

## Использование пленок, обогащенных антоциановым пигментом, в качестве индикатора свежести рыбного фарша

Н. Ю. Чеснокова\*<sup>ORCID</sup>, Ю. В. Приходько<sup>ORCID</sup>, А. А. Кузнецова<sup>ORCID</sup>,  
Л. В. Кушнарченко<sup>ORCID</sup>, В. А. Герасимова<sup>ORCID</sup>



Дальневосточный федеральный университет<sup>ORCID</sup>, Владивосток, Россия

Дата поступления в редакцию: 11.03.2021

Дата принятия в печать: 12.04.2021



© Н. Ю. Чеснокова, Ю. В. Приходько, А. А. Кузнецова, Л. В. Кушнарченко, В. А. Герасимова, 2021

\*e-mail: [chesn\\_natali@mail.ru](mailto:chesn_natali@mail.ru)

### Аннотация.

**Введение.** В настоящее время перспективным направлением считается использование упаковочных материалов на основе доступного и биоразлагаемого сырья для создания интеллектуальной упаковки, позволяющей контролировать порчу продукта в режиме реального времени. Целью исследования стало обоснование использования анионных полисахаридов и антоцианового пигмента для создания пленок и их использование в качестве тест-системы для определения свежести рыбного фарша.

**Объекты и методы исследования.** Замороженные ягоды черной смородины (*Ribes nigrum*), пленки на основе полисахаридов и содержащие антоциановый пигмент, а также свежемолотый фарш трески. Экстракты антоцианового пигмента и пленок на основе агар-агара, каппа-каррагинана, хитозана, крахмала и антоцианового пигмента анализировали методом ИК спектроскопии.

**Результаты и их обсуждение.** Способностью к образованию пленок обладают анионные полисахариды – агар-агар и каппа-каррагинан. Пленки на основе 1,5 % агар-агара и 2,0 % каппа-каррагинана обладают эластичностью, упругостью, пластичностью и стойкостью к механической деформации. Нейтральный полисахарид крахмал и катионный полисахарид хитозан такой способностью не обладают. Данные ИК-спектров свидетельствуют об электростатической природе формирования полиэлектролитных комплексов антоцианового пигмента с анионными полисахаридами. Пленку на основе 1,5 % агар-агара с добавлением антоцианового пигмента использовали как тест-систему для анализа качества фарша трески. При контактировании пленки, содержащей антоциановый пигмент, со свежим рыбным фаршем изменение окраски пленки не происходило. При контакте пленки с фаршем сомнительной свежести изменение цвета пленки начиналось уже после 2-х мин контактирования: пленка приобретала синеватый оттенок.

**Выводы.** На процесс образования пленок существенное влияние оказывает заряд полисахарида и тип взаимодействия между полисахаридами и антоциановым пигментом. Благоприятными для создания комплексов являются анионные полисахариды. Показана возможность использования пленок в качестве интеллектуальной упаковки для определения качества рыбного фарша.

**Ключевые слова.** Черная смородина, антоциановый пигмент, агар-агар, каппа-каррагинан, крахмал, хитозан, интеллектуальная упаковка, тест-система, рыбный фарш

**Для цитирования:** Использование пленок, обогащенных антоциановым пигментом, в качестве индикатора свежести рыбного фарша / Н. Ю. Чеснокова [и др.] // Техника и технология пищевых производств. 2021. Т. 51. № 2. С. 349–362. <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2021-2-349-362>.

Original article

Available online at <http://fppt.ru/eng>

## Anthocyanin Films in Freshness Assessment of Minced Fish

Natalya Yu. Chesnokova\*<sup>ORCID</sup>, Yury V. Prikhodko<sup>ORCID</sup>,  
Alla A. Kuznetsova<sup>ORCID</sup>, Liudmila V. Kushnarenko<sup>ORCID</sup>, Valeria A. Gerasimova<sup>ORCID</sup>

Far Eastern Federal University<sup>ORCID</sup>, Vladivostok, Russia

Received: March 11, 2021

Accepted: April 12, 2021

\*e-mail: [chesn\\_natali@mail.ru](mailto:chesn_natali@mail.ru)



## Abstract.

**Introduction.** Smart food packaging that alerts consumers to spoiled food by changing color is based on affordable and biodegradable raw materials. The research objective was to develop films from anionic polysaccharides and anthocyanin pigment that can be used as a freshness indicator of minced fish.

**Study objects and methods.** The study featured frozen black currant berries (*Ribes nigrum*), polysaccharide-based anthocyanin films, and minced fish. Extracts of anthocyanin pigment and films based on agar, kappa-carrageenan, chitosan, starch, and anthocyanin pigments were analyzed by IR spectroscopy.

**Results and its discussion.** Anionic polysaccharides, i.e. agar and kappa-carrageenan, demonstrated good film-forming properties. Films based on 1.5% agar and 2% kappa-carrageenan showed elasticity, resilience, plasticity, and sufficient resistance to mechanical deformation. Neutral polysaccharide starch and cationic polysaccharide chitosan appeared to have no such qualities. An IR spectral analysis revealed chemical interactions between polysaccharide and anthocyanin molecules. It indicated the electrostatic nature of the polyelectrolyte complexes of the anthocyanin pigment with anionic polysaccharides. A film based on 1.5% agar fortified with anthocyanin pigment was used as a test-system for analyzing the quality of fish. The minced fish samples were wrapped in the anthocyanin film and left for 2–7 min to register the color change of the film. When the anthocyanin film came into contact with fresh fish, the color of the film did not change even after prolonged contact. When the film came into contact with spoiled fish, the color of the film began to change after 2 min of contact. When the contact time reached 7 min, the film turned blue.

**Conclusion.** The type of polysaccharide and the interaction between polysaccharides and anthocyanin pigment had a significant effect on film formation. Anionic polysaccharides demonstrated the best results. Electrostatic interactions between anionic polysaccharides and anthocyanin pigments produced stable polyelectrolyte complexes. The new smart films were able to determine the quality of minced fish.

**Keywords.** Black currant, anthocyanin pigment, agar, kappa-carrageenan, starch, chitosan, smart packaging, test-system, minced fish

**For citation:** Chesnokova NYu, Prikhodko YuV, Kuznetsova AA, Kushnarenko LV, Gerasimova VA. Anthocyanin Films in Freshness Assessment of Minced Fish. Food Processing: Techniques and Technology. 2021;51(2):349–362. (In Russ.). <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2021-2-349-362>.

## Введение

Интеллектуальная упаковка – это система, которая может контролировать условия хранения упакованных пищевых продуктов и предоставлять потребителям информацию об их качестве в цепочке их поставок [1, 2]. До настоящего времени было разработано несколько интеллектуальных методов упаковки, включая детекторы O<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub>, индикаторы pH, датчики влажности и температуры во времени, а также биосенсоры патогенных бактерий [3, 4]. Эти интеллектуальные упаковочные системы прикрепляются в виде этикеток, встроенных в пищевые упаковочные материалы [5].

В последние годы все большее внимание уделяется разработке интеллектуальной упаковки на основе биополимеров и антоцианов. Данный тип упаковки позволяет информировать потребителей о качестве продукта в режиме реального времени [6].

При порче пищевых продуктов микроорганизмы могут разлагать белки с образованием таких летучих соединений азота, как аммиак, диметиламин и триметиламин, тем самым изменяя pH пищи [7]. Свойство антоцианов изменять свою химическую структуру и цвет в зависимости от pH среды позволяет использовать пленки, содержащие антоциановый пигмент, для контроля качества упакованных пищевых продуктов [8–14]. pH-чувствительность пленок на основе биополимеров, содержащих антоциановый пигмент, может быть определена путем их погружения

в различные буферные растворы или воздействия на них хлороводорода или аммиака [15–19].

Анализ литературных источников показал, что упаковку на основе пленок, содержащих антоцианы, можно использовать для продления срока годности пищевых продуктов и контроля качества изделий в режиме реального времени. Кроме того, данная упаковка будет нетоксичной, биоразлагаемой и экологически чистой. Однако создание пищевых пленок на основе биополимеров с добавлением антоцианового пигмента требуют детального рассмотрения вопросов, касающихся изучения факторов, которые влияют на их физические и функциональные свойства. К данным факторам могут быть отнесены выбор наиболее доступного источника выделения антоцианов, изучение их состава, тип биополимеров и взаимодействия между биополимером и антоцианами, а также условия приготовления упаковочных материалов.

Целью данной работы являлось обоснование использования анионных полисахаридов и антоцианового пигмента для создания пленок и их использование в качестве индикатора свежести рыбного фарша.

## Объекты и методы исследования

Объектами исследования являлись замороженные ягоды черной смородины (*Ribes nigrum*) и свежемолотый фарш трески.

Замороженные ягоды черной смородины подвергали дефростации и измельчению. Экстракцию антоцианового пигмента проводили водным раствором при температуре 70 °С в течение 60 мин. Интенсивность окраски растворов определяли по изменению оптической плотности на спектрофотометре «SHIMADZU UV-1800» (Япония) в интервале длин волн 400–700 нм.

Содержание антоцианов в растворах определяли в соответствии с методикой, описанной в работе V. Ivanova и др. [20]. Для определения содержания антоцианового пигмента образцы разбавляли системой растворителей этанол:вода:соляная кислота (69:30:1) и измеряли их оптическую плотность при длине волны 540 нм. Содержание антоцианов в растворах рассчитывали по формуле:

$$C = 16,7A_{540}d \quad (1)$$

где  $d$  – коэффициент разбавления;  $A_{540}$  – оптическая плотность растворов при длине волны 540 нм;  $C$  – содержание антоцианов, мг/л, выраженное как мальвидин-3-гликозид эквивалент.

Эксперименты по определению содержания антоцианового пигмента в растворах проводились сериями. Каждая серия повторялась не менее трех раз. За результат определения принималось среднеарифметическое значение трех параллельных измерений.

Пищевую пленку получали при нагревании водного 50 % раствора антоцианового пигмента со структурообразователем при температуре 100 °С в течение 3 мин. Затем раствор охлаждали до 60 °С, разливали в формы и оставляли на 15 мин для созревания.

Высушенные экстракты антоцианового пигмента и пленок на основе агар-агара, каппа-каррагинана, хитозана, крахмала и антоцианового пигмента анализировали методом ИК-спектроскопии с использованием инфракрасного спектрофотометра IRTracer-100 (Shimadzu, Япония).

Определение активной кислотности (рН) фарша трески проводили по ГОСТ 28972-91 с использованием рН/MVMETTER-220 (США).

Составы буферных растворов для исследования изменения окраски антоцианового пигмента и пленок, содержащих антоцианы в диапазоне рН от 1 до 8, приведены в таблице 1.

### Результаты и их обсуждение

Изменение окраски растворов антоцианового пигмента, выделенного из ягод черной смородины при различных значениях рН системы, представлено на рисунке 1.

Из рисунка 1 видно, что изменение рН раствора влияет на окраску антоцианового пигмента. При рН 1 раствор был интенсивно красным. При рН 2–4 происходило постепенное выцветание цвета до розового. При рН 5 раствор антоцианового пигмента обесцвечивался. При рН 6–7 раствор становился синим, а при рН 8 раствор приобретал желтоватый оттенок.

Спектры поглощения антоцианового пигмента при различных значениях рН системы представлены на рисунке 2.

Из рисунка 2 видно, что максимум поглощения антоцианового пигмента при длине волны 510 нм наблюдается при рН 2. При повышении рН системы интенсивность извлечения антоцианового пигмента падает. Кроме того, из представленных УФ-спектров видно, что максимум поглощения смещается в зависимости от изменения рН. Наблюдается батохромный сдвиг в виде смещения спектральной полосы. При рН 8 максимум поглощения антоцианового пигмента сдвигается до 600 нм.

Изменение цвета растворов антоцианового пигмента при разных значениях рН зависит от трансформационных изменений в структуре антоцианов. В кислой среде (рН < 3) антоцианы имеют ярко красную окраску, стабильны и существуют в виде пирилиевых солей. При повышении рН до 4–5 интенсивность окраски снижается, происходит присоединение гидроксид-иона

Таблица 1. Составы буферных растворов для определения рН в диапазоне от 1 до 8

Table 1. Buffer solutions for determining pH = 1–8

рН	Растворы для приготовления
1	0,2 М КСl ± 0,2 М НСl
2	0,2 М КСl ± 0,2 М НСl
3	0,1 М лимонная кислота + 0,2 М Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>
4	0,1 М лимонная кислота + 0,2 М Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>
5	0,1 М лимонная кислота + 0,2 М Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>
6	0,1 М лимонная кислота + 0,2 М Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>
7	0,1 М лимонная кислота + 0,2 М Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>
8	0,2 М Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> + 0,2 М NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>

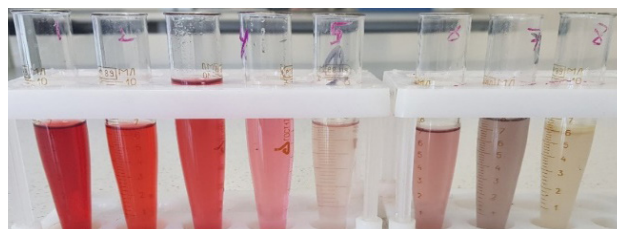


Рисунок 1. Изменение окраски растворов антоцианового пигмента, выделенного из ягод черной смородины в диапазоне рН от 1 до 8

Figure 1. Change in color of anthocyanin solutions isolated from black currant berries at pH = 1–8

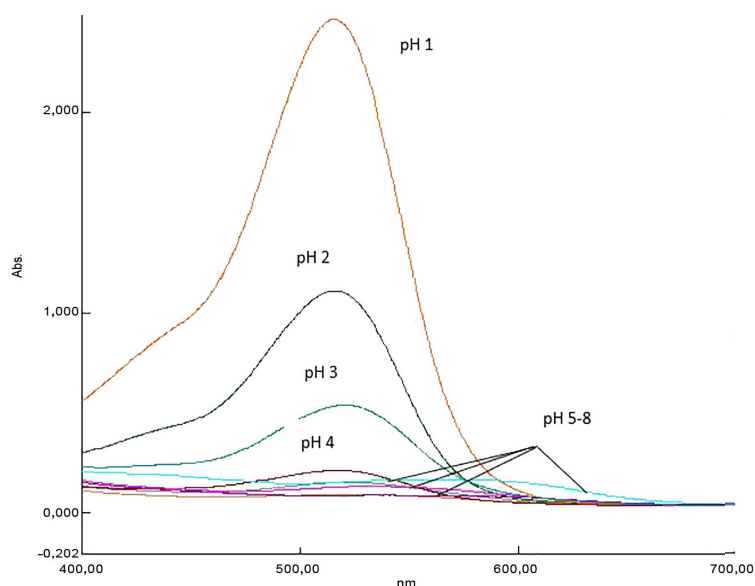


Рисунок 2. Спектры поглощения антоцианового пигмента при различных рН системы

Figure 2. Absorption spectra of anthocyanin pigment at different pH systems

с образованием бесцветного псевдооснования [21]. При дальнейшем повышении рН до 6–7 раствор антоцианового пигмента приобретает сине-фиолетовую окраску, происходит отщепление воды с образованием хиноидной формы. При рН выше 8 интенсивность окраски антоцианового пигмента ослабевает, фенолят хиноидной формы гидролизуется с разрывом хроменого цикла и образованием соответствующего халкона [22].

Таким образом, полученные данные позволяют использовать растворы антоцианового пигмента в качестве индикаторов изменения рН среды.

Полученный из ягод черной смородины антоциановый пигмент использовали для создания пищевых пленок. Содержание антоцианового пигмента в пленках составляло 85 мг/см<sup>3</sup>.

В качестве основы для создания пленок использовались анионные (агар-агар, каппа-каррагинан), нейтральный (крахмал) и катионный

Таблица 2. Характеристика образцов пленок на основе полисахаридов с добавлением антоцианового пигмента

Table 2. Polysaccharide-based anthocyanin films

№ образца	Количество структурообразователя, %	Характеристика плёнок
<i>Агар-агар</i>		
1	1,0	Ярко красного цвета, нестойкая, легко разрушается
2	1,5	Ярко-красного цвета, эластичная, упругая, пластичная, стойкая к деформации
3	2,0	Ярко-красного цвета, плотная, при деформации образуются трещины
<i>Каппа-каррагинан</i>		
4	1,0	Ярко-красного цвета, жидкой консистенции
5	1,5	Ярко-красного цвета, эластичная, легко разрывается
6	2,0	Ярко-красного цвета, эластичная, плотная, стойкая к деформации
Крахмал		
7	2,0	Ярко-красного цвета, полупрозрачная полужидкой консистенции
8	3,0	Ярко-красного цвета, полупрозрачная, плотная, не стойкая к деформации
Хитозан		
9	2,0	Ярко-красного цвета, жидкой консистенции
10	2,5	Ярко-красного цвета, жидкой консистенции
11	3,0	Ярко-красного цвета, полужидкой консистенции

(хитозан) полисахариды. Было разработано 11 образцов пленок. Характеристика образцов пленок, полученных на основе агар-агара, каппа-каррагинана, крахмала и хитозана с добавлением антоцианового пигмента, представлена в таблице 2.

Из таблицы 2 видно, что способностью к образованию пленок обладают анионные полисахариды – агар-агар и каппа-каррагинан. Нейтральный полисахарид крахмал и катионный полисахарид хитозан такой способностью не обладают. Например, пленка на основе нейтрального полисахарида крахмала не держит форму при отделении от поверхности, а раствор для приготовления пленки, содержащий катионный полисахарид хитозан и антоциановый пигмент, имеет полужидкую консистенцию. В литературных источниках встречаются исследования, предлагающие использовать нейтральные и катионные полисахариды как основу для образования пленок. В данных исследованиях для образования комплекса хитозана и антоцианового пигмента используют сшивающие агенты [23, 24]. Их использование для образования пленок, содержащих стабильные комплексы между крахмалом и антоциановым пигментом, представлено в работах G. Jiang и др., H. Z. Chen и др., O. A. Шалимовой с соавторами и I. Choi и др. [8, 25–27].

Представленные в таблице 2 данные показывают, что наиболее удачные по консистенции пленки получаются на основе 1,5 % агар-агара и 2,0 % каппа-каррагинана. Данные пленки эластичные, упругие, пластичные и стойкие к механической деформации.

Для анализа химических взаимодействий между анионными, нейтральными, катионными полисахаридами и антоциановым пигментом были

изучены ИК-спектры антоцианового пигмента черной смородины, пленок на основе 1,5 % соответствующего полисахарида и пленок на основе 1,5 % данного полисахарида с антоциановым пигментом. ИК-спектры антоцианового пигмента черной смородины, образцов пленок на основе 1,5 % агар-агара, каппа-каррагинана, крахмала и хитозана, а также пленок с 1,5 % их содержанием и с входящим в их состав антоциановым пигментом представлены на рисунках 3–11.

Из представленных данных видно, что спектр антоцианов черной смородины (рис. 3) имеет сильную полосу поглощения при 1710 и 1639 см<sup>-1</sup>. Это соответствует валентным колебаниям С=О и С=C групп ароматического кольца. Полоса поглощения при 1205 см<sup>-1</sup> соответствует пирановому кольцу флавоноидных соединений.

ИК-спектры пленок, состоящие только из полисахаридов и пленок на основе полисахаридов и антоцианового пигмента, похожи. Но некоторые различия в относительной интенсивности и положении полос могут наблюдаться [16, 17, 27–30].

В спектрах антоцианов черной смородины (рис. 3), пленок на основе 1,5 % агар-агара (рис. 4) и пленок на основе 1,5 % агар-агара с добавлением антоцианового пигмента (рис. 5) наблюдаются аналогичные широкие полосы, достигающие пика около 3400–3200 см<sup>-1</sup>. Им соответствуют колебания межмолекулярных и внутримолекулярных гидроксильных групп [31, 32].

Пик 2897 см<sup>-1</sup> в пленке на основе 1,5 % агар-агара (рис. 4) и в пленке с добавлением антоцианового пигмента (рис. 5) обусловлен метильными группами в молекуле агара. В пленке на основе 1,5 % агар-агара слабая полоса при 1371 см<sup>-1</sup> объясняется низким уровнем сульфатных сложноэфирных связей [33].

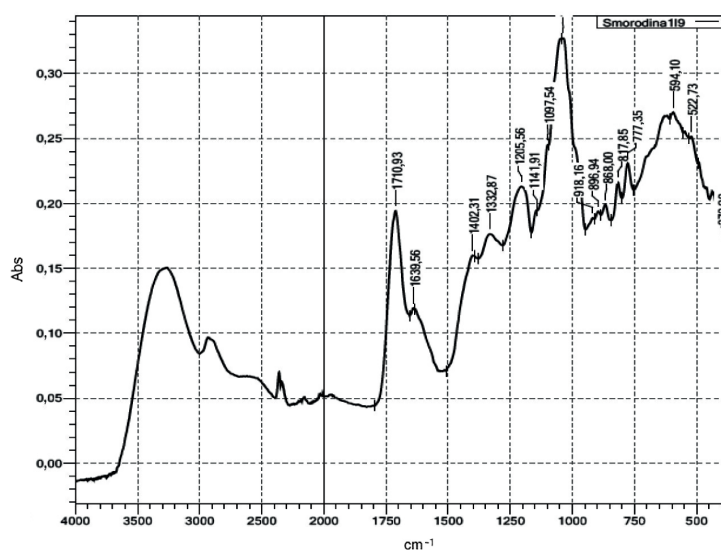


Рисунок 3. ИК-спектр антоцианов черной смородины

Figure 3. IR spectrum of black currant anthocyanins

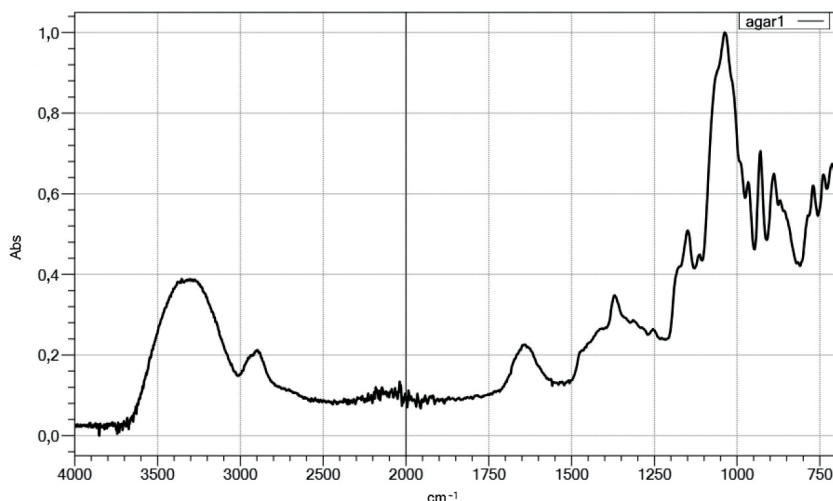


Рисунок 4. ИК-спектр пленки на основе 1,5 % агар-агара

Figure 4. IR spectrum of the 1.5% agar-based film

Полосы при 1039 и 930  $\text{cm}^{-1}$  связаны с С–О связями, присутствующими в 3,6 ангидрогалактозных мостиках [33]. Пик при 890  $\text{cm}^{-1}$  связан с С–Н связями остатков бета-галактозы. Полоса поглощения при 890–900  $\text{cm}^{-1}$  указывает на наличие несulfатированной галактозы (деформационные колебания С–Н) в молекуле агара [34].

С помощью спектрального анализа можно идентифицировать химические взаимодействия между молекулами структурообразователей и антоцианов [35]. Смещение полос поглощения в спектре

с добавлением антоцианового пигмента (рис. 5) может означать химическое взаимодействие между вводимыми компонентами. Такое смещение наблюдается относительно полос поглощения при 1039 и 1371  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующим спектру пленки без добавления антоцианов. В пленке с добавлением антоцианового пигмента пик при длине волны 1039  $\text{cm}^{-1}$  был перенесен на низкий волновой уровень в 1031  $\text{cm}^{-1}$ . Пик при длине волны 1371  $\text{cm}^{-1}$  практически исчезает. Это свидетельствует о физико-химических взаимодействиях между молекулами антоцианов и агар-

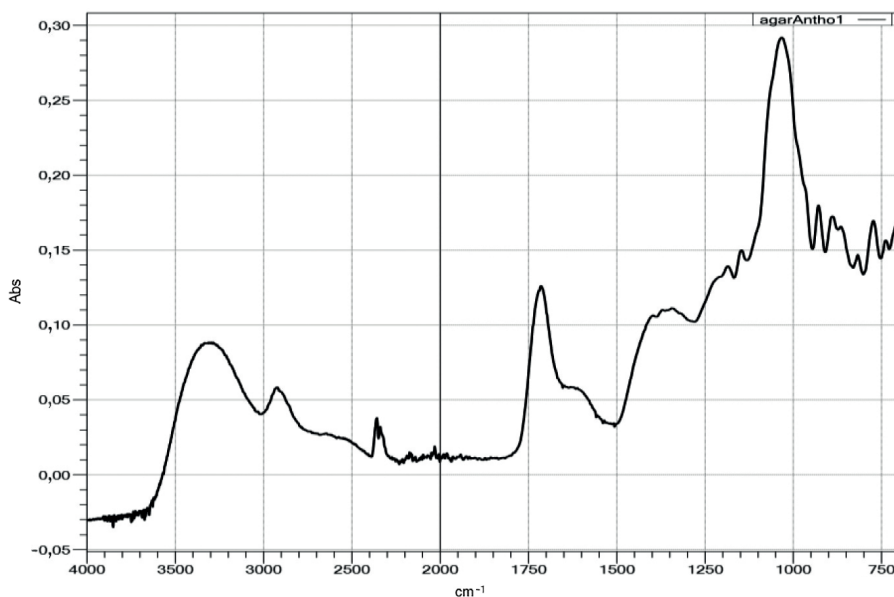


Рисунок 5. ИК-спектр пленки на основе 1,5 % агар-агара с добавлением антоцианового пигмента

Figure 5. IR spectrum of the anthocyanin film based on 1.5% agar

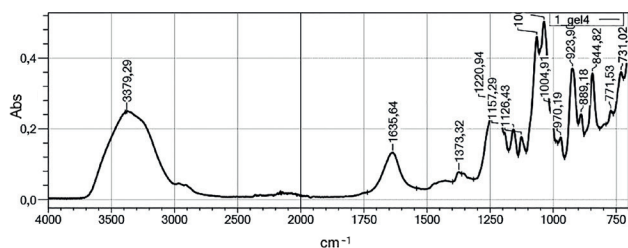


Рисунок 6. ИК-спектр пленки на основе 1,5 % каррагинана

Figure 6. IR spectrum of the 1.5% carrageenan-based film

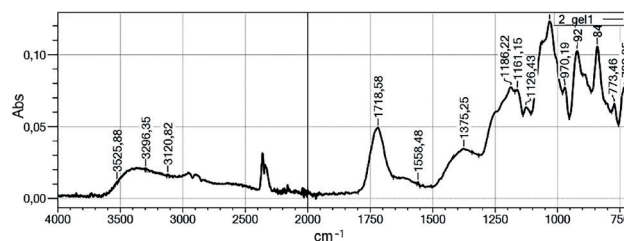


Рисунок 7. ИК-спектр пленки на основе 1,5 % каррагинана с добавлением антоцианового пигмента

Figure 7. IR spectrum of the anthocyanin film based on 1.5% carrageenan

агара и образованию между ними водородных связей, что и отражается в изменении полос поглощения в образцах [36]. Кроме того, наблюдается смещение пика при  $1639\text{ см}^{-1}$  на низкий волновой уровень –  $1631\text{ см}^{-1}$ . Это может свидетельствовать об электростатическом взаимодействии ароматического кольца антоцианов с сульфатными группами агар-агара, приводя к его расширению. Полученные результаты позволяют предположить, что антоцианы были иммобилизованы в матрице пленки на основе агар-агара.

Из данных, представленных на рисунке 6, видно, что основные полосы поглощения каппа-каррагинана  $1220$ ,  $923$  и  $844\text{ см}^{-1}$  отвечают эфирной сульфатной, 3,6-ангидрогалактозной и 0-галактозо-4-сульфатной группам соответственно. Широкая полоса поглощения с пиком при частоте  $3379\text{ см}^{-1}$  соответствует колебаниям гидроксильной группы каппа-каррагинана. Полученные

данные согласуются с результатами работ, в которых представлены ИК-спектры для каппа-каррагинана [37].

При введении в раствор каппа-каррагинана антоцианового пигмента наблюдается низкочастотный сдвиг полосы пропускания сульфатных групп каппа-каррагинана до  $1186\text{ см}^{-1}$  (рис. 7). Наблюдаемые сдвиги свидетельствуют о взаимодействии положительно заряженного оксония молекулы антоцианов с имеющимися в каппа-каррагинане отрицательно заряженными сульфатными группами. Полученные данные свидетельствуют об электростатической природе формирования полиэлектролитных комплексов антоцианового пигмента с полисахаридом.

На представленном ИК-спектре крахмала (рис. 8) наблюдается пик в области  $3290\text{ см}^{-1}$ , который относится к гидроксильной группе. Небольшой пик в  $2929\text{ см}^{-1}$  приписан к группе C–H. Пик при

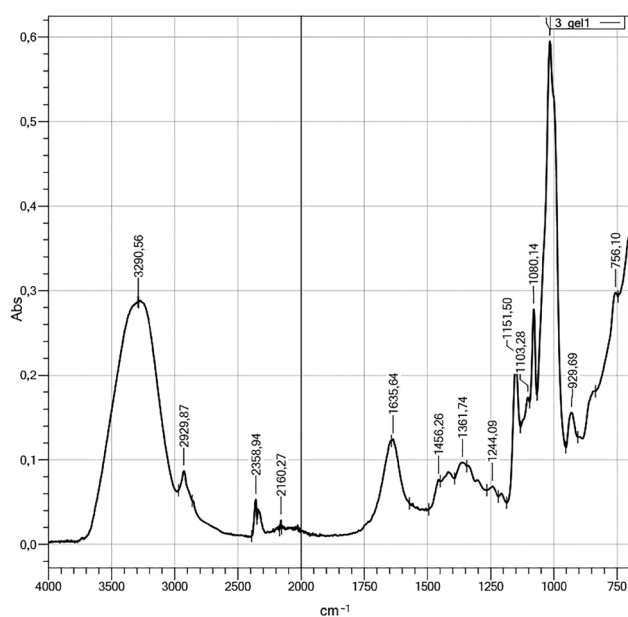


Рисунок 8. ИК-спектр пленки на основе 2 % крахмала

Figure 8. IR spectrum of the 2% starch-based film

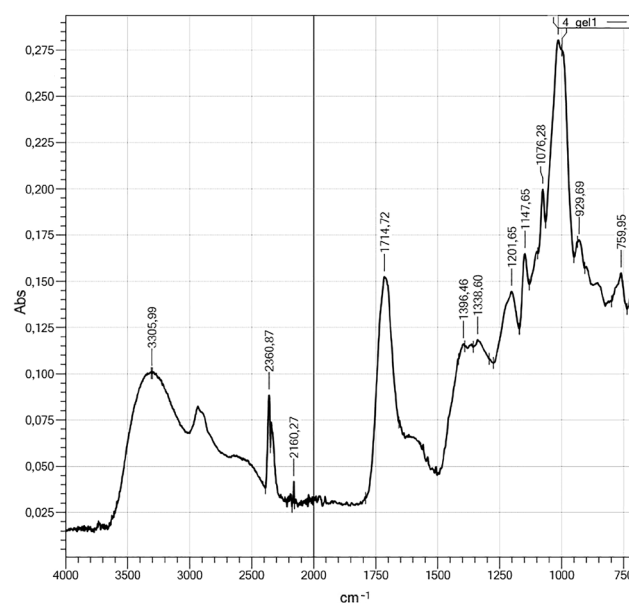


Рисунок 9. ИК-спектр пленки на основе 2 % крахмала с добавлением антоцианового пигмента

Figure 9. IR spectrum of the anthocyanin film based on 2% starch

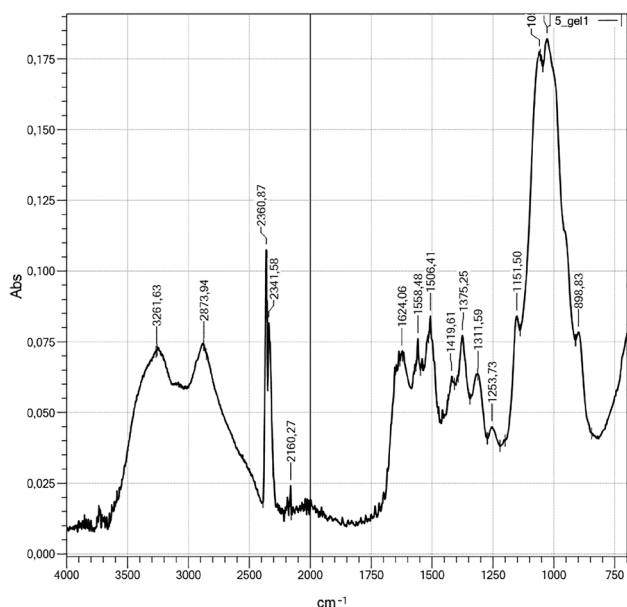


Рисунок 10. ИК-спектр пленки на основе 2,5 % хитозана  
Figure 10. IR spectrum of the 2.5% chitosan-based film

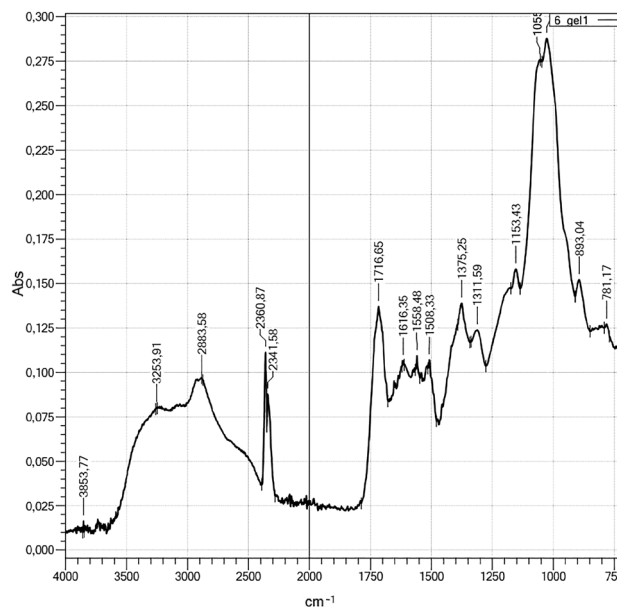


Рисунок 11. ИК-спектр пленки на основе 2,5 % хитозана с добавлением антоцианового пигмента  
Figure 11. IR spectrum of the anthocyanin film based on 2.5% chitosan

1635  $\text{cm}^{-1}$  предполагает наличие прочно связанной воды в молекуле крахмала. Полосу 1151  $\text{cm}^{-1}$  относят к симметричным колебаниям гликозидных связей.

При введении в состав пленки на основе крахмала антоцианового пигмента (рис. 9) происходит сдвиг полосы 3290  $\text{cm}^{-1}$ , а также сдвиг и уменьшение пика 1635  $\text{cm}^{-1}$ . Причиной таких сдвигов может являться образование водородных связей между гидроксильными группами антоцианов и гидрофильными группами в молекуле крахмала.

Из результатов, представленных на рисунках 10 и 11, видно, что полоса колебаний около 3400  $\text{cm}^{-1}$  (ОН и NH) пленки хитозана обычно расширяется и сдвигается после включения в пленку антоцианового пигмента. Это обусловлено водородными связями, образующимися между гидроксильными группами антоцианов и амино- и гидроксильными группами хитозана [38]. Кроме того, амидная полоса пленки хитозана при длине волны 1558  $\text{cm}^{-1}$  практически не уменьшается и не сдвигается. Это свидетельствует о том, что электростатических взаимодействий между положительно заряженным атомом кислорода антоцианов и аминогруппами хитозана не происходит.

Таким образом, определяющим фактором создания пленок на основе полисахаридов с добавлением антоцианового пигмента является образование стабильных комплексов между этими соединениями. Кроме того, образование таких комплексов определяется зарядом полисахарида и типом взаимодействия компонентов системы. Благодаря электростатическим взаимодействиям противоположно заряженных антоцианового пигмента

и анионных полисахаридов возможно создание на их основе пленок, обладающих ярко-красным цветом и плотной, стойкой к деформациям консистенцией.

Поскольку пленки с добавлением антоцианового пигмента черной смородины предполагалось использовать в качестве индикатора качества фарша трески, то было изучено влияние pH растворов на изменение окраски пленок. Цветовую реакцию пленок на основе 1,5 % агар-агара, содержащих антоциановый пигмент, оценивали путем погружения их в различные буферные растворы (pH 1–7). При этом пленки оставались неповрежденными благодаря хорошей водостойкости агара. Изменение окраски

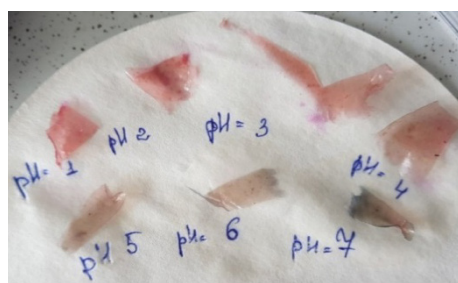


Рисунок 12. Изменение окраски пленок с добавлением антоцианового пигмента черной смородины в диапазоне pH 1–7

Figure 12. Change in the color of anthocyanin films at pH = 1–7



Таблица 3. Органолептические показатели образцов фарша трески, а также активная кислотность (рН) их мышечной ткани

Table 3. Sensory properties of cod mince samples; active acidity (pH) of muscle tissue

Показатель	Фарш трески свежий	Фарш трески сомнительной свежести по истечению суток
Внешний вид	Масса однородная, без отделения влаги, на срезе измельчение однородное, тонкое	Масса однородная, с отделения влаги, на срезе измельчение однородное, тонкое
Цвет	Светло-серый	Серого цвета
Консистенция	Плотная, упругая, однородная	Плотная, однородная
Запах и вкус после оттаивания и варки	Свойственные данному виду рыбы, без постороннего запаха и привкуса	С посторонним неприятным запахом и привкусом испорченной рыбы
Активная кислотность (рН) мышечной ткани	6,6–6,7	8,4

пленок с добавлением антоцианового пигмента черной смородины в диапазоне рН 1–7 представлено на рисунке 12.

Из рисунка 12 видно, что погружение пленок, содержащих антоциановый пигмент, в различные буферные растворы приводит к видимому изменению их цвета. При рН растворов 1–2 пленка имеет интенсивно красный цвет. При рН 3–4 пленка приобретает розовую окраску. При погружении в буферные растворы с более высоким рН (рН 5–6) пленка приобретает фиолетовый оттенок. При рН 7 пленка становится сине-зеленой.

Таким образом, пленка на основе 1,5 % агар-агара с добавлением антоцианового пигмента может быть использована в качестве индикатора изменения кислотности среды.

Полученные пленки использовали как тест-систему для анализа качества свежемолотого фарша трески, поскольку в процессе хранения рыбного сырья и его порчи происходит изменение активной кислотности (рН) мышечной ткани. Увеличение значений рН при хранении морского рыбного сырья

обусловлено распадом белковых и экстрактивных азотистых веществ, а именно образованием значительного количества различных аминов (аммиак, моно-, ди- и триметиламины), получаемых в результате восстановления окиси триметиламина под действием микробиологической порчи [7,39].

В данной работе было исследовано два образца фарша трески в зависимости от степени свежести. Активную кислотность (рН) свежего фарша определяли сразу после его приготовления. После хранения образцов фарша при комнатной температуре (25 °С) в течение суток отмечали изменение его органолептических характеристик и значение активной кислотности. Органолептические показатели образцов фарша трески, а также активная кислотность (рН) их мышечной ткани представлены в таблице 3.

Из результатов таблицы 3 видно, что при микробиологической порче изменяется активная кислотность (рН) мышечной ткани рыбного сырья. Активная кислотность (рН) мышечной ткани трески находится в пределах 6,7. Это характерно для большинства видов свежей рыбы, для которых



a



b

Рисунок 13. Изменение окраски пленки: а – свежий фарш и фарш сомнительной свежести после 2 мин контактирования с пленкой; б – свежий фарш и фарш сомнительной свежести после 7 мин контактирования с пленкой

Figure 13. Change in color of the film samples: а – fresh minced fish sample vs. spoilt sample after 2 min of contact; б – fresh minced fish sample vs. spoilt sample after 7 min of contact

pH мяса не превышает 7,05–7,15 [40]. Фарш трески сомнительной свежести имеет значение активной кислотности (рН), равное 8,4. Это свидетельствует о биохимических процессах, происходящих в тканях рыб в процессе хранения и накопления в них продуктов распада белков и экстрактивных веществ, способных изменять реакцию среды.

Фарш трески заворачивали в пленку, содержащую антоциановый пигмент, оставляли на 2–7 мин и отмечали изменение окраски пленки. Изменения окраски пленки, в зависимости от степени свежести фарша и времени контактирования, представлены рисунке 13.

Из представленных результатов видно, что при контактировании пленки содержащей антоциановый пигмент со свежим рыбным фаршем изменение окраски пленки происходило незначительно даже после длительного контактирования.

При контакте пленки с фаршем сомнительной свежести изменение цвета пленки начинается после 2 мин контактирования. Пленка обесцвечивается, а при увеличении времени контактирования до 7 мин цвет пленки продолжает изменяться и приобретает синеватый оттенок. Эти результаты согласуются с изменением цвета раствора антоцианового пигмента при различных значениях рН, а также с изменением цвета пленки, содержащей антоциановый пигмент, с розового на фиолетовый, а затем синий.

Поскольку видимые изменения цвета пленок как индикатора рН имели тесную связь с изменениями рН образцов рыбного фарша и эти изменения наблюдались невооруженным глазом, то колориметрическая оценка пленки с применением антоцианового пигмента может быть использована в качестве надежного визуального метода для обнаружения качественных изменений в процессе порчи рыбных полуфабрикатов.

#### **Выводы**

На процесс образования пленок существенно

влияет заряд полисахарида и его взаимодействие с антоциановым пигментом. Благоприятными для создания комплексов являются анионные полисахариды. Электростатические взаимодействия между анионными полисахаридами и антоциановым пигментом приводят к образованию стойких полиэлектролитных комплексов, которые могут быть основой для создания пленок. Возникающие водородные связи между антоциановым пигментом и нейтральными и катионными полисахаридами не способствуют созданию прочной основы пленок.

Показана возможность использования пленок в качестве интеллектуальной упаковки для определения качества рыбного фарша.

#### **Критерии авторства**

Н. Ю. Чеснокова и Ю. В. Приходько – руководство исследованием и подготовка статьи. А. А. Кузнецова – проведение ИК-спектрального анализа, подготовка результатов. Л. В. Кушнарченко – выделение антоцианового пигмента из ягодного сырья, подготовка результатов. В. А. Герасимова – разработка технологии пищевых пленок и использование их для анализа свежести рыбы, подготовки результатов.

#### **Конфликт интересов**

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### **Contribution**

N.Yu. Chesnokova and Yu.V. Prikhodko supervised the research and prepared the manuscript. A.A. Kuznetsova performed the IR-spectral analysis. L.V. Kushnarenko extracted anthocyanin pigment from the raw materials. V.A. Gerasimova developed the technology.

#### **Conflict of interest**

The authors declare that there is no conflict of interest regarding the publication of this article.

#### **Список литературы**

1. Mohan C. O. A., Ravishankar C. N. Active and intelligent packaging systems-application in seafood // *World Journal of Aquaculture Research and Development*. 2019. Vol. 1. № 1. P. 010–016.
2. Intelligent food packaging: A review of smart sensing technologies for monitoring food quality / H. Yousefi [et al.] // *ACS Sensors*. 2019. Vol. 4. № 4. P. 808–821. <https://doi.org/10.1021/acssensors.9b00440>.
3. Intelligent packaging: Trends and applications in food systems / S. Kalpana [et al.] // *Trends in Food Science and Technology*. 2019. Vol. 93. P. 145–157. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.09.008>.
4. Singh S., Gaikwad K. K., Lee Y. S. Anthocyanin – A natural dye for smart food packaging systems // *Korean Journal of Packaging Science and Technology*. 2018. Vol. 24. № 3. P. 167–180. <https://doi.org/10.20909/kopast.2018.24.3.167>.
5. Active and intelligent food packaging: legal aspects and safety concerns / D. Dainelli [et al.] // *Trends in Food Science and Technology*. 2019. Vol. 19. P. S103–S112. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2008.09.011>.
6. Pereira V. A. Jr., de Arruda I. N. Q., Stefani R. Active chitosan/PVA films with anthocyanins from *Brassica oleraceae* (Red Cabbage) as Time-Temperature Indicators for application in intelligent food packaging // *Food Hydrocolloids*. 2015. Vol. 43. P. 180–188. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2014.05.014>.

7. Preparation of an intelligent pH film based on biodegradable polymers and roselle anthocyanins for monitoring pork freshness / J. Zhang [et al.] // Food Chemistry. 2019. Vol. 272. P. 306–312. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.08.041>.
8. Preparation and characterization of indicator films from carboxymethyl-cellulose/starch and purple sweet potato (*Ipomoea batatas* (L.) lam) anthocyanins for monitoring fish freshness / G. Jiang [et al.] // International Journal of Biological Macromolecules. 2020. Vol. 143. P. 359–372. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.12.024>.
9. Extract from *Lycium ruthenicum* Murr. Incorporating  $\kappa$ -carrageenan colorimetric film with a wide pH-sensing range for food freshness monitoring / J. Liu [et al.] // Food Hydrocolloids. 2019. Vol. 94. P. 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.03.008>.
10. Developing an intelligent film containing *Vitis amurensis* husk extracts: The effects of pH value of the film-forming solution / Q. Ma [et al.] // Journal of Cleaner Production. 2017. Vol. 166. P. 851–859. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.08.099>.
11. Intelligent poly (vinyl alcohol)-chitosan nanoparticles-mulberry extracts films capable of monitoring pH variations / Q. Ma [et al.] // International Journal of Biological Macromolecules. 2018. Vol. 108. P. 576–584. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.12.049>.
12. Anthocyanins based indicator sensor for intelligent packaging application / V. Shukla [et al.] // Agricultural Research. 2016. Vol. 5. № 2. P. 205–209. <https://doi.org/10.1007/s40003-016-0211-0>.
13. Preparation of an intelligent film based on chitosan/oxidized chitin nanocrystals incorporating black rice bran anthocyanins for seafood spoilage monitoring / C. Wu [et al.] // Carbohydrate Polymers. 2019. Vol. 222. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115006>.
14. Novel colorimetric films based on starch/polyvinyl alcohol incorporated with roselle anthocyanins for fish freshness monitoring / X. Zhai [et al.] // Food Hydrocolloids. 2017. Vol. 69. P. 308–317. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.02.014>.
15. Colorimetric film based on polyvinyl alcohol/okra mucilage polysaccharide incorporated with rose anthocyanins for shrimp freshness monitoring / S. Kang [et al.] // Carbohydrate Polymers. 2020. Vol. 229. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115402>.
16. A pH and  $\text{NH}_3$  sensing intelligent film based on *Artemisia sphaerocephala* Krasch. gum and red cabbage anthocyanins anchored by carboxymethyl cellulose sodium added as a host complex / T. Liang [et al.] // Food Hydrocolloids. 2019. Vol. 87. P. 858–868. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.08.028>.
17. Mohammadalinejad S., Almasi H., Moradi M. Immobilization of *Echium amoenum* anthocyanins into bacterial cellulose film: A novel colorimetric pH indicator for freshness/spoilage monitoring of shrimp // Food Control. 2020. Vol. 113. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2020.107169>.
18. Electrochemical writing on edible polysaccharide films for intelligent food packaging / S. Wu [et al.] // Carbohydrate Polymers. 2018. Vol. 186. P. 236–242. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.01.058>.
19. Development of active and intelligent films based on cassava starch and Chinese bayberry (*Myrica rubra* Sieb. et Zucc.) anthocyanins / D. Yun [et al.] // RSC Advances. 2019. Vol. 9. № 53. P. 30905–30916. <https://doi.org/10.1039/c9ra06628d>.
20. Polyphenolic content of Vranec wines produced by different vinification conditions / V. Ivanova [et al.] // Food Chemistry. 2011. Vol. 124. № 1. P. 316–325. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.06.039>.
21. Demonstration of the occurrence of flavanol-anthocyanin adducts in wine and in model solutions / E. Salas [et al.] // Analytica Chimica Acta. 2004. Vol. 513. № 1. P. 325–332. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2003.11.084>.
22. The fate of flavanol-anthocyanin adducts in wines: Study of their putative reaction patterns in the presence of acetaldehyde / F. Nave [et al.] // Food Chemistry. 2010. Vol. 121. № 4. P. 1129–1138. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.01.060>.
23. Development of antioxidant and intelligent pH-sensing packaging films by incorporating purple-fleshed sweet potato extract into chitosan matrix / H. Yong [et al.] // Food Hydrocolloids. 2019. Vol. 90. P. 216–224. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.12.015>.
24. Koosha M., Hamed S. Intelligent Chitosan/PVA nanocomposite films containing black carrot anthocyanin and bentonite nanoclays with improved mechanical, thermal and antibacterial properties // Progress in Organic Coatings. 2019. Vol. 127. P. 338–347. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.11.028>.
25. Novel pH-sensitive films containing curcumin and anthocyanins to monitor fish freshness / H.-Z. Chen [et al.] // Food Hydrocolloids. 2020. Vol. 100. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105438>.
26. Съедобные пищевые пленки из концентрированных ягодных соков для вареных колбасных изделий / О. А. Шалимова [и др.] // Мясная индустрия. 2010. № 3. С. 56–58.
27. Intelligent pH indicator film composed of agar/potato starch and anthocyanin extracts from purple sweet potato / I. Choi [et al.] // Food Chemistry. 2017. Vol. 218. P. 122–128. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.09.050>.
28. Halász K., Csóka L. Black chokeberry (*Aronia melanocarpa*) pomace extract immobilized in chitosan for colorimetric pH indicator film application // Food Packaging and Shelf Life. 2018. Vol. 16. P. 185–193. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2018.03.002>.
29. Liang T., Wang L. A pH-sensing film from tamarind seed polysaccharide with litmus lichen extract as an indicator // Polymers. 2017. Vol. 10. № 1. <https://doi.org/10.3390/polym10010013>.
30. Development of a colorimetric pH indicator based on bacterial cellulose nanofibers and red cabbage (*Brassica oleraceae*) extract / S. Pourjavaher [et al.] // Carbohydrate Polymers. 2017. Vol. 156. P. 193–201. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.09.027>.

31. Effect of pulsed electric fields assisted acetylation on morphological, structural and functional characteristics of potato starch / J. Hong [et al.] // Food Chemistry. 2016. Vol. 192. P. 15–24. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.06.058>.
32. A highly methylated agar from red seaweed, *Gracilaria arcuata* / M. Tako [et al.] // Botanica Marina. 1999. Vol. 42. № 6. P. 513–517. <https://doi.org/10.1515/BOT.1999.058>.
33. Chemical composition of agars from a newly reported Japanese agarophyte, *Gracilariopsis lemaneiformis* / A. Chirapart [et al.] // Journal of Applied Phycology. 1995. Vol. 7. № 4. P. 359–365. <https://doi.org/10.1007/BF00003793>.
34. Matsuhiro B. Vibrational spectroscopy of seaweed galactans // Hydrobiologia. 1996. Vol. 326–327. P. 481–489. <https://doi.org/10.1007/BF00047849>.
35. Effect of agar on the microstructure and performance of potato starch film / Y. Wu [et al.] // Carbohydrate Polymers. 2009. Vol. 76. № 2. P. 299–304. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.10.031>.
36. El-Hefian E. A., Nasef M. M., Yahaya A. H. Preparation and characterization of chitosan/agar blended films: Part 1. Chemical structure and morphology // E-Journal of Chemistry. 2012. Vol. 9. № 3. P. 1431–1439. <https://doi.org/10.1155/2012/781206>.
37. Взаимодействие желатины с κ-каррагинаном по данным ИК-спектроскопии / А. А. Маклакова [и др.] // Вестник МГТУ. Труды Мурманского государственного технического университета. 2014. Т. 17. № 1. С. 53–60.
38. A novel colorimetric indicator film based on chitosan, polyvinyl alcohol and anthocyanins from jambolan (*Syzygium cumini*) fruit for monitoring shrimp freshness / B. Merz [et al.] // International Journal of Biological Macromolecules. 2020. Vol. 153. P. 625–632. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.03.048>.
39. Мегеда Е. В., Ким И. Н. Биохимические аспекты формирования запаха сырых гидробионтов // Известия ТИНРО. 2008. Т. 154. С. 345–371.
40. Богданов В. Д., Волотка Ф. Б. Функционально-технологические свойства дальневосточной красноперки и кефали-лобана // Известия ТИНРО. 2013. Т. 173. С. 280–292.

#### References

1. Mohan COA, Ravishankar CN. Active and intelligent packaging systems-application in seafood. World Journal of Aquaculture Research and Development. 2019;1(1):010–016.
2. Yousefi H, Su H-M, Imani SM, Alkhalidi K, Filipe CD, Didar TF. Intelligent food packaging: A review of smart sensing technologies for monitoring food quality. ACS Sensors. 2019;4(4):808–821. <https://doi.org/10.1021/acssensors.9b00440>.
3. Kalpana S, Priyadarshini SR, Maria Leena M, Moses JA, Anandharamakrishnan C. Intelligent packaging: Trends and applications in food systems. Trends in Food Science and Technology. 2019;93:145–157. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.09.008>.
4. Singh S, Gaikwad KK, Lee YS. Anthocyanin – A natural dye for smart food packaging systems // Korean Journal of Packaging Science and Technology. 2018;24(3):167–180. <https://doi.org/10.20909/kopast.2018.24.3.167>.
5. Dainelli D, Gontard N, Spyropoulos D, Zondervan-van den Beuken E, Tobback P. Active and intelligent food packaging: legal aspects and safety concerns. Trends in Food Science and Technology. 2019;19:S103–S112. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2008.09.011>.
6. Pereira VA Jr, de Arruda INQ, Stefani R. Active chitosan/PVA films with anthocyanins from *Brassica oleraceae* (Red Cabbage) as Time-Temperature Indicators for application in intelligent food packaging. Food Hydrocolloids. 2015;43:180–188. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2014.05.014>.
7. Zhang J, Zou X, Zhai X, Huang X, Jiang C, Holmes M. Preparation of an intelligent pH film based on biodegradable polymers and roselle anthocyanins for monitoring pork freshness. Food Chemistry. 2019;272:306–312. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.08.041>.
8. Jiang G, Hou X, Zeng X, Zhang C, Wu H, Shen G, et al. Preparation and characterization of indicator films from carboxymethyl-cellulose/starch and purple sweet potato (*Ipomoea batatas* (L.) lam) anthocyanins for monitoring fish freshness. International Journal of Biological Macromolecules. 2020;143:359–372. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.12.024>.
9. Liu J, Wang H, Guo M, Li L, Chen M, Jiang S, et al. Extract from *Lycium ruthenicum* Murr. Incorporating κ-carrageenan colorimetric film with a wide pH-sensing range for food freshness monitoring. Food Hydrocolloids. 2019;94:1–10. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.03.008>.
10. Ma Q, Ren Y, Gu Z, Wang L. Developing an intelligent film containing *Vitis amurensis* husk extracts: The effects of pH value of the film-forming solution. Journal of Cleaner Production. 2017;166:851–859. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.08.099>.
11. Ma Q, Liang T, Cao L, Wang L. Intelligent poly (vinyl alcohol)-chitosan nanoparticles-mulberry extracts films capable of monitoring pH variations. International Journal of Biological Macromolecules. 2018;108:576–584. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.12.049>.
12. Shukla V, Kandeepan G, Vishnuraj MR, Soni A. Anthocyanins based indicator sensor for intelligent packaging application. Agricultural Research. 2016;5(2):205–209. <https://doi.org/10.1007/s40003-016-0211-0>.

13. Wu C, Sun J, Zheng P, Kang X, Chen M, Li Y. Preparation of an intelligent film based on chitosan/oxidized chitin nanocrystals incorporating black rice bran anthocyanins for seafood spoilage monitoring. *Carbohydrate Polymers*. 2019;222. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115006>.
14. Zhai X, Shi J, Zou X, Wang S, Jiang C, Zhang J, et al. Novel colorimetric films based on starch/polyvinyl alcohol incorporated with roselle anthocyanins for fish freshness monitoring. *Food Hydrocolloids*. 2017;69:308–317. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.02.014>.
15. Kang S, Wang H, Xia L, Chen M, Li L, Cheng J, et al. Colorimetric film based on polyvinyl alcohol/okra mucilage polysaccharide incorporated with rose anthocyanins for shrimp freshness monitoring. *Carbohydrate Polymers*. 2020;229. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115402>.
16. Liang T, Sun G, Cao L, Li J, Wang L. A pH and NH<sub>3</sub> sensing intelligent film based on *Artemisia sphaerocephala* Krasch. gum and red cabbage anthocyanins anchored by carboxymethyl cellulose sodium added as a host complex. *Food Hydrocolloids*. 2019;87:858–868. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.08.028>.
17. Mohammadalinejad S, Almasi H, Moradi M. Immobilization of *Echium amoenum* anthocyanins into bacterial cellulose film: A novel colorimetric pH indicator for freshness/spoilage monitoring of shrimp. *Food Control*. 2020;113. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2020.107169>.
18. Wu S, Wang W, Yan K, Ding F, Shi X, Deng H, et al. Electrochemical writing on edible polysaccharide films for intelligent food packaging. *Carbohydrate Polymers*. 2018;186:236–242. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.01.058>.
19. Yun D, Cai H, Liu Y, Xiao L, Song J, Liu J. Development of active and intelligent films based on cassava starch and Chinese bayberry (*Myrica rubra* Sieb. et Zucc.) anthocyanins. *RSC Advances*. 2019;9(53):30905–30916. <https://doi.org/10.1039/c9ra06628d>.
20. Ivanova V, Dörnyei Á, Márk L, Vojnoski B, Stafilov T, Stefova M, et al. Polyphenolic content of Vranec wines produced by different vinification conditions. *Food Chemistry*. 2011;124(1):316–325. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.06.039>.
21. Salas E, Atanasova V, Poncet-Legrand C, Meudec E, Mazauric JP, Cheynier V. Demonstration of the occurrence of flavanol-anthocyanin adducts in wine and in model solutions. *Analytica Chimica Acta*. 2004;513(1):325–332. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2003.11.084>.
22. Nave F, Teixeira N, Mateus N, de Freitas V. The fate of flavanol-anthocyanin adducts in wines: Study of their putative reaction patterns in the presence of acetaldehyde. *Food Chemistry*. 2010;121(4):1129–1138. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.01.060>.
23. Yong H, Wang X, Bai R, Miao Z, Zhang X, Liu J. Development of antioxidant and intelligent pH-sensing packaging films by incorporating purple-fleshed sweet potato extract into chitosan matrix. *Food Hydrocolloids*. 2019;90:216–224. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.12.015>.
24. Koosha M, Hamed S. Intelligent Chitosan/PVA nanocomposite films containing black carrot anthocyanin and bentonite nanoclays with improved mechanical, thermal and antibacterial properties. *Progress in Organic Coatings*. 2019;127:338–347. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.11.028>.
25. Chen H-Z, Zhang M, Bhandari B, Yang C-H. Novel pH-sensitive films containing curcumin and anthocyanins to monitor fish freshness. *Food Hydrocolloids*. 2020;100. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105438>.
26. Shalimova OA, Kireeva OS, Stromskaya IYa, Emel'yanov AA. S<sup>o</sup>edobnye pishchevye plenki iz kontsentrirrovannykh yagodnykh sokov dlya varenykh kolbasnykh izdeliy [Edible food films made from concentrated berry juices for cooked sausages]. *Meat Industry*. 2010;(3):56–58.
27. Choi I, Lee JY, Lacroix M, Han J. Intelligent pH indicator film composed of agar/potato starch and anthocyanin extracts from purple sweet potato. *Food Chemistry*. 2017;218:122–128. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.09.050>.
28. Halász K, Csóka L. Black chokeberry (*Aronia melanocarpa*) pomace extract immobilized in chitosan for colorimetric pH indicator film application. *Food Packaging and Shelf Life*. 2018;16:185–193. <https://doi.org/10.1016/j.foodpsl.2018.03.002>.
29. Liang T, Wang L. A pH-sensing film from tamarind seed polysaccharide with litmus lichen extract as an indicator. *Polymers*. 2017;10(1). <https://doi.org/10.3390/polym10010013>.
30. Pourjavaher S, Almasi H, Meshkini S, Pirsa S, Parandi E. Development of a colorimetric pH indicator based on bacterial cellulose nanofibers and red cabbage (*Brassica oleraceae*) extract. *Carbohydrate Polymers*. 2017;156:193–201. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.09.027>.
31. Hong J, Chen R, Zeng X-A, Han Z. Effect of pulsed electric fields assisted acetylation on morphological, structural and functional characteristics of potato starch. *Food Chemistry*. 2016;192:15–24. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.06.058>.
32. Tako M, Higa M, Medoruma K, Nakasone Y. A highly methylated agar from red seaweed, *Gracilaria arcuata*. *Botanica Marina*. 1999;42(6):513–517. <https://doi.org/10.1515/BOT.1999.058>.
33. Chirapart A, Ohno M, Ukeda H, Sawamura M, Kusunose H. Chemical composition of agars from a newly reported Japanese agarophyte, *Gracilariaopsis lemaneiformis*. *Journal of Applied Phycology*. 1995;7(4):359–365. <https://doi.org/10.1007/BF00003793>.
34. Matsuhiro B. Vibrational spectroscopy of seaweed galactans. *Hydrobiologia*. 1996;326–327:481–489. <https://doi.org/10.1007/BF00047849>.

35. Wu Y, Geng F, Chang PR, Yu J, Ma X. Effect of agar on the microstructure and performance of potato starch film. *Carbohydrate Polymers*. 2009;76(2):299–304. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.10.031>.
36. El-Hefian EA, Nasef MM, Yahaya AH. Preparation and characterization of chitosan/agar blended films: Part 1. Chemical structure and morphology. *E-Journal of Chemistry*. 2012;9(3):1431–1439. <https://doi.org/10.1155/2012/781206>.
37. Maklakova AA, Voron'ko NG, Derkach SR, Kadyrova GI, Zotova KV. Interaction of gelatin with  $\kappa$ -carrageenan according to IR spectroscopy. *Vestnik of MSTU. Scientific Journal of Murmansk State Technical University*. 2014;17(1):53–60. (In Russ.).
38. Merz B, Capello C, Leandro GC, Moritz DE, Monteiro AR, Valencia GA. A novel colorimetric indicator film based on chitosan, polyvinyl alcohol and anthocyanins from jambolan (*Syzygium cumini*) fruit for monitoring shrimp freshness. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2020;153:625–632. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.03.048>.
39. Megeda EV, Kim IN. Biochemical aspects of raw seafood flavor formation. *Izvestiya TINRO*. 2008;154:345–371. (In Russ.).
40. Bogdanov VD, Volotka FB. Functional and technological properties of far-eastern dace and mullet. *Izvestiya TINRO*. 2013;173:280–292. (In Russ.).