

文章编号: 1673-3193(2024)01-0114-09

## *k*-卡拉胶复合紫薯花青素指示膜的制备及应用

石英, 刘盼盼, 高莉, 杨俊燕, 徐宏宇

(中北大学 化学与化工学院, 山西 太原 030051)

**摘要:** 本研究以*k*-卡拉胶和紫薯花青素为原料, 采用溶剂浇铸法在不同pH(即4, 5, 6, 7)条件下制备了pH响应指示膜, 并采用紫外可见光谱(UV-vis)和傅里叶红外光谱(FT-IR)对指示膜结构进行表征, 同时对薄膜的厚度、力学性能、流变性能及全脂灭菌乳变质监测试验等相关性能进行了评估。结果表明, *k*-卡拉胶和紫薯花青素可能以静电作用或者氢键作用相结合。对比卡拉胶纯膜, 发现在pH为4或5时形成膜的拉伸强度略微提高, 在pH为6或7时形成膜的拉伸强度((13.13±0.78) MPa或(12.99±0.56) MPa)显著提高, 断裂伸长率随着pH地增加而降低。紫薯花青素对膜的热稳定性没有显著影响。pH响应指示膜在不同缓冲溶液中表现出了明显的颜色变化。新鲜牛奶在25℃下储存72 h后, P7膜表现出明显的颜色变化。综上所述, 该膜具有良好的物理性能和pH值响应性能, 在食品保鲜智能包装中有潜在的应用价值。

**关键词:** 智能包装; 紫薯花青素; pH响应; *k*-卡拉胶; 牛奶

**中图分类号:** TS206.4 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1673-3193.2024.01.015

**引用格式:** 石英, 刘盼盼, 高莉, 等. *k*-卡拉胶复合紫薯花青素指示膜的制备及应用[J]. 中北大学学报(自然科学版), 2024, 45(1): 114-122.

SHI Ying, LIU Panpan, GAO Li, et al. Preparation and application of *k*-carrageenan complex purple potato anthocyanin indicator membrane[J]. Journal of North University of China (Natural Science Edition), 2024, 45(1): 114-122.

## Preparation and Application of *k*-Carrageenan Complex Purple Potato Anthocyanin Indicator Membrane

SHI Ying, LIU Panpan, GAO Li, YANG Junyan, XU Hongyu

(School of Chemical Engineering and Technology, North University of China, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** The pH response indicator membranes were prepared by solvent casting with *k*-carrageenan and purple potato anthocyanins at different pH values (i. e., 4, 5, 6, 7). The structures of the indicator membranes were characterized by UV-vis and FT-IR. The thickness, mechanical properties, rheological properties, and full-fat sterilized emulsion deterioration monitoring test of the film were evaluated. The results showed that *k*-carrageenan and purple sweet potato anthocyanins could bind by electrostatic or hydrogen bonding. Compared with pure carrageenan membranes, the tensile strength of the membranes formed at pH=4 and pH=5 was slightly increased, and the tensile strength of the membranes formed at pH=6 or pH=7 was significantly increased ((13.13±0.78) MPa, (12.99±0.56) MPa), and the elongation at break decreases with the increase of pH. Anthocyanins of purple potato had no significant effect on the

**收稿日期:** 2023-06-14

**基金项目:** 山西省回国留学人员科研资助项目(2020-118); 医药生物技术山西省重点实验室开放课题基金资助项目(KF202002); 山西省研究生教育教学改革课题(2022YJG185); 山西省研究生创新项目(2022Y616, 2023KY604, 2023SJ203)

**作者简介:** 石英(1999-), 女, 硕士生, 主要从事天然产物的提纯与精制研究。

**通信作者:** 高莉(1980-), 女, 副教授, 博士, 主要从事天然产物的提纯与应用研究、分子生物学与生物材料、纳米生物效应与安全性研究。E-mail: gaoli@nuc.edu.cn.

thermal stability of the membrane. The pH response indicated that the membrane exhibits a distinct color change in different buffer solutions. After fresh milk was stored at 25 °C for 72 h, the P7 membrane showed obvious color change. So the membrane has good physical properties and obvious pH response performance, and has potential application value in food preservation intelligent packaging.

**Key words:** intelligent packaging; purple potato anthocyanins; pH response;  $\kappa$ -carrageenan; milk

## 0 引言

随着消费者对即食食品的需求不断增加,能对食品新鲜度进行监测的食品智能包装逐渐成为研究热点。新鲜度指示标签作为智能包装的一种,可用于检测、监测和量化食品的新鲜度,方便快捷地获知食品新鲜度信息<sup>[1-2]</sup>。食品中一些成分变化会引起pH值的变化,其中酸性或碱性物质是食物成分降解的反应产物<sup>[3]</sup>。

目前,人们侧重于开发用于智能包装的比色pH指示膜,以监测食品的新鲜度。pH指示薄膜会随着食物pH值的变化而改变颜色,在不打开包装的情况下,消费者就可以快速区分新鲜食品和变质食品<sup>[4]</sup>。这些薄膜通常可以通过可生物降解的聚合物与pH敏感染料来制备。聚合物主要包括多糖、蛋白质、明胶以及 $\kappa$ -卡拉胶<sup>[5]</sup>,可短时间内分解,无毒,且对环境友好。其中, $\kappa$ -卡拉胶是一种水溶性硫酸盐线性多糖,具有可食用性、生物降解性、生物相容性和优异的成膜能力等优点<sup>[6]</sup>。

pH指示剂包括合成染料和天然染料。由于潜在的毒性和致突变性,合成染料作为pH指示剂的使用受到限制。以植物为基础的天然染料可满足包装材料的安全要求及其潜在的生物活性功能。这些天然染料包括花青素、甜菜素、叶绿素以及类胡萝卜素<sup>[5,7]</sup>。以紫甘蓝、紫薯、蓝莓等深紫色和黑色蔬菜的花青素为比色指标的研究已有报道。Pereira等<sup>[8]</sup>制备了以明胶、氧化锌以及花青素为基础的薄膜,该薄膜具有优异的机械性能、光阻隔性能和热性能,以及指示肉质新鲜度的能力。Weston等<sup>[9]</sup>利用简单的水提法从红甘蓝中提取花青素,得到的花青素与乳酸会发生蓝-红比色反应,将其与琼脂糖复合制备pH响应膜,发现花青素琼脂糖膜能够区分新鲜牛奶和变质牛奶。Bao等<sup>[10]</sup>以马铃薯淀粉为成膜基质,蓝莓花青素为指示剂,硫酸软骨素为增强剂,制备了对pH敏感的食品新鲜度指示膜,将其应用于4 °C条件下的新鲜度监测时,能够灵敏地显示可识别的

颜色变化。花青素来源对其功能和物理性质有很大影响<sup>[11]</sup>。成膜溶液的pH、温度和离子强度等外部因素可以调节聚合物和聚合物花青素相互作用的类型和强度,从而影响指示膜的性能。

本文采用溶液浇铸法制备了紫薯提取物/ $\kappa$ -卡拉胶指示膜,并研究了不同pH成膜液对指示膜力学性能、热稳定性、流变性能和颜色响应效率的影响,同时采用制备的薄膜在线监测牛奶变质情况。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 材料与试剂

$\kappa$ -卡拉胶,北京索莱宝有限公司;甘油,国药化学试剂有限公司;紫薯粉、牛奶,购自当地超市。

### 1.2 仪器与设备

RE-200B型旋转蒸发仪,上海亚荣生化仪器厂;SU8010型扫描电子显微镜,日本松田日立有限公司;HW.SY21-K6C万能试验机,北京市长风仪器仪表公司;Perkin Elmer Spectrum Two型傅里叶变换红外光谱仪,上海宇行健光电科技有限公司;2(SF)热重分析仪,上海梅特勒-托莱多国际贸易有限公司;ReadMax 1900光吸收全波长酶标仪,上海闪谱生物科技有限公司;SC-10便携式色差仪,苏州欣美和仪器有限公司。

### 1.3 紫薯花青素的提取与薄膜的制备

以紫薯为原料,0.1% HCl-乙醇为溶剂,料液比为1:20,以纤维素酶为催化剂,提取温度为50 °C,超声30 min。离心旋转蒸发得到花青素浓缩液,干燥后备用。

向烧杯中添加1.5 g  $\kappa$ -卡拉胶和0.5 g甘油,用甘油浸润卡拉胶,并将紫薯提取物溶液(3%, w/v)添加至烧杯中。然后,将溶液搅拌30 min,用NaOH或HCl(2 mol/L)将成膜溶液调节至pH值分别为4, 5, 6和7。去除气泡后浇铸在聚乙烯四氟板上,室温下干燥。干燥后的薄膜在25 °C和相对湿度为50%条件下处理至少24 h。根据成膜溶液的pH值,将获

得的薄膜编码为P4、P5、P6和P7。

## 1.4 薄膜的结构及性能

### 1.4.1 紫薯花青素的紫外光谱

使用光吸收全波长酶标仪在200 nm~800 nm范围内测量紫薯花青素在不同pH溶液中的紫外可见光谱。

### 1.4.2 薄膜的pH颜色响应

为了验证花青素对乳酸的比色反应,参考Weston等<sup>[9]</sup>的方法,将薄膜切割成矩形并浸入乳酸溶液(pH分别为2, 4, 6, 8, 10和12)中30 s,测量薄膜对酸和碱溶液的敏感性。去除薄膜表面溶液后,将其置于白色平板上,记录其颜色。用色差仪测量薄膜的颜色参数 $L$ (亮度)、 $a$ (红绿色)、 $b$ (黄蓝色)以评估薄膜的色差。色差计算公式为

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}, \quad (1)$$

式中: $\Delta L=L-L_0$ ;  $\Delta a=a-a_0$ ;  $\Delta b=b-b_0$ ;  $L_0$ ,  $a_0$ 和 $b_0$ 是参考的颜色值。

### 1.4.3 傅里叶变换红外光谱测定

将紫薯花青素、干燥后的卡拉胶膜、P4、P5、P6和P7膜在 $4\ 000\text{ cm}^{-1}$ ~ $500\text{ cm}^{-1}$ 之间进行红外光谱测试,分辨率为 $4\text{ cm}^{-1}$ 。将2 mg的样品与200 mg的KBr混合制成圆盘,待测定。

### 1.4.4 厚度和力学性能

薄膜厚度用手持式电子数字千分尺测量,并报告随机5个点的平均值。使用自动拉伸试验机测量薄膜的拉伸强度(TS)和断裂伸长率( $E\%$ )。测量前,将薄膜切割成尺寸为 $15\text{ mm}\times 100\text{ mm}$ 的形状。每个实验样本重复进行5次。

### 1.4.5 热稳定性

通过热重分析仪测定膜的热稳定性。将制备的样品进行真空干燥后,称取5 mg~10 mg放入坩埚中,温度扫描范围为 $30\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $600\text{ }^\circ\text{C}$ ,升温速度为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

### 1.4.6 流变性能

参考黄佳茵等<sup>[12]</sup>提出的方法,取膜液置于流变仪样品台上,使其分布均匀,刮去样品板外多余液体,采用直径为25 mm,锥角为 $1^\circ$ ,间隙为0.1 mm的PP25锥板,振动频率范围为0.01 Hz~100 Hz,在 $0.1\text{ s}^{-1}$ ~ $100\text{ s}^{-1}$ 剪切速率下测量溶液黏度。测定弹性模量( $G'$ )和储能模量( $G''$ )来评估动态流变性。

### 1.4.7 薄膜的光学性质

使用酶标仪在200 nm~800 nm范围内测量薄膜(P4、P5、P6和P7)的透明度。

### 1.4.8 薄膜在牛奶变质指示中的应用

为了进行薄膜在牛奶腐败中的应用试验,将牛奶放置在干净无菌的烧杯中,将膜切割成 $2\text{ cm}\times 2\text{ cm}$ 的正方形,以监测牛奶在环境温度下的pH变化。在试验过程中,使用校准的数字pH计测量牛奶的pH值。参考Liang等<sup>[13]</sup>提出的方法对牛奶的酸度进行测量,使用色差仪测量膜的颜色指数。

## 1.5 统计分析

对多个样品进行了测试,结果为平均值±标准偏差。通过SPSS. 26软件使用方差分析(ANOVA)对数据进行分析,并通过Duncan多范围检验处理平均值之间的差异,显著性定义为 $P<0.05$ ,使用Origin. 2018画图。

## 2 结果与分析

### 2.1 紫薯花青素的UV-vis光谱

紫薯花青素溶液在不同pH下颜色变化明显,最大吸收峰也发生了变化。如图1所示,紫薯花青素溶液在pH为2或3时呈鲜红色,分子结构主要以黄烊盐离子形式存在<sup>[14]</sup>,其最大吸收峰在530 nm处比较强烈,随着pH的增加而降低。

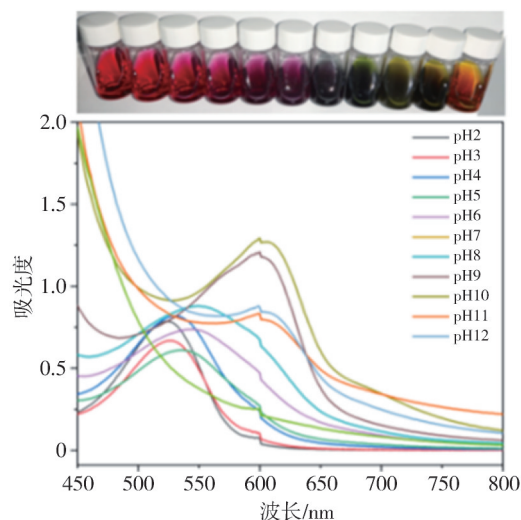


图1 不同pH下紫薯提取物的紫外可见光谱和颜色变化  
Fig. 1 UV-vis spectra and color changes of purple potato anthocyanin solution at different pH values

当pH为4~7时,紫薯花青素溶液变为紫色,此时以醇型假碱形式存在<sup>[15]</sup>,其最大吸收峰逐渐

从 530 nm 处移动到 550 nm 附近。pH>7 时, 颜色由蓝色变为黄绿色, 主要以醌型碱形式存在, 最大吸收峰在 613 nm 处, 且吸收峰逐渐增强。花青素的结构差异使其在不同 pH 值下的颜色发生了变化。Chen 等<sup>[16]</sup>制备的紫薯花青素从 pH 为 2~12 也显示出从红色到黄色的颜色变化, 与本论文的结果一致, 均显示 pH 对花青素结构的影响。

























## 2.2 薄膜的 pH 响应特性

经不同 pH 值的溶液浸泡后的薄膜照片和颜色参数如表 1 所示。pH 值为 2 和 4 时, 所有薄膜均变为粉红色; pH 值为 6 和 8 时, 颜色由紫色变为蓝色, 在高 pH 值(10 和 12)下, 它们变成黄绿色。薄膜的颜色变化随着 pH 的变化发生显著变

化。pH 值从 2 增加到 12 时, 4 种薄膜的  $a$  值从正值降低到负值, 颜色有从红色变为绿色的趋势。相反, P6 的  $b$  值逐渐由负值增加到正值, 表明薄膜的黄度逐渐增强, P4、P5、P7 膜的  $b$  值没有明显规律。其中, 纯红色  $a^*=+100$ , 纯绿色  $a^*=-100$ , 红色量  $a^*$  从 0 到 +99.9, 绿色量  $a^*$  从 0 到 -99.9。同样, 纯黄色  $b^*=+100$ , 纯蓝色  $b^*=-100$ 。 $L$  的变化不明显。薄膜显示高  $L$  值, 表示高亮度。总色差( $\Delta E$ )表示颜色的视觉可感知变化<sup>[17]</sup>。 $\Delta E$  大于 5 的值很容易被人眼检测到, 而当  $\Delta E$  值大于 12 时, 即使未经培训的人员也能注意到明显的差异<sup>[18]</sup>。所有的薄膜都有很高的值, 且 P6 膜、P7 膜更加敏感, 故 pH 值对膜的颜色有显著影响。

表 1 在不同 pH 值的溶液中浸泡的智能薄膜的照片和颜色参数

Tab. 1 Photos and color parameters of smart membranes soaked in solutions of different pH values

薄膜 参数	pH						
	2	4	6	8	10	12	
颜色							
P4	$L$	$49.19 \pm 0.69$	$41.27 \pm 0.80$	$41.50 \pm 0.92$	$31.18 \pm 0.12$	$26.12 \pm 0.55$	$39.77 \pm 0.90$
	$a$	$13.28 \pm 0.83$	$20.70 \pm 0.85$	$10.43 \pm 0.26$	$-2.46 \pm 0.63$	$-12.98 \pm 0.67$	$-11.68 \pm 0.57$
	$b$	$1.38 \pm 0.31$	$9.30 \pm 0.55$	$0.12 \pm 0.78$	$-6.92 \pm 0.71$	$6.90 \pm 0.73$	$27.76 \pm 0.61$
	$\Delta E$	$27.52 \pm 0.48$	$21.16 \pm 0.29$	$21.71 \pm 0.34$	$26.34 \pm 0.46$	$36.34 \pm 0.06$	$47.89 \pm 0.50$
颜色							
P5	$L$	$49.25 \pm 0.53$	$49.80 \pm 0.81$	$38.41 \pm 0.94$	$37.73 \pm 0.11$	$36.48 \pm 0.70$	$40.81 \pm 0.61$
	$a$	$19.64 \pm 0.76$	$5.39 \pm 0.92$	$12.50 \pm 0.72$	$-7.28 \pm 0.88$	$-7.32 \pm 0.84$	$-10.84 \pm 0.26$
	$b$	$-0.20 \pm 0.98$	$6.30 \pm 0.48$	$4.89 \pm 0.69$	$5.34 \pm 0.63$	$5.38 \pm 0.65$	$33.33 \pm 0.64$
	$\Delta E$	$26.08 \pm 0.85$	$32.06 \pm 0.38$	$19.13 \pm 0.27$	$33.56 \pm 0.35$	$33.09 \pm 0.18$	$51.32 \pm 0.77$
颜色							
P6	$L$	$51.25 \pm 0.24$	$48.81 \pm 0.18$	$44.84 \pm 0.92$	$33.22 \pm 0.73$	$25.68 \pm 0.57$	$52.75 \pm 0.86$
	$a$	$21.16 \pm 0.07$	$22.75 \pm 0.86$	$20.69 \pm 0.47$	$-12.33 \pm 0.44$	$-13.00 \pm 0.21$	$-16.20 \pm 0.58$
	$b$	$-1.33 \pm 0.27$	$-4.41 \pm 0.32$	$-8.11 \pm 0.29$	$-5.24 \pm 0.27$	$6.93 \pm 0.12$	$44.95 \pm 0.24$
	$\Delta E$	$27.92 \pm 0.36$	$25.59 \pm 0.36$	$22.43 \pm 0.99$	$36.05 \pm 0.25$	$36.27 \pm 0.42$	$67.29 \pm 0.49$
颜色							
P7	$L$	$43.53 \pm 0.82$	$42.46 \pm 0.77$	$38.09 \pm 0.87$	$33.86 \pm 0.81$	$28.92 \pm 0.13$	$41.41 \pm 0.93$
	$a$	$20.52 \pm 0.42$	$13.91 \pm 0.25$	$8.07 \pm 0.82$	$-9.85 \pm 0.15$	$-14.67 \pm 0.74$	$-11.68 \pm 0.60$
	$b$	$3.37 \pm 0.14$	$2.25 \pm 0.37$	$3.69 \pm 0.10$	$2.74 \pm 0.06$	$9.56 \pm 0.53$	$27.62 \pm 0.33$
	$\Delta E$	$20.91 \pm 0.28$	$21.22 \pm 0.43$	$21.15 \pm 0.15$	$34.02 \pm 0.26$	$38.98 \pm 0.90$	$48.39 \pm 0.14$

## 2.3 红外光谱分析

紫薯花青素 FT-IR 结果如图 2 所示,  $3448 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰对应 O—H 的伸缩振动,  $1635 \text{ cm}^{-1}$  处对应花青素中芳香族的 C=C 伸展,  $1035 \text{ cm}^{-1}$  处对应 C—O 键的伸缩振动<sup>[19]</sup>。 $\kappa$ -卡拉胶膜的特征吸收峰在  $3413 \text{ cm}^{-1}$  的谱带对应 O—H 伸缩振动,  $2852 \text{ cm}^{-1}$  和  $2922 \text{ cm}^{-1}$  的峰值对应于 C—H 的伸缩振动。 $1265 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1041 \text{ cm}^{-1}$ ,  $918 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰分别

对应着卡拉胶中的硫酸酯键、糖苷键以及多糖中的吡喃环<sup>[20]</sup>。含有紫薯花青素的卡拉胶膜, 其 O—H 伸缩振动并移动到  $3413 \text{ cm}^{-1} \sim 3336 \text{ cm}^{-1}$ 。综上, 物质结构主要受分子间作用力影响, 而化学成分没有改变, 紫薯花青素与卡拉胶之间通过氢键相互作用。Zhang 等<sup>[21]</sup>将桑葚花青素添加到羧甲基淀粉钠/ $\kappa$ -卡拉胶中制备指示膜, 红外结果显示桑葚花青素在薄膜中通过静电作用与羧甲基淀粉钠/ $\kappa$ -卡拉胶结合。Merz 等<sup>[22]</sup>也表明壳聚糖和聚乙烯醇与花青素的

主要相互作用可能是静电相互作用和氢键作用。

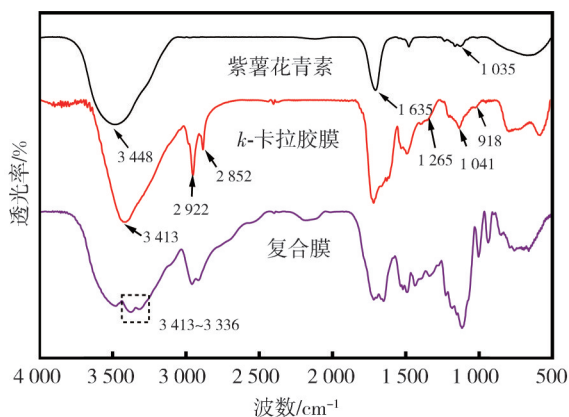


图2 紫薯提取物及薄膜的红外光谱图

Fig. 2 Infrared spectrum of purple potato extract and membrane

## 2.4 厚度和力学性能分析

由表2可知, *k*-卡拉胶膜、P4、P5、P6和P7膜的厚度没有显著差异( $P < 0.05$ )。一般来说,分子相互作用决定了复合膜的强度、柔韧性等力学性能<sup>[23]</sup>。*k*-卡拉胶膜、P4、P5、P6和P7膜的拉伸强度分别为9.67 MPa, 10.73 MPa, 10.93 MPa, 13.13 MPa和12.99 MPa, 紫薯花青素的添加提高了膜的拉伸强度。

表2 指示膜的厚度和力学性能

Tab. 2 Thickness and mechanical properties of the indicated membrane

膜	厚度/mm	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
<i>k</i> -卡拉胶膜	0.045±0.005 <sup>a</sup>	9.67±0.63 <sup>a</sup>	54.86±1.26 <sup>a</sup>
P4	0.043±0.001 <sup>a</sup>	10.73±0.57 <sup>a</sup>	48.32±3.55 <sup>b</sup>
P5	0.046±0.003 <sup>a</sup>	10.93±0.55 <sup>a</sup>	48.99±2.08 <sup>b</sup>
P6	0.047±0.003 <sup>a</sup>	13.13±0.78 <sup>b</sup>	52.77±1.67 <sup>a</sup>
P7	0.045±0.002 <sup>a</sup>	12.99±0.56 <sup>b</sup>	52.23±1.78 <sup>a</sup>

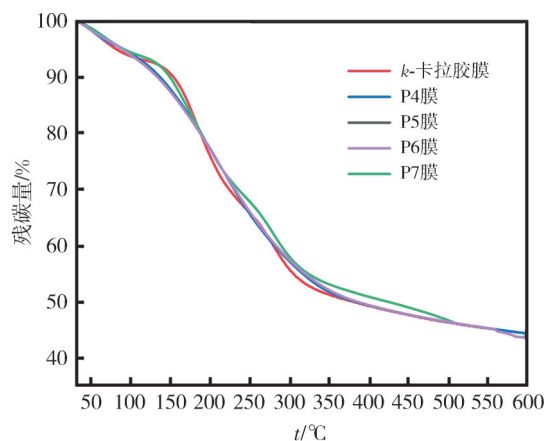
注: 每个值以三组重复的平均值±标准偏差的方式表示; 每一列不同字母表示差异显著( $P < 0.05$ )。

在复合膜中, P6膜具有较大的拉伸强度。与P6膜相比, P4、P5和P7膜拉伸强度降低的原因可能是盐酸或氢氧化钠的添加降低了紫薯花青素与*k*-卡拉胶之间的作用力<sup>[24]</sup>。Jiang等<sup>[25]</sup>将紫薯花青素添加到羧甲基纤维素/淀粉膜中, 显著提高了膜的拉伸强度, 这与紫薯花青素和羧甲基纤维素/淀粉之间的强氢键作用相关。断裂伸长率的结果显示, 紫薯花青素的加入降低了膜的柔韧性, 其中P4膜和P5膜降低显著。P4膜和P5膜断裂伸长率的降低, 可能是由于盐酸的加入导致*k*-卡拉胶的酸水解。在酸性溶液中(尤其是pH值

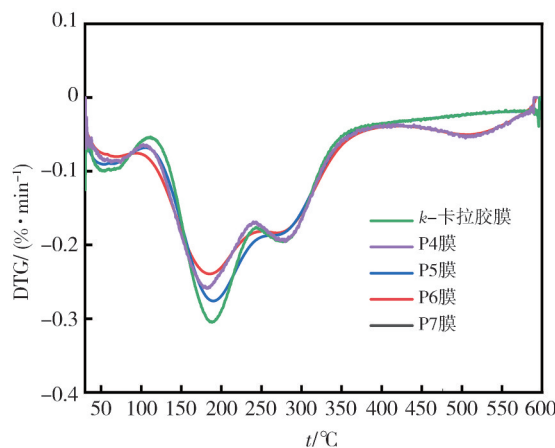
≤4), 卡拉胶易发生酸水解, 凝胶强度和黏度下降。Yong等<sup>[26]</sup>和Li等<sup>[27]</sup>表明紫薯花青素的加入显著降低了膜的断裂伸长率, 推测酚类物质的加入可能会阻碍链与链之间的相互作用, 从而降低了膜的柔韧性。

## 2.5 热稳定性

包装材料在高温下的耐分解性直接影响着包装材料对环境应力的抵抗力。TG曲线表示薄膜在加热过程中重量随温度的变化, 而DTG曲线表示重量变化率随温度的变化。TG和DTG结果如图3所示, 可知所有的薄膜都有3个热分解阶段。在80℃~120℃时的失重与水的蒸发有关<sup>[23]</sup>, 170℃~240℃时的失重是由于甘油蒸发所致<sup>[28]</sup>。



(a) 薄膜的TG曲线



(b) 薄膜的DTG曲线

图3 薄膜的热稳定分析图

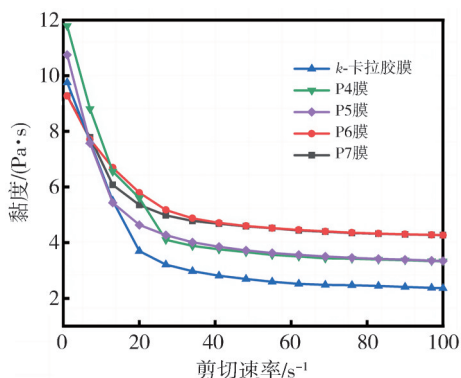
Fig. 3 Thermal stability analysis diagram of thin films

第三阶段的失重在320℃~350℃, 源于*k*-卡拉胶的分解。纯膜、P4膜、P5膜、P6膜和P7膜的失重50%的温度分别为375℃, 372℃, 374℃, 477℃和377℃, 最终热降解(600℃)后的残碳含量分别

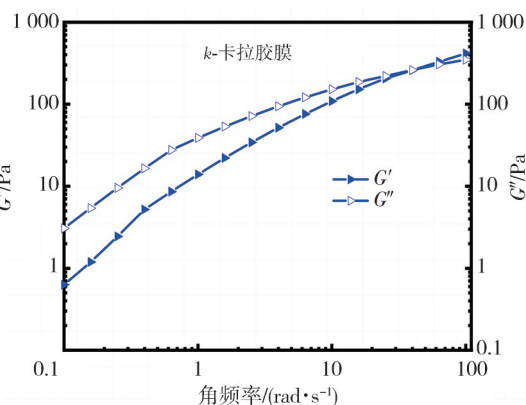
为 43.57%，44.17%，44.24%，43.29% 和 43.44%。综上，成膜液在 pH 为 4，5，6 和 7 时对膜的热稳定性影响不显著。Yun 等<sup>[29]</sup>发现杨梅花青素对木薯淀粉膜的热稳定性影响也不大。

### 2.6 薄膜的流变性能

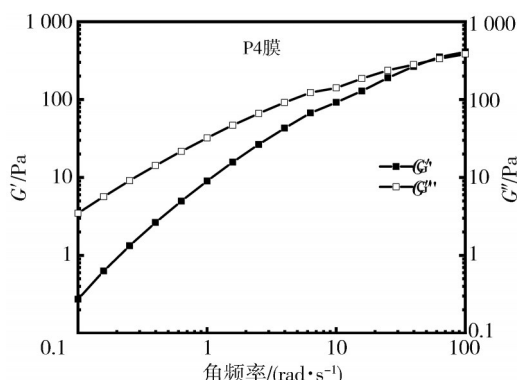
成膜溶液的黏度与剪切速率的关系曲线如图 4(a)



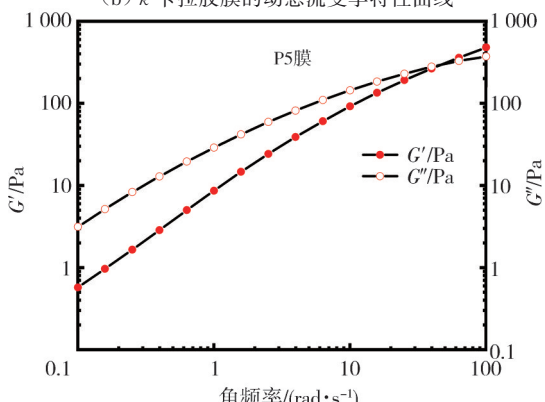
(a) 成膜液的黏度与剪切速率曲线图



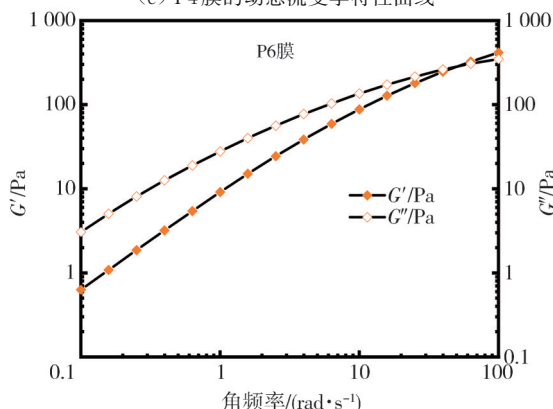
(b)  $\kappa$ -卡拉胶膜的动态流变学特性曲线



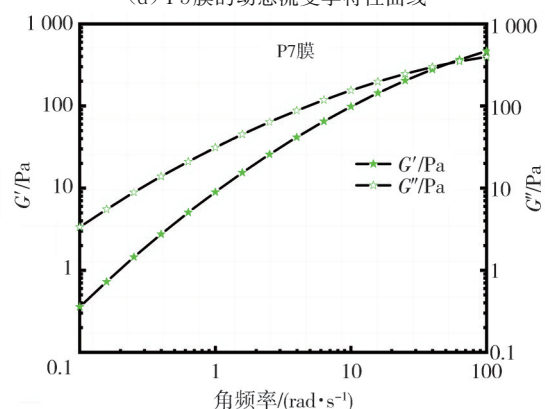
(c) P4膜的动态流变学特性曲线



(d) P5膜的动态流变学特性曲线



(e) P6膜的动态流变学特性曲线



(f) P7膜的动态流变学特性曲线

图 4 薄膜的流变性能分析图

Fig. 4 Rheological analysis plot of thin films

成膜溶液的动态流变学特性如图 4(b)~4(f)。纯膜、P4膜、P5膜、P6膜和 P7膜在低频率时， $G'' > G'$ ，这意味着样品表现出类似溶胶的行为。

所示。随着剪切速率的增加，黏度呈下降趋势，呈现非牛顿流体的特点<sup>[12]</sup>。纯膜的黏度最低，说明紫薯花青素与  $\kappa$ -卡拉胶结合较为紧密。P6膜的黏度最高，其余依次为 P7膜，P5膜，P4膜，且 P6膜和 P7膜的黏度随剪切速率的变化基本一致。薄膜黏度的不同归因于成膜基质间各种分子间作用力，表明 pH 值对膜的黏度有一定的影响。

在较高频率时， $G'' > G'$ ，这意味着成膜液表现出类似凝胶的行为。5组膜储能模量与损耗模量出现交点时发生在高频率，产生典型的缠结行为，

紫薯花青素的添加以及成膜液pH的改变使储能模量与损耗模量的交叉点发生轻微右移。紫薯花青素与卡拉胶分子相互作用,改变了它们的网络,形成新的网络。Liang等<sup>[30]</sup>将紫洋葱皮花青素添加到多糖中制备了指示膜,流变学结果表明:紫洋葱皮花青素改变了多糖的网络,形成新的氢键网络。

## 2.7 薄膜的透光率

采用酶标仪研究了膜的光透射特性,如图5所示。紫薯花青素加入后降低了膜的透光率,与P4膜相比,P5、P6和P7膜在200 nm~800 nm范围内具有相对较高的透过率。透射率差异可能与颜色变化直接相关,而成膜溶液的pH值对膜的颜色有显著影响。Chi等<sup>[31]</sup>证明随着葡萄皮花青素含量的增加,卡拉胶膜的透过率显著降低,这是因为光散射在葡萄皮颗粒表面。Zhang等<sup>[21]</sup>也发现桑葚花青素的增加可降低膜的透过率。

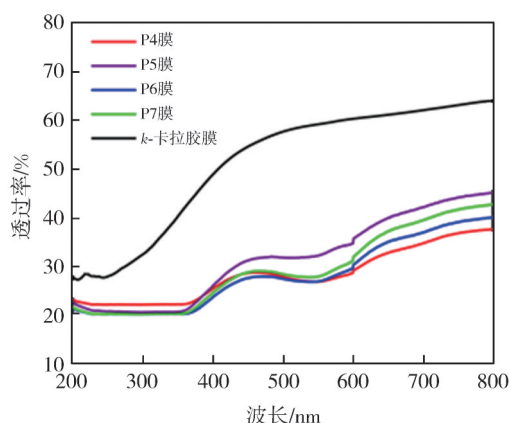


图5 复合膜的透射光谱

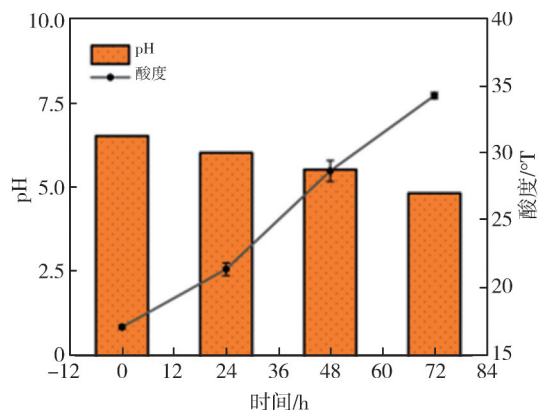
Fig. 5 Transmission spectrum of composite membranes

## 2.8 在牛奶变质方面的应用研究

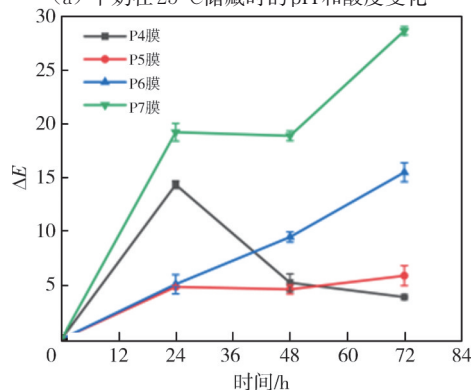
通过测定牛奶的pH、酸度来确定牛奶的质量,如图6(a)所示。全脂灭菌乳的初始pH值和酸度分别为6.6和17.3 °T,在25 °C储存72 h后达到4.9和34.5 °T。Tirtashi等<sup>[32]</sup>将制备的胡萝卜花青素/纤维素/壳聚糖薄膜应用于牛奶变质实验中,得到了同样的结果。当酸度 $\geq 20$  °T时,有经验的人可以识别牛奶变质情况,而普通人在酸度值超过30 °T时能够分辨出酸味牛奶。

如图6(b)和6(c),P4膜最初呈红色,P5、P6膜呈紫色,P7膜呈暗紫色。24 h后,P4膜呈紫色,P5膜变化不明显,P6膜变浅,P7膜呈浅

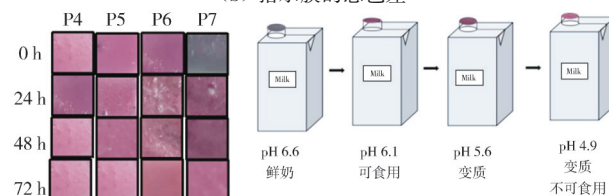
紫色。P4、P6和P7的 $\Delta E$ 值分别增加至14.38,5.12和19.26,人可以很容易地检测到色差。72 h后,P4膜和P5膜变粉红,P6膜变红,P7膜呈玫瑰色。P4、P5、P6和P7膜的 $\Delta E$ 值分别为3.92,5.91,13.53和28.69,可以看出P7膜具有高灵敏度。Liu等<sup>[33]</sup>制备的花青素/淀粉/聚乙烯醇复合膜对巴氏杀菌奶具有良好的显色性。Mustafa等<sup>[34]</sup>制备的PVA/淀粉/蜂胶/花青素/迷迭香提取物复合膜在牛奶变质试验中也显示出高的灵敏度。另外发现,当指示膜浸入牛奶中时,需要较长时间(30 s)才能观察到其颜色变化。这是由于采用溶胶-凝胶法制备薄膜,该薄膜可调节花青素与周围生物分子(即牛奶中的有机酸)的相互作用。



(a) 牛奶在25 °C储藏时的pH和酸度变化



(b) 指示膜的总色差



(c) 指示膜的颜色变化

图6 牛奶变质方面的应用研究

Fig. 6 Applied research on milk spoilage

### 3 结 论

本文将  $\kappa$ -卡拉胶与紫薯花青素混合, 并调节成膜液, 成功地制备了 4 种指示膜(P4 膜、P5 膜、P6 膜和 P7 膜)。通过不同表征手段、性能测定及应用对指示膜进行研究, 可得出以下结论。

1) 所制备的 pH 指示膜各组分可能是以静电作用或者氢键作用结合。

2) 对比卡拉胶纯膜, 花青素的加入使成膜后在 pH 为 4 或 5 时形成膜的拉伸强度略微提高, 在 pH 为 6 或 7 时形成膜的拉伸强度( $(13.13 \pm 0.78)$ MPa 或  $(12.99 \pm 0.56)$ MPa)显著提高, 并且不影响指示膜整体的热稳定性。花青素的加入使得指示膜的透过率显著降低, 从而增加了指示膜的实用性。

3) 所制备的 pH 指示膜由于花青素的加入而具有优异的 pH 相应性, 可以在不同 pH 环境下呈献出不同颜色。在牛奶的变质过程中, pH 为 7 时形成的响应指示膜在 72 h 内颜色变化明显, 在 pH 为 6 时形成的膜在 72 h 内变为粉红色, 在 pH 为 4 或 5 时形成的膜在 72 h 内变色不明显。

通过指示膜颜色变化, 消费者可以快速地了解牛奶的新鲜程度, 该标签可以为消费者提供可视化的新鲜度指示功能。今后研究还应从探究指示膜的安全性、毒性及对包装食品品质的影响等角度展开, 以验证其作为包装材料的可行性。

#### 参考文献:

- [ 1 ] ZHENG L, LIU L, YU J, et al. Novel trends and applications of natural pH-responsive indicator membrane in food packaging for improved quality monitoring [J]. Food Control, 2022, 134: 108769.
- [ 2 ] LI Y, WU K, WANG B, et al. Colorimetric indicator based on purple tomato anthocyanins and chitosan for application in intelligent packaging [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 174: 370-376.
- [ 3 ] SIRÓ I. Progress in food preservation [M]. New York: John Wiley & Sons, 2012.
- [ 4 ] SANI M A, TAVASOLI M, HAMISHEHKAR H, et al. Carbohydrate-based membranes containing pH-sensitive red barberry anthocyanins: Application as biodegradable smart food packaging materials [J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 255: 117488.
- [ 5 ] BHARGAVA N, SHARANAGAT V S, MOR R S, et al. Active and intelligent biodegradable packaging membranes using food and food waste-derived bioactive compounds: A review [J]. Trends in Food Science & Technology, 2020, 105: 385-401.
- [ 6 ] KANMANI P, RHIM J W. Development and characterization of carrageenan/grapefruit seed extract composite membranes for active packaging [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2014, 68: 258-266.
- [ 7 ] AZEREDO H M C, CORREA D S. Smart choices: Mechanisms of intelligent food packaging [J]. Current Research in Food Science, 2021, 4: 932-936.
- [ 8 ] PEREIRA P F M, DE SOUSA PICCIANI P H, Calado V, et al. Anthocyanin-sensitized gelatin-ZnO nanocomposite based membrane for meat quality assessment [J]. Food Chemistry, 2022, 372: 131228.
- [ 9 ] WESTON M, PHAN M A T, ARCOT J, et al. Anthocyanin-based sensors derived from food waste as an active use-by date indicator for milk [J]. Food Chemistry, 2020, 326: 127017.
- [ 10 ] BAO Y, CUI H, TIAN J, et al. Novel pH sensitivity and colorimetry-enhanced anthocyanin indicator membranes by chondroitin sulfate co-pigmentation for shrimp freshness monitoring [J]. Food Control, 2022, 131: 108441.
- [ 11 ] YONG H, LIU J. Recent advances in the preparation, physical and functional properties, and applications of anthocyanins-based active and intelligent packaging membranes [J]. Food Packaging and Shelf Life, 2020, 26: 100550.
- [ 12 ] HUANG J Y, ZHOU Y Q, CHEN M Y, et al. Preparation and characterization of polyvinyl alcohol indicator membrane modified by methylcellulose and its freshness indication to *Penaeus vannamei* [J]. Food Science, 2021, 3: 194-203.
- [ 13 ] LIANG T, WANG L. A pH-sensing membrane from tamarind seed polysaccharide with litmus lichen extract as an indicator [J]. Polymers, 2017, 10(1): 13.
- [ 14 ] ZHANG K, HUANG T S, YAN H, et al. Novel pH-sensitive membranes based on starch/polyvinyl alcohol and food anthocyanins as a visual indicator of shrimp deterioration [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 145: 768-776.
- [ 15 ] YONG H M, WANG X C, BAI R Y, et al. Development of antioxidant and intelligent pH-sensing packaging membranes by incorporating purple-fleshed sweet potato extract into chitosan matrix [J]. Food Hydrocolloids, 2019, 90: 216-224.

- [16] CHEN S, WU M, LU P, et al. Development of pH indicator and antimicrobial cellulose nanofibre packaging membrane based on purple sweet potato anthocyanin and oregano essential oil[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 149: 271-280.
- [17] POURJAVAHER S, ALMASI H, MESHKINI S, et al. Development of a colorimetric pH indicator based on bacterial cellulose nanofibers and red cabbage (*Brassica oleracea*) extract [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 156: 193-201.
- [18] PRIETTO L, MIRAPALHETE T C, PINTO V Z, et al. pH-sensitive membranes containing anthocyanins extracted from black bean seed coat and red cabbage [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2017, 80: 492-500.
- [19] JIANG G Y, XIAO L Y, WANG Z Y, et al. Preparation and application of intelligent indicator membrane with Purple Potato Anthocyanin mixed with different substrates[J]. *Food Science*, 2019(13): 267-273.
- [20] MARTINY T R, PACHECO B S, PEREIRA C, et al. A novel biodegradable membrane based on karrageenan activated with olive leaves extract[J]. *Food Science & Nutrition*, 2020, 8(7): 3147-3156.
- [21] ZHANG C, SUN G, CAO L, et al. Accurately intelligent membrane made from sodium carboxymethyl starch/k-carrageenan reinforced by mulberry anthocyanins as an indicator [J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 108: 106012.
- [22] MERZ B, CAPELLO C, LEANDRO G C, et al. A novel colorimetric indicator membrane based on chitosan, polyvinyl alcohol and anthocyanins from jambolan (*Syzygium cumini*) fruit for monitoring shrimp freshness[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 153: 625-632.
- [23] ROY S, RHIM J W. Carrageenan-based antimicrobial bionanocomposite membranes incorporated with ZnO nanoparticles stabilized by melanin[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 90: 500-507.
- [24] MA Q Y, REN Y M, GU Z X, et al. Developing an intelligent membrane containing *Vitis amurensis* husk extracts: The effects of pH value of the membrane-forming solution [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 166: 851-859.
- [25] JIANG G, HOU X, ZENG X, et al. Preparation and characterization of indicator membranes from carboxymethyl-cellulose/starch and purple sweet potato (*Ipomoea batatas* (L.) Lam) anthocyanins for monitoring fish freshness [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 143: 359-372.
- [26] YONG H, WANG X, BAI R, et al. Development of antioxidant and intelligent pH-sensing packaging membranes by incorporating purple-fleshed sweet potato extract into chitosan matrix[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 90: 216-224.
- [27] LI Y, YING Y, ZHOU Y, et al. A pH-indicating intelligent packaging composed of chitosan-purple potato extractions strength by surface-deacetylated chitin nanofibers [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 127: 376-384.
- [28] SHANKAR S, TANOMROD N, RAWDKUEN S, et al. Preparation of pectin/silver nanoparticles composite membranes with UV-light barrier and properties [J]. *International journal of biological macromolecules*, 2016, 92: 842-849.
- [29] YUN D, CAI H, LIU Y, et al. Development of active and intelligent membranes based on cassava starch and Chinese bayberry (*Myrica rubra* Sieb. et Zucc.) anthocyanins [J]. *RSC Advances*, 2019, 9 (53): 30905-30916.
- [30] LIANG T, SUN G, CAO L, et al. Rheological behavior of membrane-forming solutions and membrane properties from *Artemisia sphaerocephala* Krasch. gum and purple onion peel extract [J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 82: 124-134.
- [31] CHI W, CAO L, SUN G, et al. Developing a highly pH-sensitive k-carrageenan-based intelligent membrane incorporating grape skin powder via a cleaner process [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 244: 118862.
- [32] TIRTASHI F E, MORADI M, TAJIK H, et al. Cellulose/chitosan pH-responsive indicator incorporated with carrot anthocyanins for intelligent food packaging[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 136: 920-926.
- [33] LIU B, HAN X, ZHAO H, et al. Preparation and characterization of intelligent starch/PVA membranes for simultaneous colorimetric indication and antimicrobial activity for food packaging applications[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 157: 842-849.
- [34] MUSTAFA P, NIAZI M B K, JAHAN Z, et al. PVA/starch/propolis/anthocyanins rosemary extract composite membranes as active and intelligent food packaging materials[J]. *Journal of Food Safety*, 2020, 40(1): e12725.