

DOI: <https://doi.org/10.21323/2618-9771-2022-5-3-271-277>

Поступила 06.09.2022

Поступила после рецензирования 18.09.2022

Принята в печать 26.09.2022

© Новикова М. В., Виrolайн К. Э., Нефедов А. Д., Успенская М. В., 2022

<https://www.fsjour.com/jour>

Научная статья

Open access

# рН-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СЪЕДОБНЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ БИОКОМПЗИТА КАЗЕИНАТ НАТРИЯ/АГАР-АГАР

Новикова М. В.<sup>1\*</sup>, Виrolайн К. Э.<sup>2</sup>, Нефедов А. Д.<sup>2</sup>, Успенская М. В.<sup>2</sup><sup>1</sup> Всероссийский научно-исследовательский институт пищевых добавок, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Национальный Исследовательский Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

## КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:

съедобные пленки, контроль качества, казеинат натрия, агар-агар, антоцианы черной моркови (*Scorconera hispanica*)

## АННОТАЦИЯ

С В современном мире все большее значение приобретает продление срока годности продуктов питания с возможностью контроля их свежести и качества в режиме реального времени. Для решения этой задачи может быть предложена разработка рН-чувствительных пленок на основе съедобных биополимеров с добавкой антоцианов в качестве цветового индикатора. Для проведения данного исследования были приготовлены пленки биокompозита казеинат натрия/агар-агар с различным содержанием антоцианов черной моркови (*Scorconera hispanica*) 0–15 масс.% с шагом 5 масс.%. Было установлено, что содержание антоцианов не влияет на толщину и влагосодержание пленок, однако значительно снижает их влагопоглощение и прозрачность. Паропроницаемость пленок биокompозита возросла с увеличением содержания водного экстракта антоцианов черной моркови, что может быть связано с образованием пор и микротрещин в матрице биокompозита. Все пленки с антоцианами показали изменение цвета в зависимости от рН среды, интенсивность которого зависела от содержания антоцианов. Съедобные пленки на основе смеси казеината натрия и агар-агара потенциально могут быть использованы в пищевой промышленности для определения свежести продуктов, в результате порчи которых происходит изменение рН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ: Статья подготовлена в рамках выполнения исследований по государственному заданию № FGUS2022–0017 Федерального научного центра пищевых систем им. В. М. Горбатова Российской академии наук.

Received 06.09.2022

Accepted in revised 18.09.2022

Accepted for publication 26.09.2022

© Novikova M. V., Virolaine K. E., Nefyodov A. D., Uspenskaya M. V., 2022

Available online at <https://www.fsjour.com/jour>

Original scientific article

Open access

# рН-SENSITIVE EDIBLE FILMS BASED ON THE SODIUM CASEINATE/AGAR-AGAR BIOCOMPOSITE

Mariia V. Novikova<sup>1\*</sup>, Ksenia E. Virolaine<sup>2</sup>, Andrey D. Nefyodov<sup>2</sup>, Mayya V. Uspenskaya<sup>2</sup><sup>1</sup> All-Russian Research Institute for Food Additives, St. Petersburg, Russia<sup>2</sup> ITMO University, St. Petersburg, Russia

## KEY WORDS:

edible films, quality control, sodium caseinate, agar-agar, anthocyanins of black carrot (*Scorconera hispanica*)

## ABSTRACT

In the modern world, shelf life extension of foods with a possibility of controlling their freshness and quality in real time is gaining increasing importance. To solve this task, the development of pH-sensitive films based on edible biopolymers with addition of anthocyanins as a color indicator can be proposed. For this experiment, sodium caseinate/ agar-agar biocomposite films with different content of anthocyanins from black carrot (*Scorconera hispanica*) in a range of 0 to 15 mass% in increments of 5 mass% were prepared. It was established that the anthocyan content did not affect the thickness and moisture content of the films; however, it significantly reduced their moisture absorption and transparency. Water vapor permeability of the biocomposite films increased with an increase in the content of the aqueous extract of anthocyanins from black carrot, which can be linked with the formation of pores and microcracks in the biocomposite matrix. All films with anthocyanins showed changes in color depending on the environmental pH, which intensities depended on the anthocyan content. Edible films based on the mixture of sodium caseinate and agar-agar can potentially be used in the food industry to determine freshness of foods, which spoilage results in pH changes.

FUNDING: The article was published as part of the research topic No. FGUS2022–0017 of the state assignment of the V. M. Gorbatov Federal Research Center for Food Systems of RAS.

## 1. Введение

В настоящее время увеличивается потребительский спрос на безопасные продукты питания высокого качества. В то же время экологические проблемы, связанные с использованием упаковки на основе нефтехимических полимеров,

подталкивают исследователей к разработке безопасных материалов с хорошими эксплуатационными свойствами на основе возобновляемых природных источников, таких как белки, полисахариды, липиды или их смеси [1]. Наиболее распространенными биополимерами для получения

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Новикова, М. В., Виrolайн, К. Э., Нефедов, А. Д., Успенская, М. В. (2022). рН-чувствительные съедобные пленки на основе биокompозита казеинат натрия/агар-агар. *Пищевые системы*, 5(3), 271–277. <https://doi.org/10.21323/2618-9771-2022-5-3-271-277>

FOR CITATION: Novikova, M. V., Virolaine, K. E., Nefyodov, A. D., Uspenskaya, M. V. (2022). pH-sensitive edible films based on the sodium caseinate/agar-agar biocomposite. *Food Systems*, 5(3), 271–277. <https://doi.org/10.21323/2618-9771-2022-5-3-271-277>

съедобной упаковки являются крахмал, хитозан, соевый белок, агар-агар, казеин, желатин и др.

Казеин является основным молочным белком, получаемым путем осаждения из обезжиренного молока, и состоит из смеси  $\alpha$ S1-,  $\alpha$ S2-,  $\beta$ - и  $\kappa$ -казеина в пропорции 38%, 36% и 13% соответственно [2]. Тем не менее казеин нерастворим в воде, поэтому в пищевой промышленности обычно используют одну из его водорастворимых форм — казеинат натрия. Казеинат натрия обладает высокими питательной ценностью, а также пленкообразующей и эмульсионной способностями, что делает его одним из потенциальных кандидатов для изготовления съедобной упаковки [3]. Более того, термостабильность казеината натрия позволяет формировать материалы на его основе с помощью промышленных термомеханических методов, таких как экструзия и прессование без потери эксплуатационных характеристик, по сравнению с пленками, полученными таким лабораторным методом, как литье из раствора [4]. Барьерные свойства к кислороду пленок на основе казеината натрия сравнимы с некоторыми синтетическими полимерами, например, полиэтилен-терифталатом. Несмотря на то, что казеинат натрия имеет множество преимуществ, чувствительность к влаге и низкие механические свойства снижают возможность его применения для производства съедобной упаковки. Из литературы известно, что пленки на основе смеси биополимеров обладают более высокими эксплуатационными характеристиками, которые можно контролировать, изменяя соотношение биополимеров в составе композита [5]. Агар-агар является смесью полисахаридов агарозы и агаропектина с высокой гелеобразующей способностью даже при общей низкой концентрации 1–2 масс.%. Добавление агар-агара к пленкообразующему раствору на основе казеината натрия может привести к увеличению механической прочности пленок и стабильности во время сушки за счет достаточно высокой температуры гелеобразования (35–38 °C). Согласно литературным данным, добавка агар-агара в материалы на основе крахмала увеличила механическую прочность в 2 раза [6], а для пленок на основе соевого белка — в 6 раз [7].

Кроме защиты продуктов от негативного влияния окружающей среды, интерес вызывает также разработка интеллектуальной упаковки, позволяющей контролировать микробное загрязнение и свежесть продуктов в режиме реального времени в процессе хранения и транспортирования [1]. Пленка-индикатор может изменять цвет в результате выделение различных веществ, таких как амины и аммиак, вызывающих изменение pH в сторону щелочной среды, а также порчу продуктов, которая может привести к пищевым отравлениям. В качестве pH-чувствительного пищевого красителя наиболее часто используются антоцианы — растительные флавоноиды оранжевого, красного, синего, фиолетового и пурпурного цветов, содержащиеся в лепестках бутонов, фруктах и овощах [8]. Тем не менее антоцианы чувствительны к факторам окружающей среды, они легко разрушаются под действием температуры, света, кислорода, ионов металлов и т. д. Антоцианы черной моркови имеют более насыщенный цвет и стабильность окраски при различных значениях pH, воздействии света и температуры, по сравнению с антоцианами из других источников, за счет наличия большего количества ацилированных групп [9]. Антоцианы черной моркови были успешно использованы для приготовления pH-чувствительных пленок на основе смеси хитозана и поливинилового спирта.

Одной из стратегий повышения стабильности антоцианов является их взаимодействие с природными полимерами [8]. Из литературы известно, что казеинат натрия способен образовывать гидрофильные или гидрофобные связи

с антоцианами, что может привести к увеличению их стабильности [10]. Добавление казеина к раствору антоцианов достоверно предотвращает потерю цвета, а также уменьшает термическую (80 °C, 2 ч), окислительную (0,005% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 2 ч) и фото-деградацию (5000 лк, 5 дней) до 37,61%, 18,70% и 29,37% соответственно. Тем не менее данных о влиянии антоцианов на эксплуатационные характеристики съедобных пленок на основе казеината натрия в настоящее время не представлено.

Исходя из этого, целью данной работы было получение pH-чувствительных съедобных пленок на основе смеси казеината натрия и агар-агара с добавкой глицерина в качестве пластификатора. В работе было проанализировано влияние водной вытяжки антоцианов черной моркови на эксплуатационные характеристики биокомпозита, включая паропроницаемость, растворимость в воде, влагосодержание и влагопоглощение, а также изменение цветовых характеристик пленок в буферных растворах с различными значениями pH.

## 2. Объекты и методы

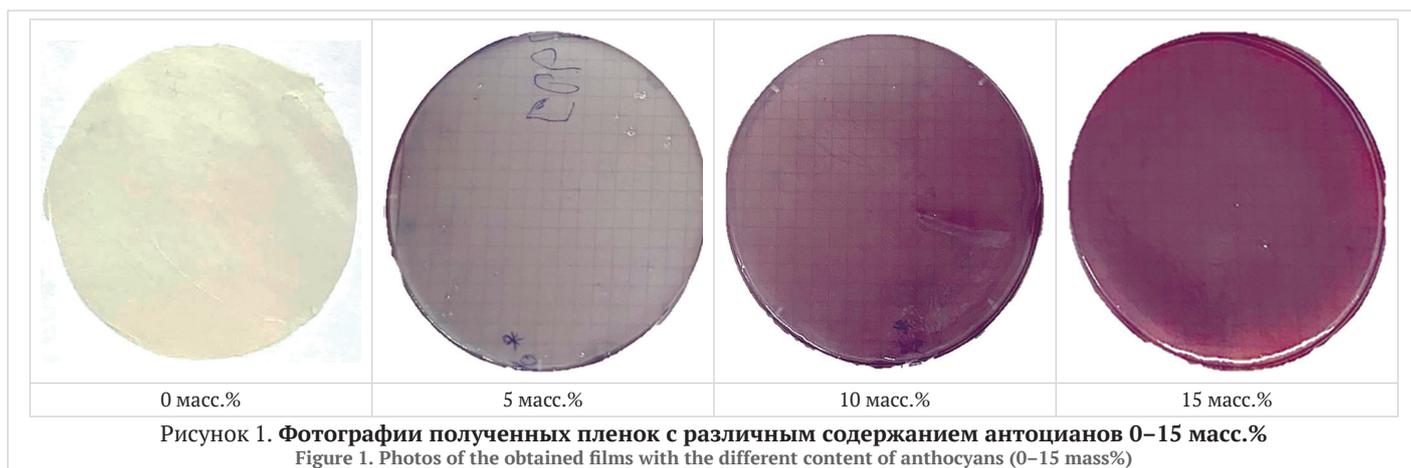
В работе были использованы: казеинат натрия пищевой производства ООО «Бригантина» (Россия), агар-агар микробиологический, импортный, производитель ООО «НИЦФ» (Россия), глицерин производства ООО «АО РЕАХИМ» (Россия). Водная вытяжка антоцианов черной моркови (Россия) с концентрацией антоцианов 15 масс.%, имеет темно-фиолетовый цвет и нейтральный запах. В качестве растворителя использовалась дистиллированная вода.

Для приготовления пленкообразующих растворов предварительно готовили индивидуальные растворы казеината натрия и агар-агара. Для этого 3 масс.% порошков биополимеров растворяли в дистиллированной воде при температуре 60 °C и 90 °C соответственно. Перемешивание растворов продолжалось в течение 10 минут до полного растворения полимеров, после чего полученные растворы смешивали в соотношении 70/30 об.%/об.% казеинат натрия/агар-агар и перемешивали при температуре 60 °C в течение 10 минут. Далее в полученную смесь биополимеров вводили глицерин в качестве пластификатора в количестве 30 масс.% от общей массы биополимеров. Затем в пленкообразующий раствор вводили водный экстракт антоцианов черной моркови в количестве 0–15 масс.% с шагом 5 масс.% от общей массы биополимеров. Все пленкообразующие растворы имели нейтральный pH, соответствующий 7. Полученные растворы перемешивали на магнитной мешалке в течение 10 минут, разливали в полипропиленовые чашки Петри диаметром 10 см и сушили в конвекционном сушильном шкафу при температуре 25 °C в течение 12 часов. Полученные пленки представлены на Рисунке 1.

Толщину пленок биокомпозитов измеряли в 10 различных точках с использованием цифрового микрометра системы микропара винт-гайка МКЦ-25 производства «Техрим» (Россия), имеющего погрешность  $\pm 4$  мкм., после чего определяли среднее значение для каждого состава.

Для определения влагосодержания образцы пленок подвергались сушке в сушильном шкафу при 105 °C. Образцы сушили до постоянства массы, проводя замеры каждый час. Высушенные образцы после взвешивания были помещены в эксикатор с относительной влажностью 100% на 48 часов, после чего были повторно взвешены для определения влагопоглощения.

Прозрачность материалов была выявлена как коэффициент пропускания с использованием спектрофотометра UV-Vis UV-2804, Unico (США), при длине волны зеленого излучения  $\lambda = 550$  нм.



Значения  $T$  были определены с использованием значений толщины пленок  $t$  по уравнению (1):

$$T = \frac{1}{A_{550}/t} \quad (1),$$

где:

$A_{550}$  — коэффициент поглощения пленки при длине волны;  
 $\lambda = 550$  нм.

Для определения растворимости три образца пленки диаметром 20 мм каждого состава были помещены в дистиллированную воду на 60 мин при комнатной температуре. По истечении заданного времени растворы отфильтровывали через фильтровальную бумагу Whatman № 1 для отделения набухших образцов и сушили при комнатной температуре в течение 24 часов. Потеря массы за время растворения была определена гравиметрическим методом, согласно уравнению 2:

$$\text{Растворимость} = \frac{m_2 - m_3}{m_1} \times 100\% \quad (2),$$

где:

$m_1$  — масса пленки до растворения;  
 $m_2$  — масса пленки на фильтровальной бумаге после растворения и сушки при комнатных условиях;  
 $m_3$  — масса фильтровальной бумаги.

Паропроницаемость пленок определяли гравиметрическим методом согласно стандарту ASTM E96/E96M-10. Для этого стеклянные измерительные ячейки ( $A=60$  мм,  $h=22$  мм) заполняли гигроскопичным силикагелем, предварительно прокаленным при температуре 120 °С в течение 48 ч ( $RH = 0\%$ ). После чего на входном отверстии измерительной ячейки герметично закрепляли образец пленки с помощью двухсторонней липкой ленты. Измерительные ячейки с закрепленными образцами взвешивали для на лабораторных весах с точностью до 0,0001 г и помещали в эксикатор с влажностью  $RH=100\%$ . Измерение массы проводилось каждые 24 ч в течение семи дней. Полученные данные свидетельствовали о скорости изменения паропроницаемости для каждого испытуемого образца. Скорость паропереноса ( $WVTR$ ) представляет собой произведение тангенса угла наклона касательной к кривым водопоглощения на планарную площадь пленки  $S_{WVP} = 0,1884$  м<sup>2</sup>. Паропроницаемость ( $WVP$ ) рассчитывали с использованием значений  $WVTR$ , толщины пленки  $t$  и разницы парциального давления водяного пара внутри и снаружи измерительной ячейки  $\Delta P = 3100$  Па:

$$WVP = \frac{WVTR \times t}{\Delta P} \quad (3),$$

где:

$WVTR$  — скорость паропереноса;  
 $t$  — толщина пленки;  
 $\Delta P$  — разница парциального давления водяного пара внутри и снаружи измерительной ячейки.

Для визуального анализа влияния pH среды на пленки были приготовлены буферные растворы с pH 2,2–14 согласно ГОСТ 4819.2–2016<sup>1</sup>. Далее буферные растворы по каплям добавлялись к пленкам до появления визуальных изменений. Цвет пленок определяли в соответствии с методом, описанным в работе [11]. Для этого показатели  $L^*$  (светлота),  $a^*$  (красно-зеленый),  $b^*$  (желто-голубой) были определены с использованием программного обеспечения Adobe Photoshop CS6 в 6 различных точках на поверхности каждого образца пленки, после добавления буферных растворов с pH 2,2; 5; 6; 7; 8; 10; 12 и 14. Фотографии образцов пленок были сделаны с помощью смартфона iPhone 11 с использованием дневного освещения (6500 К).

### 3. Результаты и обсуждение

Изменение эксплуатационных свойств пленок, содержащих антоцианы, зависит от физических или химических взаимодействий между биополимерами и экстрактами, влияющими на их структуру и, следовательно, функциональность [12]. В свою очередь, взаимодействие между биополимерами и антоцианами зависит от природы, химических свойств и концентрации как полимера, так и экстракта, а также от структурных свойств активных компонентов, включая стереохимию, кислородопроницаемость и конформационную гибкость. Поэтому введение антоцианов может повлиять на толщину, цвет, непрозрачность, растворимость, паропроницаемость, прочность на разрыв, удлинение на разрыв и т. д.

В работе были получены биокомпозитные пленки на основе смеси казеината натрия и агар-агара с различным содержанием водной вытяжки антоцианов черной моркови (Рисунок 1).

Толщина пленки является важным параметром, который напрямую влияет на механическую прочность, паропроницаемость и прозрачность [13]. Толщина пленок практически не зависела от содержания антоцианов (Таблица 1). Похожий результат наблюдался в работе [14], где введение антоцианов клитории тройчатой (*Clitoria ternatea*) и резазурина в пленки на основе желатина не привело к изменению их толщины. С другой стороны, при добавлении антоцианов черного или фиолетового баклажана в количестве 2–3 масс. % в пленки на основе хитозана толщина пленок увеличилась на 5–20% [13]. Вероятно, на толщину пленок оказывают влияние состав матрицы, вид и концентрация антоциана.

Влагосодержание пленок также не зависело от содержания антоцианов (Таблица 1). В работе [14] включение антоцианов значительно увеличило содержание влаги в желатиновых пленках. Это объясняется гидрофильной природой

<sup>1</sup> ГОСТ 4819.2–2016 «Реактивы и особо чистые вещества. Методы приготовления буферных растворов». Москва: Стандартинформ, 2018. — 17 с.

антоцианов, которые увеличивают сродство пленок к воде, улучшая гигроскопические характеристики. С другой стороны, антоцианы могут замещать молекулы воды, изменять характер биополимерной сетки внутри пленок, тем самым уменьшая их способность задерживать воду [15].

Таблица 1. Толщина и влагосодержание пленок биокомпозита казеинат натрия/агар-агар в зависимости от содержания антоцианов черной моркови

Содержание антоцианов, масс.%	Толщина, мм	Влагосодержание, %
0	0,1031	9,64
5	0,0953	9,96
10	0,0973	9,68
15	0,0966	10,17

Далее было измерено влагопоглощение пленок в зависимости от содержания антоцианов (Рисунок 2).

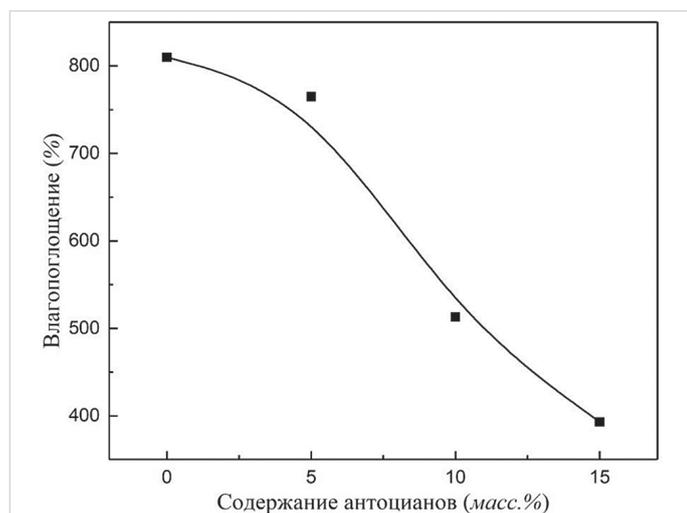


Рисунок 2. Влагопоглощение пленок биокомпозита казеинат натрия/агар-агар в зависимости от содержания антоцианов черной моркови

Figure 2. Moisture absorption of sodium caseinate/ agar-agar biocomposite films depending on the content of anthocyanins from black carrot

Из Рисунка 2 следует, что пленки с высоким содержанием антоцианов обладают меньшей гигроскопичностью. Это может быть связано это с тем, что антоцианы черной моркови, в частности ацилированные производные цианидина, демонстрируют устойчивость к нуклеофильным атакам со стороны воды за счет ацильного фрагмента, в результате чего антоцианы дольше сохраняют свою структуру, а пленки хуже поглощают влагу из воздуха [16].

Тем не менее растворимость пленок в воде не изменяется значительно при введении антоцианов (Рисунок 3) и составляет в среднем 35–40%. Вероятно, растворимость пленок биокомпозита больше зависит от состава матрицы. Агар-агар имеет температуру растворения выше 35 °С, за счет чего пленка сохраняет большую часть своей массы даже при воздействии большого количества воды комнатной температуры в течение длительного времени (60 мин). В работе [17] добавление и увеличение содержания агар-агара в пленках на основе смеси желатина и агар-агара привели к снижению растворимости с 62,12% до 20,85% при соотношении желатин/агар-агар 1:1.

С другой стороны, паропроницаемость пленок биокомпозита значительно увеличивалась с повышением содержания антоцианов черной моркови (Рисунок 4).

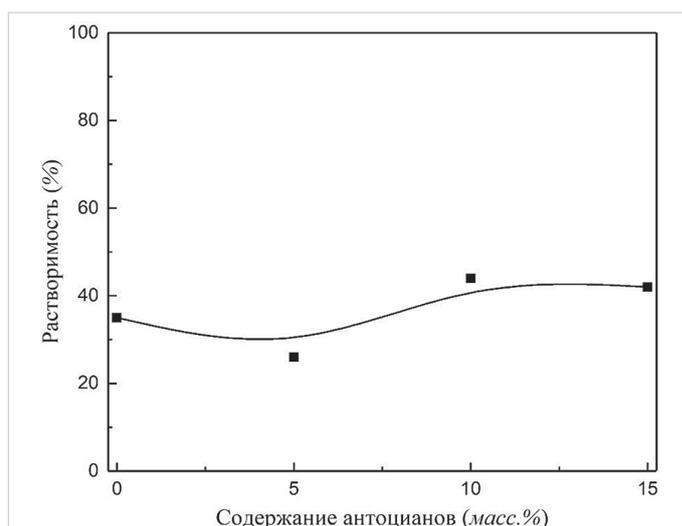


Рисунок 3. Растворимость пленок биокомпозита казеинат натрия/агар-агар в зависимости от содержания антоцианов черной моркови

Figure 3. Solubility of sodium caseinate/ agar-agar biocomposite films depending on the content of anthocyanins from black carrot

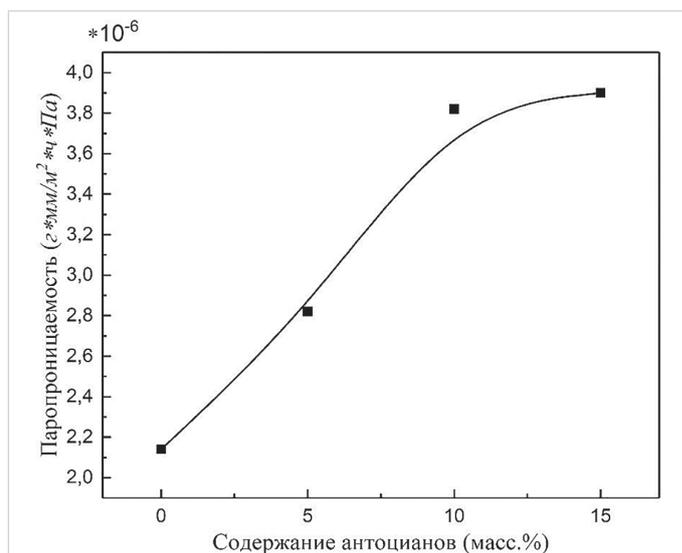


Рисунок 4. Паропроницаемость пленок биокомпозита казеинат натрия/агар-агар в зависимости от содержания антоцианов черной моркови

Figure 4. Water vapor permeability of sodium caseinate/ agar-agar biocomposite films depending on the content of anthocyanins from black carrot

Повышение паропроницаемости в данном случае может быть связано с использованием гидрофильного экстракта, который образует с биополимерами и пластификатором преимущественно водородные связи, тем самым снижая межмолекулярные взаимодействия в полимерной сети. Снижение взаимодействия между цепями полимеров, образование пор и трещин в матрице приводят к интенсификации проницаемости паров воды через пленку [18]. В работе [19] авторы объясняют снижение паропроницаемости повышением гидрофобности пленки при добавлении антоцианов, а также усилением межмолекулярных взаимодействием между полимерной матрицей и антоцианами за счет нековалентных связей. Также уменьшение паропроницаемости при добавлении антоцианов может быть связано со снижением свободного объема в матрице биокомпозита [14].

Прозрачность пленок биокомпозита казеинат натрия/агар-агар снижалась при добавлении и увеличении концентрации антоцианов черной моркови в составе (Рисунок 5).

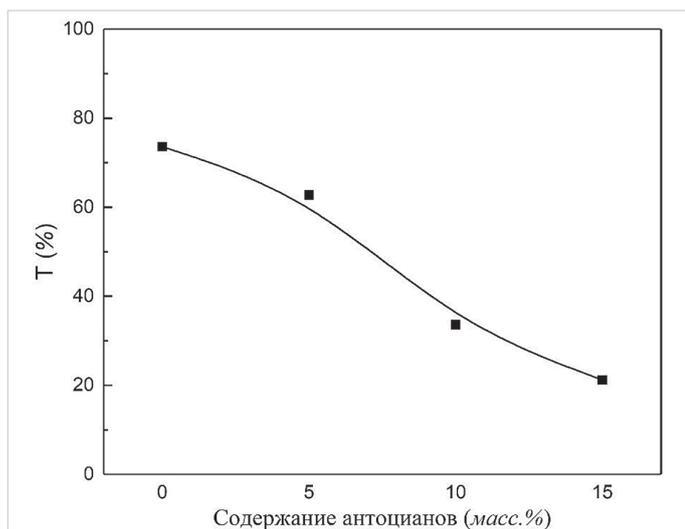


Рисунок 5. Прозрачность пленок биокомпозита казеинат натрия/агар-агар в зависимости от содержания антоцианов черной моркови

Figure 5. Transparency of sodium caseinate/ agar-agar biocomposite films depending on the content of anthocyanins from black carrot

Прозрачность является важным параметром, определяющим способность пленки к пропусканию света [13]. УФ-видимое излучение может оказывать негативное влияние на хранение продуктов питания. Содержание антоцианов напрямую влияет на изменение коэффициента прозрачности. Так, 15 масс.% антоцианов приводит к снижению прозрачности больше чем в 3 раза. Уменьшение прозрачности пленок может быть связано с поглощением антоцианами видимого излучения. Наличие цвета позволяет определить состояние антоцианов в пленке. Поскольку в пленке маловероятны структурные превращения антоцианов в бесцветные псевдо-базовые формы, потеря цвета пленок может сигнализировать о деградации антоцианов под влиянием внешней среды [20]. Включение антоцианов улучшает барьерные свойства пленок для УФ-видимого света, что указывает на то, что эти материалы могут защитить продукты питания и уменьшить порчу, вызванную ультрафиолетовым излучением [12]. Это происходит в результате изменения кристаллической структуры пленок под действием экстрактов, что вызывает рассеивание и отражение света, так что коэффициент пропускания снижается.

Перед приготовлением пленок было определено изменение цвета антоцианов в зависимости от pH среды (Рисунок 6). Согласно Рисунку 6, визуально идентифицируется изменение цвета антоцианов при изменении pH с 5 до 7. Согласно литературным данным, именно такой переход pH происходит при порче мясных продуктов [21]. Черная морковь богата ацилированными антоцианами на основе цианидина, который составляет 25–50% от общего содержания фенолов [22]. Поскольку эти соединения более устойчивы к колебаниям температуры и pH (нейтральных или слабокислых средах), они являются подходящими для изготовления pH-чувствительной упаковки. Цветовые сдвиги антоцианов черной моркови были связаны со структурой антоцианов, которая превращалась из катиона флавилия (красный цвет) в кислых условиях в фиолетовое хиноидное ангидроснование, а также в темно-синее ионизированное ангидроснование при pH 7 и 8 [9]. Катион флавилия как первая химическая структура способствует возникновению красного цвета (pH 1–3) и в конечном счете образованию халкона, который приводит к появлению зеленовато-желтого цвета при pH 8 [23]. Антоцианы более устойчивы в кислых, чем в щелочных растворах [24]. В кислых условиях антоцианы образуют 4 вещества: бесцветные халконы, бесцветное псевдооснование карбинола, красные флавоноидные катионы и голубую хиноидную щелочь. Четыре вещества создают динамическое равновесие. При увеличении щелочности раствора начинается нуклеофильная реакция, в результате которой между красными катионами флавоноидов и водой образуется бесцветный карбинол.



Рисунок 6. Цвет антоцианов черной моркови в зависимости от pH среды. Слева направо: 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 13 и 14 pH

Figure 6. Color of anthocyanins from black carrot depending on the environmental pH. From left to right: pH 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 13 and 14

На Рисунке 7 представлены фотографии пленок с различным содержанием антоцианов 0–15 масс.%, помещенные в буферные растворы с различным значением pH. В кислых средах пленки приобретают красный оттенок. Это связано со структурными превращениями

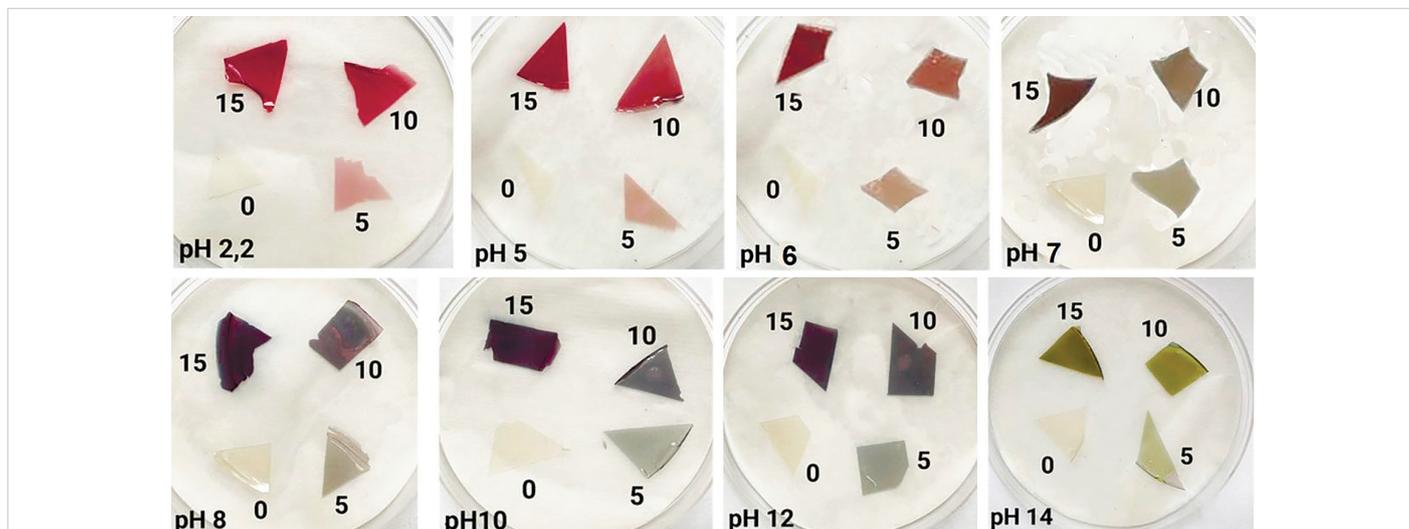


Рисунок 7. Пленки биокомпозита казеинат натрия/агар-агар

с различным содержанием антоцианов черной моркови, помещенные в буферные растворы с различным pH

Figure 7. Sodium caseinate/ agar-agar biocomposite films with different content of anthocyanins from black carrot placed into buffer solutions with different pH

антоцианов, так как в кислой среде они переходят в форму катионов флавоноидов [8]. В нейтрально-щелочных средах за окраску начинают отвечать хиноидные формы, которые придают пленкам сине-пурпурный цвет. При pH = 14 происходит еще один переход, при котором антоцианы принимают структуру халконов, которая дает желто-зеленый оттенок. Таблица 2 содержит в себе данные о показателях L\* (светлота), a\* (красно-зелёный), b\* (жёлто-голубой). Введение антоцианов приводит к изменению показателей a и b, а также к значительному снижению показателя светлоты пленки.

Согласно Рисунку 7, можно сделать вывод, что изменение цвета в пленках с содержанием антоцианов 5–10 масс.% легче идентифицируется визуально, чем изменение цвета пленок с содержанием антоцианов 15 масс.%. Похожие результаты наблюдаются в работе [24], где пленка с 10 масс.% содержанием антоцианов пурпурных томатов показала наиболее заметное изменение цвета по сравнению с образцами с содержанием антоцианов 30 и 50 масс.%.

#### 4. Заключение

В ходе проделанной работы были получены образцы пленок на основе биополимерной матрицы казеинат натрия/агар-агар с различным содержанием антоцианов черной моркови. Было установлено, что добавление антоцианов не оказывает влияния на толщину, влагосодержание и растворимость пленок биокомпозита. С другой стороны, введение и увеличение содержания антоцианов приводит к снижению влагопоглощения и прозрачности пленок. Тем не менее, паропроницаемость пленок значительно увеличилась при добавлении антоцианов, что может свидетельствовать о снижении межмолекулярного взаимодействия биополимеров или об образовании пор и трещин в матрице при добавлении и увеличении концентрации антоцианов. Изменение цвета пленки в зависимости от pH среды визуально заметно даже при содержании антоцианов черной моркови в пленке 5 масс.%. Необходимы дальнейшие исследования биокомпозитов для определения механических, термических, антиоксидантных и газобарьерных свойств, а также тестирование pH-чувствительных пленок на реальных пищевых продуктах.

Таблица 2. Цветовые показатели L\* (светлота), a\* (красно-зеленый), b\* (желто-голубой) пленок биокомпозита казеинат натрия/агар-агар в зависимости от содержания антоцианов черной моркови и pH среды  
Table 2. Color indicators L\* (lightness), a\* (red-green), b\* (yellow-blue) of sodium caseinate/ agar-agar biocomposite films depending on the content of anthocyanins from black carrot and environmental pH

рН среды/ Содержание антоцианов, масс.%	0	5	10	15
L				
2.2		68	41	35
5		68	45	35
6		64	48	32
7	88	63	50	26
8		64	36	12
10		67	39	12
12		60	30	14
14		75	49	35
a				
2.2		25	55	58
5		17	45	52
6		15	29	34
7	-1	1	8	19
8		2	9	16
10		-3	2	13
12		-3	3	15
14		-4	-3	1
b				
2.2		15	24	36
5		19	21	25
6		20	22	22
7	16	19	19	14
8		15	-4	-4
10		8	-2	-6
12		7	-1	-4
14		26	47	46

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК / REFERENCES

- Alizadeh-Sani, M., Mohammadian, E., Rhim, J.-W., Jafari, S.M. (2020). pH-sensitive (halochromic) smart packaging films based on natural food colorants for the monitoring of food quality and safety. *Trends in Food Science and Technology*, 105, 93–144. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.08.014>
- Davies, D. T., Law, A. J. R. (1977). An improved method for the quantitative fractionation of casein mixtures using ion-exchange chromatography. *Journal of Dairy Research*, 44(2), 213–221. <https://doi.org/10.1017/S0022029900020148>
- Atarés, L., Bonilla, J., Chiralt, A. (2010). Characterization of sodium caseinate-based edible films incorporated with cinnamon or ginger essential oils. *Journal of Food Engineering*, 100(4), 678–687. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2010.05.018>
- Belyamani, I., Prochazka, F., Assezat, G. (2014). Production and characterization of sodium caseinate edible films made by blown-film extrusion. *Journal of Food Engineering*, 121(1), 39–47. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.08.019>
- Kim, H.-J., Roy, S., Rhim, J.-W. (2022). Gelatin/agar-based color-indicator film integrated with *Clitoria ternatea* flower anthocyanin and zinc oxide nanoparticles for monitoring freshness of shrimp. *Food Hydrocolloids*, 124, Article 107294. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.107294>
- Wu, Y., Geng, F., Chang, P.R., Yu, J., Ma, X. (2009). Effect of agar on the microstructure and performance of potato starch film. *Carbohydrate Polymers*, 76(2), 299–304. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.10.051>
- Tian, H., Xu, G., Yang, B., Guo, G. (2011). Microstructure and mechanical properties of soy protein/agar blend films: Effect of composition and processing methods. *Journal of Food Engineering*, 107(1), 21–26. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.06.008>
- Wang, Y., Zhang, J., Zhang, L. (2021). Anthocyanin-dietary proteins interaction and its current applications in food industry. *Food Reviews International*. <https://doi.org/10.1080/87559129.2021.2012189> (unpublished data)
- Ebrahimi Tirtashi, F., Moradi, M., Tajik, H., Forough, M., Ezati, P., Kusiwandi, B. (2019). Cellulose/chitosan pH-responsive indicator incorporated with carrot anthocyanins for intelligent food packaging. *International Journal of Biological Macromolecules*, 136, 920–926. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.06.148>
- He, Z., Xu, M., Zeng, M., Qin, F., Chen, J. (2016). Interactions of milk  $\alpha$ - and  $\beta$ -casein with malvidin-3-O-glucoside and their effects on the stability of grape skin anthocyanin extracts. *Food Chemistry*, 199, 314–322. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.12.035>
- Lashkari, H., Halabinejad, M., Rafati, A., Namdar, A. (2020). Shelf life extension of veal meat by edible coating incorporated with *Zataria multiflora* essential oil. *Journal of Food Quality*, 2020, Article 8871857. <https://doi.org/10.1155/2020/8871857>
- de Oliveira Filho, J. G., Braga, A. R. C., de Oliveira, B. R., Gomes, F. P., Moreira, V. L., Pereira, V. A. C. et al. (2021). The potential of anthocyanins in smart, active, and bioactive eco-friendly polymer-based films: A review. *Food Research International*, 142, Article 110202. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2021.110202>
- Yong, H., Wang, X., Zhang, X., Liu, Y., Qin, Y., Liu, J. (2019). Effects of anthocyanin-rich purple and black eggplant extracts on the physical,

- antioxidant and pH-sensitive properties of chitosan film. *Food Hydrocolloids*, 94, 93–104. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.03.012>
14. Rawdkuen, S., Faseha, A., Benjakul, S., Kaewprachu, P. (2020). Application of anthocyanin as a color indicator in gelatin films. *Food Bioscience*, 36, Article 100603. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2020.100603>
  15. Alizadeh Sani, M., Tavassoli, M., Salim, S.A., Azizi-lalabadi, M., McClements, D.J. (2022). Development of green halochromic smart and active packaging materials: TiO<sub>2</sub> nanoparticle- and anthocyanin-loaded gelatin/κ-carrageenan films. *Food Hydrocolloids*, 124, Article 107324. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.107324>
  16. Francavilla, A., Joye, I. J. (2020). Anthocyanins in whole grain cereals and their potential effect on health. *Nutrients*, 12(10), Article 2922. <https://doi.org/10.3390/nu12102922>
  17. Mohajer, S., Rezaei, M., Hosseini, S. F. (2017). Physico-chemical and microstructural properties of fish gelatin/agar bio-based blend films. *Carbohydrate Polymers*, 157, 784–793. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.10.061>
  18. Koosha, M., Hamed, S. (2019). Intelligent Chitosan/PVA nanocomposite films containing black carrot anthocyanin and bentonite nanoclays with improved mechanical, thermal and antibacterial properties. *Progress in Organic Coatings*, 127, 338–347. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.11.028>
  19. Roy, S., Kim, H. -J., Rhim, J. -W. (2021). Effect of blended colorants of anthocyanin and shikonin on carboxymethyl cellulose/agar-based smart packaging film. *International Journal of Biological Macromolecules*, 183, 305–315. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.04.162>
  20. Jiang, T., Mao, Y., Sui, L., Yang, N., Li, S., Zhu, Z. et al. (2019). Degradation of anthocyanins and polymeric color formation during heat treatment of purple sweet potato extract at different pH. *Food Chemistry*, 274, 460–470. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.07.141>
  21. Choi, I., Lee, J.Y., Lacroix, M., Han, J. (2017). Intelligent pH indicator film composed of agar/potato starch and anthocyanin extracts from purple sweet potato. *Food Chemistry*, 218, 122–128. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.09.050>
  22. Moradi, M., Tajik, H., Almasi, H., Forough, M., Ezati, P. (2019). A novel pH-sensing indicator based on bacterial cellulose nanofibers and black carrot anthocyanins for monitoring fish freshness. *Carbohydrate Polymers*, 222, Article 115030. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115030>
  23. Moazami Goodarzi, M., Moradi, M., Tajik, H., Forough, M., Ezati, P., Kuswandi, B. (2020). Development of an easy-to-use colorimetric pH label with starch and carrot anthocyanins for milk shelf life assessment. *International Journal of Biological Macromolecules*, 153, 240–247. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.03.014>
  24. Li, Y., Wu, K., Wang, B., Li, X. (2021). Colorimetric indicator based on purple tomato anthocyanins and chitosan for application in intelligent packaging. *International Journal of Biological Macromolecules*, 174, 370–376. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.01.182>

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ	AUTHOR INFORMATION
<b>Принадлежность к организации</b>	<b>Affiliation</b>
<p><b>Новикова Мария Вячеславовна</b> — кандидат технических наук, младший научный сотрудник, Лаборатория структурной переработки биоресурсов, Всероссийский научно-исследовательский институт пищевых добавок 191014, Санкт-Петербург, Литейный пр., 55 Тел.: +7-812-273-41-08 E-mail: mariazakharova@bk.ru ORCID: <a href="https://orcid.org/0000-0002-4195-0649">https://orcid.org/0000-0002-4195-0649</a> * автор для контактов</p>	<p><b>Mariia V. Novikova</b>, Candidate of Technical Sciences, Research Senior, Laboratory of structural processing of bioresources, All-Russian Research Institute for Food Additives 55, Liteiny pr., 191014, St. Petersburg, Russia Tel.: +7-812-273-41-08 E-mail: mariazakharova@bk.ru ORCID: <a href="https://orcid.org/0000-0002-4195-0649">https://orcid.org/0000-0002-4195-0649</a> * corresponding author</p>
<p><b>Виролайн Ксения Эдуардовна</b> — студент, Центр Химической Инженерии, Национальный Исследовательский Университет ИТМО 197101, Санкт-Петербург, Кронверкский проспект, 49 Тел.: +7-812-232-37-74 E-mail: ksu.virolainen@gmail.com ORCID: <a href="https://orcid.org/0000-0002-4939-0471">https://orcid.org/0000-0002-4939-0471</a></p>	<p><b>Ksenia E. Virolaine</b>, Student, Center for Chemical Engineering, ITMO University 49, Kronverksky pr., 191014, St. Petersburg, Russia Tel.: +7-812-232-37-74 E-mail: ksu.virolainen@gmail.com ORCID: <a href="https://orcid.org/0000-0002-4939-0471">https://orcid.org/0000-0002-4939-0471</a></p>
<p><b>Нефедов Андрей Дмитриевич</b> — студент, Центр Химической Инженерии, Национальный Исследовательский Университет ИТМО 197101, Санкт-Петербург, Кронверкский проспект, 49 Тел.: +7-812-232-37-74 E-mail: website83@mail.ru ORCID: <a href="https://orcid.org/0000-0003-2529-4829">https://orcid.org/0000-0003-2529-4829</a></p>	<p><b>Andrey D. Nefyodov</b>, Student, Center for Chemical Engineering, ITMO University 49, Kronverksky pr., 191014, St. Petersburg, Russia Tel.: +7-812-232-37-74 E-mail: website83@mail.ru ORCID: <a href="https://orcid.org/0000-0003-2529-4829">https://orcid.org/0000-0003-2529-4829</a></p>
<p><b>Успенская Майя Валерьевна</b> — доктор технических наук, профессор, факультет прикладной оптики, руководитель Центра Химической Инженерии, Национальный Исследовательский Университет ИТМО 197101, Санкт-Петербург, Кронверкский проспект, 49 Тел.: +7-812-232-37-74 E-mail: mv.uspenskaya@itmo.ru ORCID: <a href="https://orcid.org/0000-0003-2510-2639">https://orcid.org/0000-0003-2510-2639</a></p>	<p><b>Maiya V. Uspenskaya</b>, Doctor of Technical Sciences, Professor, Faculty of Applied Optics, Head of the Center for Chemical Engineering, ITMO University 49, Kronverksky pr., 191014, St. Petersburg, Russia Tel.: +7-812-232-37-74 E-mail: mv.uspenskaya@itmo.ru ORCID: <a href="https://orcid.org/0000-0003-2510-2639">https://orcid.org/0000-0003-2510-2639</a></p>
<b>Критерии авторства</b>	<b>Contribution</b>
<p>Авторы в равных долях имеют отношение к написанию рукописи и одинаково несут ответственность за плагиат.</p>	<p>Authors equally relevant to the writing of the manuscript, and equally responsible for plagiarism.</p>
<b>Конфликт интересов</b>	<b>Conflict of interest</b>
<p>Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.</p>	<p>The authors declare no conflict of interest.</p>