

# Milkoscan FT 120 对原料乳中三聚氰胺快速分析

毛力军

(哈尔滨市产品质量监督检验院, 哈尔滨 150036)

**摘要:** 为了建立一种快速测定原料乳中掺假物质的方法, 利用红外光谱, 采用主成分分析(PCA)回归方法, 以本地区具有代表性原料乳样品集为基础建立标准数据模型。在原料乳中加入三聚氰胺模拟牛奶掺假。通过总结原料乳成分数据的变化规律及调整控制因素以达到预判原料乳掺假和确定掺假物质的检出限的目的。结果表明, 该方法具有快速、准确的特点。

**关键词:** 红外光谱; 数据模型; 三聚氰胺; 预判; 掺假

中图分类号: S482.4

文献标志码: A

文章编号: 1005-9369(2011)08-0039-04

Quick analysis of melamine in raw milk by Milkoscan FT 120/MAO Lijun  
(Harbin Product Quality Supervision and Inspection Institute, Harbin 150036, China)

**Abstract:** In order to establish a method for rapid determining melamine in raw milk, a standard data model was set up on the basis of representative samples of raw milk in Harbin by principal component analysis (PCA) regression method with IR. Melamine was added to raw milk samples for the purpose of simulating adulterated milk. We could predict the adulteration in raw milk and determine the detection limit of adulterated substances by summarizing both the content changes of the ingredient in raw milk and the adjusting control conditions. This method was rapid and accurate.

**Key words:** IR; data platform; melamine; predicting; adulteration

鲜乳含有 100 多种人体所需的营养元素, 更因其生物学价值和消化利用率最接近人乳, 被称为“最接近完美的食品”。然而, 在我国乳品加工过程中, 常有一些不法奶农或收奶站为牟取暴利在鲜乳中添加非乳物质如三聚氰胺等勾兑出与牛乳成分接近的假乳。非法加入三聚氰胺是为了提高原料乳的表观蛋白含量, 以达到降低成本、以次充好的目的<sup>[1]</sup>。三聚氰胺是一种低毒的化工原料。动物实验结果表明, 在动物体内新陈代谢很快而且不会存

留, 主要影响泌尿系统。动物长期摄入三聚氰胺会造成生殖、泌尿系统的损害, 如膀胱和肾部结石, 并可进一步诱发膀胱癌<sup>[2]</sup>。

本研究前期采集大量的具有代表性的原料乳样品通过乳成分分析仪得到包括 Casein(酪蛋白)、Protein(蛋白质)、Fat(脂肪)、TS (Total solid, 总固体)、SNF(Solids-not fat, 非脂乳固体)、Lactose(乳糖)、Density(密度)、FPD(冰点)、Citric Acid(柠檬酸)、Urea(尿素)、FFA(Free fatty acid, 游离脂

收稿日期: 2010-06-21

基金项目: 国家“863”计划(2008AA10Z331); 哈尔滨市科技攻关计划项目(2009AA2BN080-1)

作者简介: 毛力军(1964-), 男, 高级工程师, 硕士研究生, 研究方向为仪器仪表。E-mail: tct1998@163.com

1998(6): 56-57.

研究[J]. 陕西教育学院学报, 2006, 22(2): 93-95.

[21] 张祥麟, 王曾普. 应用无机化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1992, 647-649.

[23] Kalahadlan C, Lindsay R C. Evaluation of the mechanism of dilauryl thiodipropionate antioxidant activity[J]. *Jaocs*, 1998, 65

[22] 刘静, 杨建雄, 李小丹. 连翘叶提取物抗油脂氧化作用的实验

(7): 1159.

肪酸)和 QA(Quality assurance, 质量控制参数)等十一项参数的测定数据<sup>[3]</sup>建立样本, 进行 PCA 定标<sup>[4-5]</sup>。

本研究是向原料乳样品中添加三聚氰胺纯物质, 通过检测得 QA 值, 定性地判断原料乳掺假物的存在。QA 值即每个样品主成分得分值距归类样本中心的距离, QA 值越大说明该样品偏离样本中心越远<sup>[6]</sup>。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材 料

#### 1.1.1 仪 器

乳品成分快速分析仪 MilkoScan FT120(配备质量保证模块-QA 模块)(丹麦 FOSS 公司)、电热板和电子天平。

#### 1.1.2 试剂与样品

选取同一区域的原料乳样品两个, 标记为样品 A 和样品 B, 待用。三聚氰胺标准品纯度 99.5%(国家标准物质中心提供)。

### 1.2 方 法

#### 1.2.1 模拟三聚氰胺掺假乳参数的测定

使用量筒分别量取样品 A7 次, 每次 50 mL, 分别加入到 7 个 100 mL 烧杯中, 编号 1~7 号, 加热 50 ℃。再分别称取三聚氰胺标准物质 0、10、20、40、60、80 和 100 mg, 加入到 1~7 号烧杯中, 玻璃棒搅拌, 使其充分溶解, 三聚氰胺相应浓度为 0、200、400、800、1 200、1 600 和 2 000 mg·L<sup>-1</sup>。牛乳冷却至室温, 使用乳制品成分分析仪对 1~7 号

样品分别进行扫描测定。设置 QA 值为 5。

#### 1.2.2 仪器报警临界值的精确测定

为了更加精确地判断该仪器对于三聚氰胺添加量的测定报警限值, 进行以下补充试验。使用量筒分别量取样品 A5 次, 每次 50 mL, 分别加入到 5 个 100 mL 烧杯中, 编号 1~5, 电热板加热至 50 度。再分别称取三聚氰胺标准物质 0、65、70、75 和 77.5 mg, 加入到 1~5 号烧杯中, 玻璃棒搅拌, 使其充分溶解, 其三聚氰胺相应浓度为 0、1 300、1 400、1 500 和 1 550 mg·L<sup>-1</sup>。牛乳冷却至室温, 使用乳制品成分分析仪对 1~5 号样品分别进行扫描测定。设置 QA 值为 5。

#### 1.2.3 QA 值的设定对实验报警浓度的影响

考虑到 QA 值的设定对实验报警浓度的影响, 完成以下实验: 将 QA 值设置为 3。使用量筒分别量取样品 B6 次, 每次 50 mL, 分别加入到 6 个 100 mL 烧杯中, 标记为 A~F, 电热板加热到 50 ℃。再分别称取三聚氰胺标准物质 0、45、50、60、65 和 70 mg, 加入到 A~F 号烧杯中, 玻璃棒搅拌, 使其充分溶解, 其三聚氰胺相应浓度为 0、900、1 000、1 200、1 300 和 1 400 mg·L<sup>-1</sup>。牛乳冷却至室温, 使用乳制品成分分析仪对 A~F 号样品分别进行扫描测定。设置 QA 值为 3。

## 2 结果与分析

### 2.1 模拟三聚氰胺掺假乳参数分析

当将 QA 值设置为 5 时, 所测得的数据如表 1 所示。

表 1 QA 为 5 时加入不同量三聚氰胺的测定分析

Table 1 Measured values of adding various melamine when QA=5

样品编号 Sample ID	酪蛋白 Casein	蛋白质 Protein	脂肪 Fat	总固体 TS	非脂乳固体 SNF	乳糖 Lactose	密度 Density	冰点 FPD	柠檬酸 CitrAcid	尿素 Urea	农残 FFA	QA
1	2.35	2.82	3.45	11.92	8.29	4.75	1 028.8102	0.526	0.125	0.0157	0.99	1.35
2	2.43	2.93	3.51	12.19	8.41	4.79	1 029.4892	0.534	0.133	0.0396	1.23	1.34
3	2.45	2.97	4.05	12.79	8.35	4.74	1 028.8387	0.539	0.136	0.0587	0.55	1.73
4	2.55	3.12	4.49	13.49	8.38	4.69	1 029.3403	0.543	0.142	0.1042	-0.19	2.69
5	2.59	3.24	4.48	13.70	8.4	4.68	1 029.9092	0.549	0.151	0.1463	-1.32	3.74
6	2.78	3.38	6.22	15.71	8.38	4.68	1 027.9331	0.569	0.154	0.1802	-3.98	6.37
7	2.80	3.53	5.34	15.09	8.48	4.67	1 030.244	0.569	0.168	0.2301	-3.73	6.33

结果表明, 随着三聚氰胺添加量的增加, 酪蛋白(Casein)、蛋白质(Protein)和尿素(Urea)的含量

呈线性增长趋势, 这是因为蛋白质主要由氨基酸组成。蛋白质平均含氮量为 16%左右, 而三聚氰胺的

含氮量为 66% 左右, 是鲜牛奶的 151 倍, 奶粉的 23 倍<sup>[9]</sup>。每 100 g 牛奶中添加 0.1 g 三聚氰胺, 理论上就能提高 0.625% 蛋白质。有人估算在植物蛋白粉和饲料中使测试蛋白质含量增加一个百分点, 用三聚氰胺的花费只有真实蛋白原料的 20%。而且中国的三聚氰胺生产企业多采用半干式常压法工艺, 该方法是以尿素为原料, 在 0.1 MPa 以下, 390 ℃ 左右时, 以硅胶做催化剂合成三聚氰胺, 并使三聚氰胺在凝华器中结晶, 粗品经溶解、过滤和结晶后制成成品。所以在生鲜牛乳中加入三聚氰胺后, 也

有可能引起尿素测试结果的增高<sup>[9]</sup>。从表 1 中, 还可以看到, 所建立的生鲜牛乳各种成分数据平台所设定的 QA (质量保证) 值为 5, 但当牛乳中三聚氰胺浓度为 1 600 mg·L<sup>-1</sup> 时, QA 值超出了所设限值, 测试结果表明该样品的成分数据有异常。也就是说如果某样品里所含三聚氰胺浓度处于 1 200~1 600 mg·L<sup>-1</sup> 范围中某一浓度时, 就能使检测仪器报警。

## 2.2 仪器报警临界值的精确测定

精确测定该仪器对于三聚氰胺添加量的测定报警限值所测得参数如表 2 所示。

表 2 QA 为临界值时加入不同量三聚氰胺的测定分析

Table 2 Measured values of adding various melamine when QA was measure value

样品编号 Sample ID	酪蛋白 Casein	蛋白质 Protein	脂肪 Fat	总固体 TS	非脂乳固体 SNF	乳糖 Lactose	密度 Density	冰点 FPD	柠檬酸 CitrAcid	尿素 Urea	农残 FFA	QA
1	2.32	2.81	3.41	11.82	8.23	4.70	1 028.7371	0.52	0.124	0.0149	1.29	1.39
2	2.62	3.31	3.54	12.91	8.54	4.74	1 031.6295	0.553	0.156	0.1661	-2.2	4.03
3	2.63	3.37	3.13	12.58	8.58	4.74	1 032.6029	0.553	0.160	0.1778	-2.54	4.43
4	2.66	3.42	3.14	12.69	8.60	4.75	1 032.7943	0.556	0.163	0.1891	-2.77	4.73
5	2.67	3.43	3.14	12.72	8.61	4.75	1 032.8666	0.557	0.164	0.1940	-2.94	4.90

测试结果表明, 当牛乳中三聚氰胺浓度为 1 550 mg·L<sup>-1</sup> 时, 其 QA 值恰好超出了限量值, 这也说明该仪器在当前控制参数设置下所测定的三聚氰胺判定报警限值为 1 550 mg·L<sup>-1</sup>。从另一方面, 也表明目前设置的 QA 值偏大, 需要通过进一步实验进

行一些适当调整, 使其能达到最佳的预判原料乳掺假的检测效果<sup>[10]</sup>。

## 2.3 QA 值的设定对实验报警浓度的影响分析

考虑到 QA 值的设定对实验报警浓度的影响, 将 QA 值设置为 3 时, 所测得的参数如表 3 所示。

表 3 QA 为 3 时, 加入不同量三聚氰胺的测定分析

Table 3 Measured values of adding various melamine when QA=3

样品编号 Sample ID	酪蛋白 Casein	蛋白质 Protein	脂肪 Fat	总固体 TS	非脂乳固体 SNF	乳糖 Lactose	密度 Density	冰点 FPD	柠檬酸 CitrAcid	尿素 Urea	农残 FFA	QA
A	2.62	3.29	4.16	13.06	8.83	4.59	1 030.3956	0.538	0.165	0.0374	5.07	1.65
B	2.81	3.62	4.37	13.92	8.99	4.63	1 032.0275	0.59	0.196	0.1482	0.40	2.57
C	2.95	3.77	4.47	14.32	9.28	4.76	1 033.2158	0.582	0.197	0.1569	2.29	2.68
D	2.87	3.75	4.4	14.16	9.03	4.62	1 032.7248	0.569	0.195	0.1759	2.38	2.85
E	2.88	3.78	4.38	14.20	9.05	4.62	1 032.8831	0.567	0.197	0.1859	1.75	3.07
F	2.91	3.82	4.40	14.29	9.07	4.62	1 033.1127	0.57	0.2	0.198	1.54	3.22

如表 3 所示, 当同样选用样品 B, 数据模型设定的 QA (质量保证) 值为 3 时, 牛乳中三聚氰胺浓度达到 1 300 mg·L<sup>-1</sup> 时, QA 值为 3.07, 超出了所

设限值 3, 表明该样品有异常。通过比较发现当 QA 值由 5 降到 3 时, 其三聚氰胺添加量的测定报警限值也相应下降了, 而且降幅达到 16% 左右, 由

此可以看出通过 QA 值的设定,可以对不同浓度的非法添加物进行监控;但是与此同时,也发现一个负面因素,因为当 QA 值设定为 3 时,对非法添加物的判定尺度更加严格,从而导致个别正常奶样的成分参数也出现“异常”。所以,这也提示在设置 QA 值时应该在掌握大量测定数据相互验证的基础上再进行适当调整。

### 3 讨 论

目前国内对于原料乳掺假检测通常为通过化学方法对某种物质进行定量分析,这种方法耗时长,不能及时地反映出原料乳掺假情况。尤其是在不确认掺假物质时,则需要一种快速定性的方法<sup>[11-13]</sup>。而国内关于利用 FT 120 对区域范围内的原料乳掺假进行预判研究的报道不多<sup>[14]</sup>,并且现有大多数研究只针对本企业的奶质情况,通过本研究可以在奶站收购原料乳时,及时发现掺假物质,并上报监管部门,监管部门可通过此方法对原料乳外源的掺假物质进行溯源,监管方式由被动变主动。

本研究的准确性在于前期进行哈尔滨市周边地区原料乳成分模型建立时所抽取的样品应具有代表性。目前仅通过对单一掺假物质的研究并不能全面地反映出原料乳的品质快速检测的成果,需在后续的试验中对现有已知的原料乳掺假物质不同比例的添加进行进一步研究。

### 4 结 论

本研究通过三聚氰胺添加,验证了该数据模型能够比较准确真实的反映哈尔滨市及其周边县市的原料乳实际情况,使用该数据模型,可以定性的判别出原料乳样品是否有掺假行为,也可以通过针对性实验确定掺假物质的检出限。

### [参 考 文 献]

- [1] 齐雪,李翠霞.哈尔滨市乳业集群发展程度评价[J].东北农业大学学报:社会科学版,2010,8(6):34-37.
- [2] 林祥梅,王建峰,贾广乐,等.三聚氰胺的毒性研究[J].毒理学杂志,2008,22(6):216-218.
- [3] 崔雯.季节对牛乳成分的影响[J].乳业科学与技术,2009,32(1):39-41.
- [4] 张进.天津地区生鲜牛乳掺假的鉴别[J].食品研究与开发,2009,28(11):126-138.
- [5] 罗海峰,赵武善.使用模式识别技术减少乳制品过失生产的批次[J].中国供销商情、乳业导刊,2005(10):50-51.
- [6] 燕昌江,李锋,徐良梅,等.近红外光谱技术在畜牧生产中的应用[J].东北农业大学学报,2008,39(11):140-144.
- [7] 刘莹,傅泽田,侯彩云,等.人为添加三聚氰胺液态乳中蛋白质含量测定方法的研究[J].中国农业大学学报,2009,14(2):22-26.
- [8] 李项华.问题奶粉罪魁祸首——三聚氰胺[J].江苏现代计量,2008(10):42-43.
- [9] 王瑾,刘志敏.国内外三聚氰胺生产工艺技术概况[J].节能,1998,4(9):30-32.
- [10] 郭奇慧,白雪,张少辉,等.牧场管理水平对原料乳质量影响的研究[J].乳业科学与技术,2010,33(2):32-34.
- [11] 吴茹怡.牛奶掺假物检验方法研究[J].大众科技,2005,83(9):91-92.
- [12] 孙顺民.鲜牛乳掺假的快速检测[J].技术监督纵横,2001(4):59.
- [13] 李欣.牛乳掺假的现场快速鉴别检测方法[J].食品科技,1997(2):34-35.
- [14] 杨起恒.原料奶安全质量控制体系应用研究[J].中国乳品工业,2010,35(9):53-57.
- [15] 陈静,王玉英,王婷婷,等.生鲜牛乳真蛋白快速检测方法[J].中国乳品工业,2010,38(11):50-52.