

文章编号:1671-1513(2011)03-0065-04

嗅觉可视化技术在猪肉新鲜度检测中的应用

孙梅, 付妍

(北京工商大学 计算机与信息工程学院, 北京 100048)

摘要: 针对肉类快速检测的需求和人工嗅觉技术存在的检测范围窄、受环境温度影响大等缺陷, 根据金属卟啉化合物与有机小分子气体反应后发生颜色变化的原理, 介绍了人工嗅觉可视化技术在肉类检测中的应用, 首先介绍了金属卟啉化合物的特性及气体可视化传感器阵列的制作过程, 然后对嗅觉可视化系统的组成做了简要介绍。

关键词: 嗅觉可视化技术; 卟啉; 传感器

中图分类号: TS207.3

文献标志码: A

随着生活观念的转变, 人们的健康意识不断增强, 对绿色健康食品的追求不断提高, 对食品卫生的要求越来越高。猪肉是我国人民主要的肉食来源, 是人类膳食结构的重要组成部分, 但也是最易腐败的食品之一。随着“瘦肉精”以及过量食品添加剂的使用, 食品安全问题的重要性已经上升到一个前所未有的高度。因此, 努力做好肉类新鲜度的检测, 对于保障人民食肉安全、维护消费者的权益、更好地实施“放心肉”工程, 有着重要的现实意义。

近年来, 国内外专家对肉类新鲜度无损检测进行了大量的探索和尝试, 取得了很多成果。目前猪肉新鲜度无损检测有各种方法, 包括近红外光谱技术^[1-3]、超声波检测技术^[4-5]、人工嗅觉和人工味觉检测技术^[6-7]、光学技术和计算机视觉检测技术^[8-10]、多传感器信息融合检测技术等。嗅觉可视化技术是2000年由美国伊利诺伊大学厄本那一香槟分校的Suslick K S教授提出的^[11], 他是利用可视化传感气敏材料与待测气体反应前后的颜色变化对挥发气体(VOCs)进行定性定量分析的。嗅觉可视化传感器中使用的可视化传感气敏材料具有分子识别性功能, 所以嗅觉可视化方法可以区分相似化学物质, 甚至是化学性质极其相似的同分异构体。目前, 江苏大学的黄星奕小组也在进行有关可视化传感器的相关研究, 主要对多种化学纯组分气体进行识别研究。但进行国际查新表明, 国际上还没有

见到气味可视化装置在肉类新鲜度方面的公开报道。

1 嗅觉可视化技术的检测指标

肉类由于其高蛋白及较高水分的特性, 易于腐败。图1是肉类腐败过程中拍摄的典型图片, 它们直观地反映了肉类(猪肉)腐败过程中的变化。当猪肉由于各种微生物的污染和作用发生变质或者由于自身酶的分解作用引起酸臭性发酵时, 会产生硫化物和其他挥发性物质, 如氨气。因此可根据猪肉在不同时期产生硫化氢和氨气释放的程度, 通过气体传感器采集硫化氢和氨气的数据, 可用于猪肉新鲜度的检测和分析。嗅觉可视化技术对肉类腐败过程中产生的氨类物质的检测灵敏度非常高($< 50 \mu\text{g}/\text{kg}$), 这一精度远高于人类的检测嗅觉阈值($> 100 \mu\text{g}/\text{kg}$)。所以, 嗅觉可视化技术将在饮料、酒类、化妆品、调味品、农产品食品香气检测方面有着广阔的应用前景。

2 嗅觉可视化传感器阵列

嗅觉可视化技术是一种全新的电子鼻理念, 是根据可视化传感器与待测气体反应前后的颜色变化对气体进行定性、定量判别。嗅觉可视化技术的传感器检测不仅利用气体敏感材料和待测气体之间的

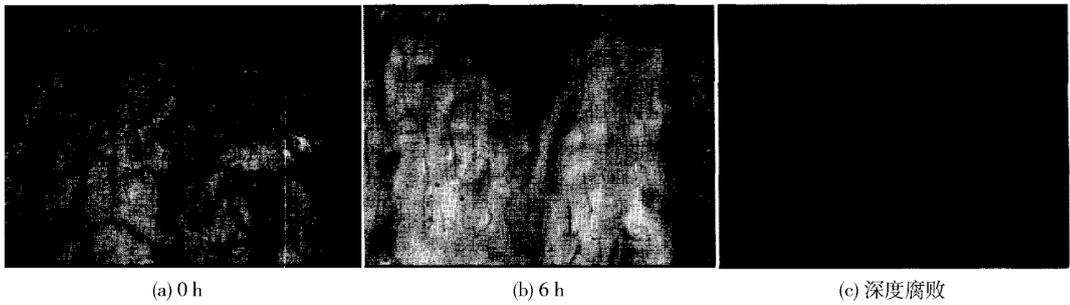


图1 肉类腐败过程

Fig. 1 Result of pork corruption

范德华力等很弱的相互作用,而且引入了金属键、极性键等较强的化学反应,所以嗅觉可视化传感器具有分子识别功能,能够区分相似性的物质,打破了常见传感器难区分相似物质的瓶颈,为食品气味的图像化指纹奠定了基础.

2.1 嗅觉可视化传感器材料的选择

传感气敏材料很多,但并不都是可用来制作气味可视化传感器的,作为可视化传感气敏材料必须具备2个条件:1)该化合物必须与大多数的气体分子产生化学反应,且这种反应产生的分子间作用力要大于一般物理吸附的范德华力;2)该化合物应具有显色基团,与气体分子反应时能呈现颜色的变化.目前满足这两个条件的主要有卟啉类化合物和酸碱指示方剂.我们选择金属卟啉做为可视化传感器的气敏材料.

2.2 金属卟啉化合物

卟啉(porphyrin)类化合物是在卟吩(porphin)环上拥有取代基的一类大环化合物的总称,自然界中存在的卟啉化合物大都为金属卟啉.金属卟啉由大 π 共轭有机分子(卟啉环)和金属离子(M)构成,是一类含有金属离子的大环高分子化合物,分子结构如图2.金属离子位于卟啉环的中心,卟啉和金属卟啉分子具有刚性结构,周边官能团的位置和方向可以加以控制,且分子有较大表面,其轴向配体周围的空间大小和相互作用的控制余地较大.位于金属卟啉中心的金属离子与四个吡咯环上的氮原子连接,由于金属卟啉轴向配体的配位基是敞开的,因此金属卟啉作为受体有显著优点,可进行分子大小、形状、官能团和手性异构体的识别.

卟啉化合物在自然界和生物体中广泛存在,如细胞色素、血红素、叶绿素等都是卟啉化合物,在生命过程中起着重要的作用.它具有以下的几个重要

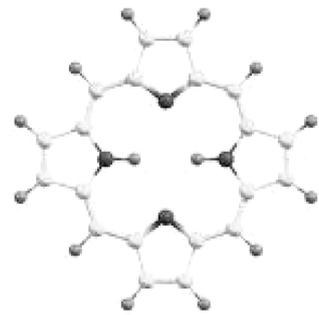


图2 金属卟啉的分子结构

Fig. 2 molecular structure of metalloporphyrin

功能。

1)分子识别能力.卟啉化合物的分子识别功能已经应用于相关物质的分析,例如,对氨基酸、核苷酸、糖烃生物小分子以及苯醌、胺类、咪唑等有机小分子进行分子识别;在色谱分离中,对稠环芳烃、富勒烯的形状进行高选择性分离.图3为金属卟啉的立方体结构.

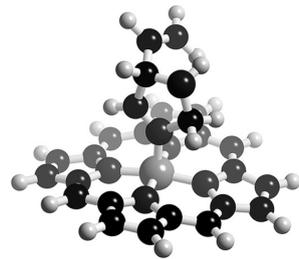


图3 金属卟啉的立体结构

Fig. 3 Sereostructrue of metalloporphyrin

2)具有较强的显色性能.卟啉化合物的显色能力很强,是非常有发展前途的一类超高灵敏的显色剂.卟啉中心不同的金属离子(M)可以形成不同颜色的金属卟啉,如含有相同R取代基的钴卟啉和三价铁卟啉在二氯甲烷中的颜色分别是深紫色和墨绿

色.更重要的是,当金属卟啉作为化学反应的受体时,外来基团进入卟啉环内与中心金属离子以及其他基团连接时,金属卟啉会发生颜色变化.例如,当含氮配体与铁卟啉轴向配位时,铁离子上的电子云密度会加大,同时卟啉吡咯环上的电子云密度也会增大,以上变化反应在光谱上就是吸收峰发生红移.相同量的不同外来基团或不同量的同一基团会产生不同的颜色变化,从而可以根据金属卟啉反应前后的颜色变化程度对挥发气体(VOCs)进行定性或定量分析.

3)具有高度的化学稳定性和热稳定性,金属卟啉化合物大多数不溶于水,是一类疏水性物质,可以避免环境中湿度变化给传感器带来的影响.

2.3 嗅觉可视化传感器阵列的研制

确定好嗅觉可视化传感器材料后,怎样将这些材料制成传感器,这既有制作技术问题,也有工艺问题.嗅觉可视化传感器材料的获取和制作是传感器的核心技术.结合相类似的传感器制作工艺,目前嗅觉可视化传感器主要采用薄膜传感器制作工艺.该工艺主要是将敏感材料沉积在介质衬底(基板)上,形成相应敏感材料的薄膜.因此,基板材料的选取会对传感器的性能产生影响,目前用于嗅觉可视化传感器制作的基板主要是反相硅胶平板、聚四氟乙烯等疏水性材料.一种化学显色剂可以制成一个可视化气体传感器,不同显色剂制成的传感器其敏感特性不同,将多个不同显色剂制成的传感器排列在一起就形成可视化传感器阵列,这些传感器的排列组合提高了检测精度,也极大地拓展了嗅觉可视化的应用范围.因此,嗅觉可视化传感器一般以阵列的形式出现.

嗅觉可视化传感器阵列制作方法可分以下三个步骤.

1)气体色敏材料的选择.选用对气体有颜色变化的疏水性卟啉化合物作为气体色敏材料.

2)基底和溶剂的选择.将可视化气敏材料以一定的浓度溶解在有机溶剂中,并选用合适的基底平板用来固定色敏材料.

3)点样制板.通过微量取样装置取一定量的气敏溶液固定到基底平板上,干燥后,再进行下一个气敏材料的固定.图4为可视化传感器阵列反应的特征图像.

2.4 嗅觉可视化传感器阵列的检测原理

利用可视化传感器阵列检测气味物质时,待检

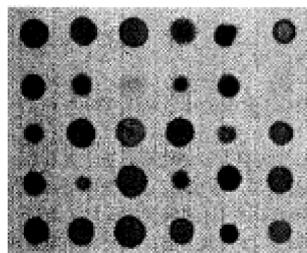


图4 嗅觉可视化传感器阵列

Fig.4 Colorimetric sensor array

测气体以惰性气体(氮气)为载气进入反应室,与可视化传感器阵列反应,传感器阵列上的化学显色剂就会发生颜色变化,利用图像获取装置,得到气体和传感器阵列反应前以及反应达到平衡时的传感器阵列图像,经过图像处理,提取显色剂反应前后颜色变化的绝对值(ΔR 、 ΔG 、 ΔB). $\Delta R = |R_a - R_b|$, $\Delta G = |G_a - G_b|$, $\Delta B = |B_a - B_b|$,式中, R 、 G 、 B 红绿蓝三原色, ΔR 、 ΔG 、 ΔB 三原色分量相减的绝对值.下标 b (before)为可视化传感器阵列与待测气体反应前的图像,下标 a (after)为可视化传感器阵列与待测气体反应后的图像.

2.5 检测装置的总体设计思路

这一部分主要是对样品的检测与分析装置做一个简要的介绍,进一步的实验完善还在进行中.由于主要是对气味(氨气和硫化氢)进行检测和分析,首先将待测气体置于气体收集室中密闭,选择惰性气体为载气,混合气体的流速和温度分别用气阀和恒温系统来控制,气体与气味传感器发生作用时颜色的前后变化用扫描仪来记录.实验中采用电磁阀来控制气路中气体的流向,实现了气路控制自动化.不同的应用场合对于电子鼻进行系统的要求不同,要根据实际的需要进行系统加以改造.嗅觉可视化最终是通过传感器反应前后颜色变化来实现的,能否获得高精度的传感器的颜色变化是影响整个系统精度的因素之一.又由于在狭小的空间中很难布置光源,因此高精度的扫描仪是现在研究中常用的图像获取装置.扫描仪的分辨率、CCD传感器和光源等参数对实验结果产生重要的影响.

3 结束语

本文介绍了嗅觉可视化技术在猪肉新鲜度检测方面的应用,重点介绍了气敏材料和选择与可视化阵列的制作过程.嗅觉可视化技术将为肉类生产企

业和肉类加工企业提供一种只需单一装置就可快速有效地对猪肉新鲜度进行检测的手段,并且该设备的检测原理也可以推广到有毒气体检测、蔬菜水果、奶制品等食用消费品等新鲜度检测、以及农药残留检测等相关领域,对提高大众生活质量和保障民族身体健康具有非常意义。

参考文献:

- [1] 孔宪琴,黄素珍. 肉品品质的无损检测方法[J]. 肉类研究,2008(8):66-69.
- [2] 赵杰文,邹小波,刘木华,等. 近红外技术快速检测牛肉嫩度的方法和装置:中国,1603794A[P]. 2005-04-06.
- [3] 侯瑞峰,黄岚,王中义,等. 用近红外漫反射光谱检测肉品新鲜度的初步研究[J]. 光谱学与光谱分析,2006,26(12):2193-2196.
- [4] 麻建国,周建军. 超声波技术在食品检测中的应用[J]. 食品与发酵工业,1998,24(5):52-57.
- [5] 屠康. 肉类品质无损检测技术的研究进展[J]. 西北农林科技大学学报,2005,33(1):25-28.
- [6] Panigrahi S, Balasubramanian S, Gu H. Neural-network-integrated electronic nose for identification of spoiled beef [J]. LWT-Food Science and Technology, 2006(39):135-145.
- [7] 曲世海,郭培源. 基于多信息处理的肉类新鲜度检测方法研究[J]. 北京工商大学学报:自然科学版,2006,24(5):26-31.
- [8] 毕松,郭培源. 基于细菌菌斑变化的猪肉新鲜度检测方法研究[J]. 农机化研究,2009(5):67-71.
- [9] 于瑞雪,郭培源. 基于光电显微技术的猪肉新鲜度智能检测[J]. 北京工商大学学报:自然科学版,2007,25(4):34-38.
- [10] 郭培源,陈岩,薛红,等. 猪肉新鲜度智能检测装置:中国,01144780A[P]. 2008-03-19.
- [11] Suslick K S, Rakow N A. A colorimetric sensor array for odor visualization [J]. Nature, 2000(17):710-714.

Application of Olfaction Visualization Technology on Identification of Pork Freshness

SUN Mei, FU Yan

(School of Computer Science and Information Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

Abstract: A novel colorimetric sensor array was developed to meet the demand of rapid assessment of pork freshness and solving the problems of limited range and sensing to environment vapor of tradition electronic nose systems. The method was based on the principle of the color change induced in an array of metalloporphyrin dyes upon exposure to the volatile organic compounds (VOCs). The process of making visualization sensor array and the design of olfaction visualization system were discussed.

Key words: olfaction visualization technology; porphyrins; sensors

(责任编辑:王 宽)