

邓鸿东, 王杨, 江春燕, 等. 基于草酸/洛神花花青素的高稳定性指示膜制备及其在黔鱼新鲜度监测中的应用 [J]. 食品工业科技, 2026, 47(9): 363–369. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2025050181

DENG Hongdong, WANG Yang, JIANG Chunyan, et al. Preparation of High-stability Indicator Film Based on Oxalic Acid/Roselle Anthocyanin and Its Application in Monitoring the Freshness of Channel Catfish[J]. Science and Technology of Food Industry, 2026, 47(9): 363–369. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2025050181

· 贮运保鲜 ·

基于草酸/洛神花花青素的高稳定性指示膜 制备及其在黔鱼新鲜度监测中的应用

邓鸿东, 王 杨, 江春燕, 方正锋, 惠 腾, 陈赛艳*
(四川农业大学食品学院, 四川雅安 625014)

摘要: 本研究开发了以草酸 (Oxalic acid, OA) /洛神花花青素 (Roselle anthocyanins extract, RAE) 为共着色指示剂 (RAO) 的高稳定性指示膜, 探究了 RAO 指示剂的稳定性及对指示膜结构和性能的影响, 并应用于黔鱼新鲜度监测中。结果表明, 相较于单一 RAE 指示剂, RAO 指示剂的稳定性有所提高。同时, RAO 指示膜的性能得到改善。拉伸强度和断裂伸长率分别从 16.10 MPa、280.95% 提高到 17.81 MPa、349.45%; 含水率和水溶失率均由 19.10% 和 42.71% 降低至 13.98% 和 34.69%。在 4 °C 温度、45% 湿度且无光照条件下, RAO 指示膜最长可贮藏 82 d ($\Delta E < 5$)。将 RAO 指示膜应用于监测黔鱼新鲜度, 发现在 4 °C 时, 随着黔鱼腐败变质, 指示膜由玫红色变为黄灰色, 表明该指示膜对新鲜黔鱼的变质腐败过程监测准确, 在新鲜度监测方面的应用具有巨大潜力。

关键词: 洛神花花青素, 草酸, 共着色, 高稳定性指示膜

中图分类号: TS206.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2026)09-0363-07

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2025050181



本文网刊:

Preparation of High-stability Indicator Film Based on Oxalic Acid/ Roselle Anthocyanin and Its Application in Monitoring the Freshness of Channel Catfish

DENG Hongdong, WANG Yang, JIANG Chunyan, FANG Zhengfeng, HUI Teng, CHEN Saiyan*

(College of Food Science, Sichuan Agricultural University, Ya'an 625014, China)

Abstract: This study developed a high-stability indicator film containing a roselle (*Hibiscus sabdariffa*) anthocyanin extract (RAE)-oxalic acid (OA) co-pigment indicator (RAO), investigated the stability of the RAO indicator and its effects on the structure and performance of the indicator film, and applied the film to monitor the freshness of channel catfish (*Ictalurus punctatus*). The results showed that the stability of the RAO indicator improved compared with single RAE indicator. Moreover, the film with the RAO indicator showed enhanced performance. The tensile strength and elongation at break of the indicator film increased from 16.10 MPa and 280.95% to 17.81 MPa and 349.45%, respectively. Its moisture content and water solubility decreased from 19.10% and 42.71% to 13.98% and 34.69%, respectively. Under conditions of 4 °C, 45% humidity, and no light exposure, the RAO indicator film could be stored for up to 82 days ($\Delta E < 5$). When used for monitoring the freshness of channel catfish at 4 °C, the indicator film changed from rose-red to yellow-gray as the fish spoiled, demonstrating its accuracy in monitoring the spoilage process and its great potential for freshness monitoring applications.

Key words: roselle anthocyanin; oxalic acid; co-pigmentation; high-stability indicator film

收稿日期: 2025-05-21

基金项目: 易腐农产品跨域运输品质智能标签及管控设备研发 (2024YFD2101000)。

作者简介: 邓鸿东 (2000-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 智能包装膜, E-mail: 1875779692@qq.com。

* 通信作者: 陈赛艳 (1983-), 女, 博士, 讲师, 研究方向: 智能包装膜, E-mail: 754436818@qq.com。

花青素因其来源广泛、生物相容性高且对 pH 变化敏感(在酸性条件下呈红色,中性至碱性条件下逐渐变为蓝色或绿色)而被广泛应用于指示膜的研究开发中^[1]。洛神花花青素(Roselle anthocyanins extract, RAE)在花萼中含量丰富,常作为天然色素应用于食品新鲜度指示中。本课题组前期曾采用洛神花花青素制备指示膜,在巴沙鱼肉的新鲜度监测中应用效果良好^[2]。也有研究者将洛神花花青素制备成指示膜用于鸡里脊肉新鲜度监测,发现指示膜表现出可视化的色差^[3]。还有学者将酰基化的花青素制备指示膜并用于牛肉新鲜度监测,取得良好效果^[4]。这些研究现状表明,洛神花花青素在食品新鲜度监测中应用潜力较大。洛神花花青素的主要成分为飞燕草素-3-O-半乳糖苷、矢车菊素-3-O-半乳糖苷、飞燕草素-3-O-葡萄糖苷、矢车菊素-3-桑布双糖苷与飞燕草素-3-桑布双糖苷,各成分中均含有大量羟基,导致其稳定性较差,易受环境因素影响而应用受限,故提高花青素的稳定性,扩大其在指示膜及食品新鲜度监测中的应用势在必行。

目前有研究者通过包埋花青素制备皮克林乳液^[5-6]等方式提高花青素的稳定性,但包埋易降低花青素的 pH 敏感性,导致花青素对食品新鲜度监测响应迟钝。乳液法则对固体颗粒(如二氧化硅、纤维素纳米晶体等)的润湿性能依赖较强,且由于花青素的易溶于水的特性而难于控制水乳平衡。共着色是通过花青素分子与共着色剂通过分子间、分子内、自聚合以及金属络合^[7]方式结合而增强和保护黄酮阳离子,提高花青素的颜色稳定性。常用的共着色剂主要包括酚类化合物、生物聚合物和金属离子等。其中,安全无毒、易于获得且价格便宜的有机酸(如单宁酸、柠檬酸、乙酸等)最受研究者青睐,而草酸(Oxalic acid, OA)因其辅色效果和适用性俱佳更受重视。蒋新龙等^[8]研究发现,草酸作为共着色剂有利于提高黑豆种皮花色苷在光热处理条件下的稳定性,扩大其应用及保存价值。Huang 等^[9]将草酸与洛神花花青素共着色,发现草酸有效提高了花青素的稳定性。故本研究选择草酸作为共着色剂提高花青素的稳定性,具有一定的理论基础。

聚乙烯醇(Polyvinyl alcohol, PVA)具有优异的成膜性和生物降解性,成膜后具有良好透明度、无毒性和阻隔性,但 PVA 的亲水性可能使膜材料在高湿度环境中过度溶胀,且成膜后脆性较大^[10]。羟丙基纤维素(Hydroxypropyl cellulose, HPC)的引入可改善膜的柔韧性,降低聚乙烯醇的过度溶胀,且 HPC 与 PVA 通过分子链间的氢键网络增强膜的机械性能和耐水性能^[11-12]。本课题组前期将 HPC 与 PVA 结合制备成复合膜,并添加共着色指示剂制备成指示膜,发现 HPC、PVA 与花青素共着色指示剂的结合良好^[13],故本研究的理论基础较强。但目前的研究缺乏对共着色剂用量对指示膜性能尤其是稳定性的影响。

本研究以 OA 为共着色剂,通过共着色方式制备 RAO 共着色指示剂,以 PVA 和 HPC 为复合基材,采用流延法制备高稳定性指示膜。研究分析了 RAO 指示剂的稳定性,探讨了指示剂用量对指示膜的机械性能、耐水性能、pH 敏感性和颜色稳定性的影响。并将指示膜应用于黔鱼新鲜度监测中,分析了黔鱼腐败过程中指示膜的颜色变化过程,为开发高稳定性的共着色指示剂和指示膜提供了理论依据与技术参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

洛神花 广东肇庆提供;黔鱼 四川雅安;无水乙醇、草酸 分析纯,四川成都金山化学试剂有限公司;聚乙烯醇 1799 分析纯,成都市科隆化学有限公司;羟丙基纤维素 纯度 97%,上海皓鸿生物医药科技有限公司;超纯水 实验室自制。

CR400 色差仪 柯尼卡美能达;KDN-520 自动凯氏定氮仪 杭州旌斐仪器科技有限公司;Nicolet-6700 傅里叶变换红外光谱仪 美国 ThermoFisher;UV-756CRT 型紫外可见分光光度计 聚仪惠供应链青岛有限公司;RE-201D 型旋转蒸发仪 郑州特尔仪器设备有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 RAO 指示剂的制备 将洛神花干燥至恒定重量,研磨成粉末,最终通过 60 目筛。每 10 g 洛神花粉末溶解于 100 mL 50% 乙醇中,在 30 °C 加热 4 h 后过滤,在 40 °C 的黑暗中使用真空旋转蒸发器浓缩至 20±2 mL。样品最终在-18 °C 下冷冻,随后真空冷冻干燥 2 d,得到花青素提取物。这些提取物随后储存在黑暗-20 °C 中,备用。

参考 Jiang 等^[13]的方法并做调整,将 0.08 g OA 和 0.16 g RAE($m_{OA}:m_{RAE}=1:2$)混合溶于 100 mL 超纯水中,超声 5 min,超声功率 360 W,获得 RAO 指示剂。将指示剂均分成 2 份。一份在 4 °C 下保存,一份真空冷冻干燥 48 h,于 4 °C 下保存,备用。

1.2.2 RAO 指示剂的稳定性 指示剂的稳定性采用吸光度值变化(降解率)和表观色度变化共同表示。降解率越高,表示指示剂的稳定性越低。分别将 0.24 g RAO 和 RAE 溶于 100 mL 超纯水中,并均匀分成两份,贮藏于不同条件下:a.室温 25 °C、室温 45%、见光;b.室温 25 °C、室温 45%、避光。在 0 d 和 30 d 通过 iPhone13 手机对贮藏前后的溶液进行拍照,利用 Adobe Photoshop 2023 获得贮藏前后的 L^* 、 a^* 和 b^* ,通过公式(1)计算总色差(ΔE)。其中, L^* 、 a^* 和 b^* 为贮藏后溶液的色度值, L_0^* 、 a_0^* 和 b_0^* 为贮藏前溶液的色度值。

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

利用紫外-可见分光光度计在 400~700 nm 范围

内测试溶液的紫外-可见光光谱^[13-14]并计算降解率。其中 A_0 为初始溶液的吸光度值, A_1 为放置后溶液的吸光度值。

$$\text{降解率}(\%) = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100 \quad \text{式 (2)}$$

1.2.3 RAO 指示膜的制备 参考 Jiang 等^[13] 的研究, 将 2.4 g PVA 溶于 100 mL 超纯水中, 95 °C 下搅拌 30 min, 得到 PVA 溶液。加入 0.6 g HPC, 30 °C 下搅拌 2 h。加入 RAO 指示剂(0.24%, w/v, $m_{OA}:m_{RAE}=1:2$), 搅拌 2 h。对所得溶液进行超声脱气处理直至无气泡, 得到成膜液。RAO 指示膜(9 cm×9 cm)通过溶剂浇铸法显影, 并在烘箱中干燥 24 h (40 °C)。以加入未添加 OA 稳定剂的洛神花花青素作为指示剂的指示膜为对照膜, 记为 RAE 膜; 以不添加指示剂的膜为空白膜。

1.2.4 RAO 指示膜的结构表征及性能分析

1.2.4.1 扫描电镜 膜样品在液氮中淬断, 固定在样品台上喷金, 观察样品表面形貌, 放大 3000 倍和 5000 倍, 加速电压为 5 kV。

1.2.4.2 红外光谱 将薄膜烘至绝干, 研磨, 与绝干状态的溴化钾以质量比 $m_{膜}:m_{溴化钾}=7:3$ 混合研磨, 压片, 检测, 分析。扫描范围 4000~500 cm^{-1} , 扫描次数 32 次, 分辨率为 2 cm^{-1} ^[15]。

1.2.4.3 厚度与力学性能 用数显千分尺, 在每张膜上随机选取 6 个点以测定膜的厚度。指示膜被切割成条状(10 cm×1 cm), 并固定在拉伸分析仪上, 初始距离为 40 mm, 拉伸速度为 25 mm/min, 直至拉断。重复 3 次。

1.2.4.4 含水率 将 0.5 g 膜在高温下(105 °C)干燥至恒重。其中, M_1 为初始膜质量(g), M_2 为膜最终质量(g)。

$$\text{含水率}(\%) = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \times 100 \quad \text{式 (3)}$$

1.2.4.5 水溶失率 在室温下, 将 0.5 g 膜浸泡于 50 mL 蒸馏水中持续振荡 24 h。之后, 在 105 °C 下干燥至恒重。其中, W_0 为指示膜初始质量(g), W_1 为指示膜最终质量(g)。

$$\text{水溶失率}(\%) = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \times 100 \quad \text{式 (4)}$$

1.2.4.6 颜色稳定性 将指示膜(2 cm×2 cm)贮藏在不同条件下, 使用色差仪测试指示膜的色度值, 并计算色差, 以色差变化表示颜色稳定性。从 15 d 开始每隔 15 d 测试一次色度值, 测至 90 d, 每个样品需重复测定 3 次。贮藏条件: a. 室温 25 °C, 室温 45% 和 75%; b. 室温 25 °C、室温 45%, 光照和避光; c. 室温 45% 无光, 温度 4 °C 和 25 °C。色度与色差的计算见公式(1)。

1.2.5 指示膜的应用 将 1.5±0.2 kg 黔鱼剖开, 处理内脏, 洗净, 切片, 每块鱼片重量 30±1 g, 厚度 5±

0.1 mm。紫外灯杀菌后立刻放入无菌培养皿中, 将指示膜置于顶部, 在 4 °C 培养箱中保存 6 d。

1.2.5.1 指示膜色度 通过 iPhone13 手机拍照, 利用 Photoshop 2023 获取指示膜的色度值。

1.2.5.2 鱼肉 pH 向 5 g 黔鱼肉糜中加入 45 mL 蒸馏水, 以 10000 r/min 匀浆 2 min, 4 °C, 8000 r/min 离心 10 min, 获得上清液, 测定 pH。

1.2.5.3 鱼肉挥发性盐基氮(TVB-N)和菌落总数(TVC) 参照 GB 5009.228-2016^[16] 和 GB 4789.2-2022^[17] 进行测定。

1.3 数据处理

所有实验均重复 3 次, 结果用平均值±标准差表示。采用 SPSS 23.0 软件进行单因素方差分析(ANOVA)和 Duncan 多重检验, $P<0.05$ 表示差异具有显著性。采用 Origin 2021 进行绘图分析。

2 结果与分析

2.1 RAO 指示剂的稳定性

2.1.1 花青素降解率 花青素随着时间的推移发生降解, 主要的降解机制是氧化和水解^[18]。将 OA 加入到 RAE 溶液中产生共着色效应以提高稳定性。在 520 nm 处的吸光度能够反映花青素含量, 因此 RAE 与 OA 共着色后, 对花青素稳定性的影响以吸光度值指标评价。如图 1 所示, 在不同条件下贮藏 15 d, RAE 的吸光度值下降了 18.90%(暗)和 50.71%(光), 而 RAO 的吸光度值下降了 4.5%(暗)和 7.74%(光)。在可见光条件下贮藏 30 d 后, RAE 指示剂的

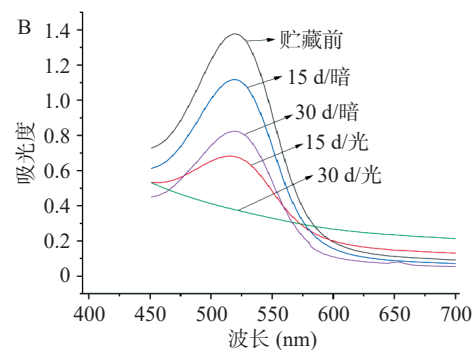
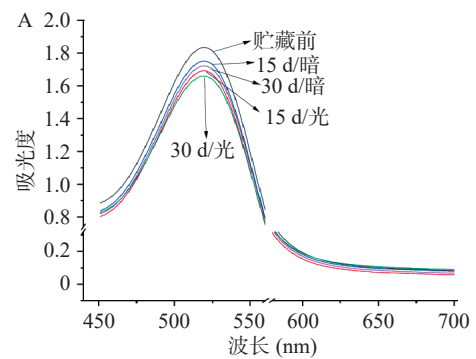


图 1 不同贮藏条件下指示剂的吸光度

Fig.1 Absorbance of indicators under different storage conditions

注: A 图为 RAO 作指示剂, B 图为 RAE 作指示剂。

花青素降解率高达 72.63%，而 RAO 降解率仅为 9.50%。这是因为 RAO 通过共着色作用形成致密的三明治结构可以抵抗花青素的降解^[7]，因此 RAO 指示剂表现出更高的稳定性。

2.1.2 色度 色度是评价花青素稳定性最直观的指标。将 RAE 指示剂和 RAO 指示剂分别置于不同条件下贮藏 30 d，色度如表 1 所示。加入 OA 后 RAE 溶液的初始红色度无显著差异，但贮藏 30 d 后的红色度显著增强，表明 OA 有助于 RAE 的显色。RAE 指示剂溶液在见光和避光条件下的 ΔE 均大于 5，其中在见光条件下 RAE 指示剂溶液的 ΔE 为 46.25，而 RAO 在避光条件下保存 30 d 的 ΔE 为 5.04，因此 RAO 指示剂表现出更高的稳定性。Fan 等^[19] 在研究阿魏酸和黑莓花青素共着色增稳效果时发现阿魏酸能够更好地保持黑莓花青素的颜色参数，与本研究结果类似。

表 1 指示剂在不同条件下贮藏 30 d 前后的色度值
Table 1 Chromaticity of indicators before and after being stored for 30 days under different conditions

样品	贮藏条件	L^*	a^*	b^*	ΔE
	贮藏前	44.67±1.52 ^d	46.33±2.51 ^{ab}	17.00±2.00 ^c	-
RAE	光	66.00±1.73 ^a	5.67±1.52 ^c	21.67±3.21 ^b	46.25±1.75 ^a
	暗	56.00±2.00 ^b	43.30±0.57 ^b	18.33±1.52 ^c	11.88±1.95 ^b
	贮藏前	42.33±2.08 ^d	49.00±1.00 ^a	29.00±1.00 ^a	-
RAO	光	48.67±1.52 ^c	47.00±3.46 ^{ab}	22.67±0.57 ^b	8.06±0.24 ^c
	暗	43.00±2.00 ^d	48.00±2.64 ^a	22.00±1.00 ^b	5.04±0.13 ^d

注：不同小写字母表示不同组别样品之间存在显著差异 ($P < 0.05$)，表 2 同。

2.2 指示膜的结构表征

2.2.1 扫描电镜 空白膜、RAE 膜和 RAO 膜的表

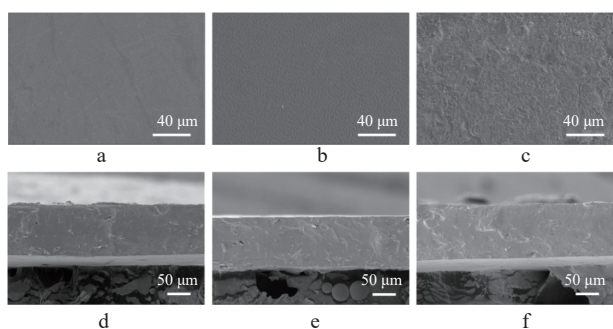


图 2 膜的表面(a、b、c, 5000 倍)和截面(d、e、f, 3000 倍)的扫描电镜图

Fig.2 SEM micrographs of the surfaces (a, b, c, 5000 times) and cross-sections (d, e, f, 3000 times) of films

注：空白膜(a、d)；RAE 膜(b、e)；RAO 膜(c、f)。

表 2 膜的厚度、力学性能、含水率和水溶失率结果

Table 2 Results of film thickness, mechanical properties, moisture content and water solubility loss rate

样品	厚度(cm)	拉伸强度(MPa)	断裂伸长率(%)	含水率(%)	水溶失率(%)
空白膜	0.047±0.034 ^c	14.30±0.438 ^b	231.13±8.86 ^c	11.67±0.42 ^c	38.88±0.17 ^b
RAE 指示膜	0.061±0.025 ^b	16.10±0.72 ^{ab}	280.95±12.02 ^b	19.10±0.34 ^a	42.71±0.71 ^a
RAO 指示膜	0.063±0.021 ^a	17.81±0.58 ^a	349.45±6.92 ^a	13.98±1.61 ^b	34.69±0.62 ^c

面和横截面如图 2 所示。由图 2 可知，空白膜表面平整，未出现孔洞和片状结构，横截面致密，说明 PVA 和 HPC 之间相容性良好。加入 RAE 及 RAO 之后，薄膜的横截面仍然致密，表明成膜基材和 RAE 及 RAO 的相容性均良好。但加入 RAO 指示剂之后的薄膜表面呈现粗糙、不平整，可能是过量指示剂在膜表面停留。除此之外，横截面中可以看出有非常微小的裂纹和空洞，这些空腔可能是干燥过程中水分迁移至表面而形成的^[20]。

2.2.2 红外光谱图 为研究指示膜的官能团及分子相互作用，采用红外光谱进行分析，结果如图 3 所示。其中 3500~3000 cm^{-1} 附近的宽峰为 O-H 伸缩振动，可能来自羟丙基纤维素和聚乙烯醇，而 2930 cm^{-1} 附近的特征峰对应于 C-H 伸缩振动^[21]。同时，RAE 的吡喃环、芳香环、芳香烃骨架的 C=C 和 C-O-C 伸缩振动分别位于 1637、1425 和 1068 cm^{-1} 附近^[22]。1327 cm^{-1} 的 C-O 伸缩振动峰增强，可能是羟基的引入使得分子间相互作用增加。整个红外图未发现在指示膜中生成新的吸收峰，表明在 RAE 膜和 RAO 膜中未生成新的官能团，各成分为物理混合，这与 SEM 结果一致。与 RAE 指示膜相比，引入 OA 后，RAO 指示膜中 3500~3000 cm^{-1} 的 O-H 伸缩振动明显向低波数偏移，表明共着色指示剂中形成了氢键。1068 cm^{-1} 附近的峰的减弱和移动，可能是由于分子相互作用或重组^[5]。

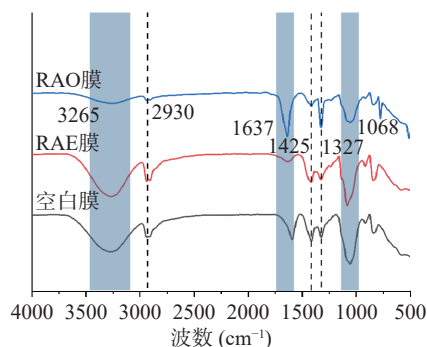


图 3 薄膜的红外光谱
Fig.3 FT-IR spectra of films

2.3 指示膜的性能分析

2.3.1 厚度及力学性能 指示膜的拉伸强度、断裂伸长率和厚度如表 2 所示。其中，空白膜的厚度最小(0.047 cm)，加入 RAE 后指示膜厚度有所增加(0.061 cm)，RAO 指示膜的厚度最大(0.063 cm)，可能是溶质增加所致。

在引入 RAE 后,膜的拉伸强度值增加,可能是因为膜组分之间相互作用产生了氢键,增加了抗断裂能力^[23]。RAO 指示膜的拉伸强度值最高(17.81±0.58 MPa),可能是产生了更多的氢键和非共价键,使膜的抗断裂能力略强于 RAE 指示膜。在含有蓝莓花青素的指示膜中也得到了类似的结果^[23]。

加入 OA 共着色后,指示膜的断裂伸长率值从 280.95%±12.02%(RAE 指示膜)增加到 349.45%±6.92%(RAO 指示膜),表明柔韧性增加,这可能归因于加入 OA 后增强了膜组分间的相容性和分子间的有序排列。通常拉伸强度越高,拉伸断裂率越低,但在三组膜中拉伸强度增加的同时,拉伸断裂率也有所增加,可能是因为羟丙基纤维素具有增加强度、稠度以及提高膜内的分子排列有序性的作用^[24]。

2.3.2 含水率与水溶失率 含水率与水溶失率是基于生物聚合物制备而成的指示膜的重要功能特性^[25]。在指示膜的应用过程中,水溶失率影响指示膜的完整性。如表 2 所示,空白膜的含水率为 11.67%,水溶失率为 38.88%。加入 RAE 后含水率增加(19.10%),这是由于 RAE 分子链中含有丰富的亲水性羟基。同时 RAE 指示膜表现出相对较高的水溶失率(42.71%),这是因为花青素是一种极强的水溶性物质,在 Alizadeh-sani 等^[26]的研究中也观察到类似的现象。而在 RAO 膜中,RAE 与 OA 的共着色作用使 RAO 指示膜的含水率、水溶失率显著降低($P < 0.05$),分别为 13.98%、34.69%,这是因为 OA 的引入产生了较强的分子间相互作用(氢键、静电作用),提高了花青素的稳定性,导致指示膜的水溶失率降低,在图 3 发生的波峰红移和相关研究中都印证了这一点^[25,27]。

2.3.3 颜色稳定性 花色苷的稳定性易受多种因素(如温度、光照和湿度)的影响而发生颜色变化^[18,28-30]。指示膜中的花色苷自身颜色变化影响食品新鲜度监测的准确性,因此指示膜的颜色稳定性对监测性能至关重要。本研究评估了 RAE 膜和 RAO 膜在不同条件下贮存 90 d 后色度值的变化,如图 4 所示,其中室温和室湿的条件分别是室温 22±2℃,室湿 75%RH。

当薄膜的色差(ΔE)大于 5 时,薄膜显示出肉眼可见的颜色变化^[31]。RAO 膜出现色差值 ΔE 大于 5 的时间节点分别为 82 d(图 4C)和 75 d(图 4B),RAE 膜在 45 d 和 35 d 时 ΔE 大于 5。在见光时,RAE 膜在 15 d 时 ΔE 为 8.15,而 RAO 膜在 75 d 后 $\Delta E > 5$ 。90 d 后 RAO 膜和 RAE 膜的 ΔE 值分别为 12.16 和 21.73。在室湿 45% 和 75% 的处理条件下,RAO 膜在 75 d 后和 30 d 后 $\Delta E > 5$,90 d 后 RAO 膜的 ΔE 值远小于 RAE 膜的 ΔE 值。

由此可见,与 RAE 膜相比,RAO 膜在上述储存条件下均表现出优异的颜色稳定性,OA 与 RAE 之间的共着色效应有效提高了花色苷的颜色稳定性。

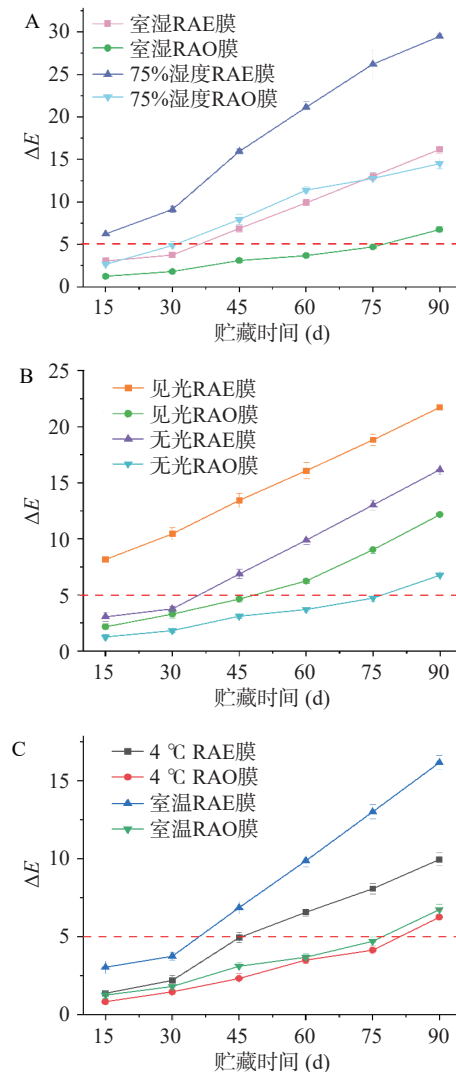


图 4 指示膜在不同贮藏条件下的色差值

Fig.4 ΔE of indicator films under different storage conditions

Bao 等^[32]也发现了类似结果。因此,RAO 膜在食品包装应用中具有巨大潜力。从图中色差数据来看,温度对指示膜的颜色稳定性影响较小,而湿度的影响最大,在后续贮藏中更应注意湿度和光照条件的严格控制。

2.4 指示膜在黔鱼肉包装中的应用

2.4.1 鱼肉新鲜度指标变化 鱼肉初始 pH 在 6.45 左右,随着贮藏时间延长,第 2 d 时鱼肉的 pH 下降至 6.22,是因为 ATP 酶、糖类酵解及乳酸菌等作用产生乳酸^[33]。后续贮藏时间中 pH 均上升,是由于蛋白质分解产生碱性胺类物质。鱼肉的 TVC 值变化如图 5A 所示。第 0~3 d,鱼肉的 TVC 值保持在 3.64~5.17 lg(CFU/g),表明鲜切黔鱼此时还是新鲜可食的。根据国际食品微生物标准委员会(ICMSF, 2011 年)发布的《Microorganisms in Foods 7: Microbiological Testing in Food Safety Management》规范^[34],新鲜鱼的初始 TVC、合格临界值和可容受上限分别为 2~5、5.7 和 7 lg(CFU/g),将实验 TVC 值限量设为 6 lg(CFU/g)。鱼肉在第 4 d 的 TVC 值超过标准(达到 7.10 lg(CFU/g)),表明鱼肉此时不宜

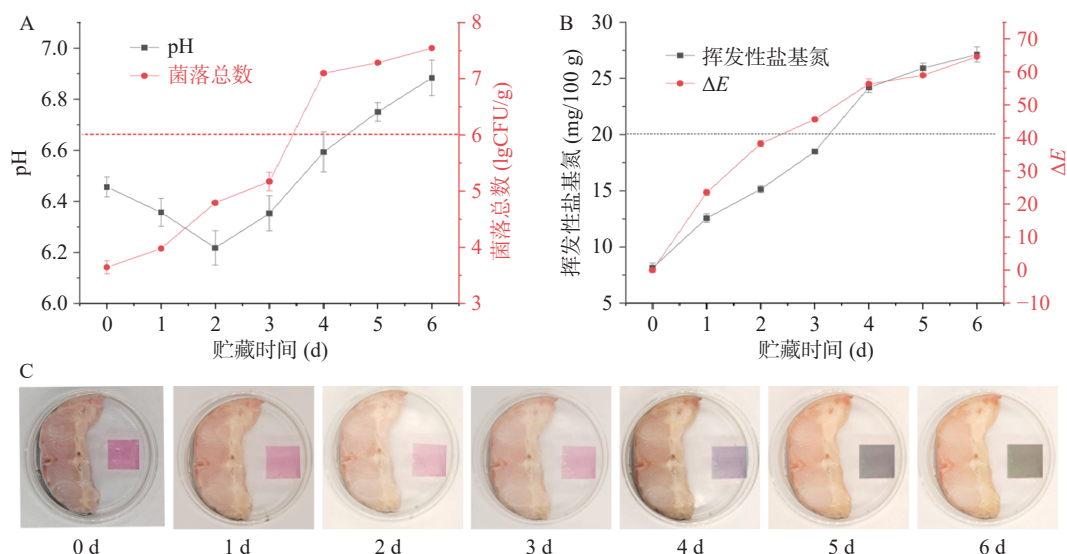


图5 在储藏过程中pH、菌落总数、挥发性盐基氮(TVB-N)和RAO指示膜的颜色变化及鱼肉外观
Fig.5 pH, TVC, TVB-N and the chromaticity of RAO film during storage process and performance of fish

食用。GB 2733-2015《食品安全国家标准 鲜、冻动物性水产品》规定,淡水鱼的TVB-N含量 ≤ 20 mg/100 g时被认为是可接受的。将鱼肉储存在4℃下,初始TVB-N值为8.15 mg/100 g。第3 d时,鱼肉的TVB-N值(18.49 mg/100 g)接近于可接受值,说明此时的鱼肉即将腐败变质。4 d后鱼肉TVB-N值(24.19 mg/100 g)超过标准所规定的可接受值,说明鱼肉完全腐败,不宜食用。

2.4.2 指示膜颜色变化 贮藏6 d的监测照片如图5所示。根据上述TVC、pH和TVB-N的研究结果可知,鲜切黔鱼在0~2 d是新鲜的,第3 d接近腐败,4~5 d腐败变质,在第6 d已完全腐败变质。RAO膜的颜色也由最开始的玫红色变为浅玫红色(0~2 d),红色变淡(3 d),发灰(4 d),偏黄(5 d),黄灰色(6 d)。同时,第4 d样品鱼肉中的蛋白质分解、细菌污染等导致碱性气体增加^[35];第5 d时,鱼肉开始变黄;第6 d时,鱼肉变黄,表面出现黏液,完全腐败。由此可见,在鲜切黔鱼的应用中指示膜具有肉眼可见的颜色响应,能够很好地分辨、监测鱼肉的腐败程度,该指示膜在水产品新鲜度监测中具有应用潜力。

3 结论

OA对RAE的共着色作用是一种很有前景的提高天然花青素稳定性的策略,本研究发现OA的加入能有效稳定RAE指示剂,其指示膜在贮藏80 d后仍表现出较高的稳定性。RAO指示剂与成膜基材(聚乙烯醇、羟丙基纤维素)相容性良好,指示膜有高于RAE膜的机械性能和疏水性能。将RAO指示膜应用于鲜切黔鱼新鲜度监测中时,发现4℃、冷藏条件下,鲜切黔鱼在第4 d已完全不可食用时,指示膜的颜色由玫红色变为渐渐发灰,过程中指示膜的颜色与TVC、TVB-N等增长趋势相关,能较为准确地监测并指示黔鱼的新鲜度。综上所述,RAO指示膜在

监测黔鱼新鲜度方面具有巨大潜力。

© The Author(s) 2026. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

参考文献

- [1] de OLIVEIRA F J G, BRAGA A R C, de OLIVEIRA B R, et al. The potential of anthocyanins in smart, active, and bioactive eco-friendly polymer-based films: A review[J]. *Food Research International*, 2021, 142: 110202.
- [2] 程颖, 张发茜, 段绪林, 等. 马铃薯淀粉/聚乙烯醇/微晶纤维素/洛神花花青素-草酸指示膜的制备与应用[J]. *塑料工业*, 2025, 53(3): 92-101. [CHENG Ying, ZHANG Faqian, DUAN Xulin, et al. Preparation and applications of potato starch/polyvinyl alcohol/microcrystalline cellulose/roselle anthocyanin-oxalic acid indicator films[J]. *China Plastics Industry*, 2025, 53(3): 92-101.]
- [3] BOONSIRIWIT A, ITKOR P, SIRIEAWPHIKUL C, et al. Characterization of natural anthocyanin indicator based on cellulose bio-composite film for monitoring the freshness of chicken tenderloin[J]. *Molecules*, 2022, 27(9): 2752.
- [4] 张俊俊, 邹小波, 宋文君, 等. 基于酰基化花青素的高稳定性新鲜度可视化指示膜及其应用[J]. *食品科学*, 2023, 44(3): 194-200. [ZHANG Junjun, ZOU Xiaobo, SONG Wenjun, et al. Development and application of visual freshness indicator film with high stability based on acylated anthocyanins[J]. *Food Science*, 2023, 44(3): 194-200.]
- [5] HUANG Jiayin, HU Zhiheng, LI Gaoshang, et al. The highly stable indicator film incorporating roselle anthocyanin co-pigmented with oxalic acid: Preparation, characterization and freshness monitoring application[J]. *Food Research International*, 2023, 173: 113416.
- [6] LIN Yang, LI Cong, SHI Lejuan, et al. Anthocyanins: Modified new technologies and challenges[J]. *Foods*, 2023, 12(7): 1368.
- [7] KANHA N, SURAWANG S, PITCHAKARN P, et al. Copigmentation of cyanidin 3-O-glucoside with phenolics: Thermodynamic data and thermal stability[J]. *Food Bioscience*, 2019, 30: 100419.
- [8] 蒋新龙, 蒋益花, 蔡成岗, 等. 草酸辅色黑豆种皮花色苷的光热降解动力学分析[J]. *中国粮油学报*, 2014, 29(9): 91-97. [JIANG Xinlong, JIANG Yihua, CAI Chenggang, et al. Photoc and

- thermal degradation kinetics of oxalic acid co-pigmentation anthocyanins from seed coats of black soybeans[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2014, 29(9): 91–97.]
- [9] HUANG J Y, HU Z H, CHIN Y, et al. Improved thermal stability of roselle anthocyanin by co-pigmented with oxalic acid: Preparation, characterization and enhancement mechanism[J]. *Food Chemistry*, 2023, 410: 135407.]
- [10] 杨康, 陈英波. 聚乙烯醇膜改性研究进展[J]. *山东化工*, 2021, 50(19): 104–105, 108. [YANG Kang, CHEN Yingbo. Research progress on modification of PVA membrane[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2021, 50(19): 104–105, 108.]
- [11] 戴蓓蓓. HPC/PVA 共混温敏膜研究[D]. 上海: 东华大学, 2010. [DAI Beibei. The primary studies on HPC/PVA thermosensitive membranes[D]. Shanghai: Donghua University, 2010.]
- [12] 范泽文. HPC/PVA 水凝胶的构筑、制备及功能特性研究[D]. 太原: 中北大学, 2021. [FAN Zewen. Study on the construction, preparation and functional properties of HPC/PVA hydrogel [D]. Taiyuan: North University of China, 2021.]
- [13] JIANG Chunyan, LI Xiaoyu, ZHAO Yue, et al. Preparation, characterization and co-pigmentation mechanism of high stability indicator films: Anthocyanins and oxalic acid[J]. *Food Chemistry*, 2025, 486: 144561.]
- [14] AKTHER S, SULTANA F, BADSHA M R, et al. Anthocyanin stability profile of mango powder: Temperature, pH, light, solvent and sugar content effects[J]. *Turkish Journal of Agriculture-Food Science and Technology*, 2020, 8(9): 1871–1877.]
- [15] 程龙, 郝艳玲, 宋小双. 壳聚糖对玉米淀粉可食膜性能的影响[J]. *中国塑料*, 2021, 35(4): 35–41. [CHENG Long, HAO Yanling, SONG Xiaoshuang. Effect of chitosan on properties of edible corn starch films[J]. *China Plastics*, 2021, 35(4): 35–41.]
- [16] 国家卫生和计划生育委员会. GB 5009.228-2016 食品安全国家标准 食品中挥发性盐基氮的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016: 12. [National Health and Family Planning Commission. GB 5009.228-2016 National food safety standard-Determination of volatile basic nitrogen in food[S]. Beijing: Standards Press of China, 2016: 12.]
- [17] 中华人民共和国国家卫生健康委员会, 国家市场监督管理总局. GB 4789.2-2022 食品安全国家标准 食品微生物学检验 菌落总数测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022. [National Health Commission of the People's Republic of China, State Administration for Market Regulation. GB 4789.2-2022 National food safety standard-Food microbiological examination-Determination of total number of colonies[S]. Beijing: China Standards Press, 2022.]
- [18] CASTAÑEDA-OVANDO A, de LOURDES PACHECO-HERNÁNDEZ M, PÁEZ-HERNÁNDEZ M E, et al. Chemical studies of anthocyanins: A review[J]. *Food Chemistry*, 2009, 113(4): 859–871.]
- [19] FAN Linlin, WANG Ying, XIE Pujun, et al. Copigmentation effects of phenolics on color enhancement and stability of blackberry wine residue anthocyanins: Chromaticity, kinetics and structural simulation[J]. *Food Chemistry*, 2019, 275: 299–308.]
- [20] DEHANKAR H B, MALI P S, KUMAR P. Edible composite films based on chitosan/guar gum with ZnO NPs and Roselle Calyx extract for active food packaging[J]. *Applied Food Research*, 2023, 3(1): 100276.]
- [21] BUSTAMANTE-BERNEDO M S, FÉLIX L L, GUTIÉRREZ-PINEDA E, et al. Development of antioxidant films based on anthocyanin microcapsules extracted from purple corn cob and incorporated into a chitosan matrix[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2025, 284: 137658.]
- [22] ZONG Zihao, LIU Meng, CHEN Hangjun, et al. Preparation and characterization of a novel intelligent starch/gelatin binary film containing purple sweet potato anthocyanins for *Flammulina velutipes* mushroom freshness monitoring[J]. *Food Chemistry*, 2023, 405: 134839.]
- [23] 陈赛艳, 刘红林, 汤俊场, 等. 基于蓝莓花青素的新鲜度指示膜制备及性能研究[J]. *食品与发酵工业*, 2024, 50(15): 97–103. [CHEN Saiyan, LIU Honglin, TANG Junyang, et al. Preparation and study of freshness indicator film based on blueberry anthocyanins[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2024, 50(15): 97–103.]
- [24] 闫东广, 余万能, 彭长征. 羟丙基纤维素的合成及应用[J]. *河南化工*, 2005, 22(1): 6–8. [YAN Dongguang, SHE Wanneng, PENG Changzheng. Synthesis and application of hydroxypropyl cellulose[J]. *Henan Chemical Industry*, 2005, 22(1): 6–8.]
- [25] 任思宇. 角蛋白/羟丙基纤维素共混膜的制备及其结构性能研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2023. [REN Siyu. Study on preparation, structure and properties of keratin/hydroxypropyl cellulose blend films[D]. Suzhou: Soochow University, 2023.]
- [26] ALIZADEH-SANI M, TAVASSOLI M, MOHAMMADI-AN 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.]
- [27] YONG Huimin, LIU Jun. Recent advances in the preparation, physical and functional properties, and applications of anthocyanin-based active and intelligent packaging films[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2020, 26: 100550.]
- [28] GENÇDAĞ E, ÖZDEMİR E E, DEMIRCI K, et al. Copigmentation and stabilization of anthocyanins using organic molecules and encapsulation techniques[J]. *Current Plant Biology*, 2022, 29: 100238.]
- [29] 韩林娜, 戴增辉, 顾孟清, 等. 基于天然色素的食品新鲜度指示包装研究进展[J]. *食品工业科技*, 2023, 44(3): 432–441. [HAN Linna, DAI Zenghui, GU Mengqing, et al. Research progress of food freshness indicator packaging based on natural pigment[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2023, 44(3): 432–441.]
- [30] ENARU B, DREȚCANU G, POP T D, et al. Anthocyanins: Factors affecting their stability and degradation[J]. *Antioxidants*, 2021, 10(12): 1967.]
- [31] 孙嘉临, 袁玉娇, 曾涣煌, 等. 基于大豆分离蛋白的环境友好型包装材料研究进展[J]. *食品与发酵工业*, 2019, 45(24): 269–277. [SUN Jialin, YUAN Yujiao, ZENG Huanhuang, et al. Research progress of environment-friendly packaging materials based on soy protein isolate[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2019, 45(24): 269–277.]
- [32] BAO Yiwen, CUI Huijun, TIAN Jinlong, 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.]
- [33] EZATI P, PRIYADARSHI R, BANG Y J, et al. CMC and CNF-based intelligent pH-responsive color indicator films integrated with shikonin to monitor fish freshness[J]. *Food Control*, 2021, 126: 108046.]
- [34] ICMSF. *Microorganisms in Foods 7: Microbiological Testing in Food Safety Management*[M]. Berlin: Springer, 2011.]
- [35] 韩林娜. 基于天然复合染料新鲜度指示膜的制备、性质及其在鳕鱼中的应用研究[D]. 沈阳: 沈阳师范大学, 2023. [HAN Linna. Preparation, properties and indication of the membrane based on natural composite dye freshness its application research in cod[D]. Shenyang: Shenyang Normal University, 2023.]