

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2022.07.040

兼具抗氧化及鲜度指示特性的结冷胶基活性智能膜研究

陈青 岳志敏 邢加伟 俞创勋 潘玲 胡红
(浙江工商大学食品与生物工程学院, 杭州 310018)

摘要: 利用低酰基结冷胶和紫甘蓝花青素制备了兼具抗氧化活性和鲜度指示特性的活性智能膜,考察了结冷胶-紫甘蓝花青素成膜溶液的流变特性,以及活性智能膜的理化性质、抗氧化活性、酸度敏感性和微观结构演化。此外,还考察了活性智能膜在大黄鱼新鲜度指示与猪油保鲜中的应用性能。结果表明,在降温过程中,成膜溶液经历了液-固转变。花青素质量浓度越高,成膜溶液的储能模量和损耗模量越大,凝胶温度越高。随着花青素质量浓度的增加,活性智能膜的含水率和抗拉强度逐渐减小,厚度、水蒸气透过率和断裂伸长率则逐渐增大。花青素的加入赋予了活性智能膜良好的抗氧化活性与酸度敏感性,并可提高膜的热稳定性。活性智能膜可用于大黄鱼新鲜度指示且可有效延缓猪油的氧化酸败。

关键词: 结冷胶; 紫甘蓝花青素; 活性智能膜; 猪油; 大黄鱼

中图分类号: TS201.7 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2022)07-0370-09 OSID: 

Preparation and Applications of Active and Intelligent Film Based on Gellan Gum

CHEN Qing YUE Zhimin XING Jiawei YU Chuangxun PAN Ling HU Hong
(School of Food Science and Biotechnology, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Food packaging performs three basic functions: containment, preservation of quality, and protection from environmental, physical, and microbiological factors. In recent times, the role of packaging has increased beyond its basic function with changing consumer preferences and expectations. Now, it is also contributing towards extending the shelf life and acts as a quality indicator of the packed food products. The focus is also on the development of active and intelligent packaging. An active and intelligent film with antioxidant activity and freshness indicator was prepared by using low-acyl gellan gum and red cabbage anthocyanins. The rheological behaviors of gellan gum – red cabbage anthocyanin film forming solution were studied. Moreover, the effect of anthocyanin concentration on the physicochemical properties, antioxidant activity, pH color response properties and microstructure of film was measured. In addition, the application performance of film in freshness indication of large yellow croaker and lard preservation were carried out. The results of dynamic measurement showed that the film-forming solution underwent a liquid-solid transition during the cooling process. The dynamic modulus and gelation temperature of film forming solution was increased with the increase of anthocyanin concentration. With the increase of anthocyanin concentration, the moisture content and tensile strength were gradually decreased, while the thickness, water vapor permeability and elongation at break were increased gradually. The addition of anthocyanins endowed the film with good anti-oxidation and pH response properties, and it can improve the thermal stability of the film. The changes of lard quality and freshness indexes of large yellow croaker (volatile base total nitrogen content, total number of colonies and thiobarbituric acid value) and the color difference ΔE of the active intelligent film during storage were investigated. Correlation analysis showed that the color difference of the film had a significant correlation with each freshness index of large yellow croaker. The active and intelligent film can effectively delay the oxidative rancidity of lard, and it had excellent preservation performance for lard.

Key words: gellan gum; red cabbage anthocyanin; active and intelligent film; lard; large yellow croaker

0 引言

利用天然高分子开发可生物降解的食品包装材料是目前的研究热点^[1-3]。多糖是一种重要的天然高分子材料,其来源广泛、可再生、具有良好的生物相容性、生物降解性和成膜特性,因此多糖基食品包装材料的开发备受关注^[4-7]。

食品包装具有 3 个基本功能:密封、保护食品品质以及避免食品在流通中遭受外界环境的影响。随着消费者需求及食品安全意识的改变,越来越多的消费者期望食品包装不仅有助于延长食品保质期,还能便捷地实时反映食品新鲜度,活性智能膜则提供了新的可能^[8-10]。目前很多研究者制备了具有抑菌性、抗氧化活性的包装材料或者基于环境酸度敏感的智能标签^[11-15],但兼具抗氧化及酸度敏感性的活性智能包装材料研究还很少。

结冷胶是线性阴离子多糖,其安全无毒、相容性好、耐热耐酸,是一种新型可降解成膜基质^[16-18]。紫甘蓝在我国大多数地区都有种植,其廉价易得、富含花青素,紫甘蓝花青素具有优异的抗氧化能力与酸度响应特性^[19]。如果将紫甘蓝花青素应用于包装材料开发中可能得到一种兼具抗氧化及酸度响应特性的智能活性包装膜。鉴于此,本文利用低酰基结冷胶和紫甘蓝花青素制备兼具抗氧化活性和酸度敏感性的活性智能膜,并考察活性智能膜在大黄鱼鲜度指示和猪油保鲜中的应用效果。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

低酰基结冷胶,美国 Kelco 公司,食品级;紫甘蓝、猪油、鲜活大黄鱼购于杭州市永辉超市;甘油、氯化钠,上海凌峰化学试剂有限公司;2,2-二苯基-1-苦基酰肼(DPPH)、甲基红、溴甲酚绿、酚酞,阿拉丁试剂有限公司;无水乙醇、氢氧化钠、冰乙酸,西陇科学有限公司;三氯乙酸、三氯甲烷、硫代巴比妥酸、硼酸、氧化镁、硫代硫酸钠、可溶性淀粉,上海国药集团化学试剂有限公司。所有试剂均为分析纯。

1.2 仪器与设备

恒温干燥箱,上海精宏实验设备有限公司;CR-400 型色差仪,Konica Minolta Sensing 公司;TA.XT 型物性分析仪,英国 SMS 公司;TGA 1 型综合热分析仪,Melller Toledo 公司;pH 计,德国 Sartorius 公司;XH-300A 型超声微波组合萃取仪,北京祥鹤科技有限公司;半自动凯氏定氮仪,上海迁检仪器有限公司;UV-2600 型紫外分光光度计,岛津仪器有限公司;新芝 SCIENTE-10N 型冷冻干燥

机,宁波新芝生物科技有限公司;HAAKE MARS III 型旋转流变仪,德国 Thermos 公司;螺旋测微器,哈尔滨量具刃具有限公司;电子分析天平,北京赛多利斯仪器系统有限公司;Millipore-Q 型超纯水仪,美国 Millipore 有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 花青素提取

新鲜紫甘蓝(20 mm×20 mm)60℃干燥 24 h,粉碎过 40 目筛,利用超声微波组合萃取仪进行紫甘蓝花青素提取(微波功率 482 W,超声功率 320 W,55℃提取 22 min,乙醇体积分数 70%,料液比 0.1 g/mL),提取液经抽滤、旋蒸、冻干,制得紫甘蓝花青素粉末。

1.3.2 低酰基结冷胶-紫甘蓝花青素活性智能膜的制备

在室温(20℃)下将适量低酰基结冷胶粉末加入到去离子水中,溶胀 24 h,于 85℃下进行磁力搅拌,直至结冷胶粉末完全溶解形成澄清透明的溶液,溶液降温至 60℃,依次加入甘油、紫甘蓝花青素及氯化钠溶液,搅拌均匀,制得成膜溶液。去除气泡,将成膜溶液缓慢均匀注入 100 mm(长)×100 mm(宽)×2 mm(高)的模具中,35℃干燥箱中干燥 24 h,即可得到结冷胶-紫甘蓝花青素活性智能膜,将制备好的活性智能膜放入 25℃、相对湿度为 54% 的干燥器中平衡 48 h,进行性能表征。

活性智能膜中结冷胶质量浓度为 0.01 g/mL,花青素质量浓度为 0.002、0.006、0.01、0.02、0.04、0.06 g/mL,甘油质量浓度为 0.01 g/mL,钠离子浓度为 10 mmol/L,将花青素质量浓度为 0、0.002、0.006、0.01、0.02、0.04、0.06 g/mL 的活性智能膜分别标记为 GR-0、GR-0.002、GR-0.006、GR-0.01、GR-0.02、GR-0.04 和 GR-0.06。

1.3.3 成膜溶液流变特性测定

采用 HAAKE MARS III 型旋转流变仪进行流变特性测定,平行板模式,平行板直径为 35 mm,间距 1 mm。动态温度扫描范围 -10~80℃,降温速率 2℃/min,测试前将暴露在空气中的试样表面涂一层甲基硅油,以防止测试过程中水分挥发。

1.3.4 活性智能膜理化性质表征

(1)膜厚、含水率测定

在待测样品上均匀取 13 个点,用螺旋测微器进行测量,取平均值作为后续性质测定中的厚度。

在活性智能膜中部剪裁尺寸为 20 mm×20 mm 的试样,将试样放在 105℃干燥箱中 24 h 至质量恒定,含水率(Moisture content,MC)计算公式为

$$M_c = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \times 100\% \tag{1}$$

式中 W_0 ——膜的初始质量,g
 W_1 ——膜干燥至质量恒定的质量,g

(2) 水蒸气透过率测定

参考文献[20]的方法测定水蒸气透过率(Water vapor permeability, WVP)。

(3) 机械性能测定

参考文献[21]的方法利用质构仪测定膜的抗拉强度(Tensile strength, TS)和断裂伸长率(Elongation at break, EB)。

(4) 热性能测定

采用综合热分析仪测定膜的热性能。温度范围25~500℃,升温速率10℃/min,气氛为氮气。

(5) 微观结构表征

将活性智能膜在液氮中淬断,喷金处理后,用扫描电子显微镜观察断面形貌,加速电压3 kV。

(6) 花青素释放性能测定

采用文献[22]的方法测定活性智能膜中花青素的释放性能。

(7) 酸度敏感性测试

膜的酸度敏感性测试参考文献[23]方法,将膜裁剪成尺寸为15 mm×15 mm的样品,浸入pH值为1~12的缓冲溶液2 min后取出,用滤纸吸去样品表面多余溶液,用色差仪测定膜的 L^* (亮度)、 a^* (红度)、 b^* (黄度)值,色差 ΔE 计算公式为

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

式中 L_0^* 、 a_0^* 、 b_0^* ——膜的初始颜色值
 L^* 、 a^* 、 b^* ——膜使用后的颜色值

1.3.5 活性智能膜对大黄鱼新鲜度的表征

将鲜活大黄鱼宰杀清除内脏后,装在专用包装盒中,将活性智能膜(20 mm×20 mm)置于顶部,不接触样品,4℃保存。活性智能膜的图像拍摄在灯位置、入射角和光照强度恒定的灯箱中进行。每天测定大黄鱼的挥发性盐基氮(TVB-N)含量、硫代巴比妥酸值(TBA)、菌落总数(TVC)和活性智能膜的色差,直至大黄鱼彻底腐败变质。

TVB-N 含量:参照 GB 5009. 228—2016 的方法,利用半自动凯氏定氮仪测定 TVB-N 含量。

TVC:参照 GB 4789. 2—2016 的方法,选用平板计数法测定样品肉样的菌落总数。

pH 值:参照 GB 5009. 237—2016 的方法,使用 pH 计测定大黄鱼的 pH 值。

TBA:参照文献[24]的方法,取 5 g 大黄鱼鱼肉,加入 25 mL 质量分数 20% 的三氯乙酸溶液,均

质 5 min,8 000 r/min 离心 10 min,取 5 mL 上清液,加入 5 mL 0. 02 mol/L 硫代巴比妥酸溶液,100℃ 水浴反应 40 min,冷却至室温(20℃),再加入 5 mL 三氯甲烷溶液,静置 30 min,用紫外分光光度计在 532 nm 和 600 nm 波长处测试吸光度,TBA 计算公式为

$$T_{BA} = \frac{0. 05 \times 72. 6 (A_{532} - A_{600})}{155m} \times 1\ 000 \tag{3}$$

式中 T_{BA} ——TBA,mg/kg m ——样品质量,g
 A_{532} ——波长 532 nm 处的吸光度
 A_{600} ——波长 600 nm 处的吸光度

活性智能膜的色差:使用 Image J 软件对活性智能膜照片中的 Lab 值进行提取分析。

1.3.6 活性智能膜的抗氧化活性测定

(1) 抗氧化活性

参考文献[25]的方法测定活性智能膜的抗氧化活性,将样品(20 mm×20 mm)放入含有 4 mL 甲醇的试管中,25℃ 磁力搅拌 2 h,吸取 3 mL 样液上清液与 1 mL 浓度 150 μmol/L 的 DPPH 甲醇溶液混合均匀,在 517 nm 处测量吸光度,同时将 3 mL 甲醇与 1 mL 浓度 150 μmol/L 的 DPPH 甲醇溶液混匀后作参照,在 517 nm 处测量吸光度。膜的 DPPH 自由基清除率计算公式为

$$S_{DPPH} = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\% \tag{4}$$

式中 A_1 ——样品吸光度
 A_0 ——参照组吸光度

(2) 活性智能膜对猪油保鲜性能检测

用制备好的活性智能膜紧密包覆 25. 0 g 猪油,以未包覆猪油为空白对照,将所有样品置于 25℃ 恒温培养箱中直至猪油腐败变质,每 5 d 测试一次过氧化值和酸价。参照 GB 5009. 227—2016 和 GB 5009. 229—2016 分别测定猪油的过氧化值和酸价。

1.4 数据处理

利用 Origin 8. 0 和 SPSS 17. 0 进行数据处理和分析。为了减少实验误差,提高数据可信度,每组实验重复测定 3 次,文中所用数据为平均值。

2 结果与讨论

2.1 成膜溶液的流变特性

图 1 给出了结冷胶-紫甘蓝花青素成膜溶液的动态温度扫描曲线。可见,成膜溶液动态温度扫描曲线呈反 S 形,可分为 3 个区:第一平台区、快速增长区和第二平台区。第一平台区对应的是高温区域,所有体系的储能模量 G' 和损耗模量 G'' 均较低,且 $G'' > G'$,说明此时体系为液体。随着温度降低,

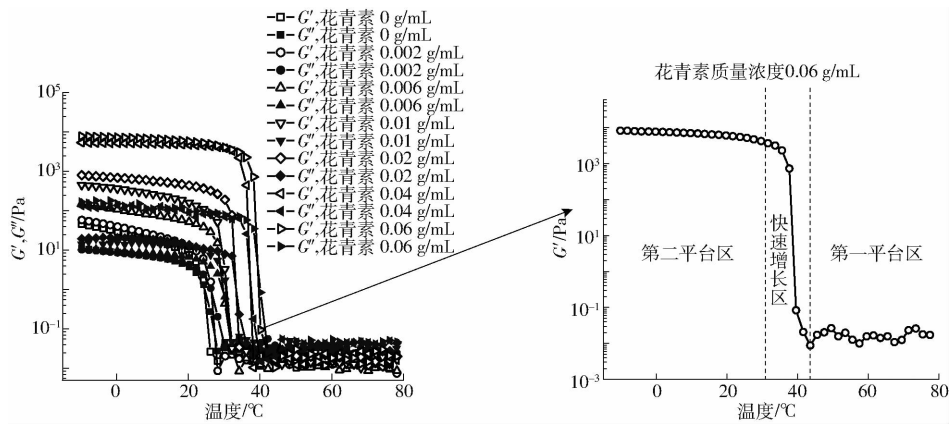


图 1 结冷胶-紫甘蓝花青素溶液的动态温度扫描曲线

Fig.1 Dynamic temperature sweep curves of gellan gum - red cabbage anthocyanin solution

G' 和 G'' 均先出现缓慢上升,二者接近并相交于一点;之后 G' 和 G'' 快速增大, G' 大于 G'' ,进入快速增长区,此时体系表现出了类固体的流动特点。随着温度进一步降低, $G' > G''$ 并基本保持恒定,曲线进入第二平台区。结冷胶-紫甘蓝花青素溶液在降温过程中因为大分子的聚集而表现出了类固体的特性,说明体系经历了液-固转变,形成了凝胶。花青素浓度越高,体系的动态模量越大, G' 和 G'' 发生突变的温度越高。

凝胶温度对膜的制备影响显著,文献[26]认为在降温过程中, G' 快速增大区域的拟合直线外推至 $G' = 0$ 时,对应的温度即为体系的凝胶温度。由图 1 可知,在降温过程中, G' 存在线性增长区,利用直线外推法确定了成膜溶液的凝胶温度。图 2 给出了花青素质量浓度对成膜溶液凝胶温度的影响,显然,花青素质量浓度越大,凝胶温度越高。且花青素质量浓度对成膜溶液凝胶温度的影响存在一个临界值,当花青素质量浓度不高于 0.02 g/mL 时,随着花青素质量浓度的增大,体系凝胶温度会显著向着高温区域移动;当花青素质量浓度高于 0.02 g/mL 时,凝胶温度的升高速率减缓。

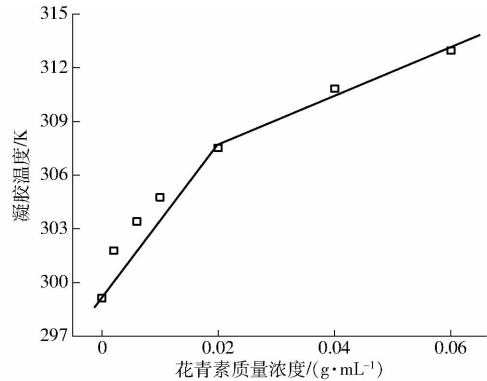


图 2 花青素质量浓度对结冷胶-紫甘蓝花青素溶液凝胶温度的影响曲线

Fig.2 Effects of anthocyanin concentration on gelation temperature of gellan gum - red cabbage anthocyanin solutions

2.2 活性智能膜的理化性质

2.2.1 膜厚、含水率、水蒸气透过率和机械性能

表 1 给出了活性智能膜的厚度、含水率、水蒸气透过率和机械性能,当花青素质量浓度低于 0.01 g/mL 时,膜厚差异不大,当花青素质量浓度高于 0.01 g/mL 时,花青素质量浓度越高,膜越厚。这是因为花青素质量浓度增高,单位体积内固含量增高。

活性智能膜的含水率随着花青素质量浓度的升高而降低,而水蒸气透过率则随着花青素质量浓度的增大而升高,当花青素质量浓度从 0 增大到 0.06 g/mL 时,WVP 从 0.28 g·mm/(h·kPa·m²) 增至 0.43 g·mm/(h·kPa·m²)。花青素添加改变了结冷胶分子之间的相互作用,一方面降低了结冷胶分子链上羟基的可用性,另一方面减弱了结冷胶分子链间的缠结,造成活性智能膜含水率降低,WVP 增大。文献[23,27]报道,壳聚糖-蓝莓花青素智能膜的 WVP 在 0.68 ~ 0.86 g·mm/(h·kPa·m²) 范围内(蓝莓花青素质量分数为 0 ~ 4%),淀粉-聚乙烯醇-紫薯花青素复合膜的 WVP 为 0.75 ~ 0.84 g·mm/(h·kPa·m²)(紫薯花青素智能膜花青素质量分数为 0 ~ 1%)。显然,本研究制备的活性智能膜阻水性优于文献报道结果。

此外还可发现,随着紫甘蓝花青素质量浓度增大,活性智能膜的抗拉强度逐渐降低,断裂伸长率则逐渐升高。当花青素质量浓度从 0 增大到 0.06 g/mL,抗拉强度从 33.58 MPa 降低到 19.61 MPa,断裂伸长率则从 19.37% 增大到 32.87%,这可能是因为花青素起到了部分塑化剂的作用,增大了结冷胶分子链的移动性,这也与文献[28]的研究结果类似。

2.2.2 微观结构

图 3 给出了活性智能膜的微观结构,所有样品断面都是均匀的,说明花青素分子与结冷胶分子

表 1 活性智能膜的厚度、含水率、水蒸气透过率与机械性能

Tab.1 Thickness, moisture content, water vapor permeability and mechanical properties of gellan gum – red cabbage anthocyanin active and intelligent film

样品	膜厚/mm	MC/%	WVP/(g·mm·h ⁻¹ ·kPa ⁻¹ ·m ⁻²)	TS/MPa	EB/%
GR-0	(0.050 ± 0.002) ^e	(56.67 ± 1.77) ^a	(0.28 ± 0.02) ^e	(33.58 ± 0.96) ^a	(19.37 ± 0.19) ^f
GR-0.002	(0.056 ± 0.006) ^{de}	(53.83 ± 0.84) ^b	(0.29 ± 0.04) ^{de}	(31.06 ± 0.54) ^b	(20.46 ± 0.35) ^e
GR-0.006	(0.059 ± 0.002) ^{de}	(51.02 ± 1.46) ^c	(0.33 ± 0.01) ^{cde}	(29.49 ± 0.26) ^c	(21.25 ± 0.42) ^e
GR-0.01	(0.064 ± 0.007) ^{cd}	(47.33 ± 0.79) ^d	(0.35 ± 0.06) ^{bcd}	(28.65 ± 0.73) ^c	(23.76 ± 0.67) ^d
GR-0.02	(0.072 ± 0.004) ^{bc}	(45.75 ± 0.91) ^d	(0.38 ± 0.01) ^{abc}	(26.87 ± 0.85) ^d	(24.83 ± 0.58) ^c
GR-0.04	(0.080 ± 0.009) ^b	(41.32 ± 1.05) ^e	(0.40 ± 0.02) ^{ab}	(24.06 ± 0.62) ^e	(27.95 ± 0.72) ^b
GR-0.06	(0.103 ± 0.007) ^a	(39.37 ± 0.53) ^e	(0.43 ± 0.05) ^a	(19.61 ± 0.36) ^f	(32.87 ± 0.87) ^a

注:同列数据不同字母表示差异显著($p < 0.05$),下同。

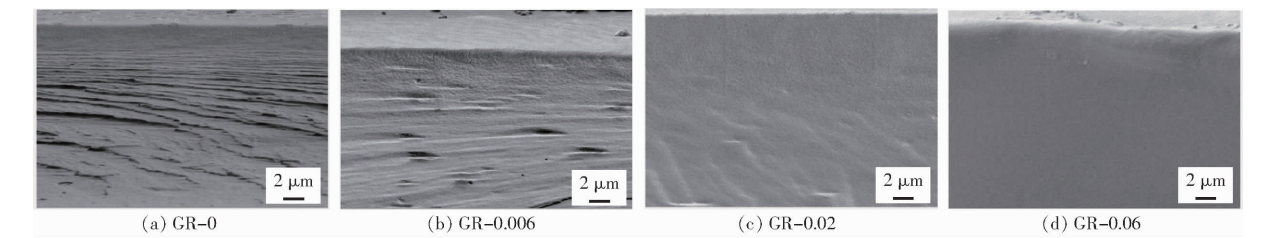


图 3 活性智能膜的 SEM 图像

Fig.3 SEM of gellan gum – red cabbage anthocyanin active and intelligent film

之间具有较好的相容性。且随着花青素含量的增加,活性智能膜的断面变得更加光滑。

结合活性智能膜含水率、水蒸气透过率和机械性能的变化规律,提出了结冷胶-紫甘蓝花青素活性智能膜网络结构形成机理,如图 4 所示。对于未添加花青素的结冷胶体系而言,结冷胶分子链通过氢键形成螺旋构型,并聚集发展成三维网络结构。制备活性智能膜时,体系的 pH 值即为结冷胶本体 pH 值(5.4),显酸性,加入花青素后,花青素分子带正电,结冷胶分子链上的羧基带负电,二者之间产生静电相互作用,同时花青素分子上的羟基也会和结冷胶分子链上的羟基形成氢键,这些作用会降低结冷胶分子链上羟基的可用性,使得结冷胶分子链间氢键作用减弱,影响分子链的聚集,使得网络结构弱化,导致活性智能膜的抗拉强度降低,水蒸气透过率增大。

2.2.3 热性能

图 5 给出了活性智能膜的热重图谱,由图 5 可

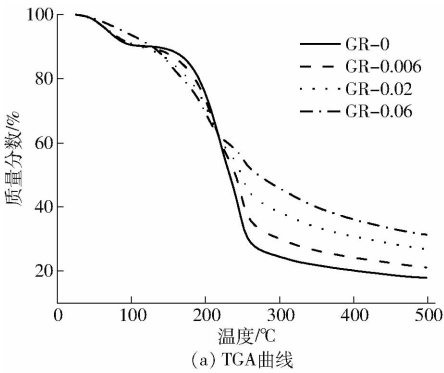


图 5 活性智能膜的 TGA 曲线和 DTG 曲线

Fig.5 TGA and DTG curves of gellan gum – red cabbage anthocyanin active and intelligent film

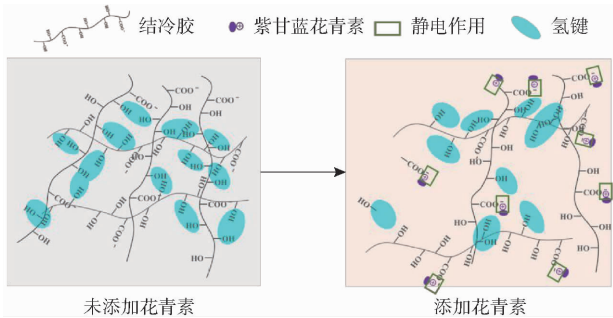
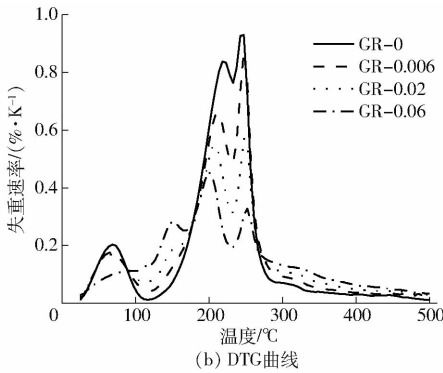


图 4 结冷胶-紫甘蓝花青素活性智能膜网络结构形成机理

Fig.4 Structure of gellan gum – red cabbage anthocyanin active and intelligent film before and after adding anthocyanin

知,所有样品在 25 ~ 500℃ 范围内均出现两个质量损失阶段。第 1 阶段大概发生在 70℃ 左右,主要是活性智能膜中自由水和结合水的损失;第 2 阶段发生在 150 ~ 250℃,主要是结冷胶热分解所致。由图 5 可知,随着花青素质量浓度的升高,最大失重温度逐渐升高,质量损失逐渐减小,说明适量花青素加



入可以增加膜的热稳定性,这与文献[29]的研究结果一致。综上所述,结冷胶-紫甘蓝花青素活性智能膜在低于 100℃ 时具有较好的热稳定性,适用于大多数食品包装。

2.2.4 花青素释放实验

图 6 给出了活性智能膜的花青素释放曲线,不难发现,质量浓度为 0.06 g/mL 的花青素溶液在 546 nm 波长下存在最大吸光度 0.050,而 GR-0.06 在 75% 乙醇溶液和无水乙醇溶液浸泡 12 h 后吸光度分别为 0.002 与 0.001,且浸泡后的溶液为无色,说明紫甘蓝花青素被成功固定在活性智能膜中。

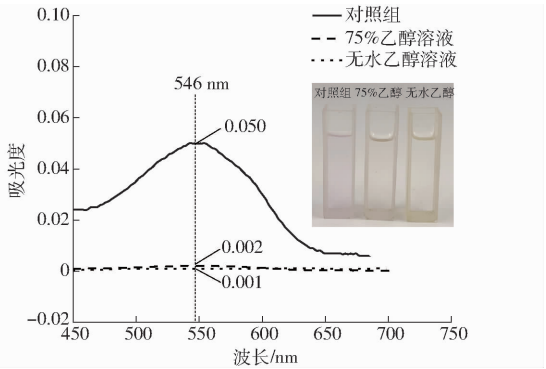


图 6 GR-0.06 残留溶液的紫外-可见光谱
Fig. 6 UV-Vis spectra of residue solutions of GR-0.06

2.3 活性智能膜的酸度敏感性

在不同的 pH 值环境中,花青素会以黄烺盐离子(红色)、甲醇假碱(无色)、醌式碱(蓝色)和查尔酮(无色,淡黄色)4 种结构形式共存^[30]。表 2 给出了活性智能膜在 pH 值 1.0~12.0 缓冲溶液中的颜色变化,显然,所有样品均随着 pH 值的改变发生了显著的颜色改变,总体而言,pH 值为 1.0~3.0 范围内显示红色,pH 值为 4.0~7.0 时为紫色,pH 值为 8.0~11.0 时为蓝色,pH 值为 12.0 时变为绿色。

在确定的花青素质量浓度下,随着 pH 值增大,红度 a^* 减小,膜的颜色由红变绿。在确定的 pH 值下,活性智能膜的亮度 L^* 随着紫甘蓝花青素含量的增加而减小,说明膜的颜色逐渐加深,这也与肉眼观测的结果一致。此外还可发现,随着 pH 值的增大,膜的色差 ΔE 出现了先减小后增大的变化趋势,但彼此间差异较大,说明结冷胶-紫甘蓝花青素活性智能膜有望用于食品品质指示。

2.4 活性智能膜对大黄鱼新鲜度的指示

根据膜的理化性质和酸度敏感性的研究结果,选择了综合性能和指示性能较好的 GR-0.02 用于大黄鱼新鲜度评价。TVB-N 含量(挥发性盐基氮质量比)是国际通用的评价肉类与鱼类等新鲜度的主要指标,对于大黄鱼而言,0~13 mg/(100 g)为一级鲜度;13~30 mg/(100 g)为二级鲜度,大于

30 mg/(100 g)为腐败变质。TVC 也是评价鱼类新鲜度的重要指标,0~4 lg CFU/g 为一级鲜度,4~6 lg CFU/g 为二级鲜度,大于 6 lg CFU/g 鱼肉腐败。TBA 可评价鱼类脂肪氧化程度,TBA 为 1~2 mg/kg 时,鱼肉腐败^[31]。

研究发现,4℃ 下贮藏,大黄鱼的 TVB-N 含量、TBA、TVC 均随着贮藏时间的延长而逐渐增大,初始 TVB-N 含量为 7.07 mg/(100 g),TBA 为 0.35 mg/kg,TVC 为 2.64 lg CFU/g。贮藏 1 d 时,TVB-N 含量为 8.24 mg/(100 g),TBA 为 0.42 mg/kg,TVC 为 3.48 lg CFU/g,为一级鲜度。贮藏 4 d 时,TVB-N 含量为 14.56 mg/(100 g),TBA 为 0.76 mg/kg,TVC 为 4.39 lg CFU/g,为二级鲜度;贮藏 9 d 时,TVB-N 含量为 30.02 mg/(100 g),TBA 为 1.35 mg/kg,TVC 为 5.85 lg CFU/g,大黄鱼腐败变质。

随着大黄鱼品质的劣变,活性智能膜颜色产生了显著改变。以 TVB-N 含量为主要鲜度评价指标,考察了活性智能膜颜色改变与大黄鱼鲜度之间的关系,结果如图 7 所示。可见,初始时,活性智能膜颜色为紫色,贮藏 1 d 后,TVB-N 含量变为 8.24 mg/(100 g), ΔE 为 6.12(已经可以被肉眼识别),膜的颜色变为浅紫色。贮藏 4 d 后,TVB-N 含量升至 14.56 mg/(100 g), ΔE 为 12.32,膜的颜色变为蓝色;贮藏 9 d 后,TVB-N 含量升至 30.02 mg/(100 g),鱼肉腐败变质,膜的颜色变为绿色, ΔE 变为 31.28,这种颜色变化可由非专业人士裸眼识别。由此可见,GR-0.02 活性智能膜颜色变化与大黄鱼新鲜度密切相关。

为了确定活性智能膜的可视性变化与大黄鱼品质改变的相关性,进一步考察了 ΔE 与大黄鱼鲜度指标 TVB-N 含量、TBA、TVC 之间的相关性,结果表明, ΔE 与 TVB-N 含量决定系数 $R^2 = 0.9225$, $p < 0.01$ 。 ΔE 与 TBA 决定系数 $R^2 = 0.9613$, $p < 0.01$ 。 ΔE 与 TVC 的决定系数 $R^2 = 0.9423$, $p < 0.01$ 。由此可知,GR-0.02 膜的 ΔE 与各指标呈显著相关性,可用于大黄鱼新鲜度的评定。

2.5 活性智能膜的抗氧化活性

2.5.1 DPPH 自由基清除率

DPPH 被广泛应用于评定膜的抗氧化能力。未添加花青素的结冷胶膜仅具有微弱的抗氧化活性(DPPH 自由基清除率 6.81%),这可能与结冷胶中羟基有关。花青素的添加显著提高了膜的抗氧化活性,当花青素质量浓度为 0.002 g/mL 时,DPPH 自由基清除率就增至 67.01%,且随着花青素含量的增大,膜的抗氧化活性增强。当花青素质量浓度从 0.006 g/mL 升至 0.06 g/mL,膜的 DPPH 自由基清

表 2 活性智能膜在不同 pH 值缓冲溶液中的色差

Tab.2 Chromaticity parameters and photographs of gellan gum – red cabbage anthocyanin active and intelligent film in different buffer solutions					
样品	pH 值	亮度 L^*	红度 a^*	黄度 b^*	色差 ΔE
GR-0.006	1.0	70.75 ± 0.24	30.77 ± 0.15	2.24 ± 0.02	38.06 ± 0.31
	2.0	70.91 ± 0.19	26.40 ± 0.18	1.03 ± 0.05	34.41 ± 0.28
	3.0	73.62 ± 0.39	14.17 ± 0.22	0.65 ± 0.03	24.08 ± 0.14
	4.0	76.26 ± 0.57	5.71 ± 0.08	1.55 ± 0.10	17.87 ± 0.37
	5.0	76.08 ± 0.61	5.01 ± 0.14	1.70 ± 0.07	17.85 ± 0.42
	6.0	75.60 ± 0.74	3.32 ± 0.05	0.65 ± 0.04	17.76 ± 0.19
	7.0	75.34 ± 0.42	-3.22 ± 0.12	1.93 ± 0.06	18.23 ± 0.26
	8.0	74.54 ± 0.36	-11.89 ± 0.17	4.95 ± 0.08	22.89 ± 0.35
	9.0	74.30 ± 0.21	-12.98 ± 0.20	6.24 ± 0.13	24.06 ± 0.23
	10.0	74.05 ± 0.18	-13.87 ± 0.19	7.16 ± 0.09	25.04 ± 0.32
	11.0	73.60 ± 0.52	-14.67 ± 0.23	7.79 ± 0.19	26.05 ± 0.39
	12.0	63.55 ± 0.16	-25.86 ± 0.18	11.30 ± 0.26	41.25 ± 0.25
GR-0.02	1.0	59.84 ± 0.35	46.73 ± 0.23	3.67 ± 0.03	57.44 ± 0.32
	2.0	60.20 ± 0.44	43.85 ± 0.37	2.48 ± 0.04	54.80 ± 0.54
	3.0	63.96 ± 0.18	22.67 ± 0.41	0.84 ± 0.01	36.82 ± 0.14
	4.0	65.71 ± 0.56	14.06 ± 0.12	-1.62 ± 0.05	30.59 ± 0.35
	5.0	70.91 ± 0.72	7.48 ± 0.16	0.39 ± 0.04	23.31 ± 0.29
	6.0	72.01 ± 0.61	6.17 ± 0.14	-0.1 ± 0.02	21.83 ± 0.18
	7.0	68.48 ± 0.32	-0.93 ± 0.02	-4.82 ± 0.04	24.52 ± 0.22
	8.0	69.53 ± 0.19	-6.15 ± 0.17	-5.51 ± 0.07	24.67 ± 0.31
	9.0	68.29 ± 0.47	-11.57 ± 0.14	-6.66 ± 0.08	27.71 ± 0.19
	10.0	65.98 ± 0.24	-12.16 ± 0.19	-7.17 ± 0.03	28.99 ± 0.25
	11.0	68.05 ± 0.34	-13.25 ± 0.13	-8.29 ± 0.11	30.10 ± 0.36
	12.0	60.24 ± 0.28	-19.22 ± 0.12	-15.89 ± 0.20	39.56 ± 0.29
GR-0.06	1.0	41.04 ± 0.14	55.46 ± 0.43	11.89 ± 0.18	77.08 ± 0.54
	2.0	43.45 ± 0.20	46.87 ± 0.16	5.36 ± 0.07	68.45 ± 0.62
	3.0	45.24 ± 0.29	42.14 ± 0.11	-6.12 ± 0.14	63.74 ± 0.74
	4.0	46.53 ± 0.36	38.93 ± 0.25	-8.09 ± 0.06	60.86 ± 0.39
	5.0	48.38 ± 0.18	36.59 ± 0.22	-10.26 ± 0.04	58.24 ± 0.24
	6.0	47.24 ± 0.24	29.52 ± 0.13	-11.44 ± 0.19	55.23 ± 0.47
	7.0	45.77 ± 0.21	26.35 ± 0.18	-13.21 ± 0.24	54.21 ± 0.58
	8.0	43.90 ± 0.13	15.07 ± 0.20	-14.36 ± 0.17	52.82 ± 0.44
	9.0	41.54 ± 0.22	13.96 ± 0.09	-15.67 ± 0.20	55.05 ± 0.61
	10.0	39.32 ± 0.14	10.17 ± 0.05	-17.65 ± 0.18	56.85 ± 0.59
	11.0	38.07 ± 0.35	8.22 ± 0.12	-18.29 ± 0.06	57.91 ± 0.32
	12.0	35.56 ± 0.37	-1.63 ± 0.01	-19.54 ± 0.03	60.12 ± 0.28

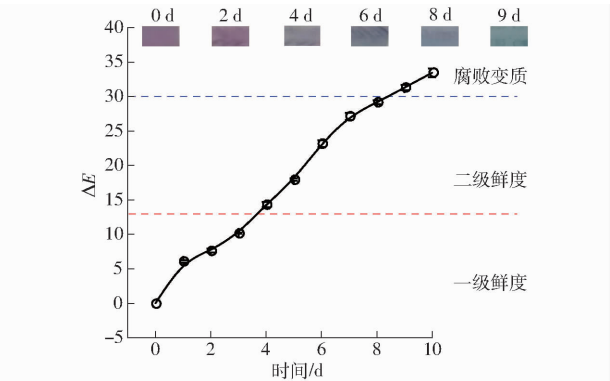


图 7 大黄鱼贮藏过程中活性智能膜色差变化曲线
Fig.7 Change of color difference for active intelligent film during large yellow croaker storage

除率从 75.38% 增至 91.47%。文献[32]发现当花

青素质量浓度为 0.3 g/(100 mL)时,淀粉-明胶-黑马铃薯花青素智能膜的 DPPH 自由基清除率为 60.87%。文献[33]发现卡拉胶-羟丙基甲基纤维素-山桃稠李果汁绿色包装膜的最大 DPPH 自由基清除率为 28.76%。显然,本研究制备的活性智能膜抗氧化活性远高于文献中结果。

2.5.2 活性智能膜对猪油的保鲜

过氧化值与酸价是评价油脂酸败的重要指标,活性智能膜对猪油保鲜效果如图 8 所示。新鲜猪油的过氧化值与酸价分别为 1.32 mmol/kg 和 0.24 mg/g,25℃ 储藏 30 d 后,对照组的过氧化值与酸价分别达到 8.41 mmol/kg 和 1.65 mg/g,超过国标限值,猪油变质。活性智能膜处理组样品的过氧化值

与酸价均显著低于对照组,且均未超过国标限定值。这可能是因为活性智能膜不仅阻止了猪油与氧气的接触,同时还具有良好的抗氧化活性,有效缓解了猪油的酸败。花青素含量越高,活性智能膜对猪油的保鲜效果越好。本研究制备的活性智能膜处理组样品在储藏时间为 15 d 时,过氧化值为 2.22 ~ 2.82 mmol/kg,酸价为 0.41 ~ 0.48 mg/g;贮藏 20 d 时,猪油的过氧化值为 2.64 ~ 3.51 mmol/kg,酸价为

0.49 ~ 0.61 mg/g,在类似的研究中,贮藏 15 d 时,卡拉胶-羟丙基甲基纤维素-山桃稠李提取物复合膜包裹的猪油过氧化值为 4.95 ~ 8.09 mmol/kg,酸价为 1.01 ~ 1.43 mg/g^[34];贮藏 20 d 时,卡拉胶-羟丙基甲基纤维素-山桃稠李果汁绿色包装膜包裹的猪油过氧化值为 3 ~ 4 mmol/kg,酸价为 1.25 ~ 1.30 mg/g^[33]。由此可见,结冷胶-紫甘蓝花青素活性智能膜具有良好的抗氧化活性,在油脂包装领域具有广阔的应用前景。

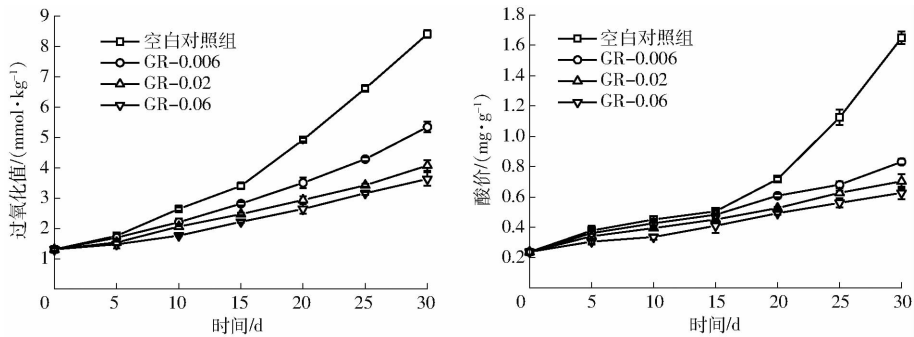


图 8 不同活性智能膜对猪油过氧化值和酸价的影响曲线

Fig. 8 Effects of different active and intelligent film on peroxide value and acid value of lard

3 结论

- (1) 制备了结冷胶-紫甘蓝花青素活性智能膜,其结构均匀,兼具抗氧化活性和品质指示特性。
- (2) 活性智能膜可用于大黄鱼新鲜度的实时无损

检测中,其颜色变化与 TVB-N 含量、TBA、TVC 变化规律一致,ΔE 与鲜度指标(TVB-N 含量、TBA、TVC)显著相关, R^2 在 0.922 5 ~ 0.961 3 范围内, $p < 0.01$ 。

(3) 活性智能膜对猪油的保鲜效果优异,可用于油脂包装领域。

参 考 文 献

[1] PETKOSKA A T, DANILOSKI D, D'CUNHA N M, et al. Edible packaging: sustainable solutions and novel trends in food packaging[J]. Food Research International, 2021, 140(2): 109981.

[2] POP O L, POP C R, DUFRECHOU M, et al. Edible films and coatings functionalization by probiotic incorporation: a review [J]. Polymers, 2020, 12(1): 12 - 26.

[3] 江连洲, 徐靓, 张莉, 等. 大豆生物解离纤维素可食性膜制备与成膜机理研究[J]. 农业机械学报, 2017, 48(8): 335 - 342. JIANG Lianzhou, XU Liang, ZHANG Li, et al. Preparation of EAEP fiber films and its mechanism of film formation [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2017, 48(8): 335 - 342. (in Chinese)

[4] ZHAO Y, LI B, LI C C, et al. Comprehensive review of polysaccharide-based materials in edible packaging: a sustainable approach[J]. Foods, 2021, 10(8):1845.

[5] ANIS A, PAL K, AL-ZAHRANI S M, et al. Essential oil-containing polysaccharide-based edible films and coatings for food security applications[J]. Polymers, 2021, 13(4): 575.

[6] NEÁÍĆ A, CABRERA-BARJAS G, DIMITRIJEVIĆ-BRANKOVIĆ S, et al. Prospect of polysaccharide-based materials as advanced food packaging[J]. Molecules, 2020, 25(1): 135.

[7] OLAWUYI I F, KIM S R, LEE W Y. Application of plant mucilage polysaccharides and their techno-functional properties' modification for fresh produce preservation[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 272: 118371.

[8] YONG H M, LIU J. Active packaging films and edible coatings based on polyphenol-rich propolis extract: a review [J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2021, 20(2): 2106 - 2145.

[9] ZHENG L M, LIU L M, YU J H, et al. Novel trends and applications of natural pH-responsive indicator film in food packaging for improved quality monitoring[J]. Food Control, 2022, 134: 108769.

[10] 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.

[11] ALIZADEH-SANI M, TAVASSOLI M, MOHAMMADIAN E, 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.

[12] 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(6): 993–1001.
- [13] PRIYADARSHI R, EZATI P, RHIM J W. Recent advances in intelligent food packaging applications using natural food colorants[J]. ACS Food Science & Technology, 2021, 1(2): 124–138.
- [14] CHU Y, CHENG W, FENG X, et al. Fabrication, structure and properties of pullulan-based active films incorporated with ultrasound-assisted cinnamon essential oil nanoemulsions[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2020, 25: 100547.
- [15] ZHAO J Y, WEI F, XU W L, et al. Enhanced antibacterial performance of gelatin/chitosan film containing capsaicin loaded MOFs for food packaging[J]. Applied Surface Science, 2020, 510: 145418.
- [16] DANALACHE F, CARVALHO C Y, ALVES V D, et al. Optimisation of gellan gum edible coating for ready-to-eat mango (*Mangifera indica* L.) bars[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 84: 43–53.
- [17] 陈青, 周涛涛, 程红梅, 等. 低酰基/高酰基复合酸性结冷胶凝胶的凝胶特性研究[J]. 农业机械学报, 2020, 51(6): 360–365.
- CHEN Qing, ZHOU Taotao, CHENG Hongmei, et al. Gelation properties of low acyl and high acyl mixed acid gellan gels[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2020, 51(6): 360–365. (in Chinese)
- [18] ZHANG X H, LIU D H, JIN T Z, et al. Preparation and characterization of gellan gum-chitosan polyelectrolyte complex films with the incorporation of thyme essential oil nanoemulsion[J]. Food Hydrocolloids, 2021, 114: 106570.
- [19] GHAREAGHAJLOU N, HALLAJ-NEZHADI S, GHASEMPOUR Z. Red cabbage anthocyanins: stability, extraction, biological activities and applications in food systems[J]. Food Chemistry, 2021, 365: 130482.
- [20] KHOSHGOZARAN-ABRAS S, AZIZI M H, HAMIDY Z, et al. Mechanical, physicochemical and color properties of chitosan based-films as a function of *Aloe vera* gel incorporation[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 87(3): 2058–2062.
- [21] 马慧婷. 低酰基结冷胶/明胶复合食用膜的制备、性能与应用研究[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2018.
- MA Huiting. Preparation, properties and application of low acyl gellan gum-gelatin edible composite films[D]. Hangzhou: Zhejiang Gongshang University, 2018. (in Chinese)
- [22] LIANG T Q, SUN G H, CAO L L, et al. A pH and NH₃ sensing intelligent film based on *Artemisia sphaerocephala* Krasch. gum and red cabbage anthocyanins anchored by carboxymethyl cellulose sodium added as a host complex[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 87(10): 858–868.
- [23] KUREK M, GAROFULIĆ I E, BAKIĆ M T, et al. Development and evaluation of a novel antioxidant and pH indicator film based on chitosan and food waste sources of antioxidants[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 84(29): 238–246.
- [24] MA L Z, XIONG Y L L. Textural attributes and oxidative stability of pork longissimus muscle injected with marbling-like emulsified lipids[J]. Meat Science, 2011, 89(2): 209–216.
- [25] ZHANG J J, ZOU X B, ZHAI X D, et al. Preparation of an intelligent pH film based on biodegradable polymers and roselle anthocyanins for monitoring pork freshness[J]. Food Chemistry, 2019, 272: 306–312.
- [26] DAHME A. Gelpoint measurements on high-methoxyl pectin gels by different techniques[J]. Journal of Texture Studies, 1992, 23(1): 1–11.
- [27] 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.
- [28] MEI L X, NAFCHI A M, GHASEMPOUR F, et al. Characterization of pH sensitive sago starch films enriched with anthocyanin-rich torch ginger extract[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 164: 4603–4612.
- [29] WANG X C, YONG H M, GAO L, et al. Preparation and characterization of antioxidant and pH-sensitive films based on chitosan and black soybean seed coat extract[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 89(43): 56–66.
- [30] HOFFMANN T G, ANGIOLETTI B L, BERTOLI S L, et al. Intelligent pH-sensing film based on jaboticaba peels extract incorporated on a biopolymeric matrix[J]. Journal of Food Science and Technology, 2022, 59(3): 1001–1010.
- [31] RODE T M, HOVDA M B. High pressure processing extend the shelf life of fresh salmon, cod and mackerel[J]. Food Control, 2016, 70(6): 242–248.
- [32] NIU X Q, WANG W X, KITAMURA Y, et al. Design and characterization of bio-amine responsive films enriched with colored potato (Black King Kong) anthocyanin for visual detecting pork freshness in cold storage[J]. Journal of Food Measurement and Characterization, 2021, 15(5): 4659–4668.
- [33] SUN G H, CHI W R, ZHANG C J, et al. Developing a green film with pH-sensitivity and antioxidant activity based on κ -carrageenan and hydroxypropyl methylcellulose incorporating *Prunus maackii* juice[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 94(5): 345–353.
- [34] SUN G H, CHI W R, XU S Y, et al. Developing a simultaneously antioxidant and pH-responsive κ -carrageenan/hydroxypropyl methylcellulose film blended with *Prunus maackii* extract[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 155: 1393–1400.