

食品智能包装新鲜度指示剂研究进展

韩晓雪¹, 司 军², 武俊峰³, 李 爽³, 孟明波³, 刘兴海^{1*}

(1. 武汉大学图像传播与印刷包装研究中心, 武汉 430000; 2. 湖北中烟工业有限责任公司襄阳卷烟厂, 襄阳 441000; 3. 湖北烟草金叶复烤有限责任公司襄阳复烤厂, 襄阳 441000)

摘 要: 作为智能包装不可缺少的一部分——新鲜度指示剂, 通过指示敏感材料与食品腐败过程中产生的特定产物发生反应, 并将反应结果转换成易于消费者直接观察和判断的信号, 如: 颜色信号、电信号、荧光信号等, 为消费者提供实时质量监控信息, 有效满足市场对食品品质监控特别是对各种易变质食品例如乳制品、肉类和水果蔬菜等新鲜度评估的需求, 不断朝着更安全、高级智能和绿色食品新鲜度指示剂包装的方向进行探索。本文综述了食品智能包装新鲜度指示剂的分类, 包括 CO₂ 敏感型指示剂、总挥发性盐基氮敏感型指示剂、pH 敏感型指示剂及其成型工艺, 涵盖了食品智能包装新鲜度指示剂的应用, 旨在为食品智能包装新鲜度指示剂的发展提供参考。

关键词: 新鲜度; 指示剂; 智能包装

Research progress on freshness indicators for food intelligent packaging

HAN Xiao-Xue¹, SI Jun², WU Jun-Feng³, LI Shuang³, MENG Ming-Bo³, LIU Xing-Hai^{1*}

(1. Research Center of Graphic Communication, Printing and Packaging, Wuhan University, Wuhan 430000, China; 2. Xiangyang Cigarette Factory of Hubei China Tobacco Industrial Co., Ltd., Xiangyang 441000, China; 3. Hubei Tobacco Gold Leaf Re-baking Company Limited Xiangyang Re-baking Plant, Xiangyang 441000, China)

ABSTRACT: As an indispensable part of intelligent packaging, freshness indicator provides real-time quality monitoring for consumers by indicating sensitive materials, reacting with specific products produced during food spoilage and converting the reaction results into signals that can be easily observed and judged directly by consumers, such as color signals, electrical signals, fluorescent signals, etc., and effectively meets the market demand for food quality monitoring, especially for freshness assessment of various perishable foods such as dairy products, meat, fruits and vegetables, and constantly explore the direction of designing safer, advanced smart and green food freshness indicator packaging. This paper reviewed the classification of food intelligent packaging freshness indicators, including CO₂-sensitive indicators, total volatile base nitrogen-sensitive indicators, pH-sensitive indicators and their molding process, covering the application of food intelligent packaging freshness indicators, aiming to provide references for the development of food intelligent packaging freshness indicators.

KEY WORDS: freshness; indicators; intelligent packaging

基金项目: 国家自然科学基金项目(51776143)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51776143)

*通信作者: 刘兴海, 博士, 教授, 主要研究方向为食品安全与包装。E-mail: liuxh@whu.edu.cn

*Corresponding author: LIU Xing-Hai, Ph.D, Professor, Research Center of Graphic Communication, Printing and Packaging, Wuhan University, Wuhan 430000, China, E-mail: liuxh@whu.edu.cn

0 引言

随着我国社会经济的高速发展,人们的生活水平不断提高,可支配收入日益增多,人民群众对于高质量生活、健康生活的向往越发强烈,对食品安全性的要求也逐渐提高^[1],食品质量安全乃民之根本,国之根基,习主席曾不止一次强调,“要切实保障人民群众舌尖上的安全”。由此,食品质量保护与监测成为当下热点,而与之密切相关的食品包装技术也面临着新的机遇和挑战,基于此,智能包装(intelligent packaging)技术应运而生,作为具有创新功能的新一代包装产品,可以感知、检测和记录产品的外部或内部变化,进一步提供食品质量和安全信息,显示出巨大的潜力和优势^[2]。

作为智能包装技术不可缺少的一部分——新鲜度指示剂,以包装膜或包装标签形式进行印制,其检测原理是通过指示敏感材料与食品腐败过程中产生的特定产物发生反应,如:二氧化碳(CO₂)、氨气等气体,或通过监测食品在储存过程中的湿度、温度、微生物数量等,并将反应结果转换成易于消费者直接观察和判断的信号,如:颜色信号、电信号、荧光信号等,为消费者提供实时质量监控信息^[3-6]。目前,国内外有大量的研究人员致力于此项研究,美国已有将食品新鲜度指示剂应用于商业化产品的案例,并且得到了消费者积极的反馈^[7]。虽然已开发出更加准确的分析仪器例如电子鼻、电化学生物传感器、红外高光谱成像仪器等,但仪器需要高度专业和训练有素的人员来操作,存在检测过程烦琐、成本高等问题,因此简单、快速、准确的检测方式——新鲜度指示剂的发展是十分必要的。相较于其他新鲜度指示剂的综述^[7-10],本文以新鲜度指示剂的分类和成型工艺为重点阐述了其制备原理和研究现状,并对成型工艺的优缺点进行总结,详细介绍新鲜度指示剂在监测食品新鲜度和质量方面的应用,并对未来的发展方向进行展望,为食品智能包装新鲜度指示剂的研究提供了参考。

1 新鲜度指示剂的分类

1.1 CO₂敏感型指示剂

CO₂是微生物新陈代谢的主要气体成分,是反映并传递包装食品质量的重要指标之一。食品的变质和发酵通常是由于外部环境(温度、湿度等)的变化而发生的^[11]。CO₂作为一种酸性气体可导致pH变化^[12],因此可通过监测包装顶部空间的CO₂含量变化识别食品质量^[13-14],例如,基于发光染料的传感器和基于pH变化的传感器或比色指示剂^[5]。CHEN等^[4]考虑到鲜切水果和蔬菜的呼吸作用和微生物腐败可能导致包装顶部空间中的CO₂增加,开发了基于甲基红和溴甲酚蓝的包装指示标签用于实时检测冷藏温度条件下鲜切青椒的新鲜度,当鲜切甜椒变质时,指示标签从黄绿色变为橙色,但是指示标签在不同温度下的有效性及其在其他鲜切水果和蔬菜中的适用性还需要进一步研究;LEE等^[15]在

不同的CO₂条件下研究了一种基于乳清蛋白分离物的CO₂指示剂,通过向指示剂中添加不同浓度的氯化钠,可以控制与CO₂有关的视觉过渡点,其有可能被用作检测各种食品的CO₂依赖性变质和过熟指标;SALIU等^[16]调查了由氨基酸(L-赖氨酸)、多肽(ϵ -聚-赖氨酸, EPL)和天然染料(花青素)组成的食品级混合物的CO₂感应性能,将该混合物溶解在一个生物聚合物基质中,得到一个完全由食品级成分构成的涂层,该研究可以作为一种实时、用肉眼评估食品新鲜度的设备,显示出正常气氛包装的食品腐败过程中产生的CO₂总量,或在改良气氛包装中保持食品保存所需的最佳CO₂浓度。

CO₂敏感型指示剂可被用来识别肉类产品、水果和蔬菜、甜点和其他食品的新鲜度,并且会受到食品类型、微生物呼吸特性、包装材料、顶空和储存条件的影响。目前CO₂敏感型指示剂主要以薄膜^[17]、传感器^[18]、标签^[19]等形式应用于智能食品包装领域,由于制备指示剂时,优先选择天然色素作为显色物质,而天然色素容易被其他气体、温度及湿度所影响,因此制备含有天然色素的CO₂敏感型指示剂的技术应该进一步优化和提高。

1.2 TVB-N敏感型指示剂

肉类是一种易腐产品,在其储存期间,微生物和内生性酶的作用会导致蛋白质和其他含氮化合物的降解,从而导致氨及胺类等碱性含氮物质积累,包括氨(ammonia, NH₃)、三甲胺(trimethylamine, TMA)和二甲胺(dimethylamine, DMA)等,通常被称为总挥发性盐基氮(total volatile base nitrogen, TVB-N),此类化合物具有毒性,且会导致食品颜色及气味发生变化,其含量会随着储存时间的延长而增加,其累积模式往往与其他腐败的生物标志物,如微生物数量和感官接受性的变化有些相似^[20-23]。TVB-N是目前估测肉类腐败程度使用最广泛的参数,尽管对TVB-N的分析非常容易,但是测定TVB-N来评价肉类的新鲜度必然会采取侵入性或破坏性的手段,一般常规的分析方法如色谱法、紫外-可见光谱法(ultraviolet-visible spectrometry, UV-Vis)和核磁共振(nuclear magnetic resonance, NMR)等需要大量专业知识,且操作费时,并非商业应用的最佳选择;因此,近年来,研究人员一直在试图开发一种基于智能包装原理的更有效的、非破坏性的、可伸缩的检测器,如电子鼻^[21]、射频识别(radio frequency identification, RFID)标签^[24-25]、近红外光谱法(near infrared spectroscopy, NIRS)基传感器^[26]及比色与光学传感器^[27]等。WANG等^[28]通过混合不同比例的溴酚蓝(bromophenol blue, BPB)和溴甲酚绿(bromocresol green, BCG)的比色膜,按特定顺序排列开发“进度条”比色传感器阵列,在不同的NH₃浓度下进行着色及鳕鱼保存实验,验证了条状传感器阵列在包装应用中的比色效果,该研究可以根据包装要求调整混合染料的实用比例,以使应用效果达到统一,用户可通过判断进度条主要色调和计算斑点的数量来获得新鲜度信息。CHEN等^[29]制备了基于天然色素和生物

聚合物的比色传感膜用于监测草鱼和虾的质量,该薄膜在不同的TVB-N水平下,视觉颜色由红色变为紫色,其有潜力被用于富含蛋白质食品的智能包装。

TVB-N 敏感指示剂应用于鱼类腐败或新鲜度检测的频率更高,而对于其他肉类使用很少,并且容易受到外界环境的影响,对包装环境具有较高的要求。并且该类指示剂主要是通过由嵌入固体基质中的碱性敏感染料产生颜色变化来监测新鲜度的变化,在进行研究时应该注意颜色变化与微生物生长和TVB-N含量之间的相关性。

1.3 pH 敏感型指示剂

基于新鲜度指标的智能包装系统通过传感器等手段为消费者提供食品的实时质量监测信息,其中以pH敏感型新鲜度指示剂^[30-31]为代表。其作用原理是食品中的营养物质(蛋白质、脂肪等)在酶和微生物的作用下分解,释放酸性和碱性气体(TMA、DMA等),随着储存期的延长,包装空间上部的酸性和碱性气体越来越多,进一步附着在包装内部的新鲜度指示剂上,导致指示剂中的羟基离子增加,产生颜色变化,消费者可通过颜色变化了解到食品新鲜度^[32]。目前的pH敏感指示剂通常由聚合物载体和pH敏感染料^[33]组成,制备方法主要分为:(1)通过物理吸附将染料固定在聚合物载体上制备指示剂;(2)染料通过共价键合在亲水载体(如纤维素)上制备指示剂;(3)将染料通过物理方法夹在聚合物基质中制备指示剂^[32,34-35]。

1.3.1 聚合物载体

一般来说,用于固定染料的聚合物载体是pH敏感指示剂的关键组成部分之一,可分为合成聚合物和生物聚合物,合成聚合物主要是以石油聚合物为基础,而生物聚合物是由生物体产生的天然聚合物。聚合物载体须达到以下要求:(1)聚合物应该是水基聚合物,有助于水溶性天然色素的固定;(2)几乎无色,以避免掩盖天然染料的颜色,影响监测效果;(3)保证天然色素在低或高pH下的稳定性;(4)具有足够的机械强度。

以合成聚合物为载体的pH敏感指示剂具有优良的物理、化学和机械性能,例如,WANG等^[36]开发了一种基于聚苯胺(polyaniline, PANI)的功能性可再生比色指示剂,当罗非鱼变质时,该指示剂从绿色变成孔雀蓝,其创新之处在于在被盐酸清洗后可以重复使用,在应用于识别罗非鱼新鲜度的食品智能包装中具有广阔的前景;YILDIZ等^[37]利用姜黄素、壳聚糖(chitosan, CS)和聚氧化乙烯(polyethylene oxide, PEO)开发一种电纺纳米纤维变色pH传感器薄膜来监测鸡肉的新鲜度,结果表明,4℃下装载姜黄素的CS/PEO纳米纤维膜的颜色在鸡肉腐败时从明黄色变成红色,该方法简单、低成本,可实现鸡肉新鲜度的实时可视化监测。虽然以合成聚合物为载体使用最为广泛,但是从长远的角度来看,由于其不可生物降解,会造成环境污染。

由于环境保护政策的实施及消费者环保意识的提高,以绿色的、可再生的、环境友好的生物聚合物为载体的新鲜

度指示剂成为研究热点,其中多糖类生物聚合物由于具有良好的生物相容性、丰富、可食用、可生物降解性成为聚合物载体的理想选择^[38-39]。ZHENG等^[40]以天然聚合物(甲壳素晶须、海藻酸钠、明胶)为成膜基质,花青素为pH敏感色素,制备了甲壳素晶须/海藻酸钠/花青素和甲壳素晶须/明胶/花青素两种pH指示剂薄膜,并分别用于检测牛奶、猪肉新鲜度,当牛奶变质时甲壳素晶须/海藻酸钠/花青素薄膜颜色从蓝紫色变为浅红色;当猪肉变质时甲壳素晶须/明胶/花青素薄膜颜色从红褐色变为黄绿色,上述薄膜未来有望通过贴在食品包装内实现食品新鲜度变化的实时监测;HUANG等^[41]利用琼脂和 *Arnebina euchroma* 根提取物(extracted from *Arnebina euchroma* root, AEREs)开发一种对pH变化敏感的新型比色指示膜,用以监测武昌鱼在冷藏(4℃)和室温(25℃)下的新鲜程度时发现,在相同的反应时间内,AEREs含量较低的比色膜的变色染料占总染料的比例较高。因此,与AEREs含量较高的比色膜相比,AEREs含量较低的比色膜的颜色变化更明显,更适合监测鱼的新鲜度,该比色膜使用方便,可无损直观地监测鱼类的腐败情况;艾月等^[42]用海藻酸钠和碳酸钙等多种助剂为原料,以甲基红和溴百里酚蓝为复合指示剂,采用原位释放法制备大米新鲜度指示水凝胶,结果显示当复合指示剂添加量为13%时,指示水凝胶检测大米新鲜度的效果最好,可作为大米新鲜度的有效检测材料。尽管生物聚合物对环境友好,但其亦有缺点,与合成聚合物相比,其阻隔性和机械性能较弱,因此需采用一定的物理或化学手段对其改进,例如改性^[43]、共混^[44]等。

1.3.2 pH 敏感染料

颜色是生食品和加工食品最重要的物理属性之一,是影响消费者感知食品质量的自然指标^[45],因此用于食品包装的染料是至关重要的,一方面可用作包装图文印刷,达到装潢的目的;另一方面,因其具有pH敏感特性,可作为食品智能包装生物聚合物薄膜中的传感材料,随食品质量变化而发生颜色变化,实现新鲜度监控。一般pH敏感染料分为化学合成染料和天然pH敏感色素。

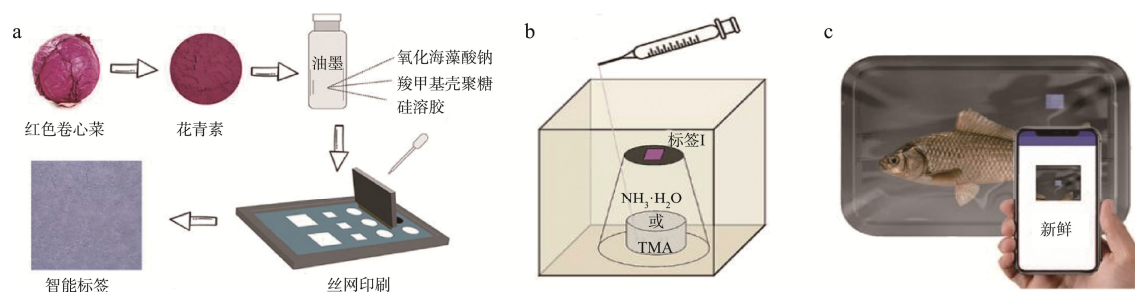
化学合成染料具有对pH变化敏感、价格低廉、化学性质稳定、毒性较低、易工业化生产等优势,是早期指示智能包装的主要研究课题,如甲基红、甲酚红、溴甲酚绿、溴甲酚紫等已被广泛用于制备pH敏感指示剂。PACQUIT等^[46]将溴甲酚绿通过纺丝结合到聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜,与疏水气体渗透膜一同制成了pH指示传感器,当传感器的颜色从黄色变为蓝色表明鱼样品已经变质,该研究开发了动态监测食品最佳食用日期的潜力,未来可研究冷藏中断和包装破损等各种情况下的传感系统响应;现阶段,WELLS等^[47]通过共挤出工艺将包含pH敏感染料溴酚蓝和低密度聚乙烯制成薄膜,聚合物包封的染料在暴露于碱性挥发性氮化合物(如鱼变质时释放的物质)时,其颜色从黄色变为蓝色,该指示剂的颜色变化与挥发物浓度之间成正比,如果与数字摄影相结合可以在鱼类包装行业中用作

食品变质指示器; WANG 等^[48]通过将溴甲酚蓝(bromothymol blue, BTB)附加到金属-有机框架(metal-organic frameworks, MOF)材料的结构上, 将改性 MOF-BTB 染料与醋酸纤维素和聚乙二醇 4000 制成指示标签, 结果表明金属框架多孔增加了溴甲酚蓝与碱性或酸性气体接触的比表面积, 提高了改性染料标签的着色稳定性; 在 25℃ 下对 30 g 草鱼进行 1.5 d 的贮藏应用中发现, 该标签颜色从黄色变为绿色($\Delta E > 15$), 对应于草鱼的腐败变质过程, 该研究中 MOF 的引入可有效降低染料的迁移对食品安全的潜在风险。尽管化学合成染料易于实现大规模生产, 但是始终具备一定的毒性^[49], 因此人们越来越倾向于使用天然色素来替代化学合成染料。

天然 pH 敏感色素主要分为水溶性色素和脂溶性色素, 多为从桑葚、红皮火龙果、紫草根、玫瑰等植物中提取, 具有安全性高、成本低、天然可再生、无毒、显色明显等优势。由于将脂溶性天然色素分散在固体基质中会导致色素团聚, 影响新鲜度指示剂变色效果的呈现, 因此, 选择水溶性的天然 pH 敏感色素更容易分散到固体基质中, 颜色均匀性可得到更大保证。例如, FANG 等^[50]开发了一种基于红色卷心菜花青素和涂在滤纸表面的溶胶-凝胶基质的比色传感器标签, 用于实时监测鱼的新鲜程度, 该传感器标签对鱼的新鲜度有准确的反应, 在鱼变质的过程中, 其颜色从紫色变为蓝色, 再变为绿色。同时传感标签可被整合到智能手机中, 实现有效而快速地监测鱼的新鲜度(图 1)。DONG 等^[51]利用纤维素和紫草素制备了一种新型的疏水比色膜, 该比色膜在 20、4 和 -20℃ 的储存条件下监测虾和猪肉的新鲜程度较为直观, 在制造高机械强度和疏水性能的智能标签方面很有前途。尽管天然 pH 敏感色素具有良好的特性, 但是也有着颜色稳定性较差和不能大规模生产问题的限制。

2 新鲜度指示剂的成型工艺

自新鲜度指示剂的概念提出来之后, 人们多采用铸膜法制备新鲜度指示剂, 但是较高的固化温度可能会破坏具有敏感性的色素, 同时聚合物载体会影响膜的机械性能, 厚度也难以控制。随着科学技术的不断发展, 浸渍、电纺丝、电化学、丝网印刷法等更先进的加工方法逐渐应用到新鲜度指示剂的制备中(图 2)。



注: a 为智能标签制备过程的示意图; b 为用于评估智能标签对氨和三甲胺反应的模拟图; c 为智能手机根据识别标签显示鱼的新鲜程度。

图 1 天然色素应用于新鲜度指示剂中的实例^[50]

Fig.1 Examples of natural pigments used in freshness indicators^[50]

2.1 铸膜

铸膜是较为常见的制备新鲜度指示剂方法, 其成膜工艺如下: 第一步, 利用聚合物载体、pH 敏感染料等成分配制混合溶液; 第二步, 将溶液放置于特定模具中流延成膜; 第三步, 溶剂挥发, 温度通常控制在 20~60℃ 之间, 干燥时间随干燥温度变化, 通常为 3 到 6 d 不等^[33]。

色素通过酸碱变化产生颜色差异来实现新鲜度指示, 选取易成膜的材料用以固定色素至关重要, 常见的成膜材料有琼脂糖、壳聚糖、聚乙烯醇、淀粉等, 色素与成膜材料通过物理搅拌或化学键缔合制得成膜液, 例如, 羟乙基纤维素通过磁力搅拌之后, 由于自身溶胀使得黏度提高, 达到易成膜的条件; 聚乙烯醇/秋葵黏多糖复合膜中掺入玫瑰花色苷, 三者之间形成氢键作用的网状结构, 提高了膜的力学性能; 亦可加入甘油提高膜的稳定性。

铸膜法虽然具备工艺简单、制膜成本低、膜厚易于控制等优点, 但是费时且由于涂装环境的空气清洁度差等原因易引入杂质, 所制膜的机械性能较差, 且干燥蒸发溶剂步骤会影响色素的分散性, 针对此缺点, 可以利用固体基质与色素之间存在的分子间作用力来解决^[52], 例如, 有研究利用红椰菜花青素中存在大量的羟基与壳聚糖/氧化甲壳素纳米晶体复合材料的氨基形成氢键, 从而使色素成功固定在复合材料中形成薄膜^[53]。

2.2 浸渍

浸渍法通过固体基材来吸附并固定色素。浸渍法常用的固体基材为纤维素纸, 因其具有比表面积大, 有多孔结构, 有利于色素的吸附和嵌入, 还可促进挥发性气体的吸收等诸多优点而被广泛使用, 有研究通过溶胶-凝胶法制备壳聚糖-茜素混合液, 将其浸涂在纤维素纸片上形成指示剂, 茜素和基材之间紧密结合, 显示出较好的稳定性, 牛肉发生变质时, 颜色从棕色变为紫色, 可用于监测存储过程中牛肉的新鲜度^[54]。还有研究将天然类胡萝卜素紫草素吸附到纤维素纸上, 制备了一种新型的智能 pH 响应型新鲜度指示剂, 该指示剂根据缓冲溶液的 pH, 指示剂的颜色从红色变为深蓝色, 在储存 4 个月后仍显示出高度稳定性, 并对 pH 的变化保持高度敏感, 指示剂的颜色变化与样品的 pH 变化之间有很高的相关性^[55]。

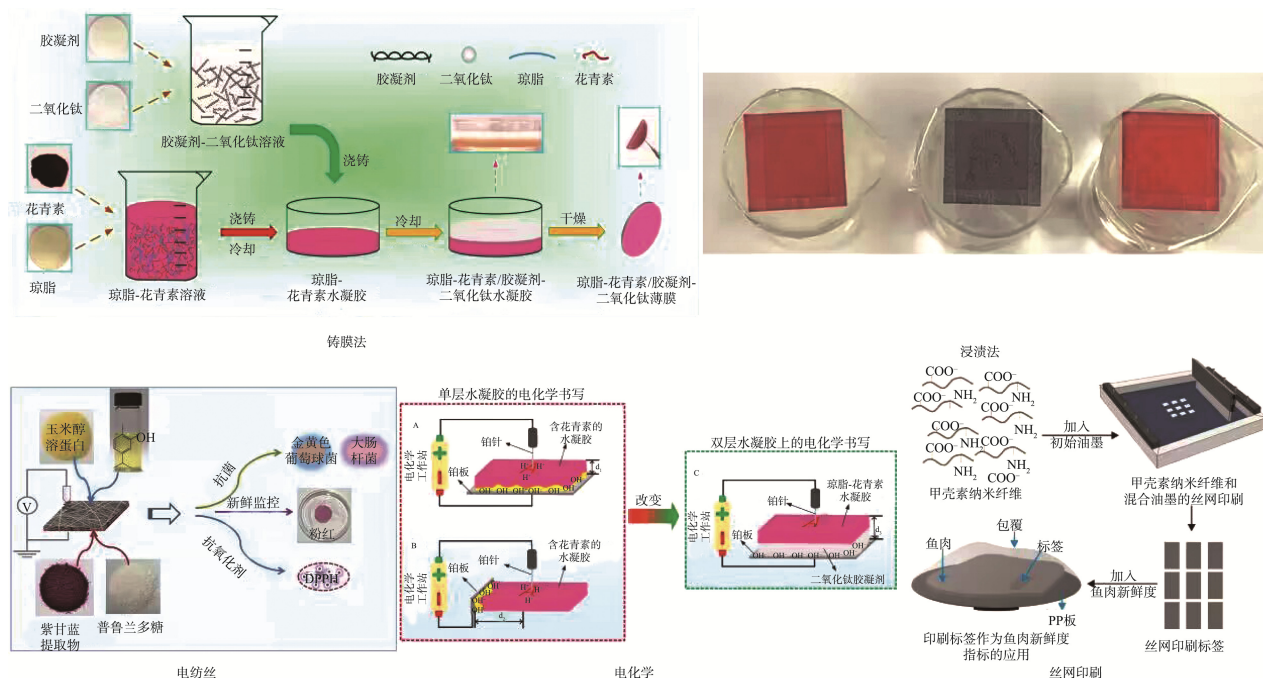


图2 新鲜度指示剂成型工艺

Fig.2 Freshness indicator molding processes

该方法相较于铸膜法,制备的新鲜度指示剂具有良好的机械性能、稳定性及 pH 敏感性。因纯度、结构和比表面积对色素色敏感性、响应效率、稳定性和可逆性影响较大,故使用浸渍法时,应注意以文献资料作为依据对固体基材类型和性能进行选择,并注意基材对水分的敏感性会对指示结果产生影响,以避免指示剂颜色变化失真,难以预测食品新鲜度,因此高纯度、特定结构网络和高比表面积的聚合物作为 pH 指示剂的固体基材更为合适。

2.3 电纺丝

电纺丝是一种使用静电高压将有机或无机高分子溶液、熔融体,或其他液体(如悬浮液、乳液、溶胶等)转化为直径一般介于几十纳米至数微米纤维的材料加工工艺,能够由天然或合成聚合物制造非织造纤维膜(亚微米或纳米级)^[56]。当电场施加到少量的聚合物液体上时,液滴会拉伸并形成泰勒锥结构。在临界电场值下,电场力克服了泰勒锥尖端的液滴表面张力,形成带电的液态聚合物射流。然后,在从尖端到收集器的过渡过程中,喷嘴会部分伸长,继续对聚合物射流进行拉伸和稀释,直到溶剂完全蒸发,然后将连续纤维放置在收集器上^[57]。电纺丝在取向、孔隙率和纤维均匀性方面有额外的优势,可以制备出定制形状和各种取向的纤维、对周围环境的酸度/碱度变化反应更灵敏、能够控制加入的实体的释放等^[58]。

近年来,以电纺丝纤维作为比色指示剂的研究逐渐增多,AGHAEI 等^[59]通过静电纺丝技术制备了含茜素的醋酸纤维素纳米纤维半色传感器,用于监测虹鳟鱼的新鲜状

态,该研究可用于产生气体代谢物(如 TVB-N 或 CO_2)的产品包装顶部监测其新鲜度,同时证明了电纺纳米纤维作为精确新鲜度指示剂的可行性和潜力;MAFTOONAZAD 等^[60]制备了基于聚乙烯醇和红薯提取物天然色素制备了电纺纳米纤维垫,作为 pH 生物传感器,可用于透明聚合物袋包装的芦柑果实 pH 变化的实时检测,用于监测腐败的进展,若是未来应用于高湿度的农产品表面,应尽量降低纤维垫的溶解度以避免电纺丝时形成熔融或珠状纤维,出现飞丝现象;GUO 等^[61]通过电纺丝技术开发了用于猪肉新鲜度监测的新型智能双层纤维垫,该纤维垫由一层普鲁兰-紫色甘薯提取物(pullulan-purple sweet potato extract, PL-PSPE)和一层玉米蛋白-甘油-香芹酚(zein-glycerol-carvacrol, ZN-GL-CA)组成,其颜色变化可逆,比色反应高度敏感,在食品新鲜度监测应用潜力很大。

与铸膜法和浸渍法相比,电纺丝的优越性体现在电纺纤维对酸度/碱度的变化敏感,并能够控制所结合物质的释放^[57]。不足之处在于溶解生物聚合物和合成聚合物的无毒溶剂很少,并且电纺丝制成的纤维垫机械性能较差,在后续的研究中需要注意,可通过加入聚乙烯醇、聚乳酸等材料提高其机械性能^[62]。

2.4 电化学

电化学是使用简单的电子器件进行操作并用于新鲜度检查的便携式设备,由微加工技术制造的简单电极图案组成,在电极上产生的输出信号可以直接使用专门设计的电子电路进行处理,基于伏安法、安培法、电导法和阻抗

法制备传感器检测食品的新鲜度信息,随着被检测对象的电化学性质的变化,系统的感应信息被转化为可测量的电信号,在电化学检测过程中,电荷转移过程和电极材料的电化学活性决定了反应灵敏度^[63],该方法具有稳健性、高灵敏度和优越的选择性等。KOYACHI 等^[64]制作的电化学微装置用于现场快速测定大米的新鲜度,以过氧化物酶活性为新鲜度指标,结果显示新鲜大米和陈年大米之间的电流变化有明显差异,新鲜大米的电流变化率更快,该研究可以清楚地区分新鲜大米和陈年大米;SUN 等^[65]首次提出了从电化学的形态学特征中提取可量化的参数作为新鲜度指标,20 条不同产地的鲤鱼在相同储存时间内获得的形态特征参数的相对标准偏差仅为 4.6%,阻抗模块和相位角的相应数值在 7.8%和 20.1%之间,此外使用形态特征参数作为新鲜度指标的预测系数比使用传统参数的预测系数高 55%~90%,该方法可作为新鲜度电化学检测的一个全新的视角;彭巧梅等^[66]阐述了应用于新鲜度指示剂中的电化学检测方法包括伏安法、电流法和电导法,而有研究表明采用电导法测定鱼肉电导率在贮藏过程中的变化规律发现,电导率随储藏时间的延长而增大,与其他腐败指标相关性显著($P<0.01$),可作为快速判断鱼肉新鲜度。相较于前面的成型工艺方法,该方法的缺点在于检测对象的个体差异对电化学检测结果有影响,例如鱼类身体组成随饲养环境、捕鱼季节、遗传基因等而变化导致体脂率上的不同,由于体脂具有良好的绝缘性能,其基本电性能会因个体不同而有很大差异^[67]。

2.5 丝网印刷

丝网印刷是制造不同颜色或图案的新鲜度指示器的一种简单且低成本的方法。随着食品智能包装中新鲜度指示剂研究的深入,研究者提出了智能油墨的概念^[68]。智能油墨通常含有溶剂、染料、树脂、稳定剂、表面活性剂等,可通过颜色、紫外光强度的改变对所处环境做出响应,其各组分(增稠剂、溶剂和染料)的分散对于获得高清晰度的印刷图案非常重要。有相关报道使用壳聚糖(无毒性、可生物降解性)分散颜料,生产出具有优异性能的食用油墨,并通过丝网印刷方式印在食品上,提升食品美观性的同时,保证食品安全性^[69-70]。

近年来,对 pH 敏感型智能油墨的研究逐渐增多。SUN 等^[71]为了检测食品包装中鱼和海鲜产品腐败时产生的挥发性胺,开发了一种可以通过丝网印刷制作的比色传感器,在指示墨水中使用了天然颜料,检测鱼类新鲜度的过程中,鱼肉发生变质时比色传感器的颜色从紫红色变为蓝紫色,该研究在冷藏(4℃)和室温(25℃)下鱼样中变质时 TVB-N 和 TMA 含量的腐败阈值一致,最后都达到 20,该比色传感器在草鱼的新鲜度指示方面有很强的实用性;CAI 等^[72]提出了一种以乙醇/水混合物为溶剂的特殊纤维素基油墨系统,在优化了油墨的流变特性后,通过简单的丝网印刷制备了 3 种含有不同染料的传感标签,继而构建

多色荧光传感器阵列,这些传感标签表现出良好的 NH_3 传感特性,反应快速且可逆、灵敏度高、选择性出色和环境稳定性良好,消费者可直观地监测虾的新鲜程度。

丝网印刷具有很多无法替代的优势,如价格低廉、操作简单、与基材附着力强、印刷立体感优异等^[73],相比其他的新鲜度指示剂制造工艺,采取丝网印刷方式对于大规模生产和商业制造是非常有利的。但是印刷后容易出现显网纹、油墨干燥不良、油墨附着力不良等情况。

3 新鲜度指示剂的应用

3.1 肉 类

肉类富含蛋白质、不饱和脂肪酸和自溶酶,极易腐烂变质,产生氨、胺类等碱性含氮物质,统称为 TVB-N。TVB-N 可导致食品 pH 发生变化,因此可通过监测 TVB-N 或由 TVB-N 引起的 pH 变化评估肉类或水产品的新鲜度,例如 HE 等^[74]采用聚丙烯腈作为聚合物,蓝莓花青素作为指标,咖啡酸作为辅助色素制作了一种新型的比色传感膜,用于实时监测鱼的新鲜度,当传感膜从粉红色变为浅紫色,然后变为深紫色,即为鱼肉腐败,该研究为利用共生色素和电纺封装技术结合检测食品新鲜度提供了参考;CHEN 等^[75]基于铂纳米颗粒的过氧化物酶模拟活性制作了一个荧光生物传感器,用于快速检测次黄嘌呤,该传感系统的荧光强度在 8~2500 $\mu\text{mol/L}$ 的范围内与次黄嘌呤的浓度呈线性关系,检出限可低至 2.88 $\mu\text{mol/L}$ (信噪比=3),此外,受益于该荧光生物传感器出色的选择性,鱼、虾和鱿鱼样品中的次黄嘌呤含量可以被快速检测出来,并具有良好的回收率(103.94%~109.00%),在开发快速、准确评价水产品新鲜度的适用传感器方面具有良好的应用前景。目前,可以检测肉类产品新鲜度的传感器和/或指示剂的应用从腐败机制来说是相似的。

3.2 乳制品

乳制品属于极易腐烂的食品类别,其变质过程会伴随着 pH、微生物浓度和气体浓度的变化。因此,通常选择 pH 和酸度作为评估乳制品新鲜度的指标。例如,GAO 等^[76]通过电纺丝技术制备了含有蓝莓花青素、明胶和 Fe^{2+} 的颜色响应性和高灵敏度的玉米素基指示剂薄膜,该指示剂根据 pH 变化(3~7)由紫黑色变为紫红色,可用于监测巴氏杀菌牛乳的新鲜程度;乳酸是牛奶中微生物腐败的一个指标,WESTON 等^[77]设计出基于花青素的牛奶变质传感器,开发出一种花青素有效使用期限(active use-by date, AUBD)指示器,能够区分新鲜($\text{pH}=6.8$)、变质牛奶($\text{pH}=4.0$),该传感器在乳酸的作用下能发生可见的蓝色到紫色到粉色的变化,可用于牛奶质量的实时指示,值得注意的是,该指示器超越了传统日期标记工具的功能,可实现保质期预期。

3.3 蔬菜和水果类

新鲜的水果蔬菜富含维生素、矿物质及膳食纤维,受

到微生物污染后易发生腐败变质,因此可通过监测 CO_2 引起的 pH 变化评估水果蔬菜新鲜度的指标。例如, RAN 等^[78]使用溴甲酚蓝和甲基红为染料制备了基于大豆蛋白分离物的 pH 指示剂薄膜,当指示剂薄膜颜色从绿色变为蓝色即新鲜苹果发生变质;纪文举等^[79]将甲基红与溴百里酚蓝以体积比 3:2 混合作指示剂,以增塑剂聚乙二醇-6000、黏合剂甲基纤维素作成膜基质,制备基于 pH 变化的果蔬新鲜度指示标签,将其应用在草莓、生菜包装上时发现,当果蔬新鲜时,指示标签颜色为绿色;当果蔬次新鲜时,指示标签颜色为黄色;当果蔬腐败时,指示标签颜色为红色。目前,相对于对肉类和乳制品的新鲜度指示剂研究,该应用研究较少,在未来的研究中可将其应用范围扩大化,在研究新鲜度的基础上延长产品保质期。

4 结束与展望

本文对食品智能包装新鲜度指示剂的分类及成型工艺及其最新研究应用进行总结,阐明了成型工艺的优缺点;其后续应朝着方便、快捷、实时显示食品质量变化的方向发展;就目前的市场前景和国内外研究现状,食品智能包装可从以下几个方面进行发展,首先,由于食品腐败时挥发性碱氮量存在差异,新鲜度指示剂不能进行大规模生产,可针对具体产品设计具体指标,做到精确量化研究;其次,由于天然色素应用于新鲜度指示剂存在不稳定等的缺点,可对天然色素染料进行改性,拓宽指示剂的应用;最后,探索更多的新型材料,例如纳米材料等,使得指示剂具有高灵敏度和准确性。研发新型的新鲜度指示剂,有利于将智能包装技术推广至更多的包装应用中;有利于将智能包装技术向着更加安全、更加便捷、更加环保的方向不断发展,从而促进城乡居民迫切关心的食品安全问题的解决,为“健康中国”伟大战略的实施保驾护航。

参考文献

- [1] HONG W, LEE WG. Wearable sensors for continuous oral cavity and dietary monitoring toward personalized healthcare and digital medicine [J]. *Analyst*, 2020, 145(24): 7796–8808.
- [2] WU D, ZHANG M, CHEN HZ, *et al.* Freshness monitoring technology of fish products in intelligent packaging [J]. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 2021, 61(8): 1279–1292.
- [3] SHAO P, LIU LM, YU JH, *et al.* An overview of intelligent freshness indicator packaging for food quality and safety monitoring [J]. *Trends Food Sci Technol*, 2021, 118: 285–296.
- [4] CHEN HZ, ZHANG M, BHANDARI B, *et al.* Applicability of a colorimetric indicator label for monitoring freshness of fresh-cut green bell pepper [J]. *Postharv Biol Technol*, 2018, 140: 85–92.
- [5] YOUSEFI H, SU HM, IMANI SM, *et al.* Intelligent food packaging: A review of smart sensing technologies for monitoring food quality [J]. *ACS Sens*, 2019, 4(4): 808–821.
- [6] 赵彬. 食品新鲜度智能指示卡的研究进展[J]. *包装工程*, 2021, 42(3): 128–135.
- [7] ZHAO B. Progress research of intelligent indicator for food freshness [J]. *Packag Eng*, 2021, 42(3): 128–135.
- [7] 李洋, 冯刚, 王磊明, 等. 新鲜度指示型智能包装的研究进展[J]. *现代食品科技*, 2018, 34(4): 287–293.
- LI Y, FENG G, WANG LM, *et al.* Review: Freshness indicator intelligent packaging [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2018, 34(4): 287–293.
- [8] 刘怀伟, 孔保华, 武晗. 鲜度指示剂在食品包装中的应用[J]. *黑龙江畜牧兽医*, 2006, (7): 103–104.
- LIU HW, KONG BH, WU H. Application of freshness indicator in food packaging [J]. *Heilongjiang Anim Sci Vet Med*, 2006, (7): 103–104.
- [9] 黄少云. 新鲜度指示型智能包装的研究进展与展望[J]. *今日印刷*, 2019, (9): 71–74.
- HUANG SY. Research progress and prospect of freshness-indicating intelligent packaging [J]. *Intelligent Printing*, 2019, (9): 71–74.
- [10] 刘丹飞, 崔子杰, 尚咪, 等. 用于食品质量监测的 pH 智能指示剂的研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(22): 8351–8358.
- LIU DF, CUI ZJ, SHANG M, *et al.* Research progress of pH intelligent indicators for food quality monitoring [J]. *J Food Saf Qual*, 2020, 11(22): 8351–8358.
- [11] PULIGUNDLA P, JUNG J, KO S. Carbon dioxide sensors for intelligent food packaging applications [J]. *Food Control*, 2012, 25(1): 328–333.
- [12] 陈雪凤, 艾月, 史淦浩, 等. pH 响应性食品包装材料的制备及其对酸性气体的识别指示性研究[J]. *包装工程*, 2021, 42(7): 159–167.
- CHEN XF, AI Y, SHI SH, *et al.* Preparation of pH-responsive food packaging materials and study of acid gas indication [J]. *Packag Eng*, 2021, 42(7): 159–167.
- [13] GE XD, KOSTOV Y, RAO G. High-stability non-invasive autoclavable naked optical CO_2 sensor [J]. *Biosens Bioelectron*, 2003, 18(7): 857–865.
- [14] LYU JS, CHOU I, HWANG KS, *et al.* Development of a BTB/TBA⁺ ion-paired dye-based CO_2 indicator and its application in a multilayered intelligent packaging system [J]. *Sens Actuators B Chem*, 2019, 282: 359–365.
- [15] LEE K, KO S. Proof-of-concept study of a whey protein isolate based carbon dioxide indicator to measure the shelf-life of packaged foods [J]. *Food Sci Biotechnol*, 2014, 23(1): 115–120.
- [16] SALIU F, PERGOLA R. Carbon dioxide colorimetric indicators for food packaging application: Applicability of anthocyanin and poly-lysine mixtures [J]. *Sens Actuators B Chem*, 2018, 258: 1117–1124.
- [17] NOIWAN D, SUPPAKUL P, RACHTANAPUN P. Preparation of methylcellulose film-based CO_2 indicator for monitoring the ripeness quality of mango fruit cv. Nam Dok Mai Si Thong [J]. *Polymers*, 2022, 14(17): 3616.
- [18] OBLV KY, IVANOVA AV, SOLOVIEV SA, *et al.* Carbon dioxide gas sensor based on optical control of color in liquid indicator [J]. *IOP Conf Ser: Mater Sci Eng*, 2016, 151(1): 12031.
- [19] RUKCHON C, NOPWYUWONG A, TREVANICH S, *et al.* Development of a food spoilage indicator for monitoring freshness of skinless chicken breast [J]. *Talanta*, 2014, 130: 547–554.
- [20] LI YL, WANG WJ, LONG Y, *et al.* A feasibility study of rapid nondestructive detection of total volatile basic nitrogen (TVB-N) content in beef based on airflow and laser ranging technique [J]. *Meat Sci*, 2018, 145: 367–374.
- [21] AMARI A, EL-BARBRI N, LLOBET E, *et al.* Monitoring the freshness of Moroccan sardines with a neural-network based electronic nose [J]. *Sensors*, 2006, 6(10): 1209–1223.

- [22] 刘兴海, 李月童, 邱诗波, 等. 蛋白类食品新鲜度的检测方法[J]. 湖南包装, 2021, 36(2): 5–8.
LIU XH, LI YT, QIU SB, *et al.* Detection method of protein food freshness [J]. Hunan Packag, 2021, 36(2): 5–8.
- [23] 董越, 李文博, 孙武亮, 等. 基于肉中挥发性生物胺的新鲜度检测智能标签研究进展[J]. 包装工程, 2021, 42(19): 129–135.
DONG Y, LI WB, SUN WL, *et al.* Research progress of smart labels for freshness detection based on volatile biogenic amines in meat [J]. Packag Eng, 2021, 42(19): 129–135.
- [24] EOM KH, HYUN KH, LIN S, *et al.* The meat freshness monitoring system using the smart RFID tag [J]. Int J Distrib Sens Netw, 2014, (3): 1–9.
- [25] BIBI F, GUILLAUME C, GONTARD N, *et al.* A review: RFID technology having sensing aptitudes for food industry and their contribution to tracking and monitoring of food products [J]. Trends Food Sci Technol, 2017, 62: 91–103.
- [26] HUANG L, ZHAO JW, CHEN QS, *et al.* Nondestructive measurement of total volatile basic nitrogen (TVB-N) in pork meat by integrating near infrared spectroscopy, computer vision and electronic nose techniques [J]. Food Chem, 2014, 145: 228–236.
- [27] RYSPAYEVA A, JONES TDA, HUGHES PA, *et al.* PEI/Ag as an optical gas nano-sensor for intelligent food packaging [C]. Proceedings of the 18th IEEE International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO), 2018.
- [28] WANG G, HUANG S, HE H, *et al.* Fabrication of a “progress bar” colorimetric strip sensor array by dye-mixing method as a potential food freshness indicator [J]. Food Chem, 2022, 373: 131434.
- [29] CHEN ZJ, WEN JW, HUANG ST, *et al.* Highly TVB-N sensitive film with CMS as the ‘bridge’ via electrostatic interaction and hydrogen bond self-assembly for monitoring food freshness in intelligent packaging [J]. Talanta, 2023, 252: 123881.
- [30] CHOI I, LEE JY, LACROIX M, *et al.* Intelligent pH indicator film composed of agar/potato starch and anthocyanin extracts from purple sweet potato [J]. Food Chem, 2017, 218: 122–128.
- [31] LIU DF, YANG L, SHANG M, *et al.* Research progress of packaging indicating materials for real-time monitoring of food quality [J]. Mater Express, 2019, 9(5): 377–396.
- [32] LIU DF, ZHANG CF, PU YM, *et al.* Recent advances in pH-responsive freshness indicators using natural food colorants to monitor food freshness [J]. Foods, 2022, 11(13): 1884.
- [33] POURJAVAHER S, ALMASI H, MESHKINI S, *et al.* Development of a colorimetric pH indicator based on bacterial cellulose nanofibers and red cabbage (*Brassica oleraceae*) extract [J]. Carbohydr Polym, 2017, 156: 193–201.
- [34] ABOLGHAEMI MM, SOBHI M, PIRYAEI M. Preparation of a novel green optical pH sensor based on immobilization of red grape extract on bioorganic agarose membrane [J]. Sens Actuators B Chem, 2016, 224: 391–395.
- [35] ROY S, RHIM JW. Anthocyanin food colorant and its application in pH-responsive color change indicator films [J]. Crit Rev Food Sci Nutr, 2021, 61(14): 2297–2325.
- [36] WANG WQ, LI M, LI HB, *et al.* A renewable intelligent colorimetric indicator based on polyaniline for detecting freshness of tilapia [J]. Packag Technol Sci, 2018, 31(3): 133–140.
- [37] YILDIZ E, SUMNU G, KAHYAOGU LN. Monitoring freshness of chicken breast by using natural halochromic curcumin loaded chitosan/PEO nanofibers as an intelligent package [J]. Int J Biol Macromol, 2021, 170: 437–446.
- [38] MANNOZZI C, TYLEWICZ U, CHINNICI F, *et al.* Effects of chitosan based coatings enriched with procyanidin by-product on quality of fresh blueberries during storage [J]. Food Chem, 2018, 251: 18–24.
- [39] PRIYADARSHI R, KIM SM, RHIM JW. Pectin/pullulan blend films for food packaging: Effect of blending ratio [J]. Food Chem, 2021, 347: 129022.
- [40] ZHENG Y, LI X, HUANG Y, *et al.* Two colorimetric films based on chitin whiskers and sodium alginate/gelatin incorporated with anthocyanins for monitoring food freshness [J]. Food Hydrocolloid, 2022, 127: 107517.
- [41] HUANG SY, XIONG YB, ZOU Y, *et al.* A novel colorimetric indicator based on agar incorporated with *Arnebia euchroma* root extracts for monitoring fish freshness [J]. Food Hydrocolloid, 2019, 90: 198–205.
- [42] 艾月, 陈雪凤, 王国任, 等. 海藻酸钠基大米新鲜度指示水凝胶的制备及其应用[J]. 包装工程, 2021, 42(9): 169–183.
AI Y, CHEN XF, WANG GR, *et al.* Preparation and application of sodium alginate-based rice freshness indicator hydrogel [J]. Packag Eng, 2021, 42(9): 169–183.
- [43] KOSHY RR, KOSHY JT, MARY SK, *et al.* Preparation of pH sensitive film based on starch/carbon nano dots incorporating anthocyanin for monitoring spoilage of pork [J]. Food Control, 2021, 126: 108039.
- [44] WU HJ, JIAO C, LI SS, *et al.* A facile strategy for development of pH-sensing indicator films based on red cabbage puree and polyvinyl alcohol for monitoring fish freshness [J]. Foods, 2022, 11(21): 3371.
- [45] SONAR CR, RASCO B, TANG JM, *et al.* Natural color pigments: Oxidative stability and degradation kinetics during storage in thermally pasteurized vegetable purees [J]. J Sci Food Agric, 2019, 99(13): 5934–5945.
- [46] PACQUIT A, FRISBY J, DIAMOND D, *et al.* Development of a smart packaging for the monitoring of fish spoilage [J]. Food Chem, 2007, 102(2): 466–470.
- [47] WELLS N, YUSUFU D, MILLS A. Colourimetric plastic film indicator for the detection of the volatile basic nitrogen compounds associated with fish spoilage [J]. Talanta, 2019, 194: 830–836.
- [48] WANG G, HE H, XU J, *et al.* Preparation of fish freshness colorimetric indicator label based on the dye of BTB grafted on MOF carrier [J]. Sens Actuators B Chem, 2022, 354: 131230.
- [49] AKDOGAN HA, TOPUZ MC. Decolorization of turquoise blue HFG by *Coprinus plicatilis* for water bioremediation [J]. Bioremed J, 2014, 18(4): 287–294.
- [50] FANG S, GUAN Z, SU C, *et al.* Accurate fish-freshness prediction label based on red cabbage anthocyanins [J]. Food Control, 2022, 138: 109018.
- [51] DONG HL, LING Z, ZHANG X, *et al.* Smart colorimetric sensing films with high mechanical strength and hydrophobic properties for visual monitoring of shrimp and pork freshness [J]. Sens Actuators B Chem, 2020, 309: 127752.
- [52] JIAO W, SUN XY, HUI Z, *et al.* Dual-functional intelligent gelatin based packaging film for maintaining and monitoring the shrimp freshness [J]. Food Hydrocolloid, 2022, 124: 107258.
- [53] CHEN MY, YAN TY, HUANG JY, *et al.* Fabrication of halochromic smart films by immobilizing red cabbage anthocyanins into chitosan/oxidized-chitin nanocrystals composites for real-time hairtail and shrimp freshness monitoring [J]. Int J Biol Macromol, 2021, 179: 90–100.

- [54] MORADI M, TAJIK H, ALMASI H, *et al.* A novel pH-sensing indicator based on bacterial cellulose nanofibers and black carrot anthocyanins for monitoring fish freshness [J]. *Carbohydr Polym*, 2019, 222: 115030.
- [55] EZATI P, TAJIK H, MORADI M. Fabrication and characterization of alizarin colorimetric indicator based on cellulose-chitosan to monitor the freshness of minced beef [J]. *Sens Actuators B Chem*, 2019, 285: 519–528.
- [56] 冯坤, 皇甫露露, 相启森, 等. 静电纺丝技术在食品抗菌保鲜中的应用研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(20): 6554–6562.
- FENG K, HUANGPU LL, XIANG QS, *et al.* Research progress on the application of electrospinning technology in food antibacterial preservation [J]. *J Food Saf Qual*, 2022, 13(20): 6554–6562.
- [57] LI LL, WANG HL, CHEN MM, *et al.* Butylated hydroxyanisole encapsulated in gelatin fiber mats: Volatile release kinetics, functional effectiveness and application to strawberry preservation [J]. *Food Chem*, 2018, 269: 142–149.
- [58] ZHAO LY, DUAN GG, ZHANG GY, *et al.* Electrospun functional materials toward food packaging applications: A review [J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(1): 150.
- [59] AGHAEI Z, EMADZADEH B, GHORANI B, *et al.* Cellulose acetate nanofibres containing alizarin as a halochromic sensor for the qualitative assessment of rainbow trout fish spoilage [J]. *Food Bioprocess Technol*, 2018, 11(5): 1087–1095.
- [60] MAFTOONAZAD N, RAMASWAMY H. Design and testing of an electrospun nanofiber mat as a pH biosensor and monitor the pH associated quality in fresh date fruit (Rutab) [J]. *Polymer Test*, 2019, 75: 76–84.
- [61] GUO M, WANG HL, WANG Q, *et al.* Intelligent double-layer fiber mats with high colorimetric response sensitivity for food freshness monitoring and preservation [J]. *Food Hydrocolloid*, 2020, 101: 105468.
- [62] MOHAMMADI MA, DAKHILI S, ALIZADEH AM, *et al.* New perspectives on electrospun nanofiber applications in smart and active food packaging materials [J]. *Crit Rev Food Sci*, 2022. DOI: 10.1080/10408398.2022.2124506
- [63] DUAN XY, LI ZR, WANG L, *et al.* Engineered nanomaterials-based sensing systems for assessing the freshness of meat and aquatic products: A state-of-the-art review [J]. *Compr Rev Food Sci Food Saf*, 2023, 22(1): 430–450.
- [64] KOYACHI E, KOJIMA K, QIU X, *et al.* Electrochemical microdevice for on-site determination of rice freshness [J]. *Biosens Bioelectron*, 2013, 42: 640–645.
- [65] SUN J, ZHANG R, ZHANG Y, *et al.* Estimating freshness of carp based on EIS morphological characteristic [J]. *J Food Eng*, 2017, 193: 58–67.
- [66] 彭巧梅, 邹洋, 刘兴海, 等. 鱼肉新鲜度检测方法研究[J]. *数字印刷*, 2020, (2): 32–42.
- PENG QM, ZOU Y, LIU XH, *et al.* Studies on determination methods of fish freshness [J]. *Digit Print*, 2020, (2): 32–42.
- [67] SUN J, LIU YH, WU GS, *et al.* A fusion parameter method for classifying freshness of fish based on electrochemical impedance spectroscopy [J]. *J Food Qual*, 2021, (22): 1–9.
- [68] SONG ZM, LIU R, ZHU HB, *et al.* Smart inks based on AIPE-active heteroleptic Ir(III) complexes [J]. *Sens Actuators B Chem*, 2019, 279: 385–392.
- [69] WANG HX, GUO T, LI HB. Evaluation of viscosity and printing quality of chitosan-based flexographic inks: The effect of chitosan molecular weight [J]. *J Appl Polym Sci*, 2016, 133(39): 43997.
- [70] WANG HX, GUO T, ZHANG YF, *et al.* Rheological properties, antimicrobial activity and screen-printing performance of chitosan-pigment [FeO(OH)·xH₂O] composite edible ink [J]. *Prog Org Coat*, 2017, 111: 75–82.
- [71] SUN Y, WEN J, CHEN Z, *et al.* Non-destructive and rapid method for monitoring fish freshness of grass carp based on printable colorimetric paper sensor in modified atmosphere packaging [J]. *Food Anal Method*, 2022, 15(3): 792–802.
- [72] CAI SY, SONG GJ, ZHANG GF, *et al.* A multicolor fluorescent sensor array based on curcumin and its analogs as a shrimp freshness indicator [J]. *Sens Actuators B Chem*, 2022, 367: 132153.
- [73] LAMAS-ARDISANA PJ, MARTINEZ-PAREDES G, ANORGA L, *et al.* Glucose biosensor based on disposable electrochemical paper-based transducers fully fabricated by screen-printing [J]. *Biosens Bioelectron*, 2018, 109: 8–12.
- [74] HE H, SONG Y, LI M, *et al.* A novel anthocyanin electrospun film by caffeic acid co-pigmentation for real-time fish freshness monitoring [J]. *Anal Methods-UK*, 2023, 15(2): 228–239.
- [75] CHEN J, LU Y, YAN F, *et al.* A fluorescent biosensor based on catalytic activity of platinum nanoparticles for freshness evaluation of aquatic products [J]. *Food Chem*, 2020, 310: 125922.
- [76] GAO RC, HU HL, SHI T, *et al.* Incorporation of gelatin and Fe²⁺ increases the pH-sensitivity of zein-anthocyanin complex films used for milk spoilage detection [J]. *Curr Res Food Sci*, 2022, 5: 677–686.
- [77] WESTON M, PHAN MAT, ARCOT J, *et al.* Anthocyanin-based sensors derived from food waste as an active use-by date indicator for milk [J]. *Food Chem*, 2020, 326: 127017.
- [78] RAN RM, WANG LY, SU YH, *et al.* Preparation of pH-indicator films based on soy protein isolate/bromothymol blue and methyl red for monitoring fresh-cut apple freshness [J]. *J Food Sci*, 2021, 86(10): 4594–4610.
- [79] 纪文举, 田思伟, 陈春君, 等. 甲基红-溴百里酚蓝新鲜度指示标签在果蔬保鲜上的应用[J]. *保鲜与加工*, 2022, 22(12): 1–8.
- JI WJ, TIAN SW, CHEN CJ, *et al.* Application of methyl red-bromothymol blue freshness indication labels on preservation of fruit and vegetables [J]. *Storage Process*, 2022, 22(12): 1–8.

(责任编辑: 郑丽 张晓寒)

作者简介



韩晓雪, 硕士研究生, 主要研究方向为智能包装材料。

E-mail: hanxiaoxue0317@163.com



刘兴海, 博士, 教授, 主要研究方向为食品安全与包装。

E-mail: liuxh@whu.edu.cn