

青鱼新鲜度智能标签的研究

何华鹏¹, 张 慇^{*1}, 陈慧芝¹, 杨朝晖²

(1. 江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214122; 2. 扬州冶春食品生产配送股份有限公司, 江苏 扬州 225000)

摘要: 作者以青鱼为研究对象, 选用溴甲酚紫和溴百里香酚蓝指示剂, 并以此制作出智能标签。首先研究了智能标签对青鱼的新鲜度的指示情况, 其次研究不同样品质量对智能标签指示情况的影响, 再次研究给指示新鲜度的智能标签加装保护膜之后, 智能标签对青鱼新鲜度的指示的影响。结果表明, 溴甲酚紫指示剂制备的智能标签能较好得指示青鱼的新鲜度; 当青鱼的挥发性盐基氮值达 20 mg/hg 时, 0.5% 质量分数的溴甲酚紫制备的智能标签变为蓝色; 溴甲酚紫智能标签对不同质量的青鱼均能较好识别其新鲜度; 加装保护膜对标签的新鲜度指示影响不大。

关键词: 青鱼; 新鲜度; 智能标签

中图分类号: TS 254.4 文献标志码: A DOI: 10.3969/j.issn. 1673-1689.2019.01.015

Study on the Smart Tags of Freshness of Black Carp

HE Huapeng¹, ZHANG Min^{*1}, CHEN Huizhi¹, YANG Chaohui²

(1. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. Yangzhou Yechun Food Production and Distribution Co., Ltd., Yangzhou 225000, China)

Abstract: Black carp was investigated as research object in this paper. Bromocresol purple and bromothymol blue were chosen as reagents which were selected to produce smart tags. First, how smart tags indicate the freshness of fresh water fish was studied, then the effects of different masses of fish on color changes of smart tags were determined. Additionally, the effect of preservative film on indicating freshness of smart tags was investigated. Results showed that smart tag of bromocresol purple can better indicate the freshness of packaged black carp; The color of smart tag of 0.5% bromocresol purple could turn to blue when the TVBN of black carp was 20 mg/hg; Smart tag of bromocresol purple can indicate of the freshness of packaged black carp with different masses; The effect of protection film on indicating of smart tag was not significant.

Keywords: black carp, freshness, smart tag

在水产品的贮藏、运输和销售环节中, 实时监控水产品的新鲜度有很大的必要性。目前国家标准 GB/T 5009.44—2003 和水产行业标准 SC/T 3032—

2007 中, 选用半微量定氮法对水产品的挥发性盐基氮进行监测^[1], 从而确定水产品的新鲜度。然而, 这种测定方法只适合于实验室内进行测定, 在水产品

收稿日期: 2016-09-27

基金项目: 国家重点研发课题(2018YFD0400801); 江苏省食品安全与质量控制协同创新中心项目; 江苏高校品牌专业建设工程资助项目(PPY2015A052)。

* 通信作者: 张 慇(1962—), 男, 博士, 教授, 博士研究生导师, 主要从事农产品加工与贮藏研究。E-mail: min@jiangnan.edu.cn

引用本文: 何华鹏, 张慇, 陈慧芝, 等. 青鱼新鲜度智能标签的研究[J]. 食品与生物技术学报, 2019, 38(01): 100-106.

的贮藏、运输和销售时,由于需要相关仪器、试剂且取样时对产品进行破坏,故不能方便、实时地测定出水产品的新鲜度。

近年来,在 Joseph Miltz 等人提出并初步界定智能标签的内涵后^[2],将智能标签与水产品的保鲜相结合,使用智能标签或新鲜度指示卡对水产品的新鲜度进行实时监控这一思路,逐渐被国内外研究人员所重视^[3]。作者旨在探究智能标签颜色变化与青鱼新鲜度之间的相关性,从而为智能标签用于青鱼的物流、销售环节提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料、试剂与仪器

青鱼、食用保鲜膜:购于无锡市华润万家超市太湖店;溴甲酚紫、溴百里香酚蓝、次甲基蓝、盐酸、甲基红、硼酸、轻质氧化镁;国药集团化学试剂有限公司产品;PB203-N 电子天平:上海天平仪器厂产品;CR-400 色差计:柯尼卡美能达(中国)投资有限公司产品。

1.2 实验方法

1.2.1 挥发性盐基氮的测定方法 对挥发性盐基氮(TVBN)的测定按照 GB/T 5009.44—2003 所述,采用半微量定氮法测量水产品待测样品中的挥发性盐基氮^[4]。根据现行有效的《鲜、冻动物性水产品卫生标准》(GB 2733—2015)中规定淡水鱼虾的挥发性盐基氮值需 ≤ 20 mg/hg^[5]。

1.2.2 智能标签的制备 分别配置质量分数 0.3%、0.5%、0.7%的溴百里香酚蓝以及溴甲酚紫的乙醇溶液。取干燥、洁净、无皱褶的滤纸,分别浸泡在溶液中 10 s,除去滤纸上多余溶液,将其粘附在食品用防水油纸上,制成智能标签。

1.2.3 智能标签色泽的测定 使用色差计测定塑料盒中智能标签的色差并将其记录,绘制成统计图。采用 CIELAB 公式计算各时刻和初始时刻智能标签的色差 ΔE :

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

式中, L^* 为待测物品的明度, L^* 值范围从 0 至 100,如果 L^* 值越大,说明待测物体的明度越高;而 L^* 值越小,说明待测物体的明度越低。标准白色比色板的 L^* 值理论上应为 100。实验中,取智能标签与标准白色比色板的明度差 L^* 进行测定。

a^* 表示待测物品颜色的红绿。标准白色比色板的 a^* 值理论上应为 0。实验中,取智能标签与标准白色比色板的红绿色差 a^* 进行测定。

b^* 表示待测物品颜色的黄蓝。标准白色比色板的 b^* 值理论上应为 0^[6]。实验中,取智能标签与标准白色比色板的黄蓝色差 b^* 进行测定。

1.2.4 样品的处理及实验过程

1) 青鱼样品的处理 将市场上购买的已宰杀的新鲜青鱼置于冰块中,尽快运输至实验室冰库于 -22 °C 贮藏。实验开始后,从冰库取出青鱼,然后用洁净的刀切割其脊背处,平行取数个质量相同的青鱼胴体,将其置于预先消毒过的食品用塑料盒中。

2) 青鱼的贮藏实验 将制备完毕的智能标签分成 3 组,质量分数 0.3%的溴甲酚紫和溴百里香酚蓝置于同一塑料盒中,质量分数 0.5%的置于同一塑料盒中,质量分数 0.7%的置于同一塑料盒中,完成后将塑料盒关闭。取 3 组青鱼样品过后,再取足够青鱼胴体置于塑料盒中,每隔 6~12 h 对其测定一次挥发性盐基氮值,并使用色差计读取智能标签颜色的色差。所有盛放样品的塑料盒置于相同环境中放置。

同时在相同环境中,用相同的食品塑料盒仅盛放溴甲酚紫和溴百里香酚蓝的智能标签,每隔 6~12 h 测量色差,作为对照组。

3) 加保护膜的智能标签实验 取 3 组 50 g 青鱼样品过后,再取一组 50 g 青鱼置于一个塑料盒中,放入用食品用保鲜膜包裹的质量分数 0.5%溴甲酚紫的智能标签,与未经包裹的质量分数 0.5%溴甲酚紫的智能标签进行对照,观测智能标签上加装保护膜后是否对其新鲜度的监测发生影响。取 4 组青鱼样品过后,再取足够青鱼胴体置于塑料盒中,每隔 6~12 h 对其测定挥发性盐基氮值,并使用色差计测量智能标签颜色的色差。所有盛放样品的塑料盒置于相同环境中放置。

2 结果与分析

2.1 智能标签指示剂的选择

鱼类变质而散发出的挥发性含氮物质一般呈碱性,能改变密闭环境中的 pH。故选择适合的 pH 指示剂用于智能标签的制作。Fu 等人^[7]研究发现,溴甲酚绿、溴甲酚紫、溴酚蓝、氯酚红、刚果红可以用

于冷冻肉类新鲜度的监测。

作者选用溴甲酚紫和溴百里香酚蓝两种 pH 变色范围不同的指示剂用于制作智能标签,从而选出更为合适的智能标签指示剂。

图 1 和图 2 为装有青鱼与溴百里香酚蓝、溴甲酚紫智能标签的包装盒的照片。每张图内的智能标签,左为溴百里香酚蓝指示剂制备的标签,右为溴甲酚紫指示剂制备的标签。图 1 为实验刚开始时的情况,两种指示剂制备的标签初始颜色无显著差异。图 2 为 36 h 后实验的情况,溴甲酚紫智能标签的颜色有显著变化。

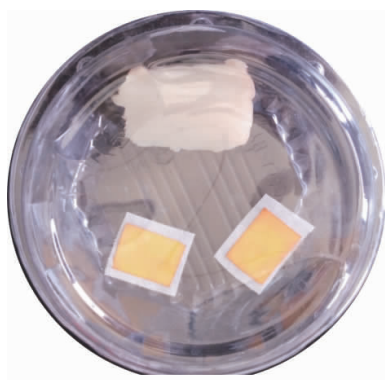


图 1 实验最初的青鱼与智能标签照片

Fig. 1 Picture of black carp and smart tags at beginning

2.2 青鱼新鲜度的测定

鱼类二级鲜度的标准是挥发性盐基氮 $<20 \text{ mg/hg}$,一级鲜度的标准是挥发性盐基氮 $<13 \text{ mg/hg}$ ^[8-9]。由图 1 的结果可知,15 °C 下,青鱼样品于 24 h 时仍处于一级鲜度的范围内,而在 36 h 时则超出了二级鲜度标准的范围。

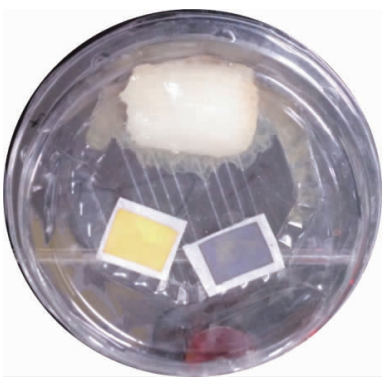


图 2 36 h 后的青鱼与智能标签照片

Fig. 2 Picture of black carp and smart tags after 36 h

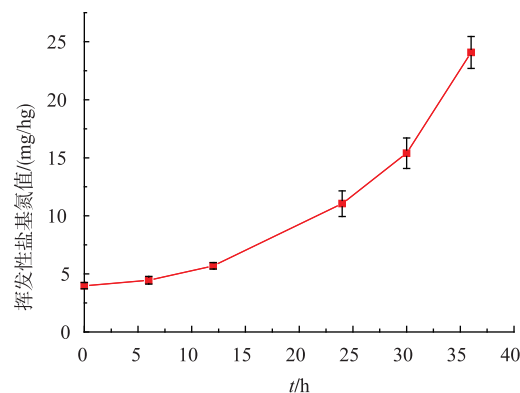


图 3 30 g 青鱼的挥发性盐基氮值随时间的变化

Fig. 3 Changes of TVB-N of 30g black carp with time

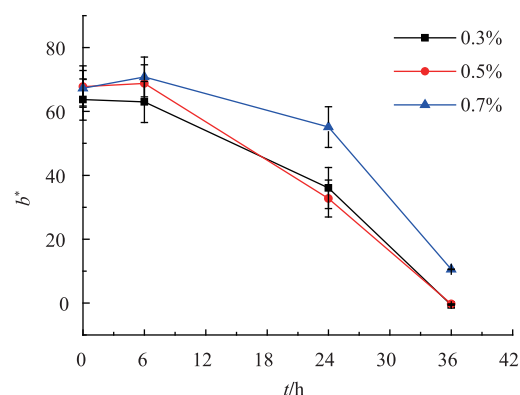


图 4 不同质量分数溴甲酚紫智能标签的 b^* 值随时间的变化

Fig. 4 Changes of b^* of different concentrations of bromocresol purple smart tags with time

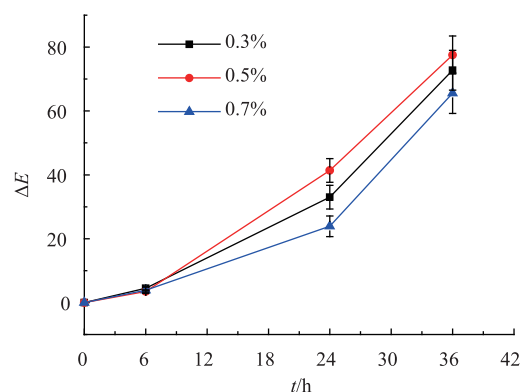


图 5 不同质量分数溴甲酚紫智能标签的 ΔE 值随时间的变化

Fig. 5 Changes of ΔE of different concentrations of bromocresol purple smart tags with time

由图 3、图 4、图 5 可知,在 0 至 24 h 内,青鱼样品的挥发性盐基氮值较低,青鱼样品仍处于一级鲜度的范围内。而在 30 h 至 36 h 内,青鱼的挥发性盐基氮的值逐渐超出了国家规定的二级鲜度的上限。

表现智能标签明度的 L^* 及表现智能标签黄蓝的 b^* 随着时间发生了非常明显的变化, L^* 由最初较为明亮的 80 左右不断下降, 至 36 h 后仅为 45, 这说明智能标签的明度发生了极为明显的由亮至暗的改变。同时, b^* 由最初的 60~70, 随着青鱼样品新鲜度的降低也在不断下降。实验进行 36 h 后, 质量分数为 0.3% 的智能标签以及 0.5% 的智能标签的 b^* 均下降至 0 以下, 而 0.7% 的智能标签的 b^* 也下降至 10.53, b^* 从最初偏向黄色色域逐渐变为偏向蓝色色域。智能标签的颜色也由亮黄色逐渐变为黄褐色、青色, 最终变为蓝紫色, 且变色的过程与青鱼样品的逐渐变质的过程对应度较好。

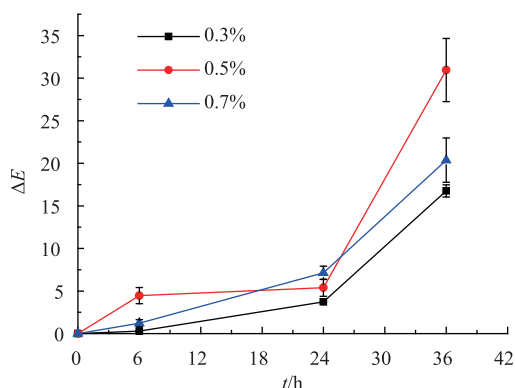


图 6 不同质量分数溴百里香酚蓝智能标签的 ΔE 值随时间的变化曲线

Fig. 6 Changes of b^* of different concentrations of bromothymol blue smart tags with time

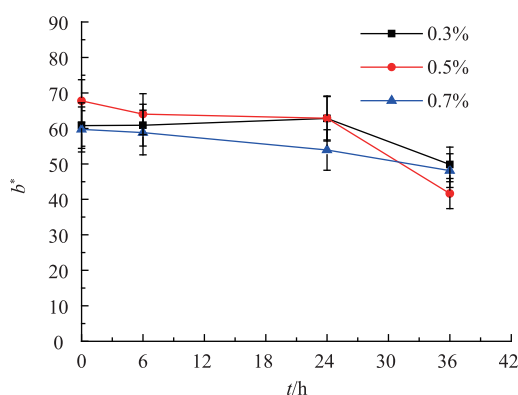


图 7 不同质量分数溴百里香酚蓝智能标签的 b^* 值随时间的变化曲线

Fig. 7 Changes of ΔE of different concentrations of bromothymol blue smart tags with time

由图 6、图 7 可以看出, 溴百里香酚蓝在 0~30 h 时的色差变化均不是很明显, 在 30~36 h 时 ΔE 值才发生了较为明显的变化。虽然溴百里香酚蓝制成

的智能标签也在青鱼样品腐坏之后发生了明显的颜色变化, 但是在鱼从一级鲜度和二级鲜度之间变化的过程中, 溴百里香酚蓝并没有发生颜色的平滑改变且颜色变化远不如溴甲酚紫明显, 就指示青鱼样品的新鲜度而言, 其准确度以及和挥发性盐基氮变化的相关性, 均不如溴甲酚紫制成的智能标签。

在与其相同环境中, 空白的溴甲酚紫和溴百里香酚蓝智能标签的色差变化如下:

表 1 质量分数 0.5% 溴甲酚紫在无样品下的色差变化

Table 1 Color changes of 0.5% bromocresol purple without sample

t/h	L^*	a^*	b^*	ΔE
0	78.32±1.61	12.90±0.23	66.93±0.50	0
6	78.40±1.24	12.36±0.38	66.17±1.17	0.94
24	78.28±1.32	11.01±0.19	65.47±1.01	2.39
36	77.94±2.08	11.12±0.24	65.48±1.26	2.33

表 2 质量分数 0.5% 溴百里香酚蓝在无样品下的色差变化

Table 2 Color changes of 0.5% bromothymol blue without sample

t/h	L^*	a^*	b^*	ΔE
0	80.36±0.80	10.32±0.67	66.65±0.64	0
6	79.22±1.11	10.18±0.74	66.42±0.73	1.17
24	79.25±2.45	9.94±0.49	65.38±0.88	1.73
36	78.98±2.35	10.01±0.68	65.02±0.98	2.16

由表 1 和表 2 可见, ΔE 的变化最大也仅为 2.39, 该色差小到人用肉眼不易辨别出其微小的差距, 可见单纯的空气对于智能标签颜色的影响可以小到忽略不计。

也就是说, 在没有放置水产品的密闭食品塑料盒中, 溴甲酚紫和溴百里香酚蓝制成的智能标签颜色变化几乎不变, 说明空气对智能标签的颜色变化几乎没有造成影响。

为了验证新鲜度智能标签在监测不同质量的同种鱼类时是否会受到影响, 将青鱼样品的质量由 30 g 变为 50 g, 观测其是否仍能指示出青鱼由新鲜到变质的变化过程。

由图 8 知, 50 g 青鱼样品在 30 h 时稍微超出淡水鱼虾一级鲜度的限值, 而在 36 h 时已经接近淡水鱼虾二级鲜度的限值。由图 9 和图 10 知, 质量分数为 0.3%、0.5% 以及 0.7% 的智能标签的 L^* 、 b^* 随着青鱼样品的腐坏而不断下降。 L^* 的下降说明, 50 g 青鱼的腐坏过程中, 智能标签的明度不断下降; 而 b^*

由最初在 60 附近下降至 30 h 时的 42~47, 在 36 h 时下降至 35 左右;而当样品最终腐坏时, b^* 均下降至 0 以下, 说明在青鱼样品的变质过程中, b^* 与 30 g 青鱼所进行的实验一样, 从最初偏向黄色色域逐渐变为偏向蓝色色域。智能标签的 ΔE 值在 30 h 时已经大于 19, 在 36 h 时均大于 32, 说明在青鱼样品新鲜、一级鲜度、二级鲜度的变化中, 智能标签的颜色发生了明显的色域变化, 且该变化与青鱼样品的新鲜度变化趋势一致, 这表明, 溴甲酚紫制成的智能标签, 在变化的情况下仍能表现出青鱼样品新鲜度的变化。

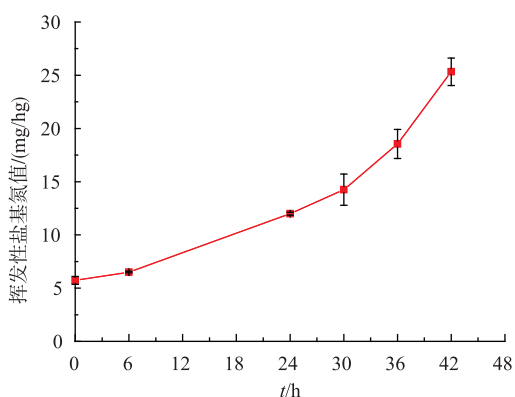


图 8 50 g 青鱼的挥发性盐基氮值随时间的变化

Fig. 8 Changes of TVB-N of 50g black carp with time

2.3 智能标签的颜色变化与青鱼挥发性盐基氮含量的关系

30 g 青鱼和 50 g 青鱼的所有溴甲酚紫智能标签的 ΔE 值与挥发性盐基氮的值的的关系见图 11、12、13。

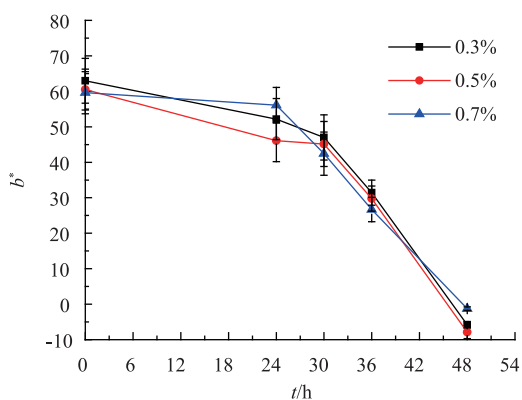


图 9 b^* 随时间的变化曲线

Fig. 9 Changes of b^* of 50g black carp with time

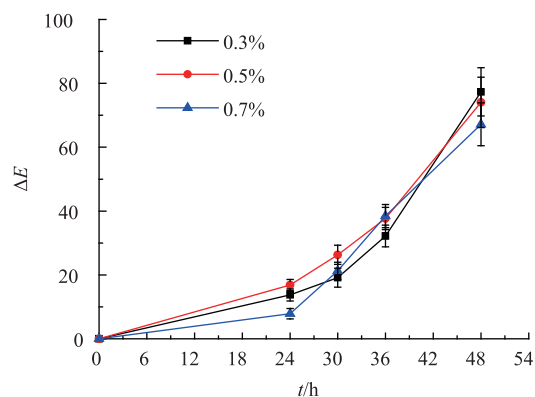


图 10 ΔE 随时间的变化曲线

Fig. 10 Changes of ΔE of 50g black carp with time

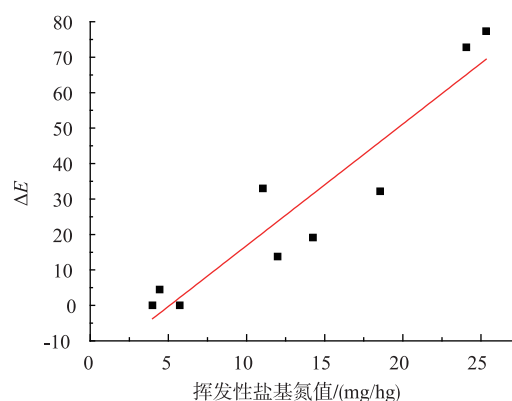


图 11 质量分数 0.3% 溴甲酚紫智能标签 ΔE 值与青鱼挥发性盐基氮值的关系

Fig. 11 Relationship between ΔE of 0.3% bromocresol purple smart tags and TVB-N of black carp

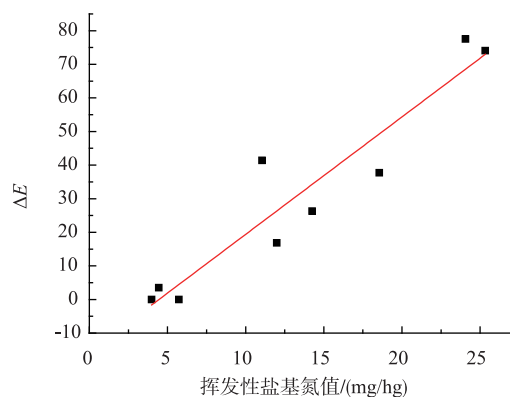


图 12 质量分数 0.5% 溴甲酚紫智能标签 ΔE 值与青鱼挥发性盐基氮值的关系

Fig. 12 Relationship between ΔE of 0.5% bromocresol purple smart tags and TVB-N of black carp

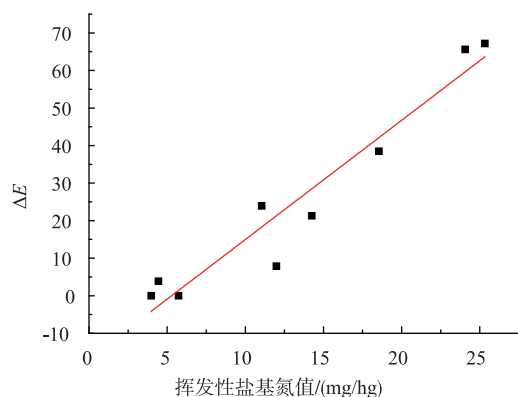


图 13 质量分数 0.7% 溴甲酚紫智能标签 ΔE 值与青鱼挥发性盐基氮值的关系

Fig. 13 Relationship between ΔE of 0.7% bromocresol purple smart tags and TVB-N of black carp

对其分别进行线性拟合,得到以下线性回归方程:

质量分数 0.3% 溴甲酚紫:
 $Y = 3.4297x - 17.4351$ (相关系数 $R = 0.8694$)
 (2-1)

质量分数 0.5% 溴甲酚紫:
 $Y = 3.4956x - 15.5705$ (相关系数 $R = 0.8805$)
 (2-2)

质量分数 0.7% 溴甲酚紫:
 $Y = 3.1750x - 16.7790$ (相关系数 $R = 0.9215$)
 (2-3)

3 种不同质量分数的溴甲酚紫智能标签,拟合得到的回归方程相关系数 R 均大于 0.8,说明 3 种智能标签的 ΔE 值与青鱼挥发性盐基氮质量分数均为高度正相关。

2.4 加装保护膜后的智能标签测定

为了便于淡水水产品的运输与销售,在实际生产中要将制作成的智能标签加装无毒、透气、对智能标签无干扰的保护膜,以避免在运输中水产品与智能标签可能发生的接触干扰智能标签的识别与调控。

本实验是上述 50 g 青鱼新鲜度监控的对照实验,采用食品用保鲜膜,将质量分数为 0.5% 溴甲酚紫制成的智能标签进行包裹,并监测其变色过程,与未经保鲜膜包裹的质量分数 0.5% 溴甲酚紫制成的智能标签进行比较。

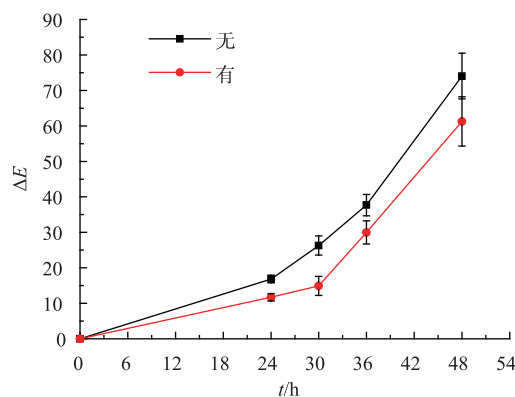


图 14 溴甲酚紫智能标签 ΔE 随时间的变化曲线比较

Fig. 14 Comparison of ΔE of 0.5% bromocresol purple smart tags with or without protective film

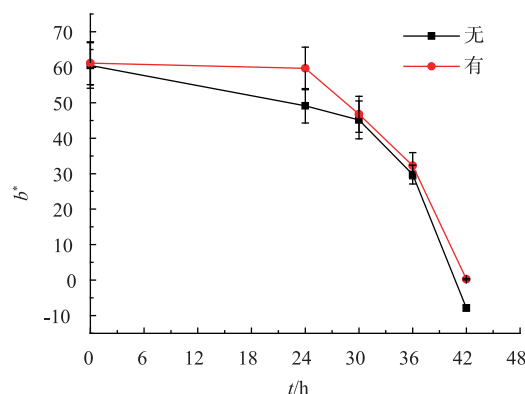


图 15 溴甲酚紫智能标签 b^* 随时间的变化曲线比较

Fig. 15 Comparison of b^* of 0.5% bromocresol purple smart tags with or without protective film

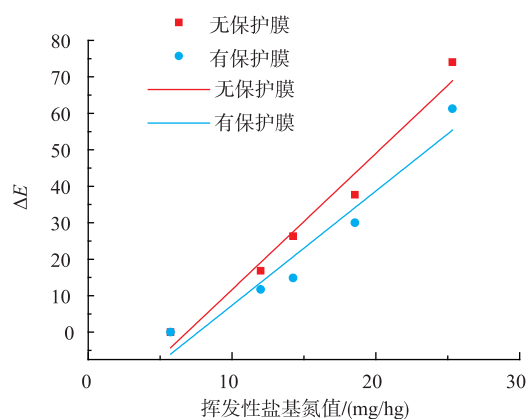


图 16 溴甲酚紫智能标签 ΔE 与挥发性盐基氮值的关系
 Fig. 16 Relationship between ΔE and TVB-N of 0.5% bromocresol purple smart tags with or without protective film

对加装保护膜前后智能标签的 ΔE 与样品中挥发性盐基氮含量的关系进行线性拟合,得到以下回

归方程:

加装后:

$$Y=3.133\ 5x-23.965\ 1 \text{ (相关系数 } R=0.962\ 8) \quad (2-4)$$

加装前:

$$Y=3.734\ 4x-25.674\ 9 \text{ (相关系数 } R=0.925\ 4) \quad (2-5)$$

R 均大于 0.8, 故 ΔE 与样品中挥发性盐基氮含量为高度正相关。

由图 14、15 及 16 可知, 虽然加装保护膜后与加装保护膜之前相比, 存在着一定的色差, 并且 ΔE 与挥发性盐基氮的拟合曲线有较小的数值差, 但是色差的变化趋势几乎一致且加装保护膜前后拟合回归方程 R 均大于 0.9, 说明加装保护膜后的智能标签也能非常良好地指示样品鱼的新鲜度。

3 结 语

1) 随着淡水鱼类的逐渐变质, 溴甲酚紫组的智能标签的颜色的明度 L^* 和 b^* 会发生明显的变化,

智能标签的颜色也由最初的黄色变为暗褐色、青色, 最终在挥发性盐基氮超出国家标准的时候变为蓝紫色。

2) 溴百里香酚蓝组的智能标签颜色变化与溴甲酚紫组相比, 变化的幅度及变化的趋势均不如溴甲酚紫组明显。

3) 空气对智能标签的颜色变化几乎无影响, 空气中置放 36 h 后的色差仍小于人肉眼能够辨别的范围内。

4) 加装保护膜以后, 虽然与对照组相比颜色的变化略小, 但是仍在人能够区别的色差范围之内, 故加装保护膜后, 新鲜度的指示并没有受到太大的影响。

5) 样品青鱼在改变其质量的情况下, 色差的变化依然与之前实验中色差变化相类似, 智能标签的颜色变化趋势也与原先的一致, 挥发性盐基氮与 ΔE 拟合的一元回归曲线的相关系数 R 均大于 0.8, 说明挥发性盐基氮的值与智能标签色差呈显著性相关。

参考文献:

- [1] LI Jianrong, LI Tingting, DING Ting. Progress of research on the comprehensive evaluation of freshness of aquatic products and the construction of shelf-life prediction model[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2016, 34(1): 1-8. (in Chinese)
- [2] YAM K L, TAKHISTOV P T, JOSEPH M. Intelligent Packaging: Concepts and Applications [M]// Parallel Image Analysis. Springer Berlin Heidelberg, 2005: 34-36.
- [3] ZHAO Peicheng, ZHAO Nana, LYU Fei, et al. A review of novel detection technologies for the freshness of marine aquatic products[J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2015, 34(9): 897-905. (in Chinese)
- [4] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. GB/T 5009.44—2003, 肉与肉制品卫生标准的分析方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [5] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. GB 2733—2015, 鲜、冻动物性水产品卫生标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [6] 解萌. 基于色差公式的图像评价方法研究[D]. 北京: 北京印刷学院, 2010.
- [7] FU B, LABUZA T P. Shelf-Life Testing: Procedures and Prediction Methods[M]. New York: Springer, 1997.
- [8] 刘大松. 草鱼肉在微冻和冰藏保鲜中的品质变化及其机理[D]. 无锡: 江南大学, 2012.
- [9] 熊善柏. 水产品保鲜贮运与检验[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.