



近红外技术及其在食品工业中的应用

陈卫军 魏益民 欧阳韶晖 张国权

(西北农林科技大学食品科学与工程学院 杨凌·712100)

中图分类号:TS207 文献标识码:B

文章编号:1005-9989(2001)04-0055-03

0 前言

近红外技术是近年发展起来的一种快速检测技术,目前国外在很多领域已有较广泛的应用。近红外光谱的波长为 0.76~2.5μm,属于红外光谱。红外光谱还包括中红外(2.5~25μm)和远红外(25~100μm),均介于可见光和微波之间,肉眼无法观察到它的存在。不同的红外光谱具有不同的特性:近红外光线具有较强的穿透能力,而远红外则有良好的加热特性。Herschel 于 1800 年发现近红外谱区,由于分子在该谱区的波频和吸收信号均较弱,且谱带多相互重叠,信息解析相当困难,在当时技术条件下没有得到开发和利用。近年来电子技术的不断发展,有效地解决了复杂信息的解析问题,从而引发了人们对近红外谱区的研究和开发。Karl Norris 1986 年使用近红外光谱和多元线性回归分析测定水分、蛋白质和脂肪的含量取得成功,推进了人类对近红外技术的应用研究。近红外谱区的信息量较为丰富,且近红外技术本身具有无污染、无前处理、无破坏性、在线检测及多组分同时测定等优点,在食品、医药、化工、石油等领域获得了空前的发展。

1 原理

近红外光谱属于分子振动光谱的倍频和组频吸收光谱,主要是对含氢基团的吸收,其中包含了大多数类型有机化合物的组成和分子结构的信息。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。近红外光照射时,频率相同的光线和基团发生共振现象,光的能量通过分子偶极矩的变化传递给分子;若近红外光的频率和样品的振动频率不相同,该频率的光就不会被吸收。因此,选用连续改变频率的近红外光照射某样品时,由于试样对不同频率近红外光的选择性吸收,通过试样后的近红外光线在某些波长范围内变弱(被吸收),另外一些波长范围内较强(不吸收),透射的红外光线就携带有机物组分和结构的信息。通过检测器分析透射或反射光线的光密度,从而决定该组分的含量。通过测定透射光线携带的信息进行检测,称为近红

外透射技术;通过测定反射光线携带的信息进行检测,称为近红外辐射技术。红外光线的能量被分子基团所吸收,必须满足两个条件:(1)光辐射的能量恰好满足分子振动能级跃迁所需的能量,即只有当光辐射频率与分子中基团的振动频率相同时,辐射才能被吸收;(2)振动过程中,必须有偶极矩的改变,只有偶极矩发生变化的那种振动形式才能吸收红外辐射。

2 近红外技术的特点

2.1 无前处理、无污染、方便快捷

近红外光线具有很强的穿透能力,在检测样品时,不需要进行任何前处理,可以穿透玻璃和塑料包装进行直接检测,也不需要任何化学试剂。和常规分析方法相比,既不会对环境造成污染,又可以节约大量的试剂费用。近红外仪器的测定时间短,几分钟甚至几秒钟就可以完成测试,并打印出结果。

2.2 无破坏性

无破坏性是近红外技术的一大优点,根据这一优点,近红外技术可以用于果蔬原料及成品的无损检测。在果品贮藏库中安装近红外装置,能够实现果蔬的自动检测、分级,节约大量的人力物力。

2.3 在线检测

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装配近红外装置,对原料和成品及半成品进行连续在线检测,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。远距离检测技术尤其适用于污染严重、高压、高温等对人体和仪器有损害的环境下应用,也为近红外网络技术的发展奠定了基础。

2.4 多组分同时检测

多组分同时测定,是近红外技术得以大力推广的主要原因。在同一模式下,可以同时测定多种组分,比如在测小麦的模式中,可以同时测定其蛋白质含量、水分含量、硬度、沉淀值、快速混合比等指标,这样大大简化了测定操作。不同的组分对测定结果都有一定的影响,因为在测定过程中,其它组分对近红外光线也有吸收^[1]。近红外仪器的计算单元——化学定量计算软件可以采用数学的方法来消除这种影响,例如在测定大豆含水量时,可以采用一个多元线性方程来消除其它成分的影响。

$$\text{含水量} = K_0 + K_1 a_{\text{水}} + K_2 a_{\text{油}} + K_3 a_{\text{蛋白}}$$

式中:K—被测物的特性常数;

收稿日期:2000-12-09

作者简介:陈卫军(1975-),男,河南驻马店人,硕士,主要从事粮食科技方面的研究。

- $a_{\text{水}}$ —水在最大吸收波长下的吸收值;
- $a_{\text{油}}$ —油在最大吸收波长下的吸收值;
- $a_{\text{蛋白质}}$ —蛋白质在最大吸收波长下的吸收值。

其中 $a_{\text{水}}$ 项为主要相关项, 其它两项为修正项, 用以消除油脂和蛋白质带来的误差, 从而保证测定方程的准确性。K 值需要大量的已知样品标定, 标样的范围要尽可能地大, 超出标样范围的被测样则不能进行测定。

3 近红外技术在食品检测方面的应用

3.1 近红外技术在粮食检测中的应用

由于近红外测定方法具有方便快捷、无污染的特点, 在粮食加工及科研中获得了广泛的应用, 且近红外测定结果的准确性也已得到众多验证。Stefanis 曾采用 110 个小麦粉样品来比较近红外测定结果与常规方法测定结果的差异, 结果发现二者的相关性很高: 水分含量的相关系数 $r=0.95$, 蛋白质含量的相关系数 $r=0.98$, 干面筋的相关系数 $r=0.92$ 。最后他认为近红外技术是一种快捷、准确、无损测定小麦蛋白质、水分、及干面筋含量的方法^[2]。Jin HwanHong 在荞麦方面也得出类似的结论^[3]。除了蛋白质含量、水分和干面筋外, Wehrle-K 还比较了近红外测定小麦角质率、矿物质含量、降落值和黏度的结果与常规测定结果的差异, 发现二者的相关性也很好, 且近红外方法费用低, 完全适合面粉生产过程中原料与产品的品质评价及质量控制^[4]。Chiba-M 还就近红外技术在面粉定级中的应用进行了研究^[5]。面粉加工过程中的在线检测要求仪器必须适合精粉、粗粉等不同样品的连续测定, 且能自动调节相关参数, 进行及时有效的控制, 近红外技术完全能满足这一需要。它不仅能及时准确地测定面粉的蛋白质含量、水分、白度等指标, 同时还能预测淀粉的破坏程度^[6]。近红外技术的应用甚至延伸到粮食的贮存环节。Ridgway C 在 1996 年研究了近红外技术在检测粮库虫害方面的应用, 原理是用近红外技术测定虫害发生期间水分的变化、虫类代谢物、蛋白质和甲壳质含量, 来判断虫害发生的程度^[7]。美国农业研究局目前已研制出用近红外技术来检测粮库虫害的仪器设备, 该仪器将近红外技术与粮食的自动处理系统连接在一起, 自动化部分将小麦样本逐粒运送到近红外检测池中扫描, 根据麦粒吸收或反射的光谱来判断小麦虫害发生的程度。另外, 近红外技术在检测大麦不同成熟时期营养元素的组成及膳食纤维含量方面也有较广泛的应用。

3.2 近红外技术在果蔬加工中的应用

众多研究表明, 近红外技术可以快速可靠地测定果蔬类可溶性固形物含量。Slaughter-DC 研究利用近红外技术测定新鲜马铃薯中可溶性固形物含量, 结果发现其吸收光谱在 400~1100nm 之间, 并且相关性很高 ($r=0.92$)^[8]。近红外技术还可以进一步测定出果蔬中单糖和酸的含量, 且不会对果蔬造成任何损伤^[9], 利

用近红外技术可以实现果蔬类原料的无损检测及自动分级, 使分级标准更加科学合理, 避免了手工分级中出现的人为误差, 保证了统一标准下果品质量的一致性, 有利于果品的加工和销售, 也为企业节约了大量的人力物力。近红外技术还能根据果蔬成熟过程中固形物含量、酸度和硬度的变化来决定果蔬的成熟程度, 以适合不同的加工需要^[10]。Tanaka-M 甚至研究了在日本的梨树上安装近红外装置, 研究成熟过程中各种单糖的含量变化, 来决定梨的成熟期和采摘期^[11]。近红外技术在果品加工及成品检测中也有较大的应用, Fujiwara-T 发现近红外技术可以用来测定草莓汁中总糖含量和固形物含量, 且不受温度的影响^[12]。

3.3 近红外技术在肉制品加工中的应用

近红外技术在肉制品加工中的应用相当广泛, 它可以用来测定原料肉或肉制品的水分、蛋白质、脂肪含量等指标^[13], 甚至可以在屠宰分割过程中及时测定肉的水分、蛋白质含量及颜色^[14]。冷冻和解冻对肉的品质有较大的影响, 利用近红外技术可以将经过冷冻的肉鉴别分离出来, 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^[15]。Warnecke-HW 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^[16]。

3.4 近红外技术在其它方面的应用

近年来关于近红外技术的研究比较广泛, 近红外技术已经渗透到各行各业的快速检测体系中。在发酵工业中, 近红外技术可以用来测定发酵乳的蛋白质、脂肪含量和总固形物含量^[17], 也可以用来测葡萄酒发酵过程中各种香味成分及各种糖类的含量^[18]。在油脂工业中, 近红外技术可以用来检测油脂的不饱和程度^[19]。在饲料工业中, 利用近红外技术可以测定饲料中的可消化氨基酸的含量, 使以可消化氨基酸为指标进行饲料配方成为可能。

4 近红外技术应用过程中应注意的问题

4.1 定标方程的建立

定标方程的建立是近红外检测的前期工作。每一种测定样本, 都要建立各自的定标方程, 定标方程的精确程度是检测结果准确性的基础。在定标方程的建立过程中, 已知样品的范围要尽可能的大。使用过程中还要不定期的用标样进行校对, 以防止回归曲线方程零点的漂移。

4.2 维持测定环境的一致性

不同的环境温度、湿度对物质近红外的吸收特性都有影响, 因此应该保持环境温度和湿度的一致性, 减小环境的影响, 保证较小的系统误差。

5 发展前景

5.1 新应用领域及新仪器的开发

近红外技术的应用、将为仪器分析带来一场革命。由于其方便快捷、无损伤等特性,适合在各行各业中应用,因此应扩大新的应用领域,使近红外技术发挥更大的作用,同时也要不断的开发新的近红外仪器。

5.2 标准规范化

不同地区的不同单位、在近红外仪器的定标过程中,往往采用各自测定的标样,不同单位的标样之间存在一定的差异,导致测定结果也有一定的差异。在一定大的区域内,建立一个统一的标准,可以消除用不同标样带来的误差,使测定结果更具有可比性。

5.3 发展在线检测及网络技术

在线检测是及时解决生产中质量问题的最有效途径。光导纤维及传感技术的发展,使在线检测成为现实,有望在企业生产过程中获得广泛的应用。网络技术是近几年发展最快的技术领域,将近红外检测技术与网络技术相结合,不仅可以实现异地定标、异地检测及资料共享,同时也有利于掌握大区域内样品的总体情况。近红外在线技术及网络技术具有很大的发展前景。

参考文献:

- [1] 王乐凯. 近红外定量分析技术在粮食中的应用. 粮食与饲料工业[J], 1999, (4)
- [2] Stefanis E De, Sgrulletta D. Use of NIT(near infrared transmission) spectroscopy for semolina analysis. Tecnica - Molitoria[J], 1996, 47 (9): 861 ~ 866
- [3] Jin Hwan Hong, Ikeda K, Kreft I, et al. Near - infrared diffuse reflectance spectroscopic analysis of the amount of moisture, protein, starch, amylose, and tannin in buckwheat flours. Journal of Nutritional Science and Raminology [J], 1996, 42(4): 359 ~ 366
- [4] Wehrle K, Seibel W, Gerstenkorn P, et al. Rapid methods for qualitative evaluation of durum wheat. I. NIR analysis. - Mehl - und - brot[J], 1996, 5(30): 181 ~ 185
- [5] Chiba M, Minamisawa M, Kawana S, et al. Principal component analysis (pca) applied to near infrared spectra for classifying wheat flours. Journal of Japanese Society of Food science and Technology [J], 1996, 42(10): 796 ~ 801
- [6] Felder R. NIR online measurement in flour and semolina. Getreide, - Mehl - und - Brot[J], 1996, 50(3): 147 ~ 148
- [7] Ridgway C, Chambers J. Detection of external and internal insect infestation in wheat by near infrared reflectance spectroscopy. Journal of the Science of Food and Agriculture[J], 1996, 71(2): 251 ~ 264
- [8] Slaughter D, Barrett D, Boersig M, et al. Nondestructive determination of soluble solids in tomatoes using near infrared spectroscopy. Journal of Food Science[J], 1996, 61(4): 695 ~ 697
- [9] Weijie Li, Goovaerts P, Meurens M. Quantitative analysis of individual sugars and acids in oranges juices by near infrared spectroscopy of dry extract. Journal of A-

gricultural and food Chemistry[J], 1996, 44(8): 2252 ~ 2259

- [10] Onda T, miyama C, Qooguro C. Time series analysis of postharvest ripening of plum fruit by near infrared spectroscopy. Journal of Japanese Society of Food Science and Technology[J], 1996, 43(4): 382 ~ 387
- [11] Tanaka M, Ojima T. Near infrared monitoring to the growth period of Japanese pear fruit based o constituent sugar concentrations. Journal of Agricultural and Food Chemistry[J], 1996, 44(8): 2272 ~ 2277
- [12] Fujiwara T, Honjo T. Determination of constituents in fruit juice by near infrared spectroscopy, II. Determination of constituents in fruit juice of strawberry by near infrared spectroscopy. Journal of Japanese Society of Food Science and Technology[J], 1996, 43(7): 841 ~ 848
- [13] Cozzolino D, Murray I, Paterson R, et al. Visible and Near infrared reflectance spectroscopy for determination of moisture, fat and protein in chicken breast and thigh muscle. Journal of Near Infrared Spectroscopy[J], 1996, 4(1/4): 213 ~ 223
- [14] Freudenreich P. Near infrared spectroscopy for in line determination of intramuscular fat in slaughter and cutting. Mitteilungsblatt - der - Bundesanstalt - fure - flischforschung, - lumbach, 1997, 36(136): 144 ~ 148
- [15] Thyholt K, Isaksson T. Differentiation of frozen and unfrozen beef using near infrared spectroscopy. Journal of the science of food agriculture, 1997, 73(4): 525 ~ 532
- [16] Warnecke Hw, Lehmann F, Schwager K, et al. Effects of additives on results of near infrared analyses. Fleischwirtschaft[J], 1997, 77(6): 538 ~ 540
- [17] Rodriguez Qtero J L, Centeno J A, Hermida M. Application of near infrared transreflectance spectroscopy to analysis of fermented milks. Milchwissenschaft[J], 1997, 52(4): 196 ~ 200
- [18] GarciaJares C M, Medina B. Application of multivariate calibration to the simultaneous routine determination of ethanol, glycerol, fructose, glucose, and tole residual sugars in botrytized - grape sweet wines by means of near infrared reflectance spectroscopy. Fresenius - Journal - of - Analytical - Chemistry[J], 1997, 357(1): 86 ~ 91
- [19] Sato T. Application of near infrared spectroscopy for the analysis of fatty acid composition. Lipid - Technology[J], 1997, 9(2): 46 ~ 49