

指纹图谱技术在生鲜乳掺假检测中的研究进展

田怀香, 陈 彬, 孙学锋, 于海燕, 陈 臣*

(上海应用技术大学香料香精技术与工程学院, 上海 201418)

摘 要: 生鲜乳是乳制品行业发展的主要原料, 是决定乳制品质量的关键因素。然而近年来国内外在乳制品方面的食品安全事件频发, 不法分子通过在生鲜乳中掺入虚假物质以获取经济利益的行为已经成为严重的安全问题, 对人们健康以及整个乳制品行业造成不良影响。指纹图谱技术是对通过一定的分析工具产生的图像进行判别的一种检测技术, 可以对生鲜乳的掺假进行更灵敏、准确和快速的检测。本文通过对生鲜乳的安全现状进行剖析, 总结了电泳法、光谱法、色谱法和电子感官技术法 4 种指纹图谱技术在牛乳掺假检测中的应用, 比较了 4 种技术的优点和局限性, 并对未来的研究方向进行了展望, 为提高生鲜乳的品质与安全以及保证消费者健康提供理论依据与参考。

关键词: 食品安全; 生鲜乳; 掺假; 指纹图谱技术

Research progress of fingerprinting technology for detection of adulteration in raw milk

TIAN Huai-Xiang, CHEN Bin, SUN Xue-Feng, YU Hai-Yan, CHEN Chen*

(School of Perfume and Aroma Technology, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

ABSTRACT: Raw milk is the main raw material for the development of the dairy industry, and is the key factor that determines the quality of dairy products. However, domestic and foreign food safety incidents of dairy have occurred frequently in recent years, the behavior of criminals to obtain economic benefits by incorporating false substances into raw milk has become a serious safety issue. It has an adverse impact on people's health and entire dairy industry. Fingerprinting technology is a detection technology that can identify the image generated by a certain analysis tool. It can detect adulteration of raw milk more sensitively, accurately and quickly. This paper analyzed the current status of the safety of raw milk, summarized the application of four fingerprinting techniques of electrophoresis, spectroscopy, chromatography and electronic sensory techniques in milk adulteration detection, compared the advantages and limitations of the four techniques, and prospected directions of future research, so as to provide a theoretical basis and reference to improve the quality and safety of raw milk and ensure the health of consumer.

KEY WORDS: food safety; raw milk; adulteration; fingerprinting

基金项目: 上海市科委“科技创新行动计划”农业领域项目(19391902600)、上海应用技术大学协同创新基金(XTCX2018-1)

Fund: Supported by the Shanghai Science and Technology Commission “Science and Technology Innovation Action Plan” Agricultural Project (19391902600) and Shanghai Institute of Technology Collaborative Innovation Fund (XTCX2018-1)

*通讯作者: 陈臣, 博士, 副教授, 主要研究方向为食品生物技术。E-mail: chenchen@sit.edu.cn

*Corresponding author: CHEN Chen, Ph. D, Associate Professor, School of Perfume and Aroma Technology, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China. E-mail: chenchen@sit.edu.cn

1 引言

生鲜乳,是指未经加工的奶畜原奶,是乳制品行业发展的主要原料,被称为“乳制品行业发展的基石”。目前,我国是世界上第三大生鲜乳生产国,2019年全国奶牛平均单产预计达到7.80吨,同比提高400kg,生鲜乳产量同比增长5.70%^[1]。然而,随着该行业的产量规模扩大,许多安全问题日益突出,如畜牧养殖业没有形成规模、生鲜乳指标不统一、管理体制混乱等。其中,生鲜乳掺假问题不仅对消费者的健康产生了伤害,也让消费者对乳品行业失去了信心,更对乳品行业的发展产生了负面影响。2008年的三聚氰胺事件让消费者对国产牛奶及其乳制品产生抵制情绪,直接导致某些国产奶、奶粉及相关乳制品的销售停滞,对企业和国家均产生不可估量的损失。

近年来,掺假带来的高额利润驱使掺假物质越来越多样化,从传统的掺水、淀粉、尿素、三聚氰胺等发展到掺水解动物蛋白、水解植物蛋白、植脂末等,甚至还一些有毒物质如氢氧化钠、硫氰酸钠等。随着掺假手段的多元化,乳品的掺假已不再局限于加入某单一物质,而是将几种物质混合使用,因此使用传统的理化测试方法很难判断出有问题的生鲜乳,如何快速、准确地测定生鲜乳中的掺假物质已成为当前的研究热点。基于此,有必要开发一些更灵敏、准确的检测方法对生鲜乳的检测追溯体系进行补充,达到及时预防和核实虚假信息和产品目的。

指纹图谱技术是指通过某些分析工具产生的光谱或图像进行分析的技术。由于这些图谱所反映的特征和代表性与人的指纹特征相似,因此被生动地称为“指纹”^[2]。指纹图谱法作为一种检测方法,在世界范围内得到了长期的研究,并被广泛应用于食品的来源、添加剂、有害成分、微生物和农药、兽药残留的检测。随着指纹图谱技术的成熟,相较于其他检测技术,其检测时间短、灵敏度高、结果精确等优点也凸显出来,因此其在食品检测中的应用,特别是生鲜乳的掺假检测领域也显现出其优越性。鉴于此,本文通过总结牛乳的掺假问题和指纹图谱技术在生鲜乳掺假检测中的应用现状,讨论对比各类指纹图谱技术的优势与局限性,为后续的生乳掺假检测,尤其是在快速、便捷检测方面提供理论依据和研究启发。

2 牛乳的掺假问题分类及现状

牛乳掺假是指不法商贩出于经济利益的目的对乳品进行掺假掺杂,人为地向牛乳中添加廉价或没有营养价值的物质,甚至是非食用物质或有毒有害物质^[3,4]。按掺假目的的不同,生鲜乳的掺假方式可分为4类:(1)增加蛋白质含量的掺假物质,此类掺假物质主要包括尿素、三聚氰胺、动物水解蛋白等。由于以往测定牛乳蛋白质含量的方法是

凯氏定氮法^[5],是以牛乳的含氮量来间接定量蛋白质成分。因此,为了牟取暴利,不法商贩往往通过向牛乳或奶粉中掺少量的尿素或三聚氰胺等含氮类的小分子化合物^[6-8],从而大幅度虚假地提高蛋白质的含量。后来由于牛乳中掺入三聚氰胺已经具有完善的检测方法,不法分子又将掺假物替换成与牛乳蛋白成分相似的外源性蛋白^[9,10];(2)中和酸类的掺假物质,为了掩盖牛乳的酸败现象,中和其中的乳酸,不法商贩常常在牛乳中加入碱性物质^[11],此类掺假物质主要包括苏打、碱、硫氰酸钠等;(3)提高密度的掺假物质,这些物质被用来增加牛奶中非脂肪固形物的含量^[12],主要包括葡萄糖、糖浆、糊精、淀粉等;(4)提高奶中脂肪含量的掺假物质,此类掺假物质主要包括脂肪粉、植脂末等。由于牛乳脂肪营养价值高,比较珍贵,因此有不法商贩先将牛乳中的脂肪去除,再添加非乳脂肪,以此来获得额外的经济利益^[13]。目前,解决乳品掺假主要从两方面入手,(1)过程监控与管理,(2)检测执法。而新型、有效、快速的掺假鉴别检测技术的研发与应用则可为生鲜乳品质控制提供有力手段^[14]。

3 牛乳掺假检测研究现状

目前,针对牛乳掺假的指纹图谱技术可分为4类,分别为电泳法、色谱法、光谱法和电子感官技术法。其主要原理和特点见表1。图1展示了4类指纹图谱技术中典型方法的基本操作流程,依次为限制性片段长度多态性聚合酶链反应法(polymerase chain reaction-restriction fragment length polymorphism, PCR-RFLP)、高效液相串联质谱法(High performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, HPLC-MS)、红外光谱法(Infrared spectrometry, IR)和电子鼻法。

3.1 电泳法

电泳指纹主要有2种:(1)生化指纹图谱,(2)由20世纪下半叶发展起来的DNA指纹图谱。生化指纹图谱的对象是蛋白质(包括酶),介质是聚丙烯酰胺凝胶。DNA指纹图谱的研究对象是DNA片段,以琼脂糖凝胶为介质。由于酶的高度特异性,同工酶电泳的特异性和分辨率比蛋白质电泳好,但蛋白质电泳的实验设计和操作更容易。

由于电泳图谱具有高度的个体特异性和环境稳定性,可作为食品原料的品种鉴定和纯度分析,因此采用电泳指纹图谱可作为生鲜乳掺假的检测方法。在巴西,乳清掺假是最常见的牛奶掺假行为,常见的乳清掺假范围高达20%或25%,由于加入乳清可以节省90%的成本,因此这种掺假行为极具经济效益。乳清和原料乳具有相似的物理和化学特性,因此检测乳清掺假困难重重。通常乳清掺假是通过检测和量化存在于甜乳清中的酪蛋白肽来识别的^[15],但这种方法可能会出现假阳性结果,甚至无法检测到酸性乳

清的添加^[16]。Thiago 等^[17]在牛奶和乳清中分别添加乳清来模拟牛奶掺假行为。首先采用气相色谱-火焰离子化检测技术对两种样品的脂肪酸谱进行分析, 然后通过毛细管区带电泳和紫外检测对脂肪酸进行量化, 发现 C14:0、C16:0、C18:0、C18:1c、C18:1t 和 C18:2cc 是涉嫌掺假的主要脂肪酸成分, 同时, 此检测方法适用于掺假 4%~20%范围内的定量。这证明了毛细管区带电泳法用于鉴别牛奶中乳清掺

假的潜力。Yang 等^[18]通过二维凝胶电泳与质谱联用来区分掺有植物蛋白的牛奶。根据掺假牛奶凝胶上突出显示的蛋白质斑点, 在掺有大豆蛋白的牛奶中检出了 β -伴大豆球蛋白和大豆球蛋白, 表明牛奶中添加了豌豆蛋白, 植物蛋白检出限为 4%。虽然基于蛋白质或酶的电泳图谱就有特异性和分辨率高等优势, 但其复杂的操作步骤和高昂的试验成本使其无法获得广泛应用。

表 1 不同指纹图谱技术的比较
Table 1 Comparison of different fingerprint techniques

名称	分类	基本原理	优点	缺点
电泳法	生化法	利用特征性蛋白质区分不同的样品	可以区分常规手段难以区分的蛋白质掺假	准确性较低, 难以区分关系接近的物质
	DNA 法	利用标记的 DNA 分子识别不同的样品	信息量大, 特异性高	稳定性和重复性差, 成本高
色谱法	液相色谱	利用物质间的分子结构差异判别不同物质	分离效率高, 灵敏度高	溶剂消耗大, 对环境不友好
	气相色谱	利用物质间的分子结构差异判别不同物质	分离效率高, 对挥发性组分灵敏度高	样品前处理复杂
	高效液相色谱	利用物质间的分子结构差异判别不同物质	分离效率更高, 灵敏度高	溶剂消耗大, 对环境不友好
光谱法	核磁共振法	利用样品中特定的质子和核子信息区分不同物质	样品预处理简单, 检测快速	仪器昂贵复杂, 成本高
	红外光谱法	利用物质间的分子结构不同而对光的吸收不同来区分不同物质	检测快速, 准确	光谱过于复杂, 难以区分成分复杂的样品
	拉曼光谱法	利用不同物质的拉曼位移不同来区分不同物质	成本低、快速、操作方便	易受环境因素影响, 数据处理较复杂
电子感官技术法	电子鼻法	利用不同物质挥发性成分的不同来区分不同物质	快速, 操作简便, 不会产生感官疲劳	仪器昂贵, 数据处理复杂
	电子舌法	利用不同物质滋味的不同来区分不同物质	快速, 操作简便, 不会产生感官疲劳	仪器昂贵, 选择性低, 有局限性

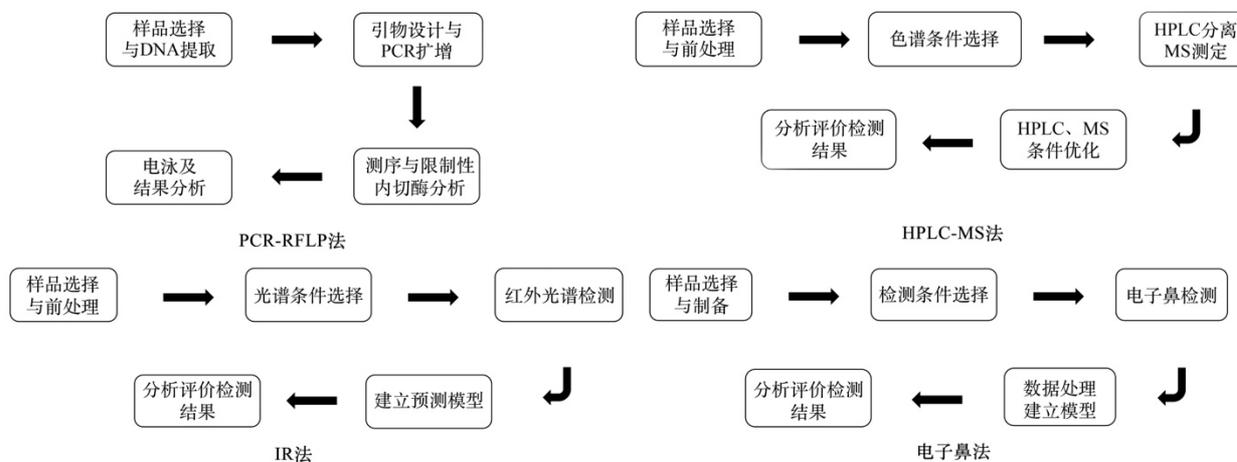


图 1 4类指纹图谱技术中典型方法的基本操作流程
Fig.1 Basic operation flow of typical methods in four types of fingerprinting

3.2 色谱法

色谱法是一种重要的分离技术,最早应用于有机化学分析,由于其分离效率高而逐渐应用于食品成分分析,特别是一些对检测效率有明显干扰的痕量物质,如农药残留、食品添加剂、有毒有害物质等。常见的色谱法主要有气相色谱、液相色谱和高效液相色谱等,此外,色谱技术常与质谱技术联用以获得更好的检测结果。

目前,在国家标准和地方法规中,主要采用色谱法对牛奶中的掺假物质进行检测。例如,高效液相色谱法、液相色谱-质谱/质谱法和气相色谱-质谱/质谱法 3 种测定方法作为国家标准对原料乳及含乳制品中三聚氰胺进行检测(GB/T 22388-2008《原料乳与乳制品中三聚氰胺检测方法》)。

Ivanova 等^[19]根据过氧化氢与三苯基膦反应后生成的三苯基氧化物量,首次利用高效液相色谱对过氧化氢进行间接定量分析。结果表明,三苯基膦与过氧化氢的作用时间约为 40 min,检出限为 0.28 mg/L,过氧化氢的回收率为 97.8%~103.8%。Guo 等^[20]建立了同时测定牛乳中 β -内酰胺酶抑制剂克拉维酸(clavulanic acid, CA)和他唑巴坦(tazobactam, TB)的高效液相色谱方法。该方法对克拉维酸和他唑巴坦具有良好的线性关系, $r^2 > 0.9988$ 。克拉维酸的回收率为 81.953%~87.688%,他唑巴坦的回收率为 85.007%~92.991%。与以往方法相比,该方法简便、快速、成本低,对 β -内酰胺酶抑制剂 CA 和 TB 的定量更为准确,并具有较高的灵敏度和稳定性。

由于质谱能够对待测物质准确性,因此与质谱技术联用,大大拓宽了液相色谱的应用范围。Abernethy 等^[21]使用基于亲水性相互作用的液相色谱方法,使用质谱检测牛奶中三聚氰胺、环丙嗪、尿素、双缩脲、三缩脲、双氰胺和酰胺脲的含量。并通过加入辅助物质增加了液相色谱同时检测的分析物范围。蛋白掺假一直是牛奶掺假研究的重点和难点,为了经济利益,不法商贩常常在牛奶中加入大豆或豌豆蛋白等植物蛋白来增加牛奶中的表观蛋白含量。Lu 等^[22]从生牛奶中提取蛋白质,经胰蛋白酶消化处理,采用超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱法获得肽指纹图谱,结合化学计量学,区分纯牛奶和掺有非乳蛋白的牛奶。该方法能在低至 1%(wt/wt)的条件下检测到大豆和豌豆粉掺假乳。但是色谱法通常无法避免地要使用一些有机溶剂,这些有机溶剂不仅价格昂贵,还会对人体和环境产生不良影响。因此,建立绿色环保的牛乳掺假检测方法就显得很有必要。

3.3 光谱法

光谱法因其在结构和成分分析方面的优势,在食品检测中的应用也越来越广泛。利用光谱法对牛奶中的掺假物质进行检测分析,有 2 种不同的模型:有目标模型和无

目标模型。有目标模型包括检测和量化特定掺假物的方法,例如三聚氰胺的检测等。无目标模型没有筛选特定的掺假物。常见的光谱法主要有红外光谱法(infrared spectrometry, IR)、核磁共振波谱法(nuclear magnetic resonance spectroscopy, NMR)和拉曼光谱法(Raman spectroscopy, RS)等。核磁共振和红外光谱由于其对食品的穿透力,在无损伤检测中经常被应用。

红外是波长在 0.78~1000 μm 的电磁波,在此范围,吸收峰是基频或倍频吸收的。不同的化合物具有不同的红外吸收光谱,而化合物及其聚集状态的不同,其谱带的数目、位置、强度和形状也不同^[23]。因此,根据化合物的光谱,可以准确确定某种化合物或官能团是否存在并对其进行定性和定量分析^[24]。Yang 等^[25]首先检测了纯牛奶和掺假牛奶的二维同步光谱,然后利用 MPCA 对数据进行降维处理,提取特征值以区分掺假奶和纯奶。最后建立最小二乘支持向量机(least squares support vector machine, LS-SVM)模型。结果表明,预测集的分类正确率达到 96.3%。利用 LS-SVM 得到预测集的接收机工作特性曲线(receiver operating characteristic curves, ROC)下面积为 0.991。以上结果均表明,二维相关红外光谱与 MPCA-LS-SVM 相结合,是一种快速、准确鉴别掺假牛奶的方法。为了经济利益,甚至有人会在牛奶中加洗涤剂,使油乳化并溶解在水中,形成泡沫状溶液,使牛奶呈现出特有的白色^[26]。Jaiswal 等^[27]采用傅里叶变换红外光谱法对纯牛奶和掺有洗涤剂(0.2%~2.0%)的牛奶进行检测。结果显示,混有洗涤剂(线性烷基苯磺酸盐)的牛奶的吸收光谱在 4000~500 cm^{-1} 的波数范围内与纯牛奶相比存在明显差异,在 1600~995 cm^{-1} 和 3040~2851 cm^{-1} 区域观察到的明显变化对应于洗涤剂的常见成分的吸收频率。SIMCA 分类正确率达 93%以上。该模型能在 5%显著性水平下检测到低至 0.2%的牛奶洗涤剂。这证明了红外光谱在检测牛奶中洗涤剂掺假的巨大潜力。Kasemsumran 等^[28]将水和乳清作为掺假物,收集在 1100~2500 nm 波长范围内正常牛奶样品和掺假牛奶样品的近红外光谱,然后应用 SIMCA 模式识别方法和偏最小二乘法对正常牛奶和掺假牛奶进行分类。研究表明,近红外光谱技术可以用来检测牛奶样品中水和乳清等掺假物,并准确测定它们的含量。

核磁共振是磁矩不为零的原子核在外磁场作用下自旋能级发生塞曼分裂,共振吸收某一定频率的射频辐射的物理过程^[29]。通过核磁共振可以得到样品中某些特定物质的唯一的指纹信息^[30],因此,核磁共振在牛奶掺假检测领域也有着良好的应用潜力。核磁共振的优点是保持了样品的完整性,不受样品大小和形状的影响,具有较高的准确度和良好的重复性。在牛奶中加入非蛋白质氮化合物是常见的提高蛋白质表观浓度的掺假行为。Li 等^[31]用核磁共振法同时测定了牛奶中尿素、三聚氰胺、胍、缩二脲和二氨

基胍的含量。且回收率在 80%~110%之间, 相对标准偏差小于 6%。三聚氰胺和尿素的定量限为 2.0 mg/L; 胍、缩二脲和二氨基胍的定量限为 8.0 mg/L。这种方法相比于色谱法和比色法, 样品制备更加简单, 具有良好的应用前景。

拉曼光谱是当前超快分析中备受关注的分析方法之一, 它可以实现快速、高效的样品检测并且无污染、无需前处理, 在定性、定量及结构分析方面均有广泛应用。Khan 等^[32]以含有 10~1000 mg/dL 不同浓度尿素的牛奶样品制备不同批次的掺假牛奶样品, 利用 785 nm 半导体激光激发的拉曼光谱装置对其进行了测量, 并提出一种基于偏最小二乘回归的尿素浓度定量预测算法。结果表明, 这种方法检测的准确率可达 90%以上。Hu 等^[33]利用一种结合分子印迹聚合物和表面增强拉曼光谱的新型生物传感器测定全脂牛奶中的三聚氰胺, 结果显示这种生物传感器对三聚氰胺具有较高的灵敏度, 且检测时间小于 20 min。而 Nieuwoudt 等^[34]在不使用表面增强拉曼光谱(surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS)的情况下优化了采集光学、仪器参数和采样方法, 从而提高了牛奶中 4 种富氮化合物和蔗糖的拉曼光谱分析的重现性和灵敏度。光谱法检测过程快速无损, 可以有力替代传统的检测方法, 但其较为复杂的数据处理流程还是无法满足牛奶掺假对快速检测的需求, 因此目前光谱法仅限于实验室研究, 难以得到更为广泛的应用。

3.4 电子感官技术法

虽然上述的 3 种方法在牛乳内部品质检测、现场快速检测等方面均取得了一定的效果但这些方法往往受到特定条件的制约, 也存在一些明显的缺点与不足^[35,36]。在添加物未知的情况下, 需要逐一进行检测, 既费时又费力, 而且一些方法并不适合实际生产中大批量的抽样检测; 并且一些检测设备造价昂贵, 适用范围存在局限性, 大多数企业和牧场无法承受并实际应用^[37,38]。基于此, 从经济效益和科学规范的角度出发, 有必要应用简单、快速、无损的生鲜乳掺假检测技术来确定产品的真伪并建立相应的标准控制体系。

近几年, 电子感官分析技术在食品质量控制和产品鉴别等方面得到了快速发展。电子感官分析技术也称为仿生传感智能感官检测技术, 其利用仿生学原理并结合传感器阵列的响应信号和模式识别技术, 实现对食品的质量控制和鉴别分析, 具有无损、快速、操作方便、易实现在线分析等优点。电子感官分析技术包括电子视觉技术、电子嗅觉技术和电子味觉技术等, 特别是电子鼻和电子舌技术能够快速的反映出样品整体的质量信息, 其对食品的气味及滋味具有较强的识别鉴定能力^[39-41]。

电子鼻是一种可识别简单或复杂气味的仪器, 其检测的最主要优点是无需对样品本身进行任何处理, 且具有

快速、客观、准确、重复性好的特点。利用电子鼻检测克服了以往人工评价的主观性及重复性差等缺点, 同时也避免了使用气相色谱法、气相色谱串联质谱法及化学方法等费用高、周期长的难题, 从而能快速地反映食品在加工、贮藏等过程中的安全问题^[42,43]。李照等^[44]采用电子鼻(FOX 4000)测定掺入外来脂肪的牛乳, 其结果发现, 在置信区间为 95%时即可判别掺假量达到 0.1%的牛乳, 同时采用偏最小二乘法对未知样品进行预测, 在相关系数为 0.9630 时, 预测值与真实值之间的误差为 0.28%。电子舌是模拟人的舌头对待测样品进行分析、识别和判断一种仿生仪器, 在乳品工业中的应用研究主要包括原料乳的质量控制、不同品牌和热处理工艺牛乳的鉴别以及牛乳变质过程的监测等, 该技术具有样品无需前处理、检测速度快、检测灵敏度高、检测信息量丰富、可获得样品整体质量评价结果且价格低廉等优点^[45]。范佳利等^[46]采用多频大幅脉冲电子舌对的掺假牛乳样品、复原乳以及纯牛乳样品进行快速检测, 其结果表明, 电子舌可以很好地区分纯牛乳和掺入不同物质的牛乳样品, 对纯牛乳、纯鲜牛乳、复原乳及其混合乳样品均能有效辨识, 同时各种掺假牛乳样品随掺入物质的比例在主成分得分图中呈规律性分布。

由于电子感官分析技术采集到的信息量大且具有重叠性, 往往需要结合多元统计方法才能获得样品整体特征的有用信息, 进而实现对样品品质特性的表征, 用于样品的识别和分类^[47,48]。在对多维数据进行处理时, 需要运用不同的模式识别方法, 如多元统计分析中的主成分分析法(principal component analysis, PCA)、偏(局部)最小二乘法(partial least square, PLS)、线性判别分析法(linear discriminant analysis, LDA)和人工神经网络(artificial neural network, ANN)等^[49-51]。如 Dias 等^[52]研制了一种具有 36 个交叉感测器的电子舌, 成功地识别了 5 种基本味觉, 通过电子舌设备记录的不同信号谱, 结合线性判别分析, 建立了一种能够区分生脱脂乳组(山羊、奶牛和山羊/奶牛)的模型, 总体灵敏度为 97%, 特异性为 93%。交叉验证表明, 该模型对未知乳样品的分类准确率和特异性分别为 87%和 70%。然而, 尽管电子感官技术得到了迅速的发展, 但其数据处理过程需结合化学计量学, 甚至深度学习方面的相关方法, 难以快速的获得实验结果的弊端使其在实际生产领域的应用并不普及。

4 结 论

生鲜乳掺假鉴别技术是乳制品品质量控制的难题之一, 其对保障乳制品的食用安全、规范乳制品标准具有重要意义。由于近年来生鲜乳掺假手段愈发复杂化, 现有的检测方法已经无法满足当前生鲜乳掺假鉴别要求。通过上述总结表明, 尽管一些现代分析技术如电泳、近红外光谱

和色谱等技术是有效且准确的检测方法,但由于设备造价昂贵、操作复杂、反应时间长等缺陷都只能停留在实验室阶段而无法得到普及。而生鲜乳的掺假鉴别的理想技术应该是快速、廉价且能够广泛应用的。电子感官技术可以快速获取被测样品的整体特征信息,相比其他检测技术具有快速、无损甄别等优势,且在乳品风味分析中广泛应用,但其检测设备昂贵,数据冗杂,可读性差,需要结合机器学习才能进行判别等缺陷仍使其的应用受到局限。此外,目前国内外还要没有相关的标准来规范其应用,因此,未来如果能通过现有指纹图谱技术的优化,建立标准化的检测方法和模型应用数据库,使检测设备便捷化、数据处理简单化、检测流程便捷化,再以此为基础建立完善的掺假物筛查体系,那必将可以为生鲜乳掺假的快速检测与实时监测问题提供重要的解决方案,为乳制品的安全保驾护航^[53]。

参考文献

- [1] 孙永健. 2019 年我国奶业发展情况[J]. 中国乳业, 2020, (1): 3-5.
Sun YJ. Development of China's dairy industry in 2019 [J]. China Dairy, 2020, (1): 3-5.
- [2] Zhang J, Zhang X, Dediu L, *et al.* Review of the current application of fingerprinting allowing detection of food adulteration and fraud in China [J]. Food Control, 2011, 22(8): 1130-1135.
- [3] 范佳利. 乳及乳制品品质评价研究[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2010.
Fan JL. Study on assessment of milk and dairy products quality [D]. Hangzhou: Zhejiang Gongshang University, 2010.
- [4] Moreira M, França JAD, Filho DDOT, *et al.* A low-cost NIR digital photometer based on in GaAs sensors for the detection of milk adulterations with water [J]. IEEE Sensors J, 2016, 16(10): 1.
- [5] Rovina K, Siddiquee S. A sensitive colorimetric procedure for nitrogen determination in micro-kjeldahl digests [J]. J Agric Food Chem, 1982, 30(3): 416-420.
- [6] Rovina K, Siddiquee S. A review of recent advances in melamine detection techniques [J]. J Food Composit Anal, 2015, 43: 25-38.
- [7] Jackson LS. Chemical food safety issues in the united states: Past, present, and future [J]. J Agric Food Chem, 2009, 57(18): 8161.
- [8] Domingo E, Tirelli AA, Nunes CA, *et al.* Melamine detection in milk using vibrational spectroscopy and chemometrics analysis: A review [J]. Food Res Int, 2014, 60(6): 131-139.
- [9] 郑凌焱. 原料奶中掺入外源蛋白快速检测模型的研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2007.
Zheng LY. Study on the model for rapid detecting foreign protein in raw milk [D]. Huhehaote: Inner Mongolia Agricultural University, 2007.
- [10] Jablonski JE, Moore JC, Harnly JM. Nontargeted detection of adulteration of skim milk powder with foreign proteins using UHPLC-UV [J]. J Agric Food Chem, 2014, 62(22): 5198-5206.
- [11] Aiello A, Pizzolongo F, Manzo N, *et al.* A new method to distinguish the milk adulteration with neutralizers by detection of lactic acid [J]. Food Anal Methods, 2019, 12(11): 2555-2561.
- [12] Singuluri H, Sukumaran MK. Milk adulteration in hyderabad, india-a comparative study on the levels of different adulterants present in milk [J]. J Chromatogr Separat Techn, 2014, 5(1): 1.
- [13] Jha SN, Matsuoka T. Detection of adulterants in milk using near infrared spectroscopy [J]. J Food Sci Technol Mysore, 2004, 41: 313-316.
- [14] Kalit T, Milna. Application of electronic nose and electronic tongue in the dairy industry [J]. Mljekarstvo, 2014, 64(4): 228-244.
- [15] Van RJAM, Olieman C. Selective detection in RB HPLC of tyr, trp, and sulfur containing peptides by pulsed amperometry at platinum [J]. Anal Chem, 1995, 67(21): 3911-3915.
- [16] Miralles B, Bartolomé B, Ramos M, *et al.* Determination of whey protein to total protein ratio in UHT milk using fourth derivative spectroscopy [J]. Int Dairy J, 2000, 10(3): 191-197.
- [17] Thiago DOM, Porto BLS, Bell, *et al.* Capillary zone electrophoresis for fatty acids with chemometrics for the determination of milk adulteration by whey addition [J]. Food Chem, 2016, 213: S0308814616310573.
- [18] Yang, Jin H, Zheng, *et al.* Detection of plant protein adulterated in fluid milk using two-dimensional gel electrophoresis combined with mass spectrometry [J]. J Food Sci Technol, 2018, 55: 2721-2728.
- [19] Ivanova AS, Merkuleva AD, Andreev SV, *et al.* Method for determination of hydrogen peroxide in adulterated milk using high performance liquid chromatography [J]. Food Chem, 2019, 283: 431-436.
- [20] Guo P, Chen Y, Yue C, *et al.* Simultaneous determination of clavulanic acid and tazobactam in bovine milk by HPLC [J]. Food Addit Contam: Part A, 2017, 34(4): 617-623.
- [21] Abernethy G, Higgs K. Rapid detection of economic adulterants in fresh milk by liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2013, 1288: 10-20.
- [22] Lu W, Liu J, Gao B, *et al.* Technical note: Nontargeted detection of adulterated plant proteins in raw milk by UPLC-quadrupole time-of-flight-mass spectrometric proteomics combined with chemometrics [J]. J Dairy Sci, 2017, 100(9): 6980-6986.
- [23] 常云彩, 孙晓莎, 巩嵩, 等. 光谱法在食品掺假检测中的应用研究进展 [J]. 粮油食品科技, 2015, (2): 71-73.
Chang YJ, Sun XS, Gong A, *et al.* Research progress in adulteration detection in food by spectrometry [J]. Sci Technol Cere, Oils a Foods, 2015, (2): 71-73.
- [24] 刘娅, 赵国华, 陈宗道, 等. 中红外光谱在食品掺假检测中的应用[J]. 现代食品科技, 2002, 18(4): 43-45.
Liu Y, Zhao GH, Chen ZD, *et al.* Application of mid-infrared spectroscopy in detecting food adulteration [J]. Mod Food Sci Technol, 2002, 18(4): 43-45.
- [25] Yang R, Dong G, Sun X, *et al.* Synchronous-asynchronous two-dimensional correlation spectroscopy for the discrimination of adulterated milk [J]. Anal Methods, 2015, 7(10): 4302-4307.
- [26] Barui AK, Sharma R, Rajput YS. Detection of non-dairy fat in milk based on quantitative assay of anionic detergent using azure A dye [J]. Int Dairy J, 2012, 24(1): 40-47.
- [27] Jaiswal P, Jha SN, Kaur J, *et al.* Detection and quantification of anionic detergent (lissapol) in milk using attenuated total reflectance-fourier transform infrared spectroscopy [J]. Food Chem, 2016, 221: 815-821.

- [28] Kasemsumran S, Thanapase W, Kiatsoonthon A. Feasibility of near-infrared spectroscopy to detect and to quantify adulterants in cow milk [J]. *Anal Sci*, 2007, 23(7): 907–910.
- [29] 孙青青, 徐燕英, 谢云飞, 等. 核磁共振在食品掺假检测中的应用[J]. *食品安全质量检测学报*, 2017, (4): 250–255.
Sun QQ, Xu YY, Xie YF, *et al.* Applications of nuclear magnetic resonance in the adulteration detection of food [J]. *J Food Saf Qual*, 2017, (4): 250–255.
- [30] Thybo AK, Bechmann IE, Martens M, *et al.* Prediction of sensory texture of cooked potatoes using uniaxial compression, near infrared spectroscopy and low field¹H NMR spectroscopy [J]. *LWT-Food Sci Technol*, 2000, 33(2): 103–111.
- [31] Li Q, Meng X, Zhu D, *et al.* Determination of non-protein nitrogen components of milk by nuclear magnetic resonance [J]. *Anal Lett*, 2016, 49: 2953–2963.
- [32] Khan KM, Krishna H, Majumder SK, *et al.* Detection of urea adulteration in milk using near-infrared raman spectroscopy [J]. *Food Anal Methods*, 2015, 8(1): 93–102.
- [33] Hu YX, Feng SL, Gao F, *et al.* Detection of melamine in milk using molecularly imprinted polymers–surface enhanced Raman spectroscopy [J]. *Food Chem*, 2014, 12: 51.
- [34] Nieuwoudt MK, Holroyd SE, McGoverin CM, *et al.* Raman spectroscopy as an effective screening method for detecting adulteration of milk with small nitrogen-rich molecules and sucrose [J]. *J Dairy Sci*, 2016, 99: 2520–2536.
- [35] Ellis DI, Muhamadali H, Allen DP, *et al.* A flavor of omics approaches for the detection of food fraud [J]. *Curr Opin Food Sci*, 2016, 10: 7–15.
- [36] Spink J, Ortega DL, Chen C, *et al.* Food fraud prevention shifts the food risk focus to vulnerability [J]. *Trends Food Sci Technol*, 2017, 62: 215–220.
- [37] Ellis DI, Brewster VL, Dunn WB, *et al.* Fingerprinting food: Current technologies for the detection of food adulteration and contamination [J]. *Chem Soc Rev*, 2012, 41(17): 5706–5727.
- [38] Zhang W, Xue J. Economically motivated food fraud and adulteration in China: An analysis based on 1553 media reports [J]. *Food Control*, 2016, 67: 192–198.
- [39] Kalit T, Milna. Application of electronic nose and electronic tongue in the dairy industry [J]. *Mljekarstvo*, 2014, 64(4): 228–244.
- [40] Manning L, Soon JM. Developing systems to control food adulteration [J]. *Food Policy*, 2014, 49: 23–32.
- [41] Poonia A, Jha A, Sharma R, *et al.* Detection of adulteration in milk: A review [J]. *Int J Dairy Technol*, 2017, 70(1): 23–42.
- [42] Labreche S, Bazzo S, Cade S, *et al.* Shelf life determination by electronic nose: application to milk [J]. *Sens Actuat B Chem*, 2005, 106(1): 199–206.
- [43] Trihaas J, Vognsen L, Nielsen PV. Electronic nose: New tool in modelling the ripening of Danish blue cheese [J]. *Int Dairy J*, 2005, 15(6): 679–691.
- [44] 李照, 邢黎明, 云战友, 等. 电子鼻测定牛奶中掺入外来脂肪[J]. *乳业科学与技术*, 2008, (1): 39–41.
Li Z, Xing LM, Yun ZY, *et al.* Study on electronic nose determine foreign fat in milk [J]. *J Dairy Sci Technol*, 2008, (1): 39–41.
- [45] Winquist F, Bjorklund R, Krantz-Rülcker C, *et al.* An electronic tongue in the dairy industry [J]. *Sens Actuat B Chem*, 2005, 111(2): 299–304.
- [46] 范佳利, 韩剑众, 田师一, 等. 基于电子舌的掺假牛乳的快速检测[J]. *中国食品学报*, 2011, 11(2): 202–208.
Fan JL, Han JZ, Tian SY, *et al.* Rapid detection of adulterated milk based on electronic tongue [J]. *J Chin Instit Food Sci Technol*, 2011, 11(2): 202–208.
- [47] 范佳利, 韩剑众, 田师一, 等. 电子鼻和电子舌在乳制品品质及货架期监控中的应用研究[J]. *食品工业科技*, 2009, 30(11): 343–346.
Fan JL, Han JZ, Tian SY, *et al.* Applications of electronic nose and electronic tongue in monitoring the quality and shelf life of dairy products [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2009, 30(11): 343–346.
- [48] Di-Rosa AR, Leone F, Cheli F, *et al.* Fusion of electronic nose, electronic tongue and computer vision for animal source food authentication and quality assessment – A review [J]. *J Food Eng*, 2017, 210: 62–75.
- [49] Peris M, Escuder-Gilbert L. Electronic noses and tongues to assess food authenticity and adulteration [J]. *Trends Food Sci Technol*, 2016, 58: 40–54.
- [50] Shinde A, Chapaneri S, Jayaswal D. Image object saliency detection using center surround contrast [C]//2017 Fourth International Conference on Image Information Processing (ICIIP). IEEE, 2017: 1–4.
- [51] Hong E, Lee SY, Jeong JY, *et al.* Modern analytical methods for the detection of food fraud and adulteration by food category [J]. *J Sci Food Agric*, 2017, 97(12): 3877–3896.
- [52] Dias LA, Peres AM, Veloso ACA, *et al.* An electronic tongue taste evaluation: Identification of goat milk adulteration with bovine milk [J]. *Sens Actuat B: Chem*, 2009, 136(1): 209–217.
- [53] Nascimento CF, Santos PM, Pereira-Filho ER, *et al.* Recent advances on determination of milk adulterants [J]. *Food Chem*, 2017, 221(2): 1232–1244.

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



田怀香, 教授, 主要研究方向为食品风味。

E-mail: tianhx@sit.edu.cn



陈 臣, 副教授, 主要研究方向为食品生物技术。

E-mail: chenchen@sit.edu.cn