

新鲜度指示型包装膜的构建及智能监测性能

程 萌, 王相友*, 崔英俊, 郭艳丽, 王 娟, 张荣飞

(山东理工大学 农业工程与食品科学学院, 山东 淄博 255049)

摘要: 为了延长产品的货架期及智能监测其品质变化, 以乙酰化和磷酸化双改性木薯淀粉为原料, 花青素为颜色指示剂, 通过流延法制备了新鲜度指示型包装膜。采用正交实验探究了包装膜中木薯淀粉种类、木薯淀粉质量浓度、甘油含量、花青素浓缩液含量 4 个因素对膜物理、机械和水蒸气阻隔性能 of 的交互影响, 并考察了最优膜在鱼片包装中的颜色智能反应特性。结果表明, 当乙酰化二淀粉磷酸酯质量浓度为 40 g/L, 甘油含量为 30% (以乙酰化二淀粉磷酸酯的质量为基准, 下同), 花青素浓缩液含量为 30% (以乙酰化二淀粉磷酸酯的质量为基准, 下同) 时, 制备的包装膜 (S1 膜) 综合性能最优, 其透明度、水接触角、水蒸气透过率和抗拉强度分别为 1.08 mm^{-1} 、 86.32° 、 $1.19 \times 10^{-10} \text{ g}/(\text{m}\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$ 和 14.23 MPa。S1 膜在酸性、中性和碱性环境下分别呈粉红色、紫色和黄绿色, 且对氨气反应灵敏。S1 膜的颜色变化可反映鱼片新鲜度等级。

关键词: 双改性木薯淀粉; 花青素; 新鲜度监测; pH 敏感; 智能包装; 食品化学品

中图分类号: TS206.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 07-1532-12

Construction and intelligent monitoring performance of freshness indicator packaging films

CHENG Meng, WANG Xiangyou*, CUI Yingjun, GUO Yanli, WANG Juan, ZHANG Rongfei

(College of Agricultural Engineering and Food Science, Shandong University of Technology, Zibo 255049, Shandong, China)

Abstract: In order to prolong the shelf life of products and intelligently monitor their quality changes, a series of freshness indicator packaging films were prepared *via* casting method using cassava starch dual-modified by acetylation and phosphorylation as raw material and anthocyanin as color indicator. The interactive influence of cassava starch type, cassava starch mass concentration, glycerin content and anthocyanin concentrate content on the physical, mechanical and water vapor barrier properties of packaging films were analyzed by orthogonal experiments, followed by evaluation on the intelligent color response characteristics of the optimal film for fish fillets packaging. The results showed that when the mass concentration of acetylated distarch phosphate was 40 g/L, the glycerol content was 30% (based on the mass of acetylated distarch phosphate, the same below), and the anthocyanin concentrate content was 30% (based on the mass of acetylated distarch phosphate, the same below), the packaging film (S1 film) obtained exhibited optimal comprehensive performance, the transparency, hydrophobicity, water vapor barrier capacity and tensile strength of S1 film was 1.08 mm^{-1} , 86.32° , $1.19 \times 10^{-10} \text{ g}/(\text{m}\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$ and 14.23 MPa, respectively, in comparison to those of natural cassava starch film. The S1 film displayed pink, purple and yellow-green in acidic, neutral and alkaline environments, respectively, and was sensitive to the ammonia gas. The color change of S1 film could indicate the freshness level of fish fillets.

Key words: dual-modified cassava starch; anthocyanins; freshness monitoring; pH sensitivity; intelligent packaging; food chemicals

收稿日期: 2023-02-15; 定用日期: 2023-06-12; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230101

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (31972144); 山东省自然科学基金项目 (ZR2021MC015)

作者简介: 程 萌 (1996—), 女, 博士生, E-mail: chengmeng0110@163.com。联系人: 王相友 (1961—), 男, 教授, E-mail: wxy@sdut.edu.cn。

随着人们对食品安全的重视,能够反馈包装食品信息的智能膜飞速发展^[1-3]。随食品腐败和微生物代谢呈现不同颜色的新鲜度指示型包装膜可利用智能反应因子监测、跟踪、反馈膜内外部环境的变化^[4-5],为消费者提供实时、可靠的产品新鲜度和安全相关信息。近年来,开发无毒、环保且能指示食品新鲜度的包装膜受到研究者的广泛关注^[6-7]。

紫甘蓝花青素因其对 pH 敏感,因而具有较好的指示性能。但花青素多羟基的苯并吡喃环结构易受内外环境因素影响而降解失活,花青素可与有机大分子结合来增强自身的稳定性。木薯淀粉是发展前景比较好的高分子食品包装材料之一^[8-9],天然木薯淀粉膜疏水性和机械性能较差,化学改性可解决其多亲水羟基问题,且复合化学改性较单一改性木薯淀粉具有多官能团的优势,应用范围更广^[10]。常见的双改性木薯淀粉有氧化羟丙基淀粉(氧化和羟丙基化双改性)、乙酰化二淀粉磷酸酯(乙酰化和磷酸化双改性)、醋酸酯淀粉(氧化和酯化双改性)等。前期研究表明,双改性淀粉结构中的活性羟基数量明显减少,具有优异的耐水性和热稳定性^[11]。目前,将木薯淀粉双改性后制备新鲜度指示型包装膜的研究鲜有报道,且乙酰化二淀粉磷酸酯为阴离子型木薯淀粉,可与花青素通过静电和氢键作用形成稳定的配合物,提高花青素在食品包装中的稳定性。

基于此,本研究以双改性木薯淀粉为基材,花青素为颜色指示剂,利用正交实验制备新鲜度指示型包装膜,以期提高包装膜物理性能、机械性能和阻隔性能的同时兼备新鲜度指示功能。对包装膜的 pH 敏感特性及在实际包装应用的新鲜度智能监测特性进行研究,旨在为智能包装体系的构建和应用提供一定的理论依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

紫甘蓝和清江鱼,淄博市农贸市场;天然木薯淀粉($M_w=2.9\times 10^5$)、氧化羟丙基淀粉($M_w=1.6\times 10^6$,羟丙基取代度为 0.43)、乙酰化二淀粉磷酸酯($M_w=3.8\times 10^5$,乙酰基取代度为 0.38)和醋酸酯淀粉($M_w=2.8\times 10^6$,乙酰基取代度为 0.77),食品级,东莞市东美食品有限公司;甘氨酸、盐酸、磷酸氢二钠、柠檬酸、氢氧化钠,AR,国药集团化学试剂有限公司;平板计数琼脂(PCA)培养基,生物试剂,赛默飞世尔科技(中国)有限公司。

SCIENTZ-12N 冷冻干燥机,宁波新芝生物科技有限公司;RE-2000B 型旋转蒸发仪,上海亚荣生化仪器厂;HH-6A 型数显单控单列磁力搅拌水浴锅,

常州国宇仪器制造有限公司;XA-XT 质构仪,北京微讯超技仪器技术有限公司;DHG-9245A 型鼓风干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司;NR110 型精密色度计,深圳三恩时科技有限公司;DW-HL100 型超低温冰箱,长虹美菱股份有限公司;UV-1900 紫外-可见分光光度计,日本岛津公司;Theta 接触角测量仪,瑞典百欧林科技有限公司;CHY-C2A 型测厚仪和 CLASSIC 216 压差法气体渗透仪,济南兰光机电技术有限公司;K9860 全自动凯氏定氮仪,海能仪器股份有限公司;Vanquish 型超高效液相色谱仪、Q Exactive 型高分辨质谱仪,美国赛默飞世尔公司;Nicolet 5700 傅里叶变换红外光谱分析仪,美国 Thermo Electron 公司;FEI Sirion 200 场发射扫描电子显微镜,香港 FEI 有限公司;SDT650 综合热分析仪,美国 TA 公司;ZS90 型 Zeta 电位及粒度分析仪,英国马尔文仪器有限公司。

1.2 花青素浓缩液的制备

参考 MA 等^[12]的方法并略有修改:将洗净的新鲜紫甘蓝于 $-80\text{ }^\circ\text{C}$ 超低温冰箱预冷 6 d,然后在冷冻干燥机中冷冻干燥 2 d(冷阱温度为 $-50\text{ }^\circ\text{C}$)。将干燥好的紫甘蓝粉碎至粉末,与体积分数 75%乙醇水溶液($\text{pH}\leq 3$)以固液比 1:30(g:mL)的比例混合,在 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 下避光浸提 1 d。随后将提取液在转速 10000 r/min 下离心 20 min,再进行抽滤。最后,使用旋转蒸发仪在 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空(绝对压力 0.002 MPa)旋转蒸发,得到花青素浓缩液。

1.3 花青素浓缩液的表征

采用高效液相色谱-质谱联用方法(UPLC-MS)对花青素浓缩液进行鉴定。数据采集仪器系统主要包括超高效液相色谱和高分辨质谱^[13]。液相参数:色谱柱:Waters HSS T3(50 mm \times 2.1 mm, 1.8 μm);流动相:A 相为超纯水(含体积分数 0.1%甲酸),B 相为乙腈(含体积分数 0.1%甲酸);流速 0.3 mL/min;柱温 $40\text{ }^\circ\text{C}$;进样量 2 μL ;洗脱梯度:0~6 min, $V(\text{A}):V(\text{B})=95:5$, 6~7 min $V(\text{A}):V(\text{B})=70:30$, 7~9 min $V(\text{A}):V(\text{B})=5:95$, 9~11 min $V(\text{A}):V(\text{B})=95:5$ 。质谱参数:采用电喷雾离子源(ESI),鞘气(氮气)275.8 kPa;辅助气(氮气)3.33 L/min;离子喷雾电压+3000 V;温度 $350\text{ }^\circ\text{C}$;离子传输管温度 $320\text{ }^\circ\text{C}$ 。扫描模式为全扫描模式;扫描方式为正离子。利用 TraceFinder 软件处理质谱数据,采用外标法进行定量。

1.4 新鲜度指示型包装膜的制备

采用流延法制备新鲜度指示型包装膜,乙酰化二淀粉磷酸酯基新鲜度指示型包装膜制备工艺流程见图 1。其他种类木薯淀粉基新鲜度指示型包装膜制备工艺流程与图 1 相同。设计单因素实验和正交

实验, 将不同种类及质量的木薯淀粉以及不同含量的甘油加入到 160 mL 蒸馏水中, 90 °C 水浴恒温搅拌 1 h, 室温下冷却至 25 °C 后, 在上述膜液中加入不同含量的花青素浓缩液, 25 °C 搅拌 30 min。最后,

将分散均匀的成膜液 (160 mL) 倒入 25 cm×25 cm 的模具中, 40 °C 干燥 12 h, 制得新鲜度指示型包装膜。将制备的包装膜置于 25 °C、55% 相对湿度 (RH) 的条件下平衡 48 h, 然后测定包装膜性能。

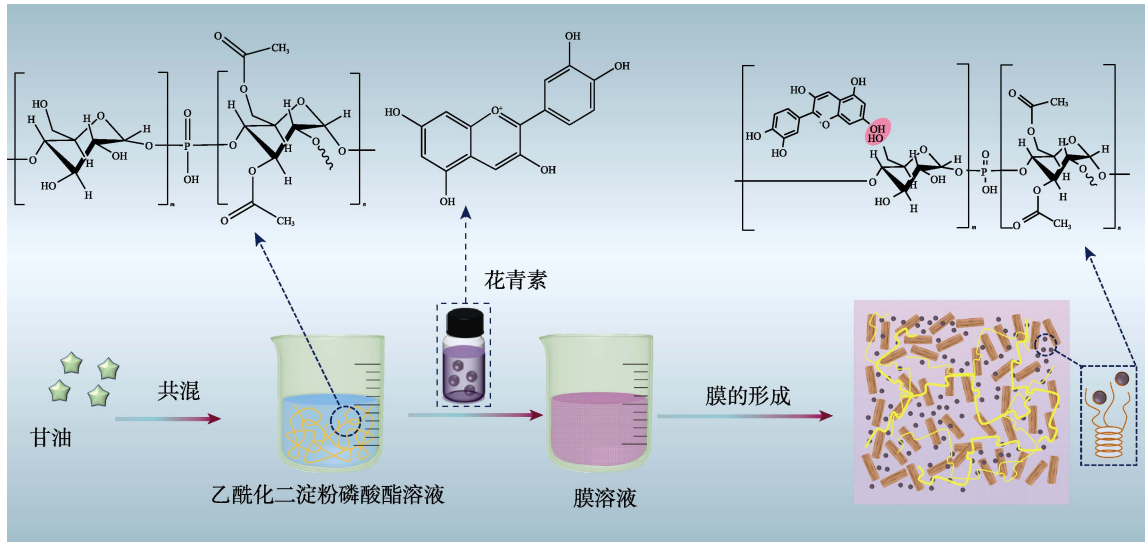


图 1 乙酰化二淀粉磷酸酯基新鲜度指示型包装膜制备工艺流程示意图

Fig. 1 Preparation process flow chart of acetylated distarch phosphate-based freshness indicator packaging films

1.5 单因素实验

分别选取木薯淀粉种类 (天然木薯淀粉、乙酰化二淀粉磷酸酯、醋酸酯淀粉、氧化羟丙基淀粉)、木薯淀粉质量浓度 (30、40、50、60、70 g/L)、甘油含量 (15%、20%、25%、30%、35%, 以木薯淀粉的质量为基准, 下同) 和花青素浓缩液含量 (0、10%、20%、30%、40%, 以木薯淀粉的质量为基准, 下同) 进行单因素变量实验, 考察各因素对包装膜

厚度、光学性能、疏水性、水蒸气透过率和机械强度的影响。

1.6 新鲜度指示型包装膜的制备工艺优化

根据上述单因素实验结果筛选出木薯淀粉种类、木薯淀粉质量浓度、甘油含量、花青素浓缩液含量的适宜浓度范围, 采用 $L_9 (3^4)$ 正交实验设计确定新鲜度指示型包装膜的最佳工艺参数。正交实验的因素及水平见表 1。

表 1 四因素三水平正交实验表 $L_9 (3^4)$

Table 1 Orthogonal table of four factors and three levels $L_9 (3^4)$

实验序号	A (木薯淀粉种类)	B [木薯淀粉质量浓度/(g/L)]	C (甘油含量/%)	D (花青素浓缩液含量/%)
1	1 (氧化羟丙基淀粉)	1 (40)	1 (25)	1 (20)
2	1 (氧化羟丙基淀粉)	2 (50)	2 (30)	2 (25)
3	1 (氧化羟丙基淀粉)	3 (60)	3 (35)	3 (30)
4	2 (乙酰化二淀粉磷酸酯)	1 (40)	2 (30)	3 (30)
5	2 (乙酰化二淀粉磷酸酯)	2 (50)	3 (35)	1 (20)
6	2 (乙酰化二淀粉磷酸酯)	3 (60)	1 (25)	2 (25)
7	3 (醋酸酯淀粉)	1 (40)	3 (35)	2 (25)
8	3 (醋酸酯淀粉)	2 (50)	1 (25)	3 (30)
9	3 (醋酸酯淀粉)	3 (60)	2 (30)	1 (20)

1.7 新鲜度指示型包装膜测定指标及方法

1.7.1 厚度

包装膜的厚度用测厚仪测量, 每个样品取 12 个点, 3 次重复实验求平均值^[2]。

1.7.2 疏水性

将包装膜切成 4 cm×4 cm 大小, 并在 25 °C 下

将 5 μL 蒸馏水滴在样品表面, 用接触角测量仪测定膜样品的水接触角^[14]。

1.7.3 不透明度

将包装膜贴壁放于比色皿内部, 用紫外-可见分光光度计测定膜样品在波长 600 nm 处的吸光度, 以空比色皿为对照。不透明度计算如式 (1) 所示^[15]。

$$\text{不透明度} = A/d \quad (1)$$

式中: A 为包装膜在 600 nm 波长处吸光度; d 为膜的厚度, mm。

1.7.4 机械强度

用质构仪测定包装膜的抗拉强度 (TS, MPa) 和断裂伸长率 (EB, %)。将包装膜裁成 1 cm×7 cm 的长方形固定在仪器夹具上, 原始分离距离和速率分别为 50 mm 和 1.0 mm/s。按式 (2) 和式 (3) 计算抗拉强度和断裂伸长率^[16]。

$$TS = F/A \quad (2)$$

$$EB/\% = (L - L_0)/L_0 \times 100 \quad (3)$$

式中: F 是断裂时拉伸力, N; A 是测定膜样品的原始纵切面积, mm²; L 是膜样品断裂时长度, mm; L_0 是膜样品原始长度, mm。

1.7.5 水蒸气透过率 (WVP)

在 25 °C 下, 将包装膜密封在含有 5.0 g 无水 CaCl₂ (烘干至恒重) 的称量瓶瓶口 (直径 5 cm, 高度 3 cm), 产生 RH 为 0。将事先称重的称量瓶放入盛有 500 mL 饱和 K₂SO₄ 溶液的玻璃干燥器 (器口外直径 240 mm, 器口内直径 180 mm, 全高 257 mm) 中 (RH=97%)。每 12 h 记录称量瓶的质量。WVP 计算公式见式 (4)^[17]。

$$WVP = (\Delta m \times d) / (S \times t \times P) \quad (4)$$

式中: WVP 为水蒸气透过率, g/(m·s·Pa); Δm 为密封好的称量瓶的质量差, g; d 为包装膜的厚度, m; S 为称量瓶瓶口面积, m²; t 为时间, s; P 为水在 25 °C 下的饱和蒸气压, Pa。

1.7.6 透 O₂ 性

采用压差法气体渗透仪测定包装膜的氧气透过性, 其中测试面积为 38.48 cm², 仪器的工作环境始终温度为 25 °C。

1.7.7 包装膜横截面微观结构

将包装膜在液氮环境下脆断, 利用扫描电子显微镜在 10 kV 的加速电压下观察包装膜横截面的形貌, 样品在测量前喷金^[3]。

1.7.8 包装膜红外光谱

利用傅里叶变换红外光谱仪测量包装膜的 FTIR 图谱^[4], 波数范围为 4000~400 cm⁻¹, 分辨率是 4 cm⁻¹。

1.7.9 包装膜横截面热稳定性

利用综合热分析仪对包装膜在 25~600 °C 温度范围内的热稳定性进行分析, 升温速率为 10 °C/min, 且整个测试稳定在 50 mL/min 的 N₂ 惰性气氛环境下^[16]。

1.7.10 成膜液 Zeta 电位

将 1.4 节制备的成膜液 (乙酰化二淀粉磷酸酯质量浓度为 40 g/L, 甘油含量为 25%, 花青素浓缩液含量分别为 0、10%、20%、30%、40%) 分别用超纯水

稀释 40 倍测定其 Zeta 电位, 测定温度为 20 °C。

1.7.11 包装膜颜色反应效率和比色分析

将大小为 2 cm×3 cm 的 S1 包装膜样品分别浸泡于 pH 为 2~12 的不同缓冲液中进行显色反应测定, 2 min 后记录膜样品的颜色变化。

pH=2~12 标准缓冲液的配制如下: pH=2: 50 mL 的 0.2 mol/L 甘氨酸溶液, 44 mL 的 0.2 mol/L 盐酸溶液, 加蒸馏水稀释至 200 mL; pH=3: 50 mL 的 0.2 mol/L 甘氨酸溶液, 11.4 mL 的 0.2 mol/L 盐酸溶液, 加蒸馏水稀释至 200 mL; pH=4: 7.71 mL 的 0.2 mol/L 磷酸氢二钠溶液, 12.29 mL 的 0.1 mol/L 柠檬酸溶液; pH=5: 10.30 mL 的 0.2 mol/L 磷酸氢二钠溶液, 9.7 mL 的 0.1 mol/L 柠檬酸溶液; pH=6: 12.63 mL 的 0.2 mol/L 磷酸氢二钠溶液, 7.37 mL 的 0.1 mol/L 柠檬酸溶液; pH=7: 16.47 mL 的 0.2 mol/L 磷酸氢二钠溶液, 3.53 mL 的 0.1 mol/L 柠檬酸溶液; pH=8: 19.45 mL 的 0.2 mol/L 磷酸氢二钠溶液, 0.55 mL 的 0.1 mol/L 柠檬酸; pH=9: 50 mL 的 0.2 mol/L 甘氨酸溶液, 8.8 mL 的 0.2 mol/L 氢氧化钠溶液, 加蒸馏水稀释至 200 mL; pH=10: 50 mL 的 0.2 mol/L 甘氨酸溶液, 32 mL 的 0.2 mol/L 氢氧化钠溶液, 加蒸馏水稀释至 200 mL; pH=11: 50 mL 的 0.2 mol/L 甘氨酸溶液, 43 mL 的 0.2 mol/L 氢氧化钠溶液, 加蒸馏水稀释至 200 mL; pH=12: 50 mL 的 0.2 mol/L 甘氨酸溶液, 52 mL 的 0.2 mol/L 氢氧化钠溶液, 加蒸馏水稀释至 200 mL。

在氨气响应实验中, 将大小为 2 cm×7 cm 的 S1 包装膜样品放置在装有 5 mL 氨水溶液 (质量分数 25%) 的称量瓶 (直径 5 cm, 高度 3 cm) 瓶口上方, 使膜样品暴露于氨水溶液释放的氨气中。分别在第 0、5、10、15 和 20 min 使用精密色度计测定包装膜的 a^* (红-绿)、 b^* (黄-蓝) 和 L^* (亮度) 值。按公式 (5) 计算包装膜的总色差 (ΔE)^[18]:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (5)$$

式中: ΔL^* 、 Δa^* 、 Δb^* 为包装膜与测试前膜之间颜色参数的差异值。

用上述方法, 将 S1 包装膜在 RH 为 75%, 温度为 25 °C 的条件下用氨水熏蒸 20 min, 然后用体积分数 10% 乙酸溶液熏蒸, 以此评估包装膜的颜色可逆性。

1.8 新鲜度指示型包装膜对鱼片的包装应用

1.8.1 包装膜对清江鱼的新鲜度指示效果

将新鲜的清江鱼切成无皮无骨鱼片, 然后将鱼片随机包装在大小为 16.7 cm×11.1 cm×5.2 cm 的塑料保鲜盒中, 用 S1 膜非接触密封包装。样品在展示柜中 (25±1) °C 保存 48 h, 期间每 8 h 测定鱼片的菌落总数、挥发性盐基氮含量和感官品质, 并记

录包装膜颜色的变化。

1.8.2 菌落总数 (TVC)

采用平板计数琼脂 (PCA) 法测定鱼片的 TVC^[19]。用高速分散机将 25 g 鱼片均质于 255 mL 磷酸盐缓冲液 (0.3 mmol/L, pH 为 7.2) 中。将上述 0.1 mL 稀释液均匀涂布于 PCA 培养基表面, 37 °C

培养 2 d, 最后记录菌落总数, 计数结果以 log CFU/g 表示, CFU/g 表示每克鱼肉样品中含有的菌落总数, 通常为了数据在同一个数量级取其对数值。

1.8.3 感官评价

随机选择 10 名实验室人员, 按照 SHI 等^[20]描述的感官评估标准 (表 2) 对鱼片进行感官评价。

表 2 鱼片品质感官评价标准
Table 2 Sensory evaluation criteria of catfish fillets

特性	8~10 分	6~8 分	4~6 分	2~4 分	0 分
外观	富有光泽、体表完整	有光泽、黏液透明	光泽稍差	体表暗淡、光泽较差	体表黯淡无光
气味	鱼肉固有气味	固有气味、无异味	固有气味、稍有气味	有强烈腥臭味	有明显氨臭味
黏液	透明	较透明	略浑浊	浑浊	浑浊
肌肉	肌肉坚实、组织紧密有弹性	坚实有弹性、手指按压后凹陷恢复较快	肌肉稍软、弹性变差	肌肉稍软、按压后凹陷恢复较慢	肉质松软、按压后凹陷不消失

1.8.4 挥发性盐基氮 (TVB-N) 含量

鱼片的 TVB-N 含量参照国家标准 GB 5009.228—2016 测定。

1.8.5 包装膜颜色变化

使用 NR110 精密色度计和数码相机记录包装膜的颜色变化, 即总色差 (ΔE)^[21]。

1.9 数据处理

所有测试平行测定 3 次, 结果用平均值±标准

偏差 (SD) 表示。采用 SPSS 22.0 的 Duncan 程序比较样本间差异的统计学意义。显著性差异用 $p < 0.05$ 代表。

2 结果与讨论

2.1 花青素浓缩液的鉴定

花青素浓缩液的成分分析见表 3。

表 3 花青素浓缩液的成分分析
Table 3 Composition analysis of anthocyanin concentrate

化合物	英文名称	分子式	[M+H] ⁺ , m/Z	保留时间/min	相对含量/(ng/mL)	相对质量分数/%
矢车菊素双葡萄糖苷	Cyanidin 3,5-diglucoside	C ₂₇ H ₃₁ O ₁₆	612.16	2.66	6938.769±23.841	53.913±0.185
矢车菊素-3-半乳糖苷	Cyanidin 3-galactoside	C ₂₁ H ₂₁ O ₁₁	450.11	3.89	670.568±10.772	5.210±0.084
矢车菊素-3-(芥子酰基)(芥子酰基)-二糖苷-5-糖苷	Cyanidin-3-(sinapoyl)(sinapoyl)-diglicoside-5-glicoside	C ₄₃ H ₆₄ N ₂ O ₃₆	1185.00	4.24	593.481±11.219	4.611±0.087
飞燕草素	Delphinidin	C ₁₅ H ₁₁ O ₇	304.05	4.71	4090.924±16.021	31.786±0.124
原花色素 B4	Procyanidin B4	C ₃₀ H ₂₆ O ₁₂	579.15	5.35	7.710±0.318	0.060±0.002
矢车菊素	Cyanidin	C ₁₅ H ₁₁ O ₆	288.06	5.39	7.444±0.521	0.058±0.004
原花色素 B2	Procyanidin B2	C ₃₀ H ₂₆ O ₁₂	579.15	5.46	0.720±0.053	0.006±0.004
矮牵牛花色素	Petunidin	C ₁₆ H ₁₃ O ₇	318.07	5.57	365.524±5.647	2.840±0.044
天竺葵色素	Pelargonidin	C ₁₅ H ₁₁ O ₅	272.06	6.02	0.866±0.524	0.007±0.004
银葵花素	Malvidin	C ₁₇ H ₁₅ O ₇	332.08	6.21	4.278±0.306	0.033±0.002
芍药色素	Peonidin	C ₂₂ H ₂₃ O ₁₁	464.07	6.18	67.232±3.499	0.522±0.027
芦丁(芸香苷)	Rutin	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	611.16	6.78	3.610±0.041	0.028±0.001
木犀草素	Luteolin	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	287.06	8.17	37.580±2.314	0.292±0.018
槲皮素	Quercetin	C ₁₅ H ₁₀ O ₇	303.05	8.19	50.118±2.597	0.389±0.020
异鼠李素	Isorhamnetin	C ₁₆ H ₁₂ O ₇	317.07	8.36	14.548±1.573	0.113±0.012
山奈酚	Kaempferol	C ₁₅ H ₁₀ O ₆	287.06	8.35	16.808±3.112	0.131±0.024

注: 表中数值表示为平均值±标准差。

如表 3 所示, 在花青素浓缩液中鉴定出 16 种花青素结构。矢车菊素双葡萄糖苷是花青素浓缩液的主

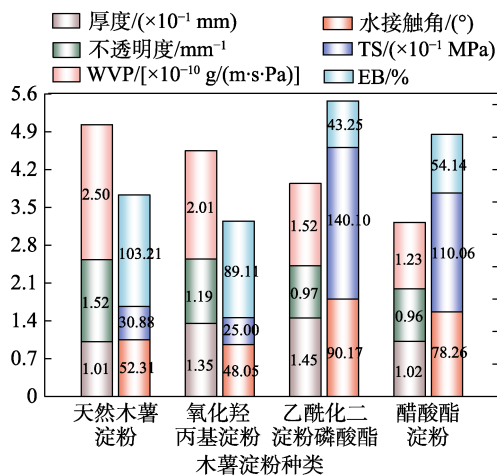
要成分, 占花青素浓缩液总质量的 53.913% (用不带标准偏差的形式表示, 下同), 其次是飞燕草素 (占花

青素浓缩液总质量的 31.786%)、矢车菊素 3-半乳糖苷 (占花青素浓缩液总质量的 5.210%)、矢车菊素-3-(芥子酰基) (芥子酰基)-二糖苷-5-糖苷(占花青素浓缩液总质量的 4.611%)和矮牵牛花色素(占花青素浓缩液总质量的 2.840%)。其余化合物占花青素浓缩液总质量的 2%以下。值得注意的是,花青素浓缩液中酰化分子矢车菊素-3-(芥子酰基) (芥子酰基)-二糖苷-5-糖苷的存在有利于提高花青素的稳定性。

2.2 单因素实验

2.2.1 木薯淀粉种类对包装膜性能的影响

图 2 为不同木薯淀粉种类对包装膜物理性能、机械性能以及水蒸气阻隔性能的影响 (固定木薯淀粉质量浓度为 40 g/L, 甘油含量为 25%, 花青素浓缩液含量为 20%)。



图中左纵坐标对应厚度、不透明度和 WVP 3 个指标, 右纵坐标对应水接触角、TS 和 EB 3 个指标, 下同。

图 2 木薯淀粉种类对包装膜性能的影响

Fig. 2 Effect of cassava starch types on properties of packaging films

由图 2 可知, 木薯淀粉种类对包装膜性能有显著影响。其他因素添加量相同时, 天然木薯淀粉制备的包装膜最薄, 为 0.101 mm; 乙酰化二淀粉磷酸酯基包装膜最厚, 为 0.145 mm。其中, 氧化羟丙基淀粉膜与乙酰化二淀粉磷酸酯膜的厚度无显著性差异 ($p>0.05$)。相较于天然木薯淀粉基包装膜, 其余 3 种包装膜的不透明度明显降低 ($p<0.05$)。其中, 醋酸酯淀粉膜的不透明度最高。氧化羟丙基淀粉膜的水接触角最小, 为 48.05° , 这可能与羟丙基的亲水性有关。醋酸酯淀粉是利用酯基对淀粉分子中 3 个醇羟基取代, 从而呈现疏水特性^[22]。醋酸酯淀粉膜的水蒸气透过率最低, 为 1.23×10^{-10} g/(m·s·Pa), 表明其水蒸气阻隔性最好。当木薯淀粉质量浓度为 40 g/L 时, 乙酰化二淀粉磷酸酯膜和醋酸酯淀粉膜的抗拉强度明显高于天然木薯淀粉膜和氧化羟丙基淀粉膜, 而断裂伸长率较差。氧化羟丙基淀粉膜和

醋酸酯淀粉膜的断裂伸长率较天然木薯淀粉基膜明显降低, 这主要归因于氧化和羟丙基双改性、氧化和酯化双改性后氧化羟丙基淀粉和醋酸酯淀粉的相对分子质量增加, 导致分子链缠结运动增加, 不易发生相对运动。乙酰化二淀粉磷酸酯基包装膜的抗拉强度较强, 这与改性后交联剂在淀粉分子间形成交联键, 其分子间连接紧密形成致密网状结构有关^[23]。乙酰化二淀粉磷酸酯膜和醋酸酯淀粉膜较天然木薯淀粉基包装膜的耐水性和机械性能显著提高, 更适用于包装领域。所以, 乙酰化二淀粉磷酸酯膜和醋酸酯淀粉作为成膜基质较好。

2.2.2 乙酰化二淀粉磷酸酯质量浓度对包装膜性能的影响

图 3 为不同乙酰化二淀粉磷酸酯质量浓度对包装膜物理性能、机械性能以及水蒸气阻隔性能的影响 (固定木薯淀粉种类为乙酰化二淀粉磷酸酯, 甘油含量为 25%, 花青素浓缩液含量为 20%)。

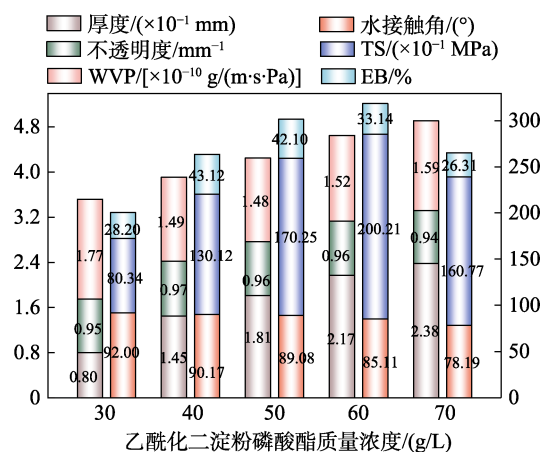


图 3 乙酰化二淀粉磷酸酯质量浓度对包装膜性能的影响
Fig. 3 Effect of acetylated distarch phosphate mass concentration on properties of packaging films

由图 3 可知, 随着乙酰化二淀粉磷酸酯质量浓度的增加, 膜的厚度逐渐增大, 主要是膜中干物质的量逐渐增加造成的。其中, 包装膜的不透明度与乙酰化二淀粉磷酸酯质量浓度无明显关联。包装膜的水接触角与乙酰化二淀粉磷酸酯质量浓度呈负相关, 这可能是由于乙酰化二淀粉磷酸酯是一种富含羟基的物质, 羟基越多亲水性越强, 当乙酰化二淀粉磷酸酯浓度增大时, 单位面积膜所含的乙酰化二淀粉磷酸酯量增多, 亲水性增强, 因此, 包装膜的水接触角减小^[23]。随着乙酰化二淀粉磷酸酯质量浓度的增加, 膜的水蒸气透过率呈先降低后增加的趋势, 其中, 当乙酰化二淀粉磷酸酯质量浓度为 50 g/L 时, 包装膜的水蒸气阻隔性最好, 为 1.48×10^{-10} g/(m·s·Pa), 与乙酰化二淀粉磷酸酯添加量为 40 g/L 时包装膜的水蒸气透过率无明显差异 ($p>$

0.05)。而随着木薯淀粉质量浓度增大,包装膜的抗拉强度和断裂伸长率均表现出先上升后下降的趋势,当乙酰化二淀粉磷酸酯质量浓度为 60 g/L 时,包装膜的抗拉强度最高;当乙酰化二淀粉磷酸酯质量浓度为 40 g/L 时,包装膜的断裂伸长率最大。这可能是在干燥成膜的过程中,膜液水分蒸发逐渐形成淀粉网络结构,乙酰化二淀粉磷酸酯质量浓度越高,单位面积膜中的淀粉密度越大,最终导致包装膜的致密性和连续性增强。致密的内部结构不仅有利于包装膜抗拉强度的增强,也有利于延展性的提高。当乙酰化二淀粉磷酸酯质量浓度增大到一定值后,膜液过于黏稠,膜结构缺乏均一性,因此包装膜的机械性能有所下降。综合分析,乙酰化二淀粉磷酸酯的适宜质量浓度为 40~60 g/L。

2.2.3 甘油含量对包装膜性能的影响

图 4 为不同甘油含量对包装膜物理性能、机械性能以及水蒸气阻隔性能的影响(固定木薯淀粉种类为乙酰化二淀粉磷酸酯,乙酰化二淀粉磷酸酯质量浓度为 40 g/L,花青素浓缩液含量为 20%)。

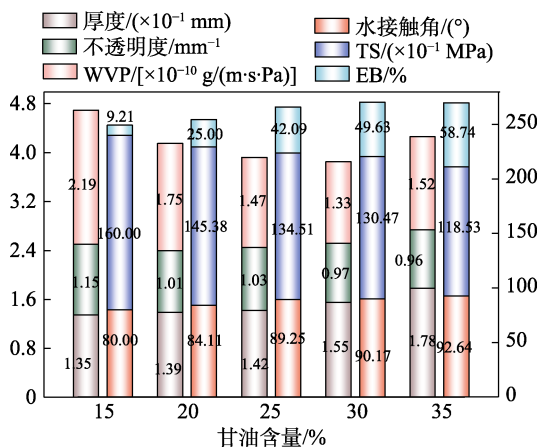


图 4 甘油含量对包装膜性能的影响

Fig. 4 Effect of glycerol content on properties of packaging films

由图 4 所示,随着甘油含量的增加,包装膜的厚度、水接触角和断裂伸长率呈现上升的趋势,不透明度和抗拉强度逐渐降低,水蒸气透过率先降低后上升。甘油富含活性基团羟基,甘油含量的增加导致膜液单位体积内—OH 数目增多,过多游离的—OH 破坏了乙酰化二淀粉磷酸酯分子间的氢键^[24]。因此,甘油添加量过多在一定程度上破坏了膜液的网络结构,增强了乙酰化二淀粉磷酸酯分子链的活动性,最终导致包装膜的韧性降低、弹性增加^[25],体现为包装膜抗拉强度降低、断裂伸长率增加。其次,包装膜的网络结构被破坏也不利于提高其阻隔性能,可导致包装膜水蒸气透过率增大。综合分析,甘油的适宜添加范围为 25%~35%。

2.2.4 花青素浓缩液含量对包装膜性能的影响

图 5 为不同花青素浓缩液含量对包装膜物理性能、机械性能以及水蒸气阻隔性能的影响(固定木薯淀粉种类为乙酰化二淀粉磷酸酯,乙酰化二淀粉磷酸酯质量浓度为 40 g/L,甘油含量为 25%)。

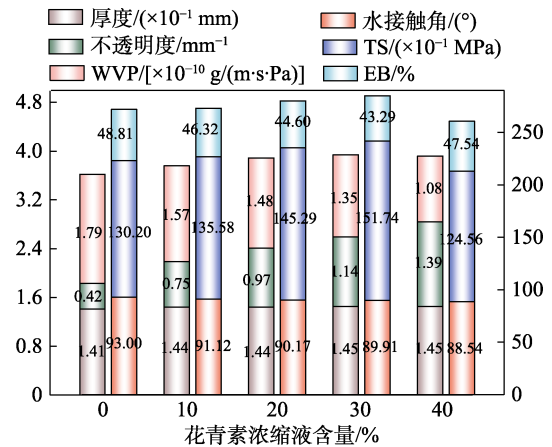


图 5 花青素浓缩液含量对包装膜性能的影响

Fig. 5 Effect of anthocyanin concentrate content on properties of packaging films

由图 5 可知,添加不同含量花青素浓缩液包装膜的厚度间无显著差异。随着花青素浓缩液添加量的增多,包装膜的不透明度逐渐增大,这是由于花青素本身的颜色(紫色)所致^[8]。花青素分子中的阳离子基团具有亲水性,因此,随着花青素浓缩液添加量的增加,包装膜的疏水性逐渐降低。此外,随着花青素浓缩液添加量的增多,包装膜的水蒸气透过率逐渐降低,表明包装膜的水蒸气阻隔能力逐渐增强;当花青素浓缩液添加量从 0 增加到 30%时,包装膜的抗拉强度从 13.02 MPa 增加到 15.17 MPa,断裂伸长率从 48.81%下降到 43.29%。这可能是由于花青素中正电荷的存在降低了乙酰化二淀粉磷酸酯中游离羟基间的排斥力。随着电荷和阴离子的作用,聚合物上的花青素和羟基产生氢键并形成交联^[26]。花青素与乙酰化二淀粉磷酸酯之间的作用促进了包装膜形成更为致密连续的结构,增强了包装膜的抗拉强度。综合分析,花青素浓缩液的适宜添加范围为 20%~30%。

2.3 正交实验优化分析

通过单因素实验发现,包装膜的性能受木薯淀粉种类、木薯淀粉质量浓度、甘油含量和花青素浓缩液含量 4 个因素的影响较大,单因素实验已筛选得到各因素的合适浓度范围,为了得到更精确的制膜配方,需通过正交实验进一步研究。采用综合评分法对包装膜的厚度、不透明度、疏水性、水蒸气透过率、抗拉强度和断裂伸长率进行综合评判,根据查阅参考文献以及考虑到制备的新鲜度指示型包

装膜的后期应用, 设定厚度、不透明度、水接触角、水蒸气透过率、抗拉强度和断裂伸长率的权重 w_1 、 w_2 、 w_3 、 w_4 、 w_5 、 w_6 分别为 0.1、0.05、0.1、0.25、0.25、0.25。

极差分析通常用于分析正交实验的数据, 极差 (R) 是指实验数据的最大值和最小值之间的差异。极差是一种反映实验因素对实验指标敏感性的统计方法。极差值代表该因素影响的显著性, 极差值越大, 表明该因素对结果的影响越大。正交实验设计及数据结果见表 4。如表 4 所示, 对比木薯淀粉的种类(因素 A)各水平下的 K 值可以发现, $K_2 > K_3 > K_1$, 且 $k_2 > k_3 > k_1$ (K_i 为同一水平之和, $k_i = K_i/n$, 这里 n 为 3), 所以评分最高的是水平 A_2 , 木薯淀粉的最佳

种类是乙酰化二淀粉磷酸酯; 对比木薯淀粉的质量浓度(因素 B)各水平下的 K 值可以发现, $K_1 > K_2 > K_3$, 而且 $k_1 > k_2 > k_3$, 所以评分最高的是水平 B_1 , 木薯淀粉的最佳质量浓度是 40 g/L; 对比甘油的含量(因素 C)各水平下的 K 值可以发现, $K_2 > K_1 > K_3$, 而且 $k_2 > k_1 > k_3$, 所以评分最高的是水平 C_2 , 甘油的最佳含量是 30%; 对比花青素浓缩液的含量(因素 D)各水平下的 K 值可以发现, $K_3 > K_1 > K_2$, 而且 $k_3 > k_1 > k_2$, 所以评分最高的是水平 D_3 , 花青素浓缩液的最佳含量是 30%。所以, 双改性木薯淀粉包装膜的最佳制备工艺是 $A_2B_1C_2D_3$ 。通过对各因素极差的分析, 得到影响膜性能的因素主次是 $C > B > A > D$, 即甘油含量 > 木薯淀粉质量浓度 > 木薯淀粉种类 > 花青素浓缩液含量。

表 4 正交实验设计及数据结果
Table 4 Orthogonal experimental design and data results

因素				厚度	不透明度	水接触角	水蒸气透过率	抗拉强度	断裂伸长率	Y(加权评分值)
木薯淀粉种类	木薯淀粉质量浓度	甘油含量	花青素浓缩液含量							
A	B	C	D							
1	1	1	1	100	34.62	94.38	30.77	1.59	93.42	52.61
1	2	2	2	52.94	23.08	93.26	53.85	6.03	90.12	53.27
1	3	3	3	0	0	100	0	0	100	35.00
2	1	2	3	92.16	55.77	8.27	93.08	76.06	24.28	61.19
2	2	3	1	36.27	86.54	0	69.23	55.75	39.09	48.97
2	3	1	2	16.67	75.00	10.65	73.08	100	0	49.75
3	1	3	2	75.49	78.85	17.39	61.54	36.51	45.68	49.16
3	2	1	3	62.75	38.46	32.97	100	55.56	25.93	56.86
3	3	2	1	25.49	100	31.19	90.77	69.59	1.47	51.12
K_1	140.88	162.96	159.22	152.70						
K_2	159.91	159.10	165.58	152.18						
K_3	157.14	135.87	133.13	153.05						
k_1	46.96	54.32	53.07	50.90						
k_2	53.30	53.03	55.19	50.73						
k_3	52.38	45.29	44.38	51.02						
R	6.34	9.03	10.82	0.29						

因素主次 $C > B > A > D$

最优方案 $A_2B_1C_2D_3$

注: 表中“厚度、不透明度、水接触角、水蒸气透过率、抗拉强度和断裂伸长率”对应的是统一评价等级后的分值, 不涉及单位。

2.4 验证实验结果分析

通过正交实验得到了制备双改性木薯淀粉基包装膜的最佳工艺: 木薯淀粉种类为乙酰化二淀粉磷酸酯, 乙酰化二淀粉磷酸酯质量浓度为 40 g/L, 甘油含量为 30% (以乙酰化二淀粉磷酸酯的质量为基

准, 下同), 花青素浓缩液含量为 30% (以乙酰化二淀粉磷酸酯的质量为基准, 下同)。为了验证最佳工艺包装膜的物理、机械性能以及 pH 敏感特性, 进行了进一步实验对比分析。验证实验包装膜配比见表 5; 验证包装膜性能见表 6。

表 5 验证实验包装膜配比
Table 5 Ratios of verify test packaging films

膜序号	木薯淀粉种类	木薯淀粉质量浓度/(g/L)	甘油含量/%	花青素浓缩液含量/%
S1	乙酰化二淀粉磷酸酯	40	30	30
S2	乙酰化二淀粉磷酸酯	40	25	30
S3	乙酰化二淀粉磷酸酯	50	30	30
S4	醋酸酯淀粉	40	30	30

表 6 验证实验包装膜性能
Table 6 Properties of verify test packaging films

膜序号	厚度/mm	不透明度/mm ⁻¹	水接触角/(°)	抗拉强度/MPa	断裂伸长率/%	水蒸气透过率/[10 ⁻¹⁰ g/(m·s·Pa)]	透氧性/[10 ⁻¹⁴ cm ² /(s·Pa)]
S1	0.143±0.003 ^a	1.08±0.02 ^a	86.32±0.54 ^a	14.23±0.08 ^a	47.00±2.77 ^a	1.19±0.06 ^a	1.78±0.06 ^a
S2	0.137±0.004 ^a	1.10±0.02 ^a	85.41±0.69 ^a	16.01±0.22 ^b	42.14±2.54 ^a	1.23±0.09 ^a	1.94±0.09 ^b
S3	0.179±0.006 ^b	1.07±0.04 ^a	85.13±1.21 ^a	15.74±0.15 ^b	45.29±2.84 ^a	1.17±0.03 ^a	1.65±0.07 ^a
S4	0.122±0.002 ^c	1.06±0.03 ^a	78.94±1.66 ^b	10.36±0.17 ^c	56.63±2.98 ^b	1.42±0.05 ^b	1.98±0.11 ^b

注：表中数值表示为平均值±标准差，同一列不同小写字母表示具有显著性差异 ($p < 0.05$)。

表 5 和表 6 综合对比包装膜的厚度、水接触角、不透明度、机械性能、水蒸气透过率以及透氧性。由表 5 和表 6 可知，S1 包装膜的厚度、透明度、水接触角、水蒸气透过率、抗拉强度和断裂伸长率分别为 0.143 mm、1.08 mm⁻¹、86.32°、1.19 × 10⁻¹⁰ g/(m·s·Pa)、14.23 MPa 和 47.00%，验证了正交实验得到的最优制膜工艺，即 S1 包装膜综合性能最好。

此外，为了验证 S1 膜性能的优越性和机理，测定了包装膜的微观结构、红外光谱、热稳定性和 Zeta 电位，结果见图 6a~e 和表 7。

如图 6a、b 所示，S1 膜断裂面较 S4 膜相对致密。由图 6c 可知，未添加花青素浓缩液的乙酰化二淀粉磷酸酯基包装膜在 3362 cm⁻¹ 处出现—OH 的拉伸振动宽峰，2931 和 2878 cm⁻¹ 处为饱和碳原子上的 C—H 伸缩振动峰^[22]。

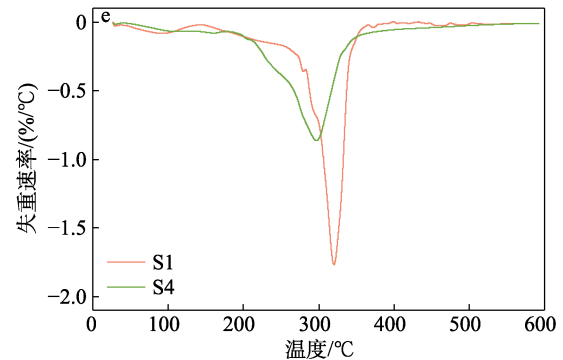


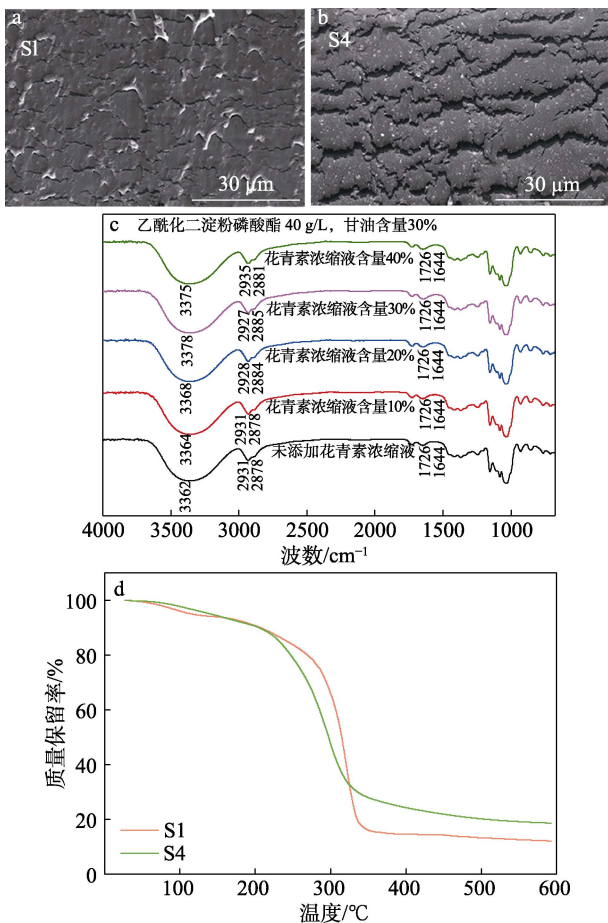
图 6 包装膜的微观结构 (a、b)、FTIR 谱图 (c) 与热稳定性 (d、e)

Fig. 6 Microstructure (a, b), FTIR spectra (c) and thermal stability (d, e) of packaging films

当添加花青素浓缩液后，3362 cm⁻¹ 处的—OH 峰产生轻微偏移，且 2931 和 2878 cm⁻¹ 处的峰强度减弱。这可能是由于乙酰化二淀粉磷酸酯和花青素之间形成氢键所致。其中，由于花青素浓缩液添加到乙酰化二淀粉磷酸酯中，并与乙酰化二淀粉磷酸酯发生氢键相互作用，1644 cm⁻¹ 处的峰强度增强且变宽。上述结果表明，花青素成功添加到乙酰化二淀粉磷酸酯基包装膜中，并与膜中的乙酰化二淀粉磷酸酯形成氢键，两者之间具有良好的相容性。

从 TGA 和 DTG 曲线 (图 6d、e) 可以看出，两种包装膜的质量损失分为 3 个阶段：水分蒸发 (第一阶段 30~105 °C)、甘油挥发 (第二阶段 105~320 °C) 和木薯淀粉的热分解 (第三阶段 320 °C 以上)。其中，第三阶段 S1 膜的质量变化不大。S1 膜最大降解速率对应的温度略高于 S4 膜，表明 S1 膜的热稳定性较好。这可能与乙酰化二淀粉磷酸酯的交联改性有关，乙酰化二淀粉磷酸酯中交联改性处理形成的二酯键或二醚键增加了木薯淀粉链状结构的稳定性，交联改性增强了包装膜的致密结构，与前文包装膜的机械性能结果一致。

成膜液 Zeta 电位数据见表 7。由表 7 可知，不添加花青素浓缩液的纯乙酰化二淀粉磷酸酯膜液 Zeta 电位为 -17.80 mV，添加 10% 花青素浓缩液的成膜液 Zeta 电位变为 -15.31 mV。随着花青素浓缩液添加量的增加，成膜液的电位逐渐增大。这是由于花青素结构中的黄烊盐阳离子与乙酰化二淀粉磷酸



酯中的阴离子通过静电吸引作用形成了复合物, 从而使成膜液的 Zeta 电位向正电荷方向变化。上述结果表明, 花青素成功通过静电吸引作用被锁定在成膜体系中。

表 7 成膜液 Zeta 电位
Table 7 Zeta potential of film-forming solutions

成膜液种类	Zeta 电位/mV
花青素浓缩液含量 0	-17.80±0.20 ^a
花青素浓缩液含量 10%	-15.31±0.14 ^b
花青素浓缩液含量 20%	-11.70±0.17 ^c
花青素浓缩液含量 30%	-9.05±0.11 ^d
花青素浓缩液含量 40%	-7.19±0.22 ^e

注: 表中数值表示为平均值±标准差, 同一列不同小写字母表示具有显著性差异 ($p < 0.05$), 下同。

对最优膜 (S1 膜) 的颜色反应效率和比色效果进行了评估。包装膜的颜色变化见图 7a~b。如图 7a 所示, 在酸性缓冲溶液中, S1 膜呈粉红色, pH 越低膜颜色越深; 在碱性缓冲溶液中, S1 膜由中性环境下的紫色转变为绿色再到黄绿色。在不同 pH 环境下, 包装膜的颜色变化显著, 具有较强的 pH 敏感性。通过测定包装膜对氨气的敏感性, 可模拟富

含蛋白质食品腐败过程中挥发性氮化合物的释放。包装膜对氨气的颜色响应见表 8。由表 8 可知, 前 5 min, 包装膜的 a^* 和 b^* 值均显著增大, 说明包装膜对氨气反应灵敏。随着包装膜在氨气中熏蒸时间的增加, 包装膜的颜色变弱, 黄色增强。包装膜的变色机理与膜表面的 NH_3 分子和存在于膜表面的水分子相互作用产生 NH_4^+ 和 OH^- 有关^[27]。同时, 实验中包装膜的总色差 (ΔE) 大于 12, 表明包装膜的颜色变化肉眼可见^[28]。作为一种 pH 指示膜, 颜色变化的可逆性也是需要考虑的一个重要因素。如图 7b 所示, 氨气熏蒸后变为绿色的 S1 膜重新暴露于挥发性乙酸中膜颜色变为深紫色, 表明本实验所制备的包装膜具有可逆变色特性。

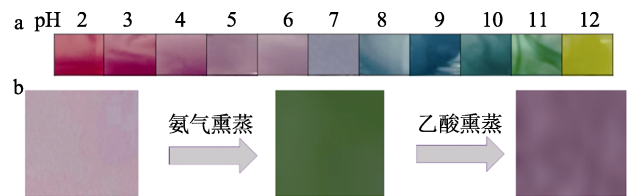


图 7 S1 包装膜的颜色变化
Fig. 7 Color change of S1 packaging films

表 8 S1 包装膜对氨气的颜色响应

Table 8 Color responses of S1 packaging films after exposure to ammonia gas

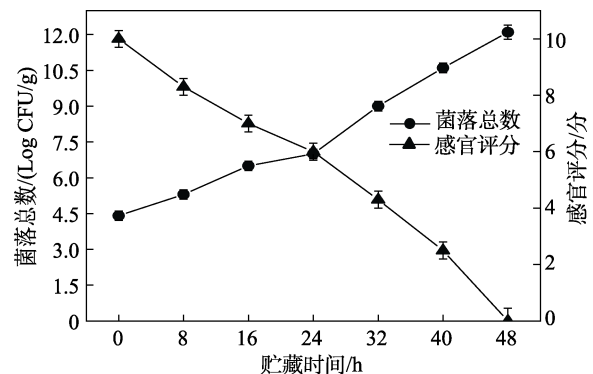
时间/min	L^*	a^*	b^*	ΔE	照片
0	85.75±1.35 ^a	6.66±0.49 ^a	-5.46±0.73 ^a	—	
5	67.89±1.24 ^b	-42.26±1.12 ^b	11.33±0.42 ^b	54.72±0.28 ^a	
10	63.36±1.11 ^c	-47.48±0.58 ^c	12.45±0.26 ^c	61.26±0.14 ^b	
15	65.83±1.06 ^b	-41.54±0.37 ^b	17.36±0.19 ^d	56.93±0.49 ^c	
20	65.68±1.54 ^b	-36.96±0.34 ^d	20.18±0.34 ^e	54.43±0.37 ^a	

2.5 新鲜度指示型包装膜对鱼片的包装应用

清江鱼的 TVC、感官评价、TVB-N 含量变化、膜的总色差变化以及 TVB-N 与总色差的相关性分析结果见图 8a~c。微生物积累是水产品变质的主要原因之一, 可通过 TVC 进行定量研究。由图 8a 可知, 鱼片的 TVC 含量随贮藏时间的延长逐渐增大。鱼的初始 TVC 值为 4.41 log CFU/g, 在 25 °C 下贮藏 48 h, 鱼片 TVC 值增加到 12.10 log CFU/g。通常 6 log CFU/g 和 7 log CFU/g 是鱼肉菌落总数的边界可接受极限和容忍极限^[29]。

TVC 结果表明, 鱼片在 0~8 h 为新鲜, 16~24 h 为半新鲜, 32~48 h 时变质。第 0 h 鱼片的感官评分最高, 为 10.00 分。感官评分随包装贮藏时间的延长而显著下降 ($p < 0.05$)。其中, 鱼片在第 32 h 出现异味, 感官评分为 4.30 分。

TVB-N 含量的变化与腐败菌和内源性酶有关, 在腐败菌和内源性酶的存在下, 鱼肉蛋白质产生大量挥发性氨和生物胺^[30]。由图 8b 可知, 鱼片初始 TVB-N 含量为 4.42 mg/100 g (< 13 mg/100 g), 代表鱼片的新鲜度为一级。随贮藏时间的延长, 鱼片的 TVB-N 含量逐渐增大。



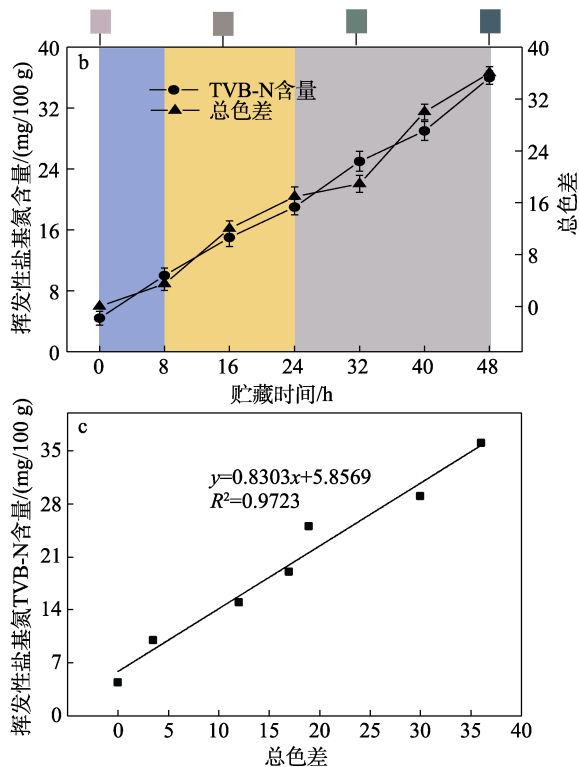


图 8 25 °C 包装贮藏下清江鱼的 TVC 和感官评价 (a)、TVB-N 含量变化和膜的总色差变化 (b) 及 TVB-N 含量与总色差的相关性分析 (c)

Fig. 8 Change in TVC and sensory score (a), TVB-N content for catfish and total color difference change of films (b), correlation analysis between ΔE and TVB-N content (c) at 25 °C

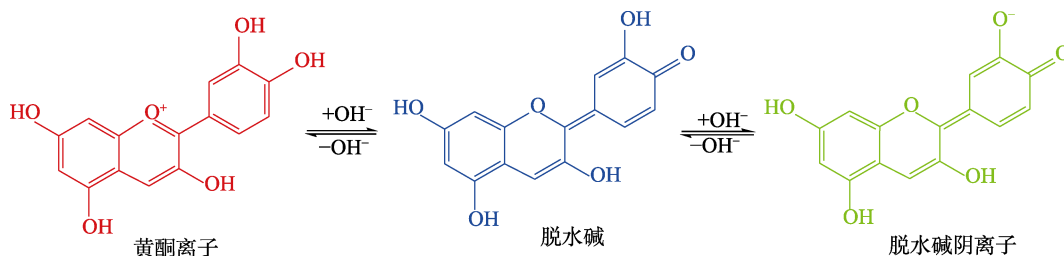


图 9 花青素颜色响应的结构变化

Fig. 9 Structural change of anthocyanins for color response

3 结论

(1) 正交实验得到的最佳膜配比 $A_2B_1C_2D_3$: 木薯淀粉种类为乙酰化二淀粉磷酸酯, 木薯乙酰化二淀粉磷酸酯淀粉质量浓度为 40 g/L, 甘油含量为 30%, 花青素浓缩液含量为 30%。最优条件下该包装膜的各项性能是: 厚度为 0.143 mm, 不透明度为 1.08 mm^{-1} , 水接触角为 86.32° , 抗拉强度为 14.23 MPa, 断裂伸长率为 47.00%, 水蒸气透过率为 $1.19 \times 10^{-10} \text{ g}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 透氧性为 $1.78 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/(\text{s} \cdot \text{Pa})$ 。

(2) 木薯淀粉复合化学改性后, 阴离子型乙酰

当鱼片在 25 °C 下贮藏 24 h 时, TVB-N 含量为 19.00 mg/100 g, 此时鱼片新鲜度为二级 (13~20 mg/100 g); 当贮藏时间为 32 h 时, 鱼片已腐烂 ($>20 \text{ mg}/100 \text{ g}$)。

由图 8c 可知, 鱼片的 TVB-N 含量与 S1 包装膜的总色差变化成线性相关, 标准曲线方程为: $y=0.8303x+5.8569$ ($R^2=0.9723$)。在整个贮藏过程中, S1 包装膜随鱼片新鲜度的变化呈现不同的颜色, 鱼片品质为“新鲜”时, 包装膜呈紫色; “半新鲜”时, 膜呈灰色; “变质”时, 膜呈绿色。这与包装膜中的花青素可监测鱼肉腐败变质过程中氨基酸代谢分解释放的挥发性碱性气体有关。包装膜呈现不同颜色变化的传感原理是含氮气体可以与包装膜表面的水结合并水解生成 OH^- , OH^- 可诱导花青素的颜色变化。花青素颜色响应的结构变化见图 9。

由图 9 可知, 紫甘蓝花青素的主要花青素种类为矢车菊素的衍生物, 其中花青素 (以矢车菊素为例) 从黄酮离子变为脱水碱, 然后在 OH^- 存在下变为脱水碱阴离子, 进而呈现不同的颜色。同样, S1 包装膜的 ΔE 值变化显著, 在第 24 和 48 h 分别达到 16.95 和 36.01 (图 8b)。 ΔE 值大于 12 表明 S1 包装膜对鱼片腐败产生的颜色变化是可以明显观察到的。因此, 所制备的包装膜为可视化监测鱼片新鲜度提供了一种新的策略。

化二淀粉磷酸酯与花青素通过静电和氢键作用形成稳定的配合物, 提高了花青素在包装中的稳定性; 乙酰化二淀粉磷酸酯中交联改性处理形成的二酯键或二醚键增加了木薯淀粉链状结构的稳定性, 有利于增强包装膜的致密结构, 包装膜的透明度、耐水性、水蒸气阻隔能力和抗拉强度均有所提高。

(3) 制备的新鲜度指示型包装膜对 pH 变化 (2~12) 产生肉眼可见、显著的颜色响应, 且应用于鱼片品质动态监测时, 根据鱼片新鲜度的变化呈现不同的颜色。本研究结果可为构建安全、方便、实用的智能包装系统及可视化监测水产品新鲜度提供一种新的策略。

参考文献:

- [1] FANG Z X, ZHAO Y Y, WARNER R D, *et al.* Active and intelligent packaging in meat industry[J]. Trends in Food Science and Technology, 2017, 61: 60-71.
- [2] LI N (李宁), XIAO T (肖婷), ZHANG Q (章骞), *et al.* A color indicator for fish freshness based on meltdrum's activated furan[J]. Analytical Chemistry (分析化学), 2020, 48(12): 1642-1649.
- [3] YILMAZ M, ALTAN A. Optimization of functionalized electrospun fibers for the development of colorimetric oxygen indicator as an intelligent food packaging system[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2021, 28: 100651.
- [4] CHI W R, CAO L L, SUN G H, *et al.* Developing a highly pH-sensitive κ -carrageenan-based intelligent film incorporating grape skin powder *via* a cleaner process[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 244: 118862.
- [5] WANG J Q (王洁琼), ZHAI Y Z (翟云忠), LUO Y L (罗漪涟), *et al.* Design and implementation of traceability platform for agricultural product quality and safety based on internet of things[J]. Bulletin of Agricultural Science and Technology (农业科技通讯), 2016, 11: 7-9.
- [6] JIANG G Y (蒋光阳), HOU X Y (侯晓艳), REN W (任文), *et al.* Preparation of indicator films based on sodium carboxymethyl cellulose/starch and purple sweet potato anthocyanins for monitoring fish freshness[J]. Food Science (食品科学), 2020, 41(12): 250-258.
- [7] YAN J T, CUI R, QIN Y Y, *et al.* A pH indicator film based on chitosan and butterfly pudding extract for monitoring fish freshness[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 177: 328-336.
- [8] XU Q (徐青), WANG D B (王代波), LIU G H (刘国华), *et al.* Influencing factors and improving methods of anthocyanin stability[J]. Food Research and Development (食品研究与开发), 2020, 41(7): 218-224.
- [9] CHEN X H (陈雪华), XU X D (徐欣东), WANG Q (王清), *et al.* Progress in research on cassava starch-based film materials[J]. Food Science (食品科学), 2021, 42(9): 254-263.
- [10] MITTAL A, GARG S, BAJPAI S. Fabrication and characteristics of poly(vinyl alcohol)-starch-cellulosic material based biodegradable composite film for packaging application[J]. Materials Today: Proceedings, 2020, 21: 1577-1582.
- [11] WANG X, HUANG L X, ZHANG C H, *et al.* Research advances in chemical modifications of starch for hydrophobicity and its applications: A review[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 240: 116292.
- [12] MA Q Y, WANG L J. Preparation of a visual pH-sensing film based on tara gum incorporating cellulose and extracts from grape skins[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016, 235: 401-407.
- [13] YONG H M, WANG X C, BAI R Y, *et al.* Development of antioxidant and intelligent pH-sensing packaging films by incorporating purple-fleshed sweet potato extract into chitosan matrix[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 90: 216-224.
- [14] WANG S S (王双双), SHEN H L (沈慧玲). Effect of chitosan on polyurethane film formation kinetics and membrane properties[J]. Plastics Science and Technology (塑料科技), 2018, 46(11): 20-24.
- [15] HU F (胡飞). Preparation and properties of phenolic acid-chitosan composite films for food packaging[D]. Shanghai: Shanghai Ocean University (上海海洋大学), 2020.
- [16] CHENG M (程萌), ZHANG R F (张荣飞), LU W Q (逯文倩), *et al.* Preparation and properties of carvacrol/sodium alginate composite films[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2019, 36(9): 1896-1902, 1955.
- [17] CHEN M L, YAN X R, CHENG M, *et al.* Preparation, characterization and application of poly(lactic acid)/corn starch/eucalyptus leaf essential oil microencapsulated active bilayer degradable film[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 195: 264-273.
- [18] CHENG M, CUI Y J, YAN X R, *et al.* Effect of dual-modified cassava starches on intelligent packaging films containing red cabbage extracts[J]. Food Hydrocolloids, 2022, 124: 107225.
- [19] ALIREZALU K, PIROUZI S, YAGHOUBI M, *et al.* Packaging of beef fillet with active chitosan film incorporated with ϵ -polylysine: An assessment of quality indices and shelf life[J]. Meat Science, 2021, 176: 108475.
- [20] SHI C, HAN J, SUN X, *et al.* An intelligent colorimetric film based on complex anthocyanins and bacterial cellulose nanofibers for tilapia freshness detection in an actual cold chain[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 221: 183-192.
- [21] WANG X C, YONG H M, GAO L, *et al.* Preparation and characterization of antioxidant and pH-sensitive films based on chitosan and black soybean seed coat extract[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 89: 56-66.
- [22] QIN Y, LIU Y P, ZHANG X, *et al.* Development of active and intelligent packaging by incorporating betalains from red pitaya (*Hylocereus polyrhizus*) peel into starch/polyvinyl alcohol films[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 100: 105410.
- [23] ZHONG Y (钟宇). Physicochemical and antibacterial properties of kudzu starch (*Pueraria lobata*) based edible films[D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University (上海交通大学), 2012.
- [24] MALI S, GROSSMANN M V E, GARCIA M A, *et al.* Mechanical and thermal properties of yam starch films[J]. Food Hydrocolloids, 2005, 19(1): 157-164.
- [25] HU G F, CHEN J Y, GAO J P. Preparation and characteristics of oxidized potato starch films[J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 76(2): 291-298.
- [26] GE Y J, LI Y, BAI Y, *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.
- [27] ZHANG J J, ZOU X B, ZHAI X D, *et al.* Preparation of an intelligent pH film based on biodegradable polymers and roselle anthocyanins for monitoring pork freshness[J]. Food Chemistry, 2019, 272: 306-312.
- [28] EZATI P, RHIM J W. pH-responsive chitosan-based film incorporated with alizarin for intelligent packaging applications[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 102: 105629.
- [29] TAVAKOLI S, MUBANGO E, TIAN L, *et al.* Novel intelligent films containing anthocyanin and phycocyanin for nondestructively tracing fish spoilage[J]. Food Chemistry, 2023, 402: 134203.
- [30] YONG H M, LIU J, KAN J, *et al.* Active/intelligent packaging films developed by immobilizing anthocyanins from purple sweetpotato and purple cabbage in locust bean gum, chitosan and κ -carrageenan-based matrices[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 211: 238-248.