

用于指示牛奶新鲜度的具有高且稳定的响应性的 原位 pH 敏感木基智能标签*

牟聪慧¹ 云雅璐² 朱琦浩³ 李坚⁴ 王立娟⁵
(东北林业大学 生物质材料科学与技术教育部重点实验室, 哈尔滨 150040)

摘要:【目的】解决现有的 pH 比色指示器制备复杂、成本高、颜色观察受干扰的问题。【方法】本研究以改性速生杨木 (*Populus L.*) 单板作为直接基质。采用自上向下的木质素保留策略, 通过接枝季铵基团和吸附 BTB 阴离子, 使温和的碱润胀和阳离子化协同作用, 从而开发出一种新型智能木基标签。【结果】当 NaOH 的浓度为 1.5%、固液比为 1:30 时, 单板的增重率增加到 7.03%, 而孔隙率仅降低了 1.75%, 证明了良好的尺寸稳定性。BTB 的吸附容量达到 8.504 mg/g, 是原始单板的 38.30 倍, b^* 达到最低值 -23.13。由于对 BTB 的牢固锚定和超高吸附容量, 该标签具有高且稳定的 pH 敏感性, 良好的醋酸气体响应性。当鲜牛奶的可滴定酸度上升到 20.63 °T 时, (市售鲜牛奶的酸度一般要求不超过 20 °T), pH 值仅发生微小变化, 而标签的颜色由蓝色变为绿色。【结论】本研究制备了一种安全且稳定的智能标签, 具有醒目的 pH 传感功能, 可用于追踪牛奶的新鲜度。抛开传统的成膜基质和方法, 选择了廉价、稳定、不透明的速生长杨木单板作为直接支撑, 并将其阳离子化以锚定 BTB。与通常的脱木素和漂白工艺相比, 这种方法保留了绝大部分的木质素, 而且吸附 BTB 后可以忽略木材原色的干扰。季铵基团的接枝率受固液比和 NaOH 浓度的影响, 其对单板的尺寸稳定性几乎没有影响。FTIR 和 XPS 结果证明了季铵化改性的成功。SEM 图像显示 BTB 离子被均匀地吸附在单板的孔隙和内壁上, 没有发生聚集。XRD 结果表明 BTB 离子的吸附对纤维素的晶体结构没有影响。大量带正电的季铵基团接枝到木材纤维上, 通过静电作用和错综复杂的分级孔隙, 大大提高了 BTB 的吸附容量并抑制了其释放, 在 50% 或 95% 的乙醇水溶液 (含油脂食物模拟物) 中几乎没有迁移。BV 在长保质期内具有优异的 pH 敏感性, 且对 CH₃COOH 有明显的色差响应, 有望用于监测酸性变质。当应用于追踪牛奶新鲜度时, 它能简单、及时、准确地指示牛奶变质, 颜色在接近可食用阈值时由蓝色变为绿色, 使变质信息可视化。综上所述, 本研究提出了一种无需脱木素和漂白的 pH 传感木基智能标签的制备方法, 它能以明显的颜色响应告知食品质量信息, 并将劣质木材的使用拓展到了一个新的领域。

关键词: 杨木单板; 阳离子化; 智能标签; 牛奶新鲜度; 可滴定酸度

中图分类号 TS65

文献标识码: A

文章编号: 1001-7488 () -0000-00

An In-situ pH-sensitive Wood-based Intelligent Label with High and Stable Responsiveness for Indicating Milk Freshness

Conghui Mi¹ Yalu Yun² Qihao Zhu³ Jian Li⁴ Lijuan Wang⁵

(Key Laboratory of Bio-based Materials Science and Technology of Ministry of Education, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

Abstract: 【Objective】The aim of this study was to solve the problems of complex preparation, high cost, and interference in color observation of developed pH-colorimetric indicators. 【Method】Here, modified fast-growing poplar (*Populus L.*) veneer was used as a direct substrate. A top-down lignin retention strategy was accomplished wherein mild alkali swelling and cationization were conducted synergically to develop a novel intelligent wood-based label via grafting quaternary ammonium groups and adsorbing BTB anions. 【Result】When the concentration of NaOH was 1.5% at the solid/liquid ratio of 1:30, the weight gain rate of the veneer increased to 7.03%, while the

porosity decreased by only 1.75%, proving good dimensional stability. The adsorption capacity of BTB reached 8.504 mg/g, which was 38.30 times higher than that of the original veneer, and the b^* achieved the lowest value of -23.13. Due to the ultra-high adsorption capacity of securely anchored BTB, the label showed high and stable pH-sensitivity and a favorable response to acetic acid gas. Its color varied from blue to green when the titratable acidity of fresh milk rose to 20.63 °T (The acidity of commercially available fresh milk in China is generally required not to exceed 20 °T), accompanied by a tiny pH change. **【Conclusion】** A safe and stable intelligent label with arresting pH sensing was fabricated to track milk freshness. Eschewing conventional film-forming substrates and methods, cheap, stable, and opaque fast-growing poplar veneers were selected as the direct supports and were cationized to anchor BTB. This method retained the vast majority of lignin compared to the usual delignification and bleaching processes, and the interference of the original color of the wood could be ignored after the adsorption of BTB. The grafting rate of quaternary ammonium groups was affected by the solid-liquid ratio and NaOH concentration, which had little effect on the dimensional stability of the veneer. FTIR and XPS results proved the success of the quaternization modification. SEM images showed that BTB ions were adsorbed homogeneously on the pores and inner walls of the veneer without aggregation. XRD results suggested that the adsorption of BTB ions had no effect on the crystal structure of cellulose. A large number of positive quaternary ammonium groups grafted onto the wood fibers significantly enhanced the adsorption capacity of BTB and inhibited its release via electrostatic interactions and intricate hierarchical pores, and there was almost no migration in 50% or 95% aqueous ethanol solutions (containing fatty food simulants). The excellent pH sensitivity of BV over a long shelf life and a remarkable color difference in response to CH_3COOH make it possible to monitor acidic spoilage. When applied to track milk freshness, it indicated spoilage easily, timely and accurately with color changed from blue to green near the edible threshold, visualizing spoilage information. In summary, this study proposed a method to prepare a pH-sensing wood-based intelligent label without delignification and bleaching, which informed food quality information with apparent color response and expanded the use of low-quality wood to a new area.

食物对人类的生存至关重要，因为它为身体提供维持正常代谢活动所必需的营养。特别是牛奶，是一种营养丰富的食物，含有适当比例的六种必需营养素，易于消化和吸收（Guettouache 等，2014）。牛奶被广泛认为是世界上最接近完美的食物，各个年龄的人都喜欢喝牛奶。全球牛奶消费量在过去五年中稳步增长，到 2023 年已经达到近 195 亿吨（美国农业部，2023 年）。然而，牛奶是一种易变质的产品，因为它含有多种碳水化合物、氮化合物和无机盐，这使它成为微生物生长的理想培养基。变质是微生物生长或酶释放导致其成分降解的结果（Poghossian 等，2019）。据世界卫生组织（WHO）报道，受污染食品引起的食源性疾病每年造成巨大的生产力和经济损失（WHO，2022）。因此，检测食品质量和变质对于确保食品质量和安全是不可或缺的。遗憾的是，牛奶变质是一个不确定的复杂过程，涉及产酸细菌、大肠菌群、产气细菌、嗜冷细菌和嗜热嗜冷细菌的代谢产物，这些代谢产物会改变牛奶的理化参数，如 pH 值、离子含量、电导率、气味、颜色和粘度（Poghossian 等，2019）。尽管标准做法是分析牛奶中是否存在致病细菌和腐败细菌，但在微生物呈指数增长之前检测它们的存在并非易事。迄今为止，传统的标准方法依赖于平板计数和培养、显微镜、流式细胞术或先进的免疫学技术（Mandal 等，2011；Zhao 等，2014；Law 等，2015）存在费力、耗时、无法实时、现场监测牛奶质量和变质的缺点。近年来，随着新材料和创新方法的发展，基于化学传感器和生物传感器的牛奶质量监测和变质检测的快速方法和工具得到了显著扩展（Poghossian 等，2019；Rodriguez-Mendez，2023；Shalilehd 等，2023；Mohan 等，2023）。其中许多研究以 pH 作为可靠指标，因为无论存在何种细菌，pH 都能广泛地指示牛奶的质量或变质（Blackmon 等，2013；Weston 等，2020）。此外，pH 比色指示器通过将食品新鲜度信息转换为肉眼容易识别的颜色变化来确定食品是否适合食用，因其准确、快速和操作简单而受到研究人员的关注（Yousef

i 等, 2019; Miller 等, 2021; Cheng 等, 2022; Zhang 等, 2023)。

通常, pH 比色指示器是以天然色素或合成染料作为 pH 指示剂设计的, 并由固体基质支撑。例如, 用明胶包裹红甘蓝花青素, 通过同步电喷涂和纺丝工艺将其固定在乙基纤维素纳米纤维上, 形成纳米复合 pH 敏感膜, 用于牛奶变质过程中的 pH 传感 (Amal Nath 等, 2022)。将红萝卜花青素与结冷胶和淀粉溶液进行相分离和冻融循环, 得到一种基于多孔水凝胶的 pH 指示智能标签, 作为牛奶和虾的新鲜度传感器 (Ma 等, 2023)。在合成染料方面, Guggilla 等通过溶剂浇铸法将溴百里酚蓝 (BTB) 和甲基红染料的混合物添加到甲基纤维素基质中, 制备了一种基于乳酸的腐败指示剂, 用于在内部或外部检测牛奶的变质 (Guggillad 等, 2016)。Romero 等利用两种配方的封装 BTB 和高密度聚乙烯构建了两种智能包装原型瓶, 以确定牛奶是否变质 (Romero 等, 2021)。然而, 一方面, 天然色素的颜色和化学性质不稳定, 容易受到 pH、氧气、光、热和相对湿度的影响 (Enaru 等, 2021), 而合成染料虽然更稳定, 更适合于牛奶变质监测, 因为当可滴定酸度 (另一个可靠的牛奶变质指标) 达到可食用阈值时, 它们的颜色会随着 pH 的微小变化而明显变化 (Blackmon 等, 2013; Liu 等, 2023), 但是如果迁移到食物中, 可能对人类健康有害 (Shao 等, 2021)。另一方面, 许多研究采用自下而上的方法, 原料获取需要复杂的分离和提取过程, 成本较高 (Weston 等, 2020a, 2020b; Amal Nath 等, 2022; Ma 等, 2023; Liu 等, 2023)。此外, 某些 pH 比色指示器具有高透明度 (Cao 等, 2019; Liu 等, 2019; He 等, 2021), 在这种情况下, 背景会干扰其颜色变化, 阻碍消费者的准确观察。因此, 迫切需要一种廉价、稳定、不透明的可再生材料作为基质, 以牢固锚定合成染料并避免重新组装过程。

木材有望成为锚定染料的基质, 因为它由纤维素、半纤维素和木质素自组装自然形成, 具有从纳米尺度到宏观尺度的独特的分级多孔结构, 巨大的比表面积和丰富的活性官能团 (Chen 等, 2020)。然而, 木材通过物理相互作用只能吸附少量阴离子染料, 而且木材本身的颜色会影响最终的颜色。为了克服这一限制, 改性是不可避免的。以往对木材的研究一般涉及化学脱木质素和漂白, 以提高亲和力和消除颜色 (Wu 等, 2019; Horikawa 等, 2020; Li 等, 2021)。由纤维素微纤维组成的独特的中空排列的通道是功能化的理想选择。然而, 这些工艺通常使用高浓度的碱, 大部分木质素和半纤维素被丢弃, 这可能会削弱木材的机械强度, 导致环境污染和资源浪费。因此, 有必要尝试一种温和的碱处理方法, 以保留大部分木质素和半纤维素。

在这里, 我们首次将木材与 pH 敏感阴离子染料联系起来, 开发出一种用于监测牛奶质量的新型智能木基标签。为此, 我们通过接枝季铵基团将杨木单板阳离子化, 然后在 NaOH 溶液中牢固地锚定 BTB (图 1)。季铵化大大增强了 BTB 在单板上的吸附容量。由此产生的智能标签具有高且稳定的 pH 敏感性和超高的吸附容量, 可用于牛奶新鲜度的快速评估。这将为智能指示器的开发探索出一条新的道路。

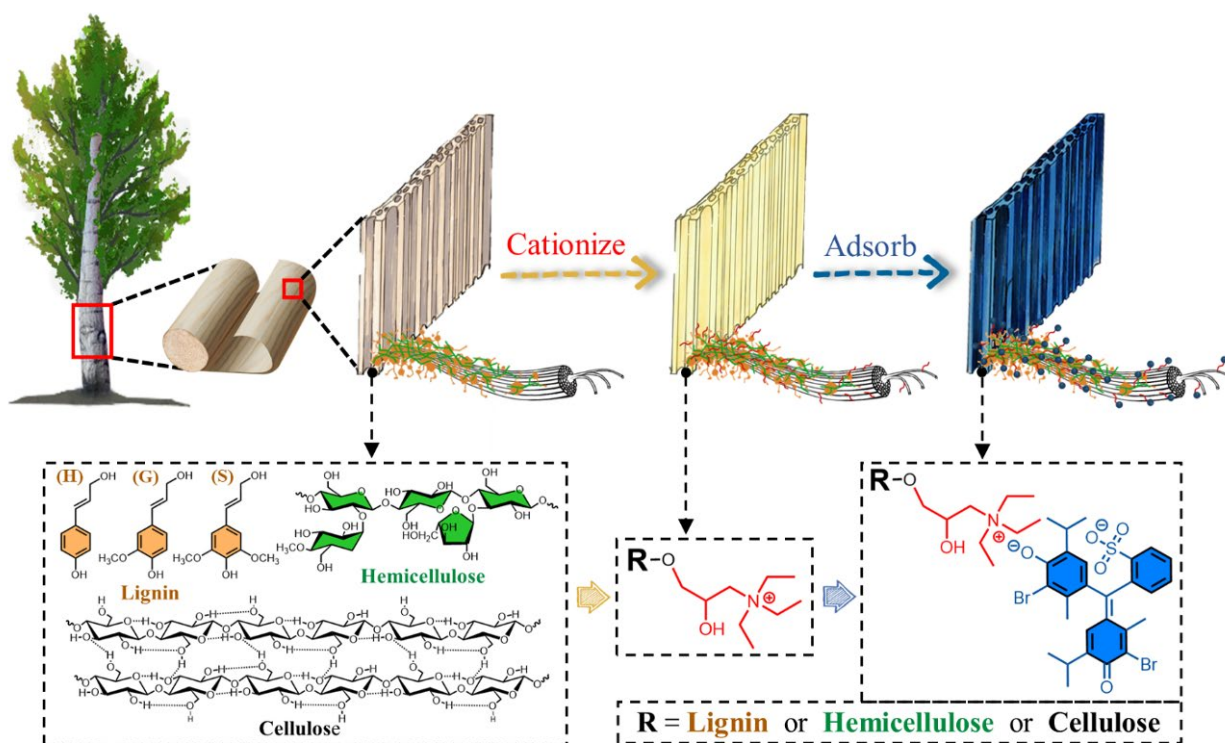


图1 智能木基标签的制备示意图

Fig. 1 Preparation diagram of the intelligent wood-based label

1 材料与方法

1.1 试验材料

杨木单板，中国湖州德华兔宝宝装饰新材股份有限公司提供，规格为 220 mm×290 mm×1 mm；氢氧化钠（分析纯），天津市天大化学试剂厂；环氧氯丙烷（分析纯），天津市大茂化学试剂厂；三乙胺（分析纯）、无水乙醇（分析纯），天津市富宇精细化工有限公司；溴百里香酚蓝（BTB），天津市光复精细化工研究所。

1.2 试验方法

1.2.1 单板的季铵化改性

将环氧氯丙烷与三乙胺按摩尔比 1:1.1 混合得到季铵化反应液，然后加入与三乙胺等体积的 50% (v/v) 乙醇水溶液，在 45℃、400 rpm 的恒温磁力搅拌水浴锅中反应 3h。杨木单板用美工刀进一步切成弦向和轴向长度为 50 mm、径向厚度约为 1 mm 的方形（OVs）。将在 NaOH 溶液（0.1、1.0、1.5、3.0%）中提前润胀 1.5 h 的 OVs，连同一半的润胀碱液一起倒入季铵化反应液（绝干杨木单板:环氧氯丙烷 = 1 g: 20 mL、1 g:30 mL）中，在 65℃、400 rpm 继续反应 3 h。用无水乙醇和去离子水清洗季铵化单板（QVs）。在 -18℃ 预冻 24 h，并冷冻干燥 48 h 后固定。

1.2.2 锚定 BTB 单板的制备

将 BTB 溶解在 0.1M NaOH 溶液中获得染料，其中 BTB 以阴离子形式存在。用自制的网防止 QV 漂浮，并在 50℃ 的 200 mL 碱性 BTB 溶液（50 mg/L）中浸泡 12 h，同时在原始单板上进行相同的吸附过程作为对照。然后用 0.1M NaOH 清洗，去除浮色，用去离子水浸泡至浸泡液为中性。最后，采用上述干燥方法对锚定 BTB 单板（BVs）和直接染色单板（BOVs）进行固定。

1.2.3 吸附容量的测定

通过测定初始染料、剩余染料和洗涤液的浓度来测定单板对 BTB 的吸附容量。采用紫外-可见分光光度计 (UV-2600, Shimadzu, Kyoto, Japan), 以 0.1 M NaOH 为空白溶液, 在 615.0 nm 处测定一系列标准溶液的吸光度, 得到标准曲线 ($y = 0.06394 x + 0.02402$, $R^2 = 0.999$)。然后计算各溶液的 BTB 浓度。

$$Q = \frac{C_0 \times V_0 - C_R \times V_R - C_W \times V_W}{m}$$

式中, Q (mg/g) 为单板对 BTB 的吸附容量, m (g) 为单板的绝干质量, C_0 (mg/L)、 V_0 (L)、 C_R (mg/L)、 V_R (L)、 C_W (mg/L)、 V_W (L) 分别为初始染料、剩余染料和洗涤液的浓度和体积。

1.3 表征

使用 Apreo S 扫描电子显微镜 (Thermo Fisher, USA) 在不同的放大倍数下对单板的横截面和径向截面的形貌进行成像。在观察之前喷金。采用 Nicolet 6700 傅立叶变换红外光谱仪 (Thermo Fisher, USA) 分析了单板的官能团, 分析范围 $4000 \sim 550 \text{ cm}^{-1}$, 分辨率 4 cm^{-1} 。采用 XRD-6100 X' Pert3 X 射线衍射仪 (Shimadzu, Japan) 在 2θ $5 \sim 55^\circ$ 范围内扫描单板的晶体结构。使用 ESCALAB 250Xi X 射线光电子能谱仪 (Thermo Fisher, USA) 测定了单板的元素含量和价态。

1.4 测试

1.4.1 孔隙度评估

由于所有树种的木材实质密度大致相同, 因此木材孔隙度与密度之间存在直接关系, 我们利用木材实质密度来估算 OV 和 QV 的孔隙度。按照 GB/T 1927.4-2021 的要求得到绝干单板, 用游标卡尺测量单板两侧的弦向尺寸和轴向尺寸, 取平均值作为单板的弦向尺寸和轴向尺寸, 用 l_T 和 l_A 表示。用千分尺 (ID-C112XBS, Mitutoyo, Japan) 在 9 个位置均匀地随机测量单板的径向尺寸, 取平均值作为结果, 记为 l_R 。根据下式计算单板的绝干密度 ρ_0 :

$$\rho_0 = \frac{m_0}{V_0} = \frac{m_0}{l_T \times l_A \times l_R}$$

式中, ρ_0 (g/cm³) 为单板的绝干密度。 m_0 (g) 和 V_0 (cm³) 表示单板的绝干质量和体积。 l_T (cm)、 l_A (cm)、 l_R (cm) 分别表示单板的弦向尺寸、轴向尺寸和径向尺寸。

单板的孔隙度 (P) 由下式估算。

$$P = \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho_{0W}} \right) \times 100\%$$

式中, P (%) 和 ρ_{0W} (g/cm³) 表示单板的孔隙度和木材的实质密度, 取 1.5 g/cm^3 (Kellogg 和 Wanggaard, 1969; Zhao 等, 2023)。

1.4.2 颜色和 pH 响应评价

用色度计 (Xrite2600d, Pantone, USA) 评价 BV 和 BOV 的颜色, 包括 L^* 、 a^* 、 b^* 三个色度参数。在每个单板的正面和背面进行五次测量并取平均值。

进行 pH 响应评价时, 将 BVs ($6.0 \text{ mm} \times 6.0 \text{ mm}$) 分别浸入不同 pH 值 (2.0、4.0、6.0、7.0、8.0、10.0 和 12.0) 的缓冲溶液中, 直到颜色完全改变。然后, 用色度计测试每侧的三个点, 计算总色差 (ΔE)。

$$\Delta E = \left[(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2 \right]^{1/2}$$

式中, L^* 、 L_0^* 、 a^* 、 a_0^* 、 b^* 、 b_0^* 为变色前后的颜色参数。

1.4.3 释放测试

将 BVs 和 BOVs 浸泡在去离子水中 24 h, 比较 BTB 的释放情况, 然后观察纸巾按压吸水后的染色情况。

采用 50% (v/v) 和 95% (v/v) 乙醇水溶液作为含油脂食品模拟物, 探究了 BVs 中 BTB 的释放情况 (Li u 等, 2017)。将 100 mg 单板分别置于 50 mL 50% 和 95% 乙醇水溶液中, 在 25 °C 和 200 rpm 下振荡 24 h。取各溶液分别以 50% 和 95% 乙醇水溶液为空白溶液, 用紫外-可见分光光度计在 380 ~ 800 nm 范围内扫描吸光度。

1.4.4 醋酸气体响应

为了测试 BV (6.0 mm×6.0 mm) 对醋酸气体的响应性能, 将其悬挂在一个密闭的透明容器 (450 mL) 中 24 小时, 将相对湿度调整为 11%、33%、53%、75%, 然后注入 0.5 mL 冰醋酸。在注射后第 0、3、8、15、30 分钟, 立即用色度计检测颜色变化。为了探究 BV 的颜色可逆性, 将在 75% RH 下暴露于冰醋酸 30 min 后的 BV 继续暴露于 75% RH 下的氨水中, 然后重复上述过程。

1.4.5 追踪牛奶新鲜度的应用

从当地市场购买鲜牛奶, 按每份 150 mL 分成若干烧杯, 并储存在 40 °C 的恒温培养箱中。在不同的时间间隔, 用移液管吸取 10 mL 牛奶, 根据 GB 19301-2010 测定可滴定酸度, 同时使用 pH 计 (PH SJ-4F, INESA, China) 测量 pH, 并在搅拌下浸入 BV 1 分钟, 以指示新鲜度。同时拍照记录牛奶和 BV 的状态, 并使用色度计快速评价 BV 的颜色变化。

1.4.6 比色响应稳定性

将标签装入聚乙烯自封袋中, 在室温和日光下保存 90 天。进行了与 1.4.2 相同的 pH 响应测试, 以评价比色响应在较长时间内的稳定性。

1.4.7 数据分析

使用 SPSS (v27.0, Chicago, USA) 进行统计分析。所有数据均采用方差分析和邓肯多重范围检验进行显著性分析 ($P < 0.05$)。最终结果以平均值 ± 标准差表示。

2 结果与分析

2.1 单板质量和宏观结构的变化分析

研究了 NaOH 浓度和固液比 (绝干单板质量与环氧氯丙烷体积之比) 对季铵化过程中单板质量、孔隙度和尺寸的影响。质量和孔隙度的变化可间接反映季铵化程度以及木质素和半纤维素的损失。如图 2a 和 b 所示, 在 NaOH 浓度为 0.1% 时, 单板失重且孔隙度增加。随着 NaOH 浓度的升高, 增重率增加, 孔隙度变化率降低。出人意料地, 当固液比为 1:30 时, 增重率增加较多, 但孔隙率减少较少, 这表明季铵基团的接枝率受固液比和 NaOH 浓度的影响, 且高度季铵化可能有助于保持单板的孔隙结构。

图 2c 和 d 显示, NaOH 浓度为 1.0%、固液比为 1:20 或 1:30 时, 弦向尺寸的最大变化率为 $4.34 \pm 1.08\%$ 或 $6.01 \pm 0.34\%$ 。轴向尺寸的变化率随着 NaOH 浓度的增加而略有增加, 其中固液比为 1:20 时的变化率大于 1:30, 但都小于 1%。当 NaOH 浓度超过 1.0% 且固液比为 1:20 时, 径向尺寸缩小, 且变化率较大。这是因为在季铵化过程中, 季铵基团接枝到羟基上的同时, 原有的氢键网络被破坏。这影响了木质纤维素大分子的交联结构, 导致单板的尺寸发生变化。结果表明, QVs 具有良好的尺寸稳定性, 高度季铵化可以限制其尺寸的变化, 这与孔隙度的变化是一致的。

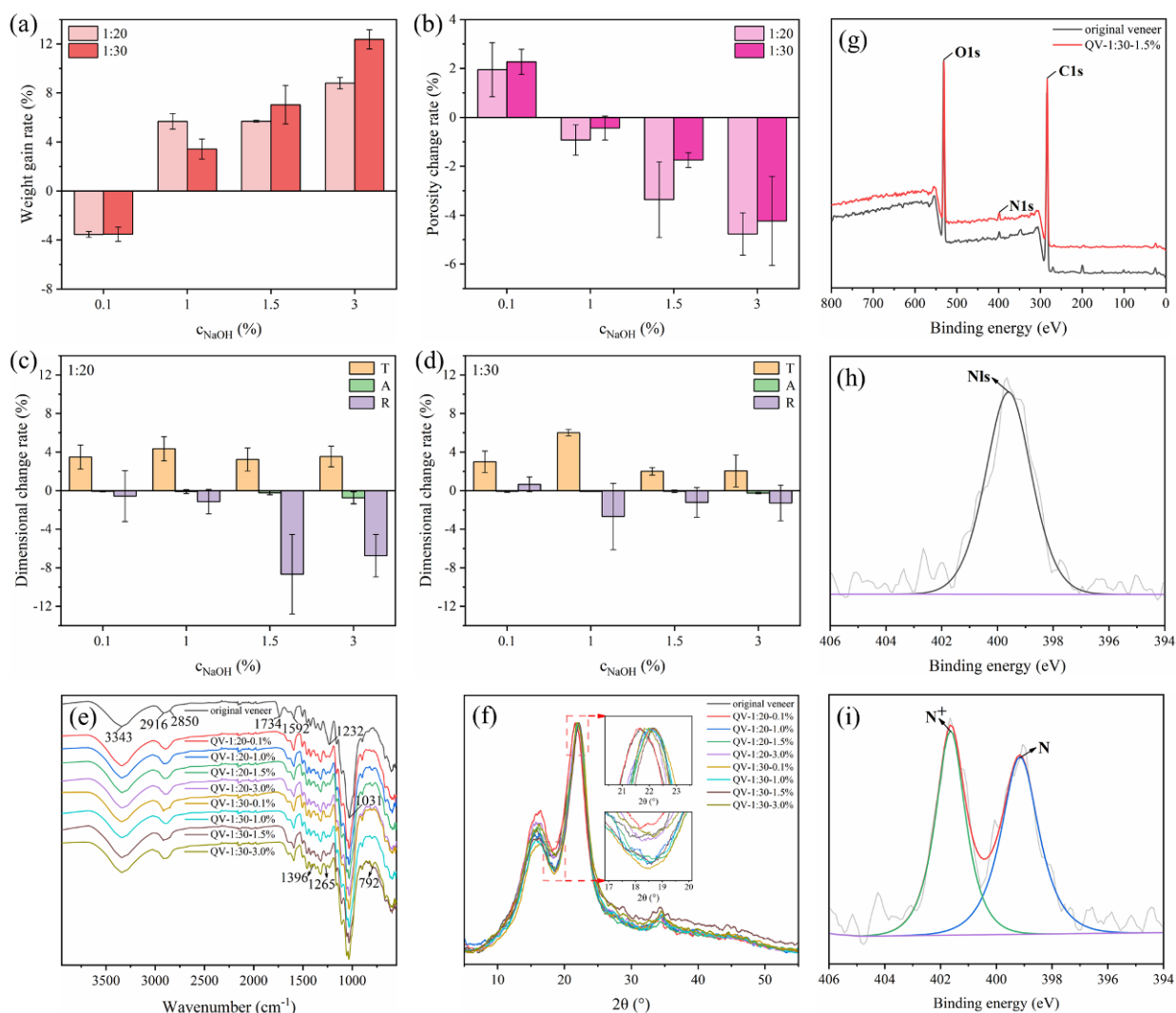


图2 NaOH 浓度和固液比对单板增重率 (a)、孔隙度 (b) 和尺寸 (c-d) 的影响; OV 和 QVs 的傅立叶变换红外光谱图 (e) 和 XRD 谱图 (f); OV 和 QV-1:30-1.5% 的 XPS 全谱 (g) 和高分辨率 N1s 光谱 (h-i)

Fig. 2 Effects of NaOH concentration and solid/liquid ratio on weight gain rate (a), porosity (b), and dimensions (c-d) of veneers; FTIR spectra (e) and XRD patterns (f) of OV and QVs; XPS survey (g) and high-resolution N1s spectrums (h-i) of OV and QV-1:30-1.5%

2.2 OV、QVs 和 BVs 的特征

如图 2e 所示, OV 的 FTIR 特征吸收峰主要包括 3343 cm^{-1} (O-H 伸缩振动)、 2916 cm^{-1} 和 2850 cm^{-1} (C-H 伸缩振动)、 1734 cm^{-1} (半纤维素和木质素中的 C=O 伸缩振动) (Poletto, 2012; Stark 等, 2016)、 1592 cm^{-1} (木质素中芳基环的伸缩振动) (Stark 等, 2016)、 1232 cm^{-1} (酚醚键的伸缩振动) (Lehto 等, 2018) 和 1031 cm^{-1} (纤维素和木质素中的 C-O 伸缩振动) (Abidi 等, 2014; Kubo 和 Kadla, 2015)。季铵化后, 1734 cm^{-1} 处的峰消失, 1232 cm^{-1} 处的峰明显减弱, 这表明 C=O 和酚醚键的裂解导致了半纤维素和木质素的降解。 1592 cm^{-1} 处的峰没有变化, 表明木质素的芳基环结构没有被破坏。 792 cm^{-1} 处的峰增强, 并在 1396 cm^{-1} (对应于 $-\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 中 C-N 的伸缩振动) 和 1265 cm^{-1} 处出现新峰 (Song 等, 2010), 证明季铵基团成功地接枝到了木材上。吸附 BTB 后, 770 cm^{-1} 处的峰消失, 在 1330 cm^{-1} 处检测到磺酸基团 (S=O) 的伸缩振动峰 (图 4a) (Cao 等, 2018)。

通过 XPS 全谱和高分辨率 N1s 光谱分析了季铵化对杨木单板中氮元素含量和价态的影响。图 2g-i 显示, OV 的 C、N、O 的结合能分别为 285.5 eV 、 532.4 eV 、 400.0 eV (Frenzel 等, 2011), 其 N1s 光谱的拟合峰在 399.6 eV , 而 QV 的拟合峰在为 399.15 eV 和 401.64 eV , 归因于 N 的三价态和

四价态 (Liu 等, 2023)。这证明了季铵化改性的成功。前者来源于木材本身或季铵化过程中使用的三乙胺。结果进一步证实了 FTIR 的结论。如表 1 所示, 季铵化后杨木单板的 N 元素中 N^+ 的比例明显增加。

表 1 OV 和 QV-1:30 -1.5%的元素含量
Tab. 1 Element contents of OV and QV-1:30 -1.5%.

Sample	Atomic (%)			
	C1s	O1s	N1s	N^+
OV	71.0	27.0	1.92	--
QV	71.1	26.0	2.81	47.7

从图 3a 和 b 中可以看出, 原始杨木单板具有分级多孔结构, 胞间层致密, 木射线紧密相连。季铵化对胞间层造成轻微破坏, 导致小裂缝的形成和木射线的分离 (图 3c 和 d)。这增加了单板的比表面积和孔隙度, 有利于之后的吸附。此外, 在木纤维的内壁上还观察到了微小的颗粒状结构, 可能是季铵盐的聚集体。吸附后, 颗粒消失, 纤维润胀, 表面变得光滑 (图 4c 和 d), 这意味着 BTB 离子被均匀地吸附在单板的孔隙和内壁上。

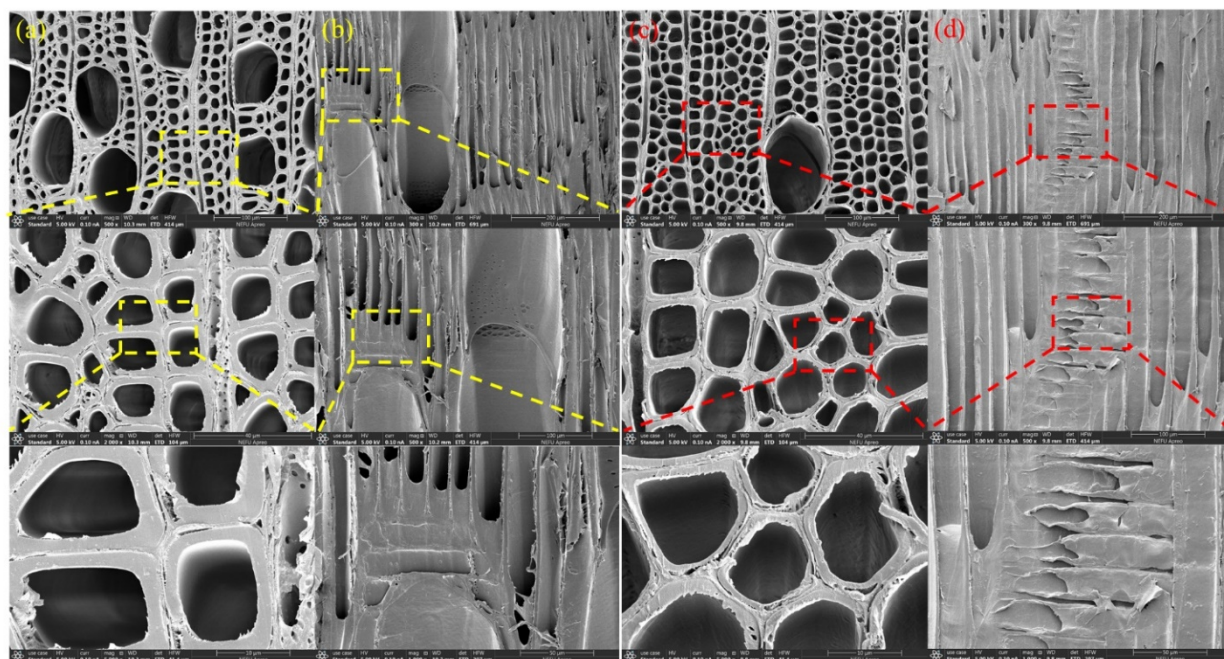


图 3 OV (a,b) 和 QV (c,d) 的横截面和径向截面的 SEM 图像
Fig. 3 SEM images of cross section and radial section of OV (a,b) and QV (c,d)

XRD 谱图显示, OV 的衍射峰位于 15.80° 、 21.66° 和 34.44° , 与纤维素 I 的 (101)、(002) 和 (040) 相一致 (图 2f) (Zhao 等, 2017)。根据 Segal 法 (Segal, 1959) 计算得出, OV 的相对结晶度为 55.26%, QVs 为 53.44%~62.14%。与 OV 相比, QVs 的相对结晶度普遍提高, (002) 峰中心略微向纯纤维素的位置移动 (纯微晶纤维素的 $I\beta$ 峰约为 22.8°) (Kafle 等, 2015)。推断在季铵化过程中, 半纤维素和木质素被部分去除, 纤维素无定形区的分子链排列在 OH^- 的作用下趋于定向 (Liu 等, 2023)。BTB 的吸附对纤维素的晶体结构没有影响 (图 4b)。简而言之, 在整个过程中纤维素的晶体结构没有发生变化, 这证实了扫描电镜的结果。

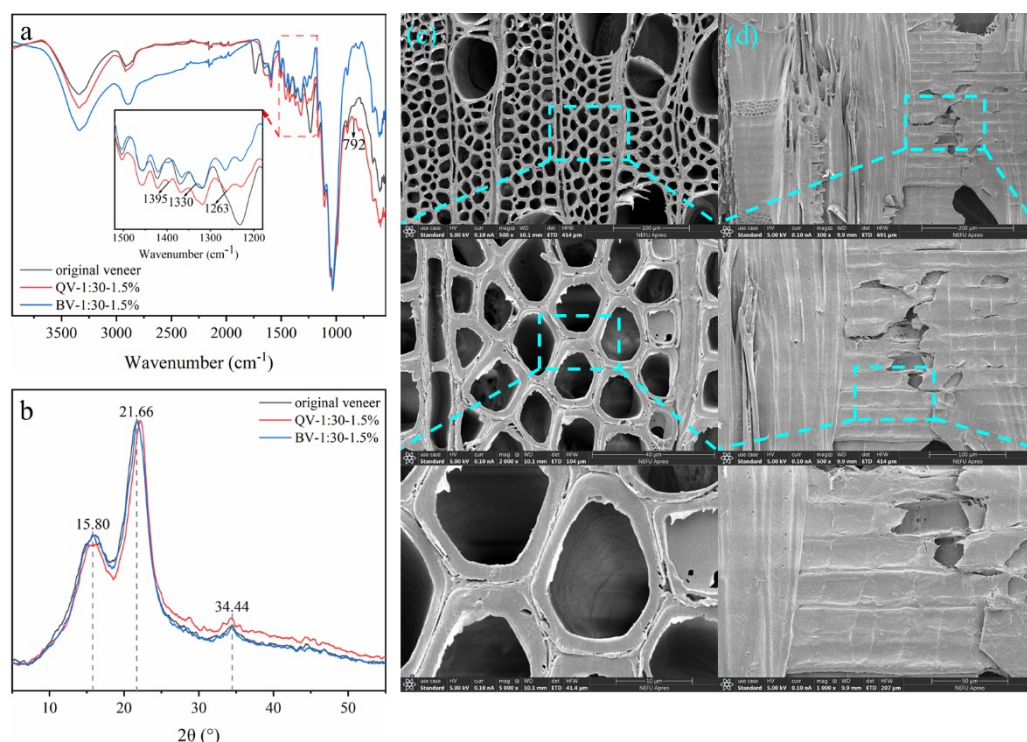


图 4 OV、QV 和 BV 的 FTIR 谱图 (a) 和 XRD 谱图 (b); BV 横截面和径向截面的扫描电镜图像 (c,d)
Fig. 4 FTIR spectrums (a) and XRD patterns (b) of OV, QV, and BV; SEM images of cross section and radial section of BV (c,d).

2.3 不同季铵化条件下 QVs 的吸附容量

如表 2 所示, 对在不同季铵化条件下制备的 OV 和 QVs 进行了相同的吸附实验, 结果表明季铵化是提高杨木单板对 BTB 吸附容量的一种极为有效的方法。原始单板的吸附容量仅为 0.222 mg/g, 没有明显的颜色变化。具体来说, 吸附作用源于带正电荷的季铵基团与 BTB 阴离子之间的静电作用、与 BTB 分子量有关的分子间作用力以及苯环电负性导致的 π 电子相互作用 (Al-Ghouti 等, 2010 ; Yagub 等, 2014)。吸附容量由单板的正电荷数量和比表面积决定。随着 NaOH 浓度的增加, QV 的吸附容量逐渐上升, 但当 NaOH 浓度超过 1.5% (固液比为 1:20) 时, 吸附容量下降 (图 5a)。事实上, 孔隙率降低的不利影响超过了正电荷数量增加的有利影响。在所有 QVs 中, 用 1.5% 的 NaOH 和 1:30 的固液比进行季铵化的 QVs 显示出最高的 b^* 值, 即最强烈的蓝色调 (图 5b)。高 b^* 值有助于观察之后的颜色反应。

表 2 在不同季铵化条件下获得的 BV 的吸附容量和色度参数

Tab. 2 Adsorption capacity and chromaticity parameters of BVs obtained under different quaternization conditions

Condit	P	Q_{BV} (mg/	L^*	a^*	b^*
BOV		0.222±0.2	76.75±0.7	3.55±0.41	29.44±1.5
1:20-0.		4.344±0.1	36.86±1.4	-13.20±0.	-10.39±1.
1:20-1.		7.844±1.5	30.85±0.8	-5.42±0.3	-21.07±0.
1:20-1.		10.114±0.	29.06±1.3	-5.00±0.7	-19.86±0.
1:20-3.		7.556±0.3	31.79±1.6	-4.76±0.4	-19.88±0.
1:30-0.		5.030±0.6	34.99±1.3	-11.29±0.	-13.33±1.
1:30-1.		7.817±0.7	32.29±0.9	-7.78±0.4	-18.95±1.
1:30-1.		8.504±1.1	27.35±1.5	-7.97±0.6	-23.13±0.
1:30-3.		9.961±0.5	28.31±0.9	-4.47±0.6	-18.96±0.

2.4 不同 pH 值下 BV 的敏感性

如表 3 所示, BV 的颜色随 pH 的变化而变化, 可分为五种颜色: 橙色 (pH=2)、黄色 (pH=4)、深绿色 (pH=6)、孔雀蓝 (pH=7) 和深蓝色 (pH>7)。L* 值先降后升, 表示亮度的波动。b* 值从正值变为最小负值, 然后上升, 表明色调从黄色变为蓝色, 在 pH=10 时最强。当 pH 小于 8 时, 肉眼可分辨出颜色的变化 ($\Delta E > 5$), 并且至少在 90 天内保持稳定。因此, BV 在长保质期内具有优异的 pH 敏感性, 有望用于监测酸性变质。

表 3 BV-1:30-1.5% 在不同 pH 值下的颜色变化和照片
Tab. 3 Color changes and photos of BV-1:30-1.5% at different pH values

T	p	P	L*	a*	b*	ΔE
0 d	-		28.26±0.1	-8.10±0.4	-22.69±0.	--
	2		66.27±0.0	27.70±0.0	75.44±0.0	110.91±0.05
	4		63.23±0.0	26.37±0.4	72.95±1.1	107.66±1.10
	6		36.49±0.4	-11.15±0.	33.35±0.3	56.97±0.26 ^c
	7		25.72±0.0	-15.14±0.	6.18±0.07	26.33±0.06 ^d
	8		26.75±0.1	-8.99±0.0	-17.70±0.	5.66±0.10 ^e
	1		27.22±0.1	-6.85±0.0	-23.05±0.	1.67±0.07 ^f
	1		23.88±0.1	-7.35±0.0	-21.01±0.	2.63±0.14 ^f
9 0 d	-		28.64±0.4	-7.91±0.6	-22.29±0.	--
	2		67.18±0.0	31.39±0.0	78.87±0.0	113.66±0.04
	4		64.62±0.0	22.30±0.2	69.80±0.4	101.36±0.44
	6		42.76±0.1	-10.03±0.	33.97±0.3	55.96±0.28 ^c
	7		29.19±0.3	-17.89±0.	6.02±0.15	28.44±0.19 ^d
	8		28.02±1.0	-10.11±0.	-15.34±0.	7.16±0.08 ^e
	1		27.03±0.3	-8.88±0.0	-23.29±0.	2.22±0.17 ^f
	1		28.57±1.0	-9.80±0.5	-18.42±0.	4.46±0.42 ^f

2.5 BV 中 BTB 的释放

指示剂的固定是安全、准确地监测酸性变质食品新鲜度的重要前提。BOV 褪回单板原来的颜色。而 BV 的浸泡液无色, 吸光度为零。用于按压吸收湿 BV 中水分的纸张没有被染色, 表明 BV 具有水稳定性 (图 5c)。在 95% 或 50% 的乙醇水溶液中, BV 几乎没有迁移 (图 5d), 这进一步证实了 BTB 阴离子通过离子键牢固锚定在阳离子化木材上。

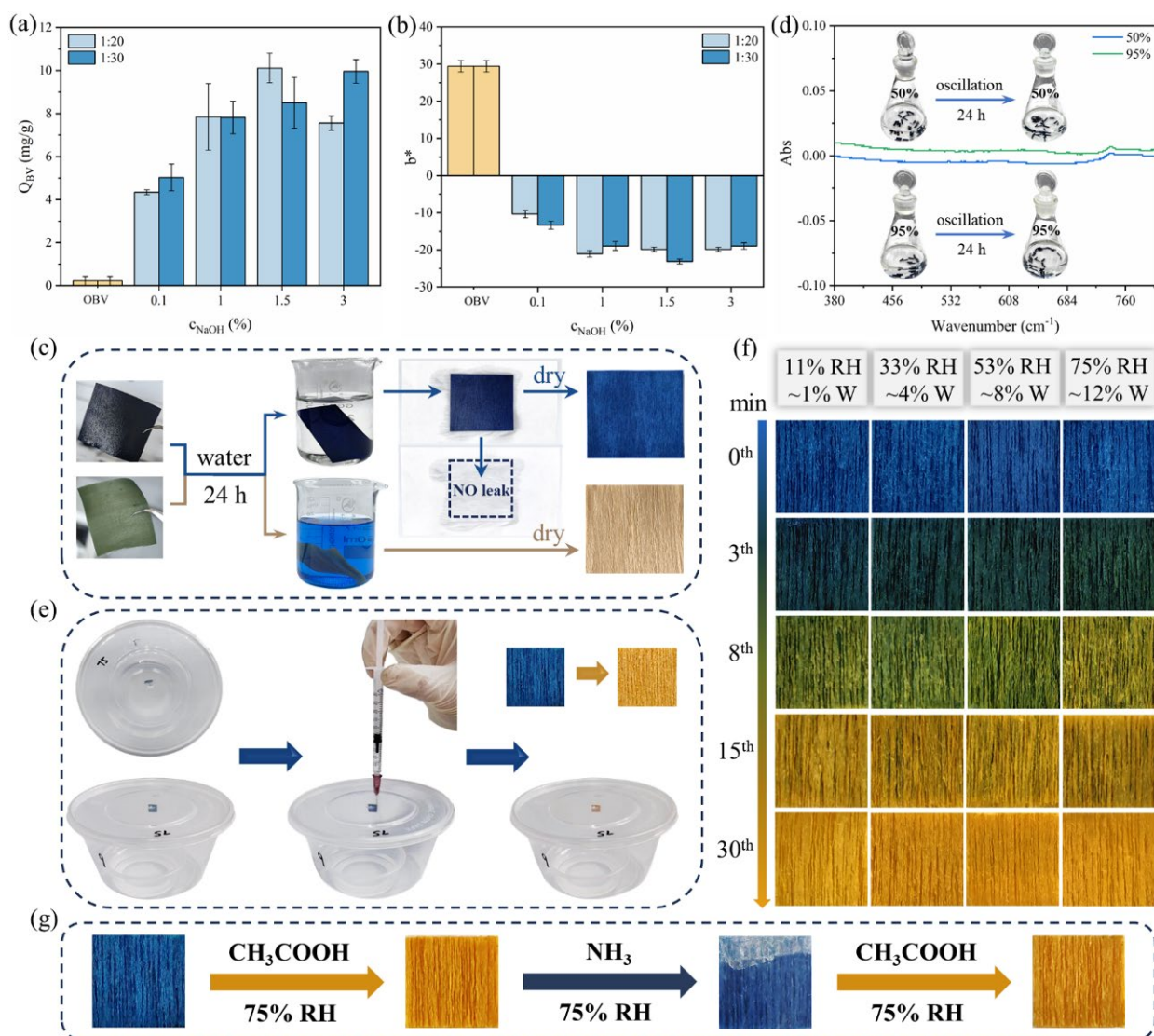


图5 QV 的吸附容量 (a) 和相应的 b^* 值 (b); BV 和 BOV 的水稳定性比较 (c); BV-1:30-1.5% 在食品模拟物中 BTB 的迁移 (d); BV-1:30-1.5% 对 CH_3COOH 响应的示意图 (e) 和颜色变化 (f) 以及颜色变化的可逆性 (g)

Fig. 5 Adsorption capacity on QVs (a) and corresponding b^* value (b); comparison of water stability of BV and BOV (c); Migration of BTB from BV-1:30-1.5% in food simulants (d); schematic diagram (e) and color changes (f) of BV-1:30-1.5% in response to CH_3COOH and reversibility of color change (g)

2.6 BV 对 CH_3COOH 的响应性

图 5f 和表 4 收集了四种不同相对湿度下 BV 对醋酸气体的响应随时间变化的颜色和色度参数。最初, BV 呈蓝色。随着湿度的增加, 其 b^* 值略有增加, 颜色变化难以察觉 ($\Delta E < 2$)。注入冰醋酸后, BV 的颜色从蓝色变为橙色, 并且在不同湿度下呈现出相同的规律性: 随着时间的推移, L^* 、 b^* 和 ΔE 值均变高; a^* 值在第 3 分钟时为负值, 随后变高。还需注意在第 3 分钟, b^* 值随着湿度的增加而逐渐增大, 当相对湿度大于 11% 时为正值。由于高湿度环境中 BV 的水分含量高, 有利于 CH_3COOH 中 H^+ 的电离, 随着时间的推移, 吸附的醋酸气体越来越多, 促进了 BTB 在酸性环境中从离子形式向分子形式的转化。作为一种 pH 比色指示器, 颜色变化的可逆性是需要考虑的重要因素。图 5g 显示, 变成橙色的 BV 在接触氨气后变为蓝色, 而在接触醋酸后又能恢复橙色, 这表明 BV 对酸碱的响应是可逆的。

表 4 不同湿度下 BV-1:30-1.5% 对醋酸气体响应的比色参数随时间的变化
 Tab. 4 Changes of colorimetric parameters of BV-1:30-1.5% response to acetic acid gas with time at different humidities.

RH	Time	L*	a*	b*	ΔE
11	0	27.26±0.51 ^g	-7.80±0.67 ^g	-21.96±0.01 ^j	1.76±0.12 ⁱ
	3	30.93±2.83 ^f	-14.70±0.14 ⁱ	-0.40±1.22 ⁱ	24.30±1.60 ^h
	8	46.32±1.50 ^d	-2.54±0.95 ^e	42.44±3.02 ^d	69.33±3.39 ^d
	15	61.28±0.36 ^b	11.90±1.15 ^c	61.51±1.09 ^b	93.53±1.10 ^b
	30	67.54±0.39 ^a	25.68±0.04 ^a	74.02±1.15 ^a	109.90±1.14
33	0	27.74±1.05 ^g	-7.47±0.66 ^g	-22.58±0.23 ^j	1.69±0.49 ⁱ
	3	31.72±1.83 ^f	-14.81±0.11 ⁱ	3.62±1.90 ^h	27.72±2.05 ^h
	8	46.05±0.28 ^d	-4.65±0.52 ^f	37.66±2.02 ^c	63.28±1.88 ^e
	15	59.15±0.16 ^b	11.71±1.82 ^c	61.18±1.22 ^b	91.97±1.55 ^b
	30	66.25±0.28 ^a	27.47±0.11 ^a	76.82±0.77 ^a	112.86±0.62
53	0	27.86±0.85 ^g	-8.02±0.40 ^g	-22.92±0.76 ^j	1.52±0.72 ⁱ
	3	31.40±1.12 ^f	-13.88±0.19	9.17±1.12 ^g	32.14±1.16 ^g
	8	46.02±0.83 ^d	-5.10±0.08 ^f	43.44±1.78 ^d	71.68±1.51 ^d
	15	59.50±0.27 ^b	11.55±1.56 ^c	61.18±1.77 ^b	92.06±1.77 ^b
	30	67.80±0.16 ^a	26.54±0.01 ^a	74.46±1.73 ^a	110.87±1.58
75	0	27.90±1.31 ^g	-7.92±0.32 ^g	-24.02±0.60 ^j	1.32±0.90 ⁱ
	3	35.54±0.60 ^c	-12.14±0.62	15.31±3.30 ^f	39.76±3.02 ^f
	8	52.05±0.99 ^c	2.20±1.55 ^d	49.39±4.16 ^c	77.44±3.77 ^c
	15	60.75±0.33 ^b	12.51±1.17 ^c	61.56±1.05 ^b	93.25±1.10 ^b
	30	68.47±1.26 ^a	24.48±1.71 ^b	73.66±1.41 ^a	110.23±1.30

2.7 BV 在指示牛奶新鲜度中的应用

鉴于 BV 对 pH 和 CH₃COOH 具有极高的敏感性，BV 有可能用于指示牛奶新鲜度。这里选择 pH 和可滴定酸度来评价牛奶的新鲜度。如图 6a 和 b 所示，鲜牛奶的初始 pH 和可滴定酸度分别为 6.58 和 12.31 °T。在储存过程中，由于牛奶中微生物繁殖和代谢产生的乳酸逐渐积累，pH 下降，可滴定酸度上升。用该标签追踪时，它开始呈蓝色，b* 值为-9.04，随着牛奶的新鲜度而变化。300 min 后，牛奶的 pH 降至 6.50，可滴定酸度升至 15.01 °T，此时标签的 b* 值达到最小负值 -11.67。然后，在大约 450 min 时 b* 值转为正值，此时 pH 和可滴定酸度分别为 6.28 和 18.76 °T。500 min 时，可滴定酸度上升到 20.63 °T，接近牛奶的食用临界值（20 °T），此时标签颜色变为绿色，证明反应及时准确。总之，虽然牛奶变质的临界点不易从外观和气味的变化中察觉，但制备的标签却准确地捕捉到了这一临界点，并告知了明显的颜色变化。

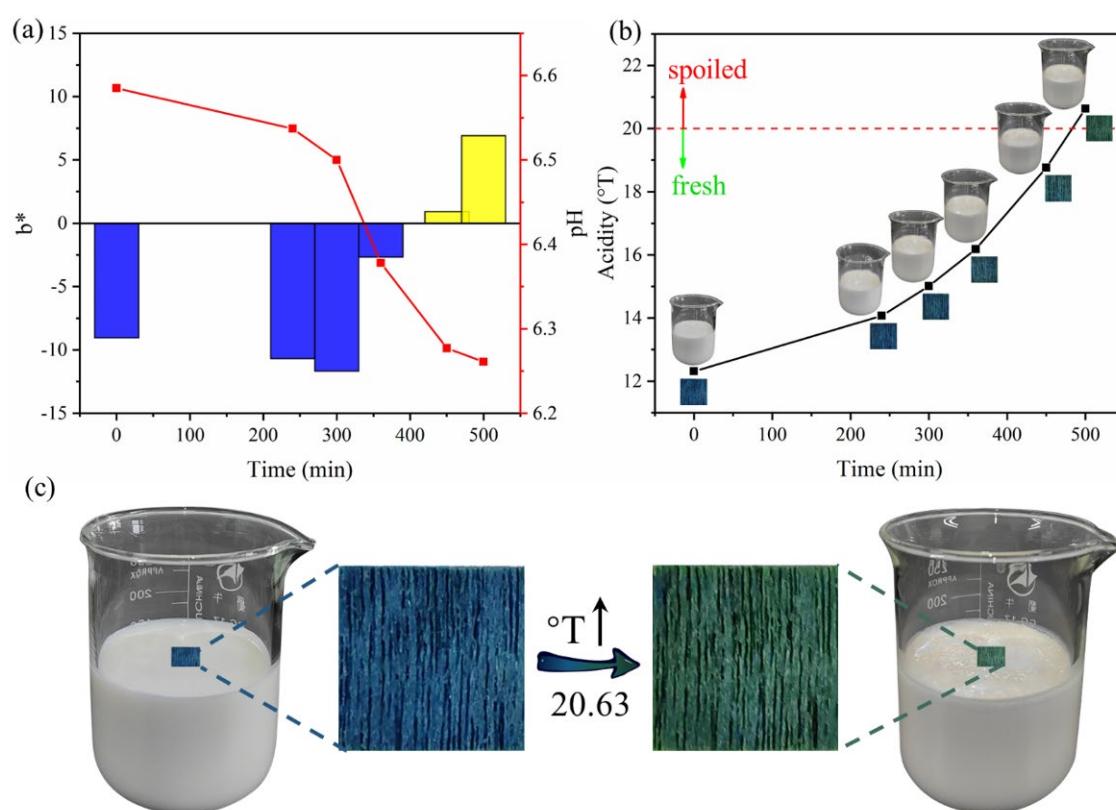


图6 鲜牛奶 pH 的变化和指示牛奶储存期间新鲜度的 BV-1:30-1.5% b^* 值的变化 (a); 牛奶的酸度以及牛奶和标签的相应照片 (b); 标签指示牛奶变质的图像 (c)

Fig. 6 Changes in pH of fresh milk and b^* value of BV-1:30-1.5% indicating milk freshness during storage (a); acidity of milk and corresponding photos of milk and the label (b); image of the label indicating milk spoilage (c)

3 结论

本研究制备了一种安全且稳定的智能标签, 具有醒目的 pH 传感功能, 可用于追踪牛奶的新鲜度。抛开传统的成膜基质和方法, 选择了廉价、稳定、不透明的速生长杨木单板作为直接支撑, 并将其阳离子化以锚定 BTB。与通常的脱木素和漂白工艺相比, 这种方法保留了绝大部分的木质素, 而且吸附 BTB 后可以忽略木材原色的干扰。季铵化处理对单板的尺寸稳定性几乎没有影响, 大量带正电的季铵基团接枝到木材纤维上, 通过静电作用和错综复杂的分级孔隙, 大大提高了 BTB 的吸附容量并抑制了其释放。BV 对 CH_3COOH 有明显的色差响应。当应用于追踪牛奶新鲜度时, 它能简单、及时、准确地指示牛奶变质, 颜色在接近可食用阈值时由蓝色变为绿色, 使变质信息可视化。综上所述, 本研究提出了一种无需脱木素和漂白的 pH 传感木基智能标签的制备方法, 它能以明显的颜色响应告知食品质量信息, 并将劣质木材的使用拓展到了一个新的领域。

参考文献

- Abidi, N., Cabrales, L., Haigler, C. H., 2014. Changes in the cell wall and cellulose content of developing cotton fibers investigated by FTIR spectroscopy. *Carbohydr. Polym.* 100, 9-16. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.01.074>.
- Al-Ghouti, M. A., Li, J., Salamh, Y., Al-Laqtah, N., Walker, G., Ahmad, M. N. M., 2010. Adsorption mechanisms of removing heavy metals and dyes from aqueous solution using date pits solid adsorbent. *J. Hazard. Mater.* 176, 510-520. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.059>.
- Amal Nath, V., Vijayakumar, R., Leena, M. M., Moses, J. A., Anandharamakrishnan, C., 2022. Co-electrospun-electrosprayed ethyl cellulose-gelatin nanocomposite pH-sensitive membrane for food quality applications. *Food Chem.* 394, 133420. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.133420>.
- Blackmon, T., Chang, J., Cheng, A., Jen, T., Kravis, H., Lin, R., Lu, M., Ong, E., Pakzad, T., Sarfaraz, N., Shiau, Y., Wong, J.,

2013. An Investigation into the Efficacy of a pH-Sensitive Material for Milk Spoilage Detection. Ph.D. Dissertation, University of Maryland, College Park, MD.

Cao, L., Liang, T., Zhang, X., Liu, W., Li, J., Zhan, X., Wang, L., 2018. In-Situ pH-Sensitive Fibers via the Anchoring of Bromothymol Blue on Cellulose Grafted with Hydroxypropyltriethylamine Groups via Adsorption. *Polym.* 10, 709. <http://dx.doi.org/10.3390/polym10070709>.

Cao, L., Ma, Q., Liang, T., Sun, G., Chi, W., Zhang, C., Li, J., Wang, L., 2019. A semen cassia gum-based film with visual-olfactory function for indicating the freshness change of animal protein-rich food. *Int. J. Biol. Macromol.* 133, 243-252. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.04.045>.

Chen, C., Kuang, Y., Zhu, S., Burgert, I., Keplinger, T., Gong, A., Li, T., Berglund, L., Eichhorn, S. J., Hu, L., 2020. Structure-property-function relationships of natural and engineered wood. *Nat. Rev. Mater.* 5, 642-666. <https://doi.org/10.1038/s41578-020-0195-z>.

Cheng, H., Xu, H., Julian McClements, D., Chen, L., Jiao, A., Tian, Y., Miao, M., Jin, Z., 2022. Recent advances in intelligent food packaging materials: Principles, preparation and applications. *Food Chem.* 375, 131738. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131738>.

Enaru, B., Drețcanu, G., Pop, T. D., Stănilă, A., Diaconeasa, Z., 2021. Anthocyanins: Factors Affecting Their Stability and Degradation. *Antioxid.* 10, 1967. <https://doi.org/10.3390/antiox10121967>.

Frenzel, R., Swaboda, C., Petzold, G., Emmler, R., Simon, F., 2011. Controlling the water uptake of wood by polyelectrolyte adsorption. *Prog. Org. Coat.* 72, 88-95. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2010.12.001>.

Guétouache, M., Guessas, B., Medjekal, S., 2014. Composition and nutritional value of raw milk. *J. Issues Biol. Sci. Pharm. Res.* 2, 115-122. <http://dx.doi.org/10.15739/ibspr.005>.

Guggilla, M., Rajeshwar, B., Matche, S., 2016. Lactic Acid based spoilage indicator for milk. *Indian J. Adv. Chem. Sci.* 68-72.

He, Y., Li, B., Du, J., Cao, S., Liu, M., Li, X., Ren, D., Wu, X., Xu, D., 2021. Development of pH-responsive absorbent pad based on polyvinyl alcohol/agarose/anthocyanins for meat packaging and freshness indication. *Int. J. Biol. Macromol.* 201, 203-215. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.12.171>.

Horikawa, Y., Tsushima, R., Noguchi, K., Nakaba, S., Funada, R., 2020. Development of colorless wood via two-step delignification involving alcoholysis and bleaching with maintaining natural hierarchical structure. *J. Wood Sci.* 66, 37. <https://doi.org/10.1186/s10086-020-01884-1>.

Kafle, K., Lee, C. M., Shin, H., Zoppe, J., Johnson, D. K., Kim, S. H., Park, S., 2015. Effects of Delignification on Crystalline Cellulose in Lignocellulose Biomass Characterized by Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy and X-ray Diffraction. *BioEnergy Res.* 8, 1750-1758. <http://dx.doi.org/10.1007/s12155-015-9627-9>.

Kellogg, R. M., Wangaard, F. F., 1969. Variation in the cell-wall density of wood. *Wood Fiber Sci.* 180-204.

Kubo, S., Kadla, J. F., 2005. Hydrogen bonding in lignin: a Fourier transform infrared model compound study. *Biomacromolecules*, 6, 2815-2821. <http://dx.doi.org/10.1021/bm050288q>.

Law, J. W.-F., Ab Mutalib, N.-S., Chan, K.-G., Lee, L.-H., 2015. An insight into the isolation, enumeration, and molecular detection of *Listeria monocytogenes* in food. *Front. Microbiol.* 6, 1227. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2015.01227>.

Lehto, J., Louhelainen, J., Kłosińska, T., Drożdżek, M., Alén, R., 2018. Characterization of alkali-extracted wood by FTIR-ATR spectroscopy. *Biomass Convers. Biorefinery* 8, 847-855. <https://doi.org/10.1007/s13399-018-0327-5>.

Li, J., Chen, C., Zhu, J. Y., Ragauskas, A. J., Hu, L., 2021. In Situ Wood Delignification toward Sustainable Applications. *Acc. Mater. Res.* 2, 606-620. <https://doi.org/10.1021/accountsmr.1c00075>.

Liu, F., Avena-Bustillos, R. J., Chiou, B.-S., Li, Y.; Ma, Y., Williams, T. G., Wood, D. F., McHugh, T. H., Zhong, F., 2017. Controlled-release of tea polyphenol from gelatin films incorporated with different ratios of free/nanoencapsulated tea polyphenols into fatty food simulants. *Food Hydrocoll.* 62, 212-221. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.08.004>.

Liu, J., Wang, H., Guo, M., Li, L., Chen, M., Jiang, S., Li, X., Jiang, S., 2019. Extract from *Lycium ruthenicum* Murr. Incorporating κ -carrageenan colorimetric film with a wide pH-sensing range for food freshness monitoring. *Food Hydrocoll.* 94, 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.03.008>.

Liu, R., Ning, Y., Ren, Z., Xu, S., Cheng, Q., Yang, D., Wang, L., 2023. An antibacterial and intelligent cellulose-based label self-assembled via electrovalent bonds for a multi-range sensing of food freshness. *Int. J. Biol. Macromol.* 244, 125205. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.125205>.

Liu, W., Zhang, Y., Li, P., Wu, Y., Li, X., Zuo, Y., 2023. Exploring the effect of lignin on the chemical structure and microstructure of Chinese fir wood by segmental delignification. *Wood Sci. Technol.* 57, 329-344. <https://doi.org/10.1007/s00226-023-01461-x>.

Ma, L., Long, T., Yuan, S., Qi, P., Han, L., Hao, J., 2023. A pH-indicating smart tag based on porous hydrogel as food freshness sensors. *J. Colloid Interface Sci.* 647, 32-42. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.05.145>.

Mandal, P. K., Biswas, A. K., Choi, K., Pal, U. K., 2011. Methods for Rapid Detection of Foodborne Pathogens: An Overview. *Am. J. Food Technol.* 6, 87-102. <https://doi.org/10.3923/ajft.2011.87.102>.

- Miller, K., Reichert, C. L., Schmid, M., 2021. Biogenic Amine Detection Systems for Intelligent Packaging Concepts: Meat and Meat Products. *Food Rev. Int.* 39, 2543-2567. <https://doi.org/10.1080/87559129.2021.1961270>.
- Mohan, B., Singh, G., Pombeiro, A. J. L., Solovev, A. A., Sharma, P. K., Chen, Q., 2023. Metal-organic frameworks (MOFs) for milk safety and contaminants monitoring. *Trac-Trends Anal. Chem.* 159, 116921. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.116921>.
- Poghossian, A., Geissler, H., Schöning, M. J., 2019. Rapid methods and sensors for milk quality monitoring and spoilage detection. *Biosens. Bioelectron.* 140, 111272. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2019.04.040>.
- Poletto, M., Zattera, A. J., Santana, R. M. C., 2012. Structural differences between wood species: Evidence from chemical composition, FTIR spectroscopy, and thermogravimetric analysis. *J. Appl. Polym. Sci.* 126, E337-E344. <http://dx.doi.org/10.1002/app.36991>.
- Rodriguez-Mendez, M. L., 2023. Nanostructured thin films as electrochemical sensors and biosensors for milk analysis. *Sens. Actuator Rep.* 6, 100179. <https://doi.org/10.1016/j.snr.2023.100179>.
- Romero, A., Sharp, J. L., Dawson, P. L., Darby, D., Cooksey, K., 2021. Evaluation of two intelligent packaging prototypes with a pH indicator to determine spoilage of cow milk. *FOOD PACKAGING SHELF LIFE* 30, 100720. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2021.100720>.
- Segal, L., Creely, J. J., Martin Jr, A. E., Conrad, C. M., 1959. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Text. Res. J.* 29, 786-794. <https://doi.org/10.1177/004051755902901003>.
- Shalileh, F., Sabahi, H., Dadmehr, M., Hosseini, M., 2023. Sensing approaches toward detection of urea adulteration in milk. *Microchem J.* 193, 108990. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2023.108990>.
- Shao, P., Liu, L., Yu, J., Lin, Y., Gao, H., Chen, H., Sun, P., 2021. An overview of intelligent freshness indicator packaging for food quality and safety monitoring. *Trends Food Sci. Technol.* 118, 285-296. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.10.012>.
- Song, Y., Zhang, J., Gan, W., Zhou, J., Zhang, L., 2010. Flocculation properties and antimicrobial activities of quaternized celluloses synthesized in NaOH/urea aqueous solution. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 1242-1246. <http://dx.doi.org/10.1021/ie9015057>.
- Stark, N. M., Yelle, D. J., Agarwal, U. P., 2016. Techniques for Characterizing Lignin, in: Faruk, O., Sain, M. (Eds.), *Lignin in Polymer Composites*. William Andrew Inc., Oxford, pp. 49-66.
- United States Department of Agriculture Foreign Agricultural Service, 2023. Cows Milk Production and Consumption: Summary For Selected Countries. <https://apps.fas.usda.gov/psdonline/app/index.html#/app/downloads> (accessed 8 March 2024).
- Weston, M., Kuchel, R. P., Ciftci, M., Boyer, C., Chandrawati, R., 2020a. A polydiacetylene-based colorimetric sensor as an active use-by date indicator for milk. *J. Colloid Interface Sci.* 572, 31-38. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.03.040>.
- Weston, M., Phan, M. A. T., Arcot, J., Chandrawati, R., 2020b. Anthocyanin-based sensors derived from food waste as an active use-by date indicator for milk. *Food Chem.* 326, 127017. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127017>.
- World Health Organization, 2022. Food safety. <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/food-safety> (accessed 16 March 2024).
- Wu, Y., Wu, J., Yang, F., Tang, C., Huang, Q., 2019. Effect of H₂O₂ Bleaching Treatment on the Properties of Finished Transparent Wood. *Polym.* 11, 776. <https://doi.org/10.3390/polym11050776>.
- Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., Ang, H. M., 2014. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 209, 172-184. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>.
- Yousefi, H., Su, H.-M., Imani, S. M., Alkhaldi, K., M. Filipe, C. D., Didar, T. F., 2019. Intelligent Food Packaging: A Review of Smart Sensing Technologies for Monitoring Food Quality. *ACS Sens.* 4, 808-821. <https://doi.org/10.1021/acssensors.9b00440>.
- Zhang, J., Liu, S., Xie, C., Wang, C., Zhong, Y., Fan, K., 2023. Recent advances in pH-sensitive indicator films based on natural colorants for smart monitoring of food freshness: a review. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 1-20. <https://doi.org/10.1080/10408398.2023.2257327>.
- Zhao, D., Yang, F., Dai, Y., Tao, F., Shen, Y., Duan, W., Zhou, X., Ma, H., Tang, L., Li, J., 2017. Exploring crystalline structural variations of cellulose during pulp beating of tobacco stems. *Carbohydr. Polym.* 174, 146-153. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.06.060>.
- Zhao, X., Lin, C.-W., Wang, J., Oh, D. H., 2014. Advances in Rapid Detection Methods for Foodborne Pathogens. *J. Microbiol. Biotechnol.* 24, 297-312. <http://dx.doi.org/10.4014/jmb.1310.10013>.
- Zhao, X., Liu, Y., Zhao, L., Yazdkhasti, A., Mao, Y., Siciliano, A. P., Dai, J., Jing, S., Xie, H., Li, Z., He, S., Clifford, B. C., Li, J., Chen, G. S., Wang, E. Q., Desjarlais, A., Saloni, D., Yu, M., Košny, J., Zhu, J. Y., Gong, A., Hu, L., 2023. A scalable high-porosity wood for sound absorption and thermal insulation. *Nat. Sustain.* 6, 306-315. <https://doi.org/10.1038/s41893-022-01035-y>.