

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2012.03.004

食品新鲜度指示型智能包装的研究与应用

孙媛媛

(天津科技大学 包装与印刷工程学院, 天津 300222)

摘要: 食品新鲜度指示型智能包装能主动“判断”和“指示”食品新鲜度, 以帮助消费者购买到新鲜的食物。在介绍新鲜度指示型智能包装原理的基础上, 详细阐述了微生物敏感型智能包装、二氧化碳敏感型智能包装、挥发性含氮化合物敏感型智能包装、硫化氢敏感型智能包装以及乙烯敏感型智能包装的研究现状及其在食品包装方面的应用, 并对新鲜度指示型智能包装的发展方向进行了展望。

关键词: 食品新鲜度; 智能包装; 指示标签

中图分类号: TB485

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2012)03-0016-05

Research and Application of Freshness Indicative Smart Packaging for Food

Sun Yuanyuan

(School of Packaging and Printing Engineering, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300222, China)

Abstract: Freshness indicative smart packaging can easily judge and indicate food freshness, therefore help consumers to purchase the fresh food. The principles of freshness indicative smart packaging were described, the specific researches and applications for food were summarized in microbial sensitive smart packaging, carbon dioxide sensitive smart packaging, volatile basic nitrogen sensitive smart packaging, hydrogen sulphide sensitive smart packaging and ethylene sensitive smart packaging. The future direction of development of the smart packaging was also prospected.

Key words: food freshness; smart packaging; indicator

0 引言

雀巢公司 CEO Peter Brabeck 先生曾说过:“包装是产品灵魂的体现。其不仅要保证产品安全到达顾客手中, 还要有吸引顾客购买的作用。”这句话精确概括了包装对消费者的重要作用^[1]。随着生活水平的不断提高, 人们对食品的质量与卫生等安全问题提出了更高的要求, 而与其直接相关的包装则被赋予了更多的责任。

食品包装主要需解决产品的安全性、保质期和

使用方便性 3 个问题。不同群体对这三者的关注程度有所不同。根据调查, 有近 80% 的消费者认为产品的安全性问题是食品包装中最重要的问题; 而对于商场客户来说, 有 70% 的人认为产品保质期最为重要。因此, 食品包装不仅应具有保护产品、方便运输、促进消费等作用, 人们更希望它能够智能地将食品的质量与卫生情况等信息传达给消费者, 以方便消费者购买到安全、卫生的食品。因此, 开发简单、易懂, 能够主动“判断”和“指示”食品新鲜度的智能包装已经迫在眉睫。

收稿日期: 2012-04-29

作者简介: 孙媛媛(1988-), 女, 河北邢台人, 天津科技大学硕士生, 主要研究方向为包装材料与包装技术,

E-mail: sunyuanyuanhao@126.com

由于一些传统形式的包装难以适应日新月异的市场需求和日益复杂的流通环境要求,于是,人们通过技术创新,在食品包装中应用了更多的新技术,使其既具有通用的包装基本功能,又具有一些特殊的性能,且这些包装的特殊性能满足商品和环境条件的特殊要求。近年来,国内外许多学者和专家都致力于一种新型的智能化食品包装研究,该包装在保证食品品质、延长保质期和给予消费者明确的信息方面有着较好的效果。虽然商业化的食品新鲜度指示型智能包装还不多见,但现有的研究成果可为商业化生产食品新鲜度指示型智能包装提出一些有价值的构想(如可通过直接检测引发食品腐败的微生物的存在或是检测微生物腐败气体的含量变化来判断食物的新鲜度等),且这些构想已经被应用或将很快被应用到食品包装的实际生产之中。因此,本文拟对这些研究及其应用现状进行综述,以期为相关研究与应用提供一定的参考。

1 食品新鲜度指示型智能包装的工作原理

食品发生腐败是其内外因素共同作用的结果。导致食品腐败的主要因素包括食品自身酶的催化作用、外界微生物污染以及环境温度、湿度、氧化作用的影响等^[2]。其中,环境温度因素对食品的新鲜度影响较大,适宜的环境温度不仅有利于微生物的生存与快速繁殖,还可加速食品自身酶的催化作用,因此,研究者开发出了检测包装内环境温度的时间-温度指示器与检测包装内气体环境的化学泄露指示器^[3]。时间-温度指示器的工作原理是记录了食品在储存和销售期间的温度变化过程,进而预示食品的品质情况;而化学泄露指示器主要应用于气调包装中,通过指示器中的氧敏材料检测包装内泄露的氧气。然而,虽然外界环境温度和包装内气体成分的变化会影响食品的新鲜度,但这些方法不直观。随着研究的深入,研究者们发现可针对特定致腐微生物以及微生物代谢物来检测食品的新鲜度,因而设计出食品新鲜度指示型智能包装。

食品新鲜度指示型智能包装的工作原理,是利用食品在贮藏过程中产生的某些特征气体与特定试剂产生特征颜色反应、温度激活生物学反应,以及酶作用等引起指示标签变化,从而对食品新鲜度做出判断^[4]。如:利用DNA聚合酶反应原理制作出的食品新鲜度指示卡,可用于检测大肠杆菌,当大肠杆菌存在时,指示卡会由蓝色变为红色;利用二氧

化碳水解呈酸性的原理制备的pH指示剂变色薄膜,可对食品中二氧化碳的浓度进行检测,有效指示某些食品的新鲜度;利用硝酸铅与硫化氢的特征反应原理,将含有硝酸铅的乳液涂抹于包装材料上,当其遇到食品腐败释放出的硫化氢时,指示剂会由棕色变为黑色,因而可判断部分食品的新鲜度。再如,利用与芳香气体的特征反应原理制作的Ripe Sence™,该标签与水果成熟过程中释放的芳香气体乙烯反应,指示标签颜色由红色逐渐变为橙色,最后为黄色,不同的颜色表示出水果不同的成熟度。

2 研究与应用

2.1 微生物敏感型智能包装

食品是营养物质的综合载体,当其暴露于自然环境中时,就会成为各类微生物的营养来源,并且会使食品发生水解和氧化反应,进而导致食品腐败。因此,针对特定微生物的检测,可以及时反应各类食品遭受微生物侵害的情况,进而指示食品的新鲜程度。

1996年,美国劳伦斯伯克莱国家实验室发表了题为《瞬时检测大肠杆菌的新型传感器》的文章,报道了他们利用DNA聚合酶反应原理检测大肠杆菌的做法。当大肠杆菌存在时,敏感件会由蓝色变为红色,但当时这项研究并未应用到包装领域。2000年,William T. Bodenhamer在此研究基础上,将抗体固定在琼脂糖及聚乙烯等基材上,并且用于食品包装内特定细菌的检测^[5]。2006年,加拿大Toxin Alert公司获得加拿大食品质量监督局批准,将这一研究成果商业化,研发了可用于致病菌(沙门氏菌、弯曲杆菌、大肠杆菌、李斯特菌等)检测的ToxinGuard™产品,并将其成功应用于牛奶包装上。应用这一技术,可直观地监测到牛奶的品质变化,当包装内的乳酸菌数量增加、牛奶品质下降时,牛奶瓶上的新鲜度指示标签将由白色变为红色^[6]。

R. M. Goldsmith^[7]基于同样的生物反应原理,采用了不同的应用形式,将抗体印刷在包装外的条形码上。当食品感染细菌时会释放出毒素,而当释放出的毒素与抗体接触时,条形码颜色会发生变化,从而使得条形码无法读取,因而可避免消费者购买到变质食品。随后,美国加利福尼亚州的Sira Technologies公司将这一发明进行商业化运作,研制了Food Package Sentinel System™产品,用于海产品的新鲜度指示。

微生物指示型智能包装大多应用了微生物的生

物化学反应原理,具有特异性识别、识别精度高、反应变色灵敏等优点。但是,作为指示剂的抗体,其对保存与加工环境的要求较苛刻,从而影响了其应用的广泛性。

2.2 二氧化碳敏感型智能包装

二氧化碳是某些微生物生长过程中的主要代谢产物,如乳酸菌。在奶制品及发酵类产品中,二氧化碳的出现意味着食品品质的下降,因此,对二氧化碳的检测可有效指示食品的新鲜程度。针对二氧化碳的检测多是根据pH值的变化来进行的。二氧化碳是一种酸性气体,当食品腐败释放出二氧化碳时,包装空间内的pH值会迅速降低,pH指示剂随之发生明显的颜色变化。

早在1962年,Ray F. Lawdermilt^[8]就介绍了一种用于指示奶制品新鲜度的标签。该标签中包含了吸收二氧化碳的碱性液体氢氧化钾溶液,以及pH指示剂碱性品红,并在标签的外部覆盖一层保护性膜,以防止包装内的水蒸气进入标签,同时也防止标签内的碱性溶液和pH指示剂进入包装内,确保只有二氧化碳气体通过。当奶制品中的乳酸菌发酵时,其释放的二氧化碳进入指示标签内,并被吸收,从而引起标签内的pH改变,表现为标签的颜色变化。

此后,以物品的酸碱度改变引起的颜色变化作为指示剂指示食品腐败的应用越来越多。根据不同食品释放二氧化碳的规律不同,采用多种pH指示剂,如溴百里酚蓝、溴甲酚绿、溴甲酚紫、甲基红、二甲酚蓝等,并采用了更加灵敏、快捷的共混挤出吹塑成型法、涂膜法、浸渍法等制备方法^[9-11]。

同时,由于二氧化碳的含量与某些食品的成熟度相关联,因此,通过pH指示剂可以指示食品的成熟度。如Seok-In Hong等人^[12],制备了pH指示剂变色薄膜,用来指示韩国泡菜的成熟度。相关的实验结果表明,随着泡菜发酵程度的加深,二氧化碳浓度逐渐增加,从而造成包装内酸度上升,薄膜颜色发生明显变化。

2.3 挥发性含氮化合物敏感型智能包装

挥发性含氮化合物是动物性食品由于本身存在的酶类使其中的蛋白质分解为多肽,并进一步分解为氨基酸;同时,在自身所含的及外界侵染的微生物作用下引起蛋白质分解,发生脱氨脱羧等作用,最终形成的一类碱性物质,其主要成份是含氮的酸和脂肪酸以及少量胺类等^[13]。挥发性含氮化合物的测定,是国际通用的评价肉类及鱼类等食品新鲜度的经典方法。挥发性含氮化合物一般呈碱性,对pH值影响较大,因此,很多公司及学者均选择采用pH指

示剂来检测食品中的挥发性含氮化合物。

1998年,美国国家毒理学研究中心研制、COX科技公司负责发行了fresh tagTM,这是一种能够简单、有效地指示海产品质量的新鲜度指示标签,它能够用于各种储运条件下的食品新鲜度检测,即使在-20℃条件下依然能够发挥作用,其主要的使用原理,即是应用pH指示剂的变色特点^[14]。爱尔兰都柏林大学的学者们,致力于应用pH染料的颜色变化原理来指示鱼类新鲜度的指示卡研制。他们选择了适用于不同pH范围的指示卡基材,并在指示卡上增加了疏水透气膜,以排除水蒸气的干扰^[15-17]。Alexis Pacquita等人^[18]对已有指示卡制备的实验进行了改进,增加了指示剂泄露的实验,研究结果证明,指示剂溶液中加入铵盐可大大降低指示剂的泄露,所制备的指示卡可安全地应用于食品包装中。

有些学者在这类智能包装中采用了可以特异性识别胺类气体的指示剂,用以排除其它环境气体的干扰,因而能进一步提高指示卡的精确度。Teresa Grady等人^[19]应用显色杯芳烃检测气体氨,并且通过限定加入的锂离子与杯芳烃的摩尔比来控制其灵敏度,但是该技术当时并未应用于食品包装。M. Loughran等人^[20]在此研究基础上,制作了鱼类新鲜度试纸薄膜。该薄膜通过试纸中的杯芳烃与鱼类腐败后释放的挥发性胺类发生反应而使得试纸变色,从而指示鱼类的新鲜度。Bambang Kuswandi等人^[21]亦研制了鱼类新鲜度指示薄膜。该薄膜通过合成的聚苯胺薄膜与鱼类腐败过程中释放的挥发性含氮物质发生反应,使得薄膜由绿色变为蓝色,可清晰地指示鱼类的腐败程度。Craig A. Kelly^[22]发明了一种可指示食品变质的聚合物指示剂。其使用大环过渡金属配合物(1,4,8,11-四氮杂环十四烷镍配合物)作为指示剂,指示剂中的金属离子有很强的配位作用,能与肉类腐败释放的挥发性胺类反应,由四维配合物生成六维配合物,从而引起指示剂发生颜色变化。利用分子印迹技术将该指示剂加入高分子材料中,可制作成食品腐败指示聚合物包装材料。

日本的Naoki Hirota设计的指示标签采用了特殊的承印材料和油墨,这种油墨来自紫色卷心菜提取液。该油墨会与肉类腐败后释放的氨气反应,指示标签会由白色过渡到紫色,当标签完全变为紫色后,就无法被扫描识别,商品便无法被购买。

2.4 硫化氢敏感型智能包装

有研究表明,硫化氢和其他硫化物是肉类被假单胞菌和交替单胞菌等微生物分解后所产生的。在真空包装的肉类产品中,硫化氢还可显示某种乳酸

菌的生长情况^[23]。挥发性硫化物被认为是鸡肉类食品产生腐臭气味的主要原因。因此,硫化氢的含量可以表示肉类食品的新鲜度。

Maria Smolander等人^[24]研发了一种气调包装内禽类新鲜度的智能指示包装。他们把浓缩的商用肌红蛋白液吸附在琼脂糖方块上,然后将其密封于透硫化氢的薄膜内,以其作为硫化氢含量的指示剂。肌红蛋白与禽类腐败后产生的硫化氢反应,生成绿颜色的硫化肌红蛋白,通过该颜色变化,消费者可得知产品的新鲜程度。Otto S. Wolfbeis等人^[25]将含有硝酸铅的乳液涂覆到包装材料上,当其遇到食品腐败释放出的硫化氢时,指示剂会由棕色变为黑色。M. Smolander^[26]在专利中提到,涂覆或印刷金属银或铜层到纸、木板、塑料等基质上,可通过金属与禽类腐败时释放的硫化氢反应,发生颜色变化,以指示肉类是否变质。

2.5 乙烯敏感型智能包装

乙烯广泛存在于植物的各种组织和器官中,它是由蛋氨酸在供氧充足的条件下转化而成的。水果成熟的过程中会释放出乙烯,因此,乙烯在某种程度上可以指示水果的成熟度。

2004年,新西兰Pro-Pressive Enterprises 超级市场推出了Ripe Sence™洋梨新包装,Ripe Sense™标签可通过检测水果果实成熟后所产生的天然芳香成分来判断其成熟度。当果实坚硬而不成熟度时,标签会呈现出红色;当水果完全成熟时,标签就会由红色变成黄色^[27]。这一技术被《时代》杂志评为2004年最伟大的36个发明之一。目前,该智能包装已经应用于猕猴桃、甜瓜、芒果、鳄梨和核果等水果的包装上^[28]。

3 发展前景

新鲜度指示型智能包装的研究与应用,有利于消费者购买到健康、优质的食品。对于中国来说,其意义更为重大,因为它对中国食品安全问题的改善有很大的促进作用。

通过以上综述,不难发现,现有的新鲜度指示型智能包装多是采用了pH显色反应材料作为指示剂,pH显色反应材料具有变色范围广、变色明显等优点,但是,也容易受到环境湿度以及其它酸碱性气体的影响。因此,选择更多可以特异性识别特定腐败化合物的指示剂将是以后研究的重点。随着超分子化学学科的发展,分子的识别与组装将为特定指示剂的选择提供更多的启示。此外,还应注意以下

问题:一是在指示剂种类的选择上,应着重考虑安全性问题;二是在制作工艺上,应达到安全、无迁移的要求,以减少其对食品造成的污染;三是应当重视成本问题,在未来,经济型指示剂的研制与应用将为智能包装增添更多的优势。

目前,在食品新鲜度指示型智能包装研究水平方面,中国与发达国家还有较大差距。由于新鲜度指示型智能包装受到成本、可靠性、安全性等问题的影响,还未能实现大范围商业化生产。随着电子科学的发展,新鲜度指示型智能包装将更加智能化,其所承载的信息量将大大增强,智能包装也必将迎来更广阔的发展空间。

参考文献:

- [1] [佚名]. 智能化食品包装[EB/OL]. [2012-03-04]. <http://www.foods1.com/content/86613/>.
- [2] [Anon]. Intelligent Food Packaging[EB/OL]. [2012-03-04]. <http://www.foods1.com/content/86613/>.
- [2] 章建浩. 食品包装学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2009: 200-202.
- Zhang Jianhao. Food Packaging[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2009: 200-202.
- [3] Kerry J P, O'Grady M N, Hogan S A. Past Current and Potential Utilisation of Active and Intelligent Packaging Systems for Meat and Muscle-Based Products: A Review[J]. Meat Science, 2006, 74: 113-130.
- [4] 智玲玲, 张钦发, 冯 卉, 等. 食品新鲜度指示卡基材玉米淀粉膜的成膜工艺研究[J]. 包装学报 2012, 4(1): 48-52.
- Zhi Lingling, Zhang Qinfa, Feng Hui, et al. Studies on Processing Conditions of Corn Starch Film Carrier of Food Freshness Indicators[J]. Packaging Journal, 2012, 4(1): 48-52.
- [5] William T Bodenhamer. Method and Apparatus for Selective Biological Material Detection: US, 6051388[P]. 2000-04-18.
- [6] Otlis S, Yalcin B. Intelligent Food Packaging[J]. Log Forum, 2008, 4(4): 1-8.
- [7] Goldsmith R M. Detection of Contaminants in Food: US, 6190610B1[P]. 2001-02-20.
- [8] Ray F Lawdermilt. Spoilage Indicator for Food Containers: US, 3067015[P]. 1962-12-04.
- [9] Eaton J, Kilgore M B, Livingston R B. Visual Spoilage Indicator for Food Containers: US, 4003709[P]. 1977-01-18.
- [10] Horan T J. Method for Determining Deleterious Bacterial Growth in Packaged Food Utilizing Hydrophilic Polymers: US, 6149952[P]. 2000-11-21.

- [11] Atchareeya Nopwinyuwong, Sudsai Trevanich, Panuwat Suppakul. Development of a Novel Colorimetric Indicator Label for Monitoring Freshness of Intermediate-Moisture Dessert Spoilage[J]. *Talanta*, 2010, 81: 1126-1132.
- [12] Seok-In Hong, Wan-Soo Park. Use of Color Indicators as an Active Packaging System for Evaluating Kimchi Fermentation[J]. *Journal of Food Engineering*, 2000, 46: 67-72.
- [13] 张敬平, 钮伟民, 叶扣贯. 肉类分解产物及检测现状[J]. *中国卫生检验杂志*, 2006, 16(11): 1405-1408.
Zhang Jingping, Niu Weimin, Ye Kouguan. Meat Decomposition Products and Testing Status[J]. *Chinese Journal of Health Laboratory Technology*, 2006, 16(11): 1405-1408.
- [14] Miller D W, Wilkes J G, Conte E D. Food Quality Indicator Device: WO, 9904256[P]. 1999-01-28.
- [15] Byrne L, Lau K T, Diamond D. Monitoring of Headspace Total Volatile Basic Nitrogen from Selected Fish Species Using Reflectance Spectroscopic Measurements of pH Sensitive Films[J]. *Analyst*, 2002, 127(10): 1338-1341.
- [16] Pacquita A, King Tong Lau, Diamond D. Development of a Colorimetric Sensor for Monitoring of Fish Spoilage Amines in Packaging Headspace[J]. *Sensors*, 2004(24): 365-367.
- [17] Alexis Pacquita, King Tong Lau, Henry McLaughlin, et al. Development of a Volatile Amine Sensor for the Monitoring of Fish Spoilage[J]. *Talanta*, 2006, 69: 515-520.
- [18] Alexis Pacquita, June Frisby, Danny Diamond, et al. Development of a Smart Packaging for the Monitoring of Fish Spoilage[J]. *Food Chemistry*, 2007, 102(2): 466-470.
- [19] Grady Teresa, Butler Thomas, MacCraith Brian D, et al. Optical Sensor for Gaseous Ammonia with Tuneable Sensitivity[J]. *Analyst*, 1997(122): 803-806.
- [20] Loughran M, Diamond D. Monitoring of Volatile Bases in Fish Sample Headspace Using an Acidochromic Dye[J]. *Food Chemistry*, 2000, 69(1): 97-103.
- [21] Bambang Kuswandi, Jayus, Anggi Restyana, et al. A Novel Colorimetric Food Package Label for Fish Spoilage Based on Polyaniline Film[J]. *Food Control*, 2012, 25(1): 184-189.
- [22] Craig A Kelly. Method of Making A Polymeric Food Spoilage Sensor: US, 6924147B2[P]. 20050-08-02.
- [23] Kalinowski R M, Tompkin R B. Psychrotrophic Clostridia Causing Spoilage in Cooked Meat and Poultry Products[J]. *Journal of Food Protection*, 1999, 62(7): 766-772.
- [24] Smolander Maria, Hurme Eero, Latva-Kala Kygsti, 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.
- [25] Otto S Wolfbeis, Helmut List. Method for Quality Control of Packaged Organic Substances and Packaging Material for Use with This Method: US, 5407829[P]. 1995-04-18.
- [26] Smolander M. Package for Enclosing Food: US, 7785894B2 [P]. 2010-08-31.
- [27] 盛国华. 食品智能包装的新典型[EB/OL]. [2012-04-10]. <http://news.pack.cn/hydt/xzyc/2007-02/2007020211002659.shtml>.
Sheng Guohua. A New Food Smart Packaging[EB/OL]. [2012-04-10]. <http://news.pack.cn/hydt/xzyc/2007-02/2007020211002659.shtml>.
- [28] Ripesense. The Next Revolution in Fresh Produce Marketing [EB/OL]. [2012-04-20]. <http://www.ripesense.com/>.

(责任编辑: 蔡燕飞)