

紫甘薯色素智能指示剂墨水的制备与性能研究

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2019.01.008

费静怡¹ 汪文琪^{1,2}
许建新³ 许忻³
黎厚斌¹

1. 武汉大学

印刷与包装系

湖北 武汉 430079

2. 武汉理工大学

能源与动力工程学院

湖北 武汉 430070

3. 甘肃银光化学工业集团

有限公司

甘肃 白银 730000

摘要: 采用超声波辅助溶剂法提取紫甘薯色素, 探讨其对 pH 值的敏感性和光稳定性, 再将其制备成墨水喷印成新鲜度指示标签, 考察该标签在食品腐败气氛下的色差变化。实验发现: 紫甘薯色素溶液的颜色随溶液 pH 值的变化而发生改变, 当 pH 值由 4.0 升至 11.0 时, 紫甘薯色素溶液由粉红色逐渐变为绿色, 当 pH 值继续增大时, 溶液呈现浅绿色; 紫甘薯色素在避光或室内自然光环境中性质较稳定, 但室外光对其稳定性有较大影响; 以质量分数为 50% 的乙醇溶液为溶剂, 配制的质量浓度为 30 g/L 的紫甘薯色素喷墨打印墨水, 其表面张力为 30.92 mN/m、黏度为 2.48 mPa·s (20℃), 符合喷墨打印墨水规定的表面张力范围, 且制备的新鲜度指示标签在模拟食品腐败气氛下, 色差变化 ΔE 值基本满足人眼识别的要求。

关键词: 紫甘薯色素; 新鲜度指示标签; 智能包装; 喷墨打印墨水

中图分类号: TS206

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2019)01-0063-09

引文格式: 费静怡, 汪文琪, 许建新, 等. 紫甘薯色素智能指示剂墨水的制备与性能研究 [J]. 包装学报, 2019, 11(1): 63-71.

0 引言

食物存储过程中的安全问题不容忽视, 尤其对于高蛋白食物, 微生物的繁殖极易导致食物腐败。为了确保食品的安全, 智能包装技术应运而生。智能包装技术能够感知和检测包装内部或所处环境中温度、湿度和气体浓度等重要参数的变化, 并及时予以反馈, 常采用 pH 敏感型指示剂或指示标签来检测其包装内部氛围, 进而反映食品的新鲜度。

目前 pH 敏感型指示剂常采用天然色素进行制备。天然色素主要提取于生物体, 普遍具有无毒、无害的特征, 深受商家和消费者的青睐, 其中紫甘薯色素是一种提取自紫甘薯块根和茎叶的花色苷类色素, 具有

色彩鲜艳、营养保健、无特殊气味及对 pH 值敏感等特点^[1]。

L. B. Golasz 等^[2] 使用木薯淀粉、甘油和葡萄花青素制备薄膜, 以检测猪腰样品的新鲜度。Zhang X. H. 等^[3] 将紫荆花中提取的天然花青素固定在壳聚糖膜中用以检测肉类的新鲜度, 并通过紫外-可见光谱表征了该 pH 指示膜, 探究其响应时间、可逆性和储存稳定性等特性。M. C. Silva-Pereira 等^[4] 研究了基于紫甘蓝提取物、壳聚糖和玉米淀粉制备的 pH 指示膜, 并用该指示膜指示鱼片新鲜度, 结果表明, 该指示膜对鱼片样品的 pH 变化可作出敏感的反应。Wei Y. C. 等^[5] 使用紫甘薯色素与结冷胶制备了 pH 敏感型指示膜, 并在模拟食品腐败环境中进行了探索性

收稿日期: 2018-11-25

基金项目: 国家自然科学基金联合基金资助项目 (U1830127)

作者简介: 费静怡 (1994-), 女, 河北秦皇岛人, 武汉大学硕士生, 主要研究方向为智能包装,

E-mail: 2955907008@qq.com

通信作者: 黎厚斌 (1963-), 男, 湖北荆门人, 武汉大学教授, 博士生导师, 主要从事绿色包装材料与智能包装方面的教学与研究, E-mail: lhb@whu.edu.cn

实验, 实验结果表明该指示膜对模拟食品腐败环境中的 pH 变化可作出响应。I. Choi 等^[6]以紫甘薯色素为指示剂, 以淀粉和琼脂糖为基材制备了指示薄膜, 该薄膜被应用于猪肉新鲜度检测中。目前, 采用包括紫甘薯色素在内的天然植物色素制备 pH 敏感型指示剂, 已经成为食品包装领域的研究热点, 但还存在以下问题: 1) pH 指示膜没有直接附着在包装材料上, 使用相对不便; 2) 少有以喷墨方式制备标签的相关研究; 3) 对基于紫甘薯色素的喷墨墨水性质没有进行深入的探究。

本文首先探究了紫甘薯色素的 pH 敏感性、光稳定性; 然后将其配制成喷墨打印墨水, 并考察了该墨水的存储稳定性、表面张力、黏度和接触角; 最后通过喷墨打印的方式制备了色素标签, 并针对应用领域, 探究了色素标签对鱼类产品腐败产生的气体物质(如有机胺类)的响应能力。

1 实验部分

1.1 试剂与设备

1) 试剂

质量分数为 95% 的乙醇、盐酸、氢氧化钠、氨水、二甲胺、三甲胺, 天津市化学试剂三厂; 柠檬酸、乙酸, 国药集团化学试剂有限公司。以上试剂均为分析纯。

2) 设备

电子天平, FA2004A 型, 上海精天电子仪器有限公司; 电热鼓风干燥箱, CS101-1A 型, 重庆实验设备厂; 循环水式多用真空泵, SHB-III 型, 郑州长城科工贸有限公司; 紫外可见分光光度计, UV-3600 型, 岛津企业管理(中国)有限公司; 接触角测量仪, SL2000 型, 美国科诺工业有限公司; 旋转流变仪, KinexusPro⁺ 型, 英国马尔文仪器有限公司; 超声波清洗机, CQ25-12D 型, 昆山市超声仪器有限公司; 旋转蒸发器, RE-52AAA 型, 上海嘉鹏科技有限公司; 冷冻干燥机, BK-FD10S 型, 济南铭晟医疗器械有限公司; 喷墨打印机, HPDeskJet1110 型, 惠普研发有限公司; 台式高速离心机, TG16-II 型, 长沙非凡仪器仪表有限公司; pH 计, PHS-3C 型, 杭州奥立龙仪器有限公司; 常规玻璃仪器, 武汉欣申试化工科技有限公司。

1.2 方法

1) 紫甘薯色素的提取。采用超声辅助溶剂法从紫甘薯中提取紫甘薯色素, 即提取剂为质量分数为

40% 的乙醇溶液, 料液比为 1:30, 60 °C 下超声辅助提取 60 min, 此时色素得率约为 1.33 mg/g。

2) 紫甘薯色素的紫外光谱测试。取 pH 值为 5.0 的紫甘薯色素溶液, 使用 UV-3600 紫外分光光度计在波长 200~700 nm 范围内进行测试并分析。

3) 紫甘薯色素的 pH 敏感性测试。取等量紫甘薯色素, 分别加入盛有使用盐酸溶液和氢氧化钠溶液调配的 pH 值为 4.0~12.0 的溶液样品瓶中, 观察紫甘薯色素在不同 pH 值溶液中呈现的颜色。同时, 对不同 pH 值溶液中的紫甘薯色素进行紫外光谱表征。

4) 紫甘薯色素溶液吸光度的测定。取等量紫甘薯色素分别与质量分数为 95% 和 50% 的乙醇溶液、水溶液配制成质量浓度分别为 0.001, 0.002, 0.003, 0.004, 0.005, 0.006 g/L 的 6 种色素溶液, 并置于超声清洗仪内连续超声 5 min, 待色素充分溶解后, 再以转速为 12 000 r/min 离心 5 min, 随后取上清液并测量其在 525 nm 处的吸光度。

5) 紫甘薯色素墨水溶剂的确定。取适量紫甘薯色素分别溶于等体积的水、乙醇和质量分数为 50% 的乙醇水溶液中, 于避光、阴凉处放置 30 d 后取出, 观察溶液的稳定性。

6) 接触角的测定。使用接触角测量仪, 通过滴停法测量墨水在胶版纸上的普通接触角。为探究色素墨水在纸张上的润湿性能, 控制进样量为 3 μL , 将紫甘薯色素墨水滴到预先裁切好的平整胶版纸上, 调整好镜头后, 以 10 帧/s 的速度连续拍摄 300 帧。

7) 表面张力的测定。使用表面张力仪和表面张力分析软件 CAST1.0 测试样品的表面张力。先在样品皿中倒入 3~5 mm 的蒸馏水, 将白金挂板挂在挂钩上, 调整样品台位置以保证挂板不能碰到蒸馏水面, 测试蒸馏水的表面张力值, 若与标准值误差在 0.4 mN/m, 则可继续测样品的表面张力。重复测量 3 次, 取平均值。

8) 黏度的测定。采用旋转流变仪测量紫甘薯色素喷墨墨水的黏度, 设置剪切速率为 0.1 s^{-1} , 测试时间为 2 min, 测试温度为 20 °C。

9) 标签对模拟气体的响应。将紫甘薯色素与最佳溶剂按不同比例配置成质量浓度为 10, 20, 30, 40 g/L 的墨水, 在克重为 70 g 的 UPM 胶版纸上使用喷墨打印方式制作指示标签。配置 6 种不同浓度的三甲胺溶液(500, 1 000, 5 000, 10 000, 20 000, 50 000 mg/L) 各 50 mL, 将标签置于装有 50 mL 碱溶液的锥形瓶

顶部, 封住瓶口, 1 min 后取出标签, 用可见分光光度计在 CIE $L^*a^*b^*$ 颜色模型下对标签颜色的 L^* 、 a^* 、 b^* 值进行测定, L^* 、 a^* 、 b^* 值的最终结果为在标签上随机 3 处测得值的平均值。随后, 使用二甲胺和氨水替换三甲胺溶液重复以上实验。

10) 紫甘薯色素光稳定性测试。先取 3 份 3 g 紫甘薯色素, 以质量分数为 50% 的乙醇水溶液为溶剂, 定容于 3 个 50 mL 容量瓶中, 分别置于避光、室内自然光和室外阳光环境下, 每隔 30 min 测量其在 525 nm 波长处的吸光度。为探究阳光中紫外光对色素稳定性的影响, 将同样的色素溶液置于 365 nm 波长的紫外 LED 灯下照射, 每隔 10 min 取出测量其在 525 nm 波长处的吸光度。同时, 将制备的紫甘薯色素标签放置于密闭、避光环境中, 30 d 后取出观察其颜色变化。

2 实验结果与讨论

2.1 紫甘薯色素性能表征

2.1.1 紫甘薯色素的紫外光谱分析

图 1 为紫甘薯色素的紫外-可见光光谱图。由图可知, 紫甘薯色素有两个特征吸收峰: 一个吸收峰位于可见光区域的 525 nm 处, 一个吸收峰位于紫外光区域的 270~280 nm 处, 这是花色苷物质的特征吸收峰^[7]。

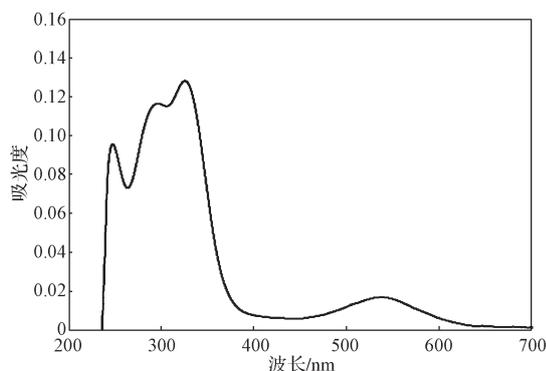


图 1 紫甘薯色素的紫外-可见光光谱图

Fig. 1 Ultraviolet-visible spectrum of purple sweet potato pigment

2.1.2 紫甘薯色素的 pH 敏感性

图 2 为紫甘薯色素在不同 pH 缓冲液中的颜色变化情况。由图可知, 紫甘薯色素溶液的颜色随溶液 pH 值的变化而改变。当溶液 pH 值为 4.0 时, 紫甘薯色素溶液呈粉红色; 当溶液 pH 值超过 5.0 以后, 溶液中的红色慢慢减弱, 逐渐变为紫红色; 当溶液 pH

值继续增大, 呈中性至弱碱性时, 溶液从紫红色渐变为蓝紫色; 当 pH 值为 11.0 时, 溶液变成绿色; 当 pH 值继续增大时, 溶液呈现出浅绿色。

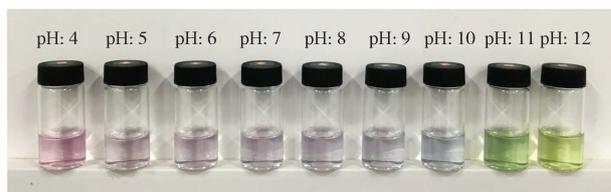


图 2 紫甘薯色素在不同 pH 缓冲液中的颜色

Fig. 2 Colors of purple sweet potato pigment in different pH buffers

图 3 为紫甘薯色素在不同 pH 值溶液中的紫外-可见光光谱图。由图可知, 当溶液 pH 值小于 4 时, 特征吸收峰位于 525 nm 附近, 随着溶液碱性的不断增强, 525 nm 处的吸收峰逐渐向 610 nm 附近移动^[8]。光谱的变化与其颜色变化一致, 在酸性条件下呈稳定的粉红色, 随着 pH 值的升高, 溶液颜色由粉红色变为蓝紫色, 最终呈绿色^[9]。

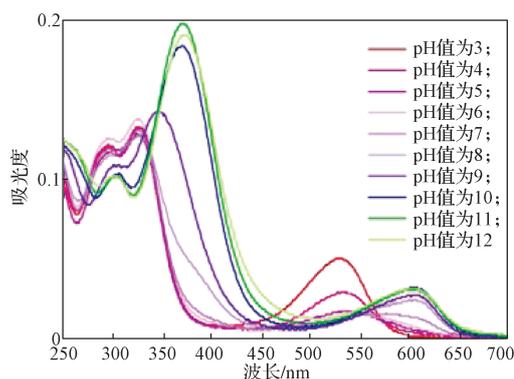


图 3 紫甘薯色素在不同 pH 值溶液中的紫外-可见光光谱

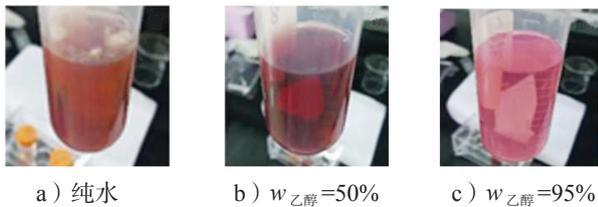
Fig. 3 Ultraviolet-visible spectrum of purple sweet potato pigment at different pH values

2.2 紫甘薯色素墨水性能

2.2.1 贮存稳定性

紫甘薯色素具有类黄酮的典型结构, 易溶于水、稀盐酸和乙醇等溶液中^[9]。图 4 为紫甘薯色素分别在纯水、质量分数为 50%、95% 的乙醇溶液中的储存效果图。由图可知, 使用纯水作溶剂的紫甘薯色素溶液出现肉眼可见的霉斑和浑浊现象, 而使用质量分数为 95% 的乙醇和质数分数为 50% 的乙醇溶液作为溶剂的紫甘薯色素溶液并未出现明显外观变化, 溶液状态为澄清, 无霉变。这是由于紫甘薯色素为来源于植物体的纯天然色素, 容易滋生细菌, 而乙醇具有杀菌效果^[10], 可延长其保质期。考虑到溶剂无毒、易挥发、

无残留气味等特点,在后期制备喷墨墨水时将选择使用质量分数为95%的乙醇与去离子水的混合液作为紫甘薯色素的溶剂。

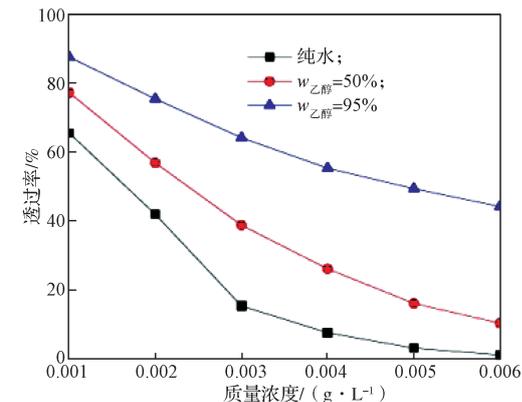


a) 纯水 b) $w_{乙醇}=50\%$ c) $w_{乙醇}=95\%$

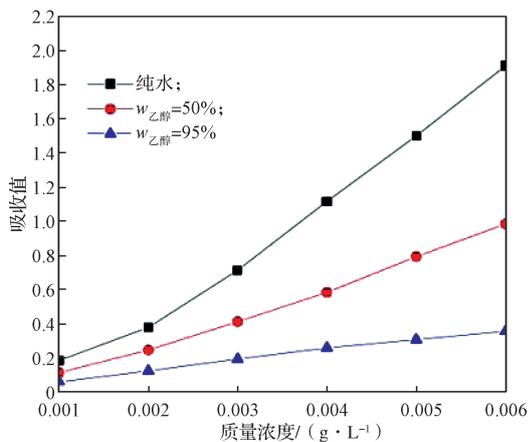
图4 不同溶剂对紫甘薯色素储存效果的影响

Fig. 4 Effects of different solutions on storage of purple sweet potato pigment

波长525 nm处的透过率和吸光度在一定程度上可反映紫甘薯色素在不同溶剂中的着色能力^[11-12]。图5为不同浓度的紫甘薯色素在3种溶剂中于525 nm波长处的透过率和吸光度。



a) 透过率



b) 吸光度

图5 溶解在不同溶剂中的色素溶液在525 nm波长处的光学特性

Fig. 5 Optical properties of pigment solutions dissolved in different solvents at 525 nm wavelength

由图5可知:1)溶于质量分数为50%的乙醇溶

液的紫甘薯色素溶液透过率介于其他二者之间,且随着色素浓度的增加,溶于纯水和质量分数为50%的乙醇水溶液的色素溶液在525 nm波长处的透过率逐渐接近;2)紫甘薯色素乙醇溶液在525 nm波长处吸光度最小,随着溶剂乙醇含量的减少,紫甘薯色素溶液在525 nm波长处的吸光度逐渐增大,且吸光度随色素浓度的增大而增大。

综合考虑透过率、吸光值、生产成本等多种因素,本课题组选择质量分数为50%的乙醇溶液作为油墨最佳溶剂。

2.2.2 紫甘薯色素墨水的表面张力、接触角和黏度

将紫甘薯色素与溶剂(质量分数为50%的乙醇溶液)按质量浓度为30 g/L的比例配置成墨水并测量其表面张力、接触角和黏度。由表面张力测试试验可知:质量浓度为30 g/L的紫甘薯色素喷墨打印墨水的表面张力为30.92 mN/m,符合喷墨打印墨水规定的表面张力范围。

色素液滴从接触承印物至完全吸收过程中,每隔10 s的接触角值如表1和图6所示。

表1 质量浓度为30 g/L紫甘薯色素墨水与胶版纸的接触角
Table 1 Contact angle between 30 g/L spraying print ink and the offset paper

时间/s	接触角/(°)
0	24.35
10	11.13
20	3.34



a) 0 s b) 10 s c) 20 s

图6 紫甘薯色素墨水在胶版纸上的接触角

Fig. 6 contact angle of purple sweet potato pigment ink on the offset paper

由表1和图6可知,墨水能够快速浸润纸张,体现了墨水和承印物之间较好的亲和性和润湿性。根据黏度测试可知,20 °C时紫甘薯喷墨打印墨水的黏度为2.48 mPa·s,符合国内行业标准规定的1.50~4.00 mPa·s。因此,以质量分数为50%的乙醇溶液为溶剂,质量浓度为30 g/L的紫甘薯色素墨水具有较好的印刷适性好,可以用于喷墨打印,满足业内喷墨打印墨水的要求。

2.3 新鲜度指标标签对鱼类产品腐败气体的响应性能

由于承印物上的色素浓度会对色素的变色效果

产生影响^[13], 紫甘薯色素的最佳浓度取决于不同色素浓度对不同浓度碱性气体的响应灵敏度。氨气、二甲胺、三甲胺是挥发性盐基总氮 (total volatile basic nitrogen, TVB-N) 的代表性气体^[14-15], 逐渐产生于鱼类等高蛋白肉质食品的腐败过程中, 对其气味和

风味具有较大影响。鱼肉中 TVB-N 的含量在鱼被捕捞初期保持相对稳定, 后期会随着细菌代谢而逐渐增多^[16-17], 是国标中鉴定鱼肉新鲜度的有效指标。

不同浓度紫甘薯色素墨水打印的标签对三甲胺、二甲胺和氨水的响应情况如表 2~4 所示。

表 2 不同浓度色素标签对不同浓度三甲胺溶液的变色反应

Table 2 Discoloration reaction of different concentrations of pigment labels to different concentrations of trimethylamine solution

碱液质量浓度/(mg·L ⁻¹)	色素质量浓度/(g·L ⁻¹)	初始颜色			最终颜色			ΔE
		L*	a*	b*	L*	a*	b*	
500	10	95.27	1.26	-2.79	95.62	-1.19	-1.24	2.92
	20	93.04	3.18	-4.24	93.28	0.49	-3.30	2.86
	30	89.47	5.26	-6.29	89.88	2.24	-5.46	3.16
	40	87.33	6.51	-6.57	87.41	3.51	-6.32	3.01
1 000	10	95.27	1.26	-2.79	96.12	0.50	-2.27	1.25
	20	93.04	3.18	-4.24	92.80	0.08	-3.12	3.30
	30	89.47	5.26	-6.29	89.75	1.02	-5.02	4.43
	40	87.33	6.51	-6.57	87.52	2.11	-6.13	4.43
5 000	10	95.27	1.26	-2.79	96.28	0.52	-2.47	1.29
	20	93.04	3.18	-4.24	92.98	-0.49	-2.54	4.05
	30	89.47	5.26	-6.29	90.22	-0.40	-3.63	6.30
	40	87.33	6.51	-6.57	87.56	0.79	-4.75	6.01
10 000	10	95.27	1.26	-2.79	96.28	-0.62	-1.49	2.50
	20	93.04	3.18	-4.24	93.01	-0.91	-1.76	4.78
	30	89.47	5.26	-6.29	89.55	-1.07	-2.58	7.34
	40	87.33	6.51	-6.57	87.00	-0.39	-4.30	7.27
20 000	10	95.27	1.26	-2.79	95.85	-0.98	-0.72	3.10
	20	93.04	3.18	-4.24	92.86	-1.90	-1.18	5.93
	30	89.47	5.26	-6.29	89.59	-1.82	-3.24	7.71
	40	87.33	6.51	-6.57	87.12	-0.48	-3.31	7.72
50 000	10	95.27	1.26	-2.79	95.86	-0.39	-1.54	2.15
	20	93.04	3.18	-4.24	92.90	-1.78	-1.14	5.85
	30	89.47	5.26	-6.29	89.41	-1.36	-2.53	7.61
	40	81.33	6.51	-6.57	87.21	-1.30	-3.21	8.50

由表 2 可知: 当碱液浓度相同, 色素的质量浓度小于 30 g/L 时, 标签变色情况基本与色素浓度呈正相关, 即质量浓度为 30 g/L 的新鲜度指示标签反应前后色差明显大于质量浓度为 20 g/L 的新鲜度指示标签, 质量浓度为 20 g/L 的新鲜度指示标签反应前后色差明显大于 10 g/L 的新鲜度指示标签。当碱液浓度处于低、中浓度时, 质量浓度为 30 g/L 的新鲜度指示标签比质量浓度为 40 g/L 的新鲜度指示标签色差变化更大, 这是由于当紫甘薯新鲜度指示标签的浓度达到一定值后, 标签本身的颜色可能遮盖新出现的颜色, 从而导致颜色变化变小^[13]。当碱液的质量浓度升高到 20 000 mg/L 时, 质量浓度为 40 g/L 的新鲜度指示标签颜色变化与质量浓度为 30 g/L 的基本持平; 当碱液的质量浓度进一步上升至 50 000 mg/L 时, 质量浓度

为 40 g/L 的新鲜度指示标签色差大于质量浓度为 30 g/L 的新鲜度指示标签。总体来说, 4 种浓度的新鲜度指示标签在三甲胺气氛的色差变化值处于 1~9 之间, 即有变化但不显著。其原因可能是三甲胺对 pH 的影响较小^[18]。

表 3 为不同浓度新鲜度指示标签对不同浓度二甲胺溶液的变色反应结果。由表可知, 当二甲胺溶液处于低浓度时, 4 种浓度的新鲜度指示标签均未表现出明显的颜色变化; 当碱液的质量浓度达 5 000 mg/L 时, 不同浓度紫甘薯色素指示标签的变色情况开始出现较大差别, 尤其是紫甘薯色素的质量浓度为 30 g/L 时变色最为明显。二甲胺在鱼肉腐败过程中产生的量相对氨气和三甲胺而言极少^[14], 故对标签颜色影响不大。

表3 不同浓度新鲜度指示标签对不同浓度二甲胺溶液的变色反应

Table 3 Discoloration reaction of different concentrations of pigment labels to different concentrations of dimethylamine solution

碱液质量浓度/(mg·L ⁻¹)	色素质量浓度/(g·L ⁻¹)	初始颜色			最终颜色			ΔE
		L*	a*	b*	L*	a*	b*	
500	10	95.27	1.26	-2.79	96.4	1.00	-1.91	1.46
	20	93.04	3.18	-4.24	93.72	2.03	-3.10	1.76
	30	89.47	5.26	-6.29	90.29	4.17	-5.35	1.66
	40	87.33	6.51	-6.57	88.3	5.99	-5.62	1.45
1 000	10	95.27	1.26	-2.79	96.51	0.77	-2.11	1.50
	20	93.04	3.18	-4.24	93.54	1.47	-3.04	2.15
	30	89.47	5.26	-6.29	90.03	3.75	-5.29	1.90
	40	87.33	6.51	-6.57	87.84	4.89	-5.97	1.80
5 000	10	95.27	1.26	-2.79	96.21	-0.96	-0.81	3.12
	20	93.04	3.18	-4.24	93.01	-1.74	-1.34	5.71
	30	89.47	5.26	-6.29	89.47	-2.13	-2.85	8.15
	40	87.33	6.51	-6.57	87.32	0.68	-4.37	6.23
10 000	10	95.27	1.26	-2.79	96.19	-1.80	0.04	4.27
	20	93.04	3.18	-4.24	92.80	-3.22	-0.10	7.63
	30	89.47	5.26	-6.29	89.79	-4.94	2.51	13.48
	40	87.33	6.51	-6.57	87.08	-6.03	0.49	14.39
20 000	10	95.27	1.26	-2.79	96.04	-2.59	0.82	5.33
	20	93.04	3.18	-4.24	92.66	-4.65	1.17	9.52
	30	89.47	5.26	-6.29	89.69	-5.47	1.25	13.11
	40	87.33	6.51	-6.57	86.87	-6.92	1.14	15.49
50 000	10	95.27	1.26	-2.79	95.89	-3.37	1.59	6.40
	20	93.04	3.18	-4.24	92.51	-6.07	2.43	11.42
	30	89.47	5.26	-6.29	89.58	-6.00	1.02	13.43
	40	87.33	6.51	-6.57	86.66	-7.80	1.79	16.59

表4 不同浓度新鲜度指示标签对不同浓度氨水的变色反应

Table 4 Discoloration reaction of different concentrations of pigment labels to different concentrations of ammonia

碱液质量浓度/(mg·L ⁻¹)	色素质量浓度/(g·L ⁻¹)	初始颜色			最终颜色			ΔE
		L*	a*	b*	L*	a*	b*	
500	10	95.27	1.26	-2.79	96.08	0.36	-2.64	1.22
	20	93.04	3.18	-4.24	92.43	0.29	-3.20	3.13
	30	89.47	5.26	-6.29	88.92	0.13	-4.02	5.61
	40	87.33	6.51	-6.57	87.01	1.94	-4.91	4.86
1 000	10	95.27	1.26	-2.79	95.79	-2.20	-2.02	3.58
	20	93.04	3.18	-4.24	92.04	-0.63	-2.40	4.35
	30	89.47	5.26	-6.29	88.79	-1.74	-3.14	7.71
	40	87.33	6.51	-6.57	86.41	-0.46	-3.90	7.46
5 000	10	95.27	1.26	-2.79	95.62	-1.70	-0.34	3.86
	20	93.04	3.18	-4.24	91.83	-3.68	0.05	8.18
	30	89.47	5.26	-6.29	88.61	-4.97	-0.16	12.00
	40	87.33	6.51	-6.57	86.16	-3.74	-0.65	11.84
10 000	10	95.27	1.26	-2.79	95.90	-1.92	-0.26	4.11
	20	93.04	3.18	-4.24	92.75	-3.97	0.35	8.50
	30	89.47	5.26	-6.29	89.44	-4.48	-0.47	11.35
	40	87.33	6.51	-6.57	87.13	-4.43	-0.71	12.41
20 000	10	95.27	1.26	-2.79	95.26	-4.98	3.24	8.68
	20	93.04	3.18	-4.24	92.40	-4.78	1.23	9.68
	30	89.47	5.26	-6.29	89.25	-6.72	1.98	14.56
	40	87.33	6.51	-6.57	87.30	-8.19	2.85	17.46
50 000	10	95.27	1.26	-2.79	96.23	-3.86	1.70	6.88
	20	93.04	3.18	-4.24	92.68	-6.94	3.23	12.58
	30	89.47	5.26	-6.29	89.44	-8.48	3.82	17.06
	40	87.33	6.51	-6.57	86.77	-9.92	4.14	19.62

由表 4 可知: 当氨水的质量浓度为 500~5 000 mg/L 时, 质量浓度为 30 g/L 的新鲜度指示标签表现出最佳变色效果; 随着氨水浓度的升高, 质量浓度为 40 g/L 的新鲜度指示标签也出现明显的颜色变化, 其变色效果逐渐变强。

综合考虑不同浓度新鲜度指示标签在不同浓度碱性气体氛围中的变色情况和生产成本, 以质量浓度为 30 g/L 的紫甘薯色素墨水制备的标签在检测鱼类产品的新鲜度中具有较好的效果。

2.4 光稳定性

图 7 为紫甘薯色素在不同光照下, 吸光度随时间的变化曲线。由图可知, 紫甘薯色素在避光环境、室内自然光环境下均能够保持较好的稳定性。置于室外阳光直射下的紫甘薯色素吸光度逐渐减小, 光稳定性随时间延长呈现明显下降趋势, 由此得出室外阳光对紫甘薯色素稳定性有较大影响。

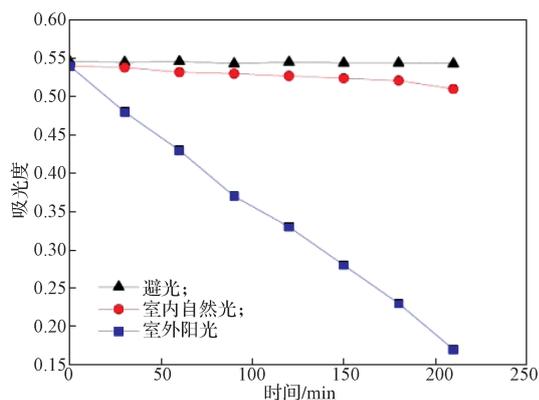


图 7 紫甘薯色素的光稳定性

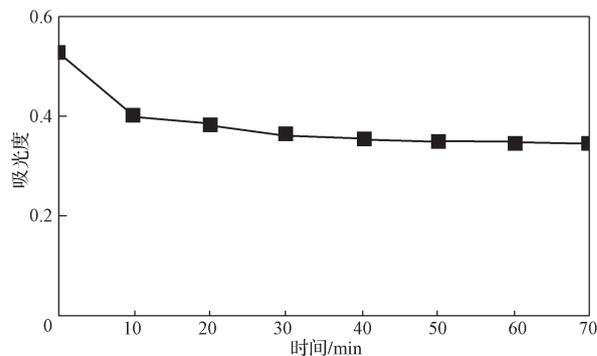
Fig. 7 Light stability of purple sweet potato pigment

图 8 为紫甘薯色素在紫外光照射下, 吸光度随时间的变化情况。由图可知, 随着紫外光 (365 nm) 照射时间的延长, 紫甘薯色素溶液在 525 nm 处的吸光度有所降低。每隔 10 min 的光吸收值降低率如图 8b 所示, 紫甘薯色素在 525 nm 处的吸收值随室外阳光的照射时长增加逐渐降低, 这一结论与 Zhang X. H. 等^[3]的研究成果相吻合。

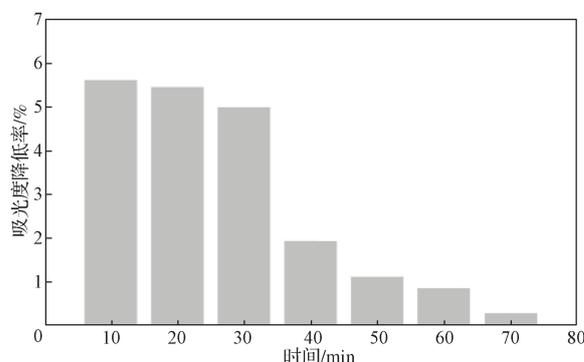
将不同 pH 值的紫甘薯色素溶液喷墨打印于纸张上, 初始状态如图 9 中 a 条带所示, 在避光环境中存放 30 d 后的状态如图 9 中 b 条带所示。对比可知, 在避光环境中, 紫甘薯色素喷墨打印在纸基上同样具有较好的颜色稳定性。

综上, 紫甘薯色素在避光和室内光照环境中具有较好的稳定性, 但室外阳光对其稳定性有较大影响,

使用中应尽量避免直接暴露在室外阳光环境中。



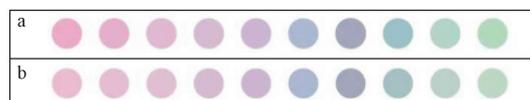
a) 吸光度



b) 吸光度降低率

图 8 紫甘薯色素对紫外光的稳定性

Fig. 8 Stability of purple sweet potato pigment under ultraviolet light



注: 图中条带由左往右依次对应 pH 值为 3~12。

图 9 紫甘薯色素喷印后的稳定性

Fig. 9 Preservation of purple sweet potato pigment printing

3 结论

本文采用超声波辅助溶剂法提取了可制备成喷墨打印墨水的紫甘薯色素, 并对其 pH 敏感性、贮存稳定性、光稳定性以及所配制的紫甘薯色素墨水的印刷适性能进行了研究, 可得如下结论。

1) 紫甘薯色素具备明显的 pH 敏感特征, 其颜色随 pH 值的变化而变化。当 pH 值由 4.0 升高至 11.0 时, 紫甘薯色素溶液由粉红色变为蓝紫色, 最终呈现浅绿色。

2) 紫甘薯色素在乙醇溶液中的贮存稳定性优于

纯水,且以质量分数为50%的乙醇溶液配制而成的色素墨水(质量浓度为30 g/L)具备优良的贮存稳定性及良好的喷墨印刷适性。

3) 紫甘薯色素在避光或室内自然环境中较好的稳定性,而室外光照对其稳定性有较大影响。

4) 利用紫甘薯色素墨水制作的新鲜度指示标签在模拟食品腐败气氛环境下表现出人眼可见的颜色变化,具备监测鱼类食品新鲜度的基本条件,未来或可被应用于食品新鲜度检测领域。

参考文献:

- [1] 薄亚力,王小英,陈幼君. pH对紫甘薯色素呈色及紫外可见吸收光谱的影响[J]. 食品工业科技, 2013, 34(18): 83-86.
BO Yali, WANG Xiaoying, CHEN Youjun. Effect of pH on the Color and UV-Vis Absorption Spectra of Purple Sweet Potato Pigment[J]. Science and Technology of Food Industry, 2013, 34(18): 83-86.
- [2] GOLASZ L B, SILVA J D, SILVA S B D. Film with Anthocyanins as an Indicator of Chilled Pork Deterioration[J]. Ciência E Tecnologia De Alimentos, 2013, 33(2): 155-162.
- [3] ZHANG X H, LU S S, CHEN X. A Visual pH Sensing Film Using Natural Dyes from Bauhinia Blakeana Dunn[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014, 198: 268-273.
- [4] SILVA-PEREIRA M C, TEIXEIRA J A, PEREIRA-JÚNIOR V A, et al. Chitosan/Corn Starch Blend Films with Extract from Brassica Oleraceae (Red Cabbage) as a Visual Indicator of Fish Deterioration[J]. LWT-Food Science and Technology, 2015, 61(1): 258-262.
- [5] WEI Y C, CHENG C H, HO Y C, et al. Active Gellan Gum/Purple Sweet Potato Composite Films Capable of Monitoring pH Variations[J]. Food Hydrocolloids, 2017, 69: 491-502.
- [6] CHOI I, LEE J Y, LACROIX M, et al. Intelligent pH Indicator Film Composed of Agar/Potato Starch and Anthocyanin Extracts from Purple Sweet Potato[J]. Food Chemistry, 2017, 218: 122-128.
- [7] 朱 珠, 柳中梅, 刘云派. 紫薯中提取色素的工艺研究[J]. 江西理工大学学报, 2013(3): 11-15.
ZHU Zhu, LIU Zhongmei, LIU Yunpai. Study on the Process of Extracting Pigment from Purple Sweet Potato[J]. Journal of Jiangxi University of Science and Technology, 2013(3): 11-15.
- [8] 朱洪梅, 赵 猛. 超声波辅助提取紫甘薯花色苷工艺研究[J]. 陕西农业科学, 2009, 55(2): 3-5.
ZHU Hongmei, ZHAO Meng. Studies on Extracting Anthocyanin from Purple Sweet Potato by Ultrasonic Wave[J]. Shaanxi Journal of Agricultural Sciences, 2009, 55(2): 3-5.
- [9] 王洪云, 张 毅, 钮福祥, 等. 紫甘薯花青素研究进展[J]. 中国食物与营养, 2015, 21(5): 24-27.
WANG Hongyun, ZHANG Yi, NIU Fuxiang, et al. Research Advancement on Purple Sweet Potato Color[J]. Food and Nutrition in China, 2015, 21(5): 24-27.
- [10] 吴 娟, 毕生雷, 张成明, 等. 乙醇及其提取物在食品保鲜中的应用进展[J]. 食品研究与开发, 2016, 37(18): 221-224.
WU Juan, BI Shenglei, ZHANG Chengming, et al. The Research and Application Progress on the Preservation by Using Ethanol[J]. Food Research and Development, 2016, 37(18): 221-224.
- [11] WANG W Q, LI M, LI H B, et al. A Renewable Intelligent Colorimetric Indicator Based on Polyaniline for Detecting Freshness of Tilapia[J]. Packaging Technology & Science, 2018, 31: 133-140.
- [12] 赵辰辰. 天然红米红色素稳态化研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2015.
ZHAO Chenchen. Study on the Homeostasis of Red Pigment in Natural Red Rice[D]. Tianjin: Tianjin University of Science & Technology, 2015.
- [13] ZHAI X D, SHI J Y, ZOU X B, et al. Novel Colorimetric Films Based on Starch/Polyvinyl Alcohol Incorporated with Roselle Anthocyanins for Fish Freshness Monitoring[J]. Food Hydrocolloids, 2017, 69: 308-317.
- [14] LOUGHRAN M, DIAMOND D. Monitoring of Volatile Bases in Fish Sample Headspace Using an Acidochromic Dye[J]. Food Chemistry, 2000, 69(1): 97-103.
- [15] 史 策, 孙立涛, 钱建平, 等. 可见/近红外技术与感官评价信息融合预测冷藏条件下罗非鱼TVB-N的研究[J]. 食品工业技术, 2017, 38(21): 268-273.
SHI Ce, SUN Litao, QIAN Jianping, et al. TVB-N Prediction of Tilapia with Scales by Information Fusion of Near Infrared Spectrum Technology and Sensory Evaluation During Chilled Storage[J]. Science and Technology of Food Industry, 2017, 38(21): 268-273.
- [16] 张钦发, 许 霞, 智玲玲. 贮运温度对包装鲜草鱼肉TVB-N的动态变化影响研究[J]. 食品工业技术, 2012, 33(13): 339-342.
ZHANG Qinfa, XU Xia, ZHI Lingling. Effect of Temperature on Change of TVB-N in Packed Fish During

- Storage and Transportation[J]. Science and Technology of Food Industry, 2012, 33(13): 339-342.
- [17] LUTEN J B, BØRRESEN T, OEHLenschLÄGER J. Seafood from Producer to Consumer, Integrated Approach to Quality[J]. Developments in Food Science, 1997(38): 571-588.
- [18] CHUN H N, KIM B, SHIN H S. Evaluation of a Freshness Indicator for Quality of Fish Products During Storage[J]. Food Science and Biotechnology, 2014, 23(5): 1719-1725.

(责任编辑: 黄海波)

Preparation and Properties of Intelligent Indicator Ink Based on Purple Sweet Potato Pigment

FEI Jingyi¹, WANG Wenqi^{1,2}, XU Jianxin³, XU Xin³, LI Houbin¹

(1. School of Printing and Packaging, Wuhan University, Wuhan 430079, China;

2. School of Energy and Power Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

3. Gansu Yinguang Chemical Industry Group Co., Ltd., Gansu Baiyin 730000, China)

Abstract: In this paper, the purple sweet potato pigment was firstly extracted by ultrasound-assisted solvent extraction method, and then its pH sensitivity and light stability were discussed. Finally, purple sweet potato pigment was prepared into spraying print ink and printed into indicator labels to investigate its color difference changes in the atmosphere of food deterioration. The experiment found that the color of purple sweet potato pigment solution changed with the change of pH value. When the pH value changed from 4.0 to 11.0, the purple sweet potato pigment solution gradually changed from pink to green. When the pH value continued to increase, the solution presented a light green color. Purple sweet potato pigment was stable in dark or indoor natural light environment, but outdoor light had great influences on its stability. The spraying print ink was made from 50% ethanol aqueous solution with 30 g/L purple sweet potato pigment dissolved in it. The surface tension of the spraying print ink was 30.92 mN/m, the ink viscosity was 2.48 mPa·s (20 °C) which met the specified range of inkjet ink surface tension. The color differences (ΔE) of the indicator label in the simulated atmosphere of food deterioration basically met the requirements of human eye recognition.

Keywords: purple sweet potato pigment; freshness indicator; intelligent packaging; spraying print ink