

pH值敏感型食品新鲜度指示标签及其应用的研究进展

刘 勇, 李 立*

(上海海洋大学食品学院 食品热加工工程技术研究中心, 上海 201306)

摘 要: 近年来, 智能包装的研究受到巨大关注, pH值指示标签是新鲜度指示器中的一种, 可以简单、高效、实时、直观地通过标签颜色变化反映食品的新鲜度, 在食品供应链中有巨大的发展潜力。为了改善pH值指示标签的效果, 研究者们开发了多种类型的pH值敏感色素和基体材料, 以强化指示标签的显色强度, 优化阻隔性、机械强度、稳定性及生物活性。本文从pH值敏感色素来源和基膜类型两方面分析pH值新鲜度指示膜的研究进展, 并对当前研究面对的困难、挑战与未来研究趋势进行讨论, 以期pH值敏感型指示标签的研究和应用提供参考。

关键词: 新鲜度指示; 智能包装; 变色; pH值响应; 生物基材料

Advance in pH-Sensitive Food Freshness Indicator and Its Applications in Food Quality Monitoring

LIU Yong, LI Li*

(Engineering Research Center of Food Thermal-Processing Technology, College of Food Science and Technology,
Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: Recently, the research on intelligent packaging has gained great attention. The pH-sensitive indicator is a type of freshness indicator, which can alter its color as food quality decrease and effectively and directly reflect the freshness of food products showing enormous potential in the food supply chain. In order to enhance the color variation of pH-sensitive indicators, researchers found numerous pH-sensitive colorants and developed lots of matrix materials, which will improve the barrier performance, stability, and mechanical properties and bioactivity of pH-sensitive indicators. In this review, the latest developments in pH-sensitive freshness indicators are described from two perspectives: the sources of pH-sensitive pigment and the types of base film, and the current challenges and future research trends are discussed. Hopefully, this review will provide some valuable information for the research of pH-sensitive indicators.

Keywords: freshness indicator; intelligent packaging; color change; pH-sensitive; biomaterial

DOI:10.7506/rlyj1001-8123-20220831-108

中图分类号: TS206.4

文献标志码: A

文章编号: 1001-8123 (2022) 11-0052-08

引文格式:

刘勇, 李立. pH值敏感型食品新鲜度指示标签及其应用的研究进展[J]. 肉类研究, 2022, 36(11): 52-59. DOI:10.7506/rlyj1001-8123-20220831-108. <http://www.rlyj.net.cn>

LIU Yong, LI Li. Advance in pH-sensitive food freshness indicator and its applications in food quality monitoring[J]. Meat Research, 2022, 36(11): 52-59. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/rlyj1001-8123-20220831-108. <http://www.rlyj.net.cn>

随着社会经济的快速发展, 食物以商品形式的消费量越来越多, 其中也包括大量生鲜产品。同时, 消费者的健康饮食意识日益提高, 对食品的品质安全也十分关心。生鲜食品在不适的环境中易受外界微生物、内源

酶促反应等因素影响, 降低其品质甚至腐败, 失去营养及商业价值, 因此, 对生鲜食品进行包装十分有必要, 常规食品包装只起到分隔食品与外界污染源、提示商品生产信息的作用, 无法提供食品的品质信息, 合适的

收稿日期: 2022-08-31

基金项目: “十三五”国家重点研发计划“蓝色粮仓”项目(2020YFD0900905)

第一作者简介: 刘勇(1999—)(ORCID: 0000-0003-1171-6664), 男, 硕士研究生, 研究方向为食品贮藏与保鲜。

E-mail: krisyliu@163.com

*通信作者简介: 李立(1977—)(ORCID: 0000-0002-7907-9414), 男, 教授, 博士, 研究方向为包装材料与食品贮藏保鲜。

E-mail: l-li@shou.edu.cn

食品包装可以改善食品的运输、存贮环境,延缓其品质下降^[1]。有研究引入智能包装的概念,在学术上,智能包装的定义是:一种具有智能功能(如检测、传感、记录、跟踪、通信)以促进决策的包装系统,可以延长保质期,增强安全性,提高质量,提供信息,并对可能的问题作出反应及提示^[2]。智能包装通常包括无线射频技术、条形码、时间温度指示器、气体指示器、新鲜度指示器等类型^[3]。其中,无线射频技术^[4]及条形码技术^[5]需要借助本体之外的电子设备进行识别;时间温度指示器^[6]可以检测产品在运输过程中的温度,判断是否一直处于要求的温度,间接判断产品是否受损;特定气体(如O₂)指示器可用于气调包装,检测包装完整性^[7];新鲜度指示型智能包装能够与食品腐败过程产生的特征物反应,并通过颜色变化等反应定性指示食品新鲜度的下降程度^[8],可以直接向消费者或物流人员提示食品当前的品质,食品新鲜度指示器也因这一特性成为当前的一个热门研究方向。在新鲜度指示包装中,基于pH值的智能标签十分适用于肉类等蛋白质含量丰富的食品中,其原理如下:食品在内外条件作用下,食用价值及商业价值都会下降,其本身会释放出一些挥发性物质,包括总挥发性盐基氮(total volatile basic nitrogen, TVB-N)、CO₂等,使得其所在环境pH值发生改变,特别地,肉乳类富含蛋白质的食品,在被细菌腐败降解过程中产生大量包含二甲胺、三甲胺在内的碱性挥发性盐基氮^[9],这些物质会导致食品周围环境的pH值上升,因而许多研究基于pH值变化开发出新鲜度指示器并进行实际应用。pH值指示包装大多以标签膜的形式使用,其载体的基质研究也是一大研究重点,其中,可生物降解的生物基材料更有研究前景,但其力学机械性能较为不足,因而许多研究致力于改善生物基质包装的耐用性^[10]。本文综述近年基于pH值变色的新鲜度指示智能包装的研究进展及其在食品新鲜度监测中的应用等,此外,对当前研究的限制因素以及未来可能的研究方向进行讨论。

1 显色剂的来源

1.1 化学合成色素

化合物色素一般是一些化学上常见的pH值指示剂,具有易获取性,其特点是随环境pH值变化的变色范围、变色效果大致确定,因此能应用于腐败时pH值会改变的食品新鲜度监测。目前,实验常用的色素包括甲基红、甲酚红、溴甲酚绿、溴甲酚紫、氯酚、溴百里酚蓝和二甲酚等pH值指示剂。Liu Xiuying等^[11]采用溴甲酚绿色素为指示剂,通过溶胶凝胶法将指示剂均匀分散到胶体中,再将滤纸沉入其中吸附带有pH值指示剂的凝胶,随后取出裁切成圆形标签。热重分析表明,滤纸上

的色素载率为14.25%。挑选红鼓鱼为监测对象,分别在室温及4℃条件下进行实验,观察记录标签颜色变化,同时测定对应的鱼肉TVB-N含量。在比对标签颜色和相应TVB-N含量后,得出以下结论:标签颜色由橙黄色转变为绿色,再到蓝色,对应鱼肉由新鲜到次新鲜再到腐败,颜色越深,鱼肉品质下降越多。单一色素的颜色变化较为简单,使用多种指示剂混合,可能会丰富智能标签的颜色变化,进而更好地判断食品品质的新鲜度区间。Chen Huizhi等^[12]以甲基纤维素为基材,以溴甲酚紫-溴甲酚蓝及溴甲酚蓝-甲基红的混合色素溶液(各色素溶液质量浓度均为5 g/L,体积比3:2混合)为显色剂,并分别调整其原始pH值至4.2~5.3,分别制成pH值指示膜。标签膜以滤纸做底板起固定作用,使用透气性较好的食品级聚乙烯薄膜将其包裹,以达到透气、防水的目的,将指示标签应用于猪腿瘦肉的新鲜度监测,结果表明,初始pH值为5.0、含混合指示剂的指示标签的颜色响应与样品的TVB-N含量及菌落数变化相关性较好,可以应用于猪肉腐败程度的监测。为了能够更加直观地提示产品的新鲜度,Wang Guannan等^[13]采用溴酚蓝和溴甲酚绿2种色素按不同含量比例混合,以甲基纤维素为载体基质,制备出10个小方块指示膜,并按色素含量的顺序固定在白纸上制成比色卡。氨气敏感性实验表明,不同浓度氨气处理可以使比色条上指示膜不同程度变色,指示膜的原始颜色为黄绿色,经气体处理后,溴酚蓝含量高的指示膜率先变蓝,而溴甲酚绿含量较高的指示膜颜色略微加深;高浓度氨处理后比色卡上的指示标签完全变蓝。该指示器以指示膜变蓝为信号,在新鲜度监测时以进度条形式呈现食品的新鲜度。将该比色卡应用于鳕鱼的新鲜度监测,在环境温度25℃、相对湿度45%的条件下,每6 h记录比色卡颜色,并测定TVB-N含量,测得在24 h时,比色卡基本变蓝,TVB-N含量也达到31.8 mg/100 g,总体而言,比色条的识别能力与TVB-N含量的变化趋势一致,表明比色卡具有较好的新鲜度指示能力。

1.2 天然色素

尽管化学合成的色素具有性质稳定、生产便捷、性价比高等优点,但在将色素用于食品领域时,应将安全性放在首位,而合成色素可能具有一定的毒性^[14],这一潜在的安全隐患使得天然色素更具有开发前景,在降低安全隐患的同时,也可以满足消费者对食品安全的要求,此外,许多天然色素具有抗氧化、抗菌等生物活性^[15],不仅可以提示食品新鲜度,还能延缓食品品质的下降。

1.2.1 花青素

花青素是一种天然的水溶性色素,存在于植物各部分细胞的液泡中,通常采用萃取加工得到花青素原料^[16]。花青素在不同的pH值环境下,其分子结构也会发生变化,

颜色也随之改变。此外,花青素具有较好的抗氧化性和一定的抗菌性。这使得花青素十分适合应用于智能新鲜度指示包装,不仅对pH值敏感,还能对包装内的食品起到保持新鲜度的作用。Saliu等^[17]开发了一种基于紫甘蓝花青素的CO₂显色标签,以赖氨酸和ε-聚赖氨酸为辅助材料,其具有抗菌性和稳定色素的能力,成膜基材为乙基纤维素,其对CO₂有较好透过性,而对质子有较高的阻隔性;对标签进行不同浓度的CO₂处理后发现,标签对20%浓度以下CO₂有较好的敏感性,且颜色变化随CO₂浓度改变而变化,但在100%浓度下几乎不起作用,此外,标签在CO₂浓度降低到0后,会恢复原始颜色。实验选用鸡胸肉为监测对象,分别在4℃和10℃环境下观察标签的颜色响应和鸡胸肉样品微生物生长的关系,结果显示,二者具有较好的相关性,表明该标签适用于监测CO₂相关的密封食品的新鲜度。花青素来源广泛,从不同植物提取的花青素含量存在差异,Kan Juan等^[18]从紫甘蓝、紫薯、黑莓、蓝莓等14种植物中提取花青素,以淀粉、聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA)为基材制备智能显色标签,对标签进行理化性质的表征,并分别对猪肉和虾进行新鲜度监测实验,结果显示,不同来源的花青素中总酚含量差异显著,这对标签的抗氧化性能和pH值敏感性有很大影响。此外,新鲜度监测实验表明,紫甘蓝花青素适用于监测猪肉的新鲜度,而黑枸杞花青素和黑茄皮花青素适用于监测虾的新鲜度。Gutiérrez等^[19]采用热挤出法制备了一种基于蓝莓花青素和玉米淀粉的生物复合膜,使用纳米黏土为填料。pH值响应实验显示,复合膜在酸性、中性和碱性条件下均没有颜色变化,表明花青素在高温下变性,纳米黏土填充剂和淀粉基质对花青素都无法起到保护作用。这表明花青素的热稳定性较差,未来研究可以着眼于改善花青素的热稳定性,从而提高其应用性。

1.2.2 甜菜素

甜菜素是一种天然的水溶性色素,具有良好的生物相容性和生物可降解性,同时还具有抗氧化性和抗菌性等生物活性^[20]。甜菜素的化学结构易受光照、氧气、pH值等环境因素影响^[21],在pH 3~7的溶液中显现红色或紫色,而在pH 7以上的溶液中因水解而呈现棕色或浅黄色^[22]。良好的生物活性及pH值敏感性使得甜菜素十分契合智能包装研究。Qin Yan等^[23]从红心火龙果中提取甜菜素作为pH值敏感剂,以淀粉/PVA为成膜基材,通过溶液浇铸法制备分别含甜菜素0.25%、0.50%、1.00%的pH值指示膜。膜的性质表征显示,甜菜素与基材相容性较好,膜的机械性能、抗菌性、抗氧化性与甜菜素的含量成正相关。选取虾为实验对象,与含1.00%甜菜素的指示膜同放在平皿中,20℃下观察48 h,每隔12 h拍照记录膜的颜色变化,同时以TVB-N含量表征虾的腐败程度,

随着虾新鲜度的下降,指示膜的颜色由紫色逐渐变为黄色,显示出良好的颜色响应能力。Naghdi等^[24]基于光叶子花(*Bougainvillea glabra*)甜菜素和马铃薯淀粉制备了一种pH值指示膜。膜的表征显示,甜菜素的加入降低了淀粉指示膜的水敏性和机械强度,但提高了指示膜对1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl, DPPH)自由基的清除率。对冷藏期间里海小鲱鱼(*Caspian sprat*)的品质监测实验表明,随着鱼肉品质的下降,标签膜的颜色从粉色逐渐变黄,因此可以应用于冷藏鱼肉的品质监测。

1.2.3 姜黄素

姜黄素是一种从姜黄的根茎部分提取出的活性物质,属于多酚类化合物,因其具有良好的生物活性和生物相容性而受到食品、医药等领域的青睐^[25]。姜黄素具有抗氧化性、抗菌性、抗癌、抗炎症、抗高血压等功能^[26]。姜黄素易溶于乙酸、乙醇,而不易溶于水,在实际应用开发上多将其嵌入聚合物基体中^[27]。姜黄素粉末呈橙黄色,其溶液在pH<7时保持橙黄色,而当pH>7,即溶液呈碱性时会变为红色^[28]。利用pH值敏感性及抗菌抗氧化等生物活性,姜黄素可以应用于食品的新鲜度保持与监测。Zhou Xi等^[29]通过溶液浇铸法制备了一种双层指示膜,内层为含有姜黄素与花青素混合色素的卡拉胶层,内层膜对pH值响应,起到指示新鲜度的作用;外层为含有葡甘露聚糖和茶油的乳液膜,外层膜的存在显著提高了指示膜的抗紫外线、防水能力、机械强度和热稳定性。在鸡肉的新鲜度监测实验中,指示膜的颜色由深棕色变为橙黄色,表明可以用于鸡肉新鲜度的实时监测。Li Hanyu等^[30]采用pH值驱动法制备了姜黄素智能显色膜,姜黄素被包裹在大豆分离蛋白的疏水核心中,提高了姜黄素的稳定性,相比于一般的姜黄素与蛋白共混膜,pH值驱动法改善了膜的透明度、阻水性和机械强度,提高了膜对紫外线的阻隔能力,当成膜溶液原始pH值为8时,标签膜的敏感性最强,对虾的新鲜度监测实验显示,指示膜的颜色逐渐由橙黄色变为深棕色,表明pH值驱动法制备的姜黄素包埋指示膜具有较大的食品新鲜度监测潜力。Luo Xiaoyu等^[31]采用静电纺丝技术制备含姜黄素的新鲜度指示膜,其对氨气和多种挥发性胺有较高的灵敏度,随着碱性气体浓度的上升,标签膜颜色由黄色转变为不同程度的橙红色,表明标签膜可以鉴别不同浓度的挥发性胺,具有应用于食品新鲜度监测包装的潜力。

1.2.4 其他天然色素

除了以上讨论的花青素、甜菜素和姜黄素之外,叶绿素^[32]、类胡萝卜素^[33]、紫草素^[34]、茜素^[35]等同样具有pH值敏感性,具有一定的食品新鲜度监测应用潜力^[36]。茜素是一种天然黄棕色颜料,常用于纺织产品的着色^[37]。

Wang Jiao等^[38]制备了一种基于明胶的双功能智能食品新鲜度指示标签,采用茜素作为响应色素,辅以含有薰衣草精油的皮克林乳液,与明胶基质3D网状交联制备指示膜。对氨和乙酸蒸气的响应实验表明,标签膜的变色具有可逆性,使得标签膜具有可重复利用性,但在实际应用上,这一特性可能会导致不准确的识别,甚至也为造假提供了可能。薰衣草精油的加入赋予标签膜抗菌性,对革兰氏阴性菌和阳性菌均具有较好的抑制效果。对虾的腐败度监测实验中,标签膜颜色由黄色逐渐变为棕红色,TVB-N含量测定结果显示,实验组比空白组维持新鲜时间更久,表明智能标签可以监测并帮助保持虾的新鲜度。紫草素提取自传统中药紫草根,具有抗氧化、抗炎、抗血栓、抗菌和促进伤口愈合的作用^[39]。Ezati等^[40]采用浸渍涂布法制备一种基于紫草素的智能标签,将纤维素纸浸没于溶有紫草素的95%乙醇溶液中,30 min后取出干燥24 h成型。在猪肉和鱼肉的包装实验中,随着被监测食品质量的下降,紫草素标签颜色由红色变为浅棕色,最后变为深紫色,可以用于评估食品的实时新鲜度。

主要天然及合成显色剂性质如表1所示。

表1 主要天然及合成显色剂性质
Table 1 Properties of major natural and synthesized colorants

显色剂来源	显色剂	pH值范围	颜色变化	优、劣势
合成显色剂	溴酚绿	3.0~5.0~8.0	橙黄→绿→蓝	优势: pH值敏感度高, 组合使用可缩短显色域, 提高pH值敏感性; 劣势: 合成色素具有一定毒性, 不可食用, 用于食品存在安全风险
	溴酚紫	5.2~6.8	黄→紫	
	溴酚蓝	6.0~7.6	黄绿→蓝	
	甲基红	4.4~6.2	红→黄	
天然显色剂	花青素(紫甘蓝)	3.0~5.0~7.0	粉红→紫→蓝	优势: pH值显色范围广; 天然, 无毒, 可食用, 无健康风险; 具有多种促进健康的生物活性, 如抗氧化、保肝、护神经、降血脂、抗糖尿病等; 劣势: 在不同pH值条件下的变色是可逆的, 实际应用中可能识别不准确
	甜菜素(红心火龙果)	3.0~7.0	紫→黄	
	姜黄素	3.0~8.0	黄→红	
	茜素	4.0~10.0	浅黄→紫	
	紫草素	7.0~9.0~10.0	红→紫→蓝	

2 新鲜度指示标签基质

合适的基质材料可以提高标签的实用性,将其制成想要的形式,如标签型、色块阵列型,甚至是将色素分布到整个食品包装中。常见的标签型载体有滤纸、高分子化合物、蛋白质、多糖等生物基材料。随着人们环保意识的逐渐加强,以及出于对食品安全的考虑,可生物降解且具有多种优良生物活性的生物材料更受青睐。

2.1 生物基材料

2.1.1 蛋白质

明胶成膜性较好,具有较好的亲水性,因而常用于医药、食品行业^[41]。Kim等^[42]采用蝶豆花花青素和纳米氧化锌颗粒制备基于明胶、琼脂的智能新鲜度指示标签。复合膜表面均匀、致密,表明各组分有较好的相容性,明胶/琼脂膜本身的抗氧化、抗菌活性不佳,而花青素和纳米氧化锌的加入分别显著提高了膜的抗氧化性和抑

菌性。将该标签膜应用于4℃保存虾的新鲜度监测,标签膜的颜色逐渐由蓝色变为绿色,因此有可能用作海鲜的新鲜度指示膜。大豆蛋白包含大豆分离蛋白和大豆浓缩蛋白,具有亲水性,因此大豆蛋白膜机械性较合成材料差,适用于水分含量较低的食品包装^[43]。Koshy等^[44]以大豆分离蛋白为基质、以蝶豆花花青素为pH值敏感色素,并嵌入甲壳素纳米晶须制备pH值敏感膜,大豆分离蛋白含有18种氨基酸,为其成膜提供大量极性基团,因而其成膜性较好。pH值响应实验显示,膜在酸性条件下呈红色,中性条件下呈绿色,碱性条件下显黄色,具有监测食品新鲜度的潜力。玉米醇溶蛋白不溶于水,溶于60%~95%乙醇水溶液,成膜性较好,有较好的阻隔性^[45],可以用于封装抗氧化剂等生物活性因子^[46]。Gao Ruichang等^[47]通过静电纺丝技术开发了一种基于玉米醇溶蛋白的pH值指示膜,指示剂为蓝莓花青素,同时还加入少量明胶和Fe²⁺复合指示膜,提高了花青素在pH 3~7颜色的丰富度。将指示膜浸入巴氏杀菌牛乳中,膜的颜色随牛乳贮藏时间变化,依次为紫黑色、蓝紫色、淡紫红色/紫红色,而无Fe²⁺添加的指示膜颜色变化非常不明显,表明Fe²⁺有效提高了pH值膜的指示效率,为开发智能pH值指示标签提供了新思路。

2.1.2 多糖化合物

壳聚糖是一种特殊的生物多糖,由于其具有可生物降解性、无毒性、良好的生物相容性及成膜性,在食品应用中受到学术界和工业界的高度重视^[48]。Ezati等^[49]以壳聚糖为基体,嵌入茜素作为pH值指示剂,制备的壳聚糖基质膜对李斯特菌和大肠杆菌有良好的抑制性;在抗氧化实验中,纯壳聚糖膜对2,2'-联氮-双-(3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸)阳离子自由基表现出较高的清除率,但对DPPH自由基清除率很低,茜素的加入提高了膜对2种自由基的清除率。颜色响应实验显示,pH 4~10条件下,膜的颜色由淡黄色变为紫色,且对氨挥发气体十分敏感;复合膜可以监测鱼的新鲜度变化,当颜色由卡其色转变为浅棕色时表明鱼肉已变质。Koosha等^[50]以壳聚糖、PVA为基材,以黑胡萝卜花青素为指示剂,加入皂土制备智能纳米复合膜,皂土的加入降低了膜的水蒸气透过率,提高了对有害菌的抑制性。pH值敏感性测试表明,膜在酸性条件下呈粉红色,在碱性条件下呈蓝色。纤维素是由葡萄糖组成的大分子多糖,有多种衍生物,如羧甲基纤维素、羟丙基纤维素等,纤维素有良好的阻隔性、透明性和成膜性^[51]。Gasti等^[52]以甲基纤维素和壳聚糖为基质,以小果叶下珠花青素为指示剂制备智能生物降解膜,膜表现出对常见食源性致病菌的良好抑制效果,鱼片包装实验显示,指示膜颜色由深灰色变为浅黄色。Liu Danfei等^[53]以羧甲基纤维素钠和PVA为基材,加入紫甘蓝花青素制备一种智能比色膜。结果表明,

无色素的复合膜水溶率为55.8%，溶胀系数超过900%，较高的亲水性会使色素更易释放流出，导致显色效果出现偏差；花青素的存在降低了比色膜的抗拉强度和溶胀指数，提高了膜的断裂伸长率和水溶性。对猪肉的保存实验显示，随着猪肉品质的劣变，比色膜的颜色逐渐由红变灰，最后变绿。Sutthasupa等^[54]制备了一种以甲基纤维素和海藻酸盐为基质的凝胶型指示器，以溴百里酚蓝为指示剂，并添加Ca²⁺为交联剂。该凝胶指示器的溶胀指数随甲基纤维素比例增加而上升，其抗压强度与海藻酸盐含量成正比。在对猪肉肉糜的保存实验中，凝胶指示器的颜色逐渐由橙色变为黄色。淀粉是一种常见的多糖化合物，具有优良的成膜能力和水溶性，淀粉膜具有优良的机械强度、延展性和透明度，水蒸气透过率较高^[55]。Koshy等^[56]以马铃薯淀粉和碳量子点为基质膜，制备含蝶豆花花青素的智能pH值指示膜。马铃薯淀粉膜的水分含量为18.45%，溶胀度为51.75，几乎没有抗氧化性，膜的表征显示，花青素与碳量子点具有协同作用，提高了淀粉基指示膜的机械性能、阻隔性、热性能和抗氧化性能。此外，在包装猪肉样品新鲜度的监测实验中，随着贮存时间的延长，指示膜的颜色从紫色变为翠绿色，表现出良好的实用性。卡拉胶是一种提取自海藻的多糖，具有良好的成膜性，可应用于食品包装^[57]。郑辉等^[58]以卡拉胶为基质，以红甘蓝花青素和姜黄素的混合色素为新鲜度指示剂，制备智能指示标签。实验结果表明，花青素和姜黄素溶液体积比2:1混合时，对pH值响应效果最好，对猪肉的保存实验结果显示，标签膜颜色由绿色逐渐转变为橙黄色，表明猪肉品质由新鲜降到腐败。

2.2 合成聚合物

尽管生物基材料受到空前的关注，但合成高分子材料依旧具有机械性能和阻隔性能上的优势，并且许多合成高分子材料也能够通过生物降解最后变成CO₂、甲烷、水等无害降解产物^[59]。刚性包装主要依赖不可生物降解性聚合物，而生物可降解聚合物主要用于柔性包装行业，这一定程度上有助于减少塑料对于环境的污染，在食品行业，生物可降解包装常用于气调包装、活性包装方面，有助于延长食品货架期^[60]。Zhu Jian等^[61]使用可降解滤纸为基体，浸涂于聚二甲基硅氧烷（polydimethylsiloxane, PDMS）后，接着吸附荧光材料6,7-二甲基-2-丁基-2,3-二甲苯基-1,2-二氢喹啉（6,7-dimethyl-2-butyl-2,3-dimethylphenyl-1,2-dihydroquinoxaline, DQ2），制备成H⁺DQ2智能标签，疏水性PDMS的加入提高了智能标签的防水性，并且提高了机械强度，对氨蒸气的反应实验中，H⁺DQ2标签因去质子化而发出荧光，逐渐由红色变为黄色，亮度随氨气浓度上升而显著变大，且智能标签具有可重复利用性，这一特性事实上并不利于实际应用。Romero等^[62]使用高

密度聚乙烯（high density polyethylene, HDPE）作为基材，使用溴百里酚蓝为pH值敏感色素制成塑料瓶原型，并调整瓶身原始颜色为蓝色和绿色，瓶身颜色会随pH值而变化，用于牛乳的实时新鲜度监测，随着时间的推移，蓝色瓶身颜色逐渐由蓝变绿再变黄，绿色瓶身则由绿变黄，表明2种智能显色HDPE瓶都可以用于牛乳的新鲜度监测。聚己内酯（polycaprolactone, PCL）是一种无毒、不溶于水、机械性能良好、具有良好生物相容性、生物降解性的高分子材料，广泛用于生物医药领域^[63]。Liu Li等^[64]采用静电纺丝技术制备了一种基于PCL的双层比色膜，内层为含有蝶豆花花青素的PCL层，外层为起保护作用的PCL纳米纤维层。氨循环测试表明，pH值指示膜的变色具有可逆性，对虾进行新鲜度监测时颜色由浅黄色到浅绿色，表示虾腐败。Wang Yun等^[65]使用PVA和羧甲基纤维素钠为基材，嵌入玫瑰花青素制备一种pH值指示膜。膜的表征结果显示，玫瑰花青素含量的增加会降低膜的透明度，加强膜的抗氧化性，而对膜的水分含量及水溶性无影响。猪肉保存实验中，随着猪肉品质的下降，指示膜的颜色由淡黄色变为浅绿色最后变成橙色。

主要标签基质的性质如表2所示。

表2 主要标签基质性质
Table 2 Properties of major matrix polymers of labels

基质类别	基质	性质
蛋白质	明胶	成膜性较好，亲水性强，来源广泛，成本低
	大豆蛋白	成膜性较好，亲水性强，膜机械性较差，适用于水分含量较低的食品包装
	玉米醇溶蛋白	不溶于水、无水乙醇，溶于乙醇水溶液；成膜性较好，有较好的阻隔性，机械性较差
多糖化合物	壳聚糖	具有抗菌活性、可生物降解性、无毒性、良好的生物相容性及成膜性能
	纤维素	由葡萄糖组成的大分子多糖，衍生物多，具有良好的阻隔性、透明性和成膜性
	淀粉	具有优良的成膜能力和较高水溶性，机械强度优良、延展性和透明度高，水蒸气透过率较高
	卡拉胶	提取自海藻，具有良好的成膜性，但薄膜脆且硬
合成聚合物	PCL	无毒，不溶于水，具有良好的生物相容性和生物降解性，常用于生物医药方面
	PVA	生物相容性较好，亲水性较好
	HDPE	机械、水气阻隔性能优良，价格低廉；具有毒性，不可食用
其他类型	滤纸等	获取简单，价格低廉；吸水性好，可浸取显色剂凝胶溶液

3 未来研究方向与挑战

pH值敏感型新鲜度指示包装可以实时监测食品的新鲜度，尤其是肉类、水/海产品及乳制品等易腐败食品，为消费者提供产品信息，保障消费者利益。同时，绝大多数指示包装基材都是生物可降解材料，这可以很好地减少对环境的污染。因而新鲜度指示包装具有广阔的发展前景，未来可能的研究方向如下：1）增强pH值指示

标签的色彩丰富度和指示精细度。食品及其所在包装环境的pH值变化通常有一定区间,因此,提高指示色素在对应区间内颜色变化的丰富度及强度可以极大程度提高实用性。如添加 Fe^{2+} 增加了花青素对pH值反应的强度,颜色变化更明显。2)改善花青素等pH值敏感色素的稳定性。天然色素尤其易受光、热的影响,而降低指示效率。此外,标签的原始pH值和食物的水分含量会影响标签的敏感性,并且还存在着色素迁移到食物的可能性,标签中色素的含量减少,从而影响标签对食品新鲜度的识别准确度。因此,聚焦于提高色素的稳定性是一个重要研究方向。3)改善膜基质的基本使用性能。常见的生物材料尽管具有良好的生物活性及环保性,但是在机械强度、阻隔性等方面依然存在不尽人意的地方,很大程度上限制了指示膜的应用。因此,加强色素载体的机械强度、改善阻隔性很有必要。4)赋予pH值指示包装更多活性功能。许多天然pH值敏感色素具有较好的抗氧化功能,不仅能指示产品的新鲜度,还能一定程度上延缓产品品质的下降。纳米金属的加入赋予指示膜优良的抗氧化性,进一步加强对产品的保护。

智能新鲜度指示包装的开发处于前期阶段,市场上可大规模使用的还十分稀少,目前相关研究还有许多困难需要克服。困难与挑战如下:1)难以大规模工业生产。目前智能标签的研究还在实验室阶段,各种研究配方中的物质比例不固定,难以标准化,花青素的提取纯化也对设备要求较高^[66],常用的溶液浇铸法制备指示膜需要消耗大量时间和能量用以干燥,这些因素限制了智能标签的工业生产。2)可逆性会造成识别偏差。一些标签膜对pH值的颜色响应应具有可逆性,这不仅影响识别准确度,也为造假提供了可能,因此,如何合理运用或解决这一特性十分重要。3)成本高,消费者接受度低。研究显示,全可食性薄膜的成本是传统石油基包装薄膜的10~50倍^[67],这无疑会极大程度降低消费者的接受程度。许多水果、蔬菜、肉类有大量的工业加工副产品,或许合理利用工业副产品制备可食性材料可以降低成本。4)智能包装材料是否对食品的感官品质产生影响。部分指示标签采用精油作活性材料,起到杀菌、抗氧化等作用,但许多精油会散发出较浓的气味,这可能会对包装的产品不利。相反,或许可以考虑使用一些具有正向气味的材料,改善包装内的气味。

4 结 语

pH值敏感型智能包装是食品新鲜度指示包装的一个类别,其不仅可以实时指示食品的新鲜度,同时还具有保持食品品质与安全的能力,应用方向主要包括指示肉类、水/海产品、乳制品等易腐败食品的品质状态。当前

对智能标签的设计研究重点是提高pH值敏感性,改善载体的实用性能,提升标签膜的综合应用性。寻找变色效果更好的色素,或使用色素增强剂直接提高显色效果,此外,根据指示的食品种类调整指示膜的性质,如通过加强标签膜对 CO_2 的透过性进而增加与色素的接触以改善显色效果。纳米技术的发展改善了标签膜的综合性能表现,纳米金属化合物、纳米黏土等纳米材料的加入提高了标签膜的生物活性及机械强度。智能标签形式的多样化也为新鲜度指示提供了更多可能,如进度条型比色标签能更好地呈现食品新鲜程度。标签膜制备工艺不同,其性能表现也有差异,如静电纺丝法能获得更致密、稳定性更强的标签膜;热压、挤出法能快速大规模制备薄膜,但反应时的高温使天然色素降解。pH值标签膜是一种简单、灵活且有趣的新型包装组件,具有广阔的应用前景,目前仍处在研发前期,需要有更多的研究投入才能达到市场要求。

参考文献:

- [1] CHENG Hao, XU Hao, JULIAN MCCLEMENTS D, et al. Recent advances in intelligent food packaging materials: principles, preparation and applications[J]. Food Chemistry, 2022, 375: 131738. DOI:10.1016/j.foodchem.2021.131738.
- [2] FANG Zhongxiang, ZHAO Yanyun, WARNER R D, et al. Active and intelligent packaging in meat industry[J]. Trends in Food Science and Technology, 2017, 61: 60-71. DOI:10.1016/j.tifs.2017.01.002.
- [3] SOLTANI FIROUZ M, MOHI-ALDEN K, OMID M. A critical review on intelligent and active packaging in the food industry: research and development[J]. Food Research International, 2021, 141: 110113. DOI:10.1016/j.foodres.2021.110113.
- [4] 汪庭满, 张小栓, 陈炜, 等. 基于无线射频识别技术的罗非鱼冷链物流温度监控系统[J]. 农业工程学报, 2011, 27(9): 141-146. DOI:10.3969/j.issn.1002-6819.2011.09.025.
- [5] 吕冬梅, 黄原, 文慧, 等. DNA条形码技术在食品鉴定中的应用[J]. 食品科学, 2015, 36(9): 248-253. DOI:10.7506/spkx.1002-6630-201509046.
- [6] 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(10): 142-146.
- [7] 高琳, 易凯, 蔡锋, 等. 可视化智能包装在减少食物浪费中的应用[J]. 包装工程, 2020, 41(7): 125-133. DOI:10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.07.017.
- [8] SHAO Ping, LIU Liming, YU Jiahao, et al. An overview of intelligent freshness indicator packaging for food quality and safety monitoring[J]. Trends in Food Science and Technology, 2021, 118: 285-296. DOI:10.1016/j.tifs.2021.10.012.
- [9] BEKHIT A E A, GITERU S G, HOLMAN B W B, et al. Total volatile basic nitrogen and trimethylamine in muscle foods: potential formation pathways and effects on human health[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food, 2021, 20(4): 3620-3666. DOI:10.1111/1541-4337.12764.
- [10] NIPONSAK A, LAOHAKUNJIT N, KERDCHOECHUEN O, et al. Development of smart colourimetric starch-based indicator for liberated volatiles during durian ripeness[J]. Food Research International, 2016, 89: 365-372. DOI:10.1016/j.foodres.2016.08.038.

- [11] LIU Xiuying, CHEN Keke, WANG Jiayan, et al. An on-package colorimetric sensing label based on a sol-gel matrix for fish freshness monitoring[J]. Food Chemistry, 2020, 307: 125580. DOI:10.1016/j.foodchem.2019.125580.
- [12] CHEN Huizhi, ZHANG Min, BHANDARI B, et al. Development of a novel colorimetric food package label for monitoring lean pork freshness[J]. LWT-Food Science and Technology, 2019, 99: 43-49. DOI:10.1016/j.lwt.2018.09.048.
- [13] WANG Guannan, HUANG Shaoyun, HE Hui, et al. Fabrication of a "progress bar" colorimetric strip sensor array by dye-mixing method as a potential food freshness indicator[J]. Food Chemistry, 2022, 373: 131434. DOI:10.1016/j.foodchem.2021.131434.
- [14] CHEN Huizhi, ZHANG Min, BHANDARI B, et al. Novel pH-sensitive films containing curcumin and anthocyanins to monitor fish freshness[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 100: 105438. DOI:10.1016/j.foodhyd.2019.105438.
- [15] GHAREAGHAJLOU N, HALLAJ-NEZHADI S, GHASEMPOUR Z. Red cabbage anthocyanins: stability, extraction, biological activities and applications in food systems[J]. Food Chemistry, 2021, 365: 130482. DOI:10.1016/j.foodchem.2021.130482.
- [16] OLADZADABBASABADI N, MOHAMMADI NAFCHI A, GHASEMLOU M, et al. Natural anthocyanins: sources, extraction, characterization, and suitability for smart packaging[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2022, 33: 100872. DOI:10.1016/j.fpsl.2022.100872.
- [17] SALIU F, DELLA PERGOLA R. 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. DOI:10.1016/j.snb.2017.12.007.
- [18] KAN Juan, LIU Jing, XU Fengfeng, et al. Development of pork and shrimp freshness monitoring labels based on starch/polyvinyl alcohol matrices and anthocyanins from 14 plants: a comparative study[J]. Food Hydrocolloids, 2022, 124: 107293. DOI:10.1016/j.foodhyd.2021.107293.
- [19] GUTIÉRREZ T J, ALVAREZ V A. Bionanocomposite films developed from corn starch and natural and modified nano-clays with or without added blueberry extract[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 77: 407-420. DOI:10.1016/j.foodhyd.2017.10.017.
- [20] KHAN M I, LIU Jun. Plant betalains: recent applications in food freshness monitoring films[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2022, 34: 100921. DOI:10.1016/j.fpsl.2022.100921.
- [21] KUMORKIEWICZ-JAMRO A, SWIERGOSZ T, SUTOR K, et al. Multi-colored shades of betalains: recent advances in betacyanin chemistry[J]. Natural Product Reports, 2021, 38(12): 2315-2346. DOI:10.1039/d1np00018g.
- [22] OLIVEIRA FILHO J G, BERTOLO M R V, RODRIGUES M A V, et al. Recent advances in the development of smart, active, and bioactive biodegradable biopolymer-based films containing betalains[J]. Food Chemistry, 2022, 390: 133-149. DOI:10.1016/j.foodchem.2022.133149.
- [23] QIN Yan, LIU Yunpeng, ZHANG Xin, et al. Development of active and intelligent packaging by incorporating betalains from red pitaya (*Hylocereus polyrhizus*) peel into starch/polyvinyl alcohol films[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 100: 105410. DOI:10.1016/j.foodhyd.2019.105410.
- [24] NAGHDI S, REZAEI M, ABDOLLAHI M. A starch-based pH-sensing and ammonia detector film containing betacyanin of paperflower for application in intelligent packaging of fish[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 191: 161-170. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2021.09.045.
- [25] SABET S, RASHIDINEJAD A, MELTON L D, et al. Recent advances to improve curcumin oral bioavailability[J]. Trends in Food Science and Technology, 2021, 110: 253-266. DOI:10.1016/j.tifs.2021.02.006.
- [26] OLIVEIRA FILHO J G D, BERTOLO M R V, RODRIGUES M Á V, et al. Curcumin: a multifunctional molecule for the development of smart and active biodegradable polymer-based films[J]. Trends in Food Science and Technology, 2021, 118: 840-849. DOI:10.1016/j.tifs.2021.11.005.
- [27] ROY S, PRIYADARSHI R, EZATI P, et al. Curcumin and its uses in active and smart food packaging applications: a comprehensive review[J]. Food Chemistry, 2022, 375: 131885. DOI:10.1016/j.foodchem.2021.131885.
- [28] ALIABBASI N, FATHI M, EMAM-DJOMEH Z. Curcumin: a promising bioactive agent for application in food packaging systems[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(4): 105520. DOI:10.1016/j.jece.2021.105520.
- [29] ZHOU Xi, YU Xizhen, XIE Fei, et al. pH-responsive double-layer indicator films based on konjac glucomannan/camellia oil and carrageenan/anthocyanin/curcumin for monitoring meat freshness[J]. Food Hydrocolloids, 2021, 118: 106695. DOI:10.1016/j.foodhyd.2021.106695.
- [30] LI Hanyu, ZHANG Xiaohan, TAN Simin, et al. Intelligent colorimetric soy protein isolate-based films incorporated with curcumin through an organic solvent-free pH-driven method: properties, molecular interactions, and application[J]. Food Hydrocolloids, 2022, 133: 107904. DOI:10.1016/j.foodhyd.2022.107904.
- [31] LUO Xiaoyu, LIM L T. Curcumin-loaded electrospun nonwoven as a colorimetric indicator for volatile amines[J]. LWT-Food Science and Technology, 2020, 128: 109493. DOI:10.1016/j.lwt.2020.109493.
- [32] CHAVOSHIZADEH S, PIRSA S, MOHTARAMI F. Sesame oil oxidation control by active and smart packaging system using wheat gluten/chlorophyll film to increase shelf life and detecting expiration date[J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2020, 122(3): 1900385. DOI:10.1002/ejlt.201900385.
- [33] 申海进, 郭巧生, 房海灵, 等. 野菊花类胡萝卜素类色素的稳定性研究[J]. 食品研究与开发, 2014, 35(7): 1-4. DOI:10.3969/j.issn.1005-6521.2014.07.001.
- [34] ZOU Yucheng, SUN Yifeng, SHI Wangjue, et al. Dual-functional shikonin-loaded quaternized chitosan/polycaprolactone nanofibrous film with pH-sensing for active and intelligent food packaging[J]. Food Chemistry, 2023, 399: 133962. DOI:10.1016/j.foodchem.2022.133962.
- [35] WU Yumin, MA Ying, GAO Yiliang, et al. Poly (lactic acid)-based pH responsive membrane combined with chitosan and alizarin for food packaging[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 214: 348-359. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2022.06.039.
- [36] HUANG Jiayin, HU Zhiheng, LI Gaoshang, et al. Make your packaging colorful and multifunctional: the molecular interaction and properties characterization of natural colorant-based films and their applications in food industry[J]. Trends in Food Science and Technology, 2022, 124: 259-277. DOI:10.1016/j.tifs.2022.04.028.
- [37] TAHIR H E, HASHIM S B H, KOMLA MAHUNU G, et al. Smart films fabricated from natural pigments for measurement of total volatile basic nitrogen (TVB-N) content of meat for freshness evaluation: a systematic review[J]. Food Chemistry, 2022, 396: 133674. DOI:10.1016/j.foodchem.2022.133674.
- [38] WANG Jiao, SUN Xinyu, ZHANG Hui, et al. Dual-functional intelligent gelatin based packaging film for maintaining and monitoring the shrimp freshness[J]. Food Hydrocolloids, 2022, 124: 107258. DOI:10.1016/j.foodhyd.2021.107258.

- [39] CHEN C T, YU S C, HSU C M, et al. A water-based topical Chinese traditional medicine (Zicao) for wound healing developed using 2-hydroxypropyl- β -cyclodextrin[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2018, 165: 67-73. DOI:10.1016/j.colsurfb.2018.02.013.
- [40] EZATI P, BANG Y J, RHIM J W. Preparation of a shikonin-based pH-sensitive color indicator for monitoring the freshness of fish and pork[J]. Food Chemistry, 2021, 337: 127995. DOI:10.1016/j.foodchem.2020.127995.
- [41] ŁUPINA K, KOWALCZYK D, ZIĘBA E, et al. Edible films made from blends of gelatin and polysaccharide-based emulsifiers: a comparative study[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 96: 555-567. DOI:10.1016/j.foodhyd.2019.05.053.
- [42] KIM H J, ROY S, RHIM J W. Gelatin/agar-based color-indicator film integrated with *Clitoria ternatea* flower anthocyanin and zinc oxide nanoparticles for monitoring freshness of shrimp[J]. Food Hydrocolloids, 2022, 124: 107294. DOI:10.1016/j.foodhyd.2021.107294.
- [43] AMIN U, KHAN M U, MAJEED Y, et al. Potentials of polysaccharides, lipids and proteins in biodegradable food packaging applications[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 183: 2184-2198. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2021.05.182.
- [44] KOSHY R R, REGHUNADHAN A, MARY S K, et al. pH indicator films fabricated from soy protein isolate modified with chitin nanowhisker and *Clitoria ternatea* flower extract[J]. Current Research in Food Science, 2022, 5: 743-751. DOI:10.1016/j.crfs.2022.03.015.
- [45] 任聪, 王雪, 石长硕, 等. 高阻隔性玉米醇溶蛋白膜在调料包中的应用研究[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2021, 42(1): 78-84. DOI:10.16433/j.1673-2383.2021.01.012.
- [46] TAPIA-HERNÁNDEZ J A, RODRÍGUEZ-FELIX F, JUÁREZ-ONOFRE J E, et al. Zein-polysaccharide nanoparticles as matrices for antioxidant compounds: a strategy for prevention of chronic degenerative diseases[J]. Food Research International, 2018, 111: 451-471. DOI:10.1016/j.foodres.2018.05.036.
- [47] GAO Ruichang, HU Huiling, SHI Tong, et al. Incorporation of gelatin and Fe²⁺ increases the pH-sensitivity of zein-anthocyanin complex films used for milk spoilage detection[J]. Current Research in Food Science, 2022, 5: 677-686. DOI:10.1016/j.crfs.2022.03.016.
- [48] MALEKI G, WOLTERING E J, MOZAFARI M R. Applications of chitosan-based carrier as an encapsulating agent in food industry[J]. Trends in Food Science and Technology, 2022, 120: 88-99. DOI:10.1016/j.tifs.2022.01.001.
- [49] EZATI P, RHIM J W. pH-responsive chitosan-based film incorporated with alizarin for intelligent packaging applications[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 102: 105629. DOI:10.1016/j.foodhyd.2019.105629.
- [50] KOOSHA M, HAMED S. Intelligent chitosan/PVA nanocomposite films containing black carrot anthocyanin and bentonite nanoclays with improved mechanical, thermal and antibacterial properties[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 127: 338-347. DOI:10.1016/j.porgcoat.2018.11.028.
- [51] LIU Yaowen, AHMED S, SAMEEN D E, et al. A review of cellulose and its derivatives in biopolymer-based for food packaging application[J]. Trends in Food Science and Technology, 2021, 112: 532-546. DOI:10.1016/j.tifs.2021.04.016.
- [52] GASTI T, DIXIT S, D'SOUZA O J, et al. Smart biodegradable films based on chitosan/methylcellulose containing *Phyllanthus reticulatus* anthocyanin for monitoring the freshness of fish fillet[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 187: 451-461. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2021.07.128.
- [53] LIU Danfei, CUI Zijie, SHANG Mi, et al. A colorimetric film based on polyvinyl alcohol/sodium carboxymethyl cellulose incorporated with red cabbage anthocyanin for monitoring pork freshness[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2021, 28: 100641. DOI:10.1016/j.fpsl.2021.100641.
- [54] SUTTHASUPA S, PADUNGKIT C, SURIYONG S. Colorimetric ammonia (NH₃) sensor based on an alginate-methylcellulose blend hydrogel and the potential opportunity for the development of a minced pork spoilage indicator[J]. Food Chemistry, 2021, 362: 130151. DOI:10.1016/j.foodchem.2021.130151.
- [55] AGARWAL S. Major factors affecting the characteristics of starch based biopolymer films[J]. European Polymer Journal, 2021, 160: 110788. DOI:10.1016/j.eurpolymj.2021.110788.
- [56] KOSHY R R, KOSHY J T, MARY S K, 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. DOI:10.1016/j.foodcont.2021.108039.
- [57] SEDAYU B B, CRAN M J, BIGGER S W. A review of property enhancement techniques for carrageenan-based films and coatings[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 216: 287-302. DOI:10.1016/j.carbpol.2019.04.021.
- [58] 郑辉, 蒋昊天, 王荔萱, 等. 花青素/姜黄素智能标签的制备及应用[J]. 包装工程, 2020, 41(19): 17-21. DOI:10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.19.003.
- [59] FLURY M, NARAYAN R. Biodegradable plastic as an integral part of the solution to plastic waste pollution of the environment[J]. Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry, 2021, 30: 100490. DOI:10.1016/j.cogsc.2021.100490.
- [60] HAIKH S, YAQOOB M, AGGARWAL P. An overview of biodegradable packaging in food industry[J]. Current Research in Food Science, 2021, 4: 503-520. DOI:10.1016/j.crfs.2021.07.005.
- [61] ZHU Jian, LIU Zhiqing, CHEN Hui, et al. Designing and developing biodegradable intelligent package used for monitoring spoilage seafood using aggregation-induced emission indicator[J]. LWT-Food Science and Technology, 2021, 151: 112135. DOI:10.1016/j.lwt.2021.112135.
- [62] ROMERO A, SHARP J L, DAWSON P L, et al. Evaluation of two intelligent packaging prototypes with a pH indicator to determine spoilage of cow milk[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2021, 30: 100720. DOI:10.1016/j.fpsl.2021.100720.
- [63] 李曼, 武丁胜, 魏安方, 等. 静电纺丝聚己内酯/明胶载姜黄素生物活性敷料的制备和性能[J]. 材料导报, 2022, 36(11): 233-239. DOI:10.11896/cldb.21010039.
- [64] LIU Li, ZHANG Junjun, ZOU Xiaobo, et al. A high-stable and sensitive colorimetric nanofiber sensor based on PCL incorporating anthocyanins for shrimp freshness[J]. Food Chemistry, 2022, 377: 131909. DOI:10.1016/j.foodchem.2021.131909.
- [65] WANG Yun, ZHANG Jian, ZHANG Lianfu. An active and pH-responsive film developed by sodium carboxymethyl cellulose/polyvinyl alcohol doped with rose anthocyanin extracts[J]. Food Chemistry, 2022, 373: 131367. DOI:10.1016/j.foodchem.2021.131367.
- [66] TAN Jiaqi, HAN Yanmei, HAN Bo, et al. Extraction and purification of anthocyanins: a review[J]. Journal of Agriculture and Food Research, 2022, 8: 100306. DOI:10.1016/j.jafr.2022.100306.
- [67] JEYA JEEVAHAN J, CHANDRASEKARAN M, VENKATESAN S P, et al. Scaling up difficulties and commercial aspects of edible films for food packaging: a review[J]. Trends in Food Science and Technology, 2020, 100: 210-222. DOI:10.1016/j.tifs.2020.04.014.