

# 基于没食子酸-花色苷指示膜的制备 及其在基围虾鲜度指示中的应用

焦文娟<sup>1,2</sup>, 黄华丹<sup>1,3</sup>, 叶铠雯<sup>1,3</sup>, 刘琳<sup>1</sup>, 费永涛<sup>3</sup>, 张业辉<sup>1,2</sup>, 赵甜甜<sup>1</sup>, 刘伟峰<sup>1</sup>, 陈帅<sup>1</sup>, 周芳<sup>1</sup>, 张友胜<sup>1\*</sup>  
(1. 广东省农业科学院蚕业与农产品加工研究所, 农业农村部功能食品重点实验室, 广东省农产品加工重点实验室, 广东广州 510610) (2. 岭南现代农业科学与技术广东省实验室, 广东广州 510642)  
(3. 仲恺农业工程学院轻工与食品学院, 广东广州 510225)

**摘要:** 该研究以明胶/聚乙烯醇复配作为成膜基质, 蓝莓花色苷和没食子酸分别作为指示剂和辅色剂, 制备鲜度指示膜用于基围虾的鲜度指示。通过对紫外-可见光谱、红外光谱、微观观察和机械性能方面的研究, 表明没食子酸的加入使花色苷在不同 pH 值条件下呈现的色调更丰富; 加入花色苷和没食子酸之后, 没有新的峰产生, 说明与成膜基质的相容性很好; 复合膜的断裂伸长率在 1 000%~1 200%之间, 抗拉强度和厚度适中; 相比花色苷膜, 复合膜的  $\Delta E$  值显著增大 ( $P < 0.05$ ); 添加少量的没食子酸能够使膜的横截面相对光滑 (花色苷:没食子酸  $m/m=1:0.3$  和  $1:0.5$ )。将指示膜用于基围虾的鲜度指示, 24-48 h 内, 基围虾腐败变质, 总挥发性盐基氮含量逐渐升高, 指示膜  $\Delta E$  的变化呈现显著性差异 ( $P < 0.05$ ), 但添加没食子酸的复合膜颜色由灰色变为黄色, 更易被肉眼识别。因此, 花色苷与没食子酸复合膜可以实现基围虾腐败的智能指示, 该研究为开展不同水产品鲜度指示膜的研究提供参考。

**关键词:** 鲜度指示膜; 花色苷; 没食子酸; 基围虾

文章编号: 1673-9078(2023)11-127-134

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2023.11.1556

## Preparation of a Gallic Acid-anthocyanin Indicator Film and Its Application for Assessing Freshness of *Metapenaeus ensis*

JIAO Wenjuan<sup>1,2</sup>, HUANG Huadan<sup>1,3</sup>, YE Kaiwen<sup>1,3</sup>, LIU Lin<sup>1</sup>, FEI Yongtao<sup>3</sup>, ZHANG Yehui<sup>1,2</sup>, ZHAO Tiantian<sup>1</sup>,  
LIU Weifeng<sup>1</sup>, CHEN Shuai<sup>1</sup>, ZHOU Fang<sup>1</sup>, ZHANG Yousheng<sup>1\*</sup>

(1. Sericultural & Agri-Food Research Institute, Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Key Laboratory of Functional Foods, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Guangdong Key Laboratory of Agricultural Products Processing, Guangzhou, 510610, China)

(2. Guangdong Laboratory for Lingnan Modern Agriculture, Guangzhou 510642, China) (3. College of Light Industry and Food Science, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou, 510225, China)

**Abstract:** To fabricate freshness-indicating films for *Metapenaeus ensis*, gelatin/polyvinyl alcohol composites were used to form films, and blueberry anthocyanin and gallic acid were used as indicator and co-pigment, respectively. Ultraviolet-visible spectra, infrared spectra, microscopic observation, and mechanical properties revealed that addition of gallic acid enriched the colors exhibited by anthocyanin under different pH conditions. No new peak appeared with the addition of anthocyanin and gallic acid, indicating good compatibility of these

引文格式:

焦文娟, 黄华丹, 叶铠雯, 等. 基于没食子酸-花色苷指示膜的制备及其在基围虾鲜度指示中的应用[J]. 现代食品科技, 2023, 39(11): 127-134

JIAO Wenjuan, HUANG Huadan, YE Kaiwen, et al. Preparation of a gallic acid-anthocyanin indicator film and its application for assessing freshness of *Metapenaeus ensis* [J]. Modern Food Science and Technology, 2023, 39(11): 127-134

收稿日期: 2022-12-09

基金项目: 岭南现代农业科学与技术广东省实验室科研项目 (NZ2021033); 广东省重点研发计划项目 (2021B0202060001); 广州市农村科技特派员项目 (20212100065); 广东省现代农业产业技术体系创新团队建设专项 (2022KJ117); 广东省农业科学院水产中心项目 (XT202303); 2022 年乡村振兴战略专项 (第四批) 资助 (预制菜) 项目; 2020 年青年导师制项目 (R2020QD-041)

作者简介: 焦文娟 (1988-), 女, 博士, 助理研究员, 研究方向: 水产加工与保鲜, E-mail: jiaowenjuan@gdaas.cn

通讯作者: 张友胜 (1965-), 男, 博士, 研究员, 研究方向: 水产加工与保鲜, E-mail: zhangyousheng@gdaas.cn

compounds with the film-forming matrix. The elongation at break point of the composite films was between 1 000% and 1 200%, and the films exhibited moderate tensile strength and thickness. Compared with that of the anthocyanin film, the  $\Delta E$  value of the composite film was significantly increased ( $P<0.05$ ). The cross-section of the composite films was smoother with a small amount of gallic acid (anthocyanin: gallic acid  $m/m = 1:0.3$  and  $1:0.5$ ). When used to indicate freshness of *M. ensis*, spoilage was detected between 24 and 48 h, with total volatile basic nitrogen content of *M. ensis* gradually increasing, and  $\Delta E$  of the indicator film showing a significant change ( $P<0.05$ ). The color of the composite films containing gallic acid changed from gray to yellow, which was easier to recognize with the naked eye. Therefore, the composite film containing anthocyanin and gallic acid can realize improved indication of *M. ensis* spoilage. This study provides a reference for research into freshness indicator films for different aquatic products.

**Key words:** freshness indicator film; anthocyanin; gallic acid; *Metapenaeus ensis*

食品新鲜度是消费者判定食品质量和安全的一个可靠指标,能够反应食品的质量、顾客的接受度及食用安全性。随着社会经济的快速发展、人们消费观的转变,人们对食品的鲜度要求越来越高。因此,新鲜度的检测尤为重要,快速无损的鲜度可视化的智能包装受到广泛关注<sup>[1]</sup>。

食品鲜度指示膜是智能包装的一种,通过颜色的变化指示原料的新鲜度,实现对食品原料鲜度的检测及实时监控。鲜度指示膜由颜色指示剂和成膜基质两个部分组成,目前用于智能指示膜的比色指示剂主要是合成的,包括甲基红、溴甲酚紫等化学染料<sup>[2]</sup>。由于合成化学染料具有毒性,会对人体健康产生一定的危害<sup>[3]</sup>,因此,开发具有天然安全无毒的指示剂显得尤为重要。花色苷是一种无毒无害的天然水溶性色素,主要结构会随着 pH 值的变化而变化,从而呈现不同的颜色<sup>[4]</sup>,可以满足鲜度指示膜指示剂的要求。目前,天然色素作为指示剂也成为了国内外研究的热点之一。Zhai 等<sup>[5]</sup>采用玫瑰茄花色苷作为指示剂,用于指示鱼肉的新鲜度变化,指示膜颜色由红变为浅蓝色。Ma 等<sup>[6]</sup>研发了 PVA-壳聚糖纳米颗粒-桑椹提取物薄膜用于实时监测鱼的腐败,发现颜色由红变绿色。

花色苷作为天然色素已经在鲜度指示膜进行广泛应用,但单一的天然色素存在一定的局限性,比如花色苷的性质不稳定、易受外界环境的影响,如何提升花色苷的稳定性受到广泛关注。将花色苷与辅色剂复合使用是常见的提高花色苷稳定性的方法之一,没食子酸作为常用的辅色剂,已在果酒或果汁中进行花色苷的辅色应用<sup>[7]</sup>。因此,本研究选择花色苷与没食子酸进行复配制备鲜度指示膜,以期提高花色苷的稳定性以及增加花色苷在不同 pH 值范围内的显色差异,以没食子酸来补充花色苷的变色局限范围,为鲜度指示膜的实际应用提供参考依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

蓝莓花色苷(5%~25%)、聚乙烯醇(1788 型、0588 低粘度型)、丙三醇(分析纯),购于罗恩试剂;明胶,食品级,购于河南万邦实业有限公司;没食子酸,购于上海源叶生物科技有限公司;磷酸氢二钠、氢氧化钠、盐酸、氧化镁,分析纯,购于天津市大茂化学试剂厂;磷酸二氢钠,分析纯,购于天津市永大化学试剂有限公司;硼酸,分析纯,购于福晨(天津)化学试剂有限公司;甲基红,分析纯,购于天津市科密欧化学试剂有限公司;溴甲酚绿,分析纯,购于上海化学试剂总厂;基围虾,购于广州盒马鲜生。

### 1.2 仪器与设备

EUROSTAR 60 digital 顶置式搅拌机,德国 IKA 公司;DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器,巩义市予华仪器有限责任公司;PB-10 pH 计,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;JJ1000 电子天平,常熟市双态测试仪器厂;SQP 电子天平,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;UV-1800 紫外-可见分光光度计,日本 SHIMADZU 公司;OHG101-3B 电热恒温干燥箱,上海喆钛机械制造有限公司;FYL-YS-50LK 恒温箱,北京福意联电器公司;VERTEX 70 傅立叶变换红外光谱,德国 Bruker 公司;S-3400 扫描电子显微镜,Hitachi 高新技术有限公司;L&W 厚度仪,瑞典 Lorentzen&Wettre 公司;INSTRON 5566 电子万能材料试验机,美国 INSTRON 公司;Kjeltec 8400 全自动凯氏定氮仪,丹麦福斯(FOSS)集团公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 指示膜的制备

称取 0.6 g 明胶,加入 5 mL 丙三醇以及 80 mL 去离子水,在 85 °C 条件下搅拌加热 30 min,然后加入 5.4 g 低粘度型聚乙烯醇和高粘度型聚乙烯醇,在 100 °C 条件下搅拌加热 2 h,期间补足水分。



将上述制成的混合溶液于 35 ℃ 的水中搅拌 30 min 至其冷却, 加入 25 mL 花色苷+没食子酸混合溶液, 在 35 ℃ 条件下搅拌交联 1 h。之后, 使用针筒吸取 15 mL 膜液至于培养皿 (直径 90 mm) 中, 在 35 ℃ 烘箱中干燥 48 h。以此方法制备 3 种不同比例的指示膜 ( $m_{\text{花色苷}}:m_{\text{没食子酸}}=1:0.7, 1:0.5, 1:0.3$ )。揭膜后置于相对湿度为 50%、温度为 25 ℃ 的恒温恒湿中平衡 48 h 后测定性能。

### 1.3.2 紫外-可见光光谱的测定

制备不同 pH 梯度的磷酸盐缓冲溶液 (pH 值为 2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0、11.0)。制备质量浓度为 2.5 g/L 的花色苷溶液和没食子酸混合溶液, 分别取 1 mL 花色苷溶液以及 1 mL 花色苷溶液+0.7、0.5、0.3 mL 没食子酸溶液至 10 mL 血清瓶中, 添加不同 pH 值梯度的磷酸盐缓冲溶液至 10 mL, 混合均匀后使用 UV-1800 紫外-可见分光光度计进行可见光光谱扫描, 波长范围为 400~800 nm<sup>[8]</sup>。

### 1.3.3 傅立叶变换红外光谱的测定

采用傅立叶变换红外光谱仪分别测定明胶膜、聚乙烯醇膜、明胶聚乙烯醇膜、花色苷膜和不同比例的花色苷+没食子酸膜 7 种膜的红外吸收光谱, 波数范围设置为 3 500~500 cm<sup>-1</sup>, 分辨率 4 cm<sup>-1</sup>。

### 1.3.4 微观结构的测定

将明胶膜、聚乙烯醇膜、明胶聚乙烯醇膜、花色苷膜和不同比例的花色苷+没食子酸膜用锋利刀片切成 2 mm×1 mm 的薄片, 经液氮冻裂, 真空溅射喷金后, 使用 Hitachi (日立) S-3400 扫描电子显微镜观察膜横截面的微观形貌, 加速电压为 5 kV。

### 1.3.5 厚度和机械性能的测定

将制备好的 7 种膜 (明胶膜、聚乙烯醇膜、明胶聚乙烯醇膜、花色苷膜和不同比例的花色苷+没食子酸膜) 在恒温恒湿室内 (25 ℃, 50% RH) 放置 3 d, 然后进行厚度和机械性能的测定。

膜的厚度采用 L&W micrometer 250 测定。在待测膜上随机取 5 个点测定, 取平均值。膜的机械性能使用 INSTRON testing machine 5566 测定, 参照 GB/T 1040.3-2006 的方法<sup>[9]</sup>, 使用电动冲片机将膜裁剪成哑铃型, 有效测试长度和宽度为 12 mm×2 mm, 拉伸速度设定为 100 mm/min, 测量膜的抗拉强度 (Tensile Strength, TS) 和断裂伸长率 (Elongation at the Break, EB), 每种膜作 5 个平行, 取均值。

### 1.3.6 指示膜在监测基围虾鲜度的初步应用

购买新鲜的基围虾, 取可食用部分备用。将花色苷膜和不同比例混合复合膜, 粘贴在一次性饭盒的盒盖上, 指示膜与基围虾不直接接触。每个饭盒放 20 g

虾肉, 盖上盒盖, 贴上保鲜膜, 于室温下放置 48 h, 并根据 GB 5009.228-2016 《食品中挥发性盐基氮的测定》<sup>[10]</sup>要求, 每隔 12 h 测定一次挥发性盐基氮。

### 1.3.7 指示膜的色差分析

对于用于指示基围虾贮藏过程中的鲜度指示膜进行色差分析, 利用色差仪根据 CIE- $L^*a^*b^*$  颜色系统, 测定膜的明暗度 ( $L^*$ )、红绿度 ( $a^*$ )、黄蓝度 ( $b^*$ )。以标准白板为色差参比, 并按以下公式 (1) 计算总色差 ( $\Delta E$ )。

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

式中:

$$\Delta L = L^* - L_0^*;$$

$$\Delta a = a^* - a_0^*;$$

$$\Delta b = b^* - b_0^*;$$

$L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$ ——待测样品的实测值;

$L_0^*$ 、 $a_0^*$ 、 $b_0^*$ ——标准白板的值。

## 1.4 数据处理及分析方法

实验结果表示为平均值±标准差, 使用 Origin 21 软件和 SPSS 软件 Duncan's 进行图表绘制和方差分析,  $P < 0.05$  时表明存在显著性差异。

## 2 结果与讨论

### 2.1 紫外-可见光谱和颜色变化分析

图 1 和图 2 是四种溶液在不同 pH 值环境下的颜色变化和紫外-可见光谱图。如图 1a 所示, 随着溶液的 pH 值由 2.0 增加到 11.0, 花色苷溶液由红色逐渐变为棕黄色, 当在 pH 值 2.0~3.0 酸性条件下, 花色苷结构转化为黄烺阳离子, 溶液呈现红色; 当在 pH 值 4.0~6.0 条件时, 颜色逐渐变浅, 因为黄烺阳离子被水亲核攻击而水合, 花色苷结构从黄烺阳离子转化为无色的甲醇假碱和查尔酮; 当在 pH 值 7.0~9.0 条件时, 溶液颜色呈褐色; 当 pH 值增至 11.0 时, 花色苷被降解, 溶液颜色逐渐转为黄棕色<sup>[11,12]</sup>。从图 2a 可知, 不同 pH 值条件下花色苷溶液的最大吸收峰波长也有差异, 在 pH 值 2.0~3.0 条件下, 最大吸收峰波长为 512 nm; 当 pH 值增至 8.0 时, 最大吸收峰变为 570 nm; 当 pH 值从 9.0 增加到 11.0 时, 最大吸收峰为 563 nm。花色苷溶液的颜色变化和吸收峰的移动与花色苷自身结构转变有关, 在酸性条件下, 512 nm 处的最大吸收峰是由于花色苷黄烺阳离子的存在; 在碱性条件下, 花色苷黄烺阳离子与羟基离子共同作用形成无色的甲醇假碱和查尔酮, 随着 pH 值的增加, 最大吸收峰波长

移动到 563 nm 处<sup>[11-13]</sup>。

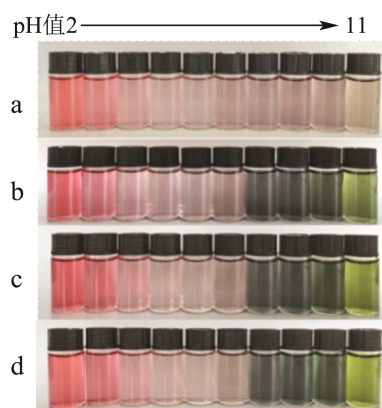


图1 在 pH 值 2.0~11.0 缓冲溶液的颜色变化

Fig.1 Color change of buffer solutions in the pH range of 2.0~11.0

注: a 为花色苷溶液; b 为花色苷+没食子酸溶液 (1:0.3); c 为花色苷+没食子酸溶液 (1:0.5); d 为花色苷+没食子酸溶液 (1:0.7)。

由图 1 和 2 所示, 花色苷溶液与没食子酸溶液按

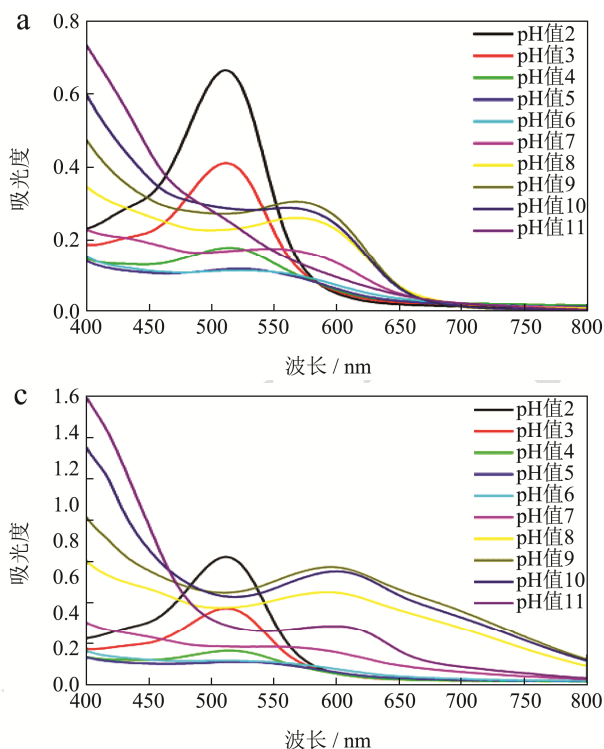


图2 溶液的紫外-可见光谱

Fig.2 UV-Vis spectra of solution

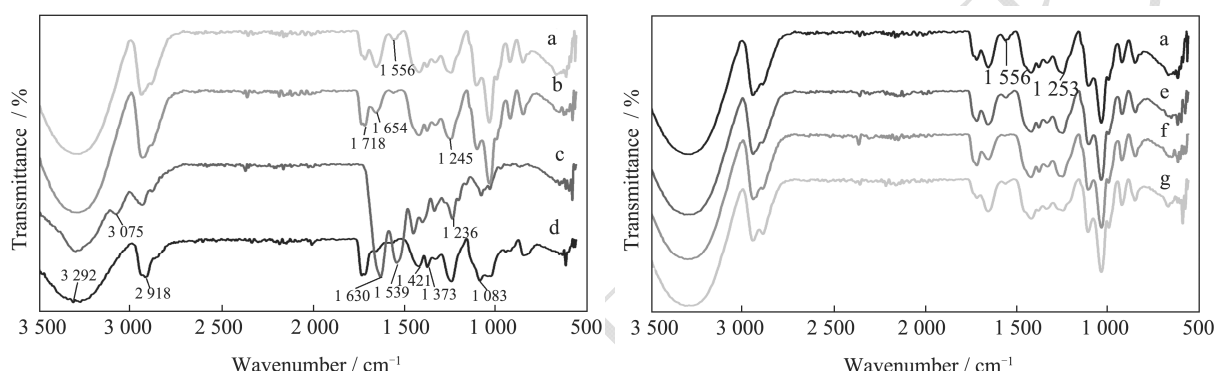
注: a 为花色苷溶液; b 为花色苷+没食子酸溶液 (1:0.3); c 为花色苷+没食子酸溶液 (1:0.5); d 为花色苷+没食子酸溶液 (1:0.7)。

### 3.2 傅立叶红外光谱分析

图 3 是 7 种膜的红外光谱图。分别分析明胶膜、聚乙烯醇膜、明胶聚乙烯醇膜、花色苷膜和不同比例的花色苷+没食子酸膜共 7 种膜的傅立叶红外光谱, 以更深入地了解花色苷、没食子酸和明胶以及聚乙烯

醇之间的化学相互作用。如图 3 所示, 聚乙烯醇膜的红外光谱图中, 3 292  $\text{cm}^{-1}$  处为 -OH 的伸缩振动吸收峰, 2 918  $\text{cm}^{-1}$  处为 -CH<sub>2</sub> 的伸缩振动吸收峰, 1 421、1 373、1 083  $\text{cm}^{-1}$  处分别为 -CH<sub>2</sub> 变形振动吸收峰、-OH 的变形振动吸收峰以及 C-O 的伸缩振动吸收峰<sup>[15]</sup>。在明胶膜的红外吸收光谱图中, 在 3 292、3 075、1 630、1 539

学成分没有受到明胶和聚乙烯醇的影响，且在  $1\ 654\text{ cm}^{-1}$  和  $1\ 556\text{ cm}^{-1}$  处，添加花色苷的特征吸收峰有明显的增强，是由花色苷中芳香环骨架上的  $\text{C}=\text{C}$  键振动引起，表明其与成膜基质存在分子间相互作用<sup>[18]</sup>。在加入没食子酸的复合膜的红外光谱图中，同样没有新峰产生，说明没有新的共价键形成，且峰的位置与花色苷膜的峰的位置差别不大，对比花色苷膜，在  $1\ 556\text{ cm}^{-1}$  和  $1\ 253\text{ cm}^{-1}$  处，添加了没食子酸的膜在这两处特征吸收峰变浅，这两处是芳香环骨架上的  $\text{C}=\text{C}$  键振动<sup>[19]</sup>和酚类物质的  $-\text{OH}$  键面内弯曲振动引起<sup>[20]</sup>，这表明了没食子酸可以和花色苷很好的结合，其化学成分没有受到影响。



*m* 花色苷:*m* 没食子酸=1:0.7 时,复合膜上的絮凝物增加,也更粗糙,推测可能是多酚的含量过高而引起蛋白聚集<sup>[23]</sup>。

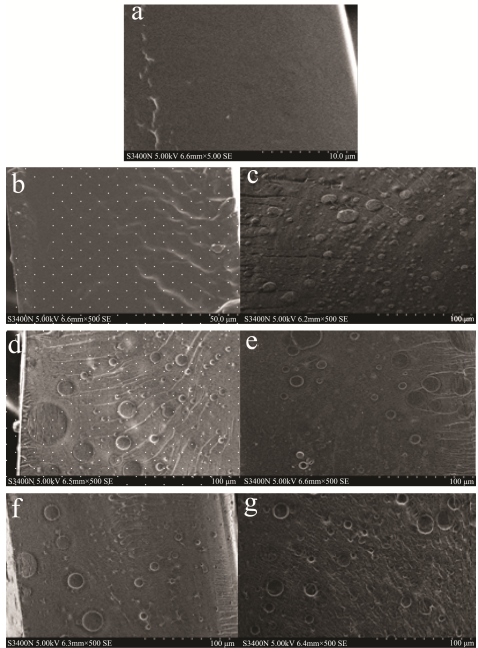


图4 膜横截面的扫描电镜

Fig.4 Scanning electron micrographs of cross sections of films

注: a 明胶膜; b 聚乙烯醇膜; c 明胶聚乙烯醇膜; d 花色苷膜; e 复合膜 (1:0.3); f 复合膜 (1:0.5); g 复合膜 (1:0.7)。

3.5 厚度和机械性能分析

膜的力学性能与成膜基材密切相关。如表 2 所示,明胶和聚乙烯醇共混后的复合膜厚度有显著增加 ( $P<0.05$ ),花色苷和没食子酸的加入也对指示膜的厚度有所影响。加入花色苷之后,膜的厚度有一定的减少,可能是花色苷与明胶和聚乙烯醇产生了分子间的相互作用,从而导致厚度有一定程度的减少。添加没食子酸作为花色苷的辅色剂后,膜的厚度随没食子酸添加量的增加而增加,可能是没食子酸降低了分子间的相互作用,使得分子间距离增大,导致膜的厚度增加<sup>[24]</sup>。

表 2 7 种膜的厚度及机械性能

Table 2 Thicknesses and mechanical properties of seven films

| 组别          | 厚度/ $\mu\text{m}$               | 抗拉强度/ $\text{MPa}$            | 断裂伸长率/%                           |
|-------------|---------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|
| 明胶膜         | 27.80 $\pm$ 3.17 <sup>a</sup>   | 85.47 $\pm$ 5.15 <sup>d</sup> | 3.73 $\pm$ 0.92 <sup>a</sup>      |
| 聚乙烯醇膜       | 158.20 $\pm$ 3.05 <sup>b</sup>  | 52.40 $\pm$ 3.32 <sup>c</sup> | 399.12 $\pm$ 37.45 <sup>b</sup>   |
| 明胶聚乙烯醇膜     | 319.49 $\pm$ 12.62 <sup>d</sup> | 12.65 $\pm$ 0.59 <sup>a</sup> | 1234.30 $\pm$ 56.76 <sup>e</sup>  |
| 花色苷膜        | 284.85 $\pm$ 13.92 <sup>c</sup> | 22.7 $\pm$ 1.36 <sup>b</sup>  | 1170.49 $\pm$ 52.42 <sup>e</sup>  |
| 复合膜 (1:0.3) | 279.93 $\pm$ 5.96 <sup>c</sup>  | 12.48 $\pm$ 2.67 <sup>a</sup> | 1024.21 $\pm$ 47.76 <sup>cd</sup> |
| 复合膜 (1:0.5) | 342.37 $\pm$ 9.27 <sup>e</sup>  | 11.37 $\pm$ 0.90 <sup>a</sup> | 1003.65 $\pm$ 21.56 <sup>c</sup>  |
| 复合膜 (1:0.7) | 342.11 $\pm$ 14.17 <sup>e</sup> | 14.89 $\pm$ 1.76 <sup>a</sup> | 1088.96 $\pm$ 55.06 <sup>de</sup> |

注: 同一列中的不同字母表示有显著性差异 ( $P<0.05$ )。

评价包装材料性能的还有两个重要指标,就是抗

拉强度和断裂伸长率,膜的机械性能受结晶结构和分子间作用力的影响<sup>[25]</sup>。明胶与聚乙烯醇共混后,膜的抗拉强度显著降低 ( $P<0.05$ ),而加入花色苷后有小幅度的增加 ( $P<0.05$ ),但再加入没食子酸后有所下降。拉伸强度主要与膜的内部结构和分子间氢键作用力有关,花色苷的加入有利于氢键形成,膜的抗拉伸强度更高,但加入没食子酸与花色苷相互作用形成辅色复合体后,分子内相互作用减弱,从而导致抗拉伸强度有一定幅度的降低<sup>[26]</sup>。而明胶和聚乙烯醇共混后,断裂伸长率有极大的提升,高达 1 234.30%。加入花色苷和没食子酸后,断裂伸长率虽然有所降低,但都在 1 000%~1 200%之间,明显高于邹小波等<sup>[27]</sup>以淀粉、壳聚糖和聚乙烯醇作为成膜基底材料制备的指示膜 (88.16%),而降低的原因可能是花色苷和没食子酸占据了更多的空隙位点,减少了水分与明胶和聚乙烯醇间的交联<sup>[28]</sup>。

3.6 鲜度指示膜在基围虾新鲜度检测的初步

应用分析

图 5 是基围虾在不同时间的挥发性盐基氮和 pH 值变化图。鱼虾等肉类腐败变质时,伴随着蛋白质的降解,以及挥发性盐基氮的产生,同时导致贮藏环境 pH 值的上升,从而使鲜度指示膜的颜色发生改变<sup>[29]</sup>。由图 5 可知,随着放置时间的延长,虾肉中的 TVB-N 含量和 pH 值不断上升。TVB-N 初始值为 1.13 mg/100 g,36 h 后的 TVB-N 含量升高至 22.8 mg/100 g,48 h 后 TVB-N 含量高达 41.53 mg/100 g。根据 GB 2733-2015《食品安全国家标准鲜、冻动物性水产品》<sup>[30]</sup>的规定,虾类的消费限值是 20 mg/100 g,所以基围虾在室温放置大约 32 h (18.80 mg/100g) 后便不能继续销售以及食用。基围虾的初始 pH 值为 6.83,经过 12 h 的贮藏达到 7.22,经过 48 h 的贮藏为 7.84。

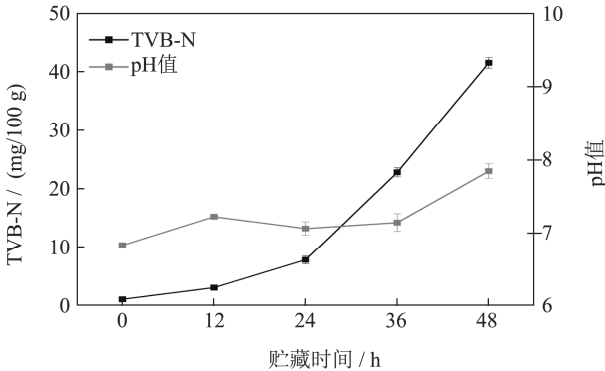


图5 基围虾挥发性盐基氮 (TVB-N) 和 pH 值的变化

Fig.5 Changes of volatile base nitrogen (TVB-N) and pH in basal shrimps



表3 指示膜的  $\Delta E$  及外观颜色变化Table 3 The  $\Delta E$  and color change of the indicates films

| 组别         | 12 h                                                                              | 24 h                                                                              | 36 h                                                                               | 48 h                                                                                |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| 花色苷膜       |  |  |  |  |
| 复合膜(1:0.3) |  |  |  |  |
| 复合膜(1:0.5) |  |  |  |  |
| 复合膜(1:0.7) |  |  |  |  |
| 花色苷膜       | 82.23±0.27 <sup>c</sup>                                                           | 86.58±1.23 <sup>b</sup>                                                           | 90.56±1.12 <sup>a</sup>                                                            | 87.78±0.48 <sup>b</sup>                                                             |
| 复合膜(1:0.3) | 85.63±0.71 <sup>a</sup>                                                           | 86.53±0.72 <sup>a</sup>                                                           | 83.75±0.10 <sup>b</sup>                                                            | 80.09±0.19 <sup>c</sup>                                                             |
| 复合膜(1:0.5) | 86.58±0.22 <sup>b</sup>                                                           | 93.35±0.30 <sup>a</sup>                                                           | 87.19±0.25 <sup>b</sup>                                                            | 79.50±0.61 <sup>c</sup>                                                             |
| 复合膜(1:0.7) | 81.72±0.10 <sup>c</sup>                                                           | 88.40±0.27 <sup>b</sup>                                                           | 90.21±0.32 <sup>a</sup>                                                            | 76.47±0.30 <sup>d</sup>                                                             |

注：同一行中的不同字母表示有显著性差异 ( $P<0.05$ )。

花色苷膜及不同比例的复合膜在 12、24、36 h 和 48 h 时间的颜色及色差  $\Delta E$  如表 3 所示，最开始指示膜的颜色是深灰色，24 h 后，花色苷膜呈淡黄色，添加了没食子酸的膜呈淡褐色，此时虾肉开始腐蚀，散发出腐臭味。36 h 时，花色苷膜的颜色变为淡黄色，添加了没食子酸的膜呈深绿色，此时虾肉已经不能食用。48 h 时，虾肉高度腐败，花色苷膜颜色为棕黄色，添加了没食子酸的膜呈金黄色。花色苷膜及不同比例的复合膜在 24~48 h 内  $\Delta E$  的变化呈现显著性差异 ( $P<0.05$ )，但添加没食子酸的复合膜的颜色变化更易被肉眼感知和区别，能更加清晰地反映了基围虾的鲜度变化。因此，添加没食子酸的复合膜用于基围虾的新鲜度指示效果更好。

### 3 结论

没食子酸的加入能够拓宽花色苷在不同 pH 值条件下的显色丰富度，且花色苷和没食子酸与成膜基质的相容性很好。加入花色苷之后，膜的厚度有一定的减少，随着没食子酸含量的增加，膜的厚度逐渐增加。没食子酸的添加导致抗压强度降低，加入花色苷和没食子酸后，断裂伸长率虽然有所降低，但都在 1 000%~1 200%之间，添加少量的没食子酸能够使复合膜的横截面相对光滑 ( $m/m$ , 1:0.3 和 1:0.5)。将指示膜用于基围虾的鲜度指示，随着时间的推移，基围虾逐渐腐败变质，添加没食子酸的复合膜颜色变化更明显（由灰色变成黄色），指示效果好。研究结果表明花色苷和没食子酸是智能指示膜的理想指示原料，可用于开发指示水产品新鲜度的智能包装，为进一步开发可视化鲜度指示膜奠定基础，具有良好的应用潜力。

### 参考文献

- [1] Ghaani M, Cozzolino C A, Castelli G, et al. An overview of the intelligent packaging technologies in the food sector [J]. Trends in Food Science & Technology, 2016, 51: 1-11.
- [2] Kim D, Lee S, Lee K, et al. Development of a pH indicator composed of high moisture-absorbing materials for real-time monitoring of chicken breast freshness [J]. Food Science and Biotechnology, 2017, 26(1): 37-42.
- [3] Zhang J, Zou X, Zhai X, 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.
- [4] Halász K, Csóka L. Black chokeberry (*Aronia melanocarpa*) pomace extract immobilized in chitosan for colorimetric pH indicator film application [J]. Food Packaging and Shelf Life, 2018, 16: 185-193.
- [5] Zhai X D, Shi J Y, Zou X B, et al. Novel colorimetric films based on starch/polyvinyl alcohol incorporated with roselle anthocyanins for fish freshness monitoring [J]. Food Hydrocolloids, 2017, 69: 308-317.
- [6] Ma Q, Liang T, Cao L, et al. Intelligent poly (vinyl alcohol)-chitosan nanoparticles-mulberry extracts films capable of monitoring pH variations [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 108: 576-584.
- [7] Zhang L, Wang W, Yue X, et al. Gallic acid as a copigment enhance anthocyanin stabilities and color characteristics in blueberry juice [J]. Journal of Foodscience and Technology, 2020, 57(4): 1405-1414.

- [8] 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.
- [9] GB/T 1040.3-2006,塑料拉伸性能的测定第 3 部分:薄塑和薄片的试验条件[S].
- [10] GB 5009.228-2016,食品中挥发性盐基氮的测定[S].
- [11] 姚蓓,赵慧芳,吴文龙,等.不同品种蓝莓花色苷色素稳定性的比较[J].食品科学,2017,38(11):142-147.
- [12] Jiang G, Hou X, Zeng X, 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.
- [13] Bąkowska A, Kucharska A Z, Oszmiański J. The effects of heating, UV irradiation, and storage on stability of the anthocyanin-polyphenol copigment complex [J]. Food Chemistry, 2003, 81(3): 349-355.
- [14] 赵旭,张欣珂,陈新军,等.葡萄酒中的酚类物质 II:辅色效应与生物活性研究进展[J].食品科学,2019,40(17):284-294.
- [15] 曾嵘,管蓉,李凯,等.交联壳聚糖/聚乙烯醇共混膜的制备及表征[J].高校化学工程学报,2018,32(6):207-215.
- [16] 张幼珠,尹桂波,徐刚.聚乙烯醇/明胶共混膜的结构和性能研究[J].塑料工业,2004,5:34-36.
- [17] 刘辉.聚乙烯醇-丙三醇/明胶双网络有机水凝胶的制备与性能研究[D].长春:长春工业大学,2019.
- [18] 邹小波,薛瑾,黄晓玮,等.一种双层智能膜的制备及在指示三文鱼新鲜度中的应用[J].食品科学,2019,612(23):214-220.
- [19] Ferreira A S, Nunes C, Castro A, et al. Influence of grape pomace extract incorporation on chitosan films properties [J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 113: 490-499.
- [20] Shen Z, Kamdem D P. Development and characterization of biodegradable chitosan films containing two essential oils [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2015, 74: 289-296.
- [21] Fan L, Yang H, Yang J, et al. Preparation and characterization of chitosan/gelatin/PVA hydrogel for wound dressings [J]. Carbohydrate Polymers, 2016: 427-434.
- [22] Jin Q, Yang J, Ma L, et al. Comparison of polyphenol profile and inhibitory activities against oxidation and  $\alpha$ -glucosidase in mulberry (*Genus morus*) cultivars from China [J]. Journal of Food Science, 2015, 80(10-12): C2440-C2451.
- [23] 贾娜,刘丹,宋立,等.没食子酸抑制猪肉肌原纤维蛋白氧化及其与蛋白的交联作用[J].中国食品学报,2019,19(1):12-19.
- [24] 郭娜,朱桂兰,张方艳,等.结冷胶-沙蒿胶-蓝莓花色苷可食性膜的制备及其性能分析[J].食品与发酵工业,2020,46(1): 172-176.
- [25] Van D, Knoop R, Kappen F, et al. Chitosan films and blends for packaging material [J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 116: 237-242.
- [26] 邹小波,王圣,石吉勇,等.天然花色苷提取物与壳聚糖明胶复合膜的制备和表征[J].农业工程学报,2016,17:294-300.
- [27] 邹小波,张俊俊,石吉勇,等.基于玫瑰茄花青素的猪肉新鲜度智能指示膜研究[J].食品科学,2017,38(23):243-248.
- [28] Yoshida C, Maciel V, Mendonca M, et al. Chitosan biobased and intelligent films: Monitoring pH variations [J]. LWT - Food Science and Technology, 2014, 55(1): 83-89.
- [29] Kyrana V R, Lougovois V P, Valsamis D S. Assessment of shelf-life of maricultured gilthead sea bream (*Sparus aurata*) stored in ice [J]. International Journal of food Science and Technology, 2010, 32(4): 339-347.
- [30] GB 2733-2015,食品安全国家标准 鲜冻动物性水产品[S].