

基于肉中挥发性生物胺的新鲜度检测智能标签研究进展

董越，李文博，孙武亮，贾璐，孙文秀
(内蒙古农业大学，呼和浩特 010018)

摘要：目的 研究一种内置智能传感器的标签，实现对肉类在储藏、运输和销售过程中品质变化的实时监测，从而提高食用安全性。**方法** 通过文献搜集和整理，首先简要概述肉类的腐败机理，指出挥发性生物胺是肉类腐败的主要指标；其次归纳利用传统技术检测肉类新鲜度的方法；最后主要论述智能传感器对肉类新鲜度的检测，从合成材料、天然材料和荧光材料 3 个角度出发介绍智能指示标签的研究进展；并对该技术的研究与应用前景进行总结和展望。**结论** 智能指示标签对肉品的新鲜度检测具有很大的应用前景，可实现肉品物流节点的无缝链接，在短时间内提供肉品质量信息，切实解决民生问题。

关键词：生物胺；肉；新鲜度；智能标签

中图分类号：TS206.4；TS207.3 文献标识码：A 文章编号：1001-3563(2021)19-0129-07

DOI：10.19554/j.cnki.1001-3563.2021.19.017

Research Progress of Smart Labels for Freshness Detection Based on Volatile Biogenic Amines in Meat

DONG Yue, LI Wen-bo, SUN Wu-liang, JIA Lu, SUN Wen-xiu
(Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot 010018, China)

ABSTRACT: A tag with a built-in smart sensor is studied. The smart tag can monitor the freshness of meat by detecting changes in the composition of the atmosphere in the packaging container, and has the advantages of real-time, convenience, speed, and high accuracy. Realize the real-time monitoring of meat quality changes during storage, transportation and sales, thereby improving the safety of eating. Through the collection and collation of the literature, the article first briefly summarized the corruption mechanism of meat, pointed out that volatile biogenic amines were the main index of meat corruption, and then summed up the methods of using traditional techniques to detect meat freshness. Finally, it mainly discussed the detection of meat freshness by intelligent sensors, and introduced the research progress of intelligent indicator tags from the perspectives of synthetic materials, natural materials and fluorescent materials. The research and application prospect of this technology were summarized and prospected. In conclusion, the intelligent indication label has a great application prospect in the detection of meat freshness, which can realize the seamless link of meat logistics nodes, provide meat quality information in a short time, and effectively solve people's livelihood problems.

KEY WORDS: biogenic amine; meat; freshness; smart label

中国经济在改革开放以来迅速增长，居民收入水平不断提高。食物消费结构发生明显变化，最主要的

表现是肉类消费迅速增加^[1]。肉是人类饮食的重要组成部分，含有丰富的蛋白质、脂肪、铁、锌、维生素

收稿日期：2021-03-04

基金项目：国家自然科学基金（31760481）

作者简介：董越（1998—），女，内蒙古农业大学硕士生，主攻肉品贮藏。

通信作者：孙文秀（1979—），男，博士，内蒙古农业大学教授、博导，主要研究方向为智能包装。

等营养物质，是保证人类健康所必需的食物^[2]，因此肉类产品成为了人们日常生活中不可或缺的一部分。根据粮食及农业组织（FAO）的数据，每年食物浪费或损失的数量约占世界人类可食用食品总量的三分之一（13亿t）^[3]。经调查显示，我国人均肉类摄入量为89.7 g/d，随着时间的推移，肉类的销量预计还将进一步增加。另一方面，肉类产品每年都会产生大量的废弃肉，其中在消费者、零售商服务水平上浪费的肉类大约达35亿kg，这些对经济和环境都产生了重大影响^[4]。产生该现象的主要原因是肉在多种运输和储藏条件下，由于温度和环境的变化，产品的脂肪易被氧化，表面易受微生物污染，进而影响货架期，所以产品包装上标注的“使用日期”具有较低的参考价值^[5-6]。

食品包装已成为确保食品链安全、避免不良反应、满足消费者需求的重要技术，而智能包装由于其新颖、特殊、可以向消费者提供动态反馈等特性，成为了极具潜力的新兴技术。

1 肉类的腐败

肉在贮藏和运输的过程中，由于其本身特性和微生物的污染等原因，易发生腐败现象。首先，内源酶体系会发生自溶，降解蛋白质并生成小分子多肽，这个过程可以提高肉的嫩度、保水性和风味。多肽的产生也为微生物提供了大量营养物质，是肉发生腐败变质的诱因之一^[5]。其次，脂肪代谢酶逐步分解脂肪产生戊醛、己醛、丙二醛以及其他醛、酮、酸、烃、酯、醇等具有挥发性的二级产物，这些挥发性化合物在一定程度上会赋予产品独特的风味，但当脂肪持续氧化、二级产物逐渐增多时，肉会出现腐败味，因此脂肪氧化是导致肉腐败变质、产生异味的重要因素^[6]。最后，环境中的微生物会利用肉中的糖、非蛋白质氮、氨基酸、核苷酸和肽等营养成分代谢繁殖，产生有机酸、中性代谢物、H₂S、NH₃、生物胺和吲哚等，这些物质是让肉表面产生黏液、出现异味的主要因素^[7-8]。其中挥发性生物胺是导致肉安全性下降和产生异味的主要因素，这类物质已被作为指示肉新鲜度的主要指标。在微生物的作用下，首先通过脱氨反应将氨基酸分解成氨，再进行脱羧反应，最终生成挥发性生物胺。

2 传统技术检测肉类新鲜度

研究肉品在运输和储藏过程中产生的特征性物质需要精确系统的研究方法，在此过程需要严格的采样技术、高灵敏的仪器和适当的数据处理。随着科技的进步，科学家开发了气相色谱技术、高效液相色谱、气质联用技术、气相色谱-嗅觉测定法和光谱成像技

术法，这些方法都具有高灵敏度和精确度，都可以分析在腐败变质过程中肉品内部产生的特征性微量物质和挥发性特征物质。

Marlon M. Reis 等^[9]使用固相微萃取直接从羊肉真空包装中提取挥发物，并通过气相色谱-质谱分析了在不同温度下随微生物的增长挥发性物质的类别和含量。Wang jinyu 等^[10]通过超声辅助分散固相萃取方法与反相高效液相色谱-光电二极管阵列检测（UADSPE-RPLC-PDA）的组合，用于测定罐头海鲜中的9种常见生物胺。根据 UADSPE-RPLC-PDA 方法在检测限（LOD）、定量限（LOQ）、精度和准确性的基础上进行了验证，并成功地用于分析4种罐头鱼，2种虾罐头和4种贝类罐头样品。李颖畅等^[11]通过高效液相色谱法（HPLC）测定不同贮藏温度下阿根廷鱿鱼中生物胺含量的变化，确定其主要的特征生物胺，并对其进行评价；同时分离和筛选产胺菌，对其进行鉴定。结果表明，阿根廷鱿鱼中产生的主要生物胺为苯乙胺、腐胺、尸胺、酪胺、组胺、精胺和亚精胺。Zhang Zhuomin 等^[12]通过顶空固相微萃取（HSSPME）和气相色谱-质谱（GC-MS）技术检测了不同储存阶段的蛤蜊、红点螃蟹和虾等海产品的挥发性物质。结果表明，挥发性物质和海产品的新鲜度有一定相关性，可以用挥发性特征化合物间接反映海鲜的新鲜度，并为储藏期间海鲜腐败提供了比检测任何单一化学标记更准确的信息。综上所述，生物胺可以作为指示肉类产品新鲜度的指标，最为常见的有氨、三甲胺、尸胺和腐胺，对这几种物质的检测成为了人们获悉肉品新鲜度的重要途径^[13-14]。

3 智能传感器检测肉类新鲜度

肉类产品的新鲜度与其品质和安全性密切相关，实现实时检测新鲜度变化情况成为了大众关注和急需突破的领域。智能标签检测系统因其方便快捷、灵敏度高和结果准确等优势，在众多检测方法中脱颖而出，通过贴在包装容器上的智能标签颜色变化来指示新鲜度^[15-17]。

智能标签检测基本原理是标签中的指示剂对包装环境中的挥发性氮化物和胺类物质等成分或者该成分引起的环境 pH 变化具有敏感性^[18]，当检测到这类敏感变化后，可将其转化为响应值，通常是肉眼可识别的颜色变化，实现对肉品新鲜度的实时检测。标签中的指示剂是核心材料，对实现肉品新鲜度检测尤为重要，目前应用较多的主要分为3类，即合成材料、天然材料和荧光材料。

3.1 合成型 pH 敏感新鲜度智能标签

合成型 pH 敏感新鲜度智能标签主要采用加入常见合成 pH 指示剂基底材料的方式，例如二甲酚蓝、

溴甲酚绿、溴甲酚紫、甲酚红、甲基红、溴百里酚蓝和茜素等。最先把该类技术应用于实际的是考克斯技术解决方案公司，该公司推出了新鲜度指示标签指示器，通过检测肉品储藏环境中 pH 来告知渔业用户产品中的挥发性胺含量，但该产品却于 2004 年从市场上移除^[19]。随之 A Pacquit 等将 pH 染料（溴甲酚绿）进行固化，旋涂在透明的 PET 盘上，用作鱼肉腐败指示剂^[20—21]。考虑到实用性，Bambang Kuswandi 开发了一种基于甲基红的新型贴纸传感器，它的颜色会随着包装中挥发性胺的积累从红色变为黄色，以此来指示鸡肉的新鲜度，类似原理的作品还有很多^[22—25]。Siripongpreda Tatiya 等^[26]先制备聚乳酸（PLA）/碳酸钙纳米薄膜，再通过吸附法将溴甲酚紫固定在多孔 PLA 基材上，将薄膜进行干燥制备 pH 指示剂。该指示剂可以灵敏地检测出生物胺，从而识别出猪肉的变质。这类标签都是基于肉品腐败期间产生挥发性胺类物质，导致包装顶部空间 pH 发生变化而起作用。

上述的 pH 指示剂都是单一材料，为了制备更准确和易识别的检测系统，研究者陆续研制出了 2 种或多种混合颜色染料 pH 指示剂的混合物对肉品进行新鲜度检测。Cheuk-Fai Chow^[27]通过将氯化钾金、柠檬酸三钠、硼氢化钠和二甲基亚砜混合，成功制备了 AuNPs，用于评估各种挥发性生物化合物，其比色响应对组胺具有选择性，可实时监控肉类变质。Rukchon 等^[28]将 2 组 pH 敏感染料（一组是溴百里酚蓝和甲基红的混合物，另一组是溴百里酚蓝、溴甲酚绿和酚红的混合物）作为化学条形码来实时监测无皮鸡胸肉的新鲜度。实验结果表明，2 组标签均能够在各种恒定温度或温度波动下实时监测肉品的新鲜度。通过对 2 组标签进行比较发现，溴百里酚蓝和甲基红的混合物比其他染料混合物被检测得更快和更灵敏，但这样制备的标签在一定的条件下，合成的 pH 染料会发生渗漏，影响食品安全。Cao Lele 等^[29]通过接枝羟丙基三乙胺基团对纤维素纤维进行改性，再通过静电作用将溴百里酚蓝接入，制备 pH 敏感的智能薄膜，用于肉

类腐败的实时指示。结果表明，通过上述处理，合成染料的释放率仅为 8.297%。虽然上述研究已经大幅度降低了染料释放对食品的危害，但是合成染料的不可食性和潜在的可溶性始终限制了它们作为食品监测指示剂的广泛使用，开发天然的 pH 指示剂变得尤为重要。

3.2 天然敏感型 pH 敏感新鲜度智能标签

鉴于合成型指示剂对人类健康存在潜在危害，同时考虑到材料本身的安全性，学者们开始开发食品衍生染料，用于指示肉品新鲜度的比色传感器^[30]。植物的颜色通常与天然化合物有关，包括黄酮、黄酮醇、黄嘌呤、花青素和偶氮化合物等^[31]。花青素、茜素等物质在 pH 水溶液中存在结构的相互转化^[32—33]。在酸性溶液中，花青素物质通过（去）质子化形成 3 种特定的化学平衡，黄烷盐阳离子与醒式碱之间的酸碱平衡，黄烷盐阳离子与半缩醛之间的水合平衡及半缩醛与查耳酮之间的环-链异构化。以红色的二甲花青素-3-O-β-葡萄糖苷为花青素模型，该花青素在系统中呈现 4 种结构，呈紫色的醒式碱、无色的半缩醛、红色的黄烷盐阳离子和黄色的查耳酮。当 pH 水溶液趋于碱性的时候，花青素发生质子电子转移反应形成离子化的醒式碱和查耳酮^[34]，因此花青素在酸性和碱性环境中就表现出不同的色谱，且具有高稳定性，因此被提出用于制造 pH 传感器指示剂，追踪肉品环境挥发性生物胺的变化，并准确检测食品的新鲜度^[35—36]，具体事例见表 1。

这些传感器大多数是由花青素与合成材料结合制成标签，虽然可以准确地指示肉品的新鲜度，但是这些传感器是不可食用的。为了生产可与食品接触的可食用传感器，Iuliia Dudnyk 等^[6]提出一种基于天然聚合物和花青素的智能薄膜，该薄膜基材选用可食用的果胶，以花青素（红甘蓝）作为指示材料。它对气态胺表现出高度敏感性，当暴露于牛肉、鸡肉、虾或白鳕（鱼）样品上方的顶空时，传感器在肉品腐败时显示出明显的色度变化。由于天然色素的优异特性，

表 1 从食品中提取的花青素用于肉品检测汇总
Tab.1 Anthocyanins extracted from food for meat detection summary

花青素来源	基质材料	肉类产品	颜色变化（新鲜—腐败）	文献
红甘蓝	果胶	牛肉，鸡肉、虾、白鳕	紫色—粉红色—浅粉色—绿—蓝	[44]
玫瑰茄	淀粉，聚乙烯醇、壳聚糖	猪肉	红色-绿色	[45]
桑椹	乙烯醇共聚物/蒙脱土	虾	玫瑰红—浅蓝色	[46]
黑果枸杞	木薯淀粉	猪肉	粉红色/红色/紫色—绿色/黄色	[47]
黑果枸杞	鹿角菜胶	虾	浅灰色—蓝绿色—黄色	[48]
黑胡萝卜	细菌纤维素纳米纤维	虹鳟鱼、鲤鱼片	胭脂红色—粉红色—蓝色	[49]
火龙果皮	聚乙烯醇	鱼片	紫色和黄色	[50]

其他天然 pH 指示剂也受到了关注，姜黄素是从姜黄中提取的主要黄色色素，它是一种来自植物根茎的物质，一些研究人员将其掺入天然聚合物中制成薄膜用于检测肉品环境中 pH 的变化，且肉眼可识别^[37]。Wu Chunhua 等^[38]将姜黄素 (Cur) 掺入壳聚糖 (CS) / 氧化几丁质纳米晶体 (O-ChNCs) 基质中，开发出用于海鲜新鲜度监测的新型智能薄膜，随着虾包装容器内挥发性生物胺的增加导致的 pH 变化，标签从黄色 (新鲜) 变为红色 (腐败)。与此同时 Parya Ezati 等^[39]将从茜草根部提取的茜素作为新的 pH 敏感指示剂，以监测虹鳟鱼片的新鲜度，在新鲜阶段，标签呈橙色，随储藏时间的增加标签从橙色变为鲜艳的棕色 (次新鲜)，最后变为红褐色，表明肉品已经腐败。Liu Jingrong 等^[40]利用姜黄素和 κ-卡拉胶制备一种能够用于猪肉和虾新鲜度监测的新型智能薄膜，κ-卡拉胶对姜黄素有良好的释放控制，有利于食品新鲜度变化的持续传感。Chayavanich Kasitnun 等^[41]基于生物相容性材料和天然 pH 敏感染料，制备了淀粉/明胶和萝卜红色花青素指示剂膜。可以在 5 min 内用肉眼观察到明显的颜色变化，在 pH 为 2 ~ 12 时，颜色从橙色变为灰紫色，可以实时观察肉的腐败程度。Qin Yan 等^[42]利用木薯淀粉和枸杞花青素制备了一种新型智能包装，在不同的缓冲溶液 (pH 为 2 ~ 13) 中会改变颜色。当用于监测猪肉的新鲜度时，淀粉-枸杞花青素膜会随着猪肉的质量变化而显示出明显的颜色变化。通过测试发现枸杞花青素的加入显著提高了淀粉膜的水蒸气和紫外可见光的阻隔能力、拉伸强度和抗氧化能力。Zhai Xiaodong 等^[43]使用琼脂 (AG)、花色苷 (AN)、结冷胶 (GG) 和 TiO₂ 纳米颗粒开发了胺响应双层薄膜。AG-AN 层作为挥发性胺的感测层，而 GG-TiO₂ 层作为遮光层，同时充当导电层，提高了 AG-AN 层的照明稳定性和电化学写入能力。AG-AN/GG-TiO₂ 薄膜具有良好的光照稳定性和对基本气体的感应能力，因此其颜色从红到绿呈现出玫瑰色变化，用于检测猪肉和白鱼的变质。

3.3 荧光型新鲜度智能标签

上述研究成果虽然已经解决了新鲜度智能检测在安全性上的一些问题，但是人们为了追求更准确和灵敏的结果，研究者们研发了光学 pH 传感器。光学 pH 传感器是基于 pH 指示剂染料的反应机理，这些染料通常是弱有机酸或碱，具有与其质子化 (酸性) 和去质子化 (碱性) 形式相关的独特光学特性^[51]。这些染料随着氢离子浓度的变化 (pH) 其吸收 (颜色) 或荧光性质被修改，原理见图 1^[52]，但是它终究是基于 pH 环境变化的标签，不能对挥发性生物胺立刻做出反应。研究者通过改变光学 pH 传感器指示材料的分子结构，特别是荧光类传感器，制备成一种对挥发性生物胺类具有高识别特性的光学传感器^[53~54]。

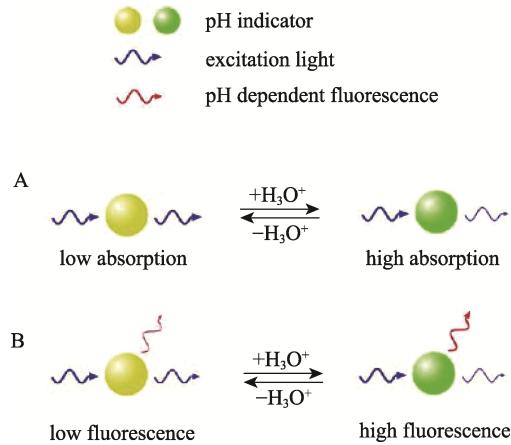


图 1 基于吸收 (A) 和基于荧光 (B) 的 pH 感应机制原理

Fig.1 Schematic of pH sensing mechanism on (A) absorption-based and (B) fluorescence-based

Hu Yanyong 等^[55~56]分别将对生物胺敏感的荧光材料不对称分子结构聚乙烯二亚胺分子、钴内消旋芳基卟啉配合物 2 类物质进行组装和修饰，获得对气体中胺 (氨气、尸胺和腐胺) 具有高选择性和高灵敏度的纳米管传感器，用于评估肉 (猪肉、鸡肉、鱼和虾) 的新鲜度。该传统荧光系统是在聚集状态下猝灭，而荧光材料在聚集状态下会降低其发射强度^[57]，相比之下具有分子聚集发射 (AIE) 特性的荧光材料不受猝灭 (ACQ) 的影响。Parvej Alam 等^[58]通过质子化/去质子化化学反应合成了具有聚集诱导荧光 (AIE) 特征的 1,2-二氯喹喔啉衍生物 (DQ)，质子化形式为 H⁺DQs，用于胺蒸汽的检测，其检测限低至 690×10⁻⁹，应用于海鲜检测中。随着海鲜储藏环境中胺蒸汽的产生，该标签发生去质子化，将红色不发光的 H⁺DQ2 转变回其黄色的荧光母体形式 DQs。虽然解决了 ACQ 的缺陷，降低了检测限，但依然是基于一种荧光强度的检测器，精确度很容易受到浓度和外部环境 (温度、湿度) 的影响^[59]，且人眼对于荧光强度变化的敏感性有限，这可能会导致在荧光强度上裸眼识别失败。基于这一缺点 Jia Ruonan 等^[60]将异硫氰酸荧光素 (FITC) 作为指示剂，将原卟啉 IX (Ppl X) 共价固定在醋酸纤维素 (CA) 上，制备了具有优异胺响应的比率荧光材料。所制备的材料易于加工成不同的材料形式，包括印刷油墨、涂料、柔性薄膜和纳米纤维膜。他们将纳米纤维膜应用于可视化检测虾和蟹的新鲜度，在腐败时期标签的荧光颜色随着生物胺含量的增加而增加，荧光颜色会立即从红色变为橙色或绿色，且裸眼可以清晰识别。Liu Huan 等^[61]使用 Δλ 值为 75 nm 的正面同步荧光光谱法对冷藏过程中牛肉的挥发性盐基氮 (TVB-N)、硫代巴比酸反应性物质 (TBARS) 和总菌数 (TVC) 进行测定，结果用作标准新鲜度指标，对牛肉新鲜度进行了快速且无损的评估。

4 结语

智能标签技术对当前肉品的新鲜度检测具有很大的潜在作用，是目前无损检测的新兴领域，为人们的健康保驾护航。随着人们对这项技术的深入研究，未来几年该技术将有望实现爆发性增长和应用。智能新鲜度检测标签应用在包装系统中，可以协助整个肉品供应链的检测、运输过程中的实时监测和记录，并将肉品新鲜度信息直接提供给即将食用的消费者，让消费者不通过闻其气味、观其颜色、按其嫩度就可准确的了解肉品的质量，这大大节省了人力和财力，并将对肉品包装技术产生重大影响。最后，随着传感器技术的不断进步，智能新鲜度标签技术将会更准确地实时检测和记录肉品包装内、外部的安全信息，并实现物流节点的无缝链接，将使肉品在供应链上短时间内以更低的成本向消费者展示肉品的质量信息。

参考文献：

- [1] 汪美红. 收入增长对农村居民肉类消费的影响[D]. 北京: 中国农业科学院, 2020: 1—3.
WANG Mei-hong. The Impact of Income Growth on the Meat Consumption of Rural Residents[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2020: 1—3.
- [2] 杨鸿博. 拉曼光谱预测牛肉中微生物的初步研究 [D]. 泰安: 山东农业大学, 2020: 1—3.
YANG Hong-bo. Preliminary Investigation of the Use of Raman Spectroscopy to Predict Beef Microbial Counts[D]. Taian: Shandong Agricultural University, 2020: 1—3.
- [3] ALAMDARI N E, AKSOY B, AKSOY M, et al. A Novel Paper-Based and pH-Sensitive Intelligent Detector in Meat and Seafood Packaging[J]. Talanta, 2021, 224: 1—23.
- [4] WANG Z H, ZHAI F Y, WANG H J, et al. Secular Trends in Meat and Seafood Consumption Patterns Among Chinese Adults, 1991—2011[J]. European Journal of Clinical Nutrition, 2015, 69(2): 227—233.
- [5] MUTWAKIL. Meat Spoilage Mechanisms and Preservation Techniques: A Critical Review[J]. American Journal of Agricultural & Biological Science, 2011, 6(4): 486—510.
- [6] DUDNYK I, JANEEK E R, VAUCHER-JOSET J, et al. Edible Sensors for Meat and Seafood Freshness[J]. Sensors and Actuators B-Chemical, 2018, 259: 1108—1112.
- [7] JAYASENA D D, CHEORUN J. Essential Oils as Potential Antimicrobial Agents in Meat and Meat Products: A review[J]. Trends in Food Science & Technology, 2013, 34(2): 96—108.
- [8] 杨姗姗, 王晓雯, 林翠萍. 水产品中生物胺的研究进展[J]. 青岛农业大学学报(自然科学版), 2021, 38(1): 65—73.
YANG Shan-shan, WANG Xiao-wen, LIN Cui-ping. Research Progress of Biogenic Amines in Aquatic Products[J]. Journal of Qingdao Agricultural University (Natural Science), 2021, 38(1): 65—73.
- [9] REIS M M, REIS M G, MILLS J, et al. Characterization of Volatile Metabolites Associated with Confine-ment Odour during the Shelf-Life of Vacuum Packed Lamb Meat under Different Storage Conditions[J]. Meat Science, 2016, 113: 80—91.
- [10] WANG J Y, LIU Z D, QU Y H. Ultrasound-Assisted Dispersive Solid-Phase Extraction Combined with Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatogra-phy-Photodiode Array Detection for the Determination of Nine Biogenic amines in Canned Seafood[J]. Journal of Chromatography A, 2020, 1636: 74—102.
- [11] 李颖畅, 曹娜娜, 韩笑, 等. 贮藏过程中阿根廷鱿鱼生物胺的变化及产胺菌的分离鉴定[J/OL]. 中国食 品学报, 2021: 1—12. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.4528.TS.20210407.1005.005.html>.
LI Ying-chang, CAO Na-na, HAN Xiao, et al. Changes of Biogenic Amines in Illexargentinus During Storage and Isolation and Identification of Amine Bacteria[J/OL]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2021: 1—12. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.4528.TS.20210407.1005.005.html>.
- [12] ZHANG Z M, LI G K, LUO L, et al. Study on Seafood Volatile Profile Characteristics During Storage and Its Potential Use for Freshness Evaluation by Headspace Solid Phase Microextraction Coupled with Gas Chro-matography-Mass Spectrometry[J]. Analytica Chimica Acta, 2010, 659(1): 151—158.
- [13] KERRY J, BUTLER P, KERRY J, et al. Smart Pack-aging Technologies for Fast Moving Consumer Goods [M]. New York: John Wiley & Sons, 2008: 111—112.
- [14] DOEUN D, DAVAATSEREN M, CHUNG M S. Bio-genic Amines in Foods[J]. Food Science & Biotechnology, 2017, 26(3): 1463—1474.
- [15] EZATI P, RHIM J W, MORADI M, et al. CMC and CNF-Based Alizarin Incorporated Reversible pH-Responsive Color Indicator Films[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 246: 356—369.
- [16] WU L T, TSAI I, HO Y C, et al. Active and Intelligent Gellan Gum-Based Packaging Films for Controlling Anthocyanins Release and Monitoring Food Fresh-ness[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 254: 11—29.
- [17] LIU X Y, WANG Y, ZHU L J, et al. Dual-Mode Smart Packaging Based on Tetraphenylethylene-Functiona-lized Polyaniline Sensing Label for Monitoring the Freshness of Fish[J]. Sensors and Actuators: B Chemical, 2020, 323: 341—368.
- [18] ARVANITOYANNIS I S, STRATAKOS A C. Application of Modified Atmosphere Packaging and Ac-tive/Smart Technologies to Red Meat and Poultry: A

- Review[J]. *Food & Bioprocess Technology*, 2012, 5(5): 1423—1446.
- [19] KERRY J P. Chapter New Packaging Technologies, Materials and Formats for Fast-Moving Consumer Products[J]. *Innovations in Food Packaging*, 2014, 323(3): 549—584.
- [20] PACQUIT A, FRISBY J, DIAMOND D, et al. Development of a Smart Packaging for the Monitoring of Fish Spoilage[J]. *Food Chemistry*, 2007, 102(2): 466—470.
- [21] PACQUIT A, LAU K T, MCLAUGHLIN H, et al. Development of a Volatile Amine Sensor for the Monitoring of Fish Spoilage[J]. *Talanta*, 2006, 69(2): 515—520.
- [22] KUSWANDI B, NURFAWAIDI A. On-package Dual Sensors Label Based on pH Indicators for Real-Time Monitoring of Beef Freshness[J]. *Food Control*, 2017, 82: 91—100.
- [23] KUSWANDI B, LARASATI T S, ABDULLAH A, et al. Real-Time Monitoring of Shrimp Spoilage Using On-Package Sticker Sensor Based on Natural Dye of Curcumin[J]. *Food Analytical Methods*, 2012, 5(4): 881—889.
- [24] KUSWANDIA B, RESTYANA A, ABDULLAH A, et al. A Novel Colorimetric Food Package Label for Fish Spoilage Based on Polyaniline Film[J]. *Food Control*, 2012, 25(1): 184—189.
- [25] KUSWANDI B, WICAKSONO Y, JAYUS, et al. Smart Packaging: Sensors for Monitoring of Food Quality and Safety[J]. *Sensing & Instrumentation for Food Quality & Safety*, 2011, 5(3/4): 137—146.
- [26] SIRIPONGPREDA T, SIRALERTMUKUL K, RODTHONGKUM N. Colorimetric Sensor and LDI-MS Detection of Biogenic Amines in Food Spoilage Based on Porous PLA and Graphene Oxide[J]. *Food Chemistry*, 2020, 329(1): 164—177.
- [27] CHOW C F. Biogenic Amines- and Sulfides-Responsive Gold Nanoparticles for Real-Time Visual Detection of Raw Meat, Fish, Crustaceans, and Preserved Meat[J]. *Food Chemistry*, 2020, 311: 1—6.
- [28] RUKCHON C, NOPWINYUWONG A, TREVANICH S, et al. Development of a Food Spoilage Indicator for Monitoring Freshness of Skinless Chicken Breast[J]. *Talanta*, 2014, 130: 547—554.
- [29] CAO L L, SUN G H, ZHANG C J, et al. An Intelligent Film Based on Cassia Gum Containing Bromothymol Blue-Anchored Cellulose Fibers for Real-Time Detection of Meat Freshness[J]. *J Agric Food Chem*, 2019, 67(7): 2066—2074.
- [30] HUANG X W, ZOU X B, SHI J Y, et al. Determination of Pork Spoilage by Colorimetric Gas Sensor Array Based on Natural Pigments[J]. *Food Chemistry*, 2014, 145(4): 549—554.
- [31] 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]. *Carbohydr Polym*, 2019, 222: 223—233.
- [32] GUO M, WANG H L, WANG Q, et al. Intelligent Double-Layer Fiber Mats with High Colorimetric Response Sensitivity for Food Freshness Monitoring and Preservation[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 101: 204—230.
- [33] PARYA E, TAJIK H, MORADI M. Fabrication and Characterization of Alizarin Colorimetric Indicator Based on Cellulose-Chitosan to Monitor the Freshness of Minced Beef[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 285: 519—528.
- [34] BOROWSKI T, TYRAKOWSKA B, OSZMIANSKI J, et al. Radical Scavenging Capacity of Wine Anthocyanins Is Strongly pH-Dependent[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53(14): 5526—5534.
- [35] SUN W L, LIU Y L, JIA L, et al. A Smart Nanofibre Sensor Based on Anthocyanin/Poly-L-lactic Acid for Mutton Freshness Monitoring[J]. *International Journal of Food Science & Technology*, 2021, 56(1): 342—351.
- [36] 蒋光阳, 肖力源, 王章英, 等. 不同基材复配紫薯花青素制备智能指示膜及其应用[J]. *食品科学*, 2019, 40(13): 267—273.
JIANG Guang-yang, XIAO Li-yuan, WANG Zhang-ying, et al. Development and Application of Intelligent Indicator Films Using Blended Film-Forming Solutions Combined with Purple Sweet Potato Anthocyanins[J]. *Food Science*, 2019, 40(13): 267—273.
- [37] LIU J R, WANG H L, WANG P F, et al. Films Based on κ -Carrageenan Incorporated with Curcumin for Freshness Monitoring[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 83: 134—142.
- [38] WU C H, SUN J S, CHEN M Y, et al. Effect of Oxidized Chitin Nanocrystals and Curcumin into Chitosan Films for Seafood Freshness Monitoring[J]. *Food Hydrocolloids*, 2019, 95: 308—317.
- [39] EZATI P, TAJIK H, MORADI M, et al. Intelligent pH-Sensitive Indicator Based on Starch-Cellulose and Alizarin Dye to Track Freshness of Rainbow Trout Fillet[J]. *Int J Biol Macromol*, 2019, 132: 157—165.
- [40] LIU J R, WANG H L, WANG P F, et al. Films Based on κ -Carrageenan Incorporated with Curcumin for Freshness Monitoring[J]. *Food Hydrocolloids*, 2018, 83: 134—142.
- [41] KASITNUN C, PATTARA T, APICHAT I. Biocompatible Film Sensors Containing Red Radish Extract for Meat Spoilage Observation[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2020, 226: 322—330.
- [42] QIN Y, LIU Y P, YONG H M, et al. Preparation and Characterization of Active and Intelligent Packaging

- Films Based on Cassava Starch and Anthocyanins From Lycium Ruthenicum Murr[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 134: 80—90.
- [43] ZHAI X D, ZOU X B, SHI J Y, et al. Amine-Responsive Bilayer Films with Improved Illumination Stability and Electrochemical Writing Property for Visual Monitoring of Meat Spoilage[J]. Sensors and Actuators, 2020, 302: 1—12.
- [44] DUDNYK I, JANECEK E, VAUCHER-JOSET J, et al. Edible Sensors for Meat and Seafood Freshness[J]. Sensors and Actuators B Chemica, 2018, 259: 1108—1112.
- [45] 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 Chem, 2019, 272: 306—312.
- [46] KANG S L, WANG H L, GUO M, et al. Ethylene-Vinyl Alcohol Copolymer-Montmorillonite Multilayer Barrier Film Coated with Mulberry Anthocyanin for Freshness Monitoring[J]. J Agric Food Chem, 2018, 66(50): 13268—13276.
- [47] QIN Y, LIU Y P, YONG H M, et al. Preparation and Characterization of Active and Intelligent Packaging Films Based on Cassava starch and Anthocyanins From Lycium Ruthenicum Murr[J]. Int J Biol Macromol, 2019, 134: 80—90.
- [48] LIU J R, WANG H L, GUO M, et al. Extract From Lycium Ruthenicum Murr Incorporating K-Carrageenan Colorimetric Film with a Wide pH-Sensing Range for Food Freshness Monitoring[J]. Food Hydrocolloids, 2019(95): 1—10.
- [49] 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]. Carbohydr Polym, 2019, 222: 328—337.
- [50] ARDIYANSYAH, APRILYANTI M W, WAHYONO A, et al. The Potency of Betacyanins Extract From a Peel of Dragon Fruits as a Source of Colourimetric Indicator to Develop Intelligent Packaging for Fish Freshness Monitoring[J]. Iop Conference, 2018, 207: 167—179.
- [51] GRADY T, BUTLER T, MACCRAITH B D, et al. Optical Sensor for Gaseous Ammonia with Tuneable Sensitivity[J]. Analyst, 1997, 122(8): 803—806.
- [52] WENCEL D, ABEL T, MCDONAGH C. Optical Chemical pH Sensors[J]. Analytical Chemistry, 2014, 86(1): 15—29.
- [53] CHE Y, ZANG L. Enhanced Fluorescence Sensing of Amine Vapor Based on Ultrathin Nanofibers[J]. Chemical Communications, 2009, 34(34): 5106—5108.
- [54] 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.
- [55] HU Y Y, MA X J, ZHANG Y B, et al. Detection of Amines with Fluorescent Nanotubes: Applications in the Assessment of Meat Spoilage[J]. Acs Sensors, 2016, 1(1): 22—25.
- [56] LIU S F, PETTY A R, SAZAMA G T, et al. Single-Walled Carbon Nanotube/Metallocporphyrin Composites for the Chemiresistive Detection of Amines and Meat Spoilage[J]. Angewandte Chemie, 2015, 127(22): 6654—6657.
- [57] MA X F, SUN R, CHENG J H, et al. Fluorescence Aggregation-Caused Quenching Versus Aggregation-Induced Emission: A Visual Teaching Technology for Undergraduate Chemistry Students[J]. Journal of Chemical Education, 2016, 93(2): 345—350.
- [58] ALAM P, NLC L, SU H, et al. A Highly Sensitive Bimodal Detection of Amine Vapours Based on Aggregation Induced Emission of 1, 2-Dihydroquinoxaline Derivatives[J]. Chemistry, 2017, 23(59): 14911—14917.
- [59] LIU X J, ZHANG N, BING T, et al. Carbon Dots Based Dual-Emission Silica Nanoparticles as a Ratiometric Nanosensor for Cu(2+)[J]. Analytical Chemistry, 2014, 86(5): 2289—2296.
- [60] JIA R N, TIAN W G, BAI H T, et al. Amine-Responsive Cellulose-Based Ratiometric Fluorescent Materials for Real-Time and Visual Detection of Shrimp and Crab Freshness[J]. Nature Communications, 2019, 10(1): 519—524.
- [61] LIU H, JI Z T, LIU X L et al. Non-Destructive Determination of Chemical and Microbial Spoilage Indicators of Beef for Freshness Evaluation Using Front-Face Synchronous Fluorescence Spectroscopy[J]. Food Chemistry, 2020, 321: 542—552.