

静电纺丝纳米纤维在食品智能包装中的研究进展

孙亚鹏, 刘霄莹, 李慧雪, 胡文梅, 徐薇, 陈山

(广西大学 轻工与食品工程学院, 南宁 530004)

摘要: **目的** 食品智能包装是一种能够感知食品品质变化并反馈给消费者的新型包装技术, 通过总结静电纺丝纳米纤维在食品智能包装中的研究进展, 为未来智能包装技术的发展提供借鉴。**方法** 介绍静电纺丝装置的原理及其影响因素, 举例介绍适用于静电纺丝技术的各种生物基食品包装材料, 总结静电纺丝技术在不同智能包装技术中的最新应用进展, 并分析静电纺丝技术的优势。**结论** 静电纺丝纳米纤维具有孔隙率高、比表面积大、材料选择灵活、非热工艺等优点, 将它与智能包装集成应用可提高智能包装膜的稳定性和灵敏性, 进一步提高了智能包装膜的性能。

关键词: 静电纺丝; 智能包装; 时间-温度指示器; 气体指示器; 新鲜度指示器

中图分类号: TS206.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2023)13-0093-10

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2023.13.012

Research Progress of Electrospun Nanofibers in Intelligent Food Packaging

SUN Ya-peng, LIU Xiao-ying, LI Hui-xue, HU Wen-mei, XU Wei, CHEN Shan

(College of Light Industry and Food Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

ABSTRACT: Intelligent food packaging is a new packaging technology which can sense changes in food quality and give feedback to customers. The work aims to summarize the research application progress of electrospun nanofibers in intelligent food packaging, to provide reference for the future development and application of intelligent packaging technology. The principle of electrospinning device and its influencing factors as well as the examples of various bio-based food packaging materials applicable to electrospinning technology were introduced. Finally, the latest progress of electrospinning technology in different intelligent packaging technologies was summarized and the advantages of electrospinning technology were analyzed. The advantages of electrospinning nanofibers with high porosity, large specific surface area, flexible material selection, and non-thermal processes make it promising for research on integrated applications with intelligent packaging to improve the stability and sensitivity of intelligent packaging films and further improve the properties of intelligent packaging films.

KEY WORDS: electrospinning; intelligent packaging; time-temperature indicator; gas indicator; food freshness indicator

静电纺丝技术最早于 1934 年投入商业化应用, 因缺乏亚微米级别纤维的表征工具, 其发展陷入停滞状态, 直到 1990 年初才得以继续发展, 并在工业上受到广泛关注^[1]。静电纺丝具有简单、通用、成本低廉、温度可控、原料来源丰富、纺丝过程可控等优点,

被广泛应用于各个领域, 如药物输送^[2]、组织工程^[3]、能源储备^[4]、食品包装^[5]等。采用静电纺丝制备的纳米纤维具有孔隙率高、比表面积大、材料选择灵活、非热工艺等优点, 被广泛用于食品活性包装, 近年来许多研究者也在探索将其应用于智能包装。

收稿日期: 2023-02-06

基金项目: 国家自然科学基金地区科学基金 (32260561)

作者简介: 孙亚鹏 (1996—), 男, 硕士生, 主攻多糖结构及其功能化应用。

通信作者: 陈山 (1968—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为糖类药物制备及其构效关系。

智能包装是食品包装领域的一项新兴技术,基于人们对实时监测食品质量安全的需求和现代科学技术的跨学科应用发展而来,相较于传统包装,它在监测食品并提供食品质量安全信息的功能上更为强大。食品包装系统中影响食品质量安全的因素诸多,如温度变化、微生物增殖、代谢副产物生成、化学反应等。通过实时监测、跟踪、记录这些因素,便能在很大程度上探知包装内食品的质量安全、感官特性等情况,能将这些信息及可能出现的质量安全问题反馈给消费者,就是智能包装的强大之处^[6-7]。为了在整个供应链中对食品进行实时监测,研究人员探索了多种智能包装设备,其中基于温度、新鲜度、气体等指标的指示剂因响应灵敏且成本低廉而成为研究热点。为了保障指示剂的响应灵敏性,指示剂需要与食品包装内外环境充分接触,静电纺丝就是一种能够实现这种需求的智能包装技术。采用静电纺丝制备的智能包装膜具有灵敏度高、指示剂稳定、非热工艺、结构易于调节、材料选择灵活等优点,相较于传统包装膜更具发展潜力^[8]。

文中简要介绍了静电纺丝装置的原理,以及影响电纺过程中纳米纤维直径、形态的各种因素。总结了静电纺丝技术应用于食品智能包装的优点和缺点,并举例介绍了一些适用于静电纺丝技术的天然聚合物包装材料。最后总结了静电纺丝技术在智能包装领域中的最新应用进展,并分析了静电纺丝技术的优势,旨在为静电纺丝技术在智能包装领域的研究和实际应用提供参考。

1 静电纺丝技术

1.1 静电纺丝原理

传统静电纺丝装置主要由高压电源、注射器和接收器组成(图1),其原理是将聚合物溶液注入注射器中,因表面张力作用,液滴在喷丝头被挤出,形成

悬垂液滴,在通电后液滴表面电荷之间因具有相同正负性而产生静电排斥,形成“泰勒锥”^[9]。在电场强度继续增至临界值后,电场力克服液滴的表面张力使其形成射流,射流从“泰勒锥”的尖端喷出,并向低电位的接收器运动。射流最初以直线延展,然后因弯曲不稳定性产生剧烈的鞭打运动。在此过程中,溶剂快速蒸发,溶质固化,射流直径拉伸、变细,最后纳米纤维在接收器表面沉积^[10]。

1.2 静电纺丝纳米纤维影响因素

静电纺丝纳米纤维的形成包括4个阶段:悬垂液滴充电,形成泰勒锥;射流形成,并开始以直线伸展;射流被拉伸变细,进行鞭打运动;射流固化,并在接收器上沉积并被收集^[11]。这些阶段的运动受到聚合物溶液性质、静电纺丝装置操作参数和环境参数的影响,形成的纳米纤维也存在差异,导致纳米纤维沉积形成的无纺布薄膜的力学性能、孔隙率和取向受到影响。在实际包装应用中还会因使用材料的不同而出现不同的效果,一般认为直径较小、形态光滑均匀、孔隙率高和比表面积大的纳米纤维膜更适用于包埋活性物质,能提供更多的生物活性反应位点^[5, 8]。总结了各种参数对纳米纤维直径和形态的影响,见表1。

1.3 静电纺丝开发智能包装材料的优缺点

近年来,各种合成聚合物、天然聚合物及其混合物已被开发应用于静电纺丝技术作为食品包装材料,抗氧化剂、抗菌剂、纳米颗粒、酶、指示剂等活性功能物质也被开发应用于纳米纤维,或是利用静电纺丝构建双层或多层薄膜,实现活性包装功能与智能包装功能的结合^[22]。利用静电纺丝的大比表面积、高孔隙率的特性,可提高指示剂的响应灵敏度。利用静电纺丝的纳米级尺寸与易于控制结构的特点,可实现指示剂的有效包封与稳定,还可以灵活调整材料,用于特定开发需求的智能包装薄膜^[23-24]。

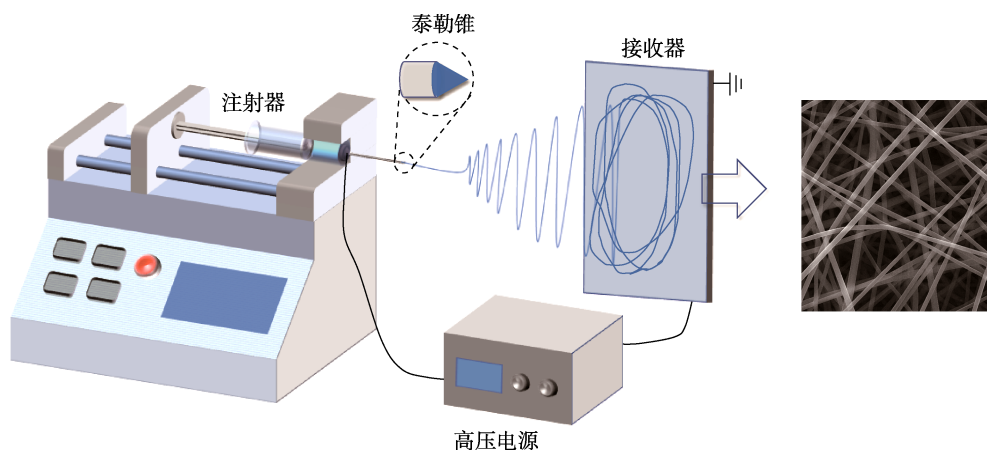


图1 典型静电纺丝装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of a typical electrospinning apparatus setup

表 1 不同参数对静电纺丝纳米纤维的影响
Tab.1 Effects of different parameters on electrospun nanofibers

参数	因素变化	对纳米纤维的影响	原因	参考文献
聚合物溶液性质	浓度升高	直径增大, 形态更光滑均匀	聚合物链缠结作用增强, 射流拉伸难度增大	[12]
	黏度升高	直径增大, 形态更光滑均匀	聚合物链缠结作用增强, 射流拉伸难度增大	[13]
	分子量增大	直径增大, 形态从圆形变为扁平	聚合物链缠结作用增强, 射流拉伸难度增大	[14]
	表面张力降低	直径减小, 珠粒减少	电场力克服表面张力, 使得射流拉伸更充分	[15]
	电导率增大	直径减小, 形态更光滑均匀, 珠粒减少	射流表面电荷密度增大, 切向电场强度减小, 射流拉伸更充分	[16]
	混合溶剂体系	产生多孔结构纤维	溶剂之间因蒸发速率不同发生相分离	[17]
静电纺丝装置操作参数	电压增大	直径减小, 形态更光滑均匀	射流内电荷增多, 排斥力增强, 射流拉伸更充分	[18]
	流速增大	直径增大	射流初始直径增大, 拉伸难度增大	[19]
	喷丝头末端到接收器的距离增大	直径减小, 形态更光滑均匀	射流拉伸更充分	[20]
环境参数	温度升高	直径减小	溶剂蒸发速率加快	[21]
	湿度降低	直径减小, 形态更光滑均匀	溶剂蒸发速率加快	[21]

静电纺丝的电纺液大多使用有机溶剂, 其中一些有机溶剂具有毒害性。在电纺过程中, 如果溶剂挥发不完全, 则存在潜在的食品安全问题。相较于溶剂浇铸薄膜的致密性结构, 静电纺丝薄膜独特的结构导致其力学性能较弱, 且挥发性物质易于快速流失。

2 适用于静电纺丝的生物基智能包装材料

随着人们生活质量的提高, 消费观念也在不断变化, 消费者更青睐天然无害的包装材料。采用可再生、可降解的天然生物基材料代替已造成严重环境污染的塑料产品, 是未来包装发展的必然方向。来源广泛的多糖和蛋白质经常被应用于食品包装, 与可灵活选择材料的静电纺丝技术相结合, 可实现封装不稳定的抗菌物质、负载纳米颗粒、控释生物活性化合物等功能^[5]。由于多糖和蛋白质的可纺性较差, 形成的包装膜的力学性能不足, 因此其应用受到限制。聚己内酯 (Polycaprolactone, PCL)、聚乙烯醇 (Polyvinyl alcohol, PVA)、聚环氧乙烷 (Polyethylene oxide, PEO) 等合成聚合物具有良好的可纺性和力学性能, 与其共混静电纺丝, 可以弥补多糖基和蛋白质基包装膜的不足。

2.1 多糖

多糖是一类由单糖单元通过糖苷键结合而成的天然聚合物, 在自然界中种类繁多、来源广泛, 具有天然无毒、可生物降解和成本低等特点, 成为包装材料的研究热点。加入抗菌剂、抗氧化剂等可赋予多糖包装薄膜更多的功能性, 但多糖包装薄膜的力学性能

较差, 往往需要与其他聚合物共混^[25]。这里介绍 3 种用于静电纺丝技术的代表性多糖, 包括纤维素、壳聚糖、κ-卡拉胶。

2.1.1 纤维素

纤维素是植物细胞壁的主要成分, 是自然界分布最广、含量最多的大分子多糖, 由吡喃葡萄糖通过 β-1,4-糖苷键聚合而成^[26]。纤维素因其自身大分子量和分子内强氢键的影响, 在一般有机溶剂中的溶解度有限, 难以加工利用, 因此大多研究会对其进行化学改性, 以提高纤维素的可纺性。

醋酸纤维素是纤维素的醋酸酯衍生物, 具有高安全性、良好的生物相容性、良好的生物可降解性^[27]。醋酸纤维素具有良好的可纺性, 且可以与多种溶剂一起使用。Mancipe 等^[28]在醋酸纤维素基质中分别加入 5% (g/mL) 的光敏材料和热敏材料, 使用静电纺丝技术得到了具有智能包装传感器响应功能的纳米纤维薄膜。Zhang 等^[29]从紫苏中提取花青素作为指示剂染料, 以醋酸纤维素为基材, 以洋甘菊精油为抗氧化活性物质, 制备了智能包装膜。洋甘菊精油的掺入不仅未影响纳米纤维的形态, 还增强了薄膜的疏水性, 制备的薄膜在猪肉保鲜应用中具有新鲜度响应监测和延长保质期的功效。

2.1.2 壳聚糖

壳聚糖是甲壳素经脱乙酰化处理后的线性多糖, 由 β-1,4-糖苷键连接 D-氨基葡萄糖和 N-乙酰-D-氨基葡萄糖组成, 具有抗菌性、成膜性、可降解性等, 被认为是最具潜力的包装材料^[30]。壳聚糖因本身的刚性化学结构、分子内与分子间的强氢键作用及阳离子特性, 因而难以进行静电纺丝, 需要加入助纺剂, 使电纺液产生足够强的分子链缠结作用^[31]。

Shavisi等^[32]将质量分数为5%的大马士革玫瑰花青素掺入壳聚糖-阿拉伯树胶静电纺丝纳米纤维膜中,在生鲜鸡肉的新鲜度监测应用中,随着鸡肉的变质,智能包装膜的颜色从白色变为卡其色。Yildiz等^[33]使用姜黄素、壳聚糖和PEO开发了一种静电纺丝纳米纤维膜,以监测鸡肉保鲜期间pH的变化情况。在壳聚糖与PEO的质量比为1:3时,薄膜具有最细的纳米纤维直径和最低的水蒸气渗透率,且随着生鲜鸡肉的变质,薄膜的颜色会发生明显变化,其表面的pH值和鸡肉的TVB-N值与时间的变化密切相关。

2.1.3 κ -卡拉胶

卡拉胶是一种从红藻类海草中提取的水溶性线性多糖,是以 α -(1,3)-D-4-硫酸-半乳糖和 β -(1,4)-3,6-内醚-D-半乳糖双糖重复单元为基本骨架,交替连接组成的硫酸化聚阴离子半乳糖。根据硫酸盐基团数量和位置差异分为多种类型,其中 κ -卡拉胶在食品和制药工业中作为胶凝剂、稳定剂、乳化剂被广泛应用^[34]。 κ -卡拉胶在作为包装材料时表现出较差的力学性能和水溶性。Goudarzi等^[35]将 κ -卡拉胶与PVA共混,并加入质量分数为3%的欧洲李果皮花青素提取物作为指示剂染料,以表没食子儿茶素没食子酸酯为抗菌抗氧化剂,使用静电纺丝制备智能包装薄膜,实现了智能包装功能与活性包装功能的协同作用。由于未来商业化应用的制造成本较高,仍需进一步优化研究,使智能包装膜在商业上的应用更具可行性。

2.2 蛋白质

蛋白质由亲水性氨基酸和疏水性氨基酸共同组成,因而具有两亲性,在静电作用、疏水作用、氢键等驱动力下形成了复杂的空间结构,可为生物活性化合物提供多个结合位点,蛋白质有望成为替代塑料的可降解材料。复杂的空间结构降低了蛋白质的可纺性,且蛋白质基纳米纤维膜的力学性能较差,通常需要与其他聚合物共混静电纺丝。在此介绍2种用于静电纺丝技术的代表性蛋白质——玉米醇溶蛋白和明胶。

2.2.1 玉米醇溶蛋白

玉米醇溶蛋白是一种从玉米中提取出来的疏水性醇溶蛋白,其组成中的非极性氨基酸含量较高,表现出高疏水性。这种独特的疏水性加上优良的成膜性、可降解性、可消除自由基保护脂质等优点,使得玉米醇溶蛋白广泛应用于食品薄膜和可食用涂层领域^[36]。张星晖等^[37]以溴麝香草酚蓝为指示剂染料,以玉米醇溶蛋白为包装材料,开发出一种新型智能比色标签,在pH为5~12时,比色标签的颜色发生了明显变化,其色度的变化与金枪鱼肉在保鲜过程中的TVB-N值变化存在显著相关性,可以灵敏地反映金枪鱼肉的新鲜度变化情况。Guo等^[22]利用静电纺丝技术设计开发了一种新型智能双层比色薄膜,以普鲁兰

多糖和紫甘薯花青素提取物为内层,可提供比色响应功能,以玉米醇溶蛋白、甘油和香芹酚为外层,可提供保护和抗菌抗氧化功能。该薄膜在实时监测生鲜猪肉新鲜度的同时,可将猪肉的保质期延长24h,在食品新鲜度包装膜中具有巨大潜力。

2.2.2 明胶

明胶是由胶原蛋白部分水解后的产物,具有来源丰富、安全无毒、可降解、生物相容性好、易成膜等优点,由明胶生产的食品薄膜和可食用涂层表现出良好的透明度、力学性能和阻隔性能。由于明胶结构中存在胶原蛋白的三螺旋结构,以及明胶分子与水分子之间的强氢键作用,致使无法静电纺丝。研究者采用其他溶剂(甲酸、乙酸或乙酸乙酯),使电纺液具有适宜的黏度,产生了足够的分子链缠结作用,制备出光滑均匀的纳米纤维^[38]。Pereira等^[39]研究了基于明胶的溶剂浇铸成膜和静电纺丝成膜2种方式对花青素响应灵敏性的影响,相较于溶剂浇铸成膜,静电纺丝成膜对氨气的响应灵敏度提高了45%。静电纺丝具有大比表面积、高孔隙率的特点,增加了 NH_3 分子与花青素分子的接触面积。Gao等^[40]使用明胶、玉米醇溶蛋白、 Fe^{2+} 和蓝莓花青素制备了静电纺丝pH响应薄膜,明胶和 Fe^{2+} 的加入明显增强了薄膜的变色响应功能,在牛奶新鲜度检测中可发生肉眼可见的变化,从紫黑色(新鲜牛奶)到紫色、紫红色(变质牛奶)。

3 静电纺丝在食品智能包装技术中的应用

智能包装是一类具有检测、感知、追踪、记录、交流等智能功能的包装系统,它能够向消费者提供食品在运输和储藏期间质量安全变化的相关信息。根据数据载体、传感器和指示器,将智能包装分为3类^[41]。随着科学技术的研究和发展,各类别之间的界限较模糊,周云令等^[6]结合新兴技术,将智能包装技术分为3类:信息交换类、环境感知类和品质感知类。

条形码、二维码、射频识别标签和增强现实技术属于信息交换类,不仅可以保障食品运输的可追溯性、防盗、防伪与自动化,还能给消费者传达更多的食品相关信息,为零售商和消费者提供了极大的便利^[7]。环境因素(如温度、湿度)是影响食品腐败变质的重要因素之一,环境感知类智能包装就是通过监测食品包装外部或内部的环境变化来评估食品品质,包括时间-温度指示器(Time-temperature indicator, TTI)和气体指示器。品质感知类智能包装是感知食品在货架期间产生的微生物增殖或化学变化等信息,并以某种特征变化(大多为颜色变化)来指示食品现在的品质状态,包括新鲜度指示器(Food freshness indicator, FFI)和成熟度指示器^[6]。

静电纺丝纳米纤维的高孔隙率、大比表面积、灵活选择材料及非热工艺, 使得其在智能包装薄膜制造中更具优势。由于静电纺丝技术与信息交换类智能包装难以集成应用, 关于成熟度指示器智能包装的研究较少, 因此这里仅介绍静电纺丝技术在 TTI、气体指示器和 FFI 中的应用进展。

3.1 TTI

温度是决定食品保质期的重要因素之一, 在供应链运输过程中会因温度的波动使得微生物繁殖, 导致食品变质。尤其是在冷链运输中, 肉类易发生蛋白质变性, 致使消费者根据食品包装上的保质期错误判断食品的新鲜度, 采用 TTI 可以有效避免这种风险。TTI 是一种可通过物理、化学、生物反应感知并记录所处环境温度的变化情况, 并将这些信息精确反馈给消费者的智能指示器。通常需要以扩散、聚合、酶反应、微生物生长等方式, 使自身发生某种不可逆反应, 以体现环境温度的累积变化, 由此可分为物理型 TTI、化学型 TTI、酶型 TTI、微生物型 TTI 及其他类型 TTI^[42]。

目前, 针对静电纺丝与 TTI 集成应用的研究较少, 大多研究集中在酶型 TTI 上。酶型 TTI 具有准确度高、灵敏性强的特点, 在实际包装应用中由于酶自身的性质特点, 存在不稳定和不可逆失活等问题。固化酶是提高酶稳定性的优选方法之一, 它可稳定酶结构, 抵抗外界环境。静电纺丝纳米纤维薄膜的高孔隙率、大比表面积特点, 使其用于固化酶的效率更高。使用静电纺丝技术固化酶的 4 种方法如图 2 所示, 其中, 同轴静电纺丝法可在稳定固化酶的同时, 保持酶的高活性^[43]。

Jhuang 等^[44]使用静电纺丝技术将漆酶固定在玉米醇溶蛋白纳米纤维上, 所得纳米纤维的比表面积为 $11.579 \text{ m}^2/\text{g}$, 增大了固化漆酶的有效面积, 且与非静电纺丝薄膜相比, 玉米醇溶蛋白纳米纤维上的固化漆酶保持了较高的相对酶活性, 在 4°C 下储存 10 d 后, 其残留活性比非静电纺丝薄膜的残留活性高 23%。Tsai 等^[45]将漆酶固定在壳聚糖/PVA/四氯硅酸盐静电纺丝薄膜上, 并采用愈创木酚着色作为酶型 TTI 应用于牛奶质量检测中。该 TTI 的着色率与牛奶中乳酸菌的生长一致, 可作为环境感知类智能包装应用于冷链牛奶质量检测中。Choi 等^[46]利用芳香族热塑性聚氨酯的特性, 开发了一种新型 TTI, 采用静电纺丝制备的薄膜在冷藏时不透明, 但在室温下变为透明色。

3.2 气体指示器

食品包装内的气体成分易受到包装完整性、微生物代谢、酶促反应、化学反应、周围环境等因素的影响而发生变化, 会间接影响食品风味品质。气体指示器智能包装是一种检测包装内气体浓度变化, 并将其反馈给消费者的包装系统。相较于传统包装, 体指示器智能包装提供了一种非侵入性的检测包装气体变化或气体泄漏的方法。研究者将氧化还原染料、还原化合物和碱性化合物作为指示染料, 以其颜色变化反映挥发性胺、 H_2S 及其他关于食品质量安全的气体^[47-48]。

Panwar 等^[50]为了保证气调包装的完整气密性, 针对可能发生的氧气泄漏情况, 采用静电纺丝技术开发了一种基于紫外线激活的比色氧气泄漏指示器, 通过颜色变化可以检测出最低体积分数为 0.4% 的氧气, 并且该指示器可在温度 25°C 和相对湿度 65% 条件下稳定 60 d。Mousavi 等^[51]使用静电纺丝技术开发

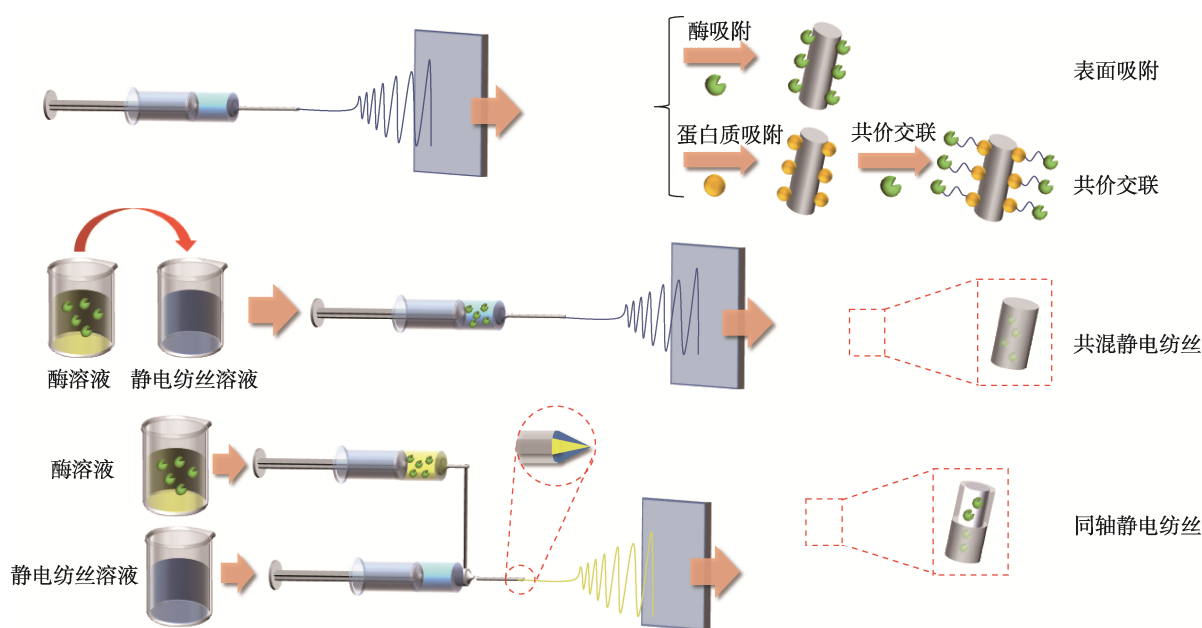


图 2 静电纺丝固化酶的 4 种方法示意图

Fig.2 Schematic diagram of four methods of immobilized enzymes by electrospinning

了一种新型气体传感器,以聚苯胺和 PEO 为基材,掺入樟脑磺酸。该传感器对 H_2S 气体表现出高选择性、高灵敏度,可用来检测部分食品变质后出现的 H_2S 气体。鱼类水产品在腐败变质时会产生挥发性盐基氮,其中三甲胺、二甲胺属于挥发性胺。Luo 等^[49]利用姜黄素的颜色会随 pH 值的变化而变的特性,使用静电纺丝技术开发了挥发性胺指示器,纳米纤维在与挥发性胺接触后,其颜色会从黄色变化到橙色/红色。分别以 ECO/PEO 和聚乙烯吡咯烷酮(Polyvinylpyrrolidone, PVP)为基材的 2 种纳米纤维无纺布薄膜,都能在 0.2 mmol 水平下区分 6 种挥发性胺(胺、三甲胺、二甲胺、三乙胺、哌啶和胍)(图 3),有望应用于气体指示器智能包装。

3.3 FFI

FFI 是一种通过颜色变化反映食品新鲜度的品质感知类智能包装,其原理是通过指示剂反映食品变质过程中微生物增殖或代谢物(有机酸、挥发性盐基氮、

CO_2 、乙醇、ATP 降解产物等)浓度的变化,以这些变化的响应(通常是颜色反应)来帮助消费者直观合理地判断食品的新鲜度^[52]。Smolander 等^[53]利用禽肉变质过程中产生的 H_2S 气体与肌红蛋白结合形成绿色的硫代肌红蛋白的原理,制备了新型指示器智能包装。

近年来,以 pH 敏感染料为指示剂的 FFI 备受关注。因为食品腐败变质产生的代谢物往往会引起包装系统环境内 pH 值的变化,pH 敏感染料在不同 pH 范围内显现不同颜色,以此反映食品当时的品质状态,如图 4 所示^[23]。根据 pH 敏感染料的种类,指示剂可分为化学试剂型和天然色素型。甲酚红、溴酚蓝、溴甲酚绿等化学试剂在食品包装中的应用将不可避免地存在安全隐患,使用天然色素为 FFI 的指示剂,更符合消费者对食品安全的期望^[54]。在天然色素中,应用于 pH 型 FFI 的主要有花青素、姜黄素、茜素和甜菜碱。其中,花青素具有显色范围广、响应灵敏快、易于获取等优点,应用较广。列举了一些使用静电纺丝技术制备 pH 型 FFI 的应用研究,见表 2。

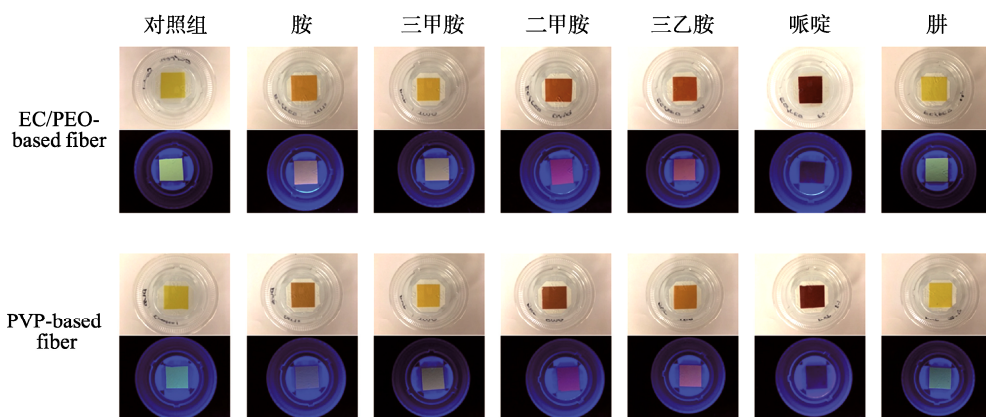


图 3 在日光(上部分)和紫外线(下部分)照射下不同基材静电纺丝纳米纤维对不同挥发性胺的颜色响应图片^[49]

Fig.3 Pictures of color response of electrospun nanofibers of different substrates to different volatile amines under sunlight (upper part) and UV light (lower part) irradiation^[49]

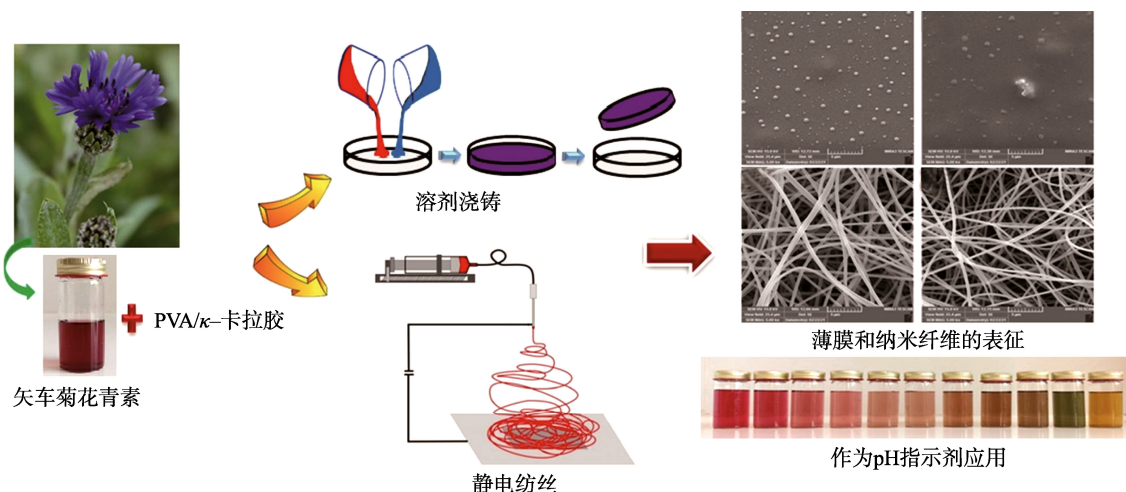


图 4 以 PVA/κ-卡拉胶和矢车菊花青素制备 pH 型 FFI 示意图^[23]

Fig.4 Schematic diagram of pH type FFI prepared with PVA/κ-carrageenan and *Centaurea arvensis* anthocyanin^[23]

表 2 静电纺丝制备 pH 型 FFI 的应用
Tab.2 Application of electrospinning for preparation of pH type FFI

指示剂	指示剂浓度	载体材料	工作参数	纳米纤维平均直径/nm	参考文献
矢车菊花青素	20% (g/g)	PVA/κ-卡拉胶	15 kV, 1.0 mL/h, 15 cm	372.31±113.06	[23]
突厥蔷薇花青素	5% (mL/mL)	壳聚糖/阿拉伯胶	23 kV, 0.7 mL/h, 15 cm	725.39±0.46	[32]
红甘蓝花青素	5% (g/mL)	玉米蛋白	16 kV, 1.0 mL/h, 16 cm	510	[55]
藻蓝蛋白	3% (g/mL)	聚乳酸/PEO	15 kV, 0.6 mL/h, 14 cm	921	[56]
藻蓝蛋白	2% (g/mL)	PCL/PEO	15 kV, 0.6 mL/h, 14 cm	875	[57]
蓝莓花青素	5% (g/mL)	玉米蛋白	(18±0.5) kV, 0.25 mL/h, 15 cm	60~80	[40]
洛神葵花青素	0.048% (g/mL)	聚偏二氟乙烯	15 kV, 0.8 mL/h, 12 cm	1 053	[24]

天然色素因其自身结构特征, 导致其稳定性差、不耐高温。相较于高温高压工艺条件的共混挤压和压缩成型方法, 使用非热工艺的静电纺丝是更合适的选择^[58]。Forghani 等^[23]比较了使用静电纺丝和溶剂浇铸 2 种方法制备的 pH 型 FFI 薄膜的响应灵敏性, 发现采用静电纺丝制备的薄膜的响应时间为 10 s, 远低于溶剂浇铸薄膜的 15~40 min。静电纺丝纳米纤维具有高孔隙率、大比表面积等特点, 可为花青素提供更多的反应活性位点。Liu 等^[59]使用静电纺丝开发了一种具有高灵敏性和稳定性的 pH 型 FFI 双层薄膜, 以 PCL 纳米纤维层为保护层, 以 PCL/花青素为显色层, 该薄膜表现出对氨气响应的循环可逆性, 且颜色稳定, 从淡蓝色到黄绿色的颜色变化可以表征虾的腐败变质, 有望应用于可重复使用的智能包装。Li 等^[60]针对静电纺丝薄膜的高孔隙率、阻隔性差的弱点, 将其与溶剂浇铸薄膜结合应用, 开发了一款新型双层 FFI 薄膜。从紫叶酢浆草中提取花青素, 将其掺入羧甲基壳聚糖和氧化海藻酸钠中, 通过溶剂浇铸法制备成外层比色膜。内层膜则以玉米醇溶蛋白和明胶为基材, 掺入芳樟醇, 使用静电纺丝法制备。该薄膜在牛奶新鲜度监测中表现出明显的颜色响应和可逆性, 同时对金黄葡萄球菌和大肠杆菌具有良好的抗菌活性, 有效延长了牛奶的保质期。

4 结语

虽然 TTI 具有响应灵敏、精准的优点, 但受限于酶自身的性质, 其大规模商业化发展的难度较大。气体指示器局限于气调包装产品。FFI 相较于前两者, 其商业前景最广阔。相较于溶剂浇铸、共混挤压和压缩成型方法, 静电纺丝纳米纤维具有高孔隙率、大比表面积、灵活选择材料、非热工艺等优点, 它在以花青素为指示剂染料的 FFI 中更具优势, FFI 薄膜的响应灵敏性得到提高。同时, 以可降解、可再生的天然聚合物为生物基包装材料是未来包装市场发展的必然方向, 可以替代会造成严重环境污染的塑料材料。智能包装的发展随着人们对食品品质的更高需求而不断进步, 也正因其相较于传统包装薄膜多出来的智能功能性, 其成本必然增加, 实现大规模商业应

用、降低成本的需求迫在眉睫。pH 型 FFI 具有成本较低、准确性较高等特点, 有望进一步发展, 成为市场主流。除此之外, 赋予智能包装更多的功能性, 将活性包装与智能包装集成应用是智能包装创新发展的新方向。

参考文献:

[1] 陈榕钦, 吕茹倩, 梁鹏, 等. 静电纺丝技术在食品科学领域中应用的研究进展[J]. 食品工业科技, 2019, 40(3): 351-356.
CHEN Rong-qin, LYU Ru-qian, LIANG Peng, et al. Research Progress of Electrospinning Technique in the Field of Food Science and Technology[J]. Science and Technology of Food Industry, 2019, 40(3): 351-356.

[2] LURAGHI A, PERI F, MORONI L. Electrospinning for Drug Delivery Applications: A Review[J]. Journal of Controlled Release, 2021, 334: 463-484.

[3] RAHMATI M, MILLS D K, URBANSKA A M, et al. Electrospinning for Tissue Engineering Applications[J]. Progress in Materials Science, 2021, 117: 100721.

[4] SUN Gui-ru, SUN Li-qun, XIE Hai-ming, et al. Electrospinning of Nanofibers for Energy Applications[J]. Nanomaterials, 2016, 6(7): 129.

[5] 孙继帅, 段孟霞, 姜海鑫, 等. 静电纺丝技术包埋生物活性物质用于食品活性包装的研究进展[J]. 食品科学, 2021, 42(19): 299-306.
SUN Ji-shuai, DUAN Meng-xia, JIANG Hai-xin, et al. Research Progress in the Encapsulation of Bioactive by Electrospinning Technique for Active Food Packaging[J]. Food Science, 2021, 42(19): 299-306.

[6] 周云令, 魏娜, 郝晓秀, 等. 智能包装技术在食品供应链中的应用研究进展[J]. 食品科学, 2021, 42(7): 336-344.
ZHOU Yun-ling, WEI Na, HAO Xiao-xiu, et al. Progress in Application of Intelligent Packaging Technologies in Food Supply Chain[J]. Food Science, 2021,

- 42(7): 336-344.
- [7] GHAANI M, COZZOLINO C A, CASTELLI G, et al. An Overview of the Intelligent Packaging Technologies in the Food Sector[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2016, 51: 1-11.
- [8] ZHAO Lu-ying, DUAN Gai-gai, ZHANG Guo-ying, et al. Electrospun Functional Materials Toward Food Packaging Applications: A Review[J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(1): 150.
- [9] MIN Tian-tian, ZHOU Li-ping, SUN Xiao-li, et al. Electrospun Functional Polymeric Nanofibers for Active Food Packaging: A Review[J]. *Food Chemistry*, 2022, 391: 133239.
- [10] XUE Jia-jia, WU Tong, DAI Yun-qian, et al. Electrospinning and Electrospun Nanofibers: Methods, Materials, and Applications[J]. *Chemical Reviews*, 2019, 119(8): 5298-5415.
- [11] LIAO Yuan, LOH C H, TIAN Miao, et al. Progress in Electrospun Polymeric Nanofibrous Membranes for Water Treatment: Fabrication, Modification and Applications[J]. *Progress in Polymer Science*, 2018, 77: 69-94.
- [12] SORKHABI T S, SAMBERAN M F, OSTROWSKI K A, et al. Electrospinning of Poly(acrylamide), Poly(acrylic acid) and Poly(vinyl alcohol) Nanofibers: Characterization and Optimization Study on the Effect of Different Parameters on Mean Diameter Using Taguchi Design of Experiment Method[J]. *Materials*, 2022, 15(17): 5876.
- [13] VICINI S, MAURI M, VITA S, et al. Alginate and Alginate/Hyaluronic Acid Membranes Generated by Electrospinning in Wet Conditions: Relationship between Solution Viscosity and Spinnability[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(25): 46390.
- [14] KOSKI A, YIM K, SHIVKUMAR S. Effect of Molecular Weight on Fibrous PVA Produced by Electrospinning[J]. *Materials Letters*, 2004, 58(3/4): 493-497.
- [15] FANG Wei, YANG Sen, YUAN Tong-qi, et al. Effects of Various Surfactants on Alkali Lignin Electrospinning Ability and Spun Fibers[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(34): 9551-9559.
- [16] ANGAMMANA C J, JAYARAM S H. Analysis of the Effects of Solution Conductivity on Electrospinning Process and Fiber Morphology[J]. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 2011, 47(3): 1109-1117.
- [17] MEGELSKI S, STEPHENS J S, CHASE D B, et al. Micro- and Nanostructured Surface Morphology on Electrospun Polymer Fibers[J]. *Macromolecules*, 2002, 35(22): 8456-8466.
- [18] YUAN Xiao-yan, ZHANG Yuan-yuan, DONG Cun-hai, et al. Morphology of Ultrafine Polysulfone Fibers Prepared by Electrospinning[J]. *Polymer International*, 2004, 53(11): 1704-1710.
- [19] DROSOU C, KROKIDA M, BILIADERIS C G. Composite Pullulan-Whey Protein Nanofibers Made by Electrospinning: Impact of Process Parameters on Fiber Morphology and Physical Properties[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 77: 726-735.
- [20] MATABOLA K P, MOUTLOALI R M. The Influence of Electrospinning Parameters on the Morphology and Diameter of Poly(vinylidene fluoride) Nanofibers- Effect of Sodium Chloride[J]. *Journal of Materials Science*, 2013, 48(16): 5475-5482.
- [21] DE VRIEZE S, VAN CAMP T, NELVIG A, et al. The Effect of Temperature and Humidity on Electrospinning[J]. *Journal of Materials Science*, 2009, 44(5): 1357-1362.
- [22] GUO Min, WANG Hua-lin, WANG Qian, et al. Intelligent Double-Layer Fiber Mats with High Colorimetric Response Sensitivity for Food Freshness Monitoring and Preservation[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 101: 105468.
- [23] FORGHANI S, ZEYNALI F, ALMASI H, et al. Characterization of Electrospun Nanofibers and Solvent-Casted Films Based on Centaurea Arvensis Anthocyanin-Loaded PVA/ κ -Carrageenan and Comparing Their Performance as Colorimetric pH Indicator[J]. *Food Chemistry*, 2022, 388: 133057.
- [24] ZHANG Jun-jun, HUANG Xiao-wei, ZHANG Jia-ning, et al. Development of Nanofiber Indicator with High Sensitivity for Pork Preservation and Freshness Monitoring[J]. *Food Chemistry*, 2022, 381: 132224.
- [25] HUANG Hui, SONG Yu-dong, ZHANG Ya-qiong, et al. Electrospun Nanofibers: Current Progress and Applications in Food Systems[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2022, 70(5): 1391-1409.
- [26] ROZENBERGA L, SKUTE M, BELKOVA L, et al. Characterisation of Films and Nanopaper Obtained from Cellulose Synthesised by Acetic Acid Bacteria[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 144: 33-40.
- [27] KHOSHNEVISAN K, MALEKI H, SAMADIAN H, et al. Cellulose Acetate Electrospun Nanofibers for Drug Delivery Systems: Applications and Recent Advances[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 198: 131-141.
- [28] MANCIPE J M A, NISTA S V G, CABALLERO G E R, et al. Thermochromic and/or Photochromic Properties of

- Electrospun Cellulose Acetate Microfibers for Application as Sensors in Smart Packing[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(11): 50039.
- [29] ZHANG Ting-ting, WANG Hua-lin, QI Dong-xiu, et al. Multifunctional Colorimetric Cellulose Acetate Membrane Incorporated with *Perilla Frutescens* (L) Britt. Anthocyanins and Chamomile Essential Oil[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 278: 118914.
- [30] 石洁, 王雪嵘, 徐朝阳. 食品包装用壳聚糖薄膜的研究进展[J]. *包装工程*, 2022, 43(3): 42-50.
- SHI Jie, WANG Xue-rong, XU Zhao-yang. Research Progress of Chitosan Films for Food Packaging[J]. *Packaging Engineering*, 2022, 43(3): 42-50.
- [31] DIERINGS DE SOUZA E J, KRINGEL D H, GUERRA DIAS A R, et al. Polysaccharides as Wall Material for the Encapsulation of Essential Oils by Electrospun Technique[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 265: 118068.
- [32] SHAVISI N, SHAHBAZI Y. Chitosan-Gum Arabic Nanofiber Mats Encapsulated with PH-Sensitive *Rosa Damascena* Anthocyanins for Freshness Monitoring of Chicken Fillets[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2022, 32: 100827.
- [33] YILDIZ E, SUMNU G, KAHYAOGULU L N. Monitoring Freshness of Chicken Breast by Using Natural Halochromic Curcumin Loaded Chitosan/PEO Nanofibers as an Intelligent Package[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 170: 437-446.
- [34] NOURI A, TAVAKKOLI YARAKI M, LAJEVARDI A, et al. An Investigation of the Role of Fabrication Process in the Physicochemical Properties of K-Carrageenan-Based Films Incorporated with *Zataria Multiflora* Extract and Nanoclay[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2020, 23: 100435.
- [35] GOUDARZI J, MOSHTAGHI H, SHAHBAZI Y. Kappa-Carrageenan-Poly(vinyl alcohol) Electrospun Fiber Mats Encapsulated with *Prunus Domestica* Anthocyanins and Epigallocatechin Gallate to Monitor the Freshness and Enhance the Shelf-Life Quality of Minced Beef Meat[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2023, 35: 101017.
- [36] 邓伶俐, 李阳, 张辉. 静电纺丝食品级天然高分子研究进展[J]. *中国食品学报*, 2020, 20(7): 278-288.
- DENG Ling-li, LI Yang, ZHANG Hui. Research Progress of Food-Grade Natural Biopolymer by Electrospinning[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2020, 20(7): 278-288.
- [37] 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.
- ZHANG Xing-hui, LI Ting-ting, LI Jian-rong, et al. Monitoring the Freshness of Tuna with Bromothymol Blue/Zein Indicator Label[J]. *Food Science*, 2021, 42(19): 226-233.
- [38] LI Tao, SUN Ming-chao, WU Shao-hua. State-of-the-Art Review of Electrospun Gelatin-Based Nanofiber Dressings for Wound Healing Applications[J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(5): 784.
- [39] PEREIRA P F M, DE SOUSA PICCIANI P H, CALADO V, et al. Gelatin-Based Films and Mats as Electro-Sensoactive Layers for Monitoring Volatile Compounds Related to Meat Spoilage[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2023, 36: 101049.
- [40] GAO Rui-chang, HU Hui-ling, SHI Tong, et al. Incorporation of Gelatin and Fe^{2+} Increases the PH-Sensitivity of Zein-Anthocyanin Complex Films Used for Milk Spoilage Detection[J]. *Current Research in Food Science*, 2022, 5: 677-686.
- [41] YAM K L, TAKHISTOV P T, MILTZ J. Intelligent Packaging: Concepts and Applications[J]. *Journal of Food Science*, 2005, 70(1): R1-R10.
- [42] 王静伊, 岳崇泽, 王之强, 等. 时间-温度指示器在食品智能包装中的应用研究进展[J]. *食品与发酵工业*, 2023, 49(4): 328-334.
- WANG Jing-yi, YUE Chong-ze, WANG Zhi-qiang, et al. Research Progress of Time-Temperature Indicator in Intelligent Food Packaging[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2023, 49(4): 328-334.
- [43] JI Xiao-yuan, SU Zhi-guo, LIU Chun-xia, et al. Regulation of Enzyme Activity and Stability through Positional Interaction with Polyurethane Nanofibers[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2017, 121: 147-155.
- [44] JHUANG J R, LIN S B, CHEN Li-chen, et al. Development of Immobilized Laccase-Based Time Temperature Indicator by Electrospinning Zein Fiber[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2020, 23: 100436.
- [45] TSAI T Y, CHEN S H, CHEN Li-chen, et al. Enzymatic Time-Temperature Indicator Prototype Developed by Immobilizing Laccase on Electrospun Fibers to Predict Lactic Acid Bacterial Growth in Milk during Storage[J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(5): 1160.
- [46] CHOI S, EOM Y, KIM S M, et al. Food Safety: A Self-Healing Nanofiber-Based Self-Responsive Time-Temperature Indicator for Securing a Cold-Supply Chain[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(11): 2070083.
- [47] FANG Zhong-xiang, ZHAO Yan-yun, WARNER R D, et

- al. Active and Intelligent Packaging in Meat Industry[J]. Trends in Food Science & Technology, 2017, 61: 60-71.
- [48] MÜLLER P, SCHMID M. Intelligent Packaging in the Food Sector: A Brief Overview[J]. Foods, 2019, 8(1): 16.
- [49] LUO Xiao-yu, LIM L T. Curcumin-Loaded Electrospun Nonwoven as a Colorimetric Indicator for Volatile Amines[J]. LWT, 2020, 128: 109493.
- [50] PANWAR S, PANJAGARI N R, SINGH A K, et al. Electrospun Smart Oxygen Indicating Tag for Modified Atmosphere Packaging Applications: Fabrication, Characterization and Storage Stability[J]. Polymers, 2022, 14(10): 2108.
- [51] MOUSAVI S, KANG K, PARK J, et al. A Room Temperature Hydrogen Sulfide Gas Sensor Based on Electrospun Polyaniline-Polyethylene Oxide Nanofibers Directly Written on Flexible Substrates[J]. RSC Advances, 2016, 6(106): 104131-104138.
- [52] AHMED I, LIN Hong, ZOU Long, et al. An Overview of Smart Packaging Technologies for Monitoring Safety and Quality of Meat and Meat Products[J]. Packaging Technology and Science, 2018, 31(7): 449-471.
- [53] SMOLANDER M, HURME E, LATVA-KALA K, 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.
- [54] SHAO Ping, LIU Li-ming, YU Jia-hao, et al. An Overview of Intelligent Freshness Indicator Packaging for Food Quality and Safety Monitoring[J]. Trends in Food Science & Technology, 2021, 118: 285-296.
- [55] PRIETTO L, PINTO V Z, EL HALAL S L M, et al. Ultrafine Fibers of Zein and Anthocyanins as Natural pH Indicator[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2018, 98(7): 2735-2741.
- [56] MOREIRA J B, TERRA A L M, COSTA J A V, et al. Development of pH Indicator from PLA/PEO Ultrafine Fibers Containing Pigment of Microalgae Origin[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 118: 1855-1862.
- [57] TERRA A L M, MOREIRA J B, COSTA J A V, et al. Development of pH Indicators from Nanofibers Containing Microalgal Pigment for Monitoring of Food Quality[J]. Food Bioscience, 2021, 44: 101387.
- [58] LIU Dan-fei, ZHANG Chang-fan, PU Yu-mei, et al. Recent Advances in PH-Responsive Freshness Indicators Using Natural Food Colorants to Monitor Food Freshness[J]. Foods, 2022, 11(13): 1884.
- [59] LIU Li, ZHANG Jun-jun, ZOU Xiao-bo, et al. A High-Stable and Sensitive Colorimetric Nanofiber Sensor Based on PCL Incorporating Anthocyanins for Shrimp Freshness[J]. Food Chemistry, 2022, 377: 131909.
- [60] LI Lin-lin, XIA Li, XIAO Feng, et al. Colorimetric Active Carboxymethyl Chitosan/Oxidized Sodium Alginate-Oxalis Triangularis SSP. papilionacea Anthocyanins Film@Gelatin/Zein-Linalool Membrane for Milk Freshness Monitoring and Preservation[J]. Food Chemistry, 2023, 405: 134994.

责任编辑：彭颀