

<http://pmse.scu.edu.cn>

## 以天然色素为指示剂的水性聚氨酯薄膜的制备及应用

杨铎, 辛秀兰

(北京工商大学 轻工科学与工程学院, 北京 100048)

**摘要:**为开发以天然色素为指示剂的聚氨酯型食品品质指示材料,合成了一系列花青素和茜素固含量分别0%,0.2%,0.4%,0.6%,0.8%和1%的水性聚氨酯薄膜,分析了其化学结构、热性能、显色能力,并使用其监控冷藏猪肉品质在1~7 d中的变化。通过pH值、TVB-N值、感官评价等质量指标建立了猪肉品质划分标准,探究了薄膜在食品品质指示中应用的可行性。结果表明,加入花青素与茜素可改善薄膜的热稳定性,将花青素包埋在薄膜中对色素的热稳定性有一定改善;天然色素的加入会降低聚氨酯的结晶能力;随pH值上升,花青素薄膜颜色由绿色向黄褐色变化,茜素薄膜颜色由黄红色向深紫色变化,加入了天然色素的水性聚氨酯薄膜有良好的pH响应性;利用其监控冷藏条件下的猪肉,猪肉品质新鲜时,花青素薄膜呈绿色与蓝绿色,茜素薄膜呈黄红色,猪肉品质次新鲜时,花青素薄膜呈灰褐色,茜素薄膜向紫色加深,猪肉变质后,花青素薄膜呈黄棕色,茜素薄膜呈深紫色。研究结果为聚氨酯基天然色素指示剂开发与应用提供了研究基础。

**关键词:**水性聚氨酯;花青素;茜素;pH响应;品质指示

中图分类号:TQ323.8 文献标识码:A 文章编号:1000-7555(2025)01-0125-11

生鲜肉类食品新鲜度常规检测方法如微生物学方法、理化检测法等虽然准确,但存在破坏样品、操作繁琐、检测周期长、成本较高等缺点,难以实现新鲜度的快速无损检测。因此,开发一种快速、便捷、实时检测食品新鲜度的方法有十分重要的现实意义<sup>[1]</sup>。食品新鲜度变化过程中会生成一系列代谢物(碱性含氮化合物、有机酸、硫衍生物等),导致食品周围环境pH值发生变化,观测pH值的变化是判断食品质量的重要手段之一<sup>[2]</sup>。pH敏感型食品新鲜度智能指示标签是国内外兴起的一种新型无损检测方法,其负载的指示剂可对环境pH值的变化产生响应,以颜色等视觉上的变化快速、直观的判断食品新鲜度。目前常用的指示剂多为化学合成类指示剂(甲基红、甲基橙、溴甲酚紫、溴甲酚绿、溴百里酚蓝等),具有良好的稳定性与显色能力,但在使用过程中会发生有毒有害化学物质的迁移,对食品造成安全隐患<sup>[3]</sup>。近年来,基于花青素、甜菜素、姜黄素、茜

素等天然色素的智能包装材料越来越受到研究者的关注<sup>[4]</sup>。一方面,这些天然色素具有良好的抗氧化能力与抗菌能力,可以有效地维持食品的质量,延长保质期;另一方面,这些天然色素具有良好的pH响应性,这使得富含这些色素的材料可以有效检测食品品质变化<sup>[5]</sup>。然而,这些天然色素不稳定,加工过程中易受温度影响,导致其在食品检测中的应用受到限制。

天然色素薄膜通过颜色变化检测pH值变化的能力取决于聚合物基体。例如,聚合物类型决定了固定色素的反应活性。目前对壳聚糖、淀粉、明胶、羧甲基纤维素和藻类等生物基材料的研究较多<sup>[6]</sup>。这些生物基材料具有良好的降解性与生物活性,但其力学强度、阻隔性能等方面依然有所不足。同时,成本高、各种研究配方中物质比例不固定、难以标准化等因素使这类指示标签仍处于实验室阶段<sup>[7]</sup>。合成高分子材料则有良好的物理性能,但其加工温度

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0009

收稿日期:2024-01-10

通讯联系人:辛秀兰,主要从事微介孔材料的制备及应用研究、乳胶和微乳液的制备及应用研究,E-mail: xxiulan@th.btbu.edu.cn

高,原料大多不溶于水。这限制了如花青素、甜菜素等水溶性天然色素在合成材料上的应用。相较上述材料,水性聚氨酯材料已大规模工业生产多年,应用范围广,具有良好的多功能性与普适性,合成配方成熟,合成原料选择更具多样性,成本低廉<sup>[7]</sup>。同时,其工艺可以在温和条件下(水分散阶段)将水溶性天然色素与成膜基质结合,改善天然色素在加工过程中热稳定性差的问题。对于茜素、姜黄素等脂溶性天然色素,则可在聚氨酯预聚体合成阶段通过化学反应接枝在聚氨酯结构上。因此,水性聚氨酯材料作为食品包装塑料薄膜材料有广阔的应用前景。

基于此,本文拟采用水性聚氨酯为聚合物基体与花青素和茜素结合制备指示膜,测试薄膜的pH响应能力与食品品质指示能力,进而为天然色素指示剂薄膜的开发与应用提供研究基础。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

聚己二酸-1,4-丁二醇酯醇(PBA):聚合度为2000,分析纯,成都华夏试剂公司;聚乙二醇(PEG):聚合度为400,分析纯,成都华夏试剂公司;异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、茜素(Alizarin):分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;2,2-二羟甲基丙酸(DMPA):分析纯,北京伊诺凯科技有限公司;1,4-丁二醇(BDO)、三乙胺(TEA)、丙酮(AC):分析纯,天津光复精细化工研究院;N-吡咯烷酮(NMP):分析纯,山东西亚化工有限公司;二月桂酸二丁基锡(DBTDL):分析纯,国药集团化学有限公司;蓝莓花青素(BA):化学纯,上海麦克林生化科技有限公司。

紫外可见分光光度计:UV-3600,日本岛津公司;旋转蒸发仪:RE-52AA,上海亚荣生化仪器厂;肉类新鲜度食品安全检测试剂盒:惠州市华鑫盛电子有限公司;pH计:PHS-3E型,上海仪电有限公司。

### 1.2 实验过程

花青素薄膜制备流程如图1所示。将PBA, IPDI和PEG-400加入四口烧瓶中,充分搅拌。在氮

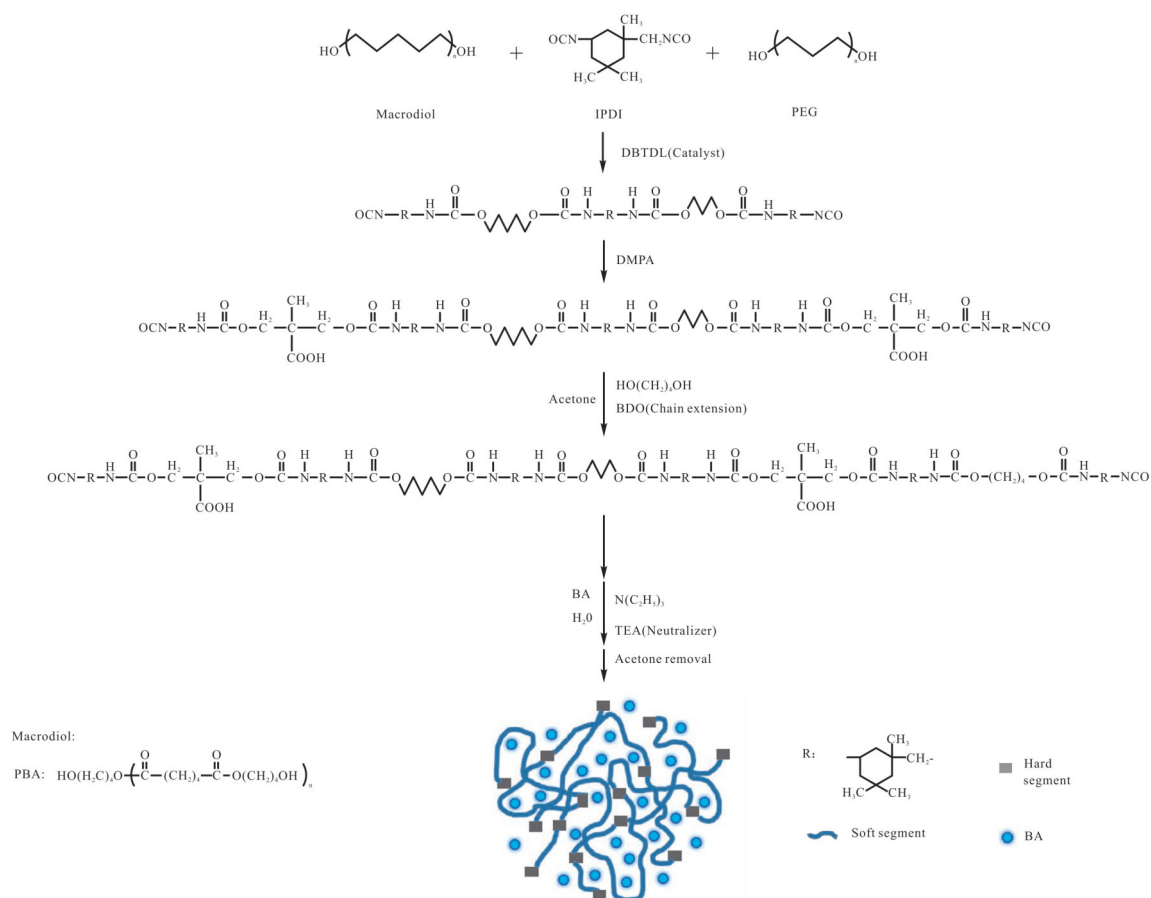


Fig. 1 Synthesis diagram of anthocyanin waterborne polyurethane pigment latex

Tab. 1 Formulation of waterborne polyurethane latex

Sample name	PBA	PEG	IPDI	DMPA	BDO	BA	Alizarin
PBA-BA(0.2%)	6.5	0.048	2.89	0.5	0.037	0.2	0
PBA-BA(0.4%)	6.5	0.048	2.89	0.5	0.037	0.4	0
PBA-BA(0.6%)	6.5	0.048	2.89	0.5	0.037	0.6	0
PBA-BA(0.8%)	6.5	0.048	2.89	0.5	0.037	0.8	0
PBA-BA(1%)	6.5	0.048	2.89	0.5	0.037	1	0
PBA-Alizarin(0.2%)	6.5	0.048	2.89	0.5	0.037	0	0.2
PBA-Alizarin(0.4%)	6.5	0.048	2.89	0.5	0.037	0	0.4
PBA-Alizarin(0.6%)	6.5	0.048	2.89	0.5	0.037	0	0.6
PBA-Alizarin(0.8%)	6.5	0.048	2.89	0.5 </td <td>0.037</td> <td>0</td> <td>0.8</td>	0.037	0	0.8
PBA-Alizarin(1%)	6.5	0.048	2.89	0.5	0.037	0	1
PBA-PU	6.5	0.048	2.89	0.5	0.037	0	0

note: the solid content of polyurethane latex is 24%. PU means polyurethane latex; PBA-PU means polyurethane latex without adding pigment; PBA-BA means pigment latex that changes the proportion of anthocyanins in the formula, and is numbered by its content, such as PBA-BA(0.2%), which means pigment latex with a content of 0.2% anthocyanins

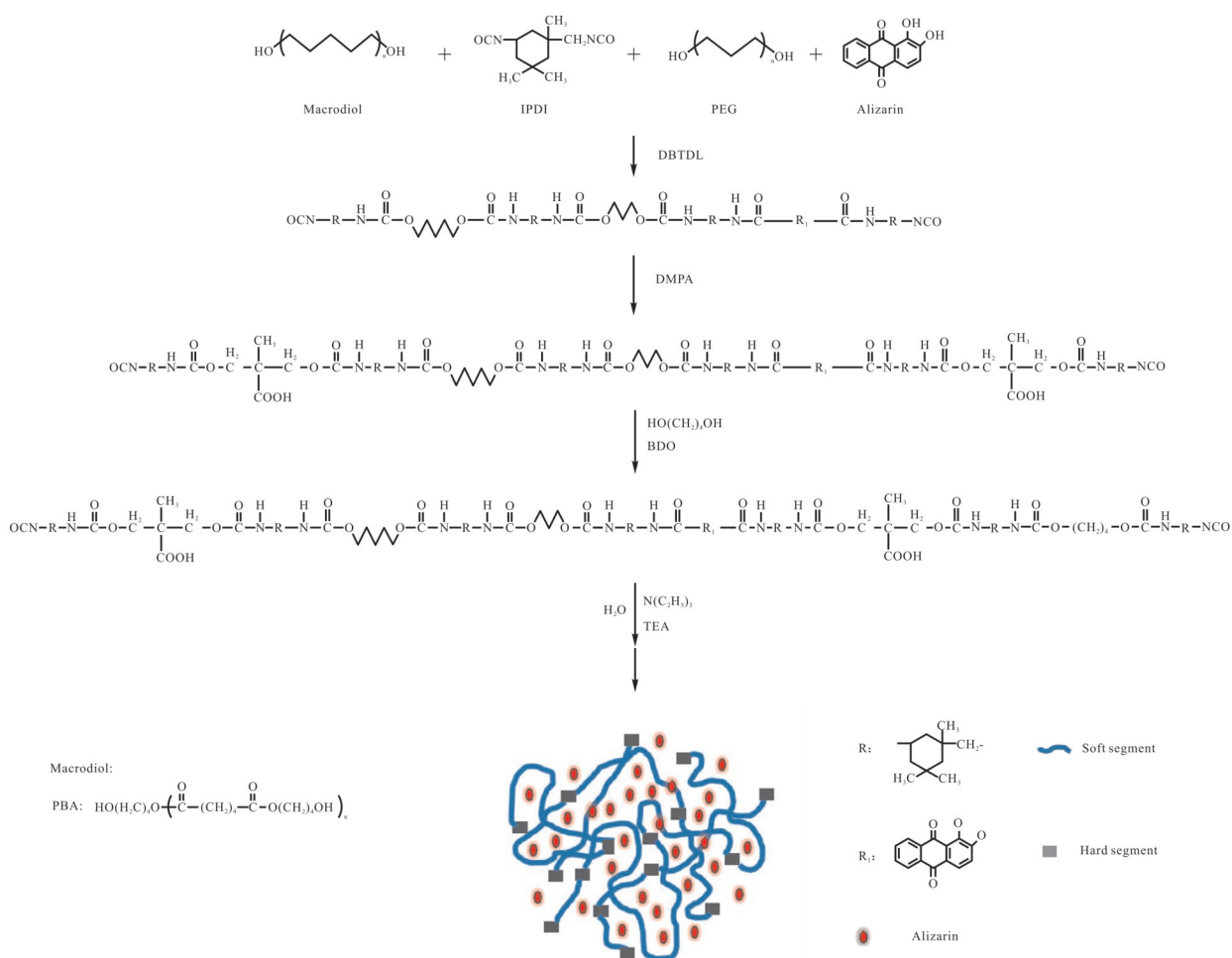


Fig. 2 Synthesis diagram of alizarin waterborne polyurethane pigment latex

气保护下,加入催化剂DBTDL(占聚氨酯原料总量0.3%),体系在80℃反应1h。加入少量NMP溶解的DMPA反应3h。将BDO加入烧瓶中,反应1h,然后将反应物温度降至45℃:添加TEA进行中和反应,时间为0.5h。将花青素溶于去离子水,逐滴加入反应体系中,搅拌分散0.5h。最后在45℃旋蒸去除丙酮,得到花青素水性聚氨酯色素乳胶。将聚氨酯色素乳胶倒入聚四氟乙烯板上,将样品铺展均匀,室温干燥7d,然后在50℃真空干燥24h以完全去除残留溶剂,获得花青素薄膜。最后将薄膜转移到干燥器中备用。

茜素薄膜制备流程如图2所示。将PBA、茜素、IPDI和PEG-400加入四口烧瓶中,充分搅拌。在氮气保护下,加入催化剂DBTDL(占聚氨酯原料总量0.3%),体系在80℃反应1h。加入少量NMP溶解的DMPA反应3h。将BDO加入烧瓶中,反应1h,然后将反应物温度降至45℃:添加TEA进行中和反应,时间为0.5h。将去离子水逐滴加入反应体系中,搅拌分散0.5h。最后在45℃旋蒸去除丙酮,得到茜素水性聚氨酯色素乳胶。将聚氨酯色素乳胶倒入聚四氟乙烯板上,将样品铺展均匀,室温干燥7d,然后在50℃真空干燥24h以完全去除残留溶剂,从而获得茜素薄膜。最后将薄膜转移到干燥器中备用。配方如图1所示。

### 1.3 测试与表征

**1.3.1 红外光谱分析:**采用Avater FT-IR 370型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR),通过薄膜法对样品进行结构表征。

**1.3.2 热重分析:**采用TGA/DSC3+型同步热分析仪(TG)进行分析。称取5~10mg薄膜样品,氮气为载气,以10℃/min的升温速率,将样品从25℃加热至800℃。

**1.3.3 差示扫描量热分析:**采用DSC8000型差示扫描量热仪(DSC)进行分析。氮气保护下,取5~10mg薄膜样品封装在铝坩埚内,升温速率10℃/min,测量温度范围为-70~150℃。

**1.3.4 X射线衍射分析:**采用TD-3500型X射线衍射仪(XRD)进行表征。X射线衍射仪采用Cu-K $\alpha$ 辐射( $\lambda=0.154178$  nm)作为X射线源。扫描范围5°~70°,扫描速率2(°)/min。

**1.3.5 薄膜对氨气敏感性的测试:**配制一定浓度的氨水溶液50 mL,将指示膜(面积约为1 cm<sup>2</sup>)固定在距离液面1 cm处,密封瓶口,在室温采集图像颜色信息,每5 min采集1次,采集7次,共45 min。使用Photoshop 2018颜色提取器提取指示膜的RGB值,提取20个点,取其平均值,计算灵敏度<sup>[8]</sup>。计算公式如式(1)所示

$$S = \frac{|R - R_{\text{原}}| + |G - G_{\text{原}}| + |B - B_{\text{原}}|}{R + G + B} \quad (1)$$

**1.3.6 薄膜对pH变化的响应:**将烘干后的薄膜(面积约为1 cm<sup>2</sup>)置于pH值为2,4,6,8,10和12的缓冲液中,观察薄膜在不同pH环境中的颜色变化<sup>[9]</sup>。

**1.3.7 薄膜在猪肉贮存过程中的颜色变化:**取15~20 g新鲜猪肉,置于培养基内,准备面积约为2 cm<sup>2</sup>的指示膜放置在顶部,用保鲜膜密封好后置于0~4℃的冷藏环境贮存7d,每隔24h测定指示膜的L\*值(亮度)、a\*值(红绿度)和b\*值(黄蓝度),使用Photoshop 2018颜色提取器计算色差值( $\Delta E$ ),计算公式如式(2)所示

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

式中:L\*——指示膜实测亮度值;a\*——指示膜实测红绿度值;b\*——指示膜实测黄蓝度值;L——指示膜初始亮度值;a——指示膜初始红绿度值;b——指示膜初始黄蓝度值。

**1.3.8 薄膜在猪肉冷藏过程中的应用与猪肉各项指标的测定:**取15~20 g新鲜猪肉,置于容器内,用保鲜膜密封好后置于0~4℃的冷藏环境贮存7d,每隔24h取一定量猪肉样品做感官评测,并测量其pH值、挥发性盐基氮(TVB-N)值<sup>[10]</sup>。其中,pH值的测量方法为取一定量样品用蒸馏水均质离心,取上清液用pH计测量;TVB-N值利用试剂盒测量;感官评价参考国标GB/T 22210—2008《肉与肉制品感官评定标准》设计,如图2所示。

## 2 结果与讨论

### 2.1 薄膜的FT-IR分析

Fig.3(a)为Alizarin和PBA-Alizarin(1%)的红外光谱图。Alizarin曲线上3476 cm<sup>-1</sup>处对应—OH振动峰,1663 cm<sup>-1</sup>处对应C=O伸缩振动峰,1397 cm<sup>-1</sup>与1586 cm<sup>-1</sup>处对应芳香环中C=C伸缩振动。PBA-

Tab. 2 Chilled pork sensory evaluation form

Marking scheme	Score
Glossy flesh, white fat parts, non-sticky surface of flesh, indentation recovered immediately after finger pressure, no abnormal odor	9
Flesh luster is a little dark, fat parts are white, the surface of the flesh is not stained, the depression recovers more quickly after finger pressure, no abnormal odor	7~8
Flesh luster is slightly dark, fat lacks luster, flesh surface is slightly sticky, the depression is slower to recover after finger pressure, ammonia odor or sour smell	5~6
Flesh with dull luster, lack of luster of fat, sticky surface of the flesh, depression with traces after finger-pressing, foul odor	3~4
Flesh glossy and dull, fat lack of luster, the surface of the flesh sticky, finger-pressing depression left obvious traces, a strong odor	1~2

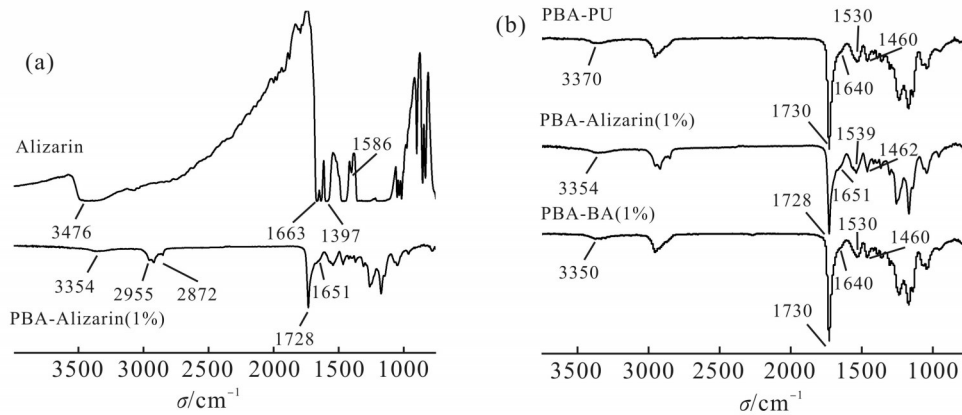


Fig. 3 FT-IR spectra of films: (a) Alizarin and PBA-Alizarin(1%); (b) PBA-PU, PBA-Alizarin(1%) and PBA-BA(1%)

Alizarin(1%) 曲线上未出现—OH 特征峰, 证明 Alizarin 结构中的—OH 已全部参与反应, 3354  $\text{cm}^{-1}$  处为—NH 基团的伸缩振动, 2955  $\text{cm}^{-1}$  与 2872  $\text{cm}^{-1}$  处对应甲基、亚甲基振动, 1728  $\text{cm}^{-1}$  处对应氨基甲酸酯基团中 C=O 的振动, 1651  $\text{cm}^{-1}$  处对应 C=O 伸缩振动<sup>[11]</sup>。

Fig.3(b) 为 PBA-PU, PBA-Alizarin(1%) 和 PBA-BA(1%) 的红外光谱图。PBA-PU 曲线上 3370  $\text{cm}^{-1}$ , PBA-Alizarin(1%) 曲线上 3354  $\text{cm}^{-1}$ , PBA-BA(1%) 曲线上 3350  $\text{cm}^{-1}$ , 对应游离氢键—NH 基团的伸缩振动。PBA-PU 曲线上 1730  $\text{cm}^{-1}$ , PBA-Alizarin(1%) 曲线上 1728  $\text{cm}^{-1}$ , PBA-BA(1%) 曲线上 1730  $\text{cm}^{-1}$  对应氨基甲酸酯基团中 C=O 吸收峰, 3 条曲线在 2270  $\text{cm}^{-1}$  附近几乎无吸收峰, 表明—NCO 已全部参与反应。PBA-PU 曲线上 1648  $\text{cm}^{-1}$ , PBA-Alizarin(1%) 曲线上 1651  $\text{cm}^{-1}$ , PBA-BA(1%) 曲线上 1640  $\text{cm}^{-1}$ , 为 C=O 伸缩振动, 受 Alizarin 结构中羰基的影响, PBA-Alizarin

(1%) 此位置峰强度有所增强。3 条曲线在 1530  $\text{cm}^{-1}$  和 1460  $\text{cm}^{-1}$  附近为 C—N 的伸缩振动和 N—H 的弯曲振动, 证明了聚氨酯键的形成。PBA-Alizarin(1%) 曲线上—OH 特征峰的消失与 1640  $\text{cm}^{-1}$  处 C=O 峰强度的增强表明 Alizarin 已成功接枝在聚氨酯结构中。由于 BA 没有与聚氨酯发生化学交联, 故 PBA-BA(1%) 与 PBA-PU 曲线没有明显区别。

## 2.2 薄膜的热重分析

Fig.4(a) 和 Fig.4(b) 为 PBA-PU, PBA-BA(1%) 和 BA 的 TGA 曲线与 DTG 曲线。由图可发现, 温度到达 60  $^{\circ}\text{C}$  附近时 BA 开始失重分解, 其失重速度最快的区间为 206~350  $^{\circ}\text{C}$ , 此区间内发生多段失重; 350  $^{\circ}\text{C}$  后失重速度逐渐变缓, 当温度接近 800  $^{\circ}\text{C}$  时, BA 残留量达到了 36%。PBA-PU 的分解分为 3 个阶段, 第 1 阶段主要为硬链段(氨基甲酸酯键)分解, 产生异氰酸酯、伯胺或仲胺和烯烃及二氧化碳; 第 2 阶段归因于软链段(大分子二醇)的分解<sup>[12]</sup>; 第 3 阶段,

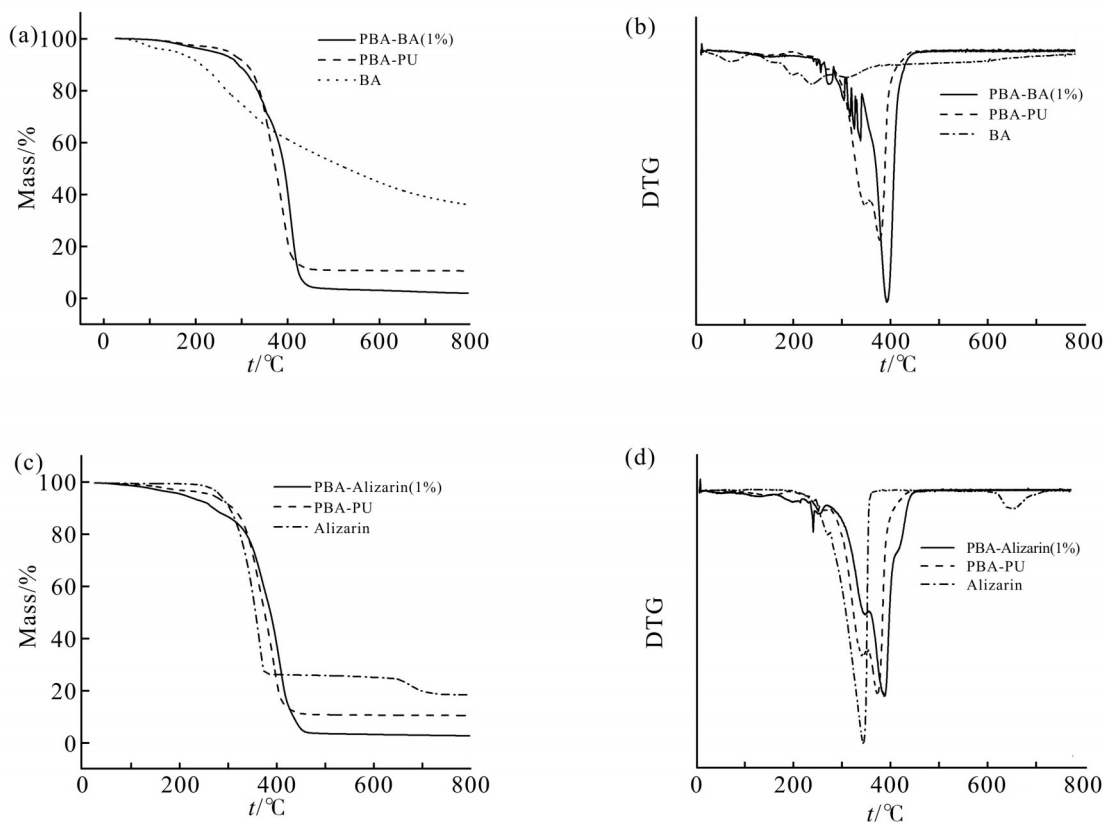


Fig. 4 TGA and DTG curves of films: (a) TGA curves of PBA-BA(1%),PBA-PU and BA; (b) DTG curves of PBA-BA(1%),PBA-PU and BA; (c) TGA curves of PBA-Alizarin(1%), PBA-PU and Alizarin; (d) DTG curves of PBA-Alizarin(1%), PBA-PU and BA

主要为聚氨酯的进一步氧化。第1阶段、第2阶段和第3阶段对应的温度分别约为 200~320 °C, 320~370 °C和 370~500 °C。

PBA-BA(1%)在温度到达 60 °C时没有明显失重,其起始热降解温度与PBA-PU基本相同,证明将BA包埋在聚氨酯中对色素的热稳定性有一定改善;由于BA的加入,PBA-BA(1%)在300~360 °C区间内失重速度有多段明显的变化,同时其软链段的最大分解速率温度出现右移,这可能是由于花青素中的羟基与聚氨酯软链段上的极性基团形成的氢键提高了软链段的热稳定性。

Fig.4(c) 和 Fig.4(d) 为 PBA- PU, PBA- Alizarin (1%)和 Alizarin 的 TGA 曲线与 DTG 曲线。由图可发现, Alizarin 开始失重的温度为 223~291 °C左右,此阶段应为 Alizarin 中取代基的分解;291~364 °C开始快速失重,到达最大失重速率的温度为 364 °C,此阶段主要原因是 Alizarin 中苯环结构的分解,分解后残留 25%左右的物质应为 Alizarin 中芳环结构在氮气

加热下生成的残留物。与 PBA-PU 相比, PBA-Alizarin(1%)的软链段最大分解速率温度出现右移,证明 Alizarin 的加入提高了材料软链段的热稳定性,这可能是茜素中苯环、羰基等刚性结构造成的<sup>[13]</sup>。

### 2.3 薄膜的 DSC 分析

PBA-PU, PBA-Alizarin(1%)和 PBA-BA(1%)的 DSC 曲线如图 5 所示, PBA-PU 的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 在 -52.13 °C, PBA-BA(1%)的  $T_g$  在 -55.79 °C, PBA-Alizarin(1%)的  $T_g$  在 -51.68 °C。与 PBA-PU 相比, PBA-BA(1%)的  $T_g$  有所降低,这是由于 BA 上的羟基与聚氨酯结构中的极性基团形成了新的氢键,降低了聚氨酯分子间的内聚能,同时也降低了材料微相交联的程度,导致软链段容易发生迁移<sup>[14]</sup>。与 PBA-PU 相比, PBA-Alizarin(1%)的  $T_g$  略有上升,这可能是因为 Alizarin 上 2 个酚羟基接枝在聚氨酯链段上时无法形成对称结构,降低了材料的有序性,导致微相分离度下降。

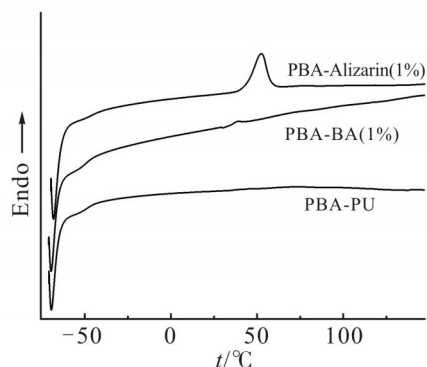


Fig. 5 DSC curves of PBA-Alizarin(1%), PBA-BA(1%) and PBA-PU

#### 2.4 薄膜的XRD分析

Fig.6为PBA-PU, PBA-Alizarin(1%)和PBA-BA(1%)的XRD分析结果。3种薄膜均在 $2\theta=20.5^\circ$ 附近出现衍射峰,证明聚氨酯合成成功,在 $2\theta=40^\circ$ 附近出现了另一个宽的衍射峰,这是软链段(PBA)的有序聚集造成的。与PBA-PU相比,PBA-BA(1%)在 $2\theta=20.5^\circ$ 处衍射峰变宽,强度降低,证明加入BA后,其与聚氨酯极性基团间形成的氢键会取代一部分有序氢键,同时微相交联度降低,因此结晶能力弱于PBA-PU,这也解释了PBA-BA(1%)有更低的玻璃化转变温度<sup>[15]</sup>。与PBA-PU相比,PBA-Alizarin(1%)在

$2\theta=20.5^\circ$ 处衍射峰同样变宽,强度降低,这是由于Alizarin不对称的结构降低了链段的有序度,导致材料的结晶能力下降。

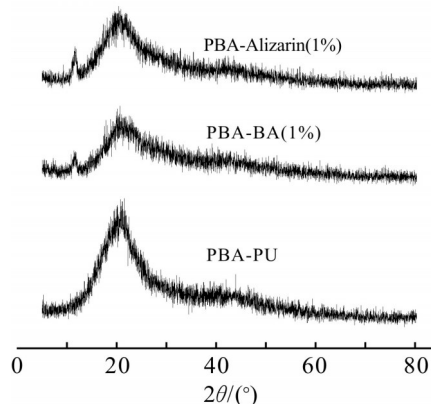


Fig. 6 XRD patterns of PBA-Alizarin(1%), PBA-BA(1%) and PBA-PU

#### 2.5 薄膜对氨气敏感性的分析

利用氨气模拟肉类在腐败变质过程中产生的挥发性气体,随着氨气浓度的增加,色素周围环境中碱性增强,pH值增大,使得指示膜颜色发生变化。薄膜颜色变化如Fig.7和Fig.8所示,2种色素薄膜均能对氨气响应,花青素薄膜随时间变为黄褐色,茜素薄膜则随时间变为深紫色<sup>[16]</sup>。

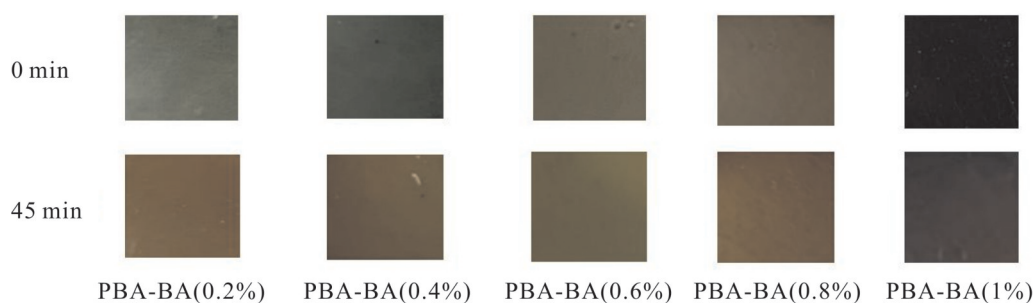


Fig. 7 Color change of anthocyanin film

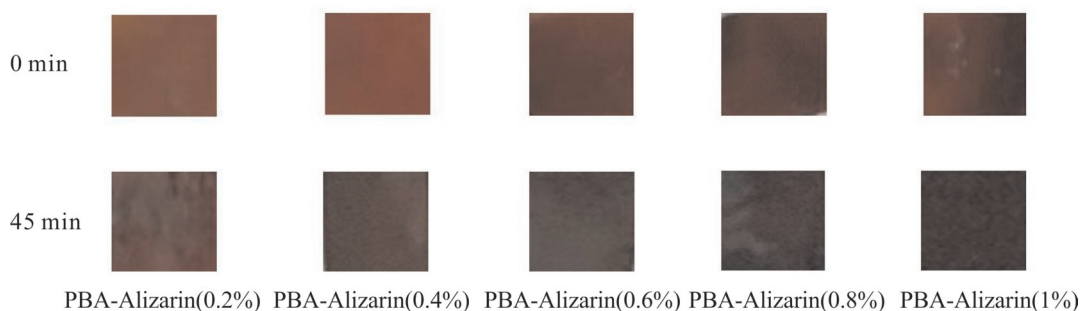


Fig. 8 Color change of alizarin film

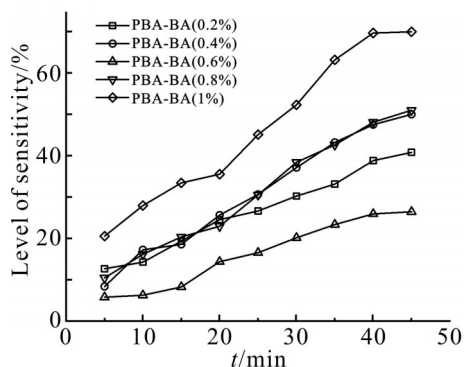


Fig. 9 Response sensitivity of anthocyanin waterborne polyurethane color film

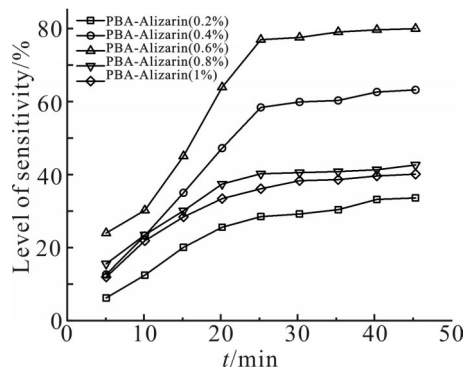


Fig. 10 Response sensitivity of alizarin waterborne polyurethane color film

Fig.9和Fig.10为花青素薄膜、茜素薄膜对氨气响应的灵敏度。如Fig.9所示,随着时间延长,容器内氨气浓度不断增加,花青素薄膜RGB变化率不断升高,花青素薄膜在20 min处变化最明显,随着花青

素含量的上升,薄膜灵敏度也随之上升。如图.7所示,PBA-BA(0.2%)与PBA-BA(0.4%)的薄膜颜色前后对比变化最明显;PBA-BA(0.8%)与PBA-BA(1%)的指示膜变色过程不易被人眼分辨,虽然其变色灵敏度相对较好,考虑到实际应用,应选择兼备好的灵敏度与变色前后有对比性的薄膜来使用。因此,选择PBA-BA(0.4%)薄膜作为之后研究的对象。如图.10所示,随时间延长,茜素薄膜RGB变化率逐渐升高,25 min处达到最大值附近,之后逐渐平缓。其中,PBA-Alizarin(0.6%)变色灵敏度最好,故选择PBA-Alizarin(0.6%)薄膜作为之后的研究对象。

## 2.6 薄膜在不同pH值缓冲液中的颜色变化

将PBA-BA(0.4%)薄膜浸泡在不同pH值的缓冲液中,其颜色变化如图.11(a)所示。可以看出,在偏酸的环境中,薄膜的颜色趋向于蓝绿色,且随着酸性增强薄膜颜色逐渐加深。随着pH值的上升,薄膜颜色首先逐渐向灰褐色转变,之后向黄褐色转变,这与花青素溶液在碱性条件下颜色变化规律相同,证明是花青素引起了薄膜颜色的改变<sup>[17]</sup>。

将PBA-Alizarin(0.6%)薄膜浸泡在不同pH值的缓冲液中,其颜色变化如图.11(b)所示。可以看出,随pH值的上升,薄膜颜色逐渐加深,由黄红色向深紫色转变,与茜素在碱性条件下颜色变化规律相同,证明是茜素引起了薄膜颜色的改变<sup>[18]</sup>。

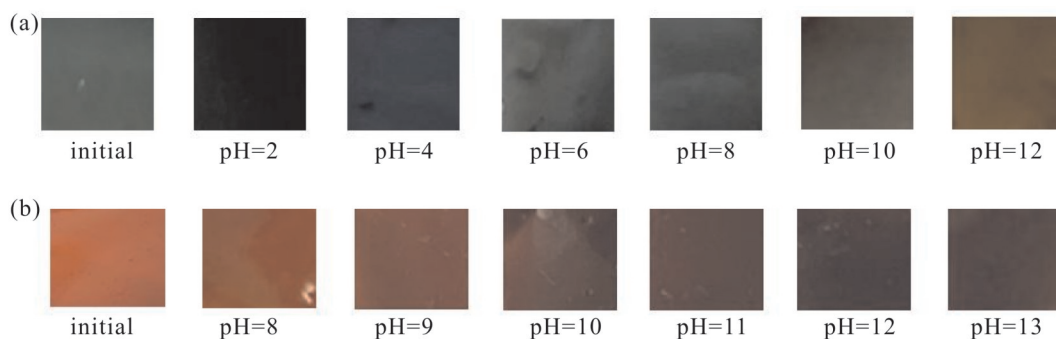


Fig. 11 Color change of (a) anthocyanin and (b) alizarin film in different pH buffers

Tab. 3 Changes of various indexes of refrigerated pork during storage

Time/ d	1	2	3	4	5	6	7
pH	5.88	5.97	6.21	6.53	6.66	6.72	7.23
TVB-N	5	7	9	10	13	20	25
Sensory evaluation score	8.5	7.6	7.3	6.6	5.5	2.6	1.6



### 2.7 薄膜在猪肉贮存中的应用

冷藏猪肉在贮存过程中各项指标的变化如 Tab.3 所示。以 TVB-N 为自变量,感官评测、pH 值为拟合目标进行曲线拟合,探究 3 种指标间的相关关系。由 Fig.12 和 Fig.13 可知,TVB-N 值与感官评测呈线性负相关,与 pH 值呈线性正相关,  $R^2$  分别为 0.98945 和 0.88417,相关性良好。证明以 pH 值、TVB-N 值和感官评测来划分猪肉品质是可行的。

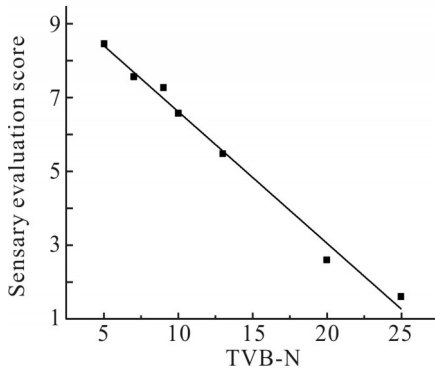


Fig. 12 Correlation analysis diagram of TVB-N and sensory evaluation

结合感官评测、TVB-N 值和 pH 值 3 种指标,参考国标 GB/T 2707—2016《鲜(冻)畜肉卫生标准》对 1~7 d 冷藏条件下的猪肉品质进行划分,品质变化如 Tab.4 所示。冷藏猪肉在贮存过程中,1~3 d 为新鲜肉,4~5 d 为次新鲜肉,6 d 后彻底变质。

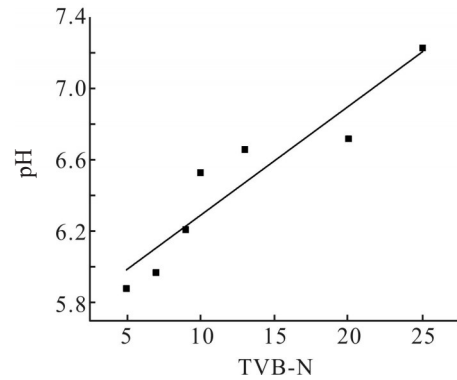


Fig. 13 Correlation analysis diagram of TVB-N and pH value

选用 PBA-BA(0.4%) 薄膜来探究其在猪肉冷藏过程中的颜色变化,薄膜的颜色变化如 Fig.14(a) 所示。花青素薄膜在猪肉贮存过程中的颜色变化趋势与其在不同 pH 值缓冲液中颜色变化相同,由绿色→蓝绿色→灰褐色→黄棕色来改变。冷藏猪肉品质新鲜时,薄膜呈绿色与蓝绿色,次新鲜时,薄膜呈灰褐色,当猪肉彻底变质时,薄膜呈黄棕色<sup>[19]</sup>。

选用 PBA-Alizarin(0.6%) 薄膜来探究其在猪肉冷藏过程中的颜色变化,薄膜颜色变化如 Fig.14(b) 所示。与茜素在不同 pH 值缓冲液中颜色变化相同,随猪肉变质,茜素薄膜颜色逐渐加深,由黄红色向紫色转变。第 7 天时,猪肉已彻底变质,薄膜完全转变为紫色。冷藏猪肉品质新鲜时,薄膜呈黄红色,次新鲜时,薄膜局部颜色加深,当猪肉彻底变质时,薄膜

Tab. 4 Quality change of frozen pork during storage

Time/ d	1	2	3	4	5	6	7
Quality	fresh	fresh	fresh	sub-fresh	sub-fresh	spoilage	spoilage

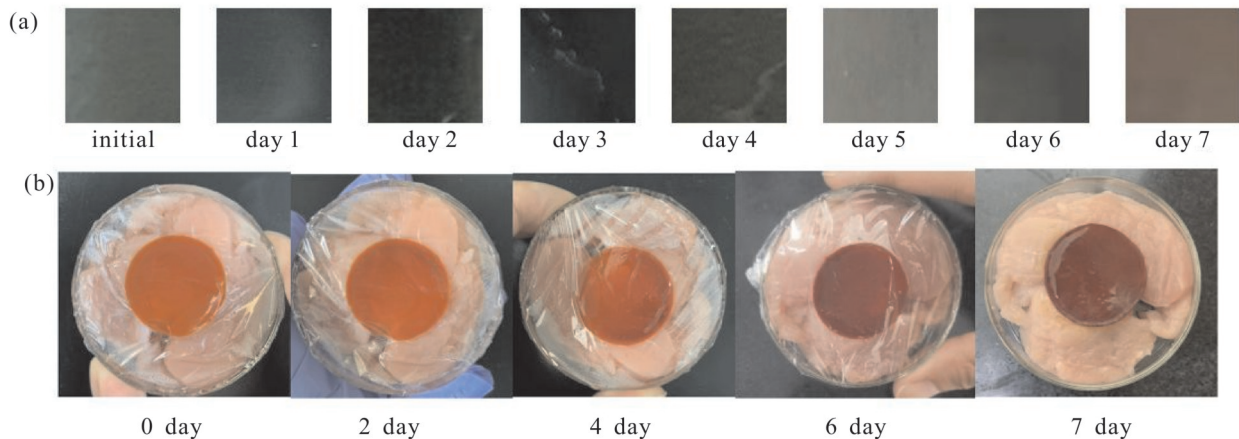


Fig. 14 Color change of (a) anthocyanin and (b) alizarin film

呈深紫色。

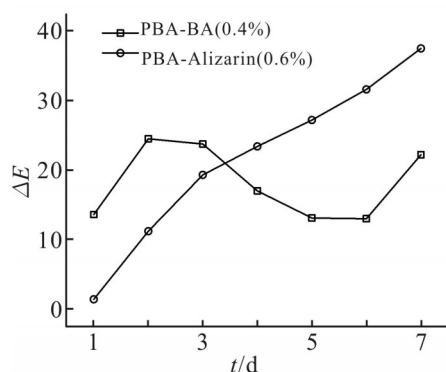


Fig. 15 Film color difference change

薄膜色差变化如 Fig.15 所示,花青素薄膜色差值在 1~7 d 间浮动较大,茜素薄膜色差值随贮存时间的延长不断升高,相较花青素薄膜,茜素薄膜的颜色变化更具规律性。色差值越大指示能力越强,1~3 d 间花青素薄膜有更好的指示能力,4~7 d 间茜素薄膜有更好的指示能力,当猪肉品质处于新鲜状态,花青素薄膜有更强的指示能力,当猪肉品质处于次新鲜与变质状态,茜素薄膜有更强的指示能力。

### 3 结论

本文采用水性聚氨酯合成工艺,以花青素与茜素为指示剂,成功制备了一种 pH 敏感型食品新鲜度智能指示标签,可实时、直观、无损的检测冷藏猪肉的新鲜程度。花青素与茜素的加入提高了聚氨酯薄膜的热稳定性,包埋在聚氨酯中的花青素热稳定性同样有所提高。其中 PBA-BA(0.4%) 和 PU-Alizarin(0.6%) 的薄膜氨气敏感性较好, pH 响应性良好,颜色变化明显。在冷藏条件下将 PBA-BA(0.4%)、PU-Alizarin(0.6%) 薄膜与新鲜猪肉贮存 7 d, 随猪肉由新鲜→次新鲜→变质转变,花青素薄膜颜色由绿色→灰褐色→黄褐色变化,茜素薄膜由黄红色向深紫色变化。花青素薄膜对新鲜状态下的猪肉指示效果更明显,茜素薄膜对次新鲜、变质状态下的猪肉指示效果更明显。综上,天然色素结合水性聚氨酯材料作为食品指示标签有良好的应用前景。

#### 参考文献:

[1] Theeranun J, Panuwat S. Active and intelligent packaging: the indication of quality and safety[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2018, 58: 808-831.

[2] 王建强,陈景华,郝发义,等. 冷链物流对鲜肉新鲜度的影响及智能检测[J]. *包装工程*, 2022, 43(1):148-157.  
Wang J Q, Chen J H, Hao F Y, *et al.* Effects of cold chain logistics on meat freshness and intelligent detection[J]. *Packaging Engineering*, 2022, 43(1):148-157.

[3] Swarup R, Jong-Whan R. Anthocyanin food colorant and its application in pH- responsive color change indicator films[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2020, 61: 1-29.

[4] 高媛,李辰钰,李春伟. 花青素与姜黄素在食品包装领域的应用[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(16): 5137-5143.  
Gao Y, Li C Y, Li C W. Application of anthocyanin and curcumin in the field of food packaging[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2022, 13(16): 5137-5143.

[5] Luo Q, Hossen A, Sameen D E, *et al.* Recent advances in the fabrication of pH-sensitive indicators films and their application for food quality evaluation[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2021, 63:11-17.

[6] 刘勇,李立. pH 值敏感型食品新鲜度指示标签及其应用的研究进展[J]. *肉类研究*, 2022, 36(11): 52-59.  
Liu Y, Li L. Application of anthocyanin and curcumin in the field of food packaging[J]. *Meat Research*, 2022, 36(11): 52-59.

[7] Zhou X, Fang C, Lei W, *et al.* Thermal and crystalline properties of waterborne polyurethane by in situ water reaction process and the potential application as biomaterial[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2017, 104:1-10.

[8] 陈慧芝. 基于智能包装标签的典型生鲜配菜新鲜度无损检测的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2019.  
Chen H Z. Development of intelligent packaging labels for non-destructively monitoring freshness of typical prepared fresh foods [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2019.

[9] Anita D, Maciej S, Paulina S, *et al.* Analytical and theoretical studies of antioxidant properties of chosen anthocyanins: a structure- dependent relationships[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2022, 23: 5432.

[10] Mohamady M G, I. Z A. Radiation crosslinking of polyurethanes: characterization by FTIR, TGA, SEM, XRD, and Raman spectroscopy[J]. *Journal of Polymers*, 2016: 9802514.

[11] 赵玉金,吴淑英,吴志民. 水性聚氨酯导热复合材料的制备及性能研究[J]. *化工新型材料*, 2023, 51(5): 145-149.  
Zhao Y J, Wu S Y, Wu Z M. Preparation and properties of waterborne polyurethane thermal conductive composites[J]. *New Chemical Materials*, 2023, 51(5):145-149.

[12] Alizadeh-Sani M, Mohammadian E, Rhim J, *et al.* pH-sensitive (halochromic) smart packaging films based on natural food colorants for the monitoring of food quality and safety[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2020, 105: 93-144.

[13] De Oliveira Filho 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.
- [14] Milad T, Mahmood S A, Arezou K, *et al.* Smart biopolymer-based nanocomposite materials containing pH- sensing colorimetric indicators for food freshness monitoring[J]. *Molecules*, 2022, 27: 3168.
- [15] Zhang J, Zou X, Zhai X, *et al.* Preparation of an intelligent pH film based on biodegradable polymers and roselle anthocyanins for monitoring pork freshness[J]. *Food Chemistry*, 2019, 272: 306-312.
- [16] Yong H, Wang X, Zhang X, *et al.* Effects of anthocyanin-rich purple and black eggplant extracts on the physical, antioxidant and pH- sensitive properties of chitosan film[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 94: 93-104.
- [17] Liang F, Qin B, Yang Y, *et al.* Study on the synthesis and properties of biodegradable waterborne polyurethane[J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 1915: 554-556.
- [18] 张冬梅, 张娜, 纪晨旭, 等. pH响应性可降解聚(醚酯-氨酯)的制备及在药物缓释领域的应用[J]. *高分子材料科学与工程*, 2022, 38(9): 23-30.
- Zhang D M, Zhang N, Ji C X, *et al.* Preparation and properties of waterborne polyurethane thermal conductive composites[J]. *Polymeric Materials Science & Engineering*, 2022, 38(9):23-30.
- [19] 刘长伟, 史颖, 马驰, 等. 异氰酸酯硬段对聚氨酯结构及性能的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2021, 37(3): 79-84.
- Liu C W, Shi Y, Ma C, *et al.* Effect of isocyanate hard segment on structure and property of polyurethane[J]. *Polymeric Materials Science & Engineering*, 2021, 37(3):79-84.

## Preparation and Application of Waterborne Polyurethane Film with Natural Pigment as Indicator

Duo Yang, Xiulan Xin

(School of Light Industry, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

**ABSTRACT:** In order to develop polyurethane-based food quality indication material using natural pigments as indicator, a series of waterborne polyurethane films with anthocyanin and alizarin solid contents of 0%, 0.2%, 0.4%, 0.6%, 0.8%, and 1%, respectively, were synthesized and analyzed their chemical structure, thermal properties and color rendering ability, and also used to monitor the change of refrigerated pork quality over a period of 1~7 d. The quality indicators such as pH, TVB-N value, and sensory evaluation were used to establish the pork quality classification criteria and to explore the feasibility of film application in food quality indication. The results show that adding anthocyanins and alizarin can improve the thermal stability of the films, and embedding anthocyanins in the films can improve the thermal stability of pigment to a certain extent. The addition of natural pigments will reduce the crystallization capacity of polyurethane. The color of anthocyanin film changes from green to yellow-brown and the color of alizarin film changes from yellow-red to dark purple with the increase of pH, and the waterborne polyurethane films with the addition of natural pigments have good pH-responsiveness; using it to monitor pork under refrigerated conditions, when the quality of pork is not fresh, the anthocyanin film is grayish brown, and the alizarin film is purple. After the pork deteriorates, the anthocyanin film is yellowish brown, and the alizarin film is dark purple.

**Keywords:** waterborne polyurethane; anthocyanin; alizarin; pH-responsiveness; quality indication