



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 110564013 B

(45)授权公告日 2020.06.09

(21)申请号 201910716973.8

C08L 71/02(2006.01)

(22)申请日 2019.08.05

C08K 5/132(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C08K 5/053(2006.01)

申请公布号 CN 110564013 A

C08J 5/18(2006.01)

(43)申请公布日 2019.12.13

G01N 21/78(2006.01)

G09F 3/02(2006.01)

(73)专利权人 武汉大学

审查员 兰天

地址 430072 湖北省武汉市武昌区珞珈山

武汉大学

(72)发明人 黎厚斌 黄少云 张凌旋 熊亚波

刘兴海

(74)专利代理机构 武汉科皓知识产权代理事务

所(特殊普通合伙) 42222

代理人 杨宏伟

(51)Int.Cl.

C08L 5/12(2006.01)

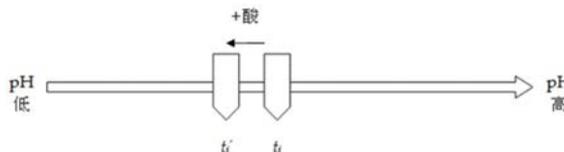
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54)发明名称

一种pH型食品新鲜度指示标签制备方法及其灵敏度调控方法

(57)摘要

本发明公开了一种pH型食品新鲜度指示标签制备方法及其灵敏度调控方法,首先提取pH敏感型天然染料得到其浓缩液;然后将天然高分子材料在溶剂中溶解得到成膜储备液;然后向成膜储备液中依次加入增塑剂、吸水剂、相转移催化剂和pH敏感型天然染料浓缩液,充分搅拌至混合分散均匀得成膜液;然后成膜液经超声脱泡,将成膜液缓慢倒入培养皿,烘干溶剂后即得到新鲜度指示标签。根据新鲜度指示标签颜色转变点与食品腐败点的前后关系,调节指示标签制备过程中成膜液的pH值,使两个时间点相匹配,达到精确指示的目的。本发明采用的方法简单易行,制得的指示标签灵敏度高,可以基于食品腐败规律,对指示标签灵敏度进行调控,应用广泛。



1. 一种pH型食品新鲜度指示标签的灵敏度调控方法,其特征在于,包括如下步骤:  
步骤1、测定食品腐败变质过程中的品质指标,根据指标阈值确定食品腐败点;  
步骤2、制备pH型食品新鲜度指示标签;  
步骤3、将制得的pH型食品新鲜度指示标签置于食品包装内部,观察其在食品腐败过程中的颜色变化,确定颜色转变点;  
步骤4、根据pH型食品新鲜度指示标签的颜色转变点与食品腐败点的前后关系,在pH型食品新鲜度指示标签制备过程中对成膜液的pH值采用加酸液或碱液的方法进行调控,使颜色转变点与食品腐败点相匹配,达到精确指示的目的。
2. 如权利要求1所述pH型食品新鲜度指示标签的灵敏度调控方法,其特征在于:所述碱液为氢氧化钠、碳酸钠和碳酸氢钠溶液中任意一种。
3. 如权利要求1所述pH型食品新鲜度指示标签的灵敏度调控方法,其特征在于:所述酸液为醋酸、盐酸和柠檬酸溶液中任意一种。
4. 一种权利要求1-3任意一项所述灵敏度调控方法中的pH型食品新鲜度指示标签的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:  
步骤1、提取pH敏感型天然染料得到其浓缩液;  
步骤2、将天然高分子材料在溶剂中溶解得到成膜储备液;  
步骤3、向成膜储备液中依次加入增塑剂、吸水剂、相转移催化剂和pH敏感型天然染料浓缩液,充分搅拌至混合分散均匀得成膜液;  
步骤4、成膜液经超声脱泡,将成膜液缓慢倒入培养皿,烘干溶剂后即得到pH型食品新鲜度指示标签。
5. 如权利要求4所述pH型食品新鲜度指示标签的制备方法,其特征在于:pH型食品新鲜度指示标签制备过程中,各组分的用量按干物质质量份数计如下:  
天然高分子材料:100份;  
pH敏感型天然染料:3~10份;  
增塑剂:15~40份;  
吸水剂:1~5份;  
相转移催化剂:0.3~1.8份。
6. 如权利要求4所述pH型食品新鲜度指示标签的制备方法,其特征在于:所述天然高分子材料为琼脂糖、壳聚糖、淀粉、纤维素、果胶、明胶、玉米蛋白和海藻酸盐中的任意一种或几种组合物。
7. 如权利要求1所述pH型食品新鲜度指示标签的制备方法,其特征在于:所述pH敏感型天然染料为从植物中提取的花青素、姜黄素和紫草素中的任意一种或者几种组合物。
8. 如权利要求1所述pH型食品新鲜度指示标签的制备方法,其特征在于:所述增塑剂为丙三醇和/或山梨醇。
9. 如权利要求1所述pH型食品新鲜度指示标签的制备方法,其特征在于:所述吸水剂为丙二醇、聚乙二醇和丁二醇中的任意一种或者几种组合物。
10. 如权利要求1所述pH型食品新鲜度指示标签的制备方法,其特征在于:所述相转移催化剂为四丁基氢氧化铵、四丁基溴化铵和三乙基氯化铵中任意一种或者几种混合物。

## 一种pH型食品新鲜度指示标签制备方法及其灵敏度调控方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及食品包装领域,更具体而言,本发明涉及一种pH型食品新鲜度指示标签制备方法及其灵敏度调控方法。

### 背景技术

[0002] 随着人们生活水平的日益提高,消费者对食品的质量安全和营养健康提出了越来越高的要求。食品的新鲜程度是影响食品品质、食用安全的重要因素之一。食品新鲜度不仅决定着商品的价格,也是影响消费者购买意愿与食用者健康的关键指标。目前,消费者对食品新鲜程度的判断仅限于核对包装上的保质日期,这种方法忽视了食品在贮运过程中由于环境的不良改变(高温、高湿等)导致的食品变质,与食品的真实状况存在一定的差距。能实时监测食品品质并向消费者方便快捷地传递警示信息的新鲜度指示标签可为食品货架期的真实品质提供科学依据。

[0003] 食品腐败往往伴随着代谢物的产生,如葡萄糖、二氧化碳、乙醇、挥发性含氮化合物(氨、二甲胺、三甲胺等)、硫化物、有机酸(乳酸、醋酸)等,而大多数代谢物都会造成包装内pH值的改变,如富含蛋白质的食品腐败变质会产生挥发性含氮化合物引起pH值升高;而发酵类食品腐败变质过程中会产生大量的二氧化碳造成pH值下降。pH敏感型染料是指随pH值变化其颜色发生可逆变化的染料,基于pH敏感型染料制成的pH型食品新鲜度指示标签正是利用食品腐败程度与食品包装内pH值相关的原理,它可以根据标签的颜色变化情况判断食品的实时新鲜程度。

[0004] 公开号CN103776828A的专利公开了一种监控食品新鲜活度的颜色变化标签及其制备方法,其技术方案是将合成色素溴甲酚绿作为变色指示染料,采用连接料、溶剂、助剂等制成指示油墨,再将其印涂到食品包装薄膜上。但合成色素的采用限制了其广泛应用。另一公开号为CN106093031A的专利公开了一种用于判断水产品临界新鲜度的智能标签,其技术方案是采用将滤纸浸泡在天然色素溶液中取出后沥干制得智能标签,或将天然色素溶液与甲基纤维素、聚乙二醇混合均匀后流延成膜制得智能标签。这种方法得到的指示标签灵敏度较低,当更换食品对象或变换应用场景时不再适用。

[0005] 目前,pH型食品新鲜度指示标签的开发和应用面临的主要问题是:1)合成色素纯度高,指示应用时变色过于敏感,变色甚至超前于食品腐败点;2)天然色素由于反应不够灵敏,应用时往往出现指示迟滞,即变色滞后于食品腐败点。指示超前会造成不必要的食物浪费,而指示滞后则会对人类健康造成威胁。另外,合成色素存在安全风险,不建议应用在食品包装上。因此,开发基于天然色素的新鲜度指示标签并掌握其灵敏度的调控方法关系到其能否真正应用在食品包装领域。

### 发明内容

[0006] 为了解决现有技术的不足,本发明提供了一种基于天然色素和天然高分子载体的pH型食品新鲜度指示标签,本发明同时还提出了一种pH型食品新鲜度指示标签灵敏度的调

控方法。

[0007] 为了实现上述目的,本发明采用以下技术方案:

[0008] 一种pH型食品新鲜度指示标签制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0009] 步骤1、提取pH敏感型天然染料得到其浓缩液;

[0010] 步骤2、将天然高分子材料在溶剂中溶解得到成膜储备液;

[0011] 步骤3、向成膜储备液中依次加入增塑剂、吸水剂、相转移催化剂和pH敏感型天然染料浓缩液,充分搅拌至混合分散均匀得成膜液;

[0012] 步骤4、成膜液经超声脱泡,将成膜液缓慢倒入培养皿,烘干溶剂后即得到pH型食品新鲜度指示标签。

[0013] 作为优选,所述pH型食品新鲜度指示标签制备过程中,各组分的用量按干物质质量份数计如下:

[0014] 天然高分子材料:100份;

[0015] pH敏感型天然染料:3~10份;

[0016] 增塑剂:15~40份;

[0017] 吸水剂:1~5份;

[0018] 相转移催化剂:0.3~1.8份,其中所述溶剂可为水、乙醇或稀醋酸,根据天然高分子的种类选择最佳溶剂。

[0019] 作为优选,所述天然高分子材料为琼脂糖、壳聚糖、淀粉、纤维素、果胶、明胶、玉米蛋白和海藻酸盐中的任意一种或几种组合物。

[0020] 作为优选,所述pH敏感型天然染料为从植物中提取的花青素、姜黄素和紫草素中的任意一种或者几种组合物。

[0021] 作为优选,所述增塑剂为丙三醇和/或山梨醇。

[0022] 作为优选,所述吸水剂为丙二醇、聚乙二醇和丁二醇中的任意一种或者几种组合物。

[0023] 作为优选,所述相转移催化剂为四丁基氢氧化铵、四丁基溴化铵和三乙基氯化铵中任意一种或者几种混合物。

[0024] 本发明技术方案还包括一种pH型食品新鲜度指示标签的灵敏度调控方法,具体步骤如下:

[0025] 1) 测定食品腐败变质过程中的品质指标,根据指标阈值确定食品腐败点(储存时间,记为 $T_f$ );

[0026] 2) 按照以上方法制备得到pH型食品新鲜度指示标签;

[0027] 3) 将制得的新鲜度指示标签置于食品包装内部,观察其在食品腐败过程中的颜色变化,确定颜色转变点(颜色显著变化发生的时间,记为 $t_i$ );

[0028] 4) 根据新鲜度指示标签颜色转变点与食品腐败点的前后关系,在指示标签制备时对成膜液的pH采用加酸液或碱液的方法进行调控,使之相匹配,达到精确指示的目的。具体为:a) 当指示标签颜色转变点 $t_i$ 超前于食品腐败点 $T_f$ 时,对于应用于挥发性含氮化合物为主要代谢物的食品(即食品腐败过程pH由低到高变化),应向成膜液中加入酸液适量;对于应用于二氧化碳或乳酸为主要代谢物的食品(即食品腐败过程pH由高到低变化),应向成膜液中加入碱液适量。b) 当指示标签颜色转变点 $t_i$ 滞后于食品腐败点 $T_f$ 时,对于应用于挥发性含氮化

合物为主要代谢物的食品,应向成膜液中加入碱液适量;对于应用于二氧化碳或乳酸为主要代谢物的食品,应向成膜液中加入酸液适量。

[0029] 所述碱液为浓度为0.1mol/L左右的氢氧化钠、碳酸钠、碳酸氢钠溶液中任选其一。

[0030] 所述酸液为浓度为0.1mol/L左右的醋酸、盐酸、柠檬酸溶液中任选其一。

[0031] 本发明与现有技术相比,具有如下优点和效果:

[0032] 1、本发明所述pH型食品新鲜度指示标签主要成份为天然高分子材料和天然色素,无毒无害,避免了合成色素泄漏造成的风险,另外天然高分子基材生物相容性好,可生物降解,环境效应良好。

[0033] 2、本发明所述pH型食品新鲜度指示标签制备方法,工艺简单,各组分共同组成成膜液经流延铸膜一次成型,克服了一些方法步骤繁琐,结构组成复杂的缺点。

[0034] 3、本发明所述灵敏度调控方法简单易操作,可根据不同的食品腐败规律,使标签颜色转变点与食品腐败点相匹配,达到对指示标签的变色进行精准调控,以适应不同食品种类或不同应用场景的需求。

## 附图说明

[0035] 图1至图4为根据指示标签颜色转变点 $t_i$ 与食品腐败点 $T_f$ 前后关系,以及应用于不同类型食品时的调控方法示意图。

[0036] 图1是实施例1中,当 $t_i < T_f$ 时,应用于挥发性含氮化合物为主要代谢物的食品上调控方法。

[0037] 图2是实施例2中,当 $t_i < T_f$ 时,应用于二氧化碳或乳酸为主要代谢物的食品上调控方法。

[0038] 图3是实施例3中,当 $t_i > T_f$ 时,应用于挥发性含氮化合物为主要代谢物的食品上调控方法。

[0039] 图4是实施例4中,当 $t_i > T_f$ 时,应用于二氧化碳或乳酸为主要代谢物的食品上调控方法。

## 具体实施方式

[0040] 通过以下具体的实施例及应用实例分析对本发明作进一步说明。以下的具体描述是为了便于其他人理解本发明,并不用来限制本发明的保护范围。

[0041] 实施例1

[0042] 一种pH型食品新鲜度指示标签制备方法,包括以下步骤:

[0043] 1) 提取pH敏感型天然染料得到其浓缩液;

[0044] 2) 将天然高分子在溶剂中溶解得到成膜储备液;

[0045] 3) 向成膜储备液中依次加入增塑剂、吸水剂、相转移催化剂和pH敏感型天然染料浓缩液,充分搅拌至混合分散均匀得成膜液;

[0046] 4) 成膜液经超声脱泡,将成膜液缓慢倒入培养皿,烘干溶剂后即得到指示标签;

[0047] 其中各组分的用量按干物质质量份数计如下:

[0048] 天然高分子材料:100份,

[0049] pH敏感型天然染料:3~10份,

- [0050] 增塑剂:15~40份,
- [0051] 吸水剂:1~5份,
- [0052] 相转移催化剂:0.3~1.8份;
- [0053] 其中所述溶剂可为水、乙醇或稀醋酸,根据天然高分子的种类选择最佳溶剂。
- [0054] 所述天然高分子优选琼脂糖,所述pH敏感型天然染料优选从紫草根提取的紫草素,所述增塑剂优选丙三醇,所述吸水剂优选聚乙二醇,所述相转移催化剂优选四丁基氢氧化铵。
- [0055] 其灵敏度调控方法,具体步骤如下:
- [0056] 1) 测定食品腐败变质过程中的品质指标,根据指标阈值确定食品腐败点(储存时间,记为 $T_f$ );
- [0057] 2) 按照以上方法制备得到pH型食品新鲜度指示标签;
- [0058] 3) 将制得的新鲜度指示标签置于挥发性含氮化合物为主要代谢物的食品(如鱼、肉等)包装内部,观察其在食品腐败过程中的颜色变化,确定颜色转变点(颜色显著变化发生的时间,记为 $t_i$ );
- [0059] 4) 根据新鲜度指示标签颜色转变点 $t_i$ 与食品腐败点 $T_f$ 的前后关系,当 $t_i < T_f$ 时,判定为指示超前,即指示标签过于敏感,在制备时向成膜液中依次加入酸液1ml、2ml、3ml、4ml……直至成膜液变色,取使成膜液不变色的最大酸液添加量为最终添加量。
- [0060] 所述酸液优选浓度为0.1mol/L的盐酸。
- [0061] 实施例2
- [0062] 一种pH型食品新鲜度指示标签制备方法,包括以下步骤:
- [0063] 1) 提取pH敏感型天然染料得到其浓缩液;
- [0064] 2) 将天然高分子在溶剂中溶解得到成膜储备液;
- [0065] 3) 向成膜储备液中依次加入增塑剂、吸水剂、相转移催化剂和pH敏感型天然染料浓缩液,充分搅拌至混合分散均匀得成膜液;
- [0066] 4) 成膜液经超声脱泡,将成膜液缓慢倒入培养皿,烘干溶剂后即得到指示标签;
- [0067] 其中各组分的用量按干物质质量份数计如下:
- [0068] 天然高分子材料:100份,
- [0069] pH敏感型天然染料:3~10份,
- [0070] 增塑剂:15~40份,
- [0071] 吸水剂:1~5份,
- [0072] 相转移催化剂:0.3~1.8份;
- [0073] 其中所述溶剂可为水、乙醇或稀醋酸,根据天然高分子的种类选择最佳溶剂。
- [0074] 所述天然高分子优选琼脂糖,所述pH敏感型天然染料优选从紫草根提取的紫草素,所述增塑剂优选丙三醇,所述吸水剂优选聚乙二醇,所述相转移催化剂优选四丁基氢氧化铵。
- [0075] 其灵敏度调控方法,具体步骤如下:
- [0076] 1) 测定食品腐败变质过程中的品质指标,根据指标阈值确定食品腐败点(储存时间,记为 $T_f$ );
- [0077] 2) 按照以上方法制备得到pH型食品新鲜度指示标签;

[0078] 3) 将制得的新鲜度指示标签置于二氧化碳或乳酸为主要代谢物的食品(如牛奶、泡菜等)包装内部,观察其在食品腐败过程中的颜色变化,确定颜色转变点(颜色显著变化发生的时间,记为 $t_i$ );

[0079] 4) 根据新鲜度指示标签颜色转变点 $t_i$ 与食品腐败点 $T_f$ 的前后关系,当 $t_i < T_f$ 时,判定为指示超前,即指示标签过于敏感,在制备时向成膜液中依次加入碱液1ml、2ml、3ml、4ml……直至成膜液变色,取使成膜液不变色的最大碱液添加量为最终添加量。

[0080] 所述碱液优选浓度为0.1mol/L的氢氧化钠。

[0081] 实施例3

[0082] 一种pH型食品新鲜度指示标签制备方法,包括以下步骤:

[0083] 1) 提取pH敏感型天然染料得到其浓缩液;

[0084] 2) 将天然高分子在溶剂中溶解得到成膜储备液;

[0085] 3) 向成膜储备液中依次加入增塑剂、吸水剂、相转移催化剂和pH敏感型天然染料浓缩液,充分搅拌至混合分散均匀得成膜液;

[0086] 4) 成膜液经超声脱泡,将成膜液缓慢倒入培养皿,烘干溶剂后即得到指示标签;

[0087] 其中各组分的用量按干物质质量份数计如下:

[0088] 天然高分子材料:100份,

[0089] pH敏感型天然染料:3~10份,

[0090] 增塑剂:15~40份,

[0091] 吸水剂:1~5份,

[0092] 相转移催化剂:0.3~1.8份;

[0093] 其中所述溶剂可为水、乙醇或稀醋酸,根据天然高分子的种类选择最佳溶剂。

[0094] 所述天然高分子优选琼脂糖,所述pH敏感型天然染料优选从紫草根提取的紫草素,所述增塑剂优选丙三醇,所述吸水剂优选聚乙二醇,所述相转移催化剂优选四丁基氢氧化铵。

[0095] 其灵敏度调控方法,具体步骤如下:

[0096] 1) 测定食品腐败变质过程中的品质指标,根据指标阈值确定食品腐败点(储存时间,记为 $T_f$ );

[0097] 2) 按照以上方法制备得到pH型食品新鲜度指示标签;

[0098] 3) 将制得的新鲜度指示标签置于挥发性含氮化合物为主要代谢物的食品(如鱼、肉等)包装内部,观察其在食品腐败过程中的颜色变化,确定颜色转变点(颜色显著变化发生的时间,记为 $t_i$ );

[0099] 4) 根据新鲜度指示标签颜色转变点 $t_i$ 与食品腐败点 $T_f$ 的前后关系,当 $t_i > T_f$ 时,判定为指示滞后,即指示标签过于迟钝,在制备时向成膜液中依次加入碱液1ml、2ml、3ml、4ml……直至成膜液变色,取使成膜液不变色的最大碱液添加量为最终添加量。

[0100] 所述碱液优选浓度为0.1mol/L的氢氧化钠。

[0101] 实施例4

[0102] 一种pH型食品新鲜度指示标签制备方法,包括以下步骤:

[0103] 1) 提取pH敏感型天然染料得到其浓缩液;

[0104] 2) 将天然高分子在溶剂中溶解得到成膜储备液;

[0105] 3) 向成膜储备液中依次加入增塑剂、吸水剂、相转移催化剂和pH敏感型天然染料浓缩液,充分搅拌至混合分散均匀得成膜液;

[0106] 4) 成膜液经超声脱泡,将成膜液缓慢倒入培养皿,烘干溶剂后即得到指示标签;

[0107] 其中各组分的用量按干物质质量份数计如下:

[0108] 天然高分子材料:100份,

[0109] pH敏感型天然染料:3~10份,

[0110] 增塑剂:15~40份,

[0111] 吸水剂:1~5份,

[0112] 相转移催化剂:0.3~1.8份;

[0113] 其中所述溶剂可为水、乙醇或稀醋酸,根据天然高分子的种类选择最佳溶剂。

[0114] 所述天然高分子优选琼脂糖,所述pH敏感型天然染料优选从紫草根提取的紫草素,所述增塑剂优选丙三醇,所述吸水剂优选聚乙二醇,所述相转移催化剂优选四丁基氢氧化铵。

[0115] 其灵敏度调控方法,具体步骤如下:

[0116] 1) 测定食品腐败变质过程中的品质指标,根据指标阈值确定食品腐败点(储存时间,记为 $T_f$ );

[0117] 2) 按照以上方法制备得到pH型食品新鲜度指示标签;

[0118] 3) 将制得的新鲜度指示标签置于二氧化碳或乳酸为主要代谢物的食品(如牛奶、泡菜等)包装内部,观察其在食品腐败过程中的颜色变化,确定颜色转变点(颜色显著变化发生的时间,记为 $t_i$ );

[0119] 4) 根据新鲜度指示标签颜色转变点 $t_i$ 与食品腐败点 $T_f$ 的前后关系,当 $t_i > T_f$ 时,判定为指示滞后,即指示标签过于迟钝,在制备时向成膜液中依次加入酸液1ml、2ml、3ml、4ml……直至成膜液变色,取使成膜液不变色的最大酸液添加量为最终添加量。

[0120] 所述酸液优选浓度为0.1mol/L的盐酸。

[0121] 为了检验调控后指示标签的灵敏性,将实施例得到的指示标签应用在实际食品(鱼肉和牛奶)的新鲜度监测上,以按同样配方和方法但未进行灵敏度调控制备的指示标签作为对照组,分别测定在食品腐败过程中各实验组指示标签颜色发生显著变化(色差 $\Delta E > 12$ )所需的时间,同时测定食品的品质指标变化,鱼肉以挥发性盐基氮(TVB-N)作为腐败变质品质指标,牛奶以酸度值(Acidity)作为腐败变质品质指标,实验在常温( $20 \pm 5^\circ\text{C}$ )条件下进行。根据相关标准规定的指标阈值确定腐败点。两种食品的腐败点如表1所示,各实施例和对照组测试得到的颜色转变点如表2所示。

[0122] 表1 鱼肉和牛奶腐败过程中腐败点

项目类别	品质指标	参考标准	规定阈值	实测腐败点
鱼肉	TVB-N	GB 2733-2015	20 mg/100g	16 h
牛奶	Acidity	GB 19645-2010	18 ° T	12 h

[0124] 表2 为4个实施例和对照组测试得到的颜色转变点

组别 项目	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	对照组 1	对照组 2
	[0125] 颜色转变点	15.5 h	—	16.5 h	—	22 h
颜色转变点	—	11 h	—	12 h	—	17 h

[0126] 表2中,实施例1、实施例3和对照组1分别应用于鱼肉(腐败过程是pH由低变高),实施例2、实施例4和对照组2分别应用于牛奶(腐败过程是pH由高变低),从结果可以看出,经过灵敏度调控后,指示标签(各实施例)的颜色转变点更接近于食品的腐败点,即灵敏度相比对照组大大提高,尤其是实施例4其颜色转变点和食品腐败点完全一致,说明通过此方法进行灵敏度调控可以根据食品种类以及应用场景不同实现对其新鲜度的精准指示。

[0127] 本领域的技术人员应该明了,上述优选实施例只是对本发明的具体说明,并不构成对本发明的限制。对本发明的技术方案进行各种变动和等效替换,而不背离本发明技术方案的原理和范围,均应涵盖在本发明权利要求的范围之中。

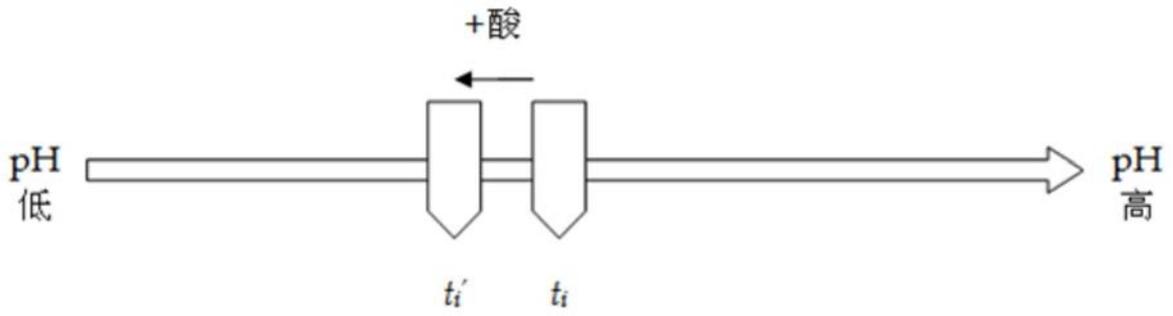


图1

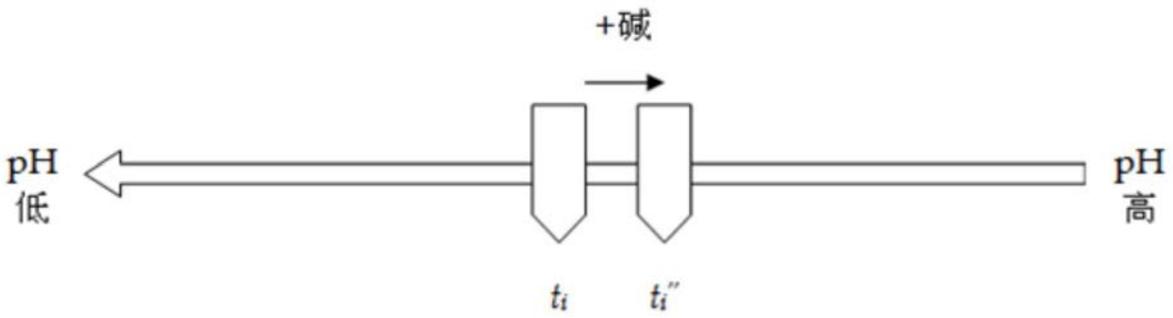


图2

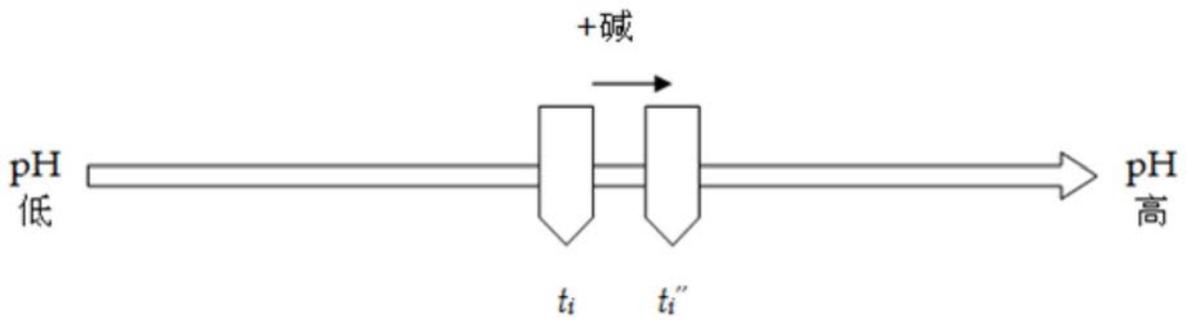


图3

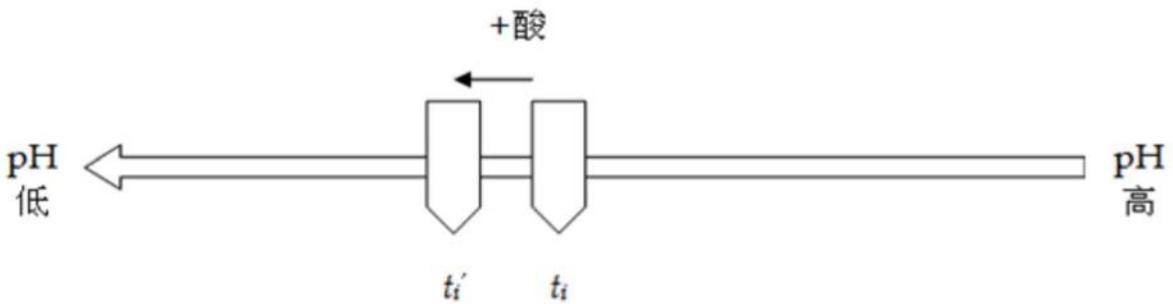


图4