

# 静电纺丝技术制备蝶豆花花青素纤维膜及其应用

陈星睿, 刘琪, 王艺霖, 马雯雯\*, 孔莲

沈阳师范大学 化学化工学院 能源与环境催化研究所, 辽宁 沈阳 110034

DOI: 10.61369/RTED.2026050025

**摘 要 :** 为开发高灵敏度的食品新鲜度简易监测材料, 拓展蝶豆花天然色素的应用范围, 本研究以蝶豆花为原料提取花青素, 以聚丙烯腈 (PAN) 为成膜材料, 通过静电纺丝的方法制备蝶豆花花青素纤维膜。探究其 pH 响应变色特性, 同时将该纤维膜应用于虾类新鲜度的可视化监测。结果表明, 蝶豆花花青素在 pH 从 1 到 14 范围内呈现出红、紫、蓝至黄绿色的连续颜色变化, 具备优异的 pH 响应特性。对冷藏放置不同天数的虾, 纤维膜的颜色差均大于 4.0, 处于人眼可清晰识别的范围, 能直观、快速地指示虾类新鲜度变化。

**关 键 词 :** 蝶豆花花青素; 纤维膜; 静电纺丝; 新鲜度

## Preparation and Application of Fiber Membrane Incorporating Butterfly Pea Flower Anthocyanins by Electrospinning

Chen Xingrui, Liu Qi, Wang Yilin, Ma Wenwen\*, Kong Lian

College of Chemistry and Chemical Engineering, Institute of Catalysis for Energy and Environment, Shenyang Normal University, Shenyang, Liaoning 110034

**Abstract :** To expand the application scope of butterfly pea flower natural pigments and develop a highly sensitive, easy-to-use material for food freshness monitoring, in this study, anthocyanins were extracted from butterfly pea flowers and used to prepare anthocyanin-loaded fiber membranes via electrospinning, with polyacrylonitrile (PAN) as the film-forming material. The pH-responsive color-changing properties of the membranes were investigated, and the fiber membranes were further applied for visual monitoring of shrimp freshness. The results showed that the butterfly pea flower anthocyanins exhibited a continuous range of color changes—from red, purple, and blue to yellow-green—across a pH range of 1 to 14, demonstrating excellent pH-responsive characteristics. For shrimp stored under refrigeration over different days, the color differences of the fiber membranes were consistently above 4.0, which falls within the range clearly discernible by the human eye, enabling intuitive and rapid indication of shrimp freshness changes.

**Keywords :** pea flower anthocyanin; fiber membrane; electrospinning; freshness

花青素是一类广泛存在于植物花瓣、果实及叶片中的水溶性天然色素, 因其来源丰富、色泽鲜艳、生物相容性良好且兼具一定的抗氧化活性, 近年来被应用于食品<sup>[1]</sup>、医疗<sup>[2]</sup>、化妆品<sup>[3]</sup>、智能包装<sup>[4]</sup>等领域, 成为天然色素研究的核心对象之一。从化学结构上来看, 花青素具有典型的 C6-C3-C6 黄酮类基本骨架, 由两个苯环与一个含氧六元杂环构成。由于苯环上羟基、甲氧基的数量与取代位置差异, 形成天竺葵色素、矢车菊色素、飞燕草色素等多种类型<sup>[5]</sup>, 这些结构上的细微差异赋予植物缤纷的色彩表现, 也对其化学稳定性和环境响应特性产生重要影响。

花青素最显著的化学特性是其对 pH 响应的变色行为。在不同酸碱环境中, 花青素的黄酮离子、中性喹啉碱基、阴离子喹啉类碱基占比发生变化, 进而呈现出红、紫、蓝、黄等不同颜色<sup>[6,7]</sup>, 这一特性使其可作为天然 pH 指示剂, 为食品新鲜度的可视化监测提供了核心基础。在食品腐败过程中, 微生物代谢会产生挥发性胺类物质, 导致食品表面微环境 pH 升高, 花青素基指示材料可通过颜色变化直观反映新鲜度状态, 具有操作简便、无需仪器、结果可视等优势, 契合现代食品智能包装的发展需求。

在众多花青素来源中, 蝶豆花因富含飞燕草色素类花青素而具有显著优势<sup>[8]</sup>, 其花青素含量高、易于提取、变色响应灵敏, 且在酸碱范围内的颜色变化跨度大。相较于蓝莓、黑枸杞、玫瑰茄等花青素原料, 更适合制备高灵敏度的纤维膜<sup>[9]</sup>。目前, 花青素基指示膜的制备多以结冷胶、淀粉、壳聚糖等天然聚合物为成膜基材, 采用流延法制备<sup>[10]</sup>, 尽管这些方法工艺较为简单, 但所得膜材料在机械性能、热稳定性及环境适应性仍有待提升<sup>[11]</sup>, 限制了它的实际应用。为克服上述局限, 静电纺丝技术作为一种制备纳米纤维膜的有效手段, 近年来在智能包装材料领域展现出广阔应用前景。以聚丙烯腈 (PAN) 为模版, 通过静电纺丝法制备的纤维膜具有比表面积大、孔

隙率高、响应速度快等优势<sup>[12]</sup>。高比表面积为花青素提供了充足的负载空间,高孔隙率则显著增强了指示膜与挥发性气体之间的接触效率,从而缩短响应时间、提升监测灵敏度。同时,PAN具有良好的成纤性能和热稳定性,可为花青素提供稳定的固载环境,延长指示材料的使用寿命。因此,以PAN为成膜基材、结合静电纺丝技术制备蝶豆花花青素纤维膜,有望在保持优异pH响应特性的同时,克服传统流延膜在机械性能和稳定性方面的不足,为实现食品新鲜度的高灵敏度、可视化监测提供可行路径。

本研究以蝶豆花为原料提取花青素,以PAN为成膜材料,通过静电纺丝法制备蝶豆花花青素纤维膜,对其进行红外、紫外-可见光谱及色度表征,探究其pH响应变色特性,并将其应用于虾类新鲜度的可视化监测。开发出一种灵敏度高、响应快速的天然花青素纤维膜,为水产食品新鲜度的实时监测提供新的选择,同时为蝶豆花天然色素的利用拓展新的途径。

## 一、实验部分

### (一) 实验材料

N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和无水乙醇购自天津恒兴化学试剂有限公司,聚丙烯腈购自上海麦克林生化科技股份有限公司,蝶豆花购自中国北京同仁堂(集团)有限责任公司。

### (二) 实验仪器及参数

傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR)分析采用Bruker Tensor

II型傅里叶变换红外光谱仪,扫描范围为500~4000 cm<sup>-1</sup>。催化剂的形貌由JSM-7610F扫描电子显微镜(SEM)测试研究。紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)使用日立公司的UH4150仪器进行测试。

### (三) 花青素纤维膜的制备

#### 1. 花青素的提取方法

首先,去除干燥蝶豆花的花蒂,取花瓣置于研钵中充分研磨,得到蝶豆花粉。准确称取10 g蝶豆花粉置于250 mL锥形瓶中,加入100 mL体积分数60%乙醇水溶液,常温磁力搅拌12 h,料液比1:10(g/mL)。采用循环水真空泵进行减压抽滤,去除残渣得到蝶豆花花青素粗提液。将粗提液加入旋转蒸发器,设置温度55℃、真空度0.08 MPa,恒温蒸发2 h,得到花青素晶体,置于干燥器中避光保存。

#### 2. 静电纺丝技术制备花青素纤维膜

取16.5 g的DMF于锥形瓶中,加入2 g的PAN,常温下搅拌至PAN完全溶解,再加入1.5 g花青素粉末,搅拌24 h,得到具有一定粘度的纺丝前驱液。连接静电纺丝装置,在10~12 kV的外加电压下,保持固化距离10~15 cm,将花青素指示膜收集在接收板上,得到具有一定厚度的浅紫色的薄膜。

### (四) 花青素纤维膜指示虾新鲜度实验

将花青素纤维膜裁剪成小片,固定于透明保鲜盒盖上,保鲜盒内放入新鲜的虾,盖上盖子后用保鲜膜密封,成品如图1所示。每天同一时间观察花青素纤维膜颜色的变化。

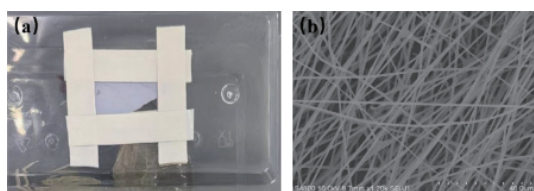


图1 (a)花青素纤维膜固定于保鲜盒上,(b)花青素纤维膜SEM照片

色差值 $\Delta E$ 的计算采用公式1.1进行,其中, $L^*$ 是样品实际亮度值, $L$ 是样品初始亮度值, $a^*$ 是样品实际红绿度值, $a$ 是样品初始红绿度值, $b^*$ 是样品实际黄蓝度值, $b$ 是样品初始黄蓝度值。

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L)^2 + (a^* - a)^2 + (b^* - b)^2} \quad 1.1$$

## 二、结果与讨论

### (一) 花青素纤维膜表征分析

#### 1. FT-IR 表征

图2是花青素的红外光谱图。从图中可以看出,3269与2870 cm<sup>-1</sup>处分别归属于O-H和C-H的伸缩振动吸收峰。苯环的骨架振动吸收峰位于1603 cm<sup>-1</sup>处,而1512 cm<sup>-1</sup>处是C=C双键的伸缩振动吸收峰。C-H的面内弯曲振动吸收峰位于1403和1036 cm<sup>-1</sup>,面外弯曲振动吸收峰则分布于870~778 cm<sup>-1</sup>范围。

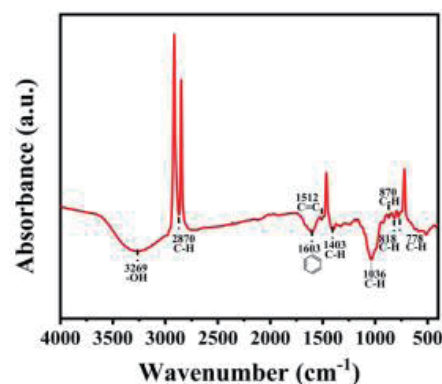


图2 花青素的红外光谱图

#### 2. UV-vis 表征

从蝶豆花中提取的花青素溶液的颜色在pH从1到14范围内呈现规律性的变化:由红色渐变为紫色、蓝色,最终转变为黄色。与此同时,其紫外-可见光谱也发生相应改变。从图3不同pH花青素溶液的UV-vis谱图中可以看出,pH为1时,花青素溶液的吸收峰位置处于552 nm,展现出红色。随着pH值增加到5,花青素溶液在552 nm处的吸收峰强度降低,而在625 nm处表现出较强的吸收,溶液颜色变为蓝色。继续增加pH到7,在552 nm和625 nm的吸收峰强度最强,溶液呈现出蓝紫色。溶液pH由7增大到14,可见552 nm的吸收峰强度比pH为7时减

弱，且最强峰只出现在 625 nm。花青素溶液颜色由红色经历紫色和蓝色，最终为黄色。花青素溶液在 552 nm 与 605–750 nm 处的吸光度比表明了红色强度与绿色强度之比，这个比值越小绿色越强。

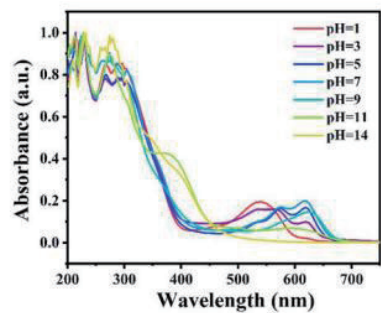


图 3 不同 pH 花青素溶液的 UV-vis 谱图

(二) 不同 pH 对花青素纤维膜色度的影响

表 1 是不同 pH 条件下 L、a、b 的数值。随着 pH 值的增加，花青素 L 值波动较小，说明纤维膜的明亮度变化较小；a 值先显著下降，后趋于平缓，说明当 pH 增加至 11 时，指示膜的绿色加深。指示膜的 b 值由负值一直上升至正值，说明指示膜的颜色由蓝色逐渐变黄。图 4 是花青素纤维膜在不同 pH 下的色度变化图，通过 ΔE 值反映指示膜颜色变化的总色差。综上所述，蝶豆花提取的花青素可作为对 pH 的响应指标。

表 1 不同 pH 条件下 L、a、b 的数值

| 数值 pH | L    | a    | b     |
|-------|------|------|-------|
| 1     | 67.2 | 51.3 | -11.2 |
| 3     | 63.7 | 20.0 | -33   |
| 5     | 51.6 | 13.8 | -31.4 |
| 7     | 54.2 | 9.9  | -27.8 |
| 9     | 74.8 | 4.2  | -9.5  |
| 11    | 77.4 | -8.9 | 17.8  |
| 14    | 94.6 | -9.1 | 37.5  |

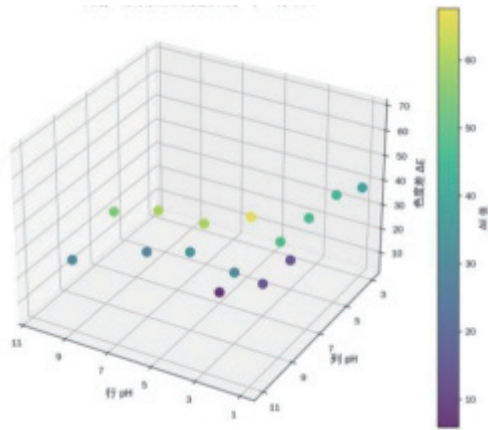


图 4 不同 pH 花青素溶液的色度差

从图 5 的花青素结构式来看，花青素的 pH 响应变色本质为酚式结构与醌式结构的互变异构，以飞燕草色素为代表，其在不同酸碱环境中发生结构转变 [13]；酸性条件下，花青素以红色黄烺盐阳离子形式存在 [14]；碱性条件下，通过质子电子转移形成

蓝色醌型碱结构 [15]；当碱性进一步增强，花青素中心杂环开环降解为无色查尔酮结构，最终溶液呈现黄褐色。结构转变的差异性导致花青素在不同 pH 溶液中表现出连续的颜色变化。

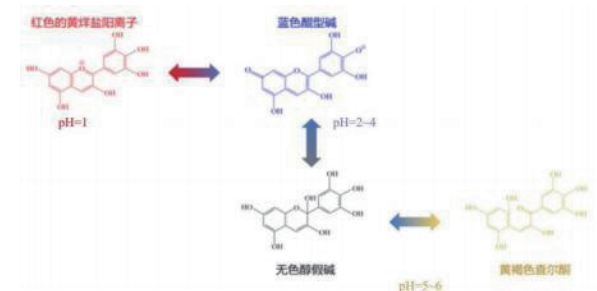


图 5 不同 pH 溶液中花青素变色原理图

(三) 花青素纤维膜对虾新鲜度的响应

虾体富含的蛋白质在腐败过程中，经酶与微生物分解产生甲基吡啶、氨、胺类等挥发性含氮化合物，此类化合物会使食品包装环境的 pH 值呈上升趋势 [16]。花青素对 pH 变化具有高度敏感性，其颜色会随环境 pH 改变发生可识别的变化；基于此，通过监测花青素指示膜的颜色变化，可间接反映包装环境的 pH 变化，进而实现虾新鲜度的可视化、无损伤监测。

将虾在冰箱冷藏中（5℃左右）连续放置 3 天，隔天观察并拍照记录，对花青素指示膜颜色进行定量分析并计算色度变化值。如表 1 所示，虾放置第 2 天与第 1 天花青素指示膜的色度差为 10.1，虾放置第 3 天与第 2 天花青素指示膜的色度差为 3.5。结合表 2 人眼对不同范围色度差的识别程度标准来看，两次色度差值均大于 4.0，属于人眼可识别的非常大的色度范围。如图 6 所示，花青素指示膜的颜色随着时间推移逐步改变，第 3 天的颜色变化尤为明显，可通过人眼清晰分辨，说明该花青素指示膜能够通过直观的颜色变化，有效反映虾的新鲜度变化，具备良好的食品新鲜度检测效果。

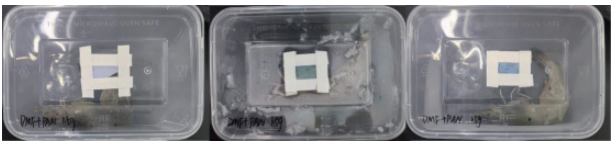


图 6 虾放置不同天数花青素纤维膜的照片

表 1 放置不同天数花青素指示膜的色度差

| 放置时间 / 天 | 1    | 3   |
|----------|------|-----|
| 2        | 10.1 | 3.5 |

表 2 人眼对不同范围色度差识别程度

| 范围                       | 色差     |
|--------------------------|--------|
| $\Delta E^*0\sim0.25$    | 非常小或没有 |
| $\Delta E^*0.25\sim0.50$ | 微小     |
| $\Delta E^*0.50\sim1.00$ | 微小到中等  |
| $\Delta E^*1.00\sim2.00$ | 中等     |
| $\Delta E^*2.00\sim4.00$ | 有差距    |
| $\Delta E^*4.00$ 以上      | 非常大    |

### 三、结论

本研究以蝶豆花为花青素原料、聚丙烯腈为成膜材料，通过静电纺丝的方法成功制备出蝶豆花花青素纤维膜。所制备的蝶豆花花青素纤维膜在 pH 1~14 范围内展现出连续且可量化的变色特性，具备优异的 pH 响应能力。随着 pH 值由酸性向碱性逐渐升高，纤维膜颜色依次呈现红色、紫色、蓝色至黄绿色的规律性变化，变色范围覆盖了食品腐败过程中可能出现的酸碱环境变化区间，表明该纤维膜具备优异的 pH 响应能力。这一变色机制源于花青素分子在不同 pH 条件下黄酮离子、中性喹啉碱基及阴离子喹啉类碱基比例的变化，使其能够通过颜色变化直观反映环境酸碱度的动态变化。

在性能应用评估中，将蝶豆花花青素膜应用于 5℃ 冷藏虾类的新鲜度的可视化监测。以虾类为监测对象，因其在冷藏过程中微生物代谢活跃，会持续产生挥发性胺类物质，导致虾体表面微环境 pH 逐渐升高。将蝶豆花花青素纤维膜与虾体共同存放，观察膜颜色随贮藏时间的变化，并测定纤维膜的颜色差 ( $\Delta E$ ) 作为量化指标。实验结果表明，在不同冷藏天数下，纤维膜颜色差均处于人眼可清晰识别范围。该颜色阈值能直观、快速反映虾的腐败程度。

综上所述，本研究中蝶豆花花青素纤维膜为水产食品新鲜度实时可视化监测提供了新型材料，也为蝶豆花天然色素的高值化应用开辟了新路径，同时为天然花青素指示膜的进一步研发提供了实验参考和技术支撑。

### 参考文献

- [1]Bridle P, Timberlake C F. Anthocyanins as natural food colours—selected aspects[J]. Food chemistry, 1997, 58(1-2): 103-109.
- [2]Sharma S, Pandita G, Bhosale Y K. Anthocyanin: Potential tool for diabetes management and different delivery aspects[J]. Trends in Food Science & Technology, 2023, 140: 104170.
- [3]Kanlayavattanakul M, Lourith N, Chaikul P. Biological activity and phytochemical profiles of Dendrobium: A new source for specialty cosmetic materials[J]. Industrial Crops and Products, 2018, 120: 61-70.
- [4]Roy S, Rhim J W. Anthocyanin food colorant and its application in pH-responsive color change indicator films[J]. Critical reviews in food science and nutrition, 2021, 61(14): 2297-2325.
- [5]Sun L, Huo J, Liu J, et al. Anthocyanins distribution, transcriptional regulation, epigenetic and post-translational modification in fruits[J]. Food Chemistry, 2023, 411: 135540.
- [6]Houghton A, Appelhaugen I, Martin C. Natural blues: Structure meets function in anthocyanins[J]. Plants, 2021, 10(4): 726.
- [7]Suwa Y, Yanase E. Structure determination and formation mechanism of procyanidin B2 oxidation products[J]. Tetrahedron, 2022, 117: 132838.
- [8]Vidana Gamage G C, Lim YY, Choo W S. Anthocyanins from Clitoria ternatea flower: Biosynthesis, extraction, stability, antioxidant activity, and applications[J]. Frontiers in Plant Science, 2021, 12: 792303.
- [9]王红雨, 陈世广, 鄢云华, 等. 淀粉/聚乙烯醇/花青素复合膜的制备及其对牛奶新鲜度的指示[J]. 食品与发酵工业, 2025, 51(07): 228-235.
- [10]赵娅敏, 张敏, 张沛春, 等. 基于不同提取物中的花青素智能 pH 复合膜的研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2025, 51(01): 373-380.
- [11]李梦鸽, 程萌, 王相友, 等. 可降解 pH 响应型颜色指示包装膜的制备与性能[J]. 精细化工, 2025, 42(04): 886-894+902.
- [12]李中珍, 周丽娇, 王蕾, 等. 多酚基复合膜的制备及食品保鲜应用进展[J]. 食品科学, 2025, 46(16): 398-410.
- [13]童馨苇, 韩辉, 王丽, 等. 花青素类物质对 pH 响应的紫外光谱学和理论研究[J]. 化学研究与应用, 2017, 29(03): 401-406.
- [14]邹小波, 张俊俊, 石吉勇, 等. 基于玫瑰茄花青素的猪肉新鲜度智能指示膜研究[J]. 食品科学, 2017, 38(23): 243-248.
- [15]贾代涛, 卢立新, 潘嘹, 等. 改性花青素涂覆聚丙烯新鲜度指示膜的制备与研究[J]. 功能材料, 2019, 50(06): 6211-6215.
- [16]He H, Wang L, Huang H, et al. A novel gallic acid-based anthocyanin electrospun sensor for monitoring shrimp freshness[J]. Food Analytical Methods, 2024, 17(5): 689-700.