

食品包装用比色型 CO₂ 指示油墨

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2019.04.003

王洪江 刘 露 唐培浩
程 琛 齐 倩 何晓琳
于婷婷

黑龙江八一农垦大学
食品学院
黑龙江 大庆 163319

摘 要: 为了方便直观地监测食品包装内部的 CO₂ 含量, 利用 CO₂ 敏感型指示剂即甲基红和溴百里酚蓝分别溶于体积分数为 50% 的乙醇溶液, 制得质量分数均为 0.1% 的甲基红-乙醇溶液和溴百里酚蓝-乙醇溶液, 并以甘油和甲基纤维素为主要成胶材料调制油墨, 并建立了“油墨颜色-pH 值-CO₂ 含量”模型, 最后以平菇为试验对象, 验证比色型 CO₂ 指示油墨的检测效果, 并将油墨与指示剂溶液的变色效果进行对比。试验结果表明: 在甲基红和溴百里酚蓝的质量比为 3:2, 甘油的体积分数为 4%, 甲基纤维素的质量分数为 1.72% 的条件下, 可制备比色型 CO₂ 指示油墨; 该油墨通过丝网印刷可直接印刷在塑料薄膜上, 且在不同体积分数的 CO₂ (0~100%) 下其颜色变化显著; 在平菇包装内, 比色型 CO₂ 指示油墨与指示剂溶液的变色效果吻合度较高, 且利用“油墨颜色-pH 值-CO₂ 含量”模型计算得到的结果与试验结果基本一致。可见, 本指示油墨能够在一定湿度条件下直观地指示包装内 CO₂ 含量。

关键词: 比色型 CO₂ 指示油墨; pH 值; 油墨颜色; CO₂ 含量

中图分类号: TS802.3

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2019)04-0016-08

引文格式: 王洪江, 刘 露, 唐培浩, 等. 食品包装用比色型 CO₂ 指示油墨[J]. 包装学报, 2019, 11(4): 16-23.

0 引言

气调包装(modified atmosphere packaging, MAP)的原理是在包装容器内填充一定的气体(如 O₂、CO₂ 和 N₂ 等), 破坏或改变微生物赖以生存繁殖的气体条件, 以延缓食品腐坏变质。气调包装技术用于果蔬保鲜时, 合理调节气体比例和控制温度是保证气调保鲜效果的关键和核心。气体比例不当会影响气调贮藏效果, 甚至引起果蔬气体伤害、缩短果蔬贮藏寿命。CO₂ 是气调包装常用的气体, 需严格监控包装内 CO₂ 含量。CO₂ 含量过高, 会溶于水果蔬菜中的水从而形成碳酸, 改变水果蔬菜的酸度和风味甚至

引起中毒; CO₂ 含量过低, 容易导致包装萎缩, 影响包装外形的美观^[1]。因此, 如何判断气调包装内 CO₂ 含量是否在安全合理的范围内成为研究热点。

智能包装是在包装中加入信息、电子、控制、传感等新技术, 使其具有通用的包装功能的同时, 具有某些特殊的功能, 如能感知、监控、记录以及调整商品所处环境的状态, 可将有关信息便捷、高效地传递给使用者, 且使用者可与之进行信息交流沟通, 并易于触发隐含或预制的功能需求^[2]。如 O₂ 指示剂监测包装可检测 O₂ 的含量变化, 即根据指示标签的颜色变化得到包装内食品所处环境的状态^[3]。与 O₂ 指示剂监测包装类似, CO₂ 的含量变化也可以通过指示

收稿日期: 2019-05-26

基金项目: 黑龙江八一农垦大学大学生创新创业训练计划基金资助项目(XC2018034)

作者简介: 王洪江(1980-), 男, 河南虞城人, 黑龙江八一农垦大学副教授, 博士, 主要从事食品活性包装和智能包装方面的教学与研究, E-mail: 6whj@163.com

卡或指示标签进行实时监控。Meng X. P. 等^[4]将 CO₂ 和 O₂ 传感器引入智能包装中, 可指示农产品和食品的质量和安。M. Yoo 等^[5]研制了一种基于染料的壳聚糖基 CO₂ 指示剂, 主要用于食品贮存过程中的质量监测。Chen H. Z. 等^[6]利用 pH 敏感材料制备了监测肉类新鲜度的指示标签。Huang S. Y. 等^[7]提出了基于琼脂和紫草根提取物的监测鱼新鲜度的比色标签。R. Kulchan 等^[8]研制了一种新型的比色指示剂, 其可用于监测酸败反应, 估算氧敏乳制品的货架期。A. Nopwinyuwong^[9]、胡云峰^[10-11]等利用 CO₂ 指示剂与成膜材料制备 CO₂ 指示标签, 该标签需放置于包装内, 给使用造成不便。相比指示标签, 指示油墨只需印刷在包装袋表面, 易于使用, 成本低。因此, 本课题组以甲基红与溴百里酚蓝的混合溶液为 CO₂ 指示剂, 甲基纤维素为成膜材料, 制备比色型 CO₂ 指示油墨, 以期智能包装中 CO₂ 指示标签研究提供参考。

1 试验

1.1 材料

平菇, 购于大庆市龙凤区北京华联超市, 外表无破损, 成熟度一致, 购买后当天带回实验室使用; 甲基红、溴百里酚蓝、丙三醇(质量分数不小于 99.0%), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 纤维素, 国药集团化学试剂有限公司; 无水乙醇, 分析纯, 质量分数不小于 99.7%, 沈阳市华东试剂厂; 氢氧化钠, 分析纯, 质量分数不小于 96%, 天津市大茂化学试剂厂; 乙酸, 分析纯, 质量分数不小于 99.5%, 哈尔滨试剂化工厂; 氯丁胶, 株洲世林聚合物有限公司。

1.2 仪器

电子天平, JA2003N 型, 上海菁海仪器有限公司生产; 医用数控超声波清洗器, KQ-500DE 型, 昆山市超声仪器有限公司生产; 数显恒温水浴锅, HH-2 型, 金坛市科兴仪器厂生产; 精密定时电动搅拌器, JJ-1 型, 金坛市荣华仪器制造有限公司生产; 双面加热塑料封口机, FMJ-450 型, 杭州佑天元包装机械制造有限公司生产; pH 计, FiveEasy Plus 系列 FE20 型, 梅特勒-托利多集团生产; O₂/CO₂ 顶空分析仪, OXYBABY M+i 型, 德国威特气体技术公司生产; 拉网机, TM-1500HM 型, 青岛恒恒泰印花设备厂生产; 微型空气压缩机, ZB-0.11/8 型, 上海日豹压缩机制造有限公司生产。

1.3 方法

1.3.1 制备指示油墨

将 0.18 g 甲基红与 0.12 g 溴百里酚蓝分别溶于体积分数为 50% 的乙醇溶液中, 制得质量分数均为 0.1% 的甲基红-乙醇溶液和溴百里酚蓝-乙醇溶液, 再配制甲基红和溴百里酚蓝的质量比为 3:2 的混合溶液, 添加体积分数为 4% 的甘油, 同时添加适量的氢氧化钠溶液(质量浓度约为 100 g/15 ml)以保持指示油墨 pH 值为 7; 将溶液加热至 70 °C, 再缓慢加入质量分数为 1.72% 的甲基纤维素(考虑指示油墨变色的灵敏度^[10]), 形成凝胶后, 磁力搅拌至自然冷却; 25 °C 下超声脱气泡 30 min 后, 将油墨倒入玻璃板上, 室温下静置 24 h, 去除油墨中多余的水分, 即得 CO₂ 指示油墨。

1.3.2 建立“油墨颜色-pH 值-CO₂ 含量”模型

建立指示油墨颜色与 pH 值之间的关系。首先, 利用 pH 计调配 8 组 pH 值分别为 7.00, 6.62, 5.84, 5.40, 5.07, 4.56, 4.10, 3.50 的乙酸溶液(序号依次为 1, 2, …, 8); 然后, 将指示油墨溶于等量的 8 组乙酸溶液中, 每组 10 ml, 静置 5 min, 观察溶液的颜色变化, 并用 vivo X21 手机拍照记录, 拍照距离为 5~15 cm, 焦距为 30 mm, 光圈为 F1.8, 曝光时间为 1/50 s; 最后, 用 Photoshop 软件提取所拍摄图像中乙酸溶液的颜色, 制作样品色卡, 即可得出指示油墨颜色与 pH 值之间的关系。

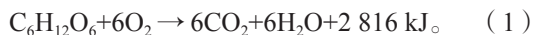
建立 CO₂ 含量与 pH 值之间的关系。在具塞玻璃广口瓶内放入装有 10 ml 纯水的透明玻璃气调小瓶, 将不同含量的 CO₂ 预混气体充入小瓶中, 待气体成分稳定后测定小瓶中碳酸溶液的 pH 值^[12-13], 即得 CO₂ 含量与 pH 值的关系。结合指示油墨在不同 pH 值的乙酸溶液中的颜色变化, 建立“油墨颜色-pH 值-CO₂ 含量”模型。

1.3.3 印刷油墨

承印物选用厚度为 0.02 mm 的聚丙烯薄膜, 采用丝网印刷方式将油墨印刷在承印物上。印刷前, 用透明胶带将丝网印版的四周密封, 只留下 4 cm² 的透墨区域供印刷使用。比色型 CO₂ 指示油墨透过丝网印版印刷到聚丙烯薄膜上, 待油墨干燥后使用。

1.3.4 验证试验

平菇是一种呼吸作用较强的可食用菌类。本次试验以平菇的有氧呼吸为主, 利用有机物(葡萄糖)与 O₂ 的反应, 以达到密封包装内水分充足且 CO₂ 含量不断变化的效果。有氧呼吸反应式^[14]如下:



验证试验准备了6组平行样, 每组平菇的质量均为45 g。先用双面加热塑料封口机将印有指示油墨的聚丙烯薄膜制成尺寸为150 mm × 180 mm的可用于包装的袋型, 再将平菇装入包装袋后密封放置在室温下, 使用气体分析仪每隔30 min测量6组平行样中的CO₂含量, 并拍照记录包装袋上比色型CO₂指示油墨的颜色变化, 最后利用Photoshop软件提取所拍摄图像中指示油墨的颜色, 与样品色卡对比, 观察颜色是否一致。

2 结果与分析

2.1 比色型CO₂指示油墨

当比色型CO₂指示油墨的pH值为7.00时, 呈现墨绿色, L*、a*、b*值分别为58, -11, 47, 指示油墨表面平滑、光泽, 有一定黏度, 印刷效果较好, 如图1所示。指示油墨对水和CO₂敏感, 遇水即溶, 在水分充足的条件下, 能随着CO₂含量的变化而显现不同的颜色, 故需密封保存。取印刷并干燥后的6组平行样, 利用螺旋测微器测量墨层厚度, 取其平均

值, 得墨层厚度为(0.009 ± 0.002) mm。

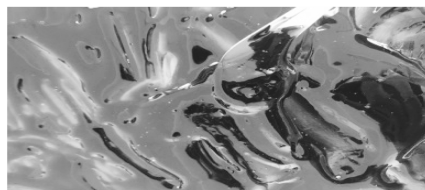


图1 CO₂指示油墨

Fig. 1 CO₂ indicating ink



彩图

2.2 “油墨颜色-pH值-CO₂含量”模型

2.2.1 “油墨颜色-pH值”模型

甲基红和溴百里酚蓝均为指示效果明显的酸碱指示剂, 因而在pH值为3.50~7.00之间, 比色型CO₂指示油墨的颜色会产生一系列变化。将指示油墨分别溶于8组不同的酸性溶液中, 得到8组变化明显的指示溶液样品, 如表1所示。Lab色彩模型是由亮度(L*)和与色彩有关的a*、b*三个要素组成。其中, a*表示从洋红色至绿色的范围, b*表示从黄色至蓝色的范围^[15]。从表1可知, 随着pH值的减小, 指示溶液的颜色由绿变黄再变红, a*不断增大, b*先增大后减小, L*先增大再减小, 随后又增大再减小, 可见相邻色块肉眼即可区分。

表1 pH值为3.50~7.00之间指示溶液的颜色变化表

Table 1 The color change of indicating solution within 3.5~7.0 pH value



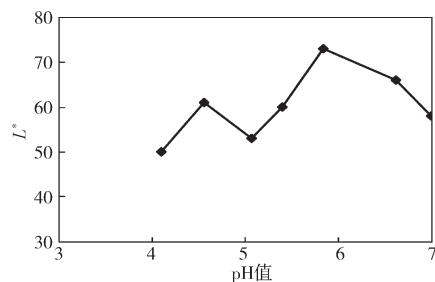
彩图

序号	1	2	3	4	5	6	7	8
pH值	7.00	6.62	5.84	5.40	5.07	4.56	4.10	3.50
实拍图像								
L*	58	66	73	60	53	61	50	39
a*	-11	5	17	26	40	59	70	61
b*	47	52	61	47	45	36	21	38
样品颜色								

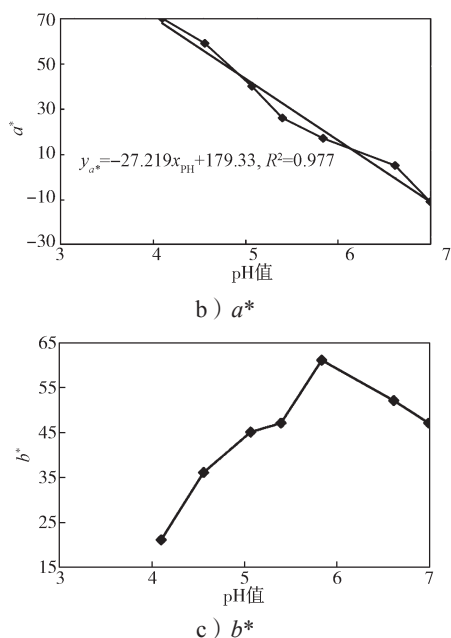
图2为pH值为4.10~7.00之间L*、a*、b*与pH值之间的关系曲线图。从图2可知, 随着pH值不断增大, a*不断变小。a*与pH值的相关性数值模型为

$$y_{a^*} = -27.219x_{pH} + 179.33 \quad (2)$$

相近颜色用肉眼不容易分辨, 但可以用色差ΔE_{ab}^{*}的变化等级来区分。ΔE_{ab}^{*}的变化等级^[15]如表2所示。



a) L*

图2 L^* 、 a^* 、 b^* 与 pH 值的关系曲线图Fig. 2 The relationship between L^* , a^* , b^* and pH value表2 ΔE_{ab}^* 的变化等级表Table 2 The change levels of ΔE_{ab}^*

变化等级	ΔE_{ab}^*
级微	<0.5
轻微	0.5~1.5
可辨	>1.5~5.0
明显	>5.0~6.0
显著	>6.0~12.0
极显著	>12.0

色差公式如下:

$$\Delta E_{ab}^* = (\Delta a^{*2} + \Delta b^{*2} + \Delta L^{*2})^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

通过式(3)计算得到: $\Delta E_{12}^* = 18.57$, $\Delta E_{23}^* = 16.55$, $\Delta E_{34}^* = 21.12$, $\Delta E_{45}^* = 19.21$, $\Delta E_{56}^* = 22.49$, $\Delta E_{67}^* = 23.04$, $\Delta E_{78}^* = 23.04$ 。

可见, 上述 ΔE_{ab}^* 均大于 12, 即相邻色块的色差极显著。故本课题组所制备的比色型 CO₂ 指示油墨能较准确地指示溶液的 pH 值变化^[14]。

2.2.2 “pH 值 -CO₂ 含量”模型

不同含量的 CO₂ 溶于水后可以得到不同 pH 值的碳酸溶液。胡云峰等^[16] 得出了 CO₂ 含量与 pH 值的比色型对应关系, 如表 3 所示。从表可以看出, 随着 CO₂ 含量不断提高, 碳酸溶液的 pH 值不断下降; 当 CO₂ 的体积分数为 100% 时, 碳酸溶液的 pH 值下降至 4.05。

表3 25 °C 时 CO₂ 含量对应碳酸溶液的 pH 值表Table 3 CO₂ concentrations responding to different pH values in carbonic acid solution

CO ₂ 体积分数 / %	碳酸溶液 pH 值	CO ₂ 体积分数 / %	碳酸溶液 pH 值
0	7.08	50.5	5.17
2.7	7.06	54.5	5.07
4.3	7.02	58.0	4.96
5.3	7.00	61.1	4.89
6.5	6.97	63.4	4.79
7.0	6.76	66.3	4.65
9.2	6.74	70.6	4.56
11.9	6.62	72.2	4.52
15.6	6.35	75.5	4.46
19.1	6.26	78.7	4.35
21.9	6.06	80.2	4.29
26.0	5.84	83.0	4.24
29.7	5.78	86.6	4.19
32.7	5.64	88.3	4.16
36.4	5.51	90.7	4.12
40.3	5.40	93.3	4.10
42.2	5.35	100	4.05
46.8	5.26		

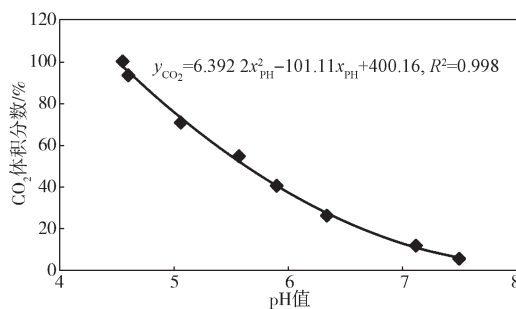
根据表 3 可得 “pH 值 -CO₂ 含量” 的关系曲线图。

“pH 值 -CO₂ 含量” 的相关性数值模型为

$$y_{CO_2} = 6.392 2x_{pH}^2 - 101.11x_{pH} + 400.16 \quad (4)$$

式(2)与式(4)结合, 得 “ a^* -CO₂ 含量” 的相关性数值模型为

$$y_{CO_2} = 0.008 6x_{a^*}^2 + 0.6202x_{a^*} + 11.473 \quad (5)$$

图3 “pH 值 -CO₂ 含量” 的关系曲线图Fig. 3 The correlation between “pH value -CO₂ concentration”

2.2.3 “油墨颜色 -CO₂ 含量”模型

比色型 CO₂ 指示油墨能在不同 pH 值的环境中产生非常明显的颜色变化。根据 2.2.1 节中 pH 值与指示油墨的颜色变化关系及 2.2.2 节中 pH 值与 CO₂ 含量的关系, 得出指示油墨的颜色变化与 CO₂ 含量的对应关系, 如表 4 所示。由表 4 可知, 随着 CO₂ 含量增大, pH 值减小, 指示油墨颜色由绿变黄再变为粉红色。

表 4 指示油墨的颜色变化与 CO₂ 含量的对应关系表

Table 4 The correlation between ink color change and CO₂ concentration



彩图

序号	1	2	3	4	5	6	7
指示油墨颜色							
pH 值	7.00	6.62	5.84	5.40	5.07	4.56	4.10
L*	58	66	73	60	53	61	50
a*	-11	5	17	26	40	59	70
b*	47	52	61	47	45	36	21
CO ₂ 体积分数 /%	5.3	11.9	26.0	40.3	54.5	70.6	93.3

图 4 为 CO₂ 含量与 L*、a*、b* 之间的关系图。从图可以看出，a* 随着 CO₂ 含量的增加呈线性增长，这为分析 CO₂ 含量提供了参考。

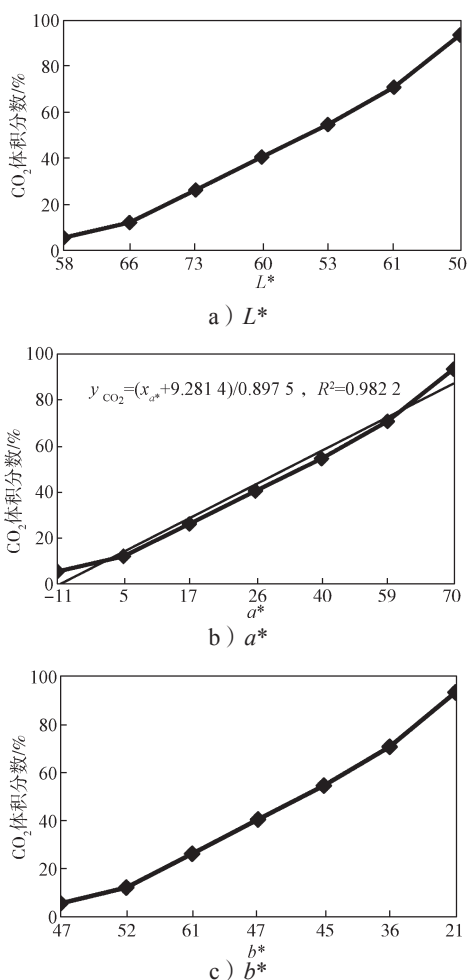


图 4 CO₂ 含量与 L*、a*、b* 之间的关系图

Fig. 4 The correlation between CO₂ concentration and L*, a*, b*

CO₂ 含量与 a* 之间的数值关系模型为

$$y_{CO_2} = (x_{a^*} + 9.2814) / 0.8975. \quad (6)$$

2.3 模型验证

2.3.1 实测平菇包装内 CO₂ 的含量变化

室温条件下，本课题组测量了平菇包装内 CO₂ 的含量变化，如图 5 所示。从图可以看出，随着贮藏时间的延长，包装内 O₂ 含量逐渐降低，CO₂ 含量逐渐增加，由初始的 0.20% 不断增加至 13.20%，远远超过了平菇可接受的 CO₂ 含量上限^[17, 18]。

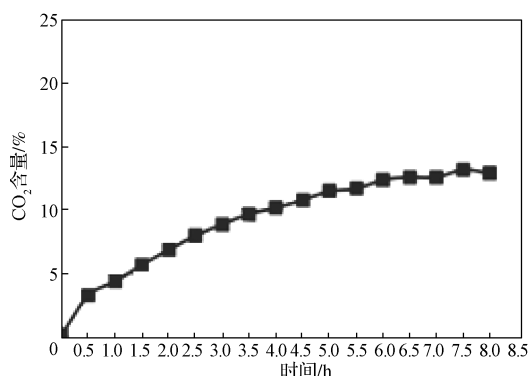


图 5 实测平菇包装内 CO₂ 的含量变化图

Fig. 5 The change of CO₂ concentration observed in oyster mushroom packaging

2.3.2 实测平菇包装内指示油墨的颜色变化

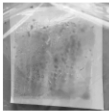
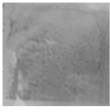
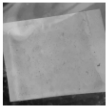



比色型 CO₂ 指示油墨是通过吸收外界 CO₂ 和水分以达到显色的目的。指示油墨对湿度的要求很高，干燥环境下油墨灵敏度低，变色时间长。平菇的蒸腾作用和呼吸作用能为指示油墨的变色提供水分和 CO₂。在水分充足的情况下，空气中的 CO₂ 溶于水形成碳酸，CO₂ 的含量不同则形成的碳酸溶液的 pH 值也不同。指示油墨在不同 pH 值条件下能显出不同的颜色，肉眼即可分辨，因而可借此来间接监测 MAP 包装内 CO₂ 含量变化情况。在验证试验中，记录各阶段 CO₂ 含量所对应的指示油墨颜色及其对应的 L*、a*、b*，记录数据如表 5 所示。从表可以看出，随着 CO₂ 含量的增加，油墨颜色由绿变黄，a* 不断

增大。

根据表 2 及式 (3), 可得 $\Delta E_{12}^* = 15.75 > 12$, $\Delta E_{23}^* = 15.13 > 12$ 。故实测中 CO₂ 体积分数分别为 5.7%, 8.9%, 11.7% 时, 指示油墨的颜色变化色差极显著, 指示油墨可以起到监测包装内 CO₂ 含量变化的作用。

表 5 平菇包装内指示油墨的颜色变化及其对应的 L^* 、 a^* 、 b^*

Table 5 The color change of indicating ink in oyster mushroom packaging and corresponding L^* 、 a^* 、 b^*





CO ₂ 体积分数 /%	5.7	8.9	11.7
pH 值	7.00	6.74	6.62
实拍图像			
油墨颜色			
L^*	60	58	65
a^*	-12	0	6
b^*	48	38	50

2.3.3 对比指示油墨与指示溶液显色效果

指示溶液与指示油墨的颜色变化及其对应的 L^* 、 a^* 、 b^* 如表 6 所示。

表 6 指示溶液与指示油墨颜色对比表

Table 6 The color-change comparison between indicating solution and ink

参数	指示溶液		指示油墨	
	1 组	2 组	1 组	2 组
CO ₂ 体积分数 /%	5.3	11.9	5.7	11.7
pH 值	7.00	6.62	7.00	6.62
油墨颜色				
L^*	58	66	60	65
a^*	-11	5	-12	6
b^*	47	52	48	50

根据式 (3), 可得:

1) 当指示溶液中 CO₂ 体积分数为 5.3%, 指示油墨周围的 CO₂ 体积分数为 5.7% 时, 指示油墨和指示溶液之间的色差为 $\Delta E^* = 2.45 < 5$;

2) 当指示溶液中 CO₂ 体积分数为 11.7%, 指示油墨周围的 CO₂ 体积分数为 11.9% 时, 指示油墨和指示溶液之间的色差为 $\Delta E^* = 2.45 < 5$ 。

依据表 2 色差等级变化可知, 指示油墨的显色情

况与指示溶液的颜色变化相近, 对比后色差较小, 故可以利用比色型 CO₂ 指示油墨的颜色变化来间接指示 CO₂ 含量。

将 a^* 为 -12 和 6 分别代入式 (5) 和式 (6) 中, 求 CO₂ 体积分数, 即:

式 (5) 中, 当 $x_{a^*} = -12$ 时, $y_{CO_2} = 5.27$; 当 $x_{a^*} = 6$ 时, $y_{CO_2} = 15.50$ 。

式 (6) 中, 当 $x_{a^*} = -12$ 时, $y_{CO_2} = -3.03$; 当 $x_{a^*} = 6$ 时, $y_{CO_2} = 17.03$ 。

式 (5) 和式 (6) 的计算结果与实测结果相差较小, 故选择式 (5) 为 “ a^* -CO₂ 含量” 的相关性数值模型。

3 结语

本课题组以甲基红和溴百里酚蓝为指示剂, 甲基纤维素和甘油为主要成膜材料制备比色型 CO₂ 指示油墨, 并推算出 “ a^* -CO₂ 含量” 的相关性模型, 即 $y_{CO_2} = 0.008 6x_{a^*}^2 + 0.620 2x_{a^*} + 11.473$ 。试验结果表明, 比色型 CO₂ 指示油墨在各个梯度 pH 值的酸性溶液中有非常明显的颜色变化, 肉眼可分辨, 且灵敏度高, 1 s 即可显色; 比色型 CO₂ 指示油墨在水分充足的条件下, 能够随着环境中 CO₂ 含量的变化而持续变色。因此, 本指示油墨可应用于监控 MAP 包装内 CO₂ 的含量变化。

本研究中, 比色型 CO₂ 指示油墨存在一些缺陷。

1) 比色型 CO₂ 指示油墨存在气泡不易去除、指示准确性不高、生产成本低, 以及易接触食物, 造成食物污染等问题。解决上述问题, 需进一步优化比色型 CO₂ 指示油墨的制备工艺和技术。2) 比色型 CO₂ 指示油墨在食品包装中的应用有一定的局限性。因为指示剂只对 pH 值的变化敏感, 并不是直接对 CO₂ 敏感。当食品中释放其他酸性气体 (如 SO₂) 或碱性气体 (如 NH₃) 时, 指示油墨也可能会因为 pH 值的变化发生颜色改变, 从而干扰 CO₂ 的指示效果和精度。因此, 此类指示油墨更适合在保存过程中不产生 SO₂ 和碱性气体的食品包装中。未来, 比色型 CO₂ 指示油墨可用于监控因微生物生长繁殖而产生的 CO₂, 进而间接指示食品的新鲜度。

参考文献:

- [1] 丁 华, 王建清, 王玉峰, 等. 论果蔬保鲜中的气调包装技术 [J]. 湖南工业大学学报, 2016, 30(2): 90-

96.
DING Hua, WANG Jianqing, WANG Yufeng, et al. Review of Modified Atmosphere Packaging Technology in the Preservation of Fruits and Vegetables[J]. Journal of Hunan University of Technology, 2016, 30(2): 90-96.
- [2] 陈克复, 陈广学. 智能包装: 发展现状、关键技术及应用前景 [J]. 包装学报, 2019, 11(1): 1-17.
CHEN Kefu, CHEN Guangxue. Intelligent Packaging: Development Status, Key Technologies and Application Prospects[J]. Packaging Journal, 2019, 11(1): 1-17.
- [3] 许文才, 付亚波, 李东立, 等. 食品活性包装与智能标签的研究及应用进展 [J]. 包装工程, 2015, 36(5): 1-10.
XU Wencai, FU Yabo, LI Dongli, et al. Research and Application Progress of Food Active Packaging and Smart Labels[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(5): 1-10.
- [4] MENG X P, KIM S, PULIGUNDLA P, et al. Carbon Dioxide and Oxygen Gas Sensors-possible Application for Monitoring Quality, Freshness, and Safety of Agricultural and Food Products with Emphasis on Importance of Analytical Signals and Their Transformation[J]. Journal of the Korean Society for Applied Biological Chemistry, 2014, 57(6): 723-733.
- [5] YOO M, HAN S J, WEE J H. Carbon Dioxide Capture Capacity of Sodium Hydroxide Aqueous Solution[J]. Journal of Environmental Management, 2013, 114: 512-519.
- [6] CHEN H Z, ZHANG M, BHANDARI B, et al. Development of a Novel Colorimetric Food Package Label for Monitoring Lean Pork Freshness[J]. Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie: Food Science and Technology, 2019, 99: 43-49.
- [7] HUANG S Y, XIONG Y B, ZOU Y, et al. A Novel Colorimetric Indicator Based on Agar Incorporated with Arnebia Euchroma Root Extracts for Monitoring fish Freshness[J]. Food Hydrocolloids, 2018. doi: 10.1016/j.foodhyd.2018.12.009.
- [8] KULCHAN R, BOONSUPTHIP W, JINKARN T, et al. Developing a Novel Colorimetric Indicator for Monitoring Rancidity Reaction and Estimating the Accelerated Shelf Life of Oxygen-Sensitive Dairy Products[J]. International Food Research Journal, 2016, 23(3): 1092-1099.
- [9] 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.
- [10] 胡云峰, 陈君然, 贺业鑫, 等. 食品用 CO₂ 敏感型指示卡研究 [J]. 中国粮油学报, 2015, 30(4): 125-129.
HU Yunfeng, CHEN Junran, HE Yexin, et al. Development of CO₂-Sensitive Indicator Card for Packaging Food[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2015, 30(4): 125-129.
- [11] 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.
- [12] FERNÁNDEZ-SÁNCHEZ J F, CANNAS R, SPICHIGER S, et al. Optical CO₂-Sensing Layers for Clinical Application Based on pH-Sensitive Indicators Incorporated into Nanoscopic Metal-Oxide Supports[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2007, 128(1): 145-153.
- [13] 丁 靖, 熊 焰, 虞大红. CO₂ 在离子液体中溶解度的实验测定与模型化方法 [J]. 化工进展, 2012, 31(4): 732-741.
DING Jing, XIONG Yan, YU Dahong. Solubility of CO₂ in Ionic Liquids: Measuring and Modeling Methods[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2012, 31(4): 732-741.
- [14] 曹冬洁. 多环境因子驱动下双孢蘑菇呼吸速率模型及贮藏品质模型研究 [D]. 淄博: 山东理工大学, 2016.
CAO Dongjie. Respiration Rate Model and Storage Quality Model of Agaricus Bisporus Based on Multiple Environmental Factors Driving[D]. Zibo: Shandong University of Technology, 2016.
- [15] 何能斌, 杜云海. 基于 Lab 颜色空间的彩色等差线骨架线的提取 [J]. 河南科学, 2008, 26(11): 1324-1326.
HE Nengbin, DU Yunhai. Extraction Method of Isochromatic's Skeleton Based on Lab Color Space[J]. Henan Science, 2008, 26(11): 1324-1326.
- [16] 胡云峰, 陈君然, 贺业鑫, 等. 食品包装内二氧化碳含量指示剂研究 [J]. 包装工程, 2014, 35(11): 6-12.
HU Yunfeng, CHEN Junran, HE Yexin, et al. Carbon Dioxide Indicator Used in Food Packaging[J]. Packaging Engineering, 2014, 35(11): 6-12.
- [17] PARENTELLI C, ARES G, CORONA M, et al. Sensory and Microbiological Quality of Shiitake Mushrooms in Modified-atmosphere Packages[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2007, 87(9):

1645-1652.

- [18] 王洪江, 宋雪健, 孟令伟, 等. 食品包装用 CO₂ 吸收衬垫的制备及吸收动力学研究 [J]. 包装与食品机械, 2018, 36(1): 1-4.

WANG Hongjiang, SONG Xuejian, MENG Lingwei,

et al. Preparation and Sorption Kinetics of CO₂ Absorption Pad for Food Packaging[J]. Packaging and Food Machinery, 2018, 36(1): 1-4.

(责任编辑: 邓 彬)

Colorimetric CO₂ Indicating Ink for Food Packaging

WANG Hongjiang, LIU Lu, TANG Peihao, CHENG Chen, QI Qian, HE Xiaolin, YU Tingting

(Food College, Heilongjiang Bayi Agricultural University, Daqing Heilongjiang 163319, China)

Abstract: To visually monitor the CO₂ concentration in food packaging, CO₂ sensitive indicators (Methyl Red and Bromothymol Blue) were prepared by dissolving Methyl Red and Bromothymol Blue with concentration of 0.1% (w/w) in ethanol solution (50%, v/v). Glycerin and methyl cellulose were the main binder materials for preparing ink. The “Ink color-pH-CO₂” correlation model was established. The detection effect of CO₂ indicating ink was verified by storing oyster mushroom in a package, while the discoloration effects of ink and indicating solution were compared. The results showed that a water-based CO₂ indicating ink was prepared with a mass ratio of 3:2 of Methyl Red and Bromothymol Blue, an added glycerin volume ratio of 4 % (v/v), and a methyl cellulose addition of 1.72 % (w/w). It was verified that the ink could be printed directly on the plastic film as per screen printing. With different CO₂ concentrations (0 ~ 100 %), the color of indicating ink changed markedly. The color respond of indicating ink in oyster mushroom package was consistent with the color change of the indicating solution. The results calculated by established “Ink color-pH-CO₂” correlation model were basically in conformity with the experimental ones. It was concluded that under certain condition of humidity, the indicating ink could visually display the concentration of CO₂ in the package.

Keywords: colorimetric CO₂ indicating ink; pH value; ink color; CO₂ concentration