

乳制品检测传感器与 传感技术

● 张敬平 主编 孙秀兰 钮伟民 副主编

*Dairy Products
Determination Sensor
and Sensing Technology*



化学工业出版社

乳制品检测传感器与 传感技术

张敬平 主编 孙秀兰 钮伟民 副主编

*Dairy Products
Determination Sensor
and Sensing Technology*



化学工业出版社

· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

乳制品检测传感器与传感技术/张敬平主编. —北京:
化学工业出版社, 2013. 5

ISBN 978-7-122-16725-5

I. ①乳… II. ①张… III. ①传感器-应用-乳制品-
食品检验 IV. ①TS252.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 050867 号

责任编辑: 傅四周

文字编辑: 向 东

责任校对: 吴 静

装帧设计: 张 辉

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京云浩印刷有限责任公司

装 订: 三河市宇新装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张 11 $\frac{1}{4}$ 字数 198 千字 2013 年 7 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 49.00 元

版权所有 违者必究

编写人员

(以姓氏笔画为序)

孙秀兰 刘文卫 刘伟伟 张银志

张敬平 孟元华 钮伟民

前言

鲜乳及其制品具有较高的营养价值，在人类的食品中占有特殊的地位，牛奶蛋白是人体蛋白质的最好来源。2012 年中国液态奶消费量达 2300 万吨，全球乳制品总产量接近 7 亿吨，新西兰乳制品巨头恒天然公司称，由于亚洲地区经济增长，预计至 2020 年，全球乳制品需求的增长将超过 1 亿吨（1000 亿升）。其中，中国、东南亚、中东、印度及非洲和拉丁美洲对乳制品的需求都会大幅增长，而在这些地区的牛奶将供不应求。

乳制品行业的高速发展对乳制品的质量和安全管理也提出了更高的要求，检测指标大量增加，有害成分的含量限值要求也越来越严格。传统的检测手段往往需要较长的时间，对于乳制品这种对新鲜度要求极高的食品，滞后的检测结果将大大影响产品的生产和销售。因此，无论是生产厂家、销售商还是消费者都盼望能有快速、高效、无损、在线的检测手段用于乳制品的生产和销售，解决乳制品生产和销售中的这一瓶颈问题。

在线检测方面，各种各样的传感器扮演着重要的角色。在现代工业生产尤其是自动化生产过程中，要用各种传感器来监视和控制生产过程中的各个参数，使设备工作在正常状态或最佳状态，并使产品达到最好的质量。因此可以说，没有众多高性能的传感器，现代化生产也就失去了基础。而用于乳制品生产过程的传感器，则是近年来一个新的热点。

这些传感器包括各式各样的生物传感器和电化学传感器。这些生物传感器是用生物活性材料（酶、蛋白质、DNA、抗体、抗原、生物膜等）与物理化学换能器有机结合，是物质分子水平的快速、微量分析方法。运用这些生物传感器，不仅能实现乳制品质量安全的快速在线检测，更重要的是作为物联网的最基础单元，可以实现乳制品质量安全的远程化、智能化，结合云计算实现乳制品质量安全的集成化。可以预见的是，在不久的将来，全国乃至全世界的乳制品生产从收奶到消费者采购前的所有环节都会通过这些传感器、物联网处于监管部门的监控之下，避免了人为因素导致的质量安全问题。

所以，无论是乳制品的生产人员、技术人员、监管部门乃至消费者都有必要

了解这些传感器在乳制品行业方面的应用情况，从而更好地推进这些先进技术早日进入我们的乳制品质量监管，不断降低乳制品的质量安全风险，让每个人都能消费到安全优质的乳制品。因此，我们搜集了近年来有关传感器在乳制品行业中的应用研究文献，结合作者自己的研究情况，对传感器在乳制品行业应用的前景进行了展望。本书可供乳制品生产人员、技术人员、监管人员、传感器研发人员使用，也可作为高校相关专业学生的参考用书。

本书作者来自无锡市疾病预防控制中心和江南大学。江南大学食品学院研究生徐丹、晏丽对书稿编写付出了辛勤的劳动，在此一并向他们表示最真诚的感谢！本书编写过程中，虽然力求完善，但限于作者水平，书中不妥之处在所难免，敬请读者批评、指正。

编者
2013 年 5 月

目 录

第一章 概 述

第一节 乳制品常规检测指标	2
一、蛋白质	2
二、脂肪	2
三、总酸	3
四、非脂乳固体	3
五、鲜度	4
六、乳酸菌	4
第二节 乳制品中的有害成分	5
一、有害微生物	5
二、生物毒素	5
三、抗生素	7
四、过敏源性物质	8
五、农药、兽药残留	9
六、违禁添加物	10
第三节 传感器与传感技术在乳制品检测中的发展	11
一、传感器与传感技术的定义和特点	11
二、传感器技术的主要发展和应用方向	14
三、传感器与传感技术在乳制品检测中的应用	21
参考文献	25

第二章 免疫传感器及在乳制品检测中的应用

第一节 免疫传感器简介	27
一、免疫传感器结构组成	27
二、免疫传感器发展现状	28
三、免疫传感器原理	30

四、免疫传感器特点	32
第二节 免疫传感器在乳制品检测中的应用	32
一、免疫传感器用于乳制品中黄曲霉毒素的检测	32
二、免疫传感器用于葡萄球菌肠毒素的检测	35
三、免疫传感器对乳制品中三聚氰胺的检测	41
四、免疫传感器用于乳制品中药物残留的检测	42
参考文献	45

第三章 酶传感器及在乳制品检测中的应用

第一节 酶传感器原理和特点	47
一、酶传感器原理	47
二、酶传感器特点	48
第二节 酶传感器在乳制品检测中的应用	51
一、酶传感器对乳制品中乳糖含量的快速检测	53
二、酶传感器对乳制品中抗生素残留的检测	57
三、酶传感器对乳制品其他成分的检测	59
参考文献	64

第四章 微生物传感器及在乳制品检测中的应用

第一节 微生物传感器简介	66
一、微生物传感器的定义与组成	66
二、微生物传感器结构原理与分类	68
三、微生物传感器应用概况	70
四、微生物传感器的发展与展望	82
第二节 微生物传感器在乳制品检测中的应用	84
一、抗生素的检测	84
二、短链脂肪酸的检测	85
三、玉米赤霉烯酮的检测	85
四、尿素的检测	86
五、微生物含量的检测	87
参考文献	88

第五章 光学传感器及在乳制品检测中的应用

第一节 光学传感器简介	90
一、光学传感器原理	91
二、光学传感器分类	92
三、光学传感器的特点	96
第二节 光学传感器中的表面等离子体共振传感器	97
一、表面等离子体共振传感器简介	97
二、表面等离子体共振传感器在乳制品检测中的应用	103
第三节 光学传感器中的红外传感器	113
一、红外传感器在线检测原理	116
二、乳制品成分的在线测量	118
第四节 光学传感器中的光纤生物传感器	121
一、光纤生物传感器原理和特点	121
二、光纤生物传感器的分类	123
三、利用光纤生物传感器快速检测乳制品中 β -内酰胺酶	127
四、光纤生物传感器在乳制品检测中的其他应用	128
参考文献	131

第六章 物联网传感技术及在乳制品检测中的应用

第一节 物联网传感技术简介	134
一、物联网传感技术定义	134
二、物联网传感技术基本原理及分类	135
三、物联网传感技术发展历程	137
第二节 物联网传感技术在乳制品检测中的应用	139
一、物联网传感技术在生乳综合管理中的应用	139
二、物联网传感技术对乳制品质量变化的检测	149
参考文献	154

第七章 其他传感器及在乳制品检测中的应用

第一节 压电生物传感器及在乳制品检测中的应用	155
一、压电生物传感器的原理和特点	155
二、压电生物传感器在乳制品检测中的应用	160
第二节 DNA 生物传感器及在乳制品检测中的应用	163

一、DNA 生物传感器的原理和特点 163

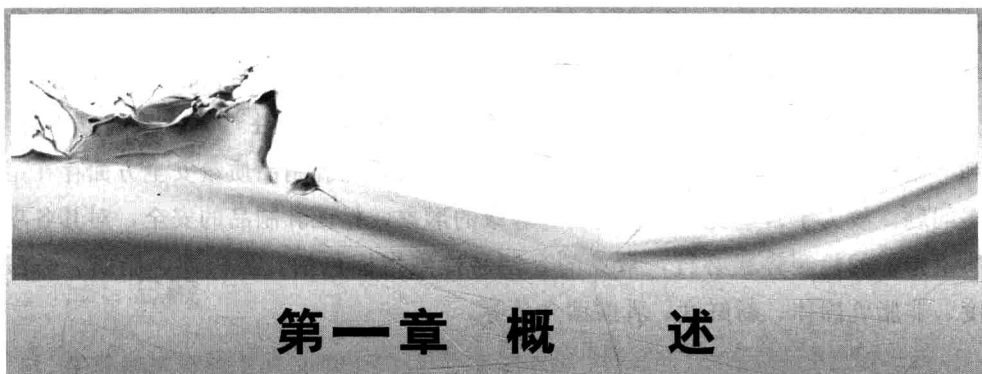
二、DNA 生物传感器在乳制品检测中的应用 167

第三节 电导传感技术及在乳制品检测中的应用 170

一、电导传感技术简介 170

二、电导传感技术在乳制品检测中的应用 174

参考文献 176



第一章 概述

乳及其制品统称为乳制品，是鲜奶以及所有以奶为主要原料制成的产品总称。乳是膳食中蛋白质、钙、磷、维生素 A、维生素 D 和维生素 B₂ 的重要供给来源之一。乳类是各种哺乳动物哺育其幼仔最理想的天然食物。牛乳之所以被公认为迄今为止一种比较理想的完全食品，主要是由于它具有以下特点：牛乳经杀菌后，即可直接供人食用；人们食用的牛乳几乎全部被人体消化吸收；牛乳中含有能促进人类生长发育以及维持健康水平的几乎一切必需的营养成分；牛乳所含各种营养成分的比例大体适合人类生理需要；其他食物由于添加了牛乳，其蛋白质的营养价值显著提高；为了获得与牛乳等量的营养成分，若由谷物提供，在数量上要比牛乳多消耗好几倍。牛乳中的蛋白质、乳糖、脂类、维生素等提供了人体生长发育和维持健康的基本营养物质。不仅如此，牛乳中的钙还能被人体很好地利用。研究表明：牛乳有增加尿的排泄、保持血管弹性及直接降血压的作用，高血压患者坚持饮牛乳有可能使血压稳定下来，并且对预防脑卒中大有裨益。

目前，市面上乳制品种类繁多，而且新的乳制品不断推陈出新，极大地丰富了乳制品市场。包括：液体乳类（杀菌乳、灭菌乳、酸牛乳、配方乳）；乳粉类（全脂乳粉、脱脂乳粉、全脂加糖乳粉和调味乳粉、婴幼儿配方乳粉、其他配方乳粉）；炼乳类（全脂淡炼乳、全脂加糖炼乳、调味/调制炼乳、配方炼乳）；乳脂肪类（稀奶油、奶油、无水奶油）；干酪类（原干酪、再制干酪）；其他乳制品类（干酪素、乳糖、乳清粉等）。



第一节 乳制品常规检测指标

近年来,频频发生的乳制品安全事件严重地影响了消费者的信心,并危及了人们的生命安全和身体健康^[1],如“三鹿牌婴幼儿奶粉事件”、“大头娃娃事件”和“结核奶事件”等。这些事件的发生,暴露出我国乳制品质量安全方面存在诸多问题。故为了营造乳制品业的营养健康的形象,保证乳制品的安全,对其各项质量指标的检测势在必行,常见的乳制品检测指标包括:蛋白质、脂肪、总酸度、非脂乳固体、新鲜度、乳酸菌含量等。

一、蛋白质

蛋白质除了为人体提供能量,还可以参与生理功能的调节。除此之外,还有免疫机体、修复人体组织等功能。乳制品作为人体主要的蛋白质摄入途径之一,必须含有足够量的蛋白质才能提供人体相应的营养,因此乳制品在上市之前必须检测蛋白质含量。

近年来,乳制品掺假已经成为困扰我国乳制品工业发展的一个突出问题,乳制品蛋白质掺假的主要方法为:用低成本的非乳蛋白,代替牛乳中的蛋白质,在液态乳中添加还原乳等,从而降低成本,获得高额利润。牛乳的主要成分为水(约为87.5%),其余的主要成分还有乳脂肪、乳蛋白和乳糖,以及微量的无机盐、非蛋白氮化合物和维生素。乳蛋白主要分为酪蛋白和乳清蛋白两大类,在乳制品中掺入廉价的组分,也被称为经济掺假,通常不会对消费者的健康产生危害,但是也有例外,乳消费者有可能会对掺入绵羊乳或者山羊乳的牛乳或者乳清产生过敏,因此,大多数国家都已经制定出相应的法律条例来保护消费者的利益和规范公平的市场交易行为。

二、脂肪

所有哺乳动物的幼仔在生长的初期,乳脂肪都是其能量的主要来源,同时也是构成其细胞膜的主要成分。乳制品赋予其制品特有的风味,并对制品的加工工艺产生重要影响。鉴于此,人们对乳制品的组成、结构和化学性质的研究远远超



过了对其他天然原料的研究。牛乳脂肪由于其在商业上的重要性而受到更多的注意，人乳脂肪因其生理重要性也正在被深入研究。乳脂肪的成分和结构受到各种因素的影响，如饮食、泌乳期、繁殖期，但有关这方面的研究较少。乳脂肪大部分是由单一脂肪基团组成（三酰甘油酯，大约 98%），其他的一部分尽管也有营养和工艺上的重要性，但它们仅仅占很小的比例。乳脂肪中脂肪酸的种类多于其他组织中脂肪的种类，且以酯化形式存在于乳脂肪中的长链脂肪酸也较多^[2]。

三、总酸

牛乳酸度有如下两种酸度。

（1）外表酸度 又叫固有酸度，是指刚挤出来的新鲜牛乳本身所具有的酸度，主要来源于鲜牛乳中酪蛋白、白蛋白、柠檬酸盐及磷酸盐等酸性成分。外表酸度在酸牛乳中约占 0.15%~0.18%（以乳酸计）。

（2）真实酸度 又叫发酵酸度，是指牛乳放置过程中在乳酸菌作用下乳糖发酵产生了乳酸而升高的那部分酸度。若牛乳的含量超过了 0.15%~0.20%，即认为有乳酸存在。习惯上把含酸量在 0.2% 以上的牛乳列为不新鲜牛乳。

外表酸度和真实酸度之和即为牛乳的总酸度，其大小可通过标准碱滴定来测定。牛乳的酸度必须保持在一定的水平之内，这样才能保证牛乳的安全无害。因此酸度也是乳制品的常规检测指标，通过酸度指标的测定可以间接判定乳制品的新鲜与否。

四、非脂乳固体

非脂乳固体，指牛奶中除了脂肪（刚从奶牛乳房中挤出的一般鲜牛奶的脂肪含量为 3% 左右，根据季节不同略有区别）和水分之外的物质总称。非脂乳固体的主要组成为：蛋白质类（2.7%~2.9%）、糖类、酸类、维生素类等。鲜奶的非脂乳固体一般为 9%~12%。其中蛋白质具有水合作用性质，在均质过程中它与乳化剂一同在生成的小脂肪球表面形成稳定的薄膜，确保油脂在水中的乳化稳定性，同时在凝冻过程中促使空气很好的混入，并能防止制品中冰结晶的扩大，使质地润滑。乳糖的柔和甜味及矿物质的隐约盐味，将赋予制品显著风味特征。但非脂固形物过多时，则脂肪特有的奶油味将被消除、炼乳臭或脱脂奶粉



臭将因此而出现,限制非脂乳固体的使用量,最大原因在防止其中乳糖呈过饱和而渐次结晶析出的沙状沉淀,非脂乳固体可以由液奶、炼乳、奶粉、乳清粉提供。

非脂乳固体对酸牛乳的黏度有很大影响。酸牛乳作为一种营养丰富的发酵乳制品,越来越受到人们的重视与喜爱。然而,大多数国产酸牛奶的质量仍徘徊不前,令人难以满意,主要表现在黏稠度低、乳清易于析出、卫生质量差、保质期短(一般为3~7天)。因此,必须加强对乳制品中非脂乳固体的检测。有文献^[3]研究表明,在非脂乳固体不变的前提下,黏度随脂肪的增加而增加;在乳脂肪含量不变的前提下,黏度随非脂乳固体含量的增加而增加;在总乳固体含量不变的前提下,脂肪含量大于3%时,黏度与脂肪含量成反比,当脂肪含量小于3%时,黏度与脂肪含量成正比。

五、鲜度

如果牛奶不能被充分冷却,就将损失其质量和新鲜度。在挤奶、抽吸、储藏和转移中过于剧烈时,也会损失其质量及新鲜度^[4]。这些都是由于脂解造成的。脂解是一个化学过程,将脂肪分解成甘油和游离脂肪酸。由于游离脂肪酸的存在造成牛奶的腐败,对牛奶质量造成影响。脂解由于牛奶中脂酶的存在而发生,此酶属温度敏感型,在高温下活性增大。如果在牛奶抽吸、搅拌和晃动时,脂肪球损害和膜发生破裂,此酶就发生作用。当挤奶器漏气,机械处理和储罐奶抽吸过于剧烈时,就会导致游离脂肪酸升高。再者,如果搅拌和抽吸过于剧烈,就会破坏脂肪分子,导致产生更多游离脂肪酸,从而降低了成品的质量和储藏期。基于这方面的原因,通过对总酸和游离脂肪酸的分析来确定牛奶的新鲜度显得尤为重要。

除了常规的一些鲜度测定指标,逐渐兴起的传感技术尤其是先进的FTIR技术使得通过直接分析原奶中的总酸来确定牛奶的新鲜度成为可能。

六、乳酸菌

酸奶是以优质鲜乳灭菌后接入乳酸菌经发酵而得的一种乳制品。它营养丰富,与普通牛乳比较,其蛋白质和钙更易于被人体消化吸收。酸奶中含有大量活



力较强的乳酸菌，它们定居在人体的嘴、鼻黏膜或消化道、肠道等处。乳酸菌产生的乳酸可以抑制一些腐败菌和病原菌的繁殖，从而维持体内正常的微生态平衡。酸奶还有增强消化，促进肠道蠕动和机体物质的代谢等作用。酸奶作为世界公认的长寿食品之一正愈来愈受到人们的重视和喜爱，但酸奶的质量常常不稳定，为了更直观地了解酸奶的质量，通常应该对酸奶发酵前后，以及贮藏期间的乳酸菌含量进行控制。

第二节 乳制品中的有害成分

一、有害微生物

乳与乳制品中微生物污染有一次污染和二次污染。一次污染即乳在挤出之前受到了微生物污染。一般健康奶畜的乳房中常有细菌存在。当奶牛患乳腺炎和传染病时，导致乳被病原菌污染。二次污染即在挤乳过程或乳挤出后被污染，微生物主要来源于乳畜体表、环境、容器、加工设备、挤乳工人的手和蝇类等。

(1) 腐败菌 主要有乳酸菌、丙酸菌、丁酸菌、芽孢杆菌属、肠杆菌科等，其中乳酸菌是乳和乳制品中最常见且数量最多的一类微生物。

(2) 致病菌 常见的致病菌有金黄色葡萄球菌、链球菌、致病性大肠杆菌、变形杆菌、致贺杆菌、炭疽杆菌等，其中许多细菌是牛乳房炎的病原体。

(3) 真菌 其中主要霉菌有乳粉孢霉，还有乳酪粉孢菌、黑念珠霉菌等，可引起干酪、奶油等乳制品的霉变和霉菌毒素的残留。

虽然酸奶呈酸性（pH 4.2~4.7），有一定的抑菌能力。但是霉菌、酵母的最适生长 pH 分别为 3.8~6.0、4.0~5.8，与酸奶 pH 相近。故霉菌、酵母中那些能在酸奶贮存温度（<10℃）下生存且能发酵乳糖，利用乳酸、柠檬酸的菌种就能在酸奶中生长繁殖，使酸奶细菌总数超标，出现胀瓶、长霉等现象，从而严重影响酸奶的货架寿命。霉菌、酵母不耐热，一般的杀菌条件已足够将其致死。它们能生存于酸奶中的主要原因是二次污染。

二、生物毒素

生物毒素是乳制品的重要污染源之一，其中最值得注意的是黄曲霉毒素的污



染。黄曲霉毒素 (aflatoxin, AFT) 主要是由黄曲霉 (*Aspergillus flavus*) 和寄生曲霉 (*Aspergillus parasiticus*) 等真菌产生的次生代谢产物, 黄曲霉毒素是一类化学结构类似 (图 1-1) 的化合物, 均为二氢呋喃香豆素的衍生物。化学结构不同其毒性有所差异 ($B_1 > M_1 > G_1 > B_2$), AFB_1 的毒性是氰化钾的 10 倍、砒霜的 68 倍, 致癌性比二甲基亚硝胺强 75 倍, 且 AFB_1 毒素在高温 $268 \sim 269^\circ\text{C}$ 时才分解, 高压 0.103MPa (120°C)、4h 处理毒性才降低一半。AFT 对人畜的具体毒性表现在, 它是一种毒性极强的肝毒素, 能引起肝小叶中心坏死、胆囊水肿等; 对蛋白质合成有抑制作用, 而引起血清蛋白浓度的变化, 导致淋巴因子的激活延迟或获得性免疫失常; AFT 还有相当强的致畸、致癌、致突变作用。世界卫生组织 (WHO) 的癌症研究机构早已将黄曲霉毒素划定为 1 类致癌物, 是一种毒性极强的剧毒物质。

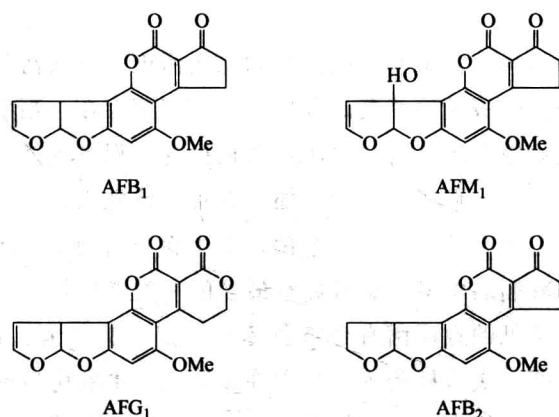


图 1-1 黄曲霉毒素 B_1 、黄曲霉毒素 M_1 、黄曲霉毒素 G_1 、黄曲霉毒素 B_2 结构

目前黄曲霉毒素的测定方法有多种, 包括薄层色谱法 (TLC)、高效液相色谱法 (HPLC)、免疫化学分析法等。薄层色谱法检测黄曲霉毒素具有灵敏度低、重现性差、操作繁琐、时间长且安全性差等缺点; 高效液相色谱法是目前国内绝大多数检测机构都在使用的方法, 虽然灵敏度高, 但具有样品的前处理相对复杂、检测周期长、程序复杂、所需试剂繁多等缺点; 免疫亲和柱由于检测费用过高而无法普及, 应用酶联免疫吸附测定 (ELISA) 法时, 由于样品的复杂多样, 使得分析人员在实际检测样品中易出现假阳性或假阴性结果。这些方法已越来越不适用现代检测分析的要求。免疫传感器具有操作方便、成本低、灵敏度高、分析速度快、选择性强等特点。近年来, 在定量分析黄曲霉毒素的研究中越来越受到重视。



为防止牛乳及乳制品中黄曲霉毒素的污染，不能用发霉的饲料喂牛，美国规定，当饲料污染有黄曲霉毒素达 20×10^{-9} ，严禁作饲料用。各国规定饲料中黄曲霉毒素 B_1 的最高限量为 $(10 \sim 60) \times 10^{-9}$ 。

三、抗生素

随着抗生素在乳畜饲养业中的广泛应用，牛奶中抗生素残留问题日益受到国际社会的重视^[5]。抗生素残留是指给动物使用抗生素药物后积蓄或贮存在动物细胞组织或器官内的药物原形、代谢产物和药物杂质。抗生素的种类很多，主要有 β -内酰胺类、大环内酯类、喹诺酮类、氨基糖苷类、氯霉素类、糖肽类、异噁唑类、脂肽类、磺胺类等抗生素，而被我们所熟悉的青霉素是属于 β -内酰胺类抗生素，而乳中常见的抗生素有以下几类。

(1) β -内酰胺类 属于此类的抗生素有青霉素类和头孢霉素类，常用于奶牛等家畜的个体临床治疗，残留在牛乳中。

(2) 四环素类 常见种类有四环素、金霉素、土霉素、强力霉素等，是一类广谱抗生素。

(3) 氨基糖苷类 常见种类有庆大霉素、链霉素、二氢链霉素、新霉素、壮观霉素等，是常用于家畜的氨基糖苷类抗生素。

(4) 氯霉素类 包括以下三种化合物：氯霉素，甲矾霉素，氟甲矾霉素。这类药物都是严格限制使用的兽药，有些国家禁止使用。

(5) 大环内酯类 常见种类有红霉素、泰乐霉素、林可霉素、螺旋霉素和盐霉素等。

(6) 磺胺类 常见种类有磺胺二甲嘧啶、磺胺二甲氧嘧啶、磺胺甲嘧啶、磺胺嘧啶等，甲氧苄啶是磺胺增效剂，不单独使用。

抗生素残留对人类健康危害严重，对畜牧业生产影响巨大。一般认为，对泌乳牛用药不当或不注意安全时间是牛乳中抗生素残留的重要因素，尤其是使用乳房灌注法治疗乳腺炎时，易造成牛乳中抗生素残留。在牛饲料中添加饲料添加剂已十分普遍，其中含有一定比例的抗生素，主要作用是预防疾病，这是牛奶抗生素残留的重要原因。此外，一些交奶户在高温季节为防止乳的酸败，往往向牛乳中掺杂各种抗生素，这也是乳中抗生素残留的一个来源。1983年，Egan 调查表明，用经抗生素治疗的乳牛用过的挤乳器给正常乳牛挤乳，可使正常牛的乳中残留抗生素，所以挤乳是乳中抗生素残留的另一个来源。

