

## 食品包装

## 基于玫瑰茄色素的鱼肉新鲜度指示标签

王桂英, 王艳娟

(东北林业大学, 哈尔滨 150040)

**摘要:** **目的** 选用玫瑰茄提取的色素作为 pH 指示剂, 制备一种用于鲜白花鱼新鲜度检测的指示标签。**方法** 将质量分数为 2% 的玫瑰茄乙醇溶液分别取 1, 3, 5, 7, 9 mL 加入 50 mL 壳聚糖-淀粉成膜液中, 制得 5 组食品新鲜度指示标签, 分别贴于在 3 组 4 °C 温度下进行保存的 100 g 新鲜鱼肉表面, 并利用食品保鲜薄膜对鱼肉和托盘进行密封包装。通过以 24 h 为 1 周期对鱼肉的挥发性盐基氮、pH 值和鱼肉的气味、外观、肌肉组织等感官变化情况进行检测与评价, 并对食品新鲜度指示标签的颜色进行测定以及感官评价。**结果** 膜液中的玫瑰茄色素溶液添加量达到 7 mL 时, 指示标签由紫红变为灰绿, 并在实验后期颜色逐渐向绿色靠近, 颜色变化明显。**结论** 玫瑰茄色素可用于鱼肉新鲜度检测, 指示效果较好。

**关键词:** 智能包装; 新鲜度; 指示剂; 色素标签; 鱼肉

**中图分类号:** TB485.9; TS254.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)23-0050-05

## Indication Label of Fish Freshness Based on Roselle Pigment

WANG Gui-ying, WANG Yan-juan

(Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

**ABSTRACT:** The work aims to prepare an indicator label for evaluating the freshness of fresh whitefish with the pigment extracted from roselle as a pH indicator. 1, 3, 5, 7 and 9 mL roselle ethanol solution (mass fraction: 2%) was respectively added to 50 mL chitosan-starch film solution to prepare five groups of food freshness indicator labels, and then affix them to the surface of three groups of 100 g fresh fish stored at 4 °C. The food fresh-keeping film was used for the airtight packaging of fish and tray. The volatile base nitrogen, pH value and fish's odor, appearance, muscle tissue and other sensory changes were tested and evaluated in a period of 24 hours; and the color of the food freshness indicator label was measured and the sensory evaluation was made. The results showed that the indicator label turned from purplish red to grayish green when the addition of roselle pigment solution reached 7 mL, and the color gradually approached to green at the later period of the experiment with significant change. Roselle pigment can be used for fish freshness detection, which has a good indication effect.

**KEY WORDS:** smart packaging; freshness; indicator; pigment label; fish

近年来, 随着食品质量、食品安全日益受到关注, 活性智能包装走进人们的视野。智能包装指对周围环境具有控制、判断和指示功能的包装, 可以监测食品卫生情况, 具有监测数据不可逆、与食品质量状况响应良好等特点<sup>[1-5]</sup>。对于食品而言, 新鲜度是影响食品品质、安全、价格和销售的最重要因素之一, 它决定着销售利润, 也影响着消费者的饮食健康, 因此, 食品新鲜度的测定逐渐成为食品领域中的研究热点<sup>[6-7]</sup>。新鲜度的指

示主要以微生物生长和代谢导致 pH 值变化, 形成有毒化合物、异味、气体和黏滑物质为基础<sup>[8]</sup>。目前, 具有食品新鲜度指示功能的智能包装在国内外已得到一定的应用。Rukchon<sup>[9]</sup>利用溴百里酚蓝与酚红作为 pH 指示剂, 将其涂覆在 PA/LLDPE 薄膜上, 从而制得可以检测氨气浓度的薄膜, 并且探讨了利用这种薄膜作为鸡肉新鲜度指示标签的理论可能性。Nopwinyuwong<sup>[10]</sup>将溴百里酚蓝与甲基红的混合溶液

收稿日期: 2017-06-30

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金 (2572014CB11)

作者简介: 王桂英 (1968—), 女, 博士, 东北林业大学副教授, 主要研究方向为包装工艺与设备、智能包装技术。

涂覆于 PA/LLDPE 薄膜上,用以证明甜点中微生物生长会导致包装内 CO<sub>2</sub> 含量上升,进而引起薄膜颜色变化。现有的新鲜度指示标签所采用的 pH 指示剂大多为显色反应材料,在制作中存在着染色液迁移等安全隐患。自然界中多种植物的根、茎、叶和花中都含有色素,可以从中提取出色素溶液,这些植物的色素溶液无毒无害,大多可以作为 pH 指示剂来使用<sup>[11]</sup>。

文中选用玫瑰茄浸泡在乙醇溶液中得到玫瑰茄色素溶液,并通过其对各 pH 值溶液的指示效果确定最佳的玫瑰茄/乙醇溶液比例,以壳聚糖与玉米淀粉作为成膜基材,加入不同比例的玫瑰茄色素溶液采用流延法制备食品新鲜度指示标签。利用制得的指示标签对鱼肉的腐败过程进行指示,对鲜白花鱼鱼肉的 pH 值和挥发性盐基氮值进行测定。

## 1 实验

### 1.1 材料和仪器

玫瑰茄(干)购于哈尔滨市场,鲜白花鱼购于哈尔滨家乐福超市。仪器主要包括:90-4 磁力搅拌器(上海振捷试验设备有限公司)、SDH-250-55GT 台式鼓风干燥箱(上海岛韩实业有限公司)、DK-98-II A 电热恒温水浴锅(天津市泰斯特仪器有限公司)、TGL-20B 离心机(上海安亭科学仪器厂)、K9840 全自动凯氏定氮仪(济南海能仪器股份有限公司)。

### 1.2 方法

1) 新鲜度指示卡制作。称取质量为 2 g 的玫瑰茄干花并浸泡在 10 mL 的体积分数为 50% 的乙醇水溶液中,浸泡 30 min 之后进行抽滤,得到的滤液即质量分数为 2% 的玫瑰茄色素溶液<sup>[12]</sup>。将不同量的玫瑰茄色素溶液分别加入 50 mL 壳聚糖-淀粉成膜溶液之中,其中壳聚糖溶液/玉米淀粉溶液体积比为 2:1,甘油添加量为 1 g。将混合溶液搅拌均匀,脱泡,并在聚四氟乙烯板上进行流延成膜,干燥 24 h 至其完全干燥成膜、揭膜。将所制的薄膜裁剪成 1 cm×1 cm 大小的方形指示标签作为备用。共制备 5 组含有不同量色素溶液的食品新鲜度指示标签,其中,色素溶液添加量分别为 1, 3, 5, 7, 9 mL。

2) 样品的制备。在市场购入鲜白花鱼,分为 3

组进行平行实验,每组取 100 g 新鲜鱼肉置于食品托盘中置于冰箱内,将温度设定为 4 ℃ 进行保存。将上述制备的 5 组食品新鲜度指示标签,每组 3 片,分别贴于鱼肉表面,并利用食品保鲜薄膜对鱼肉和托盘进行密封包装。以 24 h 为 1 个周期对鱼肉的挥发性盐基氮、pH 值和鱼肉的气味、外观、肌肉组织等感官变化情况进行检测与评价,并对食品新鲜度指示标签的颜色进行测定和感官评价。

3) TVB-N 值变化的测定。根据 GB/T 5009.45—2003《水产品卫生标准的分析方法》,消费者可以接受的 TVB-N 上限为 30 mg/100 g,超过则认为腐败鱼肉;海水鱼的 TVB-N 值低于 13 mg/100 g 时认为是一级鲜度;介于 13 mg/100 g~30 mg/100 g 之间则为二级鲜度<sup>[13]</sup>。根据式(1)计算出挥发性盐基氮含量。

$$X = \frac{(V_1 - V_2)c \times V_2 \times 14 \times 100}{m \times V_3} \quad (1)$$

式中: X 为试样中挥发性盐基氮 TVB-N 的含量(mg/100 g); V<sub>1</sub> 为样品组的盐酸消耗量(mL); V<sub>2</sub> 为空白组的盐酸消耗量(mL); V<sub>3</sub> 为测定样液的体积(mL); c 为所用盐酸的浓度(mol/L); m 为该实验中所用到的鱼肉肉糜的质量(g)。

4) pH 值变化的测定。将鱼肉放入绞肉机中绞碎成肉糜,并取出 10 g 肉糜置于锥形瓶中,加入 100 mL 蒸馏水,用搅拌棒搅拌并震荡摇匀。采用抽滤机对悬浊液进行抽滤,过滤完全后取出得到的滤液放入离心机中,设定速度为 8000 r/min 进行离心 20 min,离心后取出溶液,使用 pH 计对溶液上层清液的 pH 值进行测定。

5) 鱼肉腐败的感官评价。参考佟懿<sup>[14]</sup>、李婷婷<sup>[15]</sup>等感官评价方法且略有修改。由 10 名经过培训的评价员组成感官评价小组,定期(每隔 1 d)评价鲜白花鱼的外观、气味和肌肉组织情况,记录评分并取其算术平均值作为鱼肉腐败过程中各方面的感官分数,6 分以上为新鲜度较好,6 分以下为变质鱼肉。评分标准见表 1。

6) 指示标签颜色变化的感官评定。邀请 10 人每隔 24 h 对 3 组平行试验的指示标签颜色变化进行观察并打分,对 10 个分数计算算术平均值,以该

表 1 鲜白花鱼感官评价标准  
Tab.1 Fresh whitefish sensory evaluation criteria

指标	好(9—10)	较好(6—8)	一般(3—5)	最差(0—2)
外观	富有光泽,鱼肉坚实,指压立即复原	明亮,鱼肉较坚实,压痕复原缓慢	稍暗淡,鱼肉中度柔软,压痕不易复原	发暗,鱼肉非常柔软,失去弹性
气味	无异味且有浓郁海藻味	海藻味清淡	轻微腥味	浓烈的鱼腥臭味
肌肉组织	肉质细腻紧致,纹理清晰	肉质不紧密,但不松散	肉质不紧密,局部松散	鱼肉完全松软,纹理不再清晰

平均值作为该组食品新鲜度指示标签的分数。根据玫瑰茄色素的颜色变化情况进行判断:指示标签显示的颜色为淡粉色,8—10分,新鲜度最好;紫红色,6—8分,新鲜度较好;蓝灰色,4—6分,新鲜度欠佳,已经开始变质;灰绿,2—4分,腐败严重,营养价值缺失不能食用;黄绿,0—2,完全腐败。

7) 指示标签颜色的测定。采用色差计对各组食品新鲜度指示标签的颜色进行测试,得到该组指示标签颜色的  $L, a, b$  值。 $L$  为亮度,取值为 0~100(纯黑~纯白); $a$  为从红色至绿色的范围,取值为+127~-128(洋红~绿); $b$  从黄色到蓝色的范围, $b$  取值为+12~-128(黄~蓝)<sup>[16]</sup>。 $\Delta E$  的计算公式为:

$$\Delta E = \sqrt{(L_1 - L_2)^2 + (a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2} \quad (2)$$

一般认为当  $\Delta E > 6$  NBS 时,从视觉上可以对颜色有较为明显的区分,即目视可以分辨不同颜色,可觉察的概率为 100%。

## 2 结果与分析

### 2.1 TVB-N 值变化的测定结果与分析

利用凯氏定氮仪对鱼肉腐败过程中的 TVB-N 含量进行测定,其中空白组的盐酸消耗量  $V_2$  为 0.52 mL。根据得到的 TVB-N 数值绘制得到鱼肉腐败过程中 TVB-N 变化趋势,见图 1。

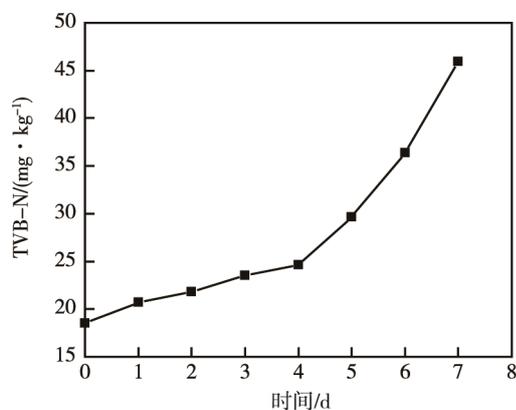


图 1 鱼肉腐败过程中 TVB-N 变化

Fig.1 Changes in TVB-N during the process of fish meat corruption

由图 1 可看出,鱼肉在冷藏保存的过程中,挥发性盐基氮的数值不断增大,并且后期的增长速率明显高于前期。在第 5 天时 TVB-N 含量为 29.68 mg/100 g,已接近上限值,第 6 天时,挥发性盐基氮的数值达到了 36.40 mg/100 g,超过了国家标准《水产品卫生标准的分析方法》中对于消费者可以接受的海水鱼的挥发性盐基氮的上限 30 mg/100 g<sup>[13]</sup>。故在该实验中可以认为鱼肉随着冷藏储存的时间逐渐延长而逐渐腐败,在第 6 天时,鱼肉完全腐败。鱼肉的挥发性盐基

氮值逐渐升高的原因是因为随着储存时间的延长,蛋白质会在微生物以及酶的作用下发生反应,分解生成挥发性盐基氮,这也是 TVB-N 可以作为衡量鱼类是否新鲜的重要原因之一。

### 2.2 pH 值变化的测定结果及分析

根据上述提到的 pH 测定方法对鱼肉进行 pH 值得测定,得到变化结果见图 2。从图 2 中可直观看出,在冷藏储存的初期,鱼肉的 pH 值随着储存天数的延长而有所降低,并且在第 2 天时降低至最低值 6.31,在之后的储存过程中,鱼肉的 pH 值则随着储存时间的延长有着较为明显地上升。发生这种现象的原因是由于在储存初期,鱼肉中的糖原发生糖酵解,产生具有酸性的乳酸,使得鱼肉的 pH 值有所下降,而在之后的储存过程中,鱼肉中某些腐败菌的生命活动增强,使得鱼肉的蛋白质发生分解生成具有碱性的胺类化合物或氨,使得鱼肉的 pH 值有明显上升。

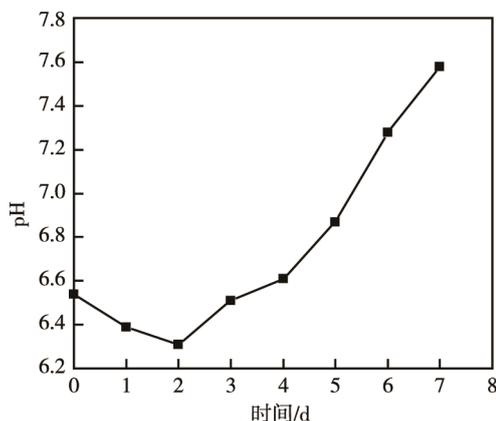


图 2 鱼肉腐败过程中 pH 变化

Fig.2 Changes in pH during the process of fish meat corruption

### 2.3 鱼肉腐败过程中的感观分析

在储藏过程中鱼肉的感官变化见图 3。可以看出随着鱼肉在冰柜中冷藏保存的时间变长,其外观由富

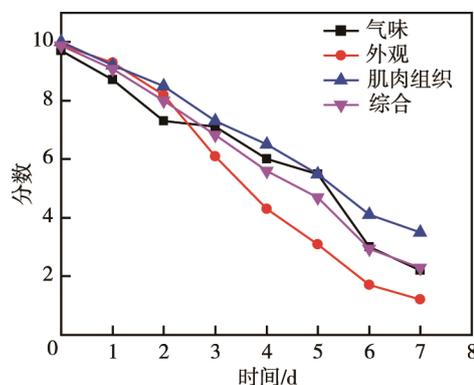


图 3 鱼肉腐败过程中感官评分变化

Fig.3 Changes in sensory scoring in the process of fish meat corruption

有光泽、鱼肉紧实逐渐变为颜色暗黄、鱼肉失去弹性，气味由没有异味的海藻味道逐渐变为浓烈的鱼腥臭味，肌肉组织从肉质细腻紧致、纹理清晰逐渐变得鱼肉松散且纹理不再清晰。并且从图 3 中可以较为清晰地看出在冰柜中冷藏的鱼肉在第 6 天时各项评分均明显下降，说明从感官方面来看较之前有较明显的腐败现象发生，这与 2.1 节中鱼肉在第 6 天时 TVB-N 值较为明显的上升现象是一致的。

#### 2.4 储存过程中新鲜度指示标签颜色变化

鱼肉水分含量高、肌纤维短、肌肉组织脆弱、细菌极易生长繁殖，在储存过程中蛋白质会在微生物以及酶的作用下分解，而在储存末期 pH 值会上升至 7.4 左右。食品新鲜度指示标签在储存前与鱼肉腐坏的第 6 天的照片见图 4。

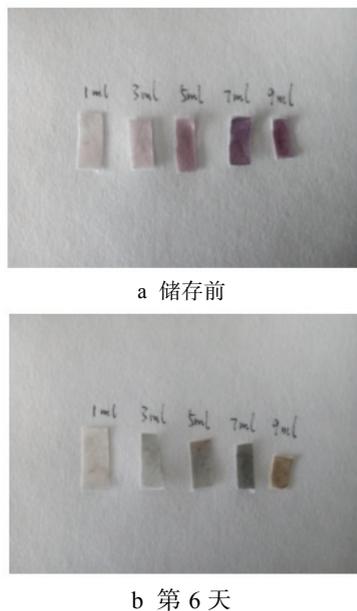


图 4 食品新鲜度指示标签颜色变化

Fig.4 Food freshness indicator label color change

由图 4 可知，玫瑰茄色素溶液添加量为 1, 3 mL 的食品新鲜度指示标签的颜色整体明度值较高，容易发生不利于识别的情况。玫瑰茄色素溶液添加量为 5, 7, 9 mL 的食品新鲜度指示标签明度值较低、颜色较深，有利于提高作为食品新鲜度指示标签时的指示效果。

从第 1 天到第 7 天不同色素溶液添加量的食品新鲜度指示标签的色差变化见图 5，色差  $\Delta E$  越大，说明指示标签颜色变化越明显。从图 5 中可以看出各组食品新鲜度指示标签对于腐败过程中鱼肉的新鲜度的指示效果：色素溶液添加量为 1, 3 mL 的食品新鲜度指示标签在冷藏储存过程中的颜色变化相对较小，且色差随时间延长上升趋势并不明显，这可能是由于在流延薄膜时色素溶液在各处流延不均匀导致的。色

素溶液添加量为 5, 7, 9 mL 的新鲜度指示标签在冷藏储存过程中色差值相对均比较明显且随时间延长色差均有明显上升趋势。根据 2.1 节中对鱼肉在腐败过程中的 TVB-N 变化结果可以认为鱼肉在第 6 天发生了明显的腐败，其 TVB-N 已经超过了国家对于新鲜海产品挥发性盐基氮的标准，在第 6 天时各组相对于 D0 的色差值分别为 4.83, 6.92, 14.95, 16.56, 15.69。一般认为当  $\Delta E > 6$  时，从视觉上可以对颜色有较为明显的区分，即目视可以分别不同颜色，可觉察的概率为 100%。除色素添加量为 1 mL 的指示标签外，其余 4 组食品新鲜度指示标签在第 6 天时相较于第 1 天均发生了比较明显的颜色变化且色差随着色素溶液添加量的升高而升高。当色素溶液添加量为 7 mL 时，色差最大，达到 16.56，指示标签颜色由紫红变为灰绿，并在第 5, 6, 7 天颜色逐渐向绿色靠近，故而可以认为色素溶液添加量达到 7 mL 时新鲜度指示标签对于鱼肉腐败过程的指示效果最为明显。

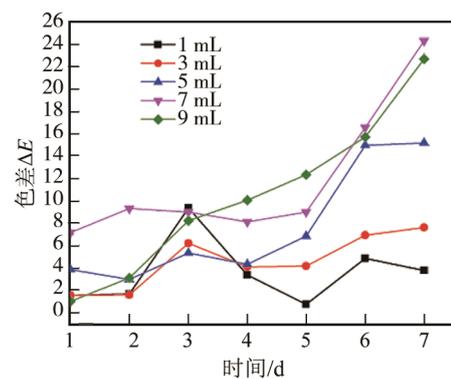


图 5 食品新鲜度指示标签色差变化情况

Fig.5 Food freshness indicator label color difference change

### 3 结语

通过提取玫瑰茄色素制作新鲜度指示标签，利用标签变色情况检测鲜白花鱼的新鲜度。研究发现，鱼肉的变质腐败过程中随着挥发性盐基氮含量的增加，鱼肉的 pH 值明显上升，碱性逐渐增加，而玫瑰茄色素在 pH 值增大时有一定的敏感性，致使不同色素溶液含量的标签都发生了不同程度的颜色变化。添加的玫瑰茄色素溶液含量达到 7 mL 时制作的新鲜度指示标签颜色变化与鱼肉新鲜度变化较一致。当鱼肉发生腐败时，指示标签由紫红变为灰绿，随着腐败的加深逐渐向绿色靠近，可以通过颜色变化反映鱼肉的新鲜度。该结果表明应用玫瑰茄色素制作的食品新鲜度指示标签，可用于鱼肉智能指示标签。天然的植物色素安全无毒，有利于食品质量保证，方便消费者辨别鱼肉品质，为食品智能包装标签的研究提供一定的理论参考依据。

## 参考文献:

- [1] MOHEBI E, MARQUEZ L. Intelligent Packaging in Meat Industry: An Overview of Existing Solutions[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2015, 52(7): 3947—3964.
- [2] DOBRUCKA R, CIERPISZEWSKI R, KORZENIOWSKI A. Intelligent Food Packaging-research and Development[J]. *Scientific Journal of Logistics*, 2015, 11(1): 7—14.
- [3] GHAANI M, COZZOLINO C A, CASTELLI G, et al. An Overview of the Intelligent Packaging Technologies in the Food Sector[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2016, 51: 1—11.
- [4] 李琛, 康怡帆. 花色苷用作鱼肉鲜度指示标签[J]. *包装工程*, 2017, 38(1): 92—96.  
LI Chen, KANG Yi-Fan. Anthocyanins Used as Fish Meat Freshness Indicator Label[J]. *Packaging Engineering*, 2017, 38(1): 92—96.
- [5] 都凤军, 孙彬, 孙炳新, 等. 活性与智能包装技术在食品工业中的研究进展[J]. *包装工程*, 2014, 35(1): 135—140.  
DU Feng-jun, SUN Bin, SUN Bing-xin, et al. Activity and Intelligent Packaging Technology in the Food Industry Research Progress[J]. *Packaging Engineering*, 2014, 35(1): 135—140.
- [6] FANG Z X, ZHAO Y Y, ROBYN D, et al. Active and Intelligent Packaging in Meat Industry[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2017, 61: 60—71.
- [7] 闫文杰, 李兴民, 郑淼, 等. 食品新鲜度指示卡的研究进展[J]. *食品科技*, 2011(7): 260—262.  
YAN Wen-jie, LI Xing-min, ZHENG Miao, et al. Food Freshness Indicator Card Research Progress[J]. *Food Science and Technology*, 2011(7): 260—262.
- [8] 刘东红, 吕飞, 叶兴乾. 食品智能包装体系的研究进展[J]. *农业工程报*, 2007, 23(8): 286—290.  
LIU Dong-hong, LYU Fei, YE Xing-gan. Research Progress of Food Intelligent Packaging System[J]. *Agricultural Engineering Journal*, 2007, 23(8): 286—290.
- [9] RUKCHON C, TREVANICH S, JINKARN T, et al. Volatile Compounds as Quality Indicators of Fresh Chicken and Possible Application in Intelligent Packaging[C]// *The 12th ASEAN Food Conference*, 2011.
- [10] ATCHAREEYA N, SUDDAI T, PANUWAT S. Development of a Novel Colorimetric Indicator Label for Monitoring Freshness of Intermediate-moisture Dessert Spoilage[J]. *Talanta*, 2010, 81: 1126—1132.
- [11] SHAHID M, SHAHID-UL-LSLAM, MOHAMMAD F. Recent Advancements in Natural Dye Applications: A Review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2013, 53(1): 310—331.
- [12] 王寿红. 几种植物色素作为酸碱指示剂的研究[J]. *北京教育学院学报(自然科学版)*, 2008, 3(3): 29—33.  
WANG Shou-hong. Several Plant Pigments as Acid and Alkali Indicator[J]. *Journal of Beijing Institute of Education(Natural Science Edition)*, 2008, 3(3): 29—33.
- [13] GB/T 5009.45—2003, 水产品卫生标准的分析方法[S].  
GB/T 5009.45—2003, Aquatic Products Health Standards Analysis Method[S].
- [14] 佟懿, 谢晶. 鲜带鱼不同贮藏温度的货架期预测模型[J]. *农业工程学报*, 2009, 25(6): 301—305.  
TONG Yi, XIE Jing. Strush Time Prediction Model of Fresh Storage Fish With Different Storage Temperature[J]. *Journal of Agricultural Engineering*, 2009, 25(6): 301—305.
- [15] 李婷婷, 励建荣, 赵崴. 壳聚糖涂膜对冷藏美国红鱼品质的影响[J]. *食品科学*, 2013, 34(10): 299—303.  
LI Ting-ting, LI Jian-rong, ZHAO Wei. Effects of Chitosan Coating on the Quality of Red American Fish in Cold Storage[J]. *Food Science*, 2013, 34(10): 299—303.
- [16] 孙媛媛, 张蕾. 猪肉新鲜度指示卡的研究[J]. *包装工程*, 2013, 34(3): 19—33.  
SUN Yuan-yuan, ZHANG Lei. Pork Freshness Indicator Card Research[J]. *Packaging Engineering*, 2013, 34(3): 19—33.