

Identification of Mature Honey and Water Honey by Mid-Infrared Spectroscopy

Lijun Mao

Harbin Product Quality Supervision and Inspection Institute, Harbin Heilongjiang
Email: 124009118@qq.com

Received: Aug. 3rd, 2020; accepted: Aug. 18th, 2020; published: Aug. 25th, 2020

Abstract

Honey is the nectar obtained by bees from the flowers of flowering plants and brewed in the hive. There is currently no precise definition of mature honey, which is usually defined as honey that has been fully brewed, dehydrated, and capped in a beehive, with a moisture content of less than 18% and no substance added or removed. The immature honey is relative to the mature honey, the immature honey (hereinafter referred to as "water honey") is the honey which the bees just picked up has not been fully brewed for a long time. Due to short brewing time, high water content in honey, incomplete decomposition of polysaccharide, low bee enzyme content and sparse honey, enterprises usually need to reduce the water content below the standard value by means of heating and concentrating in order to store it for a long time, the heating and concentration process not only destroys the nutritive active components of honey, but also produces a lot of harmful substances such as furfural, which is potentially harmful to human health due to the Maillard reaction and oxidation reactions. Therefore, it is of great scientific significance to establish the identification method of mature honey and heat-processing concentrated honey for formulating the quality and safety standards of honey and guiding the production of mature honey.

Keywords

Mature Honey, Non-Mature Honey, Identification

利用中红外光谱技术对成熟蜜和水蜜的鉴别研究

毛力军

哈尔滨市产品质量监督检验院, 黑龙江 哈尔滨
Email: 124009118@qq.com

收稿日期: 2020年8月3日; 录用日期: 2020年8月18日; 发布日期: 2020年8月25日

摘要

蜂蜜是蜜蜂从开花植物的花中采得的花在蜂巢中酿制的蜜。目前对于成熟蜂蜜尚没有准确定义,通常是指经过在蜂巢中充分酿造、脱水并封盖,含水量 $\leq 18\%$ 且不添加或去除任何物质的蜂蜜。非成熟蜂蜜是相对于成熟蜂蜜来说的,非成熟蜂蜜(以下简称“水蜜”)是指蜜蜂刚刚采回不久没有经过充分酿造的蜂蜜。由于酿造时间短,蜂蜜中水分含量多,多糖没有完全分解,蜂酶含量低,蜜较稀,企业通常需采用加热浓缩方式将其水分含量降到标准要求值以下,以便长期贮存,而加热浓缩过程不仅破坏蜂蜜营养活性成分,还会因发生美拉德反应和氧化反应等,生成糠醛类等大量有害物质,对人体健康具有潜在危害。因此,建立成熟蜂蜜与热加工浓缩蜂蜜鉴别方法,对蜂蜜质量安全标准制定和指导成熟蜂蜜生产具有重要科学意义。

关键词

成熟蜂蜜, 非成熟蜂蜜, 鉴别

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

蜂蜜是一种药食同源的食品,蜂蜜中含有果糖、葡萄糖、蔗糖、麦芽糖及其他淀粉和多酶类物质,含有人体所必须的多种氨基酸、维生素和蛋白质,是天然的滋补营养品。但是,在蜂蜜的销售和流通环节存在着经营者一味追求高额利润,标识混乱、仿品牌、以次充好等制造、销售假冒伪劣蜂蜜的行为,严重扰乱和干扰了正常的蜂蜜消费市场秩序。本文的目的是建立成熟蜂蜜的判别模型,对成熟蜂蜜和水蜜进行鉴别分析,更好的对蜂蜜质量进行把控[1]。

2. 样品采集

根据课题需要对黑龙江省两个地区椴树蜂蜜进行样品采集,样品量四百余批次,对所有采集样品进行中红外光谱扫描及数据分析。

3. 模式识别技术

3.1. 仪器设备

中红外福斯光谱分析仪, 丹麦 FOSS 公司;
超纯水机, 美国密理博公司;
电子天平, 美国梅特勒-托利多公司;
磁力搅拌器, 德国 IKA 公司。

3.2. 分析过程

- 1) 扫描光谱数据: 对稀释 5 倍后的蜂蜜样品扫描, 采集红外光谱数据[2];
- 2) 化学分析数据: 将采集到光谱的蜂蜜建立成熟蜂蜜和水蜜集合, 并对集合利用转换软件进行格式转换用以进一步分析;

3) 利用回归软件分析：对样本集合利用 WinISI III 软件鉴别定标、查看红外光谱图和建立聚类识别模型[3]。

3.3. 结果分析

1) 图 1 和图 2 分别为成熟蜜和水蜜的全波段光谱图，其中横坐标为中红外光谱的波点数，纵坐标为红外吸收值，图中可见成熟蜂蜜与水蜜光谱叠加图相似，未有明显区分；

2) 图 3 为成熟蜂蜜和水蜜利用 WinISI 软件进行鉴别定标部分分析数据截图；

3) 图 4 为成熟蜜与水蜜 XY Plot 分析，线性方程为 $y = -1.1398x + 3.2228$ ，黄色代表的是成熟蜜，紫色代表的水蜜，图中可见二者在坐标象限中有明显的统计学区分。

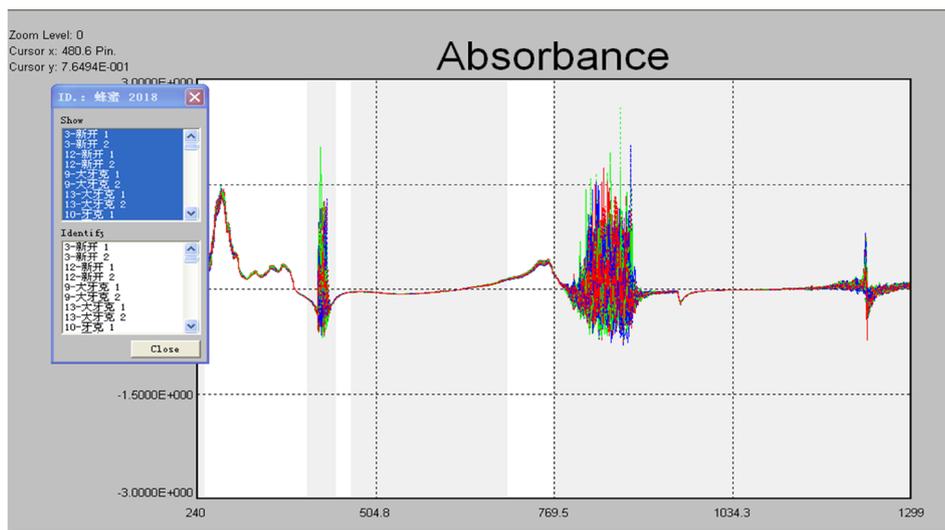


Figure 1. Spectrum of mature honey

图 1. 成熟蜜光谱

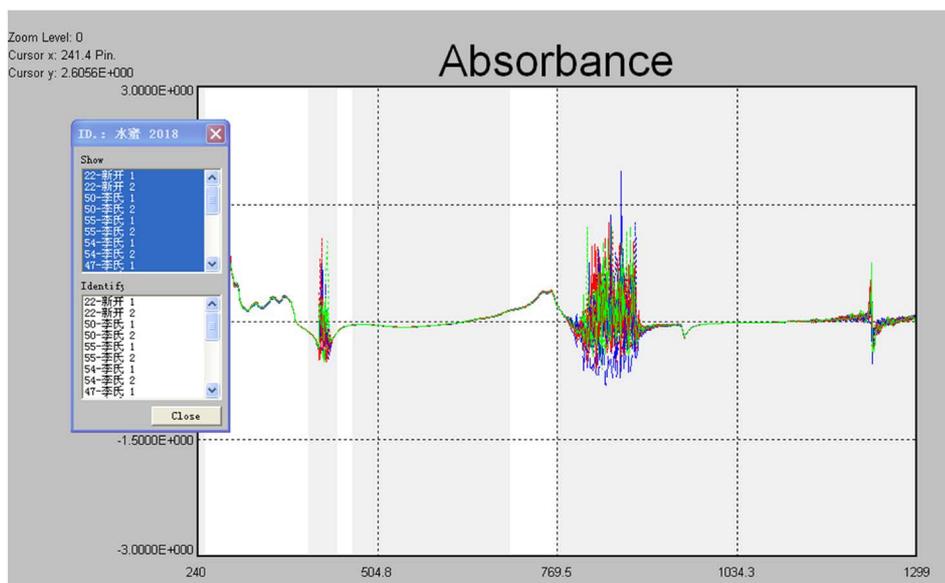


Figure 2. Spectral diagram of water honey

图 2. 水蜜光谱图

Chart				
Position	Sample number	Location	水蜜2018.cal	成熟蜜T1.cal
1	22-????	1	1.192	1.808
2	22-????	1	1.307	1.693
3	50-????	1	1.301	1.699
4	50-????	1	1.188	1.812
5	55-????	1	1.232	1.768
6	55-????	1	1.240	1.760
7	54-????	1	1.368	1.632
8	54-????	1	1.301	1.699
9	47-????	1	1.417	1.583
10	47-????	1	1.303	1.697
11	46-????	1	1.279	1.721
12	46-????	1	1.353	1.647
13	51-????	1	1.365	1.635
14	51-????	1	1.385	1.615
15	49-lishi	1	1.242	1.758
16	49-lishi	1	1.220	1.780
17	52-lishi	1	1.142	1.858
18	52-lishi	1	1.265	1.735
19	53-????	1	1.171	1.829
20	53-????	1	1.304	1.696
21	48-????	1	1.178	1.822
22	48-????	1	1.039	1.961
23	3-????	2	1.052	1.948
24	3-????	2	1.062	1.938
25	12-????	2	1.222	1.778
26	12-????	2	1.086	1.914
27	9-??????	2	1.045	1.955
28	0-??????	2	1.101	1.899

Summary		
水蜜2018.cal	0	0
Misses	22	0
Uncertain	0	0
Hits	0	194

Figure 3. Intercepted diagrams of identification and calibration analysis of mature honey and water honey
图 3. 成熟蜜与水蜜鉴别定标分析部分截取图

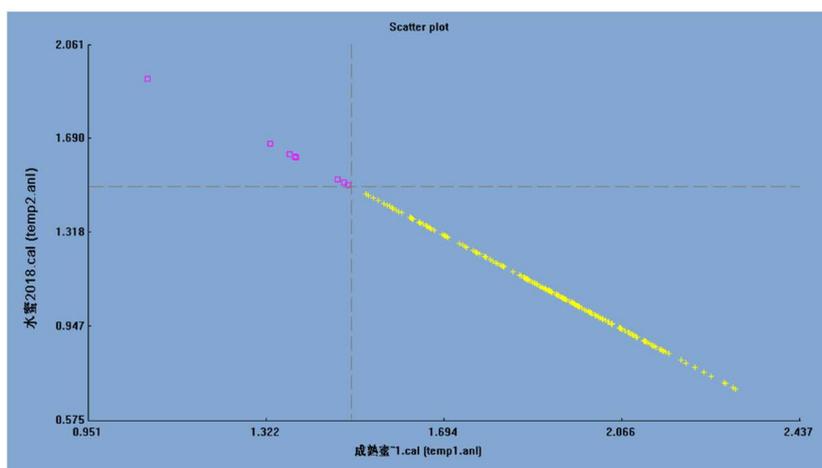


Figure 4. XY Plot analysis of mature honey and water honey
图 4. 成熟蜜与水蜜 XY Plot 分析

4. 建立成熟蜜快速鉴别模型并验证

4.1. 分析过程

- 1) 对稀释 5 倍的椴树蜂蜜样品进行光谱扫描;
- 2) 对采集的成熟蜂蜜光谱数据建立一个样本集合, 建立不同的验证集合;
- 3) 利用 PCA(主成分分析)技术定标建立成熟蜂蜜快速鉴别模型;
- 4) 调整主成分数(F 值)和马氏距离判定限(T 值)对模型进行优化[4];
- 5) 选择不同验证集合对成熟蜂蜜鉴别模型进行验证。

4.2. 模型的建立与优化

利用 PCA 定标技术建立成熟蜂蜜鉴别模型并优化, 如图 5、图 6 所示:

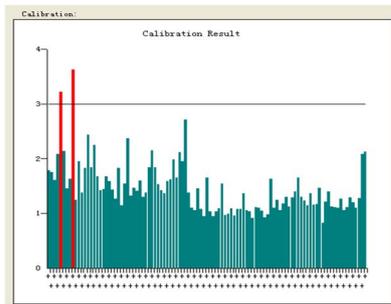


Figure 5. Mature honey correction set when $F = 9$ $T = 3$

图 5. $F = 9$ $T = 3$ 时成熟蜂蜜校正集合

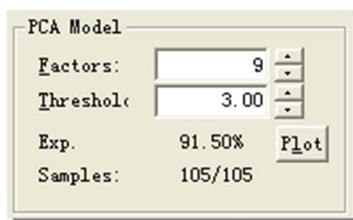


Figure 6. Parameters of the mature honey discriminant model

图 6. 成熟蜂蜜判别模型参数

调整主成分数(F 值)和马氏距离判定限(T 值)对模型进行优化。F 值越大, 校正模型的准确率越高; T 值越小, 验证集合的准确率越高, 但是会导致部分成熟蜂蜜会被误判为水蜜, 因此在鉴别模型设定中 T 值设定更为关键, 经多次实验证明 $T = 3$ 模型的准确性较好。本实验中在 $F = 9$ $T = 3$ 时所建立的成熟蜂蜜判别模型的准确率为 91.50%, 达到模型判别要求[5] [6]。

4.3. 模型的验证

- 1) 选择水蜜集合对模型验证, 结果如图 7、图 8

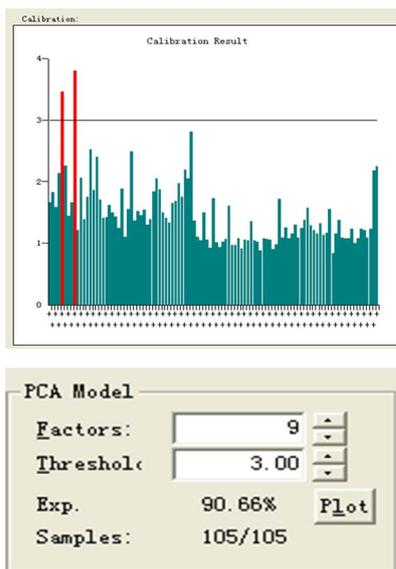


Figure 7. Discrimination model and parameters of mature honey

图 7. 成熟蜂蜜判别模型及参数

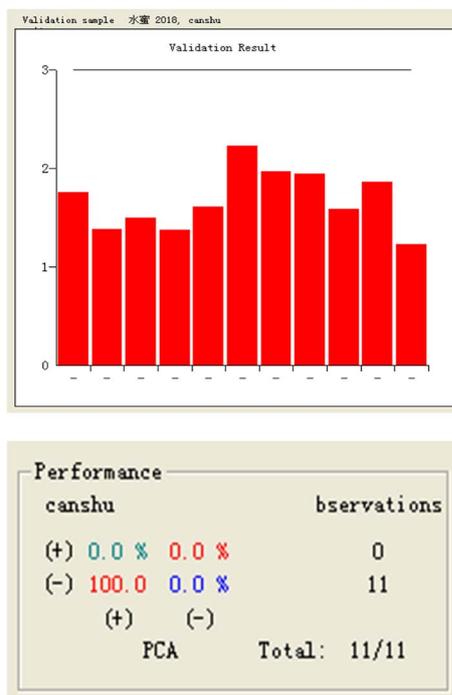


Figure 8. Honey verification set and parameters
图 8. 水蜜验证集合及参数

分析：用水蜜集合对成熟蜂蜜鉴别模型进行验证，模型准确度为 90.66%，符合模型判定要求。同时水蜜集合中所有样品判定正确。

2) 选择成熟蜜集合对模型验证，结果如图 9、图 10

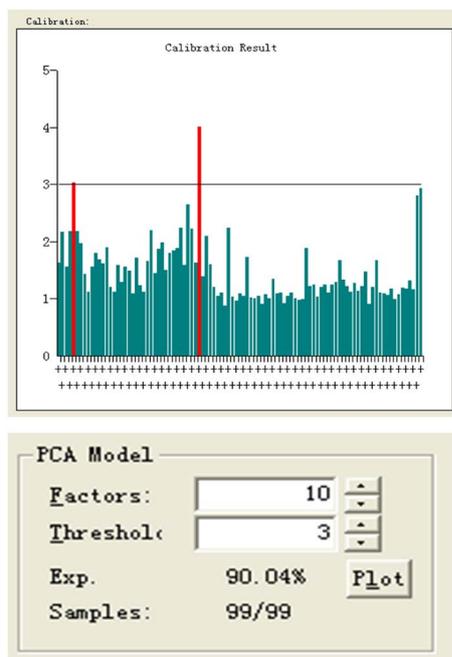


Figure 9. Discrimination model and parameters of mature honey
图 9. 成熟蜂蜜判别模型及参数

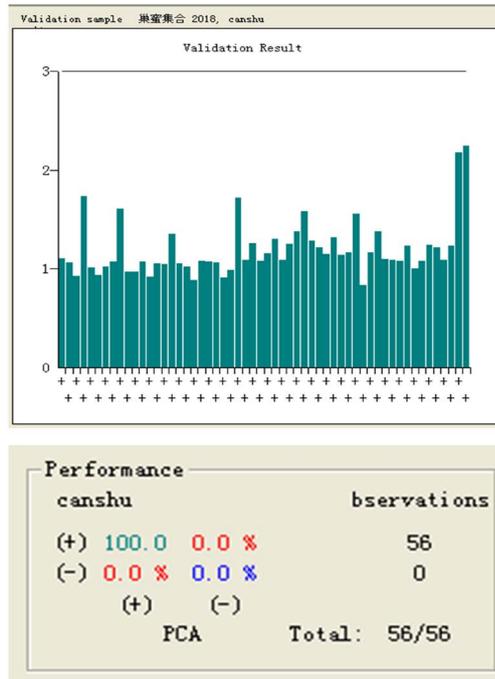


Figure 10. Mature honey verification set and parameters
图 10. 成熟蜂蜜验证集合及参数

分析: 用成熟巢蜜集合作为验证集合检验模型的准确度, 模型准确度为 90.04%, 符合模型判别要求。从图 10 中可以看出所有成熟巢蜜判别准确。

3) 选择水蜜和成熟蜜组合的集合对模型验证, 结果如图 11、图 12 所示

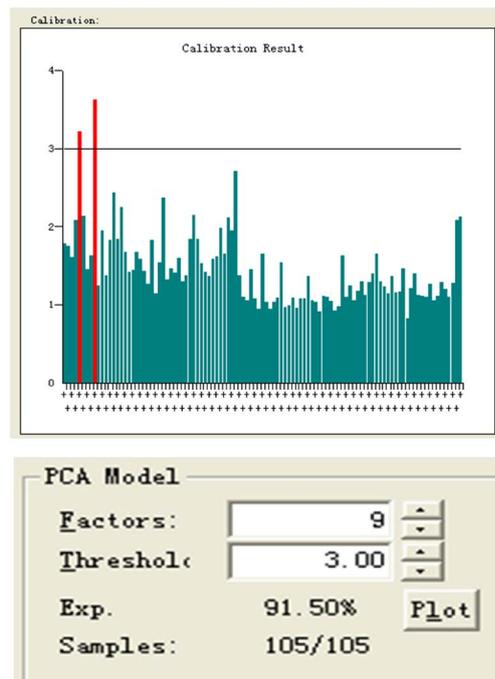


Figure 11. Discrimination model and parameters of mature honey
图 11. 成熟蜂蜜判别模型及参数

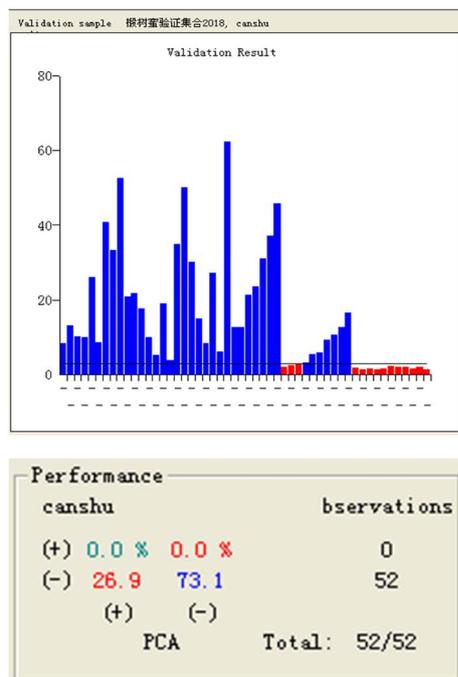


Figure 12. Combination honey verification set and parameters
图 12. 组合蜂蜜验证集合及参数

分析：验证集合是由 39 个成熟蜜和 13 个水蜜组成，模型判别的准确度为 91.50%，符合模型判定的要求。验证集合中判定为成熟蜂蜜 38 个，验证准确率为 97.43%，既有一个成熟蜂蜜被错判为水蜜。

5. 总结

成熟蜜判定模型建立、优化并验证完毕，对成熟蜜判定准确率在 90% 以上，水蜜判定的准确率为 100%，该模型能很好的对成熟蜜和水蜜进行快速鉴别[7]。今后将不断添加理化指标等对模型不断完善以求快速对蜂蜜品质进行鉴别，保障养蜂者和消费者的利益和权益。

参考文献

- [1] 黄富荣, 宋晗, 郭鏊, 杨心浩, 李立群, 赵红霞, 杨懋勋. 近红外光谱结合化学计量学的常见中国蜂蜜掺杂糖浆鉴别[J]. 光谱学与光谱分析, 2019, 39(11): 3560-3565.
- [2] 屠振华, 朱大洲, 籍保平, 孟超英, 王林舸, 庆兆坤. 红外光谱技术在蜂蜜质量检测中的研究进展[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(11): 2971-2975.
- [3] 梁奇峰, 彭梦侠, 林鹃. 纯蜂蜜与掺假蜂蜜的红外光谱鉴别研究[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(1): 34-35.
- [4] 张萍, 闫继红, 朱志华, 刘庆生, 范志影, 李为喜. 近红外光谱技术在食品品质鉴别中的应用研究[J]. 现代科学仪器, 2006(1): 60-62.
- [5] 李杰, 吕琳, 陈蕊, 周雪, 李劲. 蜂蜜掺假检测现状及一种快速鉴别方法探讨[J]. 中国调味品, 2020, 45(7): 164-167.
- [6] 陈兰珍, 张妍楠, 吴黎明, 叶志华, 李熠, 张文娟, 赵静, 薛晓锋. 中红外光谱结合线性判别分析快速鉴别蜂蜜品种[J]. 食品科技, 2014, 39(11): 310-314.
- [7] 吴黎明, 薛晓锋, 彭文君, 刘富海, 王凯. 成熟蜂蜜评价指标探讨[J]. 中国蜂业, 2019, 70(6): 18-19.