

## 薄膜荧光传感器对冷藏鸭肉新鲜度的无损检测

葛鑫禹<sup>1</sup>, 张朵朵<sup>1</sup>, 朱丽<sup>1</sup>, 姜庆伟<sup>2</sup>, 刘永峰<sup>1\*</sup>

(<sup>1</sup> 陕西师范大学食品工程与营养科学学院 西安 710062

<sup>2</sup> 陕西师范大学化学化工学院 西安 710062)

**摘要** 目的:探究薄膜荧光传感器在肉品新鲜度检测中的可应用性,实现鸭肉新鲜度的无损、快速检测。方法:采用薄膜荧光传感器技术检测冷藏 7 d 内的鸭肉新鲜度,并测定其 pH 值、挥发性盐基氮(TVB-N)和生物胺含量,对传感器响应值与鸭肉新鲜度指标进行相关性分析。结果:pH 值随贮藏时间的延长呈上升趋势,在贮藏第 7 天达到最大值;TVB-N 含量随贮藏时间的延长而显著增加( $P<0.05$ ),在贮藏第 7 天达到 17.51 mg/100 g,已超过限量值;生物胺中的色胺、腐胺、尸胺、章鱼胺和酪胺随贮藏时间的延长呈上升趋势,其中尸胺上升幅度最为明显,贮藏第 7 天时其含量是初始值的 56.79 倍。相关性分析结果表明,传感器响应值与生物胺总量的相关系数为-0.935( $P<0.01$ ),与 TVB-N 值和 pH 值的相关系数分别为 0.841, 0.857( $P<0.05$ )。回归分析表明,响应值与 TVB-N 值、苯乙胺之间呈指数相关,拟合的回归方程为  $y = 0.154e^{-0.021x}$  和  $y = 0.0664e^{-0.015x}$ , 决定系数分别为 0.971 和 0.936,通过响应值能够较准确的预测 TVB-N 值和苯乙胺含量。结论:薄膜荧光传感器可用于鸭肉新鲜度的无损、快速和实时监测,为薄膜荧光传感器的应用提供理论参考,同时为肉类新鲜度检测提供新思路和技术支撑。

**关键词** 鸭肉新鲜度;薄膜荧光传感器;无损检测;生物胺

文章编号 1009-7848(2022)04-0309-09 DOI: 10.16429/j.1009-7848.2022.04.030

中国是世界肉鸭生产和消费大国,其中肉鸭养殖量占全球的 74.3%,是世界上肉鸭出栏最多的国家<sup>[1]</sup>。鸭肉因高不饱和脂肪酸和低胆固醇含量而受到消费者青睐,现如今鸭肉的消费量仅次于猪肉、鸡肉,成为我国第三大肉类消费品<sup>[2-3]</sup>。北京鸭(本试验研究材料)作为我国著名的肉鸭品种,具有生长速度快,生长周期短,饲料转化率高等特点,其产销量也在不断扩大<sup>[4]</sup>。鸭肉在实际生产、流通和贮藏过程中容易受到环境和微生物等因素的影响而发生腐败变质,甚至产生有毒有害物质,使鸭肉品质大幅下降<sup>[5]</sup>。

随着消费者消费习惯的改变和对食品安全问题的重视,肉品新鲜度的检测显得尤为重要。目前,肉品新鲜度的评价主要采用感官检测、理化检测或微生物检测等方法。挥发性盐基氮(Total

volatile basic nitrogen, TVB-N)和生物胺作为肉类新鲜度检测的重要理化指标,其含量与肉中微生物的生长繁殖及肉品腐败密切相关<sup>[6]</sup>。其中,挥发性盐基氮含量是《食品安全国家标准鲜(冻)畜、禽产品》(GB 2707-2016)中规定的唯一理化指标<sup>[7]</sup>,可直接判断肉品是否符合食用标准。生物胺是游离氨基酸在微生物氨基酸脱羧酶催化下脱羧反应的产物,是引起肉品安全性下降和产生异味的主要因素,近年来也常被用于评估肉类的新鲜度<sup>[8]</sup>。王真真等<sup>[9]</sup>测定了真空包装冷却猪肉的生物胺含量,并与 TVB-N 值、微生物数量等腐败指标进行相关性分析,发现腐胺、尸胺和酪胺与冷却猪肉的微生物数量、TVB-N 值等指标显著相关,可作为判断猪肉新鲜度的重要指标。杨春婷<sup>[10]</sup>通过测定冷鲜猪肉中的生物胺含量,并结合 pH 值、TVB-N 值和感官评分等指标对新鲜度进行分析,发现尸胺、腐胺和酪胺与冷鲜猪肉的腐败变质关系密切,可作为冷鲜猪肉新鲜度的评价指标。然而,由于上述肉品新鲜度的检测方法通常需要经过复杂的样品前处理,存在过程繁琐,耗时长等缺点,因此,在肉品新鲜度检测方面亟需开发一种快速、准确的检测方法。

收稿日期: 2021-08-03

基金项目: 陕西省重点研发计划项目(2021QFY10-05);  
西安市科技计划项目(20NYF0011);陕西省  
教育厅科研项目(21JP024);中央高校基本科  
研业务费项目(GK202001002)

作者简介: 葛鑫禹(1998—),男,硕士生

通信作者: 刘永峰 E-mail: yongfeng200@126.com

荧光传感器是一种利用高性能传感薄膜对挥发性生物胺类进行高灵敏性检测的光学传感器<sup>[8,11]</sup>。荧光传感器应用于肉品新鲜度检测中,能够很好地弥补传统肉品新鲜度检测方法的不足,对原样本进行实时检测,并且操作简单,便于携带,可以达到快速、无损检测肉品新鲜度的目的。Hu等<sup>[12]</sup>利用对生物胺敏感的手性不对称茈二酰亚胺分子对荧光纳米管进行修饰和组装,发现荧光纳米管传感器对氨、二甲胺、三甲胺、腐胺及尸胺具有非常高的灵敏度,将其应用于猪肉、鸡肉、鱼和虾的新鲜度检测时发现:纳米管传感器对肉类腐败产生的胺蒸汽高度敏感,可用于肉类新鲜度的实时监测。本课题组前期设计合成了一种全新的构象可调的茈二酰亚胺衍生物,具有对有机胺类物质的高敏感性、高荧光量子产率及良好的光化学稳定性等特点<sup>[13]</sup>,并在此基础上设计建立一套能够高灵敏、高选择和快速可逆检测有机胺的薄膜荧光传感器设备。

鉴于此,本研究采用该薄膜荧光传感器测定新鲜鸭肉在冷藏过程中的胺类响应值,将检测数据与pH值、TVB-N值、生物胺含量进行相关性分析和回归方程的建立,探讨薄膜荧光传感器响应值与鸭肉新鲜度的关系,评估并开发一种实时、快速、无损的鸭肉新鲜度检测及判定方法,为鸭肉新鲜度的无损化、快速检测提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

新鲜鸭肉,陕西富强宏图牧业有限公司,将鸭肉随机分成3组,用自封袋包装后置于冰箱(4±1)℃中冷藏。鸭肉分别冷藏0,0.5,1,2,3,5,7 d后取样、测定,每组肉样30 g。

生物胺标准溶液(9种生物胺类的混标)、丹磺酰、氧化镁、硼酸、甲基红、溴甲酚绿等均为分析纯级,西安晶博有限公司。

### 1.2 仪器与设备

薄膜荧光传感器,陕西师范大学化学化工学院提供;U3000高效液相色谱(UV),美国热电公司;FE28 pH计,上海梅特勒-托利多仪器有限公司;美菱冰箱,合肥美菱股份有限公司。

### 1.3 冷鲜鸭肉新鲜度指标的测定

1.3.1 pH值的测定 参考郑晓等<sup>[14]</sup>的方法取10 g剪碎鸭肉置于烧杯中,加入90 mL蒸馏水,匀浆后在4℃下静置30 min,抽滤,用pH计测定滤液pH值。

1.3.2 TVB-N的测定 TVB-N的测定参照《食品中挥发性盐基氮的测定》(GB 5009.228-2016)<sup>[15]</sup>中的半微量定氮法进行测定。

1.3.3 生物胺的测定 生物胺的测定参照《食品中生物胺含量的测定》(GB/T 5009.208-2016)<sup>[16]</sup>方法进行测定。

样品制备:取10 g剪碎鸭肉,加20 mL 5%三氯乙酸振荡30 min后5 000 r/min离心10 min,移出上清液后,残渣中加20 mL 5%三氯乙酸,重复上述步骤,合并上清液定容至50 mL。取10 mL提取液,加入0.5 g氯化钠振荡至完全溶解后加入10 mL正己烷,涡旋振荡5 min,静置后除去上层有机相。取5 mL提取液调pH值至12.0左右,加5 mL正丁醇/三氯甲烷混合溶液(体积比为1:1),涡旋振荡5 min,除去上层水相,定容至5 mL,加入200 μL盐酸(1 mol/L),混匀后40℃氮吹干,加入1 mL盐酸(0.1 mol/L)溶解残留物。加入1 mL饱和碳酸氢钠,100 μL氢氧化钠(1 mol/L),1 mL丹磺酰氯衍生试剂,混匀后60℃水浴15 min,加100 μL谷氨酸钠溶液(50 mg/mL)混匀后60℃水浴15 min;取出冷却至室温后加1 mL水,加入0.5 g氯化钠混匀后加入5 mL乙醚,涡旋振荡2 min,静置分层后,上层有机相60℃氮吹干。冷却后加入1 mL乙腈,用0.22 μm有机滤膜过滤,待测。

色谱条件:柱温35℃;流速0.8 mL/min;进样紫外检测波长254 nm,进样量20 μL;流动相:A液90%乙腈/10%含0.1%乙酸的0.01 mol/L乙酸铵溶液,B液10%乙腈/90%含0.1%乙酸的0.01 mol/L乙酸铵溶液。梯度洗脱程序见表1。

表1 梯度洗脱程序

洗脱时间/min	0	22	25	32	32.10	37
流动相 A/%	60	85	100	100	60	60
流动相 B/%	40	15	0	0	40	40

#### 1.4 鸭肉新鲜度的薄膜荧光传感器检测

将前期处理好的鸭肉准确称取 10.0 g, 放置于集气瓶中盖好盖子与传感器设备连接, 所有传感测试均采用静态测试方法完成。在测试过程中, 采样蒸汽通过气管泵入传感器, 并由带脉冲注入的电磁阀控制。蒸汽在 1 s 内以约 3 mL/s 的流速泵入采样室, 然后产生感应信号。每次测试时间间隔为 60 s。为保证数据可靠, 对每个样品重复至少 4 次传感测试。

#### 1.5 数据处理与分析

采用 Microsoft Excel 2013 软件对数据进行处理及分析。采用 SPSS 24.0 进行方差分析和相关性分析。通过 Origin Pro 2015 软件对收集的传感器信号响应值进行分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 鸭肉 pH 值

在冷藏条件下, 鸭肉 pH 值的测定结果如图 1 所示。随贮藏时间的延长鸭肉 pH 值呈先降低后

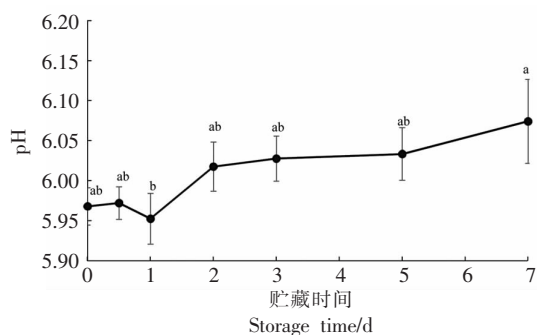


图 1 冷藏期间鸭肉 pH 值的变化

Fig.1 Changes in pH value of duck meat during cold storage

### 2.3 鸭肉生物胺含量

鸭肉冷藏过程中 9 种生物胺的含量测定结果如图 3 所示。贮藏初期, 鸭肉中尸胺含量最低, 而亚精胺 (0.847 mg/kg) 和精胺 (0.879 mg/kg) 含量均高于其它生物胺。在贮藏过程中, 色胺、苯乙胺、腐胺、尸胺、章鱼胺和酪胺的含量随贮藏时间的延长逐渐增加, 从贮藏 3 d 直至贮藏结束, 色胺、腐胺、章鱼胺的增长速率加快, 分别为 0.10, 0.10, 0.12。苯乙胺含量随着贮藏时间的延长均显著增加 ( $P <$

升高的趋势, 从第 0 天的 5.97 降低到第 1 天的 5.95, 在贮藏第 7 天升高到 6.07 ( $P < 0.05$ ), 其中第 1 天 pH 值的降低可能由于贮藏过程中产生乳酸所致。在整个贮藏过程中, 鸭肉的 pH 值变化较小, 在 5.90~6.10 之间波动, 说明鸭肉在冷藏条件下 pH 值变化不明显。

### 2.2 鸭肉 TVB-N 值

鸭肉冷藏期间 TVB-N 值变化如图 2 所示, TVB-N 值随贮藏时间的延长而增加, TVB-N 值在 0.5, 1, 2, 3 d 变化缓慢, 其增长速率分别为 1.33, 0.44, 0.22。1, 2, 3 d 的 TVB-N 值间无显著差异 ( $P > 0.05$ ), 3 d 后 TVB-N 值显著增加 ( $P < 0.05$ ), 贮藏 5 d 后, TVB-N 值迅速增加, 其增长速率达到 5.10; 在贮藏结束时, 第 7 天的 TVB-N 值达到 17.51 mg/100 g 是第 5 天的 2.39 倍, 已超过《食品安全国家标准 鲜(冻)畜、禽产品》(GB 2707-2016)<sup>[17]</sup>中规定的新鲜肉限值 (15 mg/100 g)。可见, 随着贮藏时间的延长, 鸭肉的 TVB-N 值逐渐增加, 在贮藏 3 d 后 TVB-N 值的上升更为明显。

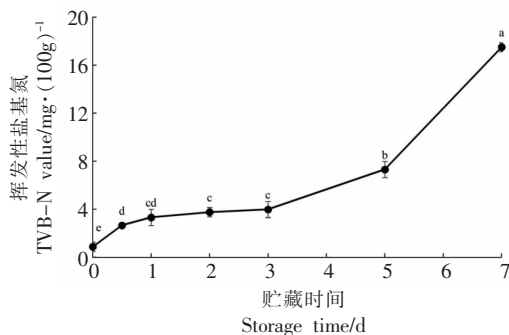


图 2 冷藏期间鸭肉 TVB-N 值的变化

Fig.2 Changes in TVB-N value of duck meat during cold storage

0.05), 直至贮藏 7 d 时苯乙胺含量达到最高 1.429 mg/kg, 是第 0 天的 6.44 倍。尸胺变化最为明显, 由最初的 0.017 mg/kg 增加到 7 d 的 0.984 mg/kg。当贮藏结束后, 精胺 (1.804 mg/kg) 含量达到最高, 其次为苯乙胺 (1.429 mg/kg)、尸胺 (0.984 mg/kg), 组胺 (0.535 mg/kg) 含量最低。可见, 随着贮藏时间的延长, 鸭肉中蛋白质被微生物分解成生物胺等碱性含氮物, 而每种生物胺的变化趋势不同, 色胺、腐胺、尸胺、章鱼胺和酪胺呈上升趋势。

### 2.4 鸭肉传感器信号响应值

鸭肉冷藏期间传感器响应值变化如图4所示。响应值的负号表示薄膜荧光传感器的猝灭响应。在贮藏期间，响应值随贮藏时间的延长而增加。贮藏初期(0~0.5 d)，响应值迅速增加，其速率达到112。响应值在0.5,1,2 d时变化缓慢，增长速率分别为6.0,7.5。且0.5 d和1 d的响应值无显著差异( $P > 0.05$ ),1 d后响应值显著升高( $P < 0.05$ ),第7天的响应值是第5天的1.21倍,除0.5 d和1 d外其余贮藏时间下的响应值都存在显著差异( $P < 0.05$ )。可见,传感器能够很好的检测出鸭肉在贮藏过程中产生的胺类物质,其响应值随着贮藏时间的延长而增加。

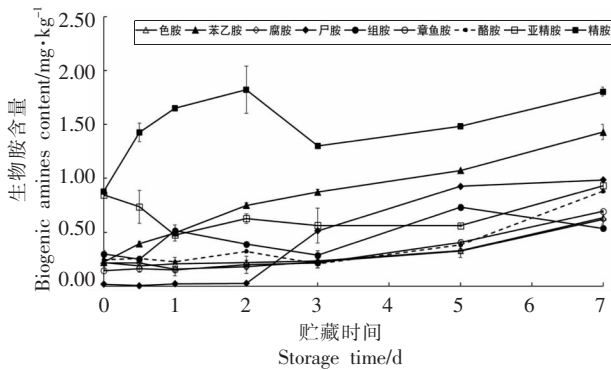


图3 冷藏期间鸭肉9种生物胺含量的变化  
Fig.3 Changes in 9 biogenic amines content of duck meat during cold storage

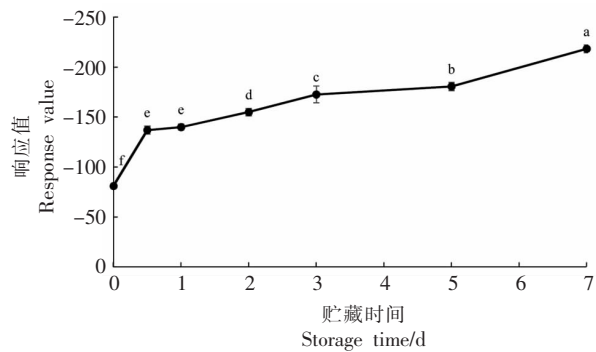


图4 冷藏期间鸭肉响应值的变化  
Fig.4 Changes in response value of duck meat during cold storage

### 2.5 鸭肉新鲜度指标相关性分析结果

传感器响应值、TVB-N值、pH值及9种生物胺含量的相关性分析如图5所示。图中圆的不同颜色代表各指标间相关系数从-1到1,圆的大小代表相关系数的绝对值大小,圆越大相关系数的绝对值越大,即越接近1,代表各指标间相关性越大,每个圆上的数字表示两个指标间的相关系数。对鸭肉的新鲜度指标做相关性分析,发现TVB-N值与生物胺总量的相关系数达到0.98,其中TVB-N值与除精胺、亚精胺、组胺外的其余指标都有明显的正相关性,与色胺、苯乙胺、腐胺、章鱼胺和酪胺这5种生物胺的含量,而与精胺、亚精胺及组胺的相关性较差;pH值与除组胺、精胺、亚精胺外的其余指标均呈明显的正相关性,与苯乙胺、腐胺、尸胺和章鱼胺的相关性较大,其相关系数均大于0.8,与苯乙胺的相关性最大,其相关系数可达0.94。

进一步的相关性分析发现,传感器响应值与TVB-N值、pH值及生物胺总量之间均存在较好

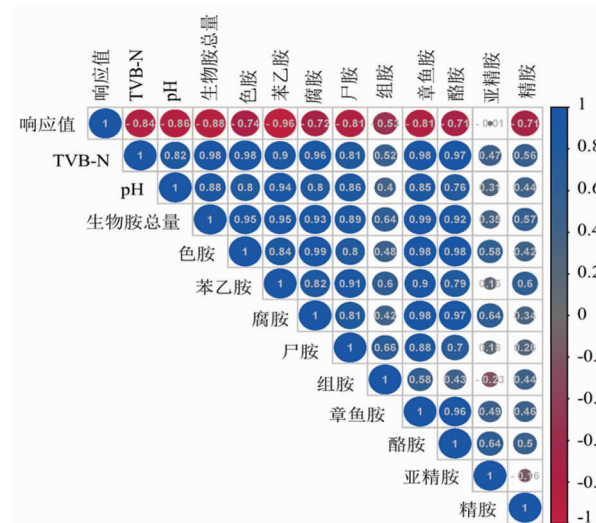


图5 冷藏期间鸭肉各指标间相关系数矩阵图  
Fig.5 Correlation coefficient matrix of indexes during cold storage

的相关性,其相关系数的绝对值均大于0.8。传感器响应值与除亚精胺以外的其余10个指标都呈明显的负相关,与TVB-N值、pH值、苯乙胺、尸胺及章鱼胺的相关性较强,相关系数分别为-0.84, -0.86, -0.96, -0.81和-0.81,其相关系数的绝对值

均大于 0.8。响应值与苯乙胺的相关性最大,其相关系数的绝对值可达 0.96( $P < 0.01$ )。综上,鸭肉在 4 °C 贮藏过程中传感器响应值、TVB-N 值、pH 值及生物胺总量任意两者间都存在较好的相关性,说明响应值在一定程度上能够反映 TVB-N 值、pH 值及生物胺总量的变化趋势。

## 2.6 鸭肉新鲜度指标回归分析结果

将不同贮藏时间测定的传感器响应值和挥发性盐基氮进行回归分析,结果如图 6a 所示。以挥发性盐基氮( $y$ )为因变量,传感器响应值( $x$ )为自变量,得到响应值与挥发性盐基氮的回归方程为  $y = 0.154e^{-0.021x}$  (决定系数  $R^2 = 0.971$ )。  $R^2$  大于 0.9,说明传感器的响应值与鸭肉挥发性盐基氮为高度

负相关,可以利用此方程预测一定范围内的鸭肉挥发性盐基氮含量变化,从而对鸭肉新鲜度进行判断。图 6b 是响应值与苯乙胺的回归分析结果,由于响应值与苯乙胺的相关性系数最大(-0.96),相关关系检验表现为极显著( $P < 0.01$ ),因此将传感器响应值和苯乙胺含量进行回归分析,以苯乙胺含量( $y$ )为因变量,传感器响应值( $x$ )为自变量,所拟合的回归方程为  $y = 0.0664e^{-0.015x}$  (决定系数  $R^2 = 0.936$ ),其回归方程  $R^2$  大于 0.9,说明传感器响应值可以较准确的预测鸭肉贮藏过程中苯乙胺的含量,即随着鸭肉贮藏过程中传感器响应值增大,苯乙胺含量增加。

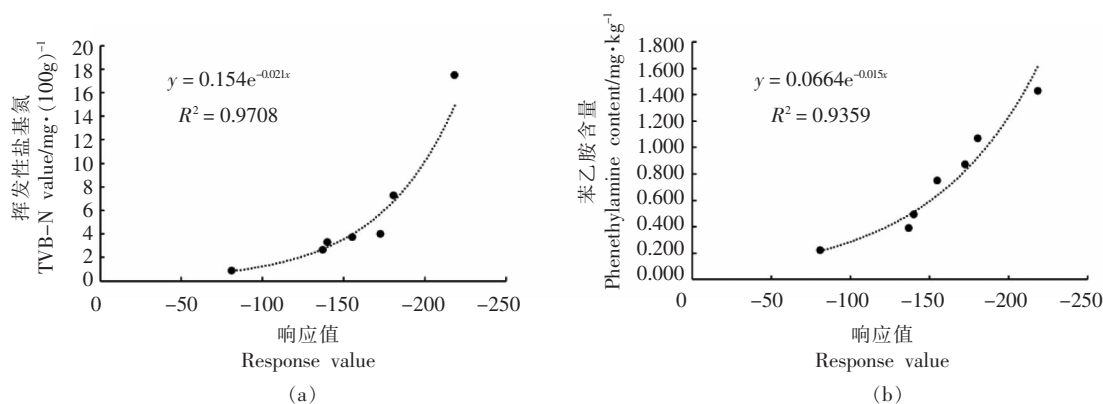


图 6 传感器响应值与鸭肉新鲜度的回归分析

Fig.6 Regression analysis of sensor response value and freshness index

## 3 讨论

pH 值在一定程度上能够反映肉类腐败程度<sup>[18]</sup>。本研究中,pH 值在鸭肉贮藏过程中呈先降低后升高的变化趋势。这可能是由于鸭宰后由于氧气的供应中断,无氧糖酵解成为能量代谢的方式,产生大量乳酸,乳酸积累使得鸭肉 pH 值下降,在贮藏第 1 天下降到最低<sup>[19-20]</sup>。之后鸭肉的 pH 值上升,并在第 7 天时达到最大值,原因可能是酸性蛋白酶被激活,蛋白质被分解成多肽、生物胺、游离氨基酸等物质,这些物质大多呈两性或碱性,从而使得鸭肉的 pH 值上升<sup>[21]</sup>。此外,贮藏过程中微生物的影响也不可忽略,微生物大量繁殖并将蛋白质分解成胺类等碱性物质,最终导致 pH 值上升。

TVB-N 值是肉品中蛋白质分解产生的氨及胺类等碱性含氮物质,主要包括氨、二甲胺、三甲

胺、尸胺和腐胺等物质<sup>[22-23]</sup>。在本研究中,随着贮藏时间的延长,鸭肉中的 TVB-N 值显著增加,TVB-N 值的增长速率不断加快。这表明在贮藏后期鸭肉的腐败速度也在加快,可能是因为鸭肉在贮藏过程中,微生物生长速率及内源酶的降解速率不断上升,蛋白质被分解,导致大量挥发性盐基氮的生成<sup>[24]</sup>。

此外,生物胺也是判断肉的新鲜度或腐败程度和卫生质量的重要指标<sup>[25]</sup>。在本研究中,色胺、腐胺、尸胺、章鱼胺和酪胺随贮藏时间的延长均呈上升趋势,其中尸胺变化最为明显。这与 Vinci 等<sup>[26]</sup>的研究结果一致,在(4±1) °C 贮藏条件下,对牛肉和鸡肉不同贮藏时间的生物胺含量进行测定,发现鸡肉中尸胺含量增长速率较快。这可能与肉中赖氨酸含量有关,赖氨酸是尸胺形成的最主要前体物质<sup>[27]</sup>。在整个贮藏过程中,亚精胺并未随贮藏

时间延长而增加,这可能是由于亚精胺是肉中天然存在的生物胺,它是经过动物新陈代谢自然产生的,与肉品的腐败变质无关<sup>[10,28]</sup>。对 TVB-N 和生物胺进行相关性分析,发现 TVB-N 与生物胺总量具有极显著相关性,其中色胺、苯乙胺、腐胺、章鱼胺、酪胺和尸胺与鸭肉的 TVB-N 值均具有良好的相关性,这可能是由于贮藏过程中微生物将蛋白质、氨基酸等物质分解成盐基氮类化合物,与此同时,微生物产生的氨基酸脱羧酶将游离氨基酸分解生成生物胺,导致 TVB-N 与生物胺总量之间具有极显著相关性<sup>[29]</sup>。

为了更准确的判断薄膜荧光传感器对冷藏鸭肉新鲜度测定的可靠性,对传感器响应值与鸭肉新鲜度指标、生物胺含量的相关性分析结果进行综合。结果表明,传感器响应值与生物胺含量之间具有极显著相关性,与 TVB-N 值、pH 值之间具有显著相关性。生物胺中苯乙胺、尸胺和章鱼胺与传感器响应值之间具有良好的相关性。Hu 等<sup>[12]</sup>的研究中也证实,利用茈二酰亚胺分子组装的荧光纳米管传感器对肉产生的胺蒸汽表现出非常高的灵敏度,可以用于肉新鲜度的检测。将响应值分别与 TVB-N 值和苯乙胺建立回归方程,响应值与苯乙胺之间的回归方程  $R^2$  大于 0.9,说明两者之间具有极显著相关性,这与 Zhang 等<sup>[30]</sup>的研究结果相似,在利用茈二酰亚胺功能化共聚物荧光膜传感器检测有机胺蒸汽的研究中,发现其对苯胺表现出极高的灵敏度、高选择性和完全可逆性。综上所述,薄膜荧光传感器所测响应值与鸭肉新鲜度指标具有显著相关性,对响应值与 TVB-N 值、苯乙胺进行回归分析,建立回归方程  $R^2$  分别为 0.971 和 0.936,能够较准确的预测肉品新鲜度,应进一步研究薄膜荧光传感器对其它肉品种类以及在不同贮藏温度下的肉类新鲜度的检测,建立更加完善的薄膜荧光传感器检测模型和评判标准,用于肉类新鲜度的无损、快速检测。

#### 4 结论

本研究采用薄膜荧光传感器对冷藏鸭肉进行胺类响应值测定,并结合 pH 值、TVB-N 值和生物胺含量分析。随着贮藏时间的延长,薄膜荧光传感器的响应值逐渐增大,鸭肉的 pH 值、TVB-N 值也

明显增加,生物胺中色胺、腐胺、尸胺、章鱼胺和酪胺随着贮藏时间的延长而增加。响应值与鸭肉新鲜度指标呈良好相关性,响应值与 TVB-N 值、苯乙胺之间呈现指数相关关系,建立的回归方程分别为  $y = 0.154e^{-0.021x}$  ( $R^2 = 0.971$ ) 和  $y = 0.0664e^{-0.015x}$  ( $R^2 = 0.936$ ),说明利用薄膜荧光传感器能够灵敏检测氨及胺类物质,并应用于肉类新鲜度判断。本研究将为肉类在生产、销售与运输过程中的无损、快速检测技术提供理论参考和技术支撑。

#### 参 考 文 献

- [1] 韩千慧. 生鲜鸭肉产品菌群结构变化研究与微生物预测模型构建[D]. 武汉: 武汉轻工大学, 2020.  
HAN Q H. Study on the changes of bacterial microflora structure and microbial predictive model in fresh duck meat[D]. Wuhan: Wuhan Polytechnic University, 2020.
- [2] 刘永峰, 申倩. 畜、禽肉影响人类健康的异同性分析[J]. 陕西师范大学学报(自然科学版), 2020, 48(1): 114-122.  
LIU Y F, SHEN Q. Commonality and difference analysis of the effects of poultry and livestock products on human health[J]. Journal of Shaanxi Normal University Natural Science Edition, 2020, 48(1): 114-122.
- [3] 娄鹏祥. 微冻液配方研究及鸭肉微冻保鲜上的应用[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2019.  
LOU P Y. Study on formula of superchilling liquid and application of partially frozen storage of duck meat [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2019.
- [4] 杨婷钰, 江勇, 常国斌, 等. 生长前期脂肪型与瘦肉型北京鸭生长性能、消化器官发育、血浆生化指标的比较研究[J]. 江西农业大学学报, 2021, 43(1): 167-174.  
YANG T S, JIANG Y, CHANG G B, et al. Comparison of growth performance, development of digestive organs and plasma biochemical indexes in growth prophase of fatty-type and lean-type pekin duck[J]. Acta Agriculturae Universitatis Jiangxiensis, 2021, 43(1): 167-174.
- [5] QIAO L, TANG X, DONG J. A feasibility quantification study of total volatile basic nitrogen (TVB-N)

- content in duck meat for freshness evaluation [J]. *Food Chemistry*, 2017, 237: 1179–1185.
- [6] KALAČ P, KŘÍŽEK M, PELIKÁNOVÁ T, et al. Contents of polyamines in selected foods [J]. *Food Chemistry*, 2005, 90(4): 561–564.
- [7] 王熬, 凌育昕, 司徒茵, 等. 不同储存温度对猪肉中挥发性盐基氮本底值测定水平的影响 [J]. *食品安全质量检测学报*, 2020, 11(13): 4285–4290.  
WANG A, LING Y X, SI T Y, et al. Effect of different storage temperature on determination level of volatile basic nitrogen in pork [J]. *Food Safety and Quality Detection Technology*, 2020, 11(13): 4285–4290.
- [8] 董越, 李文博, 孙武亮, 等. 基于肉中挥发性生物胺的新鲜度检测智能标签研究进展 [J]. *包装工程*, 2021, 42(19): 129–135.  
DONG Y, LI W B, SUN W L, et al. Research progress of smart labels for freshness detection based on volatile biogenic amines in meat [J]. *Packaging Engineering*, 2021, 42(19): 129–135.
- [9] 王真真, 李苗云, 赵改名, 等. 真空包装冷却猪肉生物胺与腐败指标的相关性 [J]. *食品科学*, 2013, 34(14): 335–339.  
WANG Z Z, LI M Y, ZHAO G M, et al. Correlations between biogenic amines and spoilage parameters of vacuum-packaged chilled pork [J]. *Food Science*, 2013, 34(14): 335–339.
- [10] 杨春婷. 基于生物胺的冷鲜猪肉新鲜度评价方法及腐胺传感器研究 [D]. 广州: 仲恺农业工程学院, 2018.  
YANG C T. Evaluation method of fresh pork freshness based on biogenic amine and research on putrescine sensor [D]. Guangzhou: Zhongkai University of Agriculture and Engineering, 2018.
- [11] GRADY T, HARRIS S J, SMYTH M R, et al. Determination of the enantiomeric composition of chiral amines based on the quenching of the fluorescence of a chiral calixarene [J]. *Analytical Chemistry*, 1996, 68(21): 3775–3782.
- [12] HU Y, MA X, ZHANG Y, et al. Detection of amines with fluorescent nanotubes: Applications in the assessment of meat spoilage [J]. *Acs Sensors*, 2016, 1(1): 22–25.
- [13] LIU Q, LIU T, FANG Y. Perylene bisimide derivative-based fluorescent film sensors: From sensory materials to device fabrication [J]. *Langmuir*, 2020, 36(9): 2155–2169.
- [14] 郑晓, 潘道东, 曹锦轩. 宰后成熟时间对不同日龄浙东白鹅肌肉品质的影响 [J]. *中国食品学报*, 2013, 13(7): 159–163.  
ZHENG X, PAN D D, CAO J X. Effect of maturity time on meat quality of Zhedong Goose during postmortem aging [J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2013, 13(7): 159–163.
- [15] 国家卫生和计划生育委员会. 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: 3–5.  
National Health and Family Planning Commission. National standard for food safety determination of volatile base nitrogen in foods: GB 5009.228–2016 [S]. Beijing: China Standard Press, 2016: 3–5.
- [16] 国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中生物胺的测定: GB 5009.208–2016 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2016: 2–6.  
National Health and Family Planning Commission. National standard for food safety standard determination of biogenic amines in foods: GB 5009.208–2016 [S]. Beijing: China Standard Press, 2016: 2–6.
- [17] 国家卫生和计划生育委员会. 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: 3–4.  
National Health and Family Planning Commission. National standard for food safety fresh (frozen) livestock and poultry products: GB 2707–2016 [S]. Beijing: China Standard Press, 2016: 3–4.
- [18] 申倩, 沙马沙浩, 刘永峰. 密封条件下冰温贮藏猪里脊肉的质构及理化特性变化 [J]. *食品与发酵工业*, 2019, 45(7): 130–134.  
SHEN Q, SHAMA S H, LIU Y F. Changes in texture and physiochemical properties of pork tenderloin under controlled frozen and sealed conditions [J]. *Food and Fermentation Industries*, 2019, 45(7): 130–134.
- [19] 邓方, 潘道东, 曹锦轩, 等. 不同日龄及宰后成熟对樱桃谷鸭嫩度的影响 [J]. *中国食品学报*, 2013, 13(6): 167–174.  
DENG F, PAN D D, CAO J X, et al. Effect of different ages and postmortem aging on tenderness of cherry valley ducks breast [J]. *Journal of Chinese In-*

- stitute of Food Science and Technology, 2013, 13 (6): 167-174.
- [20] 吴菊清, 李春保, 周光宏, 等. 宰后成熟过程中冷却牛肉、猪肉色泽和嫩度的变化[J]. 食品科学, 2008, 29(10): 136-139.
- WU J Q, LI C B, ZHOU G H, et al. Changes of meat color and tenderness of chilled beef and pork during postmortem aging[J]. Food Science, 2008, 29 (10): 136-139.
- [21] 王永辉, 马俪珍, 张建荣, 等. 特种野猪和普通家猪屠宰后的 pH 值变化分析[J]. 肉类研究, 2006(4): 40-43.
- WANG Y H, MA L Z, ZHANG J R, et al. Analysis of pH changes of special wild boar and domestic pork after slaughter[J]. Meat Research, 2006(4): 40-43.
- [22] 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. Non-destructive detection of mutton freshness using anthocyanin nanofiber smart label[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2021, 37 (4): 24-30.
- [23] ALAM P, LEUNG N L C, SU H, et al. A highly sensitive bimodal detection of amine vapours based on aggregation induced emission of 1, 2 - dihydroquinoline derivatives[J]. Chemistry - A European Journal, 2017, 23(59): 14911-14917.
- [24] 方瑶, 谢天铎, 郭渭, 等. 基于近红外光谱的金鲟鱼新鲜度快速检测技术[J]. 江苏农业学报, 2021, 37(1): 213-218.
- FANG Y, XIE T H, GUO W, et al. Rapid detection technology of pomfret freshness based on near infrared spectroscopy[J]. Jiangsu Journal of Agricultural Sciences, 2021, 37(1): 213-218.
- [25] RUIZ -CAPILLAS C, JIMÉNEZ -COLMENERO F. Biogenic amines in meat and meat products[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2005, 44(7/8): 489-599.
- [26] VINCI G, ANTONELLI M L. Biogenic amines: Quality index of freshness in red and white meat[J]. Food Control, 2002, 13(8): 519-524.
- [27] TRIKI M, HERRERO A M, JIMÉNEZ -COLMENERO F, et al. Quality assessment of fresh meat from several species based on free amino acid and biogenic amine contents during chilled storage[J]. Foods, 2018, 7(9): 132.
- [28] BARDÓCZ S. Polyamines in food and their consequences for food quality and human health[J]. Trends in Food Science & Technology, 1995, 6 (10): 341-346.
- [29] 郝若伊, 张公亮, 王佳莹, 等. 4℃、20℃贮藏下鲍鱼品质变化[J]. 食品与发酵工业, 2017, 43(6): 72-77.
- HAO R Y, ZHANG G L, WANG J Y, et al. Quality change of abalone (*Haliotis discus hannai*) during 4℃ and 20℃[J]. Food and Fermentation Industries, 2017, 43(6): 72-77.
- [30] ZHANG J, LIU K, WANG G, et al. Detection of gaseous amines with a fluorescent film based on a perylene bisimide -functionalized copolymer[J]. New Journal of Chemistry, 2018, 42(15): 12737-12744.

## Non-destructive Detection of Chilled Duck Meat Freshness Using Thin-film Fluorescence Sensor

Ge Xinyu<sup>1</sup>, Zhang Duoduo<sup>1</sup>, Zhu Li<sup>1</sup>, Jiang Qingwei<sup>2</sup>, Liu Yongfeng<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>College of Food Engineering and Nutrition Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062

<sup>2</sup>College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062)

**Abstract** Objective: To explore the applicability of thin-film fluorescence sensor in the detection of meat freshness, and to realize the non-destructive and rapid detection of duck meat freshness. Methods: The freshness of duck meat within 7 days under cold storage was detected by thin-film fluorescence sensor technology, and its pH value, total volatile basic nitrogen (TVB-N) and biogenic amines content were determined. Correlation analysis and regression analysis between sensor response value and duck freshness indexes. Results: The pH value showed an upward trend with the prolongation of storage time, and reached the maximum on the 7<sup>th</sup> day of storage; the content of TVB-N increased significantly during



storage ( $P < 0.05$ ), and the content of TVB-N has reached 17.51 mg/100 g at the 7<sup>th</sup> day of storage, has exceeded the limit value; during storage, the biogenic amines of tryptamine, putrescine, cadaverine, octopamine and tyramine were all on the rise. Among them, cadaverine increased the most, and its content was 56.79 times the initial value on the 7<sup>th</sup> day of storage. Correlation analysis showed that the correlation coefficient between the sensor response value and the total amount of biogenic amines was  $-0.935$  ( $P < 0.01$ ), and the correlation coefficients with TVB-N value and pH value were 0.841 and 0.857 ( $P < 0.05$ ), respectively. Regression analysis showed that there was an exponential correlation between the response value and TVB-N value, phenethylamine. The fitted regression equations are  $y = 0.154e^{-0.021x}$  and  $y = 0.0664e^{-0.015x}$ , and the coefficients of determination are 0.971 and 0.936, respectively. Through the response value, TVB-N and phenethylamine content can be predicted more accurately. Conclusion: The thin film fluorescence sensor can be used for non-destructive, rapid and real-time monitoring of duck meat freshness, which provides theoretical reference for the application of thin film fluorescence sensor, and provides new ideas and technical support for meat freshness detection.

**Keywords** freshness of duck; thin-film fluorescence sensor; non-destructive detection; biogenic amines