

牛奶变质的超声非线性定征

胡洁¹ 章东^{1†} 龚秀芬¹ 潘世明²

(1 南京大学声学研究所 南京 210093)

(2 南京卫岗乳业有限公司)

摘要 本文利用有限振幅声波插入取代法实验研究了牛奶变质过程中非线性参量 B/A 的变化。变质初始阶段, 非线性声参量 B/A 的值显著增加。结合物理化学性质 (PH 值和粘度) 对实验结果进行了讨论。与线性声参量相比, 非线性声参量对牛奶的变质更为敏感, 可应用于乳品质量检验及质量控制。

关键词 声衰减, 非线性声参量 B/A , 牛奶

Ultrasonic nonlinear characterization for deterioration of raw milk

HU Jie¹ ZHANG Dong¹ GONG Xiu-Fen¹ PAN Shi-Ming²

(1 State Key Lab of Modern Acoustics, Institute of Acoustics, Nanjing University, Nanjing 210093)

(2 Nanjing Dairy Products Co. LTD)

Abstract Change of acoustic nonlinearity parameter B/A in the process of deterioration of the raw milk is experimentally studied by using the finite amplitude insert substitution method. An obvious increase of B/A value is observed during the initial process of the deterioration of the raw milk. Results are discussed in association with the physical and chemical properties, including the PH value and viscosity. Furthermore, results demonstrated that the B/A parameter is more sensitive to the deterioration of raw milk than the linear parameters, and hence the nonlinear parameter may be used for quality examination and control in dairy industry.

Key words Attenuation, Nonlinear parameter B/A , Milk emulsion

1 引言

牛奶是自然界中一种极为重要天然营养

品, 其成份复杂, 含有 100000 种以上的不同种类分子, 而且随着外部条件, 例如奶牛种类、牧草种类、季节变化等诸多影响, 牛奶的组分

2004-08-27 收稿; 2005-06-20 定稿

作者简介: 胡洁 (1980-), 女, 江苏省宜兴市人, 南京大学硕士, 主要从事乳液的非线性定征及利用混合法则预测生物组织组分的研究。

章东 (1969-), 男, 南京大学教授, 博士, 博士生导师。龚秀芬 (1936-), 女, 南京大学教授, 博士, 博士生导师。

† 通讯联系人 Email: dzhang@nju.edu.cn

结构也会受到影响。通常牛奶中含有约 87.3% 的水, 3.9% 乳脂肪, 8.8% 的非脂固体 (其中包括约 3.25% 的乳蛋白, 4.6% 的乳糖, 0.65% 微量矿物质, 0.18% 的乳酸以及其他)。

由于牛奶在人类生活和自然界中的重要性, 如何更快更有效地检测其质量及是否变质是人们普遍关注的问题。相对于光散射法、核磁共振法 NMR 等测量理化特性的方法, 超声检测方法成本低、速度快, 尤其适用于不透明浓缩液体。Heuter 等人于 1953 年首先提出用超声衰减研究匀质牛奶乳液^[1], Saraf 和 Samal^[2] 研究了牛奶中脂肪颗粒对声速及声衰减的影响, Bhatti 等^[3] 及 Miles 等^[4] 采用超声声速来检测牛奶乳液的特性。

以上超声检测都基于线性声学的假设, 检测参量为声速及声衰减等线性声参量。但有限振幅声波在媒质中传播时不可避免地会产生非线性效应, 如波形畸变、谐波滋生及过量衰减等。非线性参量 B/A 是度量媒质非线性程度的一个重要参量, 定义为二次谐波与基波分量之比。有研究表明该参量可敏感地反映媒质组分及结构的变化, 并已应用于生物组织定征及固体无损检测^[5~7]。本文基于有限振幅声波的插入取代法, 实验研究了牛奶在变质过程中非线性声参量 B/A 的变化, 并结合牛奶变质过程中理化特性的变化, 如 PH 值、粘度、结构变化等对结果进行了讨论。本文还对非线性声参量与线性声衰减对变质的灵敏度进行了比较和讨论。

2 测量方法及测量系统

2.1 有限插入取代法测非线性声参量

图 1 为有限振幅声波插入取代法^[8,9] 测量非线性参量 B/A 的系统框图。可编程任意波形信号发生器 (Agilent 33250A, 美国) 产生一个 2MHz 的 Burst 信号作为发射信号。该信号经过宽带功率放大器 (ENI A150, 美国) 放大后激励发射用 PZT 换能器 (中心频率 2MHz, 直

径 1cm)。通过样品盒后的透射信号由接收换能器 (中心频率 4MHz, 直径 1cm) 接收, 并由数字示波器 (Agilent 54810A, 美国) 采样, 通过 GPIB 接口卡将波形采集到计算机中作后期数据处理和分析。

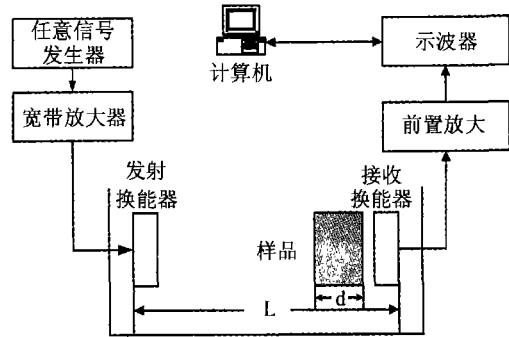


图 1 有限振幅插入取代法测量非线性声参量 B/A 实验系统框图

发射与接收换能器之间距离为 L , 在没有样品插入时, 接收到的二次谐波声压为

$$p_{2w}(L) = \frac{\omega_2}{4\rho_w c_w^3} p_0^2 \beta_w G_w(L), \quad (1)$$

式中 ρ_w, c_w 为水的密度和声速。 $G_w(L) = \frac{\exp(-2\alpha_{1w}L) - \exp(-\alpha_{2w}L)}{\alpha_{2w} - 2\alpha_{1w}}$, α_{1w}, α_{2w} 分别为基波和二次谐波在水中的衰减。 $\beta_w = 1 + \frac{1}{2}(B/A)_w$ 为水中非线性系数, $(B/A)_w$ 为水的非线性参量。当厚度为 d 的样品插入两个换能器之间后, 接收到的二次谐波声压为

$$p_{2s}(L) = \frac{\omega_2 T_1 T_2}{4\rho_w c_w^3} p_0^2 \beta_w G_w(L-d) + \frac{\omega_2 T_1^2 T_2}{4\rho_s c_s^3} p_0^2 \beta_s G_s(d) \quad (2)$$

式中 ρ_s, c_s 为样品的密度及声速。 $G_s(d) = \frac{\exp(-2\alpha_{1s}d) - \exp(-\alpha_{2s}d)}{\alpha_{2s} - 2\alpha_{1s}}$, α_{1s}, α_{2s} 为基波及二次谐波在样品中的声衰减系数。 $\beta_s = 1 + \frac{1}{2}(B/A)_s$ 为样品的非线性系数, $(B/A)_s$ 为样品的非线性声参量。 T_1, T_2 为样品的前后界面的声压透射系数, 且 $T_1 = \frac{2(\rho c)_s}{(\rho c)_w + (\rho c)_s}$,

$$T_2 = \frac{2(\rho c)_w}{(\rho c)_w + (\rho c)_s}$$

由式 (1) 及 (2) 可得样品的非线性声参量为:

$$\left(\frac{B}{A}\right)_s = \left[\frac{1}{T_1 T_2} \cdot \frac{P_{2s}}{P_{2w}} \frac{G_w(L-d)}{G_w(L)} \right] \cdot \frac{1}{T_1} \cdot \frac{G_w(L)}{G_s(d)} \cdot \frac{(\rho c)_s^3}{(\rho c^3)_w} \left[\left(\frac{B}{A}\right)_w + 2 \right] - 2 \quad (3)$$

2.2 宽带谱法测声衰减

本文采用宽带谱法^[10,11]测量牛奶变质过程中不同频率的声衰减变化。图 2 是测量系统结构框图, 宽带信号由一窄脉冲信号发生/接收器 (Panametrics 5900PR, 美国) 产出并激发宽带换能器 (Panametrics, 中心频率 3 MHz, 直径 1.6cm), 通过距离为 L 的反射板反射回来的信号由同一换能器接收, 并由窄脉冲信号发生/接收器放大信号, 最后由数字示波器 (Agilent 54810A, 美国) 采样。当样品没有插入时, 接收的信号谱为

$$P_w(\omega) = |P_w(\omega)| \exp(-i\phi_w(\omega)) \\ = -\bar{P}(\omega) \exp(-2\alpha_w L) \exp(-i2\omega L/v_w), \quad (4)$$

$|P_w(\omega)|$ 和 $\phi_w(\omega)$ 分别为 $P_w(\omega)$ 的幅度和相位, α_w 和 v_w 分别是水中的声衰减和声速。插入厚度为 d 的样品后, 接收的信号谱为

$$P_s(\omega) = |P_s(\omega)| \exp(-i\phi_s(\omega)) \\ = -\bar{P}(\omega) T(\omega) \exp[-2\alpha_w(L-d) - 2\alpha_s d] \\ \cdot \exp\{-i[2\omega(L-d)/v_w + 2\omega d/v_s]\}, \quad (5)$$

$|P_s(\omega)|$ 和 $\phi_s(\omega)$ 分别为 $P_s(\omega)$ 的幅度和相位, α_s 和 v_s 分别是样品中的声衰减和声速。T(ω) 是信号在传播过程中的界面传输系数频谱。

由式 (4) 和 (5), 可得样品中的声衰减为

$$\alpha_s = \alpha_w + \frac{1}{2d} \ln \left(\frac{|P_w(\omega) T(\omega)|}{|P_s(\omega)|} \right), \quad (6)$$

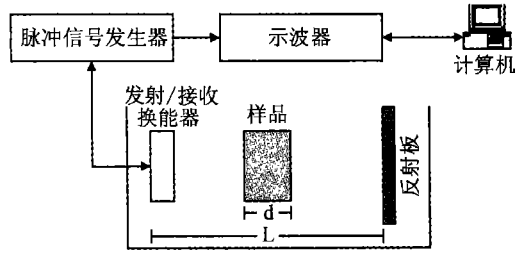


图 2 宽带谱法测量声衰减实验系统框图

2.3 PH 值及粘度的测量

为了更好地了解牛奶的声学特性和其他物化特性的关系, 实验中我们测量了变质过程中物化参量 (粘度值及 PH 值) 及微观结构的变化。粘度的变化由粘度计 (NDJ-99, 中国) 测量, PH 值采用数字 PH 计 (雷磁 PHS-2F 数字 PH 计, 中国) 测量。通过光学显微镜 (Nikon E800, 日本) 观察牛奶在变质过程微观结构的变化。

3 结果与讨论

3.1 样品的制备

本文实验所用生牛奶样品从当地奶厂 (南京奶业公司) 获得, 未经人工处理, 其组成成份如表 1 所示 (Milk Scan 4000, 丹麦)。为加快生牛奶的变质, 实验测量在 40°C 的条件下进行。40°C 时水的声速为 1529m/s^[12], 非线性参量 B/A 为 5.4^[13]。

表 1 实验所用生奶的组分

成份	总固体				水
	乳脂	乳蛋白	乳糖	其它	
含量百分比 (%)	2.95	2.87	4.52	1.61	88.05

2.2 结果及讨论

图 3 为生牛奶变质过程中 2MHz、4MHz 声衰减系数及非线性声参量 B/A 随时间的变化。结果表明: (1) 起始阶段 (6h 前) 2MHz 及 4MHz 的声衰减并无明显变化, 仅略有上升; 在 6h 后, 2MHz 及 4MHz 的声衰减均迅速增大, 并在 8h 时达到最大值; 8h 后两个频率的声衰

减均急速下降。(2) 非线性声参量 B/A 则从开始就有显著增大变化; 与声衰减一样在 8h 左右达到最大值, 随后急剧下降。相对于声衰减, 牛奶的变质引起的 B/A 的变化更为明显。

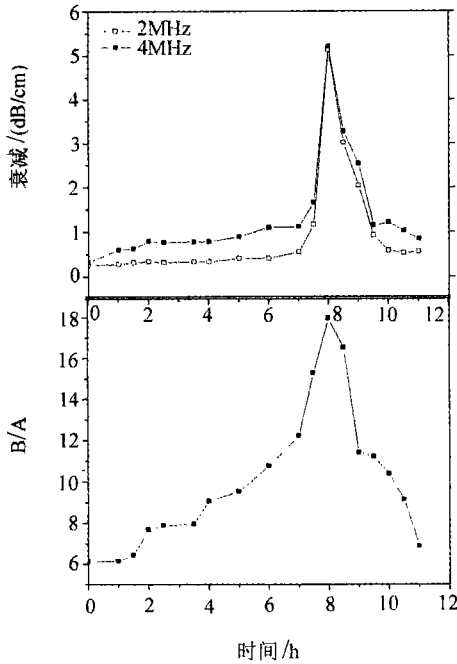


图 3 生牛奶的声衰减和非线性声参量 B/A 随时间的变化

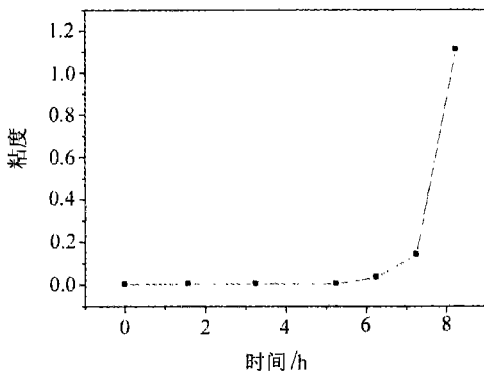


图 4 生牛奶的粘度随时间的变化

生奶变质过程中的开始阶段, 即 6h 以前, 目测观察到的牛奶乳液没有明显变化。从光学

显微镜下观测到的牛奶颗粒 (主要为乳脂颗粒和蛋白微团, 图 6a) 分布较均匀, 尺寸范围在 130~160nm 之间, 与此同时粘度变化较小 (图 4), 所以与粘度相关的声衰减变化较小。但由于乳酸菌的作用, 生奶中乳糖已经开始分解产生乳酸, 这段时间内 PH 值持续降低, 如图 5, 因而非线性参量 B/A 产生了显著增大。

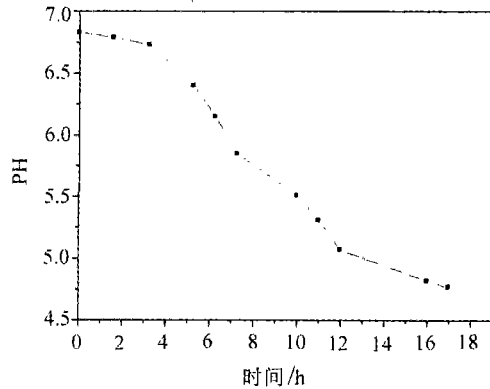


图 5 生牛奶的 PH 值随时间的变化

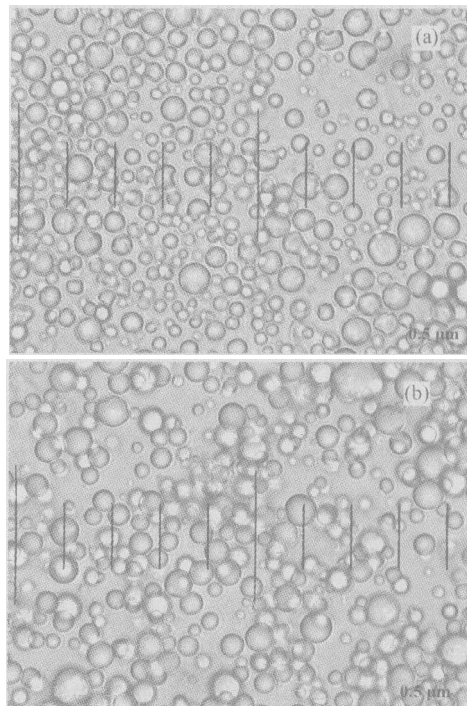


图 6 电子显微镜下生牛奶的微观结构
(a) 2 小时 (b) 6 小时

随后的 6~8h 时间段内, 大量乳酸产生。发酵和产酸导致球型的酪蛋白变性, 伸展成线性的酪蛋白分子, 并凝结成具有网络结构的凝胶状态, 所以在变质过程中, 其分子大小变化相当明显。从图 6b 可以看出小颗粒逐渐凝聚成为形状不规则的酪蛋白分子。目测可以观测到此时牛奶乳液颜色转黄, 变得粘稠, 有异味发出, 絮状物开始出现。从图 4 可以发现此时间段内, 粘度骤升, 且在 8h 左右达到最大值。因此此阶段声衰减明显变大。在该阶段由于乳液的组分和结构变化将导致非线性声参量 B/A 变大。此外酪蛋白分子受热舒展, 内部疏水基团暴露出来, 通过静电作用与钙离子形成空间网状结构, 链长增加也会导致非线性声参量 B/A 变大。

8h 之后, 乳液开始分层, 絮状物凝结成一层乳凝块浮于乳液上方, 而分解出来的水状乳清则位于下面; 粘度变小, 声衰减下降。同时, 酶切导致氨基酸残基之间的肽键被切断, 二级以上结构被破坏, 但其一级结构没有改变, 这使得非线性声参量 B/A 降低。另外牛奶中束缚水和自由水的比例的改变也会导致非线性声参量 B/A 降低^[6,7]。

表 2 变质过程中 2MHz 时声参量的变化

时间 (h)	声衰减变化	B/A 变化
2	20%	25%
3	19%	30%
4	19%	48%
5	46%	55%
6	48%	75%

牛奶变质过程是一个极为复杂的化学过程, 在此过程中, 其组分和结构都有很大的变化, 而粘度等物理参量的变化只是其化学变化的外在表现。表 2 给出了牛奶变质起始阶段 2MHz 处的声衰减和非线性声参量 B/A 的变化对比。和线性参量声衰减相比, 非线性参量 B/A 可更敏感地反映牛奶中的特性变化, 可作为质量检测及生产控制的一个新参量。

4 结论

本文利用有限振幅声波插入取代法及宽带谱法实验研究了生牛奶变质过程中非线性声参量及声衰减的变化, 结合生牛奶的物理化学特性对所得实验结果进行了讨论。结果表明在变质的起始阶段, 非线性声参量较声衰减变化更为明显, 进一步证实了非线性声参量可敏感反映组份及化学结构的变化。本文的工作可推动非线性声参量应用于乳品产业的质量检验及生产控制的研究。

参 考 文 献

- Hueter T F, Morgan H, Cohen M S. *J. Acoust. Soc. Am.*, 1953, **25**(6):1200~1201.
- Scraf B, Samal K. *Acoustics*, 1984, **56**(1):61~66.
- Bhatti S S. *Acustica*, 1986, **62**:96~99.
- Miles C A, Shore D, Landley K R. *Ultrasonics*, 1990, **28**:394~400.
- Sehgal C M, Porter B R, Greenleaf J F. *J. Acoust. Soc. Am.*, 1986, **79**:566~570.
- Zhang J, Kuhlenschmidt M S, Dunn F. *J. Acoust. Soc. Am.*, 1990, **89**(1):80~91.
- Law W K, Frizzell L A, Dunn F. *Ultrasound in Med & Biol*, 1985, **11**(2):307~318.
- Gong X F, Zhu Z M, Shi T et al. *J. Acoust. Soc. Am.*, 1989, **86**:1~5.
- Gong X F, Feng R, Zhu C Y et al. *J. Acoust. Soc. Am.*, 1984, **76**:949~950.
- Mobley J, Waters K R, Hall C S et al. *J. Acoust. Soc. Am.*, 1999, **106**(2):652~659.
- Mobley J, Marsh J N, Hall C S. *J. Acoust. Soc. Am.*, 1998, **103**(4):2145~2153.
- Del Grosso V A, Mader C W. *J. Acoust. Soc. Am.*, 1972, **52**(5):1442~1446.
- Beyer R T. *J. Acoust. Soc. Am.*, 1959, **32**(6):719~721.
- 陈培侨, 周洋, 陈英华. 食品科学, 1998, **19**(7):9~10.
- 鲁志劬, 龚秀芬, 王石泉. 声学学报, 1996, **21**(5):783~789.
- Imarisio G, Frias M, Bemtgen J M. The European Oil and Gas Conference, 1990, 155~165.
- Yoshizumi K, Sato T, Ichida N. *J. Acoust. Soc. Am.*, 1987, **82**:302~305.