

# 近红外光谱法测定蜂蜜中主要成分的可行性研究

屠振华<sup>1</sup>, 籍保平<sup>1</sup>, 孟超英<sup>2</sup>, 朱大洲<sup>3</sup>, 王林舸<sup>1</sup>, 庆兆坤<sup>1\*</sup>

1. 中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083
2. 中国农业大学信息与电气工程学院, 北京 100083
3. 国家农业信息工程技术研究中心, 北京 100097

**摘要** 以153个单植物源和混合植物源蜂蜜样品为研究对象,使用3种近红外光谱仪(FT型、CCD型、PDA型)采集蜂蜜的透反射和透射光谱,并应用近红外定量分析技术进行蜂蜜中主要成分(水分含量、果糖含量、葡萄糖含量)的检测研究。用偏最小二乘回归(partial least square regression, PLSR)方法分别建立了蜂蜜水分含量、果糖含量、葡萄糖含量的近红外定量分析模型。结果表明,水分含量、果糖含量、葡萄糖含量的相关系数( $r$ )分别达到0.978 5, 0.931 1和0.890 7,预测误差均方根(RMSEP)分别为0.410 8(%), 1.914 4(%)和2.531 9(%)。研究表明基于近红外光谱的蜂蜜主要成分快速无损检测准确度高,具有很高的实用价值。

**关键词** 蜂蜜; 近红外光谱; 水; 果糖; 葡萄糖

**中图分类号**: O657.3; S37 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)12-3291-04

## 引言

蜂蜜是指蜜蜂采集植物的花蜜或者分泌物经自身含有的特殊物质进行充分酿造而成的甜味物质,蜂蜜中主要成分是糖类物质,约占蜂蜜的3/4,其中果糖和葡萄糖含量最高,其次是蔗糖、麦芽糖、曲二糖等,而蜂蜜中水分含量是一个衡量成熟度和货架期的重要指标。作为蜂蜜中的主要成分,水分、果糖、葡萄糖含量分别占蜂蜜质量的17%, 38%, 31%左右<sup>[1]</sup>,其传统化学检测方法费时、费力、因此无法做到快速、无损检测。近红外光谱技术<sup>[2]</sup>具有快速、简便、无样品预处理、无损伤等特点,并结合化学计量学方法提取光谱有效信息进行样品定性或定量分析被应用到很多领域,尤其在食品的无损检测方面显现出巨大优势<sup>[3]</sup>。国外有学者研究了近红外光谱法对于蜂蜜中主要成分检测的可行性<sup>[4-6]</sup>,然而所采用的仪器较为单一,对光谱采集方式未作深入讨论。

本文采用现在常用的3种不同类型的近红外光谱仪,同时采用了近红外光谱技术检测液体时最常用的透射技术和透反射技术,分别检测了蜂蜜中水分、果糖、葡萄糖含量,并建立其定量分析模型。通过分析、比较不同仪器和光谱采集方式下的近红外检测效果,研究了近红外光谱技术在检测蜂

蜜主要成分中的可行性。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 蜂蜜样品的采集

本研究分别采集了四川、青海、江苏、山西、山东、宁夏、浙江、福建、云南、贵州、河南、吉林、江西、湖南、湖北、河北、安徽、甘肃、新疆、河北、北京等全国各个蜂蜜著名产地的蜂蜜样品,不仅充分代表国内样品品种和产地的特性,也代表了我国蜂蜜的主要出口品种的特征。本研究的蜂蜜品种也具有很好的代表性,共收集洋槐、琵琶、枣花、五味子、蒲公英、益母草、黄连、紫云英、荆条、党参、雪脂莲、荔枝、椴树、兰花草、枸杞、菊花、桂花、玫瑰花、橄榄、山茶、油菜、柑橘、白刺花、罗布麻、丹参25种单植物源蜂蜜,以及混合植物源蜂蜜共153个蜂蜜样品。

### 1.2 光谱采集仪器及方法

本实验中为了充分研究近红外技术检测对蜂蜜主要成分的检测的可行性,采用了常见的3种近红外光谱仪(傅里叶型、CCD型、PDA型)和2种不同的采集方式(样品池透射、光纤透反射)共4种采集形式来采集蜂蜜的近红外光谱。

具体4种采集形式的仪器和方法如下:蜂蜜的傅里叶透

收稿日期: 2008-12-30, 修订日期: 2009-04-02

基金项目: 国家“十一五”重大科技专项项目(2006BAD05A06-Z1), 中国农业大学科研启动基金项目(2007052)资助

作者简介: 屠振华, 1983年生, 中国农业大学食品科学与营养工程学院在读博士研究生

\* 通讯联系人 e-mail: qingzhaoshen@cau.edu.cn

射光谱采集所采用仪器型号为 ISF/28N 型傅里叶型近红外,附件为透射池,光程为 20 mm,扫描谱区为 3 600~12 500  $\text{cm}^{-1}$ ;而分辨率为 8  $\text{cm}^{-1}$ ,扫描次数为 32 次取平均;蜂蜜的傅里叶透反射光谱采集采用仪器型号为 ISF/28N 型傅里叶型近红外,附件:2 mm 液体透反射光纤,扫描谱区为 3 600~12 500  $\text{cm}^{-1}$ ,分辨率为 8  $\text{cm}^{-1}$ ,扫描次数为 32 次取平均;蜂蜜的 CCD 透反射近红外光谱用 CCD 近红外光谱仪(AvaSpec-2048, avantes, The Netherlands)测量,光谱范围 580~1 100 nm,CCD 积分时间为 4 ms,扫描次数为 100,透射光程为 20 mm,以空气作为参比;蜂蜜的 PDA 透反射近红外光谱用便携式 PDA 近红外快速分析仪(EWS-512-NIR, MicronOSI, USA)测量,光谱范围 1 000~1 600 nm,扫描次数为 100,透射光程为 2 mm,以空气作为参比。

### 1.3 蜂蜜主要成分含量的测定

本实验中蜂蜜的水分含量按照商业部标准 SN/T 0852—2000(进出口蜂蜜检验办法)测定,蜂蜜的果糖、葡萄糖含量按照国标 GB/T 18932.22—2003(蜂蜜中果糖、葡萄糖、蔗糖、麦芽糖含量的测定方法—液相色谱示差折光检测法)测定。

### 1.4 回归模型评价指标

由于每次测量的蜂蜜光谱总体能量不同,光谱间差异较大。为了消除由于仪器每次测量所带来的能量差异,本研究

在数据分析和数学建模前,分别对校正集和预测集光谱进行标准化(Auto-scaling)处理,然后利用偏最小二乘回归法(PLSR)对试验数据进行多元统计分析。应用非线性迭代偏最小二乘(NIPALS)算法求取偏最小二乘因子。校正模型的最佳因子个数(#LV)由舍一交互验证法(LOOCV)的预测残差平方和(PRESS)来确定。数据预处理和建模过程中的所有计算均由自编的 MATLAB 7.0 程序完成。校正模型的性能通过相关系数( $r$ )评价其相关性,校正误差均方根(RMSEC)作为校正集的评估标准,预测误差均方根(RMSEP)反映模型对未知样本的预测效果。

## 2 结果与讨论

### 2.1 近红外图谱分析及分析波段的选取

图 1 为 153 个蜂蜜样本 4 种不同的采集形式的近红外光谱图。对于傅里叶 2 mm 透反射光谱,采用近红外谱区全谱(800~2 500 nm)的信息,而傅里叶 20 mm 透射光谱图在 1 370 nm 后光谱严重溢出,故取 800~1 370 nm 的光谱为使用光谱,对于 CCD 型和 PDA 型的光谱仪,分别采用其采集到的可见/近红外波段的(586~1 100 nm)和中波近红外(1 000~1 600 nm)的光谱图。

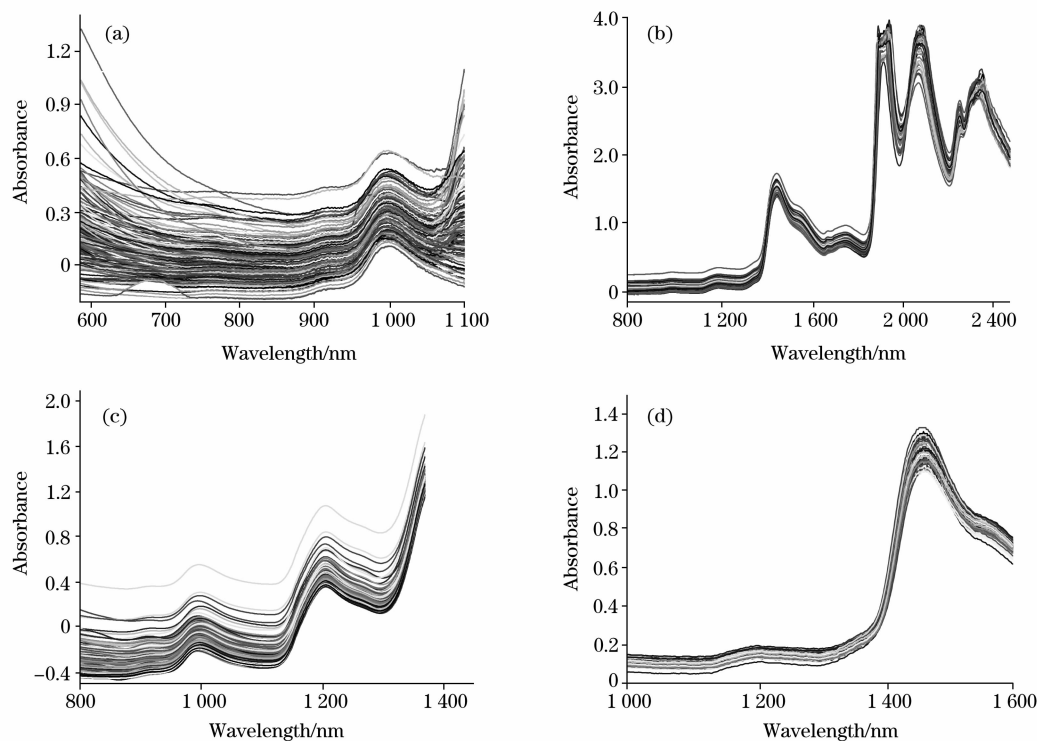


Fig. 1 Spectra of honey samples

(a): Transflectance of CCD-NIR; (b): Transflectance of FT-NIR;  
(c): Transmittance of FT-NIR; (d): Transflectance of PDA-NIR

### 2.2 异常样本的剔除和样本集划分

异常样本会影响模型的稳健性和预测精度,因此,为了建立可靠、稳定的近红外定量分析模型,需在建模前进行异

常样本的剔除。本研究利用外在学生化残差-杠杆值图<sup>[7]</sup>来剔除异常样本。挑选有代表性的建模样品是近红外分析中很重要的一个环节,因为样品的种类、化学组成、物理结构、

颗粒大小、生长环境、季节变化等都可能致相同含量的样品间光谱差异巨大,以至于影响最终的建模结果及模型的稳定性,因此必须从大量的样品中挑选部分样品,这部分样品既代表化学成分所能覆盖的范围,又能充分代表原来样品的全部背景信息<sup>[8]</sup>。为了更好地体现模型的稳定性,本实验首先根据 153 个蜂蜜各成分的分布按照 K-S 法<sup>[9]</sup>进行了样品集的选择,然后进行模型建立,各理化指标分组后的样品统计

数据见表 1。

### 2.3 蜂蜜主要成分近红外定标模型的建立

对于蜂蜜中水分、果糖、葡萄糖这 3 种主要成分,分别建立了 3 种近红外光谱仪(傅里叶型、CCD 型、PDA 型),和两种不同的采集方式(样品池透射、光纤透反射)共 4 种采集形式下的 PLS 模型,模型结果见表 2。

Table 1 Statistic major components of calibration and prediction sets of honey

采集方式	指标	样品集	数量	范围/(g/100 g)	均值/(g/100 g)	标准差/(g/100 g)
FT(透反射)	水	校正集	102	15.084 6~23.484 7	18.294 5	1.729 1
		预测集	43	15.670 7~21.023 3	17.544 2	1.179 6
	果糖	校正集	65	17.9~43	34.835 4	4.883 2
		预测集	16	31~40.8	35.15	2.375 7
	葡萄糖	校正集	55	19.5~36.2	30.610 9	3.989 1
		预测集	18	25.5~37.5	31.816 7	3.435 5
FT(透射)	水	校正集	99	14.068 8~23.172 1	18.014 1	1.675 3
		预测集	42	15.787 9~21.140 5	17.745 1	1.110 3
	果糖	校正集	54	18.6~43.9	35.244 4	4.760 1
		预测集	26	17.9~40.8	34.526 9	4.285 5
	葡萄糖	校正集	72	19.4~39.2	30.240 3	4.427 5
		预测集	17	24.6~37.7	32.188 2	4.370 5
CCD(透反射)	水	校正集	98	14.068 8~21.531 2	17.874 9	1.442 9
		预测集	42	15.514 4~21.570 2	18.073 5	1.563 3
	果糖	校正集	49	17.9~43.1	34.395 9	5.433 5
		预测集	24	20.6~40.8	35.204 2	4.425 1
	葡萄糖	校正集	68	19.4~39.2	30.320 6	4.863 2
		预测集	22	24.6~41.3	31.186 4	4.390 9
PDA(透反射)	水	校正集	102	15.084 6~18.196 4	18.196 4	1.465 8
		预测集	32	15.514 4~18.718 1	17.150 7	0.882 6
	果糖	校正集	59	17~43	34.284 7	4.826 2
		预测集	19	23~39.8	35.552 6	4.476 7
	葡萄糖	校正集	67	19.5~39.2	30.619 4	4.551 6
		预测集	22	21.3~41.3	31.222 7	4.776 7

Table 2 PLS results of the NIR spectra obtained by different measure methods

采集方式	区间	指标	单位	校正集					预测集		
				<i>n</i>	#LV	<i>r</i>	RMSEC	RSD <sub>C</sub> /%	<i>n</i>	RMSEP	RSD <sub>P</sub> /%
FT(透反射)	800~2 500 nm	水	g/100 g	102	6	0.975 8	0.376 3	2.06	43	0.410 8	2.34
		果糖	g/100 g	65	5	0.931 1	1.846 5	5.30	16	1.914 4	5.45
		葡萄糖	g/100 g	55	6	0.829 1	2.230 2	7.29	18	2.804	8.81
FT(透射)	800~1 370 nm	水	g/100 g	99	9	0.976	0.365 2	2.03	42	0.422 7	2.38
		果糖	g/100 g	54	6	0.929 7	1.752 7	4.97	26	2.202 6	6.38
		葡萄糖	g/100 g	72	9	0.890 7	2.012 3	6.65	17	2.531 9	7.87
CCD(透反射)	586~1 100 nm	水	g/100 g	98	8	0.954 7	0.429 5	2.4	42	0.515	2.85
		果糖	g/100 g	49	8	0.914 3	2.200 8	6.4	24	2.294 3	6.52
		葡萄糖	g/100 g	68	7	0.772 9	3.085 6	10.18	22	3.410 3	10.94
PDA(透反射)	1 000~1 600 nm	水	g/100 g	102	8	0.935 2	0.518 9	2.85	32	0.681	3.97
		果糖	g/100 g	59	7	0.943	1.606	4.68	19	2.107 5	5.93
		葡萄糖	g/100 g	67	5	0.822 5	2.588 6	8.45	22	2.798 8	8.96

通过表 2 可以看出,无论是利用短波的 CCD 光谱仪、中波的 PDA 外光谱仪、全谱的傅里叶光谱仪,还是利用

透射、透反射采集方式,近红外光谱法在检测蜂蜜中主要成分中都取得了较好的结果。其中对于水分含量的检测 4 种采

集形式下, 相关系数( $r$ )均达到 0.93 以上, 预测误差均方根(RMSEP)均小于 0.7(%) , 模型精度很高。在这 4 种采集形式中, 利用傅里叶透反射方式的检测效果最佳, 相关系数( $r$ )为 0.975 8, 预测误差均方根(RMSEP)达到 0.410 8(%)。同样对于果糖, 各种采集方式也得到了很高的检测精度, 相关系数( $r$ )均达到 0.91 以上, 预测误差均方根(RMSEP)均小于 2.3(%) , 其中也是利用傅里叶透反射方式的检测效果最佳, 相关系数( $r$ )为 0.931 1, 预测误差均方根(RMSEP)达到 1.914 4(%)。对于葡萄糖, 近红外检测的精度较水分和果糖低, 但也完全满足快速、无损检测的要求, 其最佳模型的由傅里叶短波透射得到, 相关系数( $r$ )为 0.890 7, 预测误差均方根(RMSEP)达到 2.531 9(%)。

### 3 结 论

本研究采集了来自全国 25 种单植物源和其他多植物源的 153 份的蜂蜜样品, 研究了 3 种近红外光谱仪(傅里叶型、CCD 型、PDA 型), 和两种不同的采集方式(样品池透射、光纤透反射)共 4 种采集形式, 分析预测蜂蜜中水分、果糖、葡萄糖这 3 种主要成分, 同时比较了不同类型的光谱仪和不同形式的采集方式对模型精度的影响。本研究的结果表明, 应用近红外光谱技术对蜂蜜的主要成分进行快速无损检测具有很高的精度, 同时具有很高的实际使用价值。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] White J W, Riethof M L, Subers M H, et al. Technical Bulletin, 1962, 1261: 1.
- [ 2 ] Dull G, Birth G S, Smittle D A, et al. Journal of Food Science, 1989, 54(2): 393.
- [ 3 ] Zhu D Z, Ji B P, Meng C Y, et al. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007, 55: 5423.
- [ 4 ] Qiu P Y, Ding H B, Tang Y K, et al. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1999, 47: 2760.
- [ 5 ] Garcia-Alvarez J F, Huidobro M H, Rodriguez-Otero J L. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2000, 48: 5154.
- [ 6 ] Luiz C M P, Waldomiro B N, Maria C M, et al. Talanta, 2007, 71(5): 1926.
- [ 7 ] Otto M wrote, Shao X G, Cai W S, et al. Chemometrics: Statistics and Computer Application in Analytical Chemistry(化学计量学: 统计学与计算机在分析化学中的应用). Translated by SHAO Xue-guang, CAI Wen-sheng, XU Xiao-jie(邵学广, 蔡文生, 徐筱杰, 译). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2003.
- [ 8 ] YAN Yan-lu, ZHAO Long-lian, HAN Dong-hai, et al(严衍禄, 赵龙莲, 韩东海, 等). Foundation and Application of Near-Infrared Spectra Analysis(近红外光谱分析基础与应用). Beijing: China Light Industry Press(北京: 中国轻工业出版社), 2005. 1.
- [ 9 ] Kennard R W, Stone L A. Technometrics, 1969, 11: 137.

## Possibilities of Near-Infrared Spectroscopy for the Assessment of Principle Components in Honey

TU Zhen-hua<sup>1</sup>, JI Bao-ping<sup>1</sup>, MENG Chao-ying<sup>2</sup>, ZHU Da-zhou<sup>3</sup>, WANG Lin-ge<sup>1</sup>, QING Zhao-shen<sup>1\*</sup>

1. College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China

2. College of Information and Electrical Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China

3. National Engineering Research Center for Information Technology in Agriculture, Beijing 100097, China

**Abstract** The potential of near infrared spectroscopy (NIR) as a nondestructive method for determining the principle components of honeys was studied for 153 unifloral honeys and multifloral honey samples. Fourier transform near-infrared spectroscopy (FT-NIR), CCD near-infrared spectroscopy and PDA near-infrared spectroscopy were evaluated to quantitatively determine water content, fructose content and glucose content in honey. On the basis of partial-least square (PLS) regression, the models of honey were compared. The best calibration model gives the correlation coefficients of 0.978 5, 0.931 1 and 0.890 7 for water, fructose and glucose, respectively, with the root mean square error of prediction (RMSEP) of 0.410 8(%) , 1.914 4(%) and 2.531 9(%) respectively. The results demonstrated that near-infrared spectrometry is a valuable, rapid and nondestructive tool for the quantitative analysis of the principle components in honey.

**Keywords** Honey; Near infrared spectroscopy; Water; Fructose; Glucose

\* Corresponding author

(Received Dec. 30, 2008; accepted Apr. 2, 2009)