

DOI: 10.13652/j.spjx.1003.5788.2024.81075

紫淮山可视化活性膜的制备及性能研究

邓富元 谢微 李欣 温燕青 朱贵婷

(贺州学院食品与生物工程学院, 广西 贺州 542899)

摘要: [目的]以紫淮山中固有的花色苷为指示剂,以紫淮山本身丰富的淀粉、多糖、蛋白质等成分为基材,开发可视化活性膜,为鱼肉的质量控制提供一种直观有效的新手段。[方法]紫淮山经生制、蒸制、煮制方式处理,冷冻干燥制得3种紫淮山粉,分别制备生制、蒸制、煮制可视化活性膜,并探究柠檬酸添加量对膜性质的影响。基于膜的综合分析,筛选出最优活性膜,并将其应用于25℃贮藏鱼肉的48 h实时新鲜度监测,通过膜颜色与新鲜度指标的相关性分析验证其指示效果。[结果]3种紫淮山粉性质不同。煮制淮山粉的总酚和总花色苷含量分别达3.34 mg/g和0.64 mg/kg,添加1.00 g柠檬酸煮制淮山粉制备的膜色差值为17.65、含水率为12.25%、断裂伸长率达56.66%。蒸制和煮制紫淮山粉制备的膜遇到氨气和pH为1.0~14.0缓冲溶液时颜色变化明显,对鱼类腐败过程中产生的挥发性胺类物质可作出快速响应。[结论]煮制和蒸制紫淮山粉制备的膜具有更广的显色范围,添加柠檬酸使膜显色范围发生变化。在鱼肉的整个贮藏期,可视化活性膜的颜色变化与鱼肉腐败程度密切相关。优化紫淮山熟化方式及调控柠檬酸添加量,可以开发出适于鱼类新鲜度实时监测的可视化活性膜。

关键词: 紫淮山; 花色苷; 可视化活性膜; 新鲜度监测

Preparation and performance of visual active film by purple yam

DENG Fuyuan XIE Wei LI Xin WEN Yanqing ZHU Guiting

(College of Food and Biological Engineering, Hezhou University, Hezhou, Guangxi 542899, China)

Abstract: [Objective] This study aimed to develop a visual active film using the inherent anthocyanins in purple yam as a natural indicator and its rich content of starch, polysaccharides, and proteins as the film-forming matrix, providing an intuitive and effective new approach for quality control of fish products. [Methods] Purple yam was processed by raw, steamed, and boiled treatments, then freeze-dried to obtain three types of purple yam powders, which were used to prepare visual active films corresponding to each treatment method. The effects of different citric acid additions on film properties were investigated. Based on comprehensive analysis of film characteristics, the optimal active film was selected and applied for real-time monitoring of fish freshness during 48 hours of storage at 25 °C. The indicator effect was verified by analyzing the correlation between film color change and freshness indicators. [Results] The three types of purple yam powders exhibited different properties. The boiled yam powder had total phenolic and total anthocyanin content of 3.34 mg/g and 0.64 mg/kg, respectively. The film prepared from boiled yam powder with 1.00 g of citric acid showed a color difference value of 17.65, a moisture content of 12.25%, and an elongation at break of 56.66%. Films prepared from steamed and boiled yam powders showed significant color changes in response to ammonia gas and buffer solutions with pH values ranging from 1.0 to 14.0, indicating rapid responsiveness to volatile amines generated during fish spoilage. [Conclusion] Films prepared from steamed and boiled purple yam powders demonstrated a wider range of color expression. The addition of citric acid altered the color response range of the films. Throughout the storage period of fish, the color change of the visual active film was closely correlated with the degree of fish spoilage. By optimizing the cooking method of purple yam and adjusting the amount of citric acid added, a visual active film suitable for real-time monitoring of fish freshness can be effectively developed.

基金项目: 贺州学院校级科研项目(编号:2023ZDPY01); 国家级大学生创新创业训练计划项目(编号:202311838044); 贺州学院学科交叉与合作研究项目(编号: XKJC202402)

通信作者: 谢微(1984—), 女, 贺州学院正高级实验师, 硕士。E-mail: 249201676@qq.com

收稿日期: 2024-10-21 **改回日期:** 2025-05-14

引用格式: 邓富元, 谢微, 李欣, 等. 紫淮山可视化活性膜的制备及性能研究[J]. 食品与机械, 2025, 41(7): 102-112.

Citation: DENG Fuyuan, XIE Wei, LI Xin, et al. Preparation and performance of visual active film by purple yam[J]. Food & Machinery, 2025, 41(7): 102-112.

Keywords: purple yam; anthocyanins; visual active film; freshness monitoring

食品新鲜度与消费者的饮食安全密切相关,是评价食品质量好坏的直接指标。智能包装可以监测内部和外部环境条件的变化,以及这些变化对包装食品的影响。在智能包装上添加或改进指示功能,可以直观地向用户传达有关产品状态的信息。新鲜度指示器主要是利用指示剂敏感材料与食品腐败过程中产生的特定产物发生反应,并将反应结果转换成消费者可以直接观察和判断的信号,为消费者提供实时质量监控信息^[1]。pH敏感性材料与聚合物混合后获得的食物包装膜,在不同的pH条件下显示不同颜色,具有实时监测食品新鲜程度的效果^[2]。目前,科研人员更热衷于开发新型生物可降解材料制备可食用包装膜,如:蛋白质膜、多糖膜、脂质膜和复合膜等。其中复合膜以其优异的机械性能和阻隔性能,成为当前研究的重要方向^[3]。

花色苷属于酚类化合物,是自然界中最重要的水溶性色素,无毒、无害。许多水果、蔬菜和谷物中都含有花色苷^[4]。植物中的花色苷通常是花青素的糖苷和酰基糖苷的衍生物。花色苷对pH变化高度敏感,在不同pH条件下其分子结构会发生改变并呈现出不同的颜色^[5]。花色苷pH响应智能包装及其在食品新鲜度监测中的应用非常广泛,并且取得了一定的效果^[6-8],但花色苷提取工艺复杂且成本高昂。提取后的花色苷还需先分离纯化,才与成膜基质复合(如壳聚糖、聚乙烯醇等),步骤繁琐且难以工业化应用。

紫淮山为薯蓣科植物,是淮山中的珍贵品种,已被用作食物或传统中草药^[9]。紫淮山块茎中富含花色苷、蛋白质、氨基酸、淀粉、可溶性糖、粗多糖、粗纤维等多种活性成分^[10-11]。采用真空冷冻干燥制备的紫淮山粉具有较好的清除自由基的能力,能保留较多的总酚及花色苷^[12]。花色苷是紫淮山显紫色的原因,并具备健康色素的潜力。然而,花色苷类物质的不稳定性,高温和长时间的提取会降解花色苷类物质。除花色苷外,紫淮山中其他物质(如淀粉、多糖、膳食纤维、蛋白质和脂质等)在变色膜中未得到充分的利用。有研究^[13]发现,富含花色苷的食品经过适当的烹饪,花色苷可以得到很好的保留,这主要是因为食品基质中的多糖和蛋白质可以稳定花色苷。

柠檬酸是一种三羧酸,价格实惠。在柠檬、柑橘等水果中广泛存在,可通过发酵进行人工合成。柠檬酸的多羧基结构能与其他物质中的羟基、氨基等官能团结合,通过交联1种、2种或多种生物聚合物形成聚合物网络^[14],改变分子结构,从而影响薄膜的各种性能。

针对上述问题,研究拟提出一种原位成膜策略,以紫淮山为原料,利用其花色苷、淀粉、多糖、蛋白质等成分直接成膜,通过熟化方式处理(蒸制和煮制)和柠檬酸调控,同步优化膜的力学性能和指示功能,以期省去花色苷提

取、分离步骤,直接利用紫淮山全组分成膜,降低成本并保留天然基质对花色苷的稳定作用,为紫淮山可视化活性膜的研究及应用提供理论参考。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与amp;仪器

紫淮山:市售;
海藻酸钠:CP级,西陇化工股份有限公司;
一水合柠檬酸:AR级,广东光华科技股份有限公司;
电热恒温水槽:DK-8B型,上海精宏实验设备有限公司;
紫外分光光度计:UV-9000型,上海元析仪器有限公司;
物性测定仪:TA.XT plus型,英国Stable公司;
电热恒温鼓风干燥箱:DHG-9145A型,上海齐欣科学仪器有限公司;
全自动凯氏定氮仪:K9860型,海能未来技术集团股份有限公司;
高速照片扫描仪:CanoScanLiDe300型,佳能有限公司;
冷冻干燥机:SCIENTZ-10N型,宁波新芝生物科技股份有限公司。

1.2 方法

1.2.1 原料预处理 新鲜无损的紫淮山块茎洗净后,分成3份。一份不做熟化处理(即生制),另外两份采用水煮和蒸煮处理30 min。紫色淮山去皮、切块(厚度为1.0~1.5 cm),置于-20℃下冻藏,冷冻干燥机真空泵启动冷阱温度为-35℃,冷冻干燥48 h后粉碎,过100目筛,备用。

1.2.2 不同紫淮山粉提取液的相关性质研究

(1) 总酚含量测定:参考林倩等^[15]的方法稍有改动。取1 mL不同浓度没食子酸溶液加入安瓿瓶中,加入5 mL福林酚试剂,摇匀,避光反应5 min,加入4 mL质量分数7.5%的碳酸钠溶液,25℃避光反应30 min。以试剂空白为参比,在765 nm处测定吸光度得到没食子酸标准曲线($A=0.0678c+0.0117$, $R^2=0.9962$,其中A为吸光度,c为没食子酸溶液质量浓度),按式(1)计算总酚含量。

$$T_{PC} = \frac{XV_0}{mV_1}, \quad (1)$$

式中:

T_{PC} ——总酚含量,mg/g;

X——通过标准曲线计算得到的待测样品中总酚的质量,mg;

V_0 ——样品提取液总体积,mL;

V_1 ——测定吸取的提取液体积,mL;

m——样品质量,g。

(2) 总花色苷含量测定:根据文献^[16],按式(2)计算总花色苷含量。

$$M = \frac{[(A_{530, \text{pH } 1.0} - A_{700, \text{pH } 1.0}) - (A_{530, \text{pH } 4.5} - A_{700, \text{pH } 4.5})] M_w D_f V}{\epsilon L W_t} \times 100, \quad (2)$$

式中:

M ——提取液中花色苷含量, mg/L;

$A_{530, \text{pH } 1.0}$ 、 $A_{700, \text{pH } 1.0}$ ——在 pH 1.0 缓冲液中, 待测液在最大吸收波长(530 nm 与 700 nm 处)的吸光度差值;

$A_{530, \text{pH } 4.5}$ 、 $A_{700, \text{pH } 4.5}$ ——在 pH 4.5 缓冲液中, 待测液在最大吸收波长(530 nm 与 700 nm 处)的吸光度差值;

M_w ——矢车菊素-3-葡萄糖苷的摩尔质量, 449.2 g/mol;

D_f ——稀释倍数;

V ——最后定容体积, mL;

L ——光程长, 1 cm;

ϵ ——矢车菊素-3-葡萄糖苷的摩尔消光系数, 26 900 L/(mol·cm);

W_t ——原始紫淮山取样量, g。

(3) 变色能力: 2 mL 提取液分别与 2 mL pH 1.0~14.0 的缓冲溶液在 20 °C 下混合 1 min, 扫描紫外—可见光谱。

1.2.3 制膜过程中凝胶稳定性测定 1.00 g 紫淮山粉溶于 10 mL 蒸馏水, 沸水浴凝胶化 40 min。凝胶在 45 °C 鼓风干燥箱中干燥 8 h。用体积分数 75% 的乙醇溶液提取干凝胶的总酚和总花色苷, 并按式(1)和式(2)计算其含量。

1.2.4 可视化活性膜制备 0.75 g 海藻酸钠于 20 mL 蒸馏水中溶解。2.25 g 紫淮山粉加入海藻酸钠溶液, 加入 20 mL 蒸馏水, 置于恒温振荡器(60 °C, 30 min, 300 r/min)充分混合。混合液在沸水浴下搅拌糊化 40 min。分别加入 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.25 g 的柠檬酸混合振荡 15 min, 制得可视化活性膜液。将膜液流延至培养皿, 成型后于 45 °C 烘箱中干燥 8~9 h, 揭膜。将膜避光放入 20 °C、相对湿度为 50% 的恒温恒湿箱中平衡 24 h, 测定膜的性能。

1.2.5 可视化活性膜性能研究

(1) 色差: 采用色差仪测定膜的 L^* (明度)、 a^* (红/绿)、 b^* (蓝/黄), 按式(3)计算色差值。

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

式中:

ΔE ——色差值;

L^* 、 a^* 、 b^* ——添加不同含量柠檬酸的膜的测定值;

L_0^* 、 a_0^* 、 b_0^* ——未添加柠檬酸的膜的测定值。

(2) 膜厚度: 采用数显卡尺(± 0.01 mm)随机在每张膜中选取 10 个测量点, 取平均值。

(3) 力学性能: 采用质构仪测定抗拉伸强度(TS)和断裂伸长率(EB)^[17], 将膜裁剪成 90 mm×10 mm 的膜长条, 初始距离为 50 mm, 速度为 3.33 mm/s, 每组试样测 3 次取平均值, 分别按式(4)和式(5)计算 TS 和 EB。

$$T_s = \frac{F}{S}, \quad (4)$$

$$E_B = \frac{E}{O_L}, \quad (5)$$

式中:

T_s ——抗拉伸强度, MPa;

F ——拉长过程中最大的力, N;

S ——可视化活性膜有效受力横截面积, m²;

E_B ——断裂伸长率, %;

E ——断裂时膜的长度, mm;

O_L ——膜的原始长度, mm。

(4) 含水率: 一定质量的膜样品(m_0)置于 105 °C 烘箱干燥至恒重(m_1)^[18], 按式(6)计算含水率。

$$\omega = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\%, \quad (6)$$

式中:

ω ——含水率, %;

m_1 ——烘干前试样的质量, g;

m_0 ——烘干后试样的质量, g。

(5) 酸碱敏感性: 将尺寸为 1.5 cm×1.5 cm 的膜粘贴于 10 mL 容量、直径 25 mm 的高形称量瓶内侧瓶盖中心位置。称量瓶中分别加入 6 mL 1 mol/L 氨水溶液或 6 mL 1 mol/L 盐酸溶液, 盖上盖子。分别在 0, 30, 60 min 时间点进行观察, 并使用高速照片扫描仪记录膜外观的颜色变化。

(6) pH 敏感性: 取 1 cm×1 cm 的膜分别于 pH 1.0~14.0 缓冲溶液中浸泡 1 min, 取出后吸干表面水分, 使用高速照片扫描仪记录膜外观的颜色变化。

1.2.6 可视化活性膜的实际应用 取 1.5 cm×1.5 cm 的膜粘贴在透明盒盖子内侧。将新鲜鱼肉置于塑料盒中, 用贴膜盖子盖紧, 置于 25 °C 环境中贮藏。分别于贮藏 0, 6, 12, 24, 30, 36, 48 h 时, 测定鱼肉 pH、挥发性盐基氮(TVB-N), 并使用高速照片扫描仪记录膜外观的颜色变化。

1.3 数据处理与分析

试验均重复 3 次, 结果用平均值±标准差表示。使用 Origin 2021 软件进行图表绘制。

2 结果与分析

2.1 紫淮山粉及紫淮山凝胶指标

2.1.1 总酚及总花色苷含量 由图 1(a)可知, 紫淮山预处理方式的不同对提取液的总酚含量有影响。其中, 煮制方式保留的总酚含量较高, 达 3.34 mg/g, 其次是生制方式处理, 蒸制方式的最低。紫淮山粉凝胶化后, 总酚含量减少 50% 左右, 但仍保持相同的趋势——煮制>生制>蒸制, 表明煮制能最优保留紫淮山中的总酚成分。这是因为, 生制紫淮山因自身代谢与空气接触等原因, 有少量酚类物质被氧化。在水煮过程中水温达到 100 °C, 在 30 min 内有部分紫淮山细胞受热破裂使总酚溶出, 大部分总酚还留在煮制淮山中。而水蒸气温度高于 100 °C, 紫淮山内酚类结构被破坏的速度也相对快一些。

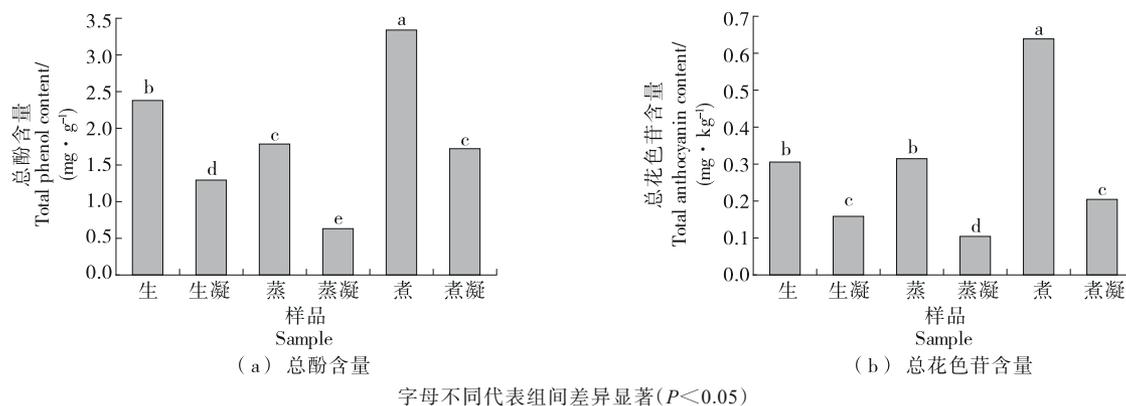


图1 紫淮山粉及凝胶的总酚含量、总花色苷含量变化情况

Figure 1 Changes of total phenolic content and total anthocyanin content in purple yam powder and gel

由图1(b)可知,紫淮山预处理方式的不同对提取液的总花色苷含量有影响。其中,煮制方式保留的总花色苷含量较高,达0.64 mg/kg,其次是蒸制方式处理,最后是生制。当紫淮山粉经凝胶化后,总花色苷含量减少50%及以上。因为凝胶化过程相当于再一次加热处理,胶凝对不同方式预处理紫淮山样品的总花色苷稳定性具有影响。蒸煮处理导致紫淮山样品中淀粉糊化和多酚氧化酶失活,产生一个巨大的淀粉凝胶网络,多酚和花色苷被封装在凝胶网络中。对于生制的紫淮山,多酚、花色苷与原淀粉颗粒的结合较为松散。在淀粉粉碎和凝胶化过程中,多酚和花色苷会从淀粉颗粒中分离,并经历热降解过程。

2.1.2 变色能力

(1) 紫淮山粉提取液的变色能力:紫淮山花色苷对pH的敏感度是可视化活性膜性能好的重要基础。花色苷的颜色变化主要与其所处环境的pH有关,酸性环境中,花色苷为红色,中性为紫色,碱性为黄绿色。花色苷的颜色会随着溶液pH的变化而改变,主要原因是花色苷分子内部结构的变化导致其吸收光谱发生改变,在外观上呈现出明显的颜色变换,这种特性使花色苷具有用于酸碱介质pH响应显色的潜力^[5]。由图2可知,随着溶液pH的

增加,紫淮山粉提取液中花色苷的最大吸收峰呈现规律性的增加,并向右移动。在酸性环境中(pH 2.0, 4.0),煮制紫淮山粉提取液的花色苷在260~300 nm处具有特征吸收峰;随着pH值增大,花色苷特征峰吸收波长逐渐右移,在碱性环境中(pH 12.0),紫外特征峰吸收波长变为420 nm左右,此时花色苷为黄色的查尔酮结构。而蒸制和生制的最大吸收峰未呈现明显右移现象。

(2) 紫淮山凝胶提取液的变色能力:由图3可知,随着溶液pH的增加,紫淮山凝胶提取液中花色苷的最大吸收峰呈现规律性的变化,并伴着最大吸收波长向右移动的现象。在酸性环境中(pH 2.0, 4.0),煮制紫淮山凝胶提取液的花色苷在260~280 nm处具有特征吸收峰;随着溶液pH的增加,花色苷特征峰吸收波长逐渐红移,在碱性环境中(pH 12.0),紫外特征峰吸收波长为410~425 nm,其紫外特征峰吸收波长与煮制紫淮山粉提取液中花色苷的吸收峰相似。而生制的最大吸收峰未出现明显右移现象,蒸制紫淮山凝胶在酸性环境中(pH 2.0~6.0),花色苷在250~275 nm处具有特征吸收峰;在碱性环境中(pH 10.0, 12.0),紫外特征峰吸收波长为380~415 nm。结果表明,煮制紫淮山凝胶提取液的花色苷具有较好的pH敏感性,且花色苷的稳定性良好。

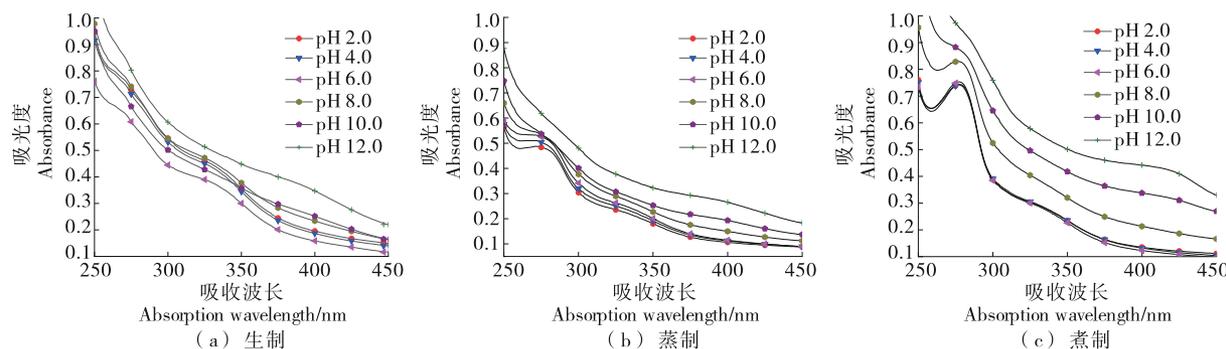


图2 生制、蒸制、煮制紫淮山粉提取液在pH 2.0~12.0的变色能力

Figure 2 Discoloration ability of raw, steamed, and boiled purple yam powder extracts at pH 2.0~12.0

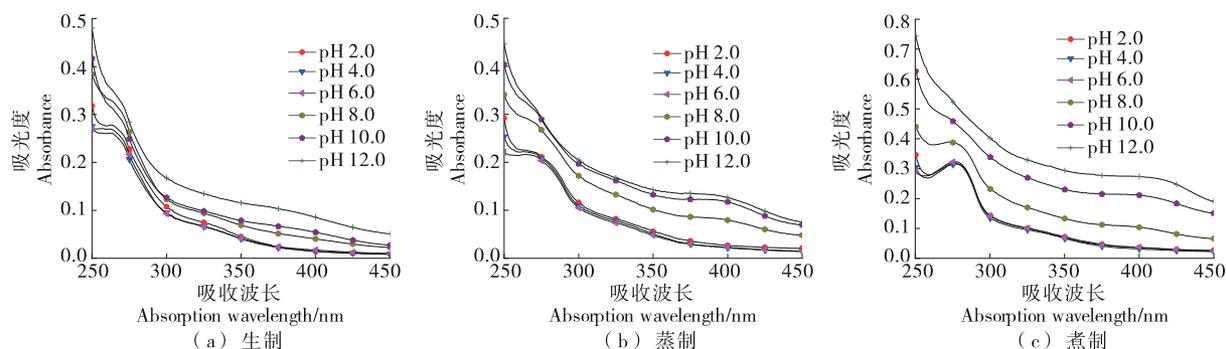


图 3 生制、蒸制、煮制紫淮山凝胶提取液在 pH 2.0~12.0 的变色能力

Figure 3 Discoloration ability of raw, steamed, and boiled purple yam gel extracts at pH 2.0~12.0

2.2 紫淮山可视化活性膜的性能

2.2.1 色差 由图 4 可知,在同一类型膜中,随着柠檬酸含量的增加,紫淮山可视化活性膜的色差值呈先逐渐增加后逐渐减小的趋势。煮制和蒸制紫淮山粉制备的可视化活性膜的趋势较为一致,均是在柠檬酸添加量达到 1.00 g ($m_{膜基质} : m_{柠檬酸} = 4 : 1$) 时,膜色差值最大,达到最大值。膜外观扫描图(见图 5)的颜色变化也证实这点。这是因为在煮/蒸处理和膜制备过程中,紫淮山经历两次加热、花色苷的降解和多酚氧化酶的失活的过程,煮制和蒸制处理具有均匀的热量分布,并且在煮/蒸处理过程中能很好地保持紫淮山中的水分。在颜色参数方面,煮制和蒸制紫淮山粉制备的可视化膜比生制紫淮山粉制备的可视化膜具有较高的色差值。

2.2.2 膜厚度及力学性能 由表 1 可知,在基于紫淮山粉制备的可视化活性膜中,不同预处理方式(生制、蒸制和煮制)显著影响膜的厚度、抗拉伸强度和断裂伸长率。结果表明,蒸制紫淮山粉膜(0.50 g 柠檬酸)展现出最优的拉伸强度,分别是生制紫淮山粉膜(1.25 g 柠檬酸)和煮制紫淮山粉膜(0.25 g 柠檬酸)的 3.5 倍和 3.4 倍。这种差异主

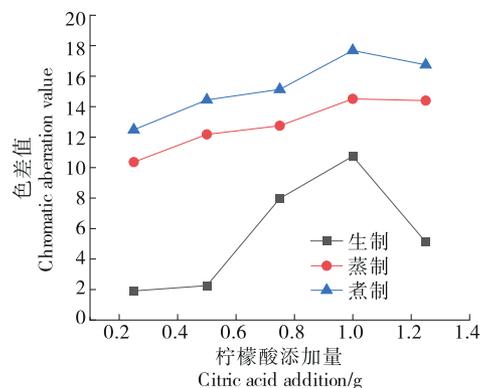


图 4 膜的色差

Figure 4 Color difference of film

要源于蒸制预处理,使得蒸制紫淮山粉制备的膜具有更加均匀致密的结构(图 5),包裹在薄膜中的多酚和花色苷与淀粉基质进行相互作用,形成凝胶网络,能够承受外力作用,韧性大大提高。而生制紫淮山粉制备的膜,多酚和花色苷的氧化降解产物会阻碍聚合链的相互作用,从而降低膜的柔韧性。同时,柠檬酸作为小分子有机酸,可以

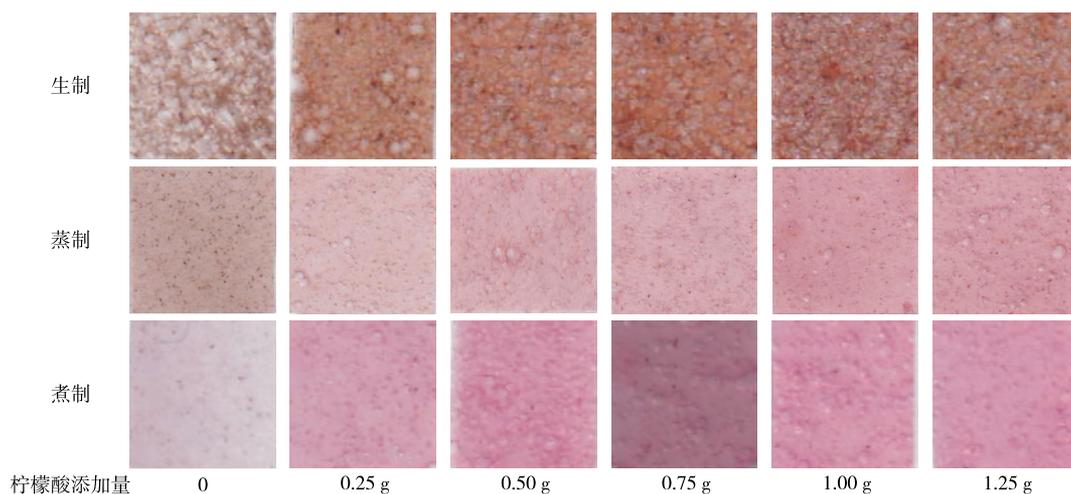


图 5 膜样品外观扫描图

Figure 5 Scanning image of film sample appearance

插入到紫淮山淀粉链之间,削弱淀粉分子间的氢键作用,从而增加膜的柔韧性和可延展性,这对生制紫淮山粉制备的膜具有较大的影响。随着柠檬酸含量增加其拉伸强度逐渐增大。此时,柠檬酸与淀粉的羟基形成酯键,构成三维网络结构,同时保留部分柔性链段;但柠檬酸添加过量时,可能会形成刚性结构,导致伸长率不再增加,甚至可能骤降。另外,蒸制紫淮山粉制备的膜断裂伸长率从7.45%后增加到35.20%;煮制紫淮山粉制备的膜从13.03%后增加到63.79%。断裂伸长率增加可能是柠檬酸破坏成膜基质的晶体结构,降低其刚性结构,增加可流动的聚合物数量,形成氢键,增加分子间的作用力^[19]。

表1 膜的机械性能测试数据[†]

Table 1 Test data of film mechanical properties

原料预处理方式	柠檬酸添加量/g	膜厚度/mm	抗拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
生制	0.00	0.34±0.02 ^a	0.74±0.07 ^d	5.01±0.47 ^d
	0.25	0.23±0.01 ^c	1.45±0.10 ^c	11.99±0.40 ^e
	0.50	0.28±0.02 ^b	1.60±0.07 ^c	14.09±0.92 ^b
	0.75	0.22±0.01 ^c	2.28±0.28 ^b	14.27±0.37 ^b
	1.00	0.29±0.03 ^b	2.48±0.12 ^b	19.24±0.38 ^a
	1.25	0.27±0.01 ^b	3.08±0.11 ^a	15.37±0.36 ^b
蒸制	0.00	0.17±0.01 ^c	9.32±0.18 ^a	7.45±0.24 ^e
	0.25	0.19±0.02 ^{bc}	5.29±0.21 ^b	4.42±0.27 ^f
	0.50	0.20±0.01 ^b	10.79±0.94 ^a	11.01±0.81 ^d
	0.75	0.20±0.01 ^b	10.17±0.15 ^a	21.10±0.74 ^c
	1.00	0.21±0.02 ^{ab}	6.32±0.46 ^b	30.04±0.83 ^b
	1.25	0.23±0.01 ^a	4.88±0.55 ^b	35.20±0.44 ^a
煮制	0.00	0.18±0.00 ^b	1.92±0.12 ^b	13.03±0.81 ^f
	0.25	0.19±0.01 ^b	3.19±0.17 ^a	23.54±0.59 ^e
	0.50	0.24±0.02 ^a	2.07±0.18 ^b	30.75±0.61 ^d
	0.75	0.24±0.01 ^a	3.15±0.06 ^a	36.18±0.94 ^c
	1.00	0.26±0.01 ^a	2.20±0.13 ^b	56.66±0.76 ^b
	1.25	0.25±0.03 ^a	1.34±0.09 ^c	63.79±0.26 ^a

[†] 字母不同代表组间差异显著($P<0.05$)。

2.2.3 含水率 由图6可知,可视化活性膜的含水率随柠檬酸含量(0~1.25 g)的变化呈非线性趋势。未添加柠檬酸组的含水率均在14%附近,主要是因为紫淮山内的多糖结构通过氢键最大化吸附水分子。添加柠檬酸时,柠檬酸引发酯化交联,致密化结构抑制一部分水分子渗透,因此添加柠檬酸的可视化膜含水率没有未添加柠檬酸组的高。当柠檬酸添加量为0.25 g时,含水率在12%附近;当柠檬酸添加量为1.25 g时,3种可视化活性膜的含水率达到13%附近,其中煮制紫淮山粉制备的可视化活性膜的含水率达到13.78%。这主要是因为柠檬酸是一种有机酸,柠檬酸分子中的羟基和羧基具有较强的亲水性。当柠檬酸添加量较低时,柠檬酸的羧基与多糖羟基形成共价键,阻碍水分子渗透;当适量的柠

檬酸被添加到膜材料中时,可以提高膜的亲水性,使得膜更容易吸附和保持水分;而当柠檬酸添加过量时,未反应的游离柠檬酸会通过其亲水基团吸水,同时过量的柠檬酸会破坏交联网络,产生塑化作用。

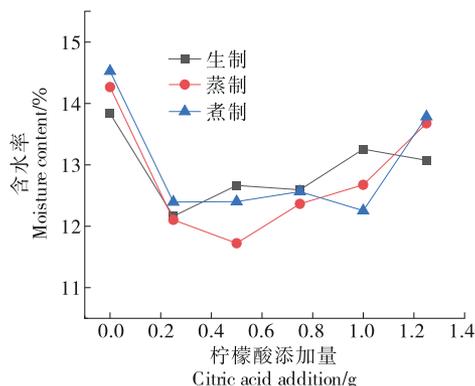


图6 膜的含水率

Figure 6 Moisture content of the film

2.2.4 对氨气的敏感性 肉品腐败时,蛋白质分解会产生氨气。氨气具有强烈的刺激性气味,是评价肉品新鲜度的一个重要指标。为了评估生制、蒸制、煮制紫淮山可视化活性膜对肉品指示性能的效果,采用1 mol/L氨水模拟肉品贮存时产生氨气的环境,测定膜在不同时间点(0, 30, 60 min)的颜色变化,如图7所示。未添加柠檬酸的蒸制和煮制紫淮山可视化活性膜颜色变化较为明显,在模拟环境中放置0 min时,膜的颜色均呈淡紫色,放置60 min时,膜的颜色分别呈黄褐色及灰橙色。添加1.00 g柠檬酸的蒸制和煮制紫淮山可视化活性膜的颜色从0 min时的粉红色分别变为60 min的棕色和灰色,变化比未添加柠檬酸的明显。而生制紫淮山粉制备的膜的颜色变化并不明显。可视化活性膜颜色变化机制可能与膜中花色苷的pH敏感性及柠檬酸的作用相关。当氨气存在时,体系变为碱性,导致花色苷结构改变,引发颜色响应。柠檬酸是酸性物质,当有氨气存在时,会与氨气发生化学反应,可视化膜内的酸性会变弱,从而加剧颜色变化差异。

2.2.5 对盐酸的敏感性 由图8(a)可知,未添加柠檬酸生制紫淮山可视化膜在0 min时为黄栗色,在接触盐酸体系60 min后,颜色稍有加深。添加柠檬酸生制紫淮山可视化活性膜在60 min内保持琥珀色,但柠檬酸含量不同膜的颜色深浅也不同。由图8(b)可知,未添加柠檬酸蒸制紫淮山可视化活性膜在0 min时为浅粉色,在接触盐酸体系60 min后,粉色稍有加深。添加柠檬酸后,膜颜色在60 min内均呈粉红色。由图8(c)可知,未添加柠檬酸煮制紫淮山可视化活性膜在0 min时是紫色,在接触盐酸体系60 min后紫色加深。添加1.00 g柠檬酸的紫淮山可视化活性膜在60 min内保持粉红色,整个过程无明显变化。

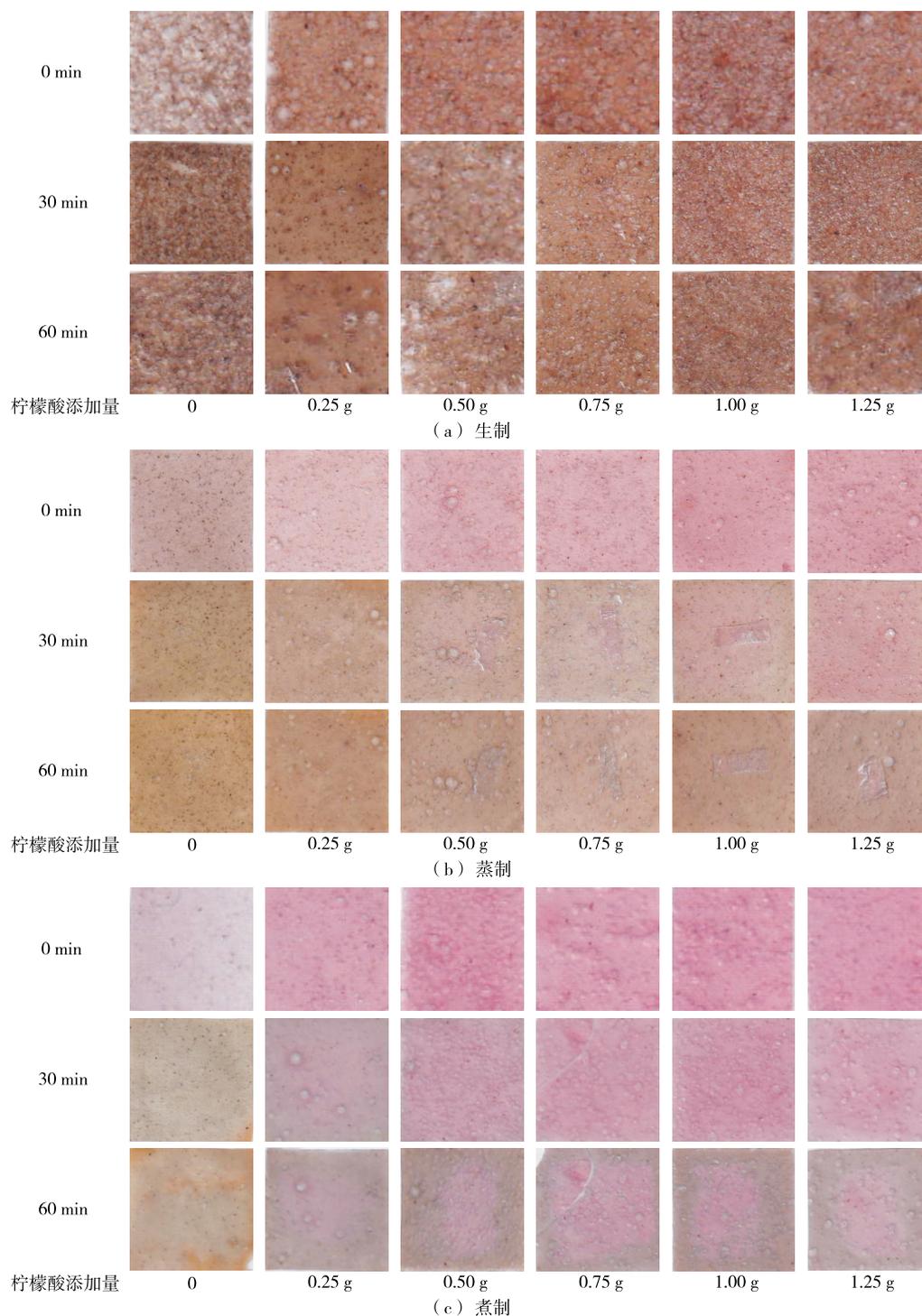


图 7 生制、蒸制、煮制紫淮山可视化活性膜在氨气氛围下的颜色变化

Figure 7 Color change of raw, steamed, and boiled purple yam visual active films under ammonia atmosphere

2.2.6 对 pH 的敏感性 可视化活性膜在 pH 为 1.0~14.0 缓冲溶液中颜色变化见图 9。生制紫淮山可视化活性膜无明显的颜色差异；蒸制和煮制淮山可视化活性膜则显示出 pH 值敏感性，在不同缓冲溶液中表现出可视的颜色变化，主要归因于花色苷分子中的酚羟基可以接受或释放氢离子，进而影响其吸收光谱特性^[20]。未添加柠檬酸

煮制紫淮山可视化活性膜在强酸性环境(pH 1.0~3.0)下维持稳定的紫色系，其中 pH 为 1.0~2.0 时呈紫色，pH 为 3.0 时呈深紫色；在 pH 为 4.0 时呈浅紫色；在 pH 为 5.0~8.0 时颜色加深，有淡淡的微红色；在碱性环境(pH≥9)时，呈现出从红变微蓝色，再到深蓝色的过渡，其中在 pH 为 9.0~10.0 时由红变为微蓝色；在 pH 为 11.0~12.0 时膜的蓝色加

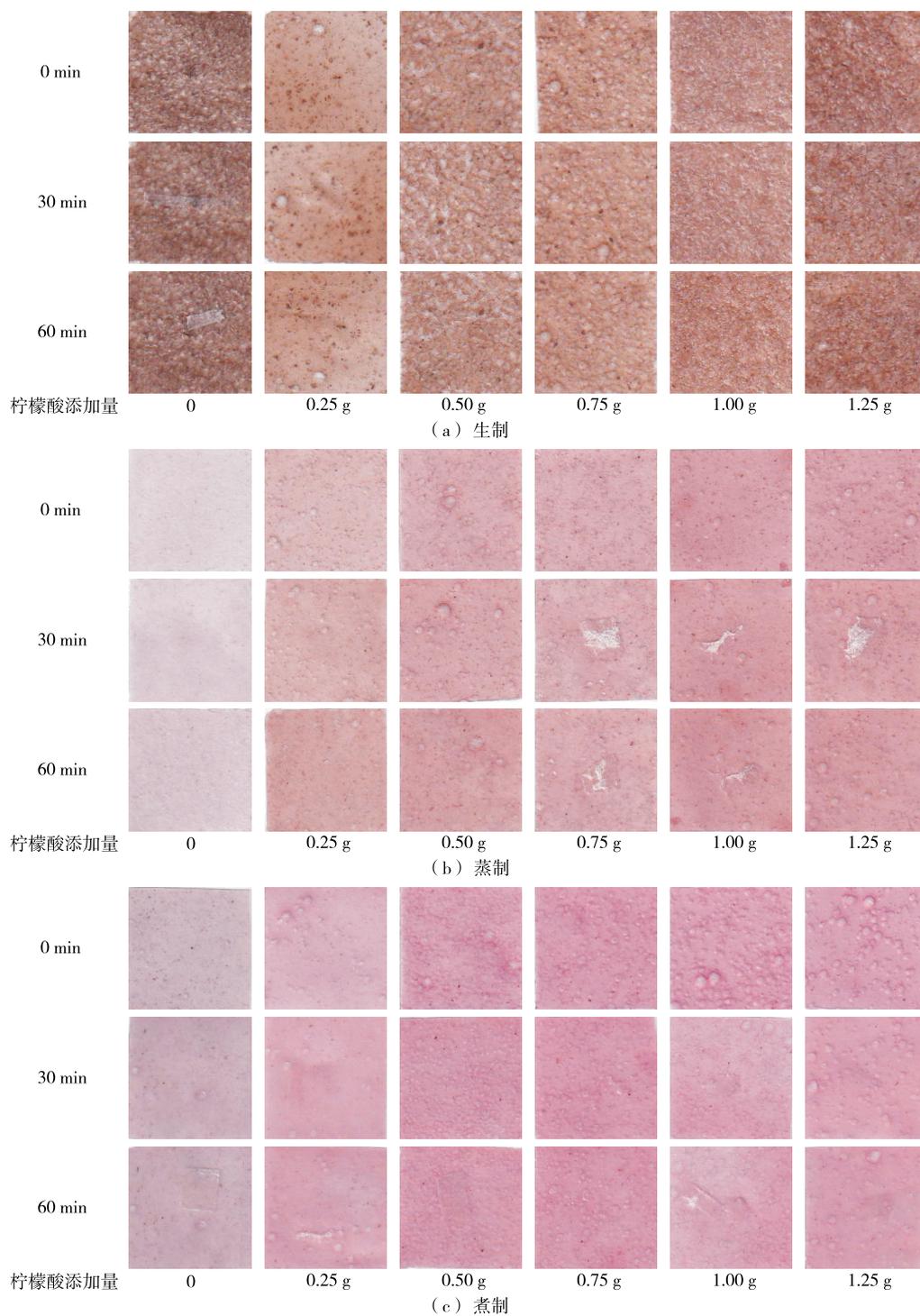


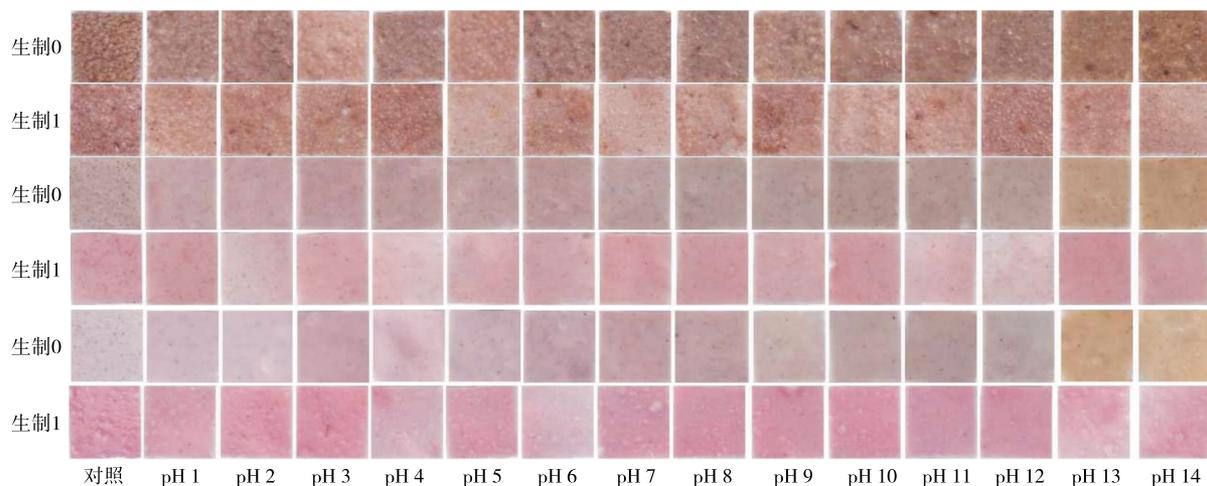
图8 生制、蒸制、煮制紫淮山可视化活性膜在盐酸氛围下的颜色变化

Figure 8 Color change of raw, steamed, and boiled purple yam visual active films in hydrochloric acid atmosphere

深;在强碱性(pH 13.0~14.0)时可视化活性膜呈明显的黄褐色,因此,该变化可作为碱性环境的特征性指示。添加1.00 g 柠檬酸煮制紫淮山可视化活性膜在 pH 为 14.0 时颜色为粉红色;在 pH 为 5.0~6.0 时呈淡紫色;在 pH 为 7.0~10.0 时颜色加深,呈较深的粉红色;在 pH 为 10.0 时颜色呈微紫色;在 pH 为 11.0 时颜色呈微红色;在 pH 为 13.0~14.0

时膜颜色呈淡粉色。

未添加柠檬酸蒸制紫淮山可视化活性膜在不同范围的 pH 缓冲溶液中颜色变化比添加 1.00 g 柠檬酸蒸制紫淮山可视化活性膜颜色变化更明显。其中,未添加柠檬酸蒸制紫淮山可视化活性膜在 pH 为 1.0~7.0 时颜色为暗紫色,随着 pH 的增加,颜色逐渐加深,在 pH 为 8.0~12.0 时呈



生制0:未添加柠檬酸生制紫淮山可视化活性膜;生制1:添加1.00 g 柠檬酸生制紫淮山可视化活性膜;蒸制0:未添加柠檬酸蒸制紫淮山可视化活性膜;蒸制1:添加1.00 g 柠檬酸蒸制紫淮山可视化活性膜;煮制0:未添加柠檬酸煮制紫淮山可视化活性膜;煮制1:添加1.00 g 柠檬酸煮制紫淮山可视化活性膜

图9 膜在pH为1.0~14.0的缓冲溶液中的颜色变化

Figure 9 Color change of film in buffer solutions at pH 1.0~14.0

紫色,在pH为13.0~14.0时呈较深的黄褐色,与未添加柠檬酸煮制紫淮山可视化活性膜在pH为13.0~14.0时呈现的颜色变化相同,且膜呈现的黄褐色较深。添加1.00 g 柠檬酸蒸制紫淮山可视化活性膜在pH为1.0时颜色为粉红色;在pH为2.0~6.0时呈浅粉色;在pH为7.0~10.0时颜色加深,呈较深的粉红色;在pH为11.0~12.0,膜的颜色呈浅粉色;在pH为13.0~14.0时膜颜色呈深粉色。

煮制和蒸制紫淮山粉制备的膜具有更广的显色范围,同时添加柠檬酸可以使显色的范围发生变化。因此,可以根据实际需要,选择不同的紫淮山熟化方式和柠檬酸添加量,以制备适用的可视化活性膜。

2.3 可视化活性膜的实际应用

以添加1.00 g 柠檬酸制备的可视化活性膜作为鱼肉新鲜度监测的样本膜。由表2可知,鱼肉在25℃下贮藏0~48 h的pH值呈先下降后上升趋势,鱼在宰杀后停止呼吸和缺氧的条件下,肌肉中糖原经糖酵解生成乳酸,同时与鲜度相关的ATP被不断分解产生磷酸,导致pH值逐渐下降;随着贮藏时间的不断延续,鱼体中的蛋白质、氨基酸及其他含氮物质被分解产生氨及胺类物质,从而导致鱼肉pH值增加^[21]。同时,新鲜鱼肉具有正常的鱼腥味,鱼肉的色泽呈粉红色,血液呈正常的红色,颜色均匀,有鱼肉的色泽,表面不粘手,稍湿;肉质紧实有弹性,用手按压后能迅速恢复原状。当鱼贮藏至48 h时,鱼肉表面出现浑浊,有强烈的腐败臭味,肉表面和内层出现明显的变黄现象,肉质松软,按压后直接捏碎,无法复原。

GB 2733—2015 规定,淡水鱼类TVB-N的限量为20 mg/100 g,超出规定限值则不可食用。由表2可知,25℃下贮藏期间,TVB-N含量显著升高($P < 0.05$)。贮藏

12 h的鱼肉样品中TVB-N含量的变化与贮藏时间呈正相关。在前12 h,TVB-N含量增长速度较快,但其含量仍未超过标准规定的安全限值。贮藏24 h时,样品的TVB-N含量增加到22.73 mg/100 g,超过标准规定的安全限值。

未添加柠檬酸生制紫淮山可视化活性膜颜色变化不明显,膜呈现出的棕褐色影响其对鱼肉的新鲜度指示。添加1.00 g 柠檬酸生制紫淮山可视化活性膜的颜色与未添加柠檬酸生制紫淮山可视化活性膜颜色仅有一点区别,膜颜色变红一些。两种生制紫淮山可视化活性膜在鱼肉贮藏过程中均无明显变化。这与膜的pH敏感性中呈现的变化相对应。

使用未添加柠檬酸蒸制紫淮山可视化活性膜监测的鱼肉在贮藏0~6 h时,颜色从紫色变为深紫色;贮藏12 h时,鱼肉出现轻微的腐败气味,鱼肉开始腐败变质,同时膜的颜色加深;贮藏24~36 h时,膜的颜色从略带紫色的藕粉色变为藕粉色;贮藏48 h时,膜的颜色呈现为蓝紫色,变化极为明显,此时鱼肉已完全腐败。使用添加1.00 g 柠檬酸蒸制紫淮山可视化活性膜监测的鱼肉在贮藏0~12 h时颜色变化不明显,呈粉红色;贮藏24~36 h时,膜的颜色呈淡紫色;贮藏36 h时,膜的边缘颜色呈灰色;贮藏48 h时,膜的灰色加深,完全呈现为灰色。

使用未添加柠檬酸煮制紫淮山可视化活性膜监测的鱼肉在贮藏0~12 h时,颜色由紫色变为深紫色;贮藏24~36 h时,膜的颜色呈现为从浅藕粉色变为较深的棕色;贮藏48 h时,膜的颜色加深,呈现为黑紫色。使用添加1.00 g 柠檬酸煮制紫淮山可视化活性膜监测的鱼肉在贮藏0~12 h时,颜色变化不明显,呈粉红色;贮藏24~36 h时,膜的颜色呈橙色;贮藏36 h时,膜的颜色呈暗橙色;贮

表2 可视化活性膜在25℃时对鱼肉的监测
Table 2 Visual active film monitoring of fish at 25℃

贮藏时间/h	鱼肉		生制		蒸制		煮制	
	pH	TVB-N值/ (10 ⁻² mg·g ⁻¹)	未添加 柠檬酸	添加 1.00 g 柠檬酸	未添加 柠檬酸	添加 1.00 g 柠檬酸	未添加 柠檬酸	添加 1.00 g 柠檬酸
0	6.87	6.82						
6	6.69	12.30						
12	6.88	18.18						
24	7.18	22.73						
30	7.31	24.65						
36	7.55	27.82						
48	7.71	30.52						

藏48 h时,膜呈现为紫色。

整个贮藏期,可视化活性膜的颜色变化与鱼肉腐败程度密切相关。蒸制和煮制紫淮山可视化活性膜对鱼类腐败过程中产生的挥发性胺类物质作出快速响应,颜色变化具有可视化特点,可用于鱼肉新鲜度的实时指示与监测。

3 结语

(1) 紫淮山经熟化预处理(即蒸制和煮制)后,花色苷发生变化,显著增强对pH变化的敏感性,拓宽显色范围(pH 1~14)。特别是煮制处理的总酚和花色苷含量分别达3.34 mg/g和0.64 mg/kg,为膜的指示功能提供充足的活性物质。

(2) 柠檬酸的引入调节体系pH值,优化花色苷的显色性能,同时影响膜的力学性能。添加1.00 g柠檬酸煮制可视化活性膜的色差值(ΔE)达17.65,断裂伸长率为56.66%,表明该膜既可实现敏感的颜色响应,又能保持良好的机械强度。蒸制可视化活性膜具有较高的抗拉伸强度,可达到(10.79±0.94) MPa,但其颜色变化的快速性与煮制可视化活性膜仍有一定差距。

(3) 紫淮山可视化活性膜对鱼肉腐败过程中产生的挥发性胺类物质具有快速响应的特性。当挥发性盐基氮超过20 mg/100 g时,膜的颜色发生显著转变,与鱼肉腐败进程高度吻合,为消费者提供一种直观的新鲜度评判手段。同时,与传统人工合成指示剂相比,紫淮山自身的花

色苷作为天然的、可食用且可生物降解的活性成分,更符合绿色包装的发展要求。

(4) 研究证实紫淮山可视化活性膜作为一种低成本和高效智能包装材料的可行性,还提出“预处理方式—柠檬酸协同调控”的关键技术路径,后续将通过进一步优化可视化活性膜的性能和连续化成膜工艺。

参考文献

- [1] 韩晓雪, 司军, 武俊峰, 等. 食品智能包装新鲜度指示剂研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(7): 173-181.
HAN X X, SI J, WU J F, et al. Research progress on freshness indicators for food intelligent packaging[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2023, 14(7): 173-181.
- [2] 王纪鹏, 魏有婕, 韩毅, 等. pH 敏感性材料在智能食品包装中的应用进展[J]. 食品工业科技, 2023, 44(1): 48-55.
WANG J P, GUO Y J, HAN Y, et al. Application progress of pH-sensitive materials in smart food packaging[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(1): 48-55.
- [3] 李莹, 杨欣悦, 王雪羽, 等. 壳聚糖复合膜的成膜机理和特性研究进展[J]. 食品工业科技, 2022, 43(7): 430-438.
LI Y, YANG X Y, WANG X Y, et al. Research progress on the film-forming mechanism and characteristics of chitosan based composite membranes[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(7): 430-438.
- [4] 郝俊光, 杨金海, 潘喜芳, 等. 毛葡萄皮渣花色苷的真空辅助

- 提取工艺优化[J]. 中国酿造, 2023, 42(3): 140-144.
- HAO J G, YANG J H, PAN X F, et al. Optimization of vacuum-assisted extraction process of anthocyanin from *Vitis quinquangularis* rehder pomace[J]. China Brewing, 2023, 42(3): 140-144.
- [5] 李辰, 韩宏昌, 王海峰, 等. 紫薯花青素提取及其在 pH 响应显色 WPU 涂层的应用[J]. 塑料工业, 2022, 50(8): 164-169.
- LI C, HAN H C, WANG H F, et al. Purple potato anthocyanins extraction and application in pH responsive WPU coating[J]. China Plastics Industry, 2022, 50(8): 164-169.
- [6] 曾俊, 任小娜, 魏健, 等. 花青素 pH 响应型智能包装及其在食品新鲜度监测中的应用[J]. 食品与发酵工业, 2023, 49(2): 333-338.
- ZENG J, REN X N, WEI J, et al. Anthocyanin based pH responsive intelligent packaging and its application in food freshness monitoring[J]. Food and Fermentation Industries, 2023, 49(2): 333-338.
- [7] 蒋海云, 曾慧, 张诗浩, 等. 食品新鲜度指示器的研究与发展趋势[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(12): 3 027-3 033.
- JIANG H Y, ZENG H, ZHANG S H, et al. Research and development trend of food freshness indicator[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2018, 9(12): 3 027-3 033.
- [8] 韩林娜, 戴增辉, 顾孟清, 等. 基于天然色素的食品新鲜度指示包装研究进展[J]. 食品工业科技, 2023, 44(3): 432-441.
- HAN L N, DAI Z H, GU M Q, et al. Research progress of food freshness indicator packaging based on natural pigment[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(3): 432-441.
- [9] LIU X, LU K, YU J L, et al. Effect of purple yam flour substitution for wheat flour on in vitro starch digestibility of wheat bread[J]. Food Chemistry, 2019, 284: 118-124.
- [10] TAMAROH S T, RAHARJO S, MURDIATI A, et al. Total phenolic content and antioxidant activity of anthocyanin extract from purple yam (*Dioscorea alata* L.) flour using different solvents[J]. Pakistan Journal of Nutrition, 2018, 17(6): 260-267.
- [11] ZHANG J H, TIAN H L, ZHAN P, et al. Isolation and identification of phenolic compounds in Chinese purple yam and evaluation of antioxidant activity[J]. LWT-Food Science & Technology, 2018, 96: 161-165.
- [12] 张子琪, 王锋, 李清明, 等. 干制方式对紫淮山全粉的物理特性及其抗氧化能力的影响[J]. 食品研究与开发, 2018, 39(19): 26-31.
- ZHANG Z Q, WANG F, LI Q M, et al. Effect of drying methods on physical properties and antioxidant capabilities of purple yam flour[J]. Food Research and Development, 2018, 39(19): 26-31.
- [13] OANCEA S. A review of the current knowledge of thermal stability of anthocyanins and approaches to their stabilization to heat[J]. Antioxidants, 2021, 10(9): 1 337.
- [14] CHEN J F, GARCIA E S, ZIMMERMAN S C. Intramolecularly cross-linked polymers: from structure to function with applications as artificial antibodies and artificial enzymes[J]. Accounts of Chemical Research, 2020, 53(6): 1 244-1 256.
- [15] 林倩, 吴昊, 刘芊辰, 等. 响应面法优化福林酚法测定冬枣中总酚含量[J]. 食品工业, 2020, 41(4): 86-90.
- LIN Q, WU H, LIU Q C, et al. Optimization of folin-ciocalteu method for total phenol content in winter jujube by response surface methodology[J]. The Food Industry, 2020, 41(4): 86-90.
- [16] 张笑菊, 蔡逸安, 李昕悦, 等. 响应面法优化紫甘蓝中花色苷提取工艺及抗氧化性研究[J]. 食品研究与开发, 2019, 40(1): 85-91.
- ZHANG X J, CAI Y A, LI X Y, et al. The optimization of anthocyanin extraction in red cabbage by response surface and their antioxidant activity[J]. Food Research and Development, 2019, 40(1): 85-91.
- [17] 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.
- ZOU X B, ZHANG J J, SHI J Y, et al. Development of intelligent indicator films based on roselle anthocyanins for monitoring pork freshness[J]. Food Science, 2017, 38(23): 243-248.
- [18] 董春娟, 曹银娟, 苟俏敏, 等. 蝶豆花提取物—马铃薯氧化羟丙基淀粉/果胶指示标签的制备及应用[J]. 食品与发酵工业, 2024, 50(5): 156-163.
- DONG C J, CAO Y J, GOU Q M, et al. Preparation and application of potato oxidized hydroxypropyl starch/pectin-*Clitoria ternatea* extract indicator label[J]. Food and Fermentation Industries, 2024, 50(5): 156-163.
- [19] 霍霞飞. 基于三甲胺表征生鲜肉新鲜度研究与指示卡研发[D]. 银川: 宁夏大学, 2022: 17-19.
- HUO X F. Research and development of indicator card for characterization of fresh meat freshness based on trimethylamine[D]. Yingchuan: Ningxia University, 2022: 17-19.
- [20] 陈柯君, 杨周昊, 余虹达, 等. 基于黑苹果果皮花青素的虾鲜度指示膜的制备及应用[J]. 食品科学, 2023, 44(21): 274-281.
- CHEN K J, YANG Z H, YU H D, et al. Preparation and application of shrimp freshness indicator film based on black apple peel anthocyanin[J]. Food Science, 2023, 44(21): 274-281.
- [21] DELBARRE-LADRAT C, CHÉRET R, TAYLOR R, et al. Trends in postmortem aging in fish: understanding of proteolysis and disorganization of the myofibrillar structure[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2006, 46(5): 409-421.