

基于智能凝胶标签的鲜切网纹瓜新鲜度无损监测

荣丽岩¹, 蒋东华¹, 李 丽¹, 汪艳群¹, 张 爽², 马艺超¹, 杨舒涵¹, 李月新¹, 吴朝霞^{1*}

(1.沈阳农业大学食品学院, 辽宁 沈阳 110866;

2.辽宁省农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 辽宁 沈阳 110866)

摘要:以卡拉胶、羧甲基纤维素钠和黄原胶为基质材料, 溴百里香酚蓝 (bromothymol blue, BTB) 作为显色指示剂, 复配一种新型凝胶状智能标签, 用于鲜切网纹瓜新鲜度的实时监测。智能凝胶标签颜色随包装内CO₂浓度变化, 由蓝色逐渐转变为黄绿色、黄褐色和橙黄色, 从而反映鲜切网纹瓜的新鲜度。使用扫描电子显微镜、衰减全反射-傅里叶变换红外光谱、X射线衍射仪和热重分析仪对凝胶标签的形态和结构进行表征。结果表明, 加入羧甲基纤维素钠和黄原胶未改变凝胶标签的微观结构, 三者具有良好的相容性, 同时凝胶标签的热稳定性随着BTB的加入得到提高。凝胶标签在4 °C和25 °C贮藏时, 凝胶标签保持出色的颜色稳定性, 将其用于鲜切网纹瓜4 °C贮藏时, 凝胶标签的颜色显示出明显的颜色变化。相关性分析表明凝胶标签色差值与包装中的CO₂浓度、鲜切网纹瓜的pH值和菌落总数均有显著相关性。该标签具有出色的pH值敏感性, 可以作为监测鲜切网纹瓜新鲜度的有效方法。

关键词: 智能凝胶标签; 鲜切网纹瓜; 新鲜度; 无损监测

An Intelligent Gel Label for Non-destructive Monitoring of the Freshness of Fresh-Cut Netted Melon

RONG Liyan¹, JIANG Donghua¹, LI Li¹, WANG Yanqun¹, ZHANG Shuang², MA Yichao¹, YANG Shuhan¹, LI Yuexin¹, WU Zhaoxia^{1*}

(1. College of Food Science, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110866, China; 2. Institute of Agricultural Quality Standards and Testing Technology, Liaoning Academy of Agricultural Sciences, Shenyang 110866, China)

Abstract: In this study, a novel intelligent gel label for the real-time monitoring of the freshness of fresh-cut netted melon was fabricated using carrageenan, sodium carboxymethylcellulose and xanthan gum as the matrix materials and bromothymol blue (BTB) as the chromogenic indicator. The color of the gel label changed from blue to yellow-green, yellow-brown and orange-yellow according to the CO₂ concentration inside the package, which could reflect the freshness of fresh-cut netted melon. The morphology and structure of the gel label were characterized using scanning electron microscopy (SEM), attenuated total reflection-Fourier transform infrared (ATR-FTIR) spectroscopy, X-ray diffraction (XRD) and thermogravimetry (TG). The results showed the microstructure of the gel labels did not change with the addition of sodium carboxymethylcellulose and xanthan gum, which indicated the three components were well compatible, while the thermal stability of the gel label was improved with the addition of BTB. The gel label showed excellent color stability during storage at 4 or 25 °C and its color changed obviously with the storage of fresh-cut netted melon at 4 °C. The correlation analysis showed a significant correlation between the label's color difference and the CO₂ concentration in the package as well as the pH and total aerobic plate counts of fresh-cut netted melon. This gel label had excellent pH sensitivity and thus could be used as an effective method for monitoring the freshness of fresh-cut netted melon.

Keywords: intelligent gel label; fresh-cut netted melon; freshness; non-destructive monitoring

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20230328-270

中图分类号: TS206.4

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2024) 01-0239-08

引文格式:

荣丽岩, 蒋东华, 李丽, 等. 基于智能凝胶标签的鲜切网纹瓜新鲜度无损监测[J]. 食品科学, 2024, 45(1): 239-246.

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20230328-270. <http://www.spkx.net.cn>

收稿日期: 2023-03-28

基金项目: 辽宁省应用基础研究计划项目 (2022JH2/101300177)

第一作者简介: 荣丽岩 (1997—) (ORCID: 0000-0002-3197-2537), 女, 博士研究生, 研究方向为食品加工与营养。

E-mail: rong_liyan@163.com

*通信作者简介: 吴朝霞 (1971—) (ORCID: 0000-0001-6230-7452), 女, 教授, 博士, 研究方向为食品加工与营养。

E-mail: wuzxsau@syau.edu.cn

RONG Liyan, JIANG Donghua, LI Li, et al. An intelligent gel label for non-destructive monitoring of the freshness of fresh-cut netted melon[J]. Food Science, 2024, 45(1): 239-246. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20230328-270. <http://www.spkx.net.cn>

随着消费者对食品安全的不断重视,食品在贮藏过程中难以监测新鲜度的问题成为公众关注的焦点。食品的智能包装应运而生,它可以根据食品包装内部或外部的条件变化,就产品状态与消费者或食品制造商进行沟通,并为消费者提供预警^[1]。食品新鲜度指示标签作为智能包装的一种,由基质材料和显色染料两部分组成。它既不与食品直接接触,保证食品的安全性,又无需破坏食品包装,通过显色染料颜色的变化可直观反映出食品质量,实现消费者对食品新鲜度的无损监测。

现阶段用于食品新鲜度监测的智能包装层出不穷,中华绒螯蟹^[2]、猪肉^[3]和鸡肉^[4]等海产品与肉类的智能包装的研究相对较多,而水果方面相对较少。猕猴桃^[5]、石榴^[6]、小芒果^[7]和苹果^[8]等整果的新鲜度智能包装已被报道,而鲜切水果这一即时性食品的智能包装鲜有研究,目前已知仅有鲜切榴莲^[9]。就包装环境而言,由于挥发性含氮^[2-3]、含硫^[4,9]化合物在贮藏期间的明显变化使得包装环境呈碱性渐强趋势占智能包装的绝大多数;而鲜切网纹瓜在贮藏期间CO₂含量变化显著,使得其包装环境整体向酸性渐强环境转变。因此选择溴百里香酚蓝(bromothymol blue, BTB)这一在碱性至酸性环境显示出蓝至黄色变化的指示剂作为鲜切网纹瓜智能包装的显示剂。

通常来说,pH值染料需要固定在合适的基质上以制成对pH值有响应的颜色指示标签^[10]。卡拉胶是来源于海洋红藻的硫酸化多糖,具有优异的胶凝能力、生物相容性和环境友好性,是食品包装应用中最具吸引力的多糖之一^[11]。羧甲基纤维素钠是天然改性的阴离子线性水溶性纤维素醚,由于良好的稳定性和可生物降解能力而被广泛应用。黄原胶是一种经好氧发酵产生的胞外多糖,对酸碱、温度均有良好的稳定性,优异的相容性使其常与其他高聚合物混合应用^[12]。

因此,本实验选用卡拉胶,羧甲基纤维素钠和黄原胶复合基质作为pH值新鲜度指示标签的固体支持物。基于网纹瓜贮藏期间包装内产生的CO₂酸性环境选用BTB为显色剂,制备出一种视觉颜色分明的新型智能凝胶标签。对凝胶标签的结构进行表征,同时结合鲜切网纹瓜在4℃贮藏期间新鲜度的品质指标,对智能凝胶标签在鲜切网纹瓜新鲜度监测上的应用效果进行评价,旨在作为实际应用的参考。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

网纹瓜 沈阳果品批发部;卡拉胶、黄原胶、溴百里香酚蓝 北京索莱宝科技有限公司;羧甲基纤维素钠 河南万邦化工科技有限公司;甘油 上海麦克林生化科技有限公司;CO₂缓释片 山东潍坊璟鸿用品有限公司。

1.2 仪器与设备

Evolution 201紫外-可见分光光度计、Nicolet 6700衰减全反射-傅里叶变换红外光谱(attenuated total reflection-Fourier transform infrared spectroscopy, ATR-FTIR)仪 美国Thermo Scientific公司;5804R冷冻台式离心机 德国Eppendorf公司;CT3-10k质构仪 美国Brookfield公司;Merlin扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM) 德国Zeiss公司;TGA Q50热重分析(thermogravimetric analysis, TGA)仪 美国TA仪器公司;Smartlab X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪 日本Rigaku公司;CR-400彩色色差计 日本Konica Minolta公司;CheckPoint3便携式顶空分析仪 美国MOCON公司。

1.3 方法

1.3.1 BTB溶液光谱分析

配制质量分数为1%的BTB溶液,应用紫外-可见分光光度计测定其在pH值为2.0~12.0的吸光度曲线,扫描波长设置为300~800 nm。

1.3.2 智能凝胶标签的制备

首先制备取1.00 g卡拉胶溶于100 mL蒸馏水中,同时加入0.81 g羧甲基纤维素钠、0.27 g黄原胶和0.57 g甘油,40℃磁力搅拌1 h后得到复配胶液。然后向复配胶液中加入1.00 mL质量分数为1%的BTB溶液,并使用氢氧化钠和盐酸溶液调节复配胶液的最终pH值,本实验将溶液的pH值定为7.0。最后将复配胶液倒入现有圆形模具,待其冷却至室温后脱模成胶,每个凝胶质量约5.00 g,贮藏于玻璃培养皿中以待后续使用。

1.3.3 智能凝胶标签的表征

标签的主要成分是卡拉胶,羧甲基纤维素钠和黄原胶仅作为提高标签凝胶化的添加剂少量添加,且没有将它们单独制作应用,因此实验只对卡拉胶标签、复配凝胶标签和显色凝胶标签进行比较分析。

1.3.3.1 微观结构观察

使用SEM观察凝胶样品的横截面结构,选择2 500倍下拍照。测试前需将凝胶进行冷冻干燥,而后液氮脆断,喷金,加速电压为10 kV。

1.3.3.2 ATR-FTIR分析

使用ATR-FTIR仪分析凝胶内不同成分的相互作用信息。红外光谱测量的波数范围为4 000~600 cm^{-1} 。

1.3.3.3 XRD分析

使用XRD仪,以2°/min,在测量角 $2\theta=5^\circ\sim 45^\circ$ 的范围内对凝胶样品进行分析,研究其结晶特性。

1.3.3.4 热稳定性分析

使用TGA仪对凝胶进行热分析。将10 mg的样品放入铝容器中,氮气气氛下,以20 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的扫描速率加热至750 $^\circ\text{C}$ 测定其热稳定性。

1.3.4 智能凝胶标签的响应性

1.3.4.1 CO_2 响应性

使用 CO_2 缓释片模拟体积分数0%~10%的 CO_2 ,将制作好的凝胶标签置于模拟环境。由于不同 CO_2 体积分数下智能凝胶标签的颜色会发生变化,利用色彩色差计对3个参数(a^* 、 b^* 、 L^*)进行记录。 L^* (0~100)表示从低到高的亮度, a^* (127~-128)表示从红到绿的变化, b^* (127~-128)表示从黄到蓝的变化。在凝胶表面随机取3个点进行测量,得到的平均值用于计算凝胶总色差(ΔE)。

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

式中: L^* 、 a^* 、 b^* 为每日测定的颜色参数; $L=92.61$, $a=-0.50$, $b=5.60$,为标准白版的颜色参数。

1.3.4.2 颜色稳定性

将制作成功的凝胶标签置于一次性培养皿中保存。基于实验条件,将其放置于4 $^\circ\text{C}$ 冰箱和25 $^\circ\text{C}$ 室温贮藏,贮藏时间与鲜切网纹瓜保持一致,期间每24 h测量一次颜色变化。

1.3.5 智能凝胶标签在鲜切网纹瓜中的应用

选取质量相同、无损伤瑕疵的网纹瓜,切成块,置于盒中贮藏。鲜切网纹瓜每盒净质量在(200.00±5.00) g以内。将脱模成功的凝胶标签贴在聚乙烯-聚对苯二甲酸乙二醇酯复合膜上,用封膜机封在盒顶部,保存在4 $^\circ\text{C}$ 的冰箱中。

1.3.5.1 CO_2 测定

贮藏期间鲜切网纹瓜的 CO_2 浓度由便携式手持顶空分析仪测定,结果以百分比表示。

1.3.5.2 pH值测定

取不同贮藏期的鲜切网纹瓜10.00 g,置于研钵中均匀捣碎,过滤后用pH计测量pH值。

1.3.5.3 菌落总数测定

贮藏期间鲜切网纹瓜的菌落总数参照GB 4789.2—2022《食品微生物学检验菌落总数测定》^[13]。以菌落形成单位CFU计数($\lg(\text{CFU}/\text{g})$)。

1.3.5.4 凝胶标签颜色测定

在贮藏期间中,使用色彩色差计每天对智能凝胶标签的颜色进行测定,根据公式计算出每天智能凝胶标签的色差值(ΔE)。

1.4 数据统计分析

实验数据为9次测定结果的平均值。数据结果用 $\bar{x}\pm s$ 表示。采用SPSS 25软件进行统计检验,采用Duncan进行方差分析, $P<0.05$ 表示差异显著。采用Pearson分析法分析指标之间的相关性,采用Origin 2021软件绘图。

2 结果与分析

2.1 BTB溶液光谱分析结果

从图1A可以发现,BTB溶液在不同的酸性和碱性氛围内表现出不同的颜色。图1B中清晰可见BTB溶液的最大吸收峰随着pH值的增大而向波长更高的方向移动。当在5.0~6.0时,BTB溶液呈现出黄色,其最大吸收峰在420 nm波长附近,显色成分主要是BTB的黄色酸式结构^[14]。当pH 7.0~9.0时,溶液呈现出绿色,出现两个吸收峰,一个在420 nm波长附近,另一个在626 nm波长附近,且420 nm波长处吸收峰高于626 nm波长处吸收峰;当pH 10.0~12.0时,溶液由深绿色向蓝色转变,出现两个吸收峰,一个在406 nm波长附近,另一个在629 nm波长附近,此时629 nm波长处吸收峰高于406 nm波长处吸收峰。BTB的蓝色碱式 BB^- 的浓度随着pH值逐渐向碱性增加而增大,显示出绿色向蓝色的变化^[15]。综上所述,BTB溶液在pH 5.0~12.0的范围内有着鲜明的颜色变化,可以作为显色剂以使智能凝胶标签具有良好的指示效果。

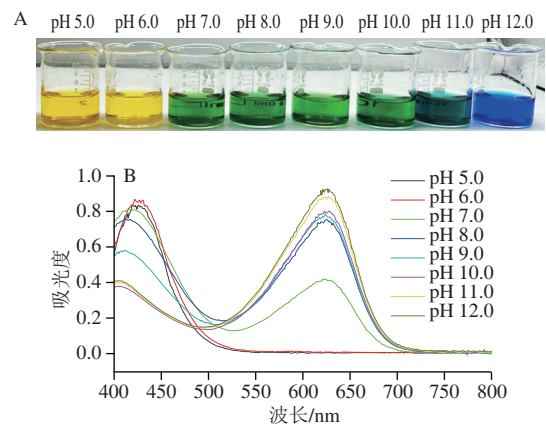


图1 BTB溶液在pH 5.0~12.0的颜色(A)及可见光谱(B)
Fig. 1 Color (A) and visible spectra (B) of BTB solution at pH 5.0~12.0

2.2 智能凝胶标签的SEM微观形貌

图2显示了卡拉胶、复配凝胶和显色凝胶标签的实物图和SEM图。一般来说,凝胶样品的微观结构可以反映出物质间的分散状态,表面越均匀说明分子间相容性越好。SEM图显示:卡拉胶标签表现出致密平整,光滑均匀的截面。加入羧甲基纤维素钠和黄原胶后,复配凝胶标签的截面显示出纹理形状,这是标签成分羧甲基纤维素钠的纤维状网络结构所导致的。同时截面较为平

滑均匀,说明羧甲基纤维素钠、黄原胶与卡拉胶具有良好的相容性,可以形成分子间氢键,使微观结构更加致密连续。BTB的加入没有明显改变显色凝胶标签的微观形貌,稍有纤维,没有裂缝,截面内部具有良好的均匀性,表明BTB可以均匀地分散在聚合物基质中^[16]。这与黄佳茵等^[17]的研究结果相一致。

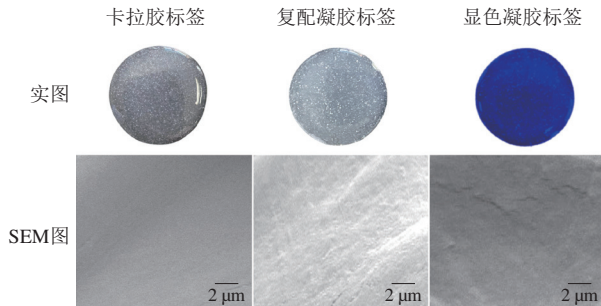


图2 卡拉胶、复配凝胶和显色凝胶标签实图和切面SEM图
Fig. 2 Physical pictures and cross-sectional SEM images of carrageenan and those of gel labels and chromogenic gel labels

2.3 智能凝胶标签的ATR-FTIR分析结果

如图3所示,卡拉胶标签在 $3\ 276\ \text{cm}^{-1}$ 处的明显特征峰归因于一OH伸缩振动,羧甲基纤维素钠和黄原胶的加入使得—O—H特征谱带增强并移至 $3\ 420\ \text{cm}^{-1}$,说明复配凝胶和显色凝胶标签中有氢键生成。3种标签在 $2\ 900\ \text{cm}^{-1}$ 附近的峰值代表—C—H的伸缩振动^[18],复配体系中羰基的存在使 $1\ 594\ \text{cm}^{-1}$ 的—C=O伸缩振动和 $1\ 030\ \text{cm}^{-1}$ 处—C—O的伸缩振动趋于明显^[19]。 $1\ 415\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 326\ \text{cm}^{-1}$ 分别代表—C=O的不对称和对称伸缩振动^[20]。卡拉胶分子中含有O=S=O磺酸盐,其特征峰位于 $1\ 240\ \text{cm}^{-1}$,同时 $921\ \text{cm}^{-1}$ 和 $856\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征峰分别归因于3,6-脱水半乳糖C—O—C的拉伸振动和4-硫酸半乳糖的C—O—S拉伸振动^[21]。BTB指示剂的加入几乎没有改变复配凝胶标签的峰值位置,说明3种不同基材之间没有相互交联,无共价键生成。总而言之,3种凝胶标签的ATR-FTIR光谱显示复合物中没有新生官能团,表明卡拉胶、羧甲基纤维素钠、黄原胶和BTB之间具有良好的相容性^[22]。

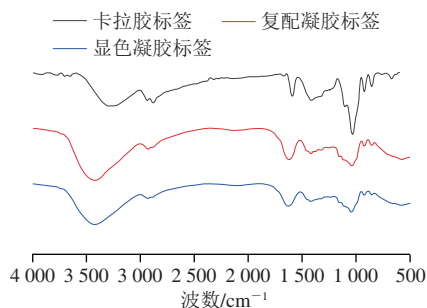


图3 卡拉胶、复配凝胶和显色凝胶标签的ATR-FTIR谱图
Fig. 3 ATR-FTIR spectra of carrageenan and those of gel labels before and after color development

2.4 智能凝胶标签的XRD分析结果

凝胶样品的结晶度可以反映其组成成分之间的相容性和分子间相互作用。如图4所示,卡拉胶标签的XRD图谱在 $2\theta=19.8^\circ$ 处有一个宽峰,表明它基本上具有无定形结构。复配凝胶和显色凝胶标签的XRD图谱在 $2\theta=19.4^\circ$ 处存在同样宽带,可以归因于其无定形的生物聚合物基质^[23]。与卡拉胶标签相比,复配凝胶和显色凝胶标签在 $2\theta=19.4^\circ$ 处的峰值强度明显降低,这可能是由于羧甲基纤维素钠、黄原胶与卡拉胶分子间形成氢键,抑制卡拉胶分子间的移动从而降低其结晶度^[24]。由于所用卡拉胶含少量KCl,因而卡拉胶标签在 $2\theta=28.3^\circ$ 和 $2\theta=40.5^\circ$ 处显示出KCl晶体特征峰^[25]。羧甲基纤维素钠、黄原胶和BTB的加入没有导致XRD图谱的显著改变,说明它们没有改变聚合物分子的物理状态,复配凝胶和显色凝胶依然保持无定形形式。

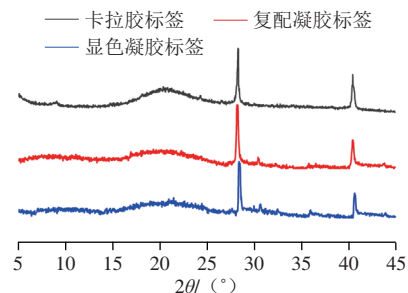


图4 卡拉胶、复配凝胶和显色凝胶标签的XRD图谱

Fig. 4 XRD spectra of carrageenan and those of gel labels before and after color development

2.5 智能凝胶标签的热力学分析结果

TGA是用来测量智能凝胶标签在加热过程中的质量变化,从而揭示其热稳定性和分解情况。通过导数热重分析(derivative thermogravimetry, DTG)法计算质量随温度的变化率,进一步说明标签样品热降解每个阶段的拐点^[23]。从图5可知,卡拉胶标签样品出现两个质量损失阶段,而复配凝胶和显色凝胶标签样品出现3个质量损失阶段。3种标签样品的第1阶段热降解出现在 $95\sim 115\ ^\circ\text{C}$ 之间,其主要原因可能是标签样品中的水分子,即样品中自由水和结合水的蒸发流失,质量损失约 $3.82\%\sim 6.52\%$ 。卡拉胶标签的第2阶段的重要热分解发生在 $264\ ^\circ\text{C}$,质量损失达到 46.9% ,主要原因是卡拉胶基体内部的热降解,包括糖环的脱水和解聚^[26]。复配凝胶和显色凝胶标签热降解的第2阶段发生在 $250\sim 280\ ^\circ\text{C}$,质量损失分别为 25.3% 和 26.2% 。这一质量损失归因于标签样品中甘油的降解^[27]。由于复配凝胶和显色凝胶标签中复合基体的分解,在 $330\ ^\circ\text{C}$ 左右观察到第3阶段的热降解。复配凝胶标签的第3阶段质量损失约为 49.3% ,说明羧甲基纤维素钠和黄原胶的加入对复配凝胶标签的热稳定性影响甚微。而显色凝胶标签第3阶段的质量损失约为 45.2% ,表明BTB的加入

降低了标签样品的质量损失,提高了凝胶标签的热稳定性^[28]。

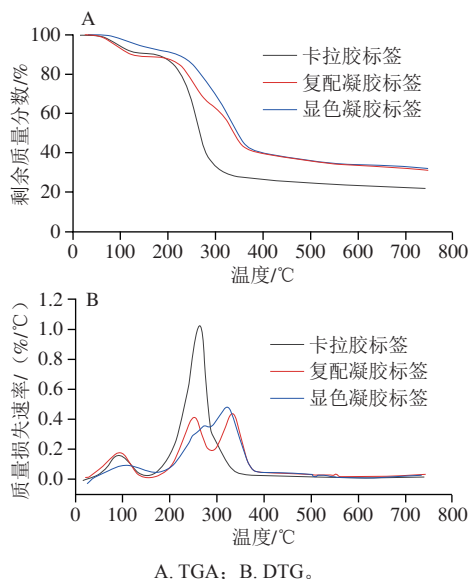
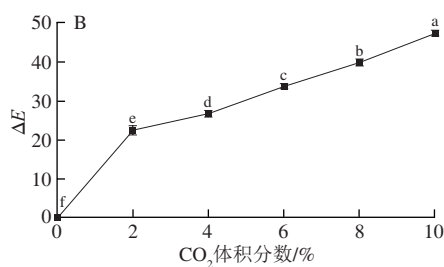
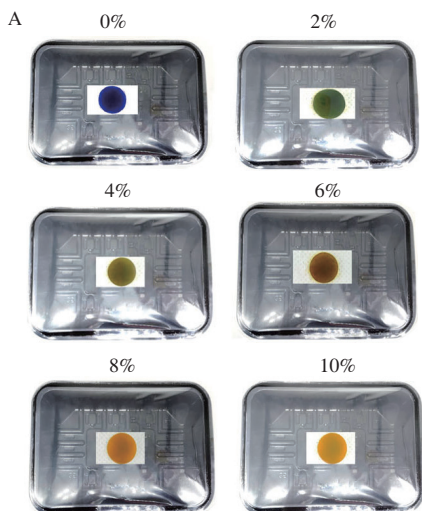


图5 卡拉胶、复配凝胶和显色凝胶标签的TGA和DTG图
Fig. 5 TGA and DTG curves of carrageenan and those of gel labels before and after color development

2.6 智能凝胶标签响应性分析

2.6.1 CO₂响应性

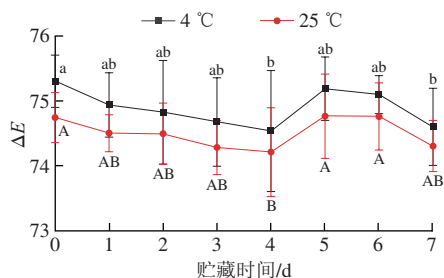
智能凝胶标签的颜色会随着CO₂体积分数不同而改变。如图6A所示,CO₂体积分数在0%~10%范围内变化,智能凝胶标签颜色显示出由蓝色、黄绿色、黄褐色、橙黄色的依次转变。图6B中量化了颜色的变化,以色差值 ΔE 展现出来。一般来说, $\Delta E > 2$ 意味着颜色变化肉眼可以观察到, $\Delta E > 12$ 反映不同的颜色空间^[29]。如图6B所示,图中任意两个监测点 $\Delta E > 2$,任意间隔1个监测点 $\Delta E > 12$ 充分说明观察者可轻易分辨出颜色变化。因此,智能凝胶标签可以很好地反映出包装内CO₂浓度变化,使其成为监测鲜切网纹瓜新鲜度的合适工具。



A. 颜色变化; B. 色差变化; 不同字母表示差异显著 ($P < 0.05$)。图8、9同。
图6 智能凝胶标签在不同CO₂含量下的颜色变化和色差变化
Fig. 6 Changes in color and ΔE of intelligent gel labels with different CO₂ concentrations

2.6.2 颜色稳定性

用于食品监测应用的智能凝胶标签需要拥有足够的颜色稳定性。图7比较了智能凝胶标签在4℃和25℃的贮藏条件下,每日智能凝胶标签的颜色变化情况,以与原始白板色差 ΔE 表示。如图7所示,智能凝胶标签在4℃和25℃都能保持颜色基本不变,所有监测点 ΔE 的最大差值分别为0.78和0.56。 ΔE 差值 < 1 说明没有明显的颜色差异,表明智能凝胶标签在4℃和25℃贮藏8 d内可以保持稳定的颜色,适用于鲜切食品的指示包装。

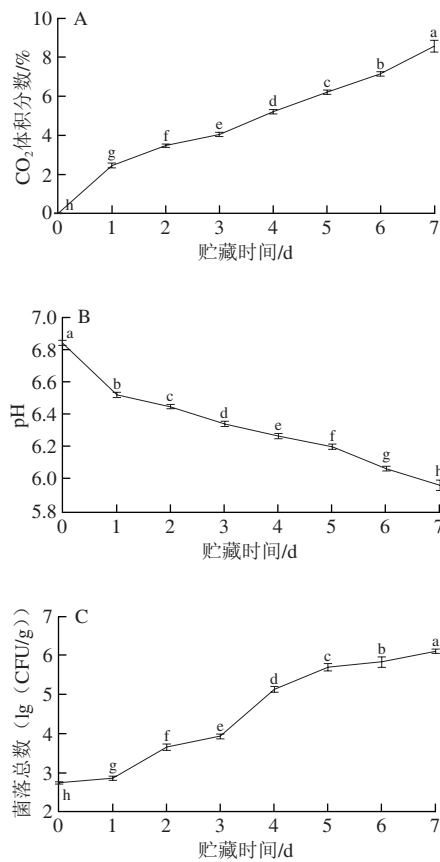


不同小/大写字母表示4℃/25℃贮藏差异显著 ($P < 0.05$)。
图7 智能凝胶标签在4℃和25℃贮藏期间的色差变化
Fig. 7 Changes in ΔE of intelligent gel labels during storage at 4 or 25 °C

2.7 智能凝胶标签在鲜切网纹瓜上的应用

2.7.1 鲜切网纹瓜的新鲜度变化

CO₂是水果呼吸作用和微生物代谢过程中的主要产物,因此,包装内CO₂体积分数与鲜切水果新鲜度具有一定的相关性。如图8所示,鲜切网纹瓜的CO₂体积分数随着贮藏时间延长而显著上升,从(0.04±0.01)%增加至(8.58±0.29)%。这种较高的CO₂产生率也存在于鲜切青椒^[30]和鲜切甜瓜^[31]中。与此同时,贮藏期间鲜切网纹瓜的pH值呈显著下降的趋势,从6.84±0.02降低至5.96±0.03,由表1可知,二者表现出显著的负相关关系(-0.953),充分表明随着贮藏时间延长,鲜切网纹瓜包装内环境逐渐向酸性增强的方向变化。由于BTB在酸性不同的CO₂氛围内可以显示出视觉可见的颜色变化,也是本实验选择BTB作为智能标签的显色剂的原因。



A. CO₂体积分数; B. pH值; C.菌落总数。

图8 鲜切网纹瓜在4 °C贮藏期间新鲜度指标的变化

Fig. 8 Changes in freshness indexes of fresh-cut netted melon during storage at 4 °C

表1 鲜切网纹瓜贮藏期间CO₂体积分数和ΔE与pH值和菌落总数间的相关性

Table 1 Correlation among CO₂ concentration in package and ΔE, pH and total aerobic plate count of fresh-cut netted melon during storage

指标	pH值	菌落总数	ΔE
CO ₂ 体积分数	-0.989**	0.953**	0.953**
ΔE	-0.975**	0.885**	1

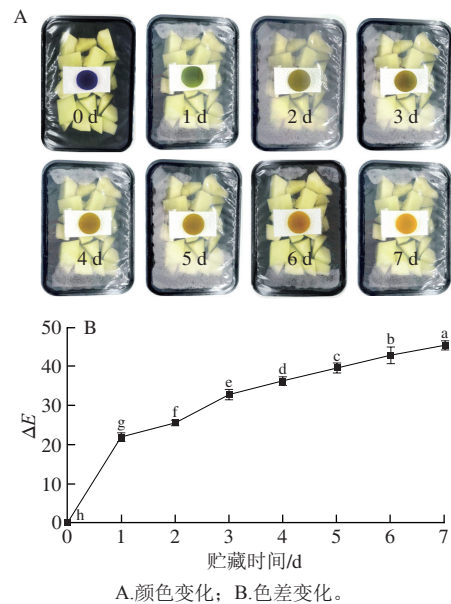
注: **在0.01水平(双尾)相关性显著。

对于不新鲜的鲜切果蔬产品,主要表现为产品可见的微生物腐败现象和明显增加的呼吸作用。图8C中可以清晰观察到鲜切网纹瓜的菌落总数呈显著上升的趋势,从(2.73±0.03)(lg(CFU/g))增加至(6.11±0.05)(lg(CFU/g)),与贮藏期间的CO₂体积分数显著正相关(表1),这种显著的相关性在贮藏6 d后的鲜切菠萝^[32]中也有发现。根据微生物标准指南^[33],鲜切水果的菌落总数不得超过5(lg(CFU/g))。而在鲜切网纹瓜贮藏的第4天发现,菌落总数达到(5.13±0.07)(lg(CFU/g)),已超过限值,说明此时的鲜切网纹瓜已经腐败变质,不可食用。因此,将鲜切网纹瓜的保质期限限制在第3天前。

2.7.2 鲜切网纹瓜的智能凝胶标签应用

将制作好的智能凝胶标签应用在鲜切网纹瓜上,以实时监测其新鲜程度。从图9A可以清晰地看到,随贮藏时间延长,智能凝胶标签的颜色由蓝色、黄绿色、黄褐色向橙黄色依次改变。结合图9B中智能凝胶标签ΔE的显著变化,表明消费者可以仅通过肉眼分辨凝胶标签的颜色从而感知鲜切网纹瓜的新鲜程度。表1中的相关性分析更加说明了智能凝胶标签的颜色变化与包装中CO₂体积分数、pH值和菌落总数都显示出极好的显著性和相关性,进一步表明智能凝胶标签的颜色变化可以很好地反映鲜切网纹瓜的新鲜度。

鲜切网纹瓜中凝胶标签初始颜色为蓝色,随着贮藏时间延长,凝胶标签会向黄绿色渐渐转变,此阶段说明鲜切网纹瓜处于新鲜状态。当凝胶标签由黄绿色变为黄褐色时,说明鲜切网纹瓜稍微变质,处于不可食用状态。当标签向橙黄色转变时,此时表明鲜切网纹瓜已经变质,超出鲜切网纹瓜菌落总数可接受限值5(lg(CFU/g)),需要立即丢弃,防止卫生隐患。因此,此智能凝胶标签可以实时反映出鲜切网纹瓜的新鲜度,具有推广为其他果蔬产品新鲜度监测的巨大潜力。



A.颜色变化; B.色差变化。

图9 智能凝胶标签在鲜切网纹瓜4 °C贮藏期间的颜色变化和色差变化

Fig. 9 Changes in color and ΔE of intelligent gel labels during storage of fresh-cut netted melon at 4 °C

3 结论

本研究以卡拉胶为基材,复配羧甲基纤维素钠、黄原胶和BTB以制备出智能显色凝胶标签,并将其应用于鲜切网纹瓜新鲜度的实时监测。对卡拉胶、复配凝胶和显色凝胶的微观形貌和结构进行表征,结果表明BTB与

3种基材之间具有良好的相容性, 各组间无化学反应发生, 显色凝胶标签的热稳定性最好。制备出的智能显色凝胶标签的颜色变化与其包装内CO₂体积分数、pH值和菌落总数显著相关。通过凝胶标签在贮藏期间从蓝色到黄绿色、黄褐色和橙黄色的有序颜色变化, 消费者可以直观地分辨鲜切网纹瓜的质量。当标签显示黄褐色时, 已处于可食用边缘, 橙黄色即为不可食用状态。因此, 智能凝胶标签可以作为一种有效的手段, 对鲜切网纹瓜的腐败变质进行实时无损监测, 从而帮助消费者合理购买和食用。此外, 后续应寻找可替代BTB的天然染料, 以进一步提高凝胶标签的食品安全性。

参考文献:

- [1] DIRPAN A, LATIEF R, SYARIFUDDIN A, et al. The use of colour indicator as a smart packaging system for evaluating mangoes *Arummanis* (*Mangifera indica* L. var. *arummanisa*) freshness[J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2018, 157: 012031. DOI:10.1088/1755-1315/157/1/012031.
- [2] HUANG X W, DU L Z, LI Z H, et al. A visual bi-layer indicator based on mulberry anthocyanins with high stability for monitoring Chinese mitten crab freshness[J]. Food Chemistry, 2023, 411: 135497. DOI:10.1016/j.foodchem.2023.135497.
- [3] CAO S H, WANG S, WANG Q Q, et al. Sodium alginate/chitosan-based intelligent bilayer film with antimicrobial activity for pork preservation and freshness monitoring[J]. Food Control, 2023, 148: 109615. DOI:10.1016/j.foodcont.2023.109615.
- [4] ZHAI X D, LI Z H, SHI J Y, et al. A colorimetric hydrogen sulfide sensor based on gellan gum-silver nanoparticles bionanocomposite for monitoring of meat spoilage in intelligent packaging[J]. Food Chemistry, 2019, 290: 135-143. DOI:10.1016/j.foodchem.2019.03.138.
- [5] SHAO P, LIU L M, YU J H, et al. Novel aldehyde sensitive bio-based colorimetric film for kiwi fruit freshness monitoring[J]. LWT-Food Science and Technology, 2022, 159: 113177. DOI:10.1016/j.lwt.2022.113177.
- [6] KOMALI N D, GAIKWAD P S, YADAV B K. Fabrication of cellulose acetate membrane for monitoring freshness of minimally processed pomegranate (*Punica granatum*) arils[J]. Food Bioscience, 2022, 49: 101945. DOI:10.1016/j.fbio.2022.101945.
- [7] KAEWNU K, SAMOSON K, THIANGCHANYA A, et al. A novel colorimetric indicator for ethanol detection in preserved baby mangoes[J]. Food Chemistry, 2022, 369: 130769. DOI:10.1016/j.foodchem.2021.130769.
- [8] KIM Y H, YANG Y J, KIM J S, et al. Non-destructive monitoring of apple ripeness using an aldehyde sensitive colorimetric sensor[J]. Food Chemistry, 2018, 267: 149-156. DOI:10.1016/j.foodchem.2018.02.110.
- [9] NIPONSAK A, LAOHAKUNJIT N, KERDCHOECHUEN O, et al. Novel ripeness label based on starch/chitosan incorporated with pH dye for indicating eating quality of fresh-cut durian[J]. Food Control, 2020, 107: 106785. DOI:10.1016/j.foodcont.2019.106785.
- [10] EZATI P, PRIYADARSHI R, BANG Y J, et al. CMC and CNF-based intelligent pH-responsive color indicator films integrated with shikonin to monitor fish freshness[J]. Food Control, 2021, 126: 108046. DOI:10.1016/j.foodcont.2021.108046.
- [11] CHEVENIER A, JOUANNEAU D, FICKO-BLEAN E. Carrageenan biosynthesis in red algae: a review[J]. The Cell Surface, 2023, 9: 100097. DOI:10.1016/j.tcs.2023.100097.
- [12] 樊彦玲, 李晓君, 张思瑶, 等. 果胶-海藻酸钠-黄原胶可食性复合膜的制备及性能研究[J]. 食品研究与开发, 2021, 42(9): 59-66. DOI:10.12161/j.issn.1005-6521.2021.09.010.
- [13] 国家卫生健康委员会, 国家市场监督管理总局. 食品微生物学检验菌落总数测定: GB 4789.2—2022[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022: 12.
- [14] 张星晖, 李婷婷, 励建荣, 等. 溴麝香草酚蓝/玉米醇溶蛋白指示标签对金枪鱼新鲜度的监测[J]. 食品科学, 2021, 42(19): 226-233. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20201111-110.
- [15] 熊艳, 李香, 李俊, 等. 分光光度法测定指示剂解离常数的实验教学改进与实践[J]. 化学教育(中英文), 2020, 41(6): 31-35. DOI:10.13884/1003-3807hxjy.2019060185.
- [16] WANG Y, ZHANG J, ZHANG L F. An active and pH-responsive film developed by sodium carboxymethyl cellulose/polyvinyl alcohol doped with rose anthocyanin extracts[J]. Food Chemistry, 2022, 373: 131367. DOI:10.1016/j.foodchem.2021.131367.
- [17] 黄佳茵, 周雅琪, 陈美玉, 等. 基于甲基纤维素改性聚乙烯醇指示膜的制备、表征及对南美白对虾的鲜度指示[J]. 食品科学, 2021, 42(3): 194-203. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20200303-038.
- [18] LEI Y L, YAO Q Y, JIN Z H, et al. Intelligent films based on pectin, sodium alginate, cellulose nanocrystals, and anthocyanins for monitoring food freshness[J]. Food Chemistry, 2023, 404: 134528. DOI:10.1016/j.foodchem.2022.134528.
- [19] ZHANG C J, CHI W R, MENG F S, et al. Fabricating an anti-shrinking kappa-carrageenan/sodium carboxymethyl starch film by incorporating carboxylated cellulose nanofibrils for fruit preservation[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 191: 706-713. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2021.09.134.
- [20] ZHONG Y. A colorimetric film based on polyvinyl alcohol/sodium carboxymethyl cellulose incorporated with red cabbage anthocyanin for monitoring pork freshness[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2021, 28(5): 100641. DOI:10.1016/j.fpsl.2021.100641.
- [21] WANG C X, CAO J J, LIU T T, et al. Preparation and characterization of antioxidant and pH-sensitive films based on arrowhead (*Sagittaria sagittifolia*) starch, κ -carrageenan and black chokeberry (*Aronia melanocarpa*) extract for monitoring spoilage of chicken wings[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 224: 544-555. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2022.10.143.
- [22] LIU Y W, MA Y L, LIU Y, et al. Fabrication and characterization of pH-responsive intelligent films based on carboxymethyl cellulose and gelatin/curcumin/chitosan hybrid microcapsules for pork quality monitoring[J]. Food Hydrocolloids, 2022, 124: 107224. DOI:10.1016/j.foodhyd.2021.107224.
- [23] ALIZADEH SANI M, TAVASSOLI M, SALIM S A, et al. Development of green halochromic smart and active packaging materials: TiO₂ nanoparticle- and anthocyanin-loaded gelatin/ κ -carrageenan films[J]. Food Hydrocolloids, 2022, 124: 107324. DOI:10.1016/j.foodhyd.2021.107324.
- [24] GAO L, LIU P P, LIU L L, et al. κ -carrageenan-based pH-sensing films incorporated with anthocyanins or/and betacyanins extracted from purple sweet potatoes and peels of dragon fruits[J]. Process Biochemistry, 2022, 121: 463-480. DOI:10.1016/j.procbio.2022.07.019.

- [25] CHI W R, CAO L L, SUN G H, et al. Developing a highly pH-sensitive κ -carrageenan-based intelligent film incorporating grape skin powder via a cleaner process[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 244: 118862. DOI:10.1016/j.jclepro.2019.118862.
- [26] LI F, LIU Y N, CAO Y Y, et al. Copper sulfide nanoparticle-carrageenan films for packaging application[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 109: 106094. DOI:10.1016/j.foodhyd.2020.106094.
- [27] YOU S H, ZHANG X Y, WANG Y L, et al. Development of highly stable color indicator films based on κ -carrageenan, silver nanoparticle and red grape skin anthocyanin for marine fish freshness assessment[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 216: 655-669. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2022.06.206.
- [28] ZHOU X, YU X Z, XIE F, et al. pH-responsive double-layer indicator films based on konjac glucomannan/camellia oil and carrageenan/anthocyanin/curcumin for monitoring meat freshness[J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 118(3): 106695. DOI:10.1016/j.foodhyd.2021.106695.
- [29] WEI X Y, VERMA T, IRMAK S, et al. Effect of storage on microbial reductions after gaseous chlorine dioxide treatment of black peppercorns, cumin seeds, and dried basil leaves[J]. *Food Control*, 2023, 148: 109627. DOI:10.1016/j.foodcont.2023.109627.
- [30] CHEN H Z, ZHANG M, BHANDARI B, et al. Applicability of a colorimetric indicator label for monitoring freshness of fresh-cut green bell pepper[J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2018, 140: 85-92. DOI:10.1016/j.postharvbio.2018.02.011.
- [31] NGUYEN L P L, ZSOM T, DAM M S, et al. Evaluation of the 1-MCP microbubbles treatment for shelf-life extension for melons[J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2019, 150: 89-94. DOI:10.1016/j.postharvbio.2018.12.017.
- [32] HERAS-MOZOS R, GAVARA R, HERNÁNDEZ-MUÑOZ P. Responsive packaging based on imine-chitosan films for extending the shelf-life of refrigerated fresh-cut pineapple[J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 133: 107968. DOI:10.1016/j.foodhyd.2022.107968.
- [33] BENUSSI A, BOROŠ K, BRLEK D, et al. Guide for microbiological criteria for food[EB/OL]. 2011. <https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85009184399&partnerID=40&md5=8e987f4c211eab351d2d83699da34ac3>.