

王平, 王琼琼, 于鑫淼, 等. 智能指示标签的制备及其在牛肉新鲜度监测中的应用 [J]. 食品工业科技, 2022, 43(8): 22-30. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021100094

WANG Ping, WANG Qiongqiong, YU Xinmiao, et al. Preparation of Intelligent Indicator Label and Its Application in Beef Freshness Monitoring[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(8): 22-30. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021100094

· 未来食品 ·

智能指示标签的制备及其在牛肉新鲜度监测中的应用

王平¹, 王琼琼¹, 于鑫淼¹, 张斌², 武杰², 潘磊庆³, 张丽², 宋丽军^{2,*}

(1.塔里木大学生命科学学院, 新疆阿拉尔 843300;

2.蚌埠学院食品与生物工程学院, 安徽蚌埠 233030;

3.南京农业大学食品科技学院, 江苏南京 210095)

摘要:新疆牛肉品质优良, 是新疆著名的畜产品资源之一。为了实现新疆牛肉新鲜度的实时监测, 本文以羧甲基纤维素、聚乙烯醇为原料, 利用物理冻融法制备水凝胶, 并对水凝胶的物理特性进行表征; 进一步筛选紫苏色素提取物为最佳显色色素制备智能指示标签, 同时研究其对新疆牛肉冷藏过程中新鲜度的智能指示效果。结果表明: 聚乙烯醇与羧甲基纤维素最佳比例为 4:3, 经过 3 次冻融循环制备的水凝胶具有良好的吸水能力 (2937.39%)、色素包埋率 (24.62%)、孔隙率 (97.71%)、硬度、弹性、胶黏性和疏松多孔的网状微观结构。牛肉贮藏第 2 d 指示标签的色差值 (ΔE) 为 10.2, 第 18 d ΔE 为 26.5, 大于人眼可分辨的颜色差异阈值 ($\Delta E=3.5$)。指示标签 ΔE 与牛肉新鲜度指标 pH、挥发性盐基氮含量显著相关 ($P<0.01$), 表明该智能指示标签可以准确、灵敏地指示新疆牛肉冷藏过程中新鲜度的变化。

关键词:羧甲基纤维素, 聚乙烯醇, 紫苏色素提取物, 智能指示标签, 牛肉新鲜度

中图分类号: TS500.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2022)08-0022-09

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2021100094



本文网刊:

Preparation of Intelligent Indicator Label and Its Application in Beef Freshness Monitoring

WANG Ping¹, WANG Qiongqiong¹, YU Xinmiao¹, ZHANG Bin², WU Jie², PAN Leiqing³,
ZHANG Li², SONG Lijun^{2,*}

(1.College of Life Sciences, Tarim University, Alaer 843300, China;

2.College of Food and Biological Engineering, Bengbu University, Bengbu 233030, China;

3.College of Food Science and Technology, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: Xinjiang beef has high quality and is one of the famous livestock products resources in Xinjiang. In order to achieve the real-time monitoring of beef freshness, hydrogels were prepared by physical freeze-thaw method using carboxymethyl cellulose and polyvinyl alcohol as raw materials. The physical characteristics of hydrogels were also characterized. Furthermore, an intelligent indicator label was made using *Perilla* leaf pigment extract as the optimum color pigment, and its intelligent indication effect on the freshness of Xinjiang beef during cold storage was studied. The result showed that the optimum ratio of polyvinyl alcohol to carboxymethyl cellulose was 4:3, and the hydrogel prepared by three freeze-thaw cycles had good water absorption ability(2937.39%), pigment inclusion rate(24.62%), porosity(97.71%), hardness, elasticity, glue viscosity and loose porous network microstructure. The color difference value(ΔE) of indicator

收稿日期: 2021-10-13

基金项目: 安徽省科技重大专项 (201903a06020010); 安徽省重点研究与开发项目 (20164a0702031, 201904a06020028); 安徽省长三角科技创新联合攻关专项 (202004g01020009)。

作者简介: 王平 (1998-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 农产品加工与贮藏, E-mail: 1094557655@qq.com。

* 通信作者: 宋丽军 (1982-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 农产品精深加工, E-mail: slj176@163.com。

label on the second day was 10.2, and which was 26.5 on 18th day. This color change was larger than the threshold of color difference discerned by human eyes($\Delta E=3.5$). Correlation analysis showed that the ΔE values of indicating label were significantly correlated with pH and volatile base nitrogen contents of beef($P<0.01$), which indicated that the intelligent indicating label could accurately and sensitively indicate the changes of freshness of Xinjiang beef during cold storage.

Key words: carboxymethyl cellulose; polyvinyl alcohol; *Perilla* pigment extract; intelligent indicator label; beef freshness

新疆是我国五大牧区之一, 具有独特的气候条件和丰富的牧草资源, 为发展以牛羊为主体的畜牧业提供丰富的物质保障^[1]。新疆牛肉色泽鲜红、肉质鲜嫩、营养丰富, 其成分主要包括蛋白质、脂肪、碳水化合物、水分和一些微量元素。但由于牛肉富含蛋白质、脂肪等, 在贮运过程中易发生蛋白质氧化、脂质氧化及微生物污染而导致其腐败变质^[2]。因此, 牛肉新鲜度的实时监控技术对保障新疆牛肉贮运及销售过程中的安全性具有重要意义^[3]。

目前冷鲜肉新鲜度的评价方法主要有感官评价法、理化指标检测法、微生物法以及仪器分析法^[4]。感官评价法具有一定的主观性; 理化指标检测法和微生物法存在操作复杂、耗时长等问题^[5], 故这些方法均无法满足消费者对冷鲜肉新鲜度进行实时监测的需求。近年来兴起的感官仿生技术(电子舌、电子鼻、计算机视觉等)、频谱分析(近红外光谱、荧光光谱、核磁共振谱、高光谱成像等)等新技术能够实现冷鲜肉新鲜度的实时监测^[6]。例如: 王轲^[7]、王文秀等^[8]、潘婧等^[9]分别利用高光谱成像技术、双波段可见/近红外反射光谱技术、计算机视觉技术对羊肉、猪肉、猪肉新鲜度进行实时、无损检测。但上述方法普遍存在成本高, 数据处理繁杂, 需要专业的设备和技术人员等问题^[6]。智能指示标签能与冷鲜肉贮藏过程中产生的特定物质反应, 进而产生特征颜色响应以监测冷鲜肉新鲜度, 具有实时、智能、成本低等优点^[10]。Liu 等^[11]开发了一种基于溴甲酚绿的比色传感标签监测鱼肉新鲜度; Mehran 等^[12]开发了一种基于细菌纳米纤维素和黑胡萝卜花青素的新型智能 pH 传感指示器, 用于监测冷藏虹鳟鱼和鲤鱼的新鲜度; 张星晖等^[13]开发了一种溴麝香草酚蓝/玉米醇溶蛋白新型智能比色标签, 用于金枪鱼鱼片的新鲜度监测; 孙武亮等^[14]开发了一种基于花青素的纳米纤维智能标签, 用于羊肉的新鲜度监测; Chen 等^[15]开发了一种混合指示标签用于瘦猪肉的新鲜度监测。本文旨在开发一种智能指示标签用于新疆牛肉新鲜度的实时、无损、智能监测, 为新疆牛肉贮运过程中新鲜度的智能监控提供理论依据。

羧甲基纤维素(carboxymethyl cellulose, CMC)是一种水溶性纤维素衍生物, 具有天然无毒、可降解的优势^[16]。聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA)是一种水溶性有机化合物, 具有良好的可降解性、生物相容性^[17]。两种原料均对环境友好, 但由于 CMC 是亲水性多糖类物质, 限制了其在实际生产中的应用, 因此将 CMC 与 PVA 结合制备水凝胶以改善性能已成

为研究新方向。

本文以羧甲基纤维素和聚乙烯醇为原料, 利用物理冻融法制备水凝胶, 对水凝胶的物理特性进行表征, 找到性能最佳的水凝胶。进一步筛选紫苏色素提取物为最佳显色色素制备智能指示标签用于牛肉新鲜度的实时监测。最后将牛肉冷藏过程中智能指示标签的颜色响应与冷藏牛肉的新鲜度指标结合, 进行相关性分析, 为新疆牛肉贮藏、运输及销售过程中新鲜度的智能监控提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

紫苏 唇形科(Lamiaceae Martinov)、紫苏属(*Perilla* Linn.)植物, 产自新疆伊犁; 黑枸杞 茄科(Solanaceae Juss.)枸杞属(*Lycium* L.)植物, 产自新疆和田; 玫瑰花 蔷薇科(Rosaceae Juss.)蔷薇属(*Rosa* L.)植物, 产自新疆和田; 桑葚 荨麻目(Urticales)桑科(Moraceae Gaudich.)植物, 产自新疆吐鲁番; 葡萄皮 葡萄科(Vitaceae Juss.)葡萄属(*Vitis* L.)植物, 产自新疆阿拉尔; 硼酸 天津市鼎盛鑫化工有限公司; 盐酸 四川西陇化工有限公司; 无水碳酸钾 天津市盛奥化学试剂有限公司; 阿拉伯胶、亚甲基蓝(BS) 上海山浦化工有限公司; 甲基红 天津市光复精细化工研究所; 聚乙烯醇 上海源叶生物科技有限公司; 羧甲基纤维素(食品级) 江苏泰利达新材料有限公司; 丙三醇、异丙醇 天津市致远化学试剂有限公司; 除特殊标记外其余药品均为分析纯。

PHS-2F pH 计 上海仪电科学仪器股份有限公司; TDL-4A 台式低速离心机 上海非恰尔分析仪器有限公司; RE-3000 旋转蒸发器 上海亚荣生化仪器厂; TMS-PILOT 质构仪 北京盈盛恒泰科技有限责任公司; YS6003 台式分光测色仪 深圳市三恩时科技有限公司; FD-1A-50+真空冷冻干燥机 北京博医康实验仪器有限公司; SU8010 扫描电子显微镜 日本日立公司。

1.2 实验方法

1.2.1 色素的提取 参考龙勇益^[18]的方法并稍加修改: 分别取紫苏、桑葚、黑枸杞、葡萄皮、玫瑰花原料于电热鼓风干燥箱中, 于 45 °C 条件下干燥, 其中紫苏、玫瑰花干燥 2 h, 葡萄皮、桑葚、黑枸杞干燥 10 h。干燥后粉碎并过 60 目筛。准确称取原料粉末各 30 g, 分别置于锥形瓶中, 按照料液比 1:30 加入乙醇溶液(60%, v/v), 超声辅助提取 45 min 后, 4000 r/min 离心 10 min, 取上清液于 50 °C 减压浓缩, 将浓缩液冷

冻干燥,分别得到紫苏色素(Perilla leaf pigment, PLP)、桑葚色素(Medicine mulberry pigment, MMP)、黑枸杞色素(Black wolfberry pigment, BWP)、葡萄皮色素(Grape peel pigment, GPP)和玫瑰花色素(Rose flower pigment, RFP)提取物冻干粉,于-18℃密封保存备用。

1.2.2 水凝胶的制备 参考 Wang 等^[19]的方法并稍加修改:准确称取 5 g 聚乙烯醇(PVA)于 5 个锥形瓶中,加入 95 mL 蒸馏水,在 90℃ 水浴条件下,1200 r/min 搅拌 3 h 至 PVA 完全溶解。随后加入羧甲基纤维素(CMC),80℃ 水浴 2 h 至 CMC 溶解。混合物超声 40 min 后,倒入培养皿(高约 5 mm),冷冻 10 h,室温融化 3 h,冻融循环 2、3、4 次(确定 PVA 与 CMC 比例后)。最后将水凝胶分割为圆柱形(直径 15 mm,高 5 mm),用蒸馏水冲洗 5 次,冷冻干燥后备用。其中,PVA 与 CMC 的比例分别为 4:2、4:3、4:4、3:4 和纯 PVA。

1.2.3 指示标签的制备 参考 Jasim 等^[20]的方法并加以修改。制备不同色素提取物水溶液(黑枸杞色素提取物水溶液浓度为 2%,紫苏、葡萄皮、桑葚色素提取物水溶液浓度为 3%,玫瑰花色素提取物水溶液浓度为 8%)。将制备的水凝胶置于紫苏、桑葚、黑枸杞、葡萄皮和玫瑰花色素提取物水溶液中,包埋色素 24 h 后冷冻干燥,即得不同种类的智能指示标签。将包埋紫苏色素提取物的水凝胶命名为 ZSH、包埋桑葚色素提取物的水凝胶命名为 SSH、包埋黑枸杞色素提取物的水凝胶命名为 HGQH、包埋葡萄皮色素提取物的水凝胶命名为 PTPH、包埋玫瑰花色素提取物的水凝胶命名为 MGHH。

1.2.4 水凝胶物理特性检测

1.2.4.1 吸水能力 参考 Jasim 等^[20]的方法并稍加修改。将干燥的水凝胶浸于 10 mL 蒸馏水中,24 h 后取出,置于湿纸巾上 30 min 去除水凝胶表面的游离水,随后称量水凝胶的重量。吸水能力根据式(1)计算:

$$\text{吸水能力}(\%) = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100 \quad \text{式(1)}$$

式中: W_1 、 W_2 分别代表干燥水凝胶吸水前的重量和吸水后的重量(g)。

1.2.4.2 色素包埋率 参考 Jasim 等^[20]的方法并稍加修改。通过测量干燥水凝胶和浸泡于色素提取物溶液并干燥后的水凝胶的重量来确定色素包埋率。色素包埋率根据式(2)计算:

$$\text{色素包埋率}(\%) = \frac{M_2 - M_1}{M_2} \times 100 \quad \text{式(2)}$$

式中: M_1 、 M_2 分别代表干燥水凝胶包埋色素前的重量和包埋色素后冻干的重量(g)。

1.2.4.3 质构分析(TPA) 质构分析主要是通过对水凝胶硬度、弹性、胶黏性等参数的测定来研究水凝

胶的质构特性和机械特性,参考周端的方法并稍加修改^[21]。将未冷冻干燥的水凝胶样品(直径约 15 mm,高约 5 mm)进行 TPA 测试。所有水凝胶样品的 TPA 测试均采用 1.45 N 的最小起始力,经历两次压缩,压缩量为水凝胶体积的 30%,压缩速度为 30 mm/min,压缩探头为圆柱形不锈钢探头(432-010)。

1.2.4.4 孔隙率 参考 Liu 等^[22]的方法并稍加修改。水凝胶冷冻干燥后称量,置于异丙醇溶液中填充孔隙,24 h 后取出,随后称量其重量。孔隙率 P 根据式(3)计算:

$$P(\%) = \frac{V_{\text{pore}}}{V_{\text{gel}} + V_{\text{pore}}} \times 100$$

$$V_{\text{pore}} = \frac{m_{\text{wet}} - m_{\text{dry}}}{\rho} \times 100$$

$$V_{\text{gel}} = \pi R^2 \times h \quad \text{式(3)}$$

式中: V_{pore} 、 V_{gel} 、 m_{wet} 、 m_{dry} 、 R 、 h 分别代表水凝胶孔隙的体积(cm^3)、水凝胶的体积(cm^3)、浸泡异丙醇后水凝胶的重量(g)、冻干水凝胶的重量(g)、冻干水凝胶的半径(cm)以及冻干水凝胶的高度(cm)。

1.2.5 指示标签的筛选 将新鲜牛肉去除筋膜后绞碎,取 3 g 牛肉置于试管中,分别将指示标签(ZSH、SSH、HGQH、PTPH、MGHH)置于试管上方,随后置于玻璃瓶里密封,观察指示标签的颜色响应及牛肉状态,记录初始和最终的色度值,选出最适宜的指示标签。

1.2.6 扫描电镜分析(SEM) 参考戴宏杰^[23]的方法并稍加修改。取干燥未研磨的水凝胶样品,用导电胶分别固定在硅片上,对样品表面进行喷金处理,用扫描电镜在 2 kV 电压下观察样品的表面形貌。

1.2.7 指示标签的应用

1.2.7.1 牛肉贮藏实验 将新鲜牛肉去除筋膜后绞碎,取 20 g 牛肉置于培养皿的一侧,将指示标签固定于培养皿的另一侧,将培养皿用密封膜密封后于 4℃ 冷藏。每 2 d 测定牛肉的 pH、挥发性盐基氮含量及指示标签的色度值。

1.2.7.2 牛肉 pH 测定 参照国标 GB 5009.237-2016《食品 pH 的测定》中“肉及肉制品”均质化试样的测定方法进行测定^[24]。

1.2.7.3 牛肉挥发性盐基氮(TVB-N)含量的测定 参照国标 GB 5009.228-2016《食品中挥发性盐基氮的测定》中的微量扩散法进行测定^[25]。根据 GB 2707-2016《食品安全国家标准 鲜(冻)畜、禽产品》中挥发性盐基氮指标的新鲜度评价限值进行比较^[26],判断牛肉的新鲜度。

1.2.7.4 色度参数测定 采用 CIE Lab 色度空间,采用台式分光测色仪对不同贮藏时期智能指示标签的 L^* (明度)、 a^* (红度)、 b^* (黄度)值进行测定,根据式(4)计算色差值 ΔE :

$$\Delta E = \sqrt{(L_0 - L_1)^2 + (a_0 - a_1)^2 + (b_0 - b_1)^2} \quad \text{式 (4)}$$

式中, L_0 、 a_0 、 b_0 分别代表指示标签初始的色度参数; L_1 、 a_1 、 b_1 分别代表不同贮藏时期指示标签的色度参数。

1.3 数据处理

各数据平行测定三次, 结果以平均值±标准差 (SD) 表示。采用 Origin 2019b 软件 (美国 Origin Lab 公司) 绘图, 采用 SPSS Statistics 25.0 软件 (IBM 公司) 进行显著性分析 (单因素 ANOVA 检验) 和皮尔逊相关性分析。

2 结果与分析

2.1 水凝胶物理特性分析

2.1.1 吸水能力 水凝胶的吸水能力与水凝胶的溶胀特性密切相关, 研究水凝胶的吸水能力是研究水凝胶应用的前提。图 1 为不同因素对水凝胶吸水能力的影响, 图 1A 是 PVA 和 CMC 比例对水凝胶吸水能力的影响, 图 1B 是冻融循环次数对水凝胶吸水能力

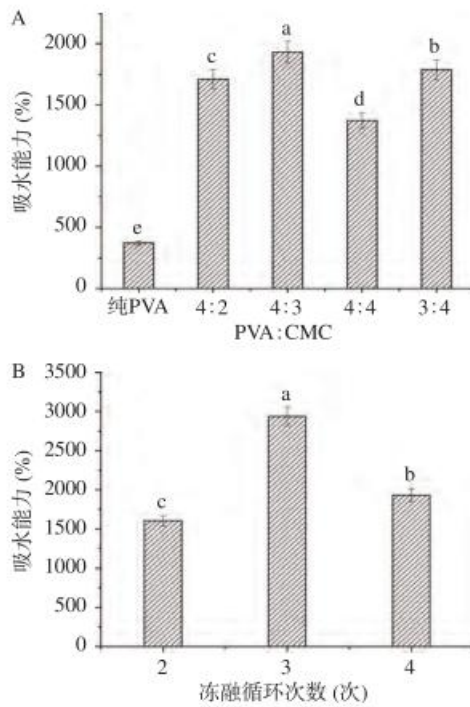


图 1 不同因素对水凝胶吸水能力的影响

Fig.1 Effect of different factors on water absorptivity of hydrogels

注: 同一指标不同小写字母表示差异显著, $P < 0.05$; 图 2、表 1 同。

的影响。由图 1A 可知: 纯 PVA 吸水能力 371.84%。CMC 的加入显著 ($P < 0.05$) 提高了水凝胶的吸水能力。当 PVA:CMC=4:3 时, 其吸水能力达到 1931.40%。在此条件下, 当冻融循环次数为 3 次时, 水凝胶吸水能力显著 ($P < 0.05$) 提高, 达到 2937.39%。相较于 Jasim 等^[20] 的研究 (吸水能力为 1134%), 本实验的吸水能力明显提高。原因可能是羧甲基纤维素含有丰富的羟基且其纤维特性可产生强烈的毛细管作用^[27]。

2.1.2 色素包埋率 水凝胶的色素包埋率与吸水能力密切相关, 它是评价水凝胶应用特性的主要指标之一。图 2 为 PVA 和 CMC 比例对水凝胶色素包埋率的影响。由图 2 可知: 纯 PVA 水凝胶的色素包埋率为 10.15%, PVA 和 CMC 比例对水凝胶色素包埋率具有显著影响 ($P < 0.05$), 随着 PVA 和 CMC 比例的增加, 水凝胶的色素包埋率大体呈现先升高后降低的趋势, 当 PVA:CMC=4:3 时, 水凝胶色素包埋率高达 24.62%, 显著 ($P < 0.05$) 高于其他种类水凝胶 ($P < 0.05$)。

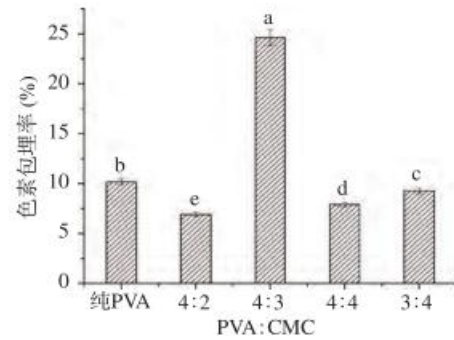


图 2 PVA 和 CMC 比例对水凝胶色素包埋率的影响

Fig.2 Effect of ratio of PVA to CMC on pigment embedding rates of hydrogels

2.1.3 质构分析 (TPA) 表 1 为不同种类水凝胶的质构特性。由表 1 可知: CMC 的加入显著 ($P < 0.05$) 改善了水凝胶的质构特性。随着 CMC 添加量的增加, 水凝胶的机械特性 (硬度、弹性、胶黏性) 呈现先增加后减小的趋势, 内聚性变化不明显。综合考虑, 选择 PVA:CMC=4:3, 冻融循环次数 3 次为水凝胶的最佳制备工艺并进行后续实验。

2.2 指示标签的筛选

目前, 花青素类色素提取物在肉类新鲜度指示方面应用广泛。Jiang 等^[28] 研究紫薯花青素提取物指示膜用于鱼肉新鲜度监测。Zhang 等^[29] 研究玫瑰

表 1 PVA 和 CMC 比例对水凝胶质构特性的影响

Table 1 Effect of ratio of PVA to CMC on hydrogel texture properties

PVA:CMC	硬度 (N)	弹性 (mm)	胶黏性 (N)	内聚性
纯PVA	5.84±0.24 ^b	0.57±0.03 ^c	4.07±0.16 ^c	0.70±0.03 ^b
4:2	7.24±0.22 ^a	0.74±0.03 ^b	5.60±0.26 ^b	0.80±0.04 ^a
4:3	7.62±0.15 ^a	1.11±0.05 ^a	6.34±0.30 ^a	0.80±0.04 ^a
4:4	6.15±0.29 ^b	0.76±0.03 ^b	3.73±0.16 ^c	0.60±0.03 ^c
3:4	5.60±0.23 ^b	0.74±0.03 ^b	3.32±0.13 ^d	0.60±0.02 ^c

表2 不同智能指示标签对牛肉新鲜度的颜色响应
Table 2 Color response of different intelligent indicator labels to beef freshness

智能指示标签类型	贮藏时间(d)				ΔE	标准色卡
	0	1	2	3		
ZSH					46.6	 标准 样品
SSH					26.2	 标准 样品
HGQH					27.3	 标准 样品
PTPH					6.7	 标准 样品
MGHH					14.3	 标准 样品

注: ZSH、SSH、HGQH、PTPH、MGHH分别表示包埋紫苏、桑葚、黑枸杞、葡萄皮、玫瑰花色素提取物的水凝胶,即智能指示标签。

花青素提取物膜用于猪肉新鲜度监测。表2为不同智能指示标签对牛肉新鲜度的颜色响应。如表2所示:在牛肉贮存过程中,包埋不同色素提取物的水凝胶对牛肉新鲜度均有颜色响应。其 ΔE 值变化顺序为:ZSH>HGQH>SSH>MGHH>PTPH,其中ZSH变色最迅速且最明显,在第1d已经明显观察到变色;其次是HGQH,在第2d可明显观察到变色,而MGHH、PTPH、SSH变色效果不明显。综上所述:选择包埋紫苏色素提取物的水凝胶作为最终的智能指示标签应用于牛肉的冷藏,探索智能指示标签的颜色响应与牛肉新鲜度指标之间的关系。

2.3 扫描电镜分析(SEM)

图3为水凝胶及智能指示标签的扫描电镜图。由图3可知:CMC呈现聚集的棒状形态,PVA呈现明显的块状形态。两种原料制备为水凝胶(图3e、图3f、图3g)后,呈层状和多孔结构。相比于图3d、

图3e、图3g,图3f呈现更为疏松的孔状结构和较高的孔隙率,且实验结果表明图3f孔隙率为97.71%。随着PVA和CMC比例的增大,水凝胶的疏松多孔程度呈现先疏松后质密的趋势。此趋势有力地解释了水凝胶的吸水能力及色素包埋率的实验结果。紫苏色素提取物呈现表面光滑但不规则的立体块状。对比图3f和图3h,水凝胶包埋紫苏色素提取物后,结构更质密。

2.4 智能指示标签的应用

2.4.1 牛肉pH的变化 pH是反映肉品新鲜度的重要指标之一,参照郇延军等^[30]的方法:一级鲜肉pH为5.8~6.2,二级鲜肉pH为6.3~6.6,pH大于6.7为不新鲜肉。图4为牛肉冷藏期间pH的变化。由图4可知:牛肉初始pH为5.75。随着冷藏时间的延长,pH逐渐上升,冷藏第18d,其pH为6.79。因此,本实验中,牛肉第0~10d均为一级鲜肉,第12~16d

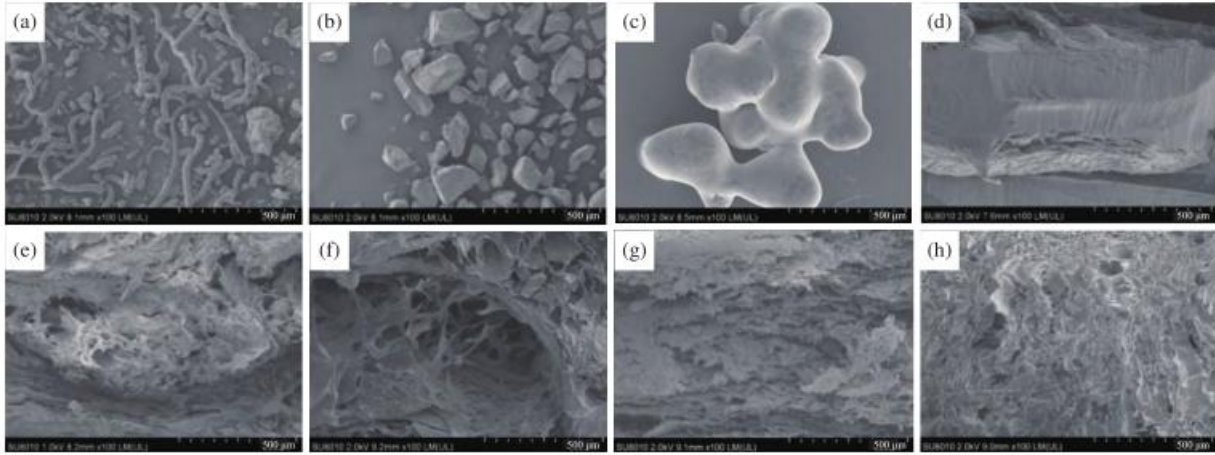


图 3 水凝胶及智能指示标签的扫描电镜图(500 μm)

Fig.3 Scanning electron microscopy of hydrogels and intelligent indicator labels(500 μm)

注: (a): CMC; (b): PVA; (c): 紫苏色素提取物; (d): 水凝胶(纯 PVA); (e): 水凝胶(PVA:CMC=4:2); (f): 水凝胶(PVA:CMC=4:3); (g): 水凝胶(PVA:CMC=4:4); (h): 智能指示标签(包埋紫苏色素提取物的 PVA:CMC=4:3 的水凝胶)。

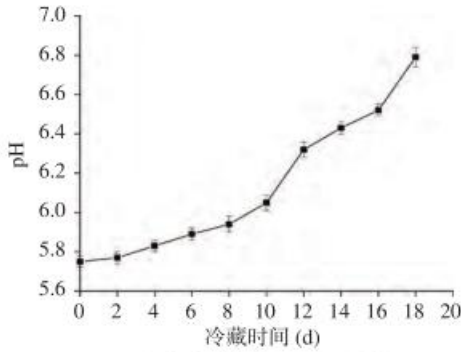


图 4 牛肉冷藏期间 pH 的变化

Fig.4 Changes of pH during beef cold storage

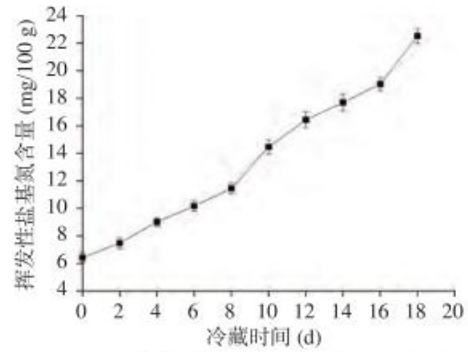


图 5 牛肉冷藏期间挥发性盐基氮含量的变化

Fig.5 Changes of volatile base nitrogen contents during beef cold storage

为二级鲜肉,第 18 d 为不新鲜肉。

理论上,冷鲜肉冷藏保质期为 3~7 d,而实验第 10 d 时牛肉的 pH 为 6.05,仍属于一级鲜肉。原因可能是本实验中牛肉采用密封包装冷藏,环境中氧气被耗尽时,造成一定的厌氧环境,使好氧微生物生长受到抑制;而乳酸菌等兼性厌氧菌的生长产生乳酸,从而延缓牛肉 pH 的升高^[31]。实验结果的趋势与刘欢等^[32]、Bambang 等^[33]的研究结果一致。理论上,肌肉组织在糖酵解酶、钙激活酶的作用下,活畜宰后的 pH 会呈先下降后逐渐上升的趋势。本试验中,牛肉冷藏过程中 pH 一直呈上升趋势,原因可能是牛肉冷藏前已经完成了生理成熟过程^[34]。

2.4.2 牛肉挥发性盐基氮(TVB-N)含量的变化 TVB-N 是肉类变质过程中,细菌分解蛋白质而产生的胺类碱性含氮物质,是肉类新鲜度的重要判别指标^[35]。参照鲜肉等级划分^[36]:肉类的 TVB-N 值小于 15 mg/100 g 为新鲜肉,15~20 mg/100 g 为次鲜肉,大于 20 mg/100 g 为腐败肉。图 5 为牛肉冷藏期间挥发性盐基氮含量的变化。由图 5 可知:牛肉中 TVB-N 初始含量为 6.42 mg/100 g。随着冷藏时间的延长,TVB-N 含量逐渐上升,冷藏第 18 d,TVB-N 含量为 22.52 mg/100 g。因此,本实验中,第 0~10 d

为新鲜肉;第 12~16 d 为次鲜肉,但第 16 d 已经接近腐败肉分级标准;第 18 d 为腐败肉。

张雪娇^[37]研究了 4 ℃ 条件下包装盒密封牛肉的新鲜度,当冷藏天数 ≥ 7 d 时,TVB-N 含量接近或超过分级标准(20 mg/100 g)。本实验中牛肉保鲜时间明显延长,原因可能是水凝胶疏松多孔结构具有很强的吸水能力,吸收了密闭环境中的水分,从而使微生物的生长受到抑制,但其具体机制尚需进一步研究。

2.4.3 牛肉冷藏期间指示标签颜色响应 图 6 为牛肉冷藏期间紫苏色素提取物智能指示标签的颜色响应。由图 6 可知:随着牛肉冷藏时间的延长,紫苏色素提取物智能指示标签的颜色变化明显。其颜色响应为:香芋紫(第 0 d)—葡萄紫(第 2~8 d)—紫黑色(第 10~12 d)—黄色(第 14~16 d)—黄绿色(第 18 d),显示了良好的灵敏度。

2.4.4 牛肉冷藏期间指示标签 ΔE 的变化 图 7 为牛肉冷藏期间紫苏色素提取物智能指示标签 ΔE 的变化。由图 7 可知:随着冷藏时间的延长,智能指示标签的 ΔE 呈逐渐上升的趋势。研究表明:当 ΔE> 3.5 时,即使是一个没有任何经验的观察员也可以看

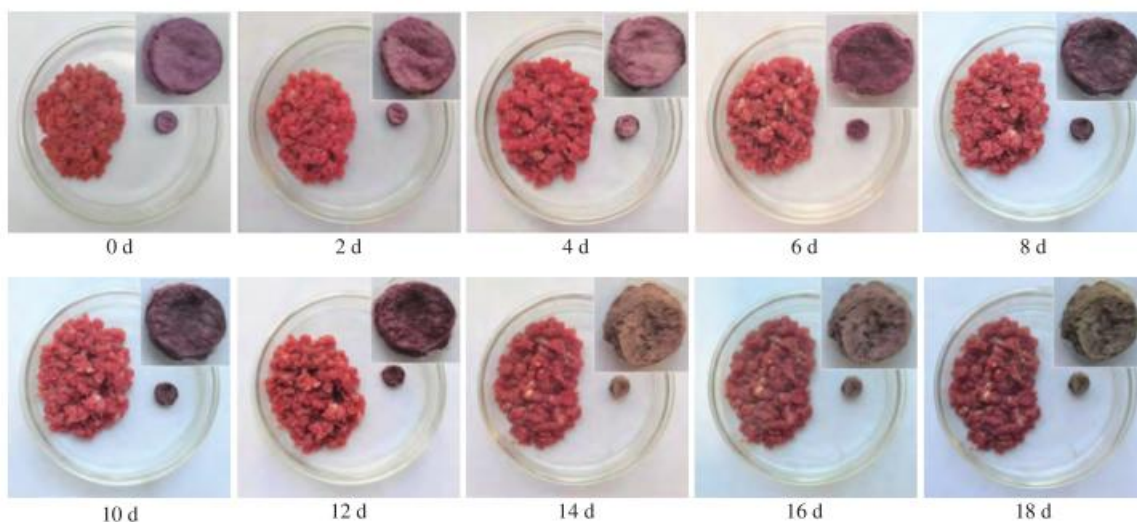
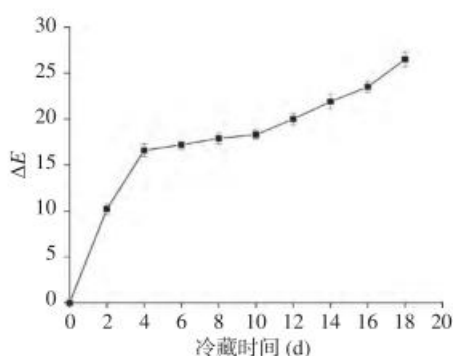


图6 牛肉冷藏期间紫苏色素提取物智能指示标签颜色响应

Fig.6 Color response of *Perilla* leaf pigment extract intelligent indicator label during beef cold storage图7 牛肉冷藏期间紫苏色素提取物智能指示标签 ΔE 的变化Fig.7 ΔE changes of *Perilla* leaf pigment extract intelligent indicator label during beef cold storage

到明显的颜色差异^[20]。图中冷藏 2 d 时,其 ΔE 达到 10.2,已经大于人眼可分辨的颜色差异阈值($\Delta E=3.5$);冷藏 10 d 时, ΔE 为 18.3;冷藏 18 d 时, ΔE 为 26.5。

2.4.5 相关性分析 进一步通过相关性分析,研究了智能指示标签 ΔE 与牛肉 pH、挥发性盐基氮含量的相关性。结果表明: ΔE 、pH、挥发性盐基氮之间呈现极显著正相关($P<0.01$), ΔE 与 pH、挥发性盐基氮含量的相关系数分别为 0.864、0.803,pH 与挥发性盐基氮含量的相关系数为 0.984。此结果进一步证明了通过紫苏色素提取物指示标签的颜色响应来监测牛肉新鲜度是可行的。

3 结论

本研究制备了基于紫苏色素提取物的智能指示标签并应用于牛肉新鲜度的智能指示。结果表明:PVA 和 CMC 的最佳比例为 4:3,最佳冻融循环次数是 3 次,此条件下制备的水凝胶疏松多孔,吸水能力为 2937.39%,色素包埋率为 24.62%,孔隙率为 97.71%,质构特性和微观结构良好。制备的智能指示标签可灵敏的指示牛肉的新鲜度;智能指示标签的 ΔE 与牛肉新鲜度指标 pH、挥发性盐基氮含量极显著正相关

($P<0.01$)。本研究为新疆牛肉储运及加工过程中的智能包装提供了新思路。

参考文献

- [1] 余红,李红波.新疆肉牛产业发展初探[J].中国畜牧业,2019(10):37-39. [YU H, LI H B. Preliminary study on development of beef cattle industry in Xinjiang[J]. China Animal Husbandry, 2019(10): 37-39.]
- [2] 韦诚,朱丽娟,谢月英,等.蛋白质在肉类加工保藏中的氧化及其不利影响的研究进展[J].食品科学,2017,38(9):314-321. [WEI C, ZHU L J, XIE Y Y, et al. Research progress on oxidation of protein in meat processing and preservation and its adverse effects[J]. Food Science, 2017, 38(9): 314-321.]
- [3] 贾惜文,王浩,曹传爱,等.颜色指示型智能包装监测生鲜肉新鲜度的研究进展[J].食品工业科技,2020,41(6):318-324. [JIA X W, WANG H, CAO C A, et al. Research progress of color indication intelligent packaging for monitoring fresh meat freshness[J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(6): 318-324.]
- [4] 赵培城,赵娜,吕飞,等.海洋水产品新鲜度的现代检测技术研究进展[J].食品与生物技术学报,2015,34(9):897-905. [ZHAO P C, ZHAO N N, LÜ F, et al. Research progress of modern detection technology for marine aquatic product freshness[J]. Journal of Food Science and Biotechnology, 2015, 34(9): 897-905.]
- [5] ABDON H, ROMDHANE K. Quality evaluation of fish and other seafood by traditional and nondestructive instrumental methods: Advantages and limitations[J]. Taylor & Francis, 2017, 57(9): 1976-1998.
- [6] 张晋豪,王浩东,邵良婷,等.生鲜肉新鲜度快速新型表征技术研究进展[J/OL].食品科学:1-11[2021-09-11].https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20210823.1548.005.html. [ZHANG J H, WANG H D, SHAO L T, et al. Research progress of fast and new characterization techniques for fresh meat freshness[J/OL]. Food Science: 1-11[2021-09-11].https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.TS.20210823.1548.005.html.]
- [7] 王柯.基于高光谱成像技术的羊肉新鲜度预测系统研究[D].呼和浩特:内蒙古农业大学,2020. [WANG K. Research on

mutton freshness prediction system based on hyperspectral imaging technology[D]. Hohhot: Inner Mongolia Agricultural University, 2020.]

[8] 王文秀, 彭彦昆, 孙宏伟, 等. 基于光谱技术的原料肉新鲜度指标在线检测系统开发及试验[J]. 光谱学与光谱分析, 2019, 39(4): 1169-1176. [WANG W X, PENG Y K, SUN H W, et al. Development and experiment of online detection system for raw meat freshness index based on spectral technology[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2019, 39(4): 1169-1176.]

[9] 潘婧, 钱建平, 刘寿春, 等. 计算机视觉用于猪肉新鲜度检测的颜色特征优化选取[J]. 食品与发酵工业, 2016, 42(6): 153-158. [PAN J, QIAN J P, LIU S C, et al. Optimization selection of color characteristics for pork freshness detection by computer vision[J]. Food and Fermentation Industries, 2016, 42(6): 153-158.]

[10] 王艳娟, 王桂英, 王艺萌. 食品类智能包装技术研究进展[J]. 包装工程, 2018, 39(11): 6-12. [WANG Y J, WANG G Y, WANG Y M. Research progress of food intelligent packaging technology[J]. Packaging Engineering, 2018, 39(11): 6-12.]

[11] LIU X Y, CHEN K K, WANG J Y, et al. An on-package colorimetric sensing label based on a sol-gel matrix for fish freshness monitoring[J]. Food Chemistry, 2019: 307.

[12] MORADI M, TAJIK H, ALMASI H, et al. A novel pH-sensing indicator based on bacterial cellulose nanofibers and black carrot anthocyanins for monitoring fish freshness[J]. Carbohydrate Polymers, 2019: 222.

[13] 张星晖, 李婷婷, 励建荣, 等. 溴麝香草酚蓝指示标签对金枪鱼新鲜度的监测[J/OL]. 食品科学: 1-11[2021-09-11]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.ts.20210402.1130.002.html>. [ZHANG X H, LI T T, LI J R, et al. Monitoring of tuna freshness with bromothymol blue indicator label[J/OL]. Food Science: 1-11[2021-09-11]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2206.ts.20210402.1130.002.html>.]

[14] 孙武亮, 李文博, 靳志敏, 等. 花青素纳米纤维智能标签对羊肉新鲜度的无损检测[J]. 农业工程学报, 2021, 37(4): 24-30. [SUN W L, LI W B, JIN Z M, et al. Nondestructive detection of mutton freshness with anthocyanin nanofiber smart label[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2021, 37(4): 24-30.]

[15] CHEN H Z, ZHANG M, BHANDARI B, et al. Development of a novel colorimetric food package label for monitoring lean pork freshness[J]. LWT-Food Science and Technology, 2018, 99: 43-49.

[16] 田玥, 徐昊洋, 康晓鸥, 等. DAC/CMC 复合薄膜的制备及其在鸡蛋保鲜中的应用[J/OL]. 食品与发酵工业: 1-10[2021-11-02]. [<https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.028558>.] TIAN Y, XU H Y, KANG X O, et al. Preparation of DAC/CMC composite film and its application in egg preservation [J]. Food and Fermentation Industries: 1-10[2021-11-02]. <https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.028558>.]

[17] 刘媛, 张群华, 袁文波, 等. 乳液静电纺丝姜藤果油/聚乙烯醇纳米纤维膜的制备及性能[J]. 食品科学, 2021, 42(17): 233-240. [LIU Y, ZHANG Q H, YUAN W B, et al. Preparation

and properties of emulsion electrospun polyvinyl alcohol (PVA) nanofiber membranes[J]. Food Science, 2021, 42(17): 233-240.]

[18] 龙勇益. 新疆植物天然色素理化特性、生物活性及组分鉴定[D]. 阿拉尔: 塔里木大学, 2021. [LONG Y Y. Physicochemical properties, biological activity and component identification of natural pigments from Xinjiang plants [D]. Alar: Tarim University, 2021.]

[19] WANG L Y, WANG M. Removal of heavy metal ions by poly(vinyl alcohol) and carboxymethyl cellulose composite hydrogels prepared by a freeze-thaw method[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 4: 2830-2837.

[20] JASIM Z, GIORGIO M, MATTEO B, et al. Porous pH natural indicators for acidic and basic vapor sensing[J]. Chemical Engineering Journal, 2021: 403.

[21] 周端. 菠萝渣纤维素和半纤维素基水凝胶的制备、表征及其应用[D]. 广州: 华南理工大学, 2016. [ZHOU D. Preparation, characterization and application of cellulose and hemicellulose based hydrogel from pineapple residue [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2016.]

[22] LIU H C, RONG L D, WANG B J, et al. Facile fabrication of redox/pH dual stimuli responsive cellulose hydrogel[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 176: 299-306.

[23] 戴宏杰. 菠萝皮渣纤维素基水凝胶的制备、表征及其性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2018. [DAI H J. Preparation, characterization and properties of cellulose based hydrogel from pineapple peel residue [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2018.]

[24] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. GB 5009.237-2016 食品安全国家标准 食品 pH 的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016. [National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China. GB 5009.237-2016 National food safety standards—determination of pH value of food[S]. Beijing: Standards Press of China, 2016.]

[25] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. GB 5009.228-2016 食品安全国家标准 食品中挥发性盐基氮的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016. [National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China. GB 5009.228-2016 National standard for food safety—determination of volatile base nitrogen in food[S]. Beijing: Standards Press of China, 2016.]

[26] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. GB 2707-2016 食品安全国家标准 鲜(冻)畜、禽产品[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016. [National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China. GB 2707-2016 National standard for food safety—fresh (frozen) livestock and poultry products[S]. Beijing: Standards Press of China, 2016.]

[27] MA J Z, LI X Y, BAO Y. Advances in cellulose-based superabsorbent hydrogels[J]. RSC Advances, 2015, 5(73): 59745-59757.

[28] JIANG G Y, HOU X Y, ZENG X D, et al. Preparation and characterization of indicator films from carboxymethyl-cellulose/starch and purple sweet potato (*Ipomoea batatas* (L.) Lam) anthocyanins for monitoring fish freshness[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 143: 359-372.

- [29] ZHANG J J, ZOU X B, ZHAI X D, et al. Preparation of an intelligent pH film based on biodegradable polymers and roselle anthocyanins for monitoring pork freshness[J]. Food Chemistry, 2019, 272: 306–312.
- [30] 邮延军, 许伟, 赵雅娟, 等. 冷鲜肉品质评价指标的探讨[J]. 食品科学, 2012, 33(21): 107–110. [HUAN Y J, XU W, ZHAO Y J, et al. Study on quality evaluation index of chilled meat[J]. Food Science, 2012, 33(21): 107–110.]
- [31] 付丽, 高雪琴, 胡晓波, 等. 保鲜盒包装冷鲜牛肉贮藏期间品质及菌相变化[J]. 食品研究与开发, 2019, 40(14): 35–41. [FU L, GAO X Q, HU X B, et al. Changes of quality and bacteria phase of chilled beef packed in crisper during storage[J]. Food Research and Development, 2019, 40(14): 35–41.]
- [32] 刘欢, 刘文, 杨斯, 等. 表面荧光法无损检测牛肉的新鲜度[J]. 中国食品学报, 2019, 19(7): 234–240. [LIU H, LIU W, YANG S, et al. Nondestructive testing of beef freshness by surface fluorescence method[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2019, 19(7): 234–240.]
- [33] BAMBANG K, ARJUN N. On-package dual sensors label based on pH indicators for real-time monitoring of beef freshness [J]. Food Control, 2017, 82: 91–100.
- [34] 李志成, 傅忙娟, 岳田利, 等. 羊肉新鲜度与其挥发性有机化合物之间的关系研究[J]. 现代食品科技, 2015, 31(9): 301–308. [LI Z C, FU M J, YUE T L, et al. Study on the relationship between mutton freshness and volatile organic compounds[J]. Modern Food Science and Technology, 2015, 31(9): 301–308.]
- [35] ZHAI X D, SHI J Y, ZOU X B, et al. Novel colorimetric films based on starch/polyvinyl alcohol incorporated with roselle anthocyanins for fish freshness monitoring[J]. Food Hydrocolloids, 2017, 69: 308–317.
- [36] 孙武亮. 花青素基纳米纤维标签的制备及可视化监测羊肉新鲜度[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2020. [SUN W L. Preparation of anthocyanin based nanofiber label and visual monitoring of mutton freshness[D]. Huhhot: Inner Mongolia Agricultural University, 2020.]
- [37] 张雪娇. 一种牛肉新鲜度指示卡的制作与应用研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2018. [ZHANG X J. Production and application research of beef freshness indicator card[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2018.]