

DOI: 10.13652/j.spjx.1003.5788.2025.80698

基于葡萄籽原花青素/姜黄素的 虾新鲜度指示膜研究

李文静 王 卉 何明星

(海南热带海洋学院食品科学与工程学院, 海南 三亚 572022)

摘要: [目的] 开发一种具备较好胺响应性和稳定性的虾新鲜度指示膜, 用于快速、无损地检测虾的品质变化。[方法] 以羧甲基纤维素钠和淀粉为成膜基材, 以葡萄籽原花青素、姜黄素及两者混合物为指示剂来制备指示膜, 对比 3 种指示膜对水溶液 pH 和三甲胺的响应性, 进一步测定混合指示膜的检测灵敏度和贮藏稳定性, 并将指示膜应用于南美白对虾的新鲜度监测, 分析虾的挥发性盐基氮 (TVB-N) 值与指示膜色差 (ΔE) 值的相关性和动力学。[结果] 混合指示膜的三甲胺检测灵敏度高, 不同温度下贮藏稳定性好。在 4, 25, 37 °C 贮藏条件下, 虾的 TVB-N 值与指示膜的 ΔE 呈正相关, 且相关系数均 >0.98 。通过 Arrhenius 方程计算得到虾的 TVB-N 值变化和指示膜 ΔE 变化的活化能分别为 52.78, 50.61 kJ/mol, 两者的活化能相匹配。[结论] 该指示膜颜色变化能够反映不同温度下虾的 TVB-N 值的变化, 达到指示虾品质的效果, 具有良好应用前景。

关键词: 虾; 指示膜; 葡萄籽原花青素; 姜黄素; 鲜度检测

Shrimp freshness indicator film based on grape seed proanthocyanidin/curcumin

Li Wenjing Wang Hui He Mingxing

(College of Food Science and Engineering, Hainan Tropical Ocean University, Sanya, Hainan 572022, China)

Abstract: [Objective] To develop a shrimp freshness indicator film with good amine responsiveness and stability for the rapid and non-destructive detection of shrimp quality changes. [Methods] Using sodium carboxymethyl cellulose and starch as film-forming substrates, indicator films were prepared with grape seed proanthocyanidins, curcumin, and their mixtures as indicators. The responses of the three indicator films to aqueous solution pH and trimethylamine were compared. The detection sensitivity and storage stability of the mixed indicator film were further evaluated. The indicator film was then applied to monitor the freshness of *Litopenaeus vannamei*, and the correlation and kinetics between total volatile basic nitrogen (TVB-N) values of shrimp and the color difference (ΔE) of the indicator film were analyzed. [Results] The mixed indicator film exhibited high sensitivity to trimethylamine and good storage stability at different temperatures. Under storage conditions of 4, 25, and 37 °C, the TVB-N value of shrimp was positively correlated with the ΔE value of the indicator film, with correlation coefficients all greater than 0.98. According to the Arrhenius equation, the activation energies for changes in shrimp TVB-N and the ΔE of the indicator film were 52.78 and 50.61 kJ/mol, respectively, showing good agreement. [Conclusion] The color change of the indicator film can maintain a similar variation trend with the TVB-N value of shrimp at different temperatures, thereby indicating shrimp quality and demonstrating good application prospects.

Keywords: shrimp; indicator film; grape seed proanthocyanidin; curcumin; freshness detection

基金项目: 海南省院士创新平台资金资助; 海南热带海洋学院硕士研究生创新项目 (编号: RHDYC-202509)

通信作者: 王卉 (1968—), 女, 海南热带海洋学院教授, 博士。E-mail: hwan072@163.com

收稿日期: 2025-07-27 改回日期: 2026-02-09

引用格式: 李文静, 王卉, 何明星. 基于葡萄籽原花青素/姜黄素的虾新鲜度指示膜研究[J]. 食品与机械, 2026, 42(7): 112-119.

Citation: Li Wenjing, Wang Hui, He Mingxing. Shrimp freshness indicator film based on grape seed proanthocyanidin/curcumin[J]. Food & Machinery, 2026, 42(7): 112-119.

富含蛋白质的生鲜水产品容易发生腐败变质,对其品质状态进行实时监测十分重要。在其腐败变质过程中,水产品会生成挥发性盐基氮(TVB-N),致使包装内部环境的pH值随之升高^[1-2]。pH值敏感型新鲜度指示膜通过感知包装环境pH值的变化而改变颜色,可以实时无损监测水产品新鲜度^[3]。这类指示膜由指示剂和基材两部分组成,指示剂主要分为化学指示剂和天然色素指示剂。

化学指示剂如溴甲酚紫、聚苯胺、甲基红等在特定的环境因素下颜色会发生肉眼可辨的变化,被用于鱼肉制品新鲜度的监测^[4]。但这些化学试剂本身具有毒性,会存在健康风险,不宜用于食品包装。天然色素作为指示剂与化学试剂作为指示剂对食品质量的监测具有等同功能,且安全无毒^[5]。近年来,相关研究热点转向天然色素的研究如利用从植物中提取的花青素、姜黄素、茜素等色素开发的新鲜度指示剂^[6]。花青素是从植物花朵及果实中获取的一种天然色素,具有安全无毒的特性^[7]。不同pH下,花青素的颜色会出现不同的变化,近年来也出现了大量关于花青素作为新鲜度指示剂的研究^[8-9]。但花青素的稳定性比较差,容易受环境中多种因素影响,如温度、氧气等。原花青素也叫前花青素,是由3个或更多酚类单体聚合而成的大分子化合物,原花青素与花青素具有同源性,尤其在植物种子或韧皮部富集。在 $\leq 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下,原花青素热稳定性良好;若在酸性环境中进行加热处理,其可产生花青素。相对花青素而言,原花青素比较稳定,且有较强的紫外吸收能力,抗氧化性好^[10]。姜黄素是一种从姜黄的根茎部分提取分离得到的多酚类化合物,其在水中不溶但溶于有机溶剂,对热比较稳定,具有抗菌、抗氧化等多种生物活性,使其成为制备新鲜度指示物的良好原料^[11]。单一指示剂的显色范围窄,对食品变质所产生的颜色变化,没有混合指示剂的效果好。Roy等^[12]发现添加了花青素/紫草素的混合指示剂膜在不同pH值下具有较明显的颜色变化,扩展了颜色变化范围并提高了色素稳定性。Duan等^[13]研究表明,混合添加姜黄素和花青素的指示膜对pH响应灵敏性比单一指示剂有所提高。

天然无毒可降解的材料如多糖、蛋白质等常被用于制备新鲜度指示膜^[14-15]。淀粉因其成本低廉、可再生、可生物降解且成膜性好,被广泛应用于可降解薄膜的制作领域,但淀粉膜的机械性能较差,将羧甲基纤维素钠与其混合后会产生氢键,交联形成网状结构,增强膜的机械性能和水分阻隔性^[16]。

指示剂响应因子与食品品质因子二者的活化能相接近,方能保证在同等环境温度下表现出相似的变化趋势^[17]。通常认为,满足食品品质实时监测要求的新鲜度指示剂,其食品的活化能与指示剂的活化能差值 $\leq 25\text{ kJ/mol}$ ^[18]。

研究拟以羧甲基纤维素钠和淀粉共混物为成膜基材,葡萄籽原花青素和姜黄素两者复合物为指示剂,通过流延法制备薄膜,分析混合色素指示膜的水溶液pH、三甲胺的响应灵敏性和稳定性,并将其应用于南美白对虾鲜度检测,分别测定对虾TVB-N值、指示膜色差值,采用动力学分析二者的变化,并对二者的活化能进行匹配性检验,旨在为新鲜度指示膜在虾中的应用提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料

姜黄素(CR):西安普瑞斯生物工程有限公司;

葡萄籽原花青素(GSPs):天津市尖峰天然产物研究开发有限公司;

三甲胺水溶液:上海易恩化学技术有限公司;

马铃薯淀粉:山东富达食品有限公司;

羧甲基纤维素、甲基红、溴甲酚绿:天津市化学试剂有限公司。

1.1.2 主要仪器

色彩色差仪:CR-5型,柯尼卡美能达公司;

紫外可见分光光度计:UV-2550型,日本岛津公司;

电热恒温鼓风干燥箱:DHG-9203A型,宁波江南仪器厂;

培养箱:MJP-250Y型,上海精宏实验设备有限公司。

1.2 方法

1.2.1 GSPs和CR的光谱特征 参照Zhang等^[19]的方法并修改。将0.2 g GSPs溶解于20 mL热水中,得到GSPs溶液。将0.2 g CR溶解于20 mL乙醇-水溶液(体积比4:1)中,得到CR溶液。用柠檬酸和氢氧化钠调配pH值为3~12的溶液,将GSPs、CR和GSPs/CR混合溶液(体积比1:1)分别加入到pH值为3,4,5,6,7,8,9,10,11,12的溶液中。充分混匀,对溶液颜色进行拍照,并测定400~800 nm范围溶液在不同pH下的紫外-可见吸收光谱。

1.2.2 指示膜的制备 参照黄佳茵等^[20]的方法并修改。将2 g马铃薯淀粉加入100 mL纯净水中,于90~100 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌溶解20 min,降温到50~60 $^{\circ}\text{C}$,加入2 g羧甲基纤维素钠和0.5 g甘油,维持当前温度并搅拌40 min得到基质膜液。分别加入GSPs、CR以及GSPs/CR混合溶液(体积比1:1),超声处理去泡,向塑料培养皿中($d=90\text{ mm}$)倒入15 mL膜液,45 $^{\circ}\text{C}$ 烘干成膜,分别记为GSPs膜、CR膜、GSPs/CR膜。揭膜,室温平衡24 h后,测定相关指标。

1.2.3 指示膜的pH响应性 参照赵兴金^[21]的方法并修改。将尺寸为3 cm $\times$ 3 cm的指示膜浸入pH 3~10溶液中,室温放置2 min。取出后用滤纸吸除表面残余溶液,观察薄膜颜色,采用色差仪测定薄膜的亮度(L^*)、红/绿度值(a^*)及黄/蓝度值(b^*)。按式(1)计算色差。

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

式中:

ΔE ——色差;

L, a, b ——试验后膜的测定值;

L^*, a^*, b^* ——试验前膜的测定值。

1.2.4 指示膜对三甲胺的颜色响应 参照 Xiao 等^[22]的方法并修改。用三甲胺模拟虾类腐败释放的挥发性胺类成分,验证指示膜能否用于虾新鲜度检测。将 3 种指示膜(3 cm×3 cm)贴于培养皿($d=90$ mm)的盖内,培养皿中放有 1% 三甲胺水溶液。30 °C 放置 30 min,通过色差仪测量指示膜的颜色参数,并按式(1)计算 ΔE 。

1.2.5 GSPs/CR 指示膜检测三甲胺的灵敏度 参照 Ezati 等^[23]的方法并修改。将 GSPs/CR 膜裁剪后(3 cm×3 cm)置于培养皿的上层,培养皿中放有 1% 三甲胺溶液,每隔 10 min 测量膜的颜色参数,并按式(2)计算灵敏度。

$$S = \frac{|L_0 - L_t| + |a_0 - a_t| + |b_0 - b_t|}{L_0 + a_0 + b_0} \times 100\%, \quad (2)$$

式中:

S ——灵敏度, %;

L_0, a_0, b_0 ——指示膜 0 min 时的测定值;

L_t, a_t, b_t ——指示膜在不同时间下的测定值。

1.2.6 GSPs/CR 指示膜的颜色稳定性 将 GSPs/CR 膜分别置于 4, 35 °C 环境中,每隔 6 d 测定一次指示膜的 ΔE ,共测试 30 d。

1.2.7 GSPs/CR 指示膜在虾新鲜度监测中的应用

(1) 虾的 TVB-N 值和指示膜 ΔE 的测定及相关性分析:将新鲜南美白对虾放入经灭菌处理的培养皿中,将 30 mm×30 mm 新鲜度指示膜贴入皿盖内侧,避免与样品直接接触。用塑料薄膜密封后,分别置于 37, 25, 4 °C 贮藏,每隔一定时间测定虾的 TVB-N 值(参照 GB 5009.228—2016)和指示膜的 ΔE 值。

(2) 虾品质和指示膜的动力学分析:参照但利等^[24]的方法并修改。虾的 TVB-N 值变化和指示膜的 ΔE 变化均可通过时间变量(t)和反应速率常数(k)构建函数模型进

行拟合。确定 k 值后,结合 Arrhenius 方程可进一步计算活化能(E_a)。Arrhenius 方程为

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}, \quad (3)$$

式中:

A ——指前因子;

E_a ——反应活化能, kJ/mol;

T ——热力学温度, K;

R ——气体常数, 8.314 J/(mol·K)。

1.3 数据处理

所有试验均重复 3 次取平均值。用 SPSS 27.0 软件对数据进行平均数、标准偏差及差异显著性分析,采用 Origin 2022 软件绘图。

2 结果与分析

2.1 GSPs、CR 及 GSPs/CR 混合溶液在不同 pH 下的颜色和可见光谱

CR 溶液在 pH 3~6 时呈黄色, pH 7 时呈橙黄色, pH 8~11 时呈红橙色, pH 12 时呈橙红色。如图 1(a) 所示,最大吸收峰与 pH 值的增加呈正相关,随着 pH 的增加最大吸收峰发生了偏移,从 430 nm 移至 470 nm。CR 的颜色变化与其结构转换有关,CR 是一种具有二酮结构的多酚类化合物,在酸性至中性环境中主要以酮型结构存在,所以溶液呈现黄色和橙黄色。在碱性条件下占主导地位的主要是烯醇型结构。因此,溶液颜色从黄色变为红橙色^[25]。GSPs 溶液在 pH 3~5 时颜色比较接近淡黄褐色; pH>6 时颜色不断加深变红,在 pH 12 时呈现红棕色,主要原因是原花青素属于多酚类化合物中的黄酮类^[26],而黄酮类化合物中结构的不同,如共轭体系的长度、助色团的差异等对颜色均有影响^[27]。在酸性条件下黄酮 C 环中的 C_2-C_3 双键还原,生成二氢黄酮中间体,生成的二氢黄酮中间体不稳定,在酸催化下发生重排,生成花青素而显色;在碱性条件下黄酮类化合物遇碱开环生成 2-羟基查耳酮而显色^[28-29]。如图 1(b) 所示,在 pH 3~6 时 GSPs 的最大吸收峰在 440 nm 处;随着 pH 值的增加,在 pH 7~12 时偏移至

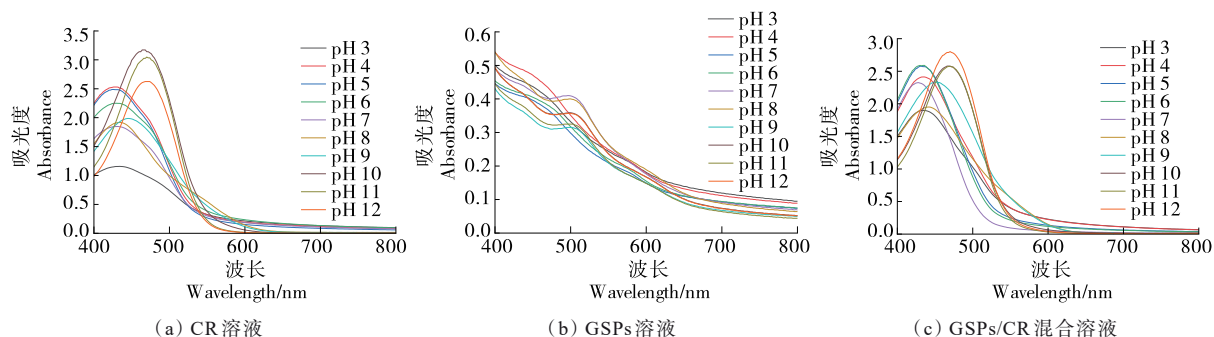


图 1 不同 pH 下 CR、GSPs 及 GSPs/CR 混合溶液的可见光谱吸收特征

Figure 1 Visible spectral absorption characteristics of CR, GSPs, and GSPs/CR solutions at different pH levels

500 nm 处。GSPs/CR 混合色素溶液在 pH 3~12 时呈现明显的颜色变化, pH 3 时为橙色, pH 4~6 时其颜色强度出现递减趋势, pH 7 时溶液颜色为黄色, pH>8 时溶液逐渐变为深红色。如图 1(c) 所示, 在酸性和中性条件下混合色素溶液最大吸收峰在 440 nm 左右, 随着 pH 增加, 最大吸收峰移至 475 nm 处。

2.2 指示膜对 pH 的响应

试验发现, CR 膜在 pH 3~7 时主要为黄色和橙黄色, pH 8~10 时呈现出橙红色—暗红色的变化趋势。GSPs 膜在 pH 3~8 时为粉色(从浅到深), pH 9、10 时为红棕色。GSPs/CR 膜在 pH 3~5 时为黄色, pH 6~10 时为粉色—红棕色—暗红色。膜中色素的颜色变化与溶液中色素的颜色变化呈现相似性但二者并非完全一致。这一现象可归因于两种因素:其根本在于色素化学结构的转换, 而负载色素的高分子材料亦对膜的显色产生一定的影响。

由表 1 可知, 随着 pH 值的增加, 3 种指示膜的亮度均逐渐降低。其中, CR 膜和 GSPs/CR 膜的亮度显著降低, GSPs 膜的亮度有小幅变化。随着 pH 的增加, GSPs 膜的 a^* 值和 b^* 值均呈增加趋势, 表明指示膜的红度和黄度均增加。而 CR 膜和 GSPs/CR 膜的红度呈增加趋势, 黄度呈下降趋势, 其中 CR 膜的黄度变化比 GSPs/CR 的大, 原因是 GSPs/CR 膜含有原花青素, 影响了膜的黄度。

通常认为, 变质的水产品 pH 为 6~8^[30]; 指示膜 $\Delta E > 3.0$ 表明膜颜色发生了显著变化^[31]。试验中, 水产品腐败 pH 值集中变化区为 pH 6~8, CR 膜和 GSPs/CR 膜的 ΔE 均 > 3 , 表明其颜色变化可通过视觉辨识区分样品的新鲜与腐败状态。在此 pH 范围(pH 6~8)内, 相较于 CR 膜, GSPs/CR 膜的 ΔE 变化更明显。Zhou 等^[32]研究发现, 在不同 pH 的溶液中, 含混合指示剂的膜比单一含姜黄素的指示膜的颜色变化明显, 更适于鸡肉新鲜度的监测。

表 1 指示膜在不同 pH 溶液中的颜色变化[†]

Table 1 Color change of the indicator film in different pH solutions

膜	指标	pH 3	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7	pH 8	pH 9	pH 10
CR 膜	L^*	33.79±0.64 ^a	33.68±0.71 ^a	34.12±0.67 ^a	32.58±0.37 ^b	34.13±0.59 ^a	25.81±0.74 ^c	19.98±0.69 ^d	18.90±0.45 ^e
	a^*	4.54±0.43 ^f	5.05±0.25 ^f	4.75±0.43 ^f	7.24±0.27 ^e	8.96±0.22 ^d	11.22±0.62 ^c	12.72±0.43 ^b	13.49±0.17 ^a
	b^*	19.79±0.40 ^{cd}	19.87±0.42 ^{cd}	20.03±1.18 ^c	23.91±0.10 ^a	22.13±0.69 ^b	19.11±0.46 ^d	7.21±0.26 ^f	7.47±0.21 ^e
	ΔE	9.37±0.42 ^d	9.51±0.44 ^d	9.69±1.09 ^d	13.67±0.28 ^c	12.87±0.66 ^c	13.45±0.35 ^c	16.01±0.35 ^b	17.32±0.27 ^a
GSPs 膜	L^*	24.25±0.63 ^c	25.50±0.43 ^{ab}	24.97±0.30 ^b	25.07±0.21 ^b	24.28±0.32 ^c	26.04±0.08 ^a	21.77±0.18 ^d	22.18±0.66 ^d
	a^*	1.82±0.14 ^c	1.97±0.45 ^{de}	1.65±0.18 ^e	2.29±0.14 ^d	2.71±0.06 ^c	3.48±0.28 ^b	4.43±0.13 ^a	3.34±0.35 ^b
	b^*	0.35±0.11 ^c	0.83±0.29 ^d	0.68±0.60 ^d	0.66±0.11 ^d	1.55±0.81 ^c	2.26±0.14 ^b	3.50±0.11 ^a	2.33±0.20 ^b
	ΔE	2.33±0.44 ^{cd}	1.66±0.37 ^d	1.63±0.15 ^d	2.07±0.19 ^d	2.98±0.19 ^{bc}	3.34±0.31 ^b	5.80±1.25 ^a	5.10±0.52 ^a
GSPs/CR 膜	L^*	31.55±0.42 ^a	30.61±0.34 ^b	29.76±0.34 ^c	26.58±0.35 ^d	25.13±0.20 ^e	23.20±0.30 ^f	16.38±0.38 ^h	17.49±0.37 ^g
	a^*	3.61±0.12 ^g	4.11±0.15 ^f	3.22±0.21 ^h	6.09±0.15 ^e	7.02±0.21 ^d	9.90±0.19 ^c	14.00±0.18 ^a	12.48±0.14 ^b
	b^*	11.39±0.36 ^c	11.57±0.28 ^c	10.63±0.27 ^d	14.33±0.19 ^a	13.22±0.15 ^b	11.53±0.16 ^c	8.21±0.22 ^e	7.51±0.41 ^f
	ΔE	5.70±0.30 ^c	5.87±0.38 ^c	4.84±0.15 ^f	10.07±0.12 ^d	10.29±0.20 ^d	12.07±0.07 ^c	18.63±0.34 ^a	16.77±0.22 ^b

† 同行小写字母不同表示差异显著($P < 0.05$)。

2.3 指示膜对三甲胺的颜色响应

由表 2 可知, CR 膜呈橙红色, GSPs 膜呈红棕色, GSPs/CR 膜呈红色, GSPs/CR 膜的 ΔE 变化最大达到了 16.42±0.21。由于 GSPs/CR 指示膜变色明显, 所以后续试验均采用 GSPs/CR 指示膜。

2.4 GSPs/CR 指示膜检测三甲胺的灵敏度

由图 2 可知, 指示膜检测三甲胺的灵敏度随时间的增加逐渐变大, 在刚开始的 10 min 内灵敏度快速升高, 随着接触三甲胺时间的延长, 膜的灵敏度增长趋势减缓并逐渐趋于稳定。主要原因是在接触前期, 色素在碱性环境下很快发生结构改变, 颜色变化比较快, 膜检测灵敏度高, 随着接触时间的延长, 可以反应的色素变少, 所以颜色变化速度减慢。这与 Mohseni-Shahri 等^[33]的研究结论

表 2 指示膜对三甲胺响应的颜色参数[†]

Table 2 Color parameters of the indicator film in response to trimethylamine

膜	L^*	a^*	b^*	ΔE
CR 膜	23.47±0.39 ^a	2.48±0.28	-0.47±0.12 ^b	14.42±0.35 ^b
GSPs 膜	21.87±0.46 ^b	2.31±0.25	-0.80±0.56 ^a	4.68±0.36 ^c
GSPs/CR 膜	15.41±0.28 ^c	2.54±0.21	-0.32±0.17 ^{ab}	16.42±0.21 ^a

† 同列小写字母不同表示差异显著($P < 0.05$)。

一致。

2.5 GSPs/CR 指示膜的颜色稳定性

由图 3 可知, 膜的 ΔE 在不同温度下随时间的增长而缓慢变大, 30 d 内 ΔE 的增加幅度 < 0.2 , 说明 GSPs/CR 膜

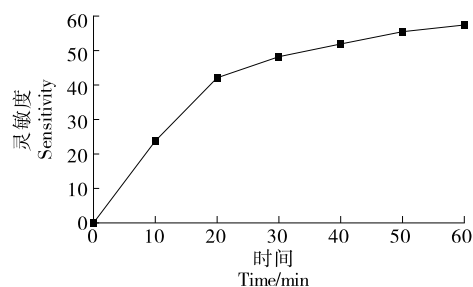


图 2 不同时间下 GSPs/CR 膜对三甲胺响应的灵敏度

Figure 2 Response sensitivity of GSPs/CR film to trimethylamine at different time intervals

的颜色在贮藏温度 $<40^{\circ}\text{C}$ 下很稳定。李文^[34]研究了不同配比花青素/姜黄素的指示膜于 $4, 25^{\circ}\text{C}$ 贮藏 12 d 后, 膜的 ΔE 均 >2.5 , 说明花青素混合指示膜的稳定性较差。与花青素/姜黄素混合的指示膜相比, GSPs/CR 膜的稳定性较好。

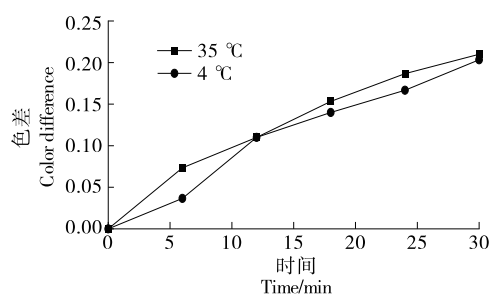

 图 3 GSPs/CR 膜在 $4, 35^{\circ}\text{C}$ 贮藏过程中的颜色稳定性

 Figure 3 Colour stability of GSPs/CR film during storage at 4 and 35°C

2.6 GSPs/CR 指示膜在监测虾新鲜度方面的应用

2.6.1 不同贮藏温度下虾 TVB-N 值和指示膜 ΔE 随时间的变化 试验发现, 贮藏 1 h 后, 膜为黄色, 此时虾的新鲜度比较好; 贮藏 9 h 后, 膜转为深褐色, 此时虾已不新鲜但

仍在可食用范围内; 贮藏 15 h 后, 膜为红棕色, 此时虾已完全腐败。说明该指示膜的颜色变化能很好地反映虾的品质变化。

虾在变质过程中会产生低相对分子质量物质和碱性化合物, 尤其是氨和三甲胺, 通常被称为 TVB-N。TVB-N 是判定虾类是否变质的一个指标。依据 GB 2733—2015 规定, 海水虾的 TVB-N 值最高为 $30\text{ mg}/100\text{ g}$ 。由图 4(a) 可知, 虾的初始 TVB-N 值为 $5.32\text{ mg}/100\text{ g}$, 表明样品具有较高的初始新鲜度。 25°C 贮藏 12 h 后, TVB-N 值显著升高至 $38.83\text{ mg}/100\text{ g}$, 此时虾不可食用。 4°C 贮藏 80 h 后, 虾的 TVB-N 值为 $34.78\text{ mg}/100\text{ g}$, 已超出食用安全限值。当贮藏温度为 37°C 时, 仅 8 h 该指标即上升至 $36.78\text{ mg}/100\text{ g}$, 此时样品已完全腐败变质。这可能是蛋白质降解和酶的作用, 使虾的品质出现了劣变, 从而产生了 TVB-N。

由图 4(b) 可知, 不同温度下指示膜的 ΔE 随贮藏时间的延长而增加。虾新鲜度比较好时, 指示膜的 ΔE 值为 1.14; 虾已不新鲜但仍在可食用范围内时, 指示膜的 ΔE 值为 5.07; 虾完全腐败时, 指示膜的 ΔE 值为 12.02, 与膜的颜色变化一致。当贮藏温度分别为 $4, 25, 37^{\circ}\text{C}$ 时, 指示膜的 ΔE 达到 12 所需时间分别为 100, 15, 10 h, 表明随着贮藏温度的升高, 膜颜色发生变化的速度越快。此外, 指示膜在不同温度下的 ΔE 达到 12 时所用的时间与同温度下虾样品的品质变化时间点高度一致, 说明不管贮藏温度如何变化, 指示膜对 TVB-N 值的改变均具有高度的颜色响应。

2.6.2 不同贮藏温度下指示膜 ΔE 随虾 TVB-N 值的变化 由图 5 可知, 虾的 TVB-N 值与指示膜的 ΔE 存在显著正相关。当贮藏温度为 $37, 25, 4^{\circ}\text{C}$ 时, 二者的相关系数均 >0.98 , 表明南美白对虾在 $37, 25, 4^{\circ}\text{C}$ 贮藏温度下虾的新鲜度与指示膜的 ΔE 之间均具有较强的线性相关性。虾体内丰富的营养是微生物生长的适宜培养基, 随着贮藏时间的延长, 虾的新鲜度随着微生物的生长而降低。

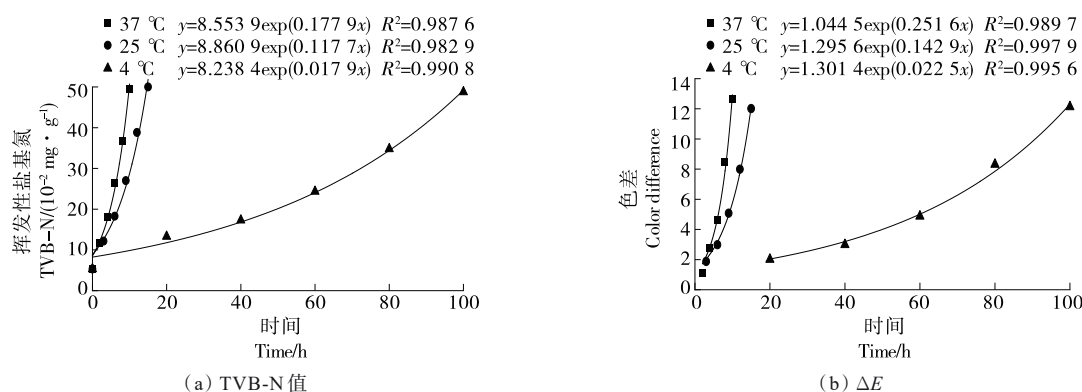

 图 4 不同贮藏温度下虾 TVB-N 值和指示膜 ΔE 随贮藏时间的变化曲线

 Figure 4 Time-dependent curves of TVB-N in shrimp and ΔE in indicator films under different temperature conditions

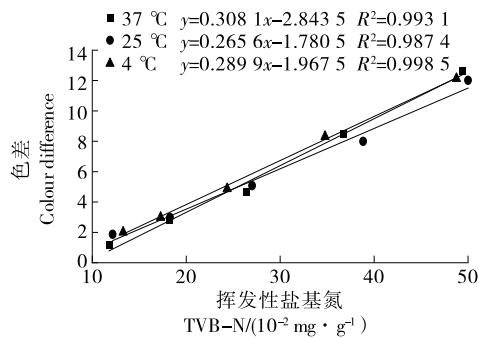


图5 不同贮藏温度下虾TVB-N值与指示膜 ΔE 值的相关性分析

Figure 5 Correlation analysis of ΔE values of indicator films and TVB-N values of shrimp at different temperatures

虾中的营养物质被分解,TVB-N值相应地积累,而TVB-N值会改变虾的pH值,从而导致指示膜颜色发生变化。

2.6.3 虾TVB-N值和指示膜 ΔE 的动力学分析 为确保指示准确性,新鲜度指示膜的颜色响应应与食品品质变化一致,才能够准确表征食品的实际品质状态^[35]。 E_{a1} 值和 E_{a2} 值差异越小,食品品质检测越准确。不同贮藏温度下虾TVB-N值与指示膜 ΔE 的拟合参数见表3。以不同贮藏温度下虾TVB-N值与指示膜 ΔE 的变化速率 k 的对数 $\ln k$ 为纵坐标,不同贮藏温度下对应的 $1/T$ 为横坐标进行线性回归分析,结果如图6所示。由图6可知,指示膜的拟合方程为 $Y=18.0255-6087.0879X$, $R^2=0.9885$;虾的拟合方程为 $Y=19.1843-6348.8462X$, $R^2=0.9734$ 。二者的 R^2 均 >0.97 ,表明该方程拟合度较高。由式(3)计算出指示膜 ΔE 和虾TVB-N值的活化能分别为 $E_{a1}=50.61\text{ kJ/mol}$, $E_{a2}=52.78\text{ kJ/mol}$,二者活化能差值 $<25\text{ kJ/mol}$,因此活化能相匹配,且在3个不同贮藏温度下,指示膜颜色的变化时间与虾品质的变化相对应,表明GSPs/CR指示膜能用于检测南美白对虾品质的变化。刘丹飞^[36]研究了负载花青素的聚乙烯醇/羧甲基纤维素钠比色膜和猪肉的TVB-N值的动力学,得到二者的活化能差值 $<25\text{ kJ/mol}$,

表3 不同贮藏温度下虾TVB-N值与指示膜 ΔE 的拟合参数

Table 3 Fitting parameters in TVB-N values for shrimp and ΔE values for indicator films at different temperatures

贮藏温度/K	指示剂的 ΔE		虾的TVB-N值	
	k/h^{-1}	R^2	k/h^{-1}	R^2
310.15	0.2516	0.9897	0.1779	0.9876
298.15	0.1492	0.9979	0.1177	0.9829
277.15	0.0225	0.9956	0.0179	0.9908

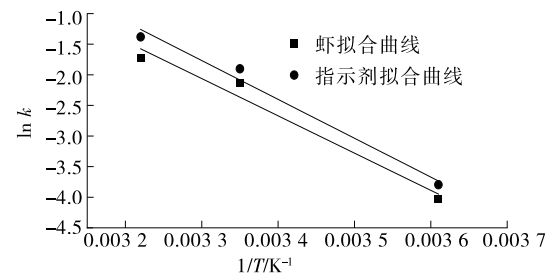


图6 虾TVB-N值与指示膜 ΔE 在不同贮藏温度下 $\ln k$ 与 $1/T$ 的关系曲线

Figure 6 Relationship between $\ln k$ and $1/T$ of the TVB-N value of shrimp and the ΔE value of the indicator film at different temperatures

因此该比色膜能很好地应用于猪肉品质变化的检测。

3 结论

研究制备了一种以甲基纤维素/马铃薯淀粉为基材、葡萄籽原花青素/姜黄素为混合指示剂的新型指示膜。该膜具备良好的pH响应性、贮藏稳定性及三甲胺检测灵敏度,颜色变化显著(色差 >3),可直观识别虾腐败过程。在4,25,37 °C下,指示膜的色差与虾的挥发性盐基氮含量高度相关(相关系数 >0.98),且指示膜的活化能与虾腐败活化能匹配良好。表明该指示膜能通过颜色梯度(黄 $\rightarrow$ 褐 $\rightarrow$ 红棕)实时划分虾鲜度等级,稳定性强且受贮藏温度干扰小。后期可从以下方面开展研究:①开发具备多功能性指示膜。将色素与其他功能性物质结合,制备多功能的复合指示膜。以抗菌剂为例,其与色素复合后不仅可以用于新鲜度指示,还可有效抑制微生物活动,从而延长食品货架期,降低在存储与运输环节因微生物污染导致的品质劣变与损耗。②与其他技术结合。当前,基于色素的指示膜主要应用方式为将其置于食品包装内部,借助其颜色响应直观显示食品新鲜度变化。未来,可进一步将该类指示膜与其他智能包装技术相结合,以实现食品品质的动态监测与全程追溯。

参考文献

- [1] 周炳武, 胡谦, 李国萍, 等. 基于新鲜度指示物的水产品新鲜度检测研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(12): 3-14.
- [2] 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 bilayer indicator film containing anthocyanins[J]. Food & Machinery, 2022, 38(11): 125-129, 167.

- [3] 刘勇, 李立. pH 值敏感型食品新鲜度指示标签及其应用的研究进展[J]. 肉类研究, 2022, 36(11): 52-59.
Liu Y, Li L. Advance in pH-sensitive food freshness indicator and its applications in food quality monitoring[J]. Meat Research, 2022, 36(11): 52-59.
- [4] 贾惜文, 王浩, 曹传爱, 等. 颜色指示型智能包装监测生鲜肉新鲜度的研究进展[J]. 食品工业科技, 2020, 41(6): 318-324.
Jia X W, Wang H, Cao C A, et al. Research advances in application of color indicator intelligent packaging for monitoring freshness of raw meat[J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(6): 318-324.
- [5] 赵遵乐, 李响, 李雨, 等. 负载花青素水产品新鲜度指示膜的研究进展[J]. 食品与机械, 2025, 41(12): 200-208.
Zhao Z L, Li Y, Li Y, et al. Research progress of anthocyanin-loaded aquatic product freshness indicator films[J]. Food & Machinery, 2025, 41(12): 200-208.
- [6] 刘琳, 郑佳楠, 张友胜, 等. 天然色素鲜度指示膜在食品包装领域的研究进展[J]. 中国食品添加剂, 2025, 36(4): 172-180.
Liu L, Zheng J N, Zhang Y S, et al. Research progress of natural pigment freshness indicator films in food packaging field[J]. China Food Additives, 2025, 36(4): 172-180.
- [7] 孙建明, 李林林, 刘辉, 等. 花青素基复合材料在食品保鲜及新鲜度指示中的应用研究进展[J]. 食品与机械, 2024, 40(9): 209-218.
Sun J M, Li L L, Liu H, et al. Progress on the application of anthocyanin-based composites in food preservation and freshness indication[J]. Food & Machinery, 2024, 40(9): 209-218.
- [8] 邹堂斌, 凌文华. 桑葚花色苷含量测定及种类分析[J]. 食品研究与开发, 2013, 34(24): 197-200.
Zou T B, Ling W H. Analysis of content and breeds of anthocyanins in mulberry[J]. Food Research and Development, 2013, 34(24): 197-200.
- [9] Wei Y C, Cheng C H, Ho Y C, et al. Active gellan gum/purple sweet potato composite films capable of monitoring pH variations[J]. Food Hydrocolloids, 2017, 69: 491-502.
- [10] 洪新, 唐克, 鞠广龙. 葡萄籽中原花青素稳定性研究[J]. 粮油食品科技, 2013, 21(4): 61-64.
Hong X, Tang K, Ju G L. The stability of proanthocyanidins in grape seeds[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2013, 21(4): 61-64.
- [11] Chen J, Zheng Y H, Kong Q, et al. A Wechat miniprogram ('fresh color') based on smart phone to indicate the freshness of Atlantic salmon (*Salmo salar* L.) and oysters on site by detection of the color changes of curcumin films[J]. Food Control, 2023, 145: 109520.
- [12] Roy S, Kim H J, Rhim J W. Effect of blended colorants of anthocyanin and shikonin on carboxymethyl cellulose/agar-based smart packaging film[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 183: 305-315.
- [13] Duan M X, Yu S, Sun J S, et al. Development and characterization of electrospun nanofibers based on pullulan/chitin nanofibers containing curcumin and anthocyanins for active-intelligent food packaging[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 187: 332-340.
- [14] Wu J G, Wang P J, Chen S C. Antioxidant and antimicrobial effectiveness of catechin-impregnated pva-starch film on red meat[J]. Journal of Food Quality, 2010, 33(6): 780-801.
- [15] Pereira V A, De Arruda I N Q, STEFANI R. Active chitosan/PVA films with anthocyanins from brassica oleraceae (red cabbage) as time-temperature indicators for application in intelligent food packaging[J]. Food Hydrocolloids, 2015, 43: 180-188.
- [16] 蒋光阳, 肖力源, 王章英, 等. 不同基材复配紫薯花青素制备智能指示膜及其应用[J]. 食品科学, 2019, 40(13): 267-273.
Jiang G Y, Xiao L Y, Wang Z Y, et al. Development and application of intelligent indicator films using blended film-forming solutions combined with purple sweet potato anthocyanins[J]. Food Science, 2019, 40(13): 267-273.
- [17] Zhang X S, Sun G G, Xiao X Q, et al. Application of microbial TTIs as smart label for food quality: response mechanism, application and research trends[J]. Trends in Food Science & Technology, 2016, 51: 12-23.
- [18] Taoukis P S, Labuza T P. Applicability of time-temperature indicators as shelf life monitors of food products[J]. Journal of Food Science, 1989, 54(4): 783-788.
- [19] Zhang X L, Chen X C, Dai J M, et al. A pH indicator film based on dragon fruit peel pectin/cassava starch and cyanidin/alizarin for monitoring the freshness of pork[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2023, 40: 101215.
- [20] 黄佳茵, 周雅琪, 陈美玉, 等. 基于甲基纤维素改性聚乙烯醇指示膜的制备、表征及对南美白对虾的鲜度指示[J]. 食品科学, 2021, 42(3): 194-203.
Huang J Y, Zhou Y Q, Chen M Y, et al. Preparation and characterization of indicator films based on polyvinyl alcohol modified by methyl cellulose and pH-sensitive dyes for shrimp freshness monitoring[J]. Food Science, 2021, 42(3): 194-203.
- [21] 赵兴金. 生物质基气敏型食品新鲜度指示膜的制备及性能研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2024: 31.
Zhao X J. Preparation of biomass-based gas-sensitive indication films and its performance on food freshness monitoring[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology, 2024: 31.
- [22] 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.
- [23] Ezati P, Tajik H, Moradi M, et al. Intelligent pH-sensitive indicator based on starch-cellulose and alizarin dye to track freshness of rainbow trout fillet[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 132: 157-165.

- [24] 但利, 何丽, 刁尚鹏, 等. 基于挥发性盐基氮的动力学模型预测板鸭干货货架期[J]. 食品科学, 2025, 46(11): 302-309.
- Dan L, He L, Diao S P, et al. Kinetic modeling for shelf-life prediction of dry salted duck based on total volatile basic nitrogen[J]. Food Science, 2025, 46(11): 302-309.
- [25] 田鑫. 基于天然色素的虾新鲜度监测指示标签的研究与制作[D]. 石河子: 石河子大学, 2021: 12-13.
- Tian X. Research and production of indicator labels for monitoring the freshness of shrimp based on natural pigments [D]. Shihezi: Shihezi University, 2021: 12-13.
- [26] 张欢. 原花青素微胶囊的制备及其性能研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2023: 1-2.
- Zhang H. Preparation and performance study of original anthocyanin microcapsules[D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2023: 1-2.
- [27] 李春阳, 张红城, 王乃富, 等. 葡萄籽原花青素的纯化与结构研究[J]. 食品科学, 2009, 30(23): 218-223.
- Li C Y, Zhang H C, Wang N F, et al. Purification and structural characterization of proanthocyanidin from grape seed[J]. Food Science, 2009, 30(23): 218-223.
- [28] 王宝玉. 贡菊茎尖愈伤组织诱导及其黄酮类化合物提取的研究[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2008: 24.
- Wang B Y. Studies on the callus induction of *Chrysanthemum morifolium* ramat. and the extraction of flavonoids compounds [D]. Hefei: Anhui Agricultural University, 2008: 24.
- [29] Niwano Y, Kohzaki H, Shirato M, et al. Metabolic fate of orally ingested proanthocyanidins through the digestive tract [J]. Antioxidants, 2022, 12(1): 17.
- [30] Bao Y W, Cui H J, Tian J L, et al. Novel pH sensitivity and colorimetry-enhanced anthocyanin indicator films by chondroitin sulfate co-pigmentation for shrimp freshness monitoring[J]. Food Control, 2022, 131: 108441.
- [31] 李波, 李文, 杨新, 等. 基于紫薯花青素/茜素的猪肉新鲜度智能指示膜研究[J]. 食品与发酵工业, 2024, 50(16): 160-168.
- Li B, Li W, Yang X, et al. Development of intelligent indicator films based on purple sweet potato anthocyanin/alizarin for monitoring pork freshness[J]. Food and Fermentation Industries, 2024, 50(16): 160-168.
- [32] Zhou X, Yu X Z, Xie F, et al. pH-responsive double-layer indicator films based on konjac glucomannan/camellia oil and carrageenan/anthocyanin/curcumin for monitoring meat freshness[J]. Food Hydrocolloids, 2021, 118: 106695.
- [33] Mohseni-Shahri F S, Moeinpour F. Development of a pH-sensing indicator for shrimp freshness monitoring: curcumin and anthocyanin-loaded gelatin films[J]. Food Science & Nutrition, 2023, 11(7): 3 898-3 910.
- [34] 李文. 基于花青素/姜黄素/茜素的pH指示膜的制备与应用研究[D]. 郑州: 郑州轻工业大学, 2024: 33.
- Li W. Preparation and application research of pH indicator film based on anthocyanin/curcumin/alizarin[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University of Light Industry, 2024: 33.
- [35] Choi D Y, Jung S W, Lee D S, et al. Fabrication and characteristics of microbial time temperature indicators from bio-paste using screen printing method[J]. Packaging Technology and Science, 2014, 27(4): 303-312.
- [36] 刘丹飞. 花青素智能比色膜的制备及其在新鲜度检测中的应用[D]. 株洲: 湖南工业大学, 2021: 57.
- Liu D F. Preparation of anthocyanin intelligent colorimetric films and application in freshness detection[D]. Zhuzhou: Hunan University of Technology, 2021: 57.