54. (in Chinese)
- [38] AND M C G, TAOUKIS P S. Systematic application of time temperature integrators as tools for control of frozen vegetable quality[J]. *Journal of Food Science*, 2002, 67(6): 2221 – 2228.
- [39] 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.

(上接第 66 页)

- [18] VITASKOS V, DEMESTICHAS K, KARETSOS S, et al. Blockchain and Internet of things technologies for food traceability in olive oil supply chains[J]. *Sensors*, 2024, 24(24): 8189.
- [19] QUACH S, THAICHON P, MARTIN K D, et al. Digital technologies: tensions in privacy and data[J]. *Journal of the Academy of Marketing Science*, 2022, 50(6): 1299 – 1323.
- [20] GUENDOUZI B S, OUCHANI S, ASSAA H E L, et al. A systematic review of federated learning: challenges, aggregation methods, and development tools[J]. *Journal of Network and Computer Applications*, 2023, 220: 103714.
- [21] WEN J, ZHANG Z, LAN Y, et al. A survey on federated learning: challenges and applications[J]. *International Journal of Machine Learning and Cybernetics*, 2023, 14(2): 513 – 535.
- [22] YU J, CHEN Y, WANG Z, et al. Food risk entropy model based on federated learning [J]. *Applied Sciences*, 2022, 12(10): 5174.
- [23] DEVARAJ H, SOHAIL S, LI B, et al. RuralAI in tomato farming: integrated sensor system, distributed computing and hierarchical federated learning for crop health monitoring[J]. *IEEE Sensors Letters*, 2024, 8(5): 1 – 4.
- [24] 智慧,段苗苗,杨利霞,等. 一种基于区块链和联邦学习融合的交通流预测方法[J]. *电子与信息学报*,2024,46(9):3777 – 3787.
ZHI Hui, DUAN Miaomiao, YANG Lixia, et al. A traffic flow prediction method based on the fusion of blockchain and federated learning[J]. *Journal of Electronics & Information Technology*,2024,46(9):3777 – 3787. (in Chinese)
- [25] 温亚兰,陈美娟. 融合联邦学习与区块链的医疗数据共享方案[J]. *计算机工程*,2022,48(5):145 – 153,161.
WEN Yalan, CHEN Meijuan. A traffic flow prediction method based on the fusion of blockchain and federated learning [J]. *Computer Engineering*,2022,48(5):145 – 153,161. (in Chinese)
- [26] KALAPAAKING A P, KHALIL I, YI X. Blockchain-based federated learning with SMPC model verification against poisoning attack for healthcare systems[J]. *IEEE Transactions on Emerging Topics in Computing*, 2023, 12(1): 269 – 280.
- [27] 张新,谭学泽,王小艺,等. 基于区块链和联邦学习的食品全程全息风险信息可信共享模式[J]. *食品科学*,2024, 45(15):1 – 12.
ZHANG Xin, TAN Xueze, WANG Xiaoyi, et al. A trusted sharing model for risk information of food full-process and all-information based on blockchain and federated learning[J]. *Food Science*,2024,45(15):1 – 12. (in Chinese)