



近红外光谱分析技术 及其在肉类制品中的应用

凌静, 向洋

(西南大学, 食品科学学院, 重庆 400716)

摘要: 近红外光谱分析技术是目前发展最快和最具有前景的分析技术之一, 本文介绍了近红外光谱的原理、特点, 并介绍了该技术在肉类制品中的应用及其应用前景。

关键词: 近红外光谱分析技术; 原理; 特点; 肉制品; 应用

Near Infrared Analytical Technique and the Application in Meat Products

Ling jing, Xiang yang

(The southwest university, Food Science, Chongqing 400716)

Abstract: Near infrared analytical technique is one of the most advanced and promising tool for continuous process monitoring. This article briefly presents the characteristics and principles of near infrared analytical technique, and also indicates the application in meat products and the application prospect of near infrared technique.

Key word: Near infrared analytical technique; Principles; Characteristics; Meat products; Application

中图分类号: TS207.3 文献标志码: A 文章编号: 1001-8123 (2007)12-0052-04

肉类工业迫切需要新的检测技术, 使其能快速准确地判断肉及肉制品的品质, 从而保证其安全性。近红外光谱 (Near Infrared, NIR) 分析技术就是利用化学物质在近红外光谱区内的光学特性, 快速测定样品中一种或多种化学成分含量及特性的物理测定技术^[1]。近红外光 (NIR) 是介于可见光 (VLS) 与中红外光 (MIR) 之间的电波, 美国材料检测协会 (ASTM) 将波长在 780~2526nm 间的光谱区定义为近红外光谱区, 近红外光谱主要通过透射光谱技术或反射光谱技术获得。近红外光谱分析技术可用于肉制品中蛋白质、氨基酸、脂肪、水分以及其它营养成分的快速检测。近红外光谱分析技术具有无污染、无破坏且快捷、成本低廉、分析项目广、高效、绿色环保等特点, 在许多

领域如农业、食品、石油化工、医药、纺织、化妆品等行业中都得到研究和应用, 为非接触式在线无损检测提供了较为有利的条件和前景^[2]。

1. 近红外光谱分析技术

1.1 近红外光谱分析原理

近红外光谱属于分子振动光谱的信频和主频吸收光谱, 是由分子振动能级的跃迁 (同时伴随转动能级跃迁) 而产生的, 近红外光谱记录的是分子中单个化学键基频振动的倍频和合频信息, 其光谱是在 700~2500nm 间的分子吸收辐射, 这与常规的中红外光谱定义一样, 吸收辐射导致原子间共价键发生膨胀、伸展和振动。中红外吸收光谱含有 C-H 键, C-C 键以及其它分子官能团的吸收带, 然

而NIR测量中却显示的是综合波带与谐波带,是由R-H分子团(R是O、C、N和S)产生的吸收频率谐波,并常受含氢基团X-H(C-H、N-H、O-H)的倍频和合频的重叠主导,所以在近红外光谱范围内,测量的主要是含氢基团X-H振动的倍频和合频吸收,包含了大多数有机化合物的组成和分子结构的信息,由于不同的有机物含有不同的基团,不同的基团有不同的能级,不同的基团和同一基团在不同化学环境中对近红外光的吸收波长都有明显差别,且吸收系数小,发热少,因此近红外光谱可作为获取信息的一种有效的载体。肉制品中大多数有机化合物如蛋白质、脂肪、有机酸、碳水化合物等都含有不同的含氢基团,所以通过对其进行近红外光谱分析就可测定这些成分的含量。通过近红外光谱分析,不仅可以获得各种化学成分的含量,还能以此为依据,进一步识别和鉴定肉类的品质^[3]。NIR的辐射源比用在中红外的能量高得多,且它的检测器具有更高的检测效率。这些因素意味着NIR仪器的信噪比值远高于中红外仪器,较高的信噪比意味着样品的检测时间比中红外仪器短。近红外辐射对于样品的穿透性也较高,因此样品的前处理较中红外简单。

近红外光谱根据其检测对象的不同可分为成近红外透射光(NIT)和近红外反射光(NIR)。NIT是根据透射光与入射光的比例关系来获得在近红外区的吸收光谱,NIR根据反射光与入射光的比例获得在近红外光谱区的吸收光谱,近红外光谱分析技术是综合多学科(光谱学、化学计量学和计算机等)知识的现代分析技术,包括NIR分析仪、化学计量学光谱软件 and 被测物质的各种性质或浓度分析模型成套近红外分析技术等。经过对这种模型的校正,就可以根据被测样品的近红外光谱,快速计算出各种数据。建立被测样品成分的模型时,主要用到的校正方法有多元线性回归法(MLR)、主成分分析法(PCA)、偏最小二乘法(PLS)、人工神经网络法(ANN)^[4]。

1.2 近红外光谱分析技术的特点^[2]

1.2.1 在线检测^[5]

由于近红外技术能够及时快捷的对样品进行检测,在生产中,可以在生产流水线上配置近红外装置,对原料和成品及半成品进行连续再现检测,有利于及时地发现原料及产品品质的变化,便于

及时调控,维持产品质量的稳定。光纤导管和光纤探头的开发应用使远距离检测成为现实。并且远距离检测技术特别适用于污染严重、高压、高温等对人体和仪器有损害的环境应用,为近红外网络技术的发展奠定了基础。

1.2.2 用于定性分析,可得到精度较高的定量结果

采用化学计量学中的多元校正方法及一组已知的同类样品所建立的定量模型,可以快速得到相对误差小于0.5%的测量结果。定性分析可以确定食品或药品的归属及真假情况。

1.2.3 测试重现性好

由于光谱测量的稳定性,测试结果较少受人为因素的影响,与标准或参考方法相比,近红外光谱一般显示出史好的重现性。

1.2.4 操作方便

近红外光谱散色效应大,对物质的穿透能力较强,所以可以用漫反射技术对各种物理状态(液体、固体、半固体和胶状等不同物态)的样品,都不需要任何预处理就能直接进行测试。

1.2.5 无损检测,不需要试剂

近红外光谱分析是取样品的光谱信号,在测量过程中不损伤样品,容易保持样品活性,甚至可以在原容器里进行,故不需要试剂,并且不会对人体造成伤害,整个分析过程也不会对环境造成任何污染,属于绿色分析技术。

1.2.6 分析速度快

近红外光谱分析技术可在数分钟内完成多项参数的测定,使其分析速度提高上百倍,分析成本降低数十倍,并且可立即得到定性或定量的分析结果,比传统的化学方法快得多。

1.2.7 可在玻璃或石英介质中穿透^[6]

由于近红外光的波长短,不会被玻璃或石英介质所吸收,所以可用玻璃或石英做为盛装样品的容器,其价格较低,使用方便。近红外光的这一特性使一般玻璃或石英光纤可以用于近红外光谱技术。

1.3 影响近红外光谱的因素

虽近红外光谱分析技术具有快速、简便、经济实用等优点,但分析结果的准确性却受多种因素的影响。模型初建时样品的选择、参与定标样品的数量、实验人员素质以及实验条件的差异都将直接影响定标模型预测的准确度。样品的选择要充

分考虑样品成分的含量分布、梯度以及样品的物理及化学特性,以便提高定标模型的稳定性,扩大模型的实际应用范围。标样数太少,不足以反映被测样品集的正常自然分布规律;而数量太多则增加了建立定标模型的工作量。对于成分含量相关性强的被测成分,可根据特定的筛选原则,以提高定标效果及检验的准确性。预检样品的颗粒大小、均匀度以及装填密度等,这些物理特性在各定标样品中的差异也将直接影响样品光谱信息与化学成分信息之间的线性关系,从而使定标分析的精度降低。在实际工作中应该在标准的制样条件下制备定标和预测样品,使样品具有标准化的均匀粒度,保持相同的装样条件,减少由于颗粒度和装填密度所引起的样品制备误差。

温度亦是影响NIR定标准确性的关键因素。许多研究表明,近红外光谱对温度极其敏感,10~20℃就可引起吸光度的变化,且温度影响呈不规律性。

另外,仪器的价格、性能及在检测方面缺少完整可靠的分析方法和质量控制技术标准,也将影响检测结果。

2. 近红外光谱分析技术在肉制品中的应用

2.1 近红外光谱的应用

近红外光谱分析技术被广泛应用到肉类工业的各个领域,使其提高肉制品质量和生产效益,其中包括了屠宰场、肉制品加工厂、零售企业和宠物食品工业等。

2.1.1 对肉制品品质的评定

宰前因素如年龄、体重、喂养的饲料、性别和环境等不同都会影响肉制品的品质,而宰后的因素影响更大。由于没有统一的尺度来评定肉制品品质的好坏,使得消费者在购买时很难选择,其常把肉制品的嫩度看作为最主要的感官品质,而肉的嫩度通常是对肌肉各种蛋白质结构特性的总体概括,其直接与肌肉蛋白质的结构及其某些因素作用下的蛋白质变性、凝聚或分解有关^[3]。

NIR在屠宰分割过程中能及时测定肉的理化指标及肉色,Inmaculada G..M.等采用非接触光纤漫反射探头装置对屠宰过程中猪肉的蛋白质和脂肪进行测定,其预测标准偏SEP

分别为0.80%和0.74%^[7],利用NIR可将经过冷冻的肉制品鉴别分离出来,同时还可以测定肉

的保水性及渗透性,肉汁的失落率及干物质的含量^[8];检测火腿和香肠中的氯化钠、牛肉中的黄豆粉含量、肉汤中淀粉含量、生猪肉和生牛肉的卡路里、火腿的pH值以及牛肉块的物理化学特性等^[9];Warnecke H.W.等利用近红外技术研究了肉制品加工过程中添加剂对脂肪、水分、蛋白质含量测定的影响,其中涉及到的添加剂有柠檬酸、脱脂乳粉、抗坏血酸、乳化剂(E471)、亚硝酸盐、糖或糖+明胶,结果发现大多数添加剂对近红外的吸收有影响^[10];Downey利用近红外光谱通过非侵入非破坏完整鱼皮对饲养鱼鲜鱼肉的品质进行分析^[11]。

2.1.2 对肉制品化学成分分析

NIR技术可以测定原料肉及肉制品中的水分、蛋白质和脂肪含量等指标,在近红外光谱中,水分的主要吸收峰在1445~1940nm之间,脂肪的主要吸收峰在2310~2380nm之间,蛋白质的主要吸收峰在2180nm。朱迅涛等利用德国BRAN+LUEBBE公司生产的IA2000近红外分析仪对火腿肠进行在线检测,结果表明火腿肠中的蛋白质、脂肪和水分含量与常规检测数据基本一致,相关系数达到了0.975^[12];国外已有人成功利用近红外光纤探针实现了在加热过程中检测猪肉的水分变化,为肉类工业有效合理控制加工过程提供了一条新途径^[13]。

2.2 近红外光谱分析技术在肉制品中应用过程^[12]

2.2.1 建立定标方程

由于近红外光谱分析是“二级方法”,其检测结果依赖于标准方法(湿法理化检验),即需要通过湿法理化检验建立定标方程。每个测定样本,都要建立各自的定标方程,这是由于肉制品加工过程中所添加的脱脂奶粉、乳化剂、蔗糖、抗坏血酸、亚硝酸盐等对近红外光谱的吸收均有影响,从而影响了样品中脂肪、水分及其蛋白质含量的测定结果。定标方程的精确程度是检测准确结果的基础。因此在定标方程的建立过程中,已知样品的范围要尽可能的大。当定标方程(回归方程)建好后,利用软件将其制作成一个测定“方法”,例如测定腌肉中蛋白质的方法,加以保存。然后将所有测定蛋白质、脂肪和水分的方法做成该类产品的应用,例如,腌肉的“应用”就可以同时测定腌肉类产品中蛋白质、脂肪和水分的含量。

2.2.2 检测过程与方法

为保证检测样品的均匀性（特别是肉块型的肉制品），应将样品去包装（肠衣）后，用高速粉碎机粉碎，粉碎时间固定为1min。将粉碎好的样品装入近红外检测仪的样品容器中，用装样器压紧，保证样品表面平整，无气泡和空洞。打开检测仪，选择相应产品的“应用”程序，然后开始对样品扫描。每个样品最好扫描3~4次。检测仪自动对采集到的光谱进行处理，自动显示并打印出样品的蛋白质、脂肪和水分含量。

3. 结论与展望

目前近红外光谱分析技术是国际上应用最为广泛且最具有发展前景的过程分析技术，其在国外已经得到了广泛地应用。虽然近红外光谱分析技术在我国起步较晚，但其在农副产品及石化领域的应用中已取得了很大的进步，随着近红外光谱仪硬件设备成本的不断下降和统计方法的进一步完善，以及提取有效信息的效率不断提高，光谱的信噪比逐步增大，使得近红外光谱分析技术在我国科研、农业、食品和工业等各项领域中的应用越来越广泛，势必在国民经济中发挥重要的作用。

参考文献

- [1] 于红樱, 祁慧娜, 臧勇军. 近红外分析技术在肉与肉制品分析中的应用[J]. 肉类工业, 2006, (11): 8~9.
- [2] 陈丽菊, 刘巍. 近红外光谱分析及发展前景[J]. 现代物理知识, 2006, (1): 10~11.
- [3] 董庆利. 近红外光谱技术在评定肉类品质上的应用[J]. 肉类研究, 2006, (2): 42~43.
- [4] Park, B. et al. Near-infrared reflectance analysis for predicting beef tenderness [J]. Animal Sci. 1998, (76): 2115~2120.
- [5] 史苏佳. 近红外对食品的无损分析[J]. 食品研究与开发, 2007, (3): 177~179.
- [6] 周德成, 刘木清, 周小丽, 等. 近红外光谱分析在食品药品检测中应用[J]. 红外, 2006, (3): 28~31.
- [7] Gonzalez M. I., Gonzalez P. C., Hernandez M. J., et al. Determination of fatty acids in the subcutaneous fat of Iberian breed swine by near infrared spectroscopy (NIRS) with a fibre-optic probe. Meat Science, 2003, 65(2): 713~719.
- [8] Thyholt K., Isaksson T. Differentiation of frozen and unfrozen beef using near infrared spectroscopy[J]. Journal of the science of agriculture, 1997, 73(4): 525~532.
- [9] 张军, 陈瑾仙. 近红外光谱分析仪的发展——及在农产品、食品中的应用[J]. 光谱分析, 2003, (5): 24~29.
- [10] 陈卫军, 魏益民, 欧阳韶晖, 等. 近红外技术及其在食品工业中的应用[J]. 食品科技, 2001, (4): 55~57.
- [11] Downey G. Non-invasive and non-destructive percutaneous analysis of farmed salmon flesh by near infrared spectroscopy. Food Chemistry, 1996, 55(3): 305~311.
- [12] 朱讯涛. 近红外分析技术在肉制品检测中的应用[J]. 肉类工业, 2002, (6): 45~47.
- [13] Wallaby U., Kjodebrand C. NIR-measurements moisture changes in foods[J]. of food engineering, 2001, 47(4): 303~312.
- [14] 徐苇. 红外技术在食品工业中的应用[J]. 中国食品添加剂, 2005, (1): 86~89.
- [15] 李静, 刘斌, 岳田利, 等. 近红外光谱分析技术及其在食品中的应用[J]. 农产品加工, 2007, (3): 44~47.

冷却肉研究专题约稿已顺利截止，即将付梓出版。

编辑部尚余2007年某些月份的《肉类研究》样刊，有兴趣的读者可将通信地址邮寄到编辑部，将有机会免费获赠，先到先得。