

\* 文章编号: 1000-5811(2005)02-0050-07

# 牛奶主要营养成分的数学模型

汤伟<sup>1</sup>, 王明伟<sup>2</sup>, 董文宾<sup>3</sup>, 赵旭博<sup>3</sup>

(1. 陕西科技大学造纸工程学院, 陕西 咸阳 712081; 2. 陕西科技大学电气与电子工程学院, 陕西 咸阳 712081; 3. 陕西科技大学生命科学与工程学院, 陕西 咸阳 712081)

**摘要:** 在简要分析了牛奶的主要成分之后, 阐述了利用超声波测量牛奶成分的基本原理, 通过文献和实验验证, 归纳和总结出了牛奶主要成分, 如非脂类固形物、脂肪、蛋白质含量的测量方法及相应的数学模型, 给出了牛奶冰点、密度和掺水率的定量测定方法。

**关键词:** 牛奶成分; 超声波检测原理; 数学模型; 脂肪; 非脂固形物

**中图分类号:** TS252.1      **文献标识码:** A

## 0 引言

牛奶作为一种营养价值较高的食品, 含有 100 多种人体需要的物质, 例如蛋白质、脂肪、乳糖、多种维生素和矿物质等, 因而越来越受到人们的青睐, 在发达国家就有一杯牛奶改善一个民族之说<sup>[1]</sup>。近年来, 我国乳品工业发展很快, 但对牛乳质量检测的手段还比较落后<sup>[2]</sup>。研制性价比高、能够普及推广应用的牛乳成分快速测定仪是保证我国奶业健康发展的重要措施之一, 也是当今食品检测行业的一个研究热点。

本文简要分析了牛奶的主要成分, 阐述了利用超声波测量牛奶成分的基本原理, 详细给出了牛奶中非脂类固形物、脂肪及蛋白质 3 种营养成分含量测定的数学模型及牛奶冰点、密度和掺水率的测定方法。

## 1 牛奶主要成分分析

牛奶的主要成分是比较稳定的, 一般含有 87%~88% 的水分和 12%~13% 的干物质。其中, 干物质中的碳水化合物和矿物质呈溶液状态, 脂肪等脂质成分呈乳浊液状态, 而蛋白质主要以胶体粒子形式分散在牛奶中。受牛的品种、个体差异、泌乳期、年龄、营养水平、季节、健康状况的影响, 牛奶干物质中的成分有所差异, 其中变化最大的是脂肪和蛋白质, 而乳糖、灰分的含量相对比较稳定。牛奶的基本组成见图 1, 具体组分含量见表 1。

表 1 牛奶的主要成分及含量

主要成分	变化范围/%	平均值/%	
水分	85.5~89.5	87.0	
乳固体	10.5~14.5	13.0	
	脂肪	2.5~6.0	4.0
	蛋白质	2.2~5.0	3.4
	乳糖	3.6~5.5	4.8
无机盐	0.6~0.9	0.8	

\* 收稿日期: 2004-12-07

作者简介: 汤伟(1971-), 男, 河南省信阳市人, 副教授, 博士, 研究方向: 自动化检测与仪表

## 2 超声检测原理

超声波是频率大于 20kHz 的声波,通过机械振动在媒质中传播,频率高,波长短。它除了具有方向性好、功率大、穿透力强等优点之外,还可产生一系列的特殊效应,如力学效应、热学效应、化学效应和微生物效应等,在工业、农业、医疗卫生、环境保护及国防等方面发挥着重要作用。近年来,超声波技术在食品工业中的应用也取得成功,并逐步展现出广阔的前景<sup>[3]</sup>。

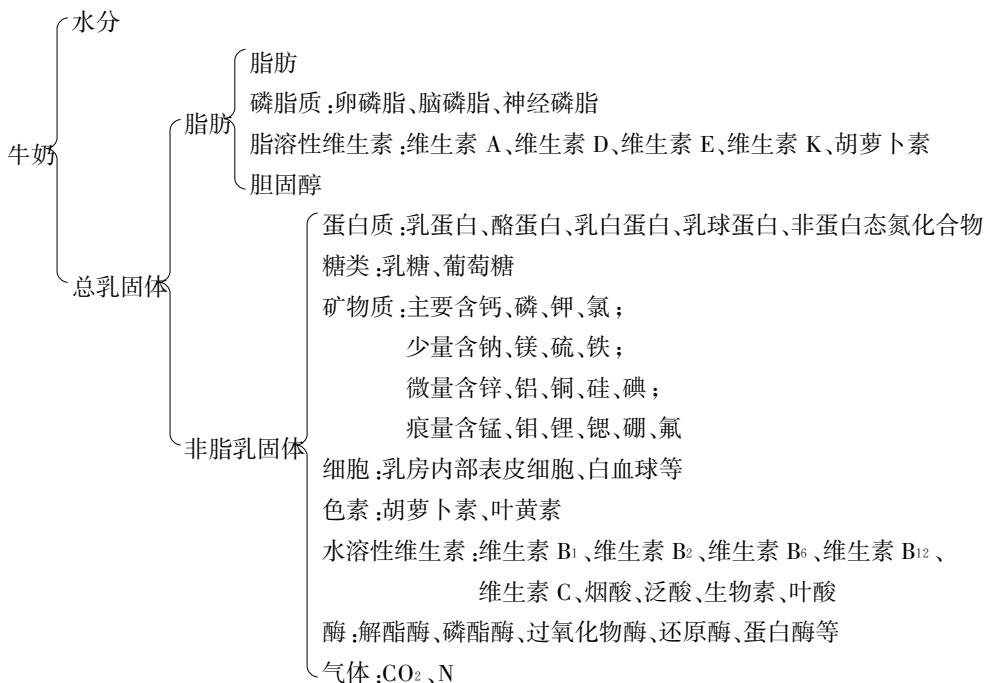


图 1 牛奶的主要成分

在超声检测技术中,最常用的两个测量参数是超声波通过介质的声速和声波振幅的衰减。超声波检测技术可分为连续式技术和脉冲式技术,前者测量精度较高,但操作较复杂,仪器和技术要求高,主要应用于一些专门的研究场所。工业上比较实用的是脉冲式技术,其优点是操作简单、快速、易于自动化,测量精度对工业过程的食物体系是足够的。对牛奶成分的检测,是利用其在不同介质中的声速存在差异,即声速测定原理进行的。

最简单的测量超声波声速的方法就是发射—接收(Pitch and Catch)技术,即用换能器产生一个声波脉冲,利用另外的设备检测它以获得声速,也有将一个传感器既作为超声波发生器也作为接收器,借助一个计时器在转换器发出声波时开始计时,根据声波传输时间与距离得到声速,从而获得关于食品特性的数据<sup>[4]</sup>。图 2 是超声波声速检测技术的基本原理示意图<sup>[5,6]</sup>。从信号发生器产生一个具有一定频率和振幅的脉冲电子波,在传至发送探头的同时,也送至时间计数器,记录开始时间  $T_1$ 。脉冲电子波在发送探头被转化成相同频率的超声机械波,通过样品压缩传递,被接收探头接收并再次转化成电子波,然后送至时间计数器记录停止时间  $T_2$ ,则  $\Delta T = T_2 - T_1$  即为超声波通过样品池的时间。因为样品池的有效准确长度  $d$  已预先利用已知声速的物质准确测知,所以声速即可求出。

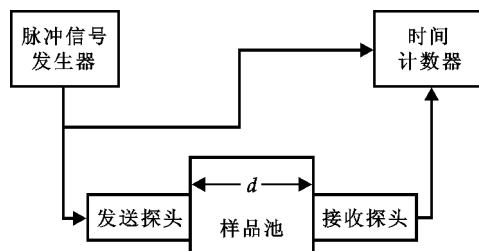


图 2 超声波声速测定原理示意图

在两相的界面处,声波传递会出现通过或反射两种可能性,所以在测量中往往只使用一个探头,既作为发送,也供接收之用。此时,测取的是声波到达某一选定界面后再反射折回探头的时间,即  $C = 2d / \Delta T$

在两相的界面处,声波传递会出现通过或反射两种可能性,所以在测量中往往只使用一个探头,既作为发送,也供接收之用。此时,测取的是声波到达某一选定界面后再反射折回探头的时间,即  $C = 2d / \Delta T$

。因为移动探头的位置是十分简便的操作(也可采用自动化操作),所以这种技术的操作费用极低,而且对产品质量不会带来损伤,便于“在线”操作。对于不同的介质体系,式(2)有不同的具体表达式,即不同体系的物理性质与声速的关系已有诸多成熟的理论描述。有的结果可直接使用,有的需要校正,具体选用时,可参考文献手册或通过实验来建立具体的数学模型。

### 3 牛奶主要营养成分测定的数学模型

超声波分析依靠超声波特性与材料组成之间的关系来实现,这些关系的形成就需要测量穿过一系列已知组成的样品的超声波特性,找到适合实验结果的经验公式和那些源于超声波穿过材料的理论公式。在本课题中,我们结合理论和经验公式来实现超声波速度和组成的经验公式关系,即确定成分含量变送的数学模型。

研究表明,测试温度对超声波速影响较大。样品温度不同时,对于同一奶样,其波速与牛奶浓度的关系曲线不同,因而影响了曲线方程。另外,因样品温度不同引起的误差也是比较大的,不可忽略,因此必须保证恒温测量,同时还需要一个适宜的温度。温度过高,脂肪球皮膜蛋白质会被破坏,有些蛋白质会变性,影响了测试精度;温度过低,则牛乳溶液粘度高,部分脂肪球会结聚成团,而且脂肪球和蛋白质微球分布也变得不均匀。综合考虑温度高低对测量的影响,选取测试温度为 25℃。

#### 3.1 非脂固形物含量的测定

非脂类固形物( $\Phi_{NF}$ )是指除了脂肪以外的牛奶中的固体物质,主要为蛋白质、糖类,还有酶、维生素、无机盐、有机酸和其它物质。温度不同,牛奶的浓度不同,则超声波在其中的声速也不同,它们之间的关系曲线见图 3。由于牛奶的浓度跟非脂类固形物的含量有关,因为它是整体样品溶液的一部分,;因此当  $\Phi_{NF}$  为常值时,随着温度的增加,超声波在其中的声速也增加,通过对大量的数据做回归分析,可以得到它们之间的经验公式

$$C_{A0} = K_0 + K_1 \Phi_{NF} + K_2 \Phi_{NF}^2 + K_3 T + K_4 T^2 + K_5 \Phi_{NF} T \quad (1)$$

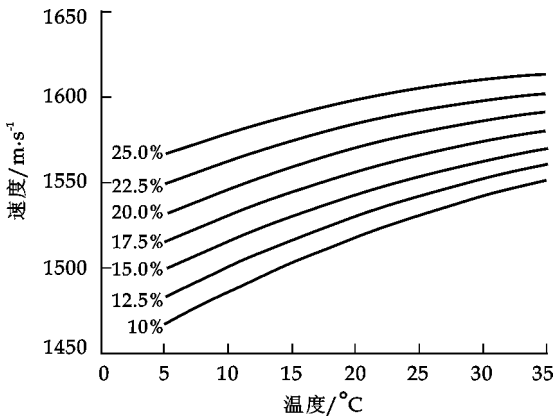


图 3 超声波与温度、非脂类固形物的浓度间的关系

度。

#### 3.2 脂肪含量的测量

牛奶中虽然只含有少量的脂肪,但作为一种重要的营养成分,分析其对超声波的影响很有必要。乳脂质中约含有 97%~99% 的乳脂肪,1% 的磷脂和少量甾醇、游离脂肪酸、脂溶性维生素等。一般牛奶的脂肪含量为 2.8%~3.8%。加水可使脂肪含量下降,但加“植脂末”或其它油脂则可以使其上升。

在 5~35℃ 温度范围内,超声波在水中的声速随着温度的升高而增加,而在脂肪中的声速随之减小。

其中,  $C_{A0}$  为超声波在牛奶中的声速;  $T$  为温度;  $K_i$ ,  $i=1, \dots, 5$  为待定系数,需通过实验来确定,经验数值是:  $K_0 = 1385.7$ ,  $K_1 = 5.145$ ,  $K_2 = -0.038$ ,  $K_3 = 578.62$ ,  $K_4 = 347.97$ ,  $K_5 = -8.283$ 。用式(1)预估超声波的速度可以得到很好的效果,在图 4 所示的温度范围内,用它来描述非脂类固态物的超声波速度与温度、溶质浓度之间的定量关系是很有用的<sup>[8]</sup>。

30℃ 时,非脂类固形物每增加 1%,超声波速度便增加约  $5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  (图 3),作为典型应用,商用的超声波换能器可以精确到  $0.5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,所以在此温度下检测非脂类固形物精度最好,大约为 0.10%。实际中,我们采用硬件和软件相结合的办法可达到 0.2% 的测量精度。

在临界温度  $T_c=18^\circ\text{C}$  时,超声波在脂肪和水中的声速近似。因此,当实际温度  $T < T_c$  时,超声波声速随脂肪含量的增多而增加,因为这时超声波在脂肪中的声速高于在水中的声速;当  $T \approx T_c$  时,超声波声速与脂肪含量无关,因为这时超声波在脂肪中的声速与在水中的声速近似相等;当  $T > T_c$  时,超声波声速随脂肪含量的增多而减小,因为这时超声波在脂肪中的声速低于在水中的声速。图 4 描述了超声波在脂肪和水中的声速随温度变化的情况,图 5 描述了当非脂类固形物含量一定时超声波在脂肪含量不同的牛奶中声速随温度变化的情况。

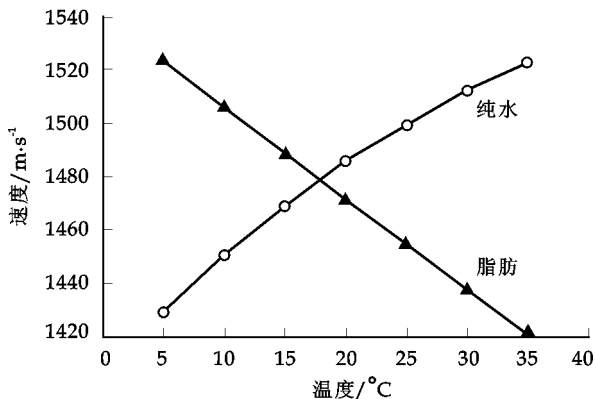


图 4 超声波在脂肪和水中的传播速度随温度变化的曲线

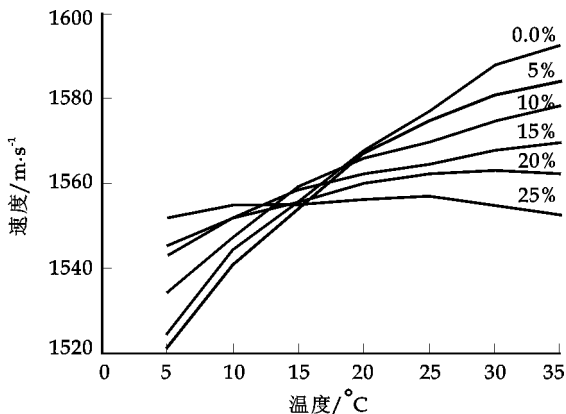


图 5 固形物含量相同时,超声波在不同脂肪中传播速度与温度的曲线

由图 5 可以看出,当非脂类固形物含量一定时,在临界温度以下样品的超声波速度随脂肪含量增加而增加;在临界温度以上,随脂肪含量增加而减少;在临界温度时,样品的超声波声速仅依赖于非脂类固形物  $\Phi_{NF}$  的含量。因此,在这一温度下,可以通过式(1)来确定非脂类固形物  $\Phi_{NF}$  的含量,而不须考虑脂肪含量。为了检测脂肪含量,需要在远离临界温度  $T_c$  的某一温度(如小于  $5^\circ\text{C}$  或者大于  $30^\circ\text{C}$ )下来测量超声波的声速。图 6 表示温度为  $30^\circ\text{C}$  时由非脂类固形物含量为 20% 的奶样中得到的超声波声速与脂肪含量的关系曲线。

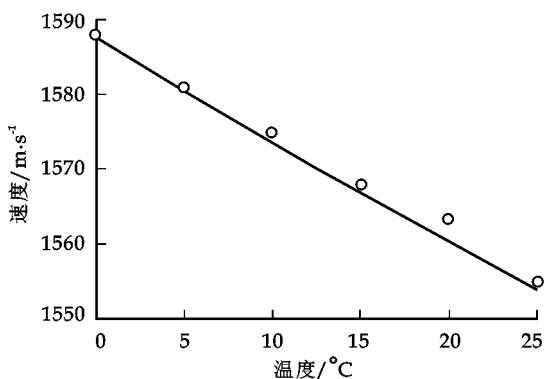


图 6 非脂类固形物含量为 20%,温度为  $30^\circ\text{C}$  时超声波声速与脂肪含量的关系曲线

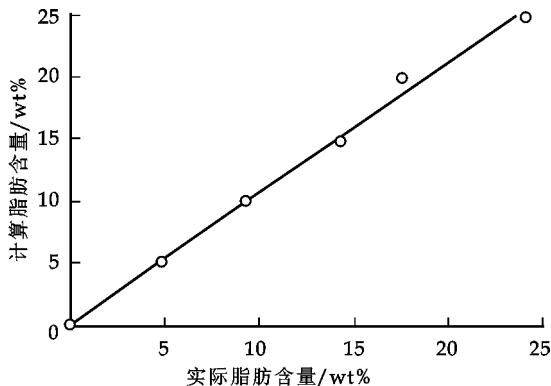


图 7 脂肪含量的计算值与实际值的比较曲线

由于超声波在复合成分中的特性可用式(2)来描述<sup>[7]</sup>

$$\frac{1}{C^2} = \sum_{j=1}^n \Phi_j \rho_j \sum_{j=1}^n \Phi_j \beta_j \quad (2)$$

式中,  $C$  为超声波声速,  $\rho_j$ 、 $\beta_j$ 、 $\Phi_j$  分别是成分  $j$  的密度、绝热压缩性和质量百分含量。假设各成分的密度近似相等,式(2)可以简化为

$$\frac{1}{C^2} = \sum_{j=1}^n \frac{\Phi_j}{C_j^2} \tag{3}$$

式(2)是一个简单的关系式,描述了食物介质的超声波特性与成分间的联系。由于不同介质(或介质在发生物理变化或化学反应前后)的组成、结构不同,其绝热压缩率  $\beta$ 亦不同,因而其物理性质和超声波性质均有所区别,因此可通过检测超声波性质的变化来定性或定量地监测介质的物理性质。

在确定(非脂类固形物+水)和脂肪的含量时,根据超声波声速和组成成分的关系,把可靠的估计成分的物理特性代入式(2)和(3)中有

$$\frac{1}{C^2} = [\Phi_{FAT} \rho_{FAT} + (1 - \Phi_{FAT}) \rho_{AQ}] [\Phi_{FAT} \beta_{FAT} + (1 - \Phi_{FAT}) \beta_{AQ}] \tag{4}$$

$$\frac{1}{C^2} = \frac{\Phi_{FAT}}{C_{FAT}^2} + \frac{(1 - \Phi_{FAT})}{C_{AQ}^2} \tag{5}$$

式中,  $\Phi_{FAT}$  为脂肪的百分含量,  $\rho_{FAT}$ 、 $\rho_{AQ}$  分别是脂肪和水的密度,  $C_{FAT}$ 、 $C_{AQ}$  分别是脂肪和水的超声波声速。

若每个样品含有相同的非脂类固形物,则可以根据式(4)来确定超声波声速和温度之间的关系曲线。假设密度随非脂类固形物  $\Phi_{NF}$  含量的增加和蛋白质相似,则脂肪的超声波声速和温度之间的关系可描述为:  $C_{FAT} = 1541.5e^{-0.00232T}$ , 脂肪的密度跟温度的关系为:  $\rho_{FAT} = 930.0 - 0.6363T$ 。把这些量带入式(4)和(5),便可得到速度和成分含量、温度之间的关系。在 30℃时,式(4)所得结果与实验测定值有很好的一致性,具体结果见图 7。根据式(5)可以得到超声波声速的估计值。

### 3.3 牛奶冰点的测定

冰点(凝固点)是物质的重要物理参数,该数值的大小可以表征物质本身的纯度。牛奶冰点一般为 -0.525~-0.565K,平均值为 -0.540K。牛奶中的乳糖和盐类是冰点下降的主要原因。正常牛奶中由于乳糖与盐类的含量变化很小,因此冰点也很稳定。如果牛奶掺水,可导致冰点回升;掺入尿素则会使冰点下降。AOAC 组织认为,高于 -0.505K 可被怀疑掺水;掺水 10%,冰点将上升 0.054K。

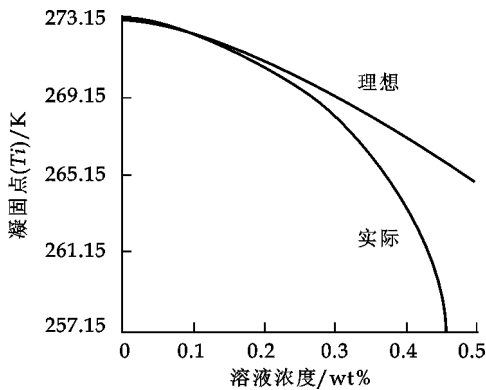


图 8 食品溶液的实际冰点和理论冰点随浓度变化的曲线

在低浓度时,食品溶液的冰点随着浓度的升高而降低,呈下降趋势,这一点与理想溶液是一致的。图 8 是一近似理想溶液的实际冰点和理论冰点的变化曲线。可以看出,随着浓度增加,理想冰点偏离实际冰点越来越大。由此可见,对于理想溶液理论冰点的假定在计算高浓度食品溶液冰点时是不合适的。但牛奶为低浓度的食品溶液,正常牛奶的总浓度不超过 20%,所以可以把牛奶看作理想的食品溶液来处理。

作为理想溶液,其凝固点下降可用式(12)来估算。

$$T - T_0 = -\frac{RTT_0}{\Delta H} \ln a_w^0 \tag{6}$$

式中,  $T$  为绝对温度(K),  $T_0$  为标准凝固点(273.15K),  $R$  为气体常数,  $\Delta H$  为溶解潜热,  $a_w^0$  为理想溶液的活度,其中理想溶液的活度和溶解潜热可利用式(7)和(8)给出

$$a_w^0 = \frac{1 - X_s}{1 - X_s - EX_s} \tag{7}$$

$$\Delta H = \int \Delta C_P dT = a + bT \tag{8}$$

其中  $a$ 、 $b$ 、 $E$  为常数,  $\Delta C_P$  为质量热容的变化,  $X_s$  为质量浓度。

### 3.4 蛋白质含量的检测

牛奶中的蛋白质是乳中的主要含氮物质,含量约为2.8%~3.8%,其中95%是乳蛋白(又称真蛋白),5%为非乳蛋白。加水会使真蛋白质含量下降,但加含氮物(如尿素)则会使其上升(用凯氏定氮法测定)。牛奶中的乳糖和盐类是冰点下降的主要原因,冰点的变化跟其中的乳糖和盐类含量有关,通过实验得到牛奶的冰点变化同乳糖和盐类含量的关系近似式为

$$\Delta T = 10 X_{SI} + 50 X_{SI}^3 \quad (9)$$

其中, $\Delta T$ 为冰点的变化, $X_{SI}$ 为乳糖和盐类的含量,因此牛奶中蛋白质的含量 $\Phi_p$ 可近似表示为

$$\Phi_p = \Phi_{NF} - X_{SI} \quad (10)$$

### 3.5 牛奶掺水率的计算

牛奶是一种不透明的乳白色或略带黄色的液体,易和水融为一体,因此掺水成为牛奶掺假的一种主要方式。在牛奶质量控制工作不细致的地区,奶农交售的牛奶掺水率甚至达100%。掺水原料奶对奶产品的影响很大,一是牛奶干物质下降影响产品的品质,二是影响产品的风味,三是影响奶的凝固状态。研究表明,掺水率可以通过式(11)、(12)两式来近似计算:

$$X = \frac{T - T_1}{T} \times 100\% \quad (11)$$

$$X = \frac{\rho - \rho_0}{\rho} \times 100\% \quad (12)$$

式中, $X$ 为掺水量%, $T$ 和 $\rho$ 分别为正常牛奶冰点和密度, $T_1$ 和 $\rho_0$ 分别为被检测牛奶冰点和密度。

### 3.6 牛奶密度的测量

牛奶的比重是指在15℃时一定容积的牛奶的质量与同容积同温度的水的质量之比。牛奶的密度是指在20℃时牛奶与同体积的水在4℃时的质量之比。相同温度下牛奶的密度与比重绝对值差异不大,但由于制作比重计时的温度标准不同而使得牛奶的密度较比重约小0.002。正常牛奶的平均密度为1.030,平均比重为1.032。奶中无脂干物质越多,密度就越高,一般初奶的密度为1.038~1.040。密度大小取决于非脂固形物和脂肪的含量。脂肪含量越高,密度越小;非脂固形物含量越多,密度就越大;加水越多,相对密度会下降,加水10%,密度降低0.003。密度还取决于测定温度,在10~25℃之间,温度每变化1℃,密度变化约0.0002。牛奶的比重或密度是检验奶质量的常用指标。已知牛奶非脂固形物和脂肪的含量,便可以计算出牛奶的密度,经验计算公式是

$$L = 4 \times \left( \Phi_{NF} - 0.14 - \frac{6}{5} \Phi_{AT} \right) \quad (13)$$

其中 $L$ 为乳稠计的读数, $\Phi_{NF}$ 和 $\Phi_{AT}$ 分别为非脂类固形物和脂肪的含量。

在实验中,为简便计,可以建立脂肪含量、非脂固形物含量与乳稠计读数间的关系,具体的密度值可以根据乳稠计读数到密度之间的映射关系来得到。

但是,对于密度测定需要注意如下两方面的问题:(1)影响牛奶密度的因素很多,如奶牛的品种、产奶量、季节、温度、挤奶间隔时间、饲料以及个体差异等,如果测定密度低于1.028时仍不能确定是否掺水,就要综合考虑各种因素才能作出较正确的判断;(2)根据对关中地区地区部分牛群的调查,在年平均单产奶6.5吨的情况下,约有38%的母牛产奶密度低于1.028,但只有3%的母牛产奶密度低于1.026,因此判断原料奶是否掺水还要考虑地区和季节等因素。

## 4 结束语

本文介绍了利用超声波测量牛奶成分的基本原理,重点归纳和总结出了牛奶主要成分,如非脂类固形

物、脂肪、蛋白质含量的测量方法及相应的数学模型,给出了牛奶冰点、密度和掺水率的定量测定方法,这为下一步研制牛奶营养成分快速测定仪提供了很有价值的理论基础,具有很好的参考价值。需要强调的是,虽然超声波传感器可以在奶制品加工、检测过程中还通过超声波与物质之间的交互作用迅速获得大量的有用信息,并可做到非侵入、非破坏和无损检测(NDT),但欲实现准确检测,还需要建立一个稳定、简便、准确的数学模型,并进行复杂的数据处理,从而达到对牛奶成分和质量的快速分析。另外,由于非脂类固形物、脂肪、蛋白质含量测定的数学模型表达式都是温度的函数,保持温度恒定非常重要。

### 参 考 文 献

- [1] Malcolm, J. W. P., Timothy, J. M. *Ultrasound in Food Processing*[M]. London: Blackie Academic & Professional Press, 1998.
- [2] 麻建国,周建军.超声波技术在食品检测中的应用[J].食品与发酵工业,1998,24(5):52~58.
- [3] 葛飞.超声波技术在食品工业中的应用[J].肉类工业,1999,219(9):43~45.
- [4] Amos, M. and F. Uri. Nondestructive ultrasonic determination of avocado softening process[J]. *Journal of Food engineering*, 1999, (40): 139~144.
- [5] Povey, M. J. W., D. J. McClements. Ultrasonics in food engineering: part I, Introduction and experimental methods[J]. *Food Engineering*, 1998(8): 217~245.
- [6] Povey, M. J. W., D. J. McClements. Ultrasonics in food engineering: part II, Applications[J]. *Food Engineering*, 1998(9): 1~20.
- [7] McClements, D. J. Advances in the application of ultrasound in food analysis and processing[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 1995(6): 293~299.
- [8] Contrera, N. I., P. Fairley, D. J. McClements, M. J. W. Povey. Analysis of suger solution content of fruit juices and drinks using ultrasonic velocity measurements[J]. *Food Sci. Technol.*, 1992(27): 515~529.

## THE MATHEMATICAL MODEL OF THE MAIN NUTRITION ELEMENTS OF MILK

TANG Wei<sup>1</sup>, WANG Ming-wei<sup>2</sup>, DONG Wen-bin<sup>3</sup>, ZHAO Xu-bo<sup>3</sup>

(1. School of Pulp and Paper Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xianyang 712081, China; 2. School of Electric and Electronic Engineering, Shaanxi University of Science & Technology Xianyang, 712081, China; 3. School of Life Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology Xianyang, 712081, China)

**Abstract:** After analyzing briefly the chemical elements of milk, the basic measurement principle for the main nutrition elements in milk via ultrasonic is illustrated in this paper. It is induced and generalized in detail via references and experiments for the way of measuring the content of the main nutrition elements, such as solid of non-fat (SNF), fat and protein as well as their mathematical models, the way of figuring out milk freezing point, density and the amount of water adulteration.

**Key words:** milk elements; ultrasonic measurement principle of transmission velocity; mathematical model; fat, solid of non-fat (SNF)