doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2025.04.048

基于氮掺杂石墨烯量子点的便携式猪肉新鲜度实时荧光检测系统研究

史　策[1]　侯梦园[1,2]　杨信廷[3,4]　吉增涛[5]　许　倩[6]　郭东起[6]

(1.北京市农林科学院信息技术研究中心,北京 100097;2.华中农业大学工学院,武汉 430070;
3.国家农业信息化工程技术研究中心,北京 100097;4.农产品质量安全追溯技术及应用国家工程实验室,北京 100097;
5.农业农村部农产品冷链物流技术重点实验室,北京 100097;6.塔里木大学食品科学与工程学院,塔里木 843300)

摘要:提出了一种新型的便携式实时荧光检测系统,旨在实现生鲜猪肉新鲜度的实时检测。该系统主要由两大部分组成:氮掺杂石墨烯量子点(N-GQDs)荧光纳米材料的研究和便携式荧光检测装置的创制。通过透射电子显微镜、傅里叶变换红外光谱和 X 射线光电子能谱等技术对 N-GQDs 形貌、结构和表面官能团进行分析,证实 N-GQDs 被成功合成;探讨了 N-GQDs 的光学特性,证明了 N-GQDs 对胺类物质具有优异的灵敏度和选择性;通过响应机理分析,表明 N-GQDs 与 NH_3 之间产生了静态猝灭效应。便携式荧光传感器检测装置包括硬件设计和软件设计,主要包含 5 个模块,分别是光源激发模块、荧光检测模块、温湿度检测模块、无线通讯模块和阈值报警模块;通过无线通讯模块将检测数据实时传输至手机 APP 和上位机,实现了数据的可视化和存储。将 N-GQDs 荧光纳米材料与便携式荧光检测装置结合开发了便携式实时荧光猪肉新鲜度检测系统,并在生鲜猪肉中进行了系统性能实验验证。实现冷藏(4℃)和室温(25℃)条件下猪肉 TVB-N 含量精准检测并表现出优异的线性关系($R^2_{25℃}$ = 0.97,$R^2_{4℃}$ = 0.92)。

关键词:猪肉新鲜度;氮掺杂石墨烯量子点;荧光检测装置;实时检测;便携式

中图分类号:TS207.3　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-1298(2025)04-0512-10　　**OSID**:

Fluorescence Sensor Based on Nitrogen-doped Graphene Quantum Dot Nanomaterials for Pork Freshness Detection

SHI Ce[1]　HOU Mengyuan[1,2]　YANG Xinting[3,4]　JI Zengtao[5]　XU Qian[6]　GUO Dongqi[6]

(1. *Information Technology Research Center, Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences, Beijing* 100097, *China*
2. *College of Engineering, Huazhong Agricultural University, Wuhan* 430070, *China*
3. *National Research Center of Agricultural Informatization Engineering Technology, Beijing* 100097, *China*
4. *National Engineering Laboratory of Agricultural Product Quality and Safety Traceability Technology and Application, Beijing* 100097, *China*
5. *Key Laboratory of Cold Chain Logistics Technology for Agricultural Products, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing* 100097, *China*
6. *College of Food Science and Engineering, Tarim University, Tarim* 843300, *China*)

Abstract: A portable real-time fluorescence detection system was proposed for real-time detection of fresh pork freshness. The system consisted of two main parts, i.e., the research of nitrogen-doped graphene quantum dots (N-GQDs) fluorescent nanomaterials and the creation of portable fluorescence detection device. The morphology, structure and surface functional groups of N-GQDs were analyzed by transmission electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy, and it was confirmed that N-GQDs was successfully synthesized. The optical properties of N-GQDs were discussed, and it was proved that N-GQDs had excellent sensitivity and selectivity to amines. The response mechanism analysis showed that there was a static quenching effect between N-GQDs and NH_3. The portable fluorescence sensor detection device included hardware design and software

收稿日期:2024-02-20　修回日期:2024-05-13

基金项目:国家重点研发计划项目(2022YFD2100500)和兵团指导性科技计划项目(TDZKCX202207)

作者简介:史策(1989—),女,副研究员,博士,主要从事农产品质量安全智能控制研究,E-mail:shice001@163.com

通信作者:杨信廷(1974—),男,研究员,博士,主要从事农产品供应链质量安全控制与溯源研究,E-mail:yangxt@nercita.org.cn

design, which mainly included five modules, namely light source excitation module, fluorescence detection module, temperature and humidity detection module, wireless communication module and threshold alarm module. Through the wireless communication module, the detection data was transmitted to the mobile phone APP and the host computer in real time, and the data was visualized and stored. A portable real-time fluorescence pork freshness detection system was developed by combining N－GQDs fluorescent nanomaterials with portable fluorescence detection device, and its performance was verified by experiments in fresh pork. The precise detection of TVB-N in pork at cold storage (4℃) and room temperature (25℃) showed excellent linear relationships ($R^2_{25℃}=0.97$, $R^2_{4℃}=0.92$).

Key words: pork freshness; N－GQDs; fluorescence detection device; real-time detection; portable

0　引言

挥发性盐基氮(Total volatile basic nitrogen, TVB-N)含量、菌落总数、pH 值、感官评价以及颜色(L^*、a^* 和 b^*)等都是评估生鲜猪肉新鲜度的重要指标[1-3]。在传统的检测技术中,色差仪[4-6]、pH 计和凯氏定氮仪都是用于测定相关指标的工具[7-9]。尽管这些方法在适用性、标准化以及定量和定性分析上都有其优势,但它们在测量过程中存在复杂和耗时长等问题,不利于冷链物流中生鲜猪肉新鲜度现场实时检测[10-11]。因此,开发一种快速无损检测装置,以实现生鲜猪肉的新鲜度实时检测是非常必要的[12]。

现阶段,市场上缺乏能够无损检测猪肉新鲜度的便携检测设备,为了解决这一问题,可采用荧光检测技术对猪肉新鲜度进行研究。荧光检测技术在生物医学、环境监测以及食品安全等领域都有广泛的应用[13]。荧光标记的分子高度稳定性和长久使用寿命使得荧光检测方法变得更加稳定和可信。随着电子信息技术和生物医学传感技术的持续进步和发展,开发出具有高灵敏度和特异性识别的便携式荧光传感器用于检测猪肉的新鲜度,已经成为研究热点。随着材料科学的不断进步,新型材料产业,如各类燃料和纳米材料等[14],已经取得了许多重大的研究突破。制备出性能稳定、灵敏度高、特异性强的传感材料[15]对于推动光学传感的发展尤为重要。

石墨烯量子点(Graphene quantum dots, GQDs)是一类新型荧光材料,具有多种优良性质,如较好的溶解性、荧光性能、低毒性和优异的生物相容性,在不同领域得到广泛应用[16-17]。近年来,GQDs 已经应用在荧光传感器、生物细胞和纳米医学等方面[18-23]。不同的 GQDs 因其制备的原料不同,在表面会形成不同的官能团[24-25],如氨基、羟基、巯基和羧基等,从而赋予其不同的特性[26]。氮掺杂石墨烯量子点具有很多优异性能。首先,具有很高的光吸收率和荧光量子产率,可以用于光电器件和生物成像。其次,氮掺杂可以改变石墨烯量子点的电子结构,使其具有更好的导电性和催化性能。此外,氮掺杂还可以增强石墨烯量子点化学稳定性,使其在环境中更加耐久。因此,基于量子点的纳米荧光分析体系具有设计灵活、灵敏度高、特异性好以及成本低等优势,对发展高效的生物分析和食品安全检测具有重要的意义,成为近年来生物食品领域中研究热点。

本文基于量子点荧光技术,开发便携式实时荧光检测系统,用于快速、无损地检测猪肉新鲜度。

1　材料与方法

1.1　材料与试剂

水合柠檬酸和尿素购自阿拉丁试剂有限公司。聚乙烯醇(PVA)、埃洛石(HNTs)、乙醇、甲基红、亚甲基蓝、氨、三甲胺、二甲胺、乙酸、盐酸均购自美国圣路易斯有限公司。二氧化碳、硫化氢、一氧化氮和二氧化氮购自北京信阳光普化工有限公司。氧化镁、甲基红指示剂和硼酸购自国药集团试剂有限公司,次甲基蓝指示剂购自北京百瑞极生物技术有限公司。电导率为 1.37 μS/cm、电阻率为 0.73 MΩ/cm 的蒸馏水购自屈臣氏公司。所有化学试剂都是分析纯级(99.5%),无需进一步提纯,可直接使用。

1.2　方法

1.2.1　N－GQDs 的制备

N－GQDs 制备方法采用一步水热法。将 1.4 g 水合柠檬酸和 1.2 g 尿素搅拌溶解在 50 mL 双蒸馏水中,形成前驱体溶液。将前驱体溶液在带聚四氟乙烯内衬不锈钢高压反应釜(100 mL)中 150℃水热处理 12 h。然后将混合物透析(截留分子质量为1 000 u)36 h,冷冻干燥,得到 N－GQDs 粉末备用。

1.2.2　N－GQDs 的表征

通过透射电子显微镜(TEM, JEM－2100 型,日本电子株式会社)观察 N－GQDs 溶液的内部结构,并进行粒径分布统计,标注晶格大小。通过傅里叶变换红外光谱仪(FT－IR, FT－IR650 型,天津

江东公司)记录红外光谱,分析官能团。通过 X 射线衍射(XRD)可以得到 X 射线衍射图谱,分析衍射角键位。通过使用 XPS 光谱仪(D/MAX 型,日本电子株式会社)记录 X 射线光电子能谱,分析官能团。

1.2.3 N-GQDs 的荧光特性分析

通过使用荧光光谱仪(FS5 型,Edinburgh Instruments Ltd.)在 360 nm 的激发波长 λ_{ex} 和 440 nm 的发射波长 λ_{em} 下记录 N-GQDs 的荧光光谱,激发和发射狭缝宽度均设置为 5 nm。

1.2.4 实验条件优化

对氨气检测环境的 pH 值条件、荧光猝灭时间条件以及量子点溶液浓度条件进行优化。

1.2.4.1 氨气检测的 pH 值条件优化

将定量的 N-GQDs 溶液在不同 pH 值(2~11)的磷酸盐缓冲溶液中加入 10 μL 氨水,等待 1 min 记录荧光强度以及荧光变化率。

1.2.4.2 荧光猝灭时间优化

将 10 μL 氨水加入到 N-GQDs 溶液中,每隔 30 s 观察其荧光强度变化,记录荧光强度趋于稳定的时间。

1.2.4.3 N-GQDs 浓度条件优化

分别取 N-GQDs 质量浓度为 0.025、0.04、0.05、0.08、0.1、0.125、0.2、0.25、0.5、1 mg/mL。检测在不同氨气浓度下的荧光强度。

1.2.5 N-GQDs/PVA 薄膜型荧光电极的制备

将 4 g PVA(聚乙烯醇)溶于 100 mL 水中,在 100℃下搅拌 30 min,得到 4% 的 PVA 溶液。将 0.5 mg N-GQDs 粉末溶于 10 mL 水中,再加入 10 mL 4% PVA 溶液,摇匀 20 min,置于玻璃皿中,45℃干燥 36 h。最终得到 N-GQDs/PVA。

1.3 薄膜型荧光电极实际应用验证

通过恒温箱进行 4℃和 25℃恒温贮藏,将薄膜型荧光电极裁剪成直径为 25 mm 的圆形,随后将薄膜型荧光电极与猪肉样品一同放进保温箱再放进冰箱,4℃和 25℃分别每隔 1 d 和 4 h 取出薄膜,通过荧光仪检测其荧光强度。

1.4 数据处理与统计分析

本研究均为 3 次平行测定并取其平均值,运用 Excel 软件进行数据统计与分析,文中的数据图利用 Origin Lab Pro v9.0 软件绘制。

2 便携式实时荧光检测系统设计与试验

提出了一种使用 N-GQDs 荧光纳米材料的便携式实时荧光检测系统(图 1),实现对生鲜猪肉的新鲜度实时检测。便携式实时荧光检测系统主要包括两大部分,分别是 N-GQDs 荧光纳米材料研究和便携式荧光检测装置创制。最终将 N-GQDs 荧光纳米材料与便携式荧光检测装置结合进行系统性能试验验证。

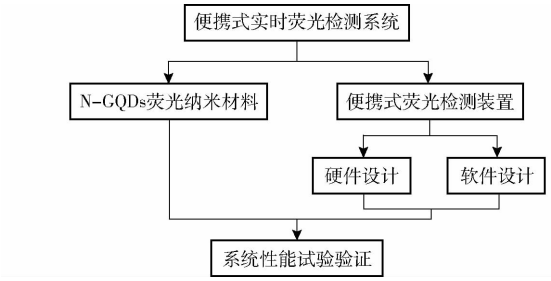


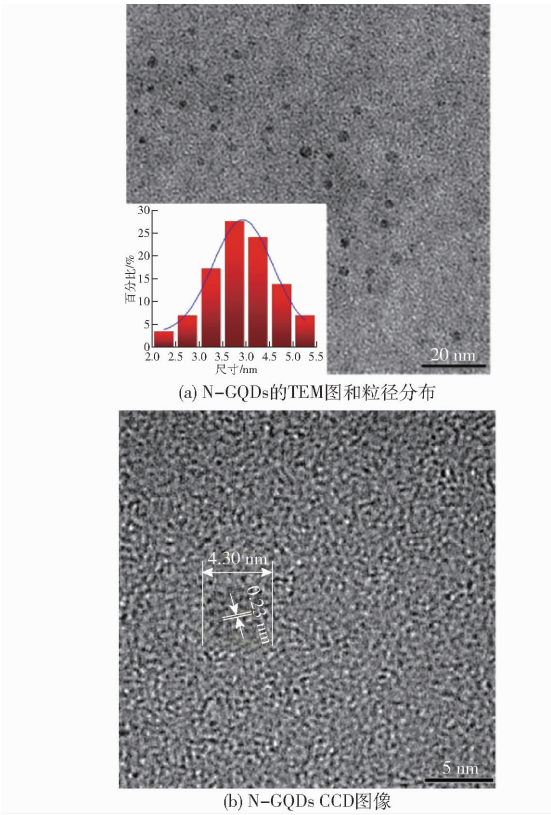
图 1 便携式荧光传感器检测系统结构框图

Fig. 1 Portable fluorescence sensor detection system

2.1 荧光纳米材料研究

2.1.1 N-CQDs 的表征

本文利用 TEM 对 N-GQDs 纳米材料的形貌和结构进行了表征。如图 2a 所示,所合成的 N-GQDs 呈现出圆形,分布均匀,散布良好。N-GQDs 粒径分布在 2.0~5.5 nm 范围内,这个范围相对狭窄,其中粒径 3.5~4.0 nm 的量子点最多,整体呈正态分布。证实了 N-GQDs 的结晶性良好。由图 2b 可以看出 N-GQDs 荧光探针存在着明显的晶格,晶格的间距经过测量为 0.65 nm。



(a) N-GQDs的TEM图和粒径分布

(b) N-GQDs CCD图像

图 2 N-GQDs 溶液 TEM 图和粒径分布及 N-GQDs CCD 图像

Fig. 2 TEM image and particle size distribution of N-GQDs solution and CCD images of N-GQDs

通过 FT－IR 研究 N－GQDs 表面的官能团。如图 3a 所示，N－GQDs 荧光探针的 FT－IR 光谱显示 3 224 cm^{-1}处的吸收带，归因于 COOH 中 O—H 的伸缩振动，1 579、1 403、1 338、1 166 cm^{-1}处的峰分别由 C═O、C—H、N—H/C—N 和 C—O 键的伸缩振动引起。从结果中可以看出 N－GQDs 荧光探针中存在的羟基、羧基和氨基，有利于 N－GQDs 在水中的均匀稳定分散[27]。

从图 3b 可以看出 N－GQDs 分别在 2θ 为 11.9°、27.0°、29.36°有峰，可得 N－GQDs 是晶形，含有晶体结构。

通过 XPS 可以分析出 N－GQDs 表面的元素构成。如图 4a 所示，在 284.8、402.4、532.0 eV 的位置 N－GQDs 显示出 3 个峰值，这 3 个峰分别对应 C1s、N1s 和 O1s 这 3 个轨道，它们所对应的相对原子百分比为 53.72%、15.62% 和 30.66%，这证明在合成过程中发生了胺化。C1s 的高分辨率 XPS 光谱如图 4b 所示，证实了 C—O—H/C、C—H/C—C官能团的存在；N1s 的高分辨率 XPS 光谱如图 4c 所示，表明在 N－GQDs 的表面存在 N—H、C— N/C≡N；O1s 的高分辨率 XPS 光谱如图 4d 所示，表明在 N－GQDs 的表面存在 H—O—C、C—O[28]；根据 XPS 分析，氮元素已经通过水热反应被有效地掺杂进 N－GQDs 表面。

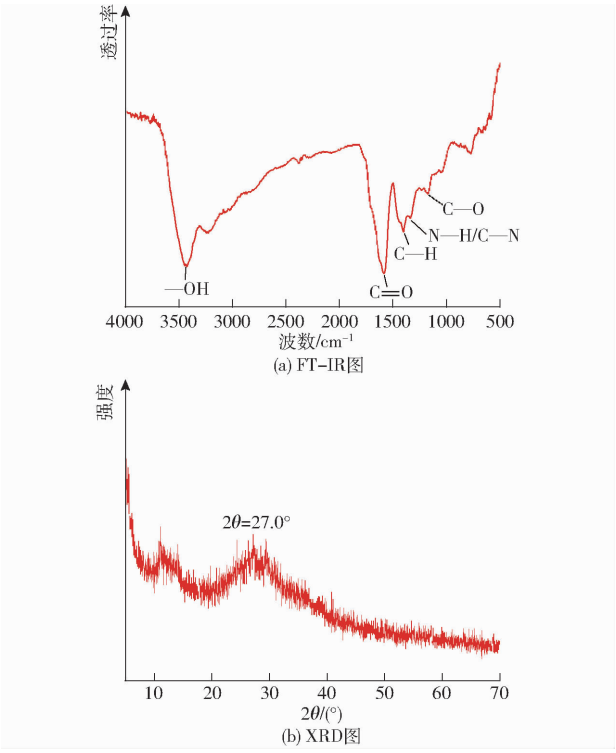


图 3　N－GQDs 溶液的 FT－IR 图及 XRD 图

Fig. 3　FT－IR diagram of N－GQDs solution and XRD pattern of N－GQDs solution

2.1.2　N－GQDs 溶液光学特性分析

通过分析 N－GQDs 在 300、310、320、330、340、350、360、370、380、390、400 nm 的荧光激发光谱，得出荧光特性，从图 5 可得，N－GQDs 的最佳激

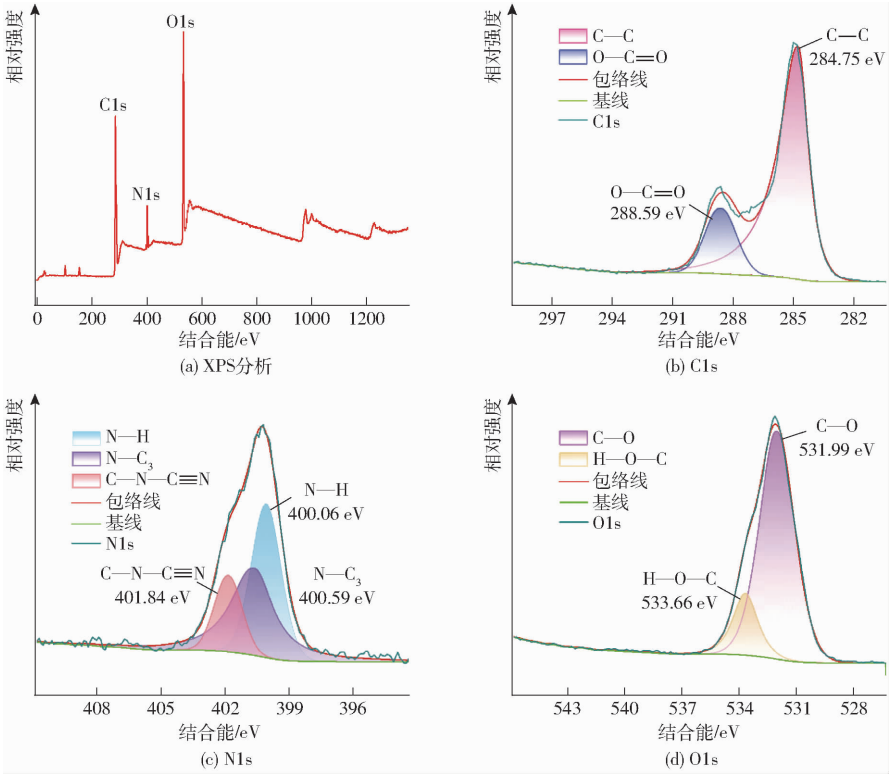


图 4　N－GQDs 溶液 XPS 分析图

Fig. 4　XPS analysis of N－GQDs solution

发波长为 360 nm,最佳发射波长为 440 nm。

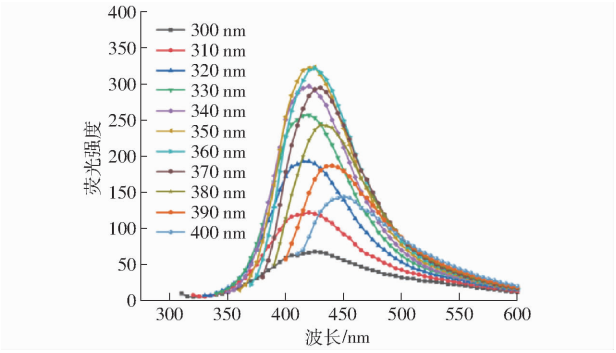
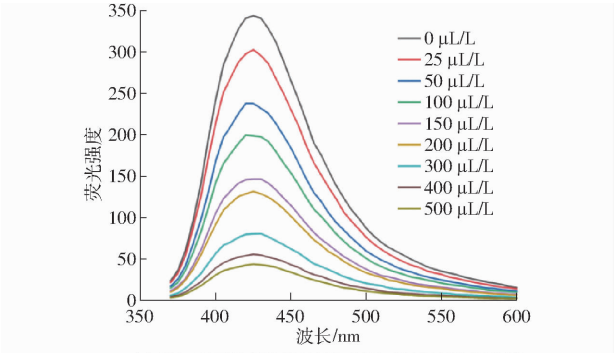


图 5 不同激发下 N－GQDs 溶液的发射光谱

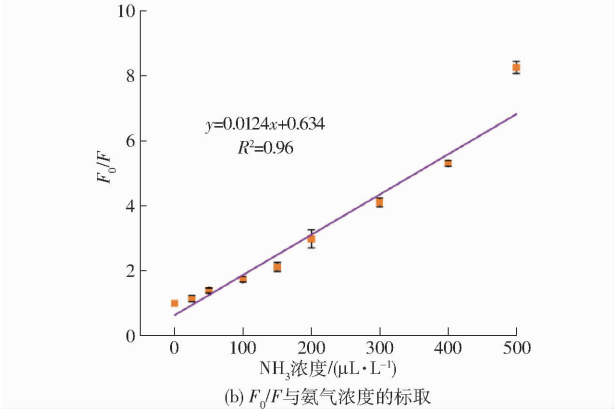
Fig. 5 Emission spectra of N－GQDs solution under different excitations

2.1.3 N－CQDs 溶液对氨气的响应

在图 6a 中可以看出,随着氨气的浓度(体积比)不断增加,N－GQDs 在发射波长为 440 nm 的荧光强度有着明显的下降趋势,图 6b(F_0为 N－GQDs 初始荧光强度,F 为添加氨气以后的 N－GQDs 荧光强度)表示 F_0/F 与 0～500 μL/L 氨气浓度的标取,图中显示出 F_0/F 与 NH_3浓度之间存在着良好的线性关系($R^2=0.96$)。



(a) 添加不同浓度氨气的N-GQDs溶液的荧光光谱



(b) F_0/F与氨气浓度的标取

图 6 添加不同浓度氨气的 N－GQDs 溶液的荧光光谱及 F_0/F 与氨气浓度的标取

Fig. 6 Fluorescence spectra of N－GQDs solution with different concentrations of ammonia and marking of F_0/F and ammonia concentration

2.1.4 N－CQDs 溶液对潜在影响气体的选择性

如图 7 所示,对一些存在潜在影响的物质(CO_2、NO、NO_2、H_2S、乙醇、醋酸、二甲胺(DMA)、三甲胺(TMA))对荧光强度的影响也进行了研究,如图 7 所示 N－GQDs 对 NH_3的响应最强,并且对 DMA 和 TMA 也具有良好的响应。DMA 对荧光变化率的影响为 18%,TMA 对荧光变化率的影响为 21%,NH_3对荧光变化率的影响为 39%。由于这 3 种物质占主要影响,因此其他物质对荧光变化率的影响可忽略不计。实验的结果表明,N－GQDs 对胺类物质的选择性高于其他的物质,所以 N－GQDs 对于检测 NH_3和胺类物质具有高灵敏度和强大的选择性。

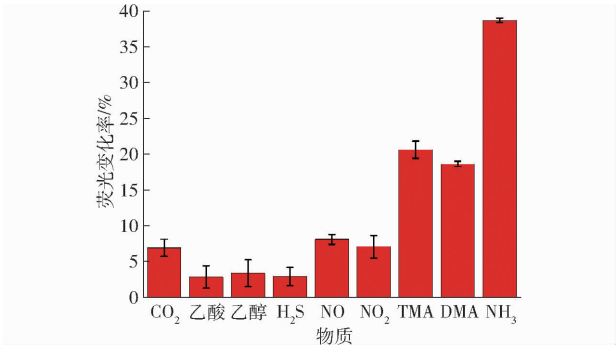


图 7 N－GQDs 溶液的选择性

Fig. 7 Selectivity of N－GQDs solution

2.1.5 实验条件优化

以 NH_3作为标准气体,优化了 NH_3检测的 pH 值条件、响应时间条件以及浓度条件。图 8a 表示 N－GQDs 在不同 pH 值(2～11)的磷酸盐缓冲溶液中加入氨水的荧光强度以及荧光变化率,可以看出石墨烯量子点在 pH 值为 7 时荧光强度以及荧光变化率达到最佳,因此 pH 值选用 7 为后续的实验条件。图 8b 为 N－GQDs 的响应时间优化,将氨水加入到 N－GQDs 溶液中,每隔 30 s 观察荧光强度的变化,随着时间的推移最终在 1 min 时荧光强度趋于稳定,说明响应时间为 1 min。图 8c 为N－GQDs 在不同浓度下荧光强度变化图。检测在 0.025、0.04、0.05、0.08、0.1、0.125、0.2、0.25、0.5、1 mg/mL N－GQDs 溶液下的荧光强度,发现随着 N－GQDs 浓度增加,荧光强度也逐渐增加,最终在 N－GQDs 质量浓度为 0.05 mg/mL 时趋于稳定,因此实验最终选取 N－GQDs 质量浓度为 0.05 mg/mL 作为后续实验条件。

2.1.6 响应机理分析

量子点的荧光猝灭机制复杂,一般包括荧光共振能量转移(FRET)、光致电子转移(PET)、静态猝灭效应(SQE)和动态猝灭。FRET、PET 和动态猝灭在加入猝灭剂后会导致荧光团的荧光寿命衰减,而 IFE 和 SQE 则不会。通过时间分辨荧光

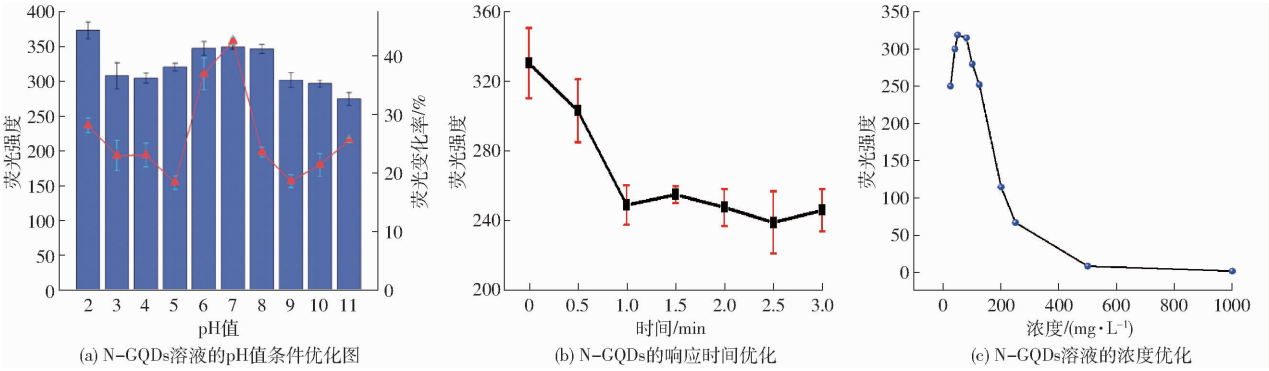


图 8　N－GQDs 溶液的 pH 值条件、响应时间及浓度优化图

Fig. 8　The pH condition, response time and concentration optimization diagrams of N－GQDs solution

光谱仪检测 N－GQDs 荧光探针的荧光寿命，结果如图 9a 所示，荧光衰减寿命分别为 4.01 ns 和 3.92 ns，两者几乎没有变化，表明在 N－GQDs 和 NH_3 之间没有发生 FRET、PET 和动态淬灭。如图 9b 所示，不含 NH_3 和含 NH_3 的 N－GQDs 荧光探针的 FT－IR 谱中峰位没有明显变化，表明 N－GQDs 和 NH_3 之间没有发生化学键变化，从而推断两者未发生化学反应。因此，推测 GQDs 和 NH_3 之间的反应机理为 SQE。

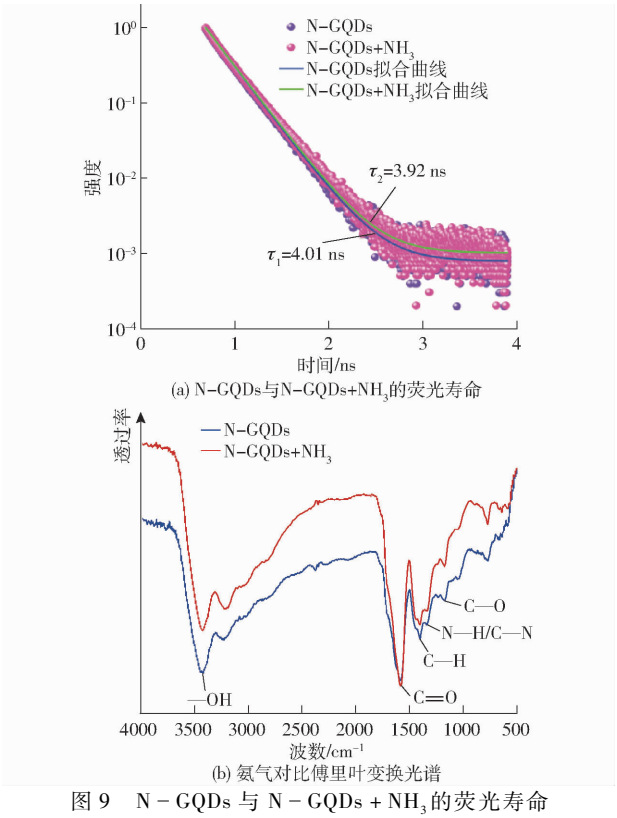


图 9　N－GQDs 与 N－GQDs＋NH_3 的荧光寿命及氨气对比傅里叶变换光谱

Fig. 9　Fluorescence lifetime of N－GQDs and N－GQDs＋NH_3 and comparison Fourier transform spectra of ammonia gas

2.1.7　N－CQDs/PVA 薄膜型荧光电极实际应用

2.1.7.1　25℃和 4℃猪肉 TVB-N 变化分析

图 10 为 25℃和 4℃贮藏期间的 TVB-N 含量（质量比）随时间的变化图，在 25℃贮藏条件下，猪肉的 TVB-N 含量随贮藏时间迅速增加，25℃贮藏 24 h 后TVB-N 含量为 20.86 mg/(100 g)，超过国家标准限值 20 mg/(100 g)。4℃贮藏条件下 TVB-N 含量增长速率相对 25℃较为缓慢，贮藏 8 d 后 TVB-N 含量为 21.56 mg/(100 g)，超过限值。两个温度条件贮藏下，TVB-N 含量均在贮藏后期增长速率逐渐增加，可能由于后期菌落总数呈指数增长，对蛋白质分解能力增强。

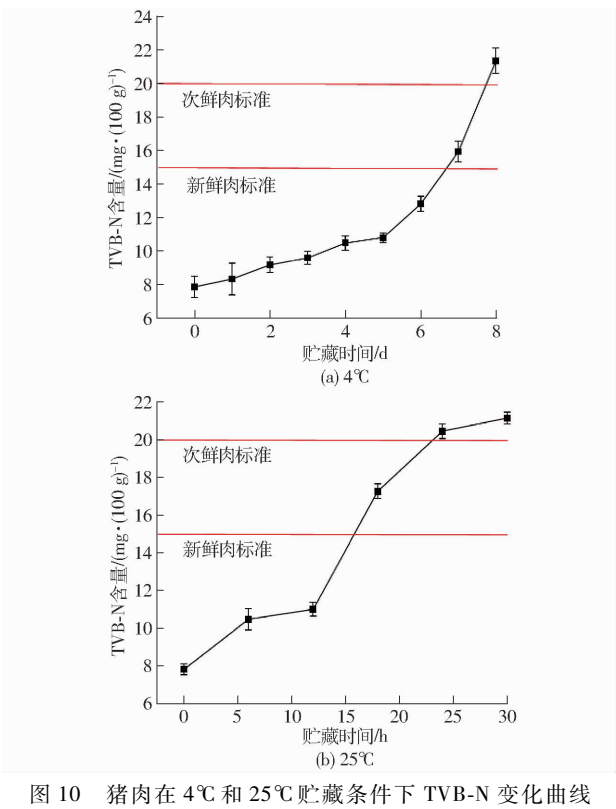


图 10　猪肉在 4℃和 25℃贮藏条件下 TVB-N 变化曲线

Fig. 10　Changes of TVB-N in pork stored at 4℃ and 25℃

2.1.7.2　薄膜型荧光电极实际应用

为了适用于本文的便携式荧光传感器检测系统，将 N－GQDs 溶液与 PVA 复合制备成薄膜型荧光电极。图 11a 和图 11c 分别为 25℃和 4℃下 N－GQDs/PVA 薄膜型荧光电极荧光强度和猪肉 TVB-N

含量随时间的变化。将猪肉样品和薄膜型荧光电极一起进行贮藏,可以看出随着时间的增加,薄膜型荧光电极的荧光强度逐渐减小,这是因为猪肉品质劣变产生了大量含氨类物质,通过静态淬灭作用导致薄膜型荧光电极的荧光强度变化。图 11b 为在 25℃下 N-GQDs/PVA 的薄膜型荧光电极与 25℃下测得的 TVB-N 含量的拟合曲线,TVB-N 含量与荧光强度呈线性关系,R^2 = 0.98。图 11d 为在 4℃下 N-GQDs/PVA 的薄膜型荧光电极与 4℃下测得的 TVB-N 含量的拟合曲线,TVB-N 含量与荧光强度也呈线性关系,R^2 = 0.94。可以看出不同贮藏温度下薄膜型荧光电极的荧光强度与时间都有着良好的线性关系,因此证明可以通过检测荧光强度来代替传统理化指标检测鱼肉新鲜度。

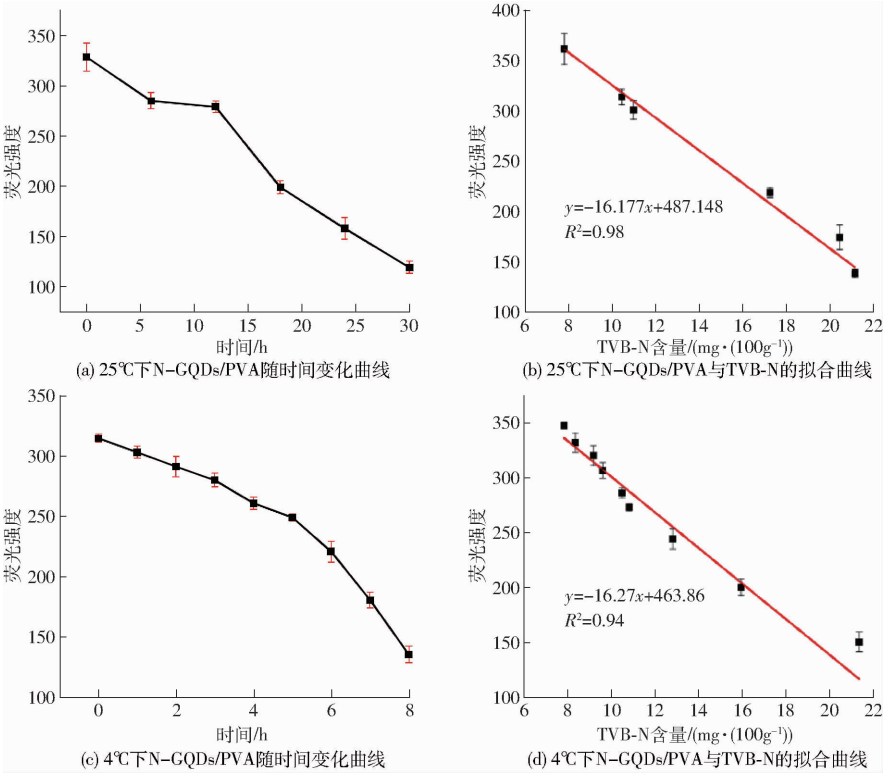


图 11 25℃和 4℃贮藏条件下 N-GQDs/PVA 随时间变化曲线以及 25℃和 4℃贮藏条件下 N-GQDs/PVA 与 TVB-N 的拟合曲线

Fig. 11 Changes of N-GQDs/PVA over time at 25℃ and 4℃ and fitting curves of N-GQDs/PVA and TVB-N at 25℃ and 4℃

2.2 便携式荧光检测装置创制

2.2.1 检测装置硬件设计和软件设计

2.2.1.1 硬件设计

本文提出的便携式荧光检测装置以 STC89C52RC 为核心处理器,通过其优秀的数据处理计算能力对系统进行调控,主要由光源激发模块、荧光检测模块、温湿度检测模块、无线通讯模块、阈值报警模块、STC89C52RC 最新系统板、OLED 显示等部分组成,系统构成图如图 12 所示。

(1)光源激发模块

根据荧光量子点的峰值波长选取 LED 波长范围,考虑光线强度、设计成本等因素,系统光源选用光谱波段为 360 ~ 365 nm,正常工作电压为 3.2 ~ 3.6 V,工作电流为 700 mA 的紫色大功率发光二极管,如图 13 所示。

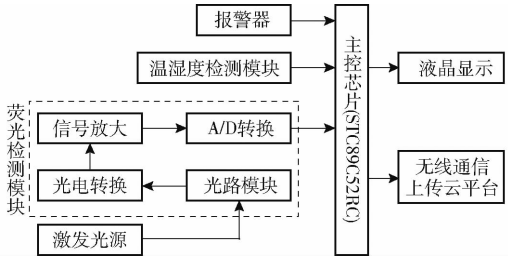


图 12 便携式荧光检测装置构成图

Fig. 12 Portable fluorescence sensor device structure schematic



图 13 紫色大功率发光二极管

Fig. 13 Purple high-power LED

(2)光源定时模块

根据该研究需要,设计了定时循环模块,可通过调节定时器模块上的按钮进行灭灯时间、亮灯时间、循环次数的设定。

(3)荧光检测模块

系统中光电器件是光电技术的核心,其性能直接决定仪器的精度、灵敏度和稳定性,它是将光信号转换成电信号的器件,理论基础是光电效应。本研究选用 BH1750 作为主要的荧光检测模块,BH1750 的内部由光敏二极管、运算放大器、ADC 采集、晶振等组成。光电二极管通过光生伏特效应将输入光信号转换成电信号,经运算放大电路放大后,由 ADC 采集电压,然后通过逻辑电路转换成 16 位二进制数存储在内部的寄存器中(光照越强,光电流越大,电压就越大)。

(4)温湿度检测模块

选用 DHT11 作为主要的温湿度检测模块,该模块含有已校准数字信号输出的温湿度复合传感器,该模块包括一个电阻式感湿元件和 NTC 测温元件。测量范围广,精度高。

(5)无线通讯模块

选用 ESP8266 蓝牙模块进行数据传输,该模块具有低成本、低功耗的特点,广泛应用于物联网和嵌入式系统。荧光检测装置将检测到的数据实时传输至 ESP8266 蓝牙模块,该模块配置为蓝牙服务器模式。手机 APP 和上位机作为蓝牙客户端,通过与 ESP8266 建立蓝牙连接,获取装置数据。在 ESP8266 端,通过编程实现数据的读取、封装和传输,使用蓝牙通信协议确保数据可靠传输。手机 APP 和上位机接收到数据后进行解析和处理,实现实时监测和记录。整个系统通过蓝牙实现了从装置到用户端的数据传输和应用。

(6)阈值报警模块

加入阈值报警模块,当实际温湿度以及荧光强度达到设定阈值时,荧光传感器便会通过蜂鸣器报警。阈值可以根据实际生产需要进行设定。

2.2.1.2　软件设计

开机后初始化外设和 LCD 显示界面,判断当前显示模式是否为正常显示模式,若是正常显示模式,则开始检测荧光强度和温湿度数值,同时将检测数据实时传输至云平台,判断检测数据是否超出阈值范围,如果超出则蜂鸣器报警。如果当前模式显示为非正常模式则判断是否有按键按下,如果有按键按下则进入设置功能界面。程序流程图如图 14 所示。

2.2.2　检测装置的工作原理

紫色大功率发光二极管发出 360 nm 波长的光,

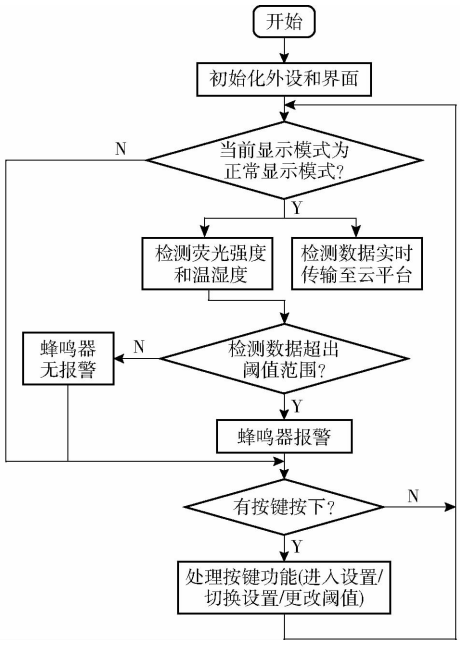


图 14　程序设计流程图

Fig. 14　Program design flowchart

通过照射薄膜型荧光电极,经过电极内部的吸收和反射,将反射出的光信号透过 440 nm 的滤光片到达荧光检测模块,光电二极管通过光生伏特效应将采集的光信号转换成电信号,经运算放大电路放大后,由 ADC 采集电压,经单片机系统处理,将检测结果显示在装置液晶屏上,同时手机 APP 和上位机同步显示数据。

2.2.3　便携式实时荧光检测系统性能试验验证

为评价便携式实时荧光检测系统的应用,将该系统应用于猪肉样品的新鲜度测定。将猪肉和荧光检测装置一同放进泡沫箱中,分别在冷藏(4℃)和室温(25℃)下储藏 8 d 和 30 h。便携式实时荧光检测装置检测到的数值分别 1 d 和 6 h 记录一次。

便携式荧光传感器装置对贮藏过程中猪肉进行检测的同时,通过 ESP8266 蓝牙模块将荧光检测数据实时呈现在手机 APP 端和上位机端(图 15),实现数据可视化和存储功能。

通过实验绘制了 4℃ 和 25℃ 下猪肉 TVB-N 含量与便携式荧光传感器的荧光强度相关联的拟合曲线,如图 16 所示,荧光检测装置在整个储存期间 25℃ 室温(R^2 = 0.97)和 4℃ 冷藏温度(R^2 = 0.92)下均表现出对 TVB-N 含量优异的线性度。

3　结束语

基于 N - GQDs 荧光纳米材料的独特光学特性,开发了一套生鲜猪肉新鲜度便携式荧光传感检测系统。通过一步水热法合成的 N - GQDs 在最



(a) 手机APP荧光数据 (b) 上位机荧光数据

图 15 手机 APP 荧光数据及上位机荧光数据显示界面

Fig. 15 Mobile APP fluorescence data and upper computer fluorescence data

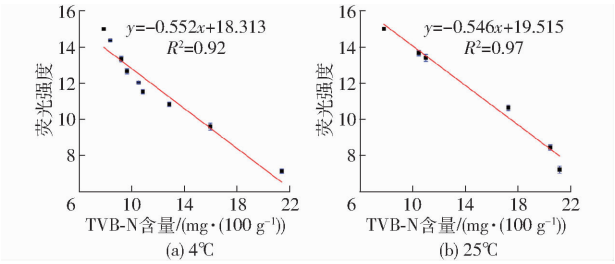


图 16 猪肉分别在 4℃和 25℃贮藏条件下荧光强度和 TVB-N 拟合曲线

Fig. 16 Fluorescence intensity and TVB-N fitting curves of pork stored at 4℃ and 25℃

佳条件(pH 值为 7,N - GQDs 质量浓度为 0.05 mg/mL,响应时间为 1 min)下表现出对 NH_3 浓度具有很好的响应,检测范围为 0 ~ 500 μL/L,线性度为 0.96。该系统的荧光检测装置以 STC89C52RC 单片机为核心,结合荧光检测、温湿度检测、无线通信等模块,实现了对荧光强度、温湿度检测,并通过阈值报警模块对异常情况进行提示。激发光源部分设计恒流源驱动光源,保证 LED 光稳定,同时设立定时模块控制激发光源工作时间。同时开发了手机 APP 和上位机软件以实时显示检测数据并支持数据存储与管理。将 N - GQDs 纳米材料置于荧光检测装置中进行了实验验证。结果显示,该荧光检测装置能够通过检测荧光强度变化来准确反映猪肉新鲜度,并且与传统理化指标(TVB-N 含量)有着良好的相关性($R^2_{4℃}=0.92$,$R^2_{25℃}=0.97$)。

参 考 文 献

[1] 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.
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)

[2] WANG J, SUN X, ZHANG H, et al. Dual-functional intelligent gelatin based packaging film for maintaining and monitoring the shrimp freshness[J]. Food Hydrocolloids, 2022, 124: 107258.

[3] WEI W, LI H, HARUNA S A, et al. Monitoring the freshness of pork during storage via near-infrared spectroscopy based on colorimetric sensor array coupled with efficient multivariable calibration[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2022, 113: 104726.

[4] 巫婷婷,赵书红,胡军勇,等. 猪肌肉颜色测定方法与结果表述的研究[I]. 河南农业科学,2018,47(10):125 - 129.
WU Tingting, ZHAO Shuhong, HU Junyong, et al. Study on the determination method and results expression of meat color for pork[I]. Journal of Henan Agricultural Sciences, 2018,47(10): 125 - 129. (in Chinese)

[5] 王伟,李敬,张军民,等. 基于光谱和色度信息的猪肉肉色研究[J]. 动物营养学报,2023,35(5):3342 - 3348.
WANG Wei, LI Jing, ZHANG Junmin, et al. Research of pork color based on spectral and chromaticity information[J]. Chinese Journal of Animal Nutrition, 2023, 35(5):3342 - 3348. (in Chinese)

[6] DANG D S, BUHLER J F, STAFFORD C D, et al. Nix Pro 2 and Color Muse as potential colorimeters for evaluating color in foods[J]. LWT—Food Science and Technology, 2021, 147(8): 111648.

[7] 中华人民共和国农业部. 猪肌肉品质测定技术规范:NY/T 821—2004[S]. 北京:中国标准出版社,2004.

[8] 陈韵,陈桂云,黎颖欣,等. 冻猪肉中挥发性盐基氮含量测定的不确定度评定[J]. 现代食品,2022,28(13):168 - 171.
CHEN Yun, CHEN Guiyun, LI Yingxin, et al. Evaluation of uncertainty in determination of total volatile basic nitrogen in frozen pork by automatic kjeldahl apparatus method[J]. Modern Food, 2022, 28(13): 168 - 171. (in Chinese)

[9] 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 Ao, LING Yuxin, SITU Yin, et al. Effect of different storage temperature on determination level of volatile basic nitrogen in pork[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2020, 11(13): 4285 - 4290. (in Chinese)

[10] LI J, ZHANG N, YANG X, et al. RhB@ MOF－5 composite film as a fluorescence sensor for detection of chilled pork freshness[J]. Biosensors, 2022, 12(7): 544.
[11] 张善娇. 基于 O2O 模式的生鲜农产品配送研究[I]. 中国储运,2023(3):52－53.
[12] 刘小红,陈瑶生. 2022 年生猪产业发展状况、未来发展趋势与建议[J]. 中国畜牧杂志,2023,59(3):264－268.
LIU Xiaohong, CHEN Yaosheng. Development status, future development trend and suggestions of pig industry in 2022[J]. Chinese Journal of Animal Science, 2023, 59(3): 264－268. (in Chinese)
[13] MENG Y, YUAN C, DU C, et al. A coumarin-based portable fluorescent probe for rapid turn-on detection of amine vapors [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2021, 262: 120152.
[14] WANG X D, WOLFBEIS O S. Fiber-optic chemical sensors and biosensors[J]. Analytical Chemistry, 2016, 88(1): 203－227.
[15] 代圣力. 基于布拉格光栅的高灵敏度光纤流量传感器研究[D]. 武汉: 武汉理工大学,2019.
DAI Shengli. Research on high sensitivity fiber optic flow sensor based on FBG[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2019. (in Chinese)
[16] 冯成洪,林建德,邵坚,等. 欧美国家畜禽养殖业中雌激素管理法规及措施[J]. 环境污染与防治,2011,33(12): 82－86.
FENG Chenghong, LIN Jiande, SHAO Jian, et al. European and American countries of livestock and poultry breeding industry in estrogen management regulations and measures[J]. Journal of Environmental Pollution and Control, 2011, 33(12): 82－86. (in Chinese)
[17] PU H, HUANG Z, SUN D W, et al. Recent advances in the detection of beta-estradiol in food matrices: a review[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2019, 59(13): 2144－2157.
[18] MOORE S C, MATTHEWS C E, OU SHU X, et al. Endogenous estrogens, estrogen metabolites, and breast cancer risk in postmenopausal Chinese women[J]. Journal of the National Cancer Institute, 2016, 108(10): djw103.
[19] NELLES J L, HU W Y, PRINS G S. Estrogen action and prostate cancer[J]. Expert Review of Endocrinology & Metabolism, 2011, 6(3): 437－451.
[20] ZHANG G L, LI T, ZHANG J, et al. A simple FRET-based turn-on fluorescent aptasensor for 17p-estradiol determination in environmental water, urine and milk samples[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 273: 1648－1653.
[21] AMJADI M, JALILI R. Molecularly imprinted polymer-capped nitrogen-doped graphene quantum dots as a novel chemiluminescence sensor for selective and sensitive determination of doxorubicin[J]. RSC Advances, 2016, 6(89): 86736－86743.
[22] DONG Y, DAI R, DONG T, et al. Photo luminescence, chemiluminescence and anodic electrochemiluminescence of hydrazide-modified graphene quantum dots[J]. Nanoscale, 2014, 6(19): 11240－11245.
[23] GARDINI L, CAPITANIO M, PAVONE F S. 3D tracking of single nanoparticles and quantum dots in living cells by out-of-focus imaging with diffraction pattern recognition[J]. Scientific Reports, 2015, 5(1): 16088.
[24] SHI Y, PENG D D, SHI C H, et al. Selective determination of trace17β-estradiol in dairy and meat samples by molecularly imprinted solid-phase extraction and HPLCU[J]. Food Chemistry, 2011, 126(4): 1916－1925.
[25] ZHANG K, FENT K. Determination of two progestin metabolites(17α-hydroxypregnanolone and pregnanediol) and different classes of steroids (androgens, estrogens, corticosteroids, progestins) in rivers and wastewaters by high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (HPLC－MS/MS)[J]. Science of the Total Environment, 2018, 610－611: 1164－1172.
[26] AZZOUZ A, SOUHAIL B, BALLESTEROS E. Determination of residual pharmaceuticals in edible animal tissues by continuous solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry[J]. Talanta, 2011, 84(3): 820－828.
[27] 王晓敏. 氮掺杂石墨烯量子点在环境和生物样品分析中的应用研究[D]. 太原: 山西师范大学,2020.
WANG Xiaomin. Application of nitrogen-doped graphene quantum dots in environmental and biological sample analysis[D]. Taiyuan: Shanxi Normal University, 2020. (in Chinese)
[28] 白小花. 氮掺杂碳纳米管及氧化石墨烯薄膜的制备及其性能研究[D]. 桂林: 广西师范大学,2019.
BAI Xiaohua. Preparation and properties of nitrogen-doped carbon nanotubes and graphene oxide films[D]. Guilin: Guangxi Normal University,2019. (in Chinese)