

散射介质中的气体吸收光谱技术对食品包装中 氧气含量的光学无损检测

张 浩¹ 林惠莺¹ 李天祺¹ 段 正¹ Katarina Svanberg^{1,2} Sune Svanberg^{1,2}

¹华南师范大学华南先进光电子研究院光及电磁波研究中心, 广东 广州 510006

²隆德大学隆德激光中心, 瑞典 隆德 SE-22100

摘要 食品质量在很大程度上取决于食品的包装过程。为了抑制食品变质并延长货架期,食品包装技术在食品工业的应用得到了越来越广泛的发展。利用散射介质中的气体吸收光谱技术对食品包装中的气体含量进行光学无损检测。用中心波长为760 nm的二极管激光器测量食品包装中氧气的吸收光谱信号,通过研究包装内的气体交换过程估算出包装内的氧气体积分数。实验结果表明该技术可以用来测量食品包装中的氧气含量,确保食品包装的紧密型和安全性。

关键词 光谱学;食品包装;二极管激光吸收光谱;氧气体积分数

中图分类号 O433

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201636.0230005

Non-Invasive Optical Detection of Oxygen Content in Food Packages Using Gas in Scattering Media Absorption Spectroscopy

Zhang Hao¹ Lin Huiying¹ Li Tianqi¹ Duan Zheng¹

Katarina Svanberg^{1,2} Sune Svanberg^{1,2}

¹Center for Optical and Electromagnetic Research, South China Academy of Advanced Optoelectronics,
South China Normal University, Guangzhou, Guangdong 510006, China

²Lund Laser Center, Lund University, Lund SE-22100, Sweden

Abstract Food quality is greatly dependent on the security of the food packaging process, which has been widely developed to inhibit food spoilage and to prolong the shelf life for food products. Gas in scattering media absorption spectroscopy is used as an optical noninvasive method to estimate the gas content in food packages. A diode laser with central wavelength of 760 nm is used to record an oxygen spectroscopic signal, and then to estimate the oxygen content by investigating the gas exchange in the package. The experimental results show that the technique can be used to determine the oxygen concentration and to assure the integrity and security of food packages.

Key words spectroscopy; food packaging; diode laser absorption spectroscopy; oxygen content

OCIS codes 300.6260; 300.1030; 300.3700; 300.6380

1 引 言

随着社会经济的发展和人民生活质量的提高,人们对食品安全的要求越来越高。为了保证食品的质量并延长其贮藏寿命,气调包装技术被广泛地应用到日常生活中。目前气调包装技术已经应用于多种食品,包括面包糕点、鲜肉制品、水果蔬菜等^[1-3]。为了得到包装内合适的气体体积分数配比以及实现包装的完整性,确保食品的质量及可食用性,对食品包装内气体体积分数的检测变得尤其重要。目前国内常用的食品

收稿日期: 2015-08-17; 收到修改稿日期: 2015-09-10;

基金项目: 广东省引进创新团队计划(201001D0104799318)

作者简介: 张 浩(1988—),男,博士研究生,主要从事激光光谱应用于生物光子学方面的研究。E-mail: hao.zhang@coer-scnu.org

导师简介: Katarina Svanberg(1944—),女,教授,博士生导师,主要从事激光光谱应用于生物医学和生物光子学方面的研究。

E-mail: katarina.svanberg@coer-scnu.org

包装内气体体积分数的检测是采用气相色谱分析仪和奥氏气体分析仪等设备进行抽样分析^[4]。这些检测方法必然会对食品的包装造成损坏,不仅造成样品的浪费,而且无法长时间地在线实时检测。

可调谐激光二极管吸收光谱技术(TDLAS)是一种高分辨率和高灵敏度的气体检测技术,已经广泛应用于大气痕量气体检测^[5-7],温度实时测量^[8]以及飞行器发动机进气道内氧气的监测^[9]等领域。散射介质中的气体吸收光谱(GASMAS)是一种基于TDLAS的气体检测技术,主要用于研究散射介质中(例如水果、药片、陶瓷等)^[10-12]的气孔或人体组织的腔体内(例如鼻窦腔、中耳腔、肺部等)^[13-14]分布的气体。众所周知,气体的吸收谱线宽度远远小于固体或液体的吸收谱线宽度(大约为1/10000)。基于此特性,利用波长或频率调制技术,可以将分布在介质孔隙中的气体吸收信号从背景信号中分离出来。本文利用GASMAS技术分别对面包包装和牛奶包装中的氧气进行无损检测。通过研究包装内的气体交换过程,估算出原始包装内氧气的体积分数。

2 实验方法

2.1 测量原理

如图1(a)所示,当测量样品为已知光程的气体时,气体的体积分数可以直接由朗伯比尔吸收定律求得。但当样品为多孔散射介质时,如图1(b)所示,由于介质的强散射效应使得光通过介质的光程是不确定的,此时直接使用朗伯比尔定律来计算气体的体积分数是不可能的。为了能够量化气体的体积分数,等值平均光程(L_{eq})被用来作为估计散射介质中气体吸收的参量。 L_{eq} 的定义为光通过样品得到的吸收信号与光在空气中通过 L_{eq} 的距离所得到的吸收信号相同^[15]。根据定义,将光通过样品得到的吸收信号与光通过一定距离的空气得到的吸收信号进行拟合可以得到等值平均光程。利用Levenberg-Marquardt非线性拟合,得到的拟合方程为

$$S_{sample}(t) = p_0 + p_1 \times t + p_2 \times t^2 + k \times S_{air}(t), \quad (1)$$

此时等值平均光程可以表示为 $L_{eq} = k \times L_{air}$,其中 S_{sample} 和 S_{air} 分别为光通过样品和空气的吸收信号, k 为拟合系数, L_{air} 为光在空气中的距离, t 为时间, p_0 、 p_1 、 p_2 为二次多项式系数。(1)式中引入二次多项式的目的是为了补偿空气中的吸收信号和样品中的吸收信号的基线差别。

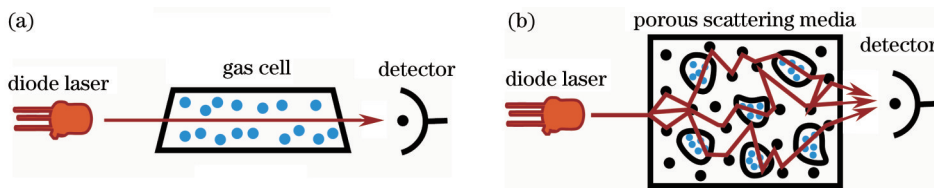


图1 光通过(a)气室和(b)多孔散射介质时气体吸收的探测装置

Fig.1 Gas absorption detection geometries when the laser passes through (a) a gas cell and (b) a porous scattering medium

2.2 实验装置

利用GASMAS技术分别测量面包包装和牛奶屋顶型包装盒内氧气的实验装置如图2所示。波长为760 nm的分布反馈式激光二极管(LD-0760-0100,Toptica)作为光源,通过1根600 μm芯径的光纤进行传输,光纤末端的出

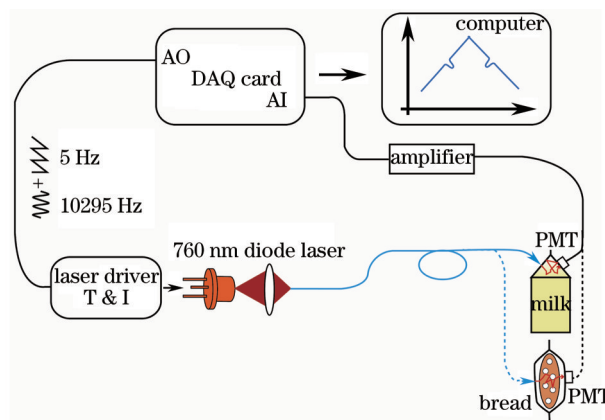


图2 GASMAS实验装置图

Fig.2 Experimental setup for gas in scattering media absorption spectroscopy

光功率为 1 mW 左右。调节电流和温度控制器(LCD 201C 和 TED 200C, Thorlabs)使得设定温度为 31 °C, 中心电流为 90 mA, 得到合适的吸收谱线(即真空波长为 760.445 nm 的吸收谱线)。用低频的三角波($f=5$ Hz)线性扫描激光波长得到所选谱线的吸收光谱, 用高频的正弦波($f=10295$ Hz)对激光进行波长调制, 提高探测灵敏度和信噪比。波长调制的振幅设置为吸收谱线线宽的 2.2 倍, 使得二次谐波信号最大化。调制后的激光通过样品后被光电倍增管(PMT)接收, 经过低噪声电流放大器后, 利用数据采集卡进行在线采集和后续的处理。由于面包和牛奶包装的几何形状不同, 采用不同的探测方式。图 2 中实线表示的是牛奶包装的探测方式, 虚线表示的是面包包装的探测方式。

2.3 数据处理

用数据采集卡采集测量所得数据, 其中采样率为 400000 S/s, 采样数为 80000 个。采用数字锁相技术将采集到的谐波吸收信号进行解调制, 详细的信号处理过程如下所述。采集得到的原始数据记为 $s(t)$, 如图 3 (a)所示, 通过傅里叶变换得到频域信号为 $S(\omega) = \mathcal{F}[s(t)]$ 。

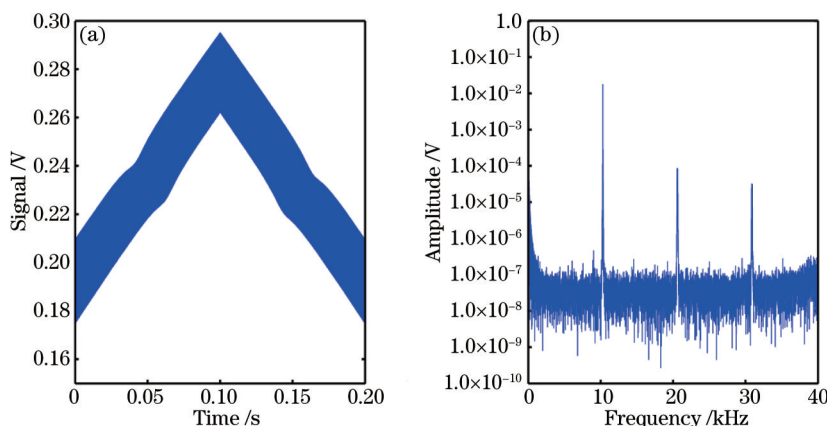


图 3 光通过 1000 mm 空气所得(a)原始数据和(b)傅里叶光谱

Fig.3 (a) Raw data and (b) corresponding Fourier spectrum measured on a 1000 mm path through ambient air

从傅里叶光谱中可以得到调制频率的各个谐波, 如图 3(b)所示。为了研究调制频率的特定次谐波, 采用带通滤波方法。利用 1 个中心频率在 ω_m 且宽度为 $\delta\omega$ 的超高斯窗对傅里叶光谱行带通滤波, 经过滤波后的信号为

$$S_{nf}(\omega) = 2 \times S(\omega) \times \exp\left[-\left(\frac{\omega - n \times \omega_m}{\delta\omega}\right)^8\right], \quad (2)$$

式中系数 2 是为了补偿因忽略负频部分而损失的信号幅度, n 为谐波次数(1f, 2f, 3f 等), ω_m 为调制频率。经过傅里叶逆变换可得到经过数字锁相后的信号为 $S_{nf}(t) = \mathcal{F}^{-1}[S_{nf}(\omega)]$ 。

由于正弦波对激光的高频调制, 采集到的信号不仅包括调制频率的基频信号, 还包括调制频率的谐波信号。将得到的 $2f$ 信号除以直接测量信号(即没有气体吸收的信号)对 $2f$ 信号进行归一化。经过归一化的 $2f$ 信号 (\bar{S}_{2f}) 与探测器接受到的光子数无关, 只取决于气体本身的吸收特性。根据朗伯比尔定律, 可以得到

$$L_{eq} \times \varphi_{air} = \bar{L}_{sample} \times \varphi_{sample}, \quad (3)$$

式中 φ_{air} 和 φ_{sample} 分别为空气和样品中氧气的体积分数, \bar{L}_{sample} 为光在样品中通过的平均光程。由(3)式可知, 在 φ_{air} 和 \bar{L}_{sample} 一定的情况下, φ_{sample} 正比于等值平均光程 L_{eq} 。

3 实验结果和讨论

被测面包为气调塑料袋包装, 选择 2 种不同品牌的面包, 货架期分别为 35 d 和 6 d。为了便于区分, 将其分别记为 Type 1 和 Type 2。被测牛奶为屋顶型纸盒包装, 货架期为 5 d。利用 GASMAS 测得的 3 种材料包装内氧气的 $2f$ 信号如图 4 所示, 其中红色曲线为依据(1)式拟合得到的理想信号。

由图 4 可知, 这 3 种包装中都含有氧气。对比 2 种面包的 L_{eq} , Type 1 包装内的氧气体积分数明显低于 Type 2。

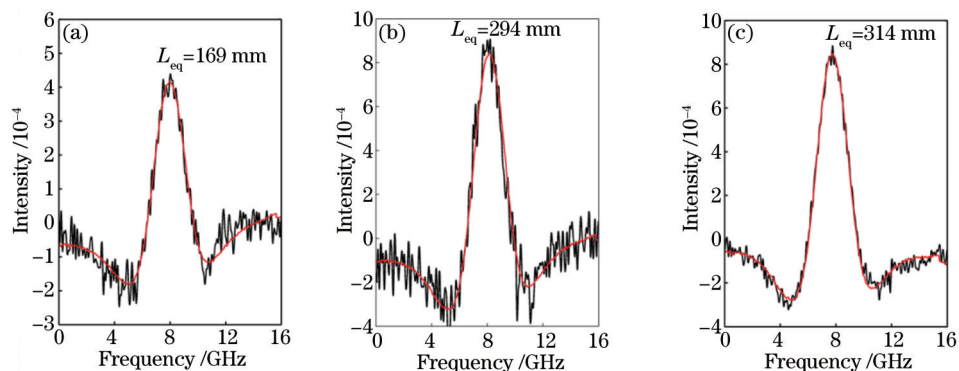


图4 测量所得包装内的氧气信号。(a) Type 1面包; (b) Type 2面包; (c) 牛奶

Fig.4 Measured oxygen signals through packages. (a) Type 1 bread; (b) Type 2 bread; (c) milk

为了估算出包装内的氧气体积分数,将包装穿孔来研究包装内的气体交换过程。因为空气中氧气的体积分数已知 ($\varphi_{\text{air}} = 21\%$),而且光在同一样品中走过的路程可以认为是相同的。根据(3)式可得

$$\varphi_{\text{sample-b}} = \varphi_{\text{sample-a}} \times \frac{L_{\text{eq-b}}}{L_{\text{eq-a}}}, \quad (4)$$

式中 $\varphi_{\text{sample-b}}$ 和 $L_{\text{eq-b}}$ 分别为开孔前包装内氧气的体积分数和等值平均光程, $\varphi_{\text{sample-a}}$ 和 $L_{\text{eq-a}}$ 分别为开孔后信号稳定时包装内氧气的体积分数和等值平均光程。气体交换后包装内氧气的体积分数为空气中氧气的体积分数,即 $\varphi_{\text{sample-a}} = 21\%$,此时 $\varphi_{\text{sample-b}}$ 只与开孔前后的等值平均光程有关。

3.1 面包包装的测量

按照图2中虚线所示的探测方式分别对2种面包进行测量,Type 1面包包装在测量开始后75 min时开了1个直径为1 cm的圆形孔,Type 2面包包装在测量开始后50 min时开了同样大小的圆形孔。测量所得的气体交换过程如图5所示。

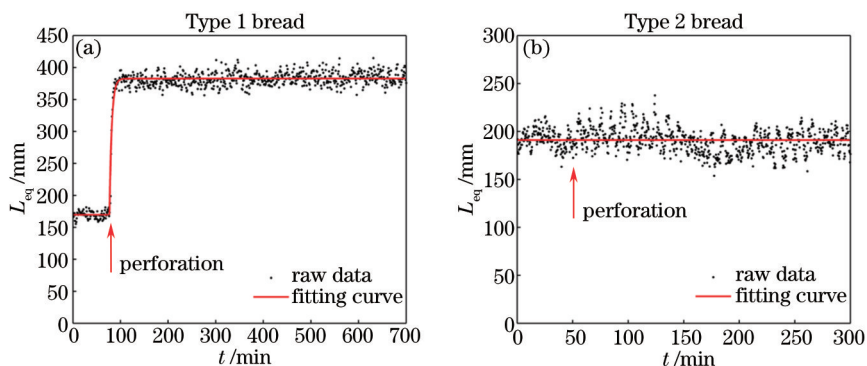


图5 2种不同品牌面包气体交换的测量

Fig.5 Measurement of gas exchange process through two bread types

由图5(a)可知,当面包包装袋开孔后,测得的氧气体积分数有非常显著的变化。这是由于外界气体的扩散,使得包装内充满了空气。根据(4)式可以得到包装袋内原有的氧气体积分数大约为9%。但是图5(b)中面包包装袋内的氧气体积分数在开孔后并没有发生变化,即氧气的体积分数始终为21%。造成这种结果的原因可能有两个,第一是包装不严导致气体的泄漏,第二是该面包包装内的填充气体为空气。第一种原因经过检查后可以排除,这意味着Type 2面包为空气填充包装。对比表明,使用氧气体积分数低的包装时面包有更长的货架期,这是因为氧气体积分数低时厌氧细菌的生长繁殖得到抑制。

3.2 牛奶包装的测量

由于牛奶包装的测量主要是针对顶部空间中的气体,采用如图2中实线所示的探测方式。

图6(a)为室温条件下(23 ℃)对该牛奶包装连续5 d测量所得的结果,包装内氧气的体积分数在逐渐下降。测得的氧气信号在第5天时变得非常弱。此时牛奶包装盒已发生膨胀现象,这意味着牛奶已经变质。因为室温下容易滋生微生物,牛奶中微生物的发酵会消耗氧气并产生大量气体。由图6(b)可知,开孔后包装

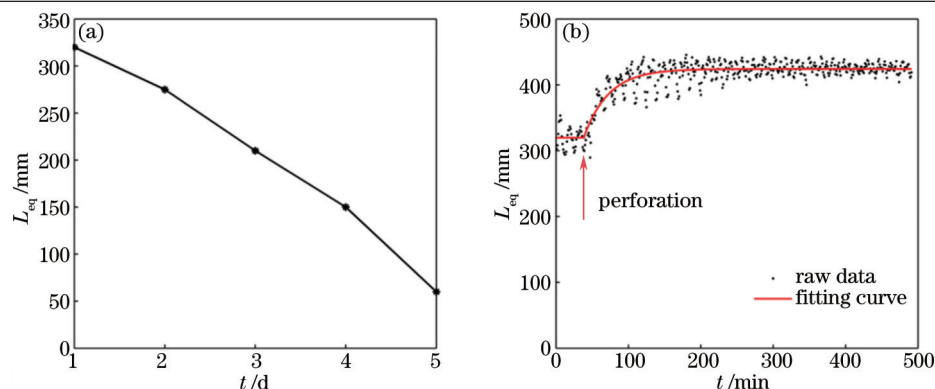


图6 (a)连续5 d测量得到的氧气的等值平均光程 L_{o_2} ; (b)牛奶包装盒屋顶内气体交换的测量

Fig.6 (a) Measured oxygen L_{o_2} during 5 successive days; (b) measurement of gas exchange through a gable top milk carton

内的气体体积分数发生了变化。根据(4)式估算出原始包装内的氧气体积分数约为16%,略低于空气中的氧气体积分数。一般来讲,牛奶包装盒内的气体应该为空气。产生这种结果的一个可能性是包装时所处环境气体中氧气的体积分数为16%,另一个原因是测量前牛奶已经在室温下放置了一段时间,导致了氧气的消耗。因此,牛奶的保质期一般较短,而且需要在低温下贮藏。

4 结 论

利用散射介质中的气体吸收光谱技术对面包包装和牛奶屋顶型纸盒包装内的氧气进行测量,直接测量结果表明包装内的气体中含有氧气,并通过研究包装内的气体交换过程估算出原始包装内氧气的体积分数。在牛奶包装的测量中,通过测量室温条件下牛奶包装顶部空间中氧气的体积分数变化研究了牛奶的变质过程。实验结果表明该技术可以用于研究食品包装中的气体成分,判断食品包装的紧密性和安全性,为食品包装的无损检测提供了一种新的可能性。基于该技术,可研究开发出一种便携式设备,用于食品包装的无损检测,不仅可以测量氧气,还可以测量其他气体,例如水蒸气, CO_2 等。

致谢 感谢浙江大学梅亮和傅源给予的技术指导和帮助。

参 考 文 献

- 1 Zhou Meiling, Zou Qibo, Huang Weining, *et al.*. Use of MAP technology in extending shelf life of bakery products[J]. Food Science, 2007, 28(9): 599-604.
周美玲, 邹奇波, 黄卫宁, 等. 气调包装技术延长烘焙食品货架期的研究[J]. 食品科学, 2007, 28(9): 599-604.
- 2 Chen Qinghua, Wang Xin. Review and analysis on the application of modified atmosphere packaging technology in fresh-keeping of fruits and vegetables[J]. Heilongjiang Agricultural Sciences, 2012, (1): 94-98.
陈庆华, 王欣. 气调包装(MAP)在果蔬保鲜方面的应用进展分析[J]. 黑龙江农业科学, 2012, (1): 94-98.
- 3 Fu Li, Kong Baohua. Modified atmosphere packaging in chilled pork[J]. Meat Industry, 2004, (12): 8-11.
付丽, 孔保华. 气调包装在冷却肉保鲜中的应用[J]. 肉类工业, 2004, (12): 8-11.
- 4 Zhang Xiongwen, Zhang Pengcheng. Gas detection method in modified atmosphere packaging[J]. China Packaging, 2014, (2): 45-47.
张雄文, 张鹏程. 气调包装中配比气体的检测技术及方法[J]. 中国包装, 2014, (2): 45-47.
- 5 Yuan Song, Kan Ruifeng, He Yabai, *et al.*. Tunable diode laser spectroscopy system for carbon dioxide monitoring[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(12): 1208003.
袁松, 阚瑞峰, 何亚柏, 等. 基于可调谐半导体激光光谱大气 CO_2 监测仪[J]. 中国激光, 2014, 41(12): 1208003.
- 6 Li Mingxing, Liu Jianguo, Kan Ruifeng, *et al.*. Design of real-time measurement of atmospheric CO and CH_4 based on tunable diode laser spectroscopy system[J]. Acta Optica Sinica, 2015, 35(4): 0430001.
李明星, 刘建国, 阚瑞峰, 等. 基于可调谐半导体激光吸收光谱的 CO 和 CH_4 实时检测系统设计[J]. 光学学报, 2015, 35(4): 0430001.
- 7 Yao Lu, Liu Wenqing, Liu Jianguo, *et al.*. Research on open-path detection for atmospheric trace gas CO based on TDLAS[J]. Chinese J Lasers, 2015, 42(2): 0215003.
姚路, 刘文清, 刘建国, 等. 基于 TDLAS 的长光程环境大气痕量 CO 监测方法研究[J]. 中国激光, 2015, 42(2): 0215003.

- 8 Sun Pengshuai, Zhang Zhirong, Xia Hua, *et al.*. Study on real-time temperature measurement based on wavelength modulation technology [J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, 35(2): 0230001.
孙鹏帅, 张志荣, 夏 滑, 等. 基于波长调制技术的温度实时测量方法研究[J]. *光学学报*, 2015, 35(2): 0230001.
- 9 He Junfeng, Kan Ruifeng, Xu Zhenyu, *et al.*. Derivative spectrum and concentration inversion algorithm of tunable diode laser absorption spectroscopy oxygen measurement[J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(4): 0430003.
何俊峰, 阚瑞峰, 许振宇, 等. 可调谐二极管激光吸收光谱氧气测量中的导数光谱处理与浓度反演算法研究[J]. *光学学报*, 2014, 34(4): 0430003.
- 10 Zhang H, Huang J, Li T, *et al.*. Studies of tropical fruit ripening using three different spectroscopic techniques[J]. *J Biomed Opt*, 2014, 19(6): 067001.
- 11 Svensson T, Andersson M, Rippe L, *et al.*. VCSEL-based oxygen spectroscopy for structural analysis of pharmaceutical solids[J]. *Appl Phys B*, 2008, 90(2): 345-354.
- 12 Svensson T, Adolfsson E, Lewander M, *et al.*. Disordered, strongly scattering porous materials as miniature multipass gas cells[J]. *Phys Rev Lett*, 2011, 107(14): 143901.
- 13 Svanberg S. Gas in scattering media absorption spectroscopy – from basic studies to biomedical applications[J]. *Lasers Photonics Rev*, 2013, 7(5): 779-796.
- 14 Zhang H, Huang J, Li T Q, *et al.*. Optical detection of middle ear infection using spectroscopic techniques: Phantom experiments[J]. *J Biomed Opt*, 2015, 20(5): 057001.
- 15 Sjöholm M, Somesfalean G, Alnis J, *et al.*. Analysis of gas dispersed in scattering solids and liquids[J]. *Opt Lett*, 2001, 26(1): 16-18.

栏目编辑: 吴秀娟