

肉品生物胺敏感型鲜度指示标签的制备及应用研究进展

杨启月^{1,2}, 刘琳¹, 郑佳楠^{1,2}, 张友胜¹, 张业辉¹, 肖性龙^{2*}, 焦文娟^{1*}

(1. 广东省农业科学院蚕业与农产品加工研究所, 农业农村部功能食品重点实验室, 广东省农产品加工重点实验室, 广东广州 510610)(2. 华南理工大学食品科学与工程学院, 广东广州 510640)

摘要: 食品新鲜度一直是影响食品安全的重要因素之一。近年来, 能够实时反应食品内部变化信息的智能标签逐渐替代传统的食品包装走进了人们的视野。其中的生物胺敏感型食品新鲜度指示标签通过识别肉类在腐败过程中蛋白质经酶促氨基酸脱羧作用产生的组胺、尸胺、腐胺和酪胺等特征物质来表征食品的新鲜程度, 实现可视化指示, 从而协助食品管理人员与消费者在食品的储存、运输、销售等环节做出准确的判断。研究者们在这类标签的制备材料与指示剂选择上做出了诸多探究, 并对标签的灵敏度、机械性能、附加功能等进行了评价, 以期达到更稳定、准确的新鲜度指示效果。该文从生物胺敏感型食品新鲜度指示标签出发, 介绍了其基本原理与方法, 并对其在肉品中的应用及研究现状进行了总结。

关键词: 智能标签; 食品新鲜度监测; 生物胺响应

文章编号: 1673-9078(2025)05-345-353

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2025.5.0374

Research Progress on Preparation and Application of Bioamine-sensitive Indicator Labels for Meat Freshness

YANG Qiyue^{1,2}, LIU Lin¹, ZHENG Jianan^{1,2}, ZHANG Yousheng¹,
ZHANG Yehui¹, XIAO Xinglong^{2*}, JIAO Wenjuan^{1*}

(1. Sericultural & Agri-Food Research Institute, Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Key Laboratory of Functional Foods, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Guangdong Key Laboratory of Agricultural Products Processing, Guangzhou 510610, China) (2. School of Food Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The freshness of food has always been one of the important factors affecting food safety. In recent years, intelligent labels that can respond in real time to changes in internal information of food have gradually replaced traditional food packaging and entered people's vision. Among them, bioamine-sensitive food freshness indicator labels identify characteristic substances such as histamine, putrescine, cadaverine, and tyramine produced by the enzyme-catalyzed decarboxylation of amino acids in meat during spoilage to represent the freshness of food, achieving visual indication, thereby assisting food management personnel and consumers in making accurate judgments in the storage, transportation, and sales of food. Researchers have conducted many explorations on the preparation materials and indicators of such labels, and evaluated their sensitivity, mechanical performance, and additional functions to achieve more stable and accurate freshness indication effects. This article starts from bioamine-sensitive food freshness indicator labels, introduces their basic principles and methods, and summarizes their application and research status in meat.

引文格式:
杨启月, 刘琳, 郑佳楠, 等. 肉品生物胺敏感型鲜度指示标签的制备及应用研究进展 [J]. 现代食品科技, 2025, 41(5): 345-353.

YANG Qiyue, LIU Lin, ZHENG Jianan, et al. Research progress on preparation and application of bioamine-sensitive indicator labels for meat freshness [J]. Modern Food Science and Technology, 2025, 41(5): 345-353.

收稿日期: 2024-03-25

基金项目: 广东省重点领域研发计划项目 (2023B0202080003); 国家自然科学基金资助项目 (32172320); 广东省自然科学基金资助项目 (2021A1515011068); 广东省农业科学院科技人才引进专项资金项目 (R2021YJ-YB3005); 广东省农业科学院协同创新中心 (XT202303); 2020 年青年导师制项目 (R2020QD-041)

作者简介: 杨启月 (2001-), 女, 在读硕士, 研究方向: 食品保鲜, E-mail: 2314591391@qq.com

通讯作者: 肖性龙 (1977-), 男, 博士, 研究员, 研究方向: 食品安全与检测, E-mail: fexxl@scut.edu.cn; 共同通讯作者: 焦文娟 (1988-), 女, 博士, 副研究员, 研究方向: 水产加工与保鲜, E-mail: jiaowenjuan@gdaas.cn

intelligent labels, which can reflect real-time internal changes of food, have gradually replaced traditional food packaging and come into view. Among them, the biogenic amine-sensitive food freshness indicator labels can characterize the freshness of food by identifying the characteristic substances such as histamine, cadaverine, putrescine and tyramine produced by enzymatic decarboxylation of amino acids in protein during meat spoilage, to achieve visual instructions to assist food managers and consumers in making accurate judgments during stages such food storage, transportation and sales. Researchers have conducted a lot of investigations on the choice of preparation materials and indicators for this type of label, and evaluated the label's sensitivity, mechanical properties and additional functions, in order to achieve a more stable and accurate freshness indicator effect. In this paper, the basic principles and methods of bioamine-sensitive food freshness indicator labels are introduced, and their applications and research status in meat products are summarized.

Key words: intelligent labels; food freshness monitoring; biogenic amine response

在生活水平日益提高的今天，食品的新鲜程度依旧是影响食品安全的重要因素之一。食品在加工、运输与储存等过程中易受环境影响而变质腐败，传统的食品包装可以起到隔离产品与有害环境因素的作用，同时为消费者提供生产商、保质期等信息^[1]。但传统包装并不具有识别产品内外环境因素变化的功能，无法实时监测包装内产品的质量变化，因此不能有效且准确地指示食品的新鲜程度。

应运而生的食品智能标签是一种能够监测环境与食物内部质量变化并将结果直观地反馈出来的新型标签。不同于传统标签提供的被动屏障，食品智能标签可以在隔离有害因素的同时监测食品与环境相互作用产生的动态变化^[2]。目前，依据食品智能标签发挥的功能与应用的部位可将其分为三类，包括以指示时间、温度等因素累计变化为目的的外部标签、提供食品追溯信息的条形码等数据载体标签和监测与反应内部质量变化的指示标签^[3]。应用最广泛的是第三种指示标签，其中就包括食品的新鲜度指示标签。新鲜度指示标签通常由新鲜度指示剂与基质材料构成。其工作原理为：食品在腐败的过程中会产生一些挥发性物质，包括生物胺（Biogenic Amine, BA）、总挥发性盐基氮（Total Volatile Basic Nitrogen, TVB-N）、CO₂等^[4]，这些物质被特定的新鲜度指示剂捕捉反应并呈现出肉眼可以见的变化，从而达到指示食品新鲜度的目的。在过去的二十年中，已经开发出了能够指示食品新鲜度的智能标签。并且随着研究的推进，指示剂与基质材料的多样性赋予了新鲜度指示标签研制巨大的潜能。但由于成本高、制作工艺复杂等问题，目前此类标签并未在国内应用普及^[3]，而日本、美国和澳大利亚等国家的智能标签产品已经被广泛商业化^[2]。

肉类食品富含蛋白质、脂肪等营养物质，极易

在运输和储存等过程中受到微生物的污染或者酶的作用而发生腐败，导致营养价值的流失，进而威胁人类健康。其腐败产物之一的生物胺是由酶促氨基酸脱羧作用产生的小分子物质，包括组胺、尸胺、腐胺和酪胺等。Ruiz-Capillas等^[5]总结了部分生物胺的生成路径，如图1所示。过量摄入这些胺类物质不仅存在较大的中毒风险，还可能导致机体发生过敏反应^[6]。由于微生物数量与生物胺浓度之间存在很强的相关性，生物胺可作为肉类食品新鲜度测定的合适目标代谢物^[7]，也可作为肉类保存不良的特征物质^[8]。本文综述了食品新鲜度指示标签中以生物胺为原理的智能标签研究现状，为新鲜度指示标签的开发提供借鉴与参考。

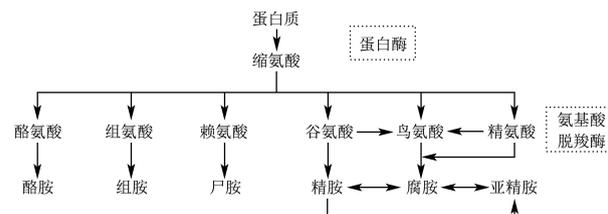


图1 生物胺的形成途径

Fig.1 The pathway of biogenic amines

1 生物胺传感机制

肉品生物胺敏感型鲜度指示标签的工作原理可根据利用的指示剂类型来分类。首先是利用化学或天然指示剂对环境pH值的响应制备的标签，肉类食品中生物胺的不断累积也预示着其品质劣变的进程，同时由于生物胺的碱性效应，促使体系内碱性增强，从而引起pH值的改变，有效地改变指示剂的响应色带，使标签呈现出肉眼可见的颜色变化，进一步辨认肉质的新鲜程度^[9]。Taheri-Yeganeh等^[10]利用明胶、果胶和开心果皮花青素制备的薄膜

在检测虾变质 pH 值升高的过程中出现从粉红色到黄色的颜色变化，完成了对虾储存新鲜度的指示。目前众多研究者针对此类机制进行了探讨，基于 pH 值响应的生物胺指示标签有着广阔的应用前景。

其次是基于荧光材料的相关传感原理，主要是利用荧光材料与生物胺发生的化学反应等导致荧光颜色的特定变化来指示生物胺的存在，常应用的有质子转移反应、化学反应（如席夫碱反应）等^[11]。质子转移反应主要通过荧光素在碱性环境下脱去酚羟基和螺内酰胺结构中的质子从而发生颜色的变化来完成，而化学反应主要涉及荧光材料中的特定基团与生物胺中的氨基的反应，具有速度快、灵敏度高的优点，能有效排除复杂基质对生物胺检测的影响。根据荧光标签中荧光团的负载数量，可将其分为单发射荧光智能标签和比率荧光智能标签^[12]，分别依靠一种或两种荧光材料来进行生物胺指示。Li 等^[13]制备的就是一种比率荧光探针。以 pH 值敏感荧光素异硫氰酸荧光素（Fluorescein Isothiocyanate Isomer, 5-FITC）为指示荧光与镧系 Eu^{3+} 配位掺杂，pH 值发生变化时，组胺能抑制 5-FITC 结构的旋转而增强其绿色荧光，同时使 Eu^{3+} 的发射强度降低，红色减淡，整体呈现从红色到绿色的变化来完成对组胺的响应。

也有研究者利用溴萘酰亚胺与胺的有色反应进行生物胺的指示。González-Ceballos 等^[14]制备了具有胺响应基团的高性能功能型芳香族聚酰胺。胺响应基团中具有溴萘酰亚胺基序，该基序可通过卤化物的亲核芳香取代与胺反应生成有色芳胺，直观检测鱼类的新鲜度。此外，以生物胺为特征物质的传感机制还包括利用酶、分子印迹聚合物等生物受体与生物胺发生反应来完成新鲜度的指示，这种机制大多用于生物传感器，并且可以结合荧光剂等显色材料达到肉眼可见的判断效果。

2 肉品智能指示标签中的常用指示剂

指示剂是生物胺敏感型智能指示标签中的核心成分。生物胺的产生与累积导致了肉类食品 pH 值的变化，而指示剂对 pH 值响应的灵敏度、稳定性等性能在新鲜度识别的过程中起到了至关重要的作用。目前应用较多的 pH 值指示剂可分为两类：化学指示剂和天然指示剂。此外，还有基于新型荧光材料对肉类新鲜度进行指示的智能标签。

2.1 化学指示剂

将化学指示剂加入到指示标签的基底材料中，可以利用其对 pH 值的响应效果来完成对食品新鲜度的指示。常用的化学指示剂有：百里酚蓝、甲基红、溴甲酚紫、溴酚红等。目前化学指示剂在生物胺敏感型智能指示标签中的应用十分广泛。Chen 等^[15]就利用百里酚蓝，以壳聚糖和乳清蛋白为指示剂制备了一种胺响应的比色标签，并应用到虾的新鲜度监测中。作者将制成的薄膜置于含有不同浓度 pH 值溶液的锥形瓶口以观察其颜色变化，结果显示在 pH 值上升过程中，薄膜的颜色从紫红色变为棕黄色再变为棕绿色，变化明显且十分迅速。诸如此类的研究还有很多^[16-18]。然而，王佳燕等^[19]提出，采用单一的指示剂对新鲜度进行指示，存在对新鲜度临界点判断灵敏度低的问题。许多研究者也意识到了这个问题，因此采取混合指示剂的方法来提高新鲜度监测的准确性。Kim 等^[20]对甲酚红和溴甲酚紫的混合比例进行了优化，并对三种鱼类的新鲜度进行了快速、无损的判断。而杜月红等^[21]对比了溴百里酚蓝、甲基红、溴甲酚紫单独作用与混合后的指示效果发现，这几种指示膜灵敏度的差异与指示剂种类和成膜基质的初始 pH 值相关，且溴甲酚紫单一指示剂的监测效果最好。此外，还有研究者制备出一种双重指示标签，通过两组独立的颜色变化来综合指示新鲜度。Kuswandi 等^[22]制备了甲基红和溴甲酚紫的双重传感器包装。如图 2 所示，通过双色指示剂，甲基红由红色变为黄色，溴甲酚紫由黄色变为紫色，可以清晰、方便地检测牛肉的腐烂，为新鲜度检测灵敏度的提高提供了新的思路。

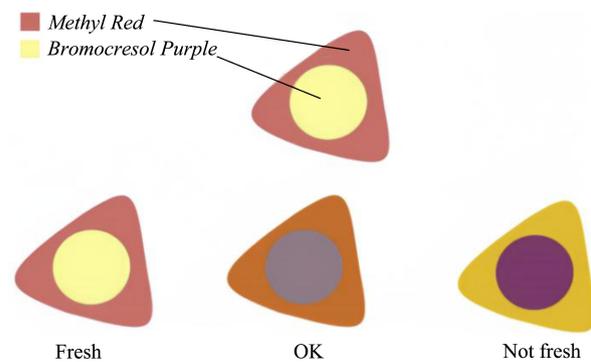


图 2 牛肉新鲜度双传感器标签设计

Fig.2 The design of dual sensors label for beef freshness

在利用化学指示剂的研究过程中，指示剂释放率是评判其能否应用于食品包装的一个重要指标，

即需要考虑指示剂在包装与食物之间迁移的安全性问题。同时，利用不同指示剂制备出的相应标签能否重复性使用也将成为一个新的关注热点，需要进行更广泛、深入的研究。

2.2 天然指示剂

为了提高新鲜度指示标签的安全性，天然色素被引入到新型标签的开发当中。同时由于其潜在的抗菌、抗氧化等性能，近年来愈发受到研究者的青睐。目前应用较多的天然指示剂有花青素、姜黄素、茜素、甜菜素、叶绿素等，它们均具有 pH 值敏感性，其中花青素具有分布广泛、性能优良的特点，因此得到了大量的研究使用。花青素是一种天然水溶性色素，被归类为类黄酮，通常存在于植物细胞的汁液中，是某些蔬菜、水果和谷物呈现红色、蓝色和紫色的主要因素。目前已知的花青素有 550 多种，具有多种药理活性，主要表现在抗癌、抗氧化和抗炎特性上^[23]。Alizadeh-Sani 等^[24]探究了杨梅花青素在不同 pH 值条件下的变化，结果显示其颜色从红色随 pH 值的升高而变为黄色。这是由于花青素的化学结构随着 pH 值的改变而发生了变化。花青素可在酸性条件下由黄烺盐阳离子转化为甲醇伪碱，当 pH 值上升到 6~8 时转化为醌式碱，最后在高碱性条件下转化为黄色查尔酮。如图 3 所示。

随后他们将杨梅花青素加入到甲基纤维素和壳聚糖纳米纤维的混合基质中，制备了一种智能 pH 值响应显色膜并用于羊肉的新鲜度指示。结果呈现为在羊肉腐败过程中，指示膜从红色变为淡桃色。在这个过程中，杨梅花青素还起到了提高膜物理性能与抗氧化的作用。Alamdari 等^[25]同样利用花青素开发了一种新型智能 pH 值敏感比色标签。他们将

花青素固定于生物纤维素膜上，将制成的比色标签置于装有虾肉的包装盒底部且不与虾接触。随着虾的腐败，指示膜呈现从蓝色到深绿色再到黄绿色的明显变化。同时，作者拟合了指示膜颜色变化的色差值 ΔE 与四种生物胺变化的相关性， R^2 值均大于 0.94，有效证明了生物胺敏感可作为指示标签工作的内在原理。利用花青素的研究还有很多^[26-30]。同时，与混合化学指示剂相似，也有研究者采用多种天然指示剂混合进行新鲜度指示。如表 1 所示。

表 1 不同天然指示剂混合指示肉类新鲜度汇总
Table 1 Mixing of different natural indicators indicates meat freshness

混合指示剂	基质材料	颜色变化	监测产品	参考文献
	淀粉、聚乙烯醇、甘油	黄色—红棕色	鱼类	[31]
花青素、姜黄素	细菌纤维素纳米纤维、明胶	黄色—红色	猪肉	[32]
	结冷胶、甘油	红色—灰青色	/	[33]
	卡拉胶	绿色—黄色	猪肉	[34]
花青素、茜素	火龙果果胶、木薯淀粉	红色—蓝黑色	猪肉	[35]

此外，有研究者指出在利用天然指示剂进行指示膜的制备时要注意添加量，其在基质中的添加比例会影响指示膜的稳定性。Xiao 等^[36]发现花青素的添加可以增强膜的隔水性能和抗氧化性能，但过量的花青素会削弱大分子之间的相互作用，破坏膜结构，从而导致机械性能降低。同样有研究人员指出，天然色素固有的不稳定性以及对光、温度的敏感性会成为新鲜度指示膜开发上不可避免的一个问题^[15]，针对指示膜的研究还需要进一步的努力。

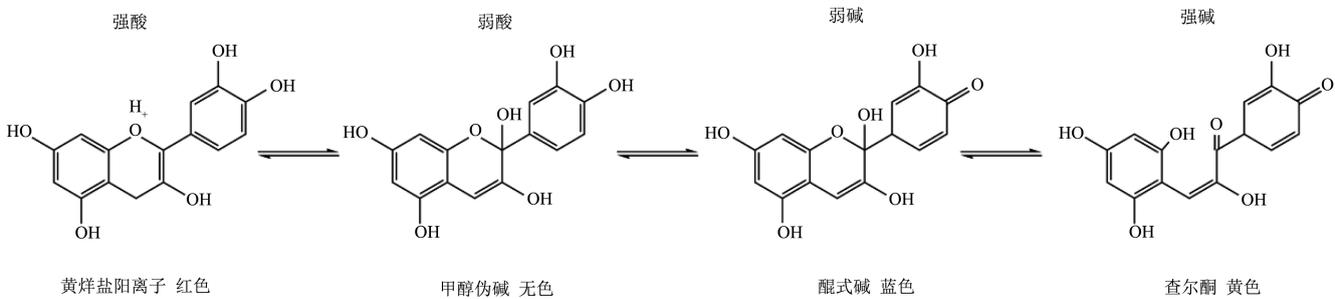


图 3 花青素随 pH 值变化的结构变化

Fig.3 The structural change of anthocyanin with pH change

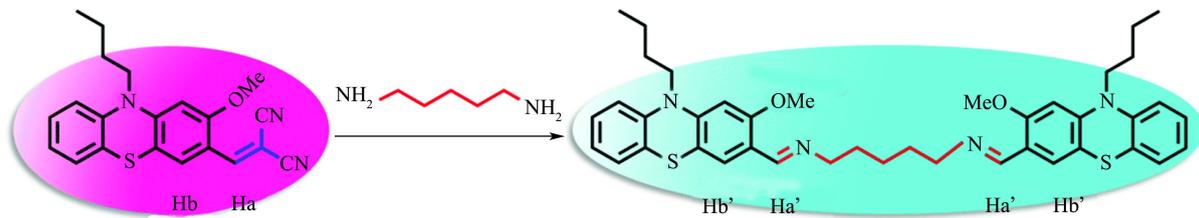


图4 PTCN 探针对于尸胺的作用机理

Fig.4 Working mechanism of probe PTCN to cadaverine

2.3 荧光材料

随着对生物胺敏感型新鲜度指示膜研究的不断深入, 研究人员对膜的灵敏度、敏感性的追求也不断提升。近年来新兴的荧光响应膜本质是一种光学传感技术, 具有灵敏度高、荧光颜色多样、响应速度快等优点, 已被广泛用于肉制品新鲜度的检测^[11]。根据荧光材料的不同, 荧光响应膜可分为不同的类型。目前应用较多的主要是质子转移型、化学反应型。质子转移型的原理是碱性的生物胺可以与酸性或质子化的荧光素进行反映, 荧光素失去质子后由于结构的改变等因素而导致颜色的变化, 从而被肉眼识别。Liu 等^[37]就以红色荧光碳量子点为内参, 以绿色荧光素作为指示剂制备了一种基于过滤膜的智能标签, 对生物胺具有灵敏、快速、可逆的显色反应。同样的, 基于此类方法还可以更换不同的参比材料(如罗丹明 B)来完成荧光响应膜的制备^[38]。化学反应型是指利用特定荧光材料和生物胺上的氨基发生反应从而将生物胺检测出来。Jiang 等^[39]基于亚甲基丙二腈(Methylene Malononitrile, PTCN)制备了一种比例荧光探针用于测定尸胺, 如图4所示, 由于二者之间的席夫碱反应, 荧光色由红到绿转变明显, 其检出限低至 8.65×10^{-6} , 还可与智能手机系统集成实现对新鲜度的数字化评判。燕建凤^[12]同样利用了席夫碱反应, 开发了一种基于碳点(Carbon Dots, CDs)纳米纤维素基比率荧光智能标签, 可以实现对苯乙胺、色胺、酪胺、精胺等8种生物胺的定量检测。除上述所述的两种响应原理外, 基于荧光材料的生物胺检测标签还有许多类型。如Zhang 等^[40]制备的新型比例荧光传感器可以实现对亚精胺和精胺的高灵敏度检测, 利用的则是金属纳米簇比率荧光标签聚集诱导发射的特性。Liu 等^[41]将四苯基乙烯整合到聚酰胺膜基质中开发了一种高灵敏度的比色荧光双模新鲜度传感标签, 可以定量的评估鱼类的新鲜程度。

与其他指示剂相比, 荧光指示剂具有高特异性、

高灵敏的优点, 但其依然具有潜在毒性与检测成本高等问题。因此, 继续寻求无毒、低毒材料以及改善荧光响应膜的可重复性、可逆性将成为后续研究的方向。

3 智能标签的基材

智能标签基材的选择也是新鲜度指示膜制备过程中一个至关重要的环节。指示剂的灵敏度与稳定性会受到载体基质中发生的各种传质现象的影响, 同时, 利用最佳基质封装指示染料也有利于隔开环境因素, 使指示效果更加准确^[1]。基材的可选择范围非常广泛, 根据其性能特点选取最佳的成膜方式并结合指示剂、抗菌剂等原料可制备出性能优良的新鲜度指示膜。目前应用于生物胺响应原理的新鲜度指示标签基材主要包括纸基类和可降解聚合物类, 新兴的如有机金属框架材料也加入到了荧光膜的制备研究当中。

3.1 纸基材料

纸是一种简单易得、成本低、高度通用的环保基材。纸及纸基材料在实现可持续发展和绿色循环经济方面具有广阔的应用前景^[42], 因而广泛作为指示标签与传感器的基底材料。研究者通常采用滴涂沉积法(物理沉积法)和浸渍涂布法将指示剂结合到纸基上去。Ezati 等^[43]在结合碳点制备一种可检测生物胺的 pH 值响应荧光膜时, 就采取了滴涂沉积法将 CDs 溶液滴在滤纸上, 待风干后制成指示纸张。在 Chen 等^[44]的实验中也采取了同样的负载方法, 通过将作为荧光指示剂的聚集诱导发光分子(Aggregation-Induced Emission, AIE)制成溶液后滴注在滤纸上再用盐酸酸化的方式成功制备了能够检测生物胺的纸芯片。该标签能在检测到生物胺后发生明显的颜色变化, 具有广阔的应用前景。浸渍涂布同样只需将滤纸浸泡在相应的指示剂中并风干^[45,46], 操作简便且效果好。以纸为基材的生物胺

指示标签简便易得,在新鲜度指示领域仍具有很大潜力。

3.2 可降解聚合物材料

为了追求食品包装的安全性与环保性,可降解材料的研究逐渐成为热点。蛋白质基、多糖基、脂质基作为膜材料已经得到了广泛的应用,如乳清蛋白、大豆蛋白、壳聚糖、淀粉、纤维素、树脂等^[47]。如表2所示,列举了部分不同基质材料的新鲜度指示膜以及相关性能。在此基础上,许多研究者对这些材料进行了改性,以制备各方面性能都更加优良的新鲜度指示膜。主要体现在增强膜的机械性能与赋予其额外的抗菌、抗氧化性能等。Ke等^[48]向明胶和羧甲基纤维素钠的络合体系中加入香兰素作为交联剂,形成了香兰素-多糖-蛋白质复合膜,显著提高了膜的机械性能。其中以香兰素直接加成法制得的复合膜抗拉强度(TS)可以达到61.75 MPa,同时还具有良好的大肠杆菌、金黄色葡萄球菌的抑菌性能。Yan等^[49]总结了对多糖基海藻酸钠的改性工作发现,通过包埋精油、加入交联剂等方法改性可以改善膜的机械性能、抗菌性能、pH值敏感性,且改性后的膜有助于延长食品的保质期。

表2 不同基底材料制备的生物胺响应肉类新鲜度指示膜汇总

Table 2 A summary of biogenic amines prepared from different substrates in response to meat freshness indicator membranes

基质材料	成膜方式	性能特点	检测产品	参考文献
马铃薯淀粉	流延成膜法	疏水性、阻隔性	鱼类	[29]
壳聚糖、乳清蛋白	流延成膜法	热稳定性、耐水性	虾	[15]
马铃薯淀粉、瓜尔胶肉桂醛	静电纺丝法	抗氧化性、抗菌性	羊肉	[50]
壳聚糖、可溶性膳食纤维、芝麻酚	流延成膜法	阻隔性、耐水性、抗菌性、抗氧化性	猪肉	[51]
海藻多糖、纤维素纳米晶	流延成膜法	防雾性	三文鱼	[52]

3.3 有机金属框架材料

金属有机骨架化合物(Metal Organic Frameworks, MOFs)是由无机金属中心与有机配体通过相互连接形成的晶态多孔材料^[53]。其高且稳定的孔隙率和良好的生物相容性使之成为包封与药物递送的优良材料。已经有研究将其应用到指示膜的制备中

去。Su等^[54]通过离子交换调整了 γ -环糊精金属有机骨架的化学环境,使其对花青素的吸附更稳定,同时可以更好的保护所封装的花青素,提升保鲜性能。Wang等^[55]利用了沸石咪唑酸骨架(Zeolitic Imidazolate Framework-8, ZIF-8)响应于pH值变化的崩解能力将芹菜素包埋其中,实现了芹菜素的缓释以达到抗菌和延长食品保质期的作用。同时,这种金属有机骨架材料还是一种理想的荧光负载材料,在以荧光响应为基础的指示膜的制备中扮演者重要的角色。Leelasree等^[56]发现以钴基合成的新型MOFs在极低浓度的腐胺和尸胺存在时,会产生荧光淬灭的现象,且猝灭率超过90%。以这种MOFs材料为基础制备的聚合物膜在检测腐败的鱼肉与奶酪时产生了肉眼可见的颜色变化,证实了MOFs材料响应生物胺存在的潜力。在最新的研究中,还有研究人员将MOFs材料的荧光发射强度与生物胺浓度进行了线性拟合,实现了对生物胺浓度的定量检测^[57]。这些在新材料应用上的探索给肉类新鲜度指示膜的开发提供了新的参考与思路,还需要更多的研究来投入到实际应用中去。

4 生物胺敏感型智能标签在肉品中的应用

肉类富含蛋白质,在运输、储存与销售过程中极易受到微生物污染而导致蛋白质的分解,从而释放出生物胺。目前基于生物胺敏感的智能标签已经在猪肉、鱼肉、牛肉、海鲜等肉品的新鲜度监测上得到了广泛的研究。Li等^[58]以壳聚糖(Chitosan, CS)和明胶(Gelatin, GL)为膜底物,以豌豆花青素(Butterfly Pea Flower Anthocyanin Extract, BAE)为指示剂,研制了一种新型生物胺响应食品新鲜度指示薄膜。该膜具有优异的胺敏感性、抗氧化性能和颜色稳定性,应用于牛肉的新鲜度监测时颜色从亮粉色逐渐变化到蓝绿色,可以对牛肉新鲜度的四个阶段(新鲜度、亚新鲜度、开始腐败和完全腐败)进行指示,具有很大的实用前景。在目前的研究中,提高天然指示剂的稳定性成为了改善食品新鲜度指示标签性能的一个关键点,许多研究者尝试通过引入新物质或改变膜的制备基材来达到这一目的。Sun等^[59]采用碳酸钙模板法制备了具有表面和内部多孔结构的多明胶微球(Porous Gelatin Microspheres, PGMs)实现对花青素的表面和内部负载,具有良好胺响应性的同时,提高了花青素储存的稳定性,并且实现了花青素的缓释。在Li

等^[60]的研究中,天然植物多酚单宁酸的引入同样起到了提高花青素稳定性的作用。利用单宁酸与花青素之间的分子相互作用形成配合物,从而保护花青素不受水的破坏。单宁酸的添加还使薄膜的表面更加致密,提高了其抗拉强度和阻隔性能。应用于牛肉时展现出了高灵敏度的颜色响应效果以及良好的抗菌性能,为食品智能包装提供了新的方法。

此外,利用荧光材料的新型指示膜也应用到了肉品的新鲜度监测中。例如,Quan等^[61]所制备的生物胺敏感型纳米纤维比例荧光传感器采用了异硫氰酸荧光素作为指示剂,当猪肉发生腐败分解出生物胺时即可被标签捕捉到,出现由红色到黄绿色的明显颜色变化,此过程中对生物胺的检测限低至 1×10^{-6} ,并且有希望推广到鸡肉、牛肉、鱼类等其他肉品的新鲜度检测当中。可见生物胺敏感型的新鲜度指示标签的各种类型均具有在肉品中实现新鲜度指示的巨大潜能,但目前仍需要完善监测技术、降低成本等以方便其在国内市场的推广与普及。

5 总结与展望

近年来,食品智能指示标签的研究如同雨后春笋般出现,基于生物胺原理的肉类新鲜度指示膜的研究也取得了一定的进展。化学、天然指示剂得到广泛应用,新的指示剂类型、配比等不断被提出研究,基材的种类多样化、无毒化、环保化也不断推进。这种新型智能标签的推广和应用将高效地协助肉品品质管理者与消费者对肉类的新鲜程度进行判断,保障食物的安全与人们的身体健康。但肉品生物胺敏感型新鲜度指示膜仍有很大的发展空间,体现在:

(1) 指示剂的指示范围、灵敏度需要进一步优化与提高,深入挖掘性能更优良的各种化学、天然指示剂,考虑其与膜基材的相容性、迁移率等问题。

(2) 膜基材的选择存在着巨大的潜力。可降解材料提供了丰富的膜资源库,利用各种方法对膜进行改性以取得更适配的标签性能成为研究的热点方向。同时,各种新型材料的特性将会为指示标签的研究提供更多参考与可能性。

(3) 指示膜的附加性能同样是研究的热点。除去指示新鲜度的功能,如何使智能标签兼具抗菌、抗氧化、防雾等性能特点将成为新的努力目标。

在未来的智能包装市场上,灵敏度更高、准确性越强、成本越低的肉品新鲜度指示标签将成为保

障食品安全的重要工具,各项新技术的发展给智能标签的开发带来了竞争与挑战,也提供了新的方向与动力,推动新鲜度指示标签早日融入市场并得到普遍使用。

参考文献

- [1] LUO X, ZAITOON A, LIM L T. A review on colorimetric indicators for monitoring product freshness in intelligent food packaging: Indicator dyes, preparation methods, and applications [J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2022, 21(3): 2489-2519.
- [2] DRAGO E, CAMPARDELLI R, PETTINATO M, et al. Innovations in smart packaging concepts for food: an extensive review [J]. *Foods*, 2020, 9, 1628.
- [3] 王芳,陈满儒,赵郁聪,等.冷鲜肉新鲜度指示标签的研究及应用进展[J].*包装工程*,2020,41(5):83-90.
- [4] 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.
- [5] RUIZ-CAPILLAS C, JIMÉNEZ-COLMENERO F. Biogenic amines in meat and meat products [J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2005, 44(7-8): 489-599.
- [6] 刘亚楠,李天舒,王彦波,等.食品生物胺安全控制关联的包装技术研究进展[J].*包装工程*,2022,43(15):150-159.
- [7] 高晓阳,何敏丽.食品新鲜度指示标签的研究现状及进展[J].*绿色包装*,2018,(5):57-60.
- [8] VINCI G, ANTONELLI M L. Biogenic amines: quality index of freshness in red and white meat [J]. *Food Control*, 2002, 13(8): 519-524.
- [9] 关海宁,冷思琦,刘登勇,等.肉品新鲜度智能指示标签的形成分类与机制研究进展[J].*食品安全质量检测学报*,2023,14(5):77-84.
- [10] TAHERI-YEGANEH A, AHARI H, MASHAK Z, et al. Monitor the freshness of shrimp by smart halochromic films based on gelatin/pectin loaded with pistachio peel anthocyanin nanoemulsion [J]. *Food Chemistry: X*, 2024, 21(30): 101217.
- [11] 夏菲,李文博,董越,等.生物胺荧光响应膜在肉及肉制品新鲜度检测中的应用研究进展[J].*肉类研究*,2022, 36(11):42-51.
- [12] 燕建凤.纳米纤维素基荧光智能标签的构建及对生物胺检测的研究[D].泰安:山东农业大学,2023.
- [13] LI H, LI M, ZHANG S, et al. Packaged europium/fluorescein-based hydrogenbond organic framework as ratiometric fluorescent probe for visual real-time monitoring of seafood freshness [J]. *Talanta*, 2024, 272(15): 125809.
- [14] GONZÁLEZ-CEBALLOS L, MELERO B, TRIGO-LÓPEZ M, et al. Functional aromaticpolyamides for the preparation of coated fibres as smart labels for the visual detection of biogenic amine vapours and fish spoilage [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 304: 127249.

- [15] CHEN M, LI B, WU Y, et al. Intelligent biogenic pH-sensitive and amine-responsive color-changing label for real-time monitoring of shrimp freshness [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2023, 103(15): 7798-7808.
- [16] 张星晖,李婷婷,励建荣,等. 溴麝香草酚蓝/玉米醇溶蛋白指示标签对金枪鱼新鲜度的监测[J]. *食品科学*, 2021, 42(19):226-233.
- [17] CAO L, SUN G, ZHANG C, et al. An intelligent film based on cassia gum containing bromothymol blue-anchored cellulose fibers for real-time detection of meat freshness [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2019, 67(7): 2066-2074.
- [18] YANG D, LIU Q, ZENG X, et al. Novel pH-responsive indicator films based on bromothymol blue-anchored chitin for shrimp freshness monitoring [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 253: 127052.
- [19] 王佳燕,刘秀英,李学鹏,等. 双重指示标签对鲤鱼新鲜度的实时监测[J]. *食品工业科技*, 2020, 41(12):197-200,233.
- [20] KIM D Y, PARK S W, SHIN H S. Fish freshness indicator for sensing fish quality during storage [J]. *Foods*, 2023, 12(9): 1801.
- [21] 杜月红,王琳,高晓光,等. 猪肉新鲜度指示标签的制备及应用[J]. *肉类研究*, 2020, 34(5):41-47.
- [22] KUSWANDI B, NURFAWAIDI A. On-package dual sensors label based on pH indicators for real-time monitoring of beef freshness [J]. *Food Control*, 2017, 82: 91-100.
- [23] QI Q, CHU M, YU X, et al. Anthocyanins and proanthocyanidins: chemical structures, food sources, bioactivities, and product development [J]. *Food Reviews International*, 2023, 39(7): 4581-4609.
- [24] ALIZADEH-SANI M, TAVASSOLI M, MOHAMMADIAN E, et al. pH-responsive color indicator films based on methylcellulose/chitosan nanofiber and barberry anthocyanins for real-time monitoring of meat freshness [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 166: 741-750.
- [25] ALAMDARI N G, FORGHANI S, SALMASI S, et al. Ixiolirion tataricum anthocyanins-loaded biocellulose label: characterization and application for food freshness monitoring [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 200: 87-98.
- [26] WANG W, ZHAO X, XIA Y, et al. Sugarcane-derived bio-amine-responsive colorimetric films for real-time visual monitoring of the seafood freshness [J]. *Industrial Crops and Products*, 2023, 199: 116784.
- [27] NIU X, WANG W, KITAMURA Y, et al. Design and characterization of bio-amine responsive films enriched with colored potato (black king kong) anthocyanin for visual detecting pork freshness in cold storage [J]. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 2021, 15: 4959-4668.
- [28] YUN D, LI C, WANG Z, 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.
- [29] 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.
- [30] SHI C, ZHANG J, JIA Z, et al. Intelligent pH indicator films containing anthocyanins extracted from blueberry peel for monitoring tilapia fillet freshness [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2021, 101(5): 1800-1811.
- [31] CHEN H Z, ZHANG M, BHANDARI B, et al. Novel pH-sensitive films containing curcumin and anthocyanins to monitor fish freshness-Science Direct [J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 100: 105438.
- [32] ZHOU S, LI N, PENG H, et al. The development of highly pH-sensitive bacterial cellulose nanofibers/gelatin-based intelligent films loaded with anthocyanin/curcumin for the fresh-keeping and freshness detection of fresh pork [J]. *Foods*, 2023, 12(20): 3719.
- [33] WU Y, GAO Y, LI C. Preparation and characterization of smart indicator films based on gellan gum/modified black rice anthocyanin/curcumin for improving the stability of natural anthocyanins [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 253: 127436.
- [34] 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.
- [35] ZHANG X, CHEN X, DAI J, et al. A pH indicator film based on dragon fruit peel pectin/cassava starch and cyanidin/alizarin for monitoring the freshness of pork [J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2023, 40: 101215.
- [36] XIAO Z, HAN L, GU M, et al. Performance comparison of anthocyanin-based smart indicator films [J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2023, 40: 101187.
- [37] LIU Y, XIAO Y, SHANG M, et al. Smart fluorescent tag based on amine response for non-contact and visual monitoring of seafood freshness [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428: 132647.
- [38] LIU Y, JIANG W, YANG Z, et al. Intelligent biogenic amine-responsive fluorescent label for visual and real-time monitoring of seafood freshness [J]. *Food Chemistry*, 2022, 388: 132963.
- [39] JIANG L, YE H, MA D, et al. A smartphone-adaptable fluorescent sensing tag for non-contact and visual monitoring of the freshness of fish [J]. *Analyst*, 2022, 147: 923-931.
- [40] ZHANG W, MA J, SUN D W, et al. An improved ratiometric fluorescent tag based on aggregation-induced emission luminogen for in-situ monitoring of seafood freshness [J]. *Sensors and Actuators, B. Chemical*, 2022, 373(15): 132744.

- [41] LIU X, WANG Y, ZHU L, et al. Dual-mode smart packaging based on tetraphenylethylene-functionalized polyaniline sensing label for monitoring the freshness of fish [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 323:128694.
- [42] ZHANG F, XU K, BAI Y, et al. Multifunctional cellulose paper-based materials [J]. *Cellulose*, 2023, 30(14): 8539-8569.
- [43] EZATI P, KHAN A, RHIM J W, et al. pH-Responsive strips integrated with resazurin and carbon dots for monitoring shrimp freshness [J]. *Colloids and Surfaces. B, Biointerfaces*, 2023, 221: 113013.
- [44] CHEN X, TU Y, CHENG S. A colorimetric and ratiometric fluorescent paper chip for biogenic amine monitoring based on a simple pH-sensitive AIEgen [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 450(1): 137928.
- [45] WANG D, DING X, XIE J, et al. A three-in-one versatile sensor for concise detecting biogenic amines and beef freshness [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2024, 1285: 342025.
- [46] KUSWANDI B, HASANAH F, PRATOKO D K, et al. Colorimetric paper-based dual indicator label for real-time monitoring of fish freshness [J]. *Food Technology and Biotechnology*, 2022, 60(4): 499-508.
- [47] 刘妍靖,李西月,刘跃洲,等.可食用抗菌膜在食品包装领域的应用及研究进展[J].*食品科学*,2023,44(9):331-339.
- [48] KE Q, WANG H, HUANG X, et al. Direct addition of vanillin improved the physicochemical properties and antibacterial activities of gelatin/sodium carboxymethyl cellulose composite film [J]. *Industrial Crops and Products*, 2023, 206: 117653.
- [49] YAN P, LAN W, XIE J. Modification on sodium alginate for food preservation: A review [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2024, 143: 104217.
- [50] KHALEDIAN Y, MOSHTAGHI H, SHAHBAZI Y. Development and characterization of smart double-layer nanofiber mats based on potato starch-turnip peel anthocyanins and guar gum-cinnamaldehyde [J]. *Food Chemistry*, 2024, 434: 137462.
- [51] FENG S, LIU L, LI H, et al. Characterization, antioxidant and antibacterial activities of chitosan/flaxseed soluble dietary fiber/sesamol blend films and their application in pork preservation [J]. *Food Hydrocolloids*, 2024, 147: 109370.
- [52] LI H, JIANG F, CHEN J, et al. Development of seaweed-derived polysaccharide/cellulose nanocrystal-based antifogging labels loaded with alizarin for monitoring aquatic products' freshness [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 253: 126640.
- [53] 石彬琳,张晨超,吕子豪,等.金属有机框架材料的结构设计及其抗菌应用研究进展[J].*化工新型材料*,2023,51(S2): 141-149.
- [54] SU Q, SU W, XING S, et al. Enhanced stability of anthocyanins by cyclodextrin-metal organic frameworks: Encapsulation mechanism and application as protecting agent for grape preservation [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2024, 326(15): 121645.
- [55] WANG L, CHENG S, QIN K, et al. Apigenin@ ZIF-8 with pH-responsive sustained release function added to propolis-gelatin films achieved an outstanding antibacterial effect [J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2023, 40: 101191.
- [56] LEELASREE T, AGGARWAL H. MOF sensors for food safety: ultralow detection of putrescine and cadaverine in protein rich foods [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2022, 10(6): 2121-2127.
- [57] JIA P, HE X, YANG J, et al. Dual-emission MOF-based ratiometric platform and sensory hydrogel for visible detection of biogenic amines in food spoilage [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2023, 374: 132803.
- [58] LI R, WANG S, FENG H, et al. An intelligent chitosan/gelatin film via improving the anthocyanin-induced color recognition accuracy for beef sub-freshness differentiation monitoring [J]. *Food Hydrocolloids*, 2024, 146: 109219.
- [59] SUN J, WEI Z, XUE C. Porous gelatin microspheres for high loading and improved stability of anthocyanins: serving as antioxidant factors and food freshness indicators [J]. *Food Hydrocolloids*, 2024, 148: 109494.
- [60] LI R, FENG H, WANG S, et al. A colorimetry-enhanced tri-functional film with high stability by polyphenol-anthocyanin co-pigmentation/conjugate: New prospect for active intelligent food packaging [J]. *Food Chemistry*, 2024, 447(30): 138927.
- [61] QUAN Z, HE H, ZHOU H, et al. Designing an intelligent nanofiber ratiometric fluorescent sensor sensitive to biogenic amines for detecting the freshness of shrimp and pork [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 333: 129535.