



## طراحی شناساگر رنگ سنجی بر پایه کورکومین برای تشخیص فساد ماهی قزل آلا

زهرا تیموری<sup>۱</sup>، هاجر شکرچی زاده<sup>۲\*</sup>

\*۱ کارشناسی ارشد، گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران.  
۲ دانشیار گروه علوم و مهندسی صنایع غذایی، دانشکده کشاورزی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران.

اطلاعات مقاله	چکیده
<p>تاریخ های مقاله :</p> <p>تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۷/۲۱</p> <p>تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۱۰/۰۵</p>	<p>در این پژوهش از رنگ طبیعی کورکومین برای نظارت بر کیفیت گوشت ماهی بسته بندی شده از طریق شناساگر تغییر رنگ دهنده استفاده گردید و تغییرات رنگ شناساگر به صورت چشمی و با استفاده از دستگاه رنگ سنج طی نگهداری نمونه های ماهی در دمای محیط (به مدت ۶۰ ساعت) و در یخچال (به مدت ۱۲ روز) مورد ارزیابی قرار گرفت. به منظور ارزیابی کارایی شناساگرهای کاغذی در تعیین کیفیت گوشت ماهی، خصوصیات کیفی گوشت ماهی نظیر شمارش کلی میکروبی، pH، ترکیبات ازته فرار مورد ارزیابی قرار گرفت. این شناساگر دارای ویژگی های بسیار مطلوبی از جمله جذب رطوبت کمتر نسبت به شاهد، پایداری عالی طی نگهداری به مدت ۳۰ روز و گزینش پذیری بالا به تغییرات pH بود. نتایج حاصل از طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه نشان داد، کورکومین به خوبی روی کاغذ صافی سلولزی تثبیت شده است. نتایج مربوط به تغییرات رنگ شناساگر طی نگهداری ماهی نشان داد که با افزایش زمان نگهداری پارامترهای رنگی شناساگر بر پایه کورکومین شامل روشنایی (<math>L^*</math>) به صورت معنی داری کاهش و پارامترهای قرمز-سبزی (<math>a^*</math>) و زرد-آبی (<math>b^*</math>) افزایش یافته است. شناساگر آغشته به کورکومین تغییرات رنگ قابل مشاهده ای را از رنگ زرد تا نارنجی به دلیل حساسیت کورکومین به تغییرات pH و شناسایی ترکیبات ازته فرار و ترکیبات هیدروژن سولفید به نمایش گذاشت. باتوجه به نتایج حاصل از ارزیابی خصوصیات کیفی ماهی در ارتباط با عملکرد و کارایی شناساگر رنگ سنجی طی فساد ماهی می توان نتیجه گرفت، کورکومین پتانسیل خوبی برای کاربرد در سیستم های بسته بندی هوشمند محصولات گوشتی جهت نظارت بر تازگی گوشت ماهی فراهم می کند.</p>
<p>کلمات کلیدی:</p> <p>بسته بندی هوشمند، شناساگر رنگ سنجی، فرآورده های گوشتی، کورکومین.</p> <p>DOI: 10.52547/fsct.19.122.155</p> <p>DOR: 20.1001.1.20088787.1401.19.122.12.5</p> <p>* مسئول مکاتبات: <a href="mailto:shekarchizadeh@iut.ac.ir">shekarchizadeh@iut.ac.ir</a></p>	

## ۱- مقدمه

در حال حاضر گوشت ماهی یکی از فسادپذیرترین گروه های مواد غذایی را تشکیل می دهد و رعایت اصول صحیح بسته بندی علاوه بر افزایش ماندگاری این محصول نقش مهمی در کاهش ضایعات و افزایش سطح بهداشت جامعه از طریق کاهش آلودگی های ناشی از استفاده از محصولات غیربهداشتی و نامناسب را دارد. بسته بندی محصولات گوشتی مخصوصا گوشت ماهی یک صنعت جهانی است که بخش های مختلف آن به طور جداگانه بر وضعیت بازار تأثیر می گذارد [۱]. بسته بندی گوشت تازه برای جلوگیری از آلودگی، تأخیر در فساد و اجازه به برخی از فعالیت های آنزیمی به منظور بهبود میزان نرمی و اطمینان از رنگ گوشت می باشد. علاوه بر این هنگام صحبت برای بسته بندی محصولات گوشتی، عواملی از جمله دهیدراتاسیون، اکسیداسیون چربی ها، تغییر رنگ و از بین رفتن عطر محصول بایستی در نظر گرفته شود. فناوری بسته بندی با توجه به تنوع ویژگی های محصول، تقاضا و کاربردهای اصلی بسته بندی محصولات گوشتی، برنامه هایی برای ارائه محصول بیشتر و کنترل کیفیت به روشی اقتصادی پیشنهاد داده است. با این رویکرد دو نوع بسته بندی در حال حاضر وجود دارد: فناوری بسته بندی فعال<sup>۱</sup> و فناوری بسته بندی هوشمند<sup>۲</sup>. بسته بندی فعال برای تغییر شرایط مواد غذایی به منظور بهبود ایمنی و خواص حسی و افزایش عمر ماندگاری محصول استفاده شده است. در بسته بندی فعال از مواد فعال مانند جاذب رطوبت و سیستم های رهاکننده ترکیبات آنتی اکسیدان استفاده می شود. یکی از محبوب ترین بسته بندی های فعال فناوری بسته بندی تحت اتمسفر تغییر یافته<sup>۳</sup> (MAP) است که به عنوان سدی در مقابل آلاینده ها عمل می کند و نقش اساسی در افزایش ماندگاری محصول یا تأخیر فساد توسط میکروارگانیسم ها دارد. متأسفانه بسته بندی فعال هیچ اطلاعاتی از طراوت و تازگی از طریق بازرسی چشمی برای هشدار آلودگی در بسته های مواد غذایی طی فرآیند بسته بندی یا تغییرات نهایی در زنجیره خنک کننده ارائه نمی دهند [۲].

باتوجه به اهمیت نظارت یا بررسی کیفیت مواد غذایی از مزرعه تا سفره به منظور کاهش مسمومیت ها و افزایش ایمنی و بهداشت محصولات غذایی به دلیل افزایش رضایت مصرف

کننده، استفاده از بسته بندی هوشمند پیشنهاد شده است. بسته بندی هوشمند قادر به ارزیابی، تشخیص و حس کردن محیط داخلی و خارجی بسته بندی به منظور افزایش ایمنی، بهبود کیفیت و هشدار در مورد مشکلات احتمالی در حین حمل و نقل و نگهداری مواد غذایی می باشد [۳]. در حقیقت، بسته بندی هوشمند جریان اطلاعات را در حین حمل و نقل، در قفسه یا خانه مصرف کننده تسهیل می کند. این اطلاعات را می توان از طریق بارکد یا شناساگرهایی به اطلاعات چشمی تبدیل کرد. استفاده از شناساگرها یا اندیکاتورها در قالب یک بسته بندی هوشمند از موارد قابل تحقیق در صنعت گوشت می باشد. در حقیقت شناساگرهای بسته بندی هوشمند با تمرکز بر روش های رنگ سنجی ضمن اینکه می توانند انواع ترکیباتی که در حین فساد تولید می شوند را تشخیص دهند، تغییرات رنگی را ایجاد می نمایند که این تغییرات رنگ با چشم انسان قابل مشاهده می باشند. علت تغییرات رنگ را به برهم کنش هایی که بین ترکیبات موجود در مواد غذایی و ترکیباتی که اساس شناساگرهای رنگ سنجی می باشند، تشکیل می شود ارتباط می دهند [۴].

کورکومین ترکیب زرد رنگی با نام شیمیایی دی فرولیل متان با فرمول مولکولی  $C_{12}H_{20}O_6$  است که مشتق شده از ریزوم گیاه زردچوبه با نام انگلیسی Turmeric و نام علمی *Curcuma longa* بوده و به سه فرم کورکومین I، II و III موجود می باشد (Fig 1). کورکومین حساسیت بالایی به تغییرات pH دارد به طوری که کورکومین در محدوده های pH اسیدی رنگ زرد و در محدوده های pH قلیایی رنگ نارنجی متمایل به قرمز را به نمایش می گذارد زیرا کورکومین در محدوده های pH مختلف با ساختار شیمیایی مختلف سازگار می شوند. در حقیقت از لحاظ شیمیایی کورکومین در حالت تعادل توتومری کتو- انول وجود دارد که البته این تعادل تا حدودی متمایل به سمت فرم انولی است. فرم انول از ساختارهای رزونانسی پایدار بوده که ماهیتی شبه آروماتیک دارد. تشکیل این ساختارها به درجه اسیدی یا قلیایی بودن محیط بستگی دارد [۵]. به همین دلیل امروزه استفاده از رنگ های طبیعی کورکومین به دلیل حساسیت بالای کورکومین به تغییرات pH ناشی از ترکیبات تولید شده حاصل از تغییرات شیمیایی یا فعالیت میکروارگانیسم ها، به منظور نظارت بر کیفیت محصولات گوشتی توصیه شده است.

1. Active packaging
2. Intelligent packaging
3. Modified atmosphere packaging

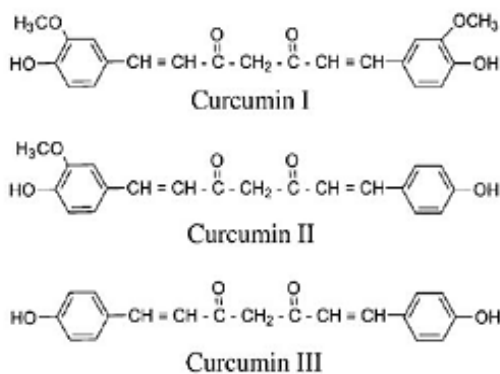


Fig 1 The chemical structure of curcumin I, II, III

تاکنون پژوهش‌هایی در زمینه طراحی شناساگرهای رنگ سنجی برپایه کورکومین به منظور تشخیص فرآورده‌های دریایی صورت گرفته است که هریک مزایای خاص خود را دارند. لاراساتی و همکاران (۲۰۱۲) با استفاده از روش‌های برچسب‌های رنگ سنجی به کمک رنگ طبیعی کورکومین و کاغذ سلولزی قادر به ارزیابی فساد و تازگی گوشت میگو شدند. آنها نتیجه گرفتند که در نمونه‌های محصولات دریایی همبستگی زیادی بین پاسخ شناساگر با افزایش ترکیبات نیتروژن دار فرار وجود دارد [۶]. لینجو و همکاران (۲۰۱۷) با استفاده از صمغ تارا و پلی ونیل الکل به کمک کورکومین فیلم‌های رنگ سنجی به منظور تشخیص pH و در نهایت تعیین تازگی محصول موجود در بسته بندی ماده غذایی طراحی کردند. نتایج بدست آمده نشان داد که درجه فساد محصول را می‌توان بدون نیاز به بازکردن بسته تخمین زد زیرا طی نگهداری محصولات غذایی ترکیبات مختلف موثر بر pH تولید می‌شوند و همین باعث می‌گردد شناساگرهای رنگی به کار رفته به دلیل تغییرات pH تغییرات رنگی را نشان دهند که این تغییرات رنگی به عنوان سیگنالی برای هشدار به مصرف کننده در مورد کیفیت محصول عمل می‌کنند [۷].

تاکنون تحقیقاتی به منظور استفاده از کورکومین در تهیه شناساگر کاغذی برای شناسایی ترکیبات هیدروژن سولفیدی انجام نگرفته است.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- مواد

در این تحقیق ماهی قزل الا رنگین کمان درجه یک از منطقه دستگرد استان اصفهان خریداری شد. محیط کشت پلیت کانت آگار<sup>۴</sup>، بافر فسفات، بوریک اسید، سدیم سولفید، کلریدریک اسید، دی متیل سولفید، منیزیم اکسید، هپتان، کلروفرم، بوتانول، متانول و معرف متیل رد از شرکت مرک آلمان تهیه شد.

### ۲-۲- تهیه محلول کورکومین

پودر کورکومین به میزان ۰/۰۳ گرم به آرامی به ۳۰ میلی لیتر آب مقطر که روی همزن مغناطیسی (آیکا مدل RH22، آلمان) قرار داشت اضافه شد و به منظور اطمینان از هیدراته شدن کامل کورکومین، به مدت یک شبانه‌روز در دمای محیط هم‌زده شد [۸].

### ۲-۳- تعیین ویژگی های طیفی محلول

#### کورکومین در برابر تغییرات pH

۰/۱ میلی لیتر از محلول کورکومین ساخته شده به ۱۰ میلی لیتر بافر ساخته شده به روش بریتون رابینسون<sup>۵</sup> اضافه شد و طیف محلول کورکومین در pH های مختلف (۱۱ تا ۵) با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر (هچ لنج، آمریکا) در محدوده ۳۸۰ تا ۷۸۰ نانومتر قرائت شد [۹]. بافر بریتون

در این تحقیق استفاده از رنگ طبیعی کورکومین در تهیه شناساگر کاغذی در بسته بندی ماهی مد نظر بوده است تا بتوان با استفاده از شناساگر تولید شده فساد ماهی ناشی از ترکیبات تولید شده حاصل از تغییرات شیمیایی یا فعالیت میکروارگانیسم‌ها مانند ترکیبات ازته فرار و هیدروژن سولفید را توسط تغییرات رنگی که با چشم قابل تشخیص باشد، شناسایی کرد. همچنین حساسیت این شناساگر به انواع ترکیبات گازی تولید شده طی فساد ماهی که سبب تغییر رنگ کورکومین می‌شود، مورد ارزیابی قرار گرفته است. درحالی‌که

4. Plate Count Agar  
5. Britton – Robinson

## ۲-۵-۲- تغییرات رنگ شناساگر رنگ سنجی در مقابل

### تغییرات pH

شناساگر کاغذی تهیه شده حاوی کورکومین به شکل دایره ای با قطر ۲ سانتی متر درون ۳ میلی لیتر بافر بریتون رابینسون غوطه‌ور شد و تغییرات رنگ شناساگر تهیه شده در pH های مختلف (۵ تا ۱۱) با استفاده از رنگ سنج (نیپون دنشوکو مدل ZE6000، ژاپن) اندازه گیری شد و پارامترهای رنگی  $L^*$ ،  $a^*$ ،  $b^*$  تعیین شدند. برای کلیه شناساگرها اندازه‌گیری تغییرات رنگ در دمای ۲۵ درجه سلسیوس انجام شد [۱۰]

## ۲-۵-۳- طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه مجهز به

### سیستم ATR<sup>۱</sup>

به منظور بررسی گروه‌های عاملی و شکل‌گیری واکنش‌های احتمالی پس از تولید شناساگر رنگ سنجی از طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه مجهز به سیستم ATR (بروکر مدل تنسور، آلمان) استفاده گردید. برای این منظور پودر کورکومین، شناساگر کاغذی حاوی کورکومین و کاغذ سلولزی در داخل دستگاه قرار داده شدند و طیف‌سنجی در محدوده عدد موج  $4000-500 \text{ cm}^{-1}$  با درجه تفکیک  $4 \text{ cm}^{-1}$  انجام شد. طیف‌های حاصل با استفاده از نرم افزار spectwin تحلیل شدند.

## ۲-۵-۴- پایداری شناساگر طی زمان

برای اندازه‌گیری پایداری شناساگر کاغذی حاوی کورکومین طی زمان، شناساگر تهیه شده درون ظروف درب‌دار گذاشته شدند و به مدت یک ماه در دمای اتاق به صورت ساکن قرار داده شدند و طی این مدت در بازه‌های زمانی مشخص (هر ۲۴ ساعت یکبار به مدت ۳۰ روز)، پارامترهای رنگی  $L^*$ ،  $a^*$ ،  $b^*$  با استفاده از رنگ سنج اندازه‌گیری شد و در نهایت پایداری شناساگرها در مدت‌زمان نگهداری مورد ارزیابی قرار گرفت.

## ۲-۵-۵- تغییرات رنگ شناساگر رنگ سنجی در مقابل

### ترکیبات فرار مختلف

به منظور بررسی توانایی شناساگر کاغذی حاوی کورکومین در شناسایی ترکیبات مختلف و فراری که طی فساد تولید می‌شوند، تغییرات رنگ شناساگر در مقابل تعدادی از ترکیبات

رابینسون (با نام مستعار BRB) مخلوط بوریک اسید، استیک اسید و فسفریک اسید ۰/۰۴ مولار می‌باشد که pH آن با محلول سدیم هیدروکسید ۰/۲ مولار تنظیم می‌شود. برای این منظور ۰/۲۴ گرم بوریک اسید، ۰/۲۳ میلی لیتر استیک اسید و ۰/۲۴ میلی لیتر فسفریک اسید در مقدار کمی آب مقطر حل و در یک بالن حجمی ۱۰۰ میلی لیتری به حجم رسانده شد.

## ۲-۴- تهیه شناساگر کاغذی بر مبنای

### کورکومین

به منظور تهیه شناساگر کاغذی بر مبنای کورکومین ابتدا کاغذ صافی واتمن شماره ۱۰۰۱ به صورت دایره‌ای با قطر ۲ سانتی متر برش داده شد. سپس کاغذ صافی در دمای محیط و به مدت ۱۲ ساعت در ۱۰ میلی لیتر از محلول کورکومین با غلظت ۱ mg/mL غوطه‌ور شد. پس از آن شناساگر کاغذی با استفاده از گاز نیتروژن خشک گردید.

## ۲-۵-۵- ویژگی شناساگر کاغذی

### ۲-۵-۱- جذب رطوبت شناساگر کاغذی

یکی از مهم‌ترین پارامترهای موثر بر عملکرد شناساگر کاغذی، جذب رطوبت موجود در بسته بندی ماده غذایی توسط شناساگر می‌باشد. لذا برای اندازه‌گیری میزان جذب رطوبت شناساگر تهیه شده بر پایه کورکومین، ابتدا شناساگرهای کاغذی تهیه شده حاوی کورکومین به شکل دایره‌ای با قطر ۲ سانتی متر در قسمت داخلی درب ظروف شیشه‌ای با درب سوراخ دار قرار داده شد. درون ظرف شیشه‌ای با ۱۰ میلی لیتر سدیم کلرید پر شد. سپس ظروف شیشه‌ای درون یک دسیکاتور محتوی سیلیکاژل قرار گرفتند و در دمای ۲۵ درجه سلسیوس نگهداری شدند. وزن شناساگرهای کاغذی هر ۱۲ ساعت و به مدت ۱۲ روز به وسیله ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۰۱ اندازه‌گیری شد. جذب رطوبت شناساگرها طبق معادله ۱ محاسبه گردید.

معادله ۱

$$\text{Moisture absorption} = \frac{W_t - W_i}{W_i} \times 100$$

$W_t$  = وزن شناساگر کاغذی در هر زمان بر حسب میلی گرم

$W_i$  = وزن اولیه شناساگر کاغذی بر حسب میلی گرم

## ۷-۲- ارزیابی عملکرد و کارایی شناساگر رنگ

### سنجی در تعیین فساد ماهی

#### ۷-۲-۱- pH نمونه ماهی

۵ گرم نمونه فیله ماهی با ۴۵ میلی لیتر آب مقطر به مدت یک دقیقه هموژن شدند و pH نمونه‌ها در دمای اتاق با دستگاه pH متر (اکسون، مالزی) که با استفاده از بافر ۴، ۷ و ۱۰ استاندارد شده بود، اندازه گیری شدند.

#### ۷-۲-۲- ترکیبات ازته فرار (TVB-N) نمونه ماهی

اندازه گیری میزان ترکیبات ازته فرار موجود در نمونه های ماهی به روش تقطیر کلدال و با تیتراسیون عصاره بدست آمده از نمونه انجام گردید. ابتدا ۱۰ گرم از نمونه گوشت ماهی قزل آلا همراه با ۲ گرم منیزیم اکسید و ۵۰۰ میلی لیتر آب مقطر داخل بالن کلدال ریخته شدند. چند قطعه سنگ جوش و مقداری پارافین به عنوان ضد کف به بالن تقطیر کلدال اضافه گردید. در انتهای دستگاه یک ارلن مایر ۲۵۰ میلی لیتری حاوی ۲۵ میلی لیتر محلول بوریک اسید ۲٪ به همراه چند قطره معرف متیل رد قرار داده شدند. محلول بوریک اسید موجود در ارلن مایر به محض قلیایی شدن توسط بازهای ازته فرار تقطیر شده زرد رنگ شدند. عمل تیتراسیون تا جایی ادامه پیدا کرد که محلول دوباره قرمز رنگ شد. مقدار TVB-N به صورت میلی گرم در صد گرم گوشت ماهی با توجه به معادله ۲ محاسبه شد.

$$\text{TVB-N} = 14 \times \text{حجم اسید مصرفی}$$

معادله ۲

#### ۷-۲-۳- شمارش کلی میکروبی نمونه های ماهی

ابتدا ۱۰ گرم از نمونه فیله ماهی قزل آلا با ۹۰ میلی لیتر از محلول سدیم کلرید ۰/۸۵ درصد تحت شرایط استریل مخلوط و همگن شدند. از این محلول جهت تهیه رقت‌های متوالی و شمارش کلی میکروبی با قرار دادن در محیط کشت مناسب و دمای ۳۵ درجه سانتی گراد استفاده گردید. به منظور شمارش کلی میکروبی ماهی طی نگهداری در دمای محیط و در دمای یخچال، یک میلی لیتر از رقت‌های مورد نظر در محیط کشت پلیت کانت آگار به صورت پورپلیت دو لایه کشت داده شد و پلیت‌ها به مدت ۳ روز در دمای ۳۵ درجه سلسیوس نگهداری شدند و تعداد میکروارگانیزم‌های شمارش شده در واحد CFU/g گزارش شدند.

شیمیایی و فرار که طی فساد ماهی تولید می‌شوند، مورد ارزیابی قرار گرفت. ابتدا شناساگر کاغذی حاوی کورکومین به شکل دایره‌ای با قطر ۲ سانتی متر درون درپوش پیچی ویال شیشه‌ای حاوی ترکیبات فرار اتانول، هگزان، ۱- هگزانول، استون، دی متیل آمین و تری متیل آمین با غلظت ۱۰۰  $\mu\text{M}$  قرار داده شدند و به منظور بررسی بهتر تغییرات کیفی شناساگر پارامترهای رنگی  $L^*$ ،  $a^*$ ،  $b^*$  با استفاده از رنگ سنج اندازه‌گیری شد.

## ۷-۲-۶- استفاده از شناساگر رنگ سنجی در

### ارزیابی فساد ماهی قزل آلا

ابتدا نمونه‌های ماهی قزل آلا در شرایط یخچالی به سرعت به آزمایشگاه منتقل گردید. در آزمایشگاه پوست، محتوی شکمی و فلس‌های ماهی جداسازی شد و با استفاده از دستکش، تخته برش و چاقوی استریل شده با شعله، به منظور جلوگیری از آلودگی منطقه برش داده شده، به بخش‌های مختلفی تقسیم گردید و درون پتری دیش‌های مربوط به آزمایش قرار داده شد. نمونه‌های ماهی بر اساس درجه حرارت نگهداری به دو بخش تقسیم شدند. مجموعه اول ماهی‌هایی بودند که در دمای محیط (۲۵ درجه سلسیوس) نگهداری شدند و مجموعه دوم ماهی‌هایی بودند که در دمای یخچال (۴ درجه سلسیوس) نگهداری شدند. به منظور انجام آزمایش ابتدا ۷۵ گرم از فیله ماهی قزل آلا به صورت مجزا درون پتری دیش‌های شیشه‌ای کورکومین به روی درب شیشه‌ای پتری دیش‌های شیشه‌ای حاوی فیله ماهی قزل آلا قرار داده شد. سپس پتری دیش‌های شیشه‌ای جهت جلوگیری از نفوذ عوامل آلوده کننده گوشت به درون بسته، با سلفون پوشش داده شدند. تغییرات رنگ شناساگر کاغذی حاوی کورکومین نمونه‌های ماهی قزل آلا نگهداری شده در دمای محیط (۲۵ درجه سلسیوس) به مدت ۶۰ ساعت هر ۶ ساعت یکبار و برای نمونه‌های ماهی نگهداری در یخچال (۴ درجه سلسیوس) به مدت ۱۲ روز به صورت روزانه با استفاده از رنگ سنج اندازه گیری شد و پارامترهای رنگی  $L^*$ ،  $a^*$ ،  $b^*$  مورد ارزیابی قرار گرفت.

## ۲-۸- تجزیه و تحلیل آماری

نتایج بدست آمده با استفاده از روش آنالیز تجزیه واریانس (ANOVA) و با استفاده از آزمون حداقل تفاوت معنی دار در قالب طرح کاملا تصادفی انجام گرفت. تمامی اندازه‌گیری‌ها در دو تکرار انجام شد. آنالیز آماری نتایج به دست آمده با استفاده از نرم افزار SAS 24 در سطح اطمینان ۹۵٪ ارزیابی شد. تمامی نمودارها با استفاده از نرم افزار میکروسافت آفیس اکسل ۲۰۱۹ رسم شد.

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- ارزیابی ویژگی های طیفی محلول

#### کورکومین در برابر تغییرات pH

برای تعیین ویژگی‌های نوری محلول کورکومین در اثر تغییرات pH، تغییرات رنگ ظاهری و همچنین طیف سنجی مرئی-فرابنفش محلول کورکومین در pH های مختلف مورد بررسی قرار گرفت. تغییرات رنگ محلول کورکومین در مقابل تغییرات pH در شکل ۲ نشان داده شده است. شکل ۲ تغییرات محسوس رنگ محلول کورکومین از زرد روشن به نارنجی-قرمز با افزایش مقادیر pH از ۵ تا ۱۱ را نشان می‌دهد. در حقیقت محلول کورکومین در pH های زیر ۸ دارای رنگ زرد روشن می‌باشد، درحالی‌که در pH های ۹ تا ۱۱ دارای رنگ

نارنجی مایل به قرمز است. علت تغییرات رنگ محلول کورکومین در مقابل تغییرات pH را به ترکیبات فنلی و پیوندهای اشباع نشده ساختار کورکومین نسبت می‌دهند که شکل و الگوی آن در شکل ۳ نشان داده شده است. در حقیقت فرم کتونی ساختار کورکومین در محیط های اسیدی و خنثی غالب است، در حالی‌که فرم انولی ساختار کورکومین در محیط‌های قلیایی غالب است.

شکل ۴ نشان می‌دهد که بیشینه جذب کورکومین در pH های ۸ حدود ۴۴۰ نانومتر است. با افزایش pH، بیشینه جذب کورکومین به حدود ۴۷۰ نانومتر تغییر مکان پیدا می‌کند. این شکل همچنین نشان می‌دهد که شدت جذب محلول کورکومین در pH های قلیایی بیشتر از pH های اسیدی و خنثی است. ژانگ و همکاران (۲۰۲۱) تغییرات مشابه حساسیت به pH را در شناساگرهای آغشته به کورکومین مشاهده کردند [۱۱]. آن‌ها علت تغییرات رنگ را به تغییر ساختار کورکومین به هنگام قرار گرفتن در pH های مختلف نسبت دادند علت تغییر موقعیت بیشینه جذب کورکومین در شرایط اسیدی یا بازی را می‌توان به ساختار شیمیایی کورکومین نسبت داد. با توجه به فرم کتونی و انولی کورکومین (شکل ۳) با افزایش قلیائیت، بار درون مولکولی از حلقه فنیل به سمت کربونیل منتقل شده و فرم کتونی کورکومین تغییر پیدا می‌کند و به دنبال آن فرم انولی ساختار کورکومین غالب می‌شود.



Fig 2 Color changes of curcumin toward pH change

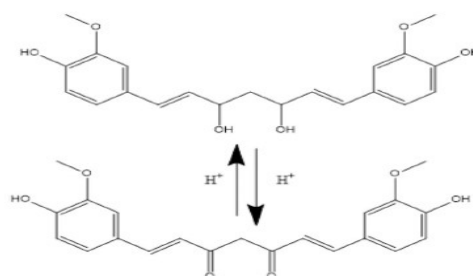


Fig 3 Structural changes of curcumin toward pH changes

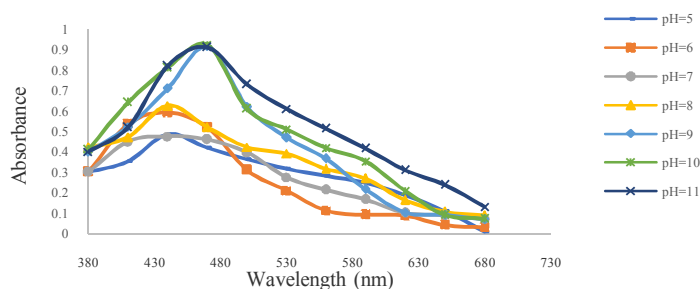


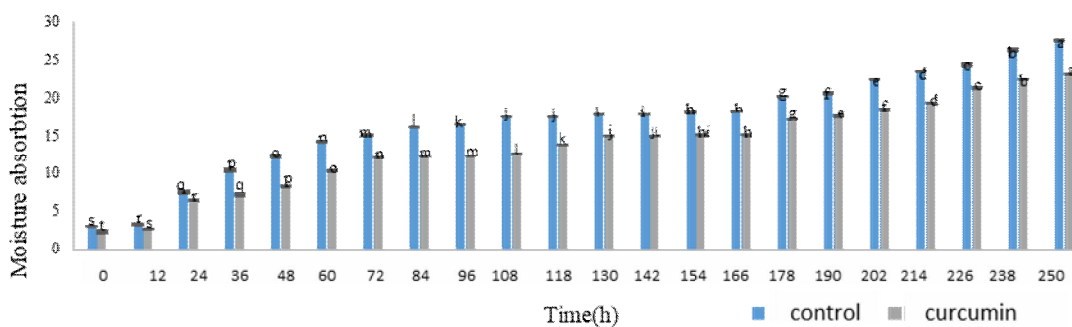
Fig 4 Curcumin spectroscopy toward pH changes

شناساگر آغشته به کورکومین به صورت معنی داری طی زمان افزایش یافته است. البته آغشته کردن کاغذ سلولزی به کورکومین اثر معنی داری بر کاهش جذب رطوبت شناساگر کاغذی داشته است. به طوری که در رطوبت نسبی ۷۶٪، جذب رطوبت در روز دوازدهم (۲۵۰ ساعت) برای کاغذ سلولزی و کاغذ آغشته به کورکومین به ترتیب ۲۷/۵۹ و ۲۳/۱۱ درصد بود. علت کاهش جذب رطوبت شناساگر آغشته به کورکومین را می توان به افزایش آبگریزی شناساگر به دلیل ماهیت آبگریز کورکومین نسبت داد. لیو و همکاران (۲۰۲۲) در تحقیقات خود نشان دادند که افزودن برموکروزول گرین به شناساگر باعث کاهش جذب رطوبت در حدود ۰/۵ درصد به دلیل افزایش آبگریزی شده است [۷].

### ۳-۲- ویژگی های شناساگر کاغذی

#### ۳-۲-۱- جذب رطوبت

یکی از ویژگی های مهم شناساگر رنگ سنجی کاغذی این است که تحت تاثیر رطوبت نسبی محیط قرار نگیرد. زیرا زمانی که شناساگر رنگ سنجی درون بسته بندی ماهی قرار داده می شود، رطوبت نسبی بالای بسته می تواند بر تغییر رنگ شناساگر اثر منفی بگذارد و باعث عملکرد نادرست شناساگر رنگ سنجی شود. همچنین پس از جذب رطوبت، ممکن است شناساگر رنگ سنجی شکننده و در برابر عوامل مکانیکی آسیب پذیر و حساس گردد [۱۲]. نتایج میانگین داده های مربوط به جذب رطوبت کاغذ سلولزی و کورکومین در شکل ۵ نشان داده شده است. با توجه به نتایج می توان گفت جذب رطوبت



Small letters indicate significant difference between moisture absorption of each indicator during the time in the 95% confidence level

Fig 5 Moisture absorption diagram of control and curcumin indicator

رنگ شناساگر کاغذی حاوی کورکومین در مقابل pH های مختلف در جدول ۱ نشان داده است. نتایج جدول تغییرات محسوس و معنی دار شناساگر حاوی کورکومین از زرد روشن تا نارنجی متمایل به قرمز را با افزایش pH از ۵ تا ۱۱ نشان می دهد. علت تغییرات پارامترهای رنگی شناساگر رنگ سنجی بر پایه کورکومین در مقابل تغییرات pH را به ترکیبات فنلی و

### ۳-۲-۲- تغییرات رنگ شناساگر رنگ سنجی در مقابل

#### تغییرات pH

به منظور ارزیابی حساسیت شناساگر رنگ سنجی تهیه شده حاوی کورکومین به تغییرات pH، تغییرات رنگ شناساگر در مقابل تغییرات pH با استفاده از دستگاه رنگ سنج مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج میانگین داده های مربوط به تغییرات

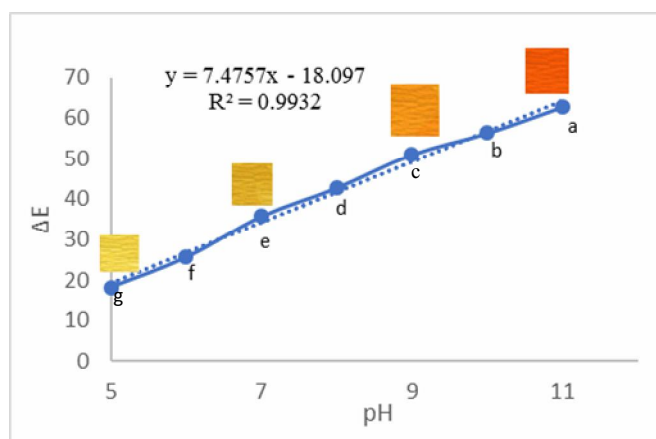
صورت استفاده از شناساگر تولید شده برای تشخیص فساد مواد غذایی، شناساگر رنگ سنجی بر پایه کورکومین برای فساد ناشی از تغییر pH قابل استفاده می‌باشد. شکل ۶ منحنی  $\Delta E$  شناساگر رنگ سنجی بر پایه کورکومین در مقابل تغییرات pH و همچنین تصاویری از این شناساگر در pHهای مختلف را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج (شکل ۶) می‌توان گفت رابطه مستقیم و خطی بین تغییرات رنگ شناساگر رنگ سنجی بر پایه کورکومین و تغییرات pH وجود دارد. این نتایج با یافته‌های لیستیارینی و همکاران (۲۰۱۸) در رابطه با تغییر پارامترهای رنگی  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  کورکومین در مقابل تغییرات pH مطابقت زیادی داشت [۶].

پیوندهای اشباع نشده ساختار کورکومین ارتباط می‌دهند که شکل و الگوی آن در شکل ۳ نشان داده شده است. همین امر سبب شده که پارامترهای  $a^*$  و  $b^*$  شناساگر بر پایه کورکومین با افزایش pH به طور معنی‌داری (از حد ۰/۳۸ برای  $a^*$  به حدود ۳۰ و از حدود ۵۷ برای  $b^*$  به حدود ۸۲) افزایش یابد که نشان دهنده افزایش قرمزی و زردی رنگ شناساگر می‌باشد. همچنین پارامتر  $L^*$  با افزایش pH به طور معنی‌داری (از حدود ۷۵ به حدود ۴۱) کاهش یافته که نشان دهنده تیره شدن شناساگر تحت تاثیر افزایش pH است. شناساگر رنگ سنجی بر پایه کورکومین در حضور ترکیبات قلیایی دارای رنگ نارنجی متمایل به قرمز بوده است نتایج نشان می‌دهد که در

**Table 1** Color parameters of colorimetric indicator based on curcumin toward pH changes

Colorimetric indicator based on curcumin			pH
color parameters			
$L^*$	$a^*$	$b^*$	
75.37±0.01 <sup>a</sup>	0.38±0.01 <sup>g</sup>	57.43±0.01 <sup>g</sup>	5
65.28±0.14 <sup>b</sup>	4.77±0.02 <sup>f</sup>	60.35±0.02 <sup>f</sup>	6
58.45±0.04 <sup>c</sup>	17./47±0.01 <sup>e</sup>	69.71±0.01 <sup>e</sup>	7
51.16±0.03 <sup>d</sup>	20.26±0.01 <sup>d</sup>	73.84±0.02 <sup>d</sup>	8
47.73±0.00 <sup>e</sup>	23.38±0.01 <sup>c</sup>	76.33±0.02 <sup>c</sup>	9
42.63±0.05 <sup>e</sup>	27.27±0.02 <sup>b</sup>	80.15±0.00 <sup>b</sup>	10
40.63±0.17 <sup>g</sup>	29.31±0.01 <sup>a</sup>	82.528±0.01 <sup>a</sup>	11

\*The small letters indicate a significant difference in the 95% confidence level ( $p < 0.05$ ).



**Fig 6** Colorimetric indicator response ( $\Delta E$ ) toward various pH value and also pictures of this indicator at different pH

مربوط به محلول کورکومین ارتعاش کششی پیوندهای O-H با ارتعاش کششی پیوندهای C-H همپوشانی داشته و منجر به ایجاد نوار پهنی در محدوده عدد موج  $2900 \text{ cm}^{-1}$  تا  $3800 \text{ cm}^{-1}$  شده است. نوار دوم قابل مشاهده در طیف کورکومین، نوار جذبی واقع شده در عدد موج  $1641 \text{ cm}^{-1}$  است که ناشی

۳-۲-۳- طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه  
با استفاده از طیف سنجی مادون قرمز می‌توان اطلاعات قابل توجهی در خصوص ساختار شیمیایی مواد و شناسایی آنها بدست آورد. شکل ۷ طیف FTIR کورکومین، کاغذ سلولزی و شناساگر کاغذی آغشته به کورکومین را نشان می‌دهد. در طیف



ارتعاش کششی نامتقارن پیوندهای C-H در  $2916\text{cm}^{-1}$  و همچنین ارتعاش کششی پیوندهای C-OH و C-O-C به ترتیب در  $1317\text{cm}^{-1}$  و  $1032\text{cm}^{-1}$  که در طیف سلولز هم دیده شده بود در کنار نوار نسبتاً شدید واقع شده در  $1641\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای C=C در حلقه های بنزنی کورکومین، نشانگر وجود هر دو ساختار سلولز و کورکومین در این نمونه است [۱۴]. بنابراین با توجه به نتایج می توان گفت طیف های مربوط به شناساگرهای آغشته به کورکومین و کاغذ سلولزی نوارهای مشابهی را نشان دادند که نشان دهنده عدم حذف و یا تشکیل پیوند جدید در ساختار کورکومین تهیه شده طی فرایند آغشته کردن شناساگر کاغذی سلولزی با محلول کورکومین می باشد. لذا می توان گفت اضافه کردن کورکومین به شناساگرهای کاغذ سلولزی، باعث تغییر در ماهیت و ساختار شیمیایی ترکیبات کورکومین نشده است.

از ارتعاش خمشی پیوندهای OH و همچنین ارتعاش کششی پیوندهای C=C در حلقه های بنزنی موجود در ساختار کورکومین است [۱۳]. در طیف مربوط به کاغذ سلولزی، ارتعاش کششی پیوندهای O-H و ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن پیوندهای C-H به ترتیب در عدد موج های حدود  $3319\text{cm}^{-1}$ ،  $2922\text{cm}^{-1}$  و  $2882\text{cm}^{-1}$  دیده می شود. ارتعاش کششی پیوندهای C=C در حلقه های بنزنی موجود در ساختار سلولز و همچنین ارتعاش خمشی پیوندهای OH، منجر به نوار جذبی در عدد موج  $1641\text{cm}^{-1}$  شده است. علاوه بر این نوار های ظاهر شده در  $1440\text{cm}^{-1}$  و  $1319\text{cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاش خمشی پیوندهای C-H و ارتعاش کششی پیوندهای C-OH در ساختار سلولز است. نوار نسبتاً شدید واقع شده در عدد موج  $1033\text{cm}^{-1}$  نیز مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای C-O و C-O-C است. در طیف مربوط به شناساگر سلولزی آغشته به کورکومین، وجود نوار مربوط به

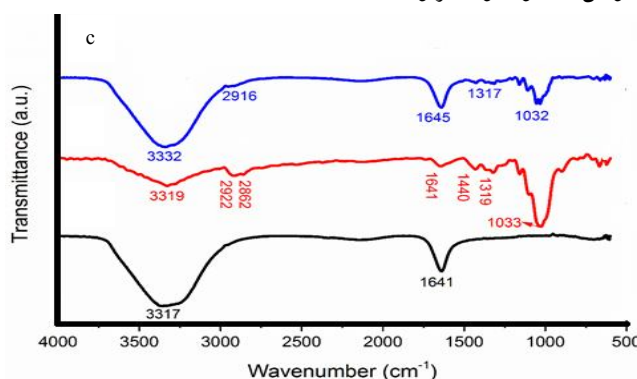


Fig 7 FTIR spectra of (a) Curcumin, (b) Cellulose paper, and (c) Curcumin indicator

تعیین پارامترهای رنگی  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  شناساگرهای رنگ سنجی بر مبنای کورکومین طی ۳۰ روز در جدول ۲ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود پارامترهای رنگی این شناساگر هیچ تغییری طی زمان نداشته اند و رنگ آنها کاملاً ثابت باقی مانده است. لذا می توان گفت که استفاده طولانی مدت از این شناساگرها اثری بر پاسخ آنها نخواهد داشت.

### ۳-۲-۴- پایداری طی زمان

پایداری رنگ شناساگرهای رنگ سنجی یکی از ویژگی های مهم شناساگر برای نظارت بر تازگی محصولات غذایی می باشد. به منظور ارزیابی پایداری شناساگرهای کورکومین طی زمان، تغییرات رنگ شناساگرها طی گذشت زمان با استفاده از دستگاه رنگ سنج مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج

Table 2 Color stability of indicator based on curcumin

Colorimetric indicator based on curcumin			(day) Time
color appearance parameters			
$L^*$	$a^*$	$b^*$	
79.68±00.00	-2.45±00.00	18.48±00.00	1-30

به منظور ارزیابی گزینش پذیری شناساگر رنگ سنجی تهیه شده، تغییرات رنگ شناساگر رنگ سنجی در مقابل تعدادی از ترکیبات فرار که طی فساد ماهی تولید می شوند به صورت

### ۳-۲-۵- تغییرات رنگ شناساگر رنگ سنجی در مقابل

ترکیبات فرار مختلف

علت دارا بودن ترکیبات فنلی و پیوندهای اشباع نشده ارتباط می‌دهند. این در حالی است که سایر ترکیبات مورد بررسی اثر قابل توجهی بر پارامترهای رنگی شناساگر رنگ سنجی بر پایه کورکومین نداشتند. این نتایج با یافته های ژای و همکاران (۲۰۱۹) در رابطه با تغییر پارامترهای رنگی  $L^* a^*, b^*$  کورکومین در مقابل ترکیبات فرار تری متیل آمین، دی متیل آمین و استون که طی فساد میگو تولید می‌شوند، مطابقت زیادی داشت. بنابراین می‌توان گفت که کورکومین دارای خاصیت انتخاب پذیری و حساسیت بالایی در شناسایی ترکیبات اثرگذار بر pH محیط شامل ترکیبات ازته فرار، هیدروژن سولفید، متانتیول و استیک اسید می‌باشند [۱۳].

کیفی مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج تعیین پارامترهای رنگ  $L^* a^*, b^*$  شناساگر رنگ سنجی بر مبنای کورکومین در مقابل ترکیبات فرار در جدول ۳ نشان داده شده است. جدول ۳ نشان می‌دهد که پارامترهای رنگی شناساگر رنگ سنجی بر پایه کورکومین در مقابل ترکیبات ازته فراری شامل دی متیل آمین، تری متیل آمین، هیدروژن سولفید، متانتیول و استیک اسید تغییرات محسوس و قابل توجهی از زرد روشن به نارنجی متمایل به قرمز داشته است. همانطور که قبلاً اشاره شد، علت تغییرات پارامترهای رنگی شناساگر رنگ سنجی بر پایه کورکومین در مقابل ترکیبات فرار مذکور را به توانایی ترکیبات مذکور در تغییر دادن pH محیط و تغییر ساختار کورکومین به

**Table 3** Color parameters of colorimetric indicator toward diferent volatile compounds

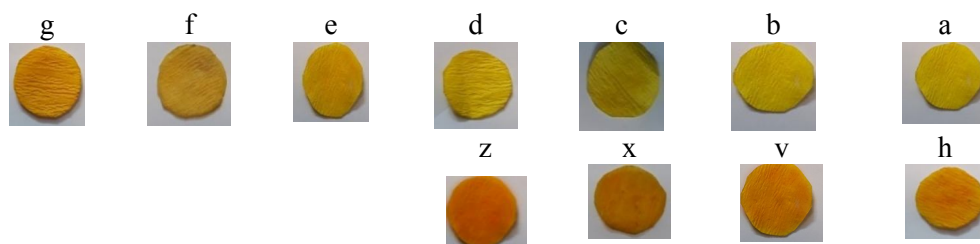
color parameters			volatile compounds
L*	a*	b*	
79.63	-2.45	39.12	Control
52.81	17.42	67.22	trimethylamine
54.53	16.43	57.71	Dimethylamine
67.77	1.26	60.47	Acetic acid
78.72	-2.44	39.10	Hexan
78.32	-2.35	39.27	1-hexanol
79.52	-2.34	39.45	Acetone
78.60	-1.74	40.17	Methanethiol
77.27	-1.59	40.22	Hydrogensulfide

\*The small letters indicate a significant difference in the 95% confidence level ( $p < 0.05$ ).

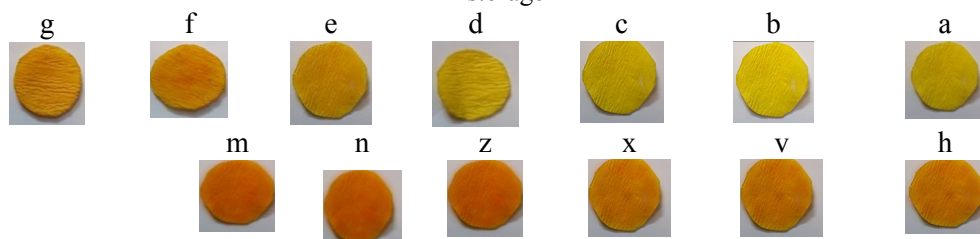
کورکومین از رنگ زرد به رنگ نارنجی متمایل به قرمز می‌باشند. شناساگرهای رنگ سنجی بر پایه کورکومین در زمان ابتدایی فساد تغییرات رنگ اندکی را نمایش می‌دهند و در اواخر مدت زمان نگهداری (۶۰ ساعت در دمای محیط و روز دوازدهم در دمای یخچال) گوشت ماهی تغییرات رنگ محسوسی را به نمایش می‌گذارند. در حقیقت در زمان ابتدایی فساد گوشت ماهی، گونه‌های میکروبی ابتدا گلوکز را به عنوان منبع کربن مصرف می‌نمایند و در مراحل انتهایی فساد پس از اتمام گلوکز از پروتئین به عنوان منبع انرژی و کربن استفاده می‌کنند و بر اثر تجزیه پروتئین توسط آنزیم‌های پروتئازی گونه‌های سودوموناس، سراتیا و هافنیا، ترکیبات فرار و قلبایی با بوی مشخص تولید شوند، بنابر این غلظت ترکیبات فرار همراه با بوی مشخص در زمان انتهایی فساد گوشت ماهی بیشتر است و به همین دلیل شدت تغییرات رنگ شناساگرهای رنگ سنجی بر پایه کورکومین در مراحل انتهایی فساد بیشتر می‌باشد، به طوری که این تغییرات رنگ با بررسی چشمی قابل مشاهده می‌شود [۱۴].

### ۳-۳- فساد ماهی قزل آلا با استفاده از شناساگر رنگ سنجی

با توجه به نتایج به دست آمده در بخش‌های قبلی، در تهیه شناساگر رنگ سنجی به منظور ارزیابی فساد ماهی طی نگهداری، از کاغذ صافی سلولزی به عنوان بستر شناساگر و از رنگ طبیعی کورکومین به عنوان حسگر pH استفاده گردید. شکل ۸ و ۹ تصاویر تغییرات رنگ شناساگر رنگ سنجی بر پایه کورکومین که به ترتیب برای گوشت ماهی نگهداری شده در دمای محیط (به مدت ۶۰ ساعت) و دمای یخچال (به مدت ۱۲ روز) استفاده شده‌اند را نشان می‌دهند. با افزایش مدت زمان نگهداری رنگ شناساگر بر پایه کورکومین از زرد روشن تا نارنجی متمایل به قرمز تغییر پیدا کرده است. با توجه به نتایج بخش‌های قبلی می‌توان با اطمینان گفت که نه تنها ترکیبات ازته فرار تولید شده طی فساد ماهی عامل تغییر رنگ شناساگر بر پایه کورکومین هستند بلکه ترکیبات فراری که قادر به تغییر pH محیط هستند مانند هیدروژن سولفید، متانتیول و استیک اسید عامل تغییر رنگ شناساگر رنگ سنجی بر پایه



**Fig 8** Color changes of colorimetric indicator for fish at room temperature during 0 hours (a), 6 hours (b), 12 hours (c), 18 hours (d), 24 hours (e), 30 hours (f), 36 hours (g), 42 hours (h), 48 hours (v), 54 hours (x), 60 hours (z) of storage



**Fig 9** Color changes of colorimetric indicator for fish at refrigerator during 0 hours (a), 1 day (b), 2 day (c), 3 day (d), 4 day (e), 5 day (f), 6 day (g), 7 day (h), 8 day (v), 9 day (x), 10 day (z), 11 day (n), 12 day (m) of storage

رنگ سنجی نمونه‌های نگهداری شده در دمای محیط در مراحل انتهایی فساد (۶۰ ساعت) بیشتر از شدت تغییرات رنگ شناساگرهای رنگ سنجی نمونه‌های نگهداری شده در دمای یخچال در مراحل انتهایی فساد (۱۲ روز) می‌باشد. علت آن را به اثر دما بر سرعت واکنش‌های عامل فساد ماهی شامل واکنش‌های آنزیمی، شیمیایی و میکروبی با توجه به معادله آرنیوس نسبت می‌دهند. به طور کلی یکی از مهم‌ترین عوامل موثر بر رشد میکروارگانیسم‌های عامل فساد گوشت ماهی دما است. با توجه به رشد سریع میکروارگانیسم‌های عامل فساد و بیماری‌زا پس از صید ماهی، کاهش سریع دما می‌تواند از رشد تعدادی از میکروارگانیسم در گوشت جلوگیری نماید [۱۵]. این نتایج با یافته‌های چن و همکاران (۲۰۲۰) در مورد تغییرات رنگ شناساگر رنگ سنجی آغشته به کورکومین به تغییرات pH مطابقت دارد [۳]. آن‌ها با استفاده از کورکومین و آنتوسیانین موفق به تولید فیلم‌هایی شدند که به هنگام تغییرات pH طی فساد گوشت میگو قادر به نمایش تغییرات رنگی از زرد به نارنجی متمایل به قرمز بودند و علت تغییرات رنگ را به تغییر ساختار کورکومین به هنگام قرار گرفتن در pH‌های قلیایی و برهمکنش بین ترکیبات فرار و قلیایی مانند ترکیبات ازته که طی فساد تولید می‌شوند با رنگ کورکومین نسبت دادند.

### ۳-۴- رنگ سنجی شناساگر طی فساد ماهی

#### قرزل آلا

نتایج مقایسه میانگین داده‌های مربوط به پارامترهای رنگی  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  نمونه‌های ماهی طی دوره نگهداری به ترتیب در شرایط محیطی و دمای یخچال در جداول ۴ و ۵ نشان داده شده است. با بررسی نتایج روند مشابهی در تغییر پارامترهای رنگی هر دو شناساگر برای هر دو دمای نگهداری ماهی مشاهده می‌شود. به طوریکه با افزایش زمان نگهداری پارامترهای روشنایی ( $L^*$ ) به صورت معنی داری حدود ۱/۵ برابر کاهش و پارامترهای قرمز-سبزی ( $a^*$ ) حدود ۰/۱۶ برابر و زرد-آبی ( $b^*$ ) حدود ۰/۵۶ برابر افزایش یافته است. به طوریکه در آخرین روز نگهداری کمترین روشنایی و بیشترین قرمزی و زردی ایجاد شده است. علت اختلاف معنی دار پارامترهای رنگی  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  را حساسیت بالای کورکومین به تغییرات pH و تغییر ساختار کورکومین به علت دارا بودن ترکیبات فنلی و پیوندهای اشباع نشده ارتباط می‌دهند. در حقیقت طی فساد گوشت ماهی ترکیبات فرار مختلفی مانند هیدروژن سولفید، ترکیبات ازته فرار تولید می‌شوند که بر pH محیط تاثیر می‌گذارند به طوریکه شناساگر رنگ سنجی بر پایه کورکومین قادر به شناسایی تغییرات pH محیط با ظهور تغییرات رنگی خواهد بود. بازه تغییرات رنگ شناساگرهای

**Table 4** Color parameters of colorimetric indicator for fish at room temperature

color parameters			Time of storage (hours)
L*	a*	b*	
79.72±0.07 <sup>k</sup>	-2.91±0.62 <sup>k</sup>	39.03±0.59 <sup>i</sup>	0
74.56±0.02 <sup>j</sup>	-0.19±0.06 <sup>j</sup>	51.65±0.54 <sup>h</sup>	6
71.82±0.61 <sup>i</sup>	0.39±0.03 <sup>i</sup>	57.71±0.36 <sup>g</sup>	12
67.77±0.03 <sup>h</sup>	1.26±0.03 <sup>h</sup>	60.47±0.34 <sup>f</sup>	18
65.29±0.21 <sup>g</sup>	4.62±0.14 <sup>g</sup>	62.38±0.09 <sup>e</sup>	24
62.06±0.02 <sup>f</sup>	6.29±0.00 <sup>f</sup>	63.78±0.05 <sup>cd</sup>	30
61.44±0.15 <sup>e</sup>	7.34±0.09 <sup>e</sup>	64.45±0.09 <sup>cd</sup>	36
58.90±0.60 <sup>d</sup>	11.32±0.15 <sup>d</sup>	65.17±0.09 <sup>c</sup>	42
56.19±0.11 <sup>c</sup>	13.25±0.04 <sup>c</sup>	66.50±0.31 <sup>d</sup>	48
54.27±0.14 <sup>b</sup>	15.40±0.06 <sup>b</sup>	67/22±0.07 <sup>b</sup>	54
52.87±0.11 <sup>a</sup>	17.44±0.24 <sup>a</sup>	69/02±0.16 <sup>d</sup>	60

\*The small letters indicate a significant difference in the 95% confidence level (p<0.05).

**Table 5** Color parameters of colorimetric indicator for fish at refrigerator

color appearance parameters			Time of storage (days)
L*	a*	b*	
78.62±0.54 <sup>a</sup>	-2.64±0.07 <sup>l</sup>	39.42±0.14 <sup>k</sup>	0
75.52±0.27 <sup>b</sup>	-0.30±0.07 <sup>kj</sup>	51.97±0.07 <sup>j</sup>	1
74.78±0.12 <sup>c</sup>	0.20±0.03 <sup>kj</sup>	53.09±0.08 <sup>i</sup>	2
72.46±0.09 <sup>d</sup>	0.46±0.01 <sup>j</sup>	57.46±0.19 <sup>h</sup>	3
68.62±0.13 <sup>e</sup>	1.28±0.02 <sup>i</sup>	60.47±0.32 <sup>g</sup>	4
65.30±0.03 <sup>f</sup>	4.64±0.09 <sup>h</sup>	62.37±0.07 <sup>f</sup>	5
62.06±0.05 <sup>g</sup>	6.82±0.13 <sup>g</sup>	64.19±0.08 <sup>e</sup>	6
61.33±0.05 <sup>h</sup>	7.41±0.02 <sup>f</sup>	65.08±0.04 <sup>d</sup>	7
59.43±0.15 <sup>i</sup>	11.41±0.33 <sup>e</sup>	66.60±0.16 <sup>c</sup>	8
57.34±0.09 <sup>j</sup>	13.79±0.09 <sup>d</sup>	68.26±0.04 <sup>c</sup>	9
54.20±0.03 <sup>k</sup>	15.30±0.25 <sup>dc</sup>	68.67±0.12 <sup>b</sup>	10
53.75±0.09 <sup>l</sup>	16.12±0.13 <sup>m</sup>	69.26±0.20 <sup>b</sup>	11
52.85±0.12 <sup>m</sup>	16.90±0.10 <sup>a</sup>	70.20±0.05 <sup>a</sup>	12

\*The small letters indicate a significant difference in the 95% confidence level (p<0.05).

تازه<sup>۱</sup> بودند، مشاهده رنگ زرد متمایل به نارنجی با  $\Delta E$  برابر با ۲۴/۹۴ توسط شناساگر رنگ سنجی بر پایه کورکومین می‌تواند این پیام را به مصرف کننده منتقل کند که نمونه‌های ماهی سریعاً بایستی مصرف گردند، زیرا کمیته بین المللی تعیین ویژگی های میکروب شناسی مواد غذایی حد مجاز شمارش کلی میکروبی در ماهی خام را  $7 \text{ Log (CFU/g)}$  تعیین کرده است. بنابراین نمونه‌های ماهی با  $\text{pH}$ ،  $\text{TVB-N}$  و  $\text{TVC}$  به ترتیب برابر با  $7.68 \pm 0.05$ ،  $0.28 \text{ (mg/100g)}$  و  $19.43 \pm 0.05 \text{ Log (CFU/g)}$  و  $8.17$  که به مدت ۳۰ ساعت در دمای محیط نگهداری شدند به هیچ وجه قابل مصرف نمی باشند زیرا شمارش کلی میکروبی بیشتر از حد مجاز در ماهی خام  $7 \text{ Log (CFU/g)}$  شده است. در این شرایط شناساگر رنگ سنجی برپایه کورکومین رنگ نارنجی

### ۳-۵- آزمون‌های شیمیایی و میکروبی نمونه

#### ماهی

به منظور تشخیص اینکه رنگ شناساگر تهیه شده طی نگهداری ماهی در دماهای مختلف، چه مرحله‌ای از فساد ماهی را نشان می‌دهد، نتایج این قسمت به صورت جمع بندی شده ارائه می‌شود. نتایج شکل ۱۰ نشان می‌دهد که نمونه ماهی قزل آلا تازه برای نگهداری در دمای محیط دارای  $\text{pH}$ ،  $\text{TVB-N}$  و  $\text{TVC}$  به ترتیب برابر با  $7.03 \pm 0.14$ ،  $0.38 \text{ (mg/100g)}$  و  $7.28 \pm 0.07 \text{ Log (CFU/g)}$  بود. همچنین شناساگر رنگ سنجی بر پایه کورکومین دارای رنگ زرد و  $\Delta E$  برابر با ۱۵/۲۶ بوده است. با وجود اینکه نمونه‌های ماهی قزل آلا با  $\text{pH}$ ،  $\text{TVB-N}$  و  $\text{TVC}$  به ترتیب برابر با  $7.44 \pm 0.01$ ،  $0.34 \text{ (mg/100g)}$  و  $17.55 \pm 0.38 \text{ Log (CFU/g)}$  که به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط نگهداری شدند نیمه

با  $\Delta E$  برابر با ۲۵/۲۸ توسط شناساگر رنگ سنجی برپایه کورکومین پیام مصرف هر چه سریع تر محصول را منتقل می‌کند. بنابراین نمونه‌های ماهی با pH، TVB-N، و TVC به ترتیب برابر با  $۶/۷۵ \pm ۰/۰۷$ ،  $۲۱/۷۴ \pm ۰/۲۸$  (mg/۱۰۰g) و  $۱۰/۳۰ \pm ۰/۰۷$  Log (CFU/g) در مدت ۶ روز در دمای یخچال نگهداری شدند به هیچ وجه قابل مصرف نبودند زیرا شمارش کلی میکروبی بیشتر از حد مجاز در ماهی خام Log (CFU/g) ۷ شده است. در این شرایط شناساگر رنگ سنجی برپایه کورکومین رنگ نارنجی متمایل به قرمز و  $\Delta E$  برابر با ۲۷/۲۴ نشان دادند.

متمایل به قرمز و  $\Delta E$  برابر با ۲۶/۱۱ نشان دادند. نتایج شکل ۱۱ نشان می‌دهد که نمونه ماهی قزل آلا تازه برای نگهداری در یخچال دارای pH، TVB-N، و TVC به ترتیب برابر با  $۶/۲۳ \pm ۰/۰۴$ ،  $۶/۹۷ \pm ۰/۰۲$  (mg/۱۰۰g) و Log (CFU/g)  $۴/۲۶ \pm ۰/۱۶$  بود. همچنین شناساگر رنگ سنجی برپایه کورکومین در ابتدا دارای رنگ زرد و  $\Delta E$  برابر با ۱۵/۴۴ بوده است. نمونه‌های ماهی قزل آلا که به مدت ۳ روز در دمای یخچال نگهداری شدند، دارای pH، TVB-N، و TVC به ترتیب برابر با  $۶/۵۳ \pm ۰/۰۱$ ،  $۱۵/۵۳ \pm ۰/۲۷$  (mg/۱۰۰g) و  $۷/۴۰ \pm ۰/۰۹$  Log (CFU/g) بودند و لذا نیمه تازه محسوب می‌شوند. در این شرایط مشاهده رنگ زرد متمایل به نارنجی

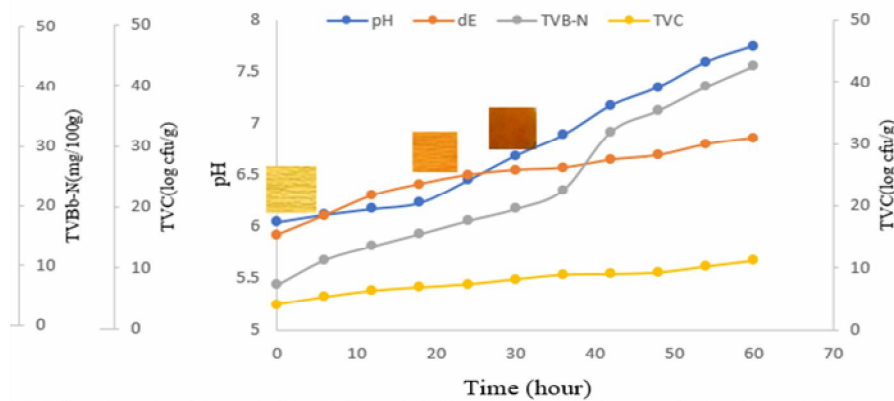


Fig 10 Color changes of indicator ( $\Delta E$ ) and qualitative parameters of fish during storage at room temperature

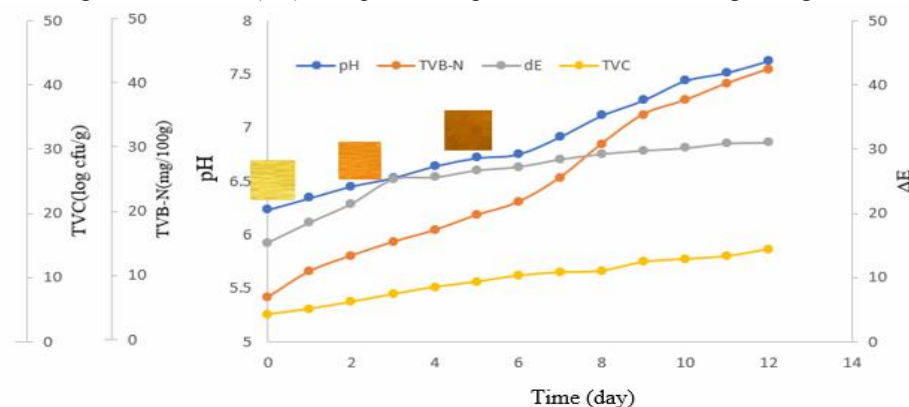


Fig 11 Color changes of indicator ( $\Delta E$ ) and qualitative parameters of fish during storage at refrigerator

نگهداری گوشت ماهی باشد. نتایج مربوط به تغییرات رنگ شناساگر رنگ سنجی بر پایه کورکومین طی نگهداری ماهی در دمای محیط و یخچال با روند مشابهی نشان داد که با افزایش زمان نگهداری پارامترهای رنگی شناساگرهای بر پایه کورکومین شامل روشنایی ( $L^*$ ) به صورت معنی داری کاهش و پارامترهای قرمز-سبزی ( $a^*$ ) و زرد-آبی ( $b^*$ ) افزایش یافته است به طوریکه نمونه‌های ماهی طی نگهداری با افزایش

## ۴-نتیجه گیری

در این پژوهش شناساگر آغشته به کورکومین به دلیل دارا بودن ویژگی مطلوب از جمله ارزان بودن، جذب رطوبت پایین، سادگی روش و حساسیت بالا به تغییرات pH می‌تواند به عنوان یک روش سریع برای تشخیص تغییرات pH رویکرد امیدوار کننده ای در سیستم‌های بسته بندی هوشمند محصولات گوشتی جهت نظارت بر تازگی گوشت ماهی در زمان واقعی

- microcapsules for pork quality monitoring. *Food Hydro.* 124, p.107224
- [8] Morsy, M. K., Zór, K., Kostesha, N., Alstrøm, T. S., Heiskanen, A., El-Tanahi, H., Sharoba, A., Papkovsky, D., Larsen, J. and Khalaf, H. 2016. Development and validation of a colorimetric sensor array for fish spoilage monitoring. *Food Control.* 60: 346-352.
- [9] Liu, X., Chen, K., Wang, J., Wang, Y., Tang, Y., Gao, X., Zhu, L., Li, X. and Li, J. 2020. An on-package colorimetric sensing label based on a sol-gel matrix for fish freshness monitoring. *Food Chem.* 307: 125580.
- [10] Britton, H. T. S. and Robinson, R. A. 1931. Universal buffer solutions and the dissociation constant of veronal. *J. Am. Chem. Soc.* 1456-1462.
- [11] Zhang, J., Huang, X., Zou, X., Shi, J., Zhai, X., Liu, L., Li, Z., Holmes, M., Gong, Y. and Povey, M. 2021. A visual indicator based on curcumin with high stability for monitoring the freshness of freshwater shrimp, *Macrobrachium rosenbergii*. *J. Food Eng.* 292: 110290.
- [12] Yousefi, H., Su, H.-M., Imani, S. M., Alkhalidi, K., M. Filipe, C. D. and Didar, T. F. 2019. Intelligent food packaging: A review of smart sensing technologies for monitoring food quality. *ACS Sens.* 4: 808-821.
- [13] Wyrwa, J. and Barska, A. 2017. Innovations in the food packaging market: Active packaging. *Eur. Food Res. Technol.* 243: 1681-1692.
- [14] Zhai, X., Li, Z., Shi, J., Huang, X., Sun, Z., Zhang, D., Zou, X., Sun, Y., Zhang, J. and Holmes, M. 2019. A colorimetric hydrogen sulfide sensor based on gellan gum-silver nanoparticles bionanocomposite for monitoring of meat spoilage in intelligent packaging. *Food Chem.* 290: 135-143.
- [15] Wahab, A., Rahim, A. A., Hassan, S., Egbuna, C., Manzoor, M. F., Okere, K. J. and Walag, A. M. P. 2021. Application of nanotechnology in the packaging of edible materials. *Int. J. Phytomedicine.* 215-225.
- مقادیر pH تغییرات رنگ از زرد روشن به نارنجی قرمز را نشان دادند. بنابراین نتایج مشاهده چشمی و نیز نتایج حاصل از آنالیز رنگ سنجی  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  در توافق با مقادیر pH TVC و TVB-N، بود که نشان‌دهنده‌ی امکان کاربرد این شناساگر به عنوان شاخص pH در تشخیص فساد ماهی و سایر محصولات با میزان پروتئین بالا می‌باشد.

## ۵-منابع

- [1] Ahmed, I., Lin, H., Zou, L., Li, Z., Brody, A. L., Qazi, I. M., Lv, L., Pavase, T. R., Khan, M. U. and Khan, S. 2018. An overview of smart packaging technologies for monitoring safety and quality of meat and meat products. *Packag. Technol. Sci.* 31: 449-471.
- [2] Biji, K., Ravishankar, C., Mohan, C. and Gopal, T. S. 2015. Smart packaging systems for food applications: a review. *Food Sci. Technol.* 52: 6125-6135.
- [3] Chen, H.-Z., Zhang, M., Bhandari, B. and Yang, C.-H. 2020. Novel pH-sensitive films containing curcumin and anthocyanins to monitor fish freshness. *Food Hydrocoll.* 100: 105438.
- [4] Latos-Brozio, M. and Masek, A. 2020. The application of natural food colorants as indicator substances in intelligent biodegradable packaging materials. *Food Chem. Toxicol.* 135: 110975.
- [5] Lee, K., Park, H., Baek, S., Han, S., Kim, D., Chung, S., Yoon, J.-Y. and Seo, J. 2019. Colorimetric array freshness indicator and digital color processing for monitoring the freshness of packaged chicken breast. *Food Packag. Shelf Life.* 22: 100408.
- [6] Kuswandi, B., Larasati, T. S., Abdullah, A. and Heng, L. Y. 2012. Real-time monitoring of shrimp spoilage using on-package sticker sensor based on natural dye of curcumin. *Food Anal. Methods.* 5: 881-889.
- [7] Liu, Y., Ma, Y., Liu, Y., Zhang, J., Hossen, M.A., Sameen, D.E., Dai, J., Li, S. and Qin, W., 2022. Fabrication and characterization of pH-responsive intelligent films based on carboxymethyl cellulose and gelatin/curcumin/chitosan hybrid



## Design of colorimetric indicator based on curcumin for detection of trout spoilage

Teymouri, Z.<sup>1</sup>, Shekarchizadeh, H.<sup>2\*</sup>

1. Master of science, Department of Food Science and Technology, College of Agriculture, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran.
2. Associate Professor, Department of Food Science and Technology, College of Agriculture, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran.

### ARTICLE INFO

#### Article History:

Received 2021/ 10/13  
Accepted 2021/ 12/ 26

#### Keywords:

Intelligent packaging,  
Colorimetric indicator,  
Meat products,  
Curcumin

**DOI:** 10.52547/fsct.19.122.155

**DOR:** 20.1001.1.20088787.1401.19.122.12.5

\*Corresponding Author E-Mail:  
shekarchizadeh@iut.ac.ir

### ABSTRACT

In this study, natural dye curcumin was used to monitor the quality of packaged fish meat through color changing indicators and the color changes of the indicators were evaluated visually and with colorimeter during storage of fish samples at room temperature (for 60 hours) and in the refrigerator (for 12 days). In order to evaluate performance of paper indicators for monitoring the quality of fish, the quality characteristics of fish such as total viable count, pH, and TVB-N were evaluated. This indicator had very good characteristics such as less moisture absorption than the control, excellent stability during storage for 30 days, and high selectivity to pH changes. The FTIR results showed that the curcumin was well stabilized on cellulose filter paper. The results of color changes of the indicator during fish storage indicated that with increasing the storage time, the brightness ( $L^*$ ) of the indicator based on curcumin significantly decreased and red-green ( $a^*$ ) and yellow - Blue ( $b^*$ ) parameters increased. Colorimetric indicator based on curcumin indicated significant color changes from yellow to orange due to sensitivity to pH and detection of TVB-N and hydrogen sulfide compounds. According to the results obtained from the qualitative characteristics of fish in relation to performance and function of colorimetric indicator during fish spoilage, it can be concluded that curcumin provides a promising approach in intelligent packaging systems for meat products to monitor fish meat freshness.