

# 使用中红外光谱进行牛奶中掺杂物的现场 筛查和含量检测

## 应用简报

食品, QA/QC

### 作者

Alan Rein 博士  
安捷伦科技公司

Luis Rodriguez-Saona 教授  
俄亥俄州立大学食品科学与技术学院



## 前言

牛奶经常发生掺假事件, 这已经引起了生产者和消费者的广泛关注。一些常见的牛奶掺假物包括水、乳清、氢氧化钠、尿素、三聚氰胺及其他潜在有害物质。通过掺假, 人为地使牛奶体积增加或是掩盖低劣的质量, 最终都是为了获得经济利益。

鉴于此, 人们非常关注能够快速、便捷地检测牛奶是否被掺假以及测定掺假物含量的分析方法。在最近发表的一篇文章中 [1], 研究者采用 Agilent Cary 630 FTIR 光谱仪对牛奶中的掺假物进行了测量, 结果表明对于这些测定而言, 中红外光谱系统优于近红外 (NIR) 光谱系统。

借助最新的、易于使用的专业 FTIR 分析仪, 可以筛查牛奶中的掺杂物并测定其含量, 比传统的分析方法更简单快捷。这些 FTIR 分析仪设计用于生产现场, 不需要经验丰富的操作人员, 为乳品业检测提供了提高生产率的有效方案。

## 移动式 FTIR 系统促进了乳制品行业检测方法的开发和实施

如今安捷伦推出了一系列移动式的 FTIR 光谱仪和分析仪 (图 1), 这些仪器采用相同的光学器件、软件和采样技术 [2]。如果是进行多用途方法开发和 QA/QC, 那么 Cary 630 FTIR 光谱仪无疑是最佳选择。而对于实施特定用途的 FTIR 解决方案, Agilent 5500 FTIR 分析仪是日常现场分析的理想平台。这两类系统均采用了钻石晶体 ATR 探头技术分析固体和薄膜, 以及安捷伦独有的 DialPath 透射专利液体分析附件分析液体牛奶样品。

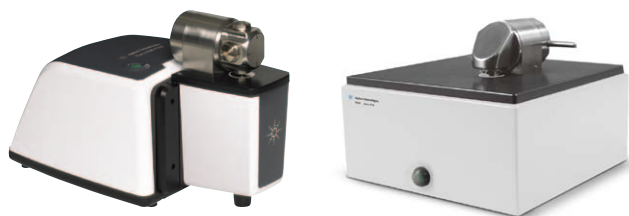


图 1. Agilent Cary 630 FTIR 光谱仪是常规 QA/QC 和方法开发的理想选择, 而 Agilent 5500 FTIR 分析仪非常适合现场生产实验室中的方法实施

本应用简报中介绍了测量牛奶中掺杂物的两种有效方法:

- 一种是使用带有 DialPath 探头的安捷伦 FTIR 分析仪筛查已知掺杂物的方法
- 另一种方法是使用带有钻石晶体 ATR 探头的安捷伦 FTIR 分析仪定性和定量检测特定掺杂物

本筛查方法无需对牛奶样品进行预处理, 可以直接测量, 因此分析过程十分快捷。使用这项技术的 Agilent 5500 或 4500 FTIR 光谱仪可以高效地筛查交货时的样品。

为了精确地定性和定量检测掺杂物, 可以使用第二种方法, 但样品需要进行简单的预处理。后一种技术能够快速测定牛奶中污染物的含量, 可替代经典的分析方法。

## 实验部分

### 仪器

表 1. 筛查和定性分析方法所用的光谱仪参数

参数	设置
筛查	DialPath 技术 光程为 30 微米
定量检测	ATR 技术 单反射钻石晶体 ATR 附件
FTIR 谱图	64 张叠加干涉图
分辨率	4 $\text{cm}^{-1}$
每个样品的测量时间	大约 30 s

### 材料与试剂

#### 分析用牛奶标准品的制备

将市售牛奶中掺入不同含量的自来水、乳清、合成奶、合成尿、尿素以及过氧化氢。之所以选择这些物质, 是因为它们常作为掺假物被用来增加牛奶的体积和氮含量 (为了得到更好的 Kjeldahl 法蛋白质检测结果) 或是用于牛奶消毒的过程中 (过氧化氢)。

使用掺杂物得到的牛奶加标样品总体稀释比例为 3% – 50%。添加到牛奶样品中的掺杂物浓度分别为: 乳清 1.87 – 30 g/L; 尿素和合成尿 0.78 – 12.5 g/L; 尿素含量为 0.05 – 0.8 g/L 的合成奶; 过氧化氢 0.009 – 0.15 g/L。6 个批次的牛奶分别掺杂了 5 个浓度水平的污染物, 每批次牛奶得到 30 个加标样品。

为了筛查掺杂物, 分别使用两滴加标样品, 并使用 DialPath 探头进行检测 (表 1)。

为了分别检测掺杂物, 加标样品需与等体积的氯仿混合, 以萃取出可对结果造成干扰的脂肪。水相上清液通过真空干燥制成薄膜, 使用钻石晶体 ATR 附件进行测量 (表 1)。

## 结果和讨论

### 筛查

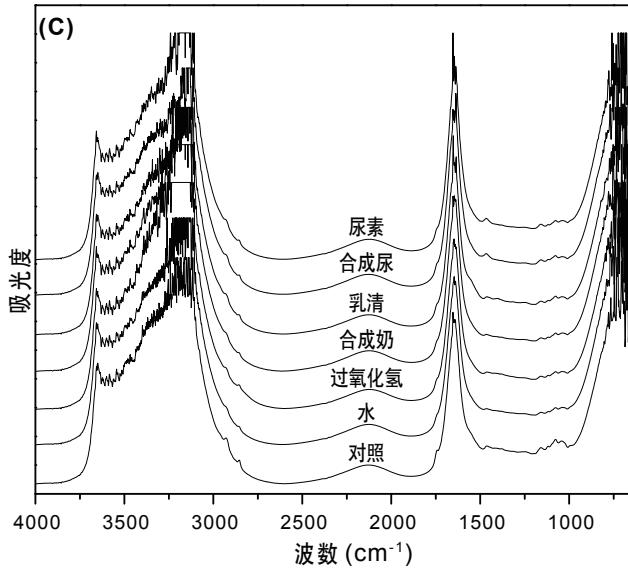


图 2. 稀释样品的中红外谱图会因水的强吸收而受影响。30 微米光程测试得到的中红外指纹区的光谱信息可用于样品分析

样品谱图会因水对红外光的强吸收而受影响。鉴于 O-H 的伸缩振动位于  $3300\text{ cm}^{-1}$  处，可以充分吸收中红外光，所以只有  $2000 - 800\text{ cm}^{-1}$  的指纹区才可以提供有用的信息。

我们基于样品总体稀释水平建立了偏最小二乘模型，发现通过红外手段测得的浓度与通过加标过程得到的稀释水平具有很好的相关性。

要清洁 DialPath 探头，只需在加载下一个牛奶样品前擦干净测样窗口即可。这种筛查方法可以在 2 分钟之内完成从样品进样到清洗的全过程，提供了一种高效筛查牛奶是否被一种或多种污染物稀释的方法。安捷伦的 Microlab 软件通过不同颜色的标志告知操作者牛奶样品是否被稀释。

表 2. PLS 模型结果显示牛奶的稀释程度与中红外指纹谱图的相关性

牛奶批次数	样品数量	因子	SEC	SECV	SEP	R <sup>2</sup> cal	R <sup>2</sup> val
Agilent FTIR (1300 – 950 $\text{cm}^{-1}$ )							
所有掺杂物	4	372	4	0.74	0.76	0.83	0.98

### 分析牛奶中的具体污染物

干燥牛奶膜的谱图表明对照样品和掺杂样品之间存在巨大差异。例如，掺有乳清的牛奶在  $1635\text{ cm}^{-1}$  和  $1530\text{ cm}^{-1}$  处存在分别归属于蛋白质酰胺 I 和酰胺 II 的强吸收峰。掺有尿素、合成奶和合成尿的样品则会在  $1615\text{ cm}^{-1}$  和  $1454\text{ cm}^{-1}$  处出现由 C=O 和  $\text{NH}_4^+$  引起的强吸收峰。

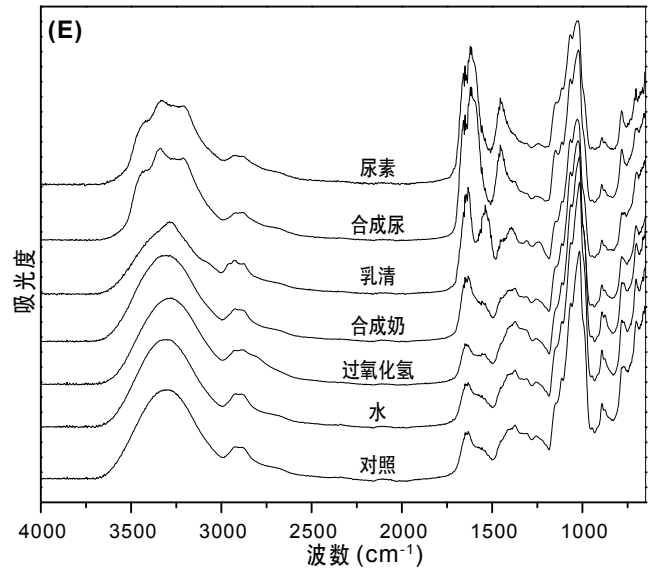


图 3. 通过配有单反射 ATR 附件的 FTIR 光谱仪得到的牛奶薄膜光谱图

对干膜的偏最小二乘回归分析 (表 3) 表明，红外检测的掺杂物浓度与添加的掺杂物含量具有很好的相关性。模型的预测能力显示 SEP 值分别为  $1.18\text{ g/L}$  (乳清)、 $0.009\text{ g/L}$  (过氧化氢)、 $0.028\text{ g/L}$  (合成奶)、 $0.412\text{ g/L}$  (合成尿)、 $0.232\text{ g/L}$  (尿素)。低 SEP 值的完美结果表明，该方法可以通过掺杂物中红外吸收峰的不同，很好地区分实验中使用的掺杂物。

表 3. 通过配有单反射钻石晶体 ATR 附件的安捷伦 FTIR 分析仪测得的干奶薄膜谱图的 PLS 结果

	牛奶批次数	样品数量	因子	SEC	SECV	SEP	R <sup>2</sup> cal	R <sup>2</sup> val
乳清	5	90	5	1.03	1.16	1.18	0.98	0.98
过氧化氢	5	90	4	0.008	0.009	0.009	0.96	0.94
合成奶	5	90	5	0.023	0.027	0.028	0.98	0.98
合成尿	5	90	4	0.333	0.364	0.412	0.98	0.98
尿素	5	90	5	0.175	0.210	0.232	0.98	0.98

SEC 和 SECV 值的单位为 g/L

## 结论

配备 DialPath 透射专利液体采样附件的安捷伦 FTIR 分析仪能够提供易于实施的方法，快速完成对牛奶样品的筛查，能够检测到低至 3%（体积比）的掺假物。这些系统配备单反射钻石晶体 ATR 采样探头，能够测量干燥牛奶膜中具体的常见掺假物。对于乳制品加工厂的实验室而言，这种技术与方法的整合提供了一种省时省钱的分析解决方案，可完美替代传统的牛奶分析方法。

## 参考文献

1. P. M. Santos, E. R. Pereira-Filho, L. E. Rodriguez-Saona, "Application of handheld and portable infrared spectrometers in bovine milk analysis", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, February 13, 2013, 61(6), 1205-1211.
2. “安捷伦 FTIR 系列产品 — 无论何地均能提供实验室级结果”，安捷伦出版号 5991-1405CHCN

安捷伦感谢俄亥俄州立大学食品科学与技术学院 Luis Rodriguez-Saona 教授研究所提供的方法、数据以及有益的讨论意见。

[www.agilent.com/chem/cn](http://www.agilent.com/chem/cn)

安捷伦对本资料可能存在的错误或由于提供、展示或使用本资料所造成的间接损失不承担任何责任。

本文中的信息、说明和技术指标如有变更，恕不另行通知。

© 安捷伦科技（中国）有限公司，2013

2013年2月21日，中国印刷

出版号：5991-1953CHCN