

蜂蜜理化性质快速检测中红外光谱技术运用分析

苏婷婷, 蔡健志*, 姜卓兵, 欧阳蕾

(广西梧州制药(集团)股份有限公司, 梧州 543002)

摘要: **目的** 本研究旨在探索中红外光谱技术在蜂蜜理化性质快速检测中的应用。**方法** 以120个蜂蜜样品为对象, 检测其理化性质, 利用中红外光谱技术采集样品的光谱数据, 结合PLSR模型进行数据分析。通过对近红外和中红外光谱的融合, 进一步分析其对定量精度的影响, 并评估光谱融合技术的效果。**结果** PLSR模型在果糖、葡萄糖、水分等主要理化指标的定量分析中表现出较高的预测精度, 相关系数 R^2 均大于0.9。光谱融合技术在脯氨酸等微量成分的检测中显著提高了预测精度。**结论** 中红外光谱技术结合PLSR模型能够有效实现蜂蜜理化性质的快速定量检测, 特别是在糖类和水分的检测中具有良好的效果。

关键词: 蜂蜜; 中红外光谱技术; 偏最小二乘回归; 光谱融合

0 引言

蜂蜜是一种由蜜蜂采集植物花蜜、分泌物或蜜露, 经酶促转化形成的天然甜味物质, 广泛应用于食品、医药和保健领域, 其理化性质(如糖类、水分、pH值、电导率等)直接影响质量与功能, 准确检测这些指标对品质控制至关重要。传统检测方法如气相色谱、液相色谱和化学滴定尽管精确, 但操作复杂、耗时耗力且成本高, 难以满足现代食品产业对快速、大批量检测的需求^[1]。红外光谱技术以其操作简便、检测速度快和高灵敏度等优势, 成为蜂蜜理化性质检测的重要手段, 其中近红外(NIR)和中红外(MIR)光谱技术的应用尤为广泛。MIR通过测量分子振动能级变化, 快速、无损分析样品化学成分, 特别是在糖类、水分和酸度等检测中表现出高精度^[2]。结合偏最小二乘回归(PLSR)模型, 可以克服光谱数据中多重共线性问题, 进一步提高检测的准确性与可靠性^[3]。本文旨在探索MIR技术与PLSR模型在蜂蜜理化性质快速检测中的应用, 对果糖、葡萄糖、水分等主要成分及脯氨酸等微量成分进行高效定量分析, 为蜂蜜品质控制提供一种绿色环保、快速高效的解决方案, 推动食品检测技术向智能化方向发展, 同时为农业与食品产业的质量检测提供重要参考。

1 材料与方法

1.1 样品选择与制备

本研究使用的蜂蜜样品包括120个不同种类的蜂蜜, 涵盖了荆花蜜、洋槐蜜、枣花蜜、油菜蜜等常见品种。每种蜂蜜样品的重量均为1公斤, 并根据不同的采集时间、地理位置和花源进行分类, 以确保样品的全面性和代表性。所有蜂蜜样品在

实验前都经过过滤, 以去除杂质和悬浮颗粒, 从而获得纯净的蜂蜜样品。样品的存储条件经过严格控制, 以保持蜂蜜的理化性质稳定^[4]。蜂蜜样品在采集后立即存储于4°C的冷藏环境中, 避免阳光直射和高温对蜂蜜中成分的影响。实验前将蜂蜜样品从冷藏环境中取出, 并在室温下静置24小时, 以确保样品在测量过程中达到温度平衡^[5]。部分蜂蜜样品在分析前经过稀释处理, 以便光谱测量中获得更清晰的信号, 特别是对于黏度较高的样品, 稀释有助于光谱信号的稳定性和一致性。

1.2 实验设备与参数

本研究采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR), 该设备能够精确测量样品的中红外光谱。具体使用的型号为PerkinElmer FT-IR光谱仪, 配备液体样品池和透射模式附件, 光程为2毫米, 扫描范围设定为 4000 cm^{-1} 至 400 cm^{-1} , 分辨率为 4 cm^{-1} 。每个样品的光谱采集通过64次扫描累加, 以降低背景噪声, 获得高信噪比的光谱数据。为了消除环境温度对光谱测量的影响, 样品提前一天置于实验室环境中, 使样品与设备保持相同的温度。光谱测量过程中, 每小时会进行一次背景扫描, 确保设备在整个实验过程中保持最佳状态。在数据采集过程中, 光谱仪内置的空气背景光谱用于校正样品光谱, 确保吸收信号的准确性。对于中红外光谱的测量, 采用ATR(衰减全反射)技术进行数据采集, 这种技术不需要样品进行复杂的预处理, 能够快速获得样品的红外光谱特征, 尤其适用于黏度较高的蜂蜜样品^[6]。为了确保实验结果的准确性, 所有样品的光谱采集在相同的光学配置和实验条件下进行。实验中还配备了恒温水浴装置和超纯水系统, 用于稀释高浓度的蜂蜜样品, 以便获得更好的光谱信号。

1.3 数据分析方法

本研究采用PLSR建立光谱与理化指标之间的映射关

第一作者: 苏婷婷, 硕士, 工程师, 研究方向为药物分析及稳定性研究。

* 通信作者: 蔡健志, 工程师, 研究方向为药物理化检测技术。E-mail: 124942533@qq.com

系。首先将 120 个蜂蜜样品划分为建模集和验证集, 使用建模集的光谱数据和理化指标数据训练 PLSR 模型。模型的优化过程中, 通过交叉验证的方法选择最佳的潜在变量数, 确保模型的稳定性和预测能力。对于模型的评价, 采用相关系数 (r^2) 和均方根误差 (RMSE) 作为模型性能的指标, r^2 用于衡量模型的拟合优度, 而 RMSE 则用于评估模型的预测误差 [7]。最后, 基于 PLSR 模型的预测结果, 分析蜂蜜理化指标的定量能力, 重点考察果糖、葡萄糖、还原糖、水分、pH 值等指标的预测精度。同时, 为了探讨光谱融合技术对检测精度的影响, 本研究将中红外光谱与近红外光谱进行融合, 通过遗传算法 (GA) 筛选出最优变量, 进一步提升模型的定量分析能力。

2 结果与分析

2.1 蜂蜜理化性质的数据分析

表 1 展示了不同蜂蜜样品的理化指标的平均值、标准偏差、最小值和最大值。从表中可以看出, 果糖和葡萄糖的含量较高, 分别占到总糖含量的 60% 以上, 而蔗糖和麦芽糖的含量则较低。水分含量与黏度之间呈现出明显的负相关, 水分含量较低的样品, 其黏度普遍较高 [8]。pH 值与电导率呈现正相关, 说明矿物质含量较高的蜂蜜样品, 电导率也相对较高。脯氨酸的含量反映了蜂蜜中氨基酸的含量, 对于蜂蜜的抗氧化性能有一定影响。

表 1 不同蜂蜜样品的理化指标的平均值、标准偏差、最小值和最大值

指标	平均值	标准偏差	最小值	最大值
果糖(g/100 mL)	38.56	4.23	19.5	47.1
葡萄糖(g/100 mL)	29.34	3.57	1.6	34.6
水分(%)	21.94	3.12	16.9	31.8
pH 值	4.43	0.68	3.5	7.2
电导率($\mu\text{S}/\text{cm}$)	265.11	50.39	100	708
黏度(Pa·s)	3.72	1.83	0.25	16.4
脯氨酸(mg/kg)	293.96	98.09	112	500

2.2 中红外光谱图谱分析

通过中红外光谱技术 (MIR) 对所有蜂蜜样品的光谱图进行了分析, 结果见图 1 和表 2, 蜂蜜样品在不同波数范围内呈现出独特的吸收峰, 尤其是在 900~1500 cm^{-1} 范围内, 反映了蜂蜜中糖类(如果糖和葡萄糖)的特征吸收。在 1045 cm^{-1} 附近的 C—O 伸缩振动吸收峰, 这是蜂蜜中糖类的重要特征。在 2900 cm^{-1} 附近, 还可以观察到与蜂蜜中水分和糖类分子中 C—H 键振动相关的吸收峰。

图 1 中展示了塑料袋与聚乙烯、塑料袋与油酰胺在中红外波段的吸收特征对比, 进一步证明了中红外光谱技术在分子化学键特征分析中的显著优势。这种技术通过捕捉 C—H、C=O 及 O—H 等官能团的振动信号, 为复杂混合物(如蜂蜜)成分的精确分析提供了可能性。通过对这些光谱特征的分析, 可以发

现蜂蜜的不同成分在中红外波段有良好的区分度。例如, 水分的吸收峰主要集中在 3500~3700 cm^{-1} , 而糖类的特征吸收则集中在 900~1500 cm^{-1} 范围内。

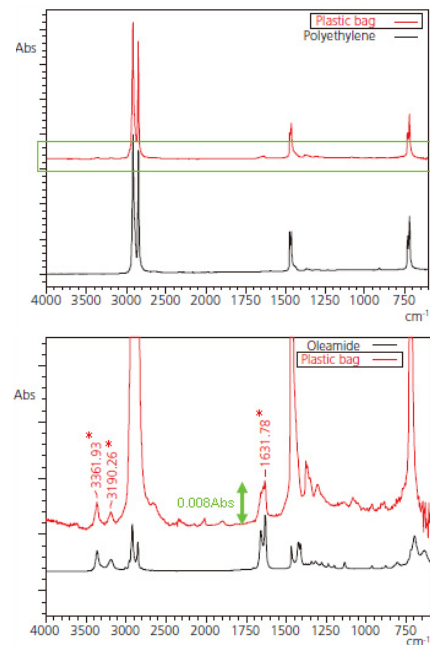


图 1 塑料袋与聚乙烯、塑料袋与油酰胺的中红外光谱图对比

表 2 中红外光谱图谱分析结果

波数范围(cm^{-1})	吸收峰特征	对应成分
900~1500	C—O 伸缩振动	糖类(果糖、葡萄糖等)
2900~3000	C—H 伸缩振动	水分、糖类
3500~3700	O—H 伸缩振动	水分

2.3 PLSR 回归模型结果

表 3 展示了模型的预测结果, 包括不同理化指标的相关系数 (r^2) 和均方根误差 (RMSE)。结果表明, 模型对于果糖、葡萄糖、水分、黏度和 pH 值的预测精度较高, r^2 均大于 0.9, 说明这些指标在红外光谱中的特征信号较为显著, 能够被模型准确捕捉。而对于脯氨酸和淀粉酶值, 模型的预测精度相对较低, 可能是由于这些成分的含量较低, 其在光谱中的信号较弱。

结果表明, PLSR 模型能够较好地实现蜂蜜主要理化性质的快速定量分析, 尤其是在糖类和水分含量方面具有较高的预测精度。同时, 模型的稳健性较强, 验证集与训练集的预测误差接近, 说明模型具有较好的泛化能力。

如图 2 所示, 样品 B 的中红外光谱图进一步展示了蜂蜜样品在不同波段的典型吸收特征。例如, 在 3378.73 cm^{-1} 波段出现了与水分 O—H 伸缩振动相关的吸收峰, 而在 1034.18 cm^{-1} 波段可见与糖类 C—O 伸缩振动相关的强吸收信号。此外, 1739.51 cm^{-1} 附近的吸收峰可能与羰基 (C=O) 的振动有关, 表明蜂蜜中可能含有少量有机酸或其他含羰基的化合物。图 2 的结果清晰地表明, 中红外光谱技术能够区分蜂蜜中不同的化学成分, 为主要成分的定量分析提供了重要依据。

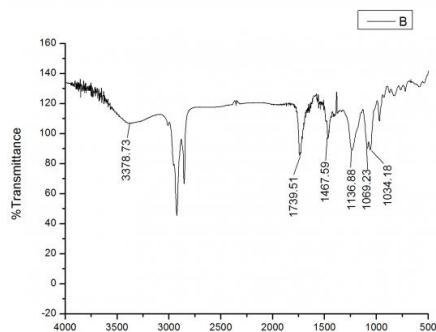


图2 样品B的中红外光谱图

表3 PLSR 回归模型结果

理化指标	相关系数(r^2)	训练集 RMSE	验证集 RMSE
果糖(g/100 mL)	0.931	1.042	1.123
葡萄糖(g/100 mL)	0.854	1.092	1.559
水分(%)	0.990	0.337	0.497
pH 值	0.984	0.172	0.321
电导率($\mu\text{S}/\text{cm}$)	0.983	25.015	49.27
黏度(Pa·s)	0.980	0.403	0.662
脯氨酸(mg/kg)	0.614	53.87	54.95

3 讨论

3.1 中红外光谱技术的优势与不足

中红外光谱技术(MIR)在蜂蜜理化性质的快速检测中展现了明显的优势。中红外光谱能够直接检测分子中的化学键振动,尤其是C—H、O—H和C—O等官能团,这使得它对蜂蜜中的糖类、水分及其他关键成分具有较高的灵敏度。例如,研究表明,MIR在检测果糖、葡萄糖等成分时表现出较高的准确性,能够通过特征波段对这些成分进行精确量化。与近红外光谱相比,中红外光谱的吸收峰分布较为明显且分辨率更高,这为模型的建立提供了更多的信息,从而提高了定量分析的可靠性^[9]。然而,中红外光谱技术也存在一定的不足。由于中红外光谱主要依赖于ATR(衰减全反射)附件进行测量,这类设备通常体积较大且价格昂贵,使得其在实际应用中的普及性受到限制。中红外光谱对样品的要求较高,蜂蜜中的高水分含量容易对光谱产生干扰,导致部分数据难以处理。同时对于某些含量较低的成分,如脯氨酸和淀粉酶值,由于信号较弱,MIR对其定量精度有限,无法达到较高的准确性。这也表明中红外光谱技术在检测复杂样品时,可能需要与其他技术手段结合以获得更全面的分析结果。

3.2 光谱融合的效果与前景

光谱融合技术,即将近红外光谱(NIR)和中红外光谱(MIR)信息进行结合,是当前提高蜂蜜理化性质检测精度的一个重要方向。通过光谱融合,可以综合利用NIR和MIR的各自优势,补充单一光谱技术的不足。例如,NIR在检测蜂蜜中的水分、还原糖等成分时具有较好的定量效果,而

MIR则对糖类的特征吸收峰更为灵敏,融合这两者的信息可以有效提高对成分的全面量化能力。研究表明,在脯氨酸含量的检测中,光谱融合后的模型精度有所提升,验证集的RMSEP值由54.95 mg/kg下降到49.57 mg/kg,表明融合技术能够在一定程度上增强定量分析的精确性。尽管光谱融合在提升定量分析方面显示了潜力,但仍面临一些技术挑战。光谱数据的处理和变量筛选是关键,如何从海量的光谱数据中提取出有效信息,是当前研究的难点之一;融合数据时的算法选择也需要优化,常用的遗传算法等方法虽然能够筛选变量,但对数据预处理的限制可能导致部分有效信息丢失。未来光谱融合技术的发展需要进一步完善算法,优化数据处理流程,以提升模型的鲁棒性和适用性^[10]。

3.3 结论

本研究通过中红外光谱技术结合PLSR回归模型,成功建立了蜂蜜理化性质的快速定量检测模型,尤其在糖类、水分和pH值等主要理化指标上,模型展现了较高的预测精度。同时,研究还探讨了近红外与中红外光谱的融合效果,结果表明光谱融合能够有效提升对部分理化指标的定量精度,特别是在脯氨酸等微量成分的检测中表现出更好的效果。随着光谱技术的不断发展及设备成本的降低,结合人工智能等新兴技术的应用,红外光谱技术有望在蜂蜜及其他食品快速检测领域获得更广泛的应用,并进一步提升定量检测的精度与效率。

参考文献

- [1] 乔宁,饶敏,黄雪媛,等.基于便携式近红外光谱仪和随机森林方法快速鉴别蜂蜜品种[J].中国口岸科学技术,2024,6(08):75-80.
- [2] 窦文卿,郭文丽,柴春祥.光谱技术在蜂蜜品质检测中的研究进展[J].食品安全导刊,2023,(32):175-177.
- [3] 曾薇,谭成森,苏元翠,等.基于中红外光谱的含钩吻蜂蜜鉴别研究[J].光通信技术,2023,47(06):77-82.
- [4] 张广琪,甘芝霖,杨阳,等.基于红外光谱技术的蜂蜜理化性质快速检测[J].农业工程学报,2023,39(10):275-284.
- [5] 问亚琴,张金振,罗帅.氨基酸含量结合多元统计分析对蜂蜜品种的判别[J].食品工业科技,2023,44(20):305-310.
- [6] 李丹,马兰婷,范剑,等.蜂蜜理化性质及微生物研究进展[J].山东畜牧兽医,2023,44(07):88-94.
- [7] 郭静雯,张志伟,丁琼,等.神农架林区西南和东北区域中蜂蜜理化性质比较研究[J].食品安全质量检测学报,2023,14(05):191-200.
- [8] 赵风云,安学明,王巧莉,等.陕甘不同地区刺槐蜜理化性质分析[J].食品与发酵工业,2021,47(22):260-265.
- [9] 李雪,杨明华,匡海鸥,等.源自2种香料植物蜂蜜的理化性质及挥发性成分分析[J].江苏农业科学,2019,47(12):233-238.
- [10] 张政,陈超,曹红刚,等.基于HPLC-RI与FAAS对云南春蜂蜜理化性质的研究[J].光谱学与光谱分析,2016,36(10):3346-3350.