

基于牛乳加工工艺的NIRS研究

鲁超, 皮付伟, 刘毅, 韩东海*

中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083

摘要 详细地分析了均质、巴氏杀菌等不同加工工艺对牛乳近红外光谱的影响, 首次发现各种加工后的牛乳与原料乳间在 1 890 nm 附近有明显的区别, 通过这一特征波长点可以很好地判断牛乳是否经过加工处理, 该结果为近红外技术在牛乳质量控制方面的研究提供了理论基础。论述了均质后吸光度急剧下降的液体乳, 经杀菌工艺后吸光度反而升高以及常温原料乳随着均质压力的不断增强, 其吸光度在整个光谱区域均呈下降趋势, 脂肪球的物理结构变化, 最终导致了吸光度的下降的原因。以商品乳中是否含有复原乳的鉴别为例, 探讨了复原乳检测的机理, 并利用 SIMCA 方法创建了复原乳定性判别模型, 在光谱 1 800~ 2 200 nm 间, 采用 2D 和 Norris5.5 预处理方法, 判别结果表明对于商品乳中复原乳的正确辨别率可以达到 98.1%。

关键词 近红外光谱; 原料乳; 复原乳; 均质; 巴氏杀菌

中图分类号: O657.3 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2008)01-0084-04

引言

当今国内外利用现代近红外光谱(near infrared spectroscopy, NIRS)分析技术进行牛乳的检测研究日益增多, 这些研究主要集中在化学计量学方法的应用^[1-6]、仪器的研制^[7-9]和满足牛乳的生产要求^[10-15]等方面, 为 NIRS 分析技术在牛乳检测方面的应用奠定了雄厚的基础。但经大量文献分析发现, 在众多研究方向中, 很少有人涉及牛乳加工工艺与 NIRS 分析间的课题, 其结果导致一些现象无法解释。为了更好地理解牛乳的 NIRS 检测机理, 本文在加强基础理论研究的同时, 探讨了不同牛乳加工工艺在 NIRS 分析检测方面的应用, 并将理论研究与实际应用有机地融合在一起, 首次提出用特征波长鉴别原料乳和加工乳的方法。针对商家用奶粉兑水来复原成液态牛乳, 加工后当作鲜牛乳销售, 侵犯了消费者的行为, 利用 SIMCA 方法, 创建了复原乳定性判别模型, 有效地改善了复原乳的传统检测效率, 定会有力地提高打假力度, 保护消费的合法权益。

牛乳的加工工艺大致分为: 原料乳→过滤→冷却→净化→均质→杀菌→灌装→检验→出厂等过程, 其中均质主要改变了牛乳的物理指标, 杀菌则使牛乳的化学成分发生了一些变化, 其他过程被视为对牛乳理化指标基本无影响。用于配制复原乳的奶粉经过瞬时高温喷雾干燥过程, 理化指标均显

差异。

本文主要考察了原料乳、商品乳、复原乳的均质、杀菌前后的 NIRS 特性及其应用。

1 实验材料与方法

1.1 奶样的获取

1.1.1 原料乳

取自中国农大中美奶业研究中心的三头荷斯坦奶牛, 每天中午采样, 采集后放入 4℃ 便携冰箱中冷藏运回, 立即进行相应的实验, 实验过程共采集 55 个样品。

1.1.2 商品乳

按照商品乳加工工艺, 对原料乳进行二次均质(20 MPa), 巴氏杀菌(63℃, 30 min)后得到。

1.1.3 复原乳

从市场上购买品牌全脂鲜奶粉, 经试验将每袋奶粉(25 g)加入 180 mL 温水冲调, 经摇匀冷却至室温后, 测量其密度为 1.026, 通过经典化学方法测得其脂肪含量为 3.68%, 蛋白质含量为 3.33%, 与原料乳成分的统计数据接近, 可以消除含量的差异导致的判别结果失真; 将复原乳与原料乳等比例混合后, 按照商品乳加工工艺, 经二次均质(20 MPa), 巴氏杀菌(63℃, 30 min)后得到。

为了讨论方便, 将样品分为原料组和复原组两组, 原料

收稿日期: 2006-09-02, 修订日期: 2006-12-28

基金项目: 农业部 948“液体食品质量检测技术及网络支持系统”(2003Z74)项目资助

作者简介: 鲁超, 1981年生, 中国农业大学食品科学与营养工程学院硕士研究生 * 通讯联系人 e-mail: caundt@cau.edu.cn

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

组包括原料乳、均质后原料乳和巴氏杀菌后原料乳, 复原组包括 50% 复原乳、均质后 50% 复原乳和巴氏杀菌后 50% 复原乳。对于商品乳中复原乳鉴别实验, 共获得包括生乳在内的不同加工工艺后的实验样品 6 种, 每种 55 个, 样品总数 330 个。

1.2 NIRS 采集

利用 ANTARIS 傅里叶变换近红外光谱仪 (Thermo Nicolet, 美国) 的积分球附件, 采集了牛乳的漫反射光谱。采集反射光谱时每次采集时样品杯中样品高度大于 5 cm, 以保证有足够的近红外反射。波长范围 $4\ 000\sim 12\ 000\text{ cm}^{-1}$, 分辨率为间隔 8 cm^{-1} , 每个样品采集 3 次, 每次扫描 64 次取平均, 数据通过相连的计算机记录吸光度值 ($\log 1/R$)。每次采集光谱前, 样品恒温至 $(40\pm 0.1)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。仪器使用 InGaAs 检测器。

1.3 数据处理方法

实验数据利用 TQ Analyst V6.2 软件处理 (Thermo Nicolet, 美国), 利用 Discriminate analysis 判别分析功能, 建立了原料乳中复原乳鉴别的定性判别模型, 该方法首先对训练集中每一类样本的光谱数据矩阵分别进行主成分分析 (PCA), 建立每一类的主成分分析数学模型, 然后在此基础上对未知样本进行分类, 即将未知样品光谱数据进行主成分分解, 在每一类的主成分空间内, 通过进行马氏距离运算, 判断到每一类样品的距离, 从而判断未知样品的归属, 这类类似于 SIMCA (soft independent modeling of class analogy) 判别方法^[5]。模型的好坏根据预测样品的正确判别率进行评价。

2 结果与讨论

2.1 液态乳加工工艺与 NIRS

图 1 为原料组和复原组六种样品的近红外平均光谱图。由图中可以看出, 由于乳样、加工工艺的不同, 导致了 NIRS 间的差异。原料乳的吸光度在全波长区域均保持最大, 且明显大于其他所有光谱; 另外, 原料组样品的吸光度高于复原组, 这说明经过高温瞬时喷雾干燥的复原组样品的理化指标与原料组相比均发生了较大变化。在短波近红外区域, 均质前后样品组间有明显的区别, 这主要是因为短波区主要反映含氢基团三倍、四倍频吸收, 且吸收相对较弱, 主要体现物质结构方面的变化^[19], 其变化规律主要体现了脂肪球散射对光谱的影响。均质后牛乳中脂肪球的大小得到了标准化, 从而改变了样品对近红外光的散射作用, 光谱有了明显的改变; 但对加热杀菌处理, 由于其对牛乳的成分及结构影响相对较弱, 因此杀菌处理对短波段光谱的影响不明显。

但在所示长波段范围内, 原料组和复原组的吸光度分别依次按杀菌、均质的顺序下降, 尤其在 $2\ 200\text{ nm}$ 附近层次最为清晰。在生产实践中, 利用该特点可以定性判别液态乳是否完成了相应的加工工艺。更为值得关注的是均质后吸光度急剧下降的液态乳, 经杀菌工艺后吸光度反而升高的现象, 其原因详见 2.3 节。由此可见, 牛乳加工工艺对牛乳的 NIRS 有着举足轻重的影响。

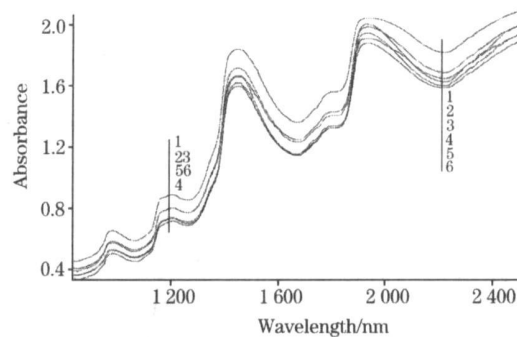


Fig 1 The spectra of the same raw milk and remade milk sample in different processing

- 1: Cow milk; 2: Cow milk(Pasteurization);
3: Cow milk(Homogenize); 4: 50% reconstituted milk;
5: 50% reconstituted milk(Pasteurization);
6: 50% reconstituted milk(Homogenize)

2.2 均质工艺与 NIRS

为使乳制品获得良好的特性, 在乳品生产和加工中往往采用高压均质工艺。均质的主要作用是粉碎脂肪球, 当均质压力由 0 增至 40 MPa 时, 脂肪球平均直径由 $3.0\text{ }\mu\text{m}$ 逐渐减小到 $0.32\text{ }\mu\text{m}$, 此时的牛乳及其制品色泽较白, 光散射增加^[17]; 如图 2 所示, 室温原料乳随着均质压力的不断增强, 其吸光度在整个光谱区域均呈下降趋势, 脂肪球的物理结构变化, 最终导致了吸光度的下降。

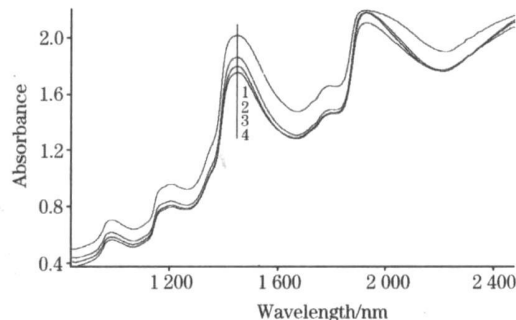


Fig 2 The spectra of milk in different homogenize presses

- 1: 0; 2: 10 MPa; 3: 20 MPa; 4: 30 MPa

图 3 为图 1 所有样品的二阶导数光谱图。其中原料乳在 1884.27 nm , 而经过均质加工的所有其他乳样在 1895.26 nm 处有吸收峰。这充分说明, 均质作用使吸收峰向长波方向偏移, $1\ 900\text{ nm}$ 附近主要是水分的合频吸收峰^[18], 该处特

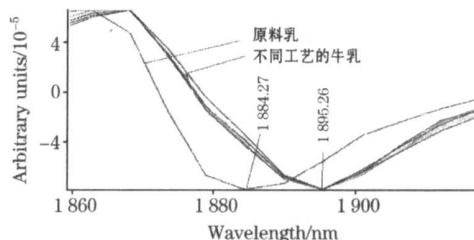


Fig 3 The second derivated spectra of milk after different process

征吸收峰的漂移可以解释为, 均质后牛乳中的各种成分在水中的分布变得均匀, 从而导致了向水的吸收峰方向的漂移。在原料乳收购时, 利用两个不同的吸收峰, 可以轻易地鉴别出原料乳和加工乳, 杜绝掺假等现象的发生, 以利指导生产。

2.3 杀菌工艺与 NIRS

由图 1 可以观察到, 巴氏杀菌后的牛乳光谱的平均吸光度不但没有降低, 反而高出先于杀菌工艺的均质光谱。这可以解释为巴氏杀菌过程中, 牛乳中的蛋白发生了变性引起的。一方面, 在巴氏杀菌过程中乳清蛋白变性比例达到 10%~20%, 变性的乳清蛋白变得膨大, 例如每克蛋白质的体积由 1 mL 增达到 3 mL, 这会引起牛乳黏度的轻微升高^[19], 蛋白质体积的变化起到了类似均质相反的作用, 从而导致了该处光谱向上漂移。另一方面, 变性乳清蛋白中的化学基团及空间构象也发生变化, 因为巴氏杀菌过程中, 随着温度的增加在蛋白质内部起连接作用的 S—S 键逐渐断开, 从而使得原本埋藏在蛋白球内部的 C—H 键暴露出来, 这些暴露出来的 C—H 键的吸收, 也使得吸光度不仅没有下降反而增加。但由于乳清蛋白含量较小且变化量较小的原因, 最终光谱介于原料乳与均质乳之间。

2.4 商品乳中复原乳的鉴别

随着加工工序的增加, 牛乳间的差异缩小, 这给复原乳的检出制造了一定困难, 仅仅通过原始光谱不能进行有效的识别, 需要结合不同的数据处理方法方能得到较为理想的结果。

对于经过各种加工后的商品乳, 复原乳两类 110 个样品, 利用 Discriminate analysis 判别分析法建立定性模型, 为得到最优的判别结果, 首先计算光谱间的马氏距离, 根据 Dixon 检验剔除光谱异常样品 7 个, 然后根据上文所提到的不同加工后牛乳间差异的特征波长, 进行最优波段的选择, 接着对光谱进行多元散射校正处理(MSC), 标准正态变换(SNV), 一阶求导, 二阶求导, 多点平滑等预处理, 最终得到最优组合: 1 820~2 220 nm 波段, 二阶导数光谱结合 5 点 5 次 Norris 平滑处理。图 4 为 103 个自制商品乳和复原乳样品的判别分析图。

由于经过均质和巴氏杀菌后样品性质趋于一致, 光谱间的差异减小, 特征信息少。从图 4 及表 1 可以看出, 判别结果中有 2 个商品乳样品被误判为复原乳样品, 没有复原乳样

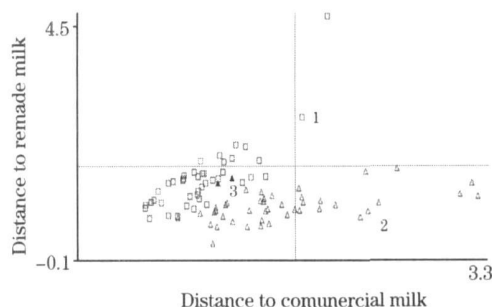


Fig 4 The discriminate result of pasteurize milk and reconstituted milk

1: Commerical milk; 2: Remade milk; 3: Mischsernumant milk

品被误判为商品乳, 最终模型的正确判别率还是达到了 98.1%, 所以经过均质和巴氏杀菌后仍能判别出是否掺有复原乳的牛乳。

Table 1 The discriminate analysis result for reconstituted milk by different pretreatment methods

Range of Wavenumber/ nm	PLS Factor	Accuracy detection of Reconstituted milk	Pretreatment
833~2 500	10	88.3	None
833~2 500	10	90.3	MSC
1 800~2 200	7	98.1	2D, Norris& 5
1 250~2 500	7	93.2	1D, MSC

3 结 论

实验探讨了复原乳检测的机理, 分析了均质、巴氏杀菌等不同牛乳加工工艺对近红外光谱的影响, 发现不同加工后的牛乳与原料乳间在 1 890 nm 附近有明显的区别, 通过这一特征波长点可以很好的判断牛乳是否经过加工处理。利用 SIMCA 方法得到的商品乳中复原乳的判别结果可以达到 98.1%。以上实验结果表明与判别分析技术相结合的 NIRS 技术, 可以很好的实现商品乳中复原乳的鉴别。从而能够最大限度的保证消费者的权益, 另外复原乳的定量检测, 也为技术监督部门的合理执法提供了有利保证。

参 考 文 献

- [1] Chen Jieyu, Iyo Chie, Terada Fuminori, et al. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 2002, 10(4): 301.
- [2] LIU Rong, CHEN Wenliang, XU Kexin, et al(刘蓉, 陈文亮, 徐可欣, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2005, 25(2): 207.
- [3] Laporte M F, Martel R, Paquin P. *International Dairy Journal*, 1998, 8: 659.
- [4] Pravdova V, Walczak B, Massart D L, et al. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 450: 131.
- [5] WANG Shuo, XU Kexin(王硕, 徐可欣). *Infrared(红外)*, 2006, 27(11): 27.
- [6] WANG Lirjie, GUO Jiaying, XU Kexin. *Journal Harbin University of SCI. & TECH*, 2004, 5(9): 36.
- [7] WANG Lirjie, GUO Jiaying, XU Kexin(王丽杰, 郭建英, 徐可欣). *Laser & Infrared(激光与红外)*, 2004, 34(3): 209.
- [8] BI Weihong, TANG Yirjun, YANG Xiaoli, et al(毕卫红, 唐予军, 杨小莉, 等). *Semiconductor Optoelectronics(半导体光电)*, 2005, 3(26): 264.
- [9] CHANG Min, ZHANG Xuedian, et al(常敏, 张学典, 等). *Modern Instrument(现代仪器)*, 2004, 3: 40.
- [10] HAN Donghai, LU Chao, LIU Yi, et al(韩东海, 鲁超, 刘毅, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2007, 27(3): 465.
- [11] Callaghan D J, Donnell C P, Payne F A. *Journal of Food Engineering*, 2000, 43: 155.
- [12] Schmilovitch Z, Shmulevich I, Nofe A, et al. *Computer and Electronics in Agriculture*, 2000, 29: 195.
- [13] Brennan D, Alderman J, Saltler L, et al. *Measurement*, 2003, 33: 67.
- [14] Purnomo A, Batajoo K K, Ueda K, et al. *International Dairy Journal*, 1999, 9: 447.
- [15] HAN Donghai, LU Chao, et al(韩东海, 鲁超, 等). *Dairy Guide(乳业导刊)*, 2006, 4: 39.
- [16] YAN Yaru, ZHAO Longlian, HAN Donghai, et al(严衍录, 赵龙莲, 韩东海, 等). *The Elements and Applications of Near Infrared Spectroscopy(近红外光谱分析基础与应用)*. Beijing: China Light Industry Press(北京: 中国轻工业出版社), 2005. 31.
- [17] AN Yongfu, PENG Zengqi(安永福, 彭增起). *China Dairy Cattle(中国奶牛)*, 2001, (4): 47.
- [18] Lin Jie, Brown C W. *Applied Spectroscopy*, 1993, 47(2): 239.
- [19] WU Qinghua, GONG Guangyu(巫庆华, 龚广予). *Journal of Dairy Science and Technology(乳业科学与技术)*, 2003, (4): 149.

Relationship between Different Milk Processing and Near Infrared Spectra

LU Chao, PI Furwei, LIU Yi, HAN Donghai*

College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China

Abstract In the present paper, the effects of different milk processing (homogenizing process, pasteurization) on the milk NIR spectra were discussed. It was found that the raw milk and processed milk show significant difference in the 1 890 nm region, which can be used not only to identify the processed milk, but also to offer the basic theory for NIRS in the quality control researches of milk. The absorbance sharply reduced when the liquid milk was treated by a homogenizer, but the absorbance increased after pasteurization. Raw milk's absorbance shows a downtrend in the whole region of spectra with increasing pressure. The changes in fat globule's structure finally result in absorbance decline. The commercial milk including remade milk was taken for example to discuss the mechanism of detection. The discriminate analysis calibration was developed by SIMCA method and the accuracy of detection is 98.1% for identifying the reconstituted milk in pasteurized milk between 1 800 and 2 200 nm with the pretreatment method of second derivativated and Norris 5 5.

Keywords NIRs; Cow milk, Reconstituted milk; Homogenize; Pasteurization

(Received Sep. 2, 2006; accepted Dec. 28, 2006)

* Corresponding author