

农产品贮藏加工

基于改性玫瑰茄花青素的新鲜度指示膜研制及其在鲳鱼包装中的应用

卢立新^{1,2}, 贾代涛¹, 潘暉^{1,2}

(1.江南大学, 江苏 无锡 214122; 2.江苏省先进食品装备制造技术重点实验室, 江苏 无锡 214122)

摘要: **目的** 将一种基于改性玫瑰茄花青素的新鲜度指示膜用于鲳鱼保鲜包装, 并对指示膜的新鲜度指示效果进行评价。 **方法** 以酰化改性玫瑰茄花青素为新鲜度指示剂, 聚乙烯醇为涂布液基质, 聚丙烯为基膜, 制备新鲜度指示膜, 研究其对挥发氨的响应性; 以鲳鱼为研究对象进行包装应用试验。 **结果** 随着挥发氨浓度的增大, 指示膜颜色由红变紫再变绿; 鲳鱼由新鲜级变为次新鲜级直至腐败级时, 指示膜颜色均发生变化, 具有与鲳鱼样本品质较强的关联性; 指示薄膜颜色变化主成分得分呈明显的聚类趋势, 与样本新鲜级相对应; 基于偏最小二乘回归的 TVB-N 模型能有效预测鲳鱼的 TVB-N 值。 **结论** 新鲜度指示膜具有用于鱼类产品新鲜度检测的潜力。

关键词: 新鲜度指示膜; 玫瑰茄花青素; 鲳鱼; 包装

中图分类号: TB484.3; TS206 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2020)03-0001-06

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.03.001

Development of Freshness Indicator Film Based on Modified Roselle Anthocyanin and Its Application in Catfish Packaging

LU Li-xin^{1,2}, JIA Dai-tao¹, PAN Liao^{1,2}

(1.Jiangnan University, Wuxi 214122, China;

2.Jiangsu Key Laboratory of Advanced Food Manufacturing Equipment & Technology, Wuxi 214122, China)

ABSTRACT: The paper aims to develop a freshness indicator film based on modified roselle anthocyanins for fresh-keeping packaging of catfish and evaluate the freshness indication effect of the indicator film. With acylated modified roselle anthocyanin as the freshness indicator, polyvinyl alcohol as the coating liquid matrix, and polypropylene as the base film, the freshness indicator film was prepared to study its response to volatile ammonia; and catfish packaging test was carried out. The results showed that with the increase of the concentration of volatile ammonia, the indicator film changed from red to purple and then to green; when the catfish changed from the fresh grade to the sub-fresh grade to the rotten grade, the color of the freshness indicator film also changed, which had strong correlation with the catfish sample quality; the principal component score of the color change of the indicating film showed a significant clustering trend, corresponding to the freshness level of the sample; the TVB-N model based on partial least squares regression can effectively predict the carp TVB-N value. The freshness indicator film has the potential to detect the freshness of fish product.

KEY WORDS: freshness indicator film; roselle anthocyanin; catfish; packaging

收稿日期: 2019-12-25

基金项目: 国家重点研发计划 (2016YFD0400701)

作者简介: 卢立新 (1966—), 男, 江南大学教授、博导, 主要研究方向为食品包装技术与安全、包装系统及装备等。

水产品在微生物和酶促反应的共同作用下易腐败,腐败过程中,蛋白质分解会产生呈碱性的挥发性盐基氮(TVB-N),并造成包装内环境pH值的改变,因此通过pH敏感型指示剂监测包装内部环境变化来判断水产品的品质是一种有效方法^[1-2]。

目前,应用于水产品的新鲜度指示剂多为溴甲酚绿、溴甲酚紫、溴酚蓝等化学染料,然而化学合成试剂具有一定毒性,可能会出现食品安全问题^[3-4]。花青素是一种纯天然、无毒、无害的色素,会随着外界pH变化呈现出不同的颜色,因此,以花青素作为指示剂制备pH敏感型新鲜度指示膜成为了研究热点。Yoshida^[5]采用壳聚糖和花青素为原料,制备了一种可降解且具有pH指示功能的食品级生物膜;Choi^[6]以琼脂、淀粉以及天然花青素提取物,制备了一种生物膜,用于肉制品腐败检测;邹小波^[7]利用结冷胶花青素制备了一种双层结构指示膜,并用于三文鱼的新鲜度指示。

生物质基材与天然指示剂有较好的相容性,可应用于新鲜度指示膜的制备,但其内部结构疏松,力学强度、气密性及耐水性均较差,无法直接用于产品的外包装^[8-9]。聚合物基材可满足新鲜度指示膜的物理力学性能,此外,涂布法可避免天然指示剂与聚合物薄膜加工成型条件无法适应的问题,是目前将天然指示剂与聚合物基材结合的有效方式。

文中以酰化改性的玫瑰茄花青素为新鲜度指示剂,以聚乙烯醇为涂布液基质,聚丙烯为基膜,采用旋涂法制备一种用于监测鱼类新鲜度的指示膜,分析其对挥发氨的响应,并将其应用于鲳鱼包装,评估其新鲜度指示的有效性。

1 实验

1.1 材料

主要材料:自制改性玫瑰茄花青素的新鲜度指示膜^[10];鲳鱼,无锡某超市购置。

1.2 主要仪器设备

主要仪器设备:傅里叶变换红外光谱仪,Nicolet IS 10,赛默飞世尔科技有限公司;紫外分光光度计,UV-1800,日本岛津公司;色彩色差计,CR-400/410,柯尼卡美能达公司;恒温恒湿箱,KTHA-015TBS,庆声电子科技有限公司。

1.3 方法

1.3.1 新鲜度指示膜对挥发氨的响应

新鲜度指示膜对挥发氨的响应测试参考Kuswandi^[11]的方法,并作适当调整。将制得的初始pH值不同的新鲜度指示膜悬挂,切成2 cm×2 cm的

正方形,并置于不同浓度氨气锥形瓶溶液上方2 cm处。在室温下待充分反应5 min后取出指示膜,使用色彩色差计测量反应前后的Lab值,计算色差值:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \quad (1)$$

1.3.2 新鲜度指示膜在鲳鱼包装中的应用

1) 鲳鱼新鲜度指示包装制备。取当日购买的鲳鱼200 g,放入杀菌后的托盘中,使用气调保鲜包装机将已经制备好的新鲜度指示膜热封于托盘上,托盘内气体组成(体积分数):N₂ 78%,O₂ 21%,CO₂ 1%,将热封好的鲳鱼托盘包装置于4 °C的恒温恒湿箱进行保存。每隔24 h测定1次指示膜的颜色(Lab)变化值,并测量鲳鱼的理化指标。

2) 挥发性盐基氮测定。取鲳鱼可食部分鱼肉,将肉样均匀搅碎后称取20 g装入锥形瓶中,加入100 mL去离子水,振摇30 min后用滤纸过滤。参照GB 5009.228—2016《食品中挥发性盐基氮的测定》中的微量扩散法进行测定,并稍作改进,用0.001 mol/L盐酸进行滴定,记录消耗的盐酸体积V₁,每组设置3个平行样,取平均值。同时测定空白样消耗的盐酸体积V₂。计算挥发性盐基氮含量(TVB-N)。

$$\text{TVB-N值} = \frac{(V_1 - V_2) \times 140}{20} \quad (2)$$

2 结果与分析

2.1 新鲜度指示膜对挥发氨的响应

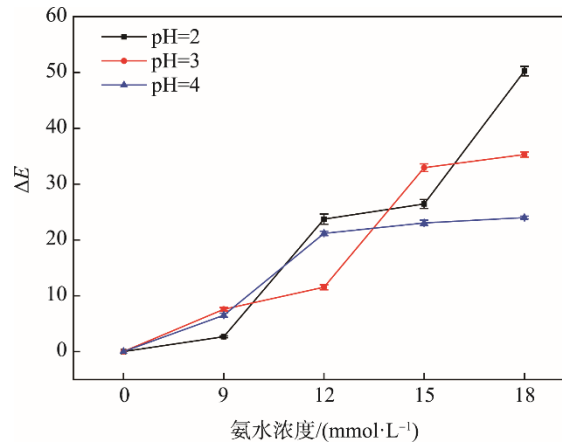
水产品极易腐败,在酶和细菌的作用下,腐败过程中会产生大量的TVB-N,其主要成分为氨(NH₃),因此利用NH₃为特征气体,模拟水产食品在腐败变质过程中释放的TVB-N是一种有效的方法。此外,通过研究挥发氨对不同初始pH制备的新鲜度指示膜色差变化的影响,可得出鱼类新鲜度指示膜的最佳预处理pH值。

改性前后花青素溶液在不同pH下颜色均由红变浅,再向绿色转变,见图1。在可见光波长范围内,吸光度可以反映其互补颜色的色度,比如花青素在红色波段下的吸光度显示的就是其互补色,即绿色。

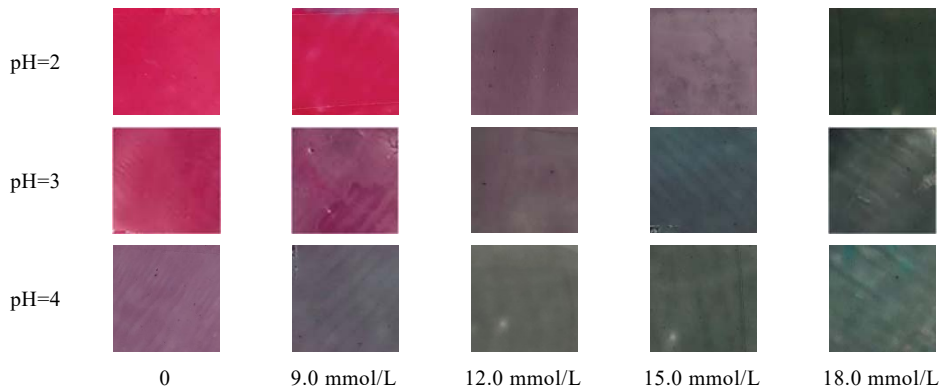
不同初始pH制备的新鲜度指示膜对氨气的响应见图2。随着挥发氨浓度的增大,3种不同pH预处理后的新鲜度指示膜的色差随之增大。涂布液初始pH值为2.0的新鲜度指示膜在氨水浓度为12.0 mmol/L时,由红色变为淡紫色,在氨水浓度为18.0 mmol/L时由淡紫色变为绿色。与之对应,图2a中氨水浓度在12.0 mmol/L和18.0 mmol/L时指示膜的色差ΔE有明显的跃变,分别为23.71和50.22;涂布液初始pH值为3.0的新鲜度指示膜在氨水浓度为15.0 mmol/L时,由淡粉色变为浅绿色,相应地,图



图 1 改性花青素溶液在不同 pH 下的颜色变化 (从左至右 pH 分别为 2~12)
Fig.1 Color change of modified anthocyanin solutions at pH 2-12 (from left to right)



a 新鲜度指示膜色差变化曲线



b 新鲜度指示膜颜色变化示意

图 2 新鲜度指示膜对氨的响应

Fig.2 Response of freshness indicator film to ammonia

2a 中氨水浓度在 15.0 mmol/L 时指示膜的色差 ΔE 有明显的跃变, 且为 32.97; 涂布液初始 pH 值为 4.0 的新鲜度指示膜在氨水浓度为 12.0 mmol/L 时, 由紫色变为浅绿色, 相应地, 图 2a 中氨水浓度在 9.0 mmol/L 时指示膜的色差 ΔE 有明显的跃变, 此时色差 ΔE 为 21.61。这是因为随着氨水浓度的增加, 密闭空间内 NH_3 浓度也随之增加, NH_3 极易溶于水, NH_3 可以与膜表面水分子结合并电离出 NH_4^+ 和 OH^- , 致使膜内花青素所处环境的 pH 增大^[12], 因此, 玫瑰茄花青素分子结构发生相应的转变, 由红色的黄烺盐离子结构转换为醌式碱或查尔酮结构, 同时颜色发生相应的变化。

根据 GB/T 2733—2015《食品安全国家标准 鲜、

冻动物性水产品》可知, 海水鱼虾的挥发性盐基氮指标应不大于 300 mg/kg。结合图 2 综合分析可得, 涂布液初始 pH 值调节为 2.0 所制备的新鲜度指示膜能较好地满足海水鱼虾的新鲜度指示。

2.2 鲳鱼贮藏期间挥发性盐基氮含量变化

挥发性盐基氮含量与肉制品中微生物生长繁殖有密切关系, 通常被作为评价水产品及肉制品新鲜度的关键理化指标。贮存期间水产食品在酶和某些腐败菌的共同作用下, 食品中的蛋白质极易发生降解, 同时会产生氨 (NH_3)、二甲胺、三甲胺等挥发性含氮化合物。

贮藏期间包装试样 TVB-N 含量变化见图 3。随着

贮藏时间的延长, 试样中 TVB-N 含量上升, 且后期的增长速率明显高于前期。随着贮藏时间的延长, 微生物生长速率加快, 对鱼肉中的蛋白质分解速率随之加快, 产生 TVB-N 的速率加快。贮藏第 6 天时 TVB-N 值已经达到 374.7 mg/kg, 超过了 GB/T 2733—2015 中 TVB-N 上限值 300 mg/kg, 此时包装中鲷鱼有明显腐败气味, 鱼肉已处于腐败状态。

2.3 鲷鱼包装指示膜的颜色变化

随着贮藏时间的延长, 鲷鱼新鲜度指示包装中指示膜的颜色随之发生相应变化。贮藏期内新鲜度指示膜的颜色变化见图 4。贮藏期间内新鲜度指示膜的颜色差随着时间延长出现增大的趋势, 在前 2 天指示膜色差上升到 18.48, 与之对应的指示膜颜色由深红色转变为淡紫色。在 2~4 天内指示膜色差由 18.48 微增到

21.16, 与之对应的指示膜颜色维持淡紫色不变。

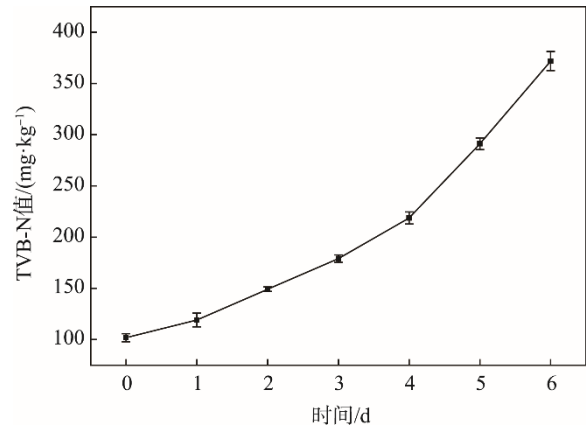
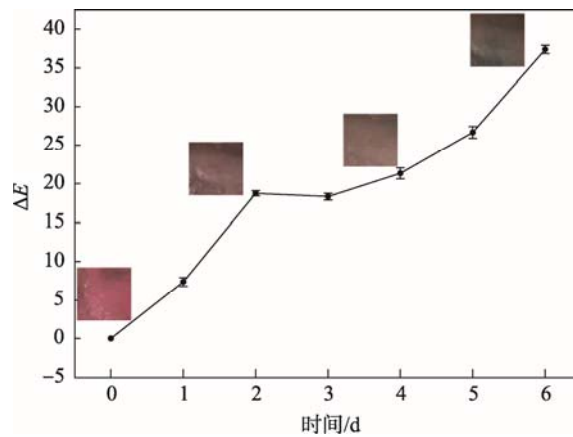


图 3 鲷鱼贮藏期间挥发性盐基氮含量的变化
Fig.3 Changes in TVB-N value of pomfret during storage



a 贮藏期间新鲜度指示膜色差变化



b 贮藏期间新鲜度指示膜颜色变化示意

图 4 新鲜度指示膜在鲷鱼贮藏期间的颜色变化

Fig.4 Color change of freshness indicator film during pomfret storage

此后在 4~6 天内指示膜色差由 21.16 上升至 37.39，此时鲳鱼的 TVB-N 值超过合格产品上限值 300 mg/kg，与之对应的指示膜颜色由淡紫色变成浅绿色。新鲜度指示膜在鲳鱼贮藏期间的颜色与指示膜对挥发氮的响应颜色变化趋势基本一致。

2.4 新鲜度指示膜颜色变化分析

2.4.1 主成分分析

主成分分析是一种采用降维的方法将变量重组，得到既相互独立又包含原变量主要信息的新变量，在此过程中可以去掉原始数据中的冗余信息，将样本间的聚类趋势直观地呈现出来。在鲳鱼的贮藏期间内(6 d)，在 L*a*b 色度空间模型下每隔 1 d 提取新鲜度指示膜的颜色指标 (Lab 值, 5 个平行样)，并进行主成分分析。颜色指标被重组分为 2 个主成分，第 1 主成分贡献率为 88.92%，第 2 主成分贡献率为 4.39%，合计贡献率为 93.31%。根据鲳鱼贮藏期间的理化指标测定结果，可将鲳鱼贮藏期间的新鲜程度分为以下 3 个等级：0~1 天，鲳鱼样本为新鲜级；2~5 天，鲳鱼样本为次新鲜度级；第 6 天的鲳鱼样本为腐败级。鲳鱼在贮藏期间新鲜度指示膜颜色指标的主成分见图 5。由图 5 可知，在 4 °C 贮藏环境下，不同贮藏时间的新鲜度指示膜主成分得分呈明显的聚类趋势，可较好地分为 3 个等级，与鲳鱼样本新鲜级相对应。

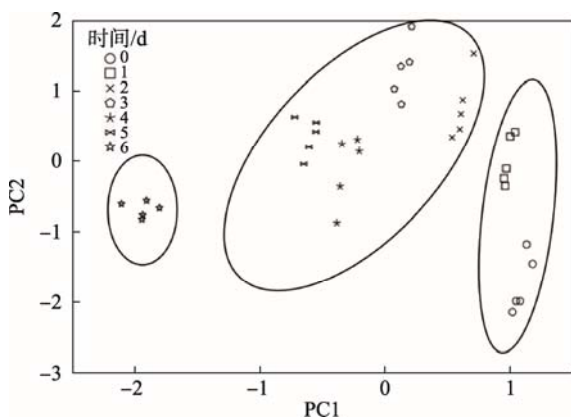


图 5 鲳鱼贮藏期间新鲜度指示膜 Lab 值二维主成分得分
Fig.5 Score chart of two-dimensional principal components of Lab values of freshness indicator during in pomfret storage

2.4.2 最小二乘法分析

主成分分析研究表明，鲳鱼包装中新鲜度指示膜的颜色按照贮藏时间的差异，有明显的聚类趋势。为了验证新鲜度指示膜在鲳鱼贮藏期间新鲜度指示的准确性，需要建立新鲜度指示膜颜色指标 Lab 值与鲳鱼新鲜度之间相互关系的定量描述。

采用偏最小二乘回归 (PLS) 多元预测方法，对新鲜度指示膜的颜色指标 Lab 进行分析，并预测包装中鲳鱼 TVB-N 含量。鲳鱼贮藏期间 TVB-N 含量实测

值与偏最小二乘法回归多元预测模型计算的预测值关系见图 6，由图 6 可知，所建立的 TVB-N 含量模型实测值与预测值的线性方程为： $Y = 0.9727X + 0.571$ ($R^2=0.9863$)。通过偏最小二乘回归分析可得，基于 PLS 的模型利用指示膜的颜色参数 (Lab) 能有效预测鲳鱼 TVB-N 值，显示了新鲜度指示膜用于鱼类新鲜度指示型包装的潜力。

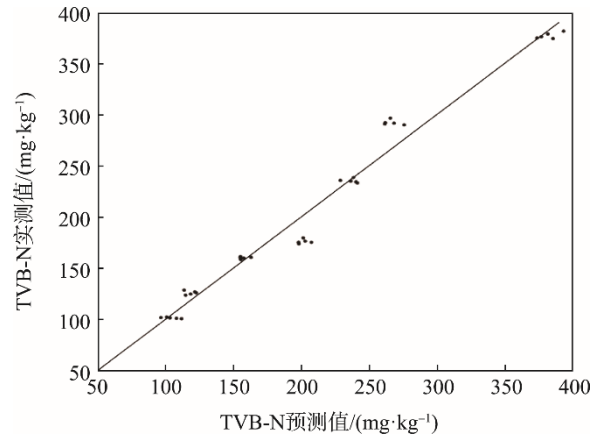


图 6 基于新鲜度指示膜 Lab 值的鲳鱼新鲜度预测模型
Fig.6 Freshness prediction model based on Lab values of freshness indicator film

3 结语

基于鲳鱼包装的新鲜度指示膜在鲳鱼由新鲜级变为次新鲜级，次新鲜级变为腐败级时的色差分别为 18.48 和 37.39，较好地对鲳鱼的腐败作出了识别。通过主成分分析和偏最小二乘回归分析表明，所制得的新鲜度指示薄膜在鲳鱼贮藏期间颜色呈明显的聚类趋势，与样本新鲜级对应，基于 PLS 模型利用指示膜的颜色指标 (Lab) 能有效预测鲳鱼 TVB-N 值，表明新鲜度指示膜具有应用于水产品新鲜度检测的潜力。

参考文献：

- [1] 许文才, 付亚波, 李东立, 等. 食品活性包装与智能标签的研究及应用进展[J]. 包装工程, 2015, 36(5): 1—10.
XU Wen-cai, FU Ya-bo, LI Dong-li, et al. Research and Application Progress of Food Active Packaging and Smart Labels[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(5): 1—10.
- [2] QIAO L, TANG X, DONG J. A Feasibility Quantification Study of Total Volatile Basic Nitrogen (TVB-N) Content in Duck Meat for Freshness Evaluation[J]. Food Chemistry, 2017, 237: 1179—1185.
- [3] KUSWANDI B, WICAKSONO Y, JAYU S, et al. Smart Packaging: Sensors for Monitoring of Food Quality and Safety[J]. Sensing & Instrumentation for

- Food Quality & Safety, 2011, 5(3/4): 137—146.
- [4] 王利兵, 李宁涛, 于艳军, 等. 智能食品包装中指示剂的研究进展与安全评价[J]. 中国科学: 技术科学, 2013, 43(1): 1—19.
WANG Li-bing, LI Ning-tao, YU Yan-jun, et al. Research Progress and Safety Evaluation of Indicator in Intelligent Food Packaging[J]. Scientia Sinica (Technologica), 2013, 43(1): 1—19.
- [5] YOSHIDA C M P, MACIEL V B V, MENDONÇA M E D, et al. Chitosan Biobased and Intelligent Films: Monitoring pH variations[J]. LWT-food Science and Technology, 2014, 55(1): 83—89.
- [6] CHOI I, LEE J Y, LACROIX M, et al. Intelligent pH Indicator Film Composed of Agar/Potato Starch and Anthocyanin Extracts from Purple Sweet Potato[J]. Food Chemistry, 2017, 218: 122—128.
- [7] 邹小波, 薛瑾, 黄晓玮, 等. 一种双层智能膜及其指示三文鱼新鲜度研究[J/OL]. 食品科学: 1—14[2019-03-29]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20190118.1022.016.html>.
ZOU Xiao-bo, XUE Jin, HUANG Xiao-wei, et al. Research on Freshness Indicator Intelligent Packaging Material of Salmon Based on Natural Anthocyanins[J/OL]. Food Science: 1—14[2019-03-29]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20190118.1022.016.html>.
- [8] WEI Y C, CHENG C H, HO Y C, et al. Active Gellan Gum/Purple Sweet Potato Composite Films Capable of Monitoring pH Variations[J]. Food Hydrocolloids, 2017, 69: 491—502.
- [9] 邹小波, 张俊俊, 石吉勇, 等. 基于玫瑰茄花青素的猪肉新鲜度智能指示膜研究[J]. 食品科学, 2017, 38(23): 243—248.
ZOU Xiao-bo, ZHANG Jun-jun, SHI Ji-yong, et al. Development of Intelligent Indicator Films Based on Roselle Anthocyanins for Monitoring Pork Freshness[J]. Food Science, 2017, 38(23): 243—248.
- [10] 贾代涛. 基于 pH 变化的食品新鲜度指示薄膜的制备[D]. 无锡: 江南大学, 2019.
JIA Dai-tao. Preparation of Food Freshness Indicating Film Based on pH Change[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2019.
- [11] KUSWANDI B, JAYUS, RESTYANA A, et al. A Novel Colorimetric Food Package Label for Fish Spoilage Based on Polyaniline Film[J]. Food Control, 2012, 25(1): 1—189.
- [12] MA Q, WANG L. Preparation of a Visual pH-sensing Film Based on Tara Gum Incorporating Cellulose and Extracts From Grape Skins[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016, 235: 401—407.