

一种水溶液中果糖含量的近红外光谱分析法

邹振民, 孙 茂, 董海平*

(山东金璋隆祥智能科技有限责任公司, 济南 250102)

摘要: 目的 建立一种水溶液中果糖含量的近红外光谱分析仪(near-infrared spectroscopy analysis, NIRSA)检测方法。**方法** 实验中所用的样品数量为 30 个, 随机选取 26 个作为校正集样品, 用于建立果糖的校正模型; 4 个作为验证集样品, 用于校正模型的验证。将待测样品放入样品杯中, 利用 GSA201 型近红外光谱仪采集样品的光谱。得到样品的化验值, 将光谱数据和化验值导入到 NIRSA 化学计量学软件, 经过一阶微分 S-G 平滑处理, 利用成分的含量数据和光谱数据一一对应, 创建校正模型。为验证模型的预测能力, 选取 4 个果糖水溶液样品作为验证, 调用校正模型对该样品进行预测。**结果** 本研究中样品的含量范围在 0.4171%~0.4431%之间, 样品的含量比较低且范围较窄, GSA 近红外光谱仪测量的绝对偏差为 0.000024。**结论** GSA 近红外光谱仪利用光谱数据和校正模型完全能够有效检测水溶液中果糖的含量, 且预测的准确度较高。

关键词: 近红外光谱仪; 漫透射; 果糖

A near-infrared spectroscopy analysis method for the detection of fructose content in aqueous solution

ZOU Zhen-Min, SUN Mao, DONG Hai-Ping*

(Shandong Jinzhang Longxiang Intelligent Technology Co., Ltd., Ji'nan 250102, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for detecting fructose content in aqueous solution by near infrared spectroscopy analysis (NIRSA). **Methods** The number of samples used in the experiment was 30, and 26 samples were randomly selected as calibration set samples to establish a calibration model for fructose; and 4 were used as validation set samples to verify the validation of the model. The sample to be tested was placed in a sample cup, and the spectrum of the sample was collected using a GSA201 near-infrared spectrometer. The test value of the sample was obtained, and the spectral data and the test value were imported into the NIRSA chemo metrics software, and the calibration model was created by first-order differential 9-point smoothing processing, using the content data of the component and the spectral data in a one-to-one correspondence. In order to verify the predictive ability of the model, 4 samples of aqueous fructose solution were selected for verification, and the calibration model was called to predict the sample. **Results** The content of the sample in this experiment ranged from 0.4171% to 0.4431%. The content of the sample was relatively low and the range was narrow. The absolute deviation measured by the GSA near-infrared spectrometer was 0.000024. **Conclusion** GSA NIR spectrometer can effectively detect the content of fructose in aqueous solution by using spectral data and calibration model, and the prediction accuracy is also very high.

KEY WORDS: near-infrared spectroscopy analysis; diffuse transmission; fructose

*通讯作者: 董海平, 主要研究方向为近红外光谱仪器设计、研发。E-mail: donghaiping2004@126.com

*Corresponding author: DONG Hai-Ping, Shandong Jinzhang Longxiang Intelligent Technology Co., Ltd., Ji'nan 250102, China. E-mail: donghaiping2004@126.com

1 引言

果糖是一种最为常见的己酮糖,常存在于蜂蜜、水果中。果糖已经广泛应用于食品^[1,2]、医药、保健品中,一些发达国家在糖果与饮料中基本不用蔗糖而用果糖。药用糖浆、药片糖包衣中的葡萄糖也都改用结晶果糖,以使药品适用于糖尿病患者和慢性肝病患者。但是口服大剂量的果糖也会引起腹痛、腹泻;静脉注射过多果糖会导致乳酸中毒和血中尿酸过多,甚至可能危及生命。因此,果糖含量的检测十分重要。目前常用的检测方法主要有色谱法,包括薄层色谱法^[3]、气相色谱法^[4]、高效液相色谱法^[5]、液相色谱—质谱联用^[6]、基质辅助激光解吸离子化质谱法^[7]、气相色谱质谱联用法^[8]、核磁共振法等^[9]、纸层析法^[10]。薄层色谱法测定误差较大,不易进行定量分析,所需样品数量多;色谱法检测过程耗时且复杂;纸层析法检测重现性差、稳定性差。其余方法有速度慢,复杂等缺点。因此,亟需开发出一种新的果糖含量快速检测方法。

近红外光谱检测技术具有检测效率高、检测范围广、检测速度快、绿色、环保等优点,近年来发展迅速,已经广泛应用于农产品^[11,12]、纺织^[13,14]、制药^[15,16]、石化^[17,18]等领域。本研究采用近红外光谱分析技术通过对含有果糖的水溶液进行光谱采集、光谱预处理、建立校正模型并调用模型进行外部验证以期提高果糖生产企业的检测效率,及时发现问题,为果糖生产的在线监控提供依据。

2 材料与方法

2.1 实验设备

GSA201型近红外光谱仪(near-infrared spectroscopy analysis, NIRSA)(主要部件包括:光学部分、控制部分、电源适配器、笔记本电脑、石英样品杯、反射砝码)(山东金璋隆祥智能科技有限责任公司)。

2.2 材料与试剂

果糖葡萄糖粉末、超纯水(山东保龄宝生物技术有限公司)。

2.3 实验方法

2.3.1 溶液配制

用电子天平(0.0001 g)准确称取一定质量的果糖葡萄糖粉末,各自质量和果糖所占百分含量如表1所示。将混合粉末转移至50 mL的容量瓶中并用超纯水定容,得到30个含量为0.4171%~0.4431%的果糖水溶液样品,各样品的含量如表2所示。

2.3.2 GSA近红外光谱仪条件及实验方法

仪器使用山东金璋隆祥智能科技有限责任公司自主研发的GSA光谱扫描软件进行光谱采集。将配制好的果糖葡萄糖溶液倒入石英样品杯中,再放入反射砝码。实验中所用的样品数量为30个,随机选取26个作为校正集样品,用于建立果糖的模型;4个作为验证集样品,用于模型的验证。

表1 称取样品的质量及果糖在总糖中的百分含量表
Table 1 The weight of the sample and the percentage of fructose in the total sugar

编号	果糖质量/g	葡萄糖质量/g	果糖百分含量	编号	果糖质量/g	葡萄糖质量/g	果糖百分含量
1	0.2123	0.2903	42.24%	16	0.2162	0.3123	42.94%
2	0.2153	0.2857	42.97%	17	0.2139	0.3153	42.44%
3	0.2162	0.2825	43.35%	18	0.2194	0.3156	43.04%
4	0.2161	0.2833	43.27%	19	0.2189	0.307	43.66%
5	0.2177	0.2823	43.54%	20	0.2171	0.3069	43.47%
6	0.2193	0.2803	43.90%	21	0.2239	0.3102	43.72%
7	0.2145	0.2854	42.91%	22	0.2174	0.3153	42.59%
8	0.2111	0.286	42.47%	23	0.2121	0.3067	42.67%
9	0.2108	0.2871	42.34%	24	0.2198	0.3029	43.85%
10	0.2112	0.2905	42.10%	25	0.2119	0.3111	42.30%
11	0.2161	0.2854	43.09%	26	0.2208	0.3149	43.00%
12	0.2177	0.2834	43.44%	27	0.2177	0.3188	42.36%
13	0.2182	0.3052	43.73%	28	0.2168	0.3111	42.85%
14	0.2107	0.306	42.81%	29	0.2166	0.3154	42.50%
15	0.2138	0.3115	42.73%	30	0.2145	0.316	42.21%

波长范围从 1550~1950 nm, 波长增量为 2.0 nm。为有效消除基线和其他背景干扰, 分辨重叠峰, 提高分辨率和灵敏度, 光谱数据经过一阶微分 S-G 平滑处理, 然后将数据导入 NIRSA 化学定量分析软件, 利用成分的含量数据和光谱数据一一对应, 创建校正模型。

3 结果与分析

3.1 光谱处理

为获得良好的光谱数据, 在稳定的实验条件下进行光谱扫描。实验中所用的 26 个校正集样品, 每个样品采样 20 次, 每一张光谱中每个波长点的光谱数据都是采样 20 次得到的平均值, 这些光谱都对应该样品的同一个理化含量数据。实验采用漫透射的测样方式, 每一张光谱都是 30 次扫描的平均结果。图 1 所示即为 GSA 近红外光谱仪采集到的果糖水溶液的原始光谱。

在建模过程中, 光谱的预处理往往是必不可少的, 是近红外定量分析与定性分析中非常关键的一步, 采用适当的近红外预处理方法可有效提高模型的适用能力。本研究采用了一阶微分 S-G 平滑的方法对光谱进行预处理, 微分光谱可以有效地消除基线和其他背景的干扰, 分辨重叠峰, 提

高分辨率和灵敏度。平滑的数学原理是认为光谱的噪声是白噪声, 符合均值为零的正态分布, 经过平滑之后可以有效地减少光谱的噪声, 经过预处理之后的光谱如图 2 所示。

3.2 建立偏最小二乘模型

校正模型是建立分析仪器响应值与物质浓度之间定量数学关系的一类算法。近红外光谱分析中常用的定量建模方法包括多元线性回归(multi-linear regression, MLR)法、主成分回归(principal component regression, PCR)和偏最小二乘回归(partial least-squares regression, PLSR)法等线性校正方法, 以及人工神经网络(artificial neural network, ANN)和支持向量机(support vector machine, SVM)方法等非线性校正方法。

在 PLSR 方法中, 将把矩阵分解和回归并为一步, 即对光谱阵和浓度阵分解的同时, 将浓度阵的信息引入到光谱矩阵分解过程中, 在每计算一个新主成分前, 将光谱阵的得分与浓度阵的得分进行交换, 使得光谱阵主成分直接与浓度关联。因此, 本文选用 PLSR 方法建立校正模型, 校正模型如图 3 所示, 由图 3 可以看出, 样品成分含量模型的线性关系非常明显, 有非常高的相关性, 其相关性为 0.9273。

表 2 水溶液中果糖的质量百分含量表

Table 2 Table of mass percentage of fructose in aqueous solution

样品编号	百分含量/%	样品编号	百分含量/%	样品编号	百分含量/%
1	0.4204	11	0.4279	21	0.4431
2	0.4263	12	0.4311	22	0.4302
3	0.4281	13	0.4319	23	0.4198
4	0.4279	14	0.4171	24	0.4351
5	0.4311	15	0.4232	25	0.4194
6	0.4343	16	0.4279	26	0.4369
7	0.4248	17	0.4233	27	0.4308
8	0.4180	18	0.4342	28	0.4291
9	0.4174	19	0.4332	29	0.4286
10	0.4182	20	0.4297	30	0.4245

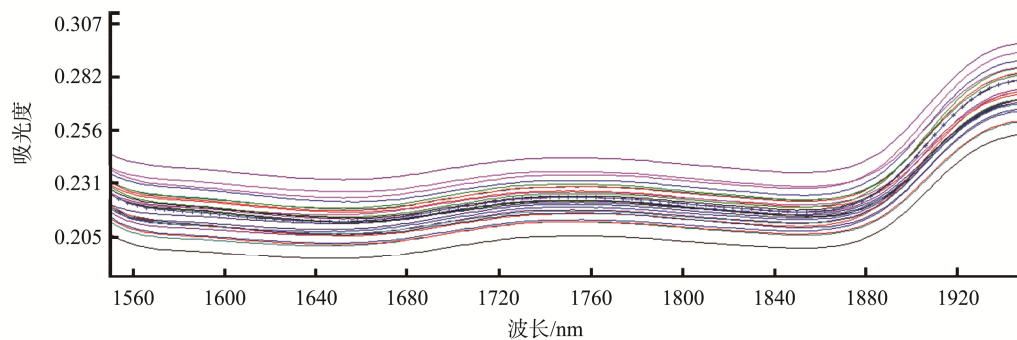


图 1 果糖水溶液的原始光谱图

Fig.1 Original transmission spectrum of fructose aqueous solution

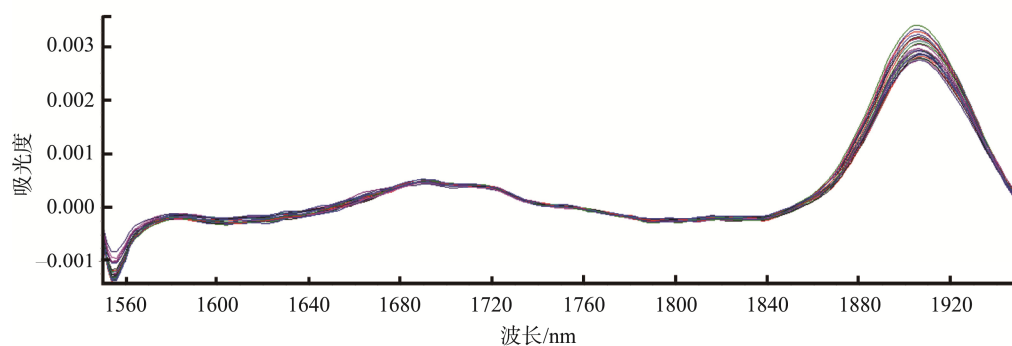


图 2 果糖水溶液的一阶微分光谱图

Fig.2 First-order differential spectrum of fructose aqueous solution

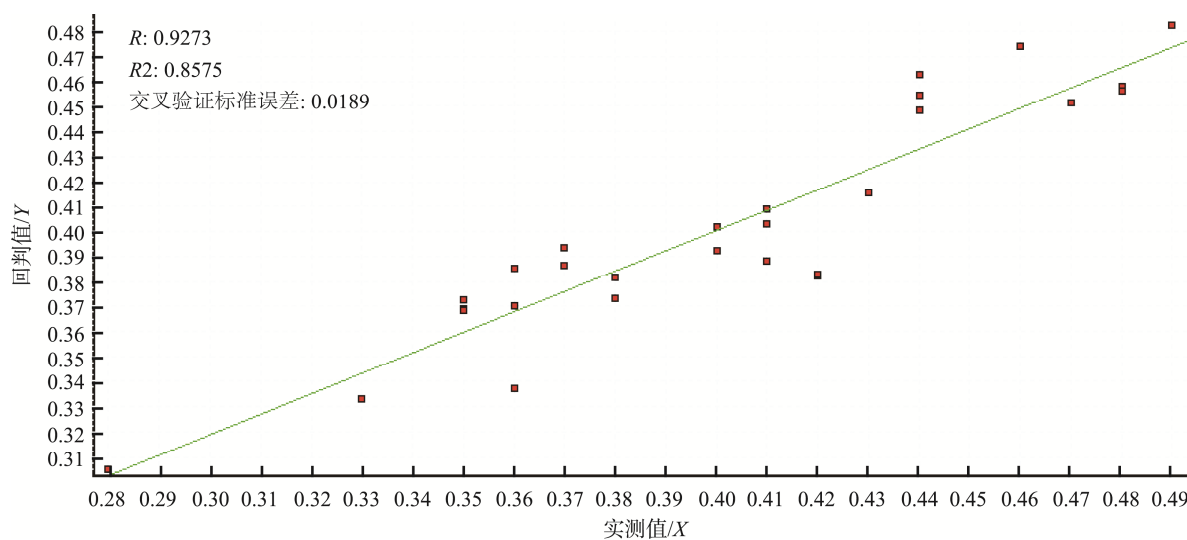


图 3 水溶液中果糖含量的 PLSR 模型图

Fig.3 PLSR regression model of fructose content in aqueous solution

3.3 模型验证

为了验证模型的预测能力, 选取了 4 个果糖水溶液样品作为验证, 然后调用校正模型对该样品进行预测, 预测结果如表 3 所示。

表 3 验证集样品的预测结果($n=3$)Table 3 Prediction results of validation set samples ($n=3$)

编号	预测值/%	参考值/%	绝对偏差/%	相对偏差/%
1	0.4273	0.4204	0.0070	1.66
5	0.4307	0.4311	0.0004	0.10
26	0.4297	0.4369	0.0073	1.66
28	0.4293	0.4291	0.0003	0.06
		平均值	0.0037	0.87

3.4 精密度实验

取 1 个预测样品, 重复扫描 20 次, 将所得光谱带入建立的校正模型计算含量, 以考察方法的精密度, 结果果糖的 RSD 值为 0.7178%, 说明仪器精密度良好。

4 结论

本研究中样品的含量范围在 0.4171%~0.4431%之间, 样品的含量比较低且范围较窄, 0.0024%的绝对偏差说明仪器能够准确检测水溶液中万分之几的果糖含量, 因此可以得出结论: GSA201 型近红外光谱仪利用光谱数据和校正模型完全能够有效检测水溶液中果糖的含量, 且预测的准确度较高。

参考文献

[1] 曹敏, 雷光鸿, 米运宏, 等. 低聚果糖的研究进展[J]. 轻工科技, 2017,

- 33(3): 19–21.
Cao M, Lei GH, Mi YH, *et al.* Simulta research progress on oligofructose [J]. *Light Ind Sci Technol*, 2017, 33(3): 19–21.
- [2] 薛山. 低聚果糖生物学功效及生产技术的最新进展[J]. *食品工业*, 2012, 33(04): 115–119.
Xue S. New progress in research on biological efficacy and production technology of oligofructose [J]. *Food Ind*, 2012, 33(4): 115–119.
- [3] 陈金玲, 黄雪松. 薄层色谱法快速检测大蒜低聚果糖[J]. *广东农业科学*, 2012, 39(9): 103–105.
Chen JL, Huang XS. Rapid detection of garlic oligofructose by thin layer chromatography [J]. *Guangdong Agric Sci*, 2012, 39(9): 103–105.
- [4] Hayashi S, Yoshiyama T, Fujii N, *et al.* Production of a novel syrup containing neofructo - oligosaccharides by the cells of *Penicillium citrinum* [J]. *Biotechnol Letters*, 2000, 22(18): 1465–1469.
- [5] Hoebregs H, Joye D. Determination of oligofructose, a soluble dietary fiber, by high - temperature capillary gas chromatography [J]. *J AOAC Int*, 2000, 83(4): 1020–1025.
- [6] 梁达清, 黄晓兰, 吴惠勤, 等. HPLC/ESI—MS 法测定巴戟天中的低聚糖[J]. *天然产物研究与开发*, 2009, 21(3): 456–460.
Liang DQ, Huang XL, Wu HQ, *et al.* Determination of oligosaccharides in *Morinda officinalis* L. by HPLC/ESI—MS method [J]. *Nat Product Res Dev*, 2009, 21(3): 456–460.
- [7] Wang J, Sporns P, Low NH. Analysis of food oligosaccharides using MALDI—MS: Quantification of fructooligosaccharides [J]. *J Agric Food Chem*, 1999, 47(4): 1549–1557.
- [8] 杨静. 色谱技术在食品中分析检测及工业化生产中的应用研究[D]. 济南: 山东大学, 2014.
Yang J. Application research of chromatography technology in food analysis and industrial production [D]. Ji'nan: Shandong University, 2014.
- [9] 汪双红, 曾培, 潘思娜, 等. 基于¹H NMR 的代谢组学方法研究葛根苓连汤对高果糖诱导胰岛素抵抗大鼠粪便代谢组的影响[J]. *波谱学杂志*, 2019, 36(2): 182–194.
Wang SH, Zeng P, Pan SN, *et al.* Effect of Gegen Qilian decoction on fecal metabolism in rats with high fructose induced insulin resistance by metabolomics method based on ¹H NMR [J]. *Chin J Magn Reson*, 2019, 36(2): 182–194.
- [10] 张媛媛, 张彬, 韩爱云, 等. 三种低聚果糖检测方法的比较[J]. *食品研究与开发*, 2015, 36(14): 98–101.
Zhang YY, Zhang B, Han AY, *et al.* Comparison of three oligofructose detection methods [J]. *Food Res Dev*, 2015, 36(14): 98–101.
- [11] 杨晓丽, 黄晓寒, 杨秋艳. 近三年国内近红外检测应用研究进展[J]. *云南化工*, 2018, 45(6): 1–3.
Yang XL, Huang XH, Yang QY. Advances in the application of domestic near-infrared detection in recent three years [J]. *Yunnan Chem Technol*, 2018, 45(6): 1–3.
- [12] Chitra B, Ramaswamy RS, Suba V. Toxicity evaluation of *Pūrṇa cantiroṭaya centūrām*, a siddha medicine in wistar rats [J]. *Int Schol Res Not*, 2015, 2015: 1–10.
- [13] 杜宇君, 李文霞, 王华平, 等. 纤维织物在线近红外检测影响因素探究[J]. *分析测试学报*, 2019, (10): 1–8.
Du YJ, Li WX, Wang HP, *et al.* Influencing factors of on-line near-infrared detection of fiber fabrics [J]. *J Anal Test*, 2019, 23(10): 1–8.
- [14] 孙克强, 王京力, 廖佳, 等. 近红外光谱技术在纺织产品检测中的应用[J]. *轻纺工业与技术*, 2019, 48(8): 189–191.
Sun KQ, Wang JL, Liao J, *et al.* Application of near infrared spectroscopy in the detection of textile products [J]. *Textile Ind Technol*, 2019, 48(8): 189–191.
- [15] 冯艳春, 易夏, 胡昌勤. 制药工业中近红外光谱分析技术的重要标准和指导原则简介[J]. *中国医药工业杂志*, 2016, 47(7): 957–962.
Feng YC, Yi X, Hu CQ. Introduction to important standards and guiding principles of near-infrared spectroscopy in the pharmaceutical industry [J]. *China Pharm*, 2016, 47(7): 957–962.
- [16] 张胜利. 应用近红外和拉曼技术鉴定药用原辅料[D]. 天津: 天津大学, 2014.
Zhang SL. Identification of pharmaceutical raw materials by using near-infrared and Raman techniques [D]. Tianjin: Tianjin University, 2014.
- [17] 金丹, 张大奎, 王守凯, 等. 我国近红外光谱分析技术的发展[J]. *广东化工*, 2018, 45(3): 118–119.
Jin D, Zhang DK, Wang SK, *et al.* Development of near infrared spectroscopy analysis technology in China [J]. *Guangdong Chem Ind*, 2018, 45(3): 118–119.
- [18] 金文英. 近红外光谱在原油评价中的应用研究[J]. *石化技术*, 2019, 26(7): 156–158.
Jin WY. Application of near infrared spectroscopy in the evaluation of crude oil [J]. *Petrochem Ind Technol*, 2019, 26(7): 156–158.

(责任编辑: 王 欣)

作者简介



邹振民, 博士, 主要研究方向为近红外光谱分析。
E-mail: 840761010@qq.com



董海平, 工程师, 主要研究方向为近红外仪器设计、研发。
E-mail: donghaiping2004@126.com