

# 紫薯花青素与淀粉/PVA 复合膜的制备与表征

邹小波, 蒋彩萍, 张俊俊, 翟晓东, 王圣, 赵号, 梁妮妮

(江苏大学食品与生物工程学院, 江苏镇江 212013)

**摘要:** 本研究以紫薯淀粉/聚乙烯醇(PVA)复配作为成膜基质, 并添加紫薯花青素提取物(PSPE)制备可用于牛奶新鲜度检测的智能复合包装膜。通过对复合膜机械、光谱和显色等方面性能的研究, 研究表明 PSPE 的加入使复合膜的机械性能提高, 浓度为24%时, 复合膜的断裂伸长率最大, 为87.73%, 抗拉强度和厚度适中; 复合膜的紫外-可见光谱(UV-Vis)与色素溶液的光谱变化规律一致, 表明 PSPE 与成膜基质相容性好, 生理活性高; 傅里叶红外光谱(FT-IR)表明 PSPE 的羟基基团与成膜基质中的羟基基团形成分子间氢键相互作用, 而化学组分未受影响。将复合膜应用于牛奶新鲜度检测, 新鲜牛奶中复合膜呈现淡紫色, 随着时间的推移牛奶逐渐变质, pH 下降, 复合膜颜色变红变浅。因此, PSPE 复合膜可以实现牛奶腐败的智能指示, 研究可为牛奶新鲜度智能指示膜的开发提供参考。

**关键词:** 紫薯; 淀粉; 聚乙烯醇; 智能包装; 复合膜

文章编号: 1673-9078(2018)01-148-153

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2018.1.023

## Preparation and Characterization of Starch/PVA Composite Films

### Incorporated with Anthocyanins of Purple Sweet Potato

ZOU Xiao-bo, JIANG Cai-ping, ZHANG Jun-jun, ZHAI Xiao-dong, WANG Sheng, ZHAO Hao, LIANG Ni-ni

(School of Food and Biological Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

**Abstract:** The sweet potato starch/polyvinyl alcohol (PVA) combined with purple sweet potato anthocyanin extract (PSPE), was used as a film-forming substrate for the preparation of intelligent package films to analyze the freshness of milk, and the mechanical, spectral and color properties of composite films were studied. Results showed that the addition of PSPE improved the mechanical properties of composite films, and at the concentration of 24%, the composite films had a maximum elongation at break of 87.73% with moderate tensile strength and thickness. The change of ultraviolet-visible spectrum (UV-Vis) of the composite films was consistent with that of the pigment solution, indicating that PSPE exhibited good compatibility with the film-forming substrate and the physiological activity was high. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) showed that the hydroxyl groups of PSPE interacted with the hydroxyl groups in film-forming substrate to form intermolecular hydrogen-bonding interactions without affecting the chemical components. In addition, an application test for analyzing the freshness of milk was conducted by using composite films. The results showed that the composite films presented a lilac color in fresh milk and then became reddish and lighter with time, which led to pH decreasing and milk deteriorating. Therefore, the PSPE composite films could realize the intelligent indication of milk spoilage, and the research could provide a reference for the development of intelligent indicator films for milk freshness.

**Key words:** purple sweet potato; starch; PVA; intelligent packaging; composite films

食品智能包装是一种可以监测食品内环境, 并实时反馈食品品质变化信息的新型包装技术<sup>[1]</sup>, 有利于判断及延长食品货架期<sup>[2]</sup>。相比造成白色污染、能源

收稿日期: 2017-09-10

基金项目: 国家科技支撑项目(2015BAD17B04); 国家自然科学基金项目(31671844); 江苏省重点项目(BE2016306); 苏州市科技计划(SNG201503); 江苏省大学生创新训练计划重点项目(5551360009、5551360022)

通讯作者: 邹小波(1974-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 食品无损检测研究

短缺等问题的塑料包装, 生物可降解包装材料易降解、可再生且环境友好, 被广泛用于食品智能包装的开发, 成为世界各国竞相研究的热点<sup>[3]</sup>。

淀粉、聚乙烯醇(PVA)是食品智能包装领域研究最为广泛的全降解包装材料之一<sup>[4]</sup>。淀粉作为多羟基天然高分子材料, 资源丰富、价格低廉、具有良好的生物相容性和生物降解性。PVA 作为合成的水溶性高分子材料, 为单一的 C-C 主链和多羟基强氢键分子结构, 具有良好的韧性、生物相容性和机械性能<sup>[5]</sup>。郭培培等<sup>[6]</sup>制备了以甘油为增塑剂的淀粉膜, 阻气性能

强,透明度高,但受淀粉多羟基和环状结构影响,膜表现出脆硬的特点。为了克服这一缺点,曹龙奎等<sup>[7]</sup>将淀粉与 PVA 进行共混制备复合薄膜,与原淀粉膜相比,复合膜力学性能改善,降解速率增大。

大多数用于食品新鲜度检测的光学或视觉传感器是由敏感染料和固体基体材料制成<sup>[8]</sup>,常见的敏感染料有溴甲酚绿、溴酚蓝和甲酚红等化学染料<sup>[9]</sup>。然而化学合成试剂的毒性会对人体健康产生威胁,黄晓玮<sup>[10]</sup>等首次利用天然色素气敏传感器定性判别肴肉新鲜度等级、定量预测新鲜度评价指标,表明无毒无害的天然色素可用于检测食品的新鲜度。但天然色素种类繁多、来源广泛。其中广泛存在于植物中的花青素易溶于水,且具有较高的生理活性,应用极其广泛。且花青素最重要的特点是它能够随着溶液 pH 的变化而改变结构,伴随表观颜色的改变。然而国内鲜见花青素应用于食品智能复合包装膜的报道。

牛奶营养丰富,是天然的培养基,极易腐败变质<sup>[11]</sup>。主要是由于微生物金黄色葡萄球菌、肠炎沙门氏菌和大肠杆菌的生长繁殖,导致牛奶中蛋白质变性、脂肪酸败、碳水化合物发酵,在产酸的情况下逐渐使牛奶败坏<sup>[12]</sup>。本研究以紫薯花青素(PSPE)为功能性添加成分,结合淀粉、PVA 制备指示牛奶新鲜度的智能复合包装膜,指示变质牛奶中的醛、酮和羧酸等挥发性物质。比较不同浓度的 PSPE 对复合膜的物理、机械性能、结构特征和光谱性质的影响,为研制安全绿色的智能包装材料提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

#### 1.1.1 试验材料

紫薯(宁紫薯1号品种)、牛奶(光明鲜牛奶),购自镇江市大润发超市;聚乙烯醇(PVA:分子量146000~186000,99+%水解)、丙三醇、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠,购自镇江华东器化玻有限公司。除特别指明,所有试剂均为分析纯,实验用水均为去离子水。

#### 1.1.2 仪器

高速粉碎机,江苏益勇仪器设备有限公司;RE-3002 旋转蒸发仪,上海越众仪器设备有限公司;FD-1A-50 真空冷冻干燥机,北京博医康实验仪器有限公司;组织捣碎匀浆机,江苏省金坛市友联仪器研究所;食品物性测试仪,英国 Stable Micro System 公司;VIS-7220N 可见分光光度仪,北京瑞利分析仪器有限公司;Nicoletis50 傅里叶红外光谱仪,美国赛默飞世尔科技公司;Color Quest XE 色差仪,美国 Hunter Lab

仪器公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 色素提取

将新鲜紫薯切成若干片状,称取一定质量的紫薯片放入烘箱进行干燥处理,于 60 °C 下烘干 2 d 至恒重。后用粉碎机高速打磨成粉,过 40 目筛备用。得到的粉末在 60 °C 条件下,用 75% 的乙醇水溶液以体积比 1:1 进行提取,原料和溶剂按固液比 1:10 g/mL 混合,水浴锅提取 3 h<sup>[13]</sup>。使用布氏漏斗对得到的提取液进行抽滤,避光条件下用旋转蒸发仪将滤液中的乙醇除去。最后经过真空冷冻干燥处理,得到 PSPE 冻干粉<sup>[14]</sup>,根据 pH 试差法得 PSPE 冻干粉纯度为 283.34 mg/L<sup>[13]</sup>。

#### 1.2.2 紫薯渣淀粉提取

将收集的紫薯废渣于 50 °C 烘干,称取一定质量的紫薯废渣,以固液比 1:5 g/mL (紫薯废渣:蒸馏水)加入组织捣碎匀浆机中进行打浆<sup>[15]</sup>。将紫薯匀浆液于 25 °C 下浸泡 1.5 h,将浸泡过后的紫薯匀浆液过滤:先过 200 目的粗筛,再过 100 目的纱布,洗涤 1 次。所得滤液静置 24 h 后通过离心除去上清液,沉淀干燥后粉碎过 100 目筛,即得紫薯淀粉,淀粉含量为 83.06%<sup>[15]</sup>,装袋备用。

#### 1.2.3 复合膜的制备

称取一定质量淀粉溶解于蒸馏水中,后将 PVA 以质量比 1:1(淀粉:PVA)添加到淀粉中分散开来,在 90 °C 条件下水浴加热 2 h,磁力搅拌至粉末完全溶解,使其相互交联,得到质量浓度为 1 g/100 mL 的淀粉-PVA 溶液<sup>[9]</sup>。将丙三醇以体积比 1:100 (丙三醇:淀粉-PVA 溶液)缓慢加入到溶液中,磁力搅拌使其交联 30 min,制得混合溶液。

分别向上述冷却的混合溶液中加入成膜基质干重 0%、12%、24% 和 48% 的 PSPE 冻干粉,得到含有不同浓度 PSPE 的混合溶液。混合后磁力搅拌 15 min,然后在 50 W 超声功率下超声 30 s 均质去除气泡。分别取 22 mL 最终的混合溶液缓慢流延至清洁且光滑的直径为 90 mm、边缘深度为 20 mm 的塑料培养皿中,在温度 35 °C、湿度 75% 条件下,把塑料培养皿置于培养箱中烘干 36 h。烘干后揭取成膜,制得含有 0%、12%、24% 和 48% PSPE 的复合膜,记为 PSPE-0、PSPE-1、PSPE-2 和 PSPE-3,并在室温 25 °C、相对湿度 50% 条件下置于干燥器中平衡备用。

#### 1.2.4 复合膜物理性能的测定

膜厚度采用电子数显千分尺( $\pm 0.001$  m)进行测定,每张膜随机取 10 个点,测量后取平均值,单位  $\mu\text{m}$ 。膜的机械性能参照 GB 13022-91 的方法,并在其基础

上进行一些修改<sup>[16]</sup>。将膜裁剪成 60 mm×20 mm, 食品物性测试仪夹距设定为 40 mm, 拉伸速度设定为 0.6 mm/s, 分别测定膜的抗拉强度 (Tensile strength, MPa) 和断裂伸长率 (Elongation at break, %) <sup>[17]</sup>。抗拉强度和断裂伸长率的公式见式 (1) 和式 (2)。

$$TS = \frac{F_m}{S} \quad (1)$$

式中:  $TS$  为抗拉强度 (MPa);  $F_m$  为膜断裂时承受的最大拉力 (N);  $S$  为拉伸前截面积 ( $\text{mm}^2$ )。

$$EB = \frac{l_{\max} - l_0}{l_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $EB$  为断裂伸长率 (%);  $l_{\max}$  为膜断裂时达到的最大长度 (m);  $l_0$  为膜的初始长度 (m)。

### 1.2.5 光谱分析

将 PSPE 溶液和复合膜溶液等量置于磷酸缓冲溶液中 (pH 1.0~10.0, 间隔为 1.0), 混合均匀后使用可见分光光度计分别测定其紫外-可见光谱, 在 400~800 nm 范围内进行测定。

使用傅里叶红外光谱仪测定淀粉、PVA、淀粉-PVA 膜、PSPE 和复合膜的红外吸收图谱 (频域图谱), 仪器参数设置为: 波数范围 4000~650  $\text{cm}^{-1}$ 、分辨率 4  $\text{cm}^{-1}$ 、扫描次数为 32<sup>[18]</sup>。

### 1.2.6 膜的颜色测定

将复合膜浸泡在磷酸缓冲溶液中 (pH 5.0~9.0, 间隔为 0.5) 浸泡 1 min, 取出烘干后使用色差仪测定样品, 分别记录膜的  $L^*$  (亮度)、 $a^*$  (由绿到红)、 $b^*$  (由蓝到黄)<sup>[19]</sup>。总色差 ( $\Delta E$ ) 计算如式 (3):

$$\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{0.5} \quad (3)$$

式中:  $\Delta L = L^* - L_0^*$ ,  $\Delta a = a^* - a_0^*$ ,  $\Delta b = b^* - b_0^*$ , 其中  $L_0^*$ ,  $a_0^*$  和  $b_0^*$  是 pH 值为 7 时的颜色值。

### 1.2.7 牛奶腐败的检测

取 22 mL 牛奶样品于直径为 90 mm、边缘深度为 20 mm 的塑料培养皿中, 在温度 25  $^{\circ}\text{C}$ 、湿度 75% 条件下, 将装有牛奶的培养皿放在干燥箱中连续培养。用保鲜膜将培养皿密封住, 将直径为 2 cm 的 PSPE-2 复合膜贴在膜的内表面来监测牛奶的品质变化, 每隔 6 h 测定复合膜的  $L^*$ 、 $a^*$  和  $b^*$  值, 同时用数字 pH 计同步检测牛奶的 pH 值<sup>[20]</sup>。为了进一步证明复合膜的传感特性, 将膜放置在变质的牛奶表面静置 3 min, 从而观察膜的颜色变化。

### 1.2.8 数据分析

样品检测结果均以平均值  $\pm$  标准方差的形式表示, 数据采用 SPSS 19.0 软件中的 Duncan 法进行方差分析,  $p < 0.05$  为差异显著, 试验重复 3 次。

## 2 结果与分析

### 2.1 厚度及机械性能

如表 1 所示, PSPE-0 膜厚为最小值 90.45  $\mu\text{m}$ , PSPE 的加入对膜的厚度没有显著性的影响。随着 PSPE 含量的增加, 抗拉强度 ( $TS$ ) 先增大至 16.52 MPa 后减小到 14.25 MPa, 断裂伸长率 ( $EB$ ) 则由 38.27% 显著增加到 126.31% ( $p < 0.05$ )。  $TS$  的变化可能与膜的结晶结构及分子间作用力有关;  $EB$  的显著增加可能是由于 PSPE 降低了成膜基质的分子间作用力, 减少了水分子与成膜基质间的交联, 流动的聚合物链数量随之增加<sup>[21]</sup>。

表 1 四种复合膜的厚度和机械性能

Table 1 Thicknesses and mechanical properties of four composite films

膜	厚度/ $\mu\text{m}$	抗拉强度/MPa	断裂伸长率/%
PSPE-0	90.45 $\pm$ 5.71 <sup>a</sup>	13.99 $\pm$ 0.59 <sup>b</sup>	38.27 $\pm$ 6.68 <sup>d</sup>
PSPE-1	94.63 $\pm$ 5.92 <sup>a</sup>	16.52 $\pm$ 0.60 <sup>a</sup>	67.02 $\pm$ 3.98 <sup>c</sup>
PSPE-2	94.21 $\pm$ 6.89 <sup>a</sup>	14.66 $\pm$ 0.74 <sup>b</sup>	87.73 $\pm$ 6.29 <sup>b</sup>
PSPE-3	92.65 $\pm$ 6.32 <sup>a</sup>	14.25 $\pm$ 0.60 <sup>b</sup>	126.31 $\pm$ 5.66 <sup>a</sup>

注: 同一列中的不同字母表示有显著性差异 ( $p < 0.05$ )。

### 2.2 紫外-可见光谱分析

如图 1 (a) 所示, 随着 pH 从 1.0 增加到 10.0, 当 PSPE 溶于酸性溶液, 在 pH 低于 3.0 时呈现红色, 在 pH 处于 4.0~6.0 范围内则呈现浅红色; pH 为 7.0 时变为较浅的紫色; 当 PSPE 溶于碱性溶液, pH 在 8.0~10.0 范围内颜色则由墨蓝向墨绿转变。PSPE 的紫外-可见光谱 (UV-Vis) 的吸收强度可表明 PSPE 显色的深浅程度, 吸收强度越大则显色越深<sup>[22]</sup>。

如图 1 (b) 和 (c) 所示, 由 PSPE 在不同 pH 环境下的 UV-Vis 可知, pH 1~4 范围内 PSPE 在 524 nm 处有最大吸收峰, 当 pH 接近 5~6 时, 吸收峰转移到 536 nm, 溶液的吸光强度随 pH 的增加而下降。相反, pH 7~10 范围内 PSPE 在 608 nm 处的吸收峰随 pH 的增加而上升。复合膜的 UV-Vis 与 PSPE 溶液光谱变化规律一致。因此, PSPE 与淀粉/PVA 成膜基质共混仍表现较高的生理活性, 随溶液 pH 值的变化而稳定显色。

特征吸收峰的变化与色素结构相关, 524 nm 处的吸收峰是由于花色羊 (flavylum)<sup>[23]</sup> 阳离子的作用, 其在吸收氢氧根离子 ( $\text{OH}^-$ ) 后形成无色醇型假碱 (carbinol pseudobase)<sup>[24]</sup>, 在 608 nm 处形成特征吸收峰。溶液的颜色变化与 UV-Vis 吸收相对应, 随着



pH 的变化由最深的红色转为最深的墨绿。溶液显示的是其吸收光的互补色光的颜色，绿色吸收的光波长（605~750 nm）对应于它的互补色（红色），同样红色是吸收绿光波长的结果。

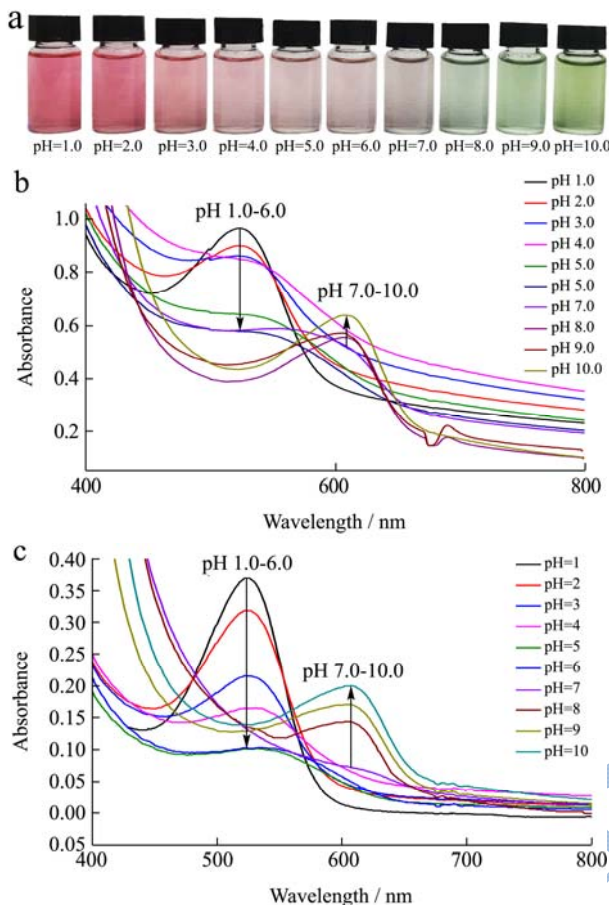


图1 (a) 在 pH 1.0~10.0 环境下的 PSPE 的颜色变化; (b) PSPE 的紫外-可见光谱; (c) 复合膜的紫外-可见光谱

Fig.1 (a) Color change of PSPE solutions in the pH range of 1.0 ~ 10.0; (b) UV-Vis spectra of PSPE; (c) UV-Vis spectra of composite films

### 2.3 傅里叶红外光谱分析 (FT-IR)

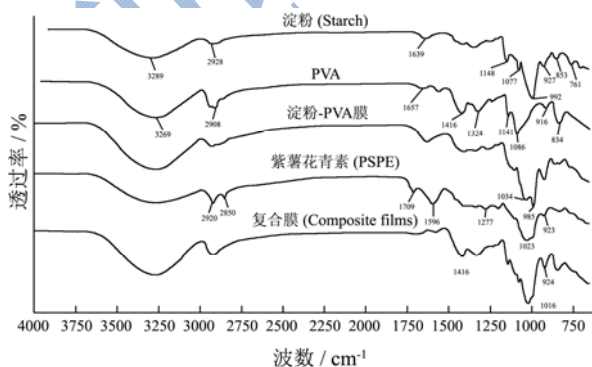


图2 淀粉、PVA、淀粉-PVA膜、PSPE 和复合膜的红外光谱图  
Fig.2 FT-IR spectra of starch, PVA, starch-PVA film, PSPE and composite films

如图 2 所示,淀粉在 761  $\text{cm}^{-1}$ ~1077  $\text{cm}^{-1}$  波段吸收峰是由 C-O 键的伸缩振动引起的;由于淀粉与水分子的紧密结合,在 1639  $\text{cm}^{-1}$  处形成特征吸收峰。PVA 在 1086  $\text{cm}^{-1}$  和 1416  $\text{cm}^{-1}$  处分别为 C-O 键的伸缩振动峰和基本碳骨架 CH-CH<sub>2</sub> 的弯曲振动峰。由于自由基、分子间和分子内的 O-H 键的伸缩振动,在约 3400~3200  $\text{cm}^{-1}$  处淀粉和 PVA 都有相似的宽带吸收峰;淀粉和 PVA 在 2928  $\text{cm}^{-1}$ 、2908  $\text{cm}^{-1}$  处峰是由 O-H 键的弯曲振动引起的。同样在淀粉-PVA 膜和复合膜中也出现相似的宽带吸收峰。

PSPE 在 1709  $\text{cm}^{-1}$  和 1596  $\text{cm}^{-1}$  处峰是由芳香环骨架上的 C=C 键伸缩振动引起的,1277  $\text{cm}^{-1}$  处峰是吡喃环延伸的黄酮类化合物的特征吸收峰,1023  $\text{cm}^{-1}$  处峰是由芳香环中的 C-H 键弯曲振动引起的。

由淀粉-PVA 膜的光谱图可知,在淀粉薄膜中加入 PVA 后特征峰有所偏移,相对于原淀粉、PVA 中的 1141  $\text{cm}^{-1}$  (C-C 和 C-OH 的伸缩振动)和 1086  $\text{cm}^{-1}$  (C-O 的伸缩振动和 C-H 的弯曲振动)两个特征峰向低波数方向偏移,表明成膜基质之间存在相互作用(氢键)。加入 PSPE 后,部分振动和键能增强,造成复合膜力学性能的改变。1023、1709 和 1596  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰产生明显的增强和偏移,1023  $\text{cm}^{-1}$  处为芳香环中 C-H 键的弯曲振动峰,1709 和 1596  $\text{cm}^{-1}$  处的芳香环骨架上 C=C 键伸缩振动峰的变化表明 PSPE 中的芳香族化合物与成膜基质间存在分子间作用力,芳香环上发生邻位取代。相比淀粉-PVA 膜的红外光谱图,复合膜在 1500~1600  $\text{cm}^{-1}$  谱带的变化表明 PSPE 与淀粉/PVA 成膜基质有良好的相容性,且化学成分未受影响。

### 2.4 膜的颜色

表 2 含不同浓度 PSPE 的复合膜的颜色

Table 2 Color of the composite films with different concentrations of PSPE

膜	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta E$
PSPE-0	95.05±1.10 <sup>a</sup>	0.14±0.15 <sup>d</sup>	-2.96±0.13 <sup>c</sup>	6.51±1.38 <sup>c</sup>
PSPE-1	87.21±2.18 <sup>b</sup>	3.38±1.31 <sup>c</sup>	1.76±1.51 <sup>b</sup>	7.73±0.61 <sup>c</sup>
PSPE-2	72.94±4.53 <sup>c</sup>	13.09±3.05 <sup>b</sup>	7.80±2.65 <sup>a</sup>	23.43±5.33 <sup>b</sup>
PSPE-3	70.26±4.49 <sup>d</sup>	14.91±2.04 <sup>a</sup>	8.72±2.38 <sup>a</sup>	26.80±4.37 <sup>a</sup>

通过  $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$  和  $\Delta E$  值对复合膜的颜色响应进行评价。 $L^*$  表示颜色的明度从暗到亮,  $a^*$  表示颜色由红 (+) 到绿 (-),  $b^*$  表示颜色由黄 (+) 到蓝 (-)。如表 2 所示,相比淀粉-PVA 膜,含 PSPE 的复合膜  $L^*$  值较小,  $a^*$ 、 $b^*$  和  $\Delta E$  值较大。随着 PSPE 浓度的增加,  $L^*$  值递减,  $a^*$ 、 $b^*$  和  $\Delta E$  值递增,表现出明显的颜色变化:显著性地  $a^*$  值表明“红色”增强,  $b^*$  值表明

“黄色”增强,  $L^*$ 表明膜的亮度下降, 膜的颜色显著性地从淡紫转变为酒红色<sup>[21]</sup>。

一般来说, 复合膜的表现颜色应不影响膜的指示显色, 从而可以替代普通的薄膜且被消费者所接受。PSPE-2 与 PSPE-3 的  $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$ 和 $\Delta E$  都比较接近, 但 PSPE-3 过深的酒红色影响膜的显色性能, 因此色素的添加量不宜超过成膜基质干重的 24%。

## 2.5 在牛奶腐败中的应用前景

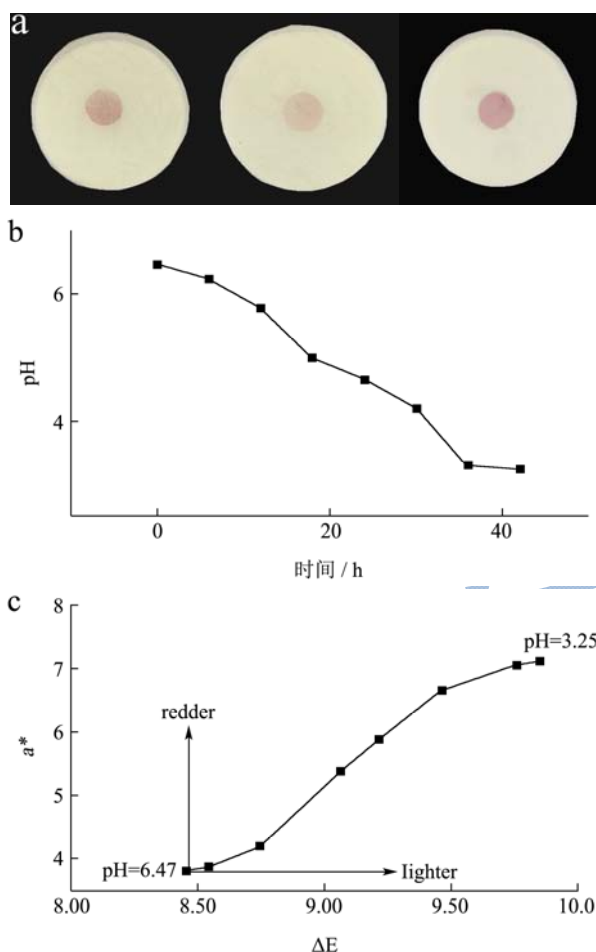


图3 (a) 复合膜在牛奶中的应用: 从左至右为反应 0 h 和 48 h, 膜直接与变质牛奶表面接触; (b) 从 0 h~48 h 牛奶的 pH 变化; (c) 从 0 h~48 h 膜的  $a^*$ 和 $\Delta E$ 变化

**Fig.3 (a) Application of composite films in milk: From left to right for the reaction of 0 h and 48 h, the composite films contacted the surface of metamorphic milk. (b) Change in pH of milk from 0 h to 48 h. (c) Change of  $a^*$  and  $\Delta E$  of composite films from 0 h to 48 h**

在 14.9 °C 下, 新鲜牛奶的 pH 值为 6.47。如图 3(a)和(b)所示, 新鲜牛奶在温度 25 °C、湿度 75%条件下连续培养后, pH 值持续下降, 膜也发生肉眼可见的颜色变化。48 h 后, 经测定牛奶的 pH 值为 3.25, 膜呈现淡粉色, 牛奶产生酸败气味, 明显证明牛奶已经变

质。

如图 3 所示, 根据测定的 pH 值与色度值, 由于金黄色葡萄球菌等微生物的污染, 牛奶逐渐腐败变质, 产生酸性物质, pH 值逐渐下降, 膜的颜色变红变浅, 通过在不同 pH 值环境中表现出不同的颜色这一特性监测牛奶的品质变化。复合膜与变质的牛奶直接接触后, 更加直观清晰地显示其颜色变化。因此, 制定的复合膜能够作为智能指示包装膜, 指示牛奶的新鲜度。

## 3 结论

3.1 研究表明, 随着 PSPE 浓度的增加, 膜的厚度和抗拉强度未发生显著变化 ( $p>0.05$ ), 断裂伸长率则由 38.27%显著增加至 126.31% ( $p<0.05$ ), 而膜的外观颜色也明显由淡紫转变为酒红色。在紫外-可见光谱测定分析中, PSPE 的 UV-Vis 与复合膜溶液光谱保持一致, 表明淀粉/PVA 成膜基质并未对 PSPE 的化学成分产生影响。FTIR 则进一步论证了 PSPE 与成膜基质之间存在氢键作用。

3.2 牛奶腐败过程中, 生成低级的醛、酮和羧酸等挥发性物质, 从而使本论文开发的智能指示包装膜能对牛奶的酸败能产生可靠的响应。因此, 该研究中的智能指示包装膜作为一种“诊断工具”, 为检测牛奶的质量变化提供了一种简便而直观可视化的方法, 具有很大的潜力, 以确保牛奶的品质安全。

## 参考文献

- [1] 陈新. 智能包装技术特点研究[J]. 包装工程, 2004, 25(3): 40-42  
CHEN Xin. Study of the characteristics of intelligent packaging technology [J]. Packaging Engineering, 2004, 25(3): 40-42
- [2] 孙媛媛, 张蕾. 猪肉新鲜度指示卡的研究[J]. 包装工程, 2013, 34(5): 29-33  
SUN Yuan-yuan, ZHANG Lei. Development of pork freshness indicator card [J]. Packaging Engineering, 2013, 34(5): 29-33
- [3] 王文涛, 侯汉学, 刘鹏飞, 等. 预糊化对挤压吹塑制备淀粉/PVA 纳米复合膜性能的影响[J]. 中国粮油学报, 2015, 30(12): 53-58  
WANG Wen-tao, HOU Han-xue, LIU Peng-fei, et al. Effects of pregelatinization on properties of starch/PVA nanocomposite films prepared by extrusion blowing [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2015, 30(12): 53-58
- [4] 李小瑞, 李刚辉, 赖小娟. 疏水增强型淀粉/PVA 生物降解膜

- 的性能[J].农业工程学报,2009,25(1):181-184
- LI Xiao-rui, LI Gang-hui, LAI Xiao-juan. Properties of hydrophobic enhanced biodegradable starch/PVA films [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2009, 25(1): 181-184
- [5] 朱爱臣.一种可用于引导组织再生技术的淀粉/PVA膜的制备及性能研究[D].北京:北京化工大学,2010
- ZHU Ai-chen. The preparation and property of starch/PVA membrane for guiding tissue regeneration [D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2010
- [6] 郭培培.甘薯淀粉及淀粉膜结构性能的粒径效应[D].郑州:河南工业大学,2012
- GUO Pei-pei. The studies on the size effect of sweet potato starch on the physicochemical properties and starch films [D]. Henan: Henan University of Technology, 2012
- [7] 曹龙奎,周睿.交联羧甲基玉米淀粉/PVA复合膜制备工艺的研究[J].包装工程,2008,29(11):1-4
- CAO Long-kui, ZHOU Rui. Preparation of cross-linked carboxymethyl corn starch/polyvinyl alcohol complex film [J]. Packaging Engineering, 2008, 29(11): 1-4
- [8] Golasz L B, Silva J D, Silva S B D. Film with anthocyanins as an indicator of chilled pork deterioration [J]. *Ciência E Tecnologia De Alimentos*, 2013, 33(2): 155-162
- [9] Zhang X, Lu S, Chen X. A visual pH sensing film using natural dyes from *Bauhinia blakeana* Dunn [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 198(3): 268-273
- [10] 黄晓玮.基于色素气敏传感技术的肴肉新鲜度检测研究[D].镇江:江苏大学,2015
- HUANG Xiao-wei. Study on detection of yao-meat freshness based on pigment gas sensing technology [D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2015
- [11] 付红蕾,李彦,蒋磊,等.引起牛奶腐败的嗜热芽孢杆菌的检测及对牛奶酸败速度的影响[J].科学研究,2013,30(1):71-73
- FU Hong-lei, LI Yan, JIANG Lei, et al. Detection of thermophilic bacillus causing milk corruption and its effect on milk rancidification speed [J]. *Scientific Research*, 2013, 30(1): 71-73
- [12] 王彦勤.鲜牛奶酸败的原因及防止措施[J].现代农业科技,2008,15:307-308
- WANG Yan-qin. The reasons and measures to prevent rancidity of fresh milk [J]. *Modern Agricultural Science and Technology*, 2008, 15: 307-308
- [13] 邹小波,王圣,石吉勇,等.天然花青素提取物与壳聚糖明胶复合膜的制备和表征[J].农业工程学报,2016,32(17):294-300
- ZOU Xiao-bo, WANG Sheng, SHI Ji-yong, et al. Preparation and characterization of chitosan/gelatin composite films incorporated with four natural pigments [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2016, 32(17): 294-300
- [14] 姚钰蓉,木泰华,张伟.紫甘薯花青素的提取纯化及其稳定性研究[J].食品科技,2009,34(6):195-199
- YAO Yu-rong, MU Tai-hua, ZHANG Wei. Study on extraction, purification and stability of anthocyanins from purple sweet potato [J]. *Food Science and Technology*, 2009, 34(6): 195-199
- [15] 刘蒙,曲智雅,李小定,等.紫薯淀粉理化性质的研究[J].中国粮油学报,2013,28(5):24-30
- LIU Meng, QU Zhi-ya, LI Xiao-ding, et al. Study on the physicochemical properties of purple sweet potato starch [J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2013, 28(5): 24-30
- [16] Xu Y X, Kim K M, Hanna M A, et al. Chitosan-starch composite film: preparation and characterization [J]. *Industrial Crops and Products*, 2005, 21(2): 185-192
- [17] Wang L, Dong Y, Men H, et al. Preparation and characterization of active films based on chitosan incorporated tea polyphenols [J]. *Food Hydrocolloids*, 2013, 32(1): 35-41
- [18] Siripatrawan U, Harte B R. Physical properties and antioxidant activity of an active film from chitosan incorporated with green tea extract [J]. *Food Hydrocolloids*, 2010, 24(8): 770-775
- [19] Pereira V A, De Arruda I N Q, Stefani R. Active chitosan/PVA films with anthocyanins from *Brassica oleracea* (Red Cabbage) as Time-Temperature Indicators for application in intelligent food packaging [J]. *Food Hydrocolloids*, 2015, 43: 180-188
- [20] 夏全,缪爱龙,章燕,等.牛奶变质过程的观察[J].江苏卫生保健,2007,9(3):22-23
- XIA Quan, MIU Ai-long, ZHANG Yan, et al. Observation of spoilage process of milk [J]. *Jiangsu Health Care*, 2007, 9(3): 22-23
- [21] MA Q, WANG L. Preparation of a visual pH-sensing film based on tara gum incorporating cellulose and extracts from grape skins [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 235: 401-407
- [22] Choi I, Lee J Y, Lacroix M, et al. Intelligent pH indicator film composed of agar/potato starch and anthocyanin extracts from purple sweet potato [J]. *Food Chemistry*, 2017, 218:

122-128

- [23] Marco P H, Scarminio I S. Q-mode curve resolution of UV-vis spectra for structural transformation studies of anthocyanins in acidic solutions [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2007, 583(1): 138-146
- [24] 孙建霞,张燕,胡小松,等.花色苷的结构稳定性与降解机制研究进展[J].*中国农业科学*,2009,42(3):996-1008  
SUN Jian-xia, ZHANG Yan, HU Xiao-song, et al. Structural stability and degradation mechanisms of anthocyanins [J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2009, 42(3): 996-1008

现代食品科技