

蜂蜜中羟甲基糠醛的 近红外光谱快速测定方法

郑连姬¹, 冯 璨¹, 杜 渝², 费华熙¹, 周 灿¹, 李 智¹

(1. 重庆食品工业研究所, 重庆 400020;

2. 重庆市科学技术研究院, 重庆 401123)

摘要:为实现蜂蜜中羟甲基糠醛的快速测定, 利用近红外(NIR)光谱分析技术结合偏最小二乘法(PLS)建立了蜂蜜中羟甲基糠醛的定量分析模型, 并进行了预测。通过光谱扫描, 波数范围为7706~4009 cm^{-1} 、一阶导数、norris derivative平滑及10个因子数进行光谱预处理, 偏最小二乘法(PLS), 交叉验证。结果表明, 羟甲基糠醛定量模型的交叉验证相关系数(R_{cv}^2)=0.99620、交叉验证均方差(RMSECV)=2.40; 预测相关系数(R_p^2)=0.99874、预测均方差(RMSEP)=2.02; 预测值与测定值之间无显著差异, 该方法适用于蜂蜜中羟甲基糠醛的快速测定。

关键词:蜂蜜, 近红外光谱技术, 羟甲基糠醛

Rapid determination method of hydroxymethyl furfural in honey by near infrared spectroscopy technique

ZHENG Lian-ji¹, FENG Can¹, DU Yu², FEI Hua-xi¹, ZHOU Can¹, LI Zhi¹

(1. Chongqing Food Technology Institute, Chongqing 400020, China;

2. Chongqing Academy of Science and Technology, Chongqing 401123, China)

Abstract: The quantitative analysis model of hydroxymethyl furfural (HMF) in honey was built based on near infrared (NIR) spectroscopy technique and partial least squares (PLS) to determine HMF quickly. NIR spectrums which wavelength coverage chose 7706~4009 cm^{-1} were preprocessed with first derivate (SF), Norris derivative smoothing and ten factors. The model was validated by cross-validation method. Results showed that R_{cv}^2 was 0.99620, RMSECV was 2.40, R_p^2 was 0.99874 and RMSEP was 2.02 in this model. NIR spectroscopy technique was applied to determine HMF quickly since there was no significant deviation between predictive values and determination values.

Key words: honey; near infrared (NIR) spectroscopy technique; hydroxymethyl furfural (HMF)

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2012)16-0089-03

蜂蜜的成分除了葡萄糖、果糖之外还含有少量的蛋白质、氨基酸、维生素、矿物质、色素及芳香物质^[1-2]。蜂蜜有润肠通便, 润肺止咳, 解毒、医疮、止痛, 补中益气调和诸药, 提高药性等功效^[3]。羟甲基糠醛(Hydroxymethyl furfural)是衡量蜂蜜质量的一个重要指标, 反映蜂蜜新鲜程度及加工处理条件的优劣^[3], 新鲜纯正的蜂蜜不含羟甲基糠醛。但随着贮存时间的延长, 蜂蜜中的六碳糖, 主要是葡萄糖和果糖, 在酸性条件下就会部分脱水生成羟甲基糠醛^[4]。蜂蜜加工和贮存温度能加快羟甲基糠醛生成的速度^[4]。当蜂蜜中掺入转化糖等物质, 蜂蜜中也容易产生羟甲基糠醛^[4]。此外, 蜂蜜还会因被掺假而含有羟甲基糠醛。利用化学方法检测蜂蜜中羟甲基糠醛周期长, 成本高。近红外(Near Infrared, NIR)光谱技术是一种使用

简单方便、分析快速、不破坏样品的新型分析技术, 它可以同时测定出样品中的多种化学成分和物理参数^[5]。国内外已有对蜂蜜中还原糖^[6-8]和水分^[7-9]、可溶性固形物含量^[9]、蔗糖^[8, 10]、麦芽糖^[11]、酸度^[12]、pH^[12]、淀粉酶值^[7]的红外检测的报道, 本实验对蜂蜜中羟甲基糠醛在近红外区域的特征吸收进行研究, 得到其在近红外特征吸收的波长范围, 并在此基础上采用偏最小二乘法(PLS), 建立近红外光谱与蜂蜜中羟甲基糠醛含量的定量模型, 以期实现对蜂蜜中羟甲基糠醛含量进行快速准确的预测。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

蜂蜜样本 共99个, 实验前室温放置; 结晶蜂蜜 在进行光谱采集前置于低于60℃水浴中加热至晶体完全溶化后冷却备用。随机取70个样品作为校正集, 其余29个样品作为验证集。

Agilent 1100高效液相色谱仪 美国Agilent公司, 附紫外检测器(DAD检测器); ANTARIS II傅里叶变换

收稿日期: 2012-01-10

作者简介: 郑连姬(1978-), 女, 硕士, 工程师, 研究方向: 食品工程。

基金项目: 重庆市科技攻关项目(CSTC, 2009AB1173)。

近红外光谱仪; TQ Analyst软件 美国Thermo Nicolet公司。

1.2 实验方法

1.2.1 样品化学值的测定 依据GB/T 18932.18-2003^[12]称取搅拌均匀的10g试样加10mL甲醇溶解,用水定容至100mL,0.45 μ m滤膜过滤后,SB-C₁₈柱,高效液相色谱DAD检测器测定97个蜂蜜样品中羟甲基糠醛含量为建模标准值及验证标准值。

1.2.2 样品光谱采集 参数:扫描范围12,000~4,000cm⁻¹,分辨率为8cm⁻¹,增益2,扫描次数32次。

采集:样品搅拌均匀,离心10min去除气泡,取10g样品倒入专用玻璃容器内,用金箔控制样品厚度为0.1mm,以空气为背景,每小时扫描一次背景,采用透反射方式在约25℃下采集光谱。取扫描3次的平均光谱为样品原始光谱。每采集完1个样品先用自来水洗净玻璃容器和金箔,再用蒸馏水润洗,然后冷风吹干。

2 结果与分析

2.1 原始光谱及光谱预处理

图1为99个样品的原始光谱。由图1可知,样品原始光谱有差异,但具有相同波长吸收峰。

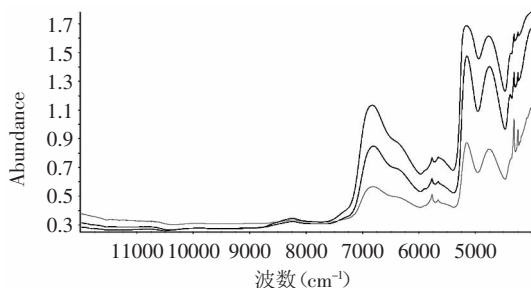


图1 蜂蜜的原始光谱

Fig.1 NIR spectrograms of honey

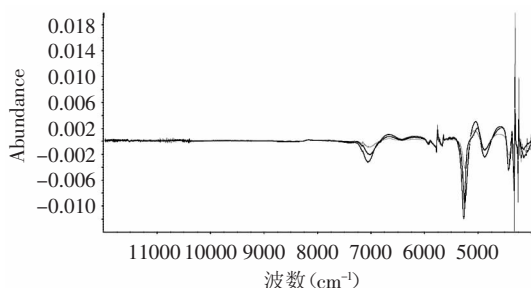


图2 蜂蜜预处理后的光谱图

Fig.2 Processed spectrograms of honey

近红外光谱测量过程中,经常出现光谱偏移或漂移。导数处理是净化图谱较常用的方法,对光谱数据作导数处理时,由于噪声信号也被放大,因此通常在导数处理之前需要对光谱数据作平滑处理。本实验分别在TQ分析软件自动优化范围基础上优化波长范围,确定波长范围为7706~4009cm⁻¹。在7706~4009cm⁻¹波长范围下,一阶导数加Savitzky-Golay滤波(A)、一阶导数加Norris derivative滤波(B)、二阶导数加Savitzky-Golay滤波(C)、二阶导数加Norris derivative滤波(D),4种光谱预处理方法来比较模型,

比较结果见表1。最终选择一阶导数加Norris derivative滤波(B)预处理方法。处理后的光谱,见图2。由图2可见,预处理后的光谱有效地消除了偏移或漂移,降低了光谱之间的差异。

表1 预处理方法比较

Table 1 Comparison of pretreatment methods

处理 方法	校正集		预测集		交叉验证	
	R ²	RMSEC	Rp ²	RMSEP	Rcv ²	RMSECV
A	0.99917	1.12	0.99917	3.57	0.99399	3.02
B	0.99874	1.38	0.99874	2.02	0.99620	2.40
C	0.99127	3.48	0.99127	11.1	0.96385	7.05
D	0.99680	2.11	0.99680	4.96	0.94792	7.46

2.2 模型的建立与验证

本文利用偏最小二乘法(PLS),10个因子,以化学法检测的结果为标准值,建立校正集样品羟甲基糠醛近红外光谱数据和化学值的定量模型,通过交叉验证(Cross-Validation)的方法对模型进行验证。模型的均方差(RMSEC)=1.38、预测均方差(RMSEP)=2.02、相关系数(R²)=0.99874;交叉验证均方差(RMSECV)=2.40、交叉验证相关系数(Rcv²)=0.99620。化学值与预测值定量模型的数学表达式为Y=0.997X+0.148(X为化学值,Y为预测值);定量模型图,见图3。

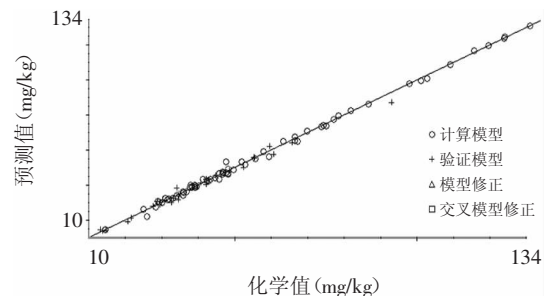


图3 羟甲基糠醛化学值与预测值近红外光谱定量模型图

Fig.3 NIR spectroscopy quantitative model diagram of HMF

由图3可见,样品比较集中在拟合线附近,模型的预测值与化学值间呈显著的线性相关。因此利用近红外快速分析蜂蜜中羟甲基糠醛是可行的。

2.3 预测结果与评价

采用上述模型来预测29个样品中羟甲基糠醛的含量,预测值与化学值结果进行t检验中平均值的成对二样本分析,分析结果p值为0.1816>0.05,表示两种方法检测结果无显著性差异(p>0.05无显著差异,p<0.05显著差异),数据与统计结果,见表2。因此近红外快速检测方法应用于蜂蜜中羟甲基糠醛含量的检测是可行的。

3 结论

本文利用NIR技术结合,10因子PLS方法,通过一阶导数(first derivative)加Norris derivative滤波预处理光谱,建立了蜂蜜中羟甲基糠醛的近红外光谱定量模型,校正模型的校正决定系数、交叉验证系数分别为0.99874、0.99620,均方差分别为RMSEP=2.02、RMSECV=2.40,高效液相色谱法与近红外检测方法p>0.05,表明该模型可用于蜂蜜羟甲基糠醛的测定。

表2 蜂蜜羟甲基糠醛含量化学值和近红外预测值比较
Table 2 Honey hydroxymethyl furfuraldehyde content near infrared chemical value and predicted value

样品 编号	化学值 (mg/kg)	预测值 (mg/kg)	样品 编号	化学值 (mg/kg)	预测值 (mg/kg)
1	48.5	48.45	18	32.6	32.38
2	44.41	42.58	19	27.64	30.41
3	13.75	15.35	20	40.55	37.58
4	25.48	23.53	21	59.55	65.14
5	14.72	15.07	22	93.08	96.05
6	52.53	51.61	23	60.67	62.29
7	34.78	36.49	24	13.21	15.14
8	42.23	44.23	25	29.39	30.23
9	47.91	45.07	26	33.21	34.63
10	34.75	35.36	27	58.77	57.14
11	44.85	46.24	28	48.5	48.45
12	37.66	33.93	29	44.41	42.58
13	20.65	21.09	均值	40.91	41.61
14	34.2	41.62	方差	325.31	327.64
15	71.9	68.71	t		-1.37
16	28.75	33.37	p		0.1816
17	55.24	58.84			

参考文献

- [1] 刘静,曹炜. 蜂蜜中羟甲基糠醛的研究进展[J]. 中国蜂业, 2011, 62(10): 11-12.
- [2] 曾哲灵,高荫榆,薛艳辉,等. 单花蜜中羟甲基糠醛生成反应动力学研究[J]. 食品科学, 2006, 27(10): 219-222.
- [3] 李琦智,朱敏,任德曦,等. 蜂蜜的功效与应用[J]. 四川中医, 2004, 22(1): 30-31.
- [4] 卢珂,曹炜,郑建斌. 加热对蜂蜜中羟甲基糠醛含量的影响[J]. 西北大学学报, 2006, 36(2): 253-256.
- [5] 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): 528-539.
- [6] 陈兰珍,薛晓锋,陈芳,等. 蜂蜜中还原糖组分测定的近红外光谱应用研究[J]. 食品科学, 2009, 30(8): 147-150.
- [7] 陈兰珍,赵静,薛晓锋,等. 一种快速定量蜂蜜品质的近红外光谱方法: 中国, 10141388A[P]. 2009-04-22.
- [8] 纪淑娟,罗匀,李东华,等. 蜂蜜颜色对近红外光谱检测模型建立的影响[J]. 食品工业科技, 2010, 31(8): 345-346.
- [9] 李水芳,张欣,单杨,等. 近红外光谱检测蜂蜜中可溶性固形物含量和水分的的应用研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(9): 2377-2380.
- [10] 侯瑞丽,程玉来,重腾和明. 采用近红外光谱技术检测蜂蜜中蔗糖含量的研究[J]. 食品工业, 2007(2): 57-58.
- [11] 李水芳,单杨,朱向荣,等. 近红外透射反射光谱用于检测蜂蜜加入麦芽糖浆掺假[J]. 食品科技, 2010, 35(12): 299-303.
- [12] 李水芳,单杨,范伟,等. 基于MCCV奇异样本筛选和CARS变量选择法对蜂蜜pH和酸度的近红外光谱检测[J]. 食品科学, 2011, 32(8): 182-185.
- [13] 庞国芳,刘永明,曹彦忠,等. GB/T 18932.18-2003《蜂蜜中羟甲基糠醛含量的测定方法液相色谱-紫外检测法》中华人民共和国国家标准[S]. 北京: 2003.
- [14] 李水芳,单杨,张欣,等. 蜂蜜用葡萄糖溶液掺假的近红外光谱检测[J]. 食品研究与开发, 2011, 32(5): 114-119.
- [15] 梁奇峰,彭梦侠,林鹏. 纯蜂蜜与掺假蜂蜜的近红外光谱鉴别研究[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(1): 34-35.
- [16] 郝勇,蔡文生,邵学广,等. 复杂样品近红外光谱定量分析模型的构建方法[J]. 高等学校化学学报, 2009, 30(1): 28-31.
- [17] 吴翊,李永乐,胡庆军. 应用数理统计[M]. 长沙: 国防科技大学出版社, 1995: 79-82.
- [18] 汪家政,范明. 蛋白质技术手册[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [19] 褚卓栋,肖亚兵,刘文菊,等. 高压密闭消解土壤砷、汞、铅、镉酸体系比较[J]. 中国环境监测, 2009, 25(5): 57-61.
- [20] 杨凤丽,朱晓霞,胡白石,等. 重金属汞单克隆抗体的制备及鉴定[J]. 高技术通讯, 2008, 18(5): 531-536.
- [21] 黄佳俊,王菊芳,刘功良,等. 重金属汞螯合物人工抗原的合成与鉴定[J]. 中国生物工程杂志, 2008, 28(2): 71-75.
- [22] Blake DA, Chakrabart P, Kbosraviani M, et al. Metal binding Properties of a monoclonal antibody, directed toward metal-chelate complexes[J]. The Journal of Biological Chemistry, 1996, 271(44): 27677-27685.
- [23] 尚瑛达,张介民. 浅谈粮油食品中汞的测定[J]. 四川粮油科技, 2002, 66(2): 49-52.
- [24] 林新花,罗有雄. 样品处理方法对测定汞的影响[J]. 广东微量元素科学, 2003, 10(3): 57-60.

(上接第88页)

2004, 21(4): 54-56.

[4] 赵英,韩淑云. 微量汞的紫外分光光度法测定[J]. 西安工业学院学报, 1993, 13(2): 128-131.

[5] 刘超,童朝明. 微波消解-氢化物发生原子荧光法测定土壤中的汞[J]. 杭州农业科技, 2005, 6: 18-20.

[6] 麻丽华. 原子吸收法对污泥中重金属含量的检测[J]. 常州轻工职业技术学院学报, 2010, 3: 26-30.

[7] 蔡述伟,程青. 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定地下水中痕量元素[J]. 净水技术, 2011, 30(4): 56-58.

[8] 刘功良,王菊芳. 重金属离子的免疫检测研究进展[J]. 生物工程学报, 2006, 22(6): 877-881.

[9] 江天久,牛涛. 重金属污染物的免疫学检测技术的研究进展[J]. 生态环境, 2005, 14(4): 590-595.

[10] Wylie DE, Carlson LD, Carlson R, et al. Detection of mercuric ions in water by ELISA with a mercury-specific antibody[J]. ANALYTICAL BIOCHEMISTRY, 1991, 194: 381-387.

[11] Wang S, Allan R, Hill A, et al. Rapid enzyme immunoassays for the detection of carbaryl and methoprene in grains[J]. Journal

of Environmental Science and Health, Part B, 2002, 37(6): 521-532.

[12] 汪家政,范明. 蛋白质技术手册[M]. 北京: 科学出版社, 2002.

[13] 褚卓栋,肖亚兵,刘文菊,等. 高压密闭消解土壤砷、汞、铅、镉酸体系比较[J]. 中国环境监测, 2009, 25(5): 57-61.

[14] 杨凤丽,朱晓霞,胡白石,等. 重金属汞单克隆抗体的制备及鉴定[J]. 高技术通讯, 2008, 18(5): 531-536.

[15] 黄佳俊,王菊芳,刘功良,等. 重金属汞螯合物人工抗原的合成与鉴定[J]. 中国生物工程杂志, 2008, 28(2): 71-75.

[16] Blake DA, Chakrabart P, Kbosraviani M, et al. Metal binding Properties of a monoclonal antibody, directed toward metal-chelate complexes[J]. The Journal of Biological Chemistry, 1996, 271(44): 27677-27685.

[17] 尚瑛达,张介民. 浅谈粮油食品中汞的测定[J]. 四川粮油科技, 2002, 66(2): 49-52.

[18] 林新花,罗有雄. 样品处理方法对测定汞的影响[J]. 广东微量元素科学, 2003, 10(3): 57-60.