

花青素在食品质量指示中的应用进展

乔世豪, 王强, 胡露丹, 马良, 张宇昊, 王洪霞
(西南大学 食品科学学院, 重庆 400715)

摘要: **目的** 总结近年国内外花青素在食品质量指示中的相关研究与进展。**方法** 整理归纳国内外文献, 查阅总结近几年相关文献及实验成果, 综述花青素对 pH 的响应机理及其与生物大分子可能存在的相互作用, 概述花青素在食品质量指示中的应用进展。**结果** 花青素作为广泛存在于植物中的水溶性天然色素, 对 pH 具有较高的敏感性和响应性, 可以与生物大分子相结合, 并有效负载于大分子中, 以此复合成安全、可降解且具有 pH 指示功能的智能材料, 可以揭示食品的变质过程。**结论** 花青素与多糖、蛋白等物质可以通过氢键作用、静电作用、范德华力等进行有效复合, 形成的花青素基智能材料可应用于常见食品(猪肉、鱼虾、牛奶)的新鲜度指示中, 为其在食品质量指示中的进一步研究应用提供参考。**关键词:** 花青素; 多糖; 蛋白质; 智能材料; 食品质量

中图分类号: TS206 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2022)17-0049-10

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2022.17.007

Application Progress of Anthocyanins in Food Quality Indication

QIAO Shi-hao, WANG Qiang, HU Lu-dan, MA Liang,
ZHANG Yu-hao, WANG Hong-xia

(College of Food Science, Southwest University, Chongqing 400715, China)

ABSTRACT: The work aims to summarize the research and progress of anthocyanins in food quality indication at home and abroad in recent years. Domestic and foreign reports were summarized, relevant literature and experimental results in recent years were reviewed, response mechanism of anthocyanins to pH and possible interaction between anthocyanins and biological macromolecules were explored, and application progress of anthocyanins in food quality indication was presented. Anthocyanins, as water-soluble natural pigments widely found in plants, had high sensitivity and response to pH, which could be combined with biological macromolecules and effectively loaded in macromolecules, so as to compound into safe, degradable and smart materials with pH indication function and to reveal the process of food spoilage. Anthocyanins can composite with polysaccharide and protein by hydrogen bonding, electrostatic interaction, van der Waals force, etc. The formed intelligent material with anthocyanins can be applied to indicate the freshness of common food (pork, fish, shrimp, milk, etc.). This work can provide some reference for the further research and application of anthocyanins in food quality indication.

KEY WORDS: anthocyanins; polysaccharide; protein; intelligent materials; food quality

收稿日期: 2022-01-04

基金项目: 重庆市自然科学基金面上项目(cstc2020jcyj-msxmX0995); 国家自然科学基金面上项目(31972102); 国家重点研发计划(2021YFD21001005)

作者简介: 乔世豪(2001—), 男, 本科生, 主攻可食性包装膜。

通信作者: 王洪霞(1991—), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为生物大分子互作成膜及乳化; 张宇昊(1978—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为蛋白和生物活性肽。

目前,随着我国经济社会的不断进步和发展,人们的物质得以丰富和提高,食品的质量和食品安全问题引起了广泛关注。新鲜度指示材料是一类可以反馈包装内食品新鲜程度的智能材料,其颜色会随着腐败程度和微生物代谢产物的增加而改变。其中,新鲜度指示剂多为溴甲酚绿、溴甲酚紫、溴酚蓝等合成化学染料,它们会危害人体健康,造成食品安全问题。天然提取物花青素是一种有效的替代物。

花青素(Anthocyanin)是自然界中广泛存在于植物中的水溶性天然色素^[1-3],属于类黄酮化合物,它具有资源丰富、安全、无毒、无害、抗氧化性、抑菌性等特点,常被用作食品、药品和保健品的添加剂,备受消费者的青睐。同时,花青素对 pH 具有较高的响应性,可作为指示剂制备 pH 敏感型新鲜度指示智能材料^[4-6]。在智能材料制备过程中,为了有效地负载花青素,并考虑食品的安全性,避免有害物质的渗透迁移^[7],无毒、安全、可生物降解的天然材料(包括壳聚糖、淀粉等生物大分子材料)常被用于负载花青素,以制备智能材料,从而有效地监测食品的质量。

花青素在智能材料中的应用引起了国内外研究者的广泛关注,而负载花青素的材料及其食品实际应用的综述少见报道。文中介绍了花青素与生物质材料复合的现状,对花青素基智能材料在具体食品中的质量指示研究进行了阐述,并提出花青素基智能材料未来的发展方向,以期为其在食品质量安全领域的进一步应用提供理论基础。

1 花青素的性质

1.1 花青素的化学结构

花青素易溶于水及乙醇、甲醇等醇类化合物中,其 C6—C3—C6 骨架的基本结构母核为 2-苯基苯并吡喃(花色基元),大多数花青素在花色基元的 3—、5—、7—碳位上由羟基取代,因此其基础结构为 3,5,7-三羟基-2-苯基苯并吡喃,其结构如图 1 所示。根据甲氧基或 B 环上取代基数目和位置的不同,主要将花青素分为天竺葵素(R_1 , H; R_2 , OH; R_3 , H)、矢车菊素(R_1 , OH; R_2 , OH; R_3 , H)、飞燕草素(R_1 , OH; R_2 , OH; R_3 , OH)、牵牛花色素(R_1 , OCH₃; R_2 , OH; R_3 , OH)、芍药素(R_1 , OCH₃; R_2 , OH; R_3 , H)和锦葵素(R_1 , OCH₃; R_2 , OH; R_3 , OCH₃)等衍生物。花色基 A 环上 3、5、7 位置上的羟基可以与单糖(如葡萄糖、鼠李糖)、多糖(如龙胆二糖、槐二糖)以糖苷键的形式结合,从而形成稳定的花色素,也能与有机酸(如丙二酸、安息香酸)通过酯键形成酰基化的花色素,该类花色素即为花色苷^[8-9]。花青素常存在于蔬菜、谷物、花卉和果实中,并影响它们的颜色,其颜色随 pH 值的变化而变化。

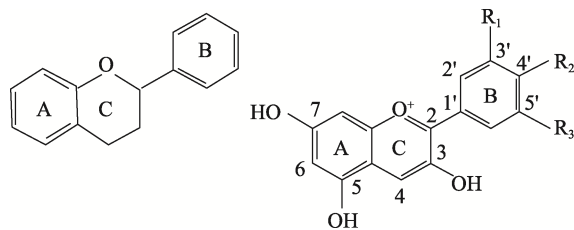


图1 花青素的分子结构式

Fig.1 Molecular structure of anthocyanins

1.2 花青素指示机理

花青素分子在与外界发生相互作用时, H^+ 或 OH^- 会引发色素结构的变化(质子化或酚氧离子),改变其分子结构中 π 电子的分布状态,它对光的吸收和反射会发生改变,从而引发花青素呈现出不同的颜色(图 2)。当 $pH < 7$ 时,花青素呈红色或粉色。当 pH 值为 7 时,花青素呈紫色。当 $pH > 7$ 时,花青素呈蓝色或者绿色^[10]。该过程主要涉及酸碱平衡(Acid-base equilibrium)、水合平衡(Hydration equilibrium)和环-链异构化(Ring-chain tautomeric equilibrium)这 3 种化学平衡^[11],花青素在平衡反应中具有不同的结构,从而呈现出不同的颜色^[12]。

2 花青素与生物质材料的复合

为了促进花青素在食品领域的指示应用,常将花青素与生物大分子进行复合(见图 3),根据目前的文献,这些生物质材料大致具有以下几个特点:安全、资源丰富、价格低廉,具有良好的生物相容性和生物降解性;能有效分散、负载花青素,通过氢键或者静电作用与花青素稳定结合;具有优异的成膜性、力学性能和化学性质。这里列举了几类常用的生物质材料,主要包括多糖(如壳聚糖、甲壳素、淀粉、纤维素)和蛋白(如明胶)等,它们可以负载花青素,形成稳定的分散液,以薄膜、标签、纳米粒子等形式应用于食品中,通过颜色的响应性和颜色的模型构建,指示食品的质量状态。

2.1 壳聚糖

壳聚糖是一种资源丰富、安全无毒、生物相容性好、可生物降解,具有抑菌性和成膜性的天然高分子材料^[13],其分子链上分布着许多羟基和氨基,能够与花青素的羟基发生相互作用(如氢键),并作为基底材料与花青素复合成智能材料。在花青素与壳聚糖复合时,不同植物来源的花青素均对薄膜的性质有一定的影响。例如,紫甘蓝、黑米、玫瑰、蓝莓、紫茄、黑茄等富含花青素的提取物与壳聚糖复合后,会改变薄膜的基本物理性质、力学性能、形貌结构和抗氧化性能。由于体系中水的存在,花青素对水的亲和力及壳聚糖的溶胀能力会导致花青素从壳聚糖基底迁移到膜表面,从而影响其指示剂的性能,但向成膜组分中添加一定阴离子聚合物可以增加花青素与壳聚糖基质之间的化学相互作用,从而减少花青素的迁移^[6]。也有研

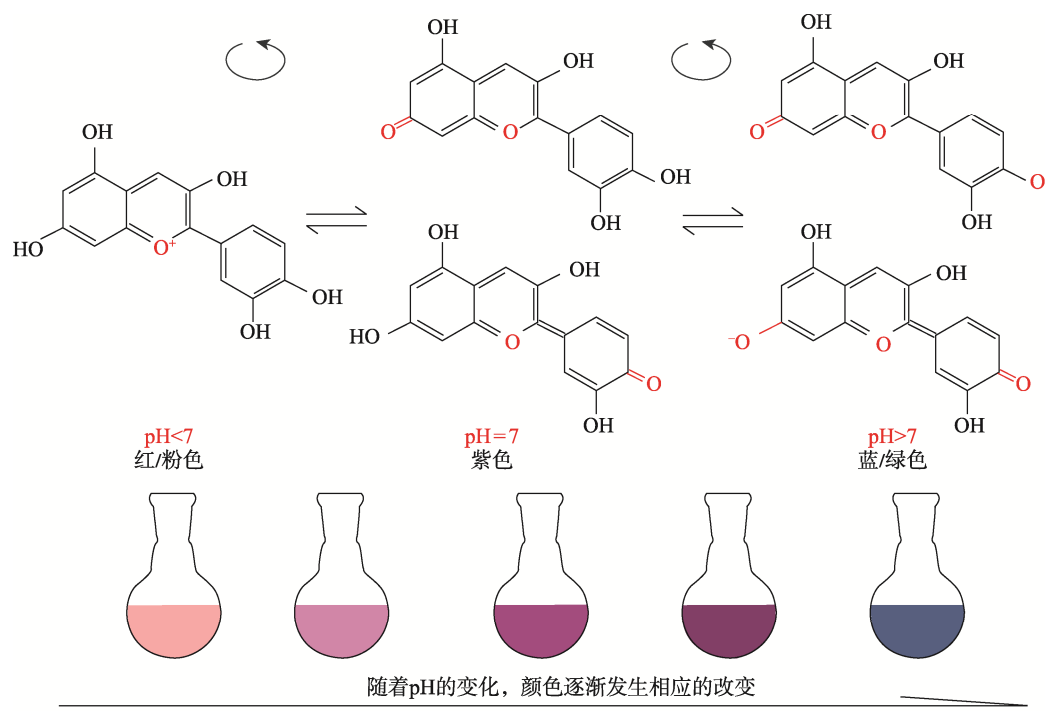


图 2 部分花青素在不同 pH 值下的结构状态
Fig.2 Structural states of some anthocyanins at different Ph

究者发现, 将壳聚糖与紫茄花青素提取物或黑茄花青素提取物复合制备薄膜时, 均能增加薄膜的结晶度和抗氧化性能, 且 pH 敏感性良好^[14]。

当纳米材料 (如纳米 TiO_2 、纳米 Ag 等) 与壳聚糖/花青素复配后, 可以制备多元复合膜, 并能有效地增强复合膜的性质, 包括力学性能、水蒸气透过性、透光率、抑菌性、抗氧化性等。纳米二氧化钛断裂键产生的离域电子在壳聚糖表面和内部重新分布, 形成了强氢键, 黏接强度增加, 显著促进了花青素-壳聚糖基薄膜的机械强度^[15]。纳米 Ag 可通过配位效应与壳聚糖发生相互作用, 使得壳聚糖/花青素/纳米 Ag 薄膜具有优秀的阻隔性、机械性、抗氧化性和抗菌性等。同时, 该薄膜可在不同 pH 条件下展示出不同的颜色^[16], 在智能食品包装领域具有一定的应用潜力。

2.2 甲壳素

甲壳素来源于动物的外骨骼 (蟹、虾、磷虾), 在自然界中含量较丰富^[17]。通常将甲壳素以纳米级的形态加入成膜液中, 通过静电或者氢键作用固载于花青素, 制备的材料通常具有良好的抗氧化和抗菌活性等, 同时对 pH 具有高敏感性, 可以实时监控产品的新鲜度^[18-19]。

甲壳素氧化纳米晶是典型的纳米甲壳素材料, 不仅能与花青素产生紧密的非共价键相互作用, 还可以改变复杂成分间的空间结构, 并作为增强填料改善智能材料的性能。甲壳素氧化纳米晶可以改善智能材料的紫外阻隔性、抗氧化和抗菌性^[20], 且该类智能薄膜对 pH 的敏感性高, 消费者肉眼可以有效识别其色变

范围。同时, 低含量的花青素可能会促使智能材料对挥发性胺更敏感, 有研究者将低含量的黑米糠花青素分散在甲壳素氧化纳米晶/壳聚糖薄膜中^[21], 通过该薄膜颜色的变化能够有效监测肉类产品的腐败情况, 在监测高蛋白质食品变质应用中具有较高的应用潜力。甲壳素氧化纳米晶还可与其他生物质材料 (如明胶等) 复合固载于花青素^[22], 并应用于海鲜类产品的质量检测中。Duan 等^[10]利用静电纺丝技术制备了纳米甲壳素/花青素基纳米材料, 花青素被成功地固定在成膜衬底上, 颜色随着 pH 的变化会发生显著变化 (图 4), 可用作智能食品包装, 有效监测带旋鱼的质量变化情况。

2.3 淀粉

淀粉是一种主要存在于植物体内、资源丰富、价格低廉的天然可降解多糖。花青素可以与淀粉中的羟基形成分子间氢键作用, 使得智能材料的微观结构更加致密、均一。

在淀粉与不同花青素复合的过程中, 常通过复配添加剂来制备性能优异的智能材料^[23-24]。Prietto 等^[25]从黑豆籽皮和紫甘蓝中提取花青素, 并将其与淀粉、甘油复合, 采用溶剂流延法制备了 pH 敏感膜, 其颜色 (粉红色—紫色—蓝色) 随 pH 值 (pH 1~10) 的变化而变化。相对而言, 在室温和光照条件下, 紫甘蓝花青素基薄膜比黑豆籽皮基花青素基薄膜具有更高的稳定性。2 种薄膜在低温条件下的颜色稳定性高于室温条件下的颜色稳定性, 在冷藏或冷冻食品的质量检测中具有较高的应用前景。比较特殊的是, Choi^[26]

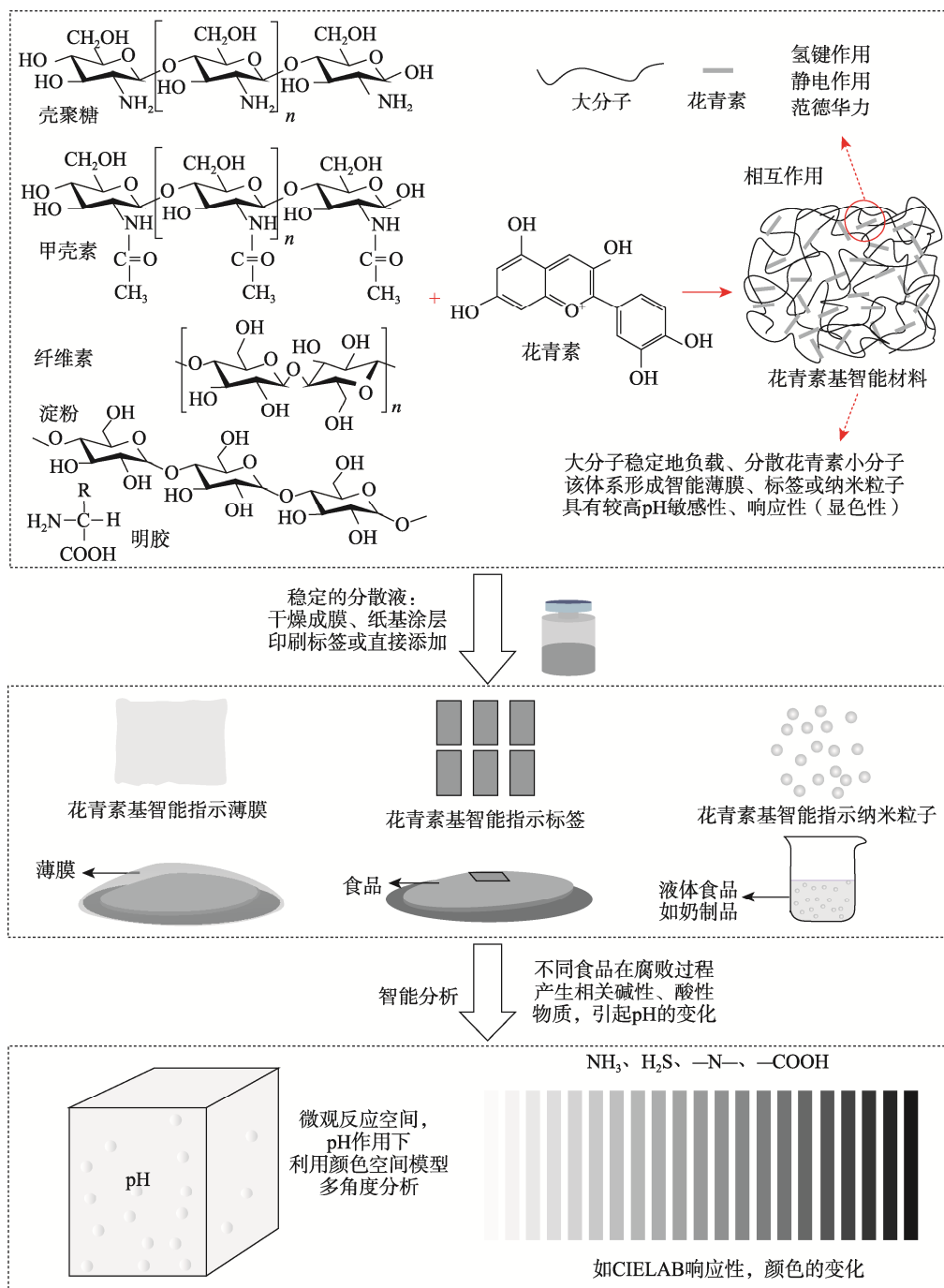


图3 常用的生物质材料与花青素的相互作用及其应用

Fig.3 Interaction between common biomass materials and anthocyanins and its application

以马铃薯淀粉、紫甘薯花青素和琼脂为原料研制了智能材料，其颜色的变化与常见的花青素颜色指示范围不同，主要从红到绿（pH 2~10），且其指示效果良好，拓展了花青素的指示范围和市场应用场景。

2.4 纤维素

纤维素作为自然界中含量最为丰富、可再生的天然有机高分子，它可以与花青素复合制备智能材料，它对 $\text{pH}^{[27]}$ 或总挥发性盐基氮^[28] 具有明显的响

应性和一致性，能够用于食品鲜度/变质监测。高水溶性纤维素的应用较广，尤其是纤维素衍生物和纳米纤维素。

羧甲基纤维素具有较高的生物相容性，它制备的花青素基薄膜具有水溶性低（<15%）、紫外阻隔性优良（透光率<0.8%）、断裂伸长率高等特点^[29]，且对 pH 或氨具有较高的灵敏度，薄膜颜色可以随着 pH 的变化由红色变为蓝色和绿色^[30]，可应用于食品智能包装中^[31]。有趣的是，同时添加紫草素和花青素可以

提高花青素-羧甲基纤维素基薄膜的机械强度、水蒸气阻隔性。如图 5 所示, 羧甲基纤维素可以在其他助剂的作用下, 与花青素复合成薄膜, 在 pH 为 2~12

时, 它不仅表现出明显的 pH 响应变色特性^[32], 还具有较强的抗氧化和抗菌活性 (食源性致病菌), 可用于食品活性智能包装。

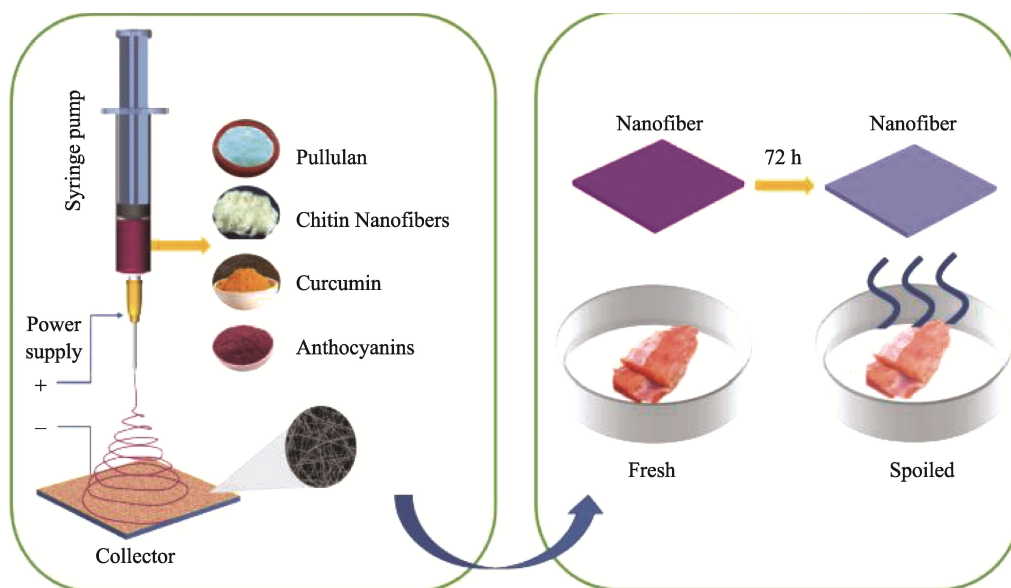


图 4 静电纺丝技术制备纤维素/花青素纳米材料及其应用机理^[10]

Fig.4 Preparation and application mechanism of cellulose/anthocyanins nanomaterials by electrospinning technology^[10]

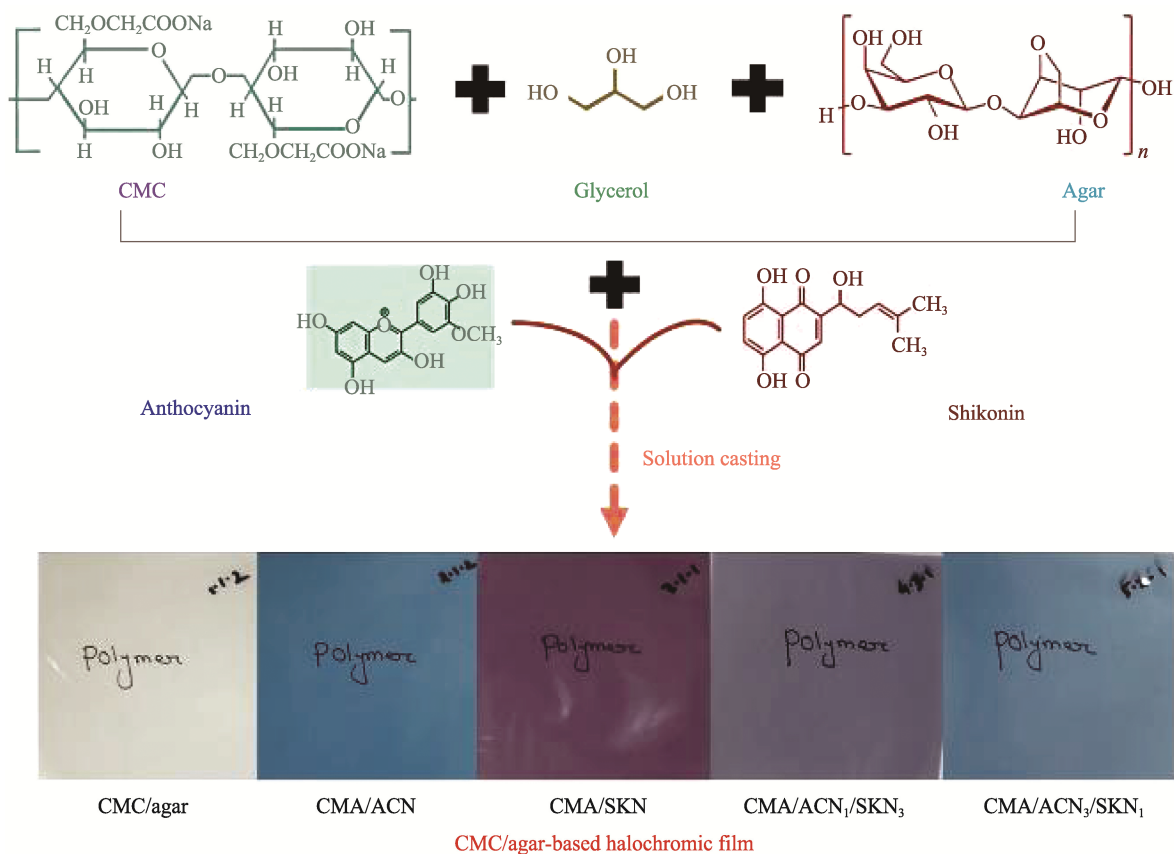


图 5 羧甲基纤维素/花青素基智能薄膜^[32]

Fig.5 Carboxymethyl cellulose/anthocyanins based intelligent film^[32]

纳米纤维素在复合薄膜中可使内部应力在纳米纤维素与聚合物基体间传递,因此花青素/纳米纤维素基薄膜表现出优异的力学性能。花青素的加入可以改善薄膜的抗菌活性^[33],降低结晶度指数,增强薄膜对紫外光和可见光的阻隔性能。同时,花青素的颜色变化可以直观地反映食品在贮藏过程中的品质变化。Moradi 等^[34]研制了一种基于细菌纳米纤维素-黑胡萝卜花青素的新型智能pH传感指示剂,在pH为2~11时呈现出由红色到灰色的颜色变化,能指示食品品质的变化情况。

2.5 明胶

明胶是胶原蛋白部分水解的天然高分子材料,它富含肽键、酪氨酸和苯丙氨酸,能够吸收紫外线,能减少紫外线诱导的食品品质劣变。明胶还具有羟基、羧基、氨基等高反应活性基团,可以与花青素进行复合,制备出多功能活性智能包装^[35]。

花青素的多酚羟基可与明胶的氨基/羟基相互作用(如氢键),花青素可提高材料的结晶度,改变其颜色,改善其阻隔性(水、光等)、机械强度和抗氧化性能等^[36]。与姜黄素、甜菜素基明胶薄膜相比,花青素基明胶薄膜颜色可指示的pH值范围更广^[37]。另一方面,Rawdkuen 等^[38]研究发现,不同来源的花青素

(红卷心菜、红薯、玫瑰豆、蝴蝶豌豆、山竹果皮、红龙果皮提取物)中,蝴蝶豌豆花青素具有较高的pH敏感性,由其制备的明胶薄膜的抗氧化活性相对最高、对pH值的敏感性也较高,这些特性促使花青素-明胶基薄膜可用于食品的智能包装。

除了上述生物材料,聚乙烯醇也可作为基材结合花青素,制备具有物理性能高、抗菌、抗氧化、pH指示性的活性智能包装薄膜^[39],改性花青素-聚乙烯醇指示膜在不同光照和不同温度下的颜色稳定性均高于未改性花青素指示膜的颜色稳定性^[40]。聚乙烯醇也可与上述多糖、蛋白等物质协同负载花青素^[41],在食品贮藏过程中起到动态监控的作用^[42],在智能包装领域具有一定的应用潜力^[43-44]。

3 花青素在智能包装中的应用结果与分析

花青素可以通过分子间相互作用与生物大分子复配^[45-46],花青素可以稳定分散在复合物中,形成具有抗菌性、抗氧化性或特殊生物化学性质的智能材料。该智能材料对pH具有较高的响应性,可以揭示食品的变质过程,包括猪肉、鱼虾、牛奶等(图6)。

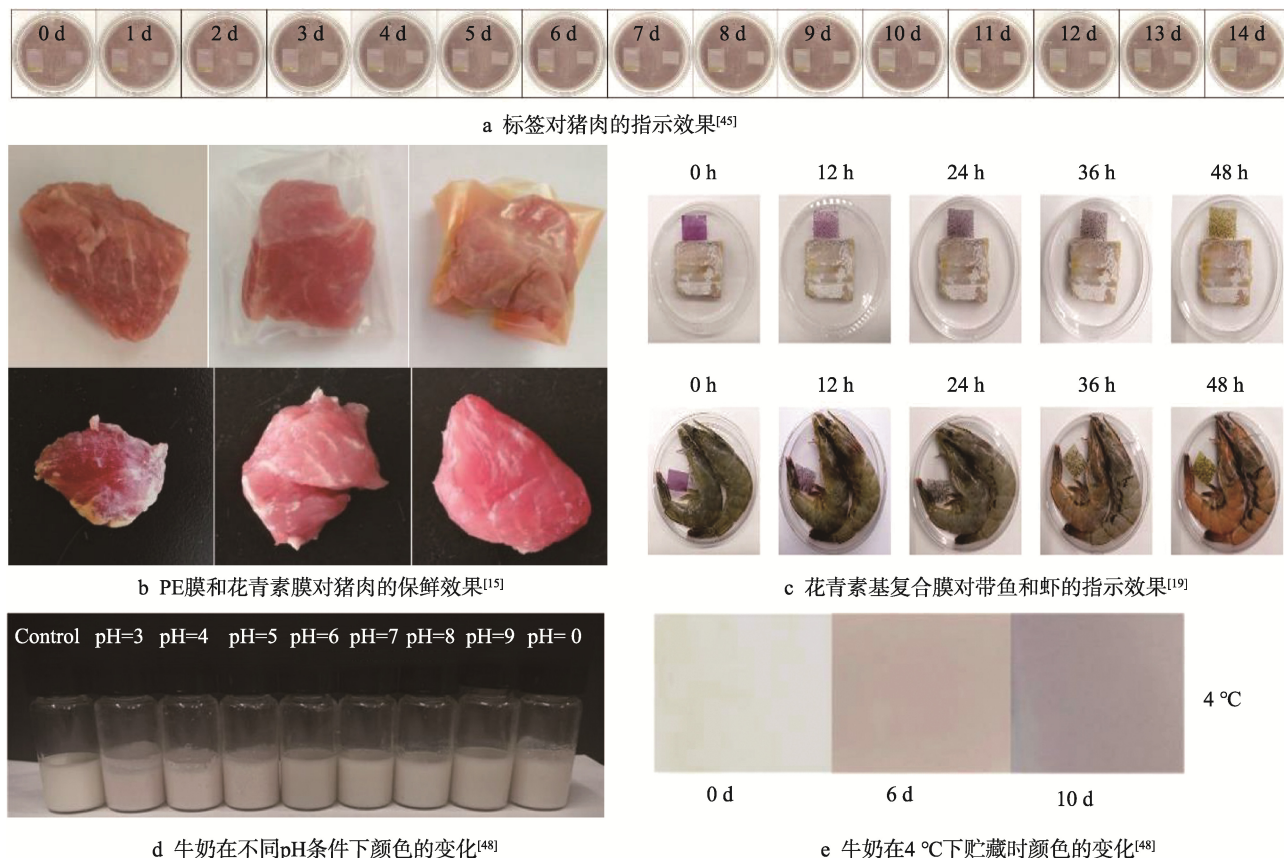


图6 花青素基复合材料在智能包装中的应用

Fig.6 Application of anthocyanin based composites in intelligent packaging

3.1 猪肉

猪肉作为全世界主要的肉品之一,在加工、运输、储藏、消费等环节中易发生脂质过氧化,或受到微生物污染而腐败变质,且易引发食源性传染疾病。猪肉在腐败过程中,pH值会发生变化,花青素基智能材料可用于指示肉类食品的腐败程度。

花青素基薄膜可以通过监测肉类品质,指示猪肉包装内部的环境变化,并反馈食品品质信息。同时,花青素基薄膜也可以释放活性成分,从而改变猪肉的包装环境,改善猪肉的贮藏品质。有研究发现,花青素基薄膜对三甲胺的检出限为 $1.063\ 98\ \text{mg/L}$ ^[45],在猪肉品质指示过程中,呈现玫瑰红到绿色颜色的变化(图6a),表明它在肉类监测方面具有较高潜力。花青素还可与姜黄素混合,从而制备性能更优异的智能指示标签^[47],研究发现,它随着挥发性盐基氮值的变化会发生变色,且适用的温度范围较广,在猪肉新鲜度检测方面具有较大的潜力。花青素复合膜基于其特殊的生物活性和酸碱敏感性应用于猪肉鲜度检测时,还可通过其特殊的生物化学性质延长猪肉的货架期。崔鲁青^[15]制备了花青素三元复合膜,它的抑菌性和阻隔性质有利于冷藏猪肉的保鲜,采用该膜贮藏的猪肉的外形、气味、触感等均优于塑料膜贮藏的猪肉,保鲜期延长了3d左右(见图6b)。

3.2 鱼虾

水产品深受人们喜爱,但是它在流通过程中易受到微生物和酶促反应的共同作用而发生腐败。尤其是鱼虾的蛋白质在分解时会产生碱性挥发性盐基氮,造成包装内环境pH值的改变。基于花青素的pH敏感智能材料可以监测包装内部的环境变化情况,从而判断鱼虾的品质^[21]。

鱼虾在运输环节或是失活后的储藏环节,细菌会入侵水产品的机体,引发生物化学反应。将花青素基薄膜放置在鱼虾周边,在相同的包装或贮藏空间内,薄膜可以通过与鱼虾的腐败产物发生反应,从而改变薄膜内的分子结构或者构象,诱导其宏观颜色的变化,颜色与食品的感官品质、脂质过氧化值、菌落总数、挥发性盐基氮值、pH值等有着高度的相关性^[39]。图6c展示了花青素基复合膜对带鱼和虾新鲜度的指示效果^[19],从红紫色(0~12 h),逐渐转变为棕色(24 h或36 h),然后再转变为黄色(48 h),薄膜颜色变化明显,且可简单通过肉眼观测。这类花青素作为指示剂制备的指示膜可以有效监测鱼虾的新鲜度^[24],利用薄膜的颜色与鱼虾品质的关联性,显示鱼虾的新鲜度(新鲜级、次新鲜级、腐败级),有利于提高消费者对水产品的购买信心。

3.3 牛奶

牛奶富含蛋白质、营养丰富,微生物的生长繁殖

易导致牛奶中蛋白质变性、脂肪酸败、碳水化合物发酵,在产酸的情况下逐渐使牛奶变质。

花青素常以薄膜或者纳米粒子的形式检测牛奶的新鲜度。由于牛奶为液体,因此在质量指示过程中的方式与其他食物有所不同。通过将薄膜放置于待测牛奶表面,或者浸润于牛奶中,在特定的反应时间内,其颜色会展现牛奶的质量。可以将纳米粒子直接加入牛奶,均匀混合后检查牛奶的腐败程度。将花青素复合膜应用于牛奶新鲜度检测时可知,新鲜牛奶中的复合膜呈现淡紫色,随着时间的推移牛奶逐渐变质,引起pH值的下降,复合膜的颜色变红、变浅,从而实现牛奶腐败程度的智能指示^[23]。另一方面, Ma等^[48]发现,明胶和壳聚糖可以作为壁材负载保护花青素制备纳米粒子(负载率达83.81%),为动态监测牛奶品质的变化提供可能,如图6d—e所示,颜色清晰且容易分辨。

除了应用于猪肉、鱼虾、牛奶等食品中,花青素基智能薄膜还可应用于水果蔬菜(如樱桃番茄^[29])等食品中,在花青素结合生物大分子材料后,可以薄膜、标签、纳米粒子等形式高效地应用于食品的质量安全监测。

4 结语

将花青素与生物大分子复合后,可以制备出具有特殊理化性质的薄膜、标签或纳米粒子,并能有效检测食品的质量,在食品智能包装中具有较大的潜力。然而,该技术在实际应用中还面临一些挑战。

- 1) 需要提高花青素基智能材料的循环利用可行性。
- 2) 需要改善花青素基智能材料的显色标准颜色构建,以及提高其颜色重复再现性。
- 3) 需要简化工艺,以实现花青素基智能材料的批量生产,以及大规模食品质量指示应用。

现代生活节奏的加快和生鲜电商销售的迅速发展,开展花青素基活性智能材料的深入研究和工业化生产有利于促进其在食品领域的智能应用,也符合“大健康”理念的政策规划。

参考文献:

- [1] HERRERA-BALANDRANO D D, CHAI Zhi, BETA T, et al. Blueberry Anthocyanins: An Updated Review on Approaches to Enhancing Their Bioavailability[J]. Trends in Food Science & Technology, 2021, 118: 808-821.
- [2] BOONSIRIWIT A, LEEM, KIMM, et al. Hydroxypropyl Methylcellulose/Microcrystalline Cellulose Biocomposite Film Incorporated with Butterfly Pea Anthocyaninase Sustainable pH-Responsive Indicator for Intelligent Food-Packaging Applications[J]. Food Bioscience, 2021, 44: 101392.

- [3] QIN Yan, YUN Da-wei, XU Feng-feng, et al. SmartPackaging Films Based on Starch/Polyvinyl Alcohol and *Lycium Ruthenicum* Anthocyanins-Loaded Nano-Complexes: Functionality, Stability and Application[J]. Food Hydrocolloids, 2021, 119: 106850.
- [4] LI Ya-na, WU Kai-xuan, WANG Bei-hai, 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.
- [5] WEN Y, LIU J, JIANG L, et al. Development of Intelligent/Active Food Packaging Film Based on TEMPO-oxidized Bacterial Cellulose Containing Thymol and Anthocyanin-Rich Purple Potato Extract for Shelf Life Extension of Shrimp[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2021, 29: 100709.
- [6] BECERRIL R, NERIN C, SLIVA F, et al. Bring Some Colour to Your Package: Freshness Indicators Based on Anthocyanin Extracts[J]. Trends in Food Science & Technology, 2021, 111: 495-505.
- [7] MAHMOOD A S, MILAD T, SHAMINEH A S, et al. Development of Green Halochromic Smart and Active Packaging Materials: TiO₂ Nanoparticle and Anthocyanin-Loaded Gelatin/ κ -Carrageenan Films[J]. Food Hydrocolloids, 2022, 124: 107324-107325.
- [8] 王圣. 花青素活性智能包装膜研制及其对猪肉的保鲜与新鲜度检测[D]. 镇江: 江苏大学, 2017: 6-15.
WANG Sheng. Development of Active and Intelligent Film by Using Anthocyanins for Preservation and Detection of Pork Freshness[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2017: 6-15.
- [9] 汪慧华, 赵晨霞. 花青素结构性质及稳定性影响因素研究进展[J]. 农业工程技术(农产品加工业), 2009(9): 32-35.
WANG Hui-hua, ZHAO Chen-xia. Research Progress on Structure, Properties and Stability of Anthocyanins[J]. Agriculture Engineering Technology (Agricultural Product Processing Industry), 2009(9): 32-35.
- [10] DUAN Meng-xia, YU Shan, SUN Ji-shuai, et al. Development and Characterization of Electrospun Nanofibers Based on Pullulan/Chitin Nanofibers Containing Curcumin and Anthocyanins for Active-Intelligent Food Packaging[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 187: 332-340.
- [11] BROUILLARD R, CHEMINAT A. Flavonoids and Plant Color[J]. Progress in Clinical and Biological Research, 1988, 280: 93-106.
- [12] WANG Hong-xia, LI Bing, DING Fu-yuan, et al. Improvement of Properties of Smart Ink via Chitin Nanofiber and Application as Freshness Indicator[J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 149: 105921.
- [13] 胡露丹, 王洪霞, 张宇昊, 等. 壳聚糖基油墨在食品领域应用的研究进展[J]. 包装工程, 2021, 42(15): 103-111.
HU Lu-dan, WANG Hong-xia, ZHANG Yu-hao, et al. Application of Chitosan Based Ink in Food Field[J]. Packaging Engineering, 2021, 42(15): 103-111.
- [14] HUIMIN Y, XINGCHI W, XIN Z, et al. Effects of Anthocyanin-Rich Purple and Black Eggplant Extracts on the Physical, Antioxidant and pH-Sensitive Properties of Chitosan Film[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 94: 234-235.
- [15] 崔鲁青. 基于离子液体的壳聚糖改性抑菌包装膜的制备及其抑菌性能研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2019: 3-21.
CUI Lu-qing. Preparation and Antibacterial Activity of Chitosan Modified Antibacterial Packaging Film Based on Ionic Liquid[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2019: 3-21.
- [16] YAN Q, YUNPENG L, LIMIN Y, et al. Preparation and Characterization of Antioxidant, Antimicrobial and pH-Sensitive Films Based on Chitosan, Silver Nanoparticles and Purple Corn Extract[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 96: 102-111.
- [17] 戴鹏, 郑金路, 刘炳荣, 等. 甲壳素与壳聚糖的化学改性及应用[J]. 高分子通报, 2020 (7): 1-17.
DAI Peng, ZHENG Jin-lu, LIU Bing-rong, et al. Chemical Modification and Application of Chitin and Chitosan[J]. Polymer Bulletin, 2020 (7): 1-17.
- [18] SANI M A, TAVASSOLI M, HAMISHEHKAR H, et al. Carbohydrate-Based Films Containing pH-Sensitive Red Barberry Anthocyanins: Application as Biodegradable Smart Food Packaging Materials[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 255: 255-256.
- [19] CHEN Mei-yu, YAN Tian-yi, HUANG Jia-yin, et al. Fabrication of Halochromic Smart Films by Immobilizing Red Cabbage Anthocyanins into Chitosan/Oxidized-Chitin Nanocrystals Composites for Real-Time Hairtail and Shrimp Freshness Monitoring[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 179: 90-100.
- [20] WU Chun-hua, LI Yao-ling, SUN Ji-shuai, et al. Novel Konjac Glucomannan Films with Oxidized Chitin Nanocrystals Immobilized Red Cabbage Anthocyanins for Intelligent Food Packaging[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 98: 105245.
- [21] GE Yu-jun, LI Yuan, BAI Yan, et al. Intelligent Gelatin/Oxidized Chitin Nanocrystals Nanocomposite Films Containing Black Rice Bran Anthocyanins for Fish Freshness Monitorings[J]. International Journal of Bio-

- logical Macromolecules, 2020, 155: 1296-1306.
- [22] WU Chun-hua, SUN Ji-shuai, ZHENG Ping-yun, et al. Preparation of an Intelligent Film Based on Chitosan/Oxidized Chitin Nanocrystals Incorporating Black Rice Bran Anthocyanins for Seafood Spoilage Monitoring[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 222: 115006.
- [23] 邹小波, 蒋彩萍, 张俊俊, 等. 紫薯花青素与淀粉/PVA 复合膜的制备与表征[J]. 现代食品科技, 2018, 34(1): 148-153.
- ZOU Xiao-bo, JIANG Cai-ping, ZHANG Jun-jun, et al. Preparation and Characterization of Starch/PVA Composite Films Incorporated with Anthocyanins of Purple Sweet Potato[J]. Modern Food Science and Technology, 2018, 34(1): 148-153.
- [24] 蒋光阳, 侯晓艳, 任文, 等. 淀粉-羧甲基纤维素钠-花青素指示膜的制备及在鱼肉鲜度指示中的应用[J]. 食品科学, 2020, 41(12): 250-258.
- JIANG Guang-yang, HOU Xiao-yan, REN Wen, et al. Preparation of Indicator Films Based on Sodium Carboxymethyl Cellulose/Starch and Purple Sweet Potato Anthocyanins for Monitoring Fish Freshness[J]. Food Science, 2020, 41(12): 250-258.
- [25] PRIETTO L, MIRAPALHETET C, PINTOV Z, et al. pH-Sensitive Films Containing Anthocyanins Extracted from Black Bean Seed Coat and Red Cabbage[J]. LWT, 2017, 80: 492-500.
- [26] CHOI I, LEE J Y, LACROIX M, et al. Intelligent pH Indicator Film Composed of Agar/Potato Starch and Anthocyanin Extracts from Purple Sweet Potato[J]. Food Chemistry, 2017, 218: 122-128.
- [27] EBRAHIMI T F, 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.
- [28] MOHAMMADALINEJHAD S, ALMASIH, MORADI M. Immobilization of *Echium Amoenum* Anthocyanins into Bacterial Cellulose Film: A Novel Colorimetric pH Indicator for Freshness/Spoilage Monitoring of Shrimp[J]. Food Control, 2020, 113: 107169.
- [29] SGANZERLA W G, PEREIRA RIBEIRO C P, ULIANA N R, et al. Bioactive and pH-Sensitive Films Based on Carboxymethyl Cellulose and Blackberry (*Morus Nigra* L) Anthocyanin-Rich Extract: A Perspective Coating Material to Improve the Shelf Life of Cherry Tomato (*Solanum Lycopersicum* L var *Cerasiforme*)[J]. Biocatalysis and Agricultural Biotechnology, 2021, 33: 101989.
- [30] JIANG Guang-yang, HOU Xiao-yan, ZENG Xue-dan, et al. Preparation and Characterization of Indicator Films 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.
- [31] LIU Dan-fei, CUI Zi-jie, SHANG Mi, et al. A Colorimetric Film Based on Polyvinyl Alcohol/Sodium Carboxymethyl Cellulose Incorporated with Red Cabbage Anthocyanin for Monitoring Pork Freshness[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2021, 28: 100641.
- [32] ROY S, KIM H J, RHIM J W. Effect of Blended Colorants of Anthocyanin and Shikonin on Carboxymethyl Cellulose/Agar-Based Smart Packaging Film[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 183: 305-315.
- [33] CHEN Shun-li, WU Min, LU Peng, et al. Development of pH Indicator and Antimicrobial Cellulose Nanofibre Packaging Film Based on Purple Sweet Potato Anthocyanin and Oregano Essential Oil[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 149: 271-280.
- [34] MORADI M, TAJIKH, ALMASIH, et al. A Novel PH-Sensing Indicator Based on Bacterial Cellulose Nanofibers and Black Carrot Anthocyanins for Monitoring Fish Freshness[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 222: 115030.
- [35] 廖伟. 基于罗非鱼皮明胶理化性质的花色苷活性智能包装膜的制备[D]. 海口: 海南大学, 2018: 13-25.
- LIAO Wei. Preparation of Anthocyanin/Activity and Intelligent Packaging Film Based on Physicochemical Properties of Tilapia Skin Gelatin[D]. Haikou: Hainan University, 2018: 13-25.
- [36] LIU Jing, YONG Hui-min, LIU Yun-peng, et al. Preparation and Characterization of Active and Intelligent Films Based on Fish Gelatin and Haskap Berries (*Lonicera Caerulea* L) Extract[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2019, 22: 100417.
- [37] ETXABIDE A, MATÉ J I, KILMARTIN P A. Effect of Curcumin, Betanin and Anthocyanin Containing Colourants Addition on Gelatin Films Properties for Intelligent Films Development[J]. Food Hydrocolloids, 2021, 115: 106593.
- [38] RAWDKUEN S, FASEHA A, BENJAKUL S, et al. Application of Anthocyanin as a Color Indicator in Gelatin Films[J]. Food Bioscience, 2020, 36: 100603.
- [39] 唐智鹏, 陈晨伟, 谢晶, 等. 聚乙烯醇活性薄膜对大黄鱼保鲜效果及品质动态监控[J]. 食品工业科技, 2019, 40(10): 290-296.
- TANG Zhi-peng, CHEN Chen-wei, XIE Jing, et al.

- ActivePoly(vinyl) Alcohol Film on the Fresh-Keeping Effect and Quality Dynamic Monitoring of *Pseudosciaena Crocea*[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2019, 40(10): 290-296.
- [40] 贾代涛, 卢立新, 潘嘹, 等. 改性花青素涂覆聚丙烯新鲜度指示膜的制备与研究[J]. *功能材料*, 2019, 50(6): 6211-6215.
- JIA Dai-tao, LU Li-xin, PAN Liao, et al. Preparation and Study of Modified Roselle Anthocyanin Coated Polypropylene Freshness Indicator Film[J]. *Journal of Functional Materials*, 2019, 50(6): 6211-6215.
- [41] 李田田, 李洋, 张茜, 等. 基于淀粉/聚乙烯醇/花青素的色敏指示标签的研究[J]. *食品科技*, 2019, 44(9): 342-347.
- LI Tian-tian, LI Yang, ZHANG Xi, et al. Study on Color-Sensitive Indicator Label Based on Starch/Polyvinyl Alcohol/Anthocyanin[J]. *Food Science and Technology*, 2019, 44(9): 342-347.
- [42] QIN Yan, XU Feng-feng, YUAN Li-min, et al. Comparison of the Physical and Functional Properties of Starch/Polyvinyl Alcohol Films Containing Anthocyanins and/or Betacyanins[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 163: 898-909.
- [43] ZENG Ping, CHEN Xiong, QIN Ya-ru, et al. Preparation and Characterization of a Novel Colorimetric Indicator Film Based on Gelatin/Polyvinyl Alcohol Incorporating Mulberry Anthocyanin Extracts for Monitoring Fish Freshness[J]. *Food Research International*, 2019, 126: 108604.
- [44] KOOSHA M, HAMED S. Intelligent Chitosan/PVA Nanocomposite Films Containing Black Carrot Anthocyanin and Bentonite Nanoclays with Improved Mechanical, Thermal and Antibacterial Properties[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 127: 338-347.
- [45] ZHAI Xiao-dong, ZOU Xiao-bo, SHI Ji-yong, et al. Amine-Responsive Bilayer Films with Improved Illumination Stability and Electrochemical Writing Property for Visual Monitoring of Meat Spoilage[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 302: 127130.
- [46] ESKANDARABADIS M, MAHMOUDIAN M, FARAHKR, et al. Active Intelligent Packaging Film Based on Ethylene Vinyl Acetate Nanocomposite Containing Extracted Anthocyanin, Rosemary Extract and ZnO/Fe-MMT Nanoparticles[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2019, 22: 100389.
- [47] 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.
- ZHENG Hui, JIANG Hao-tian, WANG Li-xuan, et al. Development and Application of an Intelligent Label Based on Anthocyanin/Curcumin[J]. *Packaging Engineering*, 2020, 41(19): 17-21.
- [48] MA Yan-lan, LI Si-ying, JI Teng-teng, et al. Development and Optimization of Dynamic Gelatin/Chitosan Nanoparticles Incorporated with Blueberry Anthocyanins for Milk Freshness Monitoring[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 247: 116738.

责任编辑: 彭颀