

文章编号: 1001 - 9014 (2010) 01 - 0053 - 04

## 用近红外光谱检测牛奶中的三聚氰胺

徐云<sup>1</sup>, 王一鸣<sup>1</sup>, 吴静珠<sup>2</sup>, 张小超<sup>3</sup>

(1. 中国农业大学 信息与电气工程学院, 北京 100083; 2. 北京工商大学 信息工程学院, 北京 100037;

3. 中国农业机械化科学研究院, 北京 100083)

**摘要:**研究了用近红外光谱法快速定性和定量检测纯牛奶中三聚氰胺. 实验分别配制了两组不同三聚氰胺含量的纯牛奶样品, 用于定性和定量分析. 通过近红外光谱与聚类分析法相结合, 可将含有和不含有三聚氰胺的牛奶样品有效分类; 结合光谱预处理和波长选择及模型优化方法建立的检测三聚氰胺的近红外定量分析模型具有较好的稳定性和预测能力. 结果表明, 近红外光谱分析是一种快速、方便和环保的检测乳制品中三聚氰胺的新方法.

**关键词:**近红外光谱; 三聚氰胺; 定性分析; 定量分析

**中图分类号:** 0657. 33 **文献标识码:** A

## DETECTING THE MELAMINE OF PURE MILK BY NEAR INFRARED SPECTRA

XU Yun<sup>1</sup>, WANG Yi-Ming<sup>1</sup>, WU Jing-Zhu<sup>2</sup>, ZHANG Xiao-Chao<sup>3</sup>

(1. College of Information and Electrical Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China;

2. School of Information Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100037, China;

3. Chinese Academy of Agricultural Mechanization Sciences, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Rapid qualitative and quantitative detection for melamine in pure milk was studied by using near infrared spectra (NIRS). Experiment was conducted by preparing two groups pure milk samples in which melamine content was different for qualitative and quantitative analysis. By combining NIRS technology with the cluster analysis method, two kinds of milk samples with and without melamine were classified effectively. Spectrum pretreatment and wavelength choice methods were employed before model optimization. In this way, NIRS quantitative model for detecting melamine was established. The results show that NIRS model of detecting melamine content in pure milk has good stability and predictive ability. It suggests that NIRS can be used as a quick, green and convenient method for detecting melamine in dairy.

**Key words:** near infrared spectra (NIRS); melamine; qualitative analysis; quantitative analysis

### 引言

三聚氰胺 (melamine) 即蜜胺, 又称氰尿酸胺, 是一种白色晶体, 其分子中含氮量高达 66.7%<sup>[1]</sup>. 在生鲜乳及乳制品中添加三聚氰胺, 可以提高含氮量, 冒充成高蛋白食品, 从而大幅度降低成本. 2008 年“奶粉中非法添加三聚氰胺”事件的出现对乳制品中三聚氰胺的检测方法提出了迫切需求. 2008 年 10 月 7 日, 国家质检总局、国家标准委员会批准了 GB/T22388—2008《原料乳与乳制品中三聚氰胺检测方法》<sup>[2]</sup>和 GB/T22400—2008《原料乳中三聚氰胺快速检测液相色谱法》<sup>[3]</sup>. 该国标法是目前奶制品生

产企业和各个实验室所用的主要方法. 上述检测方法, 都需要对样品进行前处理, 而且还需要多种化学药品和较为昂贵的仪器设备, 虽然检测精度较高, 但不便于现场的快速检测.

近红外技术<sup>[4]</sup> (NIR) 是 20 世纪 70 年代后发展起来的一种新的快速定性定量分析技术, 近红外光谱包含丰富的物质信息, 其谱图与物质本身的组成密切相关, 通过对光谱特征的分析, 可以获得有关物质结构与组成的信息. 其主要特点是无需复杂的前处理即可通过对光谱信息的分析提取出物质的特征信息, 因此特别适合用于快速鉴别物质的品质, 已广泛地应用于农业、化工和食品行业中<sup>[5-7]</sup>. 三聚氰

收稿日期: 2009 - 02 - 20, 修回日期: 2009 - 09 - 05

Received date: 2009 - 02 - 20, revised date: 2009 - 09 - 05

基金项目: 国家科技支撑计划子课题资助项目 (2006BAD11A12-02); 北京市优秀人才资助项目 (2008ID0500300130)

作者简介: 徐云 (1972-), 女, 山东莱阳人, 讲师, 博士, 主要研究领域为近红外光谱分析检测技术, sxxyun@sohu.com.

胺<sup>[1]</sup>呈稳定的三角架结构,三个角的碳原子分别连接两个N原子和一个NH<sub>2</sub>,C-N键的谱峰很难识别,而NH<sub>2</sub>的波动却是正好处于近红外区域,理论上可以据此对三聚氰胺进行近红外分析.目前国内外利用近红外光谱分析法对牛奶中三聚氰胺含量进行快速定性、定量分析研究的文献报道较少.

本文用近红外光谱分析的方法检测纯牛奶中三聚氰胺含量,探讨其作为一种乳制品中三聚氰胺含量快速、无破坏性的绿色分析技术的可行性和实用性.

## 1 实验设计

本文研究将近红外光谱用于纯牛奶中三聚氰胺含量快速检测尚属于探索性研究,因此实验首先从定性分析开始,即配制含有三聚氰胺的牛奶样品(由于是定性分析,因此可将三聚氰胺的含量范围配制的较宽)和不含有三聚氰胺的牛奶样品,通过采集样品的近红外光谱和定性分析方法相结合来建立定性分析模型.

根据定性分析的结果,进一步配制用于定量分析的三聚氰胺的牛奶样品(由于是定量分析,因此不可将三聚氰胺的含量范围配制的较宽),通过采集样品的近红外光谱和定量建模方法相结合,建立定量分析模型,分析定量模型的实用性.

### 1.1 样品制备

样品制备所需主要材料和仪器:三聚氰胺分析纯500g,同一批次的三元牌纸袋纯牛奶4L,感量为0.1mg的电子天平,水浴锅,容量瓶,移液管等.

第一组样品用于定性分析:共配制三聚氰胺含量范围为0.0973~96.7806mg/kg的牛奶样品共19个(样品标号为01~19),不含有三聚氰胺的纯牛奶样品5个(样品标号为21~25).制样时,用电子天平称取一定质量的三聚氰胺加入到牛奶样品中来得到不同含量的样品,摇匀,在40℃水浴锅中加热10min.

第二组样品用于定量分析:用相同方法配制三聚氰胺含量范围为0.9754~19.5672mg/kg的牛奶样品19个,在40℃水浴加热10min.

### 1.2 光谱采集

实验仪器采用德国BRUKER公司的MATRIX-I型傅里叶变换近红外光谱仪(漫反射积分球附件;PbS检测器)进行全谱测定,采集牛奶样品在近红外光谱整个区域的光谱信息.

装样时需将牛奶样品倒入至样品杯一半高度以

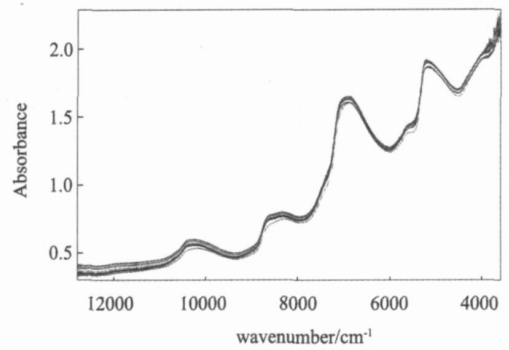


图1 第一组样品的近红外谱图  
Fig.1 NIRS of the first group samples

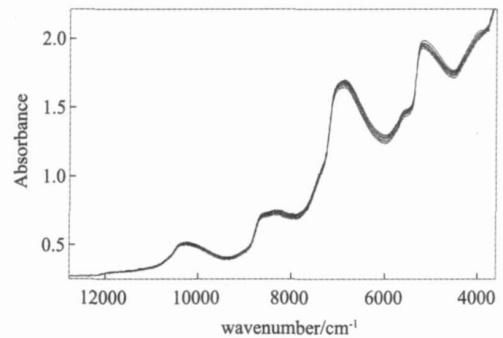


图2 第二组样品的近红外谱图  
Fig.2 NIRS of the second group samples

上(不让光源的光透过),采用积分球和旋转台测定样品NR漫反射光谱.仪器参数设定如下:扫描范围为12500~3600cm<sup>-1</sup>,分辨率为16cm<sup>-1</sup>,重复扫描64次求平均光谱.两组牛奶样品的近红外光谱如图1和图2所示.

## 2 基于NIR的纯牛奶中三聚氰胺的定性分析

本文研究的纯牛奶中三聚氰胺的定性分析是基于样品的近红外光谱特征.近红外光谱能反映被测样品的组成和结构性质,相同或近似的样品有着相同或接近的光谱;反之,如果样品的组成和结构性质有较大的差异,则其近红外光谱也存在较大的差异.聚类分析<sup>[8]</sup>是根据“物以类聚”的道理,在没有先验知识的情况下,能合理地按样品各自的特性来进行合理的分类.

在本实验中将近红外光谱法与聚类分析法结合针对第一组实验样品进行分类.为了验证定性分类的准确性,基于含量梯度法的原则选取第一组样品中19个作为建模样品(其中:15个为含有三聚氰胺的样品,4个为不含有三聚氰胺的样品),5个作为

测试集样品(其中,4个为含有三聚氰胺的样品,1个为不含有三聚氰胺的样品)。

本实验中的定性分析采用 OPUS 6.0 中的聚类分析功能。在使用样品全谱、光谱预处理为矢量归一化的条件下,采用标准算法<sup>[8]</sup>计算光谱距离,分别在 single linkage, average linkage, weighted Average Linkage, Median Algorithm, Centroid Algorithm 和 Ward's Algorithm 六种聚类分析算法下,均可将含有和不含有三聚氰胺的牛奶样品准确分类,选取 average linkage 聚类分析下的结果如图 3 所示。从图中可以明显看出,当选取类间距离大于 0.015,小于 0.025 时(如图 3 中虚线所示),则含有三聚氰胺的样品(标号为 01~19 的样品)和不含有三聚氰胺的样品(标号为 21~25 的样品)可以被明显分成两类。在已建立的 6 个定性模型基础上,分别对 5 个测试样品进行测试,结果表明,5 个测试样品可以被准确快速地定性识别为是否含有三聚氰胺的牛奶样品。

结果表明,在本文的实验条件下,采用近红外光谱和聚类分析相结合来定性检测牛奶中是否含有三聚氰胺的方法是可行的。在此基础上,本文作了进一步研究,采用近红外光谱法来定量分析牛奶样品中三聚氰胺的含量。

### 3 基于 NIR 的纯牛奶中三聚氰胺的定量分析

本实验采用近红外光谱分析法针对第二组配制的样品建立偏最小二乘(PLS)定量分析模型来预测牛奶样品中三聚氰胺的含量。首先采用含量梯度法从配制的第二组样品中挑选建模集样品 15 个(三聚氰胺含量范围:0.9754~19.5672mg/kg)和测试集样品 4 个(三聚氰胺含量范围:3.9003~15.6424mg/kg)。

实验中为了评价模型的预测能力和实用性,引入了如下几个评价参数:校正集交叉验证决定系数

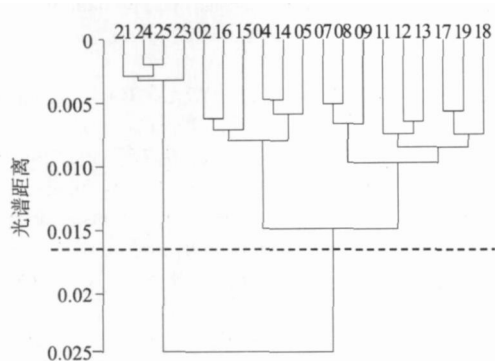


图 3 Average linkage 聚类分析图

Fig 3 Average linkage cluster analysis diagram

$R^2$ 和定标标准差 RMSECV,用校正模型对测试集样品进行预测的决定系数  $R^2$ 、预测标准差 RMSEP、相对标准差 RSD 和相对分析误差 RPD。RSD 它反映模型对某一组分总体的预测效果。一般情况下,当  $RSD < 10\%$ ,模型可用于实际的检测。RPD 用来验证模型的稳定性和预测能力。当  $RPD > 3$ ,则模型具有较高的稳定性和良好的预测能力。当 RSD 越小,RPD 越大,模型性能更优<sup>[9]</sup>。

本实验中的定量分析采用 OPUS 6.0 中的定量分析功能,通过自动优化功能建立 PLS 模型。实验结果如表 1 所示,其中  $nf$  为主成分数。从表中可以看出:所建立的定量模型满足  $RSD < 10\%$ ,  $RPD > 3$ ,因此定标模型具有良好的稳定性和实用性。用 4 个测试样品代入定量分析模型,预测结果如表 2 所示。根据表 2 中马氏距离<sup>[10]</sup>的值,4 号样品的预测结果被认为是异常样品,因此这里将 4 号测试样品剔除。定标模型的校验结果如表 3 所示,  $RSD < 10\%$ ,  $RPD > 3$ ,预测结果良好。

从实验结果看,在本文的实验条件下,用近红外光谱定量检测牛奶中三聚氰胺的方法是可行的。

### 4 结论

本文针对近期国内乳制品中非法添加三聚氰胺事件,将近红外光谱法用于纯牛奶中三聚氰胺的快速定性和定量检测。实验结果表明,通过近红外光谱法与聚类分析法相结合可将含有和不含有三聚氰胺的牛奶样品有效分类;在此基础上,实验进一步结合光谱预处理和波长选择及模型优化方法,建立了三

表 1 三聚氰胺定标模型指标

预处理方法	$nf$	wavenumber $cm^{-1}$	$R^2$	RMSECV	RSD (%)	RPD
Mean centering	6	12504.8 - 6094.3	0.98	0.60	2.87	20.89

表 2 测试集样品的预测结果

样品名	真值	预测值	绝对误差	马氏距离
4	3.90	1.94	1.96	0.96
8	7.82	6.93	0.89	0.72
12	11.72	12.34	-0.61	0.41
16	15.64	16.45	-0.81	0.43

表 3 定标模型的校验结果

$R^2$	RMSEP	RSD (%)	RPD
0.9686	0.451	3.8445	8.6651

聚氰胺的近红外定量分析模型. 结果表明, 在本文的实验条件下所建立的牛奶中三聚氰胺含量的近红外定量分析模型具有较好的稳定性和预测能力.

本文尚属探索性研究, 还需进一步结合实际的样品作深入的研究工作, 反复实验, 收集更丰富的样品, 才能建立更完善稳定的近红外模型, 用于乳制品中三聚氰胺的检测.

## REFERENCES

- [1] *Chemical Dictionary* [M]. Beijing: chemical industry press (王箴. 化工辞典. 北京: 化学工业出版社), 2003.
- [2] People's Republic of China profession standard GB/T22388—2008 Rapid determination of melamine in raw milk High performance liquid chromatography method [S]. (中华人民共和国国家标准管理委员会中华人民共和国行业标准 GB/T22388—2008《原料乳与乳制品中三聚氰胺检测方法》), 2008 10.
- [3] People's Republic of China profession standard GB/T22400—2008 Determination of melamine in raw milk and dairy products [S]. (中华人民共和国国家标准管理委员会中华人民共和国行业标准 GB/T22400—2008《原料乳中三聚氰胺快速检测液相色谱法》), 2008 10.
- [4] YAN Yan-Lu, ZHAO Long-Lian, HAN Dong-Hai, et al *Near-infrared Spectral Analysis Foundation and Application* [M]. Beijing: Chinese Light industry Press (严衍禄, 赵龙莲, 韩东海, 等. 近红外光谱分析基础与应用. 北京: 中国轻工业出版社), 2005.
- [5] WANG Li, HE Yong, LU Fei, et al Rapid detection of sugar content and pH in beer by using spectroscopy technique combined with support vector machines [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (王莉, 何勇, 刘飞, 等. 应用光谱技术和支持向量机分析方法快速检测啤酒糖度和 pH 值. 红外与毫米波学报), 2008, 27 (1): 51—55.
- [6] LU Yan-De, LUO Ji, CHEN Xing-Miao. Analysis of soluble solid content in nan-feng mandarin fruit with visible near infrared spectroscopy [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (刘燕德, 罗吉, 陈兴苗. 可见近红外光谱的南丰蜜桔可溶性固形物含量定量分析. 红外与毫米波学报), 2008, 27 (2): 119-122.
- [7] WU Di, HE Yong, FENG Shui-Juan, et al Application of infrared spectra technique based on LS-Support vector machines to the non-destructive measurement of fat content in milk powder [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (吴迪, 何勇, 冯水娟, 等. 基于 LS-SVM 的红外光谱技术在奶粉脂肪含量无损检测中的应用. 红外与毫米波学报), 2008, 27 (3): 180-184.
- [8] CHEN Nian-Yi, QN Pei, CHEN Rui-Liang, et al *Pattern Recognition is Used in Chemistry and Chemical Industry* [M]. Beijing: Science Press (陈念贻, 钦佩, 陈瑞亮, 等. 模式识别方法在化学化工中的应用. 北京: 科学出版社), 2002.
- [9] WU Jing-Zhu. *Study on Quality Detection of Agricultural Products Based on Near Infrared Spectroscopy Technology* [D]. Beijing: China Agriculture University (吴静珠. 农产品品质检测中的近红外光谱分析技术研究. 北京: 中国农业大学), 2006.
- [10] MAESSCHALK R De, JOUAN-Rimbaud D, MASSART D L. The Mahalanobis distance [J]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2000, 50 (1): 1—18.
- (上接 14 页)
- [2] CAPOBIANCO J A, VETRONI F, BOYER J C. Enhancement of red emission (4F9/2 4I15/2) via upconversion in bulk and nanocrystalline cubic  $Y_2O_3: Er^{3+}$  [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106: 1181—1187.
- [3] VETRONI F, BOYER J C, CAPOBIANCO J A. NR to visible upconversion in nanocrystalline and bulk  $Lu_2O_3: Er^{3+}$  [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106: 5622—5628.
- [4] HIRAIT, ORIKOSHI T. Preparation of  $Gd_2O_3: Yb, Er$  and  $Gd_2O_3: Yb, Er$  infrared-to-visible conversion phosphor ultrafine particles using an emulsion liquid membrane system [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 269 (1): 103—108.
- [5] YANG Lin-Mei, SONG Hong-Wei. Synthesis and luminescence properties of nanowires and nanoslices of  $Gd_2O_3: Yb^{3+}/Er^{3+}$  [J]. *Chinese Journal of Luminescence* (杨林梅, 宋宏伟.  $Gd_2O_3: Er/Yb$  纳米线、纳米片的制备与发光性质. 发光学报), 2006, 27 (6): 987—990.
- [6] CHEN Yi-Ming, ZHANG Hai-Yan, ZHU Qing-Feng, et al Synthesis of aligned carbon nanotubes array by radio frequency plasma-enhanced hot filament chemical vapor deposition [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (陈易明, 张海燕, 朱清锋, 等. 取向碳纳米管阵列的等离子体复合化学气相沉积法制备. 红外与毫米波学报), 2008, 27 (6): 470—474.
- [7] ZHAO Wei-Ming, GAN Xin-Hui, DAIMing, et al Self-assembly of  $SiO_2$  compound nanocrystals on si wafer at room temperature [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (赵伟明, 甘新
- 慧, 戴明等. 室温下  $SiO_2$  族纳米晶粒在 Si 衬底上的化学自组装. 红外与毫米波学报), 2008, 27 (3): 176—179.
- [8] HUANG Zheng-Ming, ZHANG Y, Z, KOTAKIM, et al A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites [J]. *Composites Science and Technology*, 2003, 63 (15): 2223—2253.
- [9] MCCANN JESSE T, MARQUEZMANUEL, XIA You-Nan. Melt coaxial electrospinning: a versatile method for the encapsulation of solid materials and fabrication of phase change nanofibers [J]. *Nano Letters*, 2006, 6 (12): 2868—2872.
- [10] DONG Xiang-Ting, WANG Jin-Xian, CUI Qi-Zheng, et al Preparation of  $LaFeO_3$  porous hollow nanofibers by electrospinning [J]. *International Journal of Chemistry*, 2009, 1 (1): 13—17.
- [11] NAKANE K, YAMASHITA T, WAKURA K, et al Properties and structure of poly (vinyl alcohol) / silica composites [J]. *J Appl Polym. Sci*, 1999, 74 (1): 133—138.
- [12] YI Guang-Shun, SUN Bao-Quan, YANG Feng-Zhen, et al Synthesis and characterization of high-efficient up-conversion phosphors: ytterbium and erbium co-doped lanthanum molybdate [J]. *Chem. Mater*, 2002, 14 (7): 2910—2914.
- [13] POLLNAU M, GAMEL N D R, LUTHISR, et al Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems [J]. *Phys Rev B*, 2000, 61 (5): 3337—3346.