

农产品保鲜与食品包装

天然高分子基 pH 响应智能包装在食品领域应用研究进展

李乐苹, 杨慧杰, 李超, 赵伟光, 杜健*, 王海松*

(大连工业大学 轻工与化学工程学院, 辽宁 大连 116034)

摘要: **目的** 综述近年来天然高分子基 pH 响应智能包装材料的研究进展, 分析提高色素稳定性、灵敏性和准确性的方法, 为 pH 响应的智能指示包装进一步发展提供科学的理论基础。**方法** 介绍 pH 响应智能包装的实现途径及变色机理, 通过对已有研究的现状和结果进行分析, 重点总结提高 pH 指示剂稳定性、灵敏性、准确性的方法, 讨论天然多糖、蛋白质及脂质作为基质在 pH 响应智能包装材料中的最新应用进展, 对 pH 响应天然高分子基智能包装材料目前存在的问题及未来的发展趋势进行分析。**结论** 包括多糖、蛋白质、脂质及其组合在内的天然高分子材料已经在食品保鲜及指示薄膜和涂层方面得到了广泛应用。目前研究的总体目标是提高 pH 响应包装材料的安全性和质量, 降低成本和对环境的负面影响, 实现智能包装的工业化生产。

关键词: pH 响应; 智能包装; 多糖基; 蛋白质基; 脂基

中图分类号: TB484

文献标志码: A

文章编号: 1001-3563(2024)19-0179-11

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2024.19.018

Research Progress of Natural Polymer Based pH-responsive Intelligent Packaging Materials

LI Leping, YANG Huijie, LI Chao, ZHAO Weiguang, DU Jian*, WANG Haisong*

(College of Light Industry and Chemical Engineering, Dalian Polytechnic University, Liaoning Dalian 116034, China)

ABSTRACT: The work aims to review the research progress made in the field of natural polymer based pH-responsive intelligent packaging materials in recent years and analyze the methods to improve the stability, sensitivity and accuracy of the pigments, so as to provide a scientific theoretical basis for the further development of pH-responsive intelligent indicator packaging. The realization way and discoloration mechanism of pH-responsive intelligent packaging were introduced. Through the analysis on the status and results of existing research, the methods to improve the stability, sensitivity and accuracy of pH indicator were summarized, and the latest application progress of natural polysaccharides, proteins and lipids as matrix in pH-responsive intelligent packaging materials was discussed to analyze the existing problems and future development trend of natural polymer based pH-responsive intelligent indicator packaging. Natural polymeric materials, including polysaccharides, proteins, lipids and their combinations, have been extensively employed in the field of food preservation and indication films and coatings. The overarching objective of the current research is to enhance the safety and quality of pH-responsive packaging materials, reduce the associated costs and negative environmental impact, and facilitate the industrial production of intelligent packaging.

KEY WORDS: pH-responsive; intelligent packaging; polysaccharide-based; protein-based; lipid-based

收稿日期: 2024-07-01

基金项目: 国家重点研发计划 (2022YFD2100105); 国家自然科学基金 (22208038); 辽宁省属本科高校基本科研业务费专项资金 (LJBKY2024055)

*通信作者

传统的包装可以保护食品免受外界环境的影响，降低微生物、紫外线及空气中水分的侵扰^[1]。传统的食品包装多使用合成塑料，合成塑料难以降解，会造成巨大的环境压力^[2]。在这种情况下，可生物降解的包装材料走进了人们的视野。

一般来说，能够跟踪食品状况并提供食品质量信息的包装系统被称为智能包装。智能包装材料除了具有传统包装对外界环境的阻隔性能外，还具有传感、记录、检测及抑菌^[3]等功能。智能包装材料可以在生产、运输、销售和购买过程中对食品质量进行可视化监控，具有显著优势。生物可降解智能包装材料的基底有多种生物材料，主要分为多糖、蛋白质和脂类。

在众多智能包装系统中，pH 响应食品包装可以对食物腐败或外部环境变化引起的 pH 变化表现出明显的颜色变化，从而实时监测食物的新鲜度和腐败程度^[4]。本文重点介绍 pH 响应智能包装的实现途径及变色机理，总结提高 pH 指示剂稳定性、灵敏性及准确性的方法，介绍将天然多糖、蛋白质和脂类作为基质制备 pH 响应智能包装材料及其应用，对 pH 响应天然高分子基智能包装材料目前存在的问题及未来的发展趋势进行讨论。

1 pH 响应智能包装实现途径

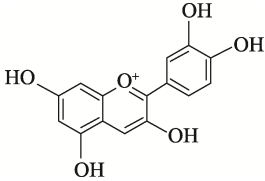
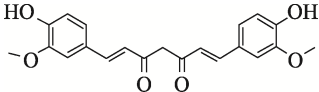
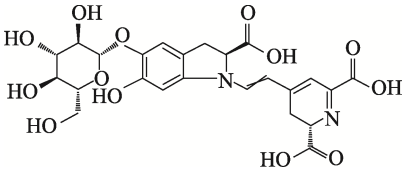
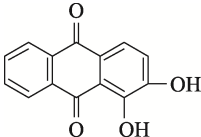
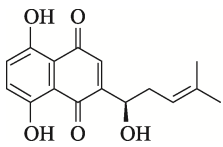
1.1 天然 pH 响应色素材料

天然色素可分为植物源色素、动物源色素、微生物源色素和矿物源色素四大类。在这些天然色素中，天然植物源色素具有许多优点，通常被用作开发 pH 响应包装材料的指示剂。此外，天然植物源色素作为 pH 响应包装材料的指示剂，具有营养价值和保健功能，可以提高受保护食品的感官性能。此外，天然植物源色素从无污染的自然来源获得，因此安全无毒的天然植物源色素是制备食品 pH 响应包装的重要原料。一些天然植物源色素的来源及化学结构如表 1 所示。

1.2 天然色素显色机理

花青素在 1~3 的 pH 范围内主要以类黄酮阳离子的形式存在，其颜色以红色为主；在 4~5 的 pH 范围内，类黄酮阳离子中的羟基去质子化，产生甲醇假碱，其颜色由红色变为粉红色；在 6~8 的 pH 范围内，甲醇假碱的结构转变为醌类碱和阴离子醌类碱，其颜色变为紫色；当 pH 高于 9 时，得到带开环的查耳酮，其颜色变为黄色。查耳酮的性质不稳定，会进一步转

表 1 天然植物源色素的分类
Tab.1 Classification of the source of natural plant pigment

种类	化学结构	来源	颜色
花青素			蓝紫色
姜黄素			橙黄色
甜菜素			红色
茜素			红色、紫红色
紫草素			紫红色

化为酚醛和酚酸, 因此花青素在酸性环境中比在碱性和中性环境中更加稳定^[5]。

姜黄素在酸性和中性环境中的颜色是黄色的, 因为它的分子构象以酮为主。在碱性环境下, 由于酚羟基与羟基离子反应, 生成了苯氧阴离子, 姜黄素的分子构象转变为烯醇形式, 导致其颜色发生改变^[6]。

甜菜素由甜菜酰胺酸衍生而来。甜菜青素与甜菜黄素的比列决定了甜菜素在不同 pH 环境下的颜色。甜菜素在酸性和中性环境下呈红色, 这是由于稳定性甜菜青素的含量较高。在碱性环境下甜菜素的颜色呈黄色, 这

是因为甜菜青素降解为甜菜黄素^[7]。

茜素是一种从茜素科植物根部提取的蒽醌类化合物。随着 pH 的增大, 茜素中的 2 个羟基去质子化, 依次转化为单阴离子和二阴离子形式, 同时其颜色从黄色变为红色、紫色^[8]。

紫草素在酸性和中性环境中以红色为主, 在弱碱性和强碱性环境中分别变为紫红色和蓝紫色。紫草素比花青素和甜菜素更稳定, 在智能指示包装的开发方面具有很大的潜力^[8]。天然色素在不同的 pH 下会显示出不同的颜色 (图 1), 这是智能指示包装能够指示肉类新鲜度的原理。

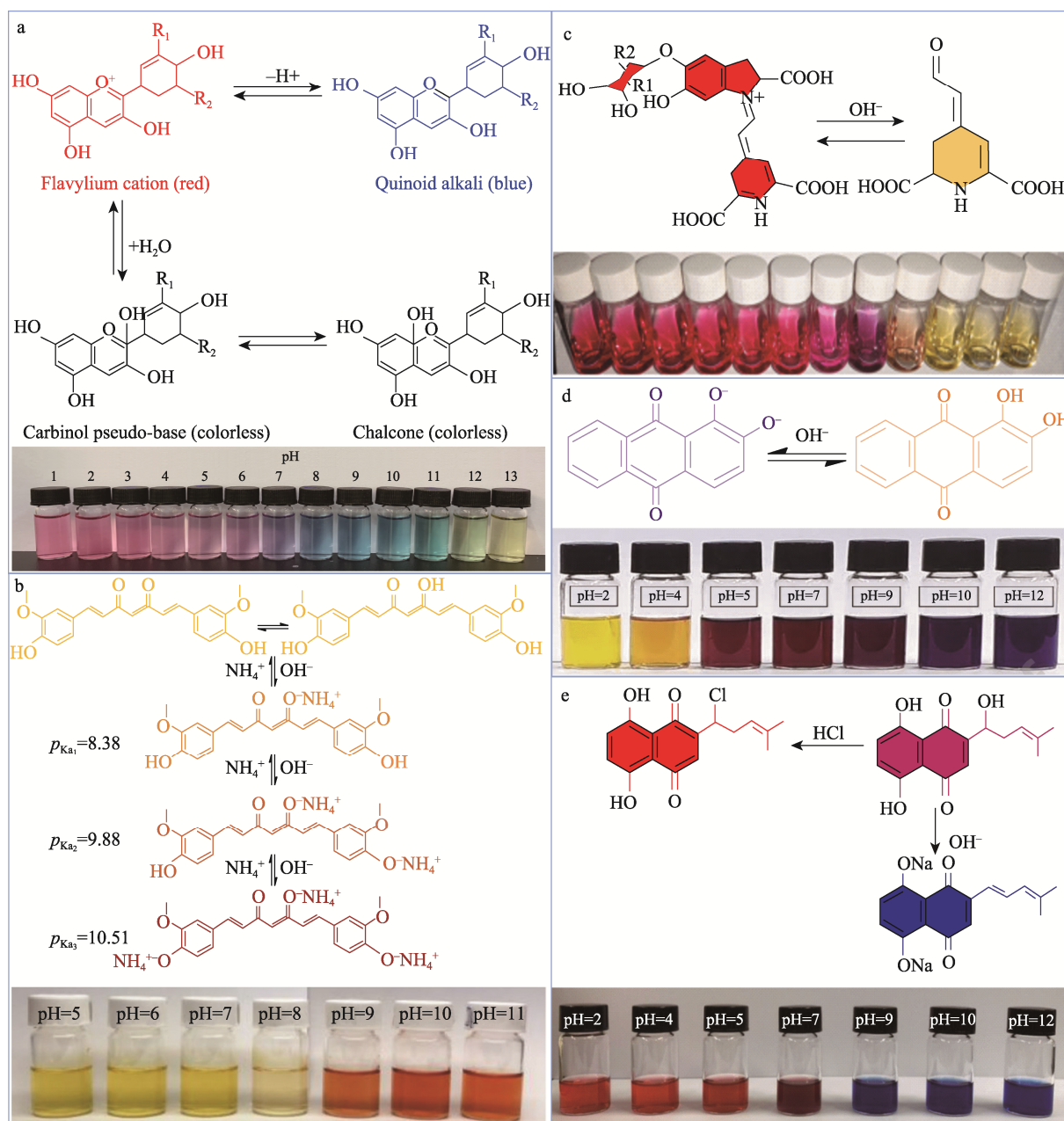


图 1 不同 pH 值下花青素 (a)^[5]、姜黄素 (b)^[6]、甜菜素 (c)^[7]、茜素 (d)^[8]和紫草素 (e)^[9]的分子结构和颜色响应性

Fig.1 Molecular structure and color responsiveness of anthocyanins (a)^[5], curcumin (b)^[6], betalains (c)^[7], alizarin (d)^[8], and shikonin (e)^[9] at different pH values

1.3 合成 pH 响应色素

与天然色素相比,合成色素具有合成简单、稳定性好和 pH 响应性高等优点。常用的合成色素有溴百里酚蓝、溴甲酚绿、溴甲酚紫、甲基红、甲基橙和中性红。有研究表明,通过在海藻酸盐和钙离子中添加多种化学染料制备的复合膜在氨气环境下使用会发生肉眼可见的颜色变化,具体变化情况如图 2a 所示^[10]。Wang 等^[11]报告了一种由溴百里酚蓝和丝素蛋白甲基丙烯酰制成的 pH 响应比色微针贴片,用于检测三文鱼的腐败程度。实现过程如图 2b 所示,制备的微针贴片的针尖可以穿透食品保鲜膜,插入鱼体内,直接提取组织液,并将提取液输送到背衬层进行显色。如图 2c 所示,基于皂角多糖胶的羟基与甘油之间存在氢键相互作用,加入复合染料(甲基橙、甲基红和溴甲酚绿)作为响应剂,制备了新型可降解半乳甘露聚糖

复合膜。在模拟的酸性和碱性条件下,薄膜表现出显著的 pH 响应行为^[12]。除了上述染料之外,Khanjanzadeh 等^[13]在氧化纤维素纳米纤维丝和聚丙烯酸上加入中性红,共价固定在聚乙烯醇基质上,开发出比色指示膜。从图 2d 可以看出,指示膜表现出对氨气的颜色响应。合成色素具有稳定性和高显色强度,已被用于制作 pH 敏感指示包装,然而合成色素具有潜在的致癌性、毒性和环境危害等副作用,限制了其大规模应用。

1.4 合成色素显色机理

溴百里酚蓝分子结构中含有 1 个酚基和 1 个酚酮结构。在酸性条件下,酚基与酚酮结构之间的氢键形成,使得分子保持非离子状态,呈现红色或黄色。在碱性条件下,氢键断裂,使得分子离子化,表现出蓝色或绿色^[14]。

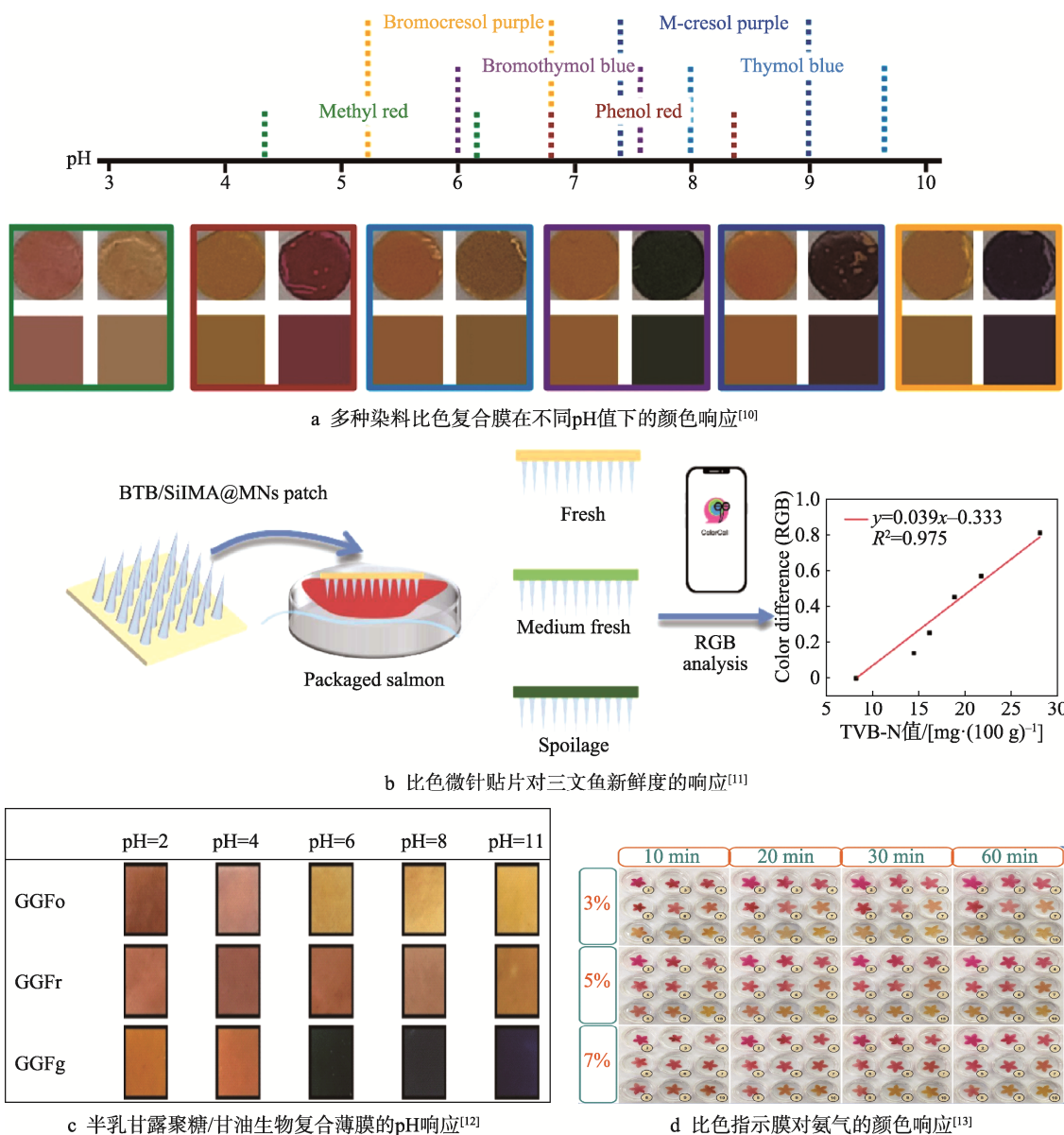


图2 合成色素的颜色响应性
Fig.2 Color responsiveness of synthetic pigments

溴甲酚绿的结构包含苯环和 2 个溴原子。当 pH 较低时, 大部分溴甲酚绿为阳离子形式, 此时溴甲酚绿呈黄色。当 pH 约为 4.6 时, 阳离子和阴离子的比例相等, 此时溴甲酚绿呈淡绿色。当 pH 进一步升高时, 阴离子占据主导地位, 溴甲酚绿呈现深绿色^[15]。

溴甲酚紫属于三苯基甲烷染料。在酸性介质中, 溴甲酚紫为单阴离子形式, 并呈黄色, 而在碱性介质中, 溴甲酚紫是双阴离子, 呈紫色^[16]。

甲基红是一种指示剂, 在酸性条件下甲基红分子中的 2 个亲电子氧原子会与溶液中的氢离子发生质子化反应, 产生正电荷, 呈现红色; 在碱性条件下, 甲基红中的 2 个氮原子上的负电荷会被氢离子中和, 从而呈现黄色^[17]。

当甲基橙置于酸性溶液中时会接受氢离子, 形成带正电荷的离子。这种带正电荷的离子会使甲基橙分子中的芳香醚基团发生共轭结构的改变, 从而呈现红色。在碱性条件下, 甲基橙会释放氢离子, 形成带负电荷的离子, 从而呈现黄色^[18]。

在碱性环境下, 中性红中的羟基可以攻击中性红中的氢质子, 导致中性红的结构转化, 其颜色由红色变为橙色^[19]。

1.5 pH 响应色素稳定性

智能包装材料的 pH 响应性归因于食品包装内天然色素在不同 pH 条件下的构象变化。然而, 食品包装环境中的光、热、氧和高湿往往会降低天然色素的稳定性, 导致包装颜色发生变化, 这些变化不是由食品的 pH 引起的, 会影响指示包装监测食品新鲜度的准确性。提高智能指示包装稳定性的方法包括天然色素的包封^[20]、保护层的掺入^[21]、添加纳米颗粒^[22]、使用金属离子络合^[23]、成膜基质的加强^[24]及不同天然色素的共混^[25]等。总结了这些改进方法及原理, 如图 3 所示。

1.6 pH 响应色素灵敏性

天然色素具有安全、易得和绿色无污染等优点, 但其颜色强度较弱, 因此 pH 的微小变化在密封包装中不能被准确地反馈给消费者^[26]。为了获得灵敏度更好的包装材料, 有必要提高天然色素的显色强度。增加色彩强度可以通过添加助剂实现, 从而提高色素的敏感性。常用的助剂包括酚类、生物聚合物和金属离子。助剂与色素之间的分子相互作用会产生共色素效应, 包括 π - π 堆叠、氢键、静电相互作用和疏水相互作用, 因此共色素效应可以保护花青素中的类黄酮阳离子免受水的亲核攻击, 从而增强颜色强度^[27]。金属离子 (如 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+}) 的加入可以增强天然色素的显色强度, 从而提高指示包装颜色响应的灵敏度。

活性位点的数量决定了用天然色素制备 pH 敏感包装材料的响应时间。包装材料和制备方法限制了活

性位点的数量, 抑制了天然色素与靶分子的相互作用, 从而延长了颜色响应时间。增强活性位点可以通过静电纺丝技术实现, 与其他包装铸造工艺相比, 采用静电纺丝制备的包装具有出色的颜料封装能力、孔径小、比表面积大、孔隙率高, 提供了更多的活性位点, 从而有助于实现更高的灵敏度和均匀的颜色变化^[28]。

1.7 pH 响应色素准确性

天然色素 (如甜菜素、姜黄素、茜素和紫草素) 与合成色素和花青素不同, 它们的颜色变化范围很窄, 不能准确反映食品的新鲜度。此外, 天然色素的颜色变化范围较窄, 不足以覆盖食品的整个保质期, 不能反映密封包装中 pH 的微小变化, 因此需要提高包装中颜色变化的准确度, 以区分食品中微小的 pH 变化。与单一颜料相比, 混合颜料可以扩大颜色波动范围, 提高准确性。Kaewprachu 等^[29]研究发现, 花青素与姜黄素结合后, 在 1~12 的 pH 范围内, 其颜色反应更加明显, 从而提高了膜的准确性。

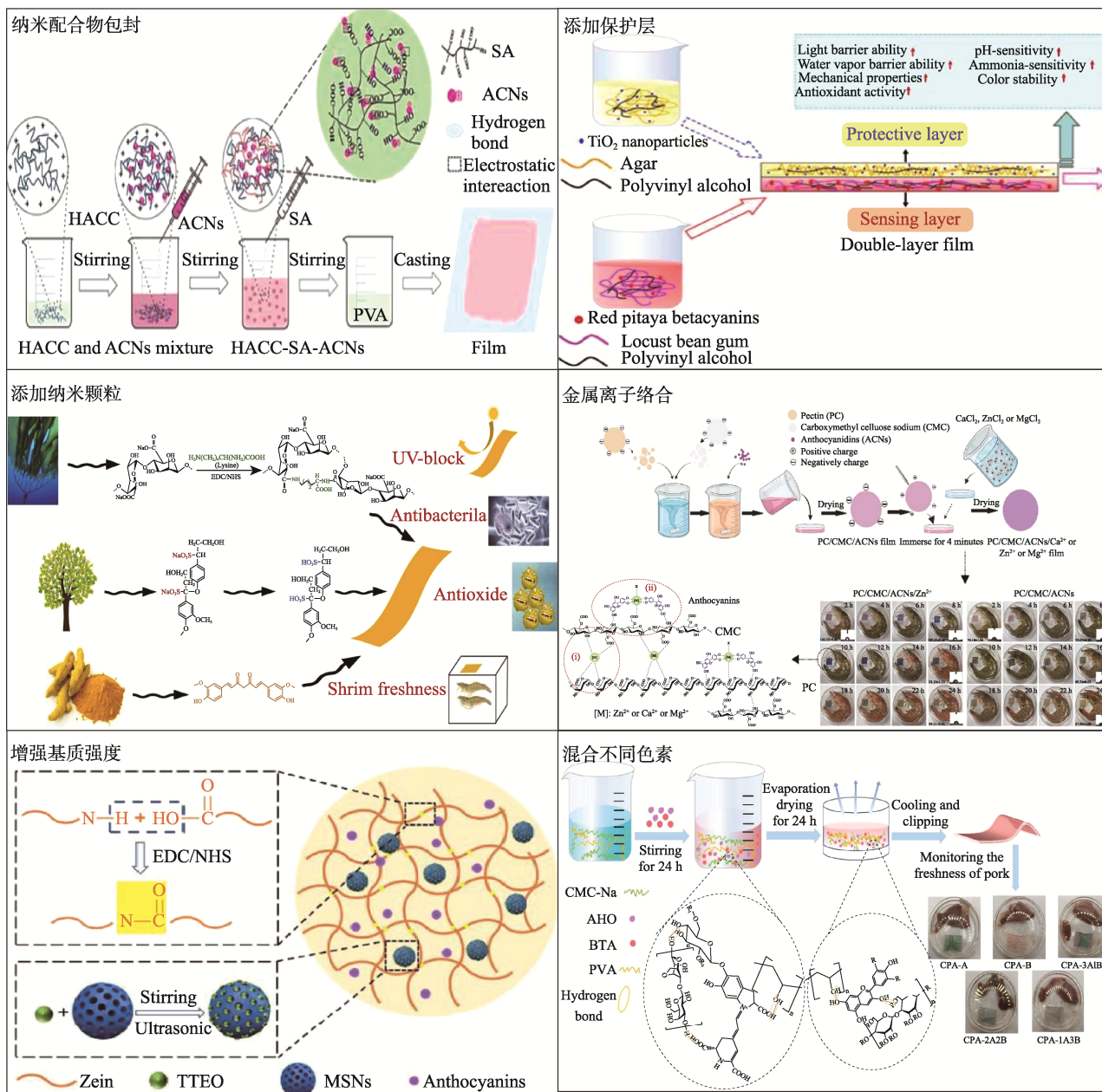
2 天然多糖基 pH 响应智能包装材料研究进展

天然多糖具有稳定性高、绿色无毒和可生物降解等特点^[30]。单一的多糖基材料在食品包装中存在许多缺点, 比如力学性能较差、抗菌抗氧化效果不够显著。为了克服上述缺点, 大多数研究工作集中在利用物质之间的协同作用制备复合包装材料。下面讨论不同来源的天然多糖制备 pH 响应智能包装材料在食品包装方面的应用。

2.1 植物来源多糖

植物源纤维素是地球上最丰富的有机化合物, 通过 β -1,4 糖苷键连接众多 d-葡萄糖单元形成。纤维素独特的结构使其具有良好的热稳定性和化学稳定性^[31]。由于纤维素衍生物包装的亲水性导致其水蒸气阻隔性较差, 限制了它在高水分含量食品包装领域的应用。为了提高纤维素衍生物的水蒸气阻隔性能, 实现包装材料检测食品质量的功能, 在羧甲基纤维素/玉米淀粉基复合薄膜中添加了山竹果壳提取物^[32]。在 25 °C 下监测鱼新鲜度时, 复合膜的颜色随着时间的延长明显变化。

淀粉具有生物相容性高、可生物降解性强、无毒性等优点, 已广泛应用于智能包装材料。Chen 等^[33]制备了一种淀粉/紫菜复合薄膜, 表现出出色的 pH 响应和显著的抗氧化活性, 具有检测食品新鲜度的潜力。除此之外, 一些含 pH 响应活性物质的淀粉基食品包装材料也得到广泛研究, 如采用木薯淀粉/聚乙烯醇/黑桫桫花青素复合薄膜检测牛奶新鲜度^[34]; 将羧甲基淀粉接枝甲基丙烯酸, 再与 β -环糊精交联包裹姜黄素, 用于鱼类保存^[35]等。

图3 提高色素在pH响应指示包装中的稳定性示意图^[20-25]Fig.3 Schematic diagram for improving the stability of pigments in pH-responsive indicator packing^[20-25]

果胶是一种阴离子多糖，存在于蔬菜和水果中。果胶具有无毒、易生物降解、容易成膜等特点，是pH响应活性物质的优良载体^[36]。由于果胶存在溶解度差和呈凝胶状结构等缺点，因此限制了其应用^[37]。Lin等^[38]制备了一种基于壳聚糖、果胶、丙酸钙和姜黄素-β-环糊精复合物的智能活性食品包装，用于猪肉的新鲜度检测，在猪肉储存过程中，该包装薄膜表现出良好的pH响应性。

2.2 动物源多糖

甲壳素广泛分布于虾、蟹、昆虫等甲壳类动物的外壳及真菌的细胞壁中。甲壳素类生物材料除了具有无毒、抗菌和生物相容等特性外，还具有较强的力学强度，在智能食品包装中具有广泛的应用基础^[39]。壳

聚糖是甲壳素在碱性条件下部分脱乙酰后形成的，具有比甲壳素更好的水溶性和抗菌性。Zheng等^[40]在壳聚糖基质中添加pH响应物质（如花青素等），用于制备pH响应食品包装薄膜。

2.3 其他多糖

海藻酸盐是一种从海藻中提取的无毒、可生物降解和具有生物相容性的线性阴离子水溶性多糖^[41]。海藻酸盐可以与多价态金属离子反应，在羧基官能团和羟基官能团之间形成分子间二聚体，具有很强的凝胶和成膜能力^[42]。由于海藻酸盐薄膜的吸水能力较高，因此在商业化方面面临困难。Yang等^[43]制备了含有香芹酚的亚麻籽胶和海藻酸钠活性涂层，并应用于大菱鲆的储存，以延长其保质期。

普鲁兰多糖是由多种出芽短梗霉真菌菌株产生的生物聚合物^[44]。普鲁兰多糖包装材料具有良好的阻隔性能, 但其成本较高, 限制了它在食品中的应用。将普鲁兰多糖基包装材料与其他生物聚合物混合, 可以降低其成本, 并改善其性能。Xu 等^[45]将煮熟的苋菜汁与佛手柑精油混合, 制备了基于普鲁兰多糖的智能包装膜, 能够通过呈现从红紫色到深红色的颜色变化来监测虾的新鲜度。

虽然多糖基智能包装材料的生产和应用取得了很大进展, 但仍存在力学强度不足、亲水性高及热稳定性低等缺点。一般来说, 多糖可以通过化学改性来克服这些缺陷^[46]。通过在水多糖基薄膜中添加 pH 响应物质, 或形成对环境 pH 值响应的化学键, 实现薄膜对保鲜食物新鲜度的实时检测。

3 天然蛋白质基 pH 响应智能包装材料研究进展

组成天然蛋白质的氨基酸数量、性质和顺序不同, 因此不同蛋白质具有不同的物理化学性质。比如角蛋白、大豆蛋白富含胱氨酸, 由二硫键形成紧密和有序排列的大分子结构, 这能赋予蛋白质基包装材料良好的水稳定性。下面总结不同来源的天然蛋白质基 pH 响应智能包装材料的研究进展。

3.1 植物来源蛋白质

大豆分离蛋白是丰富的植物蛋白之一, 它是豆油提取过程中的副产品^[47]。Xue 等^[48]通过姜黄素、柚皮素和儿茶素接枝大豆分离蛋白, 制备了大豆分离蛋白-多酚缀合物, 用于延长樱桃番茄的保质期。大豆蛋白的结构可以随着 pH 的改变而变化^[49], 这为制备 pH 响应智能包装提供了基础。

小麦蛋白主要由谷蛋白和麦胶蛋白组成, 谷蛋白具有分子内和分子间二硫键, 其分子量较高。麦胶蛋白具有较好的黏性和延展性, 其分子量较低^[50]。Jia 等^[51]通过构建席夫碱和二硫键, 制备了具有高拉伸强度的双交联麦胶蛋白/壳聚糖薄膜, 实现了麦胶蛋白在包装材料领域的应用。

3.2 动物来源蛋白质

可以从猪皮、牛皮和鱼皮中获得明胶, 其成本较低^[52]。明胶可以水解为氨基酸和肽链, 具有丰富的氨基酸残基, 因此在不同 pH 下表现出不同的物理化学性质^[53]。除此之外, 明胶还具有生物相容性、热稳定性和生物降解性^[54]。纯明胶薄膜的亲水性较强、力学性能较差, 为了克服这些缺点, Chen 等^[55]通过转谷氨酰胺酶和壳聚糖提高了明胶薄膜的物理性能。

角蛋白在羽毛、羊毛和头发中的含量较丰富^[56]。角蛋白分子通过一系列二硫键与非共价相互作用结合在一起, 因此具有坚固稳定的结构。此外, 角蛋白

还具有优异的生物相容性^[57], 可用于食品包装。

3.3 其他蛋白质

乳清蛋白通常作为奶酪制作的副产品被提取^[58], 当加热到其热变性温度以上时, 乳球蛋白和乳清蛋白质会展开并聚集, 从而形成立体蛋白质网络结构^[59]。含有乳清蛋白的可食用涂层表现出对香气和脂质的优异阻隔性能, 可以应用于乳制品的保存^[60]。

4 天然脂质基 pH 响应智能包装材料研究进展

脂质具有疏水性, 脂质涂层具有优异的气体阻隔性, 可以在较长时间内保持食品的质量^[61]。蜡、虫胶和脂肪酸是制造可食用薄膜和涂层最常用的脂类化合物。

4.1 植物来源脂质

蜡是一种疏水性材料, 存在于自然界中^[62]。蜡的疏水性与大量的长链脂肪醇和烷烃有关^[63]。Hashim 等^[64]报道了琼脂-甘蔗蜡蝴蝶豌豆花提取物薄膜用作智能比色气体传感器, 可用于检测虾的新鲜度。在复合薄膜和涂层中加入蜡, 可以最大限度地减少水果和蔬菜的重量损失, 并提高涂层和薄膜的阻隔性能和热稳定性^[65]。

4.2 动物来源脂质

虫胶是一种由树虫分泌的天然树脂, 属于动物基树脂。虫胶由酯键连接的环状萜烯酸和明尿酸组成, 具有优异的两亲性^[66]。虫胶的力学性能较差, 不能直接用作包装材料的基质^[67], 可以添加其他基质, 用作 pH 值响应触发材料, 应用于高蛋白含量肉类的保鲜^[68]。

4.3 其他脂质

油酸和硬脂酸是在食用薄膜和涂层中应用广泛的 2 种必需脂肪酸, 可以改善可食用薄膜和涂层的功能特性^[69]。Ge 等^[70]采用壳聚糖接枝油酸胶束作为载体, 通过超声辅助自组装方法共封装维生素 E 和姜黄素, 结果表明, 共包封的胶束拥有更高的包封效率及抗氧化活性。有研究表明, 硬脂酸可以赋予薄膜较强的疏水能力, 例如将百香果果皮粉制备的新鲜度指示标签浸泡在硬脂酸乙醇溶液中, 可以增加标签的疏水性^[71]。

5 未来研究趋势及展望

目前各种天然高分子材料(包括多糖、蛋白质、脂质及其组合)已经在食品保鲜及指示薄膜和涂层方面得到了广泛应用。智能食品包装可以实时向消费者提供所包装食品的质量、状况等信息。此外, 所添加

的色素大部分为天然来源的生物活性成分,除了具有指示功能外,还具有良好的抗氧化性和抗菌性,它们能有效防止包装的食品因氧化反应和各种食源性微生物的生长而变质,但在实际应用中还存在以下问题。

1) 安全风险。在 pH 响应膜中添加的 pH 值响应物质包括天然提取或化学合成的物质。很少有毒理学实验来评价掺入色素,特别是合成色素的安全性。天然色素的稳定性是制约 pH 响应性食品包装发展最重要的因素,许多天然色素受到外界环境的影响容易降解,因此通常采用一些方法来提高色素的稳定性。然而,很少有研究并评估色素在薄膜制备和储存条件中的损失。

2) 成本。pH 响应包装系统处于发展阶段,大部分研究只是在实验室中进行,其成本较高。从实验室到工业生产,尤其是以天然聚合物为载体的新鲜度指标的生产很难规模化。天然高分子载体包装的厚度、力学性能和阻隔性能等参数在工业生产中未得到精确控制。

3) 消费者接受程度。目前缺乏消费者对新包装系统接受程度的相关调查,从而阻碍了智能包装的商业使用。虽然一些智能包装(特别是食用薄膜型包装)已经通过了安全评估,由于消费者对其缺乏认识,导致社会对新型智能包装的接受度仍然很低。

4) 应用目标范围较小。目前,pH 响应包装主要用于易变质的动物性食品,但它们从新鲜到腐败其 pH 值变化较小。虽然天然来源的 pH 响应智能包装的应用是可行的,但应该进一步改进方法,以更精确地监测具有小范围 pH 变化的食品。

目前,食品智能包装技术不断发展,针对现存问题,总结了以多糖、蛋白质及脂质为基质的 pH 响应智能包装材料的未来发展趋势。

1) 开发新的高分子基安全、敏感的色素,利用新鲜度指标加强对目标的特征识别。色素的选择还会直接影响食品的新鲜度指标与食品的匹配程度,选择合适的色素可以更清晰地判断食品的新鲜度水平和限度。

2) 应该研制接触式新鲜度指示包装。用于指示的非接触式包装只针对挥发性物质发生反应,无法检测到食品表面的腐败物质。接触式指示包装不仅拓宽了指示包装的应用范围,而且提高了检测结果的准确性。

3) 未来应该明确立法。高分子基 pH 响应食品包装材料已在美国、日本和澳大利亚成功使用。在立法框架方面,欧盟(EC450/2009)制定了关于活性和智能包装材料的法规。此外,明确规定必须对食品包装材料的成分进行评估,以确保它们的安全性,并符合与食品接触的法规。

4) 可以研发电子智能新鲜度指示器。将电子技术引入 pH 响应包装材料,这是未来智能包装的重点

发展方向。消费者可以通过手机等电子媒体直接读取指标信息,实时监测食品的新鲜度。

6 结语

以天然多糖、蛋白质和脂质为基底的高分子基 pH 响应智能包装,可以直接监测产品的质量和状态,实现食品新鲜度的可视化,从而减少食品腐败和浪费,提高食品的安全性。虽然食品包装还存在一些问题,但目前研究的总体目标是提高 pH 响应高分子基包装系统的安全性和质量,降低成本和对环境的负面影响。本文综述了天然多糖、蛋白质、脂类作为基质制备 pH 响应智能包装材料及其在食品领域的应用,并且对色素变色机理及影响 pH 响应智能包装稳定性、灵敏性、准确性的因素进行了分析讨论。为发展环境友好的高分子基 pH 响应智能包装材料提供了理论基础,推动了更安全、更先进、更智能、更绿色的包装设计和开发,促进了对食品新鲜度的实时、连续检测包装材料的制备,从而有效提高食品安全,减少食品资源的浪费。

参考文献:

- [1] YUVARAJ D, IYYAPPAN J, GNANASEKARAN R, et al. Advances in Bio Food Packaging - an Overview[J]. Helvion, 2021, 7(9): e07998.
- [2] NCUBE L K, UDE A U, OGUNMUYIWA E N, et al. Environmental Impact of Food Packaging Materials: A Review of Contemporary Development from Conventional Plastics to Polylactic Acid Based Materials[J]. Materials, 2020, 13(21): 4994.
- [3] 卢敬锐, 石佳子, 刘晨, 等. 面向物联网食品货架期监测智能包装研究进展[J]. 包装工程, 2023, 44(19): 58-66.
- [4] LU J R, SHI J Z, LIU C, et al. Research Progress of Intelligent Packaging for Food Shelf Life Monitoring on the Internet[J]. Packaging Engineering, 2023, 44(19): 58-66.
- [5] NEVES D, ANDRADE P B, VIDEIRA R A, et al. Berry Anthocyanin-Based Films in Smart Food Packaging: A Mini-Review[J]. Food Hydrocolloids, 2022, 133: 107885.
- [6] QI Y Y, LI Y N. Colorimetric Films Based on Polyvinyl Alcohol and Anthocyanins Extracted from Purple Tomato to Monitor the Freshness of Shrimp[J]. Polymers, 2024, 16(4): 495.
- [6] LI H Y, ZHANG X H, TAN S M, et al. Intelligent Colorimetric Soy Protein Isolate-Based Films Incorporated with Curcumin through an Organic Solvent-Free pH-Driven Method: Properties, Molecular Interactions, and Applica-

- tion[J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 133: 107904.
- [7] GAO L, LIU P P, LIU L L, et al. K-Carrageenan-Based PH-Sensing Films Incorporated with Anthocyanins or/and Betacyanins Extracted from Purple Sweet Potatoes and Peels of Dragon Fruits[J]. *Process Biochemistry*, 2022, 121: 463-480.
- [8] SZADKOWSKI B, RAJ W, BEYOU E, et al. Designing PH-Responsive Alizarin Hybrids with Easily Tunable Physicochemical Properties via Polymer Grafting[J]. *Dyes and Pigments*, 2024, 229: 112299.
- [9] 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.
- [10] ZAKARIA S A, AHMADI S H, AMINI M H. Alginate/Dye Composite Film-Based Colorimetric Sensor for Ammonia Sensing: Chicken Spoilage[J]. *Food Control*, 2023, 147: 109575.
- [11] WANG J Y, CHEN L J, ZHAO X, et al. Silk Fibroin-Based Colorimetric Microneedle Patch for Rapid Detection of Spoilage in Packaged Salmon Samples[J]. *Food Chemistry*, 2023, 406: 135039.
- [12] YUYU E, QI Q, CHANG Z Y, et al. Fabrication of PH-Sensitive Galactomannan/Glycerol Bio-Composite Films for Food Packaging Applications[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2022, 181: 105465.
- [13] KHANJANZADEH H, PARK B D, PIRAYESH H. Intelligent pH- and Ammonia-Sensitive Indicator Films Using Neutral Red Immobilized Onto Cellulose Nanofibrils[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 296: 119910.
- [14] WANG G N, HE H, XU J X, et al. Preparation of Fish Freshness Colorimetric Indicator Label Based on the Dye of BTB Grafted on MOF Carrier[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 354: 131230.
- [15] HU H Y, BAI Y H, LI H C, et al. An Intelligent Indicator for Warning of Short-Term High CO₂ Damage to Garlic Scapes[J]. *Packaging Technology and Science*, 2023, 36(7): 557-567.
- [16] KHANJANZADEH H, PARK B D. Covalent Immobilization of Bromocresol Purple on Cellulose Nanocrystals for Use in pH-Responsive Indicator Films[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 273: 118550.
- [17] LIU Y W, MA Y L, FENG T, et al. Development and Characterization of Aldehyde-Sensitive Cellulose/Chitosan/Beeswax Colorimetric Papers for Monitoring Kiwifruit Maturity[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 187: 566-574.
- [18] CHEN G L, YIN Y T, ZHANG X T, et al. Enhanced Adsorption of Methyl Orange from Aqueous Phase Using Chitosan-Palmer Amaranth Biochar Composite Microspheres[J]. *Molecules*, 2024, 29(8): 1836.
- [19] SU Y Y, LI C, HUO X F, et al. A pH-Sensitive Smart Indicator Film of Neutral Red/Polyvinyl Alcohol/Cassava Starch for Sensing Total Volatile Basic-Nitrogen in Meat Storing[J]. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 2023, 17(6): 5736-5747.
- [20] ZHANG Q, LIN G, WANG H N, et al. Development of Smart Packaging Film Incorporated with Sodium Alginate-Chitosan Quaternary Ammonium Salt Nanocomplexes Encapsulating Anthocyanins for Monitoring Milk Freshness[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 263: 130336.
- [21] YAO X Y, YUN D W, XU F F, et al. Development of Shrimp Freshness Indicating Films by Immobilizing Red Pitaya Betacyanins and Titanium Dioxide Nanoparticles in Polysaccharide-Based Double-Layer Matrix[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2022, 33: 100871.
- [22] YANG M L, KOU X H, GAO Y, et al. Development of a Novel Curcumin Loaded Lysine Modified Alginate Intelligent Film Reinforced by Lignosulfonic Acid with High Color Stability for Monitoring Shrimp Freshness[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2024, 43: 101278.
- [23] JI R, ZHANG X H, CHEN Z, et al. Effect of Metal Cation Crosslinking on the Mechanical Properties and Shrimp Freshness Monitoring Sensitivity of Pectin/Carboxymethyl Cellulose Sodium/Anthocyanin Intelligent Films[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2024, 340: 122285.
- [24] KONG J L, GE X H, SUN Y T, et al. Multi-Functional pH-Sensitive Active and Intelligent Packaging Based on Highly Cross-Linked Zein for the Monitoring of Pork Freshness[J]. *Food Chemistry*, 2023, 404: 134754.
- [25] LIU D F, ZHANG C F, PU Y M, et al. Novel Colorimetric Films Based on Polyvinyl Alcohol/Sodium Carboxymethyl Cellulose Doped with Anthocyanins and Betacyanins to Monitor Pork Freshness[J]. *Food Chemistry*, 2023, 404: 134426.
- [26] KHAN J, AN H Y, ALAM S, et al. Smart Colorimetric Indicator Films Prepared from Chitosan and Polyvinyl Alcohol with High Mechanical Strength and Hydrophobic Properties for Monitoring Shrimp Freshness[J]. *Food Chemistry*, 2024, 445: 138784.
- [27] WANG J D, ZHAO Y Q, SUN B, et al. The Structure of Anthocyanins and the Copigmentation by Common Micromolecular Copigments: a Review[J]. *Food Research International*, 2024, 176: 113837.
- [28] TAVANA F, HEMATIAN SOURKI A, GOLMAKANI M T. Enhancing the Accuracy, Speed, and Efficiency of Kafirin-PEO Electrospun Bio-Nanocomposite pH Indicators

- with Red Beetroot Extract Using Image Processing[J]. Food Science & Nutrition, 2024, 12(4): 2874-2885.
- [29] KAEWPRACHU P, ROMRUEN O, JAISAN C, et al. Smart Colorimetric Sensing Films Based on Carboxymethyl Cellulose Incorporated with a Natural pH Indicator[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 259: 129156.
- [30] 王健, 黄崇杏, 黄兴强, 等. 多糖基抗菌膜制备的研究进展[J]. 包装工程, 2020, 41(7): 91-97.
WANG J, HUANG C X, HUANG X Q, et al. Progress in Preparation of Polysaccharide-Based Antimicrobial Membrane[J]. Packaging Engineering, 2020, 41(7): 91-97.
- [31] YEKTA R, ABEDI-FIROOZJAH R, AZIMI SALIM S, et al. Application of Cellulose and Cellulose Derivatives in Smart/Intelligent Bio-Based Food Packaging[J]. Cellulose, 2023, 30(16): 9925-9953.
- [32] GUO H, YUE Z, SHAO C, et al. Intelligent Carboxymethyl Cellulose Composite Films Containing Garcinia Mangostana Shell Anthocyanin with Improved Antioxidant and Antibacterial Properties[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 263: 130362.
- [33] CHEN Y, ZHU Z, YE Y Y, et al. Comprehensive Evaluation of the Physicochemical Attributes, Antioxidant Capacity, and PH-Responsive Behavior of Starch Films Enhanced by Laver Incorporation[J]. Foods, 2024, 13(11): 1600.
- [34] WU X L, YAN X X, ZHANG J W, et al. Preparation and Characterization of pH-Sensitive Intelligent Packaging Films Based on Cassava Starch/Polyvinyl Alcohol Matrices Containing Aronia Melanocarpa Anthocyanins[J]. LWT, 2024, 194: 115818.
- [35] GUO X J, LIU S J, YANG L Y, et al. The Construction of PH-Sensitive Starch-Based Carrier to Control the Delivery of Curcumin for Fish Preservation[J]. Food and Bioprocess Technology, 2024, 24: 03389.
- [36] YANG Z Y, ZHANG Y, JIN G X, et al. Insights into the Impact of Modification Methods on the Structural Characteristics and Health Functions of Pectin: a Comprehensive Review[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 261: 129851.
- [37] YUE Y Y, WANG B T, XI W X, et al. Modification Methods, Biological Activities and Applications of Pectin: A Review[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 253: 127523.
- [38] LIN W M, ZHANG Y F, HUANG J H, et al. Fluorescence and Pectinase Double-Triggered Chitosan/Pectin/Calcium Propionate/Curcumin- β -Cyclodextrin Complex Film for Pork Freshness Monitoring and Maintenance[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 257: 128603.
- [39] MA Y S, XU S Y, YUE P P, et al. Synthesis and Evaluation of Water-Soluble Imidazolium Salt Chitin with Broad-Spectrum Antimicrobial Activity and Excellent Biocompatibility for Infected Wound Healing[J]. Carbohydrate Polymers, 2023, 306: 120575.
- [40] ZHENG D, CAO S M, LI D M, et al. Fabrication and Characterization of Chitosan/Anthocyanin Intelligent Packaging Film Fortified by Cellulose Nanocrystal for Shrimp Preservation and Visual Freshness Monitoring[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 264: 130692.
- [41] AHMAD RAUS R, WAN NAWAWI W M F, NASARUDDIN R R. Alginate and Alginate Composites for Biomedical Applications[J]. Asian Journal of Pharmaceutical Sciences, 2021, 16(3): 280-306.
- [42] SUN R Y, GAO S S, ZHANG K, et al. Recent Advances in Alginate-Based Composite Gel Spheres for Removal of Heavy Metals[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 268: 131853.
- [43] YANG X R, FANG S Y, XIE Y, et al. Preservative Effects of Flaxseed Gum-Sodium Alginate Active Coatings Containing Carvacrol on Quality of Turbot (*Scophthalmus Maximus*) during Cold Storage[J]. Coatings, 2024, 14(3): 338.
- [44] AQUINAS N, CHITHRA C H, BHAT M R. Progress in Bioproduction, Characterization and Applications of Pullulan: a Review[J]. Polymer Bulletin, 2024, 81(14): 12347-12382.
- [45] XU F F, YUN D W, HUANG X Q, et al. Preparation, Characterization, and Application of pH-Response Color-Changeable Films Based on Pullulan, Cooked Amaranth (*Amaranthus Tricolor* L) Juice, and Bergamot Essential Oil[J]. Foods, 2023, 12(14): 2779.
- [46] WANG Z Q, XU C, QI L H, et al. Chemical Modification of Polysaccharides for Sustainable Bioplastics[J]. Trends in Chemistry, 2024, 6(6): 314-331.
- [47] SINGH S, SINGH V. Phosphorus Flow in Production of Soy Protein Concentrate and Isolate from Defatted Soybean Flour[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2023, 100(12): 985-991.
- [48] XUE F, LI C, ADHIKARI B. Physicochemical Properties of Active Films of Rose Essential Oil Produced Using Soy Protein Isolate-Polyphenol Conjugates for Cherry Tomato Preservation[J]. Food Chemistry, 2024, 452: 139614.
- [49] SHI D, LI C H, STONE A K, et al. Recent Developments in Processing, Functionality, and Food Applications of Microparticulated Proteins[J]. Food Reviews

- International, 2023, 39(3): 1309-1332.
- [50] QU M, JIANG P X, ZHU Y, et al. Effects of Glutenin/Gliadin Ratio and Calcium Ion on the Structure and Gelatinity of Wheat Gluten Protein under Heat Induction[J]. Food Bioscience, 2024, 58: 103704.
- [51] JIA F, HUANG Y B, HOU Y, et al. Characterization and Formation Mechanisms of High Tensile Strength Gliadin Films Prepared by Bi-Crosslinking and Blending[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2023, 37: 101082.
- [52] WU W J, SHI C P, ZI Y, et al. Effects of Polyphenol and Gelatin Types on the Physicochemical Properties and Emulsion Stabilization of Polyphenol-Crosslinked Gelatin Conjugates[J]. Food Chemistry: X, 2024, 22: 101250.
- [53] MILANO F, MASI A, MADAGHIELE M, et al. Current Trends in Gelatin-Based Drug Delivery Systems[J]. Pharmaceutics, 2023, 15(5): 1499.
- [54] CAO H W, WANG J R, HAO Z Y, et al. Gelatin-Based Biomaterials and Gelatin as an Additive for Chronic Wound Repair[J]. Frontiers in Pharmacology, 2024, 15: 1398939.
- [55] CHEN H R, LAN X N, ZHANG Q, et al. Improving the Comprehensive Properties of Gelatin Films by Transglutaminase and Chitosan[J]. Food Hydrocolloids, 2024, 151: 109854.
- [56] YAN R R, GONG J S, SU C, et al. Preparation and Applications of Keratin Biomaterials from Natural Keratin Wastes[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2022, 106(7): 2349-2366.
- [57] QIN X J, YANG C, GUO Y J, et al. Effect of Ultrasound on Keratin Valorization from Chicken Feather Waste: Process Optimization and Keratin Characterization[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2023, 93: 106297.
- [58] CHATZITAKI A T, WAGEMANS A M, LAZARIDOU A, et al. Whey Protein Particles Produced by Electro-spraying[J]. Food Hydrocolloids, 2024, 152: 109885.
- [59] LIU H, LIU C R, MCCLEMENTS D J, et al. Reinforcement of Heat-Set Whey Protein Gels Using Whey Protein Nanofibers: Impact of Nanofiber Morphology and pH Values[J]. Food Hydrocolloids, 2024, 153: 109954.
- [60] GAO C R, ZHENG Y R, ZHOU R, et al. Active Whey Protein/Hydroxypropyl Methylcellulose Edible Films Incorporated with Cinnamaldehyde: Characterization, Release Kinetics and Application to Mongolian Cheese Preservation[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 266: 131061.
- [61] 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.
- [62] AHUJA A, KUMAR RASTOGI V. Spray Coating of Edible Insect Waxes for Liquid Food Packaging[J]. Applied Surface Science, 2023, 624: 157150.
- [63] NURUL SYAHIDA S, ISMAIL-FITRY M R, AINUN Z M A, et al. Effects of Palm Wax on the Physical, Mechanical and Water Barrier Properties of Fish Gelatin Films for Food Packaging Application[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2020, 23: 100437.
- [64] HASHIM S B H, ELRASHEID TAHIR H, LIU L, et al. Intelligent Colorimetric pH Sensoring Packaging Films Based on Sugarcane Wax/Agar Integrated with Butterfly Pea Flower Extract for Optical Tracking of Shrimp Freshness[J]. Food Chemistry, 2022, 373: 131514.
- [65] THOMAS T, OLONGAL M, ATHIYANATHIL S. Antioxidant Activity of Mango Seed Wax Additive on the Properties of Poly(Lactic Acid) Transparent Films for Food Packaging Application[J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2022, 28(2): 305-320.
- [66] YAO X Q, ZHU Y B, CHEN H Y, et al. Shellac-Based Delivery Systems for Food Bioactive Compounds[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 271: 132623.
- [67] ZHANG L S, DU D Y, DONG W F, et al. High UV Shielding and Mechanical Properties of Shellac Composite Film for Fruit Packaging[J]. New Journal of Chemistry, 2024, 48(15): 6696-6703.
- [68] WANG W Z, ZHANG L, HU P Y, et al. Multifunctional Packaging Film with Sustained Release Behavior Triggered by pH Microenvironment for Efficient Preservation of Pork[J]. Food Chemistry, 2024, 438: 138007.
- [69] XIE H J, NI F F, LIU C Z, et al. Characterization and Stability of Peppermint Oil Emulsions Using Polyglycerol Esters of Fatty Acids and Milk Proteins as Emulsifiers[J]. Journal of Food Science, 2021, 86(12): 5148-5158.
- [70] GE W J, YU H, WANG X H. Dual Natural Antioxidant-loaded Chitosan-Graft-Oleic Acid Micelles by Ultrasound-Assisted Self-Assembly: Potential Additives for Antioxidant Active Packaging[J]. Packaging Technology and Science, 2023, 36(11): 941-950.
- [71] YUN D W, LI C C, WANG Z Y, et al. Preparation of Cost-effective and Hydrophobic Freshness Indicating Labels Based on Passion Fruit Peel Powder and Stearic Acid[J]. Food Bioscience, 2023, 53: 102758.