

纯牛奶、还原奶、掺假奶、牛奶新鲜度的近红外检测

韩东海 鲁超 刘毅

中国农业大学 食品科学与营养工程学院

摘要 本文章考察了利用红外光谱技术快速、准确、无损伤的实现纯牛奶中还原奶的鉴别,实现原料奶新鲜度判别的可行性。实验结果表明:利用判别分析的方法建立还原奶的鉴别模型,对还原奶掺入量在20%以上的样品,该方法的正确判别率约在90%以上,对还原奶掺入量在50%以上的样品可以实现两者的100%判别;利用偏最小二乘(PLS)的方法建立了原料奶酸度和PH值预测的定量数学模型,其平均预测误差 $<0.5\%$,可以达到乳品企业快速准确预测的要求;另外,利用定性判别的方法建立了牛奶新鲜度的判别模型,并建立了识别掺碱牛奶的模型,其正确判别率均在95%以上。以上结果说明近红外技术可以很好的实现还原奶掺假的鉴别分析以及原料奶新鲜度的快速测定。

关键词 近红外光谱技术,纯牛奶,还原奶,掺假奶,牛奶新鲜度,判别分析

1 概述

随着人们生活水平的提高,奶制品在国内的消费量迅速增加,饮用鲜牛奶、纯牛奶等液态奶已渐成习惯。原料奶作为牛奶生产厂家的基本原料,其质量控制质量管理中是至关重要的一节。如果这个环节出现问题,那么无论后续的控制方法多么先进、控制手段多么严格,都只能是事倍功半。但现在的市场现状是原料奶供不应求。所以这就给质量控制增加了难度,靠传统的、一成不变的方法就显得被动,达不到市场的要求,目前市场上出现的“阜阳奶粉事件”、“还原奶事件”、“光明牛奶回奶事件”、“雀巢奶粉事件”,更加提醒我们进行牛奶质量控制的紧迫性。

近红外是光谱中波长为780nm-2500nm的光。在这个波长范围内,特定的原子群(或称基团/组分,如水分、蛋白、脂肪等)有对应的特征吸收波长,而且符合比尔定律(Beer's Law)即被吸收光量的对数值与样品中吸收该波长光的原子聚集度存在线性关系。这样就可以通过测定样品对某一特殊波长光的吸收值来计算这种特殊波长对应的原子群(成分)的聚集度(百分含量)[1]。近红外技术作为一种绿色环保的快速无损分析技术,依靠其检测速度快,准确度高,能同时检测多种成分,便于在线检测等特点,正越来越广泛的应用于食品行业。

目前,近红外技术在乳品行业已经得到广泛应

用,如利用近红外分析技术能够实现原料奶理化指标的快速检测[2-5],从而实现原料奶收购过程的现场按质论价;利用近红外技术实现原料奶中体细胞数的检测[6,7],用以预测奶牛是否感染乳房炎,从而对奶牛身体状况进行实时监控;以及利用近红外技术实现生产线上关键点的实时控制等[8,9]。

本文着重考察了利用近红外光谱技术实现纯牛奶中的还原奶鉴别,实现掺碱牛奶的检出,实现原料奶新鲜度判别的可行性。

2 实验材料与方法

2.1 奶样的获取

原料奶: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60个样品。

还原奶:将奶粉加水还原后,按照不同梯度加入原料奶中,并按照商品奶加工工艺,经均质,巴氏杀菌(63℃,30min)后得到。

商品奶:按照商品奶加工工艺,对原料奶进行均质,巴氏杀菌(63℃,30min)后得到。

掺碱牛奶:样品在常温下入置7-13小时后,向变质的牛奶中加饱和碳酸氢钠溶液调节PH到6.8后得到。

2.2 近红外光谱采集

收集的样品利用美国 Nicolet 的傅立叶变换近红外光谱仪进行分析,利用透射、积分球反射、光纤反射,进行光谱采集。所用样品池光程为 1mm。波长范围 833~2400 之间间隔 2nm,并通过相连的计算机记录吸光度值(\log/T 或 \log/R),测光谱前样品恒温到 40℃。

2.3 数据处理方法

利用 TQ Analyst V6.2 软件,采用一阶求导、异常值剔除以及多元散射校正(MSC)方法进行光谱预处理后,定性模型采用判别分析方法建立,定量模型用偏最小二乘法(PLS)建立,利用交互验证(Cross-Validation)的方法来确定模型的最佳主成分数(factor)。利用真值与模型计算值之间的建模相关系数(R),建模标准差(RMSEC),预测相关系数(r),预测标准差(RMSEP)等指标评定模型的好坏。

3 结果与讨论

3.1 不同加工过程后牛奶的近红外光谱

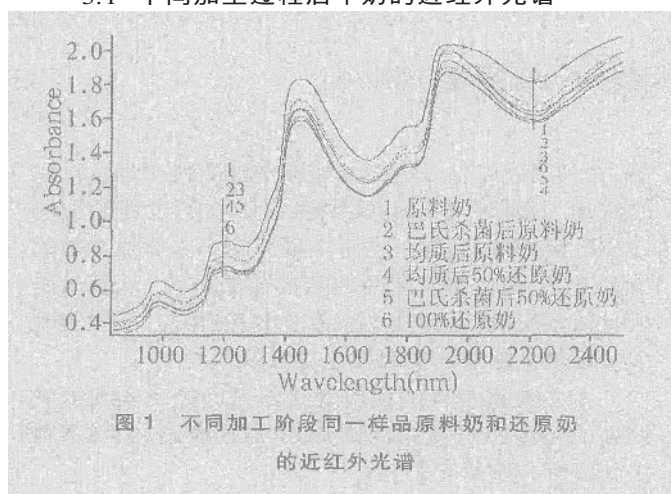


图 1 不同加工阶段同一样品原料奶和还原奶的近红外光谱

图 1 为不同加工阶段同一样品原料奶和还原奶的近红外光谱,从图中可以看出对原料奶来说,经过均质和巴氏杀菌后的光谱与原料奶光谱有明显不同,但均质和巴氏杀菌光谱间的差别在短波近红外处差别不大。这主要是因为均质后牛奶中脂肪球的大小得到了标准化,从而改变了奶样对近红外光的散射作用,光谱有了明显的改变。但对杀菌处理,由于其对牛奶的成分及结构影响相对较弱,且短波处主要是有机基团的三倍、四倍频吸收,相对也较弱,因此杀菌处理对光谱的影响不明显。但在长波处,由于牛奶中各种成分对近红外的吸收强烈,所以即使对牛奶成分影响较弱的热杀菌处理也能在近红外光谱中显现出来。

3.3 还原奶的最低检出限

图 2 所示为不同浓度的还原奶和原料奶经过不

同的光谱预处理后,利用判别分析的方法建模得到的结果。可以看出对于 100%的还原奶,可以与原料奶完全分离开,而对于 10%的还原奶鉴别,效果不是很明显,有 4 个样品被误判,但正确率仍可以达到 88%;随着还原奶浓度的增大,还原奶和原料奶越来越明显的区分开来,实验结果表明对于奶粉掺入比例在 33%以上的还原奶,该方法可以 100%的进行鉴别,当以正确判别率 90%作为模型评价标准时,则该方法的最低检出限为掺入量 10%的还原奶。

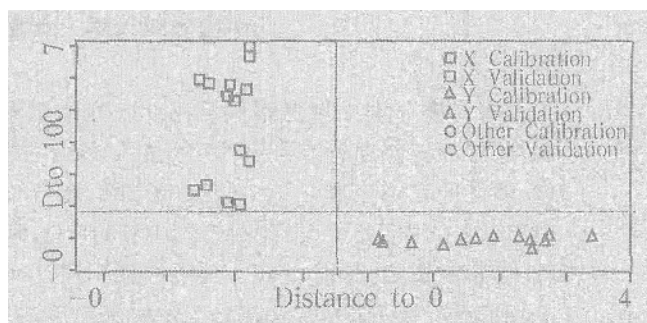


图 2(a) 原料奶与 100%还原奶的反射判别分析图

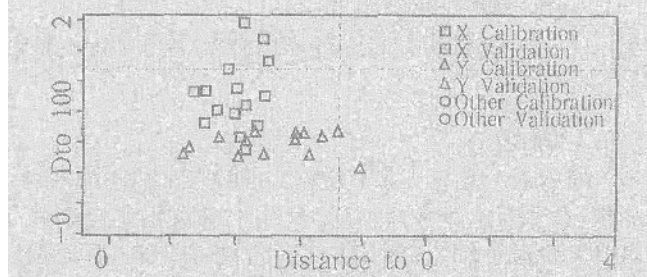


图 2(b) 原料奶与 10%还原奶的反射判别分析图

3.4 商品奶中还原奶的鉴别



图 3 商品奶中还原奶判别分析图

图 3 为 42 个自制商品奶和还原奶样品的判别分析图。结合图 1 可知,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,因此经判别后结果不如原料奶与还原奶的判别结果好,有 3 个样品被误判,但模型的正确判别率还是达到了 92.5%,所以经过均质和巴氏杀菌后仍能判别出掺有奶粉的牛奶。

3.5 掺碱牛奶的检出

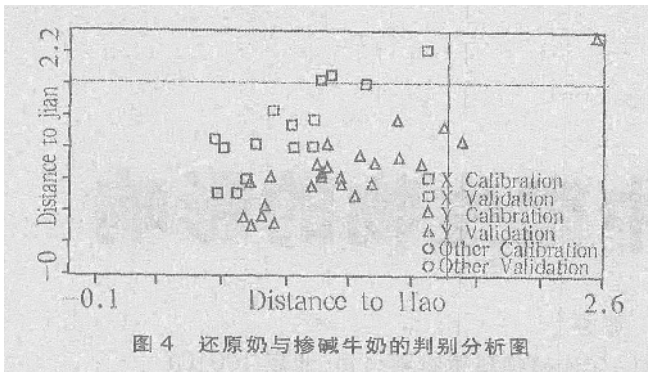


图4 还原奶与掺碱牛奶的判别分析图

图4 为对 40 个实验数据, 通过不同预处理方法的组合, 结合判别分析得到的关于掺碱样品的判别分析结果图。结果表明, 在 40 个样品数据中, 有 2 个被误判, 模型的正确判别率为 95%。同时可以预见, 随着每类样品个数的增加, 可以从中提取的共性也会增加, 会使得方法更为可靠。

3.6 牛奶酸度的近红外预测

为快速对牛奶的新鲜度进行评定, 本实验利用偏最小二乘法, 对牛奶的 PH 值和牛奶酸度值进行了定量建模预测。结果如图 5, 图 6 所示。对于牛奶的 PH 值, 模型相关系数 $R=0.99096 > 0.950$, 表明 PH 的化学检验真实值与光谱之间存在着良好的相关关系。通过考察模型的校正标准差 $RM-SEC=0.0238$, 说明模型预测结果波动范围很小, 可以满足实际预测的需要。对于牛奶的酸度值, 模型相关系数 R 达到 0.97573, 校正标准差 $RMSEC$ 为 0.597, 说明所建的模型可以满足实际检测准确度的需要。

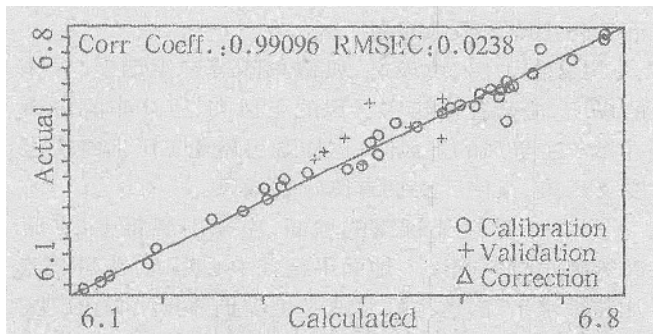


图5 牛奶 pH 值与模型预测值的相关关系

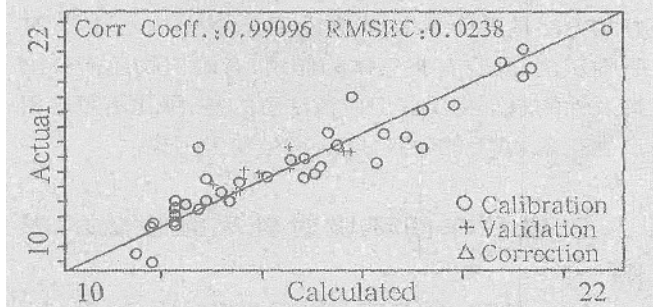


图6 牛奶酸度值与模型预测值的相关关系图

4 结论

以上实验结果表明与判别分析技术相结合的近红外光谱技术, 可以很好的实现纯牛奶中还原奶的掺假鉴别, 实现原料奶新鲜判别的可行性, 并能准确的实现掺碱牛奶的识别。本实验中光纤技术的成功应用, 也为牛奶质量的在线实时监控提供可行性, 而且本实验在北京 INCE 公司的 CCD 近红外短波光谱仪上进行的重复性实验, 结果与美国 Nicolet 仪器没有显著性差别, 也能很好的进行牛奶质量的判别分析, 但由于国产仪器的价格较低, 便于国内中小企业接受, 这一点为该技术在国内推广提供了硬件保障。

参考文献

1. 应义斌, 韩东海主编, 农产品无损检测技术, 化学工业出版社, 2005 年.
2. 王丽杰, 郭建英, 徐可欣, 对牛奶成分近红外光谱分析方法的研究, 哈尔滨理工大学学报, 2004 年 05 期.
3. R. Tsenkova, Y. Ozaki et al. Near infrared spectroscopy for biomonitoring; Cow milk composition measurement in a spectral region from 1100 to 2400 nanometers. J. Anim. Sci. 2000, 78; 515-522.
4. R. Tsenkova et al. Near infrared spectroscopy for Dairy Management; Measurement of Unhomo-genized Milk Composition. J. Dairy Sci., 1999, 82: 2344-2531.
5. M. F. Laporte and P. Paquin. Near Infrared Analysis of Fat, Protein, and Casein in Cow's Milk. J. Agric. Food. chem., 1999, 47: 2600-2605.
6. R. Tsenkova et al. Somatic cell count determination in cow milk based on near-infrared spectroscopy; a new diagnostic tool. J. Anim. Sci. 2001, 79: 2550-2557.
7. V. Pravdova et al. Calibration of somatic cell count in milk based on near-infrared spectroscopy. Analytica Chimica Acta, 2001, 450: 131-141.
8. M. Navratil et al. on-line multisensor monitoring of yogurt and filmjolk fermentation scale. J. Agric. Food chem., 2004, 52: 415-420.
9. S. Kawamura et al. on-line near infrared spectroscopic sensing technique for Assessing milk quality milking. ASAE, 2003, July: 27-30.