

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2016.04.014

# 泄漏指示剂在气调包装中的应用研究

陈丹青, 廖雨瑶, 李 伟, 杨文妮, 蔡素平, 詹 沾, 刘兴海

(武汉大学 印刷与包装系, 湖北 武汉 430079)

**摘 要:** 概述了气调包装及泄露指示剂的原理, 综述了电化学、光学、比色法、压力激活氧气指示剂/传感器和光学、电化学二氧化碳指示剂/传感器在气调包装中的发展及应用, 指出各指示剂在应用过程中可能存在的问题: 指示剂中的有机或无机化合物可能会转移到食物中而造成食物污染, 指示剂在检测过程中一定程度上会受到周围环境的影响而造成判断失误, 指示剂生产成本较高等。未来指示剂的研发将更多地利用天然、安全的材料, 以水性油墨的形式打印到标签上, 建立一个有效的毒理学评价体系及动力学模型, 并降低成本; 同时, 可将指示剂与其他智能包装技术相结合, 实现同时监控包装内外环境的功能, 还可将指示剂标签和互联网技术相结合, 将产品的实时属性通过网络进行传输, 实现产品质量的实时监控。

**关键词:** 气调包装; 氧气指示剂; 二氧化碳指示剂

中图分类号: TB485.2

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2016)04-0071-07

## Research on Leakage Indicators Applied in MAP

CHEN Danqing, LIAO Yuyao, LI Wei, YANG Wenni, CAI Suping, ZHAN Zhan, LIU Xinghai

(School of Printing and Packaging, Wuhan University, Wuhan 430079, China)

**Abstract:** The modified atmosphere packaging(MAP) was summarized with the revelation of the principle and application of indicators by reviewing the electrochemical, optical, colorimetric method, pressure activated oxygen indicators/sensors and the development and application of optical and electrochemical CO<sub>2</sub> indicator/sensor in modified atmosphere packaging(MAP). The potential problems of each indicator in the application process were pointed out as: the possible transfer of organic or inorganic compounds of indicators to the food resulting in food pollution, indicators in the testing process to be affected by the environment and causing misjudgment to a certain extent, and the production cost being high, etc. Indicators of natural, safe materials will be vastly used in future research and development such as label printing in the form of water-based ink with the establishment of an effective system of toxicology evaluation and dynamic model to reduce costs. Meanwhile, the indicators could be combined with other intelligent packaging technology to achieve the function of monitoring the environment inside and outside the packaging. Moreover, the indicator label could also be combined with internet technology to transmit the real-time property of the product through the network to realize the real-time monitoring of product quality.

**Key words:** modified atmosphere packaging; oxygen indicator ; carbon dioxide indicator

收稿日期: 2016-04-12

作者简介: 陈丹青(1995-), 女, 云南临沧人, 武汉大学学生, 主要研究方向为包装印刷技术, E-mail: 304940448@qq.com

通信作者: 刘兴海(1978-), 男, 湖北襄阳人, 武汉大学副教授, 主要从事智能包装材料和水性UV树脂及油墨方面的教学与研究, E-mail: liuxh@whu.edu.cn

## 1 气调包装及泄漏指示剂概述

气调包装(modified atmosphere packaging, MAP)又被称为置换气体包装、充气包装,是采用具有气体阻隔性能的材料来包装食品,根据实际需求,将 $O_2$ 、 $CO_2$ 、 $N_2$ 按一定比例及特定组合充入包装内,通过抑制微生物的生长和阻止酶引起的腐败变质,防止食品在物理、化学、生物等方面发生质变,或减缓其质变速率,从而延长食品的货架期,提升食品的商业价值<sup>[1-2]</sup>。在食品供应链中,包装的细微破坏或氧气渗透都会使MAP中氧气浓度增加,而MAP本身无法显示包装的完整性,因此,采用简单、经济、可靠的氧气指示剂或二氧化碳指示剂是一种有效的非破坏性检测包装完整性的方法,其可监控食品在生产、流通和消费整条供应链中的质量安全。

在欧美国家,20世纪30年代已开始研究使用 $CO_2$ 来保存肉类产品;50年代研究开发了以 $N_2$ 和 $CO_2$ 置换牛肉罐和奶酪罐内的空气,有效地延长了内装食品的保质期;60年代,由于各种气密性塑料包装材料的研发成功,很多食品如肉食品、水果、蔬菜、蛋糕、茶叶和乳制品等都采用了气体置换包装技术,保鲜效果较好;70年代,生鲜肉的充气包装在欧美各国广泛使用,从此气调包装在全世界蓬勃发展<sup>[3]</sup>。在欧美等发达国家,气调包装技术已广泛地应用于各类食品包装,如图1所示即为应用于猪肉的气调包装;在我国,气调包装已进入高速发展期,气调包装市场发展潜力较大。



图1 应用于猪肉的气调包装

Fig. 1 MAP applied in pork packaging

气调包装可以分为高氧气调包装(high oxygen modified atmosphere packaging, HOMAP)、控制型气调包装(control modified atmosphere packaging, CMAP)和智能气调包装(intelligent modified atmosphere packaging, IMAP)3类。这3种不同类型的气调包装根据其特点被应用于不同的食品包装。为了适应不同的新鲜或鲜切食品的包装需要,设计合适

的气调包装系统具有重要意义。气调包装未来将成为新鲜和鲜切食品的主要包装方法<sup>[4]</sup>。在气调包装中,一般以标签的形式放置一种可以方便、直观地判断内容物是否变质的泄漏指示剂,用以监控包装内部气体氛围的变化。而组成气调包装气体氛围的两种主要气体为氧气和二氧化碳,其也是最主要的两种影响食品质量的气体。因此,用于气调包装中的泄漏指示剂主要为氧气指示剂和二氧化碳指示剂,其分别用于监测气调包装中氧气和二氧化碳的含量。

目前,国内对气调食品包装的研究较少,消费者对其了解也较少。本文将从气调食品包装中泄露指示剂的指示原理出发,对氧气指示剂和二氧化碳指示剂的研究与应用进行综述,并对该领域的发展趋势进行展望。

## 2 氧气指示剂的发展及应用

在农产品和食品的加工、配送、销售阶段,由微生物增长而引起的内部组件氧化对农产品和食品质量的影响极大。氧浓度是影响农产品和食品包装的一个重要因素,农产品和食品包装中气氛的氧浓度会使内装物质量在高氧环境下恶化,因此,氧气传感器被引入农产品和食品包装系统来指示氧气的存在,并对其溶解态和气态阶段进行量化<sup>[5]</sup>。基于此,包装内的气体被当作象征农产品和食品质量指标的理想物质。

### 2.1 电化学氧气指示剂/传感器

电化学传感器可分为电位传感器、伏安传感器和电流传感器。在电化学氧气传感器中,主流的克拉克氧电极逐渐变得小型化且植入智能设备中,这使得其具有可移植性、节约时间和在线检测的优势。尽管电化学氧气传感器已被应用,但其也存在一些缺点,如清理和改变电解质将会导致生命周期变短,电解液需要周期性更新,这也会影响反应精度和响应时间。因此,电化学传感器的发展研究并没有得到广泛的重视<sup>[6]</sup>。

### 2.2 光学氧气指示剂/传感器

光学传感器大致可分为有机染料传感器、纳米荧光传感器、双重/多重因素探测传感器等。随着可控纳米荧光粒子和湿化学法的发展,独特的发光特性正成为这一研究领域的热点。

在一种基于荧光的氧气传感器中,当特殊的染料分子吸收光线时,传感器会显示激发态且在特定波长(荧光或磷光)被辐射,而在与氧气分子发生碰撞时,这种荧光染料的激活被抑制<sup>[7]</sup>。由于这种能

量转移机制, 发光强度随时间和抑制程度的下降速率与体系内的氧气浓度成正比。基于荧光的氧气传感器是由被固定在固体聚合物机制中的荧光或磷光的染料组成。染料聚合物涂层被用作一种设备上的薄膜, 如一个光纤<sup>[8]</sup>被固定后用于制造传感器。在包装顶部空间中存在的氧分子, 通过简单扩散和动态淬灭荧光影响感光膜。采用预先确定的标准, 估算基于发光参数的氧气浓度改变程度<sup>[9]</sup>。这个过程是可逆的, 没有消耗光化学相关反应中的染料或氧气, 且没有副产品产生。涂覆一层薄膜的传感材料处于低扩散障碍状态, 且当氧浓度改变时, 传感反应非常快, 响应时间通常是低至零点几毫秒<sup>[10]</sup>。这个功能对于大体量包装生产的实时、在线质量控制具有重要意义。这种快速反应能够立即识别密封不当的位置以及其迁移。基于荧光的氧气传感器非常适用于肉制品气调包装, 其可使整个供应链的操作具有安全性。但紫外线/零售展示照明光会逐渐导致某些染料的荧光褪色或聚合物老化<sup>[11]</sup>。

荧光物质种类较多, 有金属卟啉配合物、十环烯、钌(II)的双齿配合物等。其中, 钌(II)的双齿配合物具有较好的光稳定性能、较高的猝灭效率和较长的荧光寿命, 是较理想的荧光指示剂<sup>[12]</sup>。Andrew Mills 等人<sup>[13]</sup>研究了一种以钌(II)-二亚胺为原料, 基于溶胶-凝胶法的氧气传感器, 其水溶液 pH 值为 11, 在二氧化钛溶胶-凝胶薄膜表面, 钌(II)-二亚胺的阳离子  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  与羟基形成离子配对, 由此产生的氧气传感器薄膜非常灵敏, 氧分压值为 0.11 倍标准大气压 (氧分压值是为了减少 50% 原始、无氧的光强度), 95% 的传感器在氧气中的反应时间约为 4 s, 95% 的传感器在氩冷光中的恢复时间约为 7 s。这种方法不同于二氧化硅-凝胶溶胶氧气传感器的制备, 它是先添加染料, 然后马上进行长时间的溶胶-凝胶固化, 具有较好的市场应用前景。

### 2.3 比色法氧气指示剂/传感器

比色法氧气指示剂可分为 3 类, 即氧络合型、氧化还原型和光驱动氧化还原型指示剂。

Katherine Lawrie 等人<sup>[14]</sup>制备了一种新颖、简单、UV 光激活的水性比色法氧气指示剂。其配方中包含氧化还原染料亚甲基蓝 (methylene blue, MB)、胶体半导体光催化剂纳米二氧化钛 (纳米二氧化钛颗粒的直径约为 5 nm) 和供电子体 (酒石酸)。该指示剂可被打印在聚脂薄膜上, 厚度约为 63 nm, 可在 180 s 内被 UVA 光激活, 并能在室内空气条件下 (21 °C, 60%RH, 21%O<sub>2</sub>) 于 12 h 内恢复。随着喷墨印刷方式在包装印刷领域的快速发展, 该可打印的氧气指示剂具有广

泛的市场应用前景, 特别是在食品和药品的气调包装领域。

Andrew Mills 等人<sup>[15]</sup>提出一种应用载体薄膜来评估光催化指示剂的方法, 这有可能提高商业光催化剂产品质量控制的程度, 并提高研究人员迅速筛选新材料的能力。

Andrew Mills 等人<sup>[16]</sup>还研究了氧气指示剂中染料亚甲基蓝作为检验氧分子存在的色度指标的实现方式, 其实现反应如图 2 所示<sup>[17]</sup>。图 2 中的反应涉及光催化染料还原 (指示剂激活), 以及随后根据还原染料来检测氧气的再氧化暗反应。虽然光反应发生在几秒到几分钟的时间内, 但是再氧化暗反应却需要 0.5~5.0 d, 这远慢于光反应<sup>[17]</sup>。为了提高指示剂的性能, Mills 小组建立还原和氧化过程中的定量模型, 以验证/测试确定每个流程步骤的假定比率, 探索比色型指示剂优化的可能性。基于光催化聚合牺牲剂制品的氧气指示剂对其制造工艺和操作的简化具有重要意义, 但动力学模型研究表明, 该系统需要考虑薄层传感器的光配置文件, 以及可再生的最终薄膜的相行为<sup>[18]</sup>。

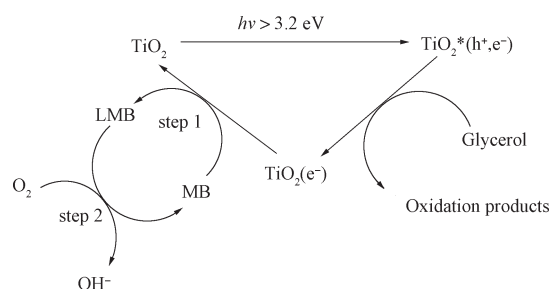


图 2 紫外线驱动机制还原 MB 及其被外界空气再氧化反应

Fig. 2 Driving mechanism of ultraviolet reduced MB and external air reoxidation reaction

Luke Roberts 等人<sup>[19]</sup>提出, 相比亚甲基蓝, 当包装中内容物对与光致还原作用相关步骤中的紫外线敏感时, 聚紫罗碱更适用为氧气指示剂。因聚紫罗碱类电致变色类化合物在紫外光中暴露后恢复得更快, 但当氧气浓度超过 4.0% 时, 它才会发生变色。相比之下, 亚甲基蓝的优越性在于其对氧气的敏感程度更高, 在氧气浓度超过 0.1% 时就会马上变色。

C. H. T. Vu 等人<sup>[20]</sup>首次使用海藻酸作为 UV 光激活氧气指示剂薄膜的聚合物涂层。当涂层薄膜在水中浸泡 24 h 后, 劳氏紫的泄漏量为 (19.65 ± 0.42)%, 这远低于传统蛋白涂层的薄膜 (其泄露量为 (80.80 ± 0.45)%)。海藻酸浓度的增加将导致染料渗入水的量极大减少, 其高耐水性归因于海藻酸是复杂的不溶

性染料。该防水氧气指示剂被漂白后能在氧气中快速显示颜色。

#### 2.4 压力激活氧气指示剂 / 传感器

传统氧气指示剂易与高水平氧气浓度 (21%) 的空气反应, 并在几小时内由于还原剂的枯竭而停止工作<sup>[21]</sup>, 故需要事先准备好指示剂, 然后在厌氧条件下包装和存储。为了解决这个问题, Nan Young Jang 等人<sup>[22]</sup>研制了一种新型、简单、实用的压力激活氧气指示剂。这种氧气指示剂的组成成分被压力致裂的防渗屏障所分离, 采用以手按压等简单方法即能轻松地激活它。实验结果表明, 随着氧气浓度和暴露在氧气中时间的增加, 亚甲基蓝的颜色会不断变深, 因此, 该氧气指示剂 (C类) 可用于检测气调包装是否存在泄漏, 其反应原理如图3所示。

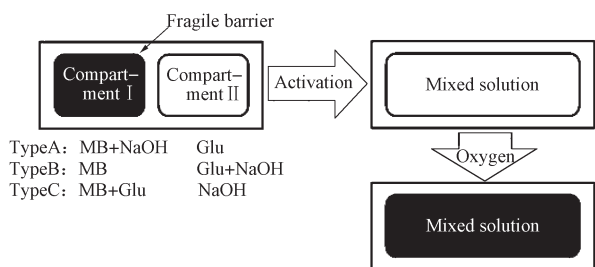


图3 压力激活氧气指示剂反应原理

Fig. 3 Principle of pressure-activated oxygen indicator

### 3 二氧化碳指示剂的发展及应用

气调包装可降低微生物的增长效率和内装食品的腐败率, 这主要得益于其中的保护气体二氧化碳。二氧化碳是气调包装中的主要保护气体, 因为其在一定程度上抑制微生物的呼吸<sup>[23]</sup>。

早在1990年, T. Mattila 等人<sup>[24]</sup>就使用溴麝香草酚蓝和 pH 敏感型染料, 研究了二氧化碳浓度和微生物繁殖速率之间的关系。随着科技的进步, 二氧化碳指示剂的发展也有了新的突破。二氧化碳指示剂一般可分为传统型和创新型两类, 如表1所示。

表1 二氧化碳传感器的类型

Table 1 Classification of carbon dioxide sensors

类型	工作原理	种类
传统型	光学	非分布式红外传感器
	电化学	Severinghaus 传感器
创新型		湿光学二氧化碳传感器 (pH基)
		荧光二氧化碳传感器
	光学	干光学二氧化碳传感器
		溶胶基光学二氧化碳传感器
		光子晶体传感器
	脱水酶催化二氧化碳传感器	
	电化学	pH 基电极传感器

传统型二氧化碳传感器中的非分布式红外指示器 (non-dispersive infra-red, NDIR) 适用于商业的二氧化碳检测。尽管非分布式红外指示器精度较高, 但是其价格昂贵, 体积较大, 容易受到污染和易被水汽干扰; 此外, 在气体分析过程中需要破坏密封的包装, 并且不适合常规样品分析: 这些不足限制了其广泛应用。创新型光学二氧化碳传感器可以分为两种类型, 即基于酸碱指示剂颜色 (比色) 变化的传感器<sup>[25]</sup>和基于二氧化碳诱导荧光染料荧光变化的传感器<sup>[26]</sup>。

#### 3.1 光学二氧化碳指示剂 / 传感器

根据其介质性质, 光学二氧化碳指示剂可分为干、湿两种类型, 通常使用的是湿型光学二氧化碳指示剂, 因为干型光学二氧化碳指示剂受温度和湿度影响较大, 测量结果不够精确。湿型光学二氧化碳指示剂的基本组分为: pH 敏感染料; 水封装介质, 一般为溶有染料的碳酸氢钠; 透气不透水的离子薄膜 (gas proof membrane, GPM), 用于覆盖湿传感器层<sup>[27]</sup>。

相关研究发现, 性质不同的气体能够使改性铈金属的颜色发生改变, 改性铈在氮气中会变成黄色, 在氧气中会变成深蓝色, 在一氧化碳中会变成棕色<sup>[28]</sup>。气体以独特的方式锁定在金属化合物中央, 并没有干扰每个原子在化合物的晶体点阵确切位置。将改性铈运用在气调包装中, 如果气调包装发生泄漏, 根据改性铈的颜色改变就能实现食品安全预警。然而, 金属在食品系统中的使用将可能违背食品安全的许可。

Li H. 等人<sup>[29]</sup>使用 8-羟基芘-1,3,6-三磺酸三钠 (8-Hydroxypyrene-1,3,6-trisulfonic acid, trisodium salt, HPTS) /NiFe-LDH 纳米复合材料, 在室温下, 采用荧光技术, 对气调包装中的二氧化碳进行检测。HPTS/NiFe-LDH 纳米复合材料通过一步水热法合成。当 HPTS/NiFe-LDH 纳米复合材料还未发生荧光反应时, 阴离子染料 HPTS 插入层状镍铁氢氧化物 NiFe-LDH 阳离子夹层间。当二氧化碳气体逐渐通入上述系统,  $\text{CO}_3^{2-}$  离子被插入 NiFe-LDH 层间, 然后阴离子染料从 NiFe-LDH 中释放, 从而导致 HPTS 的荧光恢复。在充入二氧化碳气体之前, HPTS/NiFe-LDH 纳米复合材料在水溶液中未表现出紫外光照射下的荧光; 充入 3.4 mL 二氧化碳气体后, 可以观察到典型的亮绿色荧光, 其颜色变化如图4所示。这一研究结果表明, 荧光强度与二氧化碳的量呈线性相关, 这表明 HPTS/NiFe-LDH 纳米复合材料可以用作选择性辨别二氧化碳气体的传感器。

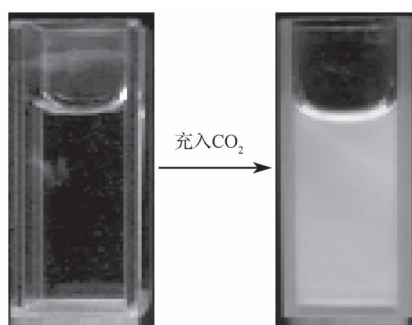


图4 充入二氧化碳前后 HPTS/NiFe-LDH 的颜色变化  
Fig. 4 Optical image of HPTS/NiFe-LDH nanocomposite color before and after bubbling with CO<sub>2</sub>

### 3.2 电化学二氧化碳指示剂 / 传感器

传统的 Severinghaus 二氧化碳传感器由碳酸氢盐溶液填充玻璃电极组成, 由一层二氧化碳渗透膜覆盖, 水和电解质无法穿透这层膜。该传感器的作用原理为: 在水溶液中, 二氧化碳形成碳酸, 然后水解成碳酸氢根离子和质子<sup>[30]</sup>。

固体电解质结构紧凑, 有持续的监控能力, 选择性高, 成本低, 因此, 使用固体电解质制备电化学二氧化碳传感器具有较好的应用前景<sup>[31]</sup>。但是, 其需要产生信号的能量, 工作温度通常需要 400 °C 以上, 环境因素 (如温度和湿度) 会影响传感器的性能, 特别是运用于金属氧化物传感器的情况下, 会产生交叉敏感反应, 故不适用于食品包装。

纳米 SnO<sub>2</sub> 晶体粉末暴露在二氧化碳中时, SnO<sub>2</sub> 厚膜传感器的阻力会降低, 这是因为 SnO<sub>2</sub> 是一种 *n* 型半导体, 而二氧化碳的性质类似于还原性气体, 因此这种厚膜可作为 CO<sub>2</sub> 的传感器。Wang D. 等人<sup>[32]</sup>提出, 在进行热处理时, 600 °C 是获得性能最好的 SnO<sub>2</sub> 传感器的加热温度, 虽然工作温度较高, 但此时的二氧化碳传感效率较佳。

pH 基电极传感器是一种低成本、灵活的二氧化碳传感器, 其可用于监测内装物农产品与食品的质量安全。这种基于柔性传感膜的高分子 pH 基电极传感器通过溶胶-凝胶法制得, 在制备过程中, 氧化铱 IrO<sub>x</sub> 和一对小型的 IrO<sub>x</sub>/AgCl 电极被安装在薄膜上, 电势产生的依据是柔性膜上的 pH 值<sup>[33]</sup>。pH 基电极传感器克服了传统玻璃类电极传感器的局限性, 如玻璃具有脆性、缺乏可变形性等局限。

在乳清分离蛋白 (whey protein isolate, WPI) 基二氧化碳指示剂中, 二氧化碳的产生主要是通过添加不同浓度的氯化钠来控制的。基于 WPI 的二氧化碳指示剂在由二氧化碳引起食品腐败和防止果蔬过度成熟等产品包装领域具有较大的应用潜力<sup>[34]</sup>。该指示剂改进了 Severinghaus 二氧化碳传

感器由于吸收二氧化碳导致 pH 值减少而产生电信号的缺陷。

卟啉是一种化学敏感材料, 已被应用于制造各种卟啉型聚合物膜气体指示剂<sup>[35]</sup>。一种  $\alpha$ -萘酚酞与相位转移剂 (十六烷基三甲基氢氧化铵) 在塑料薄膜基中可合成二氧化碳指示剂, 在气调包装中, 这种二氧化碳指示剂的敏感性在 4 °C 条件下能够持续 21 d<sup>[36]</sup>。而另一种可交叉反应的微流光电耦合传感器则可以有针对性地检测样品中的可溶性二氧化碳, 传感模块的微流设备包含大量的掺杂加酸显色染料 (铵阳离子) 的离子交换聚合物<sup>[37]</sup>。

Meng X. 等人<sup>[38]</sup>研制出一种不可逆的、加入了考马斯亮蓝染色剂 (brilliant blue, BB) 的壳聚糖基二氧化碳指示剂, 用于泡菜和米酒包装, 消费者和生产者可以通过该二氧化碳指示剂的可视颜色变化, 随时监控泡菜的成熟程度和米酒的发酵程度, 当二氧化碳浓度过高时, 指示剂颜色从浅蓝色变为深蓝色, 其颜色变化如图 5 所示。

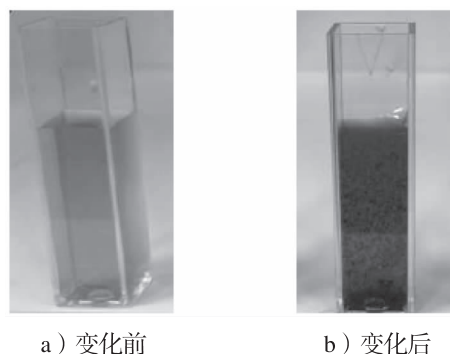


图5 壳聚糖基二氧化碳指示剂的颜色变化  
Fig. 5 Color change of the BB-incorporated chitosan based CO<sub>2</sub> indicator

## 4 研究展望

在食品运输、存储和供应流程中, 食品安全问题成为人们关注的焦点。气调包装指示剂在保证食品质量和安全方面发挥着重要作用。根据欧盟框架指令, 所有与食物接触的材料不得对人体健康有害, 不得影响所包装食品的感官性质, 因此, 采用比色法指示剂检测气调包装是食品包装的发展趋势。然而, 在指示剂的应用过程中, 存在着以下问题:

1) 指示剂中的有机或无机化合物可能会迁移到食物中, 造成食物污染。因此, 未来指示剂的研发将更多地利用天然、安全的材料, 或以水性油墨的形式打印到标签上等, 以避免指示剂与食品直接接触, 并且建立一个有效的毒理学评价体系。

2) 指示剂在检测过程中一定程度上会受到周围

环境的影响, 从而造成判断失误。可以通过建立更合适的动力学模型, 研发适合产品温度、浓度范围的指示剂。

3) 低成本是商业化应用的前提, 如何最大限度地降低指示剂的成本是未来指示剂研发需要重点考虑的问题。

为了更好地满足消费者对产品质量和安全的要求, 指示剂与气调包装的结合将成为未来货架商品包装的主要趋势。随着其他智能包装技术, 如时间-温度指示剂 (time-temperature indicator, TTI) 等热致变色材料技术<sup>[39]</sup>的发展, 这些智能包装技术如被引入气调包装中, 将实现同时监控包装内外环境的功能: 泄漏指示剂可检测气调包装是否破损, TTI 可记录包装外环境的温度和时间等因素的变化情况<sup>[40]</sup>。另外, 还可将指示剂标签和互联网技术相结合, 将产品的实时属性通过网络进行传输, 实现产品质量的实时监控, 以达到更好的产品监控效果。

#### 参考文献:

- [1] BOREK C. Antioxidant Health Effects of Aged Garlic Extract [J]. *Journal of Nutrition*, 2001, 131(3): 1010-1015.
- [2] 伍思良, 陈于陇, 徐玉娟, 等. 盒式气调包装下温度对薄膜透气性能的影响[J]. *包装学报*, 2013, 5(3): 63-68. WU Siliang, CHEN Yulong, XU Yujuan, et al. Effect of Temperature on Gas Permeability of Films Under Cassette Modified Atmosphere Packaging[J]. *Packaging Journal*, 2013, 5(3): 63-68.
- [3] 李 侠, 董宪兵, 张春晖, 等. 气调包装对冷却肉护色保鲜效果的研究[J]. *核农学报*, 2013, 27(2): 203-207. LI Xia, DONG Xianbing, ZHANG Chunhui, et al. Influence of Modified Atmosphere Packaging on Color Stabilization and Freshness Preservation of Chilled Meat[J]. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, 2013, 27(2): 203-207.
- [4] ZHANG Min, MENG Xiangyong, BHESH Bhandari, et al. Recent Application of Modified Atmosphere Packaging (MAP) in Fresh and Fresh-Cut Foods[J]. *Food Reviews International*, 2015, 31(2): 172-193.
- [5] MOHEBI Ehsan, MARQUEZ Leorey. Intelligent Packaging in Meat Industry: An Overview of Existing Solutions[J]. *Journal of Food Science and Technology-Mysore*, 2014, 52(7): 1-18.
- [6] MILLS A. International Symposium on Printing and Coating Technology[C]//Conference Proceedings. Swansea: [s. n.], 1998: 1-11.
- [7] EGGINS B R. *Chemical Sensors and Biosensors*[M]. Wiley: John Wiley & Sons Inc, 2002: 162-186.
- [8] WANG X D, WOLFBEIS O S. Fiber-Optic Chemical Sensors and Biosensors[J]. *Analytical Chemistry*, 2013, 85(2): 487-508.
- [9] PAPKOVSKY D B, SMIDDY M A, PAPKOVSKAIA N Y, et al. Nondestructive Measurement of Oxygen in Modified Atmosphere Packaged Hams Using a Phase-Fluorimetric Sensor System[J]. *Journal of Food Science*, 2002, 67(8): 3164-3169.
- [10] KOLLE C, GRUBER W, TRETTNAK W, et al. Fast Optochemical Sensor for Continuous Monitoring of Oxygen in Breath-Gas Analysis[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1997, 38(1/2/3): 141-149.
- [11] MILLS Andrew. Oxygen Indicators and Intelligent Inks for Packaging Food[J]. *Cheminform*, 2006, 37(11): 1003-1011.
- [12] MCNAMARA K P, LI Xueping, STULL A D, et al. Fiber-Optic Oxygen Sensor Based on the Fluorescence Quenching of Tris (5-Acrylamido,1,10 Phenanthroline) Ruthenium Chloride[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1998, 361(1/2): 73-83.
- [13] MILLS A, GRAHAM A, ROURKE C O, et al. A Novel, Titania Sol-Gel Derived Film for Luminescence-Based Oxygen Sensing[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 190(1): 907-912.
- [14] LAWRIE K, MILLS A, HAZAFY D. Simple Inkjet-Printed, UV-Activated Oxygen Indicator[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 176(6): 1154-1159.
- [15] MILLS A, HEPBURN J, HAZAFY D, et al. Photocatalytic Activity Indicator Inks for Probing a Wide Range of Surfaces[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2014, 290(1): 63-71.
- [16] MILLS A, HAZAFY D, LAWRIE K. Novel Photocatalyst-Based Colourimetric Indicator for Oxygen[J]. *Catalysis Today*, 2011, 161(1): 59-63.
- [17] MILLS A, LAWRIE K. Novel Photocatalyst-Based Colourimetric Indicator for Oxygen: Use of a Platinum Catalyst for Controlling Response Times[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2011, 157(2): 600-605.
- [18] OLLIS David, MILLS Andrew, LAWRIE Katherine. Kinetics of Methylene Blue (MB) Photocatalyzed Reduction and Dark regeneration in a Colorimetric Oxygen Sensor[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 184: 201-207.
- [19] ROBERTS L, LINES R, REDDY S, et al. Investigation of Polyviologens as Oxygen Indicators in Food Packaging [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2011, 152(1): 63-67.
- [20] VU C H T, WON K. Novel Water-Resistant UV-Activated Oxygen Indicator for Intelligent Food Packaging[J]. *Food Chemistry*, 2013, 140(1/2): 52-56.
- [21] SMOLANDER M, HURME E, AHVENAINEN R. Leak

- Indicators for Modified-Atmosphere Packages[J]. Trends in Food Science and Technology, 1997, 8(4) : 101-106.
- [22] JANG N Y, WON K. New Pressure-Activated Compartmented Oxygen Indicator for Intelligent Food Packaging[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2014, 49(2) : 650-654.
- [23] 胡云峰, 陈君然, 贺业鑫, 等. 食品包装用凝胶型二氧化碳指示标签研究 [J]. 包装学报, 2014, 6(2) : 27-33. HU Yunfeng, CHEN Junran, HE Yexin, et al. Study on Gel-Type Carbon Dioxide Indicator Label Used in Food Packaging [J]. Packaging Journal, 2014, 6(2) : 27-33.
- [24] MATTILA T, TAWAST J, AHVENAINEN R. New Possibilities for Quality Control of Aseptic Packages: Microbiological Spoilage and Seal Defect Detection Using Head-Space Indicators[J]. Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie, 1990(3) : 246-251.
- [25] MILLS A, LEPRE A, WILD L, et al. Breath-by-Breath Measurement of Carbon Dioxide Using a Plastic Film Optical Sensor[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 1997, 38 (1/2/3) : 419-425.
- [26] MARAZUELA M D, BONDI M C M, ORELLANA G. Enhanced Performance of a Fiber-Optic Luminescence CO<sub>2</sub> Sensor Using Carbonic Anhydrase[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 1995, 29(95) : 126-131.
- [27] MILLS A. Optical Sensors for Carbon Dioxide and Their Applications[C]//NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security. Netherlands: Springer, 2009 : 347-370.
- [28] Queen's University. Modified Metals Change Color in the Presence of Particular Gases[N/OL]. [2016-03-20]. <http://www.sciencedaily.com/releases/2011/07/110721131159.htm>.
- [29] LI H, SU X, BAI C, et al. Detection of Carbon Dioxide with a Novel HPTS/Nife-LDH Nanocomposite[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016, 225 : 109-114.
- [30] DIECKMANN M, BUCHHOLZ R. Apparatus for Measuring the Partial Pressure of Gases Dissolved in Liquids: 6003362[P]. 1999-12-21.
- [31] HONG H S, KIM J W, JUNG S J, et al. Thick Film Planar CO<sub>2</sub> Sensors Based on Na Beta-Alumina Solid Electrolyte[J]. Journal of Electroceramics, 2005, 15(2) : 151-157.
- [32] WANG D, CHEN Y, LIU Z, et al. CO<sub>2</sub>-Sensing Properties and Mechanism of Nano-SnO<sub>2</sub> Thick-Film Sensor [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016, 227 : 73-84.
- [33] HUANG W D, CAO H, DEB S, et al. A Flexible pH Sensor Based on the Iridium Oxide Sensing Film[J]. Sensors & Actuators A: Physical, 2011, 1691(1) : 1-11.
- [34] 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 Science & Biotechnology, 2013, 23(1) : 115-120.
- [35] LÜ Y, WU S, LI J. Porphyrinic Polymers for Gas Sensing : An Overview[J]. Current Organic Chemistry, 2014, 18(4): 475-488.
- [36] BORCHERT N B, KERRY J P, PAPKOVSKY D B. A CO<sub>2</sub> Sensor Based on Pt-Porphyrin Dye and FRET Scheme for Food Packaging Applications[J]. Sensors & Actuators B: Chemical, 2013, 176(1) : 157-165.
- [37] ZILBERMAN Y, AMERI S K, SONKUSALE S R. Microfluidic Optoelectronic Sensor Based on a Composite Halochromic Material for Dissolved Carbon Dioxide Detection[J]. Sensors & Actuators B: Chemical, 2014, 194 (4) : 404-409.
- [38] MENG X, LEE K, KANG T Y, et al. An Irreversible Ripeness Indicator to Monitor the CO<sub>2</sub> Concentration in the Headspace of Packaged Kimchi During Storage[J]. Food Science and Biotechnology, 2015, 24(1) : 91-97.
- [39] LÜ C, HU L, YANG Y, et al. Waterborne UV-Curable Polyurethane Acrylate/Silica Nanocomposites for Thermo-chromic Coatings[J]. Rsc Advances, 2015, 5(33): 25730-25737.
- [40] WANG S, LIU X, YANG M, et al. Review of Time Temperature Indicators as Quality Monitors in Food Packaging[J]. Packaging Technology and Science, 2015, 28 (10) : 839-867.

(责任编辑: 徐海燕)