

蓝莓新鲜度指示剂研究

冯刚, 李洋, 王磊明, 张茜

(东北林业大学, 哈尔滨 150040)

摘要: **目的** 研究一种以蓝莓花青素为原料制作的蓝莓新鲜度指示剂, 并应用于蓝莓包装, 用以指示蓝莓果实在运输贮藏过程中新鲜度的变化情况。**方法** 以新鲜度指示剂在蓝莓贮藏期间的色差值作为考查指标, 对影响色差值的因素进行研究。首先通过单因素试验研究果皮浓度、滤液 pH 值和滤纸浸泡时间对指示剂色差值的影响, 然后利用正交试验法优化最佳工艺条件。**结果** 由正交试验分析结果得出蓝莓新鲜度指示剂最佳工艺条件, 果皮质量浓度为 4 g/(100 mL)、滤液 pH 值为 12、滤纸浸泡时间为 1.5 min, 该条件下新鲜度指示剂的色差值为 54.69。**结论** 通过正交试验法获取最优制作工艺的蓝莓新鲜度指示剂, 该指示剂具有明显的颜色界限, 是一种实用的蓝莓包装标签。

关键词: 智能包装; 鲜度指示剂; 正交试验

中图分类号: TB484.6; TB489 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2018)07-0006-05

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2018.07.002

Blueberry Freshness Indicator

FENG Gang, LI Yang, WANG Lei-ming, ZHANG Xi

(Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

ABSTRACT: The work aims to study a blueberry freshness indicator made of blueberry anthocyanins and apply it in blueberry packaging to indicate the freshness change of blueberry during transportation and storage. The color difference of freshness indicator during the storage of blueberry was taken as the test index to study the factors affecting the color difference. First of all, the influence of the peel concentration, filtrate pH value and filter paper dipping time on the indicator color difference was studied by single factor experiment. Then, the optimum technological conditions were optimized by orthogonal test. The results of orthogonal test showed that the optimum technological conditions of blueberry freshness indicator were as follows: the peel mass concentration was 4 g/(100 mL), the pH value of filtrate was 12, and the dipping time of filter paper was 1.5 min. The color difference of freshness indicator under these conditions was 54.69. The blueberry freshness indicator whose optimal production process is obtained in the orthogonal test method has clear color boundaries, and it is a practical blueberry packaging label.

KEY WORDS: intelligent packaging; freshness indicator; orthogonal test

智能包装为能够执行智能功能(如检测、感知、记录、追踪、交互和应用逻辑判断), 以达到延长保质期、提高质量、提供信息并提出安全警告问题目的的包装系统^[1]。食品指示型智能包装是智能包装的重要分支, 它主要通过指示材料与食品在贮藏运输过程中产生的代谢产物发生明显的颜色变化, 以此指示食品品质信息^[2]。目前, 国内外学者对指示型智能包装的

研究已经取得一定成果, 部分已得到商业化应用^[3]。2006 年, 加拿大 Toxin Alert 公司利用 DNA 聚合酶反应原理检测大肠杆菌的技术, 研制出一种应用于牛奶的新鲜度指示剂。指示剂的颜色由白色变为红色时, 表示微生物数量超标^[4]。Chun^[5]以溴甲酚绿溶液作为指示剂的显色剂, 用于检测鲭鱼腐败过程中挥发性含氮化合物的含量, 通过调整指示剂配方最终达到判断

收稿日期: 2017-12-09

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金(2572017CB05); 黑龙江省科学基金(QC2017080)

作者简介: 冯刚(1994—), 男, 东北林业大学硕士生, 主攻智能包装与食品保鲜技术。

通信作者: 李洋(1980—), 女, 博士, 东北林业大学副教授, 主要研究方向为冷链技术。

鲭鱼新鲜度的要求。孙媛媛^[6]以质量分数为 0.5% 的溴甲酚紫溶液作为染色液制作新鲜度指示剂, 指示剂的颜色由黄色变为绿色最终为蓝色, 表示出猪肉品质逐渐衰败的过程。

蓝莓是越橘属植物中营养成分最丰富的一种, 蓝莓果实中不仅富含丰富的有机酸、多种维生素以及矿物质, 且果实中的花青素含量极为丰富^[7-8]。花青素具有一定的保健功能, 如抗氧化、抗心血管疾病、调节血脂、抗肿瘤防癌和抗衰老疲劳等多种功效^[9-10]。研究的目的是通过提取蓝莓花青素制作蓝莓新鲜度指示剂, 以色空间法 (Lab) 定义标签颜色, 对比标签色差在不同实验变量影响下的变化状况, 研究果皮浓度、pH 值和滤纸浸泡时间对指示剂色差值的影响。将指示剂置于蓝莓包装中, 以蓝莓贮藏、运输过程中花青素含量作为蓝莓鲜度指标, 检验指示剂的变化状况, 并且加以分析与总结。

1 实验

1.1 材料与仪器

主要材料: 加格达奇蓝莓种植园蓝丰蓝莓; 甲醇、盐酸, 均为分析纯, 天津市北方天医化学试剂厂。主要仪器: 紫外分光仪, PHS-3E 型 pH 计, 上海仪电分析仪器有限公司; CM-3600d 型色差计, 日本 KONICAMINOLTA 公司。

1.2 方法

1.2.1 花青素测定方法

称取 0.5 g 蓝莓果皮, 加入经过预冷的体积分数为 1% 的 HCl-甲醇溶液。在冰浴条件下, 研磨后定容于 20 mL 刻度试管中, 并于 4 ℃ 避光条件下提取 20 min, 期间不断摇动。随后进行过滤, 用波长为 530 和 600 nm 处的吸光度之差表示花青素含量^[11]。

1.2.2 包装内二氧化碳浓度测定

采用色谱法测定包装内二氧化碳浓度^[11]。

1.2.3 指示标签制备工艺流程

指示标签制备工艺流程如下: 蓝莓果皮→加入体积分数为 1% 的 HCl-甲醇溶液→冰浴下研磨→4 ℃ 避光 20 min→过滤→调节滤液 pH 值→滤纸条(长 2 cm, 宽 0.8 cm) 浸入滤液中→干燥→蓝莓新鲜度指示剂。

1.2.4 色差值的测定

采用 Lab 颜色空间法表示标签颜色的特征, Lab 颜色空间是以数字化方式来描述人的视觉感应, 表达色彩范围广泛^[12]。在指示剂上随机取 5 个点, 用色差计测定颜色 L , a , b 的值, 取结果的平均值。色差值的计算式为 $\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$ ^[13]。当 $\Delta E > 5$ 时, 人类肉眼可以明显观察到颜色差异。

1.2.5 单因素实验

- 1) 蓝莓果皮浓度的选择。分别准确称取蓝莓果皮 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4 g, 按照提取花青素的方法, 得到质量浓度为 3, 4, 5, 6, 7 g/(100 mL) 的滤液, 滤液的 pH 值调节为 13, 滤纸条浸入滤液 2 min, 干燥后放入蓝莓包装盒内, 计算色差值的变化量。
- 2) 溶液 pH 值的选择。准确称取蓝莓果皮 1.0 g, 按照提取蓝莓花青素的方法得到滤液, 将滤液的 pH 值分别调节为 14, 13, 12, 11, 10, 滤纸条浸入滤液 2 min, 干燥后放入蓝莓包装盒内, 计算色差值的变化量。
- 3) 滤纸条浸泡时间的选择。准确称取蓝莓果皮 1.0 g, 按照提取蓝莓花青素的方法得到滤液, 滤液的 pH 值调节为 13, 滤纸条分别浸入滤液 1, 1.5, 2, 2.5, 3 min, 干燥后放入蓝莓包装盒内, 计算色差值的变化量。

1.2.6 正交试验

在单因素试验的基础上, 为使蓝莓新鲜度指示剂在蓝莓贮藏过程中可以得到最明显的色差变化, 这里利用正交实验法获取最佳的工艺条件。以蓝莓果皮质量浓度、溶液 pH 值、滤纸条浸泡时间作为 3 个考察因素, 选取 3 个水平进行试验, 采用 $L_9(3^4)$ 正交表进行正交试验设计, 来确定最佳工艺条件^[14-15]。正交因素水平见表 1。

表 1 正交试验因素水平			
Tab.1 Factor levels of orthogonal test			
水平	果皮质量浓度/ (g·(100 mL) ⁻¹)	滤液 pH 值	浸泡时间/min
1	4	13	1
2	5	12	1.5
3	6	11	2

2 结果与分析

2.1 花青素含量

蓝莓在贮藏期间的花青素含量随时间的变化见图 1, 可以看出, 蓝莓果实中的花青素含量呈先上升后下降的趋势。在贮藏期为 21 d 时, 花青素含量达到峰值, 为 3.9 mg/g, 此时蓝莓果实完好、色泽均匀且口感香甜。随后花青素含量迅速下降, 在第 42 天, 花青素含量为 1.5 mg/g, 已经低于蓝莓初期的含量, 营养价值低、有异味, 不可食用。

2.2 二氧化碳浓度

包装内二氧化碳体积分数随时间的变化见图 2, 可以看出, 包装盒内二氧化碳体积分数逐渐升高。当把新鲜度指示剂放入包装盒内, 随着酸性气体二氧化碳

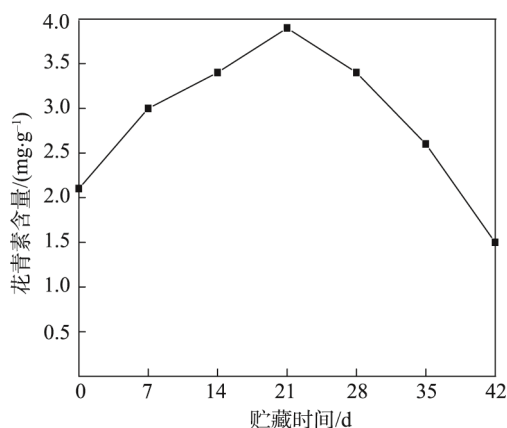


图1 蓝莓在贮藏期间花青素随时间的变化

Fig.1 The anthocyanins changing over the time during the storage of blueberry

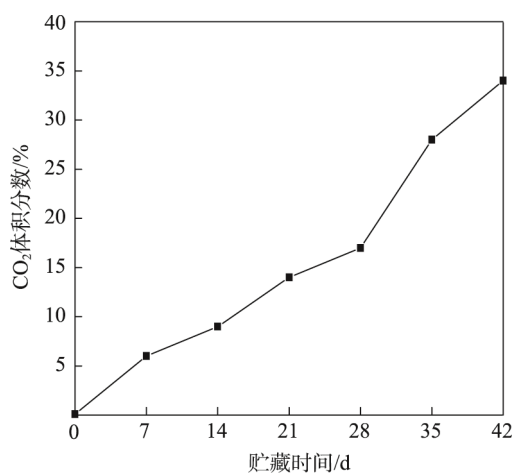


图2 包装内二氧化碳体积分数随时间的变化

Fig.2 Carbon dioxide volume fraction in the package changing over the time

含量的增加,导致指示剂内 pH 值下降,从而产生颜色变化。

2.3 单因素实验结果

2.3.1 蓝莓果皮浓度

蓝莓果皮质量浓度不同的鲜度指示剂色差值变化见图 3,可以看出,5 种不同蓝莓果皮浓度的新鲜度指示剂在贮存初期 14 d 内, ΔE 值增量小且变化平缓,说明颜色变化不明显,肉眼难以察觉;随后 ΔE 值明显增大,可以容易地观察到指示剂颜色发生变化;在第 42 天时,指示剂的颜色皆趋向于蓝色,色差值接近 50,整个过程可以准确地显示蓝莓品质的变化。当采用质量浓度为 3 g/(100 mL)的蓝莓果皮提取花青素制成新鲜度指示剂时,花青素质量浓度过低,贮存前期便产生较大的颜色变化;当质量浓度为 7 g/(100 mL)时,指示剂的颜色变化较缓慢,色差值变化量小,不适宜制作新鲜度指示剂。由此,选择果皮质量浓度为 4, 5, 6 g/(100 mL)作为正交试验的 3 个水平。

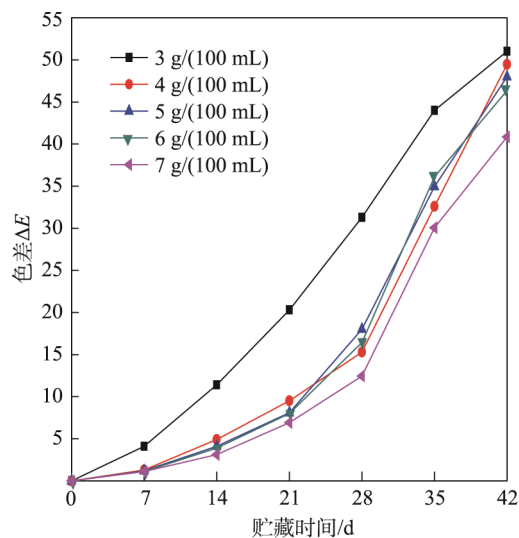


图3 蓝莓果皮质量浓度不同时鲜度指示剂色差值变化

Fig.3 Change in freshness indicator color difference in case of different mass concentrations of blueberry peel

2.3.2 pH 值

pH 值不同的新鲜度指示剂色差值变化见图 4,可以看出,5 种不同 pH 值滤液所制作的蓝莓新鲜度指示剂在实验过程中色差值变化具有明显的差异。pH 值分别为 14, 13, 12, 11 和 10 的蓝莓花青素滤液,所对应的初始颜色分别为黄色、黄绿色、绿色、蓝色和紫色。滤液 pH 值为 14 的指示剂由黄色变为黄绿色最终变为绿色,色差值变化相对较小,肉眼难以辨别;滤液 pH 值为 10 的指示剂颜色由紫色逐渐变为红色,颜色变化幅度小,色差值变化不明显;使用 pH 值为 13, 12, 11 的指示剂,其色差值接近 50,具有明显的颜色变化。由此,使用滤液 pH 值为 13, 12, 11 作为正交试验的 3 个水平。

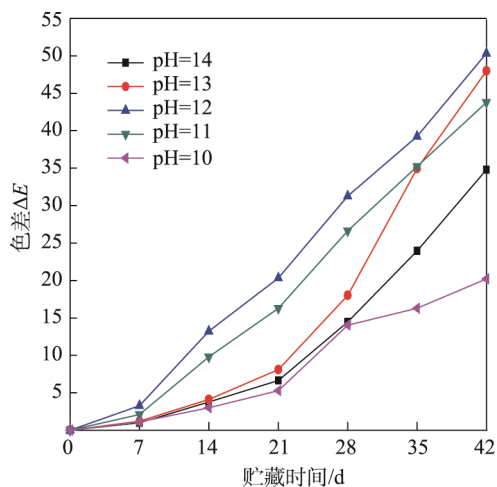


图4 pH 值不同时新鲜度指示剂色差值变化

Fig.4 Change in freshness indicator color value in case of different pH values

2.3.3 浸泡时间

浸泡时间不同的新鲜度指示剂色差值变化见图 5,

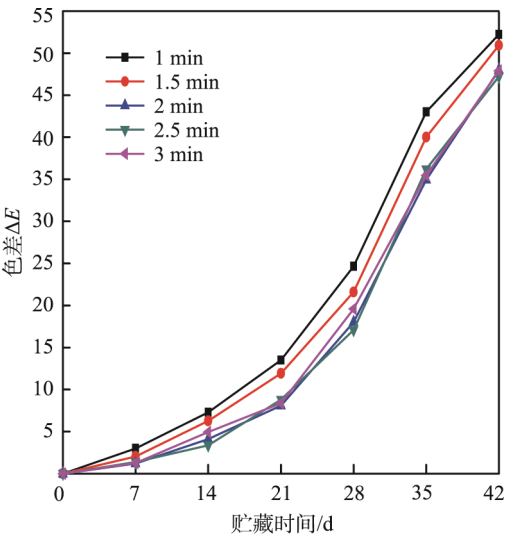


图 5 浸泡时间不同时新鲜度指示剂色差值变化
Fig.5 Change in freshness indicator color difference in case of different dipping time

可以看出，不同的滤纸浸泡时间会对蓝莓新鲜度指示剂的色差值变化产生一定的影响。随着滤纸浸泡时间的增加，指示剂色差变化的速度逐渐减慢，且在第 42 天时色差值稍稍降低，但这并不影响消费者通过观察指示剂颜色变化判断蓝莓品质。由图 5 可知，在浸泡时间为 2、2.5、3 min 时，整个实验阶段新鲜度指示剂的色差值变化趋势与变化量相似。考虑到实际制作新鲜度指示剂的效率，这里选定滤纸浸泡时间为 1、1.5、2 min 作为正交试验的 3 个水平。

2.3.4 正交试验

正交试验设计及结果见表 2。由 R 值可以看出，3 个因素对新鲜度指示剂色差值的影响顺序为滤液 pH 值>滤纸浸泡时间>果皮质量浓度；通过比较各

表 2 正交试验设计及结果
Tab.2 Orthogonal test design and results

实验号	果皮质量浓度/ (g·(100 mL) ⁻¹)	pH 值	浸泡时 间/min	ΔE
1	6	12	2	50.20
2	6	11	1	39.47
3	5	13	2	48.00
4	5	11	1.5	44.61
5	5	12	1	53.29
6	4	11	2	43.03
7	4	13	1	52.30
8	6	13	1.5	51.48
9	4	12	1.5	54.69
k_1	50.01	50.59	48.35	
k_2	48.63	52.73	50.26	
k_3	47.05	42.37	47.08	
R	2.96	10.36	3.18	

影响因素 k 值得出最佳工艺条件，即果皮质量浓度为 4 g/(100 mL)、滤液 pH 值为 12、滤纸浸泡时间为 1.5 min，此条件下新鲜度指示剂的色差值为 54.69。

2.4 验证试验

按果皮质量浓度为 4 g/(100 mL)、滤液 pH 值为 12、滤纸浸泡时间为 1.5 min 的工艺条件进行 3 次平行实验，新鲜度指示剂的色差平均值为 55.26，接近表 2 中的 54.69，且高于其他工艺条件，故该条件为最佳提取工艺条件。

3 结语

采用单因素试验结果分析、正交试验结果分析及最佳工艺条件验证得出蓝莓新鲜度指示剂最佳的工艺条件，即果皮质量浓度为 4 g/(100 mL)、滤液 pH 值为 12、滤纸浸泡时间为 1.5 min，该条件下新鲜度指示剂的色差值为 54.69。制得的蓝莓新鲜度指示标签应用场景如下：对蓝莓果实进行包装时，将蓝莓新鲜度指示标签与蓝莓同步放入蓝莓包装盒内部的上方。随着时间的推移与蓝莓品质的变化，包装内指示剂颜色将发生改变，在指示剂旁贴有颜色固定的比色卡，用来说明指示剂颜色代表的信息。比色卡包含绿色、蓝色和紫色，分别代表蓝莓新鲜、较为新鲜和不新鲜这 3 种品质状态，消费者和商家可以通过比较颜色来轻松判断蓝莓果实品质，从而决定是否购买或是否进行降价处理。

在研究蓝莓新鲜度指示剂的过程中，指示剂的色差值受到蓝莓贮藏环境中温度、湿度和包装中蓝莓的质量等因素的影响，文中只涉及到果皮质量、滤液 pH 值以及滤纸浸泡时间这 3 个因素，因此在接下来的研究中蓝莓新鲜度指示剂的制作工艺还需逐步完善。因蓝莓新鲜度指示剂的显色原理是基于包装中的蓝莓在贮藏过程中产生 CO₂ 气体，降低环境中的 pH 值，这易受到环境的影响，因此在使用过程中要求蓝莓包装具有良好的气密性，并对蓝莓贮藏环境中温度、湿度等因素进行严格控制。

参考文献：

[1] YAM K L, TAKHISTOV P T, MILTZ J. Intelligent Packaging: Concepts and Applications[J]. Journal of Food Science, 2005, 70(1): 1—10.

[2] LUCHESE C L, SPEROTTO N, SPADA J C, et al. Effect of Blueberry Agro-industrial Waste Addition to Corn Starch-based Films for The Production of a pH-indicator Film[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 104: 11—18.

[3] LANG C, HUBERT T. A Colour Ripeness Indicator for Apples[J]. Food and Bioprocess Technology, 2012, 5(8): 3244—3249.

- [4] OTLES S, YALCIN B. Intelligent Food Packaging[J]. Log Forum, 2008, 4(4): 1—8.
- [5] CHUN H N, KIM B, SHIN H S. Evaluation of a Freshness Indicator for Quality of Fish Products during Storage[J]. Food Science and Biotechnology, 2014, 23(5): 1719—1725.
- [6] 孙媛媛, 张蕾. 猪肉新鲜度指示卡的研究[J]. 包装工程, 2013, 34(5): 29—33.
SUN Yuan-yuan, ZHANG Lei. Study on Pork Freshness Indicator Card[J]. Packaging Engineering, 2013, 34(5): 29—33.
- [7] 李金星, 胡志和. 蓝莓花青素的研究进展[J]. 核农学报, 2013, 27(6): 817—822.
LI Jin-xing, HU Zhi-he. Research Progress of Anthocyanin in Blueberry[J]. Chinese Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2013, 27(6): 817—822.
- [8] SILVA S, COSTA E M, COELHO M C, et al. Variation of Anthocyanins and Other Major Phenolic Compounds Throughout the Ripening of Four Portuguese Blueberry (*Vaccinium Corymbosum* L) Cultivars[J]. Natural Product Research, 2017, 31(1): 93—98.
- [9] 王忠合, 朱俊晨, 陈惠音. 葡萄籽原花青素提取物的保健功能与应用[J]. 食品科技, 2006(4): 135—139.
WANG Zhong-he, ZHU Jun-chen, CHEN Hui-yin. The Health Function and Application of Grape Seed Proanthocyanidin Wxtract[J]. Food Science and Technology, 2006(4): 135—139.
- [10] FAIRLIE-JONES L, DAVISON K, FROMENTIN E, et al. The Effect of Anthocyanin-rich Foods or Extracts on Vascular Function in Adults: A Systematic Review and Meta-Analysis of Randomised Controlled Trials[J]. Nutrients, 2017, 9(8): 1—23.
- [11] 曹建康, 姜微波, 赵玉梅. 果蔬采后生理生化实验指导[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2007.
CAO Jian-kang, JIANG Wei-bo, ZHAO Yu-mei. Post-harvest Physiological and Biochemical Experiment Guidance of Fruits and Vegetables[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2007.
- [12] 任洪娥, 白杰云. Lab 颜色空间中基于动态聚类的颜色分级[J]. 计算机工程, 2013, 39(6): 231—235.
REN Hong-e, BAI Jie-yun. Color Classification Based on Dynamic Clustering in Lab Color Space[J]. Computer Engineering, 2013, 39(6): 231—235.
- [13] KREYENSCHMIDT J, CHRISTIANSEN H, HUBNER A, et al. A Novel Photochromic Time-temperature Indicator to Support Cold Chain Management[J]. International Journal of Food Science and Technology, 2010, 45(2): 208—215.
- [14] 刘瑞江, 张业旺, 闻崇炜, 等. 正交试验设计和分析方法研究[J]. 实验技术与管理, 2010, 27(9): 52—55.
LIU Rui-jiang, ZHANG Ye-wang, WEN Chong-wei, et al. Orthogonal Experimental Design and Analysis Methods[J]. Journal of Experimental Technology and Management, 2010, 27(9): 52—55.
- [15] 张吉祥, 欧来良. 正交试验法优化超声提取枣核总黄酮[J]. 食品科学, 2012, 33(4): 18—21.
ZHANG Ji-xiang, OU Lai-liang. Optimization of Extraction of Total Flavonoids from Ziziphus Jujuba by Orthogonal Experiment[J]. Food Science, 2012, 33(4): 18—21.