

doi:10.3969/j.issn.2095-6002.2018.01.011

文章编号:2095-6002(2018)01-0083-06

引用格式:赵广华,苏维均,谢涛.基于TDLAS技术判定猪肉挥发性盐基氮含量[J].食品科学技术学报,2018,36(1):83-88.



ZHAO Guanghua, SU Weijun, XIE Tao. Determination of volatile basic nitrogen in pork based on TDLAS technique[J].

Journal of Food Science and Technology, 2018,36(1):83-88.

基于 TDLAS 技术判定猪肉挥发性盐基氮含量

赵广华, 苏维均*, 谢涛

(北京工商大学 计算机与信息工程学院/食品安全大数据技术北京市重点实验室, 北京 100048)

摘要:挥发性盐基氮(TVB-N)含量是猪肉新鲜度检测中的一项重要指标。为了检测猪肉变质过程中挥发出的硫化氢气体(H_2S)浓度,设计了一套基于激光气体检测技术(TDLAS)的气体检测系统,同时利用国标方法测量了相同环境下 TVB-N 的含量,并探究了新鲜猪肉在 25℃,70% 相对湿度(RH)的环境下腐败过程中 TVB-N 与 H_2S 气体浓度的变化规律以及两者间的数量关系。结果表明,新鲜猪肉在变质过程中,TVB-N 含量和 H_2S 浓度都逐渐增加,且不同时间点所测得 H_2S 浓度与 TVB-N 含量呈直线正相关($p < 0.02$)。因此,在猪肉变质过程中可以用 TDLAS 检测 H_2S 的方法来间接测量 TVB-N 含量,从而可以快速、无损、精准得到 TVB-N 含量,提高了肉质检测的效率。

关键词: TDLAS 技术;猪肉新鲜度检测;挥发性盐基氮;硫化氢

中图分类号: TS251.5; TS251.7; TS207.3; TN247

文献标志码: A

猪肉提供了人类所需的蛋白质、氨基酸、脂肪等营养物质,是人们膳食中的重要组成部分^[1];但由于自身和外界环境、微生物等的作用,存储时间长了易变质腐烂,营养成分分解,同时会产生有毒有害物质,影响人类健康^[2]。猪肉新鲜度常用检测方法主要有感官评价、理化检测和微生物检测^[3]。感官评价判断比较直接和综合,但费时、费力,而且会受到主观随意性等因素影响,准确性较差;理化指标检测客观性精度高、准确性好,是目前主要的检测方式,但检测过程相当烦琐、耗时较长,不能达到快速检测目的^[4]。在理化检测中,挥发性盐基氮(total volatile basic nitrogen, TVB-N)为国家猪肉新鲜度标准检测法。在组成肉类的氨基酸中,有一些含有硫氢基的氨基酸,在细菌产生的脱硫基酶作用下发生分解能放出硫化氢气体^[5-8],因此可根据肉类在不同时期产生硫化氢的程度,

来探索测量 TVB-N 含量的方法。

基于可调谐二极管激光器吸收光谱技术(tunable diode laser absorption spectroscopy, TDLAS)能够很好地满足硫化氢气体的检测要求。TDLAS 通过向待测气体发射特定波长频率的激光,利用探测器对穿过气体的激光信号进行解调,达到分析气体组分和浓度的目的。TDLAS 技术以其实时性好、精准性高、可遥测、抗干扰强等特点在很多领域得到广泛应用^[9]。唐东林等^[10]利用 TDLAS 技术设计了硫化氢气体传感器(1575 nm),检测下限达到 10^{-6} 。中科院半导体研究所研制的基于 TDLAS 的气体传感器可以检测到 10^{-7} 级别气体浓度。表明 TDLAS 技术对于猪肉变质过程中产生的硫化氢气体检测是可行的。

本文采用 TDLAS 技术和现行的 GB/T 5009.44—2003《肉与肉制品卫生标准分析方法》中的半

收稿日期:2017-10-26

基金项目:北京市自然科学基金资助项目(4142012);土壤植物机器系统技术国家重点实验室开放课题(2014-SKL-05);北京工商大学两科基金培育项目(LKJJ2015-22)。

作者简介:赵广华,男,硕士研究生,研究方向为检测技术;

*苏维均,男,教授,主要从事智能控制与检测技术方面的研究,通信作者。

微量定氮法^[11],分别对新鲜猪肉变质过程中产生的 H_2S 浓度进行检测和对应时刻 TVB-N 进行测定,并采用统计分析方法,探索 H_2S 浓度与 TVB-N 含量的数量关系。

1 材料与方法

1.1 实验样品

实验样品为购于北京市永辉超市的宰后 24 h 排酸新鲜猪里脊肉,在冷藏环境下,将其平均分割为 22 份,每份大小约 $5\text{ cm} \times 5\text{ cm} \times 3\text{ cm}$,约为 250 g,并进行编号 $\text{P}_1 \sim \text{P}_{22}$ 。将 $\text{P}_1 \sim \text{P}_{11}$ 放置于第一个 CZ-G-27D 型恒温恒湿培养箱 ($25\text{ }^\circ\text{C}$, 70% RH) 中作为 H_2S 检测的实验样品部分,用来加速猪肉样品的变质过程,并且每 6 h 记下此时的 H_2S 浓度值。将 $\text{P}_{12} \sim \text{P}_{22}$ 放置于第二个 CZ-G-27D 型恒温恒湿培养箱 ($30\text{ }^\circ\text{C}$, 70% RH) 中作为猪肉变质过程中 TVB-N 含量检测的实验样品部分,每隔 6 h 检测第一个培养箱中 H_2S 的同时,将第二个培养箱中的一部

分取出并利用国标中规定半微量定氮法测量猪肉样品的 TVB-N 值。

1.2 H_2S 挥发浓度的测量

1.2.1 实验系统

实验系统如图 1,利用以 TDLAS 气体检测技术为原理搭建的实验装置遥测恒温恒湿箱中猪肉挥发 H_2S 浓度。通过在第一个培养箱中安装角反射器并调整光路来实现猪肉变质过程中挥发 H_2S 的精准遥测。本系统由激光器、温控模块、菲涅尔透镜、角反射器、光探测器、锁相放大器、A/D 模块、无线模块组成。系统可分为 3 个单元:激光调制发射部分、激光接收锁相部分、信号的模数转换及传输部分。通过 C#语言编写上位机软件对数据采集卡实时数据采集,实现检测含有气体浓度信息的二次谐波信号的提取和转换,同时实时监测记录挥发 H_2S 浓度,每 6 h 记下此时的 H_2S 浓度值。系统具有实时性好,精度高可测下限 1.0×10^{-7} ,可进行不接触测量的优点。

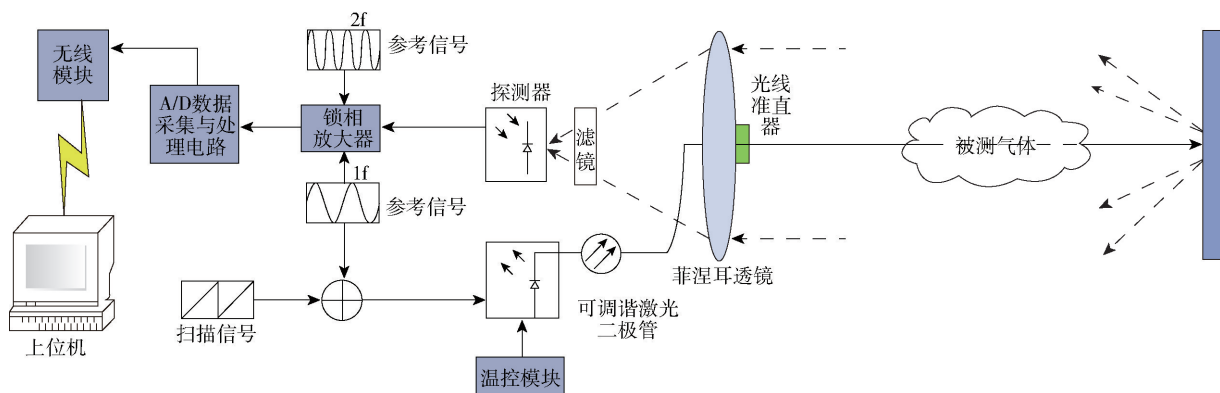


图 1 TDLAS 系统示意

Fig.1 System structure diagram of TDLAS

1.2.2 硬件设计及波形调制

1.2.2.1 硬件设计

根据查询 2012 HITRAN 数据库^[12],得到 H_2S 的本征吸收谱在波长为 1 574.5、1 579、1 590 nm 处^[13]。 H_2S 在近红外光谱中 1 579 nm 和 1 590 nm 附近有较强的吸收带。考虑到需要避开 CO 和 CO_2 的干扰,选定 1 590 nm 附近的吸收带,如图 2。

激光器选用德国 nanoplus 公司 1 590 nm 的 DFB 激光器,其 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时的最大光功率为 12 mW,阈值电流为 30 mA。在这个波段可以避免 CO 和 CO_2 的干扰,是目前检测 H_2S 使用最多的波段。分析仪采用 Port City Instrument 公司的 PCI-FPGA-1A 模块,该模

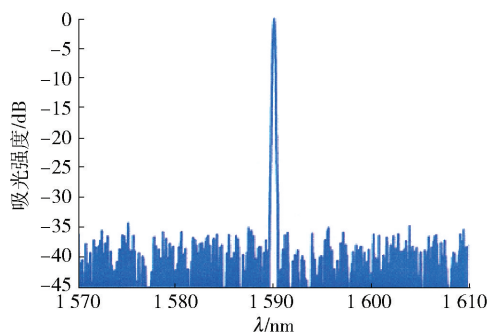


图 2 H_2S 吸收峰的选择

Fig.2 Selection of absorption peaks of hydrogen sulfide gas

块可以提供驱动激光器的指定频率锯齿电流信号,实现波长的调谐,设计中扫描频率为 2 Hz。激光器的扫描范围为 1 589.5 ~ 1 590.5 nm,最大功率为 12 mW。同时该模块提供最大为 31.4 kHz 的调制信号,设计中采用调制频率为 31.4 kHz,调制幅度为 18 mA。

激光器的温度控制模块采用 Wavelength 公司的 WTC3243 温度控制板。该模块的工作电压为直流 5 ~ 30 V,能够提供最高 ± 2 A 的电流输出,正常工作的温度 - 40 ~ 85 ℃,稳定性为 0.008 ℃。控制温度精度为 0.2 %。

本系统的锁相放大器采用 Port City Instrument 公司的 PCI-FPGA-1A 模块,该模块是本系统的核心部分,集成了兼容 InGaAs 和 InAs 探测器的前置放大器,实现了对含有气体浓度信息的二次谐波信号的提取及一次谐波的检测。二次谐波信号提取的数字模式消除了被动元件随时间和温度导致的信号链漂移问题,使得二次谐波的增益有高度的稳定性,非常适合于现场使用。

1.2.2.2 波形调制

激光器的驱动信号见式(1)^[14]：

$$U(t) = U_{\sin}(t) + U_{\text{ramp}}(t)。$$

31.4 kHz 的调制信号见式(2)：

$$U_{\sin}(t) = a\sin(\omega_{\sin}(t) + \varphi)。$$

2 Hz 的锯齿波扫描信号见式(3)：

$$U_{\text{ramp}}(t) = \frac{b}{T_{\text{ramp}}} \left(t - \frac{T_{\text{ramp}}}{2} \right)。$$

式(1) ~ 式(3)中, t 为时间, s; T_{ramp} 为驱动信号周期, s。调制信号及驱动信号的波形图如图 3。

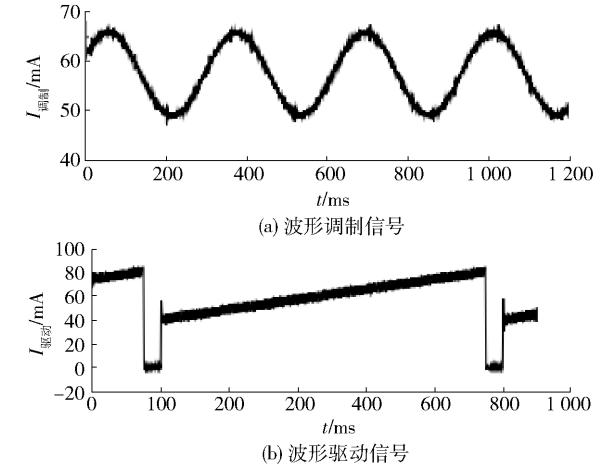


图3 波形调制信号和驱动信号

Fig.3 Waves of modulation signal and drive signal

1.2.3 实验方法

首先通过温控粗调激光器,使得输出波长粗略调整到 1590 nm 附近,再通过 PCI 控制板搭载的电流控制器精细调节激光器的波长,直到波长调整到 1 590 nm。将激光探测器放置在透镜的焦点位置,尽量使所有反射光聚集到探测器;探测器与 PCI 控制板连接,信号在 PCI 中实现二次谐波的提取;将 PCI 输出信号经过数据采集卡的数模转换,将转换后的信号通过 WIFI 模块传送至上位机,在上位机上通过算法处理得到气体浓度。实验所得不同时间点二次谐波幅值与 H₂S 浓度标值的对应关系如表 1。

表1 二次谐波幅值与对应 H₂S 浓度值
Tab.1 Second harmonic amplitude and corresponding gas concentrations value

t/h	二次谐波幅值	体积分数标值/ 10^{-6}
6	0.013	3.3
12	0.022	3.4
18	0.033	3.6
24	0.041	3.6
30	0.055	3.7
36	0.069	3.9
42	0.079	3.9
48	0.085	4.6
54	0.101	5.9
60	0.112	6.2
66	0.123	7.5

1.3 TVB-N 含量的测定

按照国标方法《肉与肉制品卫生标准分析方法》中的半微量定氮法进行测定 TVB-N 含量。该测定方法的原理是肉类在酶和细菌的双重作用下,使得蛋白质分解而产生氨及胺类等碱性含氮物质,该类物质具有较强的挥发性,经过在碱性溶液中蒸发后,采用标准酸滴定的方法来计算其含量。根据滴定用去的酸液量,计算总 TVB-N 的最终含量。

1.3.1 样品的前期处理

首先将样品除去多余的脂肪、骨及腱后绞碎,并搅拌均匀,然后准确称取 (10.00 ± 0.01) g,处理后的猪肉样品置于锥形瓶中,加入 100 mL 的蒸馏水,并按时振摇,浸泡 30 min 后过滤,将其置于冰箱冷藏室备用。

1.3.2 蒸馏滴定

首先制作吸收液。将装有 10.0 mL 2% 的硼酸溶液与 5~6 滴甲基红-乙醇指示剂(2 g/L)、次甲基蓝指示剂(1 g/L)混合液按照 1:1 的比例混合,现用现配。然后将吸收液置于冷凝管下端,插入锥形瓶内吸收液面下,然后吸取 5.0 mL 冰箱内滤液置于蒸馏器反应室内,放入 5 mL 的 10 g/L 的氧化镁混悬液,为防止漏气需要迅速盖上并加水,通入蒸汽进行蒸馏。从冷凝管出现第一滴冷凝水的时候开始计时,5 min 后停止蒸馏。实验用 0.010 mol/L 的盐酸标准滴定溶液滴定吸收液,直到该溶液滴定至蓝紫色。为了做对比,需要同时做试剂空白实验。同时,为了保证实验数据的准确度,对于每个样品采取两个平行样进行测定处理,用其算术平均值作为结果。

1.3.3 数据处理

实验样品中的 TVB-N 含量 ω 计算公式如式(4)。

$$\omega = \frac{(V_2 - V_1) \times C \times 14}{m \times 5/100} \times 100, \quad (4)$$

式(4)中: ω 为样品中 TVB-N 的含量,mg/100g; V_2 为用样液消耗的盐酸标准溶液的体积,mL; V_1 为空白消耗盐酸标准溶液的体积,mL; C 为盐酸标准溶液的浓度, mol/L; m 为试样的质量,g。

1.3.4 统计分析

利用专业的统计分析软件 IBM SPSS Statistics 22 对所得的实验数据进行方差分析和回归分析^[15]。实验探究得到猪肉变质过程中产生的 H_2S 浓度与猪肉新鲜度重要理化指标 TVB-N 含量的定性定量关系。

2 结果与讨论

2.1 猪肉样品变质过程中 TVB-N 含量变化规律

按照 1.3 的方法测定 TVB-N 的含量,每隔 6 h 测量并记录一次,第一次取第二个培养箱中的 P_{12} ,再隔 6 h 取 P_{13} 以此类推,测定其 TVB-N 含量,其含量的变化如图 4。随着保存时间的增加,TVB-N 含量不断增加。通过对各个测试时间点的含量进行方差分析,从表 1 可以看出,TVB-N 在前 11 h 内($p > 0.06$)变化稳定,在 11 h 以后变化波动大($p < 0.06$)。

2.2 猪肉样品变质过程中 H_2S 浓度变化规律

按照 1.2.3 节中 TDLAS 测气体浓度的方法进

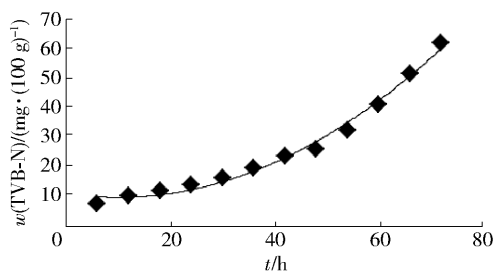


图 4 TVB-N 含量随时间变化情况

Fig. 4 Changes of TVB-N contents at different times

行测定,每隔 6 h 记录一次第一个培养箱的 H_2S 浓度值。随着保存时间的增加,挥发出来的 H_2S 浓度逐渐增大,通过对不同时间点 H_2S 浓度的方差分析,可知猪肉挥发 H_2S 浓度在存储过程中前 11 h 内变化不明显($p > 0.05$),变化平稳。在 11 h 以后 H_2S 浓度变化明显增大($p < 0.05$)。

2.3 H_2S 浓度值与 TVB-N 含量的回归分析

将每个测试时间点的挥发性 H_2S 含量与 TVB-N 进行回归分析,以 TVB-N 含量 y 为因变量, H_2S 浓度 x 为自变量(如图 5),得到拟合公式(5)。

$$y = 30.644x - 87.69. \quad (5)$$

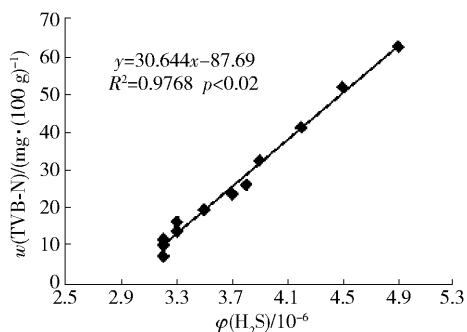


图 5 H_2S 浓度与 TVB-N 含量关系

Fig. 5 Correlation chart between concentrations of hydrogen sulfide and TVB-N

由图 5 可以看出猪肉变质过程中产生的 H_2S 浓度值与 TVB-N 含量相关性极大($p < 0.02$),与最初设想探测结果一致,所建回归方程很有意义, H_2S 浓度值与 TVB-N 含量近似为一次线性关系, $R^2 = 0.9768$ 。由拟合方程可以看出,随着猪肉变质过程中挥发出来 H_2S 浓度增加,TVB-N 的含量呈现线性增加。即通过 TDLAS 系统测量挥发出来 H_2S 的浓度就可以间接计算出猪肉新鲜度重要指标 TVB-N 含量,克服了传统测量方法的破坏性和流程复杂、检测精度低的缺点。猪肉新鲜度与 TVB-N 的关系参见表 2。

表 2 猪肉新鲜度与 TVB-N 值间的对应关系

Tab. 2 Relationship between pork freshness and TVB-N contents

猪肉新鲜度等级	mg/100 g <i>w</i> (TVB-N)
新鲜肉	<15
次鲜肉	15~25
腐败肉	>25

根据 GB 2707—2005 鲜(冻)畜肉卫生标准,新鲜猪肉的 TVB-N 质量比应不高于 15 mg/100 g,带入拟合公式(5),可以求出此时的 H₂S 体积分数为 3.4 × 10⁻⁶,此时为实验测试的第 11 小时。换言之,为了保证猪肉的新鲜以及健康食用,最好在购买后 11 h 内食用,这与陈丽丽等^[16]得出的结论基本一致。

3 结 论

采用 GB/T 5009.44—2003《肉与肉制品卫生标准分析方法》中的半微量定氮法和 TDLAS 技术,分别对新鲜猪肉变质过程中产生的 TVB-N 含量和对应时刻挥发出的 H₂S 浓度进行测量,采用统计分析方法得到新鲜猪肉变质过程中 TVB-N 含量与 H₂S 浓度的关系近似为一次线性关系($p < 0.02$),数量关系为 $y = 30.644x - 87.69$,相关系数为 $R^2 = 0.9768$ 。认为可以通过 TDLAS 技术检测 H₂S 浓度的方式,间接实现无损、快速、精准测定 TVB-N 的含量。

参考文献:

[1] 付妍,郭培源,孙梅,等. 肉品品质检测技术综述[J]. 北京工商大学学报(自然科学版), 2012, 30(1): 69-73.
FU Y, GUO P Y, SUN M, et al. Review of meat quality testing technology[J]. Journal of Beijing Technology and Business University (Natural Science), 2012, 30(1): 69-73.

[2] 田晓静,刘丽霞,王俊. 电子舌技术在肉与肉制品检测中的应用[J]. 食品工业科技, 2013(7): 397-400.
TIAN X J, LIU L X, WANG J. Application of electronic tongue technology in meat and meat products testing[J]. Science and Technology of Food Industry, 2013(7): 397-400.

[3] GUO P Y, XIAO H B, FANG Y. Grading system of the meat freshness based on plaque characteristics[C]//2010 4th international conference on bioinformatics and biomedical engineering. Beijing: IEEE Computer Society,

2010: 1-4.

[4] 许冠男,郭培源,袁芳. 猪肉新鲜度无损检测技术现状及发展方向[J]. 北京工商大学学报(自然科学版), 2010, 28(1): 14-17, 42.
XU G N, GUO P Y, YUAN F. Current status and development of nondestructive testing of pork freshness[J]. Journal of Beijing Technology and Business University (Natural Science), 2010, 28(1): 14-17, 42.

[5] 徐霞,成芳,应义斌. 近红外光谱技术在肉品检测中的应用和研究进展[J]. 光谱学与光谱分析, 2009(7): 1876-1880.
XU X, CHENG F, YING Y B. Application and research progress of near infrared spectroscopy in meat products testing[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2009(7): 1876-1880.

[6] 赵杰文,翟剑妹,刘木华,等. 牛肉嫩度的近红外光谱法检测技术研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2006(4): 640-642.
ZHAO J W, ZHAI J M, LIU M H, et al. Study on the determination of beef tenderness by near infrared spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2006(4): 640-642.

[7] 孟庆阳,李翠玲,彭彦昆. 基于 DSP 的便携式猪肉品质无损快速检测装置的研发[J]. 食品工业科技, 2017(1): 291-295.
MENG Q Y, LI C L, PENG Y K. Research and development of portable pork quality nondestructive rapid detection device based on DSP[J]. Science and Technology of Food Industry, 2017(1): 291-295.

[8] PENG Y, LU R. Prediction of apple fruit firmness and soluble solids content using characteristics of multispectral scattering images[J]. Journal of Food Engineering, 2007, 82(2): 142-152.

[9] SUN H W, PENG Y K, LIN W. Development of a portable device for simultaneous detection on multi-quality attributes of fresh pork[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2015, 31(20): 268-274.

[10] 唐东林,王莹,郭峰,等. 光谱吸收硫化氢气体浓度传感器[J]. 传感技术学报, 2010(4): 458-460.
TANG D L, WANG Y, GUO F, et al. Spectral absorption hydrogen sulfide gas concentration sensor[J]. Journal of Transduction Technology, 2010(4): 458-460.

[11] 全国文献工作标准化技术委员会第七分委员会. 鲜(冻)畜肉卫生标准: GB 2707—2005[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.

[12] 齐汝宾,赫树开,李新田,等. 基于 HITRAN 光谱数据

- 库的 TDLAS 直接吸收信号仿真研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2015(1): 172–177.
- QI R B, HE S K, LI X T, et al. Simulation of TDLAS direct absorption signal based on HITRAN spectral database[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2015(1): 172–177.
- [13] 杨雅涵, 李国林, 李小鹏, 等. 基于 TDLAS 技术的天然气中痕量硫化氢分析的 PLS 算法应用[J]. 光子学报, 2017(2): 80–87.
- YANG Y H, LI G L, LI X P, et al. Application of PLS algorithm in analysis of trace hydrogen sulphide in natural gas based on TDLAS technology[J]. Acta Photonica Sinica, 2017(2): 80–87.
- [14] 李彬. 基于 1 654 nm 分布反馈激光器的甲烷检测系统[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(1): 20–26.
- LI B. Methane detection system based on 1 654 nm distributed feedback laser[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2016, 36(1): 20–26.
- [15] 薛薇. 基于 SPSS 的数据分析[M]. 北京: 中国人民大学出版社, 2011: 69–99.
- [16] 陈丽丽, 赵利, 袁美兰, 等. 电子鼻检测贮藏期草鱼新鲜度的变化[J]. 食品科学技术学报, 2014, 32(4): 64–68.
- CHEN L L, ZHAO L, YUAN M L, et al. Electronic nose to detect changes in freshness of grass carp during storage[J]. Journal of Food Science and Technology, 2014, 32(4): 64–68.
- [17] 李晓波. 肉及肉制品中的细菌[J]. 肉类研究, 2009(3): 42–46.
- LI X B. Bacteria in meat and meat products[J]. Meat Research, 2009(3): 42–46.
- [18] DUTTA R, HINES E L, GARDNER J W, et al. Tea quality prediction using a tin oxide-based electronic nose: an artificial intelligence approach[J]. Sensors and Actuators, 2003(94): 228–237.
- [19] 黄蓉, 刘敦华. 猪肉新鲜度评价指标、存在问题及应对措施[J]. 肉类工业, 2010(6): 43–46.
- HUANG R, LIU D H. Pork freshness evaluation index, problems and countermeasures[J]. Meat Industry, 2010(6): 43–46.
- [20] LIU K, TIAN M, LIU T G, et al. A high-efficiency multiple events discrimination method in optical fiber perimeter security system[J]. Journal of Lightwave Technology, 2015, 33: 4885–4890.

Determination of Volatile Basic Nitrogen in Pork Based on TDLAS Technique

ZHAO Guanghua, SU Weijun*, XIE Tao

(School of Computer and Information Engineering/Beijing Key Laboratory of Big Data Technology for Food Safety, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

Abstract: Total volatile basic nitrogen (TVB-N) content is an important indicator for pork freshness detection. In order to detect the concentration of hydrogen sulfide gas during the deterioration of pork, tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS) was designed. Meanwhile, the content of TVB-N in the same environment was measured using the GB method. And the relationship between the concentrations of TVB-N and H₂S in the corruption process of fresh pork at 25 °C and 70% relative humidity (RH) was explored. The results showed the contents of TVB-N and H₂S in the fresh pork gradually increased, and the H₂S concentration was positively correlated with the TVB-N content at different time points ($p < 0.02$). Therefore, it is possible to measure the TVB-N content indirectly by TDLAS detection in the process of pork degeneration. The TVB-N content can be obtained quickly with high accuracy and the efficiency of meat detection is improved.

Keywords: TDLAS technology; pork freshness detection; volatile basic nitrogen; hydrogen sulfide

(责任编辑: 檀彩莲)