

## 实验技术与方法

## 近红外光谱快速检测婴幼儿配方乳粉中主要成分的方法研究

陈秀明<sup>1,2,3</sup>, 刘青<sup>2,3</sup>, 梁浩新<sup>2,3</sup>, 陈少敏<sup>2,3</sup>, 刘朝霞<sup>2,3</sup>, 谢锦锋<sup>2,3</sup>, 徐宝军<sup>1</sup>

(1. 北京师范大学-香港浸会大学联合国际学院 珠海市农产品质量与食品安全重点实验室, 广东 珠海 519087; 2. 广东检验检疫技术中心, 广东 广州 510623; 3. 广东省动植物与食品进出口技术措施研究重点实验室 广东 广州 510623)

**摘要:**目的 研究利用近红外光谱技术快速检测婴幼儿配方乳粉中主要成分的方法。方法 收集12个品牌的婴幼儿配方乳粉共100份样品,采集10 000~4 000 cm<sup>-1</sup>波数范围内的近红外光谱,采用主成分回归和偏最小二乘法建立校正模型,并对比光谱预处理方法对模型的影响。结果 采用偏最小二乘法建模,光谱采用标准正态变量变换预处理,模型预测效果最佳,主要成分蛋白质、脂肪、膳食纤维、水分、灰分、可获得碳水化合物和能量的预测方差分别为98.44%、97.40%、96.18%、96.74%、96.97%、96.55%和95.35%,估计标准误差分别为0.354 2、0.473 8、0.201 4、0.105 8、0.093 61、0.520 7和13.64。对模型进行外部验证,将预测样品的7项主要成分的预测结果与实验室检测结果进行比较,相对误差及相对偏差均在5.00%以下,7项主要成分符合国家标准的精密度的要求。结论 本方法能快速有效的测定婴幼儿配方乳粉中蛋白质、脂肪、膳食纤维、水分、灰分、可获得碳水化合物的质量分数及能量的含量。

**关键词:**近红外光谱; 婴幼儿配方乳粉; 主要成分; 快速检测

中图分类号:R155 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2018)02-0146-06

DOI:10.13590/j.cjfh.2018.02.005

### Study of the rapid detection method of near-infrared spectroscopy of main components in infant formula

CHEN Xiu-ming<sup>1,2,3</sup>, LIU Qing<sup>2,3</sup>, LIANG Hao-xin<sup>2,3</sup>, CHEN Shao-min<sup>2,3</sup>,  
LIU Zhao-xia<sup>2,3</sup>, XIE Jin-feng<sup>2,3</sup>, XU Bao-jun<sup>1</sup>

(1. BNU-HKBU United International College, Zhuhai Key Laboratory of Agricultural Product Quality and Food Safety, Guangdong Zhuhai 519087, China; 2. China Guangdong Inspection and Quarantine Technology Center, Guangdong Guangzhou 510623, China; 3. Guangdong Key Laboratory of Import and Export Technical Measures of Animal, Plant and Food, Guangdong Guangzhou 510623, China)

**Abstract: Objective** The method of rapid detection of main ingredients in infant formula milk powder was studied by near infrared spectroscopy. **Methods** A total of 100 samples of 12 brands of infant formula were collected, and 10 000-4 000 cm<sup>-1</sup> band of near-infrared spectra were collected. The calibration model was established by principal component regression and partial least square method. **Results** The model predicted the best result by partial least-squares method and standard normal variable transformation pretreatment. The predicted variances of main ingredients, protein, fat, dietary fiber, moisture, ash, carbohydrate and energy were 98.44%, 97.40%, 96.18%, 96.74%, 96.97%, 96.55% and 95.35%, and the estimated standard error were 0.354 2, 0.473 8, 0.201 4, 0.105 8, 0.093 61, 0.520 7 and 13.64. For external validation of the model, the predictive value of 7 main ingredients of the predicted sample was compared with that of the laboratory test result. Comparison result of relative error and relative deviation were below 5.00%. The result of seven main ingredients met the precision requirements of national standards. **Conclusion** The method could be used to determine the quantity fraction and quantity of protein, fat, dietary fiber, moisture, ash, carbohydrate and energy in infant formula and the quality.

**Key words:** Near-infrared spectrum; infants and young children formula milk powder; main ingredients; rapid detection

收稿日期:2018-03-24

基金项目:珠海市高等教育建设项目-珠海市农产品质量与食品安全重点实验室开发基金(ZKLF-201602);国家质量监督检验检疫总局科技计划项目(2017IK68);广东检验检疫局科技计划项目(2017GDK45);“十三五”国家重点研发计划研究任务合约(2017YFF0211302)

作者简介:陈秀明 女 高级工程师 研究方向为食品安全与检测 E-mail:amy\_cxm@163.com

通信作者:刘青 女 高级工程师 研究方向为食品安全与检测 E-mail:liuq@iqtc.cn

婴幼儿配方乳粉是指以牛乳(羊乳)及其加工制品为主要原料,参考母乳中营养成分,对牛奶进行全面改造,使其最大限度地接近母乳,符合婴儿消化吸收和营养需要,主要包括婴儿配方乳粉、较大婴儿配方乳粉、幼儿配方乳粉3类。婴幼儿配方乳粉作为婴幼儿食物和能量的主要来源,其质量全是政府部门日常监管的重点。蛋白质、脂肪、膳食纤维、可获得碳水化合物及能量等成分是衡量奶粉质量的核心指标<sup>[1]</sup>,目前主要根据GB 10765—2010《食品安全国家标准 婴儿配方食品》<sup>[2]</sup>及GB 10767—2010《食品安全国家标准 较大婴儿和幼儿配方食品》<sup>[3]</sup>的要求,采用化学分析的方法进行逐一测定,检测过程繁琐耗时、操作复杂,在效率上已经不能满足生产质量控制和品质安全保障的需要,研究建立一种快速高效的检测技术,已成为维护食品安全中的一项重要任务。

近红外光谱技术是利用物质对光的吸收、透射、漫反射和散射等特性,来确定物质成分及含量的检测技术,具有快速、无损、无污染、高效、低成本及在线多组分检测等特点<sup>[4-9]</sup>,近几年来,广泛应用于农牧业、食品工业、石油化工、生化及制药等领域,在产品及其原材料质量监控、在线分析检测、工艺控制等方面取得较大的成功,在快速检测领域具有巨大的发展空间和潜力<sup>[10-11]</sup>。本试验利用近红外光谱技术结合化学计量学方法,建立了一个快速检测婴幼儿配方乳粉中多种主要成分的模型,模型能够有效、准确的同时检测婴幼儿配方乳粉中的蛋白质、脂肪、可获得碳水化合物、膳食纤维、水分、灰分、能量等主要成分含量,实现了在线多组分分析检测。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

#### 1.1.1 样品来源

收集12个品牌婴幼儿配方乳粉共100份样品,其中婴儿配方乳粉29份、较大婴儿配方乳粉36份、幼儿配方乳粉35份,样品中主要成分蛋白质、脂肪、可获得碳水化合物、膳食纤维、水分、灰分、能量等分别采用相应的国家标准方法<sup>[12-16]</sup>进行检测并计算其含量。

#### 1.1.2 主要仪器与试剂

美国PE(Perkin Elmer) DairyGuard奶粉分析仪,光源:采用空气冷却的、预校准的、热点稳定的卤钨灯光,分束器为CaF<sub>2</sub>,检测器为NIR TGS,积分球为InGaAs,自动切换。光谱范围10 000~4 000 cm<sup>-1</sup>,分辨率16 cm<sup>-1</sup>,采用Spectrum FTIR软件进

行采集并处理计算,仪器开机后需预热30 min,开机后首次样品谱图扫描前均需进行空白背景扫描。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 样品的光谱采集

环境温度20℃,相对湿度45%,扫描范围10 000~4 000 cm<sup>-1</sup>,扫描次数32次,每次扣除空气本底,实时扣除空气中的水和二氧化碳的干扰。为了减小样品颗粒不均匀产生的误差,测量2次平行,取均值。为保证粉末分布均匀,在装好样品后用实心圆形铁块轻轻压实。

#### 1.2.2 异常样品的剔除及划分数据集

运用光谱杠杆值法和残差法,能够对样品的光谱进行总体的概貌描述和分析<sup>[17]</sup>,找出异常光谱,当某份样品的光谱杠杆值达到平均影响值的2.0倍,残差值达到残差平均值的2.0倍时<sup>[18]</sup>,为异常样品需剔除。在收集的100份样品中,抽取20份样品不参与建模计算,用于模型外部验证,剩余80份样品通过Spectrum FTIR软件的计算后,剔除异常样品10份,在剩余的样品中随机抽取50份作为校正集样品,其中婴儿配方乳粉19份,幼儿配方乳粉15份,较大婴儿配方乳粉16份,其余20份为验证集样品。

#### 1.2.3 样品光谱的预处理

为了消除或减弱样品光谱信号的高频噪声、基线漂移、杂散光、样品背景等非目标因素的影响,通常采用光谱预处理的方法<sup>[19]</sup>。常用的光谱预处理方法有平滑(SG)、归一化、一阶导数(D1)、二阶导数(D2)、多元散射校正(multiplicative scatter correction, MSC)、标准正态变量变换(standard normal variate, SNV)等<sup>[20-22]</sup>。本试验通过仪器内置Spectrum FTIR软件进行光谱采集并进行处理计算,对样品光谱进行多种预处理(包括SG、D1、SNV、MSC),采用偏最小二乘(PLS)方法进行计算,建立校正模型。

## 2 结果与分析

### 2.1 PLS校正模型的建立

PLS是分析因子和回归分析结合的方法,通过分析因子将近红外光谱压缩降解为低维空间数据<sup>[23]</sup>,即将近红外光谱分解为多种主成分光谱,再通过计算代表不同组分和因素的主成分光谱对原光谱的贡献值,从而除去干扰组分和干扰因素,选取有用的主成分参与回归<sup>[24]</sup>。在PLS校正模型建模中,PLS因子数的合理选取极为重要,当选取因子数较多时,模型预测精度一般比较高,但会将噪音及其他干扰一同拟合进去,出现过度拟合现象;选

取因子数过少时,拟合不充分,出现预测精度下降,常用交叉验证法和外部验证法来确定模型最佳因子数。本试验采用 PLS 对预处理后的光谱进行建模,使用“留一法交叉验证”进行内部交叉验证,选取最佳因子数,以方差( $R^2$ )、标样估计标准误差( $SEE$ )、预测标准差( $SEP$ )作为评价模型的精度, $R^2$ 越大时, $SEE$ 和 $SEP$ 就会越小,表示模型的定标效果越好,预测的精密度越高,模型越稳健。

建模法采用 PLS 和主成分回归(PCR)两种方法,使用“留一法交叉验证”进行内部交叉验证来修正模型及选择最佳因子数。由表 1 可以看出,原始光谱建模(即光谱无预处理)效果较差,当原始光谱进行平滑(4 pts)、一阶导数(降噪 6 pts)、SNV 及

MSC 预处理时,模型的效果明显有所提高,也能看出 PLS 建模的预测效果优于 PCR。对光谱求导,能有效的消除背景和基线的干扰,分辨重叠峰,提高测定灵敏度,但会引入噪声,降低信噪比,平滑过多会损失大量有用信息,平滑过小则影响预测效果,因此光谱求导选择正确的降噪点数尤其重要。SNV 可以消除散射及颗粒尺寸等造成的光谱改变,因此,本试验将原始光谱经过平滑(4 pts) + 一阶导数(降噪 6 pts) + SNV 的处理后,采用 PLS 建模, $R^2$ 最大, $SEE$ 和 $SEP$ 最小,说明光谱经过平滑(4 pts) + 一阶导数(降噪 6 pts) + SNV 的预处理后,模型预测效果较好。采集的样品近红外原始光谱见图 1,处理后光谱见图 2。

表 1 各成分在不同预处理方法下的 PLS 模型的精度情况

Table 1 Accuracy of the model is given under different pretreatment methods

| 检测成分     | 光谱预处理方法         | PLS  |          |          |          | PCR  |          |          |          |
|----------|-----------------|------|----------|----------|----------|------|----------|----------|----------|
|          |                 | 主因子数 | $R^2/\%$ | $SEE/\%$ | $SEP/\%$ | 主因子数 | $R^2/\%$ | $SEE/\%$ | $SEP/\%$ |
| 蛋白质      | 无               | 6    | 94.61    | 0.660 3  | 0.682 8  | 12   | 98.04    | 0.419 6  | 0.474 6  |
|          | 平滑              | 6    | 94.61    | 0.660 4  | 0.682 9  | 12   | 98.04    | 0.419 4  | 0.474 3  |
|          | 平滑 + 一阶导数       | 4    | 95.37    | 0.606 7  | 0.614 3  | 11   | 97.31    | 0.477 9  | 0.522 6  |
|          | 平滑 + 一阶导数 + MSC | 7    | 98.41    | 0.360 6  | 0.382 3  | 13   | 98.43    | 0.360 3  | 0.380 6  |
|          | 平滑 + 一阶导数 + SNV | 7    | 98.44    | 0.354 2  | 0.371 8  | 13   | 98.48    | 0.359 2  | 0.394 4  |
| 脂肪       | 无               | 4    | 90.36    | 0.910 5  | 0.925 0  | 13   | 96.83    | 0.577 5  | 0.632 4  |
|          | 平滑              | 4    | 90.36    | 0.910 5  | 0.924 3  | 13   | 96.64    | 0.591 2  | 0.650 3  |
|          | 平滑 + 一阶导数       | 7    | 95.89    | 0.604 0  | 0.621 2  | 9    | 95.59    | 0.546 0  | 0.692 9  |
|          | 平滑 + 一阶导数 + MSC | 8    | 97.39    | 0.484 0  | 0.499 3  | 14   | 97.07    | 0.543 4  | 0.581 8  |
|          | 平滑 + 一阶导数 + SNV | 8    | 97.40    | 0.473 8  | 0.498 1  | 14   | 97.15    | 0.534 1  | 0.571 7  |
| 膳食纤维     | 无               | 7    | 86.57    | 0.373 6  | 0.390 6  | 14   | 94.57    | 0.204 1  | 0.235 8  |
|          | 平滑              | 6    | 86.53    | 0.374 0  | 0.391 1  | 13   | 94.58    | 0.203 7  | 0.235 4  |
|          | 平滑 + 一阶导数       | 8    | 94.83    | 0.233 3  | 0.245 8  | 11   | 93.65    | 0.264 8  | 0.283 4  |
|          | 平滑 + 一阶导数 + MSC | 9    | 96.17    | 0.203 1  | 0.211 8  | 14   | 95.08    | 0.207 0  | 0.217 3  |
|          | 平滑 + 一阶导数 + SNV | 9    | 96.18    | 0.201 4  | 0.208 8  | 14   | 95.15    | 0.200 1  | 0.209 0  |
| 水分       | 无               | 4    | 83.47    | 0.234 1  | 0.237 2  | 13   | 96.96    | 0.121 5  | 0.135 6  |
|          | 平滑              | 4    | 83.47    | 0.234 1  | 0.237 2  | 14   | 95.72    | 0.127 3  | 0.140 9  |
|          | 平滑 + 一阶导数       | 6    | 92.42    | 0.159 5  | 0.162 8  | 12   | 95.08    | 0.133 3  | 0.144 8  |
|          | 平滑 + 一阶导数 + MSC | 7    | 96.71    | 0.106 8  | 0.110 8  | 13   | 96.60    | 0.123 2  | 0.120 6  |
|          | 平滑 + 一阶导数 + SNV | 8    | 96.74    | 0.105 8  | 0.110 1  | 14   | 96.82    | 0.113 4  | 0.110 2  |
| 灰分       | 无               | 5    | 85.56    | 0.210 2  | 0.213 8  | 14   | 96.00    | 0.114 1  | 0.121 9  |
|          | 平滑              | 5    | 85.56    | 0.202 3  | 0.206 7  | 14   | 96.00    | 0.114 1  | 0.129 1  |
|          | 平滑 + 一阶导数       | 7    | 94.24    | 0.128 7  | 0.133 2  | 12   | 94.77    | 0.126 7  | 0.132 5  |
|          | 平滑 + 一阶导数 + MSC | 9    | 96.96    | 0.094 60 | 0.097 11 | 14   | 96.02    | 0.102 5  | 0.106 7  |
|          | 平滑 + 一阶导数 + SNV | 9    | 96.97    | 0.093 61 | 0.096 21 | 15   | 96.32    | 0.100 5  | 0.107 7  |
| 可获得碳水化合物 | 无               | 6    | 89.90    | 0.880 9  | 0.902 3  | 15   | 96.83    | 0.527 7  | 0.605 8  |
|          | 平滑              | 5    | 89.90    | 0.881 0  | 0.902 4  | 14   | 96.61    | 0.542 7  | 0.618 5  |
|          | 平滑 + 一阶导数       | 7    | 94.81    | 0.623 5  | 0.647 0  | 9    | 95.17    | 0.618 7  | 0.656 1  |
|          | 平滑 + 一阶导数 + MSC | 8    | 96.43    | 0.597 2  | 0.623 5  | 12   | 96.19    | 0.616 3  | 0.673 5  |
|          | 平滑 + 一阶导数 + SNV | 8    | 96.55    | 0.520 7  | 0.541 7  | 13   | 96.99    | 0.516 3  | 0.603 5  |
| 能量       | 无               | 3    | 91.39    | 18.03    | 18.34    | 15   | 96.43    | 12.93    | 14.10    |
|          | 平滑              | 3    | 92.02    | 17.92    | 18.19    | 15   | 96.43    | 12.93    | 14.10    |
|          | 平滑 + 一阶导数       | 5    | 93.44    | 15.83    | 16.19    | 7    | 95.12    | 14.45    | 15.15    |
|          | 平滑 + 一阶导数 + MSC | 4    | 95.19    | 13.69    | 13.85    | 11   | 95.93    | 12.15    | 13.20    |
|          | 平滑 + 一阶导数 + SNV | 4    | 95.35    | 13.64    | 13.64    | 11   | 96.93    | 11.65    | 12.50    |

注:平滑点数为 4 pts,一阶导数的降噪点数为 6 pts

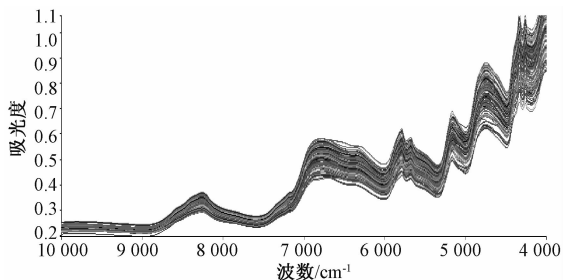


图1 婴幼儿配方乳粉样品光谱图

Figure 1 Sample spectrogram of infant formula milk powder

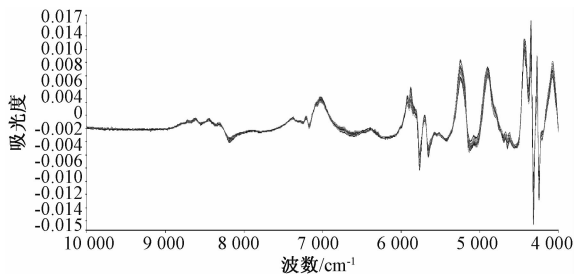


图2 样品预测处理后光谱图

Figure 2 Sample spectral pretreatments

## 2.2 模型验证

### 2.2.1 模型内部验证

利用建立的 PLS 校正模型对 20 份验证集样品进行预测,以预测  $R^2$ 、 $SEE$ 、 $SEP$  作为评价模型的预测精度和稳健性,验证结果见表 2,验证结果显示 7 个组分的预测  $R^2$  在 95.50% 以上,除了能量的  $SEE$  和  $SEP$  数值较大外,其余组分的  $SEE$  值在

0.084 60% ~ 0.520 7% 之间, $SEP$  值在 0.152 9% ~ 0.662 9% 之间,表明模型理论上能达到较好的预测结果及稳健性。

表 2 7 个组分在 PLS 模型中的验证结果

Table 2 Verification results of 7 components in the PLS model

| 检测成分     | 最佳因子数 | $R^2$ /% | $SEE$ /% | $SEP$ /% |
|----------|-------|----------|----------|----------|
| 蛋白质      | 7     | 98.41    | 0.360 6  | 0.291 0  |
| 脂肪       | 9     | 98.13    | 0.413 0  | 0.603 1  |
| 膳食纤维     | 8     | 97.17    | 0.174 4  | 0.347 6  |
| 水分       | 9     | 97.98    | 0.0846 0 | 0.206 8  |
| 灰分       | 8     | 96.20    | 0.105 2  | 0.152 9  |
| 可获得碳水化合物 | 8     | 96.55    | 0.520 7  | 0.662 9  |
| 能量       | 5     | 95.50    | 13.17    | 14.04    |

### 2.2.2 模型外部验证

为进一步检验模型的可靠性及准确性,本试验利用已建立的 PLS 模型对不参与建模计算的 20 份预测样品进行预测。蛋白质、脂肪、膳食纤维、水分、灰分、可获得碳水化合物和能量比较结果(见表 3)的相对误差及相对偏差均在 5.00% 以下,平均相对误差分别为 2.13%、2.11%、4.32%、3.88%、3.47%、1.37% 和 0.98%,平均相对偏差分别为 2.13%、2.07%、4.32%、3.89%、3.57%、1.37% 和 0.98%。验证结果显示,7 项主要成分的预测值与实验室测定之间误差较小,符合相关国家标准精密度的要求,表明该 PLS 模型具有较强预测力,预测结果准确可靠。

表 3 校正模型对预测样品的预测值与实验室检测值的比较

Table 3 Calibration model compares the predicted values of the set samples with the laboratory test values

| 蛋白质   |        |        |        | 脂肪    |        |        |        | 膳食纤维  |        |        |        | 水分    |        |        |        |
|-------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|
| 预测值/% | 试验结果/% | 相对误差/% | 相对偏差/% | 预测值/% | 试验结果/% | 相对误差/% | 相对偏差/% | 预测值/% | 试验结果/% | 相对误差/% | 相对偏差/% | 预测值/% | 试验结果/% | 相对误差/% | 相对偏差/% |
| 11.41 | 11.20  | 1.88   | 1.86   | 23.92 | 23.60  | 1.35   | 1.36   | 2.89  | 3.00   | 3.67   | 3.74   | 2.39  | 2.50   | 4.40   | 4.50   |
| 15.20 | 15.40  | 1.30   | 1.31   | 21.62 | 21.00  | 2.91   | 2.95   | 2.86  | 3.00   | 4.67   | 4.78   | 2.52  | 2.63   | 4.18   | 4.27   |
| 15.90 | 15.70  | 1.27   | 1.27   | 19.00 | 18.30  | 3.75   | 3.83   | 2.86  | 3.00   | 4.67   | 4.78   | 2.07  | 2.11   | 1.90   | 1.91   |
| 15.96 | 15.50  | 2.97   | 2.92   | 15.60 | 15.10  | 3.26   | 3.31   | 0.76  | 0.79   | 3.80   | 3.87   | 2.30  | 2.40   | 4.17   | 4.26   |
| 15.65 | 16.10  | 2.80   | 2.83   | 20.94 | 20.40  | 2.61   | 2.65   | 1.57  | 1.50   | 4.67   | 4.56   | 2.78  | 2.89   | 3.81   | 3.88   |
| 11.88 | 12.40  | 4.19   | 4.28   | 25.98 | 26.10  | 0.46   | 0.46   | 2.06  | 1.97   | 4.57   | 4.47   | 2.82  | 2.93   | 3.75   | 3.83   |
| 10.73 | 11.10  | 3.33   | 3.39   | 25.12 | 24.60  | 2.09   | 2.11   | 2.81  | 2.69   | 4.46   | 4.36   | 2.02  | 2.08   | 2.88   | 2.93   |
| 10.55 | 10.30  | 2.43   | 2.40   | 24.51 | 24.20  | 1.27   | 1.28   | 2.88  | 2.76   | 4.35   | 4.26   | 2.41  | 2.51   | 3.98   | 4.07   |
| 15.85 | 15.70  | 0.96   | 0.95   | 20.75 | 20.60  | 0.73   | 0.73   | 3.43  | 3.60   | 4.72   | 4.84   | 2.41  | 2.31   | 4.33   | 4.24   |
| 18.05 | 17.80  | 1.40   | 1.39   | 21.34 | 21.50  | 0.75   | 0.74   | 1.00  | 0.96   | 4.17   | 4.08   | 2.59  | 2.48   | 4.44   | 4.34   |
| 18.25 | 17.60  | 3.69   | 3.63   | 21.92 | 22.70  | 3.50   | 3.44   | 1.15  | 1.10   | 4.55   | 4.44   | 2.23  | 2.14   | 4.21   | 4.12   |
| 12.68 | 12.50  | 1.44   | 1.43   | 24.77 | 25.60  | 3.30   | 3.24   | 1.00  | 0.96   | 4.17   | 4.08   | 2.54  | 2.44   | 4.10   | 4.02   |
| 10.81 | 11.30  | 4.34   | 4.43   | 24.52 | 25.40  | 3.53   | 3.46   | 3.12  | 3.00   | 4.00   | 3.92   | 4.23  | 4.42   | 4.30   | 4.39   |
| 16.75 | 16.80  | 0.30   | 0.30   | 21.40 | 21.60  | 0.93   | 0.93   | 3.45  | 3.60   | 4.17   | 4.26   | 2.79  | 2.68   | 4.10   | 4.02   |
| 11.49 | 11.30  | 1.68   | 1.67   | 26.81 | 27.30  | 1.81   | 1.79   | 2.72  | 2.85   | 4.56   | 4.67   | 2.24  | 2.15   | 4.19   | 4.10   |
| 16.49 | 16.80  | 1.85   | 1.86   | 21.51 | 21.10  | 1.92   | 1.94   | 3.10  | 3.23   | 4.02   | 4.11   | 2.29  | 2.20   | 4.09   | 4.01   |
| 16.49 | 16.50  | 0.06   | 0.06   | 21.21 | 20.60  | 2.92   | 2.96   | 3.08  | 3.23   | 4.64   | 4.75   | 2.51  | 2.62   | 4.20   | 4.29   |
| 15.18 | 15.30  | 0.78   | 0.79   | 20.85 | 20.40  | 2.18   | 2.21   | 3.10  | 3.23   | 4.02   | 4.11   | 2.15  | 2.22   | 3.15   | 3.20   |
| 15.18 | 14.70  | 3.27   | 3.21   | 21.41 | 21.20  | 0.99   | 0.99   | 1.36  | 1.30   | 4.62   | 4.51   | 1.83  | 1.77   | 3.39   | 3.33   |
| 15.18 | 14.80  | 2.57   | 2.54   | 21.41 | 21.00  | 1.93   | 1.95   | 1.36  | 1.31   | 3.82   | 3.75   | 1.79  | 1.72   | 4.07   | 3.99   |

续表3

| 灰分    |        |        |        | 可获得碳水化合物 |        |        |        | 能量             |                 |        |        |
|-------|--------|--------|--------|----------|--------|--------|--------|----------------|-----------------|--------|--------|
| 预测值/% | 试验结果/% | 相对误差/% | 相对偏差/% | 预测值/%    | 试验结果/% | 相对误差/% | 相对偏差/% | 预测值/(kJ/100 g) | 试验结果/(kJ/100 g) | 相对误差/% | 相对偏差/% |
| 2.68  | 2.58   | 3.88   | 3.80   | 58.25    | 57.12  | 1.98   | 1.96   | 2 091.5        | 2 059.0         | 1.58   | 1.57   |
| 3.27  | 3.16   | 3.48   | 3.42   | 55.10    | 54.81  | 0.53   | 0.53   | 2 017.5        | 1 995.0         | 1.13   | 1.12   |
| 3.78  | 3.62   | 4.42   | 4.32   | 57.96    | 57.27  | 1.20   | 1.20   | 1 975.8        | 1 942.0         | 1.74   | 1.73   |
| 3.70  | 3.86   | 4.15   | 4.23   | 62.01    | 63.14  | 1.79   | 1.81   | 1 905.2        | 1 892.0         | 0.70   | 0.70   |
| 3.72  | 3.88   | 4.12   | 4.21   | 56.68    | 56.73  | 0.09   | 0.09   | 2 010.2        | 1 993.0         | 0.86   | 0.86   |
| 3.10  | 3.22   | 3.73   | 3.80   | 56.33    | 55.35  | 1.77   | 1.76   | 2 119.8        | 2 117.0         | 0.13   | 0.13   |
| 2.85  | 2.93   | 2.73   | 2.77   | 58.05    | 59.29  | 2.09   | 2.11   | 2 099.9        | 2 107.0         | 0.34   | 0.34   |
| 3.05  | 2.93   | 4.10   | 4.01   | 58.95    | 60.04  | 1.82   | 1.83   | 2 068.1        | 2 091.0         | 1.10   | 1.10   |
| 2.89  | 2.81   | 2.85   | 2.81   | 54.73    | 54.98  | 0.45   | 0.46   | 2 002.3        | 1 993.0         | 0.47   | 0.47   |
| 3.99  | 4.15   | 3.86   | 3.93   | 52.86    | 53.11  | 0.47   | 0.47   | 2 017.0        | 2 009.0         | 0.40   | 0.40   |
| 2.75  | 2.76   | 0.36   | 0.36   | 52.41    | 53.70  | 2.40   | 2.43   | 2 026.9        | 2 061.0         | 1.65   | 1.67   |
| 3.39  | 3.54   | 4.24   | 4.33   | 55.68    | 54.96  | 1.31   | 1.30   | 2 097.2        | 2 102.1         | 0.23   | 0.23   |
| 2.45  | 2.38   | 2.94   | 2.90   | 54.67    | 53.50  | 2.19   | 2.16   | 2 053.3        | 2 065.1         | 0.57   | 0.57   |
| 4.46  | 4.65   | 4.09   | 4.17   | 51.22    | 50.67  | 1.09   | 1.08   | 2 025.3        | 1 975.0         | 2.55   | 2.51   |
| 3.33  | 3.22   | 3.42   | 3.36   | 53.18    | 52.76  | 0.80   | 0.79   | 2 088.2        | 2 129.0         | 1.73   | 1.75   |
| 4.02  | 3.89   | 3.34   | 3.29   | 53.18    | 52.78  | 0.76   | 0.76   | 2 000.4        | 1 989.0         | 0.57   | 0.57   |
| 4.05  | 3.91   | 3.58   | 3.52   | 53.19    | 53.14  | 0.09   | 0.09   | 2 000.4        | 1 972.0         | 1.44   | 1.43   |
| 4.29  | 4.48   | 4.24   | 4.33   | 55.33    | 54.37  | 1.77   | 1.75   | 2 001.1        | 1 965.0         | 1.84   | 1.82   |
| 3.55  | 3.42   | 3.80   | 3.73   | 57.61    | 58.91  | 2.20   | 2.23   | 2 026.2        | 2 024.0         | 0.10   | 0.10   |
| 3.75  | 3.91   | 4.09   | 4.18   | 57.52    | 58.63  | 2.40   | 2.43   | 2 026.1        | 2 017.0         | 0.44   | 0.43   |

### 3 小结

本试验采用近红外光谱技术结合化学计量学的方法,对婴幼儿配方乳粉中7种主要成分快速检测方法进行了研究,建立了快速在线检测模型。通过采集样品在10 000~4 000 cm<sup>-1</sup>波数范围内的近红外光谱,采用PLS法建立校正模型,光谱采用平滑(4 pts)+一阶导数(降噪6 pts)+SNV的预处理,模型可以得到较理想的预测精度。对模型进行外部验证,预测样品的7项主要成分的预测结果与实验室检测结果进行比较,相对误差及相对偏差均<5.00%,满足相关国家标准的要求。本试验建立的近红外光谱快速检测法,样品无损、操作简单,建立的模型能同时检测婴幼儿配方乳粉的7种主要成分,为婴幼儿配方乳粉提供了一种快速、可靠检测的方法,适用于婴幼儿配方乳粉中主要成分的日常检测。

### 参考文献

- [1] CAMA-MONCUNILL R, MARKIEWICZ-KESZYCKA M, DIXIT Y, et al. Multipoint NIR spectroscopy for gross composition analysis of powdered infant formula under various motion conditions[J]. *Talanta*, 2016, 154(3): 423-430.
- [2] 中华人民共和国卫生部. 食品安全国家标准 婴儿配方食品: GB 10765—2010[S]. 北京:中国标准出版社,2010.
- [3] 中华人民共和国卫生部. 食品安全国家标准 较大婴儿和幼儿配方食品: GB 10767—2010[S]. 北京:中国标准出版

社,2010.

- [4] 徐广通,袁洪福,陆婉珍. 现代近红外光谱技术及应用进展[J]. *光谱学与光谱分析*, 2000, 20(2): 134-142.
- [5] 张欣,单杨. 国外近红外光谱分析技术在食品安全问题中的应用研究进展[J]. *食品工业科技*, 2010, 31(9): 398-401.
- [6] 孙明,李凯歌,刘良云. 近红外光谱技术的发展和应[用][G]. 保定:中国农业工程学会年会,2007:138.
- [7] 叶世著,彭黔荣,刘娜,等. 近红外光谱技术在奶粉检测中的应用进展[J]. *中国乳品工业*, 2015, 43(1): 24-26.
- [8] TANG B C, CAI C B, SHI W, et al. Rapid quantification of melamine in different brands/types of milk powders using standard addition net analyte signal and near-infrared spectroscopy[J]. *J Anal Methods Chem*, 2016(8): 1-9.
- [9] KAMAL M, KAROU I R. Analytical methods coupled with chemometric tools for determining the authenticity and detecting the adulteration of dairy products: a review[J]. *Trends Food Sci Technol*, 2015, 46(1): 27-48.
- [10] 王伟,张玉,王楠,等. 基于傅里叶变换近红外光谱的奶粉品质优劣鉴别[J]. *浙江农业科学*, 2015, 56(11): 1794-1795.
- [11] LU C H, XIANG B R, HAO G, et al. Rapid detection of melamine in milk powder by near infrared spectroscopy[J]. *J Near Infrared Spectrosc*, 2009, 17(2): 59-67.
- [12] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会,国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中蛋白质的测定: GB 5009.5—2016[S]. 北京:中国标准出版社,2016.
- [13] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会,国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中脂肪的测定: GB 5009.6—2016[S]. 北京:中国标准出版社,2016.
- [14] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中膳食纤维的测定: GB 5009.88—2014[S]. 北京:

- 中国标准出版社,2014.
- [15] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中水分的测定: GB 5009.3—2016[S]. 北京:中国标准出版社,2016.
- [16] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中灰分的测定: GB 5009.4—2016[S]. 北京:中国标准出版社,2016.
- [17] 陆婉珍,袁洪福,徐广通,等. 现代近红外光谱分析技术[M]. 北京:中国石化出版社,2000:158-159.
- [18] 陈义飞. 近红外光谱法测定饲料中粗纤维含量研究[J]. 现代畜牧科技, 2015(9):35-36.
- [19] 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.
- [20] 严衍禄. 近红外光谱分析基础与应用[M]. 北京:中国轻工业出版社,2005:125-126.
- [21] MAUER L J, CHEMYSHOVA A A, HIATT A, et al. Melamine detection in infant formula powder using near- and mid-infrared spectroscopy[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009, 57(10): 3974-3980.
- [22] 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. DOI: 10.1016/j.talanta.2011.04.026.
- [23] DE CARVALHO B M A, DE CARVALHO L M, DOS REIS COIMBRA J S, et al. Rapid detection of whey in milk powder samples by spectrophotometric and multivariate calibration[J]. Food Chem, 2015, 174(3): 1-7.
- [24] 颜辉, 陈斌, 朱文静. 近红外光谱分析法快速检测奶粉的品质[J]. 中国乳品工业, 2009, 37(3):49-52.

## 实验技术与方法

# 全自动固相萃取-超高效液相色谱-串联质谱法同时测定动物肌肉中喹诺酮类和四环素类兽药残留

梁素丹,陈剑刚,张艳

(珠海市疾病预防控制中心,广东 珠海 519000)

**摘要:**目的 建立同时测定肌肉中氧氟沙星、诺氟沙星、培氟沙星、环丙沙星、达氟沙星、洛美沙星、恩诺沙星、二氟沙星、沙拉沙星、噁喹酸和氟甲喹等 11 种喹诺酮类和四环素、金霉素、土霉素和强力霉素等 4 种四环素类药物残留的全自动固相萃取-超高效液相色谱-串联四级杆质谱分析方法。方法 肌肉(包括鸡肉、猪肉、虾肉)以含 0.1 mol/L EDTA-McIlcaine 缓冲溶液(pH=4.0)提取,HLB 固相萃取柱净化,100% 甲醇洗脱。采用 UPLC® C<sub>18</sub> 色谱柱(100 mm×2.1 mm,1.6 μm)分离,以 0.1% 甲酸水和甲醇-乙腈(40:60,V/V)溶液为流动相进行梯度洗脱,采用电喷雾正离子电离,多反应监测(MRM)模式,以保留时间和目标物的二级质谱特征碎片离子予以双定性确证,以基质外标法定量。结果 15 个组分与杂质能得到良好分离,在 1.25~50.0 μg/kg 范围内线性关系良好( $r \geq 0.9985$ ),11 种喹诺酮类药物最低检出限和定量限分别为 0.013~0.069 和 0.043~0.23 μg/kg,4 种四环素类药物最低检出限和定量限分别为 0.033~0.093 和 0.11~0.31 μg/kg。高、中、低三种添加水平的加标回收试验:鸡肉的加标回收率为 70.8%~105.4%,相对标准偏差为 0.5%~7.4%;猪肉的加标回收率为 75.6%~115.2%,相对标准偏差为 0.8%~8.9%;虾肉的加标回收率为 73.7%~117.5%,相对标准偏差为 0.5%~14.8%。应用该方法对广东省 60 份实际样品进行检测,结果在 4 份样品中分别检出氧氟沙星、环丙沙星、恩诺沙星和强力霉素,其中虾肉样品的恩诺沙星和强力霉素含量均高达 400 μg/kg,鸡肉样品中强力霉素含量高达 220 μg/kg,均超出限量值(100 μg/kg)。结论 本方法准确、快捷、简便,适用于鸡肉、猪肉和虾肉等动物肌肉中喹诺酮类和四环素类的同步确证及定量分析,为食品安全风险监测提供高效可靠的方法。

**关键词:**超高效液相色谱-串联四级杆质谱;喹诺酮;四环素;全自动固相萃取;肉;兽药残留;食品污染物;测定

中图分类号:R155 文献标识码:A 文章编号:1004-8456(2018)02-0151-07

DOI:10.13590/j.cjfh.2018.02.006

收稿日期:2018-03-26

作者简介:梁素丹 女 副主任技师 研究方向为食品违禁药物及环境污染物分析 E-mail:lsudan@126.com

通信作者:陈剑刚 男 主任技师 研究方向为食品违禁药物及环境污染物分析 E-mail:davidchenjg@sina.com