doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2026.02.038

紫薯提取物复合微胶囊结合纳米银指示膜对冷鲜羊肉新鲜度的影响

倪文静　曹银娟　余群力　韩　玲
（甘肃农业大学食品科学与工程学院，兰州 730070）

摘要：为研制一种既对 pH 值敏感又能抑菌的指示膜用于冷鲜羊肉新鲜度监测，制备了紫薯提取物微胶囊（Purple sweet potato extract microcapsules，PEM），以海藻酸钠和低酰基结冷胶（Sodium alginate/low-acyl gellan gum，SAL）为基材，纳米银（Silver nanopaticles，Ag NPs）和微胶囊为增强剂，探究对指示膜（SAL、SAL/Ag NPs、SAL/Ag NPs/PEM）的性能影响，并应用于羊肉新鲜度监测。结果表明，PEM 壁材封装效果良好，使芯材热稳定性增强，具有一定抗氧化能力。Ag NPs 和 PEM 的加入提升了单一 SAL 膜的机械性能、阻隔性能、热稳定性和抗氧化能力；SAL/Ag NPs/PEM2 抗拉伸强度（12.21 MPa）最高，氧气透过率（7.25 g·mm/（m^2·d））最低，横截面紧实整齐；X 射线衍射图谱表明，Ag NPS 结晶度较好，有明显衍射峰，且衍射峰尖锐，与 PEM 混合后，衍射峰没有受到任何影响；傅里叶变换红外光谱分析表明，指示膜各组分结构相似，且具有良好的相容性。当指示膜暴露于氨气中时，其颜色发生显著变化，从最初的紫色逐渐转变为绿色，最终变为蓝色。利用这一特性，对 4℃贮藏的羊肉新鲜度进行了监测，结果表明，在第 4 天和第 8 天，羊肉分别达到次级新鲜和腐败状态，相应地，指示膜 SAL/Ag NPs/PEM2 颜色也从紫色变为绿色和蓝色。综上所述，SAL/Ag NPs/PEM2 对羊肉新鲜度变化非常敏感，因此可以用于监测羊肉新鲜度。

关键词：羊肉；新鲜度监测；紫薯提取物微胶囊；纳米银；指示膜
中图分类号：TS206.4　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1000-1298（2026）02-0393-10　　**OSID**：

Development of Composite Microcapsule Combined with Nano-silver Indicator Film and Its Application in Monitoring Freshness of Chilled Mutton

NI Wenjing　CAO Yinjuan　YU Qunli　HAN Ling
（*College of Food Science and Engineering*, *Gansu Agricultural University*, *Lanzhou* 730070, *China*）

Abstract: In order to develop an indicator film that is both pH-sensitive and antibacterial for monitoring the freshness of chilled mutoon, purple sweet potato extract microcapsules (PEM) were prepared. Using sodium alginate and low-acyl gellan gum (SAL) as the base material, with Ag NPs and microcapsules as enhancers. The effects of indicator films (SAL, SAL/Ag NPs, SAL/Ag NPs/PEM) were explored and applied to the monitoring of mutoon freshness. The results indicated that the wall material of PEM had a good encapsulation effect, enhancing the thermal stability of the core material and providing certain antioxidant capabilities. The addition of Ag NPs and PEM improved the mechanical properties, barrier properties, thermal stability, and antioxidant capacity of the single SAL film; specifically, SAL/Ag NPs/PEM2 exhibited the highest tensile strength (12.21 MPa) and the lowest oxygen permeability (7.25 g·mm/(m^2·d)), with a compact and orderly cross-section. X-ray diffraction analysis showed that the crystallinity of Ag NPs was good, with distinct and sharp diffraction peaks, which remained unaffected when mixed with PEM. Fourier-transform infrared spectroscopy analysis indicated that the structures of the components of the indicator film were similar and had good compatibility. When the film was exposed to ammonia gas, its color underwent significant changes, gradually shifting from purple to green and finally to blue. Utilizing this property, the freshness of mutoon stored at 4℃ was monitored. Experimental results demonstrated that on the 4th and 8th days, the mutoon reached secondary freshness

收稿日期：2024-10-14　修回日期：2024-12-25
基金项目：国家现代农业（肉牛牦牛）产业技术体系建设专项（CARS-37）
作者简介：倪文静（1999—），女，硕士生，主要从事畜产品加工研究，E-mail：2250101654@qq.com
通信作者：余群力（1962—），男，教授，主要从事动物性食品营养与工程研究，E-mail：yuqunlihi@163.com

and decay states, respectively, corresponding to color changes in the indicator film SAL/Ag NPs/PEM2 from purple to green and blue. In summary, SAL/Ag NPs/PEM2 was highly sensitive to changes in mutoon freshness and can be used for monitoring its freshness.

Key words: mutton; freshness monitoring; purple sweet potato extract microcapsules; nano-silver; indicator film

0 引言

羊肉因其高营养价值和独特风味,在全球范围内广受欢迎。然而,冷鲜羊肉极易受到微生物作用而腐败变质[1],这对肉类工业经济造成了负面影响[2]。因此,冷鲜羊肉的腐败变质问题亟待解决。

肉品在贮藏过程中的 pH 值变化与微生物代谢活动、蛋白质的分解有很大关联,微生物生长所产生的代谢物(胺、二氧化碳、有机酸、硫化物)能够改变肉品 pH 值。腐败菌分解蛋白质所产生的主要碱性化合物的混合物会增大肉品 pH 值,所以常被用作分析物来进行肉品质量评估[3-4]。目前,合成染料与天然色素已被广泛应用于制作各类 pH 比色膜[4]。pH 响应指示膜已凭借其显著的颜色变化,直观提供特定信息的优点成为一种无损、精准且便捷的新鲜度检测手段[5]。

花青素作为天然指示剂备受欢迎,然而,花青素本身稳定性较差,针对这一问题,XU 等[6]采用 β-环糊精、乳清蛋白及阿拉伯胶对蓝莓花青素进行包埋后发现包埋化后的蓝莓花青素在相同光照和温度条件下的稳定性显著优于天然花青素。阿拉伯胶(Gum gelatin)在自然界中含量丰富,在酸性 pH 值下具有良好的溶胀度,可溶性纤维含量高,热量低,且具有益生元作用[7]。麦芽糊精(Maltodextrin)具有高溶解度、价格低廉、香气适宜等特点。然而,微胶囊在实际应用中面临载料量较低的局限性,制约了其广泛应用。纳米银(Nano-silver)不仅抗菌抗紫外线,还能使薄膜的稳定性和机械强度提高[8],因此,将其引入到薄膜中可有效解决这些限制。

海藻酸钠以其高安全性和优异的成膜特性著称,其基膜具备出色的抗拉伸强度,然而在水阻隔性能方面表现欠佳,与其他材料结合使用后才能更有效地应用于食品保鲜[9]。文献[10]将肉桂酸-海藻酸钠与果胶制成的复合膜用于鲜牛肉保鲜,得出该复合膜在贮藏期间将牛肉微生物数量减少 84.09%。

本研究采用阿拉伯胶和麦芽糊精作为壁材,对紫薯提取物进行包埋;以海藻酸钠和低酰基结冷胶为膜基材,并使用紫薯提取物微胶囊(Purple sweet potato extract microcapsules)和纳米银(Silver nanoparticles,Ag NPs)作为增强剂,制备一种既对 pH 值敏感又具有抑菌特性的指示膜。通过对该指示膜性能的详细表征以及其在冷鲜羊肉新鲜度监测中的应用,验证其实际应用价值。以期为智能包装技术应用于肉类新鲜度监测领域提供新的理论支持。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

羊肉购自甘肃中天羊业股份有限公司,正常屠宰后取后腿肉样真空包装,在冷藏条件下运至肉类加工实验室,当天使用。

阿拉伯胶、低酰基结冷胶、麦芽糊精、海藻酸钠,河南万邦化工科技有限公司;紫薯提取物,陕西新天域生物有限公司。

1.2 仪器与设备

JSM-6701F 型扫描电镜,日本电子光学公司;X 射线衍射仪,日本理学公司;差示扫描量热仪,德国 Netzsch 公司。

1.3 方法

1.3.1 色素提取

参照文献[11]的方法,称取 20 g 紫薯提取物于 50 mL 离心管中,加入 20 mL 的 70% 乙醇溶液,并加入 HCl 调 pH 值为 6。70℃ 水浴 60 min,离心 5 min 后得到滤液。

1.3.2 不同 pH 值紫薯提取液的紫外-可见吸收光谱测定

采用紫外分光光度计,于 450~800 nm 对 pH 值 1~13 范围内的紫薯提取液进行扫描。

1.3.3 微胶囊制备

在 20 mL 去离子水中混合溶入 2.0 g GA 和 2.0 g MD 后,在 60℃、90 r/min 条件下搅拌 1 h 以达到充分水合,加入 2.0 g 紫薯提取物后在 55℃、800 r/min 条件下搅拌 6 h 使其形成均匀的混合液,经冷冻干燥即得。

1.3.4 微胶囊性质及结构表征

1.3.4.1 傅里叶红外光谱(Fourier transform infrared spectrometer,FT-IR)测定

参照文献[12]的方法,将样品研磨以压制成薄

膜层，在分辨率 4 cm^{-1} 下扫描 64 次，扫描范围为 400 ~ 4 000 cm^{-1}。

1.3.4.2　热稳定性

称取约 5 mg 芯材、壁材、微胶囊放入铝盒中，用差示扫描量热仪测定样品的热稳定性[12]。测试条件：以速率 2℃/min 升温，升温范围 20 ~ 250℃。

1.3.4.3　抗氧化性

配制 0.1 mmol/L DPPH 溶液，加入 0.5 mL 微胶囊溶液和 2 mL DPPH 溶液，混匀后于暗处静置 30 min，于515 nm 处测量吸光度，DPPH 自由基清除率 D_{P1} 计算公式为

$$D_{p1} = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中　A_0——DPPH 溶液吸光度

A_1——样品吸光度

1.3.4.4　形态观察

将微胶囊喷金后用扫描电子显微镜对微胶囊进行形态观察。

1.3.5　指示膜制备

将 0.02 g Ag NPS 分散在 20 mL 水中，制备成 Ag NPS 水溶液。将 0.6 g 海藻酸钠溶解于 80 mL 蒸馏水中，在 50℃ 条件下，利用磁力搅拌器搅拌 30 min。完全分散后加 1.8 g 低酰基结冷胶，继续在 70℃下搅拌均匀，加入 1 mL 甘油继续搅拌 30 min，即得膜液。将 Ag NPs 水溶液与不同质量的 PEM（1、2、3、4 g）加入膜液，在 70℃下混合均匀后，将制备的膜液超声脱气，取 35 mL 倒入聚苯乙烯培养皿中，放入 40℃干燥箱中干燥 6 h 后测定其性能。

1.3.6　指示膜性能测定

1.3.6.1　厚度测定

随机选取薄膜上 5 个点，使用螺旋测微器分别进行测量，并将所得结果取平均值。

1.3.6.2　机械性能测定

透光率测定参照文献[13]的方法。将膜粘贴于比色皿内壁，用分光光度计在波长 600 nm 处测量薄膜透光率，对膜的抗拉伸强度（TS）和断裂伸长率（EB）进行测量时设定初始间距为 35 mm，测试速率设定为 90 mm/min，TS 和 EB 计算式为

$$T_S = \frac{F}{S} \quad (2)$$

$$E_B = \frac{L_1 - L_0}{L_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中　F——膜被拉断时所承受的最大力，N

S——原始横截面积，mm^2

L_0——膜原始长度，mm

L_1——膜被拉断时长度，mm

1.3.6.3　阻隔性能测定

将 20 mL 蒸馏水加入 50 mL 三角瓶中，并用膜封口，置于含有硅胶的干燥器中存储 7 d，每 24 h 测 1 次三角瓶质量[14]。水蒸气透过率（W_{VP}）计算公式为

$$W_{VP} = \frac{\Delta m d}{A t \Delta p} \quad (4)$$

式中　Δm——三角瓶质量差，g

d——薄膜厚度，mm

t——储存时间，d

A——三角瓶口面积，m^2

Δp——25℃下纯水饱和蒸汽压，取 3 167.2 Pa

将 5 mL 大豆油和 2 mL 亚油酸加入三角瓶中，并用膜封口，置于室温 7 d，每 24 h 称量 1 次[14]，氧气透过率 O_P 计算公式为

$$O_P = \frac{\Delta M D}{t A} \quad (5)$$

式中　ΔM——三角瓶增加质量，g

D——膜厚度，mm

1.3.6.4　结晶度测定

将膜裁成长条形（20 mm × 40 mm），采用 X 射线衍射仪测试，测试靶材为铜靶，扫描范围为 5° ~ 50°，扫描速度为 5(°)/min[8]。

1.3.6.5　傅里叶红外光谱分析

同 1.3.4.1 节。

1.3.6.6　热稳定评价

同 1.3.4.2 节。

1.3.6.7　抗氧化性

将 20 mg 薄膜与 4 mL DPPH 甲醇溶液（100 μmol/L）混合，于室温下避光孵育 1 h 后测量反应混合物在 517 nm 处的吸光度[8]。DPPH 自由基清除率计算公式同式（1）。

1.3.6.8　微观结构测定

同 1.3.4.4 节。

1.3.6.9　指示膜对挥发氨的响应

分析方法参照文献[15]的研究，在一个直径为 5 cm 圆形塑料盒中，加入 20 mL 质量浓度为 0.6 g/(100 mL)的氨水，将指示膜粘贴在盒子内表面。使用手机相机和色度计，每 5 min 记录一次膜图像，共 40 min。其中总色差 ΔE 为

$$\Delta E = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2} \quad (6)$$

式中　L_2^*——亮度

a_2^*——指示膜红度

b_2^*——指示膜黄度

其中 L_1^* 为 94.28，a_1^* 为 0.43，b_1^* 为 3.04。

1.3.7 指示膜监测冷鲜羊肉品质变化的应用

将羊肉在无菌环境下切割成块(质量约 200 g)，并放置于 8 cm×8 cm 的无菌聚丙烯盒中。在盒盖表面粘贴直径为 2 cm 的指示膜，盖上盒盖后将盒子置于 4℃冰箱中保存。每 24 h 取出 1 个盒子，记录指示膜颜色变化，并测定样品 pH 值、总挥发性盐基氮(Total volatile base nitrogen，TVB-N)含量、菌落总数(Total viable count，TVC)以及硫代巴比妥酸反应物值(TBARS)[16]。

1.3.7.1 pH 值测定

参照 GB 5009.237—2016《食品安全国家标准 食品 pH 值的测定》测定羊肉 pH 值。

1.3.7.2 TVB-N 含量测定

参照 GB 5009.228—2016《食品安全国家标准 食品中挥发性盐基氮的测定》中半微量定氮法，测定样品中的挥发性盐基氮含量。

1.3.7.3 TVC 测定

羊肉的 TVC 测定参照 GB 4789.2—2022《食品微生物学检验：菌落总数测定》。

1.3.7.4 硫代巴比妥酸反应物值测定

参照 GB/T 5009.181—2016《食品安全国家标准 食品中丙二醛的测定》中第 2 法。

1.3.7.5 统计分析

实验数据采用 SPSS 27 软件进行分析，使用 Origin 2022 软件绘图。

2 结果与分析

2.1 不同 pH 值 PPE 颜色响应及其紫外-可见吸收光谱分析

图 1a 为紫薯提取物在不同 pH 值条件下颜色转变，以及与之对应的紫外-可见吸收光谱特性。随着 pH 值从 1 升至 13，PPE 溶液颜色变化为红-紫-粉-橙色。当 pH 值升高到 4 时，最大吸收峰从 pH 值为 3 时的 525 nm 左右转移到 545 nm，同时吸光度下降。这些结果与文献[17]的研究结果相似。随着 PPE 溶液颜色变化，最大吸收峰向大波长方向移动符合花青素的光谱特性和颜色变化，经历质子电子转移的变化后，氢离子丧失使其结构逐渐转化为醌型碱形态[18]。当 pH 值为 11 时的双峰是由于

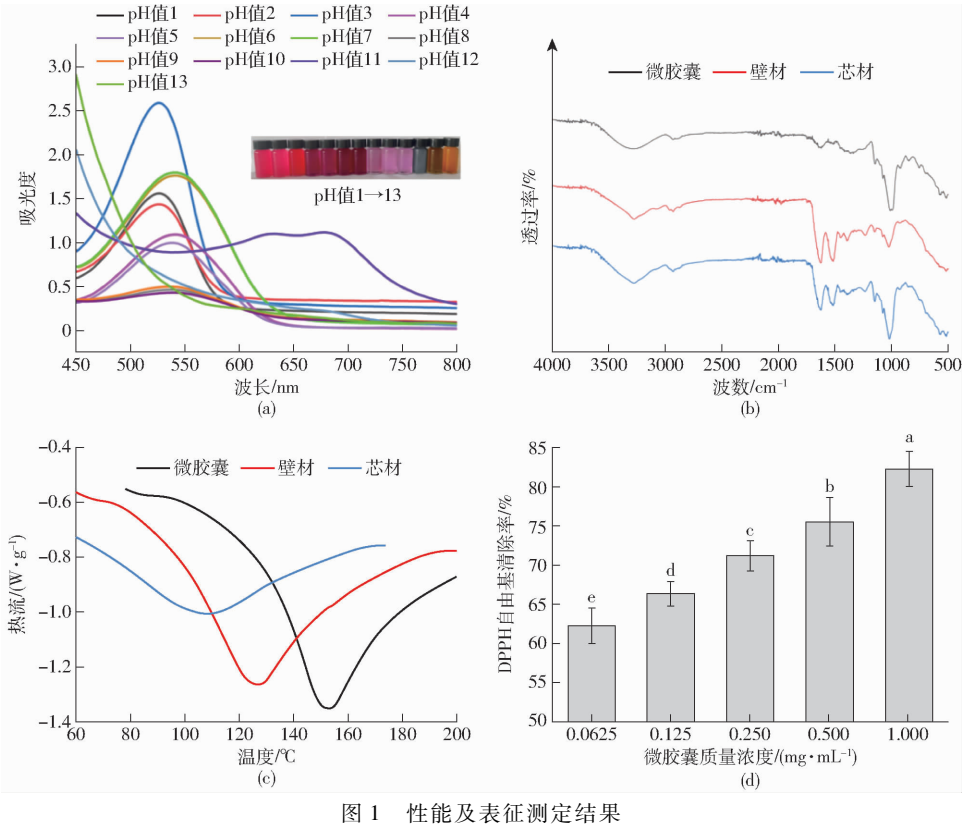

图 1 性能及表征测定结果

Fig. 1 Results of performance and characterization determination

PPE 不完全脱质子而观察到的。

2.2 微胶囊 FT-IR

如图 1b 所示，芯材有多个吸收峰，在 3 273 cm^{-1} 处的宽频带是由芯材酚羟基结构的—OH 伸缩振动[19]引起的，光谱图中 1 627、1 520、1 399 cm^{-1} 为芯材苯环结构峰值，为花青素特征吸收峰；2 932 cm^{-1} 附近的吸收峰可能是由测量条件引起的 CO_2 拉伸[20]。1 022 cm^{-1} 处的吸收峰为芯材中的苯环 CH—面外

弯曲振动。微胶囊与壁材在 3 273 cm^{-1}处的吸收峰为羟基的伸缩振动，1 627 cm^{-1}处的吸收峰为羧基的对称伸缩振动，在 1 520 cm^{-1}处的峰为—COO—的对称伸缩振动，微胶囊与壁材在光谱出峰上差别不大，但在 3 273 cm^{-1}的峰形变宽，表明氢键作用增强[21]。同时其在芯材特征吸收峰范围内的图谱并不是壁材与芯材的简单叠加，表明壁材与芯材存在相互作用，同时在 PEM 中没有检测到芯材特征吸收峰[22]表示芯材被完全包埋。

2.3　热稳定性

如图 1c 所示，在物质发生玻璃态转化后根据其焓变量可知物质在发生热变时所需要的能量，所需能量越多，说明物质越稳定，性质越不易随着温度的升高而发生变化。随着温度升高，三者的玻璃态转化温度分别为 108、126、152℃。芯材、壁材、微胶囊焓变值 ΔH 分别为 76.384、169.31、181.83 J/g，与芯材和壁材相比，微胶囊焓变值最大，与文献[23]研究结果相似，表明经包埋的芯材热稳定性增加，可能是壁材增加了微胶囊焓值。

2.4　DPPH 自由基清除能力

体外抗氧化能力评估中，当 DPPH 自由基被还原为 DPPH－H，紫色的 DPPH 乙醇溶液会逐渐褪去颜色[24]。如图 1d 所示，微胶囊 DPPH 自由基清除率随着浓度提升呈依赖性增长。在质量浓度为 1 mg/mL 的条件下，其自由基清除效率高达 82.34%。文献[25]研究发现花青素 DPPH 自由基清除率与浓度呈正相关，也证明了花青素具有强抗氧化活性。

2.5　微胶囊形态观察

微胶囊扫描电镜图像如图 2 所示，微胶囊多呈球形且成型状态良好，外观上除塌陷及凹凸不平外，表面基本没有裂痕或破损出现，整体完整、光滑，这表明阿拉伯胶与麦芽糊精用于包埋紫薯的封装效果良好，可以起到很好的支撑作用[26]。

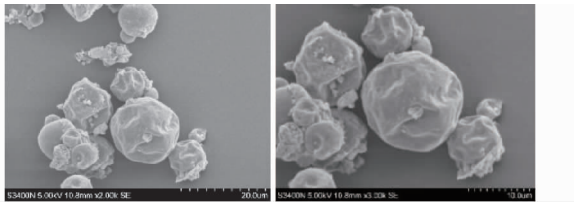

图 2　微胶囊扫描电镜图像

Fig. 2　Scanning electron microscope (SEM) images of microcapsules

2.6　指示膜理化性能

2.6.1　指示膜物理性能

评价指示膜性能的关键指标涵盖膜的厚度、抗拉强度以及断裂延伸率。如表 1 所示(其中 SAL 表示不加 Ag NPs 和 PEM 的空白膜，SAL/Ag NPs/PEM1、SAL/Ag NPs/PEM2、SAL/Ag NPs/PEM3、SAL/Ag NPs/PEM4 分别表示加了 1、2、3、4 g PEM 的指示膜)，Ag NPs 和 PEM 的加入使得膜厚度显著增加，透光率显著下降($P<0.05$)。这是因为添加 Ag NPs 和 PEM 增加了膜液中固体物质含量，使膜厚度增加[27]，故而添加量越多，厚度越大。由于分散在薄膜中的 Ag NPs 具有阻隔性能，故而指示膜的透光率降低[28]。PEM 填充在膜的网状结构中，使得薄膜的网络结构更加致密，影响了光的通过。此外，

表 1　指示膜物理性能

Tab. 1　Physical properties of indicator film

种类	厚度/μm	透光率/%	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
SAL	(116.10 ± 0.82)^{e}	(93.61 ± 0.60)^{a}	(7.44 ± 0.05)^{d}	(38.56 ± 0.49)^{d}
SAL/Ag NPs	(132.19 ± 1.68)^{d}	(54.83 ± 0.45)^{b}	(9.56 ± 0.40)^{c}	(46.27 ± 1.80)^{a}
SAL/Ag NPs/PEM1	(139.69 ± 0.50)^{c}	(41.22 ± 0.30)^{c}	(10.69 ± 0.32)^{b}	(46.48 ± 0.46)^{a}
SAL/Ag NPs/PEM2	(145.64 ± 0.44)^{b}	(32.83 ± 0.35)^{d}	(12.21 ± 0.19)^{a}	(46.52 ± 0.41)^{a}
SAL/Ag NPs/PEM3	(147.29 ± 0.93)^{b}	(21.22 ± 0.39)^{e}	(12.17 ± 0.24)^{a}	(44.0 ± 0.99)^{b}
SAL/Ag NPs/PEM4	(158.90 ± 0.87)^{a}	(18.07 ± 0.16)^{f}	(10.78 ± 0.38)^{b}	(41.99 ± 0.12)^{c}

注：同列数据中，不同字母表示差异显著($P<0.05$)，下同。

花青素中的芳香环有吸收光的作用，从而导致膜的透光率降低[15]。SAL/Ag NPs/PEM－2 的拉伸强度最高，达到 12.21 MPa。这是由于 PEM 的粒径很小，且其中含有的酚类物质可以诱导复合膜发生交联反应，使其网络结构更加紧密，膜的刚性提高，柔韧性减弱，这与文献[29]的研究结论相似。

2.6.2　指示膜阻隔性能

表 2 列出了指示膜的水蒸气透过率和氧气透过率的测定结果，SAL 膜的氧气透过率和水蒸气透过率分别为(8.21 ± 0.56) g·mm/(m^2·d)和(4.88 × 10^{-11} ± 9.00 × 10^{-13}) g/(m·s·Pa)，Ag NPs 和 PEM 的加入显著降低了指示膜的氧气透过率和水蒸气透过率($P<0.05$)，这是因为在膜基材的网状结构中填充了 Ag NPs 和 PEM，使膜的致密性增强，进而使得氧气透过率和水蒸气透过率下降[15]。但随着微胶囊添加量的进一步增大，PEM 会发生自身聚合反应，形成孔洞，从而难以有效阻隔氧分子和水分子的渗

表 2 指示膜阻隔性能

Tab. 2 Physical properties of indicator film

种类	氧气透过率/(g·mm·(m²·d)⁻¹)	水蒸气透过率/(g·(m·s·Pa)⁻¹)
SAL	(8.21 ± 0.56)^{b}	(4.88×10^{-11} ± 9.00×10^{-13})^{b}
SAL/Ag NPs	(7.49 ± 0.01)^{c}	(4.27×10^{-11} ± 4.00×10^{-13})^{d}
SAL/Ag NPs/PEM1	(7.42 ± 0.01)^{c}	(4.49×10^{-11} ± 8.00×10^{-13})^{c}
SAL/Ag NPs/PEM2	(7.25 ± 0.02)^{c}	(4.28×10^{-11} ± 5.00×10^{-13})^{d}
SAL/Ag NPs/PEM3	(8.37 ± 0.02)^{ab}	(4.78×10^{-11} ± 1.10×10^{-13})^{b}
SAL/Ag NPs/PEM4	(9.38 ± 0.02)^{a}	(5.05×10^{-11} ± 8.00×10^{-13})^{a}

透,导致 OP 和 WVP 的升高,这与文献[30]研究结果相似。

2.6.3 指示膜理化性能测定

结晶度直接影响薄膜机械性能,是衡量指示膜性能的重要指标。如图 3a 所示,膜特征衍射峰在 2θ 为 19.76°、21.88°处。在 2θ 为 19.52°、21.6°处,有较强的衍射峰,表明膜中含有 PEM,图中还显示 Ag NPs 在 2θ 为 38.12°、38.32°处有明显的衍射峰,且衍射峰尖锐,与 PEM 混合后,衍射峰没有受到任何影响,表明 Ag NPs 的结晶度较好,与孙保龙等[31]的结果一致。FT-IR 是鉴别样品特征基团和分子间相互作用的一种方法。如图 3b 所示,官能团之间无明显差异,说明 Ag NPs 和 PEM 对指示膜各组分没有较大影响,在 3 277、3 298、1 602、1 318 cm^{-1}附近出现特征吸收峰。随着 Ag NPs 的加入,3 293.34 cm^{-1}处的谱带变宽,这可能是由于银原子与膜基质中的富电子氮或氧原子之间发生了配位及吸附效应,从而导致了这一现象[32]。膜在 1 700 ~ 800 cm^{-1}处为多糖特征吸收峰,在 1 600 cm^{-1}处 C═O 的振动峰随着 PEM 添加量的增多逐渐变大,表明羰基可能与某些基团发生了化学相互作用,从而使膜各分子之间有较好的相容性[33]。

热分析法是测定物质性能随温度变化的一种技术,通过这种方法对混合物进行扫描后能够清晰地区分混合物中各种组分熔点[34]。如图 3c 所示,SAL 膜和 SAL/Ag NPs 膜熔融温度分别为 118.48℃和 126.12℃,可知 Ag NPs 的加入可以提高膜热稳定性。与 SAL/Ag NPs 膜相比,含 PEM 膜熔融温度又有所提高,说明 PEM 对 SAL/Ag NPs 膜的玻璃化阶段转变温度提高有正向影响,有助于增强膜耐热性能。此外,随着 PEM 含量增加,膜熔融温度先增大后减小,这是因为 PEM 添加量增大使膜物理性能产生影响,从而使膜的结构稳定性减弱。DPPH 自由基清除试验被用作测定抗氧化剂活性的通用方法,DPPH 自由基清除率越高,膜抗氧化性越强。如图 3d 所示,SAL 膜的 DPPH 自由基清除能力最弱,

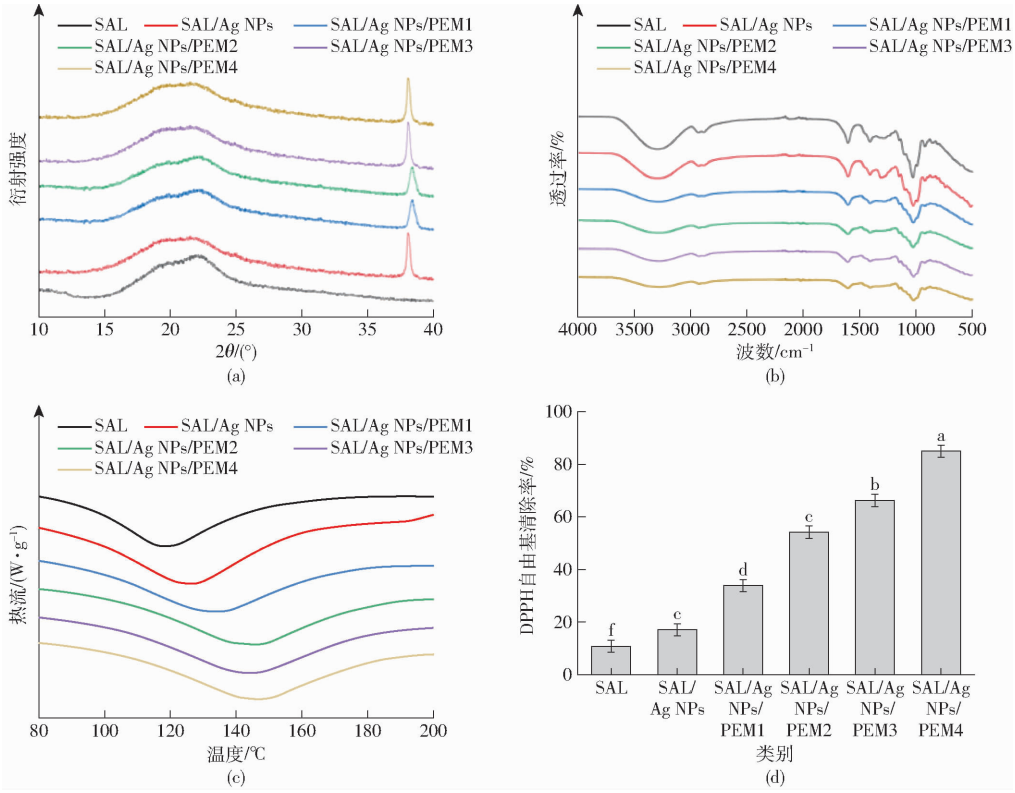

图 3 指示膜理化性质测定结果

Fig. 3 Results of determination of physicochemical properties of indicator film

其次是 SAL/Ag NPs 膜，SAL/Ag NPs 膜具有抗氧化活性可能是因为 Ag NPS 可以通过接受或给予电子来清除 DPPH 自由基[35]。与 SAL 膜和 SAL/Ag NPs 膜相比，SAL/Ag NPs/PEM 膜的抗氧化活性较高，其中 SAL/Ag NPs/PEM4 的 DPPH 自由基清除率最高，达到 84.97%。表明紫薯提取物微胶囊与纳米银的协同效应使 SAL/Ag NPs/PEM 膜具有最强的抑菌效果。

2.7　指示膜微观结构

扫描电子显微镜（SEM）能够评估指示膜基底的成膜特性，并预测其机械性能。图 4 展示了膜横截面（上行）及表面（下行）SEM 图像。单独的 SAL 膜表面呈粗糙特征，但在掺入 Ag NPs 后，薄膜表面变得相对光滑且无明显杂质，这一现象与由舒晗[8]研究结果相符。随着 PEM 添加量的增加，膜横截面出现孔隙和裂纹，表面也显现出现明显的凹凸和颗粒[15]，特别是 SAL/Ag NPs/PEM3 和 SAL/Ag NPs/PEM4 组合的均匀性显著降低。这种变化主要是 PEM 含量增高导致自身聚集现象，因此 PEM 的添加量应控制在 2% 以下。

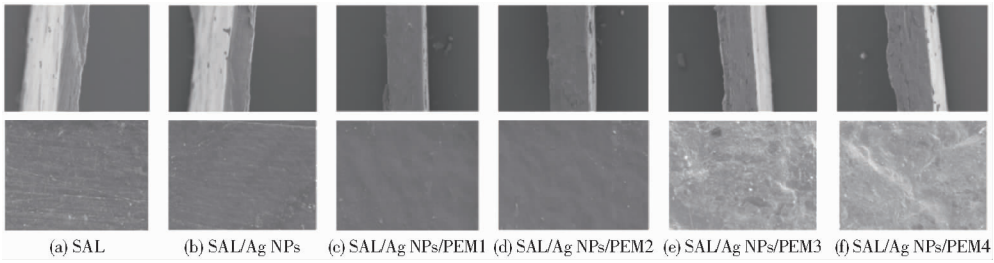

图 4　指示膜横截面和表面图

Fig. 4　Cross-section and surface images of indicator film

2.8　指示膜对挥发氨的响应

暴露于氨气中的紫薯提取物微胶囊可以评估其对挥发性氨基盐氮的敏感性[36]。如表 3 所示，指示膜经历了显著的颜色变化，从最初的紫色逐渐转变为绿色，最终过渡到蓝色。这一变化是由于氨气的水合和水解反应生成了 NH_4^+，在膜表面形成了局部碱性环境，从而使膜内的微胶囊在不同 pH 值条件下发生变化[37]。随着指示膜在氨气中暴露时间的延长，L^* 逐渐降低，a^* 在前 20 min 内减小后又开始上升，导致指示膜从粉灰色彻底转变为灰色。而 b^* 和 ΔE 在暴露 25 min 后开始增大，指示膜颜色由灰绿色向绿色转变。表明该指示膜具有优异的 pH 值响应性能，能有效适用于羊肉新鲜度监测。

表 3　指示膜对氨气响应的颜色变化及其对应色度

Tab. 3　Color change of film response to ammonia and its corresponding chromaticity value

时间/min	颜色变化	L^*	a^*	b^*	ΔE
0		(54.73±0.15)^{a}	(7.17±0.81)^{a}	(21.60±0.26)^{c}	(44.21±0.16)^{e}
5		(52.47±0.40)^{b}	(1.23±0.12)^{de}	(24.77±0.61)^{a}	(47.13±0.34)^{d}
10		(51.70±0.70)^{bc}	(1.10±0.52)^{de}	(23.40±0.35)^{b}	(47.21±0.50)^{d}
15		(50.10±0.26)^{d}	(2.13±0.15)^{c}	(23.30±0.10)^{b}	(48.63±0.20)^{c}
20		(51.43±0.21)^{c}	(3.25±0.14)^{b}	(22.63±0.38)^{b}	(47.20±0.07)^{d}
25		(50.53±0.06)^{d}	(1.57±0.40)^{cd}	(24.93±0.06)^{a}	(48.93±0.06)^{c}
30		(48.53±0.70)^{e}	(0.50±0.46)^{e}	(23.43±0.38)^{b}	(50.09±0.52)^{b}
35		(45.63±0.60)^{f}	(−1.40±0.44)^{f}	(22.70±0.10)^{b}	(52.50±0.59)^{a}
40		(45.00±0.49)^{f}	(−1.63±0.21)^{f}	(22.50±0.61)^{b}	(53.02±0.65)^{a}

2.9 指示膜在冷鲜羊肉新鲜度监测中应用

依据 GB 2707—2016《食品安全国家标准 鲜(冻)畜、禽产品》对贮藏期间羊肉的新鲜度划分为一级新鲜、二级新鲜及变质肉 3 个等级。如图 5a 所示,在冷藏期间,羊肉 pH 值先下降后上升。此外,冷藏 2 d 后,微生物和酶的作用导致蛋白质分解,产生氨等碱性物质[28]。根据 pH 值对羊肉新鲜度进行评价,冷藏 0 ~ 3 d 的羊肉被视为新鲜,冷藏 4 ~ 6 d 后的肉类被认为是次级新鲜,冷藏到第 8 天时开始变质。TVB - N 含量作为重要指标常被用来判定肉类新鲜度[38]。如图 5b 所示,羊肉初始 TVB - N 含量约为 4.62 mg/(100g)、初始 TVC 为 2.87 lg CFU/g,在贮藏第 8 天时,TVB - N 含量上升至 17.16 mg/(100g)、TVC 达到 6.09 lg CFU/g。根据 ICMSF (2002),肉类及肉制品的 TVC 上限应为 6.0 lg CFU/g。TBARS 与肉类脂肪氧化程度及其感官评估密切相关。肉的脂质氧化程度可通过丙二醛含量反映,其含量越高表明氧化越严重[39]。新鲜肉制品 TBARS 最大为 1 mg/kg,超过该值则表示氧化酸败,无法食用[40]。如图 5c 所示,在贮藏第 8 天,羊肉的 TBARS 达到 1.19 mg/kg。综上所述,所有结果均表明羊肉在第 8 天时开始腐败。如图 5d 所示,冷藏羊肉新鲜度等级可通过观察指示膜颜色变化来反映。指示膜用于监测羊肉新鲜度前期呈不同程度的紫色。前 3 d,指示膜 1 ~4 颜色逐渐变浅,均变为不同程度的粉色。第 4 天时,由于指示膜 1、2 微胶囊含量较少,均由粉色向浅绿色过渡,指示膜 2 较 1 的颜色变化更加明显,而指示膜 3、4 则由粉色变为紫色。第 7 天时,指示膜 2 变为蓝色,指示膜 1、3、4 变化无显著差异。第 8 天时,指示膜 1 彻底变为绿色,指示膜 2 颜色加深,变为深蓝色,指示膜 3、4 无明显变化。在贮藏期间,指示膜 5 颜色无明显变化。可见,指示膜 2 颜色变化显著,用于监测羊肉新鲜度最为敏感。

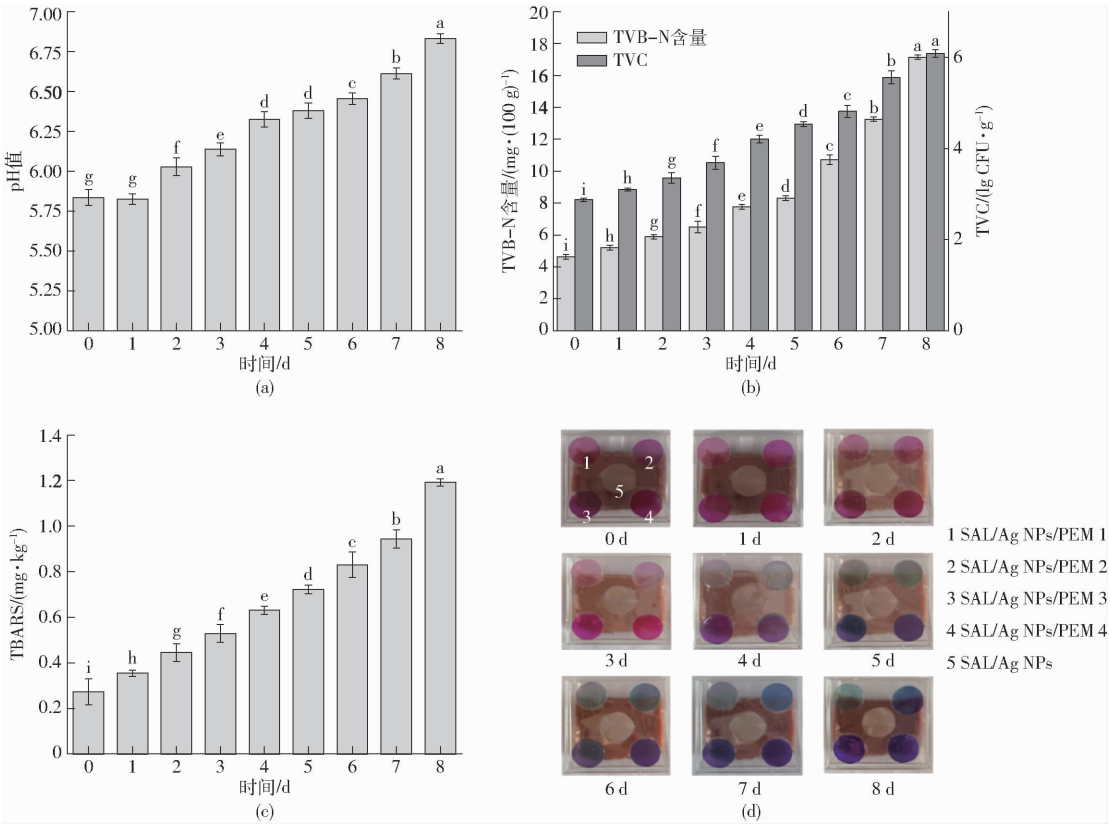

图 5 羊肉冷藏期间指标及颜色变化

Fig. 5 Indicators and color change during refrigeration period of mutton

3 结束语

制备了包埋效果良好、具有一定热稳定性及抗氧化能力的 PEM,同时制备了 SAL/Ag NPs/PEM 指示膜。Ag NPs 和 PEM 的加入改善了单一 SAL 膜的综合性能。根据国家新鲜度划分标准,将羊肉新鲜度等级划分为 3 个等级,同时发现在羊肉新鲜时 SAL/Ag NPs/PEM2 呈紫色,次级新鲜状态下,该指示膜呈绿色,而当羊肉腐败至不宜食用时,则转变为蓝色。这一现象表明,SAL/Ag NPs/PEM2 指示膜对羊肉新鲜度具有高度敏感性,因而适用于羊肉新鲜度监测,并展现出良好的应用潜力,为智能包装技术应用于肉类新鲜度监测领域提供了新的理论支持。

参 考 文 献

[1] 董越,李文博,孙武亮,等. 基于肉中挥发性生物胺的新鲜度检测智能标签研究进展[J]. 包装工程, 2021, 42(19): 129 – 135.
DONG Yue, LI Wenbo, SUN Wuliang, et al. Research progress of smart labels for freshness detection based on volatile biogenic amines in meat[J]. Packaging Engineering, 2021,42(19): 129 – 135. (in Chinese)

[2] 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.

[3] 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.

[4] WU L T, TSAI I L, HO Y C, et al. Active and intelligent gellan gum-based packaging films for controlling anthocyanins release and monitoring food freshness[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 254: 117410.

[5] GUO L, WANG T, WU Z, et al. Portable food-freshness prediction platform based on colorimetric barcode combinatorics and deep convolutional neural networks[J]. Advanced Materials, 2020, 32(45): 2004805.

[6] XU Q, LI B, WANG D, et al. Microencapsulation and stability analysis of blueberry anthocyanins[J]. IOP Conference Series Earth and Environmental Science, 2019, 252(5): 052133.

[7] AL-HAMAYDA A, ABU-JDAYIL B, AYASH M, et al. Advances in microencapsulation techniques using Arabic gum: a comprehensive review[J]. Industrial Crops and Products, 2023, 205: 10.

[8] 由舒晗. κ-卡拉胶基复合膜在海水鱼鲜度监测和保鲜中的应用[D]. 青岛:青岛科技大学, 2023.
YOU Shuhan. Application of κ-carrageenan compositefilms in freshness monitoring and preservation of marine fish[D]. Qingdao:Qingdao University of Science and Technology, 2023. (in Chinese)

[9] 郭希. 海藻酸钠可食用复合膜的制备及其在鲜切水果中的应用[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2021.
GUO Xi. Preparation of sodium alginate edible composite film and its application in fresh-cut fruits[D]. Yangling: Northwest A&F University, 2021. (in Chinese)

[10] TONG W Y, RAFIEE A R A, LEONG C R, et. al. Development of sodium alginate-pectin biodegradable active food packaging film containing cinnamic acid[J]. Chemosphere, 2023, 336: 139212.

[11] 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 film based on natural composite dye freshness its application research in cod[D]. Shenyang:Shenyang Normal University, 2023. (in Chinese)

[12] 张欢. 原花青素微胶囊的制备及其性能研究[D]. 郑州:河南工业大学, 2023.
ZHANG Huan. Preparation of proanthocyanidin microcapsules and its performance study[D]. Zhengzhou:Henan University of Technology, 2023. (in Chinese)

[13] 陈瑞瑞. 脱乙酰改性魔芋葡甘聚糖/黑米膳食纤维复合膜的制备及其应用研究[D]. 邯郸:河北工程大学,2023.
CHEN Ruirui. Preparation and application of deacetylatedkonjac glucomannan/black rice dietary fibercomposite film[D]. Handan:Hebei University of Engineering, 2023. (in Chinese)

[14] 王聪,余群力,韩玲. 花生壳黄酮-海藻酸钠/低酰基结冷胶复合膜在冷鲜猪肉保鲜中的应用[J]. 食品与发酵工业, 2024,50(17):1 – 12.
WANG Cong, YU Qunli, HAN Ling. Application of peanut shell flavonoids – sodium alginate/low acyl gelatin composite films in chilled pork preservation[J]. Food and Fermentation Industry, 2024,50(17):1 – 12. (in Chinese)

[15] 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 Qiaomin, GUO Zonglin, DONG Chunjuan, 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. (in Chinese)

[16] 郭宗林. 西瓜皮果胶/植物多酚色素包装材料研究及在冷鲜肉保鲜中的应用[D]. 兰州:甘肃农业大学, 2022.
GUO Zonglin. Study on packaging material of watermelon peelpectin/plant polyphenol pigment and its application in fresh preservation of beef and mutton[D]. Lanzhou:Gansu Agricultural University, 2022. (in Chinese)

[17] CHOI I, LEE J Y, LACROIX M. Intelligent pH indicator film composed of agar/potato starch and anthocyanin extracts from purple sweet potato[J]. Food Chemistry,2017,218: 122 – 128.

[18] KOOSHA M, HAMEDI S. Intelligent chitosan/PVA nanocomposite films containing black carrot anthocyanin and bentonite nanoclays with improved mechanical, thermal and antibacterial properties[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 127: 338 – 347.

[19] NWABOR O F, SINGH S, MARLINA D, et al. Chemical characterization, release, and bioactivity of *Eucalyptus camaldulensis* polyphenols from freeze-dried sodium alginate and sodium carboxymethyl cellulose matrix[J]. Food Quality and Safety, 2020, 4(4): 203 – 212.

[20] SHENG L, TANG G, WANG Q, et al. Molecular characteristics and foaming properties of ovalbumin-pullulan conjugates through the Maillard reaction[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 100: 105384.

[21] 黄江浩. 原花青素-壳聚糖缀合物的制备及性能研究[D]. 天津:河北工业大学, 2019.
HUANG Jianghao. Preparation and properties of proanthocyanidin – chitosan conjugat[D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2019. (in Chinese)

[22] CHERAGHALI F, SHOJAEE-ALIABADI S, HOSSEINI S M, et al. Characterization of microcapsule containing walnut (*Juglans regia* L.) green husk extract as preventive antioxidant and antimicrobial agent[J]. International Journal of Preventive Medicine, 2018, 9(1): 101.

[23] 杨丽华. 柠檬籽油复合微胶囊的制备及对牛肉干保鲜效果的研究[D]. 兰州:甘肃农业大学, 2022.
YANG Lihua. Preparation of lemon seeds oil complex microcapsules and study onthe preservation effect of beef jerky[D]. Lanzhou:Gansu Agricultural University, 2022. (in Chinese)

[24] 安妮, 何天豪, 余洁, 等. 壳聚糖/原花青素微凝胶制备及其评价[J]. 现代食品, 2022, 28(22): 89 - 93,113.
AN Ni, HE Tianhao, YU Jie, et al. Preparation and evaluation of chitosan/proanthocyanidin microgel[J]. Modern Food, 2022,28(22): 89 - 93, 113. (in Chinese)

[25] 程菲儿, 刘惠卿, 张文静. 原花青素和原儿茶酸的协同抗氧化作用[J]. 现代食品, 2022, 28(15): 168 - 172.
CHENG Feier, LIU Huiqing, ZHANG Wenjing. Synergistic antioxidant effect of proanthocyanidins and protocatechuic acid [J]. Modern Food, 2022,28(15): 168 - 172. (in Chinese)

[26] 吕晓玲,齐浩,陈泽芳,等. 甜菜红色素微胶囊化的研究[J]. 食品工业科技, 2012, 33(8): 314 - 317.
LÜ Xiaoling, QI Hao, CHEN Zefang, et al. Research of the microcapsulization of betalain[J]. Food Industry Technology, 2012,33(8): 314 - 317. (in Chinese)

[27] 李焕洋. 壳聚糖/膳食纤维/芝麻酚复合膜的制备及其在生鲜猪肉保鲜中的应用[D]. 太原:山西师范大学, 2022.
LI Huanyang. Preparation of chitosan/dietary fiber/sesamol composite film andits application in preservation of fresh porka [D]. Taiyuan: Shanxi Normal University, 2022. (in Chinese)

[28] ROY S, SHANKAR S, RHIM J W. Melanin-mediated synthesis of silver nanoparticle and its use for the preparation of carrageenan-based antibacterial films[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 88: 237 - 246.

[29] 郭娜, 张安坤, 卓凯丽, 等. 黑米花青素-结冷胶可食用膜的性能分析[J]. 中国食品添加剂, 2023, 34(2):19 - 26.
GUO Na, ZHANG Ankun, ZHUO Kaili, et al. Effect of black rice anthocyanin on the properties of gellan gum edible film[J]. Chinese Food Additives, 2023,34(2): 19 - 26. (in Chinese)

[30] 刘迪. 姜黄素皮克林乳液淀粉基智能包装膜的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2021: 26 - 27.
LIU Di. Starch-based intelligent packaging prepared withcurcumin-loaded pickering emuls[D]. Changchun: Jilin University, 2021:26 - 27. (in Chinese)

[31] 孙保龙,李彩云,张玉斌,等. 载银纳米纤维素-胶原蛋白肽复合膜的制备及性能表征[J]. 食品与发酵工业, 2024, 50(23): 114 - 122.
SUN Baolong, LI Caiyun, ZHANG Yubin, et al. Preparation and characterisation of silver-loaded nanocellulose-collagen peptidecomposite films[J]. Food and Fermentation Industry, 2024,50(23): 114 - 122. (in Chinese)

[32] QIN Y, LIU Y, YUAN L, et al. Preparation and characterization of antioxidant, antimicrobial and pH-sensitive films based on chitosan, silver nanoparticles and purple corn extract[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 96: 102 - 111.

[33] 左贯杰, 宋小勇, 陈复生, 等. 玉米-小麦淀粉/玉米醇溶蛋白双层膜热学及微观特性[J]. 食品科学, 2018, 39(17): 255 - 262.
ZUO Guanjie, SONG Xiaoyong, CHEN Fusheng, et al. Thermal and microscopic properties of edible bilayer films made from zein and corn and wheat starch[J]. Food Science, 2018, 39(17):255 - 262. (in Chinese)

[34] 陈建化,王聪,余群力,等. 银杏叶提取物-壳聚糖/聚乙烯醇复合膜对冷鲜牛肉保鲜效果的影响[J]. 食品与发酵工业, 2024, 50(22): 46 - 53.
CHEN Jianhua, WANG Cong, YU Qunli, et al. Impact of *Ginkgo biloba* leaf extract-chitosan/polyvinyl alcohol composite film onpreservation of chilled beef[J]. Food and Fermentation Industries, 2024, 50(22): 46 - 53. (in Chinese)

[35] HAJJI S, SALEM R B S B, HAMDI M, et al. Nanocomposite films based on chitosan-poly(vinyl alcohol) and silver nanoparticles with high antibacterial and antioxidant activities[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2017, 111: 112 - 121.

[36] KANG Shaolei, WANG Hualin, XIA Li, et al. Colorimetric film based on polyvinyl alcohol/okra mucilage polysaccharide incorporated with rose anthocyanins for shrimp freshness monitoring[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 229: 115402.

[37] EZATI P, RHIM J W. pH-responsive chitosan-based film incorporated with alizarin for intelligent packaging applications[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 102: 105629.

[38] 孟一, 张玉华, 姜沛宏, 等. 不同新鲜度牛肉特征性挥发成分的研究[J]. 现代食品科技, 2017, 33(4): 271 - 277.
MENG Yi, ZHANG Yuhua, JIANG Peihong, et al. Study of the characteristic volatile components in beef at different degrees of freshness[J]. Modern Food Science and Technology, 2017, 33(4): 271 - 277. (in Chinese)

[39] 文晶桃,范国忠,赵瑞娜,等. 大气等离子体处理条件下藏羊肉贮藏品质研究[J]. 农业机械学报, 2024, 55(11): 453 - 460.
WEN Jingtao, FAN Guozhong, ZHAO Ruina, et al. Storage quality of Tibetan sheep meat under atmospheric plasma treatment [J]. Transactions of the Chinese Sociey for Agricultural Machinery, 2024, 55(11): 453 - 460. (in Chinese)

[40] 郝教敏,杨文平,靳明凯,等. 荞麦多酚在卤猪肉制品防腐保鲜中的应用[J]. 中国调味品,2019,44(12):22 - 25,30.
HAO Jiaomin, YANG Wenping, JIN Mingkai, et al. Application of buckwheat polyphenols in preservation and fresh keeping of marinated pork products[J]. China Condiment, 2019, 44(12): 22 - 25,30. (in Chinese)