

# 不同类型蛋白质及其添加量对牛乳介电特性的影响

郭文川 孔繁荣

(西北农林科技大学机械与电子工程学院, 陕西杨凌 712100)

**摘要:** 为了了解不同类型蛋白质及其添加量对生鲜牛乳介电特性的影响规律,为牛乳蛋白质掺假提供新的检测手段,采用同轴探头技术测量了20~4 500 MHz范围内乳清蛋白、大豆蛋白和三聚氰胺的蛋白质添加量(0~4.70%)对生鲜牛乳相对介电常数 $\epsilon'$ 和介质损耗因数 $\epsilon''$ 的影响规律,分析了不同类型蛋白质及其添加量对介电特性的影响机理。结果表明:在所测频率范围内,牛乳的 $\epsilon'$ 随频率的增加而减小,牛乳的 $\epsilon''$ 在2 000 MHz附近有最小值;当蛋白质添加量相同时,添加大豆蛋白的牛乳具有最大的 $\epsilon'$ ,而添加三聚氰胺的牛乳具有最小的 $\epsilon'$ ;添加乳清和大豆蛋白的牛乳的 $\epsilon'$ 和 $\epsilon''$ 均随蛋白质添加量的增加呈线性增大,但添加三聚氰胺的牛乳的 $\epsilon'$ 和 $\epsilon''$ 与蛋白质添加量之间的相关性不明显。研究说明,不同类型的蛋白质及其添加量对牛乳介电特性的影响规律不同,这种差异使基于介电特性识别牛乳中不同类型的蛋白质及其添加量成为可能。

**关键词:** 牛乳; 乳清蛋白; 大豆蛋白; 三聚氰胺; 介电参数

中图分类号: TS252.2 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2016)08-0248-07

## Influence of Different Proteins and Their Additive Amounts on Permittivities of Milk

Guo Wenchuan Kong Fanrong

(College of Mechanical and Electronic Engineering, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

**Abstract:** To understand the influence of different proteins and their additive amounts on permittivities of milk, and to explore a method for detecting the adulteration of milk protein, the open-ended coaxial-line probe technology was used to study the influence of frequency (20 ~ 4 500 MHz) and protein additive amounts (0 ~ 4.70%) of different proteins, including whey protein, soybean protein and tripolycyanamide, on permittivities (dielectric constant  $\epsilon'$  and dielectric loss factor  $\epsilon''$ ) of milk, and the influence mechanism of different proteins and their additive amounts on permittivities were analyzed. The results showed that over the frequency range of 20 ~ 4 500 MHz,  $\epsilon'$  was decreased with the increase of frequency, and  $\epsilon''$  decreased firstly and then increased with the increasing frequency. The minimum value of  $\epsilon''$  observed at around 2 000 MHz. With the same protein additive amount, the milk added with soybean protein had the largest  $\epsilon'$ , while the milk added with tripolycyanamide had the smallest  $\epsilon'$ .  $\epsilon''$  of the milk added with whey protein and soybean protein were higher than the values of milk with tripolycyanamide at the same protein additive amount. The permittivity values ( $\epsilon'$  and  $\epsilon''$ ) of milk were increased linearly with the increase of additive amounts of soybean and whey protein, and all the linear correlation coefficients were greater than 0.92. However, the correlation between the permittivities values and tripolycyanamide content was not obvious, and all the linear correlation coefficients were less than 0.51. The study results indicated that different proteins and their additive amounts had different influence on dielectric properties of milk, which made it possible to identify the different protein types and their additive amounts in milk based on dielectric properties.

**Key words:** milk; whey protein; soybean protein; tripolycyanamide; dielectric parameters

## 引言

蛋白质是牛乳中的主要营养成分之一<sup>[1]</sup>,也是衡量牛乳品质的重要指标<sup>[2]</sup>。为了提高牛乳中的蛋白质含量,一些不法商贩向牛乳中添加廉价的植物蛋白<sup>[3]</sup>甚至对身体有害的三聚氰胺以牟取暴利。检测牛乳中蛋白质含量的传统方法是凯氏定氮法,但该方法仅能通过测定牛乳中的总氮量计算出总的蛋白质含量,而不能检测是否掺有其他类型的蛋白质。所以寻找快速、有效地识别掺假牛乳的方法是乳品检测行业中急需解决的关键问题之一。

介电特性反映的是处于电磁场中的物质储存和消耗电场能量的能力,分别用相对介电常数  $\epsilon'$  和介质损耗因数  $\epsilon''$  表示<sup>[4-5]</sup>。大量研究表明,物质的成分,如含盐量<sup>[6]</sup>、含水率<sup>[7]</sup>、可溶性固形物含量<sup>[8]</sup>和脂肪含量<sup>[9]</sup>等均对介电特性有一定的影响。在乳及乳制品的介电特性研究方面,鲁勇军等<sup>[10]</sup>采用同轴传输线反射法测量了黄油、奶酪、酸奶和牛乳的介电特性,发现乳制品的种类和组成成分影响其介电参数。金亚美等<sup>[11]</sup>利用平行极板技术对全脂和脱脂乳粉的介电特性进行了研究,指出乳粉中脂肪和乳糖含量可能是引起介电特性差异的原因。NUNES 等<sup>[12]</sup>发现不同稀释度和不同脂肪含量的牛乳具有不同的介电特性。何克娟等<sup>[13]</sup>发现采用介电弛豫谱方法可以鉴定或检测牛乳的品质。本课题组的前期研究结果说明,牛乳的  $\epsilon''$  与牛乳浓度和 pH 值有很好的线性相关性<sup>[14]</sup>,可以将  $\epsilon''$  作为预测牛乳浓度和新鲜度的指标。当温度为 25 ~ 33℃ 时,牛乳的  $\epsilon'$  和  $\epsilon''$  与脂肪含量之间存在明显的线性关系<sup>[15]</sup>。此外,在特定的频率段内,牛乳的  $\epsilon'$  和  $\epsilon''$  与蛋白质含量间也具有较好的线性关系<sup>[16]</sup>。

向牛乳中添加植物蛋白或三聚氰胺是常用的提高牛乳中蛋白质含量的手段,但目前尚未见这些蛋白质类型及其添加量对牛乳介电特性影响的报道。为此,本文以大豆蛋白、三聚氰胺和牛乳中含有的乳清蛋白为添加物,以同轴探头和网络分析仪为手段研究不同类型的蛋白质及其添加量对牛乳介电特性的影响规律,分析影响机理,以期为掺假牛乳的识别提供方法。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

生鲜牛乳试样来源于陕西省杨凌区的“荷斯坦”乳牛。所采试样于 20 min 内运回实验室并置于 4℃ 的冷藏室内保存,采后样品的储藏时间不超过 24 h。所用大豆蛋白粉、乳清蛋白粉(9410 分离型)

和三聚氰胺(纯度为 99%)分别产自于美国 Puritan's Pride 健康食品公司、美国 Hilmar 公司和中国上海阿拉丁工业公司。表 1 为所用样品的主要成分。牛乳中的蛋白质、脂肪和非脂乳固体含量的测定分别参照 GB 5009.5—2010《食品中蛋白质的测定》、GB 5413.3—2010《婴幼儿食品和乳品中脂肪的测定》和 GB 5413.39—2010《乳和乳制品中非脂乳固体的测定》,含水率通过干燥法测量;大豆蛋白粉中蛋白质、脂肪、灰分和含水率的测定分别参照 GB/T 5511—2008《谷物和豆类氮含量测定和粗蛋白质含量计算凯氏法》、GB/T 5512—2008《粮油检验粮食中粗脂肪含量测定》、GB/T 5505—2008《粮油检验灰分测定法》和 GB/T 5497—1985《粮食、油料检验水分测定法》;乳清蛋白粉中蛋白质、脂肪、灰分和含水率的测定分别参照 GB 5009.5—2010《食品中蛋白质的测定》、GB 5413.3—2010《婴幼儿食品和乳品中脂肪的测定》、GB 5009.4—2010《食品中灰分的测定》和 GB 5009.3—2010《食品中水分的测定》。所有样品在试验期间置于 4℃ 的冷藏室内保存。

表 1 生鲜牛乳和大豆蛋白粉、乳清蛋白粉的主要成分  
Tab.1 Main ingredients of used raw fresh milk, soy protein powder and whey protein powder %

样品	蛋白质质量分数	脂肪质量分数	灰分质量分数	含水率	非脂乳固体质量分数
生鲜牛乳	3.01	5.56	0.75	86.46	8.11
大豆蛋白粉	83.95	1.16	3.88	6.31	—
乳清蛋白粉	82.61	2.00	2.74	6.91	—

### 1.2 样品配备

试验前 2 h 将所用样品从冷藏室中取出,恢复至室温(20℃)。称取约 200 g 的牛乳样品 15 份,分别按照给每 100 g 牛乳中添加 1、2、3、4、5 g 蛋白质的比例向相应的牛乳样品中添加大豆蛋白粉、乳清蛋白粉和三聚氰胺。样品质量用 FA2104N 型电子天平(精度 0.000 1 g,上海精密科学仪器有限公司)称量。三聚氰胺的含氮质量分数为 66.7%,其中蛋白质的平均含氮质量分数为 16%,根据欲制备样品的蛋白质添加量以及三聚氰胺和蛋白质的含氮量计算出应添加的三聚氰胺的质量。最后制备得到蛋白质的添加量分别为 0.96%、1.94%、2.87%、3.80% 和 4.70% (误差在 ±0.01% 范围内)的掺杂牛乳。

### 1.3 测量过程

介电参数测试系统由 85070E-020 型末端开路同轴探头、E5071C 型网络分析仪、85070 软件(马来西亚 Agilent Technology 公司)、电热恒温水浴锅(天

津市泰斯特仪器有限公司)和计算机组成。将网络分析仪预热 1 h 后,对其端口进行开路、短路和 50  $\Omega$  负载校准;启动 85070 软件,设定扫描频率范围为 20 ~ 4 500 MHz,采样点数为 201;进而对 85070E-020 型探头进行开路、短路和 25 $^{\circ}$ C 去离子水校准,测量去离子水在 25 $^{\circ}$ C 下的  $\epsilon'$  和  $\epsilon''$  是否接近标准值,若存在较大差异则重新校准。

将制备的牛乳样品用玻璃棒搅匀后倒入 3 个 50 mL 试管中,用试管夹夹持并置于 25 $^{\circ}$ C 电热恒温水浴锅中,提升升降台使探头充分浸入牛乳样品中。用数显探针式温度计(意大利 HANNA 公司)检测牛奶温度,在 (25  $\pm$  0.5) $^{\circ}$ C 范围内对每个试管中的样品进行 3 次测量。3 个重复样品 9 次测量的介电参数平均值作为该样品的测量结果。

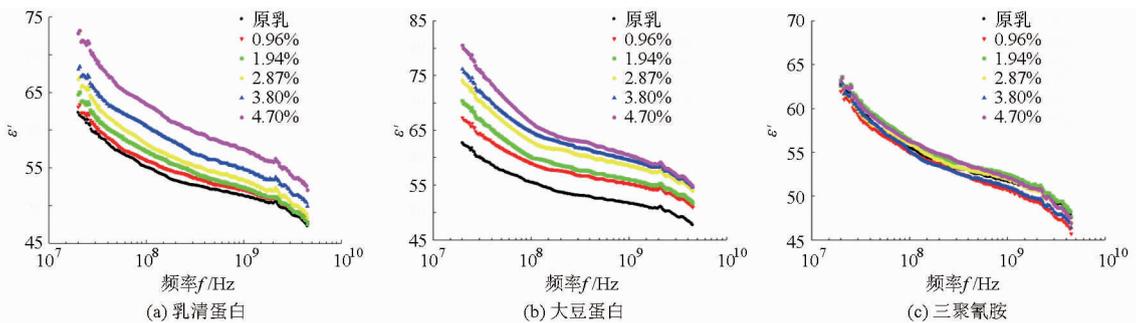


图 1 频率对添加有乳清蛋白、大豆蛋白和三聚氰胺的牛乳  $\epsilon'$  的影响

Fig. 1 Influence of frequency on  $\epsilon'$  of milk added with soybean protein, whey protein and tripolycyanamide

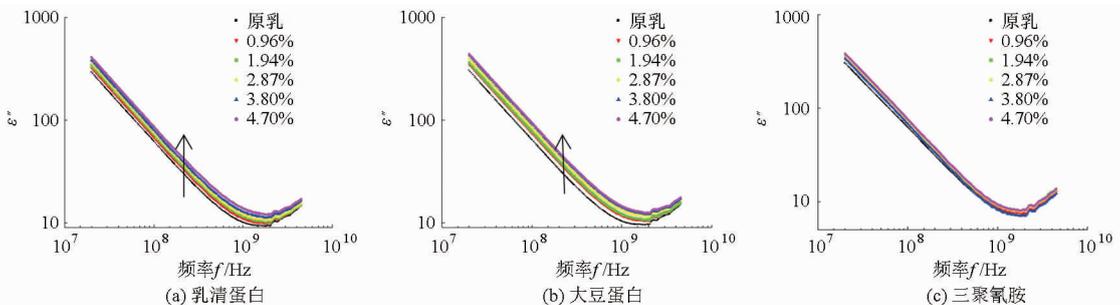


图 2 频率对添加有乳清蛋白、大豆蛋白和三聚氰胺的牛乳  $\epsilon''$  的影响

Fig. 2 Influence of frequency on  $\epsilon''$  of milk added with soybean protein, whey protein and tripolycyanamide

牛乳是多相非均质胶体分散系,电荷累积在不同相的边界处,会在两相的边界处产生极化,也就是 Maxwell-Wagner 极化理论。此外,在电场的作用下非均质牛乳中会发生偶极子、电子和原子的极化。 $\epsilon'$  是表征电介质极化特征的性能参数,极性材料的  $\epsilon'$  可由德拜方程<sup>[17]</sup> 描述为

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + (2\pi f)^2 \tau^2} \quad (1)$$

式中  $\epsilon_{\infty}$  —— 电子位移极化的介电常数

$\epsilon_s$  —— 介质在直流电场作用下的介电常数

$\tau$  —— 松弛时间, s

当频率不断增大,偶极子的振动速度越来越滞

## 2 结果与分析

### 2.1 频率对牛乳介电特性的影响

图 1 和图 2 分别是 20 ~ 4 500 MHz 频率范围内,频率对添加不同类型蛋白质的牛乳  $\epsilon'$  和  $\epsilon''$  的影响规律。由图 1 和图 2 可得,蛋白质的类型及其添加量均未影响介电参数随频率的变化规律。在整个测试频率范围内,牛乳的  $\epsilon'$  随频率的增大而减小。在双对数坐标下牛乳的  $\epsilon''$  随频率的增大先减小后增大,最小值出现在 2 000 MHz 附近(图 2)。当频率小于 300 MHz 时,  $\lg \epsilon''$  与  $\lg f$  有很好的线性关系,且决定系数  $R^2$  大于 0.9。此外发现,在任一频率下,添加有乳清蛋白和大豆蛋白的牛乳的  $\epsilon'$  和  $\epsilon''$  均大于原乳,添加有三聚氰胺的牛乳的  $\epsilon'$  和  $\epsilon''$  在原乳上下浮动。

后于电场的变化<sup>[18]</sup>,使得极化能力减弱,介质的介电常数减小,从而  $\epsilon'$  减小。 $\epsilon'$  随频率升高而下降的规律同样发现于对板栗粉<sup>[19]</sup>、果蔬<sup>[20]</sup> 和蜂蜜<sup>[21]</sup> 等食品介电特性的研究中。

射频和微波频率下的介电损耗主要由离子的导电性和偶极子的极化引起<sup>[14,16]</sup>,可表示为

$$\epsilon'' = \epsilon''_d + \epsilon''_{\sigma} \quad (2)$$

其中

$$\epsilon''_{\sigma} = \frac{\sigma}{2\pi f \epsilon_0} \quad (3)$$

式中  $\epsilon''_d$ 、 $\epsilon''_{\sigma}$  —— 由于偶极子极化、离子导电性引起的介电损耗

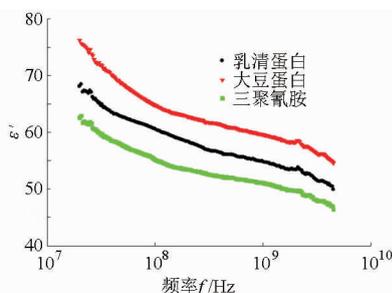
$\sigma$  —— 电导率, S/m

$\epsilon_0$ ——自由空间中的介电常数,取  $8.854 \times 10^{-12}$  F/m

对式(3)两边取对数,即

$$\lg \epsilon''_{\sigma} = \lg \frac{\sigma}{2\pi\epsilon_0} - \lg f \quad (4)$$

$\epsilon''_{\sigma}$  是低频段下引起介电损耗的主要原因,因此当频率小于 300 MHz 时,在双对数坐标下牛乳的  $\epsilon''$  与频率之间有良好的负线性关系;随着频率的增加,  $\epsilon''_{\sigma}$  逐渐增大,偶极子的极化成为引起介电损耗的主要因素,所以  $\epsilon''$  在 2 000 MHz 左右下降到最小值后又逐渐增大。 $\epsilon''$  随频率的增加先减小后增大的变化规律同样



发现于鸡蛋<sup>[22]</sup>和果汁<sup>[23-24]</sup>等食品的介电特性中。

## 2.2 蛋白质类型对牛乳介电特性的影响

图 3 是蛋白质的添加量为  $(3.80 \pm 0.01)\%$  时,不同类型的蛋白质对牛乳介电特性的影响规律。图 3 表明,添加 3 种蛋白质的牛乳介电参数 ( $\epsilon'$  和  $\epsilon''$ ) 随频率的变化规律相同但数值有差异。在同一频率下,  $\epsilon'$  和  $\epsilon''$  从大到小分别为添加大豆蛋白、乳清蛋白和三聚氰胺的牛乳。但是,添加大豆蛋白和乳清蛋白的牛乳的  $\epsilon''$  差异较小。相同的变化规律也发现于当蛋白质添加量为 0.96%、1.94%、2.87% 和 4.70% 的情况下。

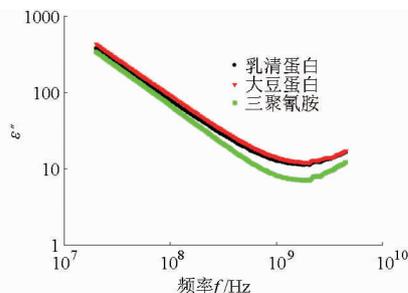


图 3 不同类型的蛋白质对牛乳  $\epsilon'$  和  $\epsilon''$  的影响

Fig. 3 Influence of different proteins on permittivities of milk

乳清蛋白是从牛乳中分离提取出来的,其含量约占牛乳中总蛋白质含量的 20%,属于内源性动物蛋白质。大豆蛋白是从大豆中提取的,属于外源性植物蛋白质。不同类型的蛋白质组成和特性不同,这可能是引起牛乳介电特性差异的原因之一。三聚氰胺属于有机化合物,常温下的性质比较稳定,对牛乳的极化作用和介电损耗影响不明显,从而使得添加了三聚氰胺的牛乳  $\epsilon'$  和  $\epsilon''$  小于添加了其他 2 种蛋白质的牛乳。

添加不同类型蛋白质的牛乳  $\epsilon'$  之间的差异为牛乳中不同添加物的识别提供了可能。当蛋白质添加量相同时,某一频率下牛乳  $\epsilon'$  变化的平均值为  $\pm 2$ 。以蛋白质添加量  $(3.80 \pm 0.01)\%$  为例,根据 27 MHz 下的测试结果规定:当  $\epsilon' \leq 62.5$  时,认为无添加物;当  $69.9 \leq \epsilon' \leq 73.9$  时,添加物为大豆蛋白;当  $63.8 \leq \epsilon' \leq 67.8$  时,添加物为乳清蛋白;当  $62.5 \leq \epsilon' \leq 65.5$  时,添加物为三聚氰胺。表 2 为上述评判方法的识别结果。验证结果表明,该方法对牛乳中添加大豆蛋白、乳清蛋白和三聚氰胺的识别率分别为 80%、80% 和 45%。由于添加三聚氰胺的牛乳  $\epsilon'$  与原乳  $\epsilon'$  接近,使得识别结果与原乳有混淆部分,因此相对大豆蛋白和乳清蛋白,向牛乳中添加三聚氰胺的识别率较低。这也表明利用介电特性检测牛乳中是否添加有三聚氰胺存在一定的困难。

表 2 牛乳中 3 种添加物的识别结果

Tab. 2 Identification results of three kinds of additives in milk

添加物	样品数	被识别的样品数	识别率/%
大豆蛋白	20	16	80
乳清蛋白	20	16	80
三聚氰胺	20	9	45

## 2.3 蛋白质添加量对牛乳介电特性的影响

从图 1 发现,随蛋白质添加量的增加,添加三聚氰胺的牛乳介电参数变化不明显;而添加大豆蛋白和乳清蛋白的牛乳的介电参数随蛋白质添加量的增加而增大,类似的规律也发现于添加大豆蛋白的羊奶介电特性的研究中<sup>[25]</sup>。三聚氰胺是有机化合物,在常温下的性质稳定,其添加不会使牛乳中离子数明显增多,因此其添加对牛乳的介电特性影响较小。蛋白质是牛乳的组成成分,对牛乳的极化作用有直接的影响。随着大豆和乳清蛋白添加量的增多,牛乳中离子数增多,其极化能力和介电损耗均增强,从而使牛乳的  $\epsilon'$  和  $\epsilon''$  越大。

图 4 为 27 MHz 下不同类型蛋白质的添加量对牛乳介电参数的影响规律。图 4 表明,添加有大豆蛋白和乳清蛋白的牛乳  $\epsilon'$  和  $\epsilon''$  均随着蛋白质添加量的增加而线性增大,但添加三聚氰胺的牛乳介电参数与蛋白质添加量之间的关系不明显。此规律同样发现于其他频率下。

如图 4 所示,随蛋白质添加量的增加,添加大豆

蛋白的牛乳  $\epsilon''$  比添加乳清蛋白的牛乳增加得多,这是因为大豆蛋白粉的灰分较乳清蛋白粉高,灰分中的无机盐成分会使介电损耗增加,因此随着蛋白质添加量的增加,样品  $\epsilon''$  的增加量不同。添加三聚氰胺牛乳的  $\epsilon''$  在蛋白质添加量为 0.96% 时有明显的增加,之后,随着蛋白质添加量的增加,牛乳的  $\epsilon''$  呈现减小及再增大的现象。三聚氰胺水溶液呈弱碱性,存在自由移动的离子,会对牛乳的介电损耗产生影响,因而影响牛乳的  $\epsilon''$ 。但由于三聚氰胺的溶解

度很小(20℃时水中溶解度为 0.33 g/(100 g)),容易出现沉淀以及分布不均匀现象,因此随着三聚氰胺添加量的增加,牛乳的  $\epsilon''$  变化规律不明显。

为了更好地了解牛乳的介电参数与蛋白质添加量之间的关系,建立了 201 个频率下  $\epsilon'$  和  $\epsilon''$  分别与 3 种蛋白质添加量之间的线性关系式:  $y = ax + b$ , 其中,  $y$  代表  $\epsilon'$  和  $\epsilon''$ ,  $x$  代表蛋白质添加量,  $a$  和  $b$  为回归系数。图 5 所示为 20 ~ 4 500 MHz 间 201 个频率下该关系式的线性相关系数  $R_{\epsilon'}$  和  $R_{\epsilon''}$ 。

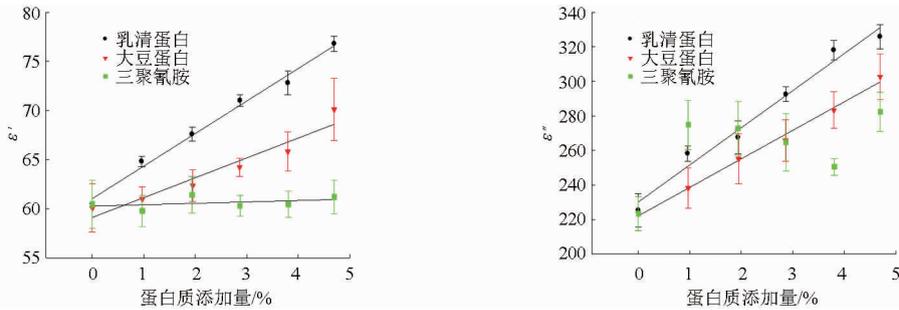


图 4 不同类型的蛋白质添加量对牛乳介电参数的影响规律

Fig. 4 Influence laws of different types of protein and their additive amounts on permittivities of milk

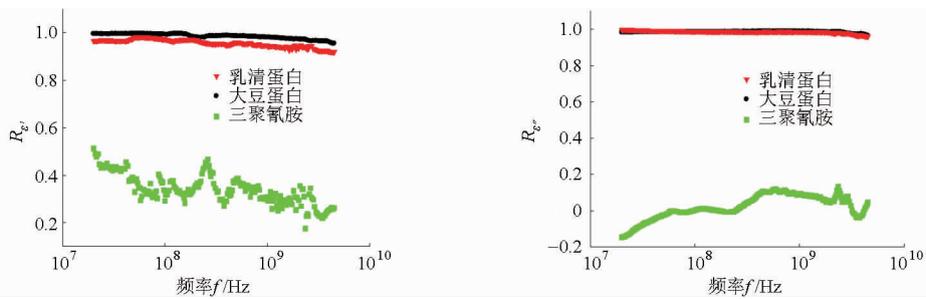


图 5  $\epsilon'$  和  $\epsilon''$  与不同类型的蛋白质含量间的线性相关系数

Fig. 5 Linear correlation coefficients between  $\epsilon'$  and  $\epsilon''$  with protein content of different proteins

如图 5 所示在 20 ~ 4 500 MHz 间,牛乳的  $\epsilon'$  与大豆蛋白和乳清蛋白添加量之间有很好的线性相关性,线性相关系数  $R_{\epsilon'}$  分别大于 0.95 和 0.92;但添加三聚氰胺的牛乳的  $\epsilon'$  与蛋白质添加量之间线性相关性较弱,  $R_{\epsilon'}$  小于 0.51。在 20 ~ 4 500 MHz 牛乳的  $\epsilon''$  与大豆蛋白和乳清蛋白添加量之间也有很好的线性相关性,线性相关系数  $R_{\epsilon''}$  均大于 0.96;添加三聚氰胺的牛乳  $\epsilon''$  与蛋白质添加量之间线性相关性很

弱,  $R_{\epsilon''}$  的绝对值小于 0.15。

表 3 给出了某些频率下牛乳的介电参数与大豆和乳清蛋白添加量之间的线性关系式及相关系数。介电参数与乳清和大豆蛋白添加量之间良好的线性相关性说明依据介电参数可以计算牛乳中添加的大豆蛋白以及乳清蛋白的量,但是基于单一频率下的介电参数尚难以预测牛乳中是否添加有三聚氰胺。

表 3 牛乳的介电参数与蛋白质添加量间的线性关系式及其相关系数

Tab. 3 Linear equations and correlation coefficients between permittivities and added protein content

频率/MHz	蛋白质类型	$\epsilon'$		$\epsilon''$	
		线性关系式	$R_{\epsilon'}$	线性关系式	$R_{\epsilon''}$
27	大豆蛋白	$\epsilon' = 3.305x + 61.056$	0.99	$\epsilon'' = 21.465x + 230.15$	0.99
	乳清蛋白	$\epsilon' = 2.016x + 59.133$	0.96	$\epsilon'' = 16.482x + 222.16$	0.99
41	大豆蛋白	$\epsilon' = 2.957x + 59.114$	0.99	$\epsilon'' = 14.203x + 151.57$	0.99
	乳清蛋白	$\epsilon' = 1.785x + 57.205$	0.96	$\epsilon'' = 10.931x + 145.78$	0.99
915	大豆蛋白	$\epsilon' = 1.829x + 52.699$	0.98	$\epsilon'' = 0.941x + 10.925$	0.99
	乳清蛋白	$\epsilon' = 1.222x + 50.765$	0.95	$\epsilon'' = 1.064x + 9.528$	0.95
2 450	大豆蛋白	$\epsilon' = 1.610x + 51.247$	0.96	$\epsilon'' = 0.613x + 10.531$	0.99
	乳清蛋白	$\epsilon' = 1.047x + 49.061$	0.92	$\epsilon'' = 0.800x + 9.192$	0.94

为了验证表3中线性关系式的可靠性,以采集的另一头奶牛的牛乳为对象,以大豆蛋白和乳清蛋白为添加物,在蛋白质添加量为0~4.70%的范围内随机添加不同量的大豆蛋白和乳清蛋白,制备得到6个不同蛋白质添加量的掺杂牛乳。根据表3给出的拟合关系式和测量得到的介电参数,计算出蛋白质的添加量,并同实际的添加量相比较。图6是

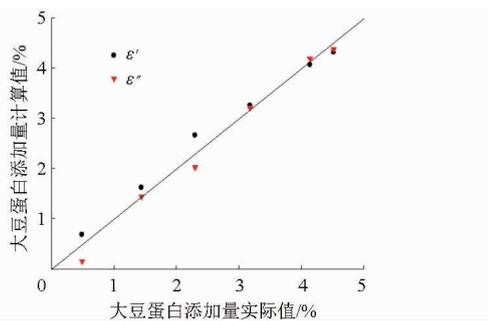


图6 牛乳中大豆蛋白添加量的实际值与基于 $\epsilon'$ 和 $\epsilon''$ 得到的大豆蛋白添加量计算值的关系

Fig. 6 Relationship between actual soybean protein additive amounts in milk and its calculated values based on obtained dielectric properties

根据41 MHz下的 $\epsilon'$ 和 $\epsilon''$ 计算得到的大豆蛋白质添加量与实际添加量的比较。结果说明,计算值与实际值的点紧密地分布在45°线的两侧,二者的误差均在0.3%之内。对牛乳中添加乳清蛋白的验证实验也表明,依据牛乳的介电参数能够比较精确地计算出蛋白质的添加量。

### 3 结论

(1)在20~4 500 MHz范围内,随着频率的增加,牛乳的 $\epsilon'$ 逐渐减小; $\epsilon''$ 先减小后增大,最小值出现在2 000 MHz左右。

(2)当蛋白质添加量相同时,添加大豆蛋白、乳清蛋白和三聚氰胺的牛乳的 $\epsilon'$ 依次减小;添加大豆蛋白和乳清蛋白的牛乳的 $\epsilon''$ 略高于添加三聚氰胺的牛乳。

(3)在20~4 500 MHz范围内,添加大豆蛋白和乳清蛋白的牛乳的 $\epsilon'$ 和 $\epsilon''$ 均随着蛋白质添加量的增大而线性增大,但掺入三聚氰胺的牛乳的介电参数与蛋白质添加量之间的相关性不明显。

### 参 考 文 献

- BOGOMOLOV A, DIETRICH S, BOLDRINI B, et al. Quantitative determination of fat and total protein in milk based on visible light scatter[J]. Food Chemistry, 2012, 134(1):412-418.
- 郭文川, 康飞, 朱新华. 频率、温度和 大豆蛋白对牛乳介电特性的影响[J]. 农业机械学报, 2015, 46(10): 274-278. GUO Wenchuan, KANG Fei, ZHU Xinhua. Influence of frequency, temperature and soy protein on dielectric properties of raw milk[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2015, 46(10): 274-278. (in Chinese)
- JAISWAL P, JHA S N, BORAH A, et al. Detection and quantification of soymilk in cow-buffalo milk using attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR) [J]. Food Chemistry, 2015, 168(1): 41-47.
- 郭文川. 果蔬介电特性研究综述[J]. 农业工程学报, 2007, 23(5): 284-289. GUO Wenchuan. Review of dielectric properties of fruits and vegetables [J]. Transactions of the CSAE, 2007, 23(5): 284-289. (in Chinese)
- 郭文川, 朱新华. 国外农产品及食品介电特性测量技术及应用[J]. 农业工程学报, 2009, 25(2): 308-312. GUO Wenchuan, ZHU Xinhua. Foreign dielectric property measurement techniques and their applications in agricultural products and food materials [J]. Transactions of the CSAE, 2009, 25(2): 308-312. (in Chinese)
- AHMED J, RAMASWAMY H S, RAGHAVAN V G S. Dielectric properties of butter in the MW frequency range as affected by salt and temperature[J]. Journal of Food Engineering, 2007, 82(3): 351-358.
- 辛松林, 秦文, 江凌燕, 等. 介电特性在食品物料检测中的应用与进展[J]. 现代食品科技, 2007, 23(1): 100-102, 99. XIN Songlin, QIN Wen, JIANG Lingyan, et al. The development and application of dielectric properties in the detection of food materials [J]. Modern Food Science and Technology, 2007, 23(1): 100-102, 99. (in Chinese)
- 王云阳, 李站龙, 杨绍龙, 等. 苹果汁电导率及介电损耗因子影响因素的研究[J]. 现代食品科技, 2013, 29(12): 2810-2815. WANG Yunyang, LI Zhanlong, YANG Shaolong, et al. Influencing factors of conductivity and dielectric loss factor in apple juice [J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 29(12): 2810-2815. (in Chinese)
- EIFERT J, MALLIKARJUNAN P, GUNASEKARAN N, et al. Effect of fat content and temperature on dielectric properties of ground beef[J]. Transactions of the ASAE, 2005, 48(2): 673-680.
- 鲁勇军, 朱彤, 郭亚峰. 乳制品微波介电性能的测量[J]. 食品科学, 2000, 21(9): 8-11. LU Yongjun, ZHU Tong, GUO Yafeng. Measuring the microwave dielectric properties of dairy products [J]. Food Science, 2000, 21(9): 8-11. (in Chinese)
- 金亚美, 王宁, 孟彤, 等. 全脂乳粉和脱脂乳粉在1 kHz~10 MHz下的介电特征研究[J]. 食品工业科技, 2012, 33(8): 152-155. JIN Yamei, WANG Ning, MENG Tong, et al. Dielectric properties of whole milk powder and skimmed milk powder from 1 kHz to

- 10 MHz [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2012, 33(8): 152 - 155. (in Chinese)
- 12 NUNES A C, BOHIGAS X, TEJADA J. Dielectric study of milk for frequencies between 1 and 20 GHz[J]. *Journal of Food Engineering*, 2006, 76(2): 250 - 255.
- 13 何克娟, 运风侠, 赵孔双. 牛乳及其主要成分相的介电谱及解析[J]. *食品科学*, 2009, 30(19): 147 - 152.  
HE Kejuan, YUN Fengxia, ZHAO Kongshuang. Dielectric spectral analysis of milk and its primary constituents [J]. *Food Science*, 2009, 30(19): 147 - 152. (in Chinese)
- 14 GUO Wenchuan, ZHU Xinhua, LIU Hui, et al. Effects of milk concentration and freshness on microwave dielectric properties [J]. *Journal of Food Engineering*, 2010, 99(3): 344 - 350.
- 15 ZHU Xinhua, GUO Wenchuan, LIANG Zhibin. Determination of the fat content in cow's milk based on dielectric properties[J]. *Food & Bioprocess Technology*, 2015, 8(7): 1 - 10.
- 16 ZHU Xinhua, GUO Wenchuan, JIA Yunpeng, et al. Dielectric properties of raw milk as functions of protein content and temperature[J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2015, 8(3): 670 - 680.
- 17 朱新华, 郭文川. 影响食品射频-微波介电特性的因素及影响机理分析[J]. *食品科学*, 2010, 31(17): 410 - 414.  
ZHU Xinhua, GUO Wenchuan. A review of affecting factors and their mechanisms of the radio frequency-microwave dielectric properties of foods [J]. *Food Science*, 2010, 31(17): 410 - 414. (in Chinese)
- 18 郭文川, 王婧, 刘驰. 基于介电特性的薏米含水率检测方法[J]. *农业机械学报*, 2012, 43(3): 113 - 117.  
GUO Wenchuan, WANG Jing, LIU Chi. Predicating moisture content of pearl barley based on dielectric properties [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2012, 43(3): 113 - 117. (in Chinese)
- 19 GUO Wenchuan, WU Xiaoling, ZHU Xinhua, et al. Temperature-dependent dielectric properties of chestnut and chestnut weevil from 10 to 4 500 MHz[J]. *Biosystems Engineering*, 2011, 110(3): 340 - 347.
- 20 NELSON S O. Frequency- and temperature-dependent permittivities of fresh fruits and vegetables from 0.01 to 1.8 GHz[J]. *Transactions of the ASAE*, 2003, 46(2): 567 - 574.
- 21 GUO Wenchuan, LIU Yi, ZHU Xinhua, et al. Dielectric properties of honey adulterated with sucrose syrup[J]. *Journal of Food Engineering*, 2011, 107(1): 1 - 7.
- 22 WANG Jian, TANG Juming, WANG Yifeng, et al. Dielectric properties of egg whites and whole eggs as influenced by thermal treatments[J]. *LWT— Food Science and Technology*, 2009, 42(7): 1204 - 1212.
- 23 GUO Wenchuan, ZHU Xinhua, NELSON S O, et al. Maturity effects on dielectric properties of apples from 10 to 4 500 MHz[J]. *LWT—Food Science and Technology*, 2011, 44(1): 224 - 230.
- 24 ZHU Xinhua, GUO Wenchuan, WU Xiaoling. Frequency- and temperature-dependent dielectric properties of fruit juices associated with pasteurization by dielectric heating[J]. *Journal of Food Engineering*, 2012, 109(2): 258 - 266.
- 25 ZHU Xinhua, KANG Fei. Frequency- and temperature-dependent dielectric properties of goat's milk adulterated with soy protein [J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2015, 8(11): 2341 - 2346.

~~~~~  
(上接第 247 页)

- 23 KOWALSKI B, RATUSZ K, KOWALSKA D, et al. Determination of the oxidative stability of vegetable oils by differential scanning calorimetry and rancimat measurements[J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2004, 106(3): 165 - 169.
- 24 FERREDOON S, YING Z. Lipid oxidation and improving the oxidative stability[J]. *Chemistry Society Review*, 2010, 39(11): 4067 - 4079.
- 25 CIBULKOVÁ Z, ČERTÍK M, DUBAJ T. Thermo-oxidative stability of poppy seeds studied by non-isothermal DSC measurements [J]. *Food Chemistry*, 2014, 150(5): 296 - 300.
- 26 GIUFFRIDA F, DESTAILLATS F, EGART M H, et al. Activity and thermal stability of antioxidants by differential scanning calorimetry and electron spin resonance spectroscopy[J]. *Food Chemistry*, 2007, 101(3): 1108 - 1114.
- 27 CHIAVARO E, VITTADINI E, RODRIGUEZ-ESTRADA M T, et al. Monovarietal extra virgin olive oils: correlation between thermal properties and chemical composition[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2007, 55(26): 10779 - 10786.
- 28 MARCIN U, MALGORZATA M, GRZEGORZ L. Use of differential scanning calorimetry to study lipid Oxidation. 1. oxidative stability of lecithin and linolenic acid[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53(23): 9073 - 9077.
- 29 ALEGRÍA C P, LORENZO C, ALESSANDRA B, et al. Evaluation of the influence of thermal oxidation in the phenolic composition and in antioxidant activity of extra-virgin olive oils[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2007, 55(12): 4771 - 4780.