

生鲜肉新鲜度新型快速表征技术研究进展

张晋豪, 王浩东, 邵良婷, 徐幸莲, 王虎虎*

(南京农业大学 肉品加工与质量控制教育部重点实验室, 江苏 南京 210095)

摘 要: 新鲜度不仅是影响生鲜肉品质分类的重要因素, 还直接决定产品的货架期, 因此构建生鲜肉新鲜度的表征体系至关重要, 传统表征方法操作繁琐且所需时间长, 不利于快速得到检测结果, 难以满足当前需求; 因此, 快速准确的生鲜肉新鲜度表征技术始终是产业界的迫切需求和学界的研究热点。本文主要论述了目前表征生鲜肉新鲜度的新体系, 包括感官仿生技术、智能响应技术和频谱分析技术等, 重点阐述了各新型表征技术的研究进展、优势与缺点以及未来的突破方向, 最后对该领域未来的发展趋势作出展望, 以期今后生鲜肉新鲜度表征技术的研发提供参考。

关键词: 生鲜肉; 新鲜度; 感官仿生; 智能响应; 频谱分析

Progress and Trends in Rapid Novel Technologies for Characterization of Fresh Meat Freshness: A Review

ZHANG Jinhao, WANG Haodong, SHAO Liangting, XU Xinglian, WANG Huhu*

(Key Laboratory of Meat Processing and Quality Control, Ministry of Education, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: Freshness is not only an important factor affecting fresh meat quality classification, but also directly determines the shelf life of products. Therefore, it is important to construct a fresh meat freshness characterization system. However, the traditional methods are complicated to operate and time-consuming, so that they cannot give results rapidly and therefore cannot meet the current needs. Therefore, a fast and accurate technology for fresh meat freshness characterization is always urgently needed for the meat industry and is a research hotspot in academia. This paper summarizes the new technologies available for the determination of the freshness of fresh meat, including sensory bionics, intelligent response and spectrum analysis. It emphasizes on reviewing the advantages and disadvantages of these technologies and discusses future breakthrough directions. Lastly, this review is wrapped up with an outlook on future trends in this field, in order to provide a reference for further research.

Keywords: fresh meat; freshness; sensory bionics; intelligent response; spectral analysis

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20210508-074

中图分类号: TS201.6

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2022) 13-0210-08

引文格式:

张晋豪, 王浩东, 邵良婷, 等. 生鲜肉新鲜度新型快速表征技术研究进展[J]. 食品科学, 2022, 43(13): 210-217.

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20210508-074. <http://www.spkx.net.cn>

ZHANG Jinhao, WANG Haodong, SHAO Liangting, et al. Progress and trends in rapid novel technologies for characterization of fresh meat freshness: a review[J]. Food Science, 2022, 43(13): 210-217. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20210508-074. <http://www.spkx.net.cn>

生鲜肉品在贮存过程中会因微生物和内源酶作用而导致新鲜度降低, 其中细菌是生鲜肉腐败的主要原因。腐败菌通过分解肉中的脂肪和蛋白质等物质而使有机代谢物堆积, 进而引起肉品的颜色和风味等品质劣变, 因此新鲜度是决定生鲜肉市场价值的关键性因素。传统的

生鲜肉新鲜度评定方法主要有两种: 由专业人员进行感官评定和理化指标测定。前者虽然运用较为广泛, 但在实际操作中不仅需要专业的评审员小组, 且评审员短时间内多次测评易导致实验结果精度下降, 局限性很大; 对于后者, 研究人员通过大量的实验将新鲜度与理化

收稿日期: 2021-05-08

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (32172266); 江苏省自然科学基金面上项目 (BK20221515)

第一作者简介: 张晋豪 (1997—) (ORCID: 0000-0002-1677-601X), 男, 硕士研究生, 研究方向为肉品质量安全控制。

E-mail: zjh00762@163.com

*通信作者简介: 王虎虎 (1986—) (ORCID: 0000-0003-1688-7948), 男, 副教授, 博士, 研究方向为肉品质量安全控制。

E-mail: huuwang@njau.edu.cn

指标(如pH值、K值、硫代巴比妥酸(thiobarbituric acid, TBA)含量和总挥发性盐基氮(total volatile basic nitrogen, TVB-N)含量)相关联,此方法主要依赖于精密分析仪器和大量样品的复杂预处理,无法快速得到实验结果。为了克服传统检测方法的不足,感官仿生技术、智能响应技术和频谱分析技术等新型新鲜度表征技术应运而生,有助于企业和市场监管人员及时发现肉品的质量问题,维护消费者食用安全。

1 感官仿生技术

消费者选购生鲜肉时会受外观(颜色、大小、形状)、气味和质地等性质的影响,感觉器官主观性较强且易疲劳,会对评价结果产生负面影响。感官仿生技术通过模仿人类“感官”来获取肉品的新鲜度特征,可重复性和准确性较好,因此可作为感官评定新的选择。味觉仿生、嗅觉仿生、视觉仿生和触觉仿生技术能将生鲜肉的抽象特征转化为电信号,这些冗杂的数据由计算机进行模式判别处理,其结果对于评价生鲜肉新鲜度具有重要指导价值。

1.1 味觉仿生技术

味觉仿生是根据哺乳动物味觉感受系统和信息编码方式提出的一种新技术,电子舌即以此为原理仿制。电子舌以电化学(电位、伏安、安培、阻抗、电导)传感器、光学传感器或味觉仿生材料作为敏感元件来对待测样品的滋味作出响应^[1],目前已广泛应用于生鲜肉新鲜度的表征,例如通过电子舌和偏最小二乘法模型可以得到电信号和猪里脊pH值、K值之间的相关性^[2];此外,电子舌还能对不同贮藏温度下不同时间点的肉品特性进行区分,形成对生鲜肉新鲜度的有效评价^[3]。因此,电子舌有望规模化应用于肉品供应链中快速检测。近年来,电子舌设备逐渐趋于小型化,且能同时测定多种化合物,但在实际应用中仍有两方面问题需要注意:一是传感器的信号漂移,二是固体样品的局限性。信号漂移是指传感器受环境条件(湿度和温度波动)的影响,导致灵敏度降低,在实验室中常通过控制室温和清洗电极来最小化信号漂移造成的影响,但效果有限。此外,电子舌常用于分析液体样品,但对分析肉类等固体样品则存在一定困难,目前主要基于两种方法:一是对肉品状态进行转化^[4],即通过糜化、溶剂混合、匀浆、离心和提取上清液等步骤转化为液体;二是将电极和粗制样品直接接触^[2],并保证电极表面清洁和接触位置的同一性,但由于肉品表面的不均匀性,故该方法很难保证电极和样品一直维持良好的接触。

综上,传感器的信号漂移现象和固体样品分析困难是阻碍电子舌进一步应用的重要原因,也是今后研究的

重点。相比于人类的味觉系统,电子舌在分析复杂成分时的表现不尽人意,因此,配有酶和呈味物质受体的传感器阵列可以选择性地获取味觉信号^[5],使电子舌更加接近人类的味觉系统,这也是未来发展的趋势。

1.2 嗅觉仿生技术

电子鼻是基于人体嗅觉系统开发的一种仿生设备,可通过气体传感器阵列和人工智能算法系统获取生鲜肉的气味特征,进而推测其新鲜程度。金属氧化物半导体(metal-oxide semiconductor, MOS)传感器是目前电子鼻在生鲜肉分析中使用最多的一类传感器,基于该传感器可以构建特定的阵列,例如配备8种金属氧化物传感器的电子鼻可以评估鸡肉在4℃和30℃下贮藏5 d后的新鲜度,且该结果与测得的细菌总数结果相印证^[6],但MOS传感器工作时能量消耗很高,因而很难用于手持设备。基于导电聚合物(conducting polymers, CP)传感器的电子鼻也经常应用于生鲜肉新鲜度的分析,例如在区分不同贮存温度(4、10℃)的牛肉时,其预测准确度可达到83%~100%^[7],说明该设备可以很好地区分腐败程度不同的牛肉,此外,CP传感器能在室温下工作,因而可应用于便携式电子鼻。电子鼻在检测气体信号时,经常会受到其他物质成分的干扰,例如其难以识别包装内部复杂的顶空成分,这主要是因为电子鼻没有经过特定环境气体的分析训练,为了建立可识别不同来源生鲜肉的分析模型,至少需要将电子鼻暴露于不同气体环境中训练3~4个周期^[8]。此外,在使用便携式电子鼻评估生鲜肉鲜度时,需要考虑周围环境气体对测定结果造成的影响,例如同一个冰柜中变质牛肉的气味很可能会被新鲜猪肉的气味所掩盖,虽然结合K最近邻模式分类算法的电子鼻被证明可辨别腐败肉的识别边界^[9],但在检测市场上品种繁多的肉品时,其效果还有待观察。因此,将样品单独置于密闭装置中进行分析仍然是最为可靠的检测方法。电子鼻分析时还需要考虑包装顶空中湿度的影响,有时顶空的水蒸气浓度要比希望检测到的化合物浓度高几个数量级,为了减弱这项干扰,研究人员常通过单独测定环境湿度来进行校正补偿^[5]。

总之,电子鼻在生鲜肉的腐败评估中主要有两方面应用:一是对市场上生鲜肉的实时状态进行评价,这通常是由监管部门或消费者完成的,且只需要得出“新鲜”或者“腐败”结论即可,目前已有一系列商业化的便携式电子鼻来满足这方面需求。二是工业化应用,即将电子鼻的分析结果和细菌总数相关起来开发货架期预测模型,这需要将高灵敏度的传感器置于不同的气体环境中进行反复训练,为了提高效益,还需要进一步降低电子鼻的成本,以适应市场需求。

1.3 视觉仿生技术

视觉仿生技术通过计算机及相关设备对生物视觉

进行模拟，并对采集到的图像进行分析。计算机视觉包含二维图像的捕捉、处理和分析系统，即用数码相机代替人眼，用学习算法代替人脑，通过电子感知和分析图像来刻画人类视觉，自动从图像中提取和分析待测样品的表现信息。通常感官评定所关注的肉品特征，包括颜色^[10]、纹理^[11]、体积^[12]和缺陷^[13]等均是计算机视觉系统关注的信息，例如计算机系统耦合人工智能预测模型可对猪里脊的色泽和纹路进行评价，且对颜色预测的准确率达到92.5%，对纹路预测的准确率达到75.0%^[10]。色度计是另一种评估肉品颜色的仪器，其对羊肉肉色的测定值结合消费者对肉色可接受性的评分可以建立二者之间的相关性，且 a^* 值（红绿度）与消费者的评价联系最为紧密^[14]。

计算机视觉的评价功能类似于色度计，但具有两方面优势：一是可以准确区分肉品的脂肪和红肉区域，这是因为计算机视觉具有像素级的颜色采样工具，因此能够独立测定不同区域的颜色；二是可以减弱因肉品表面不均匀而造成的光折射和光反射，相比于色度计测定时紧贴于肉品表面，计算机视觉的相机悬于肉品上方，因而降低了光穿透率^[15-16]。在实际应用中，计算机视觉尚存一些不足：一方面，受限于设备只能获取图像信息，计算机视觉不能对肉品的咀嚼性、弹性以及香味等感官性状作出分析，此外，由于禽肉等白肉通常以胴体直接进行加工，导致计算机视觉无法获取内部肌肉的信息。近年来，随着硬件设备的开发，非可见光和穿透式成像设备的成本正在下降，从而为深化计算机视觉在肉类分析中的应用提供机会；另一方面，计算机视觉获取的图像通常需要专业人员借助特定软件进行处理，具有一定的不便性，开发简单易操作的软件是缩短分析时间的有效方法。

1.4 触觉仿生技术

触觉仿生利用传感器感应外界的机械压力变化，并通过信号处理将其数据化。质地多面剖析法利用机器模拟人咀嚼来测定生鲜肉的硬度、弹性、黏聚性、咀嚼性和回复性等力学特性^[17]，其获取的数据信息常借助主成分分析法、线性判别函数分析或典型相关分析等方法进行分析，例如基于主成分分析可以将鸡肉贮藏过程中硬度、弹性和咀嚼性等指标的变化趋势与挥发性盐基氮含量和pH值等相关联，借此实现对新鲜度的判别^[18]；牛肉在2℃下贮藏，其挥发性盐基氮含量和回复性的线性函数具有较好的拟合优度，因此可将回复性作为牛肉低温贮藏期间新鲜度的检测指标^[19]。嫩度仪根据牛肉老化程度所划分的嫩度水平与消费者主观判别的结果具有较好的一致性，因此可将剪切力作为判定指标用于牛肉嫩度的分类^[20]，但测定剪切力需要先将肉品置于85℃水浴中进行熟化，彻底破坏肉品的组织结构，因而具有一定的局限性。

近年来生鲜肉新鲜度感官仿生分析技术表征研究汇总如表1所示。

表1 感官仿生技术分类
Table 1 Classification of sensory bionics

类别	仪器	优点	缺点	应用	参考文献
味觉仿生	电子舌	样品前处理简单；重复性好；灵敏度高	信号漂移；固体样品的局限性	猪里脊、猪肉和鸡肉	[2-3]
嗅觉仿生	金属氧化物	金属氧化物种类多；稳定性强；灵敏度高	工作温度高，不适用于手持设备	鸡肉	[6]
	导电聚合物	适合在常温下工作	对湿度较为敏感；	牛肉	[7]
视觉仿生	计算机视觉设备	成像过程简单；检测速度快；自动化程度高	只能获取肉品表面信息；设备价格昂贵	猪里脊	[10-13]
	色度计	便携；数据能够直观反映	受孔径影响较大，只能获取局部信息，存在光反射和折射，准确性较低	羊肉、猪肉	[14]
触觉仿生	质构仪	简单易操作；灵敏度高；结果比较客观	缺乏与感官评定结果相对应的标准体系	牛肉、鸡肉	[18-19]
	嫩度仪	结果比较客观；变异系数小	彻底破坏肉品组织结构	牛肉	[20]

目前，通过质地特征评价生鲜肉的新鲜度主要是基于贮藏过程中的变化趋势，直接表征新鲜度的研究较少，且没有在产品开发、质量控制及品质评定中进行实际应用，因此，需要建立生鲜肉质特性与感官评定的对应标准，以推动其进一步发展。随着人们对肉品质构研究的不断深入，质构数据有望成为企业新产品开发的重要依据。

2 智能响应技术

智能响应即监测生鲜肉腐坏所产生的物质并以直观颜色或借助其他设备将结果反馈给消费者，目前主要有化合物响应型和电信号响应型两种。随着气调包装技术广泛用于生鲜肉受控冷链市场的分销、贮存和陈列，研究人员将其和智能响应技术相结合，在表征生鲜肉的新鲜度方面取得良好的效果，这也是未来发展的趋势。

2.1 化合物响应型

显色剂能与生鲜肉的腐败代谢物发生变色反应，可以此实现对新鲜度的指示。显色剂通常以复合薄膜^[21-23]或比色标签^[24-25]作为载体，通过内置于肉品包装顶部来监测气体成分的变化，相比于传统检测方法，指示膜或指示标签的检测速度快，消费者无需打开包装即可获知肉品的新鲜程度。根据响应的化合物种类不同，可将显色分为挥发性胺类敏感型和硫化氢敏感型。

2.1.1 挥发性胺类敏感型

生鲜肉中的蛋白质在细菌作用下降解生成挥发性氨及胺类物质，其含量与氨基酸被破坏的程度呈正相关，是反映新鲜度的主要指标。挥发性胺类物质的传统检测方法比较繁琐且耗时，因此，研究人员利用特定指示剂的显色反应来判断胺类物质的浓度，通常包括颜色变化和荧光变换两种方式。颜色变化因其直观的特点，

是目前新鲜度智能响应中最为常用的方法。在评价羊肉的新鲜度时,花青素纳米纤维膜随着环境中 NH_3 含量增加,其颜色由粉色变为白色,即表示肉品由新鲜变为腐败^[23]。值得注意的是,由于标签颜色变化是一个渐变的过程,消费者在选购生鲜肉时很难通过肉眼来准确地判断新鲜和腐败的临界点,且肉品腐败涉及多项化学成分的变化,单一的指示剂难以准确反映新鲜度的变化;因此,需要对显色剂的种类以及颜色识别方式进行改进。将20种不同类型的显色剂包埋在醋酸纤维素中,然后消费者可根据挥发性气体的类型(氨、三甲胺、腐胺和尸胺)和因浓度交叉反应而产生的特征颜色变化,基于深度卷积神经网络构建的颜色比对库可同时提供气味指纹和指纹识别功能,通过手机扫描包装上条形码获得实时的生鲜肉新鲜度信息,此方法所得结果更为准确,使消费者和食品供应链中的所有利益相关者能够随时监控生鲜肉的新鲜度^[24]。荧光变换是反映生鲜肉新鲜度的另一种方式,主要包括荧光增加和荧光猝灭,例如基于静电纺丝技术可制备一种通过颜色和荧光协同指示新鲜度的纳米纤维膜,随着包装内挥发性生物胺含量的增加,其颜色会由红色变为黄色,其荧光会从无荧光变为强荧光^[26];将羧基连接到苯环的不同位置(邻位、间位和对位)可构成多种具有聚集诱导发射性质的异构体,且间位异构体的光谱对腐肉表现出最明显的荧光猝灭现象^[27],但该方法在检测荧光信号时需要借助荧光分光光度仪等设备,因而存在一定的不便性。挥发性胺类响应显色比较快且方式众多,是目前研究最为成熟的方法,在今后的研究中,强化对不同物质的定量鉴别能力并优化显色过程可促进其进一步发展。

2.1.2 硫化氢敏感型

细菌能将含硫氨基酸(半胱氨酸和蛋氨酸)酶解产生一系列硫醇化合物,如硫醇丙酸、乙硫醇和甲硫醇等,这些含硫化合物最终分解为硫化氢。以硫化氢作为生鲜肉新鲜度的监测指标,其原理主要包括两个方面:一是肌红蛋白接触硫化氢后会生成绿色的硫化肌红蛋白;二是硫化氢与金属银或金属铜反应会生成硫化物。肌红蛋白可作为显色剂来监测禽肉中硫化氢的产生^[28],当肉品品质劣化时,包装中指示膜的颜色由棕色变为鲜红色,若此时打开包装让氧气进入,指示膜的颜色将变成绿色,说明利用该方法来指示新鲜度具有一定可行性,但研究发现肌红蛋白对低水平的细菌含量灵敏度较低,致使颜色变化存在滞后现象,需要通过进一步优化来改善指示效果。此外,将金属银通过气相沉积或溅射结合到非金属基板上制得纳米银层也能指示生鲜肉的新鲜度^[29],随着硫化氢浓度增加,银层的颜色将由不透明的浅棕色逐渐趋于透明,表示肉品从新鲜转为腐败。综上所述,基于硫化氢的浓度变化反映生鲜肉新鲜度主要

是通过颜色变化来体现的,因而消费者很难通过肉眼准确地判断肉品腐败的临界点,通过人工智能识别和RGB灰度分析是解决这一问题的有效方法。此外,硫化氢不仅存在于腐败肉中,有时新鲜肉品中也有,这将会导致假阳性的情况产生^[30],影响检测结果的准确性,为此,需要联合其他检测指标来优化检测效果。

2.2 电信号响应型

利用特定的传感器将待测物的理化信息转化为电信号,再经过计算机分析得到检测结果,该过程即为电信号响应。目前传感器的种类繁多,在生鲜肉新鲜度评价方面应用较多的主要是气体传感器和酶生物传感器,二者在前期测试中均取得良好的效果,因而具有很大的发展潜力。

2.2.1 气体传感器

气体传感器能对生鲜肉品包装中挥发性胺类、二氧化碳或氧气的浓度变化作出响应,并将监测结果借助其他设备反馈给用户,具有直观快捷的特点。在评估生肉的腐败程度时,一款由有机半导体聚3-己基噻吩(poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl), P3HT)作为基体制备的气敏传感器可以与生物胺和氨气发生氧化还原反应而使电极电位发生变化产生电信号,且结果得到TVB-N含量分析实验的验证^[31]。该方法具有检测成本低、反应迅速以及作用条件温和等优点,但也存在一些缺点,例如测定前需要将肉品转移到特定容器,并借助气泵等设备。新的研究提出一款基于智能射频识别技术的生鲜肉新鲜度和保质期监测系统,该系统主要由微控处理器、气体传感器、温度传感器和湿度传感器等元件组成,通过内置于包装中来监测挥发性胺类浓度、温度和湿度等信息^[32]。消费者可通过射频读取器在肉品的贮藏、运输以及销售等各个环节随时发出询问信号,并迅速得到检测结果,具有便携、易操作的特点。此外,微生物繁殖会释放 CO_2 并吸收 O_2 ,利用气体传感器可以监测二者的浓度变化,进而反映肉中腐败菌的生长状况。在评价羊肉、牛肉、猪肉以及鸡肉8 h内的贮存状态时,传感器能对包装中 CO_2 浓度增加和 O_2 浓度减少作出响应,且该结果与标准方法测得的菌落总数相一致^[33]。气体传感器在表征生鲜肉的新鲜度方面具有潜在应用价值,但包装中复杂的气体成分以及温度和湿度等因素会对检测结果造成影响,因此,提高传感器的灵敏度并研发良好的温湿度控制系统是提升检测结果准确性的关键。

2.2.2 酶生物传感器

酶生物传感器通过电极上的固定酶与目标物反应生成电活性物质,进而转化为电信号,再根据标准曲线得到目标物的浓度。在评价生鲜肉的新鲜度时,酶生物传感器主要是对贮存期内代谢产生的化学物质进行检测,包括次黄嘌呤、黄嘌呤和生物胺等。次黄嘌呤是肌苷一磷酸

(inosine monophosphate, IMP) 代谢的产物, 其浓度会随生鲜肉贮藏时间延长而增加, 因而被认为是评价新鲜度的有力工具, 基于黄嘌呤氧化酶的酶生物传感器能对鸡肉、猪肉和牛肉中次黄嘌呤的浓度作出实时响应^[34], 且具有响应速度快、重现性和稳定性好的特点。此外, 以5'-核苷酸酶和黄嘌呤氧化酶制得的双酶生物传感器可直接对IMP的浓度进行测定, 其通过酶解IMP产生H₂O₂, 使得电子转移而产生响应电流, 且该传感器的灵敏度在4℃下存放60 d后只下降20%, 因而具有良好的重现性和稳定性^[35]。氨基酸脱羧生成的组胺、腐胺和尸胺可作为生鲜肉变质的标志物, 通过酶生物传感器可对其浓度进行监测, 例如固定有二胺氧化酶和腐胺氧化酶的电极可对牛肉、猪肉和鸡肉中的腐胺进行检测, 其结果与高效液相色谱的结果相印证^[36]。酶生物传感器利用固定酶本身的特异性可以对成分复杂的样品直接进行测定, 但该传感器在进行高精度的定量分析时, 需要先通过匀浆和离心来获得具有目标底物的提取液, 这通常需要30 min左右, 同时, 酶的分离和纯化比较昂贵, 且酶易因环境影响而失活, 这些问题均制约着酶生物传感器的进一步发展, 需要进行深入研究。

近年来生鲜肉新鲜度智能响应技术表征研究汇总如表2所示。

表2 智能响应技术类型
Table 2 Types of intelligent response

响应类型	类别	优点	缺点	应用	参考文献
化合物响应	挥发性胺类敏感型	颜色变化	直观; 灵敏度高	变色迟缓; 判别界限不明显	羊肉 [23-24]
	荧光变换	灵敏度高	需要借助仪器; 判别界限不明显		羊肉 [26-27]
	硫化氢敏感型	针对禽肉具有靶向性	变色迟缓; 灵敏度低; 有假阳性情况		禽肉 [28-29]
电信号响应	气体传感器	制作成本低; 作用条件温和	受温度、湿度影响; 灵敏度低	猪肉: 牛肉; 羊肉: 鸡肉	[31-33]
	酶生物传感器	可重复性和稳定性好	样品前处理繁琐; 酶提取成本高	鸡肉; 猪肉; 牛肉	[34,36]

3 频谱分析技术

频谱分析即通过粒子在能级之间跃迁产生的特征谱来确定待测物质的化学组成和相对含量, 具有准确和自动化程度高等优点。近年来, 该技术已经广泛应用于生鲜肉的新鲜度评价。

3.1 近红外光谱

近红外光谱是介于可见光和中红外之间的电磁辐射, 主要由分子从基态向高能级跃迁产生, 可以反映含氢基团(C—H、N—H、O—H)的振动频率和合频吸收。利用近红外光谱仪扫描不同贮藏阶段的肉品可以得到反映物质成分吸收系数和散射系数的特征图像, 通过合适的数据分析模型即可推测肉品的新鲜度信息, 例如

将多索引统计信息融合模型和近红外光谱联用可以定量检测猪肉的TVB-N含量和pH值^[37]; 此外, 将近红外光谱结合反向传播人工神经网络可以快速识别鸡肉中的假单胞菌的生长情况, 从而为延长货架期提供有效参考^[38]。

近红外光谱技术在检测中不需要添加任何化学试剂, 只需要操作员控制软件即可完成分析, 但该技术也有一些问题亟待解决: 1) 应用于光谱分析的数据分析模型精度较低, 不能对肉品品质得出准确的结论, 有研究通过寻找与肉类品质密切相关的波长对模型进行校准, 但效果有限^[39]; 2) 近红外光谱仪的探头与样品需要保持在毫米范围内, 这使得设备的使用范围受到限制。研究发现装有卤素光源的探头可以与样品保持在30 cm或更远的范围内, 然而该光源会产生热量, 不适用于热敏性样品^[39]; 3) 单点近红外探头空间视野有限, 只能对完整肉胴体的局部信息进行检测, 因而高灵敏度的多探头光谱技术成为未来的发展趋势。

3.2 荧光光谱

荧光光谱是基于激发态的电子在释能过程中会产生荧光的原理而形成, 具有灵敏度高、选择性强以及需样量少等特点, 目前已广泛应用于生鲜肉的品质分析。生鲜肉由于脂质氧化和蛋白水解会产生具有荧光特性的物质, 包括卟琳、色氨酸、还原型辅酶以及核黄素等, 因而可将其作为光谱检测的目标物, 例如利用烟酰胺腺嘌呤二核苷酸(nicotinamide adenine dinucleotide, NADH)的荧光谱可以反映肉品在4℃和25℃下贮藏的腐败情况^[40], 同样, 由于低温下猪肉中的色氨酸分解减缓, 氧化反应微弱, 对应荧光峰强度的变化速率要比室温下慢^[41]。此外, 牛肉在脂质氧化过程中会产生卟琳, 其荧光信号与TBA含量之间有良好的相关性^[42]。

目前, 荧光光谱在实际应用中仍有一些值得关注的问题, 主要包括3个方面: 1) 并非所有的化学成分都能被激发产生荧光, 因此限制了光谱的使用范围^[43]; 2) 肉品中可能会存在多个荧光团而导致峰重叠, 使得识别特定的荧光团变得更加困难, 这需要进一步确定待测物质的激发波长和发射波长, 以优化光谱的实际性能; 3) 荧光光谱仪提供的数据包含大量的光谱信息, 需要进行数据筛选, 目前, 主成分分析法因能有效降低数据维度, 实现多变量数据的可视化而得到广泛应用。荧光光谱的灵敏度是近红外光谱的100倍, 且具有快速、准确的特点^[44], 在今后的研究中需深入探究不同物质的荧光特性, 以应对肌肉中的复杂成分。

3.3 核磁共振谱

核磁共振是基于活跃质子(¹H、¹³C、¹⁵N、¹²⁹Xe)在恒定磁场和脉冲射频中能级跃迁产生的共振信号来获取样品的化学成分和内部结构信息。在评价生鲜肉的新鲜度时, 核磁共振技术主要通过建模分析来检测靶标物质的

相对含量,例如该技术联合化学计量学可以监测牛肉贮藏过程中12种氨基酸浓度的变化,相比于存放3 d的样品,存放21 d的样品中氨基酸浓度明显增加,说明肌肉中的蛋白质被大量分解^[45],此外,基于偏最小二乘法模型可以建立横向弛豫时间 T_2 和多项感官性状的显著相关性,说明核磁共振技术在评价肉品的新鲜度时具有良好的效果^[46]。

相比于传统分析技术,核磁共振谱的检测过程是无损的,并且具有很高的准确性和重现性,但目前将核磁共振技术应用于肉品品质分析的实例仍非常有限,这主要包括两方面的原因:1)高分辨率的核磁共振光谱对磁场均匀性和外部磁场强度有很高的要求,这会增加分析成本以及延长获取实验数据所需的时间,考虑到大多数生鲜肉在销售过程中需要进行快速分析,高分辨率核磁共振光谱不适合这类应用;2)核磁共振仪的灵敏度较低,且缺乏具备专业理论知识的操作人员,开发简单的数据采集和分析软件、建立完备的光谱数据库可以促进核磁共振在肉品分析中的应用。

3.4 高光谱成像

高光谱成像将光谱技术和成像技术融为一体,可得到一个包含一维光谱维度和两维空间维度的三维数据立方体,因而同时具备高光谱分辨率和空间分辨能力。近年来,高光谱成像技术主要通过分析肉品的 K 值^[47]、TBA含量^[48]以及菌落总数^[49]等指标来提供可靠的新鲜度信息。在探究高光谱成像技术预测 K 值的可行性时,研究人员利用连续投影法和灰度共生矩阵来获取肉品的光谱数据和纹理数据,并以此建立偏最小二乘回归模型,该模型可以很好地评价猪肉的 K 值^[47]。当肉品被微生物污染后,内部的糖原、脂肪以及蛋白质等成分逐渐被分解,外部则出现变色、变黏等腐败现象,基于反向传播人工神经网络预测模型的高光谱成像技术可以对其内外属性同时作出评价,并与实验室测得的细菌总数相关联,因而具有良好的新鲜度预测效果^[49]。

高光谱成像技术已广泛应用于生鲜肉品质的定性分析中,但由于缺乏准确性而很少用于定量分析,为此,研究人员考虑从硬件和软件两方面来解决这一问题^[50]:一方面,微生物在肉品表面繁殖会产生黏液,这会使光谱仪在图像采集过程因镜面反射而引起光谱和图像失真,因此有必要通过开发更高光谱分辨率和空间分辨率的相机来提升硬件设备的精度;另一方面,高光谱的原始数据中存在大量冗余信息,这些与待测指标无关的信息不仅会严重影响数据分析的速度,而且会对分析结果产生不利影响。偏最小二乘法是目前定量分析中最常用的一种建模方法,可以从特征谱图中获取有效信息^[51]。

近年来生鲜肉新鲜度频谱分析技术表征研究汇总如表3所示。

表3 频谱分析技术分类

Table 3 Classification of spectral analysis

类别	优点	缺点	应用	参考文献
近红外光谱	成本低;快速无损;准确性高	数据处理繁杂;建模难度大;探头使用范围受限	猪肉、鸡肉	[37-38]
荧光光谱	高选择性;低检测限;快捷	待测物需含有荧光基团;存在荧光峰重叠现象	猪肉、牛肉	[40-42]
核磁共振谱	样品制备简单;精确度高;快速无损	小粒径样品无法得到内部清晰结构图;运行条件较为苛刻	牛肉、猪肉	[45-46]
高光谱成像	光谱分辨率高;波长覆盖范围广;图谱合一	数据庞大且分析困难;受硬件设备的制约	猪肉、鸡肉	[47-49]

4 其他技术

目前还有其他表征生鲜肉新鲜度的方法,例如通过实时荧光定量聚合酶链式反应技术可以在2~4 d内完成对酯化梭菌的鉴定,而传统检测方法需要3~4周^[52];通过介电泳技术可以分析生鲜肉老化过程中的介电特性,进而推算 K 值^[53]或贮藏时间^[54];通过生物阻抗技术可对生鲜肉的脂肪^[55]和水分^[56]等感官指标进行测定,进而推测新鲜度。虽然这些技术也可用于评价生鲜肉的新鲜度,但相比于前述方法仍比较耗时且操作繁琐,因此需要进行深入研究,进一步论证其可行性。

5 结 语

生鲜肉因其丰富的营养成分,容易在运输、贮藏以及销售过程中被微生物污染而导致腐败,因此有必要在出售前对新鲜度进行表征。本文对生鲜肉新鲜度表征技术的最新进展进行总结,包括感官仿生技术、智能响应技术以及光谱技术等,值得注意的是,上述方法均没有被广泛应用于生鲜肉新鲜度的评价中,传统的检测方法在实际应用中仍占据主导地位。对于感官仿生技术,由于肉品成分的高度复杂性,单一传感器不能准确地鉴定肉品的新鲜程度,需要联用多种检测技术来满足各种复杂的检测条件;对于智能响应技术,由于肉品中代谢物的存在不一定表示肉品品质下降,例如挥发性胺类^[57]和硫化氢,因此智能响应可能发生在没有任何感官劣化的产品中,提高响应的特异性和灵敏度将是今后研究的重点;对于光谱技术,以高光谱成像技术为例,目前还存在检测成本高、数据分析模型匮乏的问题,需要进一步开发硬件设施和分析模型来促进它们在新鲜度实时无损评估中的应用。

尽管将这些新技术作为生鲜肉新鲜度的常规表征工具还有很长的路要走,但它们已经表现出取代传统检测方法的巨大潜力,因此仍然值得在这些技术上继续进行投资和研究。

参考文献:

- [1] ESCUDER-GILABERT L, PERIS M. Review: highlights in recent applications of electronic tongues in food analysis[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2010, 665(1): 15-25. DOI:10.1016/j.aca.2010.03.017.
- [2] GIL L, BARAT J M, BAIGTS D, et al. Monitoring of physical-chemical and microbiological changes in fresh pork meat under cold storage by means of a potentiometric electronic tongue[J]. *Food Chemistry*, 2011, 126(3): 1261-1268. DOI:10.1016/j.foodchem.2010.11.054.
- [3] 韩剑众, 黄丽娟, 顾振宇, 等. 基于电子舌的肉品品质及新鲜度评价研究[J]. *中国食品学报*, 2008, 8(3): 125-132. DOI:10.16429/j.1009-7848.2008.03.012.
- [4] ZHANG X, ZHANG Y, MENG Q, et al. Evaluation of beef by electronic tongue system ts-5000z: flavor assessment, recognition and chemical compositions according to its correlation with flavor[J]. *PLoS ONE*, 2017, 10(9): e0137807. DOI:10.1371/journal.pone.0137807.
- [5] ROSA A R D, LEONE F, CHELI F, et al. Fusion of electronic nose, electronic tongue and computer vision for animal source food authentication and quality assessment: a review[J]. *Journal of Food Engineering*, 2017, 210: 62-75. DOI:10.1016/j.jfoodeng.2017.04.024.
- [6] TIMSORN K, THOOPBOOCHAGORN T, LERTWATTANASAKUL N, et al. Evaluation of bacterial population on chicken meats using a briefcase electronic nose[J]. *Biosystems Engineering*, 2016, 151: 116-125. DOI:10.1016/j.biosystemseng.2016.09.005.
- [7] PANIGRAHI S, BALASUBRAMANIAN S, GU H, et al. Neural-network-integrated electronic nose system for identification of spoiled beef[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2006, 39(2): 135-145. DOI:10.1016/j.lwt.2005.01.002.
- [8] WOJNOWSKI W, MAJCHRZAK T, DYMERSKI T, et al. Electronic noses: powerful tools in meat quality assessment[J]. *Meat Science*, 2017, 131: 119-131. DOI:10.1016/j.meatsci.2017.04.240.
- [9] HASAN N, EJAZ N, EJAZ W, et al. Meat and fish freshness inspection system based on odor sensing[J]. *Sensors*, 2012, 12(11): 15542-15557. DOI:10.3390/s121115542.
- [10] SUN X, YOUNG J, LIU J, et al. Prediction of pork loin quality using online computer vision system and artificial intelligence model[J]. *Journal of Animal Science*, 2018, 140: 72-77. DOI:10.1016/j.meatsci.2018.03.005.
- [11] TAHERI-GARAVAND A, FATAHI S, SHAHBAZI F, et al. A nondestructive intelligent approach to real-time evaluation of chicken meat freshness based on computer vision technique[J]. *Journal of Food Process Engineering*, 2019, 42(4): e13039. DOI:10.1111/jfpe.13039.
- [12] INNOCENT N, CEDRIC O, CHEN K, et al. Weight and volume estimation of poultry and products based on computer vision systems: a review[J]. *Poultry Science*, 2021, 100(5): 101072. DOI:10.1016/j.psj.2021.101072.
- [13] CHMIEL M, SŁOWIŃSKI M. The use of computer vision system to detect pork defects[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2016, 73: 473-480. DOI:10.1016/j.lwt.2016.06.054.
- [14] KHLIJI S, VEN R, VAN DE LAMB T A, et al. Relationship between consumer ranking of lamb colour and objective measures of colour[J]. *Meat Science*, 2010, 85(2): 224-229. DOI:10.1016/j.meatsci.2010.01.002.
- [15] TOMASEVIC I, TOMOVIC V, MILOVANOVIC B, et al. Comparison of a computer vision system vs. traditional colorimeter for color evaluation of meat products with various physical properties[J]. *Meat Science*, 2019, 148: 5-12. DOI:10.1016/j.meatsci.2018.09.015.
- [16] JACKMAN P, SUN D, ALLEN P. Recent advances in the use of computer vision technology in the quality assessment of fresh meats[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2011, 22(4): 185-197. DOI:10.1016/j.tifs.2011.01.008.
- [17] 田晓静, 王俊. 质构分析在肉制品检测中的应用[J]. *食品安全质量检测学报*, 2014, 5(6): 1654-1660. DOI:10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.2014.06.015.
- [18] 田晓静, 文绍山, 申晓蓉, 等. 基于质地特性的鸡肉新鲜度研究[J]. *食品工业科技*, 2012, 33(17): 63-66. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2012.17.063.
- [19] 徐亚丹, 代丽. 牛肉低温储藏期间质构参数分析及新鲜度指标的确定[J]. *农业工程学报*, 2016, 32(12): 267-272. DOI:10.11975/j.issn.1002-6819.2016.12.038.
- [20] DAMEZ J L, CLERJON S. Meat quality assessment using biophysical methods related to meat structure[J]. *Meat Science*, 2008, 80(1): 132-149. DOI:10.1016/j.meatsci.2008.05.039.
- [21] ALIZADEH-SANI M, MOHAMMADIAN E, RHIM J, et al. pH-Sensitive (halochromic) smart packaging films based on natural food colorants for the monitoring of food quality and safety[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2020, 105: 93-144. DOI:10.1016/j.tifs.2020.08.014.
- [22] MAHMOOD A, MILAD TI, ESAMIL M, et al. pH-responsive color indicator films based on methylcellulose/chitosan nanofiber and barberry anthocyanins for real-time monitoring of meat freshness[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 166: 741-750. DOI:10.1016/j.IJBIOMAC.2020.10.231.
- [23] 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. DOI:10.11975/j.issn.1002-6819.2021.04.004.
- [24] GUO L L, WANG T, WU Z H, et al. Portable food-freshness prediction platform based on colorimetric barcode combinatorics and deep convolutional neural networks[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(45): 2004805. DOI:10.1002/adma.202004805.
- [25] SHUKLA V, KANDEEPAN G, VISHNURAJ M R. Development of on-package indicator sensor for real-time monitoring of buffalo meat quality during refrigeration storage[J]. *Food Analytical Methods*, 2015, 8(6): 1591-1597. DOI:10.1007/s12161-014-0066-6.
- [26] 孙文秀, 孙武亮, 武玲玲, 等. 一种具有鉴定肉品品质的双指示智能标签及其制作方法与用途: CN111472092A[P]. 2020-07-31[2020-08-28]. <https://zhuanli.tianyancha.com/59a6f1c1a22c836f50e3be86d9539753>.
- [27] HAN J, LI Y, YUAN J, et al. To direct the self-assembly of AIEgens by three-gear switch: morphology study, amine sensing and assessment of meat spoilage[J]. *Sensors & Actuators: B Chemical*, 2018, 258: 373-380. DOI:10.1016/j.snb.2017.11.127.
- [28] SMOLANDER M, HURME E, LATVA-KALA K, et al. Myoglobin-based indicators for the evaluation of freshness of unmarinated broiler cuts[J]. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 2002, 3(3): 279-288. DOI:10.1016/S1466-8564(02)00043-7.
- [29] SMOLANDER M, HURME E, KOIVISTO M, et al. Indicator. WO/2004/102185[P]. 2004-03-25[2004-11-25]. <https://patentscope2.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO2004102185&tab=PCTBIBLIO>.
- [30] EGAN A F, SHAY B J, ROGERS P. Factors affecting the production of hydrogen sulphide by *Lactobacillus sake* L13 growing on vacuum-packaged beef[J]. *Journal of Applied Bacteriology*, 1989, 67(3): 255-262. DOI:10.1111/j.1365-2672.1989.tb02493.x.
- [31] CHANG L Y, CHUANG M Y, ZAN H W, et al. One-minute fish freshness evaluation by testing the volatile amine gas with an ultrasensitive porous-electrode-capped organic gas sensor system[J]. *ACS sensors*, 2017, 2(4): 531-539. DOI:10.1021/acssensors.6b00829.

- [32] EOM K, HYUN K, LIN S, et al. The meat freshness monitoring system using the smart RFID tag[J]. International Journal of Distributed Sensor Networks, 2014, 10(7): 591812. DOI:10.1155/2014/591812.
- [33] ANUSANKARI S, GANESH A B, SUBASRI R, et al. Optical determination of carbon dioxide and oxygen by a fluorescent membrane to evaluate the freshness of meat products[J]. Instrumentation Science & Technology, 2019, 47(6): 640-665. DOI:10.1080/10739149.2019.1622132.
- [34] DEVI R, YADAV S, NEHRA R, et al. An amperometric hypoxanthine biosensor based on Au@FeNPs for determination of hypoxanthine in meat samples[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2013, 62: 629-635. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2013.10.009.
- [35] WANG G, SUN J, YAO Y, et al. Detection of inosine monophosphate (IMP) in meat using double-enzyme sensor[J]. Food Analytical Methods, 2020, 13(2): 420-432. DOI:10.1007/s12161-019-01652-y.
- [36] OMANOVIC-MIKLICANIN E, VALZACCHI S. Development of new chemiluminescence biosensors for determination of biogenic amines in meat[J]. Food Chemistry, 2017, 235: 98-103. DOI:10.1016/j.foodchem.2017.05.031.
- [37] QU F, REN D, HE Y, et al. Predicting pork freshness using multi-index statistical information fusion method based on near infrared spectroscopy[J]. Meat Science, 2018, 146: 59-67. DOI:10.1016/j.meatsci.2018.07.023.
- [38] 陈全胜, 王名星, 郭志明, 等. 鸡肉中假单胞菌的近红外光谱快速识别[J]. 农业机械学报, 2017, 48(8): 328-334. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2017.08.039.
- [39] DIXIT Y, CASADO-GAVALDA M P, CAMA-MONCUNILL R, et al. Developments and challenges in online NIR spectroscopy for meat processing[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2017, 16(6): 1172-1187. DOI:10.1111/1541-4337.12295.
- [40] PU Y, WANG W, ALFANO R R. Optical detection of meat spoilage using fluorescence spectroscopy with selective excitation wavelength[J]. Applied Spectroscopy, 2013, 67(2): 210-213. DOI:10.1366/12-06653.
- [41] 任梦佳, 丁城桥, KONDO N, 等. 冷鲜猪肉的三维荧光光谱特征研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(11): 3434-3438. DOI:10.3964/k.issn.1000-0593(2018)11-3434-05.
- [42] POUZO L, ZARITZKY N, PAVAN E, et al. Utilization of fluorescence spectroscopy as a novel approach to evaluate the oxidative stability in beef retail displayed[J]. Meat Science, 2016, 119: 7-13. DOI:10.1016/j.meatsci.2016.03.027.
- [43] WU B L, DAHLBERG K, GAO X, et al. A rapid method based on fluorescence spectroscopy for meat spoilage detection[J]. International Journal of High Speed Electronics and Systems, 2018, 27: 9. DOI:10.1142/S0129156418400256.
- [44] ALEXANDER S. Analysis of various solid samples by synchronous fluorescence spectroscopy and related methods: a review[J]. Talanta, 2020, 216: 120944. DOI:10.1016/j.talanta.2020.120944.
- [45] GRAHAM S F, KENNEDY T, CHEVALLIER O, et al. The application of NMR to study changes in polar metabolite concentrations in beef *longissimus dorsi* stored for different periods post mortem[J]. Metabolomics, 2010, 6(3): 395-404. DOI:10.1007/s11306-010-0206-y.
- [46] STRAADT I K, AASLYNG M D, BERTRAM H C. An NMR-based metabolomics study of pork from different crossbreeds and relation to sensory perception[J]. Meat Science, 2014, 96(2): 719-728. DOI:10.1016/j.meatsci.2013.10.006.
- [47] CHENG W, SUN D, PU H, et al. Integration of spectral and textural data for enhancing hyperspectral prediction of *K* value in pork meat[J]. LWT-Food Science and Technology, 2016, 72: 322-329. DOI:10.1016/j.lwt.2016.05.003.
- [48] XIONG Z, SUN D, PU H, et al. Non-destructive prediction of thiobarbituric acid reactive substances (TBARS) value for freshness evaluation of chicken meat using hyperspectral imaging[J]. Food Chemistry, 2015, 179: 175-181. DOI:10.1016/j.foodchem.2015.01.116.
- [49] HUANG L, ZHAO J, CHEN Q, et al. Rapid detection of total viable count (TVC) in pork meat by hyperspectral imaging[J]. Food Research International, 2013, 54(1): 821-828. DOI:10.1016/j.foodres.2013.08.011.
- [50] PRIETO N, OSIK A, AALHUS J L, et al. Application of hyperspectral imaging on meat and meat products[J]. CAB Reviews, 2018, 13(42): 1-11. DOI:10.1079/PAVSNNR201813042.
- [51] WANG C, WANG S, HE X, et al. Combination of spectra and texture data of hyperspectral imaging for prediction and visualization of palmitic acid and oleic acid contents in lamb meat[J]. Meat Science, 2020, 169: 108194. DOI:10.1016/j.meatsci.2020.108194.
- [52] BRIGHTWELL G, CLEMENS R. Development and validation of a real-time PCR assay specific for *Clostridium estertheticum* and *C. estertheticum*-like psychrotolerant bacteria[J]. Meat Science, 2012, 92(4): 697-703. DOI:10.1016/j.meatsci.2012.06.025.
- [53] CASTRO-GIRÁLDEZ M, TOLDRÁ F, FITO P. Low frequency dielectric measurements to assess post-mortem ageing of pork meat[J]. LWT-Food Science and Technology, 2011, 44(6): 1465-1472. DOI:10.1016/j.lwt.2011.01.002.
- [54] TRABELSI S. Measuring changes in radio-frequency dielectric properties of chicken meat during storage[J]. Journal of Food Measurement and Characterization, 2018, 12(2): 683-690. DOI:10.1007/s11694-017-9681-4.
- [55] AFONSO J, GUEDES C, SANTOS V, et al. Utilization of bioelectrical impedance to predict intramuscular fat and physicochemical traits of the beef *longissimus thoracis et lumborum* muscle[J]. Foods, 2020, 9(6): 836. DOI:10.3390/foods9060836.
- [56] YANG Y, WANG Z, DING Q, et al. Moisture content prediction of porcine meat by bioelectrical impedance spectroscopy[J]. Mathematical and Computer Modelling, 2013, 58(3): 819-825. DOI:10.1016/j.mcm.2012.12.020.
- [57] BEKHIT A A, HOLMAN B W, GITERU S G, et al. Total volatile basic nitrogen (TVB-N) and its role in meat spoilage: a review[J]. Trends in Food Science & Technology, 2021, 109: 280-302. DOI:10.1016/j.tifs.2021.01.006.