

九头狮子草红色素基膜的制备及动态响应特征

谢微^a, 邓忠惠^b, 王仕敏^a

(贺州学院 a.食品与生物工程学院/食品科学与工程技术研究院 b.人工智能学院, 广西 贺州 542899)

摘要: **目的** 制备了一种九头狮子草红色素基膜,即九头狮子草红色素结合马蹄淀粉的新型比色指示膜。同时利用紫外-可见吸收光谱和灰度平均值探究其动态响应特征。**方法** 从植物九头狮子草中提取九头狮子草红色素(HPJH),采用共混法将HPJH、马蹄淀粉、丙三醇共混制备比色指示膜。**结果** 引入九头狮子草红色素后,可以改变马蹄淀粉膜的抗氧化性。适量的九头狮子草红色素促进膜结构的均匀性,当添加质量分数为8%的九头狮子草红色素时,成膜效果最好,DPPH自由基清除率达到88.70%,膜颜色稳定性实验结束时 ΔE 值为1.649 7。以灰度平均值直观呈现比色指示膜在不同湿度条件下对三乙胺的响应情况,更具有说服力。**结论** 从植物九头狮子草中提取的HPJH可提高马蹄淀粉膜的指示效果,比色指示膜具有较强的抗氧化性,并对三乙胺具有颜色变化的响应性,在猪肉、鱼肉和莴笋新鲜度监测中具有动态响应特征。

关键词: 九头狮子草红色素; 马蹄淀粉; 比色指示膜; 动态响应特征

中图分类号: TS206.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2023)11-0157-09

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2023.11.018

Preparation of HPJH Film and Its Dynamic Response Characteristics

XIE Wei^a, DENG Zhong-hui^b, WANG Shi-min^a

(a. College of Food and Biological Engineering/Institute of Food Science and Engineering Technology

b. School of Artificial Intelligence, Hezhou University, Guangxi Hezhou 542899, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare a new colorimetric indicator film of red pigment of *Herba Peristrophe Japonica* (HPJH) combined with water chestnut starch, and study the dynamic response characteristics of the prepared colorimetric indicator film by UV-VIS absorption spectra and gray average values. HPJH was extracted from the plant of *Herba Peristrophe Japonica*. The colorimetric indicator film was prepared with blending HPJH, water chestnut starch and glycerol. The oxidation resistance of the film could be changed by the introduction of HPJH. Appropriate amount of HPJH could promote the uniformity of film structure. The film formation effect was the best, when the mass fraction of red pigment was 8%, and the DPPH free radical scavenging rate reached 88.70%. The ΔE value was 1.649 7, when film color stability experiment was end. It was more convincing to show the response of colorimetric indicator film to triethylamine in different humidity conditions by the average gray value. HPJH extracted from *Herba Peristrophe Japonica* can improve the indication effect of the water chestnut starch film. The colorimetric indicator film has strong oxidation resistance and has color change response to triethylamine. It has dynamic response characteristics in monitoring the freshness of pork, fish and lettuce.

KEY WORDS: red pigment of *Herba Peristrophe Japonica*; water chestnut starch; colorimetric indicator film; dynamic response characteristic

收稿日期: 2022-10-17

基金项目: 广西高等教育本科教学改革工程项目(2022JGZ169); 贺州市科学研究与技术开发计划项目(贺科技20012)

作者简介: 谢微(1984—),女,高级实验师,主要研究方向为食品分析与检测。

通信作者: 邓忠惠(1980—),男,高级实验师,主要研究方向为机器视觉与智能检测。

食品腐败是一个伴随着营养物质的分解和代谢物产生的复杂过程,不仅会造成食物浪费,而且会导致严重的食品安全问题^[1]。富含蛋白质的食物发生腐败,会产生挥发性含氮化合物(如:氨气、二甲胺和三乙胺等),此时包装内部空间的 pH 会增加^[2]。发酵食品或乳制品的腐败及其代谢物会产生一些促使 pH 降低的气体^[3]。传统的检测方法,如总挥发性碱性氮(TVB-N)、新鲜度指数(K值)、感官属性的评价等,复杂而耗时^[4]。比色指示膜因其快速、相对廉价、无损性等特征^[5],在食品供应和销售的过程中监测包装内 pH 的变化,进而间接得知包装食品的实时质量。包裹黑枸杞花色苷的木薯淀粉膜具有良好的 pH 敏感性^[6]。以明胶为基质的黑米糠花青素智能膜可有效地监测鱼类新鲜度^[7]。利用天然花青素开发的包装膜在检测食品新鲜度方面很有效,但也存在一定的缺陷,如:热稳定性差、颜色不稳定、机械和阻隔性能难以满足食品包装的多样化需求。为了更好固定天然花青素,兼顾食品安全性,研究者将目标转向可生物降解天然材料。马蹄淀粉具有优异的胶凝特性和功能作用,是许多淀粉无法与之相比的^[8],但目前尚未发现其用于制备比色指示膜。

九头狮子草(Herba Peristrophe Japonica, HPJ),又名红蓝草,属于爵床科植物,主要分布在我国广西、福建、四川等地,是一种良好的天然食用色素来源^[9]。研究表明,九头狮子草红色素具有较高的抗氧化活性和稳定性^[10],在美容保健、食品着色剂以及中药新药的开发等方面具有重要价值。但应用九头狮子草红色素制备比色指示膜的研究鲜有报道。

本研究从植物九头狮子草中提取红色素,以马蹄淀粉为成膜基材,丙三醇为增塑剂,采用溶液共混法制备一种基于九头狮子草红色素与马蹄淀粉相结合的比色指示膜,并研究其性质与动态响应特征。随着时间的增加,莴笋、猪肉、鱼肉等腐败加剧,比色指示膜的颜色变化呈现规律性的变化,较为直观且易于识别。

1 实验

1.1 材料与仪器

主要材料:九头狮子草购于广西蒙山县农贸市场;马蹄淀粉购于广西洲星食品有限公司;猪肉、鱼肉和莴笋购于贺州市八步区城西农贸市场。

主要仪器:UV-9000 紫外可见分光光度计,上海元析仪器有限公司;CR-400 色差计,柯尼卡美能达;CanoScan LiDe 300 高速照片扫描仪,佳能有限公司;DEGUQMNT 数显千分尺,上海美耐特实业有限公司;EV400 Touch 旋转蒸发仪,北京莱伯泰科仪器股份有限公司;SpectrumTwo 红外光谱仪,美国 PerkinElmer 公司;JROL-7610F 扫描电子显微镜,日

本电子株式会社等。

1.2 方法

1.2.1 九头狮子草红色素提取工艺

干燥的九头狮子草→粉碎→浸提→过滤→旋转蒸发→红色素浓缩液→冻干。九头狮子草和体积分数为 70%的乙醇以固液比 1:3 混合后进行超声波处理(30 min、70 °C、功率为 50%),真空过滤取滤液。提取和过滤重复 3 次。用旋转蒸发仪在 65 °C 将滤液浓缩,冻干浓缩液即得九头狮子草红色素。

1.2.2 比色指示膜的制备

称取 2 g 马蹄淀粉,溶于 90 °C 的蒸馏水,加入 2 mL 丙三醇搅拌 30 min,得到混合溶液。当混合溶液冷却到 50 °C 时,分别加入同体积质量分数为 0%、2%、4%、6%、8%、10% 的九头狮子草红色素浓缩液,搅拌 15 min。使用超声清洗器超声 25 min,即可得到成膜液。每 25 mL 的成膜液倒入直径为 90 mm 的洁净培养皿中,室温至凝固后,将培养皿放入电热恒温鼓风干燥箱中干燥,温度控制在 65 °C 以内,8 h 后即可揭膜。

1.3 比色指示膜性质测定

1.3.1 比色指示膜的厚度测定

采用数显千分尺对比色指示膜进行随机采样,测试 10 个采样点的厚度平均值作为膜的厚度。

1.3.2 比色指示膜的含水率测定

将质量为 m_1 的比色指示膜放入 105 °C 烘箱中干燥至质量不变,记为 m_2 ,每组平行测定 3 次^[11],计算式见式(1)。

$$M_c = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中: M_c 为比色指示膜的含水率; m_1 为膜质量恒定前的质量,g; m_2 为膜质量恒定后后的质量,g。

1.3.3 比色指示膜的水溶性测定

干燥至质量不变的比色指示膜,质量记为 m_i (g);室温下将其浸泡于 50 mL 蒸馏水中,24 h 后取出,比色指示膜放入 105 °C 的烘箱中干燥至质量不变,质量为 m_f (g),每组平行测定 3 次^[11]。水溶性 W_s 的计算式见式(2)。

$$W_s = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100\% \quad (2)$$

式中: m_i 为浸泡前的干燥恒质量; m_f 为浸泡后的干燥恒质量。

1.3.4 比色指示膜的颜色稳定性测定

将比色指示膜分别贮藏于 4 °C,相对湿度为 75% 的冰箱中,每天利用色差仪测定其色度值,按式(3)计算色差值表征颜色稳定性^[12]。

$$\Delta E = \sqrt{(L - L_0)^2 + (a - a_0)^2 + (b - b_0)^2} \quad (3)$$

式中: L 、 a 、 b 分别为膜放置后的测定值; L_0 、 a_0 、 b_0 为膜放置前初始测定值。

1.3.5 比色指示膜的总花青素含量的测定

烧杯中加入 0.8 g 膜和 10 mL 酸化的乙醇 (pH=1), 均质 1 min。过滤, 溶液中加入酸化乙醇至 10 mL, 采用紫外可见分光光度计于 520 nm 下读数^[13]。

1.3.6 比色指示膜的总酚含量的测定

参考李楠等^[14]的方法, 分别添加 1 mL 不同质量浓度的没食子酸 (10、20、30、40、50 $\mu\text{g/mL}$) 于 5 支试管中, 各加入 5.0 mL 福林酚, 摇匀, 静置 5 min 后再加入 4 mL 质量浓度为 0.075 mg/mL 的 Na_2CO_3 溶液, 在温度为 25 $^{\circ}\text{C}$ 的黑暗环境中反应 30 min, 以试剂空白为参比, 765 nm 处测定吸光度, 绘制总酚标准曲线。

25 $^{\circ}\text{C}$ 条件下, 准确称取 1.00 g 比色指示膜, 加入 100 mL 蒸馏水中浸提, 抽滤得到比色指示膜提取液。将比色指示膜提取液替换没食子酸, 其他试剂和步骤同标准曲线制作的方法, 比色指示膜的总酚含量 (mg/g) 计算见式 (4)。

$$\text{总酚含量} = \frac{X \times V_0 / V_1}{m} \quad (4)$$

式中: X 为根据标准曲线查得的总酚含量, mg; V_0 为比色指示膜提取液的总体积, mL; V_1 为测定吸取的提取液体积, mL; m 为样品质量, g。

1.3.7 比色指示膜的抗氧化性测定

参考刘晶等^[15]的方法并稍作修改, 测定膜的抗氧化性。比色指示膜样品加入 100 $\mu\text{mol/L}$ 的 DPPH 甲醇水溶液中 ($V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}=4:1$), 配制比色指示膜当量为 1 mg/mL 的体系, 在 30 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温条件下反应 1 h, 在 517 nm 处测定其反应溶液的吸光度值。膜的 DPPH 自由基清除率计算式如 (5) 所示。

$$\text{DPPH清除率} = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\% \quad (5)$$

式中: A_0 为未添加膜的溶液吸光度值; A_1 为含膜反应液的吸光度值。

1.3.8 比色指示膜的灰度值测定

将装有比色指示膜的培养皿放置在高速照片扫

描仪中扫描成像, 然后利用 Photoshop cs 6 测出其灰度值。

1.3.9 马蹄淀粉膜和比色指示膜的红外光谱测定

取马蹄淀粉膜和比色指示膜, 用红外光谱仪在 400~4 000 cm^{-1} 波数范围对薄膜进行红外光谱数据采集, 并进行数据处理。

1.3.10 马蹄淀粉膜和比色指示膜的微观结构测定

使用扫描电子显微镜观察马蹄淀粉膜和比色指示膜的表面微观结构, 并扫描拍照。

1.3.11 比色指示膜的三乙胺响应性测试

在曹乐乐^[16]的研究基础上稍作修改, 将比色指示膜裁剪成 2 cm $\times$ 2 cm 的正方形, 用双面胶将其粘贴在透明盒的盖子内侧。透明盒中分别放入盛装 MgCl_2 (或 NaCl) 饱和溶液的称量瓶, 盖好盖子后放置 10 h, 此时透明盒内的相对湿度分别为 33% 和 75%。另 2 个称量瓶中分别加入 5 mL 三乙胺并迅速放入透明盒底部, 盖好盖子后观察并记录比色指示膜的颜色变化。

1.4 比色指示膜对猪肉、鱼肉和茼蒿的应用

在 25 $^{\circ}\text{C}$ 时, 将处理干净的新鲜猪肉、鱼肉和茼蒿笋切成大约 1 cm^3 的小块, 称取猪肉、鱼肉与茼蒿各 25 g 置于透明盒中。比色指示膜裁剪成 2 cm $\times$ 2 cm 的正方形, 粘贴在透明盒盖子内侧, 每个样品准备 2 组。用高速照片扫描仪扫描成像, 利用 Photoshop cs 6 软件的取色器测定灰度值。

1.5 数据统计与分析

采用 Origin2021、Microsoft Excel 进行数据处理, 实验结果以平均值 $\pm$ 标准差表示, 利用方差分析进行显著性分析, 以 $P < 0.05$ 确定。

2 结果与分析

2.1 比色指示膜的颜色测定

如图 1 所示, 从左往右是 HPJH 的质量分数分别为 0、2%、4%、6%、8%、10% 的马蹄淀粉膜 (即比色指示膜) 图片。由图 1 可知, 添加同体积不同质量分数的 HPJH 后, 比色指示膜的颜色为红色, 并逐渐变深。

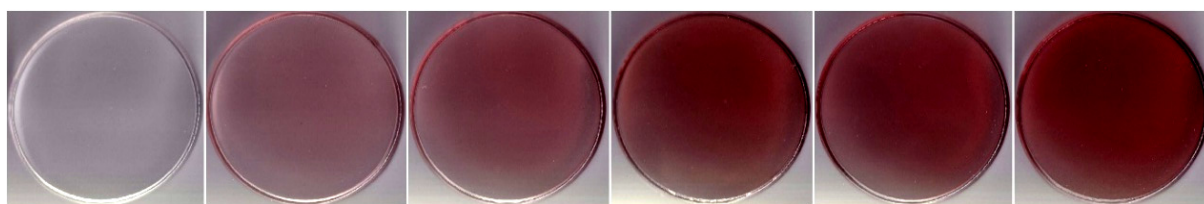


图 1 添加同体积不同质量分数 HPJH 的比色指示膜

Fig.1 Colorimetric indicator film with HPJH of different mass fractions but the same volume

2.2 比色指示膜的厚度

由图2可以直观看出,比色指示膜的厚度随着同体积九头狮子草红色素溶液质量分数的增加而逐渐增大。由于比色指示膜中成膜基材马蹄淀粉和增塑剂丙三醇的用量是一定的,所以可以推断九头狮子草红色素的质量分数是影响比色指示膜厚度的主要因素。红色素质量分数的增大会引起成膜液中固形物含量的增多,从而增加比色指示膜厚度,这与文献报道是一致的^[17]。同时,九头狮子草红色素的加入也会增加比色指示膜分子间距离,使比色指示膜的厚度增加。

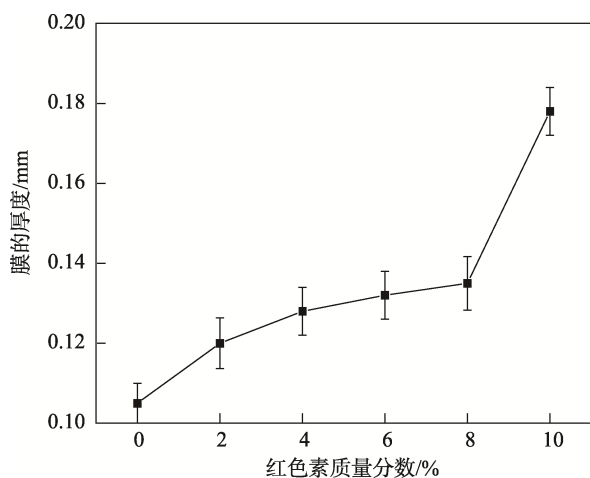


图2 同体积不同质量分数HPJH对比色指示膜厚度的影响

Fig.2 Effect of HPJH of different mass fractions but the same volume on thickness of colorimetric indicator film

2.3 比色指示膜的含水率

如图3所示,未添加九头狮子草红色素的比色指示膜含水率最高,其值为51.93%。添加九头狮子草红色素后,随着九头狮子草红色素含量的增加,比色指示膜的含水率呈上升的变化趋势。添加九头狮子草红色素使膜含水率下降的原因是九头狮子草红色素与马蹄淀粉之间存在相互作用,这种相互作用会破坏马蹄淀粉膜基质中的马蹄淀粉与马蹄淀粉之间的氢键,氢键作用越弱,水分附着能力越差,含水量就会下降。另外,九头狮子草红色素属于水溶性物质,九头狮子草红色素的质量分数越大其制备得的比色指示膜中的亲水性基团也就越多,因此比色指示膜的含水率也越高,这与文献^[18]的观点一致。

2.4 比色指示膜的水溶性

水溶性是反映膜材料耐水性能的重要指标之一。由图4可知,比色指示膜的水溶性随着同体积九头狮子草红色素质量分数的增大而逐渐增大。未添加九头狮子草红色素的比色指示膜水溶性为36.46%,而九

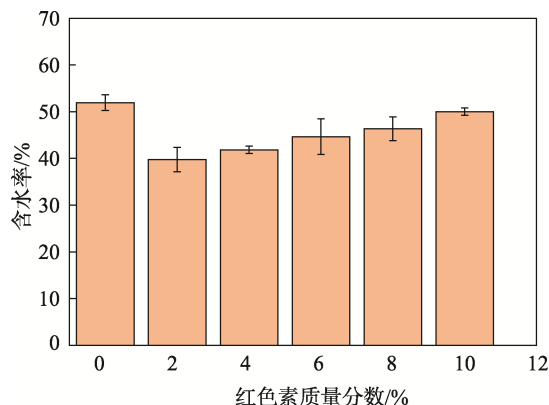


图3 同体积不同质量分数HPJH对比色指示膜含水率的影响

Fig.3 Effect of HPJH of different mass fractions but the same volume on moisture content of colorimetric indicator film

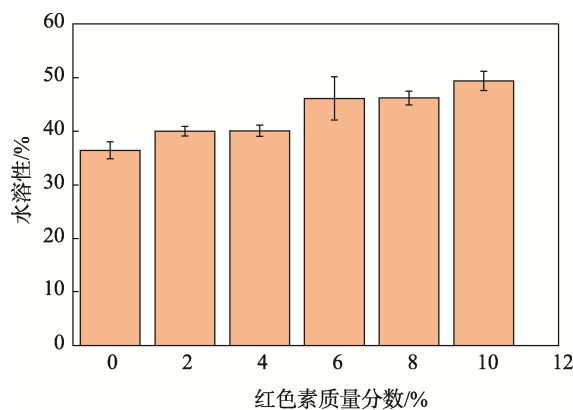


图4 同体积不同质量分数HPJH对比色指示膜水溶性的影响

Fig.4 Effect of HPJH of different mass fractions but the same volume on water solubility of colorimetric indicator film

头狮子草红色素质量分数为10%时水溶性达到最大,即为49.41%,这与未添加九头狮子草红色素的比色指示膜相比,添加后的水溶性增大了12.95%。加入九头狮子草红色素后,比色指示膜的水溶性明显上升,这是由于九头狮子草红色素是生物类黄酮组成的花青素,而花青素中含有较多的亲水性基团,其中的多酚类化合物与马蹄淀粉等成膜基质形成三维网状结构,削弱成膜基质中原本存在的分子间氢键作用力,增强与水的相互作用,这与文献^[19]的结论一致。也有可能是过多的九头狮子草红色素会使比色指示膜的结构变得紊乱,降低高分子链之间的相互作用,增大比色指示膜中的溶解度,从而使比色指示膜的水溶性增大。

2.5 比色指示膜的颜色稳定性

由图5可知,含不同九头狮子草红色素质量分数的比色指示膜在4℃贮藏条件下,比色指示膜的颜色变化都不明显,均呈现出良好的颜色稳定性。当 $\Delta E < 3.5$ 时颜色变化小,肉眼不可察觉^[20]。因此,在4℃

的贮藏条件下, 添加了质量分数为 8% 的九头狮子草红色素浓缩液比色指示膜的稳定性最好, 7 d 后的 ΔE 值为 1.649 7。这是由于加入的九头狮子草红色素与成膜基质之间存在相互作用, 在一定程度上抑制了比色指示膜的红色素氧化^[19]。

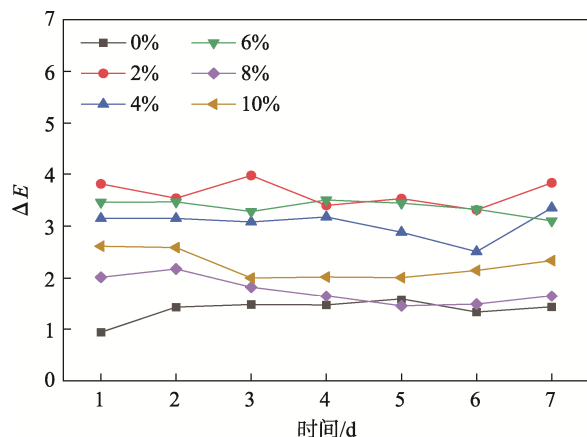


图 5 同体积不同质量分数 HPJH 对比色指示颜色稳定性的影响

Fig.5 Effect of HPJH of different mass fractions but the same volume on color stability of colorimetric indicator film

2.6 比色指示膜的总花青素含量

由图 6 可知, 未添加九头狮子草红色素的比色指示膜在 520 nm 处的吸光度仅为 0.042 9, 而随着红色素质量分数的逐渐增加, 吸光度也逐渐增大, 最终趋于平缓。这是因为九头狮子草红色素中含有花青素成分, 九头狮子草红色素的质量分数越大, 说明同体积下的花青素含量越高。由图 6 可知, 当九头狮子草红色素的质量分数增加至 8% 时, 比色指示膜中的总花青素含量已达到平衡值。从质量分数为 8% 开始, 总花青素含量趋于稳定状态。

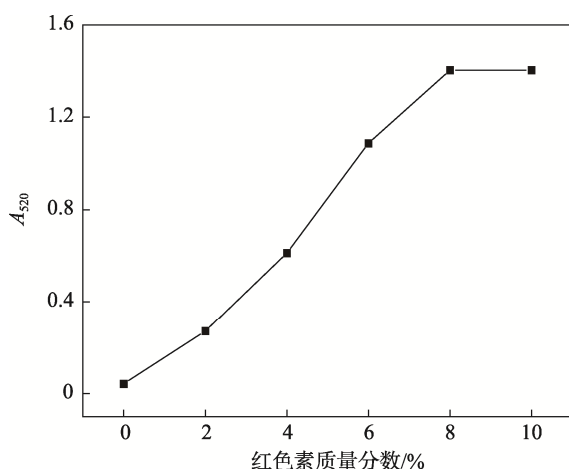


图 6 同体积不同质量分数 HPJH 对比色指示膜总花青素含量的影响

Fig.6 Effect of HPJH of different mass fractions but the same volume on total anthocyanin content of colorimetric indicator film

2.7 比色指示膜的总酚含量

由图 7 可知, 未添加九头狮子草红色素的比色指示膜总酚含量仅为 23.357 1 mg/g。随着九头狮子草红色素质量分数的逐渐增加, 比色指示膜的总酚含量也呈上升趋势。这主要是由于九头狮子草红色素含有酚类物质, 而酚类物质存在组氨酸与酪氨酸等氨基酸残基, 这些残基可以和福林酚试剂发生反应^[21]。因此, 随着九头狮子草红色素含量的增加, 比色指示膜的总酚含量也会逐渐升高。

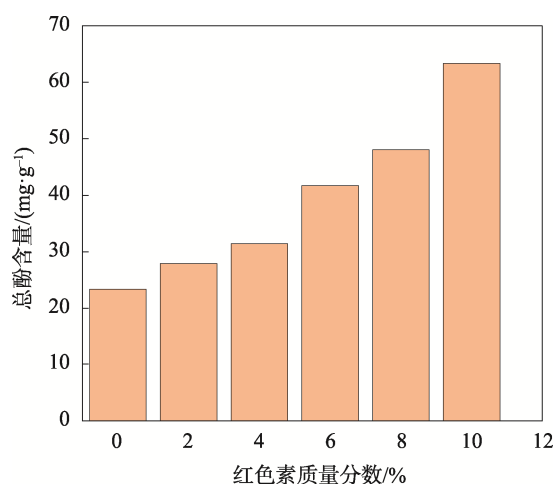


图 7 同体积不同质量分数 HPJH 对比色指示膜总酚含量的影响

Fig.7 Effect of HPJH of different mass fractions but the same volume on total phenol content of colorimetric indicator film

2.8 比色指示膜的抗氧化性

由图 8 可以看出, 未添加红色素的比色指示膜 (即马蹄淀粉膜) 自由基清除率很低, 仅为 2.63%, 这表明马蹄淀粉/丙三醇共混膜的抗氧化性能较差。九头狮子草红色素的添加可以显著提高比色指示膜的抗氧化性。当九头狮子草红色素质量分数为 4% 时, 比色指示膜的 DPPH 自由基清除率达到 45.77%; 当红色素质量分数为 8% 时, DPPH 自由基清除率达到最大, 为 88.70%。这充分表明九头狮子草红色素具有抗氧化作用, 由于九头狮子草红色素属于类黄酮多酚物质, 它所含有的芳环结构与酚羟基可以通过形成苯氧环来阻止自由基链式反应^[22]。当九头狮子草红色素质量分数增加到 8% 时, 膜的 DPPH 自由基清除率就会逐渐趋于平缓, 这主要是因为当九头狮子草红色素含量过大时, 多余的红色素就会在比色指示膜的表面形成颗粒状, 而酚羟基就会逐渐被空气中氧气所消耗, 所以比色指示膜的 DPPH 自由基清除率逐渐趋于平缓。由此可知, 九头狮子草基膜不仅可以作为比色指示膜使用, 还可以应用在食品的抗氧化功能方面, 减缓食品的氧化变质速度。

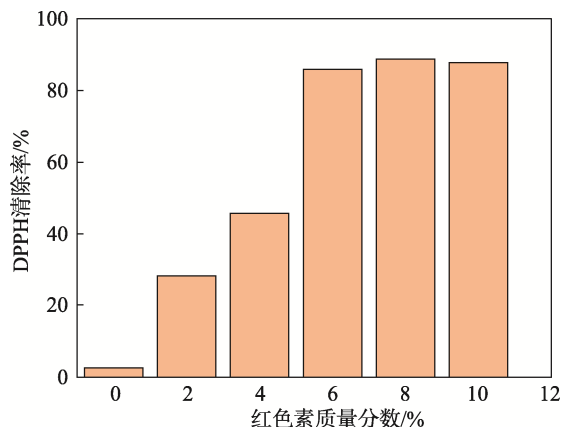


图8 同体积不同质量分数HPJH对比色指示膜抗氧化性的影响

Fig.8 Effect of HPJH of different mass fractions but the same volume on oxidation resistance of colorimetric indicator film

2.9 比色指示膜的灰度值分析

共混均匀性是评价可降解型比色指示膜性能的重要影响因素之一。由图9可知,未添加九头狮子草红色素的灰度值仅为48.5%,而随着九头狮子草红色素质量分数的逐渐增加,比色指示膜的灰度值也逐渐增大,然后趋于平缓。当九头狮子草红色素质量分数达到10%时,灰度值为78.25%。这可能是因为添加九头狮子草红色素后,可使复合材料的界面相容性变好,比色指示膜混合液也较为均匀。

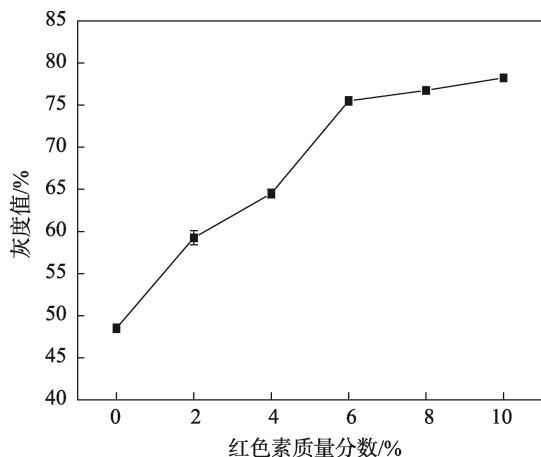


图9 同体积不同质量分数HPJH比色指示膜对灰度值的影响

Fig.9 Effect of HPJH of different mass fractions but the same volume on gray value of colorimetric indicator film

2.10 红外光谱分析

马蹄淀粉膜和比色指示膜的红外光谱见图10。由图10可知,马蹄淀粉膜的红外光谱图表现出马蹄淀粉的特征谱带。 $3\ 200\text{ cm}^{-1}$ 附近有一个极大强度的

吸收峰,是羟基O—H的特征吸收峰; $2\ 930\text{ cm}^{-1}$ 处是一个中小强度的吸收峰,是属于 CH_2 的伸缩振动; $1\ 640\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰归属于水分子中的H—O—H的伸缩振动; $1\ 415\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰归属 CH_2 变形振动, 850 cm^{-1} 附近的吸收峰峰可归属于 CH_2 摇摆吸收峰^[23]。马蹄淀粉膜和比色指示膜的红外光谱非常相似,九头狮子草红色素的加入对马蹄淀粉膜的红外光谱没有明显的影响,这可能是比色指示膜的九头狮子草红色素的含量较低。与马蹄淀粉膜相比,比色指示膜的O—H伸缩振动(从 $3\ 267\text{ cm}^{-1}$ 到 $3\ 272\text{ cm}^{-1}$)有轻微的谱带位移。说明九头狮子草红色素与马蹄淀粉膜中的其他组分之间可能形成了氢键相互作用^[24]。

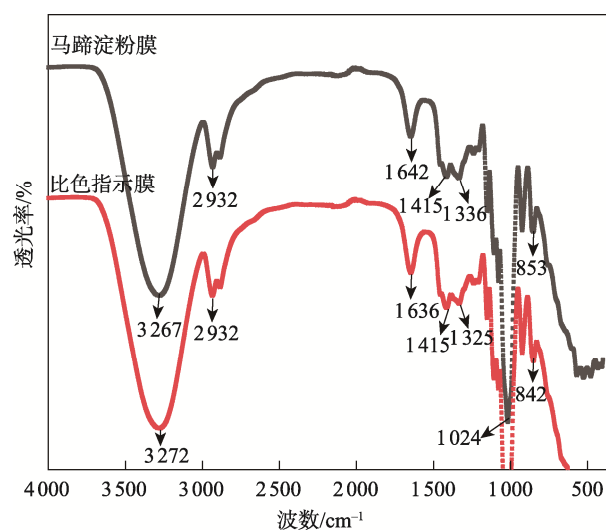


图10 马蹄淀粉膜和比色指示膜红外光谱图

Fig.10 FTIR spectra of water chestnut starch film and colorimetric indicator film

2.11 微观形貌分析

马蹄淀粉膜与比色指示膜在放大倍数为1 000的条件下所拍摄的SEM图见图11。马蹄淀粉膜和比色指示膜的表面连续且致密,无孔洞。但是,比色指示膜的表面结构更加致密,说明马蹄淀粉与丙三醇和九头狮子草红色素的相容性较好,九头狮子草红色素对马蹄淀粉有很强的适应性,对马蹄淀粉膜材料的结构影响不大^[25]。

2.12 比色指示膜对三乙胺响应性结果分析

比色指示膜在不同相对湿度(33%和75%)环境下灰度值的实时变化见图12。比色指示膜对三乙胺响应过程中灰度值随着响应时间的延长先增大然后趋于平缓。在同一响应时间、不同相对湿度环境条件下,灰度值也会不相同,并且灰度值会随湿度的增加而逐渐增大,这说明湿度越大,比色指示膜对三乙胺的响应性越好。在响应过程中,比色指示膜的颜色发生显著的变化,由红色变成橘黄色。其响应机理是在

一定的湿度环境下,三乙胺会与比色指示膜表面上的水分子结合并形成 OH^- 和 $\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3^{[16]}$ 。

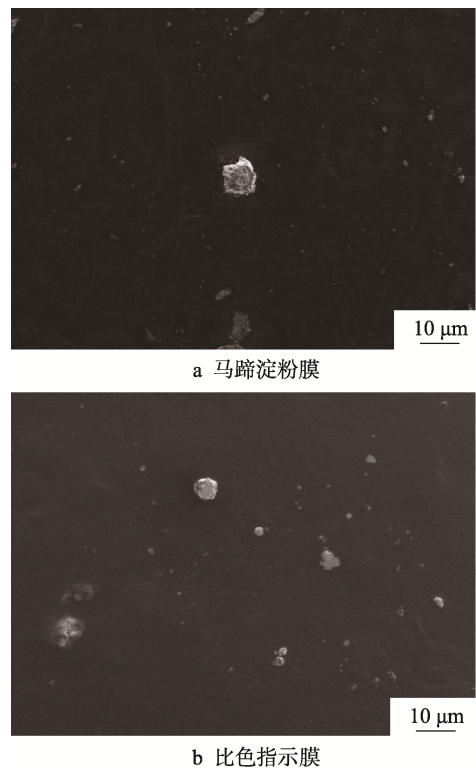


图 11 马蹄淀粉膜和比色指示膜的 SEM 照片
Fig.11 SEM photos of water chestnut starch film and colorimetric indicator film

2.13 比色指示膜在监测猪肉、鱼肉和莴笋新鲜度时灰度值与颜色的变化

从表 1 可以看出,猪肉、鱼肉和莴笋在 0、36、48 h 内,实物的颜色随着新鲜度的变化而变化。在实验过程中,猪肉一开始表面略微干,呈鲜红色,正常气味;36 h 后猪肉颜色变暗,黏液污浊,能感知到轻微异

味;48 h 后猪肉颜色发灰,出现恶臭气息。鱼肉在实验初始时色泽洁白,且外表湿润,气味正常;36 h 后鱼肉的色泽为灰色,外表黏腻,异味明显;48 h 后鱼肉的色泽为褐色,具有浓烈的腐败味。莴笋在实验初始时十分新鲜,外表为绿色,无腐烂的情况;36 h 后莴笋表面出现肉眼可见的褐变,稍有腐烂气味;48 h 后莴笋整体褐变十分严重,腐烂十分严重。

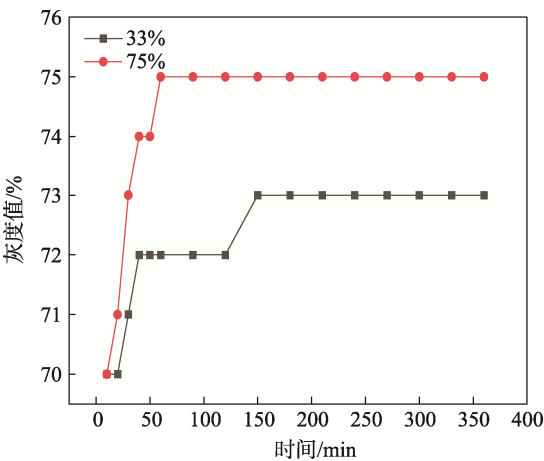


图 12 不同相对湿度环境下比色指示膜灰度值的变化
Fig.12 Gray value of colorimetric indicator film under different relative humidity

从表 1 还可以看出,比色指示膜在 0、12、24、36、48 h 内也呈现明显的颜色变化。猪肉比色指示膜最初表现为红色,12 h 后变为淡红色,24 h 后变为橘黄色,鱼肉和莴笋的比色指示膜颜色变化也是由红色→淡红色→橘黄色的趋势变化。同时,从图 13 中可以看出,随着猪肉、鱼肉和莴笋的放置时间越长,比色指示膜的灰度值也呈现逐渐减小趋势,这与实物随时间的变化图相一致。表明比色指示膜能够实时监测猪肉、鱼肉和莴笋的新鲜度。

表 1 比色指示膜对猪肉、鱼肉和莴笋的颜色动态响应
Tab.1 Color dynamic response of colorimetric indicator film to pork, fish and lettuce

类别	实物图			比色指示膜图				
	0 h	36 h	48 h	0 h	12 h	24 h	36 h	48 h
猪肉								
鱼肉								
莴笋								

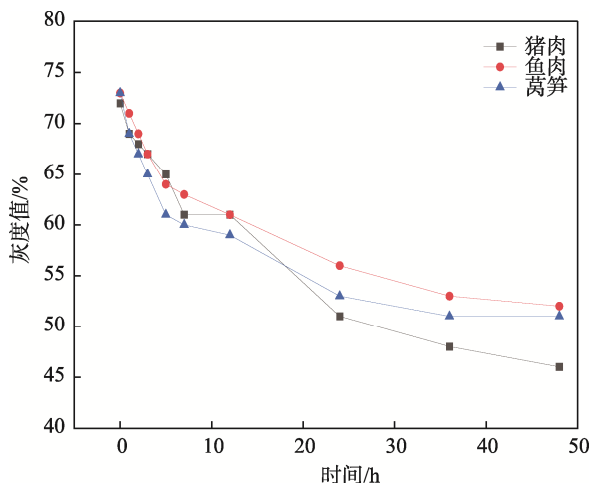


图 13 比色指示膜监测不同样品的灰度值变化趋势

Fig.13 Gray value of different samples monitored by colorimetric indicator film

3 结语

本研究发现九头狮子草红色素可提高马蹄淀粉膜的指示效果。九头狮子草红色素-丙三醇-马蹄淀粉指示膜(即比色指示膜)比单一的马蹄淀粉膜厚度大、抗氧化性强、总酚含量高、色差大。比色指示膜对三乙胺具有响应性,适合用于食品新鲜度的指示。当添加质量分数为 8% 的九头狮子草红色素制得的比色指示膜用于监测猪肉、鱼肉和莴笋的新鲜度时,发现指示膜在猪肉、鱼肉和莴笋的腐败过程中都表现出明显的颜色变化,与实物随时间的变化图相一致。表明比色指示膜能够实时监测猪肉、鱼肉和莴笋的新鲜度。

参考文献:

- [1] 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, 2019, 302: 127130.
- [2] DONG Hui-lin, LING Zhe, ZHANG Xun, et al. Smart Colorimetric Sensing Films with High Mechanical Strength and Hydrophobic Properties for Visual Monitoring of Shrimp and Pork Freshness[J]. Sensors and Actuators B Chemical, 2020, 309: 127752.
- [3] WESTON M, KUCHEL R P, CIFTCI M, et al. A Polydiacetylene-Based Colorimetric Sensor as an Active Use-by Date Indicator for Milk[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 572: 31-38.
- [4] CHEN Hui-zhi, ZHANG Min, BHANDARI B, et al. Development of a Novel Colorimetric Food Package Label for Monitoring Lean Pork Freshness[J]. Lebensmittel-Wissenschaft Und-Technologie, 2018, 99(4): 43-49.
- [5] 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.
- [6] 秦燕. 富含黑枸杞花色苷的活性智能包装膜的稳定性与应用研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2021.
QIN Yan. Study on Stability and Application of Active Intelligent Packaging Film Rich in Anthocyanins From Lycium Barbarum L[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2021.
- [7] 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 Biological Macromolecules, 2020, 155: 1296-1306.
- [8] 任剑豪, 甘增鹏, 廖卢艳. 应用 RVA 仪分析荸荠淀粉的糊化特性[J]. 食品科技, 2020, 45(2): 290-295.
REN Jian-hao, GAN Zeng-peng, LIAO Lu-yan. Analysis on Pasting Properties of Chufa Starch by RVA[J]. Food Science and Technology, 2020, 45(2): 290-295.
- [9] 祁百巍, 陈炼红. 响应面优化广西红蓝草红色素提取工艺及其特性研究[J]. 中国调味品, 2021, 46(5): 151-160.
QI Bai-wei, CHEN Lian-hong. Study on the Optimization of Extraction Process and Characteristics of Red Pigment from Echioilopus Cotulifer by Response Surface Method[J]. China Condiment, 2021, 46(5): 151-160.
- [10] 韦正, 赖红芳, 彭丽娟, 等. 响应面优化红蓝草总酚酸的提取及其抗氧化活性研究[J]. 食品研究与开发, 2020, 41(18): 84-90.
WEI Zheng, LAI Hong-fang, PENG Li-juan, et al. Optimization of Extraction Process of Total Phenolic Acids from the Peristrophe Baphica(Spreng.) Bremek by Response Surface Methodology and Its Antioxidation[J]. Food Research and Development, 2020, 41(18): 84-90.
- [11] 张东京, 韩方凯, 段腾飞, 等. 不同基材复配姜黄素复合膜的制备与表征[J]. 塑料工业, 2021, 49(10): 81-85.
ZHANG Dong-jing, HAN Fang-kai, DUAN Teng-fei, et al. Preparation and Characterization of Different Materials Composite Films Incorporated with Curcumin[J]. China Plastics Industry, 2021, 49(10): 81-85.
- [12] 黄佳茵, 周雅琪, 陈美玉, 等. 基于甲基纤维素改性聚乙烯醇指示膜的制备、表征及对南美白对虾的鲜度指示[J]. 食品科学, 2021, 42(3): 194-203.

- HUANG Jia-yin, ZHOU Ya-qi, CHEN Mei-yu, et al. Preparation and Characterization of Indicator Films Based on Polyvinyl Alcohol Modified by Methyl Cellulose and pH-Sensitive Dyes for Shrimp Freshness Monitoring[J]. Food Science, 2021, 42(3): 194-203.
- [13] SANCHES M, SILVA C, CARVALHO C, et al. Active Packaging with Starch, Red Cabbage Extract and Sweet Whey: Characterization and Application in Meat[J]. Lebensmittel-Wissenschaft Und-Technologie, 2021, 135(2): 110275.
- [14] 李楠, 杨欣, 孙元琳, 等. 20种花茶黄酮、总酚及抗氧化活性分析[J]. 食品研究与开发, 2021, 42(18): 34-39.
- LI Nan, YANG Xin, SUN Yuan-lin, et al. Flavones, Total Polyphenols and in Vitro Antioxidant Activity in Twenty Kinds of Herbal Teas[J]. Food Research and Development, 2021, 42(18): 34-39.
- [15] 刘晶. 多糖-PVA-花色苷共混膜的制备、性能及应用研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2021.
- LIU Jing. Study on Preparation, Properties and Application of Polysaccharide-PVA-anthocyanin Blending Films[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2021.
- [16] 曹乐乐. 具有可视 pH 感应功能决明子胶基膜的制备与性能研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2020.
- CAO Le-le. Preparation and Properties of Cassia Gum-Based Film with Visual pH Sensing Function[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2020.
- [17] 马中苏, 隋思瑶, 张宁, 等. 肉桂醛浓度对浓缩乳清蛋白/壳聚糖复合膜性能的影响[J]. 现代食品科技, 2015, 31(2): 113-118.
- MA Zhong-su, SUI Si-yao, ZHANG Ning, et al. Effects of Cinnamaldehyde Concentrations on the Performance of Whey Protein Concentrate-Chitosan Composite Film[J]. Modern Food Science and Technology, 2015, 31(2): 113-118.
- [18] 封晴霞, 王利强. 蓝莓花青素智能指示膜的制备及应用[J]. 中国食品学报, 2022, 22(2): 281-290.
- FENG Qing-xia, WANG Li-qiang. Preparation and Application of Blueberry Anthocyanin Intelligent Indicator Films[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2022, 22(2): 281-290.
- [19] 刘丹飞. 花青素智能比色膜的制备及其在新鲜度检测中的应用[D]. 湘潭: 湖南工业大学, 2021.
- LIU Dan-fei. Preparation of Anthocyanin Intelligent Colorimetric Films and Application in Freshness Detection[D]. Xiangtan: Hunan University of Technology, 2021.
- [20] 郭思钺, 张薇, 吕远平. 金属离子对紫甘蓝花青素颜色稳定性的影响[J]. 中国调味品, 2017, 42(6): 152-158.
- GUO Si-yi, ZHANG Wei, LYU Yuan-ping. Effect of Metal Ions on the Color Stability of Anthocyanins from Purple Cabbage[J]. China Condiment, 2017, 42(6): 152-158.
- [21] 卢俊宇, 朱芮, 吴贺君, 等. 茶多酚对可食性马铃薯淀粉/海藻酸钠复合膜性能影响及表征[J]. 核农学报, 2020, 34(10): 2226-2234.
- LU Jun-yu, ZHU Rui, WU He-jun, et al. Effect of Tea Polyphenols on the Properties of Edible Potato Starch/Sodium Alginate Composite Films[J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2020, 34(10): 2226-2234.
- [22] WELLS N, YUSUFU D, MILLS A. Colourimetric Plastic Film Indicator for the Detection of the Volatile Basic Nitrogen Compounds Associated with Fish Spoilage[J]. Talanta, 2019, 194: 830-836.
- [23] 唐小闲. 马蹄淀粉微波间歇干燥特性及工艺优化研究[D]. 大连: 大连工业大学, 2017.
- TANG Xiao-xian. Research on Intermittent Microwave Drying Properties and the Process Optimization of Water Chestnut Starch[D]. Dalian: Dalian Polytechnic University, 2017.
- [24] YAO Xi-yu, LIU Jing, HU hui-xia, et al. Development and Comparison of Different Polysaccharide/PVA-Based Active/intelligent Packaging Films Containing Red Pitaya Betacyanins[J]. Food Hydrocolloids, 2022, 124: 107305.
- [25] 姚乐, 王诗意, 周斐, 等. 壳聚糖/花青素复合薄膜的制备及鱼肉新鲜度监测[J]. 包装工程, 2022, 43(9): 83-91.
- YAO Le, WANG Shi-yi, ZHOU Fei, et al. Preparation of Chitosan/Anthocyanin Composite Film for Monitoring of Fish Freshness[J]. Packaging Engineering, 2022, 43(9): 83-91.

责任编辑: 曾钰婵