

纳米保鲜型食品新鲜度指示材料的制备及其应用

于东雯, 刘展旭, 白洪宾, 刘秀奇*
(吉林农业大学食品科学与工程学院 长春 130118)

摘要 随着食品包装在食品品质安全中扮演越来越重要的角色,新鲜度指示材料已成为当下的研究热点。一方面可以阻隔微生物的进入,有效抑制微生物的滋生和繁殖,确保食品包装内部环境的稳定性,进而改变食品品质;另一方面,它可以监测并指示包装内部的环境变化反馈食品品质信息。本文以食品级高分子材料高直链玉米淀粉(HAMS)、聚乙烯醇(PVA)为主要原料,负载复合型 pH 指示剂 MR-BB (甲基红与溴百里酚蓝混合物),利用超声分散法将高抑菌性的纳米二氧化钛(nano-TiO₂)分散于其中,同时利用交联剂甘油、疏水剂尿素,构建高分子三维立体网状结构,优化其物化性质。用溶液聚合和流延成膜的方法制备具有 pH 响应性的纳米保鲜-食品新鲜度指示材料(AFIF)。综合各项基础性能可知,高直链玉米淀粉和 PVA 添加量的体积比为 7:3,甘油添加量为 2%,尿素添加量为 2%。构筑牛奶新鲜度下降的环境模型(二氧化碳气氛),通过数据对比和优化 AFIF 膜的 pH 响应性的灵敏度及其准确性,可知 MR-BB 最佳体积比为 1:2,最佳添加量为 6%。对 AFIF 膜的抑菌性能以及对市售牛奶的保鲜性能进行分析,当 nano-TiO₂ 的添加量为 0.15 g 时(每 100 mL 膜液),抑菌率可高达 80%左右。实际应用结果表明,常温贮藏时,非抗菌型 AFIF 膜组在 36 h 后液态奶失去可食用价值,而 AFIF 膜包装的牛奶仍保持较好的品质,直到 72 h,该组液态奶失去食用价值,此时 AFIF 膜对变质牛奶的检出时间为 3 min 35 s,膜颜色由蓝绿色(初始)转变为深黄色,初始变色面积为 10%(膜面积为 9 cm²),变色完成时间为 33 min 31 s,色差值可达 5.91。AFIF 膜对市售液态牛乳具有明确的保鲜和新鲜度指示功能。

关键词 保鲜;新鲜度;膜;纳米二氧化钛;市售液态奶

文章编号 1009-7848(2024)06-0223-14 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2024.06.020

高直链玉米淀粉(直链淀粉质量分数>50%)是一种可再生的、来源广的多糖类生物可降解的聚合物^[1-2],具有良好的成膜性质,易形成稳定结构的凝胶,并且淀粉基体无毒无害,常被应用于密封材料、保护层以及用于食品包装薄膜的制作^[3-5]。然而,纯高直链玉米淀粉制备的薄膜材料脆性大,为此,常与其它成膜原料混合制备复合膜,以改善薄膜性能^[6]。聚乙烯醇(PVA)是一种水溶性聚合物,是一种良好的成膜物质,广泛应用于包装工业中。将 PVA 与淀粉混合制备混合膜,既可以降低成本,又能提高薄膜的综合性能。

新鲜度指示标签是利用食品在贮藏过程中所产生的特征物质与指示剂发生反应,从而引起指示标签发生不同的颜色变化^[7]。消费者只需观察指示标签的变化情况就可直观地监测到包装内食品的新鲜度和腐败程度。根据检测因子的不同,新鲜

度指示标签可以分为二氧化碳敏感型、硫化物敏感型以及挥发性含氮物敏感型等^[8]。胡云峰等^[9]以食品包装中二氧化碳含量为监控指标,以二氧化碳敏感型指示剂甲基红和溴百里酚蓝与成膜材料合制得气敏性凝胶,并以棉质纤维纸为基材制备指示卡。陈雪凤等^[10]制备出一种 pH 响应食品包装材料,可对食品贮藏中产生的二氧化碳气体进行识别和指示。李宁等^[11]以麦氏酸活化呋喃为挥发性胺指示剂,聚氯乙烯为载体,设计一种用于检测鱼肉新鲜度的 MAF/PVC 薄膜,可准确、快速指示鱼肉的新鲜度。

二氧化碳是微生物生长代谢过程中的主要产物^[12]。液态奶营养丰富,有利于微生物的生长繁殖,容易变质^[13]。其主要原因是金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的繁殖,导致牛奶中蛋白质变性、脂肪酸败、碳水化合物发酵,使牛奶败坏变质,同时生成二氧化碳^[14]。通过检测二氧化碳可以有效指示乳制品的新鲜程度^[15]。当液态牛奶腐败变质(新鲜度下降时)释放出的二氧化碳时使食品包装内的 pH 环境逐渐趋于酸性。

收稿日期: 2023-06-20

基金项目: 吉林省科技发展计划重点研发项目基金
(20210203040SF)

第一作者: 于东雯,女,硕士

通信作者: 刘秀奇 E-mail: xiuqil@jlau.edu.cn

本文将高直链玉米淀粉和 PVA 复合溶液作为基体,将纳米材料和具有 pH 响应性的复合指示剂负载其中,构建出一种具有保鲜性和新鲜度指示特性的双功能的纳米保鲜-食品新鲜度指示材料(AFIF膜)。AFIF膜可应用于市售液态牛奶中,利用 AFIF膜良好的抑菌性能,可有效延长牛奶的保质期。当牛奶的新鲜度下降时,特征物质二氧化碳被 AFIF膜快速识别并通过颜色转变来指示牛奶的新鲜程度。研究成果可为多功能性食品包装材料^[16]的研究提供一定的参考。

1 材料方法

1.1 材料与试剂

高直链玉米淀粉,河南豫中生物科技有限公司;聚乙烯醇,上海国药试剂集团;纳米二氧化钛,安徽酷尔生物工程有限公司;甲基红(AR分析纯),上海国药试剂集团;溴百里酚蓝(AR分析纯),上海国药试剂集团;市售液态奶,内蒙古伊利实业集团股份有限公司;尿素,天津市光复科技发展有限公司;甘油,北京化工厂;酒精,上海国药试剂集团。

1.2 仪器与设备

G5-800台式分光测色仪,青岛聚创美家环保技术有限公司;UVmini-1240紫外-可见分光光度计,菁华科技有限公司;二氧化碳分析仪,常州蒙特仪器制造有限公司;傅里叶红外光谱仪,天津能谱科技有限公司;扫描电子显微镜,北京京仪高科有限公司;85-2控温磁力搅拌器,江苏金城国胜实验仪器厂;雷磁 PHS-3G pH计,上海仪电科学仪器股份有限公司;HH-2数显电子恒温水浴锅,西安奥华仪器有限公司;洁净工作台,上海博迅实业有限公司医疗设备厂;超声波细胞粉碎机,宁波新芝生物科技股份有限公司;101A-3ET电热鼓风干燥箱,上海实验仪器厂有限公司;HPX-9082 MBE数显电热培养箱,上海博迅实业有限公司医疗设备厂。

1.3 方法

1.3.1 高直链玉米淀粉/PVA/纳米二氧化钛复合基体的制备 配制质量分数为6%的高直链玉米淀粉溶液,在温度为80℃,搅拌速度为200 r/min的条件下进行糊化;配置质量分数为4%的PVA

水溶液,在90℃恒温水浴中进行加热,搅拌直至完全溶解,得到PVA水溶液,将两者按照一定体积比混合,并加入适量的甘油和尿素,通过磁力搅拌和超声处理,进行充分混合,得到溶液1。称取0.15 g的纳米二氧化钛加入5 mL的纯净水中,超声处理20 min,制备出分散均匀的纳米二氧化钛溶液^[17],将其加入到100 mL的溶液1中,继续利用磁力搅拌和超声处理进行多组分充分混合,得到溶液2。

1.3.2 pH复合指示剂(MR-BB)的制备 将定量的溴百里酚蓝和甲基红分别溶于无水乙醇中,经超声处理分散均匀,制备质量分数均为0.1%的乙醇溶液,将两者按一定的体积比进行复配。

1.3.3 纳米保鲜-食品新鲜度指示材料(AFIF膜)的制备 在溶液2中,加入复配后的复合指示剂,经过1 h磁力搅拌;再进行超声处理2 h充后,采用流延法铺于有机玻璃载体上,放入真空干燥箱进行干燥,温度为55℃,膜液干燥6 h后进行揭膜,制得纳米保鲜-食品新鲜度指示材料(AFIF膜)。

1.3.4 力学性能 将膜裁剪成大小1 cm×5 cm,用夹具固定在物性测试仪上进行拉伸试验,对其力学性能进行测试,计算公式如下:

$$TS = \frac{F}{a \times b} \quad (1)$$

式中:TS为抗拉强度,MPa; F 为最大拉力,N; a 为试样的宽度,mm; b 为试样的厚度,mm。

$$E = \frac{L - L_0}{L_0} \quad (2)$$

式中: E 为断裂伸长率,%; L_0 为试样的原始标线间的距离,mm; L 为试样断裂时距离标线间的距离,mm。

1.3.5 透光性 将待测样品置于紫外分光光度计的比色皿的一侧,与空白比色皿对比,计算不同配比的复合基体对透光度的影响。计算公式为:

$$T = \frac{A_{500\text{nm}} \times 500}{L} \quad (3)$$

式中: T 为不透光度; $A_{500\text{nm}}$ 为待测样品在500 nm波长处所测的吸光值; L 为膜厚度。

1.3.6 溶胀度 吸水率是抗菌型牛奶新鲜度指示膜材料在标准大气压下吸水的能力。计算公式为:

$$SI = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \quad (4)$$

式中:SI为溶胀度; m_2 为试样溶胀后的质量,g; m_1 为试样溶胀前的质量,g。

1.3.7 AFIF膜中指示剂的扩散速度 按照1.3.2节的方法配制复合指示剂MR-BB,在培养皿中加入20 mL的MR-BB指示剂,将AFIF膜剪切成1 cm×4 cm的样条,将样条的一端固定住,使另一端的边缘恰好相切于复合指示剂的液面,此时开始计时,并记录样条上的颜色变化的长度。当整个样条上的颜色不在发生变化后,停止计时。根据颜色扩散长度和时间,计算MR-BB指示剂在AFIF膜的平均扩散速度。

$$V = \frac{L}{T} \quad (5)$$

式中: V 为扩散速度,cm/s; L 为颜色扩散长度,cm; T 为扩散时间,s。

1.3.8 抑菌性能测试 取10 mL的菌悬液涂布于LB固体平板上,试验菌为大肠杆菌,在其表面贴附AFIF膜,然后将平板在38℃的培养箱中培养24 h后取出,进行观察。对比样品为非抗菌型AFIF膜(未添加纳米二氧化钛)。将5 mL菌液移植于比色皿中,在620 nm波长处测其光密度(OD值)。抗菌率计算公式如下:

$$\text{抗菌率} = \frac{A_0 - A}{A} \quad (6)$$

式中: A 为非抗菌型指示材料试管中溶液的吸光值; A_0 为不同含量nano-TiO₂的AFIF膜试管中溶液的吸光值。

1.3.9 AFIF膜对CO₂气氛的识别与变色 取一个500 mL的广口瓶,装入200 mL去离子水,将CO₂气体充入其中,利用二氧化碳分析仪测定瓶内顶空某定点位置的CO₂气体含量,使瓶内顶空CO₂气体浓度达到设定值,将AFIF膜剪成瓶口大小,并用其封住瓶口。然后将测试装置贮存于常温真空密闭环境中,实时观察颜色变化,并记录数据,当颜色开始变色时和不再发生变化时,分别记录CO₂气体含量。如图1所示。

1.3.10 色差值测定 将处于不同变色过程的AFIF样品膜进行 L^* 、 a^* 、 b^* 值分析。在AFIF膜上随机选取5个点,使用色差计进行色差测量,取平均值进行分析。色差值计算公式为:

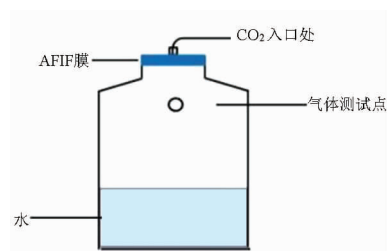


图1 二氧化碳模拟环境构建图

Fig.1 CO₂ simulation environment construction diagram

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (7)$$

式中: ΔL 为亮度差; Δa 为红绿差; Δb 为黄蓝差。

1.3.11 AFIF膜对市售液态牛奶新鲜度的指示情况 室温下,将市售液态灭菌牛乳进行启封,开口为1.5 cm×1.5 cm,将AFIF膜和非抗菌型AFIF膜(未添加nano-TiO₂)裁剪成3 cm×3 cm的样品对其进行封口(封口方式为黏附,并非绝对密封保存),考察时间参数下,牛乳包装内的CO₂气体含量及相应的微生物数量,并记录两种指示材料的颜色情况。

1.3.12 牛奶感官评价 根据1.3.10节的条件对液态奶进行处理,考察时间参数下,对牛奶进行感官评价;选取13个人进行感官评定培训后进行考核,从通过考核者中选取10人成立感官评定小组,评定人员在评定前不得使用具有香味的护肤品,不得食用刺激性和高度调味食物。在自然光条件下观察奶样的色泽,组织状态,闻气味。

色泽:将牛奶混合均匀,倒入无菌培养皿中,观察其颜色。A:乳白色,B:显著黄绿色,

组织状态:将牛奶倒入培养皿中静置15 min,观察牛奶中是否产生絮团等杂质。C:均匀流体无沉淀,D:有絮状物质。

气味:嗅闻牛奶的气味,并与新鲜的牛奶对比,检查牛奶有无其它气味。E:有乳香味,F:有明显异味。

1.3.13 红外光谱(FTIR)分析 采用Thermo Nicolet-6700型号傅里叶变换光谱仪测试。操作条件为:测量温度23℃,湿度50%,分辨率4 cm⁻¹,扫描范围4 000~400 cm⁻¹,扫描次数10次。

1.3.14 扫描电镜(SEM)分析 采用Quanta 200 FEG型号扫描电子显微镜,加速电压0.5~30 kV。

样品断口表面喷金后在扫描电子显微镜下分别观察。

1.3.15 数据处理 以 SPSS 软件处理数据, 每个测量指标取平均值, 并计算正负标准偏差。采用 Duncan 多重比较检验法进行显著性分析($P < 0.05$)。

2 结果与分析

2.1 高直链玉米淀粉与 PVA 的体积比对复合基体力学性能和透光率的影响

表 1 为 HAMS 和 PVA 的不同比例下对 AFIF 膜的影响, 其中随着 HAMS 在复合基体膜中的比例逐渐下降, 对复合基体的力学性能和透光率造成一定的影响。复合基体膜的拉伸强度和断裂伸长随着 PVA 含量的变多而逐渐增加, 其原因是由于随着 PVA 含量增加, 一方面 PVA 起到链接填

充作用, 加入淀粉膜中, 基体膜的结构变得充实稳定; 另一方面 PVA 分子中含有大量的烯醇式结构, 加入淀粉中后, PVA 暴露在外的羟基与淀粉中的羟基形成氢键, 使基体中的大分子交联, 形成紧密的网络结构, 因此使复合膜的拉伸强度和断裂伸长率升高。由于原料的自身特性, 不同配比的复合基体都为浅黄色薄膜, 随着 HAMS 用量的不断减少, 复合基体的透光性先升高后下降, 如表 1 所示。透光率越大同时也说明主要基体原料之间的相容性越好。在 HAMS 与 PVA 的体积比在 7:3 的情况下, 复合基体的硬度较大, 复合基体呈现高连续性和致密性。综合以上测试数据, 高直链玉米淀粉和 PVA 的体积比为 7:3 时, 复合基体膜的性能最好。

表 1 高直链玉米淀粉与 PVA 的比例对复合基体的影响

Table 1 Effect of volume ratio of high amylose corn starch to PVA on AFIF membrane

高直链玉米淀粉/PVA 体积比/%	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	透光率/%
9:1	11.11 ± 0.041	24.94 ± 0.147	37.876 ± 0.0023
8:2	14.87 ± 0.062	50.64 ± 0.242	41.879 ± 0.0035
7:3	15.09 ± 0.075	76.98 ± 0.343	51.915 ± 0.0040
6:4	23.05 ± 0.087	85.78 ± 0.349	35.875 ± 0.0031
5:5	25.92 ± 0.091	117.82 ± 0.401	32.866 ± 0.0029

2.2 原料的红外光谱与相容性分析

分别对 HAMS 膜、PVA 膜和 AFIF 膜进行了红外光谱分析, 结果如图 2 所示 (a 为纯 HAMS 膜, b 为纯 PVA 膜, c 为 AFIF 膜)。其中纯 PVA 膜样品主要在 3 400~3 200 cm^{-1} 存在吸收峰, 为多聚体宽的 -OH 吸收峰, 2 940 cm^{-1} 左右的 C-H 基团, 1 735~1 740 cm^{-1} 的 C=O 基团, 1 424 cm^{-1} 左右的 H-C-H 基团, 1 000~1 100 cm^{-1} 的 C-OH 基团和 600 cm^{-1} 左右的环状结构上的 C-H 基团; 纯 HAMS 膜在 3 200~3 400 cm^{-1} 的 C-OH 基团吸收峰更强烈, 说明 HAMS 含有的 C-OH 基团较多^[8]; 相比于纯 PVA 膜和纯 HAMS 膜而言, AFIF 膜在 1 424 cm^{-1} 左右的 H-C-H 基团和 1 000~1 100 cm^{-1} 的 C-OH 基团的两个特征峰都向低波数偏移, 表明成膜基体之间发生了相互作用(氢键), 同时 AFIF 膜中的 C-OH 基团和 C-H 的吸收峰的减弱, 说明了 PVA 和 HAMS 分子链上的羟基形成了

氢键, 也反映了 PVA 和 HAMS 之间有很好的相容性。并且结合透光率的分析结果, 也可知 HAMS 和 PVA 有很好的相容性。其中, 在 690~710 cm^{-1} 出现了苯环间二取代的伸缩振动峰, 1 108 cm^{-1} 出现了 C-O-C 键的伸缩振动峰, 这表明 HAMS 和 PVA 与尿素发生了加成反应, 同时环氧基之间发生聚合交联反应, 导致 HAMA 和 PVA 分子量增加, 流动性减小。

2.3 甘油的添加量对 AFIF 的性能影响

基体中 HAMS/PVA 的总体积为 100 mL, 分析不同添加量的甘油对 AFIF 膜性能的影响。由图 3a 和 3b 可以看出, 随着甘油添加量的升高, 透光率(a)和力学性能(b)整体呈现先上升后下降趋势。其原因可能是由于甘油作为小分子的增塑剂, 加入到基体溶液中与高直链玉米淀粉之间的氢键连接点增加, 进而形成氢键共价键, 使得分子链韧性增强, 形成紧密的网络结构, 使得 AFIF 膜力学

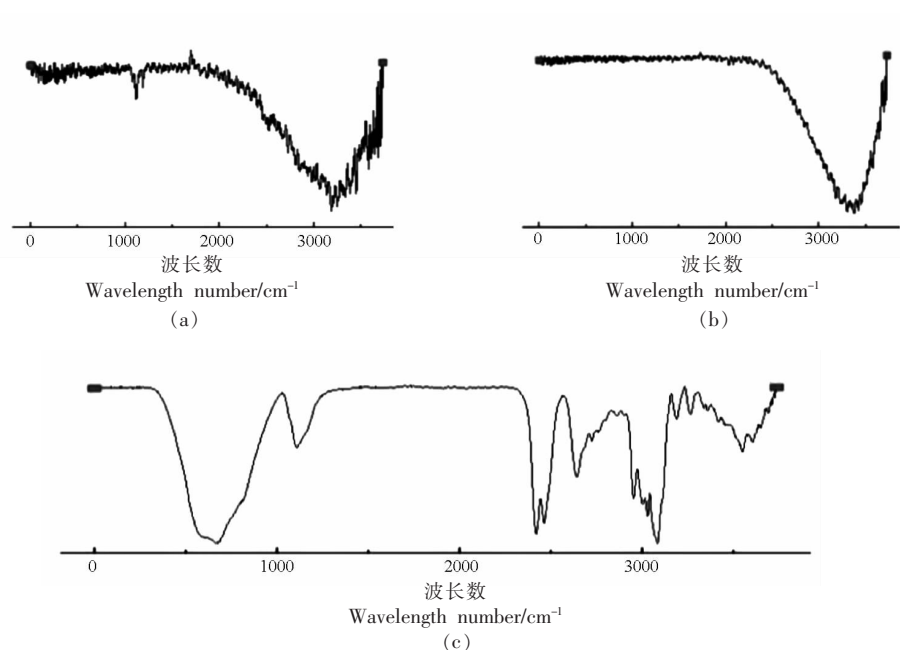


图 2 PVA、HAMS 和 AFIF 膜红外光谱图

Fig.2 PVA, HAMS and AFIF film infrared spectra

性能逐渐增强。但是随着甘油含量的继续增加,比表面积较大的 HAMS 发生团聚,造成 HAMS 在复合基体的分子结构中分布不均匀,使得原本致密的结构变得疏松,拉伸强度和透光率开始下降。

如图 3c 所示,AFIF 膜的水蒸气透过率(c)整

体呈现上升趋势,其中甘油作为增塑剂加入到 HAMS/PVA 溶液中,增加了分子链之间的间隙,同时甘油本身属于亲水性的增塑剂,添加量的增加,导致 AFIF 膜的水蒸气透过率的增加。综合以上考虑,甘油的添加量为 2%。

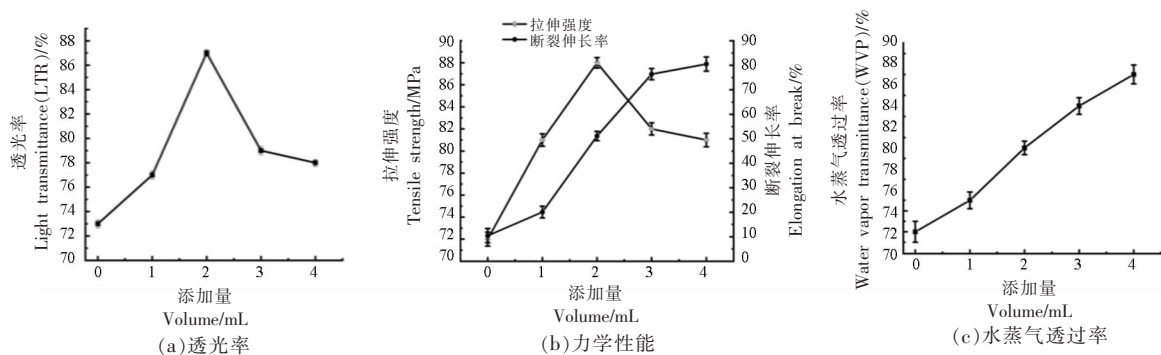


图 3 甘油的添加量对 AFIF 膜的影响

Fig.3 Effect of the amount of glycerol added on AFIF

2.4 尿素的添加量对 AFIF 膜的性能影响

由于 AFIF 膜中的主要成分有一定的亲水性,因此在力学性能和耐水性方面往往不及传统塑料包装膜,为避免 AFIF 膜的渗透作用,影响食品质量。同时,为实现 AFIF 膜新鲜度检测功能,AFIF

膜不可能为全疏水性材料。本文以尿素为疏水剂,对 AFIF 膜对水的亲疏性能进行调节,并对其力学性能、吸水率和颜色扩散速度进行测试,结果如图 4 所示。

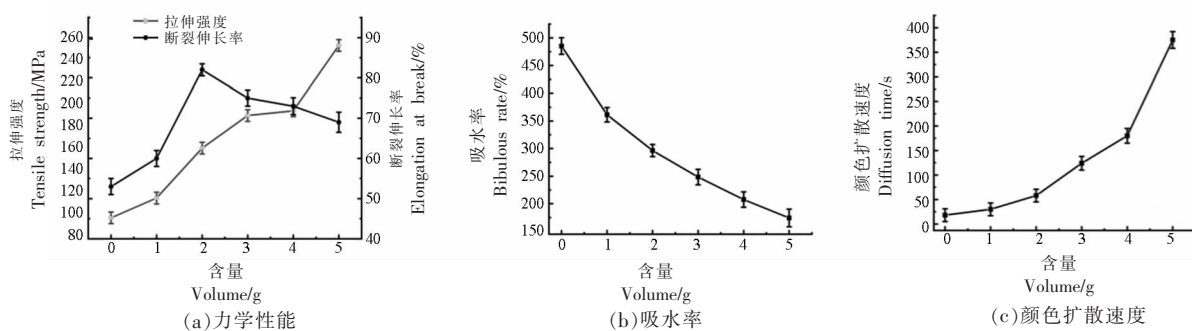


图4 不同尿素含量 AFIF 膜的力学性能、吸水率和颜色扩散速度对比

Fig.4 Comparison of tensile strength, bibulous rate and diffusion rate of AFIF films with different urea content

如图 4a 所示,AFIF 膜的力学性能随尿素添加量的升高,呈现出先升高后降低的趋势。尿素的添加量为 2 g 的 AFIF 膜的拉伸强度是 158 MPa,远高于对照组的 98 MPa(无尿素添加)。尿素添加量的升高至 5 g 时,AFIF 的拉伸强度可达 246 MPa。复合膜 AFIF 的断裂伸长率最高点出现在添加量为 2 g 时,此时的断裂伸长率为 82%,相比于对照组(无尿素添加)增加了 29%。这可能是由于尿素起到一定的交联作用,增加了 HASA 与 PVA 分子间的缠绕,进而增加了 AFIF 膜的机械强度。综合可得尿素添加量为 2 g 时复合膜 AFIF 获得较优的力学性能。

如图 4b 所示,当尿素添加量的增加时,AFIF 膜的吸水率逐渐降低。在尿素的添加量为 2 g 时,吸水率为 296.36%,相比于对照组(无尿素添加)的 AFIF 膜吸水率降低了 188.78%。这可能是由于尿素为二元胺,与原料中 HASA 和 PVA 中的羟基发生缩合反应,使得游离的羟基含量减少,进而提高了复合膜 AFIF 的疏水性。

如图 4c 所示,AFIF 膜对复合指示剂(MR-BB)的颜色扩散完成时间随着尿素添加量的增加而逐渐延长。这可能是由于当 AFIF 膜对中 MR-BB 复合指示剂对酸性气体进行识别,MR-BB 复合指示剂在基体中的分散点首先进行颜色转变,其中甲基红在识别酸性气体后转变为磺酸类物质^[9],这种成分易溶于水,颜色的传递速度会受到基体吸水性的影响。由于尿素添加量的增加降低了 AFIF 膜的亲水性,因此影响了 AFIF 膜的颜色扩散速度。综合可得尿素添加量为 2 g 时复合膜 AFIF 获得适当的力学性能、颜色扩散性和吸水性。

2.5 pH 复合指示剂(MR-BB)对 AFIF 膜指示性能的影响

pH 复合指示剂(MR-BB)对 AFIF 膜指示性能的影响可分为两个方面,一是两种指示剂的复配比例,二是 MR-BB 的添加量。

2.5.1 两种指示剂的比例对 AFIF 膜指示性能的影响 MR-BB 复合指示剂由甲基红和溴百里酚蓝组成,其中的甲基红 pH 指示范围为 4.4~6.2,溴百里酚蓝的 pH 指示范围为 6.0~7.6。将二者合理化进行复配后,利用两者化学指示剂的 pH 指示范围颜色的互补作用,使变色范围控制在较精确的范围,且滴定终点颜色变化明显敏感,能准确指示滴定终点。从表 2 和表 3 中可知,当指示剂复配比例不同时,AFIF 系列样品膜的颜色虽有差异,但是呈现整体绿色系,AFIF 膜的变色完成时间也随着 MR-BB 中两种指示剂的比例变化而不同。

同时,牛奶新鲜度的视觉提醒,需要 AFIF 膜变色前后的色差对比最大。综合以上,当甲基红与溴百里酚蓝的比例为 1:2 时,色差值最大,且变色时间最短,所以 MR-BB 复合指示剂的的复配比例为 1:2 时最佳。

2.5.2 MR-BB 的添加量对特征物质的识别功能

根据文献[20]可知,在常温条件下,当牛奶新鲜度发生改变时,二氧化碳质量浓度约为 2 000 mg/L 同时空气中二氧化碳的存在(空气中的二氧化碳质量浓度^[21]约为 350~380 mg/L),需要保证 AFIF 膜在空气中不会自行变色。根据以上条件,构建模拟实验环境,考察 MR-BB 的总添加量对 AFIF 膜检测性能的影响。

MR-BB 在 AFIF 膜中是物理性包裹,是以分

表 2 不同指示剂配比的 AFIF 的成膜颜色

Table 2 Film forming color of AFIFS with different indicator ratios



















复合指示剂配比	测色仪显色			视觉颜色
	蓝色	黄色	红色	
1:2	5.0	6.0	0	
3:5	6.0	8.0	0	
2:3	3.0	8.0	0	
3:4	3.0	8.0	0	
1:1	4.0	10.0	0	
4:3	2.0	9.0	0	
3:2	2.0	8.0	0	
5:3	1.0	5.0	0	
2:1	2.0	7.2	0	

表 3 不同指示剂配比的 AFIF 膜的颜色转变情况

Table 3 Color transition of AFIF membranes with different indicator ratio

复合指示剂配比	测色仪显色			视觉颜色	色差值	变色时间
	蓝色	黄色	红色			
1:2	0	9.0	1.0		5.91	33 min 31 s
3:5	0	8.9	1.6		5.27	35 min 29 s
2:3	0	8.2	2.0		3.61	36 min 44 s
3:4	0	10.1	1.0		3.46	40 min 13 s
1:1	0	8.0	1.0		4.58	36 min 19 s
4:3	0	7.0	2.0		3.46	37 min 41 s
3:2	0	7.0	2.0		3.0	35 min 12 s
5:3	0	7.0	0.4		2.27	38 min 27 s
2:1	0	7.0	0.1		2.01	34 min 22 s

散点的形式存在于 AFIF 膜中。如表 4 所示,当 MR-BB 的添加量低于 4% 时,分散点较少,对包装中的二氧化碳捕捉的敏感度和速度有所下降,而且膜的颜色较浅,因此变色完成时间逐渐增加;当 MR-BB 的添加量在 4%~6% 时,分散点逐渐增加,逐渐趋于饱和,变色时间逐渐减少。当 MR-BB 的添加量大于 6% 时,MR-BB 在 AFIF 膜中过于饱和,对二氧化碳的识别捕捉速度逐渐上升,但是由于膜的颜色过深,在单位体积内固定量的二氧化碳条件下颜色转变不明显,最终完成变色时间逐渐增加,并且 MR-BB 的添加量达到 7% 及其以上,AFIF 膜对空气中的二氧化碳过于敏感,会自行变色,并不适用于牛奶的新鲜度检测。所以

MR-BB 的最佳添加量为 6%。

2.6 纳米二氧化钛的添加及作用机理

2.6.1 纳米二氧化钛的添加量对 AFIF 的光催化抗菌作用

在制备 AFIF 膜过程中,仅改变 nano-TiO₂ 的添加量,0.05,0.1,0.15,0.2 g 和 0.25 g,考察不同 AFIF 样品膜的抗菌性质。将 4 种 AFIF 膜样品置于大肠杆菌的液体培养基中,38 ℃ 的培养箱中培养 12 h 后取出,测定菌液的 OD 值,根据公式(6)算出 4 种 AFIF 膜的抗菌率,结果如图 5 所示。

AFIF 膜的抗菌能力随着 nano-TiO₂ 的添加量逐渐增加,AFIF 膜的抗菌能力不断增强。随着 nano-TiO₂ 的添加量不断增加,抗菌率呈现出先上升后逐渐趋于平缓。当 nano-TiO₂ 的用量达到

表4 指示剂添加量对 AFIF 变色速度和敏感度的影响

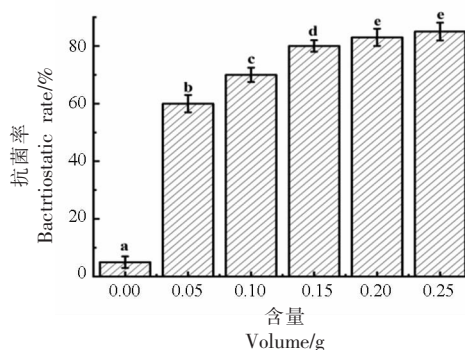
Table 4 Effect of indicator addition on discoloration speed and sensitivity of AFIF

复合碱性指示剂的添加量/%	变色开始时间(2 000 mg/L 时)	变色完成时间(2 000 mg/L 时)	380 mg/L 时是否变色
1	4 min 50 s	40 min 15 s	不变色
2	5 min 10 s	48 min 52 s	不变色
3	6 min 56 s	54 min 54 s	不变色
4	7 min 10 s	60 min 42 s	不变色
5	4 min 40 s	45 min 08 s	不变色
6	3 min 35 s	33 min 31 s	不变色
7	3 min 59 s	36 min 15 s	变色
8	4 min 53 s	39 min 35 s	变色

0.25 g 时,AFIF 膜对大肠杆菌的抗菌率可高达 85%, 而没有添加 nano-TiO₂ 的 AFIF 膜的抗菌率仅为 5%左右, 这说明加入 nano-TiO₂ 的 AFIF 膜对大肠杆菌有较强的抗菌性能。这可能是由于 nano-TiO₂ 抗菌机理是光催化抗菌, 当 nano-TiO₂ 暴露在紫外光线下时会产生强氧化能力的自由基(ROS), ROS 对细胞的结构和功能造成伤害, 使细胞发生突变, 脂质过氧化物分解杀死细菌。此外, 这还会引起细胞渗透紊乱, 多不饱和脂质和细胞壁的损伤, 从而使细胞降解有效地灭活微生物^[22]。

如图 6 所示, 为抑菌型 AFIF 膜(a)和非抗菌型的 AFIF 膜(未添加 nano-TiO₂)(b)的抑菌圈。在图中可以明显看出, 与 b 相对比, a 具有明显的抑菌效果, 在 a 周围存在明显的抑菌圈, 而 b 周围没有抑菌圈的存在, 这进一步证实了 AFIF 膜中 nano-TiO₂ 的添加, 可以有效提升 AFIF 膜的抗菌性能。

2.6.2 纳米二氧化钛的抑菌机理 nano-TiO₂ 具有抑菌性能可以根据能带理论来阐述(如图 7 所示), nano-TiO₂ 是一个由导带、价带和禁带组成的半导体, 当半导体被一个能量为 $h\nu$ 的光子或者是一个大于半导体禁带宽度 E_g 的光子照射时, 价带上的电子被激发到导带上, 导带上形成一个自由电子(e^-), 在价带中形成一个电子空穴(h^+), 形成氧化还原体系。环境中的氧气和水与其相互作用, 形成了具有强氧化性的基团, 这些基团能将吸附在 nano-TiO₂ 表面的有机物分解为二氧化碳和



注: 不同字母表示样本间存在显著差异 ($P < 0.05$)。

图5 不同 nano-TiO₂ 添加量的 AFIF 的抗菌率
Fig.5 Antibacterial rate of AFIF with different nano-TiO₂ additions

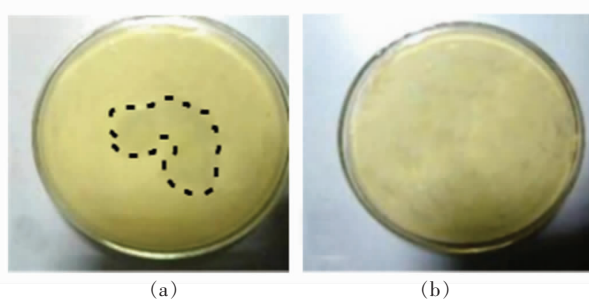


图6 AFIF 膜的抗菌圈分析

Fig.6 Antiseptic analysis of AFIF

水^[23-25], 同时 nano-TiO₂ 在经过光催化作用后具备了抑菌性能, 生成的 ROS 等物质对微生物具有一定的抑制作用, 防止包装内的食品被二次污染。nano-TiO₂ 的抑菌过程, 如图 7 所示。

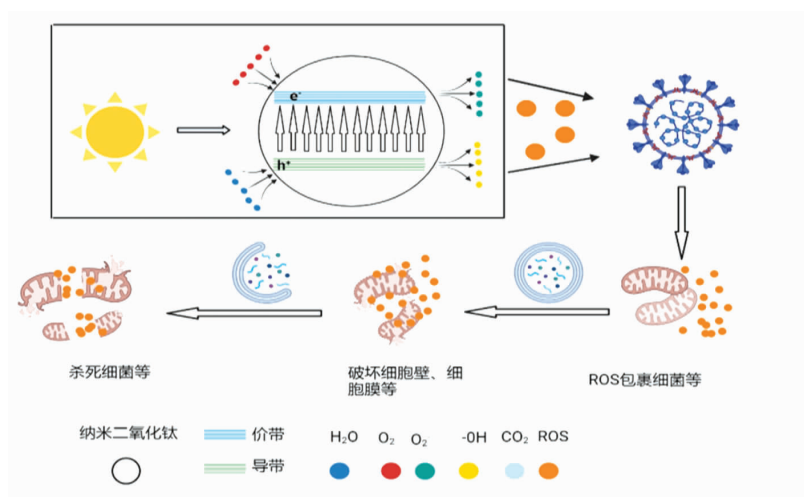


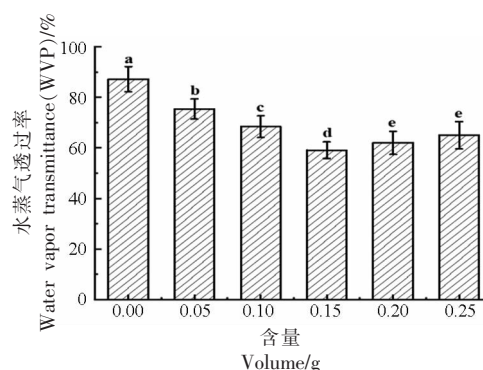
图 7 纳米二氧化钛光催化抑菌及分解过程示意图

Fig.7 Schematic diagram of photocatalytic antibacterial and decomposition process of nano-TiO₂

2.6.3 nano-TiO₂ 对 AFIF 膜气体透过性的影响

nano-TiO₂ 作为一种优良的抑菌剂,添加后可实现高抑菌特性,但其为纳米材料,易发生纳米颗粒团聚的现象,所以 nano-TiO₂ 的添加会对 AFIF 膜体系的气体透过性造成影响。如图 8 所示,随着 nano-TiO₂ 的添加量的增加,AFIF 膜水蒸气透过率呈现出先减少后增加的趋势。无添加 nano-TiO₂ 膜时,AFIF 膜的水蒸气透过率为 87.2%。当 nano-TiO₂ 的添加量为 0.15 g 时,水蒸气透过率降到最低,为 59.1%。当 nano-TiO₂ 的添加量继续增多时,水蒸气透过率开始增加。其原因可能是随着 nano-TiO₂ 的添加,AFIF 膜体系中的物理交联点增多,同时当加入少量的 nano-TiO₂ 填补了高直链玉米淀粉与 PVA 天然聚合物之间的空隙,膜的致密性增加,导致一定程度上的水蒸气透过率较低,过多的 nano-TiO₂ 的加入会导致纳米粒子的分散问题,出现部分团聚现象,使 AFIF 膜的水蒸气透过率增加。

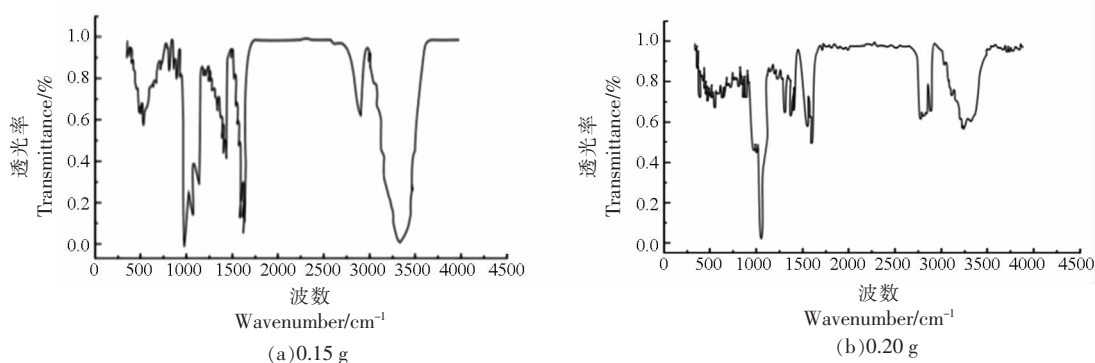
2.6.4 AFIF 膜的红外光谱分析 为了进一步考察不同 nano-TiO₂ 含量的 AFIF 膜的基团变化情况,根据不同纳米 nano-TiO₂ 的 AFIF 膜的水蒸气透过率可知,当 nano-TiO₂ 的添加量达到 0.15 g 时,水蒸气透过率趋势发生了转变。故本文针对 0.15 g 和 0.20 g 的 nano-TiO₂ 添加量的 AFIF 膜进行红外光谱测试,如图 9 所示,当 nano-TiO₂ 添加量为 0.15 g 时,结合图 9 可知,各样品的红外光谱曲线和未加入 nano-TiO₂ 的 AFIF 膜大致趋势比



注:不同字母表示样本间存在显著差异($P < 0.05$)。

图 8 不同纳米 TiO₂ 添加量的 AFIF 膜的水蒸气透过率Fig.8 Water vapor transmittance of AFIF films with different amount of TiO₂ nanoparticles

较相似,同时 AFIF 膜中的 C-OH 基团和环状上的 C-H 的吸收峰值很接近,这说明此时各样品的相容性均是良好的。但当 nano-TiO₂ 添加量为 0.2 g 时,其 AFIF 膜的红外光谱曲线发生明显变化,在 1740 cm⁻¹ 处和 3340 cm⁻¹ 是 C=O 和 -OH 的特征吸收峰,500 cm⁻¹ 为 nano-TiO₂ 的特征吸收峰,附近明显由原来的单一峰变为多个小峰出现这个变化的原因,极有可能是 nano-TiO₂ 添加量过多,造成了 AFIF 膜中多组分的分散不均匀,甚至团聚现象而造成的。综合考虑成本、抑菌性,并结合水蒸气透过率分析和红外光谱分析,确定 nano-TiO₂ 的最佳添加量为 0.15 g。

图9 不同纳米 TiO₂ 添加量的 AFIF 膜的红外光谱Fig.9 FTIR micrographs of AFIF composite with different nano TiO₂ additions

2.6.5 AFIF 膜的扫描电镜分析 为了更加直观的考察 nano-TiO₂ 添加量为 0.15 g 和 0.20 g 的 AFIF 膜的微观结构,对其进行扫描表征,如图 10 所示。

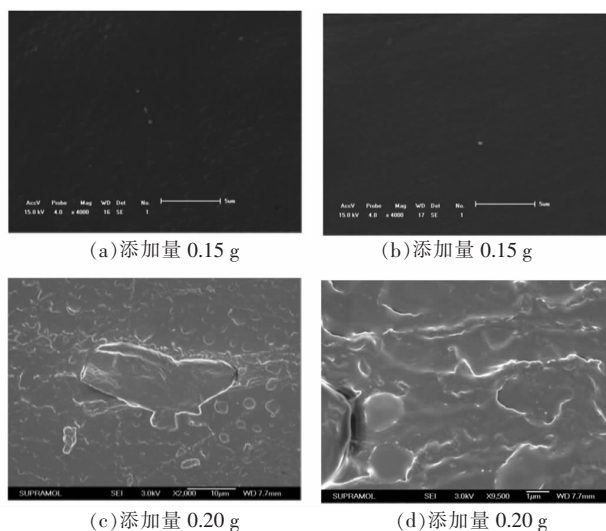
对比在 3.0 kV 倍数下放大的微观结构,添加量为 0.2 g 的 nano-TiO₂ 薄膜 AFIF 中出现了小面积的颗粒团聚现象。但当添加量为 0.15 g 的 nano-TiO₂ 薄膜(图 a 和图 b)纳米颗粒分散均匀,几乎没有聚集体出现。这可能是由于 nano-TiO₂ 添加量较低时,通过超声作用出现明显的均匀分散,同时与 HAMS 和线性大分子 PVA 的羟基能够很好的缔合,nano-TiO₂ 起到物理交联的作用,与两种大分子紧密结合在一起,从而使三者形成凝胶网络结构,薄膜的致密性和规整性更好。当更多的 nano-TiO₂ 添加到 AFIF 膜中,通过超声等处理难以使 nano-TiO₂ 分散均匀,因此出现图 c 和图 d 中大面积颗粒团聚现象。

综上所述,结合抑菌性能、红外光谱分析和扫描电镜分析,nano-TiO₂ 的最佳添加量为 0.15 g。

2.7 AFIF 膜对市售液态灭菌奶的新鲜度检测

为了考察本研究成果 AFIF 膜的实际应用特征,我们选择市售液态灭菌奶作为应用对象。按照 1.3.10 节的方法,使用两种 AFIF 膜(抑菌型和非抑菌性)对开封后的液态乳进行封口处理,并定时考察乳袋内的二氧化碳气体含量,结果如表 5 和表 6 所示。

在常规的食品卫生检验中,经常将菌落总数作为衡量食品卫生的标准。食品在腐败变质过程中菌落总数会增加,所以菌落总数可以反映食品

图 10 不同纳米 TiO₂ 添加量的 AFIF 膜的扫描电镜Fig.10 SEM micrographs of AFIF composite with different nano TiO₂ additions

的新鲜度。GB4789.2 中规定牛奶的细菌菌落总数限值 $\leq 100 \times 10^4$ CFU/g/mL 为合格。从表 5 中可以看出,随着试验时间的不断增加,无论是利用抗菌型 AFIF 膜封口还是利用非抗菌型 AFIF 膜进行液态乳封口,二氧化碳的体积量不断增加,微生物总量也在不断增加,液态奶的色泽、组织状态和气味均发生变化,亦表明了液态奶的可食用性在下降。与此同时 AFIF 膜也随着新鲜度的下降,发生变色现象。观察表 5 发现利用抗菌性 AFIF 膜封口的液态奶在贮藏达到 72 h 后,微生物释放的二氧化碳气体含量为 385 mg/L,微生物含量约为 160×10^4 CFU/mL; 利用非抗菌性 AFIF 膜封口的液态奶,在贮藏时间达到 36 h 后,微生物含量约为

表 5 抑菌性 AFIF 膜对市售液态灭菌乳的新鲜度检测

Table 5 Determination of freshness of antibacterial materials for liquid sterilizing milk by AFIF

时间	6 h	12 h	24 h	36 h	48 h	60 h	72 h	84 h	96 h	5 d	6 d
CO ₂ 气体含量/(mg/L)	0	0	0	0	210	268	385	420	457	530	602
微生物总量/(×10 ⁴ CFU/mL)	0	0	48	57	64	89	160	178	191	214	243
色差值 ΔE	0	0	0	0	0	0	5.91	5.91	5.91	5.91	5.91
色泽	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B	B
组织状态	C	C	C	C	C	C	D	D	D	D	D
气味	E	E	E	E	E	E	F	F	F	F	F
变色情况	G	G	G	G	G	G	I	I	I	I	I

注:G:未变色,H:开始变色,I:变色完成。

表 6 非抗菌型指示材料对市售液态灭菌乳的新鲜度检测

Table 6 Detection of freshness of liquid sterilized milk by non antibacterial materials

时间	6 h	12 h	24 h	36 h	48 h	60 h	72 h	84 h	96 h	5 d	6 d
CO ₂ 气体含量/(mg/L)	0	0	350	550	700	960	1 420	1 930	2 757	3 130	3 602
微生物总量/(×10 ⁴ CFU/mL)	48	84	143	148	225	293	441	563	742	843	982
色差值 ΔE	0	0	2.1	5.91	5.91	5.91	5.91	5.91	5.91	5.91	5.91
色泽	A	A	A	B	B	B	B	B	B	B	B
组织状态	C	C	C	D	D	D	D	D	D	D	D
气味	E	E	E	F	F	F	F	F	F	F	F
变色情况	G	G	H	I	I	I	I	I	I	I	I

注:G:未变色,H:开始变色,I:变色完成。

148×10⁴ CFU/mL;同时对比表 5 和表 6 发现,与利用非抗菌型指示材料封口的液态乳相比,利用抗菌型 AFIF 膜封口的液态乳,变质速度明显延缓,可食用期延长约 36 h,二氧化碳气体出现的时间和数量以及微生物出现的时间与数量均远远滞后于利用非抗菌型 AFIF 膜封口的液态乳。这说明 AFIF 膜不仅具有良好的新鲜度指示功能,还具有明确保鲜作用(即延长食品新鲜度的作用)。

2.8 AFIF 膜新鲜度指示的机理分析

高直链玉米淀粉、聚乙烯醇和纳米二氧化钛在一定量交联剂(尿素、甘油)的作用下,形成了三维立体网状结构,由于高分子之间交联结构的形成,使基体内的比表面积增加,基体可负载复合指示剂(甲基红、溴百里酚蓝)和抑菌剂纳米二氧化钛,利用溶液聚合的方法,制备出新鲜度指示膜材料 AFIF。液态牛奶在存放过程中随着贮藏时间的延长,金黄色葡萄球菌等微生物的生长繁殖会使得液态奶逐渐腐败变质,并产生二氧化碳等酸性特征物质^[26]。当酸性气体被 AFIF 膜中的 pH 复合指示剂识别捕捉并识别后,AFIF 膜中的各指示剂

分散点位会首先发生颜色转变。复合基体的分子链段具有一定的亲水性,这为颜色的扩散提供了可能和路径,AFIF 膜可在识别酸性气体后,短时间内实现颜色转变。同时 AFIF 膜中含有的纳米二氧化钛在受到光照激发后,在光催化过程中会产生活性氧和羟基自由基,这些物质会破坏了大肠杆菌等细菌的细胞结构,对细菌微生物等具有一定的抑制作用。因此 AFIF 膜对牛奶的具有一定的保鲜作用,并且能够实时的显示牛奶的新鲜度。

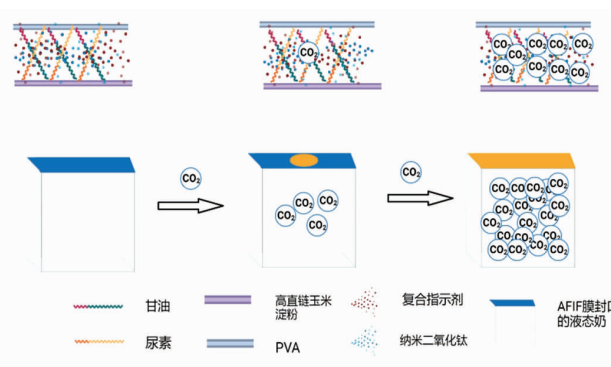


图 11 AFIF 膜的模拟示意图

Fig.11 Schematic illustration of AFIF membrane simulation

3 结语

本文以食品级高分子材料-高直链玉米淀粉和聚乙烯醇(体积比为7:3)为基体原料,以交联剂甘油(添加量2%)和疏水剂尿素(添加量2%)作为针对性助剂改善其基体性质。通过对其结构特点、力学性能、透光率、水蒸气透过率等性质分析,优化配比,实现基体膜性质最佳,相容性最好。负载复合pH指示剂和纳米二氧化钛,制备具有新鲜度检测和保鲜双功能的食品纳米保鲜-新鲜度指示材料(AFIF)将复合pH指示剂按照甲基红和溴百里酚蓝的比例为1:2,添加量为6%的配方进行复配后,可实现对特征物质的精确识别,且变色时间和颜色对比最佳。本文成功将纳米二氧化钛(添加量0.15%)均匀包裹于基体的三维立体网状结构中,经过光催化作用后,AFIF的抑菌率可达到80%。AFIF膜应用于牛奶贮藏,保鲜和新鲜度指示功能显著。与非抗菌型的AFIF膜相对比,常温下250 mL牛奶,AFIF膜包装物的货架期可延长36 h;牛奶变质的检出时间为3 min 35 s,此时AFIF膜由蓝绿色转变为深黄色,初始变色面积为初始变色面积为10%(膜面积为9 cm²),完成变色时间为33 min 31 s,色差值 ΔE 为5.91。本文对AFIF膜的作用机理进行分析,合理解释其食品保鲜和新鲜度检测两种功能的协同完成过程。AFIF膜的制备工艺简单、安全性高、使用范围广泛,后续将针对其他品类食品进行应用性研究。

参 考 文 献

- [1] ZHANG D, CHEN L, CAI J, et al. Starch/tea polyphenols nanofibrous films for food packaging application: From facile construction to enhance mechanical, antioxidant and hydrophobic properties[J]. Food Chemistry, 2021, 360: 129922-129922.
- [2] ADEGBEMIRO A B, SEYOUM W T, ABIDEMI F F. Fabrication and characterization of edible films from acha (*Digitalia exilis*) and iburu (*Digitalia iburua*) starches[J]. Cyta-Journal of Food, 2021, 19(1): 493-500.
- [3] ZOU Y Y, YUAN C, CUI B, et al. Mechanical and antimicrobial properties of high amylose corn starch/konjac glucomannan composite film enhanced by cinnamaldehyde/ β -cyclodextrin complex[J]. Industrial Crops & Products, 2021, 170: 113781.
- [4] ZOU Y, YUAN C, CUI B, et al. Formation of high amylose corn starch/konjac glucomannan composite film with improved mechanical and barrier properties[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 251: 117039.
- [5] 程龙. 壳聚糖/纳米TiO₂/玉米淀粉可食膜的制备及性能研究[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2021.
CHENG L. Preparation and properties of chitosan/nano TiO₂/corn starch edible film[D]. Lanzhou: Lanzhou Jiaotong University, 2021.
- [6] 王存堂, 李子钰, 林新, 等. 玉米淀粉/卡拉胶/甘油复合膜的最佳成膜工艺研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(3): 799-804.
WANG C T, LI Z Y, LIN X, et al. Study on the optimal film-forming process of corn starch/carrageenan/glycerol composite membrane[J]. Journal of Food Safety and Quality Testing, 2022, 13(3): 799-804.
- [7] 霍霞飞. 基于三甲胺表征生鲜肉新鲜度研究与指示卡研发[D]. 银川: 宁夏大学, 2022.
HUO X F. Study on the characterization of fresh meat freshness based on trimethylamine and development of indicator card[D]. Yinchuan: Ningxia University, 2022.
- [8] 赵彬. 食品新鲜度智能指示卡的研究进展[J]. 包装工程, 2021, 42(3): 128-135.
ZHAO B. Research progress of intelligent indicator card for food freshness[J]. Packaging Engineering, 2021, 42(3): 128-135.
- [9] 胡云峰, 陈君然, 贺业鑫, 等. 食品用CO₂敏感型指示卡研究[J]. 中国粮油学报, 2015, 30(4): 125-129, 135.
HU Y F, CHEN J R, HE Y X, et al. Study on CO₂ sensitive indicator card for food[J]. Journal of Grain and Oils of China, 2015, 30(4): 125-129, 135.
- [10] 陈雪风, 艾月, 史淞浩, 等. pH响应性食品包装材料的制备及其对酸性气体的识别指示性研究[J]. 包装工程, 2021, 42(7): 159-167.
CHEN X F, AI Y, SHI S H, et al. Preparation of pH-responsive food packaging materials and their indicative study for acid gas identification[J]. Packaging Engineering, 2021, 42(7): 159-167.
- [11] 李宁, 肖婷, 章骞, 等. 基于麦氏酸活化呋喃的肉新鲜度指示卡研究[J]. 分析化学, 2020, 48(12):

- 1642–1649.
- LI N, XIAO T, ZHANG Q, et al. Study on fish freshness indicator card based on maltenic acid activated furan[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2020, 48(12): 1642–1649.
- [12] KEJIN C, RONG H, LI'AO W, et al. The dominant microbial metabolic pathway of the petroleum hydrocarbons in the soil of shale gas field: Carbon fixation instead of CO₂ emissions[J]. The Science of the total environment, 2021, 807(P2): 151074–151074.
- [13] FALLEH H, DJEBALI K, JEMAA M B, et al. Milk preservation: Enhancing the anti-*Staphylococcus aureus* potency using essential oils specific mixture[J]. Journal of Food Measurement and Characterization, 2020, 15(1): 1–10.
- [14] NILOUFAR R T, ZAFIR G, ANILDA G, et al. Effect of pH and heat treatment conditions on physicochemical and acid gelation properties of liquid milk protein concentrate[J]. Journal of Dairy Science, 2021, 104(6): 6609–6619.
- [15] RUICHANG G, HUILING H, TONG S, et al. Incorporation of gelatin and Fe²⁺ increases the pH-sensitivity of zein-anthocyanin complex films used for milk spoilage detection[J]. Current Research in Food Science, 2022, 5: 677–686.
- [16] PAKEEZA M, KHAN N M B, ZAIB J, et al. Improving functional properties of PVA/starch-based films as active and intelligent food packaging by incorporating propolis and anthocyanin[J]. Polymers and Polymer Composites, 2021, 29(9): 1472–1484.
- [17] 张笑. 纳米二氧化钛溶液分散性及光催化性能研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2019.
- ZHANG X. Study on dispersibility and photocatalytic performance of nano-titanium dioxide solution [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2019.
- [18] SUSMITA D L, JYOTI D A, BARAN D A. Characterization of high amylose starch-microcrystalline cellulose based floatable gel for enhanced gastrointestinal retention and drug delivery[J]. Carbohydrate Polymer Technologies and Applications, 2022, 3: 100185.
- [19] RUIMIN R, LUYAO W, YUHANG S, et al. Preparation of pH-indicator films based on soy protein isolate/bromothymol blue and methyl red for monitoring fresh-cut apple freshness[J]. Journal of Food Science, 2021, 86(10): 4594–4610.
- [20] SCHÜTZ H, BÖTTCHER O. Assessment system for sustainable buildings of the German government (BNB): Calculation tool for the ventilation rate and the resulting carbon dioxide concentration in the ambient air[J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2019, 323: 012035–012035.
- [21] AGEEV I M, RYBIN YU M. Measuring complex for carbon-dioxide monitoring in air [J]. Measurement Techniques, 2021, 64(4): 339–343.
- [22] 扈莹莹, 李其轩, 刘昊天, 等. 纳米二氧化钛光催化技术抑菌机制及其在食品包装中的应用研究进展[J]. 食品科学, 2020, 41(3): 232–238.
- HU Y Y, LI Q X, LIU H T, et al. Research progress on bacteriostatic mechanism of nano-titanium dioxide photocatalytic technology and its application in food packaging[J]. Food Science, 2020, 41(3): 232–238.
- [23] SOLEIMANI M, GHASEMI J B, MOHAMADI Z G, et al. Photocatalytic degradation of organic pollutants, viral and bacterial pathogens using titania nanoparticles[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2021, 130: 108688.
- [24] KIWAAN H A, ATWEE T M, AZAB E A, et al. Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide [J]. Journal of Molecular Structure, 2020, 1200(C): 127115.
- [25] LIN D, HUANG Y, LIU Y, et al. Physico-mechanical and structural characteristics of starch/polyvinyl alcohol/nano-titania photocatalytic antimicrobial composite films[J]. LWT, 2018, 96: 704–712.
- [26] 刘保光, 蔡田, 李小申, 等. 牛奶源金黄色葡萄球菌血清型、毒力基因及 PFGE 分型[J]. 食品科学, 2019, 40(2): 281–286.
- LIU B G, CAI T, LI X S, et al. Serotypes, virulence genes and PFGE typing of *Staphylococcus aureus* from milk [J]. Food Science, 2019, 40(2): 281–286.

Preparation of Antibacterial Freshness Indicator Film and Its Application

Yu Dongwen, Liu Zhanxu, Bai Hongbin, Liu Xiuqi*

(College of Food Science and Engineering, Jilin Agricultural University, Changchun 130118)

Abstract With food packaging playing an increasingly important role in food quality and safety, freshness indicator materials have become a research hotspot. On the one hand, it can block the entry of microorganisms, effectively inhibit the breeding and reproduction of microorganisms, ensure the stability of the internal environment of food packaging, and then change the quality of food; On the other hand, it can monitor and indicate environmental changes inside the packaging to feed back food quality information. In this study, food grade polymer materials high lost corn starch (HAMS) and polyvinyl alcohol (PVA) were used as the main raw materials, and the compound pH indicator MR-BB (mixture of methyl red and bromothymol blue) was loaded. At the same time, nano titanium dioxide (nano-TiO₂) with high antibacterial activity was used by ultrasonic dispersion method. At the same time, the crosslinking agent glycerol and hydrophobic agent urea were used to construct the polymer three-dimensional network structure and optimize its physicochemical properties. The pH-responsive nanometer fresh-keeping-food freshness indicator material (AFIF) was prepared by solution polymerization and casting film. Based on the basic performance, the volume of high amylost corn starch and PVA was 7:3, the amount of glycerin was 2%, and the amount of urea was 2%. By comparing the data and optimizing the sensitivity and accuracy of pH responsiveness of AFIF film, it could be seen that the optimal volume ratio of MR-BB was 1:2 and the optimal addition amount was 6%. In this paper, the bacteriostatic performance of AFIF film and the preservation performance of commercially available milk were analyzed. When the amount of nano-TiO₂ was 0.15 g (per 100 mL membrane liquid), the bacteriostatic rate could reach about 80%. The practical application results showed that the liquid milk of the non-antibacterial AFIF membrane group lost its edible value after 36 h of storage at room temperature, until 72 h, the liquid milk of this group lost its edible value. At this time, the detection time of AFIF film on spoiled milk was 3 min 35 s, the film color changes from blue-green (initial) to deep yellow, the initial discolouring area was 10% (film area is 9 cm²), the completion time of discolouring was 33 min 31 s, and the color difference value could reach 5.91. AFIF film had clear function of indicating freshness and freshness of liquid milk on the market. In this paper, its mechanism was analyzed in detail based on the structure-activity relationship.

Keywords fresh keeping; freshness; film; nano-TiO₂; liquid milk