

监测鱼肉新鲜度的花青素基智能指示复合膜制备及性能研究

张金凤 王广慧 王 鹏 柴云雷 高 震

(绥化学院食品与制药工程学院, 黑龙江 绥化 152061)

摘要: [目的] 研究一种可以对鱼肉新鲜度快速响应, 且具备一定程度抗菌性的花青素基智能薄膜。[方法] 以玉米醇溶蛋白(ZH)、壳聚糖(CS)为成膜基质, 以花青素为指示剂, 丙三醇为增强剂, 乳酸链球菌素(Nisin)为抗菌添加剂, 制备花青素基智能薄膜, 以花青素基智能薄膜的拉伸强度(TS)、CO₂透过率为指标, 选择 $m_{CS}:m_{ZH}$ 、丙三醇添加量、铺膜液体积 3 个因素进行单因素试验。在单因素试验的基础上设计响应面试验, 确定最佳花青素基智能薄膜制备条件。通过改变 Nisin 添加量, 探究花青素基智能薄膜的抗菌性。设计花青素基智能薄膜的显色响应和鱼肉腐败试验, 探究其在实际应用中的性能。[结果] 当 $m_{CS}:m_{ZH}$ 为 4:1, 丙三醇添加量为 1.02 g, Nisin 添加量为 0.125 g, 花青素溶液添加量为 1.0 mL, 铺膜液体积为 25.3 mL 时, 其拉伸强度达到 13.9 MPa, CO₂ 透过率达到 0.836 g/(m²·h), 且抗菌性最佳。花青素基智能薄膜随 pH 变化呈规律变色, 颜色由红色变为黄绿色。将制备的花青素基智能薄膜置于装有新鲜鱼肉的玻璃器皿中, 根据鱼肉的腐烂变质情况, 花青素基智能薄膜能很快地发生变色反应。[结论] 所制得的花青素基智能薄膜既是一种可靠的质量检测标签, 同时可以作为一种智能食品保鲜包装, 维护食品质量安全, 具有广阔的应用前景。

关键词: 花青素; 智能薄膜; 抗菌性; 鱼肉; 新鲜度监测

Preparation and performance characterization of an anthocyanin-based intelligent indicating composite film for monitoring the freshness of fish meat

Zhang Jinfeng Wang Guanghui Wang Peng Chai Yunlei Gao Zhen

(School of Food and Pharmaceutical Engineering, Suihua University, Suihua, Heilongjiang 152061, China)

Abstract: [Objective] To develop an anthocyanin-based intelligent film that can rapidly respond to freshness of fish meat and has a certain degree of antibacterial properties. [Methods] Zein (ZH) and chitosan (CS) are used as the film-forming matrix, anthocyanin as the indicator, glycerol as the enhancer, and nisin as the antibacterial additive to prepare the anthocyanin-based intelligent film. With tensile strength (TS) and carbon dioxide transmittance as indicators, three factors-CS/ZH blending ratio, glycerol addition amount, and volume of coating, are selected for single-factor experiments. On the basis of the single-factor experiments, a response surface experiment is designed to determine the optimal preparation conditions for the anthocyanin-based intelligent film. By changing the nisin addition amount, the antibacterial properties of the anthocyanin-based intelligent film are investigated. The color response and the fish meat spoilage tests are designed to explore the practical application performance of the anthocyanin-based intelligent film. [Results] Under the CS/ZH blending ratio of 4:1, the glycerol addition amount of 1.02 g, the nisin addition amount of 0.125 g, the anthocyanin solution addition amount of 1.0 mL, and the volume of coating of 25.3 mL, the film achieves the tensile strength of 13.9 MPa, the carbon dioxide transmittance of 0.836 g/(m²·h), and the best antibacterial property. The anthocyanin-based intelligent film changes color regularly with pH, from red to yellowish green. When the prepared anthocyanin-based intelligent film is placed in the glassware containing fresh fish meat, the film quickly

基金项目: 黑龙江省省属高等学校基本科研业务企业需求项目(编号: YWF10236250401)

通信作者: 王广慧(1973—), 女, 绥化学院教授, 硕士。E-mail: wanggh5487@sina.com

收稿日期: 2025-09-22 **改回日期:** 2026-06-29

引用格式: 张金凤, 王广慧, 王鹏, 等. 监测鱼肉新鲜度的花青素基智能指示复合膜制备及性能研究[J]. 食品与机械, 2026, 42(9): 110-118.

Citation: Zhang Jinfeng, Wang Guanghui, Wang Peng, et al. Preparation and performance characterization of an anthocyanin-based intelligent indicating composite film for monitoring the freshness of fish meat[J]. Food & Machinery, 2026, 42(9): 110-118.

undergoes a color change reaction according to the spoilage and deterioration of the fish meat. [Conclusion] The prepared anthocyanin-based intelligent film is not only a reliable quality detection label but also can be used as intelligent food preservation packaging to maintain food quality and safety, demonstrating broad application prospects.

Keywords: anthocyanin; intelligent film; antibacterial property; fish meat; freshness monitoring

生鲜类食品在贮藏和运输过程中,容易受到物理、化学及生物方面因素的影响^[1]。在许多食品变质过程中,由于微生物的生长和代谢,会产生有机酸或挥发性胺,从而导致 pH 变化^[2]。例如鱼类从捕捞到销售的各个环节,微生物滋生、脂肪氧化和酶促反应等,都会使鱼肉失去原有风味、降低营养价值,甚至产生有害物质威胁健康。传统保鲜方法除了低温冷藏,最主要的是添加化学防腐剂,例如山梨酸钾、苯甲酸钠,虽然化学防腐剂具备高性能、低成本的优点^[3],却极易引起消费者对食品安全的恐慌。随着消费者对食品品质与安全关注度的提升,智能包装成为食品包装领域新趋势。它能实时反馈食品质量信息,让消费者直观了解食品新鲜程度,有效减少食品浪费,降低商家经济损失。在食品可食性膜材料研究中,不同天然成分展现出差异化优势与局限,且可通过特性互补形成更优性能组合。玉米醇溶蛋白凭借良好的成膜性,所制薄膜兼具一定机械强度与光泽度,但其阻隔性欠佳,限制了其在高保鲜需求中的单独应用;与之相比,壳聚糖虽在功能特性上表现突出(不仅抗菌性强,还具备优异的生物相容性),却存在单独成膜脆性较大的问题,同样难以直接满足实际使用对膜材韧性的要求。而乳酸链球菌素(Nisin)作为食品保鲜领域广泛应用的天然抗菌肽,虽不直接具备成膜能力,但其对革兰氏阳性菌的显著抑制效果,恰好可弥补玉米醇溶蛋白与壳聚糖在特定抗菌场景下的不足,为三者复配制备多功能食品保鲜膜提供了可能性。作为食品保鲜材料,智能薄膜必须具有足够的机械性能和阻隔性能^[4],现已有不少将两种材料复合制备包装膜的研究,如玉米醇溶蛋白与壳聚糖复合^[5],改善了膜的力学和阻隔性能,但抗菌性能仍有提升空间;也有将 Nisin 与单一材料结合增强抗菌性的尝试,如 Nisin 与壳聚糖复合^[6],极大提高了复合膜的抗菌性,但复合膜的机械强度和阻隔性没有明显提升。在指示剂方面,花青素是食品工业中最具生物活性的化合物之一,因其高抗氧化剂可促进人类健康而受到广泛关注,而且花青素对 pH 敏感^[7],随着 pH 升高,花青素的颜色会发生从红色、粉红色、蓝紫色、黄绿色的一系列转变^[8],因此常被用于食品新鲜度指示包装。例如赵文鹏等^[9]利用玉米醇溶蛋白纳米纤维膜负载花青素监测猪肉新鲜度的研究;陈赛艳等^[10]利用紫甘蓝花青素智能指示膜监测牛乳新鲜度的研究。然而,花青素很容易受到 pH、光线、酶、温度、氧化剂、金属离

子的影响而变质,这限制了其在食品包装方面的应用^[11]。但将花青素与多种功能性材料复合制备用于鱼肉保鲜及新鲜度监测的智能薄膜研究还存在一定发展空间。现有研究^[12]表明,以壳聚糖、琼脂、果胶及淀粉等天然高分子材料构建的固态基质体系,可作为比色型智能标签的理想载体材料,但由于力学性能较差,在应用中受到限制。

研究拟采用壳聚糖和玉米醇溶蛋白作为成膜基质, Nisin 作为抗菌添加剂,丙三醇作为增塑剂,花青素作为指示剂制作智能薄膜,并对花青素基智能薄膜的抗菌性能进行研究,以期后续开发多功能智能包装材料提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

鱼肉、紫甘蓝:绥化市华辰商贸有限公司;
壳聚糖(CS):2万 U/g,天津市大茂化学试剂厂;
玉米醇溶蛋白(ZH):99%,陕西米先尔生物科技有限公司;
Nisin:100万 IU/g,南京都莱生物技术有限公司;
牛肉膏蛋白胨培养基(15%):广东中山百微生物技术有限公司;
盐酸、乙酸、丙三醇、无水乙醇、氢氧化钾、氢氧化钠(粒):分析纯,天津市光复科技发展有限公司;
分析电子天平:320XS型,普利赛斯国际贸易有限公司;
数显恒温水浴锅:HH-6型,江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司;
集热式恒温加热磁力搅拌器:DF-101S型,常州苏瑞仪器有限公司;
电热恒温培养箱:DHP-9272B型,上海恒科学仪器有限公司;
破壁机:LLJ-A12A1型,小熊电器股份有限公司;
超声波消泡机: MJ-03GT型,长沙明杰仪器有限公司;
质构仪:TA.XT Plus型,英国 Stable Micro System 公司。

1.2 试验方法

1.2.1 花青素提取 根据张潇等^[13]的方法修改如下:选择市售新鲜的紫甘蓝提取花青素。提取前应先将紫甘蓝用清水清洗干净,沥干水分后切碎,使用破壁机将其破

碎,使用无水乙醇作为提取剂,充分搅拌后静置 1 h,先利用纱网粗过滤掉沉淀物,4 000 r/min 离心 10 min,取上清液。将所得上清液置于数显鼓风干燥箱中干燥浓缩,待溶液呈深紫黑色时停止浓缩。将所得溶液倒入棕色广口瓶中,避光低温放置。

1.2.2 花青素基智能薄膜制备 根据赵珺等^[5]的方法。首先配制 2% 的乙酸溶液和 80% 的乙醇溶液,分别加入一定量的壳聚糖和玉米醇溶蛋白,采用集热式恒温加热磁力搅拌器于 60 °C 恒温条件下持续搅拌 30 min,分别制备得到黏稠状的壳聚糖乙酸溶液与玉米醇溶蛋白乙醇溶液;随后将上述两种溶液以 1:1 的体积比混合,并同步添加丙三醇及 Nisin 进行充分搅拌;待混合体系温度降至约 40 °C 时,加入 1.0 mL 花青素溶液;超声处理 30 min 以消除溶液中的气泡;将成膜液倾注至培养皿内,置于数显鼓风干燥箱中干燥。

1.2.3 花青素基智能薄膜制备单因素试验 在 $m_{CS}:m_{ZH}$ 为 4:1,丙三醇添加量为 1.0 g,Nisin 添加量为 0.125 g,花青素溶液添加量为 1.0 mL,铺膜液体积为 25 mL 基础上进行单因素试验,分别研究 $m_{CS}:m_{ZH}$ 、丙三醇添加量、铺膜液体积对花青素基智能薄膜性能(拉伸强度、CO₂透过率)的影响。

1.2.4 花青素基智能薄膜制备响应面试验设计 基于前期单因素试验结果评估各因素对拉伸强度及 CO₂ 透过率的影响程度,选择 $m_{CS}:m_{ZH}$ 、铺膜液体积及丙三醇添加量作为关键变量进行响应面试验。

1.2.5 花青素基智能薄膜拉伸强度(TS)测定 根据李卓渊等^[14]的方法修改如下:拉伸速率保持 50 mm/min 恒定,夹持间距固定为 30 mm,测试环境温度控制在(3±1) °C 范围内,相对湿度维持在(50±1)%的水平。为确保数据可靠性,每组样品均进行 3 次重复测试,最终结果取算术平均值。

1.2.6 花青素基智能薄膜 CO₂ 透过率测定 根据张金凤等^[15]的方法修改如下:采用 5 mL 饱和氢氧化钾溶液作为吸收液置于试管中,并以薄膜材料密封试管口,在为期 3 d 的试验周期内每日进行两次质量测定。基于所得数据,按式(1)计算 CO₂ 透过率。

$$P = \frac{\Delta m}{AT}, \quad (1)$$

式中:

P ——CO₂ 透过率, g/(m²·h);

Δm ——试管增加的质量, g;

A ——薄膜面积, m²;

T ——测定时间间隔, h。

1.2.7 花青素基智能薄膜抗菌性测定 根据胡瀚文等^[6]

的方法,以成膜基质中 CS 质量为基准,设置 Nisin 的添加质量分数分别为 0, 6.25%, 12.50%, 18.25%, 分别标记为 N-0、N-1、N-2、N-3 组,其余添加物均为最佳配比。将已活化的金黄色葡萄球菌液均匀涂布在已经凝固的牛肉膏蛋白胨培养基上,静置 20 min。将已分组的待测样分别取一滴滴在同一固体培养基上,37 °C 培养 24 h。测量抑菌圈直径并拍摄牛肉膏蛋白胨培养基平板菌落形成的照片。

1.2.8 花青素基智能薄膜对 pH 的响应试验 将待测花青素基智能薄膜剪成长为 1.0 cm 的正方形,并置于盛有不同 pH 的缓冲液的容器中,观察花青素基智能薄膜的颜色变化规律,以分析花青素作为指示剂对 pH 的敏感程度^[16]。

1.2.9 花青素基智能薄膜对鱼肉新鲜度的显色响应试验 将切好的鱼肉放入培养皿中,剪切待测薄膜为 1.0 cm 的正方形,放置于培养皿中,分别将培养皿置于冰箱(4 °C)和室温(15 °C)条件下,每天观察花青素基智能薄膜的颜色变化,并拍照记录^[17]。

1.2.10 数据统计 每个试验进行 3 次,结果取平均值,应用 Design-Expert 13 软件进行响应面试验,并进行方差分析。

2 结果与分析

2.1 花青素基智能薄膜制备单因素试验

2.1.1 $m_{CS}:m_{ZH}$ 对花青素基智能薄膜性能的影响 由图 1 可知, $m_{CS}:m_{ZH}$ 从 3:1 增加至 4:1 时,花青素基智能薄膜的 TS 显著提高,这主要是由于 CS 与丙三醇分子间的两个氢键和共价的氢键在高温条件下的相互作用^[5],使花青素基智能薄膜的结构呈现出复杂的网状结构,体现出 TS 提高的情况。当 $m_{CS}:m_{ZH}$ 继续升高时,由于 CS 浓度过高,较高浓度的 CS 分子使溶剂挥发性降低,从而降低了花青素基智能薄膜的机械性能。而花青素基智能薄膜的 CO₂ 透过率呈先下后上趋势,主要是因为 ZH 与 CS 之间通过静电吸引形成复合物,增强花青素基智能薄膜的均匀性,这种相互作用可减少花青素基智能薄膜中微孔或缺陷,从而使 CO₂ 透过率降低。而当 $m_{CS}:m_{ZH}$ 高于 4:1 时,丙三醇的亲水性使较高浓度的 CS 溶胀作用加强,间接促进 CO₂ 扩散,使花青素基智能薄膜 CO₂ 透过率升高。综上所述, $m_{CS}:m_{ZH}$ 在 3.5:1~4.5:1 时为宜。

2.1.2 丙三醇添加量对花青素基智能薄膜性能的影响

由图 2 可知,丙三醇添加量逐渐增加至 1.0 g 时,花青素基智能薄膜的 TS 逐渐提高,这主要是因为丙三醇分子增强了 ZH 和 CS 的相容性,促进两者间的相互作用,起到增塑作用,使分子链间的作用力得到适当调整,花青素基智能薄膜的柔韧性增加,同时又保持了一定的规整性和

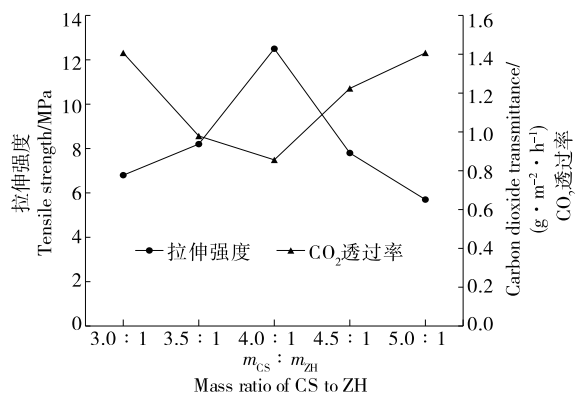
图1 $m_{CS}:m_{ZH}$ 对花青素基智能薄膜性能的影响

Figure 1 Influences of CS/ZH blending ratio on the performance of the anthocyanin-based intelligent film

交联程度,从而使花青素基智能薄膜的拉伸强度逐渐升高。而当丙三醇添加量继续升高时,过量的丙三醇会使花青素基智能薄膜分子链间的距离过大,削弱了ZH和CS分子间的相互作用,破坏了薄膜的网状结构,导致花青素基智能薄膜TS降低。对于 CO_2 透过率,随着丙三醇的加入,使得花青素基智能薄膜的微观结构更加致密,减少了 CO_2 分子通过的通道,从而使 CO_2 透过率逐渐降低,而当丙三醇添加量超过1.0 g时,过多的丙三醇会使花青素基智能薄膜结构变得不均匀,导致气体更容易透过,这可能与丙三醇在成膜基质中的分布有关,过量时会导致相分离^[18]。综上所述,丙三醇添加量在0.875~1.125 g时为宜。

2.1.3 铺膜液体积对花青素基智能薄膜性能的影响 由图3可知,随着铺膜液体积的逐渐增加,花青素基智能薄膜TS先逐渐提高后趋于平缓,这是因为铺膜液体积在20~25 mL时,花青素基智能薄膜在成膜过程中能够更充

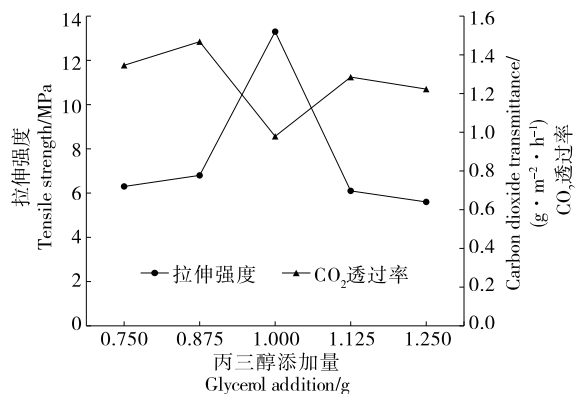


图2 丙三醇添加量对花青素基智能薄膜性能影响

Figure 2 Influences of glycerol addition amount on the performance of the anthocyanin-based intelligent film

分地交联与聚集,形成更致密、完整的网络结构,使其TS明显提高。当花青素基智能薄膜铺膜液体积高于25 mL时,干燥后的花青素基智能薄膜过厚且TS没有明显提升,说明花青素基智能薄膜的结构已基本达到稳定状态,继续增加铺膜液体积对提高拉伸强度无提升作用。花青素基智能薄膜 CO_2 透率先降低,可能是因为随着铺膜液体积的增加,花青素基智能薄膜厚度增加使得气体分子透过薄膜的路径变长,阻碍增多,从而导致 CO_2 透过率有所下降。而当铺膜液体积超过25 mL后, CO_2 透过率开始升高,则是因为所制的膜过厚,溶剂挥发受到阻碍,导致薄膜内部结构不均匀,出现缺陷或应力,使得 CO_2 分子更容易透过,导致 CO_2 透过率上升^[19]。综上所述,铺膜液体积在20~30 mL时为宜。

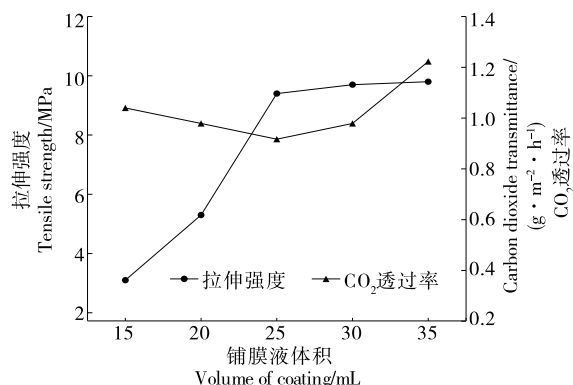


图3 铺膜液体积对花青素基智能薄膜性能的影响

Figure 3 Influences of volume of coating on the performance of the anthocyanin-based intelligent film

2.2 花青素基智能薄膜制备响应面试验

2.2.1 试验设计及结果 在单因素试验的基础上,选取 $m_{CS}:m_{ZH}$ 、铺膜液体积和丙三醇添加量进行三因素三水平响应面试验,各因素的梯度设置见表1,试验结果见表2。利用Design-Expert 13对表2中的试验数据进行多元回归拟合,得到回归方程:

$$Y_{\text{拉伸强度}} = -284.965 + 82.98A - 0.605B + 269.92C + 0.32AB - 4AC + 1.76BC - 10.76A^2 - 0.048B^2 - 146.56C^2, \quad (2)$$

表1 响应面因素水平表

Table 1 Factors and levels of response surface design

水平	A $m_{CS}:m_{ZH}$	B 铺膜液体积/mL	C 丙三醇添加量/g
-1	3.5:1	20	0.875
0	4.0:1	25	1.000
1	4.5:1	30	1.125

表 2 响应面设计及结果

Table 2 Response surface design and results

试验号	A	B	C	拉伸强度/MPa	CO ₂ 透过率/(g·m ⁻² ·h ⁻¹)
1	1	-1	0	8.4	1.128
2	-1	0	1	8.7	0.987
3	0	0	0	13.5	0.836
4	0	0	0	13.1	0.838
5	1	0	-1	8.4	1.148
6	0	0	0	12.7	0.869
7	0	-1	-1	10.4	1.192
8	0	0	0	13.8	0.851
9	1	0	1	9.2	1.197
10	-1	1	0	8.8	0.979
11	0	-1	1	9.3	1.013
12	0	0	0	13.3	0.866
13	0	1	1	11.4	1.086
14	0	1	-1	8.1	1.109
15	1	1	0	11.2	1.118
16	-1	0	-1	6.9	1.244
17	-1	-1	0	9.2	0.979

$$Y_{\text{CO}_2\text{透过率}}=27.854-4.987A-0.214B-28.69C-0.001AB+1.224AC+0.062BC+0.486A^2+0.003B^2+10.912C^2。$$
 (3)

2.2.2 模型检验

(1) 拉伸强度模型检验:由表 3 可知,模型极显著($F=38.22, P<0.000\ 1$),失拟项不显著($P=0.301\ 1$),决定系数 $R^2=0.980\ 1$,校正决定系数 $R^2_{\text{Adj}}=0.954\ 4$,说明该模型与实际试验拟合程度较好,能够很好地对响应值拉伸强度进行分析和预测。各因素单项效应分析显示,一次项 C 影响极显著, A 影响显著;二次项影响均极显著;交互项影响均极显著。

(2) CO₂透过率模型检验:由表 4 可知,模型极显著($F=49.73, P<0.000\ 1$),失拟项不显著($P=0.068\ 7$),决定系数 $R^2=0.984\ 6$,校正决定系数 $R^2_{\text{Adj}}=0.964\ 8$,预测值与实测值高度一致,模型拟合良好、稳定性高,可用于 CO₂透过率分析预测。各因素单项效应分析显示,一次项 C 和 A 影响极显著;二次项影响均极显著;交互项 AC 影响极显著, BC 影响显著。

2.2.3 响应面分析

(1) 拉伸强度响应面分析:由图 4(a)可知,等高线图呈明显椭圆形,表明 $m_{\text{CS}}:m_{\text{ZH}}$ 和铺膜液体积两因素间交互作用显著;由图 4(b)可知,等高线图呈近圆形,说明丙三醇添加量和 $m_{\text{CS}}:m_{\text{ZH}}$ 两因素之间交互作用不显著;由图 4(c)可知,等高线图呈椭圆形,表明丙三醇添加量和铺

表 3 拉伸强度响应面方差分析表[†]

Table 3 Variance analysis of response surface for tensile strength

来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
模型	77.30	9	8.59	38.22	<0.000 1	**
A	1.62	1	1.62	7.21	0.031 3	*
B	0.61	1	0.61	2.69	0.144 8	
C	2.88	1	2.88	12.82	0.009 0	**
AB	2.56	1	2.56	11.39	0.011 8	*
AC	0.25	1	0.25	1.11	0.326 6	
BC	4.84	1	4.84	21.54	0.002 4	**
A ²	30.47	1	30.47	135.58	<0.000 1	**
B ²	5.96	1	5.96	26.53	0.001 3	**
C ²	22.08	1	22.08	98.26	<0.000 1	**
残差	1.57	7	0.22			
失拟项	0.89	3	0.30	1.72	0.301 1	不显著
纯误差	0.69	4	0.17			
总离差	78.87	16				

[†] *表示有显著统计学差异($P<0.05$);**表示有极显著统计学差异($P<0.01$)。

表 4 CO₂透过率响应面方差分析表[†]

Table 4 Variance analysis of response surface for carbon dioxide transmittance

来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
模型	0.302 3	9	0.033 6	49.730	<0.000 1	显著
A	0.020 2	1	0.020 2	29.910	0.000 9	**
B	0.000 0	1	0.000 0	0.074	0.793 4	
C	0.021 0	1	0.021 0	31.120	0.000 8	**
AB	0.000 0	1	0.000 0	0.037	0.852 9	
AC	0.023 4	1	0.023 4	34.670	0.000 6	**
BC	0.006 1	1	0.006 1	9.010	0.019 9	*
A ²	0.062 2	1	0.062 2	92.050	<0.000 1	**
B ²	0.025 3	1	0.025 3	37.450	0.000 5	**
C ²	0.122 4	1	0.122 4	181.260	<0.000 1	**
残差	0.004 7	7	0.000 7			
失拟项	0.003 8	3	0.001 3	5.390	0.068 7	不显著
纯误差	0.000 9	4	0.000 2			
总离差	0.307 0	16				

[†] *表示有显著统计学差异($P<0.05$);**表示有极显著统计学差异($P<0.01$)。

膜液体积两因素交互作用显著,与方差分析结果一致。

(2) CO₂透过率响应面分析:由图 5(a)可知,等高线图呈近圆形,说明 $m_{\text{CS}}:m_{\text{ZH}}$ 和铺膜液体积两因素之间交互作用不显著;由图 5(b)可知,等高线图呈椭圆形,说明

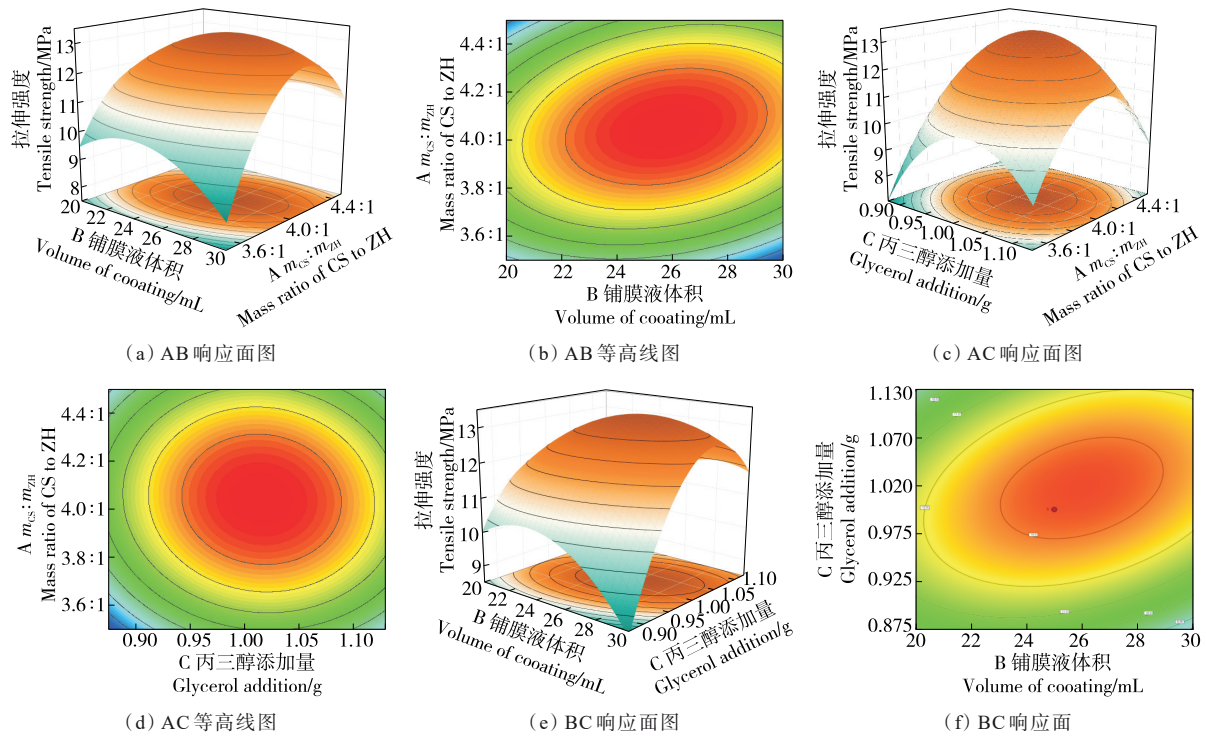


图4 试验交互因素影响拉伸强度的响应曲面图和等高线图

Figure 4 Response surface and contour plots of the influences of interactions between experimental factors on tensile strength

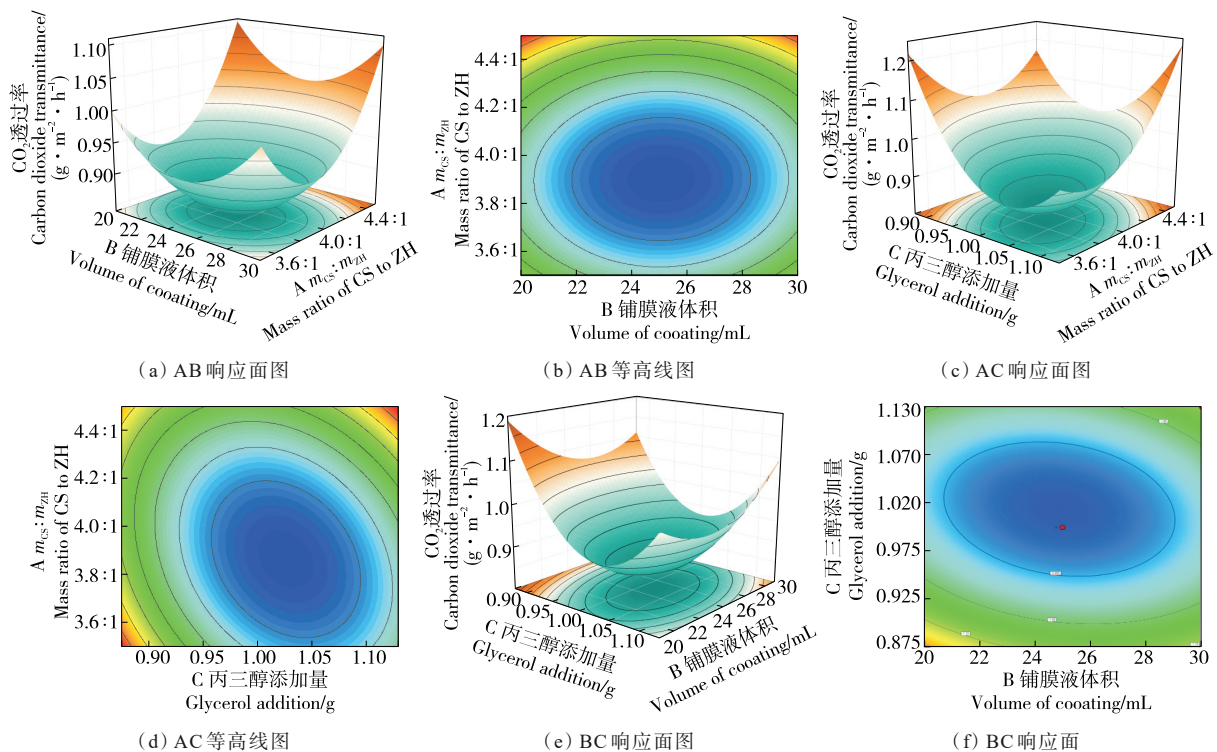
图5 试验交互因素影响CO₂透过率的响应曲面图和等高线图

Figure 5 Response surface and contour plots of the influences of interactions between experimental factors on carbon dioxide transmittance

$m_{CS}:m_{ZH}$ 和丙三醇添加量两因素交互作用显著;由图 5(c) 可知,等高线图呈椭圆形,说明铺膜液体积和丙三醇添加量两因素交互作用显著,与方差分析结果一致。

2.2.4 验证实验 依据响应曲面模型对最佳试验条件进行预测,结果为 $m_{CS}:m_{ZH}=3.972:1$ 、铺膜液体积 25.348 mL、丙三醇添加量 1.019 g,该条件下拉伸强度预测值为 13.309 MPa, CO_2 透过率预测值为 $0.846 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。为方便操作,按 $m_{CS}:m_{ZH}=4:1$ 、铺膜液体积 25.3 mL、丙三醇添加量 1.02 g 展开 3 次平行验证实验,实测拉伸强度为 13.9 MPa, CO_2 透过率为 $0.836 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,与预测值较为接近,证明该模型合理、准确、有效。故确定花青素基智能薄膜制备最佳优化条件为 $m_{CS}:m_{ZH}=4:1$ 、铺膜液体积 25.3 mL、丙三醇添加量 1.02 g。

2.3 花青素基智能薄膜性能

2.3.1 抗菌能力 由图 6 可知,对于未添加 Nisin 的花青素基智能薄膜液(N-0)其抑菌环并不明显,而 N-1、N-2、N-3 组的抑菌环直径分别达到了 (1.0 ± 0.1) 、 (1.4 ± 0.1) 、 $(1.5 \pm 0.1) \text{ cm}$,说明与未添加 Nisin 的花青素基智能薄膜相比,添加了 Nisin 的花青素基智能薄膜对金黄色葡萄球菌抗菌性有所增强,并随着 Nisin 添加量逐渐增大,其抗菌性也随之增强。但当 Nisin/CS 超过 12.5% 后其抗菌性增强速度有所减缓。所以 Nisin/CS 为 12.5% 时,抗菌性最强。

2.3.2 对 pH 的响应 由图 7 可知,当花青素基智能薄膜处于不同 pH 溶液中的时,其颜色变化具有一定规律,当溶液为酸性时,随着溶液 pH 逐渐升高,花青素基智能薄膜从红色逐渐变为浅红色并逐渐变浅;在中性环境中,花青素基智能薄膜保持原本的膜颜色;随着溶液 pH 继续升高,花青素基智能薄膜呈现出浅绿色并随 pH 继续升高,膜绿色加深, pH 为 12 时花青素基智能薄膜呈现出黄绿色。这主要是因为,当花青素在 pH 为 2~4 的强酸性环境中时,以红色黄烺盐离子为主;随着 pH 升高,花青素失去碳氧环上的阳离子,并与水中的氢氧根离子结合后形成无色甲醇假碱,红色逐渐变淡; pH 继续升高,花青素中的黄酮离子发生水合作用形成了无色的查尔酮结构,花青

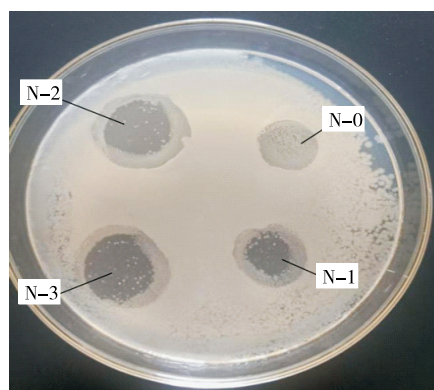


图 6 不同 Nisin 含量花青素基智能薄膜的抑菌圈效果
Figure 6 Antibacterial zones of anthocyanin-based intelligent films with different nisin content

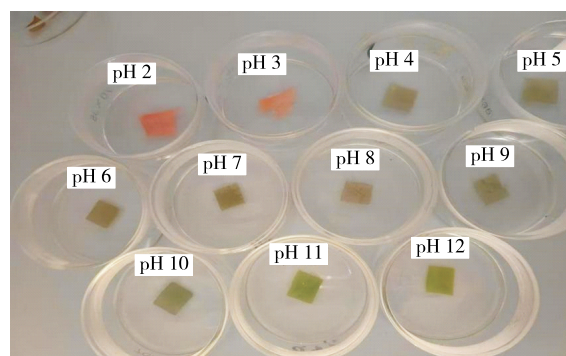


图 7 花青素基智能薄膜在 pH 2~12 溶液中的显色情况
Figure 7 Color responses of the anthocyanin-based intelligent film in solutions with pH 2~12

素基智能薄膜颜色变淡^[20];在碱性溶液中,花青素基智能薄膜部分结构极不稳定,黄烺盐离子失去质子,醌式碱逐渐增加,花青素基智能薄膜呈现黄绿色。

2.3.3 对鱼肉新鲜度的响应 为了进一步验证薄膜的显色性能,分别在 15、4 °C 条件下考察花青素基智能薄膜对鱼肉新鲜度的指标效果,将新鲜的鱼肉装入密闭容器中,每天观察薄膜的颜色变化,详见图 8。

观察发现,15 °C 下,花青素基智能薄膜由原本的浅红色逐渐转变为浅绿色,最后呈现出浅黄色。4 °C 下,其颜

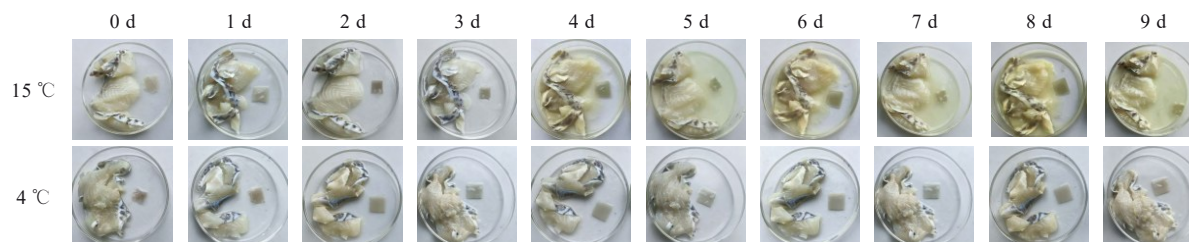


图 8 不同温度下花青素基智能薄膜对鱼肉新鲜度的指示效果

Figure 8 Indication effects of the anthocyanin-based intelligent film on the freshness of fish meat at different temperatures

色变化不大,只在最后呈现出一点的浅绿色。由颜色变化可知,花青素基智能薄膜在相对高温条件下颜色变化剧烈。随着鱼肉贮藏时间的增加,鱼肉腐败所释放的碱性胺类物质可使花青素中的黄烺盐离子失去质子,生成醌式碱,当花青素基智能薄膜颜色变为浅黄色时,鱼肉腐败变质产生黏稠液体,并伴随浓厚的臭味,此时已不可食用。因此,当花青素基智能薄膜呈现浅红色时,鱼肉是新鲜的,当花青素基智能薄膜呈现浅绿色时,鱼肉不新鲜但仍处在可食用范围,当花青素基智能薄膜呈现浅黄色时,鱼肉已不再新鲜并不可食用。

3 结论

以玉米醇溶蛋白、壳聚糖为成膜基材,乳酸链球菌素为抗菌剂,花青素为指示剂,丙三醇为增塑剂,制备了可用于鱼肉新鲜度指示的花青素基智能薄膜。并通过单因素和响应面试验优化各种物质的添加量,确定制备花青素基智能薄膜的最佳工艺参数为:壳聚糖与玉米醇溶蛋白质量比4:1,丙三醇添加量1.02 g,铺膜液体积25.3 mL,该条件下花青素基智能薄膜的CO₂透过率为0.836 g/(m²·h),拉伸强度为13.9 MPa。所制备的花青素基智能薄膜在不同pH缓冲液中均发生了显著的颜色变化,随着浸泡缓冲溶液pH的增加,指示薄膜从红色逐渐变为黄色。当乳酸链球菌素添加量为0.125 g时可使花青素基智能薄膜获得最佳抗菌性;当花青素基智能薄膜用于鱼肉新鲜度监测时,其呈现出浅红色为最新鲜,呈现出浅绿色时仍处在可食用范围,呈现为浅黄色则不可食用。该研究成功制备了集保鲜、抗菌、新鲜度可视化监测于一体的花青素基智能薄膜,可实现鱼肉新鲜度的实时可视化指示,在肉类新鲜度快速检测领域具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] 秦靖萱. 生物质基新鲜度指示标签的制备研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2022: 1.
- [2] Lei Y L, Yao Q Y, Jin Z H, et al. Intelligent films based on pectin, sodium alginate, cellulose nanocrystals, and anthocyanins for monitoring food freshness[J]. Food Chemistry, 2023, 404: 134528.
- [3] Peng Z, Xiong T, Huang T, et al. Factors affecting production and effectiveness, performance improvement and mechanisms of action of bacteriocins as food preservative[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2023, 63(33): 12 294-12 307.
- [4] 马丹, 赵晓燕, 马越, 等. 不同工艺生产大豆分离蛋白的成膜性能[J]. 农业工程学报, 2008(10): 239-242.
- [5] Ma D, Zhao X Y, Ma Y, et al. Film forming property of different soy protein isolate produced by different technologies[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2008(10): 239-242.
- [6] 赵珺, 何珊, 李俊博, 等. 壳聚糖/玉米醇溶蛋白复合膜的制备及表征[J]. 中国调味品, 2023, 48(1): 53-57, 63.
- [7] Zhao J, He S, Li J B, et al. Preparation and characterization of chitosan/zein composite membrane[J]. China Condiment, 2023, 48(1): 53-57, 63.
- [8] 胡瀚文, 余雪健, 李旭, 等. 壳聚糖/乳酸链球菌素复合抗菌膜的制备及其性能[J]. 食品与发酵工业, 2023, 49(11): 13-19.
- [9] Hu H W, Yu X J, Li X, et al. Preparation and properties of chitosan/nisin composite antibacterial film[J]. Food and Fermentation Industries, 2023, 49(11): 13-19.
- [10] 程萌, 王相友, 崔英俊, 等. 新鲜度指示型包装膜的构建及智能监测性能[J]. 精细化工, 2023, 40(7): 1 532-1 543.
- [11] Cheng M, Wang X Y, Cui Y J, et al. Construction and intelligent monitoring performance of freshness indicator packaging films[J]. Fine Chemicals, 2023, 40(7): 1 532-1 543.
- [12] 董盛叶. 新型可食用花青素胶/膜在虾新鲜度监测和保鲜的应用研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2023: 10.
- [13] Dong S Y. Edible anthocyanin hydrogel/film for monitoring and preserving the freshness of shrimp[D]. Changsha: Hunan Agricultural University, 2023: 10.
- [14] 赵文鹏, 刘雅楠, 张迅, 等. 负载花青素的玉米醇溶蛋白纳米纤维膜监测猪肉新鲜度[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(2): 83-90.
- [15] Zhao W P, Liu Y N, Zhang X, et al. Monitoring pork freshness using zein nanofibrous film loaded with anthocyanin[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2023, 14(2): 83-90.
- [16] 陈赛艳, 赵正禾, 胥小清, 等. 紫甘蓝花青素智能指示膜的制备及其在牛乳新鲜度监测中应用[J]. 农业工程学报, 2022, 38(24): 228-236.
- [17] Chen S Y, Zhao Z H, Xu X Q, et al. Preparation of intelligent indicator film based on purple cabbage anthocyanidin for monitoring milk freshness[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2022, 38(24): 228-236.
- [18] Cheng M, Cui Y J, Yan X R, et al. Effect of dual-modified cassava starches on intelligent packaging films containing red cabbage extracts[J]. Food Hydrocolloids, 2022, 124: 107225.
- [19] 曹佳丽, 董慧琳, 许阳蕾, 等. 用于食品新鲜度监测的纳米SiO₂-花青素/再生纤维素智能比色传感膜的制备与性能[J]. 复合材料学报, 2024, 41(8): 4 134-4 145.
- [20] Cao J L, Dong H L, Xu Y L, et al. Preparation and properties of nano SiO₂-anthocyanidin/regenerated cellulose smart colorimetric sensing film for food freshness monitoring[J].

- Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(8): 4 134-4 145.
- [13] 张潇, 周海旭, 高晗, 等. 紫甘蓝中花青素提取工艺及其抗氧化研究[J]. 河南科技学院学报(自然科学版), 2024, 52(3): 62-68.
- Zhang X, Zhou H X, Gao H, et al. Extraction technology and antioxidant research of anthocyanins from *Purple cabbage*[J]. Journal of Henan Institute of Science and Technology (Natural Science Edition), 2024, 52(3): 62-68.
- [14] 李卓渊, 赵红梅, 马晓丽, 等. 基于壳聚糖/蓝莓花青素/二氧化钛肉制品新鲜度指示膜的制备及性能表征[J]. 包装工程, 2025, 46(5): 92-100.
- Li Z Y, Zhao H M, Ma X L, et al. Preparation and performance characterization of chitosan/blueberry anthocyanin/titanium dioxide based freshness indicator films for meat products[J]. Packaging Engineering, 2025, 46(5): 92-100.
- [15] 张金凤, 王广慧, 杨澜, 等. EGCG/大豆多糖—豆粕水解复合膜性能及其膜制备研究[J]. 粮食与油脂, 2025, 38(10): 102-108, 146.
- Zhang J F, Wang G H, Yang L, et al. Study on the properties and film preparation of EGCG/soybean polysaccharide-soybean meal hydrolysate complex[J]. Cereals & Oils, 2025, 38(10): 102-108, 146.
- [16] 王欣, 李亭亭, 冯龙斐, 等. 负载蓝莓花青素的壳聚糖基智能指示膜监测花蛤新鲜度的研究[J]. 包装工程, 2023, 44(11): 10-19.
- Wang X, Li T T, Feng L F, et al. Chitosan based smart indicator film loaded with blueberry anthocyanins for monitoring clam freshness[J]. Packaging Engineering, 2023, 44(11): 10-19.
- [17] 郭亚平, 陈琳珉, 陈全胜, 等. Cu-PAN@G-CS/PVA 制备及在虾肉鲜度检测中的应用[J]. 食品科学, 2023, 44(8): 330-336.
- Guo Y P, Chen L M, Chen Q S, et al. Preparation of graphene incorporated chitosan polyvinyl alcohol composite film loaded with copper-1- (2-pyridylazo) -2-naphthol complex and its application to monitor shrimp freshness[J]. Food Science, 2023, 44(8): 330-336.
- [18] 张金凤, 王艳文, 范恒军, 等. 玉米胚芽粕制备蛋白膜工艺优化及抗氧化研究[J]. 食品与机械, 2022, 38(5): 94-100.
- Zhang J F, Wang Y W, Fan H J, et al. Optimization and antioxidant study of protein film prepared from corn germ pulp [J]. Food & Machinery, 2022, 38(5): 94-100.
- [19] 汤俊炆, 王杨, 江春燕, 等. 基于紫甘蓝花青素的虾新鲜度指示膜的制备及应用[J]. 食品与发酵工业, 2025, 51(24): 43-49.
- Tang J Y, Wang Y, Jiang C Y, et al. Preparation and application for monitoring shrimp freshness of indicator films based on purple cabbage anthocyanin[J]. Food and Fermentation Industries, 2025, 51(24): 43-49.
- [20] 刘宇, 王晨宇, 房佳璇, 等. 负载杨梅渣花青素双层纳米纤维膜的制备及其在虾新鲜度监测中的应用[J]. 食品科学, 2025, 46(10): 257-266.
- Liu Y, Wang C Y, Fang J X, et al. Preparation of double-layered nanofiber film loaded with bayberry pomace anthocyanin extract and its application in shrimp freshness monitoring[J]. Food Science, 2025, 46(10): 257-266.