

新鲜度指示型包装技术在生鲜食品的应用进展

赵冬艳¹, 孙金才^{*1,2}, 陈纪算²

(1. 浙江医药高等专科学校 食品学院, 浙江 宁波 315100; 2. 宁波海通食品科技有限公司, 浙江 宁波 315300)

摘要: 新鲜度是生鲜食品在贮藏、运输和销售过程中一个重要的品质评价指标, 普通食品包装无法满足消费者对食品新鲜度的监测要求, 而智能包装技术的出现让新鲜度的监测成为可能。智能包装技术通过利用指示剂和传感器来监测食品在贮藏中发生的物理、化学、生物变化, 以反映运输和存储过程中包装食品或环境的状况。从指示剂和传感器两大类技术介绍智能包装技术在生鲜食品贮藏、运输过程中对新鲜度的监测原理、关键技术和研究进展, 总结智能包装技术存在的问题并对今后的发展方向做出展望。

关键词: 智能包装技术; 生鲜食品; 新鲜度; 指示剂; 传感器

中图分类号: TS 206 文章编号: 1673-1689(2022)01-0001-09 DOI: 10.3969/j.issn. 1673-1689.2022.01.001

Progress of Freshness Indicator Used in Fresh Food Packaging

ZHAO Dongyan¹, SUN Jincan^{*1,2}, CHEN Jisuan²

(1. Faculty of Food Science, Zhejiang Pharmaceutical College, Ningbo 315100, China; 2. Ningbo Haitong Food Technology Co., Ltd., Ningbo 315300, China)

Abstract: Freshness is an important evaluation index of fresh food in the process of storage, transportation and sales. Conventional food packaging fails to meet the requirements of consumers for food freshness monitoring. The emergence of intelligent packaging technology makes it possible to detect freshness. Intelligent packaging technology uses indicators and sensors to monitor the physical, chemical and biological changes of food at storage to reflect the state of packaged food or the environment during transportation and storage. This paper introduces the principle, key technology and research progress of intelligent packaging technology in the freshness detection during the storage and transportation of fresh food from the indicators and sensors. The problems of intelligent packaging technology are finally summarized and the future development is prospected.

Keywords: intelligent package technology, fresh food, freshness, indicator, sensor

收稿日期: 2020-03-29

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFD0401304)。

作者简介: 赵冬艳(1976—), 女, 博士, 教授, 主要从事食品贮藏与检测研究。E-mail: zhaody_05@126.com

* 通信作者: 孙金才(1966—), 男, 教授级高级工程师, 主要从事农产品加工综合利用研究。E-mail: sunjincan66@126.com

生鲜食品是指初级加工的农产品,比较有代表的是果蔬、肉类和水产品。生鲜食品由于加工程度低,在贮藏和运输过程中,自身物质在外界环境的变化下会发生不同的生理生化变化,导致新鲜度下降。普通的食品包装上只标明贮存日期或在某日期之前食用的标识,但在实际运输和贮藏过程中,温度、压力、光照等条件都可能影响食品的食用品质,从而造成保质期提前或延迟。随着现代技术的发展,食品包装逐渐出现了活性包装、智能包装等智慧包装。活性包装通过在包装材料中添加合成或天然物质以期增加加工食品的货架期,满足消费者对新鲜、安全食品质量的需求^[1]。但是活性包装无法监测食品在贮藏期间组织结构发生的变化,并且活性包装中的活性物质可能会向食品中迁移,产生安全问题。因此,活性包装的应用有一定的局限性^[2]。

智能包装的出现极大弥补了活性包装的不足,但很长一段时间,智能包装(Intelligent packaging, IP)没有一个确切的定义。2005年 Yam 等^[3]对智能包装的定义进行了明确,他认为智能包装是能够执行智能功能(比如检测、记录、传感、通信、跟踪和应用科学逻辑)的包装系统,并且具有延长产品货架期、提高产品质量和安全性的作用,同时对可能出现的质量问题提供预警。智能包装的特点是通过提供有关运输和存储过程中各因素的信息监控包装食品或环境的状况。智能包装按照工作原理分为功能材料型智能包装、功能结构型智能包装和信息型智能包装;根据功能材料不同可以分为新鲜度指示型包装、泄露型指示包装、气体产生和吸收型包装以及其他类型包装^[4]。智能包装主要通过指示剂、传感器和无线射频识别(RFID)技术来实现其监测功能^[5]。

在功能材料型智能包装中,新鲜度指示型包装是一类监测食品在贮藏、运输、销售过程中新鲜度变化,为消费者提供重要参考的智能包装系统。智能包装对食品新鲜度的监测原理是根据食品在贮藏过程中,由于自身呼吸作用、酶和微生物的作用以及环境导致温度、湿度、光照等因素变化引起的化学作用,生成不同的气体和化合物,与智能包装中不同的指示剂或传感器发生作用,导致包装颜色改变,产生信号响应,从而指示食品新鲜度的变化^[6]。

RFID 技术已经在物流和零售业中的门禁系统、行李处理系统、牲畜运输和自动收费站系统中运用了几十年,提供了产品在供应链运输过程中的

实时信息。RFID 技术经常与传感器和指示剂结合起来应用,能够监控食品在搬运、储存、运输和交付过程中品质的变化^[7]。作者从指示剂和传感器两个方面介绍应用于生鲜食品的新鲜度指示型包装技术在国内外研究进展、检测原理、关键技术,并对研究中存在的问题和今后发展的趋势进行总结和展望。

1 应用智能包装技术监控生鲜食品新鲜度的指标

新鲜度指示型包装技术对生鲜食品的监测基于生鲜食品贮藏过程中生理生化变化的生成物,其中以气体较多。总结近 20 年文献中智能包装技术对各类生鲜食品新鲜度监测的指标,通过不同原料特点对生鲜食品检测指标分别进行介绍。

1.1 生鲜果蔬指标

果蔬类食品在贮藏、运输过程中的变化主要是植物生理变化、化学反应和微生物变化^[8],其中呼吸作用是果蔬采后最主要的生理活动。有氧呼吸作用会导致二氧化碳和乙烯气体的增加,无氧呼吸会生成乙醇、乙醛、乳酸等物质;果蔬微生物的代谢过程也会产生二氧化碳气体;果蔬正常代谢过程中还会产生乙烯气体。目前智能包装技术对生鲜果蔬新鲜度的监测主要集中在二氧化碳、乙烯气体和有机酸^[9-13]。因不同呼吸类型果蔬产生乙烯气体量的不同,乙烯气体的监测主要针对呼吸跃变型果蔬。

1.2 生鲜肉类指标

动物屠宰后经过僵直和软化,依次经历无氧呼吸生成乳酸和蛋白质分解生成碱性产物,肉类的 pH 先下降后上升。在贮运过程中,微生物分解是肉类新鲜度下降的主要原因。肉类蛋白质在酶和微生物的作用下,分解产生的三甲胺、二甲胺和氨等胺类物质,统称为挥发性盐基氮;由于微生物的生长,二氧化碳也是肉类监测指标之一;在禽肉中微生物代谢会生成大量硫化氢气体^[14]。目前生鲜肉类的监测指标主要是挥发性盐基氮、二氧化碳和硫化氢气体^[15-26]。

1.3 生鲜水产品指标

生鲜水产品和肉类都属于动物性食品,因此,肉类的监测指标也适用于水产品^[27-34]。除此之外,水产品监测指标还包括在贮藏过程中微生物分解产生的生物胺,例如腐胺、组胺等^[35];水产品中 ATP 降

解产生的降解物,如黄嘌呤、次黄嘌呤等^[36-37]。

2 指示剂

指示剂型智能包装主要利用印刷或黏附在包装内含有特定试剂的标签,与食品在贮藏过程中释放的不同气体或产物作用产生不同深度的颜色变化,提供包装食品质量的信息^[38]。

2.1 对 pH 敏感的指示剂

2.1.1 二氧化碳指示剂 二氧化碳气体溶于水,并且温度越低,溶解度较高,而且溶液呈酸性。生鲜食品贮运环境温度一般比较低,在贮运过程中,生鲜食品释放的二氧化碳气体与包装上对 pH 敏感的染料标签接触时因呈酸性发生颜色改变,从而监测包装中食品的腐败情况。

Chen 等^[11]构建了鲜切青椒新鲜度指示标签,其主要原理是包装内蔬菜的呼吸作用导致二氧化碳浓度增加,利用双指示剂标签进行颜色监控。作者采用溴百里酚蓝和甲基红指示剂混合膜溶液,与聚乙二醇-6000(作为增塑剂)和甲基纤维素制备智能包装标签的指示膜。由实验可知二氧化碳浓度与鲜切青椒的菌落总数和感官评分均有高相关性,但是该指示标签只能用于对鲜切青椒的新鲜度定性判断。

Rukchon 等^[20]开发了一种监测无皮鸡胸肉新鲜度的混合 pH 敏感指示剂。指示剂采用两组对 pH 敏感染料,一种是在乙醇水溶液中以体积比 2:3 的比例混合溴百里酚蓝(0.04 g/dL)和甲基红(0.04 g/dL),另一种是由溴甲酚绿(0.04 g/dL)、溴麝香酚蓝(0.04 g/dL)和酚红(0.04 g/dL)在乙醇水溶液中按体积比 6:9:35 的比例混合而成。由实验结果得知,腐败过程中二氧化碳增加量大于贮藏期间挥发性盐基氮(TVB-N)水平,故采用二氧化碳作为变质代谢物的监测物。混合 pH 敏感指示剂的总色差的颜色变化与去皮鸡胸肉的二氧化碳水平有很好的相关性。

二氧化碳指示剂不仅可以用来对蔬菜、水果、肉制品、水产品新鲜度进行监测,还对甜点^[39]、面包、馒头^[40]等粮油食品在贮藏中因微生物繁殖产生的二氧化碳气体有较好的颜色反应。

2.1.2 其他挥发性物质的指示剂 除了二氧化碳气体外,一些其他的微生物或酶的代谢产物,例如有机酸,也可以作为 pH 敏感指示剂的目标分子。Kuswandi 等^[10]在 2013 年基于溴酚蓝制作智能包装

颜色指示剂,对番石榴的新鲜度进行监测。番石榴在贮藏过程中逐渐产生的乙酸等挥发性有机化合物改变包装顶部 pH,结果表明颜色指示剂可用于监测番石榴在环境条件 28~30 °C 下新鲜度的变化。王桂莲等^[12]设计了一种以红萝卜溶液中提取的红色素作为 pH 敏感染料的水果新鲜度指示标签。将红萝卜红色素涂布在白色滤纸上,附在聚丙烯薄膜上制备成指示标签,草莓在贮藏过程中由于微生物和酶的作用产生大量混合有机酸,通过不同 pH 环境下红萝卜红色素显示的不同颜色,判断草莓新鲜度。

此外,挥发性盐基氮(TVB-N)作为目标分子的指示标签研究也较多^[41-42]。Kim 等^[18]用吸附法将溴甲酚紫(BCP)固定在滤纸上制备指示试纸,制备好的指示试纸直接放置在鸡胸肉表面,对鸡胸肉的新鲜度进行实时可视化监测。指示剂的颜色从黄色到蓝色,最后变为紫色,表示食品变质;指标响应与 pH、挥发性盐基氮(TVB-N)含量、细菌数量、鸡胸肉表面颜色变化相关。

Chun 等^[29]在纸盘附上一层具有一定孔径的自粘纸环,在纸环里加入不同质量的溴甲酚绿(BCG)制备成不同质量浓度的指示标签,研究鲭鱼储藏过程中新鲜度变化。结果发现新鲜度指示剂颜色由黄色变至蓝色,其色度值准确地反映了包装顶空中三甲胺的含量,同时新鲜度指标响应的颜色渐变与鱼的品质相关,尤其与鱼类最显著的致腐菌霉菌假单胞菌(*Pseudomonas fragi*)的生长相关。

Kuswandi 等^[19]在 2017 年基于双指示剂甲基红(MR)和溴甲酚紫(BCP)开发了可检测挥发性胺类物质的牛肉新鲜度指示标签。通过 MR 指示标签(红变黄)和 BCP 指示标签(黄变紫)颜色的变化监测牛肉新鲜度的变化,并且双指示剂反应与包装牛肉的感官评价、pH、TVB-N、细菌生长模式有很好的相关性。

pH 敏感指示剂的染料在对食品新鲜度监测中有以下几个特点:常用的染料有溴百里酚蓝、溴甲酚绿、二甲苯酚蓝、甲基红、溴甲酚红紫等;染料可以单独使用也可以两种或多种混合作用,多种混用的优点在于不同染料有各自的颜色反应区间,多种染料混用因颜色互补可以降低对目标物识别的误差,提高对目标分子识别的准确度,增加反应的灵敏度;除化学合成染料外,基于食品安全,许多学者逐渐转向对天然染料的研究。目前用于 pH 敏感指

示剂的天然染料主要来源于花青素和姜黄素,两者各有优缺点。姜黄素作为 pH 敏感指示剂的稳定性高于花青素,但是花青素在不同 pH 条件下颜色反

应迅速,灵敏度高于姜黄素。以下是不同类型敏感指示剂应用于智能包装的文献列表,如表 1 和表 2 所示。

表 1 化学合成型敏感指示剂应用于智能包装的文献列表

Table 1 Literature of intelligent packaging applications for chemical synthetic dye indicators

指示剂类型	指示剂小类	染料种类	测定目标分子	食物对象	文献
化学合成指示剂	单个指示剂	溴甲酚紫	挥发性盐基氮	猪肉	[15-16]
		溴酚蓝	挥发性盐基氮	水牛肉	[17]
		溴甲酚绿	挥发性盐基氮	鱼	[29-30]
		氯酚红	二氧化碳	葡萄	[9]
		溴酚蓝	乙酸	番石榴	[10]
		溴甲酚紫	挥发性盐基氮	鸡胸肉	[18]
	复合指示剂	溴甲酚紫和甲基红	挥发性盐基氮	牛肉	[19]
		溴百里酚蓝和甲基红	二氧化碳	无皮鸡胸肉	[20]
		溴百里酚蓝-酚红	胺类物质	鱼制品	[31]
		溴百里酚蓝和甲基红	二氧化碳	鲜切青椒	[11]

表 2 天然敏感指示剂应用于智能包装的文献列表

Table 2 A list of literature on the application of natural dye indicator to intelligent packaging

指示剂类型	天然产物	来源	测定目标分子	食物对象	文献
天然指示剂	花青素	玫瑰茄色素	三甲胺	猪肉	[21]
		玫瑰茄花	挥发性盐基氮	猪肉	[22]
		紫荆花	挥发性盐基氮	猪肉和鱼肉	[32]
		桑葚	挥发性盐基氮	三文鱼	[33]
		红甘蓝	挥发性盐基氮	冷藏肉制品	[23]
		蓝莓	—	—	[39]
	姜黄素	于公司购买	挥发性盐基氮	猪肉、虾	[24, 27-28]
	甜菜红	红肉火龙果果肉	挥发性二甲胺	鱼	[34]
	萝卜红色素	红萝卜皮	有机酸	草莓	[12]

2.2 基于化学反应颜色变化的指示剂

贮藏过程中食品因化学因素或生物因素产生的化合物或气体,在一定的条件下会与蛋白质、酶或其他化学物质发生反应导致颜色改变,从而反映食品新鲜度的变化。

Smolander 等^[29]研制了一种通过监测禽肉类食品硫化氢浓度判断新鲜度的指示标签。其原理是禽肉类食品在贮运过程中由于微生物腐败产生硫化氢气体,而硫化氢与肌红蛋白结合生成绿色的硫红蛋白,通过颜色的改变来监测禽肉类的新鲜度。作者将肌红蛋白溶液吸收到琼脂糖方块中,分别使用不同厚度的低密度聚乙烯固定在包装中以制备指示标签,通过检测变质过程中产生的硫化氢浓度来判断禽肉类食品新鲜程度。肌红蛋白溶液的颜色变化也发生在氮气和二氧化碳的混合气体中,而这种

混合气体通常在易腐、非呼吸性产品的气调包装中存在。因此通过这些颜色变化可以构建智能包装指示剂以监测食品品质变化。

Saliu 等^[20]利用禽肉类释放的二氧化碳气体使天然指示剂花青素颜色改变来监测家禽类食品的新鲜度。与对 pH 敏感的指示剂原理不同,该研究是利用赖氨酸的 ϵ -氨基与二氧化碳形成可逆的氨基甲酸衍生物。赖氨酸、聚赖氨酸、花青素混合水溶液呈现碱性和天蓝色,一旦暴露在二氧化碳中,就会变成强烈的紫色,因此天然指示剂花青素的颜色变化可以用来监测家禽类食品新鲜度。

Lang 等^[13]通过智能包装指示乙烯的排放量判断苹果的贮藏状态,其原理是利用乙烯和金属离子发生的还原反应,当 Mo(VI)部分还原为 Mo(V)时,钼发色团由白色变成蓝色。颜色改变表明果蔬在贮

藏过程中乙烯生成量逐渐增加,从而判断水果的新鲜程度。指示标签的制备过程如下:将 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{PdSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ 制备成水溶性指示溶液,用硫酸调整 pH 为 1.4~1.5,目的是改变钼变色反应的敏感性;把制备的含有指示溶液的滤纸直接固定在单个苹果上作为指示标签,指示标签用可选择性渗透的聚合物膜进行固定,以防止环境原有高湿度对结果的影响。

2.3 微生物指示剂

造成食品腐败变质的因素除了化学和物理因素外,生物因素即微生物的生长繁殖也是一个重要的因素。微生物利用食品的营养物质进行繁殖,导致食品内部发生酶解反应、氧化还原反应等生成一系列代谢产物,从而导致食品的新鲜度下降。智能包装新鲜度指示剂的制备除了以微生物代谢产物为目标分子外,还可以以微生物为目标物。制备反映微生物产生和数量的指示剂用于对食品新鲜度的监测具有更直接、方便和灵敏的优势。微生物指示剂可以利用特定抗体识别微生物的原理对食品新鲜度进行监测^[6]。例如已经商业化的产品 Toxin Guard™ 是一种以聚乙烯为基础的包装薄膜,可以在固定抗体的帮助下检测特定致病菌(沙门氏菌、弯曲杆菌、大肠杆菌 O157 和李斯特菌)的存在。当毒素或微生物等分析产物与材料互相接触时,特定抗体与其结合,包装薄膜的颜色由白色变为红色^[43]。劳伦斯伯克利国家实验室已经开发出检测大肠杆菌 O157 肠毒素的特定指示材料^[44]。该材料由交叉聚合的聚二乙炔分子组成,为深蓝色,可用于包装材料。当毒素与聚二乙炔分子结合时,薄膜的颜色从蓝色变为红色。

在前面介绍的指示剂的应用中可以看到,对微生物代谢产物进行监测的同时,相应的微生物数量也存在一定的变化^[20,29]。因此,新鲜度指示剂的发展方向之一是遵循食品腐败产物的生成规律,利用多种指示剂显色原理,制备更加灵敏和高效的新鲜度指示剂。

3 传感器

传感器是一种将捕捉到的被测量信息按一定规律转换成电信号或其他信息输出形式的检测装置,以满足对信息传输、处理、储存、显示、记录和控制等要求^[45]。与指示剂通过颜色变化显示食品新鲜度不同,根据定性或半定量产物不同,传感器可以

提供定量信息,对生鲜食品贮运过程中质量变化实现实时定量监测^[46]。

3.1 生物传感器

生物传感器是能够检测结合到食品包装中的目标代谢物的智能系统,可以检测降解产物的形成,并且可以根据所包装产品的类型进行个性化设计,能够以比新鲜度指示剂更精确的方式监测食物新鲜度。生物传感器是一种紧凑的分析设备,可检测、记录和传输与生化反应相关的信息,其由两个主要部分组成:识别目标分析物的生物受体和将生物化学信号转换为可量化的电响应的传感器^[47]。

生物传感器和化学传感器的主要区别在于识别层。在化学传感器中,受体是一种化合物,而生物传感器的识别层是由生物材料构成的,如酶、抗体、抗原、噬菌体和核酸^[48]。Frébert 等^[35]将来自草豌豆幼苗和真菌黑曲霉的胺氧化酶进行固定(EC1.4.3.6)以构建用于测定胺的流式酶反应器,发现以胺氧化酶为基础的系统可用于测定腐败胺(腐胺和组胺),因此该系统可以标记鱼肉分解。已优化的平均使用寿命约 20 d 的生物传感器显示对组胺量在 7.0~90.0 nmol/L 有线性响应,检出限为 4.4 nmol/L;对腐胺在 0.9~70.0 nmol/L 有线性响应,检出限为 0.5 nmol/L。Yano 等^[49]开发了一种以酪胺氧化酶为基础的生物传感器来监测牛肉的品质,酪胺传感器可用于评估老化牛肉中的细菌腐败。Devi 等^[50]将黄嘌呤氧化酶共价固定在石墨电极表面沉积的壳聚糖和金涂覆的铁纳米颗粒(CHIT/Fe-NPs@Au)上。以 XOD/CHIT/Fe-NPs@Au/PGE 为工作电极,Ag/AgCl 为参比电极,Pt 为辅助电极,通过恒电位仪连接制备黄嘌呤生物传感器。有学者通过将黄嘌呤氧化酶固定到由铂、银和石墨等材料制成的电极上,开发了检测黄嘌呤(动物组织中的腺嘌呤核苷酸降解产物)的生物传感器^[57]。

3.2 化学传感器

化学传感器(接收器)是能够通过检测表面吸附特定化合物或气体的化学选择性涂层,可以检测到特定化学物质的存在并通过换能器转换成信号。传感器有源或无源取决于测量的外部功率要求^[50]。

Kuswandi 等^[51]在 2012 年开发了一种基于聚苯胺(PANI)薄膜的智能包装新型比色方法,含有 PANI 薄膜的指示器作为实时监测包装鱼顶部空间微生物分解产物的化学传感器,可以通过对鱼类腐

败期间释放的各种碱性挥发性胺造成的薄膜颜色变化做出响应。PANI 薄膜可以使用酸性溶液再生以多次循环使用。因此,PANI 薄膜可被视为适合智能包装应用的低成本传感器。Kuswandi 等^[52]在 2014 年又开发了基于甲基红的贴纸传感器,并且用于检测鸡肉切片的新鲜度。通过吸附法将甲基红固定在细菌纤维素膜上,结果表明基于甲基红和细菌纤维素膜制备的贴纸传感器在冷藏环境下可以成功地实时监测鸡肉新鲜度。

Suslick 等^[53]综述了一系列化学响应染料在多孔膜上制备成传感器用于检测目标物为气味和挥发性有机化合物(VOCs)的应用。这些比色传感器阵列(CSA)通过使用一系列不同染料作为“光电子鼻”,其颜色变化基于各分子间相互作用,已证明对胺、羧酸和硫醇检测具有高灵敏度。

Heising 等^[54]开发了无损监测包装鳕鱼片新鲜度的方法。在贮藏过程中鳕鱼片释放出三甲胺气体,该方法利用水相电极监测包装袋顶空中三甲胺浓度,建立了基于传感器信号(三甲胺)的包装鳕鱼片的监测数学模型,这个模型可以实现无损状态下监测包装鳕鱼不同阶段的新鲜度。

3.3 纳米生物传感器

纳米生物传感器是由纳米尺寸的生物识别组分如酶、抗体和受体组成的集成装置,其与化学物质相互作用,产生化学和电信号^[55-57]。纳米技术在食品新鲜度上的应用主要侧重通过挥发性化合物释放量来指示食物变质^[58]。例如,一些可以判断食品营养价值的挥发性化合物(如三甲胺、二甲胺、氨、酯、醇、乙烯等)可以作为腐败指标,用于鱼肉、肉类和水果的监测^[51,59-60]。纳米技术和新的印刷技术在塑料或柔性基材上集成多种气体传感器,作为高效型传感器用于实时监测食物腐败和环境温湿度变化^[61-62]。Pandey 等^[63]报道了一种柔性的电阻纳米传感器用于氨的超灵敏检测。其工作原理是根据由银纳米粒子和多糖瓜尔豆胶组成的纳米复合薄膜上吸附氨的电流变化进行工作。基于这种纳米复合材料监测氨的光学传感器已经存在,但在应用实践中还需进一步完善^[64]。Smolander 等^[65]发明了一种在塑料薄膜或纸包装结构上沉积 1~10 nm 过渡金属(银和(或)铜)涂层的传感器,当与肉类腐败产生的硫化物挥发物发生反应时,薄薄的涂层变成独特的深色。

与常见的要求高温环境操作的气体传感器相

比,基于氨纳米复合材料的传感器在室温下操作,且呈现出快速响应的特点。这种柔性的薄膜氨传感器可以很容易地集成在食品包装上,鉴于印刷技术和有机电子技术的现状,未来食品包装上的智能标签将由多个纳米传感器(分别监测温度、湿度和挥发物)组成,可以为消费者、生产商和分销商提示潜在的食物腐败危险^[66]。

4 展望

新鲜度指示剂或传感器是为了更好地监测食品在贮藏、流通、销售过程中的品质,以帮助消费者选择优质健康的食品。目前新鲜度指示剂(传感器)存在的主要问题有以下几个方面:1)智能材料稳定性有待提高,例如新鲜度指标对特定微生物生长的监测和预警能力较低,可能会误导甚至危害消费者的健康;2)智能材料的安全性,无论 pH 显色材料还是传感器中应用的纳米粒子,其中的有害成分都有可能由包装迁移到食品中;3)模型实验和真实食物的结果之间的差异,真正的食物系统的复杂性(如包装食品中脂类和非脂类含量、比例和分布不同,某些物理和化学参数如水分活度、pH 等的波动等)使在实验室获得的良好监测结果在实际应用中效果降低;4)新鲜度指示剂(传感器)的成本高,目前智能包装的成本预计为最终包装总成本的 50%~100%,然而大多数食品的包装成本不应超过货架上商品总成本的 10%^[67]。

因此为了开发低成本安全的指示标签和传感器,需要建立特定的食品数学模型,让消费者的品质感知转化成可测量的信息。指示剂或传感器与新技术结合,例如价格低廉和使用方便的印刷电子技术,将有助于智能系统与包装材料的集成。可以通过在多种不同的衬底上沉积导电油墨层制造电子设备;先进的油墨技术,如石墨烯油墨,其独特的机械灵活性、高导电性和化学稳定性等综合性能,使其成为下一代电子产品的理想选择;分子印迹技术具备对目标分子富集和特异性选择的优点,分子印迹技术作为仿生生物传感器和具有选择性吸附目标物的优势,在智能包装监控食品新鲜度上有较大的发展空间^[68]。

智能包装的另一个巨大潜力是将生物传感器集成到 RFID 系统中,从而实现实时传达产品状态信息,进而改善产品安全性和库存管理便捷性,并

减少损失,为商业应用提供巨大的发展空间,并为包装的智能化体系的理论研究提供更多思路。

参考文献:

- [1] DE ABREU P D A, CRUZ J M, PASEIRO L P. Active and intelligent packaging for the food industry[J]. **Food Reviews International**, 2012, 28(2): 146-187.
- [2] DE DICASTILLO L C, GALLUR M, RAMÓN C, et al. Immobilization of β -cyclodextrin in ethylene-vinyl alcohol copolymer for active food packaging applications[J]. **Journal of Membrane Science**, 2010, 353(1/2): 184-191.
- [3] YAM K L, TAKHISTOV P T, MILTZ J. Intelligent packaging: concepts and applications[J]. **Journal of Food Science**, 2005, 70(1): 1-10.
- [4] 王艳娟, 王桂英, 王艺萌. 食品类智能包装技术研究进展[J]. **包装工程**, 2018, 39(11): 6-12.
- [5] KRUIJF N D, BEEST M V, RIJK R, et al. Active and intelligent packaging: applications and regulatory aspects[J]. **Food Additives & Contaminants**, 2002, 19(Suppl.1): 144-162.
- [6] 孙媛媛. 食品新鲜度指示型智能包装的研究与应用[J]. **包装学报**, 2012, 4(3): 16-20.
- [7] ARVANITOYANNIS I S, STRATAKOS A C. Application of modified atmosphere packaging and active/smart technologies to red meat and poultry: a review[J]. **Food and Bioprocess Technology**, 2012, 5(5): 1423-1446.
- [8] 张玉琴, 齐小晶, 梁敏, 等. 基于生鲜肉品和果蔬保鲜的生物可降解薄膜的研究进展[J]. **食品工业科技**, 2017, 38(2): 390-395.
- [9] KUSWANDI B, MURDYANINGSIH E A. Simple on package indicator label for monitoring of grape ripening process using colorimetric pH sensor[J]. **Journal of Food Measurement and Characterization**, 2017, 11(4): 2180-2194.
- [10] KUSWANDI B, MARYSKA C, JAYUS, et al. Real time on-package freshness indicator for guavas packaging[J]. **Journal of Food Measurement and Characterization**, 2013, 7(1): 29-39.
- [11] CHEN H Z, ZHANG M, BHANDARI B, et al. Applicability of a colorimetric indicator label for monitoring freshness of fresh-cut green bell pepper[J]. **Postharvest Biology and Technology**, 2018, 140: 85-92.
- [12] 王桂莲, 未新玲, 杨洪洋, 等. 一种草莓新鲜度指示标签的研究与设计[J]. **科技创新导报**, 2014, 33: 185-186.
- [13] LANG C, HUBERT T. A colour ripeness indicator for apples[J]. **Food and Bioprocess Technology**, 2012, 5(8): 3244-3249.
- [14] 王芳, 陈满儒, 赵郁聪, 等. 冷鲜肉新鲜度指示标签的研究及应用进展[J]. **包装工程**, 2020, 41(5): 83-90.
- [15] 王冰雪, 宋向颖, 张爱武, 等. 猪肉新鲜度溴甲酚紫基指示卡的研究[J]. **包装与食品机械**, 2014, 32(6): 18-21.
- [16] 孙媛媛, 张蕾. 猪肉新鲜度指示卡的研究[J]. **包装工程**, 2013, 34(5): 29-33.
- [17] SHUKLA V, KANDEEPAN G, VISHNURAJ M R. Development of on-package indicator sensor for real-time monitoring of buffalo meat quality during refrigeration storage[J]. **Food Analytical Methods**, 2015, 8(6): 1591-1597.
- [18] KIM D, LEE S, LEE K, et al. Development of a pH indicator composed of high moisture-absorbing materials for real-time monitoring of chicken breast freshness[J]. **Food Science and Biotechnology**, 2017, 26(1): 37-42.
- [19] KUSWANDI B, NURFAWAIDI A. On-package dual sensors label based on pH indicators for real-time monitoring of beef freshness[J]. **Food Control**, 2017, 82: 91-100.
- [20] RUKCHON C, NOPWINYUWONG A, TREVANICH S, et al. Development of a food spoilage indicator for monitoring freshness of skinless chicken breast[J]. **Talanta**, 2014, 130(1): 547-554.
- [21] 王圣. 花青素活性智能包装膜研制及其对猪肉的保鲜与新鲜度检测[D]. 镇江: 江苏大学, 2017.
- [22] ZHANG J J, ZOU X B, ZHAI X D, et al. Preparation of an intelligent pH film based on biodegradable polymers and roselle anthocyanins for monitoring pork freshness[J]. **Food Chemistry**, 2018, 272: 306-312.
- [23] PRIETTO L, MIRAPALHETE T C, PINTO V Z, et al. pH-sensitive films containing anthocyanins extracted from black bean seed coat and red cabbage[J]. **LWT—Food Science and Technology**, 2017, 80: 492-500.
- [24] MA Q, DU L, WANG L. Tara gum/polyvinyl alcohol-based colorimetric NH_3 indicator films incorporating curcumin for intelligent packaging[J]. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 2017, 244: 759-766.

- [25] SMOLANDER M, HURME E, KYÖSTI L K, et al. Myoglobin-based indicators for the evaluation of freshness of unmarinated broiler cuts[J]. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, 2002, 3(3): 279-288.
- [26] SALIU F, PERGOLA R D. Carbon dioxide colorimetric indicators for food packaging application: applicability of anthocyanin and poly-lysine mixtures[J]. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 2018, 258: 1117-1124.
- [27] LIU J R, WANG H L, WANG P F, et al. Films based on k-carrageenan incorporated with curcumin for freshness monitoring[J]. **Food Hydrocolloids**, 2018, 83: 134-142.
- [28] 刘景荣. pH 颜色响应智能食品包装膜的制备、性能与应用[D]. 安徽: 合肥工业大学, 2019.
- [29] CHUN H N, KIM B, SHIN H S. Evaluation of a freshness indicator for quality of fish products during storage[J]. **Food Science and Biotechnology**, 2014, 23(5): 1719-1725.
- [30] MO R, QUAN Q, LI G, et al. An intelligent label for freshness of fish based on a porous anodic aluminum membrane and bromocresol green[J]. **Chemistryselect**, 2017, 2(28): 8779-8784.
- [31] LEE G Y, LEE S, SHIN H S. Evaluation of gas freshness indicator for determination of skate (*Raja kenoei*) quality during storage [J]. **Food Science and Biotechnology**, 2016, 25(5): 1497-1500.
- [32] ZHANG X, LU S, CHEN X. A visual pH sensing film using natural dyes from *Bauhinia blakeana* Dunn[J]. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 2014, 198: 268-273.
- [33] 邹小波, 薛谨, 黄晓玮, 等. 一种双层智能膜的制备及在指示三文鱼新鲜度中的应用[J]. 食品科学, 2019, 40(23): 206-212.
- [34] 郑舒文. 基于红肉火龙果色素的鱼鲜度检测智能包装的研究与制作[D]. 北京: 中国农业科学院, 2019.
- [35] FRÉBORT I, SKOUPÁ L, PEC P. Amine oxidase-based flow bio sensor for the assessment of fish freshness[J]. **Food Control**, 2000, 11(1): 13-18.
- [36] DEVI R, YADAV S, NEHRA R, et al. Electrochemical biosensor based on gold coated iron nanoparticles/chitosan composite bound xanthine oxidase for detection of xanthine in fish meat[J]. **Journal of Food Engineering**, 2013, 115(2): 207-214.
- [37] ARVANITOYANNIS I S, STRATAKOS A C. Application of modified atmosphere packaging and active/smart technologies to red meat and poultry: a review[J]. **Food and Bioprocess Technology**, 2012, 5(5): 1423-1446.
- [38] GHAANI M, COZZOLINO C A, CASTELLI G, et al. An overview of the intelligent packaging technologies in the food sector[J]. **Trends in Food Science & Technology**, 2016, 51: 1-11.
- [39] NOPWINYUWONG A, TREVANICH S, SUPPAKUL P. Development of a novel colorimetric indicator label for monitoring freshness of intermediate- moisture dessert spoilage[J]. **Talanta**, 2010, 81(3): 1126-1132.
- [40] 邢月. 以 CO₂ 为特征气体的新鲜度比色指示卡的研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2015.
- [41] 李田田, 李洋, 王磊明. 智能包装指示器在食品工业中的研究进展[J]. 食品研究与开发, 2019, 40(15): 190-199.
- [42] 蒋海云, 曾慧, 张诗浩, 等. 食品新鲜度指示器的研究与发展趋势[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(12): 3027-3033.
- [43] BODENHAMER W T. Method and apparatus for selective biological material detection: US6051388[P]. 2000-4-18.
- [44] RAYMOND S, CHENG Q. Protein-coupled colorimetric analyte detectors: AU6162798[P]. 1998-09-08.
- [45] BIJI K B, RAVISHANKAR C N, MOHAN C O, et al. Smart packaging systems for food applications: a review[J]. **Journal of Food Science and Technology**, 2015, 52(10): 6125-6135.
- [46] 王志伟. 智能包装技术及应用[J]. 包装学报, 2018, 10(1): 27-33.
- [47] REALINI C E, MARCOS B. Active and intelligent packaging systems for a modern society[J]. **Meat Science**, 2014, 98(3): 404-419.
- [48] 付秋莹. 智能包装技术在食品行业的应用概述[J]. 印刷杂志, 2019, 1: 49-53.
- [49] YANO Y, KATAHO N, WATANABE M, et al. Changes in the concentration of biogenic amines and application of tyramine sensor during storage of beef[J]. **Food Chemistry**, 1995, 54(2): 155-159.
- [50] MIHINDUKULASURIYA S D F, LIM L T. Nanotechnology development in food packaging: a review[J]. **Trends in Food Science & Technology**, 2014, 40(2): 149-167.
- [51] KUSWANDI B, JAYUS, RESTYANA A, et al. A novel colorimetric food package label for fish spoilage based on polyaniline

- film[J]. **Food Control**, 2012, 25(1): 184-189.
- [52] KUSWANDI B, JAYUS, OKTAVIANA R, et al. A novel on-package sticker sensor based on methyl red for real-time monitoring of broiler chicken cut freshness[J]. **Packaging Technology and Science**, 2014, 27(1): 69-81.
- [53] SUSLICK K S, BAILEY D P, INGISON C K, et al. Seeing smells: development of an optoelectronic nose[J]. **Química Nova**, 2007, 30(3): 677-681.
- [54] HEISING J K, VAN BOEKEL M A J S, DEKKER M, et al. Simulations on the prediction of cod (*Gadus morhua*) freshness from an intelligent packaging sensor concept[J]. **Food Packaging and Shelf Life**, 2015, 3: 47-55.
- [55] WOLFBEIS O S. Fiber-optic chemical sensors and biosensors[J]. **Analytical Chemistry**, 2004, 76(12): 3269-3284.
- [56] RODRIGUEZ-MOZAZ S, DE ALDA L M J, MARCO M P, et al. Biosensors for environmental monitoring: a global perspective [J]. **Talanta**, 2005, 65(2): 291-297.
- [57] ROGERS K R. Recent advances in biosensor techniques for environmental monitoring[J]. **Analytica Chimica Acta**, 2006, 568(1/2): 222-231.
- [58] KWON H, SAMAIN F, KOOL E T. Fluorescent DNAs printed on paper: sensing food spoilage and ripening in the vapor phase[J]. **Chemical Science**, 2012, 3(8): 2542-2549.
- [59] MAYR D, MARGESIN R, KLINGSBICHEL E, et al. Rapid detection of meat spoilage by measuring volatile organic compounds by using proton transfer reaction mass spectrometry[J]. **Applied and Environmental Microbiology**, 2003, 69(8): 4697-4705.
- [60] DONG D, ZHAO C, ZHENG W, et al. Analyzing strawberry spoilage via its volatile compounds using long path fourier transform infrared spectroscopy[J]. **Scientific Reports**, 2013, 3(1): 2585-2591.
- [61] BRIAND D, OPREA A, COURBAT J, et al. Making environmental sensors on plastic foil[J]. **Materials Today**, 2011, 14(9): 416-423.
- [62] KAMYSHNY A, MAGDASSI S. Conductive nanomaterials for printed electronics[J]. **Small**, 2014, 10(17): 3515-3535.
- [63] PANDEY S, GOSWAMI G K, NANDA K K. Nanocomposite based flexible ultrasensitive resistive gas sensor for chemical reactions studies[J]. **Scientific Reports**, 2013, 3(6): 1-6.
- [64] PANDEY S, GOSWAMI G K, NANDA K K. Green synthesis of biopolymer-silver nanoparticle nanocomposite: an optical sensor for ammonia detection[J]. **International Journal of Biological Macromolecules**, 2012, 51(4): 583-589.
- [65] SMOLANDER M, HURME E, KOIVISTO M, et al. Indicator: WO2004102185[P]. 2004-11-25.
- [66] JIANG X, VALDEPEREZ D, NAZARENUS M, et al. Future perspectives towards the use of nanomaterials for smart food packaging and quality control[J]. **Particle and Particle Systems Characterization**, 2014, 32(4): 408-416.
- [67] RESTUCCIA D, PUOCI F, PARISI O I, et al. Food Applications of Active and Intelligent Packaging: Legal Issues and Safety Concerns[M]. [S.l.]: Wiley-Blackwell, 2015.
- [68] FENG S L, HU Y X, MA L Y, et al. Development of molecularly imprinted polymers-surface-enhanced Raman spectroscopy/colorimetric dual sensor for determination of chlorpyrifos in apple juice [J]. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 2017, 241: 750-757.