

可降解 pH 响应型颜色指示包装膜的制备与性能

李梦鸽, 程 萌, 王相友*, 崔英俊

(山东理工大学 农业工程与食品科学学院, 山东 淄博 255049)

摘要: 以乙酰化二淀粉磷酸酯 (ADSP) 和聚乙烯醇 (PVA) 为膜基、紫甘蓝提取的花青素为指示剂, 采用流延法制备了颜色指示包装膜。采用 SEM、FTIR、XRD 对其进行了表征, 基于对膜的厚度、不透明度、吸水性、透氧性等物性测定, 通过拉伸强度和断裂伸长率、pH 指示、挥发氨响应、土壤降解测试, 考察了 $V(\text{PVA 溶液}) : V(\text{ADSP 溶液})$ 对制备的指示包装膜的微观结构、物性参数、光学和机械性能, 以及 pH 敏感性、挥发性氨敏感性、生物间接性的影响。结果表明, PVA 与 ADSP 相互作用形成的氢键显著增强了指示包装膜的致密结构, 由 $V(\text{PVA 溶液}) : V(\text{ADSP 溶液})=5 : 5$ 制备的指示包装膜综合性能最好, 其不透明度为 0.112 mm^{-1} , 吸水性为 24.57%, 水溶性为 21.23%, 透氧性为 $26.41 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 拉伸强度为 15.59 MPa, 断裂伸长率为 301.89%, 水蒸气透过率为 $2.98 \times 10^{-10} \text{ g}/(\text{Pa} \cdot \text{m} \cdot \text{s})$; 花青素的加入可增强指示包装膜的阻光能力, 并且赋予其对 pH (2~12) 明显的颜色响应性, 表现出对挥发性氨响应时间短 (10 s) 和检测限低 (摩尔分数为 1×10^{-6}) 的灵敏性, ADSP 的加入使指示包装膜均具有生物可降解性。

关键词: 指示膜; 花青素; 聚乙烯醇; pH 响应; 可降解; 食品化学品

中图分类号: TS206.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 04-0886-09

Preparation and properties of degradable pH-responsive color indicator packaging films

LI Mengge, CHENG Meng, WANG Xiangyou*, CUI Yingjun

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

Abstract: Color-indicating packaging films were prepared by casting method using acetylated diastarch phosphate (ADSP) and polyvinyl alcohol (PVA) as film substrate and anthocyanins extracted from purple kale as indicator, and characterized by SEM, FTIR and XRD. Based on the physical properties, such as thickness, opacity, water absorption and oxygen permeability, tensile strength and elongation at break, pH indication, volatile ammonia response and soil degradation tests, the effects of $V(\text{PVA solution}) : V(\text{ADSP solution})$ on the microstructure, physical parameters, optical and mechanical properties, pH sensitivity, volatile ammonia sensitivity and biological indirectness of the prepared indicator packaging films were analyzed. The results showed that hydrogen bonds formed between PVA and ADSP significantly enhanced the dense structure of the indicator packaging film, and the indicator packaging film prepared from $V(\text{PVA solution}) : V(\text{ADSP solution})=5 : 5$ displayed the best overall properties, with an opacity of 0.112 mm^{-1} , a water absorption of 24.57%, a water solubility of 21.23%, an oxygen permeability of $26.41 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, tensile strength of 15.59 MPa, elongation at break of 301.89%, and water vapor transmission rate of $2.98 \times 10^{-10} \text{ g}/(\text{Pa} \cdot \text{m} \cdot \text{s})$. The incorporation of anthocyanins enhanced the light-blocking ability of the indicator packaging film and conferred them with significant color responsiveness to pH (2~12), and exhibited a short response time (10 s) to volatile ammonia, and sensitivity to a low detection limit (mole fraction of 1×10^{-6}), and were all biodegradable because of the ADSP incorporation.

收稿日期: 2024-04-03; 定用日期: 2024-06-14; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240275

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (31972144)

作者简介: 李梦鸽 (2000—), 女, 硕士生, E-mail: Limengge6565@163.com. 联系人: 王相友 (1961—), 男, 教授, E-mail: wxy@sdu.edu.cn.

Key words: indicator film; anthocyanin; polyvinyl alcohol; pH-responsive; degradability; food chemicals

指示性包装是采用指示性材料对不同环境条件(如 pH、温度等)产生反应并呈现可视性颜色变化的技术^[1]。pH 可作为一个智能因子来检测 pH 指示包装中环境酸碱度的变化。常用化学指示剂如甲基红、溴甲酚紫及溴百里酚蓝等,其在不同的酸碱环境下呈现不同颜色^[2]。由于化学指示剂长期以来一直被认为是有害污染物,可能对人体健康和环境构成潜在危害,因此,天然指示剂逐渐受到人们的欢迎,并得到广泛应用。花青素(RACE)、姜黄素和茜素等是常见的天然 pH 指示剂^[3]。

花青素是一类水溶性色素,广泛存在于各种蔬菜和水果中,其不同 pH 环境中通过结构变化呈现出不同的颜色^[4-5]。当 pH=1~3 时,花青素主要以黄色熔融盐离子存在,呈红色;当 pH=4~6 时,花青素去质子化产生无色甲醇假碱,呈紫色;当 pH=7~9 时,花青素的存在形式以醌类为主,呈无色和蓝色;当 pH=10~12 时,花青素主要以查尔酮的形式存在,呈绿色或淡黄色^[6-7]。紫甘蓝中的花青素占其色素总成分的 70%以上,并且提取成本低廉^[8]。此外,花青素在 pH 发生变化时能表现出更显著的颜色变化^[9]。

现代生活在很大程度上依赖于石油化工基塑料,因为它们成本低、加工性能好^[10],但其具有不可降解性和潜在的毒性。当前,人们对可降解的指示包装需求激增^[1]。木薯淀粉是一种应用广泛的生物聚合物,常用于可食用涂层和包装材料的制备^[11],以其经乙酰化和磷酸化反应得到的乙酰化二淀粉磷酸酯(ADSP)^[12]作为成膜基质,因交联改性以及羰基和羟基之间的氢键作用,制备的包装膜比天然木薯淀粉基包装膜结构更致密^[12-13],其抗拉强度和断裂伸长率分别提高了 139.95%和 190.80%。淀粉基材料存在的吸水性强和机械性能差等缺点限制了其在包装和制造业中的应用范围^[14]。聚乙烯醇(PVA)是具有稳定性、无毒、良好机械性能、成膜性和生物相容性的合成聚合物,其与其他天然聚合物共混能够增强指示包装的物理和机械性能^[15]。因此,可以通过在 ADSP 中加入 PVA 来提升淀粉基材料的性能。

本文拟以 ADSP 和 PVA 为膜基、花青素为 pH 指示剂,来制备具有颜色指示功能的指示包装。通过考察 PVA 与 ADSP 的不同配比来提升指示包装的耐水性、阻隔性、不透明度和机械性能,并筛选出最优配比。采用 SEM、XRD 和 FTIR 对指示包装的微观结构进行表征。测试颜色指示包装的厚度、水溶性、透氧率、吸水性、水蒸气阻隔性、光学和力

学性能。考察指示包装的 pH 响应性和挥发性氨的检测灵敏度,以期为后续活性智能包装的开发利用提供理论基础。

1 实验部分

1.1 材料、试剂与仪器

紫甘蓝,淄博市当地市场;PVA〔重均相对分子质量(M_w)=2.0×10⁴~1.5×10⁵〕,中国石化上海石油化工股份有限公司;ADSP(M_w =3.8×10⁶,乙酰基取代度 0.38),食品级,山东理工大学农产品加工与贮藏实验室;甘油,分析纯,上海沪试环保科技有限公司。

Spectrum 100 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),美国珀金埃尔默股份有限公司;EVO18 型扫描电子显微镜(SEM),德国 Carl Zeiss 公司;DX-2700BH 型 X 射线衍射仪(XRD),丹东浩元仪器公司;SCIENTZ-12N 型冷冻干燥机,宁波新芝生物科技股份有限公司;CMT6103 型微机控制电子万能试验机,美国明尼苏达州美特斯工业系统有限公司;CHY-C2A 型测厚仪,济南兰光机电技术有限公司;UV-2450 型紫外-可见分光光度计(UV-Vis),日本 Shimadzu 公司;NR110 色差仪,深圳三恩时科技有限公司。

1.2 方法

1.2.1 花青素的提取

根据文献[13]的方法略有修改。将新鲜的紫甘蓝洗净切碎后放入-80℃的超低温冰箱中预冷 72 h;再将其进行-60℃冷冻干燥 48 h;最后,研磨成细粉备用。配制 450 mL 体积分数为 75%的乙醇水溶液并用 1 mol/L 的盐酸将其 pH 调为 3,在黑暗处将 15.0 g 细粉低温(4℃)浸提 24 h;然后,进行真空抽滤,滤液经 50℃旋转蒸发 1 h;最后,冷却至室温后制得花青素,其中,花青素为液体且颜色为紫红色,可溶性固形物质量浓度为 131.3 g/L。

1.2.2 颜色指示包装膜的制备

配制 PVA 含量(以蒸馏水的质量 500 g 为基准,下同)为 5%的溶液,并加入含量(以蒸馏水的质量为基准,下同)为 1%的甘油,搅拌均匀后 90℃下水浴加热 1 h,得到 PVA 溶液;配制 ADSP 含量(以蒸馏水的质量 500 g 为基准,下同)为 4%的溶液,并加入含量(以蒸馏水的质量为基准,下同)为 0.8%的甘油,搅拌均匀后 90℃下水浴加热 1 h,得到 ADSP 溶液;然后,分别按 $V(\text{PVA 溶液}):V(\text{ADSP 溶液})=3:5, 4:5, 5:5, 6:5$ 混合得到各 160 mL

混合溶液后,继续 90 °C 水浴加热 30 min;冷却至室温后,分别取 160 mL 混合溶液并加入 2.5 mL 制备的花青素搅拌均匀后得到膜液;将膜液倒入膜板(25 cm×25 cm)中,在 45 °C 下干燥 12 h 得到颜色指示包装膜,分别记为 P1、P2、P3、P4。

按照上述操作,将 PVA 溶液和 ADSP 溶液分别在不加入花青素的情况下,制备 PVA 和 ADSP 膜为对照。

1.3 表征方法和性能测试

1.3.1 表征方法

SEM 测试:液氮将膜冷冻脆断喷金,低位二次电子(LEI)模式,工作电流 20 μA,电子加速电压 10 kV^[16]。XRD 测试:靶材 Cu,管电压 40 V,管电流 40 mA, K_{α} 射线波长为 0.1541 nm,扫描速率 8 (°)/min,扫描范围 $2\theta=3^{\circ}\sim 40^{\circ}$ ^[13]。FTIR 测试:波数范围 4000~500 cm^{-1} ,分辨率 4 cm^{-1} ,扫描次数 32 次^[12]。

1.3.2 物性测定

厚度测试:取膜的 5 个不同位置,使用测厚仪测试厚度^[11],计算算术平均值,即膜的厚度。不透明度测试:通过 UV-Vis 测得,根据式(1)进行计算^[11]:

$$\text{不透明度} = A_{600} / X \quad (1)$$

式中: A_{600} 为膜在 600 nm 处的吸光度; X 为膜的厚度, mm。

膜的收缩性测试:将膜裁成一定长度 L_0 (mm),室温下置于相对湿度为 30% 和 50% 的环境中,不断测量膜的尺寸,直到获得恒定长度 L (mm)。根据式(2)计算膜的维度变化^[17],以表征膜的收缩性:

$$\text{维度变化} / \% = (L_0 - L) / L_0 \times 100 \quad (2)$$

水溶性测试:将膜(3 cm×5 cm)置于 40 °C 下储存 12 h,称其质量为 m_1 (g);然后,将其浸泡于 40 mL 蒸馏水中,30 min 后再次在 40 °C 下储存 12 h,称其质量为 m_2 (g),根据式(3)计算膜的水溶性(%)^[18]:

$$\text{水溶性} / \% = (m_1 - m_2) / m_1 \times 100 \quad (3)$$

吸水性测试:根据 ZHENG 等^[16]的方法略作修改。首先,将膜样品放在装有 CaCl_2 的干燥器内,1 d 后称其质量为 m_1' (g);然后,将其放入装有 K_2SO_4 溶液的干燥器中,3 d 后称其质量为 m_2' (g)。根据式(4)计算膜的吸水性(%):

$$\text{吸水性} / \% = (m_2' - m_1') / m_1' \times 100 \quad (4)$$

透氧性测试:根据 WANG 等^[19]的方法略作修改。取 6.0 g 脱氧剂于称量瓶内,用膜密封面积为 S (m^2) 瓶口并加以固定。将称量瓶置于相对湿度为 90% 的干燥器中 48 h (t),称量并记录称量瓶的增重 Δm (g),根据式(5)计算膜的透氧性 [$\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$]:

$$\text{透氧性} = \Delta m / (t \times S) \quad (5)$$

水蒸气透过率测试:将 3.0 g 无水 CaCl_2 置于称量瓶内,用膜对瓶口密封并用胶带加固。室温下,

将称量瓶放入相对湿度为 97% 的干燥器内,每隔一定时间(24 h)记录称量瓶的质量,直至达到恒定值。根据式(6)计算膜的水蒸气透过率 [$\text{g}/(\text{Pa} \cdot \text{s} \cdot \text{m})$]^[19]:

$$\text{水蒸气透过率} = \text{WVTP} / p \times X \quad (6)$$

式中: WVTR 为称量瓶的质量变化除以时间和膜的有效面积, $\text{g}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$; p 为水在 25 °C 下的饱和蒸汽压, 3.169×10^6 Pa; X 为膜的厚度, m。

1.3.3 机械性能测试

将样品膜裁成一定大小(80 mm×20 mm),测量时初始夹持间距 35 mm,拉伸速率 75 mm/min。根据式(7)和(8)计算膜的拉伸强度(TS, MPa)和断裂伸长率(EB, %)^[12]:

$$\text{TS} = F / A \quad (7)$$

$$\text{EB} / \% = (L - L_0) / L_0 \times 100 \quad (8)$$

式中: F 为断裂时拉伸力, N; A 为膜的面积, mm^2 ; L 为膜断裂时长度, mm; L_0 为膜原始长度, mm。

1.3.4 pH 敏感性测试

将样品膜(3 cm×2 cm)在室温下完全浸入不同 pH(2~12)的缓冲溶液中。膜的颜色稳定后,用相机记录颜色;然后,使用色差仪测定其颜色参数(a 、 b 、 L 值)。根据式(9)计算膜的色差(ΔE)^[13]:

$$\Delta E = \sqrt{(L - L_0)^2 + (a - a_0)^2 + (b - b_0)^2} \quad (9)$$

式中: L 、 a 、 b 值为膜变化后的颜色参数; L_0 、 a_0 、 b_0 值为膜初始的颜色参数。

1.3.5 挥发性氨的灵敏性测试

将样品膜(4 cm×7 cm)在室温下放置在不同摩尔分数的挥发性氨(2×10^{-7} 、 1×10^{-6} 、 3×10^{-6} 、 1×10^{-5} 、 4×10^{-5} 和 1×10^{-4})中进行熏蒸,并记录膜的颜色参数值^[18]。根据式(9)计算膜的 ΔE ^[13]。

1.3.6 土埋降解测试

根据 FILIPINI 等^[20]的方法定性评价室温下土壤中膜的生物降解性。将 P3、PVA 膜和 ADSP 膜分别裁剪为 3 cm×3 cm 的样品,将土壤倒入大小为 25 cm×40 cm×13 cm 塑料盒中,土壤高度为 10 cm。其中,膜样品放置在离盒底 2 cm 处并用土壤完全覆盖,每隔 5 d 拍照记录 1 次,观察包装膜的降解变化情况,持续 20 d。

1.4 数据处理

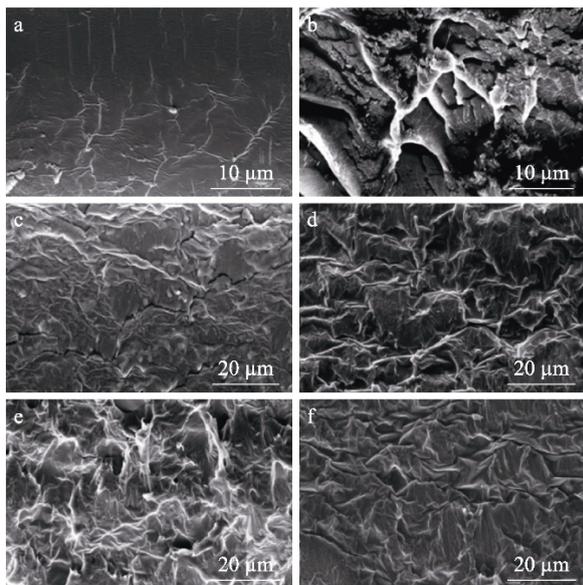
使用软件 Origin 2021 进行画图,用 SPSS 22.0 的 Duncan 程序比较样本间差异的统计学显著性($P < 0.05$),结果用“平均值±标准偏差表示”,讨论时用平均值。

2 结果与讨论

2.1 膜的表征

2.1.1 SEM 分析

图 1 为 PVA 膜、ADSP 膜和 P1~P4 的截面 SEM 图。



a—PVA 膜; b—ADSP 膜; c—P1; d—P2; e—P3; f—P4

图 1 膜的截面 SEM 图

Fig. 1 Cross-sectional SEM images of films

从图 1 可以看出, PVA 膜的截面结构致密、光滑, 而 ADSP 膜的截面松散且不规则。随着 $V(\text{PVA 溶液}) : V(\text{ADSP 溶液})$ 的增加, 制备的混合膜截面的微观结构越来越致密, 凸出物和孔洞的数量减少, 这一现象表明, 连续相发生了转变^[21], 也说明 PVA 与 ADSP 具有良好的相容性。P3 和 P4 可见清晰“山状”结构, 表明 PVA 和 ADSP 之间强烈的分子相互作用使膜的截面连续且内聚^[22]。因此, 在淀粉基材料内加入 PVA 可增强膜结构的致密性。

2.1.2 XRD 分析

图 2 为 PVA 膜、ADSP 膜和 P1~P4 的 XRD 谱图。

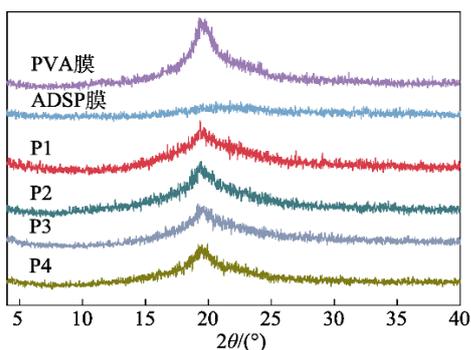


图 2 PVA 膜、ADSP 膜和 P1~P4 的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of PVA film, ADSP film and P1~P4

从图 2 可见, PVA 膜在 $2\theta=19.4^\circ$ 处有明显的结晶特征峰, 其来自于 PVA 的(101)和(200)晶面^[21]; ADSP 膜的衍射峰在 $2\theta=22.0^\circ$ 处呈弱宽峰, 这可能是由于糊化过程中淀粉的半结晶结构遭到破坏^[12-13]; P1~P4 的衍射峰均位于 $2\theta=19.5^\circ$ 处。随着 $V(\text{PVA 溶$

液) : $V(\text{ADSP 溶液})$ 的增加, 制备的混合膜的衍射峰强度逐渐增大, 并且其与 PVA 膜具有相似的特征吸收峰, 但衍射峰的强度较弱。这表明, ADSP 对 PVA 的结晶形态影响很小。ZHENG 等^[16]根据不同比例的辛烯基丁二酸酐酯化马铃薯淀粉/麦醇溶蛋白/PVA 实验, 也得出类似的结论。而 P1~P4 中 ADSP 特征衍射峰 ($2\theta=22.0^\circ$) 的缺失可能是 ADSP 颗粒的黏附破坏了晶体结构及 PVA 对 ADSP 晶体结构的强烈抑制作用所导致的^[23]。这表明, P1~P4 衍射峰的变化可能与加入花青素有关, 花青素与膜基质之间的氢键和静电相互作用削弱了膜的衍射峰强度。

2.1.3 FTIR 分析

图 3 为 PVA 膜、ADSP 膜和 P1~P4 的 FTIR 谱图。

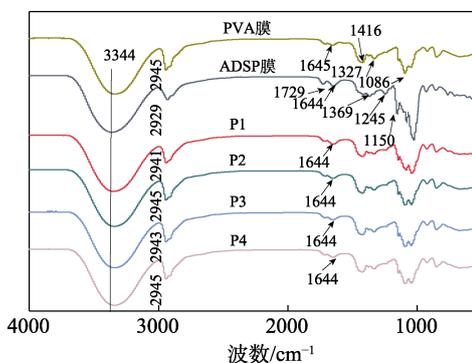


图 3 PVA 膜、ADSP 膜和 P1~P4 的 FTIR 谱图

Fig. 3 FTIR spectra of PVA film, ADSP film and P1~P4

从图 3 可以看出, PVA 膜在 3335 和 2945 cm^{-1} 处存在吸收峰, 这可能是 O—H 的拉伸振动和 C—H 的拉伸振动; 1645 cm^{-1} 处为螯合醛基团 C—H 的拉伸振动吸收峰, 1327 cm^{-1} 处为 C—H 面内弯曲振动吸收峰; 1416 和 1086 cm^{-1} 处的吸收峰为 O—H 的弯曲振动和 C—O 的拉伸振动^[24]。ADSP 膜在 3344 cm^{-1} 处宽的吸收峰是由 —OH 的拉伸振动引起的^[25]; 2929 和 1729 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 C—H 的和乙酰基的拉伸振动^[12]。P1~P4 的吸收峰在 3500~3000 cm^{-1} 范围内, 是由 PVA 和 ADSP 中的 —OH 引起的, 它们中同时存在 PVA 和 ADSP 的特征峰, 并且峰的透过率都明显降低。结果表明, PVA 和 ADSP 形成了混合物, 并且 PVA 的加入降低了聚合物基体中游离 —OH 的数量^[21]。P1~P4 在 1644 cm^{-1} 处的吸收峰是由花青素与 ADSP 相互作用形成的氢键引起的; 2945 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 C—H 的拉伸振动^[11]。上述结果表明, ADSP、花青素和 PVA 之间形成了氢键。

2.2 膜的物性分析

2.2.1 厚度和不透明度分析

表 1 为 PVA 膜、ADSP 膜和 P1~P4 的物性测定数据。

表 1 PVA 膜、ADSP 膜和 P1~P4 的厚度、不透明度和维度变化

Table 1 Thickness, opacity and dimensional change of PVA film, ADSP film and P1~P4

膜	厚度/mm	不透明度/mm ⁻¹	不同相对湿度下膜的维度变化/%	
			30%	50%
P1	0.104±0.002 ^c	0.231±0.004 ^c	15.26±0.14 ^b	7.33±0.29 ^b
P2	0.103±0.001 ^c	0.181±0.002 ^c	10.11±0.52 ^d	5.12±0.15 ^c
P3	0.106±0.004 ^{bc}	0.112±0.001 ^c	6.12±1.01 ^f	2.79±0.56 ^d
P4	0.102±0.002 ^c	0.216±0.012 ^b	7.03±1.16 ^c	4.56±0.16 ^c
PVA	0.111±0.003 ^a	0.796±0.008 ^b	11.84±0.32 ^c	7.23±0.32 ^b
ADSP	0.109±0.002 ^{ab}	0.879±0.004 ^a	19.45±0.78 ^a	9.11±0.45 ^a

注：同列标有的不同上标小写字母表示差异显著 ($P < 0.05$)，下同。

从表 1 可以看出，P1~P4 的厚度无明显差异；随着 $V(\text{PVA 溶液}) : V(\text{ADSP 溶液})$ 的增加，制备的混合膜的不透明度先降低后增加，P3 的不透明度最低，为 0.112 mm^{-1} ，比 ADSP 膜的不透明度 (0.879 mm^{-1}) 降低了 87.26%，P2 (0.181 mm^{-1}) 比 ADSP 膜降低了 79.41%。这可能与混合膜中 PVA 含量的不同引起膜结构的变化有关^[23]。此外，花青素的添加使混合膜的不透明度均有所提高，这是因为，花青素中的发色团 C—C 和 C—O 具有较强的阻光能力^[26]。在混合膜中加入花青素有助于保护包装食品免受光致而变质。相较于江东阳等^[27]制备的淀粉/羧甲基纤维素/甘油复合膜的最小不透明度 (0.98 mm^{-1})，P1~P4 具有较好的不透明度。

2.2.2 膜的维度变化分析

从表 1 还可以看出，在相同相对湿度 (30%或 50%) 条件下，P1~P4 的维度变化随 $V(\text{PVA 溶液}) : V(\text{ADSP 溶液})$ 的增加而先减小后增大，且维度变化均比 ADSP 膜小。相对湿度为 30%时，P3 的维度变化最小，为 6.12%，比 ADSP 膜的维度变化 (19.45%) 减小了 68.53%。相对湿度为 50%时，P3 的维度变化最小，为 2.79%，而 ADSP 膜的维度变化最大，为 9.11%。说明同一个混合膜在不同湿度环境下保存，相对湿度越低，膜收缩程度越高。这是由于，PVA 和 ADSP 分子之间存在的多重相互作用限制了分子的流动^[17]，这一结果与 FTIR 谱图结果一致。结果表明，PVA 与 ADSP 的复配使混合膜的稳定性得到了提高，在相对湿度为 50%的环境中，P3 膜最稳定。

2.2.3 吸水性和水溶性分析

在食品包装膜材料的性能中，膜的耐水性能是其能否实际应用的一个重要因素，一般膜的吸水性

可代表膜的耐水性能^[28]。图 4 为 PVA 膜、ADSP 膜和 P1~P4 的吸水性和水溶性测定结果。

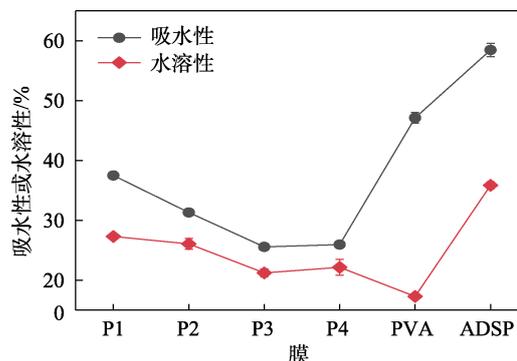


图 4 PVA 膜、ADSP 膜和 P1~P4 的吸水性、水溶性
Fig. 4 Moisture absorption and water solubility of PVA film, ADSP film and P1~P4

从图 4 可以看出，随着 $V(\text{PVA 溶液}) : V(\text{ADSP 溶液})$ 的增加，制备的混合膜的吸水性先减小后增大，其中，P3 的吸水性最小，为 24.57%，P1 的吸水性最大，为 37.49%，两膜的吸水性比 ADSP 膜 (58.45%) 分别降低了 57.96%和 35.86%。这是因为，淀粉分子存在许多亲水性羟基^[16]而具有很强的亲水性，添加 PVA 可提高淀粉基膜的结构密度，进而增加混合膜的疏水性，这可能与 ADSP 和 PVA 之间的相互作用有关。相较于江东阳等^[27]制备的淀粉/羧甲基纤维素/甘油复合膜吸水性 (25.56%)，P1~P4 具有较好的耐水性。膜的水溶性常用于评估其在水环境中的完整性^[29]。从图 4 还可以看出，ADSP 膜的水溶性为 33.93%，P1~P4 的水溶性均低于 ADSP 膜，随着 $V(\text{PVA 溶液}) : V(\text{ADSP 溶液})$ 的增加，水溶性先降低后升高，其中，P1 的水溶性 (27.31%) 比 ADSP 膜降低了 19.51%，而 P3 的水溶性 (21.23%) 最低，比 ADSP 膜降低了 37.43%。这可能与混合膜中 ADSP 和 PVA 的相互作用有关^[30]。此外，花青素、PVA 和 ADSP 之间的相互作用限制了羟基与水分子的结合，阻止了亲水性分子在水中的溶解，使混合膜的亲水性降低^[31]。由此表明，在淀粉基膜中加入 PVA 会降低指示包装的水溶性，提高其耐水性。

2.2.4 透氧性和水蒸气透过率分析

图 5 为 PVA 膜、ADSP 膜和 P1~P4 的透氧性和水蒸气透过率测定结果。

从图 5 可以看出，P1~P4 的透氧性均低于 ADSP 膜。随着 $V(\text{PVA 溶液}) : V(\text{ADSP 溶液})$ 的增加，制备的混合膜的透氧性先降低后升高。ADSP 膜的透氧性为 $45.56 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ ，P1 的透氧性为 $28.89 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ ，P3 的透氧性最低，为 $26.41 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ ，比 ADSP 膜降低了 42.03%。这可能与混合膜的均匀性有关，致密

均匀的混合膜可提供物理屏障,有效限制其与外界氧气的交换^[32]。同时,花青素具有良好的脱氧能力^[5]。结果表明,PVA与ADSP复配可提升包装膜的阻氧性能。

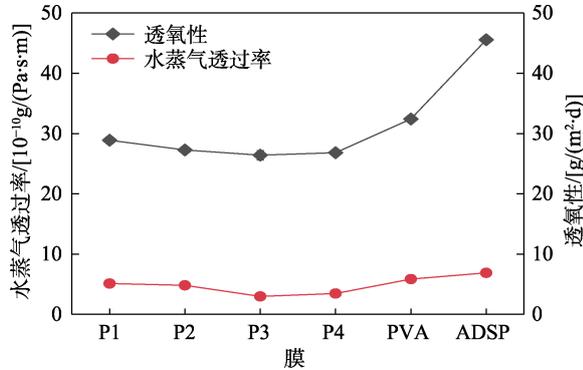


图5 PVA膜、ADSP膜和P1~P4的水蒸气透过率和透氧性
Fig. 5 Water vapor permeability and oxygen permeability of PVA film, ADSP film and P1~P4

从图5还可以看出,P1~P4的水蒸气阻隔性能均比ADSP膜强。随着 $V(\text{PVA溶液}):V(\text{ADSP溶液})$ 的增加,制备的混合膜的水蒸气透过率先降低后升高。其中,P1的水蒸气透过率 [$5.12 \times 10^{-10} \text{ g}/(\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m})$]比ADSP膜 [$6.89 \times 10^{-10} \text{ g}/(\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m})$]降低了25.69%。P3膜的水蒸气阻隔性能最好 [$2.98 \times 10^{-10} \text{ g}/(\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m})$],比ADSP膜降低了56.75%。这是因为,ADSP和PVA之间的相互作用和良好的相容性导致膜内形成了大分子网络结构^[16]。这一结果与SEM表征一致。此外,混合膜的水蒸气透过率降低也可能与其对水蒸气透射路径结构的改变有关^[30]。WANG等^[33]以壳聚糖/玉米醇溶蛋白为纳米颗粒添加到壳聚糖中制备复合膜,其水蒸气透过率为 $1.12 \times 10^{-3} \text{ g}/(\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m})$ 。由此可知,P1~P4的水蒸气透过率在同类型复合膜中处于较低的水平,其阻隔性能可满足绝大多数的食品包装要求。

2.3 机械性能分析

图6为PVA膜、ADSP膜和P1~P4的拉伸强度和断裂伸长率测试结果。

从图6a可以看出,随着 $V(\text{PVA溶液}):V(\text{ADSP溶液})$ 的增加,制备的混合膜的TS逐渐增大。其中,P3的TS为15.59 MPa。P1的TS最小,为12.25 MPa,比ADSP膜(8.95 MPa)提高了36.87%。P4的TS最大,为16.32 MPa,比ADSP膜提高了82.35%。结果表明,PVA的加入可提高混合膜的TS^[33-34]。

从图6b还可以看出,随着 $V(\text{PVA溶液}):V(\text{ADSP溶液})$ 的增加,制备的混合膜的EB逐渐减

小。其中,PVA膜的EB值为59.23%,而P3的EB值为301.89%。从P1的332.79%降至P4的263.21%,但均高于PVA膜。这可能是由ADSP和PVA之间形成了氢键所致,这与FTIR表征结果一致。此外,加入花青素能提高混合膜的机械阻力和柔韧性。刘娟丽等^[28]制备的壳聚糖/玉米醇溶蛋白复合膜拉伸强度为2.55 MPa,与其相比,P1~P4具有较好的机械性能。结果表明, $V(\text{PVA溶液}):V(\text{ADSP溶液})=5:5$ 和 $6:5$ 时制备的P3和P4机械性能较好。

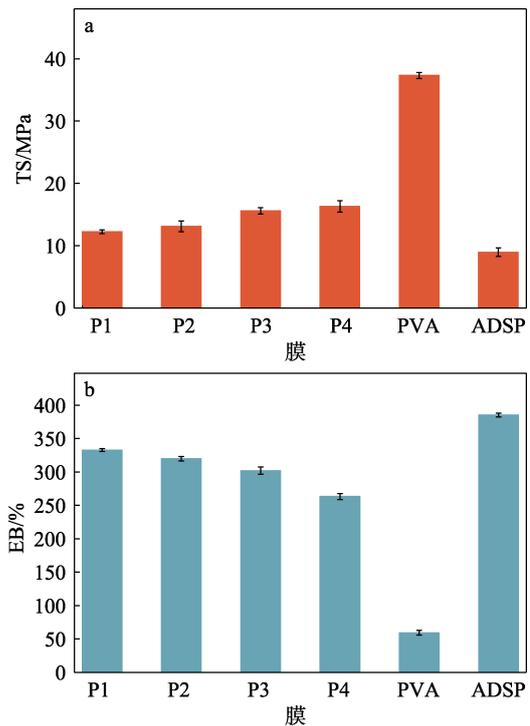


图6 PVA膜、ADSP膜和P1~P4的拉伸强度(a)和断裂伸长率(b)

Fig. 6 Tensile strength (a) and elongation at break (b) at break of PVA film, ADSP film and P1~P4

2.4 颜色响应和可降解性分析

2.4.1 pH 响应性分析

图7为P1~P4在不同缓冲溶液(pH=2~12)中的颜色变化。

从图7可见,当溶液pH为2~3时,混合膜呈红色^[35],表明花青素主要以黄烊盐离子的形式存在;当溶液pH为4~7时,膜的颜色逐渐由浅紫色逐渐变化为无色^[36];当溶液pH为8~10时,膜的颜色呈蓝色^[37],表明包装中的花青素分子主要以醌式碱的形式存在;当溶液pH为11时,混合膜由蓝色变为浅绿色^[38];当溶液pH=12时,指示包装呈黄色^[39]。这是因为花青素以查尔酮的形式存在^[40]。

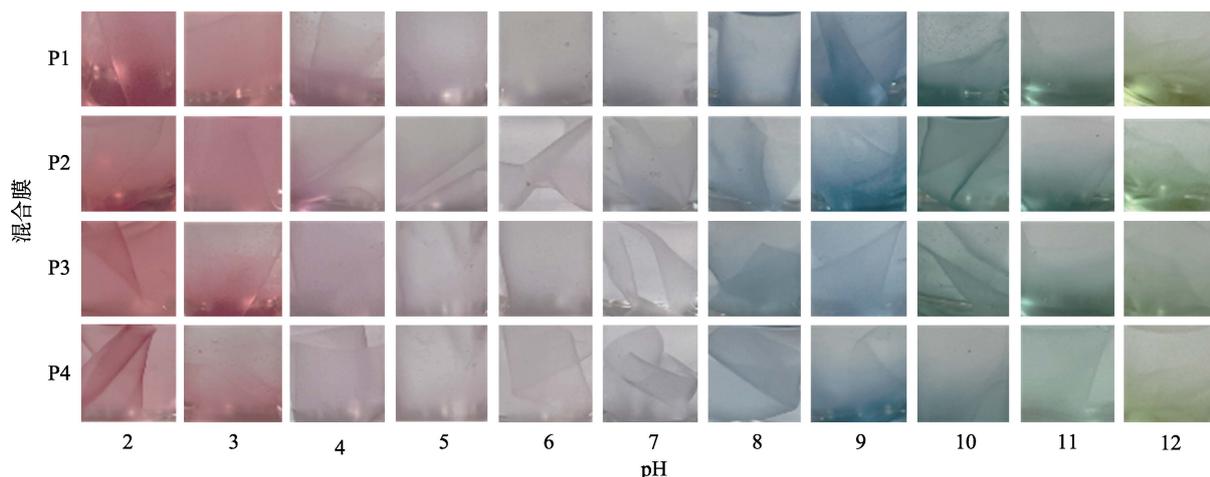


图 7 P1~P4 在不同缓冲溶液 (pH=2~12) 中的颜色变化
Fig. 7 Color changes of P1~P4 in different buffer solutions (pH=2~12)

表 2 为 P1~P4 在不同缓冲溶液 (pH=2~12) 中的色差。

从表 2 可以看出, 当溶液 pH=2 时, P1 的色差值最大, 为 24.30, P4 的色差最小, 为 18.20。在相同的 pH 下, 随着 $V(\text{PVA 溶液}) : V(\text{ADSP 溶液})$ 的增

加, 制备的混合膜对酸性和碱性环境的颜色响应逐渐降低。这是因为, PVA 与 ADSP 的相互作用减少了膜基质中亲水性羟基基团的数量, 因此, 降低了混合膜的吸水性。结果表明, P1~P4 具有颜色指示作用, 可作为 pH 响应型包装材料。

表 2 P1~P4 在不同缓冲溶液 (pH=2~12) 中的色差

Table 2 Color difference of indicator packaging after being immersed in different buffer solutions (pH=2~12)

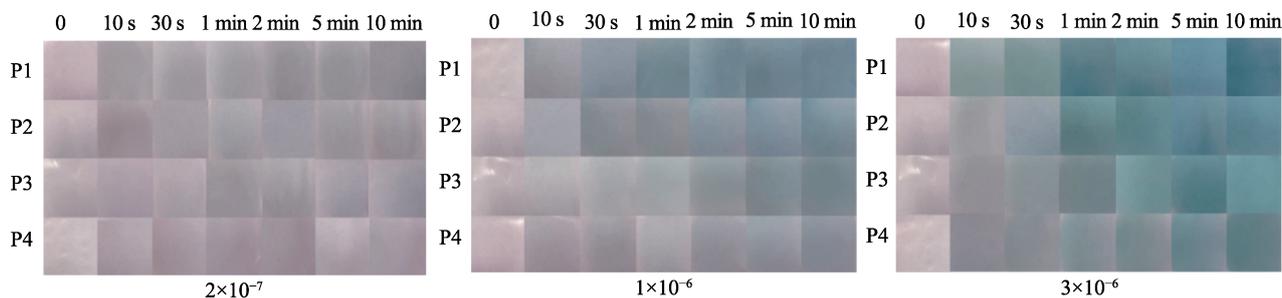
混合膜	不同 pH 缓冲溶液中的 ΔE										
	pH=2	pH=3	pH=4	pH=5	pH=6	pH=7	pH=8	pH=9	pH=10	pH=11	pH=12
P1	24.30±0.12 ^a	26.20±0.71 ^a	19.70±0.67 ^a	16.81±0.56 ^a	21.66±0.70 ^a	16.79±1.03 ^a	21.12±0.29 ^a	21.87±0.42 ^a	18.20±0.96 ^a	19.30±0.69 ^a	22.43±0.23 ^a
P2	21.27±0.56 ^b	24.68±0.46 ^b	16.50±0.46 ^b	15.96±0.34 ^b	21.02±1.20 ^a	16.17±0.52 ^a	20.42±0.26 ^b	20.65±1.15 ^a	17.66±0.46 ^{ab}	16.20±0.51 ^b	18.34±1.29 ^b
P3	20.10±0.89 ^b	22.59±0.89 ^b	15.27±0.80 ^c	12.45±0.52 ^b	19.86±0.61 ^a	14.16±0.59 ^b	20.08±0.41 ^b	18.08±1.26 ^b	16.81±0.82 ^b	16.11±1.21 ^b	17.92±1.08 ^b
P4	18.20±1.26 ^c	19.42±1.32 ^c	12.73±0.16 ^d	11.14±0.38 ^c	17.34±1.20 ^b	12.97±0.64 ^b	19.21±0.19 ^c	16.65±0.59 ^b	13.46±0.29 ^c	14.08±0.26 ^c	15.82±0.57 ^c

2.4.2 挥发性氨敏感性分析

图 8 为不同摩尔分数 (2×10^{-7} 、 1×10^{-6} 、 3×10^{-6} 、 1×10^{-5} 、 4×10^{-5} 和 1×10^{-4}) 和不同时间 (0、10、30 s 和 2、5、10 min) 的挥发性氨对 P1~P4 颜色变化的影响。

当挥发性氨摩尔分数为 2×10^{-7} 时, P1~P4 的颜色基本不变, 接近于紫色, 说明混合膜未检测出挥发性氨。当挥发性氨摩尔分数为 1×10^{-6} 时, P1~P4 的颜色在 10 s 后发生变化而呈绿色。随着挥发性氨

摩尔分数的增加, 混合膜的颜色变化愈为明显, 即指示包装颜色变化与挥发性氨作用时间呈正相关^[41-42]。在挥发性氨摩尔分数为 1×10^{-4} 时, 混合膜的颜色变化最明显, 这是因为, 氨水产生的挥发性氨进入膜内水解后产生氢氧根离子^[34], 从而导致花青素的结构发生变化使膜产生不同的颜色^[43-44]。结果表明, P1~P4 对挥发性氨的响应时间较短 (10 s), 检测限较低 (摩尔分数为 1×10^{-6}), 具有较高的灵敏性, 可用于挥发性氨的检测。



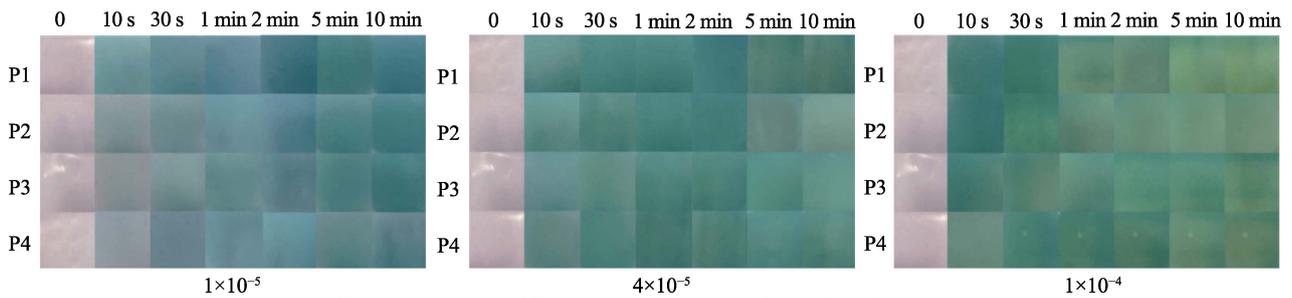


图8 P1~P4 在不同摩尔分数挥发性氨熏蒸下的颜色变化

Fig. 8 Color changes of P1~P4 under the fumigation of volatile ammonia with different molar fractions

2.4.3 生物降解性分析

图9为P3、PVA膜和ADSP膜在20d内土壤掩埋前后的照片对比。

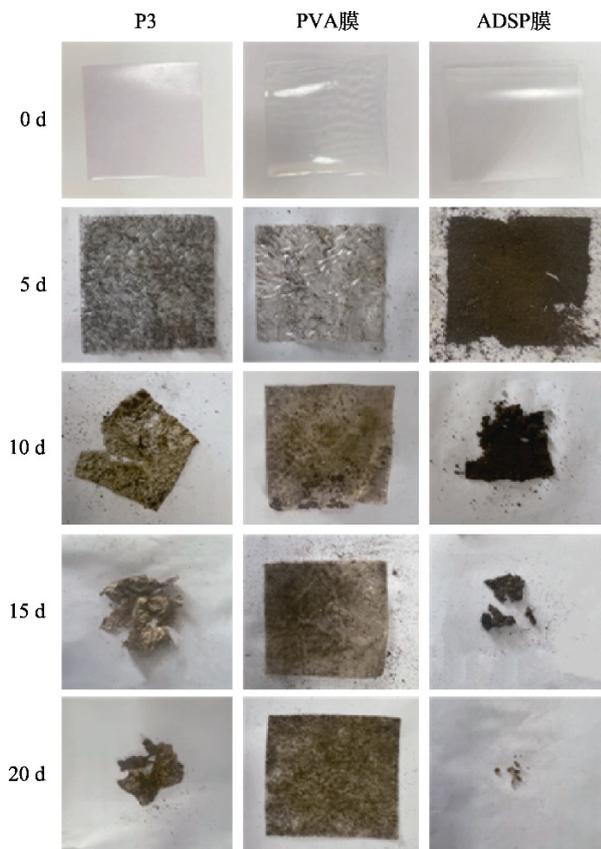


图9 不同膜的土埋降解测试结果

Fig. 9 Burial degradation test results of different films

从图9可以看出,在土埋降解测试第5d时,ADSP膜的形状开始变得不完整,PVA膜和P3出现萎缩现象,但形状仍保持完整。这是因为,PVA虽然属于可降解材料,但降解时间较长^[15,45];土埋降解测试10d后,ADSP膜逐渐被降解成片状,P3表面开始变硬和变脆,缺失的部分表明已经被土壤降解。MARQUES等^[45]同样发现,复合膜的降解先从表面开始。在土埋降解测试15d后,ADSP膜和P3进一步被降解,其中,ADSP膜仅残余微小片状薄膜。土埋降解测试第20d,ADSP膜基本完全降解,

PVA膜仍结构完整。P3仅剩余小部分,这与添加的PVA有关^[20],剩余部分膜的黏性较大,表面黏附土壤。ZOUNGRANAN等^[46]也发现,木薯淀粉膜的可降解性较好。以上结果表明,制备的P3具有可降解性。

3 结论

以ADSP/PVA为膜基、花青素为指示剂,制备了pH响应型颜色指示包装膜。

(1) PVA与ADSP相互作用形成氢键,显著增强了指示包装膜的致密结构。

(2) P3表现出最佳的综合性能。其不透明度为 0.112 mm^{-1} ,吸水性为24.57%,水溶性为21.23%,透氧性为 $26.41 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$,TS为15.59 MPa,EB为301.89%,水蒸气透过率为 $2.98 \times 10^{-10} \text{ g}/(\text{Pa} \cdot \text{m} \cdot \text{s})$,贮藏环境相对湿度变化对其影响较小。

(3) 加入花青素后,指示包装膜具有颜色指示的作用,可在不同pH下显示出不同的颜色。制备的pH响应型颜色指示包装膜的挥发性氨响应时间较短(10s)、检测限较低(摩尔分数为 1×10^{-6}),具有较高的灵敏性。

制备的颜色指示包装膜在智能包装领域具有潜在的应用价值。

参考文献:

- [1] CHEN S Y (陈赛艳), LIU H L (刘红林), TANG J Y (汤俊扬), *et al.* Preparation and study of freshness indicator film based on blueberry anthocyanins[J]. Food and Fermentation Industries (食品与发酵工业), 2024, 50(15): 97-103.
- [2] GAVRILENKO N A, SARANCHINA N V, SUKHANOV A V, *et al.* Reversible pH-sensitive element based on bromocresol purple immobilized into the polymethacrylate matrix[J]. Mendeleev Communications, 2018, 28(4): 450-452.
- [3] XIAO Z G, HAN L N, GU M Q, *et al.* Performance comparison of anthocyanin-based smart indicator films[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2023, 40: 101187.
- [4] ZONG Z H, LIU M, CHEN H J, *et al.* Preparation and characterization of a novel intelligent starch/gelatin binary film containing purple sweet potato anthocyanins for *Flammulina velutipes* mushroom freshness monitoring[J]. Food Chemistry, 2023, 405: 134839.
- [5] YONG H M, LIU J. Recent advances in the preparation, physical and functional properties, and applications of anthocyanins-based active and intelligent packaging films[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2020, 26: 100550.

- [6] XIAO Z G, HAN L N, GU M Q, *et al.* Performance comparison of anthocyanin-based smart indicator films[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2023, 40: 101187.
- [7] YUN Y L, CHI W R, LIU R T, *et al.* Self-assembled polyacylated anthocyanins on anionic wood film as a multicolor sensor for tracking TVB-N of meat[J]. *Industrial Crops and Products*, 2024, 208: 117834.
- [8] RODRIGUEZ-AMAYA D B. Update on natural food pigments-A mini-review on carotenoids, anthocyanins, and betalains[J]. *Food Research International*, 2019, 124: 200-205.
- [9] QIN Y, XU F F, YUAN L M, *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.
- [10] JIANG H T, ZHANG W L, CAO J K, *et al.* Development of biodegradable active films based on longan seed starch incorporated with banana flower bract anthocyanin extracts and applications in food freshness indication[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 251: 126372.
- [11] WU X L, YAN X X, ZHANG J W, *et al.* Preparation and characterization of pH-sensitive intelligent packaging films based on cassava starch/polyvinyl alcohol matrices containing *Aronia melanocarpa* anthocyanins[J]. *LWT*, 2024, 194: 115818.
- [12] 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.
- [13] CHENG M (程萌), WANG X Y (王相友), CUI Y J (崔英俊), *et al.* Construction and intelligent monitoring performance of freshness indicator packaging films[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(7): 1532-1543.
- [14] QIAO J X, DONG Y Y, CHEN C W, *et al.* Development and characterization of starch/PVA antimicrobial active films with controlled release property by utilizing electrostatic interactions between nanocellulose and lauroyl arginate ethyl ester[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 261: 129415.
- [15] ABEDI-FIROOZJAH R, CHABOOK N, ROSTAMI O, *et al.* PVA/starch films: An updated review of their preparation, characterization, and diverse applications in the food industry[J]. *Polymer Testing*, 2023, 118: 107903.
- [16] ZHENG J Y, HU Y Y, SU C Y, *et al.* Structural, physicochemical and biodegradable properties of composite plastics prepared with polyvinyl alcohol (PVA), OSA potato starch and gliadin[J]. *Journal of Food Engineering*, 2023, 339: 111278.
- [17] HUNTRAKUL K, YOKSAN R, SANE A, *et al.* Effects of pea protein on properties of cassava starch edible films produced by blown-film extrusion for oil packaging[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2020, 24: 100480.
- [18] LI L L, WANG W X, ZHENG M D, *et al.* Nanocellulose-enhanced smart film for the accurate monitoring of shrimp freshness via anthocyanin-induced color changes[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2023, 301: 120352.
- [19] WANG K Y, WANG Y F, CHENG M, *et al.* Preparation and characterization of active films based on oregano essential oil microcapsules/soybean protein isolate/sodium carboxymethyl cellulose[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 258: 128985.
- [20] FILIPINI G S, ROMANI V P, MARTINS V G. Biodegradable and active-intelligent films based on methylcellulose and jambolao (*Syzygium cumini*) skins extract for food packaging[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 109: 106139.
- [21] SONG J, LIN X X, WU H R, *et al.* Fabrication of biodegradable and cold-water-soluble starch/polyvinyl alcohol films as inner packaging materials of pesticides: Enhanced emulsification, dispersibility, and efficacy[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2024, 328: 121713.
- [22] TANWAR R, GUPTA V, KUMAR P, *et al.* Development and characterization of PVA-starch incorporated with coconut shell extract and sepiolite clay as an antioxidant film for active food packaging applications[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 185: 451-461.
- [23] WU Y L, LI C W. A smart film incorporating anthocyanins and tea polyphenols into sodium carboxymethyl cellulose/polyvinyl alcohol for application in mirror carp[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 223: 404-417.
- [24] YANG L, REN L X, ZHAO Y Z, *et al.* Preparation and characterization of PVA/arginine chitosan/ZnO NPs composite films[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 226: 184-193.
- [25] WU L T, TSAI I L, HO Y C, *et al.* Active and intelligent gellan gum-based packaging films for controlling anthocyanins release and monitoring food freshness[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 254: 117410.
- [26] GULATI M, MURTHY K, REDY J P. Effect of onion peel extract on structural, mechanical, thermal, and antioxidant properties of methylcellulose films[J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2023, 16: 2328-2342.
- [27] JIANG D Y (江东阳), LI N N (李楠楠), HUANG H Y (黄海源), *et al.* Preparation and properties of starch/carboxymethyl cellulose/glycerol degradable composite films[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products (林产化学与工业)*, 2024, 44(2): 94-102.
- [28] LIU J L (刘娟丽), LI X W (李兴旺), HUANG D J (黄大建). Preparation and properties of chitosan/zein composite films enhanced by sepiolite[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2015, 32(4): 371-375.
- [29] ZHANG Q, LIN G, WANG H N, *et al.* Development of smart packaging film incorporated with sodium alginate-chitosan quaternary ammonium salt nanocomplexes encapsulating anthocyanins for monitoring milk freshness[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 263(1): 130336.
- [30] PETRY J M, PELLA M C G, SILVA O A, *et al.* Plasticizer concentration effect on films and coatings based on poly(vinyl alcohol) and cationic starch blends[J]. *Food Chemistry*, 2024, 438: 137977.
- [31] WU Y L, LI C W. A double-layer smart film based on gellan gum/modified anthocyanin and sodium carboxymethyl cellulose/starch/nisin for application in chicken breast[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 232: 123464.
- [32] YUN D W, HE Y X, ZHU H N, *et al.* Smart packaging films based on locust bean gum, polyvinyl alcohol, the crude extract of *Loropetalum chinense* var. *rubrum* petals and its purified fractions[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 205: 141-153.
- [33] WANG Z N, ZHANG M, LIANG S, *et al.* Enhanced antioxidant and antibacterial activities of chitosan/zein nanoparticle Pickering emulsion-incorporated chitosan coatings in the presence of cinnamaldehyde and tea polyphenol[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 266: 131181.
- [34] NASCIMENTO J V D, SILVA K A, GIULIANGELI V C, *et al.* Starch-PVA based films with *Clitoria ternatea* flower extract: Characterization, phenolic compounds release and compostability[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 255: 128232.
- [35] RIAHI Z, KHAN A, RHIM J W, *et al.* Gelatin/poly(vinyl alcohol)-based dual functional composite films integrated with metal-organic frameworks and anthocyanin for active and intelligent food packaging[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 249: 126040.
- [36] JIA X W (贾惜文), WANG H (王浩), CAO C A (曹传爰), *et al.* Research advances in application of color indicator intelligent packaging for monitoring freshness of raw meat[J]. *Science and Technology of Food Industry (食品工业科技)*, 2020, 41(6): 318-324.
- [37] HUANG J Y, HU Z H, LI G S, *et al.* The highly stable indicator film incorporating roselle anthocyanin co-pigmented with oxalic acid: Preparation, characterization and freshness monitoring application[J]. *Food Research International*, 2023, 173: 113416.
- [38] LI B (李波), LI W (李文), YANG X (杨新), *et al.* Development of intelligent indicator films based on purple sweet potato anthocyanin/alizarin for monitoring pork freshness[J/OL]. *Food and Fermentation Industries (食品与发酵工业)*, 2023, 50(16): 160-168.