

时间温度指示器的研究与应用

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2018.06.004

谢 勇 张诗浩
曾 慧 蒋海云
龚 俐

湖南工业大学
包装与材料工程学院
湖南 株洲 412007

摘 要:随着食品安全问题越来越引起人们的重视,作为食品品质质量监控器的时间温度指示器(TTI)应运而生。对物理型、化学型以及生物型 TTI 的工作原理、特点与研究应用进展进行了综述。指出今后 TTI 的研究方向主要有 3 个,即发展条件激活式 TTI、加强食品腐败变质速率与 TTI 指示的匹配性研究以及发展可印刷或涂布的 TTI。

关键词:时间温度指示器;条件激活;食品安全;货架寿命

中图分类号: TB484

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2018)06-0023-10

0 引言

随着人们生活水平的不断提高,食品安全,特别是新鲜水产品、肉禽类产品、乳制品等的安全问题愈来愈受到消费者的关注。这类产品的保质期相对较短,且极易受到环境温度的影响^[1],因而食品多采用低温保存。目前大多数产品的保质期是基于一定包装氛围、温度、储运环境等条件下估算出的货架寿命,然而由于实际条件不同,保质期往往难以真实反映产品的实际货架寿命^[2]。研究表明,在产品的运输和储存期间,温度对微生物的生长、代谢活动以及其它化学反应有着重要的影响,是决定产品保质期的重要因素^[3]。在储运或销售期间,由于种种原因导致环境温度超出指定条件,往往会缩短其货架寿命,尽管产品仍在标识的保质期内,却有可能早已腐败变质,无法食用。如果实际环境温度低于指定条件将延长产品安全食用期,即便不在标识的保质期内却仍可以安全食用。而消费者往往会因为产品超出保质期不敢食用,

造成不必要的浪费。因此消费者更希望通过直观感受判断产品是否属于安全食用期,从而催生了新鲜度指示卡、时间温度指示器等一系列产品。其中,时间温度指示器(time-temperature indicators, TTI)或时间温度积分器(time-temperature integrators, TTI)作为一种显示产品累积时间-温度历史的设备或智能标签,可以通过时间温度积累效应来实时监测和记录产品从制造、储运到消费者各环节的温度历史,从而确定食品的实际品质和安全性^[4]。TTI 结构简单、制造成本低、监测效率高,可以预测食品的安全性,显示产品剩余货架信息,已被用来引导消费,并可提高消费者对食品的信任度。同时,部分 TTI 已被广泛应用于监测和评估冷冻食品的储存保质期^[5]。根据工作原理,TTI 可分为物理型^[6-8]、化学型^[9-11]、生物型^[12-13] 3 种。TTI 大多数为不可逆的颜色变化,以提示食品安全性^[14]。部分 TTI 已成功地实现了商业化,如 LifelinesTM、3M Monitor MarkTM 和 Vitsab 等^[15-16]。

收稿日期:2018-07-09

基金项目:湖南省自然科学基金资助项目(2015JJ5010),全国包装广告研究基地基金资助项目(17JDXMA01),国家大学生创新计划基金资助项目(201711535001)

作者简介:谢 勇(1964-),男,湖南攸县人,湖南工业大学教授,主要研究方向为包装系统设计,
E-mail: hutxy@126.com

通信作者:蒋海云(1978-),男,湖南湘潭人,湖南工业大学副教授,博士,主要研究方向为功能包装材料与技术,
E-mail: jhyun@163.com

1 物理型 TTI

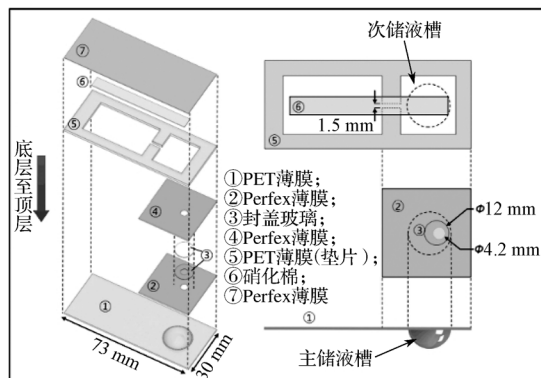
物理型 TTI 主要通过材料的基本物理特性, 如扩散、溶解与溶胀、熔融以及电性能等计量时间/温度累积效应, 匹配食品腐化变质的时间, 以监控食品品质^[17]。较为常用的有扩散型、力学型以及电子型。

1.1 扩散型 TTI

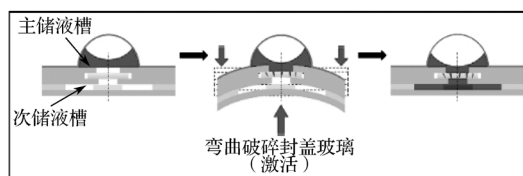
扩散型 TTI 以流体(以下称扩散流体)在特定结构中的扩散速率指示时间与温度累积效应。A. T. Jafry 等^[8]开发的扩散型 TTI 的结构及工作原理如图 1 所示。该指示器共分 7 层, 最上层为聚酯膜, 膜上带有真空成型的半球形凹槽, 用于盛装扩散流体。扩散流体根据包装产品环境温度要求可选择油酸、辛酸与癸酸类小分子物质等。第二、四、七层为柔性好的特种聚酯层, 给指示器提供良好的变形能力。第三层为玻璃盖板, 起分离主储液槽与次储液槽的作用。第五层为聚酯层隔板, 主要用于提供一小间隙(1.5 mm)来约束流体扩散路径并防止流体泄漏。第六层为硝酸纤维素, 为扩散流体提供扩散路径。激活 TTI 时, 只需用力压破玻璃盖板, 将扩散流体从半球形主储液槽推入到矩形次储液槽(图 1c), 流体在硝酸纤维素条上的扩散位置对应着相应的剩余货架寿命。



a) 标签外观



b) 标签结构示意图



c) 工作原理图

图 1 扩散型 TTI 结构及工作原理图

Fig. 1 The structure and the working principle of diffusion-based TTI

设计扩散型指示器的关键在于精确控制流体扩散速率。当前控制流体扩散速率的研究主要集中于两个方面: 一是改变扩散流体通道的长度或宽度^[18]; 二是改变通道几何形状^[19], 如在扩散通道中设置水溶性障碍物以降低流速^[20]。事实上, 影响扩散速率的因素较多, 如通道尺寸、几何形状、通道基底孔隙率、渗透性、化学组分以及扩散流体种类等^[21-23]。改变任何因素都可以改变流体扩散速率, 但如何控制扩散速率并实现与产品腐败速率精确匹配更为重要, 而扩散速率与产品腐败速率精确匹配的相关基础理论研究尚处于起步阶段。

1.2 力学型 TTI

力学型 TTI 是一种以力学为基础建立的时间温度指示器, 该类型 TTI 一般是依靠机械变形和温敏特性, 根据时间/温度的变化进行相应的指示^[24]。如 E. W. Jones 等^[6]发明了一种如图 2 所示的弹簧活塞式 TTI。该 TTI 活塞环上固定有一圆棒, 棒上套一压缩弹簧, 同时左端粘结一低熔点合金棒; 活塞右端为黏性流体, 该流体具有较强的温度稳定性; 右端活塞套上标有显示时温累积特性的刻度。该 TTI 借助低熔点合金棒的熔点实现激活, 当被检测环境温度达到其熔点时, 合金棒熔融与活塞环上棒左端分离, 弹簧向右推动活塞环右移。同时活塞环右移受到右侧流体的阻碍缓慢移动, 从而达到计量的目的。当环境温度低于合金熔点时, 合金将重新固化并固定活塞环上的棒, 从而固定活塞环的位置以供读取右侧活塞套上的刻度。这种机械式指示系统适用于食品烹饪或加热时的温度时间检测。开发这种系统的关键是选择匹配的低熔点合金材料, 以及合适的非温度敏感流体。利用这种类似的弹簧活塞系统, 研究人员还开发出了多种适用于烹饪食品指示的 TTI^[25-26]。

此外, 研究人员发现淀粉的凝胶化过程对压力非常敏感, 并且不同来源的淀粉对压力表现出不同的敏感性^[27], 具备作为 TTI 应用的条件。

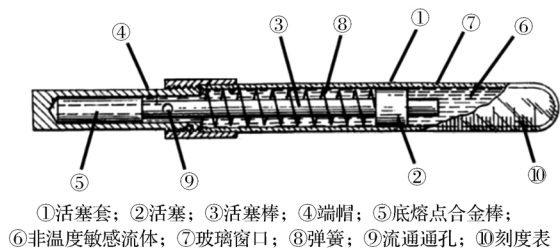


图2 弹簧活塞式 TTI

Fig. 2 The structure of spring piston TTI

1.3 电子型 TTI

电子型 TTI 是一种以数据记录器和芯片技术为核心的时间温度累积指示器^[28]。在食品的运输过程中,电子型 TTI 可以跟踪和记录温度历史,并与食品的品质恶化相关联。谷雪莲等^[14]基于模块化结构设计,开发了一种基于单片机技术的电子型 TTI,其硬件结构框图如图 3 所示。指示器由温度采集模块、8563 中断采样服务模块、键盘中断服务模块及报警显示模块等结构组成。这种电子型时间温度指示器的检测效果在牛乳剩余货架期变化中得到了验证。该指示器不但可以精确地全程记录温度和货架期,同时当剩余货架期少于 1 d 时,还可以准确地发出警报。指示的记录值与化学分析检测的测量值之间的误差在 0.5 d 以内。

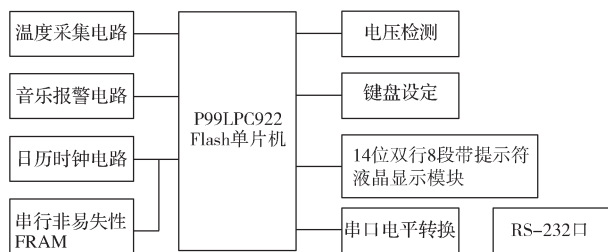


图3 电子型 TTI 系统硬件结构框图

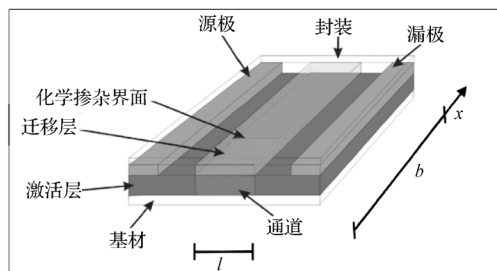
Fig. 3 The structure diagram of the hardware system of the electronic TTI

近年来无线射频技术 (radio-frequency identification, RFID) 获得了快速发展,也逐步应用于时间温度指示领域。目前市场上已经有可安装、非集成式的 RFID 标签用于监测产品的温度、相对湿度、光照、压力和 pH 值等及其对冷链食品品质的影响^[17]。这类电子型 TTI 成本一般较高,很难在每个独立包装上大规模使用^[29]。此外,RFID 标签在包装上的大规模使用也会加重包装污染,使包装废弃物更加难以处理^[30]。

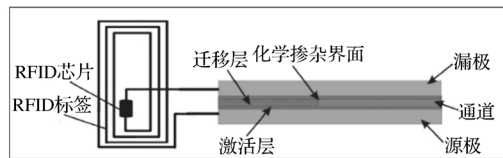
Wan X. L. 等^[31]提出了一种基于结构化导电聚合物的电化学伪晶体管 TTI。该 TTI 由基材 (聚对苯二

甲酸乙二醇酯)、激活层 (聚苯胺)、迁移层 (亲水聚合物)、激活层上的两个银触点 (源极和漏极) 和封装 (透明涂层) 组成。该结构被逐层涂覆并密封在小袋中,结构示意图如图 4 所示。图 4a 为掺杂前的伪晶体管结构,由于聚苯胺可以通过酸或碱溶液的掺杂,表现出相应的颜色和电导率,因此,TTI 可以用氢氧化钠 (NaOH) 溶液激活,该溶液密封在由热敏膜覆盖的多孔材料中,当温度达到临界值时,TTI 将被激活。该装置中化学掺杂迁移的变色前沿可以通过肉眼观察到。图 4b 为 TTI 与 RFID 标签连接的结构,当 TTI-RFID 设备处于有效区域时 (TTI 具有低电阻),可以通过 RFID 阅读器读取产品信息。随着时间温度的变化,迁移长度增加导致源极和漏极的电阻增大,直到整个通道全部呈蓝色,即表明 RFID 标签失效,指示该产品已超出货架寿命。

这种新型 TTI 不仅能够通过化学掺杂前沿的迁移长度来指示累积的时间温度历史,而且还可以在易变质产品暴露于过高温度时导致 RFID 标签失效。因此,基于导电聚合物的 TTI-RFID 设备可以对食品药品等的安全性提供双重监督。该 TTI 中的反应介于导电聚合物和溶液之间,其工作温度范围为 0~40 ℃,需要注意应用在冷链中溶液的凝固点。



a) 掺杂前的伪晶体管结构



b) TTI 与 RFID 标签连接结构

图4 TTI-RFID 型指示器结构示意图

Fig. 4 Schematic of TTI-RFID indicator

2 化学型 TTI

化学型 TTI 是一种基于化学反应进程体现温度/时间累积效应,并利用相应化学试剂颜色的变化指示产品货架寿命的一类指示器。

A. Mills 等^[32]利用溴酚蓝 pH 值变化显色的原理开发了一种 TTI。该 TTI 由两大功能层构成,用聚酯膜作为两功能层的负载材料,其结构和工作示意图如图 5 所示。其中一层为氨气敏感指示层,主要由由一定比例的溴酚蓝、磷酸三丁酯以及聚乙烯醇缩丁醛构成;另一层为氨气提供层,主要由碳酸氢铵以及压敏性水基胶构成。使用前两功能层处于黏合状态(图 5a),由于溴酚蓝(HBPB)与碳酸氢铵释放的氨气结合形成 NH_4BPB , NH_4BPB 呈现蓝色,其化学反应式为



当指示器启用时,只要剥离氨气提供层(图 5b)即可激活。随着时间的延长,氨气敏感指示层中氨气会向外逃逸(图 5c), NH_4BPB 逐渐转化成 HBPB,指示器由蓝色变为黄色,从而达到指示的目的,其化学反应式为



该指示器还可以通过调节磷酸三丁酯的量来控制氨气扩散逃逸的速率,从而可实现对不同货架寿命产品的指示。

该指示器成本不高、激活方便,可常温保存 6 个月以上,并可反复使用两次以上。然而这种指示器的防伪功能较弱,因为只要补充指示层中的氨就可使其恢复蓝色,因而该指示器的结构还有待进一步改进。

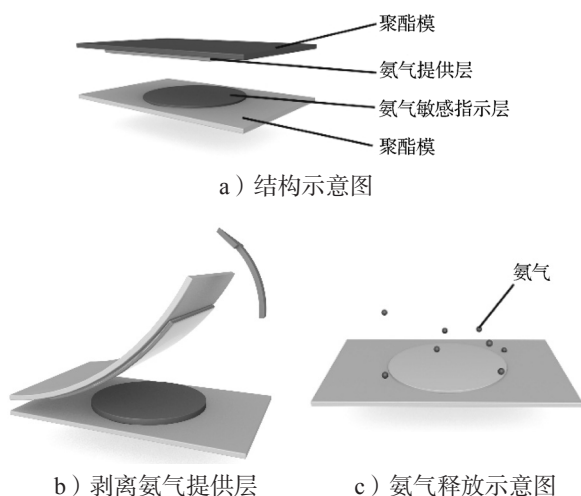


图 5 A. Mills 开发的 TTI 结构和工作原理示意图

Fig. 5 The TTI structure and its working principle developed by A. Mills

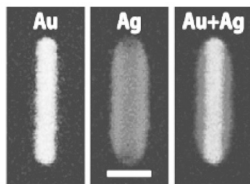
花青素 (anthocyanidin, ATH) 是一类广泛存在于植物中的水溶性天然色素,又名花色素。该物质对

酸碱条件具有结构响应性,随 pH 值的变化而呈现不同颜色。当 pH 值小于 7 时呈红色,当 pH 值为 7~8 时呈紫色,当 pH 值大于 8 时开始向蓝色过渡^[33]。利用花青素的这种变色原理,研究者们研制出多种 TTI。例如, V. B. V. Maciel 等^[34]将花青素与壳聚糖共混,并将其涂布在卡纸上作为 TTI 使用。该涂层在不同温度条件下 (40~70 °C) 72 h 后,呈现不同的颜色变化,表现出良好的指示显色作用。Jr V. A. Pereira 等^[1]将花青素与 PVA/壳聚糖共混制备了一种复合膜用于食品包装,并可用作 TTI 监测包装内产品的新鲜度。然而该材料的强度有待进一步改善。

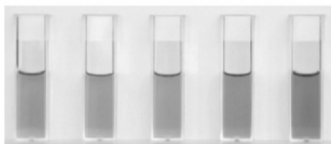
除 pH 值变化可导致颜色变化之外,某些物质在聚合过程中也会发生明显的颜色变化。据此美国 Lifelines® 公司开发了一种指示器 Fresh Check。该指示器利用无色双取代丁炔单体的加成聚合反应,生成黑色聚合物以指示产品的货架寿命^[35]。Fresh Check TTI 是一种自黏式指示器,活性中心随着时间的推移和温度的变化,逐渐变成黑色。Lee B. S. 等^[36]将 4,4'-双(2-苯并恶唑基)均二苯乙烯发色团引入到乙烯和降冰片烯中形成共聚物,以此作为一种 TTI。当温度高于聚合物玻璃化转变温度 (T_g) 时,发生不可逆的相分离,导致染料聚集,使共聚物发生永久变色,从而实现显色指示。需要注意的是,作为化学型指示器,大多采用温度激活,因而启用前必需低温保存。一旦高于临界激活温度即被激活。

近年来,纳米金属的光学特性在 TTI 领域的应用也逐渐受到重视。用氯金酸通过化学法制备纳米金时,纳米金颗粒在生长过程中由于表面等离子体共振效应也将产生明显的色彩变化。S. Lim 等^[37]利用明胶与 HAuCl_4 混合溶液制备了一种明胶模板纳米金指示器。该指示器以纳米金的生长速率作为时间和温度变化的参考,不同尺度纳米金表面等离子共振发光特性不同,导致色彩变化,可作为食品新鲜度的直观指示。随后, Zhang C. 等^[38]依据同样的原理,开发出一种纳米银包金 TTI,其色彩演变范围如图 6 所示。该指示器相较于前一种纳米金指示器的优势在于,可通过引入醋酸等弱酸控制外壳 Ag 的生长厚度以实现与被包装产品货架寿命的匹配,具有更广泛的可定制性。然而这种产品的不足之处在于这种 TTI 一制备完成,即自动激活,除非存储温度低于其临界激活温度。这也说明该类指示剂不适宜指示存储环境低于其激活温度的产品的新鲜度。当环境温度低于激活温度时,指示器处于钝化状态,难以正常显示产品的剩余

货架寿命。



a) 纳米金、纳米银及银包金典型能谱图



b) 复合胶体溶液不同反应阶段色彩渐变图

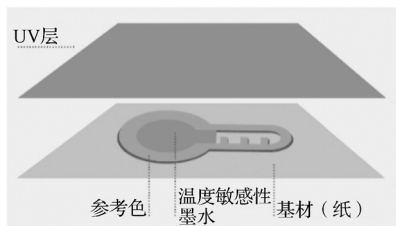


c) 水凝胶方块阵列随时间变化的色彩变化

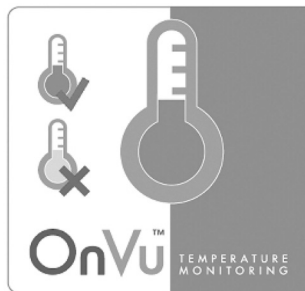
图 6 金纳米棒转化成银包金纳米棒过程中的色彩变化

Fig. 6 Chronochromic evolution from Au nanorods to Au/Ag nanorods

利用某些有机色素对于紫外线特别敏感的原理, 瑞士巴塞尔 Ciba 公司开发出商业化的可印刷型 OnVu TTI^[39], 其结构及工作原理如图 7 所示。



a) OnVu TTI 的分层结构



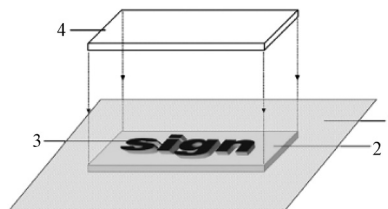
b) OnVu TTI 的工作原理

图 7 OnVu TTI 结构及工作原理

Fig. 7 The structure of the OnVu TTI and its working principle

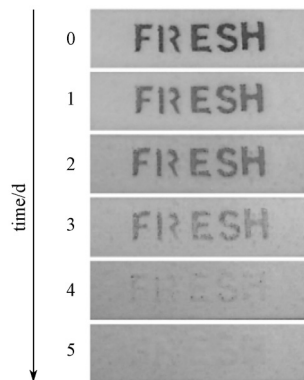
在 UV (ultraviolet) 光照射下, 指示中心层图案从无色变为蓝色 (激活)。随着时间和温度的变化对 TTI 的影响, 蓝色图案逐渐变淡, 当颜色的深度浅于外层颜色时, 意味着被包装食品已不新鲜。该变色过程遵循热激活化学过程的 Arrhenius 方程。该 TTI 最明显的优点是启用前可常温保存。

Y. Galagan 等^[40]根据蒽醌衍生物的红氧特性 (即米色蒽醌磺酸盐能够被亚硫酸氢钠还原成红色, 还原的蒽醌磺酸盐与氧气接触, 红色又变成米色), 开发了一种基于氧敏感油墨 (聚丙烯酸酯油墨) 的时间温度指示器。利用还原的蒽醌磺酸盐与黏合剂混合制备油墨, 随着时间温度的变化该指示器可以显示出从红色到米色的颜色变化, 从而对食品新鲜度进行指示。标签的结构及指示效果如图 8 所示。



①基板; ②印刷背景;
③印刷标志; ④透明聚合物涂层

a) 标签结构



b) 指示效果

图 8 Galagan 开发的 TTI 结构和显色示意图

Fig. 8 The TTI structure and color rendering developed by Y. Galagan

该指示器由 3 种薄层材料构成, 底层基板由玻璃、铝箔等金属材料或低渗透性塑料构成, 可以阻隔氧气从底层透过; 中间印刷背景层由含有一定蒽醌化合物的聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, PVA) 组成, 选择与印刷标志相类似的材料, 可以保证印刷标志在氧化后可以达到消失不见的效果; 顶层是聚丙烯酸酯保护涂层, 由它来控制氧化速率。这种多层结构的时间温度

指示器可以通过丝网印刷或刮刀涂布工艺很容易置于食品包装上。该指示器具有可印刷性，从而在食品包装上有良好的应用前景。

3 生物型 TTI

美拉德反应 (Maillard reaction) 是广泛存在于食品工业的一种非酶褐变，是羰基化合物 (还原糖类) 和氨基化合物中游离氨 (氨基酸和蛋白质) 形成共价键结合，经过复杂的历程最终生成棕色甚至是黑色的大分子物质类黑精，也称羰氨反应。其反应原理如图 9^[41] 所示。根据这一原理，G. J. Favetto 等^[12] 研制了一种用于监测熟肉类的生物型 TTI，该指示器根据颜色变化来验证食品是否达到所期望的烹饪条件。需要注意的是美拉德反应的颜色变化 (褐变) 在常温下也可以缓慢进行，指示器使用前需在 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下储存，否则指示器会自动激活，缓慢发生变色。

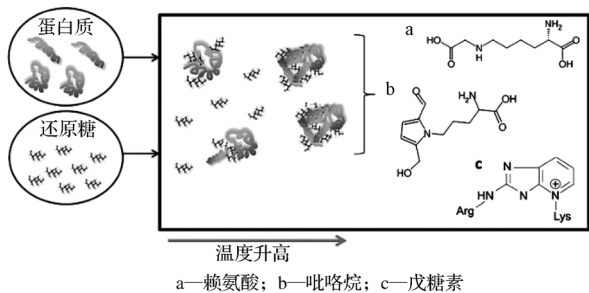


图 9 美拉德反应原理示意图

Fig. 9 Schematic of Maillard reaction

基于微生物在新陈代谢过程中产生的酸会引起 pH 值减小，导致酸碱指示剂颜色变化的原理，可设计多种生物型 TTI。在导致食物腐败变质的众多因素中，微生物污染最为严重且十分普遍。因此利用微生物新陈代谢原理研制的 TTI，有可能将更加可靠地反映食品随时间温度变化而变质的规律。目前已用于开发微生物型 TTI 的微生物包括乳酸菌^[42-44]、弧菌^[45]、芽孢杆菌^[46]、清酒乳酸杆菌^[4, 47] 等。该类指示器多以乳酸菌为参照，根据乳酸菌对培养基发酵产生乳酸，从而诱导 pH 指示剂产生颜色变化的结果为基础进行设计。

酶反应型 TTI 是生物型 TTI 中一大家族，因其具有种类繁多、易于操作等优点，在国内得到了广泛深入的研究。酶反应型 TTI 按工作原理可分为两种：一种是以碘为指示剂，通过淀粉酶与淀粉水解反应引起颜色变化为原理进行指示；另一种是基于酶促反

应，利用酶与底物在催化作用下的水解反应，释放 H^+ 而改变 pH 值，人们通过肉眼观察 pH 指示剂的颜色变化来判断食品的剩余货架期，温度越高，酶促反应速率越高。用作 TTI 研究的酶包括碱性脂肪酶^[48-50]、糖化酶^[51]、淀粉酶^[52]、脲酶^[53]、酪氨酸酶^[54]、漆酶^[55-56] 以及过氧化物同工酶^[57] 等，其在 $0\sim 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的变色范围、作用时间见表 1。

表 1 各种酶型变色范围和作用时间

Table 1 A variety of enzymatic discoloration range and role of time

作用机理	酶型	变色范围	$0\sim 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下 作用时间 /h
酶促反应 (酶与底物 反应)	碱性脂肪酶	紫色 - 红色 - 黄色	60~336
	酪氨酸酶	无色 - 褐色 - 黑色	50
	脲酶	黄色 - 红色	60
	漆酶	透明 - 深棕色	300
	过氧化物同工酶	无色 - 深蓝色	4 320
淀粉水解 反应	糖化酶	深紫色 - 浅粉色	96~120
	淀粉酶	深蓝色 - 无色	120~144

唐园园^[58] 将糖化酶微胶囊化直接涂布在纸上，制备的 TTI 不仅提高了酶的稳定性，有利于实现工业化生产，也有利于更准确地指示产品的货架寿命。与微胶囊化处理类似，葛蕾等^[59] 将酪氨酸酶和酪氨酸酶分别固定于聚乙烯醇凝胶中，形成缓释薄膜型 TTI，利用两者的缓释反应监测食品新鲜度。缓释薄膜型 TTI 的结构设计如图 10 所示，该装置包括透明塑料膜 (1, 4)、槽 (2, 5)、酪氨酸酶缓释薄膜 (3) 和酪氨酸酶缓释薄膜 (6)。整个装置不使用时，将两个透明塑料膜分别放置在低温下储藏；使用时，将 TTI 激活，即将两塑料膜塑封，使内部的酪氨酸酶缓释薄膜和酪氨酸酶缓释薄膜紧密接触。

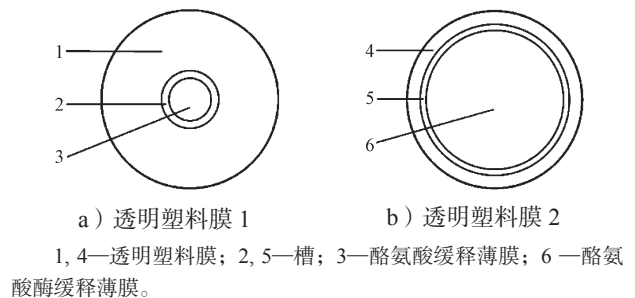


图 10 透明塑料膜装置平面图

Fig. 10 The structure of the transparent plastic film

4 结论与展望

经过近半个世纪的发展，已经开发出多种多样的 TTI，并且已有部分获得了商业化应用。但作为货架

寿命指示器,在激活方式、货架寿命匹配以及使用形式等方面还值得进一步研究。

从激活方式考虑,目前大部分 TTI 可归结为两类,即条件激活和自动激活方式。条件激活包括光照、临界温度、压力以及特定物质等。光照、压力以及特定物质激活更易于实现指示性与剩余货架寿命同步,可靠性相对较高,然而这类 TTI 较少,值得进一步研究。临界温度激活的 TTI 较多,由于 TTI 的起始工作温度通常较低(如冷冻冷藏),激活温度自然相对较低,启用前这类 TTI 需要在更低温度下(如 -18°C)保存^[9, 35-36],使用中存在较多不便。自动激活方式 TTI,在制作完成时即已激活,在大规模使用时不易准确与产品的货架寿命相匹配。

食品腐败速率与 TTI 指示时间相匹配是 TTI 正确工作的前提条件,加强相关方面的基础理论研究非常必要。当前预测食品腐败速率的数学模型包括阿伦尼乌斯方程、Z 值模型、Q10 模型等,常用的动力学特性分析模型,是基于阿伦尼乌斯方程对 TTI 在特定温度/时间内的品质变化进行验证^[60]。利用阿伦尼乌斯方程可以求出动力学参数,得到化学反应的速率常数与温度之间的关系式,已应用到化学型以及生物型 TTI 的匹配性研究。

匹配性研究方面还需要考虑 TTI 所选材料的性能。部分酶反应型 TTI 只能监测几十小时,例如,徐凤娟等^[54]基于酪氨酸酶开发的固态酶反应型 TTI 只能监测 50 h 左右,宁鹏等^[61]研究的碱式脂肪酶反应型 TTI,在 4°C 条件下监测时间约为 60 h。对于货架寿命较长的产品而言,这类 TTI 明显无法匹配。因而积累反应速率匹配的材料数据库,以及开展精准预测产品腐败变质模型的基础研究同等重要。

当前,制约 TTI 大规模应用的重要原因之一是制作成本过高,而通过印刷或涂布则是解决这一问题的重要手段之一。印刷或涂布可实现 TTI 的大规模生产,可有效降低成本,同时还可防止部分假冒现象。目前大部分 TTI 是粘贴在外包装上,在流通过程中极易受到外部因素(特别是冷链仓储过程中的湿度等)影响而破损、脱落或被替换。直接将 TTI 印刷或涂布在产品外包装上,则可较大程度地避免此类问题发生。

参考文献:

- [1] PEREIRA Jr V A, DE ARRUDA I N Q, STEFANI R. Active Chitosan/PVA Films with Anthocyanins from Brassica Oleraceae (Red Cabbage) as Time-Temperature Indicators for Application in Intelligent Food Packaging[J]. Food Hydrocolloids, 2015, 43(1): 180-188.
- [2] SIMPSON R, ALMONACID S, NUÑEZ H, et al. Time-Temperature Indicator to Monitor Cold Chain Distribution of Fresh Salmon (*Salmo Salar*)[J]. Journal of Food Process Engineering, 2012, 35(5): 742-750.
- [3] KAREL M, LUND D B. Physical Principles of Food Preservation[M]. New York: CRC Press, 2003: 492-500.
- [4] VAIKOUSI H, BILIADERIS C G, KOUTSOUMANIS K P. Development of a Microbial Time/Temperature Indicator Prototype for Monitoring the Microbiological Quality of Chilled Foods[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2008, 74(10): 3242-3250.
- [5] 潘文龙, 谢 晶. 食品物流过程中时间温度指示器(TTI)研究进展[J]. 渔业现代化, 2013, 40(6): 52-57.
PAN Wenlong, XIE Jing. Research Progress of Time-Temperature Indicator (TTI) in the Food Logistics Process[J]. Fishery Modernization, 2013, 40(6): 52-57.
- [6] JONES E W, WACHTELL G P. Time Temperature Indicator Device and Method: US, 3965741[P]. 1976-06-29.
- [7] KIM J U, GHAFOR K, AHN J, et al. Kinetic Modeling and Characterization of a Diffusion-Based Time-Temperature Indicator (TTI) for Monitoring Microbial Quality of Non-Pasteurized Angelica Juice[J]. LWT-Food Science and Technology, 2016, 67: 143-150.
- [8] JAFRY A T, LIM H, SUNG W K, et al. Flexible Time-Temperature Indicator: a Versatile Platform for Laminated Paper-Based Analytical Devices[J]. Microfluidics and Nanofluidics, 2017, 21(3): 57.
- [9] GENTRY T S, ROBERTS J S. Formation Kinetics and Application of 5-Hydroxymethylfurfural as a Time-Temperature Indicator of Lethality for Continuous Pasteurization of Apple Cider[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2004, 5(3): 327-333.
- [10] MAI N, AUDORFF H, REICHSTEIN W, et al. Performance of a Photochromic Time-Temperature Indicator Under Simulated Fresh Fish Supply Chain Conditions[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2011, 46(2): 297-304.
- [11] 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.
- [12] FAVETTO G J, CHIRIFE J, SCORZA O C, et al. Color-Changing Indicator to Monitor the Time-Temperature History During Cooking of Meats[J]. Journal of Food Protection, 1988, 51(7): 542–546.
- [13] 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.
- [14] 谷雪莲, 肖洪海, 苏树强, 等. 食品冷链中时间 – 温度指示器的意义及现状 [J]. 食品科技, 2002(12): 43–45.
GU Xuelian, XIAO Honghai, SU Shuqiang, et al. The Significance and Current Situation of Time-Temperature Indicators in Cold Chain of Food[J]. Food Science and Technology, 2002(12): 43–45.
- [15] 田秋实, 谢 晶. 时间 – 温度指示器 (TTI) 的发展现状 [J]. 渔业现代化, 2009, 36(6): 50–53.
TIAN Qiushi, XIE Jing. Review on the Development of Time Temperature Indicator (TTI)[J]. Fishery Modernization, 2009, 36(6): 50–53.
- [16] 蔡华伟, 任发政. “时间 – 温度指示卡” 的研究与应用 [J]. 肉类研究, 2006(2): 49–52.
CAI Huawei, REN Fazheng. Research and Application of Time-Temperature Indicator[J]. Meat Research, 2006(2): 49–52.
- [17] LORITE G S, SELKÄLÄ T, SIPOLA T, et al. Novel, Smart and RFID Assisted Critical Temperature Indicator for Supply Chain Monitoring[J]. Journal of Food Engineering, 2017, 193: 20–28.
- [18] OSBORN J L, LUTZ B, FU E, et al. Microfluidics Without Pumps: Reinventing the T-Sensor and H-Filter in Paper Networks[J]. Lab on a Chip, 2010, 10(20): 2659–2665.
- [19] GOKAS D L, TSOOGAS G Z, VLESSIDIS A G. Programming Fluid Transport in Paper-Based Microfluidic Devices Using Razor-Crafted Open Channels[J]. Analytical Chemistry, 2014, 86(13): 6202–6207.
- [20] FU E, LUTZ B, KAUFFMAN P, et al. Controlled Reagent Transport in Disposable 2D Paper Networks[J]. Lab on a Chip, 2010, 10(7): 918–920.
- [21] HE Y, WU Y, FU J Z, et al. Fabrication of Paper-Based Microfluidic Analysis Devices: A Review[J]. RSC Advances, 2015, 5(95): 78109–78127.
- [22] 万正刚, 陈蕴智, 张正健. 时间 – 温度指示器在疫苗运输包装中的应用 [J]. 包装工程, 2016, 37(3): 100–102.
WAN Zhenggang, CHEN Yunzhi, ZHANG Zhengjian. Application of Time-Temperature Indicators in the Transport Packaging of Vaccines[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(3): 100–102.
- [23] 贾增芹, 卢立新. 商业化时间 – 温度指示器的研究进展及应用 [J]. 食品与机械, 2012, 28(1): 250–252.
JIA Zengqin, LU Lixin. Research and Application on Commercial Time-Temperature Indicator[J]. Food and Machinery, 2012, 28(1): 250–252.
- [24] 吕志业. 基于酶化学原理的时间温度指示器研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2009.
LÜ Zhiye. Research on Time Temperature Indicator Based on Enzyme Reaction[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2009.
- [25] BILBREY R. Temperature Sensing Device: US, 3777696[P]. 1973–12–11.
- [26] VOLK A. Disposable Cooking Thermometer: US, 3759103[P]. 1973–09–18.
- [27] BAUER B A, KNORR D. The Impact of Pressure, Temperature and Treatment Time on Starches: Pressure-Induced Starch Gelatinisation as Pressure Time Temperature Indicator for High Hydrostatic Pressure Processing[J]. Journal of Food Engineering, 2005, 68(3): 329–334.
- [28] VANDERROOST M, RAGAERT P, DEVLIEGHERE F, et al. Intelligent Food Packaging: The Next Generation[J]. Trends in Food Science & Technology, 2014, 39(1): 47–62.
- [29] 吕长鑫, 孙炳新, 冯叙桥. 时间温度指示器 (TTIs) 在食品包装中的应用研究现状 [J]. 食品与营养科学, 2012, 1(2): 5–9.
LÜ Changxin, SUN Bingxin, FENG Xuqiao. Application of Time-Temperature Indicators as Quality Monitors in Food Packaging[J]. Hans Journal of Food and Nutrition Science, 2012, 1(2): 5–9.
- [30] KIM M J, SHIN H W, LEE S J. A Novel Self-Powered Time-Temperature Integrator (TTI) Using Modified Biofuel Cell for Food Quality Monitoring[J]. Food Control, 2016, 70: 167–173.
- [31] WAN X L, KNOLL M. A New Type of TTI Based on an Electrochemical Pseudo Transistor[J]. Journal of Food Engineering, 2016, 168: 79–83.
- [32] MILLS A, HAWTHORNE D, GRAHAM A, et al. Novel Time-Temperature and ‘Consume-Within’ Indicator Based on Gas-Diffusion[J]. Chemical

- Communications, 2016, 52(97): 13987–13990.
- [33] YOSHIDA C, JUNIOR E N O, FRANCO T T. Chitosan Tailor-Made Films: the Effects of Additives on Barrier and Mechanical Properties[J]. Packaging Technology and Science, 2009, 22(3): 161–170.
- [34] MACIEL V B V, YOSHIDA C, FRANCO T T. Development of a Prototype of a Colourimetric Temperature Indicator for Monitoring Food Quality[J]. Journal of Food Engineering, 2012, 111(1): 21–27.
- [35] 郑伟洲, 卢立新. 时间温度指示器在低温流通食品包装上的研究现状及其应用[J]. 包装工程, 2010, 31(23): 105–109.
- ZHENG Weizhou, LU Lixin. Development and Application of Time-temperature Indicators for Package of Food in Low Temperature Distribution[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(23): 105–109.
- [36] LEE B S, SHIN H S. Polymer-Based Time-Temperature Indicator for High Temperature Processed Food Products[J]. Food Science and Biotechnology, 2012, 21(5): 1483–1487.
- [37] LIM S, GUNASEKARAN S, IMM J Y. Gelatin-Templated Gold Nanoparticles as Novel Time-Temperature Indicator[J]. Journal of Food Science, 2012, 77(9): 45–49.
- [38] ZHANG C, YIN A X, JIANG R, et al. Time-Temperature Indicator for Perishable Products Based on Kinetically Programmable Ag Overgrowth on Au Nanorods[J]. ACS Nano, 2013, 7(5): 4561–4568.
- [39] KREYENSCHMIDT J, CHRISTIANSEN H, HÜBNER A, et al. A Novel Photochromic Time-Temperature Indicator to Support Cold Chain Management[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2010, 45(2): 208–215.
- [40] GALAGAN Y, SU W F. Fadable Ink for Time-Temperature Control of Food Freshness: Novel New Time-Temperature Indicator[J]. Food Research International, 2008, 41(6): 653–657.
- [41] TEODOROWICZ M, VAN NEERVEN J, SAVELKOUL H. Food Processing: The Influence of the Maillard Reaction on Immunogenicity and Allergenicity of Food Proteins[J]. Nutrients, 2017, 9(8): 835.
- [42] KIM Y A, JUNG S W, PARK H R, et al. Application of a Prototype of Microbial Time Temperature Indicator (TTI) to the Prediction of Ground Beef Qualities During Storage[J]. Korean Journal for Food Science of Animal Resources, 2012, 32(4): 448–457.
- [43] PARK H R, KIM Y A, JUNG S W, et al. Response of Microbial Time Temperature Indicator to Quality Indices of Chicken Breast Meat During Storage[J]. Food Science and Biotechnology, 2013, 22(4): 1145–1152.
- [44] HSIAO H I, CHANG J N. Developing a Microbial Time-Temperature Indicator to Monitor Total Volatile Basic Nitrogen Change in Chilled Vacuum-Packed Grouper Fillets[J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2016, 41(5). doi: 10.1111/jfpp.13158.
- [45] 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: 51–56.
- [46] ESFAHANI S S, EMTIAZI G, RABBANI M. Preparation of a Microbial Time-Temperature Indicator by Using the Vegetative Form of *Bacillus Amyloliquefaciens* for Monitoring the Quality of Chilled Food Products[J]. Applied Food Biotechnology, 2017, 4(2): 79–84.
- [47] 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.
- [48] 乔 磊, 卢立新. 温度对碱性脂肪酶型 TTI 可靠性的影响[J]. 包装工程, 2013, 34(3): 32–35.
- QIAO Lei, LU Lixin. Effect of Temperature on the Reliability of TTI Based on Alkaline Lipase[J]. Packaging Engineering, 2013, 34(3): 32–35.
- [49] 田 盼, 卢士玲, 郭素娟. 脂肪酶型温度时间指示体系测定羊肉鲜度的应用研究[J]. 食品与机械, 2015, 31(4): 148–151.
- TIAN Pan, LU Shiling, GUO Sujuan. Applied Research on Determination of Mutton's Freshness by Temperature-Time Indicator System Based on Lipase Detection[J]. Food & Machinery, 2015, 31(4): 148–151.
- [50] 吕志业, 卢立新. 碱性脂肪酶时间温度指示器变色效应研究[J]. 包装工程, 2009, 30(7): 8–9.
- LÜ Zhiye, LU Lixin. Research on Color Change Effect of Alkaline Lipase Time-Temperature Indicator[J]. Packaging Engineering, 2009, 30(7): 8–9.
- [51] 钱 静, 郑光临, 冯 钦. 基于冷鲜肉脂肪氧化的糖化酶型时间-温度指示器的研究[J]. 食品科学, 2013, 34(18): 343–348.
- QIAN Jing, ZHENG Guanglin, FENG Qin. Glucoamylase Time-Temperature Indicators Based on Fat Oxidation of Chilled Pork[J]. Food Science, 2013, 34(18): 343–348.
- [52] MENG J J, QIAN J, TANG Y Y. A Solid-State Time-

- Temperature Indicator Used in Chilled Fresh Pork Monitoring[J]. Packaging Technology and Science, 2017, 31(11): 1-8.
- [53] 吴秋明. 应用脲酶开发货架寿命指示体系的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2005.
- WU Qiuming. Development of a Time-Temperature Indicator Reaction System Based on Urease[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2005.
- [54] 徐凤娟, 葛 蕾, 李振兴, 等. 固态酶型时间温度指示器的研发[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(9): 3507-3512.
- XU Fengjuan, GE Lei, LI Zhenxing, et al. Development of a Novel Time-Temperature Indicator Based on Tyrosinase[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2017, 8(9): 3507-3512.
- [55] KIM K, KIM E, LEE S J. New Enzymatic Time-Temperature Integrator (TTI) that Uses Laccase[J]. Journal of Food Engineering, 2012, 113(1): 118-123.
- [56] PARK H R, KIM K, LEE S J. Adjustment of Arrhenius Activation Energy of Laccase-Based Time-Temperature Integrator (TTI) Using Sodium Azide[J]. Food Control, 2013, 32(2): 615-620.
- [57] RANI D N, ABRAHAM T E. Kinetic Study of a Purified Anionic Peroxidase Isolated from Eupatorium Odoratum and Its Novel Application as Time Temperature Indicator for Food Materials[J]. Journal of Food Engineering, 2006, 77(3): 594-600.
- [58] 唐园园. 固态酶型时间温度指示器的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2016.
- TANG Yuanyuan. Research on the Solid-Type Time-Temperature Indicators[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2016.
- [59] 葛 蕾. 时间-温度指示系统的研制及其在生鱼片鲜度监测中的应用[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014.
- GE Lei. Development of Time-Temperature Indicator System and Its Application in the Monitoring of Sashimi Freshness[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2014.
- [60] 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]. 农业机械学报, 2014, 45(7): 183-188.
- MA Changyang, FU Zetian, YAO Mengmeng, et al. Selection Method of the Time Temperature Indicator Based on the Contour Lines[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2014, 45(7): 183-188.
- [61] 宁 鹏, 徐幸莲, 费 英, 等. 碱性脂肪酶型时间-温度指示卡指示剂的研究[J]. 江西农业学报, 2008, 20(8): 85-87.
- NING Peng, XU Xinglian, FEI Ying, et al. Study on Time-Temperature Integrated Indicator Based on Alkaline Lipase[J]. Acta Agriculturae Jiangxi, 2008, 20(8): 85-87.

Research and Application of Time-Temperature Indicators

XIE Yong, ZHANG Shihao, ZENG Hui, JIANG Haiyun, GONG Li

(School of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: With more and more researches focused on food safety, time temperature indicators (TTIs) have been developed to monitor or indicate the shelf lives correspondingly. TTIs were classified into three types including physical, chemical and biological ones. Their working principles, characteristics, research and application progresses were reviewed. Meanwhile, three aspects of TTI were pointed out as the direction of further research, i.e., the condition-activated patterns, the matching between the rate of spoilage of food and TTI indication, and the development of new manufacturing methods such as applications in printing or coating.

Keywords: time-temperature indicator; conditional activation; food safety; shelf life