

预测牛乳货架期的时间- 温度指示器的研制

谷雪莲¹, 杜巍¹, 华泽钊¹, 刘彦臣²

(1. 上海理工大学食品与生物技术研究所, 上海 200093; 2. 东北电力大学自动化工程学院, 吉林 132012)

摘要: 利用生物化学方法实验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。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, 以期实现冷藏链中牛乳的品质监测。研究结果表明, 存放过程中, 菌落总数随着温度的升高和时间的延长而增加, 新鲜度随温度的升高和时间的延长而降低。对于经历了不同温度- 时间存放的牛乳, 应用指示器实测的剩余货架期和生物化学实验得到的结果相比, 偏差在 0.5 d 以内。当牛乳剩余货架期少于 1 d 时, 指示器发出声音报警。

关键词: 牛乳; 货架期; 时间- 温度指示器; 冷藏链

中图分类号: S879.1; TS252.26

文献标识码: A

文章编号: 1002-6819(2005)10-0142-05

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

Gu Xuelian, Du Wei, Hua Zezhao, et al. Development of time-temperature indicator to predict shelf life of milk [J]. Transactions of the CSAE, 2005, 21(10): 142- 146 (in Chinese with English abstract)

0 引言

食品在流通过程中, 其变质速率是温度、相对湿度(RH)和气体等因素的函数。气体组成和相对湿度通常可以通过适当的包装, 达到较好的控制; 而食品的温度则取决于贮藏条件。引起食品腐烂变质主要是由于微生物作用和酶的催化作用; 而这些作用的强弱均与温度紧密相关。对冷藏链(cold chain)的温度要求, 国外称之为“不高于规则”(The Never Warmer Than Rule), 即从生产者到消费者之间各环节的温度都不高于设定温度^[1]。因此, 从生产到分配、贮藏和消费整个过程, 食品的品质和它的货架期在很大程度上取决于它的实际温度历程。

通常, 货架期(shelf life)是指食品在最恰当的温度下能存放的时间。但由于在整个储存- 运输- 销售阶段温度变化的不可预测性, 使得对食品预测的货架期与食品真正可流通期限, 很难达到一致。仅标明食品使用期限是很难保证食品品质, 或造成浪费。

时间- 温度指示器 TTI(time-temperature indicator), 提供了一种解决方法。它不仅能够监测记录产品温度历程, 即温度- 时间的关系, 而且还应根据温度历程来估计剩余货架期^[2- 5]。冷藏链中的现有电子装置, 例如温度记录仪等, 可以记录冷藏链的温度时间变化, 但不能预测剩余货架期。国外也有一些根据物理化学原理设计能反映食品变化程度的标签指示器, 如临界型、积分型、扩散型、聚合反应型、酶反应型等^[6]。这些指示器的温度变化过程通常以颜色显影或颜色变化移动等

可视反应来显示, 但不能记录温度时间的变化情况。虽然这些标签指示器只能一次性使用, 但在乳制品、冷藏食品等领域已经得到广泛地应用^[7- 10]。关于既能记录温度时间变化又能预测食品剩余货架期的电子装置尚鲜见报道。

牛乳是一种仅次于人乳的营养成分最全、营养价值最高的液体食品。牛乳在保存的过程中受温度的影响比较大^[11]。根据 TTT (time-temperature-tolerance, 时间- 温度- 货架期)原则, 食品质量是随时间累积的, 而且为不可逆的变化。因此, 预测牛乳货架期的时间- 温度指示器的研制具有实际意义。

1 材料与方法

1.1 材料和仪器

材料: 杯装巴氏消毒乳, 产品标注的保质期为 2~6 下 5 d。

仪器: BLQ-40 高低温恒温实验箱 (-50 ~ +50), 上海金汇热电制冷有限公司; 恒温生化培养箱 (5~50), 上海跃进医疗器械有限公司; MJ-180B-II 型霉菌培养箱 (恒温恒湿箱), 上海跃进医疗器械厂; YXQ-LS-S-II 型全自动立式电热压力蒸汽灭菌器, 上海博迅实业有限公司医疗设备厂; S-SW-CJ-1C 型净化工作台; MP500B 电子天平, 上海精密科学仪器有限公司。

1.2 实验方法

将新鲜牛乳 75 杯分别放置到温度为 4 的低温恒温箱和温度为 10、15、20、25 的 4 个恒温生化培养箱内, 连续存放 5 d。实验过程中, 每日各取 3 个样品, 检测菌落总数和滴定酸度。

1.3 检测方法

1.3.1 菌落总数

标准平板培养计数法。

1.3.2 新鲜度

以酸度表示, 滴定法测定。

收稿日期: 2004-12-29 修订日期: 2005-03-17

基金项目: 上海市教委重点学科(P05020); 国家自然科学基金项目(50376040); 上海市重大科技攻关课题(05DZ19102-02)

作者简介: 谷雪莲(1972-), 女, 哈尔滨人, 博士, 讲师, 主要从事食品安全与检测方面的研究。上海市军工路 516 号 上海理工大学食品与生物技术研究所, 200093。Email: guxuelianbest@163.com

2 牛乳温度- 时间- 货架期曲线的确定

食品的 TTT 曲线, 是通过不同食品的相应的理化指标分析, 反复的恒温实验而获得。牛乳的理化检验主要包括酸度、脂肪、蛋白质体含量等, 随着温度的升高, 时间的延长, 这些指标都随之变化; 微生物检验包括菌落总数 (total bacterial count, TBC) 等。根据 GB 5408-85 标准, 菌落总数 30000 个/mL; 按 GB/T 5409 检验, 滴定酸度 20 ‰。

2.1 菌落总数

实验过程中测得的菌落总数结果如图 1 所示。图 1 表明, 存放过程中, 菌落总数随温度的升高而速度加快, 随着存放时间的延长而增加。菌落总数达到同一数量时, 温度越高, 需放置的天数越短; 反之亦然。在 4、10、15、20、25 下, 菌落总数超过 30000 个/mL 的大约时间分别为 5 d、4.5 d、4 d、3 d、1 d。

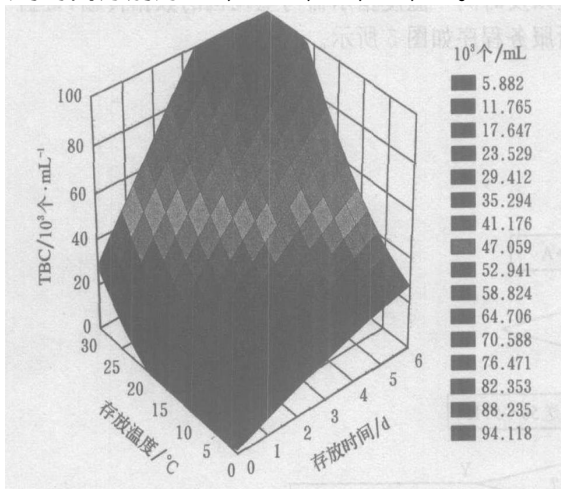


图 1 时间和温度对菌落总数影响的三维立体图

Fig 1 3D graph of the effects of time and temperature on TBC

2.2 新鲜度

实验过程中滴定酸度的变化情况如图 2 所示。从图 2 可以看出, 存放过程中, 由于脂肪分解等原因, 使牛乳的酸度发生变化。由于通过测定牛乳的酸度即可确定牛

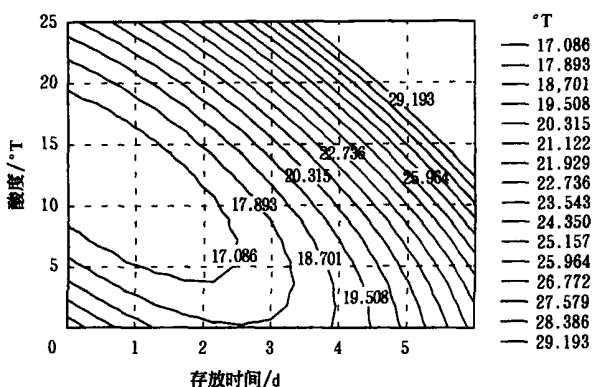


图 2 时间和温度对酸度影响的等高线图

Fig 2 Contour map of the effects of time and temperature on milk acidity

乳的新鲜度, 所以牛乳的新鲜度随着温度升高和时间延长而降低。达到同一酸度值时, 若使储存时间越长, 需要放置的较低的温度。在 4、10、15、20、25 下, 酸度分别在 5 d、4.5 d、4 d、3 d、1 d 内超过 20 ‰。

2.3 TTT 曲线

实验过程中, 选择了酸度和菌落总数两个参数作判断, 判定标准为只要一个参数超标, 则判断牛乳到达期限。根据上述实验可以得到数据和线性插值法, 可以得到 TTT 曲线, 如图 3 所示。

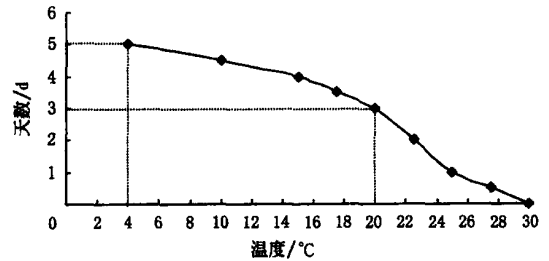


图 3 牛乳的 TTT 曲线

Fig 3 TTT curve of milk

3 参数计算

所谓剩余货架期 (Remaining Shelf Life, RSL), 是指食品经过一段冷藏链后, 在 T₁ (如 4) 下所能存放的时间。时间- 温度指示器的采集周期为 1 h, 同时计算 1 次剩余货架期。食品的剩余货架期可按下式计算

$$RSL_m = (1 - \prod_{i=1}^m \frac{1}{d_i} \times \frac{1}{24}) \times D_1 \quad (1)$$

式中 RSL_m——食品在冷藏链中经过 m 时间后, 食品剩余货架期, d; d_i——温度 t_i 时的货架期, d; D₁——TTT 曲线中, 温度 T₁ 下所对应的货架期, d。

假设 TTT 曲线中温度用 T₁, T₂, ..., T_{n-1}, T_n 表示, 其温度所对应的货架期用 D₁, D₂, ..., D_{n-1}, D_n 表示。在公式 (1) 中, 对于某一种食品 D₁ 是确定的, 本研究中 D₁ 为 4 下的货架期 5 d。d_i 是按照下列依据进行确定。当 T_{n-1} < t_i < T_n, 则 d_i = D_{n-1}; t_i = T_n, 则 d_i = D_n。

4 硬件电路设计

预测牛乳货架期的时间- 温度指示器的硬件电路主要由单片机、温度传感器、电压检测电路、键盘电路、时钟电路、串行非易失性 FRAM、RS-232 串口电平转换及 14 位双行 8 段带提示符液晶显示模块组成, 系统硬件结构框图如图 4 所示。硬件电路的特点采用模块化设计, 简化了接口电路设计。

系统的单片机采用了 P89LPC922 高性能的微处理器, 内部 Flash 程序存储器可实现在应用中编程; 温度传感器采用的是 DS18B20, 为美国 DALLAS 公司生产的可编程单总线数字温度传感器, 它测温范围 -55 ~ +125, 误差小于 ±0.5; 电压检测芯片采用了 HT7136, 是采用 COMS 技术的三端口低电压检测器, 主要检测电池电压是否在正常范围内; 为了易于操作,

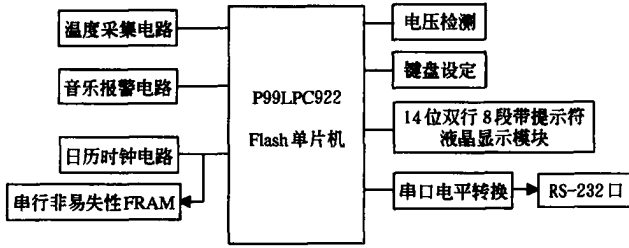


图 4 系统硬件结构框图

Fig 4 Configuration frame of system hardware

设计了切换键、设定修改键、串行通讯按键以及复位键等 4 个按键；时钟芯片 PCF8563，是 PL L IPS 公司的低功耗的 CMOS 实时时钟/日历芯片，所有的地址和数据通过 I²C 总线接口串行传递。每次读写数据后，内嵌的字地址寄存器会自动产生增量。PCF8563 定时准确，误差为 ±5 min/a；FM 24C16 是美国 Ram tron 公司以铁电晶体为材料生产的铁电存储器 (FRAM)，存储容量为

2048 × 8b；LCM 141 是北京青云创新科技发展有限公司生产的一种新型的测量仪表的专用液晶显示模块，该模块可显示 5 种字符，14 个状态条以及 2 行共 14 位数码。可以将温度和剩余货架期同时显示出来。

5 系统软件设计

系统软件采用模块化结构设计，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。其子程序与 CPU 的通讯主要采取中断方式进行。

主程序完成系统上电自检、系统初始化、设置中断功能及调用液晶显示数据子程序和温度采样子程序。系统软件的其它功能均在中断程序中完成。剩余货架期的计算及采样温度和剩余货架期等存储功能，都可以在 8563 中断采样服务程序中完成；键盘中断程序可以完成日期时间、TTT 曲线中的温度和相应的货架期的设定以及时间-温度指示器与上位机的数据传输，键盘中断服务程序如图 5 所示。

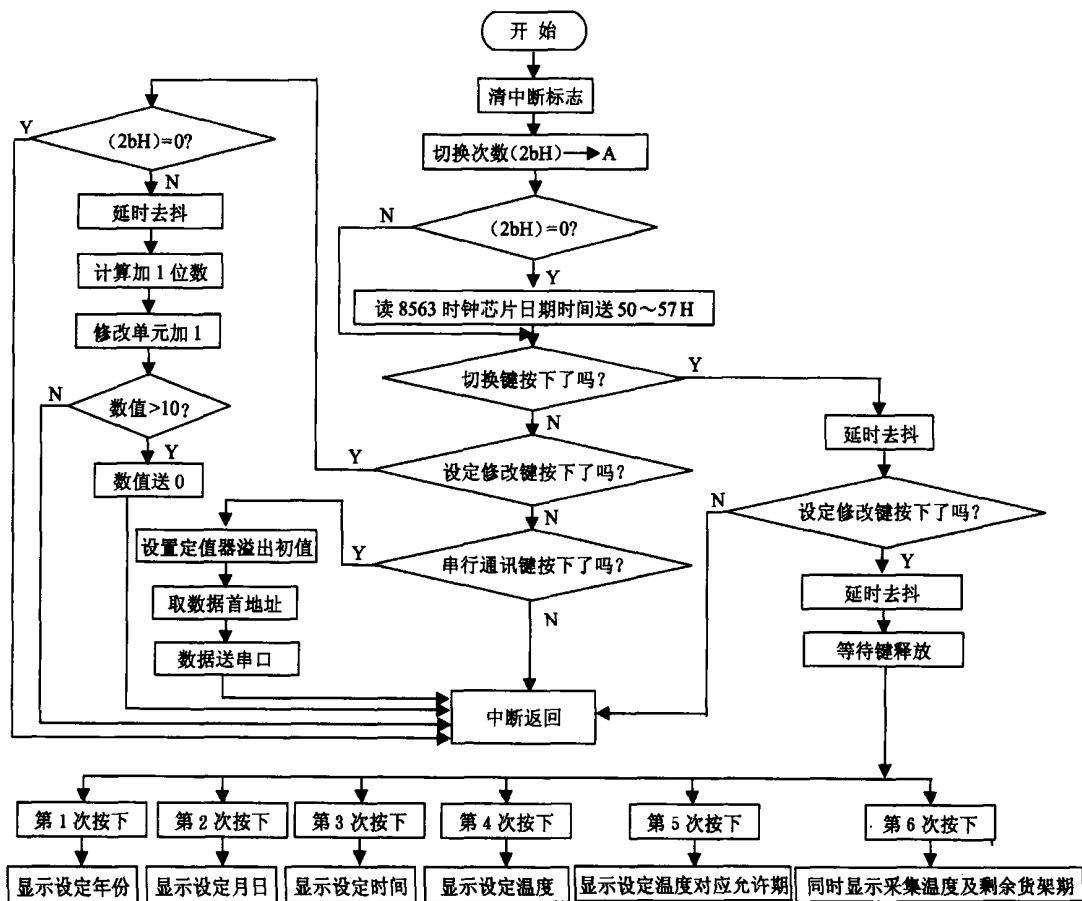


图 5 键盘中断服务程序

Fig 5 Interruption program of keyboard

6 应用实验与结果分析

6.1 预测牛乳货架期的时间-温度指示器的工作过程

时间-温度指示器的工作过程简单，通过切换键和

设定修改键的结合可以设定日期、时间初值、TTT 曲线中的温度及对应温度的货架期。运行指示器后，采集的温度和食品的剩余货架期将直接显示，每小时刷新一次，所有数据保存在存储器中。使用串行通讯按键，可以

将存储器中的数据直接传输到上位机。当剩余货架期 $RSL_m < 1$ d 时发出报警信号, 提醒工作人员食品是否处于安全状态下。

6.2 实验方法

为了验证电子式时间- 温度指示器用于牛乳货架期预测的精确性, 设计了阶梯温度实验。实验过程中, 温度每 12 h 升高一次, 直至节点取出样品感官测试为变质时即刻升温结束。在本实验中起点用 O (0 h) 表示, 每个升温节点分别用 A (12 h)~ E (60 h) 五个字母表示, 终点为 F (72 h)。升温次数为 5 次, 温度从 [O (0 h)] 8.3 [A (12 h)] 12.6 [B (24 h)] 16.8 [C (36 h)] 21.1 [D (48 h)] 25.4 [E (60 h)] 27.6 [F (72 h)]。时间- 温度指示器对温度历程的记录曲线如图 6。

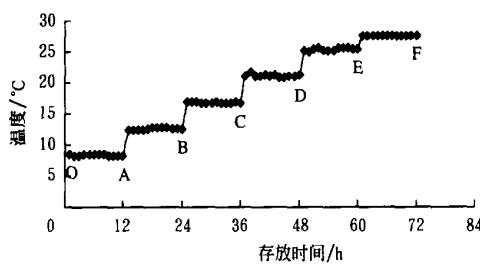


图 6 时间- 温度指示器对温度历程的记录曲线

Fig. 6 Curve of temperature history recorded by TTI

根据实验设计方案, 在起点 O (0 h) 处将新鲜牛乳 90 杯, 电子式时间- 温度指示器同时置于实验箱内。在 A (12 h)~ F (72 h) 节点处分别取 3 杯牛乳, 检测其菌落总数及酸度, 检测方法及其判定标准同确定 TTT 曲线相同。同时在 A (12 h)~ E (60 h) 节点分别取 15 杯 (A1~ A15)、15 杯 (B1~ B15)、15 杯 (C1~ C15)、12 杯 (D1~ D12)、12 杯 (E1~ E12) 牛乳放回 4 环境下, 从放回时刻起每天取出 3 杯样品进行菌落总数和酸度的检测, 从而确定 A (12 h)~ E (60 h) 节点时牛乳的实际剩余货架期。

6.3 结果分析

时间- 温度指示器记录的剩余货架期与生物化学方法实际测量的剩余货架期随存放时间的变化如图 7 所示, 图中的字母 A~ F 点的数值, 表示对应 O (0 h)~ F (72 h) 时刻显示的剩余货架期; 字母 A'~ F' 点的数值, 表示对应 O (0 h)~ F (72 h) 时刻, 生物化学方法实际测量的剩余货架期。

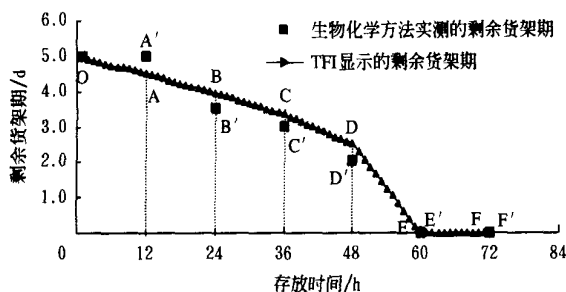


图 7 剩余货架期随存放时间变化

Fig. 7 Changes of remaining shelf life with storage time

从实验结果可以知道, 时间- 温度指示器记录的剩余货架期与生物化学方法实际测量的剩余货架期随存放时间的变化趋势基本一致。从 A (12 h)~ F (72 h) 节点处六组数据 (A A')~ (F F') 进行比较, 时间- 温度指示器记录的实验结果与生化实验实际测量值相差少于 0.5 d。所以, 用预测牛乳货架期的时间- 温度指示器基本能正确指示牛乳的剩余货架期。

7 结 论

- 1) 菌落总数随温度的升高而速度加快, 随着存放时间的增长而增加, 新鲜度随温度的升高和时间的延长而降低。
- 2) 根据菌落总数和新鲜度作为判据, 牛乳在 4、10、15、20、25 下能安全存放的时间, 分别为 5 d、4.5 d、4 d、3 d、1 d。从而得到了 TTT 曲线。
- 3) 研制出能实测和记录冷藏链时间- 温度变化的指示器。该指示器具有实测牛乳剩余货架期和报警等功能。
- 4) 对于经历了不同温度- 时间的牛乳, TTI 实测的剩余货架期和生物化学实验的剩余货架期相比, 偏差在 0.5 d 以内, 可满足实际应用需要。

[参 考 文 献]

- [1] 华泽钊, 李云飞, 刘宝林. 食品冷冻冷藏原理与设备 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1999.
- [2] 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.
- [3] Rice J. Keeping time/temperature tabs on refrigerated foods [J]. Food Process, 1989, 50(8): 149- 158.
- [4] Sherlock M, Fu B, Taoukis P S, et al. A systematic evaluation of time-temperature indicators for use as consumer labels [J]. J Food Protect, 1991, 54(11): 885- 889.
- [5] Fu B, Petros S, Theodore P L. Predictive microbiology for monitoring spoilage of dairy products with time-temperature integrators [J]. Journal of Food Science, 1999, 56(5): 1209- 1215.
- [6] Taoukis P S, Fu B, Labuza T P. Time-temperature indicators [J]. Food Technology, 1991, 45(10): 70- 82.
- [7] Fu B, Petros S, Theodore P L. Predictive microbiology for monitoring spoilage of dairy products with time-temperature integrators [J]. Journal of Food Science, 1999, 56(5): 1209- 1215.
- [8] 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.
- [9] Smolander M, Alakomihä L, 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: 217- 229.
- [10] Christina M M, Brian W S. Evaluation of time-temperature integrators for tracking poultry product quality

throughout the chill chain [J]. *Journal of Food Protection*, 2003, 66(2): 287- 292

approach to evaluate shelf life of foods[J]. *Thermochimica Acta*, 2001, 370: 73- 81.

[11] Riva M, Fessas D, Schiraldi A. Isothermal calorimetry

Development of time-temperature indicator to predict shelf life of milk

Gu Xuelian¹, Du Wei¹, Hua Zezhao¹, Liu Yanchen²

(1. *Institute of Food and Biological Technology, Shanghai University of Science and Technology, Shanghai 200093, China;*

2. *School of Automation Engineering, Northeast China Institute of Electric Power Engineering, Jilin 132012, China)*

Abstract This work focused on the quality of milk in cold chain. The relationship between quality and storage temperature and time on milk was investigated by biochemical means. The curve of TTT (Time-Temperature-Tolerance) was obtained from biochemical results. A Time-Temperature Indicator (TTI) to predict shelf life of milk has been developed by using single chip microprocessors. The results show that the higher the storage temperature and the longer the storage period, the more TBC (total bacterial count) and the lower freshness of milk. The remaining shelf life of milk was obtained by the variational temperature test, whose difference of results between measurement and biochemical analysis is less than 0.5 d. The TTI will alarm when abnormal condition that the remaining shelf life is less than 1 d occurs.

Key words: milk; shelf life; time-temperature indicator; cold chain