

# 基于 $\beta$ -胡萝卜素检测的牛羊乳混掺鉴别技术

李宝宝<sup>1</sup>, 葛武鹏<sup>1</sup>, 耿伟<sup>2</sup>, 张静<sup>1</sup>, 杨静<sup>3</sup>, 李艳莉<sup>3</sup>

(1. 西北农林科技大学食品科学与工程学院, 陕西杨凌 712100) (2. 陕西省咸阳市产品质量监督检验所, 陕西咸阳 712000) (3. 杨凌质量技术检验检测所, 陕西杨凌 712100)

**摘要:** 在羊乳中掺入牛乳也是乳品行业的一种掺假行为。由于牛乳中 $\beta$ -胡萝卜素含量远高于羊乳, 本文建立了一种以 $\beta$ -胡萝卜素的含量作为特征指标用高效液相色谱法(HPLC)检测牛羊乳混掺的定量分析方法。乳样品皂化后, 经石油醚提取、水洗浓缩后, 使用岛津 Shim-pack VP-ODS C18 (4.6 mm $\times$ 150 mm, 5  $\mu$ m) 色谱柱, 以甲醇: 乙腈: 三氯甲烷 (12:6:82, V/V/V) 作为流动相洗脱, 检测波长为 450 nm。利用被检样纯牛羊乳中 $\beta$ -胡萝卜素含量变化范围, 构建混掺比例线性曲线, 实现定量分析。结果表明该方法的样品加标回收率为 89.46%~98.19%, 相对标准偏差为 1.50%~2.79%。在主产季 4~9 月之间, 牛、羊乳中 $\beta$ -胡萝卜素含量范围分别为 0.08~0.13  $\mu$ g/g 和  $1.9\times 10^{-3}$ ~ $2.2\times 10^{-3}$   $\mu$ g/g, 线性相关系数在 0.9958~0.9988 范围内; 盲样验证的相对误差在 2.20%~4.75%之间。因此, 以 $\beta$ -胡萝卜素为特征变量评价牛羊乳混掺比例的方法具有可行性。

**关键词:** 牛乳; 羊乳;  $\beta$ -胡萝卜素; 高效液相色谱

文章篇号: 1673-9078(2014)8-264-269

## Detection of Adulteration of Goat Milk with Cow Milk Based on $\beta$ -Carotene Analysis

LI Bao-bao<sup>1</sup>, GE Wu-peng<sup>1</sup>, GENG Wei<sup>2</sup>, ZHANG Jing<sup>1</sup>, YANG Jing<sup>3</sup>, LI Yan-li<sup>3</sup>

(1. College of Food Science and Technology, Northwest Agriculture and Forest University, Yang Ling 712100, China)

(2. Xianyang Institute of Products Quality Supervision and Inspection, Xianyang 712000, China)

(3. Yangling Institute of Quality Technical Inspection, Yangling 712100, China)

**Abstract:** The fraudulent practice of substituting goat milk with cow milk is prevalent in the dairy industry. The level of  $\beta$ -carotene in cow milk is much higher than that in goat milk; hence, a quantitative analysis was established using high-performance liquid chromatography for the detection of adulteration of goat milk with cow milk, using the  $\beta$ -carotene level in the milk as a characteristic variable. Milk samples were saponified and extracted with petroleum ether, washed, and concentrated. Subsequently, the sample was eluted on a Shimadzu shim-pack VP-ODS C<sub>18</sub> column (4.6  $\times$  150 mm, 5  $\mu$ m) by using methanol-acetonitrile-chloroform as the mobile phase and a detection wavelength of 450 nm. The variation range of  $\beta$ -carotene in pure cow and goat milk was used to construct the mixing ratio linear curve to perform quantitative analysis. The results showed that the recovery rates of this method were between 89.46% and 98.19%, while the relative standard deviations were between 1.50% and 2.79%. During the main production season, from April to September, the range of  $\beta$ -carotene levels in pure cow milk and goat milk was 0.08~0.13  $\mu$ g/g and  $1.9\times 10^{-3}$ ~ $2.2\times 10^{-3}$   $\mu$ g/g, respectively. Linear correlation coefficients were between 0.9958 and 0.9988, whereas the relative errors of blind samples were between 2.20% and 4.75%. The results suggest that the method using  $\beta$ -carotene as a characteristic variable to evaluate the mixing ratio of cow milk in goat milk is feasible.

**Key words:** cow milk; goat milk;  $\beta$ -carotene; high-performance liquid chromatography

羊乳以其较好的营养特性近年来渐成流行趋势, 在婴幼儿食品中优势明显, 被国际营养学界誉为“乳

收稿日期: 2014-03-23

基金项目: 国家重点星火计划 (2013GA850003)

作者简介: 李宝宝 (1990-), 女, 在读研究生, 研究方向: 乳品安全检测方向

通讯作者: 葛武鹏 (1965-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 乳制品科学及生物技术

中之王”。《本草纲目》中记载: “羊食百草, 营养丰富, 其乳滋补, 味甘、性温无毒, 功能主治: 补益气, 润心肺, 治糖尿病, 尿崩症引起的消渴, 疗养虚劳, 益精气”。现代营养学研究表明, 羊乳中含有丰富的蛋白质、脂肪、矿物质、维生素等, 且更利于人体消化吸收, 对保护视力和快速恢复体能有很大益处<sup>[1]</sup>。羊乳中不但不含过敏性蛋白质  $\alpha$ <sub>S1</sub> 酪蛋白, 而且羊乳的脂肪颗粒直径仅为牛乳的三分之一, 其消化性、吸

收性均优于牛乳, 专家建议婴幼儿、老年人、身体虚弱、以及患有胃肠疾病、支气管炎等的人群都适宜饮用羊乳<sup>[2-3]</sup>。

随着人们生活水平的不断提高, 羊乳产业发展迅猛, 羊乳的需求量也急剧增大<sup>[4]</sup>。现在羊乳的价格已远高于牛乳, 受利益驱动羊乳中掺入牛乳的现象时有发生, 这种掺假不仅在液态羊乳及其制品中, 更多的会出现在原料乳的收购过程中, 因此需要建立一种适宜于企业和乳站快速检测羊乳中是否掺入牛乳的方法, 以确保羊乳制品质量和安全<sup>[5]</sup>。目前常用的针对羊乳中掺入牛乳的检测方法有高效液相色谱法 (HPLC)<sup>[6]</sup>、高效液相色谱与质谱联用方法 (HPLC-MS)<sup>[7]</sup>、等电点聚焦电泳 (IEF)<sup>[8]</sup>、毛细管电泳 (CE)<sup>[9]</sup>、聚合酶链式反应技术 (PCR)<sup>[10-11]</sup>和免疫学 (ELISA)<sup>[12]</sup>等方法。这些方法各有优劣, 通常前处理复杂, 费时费力, 所需仪器设备昂贵, 并对操作人员的专业技能要求较高。纯牛乳和纯羊乳中 $\beta$ -胡萝卜素的含量差异很大, 可作为差异评判的特征性指标, 因为乳羊体内含有一种酶可以将 $\beta$ -胡萝卜素转化为维生素 A, 所以羊乳中几乎不含有 $\beta$ -胡萝卜素, 而乳牛体内缺乏这种酶, 所以乳牛摄取的 $\beta$ -胡萝卜素在其体内和乳中仍大量以 $\beta$ -胡萝卜素的形式存在<sup>[13]</sup>。从感官上来看, 羊乳呈纯白色, 而牛乳浅黄色的感官表现正是因为牛乳中 $\beta$ -胡萝卜素的含量高于羊乳。因此基于高效液相色谱法分析混合乳中 $\beta$ -胡萝卜素含量来定量检测羊乳中掺入的牛乳的方法具有可行性, 且简单易行, 成本较低, 适宜于企业或乳站在收乳时快速检测羊乳中是否掺有牛乳。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

牛乳: 取自杨凌新大陆牧场, 为多头乳牛的混合乳, 每月取样两次。

羊乳: 取自西北农林科技大学畜牧三站, 为多头乳羊的混合乳, 每月取样两次。

甲醇、乙腈、三氯甲烷、正己烷均为色谱纯; 无水硫酸钠、抗坏血酸、乙醇、氢氧化钾均为分析纯; 石油醚 (沸程 30~60 °C);  $\beta$ -胡萝卜素标准品: 国家标准物质中心, -20 °C 保存。

### 1.2 仪器

LC-20AT 岛津液相色谱仪, 配有岛津 SPD-20A 紫外检测器, 岛津 Shim-pack VP-ODS C18 色谱柱 (4.6 mm×150 mm, 5  $\mu$ m): 日本岛津公司; UV-2550 紫外

分光光度计, 日本岛津公司; SHZ-GW 数显恒温水浴振荡器摇床, 金坛市国旺实验仪器厂; RE-52AA 旋转蒸发器, 上海亚荣生化仪器厂; DN-12A 氮气吹干仪, 天津东康仪器有限公司; H1650 高速台式离心机, 长沙湘仪离心机仪器有限公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 标准溶液的配制

将 $\beta$ -胡萝卜素标准品用正己烷溶液配制为 $\beta$ -胡萝卜素正己烷标准中间液 (100  $\mu$ g/mL), 从 $\beta$ -胡萝卜素正己烷中间液中分别准确移取 0.50、1.00、2.00、3.00、4.00 mL 溶液转入 5 个 100 mL 棕色容量瓶中, 用正己烷定容至刻度线, 得到浓度为 0.5、1.0、2.0、3.0、4.0  $\mu$ g/mL 的系列标准工作液。

#### 1.3.2 样品的前处理

准确称取 20 g 乳样于 100 mL 具塞锥形瓶中, 加入 0.4 g 抗坏血酸、40 mL 95%乙醇、10 mL 62.5%的氢氧化钾溶液, 混匀后盖上塞子, 置于 55 °C 恒温水浴振荡器上以 200 r/min 的转速皂化 45 min。取出后迅速冷却至室温, 将皂化液转入分液漏斗中, 分别以 70 mL 和 60 mL 石油醚萃取两次, 合并石油醚层, 用蒸馏水洗该有机层至中性, 通过无水硫酸钠过滤脱水, 将有机相于旋转蒸发器上在 45 °C 下蒸至近干, 用石油醚将残留物转移至 10 mL 容量瓶中定容并取 5 mL 液体在氮吹仪上于 45 °C 下吹干, 用 1 mL 正己烷溶解后于 6500 r/min 下离心 5 min, 取适量样品液通过 0.45  $\mu$ m 滤膜过滤, 用棕色样品瓶收集以备液相色谱检测。

#### 1.3.3 色谱条件

流动相: 甲醇-乙腈-三氯甲烷: 820:60:120 (V/V/V), 将 1 L 流动相中加入 0.4 g 抗坏血酸, 经 0.45  $\mu$ m 滤膜过滤后备用; 流速: 1.5 mL/min; 检测波长: 450 nm; 柱温: 室温; 进样量: 20  $\mu$ L。

#### 1.3.4 样品溶液测定

在设定的色谱条件下测定样品溶液 (1.3.2) 中的峰面积, 依据标准曲线得到样品溶液的 $\beta$ -胡萝卜素含量。

分析结果表述:

按式 1 计算试样中 $\beta$ -胡萝卜素含量的浓度:

$$\text{试样中 } \beta\text{-胡萝卜素}(10^{-2}\mu\text{g/g}) = \frac{c \times 10 \times 100}{m \times 5} \quad (1)$$

式中: C 为从标准曲线得到待测样品溶液中 $\beta$ -胡萝卜素的浓度, 单位:  $\mu$ g/mL; m 为试样的质量, 单位为: g; 10 为样液体积, 单位: mL。

### 1.4 方法

文中实验重复测定三次,采用 Excel 2010 进行数据统计分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 色谱条件的优化

#### 2.1.1 检测波长的选择

$\beta$ -胡萝卜素在正己烷溶液中的最大检测波长为 450 nm,王旻等人在测定婴幼儿配方奶粉中  $\beta$ -胡萝卜素含量时检测波长选择为 453 nm<sup>[14]</sup>。在本实验条件下, $\beta$ -胡萝卜素在 450 nm 波长处时,灵敏度较高,吸收峰较大而且杂峰少,峰形较好,因此检测波长确定为 450 nm。

#### 2.1.2 流速和柱温的选择

改变流动相流速进行测定,发现流速过低,分析时间较长且峰形基底较宽,高度较低,不利于定量;本实验在保证一定柱压的情况下,选择流动相流速为 1.5 mL/min。在实验条件下,柱温对  $\beta$ -胡萝卜素的保留时间和峰面积无明显影响,故柱温采用室温。

#### 2.1.3 流动相比例

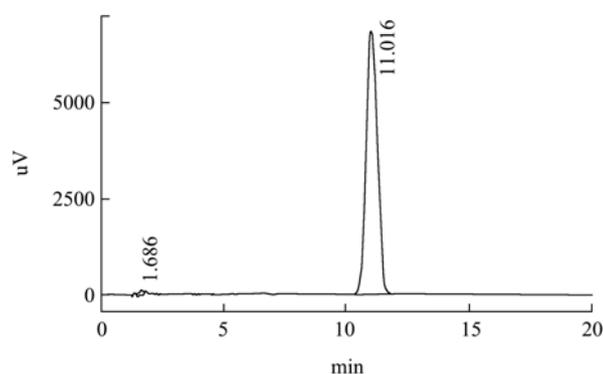


图1  $\beta$ -胡萝卜素标准品色谱图

Fig.1 HPLC of the  $\beta$ -carotene standard

本实验流动相为三氯甲烷-乙腈-甲醇,并在每升流动相中加入 0.4 g 抗坏血酸保护  $\beta$ -胡萝卜素,防止其被氧化。为了选择适宜的流动相配比,分别配制三氯甲烷:乙腈:甲醇为 2:13:85 和 3:12:85 (V/V/V) 的两种流动相,结果显示,三氯甲烷所占比例为 2%时, $\beta$ -胡萝卜素的保留时间为 23.39 min,峰基底较宽,峰顶较平,当三氯甲烷所占比例为 3%时, $\beta$ -胡萝卜素保留时间为 21.17 min,峰基底变窄,峰顶边尖,峰高增大,表明适度增大流动相中三氯甲烷的比例,对峰形的改善起到良好的作用。因此,经过多次调整,本实验选用三氯甲烷:乙腈:甲醇的比例为 12:6:82 (V/V/V),在此条件下, $\beta$ -胡萝卜素的保留时间为 11.02 min,利于样品的快速检测,且峰形较好, $\beta$ -胡萝卜素能得到很好的分离,提高了积分的准确性。

在以上色谱条件下, $\beta$ -胡萝卜素标准溶液的色谱图如图 1 所示。

### 2.2 线性回归标准曲线和方法检测限

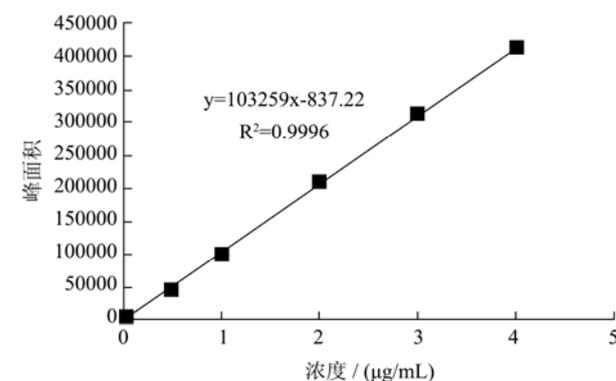


图2 线性回归标准曲线

Fig.2 Linear regression standard curve

按 1.3.1 所述方法分别配制浓度为 0.5、1.0、2.0、3.0、4.0  $\mu\text{g/mL}$  的  $\beta$ -胡萝卜素标准溶液,以正己烷溶液作空白,分别将空白溶液和标准系列溶液各取 1 mL 经 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤后,按上述条件进行测定,以浓度为横坐标,峰面积为纵坐标绘制线性回归标准曲线,如图 2 所示。实验表明,本方法线性范围宽, $\beta$ -胡萝卜素浓度在 0~4  $\mu\text{g/mL}$  范围内都有良好的线性。以峰面积 (Y) 对浓度 (X) 回归,二者呈良好线性关系,回归方程:  $Y=103259X-837.22$ , ( $R^2=0.9996$ ,  $n=3$ )。HPLC 检测限和定量限分别按色谱基线信噪比的 3 倍和 10 倍测定,测定结果分别为  $\beta$ -胡萝卜素的检出限为 0.31  $\mu\text{g}/100\text{mL}$ ,定量限为 1  $\mu\text{g}/100\text{mL}$ 。

### 2.3 回收率和精密度

在已知  $\beta$ -胡萝卜素含量的纯牛乳样品中分别加入 3 个浓度水平的  $\beta$ -胡萝卜素标准液,按 1.3.2 所述步骤进行样品处理,每个浓度 6 个平行,上机进行峰面积测定,将所得到的峰面积带入线性回归方程得到相应的  $\beta$ -胡萝卜素测量值,然后计算出  $\beta$ -胡萝卜素的回收率。结果表明,  $\beta$ -胡萝卜素的平均回收率范围为 89.46%~98.19%;6 次平行测定的相对标准偏差范围为 1.50%~2.79%,均满足定量分析要求。实验结果如表 1 所示。

由于乳中  $\beta$ -胡萝卜素含量随季节的变化会在一定范围内浮动,因此从 4 月份至 9 月份,每月分别取鲜牛乳、鲜羊乳两次,每次 6 个平行,按 1.3.2 所述步骤进行样品处理后上机测定,测定结果如表 2 所示。由表中数据可以看出,在 4~9 月份牛乳中  $\beta$ -胡萝卜素含量的变化范围为 7.50~13.03  $\mu\text{g}/100\text{g}$ ,4 月份含量最低,9 月份含量最高;而羊乳中  $\beta$ -胡萝卜素含量无显著变

化, 约为 0.2 μg/100g。乳牛和乳羊本身并不能合成 β-胡萝卜素, 其乳中的 β-胡萝卜素主要来源于所摄取的饲料中的 β-胡萝卜素, 乳羊将 β-胡萝卜素转化为维生素 A 的能力强于乳牛, 因此乳羊从饲料中所摄取的 β-胡萝卜素大部分都转化为维生素 A, 其乳中 β-胡萝卜素含量很少且较为稳定, 基本不受季节变化的影响; 而乳牛从饲料中所摄取的 β-胡萝卜素只有很少量转化为维生素 A, 大部分仍以 β-胡萝卜素形式存在于体内及乳中, 7 月、8 月、9 月时, 乳牛摄取大量青草、秸

秆等富含 β-胡萝卜素的青饲料, 因此牛乳中 β-胡萝卜素的含量明显高于 4、5 月份。由于纯牛乳和纯羊乳中 β-胡萝卜素在整个泌乳期中含量差异极大, 因此可用 β-胡萝卜素作为特征指标鉴定牛羊乳混掺, 要保证检测的准确性, 需要在原料乳产地进行长期取样分析, 建立良好的数据库, 数据库越丰富, 检测结果准确度越高。图 3 和图 4 分别为 20 g 纯羊乳和纯牛乳中 β-胡萝卜素含量色谱图。

表 1 β-胡萝卜素回收率及精密度测定结果 (n=6)

Table 1 Recoveries and precision of β-carotene (n=6)

纯牛乳中 β-胡萝卜素浓度/(10 <sup>-2</sup> μg/g)	加标浓度/(10 <sup>-2</sup> μg/g)	β-胡萝卜素回收率/%						RSD/%
8.44	8.00	92.88	97.13	94.38	94.00	95.38	96.25	1.50
8.44	16.00	98.19	94.63	94.88	91.19	96.31	90.81	2.79
8.44	24.00	93.33	89.46	92.42	96.38	94.75	92.71	2.29

表 2 不同月份纯牛乳和纯羊乳中 β-胡萝卜素含量 (n=12) (μg/100g)

Table 2 β-carotene in raw cow milk and goat milk within different months (n=12) (μg/100g)

	4 月	5 月	6 月	7 月	8 月	9 月
牛乳	7.50±0.23	8.59±0.30	9.33±0.33	10.28±0.35	11.42±0.34	13.03±0.44
羊乳	0.21±0.01	0.19±0.02	0.20±0.01	0.22±0.02	0.20±0.02	0.21±0.02

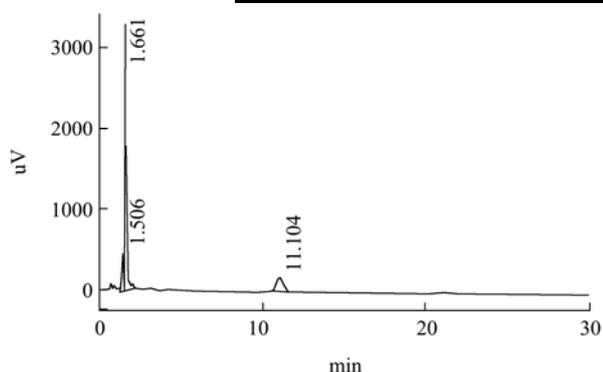


图 3 20 g 纯羊乳中 β-胡萝卜素色谱图

Fig.3 HPLC of β-carotene in goat milk (20 g)

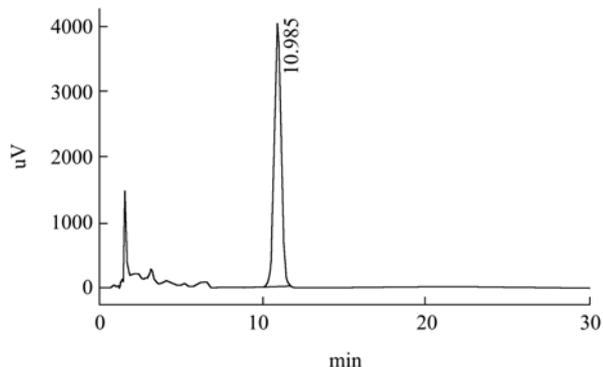


图 4 20 g 纯牛乳中 β-胡萝卜素含量色谱图

Fig.4 HPLC of β-carotene in cow milk (20 g)

#### 2.4 牛羊混合乳样品中 β-胡萝卜素的测定

在 4 月至 9 月每个月份中, 均以纯牛乳和纯羊乳配制含牛乳比例为 0%、5%、15%、25%、35%、45%、65%、85%、100% 的牛羊混合乳, 分别取每个比例的混合乳 20 g 按 1.3.2 的方法进行样品处理, 每个混掺比例重复测定 6 次 (n=6)。以混合乳中牛乳所占的比例 (X) 对混合乳中 β-胡萝卜素含量 (Y) 回归, 绘制每个月份的 β-胡萝卜素含量与混合乳中牛乳比例的线性关系曲线。实验表明, 本方法线性范围宽, 混合乳中牛乳所占比例在 0%~100% 范围内都有良好的线性; 线性相关系数在 0.9958~0.9988 范围内。

表 3 不同月份的线性方程和相关系数 (n=6)

Table 3 Linear equations and correlation coefficients in different months (n=6)

月份	线性方程	相关系数	线性范围
4 月	Y=7.2437X+0.0661	0.9972	0%~100%
5 月	Y=8.5264X+0.0893	0.9988	
6 月	Y=9.3855X+0.2061	0.9959	
7 月	Y=10.228X+0.1899	0.9984	
8 月	Y=11.05X+0.1633	0.9967	
9 月	Y=13.125X+0.0697	0.9958	

#### 2.5 盲样的验证测定结果

每个月份以纯牛乳和纯羊乳在 0%~100% 的比例范围内随机配制 3 种盲样, 每种盲样取 20 g 按 1.3.2

所述方法进行处理和测定, 每个样品重复测定 3 次取平均值, 依据表 3 所对应月份的线性回归方程计算盲样中掺入的牛乳的比例, 结果如表 4 所示。由表 4 可以看出, 依据线性回归方程计算出的掺入的牛乳的比例与混掺乳样品中牛乳的实际比例的相对误差范围在 2.20%~4.75%之间, 当羊乳中掺入 5%以上的牛乳时, 检测相对误差较小, 可以用来对羊乳中掺入的牛乳进

行定量。牛乳中  $\beta$ -胡萝卜素含量受饲料、季节、环境等因素影响会在一定范围内波动, 但不影响定性、定量判断, 因此建议企业或乳站根据自己的收乳区域, 制定不同月份牛羊乳中  $\beta$ -胡萝卜素含量变化的数据库, 扩大数据库范围, 以便完善检测方法, 提高检测精度。

表 4 盲样验证测定

Table 4 Determination results of blind samples

月份	样品序号	样品中 $\beta$ -胡萝卜素含量/( $10^{-2}\mu\text{g}/100\text{g}$ )	掺入牛乳比例计算值/%	掺入牛乳比例实际值/%	相对误差/%
4月	1	0.42	4.89	5	2.20
	2	1.41	18.55	18	3.06
	3	2.83	38.16	40	4.60
5月	1	0.46	4.35	4.5	3.33
	2	2.13	23.93	25	4.28
	3	5.02	57.83	60	3.62
6月	1	0.99	8.35	8	4.38
	2	2.91	28.81	30	3.97
	3	5.07	51.82	50	3.64
7月	1	0.58	3.81	4	4.75
	2	2.31	20.73	20	3.65
	3	4.93	46.34	45	2.98
8月	1	0.80	5.76	5.5	4.73
	2	2.52	21.33	22	3.05
	3	4.50	39.25	38	3.29
9月	1	0.82	5.72	6	4.67
	2	1.98	14.55	15	3.00
	3	4.83	36.27	35	3.63

### 3 结论

本研究建立了一种便捷快速的定量鉴别牛羊乳混掺的检测方法。该方法将乳样品甲酯化后, 用石油醚提取, 以  $\beta$ -胡萝卜素含量为特征指标, 经高效液相色谱法进行测定, 能够实现定量判定分析。该方法对  $\beta$ -胡萝卜素的检测限为  $0.31 \times 10^{-2} \mu\text{g}/\text{mL}$ , 定量限为  $1 \times 10^{-2} \mu\text{g}/\text{mL}$ , 样品加标回收率在 89.46%~98.19%之间, 相对标准偏差在 1.50%~2.79%之间。在乳牛和乳羊的泌乳主产期 4 月至 9 月范围内, 牛乳和羊乳中  $\beta$ -胡萝卜素含量波动范围分别为 0.08~0.13  $\mu\text{g}/\text{g}$  和  $1.9 \times 10^{-3}$ ~ $2.2 \times 10^{-3} \mu\text{g}/\text{g}$ 。当羊乳中掺入牛乳比例在 0%~100%范围内时, 混合乳中  $\beta$ -胡萝卜素的含量与牛乳所占比例呈良好的线性关系, 线性相关系数在 0.9958~0.9988 范围内; 盲样验证的相对误差范围在 2.20%~4.75%之间, 因此以原料乳中  $\beta$ -胡萝卜素含量

为特征指标在原料产地建立良好数据库基础上可以较为准确的定量检测羊乳中掺入牛乳的比例。

### 参考文献

- [1] 黄晓庆, 钟秀娟, 张多敏, 等. 谷物羊奶的杀菌工艺研究[J]. 现代食品科技, 2011, 27(12): 1487-1489  
HUANG Xiao-qing, ZHONG Xiu-juan, ZHANG Duo-min, et al. Study on the sterilization conditions for the corn goat milk [J]. Modern Food Science and Technology, 2011, 27(12): 1487-1489
- [2] 李娜. 鲜羊乳牛乳的傅里叶变换近红外光谱分析[D]. 西安: 陕西科技大学, 2010  
LI Na. Analysis of raw milk from goat and cow by near-infrared spectroscopy [D]. Xian: Shaanxi University of Science and Technology, 2010
- [3] 张小苗. 羊乳和牛乳理化特性比较及其掺假检测研究[D]. 西

- 安:陕西科技大学,2012
- ZHANG Xiao-miao. Physicochemical properties of goat and cow milk and adulteration detection of cow milk in milk [D]. Xian: Shaanxi University of Science and Technology, 2012
- [4] 宋宏新,韩燕.免疫学检测羊乳中掺入牛乳成分[J].中国乳品工业,2007,35(10):43-46
- SONG Hong-xin, HAN Yan. Methods for detection of cows milk in goats milk [J]. China Dairy Industry, 2007, 35(10): 43-46
- [5] 王坤,叶兴乾,关荣发.羊乳及其奶酪中掺入牛乳检测的研究[J].食品与发酵工业,2005,31(10):136-138
- WANG Kun, YE Xing-qian, GUAN Rong-fa. Determination of bovine milk in ewes' and goats' milk and cheese [J]. Food and Fermentation Industries, 2005, 31(10): 136-138
- [6] Romero C, Perez-Andujar O, Olmedo A, et al. Detection of cow's milk in ewe's or goat's milk by HPLC [J]. Chromatographia, 1996, 42(3-4): 181-184
- [7] Chen R K, Chang L W, Chung Y Y, et al. Quantification of cow milk adulteration in goat milk using high-performance liquid chromatography with electrospray ionization mass spectrometry [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2004, 18(10): 1167-1171
- [8] Mayer H K, Burger J, Kaar N. Quantification of cow's milk percentage in dairy products—a myth? [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2012, 403(10): 3031-3040
- [9] 石燕,姜金斗,刘宁.利用毛细管电泳测定牛乳和山羊乳混合乳的蛋白质[J].东北农业大学学报,2010,41(11):119-124
- SHI Yan, JIANG Jin-dou, LIU Ning. Milk protein determination of cow's and goat's milk mixtures by capillary [J]. Journal of Northeast Agricultural University, 2010, 41(11): 119-124
- [10] Rentsch J, Weibel S, Ruf J, et al. Interlaboratory validation of two multiplex quantitative real-time PCR methods to determine species DNA of cow, sheep and goat as a measure of milk proportions in cheese [J]. European Food Research and Technology, 2013, 236(1): 217-227
- [11] Alessandra Dalmaso, Paola Sacchi, Maria Teresa Bottero. Development of a real-time PCR assay for the detection of cow and donkey milk [J]. European Food Research and Technology, 2012, 235(1): 47-52
- [12] Hurley I P, Elyse I H, Coleman R C, et al. Application of immunological methods for the detection of species adulteration in dairy products [J]. International Journal of Food Science & Technology, 2004, 39(8): 873-878
- [13] Park Y W, Juarez M, Ramos M, et al. Physicochemical characteristics of goat and sheep milk [J]. Small Ruminant Research, 2007, 68(1): 88-113
- [14] 王旻,钱永军,鄂来明,等.营养强化剂和婴儿配方奶粉中 $\beta$ -胡萝卜素的测定[J].中国乳品工业,2005,33(6):56-57
- WANG Min, QIAN Yong-jun, E Lai-ming, et al. Determination of  $\beta$ -carotene in nutriment fortified and infant milk powder [J]. China Dairy Industry, 2005, 33(6): 56-57