

猪肉新鲜度指示卡的研究

孙媛媛, 张 蕾

(天津科技大学, 天津 300222)

摘要: 研究了一种能够根据包装内猪肉腐败程度而显示不同颜色的指示卡,用于指示猪肉的新鲜度。将浓度为 0.2%、0.3%、0.4%、0.5% 的溴甲酚紫乙醇溶液,分别与浓度为 0.7% 的羟丙基甲基纤维素溶液混合,经流延成膜后再与白色防水纸复合,制得了 4 种新鲜度指示卡,分别用于指示浅盘包装内猪肉的新鲜度。在贮存期内,测定了猪肉中挥发性盐基氮的含量和对应的新鲜度指示卡颜色的 Lab 值,计算了新鲜度指示卡的色差值。探讨了溴甲酚紫含量对新鲜度指示卡准确显色的影响。结果表明,新鲜度指示卡色差值与猪肉挥发性盐基氮含量呈线性相关。在猪肉发生腐败时,溴甲酚紫溶液浓度为 0.5% 的新鲜度指示卡(A4)由黄色变为绿色,变色点明显;继续腐败时,变为蓝色,变色梯度大;变色不受猪肉质量的影响,起到了指示包装猪肉新鲜度的作用。

关键词: 溴甲酚紫; 新鲜度指示卡; 猪肉; 腐败

中图分类号: TB487; TS206 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2013)05-0029-05

Development of Pork Freshness Indicator Card

SUN Yuan-yuan, ZHANG Lei

(Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300222, China)

Abstract: An indicator showing freshness of pork via discoloration was developed. Bromocresol purple ethanol solution with 0.2%, 0.3%, 0.4%, and 0.5% concentration was mixed with 0.7% hydroxypropyl methyl cellulose solution for preparing thin film by tape casting. Four kinds of indicator were made by putting thin film on the white waterproof paper. Indicators were packed with pork (50, 100, 150 g/tray) in the same tray wrapped with PE film to indicate freshness of the pork via discoloration during storage. TVB-N content of pork and the corresponding Lab values of indicators were determined. ΔE value of the indicators was calculated. The influence of bromocresol purple content on the sensitivity of the indicators was discussed. The results showed that ΔE value of the indicators and TVB-N content of pork was linear correlation very well; when the pork starts to be spoilage, the indicator with 0.5% bromocresol purple is discoloration from yellow to green, and the color changing point is obvious; afterwards spoilage of the pork continue, and the indicator's color changes into blue; the discoloration of the indicator is not influenced by weight of the pork; the indicator is effective for indicating the freshness of packed pork.

Key words: bromocresol purple; indicator; pork; spoilage

智能包装,是指在通用包装基础上增加智能技术,具备了对周围环境的控制、判断与指示功能的包装^[1]。食品智能包装不仅可以控制食品质量,延长食品货架寿命,还能够判断并指示食品的新鲜程度。在包装中添加各种吸氧剂、吸湿剂、抗菌剂等,以控制包装内环境,制造适宜的食品贮存环境,延长食品货架期的智能包装,已经得到较广泛的应用。然而,随着食品质量问题的屡次出现,消费者迫切地希望包装不

仅具有保护产品的作用,更要具备指示食品质量的功能。

指示型智能包装,即通过包装中智能成分与食品贮存过程中微生物的代谢产物发生反应,产生颜色变化,从而达到对食品新鲜度的指示。目前,国内外对具有指示食品新鲜度功能的智能包装已有一定研究。Rukchon^[2]将溴百里酚蓝与酚红的混合溶液涂覆于 PA/LLDPE 薄膜上,进行了其对氨气灵敏性的测试,

收稿日期: 2012-11-30

作者简介: 孙媛媛(1988-),女,河北邢台人,天津科技大学硕士生,主攻包装材料与包装技术。

通讯作者: 张蕾(1961-),女,天津人,天津科技大学教授,主要研究包装材料与包装技术。

探讨了将此涂覆薄膜应用于指示鸡肉新鲜度的可能性。Pacquita^[3-4]将溴甲酚绿混合溶液涂覆于 PET 薄板上作为指示卡,应用于鱼肉包装中,分析了指示卡颜色与鱼肉新鲜度在贮存期内的变化情况。Nopwinyuwong^[5]将溴百里酚蓝与甲基红的混合溶液涂覆于 PA/LLDPE 薄膜上,放置于盛有泰国甜点的包装中。结果证明,甜点中微生物生长会导致包装内 CO₂ 含量上升,进而引起薄膜颜色变化。

随着生活方式的改变,超市中分切包装的鲜肉以其方便、卫生受到了消费者的青睐。猪肉富含营养物质,自身酶以及外界微生物对营养物质的分解会造成猪肉的腐败变质,而蛋白质的分解则意味着猪肉腐败的开始^[6]。蛋白质分解会产生大量挥发性有机胺类,造成包装空间内氢离子浓度下降。笔者将能够以颜色变化来衡量包装空间内氢离子浓度变化的化学药品与成膜高分子材料混合,制得气敏性薄膜。以此薄膜为指示单元制备了指示卡,并将其置于猪肉浅盘包装内,用于指示猪肉的新鲜程度。

1 实验

1.1 材料与仪器

主要材料:溴甲酚紫,天津市赢达稀贵化学试剂厂;羟丙基甲基纤维素,山东一滕新材料股份有限公司;无水乙醇,天津市北方天医化学试剂厂;猪后臀尖肉,购自天津市大润发超市;优能 PE 保鲜膜(氧气透过率 15 000 cm³/(m²·d·0.1 MPa),无锡市优能塑业有限公司;吸水衬垫,安徽文菲特纤维制品有限公司;PP 托盘,天津市大胡同商贸市场。

主要仪器:S361 型电动搅拌器,本溪市微电机厂;DRK203A 薄膜测厚仪,济南德瑞克仪器有限公司;半微量凯氏定氮仪,金坛市晶玻实验仪器厂;色差仪(Eye-one),美国 GretagMacbeth 公司。

1.2 方法

新鲜度指示卡制备:称取 0.7 g 羟丙基甲基纤维素粉末于烧杯中,加入 100 mL 蒸馏水,机械搅拌 30 min 使其充分溶解。然后分别取不同浓度溴甲酚紫乙醇溶液 1 mL,在搅拌条件下加入到上述溶液中,用 1 mol/L 的 NaOH 调节混合溶液 pH 值为 5,搅拌 10 min。物质充分混合后,脱泡。然后将混合溶液 60 g 流延至洁净玻璃板上,室温干燥后揭下薄膜。取厚度为 14 μm 薄膜裁剪成 1 cm×4 cm 大小长条,粘附于 1

cm×15 cm 白色防水纸上,制成“新鲜度指示卡”,样品编号见表 1。

表 1 指示卡样品编号
Tab. 1 Indicator sample codes

编号	溴甲酚紫乙醇溶液	羟丙基甲基纤维素
	质量分数/%	质量分数/%
A1	0.2	0.7
A2	0.3	0.7
A3	0.4	0.7
A4	0.5	0.7

实验样品制备:将当天购买的新鲜猪肉用无菌刀具裁切成 50,100,150 g 的肉块,尽可能保证相同质量猪肉体积相同。将切块猪肉与上述新鲜度指示卡密封于放置有吸水垫的保鲜膜托盘包装中,指示卡距离猪肉约 1 cm,见图 1。每组做 3 个平行样品,结果取平均值。



图 1 带有新鲜度指示卡的猪肉包装
Fig. 1 Pork packaged with indicator

挥发性盐基氮含量测定:按照 GB/T 5009·44—2003^[7]规定的半微量定氮法测定。GB 2707—2005《鲜(冻)畜肉卫生标准》中规定新鲜猪肉中挥发性盐基氮含量应<15 mg/(100g)。

猪肉感官评定:参考 NY 5029—2008《无公害食品 猪肉》,按照相关标准评价鲜肉的色泽、黏度、弹性、气味 4 个指标。选择 5 名经过培训的人员组成评分小组,对各项指标进行打分(1~5 分制),并取平均值。判别标准^[8]见表 2。

新鲜度指示卡颜色测定:采用色差仪测定指示卡颜色 L, a, b 值。 L 表示亮度, L 取值为 0~100(纯黑~纯白), a 表示从红色至绿色的范围, a 取值为+127~-128(洋红~绿), b 表示从黄色到蓝色的范围, b 取值为+127~-128(黄~蓝)。 ΔE 值通过公式计算: $\Delta E=[(\Delta L)^2+(\Delta a)^2+(\Delta b)^2]^{1/2}$ 。当 $\Delta E>5$ 时,人类

表 2 感官评定标准与评分
Tab.2 The sensory evaluation standard and score

分数	色泽	气味	组织状态	黏度
5	肌肉色泽鲜红,有光泽	具有鲜猪肉气味,无异味	弹性好,指压后凹陷立即恢复	外表湿润或微干,不粘手
4	肌肉色泽较红,有光泽	具有猪肉气味,无异味	弹性较好,指压后可恢复	外表微湿润或微干,不粘手
3	肌肉色泽暗红,无光泽	稍有氨味或酸味	弹性一般,指压后缓慢恢复	外表微粘手或干燥,新切面湿润
2	肌肉色泽灰暗或苍白,无光泽	有氨味或酸味	无弹性,指压后不能恢复	外表比较粘手,新切面干燥
1	肌肉色泽暗褐色,不能接受	有臭味,不能接受	弹性完全丧失,指压后凹陷明显存在	外表十分粘手,新切面发粘

肉眼可以明显观察到颜色差异;当 $\Delta E > 12$ 时,颜色发生了色域变化。

2 结果与讨论

2.1 溴甲酚紫添加量对指示卡颜色变化的影响

将 4 组新鲜度指示卡分别与 50 g 猪肉按图 1 所示包好,放置于 20 ℃ 保鲜柜中贮存,每隔 12 h 开包取出猪肉,测定其挥发性盐基氮(TVB-N)的含量,同时测定包装内新鲜度指示卡的颜色(L, a, b 值),计算 ΔE 值。结果见图 2,挥发性盐基氮含量随猪肉贮存

4 种配比的新鲜度指示卡在贮存初期 24 h 内, ΔE 值增量小且平缓,说明颜色变化很小,肉眼难以察觉。24h 后 ΔE 值明显增大,表明颜色发生了明显的改变,肉眼观测到新鲜度指示卡由淡黄(ΔE 值 = 0 ~ 10)变绿($\Delta E = 15 \sim 60$),然后变为蓝色(ΔE 值 > 65)。新鲜度指示卡 ΔE 值的变化趋势与肉眼观色结果一致,与猪肉挥发性盐基氮含量的增长趋势一致,说明所研究的新鲜度指示卡可用于显示浅盘包装内猪肉的新鲜度。

由于 4 种新鲜度指示卡中溴甲酚紫添加量的不同,使其在变色快慢、色度梯度上都有一定的差别。这是由于溴甲酚紫是一种结构复杂的有机弱酸,pH 值变色范围为 5.2(黄色)~ 6.8(紫色)。环境中 $[H^+]$ 发生改变时,指示剂会得或失电子,呈现碱式或酸式结构。它的酸式与碱式因结构不同而呈现不同颜色。当环境中 $[H^+] \geq 10 K$,指示卡呈酸式色,当指示卡中 $[H^+] \leq K/10$ (K 为指示剂常数),指示卡呈碱式色。由于酸式结构与碱式结构所占比例不同,故而显示占主导结构的颜色。

见图 3, b 值随溴甲酚紫添加量的增加而增大,4 种指示卡的黄色按 A1, A2, A3, A4 顺序依次加深(0 h)。在贮存初期 24 h 内,4 种指示卡的 b 值均没有发生明显改变,24 h 后却均呈明显下降趋势。如表 3, A1, A2 由黄色过渡到蓝色的速度比 A3, A4 快,这是由于相同反应时间内,猪肉释放的挥发性碱类含量相同,空间内 H^+ 浓度一定,不同指示卡内碱式结构含量一定,因此溴甲酚紫含量小的 A1 和 A2 中碱式结构所占比例较大,颜色偏蓝色。到贮存后期(60 h),4 种指示卡的 b 值趋向一致,指示卡均变为蓝色。通过

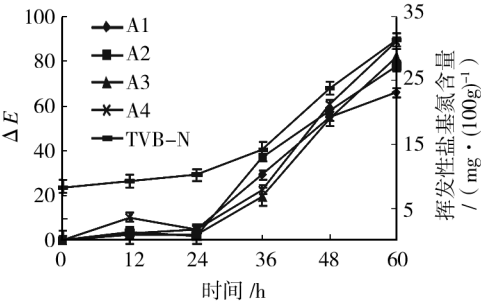


图 2 贮存期间猪肉挥发性盐基氮含量及指示卡色差值的变化
Fig.2 TVB-N content of pork and ΔE value of indicators during storage

时间的延长逐渐增加。贮存初期,挥发性盐基氮含量增量小且平缓,表明猪肉处于新鲜状态,蛋白质还未大量分解。贮存 24 h 后,挥发性盐基氮含量开始明显增多,说明蛋白质分解速度加快,产生了大量胺类,猪肉品质呈逐步下降趋势。挥发性盐基氮含量在 36 h 达到 14.28 mg/(100g),已临近国家标准允许值 (<15 mg/100 g),意味着猪肉已快不新鲜了。

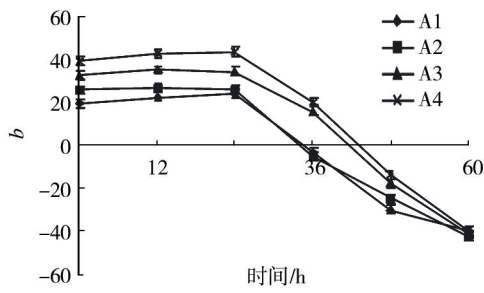


图3 溴甲酚紫添加量对指示卡 b 值的影响
Fig.3 Effect of bromocresol purple concentration on b value during storage

与猪肉挥发性盐基氮含量变化做对应比较,A1 和 A2 指示卡在挥发性盐基氮含量还未达到 $15\text{ mg}/(100\text{ g})$ 时(36 h),就已经变为浅蓝色,并且在随后(36 ~ 60 h)碱式结构所占比例进一步增大,颜色由浅蓝变深蓝,颜色变化梯度不够大,难以指示猪肉腐败的到来。而 A3 与 A4 指示卡在猪肉腐败过程中颜色变化梯度较大,在 36 h 时呈现绿色,此时猪肉中挥发性盐基氮含量已临近新鲜猪肉允许的最大值。在随后的贮存期内(36 ~ 60 h),A3 与 A4 指示卡由蓝色变至深蓝,猪肉中挥发性盐基氮含量已经超出国家标准规定值。A3 与 A4 指示卡由黄→绿→蓝→深蓝的变色过程体现了该指示卡色度梯度大,变色过程中绿色的出现正是猪肉接近临界新鲜值指标的时候,相对 A1 和 A2 指示卡而言,A3 与 A4 指示卡能更好地指示猪肉的腐败过程。由于在贮存期间,A4 的 ΔE 值比 A3 略大,即 A4 颜色变化更易观察,因此选择 A4 指示卡用于包装猪肉,以检验其指示性。

表3 贮藏期间指示卡 b 值及颜色

Tab.3 Hunter color values b and color of indicators							
指标	样品 编号	时间/h					
		0	12	24	36	48	60
b	A1	19.3	22.4	24.1	-3.3	-30.2	-40.2
	A2	25.8	26.6	26.1	-5.3	-25.0	-42.7
	A3	32.8	35.1	34.5	15.9	-17.9	-41.5
	A4	39.4	42.8	43.5	20.3	-13.8	-39.7
指示卡 颜色	A1						
	A2						
	A3						
	A4						

2.2 不同质量猪肉对新鲜度指示卡的影响

50,100,150 g 猪肉包装中的指示卡颜色随贮存

时间的变化见图4。在贮存24 h内,不同质量规格包

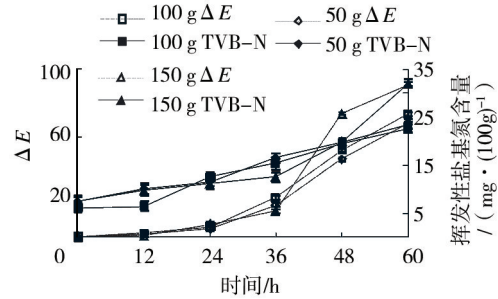


图4 贮存期间猪肉挥发盐基氮(TVB-N)含量及指示卡 ΔE 值的变化
Fig.4 TVB-N content of pork and ΔE value of indicators during storage

装中指示卡的 ΔE 值均未发生明显的变化,目测指示卡没有发生明显的颜色变化。24 h 后, ΔE 值迅速增大,这与猪肉挥发性盐基氮含量的增加趋势一致。说明猪肉腐败加速,释放的碱性物质增多,造成指示卡的颜色发生较大变化。猪肉感官评分结果见表4。

表4 猪肉感官评分

Tab.4 Sensory score of pork						
猪肉质量 /g	贮藏时间/h					
	0	12	24	36	48	60
50	20	20	19	13	8	4
100	20	20	19	14	8	4
150	20	20	20	14	9	4

在贮存初期24 h内,猪肉均呈现了很好的感官效果,不同质量猪肉感官评价并没有明显差别,均保持着最新鲜的状态。到贮存36 h时,3种包装中的猪肉均一定程度上出现了表面干燥、发粘、稍有异味等情况,已经显现不再新鲜。到贮存48 h时,猪肉感官进一步恶化,贮存后期猪肉感官上已经完全不能接受,达到了深度腐败。

不同质量猪肉贮存期间包装内指示卡 ΔE 值与猪肉挥发性盐基氮含量变化之间的关系见图5。经线性拟合得到一元线性回归方程:

$$y=4.181x-33.283 \tag{1}$$

式中: x 为挥发性盐基氮含量($\text{mg}/(100\text{g})$); y 为新鲜度指示卡 ΔE 值,相关系数 $R=0.952$ 。对相关系数进行显著性检验,说明挥发性盐基氮含量与新鲜度指示卡 ΔE 值的相关关系在0.99水平上显著。说明指示卡颜色会随着猪肉挥发性盐基氮含量的增多

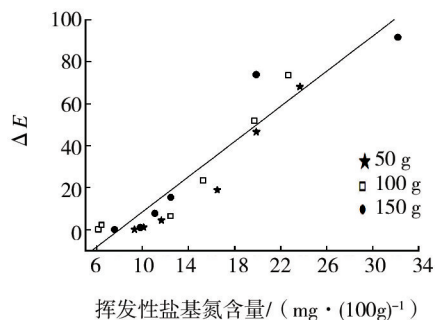


图5 贮存期间包装中指示卡 ΔE 值
与猪肉挥发性盐基氮含量的关系

Fig.5 Correlation between ΔE value of the indicators
and TVB-N content of pork

而逐渐改变,且受猪肉质量影响较小。这是因为猪肉腐败是从表面开始的,腐败后产生的腐败气体在包装内由高浓度向低浓度处扩散,这一扩散过程缓慢。相比之下,与指示卡距离最近的单位猪肉面积上腐败气体会较快地与指示卡接触→反应→显色,而猪肉的量对指示卡颜色变化影响不大。由回归方程计算可知,当猪肉挥发性盐基氮含量达到 $15 \text{ mg}/(100\text{g})$ 时,指示卡 ΔE 值为 29.43。

3 结论

添加溴甲酚紫浓度为 0.5%、羟丙基甲基纤维素质量分数为 0.7% 的气敏性薄膜制作的指示卡(A4),颜色变化与猪肉新鲜度变化较一致,当猪肉发生腐败时,指示卡由黄色变为绿色,随着腐败的加深,继而变为蓝色,可以通过颜色变化反映猪肉的新鲜度。指示卡颜色变化不受猪肉量的影响。因此,该指示卡应用于猪肉包装中,可以帮助普通消费者简单、方便地判断猪肉是否新鲜。

(上接第 19 页)

[28] MARTINEZ-FERRER M, HARPER C, PEREZ-MU O Z F, et al. Modified Atmosphere Packaging of Minimally Processed Mango and Pineapple Fruits[J]. J Food Sci, 2002, 67:3365-3371.

[29] OMS-OLIU G, SOLIVA-FORTUNY R, MARTIN-BELLOSO O. Edible Coatings with Antibrowning Agents to Maintain Sensory Quality and Antioxidant Properties of Fresh-cut Pears[J]. Postharvest Biol Tec, 2008, 50(1):87-94.

参考文献:

- [1] 陈新. 智能包装技术特点研究[J]. 包装工程, 2004, 25(3):40-42.
- CHEN Xin. Study of the Characteristics of Intelligent Packaging Technology[J]. Packaging Engineering, 2004, 25(3):40-42.
- [2] RUKCHON Chompoonoot, TREVANICH Sudsai, JINKARN Tunyarut, et al. Volatile Compounds as Quality Indicators of Fresh Chicken and Possible Application in Intelligent Packaging[A]. The 12th ASEAN Food Conference, 2011.
- [3] PACQUIT Alexis, FRISBYA June, DIAMOND Danny, et al. Development of a Smart Packaging for the Monitoring of Fish Spoilage[J]. Food Chemistry, 2007, 102(2):466-470.
- [4] PACQUIT Alexis, KING Tong Lau, McLAUGHLIN Henry, et al. Development of a Volatile Amine Sensor for the Monitoring of Fish Spoilage[J]. Talanta, 2006, 69:515-520.
- [5] ATCHAREEYA Nopwinyuwong, SUDSAI Trevanich, PANUWAT Suppakul. Development of a Novel Colorimetric Indicator Label for Monitoring Freshness of Intermediate-moisture Dessert Spoilage[J]. Talanta, 2010, 81:1126-1132.
- [6] 黄蓉, 刘敦华. 猪肉新鲜度评价指标、存在问题及应对措施[J]. 肉类工业, 2010(6):43-46.
- HUANG Rong, LIU Dun-hua. Freshness Evaluation of Pork as Well as Its Problems and Countermeasures[J]. Meat Industry, 2010(6):43-46.
- [7] GB/T 5009 · 44—2003, 肉与肉制品卫生标准的分析方法[S].
- GB/T 5009 · 44—2003, Method for Analysis of Hygienic Standard of Meat and Meat Product[S].
- [8] 夏天兰. 天然保鲜剂对冷却猪肉保鲜效果的研究[D]. 成都:西华大学, 2009.
- XIA Tian-lan. Study of Refreshing Effect on Chilled Pork by Natural Preservative[D]. Chengdu: Xihua University, 2009.
- [30] XIAO Z L, LUO Y C, LUO Y G, et al. Combined Effects of Sodium Chlorite Dip Treatment and Chitosan Coatings on the Quality of Fresh-cut D'Anjou Pears[J]. Postharvest Biol Tec, 2011, 62(3):319-326.
- [31] PEN L T, JIANG Y M. Effects of Chitosan Coating on Shelf Life and Quality of Fresh-cut Chinese Water Chestnut[J]. Lebensm-Wiss U-Technol, 2003, 36:359-364.