

近红外光谱法检测奶粉中三聚氰胺的方法探讨

汪涓涓, 李卫群, 朱 慧*, 徐玲玲

(杭州娃哈哈集团有限公司, 杭州 310018)

摘 要: **目的** 建立近红外光谱法快速鉴别奶粉中三聚氰胺的掺假。**方法** 应用奶粉的脂肪、蛋白质、水分、乳糖和灰分 5 个理化指标建立奶粉的近红外鉴别模型。应用 Spectrum 软件的 PLS1 算法对样品进行计算, 并对待鉴别奶粉进行定量分析。**结果** 本方法能有效识别三聚氰胺质量比在 0.05%~0.08% 的掺假奶粉, 但不能准确识别有何种掺杂物; 对 0.1% 以上的掺假奶粉能正确识别出掺假物是三聚氰胺。对样品的脂肪、蛋白质、水份、乳糖和灰分 5 项理化指标进行定量分析的实际值与样品在模型中的计算值相对误差在 10% 以内。**结论** 该方法快速、有效, 可适用于奶粉三聚氰胺掺假的快速筛选和掺假鉴别。

关键词: 近红外光谱法; 奶粉; 三聚氰胺

Detection of melamine in milk powder by near infrared spectroscopy

WANG Juan-Juan, LI Wei-Qun, ZHU Hui*, XU Ling-Ling

(Hangzhou Wahaha Group Co., Ltd., Hangzhou 310018, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the adulteration identification of melamine in milk powder by near infrared spectroscopy. **Methods** An near-infrared model was built to test the fake milk power by 5 kinds of physicochemical indexes including fat, protein, moisture, lactose and ash, and 5 kinds of physicochemical indexes of the milk powder which passed the determination of this model were quantified by the model through PLS1 algorithm in the software of Spectrum. **Results** The milk powder with the mass ratio of melamine of 0.05%~0.08% could be recognized as fake milk powder, but couldn't be recognized the real adulterant, and the milk powder with the mass ratio of melamine over 0.1% could be recognized the impurity of melamine by the method. Five kinds of physicochemical indexes could be quantified by the method, and the relative error between the real value and the calculation value was lower than 10%. **Conclusion** The method is rapid and valid, which can be used for rapid screening and adulteration identification of melamine in milk powder

KEY WORDS: near infrared spectroscopy; milk powder; melamine

1 引言

近红外光谱技术作为一种快速、无损的检测手段受到越来越多研究人员的重视^[1,2], 如蜂蜜掺假识别^[3,4]、淡水鱼品种鉴别^[5]、肉品检测^[6,7]、茶叶研究^[8]、植物的品种鉴别

^[9]和牛奶的掺杂^[10]等。无论实验室或是现场、在线的检测, 近红外光谱的检测手段应用都越来越广泛。

近几年, 由于利益的驱使, 某些生产商通过制造假奶粉、向奶粉中添加非法添加剂的方式来谋取暴利, 例如安徽阜阳大头娃娃事件、三聚氰胺奶粉事件等, 这些事件的

基金项目: 浙江省公益性技术应用研究(分析测试)项目(2015C37074)

Fund: Supported by Public Welfare Technology Applied Research Projects in Zhejiang Province (2015C37074)

*通讯作者: 朱慧, 教授级高工, 主要研究方向为食品分析, E-mail: zhuh@wahaha.com.cn

*Corresponding author: ZHU Hui, Professorate Senior Engineer, Hangzhou Wahaha Group Co., Ltd., Hangzhou 310018, China, E-mail: zhuh@wahaha.com.cn

出现说明在奶粉质量的监控和管理上还需加大力度。检测奶粉中三聚氰胺的常用方法主要包括高效液相色谱法、液相色谱-串联质谱法、气相色谱-质谱联用法和气相色谱-串联质谱法^[11]等, 这些方法均具有检测限低、灵敏度高的优势, 但这些方法同时也具有前处理方法繁琐、检测时间长等不足。近红外光谱具有快速、无损检测样品的特点, 能快速、高效地鉴别假奶粉和非法添加奶粉, 大幅度提高检测的效率^[12-16]。本研究建立近红外光谱法鉴别掺杂三聚氰胺奶粉, 以期对相关检测和监管提供参考。

2 材料与方法

2.1 仪器

DairyGuard 奶粉分析仪, 包含一台 Frontier 近红外 (near infrared, NIR) 光谱仪, 配备 NIRA II 漫反射附件 (Perkin Elmer 公司)。

2.2 实验方法

2.2.1 采样和试样制备

将奶粉样品采用四分法均匀采样。

含三聚氰胺奶粉的制作方法: 分别称取 0.02、0.05、0.08、0.10、0.20、0.50、1.00 和 2.00 g 用玛瑙研钵研细的三聚氰胺于烧杯中, 加入奶粉至 100 g 混合均匀即得含三聚氰胺的奶粉。

2.2.2 仪器条件

光谱采集条件: 扫描波数范围 10000~4000 cm^{-1} ; 分辨率 8 cm^{-1} , 累积扫描时间 20 s。

2.2.3 光谱采集方法

近红外光谱仪经 30 min 预热后, 用干净的空实验皿进行空白信号的采集。空白信号采集完成后, 将制备好的样品均匀地平铺在直径约 30 mm 的实验皿中, 样品厚度约

为 5 mm, 放在仪器的采样窗上进行光谱信号的采集。每个样品采集 2 组信号。

2.2.4 建模方法

(1) 奶粉模型的建立

用仪器自带的 Spectrum 软件, 采集 30 批次奶粉的近红外谱图, 并收集这些谱图数据建立本次实验的数据库; 同时将这 30 个奶粉样品的蛋白质^[17]、脂肪^[18]、乳糖^[19]、灰分^[20]、水分^[21]等理化指标数据(按国标方法检测)作为实际值分别输入数据库, 并与 30 个奶粉样品的近红外光谱建立一一对应关系。以这 30 个奶粉样品的理化指标数据和近红外光谱图作为源数据在 Spectrum 软件中进行校正模型的建立。

(2) 掺假物模型的建立

扫描掺假物三聚氰胺等的近红外光谱, 并将它们添加到“掺假物模型”中。

(3) 理化指标的计算

应用 Spectrum 软件的 PLS1 算法对所鉴定的样品进行计算, 通过模型对样品进行 5 项理化指标的定量分析。

3 结果与分析

3.1 奶粉样品和三聚氰胺谱图的比较

奶粉样品和三聚氰胺近红外谱图见图 1。由图 1 可以看出, 三聚氰胺的近红外光谱在 7000~6000 cm^{-1} 处有一组 3 个尖锐的吸收峰 6811、6713、6555 cm^{-1} , 在 5111~4490 cm^{-1} 处有一组 5 个吸收峰, 分别为 5111、5002、4770、4625 和 4490 cm^{-1} , 奶粉的近红外光谱峰值主要有 8259、6700、5783、5155、4736、4330 和 4258 cm^{-1} 。从三聚氰胺和奶粉近红外光谱峰型及位置上可以看出, 奶粉和三聚氰胺的近红外光谱之间存在明显差异, 因此应用近红外光谱技术来鉴别奶粉中掺杂三聚氰胺的方法是可行的。

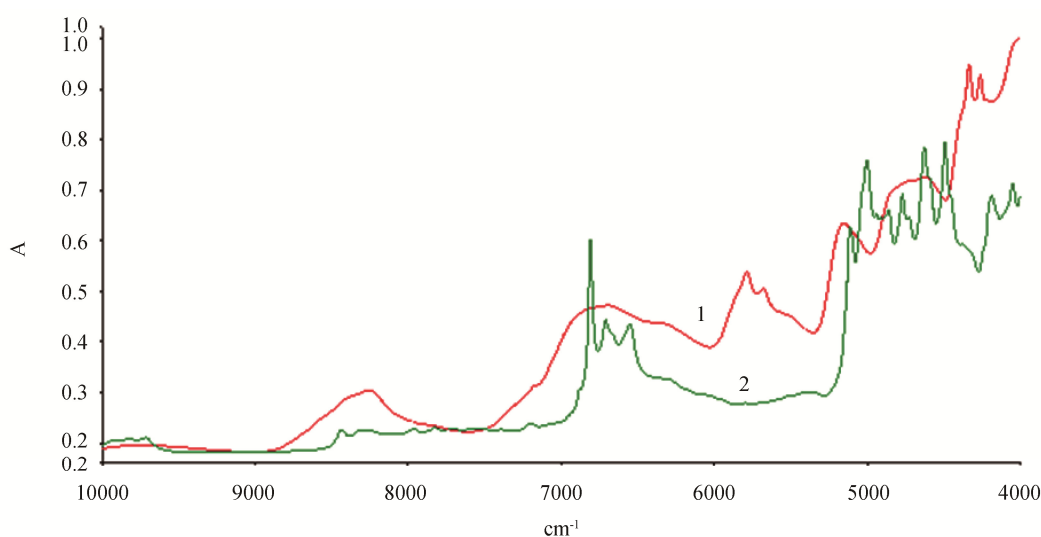


图 1 奶粉样品和三聚氰胺的近红外光谱图(1-奶粉, 2-三聚氰胺)

Fig. 1 NIR spectrogram of milk powder and melamine (1-milk powder, 2-melamine)

3.2 奶粉样品的光谱采集结果

采集的 30 个奶粉的近红外光谱图如图 2 所示。从采集到的 30 批次奶粉的近红外光谱图可以发现,理化指标的差异对奶粉的近红外谱图信号的影响不大,30 批次奶粉的近红外谱图非常相似。

3.3 模型的验证

使用奶粉 5 个理化指标的模型对样品进行预测,评价所建立模型的稳定性和准确性。结果如表 1 所示。从表 1 样品理化指标的实际含量和在模型上计算的含量来看,样品理化指标的实际值和在模型中计算值之间的相对误差均在 10%以内,所建立的校正模型的准确度较高,说明建立的校正模型可以对奶粉中 5 个理化指标进行准确定量。

模型理化指标的方差均在 0.99 左右(见表 2),预测效果良好,因此本试验建立的奶粉校正模型可以用于预测奶粉相应的理化指标。

3.4 掺假奶粉的识别

将混合不同浓度三聚氰胺的奶粉放在样品皿里进行

近红外光谱扫描,然后再将所得的红外谱图在模型中进行对比,其结果如表 3 所示。

第一步鉴别:将样品谱图在所建立模型中进行比较识别,鉴别所检测的样品是否为奶粉;第二步鉴别:鉴别第一步鉴别结果为奶粉的样品是否为纯奶粉。若判断样品不是纯奶粉,则将样品与模型谱库中的掺杂物进行比较识别,推断掺杂物为哪种物质。

第一步鉴别结果 Y-表示鉴别结果为奶粉,第二步鉴别 Y-表示鉴别结果为纯奶粉,N-表示鉴别结果为非纯奶粉。

从表 3 结果可以看出,本方法可以鉴别出奶粉中掺杂的三聚氰胺,当奶粉中三聚氰胺浓度等于或低于 0.02%时,该方法不能鉴别出奶粉中的掺杂物;当奶粉中三聚氰胺浓度在 0.05%~0.08%之间时,该方法能够鉴别出奶粉中有掺杂物,但不能准确识别具体的掺杂物,在进行掺杂物识别时,将掺杂的三聚氰胺识别为面粉,能够正确识别出奶粉中掺假三聚氰胺的最低浓度为 0.1%。

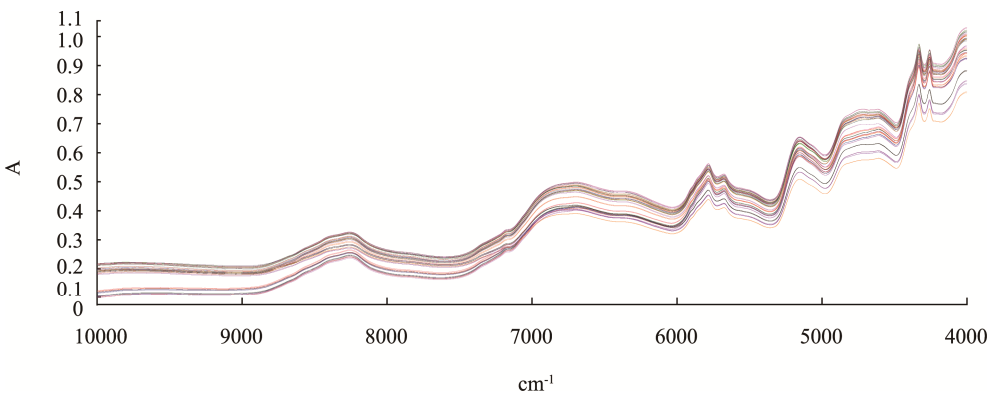


图 2 30 批次奶粉的近红外光谱图
Fig. 2 NIR spectrogram of 30 batches of milk powder

表 1 样品理化指标的实际值与模型中的计算值
Table 1 Actual value and calculated value in model of physicochemical indexes of samples

理化指标	样品 1 实际含量(g/100 g)	样品 1 在模型中 定量的含量(g/100 g)	样品 2 实际含量(g/100 g)	样品 2 在模型中 定量的含量(g/100 g)
脂肪	26.0	25.7	29.8	30.0
蛋白质	24.1	24.0	25.0	25.2
水分	3.93	4.05	3.85	3.70
乳糖	39.5	37.1	34.7	31.4
灰分	4.62	4.82	5.51	5.32

注: 样品 1 为 0.1%三聚氰胺掺假奶粉, 样品 2 为 0.5%三聚氰胺掺假奶粉。

表 2 奶粉模型中理化指标的方差
Table 2 The variance of physicochemical indexes of the milk powder model

	指标	R^2
1	脂肪	0.994
2	蛋白质	0.992
3	水分	0.991
4	乳糖	0.987
5	灰分	0.992

表 3 掺假奶粉在模型中的校正结果
Table 3 Results of the fake milk powder in the model

样品中三聚氰胺含量	第一步鉴别	第二步鉴别	识别出的掺杂物
0.02%	Y	Y	--
0.05%	Y	N	面粉
0.08%	Y	N	面粉
0.1%	Y	N	三聚氰胺
0.2%	Y	N	三聚氰胺
0.5%	Y	N	三聚氰胺
1%	Y	N	三聚氰胺
2%	Y	N	三聚氰胺

4 结 论

从本研究实验结果来看,应用近红外光谱技术不仅可以鉴别奶粉中是否有三聚氰胺的掺假,并且同时可以对奶粉中脂肪、蛋白质、水分、乳糖、灰分 5 个理化指标进行准确的定量。从实验数据来看,对三聚氰胺质量比在 0.05% 以上的掺假奶粉能有效地识别是否掺假,对 0.1% 以上的掺假奶粉能正确识别掺假物是三聚氰胺。该模型虽然在低含量掺假奶粉掺杂物的鉴别上还存在一定的识别误差,但对一定掺假含量的奶粉可以进行快速筛选,从而确保奶粉质量的可靠性。

参考文献

[1] 褚小立. 近红外光谱分析技术使用手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 2016.
Chu XL. Manual of near-infrared technology application [M]. Beijing: China Machine Press, 2016.

[2] 严衍禄, 陈斌, 朱大洲, 等. 近红外光谱分析的原理、技术与应用[J]. 北京: 中国轻工业出版社, 2005.
Yan YL, Chen B, Zhu Dz, *et al.* Near-infrared spectroscopy-principles, technologies and application [J]. Beijing: China Light Industry Press, 2005.

[3] 屠振华, 朱大洲, 籍保平, 等. 基于近红外光谱技术的蜂蜜掺假识别[J]. 农业工程学报, 2011, 27(11): 382–387
Tu ZH, Zhu DZ, Ji BP, *et al.* Adulteration detection of honey based on near-infrared spectroscopy [J]. Trans Chin Soc Agric Eng, 2011, 27(11): 382–387

[4] 李水芳, 单杨, 朱向荣, 等. 近红外光谱结合化学计量学方法检测蜂蜜产地[J]. 农业工程学报, 2011, 27(8): 350–354.
Li SF, Dan Y, Zhu XR, *et al.* Detection of geographical origin of honey using near-infrared spectroscopy and chemometrics [J]. Trans Chin Soc Agric Eng, 2011, 27(8): 350–352.

[5] 徐文杰, 刘茹, 洪响声, 等. 基于近红外光谱技术的淡水鱼品种快速鉴别[J]. 农业工程学报, 2014, 30(1): 253–261
Xu WJ, Liu R, Hong XS, *et al.* Discrimination of freshwater fish varieties based on near-infrared Spectra [J]. Trans Chin Soc Agric Eng, 2014, 30(1): 253–261.

[6] 徐霞, 成芳, 应义斌. 近红外光谱技术在肉品检测中的应用和研究进展[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(7): 1876–1880
Xu X, Cheng F, Ying YB. Application and recent development of research on near-infrared spectroscopy for meat quality evaluation [J]. Spectrosc Spect Anal, 2009, 29(7): 1876–1880.

[7] 许倩, 朱秋劲, 叶春, 等. 近红外光谱分析技术快速检测冰温贮藏牛肉品质[J]. 肉类研究, 2015, 29(3): 23–26.
Xu Q, Zhu QJ, Ye C, *et al.* Application of near infrared spectroscopy in rapid evaluation of beef quality in controlled freezing point storage [J]. Meat Res, 2015, 29(3): 23–26.

[8] 周健, 成浩, 王丽鸳. 近红外技术在茶叶上的研究进展[J]. 茶叶科学, 2008, 28(4): 294–300.
Zhou J, Cheng H, Wang LY. Recent advance on the application of near-infrared spectroscopy in tea [J]. J Tea Sci, 2008, 28(4): 294–300.

[9] 张初, 刘飞, 孔汶汶, 等. 利用近红外高光谱图像技术快速鉴别西瓜种子品种[J]. 农业工程学报, 2013, 29(20): 270–277.
Zhang C, Liu F, Kong WW, *et al.* Fast identification of watermelon seed variety using near infrared hyperspectral imaging technology [J]. Trans Chin Soc Agric Eng, 2013, 29(20): 270–277.

[10] 李晓云, 王加华, 黄亚伟, 等. 便携式近红外仪检测牛奶中脂肪、蛋白质及干物质含量[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(3): 665–668.
Li XY, Wang JH, Huang YW, *et al.* Determination of fat, protein and DM in raw milk by portable short-wave near infrared spectrometer [J]. Spectrosc Spect Anal, 2011, 31(3): 665–668.

[11] GB/T 22388-2008 原料乳与乳制品中三聚氰胺检测方法[S].
GB/T 22388-2008 Determination of melamine in raw milk and dairy products [S].

[12] 张萍, 闫继红, 朱志华, 等. 近红外光谱技术在食品品质鉴别中的应用研究[J]. 现代科学仪器, 2006(1): 60–62.
Zhang P, Yan JH, Zhu ZH, *et al.* Application of NIR technology in the quality detection for foods stuff [J]. Mod Sci Instrum, 2006, (1): 60–62.

[13] 王元, 徐可欣, 常敏. 近红外光谱技术检测牛奶中脂肪及蛋白质含量校正模型的建立[J]. 光学仪器, 2006, 28(3): 3–7.
Wang Y, Xu KX, Chang M. Study on NIR spectroscopy for the determination of fat and protein contents in milk [J]. Optical Instrum, 2006, 28(3): 3–7.

[14] 吴静珠, 王一鸣, 张小超, 等. 基于近红外的奶粉品质检测技术研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(9): 1735–1738.

- Wu JZ, Wang YM, Zhang XC, *et al.* Study on quality detection of milk powder based on near infrared spectroscopy(NIR) [J]. *Spectrosc Spect Anal*, 2007, 27(9): 1735–1738.
- [15] 杨仁杰, 刘蓉, 杨延荣, 等. 用二维相关近红外谱和多维主成分分析判别掺杂牛奶[J]. *光学精密工程*, 2014, 22(9): 2352–2358.
- Yang RJ, Liu R, Yang YR, *et al.* Classification of adulterated milk by two-dimensional correlation near-infrared spectroscopy and multi-way principal component analysis [J]. *Optics Prec Eng*, 2014, 22(9): 2352–2358.
- [16] 苗静, 曹玉珍, 杨仁杰, 等. 基于二维相关近红外谱参数化及 BP 神经网络的掺杂牛奶鉴别[J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, 33(11): 3032–3035.
- Miao J, Cao YZ, Yang RJ, *et al.* Identification of adulterated milk based on two dimensional correlation near-infrared spectra parameterization and BP neural network [J]. *Spectrosc Spect Anal*, 2013, 33(11): 3032–3035.
- [17] GB 5009.5-2010 食品安全国家标准 食品中蛋白质的测定[S]
- GB 5009.5-2010 National food safety standard-Determination of protein in foods [S].
- [18] GB 5413.3-2010 食品安全国家标准 婴幼儿食品和乳品中脂肪的测定[S].
- GB 5413.3-2010 National food safety standard-Determination of fat in foods for infants and young children, milk and milk products [S].
- [19] GB 5413.5-2010 食品安全国家标准 婴幼儿食品和乳品中乳糖、蔗糖的测定[S]
- GB 5413.5-2010 National food safety standard-Determination of lactose and sucrose in foods for infants and young children, milk and milk products [S].
- [20] GB 5009.4-2010 食品安全国家标准 食品中灰分的测定[S]
- GB 5009.4-2010 National food safety standard-Determination of ash in foods [S].
- [21] GB 5009.3-2010 食品安全国家标准 食品中水分的测定[S]
- GB 5009.3-2010 National food safety standard-Determination of moisture in foods [S].

(责任编辑: 姚菲)

作者简介



汪涓涓, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。
E-mail: 5360705@qq.com



朱 慧, 教授级高级工程师, 主要研究方向为食品分析。
E-mail: 277027407@qq.com