



天津科技大学学报

Journal of Tianjin University of Science & Technology

ISSN 1672-6510, CN 12-1355/N

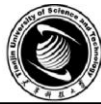
《天津科技大学学报》网络首发论文

题目: pH 敏感型指示凝胶在猪肉新鲜度监测中的应用
作者: 徐王东, 辛钰, 刘哲秀, 侯庆喜, 张凤山, 杨秋林
DOI: 10.13364/j.issn.1672-6510.20250029
收稿日期: 2025-02-25
网络首发日期: 2025-07-29
引用格式: 徐王东, 辛钰, 刘哲秀, 侯庆喜, 张凤山, 杨秋林. pH 敏感型指示凝胶在猪肉新鲜度监测中的应用[J/OL]. 天津科技大学学报.
<https://doi.org/10.13364/j.issn.1672-6510.20250029>



网络首发: 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。



DOI: 10.13364/j.issn.1672-6510.20250029

pH 敏感型指示凝胶在猪肉新鲜度监测中的应用

徐王东¹, 辛 钰¹, 刘哲秀¹, 侯庆喜¹, 张凤山², 杨秋林^{1,2}

(1. 生物基纤维材料全国重点实验室, 天津市制浆造纸重点实验室, 中国轻工业造纸与生物质精炼重点实验室和纺织行业高性能纤维湿法非织造材料重点实验室, 天津科技大学, 天津 300457;

2. 山东华泰纸业股份有限公司, 山东黄三角生物技术产业研究院有限公司, 东营 257335)

摘 要: 快速、可靠和高效的新鲜度监测系统对于确保肉类食品安全和质量极为重要。以丙烯酰胺 (AM) 和纤维素纳米纤丝 (CNF) 为原料, 通过热聚合法制备凝胶 (AM/CNF- x), 继而以蓝莓花青素 (ACN) 为指示剂制备 pH 敏感型指示凝胶 (AM/CNF-ACN), 并将其用于猪肉新鲜度监测。结果表明: CNF 能够显著增强凝胶的机械性能, AM/CNF-5 凝胶的拉伸应变和溶胀率较 AM/CNF-0 分别提高了 203.41% 和 119%。AM/CNF-ACN 表现出良好的颜色响应性与稳定性, 以及 pH 敏感性。指示凝胶在 5% 与 20% 氨水溶液中顶空放置 10 min, 其 S_{RGB} 分别达到 32% 和 51%; 在冷藏 (4 °C) 和常温 (25 °C) 下分别贮藏 8 d 和 48 h, 其色差 ΔE 均小于 5; 在不同 pH 缓冲溶液下, 指示凝胶呈现不同的显色反应。此外, AM/CNF-ACN 能够在 4 °C 和 25 °C 条件下实现可视化、无损检测猪肉的变质过程, 表现出良好的应用潜力。

关键词: 指示凝胶; CNF; 花青素; pH 敏感性; 新鲜度监测

中图分类号: TS79 **文献标志码:** A

Application of pH-Sensitive Indicator Hydrogel for Monitoring Pork Freshness

XU Wangdong¹, XIN Yu¹, LIU Zhexiu¹, HOU Qingxi¹, ZHANG Fengshan², YANG Qiulin^{1, 2, *}

(1. National Key Laboratory of Bio-based Fiber Materials, Tianjin Key Laboratory of Pulp and Paper, Key Laboratory of Paper and Biomass Refining of China Light Industry and Key Laboratory of High Performance Fiber Wet Non-Woven Materials for Textile Industry, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China; 2. Shandong Huatai Paper Co, Ltd., Shandong Yellow Triangle Bio-technology Industrial Research Institute Co., Ltd., Dongying 257335, China.)

Abstract: A rapid, reliable and efficient freshness monitoring system was crucial for ensuring meat food safety and quality. Hydrogel (AM/CNF- x) was prepared by thermal polymerization using acrylamide (AM) and cellulose nanofilaments (CNF) as raw materials, and pH sensitive indicator hydrogel (AM/CNF-ACN) was prepared using blueberry anthocyanin (ACN) as indicator for monitoring pork freshness. The results show that CNF could significantly enhance the mechanical properties of the indicator hydrogel, and its tensile strain and swelling ratio of AM/CNF-5 hydrogel were increased by 203.41% and 119% respectively compared with AM/CNF-0. The AM/CNF-ACN showed good color responsiveness and stability, as well as pH sensitivity: When the indicator hydrogel was placed in the headspace of 5% and 20% ammonia solution for 10 min, its S_{RGB} reaches 32% and 51% respectively. The color difference ΔE was less than 5 after 8 days of refrigeration (4 °C) and 48 hours of storage at room temperature (25 °C). The indicator hydrogel exhibited different color reactions in different pH buffer solutions. Additionally, the AM/CNF-ACN could visualize and non-destructively detect the deterioration process of pork under refrigeration (4 °C) and ambient temperature (25 °C) conditions, showing good application potential.

Key words: indicator hydrogel; CNF; anthocyanins; pH sensitivity; freshness monitoring

收稿日期: 2025-02-25; 修回日期: 2025-05-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(22178273); 中国博士后基金项目(2023M731166)

作者简介: 徐王东(1998—), 男, 安徽六安人, 硕士研究生; 通信作者: 杨秋林, 高级工程师. qiulinyang@tust.edu.cn

随着人类生活水平的提高和食品安全意识的增强, 食品安全问题受到越来越多消费者的关注^[1]。肉类是重要的动物源性蛋白质食品, 也是人类健康饮食的重要贡献者, 然而肉类中的酶、微生物等会使其营养物质分解, 最终导致腐败变质^[2]。这不仅使肉类食品的货架期大大缩短, 还会对人类健康和生命构成潜在威胁^[3]。因此, 加强肉类食品贮藏和运输过程中的新鲜度监测, 不仅有利于提高食品安全, 还能提升消费者的信任度, 促进食品行业的良性发展^[4]。

目前, 对肉类质量评估的方法主要包括化学分析、微生物检测和感官评价。化学分析与微生物检测需在实验室中进行, 操作耗时且需要大量人力、物力, 而感官评价方法则要求评价者具备专业知识, 同时受到诸多主观因素的影响^[5]。因此, 将肉类的腐败变质理化指标转换为肉眼可见的标签颜色变化, 用来实时监测肉类新鲜度, 成为一种创新的方法。pH 敏感型新鲜度指示标签是目前较为常用的食品新鲜度检测工具, 它可以简单、高效、直观地通过标签颜色变化反映食品的新鲜度, 在食品供应链中有巨大的发展潜力。肉类储存过程中积累的有机胺或碱性含氮化合物可以与包装环境中的水蒸气发生反应, 生成氢氧根离子, 从而改变包装内 pH, 而指示标签中的指示剂可以检测到 pH 变化, 最终呈现不同的颜色反应^[6]。Yu 等^[7]以大豆壳纳米纤维素和聚乙烯醇为基材, 以花青素为指示剂, 制备抑菌抗氧化比色膜, 用于实时监测牛肉的腐败变质。Zhan 等^[8]以结冷胶和马铃薯淀粉为成膜材料, 以红甘蓝花青素提取物为指示剂, 制备 pH 敏感智能薄膜, 用于监测鱼肉的新鲜度。然而, 上述薄膜类指示标签存在明显的缺陷, 由于薄膜的含水率较低, 其检测效果在低湿度条件下会受到影响。此外, 薄膜类指示标签仅能进行被动或定期检测, 难以实现实时动态监测, 因此开发具有实时动态监测功能、适应复杂环境的新型指示标签具有重要意义。

水凝胶具有高度亲水的三维网络结构, 能在水中迅速溶胀并保持大量水分而不溶解^[9]。基于此特性, 将水凝胶作为新鲜度指示标签载体, 利用其水分溶解肉类变质过程中产生的目标物质, 引起凝胶 pH 变化, 最终导致凝胶内的指示剂发生显色反应, 实现肉类食品的长期实时监测。为了提高凝胶的机械强度和耐久性, 将纤维素纳米纤丝 (CNF) 作为辅助基材引入到凝胶中。CNF 具有优越的生物相容性、亲水性、化学稳定性和强度性能, 是一种理想的凝胶复合材料^[10]。此外, 为了提高指示凝胶的显

色敏感性, 采用天然色素花青素 (ACN) 作为指示剂, 实现指示凝胶在不同 pH 下呈现较大范围的颜色变化^[11]。本研究以 AM 和 CNF 为基材, 以 ACN 为指示剂, 制备 pH 敏感型指示凝胶, 并结合猪肉腐败的理化指标与指示凝胶颜色变化评估其监测效果, 为建立肉类食品的快速、高效的实时监测体系提供依据。

1 材料与方法

1.1 材料

CNF 为实验室自制^[12-13]; 猪肉购自天津市经济技术开发区某菜市场。AM 和氨水, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; ACN, 上海麦克林生化科技股份有限公司; N, N'-亚甲基双丙烯酰胺, 天津市津东天正精细化学试剂厂; 氧化镁、过硫酸铵、盐酸、氢氧化钠, 国药集团化学试剂有限公司。

RCT basic 型磁力搅拌器, 天津科诺仪器设备有限公司; Alpha-2LDPlus 型冷冻干燥机, 德国 Christ 公司; LE5106 型万能试验机, 上海力士实业有限公司; TA.TOUCH 型质构分析仪, 上海保圣实业发展有限公司; SDT650 型热重分析仪, 美国 TA 公司; SPX-100B-Z 型生化培养箱, 上海博迅实业有限公司医疗设备厂; DR6000 型紫外分光光度计, 美国 HaCH 公司; pH 计, 梅特勒-托利多仪器 (上海) 有限公司; Kjeltac 8400 型全自动凯氏定氮仪, 丹麦 FOSS 公司; FTIR-650 型傅里叶变换红外光谱仪, 天津港东科技发展股份有限公司; JSM-IT 300LV 型扫描电子显微镜, 日本电子株式会社; Canon 200D 型相机, 日本 Canon 公司; AH-PILOT 2015 型高压均质机, 安拓思纳米技术 (苏州) 有限公司; 4566 型高温高压反应釜, 美国 PARR 公司。

1.2 指示凝胶的制备

pH 敏感型指示凝胶的制备及应用示意图如图 1 所示。室温下将 4 g AM 与 16 mL 去离子水在 800 r/min 条件下搅拌 10 min; 随后加入 1% 过硫酸铵溶液 0.2 mL 和 1% N, N'-亚甲基双丙烯酰胺溶液 2 mL, 继续搅拌 10 min; 加入不同质量的 CNF, 800 r/min 搅拌 90 min; 超声排气 20 min, 得到水凝胶溶液。取 2.5 g 上述水凝胶溶液转移到 23 mm × 12 mm 的硅胶模具中, 用玻璃板盖封后置于烘箱中, 60 °C 干燥 1.5 h, 得到水凝胶样品, 标记为 AM/CNF-x, 其中 x 表示 CNF 的质量分数 (基于 AM 质量)。

水凝胶样品 AM/CNF-5 在烘箱中 60 °C 干燥 0.5 h, 然后放入硅胶模具中, 加入 1 mL 1% ACN 溶

液, 模具用玻璃盖密封, 浸渍 6 h, 最终得到指示凝胶, 标记为 AM/CNF/ACN 并置于密封袋中备用。

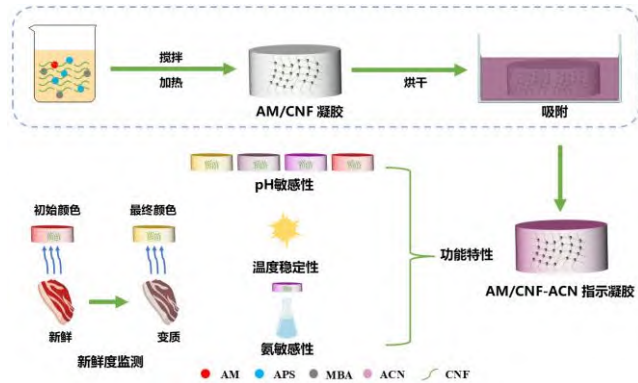


图1 pH敏感型指示凝胶的制备及应用示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the preparation and application of pH-sensitive indicator hydrogel

1.3 凝胶的微观形貌与分子结构表征

将凝胶样品在液氮中冷冻 5 min, 然后用冷冻干燥机-70 °C冷冻干燥 48 h, 随后喷金处理, 用扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品的微观形貌。测试条件为: 加速电压 15 kV, 扫描电压 8 kV, 电流 9 mA, 放大倍数 800 倍。采用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 表征分析凝胶的分子结构。将样品和 KBr 按质量比 1 : 100 混合并研磨均匀, 在压片机上压片后测试, 扫描波长范围 500~4000 cm^{-1} , 分辨率为 4 cm^{-1} 。

1.4 凝胶的物理性能和热重性能测定

采用配备 1000 N 力传感器的万能试验机测定凝胶的拉伸性能。测试前将样品制成哑铃型, 其待测区域长度 $L=40$ mm, 宽度 $a=4$ mm、厚度 $b=2.5$ mm, 设定初始夹距 30 mm, 拉伸速率为 50 mm/min。

凝胶样品的压缩性能同样采用万能试验机测定。测定前将样品制成圆柱形 (直径 23 mm, 高 10 mm), 并设置压缩速率为 5 mm/min。测试过程中样品的应变统一设置为 65%, 即样品压缩程度是初始高度的 65%。

采用质构仪测定凝胶样品的硬度、黏性、弹性和回复性。测试前校准样品的中心位置, 选用 P/75 探头, 在全质构模式下测定。测试条件为: 测前速度 2 mm/s, 测试速度 3 mm/s, 测后速度 2 mm/s, 压缩程度 60%, 触发力设置为 10.0 gf。

对于凝胶的溶胀性测试, 将样品在去离子水中浸渍一定时间随后取出, 用滤纸去除表面多余的水分, 称量溶胀的样品, 按照式 (1) 计算凝胶溶胀率 (R_{SR}) [14]。

$$R_{SR} = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_t 表示浸渍时间为 t 时溶胀凝胶的质量, g; m_0 表示凝胶样品的初始质量, g。

采用热重分析仪测定凝胶的热稳定性。称取 3~10 mg 样品置于氧化铝坩埚中, 设定氮气流量为 60 mL/min, 温度 40~800 °C, 升温速率 20 °C/min, 记录样品的热重分析 (TG) 曲线和微商热重分析 (DTG) 曲线。

1.5 ACN 与指示凝胶的颜色响应性分析

分别取 0.1 g ACN 溶于去离子水中, 采用 HCl 和 NaOH 调节溶液的 pH 并定容至 100 mL, 配制不同 pH 的 ACN 溶液。使用紫外分光光度计在 300~800 nm 波长范围内扫描。采用 HCl 和 NaOH 调节去离子水的 pH, 配制不同 pH 的水溶液, 将指示凝胶浸渍于上述水溶液中, 观察颜色变化, 并与不同 pH 的 ACN 溶液进行对比分析。

1.6 指示凝胶的氨敏感性测定

指示凝胶对挥发性氨的响应测试参照王圣^[15]的方法测定。在直径为 5 cm 的圆形培养皿中分别倒入 7 mL 不同体积分数 (5%、10%、20%) 的氨水, 将圆柱形指示凝胶贴于培养皿盖的内表面, 观察指示凝胶颜色的变化。用 Canon 200D 相机每隔 10 min 记录一次指示凝胶的图像信息, 通过 Photoshop 2018 软件提取照片的图像特征信号, 以中心点周围半径为 100 像素点的 R 、 G 、 B 平均值作为表征值 (每个样品取 10 个像素点), 取 RGB 总变化率表征指示凝胶的灵敏度 (S_{RGB}), 按照式 (2) 计算。

$$S_{RGB} = \frac{|R_a - R_b| + |G_a - G_b| + |B_a - B_b|}{R_b + G_b + B_b} \times 100\% \quad (2)$$

式中, R_a 、 G_a 和 B_a 分别为指示凝胶与氨气反应前的信号值; R_b 、 G_b 和 B_b 分别为反应后的信号值。

1.7 指示凝胶的颜色稳定性测定

将圆柱形指示凝胶分别置于 4 °C 冰箱和 25 °C 生化培养箱中, 用相机每隔一定时间记录一次指示凝胶放置前后的颜色变化。通过 Photoshop 2018 软件提取照片的图像特征信号, 以中心点周围半径为 100 像素点的 L 、 a 、 b 平均值作为表征值 (每个样品取 10 个像素点), 色差 ΔE 根据式 (3) 计算^[16]。

$$\Delta E = \sqrt{(L_2 - L_1)^2 + (a_2 - a_1)^2 + (b_2 - b_1)^2} \quad (3)$$

式中: L_1 、 a_1 和 b_1 分别为指示凝胶在初始状态下的亮度、红度和黄度; L_2 、 a_2 和 b_2 则分别为反应后指示凝胶的亮度、红度和黄度。

1.8 指示凝胶检测猪肉新鲜度

将外观均匀的猪后腿肉切割成小块, 随机选取 35 g 置于透明圆柱形塑料密封罐 (8.5 cm×6.5 cm) 中, 并将指示凝胶贴于罐盖内表面。将上述样品分别放入 4 °C 冰箱和 25 °C 生化培养箱中储存, 每隔一定时间用相机采集指示凝胶色彩信息。猪肉的总挥发性盐基氮 (TVB-N)、菌落总数 (TVC, 每克样品中菌落总数的对数值) 和 pH 分别按照 GB 5009.228—2016《食品安全国家标准 食品中挥发性盐基氮的测定》^[17]、GB 4789.2—2022《食品安全国家标准 食品微生物学检验 菌落总数测定》^[18]和 GB/T 9695.5—2008《肉与肉制品 pH 测定》^[19]的方法测定。

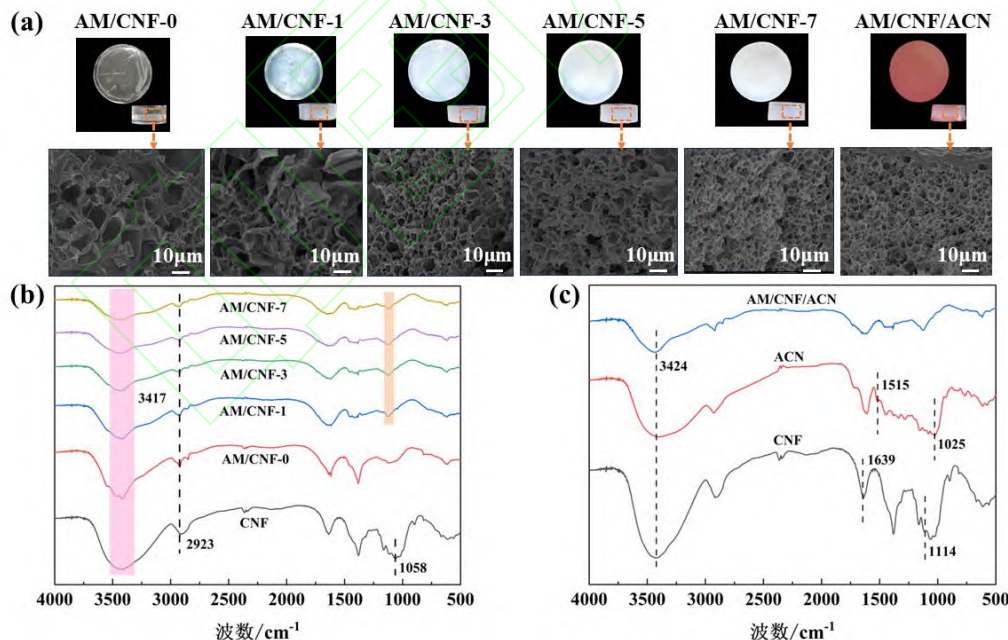
2 结果与讨论

2.1 水凝胶的微观形貌和分子结构

AM/CNF 凝胶和 AM/CNF-ACN 指示凝胶的形貌和 FTIR 谱图如图 2 所示。如图 2 (a) 所示, 凝胶样品均具有不规则多孔的三维网络结构, 并且随着 CNF 用量的增多水凝胶的网络结构变得更加规律和致密。孔与孔之间出现了纤维丝, 这可能是由于

CNF 的比表面积大, 增加了交联位点的数量。凝胶的多孔结构不仅可以使其容纳大量水分, 也能在吸水润胀时保持良好的形态^[20]。此外, 多孔结构有利于肉制品变质时产生的含氮化合物在凝胶中的溶解与扩散, 加速使指示凝胶变色速度。

AM/CNF 凝胶的 FTIR 谱图如图 2 (b) 所示。3417 cm^{-1} 处为 O—H 拉伸振动峰, 2923 cm^{-1} 处为—CH 的伸缩振动峰, 上述吸收峰与 AM 有关。随着 CNF 用量增加, 信号强度有所降低。1058 cm^{-1} 处为 CNF 的特征吸收峰, 与其骨架的 C—O 伸缩振动有关^[21], 对照样 AM/CNF-0 中并没有该吸收峰, 这表明 CNF 已经混合在 AM/CNF 凝胶体系中。CNF、ACN 和 AM/CNF-ACN 的 FTIR 谱图如图 2 (c) 所示。在 CNF 光谱图中, 3424 cm^{-1} 处是—OH 的伸缩振动峰, 1639 cm^{-1} 处是水分子的吸收峰^[22], 1114 cm^{-1} 处为 I 型纤维素的特征吸收峰, 表明 CNF 具有典型的 I 型纤维素结构^[23]。在 ACN 光谱图中, 1515 cm^{-1} 处的吸收峰是由芳香环中的 C—C 伸缩振动所引起的, 1025 cm^{-1} 处的吸收峰为芳香环中的 C—H 伸缩振动峰^[24]。AM/CNF-ACN 的光谱中出现了 ACN 和 CNF 的特征峰, 表明 ACN 已被成功负载到指示凝胶中。



(a) 宏观与微观图 (b) AM/CNF 凝胶 FTIR 谱图 (c) AM/CNF-ACN 指示凝胶 FTIR 谱图

图 2 AM/CNF 凝胶和 AM/CNF-ACN 指示凝胶的形貌图和 FTIR 谱图

Fig. 2 Morphology images and FTIR spectra of the AM/CNF hydrogels and AM/CNF-ACN indicator hydrogels

2.2 水凝胶的溶胀性能和机械性能

水凝胶的溶胀性能和机械性能对其长期使用的稳定性有重要影响, 溶胀性能也会影响水凝胶对检

测物的吸附和吸收性, 进而影响样品的检测速度。AM/CNF 凝胶的溶胀率、拉伸应力-应变、压缩应力-应变和溶胀前后外观如图 3 所示。

从 AM/CNF 水凝胶在去离子水中溶胀率随时间变化的曲线 (图 3 (a)) 可以看出, 水凝胶溶胀率在 110 h 后基本达到溶胀平衡, 其中 AM/CNF-5 溶胀率高达 352%, 比对照样 AM/CNF-0 (296%) 提高了 119%, 并且水凝胶在溶胀后的体积显著增加, 增幅一般在 2~4 倍之间, 远超溶胀前的体积 (图 3 (d))。CNF 表面含有大量亲水性的羟基, 极大增强了水凝胶的亲水性能。AM 表面的丙烯酰基会参与凝胶聚合反应, 并与 CNF 表面的羟基形成化学键, 从而将 CNF 结构中的羟基与氢键相互作用削弱, 使凝胶的溶胀性能提升^[25]。此外, 水凝胶本身构成的三维网络结构有效抑制了聚合物链的交联作用, 增强了复合水凝胶与水分子的相互作用, 进而导致溶胀率提高^[26]。指示凝胶的这一特性对于吸附天然色素指示剂提供有利支撑。

采用万能试验机对水凝胶的机械性能进行测试, 结果如图 3 (b) 和图 3 (c) 所示。对照组中 AM/CNF-0 的拉伸应变为 440%, 添加 5% 的 CNF 后 (AM/CNF-5), 拉伸应变提高了 203.41%, 进一步

增加 CNF 含量, AM/CNF-7 的拉伸应变下降, 即随着 CNF 用量的增加, 水凝胶的拉伸应变呈现了先增大后减小的趋势。一方面, 纳米尺度的 CNF 除了提供氢键作用, 还存在纳米纤维增强作用, 使拉伸应变明显提升^[27]; 另一方面, 当 CNF 加入量过多时, 易发生团聚, 导致局部应力集中, 使水凝胶在拉伸时易从这些薄弱点断裂, 拉伸应变降低^[28]。

水凝胶的压缩强度如图 3 (c) 所示。在 65% 压缩形变下, AM/CNF-5 的压缩应力比 AM/CNF-0 提高了 145% (由 81.27 KPa 提高到 118 KPa)。在水凝胶内部, CNF 可以通过聚合物分子链的物理缠结作用使水凝胶形成更加致密牢固的三维网络结构, 进而提升它的压缩应力。

上述分析表明, 适量添加 CNF 可以显著提升水凝胶的力学性能, 进而增强指示凝胶的耐久性, 确保其在复杂的包装环境中能稳定监测食品新鲜度。

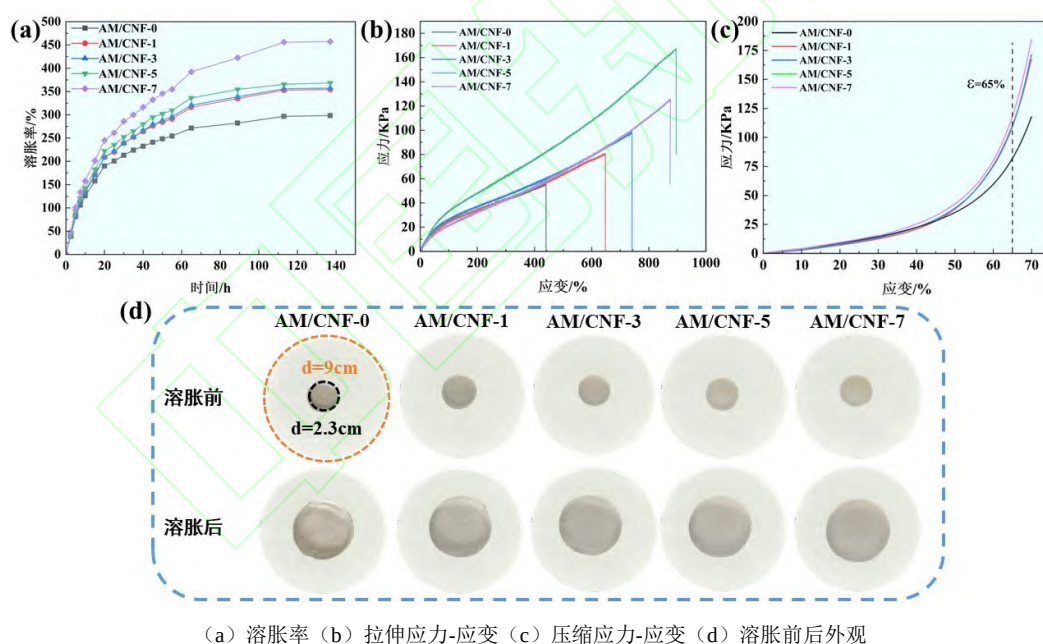


图 3 AM/CNF 凝胶的溶胀率、拉伸应力-应变、压缩应力-应变和溶胀前后外观

Fig. 3 Swelling rate, tensile stress-strain, compressive stress-strain and appearance before and after swelling of AM/CNF hydrogels

2.3 水凝胶的质构性能和热重性能分析

质构性能反映材料在受力时的机械特性及使用效能, 采用质构仪对凝胶的机械性能进行测试, 结果见表 1, 其中 CV 为原始数据标准差与平均值的比值。随着 CNF 添加比例的增大, AM/CNF 凝胶的硬度增加, 但其黏性降低, 而弹性与回复性没有明显差异。硬度随着 CNF 用量的增加整体呈现增大的趋

势, 这是因为随着 CNF 的增加, 凝胶内部的三维网络结构被填充, 在相同的压缩形变下凝胶越难被压实, 凝胶恢复至原始状态的能力也增强, 即凝胶的硬度增大。此外, 高浓度的 CNF 难以均匀分散在体系内, 这会降低凝胶的内聚力, 而内聚力的降低会造成黏性强度降低, 因此凝胶的黏性随 CNF 用量的增加反而减小。

凝胶的 TG 曲线与 DTG 曲线如图 4 所示。TG 曲线显示出 3 个失重阶段。第一阶段（30~200 °C）的失重归因于凝胶中水分及其他挥发性物质的蒸发；第二阶段（200~450 °C）的快速失重可能源于 CNF 和 AM 的热分解；第三阶段（450~800 °C）的失重逐渐减少，是由于 C—H 和 C—C 键的进一步裂

解，表明凝胶已进入碳化阶段^[7]。指示凝胶的最高失重温度位于 380~430 °C（图 4（b））。添加 CNF 后，凝胶分解峰向更高温度移动，这主要是因为 CNF 增加了凝胶的交联密度，使凝胶网络的结构更加紧密（如图 2（a）），从而限制聚合物链的运动，延缓热分解过程，改善了凝胶的热稳定性。

表 1 CNF 对 AM/CNF 凝胶质构特性的影响

Tab. 1 Effects of the CNF on the textural properties of AM/CNF hydrogels

	样品	AM/CNF-0	AM/CNF-1	AM/CNF-3	AM/CNF-5	AM/CNF-7
硬度	数值/gf	3495.86±62.41	3641.74±127.31	3700.28±76.57	3761.08±96.45	4080.28±162.45
	CV/%	1.8	3.5	2.1	2.6	4.0
黏性	数值/Pa·s	-663.88±82.34	-584.67±69.32	-521.94±78.46	-526.76±65.42	-493.87±83.75
	CV/%	12.0	11.9	15.0	12.4	17.0
弹性	数值	0.957±0.106	1.005±0.029	0.990±0.008	1.006±0.04	0.989±0.011
	CV/%	11.0	2.9	0.8	4.0	1.1
回复性	数值	0.71±0.1	0.79±0.06	0.77±0.05	0.78±0.06	0.79±0.06
	CV/%	14.1	7.6	6.5	7.7	7.6

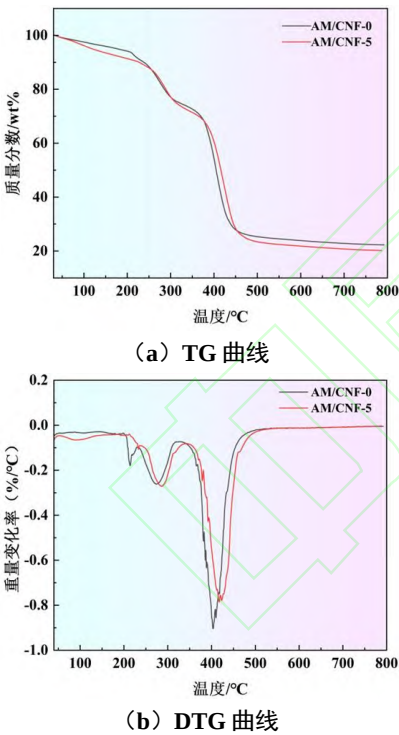


图 4 AM/CNF 凝胶的 TG 曲线和 DTG 曲线

Fig. 4 TG curves (a) and DTG curves (b) of the AM/CNF hydrogels

基于上述分析，AM/CNF-5 凝胶具有更加规则致密的三维网络结构以及优异的力学性能、溶胀率和热稳定性，因此选用 AM/CNF-5 凝胶与 ACN 复合制备指示凝胶 AM/CNF-ACN，并用于后续研究。

2.4 指示凝胶的颜色响应性能分析

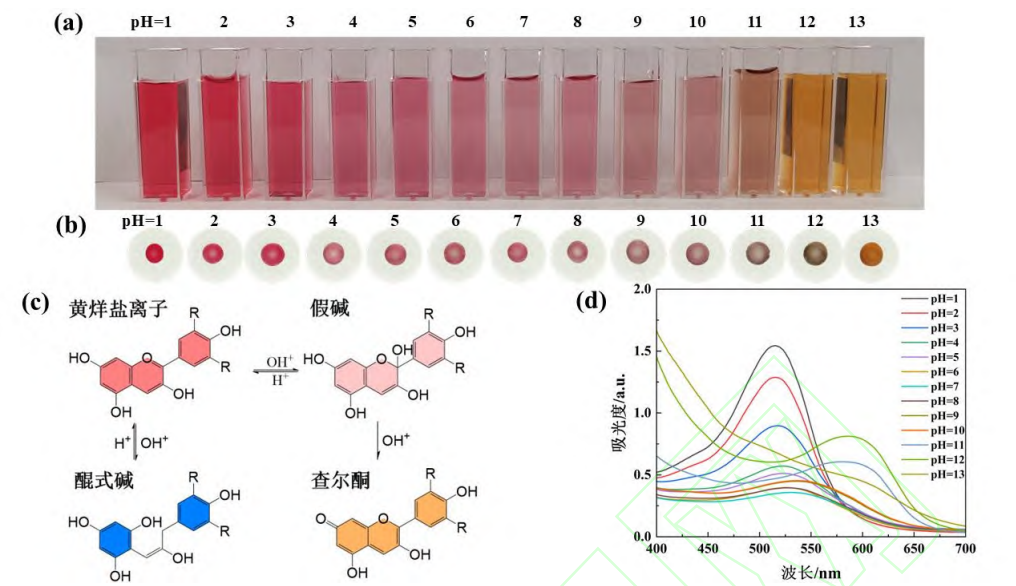
将凝胶 AM/CNF-5 浸渍于 1 mL 1 g/L ACN 溶液

中 6 h，制备 AM/CNF/ACN。不同 pH 对 ACN 与 AM/CNF-ACN 的显色反应、ACN 变色机理、ACN 紫外可见光谱分析如图 5 所示。ACN 的颜色主要来自其分子结构中存在的双键和共轭体系，其不同 pH 环境下可呈现黄烺盐离子、醌型碱、假碱、查尔酮这 4 种结构^[29]。在低 pH 下，ACN 主要以黄烺盐离子形式存在，显示出鲜艳的红色，最大吸收峰吸位于 524 nm 处。当 pH 升高到 4~5 时，黄烺盐离子迅速水合形成无色的甲醇假碱基和查尔酮，红色强度减弱。在 pH 为 7 时，黄烺盐离子去质子化形成醌型碱，呈现紫色^[30]。在 pH 为 8 时，醌型碱电离后呈现深蓝色。pH 进一步升高，ACN 取代基发生降解，通过酸酐酶的中心环裂解，最终形成淡黄色的查耳酮，吸收峰转移至 610 nm 处^[31-32]。指示凝胶在不同 pH 缓冲溶液中的颜色区分度明显，与 ACN 的颜色变化一致。

2.4.1 氨敏感性

肉类腐败过程中，受微生物或内源酶的分解作用，会产生 NH₃、胺（R-NH₂）等碱性氮化物及硫化物^[33]。以 NH₃ 为腐败特征气体，利用氨水模拟肉类变质过程挥发 NH₃，考察指示凝胶的颜色变化，结果见表 2。指示凝胶从粉红色逐渐变为黄色。这一变化源于 ACN 在氨气环境中的结构转变：红色的黄烺盐阳离子通过去质子作用形成醌型碱，随后通过酸酐酶的中心环裂解，最终生成淡黄色的查耳酮^[32]。在初始 10 min 内，由于氨气挥发导致局部浓度较高，指示凝胶的变色响应性最强。随着暴露时间

延长, 指示凝胶的 S_{RGB} 逐渐增加。在 5% 和 20% 氨水体积分数下, 10 min 后 S_{RGB} 分别达到 32% 和 51%, 表明其对挥发性氮化物具有较高的敏感性。因此, 可将其作为肉类新鲜度监测的指示标签。



(a) pH 对 ACN 的显色反应 (b) pH 对 AM/CNF-ACN 的显色反应 (c) ACN 变色机理 (d) ACN 紫外可见光谱分析

图 5 不同 pH 对 ACN 与 AM/CNF-ACN 的显色反应、ACN 变色机理、ACN 紫外可见光谱分析

Fig. 5 Color reaction between ACN and AM/CNF-ACN at different pH values, the color changing mechanism of ACN, and UV visible spectrum of ACN

表 2 氨水体积分数对指示凝胶变色灵敏度的影响

Tab. 2 Effects of ammonia concentration on the color-changing sensitivity of indicator hydrogel

氨水体积分数/%	时间/min	R	G	B	$S_{RGB}/\%$	颜色变化
5	0	146±1.32	104±0.97	100±1.43	0	
	10	121±1.12	87±0.94	57±1.14	32±0.42	
	20	111±0.87	84±0.69	64±0.56	35±0.56	
	30	110±0.79	81±0.72	57±0.63	41±0.36	
10	0	163±1.34	99±1.07	96±0.95	0	
	10	134±1.21	78±0.87	45±0.35	39±0.23	
	20	119±1.61	77±0.67	53±0.41	44±0.39	
	30	111±1.31	74±1.20	52±0.46	51±0.58	
20	0	178±1.54	121±0.93	123±1.31	0	
	10	116±1.17	88±0.72	76±0.69	51±0.54	
	20	106±0.85	78±0.63	65±0.47	69±0.62	
	30	115±1.02	76±0.57	51±0.48	74±0.43	

2.4.2 温度稳定性

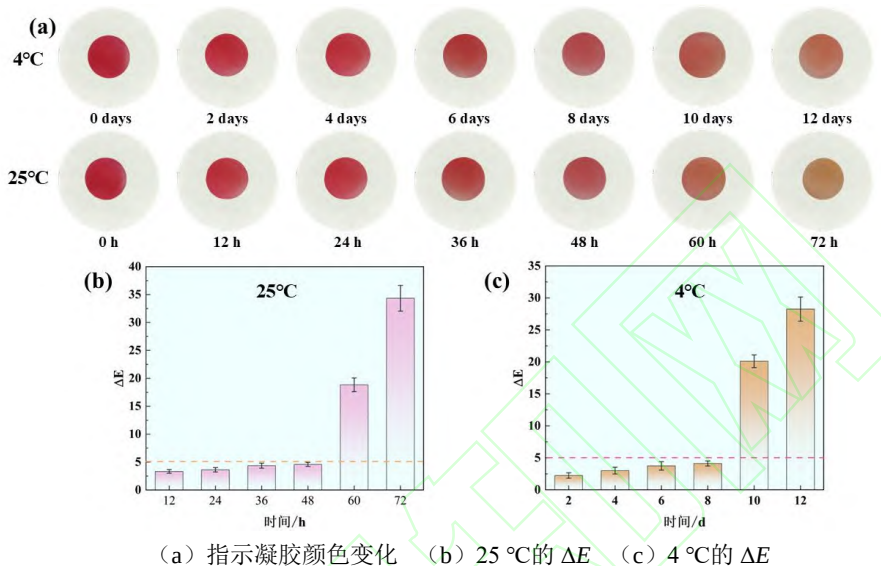
指示凝胶通过颜色变化反映肉类新鲜度, 其颜色稳定性对检测的准确性和可靠性至关重要。一般而言, 常温 (25 °C) 下肉类存放 24 h 就会变质, 而

冷藏 (4 °C) 条件下 5~6 d 后开始变质^[34]。这说明指示凝胶的颜色稳定性在常温下维持 12 h 以上或在冷藏条件下维持 6 d 以上, 就能满足实时监测肉类新鲜度的要求。贮藏时间和温度对指示凝胶的颜色变化

和 ΔE 值的影响如图 6 所示。

指示凝胶在 4 °C 和 25 °C 条件下均表现出良好的颜色稳定性。当色差 ΔE 小于 5 时, 颜色变化微小, 肉眼难以察觉; 而当 ΔE 大于 5 时, 颜色变化显著, 表明指示凝胶已不稳定, 无法用于肉类新鲜度的监测^[35]。指示凝胶在 25 °C 下贮藏 48 h 时, ΔE 为 4.58, 而贮藏 60 h 后 ΔE 升至 18.84, 凝胶颜色出现

轻微变浅, 表明其在常温下的颜色稳定期约为 48 h。指示凝胶在 4 °C 条件下贮藏 8 d 时, ΔE 为 4.12, 而 10 d 后 ΔE 升至 20.10, 说明指示凝胶在冷藏条件下的颜色稳定期约为 8 d。上述分析表明, 指示凝胶在常温与冷藏环境中均具有很好的颜色稳定性, 满足肉类新鲜度监测要求。



(a) 指示凝胶颜色变化 (b) 25 °C 的 ΔE (c) 4 °C 的 ΔE

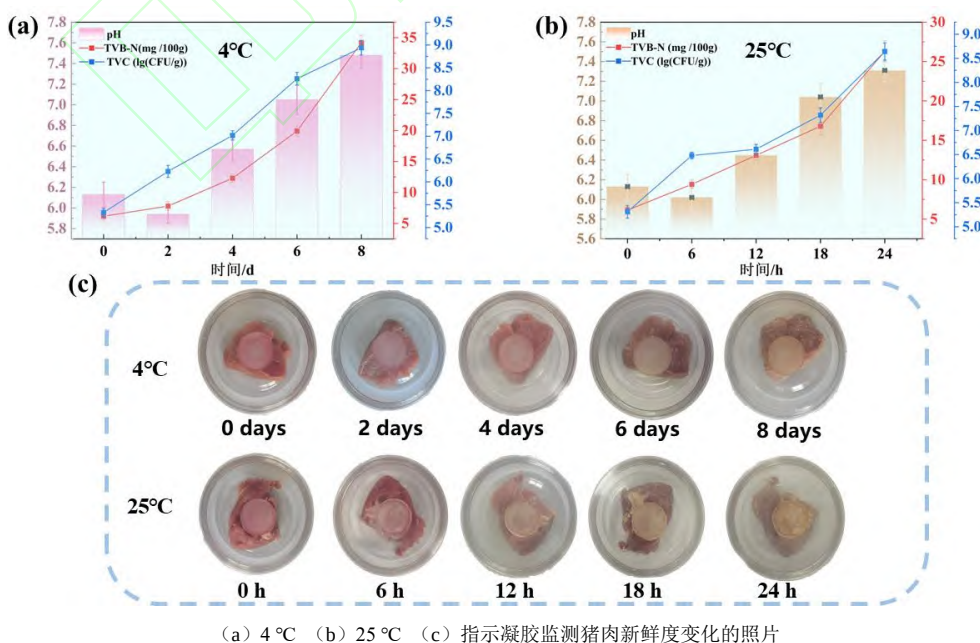
图 6 贮藏时间和温度对指示凝胶的颜色变化和 ΔE 值的影响

Fig. 6 Effects of the storage time and temperature on the color and ΔE changes of the indicator hydrogels

2.5 指示凝胶在猪肉贮藏期间新鲜度监测中的应用

猪肉新鲜度与微生物数量密切相关, 而且在贮藏过程中微生物腐败及生化反应可产生 NH_3 、二甲胺、三甲胺等胺类化合物, 这些物质统称为 TVB-N^[36]。此外, 细胞呼吸作用还会产生乳酸、磷酸等

酸性物质^[37], 进而影响猪肉的 pH、TVB-N 和 TVC。因此, 可通过检测这些理化指标对猪肉新鲜度进行评估。猪肉在 4 °C 和 25 °C 贮藏期间的 pH、TVB-N、TVC 及指示凝胶颜色变化如图 7 所示。



(a) 4 °C (b) 25 °C (c) 指示凝胶监测猪肉新鲜度变化的照片

图 7 猪肉在 4 °C 和 25 °C 贮藏期间的 pH、TVB-N、TVC 及指示凝胶颜色变化

Fig. 7 Changes of pH, TVB-N, TVC and indicator gel color of pork during storage at 4 °C and 25 °C

在 4 °C 贮藏条件下, 猪肉的 TVB-N 和 TVC 随着贮藏时间的延长而逐渐升高, 而 pH 则呈现先降低后升高的趋势。这可能与屠宰后猪肉经历的僵直期和腐败期有关, 在僵直期细胞呼吸作用产生的乳酸和磷酸导致 pH 降低, 而在腐败期微生物代谢产生的氨等碱性含氮化合物使 pH 升高^[38]。猪肉初始 TVB-N 为 6.13 mg/100 g, 贮藏 6 d 时达到 19.92 mg/100 g, 超过 GB 2707—2016 标准中一级保鲜的上限 (15 mg/100 g)^[39]。初始 TVC 为 5.33, 6 d 后达到 8.26, 超出菌落总数限定值 7。在 25 °C 贮藏条件下, 各理化指标也呈上升趋势, 贮藏至 18 h 时猪肉的 TVB-N 为 16.8 mg/100 g, TVC 为 7.32。通过 pH 分析表明, 在 4 °C 和 25 °C 贮藏条件下, 猪肉新鲜期 pH 呈弱酸性 (5.8~7.0), 分别贮藏 6 d 和 18 h 后 pH 均超过 7.0, 此时猪肉已变质。尽管 pH 可作为判断猪肉变质的参考, 但其精度较低且通过肉眼难以区分微小的颜色变化。此外, 仅通过肉眼观察猪肉颜色变化, 无法直接反映其变质情况。在猪肉变质过程中, 指示凝胶颜色随 TVB-N 和 TVC 的增加逐渐变化, 依次从粉红色变为浅粉色、淡黄色, 最终变为黄色, 表明此时的猪肉均已变质。指示凝胶颜色强度与猪肉新鲜度呈对应关系, 这与 pH、TVB-N 和 TVC 分析结果一致。通过观察指示凝胶颜色变化, 可直观判断猪肉新鲜度, 且该方法可以快速、便捷监测肉类新鲜度。

3 结 论

以 AM、CNF 为原料, 并以 ACN 为指示剂, 开发一种快速、灵敏地监测肉类新鲜度的指示凝胶。基于肉类变质过程中产生的有害物引起包装环境 pH 的变化, 指示凝胶会产生不同的颜色响应性。CNF 的加入显著提升了指示凝胶的机械性能和溶胀率, 这些性能的提升赋予了指示凝胶良好的强度稳定性, 使其能够长期用于监测环境。

指示凝胶展现出优异的氨响应性、温度稳定性和变色灵敏性。在较低的氨水浓度下可以快速发生变色响应, 在不同的贮藏温度下具有长期的颜色稳定性以及在不同的 pH 缓冲溶液中具有灵敏的显色反应。此外, 指示凝胶能够持续监测猪肉的新鲜度变化, 并有效追踪其腐败变质过程。在 4 °C 和 25 °C 条件下分别贮藏 6 d 和 18 h 后, 猪肉的 TVB-N 和 TVC 值均超出标准限量, 此时指示凝胶由淡粉色变为黄色, 即通过肉眼即可判断肉类食品的变质过程。指示凝胶在肉类新鲜度的可视化及无损检测中具有广

阔的应用前景。

参考文献:

- [1] WANG X, ZHU H, YANG Y, et al. UV-Curable choline chloride and bromophenol red covalent functionalized chitosan antibacterial and pH-sensitive hydrogels[J]. Food hydrocolloids, 2024, 154: 110103.
- [2] MAFE A N, EDO G I, MAKIA R S, et al. A review on food spoilage mechanisms, food borne diseases and commercial aspects of food preservation and processing[J]. Food chemistry advances, 2024, 5: 100852.
- [3] XIONG G, ZHOU X, ZHANG C, et al. A comprehensive review of intelligent packaging materials based on biopolymers: role of anthocyanins, type and properties of materials, and their application in monitoring meat freshness[J]. International journal of biological macromolecules, 2024, 282: 137462.
- [4] ZHANG C, SUN G, CAO L, et al. Accurately intelligent film made from sodium carboxymethyl starch/ κ -carrageenan reinforced by mulberry anthocyanins as an indicator[J]. Food hydrocolloids, 2020, 108: 106012.
- [5] CHEN J, ZHANG J, WANG N, et al. Critical review and recent advances of emerging real-time and non-destructive strategies for meat spoilage monitoring[J]. Food chemistry, 2024, 445: 138755.
- [6] LATIFF N F, SHAIK M I, MOHAMAD N J, et al. Recent advances in green halochromic smart film packaging: Investigating the natural colorant as biosensor in smart film packaging for real-time meat freshness monitoring[J]. Food control, 2025, 172: 111157.
- [7] YU K, YANG L, ZHANG S, et al. Stretchable, antifatigue, and intelligent nanocellulose hydrogel colorimetric film for real-time visual detection of beef freshness[J]. International Journal of biological macromolecules, 2024, 268: 131602.
- [8] ZHAN S, CHEN X, LUAN X, et al. A highly stable gellan gum/potato starch/anthocyanin smart film with ferulic acid co-pigmentation for monitoring fish freshness[J]. International journal of biological macromolecules, 2025, 288: 138763.
- [9] WANG R, CHENG C, WANG H, et al. Swollen hydrogel nanotechnology: Advanced applications of the rudimentary swelling properties of hydrogels[J]. ChemPhysMater, 2024, 3(4): 357-375.
- [10] OESEF K, CRANSTON E D, Abdin Y. Current advances in

- processing and modification of cellulose nanofibrils for high-performance composite applications[J]. *Materials & design*, 2024, 247: 113417.
- [11] YONG H, WANG X, ZHANG X, et al. Effects of anthocyanin-rich purple and black eggplant extracts on the physical, antioxidant and pH-sensitive properties of chitosan film[J]. *Food hydrocolloids*, 2019, 94: 93-104.
- [12] 王凯晴, 袁硕, 徐王东, 等. ZIF-8@B-CNF 复合气凝胶的制备及其吸附性能研究[J]. *化学学报*, 2023, 81(6): 604-612.
- [13] XU S, HUO D, WANG K, et al. Facile preparation of cellulose nanofibrils (CNFs) with a high yield and excellent dispersibility via succinic acid hydrolysis and NaClO₂ oxidation[J]. *Carbohydrate polymers*, 2021, 266: 118118.
- [14] 覃小丽, 杨溶, 刘雄, 等. 两种海藻酸钠基凝胶的溶胀和质构性能[J]. *食品科学*, 2017, 38(19): 7-11.
- [15] 王圣. 花青素活性智能包装膜研制及其对猪肉的保鲜与新鲜度检测[D]. 镇江: 江苏大学, 2018.
- [16] 刘黎. 基于蝶豆花花青素的东方对虾新鲜度指示膜研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2022.
- [17] 中华人民共和国国家卫生健康委员会, 国家市场监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中挥发性盐基氮的测定: GB 5009.228—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [18] 国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 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.
- [19] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 肉与肉制品 pH 测定: GB/T 9695.5—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [20] CHEN Y, LIU X, ZHOU R, et al. Porous sodium alginate/cellulose nanofiber composite hydrogel microspheres for heavy metal removal in wastewater[J]. *International journal of biological macromolecules*, 2024, 278: 135000.
- [21] 计焱, 杨建军, 吴庆云, 等. 单宁酸-纤维素/聚乙烯醇/聚丙烯酸双网络水凝胶的制备及性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2024, 40(1): 17-24.
- [22] LU P, HSIEH Y L. Preparation and properties of cellulose nanocrystals: Rods, spheres, and network[J]. *Carbohydrate polymers*, 2010, 82(2): 329-336.
- [23] 曲薇, 李若男, 田晓静, 等. 添加纤维素提升湿态海藻酸钠膜性能的研究[J]. *天津科技大学学报*, 2023, 38(4): 9-15.
- [24] 李连业, 李文博, 董越, 等. 花青素颜色指示标签在羊肉新鲜度无损检测中的应用[J]. *包装工程*, 2024, 45(15): 68-76.
- [25] 张伟风, 罗浪漫, 耿绍, 等. 丙烯酸纤维素纳米纤丝复合水凝胶颗粒的制备及其性能研究[J]. *功能材料*, 2022, 53(5): 5205-5212.
- [26] GOYAL R, MAHAPATRA S N, YADAV R, et al. 3D printed cellulose nanofiber-reinforced and iron-crosslinked double network hydrogel composites for tissue engineering applications: mechanical properties and cellular viability[J]. *Bioprinting*, 2025, 46: e00392.
- [27] 马颖, 王建全, 李向梅, 等. 2 种羧基化纤维素衍生物对聚丙烯酰胺复合水凝胶力学性能的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2021, 37(10): 137-144.
- [28] 杨贤鹏. 聚丙烯酰胺-聚丙烯酰胺苯硼酸基水凝胶的制备及其性能研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2017.
- [29] BOONMAHITTHISUD A, WONGJAMPREE T, TANPICHAI S. pH-responsive cross-linked chitin nanofiber-reinforced chitosan films with red cabbage anthocyanins for intelligent food packaging: Properties, freshness monitoring, and stability[J]. *Carbohydrate polymers*, 2025, 356: 123373.
- [30] HAN T, XIA C, HUANG Y, et al. An electrospun sensing label based on poly (vinyl alcohol)-Ag-grape seed anthocyanidin nanofibers for smart, real-time meat freshness monitoring[J]. *Sensors and actuators B: chemical*, 2023, 376: 132975.
- [31] 苟俏敏, 郭宗林, 董春娟, 等. 卡拉胶基复合花青素微胶囊指示膜的制备、表征及其对冷鲜牛肉新鲜度的监测[J]. *食品科学*, 2023, 44(9): 154-162.
- [32] KOOSHA M, HAMED S. Intelligent Chitosan/PVA nanocomposite films containing black carrot anthocyanin and bentonite nanoclays with improved mechanical, thermal and antibacterial properties[J]. *Progress in organic coatings*, 2019, 127: 338-347.
- [33] ZHANG Y, LI J, ZENG Z, et al. Exploring the freshness biomarker and volatiles formation in stored pork by means of lipidomics and volatilomics[J]. *Food research international*, 2025, 200: 115476.
- [34] HU P, LIANG H, KONG B, et al. Real-time monitoring of pork freshness using polyvinyl alcohol/modified agar multilayer gas-sensitive labels[J]. *Food chemistry*, 2024, 449: 139245.
- [35] 秦靖萱. 生物质基新鲜度指示标签的制备研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2022.
- [36] RODE T M, HOVDA M B. High pressure processing extend the shelf life of fresh salmon, cod and mackerel[J]. *Food control*, 2016, 70: 242-248.
- [37] CARRIÓN-GRANDA X, FERNÁNDEZ-PAN I, JAIME I, et al. Improvement of the microbiological quality of ready-

to-eat peeled shrimps (*Penaeus vannamei*) by the use of chitosan coatings[J]. International journal of food microbiology, 2016, 232: 144-149.

[38] 刘永, 陈伟健. 菱角壳提取物/壳聚糖活性涂膜保鲜猪肉的研究[J]. 食品工业, 2016, 37(3): 81-83.

[39] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 鲜(冻)畜、禽产品: GB 2707—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.

