

聚乙烯醇—鱼明胶—龙葵花青素复合膜的制备、结构表征及性能分析

Preparation, structural characterization, and performance analysis
of polyvinyl alcohol/fish gelatin/solanum nigrum
anthocyanin composite film

欧阳澜澜^{1,2} 邓娜^{1,2,3} 尹世鲜⁴ 荣智兴⁴ 王建辉^{1,2,3}

OUYANG Lanlan^{1,2} DENG Na^{1,2,3} YIN Shixian⁴ RONG Zhixing⁴ WANG Jianhui^{1,2,3}

(1. 长沙理工大学食品与生物工程学院, 湖南长沙 410114; 2. 湖南省预制菜工程技术研究中心, 湖南长沙 410114; 3. 湖南省湘味餐调智造与质量安全工程技术研究中心, 湖南长沙 410023; 4. 平江县劲仔食品有限公司, 湖南岳阳 414517)

(1. School of Food Science and Bioengineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha, Hunan 410114, China; 2. Hunan Provincial Engineering Technology Research Center of Prepared Dishes, Changsha, Hunan 410114, China; 3. Hunan Provincial Engineering Technology Research Center of Intelligent Manufacturing and Quality Safety of Xiang Flavored Compound Seasoning for Chain Catering, Changsha, Hunan 410023, China; 4. Pingjiang Jinzai Food Co., Ltd., Yueyang, Hunan 414517, China)

摘要:目的: 筛选出结构与性能最优的聚乙烯醇—鱼明胶—龙葵花青素(PVA/FG-SNA)复合包装膜。方法: 通过正交试验优化 PVA-FG 膜的制备工艺, 采用厚度、水分含量、水蒸气透过率(WVP)、拉伸强度(TS)、断裂伸长率(EB)、傅立叶红外光谱分析(FTIR)、X 衍射分析(XRD)、扫描电镜分析(SEM)、热重分析(TG)探究不同质量分数 SNA 对 PVA-FG 膜性能和微观结构的影响, 并监测 PVA/FG-SNA 复合膜的 pH 颜色响应和 NH₃ 灵敏度。结果: 当 PVA-FG 复配质量比为 60:40、加热温度为 95℃、加热时间为 1.5 h 时, PVA-FG 膜的水溶性为 (36.03 ± 2.63)%, WVP 为 2.91 × 10⁻⁴ g · mm/(m² · h · Pa); 随着 SNA 质量分数的增加, PVA-FG 膜的厚度、水分含量、WVP 和 EB 随之增加。当 SNA 质量分数为 0.2% 时, 复合膜的厚度为 (0.07 ± 0.01) mm, 水分含量为 (11.09 ± 0.25)%, WVP 为 5.45 × 10⁻⁴ g · mm/(m² · h · Pa), TS

为 (21.12 ± 1.07) MPa, EB 为 (373.77 ± 8.59)%, 且复合膜的各组分之间相容性较好。此外, PVA/FG-0.2% SNA 膜在 NH₃ 气氛条件下的颜色响应良好, 可作为 pH 指示膜。结论: PVA-FG 复合基膜的疏水性能和机械性能与 SNA 质量分数呈负相关, SNA 可显著增强膜的 pH 和 NH₃ 敏感性。

关键词: 龙葵花青素; 鱼明胶; 聚乙烯醇; 复合膜; 结构表征; pH 响应

Abstract: **Objective:** Screening of polyvinyl alcohol-fish gelatin-solanum nigrum anthocyanin (PVA/FG-SNA) composite packaging film with optimal structure and properties. **Methods:** Optimizing the fabrication process of films through orthogonal tests, and using thickness, moisture content, water vapor permeability (WVP), tensile strength (TS), elongation at break (EB), Fourier infrared spectroscopy (FTIR), X-diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and thermogravimetric (TG) analysis to explore the effects of SNAs with different mass fractions on the properties and microstructures of PVA-FG film; In addition, the pH color response and NH₃ sensitivity of the PVA/FG-SNA composite film were monitored. **Results:** When the mass ratio of PVA-to-FG, heating temperature and time were 60:40, 95℃, and 1.5 h, respectively. The water solubility and WVP of the PVA-FG

基金项目: 湖南省科技创新领军人才支持计划项目(编号: 2023RC1056); 湖南省杰出青年科学基金项目(编号: 2021JJ10007); 湖南省重点领域研发计划项目(编号: 2021NK2015)

作者简介: 欧阳澜澜, 女, 长沙理工大学在读硕士研究生。

通信作者: 王建辉(1980—), 男, 长沙理工大学教授, 博士。

E-mail: wangjh0909@163.com

收稿日期: 2024-02-14 **改回日期:** 2024-03-22

film were $(36.03 \pm 2.63)\%$, and $2.91 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{Pa})$, separately. With the increment of SNA dosage, the thickness, moisture content, WVP, and EB of the PVA-FG film also increased. When the mass fraction of SNA was 0.2%, the thickness, moisture content, WVP, TS, and EB of the composite film were $(0.07 \pm 0.01) \text{ mm}$, $(11.09 \pm 0.25)\%$, $5.45 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{Pa})$, $(21.12 \pm 1.07) \text{ MPa}$, and $(373.77 \pm 8.59)\%$, respectively. At the same time the composite film had good compatibility among its components. In addition, the PVA/FG-0.2% SNA film showed good color response under NH_3 atmosphere conditions, which could be used as a pH-indicating film. **Conclusion:** This article optimized the water resistance of the PVA-FG composite base film. The hydrophobic and mechanical properties of the PVA-FG composite base film are negatively correlated with the amount of SNA dosage, and SNA can significantly enhance the pH and NH_3 sensitivity of the film. **Keywords:** solanum nigrum anthocyanins; fish gelatin; polyvinyl alcohol; composite film; structural characterization; pH response

近年来,随着健康和安全意识的提高,消费者对市场上水/海产品、家禽等易腐食品质量和安全的关注度也相应增加。目前,采用花青素(ACN)等天然来源的颜色指示剂监测食物中的微生物代谢产物以检测食物变质是食品包装领域的研究热点。天然来源的颜色指示剂兼具可再生、安全、环保、快速和无损检测等优点^[1]。其中,用于监测食品新鲜度的指示剂要尽可能无/低毒、具有较高的pH敏感性、颜色变化的响应时间短且易于肉眼区分^[2]。目前有关该方面的研究多集中于将天然来源的颜色指示剂载入可生物降解基膜来用作食品活性智能包装,以部分取代来自不可再生资源(如石化产品)的塑料包装^[1]。通常,用作智能包装的生物聚合物多以多糖基膜^[3-4](如淀粉、环糊精和壳聚糖)和蛋白基膜^[5-6](如大豆蛋白和明胶)为主。

ACN基pH指示膜的变色机理:食物中的碳水化合物、蛋白质和脂肪等营养物质在贮藏过程中被微生物逐渐分解,产生总挥发性盐基氮(氨气、二甲胺和三甲胺)、脂肪酸、 CO_2 、硫衍生物等代谢产物,这些碱性物质促使食品包装内部的pH值升高以及ACNs的化学结构变化,从而引起ACN膜的颜色随之变化^[7-8]。在弱酸性(pH 4~5)条件下,ACNs由红色的黄烺盐阳离子态转化为无色的甲醇假碱;随着pH增加至中性(pH 6~8),ACNs转化为紫色/蓝色的醌碱,而在强碱性条件下则转化为黄色的查尔酮。

龙葵(*Solanum nigrum* L.)为茄科茄属一年生草本植物,广泛分布于亚洲、欧洲、美洲的温带至热带地区。其果实一般呈黑褐色,富含花青素、维生素、皂苷以及龙葵碱、澳洲茄碱等生物碱。龙葵花青素(SNA)是一种黄

酮类水溶性天然色素,具有优越的抗炎能力和广谱抗菌活性^[9-10]。有研究^[10-11]表明,SNA具有较强的DPPH自由基和 ABTS^+ 自由基清除能力,且对pH值的颜色响应良好。然而,关于SNA在食品活性智能包装领域的应用研究尚未见报道。

鱼明胶(fish gelatin,FG)是来源于鱼类加工的副产品,主要由鱼皮、鱼鳞和骨骼中的胶原蛋白适度水解产生。因其具有良好的成膜性、阻氧性、抗紫外性和生物降解性,可作为制备可食用性膜的优质明胶来源^[12]。然而,纯FG膜的机械性能和水蒸气阻隔性能较差^[13]。聚乙烯醇(polyvinyl alcohol,PVA)是由聚乙酸乙烯酯醇解或水解得到的聚合物,具有优异的成膜能力、阻氧性能和高透明度,并兼顾强热稳定性和生物可降解性^[14]。然而,纯PVA膜的透明度几近100%,其抗紫外性能较差。因此,FG、PVA常需与其他成膜材料复配以提高其机械性能和抗紫外性能^[15]。研究拟以PVA、FG和SNA为原料,以甘油为增塑剂,采用流延法制备复合膜,采用正交试验优化复合膜的成膜工艺,并探究SNA质量分数对PVA-FG复合基膜微观结构、挥发氨敏感性、pH响应性等性能的影响,为筛选出结构与性能最优的PVA/FG-SNA复合包装膜提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

新鲜龙葵:市售;
鱼明胶:食品级,上海烨熠生物科技有限公司;
聚乙烯醇:1799型,醇解度98%~99%,分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;
甘油、无水氯化钙、氨水:分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.1.2 主要仪器设备

电脑式拉力试验机:PT-305型,广东北斗精密仪器有限公司;
傅里叶变换红外光谱仪:Nicolet iS20型,美国赛默飞世尔科技公司;
X-射线衍射仪:D8 Advance型,德国布鲁克公司;
扫描电子显微镜:JSM-7900F型,日本电子株式会社;
电动搅拌机:JJ-1型,常州澳华仪器有限公司;
便携式色差仪:NR110型,广东三恩时智能科技有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 PVA-FG复合基膜的制备 采用流延法。称取一定比例的PVA和FG于500 mL锥形瓶中,加入100 mL蒸馏水,水浴下以600 r/min搅拌30 min,加入0.7 g甘

油,以 500 r/min 继续搅拌后制得成膜液,真空脱气,将 60 mL 成膜液倒入塑料培养皿(25 cm×25 cm)中使其自然流平,40 ℃ 真空干燥 48 h,于 25 ℃、相对湿度为 55% 的人工气候箱中平衡 48 h,密封保存备用。

1.3.2 PVA-FG 复合基膜制备工艺优化

(1) 单因素试验:以水蒸气透过率(WVP)和水溶性(WS)为评价指标,选取 PVA-FG 复配质量比(20:80,40:60,50:50,60:40,80:20)、加热温度(75,80,85,90,95 ℃)、加热时间(0.5,1.0,1.5,2,2.5 h)进行单因素试验,重复 3 次取平均值。

(2) 正交试验:在单因素试验基础上,按照 $L_9(3^4)$ 正交表进行四因素三水平正交试验,以 WVP、WS 为评价指标得到 PVA-FG 复合膜的最佳工艺。

1.3.3 SNA 的提取 根据文献[16]并稍作修改。取 10 g 龙葵鲜果,加入 100 mL 提取溶剂($V_{\text{无水乙醇}}:V_{\text{三氟乙酸}}:V_{\text{水}}$ 为 59.5:0.5:40),4 ℃ 下封闭提取 10 h,过滤,残留物重复提取两次并合并提取液,于冰箱速冷后,8 000 r/min 离心 15 min,收集上清液,45 ℃ 旋转蒸发除去溶剂,冷冻干燥得龙葵花青素粉,-20 ℃ 避光保存备用。

1.3.4 膜性能测定

(1) 厚度:采用电子数显千分尺随机取 5 个点进行测定,取平均值。

(2) 水分含量:根据 GB 5009.3—2016 第二法减压干燥法,按式(1)计算水分含量。

$$X_1 = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \times 100\%, \quad (1)$$

式中:

X_1 ——水分含量,%;

W_0 ——膜的初始质量,g;

W_1 ——膜干燥后的质量,g。

(3) 水蒸气透过率(WVP):采用 ASTM 方法^[17],按式(2)计算 WVP。

$$X_2 = \frac{\Delta m}{t \times S} \times \frac{D}{\Delta P}, \quad (2)$$

式中:

X_2 ——水蒸气透过率, $\text{g} \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{Pa})$;

Δm ——水分透过量,g;

t ——测试时间,h;

S ——测试面积, m^2 ;

D ——膜的平均厚度,mm;

ΔP ——膜两侧水蒸气气压差/NaCl 饱和溶液的渗透压,Pa。

(4) 水溶性(WS):根据文献[18]并稍作修改。将薄膜样品裁成正方形(2 cm×2 cm),105 ℃ 干燥至恒重。将其浸入 50 mL 蒸馏水中,150 r/min 震荡 30 min,过滤,105 ℃ 干燥至恒重,每组 3 个平行,按式(3)计算 WS。

$$X_3 = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100\%, \quad (3)$$

式中:

X_3 ——水溶性,%;

W_1 ——膜首次干燥至恒重的质量,g;

W_2 ——膜溶于水后干燥至恒重的质量,g。

(5) 拉伸强度(TS)和断裂伸长率(EB):根据文献[19]并稍作修改。将薄膜裁成 1.5 cm×12 cm 大小,于初始间距为 10 cm,移动速度为 4 cm/min 时测定。分别按式(4)、式(5)计算 TS 和 EB。

$$X_4 = \frac{F_m}{w \times d}, \quad (4)$$

$$X_5 = \frac{\Delta L}{L_0} \times 100\%, \quad (5)$$

式中:

X_4 ——拉伸强度,MPa;

F_m ——膜断裂时承受的最大张力,N;

w ——膜宽度,mm;

d ——膜厚度,mm;

X_5 ——断裂伸长率,%;

ΔL ——膜断裂时发生的位移,mm;

L_0 ——初始夹距长度,mm。

(6) SNA 和 PVA/FG-SNA 复合膜的 pH 敏感性:根据文献[20]并稍作修改。分别将 12 份等量 SNA 和 PVA/FG-SNA 复合膜样品(1 cm×1 cm)置于不同的 pH 缓冲液(pH 1~12)中,持续 6 min,用数码相机拍摄并记录颜色,采用紫外—可见分光光度计测定溶液的可见光谱,扫描波长范围为 400~800 nm。

1.3.5 膜结构表征

(1) 傅里叶变换红外光谱分析(FTIR):采用 FTIR 在衰减全反射(ATR)模式下分析膜材料的化学结构变化。扫描分辨率为 4 cm^{-1} ,波长范围为 $4\ 000 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ 。

(2) 扫描电镜分析(SEM):使用扫描电子显微镜于 7 kV 的加速电压下对薄膜的表面及断面形貌进行观察。

(3) X 射线衍射分析(XRD):测试前,将薄膜裁成 1.5 cm×1.5 cm 大小。在测试电压为 40 kV、测试电流为 30 mA 下,采用 X-射线衍射仪以 Cu K α 为靶材,在 2θ 为 $5^\circ \sim 80^\circ$ 范围内以 $5^\circ/\text{min}$ 的扫描速率对样品进行扫描。

(4) 热重分析(TG):使用热失重分析仪在 N_2 (流速为 40 mL/min)保护下分析薄膜的热稳定性。测试样品质量为 10 mg,升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,测试温度范围为 $30 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.3.6 PVA/FG-SNA 复合膜对挥发氨的响应 根据文献[20]并稍作修改。将 PVA/FG-SNA 复合膜(2 cm×2 cm)固定于白度板($L_0^* = 94.95; a_0^* = 0.12; b_0^* = 2.71$)上,覆盖在盛有 40 mL 氨水溶液(0.1 mol/L)的三角烧瓶

瓶口,持续 21 min。每 3 min 采集一次膜的图像信息,使用便携式色差仪提取膜的 L^* (亮度)、 a^* (+红色;-绿色)、 b^* (+黄色;-蓝色),计算膜的灵敏度,并按式(6)计算色差(ΔE)。

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L_0)^2 + (a^* - a_0)^2 + (b^* - b_0)^2} \quad (6)$$

1.4 数据统计与分析

使用 SPSS 22.0、Origin 2018、Graph Pad 10 软件进行数据处理,结果以平均值±标准差表示,利用单因素方差分析进行显著性分析, $P < 0.05$ 表明在 0.05 水平差异显著。

2 结果与分析

2.1 PVA-FG 复合基膜制备条件优化

2.1.1 PVA-FG 复配质量比对复合基膜耐水性能的影响

由表 1 可知,随着 PVA 比例的增加,PVA-FG 复合基膜的 WVP 呈先降低后增加趋势($P < 0.05$)。当复配质量比为 60 : 40 时,PVA-FG 复合基膜的 WVP 最低,可能是因为 FG 中含有的三螺旋结构对空气中水蒸气的吸收能力较强^[6,13]。同时,随着 FG 比例的增加,PVA-FG 复合基膜的 WS 也随之增大到最大值。这可能是因为 FG 分子中大量的蛋白质含氨基、羧基和羟基等亲水基团,使得 PVA-FG 复合基膜的 WS 随之增加,与 Lin 等^[15]的研究结果类似。

表 1 PVA-FG 复配质量比对复合基膜耐水性能的影响[†]
Table 1 The effects of PVA-FG composite ratio on the water resistance of composite films

PVA-FG 复配质量比 ($\times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{mm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$)	WVP/ ($\times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{mm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$)	WS/%
20 : 80	10.02±0.57 ^a	39.90±2.64 ^a
40 : 60	7.74±0.57 ^b	30.09±0.71 ^b
50 : 50	4.68±0.03 ^c	20.60±1.85 ^c
60 : 40	2.58±0.08 ^e	11.84±0.45 ^d
80 : 20	3.40±0.12 ^d	9.41±0.55 ^d

† 同列小写字母不同表示差异显著($P < 0.05$)。

2.1.2 加热温度对复合基膜耐水性能的影响 由表 2 可知,随着加热温度的升高,PVA-FG 复合基膜的 WVP 呈先增加后降低趋势。当加热温度为 80 °C 时,PVA-FG 复合基膜的 WVP 达到最大值。随着加热温度的进一步增加,膜的 WVP 逐渐下降,可能是因为加热温度的升高使 FG 中的蛋白分子在 100 °C 下充分伸展,形成网络结构更为紧密的蛋白膜^[21]。然而,随着加热温度的升高,PVA-FG 复合基膜的 WS 呈先降低后增加趋势($P < 0.05$)。当加热温度为 90 °C 时,PVA-FG 复合基膜的 WS 降至最低,其原因可能是加热温度过高导致 FG 肽链部分断裂形成短肽链,从而产生较高含量的氨基、羧基等基团,它们

表 2 加热温度对 PVA-FG 复合基膜耐水性能的影响[†]

Table 2 The effects of heating temperature on the water resistance of PVA-FG composite films

加热温度/ °C	WVP/ ($\times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{mm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$)	WS/%
75	2.56±0.17 ^{ab}	70.49±4.06 ^a
80	2.90±0.82 ^a	43.43±1.66 ^b
85	2.78±0.16 ^{ab}	38.83±0.82 ^c
90	2.07±0.06 ^{bc}	31.38±0.66 ^d
95	1.64±0.07 ^c	40.90±0.75 ^{bc}

† 同列小写字母不同表示差异显著($P < 0.05$)。

与水分子作用使得复合基膜的 WS 降低^[22],与喻弘等^[23]的研究结果一致。

2.1.3 加热时间对复合基膜耐水性能的影响 由表 3 可知,随着加热时间的延长,PVA-FG 复合基膜的 WVP 和 WS 大体上均呈先降低后增加趋势($P < 0.05$)。当加热时间为 1 h 时,PVA-FG 复合基膜的 WVP 和 WS 最低,其主要原因可能是加热时长过高导致 FG 中氨基、羧基等亲水基团暴露,增加了 PVA-FG 复合基膜在水中的溶解度^[22]。

表 3 加热时间对 PVA-FG 复合基膜耐水性能的影响[†]

Table 3 The effects of heating time on the water resistance of PVA-FG composite films

加热时间/h	WVP/ ($\times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{mm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$)	WS/%
0.5	5.02±0.27 ^b	30.23±0.60 ^b
1.0	3.68±0.35 ^c	27.43±0.27 ^c
1.5	5.66±0.31 ^a	29.01±1.12 ^{bc}
2.0	4.81±0.14 ^b	28.54±0.68 ^{bc}
2.5	4.68±0.17 ^b	34.16±2.66 ^a

† 同列小写字母不同表示差异显著($P < 0.05$)。

2.2 正交试验

在单因素试验基础上,以 PVA-FG 复配质量比、加热温度和加热时间为试验因素,以 WVP 和 WS 为性能指标进行四因素三水平正交试验, $L_9(3^4)$ 正交试验因素水平见表 4,正交试验设计及结果见表 5。由表 5 可知,各因素

表 4 正交试验因素水平表

Table 4 Orthogonal experiment factor level table

水平	A PVA-FG 复配质量比	B 加热温度/°C	C 加热时间/h
1	50 : 50	85	0.5
2	60 : 40	90	1.0
3	70 : 30	95	1.5

表 5 正交试验设计及结果
Table 5 Orthogonal test results

试验号	A	B	空列	C	WVP/ (g·mm·m ⁻² ·h ⁻¹ ·Pa ⁻¹)	WS/%	WVP 隶属度	WS 隶属度	综合分
1	1	1	1	2	0.000 360	39.11	0.95	0.79	1.74
2	2	1	2	1	0.000 220	20.23	0.21	0.05	0.26
3	3	1	3	3	0.000 213	25.16	0.18	0.25	0.42
4	1	2	2	1	0.000 370	40.69	1.00	0.86	1.86
5	2	2	3	3	0.000 220	18.89	0.21	0.00	0.21
6	3	2	1	2	0.000 180	21.37	0.00	0.10	0.10
7	1	3	3	3	0.000 237	44.33	0.30	1.00	1.30
8	2	3	1	2	0.000 203	23.48	0.12	0.18	0.30
9	3	3	2	1	0.000 187	25.86	0.04	0.27	0.31
K ₁	4.90	2.43	2.14	2.43					
K ₂	0.78	2.17	2.43	2.14					
K ₃	0.83	1.91	1.93	1.93					
R	4.12	0.52	0.50	0.50					

对 PVA-FG 复合基膜耐水性能的影响为 PVA-FG 复配质量比>加热温度>加热时间,最佳方案为 A₂B₃C₂,即 PVA-FG 复配质量比为 60:40、甘油添加量 0.7 g、加热温度 95 ℃、加热时间 1.5 h,此条件下 PVA-FG 复合基膜的 WVP 为(2.91 ± 0.07) × 10⁻⁴ g·mm/(m²·h·Pa),WS 为(36.03 ± 2.63)%。

2.3 SNA 的 pH 敏感性及其可见光谱分析

由图 1 可知,随着 pH 值的升高,SNA 溶液的颜色变化依次为玫粉色→浅粉色→紫色→蓝色→绿色→黄色,与曹熙敏等^[11]的研究结果相似。随着 pH 值的变化,花青素的 4 种结构——黄烺盐阳离子、甲醇假碱、醌型碱及查尔酮之间发生相应结构转换,从而引起颜色变化。

由图 2(a)可知,当 pH 为 1~4 时,SNA 最大吸收峰波长由 525 nm(pH 1.0)移至 552 nm(pH 7.0)和 576 nm(pH 11.0),证明 SNA 结构在不同 pH 值下随最大吸收波长的不断变化而变化。一般来说,处于红光和其互补色(绿色)波长下,吸光度间的比值能反映其颜色的改变。

由图 2(b)可知,A_{576 nm}/A_{525 nm}随 pH 值的增加而增大,溶液由红色向绿色转变。A_{576 nm}/A_{525 nm}的线性回归方程为 y=0.190 6x-0.100 87,R²=0.878 29。综上,SNA 吸光度和波长随结构的转变不断发生变化,是一种良好的天然指示剂潜在来源。

2.4 SNA 质量分数对 PVA-FG 复合基膜物理性能的影响

由表 6 可知,复合膜的厚度、水分含量和 WVP 与 SNA 质量分数呈明显的正相关(P<0.05)。厚度增加可能是由于高含量的 SNA 与 PVA-FG 膜之间形成了异构薄膜网络;而水分含量升高可能是 SNA 的加入增加了复合基膜中的亲水性基团数量;当 SNA 质量分数增加至 0.4%时,PVA/FG-SNA 复合膜的 WVP 最大。此现象可能是加入的 SNA 分子富含酚羟基,进而提高了复合膜对水的亲和力。随着 SNA 质量分数的增大,PVA/FG-SNA 复合膜的 TS 和 EB 均呈先升高后降低趋势(P<0.05)。当 SNA 质量分数为 0.1%时,复合膜的 TS 达到最大值;



图 1 SNA 在 pH 1~12 缓冲溶液中的颜色响应

Figure 1 Color response of SNA at pH 1~12 buffer solution

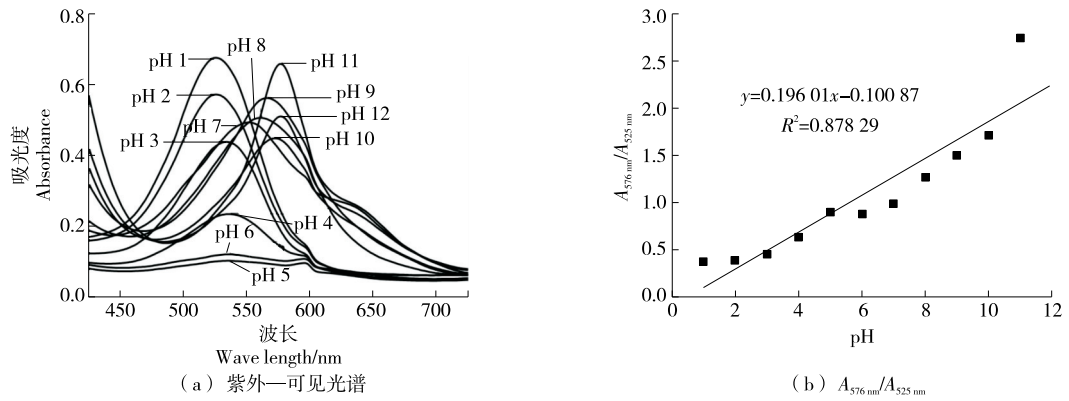


图 2 SNA 在 pH 1~12 下的紫外—可见光谱和吸光度比值
Figure 2 UV-visible spectra and $A_{576\text{ nm}}/A_{525\text{ nm}}$ absorbance ratio of SNA at pH 1~12

表 6 PVA/FG-SNA 复合膜的厚度、水分含量、WVP、TS 和 EB[†]

Table 6 Thickness, moisture content, WVP, TS and EB of PVA/FG-SNA composite films

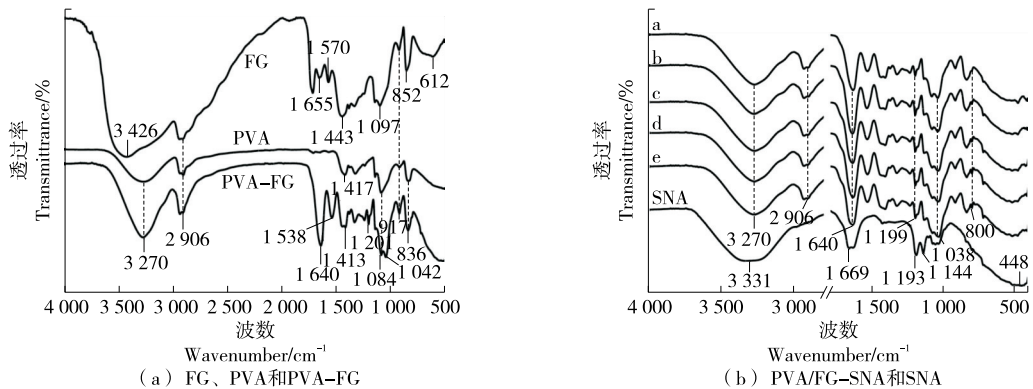
SNA 质量 分数/%	厚度/ mm	水分含量/ %	WVP/ ($\times 10^{-4}\text{ g}\cdot\text{mm}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$)	TS/MPa	EB/%
0	0.04±0.008 ^a	7.64±0.37 ^a	3.07±0.19 ^a	17.72±0.85 ^c	120.90±15.90 ^a
0.1	0.05±0.006 ^a	8.80±0.25 ^b	3.65±0.41 ^{ab}	24.15±0.83 ^e	298.21±8.63 ^b
0.2	0.07±0.008 ^b	11.09±0.25 ^c	5.45±0.36 ^{bc}	21.12±1.07 ^d	373.77±8.59 ^c
0.3	0.09±0.012 ^c	13.63±0.06 ^d	6.45±0.09 ^c	14.81±1.38 ^b	362.80±21.40 ^c
0.4	0.13±0.005 ^d	16.16±0.05 ^e	7.79±2.49 ^d	8.74±0.44 ^a	305.09±3.13 ^b

† 同列小写字母不同表示差异显著($P<0.05$)。

当 SNA 质量分数为 0.2% 时,复合膜的 EB 达到最大值。产生上述现象的原因在于:PVA 结构中存在大量的羟基,一方面有利于与 SNA 形成氢键,增强 SNA 与 PVA-FG 复合基膜之间的相互作用力,提高膜的 TS;另一方面, SNA 降低了复合膜的刚性结构,导致膜的 EB 随之增加。随着 SNA 质量分数的进一步增加,膜材料与水分子间的交联作用被破坏,PVA/FG-SNA 复合膜的 TS 和 EB 逐渐下降,与 Ma 等^[24]的研究结果一致。

2.5 PVA/FG-SNA 复合膜的微观结构表征

2.5.1 FTIR 分析 由图 3 可知,由于成膜基材中均含有羟基,因此 FG、PVA、SNA、PVA-FG 和 PVA/FG-SNA 膜在 $3\ 270\text{ cm}^{-1}$ 附近有明显强而宽的 O—H 伸缩振动峰^[25]。此外, $1\ 655,1\ 570\text{ cm}^{-1}$ 处分别对应 FG 膜的特征吸收峰,为蛋白质多肽链上的 C=O(酰胺 I 带)伸缩振动和 N—H(酰胺 II 带)的弯曲振动^[26]。加入 FG 后,PVA-FG 膜在 $3\ 270,1\ 640,1\ 538,1\ 084\text{ cm}^{-1}$ 附近的各个特征



(a) FG、PVA 和 PVA-FG (b) PVA/FG-SNA 和 SNA

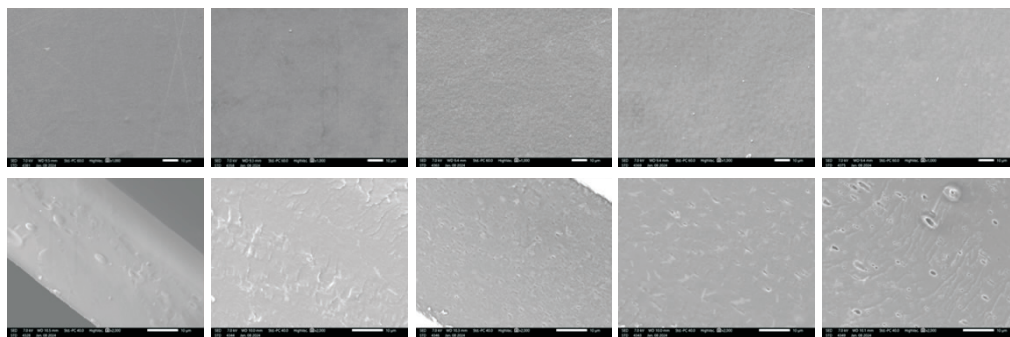
a~e 分别代表 SNA 质量分数为 0,0.1%,0.2%,0.3%,0.4%

图 3 PVA/FG-SNA 复合膜的 FTIR 谱图

Figure 3 FTIR of PVA/FG-SNA composite films

峰强度增强,表明 PVA 和 FG 两种材料的相容性较好。PVA-FG 膜在 2 906,1 640,1 084 cm^{-1} 处的特征峰分别对应 C—H 的伸缩振动^[27]、O—H 的弯曲振动^[28]、C—O 的伸缩振动^[29]。1 538,1 042 cm^{-1} 处的特征信号分别对应于花青素的 C—C 拉伸和 C—H 变形^[28]。添加 SNA 后,所有 PVA/FG-SNA 复合膜的红外光谱图具有相似性,且在 800 cm^{-1} 处的吸收峰强度明显增强,可能是因为 SNA 与其他膜组分(如 FG 和 PVA)间形成了氢键。

2.5.2 SEM 分析 由图 4 可知,PVA-FG 复合基膜的表面光滑且横截面均匀连续,与 Lin 等^[15]的研究结果一致,表明 PVA 和 FG 两种材料的相容性极好。随着 SNA 质量分数的增加,膜表面的粗糙程度增大,膜基质表面出现团聚倾向;横截面微观结构也显示孔隙增多,且随着 SNA 质量分数的增加而增大,可能是由于复合膜制备过程中脱气不完全产生了气泡所致。综上,PVA 和 FG 的相容性较佳。



从左至右 SNA 质量分数分别为 0,0.1%,0.2%,0.3%,0.4%;从上至下分别为放大 1 000,2 000 倍

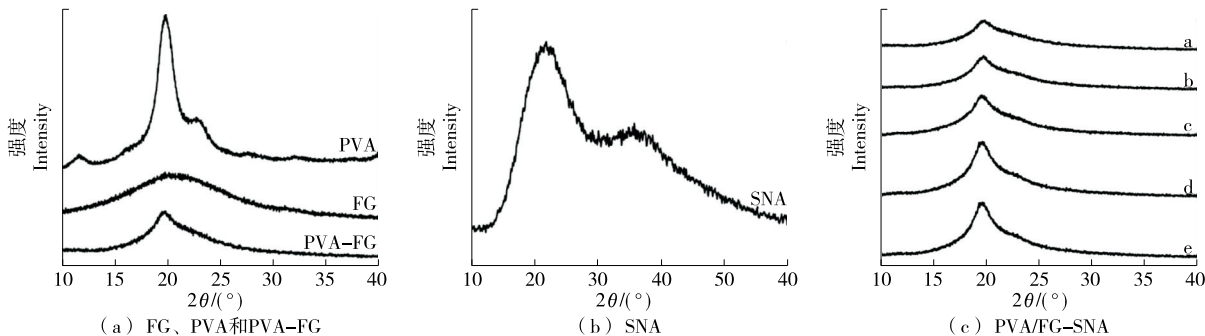
图 4 PVA/FG-SNA 复合膜的 SEM 图像

Figure 4 SEM images of PVA/FG-SNA composite films

2.5.3 XRD 分析 由图 5(a)可知,FG 在 2θ 为 22.5° 附近有一个宽衍射峰,是由明胶膜的无定形部分产生的。PVA 在 2θ 为 $11.6^\circ, 19.9^\circ, 22.7^\circ, 27.6^\circ, 32.0^\circ, 40.9^\circ, 46.8^\circ, 52.3^\circ$ 处出现多条窄衍射峰,表明 PVA 具有高度的结晶性。添加 PVA 后,PVA-FG 的衍射峰变得相对尖锐,可能是因为膜制备过程中的高温加热减弱了 FG 的氢键作用,导致明胶膜的无定形部分增加且 PVA 的结晶结构被破坏。由图 5(c)可知,PVA/FG-SNA 膜的 XRD 图谱与 PVA-FG 膜相似,但 PVA-FG-SNA 复合膜在 2θ 为 20° 左右的衍射峰强度高于 FG 和 PVA-FG 膜。此外,随着 SNA 质量分数的增加,PVA/FG-SNA 复合膜的衍射峰峰值强度也随之增加,这与 Liu 等^[30]的研究结果类似。Bi 等^[31]发现添加原花青素后,壳聚糖基膜的红外衍射峰强度逐渐降

低,可能是其受到了膜基质和花青素组成的影响。

2.5.4 热重分析 由图 6(a)可知,PVA-FG 膜的 TGA 谱图有 3 个主要阶段的质量损失^[32-33]:第一阶段位于 $30 \sim 133^\circ\text{C}$,主要由膜内游离水的蒸发引起;第二阶段为 $134 \sim 245^\circ\text{C}$,是由于甘油的分解;第三阶段发生在 $246 \sim 800^\circ\text{C}$,主要是 FG 和 PVA 分子链的断裂和降解过程。随着复合膜中 SNA 质量分数的增加,PVA/FG-SNA 复合膜的 TGA 谱图在第二阶段的失重增加,此阶段主要为甘油和 SNA 的分解。 800°C 下,PVA-FG 复合基膜质量的最大残留量为 9%,远低于 PVA/FG-SNA 复合膜,表明 SNA 的添加一定程度上影响了 PVA-FG 复合基膜的热稳定性。由图 6(b)可知,PVA-FG 复合基膜在 338°C 时失重速度最快,此外,PVA/FG-SNA 复合膜的最快失重率也有一定程



a~e 分别代表 SNA 质量分数为 0,0.1%,0.2%,0.3%,0.4%

图 5 PVA/FG-SNA 复合膜的 XRD 谱图

Figure 5 XRD of PVA/FG-SNA composite films

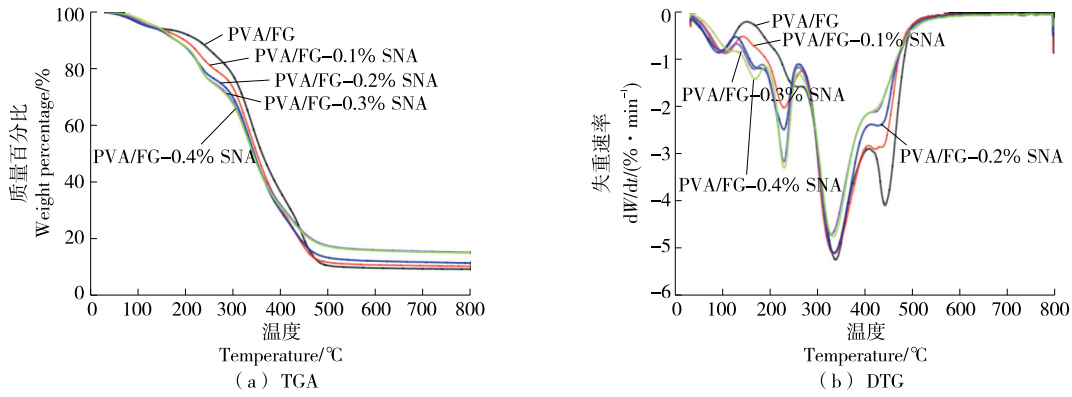


图6 PVA/FG-SNA复合膜的TGA和DTG谱图

Figure 6 TGA and DTG curves of PVA/FG-SNA composite films

度的下降,这可能与复合膜的结晶度降低有关^[34]。

2.6 PVA/FG-SNA复合膜的pH和NH₃响应性

由表7可知,随着SNA质量分数的增加,复合膜由无色变为玫红色且颜色逐渐加深。由图7可知,由于SNA结构的转变,PVA/FG-SNA复合膜在pH 1~12的缓冲溶液中显示出一定的颜色变化。当缓冲液pH为1~5时,复合膜显示粉红色;当缓冲液pH为6~9时,复合膜逐渐变灰变紫;当缓冲液pH为10~12时,薄膜变绿变黄。此外,相同pH值下,随着SNA质量分数的增加,薄膜颜色逐渐增强。但未添加SNA的PVA-FG膜和添加0.1% SNA的PVA-FG膜呈无色或浅黄色,可能是由于SNA含量较低,在膜干燥过程中容易降解失效,因此,这

两种薄膜处于pH 1~12的缓冲溶液时未显示出颜色变化,进一步证明将SNA载入PVA-FG复合基膜不会影响SNA的pH敏感性。

由图8可知,当SNA质量分数为0.2%时,复合膜在NH₃中的颜色发生显著变化($\Delta E > 3$);当SNA质量分数为0.3%,0.4%时,复合膜则无显著的颜色变化($\Delta E < 3$),表明低含量SNA的复合膜对NH₃具有更高的颜色敏感性,与Zheng等^[35]的研究结果类似。此现象的原因可能是SNA原有的深粉色影响了复合膜的显色效果,因此,SNA质量分数较高的复合膜在较短时间NH₃氛围下的颜色变化相对不明显。

表7 PVA/FG-SNA复合膜的颜色参数[†]

Table 7 Color parameters of PVA/FG-SNA composite films

SNA质量分数/%	<i>L</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	ΔE
0	95.47±0.24 ^a	-0.14±0.17 ^e	2.96±0.08 ^b	0.67±0.27 ^d
0.1	90.41±0.32 ^b	3.20±0.41 ^d	9.01±0.38 ^a	8.36±0.44 ^c
0.2	63.85±0.27 ^c	48.69±0.53 ^c	-14.46±0.23 ^e	60.17±0.61 ^b
0.3	50.91±1.59 ^d	58.01±0.61 ^a	-9.28±2.55 ^d	73.76±0.43 ^a
0.4	46.51±0.11 ^e	55.17±0.71 ^b	-0.68±0.24 ^c	73.41±0.60 ^a

† 同列小写字母不同表示差异显著($P < 0.05$)。

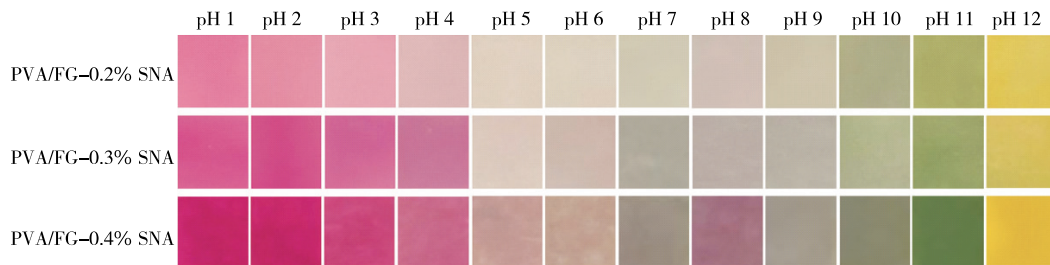
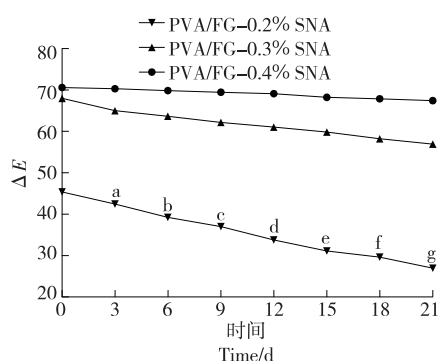


图7 PVA/FG-SNA复合膜在不同缓冲溶液中浸泡6 min后的颜色

Figure 7 Color of PVA/FG-SNA composite films soaked in different buffer solutions for 6 min



字母不同表示差异显著 ($P < 0.05$)

图 8 PVA/FG-SNA 复合膜的氨气灵敏度

Figure 8 Ammonia sensitivity of PVA/FG-SNA composite films

3 结论

研究开发了一种基于聚乙烯醇、鱼明胶和龙葵花青素的 pH 指示膜,并考察了龙葵花青素添加量对聚乙烯醇—鱼明胶复合基膜物理性能和功能特性的影响。结果表明,龙葵花青素的添加提高了聚乙烯醇—鱼明胶复合膜的厚度、断裂伸长率和 pH 敏感性。采用傅立叶红外光谱分析、X 衍射分析、扫描电镜分析和热重分析对复合膜进行表征,揭示了复合膜中龙葵花青素和聚乙烯醇—鱼明胶之间的相互作用,且龙葵花青素的添加能够提高聚乙烯醇—鱼明胶复合膜的热稳定性。此外,聚乙烯醇—鱼明胶—龙葵花青素复合膜对 pH、NH₃ 气氛的颜色响应良好,可以作为良好的智能包装材料。

参考文献

- [1] BHARGAVA N, SHARANAGAT V S, MOR R S, et al. Active and intelligent biodegradable packaging films using food and food waste-derived bioactive compounds: A review[J]. Trends in Food Science & Technology, 2020, 105: 385-401.
- [2] POURJAVAHER S, ALMASI H, MESHKINI S, et al. Development of a colorimetric pH indicator based on bacterial cellulose nanofibers and red cabbage (*Brassica oleracea*) extract [J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 156: 193-201.
- [3] 李学红, 陆勇, 张贺, 等. β -环糊精对玉米淀粉成膜性能的影响 [J]. 食品与生物技术学报, 2020, 39(1): 8-13.
LI X H, LU Q, ZHANG H, et al. Effect of β -cyclodextrin on the film-forming properties of corn starch[J]. Journal of Food Science and Biotechnology, 2020, 39(1): 8-13.
- [4] 杨娜, 魏齐敏, 杨卫灵, 等. 碳量子点—壳聚糖涂膜对鲜切香菇的保鲜效果 [J]. 食品与机械, 2023, 39(3): 136-141.
YANG N, WIE Q M, YANG W L, et al. Effect of carbon quantum dots-chitosan coating on the freshness preservation of fresh-cut shiitake mushrooms[J]. Food & Machinery, 2023, 39(3): 136-141.
- [5] 刘少博, 陈复生, 刘昆仑, 等. 胶原蛋白与大豆分离蛋白复合膜

制备的研究[J]. 食品与机械, 2014, 30(4): 107-112.

- LIU S B, CHEN F S, LIU K L, et al. Study on the preparation of composite film of collagen and soybean isolate protein[J]. Food & Machinery, 2014, 30(4): 107-112.
- [6] 文泉, 汪雪娇, 张晓鸣, 等. 明胶质量浓度及凝冻强度对槟榔涂膜性能的调控作用 [J]. 食品与生物技术学报, 2024, 43(1): 60-68.
WEN Q, WANG X J, ZHANG X M, et al. Regulation of gelatin mass concentration and freezing strength on the performance of betel nut coating film [J]. Journal of Food Science and Biotechnology, 2024, 43(1): 60-68.
- [7] ALIZADEH-SANI M, TAVASSOLI MILAD, MOHAMMADIAN ESMAIL, et al. pH-responsive color indicator films based on methylcellulose/chitosan nanofiber and barberry anthocyanins for real-time monitoring of meat freshness[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 166: 741-750.
- [8] LUO Q Y, HOSSEN A, SAMEEN D E, et al. Recent advances in the fabrication of pH-sensitive indicators films and their application for food quality evaluation[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2023, 63(8): 1 102-1 118.
- [9] YEOM Y E, KIM M A, KIM J, et al. Anti-inflammatory effects of the extract of *Solanum nigrum* L. on an acute ear edema mouse model[J]. Materials Technology, 2019, 34(14): 851-857.
- [10] HAMEED I H, COTOS M R C, HADI M Y. A review: *Solanum nigrum* L. antimicrobial, antioxidant properties, hepatoprotective effects and analysis of bioactive natural compounds[J]. Research Journal of Pharmacy and Technology, 2017, 10(11): 4 063-4 068.
- [11] 曹熙敏, 范翠丽. 野生龙葵果红色素的稳定性分析 [J]. 贵州农业科学, 2011, 39(6): 181-184.
CAO X M, FAN C L. Stability analysis of red pigments in wild *Solanum nigrum* L. fruits[J]. Guizhou Agricultural Sciences, 2011, 39(6): 181-184.
- [12] YANG H J, WANG H F, HUANG M C, et al. Repurposing fish waste into gelatin as a potential alternative for mammalian sources: A review[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2022, 21(2): 942-963.
- [13] CHIOU B S, AVENA-BUSTILLOS R J, BECHTEL P J, et al. Cold water fish gelatin films: Effects of cross-linking on thermal, mechanical, barrier, and biodegradation properties [J]. European Polymer Journal, 2008, 44(11): 3 748-3 753.
- [14] ZHU B F, LU W W, QIN Y Y, et al. An intelligent pH indicator film based on cassava starch/polyvinyl alcohol incorporating anthocyanin extracts for monitoring pork freshness[J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2021, 45(10): 1-9.
- [15] LIN B, ZHANG X J, OU D P, et al. Characterization of anglerfish gelatin/polyvinyl alcohol film and its application in preservation of small yellow croaker (*Larimichthys polyactis*) [J]. Journal of Food Engineering, 2023, 357: 111641.
- [16] 腾飞, 赵福杰, 郑洪亮, 等. 龙葵果花色苷的提取工艺研究 [J].

- 食品工业科技, 2014, 35(7): 240-245, 267.
- TENG F, ZHAO F J, ZHENG H L, et al. Study on the extraction process of anthocyanin from *Solanum nigrum* L. fruits[J]. Science and Technology of Food Industry, 2014, 35(7): 240-245, 267.
- [17] NAWAB A, ALAM F, HAQ M A, et al. Mango kernel starch-gum composite films: Physical, mechanical and barrier properties[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 98: 869-876.
- [18] WU H J, JIAO C, LI S S, et al. A facile strategy for development of pH-sensing indicator films based on red cabbage puree and polyvinyl alcohol for monitoring fish freshness[J]. Foods, 2022, 11(21): 1-17.
- [19] 王文艳, 周希, 魏贞, 等. 含花青素双层指示薄膜的贮藏稳定性[J]. 食品与机械, 2022, 38(11): 125-129, 167.
- WANG W Y, ZHOU X, WEI Z, et al. Storage stability of anthocyanin-containing bilayer indicator films [J]. Food & Machinery, 2022, 38(11): 125-129, 167.
- [20] 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.
- [21] 陈书霖, 陶忠, 吴菲菲, 等. 鱼皮明胶蛋白膜的制备及其性质改良[J]. 集美大学学报(自然科学版), 2012, 17(5): 335-342.
- CHEN S L, TAO Z, WU F F, et al. Preparation of gelatin protein membrane from fish skin and its property improvement[J]. Journal of Jimei University (Natural Science), 2012, 17(5): 335-342.
- [22] GIMÉNEZ B, GÓMEZ-ESTACA J, ALEMÁN A, et al. Improvement of the antioxidant properties of squid skin gelatin films by the addition of hydrolysates from squid gelatin[J]. Food Hydrocolloids, 2009, 23(5): 1 322-1 327.
- [23] 喻弘, 彭春, 李发彩, 等. 鱼鳞明胶蛋白/聚乙烯醇膜的制备工艺[J]. 食品工业, 2019, 40(10): 132-135.
- YU H, PENG C, LI F C, et al. Preparation process of fish scale gelatin protein/polyvinyl alcohol membrane [J]. Food Industry, 2019, 40(10): 132-135.
- [24] 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.
- [25] JIANG G Y, HOU X Y, ZENG X D, 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.
- [26] 王爱玲, 安祥生, 段雯珺, 等. 不同浓度 KOH 溶液预处理对罗非鱼皮明胶膜性能的影响[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2023, 44(3): 14-22.
- WANG A L, AN X S, DUAN S J, et al. Effect of pretreatment with different concentrations of KOH solution on gelatin film properties of tilapia skin[J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2023, 44(3): 14-22.
- [27] YUN D W, CAI H H, LIU Y P, et al. Development of active and intelligent films based on cassava starch and Chinese bayberry (*Myrica rubra* Sieb. et Zucc.) anthocyanins [J]. RSC Advances, 2019(53): 30 905-30 916.
- [28] QIN Y, LIU Y P, YONG H M, et al. Preparation and characterization of active and intelligent packaging films based on cassava starch and anthocyanins from *Lycium ruthenicum* Murr[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 134: 80-90.
- [29] YUAN L M, WU Y J, QIN Y, et al. Recent advances in the preparation, characterization and applications of locust bean gum-based films [J]. Journal of Renewable Materials, 2020, 8(12): 1 565-1 579.
- [30] LIU Y P, QIN Y, BAI R Y, et al. Preparation of pH-sensitive and antioxidant packaging films based on κ -carrageenan and mulberry polyphenolic extract [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 134: 993-1 001.
- [31] BI F Y, ZHANG X B, LIU R Y. Preparation and characterization of antioxidant and antimicrobial packaging films based on chitosan and proanthocyanidins [J]. International Journal of Biological Macromolecules: Structure, Function and Interactions, 2019, 134: 11-19.
- [32] ZHANG K L, HUANG T S, YAN H, et al. Novel pH-sensitive films based on starch/polyvinyl alcohol and food anthocyanins as a visual indicator of shrimp deterioration[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 145: 768-776.
- [33] MATAR G H, ANDAC M. Antibacterial efficiency of silver nanoparticles-loaded locust bean gum/polyvinyl alcohol hydrogels [J]. Polymer Bulletin, 2021, 78(11): 6 095-6 113.
- [34] LIU Y J, CAI Y X, JIANG X Y, et al. Molecular interactions, characterization and antimicrobial activity of curcumin-chitosan blend films[J]. Food Hydrocolloids, 2016, 52: 564-572.
- [35] ZHENG T T, TANG P P, LI G Y. Development of a pH-sensitive film based on collagen/chitosan/ZnO nanoparticles and mulberry extract for pork freshness monitoring [J]. Food Chemistry, 2023, 402: 134 428-134 436.