



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106164667 B

(45)授权公告日 2019.08.16

(21)申请号 201580004272.1

伊马库拉达·洛伦特·戈麦斯

(22)申请日 2015.01.09

(续)

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106164667 A

(74)专利代理机构 广州华进联合专利商标代理有限公司 44224

代理人 刘培培

(43)申请公布日 2016.11.23

(30)优先权数据
201430022 2014.01.10 ES

(51)Int.Cl.
G01N 31/22(2006.01)
B01J 20/28(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.07.11

(56)对比文件

WO 00/13009 A1,2000.03.09,
WO 2005039656 A1,2005.05.06,
CN 102782474 A,2012.11.14,
CN 102660629 A,2012.09.12,
CN 101273268 A,2008.09.24,
CN 101490556 A,2009.07.22,
CN 101539553 A,2009.09.23,
CN 1662813 A,2005.08.31,
CN 102050273 A,2011.05.11,
WO 2009/058891 A2,2009.05.07,
US 2009/0137054 A1,2009.05.28,
CN 1754088 A,2006.03.29,
CN 101268159 A,2008.09.17,

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2015/050368 2015.01.09

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/104399 EN 2015.07.16

(73)专利权人 奇米格雷夫伊比利亚公司
地址 西班牙鲁比
专利权人 包装运输与物流科技研究所
(ITENE)
瓦伦西亚理工大学

(72)发明人 乌戈·拉瓦莱·桑索内
安东尼奥·洛佩斯·穆尼奥斯
艾米利奥·费尔南德斯·加西亚
杰奎因·科尔蒂拉·马尔托雷尔
纽尼亚·埃兰斯·索拉纳

审查员 帅丽

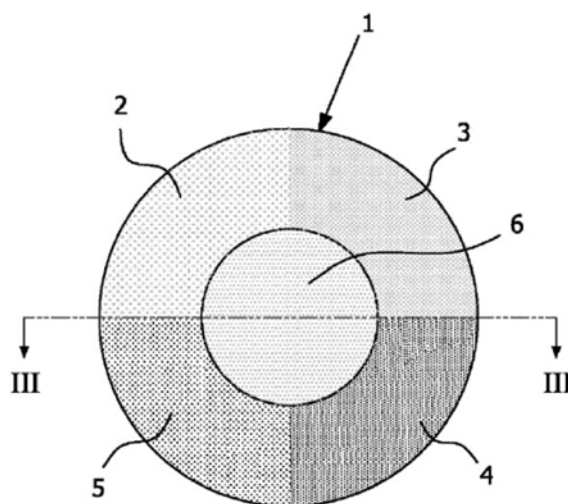
权利要求书1页 说明书11页 附图5页

(54)发明名称

食品新鲜度指示剂墨水及用于制造食品新鲜度指示剂墨水的方法

(57)摘要

食品新鲜度指示剂墨水及用于制造食品新鲜度指示剂墨水的方法。该食品新鲜度指示剂墨水包括占总量的90-98%之间的清漆和占其总量的2-10%之间的金属盐。所述清漆包括占该清漆总量的5-25%之间的至少一种成膜树脂或至少一种乙烯树脂或其混合物、占树脂总量的10-25%之间的增塑剂添加剂及占该清漆总量的50-75%之间的溶剂。



CN 106164667 B

[转续页]

[接上页]

(72)发明人 玛丽亚·特里萨·卡尔沃·比拉诺
瓦
苏萨娜·奥塞乔·罗梅罗
拉蒙·马丁内斯·马涅斯

何塞·路易斯·比万科斯·博诺
帕特里夏·萨拉戈萨·托里斯
何塞·维森特·罗斯·里斯

1. 食品新鲜度指示剂墨水,其包括:
 - 1) 清漆,其占总量的90-98wt%,所述清漆包括:
 - a) 至少一种成膜树脂,其占所述清漆总量的5-25wt%;
 - b) 增塑剂添加剂,其占所述树脂的量的10-25wt%;以及
 - c) 溶剂,其占所述清漆总量的50-75wt%,以及
 - 2) 金属盐,其占总量的2-10wt%。
2. 根据权利要求1所述的墨水,其特征在于,所述树脂为纤维素衍生树脂。
3. 根据权利要求2所述的墨水,其特征在于,所述纤维素衍生树脂选自硝化纤维、乙基纤维素及纤维素乙酰丙酸酯。
4. 根据权利要求1所述的墨水,其特征在于,所述溶剂选自乙醇、乙酸乙酯、正丙基醇、乙酸正丙酯、乙氧基丙醇、甲氧基丙醇及其混合物。
5. 根据权利要求1所述的墨水,其特征在于,所述溶剂选自乙醇-乙酸乙酯混合物、正丙基醇-乙酸正丙酯混合物、乙醇-乙酸乙酯-甲氧基丙醇混合物及乙醇-乙酸正丙酯-甲氧基丙醇混合物。
6. 根据权利要求1所述的墨水,其特征在于,所述增塑剂添加剂为乙酰柠檬酸三丁酯。
7. 根据权利要求1所述的墨水,其特征在于,所述金属盐选自铜盐和铁盐。
8. 根据权利要求1所述的墨水,其特征在于,所述金属盐选自碳酸铜和硝酸铁。
9. 用于制造如权利要求1-8中任意一项所述的食物新鲜度指示剂墨水的方法,该方法包括:
 - a) 制备清漆,通过将至少一种成膜树脂,与所述树脂相容的至少一种增塑剂添加剂混合,将所有成分都添加至溶剂混合物中,并且搅拌直至完全溶解,所述树脂占总量的5-25wt%之间,增塑剂添加剂占树脂含量的10-25wt%之间,并且溶剂占总量的50-75wt%之间;
 - b) 制备浓缩原墨,通过在所述清漆中添加金属盐,其中所述金属盐通过缓慢搅拌添加进所述清漆,随后搅拌所有成分,形成浓缩原墨,所述金属盐占所述墨水总量的15-30wt%,所述清漆占所述墨水总量的70-85wt%;
 - c) 将步骤b)中获得的分散体在玻璃珠研磨机中研磨,直到获取粒径分布小于5 μ 的均匀分散体;
 - d) 将获得的浓缩原墨稀释在步骤a)制得的清漆中,直至金属盐浓度与所述墨水的总重的占比在2-10wt%之间。
10. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于,所述搅拌步骤b)以1200rpm进行至少15分钟。
11. 根据权利要求9-10的任意一项所述的方法,其特征在于,所述研磨步骤在装有氧化锆/氧化钇微球的玻璃珠研磨机中进行30分钟。
12. 包括如权利要求1-8的任意一项所限定的食物新鲜度指示剂墨水的标签,其用于检测包括含硫化合物并通过微生物食品腐败形成的气态物质。
13. 根据权利要求12所述的标签,其特征在于,通过在多孔基质或聚合物基体上印刷所述食物新鲜度指示剂墨水来形成所述标签。
14. 食品包装,其包括如权利要求12所限定的标签。

食品新鲜度指示剂墨水及用于制造食品新鲜度指示剂墨水的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及伴随食品新鲜度的降解或下降而改变颜色的墨水及其制造方法的领域的改进。

背景技术

[0002] 目前,对于食品产业和有关当局,质量和安全是最关键的事项,这也是当前欧洲的研究线路特别专注于确保食品的质量和安全的的原因所在。

[0003] 明显地,在食品的整个保质期间,容纳及保护食品的包装及封装系统同样服从这个趋势。具体地,作为在确保包装产品的质量和安全中至关重要的因素,初级包装在实现这个目标中起到关键性作用。

[0004] 此外,已经发现沿着供应链的废弃产品的数量多得令人忧虑,而实际上可消耗这些废弃产品没有问题。

[0005] 以独特的非破坏性的方式且实时报告食品的质量和安全的系统的可用性是用于实现由欧盟确立的目标的补充性的和有价值的工具。

[0006] 目前,根据产品的日期设置有效期限,因此首先生产的东西应该是首先被消费的东西,而不管该产品的储存条件或初始微生物负荷,所述储存条件或初始微生物负荷在该产品实际上在完美状态下应该被消费时有时候导致该产品被废弃,或者在消费变质产品时出现中毒。

[0007] 在现有技术中,已知存在不同墨水,其随着食品条件的改变而改变颜色。

[0008] 因此,属于现有技术水平的以KARLSRUHE FORSCHZENT名义于1996年申请的编号为19605522的德国专利涉及一种层,该层对具有固定于多孔基体内的酞菁的金属络合物的光电化学传感器是敏感的。

[0009] 已知还有于1991年以AVL MEDICAL INSTRUMENTS名义申请的编号为0449798的欧洲专利,该欧洲专利涉及用于包装的有机物质(优选地,包装的食物产品、茶叶、咖啡、烟草和药品)的质量控制的方法,其中将被检查的物质与平面光学传感器元件接触,该光学传感器元件安装在包装内部并且通过颜色或荧光的改变对样品的上部空间内的气体组成的改变作出反应。传感器元件的一种光学性能的所述改变通过视觉或光电电子来检测。

[0010] 还可以考虑其它的专利,例如,申请于2005年的US2006057022"FOOD QUALITY INDICATOR",其涉及一种利用天然PH指示剂并且对例如H₂S的酸类作出反应的指示剂。这种指示剂不能用在气调中。

[0011] 属于同族的有申请于2010年的专利WO2011045572"INTELLIGENT PIGMENTS AND PLASTICS",其涉及在食品包装中使用的例如熔融加工高分子复合物的指示剂,该指示剂对CO₂、O₂及NH₃敏感,带有例如间甲酚紫、溴酚蓝、亚甲蓝等指示剂,即为利用例如SiO₂TiO₂、Al₂O₃、MgO、沸石的无机颜料涂敷或浸泡的所述染料或墨水,最后生成水溶性墨水。由于使用了CO₂,该指示剂不能用在气调中。

[0012] 因此,申请于2008年的专利W02009/070760“HYDROGEN SULFIDE INDICATING PIGMENTS”涉及应用于环境安全的对硫化氢作出反应的颜料。已知金属通过改变其颜色对硫化氢作出反应;然而,该颜色改变不是逐渐地发生,也不与新鲜产品包装内的受控气氛中的食品的变质化合物的浓度直接相关。

[0013] 以Johnson Matthey PLC的名义于2001年申请的编号为7153532的美国专利作是在先的,其涉及用于检测食品腐败或包装打开或破裂的传感器,其包括固定在基质处或基质上的能够释放一种可检测成分的金属络合物。

[0014] 鉴于这种情况,为了确保食品的质量和安以及减少食品的浪费数量,人们感兴趣的是,基于产品的具体方面(例如,微生物负荷或物理及化学特性),而不基于当前使用的估计方法,提出实时提供关于食品的保质期信息的工具和方法。

[0015] 最接近文件为引用的编号为7153532的美国专利。这个文件主要通过包括指示剂化合物、树脂、溶剂和添加剂的墨水组合物解决对包装食品的新鲜度等级进行检测。因此,添加至金属中心的发色团和/或荧光素经受光学性能的变化,当产品不可食用时显示颜色改变和荧光改变。此外,所使用的成分(例如钛或稀土族)不是非常适合于低成本食品的包装,因为这些成本不补偿所述产品的经济成本。最后,所提及的文件具有以下局限:

[0016] 其需要光学元件用于观察,以及

[0017] 开发的指示剂已包括一种金属络合物,该种金属络合物在工业规模上的制造工艺是没有定义或最优化的。

发明内容

[0018] 本发明的目的是食品新鲜度指示剂墨水,其特别地用于在降解过程中释放硫化化合物(例如,硫化氢,二甲基硫醚,二甲基二硫醚,2,3-二甲基三硫化物,如甲硫醇、乙硫醇、甲基硫等的硫醇)的那些食品,其特征在于,该食品新鲜度指示剂墨水包括:占总量的90-98%的清漆,以及占总量的2-10%的金属盐。其中所述清漆包括占该清漆总量的5-25%的至少一种成膜树脂或至少一种乙烯树脂或以上两者的混合物,占所述树脂量的10-25%的增塑剂添加剂和占该清漆总量的50-75%的溶剂。

[0019] 本发明的另一目的是用于制造食品新鲜度指示剂墨水的方法,该方法特别地用于在降解过程中释放硫化化合物(例如,硫化氢,二甲基硫醚,二甲基二硫醚,2,3-二甲基三硫化物,如甲硫醇、乙硫醇、甲基硫等的硫醇)的那些食品,其类型在于包括:第一阶段,制备清漆(varnish),通过添加至少一种乙烯树脂或至少一种成膜树脂或两者的混合物,以及与所述树脂相容的至少一种增塑剂添加剂,将所有成分都添加至溶剂混合物并且搅拌直至完全溶解,其中树脂的含量占总量的5-25%之间,增塑剂添加剂的含量占树脂含量的10-25%之间,并且溶剂的含量占总量的50-75%之间;第二阶段,制备浓缩原墨,其通过添加前一阶段的产品获得的清漆和金属盐来形成,将所述金属盐(指示剂)慢慢搅拌进所述清漆中,随后搅拌所有成分,形成浓缩原墨,其中所述金属盐的含量是15-30%,并且清漆的含量占墨水的总量的70-85%;第三阶段,将前一阶段产品的分散体在玻璃珠研磨机中研磨,获取平均粒径分布小于5 μ m的分散体;以及第四阶段,将这种浓缩原墨稀释在所述第一阶段生产的清漆中,直至金属盐浓度占墨水的总重在2-10%之间。

[0020] 本发明的食品新鲜度指示剂墨水可以固定多孔载体或聚合物基体(例如薄膜)

中,使其并入包装材料内,或成为包装材料的一部分。因此,本发明的另一目的是标签,其包括如文中定义的食品新鲜度指示剂墨水的标签,其用于检测包括含硫化合物并且由微生物食品腐败形成的气态物质。该标签通过在薄膜或多孔基质上印刷所述食品新鲜度指示剂墨水来形成。包括所述标签的食品包装也是本发明的一个目的。

附图说明

[0021] 为了促进说明,附上三组图以展示实施例的具体实施方式,实施例仅作为示例,不限制本发明的范围,其中:

[0022] 图1为按时间评估以及与初始颜色比较的指示剂的平均颜色差别的图表;

[0023] 图2和4展示了指示剂可以呈现的两种可能设计;

[0024] 图3和5为图2和4的剖视图并且展示了指示剂的结构;

[0025] 图6展示了感官分析的结果;

[0026] 图7展示了用于比较在标签中观察的颜色改变的可能模板。

具体实施方式

[0027] 本发明是基于现有技术的改进,在所述方法中获得的墨水不需要用于观测(荧光改变)的光学元件,从而任何人可以用肉眼看见在售食品的新鲜程度,此外,颜色改变由金属自身发起,不需要与光敏基团形成络合物,由于该颜色改变与食品腐败完全一致,所以所述颜色改变更加地精确,并且获取更加经济。从本发明的目的和实施例还可以引出额外的优点,其中:

[0028] -在所述指示剂的制造中使用的所有材料都适用于食品接触或也称为“食品接触”,因为这些材料都已在肯定列表以及适用于食品接触的材料立法上证实;

[0029] -此外,使用的所述材料是便宜材料,从而低价食物产品可以承担开发成本;

[0030] -不可逆改变:如果包装损坏并且内部气体组成被修改,指示剂不回复到其初始颜色,因此不展示假阴性;

[0031] -肉品新鲜度和安全性精度:指示剂显色与肉品新鲜度和安全性精确地相关;

[0032] -单独控制:从制造商到消费者贯穿整个供应链的所有项目都可以被控制,当前的质量控制仅分析一批次中的一些项目,因为测验是破坏性的,这个方案以非破坏性方式显示每个产品的按时信息;

[0033] -环保方案:类似于扎在肉品托盘上的普通压力敏感标签,其使用不隐含额外的环境影响;

[0034] -稳定颜色:标签显色仅归因于代谢物存在,从而归因于产品的质量 and 安全;

[0035] -逐渐颜色变化:由Cie-lab坐标系测量的逐渐颜色变化代表新鲜度的不同阶段,并且与以下质量和数量参数有关:

[0036] o 食品的感官状态(不由本文描述的指示剂预期)

[0037] o 食品的微生物状态

[0038] o 由于食品腐败在顶部空间的硫化合物的浓度

[0039] 所有这些使得本发明适合于食物产品的包装,该食物产品在降解过程中释放含硫化合物。

[0040] 因此,在一个具体实施例中,用于制造一种食品新鲜度指示剂墨水的方法,该食品新鲜度指示剂墨水用于例如鱼、家禽、猪肉或牛肉的新鲜食品,该新鲜食品在降解过程中释放硫化物,例如硫化氢,二甲基硫醚,二甲基二硫醚,2,3-二甲基三硫化物,如甲硫醇、乙硫醇、甲基硫等的硫醇,该方法包括以下阶段:

[0041] 第一阶段,制备清漆,通过添加纤维素衍生树脂或其混合物,例如乙基纤维素、纤维素乙酰丙酸酯、硝化纤维、和乙烯树脂及其它类似成膜树脂。在本实施例中,使用了浸泡在乙醇中的硝化纤维,例如浸泡在1/4粘度的异丙醇(其在乙醇和乙酸乙酯的混合物中表现出良好的溶解性)中65wt%的硝化纤维(氮含量小于12.3%),还可以使用其它的纤维素衍生树脂,例如乙基纤维素、纤维素乙酰丙酸酯等。

[0042] 利用至少一种与纤维素衍生树脂相容的增塑剂添加剂将上述树脂塑化。在本实施例中,使用了乙酰柠檬酸三丁酯。进行塑化是因为所述纤维素衍生树脂在印刷时形成坚硬且易碎的薄膜,由此将乙酰柠檬酸三丁酯塑化使其弹性增强。

[0043] 将所得混合物添加至溶剂混合物,并且以600rpm搅拌直至完全溶解。根据打印过程(苯胺印刷、凹版印刷、喷墨打印等),采用最适当的溶剂(乙醇、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、甲氧基丙醇、乙氧基丙醇等),考虑例如树脂的溶解性、蒸发率、要被保存在载体中的倾向、无毒或低毒等因素,生产所述制剂。依照本发明,清漆在20°C时以Ford Cup No.4 (FC/4)测量的粘度为10"-50",优选为15"-45",更优选为25"-40"。

[0044] 因此,通过含量占总量的5-25%的纤维素衍生树脂、含量占树脂量的10-25%的增塑剂添加剂、含量占总量的50-75%的溶剂形成基本组合物,其概括为以下示例:

[0045] 硝化纤维(65%固体):20%

[0046] 乙酰柠檬酸三丁酯:5%

[0047] 99.8°乙醇:60%

[0048] 乙酸乙酯:15%

[0049] 在20°C时以Ford Cup No.4 (FC/4)测量的清漆的粘度为25"-40"。

[0050] 在第二阶段,制备浓缩原墨,其由在前一阶段中获得的清漆以及金属盐形成。

[0051] 所述金属盐(指示剂)可以是例如铜盐或铁盐,具体地是碳酸铜和硝酸铁。

[0052] 通过慢慢搅拌将所述金属盐(指示剂)添加进所述清漆时该金属盐合成一体,并且随后例如以1200rpm搅拌15分钟,形成浓缩原墨,金属盐的含量占总量的2-10%,并且清漆的含量占总量的90-98%。

[0053] 一个示例制剂可以是:

[0054] 铜盐:10%

[0055] 清漆:90%

[0056] 在第三阶段中,利用微球(例如,直径在0.6mm至1.2mm之间的氧化锆/氧化钇)研磨前一阶段的分散体,直至获得粒径分布小于5 μ 的均匀分散体。

[0057] 分散体需要在玻璃研磨机中再循环至少30分钟,获得浅蓝绿色(假设铜盐)和深褐色(假设铁盐)的均匀粒径分布的分散体。在20°C以Ford Cup No.4 (FC/4)测量的所述原墨的粘度为25"-50"。

[0058] 最后,在第四阶段中,利用在第一阶段中制得的清漆将在第三阶段中获得的浓缩原墨稀释,直至金属盐浓度占墨水的总重的2-10%之间。

[0059] 因此,本发明的用于家禽对象的新鲜度的指示剂墨水包括:

[0060] 清漆 90-98%

[0061] 金属盐 2-10%

[0062] 转而,所述清漆包括:

[0063] 含量占清漆总量的5-20%的纤维素衍生树脂;

[0064] 含量占树脂量的10-25%的增塑剂添加剂;以及

[0065] 含量占清漆总量的50-75%的溶剂。

[0066] 在本实施例中,使用了浸泡在乙醇或与制剂相容的另一溶剂中的硝化纤维,例如,浸泡在1/4粘度的异丙醇(其在乙醇和乙酸乙酯的混合物中表现出良好的溶解性)中的65wt%的硝化纤维(氮含量小于12.3%),还可以用其它的纤维素衍生树脂,例如乙基纤维素、乙酰丙酸纤维素、乙烯树脂及其它类似成膜树脂。

[0067] 所述增塑剂添加剂必须与所述纤维素衍生树脂相容。在本实施例中,使用了乙酰柠檬酸三丁酯。进行塑化是因为所述纤维素衍生树脂在印刷时形成坚硬且易碎的薄膜,由此将乙酰柠檬酸三丁酯塑化使其弹性增强。

[0068] 根据打印过程(苯胺印刷、凹版印刷、喷墨打印等),采用最适当的溶剂,考虑例如树脂的溶解性、蒸发率、要被保存在载体中的倾向、无毒或低毒等因素,生产所述制剂。

[0069] 一种示例清漆如下:

[0070] 硝化纤维(65%固体):20%

[0071] 乙酰柠檬酸三丁酯:5%

[0072] 99.8°乙醇:60%

[0073] 乙酸乙酯:15%

[0074] 以上百分比是基于其所参考的总重量。

[0075] 在20°C以Ford Cup No.4 (FC/4)测量的所述清漆的粘度为25"-40"。

[0076] 关于所述金属盐,其可能是例如铜或铁。

[0077] 这是在其制剂中包含例如金属盐的指示剂化合物的指示剂墨水。一旦通过以上描述的方法制造所述指示剂墨水,将该指示剂墨水印刷在多孔基质上(例如不同质量的纸和纸板),其适合与食品接触并且可渗透挥发性化合物但不渗透墨水成分至包装产品的通道,然后印刷带有指示降解状态的参考颜色的条。这个印刷条自动附着地粘贴在包装的内壁上,例如粘贴在容纳产品的托盘的密封薄膜的内壁上。

[0078] 食品由于各种作用被降解:物理的、化学的、生物的、环境的等等。在包装食品的情况下,由于物理作用(例如敲击)的降解是最小的,并且降解主要是归因于微生物的生长,如果环境条件(温度)不充足则降解被加强。在食品的保质期内,这些生物体以产品自身为代价生长和繁殖,修改它们的感官特征并产生挥发性化合物,例如挥发性硫化物,该挥发性化合物在容器的顶部空间内累积。食品的保质期越短,容器的顶部空间内的挥发性化合物的浓度越高。这些化合物穿过施加有所述指示剂墨水的多孔基质,与所述金属盐反应并且导致着色的改变。

[0079] 这种改变与容器的顶部空间内挥发性硫化物的浓度成正比,并且因此与包装产品的保质期关联。这个指示剂还具有一条印刷图例,解释对应于所述指示剂墨水的每种颜色的保质期,以便消费者在使用时对所述指示剂上显示的信息没有疑问。

[0080] 印刷方法为本领域的技术人员已知的印刷标签中使用的传统印刷系统(苯胺印刷、凹版印刷、喷墨印刷等)。最后,所有的印刷物由载体材料(例如硅胶防粘纸)保护。为了使用指示剂中的指示剂墨水,所述新鲜度指示剂墨水被印刷在可渗透挥发性化合物的多孔基质上。

[0081] 使用的印刷工艺可以是苯胺印刷、凹版印刷、喷墨印刷等,给出厚度在0.05和3微米之间的干膜。随后,将指示剂说明印刷上指示剂颜色的解释所必需的所有信息。下一步,印刷粘结层,该印刷由载体材料(例如,硅胶防粘纸)保护。

[0082] 将这个指示剂固定至容纳有例如在气调(例如,70%CO₂和30%N₂)中的家禽肉的托盘包装的肉品的密封薄膜的内壁。带有所述指示剂的托盘以4℃的冷藏温度保存。

[0083] 在进行感官(视觉和嗅觉评估)和微生物(全部的需氧菌、肠杆菌及沙门氏菌)分析之后,可以确定所述产品在包装之后的9到15天内到达其保质期的尾期。

[0084] 在一个示例中,得到了9天的保质期,指示剂的平均颜色在第0包装日为 $L=91.8$; $a=-2.44$; $b=5.91$ 。指示剂的平均颜色在第9包装日为 $L=78.80$; $a=0.99$; $b=11.32$ 。指示剂的初始原色和最终颜色之间的平均颜色差别为14.5(见图1)。如图1所示,颜色改变根据食品腐败逐步地发生。

[0085] 仅以说明性和示例性方式附上四个附图,以更直观的方式说明用户基于食品保质期可能观察到的改变。

[0086] 图2和4为指示剂可以呈现的两种可能设计。图2中的指示剂为圆盘形设计(1),而图4中的指示剂为条形设计(41),该指示剂将被粘贴在例如包装的内部,其薄膜上。

[0087] 所述圆盘(1)和条(41)两者均被分成4个单元,圆盘(1)中用(2、3、4、5)表示,条(41)中用(42、43、44、45)表示,定义基于食品的降解及硫化合物的释放的颜色,其中墨水渗透多孔基质(6、46)。

[0088] 所述指示剂可能呈现的其它可能设计是分为2、3或5个单元的圆形或条形,每个单元定义基于食品的降解和硫化合物的释放的颜色。

[0089] 因此,如果食品具有1-3天的保质期,颜色将类似于单元(2、42),在4至7天的保质期的情况下,颜色将改变至单元(3、43)的颜色,在保质期达到超过一周的情况下,颜色将会是单元(4、44)的颜色,并且最后,由于食品的降解状况使其不再适合消费时,食品的颜色将是最后的单元(5、45)的颜色。

[0090] 图3和5为图2和4的截面并且展示了指示剂的结构,还可以看出指示剂墨水(8、48)的布置及透明的粘合剂(7、47)。

[0091] 本发明公开了一种新的食品新鲜度指示剂墨水和一种用于制造食品新鲜度指示剂墨水的方法。

[0092] 在说明书和权利要求中,术语“包括”及其变体不意在排除其它技术特征、添加物、成分或步骤。进一步地,术语“包括”包含“由...组成”的情况。在审阅本说明书或从本发明的实践中学习之后,本发明的额外目的、优点及特征对于本领域的技术人员是明显的。提供以下示例和附图用于具体说明,并且不意在限制本发明。进一步地,本发明包含本文中描述的具体及优选实施例的所有可能组合。

[0093] 根据以上描述的方法制备食品新鲜度指示剂墨水。获得以下组合物:

[0094] 碳酸铜9%

[0095] 硝化纤维6%

[0096] 乙酰柠檬酸三丁酯3%

[0097] 乙酸乙酯14%

[0098] 使用的印刷技术为苯胺印刷方法。

[0099] 所述标签由一张纸(食品光泽)和粘合剂(食品级)制成。代谢物必须经过所述纸和粘合剂(食品级)才能与指示剂标签接触。鉴于此,标签在鸡肉保质期的尾期的最终颜色是灰色。

[0100] 标签和墨水特征:

[0101] 印刷标签表面:10*20cm;

[0102] 密度:0.873g/m³;

[0103] 使用的网纹辊的理论沉积为15cm³/m²。

[0104] 标签中指示剂墨水的最终含量:

[0105] 厚度为0.5微米;

[0106] 1.3095 10⁻⁵g/m²;

[0107] 2.619 10⁻⁷g/标签(10*20cm:印刷标签表面)。

[0108] 鸡胸块从本地屠宰场购买。鸡胸肉包装(SMART 300Traysealer;ULMA,Spain)在聚丙烯/乙烯托盘中,并且使用了聚丙烯/聚酰胺薄膜屏障作为顶部密封件。气体的体积和食物产品的重量的比值是3.5:1(v/w)。利用70%N₂与30%CO₂的MAP条件来包装鸡肉。使用顶部空间气体分析仪(PBI Dansensor Check Mate II;Denmark)来调整在鸡胸肉的包装期间的MAP组成。利用胶带将施加有新鲜度墨水的指示剂粘附在每个包装托盘的聚丙烯/聚酰胺薄膜的内层上。样本以两个不同的恒温状态保存在冰箱内:4℃和15℃。研究了指示剂A、B和C在每个温度下重复10次的情况。

[0109] 顶部空间测量

[0110] 众所周知,由于其细菌性腐败,在气调下包装鸡胸肉主要释放H₂S及二甲基硫。为了确定在顶部空间的那些含硫化合物的最大浓度,测量在包装之后的不同天数进行,使用了配备有用于确定硫化化合物的两个特殊柱(PPQ和5A)的气体质量色谱仪。

[0111] 表1展示了获得的结果:

[0112] 表1

[0113]

样品	O ₂ (%)	N ₂ (%)	CO ₂ (%)	CH ₄ (ppm)	H ₂ (%)	H ₂ S (ppm)
过期 1 天	12	47	34	82	0,84	715
包装之后的 2 天	43	6	50	20	0,06	<50
包装之后的 7 天	23	17	63	19	-	<50

[0114] 感官分析

[0115] 使用定量描述分析评价在包装日之后的不同天数的托盘内的鸡胸肉。受过训练的感官小组(5位评估者)利用气味、颜色、视觉方面及浸出液属性来推断每个样本的总得分作

为相对于一个标准(包装新鲜样本)的感官质量量化。相对于不可接受质量3(明显可辨别的异味且不可食用),可接受限度为5。所述样本在25℃调节持续15分钟。进一步地,在开袋之前评估批次的颜色,并且在刚开袋之后评估批次的气味。至少评估三组样本。

[0116] 因此,评估者被要求以非结构化直线标度指示不同属性的强度区别。距离越短,标准的区别越大。

[0117] 图6展示了分析的结果。

[0118] 结果显示,与包装食品的质量相关的主要属性是气味。

[0119] 产品颜色与实验中的对照样本几乎无差别。相比之下,产品自身的一般外形在实验中将恶化,并且仅在最后一天该产品得到10分中小于5的分数。关于气味参数,其在第10天得到10级中的第5级。

[0120] 微生物分析

[0121] 将微生物分析视为用于研究鸡肉保质期的感官分析的补充实验,研究了需氧菌平板计数、肠杆菌及沙门氏菌有关法定限制:

[0122] 法定限制:

[0123] 需氧菌平板计数(10^6 UFC/g)

[0124] 肠杆菌(10^2 UFC/g)

[0125] 沙门氏菌(无)

[0126] 利用无菌手术刀和钳子从袋中取出鸡胸样本。从每个样本无菌地取出 10 ± 0.1 g的两核,在均质器(BagMixer 400;Interscience,France)中与90ml的1%蛋白胨水(重量/体积百分比)混合60秒。在1%蛋白胨(重量/体积百分比)中制备额外的稀释物。然后在复制板上涂抹1ml的未稀释匀浆及1ml的每种稀释物。细菌数量由平板支座30-300菌落确定。获得的计数如下:在Plate Count Agar(Scharlab®)上以32℃培养48小时的需氧菌平板计数;在Violet Red Bile Glucose Agar(Scharlab®)上以37℃培养24小时的肠杆菌数以及在Salmonella Shigella Agar(Scharlab®)上以37℃培养24小时的沙门氏菌数。至少评估了三组样本。

[0127] 依据微生物质量,需氧菌平板计数根据温度储存条件同样在不同时间超出法定限制(10^6 UFC/g)。15℃批次徘徊直到第2天,并且4℃批次演化较慢,在包装后第18天达到法定限制。

[0128] 肠杆菌计数显示了与需氧菌平板计数相同的结果,并且4℃批次仅在包装后第18天出现了沙门氏菌。

[0129] 综上所述,为了获得根据每个温度的用于比较新鲜度指示剂的颜色改变演化的鸡胸肉保质期的一个统一参数,关于感官和微生物分析假定一个保质期推测值。对于每个批次,普遍考虑微生物结果是由于其高于感官小组的客观性。如表2所示,15℃批次的包装后第2天和4℃批次的包装后第18天分别是所分析的包装鸡胸肉的最后保质期。

[0130] 表2:鸡肉保质期研究

	分析	15°C 批次的保质期 (包装后天数)	4°C 批次的保质期 (包装后天数)
[0131]	感官	1-2	15
	微生物	2	18
	推测保质期	2	18

[0132] 颜色测量

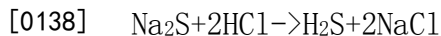
[0133] 利用分光光度计 (Konica Minolta, model cm-2500d) 测量应用在每个鸡胸肉包装中的新鲜度指示剂的CIELab坐标 (L*, b*a*值)。使用了圆形测量区域 (D=8mm) 和带有白色标准感光板 (L=100) 的刻度。根据公式I计算用于评估测试的指示剂的颜色改变的 ΔE :

$$[0134] \quad \Delta E = \sqrt{(L_{\text{初始}} - L)^2 + (a_{\text{初始}} - a)^2 + (b_{\text{初始}} - b)^2}$$

[0135] 利用SpectraMagic NX软件执行数据处理, 以获得每个指示剂的虚拟色。

[0136] 实验以小瓶实施:

[0137] 所考虑的反应如下:



[0139] 将在其上面印刷有食品新鲜度指示剂墨水的标签放置在顶部空间的小瓶的上部, 并且用胶带固定至小瓶的壁。

[0140] 几个小瓶装满有2ml的水并且封闭。

[0141] 在一个小瓶中, 放置并密封有在2ml的总体积中产生浓度为10,000ppm的 H_2S 所需数量的 Na_2S 和水; 添加有浓缩HCl。考虑了两种物质 (Na_2S 和HCl) 的化学计算量。

[0142] 由此, 采用适当的顶部空间体积制得储备溶液稀释物, 并且使其进入先前准备的装有2ml的水的小瓶 (小瓶的顶部空间为18ml)。

[0143] 使用量取决于想要达到的浓度。

[0144] 然后, 利用所述浓度发掘使用水和不使用水时浓度与标签的颜色改变之间的关系, 从而确定浓度的影响, 由于带有气调的鸡胸肉的实际包装中含有水分:

[0145] 对于空瓶:

[0146] 1) 从20ml的小瓶中的7952.92ppm的母溶液 (mother dissolution) 取出2ml。

[0147] 2) 从顶部空间分别取出1.5ml、1ml和0.5ml物质并加入20ml的小瓶 (空瓶), 浓度分别为596.47、397.65和198.82ppm。

[0148] 3) 从包含596.47ppm的溶液中取出2ml溶液并加入20ml的小瓶, 最终浓度为59.65ppm。

[0149] 对于装有2ml体积的水的小瓶:

[0150] 4) 从20ml的小瓶中的包含10,000ppm的母溶液取出2ml。

[0151] 5) 从顶部空间分别取出1.5ml、1ml和0.5ml物质并加入20ml的小瓶 (具有2ml体积的水和18ml的顶部空间), 浓度分别为833.33、555.56和277.78ppm。

[0152] 6) 从包含833.33ppm的溶液中取出2ml溶液并加入20ml的小瓶 (装有2ml的水), 最终浓度为92.59ppm。

[0153] 表3概括了有水和无水的小瓶中生成的H₂S浓度

[0154] 表3

[0155]

空瓶 (20mlH ₂ S)		装有 2ml 水的瓶 (18mlH ₂ S)	
瓶中溶解	浓度 (ppm)	瓶中溶解	浓度 (ppm)
1 (母液)	7952.92	4 (母液)	10.000
2(1)	596.47	5(1)	833.33
2(2)	397.65	5(2)	555.56
2(3)	198.82	5(3)	277.78
3	59.65	6	92.59

[0156] 带有印刷指示剂墨水的标签在很短时间范围内改变颜色。然后,利用分光光度计量化其转变,该分光光度计利用Cie-Lab坐标系量化颜色。

[0157] 表4展示了从已改变其颜色的标签的Cie-Lab坐标系的测量得出的数据。

[0158] 表4

Cie - Lab	L*(D65)	a*(D65)	b*(D65)	h	C	L*	a*	b*	对照 dE	对照 dE	对照 dE	
										(中层)	(标准差)	
对照	93.38	-1.87	3.30	119.54	3.79	94.47	-1.92	3.10				
	93.14	-1.84	3.38	118.56	3.85							
	94.17	-2.00	2.87	124.87	3.50							
	97.18	-1.97	2.83	124.84	3.45							
有水标签 (H ₂ S ppm)	92.59	71.49	-0.64	10.14	93.61	10.16	72.29	-0.72	10.05	24.0673208	23.27130874	1.32529481
		73.85	-0.78	9.90	94.50	9.93				21.7414105		
		71.54	-0.75	10.11	94.24	10.14				24.0051949		
	277.78	70.95	-0.64	10.27	93.57	10.29	71.13	-0.63	10.36	24.6209632	24.4733277	0.434820524
		70.80	-0.62	10.44	93.40	10.46				24.8151079		
		71.65	-0.63	10.37	93.48	10.39				23.9839119		
	555.56	73.01	0.03	11.06	89.84	11.06	73.18	-0.17	11.04	22.9710259	22.79074742	0.242321572
		73.44	-0.21	10.96	91.10	10.96				22.5152855		
		73.09	-0.33	11.11	91.70	11.11				22.8859309		
	833.33	73.70	-0.38	10.88	92.00	10.89	73.43	-0.31	11.18	22.2321137	22.59997957	0.323507233
		73.24	-0.26	11.36	91.31	11.36				22.8401528		
		73.34	-0.28	11.31	91.42	11.31				22.7276721		
10000	71.01	-0.03	10.94	90.16	10.94	71.11	-0.17	10.92	24.806661	24.69414036	0.464025152	
	70.64	-0.45	10.82	92.38	10.83				25.091558			
	71.69	-0.03	11.00	90.16	11.00				24.1842021			

[0159]

无水标签 (H ₂ S ppm)	59.65	93.88	-2.01	2.81	125.58	3.45	93.89	-1.94	2.82	0.65915192	0.649811058	0.07931115
		93.81	-1.99	2.80	125.40	3.44				0.72403816		
		93.97	-1.83	2.84	122.80	3.38				0.5662431		
	198.82	73.92	0.34	10.06	88.06	10.07	74.31	0.33	9.75	21.8132662	21.35003958	0.729374362
		75.14	0.35	9.57	87.91	9.58				20.5092852		
		73.86	0.31	9.61	88.15	9.61				21.7275673		
	397.65	72.92	0.31	10.41	88.29	10.41	72.95	0.32	10.03	22.8643146	22.71862635	1.060914186
		72.03	0.41	10.36	87.73	10.37				23.6991673		
		73.90	0.24	9.31	88.52	9.31				21.5923972		
596.47	73.43	0.47	10.05	87.32	10.06	73.59	0.47	10.31	22.2858819	22.21817293	0.450010522	
	74.01	0.34	10.09	88.07	10.10				21.7381446			
	73.34	0.61	10.80	86.77	10.82				22.6304923			
7952.92	71.73	-0.33	10.28	91.84	10.29	71.71	-0.24	10.35	23.8986659	23.94686845	0.850078643	
	71.01	0.02	10.97	89.90	10.97				24.8200228			
	72.39	-0.42	9.80	92.45	9.81				23.1219167			

[0160] 最后,从以上描述的结果,可以建立由Cie-Lab坐标系测量的指示剂逐步颜色变化与以下定性及定量参数之间的关系:

[0161] 食品的感官状态(本领域所述指示剂中无法预期);

[0162] 食品的微生物状态；

[0163] 顶部空间内由于食品腐败的硫化化合物的浓度。

[0164] 因此,可以建立一个模板,以便比较在标签上观察到的颜色变化。那样的模板的一个示例如图7所示,其中:

[0165] A表示以下参数:

[0166] 微生物质量为 $2-4 \log$ UFC/g

[0167] 感官质量[9-10]cm

[0168] Cie-Lab颜色 $<0dE$

[0169] $[H_2S] \geq 10ppm$

[0170] B表示以下参数:

[0171] 微生物质量为 $<5 \log$ UFC/g

[0172] 感官质量[6-8]cm

[0173] Cie-Lab颜色 $<25dE$

[0174] $[H_2S] < 150ppm$

[0175] C表示以下参数:

[0176] 微生物质量为 $>6 \log$ UFC/g

[0177] 感官质量[2-1]cm

[0178] Cie-Lab颜色 $<40dE$

[0179] $[H_2S] > 600ppm$

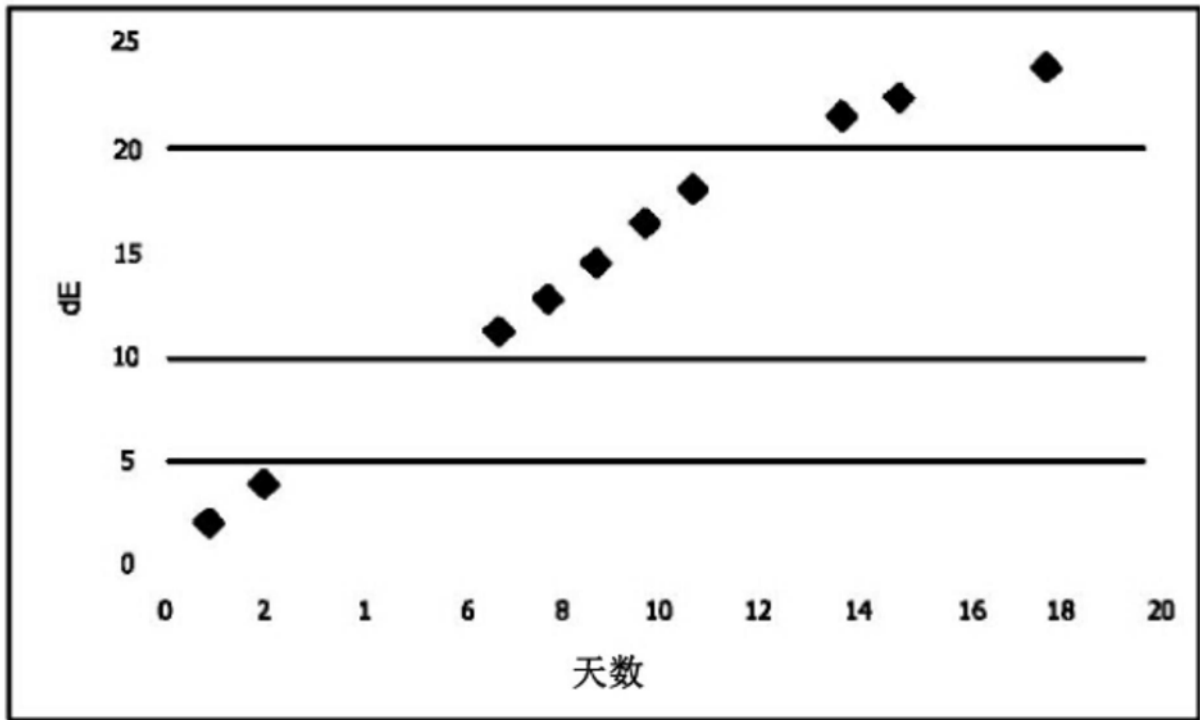


图1

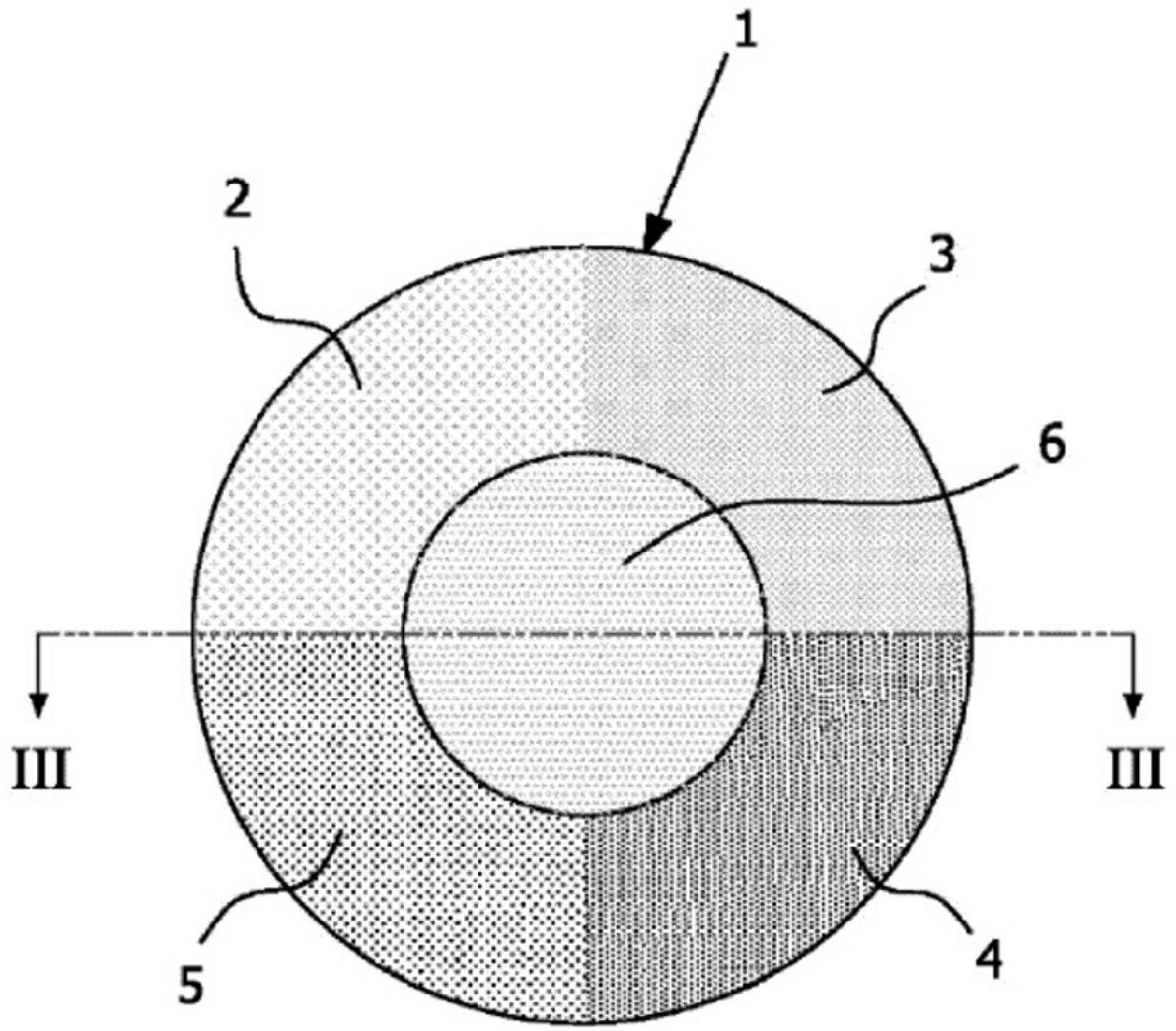


图2

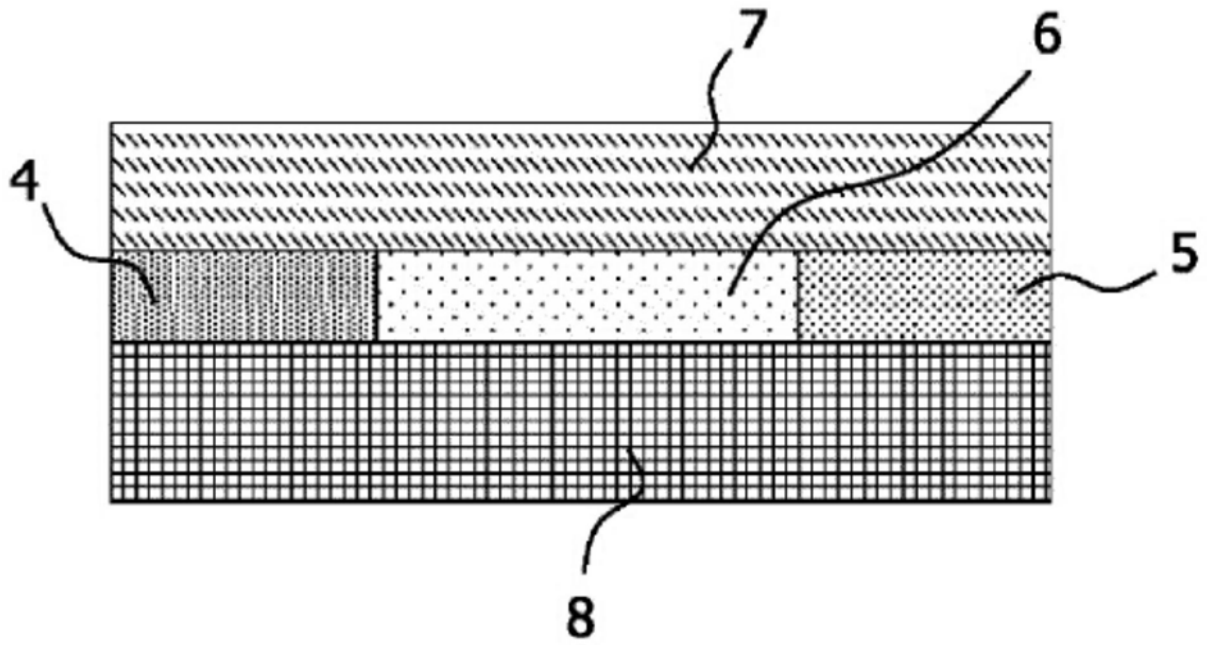


图3

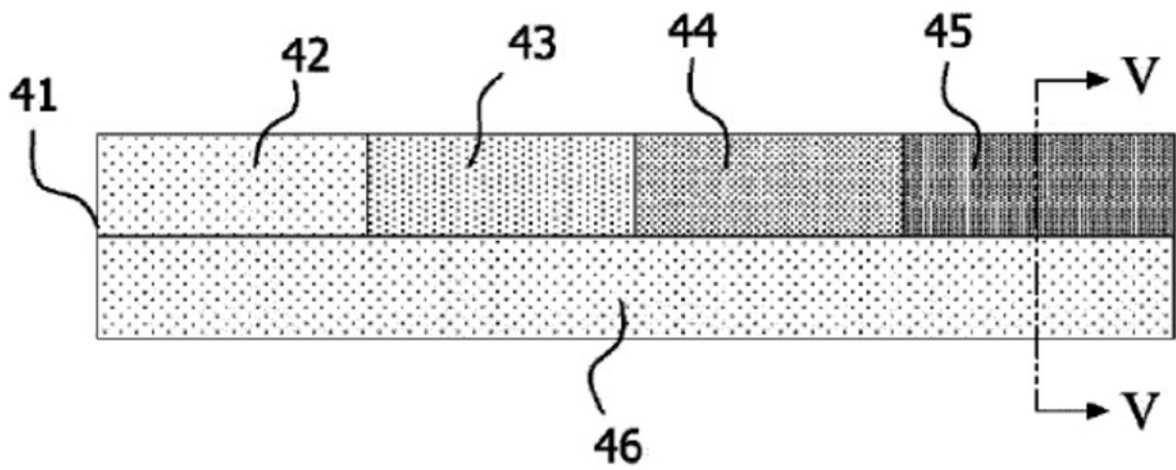


图4

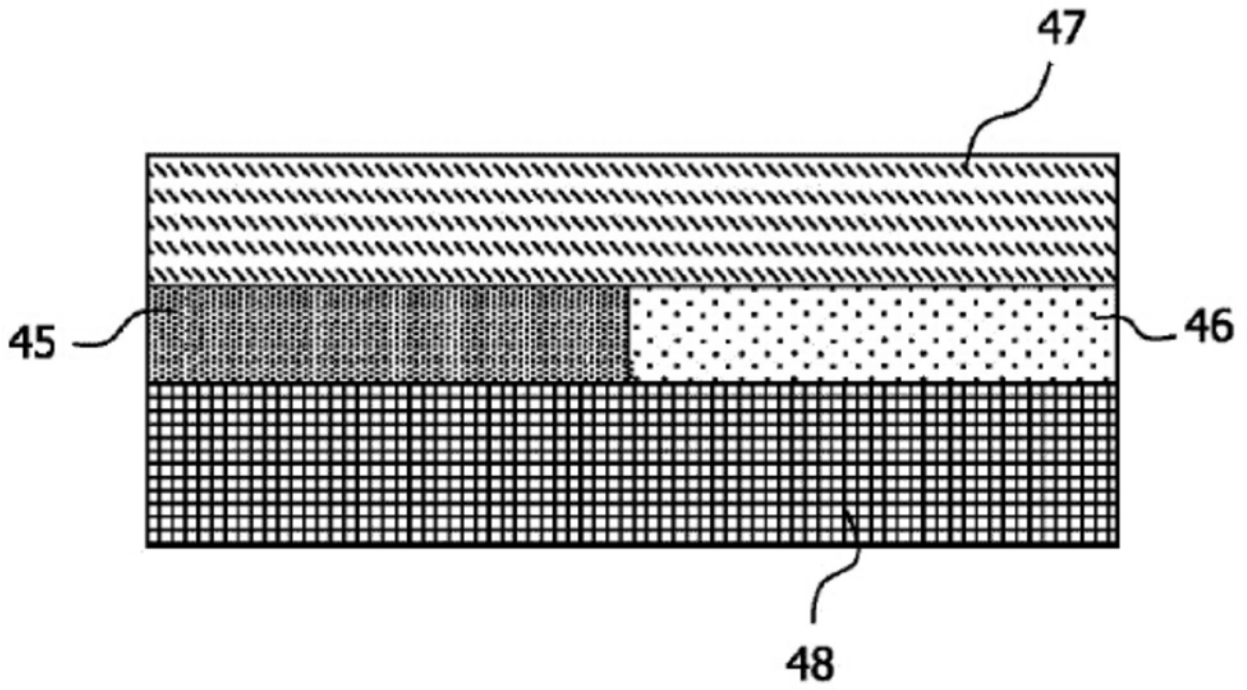


图5

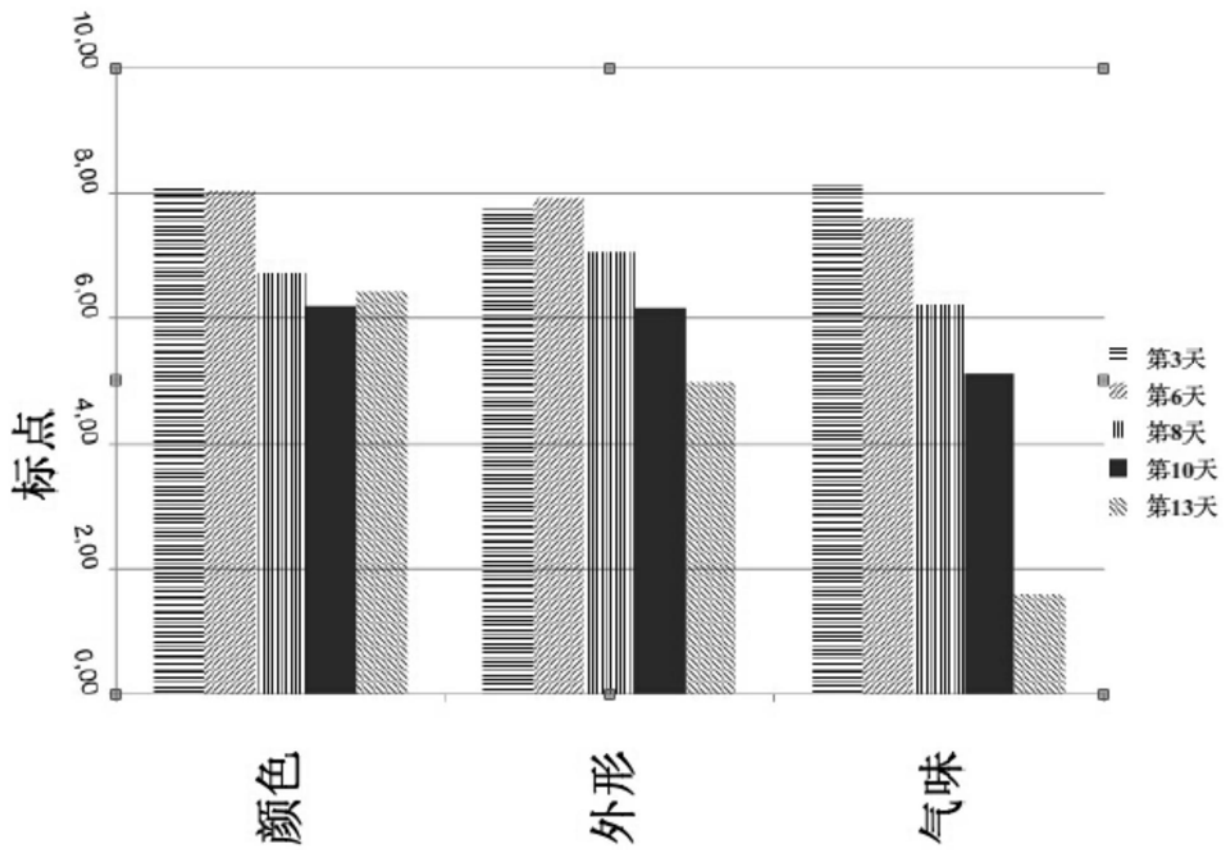


图6

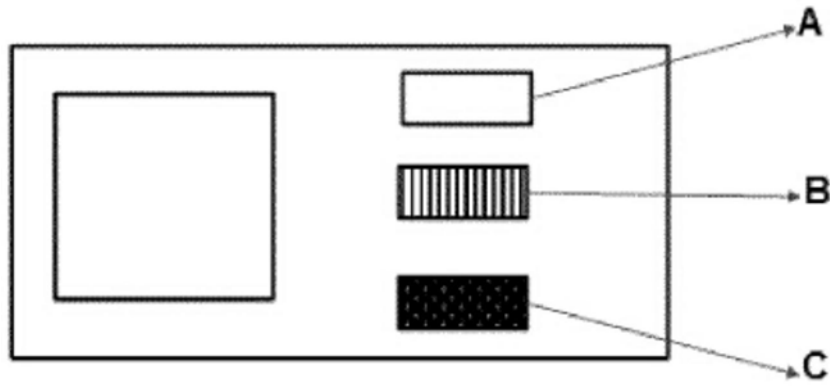


图7