

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

李卓渊^{1,2,3}, 赵红梅^{1,2,3}, 马晓丽^{1,2,3}, 杨艳君^{1,2,3}, 罗爱国^{1,2,3*}

(1.山西农业大学, 山西 太谷 030801; 2.晋中学院, 山西 晋中 030619;

3.山西省复合调味品技术创新中心, 山西 晋中 030619)

摘要: **目的** 开发一种具备较好气敏性和稳定性的壳聚糖/蓝莓花青素/二氧化钛新鲜度指示膜, 用于快速、无损地检测肉类的新鲜度。 **方法** 调整蓝莓花青素的添加比例, 系统评估膜的气敏性、物理性能、抗氧化性及结构, 验证其在肉类新鲜度监测中的应用效果。 **结果** 花青素增强了膜的气敏性, 在 pH 响应中, 膜梯度颜色变化明显, 挥发胺响应中总色差变化显著。2%BA 提高了膜的柔韧性 (断裂伸长率为 15.6%) 和强度 (拉伸强度为 44.27 MPa), 同时提升溶胀性 (29.67%) 与阻光性 (4.30%)。微观分析证实, 材料分子间作用稳定, 二氧化钛提高了膜的结晶度与微观有序性。在猪肉新鲜度指示效果应用中, 膜色差与挥发性盐基氮含量 ($R=0.971\ 29$) 呈显著正相关, 可灵敏反映腐败进程。 **结论** 壳聚糖/蓝莓花青素/二氧化钛膜兼具优异的稳定性、灵敏的 pH/胺响应性和抗氧化能力, 能够通过直观的颜色变化实时监测肉类的新鲜度, 为智能包装材料开发提供了创新思路。

关键词: 蓝莓花青素; 壳聚糖; 二氧化钛; 色差; 猪肉挥发胺

中图分类号: TB33

文献标志码: A

文章编号: 1001-3563(2025)05-0092-09

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2025.05.012

Preparation and Performance Characterization of Chitosan/Blueberry Anthocyanin/Titanium Dioxide Based Freshness Indicator Films for Meat Products

LI Zhuoyuan^{1,2,3}, ZHAO Hongmei^{1,2,3}, MA Xiaoli^{1,2,3}, YANG Yanjun^{1,2,3}, LUO Aiguo^{1,2,3*}

(1. Shanxi Agricultural University, Shanxi Taigu 030801, China; 2. Jinzhong College,

Shanxi Jinzhong 030619, China; 3. Shanxi Province Compound Seasoning

Technology Innovation Center, Shanxi Jinzhong 030619, China)

ABSTRACT: The work aims to develop a chitosan/blueberry anthocyanin/titanium dioxide freshness indicator film with good gas sensitivity and stability for rapid and non-destructive detection of meat freshness. The addition ratio of blueberry anthocyanins was adjusted, and the gas sensitivity, physical properties, antioxidant properties and structure of the membrane were systematically evaluated to verify its application in meat freshness monitoring. The results showed that anthocyanins enhanced the gas sensitivity of the membranes, with significant changes in the colour of the membrane gradient in the pH response, and significant changes in the total colour difference in the volatile amine response. For 2% BA membranes, it improved their flexibility (elongation at break 15.6%) and strength (tensile strength 44.27 MPa), as well as solubility (29.67%) and light-blocking (4.30%). The microscopic analyses confirmed that the material intermolecular

收稿日期: 2024-12-12

基金项目: 山西省高等学校科技创新计划创新平台项目 (2022P022)

*通信作者

interactions were stabilized, and titanium dioxide improved the crystallinity and micro-ordering of the membrane. In the application of pork freshness indication effect, the membrane colour difference showed a significant positive correlation with volatile saline nitrogen content ($R=0.971\ 29$), which could sensitively reflect the spoilage process. The chitosan/blueberry anthocyanin/titanium dioxide membrane combines excellent stability, sensitive pH/amine responsiveness, and antioxidant capacity, and is capable of monitoring meat freshness in real time through intuitive colour changes, providing an innovative idea for the development of smart packaging materials.

KEY WORDS: blueberry anthocyanin; chitosan; titanium dioxide; color difference; pork volatile amine

肉类新鲜度检测是保障肉品品质和安全的关键环节^[1]。由于专业检测方法对样品和仪器的要求较高,操作复杂,因此开发用于肉类新鲜度检测的新型技术十分必要^[2]。为了快速检测肉类新鲜度,根据肉类腐败指标(NH_3 、胺类化合物等典型挥发性氮化合物)在腐败过程中影响环境酸碱度(Potential of Hydrogen, pH)变化,通过 pH 响应转化为颜色变化度,成为一种新策略^[3]。

花青素(Anthocyanins)作为常见的天然指示剂,易于提取,安全无毒,且又属于气敏材料范畴,能对食品腐败气味起显色反应^[4]。Qin 等^[5]以壳聚糖/明胶为基质,制备了一种含黄姜花青素的鱼类新鲜度监测智能薄膜。Bouftou 等^[6]利用醋酸纤维素生产新型活性和智能高性能比色膜,应用于鱼肉新鲜度监测。Zhang 等^[7]采用双面涂布的方法,研制了多功能纸质新鲜度抗菌指示牌,在显示鲜鱼的新鲜度同时,延长最佳食用期。这些研究虽然侧重点不同,但都在不断优化膜的功能性,对花青素本身的光稳定性和热稳定性以及不同花青素的 pH 敏感性的应用等方面的研究依旧不充分。目前,花青素研究以紫薯花青素和玫瑰花青素为主,而对 pH 更敏感颜色变化更明显、稳定性更好的蓝莓花青素(Blueberry Anthocyanin, BA)研究较少,故选为指示剂。

气敏材料易受环境的影响,在应用过程中,稳定性较差。二氧化钛(Titanium Dioxide, TiO_2)出色的光催化活性和稳定性,可以改善膜的表面性质,提高稳定性,降低环境的影响^[8]。于东雯等^[9]制作出纳米保鲜型指示材料,有效指示了牛奶的新鲜度。闫兴梅等^[10]制作了结冷胶-黑米花青素-二氧化钛复合膜,并应用于蓝莓保鲜,延长了蓝莓的保质期。由此说明, TiO_2 除了能提高稳定性,对食品保鲜也有一定效果。

壳聚糖(Chitosan, CS)具有良好的生物相容性、生物降解性、低毒性等性能^[11]。Li 等^[12]通过壳聚糖和紫色番茄花色苷,制备出了具有不同浓度的智能比色指示剂,并应用于牛乳、鱼等新鲜/变质过程的检测。Ding 等^[13]研究出负载碳点和香叶醇/羟丙基- β -环糊精包合物的壳聚糖膜,并应用于猪肉保鲜和监测。除了良好的物理性能,CS 良好的成膜性和抗氧化性,更加适合制备生物复合材料。

本研究在壳聚糖-花青素膜气敏性和颜色响应性

得到增强的研究基础上,利用二氧化钛能有效增强花青素的稳定性,防止紫外线降解的优势,尝试将 3 种材料有机结合,通过对指示膜进行 pH 响应、挥发胺响应、溶胀性、阻光性、厚度、抗拉性能、红外色谱分析、扫描电镜分析、X 衍射分析、抗氧化性等性能表征,将其应用于猪肉新鲜度监测,弥补 3 种材料联合应用在新鲜度指示膜中研究的空白。相比于现有其他肉类新鲜度指示方法,预计该复合材料能够在提高稳定性及灵敏性的同时,展现出更高的安全性和可降解性。

1 试验

1.1 材料与试剂

主要材料和试剂:蓝莓花青素(25%),西安神农科技有限公司;壳聚糖,天津市华盛化学试剂有限公司;二氧化钛,天津市风船化学试剂科技有限公司;氢氧化钠,天津中天化学品有限公司;1,1-二苯基-2-三硝基苯胍缓冲液,天津市华盛化学试剂有限公司;氨水,天津市北辰方正试剂厂;盐酸,西陇科技股份有限公司;新鲜猪肉,河南双汇投资发展股份有限公司。

1.2 设备与仪器

主要仪器与设备:ST3100 pH 仪,奥豪斯仪器(常州)有限公司;SC-10 色差仪,广东三恩时智能科技有限公司;293-240-30 数显千分尺,日本三丰株式会社;UMT5000 万能试验机,深圳三思纵横科技股份有限公司;TENSOR 27 红外光谱仪,德国布鲁克光谱仪器公司;BRUKER D8 X 射线衍射仪,德国布鲁克光谱仪器公司;JSM-7500F 扫描电子显微镜,日本电子株式会社;ZDDN-II 自动凯氏定氮仪,浙江托普云农科技股份有限公司。

1.3 花青素膜的制备

花青素膜的制备参照姚乐等^[14]的方法,并加以改进。称取 0.75 g CS 溶于质量分数 2%的冰乙酸溶液中,加入 1% TiO_2 , 90 °C 搅拌 30 min,加入 0.06 mL 甘油,继续搅拌 20 min,得到 CS- TiO_2 溶液。加入不同量的 BA 溶液,在 60 °C 下搅拌 30 min,分别得到 BA 质量分数为 0%、1%、2%、3%的 BA-CS- TiO_2

混合溶液。超声处理至气泡完全消失。将上述溶液分别倒入直径为 144 mm 的培养皿, 45 °C 下烘干 24 h, 得到含有 0%、1%、2%、3%BA 的复合膜、CS-BA 复合膜和 CS 膜, 记为 0%BA、1%BA、2%BA、3%BA、CS-BA 和 CS。

1.4 气敏性测试

将样品裁剪为 20 mm×20 mm, 浸入 pH 值为 3~12 的缓冲溶液中, 待颜色变化稳定后, 去除样品, 使用相机对溶液颜色进行记录。

将裁剪好的试样薄膜置于 8 mmol/L 氨溶液上方 1 cm 处, 静置 30 min, 每 5 min 测定颜色变化。总色差 (ΔE) 的计算方法见式 (1)。

$$\Delta E = \sqrt{(L - L_0)^2 + (a - a_0)^2 + (b - b_0)^2} \quad (1)$$

式中: ΔE 为总色差; L 、 a 、 b 为待测样品测量值; L_0 、 a_0 、 b_0 为标准白板测量值。

1.5 性能测试

1.5.1 阻光性测定

将薄膜附着在一个培养皿中 (直径为 12.5 mm), 使用紫外分光光度计在 600 nm 的波长下测量其吸光度。以空培养皿作为空白样品, 根据式 (2) 计算薄膜的不透明度。

$$O_{\text{pacity}} = \frac{A_{600}}{d} \times 100\% \quad (2)$$

式中: A_{600} 为吸光度; d 为薄膜厚度, mm。

1.5.2 溶胀性测定

容器中加入 50 mL 蒸馏水, 放入烘干至恒质量的样品, 在室温下浸渍 24 h, 沥去浸渍液后于 100 °C 下烘干, 称量烘干后质量, 平行测定 3 组, 按照式 (3) 计算溶胀性。

$$W_s = \frac{w_i - w_f}{w_i} \times 100\% \quad (3)$$

式中: W_i 为样品浸渍前质量, g; W_f 为样品浸渍后烘干质量, g。

1.5.3 厚度测定

在样品上抽取 10 个位置, 用数显千分尺进行检测, 取平均值。

1.5.4 力学性能测定

参照刘苏婷等^[15]的方法并改进, 将膜裁剪为 100 mm×10 mm, 使用万能试验机测量拉伸强度 (Tensile Strength, TS) 和断裂伸长率 (Elongation at Break, EB)。初始夹距为 40 mm, 拉伸速率为 0.6 mm/s, 重复测定 4 组。TS 和 EB 分别按照公式 (4) 和 (5) 计算。

$$T_s = \frac{F}{w \times d} \quad (4)$$

式中: F 为样品断裂时所承受的拉力, N; W 为

样品宽度, mm; d 为样品厚度, mm。

$$E_B = \frac{L_1 - L_0}{L_0} \times 100\% \quad (5)$$

式中: L_1 为断裂时薄膜的长度 (探针走过的距离), mm; L_0 为初始夹紧距离, mm。

1.5.5 傅里叶变换红外光谱的测定

采用王圣^[16]的方法对红外光谱仪 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) 进行设定, 并作适当调整。将膜放置在试样台中间, 采用衰减全反射 (ATR) 附件测量, 扫描次数为 3, 数据点间隔 1.928 cm^{-1} , 测量范围为 650~4 000 cm^{-1} 。

1.5.6 X射线衍射的测定

采用 X 射线衍射仪 (X-Ray Diffraction, XRD), 在 40 kV 的电压和 40 mA 的电流下, 以 10°~80°的连续扫描模式、2 (°)/min 的扫描速度测量样品。

1.5.7 扫描电子显微镜的测定

采用翟晓东^[17]的方法, 使用扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM), 作适当调整, 将处理后的样品粘贴到导电胶带, 并安装在样品架上喷金处理。横截面放大倍数为 1 000, 表面放大倍数为 5 000。

1.5.8 抗氧化性测定

抗氧化性测定参照 Qiu 等^[18]的方法并作适当调整。将膜裁剪为 20 mm×20 mm, 加入 4 mL 甲醇, 避光静置 2 h。使用 1,1-二苯基-2-三硝基苯肼 (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl, DPPH) 缓冲液和甲醇溶液, 配置成 150 $\mu\text{mol/L}$ 的 DPPH-甲醇溶液, 以甲醇为空白样, 3 mL 甲醇与 1 mL DPPH-甲醇混合液为参照样, 检测 517 nm 波长下样液的吸光度, 按照式 (6) 计算抗氧化性。

$$D_{\text{PPH}} = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\% \quad (6)$$

式中: A_1 为样品测得的吸光度; A_0 为参照测得的吸光度。

1.6 花青素膜用于猪肉新鲜度的指示

将新鲜猪肉洗净晾干, 切成 15 g 大小置于密封盒 ($d=30$ mm) 内, 然后在 -20、4、28、40 °C 下贮存 5 d。对样品进行 pH 检测和 ΔE 检测, 总挥发性盐基氮 (Total Volatile Base Nitrogen, TVBN) 检测参照 GB 5009.228—2016《食品中挥发性盐基氮的测定》^[19]中的自动凯氏定氮仪法。为精确监测猪肉新鲜度, 对 4 °C 下样品的 TVBN 和 ΔE 值进行相关性分析。

1.7 数据分析

测定结果以平均值±标准差表示, 利用 SPSS 27.0 和 Origin 2021 对数据进行处理及作图, 并进行差异显著性和相关性分析, $P<0.05$ 表示差异显著^[20]。

2 结果与分析

2.1 气敏性分析

2.1.1 颜色响应分析

从图 1 可以看出, CS 和 0%BA 膜颜色均呈白色透明状, 易溶于 pH 溶液中, 且溶液颜色不变。添加 BA 的膜, 在颜色响应下出现明显的颜色变化^[21]。由表 1 可见, CS-BA pH=3~8, 呈紫色, pH=9~12 呈现蓝色或橙色; 3 种复合膜 pH=3~5 呈现红色或粉红色, pH=6~8 呈现粉色, pH=9~12 呈现黄色或橙色。颜色的深度随 BA 含量增加而加深。

2.1.2 挥发胺响应分析

不同膜对挥发胺的响应如图 2 所示。1%BA 的 ΔE

波动较大; 2%BA 的 ΔE 在 0~25 min 持续下降, 后上升; 3%BA 的 ΔE 先增后降; CS-BA 的 ΔE 波动较大; CS 和 0%BA 的 ΔE 持续升高, 但整体变化不大。总体来看, 0~5 min, ΔE 变化较大; 5~20 min, CS-BA、1%BA 和 3%BA 出现转折, 而 2%BA 趋于平稳; 20~30 min, CS-BA 呈下降趋势, 1%BA 和 3%BA 趋于平稳, 2%BA 出现波动。

由颜色响应和挥发胺响应可知, pH 影响下, BA 复合膜颜色变化明显, TiO₂ 的添加使颜色更加分明。挥发胺响应下, BA 复合膜整体 ΔE 变化较大, 特别是 CS-BA 持续波动, 而 TiO₂ 的添加, 使得变化相对平稳。综合来讲, BA 的添加, 使复合膜出现良好的气敏性, TiO₂ 的添加增加了复合膜的稳定性。为了确定 BA 添加量对复合膜的影响, 对 1%BA、2%BA、3%BA 这 3 种膜进行性能分析。

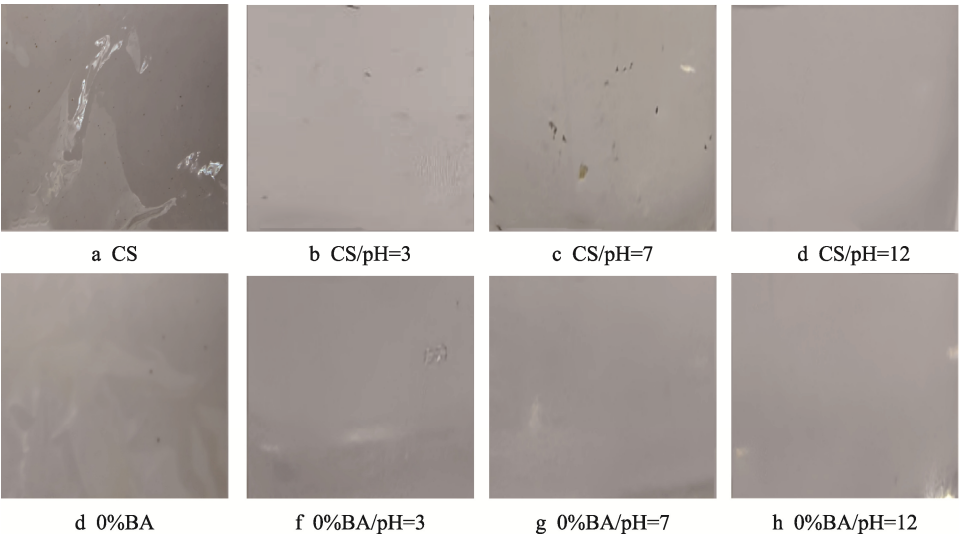


图 1 不含 BA 复合膜在不同 pH 下的颜色变化
Fig.1 Color change BA-free composite membranes under different pH

表 1 含 BA 复合膜在不同 pH 下的颜色变化
Tab.1 Color change of BA-containing composite membranes under different pH

样品名称	pH 值									
	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
CS-BA										
1%BA										
2%BA										
3%BA										

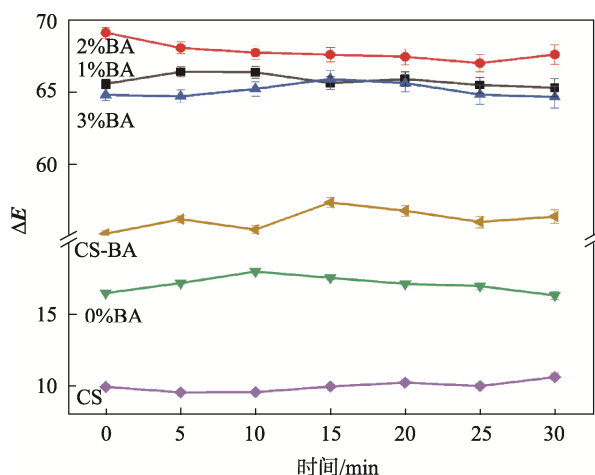


图2 复合膜的胺响应

Fig.2 Amine response of composite membrane

2.2 性能测试

2.2.1 物理性能分析

膜的物理性能见表2。BA含量的增加,材料密度增大,膜厚度增加。故而1%BA的厚度最低,为 (0.058 ± 0.006) mm,3%BA最高,为 (0.062 ± 0.001) mm。厚度增加,膜能更有效地阻挡光线,导致厚度低的膜阻光性较差。因此,1%BA的阻光性最低,为 $(4.165 0 \pm 0.048 5)\%$,3%BA的阻光性最高,为 $(4.303 9 \pm 0.349 3)\%$ 。BA中的多酚类化合物分解氢键力,增加水分渗透^[22],但膜密度的增大,促使CS内部形成更多的结晶区或有序结构,限制水分子的扩散。因此,2%BA的溶胀性最高,为 $(29.67 \pm 2.71)\%$,1%BA的溶胀性最低,为 $(13.85 \pm 1.27)\%$ 。

2.1.2 力学性能分析

膜的力学性能见表2。BA含量的增加,TS先增后减,说明适量BA的添加,可以增加膜的柔韧性和延展性,但过量BA可能导致过度的塑化反应,使得膜刚性不足,TS下降^[23]。因此,1%BA的TS最低,为 (31.7 ± 0.554) MPa,2%BA最高,为 (44.27 ± 6.87) MPa)。EB表示材料在拉伸至断裂时的延展性,随着BA含量的增加,膜内部应力集中,在拉伸过程中更容易发生脆性断裂,而不是延展性变形。因此,1%BA最高,为 $(15.6 \pm 5.57)\%$,3%BA最低,为 $(6.91 \pm 1.33)\%$ 。

2.1.3 FTIR 分析

FTIR光谱(如图3a所示)显示了膜中多种官能

团的特征吸收峰: $3\ 617 \sim 3\ 647\ \text{cm}^{-1}$ (O—H伸缩振动)、 $3\ 013 \sim 3\ 003\ \text{cm}^{-1}$ (C—H伸缩振动)、 $1\ 758 \sim 1\ 765\ \text{cm}^{-1}$ (C=O伸缩振动)、 $1\ 224 \sim 1\ 204\ \text{cm}^{-1}$ (C—O伸缩振动)、 $855 \sim 852\ \text{cm}^{-1}$ (C—H弯曲振动相关)。O—H和C—H的伸缩振动峰的强度和位置变化,提示膜中不同官能团的相对含量变化,可能会影响膜的亲水性、力学性能。相比于BA-CS-SA膜^[24],CS-BA-TiO₂膜在O—H伸缩振动峰的变化上表现出更高的稳定性。C—H弯曲振动峰表明,TiO₂可能通过加强膜内分子间氢键作用,改善了膜的力学性能。C=O和C—O伸缩振动峰表明,TiO₂对膜的交联行为和降解行为起到调节作用。整体看来,膜内分子结构良好,BA的含量对膜的化学稳定性、感应性能等方面具有重要作用。

2.1.4 XRD 分析

XRD图谱(如图3b所示)显示,BA含量的增加,衍射峰的宽度变窄,表明膜材料中的晶粒增大,晶体结晶度提高。在 21.96° 位置的衍射峰强度增强,表明膜的结构变得更加有序,晶体的排列更为紧密。衍射峰逐渐变得更加锐利,且强度增强,意味着晶体缺陷减少,质量提高。相比于HACC-SA-ACNs膜^[25],在TiO₂的加入下,CS-BA-TiO₂膜的结晶度和晶粒大小可能进一步增加,使膜结构更加有序,衍射峰更加锐利,晶体缺陷减少,晶体质量提高。这些变化直接影响了膜的性能,使其在实际应用中表现出更好的稳定性和功能性。

2.1.5 SEM 分析

SEM结果(如图4所示)表明,随着BA含量的增加,膜材料的表面和内部结构发生了明显的变化。膜表面颗粒物的数量和分布密度增加,表面变得更加复杂和多孔,更大的比表面积,有助于提高膜的吸附性和渗透性。膜的内部结构变得更加不均匀,层间界面模糊,膜的中间部分出现较大的不均匀性。相比于CSNR-ATH膜^[26],CS-BA-TiO₂膜表面更加均匀和致密,不再出现明显的粗糙性和孔隙结构,避免其表面孔隙过多所带来的不稳定性,TiO₂的引入改善了膜的微观结构,减少了结构不规则性对性能的负面影响。

2.1.6 抗氧化性分析

通过采用DPPH法测试抗氧化性,结果如图5所示。1%BA的抗氧化性为33.87%,2%BA的抗氧化性为45.04%,3%BA的抗氧化性为67.69%。表明随

表2 BA含量对指示膜物理性能的影响
Tab.2 Effect of BA content on physical properties of indicated membranes

BA 质量分数/%	阻光性/%	溶胀性/%	厚度/mm	TS/MPa	EB/%
1	$4.165\ 0 \pm 0.048\ 5^a$	13.85 ± 1.27^a	0.058 ± 0.006^a	31.7 ± 0.554^a	15.6 ± 5.57^c
2	$4.183\ 9 \pm 0.025\ 7^{ab}$	29.67 ± 2.71^c	0.061 ± 0.005^b	44.27 ± 6.87^b	9.27 ± 5.03^b
3	$4.303\ 9 \pm 0.349\ 3^b$	23.31 ± 2.01^b	0.062 ± 0.001^b	43.73 ± 5.35^b	6.91 ± 1.33^a

注:同一排的不同字母表示有显著性差异($P < 0.05$)。

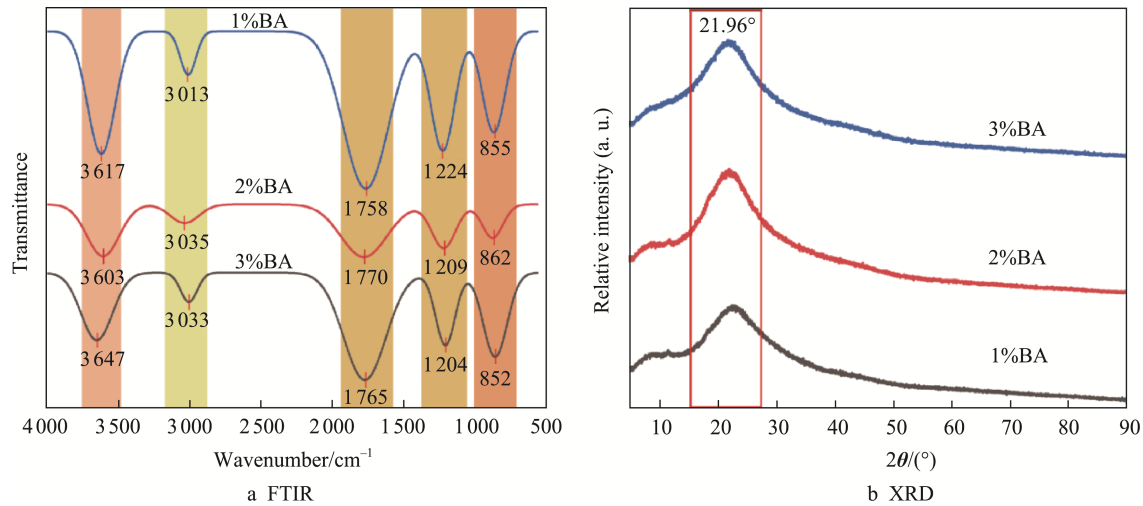


图 3 BA 含量对指示膜 FTIR 和 XRD 的影响
Fig.3 Effect of BA content on FTIR and XRD of membranes

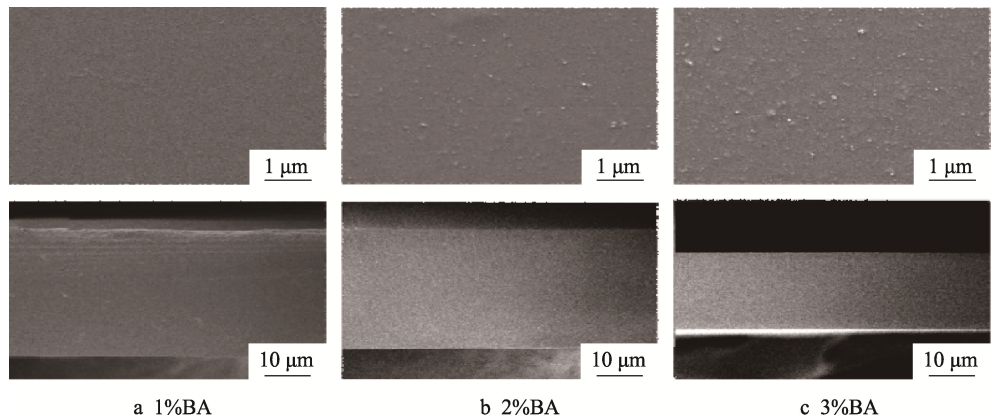


图 4 BA 含量对指示膜表面和横截面 SEM 图像的影响
Fig.4 Effect of BA content on SEM images of indicated membrane surfaces and cross sections

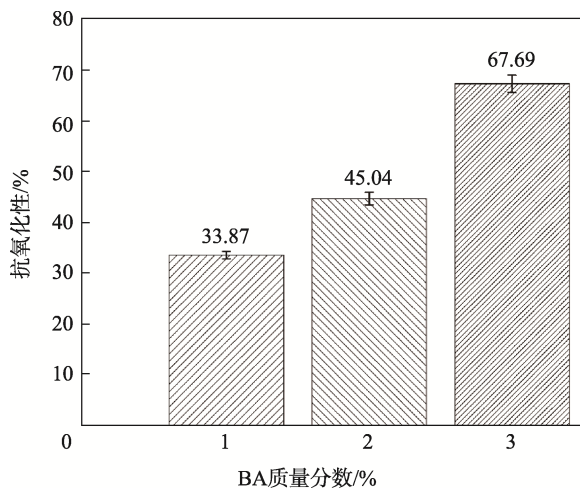


图 5 BA 含量对指示膜抗氧化性的影响
Fig.5 Effect of BA content on antioxidant properties of indicated membranes

着 BA 含量的增加,膜中活性成分的浓度增加,增强了对氧化反应的抑制能力。 TiO_2 在紫外线照射下较强

的抗氧化性能,不仅提高了膜的力学性能,还通过光催化效应增强了抗氧化性。

2.2 花青素膜在猪肉新鲜度的应用

为确定膜在实际应用中的效果,把处理后的肉样放置在不同环境中 (-20 、 4 、 28 、 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$) 储存 5 d ,测定肉样的 TVBN、pH、外观和膜 ΔE 的变化。猪肉样品外观变化如图 6a 所示,品红色到水红色说明肉样保持新鲜,水红色变为紫灰色代表猪肉说明肉样处于次新鲜,紫灰色到灰绿色说明肉样不新鲜且不建议食用。膜颜色变化如图 6b 所示,贮存在 40 、 $28\text{ }^{\circ}\text{C}$ 环境中的肉样, $1\sim 3\text{ d}$, ΔE 的变化在 15 左右,说明猪肉品质降低,达到腐败界限; $3\sim 5\text{ d}$, ΔE 变化在 5 左右,说明猪肉已经腐败,但 ΔE 依旧随胺浓度增加持续增加。在 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 环境中, ΔE 变化大于 5 ,膜颜色变化可被肉眼识别。在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 储存 5 d 后, ΔE 变化较小,肉样仍处于新鲜状态。

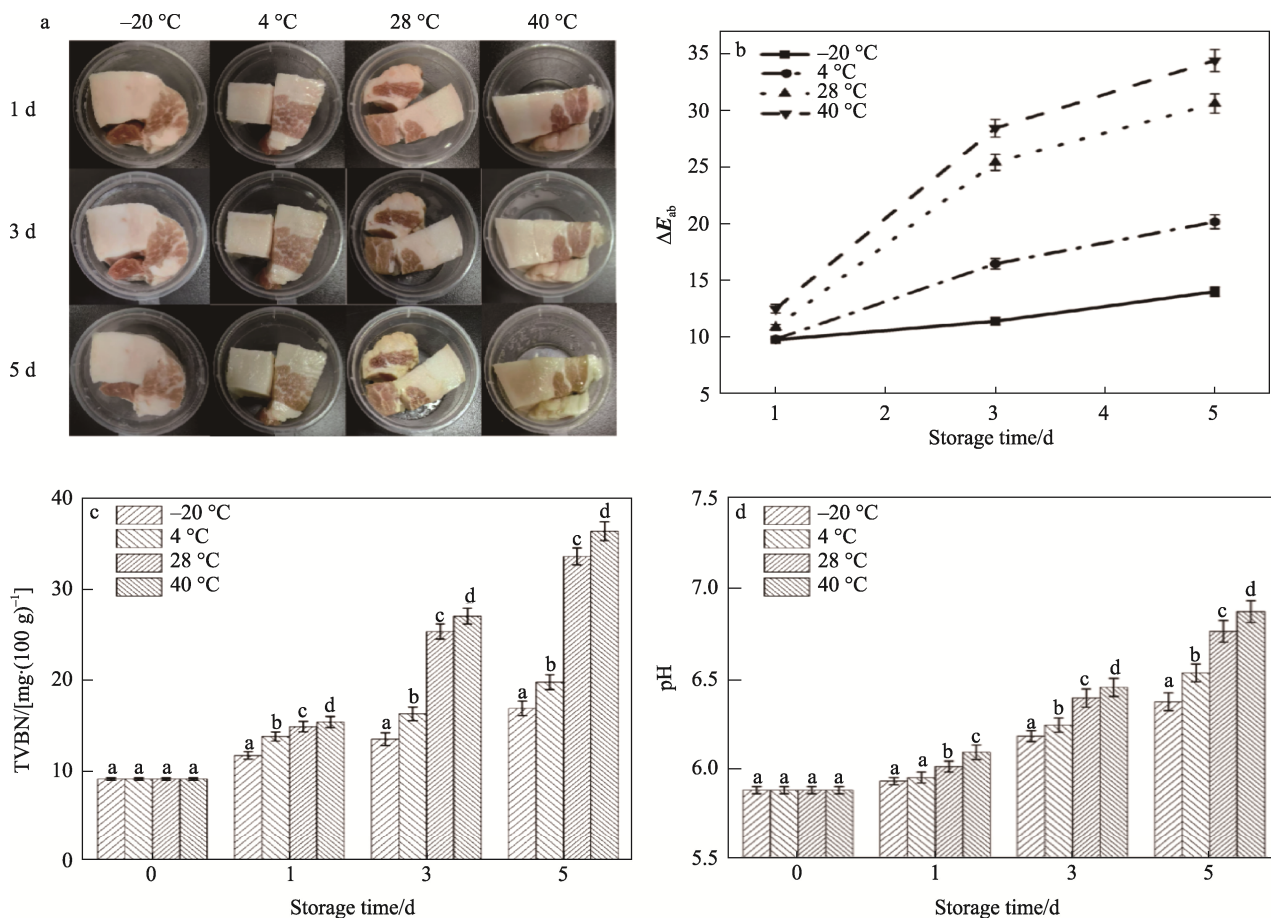


图6 不同温度不同天数下猪肉外观(a)、膜 ΔE (b)、猪肉TVBN含量(c)和pH值(d)

Fig.6 Pork appearance (a), membrane ΔE (b), pork TVBN content (c), and pH value (d) at different temperature and on different days

TVBN 值和 pH 值是判断肉类新鲜度的重要依据。如图 6c、d 所示,肉样在新鲜状态下,TVBN 的质量浓度为 9.1 mg/100 g, pH 值为 5.88。28、40 °C 下,腐败微生物快速繁殖,加速蛋白质分解,产生大量的挥发胺成分,导致 TVBN 含量和 pH 值持续增加。在 40 °C 存放 3 d,TVBN 的质量浓度增加至 27.1 mg/100 g, pH 值为 6.45,猪肉已完全腐败。在 28 °C 贮存 3 d,TVBN 的质量浓度增加至 25.4 mg/100 g, pH 值为 6.39,猪肉同样完全腐败。4 °C 存放 1 d,肉样仍处于次新鲜状态;贮存 3 d,TVBN 的质量浓度为 16.3 mg/100 g, pH 为 6.24,猪肉已经开始腐败;贮存 5 d,TVBN 含量和 pH 值均达到腐败值,不能食用。在 -20 °C 贮存 5 d,猪肉的 TVBN 质量浓度在 9.1~16.9 mg/100 g, pH 值在 5.88~6.37,说明猪肉仍处于可食用状态。

肉样在不同环境下贮存过程中,TVBN 含量和 ΔE 持续增加。为了更加准确监测猪肉新鲜度,以 4 °C 下 TVBN 和 ΔE 进行相关性分析。由图 7 可知, ΔE 和 TVBN 含量之间存在明显的正相关, $R=0.971\ 29$ 。通过对比 ΔE ,可以确定 TVBN 量,从而更加准确地判断猪肉的新鲜度。

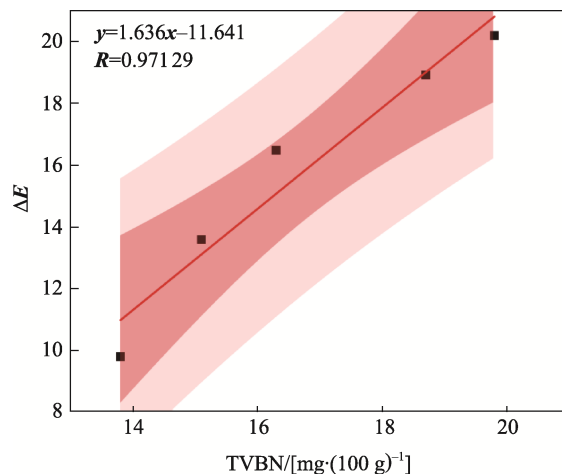


图7 ΔE 值与猪肉 TVBN 值的相关性分析
Fig.7 Correlation analysis of ΔE values and TVBN values in pork

3 结论

本研究开发了一种基于蓝莓花青素(BA)、壳聚糖(CS)和二氧化钛(TiO_2)的复合膜,并系统评价

了其作为肉制品新鲜度指示膜的功能特性及实际应用潜力。结果表明, BA 增强了膜的气敏响应特性, 在 pH 为 3~12 内, 复合膜呈现由红色到橙色的梯度颜色变化, 复合膜总色差对挥发胺的响应显著。2%BA 优化了膜的柔韧性(断裂伸长率为 15.6%)和强度(拉伸强度为 44.27 MPa), 同时提升了其溶胀性(29.67%)与阻光性(4.30%)。FTIR 和 XRD 分析证实, BA 与 CS、TiO₂ 通过氢键和分子间作用形成稳定结构, 且 TiO₂ 的引入提高了膜的结晶度与微观有序性。在猪肉新鲜度指示效果应用中, 膜的 ΔE 变化与 TVBN 含量($R=0.971\ 29$)呈显著正相关, 可灵敏反映腐败进程。综上所述, 基于 CS-BA-TiO₂ 的复合膜兼具优异的稳定性、灵敏的 pH、胺响应性和抗氧化能力, 能够通过直观的颜色变化来实时监测肉类的新鲜度, 为智能包装材料的开发提供了创新思路。

参考文献:

- [1] 陈单妮, 朱磊, 王琳, 等. 基于轻量级卷积神经网络的荧光指示标签用于冷鲜猪肉新鲜度判别[J]. 肉类研究, 2024, 38(6): 60-70.
CHEN D N, ZHU L, WANG L, et al. Freshness Discrimination of Chilled Pork with Fluorescent Indicator Labels Based on Lightweight Convolutional Neural Network[J]. Meat Research, 2024, 38(6): 60-70.
- [2] UMAPATHI R, SONWAL S, LEE M J, et al. Colorimetric Based On-Site Sensing Strategies for the Rapid Detection of Pesticides in Agricultural Foods: New Horizons, Perspectives, and Challenges[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2021, 446: 214061.
- [3] 苟俏敏, 郭宗林, 董春娟, 等. 卡拉胶基复合花青素微胶囊指示膜的制备、表征及其对冷鲜牛肉新鲜度的监测[J]. 食品科学, 2023, 44(9): 154-162.
GOU Q M, GUO Z L, DONG C J, et al. Preparation and Characterization of Indicator Films Based on Carrageenan-Based Microcapsules Containing Anthocyanins for Monitoring the Quality of Beef during Storage[J]. Food Science, 2023, 44(9): 154-162.
- [4] 王健霞, 余元善, 吴继军, 等. 花青素降解机制与稳态化研究进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(11): 244-253.
WANG J X, YU Y S, WU J J, et al. Research Progress of Anthocyanin Degradation Mechanism and Methods to Improve Anthocyanin Stability[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2024, 15(11): 244-253.
- [5] QIN Y Y, WANG Y R, TANG Z Y, et al. A PH-Sensitive Film Based on Chitosan/Gelatin and Anthocyanin from Zingiber Striolatum Diels for Monitoring Fish Freshness[J]. Food Chemistry: X, 2024, 23: 101639.
- [6] BOUFTOU A, AGHMIH K, BELFADIL D, et al. Intelligent and Active Films with Thymol and Red Cabbage Anthocyanin for Advanced Fish Packaging[J]. Food Science and Biotechnology, 2025, 34(2): 337-348.
- [7] ZHANG X, LIU W J, LI C W. A Double-Sided Coating Paper Antibacterial Indicator Card Based on Polyvinyl Alcohol/Sodium Carboxymethyl Cellulose-Anthocyanins and Chitosan-Halloysite Nanotubes Loaded Essential Oil to Monitor Fish Freshness[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 278: 134716.
- [8] LAN W J, WANG S Y, ZHANG Z J, et al. Development of Red Apple Pomace Extract/Chitosan-Based Films Reinforced by TiO₂ Nanoparticles as a Multifunctional Packaging Material[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 168: 105-115.
- [9] 于东雯, 刘展旭, 白洪宾, 等. 纳米保鲜型食品新鲜度指示材料的制备及其应用[J]. 中国食品学报, 2024, 24(6): 223-236.
YU D W, LIU Z X, BAI H B, et al. Preparation of Antibacterial Freshness Indicator Film and Its Application[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2024, 24(6): 223-236.
- [10] 闫兴梅, 董健羽, 郭娜, 等. 结冷胶-黑米花青素-二氧化钛复合膜在蓝莓涂膜保鲜中的应用研究[J]. 粮油食品科技, 2024, 32(2): 106-113.
YAN X M, DONG J Y, GUO N, et al. Application of Gellan Gum-Black Rice Anthocyanin-Titanium Dioxide Composite Film in the Coating Preservation of Blueberry[J]. Science and Technology of Cereals, Oils and Foods, 2024, 32(2): 106-113.
- [11] SUBRAMANI G, MANIAN R. Bioactive Chitosan Films: Integrating Antibacterial, Antioxidant, and Antifungal Properties in Food Packaging[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 278: 134596.
- [12] LI Y N, WU K X, WANG B H, et al. Colorimetric Indicator Based on Purple Tomato Anthocyanins and Chitosan for Application in Intelligent Packaging[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 174: 370-376.
- [13] DING X W, LUO X R, SHI W T, et al. Chitosan Film Loaded with Carbon Dots and Geraniol/Hydroxypropyl- β -Cyclodextrin Inclusion Complex: Simultaneous Freshness Preservation and Quality Monitoring of Pork[J]. Food Hydrocolloids, 2024, 157: 110326.
- [14] 姚乐, 王诗意, 周斐, 等. 壳聚糖/花青素复合薄膜的制备及鱼肉新鲜度监测[J]. 包装工程, 2022, 43(9): 106-113.

- 83-91.
- YAO L, WANG S Y, ZHOU F, et al. Preparation of Chitosan/Anthocyanin Composite Film for Monitoring of Fish Freshness[J]. *Packaging Engineering*, 2022, 43(9): 83-91.
- [15] 刘苏婷, 宋诗军, 方旭波, 等. 乌贼墨黑色素纳米粒对明胶-普鲁兰多糖复合膜的性能影响及表征[J]. *核农学报*, 2022, 36(11): 2210-2217.
- LIU S T, SONG S J, FANG X B, et al. Effect of Melanin Nanoparticles on Properties and Characterization of Gelatin/Pullulan-Based Composite Films[J]. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, 2022, 36(11): 2210-2217.
- [16] 王圣. 花青素活性智能包装膜研制及其对猪肉的保鲜与新鲜度检测[D]. 镇江: 江苏大学, 2017.
- WANG S. Development of Intelligent Packaging Film with Anthocyanin Activity and Its Application in Pork Preservation and Freshness Detection[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2017.
- [17] 翟晓东. 基于比色型智能指示标签的典型冷鲜肉新鲜度实时监测研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2020.
- ZHAI X D. Study on Real-Time Monitoring of Typical Cold Meat and Freshness Based on Colorimetric Intelligent Indicating Label[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2020.
- [18] QIU L Q, ZHANG M, HUANG M, et al. Fabrication of Sodium Alginate/Apricot Peel Pectin Films Incorporated with Rose Anthocyanin-Rich Extract for Monitoring Grass Carp (*Ctenopharyngodon Idellus*) Freshness[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2023, 39: 101150.
- [19] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中挥发性盐基氮的测定: GB 5009.228—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- Determination of Volatile Base Nitrogen in Food Safety National Standards: GB 5009.228—2016[S]. Beijing: Standards Press of China, 2017.
- [20] LI R, FENG H Y, WANG S C, et al. A Colorimetry-Enhanced Tri-Functional Film with High Stability by Polyphenol-Anthocyanin Co-Pigmentation/Conjugate: New Prospect for Active Intelligent Food Packaging[J]. *Food Chemistry*, 2024, 447: 138927.
- [21] 王一帆, 刘英健, 玉万国, 等. 明胶/紫甘蓝花青素/纳米二氧化钛指示膜的制备及其在鲜虾保鲜中的应用[J]. *食品研究与开发*, 2024, 45(11): 115-124.
- WANG Y F, LIU Y J, YU W G, et al. Gelatin/Purple Cabbage Anthocyanin/Nanometer Titanium Dioxide Indicator Films: Preparation and Application in Fresh Shrimp Preservation[J]. *Food Research and Development*, 2024, 45(11): 115-124.
- [22] XIONG Q, MO Q Y, YUE X J, et al. A Smart Superwetting PET-Anthocyanin Membrane for pH Monitoring in Water and Emulsion Separation[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2024, 132: 507-517.
- [23] 王芳. 基于花青素的猪肉新鲜度智能指示包装膜的制备与研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2020.
- WANG F. Preparation and Research of Intelligent Indicating Packaging Film for Pork Freshness Based on Anthocyanins[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology, 2020.
- [24] 张敏, 赵娅敏, 张沛春, 等. 基于蓝莓花青素的CS/SA 智能指示复合凝胶膜的制备及性能[J/OL]. *化工进展*, 2025: 1-15(2025-01-11). <https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2024-0663>.
- ZHANG M, ZHAO Y M, ZHANG P C, et al. Preparation and Performance of CS/SA Based on Blueberry Anthocyanins[J/OL]. *Chemical Progress*, 2025: 1-15(2025-01-11). <https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2024-0663>.
- [25] 曹省慧. 基于花青素的智能食品包装薄膜的制备与性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2023.
- CAO X H. Preparation and Properties of Intelligent Food Packaging Film Based on Anthocyanin[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2023.
- [26] 王欣, 李婷婷, 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.