

基于近红外光谱定量分析植物水解蛋白掺假牛奶

范睿¹, 孙晓凯¹, 陈杰¹, 杨晨¹, 刘东武¹, 牛金叶¹, 孙发哲¹, 孔玲¹, 陈志伟²

(1. 山东理工大学生命科学院, 山东淄博 255000) (2. 山东理工大学科技处, 山东淄博 255000)

摘要: 植物水解蛋白是一种典型的蛋白质含氮掺假物质, 被不法商贩作为廉价的蛋白质添加到牛奶中以提高其蛋白质含量。本研究自行配置不同浓度的植物水解蛋白掺假牛奶, 应用近红外光谱分析仪漫反射模块直接扫描掺假样品, 同时使用透射分析模块扫描三氯乙酸前处理的掺假样品; 应用 TQ 软件分别建模并比较两种方法差异。结果表明: 使用一阶导数 & Norris Derivative 滤波预处理, 在 8000~5000 cm^{-1} , 主成分数 10, 使用 PCR 构建了最优植物水解蛋白漫反射定量分析模型, RMSEC、RMSEP 和 R 分别为 0.224、0.214 和 0.98414, 平均回收率为 93.2479%。使用一阶导数 & Norris Derivative 滤波预处理, 在 10000~7000 cm^{-1} , 主成分数 10, 使用 PCR 构建了最优植物水解蛋白透射定量分析模型, RMSEC、RMSEP 和 R 分别为 0.175、0.138 和 0.99036, 平均回收率为 98.7351%。经过三氯乙酸处理的透射模型更加精确和稳定, 可以用于牛奶中植物水解蛋白的检测, 可以为牛奶品质控制和快速定量提供参考。

关键词: 牛奶掺假; 近红外光谱; 植物水解蛋白; 定量分析; 透射; 漫反射

文章编号: 1673-9078(2017)11-264-271

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2017.11.038

Quantitative Analysis of Hydrolyzed Vegetable Protein (HVP) Adulterated Milk by Near Infrared Spectroscopy

FAN Rui¹, SUN Xiao-kai¹, CHEN Jie¹, YANG Chen¹, LIU Dong-wu¹, NIU Jin-ye¹, SUN Fa-zhe¹, KONG Ling¹, CHEN Zhi-wei²

(1.The Shandong University of Technology, Zibo 255000, China)

(2.Science and Technology Department, Zibo 255000, China)

Abstract: Hydrolyzed Vegetable Protein (HVP) was a typical adulterated compound that was used as an inexpensive protein by criminals to increase the nitrogen content in milk. Different concentrations of HVP adulterated samples were prepared in this study and were scanned directly with the near-infrared spectrometer (NIRs). Samples pretreated with trichloroacetic acid were analyzed by Transmission Analyzer, and the quantitative analysis models were established by TQ software to compare the difference between the two methods. Results showed that, the optimized quantitative analysis model by Fiber Optic Module was established with 10 principle components factors through preprocessing method of first derivative & Norris derivative filter in the spectral region of 8000~5000 cm^{-1} . The root mean square error of cross (RMSEC), root mean square error of prediction (RMSEP) and correlation coefficient (R) of the model were 0.224, 0.214 and 0.98414 respectively with a recovery of 93.2479%. The optimized quantitative analysis model by transmission analyzer was established with 10 principle components factors through preprocessing method of first derivative & Norris Derivative Filter in the spectral region of 10000~7000 cm^{-1} . RMSEC, RMSEP and R of the model were 0.175, 0.138 and 0.99036 respectively with a recovery of 98.7351%. The quantitative analysis model pretreated with trichloroacetic acid was accurate and stable, which could be used in rapid quantitative analysis of HVP in milk and provide reference for milk quality control.

Key words: adulterated milk; near infrared spectroscopy; hydrolyzed vegetable protein (HVP); quantitative analysis; transmission; diffuse reflection

收稿日期: 2017-05-14

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (31071538); 山东省自然科学基金重点项目 (ZR2013FB001); 山东省大型科学仪器升级改造项目 (2011SJGZ10)

作者简介: 范睿 (1992-), 男, 硕士生, 研究方向: 生物分析化学

通讯作者: 孔玲 (1974-), 女, 博士, 副教授, 研究方向: 生物分析、生物化工; 陈志伟 (1972-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 生物分析化学、生物统计学

乳与人类自身的历史一样悠久, 不管是人类还是其他哺乳动物, 乳都是用于哺育婴儿重要的食物, 因其富含多种蛋白质和氨基酸被誉为“白色的血液”。牛奶作为一种理想的营养品, 随着人们生活水平的不断提升, 奶制品的需求量不断增加, 牛奶及其制品已经成为餐桌不可缺少的食物。然而牛奶中的掺假、掺杂、加水和脱脂现象屡见不鲜^[1], 食品掺假不一定造成食

品安全事件的发生, 实施者多为经济利益驱动的食品掺假^[2], 但食品安全有巨大隐患严重危害公众健康^[1]。2008年的三鹿集团毒奶粉事件及2009、2011年“皮革奶事件”引起舆论热议^[3,4], 展开了对食品行业安全监管的探讨。

牛奶中富含上百种蛋白质, 同时蛋白质含量也是牛奶品质好坏的关键性指标。为了提高牛奶的“蛋白质”含量, 不法商家往往在牛奶中添加非蛋白含氮掺假物质或者蛋白类掺假物质。目前国内外对非蛋白类掺假物质研究比较完善, Mauer等^[5]利用近红外和中红外光谱技术测量了混入奶粉中的三聚氰胺; 宋宏新等^[6]使用15%三氯乙酸溶液处理牛乳样品, 沉淀分离乳蛋白质排除非蛋白含氮物对乳蛋白质测定的干扰。杨仁杰^[7]利用二维相关近红外对牛奶中的尿素掺假做了定性和定量分析。对于真蛋白的掺假目前主要利用的是蛋白质的特异性及其氨基酸组成的差异性进行的检测, Song H X等^[8]使用酶联免疫法、Kotowicz M等^[9]采用双重PCR法对羊奶中的牛奶进行检测。王右军^[10]等利用近红外光谱快速定量检测牛奶中掺假水解植物蛋白粉物质的可行性, 覃芳芳^[11]等建立了应用PCR技术鉴别牛奶饮料中植物成分的方法。

植物水解蛋白(hydrolysate vegetable protein, HVP)相较于牛乳比较廉价, 一方面损害了消费者的权益, 另一方面掺假乳不注明存在着安全隐患, 使得一些植物源过敏者误食而引起不良反应甚至过敏休克^[12]。同时植物水解蛋白由于工艺问题含有大量金属离子, 长期摄入有害健康。近红外光谱(Near Infrared Spectroscopy, NIRS)技术是一种高效、无损、快速多组分的定性和定量分析技术, 已被成功地应用于石油^[13]、食品^[14-16]、医药和农业等各个领域。实验配置不同浓度的植物水解蛋白掺假牛奶, 同时使用三氯乙酸对样品进行前处理; 原始样品和前处理后的样品分别使用近红外光谱仪扫描图谱并构建模型。比较两种方法定量分析牛奶中植物水解蛋白含量的差异, 以期为牛奶的品质控制和快速定量提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

蒙牛纯牛奶(批号: 1P20160720AQ0321:52)购于淄博大润发超市; 三氯乙酸(批号: 20160308)、购于国药集团化学试剂有限公司; 植物水解蛋白(Hydrolyzed Vegetable Protein, HVP批号: 20160306)由河南巧手食品添加剂有限公司提供; 纯净水(批号: 201608103104BL)购于娃哈哈集团有限公司。实验室

自行配置15%三氯乙酸溶液。

1.2 仪器与设备

Nicolet 6700 傅里叶变换近红外光谱分析仪(配有Antaris透射分析和光纤分析系统), 美国 Thermo Scientific 公司; BSM 220.4 电子天平(0.0001 g), 上海卓精电子科技有限公司; ST 16R 低温冷冻离心机, 美国 Thermo Scientific 公司; SY 5200 台式超声波清洗机, 上海声源超声波仪器设备有限公司; HH-4 数显恒温水浴锅, 金坛市鑫鑫实验仪器有限公司; 78-1 磁力加热搅拌器, 上海上登实验设备有限公司; Ominic 8.2.0.387 光谱处理软件、TQ Analyst 8.0.0.245 建模处理软件, 美国 Thermo Scientific 公司。

1.3 样品的制备

为了应用近红外光谱定量分析牛奶中掺假植物水解蛋白的含量, 同时为了扩大样本的适用性和代表性, 配置牛奶中植物水解蛋白掺假含量范围为0.3~40 g/L。实验设计1个空白样本, 49个浓度梯度共计50个牛奶掺假样本。

使用电子分析天平分别称量49个浓度的植物水解蛋白粉末加入透明的样品瓶中, 每个样品瓶中加入37℃水浴30 min的牛奶100 mL, 超声震荡2 min, 2 d内完成样品前处理和近红外光谱扫描。为了保留标准牛奶各项理化指标, 本实验所有合格的牛奶和植物水解蛋白掺假牛奶均未做稀释处理。

1.4 样品的前处理

使用15%三氯乙酸对掺假牛奶进行前处理, 5 mL掺假牛奶加入15 mL 15%三氯乙酸溶液。超声震荡2 min, 然后10000 r/min 4℃条件下离心10 min取上清液作为待测液备用, 2 d内完成近红外光谱扫描。

1.5 近红外光谱的采集

1.5.1 漫反射模块近红外光谱采集条件

未进行前处理样品使用SabIR漫反射光纤采集近红外光谱, 样品在测试环境稳定30 min, 仪器开机后提前预热30 min, 设置扫描范围10000~4000 cm⁻¹, Attenuator选择Empty, Gain选择1×, 采样间隔8 cm⁻¹, 采样次数32次, 采用扣除内置参考背景。

1.5.2 透射模块近红外光谱采集条件

前处理后的样品使用Antaris透射分析模块采集近红外光谱, 样品在测试环境稳定30 min, 仪器开机后提前预热30 min, 样品管厚度为1 mm, 设置扫描范围10000~4000 cm⁻¹, Actuator选择C, Gain选择1×,

采样间隔 8 cm⁻¹, 采样次数 32 次, 使用空白牛奶作为背景, 每次采集掺假牛奶样品前掺假空白样品, 消除试验中仪器飘移产生的影响^[17]。

1.6 定量分析模型建立

Ominic 对样品近红外光谱处理软件后使用 TQ Analyst 进行模型建立和分析。对模型的验证集和校正集、不同建模方法、不同预处理方法、建模波段范围和主成分数进行优化分析, 使用马氏距离法 (Mahalanobis Distance Method, MD) 进行异分析。

2 结果与分析

2.1 植物水解蛋白掺假牛奶制备

根据实验设计梯度原则设计了 49 个浓度梯度和 1 个空白样品, 共计 50 个样品作为植物水解蛋白掺假牛奶定量分析模型的数据库, 具体配置比例见表 1。

表 1 牛奶中植物水解蛋白含量配比 (g/100 mL)

Table 1 Content ratio of HVP in milk (g/100 mL)

序号	植物水解蛋白/(g/100 mL)
1	0.02
2	0.05
3	0.07
4	0.09
5	0.10
6	0.14
7	0.19
8	0.23
9	0.26
10	0.33
11	0.39
12	0.45
13	0.50
14	0.58
15	0.67
16	0.75
17	0.82
18	0.91
19	1.00
20	1.10
21	1.99
22	1.30
23	1.40
24	1.49
25	1.60

26	1.70
27	1.80
28	1.89
29	1.99
30	2.10
31	2.20
32	2.29
33	2.40
34	2.50
35	2.60
36	2.69
37	2.79
38	2.90
39	3.00
40	3.10
41	3.20
42	3.30
43	3.40
44	3.49
45	3.60
46	3.69
47	3.79
48	3.89
49	3.99
50	0

2.2 近红外光谱图谱

使用 Nicolet 6700 傅里叶变换近红外光谱分析仪 SabIR 漫反射光纤采集的 50 条植物水解蛋白掺假牛奶近红外光谱如图 1 所示, 使用 Nicolet 6700 傅里叶变换近红外光谱分析仪 Antaris 透射分析模块采集前处理后的 50 条植物水解蛋白掺假牛奶近红外光谱图谱如图 2 所示。

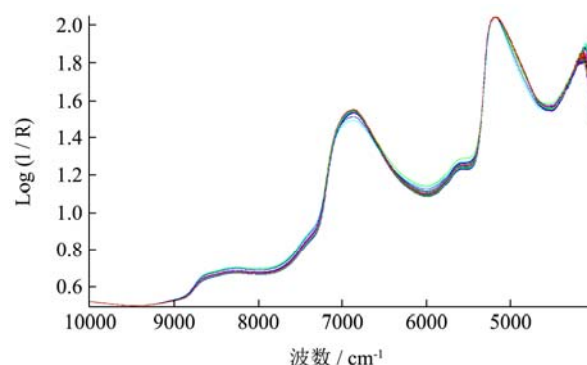


图 1 植物水解蛋白掺假样品的漫反射采集近红外光谱叠加图

Fig.1 6 NIRS spectra of HVP adulteration in milk by Fiber Optic Module

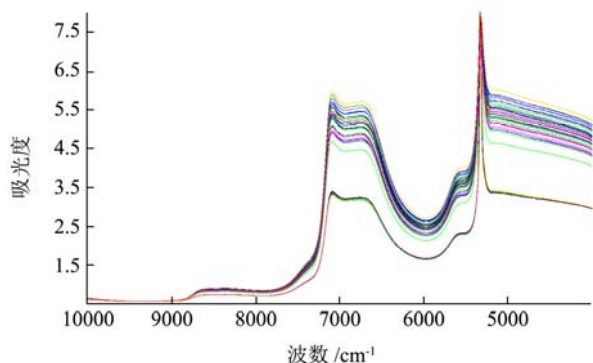


图2 植物水解蛋白掺假样品的透射采集近红外光谱叠加图

Fig.2 NIRS spectra of HVP adulteration in milk by Transmission Analyzer

2.3 校正集和验证集的选择

应用 TQAnalyst 由计算机从 49 份植物水解蛋白掺假牛奶样品中按照校正集:验证集=4:1 挑选出 40 份具有代表性的样品作为校正集, 其余 9 份样品作为验证集^[18], 用于植物水解蛋白含量定量分析模型建立, 结果见表 2。设立的验证集中植物水解蛋白含量在校正集含量范围内, 此校正集和验证集可用于近红外定量模型的建立^[19]。

表 2 植物水解蛋白含量定量分析模型校正集和验证集分布

Table 2 Sample distribution of calibration set and validation set of quantitative analysis model of HVP adulteration in milk

样品集	样品数	最低值 (g/100 mL)	最高值 (g/100 mL)	平均值 (g/100 mL)
校正集	40	0.02	3.99	1.81
验证集	9	0.07	3.40	1.26

2.4 不同建模方法的比较

本实验使用经典最小二乘法(Classical Least Squares, CLS)、逐步多元线性回归(Step-wise Multi Linear Rgression, SMLR)、主成分回归(Principal Component Regression, PCR)和偏最小二乘回归(Partial Least Squares, PLS)分别构建定量分析模型, 以校正均方差(root-mean-square error of calibration, RMSEC)、预测均方差(root-mean-square error of predication, RMSEP)、相关系数(correlation coefficient, R)为指标筛选建模方法^[20]。

由表 3 和表 4 可知, 不同建模方法对于模型构建有较大影响, 使用漫反射采集植物水解蛋白定量分析模型 SMLR 建模方法各项指标较优, 其他方法差异不大; 使用透射采集植物水解蛋白含量定量分析模型 PCR 建模方法指标良好。虽然 SMLR 指标较优, 但是

线性相对简单无法解决共线性问题不适合牛奶这个复杂的样本^[21]; PCR 在有效信息损失最小的前提下实现高维数据集降维, 可以解决一部分共线性, 同时对光散射和组分之间的干扰做出补偿^[22]。综合考虑两种方法掺假的红外光谱建模都选取 PCR 为建模方法。

表 3 建模方法对植物水解蛋白漫反射定量分析模型的影响

Table 3 Influence of different methods on quantitative analysis model of HVP by Fiber Optic Module

分析方法	RMSEC	R	RMSEP
CLS	1.51	0.38	1.81
SMLR	0.85	0.73	0.99
PCR	1.16	0.38	1.13
PLS	1.17	0.38	1.12

表 4 建模方法对植物水解蛋白透射定量分析模型的影响

Table 4 Influence of different methods on quantitative analysis model of HVP by Transmission Analyzer

分析方法	RMSEC	R	RMSEP
CLS	1.51	0.51	1.80
SMLR	0.92	0.67	0.92
PCR	0.67	0.84	0.94
PLS	0.78	0.78	0.99

2.5 光谱预处理

无论透射还是漫反射采集到的集到的近红外光谱, 均很难从中鉴别出来某种化学成分的相关光谱。为了改善光谱特征和补偿基线偏移, 不同预处理的光谱预处理样品物理性质的差异会引起光谱基线和斜率等的变化, 因此在建立近红外模型之前, 常运用化学计量学软件对样品原始光谱进行预处理^[23]。

本实验通过一阶导数(Frist Derivative)、二阶导数(Second Derivative)、SG 平滑(Savitzky-Golay Filter)、Norris 平滑(Norris Derivative Filter)对近红外光谱图进行预处理, 以 RMSEC、RMSEP 及相关系数 R 为综合指标, 考察不同预处理方法对其模型的影响。最终漫反射采集的植物水解蛋白定量分析模型和透射采集的定量分析模型都选择一阶导数&Norris 光谱预处理方式。由于仪器经常出现偏移或漂移, 导数是净化近红外光谱常用的方法, 导数既可以消除偏移同时也可以放大有效信息分离重叠信息。由于在放大有效信息放同时噪声信号也在变大, 所以需要平滑处理提高信噪比, 较小随机噪音。

根据表 5 和表 6 所示, 两种采集方式构建模型都选择一阶导数&Norris Derivative 滤波作为光谱预处理方式^[24]。

表 5 光谱预处理对植物水解蛋白漫反射定量分析模型的影响

Table 5 Influence of spectral pretreatment on quantitative analysis model of HVP by Fiber Optic Module

预处理方法	RMSEC	R	RMSEP
无处理	1.16	0.38	1.13
一阶导数	0.65	0.85	0.48
二阶导数	1.16	0.38	1.30
SG	0.41	0.94	0.64
一阶导数&SG	0.67	0.84	0.45
一阶导数&Norris	0.30	0.97	0.37
二阶导数&SG	0.72	0.82	0.60
二阶导数&Norris	0.62	0.86	0.40

表 6 光谱预处理对采集植物水解蛋白透射定量分析模型的影响

Table 6 Influence of spectral pretreatment on quantitative analysis model of HVP by Transmission Analyzer

预处理方法	RMSEC	R	RMSEP
无处理	0.67	0.84	0.940
一阶导数	0.86	0.72	1.24
二阶导数	0.76	0.79	1.13
SG	0.71	0.82	0.88
一阶导数&SG	0.73	0.81	0.92
一阶导数&Norris	0.44	0.93	0.60
二阶导数&SG	0.97	0.63	0.88
二阶导数&Norris	0.74	0.80	1.06

2.6 建模波段数影响

表 7 光谱范围对采集植物水解蛋白漫反射定量分析模型的影响

Table 7 Influence of spectral ranges on quantitative analysis model of HVP by Fiber Optic Module

波长范围/cm ⁻¹	RMSEC	R	RMSEP
10000~4000	0.30	0.97	0.37
10000~7000	0.45	0.93	0.35
8000~5000	0.22	0.98	0.21
6000~4000	0.35	0.95	0.37

表 8 光谱范围对植物水解蛋白透射定量分析模型的影响

Table 8 Influence of spectral ranges on quantitative analysis model of HVP by Transmission Analyzer

波长范围/cm ⁻¹	RMSEC	R	RMSEP
10000~4000	0.44	0.93	0.60
10000~7000	0.17	0.99	0.13
7000~4000	0.58	0.88	0.87
9000~5000	0.44	0.93	0.60

在建立模型时需要选择建模波段充分利用光谱信息以调整模型的准确性。根据文献^[25-27]报道蛋白质中含有大量的 C-H、O-H 和 N-H 集团,在 4000~5300 cm⁻¹ 的合频区有强烈的吸收;在 5300~7000 cm⁻¹ 的一倍频区也有着较强烈的吸收;在 7000~10000 cm⁻¹ 的高倍频区也有着相对较弱的吸收区。结合图 1 和图 2 的近红外光谱图,综合 R、RMSEC 和 RMSEP 模型性能评价指标漫反射采集植物水解蛋白含量定量分析模型建模范围选择 8000~5000 cm⁻¹;透射采集植物水解蛋白含量定量分析模型建模范围选择 10000~7000 cm⁻¹。

2.7 模型主成分数的选择

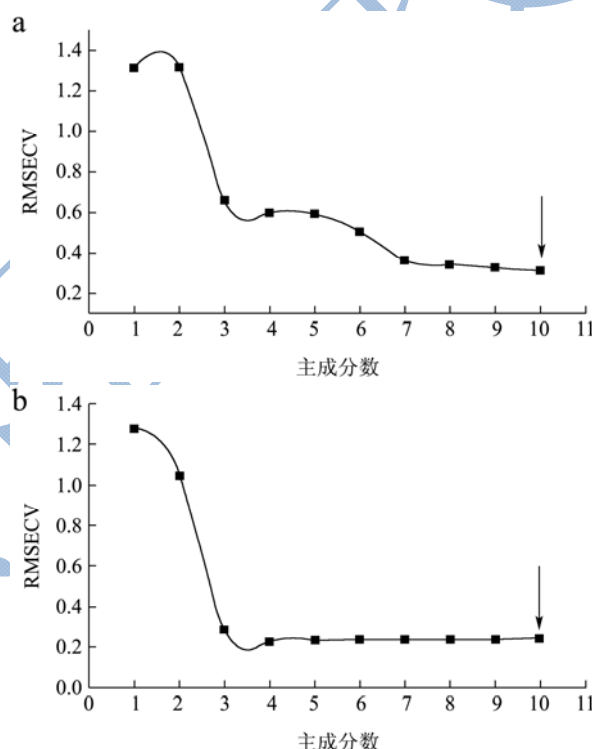


图 3 定量分析模型 RMSECV 随主成分数的变化

Fig.3 Quantitative analysis model of RMSECV changed with principal component

注: a, 漫反射; b, 透射。

在建立近红外模型时,主成分数对模型实际预测能力有很大的影响,主成分数选择过少,就不能充分反映被测组分所产生的光谱信息,从而导致模型预测准确度下降;若主成分数选择过多,会导致过拟合现象,从而导致模型预测能力下降^[28]。本研究以交叉验证均方根(root mean square error of cross validation, RMSECV)为指标,选取最佳的建模成分数。如图 3 所示采集植物水解蛋白漫反射定量分析建模选择主成分数是 10,植物水解蛋白透射定量分析建模选择主成分数是 10。

2.8 定量模型的建立

采用传统的马氏距离法(Mahalanobis Distance Method, MD)对光谱进行判别分析没有发现光谱异常点,最终通过 Ominic 8.2.0.387 和 OriginPro 9.0 软件对近红外光谱图进行处理、TQAnalyst 8.0.0.245 软件进行模型建立及 IBM SPSS Statistics 20.0.0 软件进行数据分析,采用 PCR 法建立了漫反射采集植物水解蛋白含量定量分析模型,该模型采用一阶导数&Norris 平滑预处理,建模范围 8000~5000 cm^{-1} 光谱范围,主成分数为 10, RMSEC、RMSEP 和 R 分别为 0.224、0.214 和 0.98414; 以预测值与参考值的比值为预测回收率,植物水解蛋白透射定量分析模型平均回收率为 93.2479%。

采用 PCR 建立了透射植物水解蛋白含量定量分析模型,该模型采用一阶导数&Norris 平滑预处理,建模范围 10000~7000 cm^{-1} ,主成分数为 10, RMSEC、RMSEP 和 R 分别为 0.175、0.138 和 0.99036,以预测值与参考值的比值为预测回收率,植物水解蛋白透射定量分析模型平均回收率为 98.7351%。

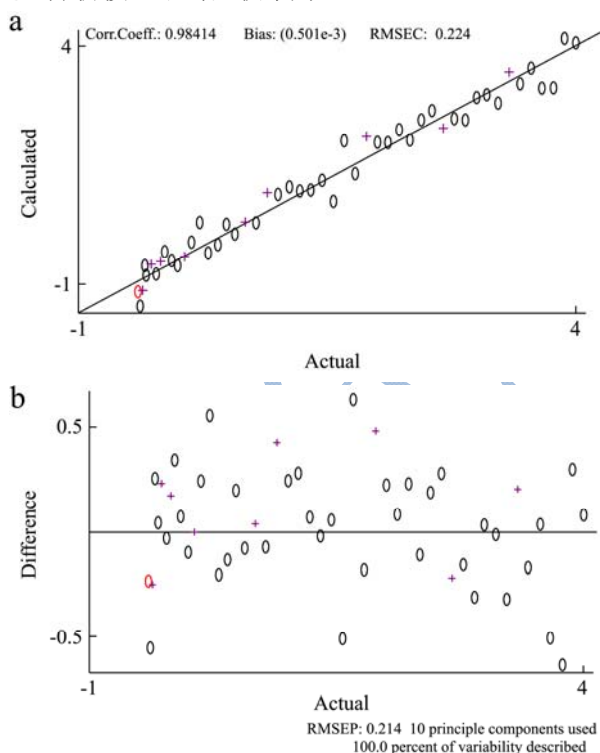


图4 植物水解蛋白漫反射定量分析模型参数图

Fig.4 Parameter diagram of HVP quantitative analysis model by Fiber Optic Module

注: a, RMSEC、RMSEP 及相关系数图; b, 模型残差分布图。

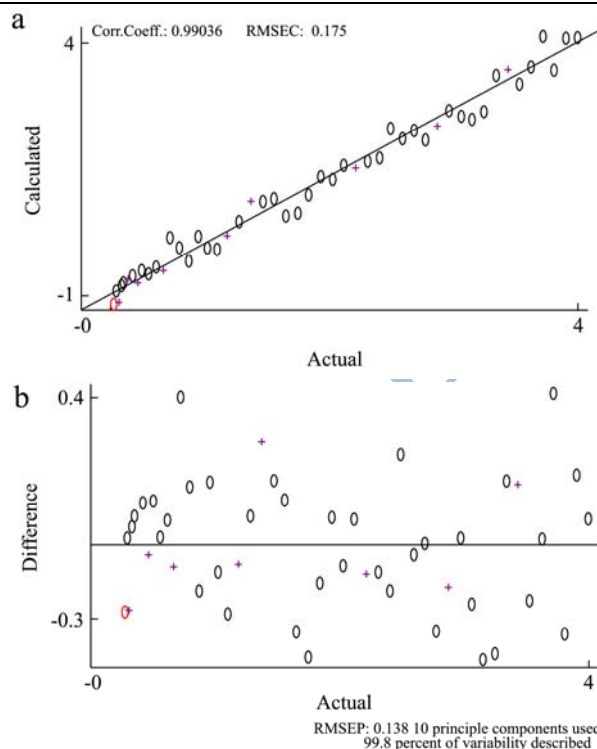


图5 植物水解蛋白透射定量分析模型参数图

Fig.5 Parameter diagram of HVP quantitative analysis model by Transmission Analyzer

注: a, RMSEC、RMSEP 及相关系数图; b, 模型残差分布图。

3 结论

3.1 PCR 建模方法可以在有效信息损失最小的前提下实现高维数据集降维,同时解决一部分共线性,同时对光散射和组分之间的干扰做出补偿。对于牛奶中含植物水解蛋白掺假物可以较好的利用有效信息建模,适合牛奶这种复杂物质的建模使用。选择了一阶导数&Norris Derivative 滤波作为光谱预处理方式,利用一阶导数放大有效信息分离重叠信息,同时使用 Norris Derivative 滤波平滑被放大的噪音信息提高信噪比。

3.2 无处理的植物水解蛋白掺假牛奶经过漫反射光纤模块扫描,一阶导数&Norris Derivative 滤波作为光谱预在 8000~5000 cm^{-1} 光谱范围,主成分数为 10,使用 PCR 构建了漫反射采集植物水解蛋白定量分析模型, RMSEC、RMSEP 和 R 分别为 0.224、0.214 和 0.98414,平均回收率为 93.2479%。

3.3 经过三氯乙酸前处理的植物水解蛋白掺假牛奶经过透射模块扫描,一阶导数&Norris Derivative 滤波作为光谱预在 10000~7000 cm^{-1} 光谱范围,主成分数为

10, 使用 PCR 构建了透射采集植物水解蛋白定量分析模型, RMSEC、RMSEP 和 R 分别为 0.175、0.138 和 0.99036, 平均回收率为 98.7351%。

3.4 透射采集植物水解蛋白定量分析模型和漫反射采集植物水解蛋白定量分析模型都可以对牛奶中的植物水解蛋白含量定量分析; 经过三氯乙酸处理后的植物水解蛋白掺假样品, 通过透射模块扫描后建立的模型更加精确, RMSEC、RMSEP、R 和回收率四个指标都比直接扫描构建的模型优异。三氯乙酸打破了牛奶胶体乳浊液体系, 离心后变成一种清液再使用近红外光谱建立的透射分析模型更加稳定及精确。

参考文献

- [1] 刘金源, 骆庆. 19 世纪伦敦市场上的牛奶掺假问题[J]. 世界历史, 2014, 37(1): 66-75, 160
LIU Jin-yuan, LUO Qing. The adulteration of milk in London market in 19th century [J]. History of the World, 2014, 37(1): 66-75, 160
- [2] Johnson R. Food fraud and "Economically Motivated Adulteration" of food and food ingredients [C]// Congressional Research Service Reports, 2014
- [3] 段文仲, 马育松, 陈瑞春, 等. 食品中三聚氰胺污染途径及控制对策研究[J]. 食品科学, 2010, 31(1): 283-286
DUAN Wen-zhong, MA Yu-song, CHEN Rui-chun, et al. Melamine contamination and control countermeasures in food [J]. Food Science, 2010, 31(1): 283-286
- [4] 刘程, 李浩林, 刘箐, 等. 乳制品中有害成分检测技术研究进展[J]. 食品科学, 2013, 34(21): 425-430
LIU Cheng, LI Hao-lin, LIU Jing, et al. Research progress of detection technology for harmful ingredients in dairy products [J]. Food Science, 2013, 34(21): 425-430
- [5] Mauer L J, Chernyshova A A, Hiatt A, et al. Melamine detection in infant formula powder using near-and mid-infrared spectroscopy [J]. J Agric. Food Chem., 2009, 57(10): 3974-3980
- [6] 宋宏新, 薛建龙, 刘立新, 等. 采用蛋白质定量方法检测掺假牛乳比较研究[J]. 食品工业, 2015, 36(4): 210-214
SONG Hong-xin, XUE Jian-long, LIU Li-xin, et al. Comparative study of methods to detect protein content of adulterate milk [J]. Food Industry, 2015, 36(4): 210-214
- [7] 杨仁杰, 刘蓉, 徐可欣. 基于近红外光谱对牛奶中掺杂尿素的判别分析[J]. 食品科学, 2012, 33(16): 120-123
YANG Ren-jie, LIU Rong, XU Ke-xin. Discrimination of milk adulteration with urea based on near infrared spectroscopy [J]. Food Science, 2012, 33(16): 120-123
- [8] Song H X, Xue H Y, Han Y. Detection of cow's milk in Shaanxi goat's milk with an ELISA assay [J]. Food Control, 2011, 22(6): 883-887
- [9] Kotowicz M, Adamczyk E, Bania J. Application of a duplex-PCR for detection of cow's milk in goats milk [J]. Ann Agric. Environ. Med., 2007, 14(2): 215-218
- [10] 王右军, 朱大洲, 屠振华, 等. CCD 短波近红外光谱快速检测牛奶中掺假物质的研究[J]. 食品科学, 2009, 30(6): 135-138
WANG You-jun, ZHU Da-zhou, TU Zhen-hua, et al. Study on rapid determination of adulterated components in milk by charger-coupled device shortwave near-infrared spectrometer [J]. Food Science, 2009, 30(6): 135-138
- [11] 覃芳芳, 邓鸿铃, 郭新东, 等. 牛奶中植物成分的 PCR 检测方法研究[J]. 食品科学, 2008, 29(6): 234-236
TAN Fang-fang, DENG Hong-ling, GUO Xin-dong, et al. Detection of plant ingredient in milk by PCR method [J]. Food Science, 2008, 29(6): 234-236
- [12] 金萍, 丁洪流, 陈英, 等. 乳制品中异种蛋白掺假检测的研究进展[J]. 食品研究与开发, 2015, 36(12): 135-138
JIN Ping, DING Hong-liu, CHEN Ying, et al. ReaseRch progress on detection methods of protein adulteration in milk products [J]. Food Research and Development, 2015, 36(12): 135-138
- [13] 钱平, 孙国琴, 张存洲. 基于近红外光谱技术的石油组分定量分析新方法[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(12): 2851-2854
QIAN Ping, SUN Guo-qin, ZHANG Cun-zhou. A novel fuzzy neural network method for diesel quantitative analysis with near infrared spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2008, 28(12): 2851-2854
- [14] Balabin R M, Smirnov S V. Melamine detection by mid-and near-infrared(MIR/NIR) spectroscopy: a quick and sensitive method for dairy products analysis including liquid milk, infant formula, and milk powder [J]. Talanta, 2011, 85(1): 562-568
- [15] Balabin R M, Safieva R Z, Lomakina E I. Near-infrared (NIR) spectroscopy for motor oil classification: from discriminant analysis to support vector machines [J]. Microchemical Journal, 2011, 98(1): 121-128
- [16] 匡静云, 管晓, 刘静. 原料乳中蛋白质与脂肪的近红外光谱快速定量研究[J]. 分析科学学报, 2015, 31(6): 783-786
KUANG Jing-yun, GUAN Xiao, LIU Jing. Rapid determination of protein and fat contents in raw milk by near infrared spectroscopy analysis [J]. Journal of Analytical Science, 2015, 31(6): 783-786

- [17] 金焱,杜斌,智秀娟.NIR 技术快速鉴定牛奶品牌与掺假识别[J].食品研究与开发,2016,37(3):178-181
JIN Yao, DU Bin, ZHI Xiu-juan. Fast recognition of adulterated milk and the brands of milk based on the NIR technology [J]. Food Research and Development, 2016, 37(3): 178-181
- [18] 严衍禄,朱大洲,陈斌.近红外光谱分析原理、技术与应用[M].北京:中国轻工业出版社,2013
YAN Yan-lu, ZHU Da-zhou, CHEN Bin. Near infrared spectroscopy analysis principle, technology and application [J]. Beijing: China Light Industry Press, 2013
- [19] Zhou X B, Zhao J W N, Povey M J W, et al. Variables selection methods in near-infrared spectroscopy [J]. Analytica Chimica Acta, 2010, 667(1-2): 14-32
- [20] 褚小立.近红外光谱分析技术使用手册[M].北京:机械工业出版社,2016
- [21] Park B, Abbott J A, Lee K J, et al. Near-infrared diffuse reflectance for quantitative and qualitative measurement of soluble solids and firmness of delicious and gala apples [J]. Transactions of the Asae, 2003, 46(6): 1721-1731
- [22] 邹昊,田寒友,刘飞,等.近红外光谱的预处理对羊肉 TVB-N 模型的影响[J].食品科学,2016,37(22):180-186
ZHOU Hao, TIAN Han-you, LIU Fei, et al. Effects of spectral pretreatments on prediction of total volatile basic nitrogen(TVB-N)content in mutton using near infrared spectroscopy [J]. Food Science, 2016, 37(22): 180-186
- [23] 褚小立,袁洪福,陆婉珍.近红外分析中光谱预处理及波长选择方法进展与应用[J].化学进展,2004,16(4):528-542
CHU Xiao-li, YUAN Hong-fu, LU Wan-zhen. Progress and application of spectral data pretreatment and wavelength selection methods in NIR analytical technique [J]. Progress in Chemistry, 2004, 16(4): 528-542
- [24] Zhao J W, Chen Q S, Zhang H D, et al. Study on the identification of tea using near infrared reflectance spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2006, 26(9): 1601-1604
- [25] Wu D, He Y, Feng S. Short-wave near-infrared spectroscopy analysis of major compounds in milk powder and wavelength assignment [J]. Analytica Chimica Acta, 2008, 610(2): 232-242
- [26] 胡小莉,白雁,雷敬卫,等.NIRS 结合 TQ 软件对不同产地野菊花定性定量分析[J].中国实验方剂学杂志,2016,15:37-41
HU Xiao-li, BAI Yan, LEI Jing-wei, et al. Qualitative and quantitative analysis of *Chrysanthemi indicis flos* from different origins by using NIRS and TQ software [J]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 2016, 15: 37-41
- [27] Nas T, Isaksson T, Fearn T, et al. A user-friendly guide to multivariate calibration and classification [M]. NIR Publications, 2002