

近红外旋光法检测食糖的蔗糖分

李健*, 李郁, 刘文菁, 魏桂云, 刘华丰, 刘芳, 常满倩

(福建省产品质量检验研究院, 福州 350015)

摘要: **目的** 建立近红外旋光法测定食糖中蔗糖分的分析方法。**方法** 通过配制纯蔗糖溶液, 确定在 589.44 nm (589 nm) 和 880.00 nm (880 nm) 波长下蔗糖溶液酸水解前后旋光度差值的比值, 基于普通旋光法(国家标准)推导出近红外旋光法计算蔗糖分公式, 并将测定结果进行比对。**结果** 在 589 nm 和 880 nm 波长下蔗糖溶液酸水解前后旋光度差值的比值为 2.333, 在蔗糖浓度为 50%~100% 时, 近红外旋光法线性关系良好, 回收率为 98.9%~100.1%, 相对标准偏差为 0.040%~0.064%, 与普通旋光法比对结果一致。**结论** 该方法灵敏、准确, 具有良好的重复性和稳定性, 应用范围广, 可用于食糖的蔗糖分检测。

关键词: 近红外旋光法; 食糖; 蔗糖分; 二次旋光法; 旋光度

Determination of sucrose in sugar by near-infrared polarimetry

LI Jian*, LI Yu, LIU Wen-Jing, WEI Gui-Yun, LIU Hua-Feng, LIU Fang, CHANG Man-Qian

(Fujian Inspection and Research Institute for Product Quality, Fuzhou 350015, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of sucrose in sugar by near-infrared polarimetry. **Methods** By preparing pure sucrose solution, the ratio of optical rotation difference before and after acid hydrolysis of sucrose solution was determined at wavelengths of 589.44 nm (589 nm) and 880.00 nm (880 nm). Based on ordinary polarimetry (national standard), the formula for calculating sucrose by near-infrared polarimetry was deduced, and the measurement results were compared. **Results** The ratio of optical rotation difference before and after acid hydrolysis of sucrose solution at wavelengths of 589 nm and 880 nm was 2.333. The linear relationships of near-infrared polarimetry within 50%-100% sucrose concentration were good, the recoveries were between 98.9% and 100.1%, the relative standard deviations were between 0.040% and 0.064%, which were consistent with the results of ordinary polarimetry. **Conclusion** The method is sensitive, accurate, has good repeatability and stability, has a wide range of applications, and can be used for the detection of sucrose in sugar.

KEY WORDS: near-infrared polarimetry; sugar; sucrose; two rotatory analysis; optical rotation

0 引言

食糖是我国重要战略资源, 它是人们生活中常用的调味品, 但食糖质量也可能存在安全隐患^[1]。食糖质量的重要衡量指标之一是蔗糖分(蔗糖浓度), 蔗糖分越高说明

糖越纯, 其他物质含量越少^[2]。蔗糖分的最常用测定方法是旋光法, 具有操作简单、结果准确的优点, 它包括一次旋光法和二次旋光法^[3-4]。二次旋光法可以很大程度消除其他有旋光性物质的影响, 测定蔗糖分结果较为准确, 适用于红糖、赤砂糖、绵白糖等食糖^[4-5]。传统的二次旋光法(普

基金项目: 2020年福建省产品质量检验研究院院级科技项目(KY202001A)

Fund: Supported by the Institute Level Science and Technology Project of Fujian Institute of Product Quality Inspection in 2020 (KY202001A)

*通信作者: 李健, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: fzulijian@126.com

*Corresponding author: LI Jian, Master, Engineer, Fujian Inspection and Research Institute for Product Quality, Fuzhou 350002, China. E-mail: fzulijian@126.com

通旋光法)采用的波长是 589 nm (589.44 nm), 在此波长下要求样品色浅、透明, 检测过程需要将样液脱色、脱杂, 常用的是碱式乙酸铅, 其澄清、除杂能力强^[2]。但铅对环境与健康具有不良影响, 而且国内许多红糖或者黑糖的颜色较深, 加少量碱式乙酸铅脱色后, 589 nm 波长的光仍然不能够完全穿透影响检测准确度, 所以需要开发其他检测方法^[6]。国际糖品统一分析方法委员会(International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis, ICUMSA)第 22 届和第 23 届会议均决定将近红外旋光法作为一种新的法定方法, 也研发出能测定深色糖旋光度的近红外旋光仪^[7-9]。

物质的旋光度跟温度、波长、旋光质种类及其浓度等有关, 同一物质浓度越高其旋光度越大, 而且成线性关系^[10]。比旋度与光的波长 λ (nm) 及测定温度 t ($^{\circ}\text{C}$) 有关, 用 $[\alpha]_t^{\lambda}$ 表示, 在一定波长和温度下, 旋光质的比旋度为定值, 如蔗糖、葡萄糖、果糖的比旋度 $[\alpha]_{20}^{589.44}$ 分别为 66.588° 、 52.5° 和 -91.9° ^[4]。ICUMSA 规定在标准大气压、温度为 20°C 、湿度为 50% 下, 26.000 g 蔗糖溶于水定容至 100 mL, 蔗糖的旋光度 $\alpha_{589.44}^{20.00} = 40.777^{\circ}$, 设定此值为 100.00°Z , 因此 $\alpha_{589.44}^{20.00} = 34.626^{\circ}$ 且为 100.19°Z , $\alpha_{880.00}^{20.00} = 14.927^{\circ}$ 且为 100.37°Z ^[11]。理论上纯蔗糖水溶液在 589 nm 和 880 nm (880.00 nm) 测得的旋光度比值 $\alpha_{880.00}^{20.00} / \alpha_{589.44}^{20.00} = 2.32385667 \approx 2.324$ 。这旋光度比值与波长、溶剂和旋光质等有关, 因此蔗糖酸水解前后的溶液在 589 nm 和 880 nm 处测得的旋光度差值的比值也应该是一个定值。

旋光法检测食糖的蔗糖分常用于食糖的质检和监督抽查中, 但是常因食糖溶液颜色太深而导致普通旋光法测量结果不稳定。近年来越来越多人关注近红外旋光法测定原糖浆等样品的研究, 其主要基于两个波长下蔗糖溶液旋光度的比值。但对于市售红糖、黑糖等食糖的蔗糖分测定鲜有报道, 主要原因是食糖中旋光物质不仅有蔗糖, 还存在其他具有旋光性的还原糖浆等非蔗糖物质, 不能直接用两种波长下蔗糖溶液的旋光度比值代替食糖溶液的旋光度比值。因此, 本研究先确定 589 nm 和 880 nm 两种波长下蔗糖酸水解前后溶液旋光度差值的比值(589/880), 再结合普通旋光法, 建立近红外旋光法(880 nm)测定食糖的蔗糖分, 可为后续制定国家标准方法提供一定的参考价值。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

红糖、赤砂糖、绵白糖、黑糖、娃哈哈纯净水、纯水乐纯净水: 福州超市随机购买。

氯化钠(NaCl)、碱式乙酸铅、盐酸(HCl)(分析纯)、蔗糖、果糖、葡萄糖(纯度 99.9%)(国药集团化学试剂有限公司); 自来水、实验室三级水(力康 Heal Force 纯水机)。

试剂溶液配制: NaCl 溶液(231.5 g/L)、HCl 溶液

(24.85°Bx)。配制方法同标准 QB/T 2343.2—2013《赤砂糖试验方法》。

1.2 仪器与设备

MCP20 旋光仪[含控温 200.00 mm (200 mm) 和 100.00 mm (100 mm) 的旋光管, 奥地利 Anton pear 公司]; TW20 水浴锅[北京市优莱博技术(北京)有限公司]; THD-08W 低温恒温槽(宁波天恒仪器厂)。

1.3 方 法

1.3.1 实验说明

$\alpha_{(\text{NaCl-HCl})}$ 表示食糖溶液在 NaCl 溶液中的比旋光度值减去在 HCl 溶液中的比旋光度值, 也就是糖溶液酸水解前后比旋光度差值;

配制 50%、60%、70%、80%、90%、100% 的食糖溶液: 称取 32.5、39.0、45.5、52.0、58.5、65.0 g (精确至 0.001 g) 蔗糖加水定容至 250 mL; 无特别说明浓度时, 均为称取 65 g (精确至 0.001 g) 食糖加水溶解定容至 250 mL 配制成 100% 食糖溶液^[12]。

普通旋光法: 干燥失重和蔗糖分的测定同 QB/T 2343.2—2013;

近红外旋光法: 测定波长为 880 nm, 计算公式不同, 其余同普通旋光法。

1.3.2 碱式乙酸铅添加量对普通旋光法测定食糖蔗糖分的影响

配制市售红糖水溶液和 90% 的蔗糖水溶液各 8 份, 加入 1、2、3、4、5、6、7、8 g 碱式乙酸铅, 用普通旋光法测定蔗糖分^[12]。计算公式如式(1):

$$\text{蔗糖分 } X/\% = \frac{100 \times 2 \times (\alpha_1^{589} - \alpha_2^{589})}{132.56 - 0.0794 \times (13 - G)} \times \frac{100}{34.626} \quad (1)$$

式(1)中: $132.56 - 0.0794 \times (13 - G)$ 为克莱杰除数; G 为每 100 mL 转化糖液所含干物质质量, 即 $G = 13 \times (100 - \omega) / 100$; ω 为样品干燥失重, %; $100/34.626$ 为转化系数; α_1^{589} 和 α_2^{589} 分别为 589 nm 下测定 NaCl 溶液和 HCl 溶液中食糖溶液的旋光度值, $^{\circ}$ 。

1.3.3 不同溶液体系对蔗糖旋光度的影响

(1) 不同类型的水溶液对蔗糖旋光度的影响

分别用 4 种水(自来水、实验室三级水、娃娃哈纯净水、纯水乐纯净水)配制蔗糖溶液, 在 589 nm 和 880 nm 波长下测定蔗糖溶液旋光度值 α , 计算 589/880 比值。

(2) 不同溶剂和溶质对蔗糖旋光度的影响

配制蔗糖、混合糖(果糖:葡萄糖为 1:1, $m:m$)、葡萄糖溶液, 分别吸取 3 份 100 mL 的食糖溶液: ①一份直接加水定容至 200 mL; ②一份加入 20 mL NaCl 溶液后定容至 200 mL; ③一份加入 20 mL HCl 溶液, 60°C 下加热 30 min 后定容至 200 mL。在 589 nm 和 880 nm 波长下测定①②③的食糖溶液旋光度值 α , 计算 589/880 比值。

(3) 蔗糖浓度对蔗糖旋光度的影响

配制 50%、60%、70%、80%、90%、100% 的蔗糖水溶液, 分别吸取 2 份 100 mL 的蔗糖溶液, 同 1.3.3 (2) 处理, 测定②③蔗糖溶液的旋光度值 α , 计算 589/880 比值。

1.3.4 近红外旋光法条件确定

配制蔗糖+葡萄糖水溶液: 称取 32.5、39.0、45.5、52.0、58.5、65.0 g (精确至 0.001 g) 蔗糖, 用葡萄糖补足至 65.0 g (精确至 0.001 g), 加水溶解定容至 250 mL, 配制蔗糖分为 50%、60%、70%、80%、90%、100% 的蔗糖葡萄糖水溶液。其余后续测定步骤参照 1.3.3 (2), 计算 589/880 比值。

配制 100% 浓度的 5 种市售食糖(红糖 3 个、绵白糖 1 个、赤砂糖 1 个)溶液, 其余后续测定步骤参照 1.3.3 (2), 计算 589/880 比值。

1.3.5 近红外旋光法公式推导

物质的比旋度是一定的, 蔗糖是 66.588° , 葡萄糖是 52.5° , 果糖是 -91.9° [2]。通过将 1.3.3 和 1.3.4 的实验所得蔗糖酸水解前后旋光度差值的比值(589/880), 与理论比值相比较, 确定计算公式如式(2):

$$\text{蔗糖分 } X/\% = \frac{100 \times 2 \times (\alpha_1^{880} - \alpha_2^{880})}{132.56 - 0.0794 \times (13 - G)} \times \frac{100 \times 2.333}{34.626} \quad (2)$$

式(2)中: α_1^{880} 和 α_2^{880} 分别为 880 nm 下测定 NaCl 溶液和 HCl 溶液中食糖溶液的旋光度值, $^\circ$; 2.333 为实验值; 其他参数和符号同普通旋光法计算公式。

1.3.6 碱式乙酸铅添加量对近红外旋光法的影响

配制市售红糖水溶液, 分别加入 1、2、3、4、5、6、7、8 g 碱式乙酸铅, 用近红外旋光法测定其蔗糖分。

1.3.7 近红外旋光法的方法验证

配制浓度为 50%、60%、70%、80%、90%、100% 的蔗糖溶液。其余后续步骤参照 1.3.3 (2), 于 880 nm 波长下测定②③蔗糖溶液的旋光度值 α_1^{880} (NaCl) 和 α_2^{880} (HCl), 且 $\alpha_{(\text{NaCl-HCl})}^{880} = \alpha_1^{880} - \alpha_2^{880}$ 。

选市售红糖、赤砂糖、黑糖, 用近红外旋光法测其蔗糖分。

以 30 g 的(精确至 0.001 g)红糖、赤砂糖为基质, 分别加入 5、10、15、20、30 g (精确至 0.001 g) 纯蔗糖, 加水溶解定容至 250 mL, 用近红外旋光法测其蔗糖分, 进行 5 水平 3 平行进行加标实验, 计算其回收率。

1.3.8 普通旋光法和近红外旋光法结果比对

相同食糖溶液测定: 选取红糖、绵白糖、赤砂糖各 2 份样品, 配制 6 份食糖溶液; 不同食糖溶液测定: 选取红糖(2 个)、绵白糖(1 个)、赤砂糖(1 个)、黑糖(2 个)共 6 种样品, 每个样品分别配制 2 份食糖溶液。分别用普通旋光法测定和近红外旋光法测定蔗糖分。

1.4 数据处理

采用 Excel 2010 和 SPSS Statistics 17 软件进行数据处理, 每组实验均测定 3 次, 结果表示为平均值。

2 结果与分析

2.1 碱式乙酸铅添加量对普通旋光法测定食糖蔗糖分的影响

通过配制 90% 蔗糖溶液和颜色较浅红糖溶液, 研究碱式乙酸铅添加量对普通旋光法测定食糖蔗糖分的影响如图 1 所示。从图 1a 可知, 红糖溶液加入碱式乙酸铅的添加量后溶液变澄清但不透明, 碱式乙酸铅添加量小于 3 g 时, 溶液颜色还是较深, 普通旋光法下的光(波长为 589 nm)无法穿透溶液, 无法测定红糖蔗糖分。从图 1b 可以看出 90% 蔗糖溶液加入小于 2 g 的碱式乙酸铅, 蔗糖分测定结果略微降低, 当加入 3 g 碱式乙酸铅添加量时, 测定结果为 89.5%, 明显低于实际值(89.9%), 且碱式乙酸铅添加越多测定结果越低。可能是因为加入少量碱式乙酸铅对蔗糖分没有很大影响, 但碱式乙酸铅添加过多后, 会导致溶液体系发生变化或吸附小部分蔗糖, 使测定结果偏低[13]。

碱式乙酸铅添加量小于等于 2 g 时, 红糖溶液由于颜色较深, 无法检测, 添加量大于 3 g 后, 普通旋光法可以测出蔗糖分, 但是测定结果逐渐降低。因此, 普通旋光法测定红糖等深色糖的蔗糖分时存在局限性, 碱式乙酸铅添加过少, 无法检测, 添加过多会导致测定结果偏低。

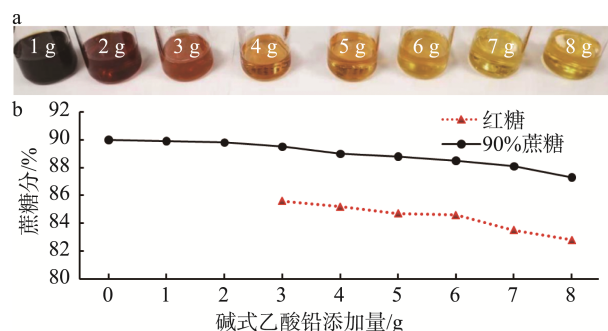


图 1 碱式乙酸铅添加量对普通旋光法测定食糖蔗糖溶液颜色(a)和蔗糖分(b)的影响($n=3$)

Fig.1 Effects of basic lead acetate addition on the determination of sucrose solution color (a) and sucrose (b) in sugar by ordinary polarimetry ($n=3$)

2.2 不同溶液体系对旋光度的影响

2.2.1 不同水溶液对 589/880 旋光度比值的影响

采用 4 种水溶解蔗糖, 测定比旋光度并计算 589/880 比值结果如表 1 所示。研究表明, 蔗糖在 4 种水溶液中的 589/880 比值基本一致, 不同类型的水溶液对蔗糖溶液的 589/880 比值没有明显影响, 而且与前言论述理论上 $\alpha_{589.00}^{20.00} / \alpha_{880.00}^{20.00} = 2.324$ 非常接近[11]。

表 1 不同水溶剂对蔗糖溶液的 589/880 比值的影响($n=3$)
Table 1 Effects of different water solvents on the ratio of 589/880 of sucrose solution ($n=3$)

水的来源	自来水	三级水	娃哈哈	纯水乐	平均值
589/880 比值	2.3242 ^a	2.3241 ^a	2.3241 ^a	2.3242 ^a	2.324±0.001

注: 同行相同小写字母表示无显著性差异($P>0.05$)。

2.2.2 不同溶剂和溶质对 589/880 旋光度比值的影响

从表 2 可以看出, 不同食糖溶液的 589/880 比值有所不同, 蔗糖水溶液的 589/880 比值最小且为 2.324, 蔗糖 HCl 溶液的 589/880 比值最大为 2.359。蔗糖、混合糖、葡萄糖溶液在水、NaCl 溶液和 HCl 溶液中, 589/880 比值均在 2.324~2.359 之间。分析其原因可能是葡萄糖和果糖都是变旋物质, 虽然不会被 HCl 水解, 但存在变旋现象, 加入的 HCl 溶液能加快其旋光度的变化, 使其 589/880 比值接近于蔗糖 HCl 溶液的 589/880 比值^[14-15]。

2.2.3 蔗糖溶液浓度对 589/880 旋光度比值的影响

不同蔗糖浓度在 NaCl 溶液和 HCl 溶液中 589/880 比值, 结果如表 3 所示。可以看出蔗糖溶液浓度高低对其 589/880 比值没有明显的影响。结果表明, 在蔗糖浓度

50%~100%范围内, 蔗糖在 NaCl 溶液、HCl 溶液和酸水解前后比旋光度差值的 589/880 比值均没有明显变化, 即在不同蔗糖浓度下 589/880 比值均为定值。

表 2 不同溶剂对 3 种食糖溶液的 589/880 比值的影响($n=3$)
Table 2 Effects of different solvents on the ratio of 589/880 of 3 kinds of sugar solutions ($n=3$)

溶剂	水	NaCl	HCl
蔗糖	2.324±0.001 ^a	2.325±0.001 ^a	2.359±0.001 ^d
混合糖	2.338±0.008 ^b	2.340±0.009 ^b	2.355±0.002 ^{cd}
葡萄糖	2.348±0.002 ^c	2.348±0.003 ^c	2.353±0.003 ^{cd}

注: 同行、同列不同小写字母分别表示有显著性差异($P<0.05$)。

表 3 蔗糖溶液浓度对 589/880 比值的影响
Table 3 Effects of sugar solution concentration on its 589/880 ratio

溶液种类	蔗糖溶液浓度/%						平均值
	50	60	70	80	90	100	
NaCl 溶液	2.3234	2.3244	2.3250	2.3249	2.3249	2.3249	2.325±0.001
HCl 溶液	2.3588	2.3589	2.3590	2.3578	2.3599	2.3593	2.359±0.001
NaCl-HCl	2.3320	2.3328	2.3333	2.3324	2.3335	2.3333	2.333±0.001

2.3 近红外旋光法条件确定

采用蔗糖和葡萄糖模拟食糖, 其中葡萄糖代表食糖中其他具有旋光性的物质, 结果如表 4 所示。可以看出在 NaCl 溶液中和 NaCl-HCl 的 589/880 比值均逐渐减小且分别趋近于 2.325 和 2.333, 而在 HCl 溶液中 589/880 比值没有明显规律。分析其原因可能是浓度较低的蔗糖溶液含量较多葡萄糖, 其 589/880 比值较大, 导致在 NaCl 溶液中 589/880 比值大于 2.325^[16-17], 而蔗糖酸水解后呈负旋, 葡萄糖呈正旋, 出现加和现象, 所以在 HCl 溶液中没有明显规律。NaCl-HCl 的 589/880 比值会随葡萄糖浓度的变化而变化, 是因为葡萄糖存在变旋现象, 而且浓度越高, 影响越大^[18]。与普通旋光法一样, 如果食糖中其他旋光性物质的旋光度也会受到 HCl 溶液影响, 则会影响测定结果的准确性^[19]。

表 4 蔗糖加葡萄糖水溶液浓度对其 589/880 比值的影响
Table 4 Effects of the concentration of sucrose and glucose aqueous solution on its 589/880 ratio

食糖浓度/%	50	60	70	80	90	100
NaCl 溶液	2.3377	2.3358	2.3333	2.3299	2.3276	2.3249
HCl 溶液	2.3402	2.3370	2.1512	2.3837	2.3533	2.3593
NaCl-HCl	2.3368	2.3357	2.3356	2.3349	2.3339	2.3333

选用 5 种市售食糖样品进行同样的实验结果如表 5 所

示。在 NaCl 溶液和 HCl 溶液中 589/880 比值分别接近 2.325 和 2.359, 但是食糖本身含有其他旋光性物质, 所以导致 589/880 比值会上下浮动, 但所有 NaCl-HCl 的 589/880 比值实验结果接近于表 3 的 2.333^[20]。

表 5 5 种市售食糖样品的 3 种溶液 589/880 比值
Table 5 589/880 ratios of 3 kinds of solutions of 5 kinds of commercially available sugar samples

食品溶液种类	红糖 1	绵白糖	红糖 2	赤砂糖	红糖 3
NaCl 溶液	2.3244	2.3257	2.3229	2.3230	2.3231
HCl 溶液	2.3621	2.3589	2.3643	2.3648	2.3618
NaCl-HCl	2.3332	2.3340	2.3333	2.3333	2.3343

2.4 近红外旋光法公式推导

每个旋光性物质的比旋度在同一温度下是一定的, 溶液的旋光度则跟溶质浓度呈线性相关^[21]。蔗糖分测定过程中, 食糖溶液被分为两部分, 加 NaCl 溶液和加 HCl 溶液处理, 所以两部分溶液所含的食糖质量一样, 普通旋光法(589 nm)测 NaCl 溶液中蔗糖旋光度为 α_1^{589} , 其他旋光性物质为 α_3^{589} , 加入 HCl 溶液后蔗糖水解成葡萄糖和果糖得到的旋光度为 α_2^{589} , 其他旋光性物质的旋光度不变为 α_3^{589} ^[22], 则酸水解前后旋光度差值为 $(\alpha_1^{589} - \alpha_2^{589})$ 。而近红外旋光法前处理与普通旋光法一样也有两个旋光度, 其中 NaCl 溶液中蔗糖旋光度为 α_1^{880} , 其

他旋光性物质为 α_3^{880} ，加入 HCl 溶液后蔗糖水解成葡萄糖和果糖后得到旋光度为 α_2^{880} ，其他旋光性物质的旋光度不变为 α_3^{880} ，蔗糖水解前后旋光度差值为 $(\alpha_1^{880} - \alpha_2^{880})$ 。

由于同一物质的旋光度在同一种溶剂条件下，不同波长之间存在一个转化系数^[23]，则 $\alpha_1^{589} = a\alpha_1^{880}$ 且 $\alpha_2^{589} = b\alpha_2^{880}$ ，即 $(\alpha_1^{589} - \alpha_2^{589}) = (a\alpha_1^{880} - b\alpha_2^{880})$ 。由 2.2.3 实验结果得出 a 为 2.325 ± 0.001 ， b 为 2.359 ± 0.001 ，而一分子蔗糖水解后会生成一分子葡萄糖和一分子果糖，其中蔗糖的比旋度为 66.588° ，一分子葡萄糖加一分子果糖的比旋度为 -39.4° ^[24]。因此，一分子蔗糖酸解后产物的比旋度为 $-39.4^\circ/2 = -19.7^\circ$ ，则 $(\alpha_1^{589} - \alpha_2^{589}) / (\alpha_1^{880} - \alpha_2^{880})$ 的值应该在 a 与 b 之间，而且为 $(66.588a + 19.7b) / (66.588 + 19.7) = 2.3327623$ ，与 2.2.3 中实验测定结果食糖的 589/880 比值为 2.333 ± 0.001 相符^[25]。因此，可以推导出近红外旋光法测定蔗糖分计算公式为式(2)。

2.5 碱式乙酸铅添加量对近红外旋光法测定红糖蔗糖分的影响

碱式乙酸铅添加量对近红外旋光法测定蔗糖分的影响如图 2 所示。由于两种旋光法前处理一样，所以糖溶液颜色同图 1a，实验现象不再论述。从图 2 可以看出，当添加量小于 2 g 时对近红外旋光法影响较小，添加量逐渐增大，检测结果逐渐降低导致结果不准确^[26]。但不同的是碱式乙酸铅添加量小于 2 g 时，可以看出红糖溶液的颜色较深，糖溶液红的发黑，但是近红外旋光法采用的是 880 nm 波长的光，也能较好地穿透红糖溶液，测定其旋光度结果稳定。结果表明，近红外旋光法只需添加 1 g 碱式乙酸铅作为澄清剂，除去糖溶液中的杂质让溶液透明后，就能较为准确地测定出蔗糖分，从而能大大降低环境污染，也提高了检测方法的效率^[27]。

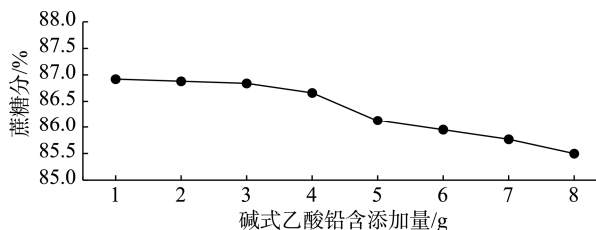


图 2 碱式乙酸铅添加量对近红外旋光法测定红糖蔗糖分的影响 ($n=3$)

Fig.2 Effects of the addition amount of basic lead acetate on the determination of brown sugar and sucrose by near-infrared polarimetry ($n=3$)

2.6 近红外旋光法的方法验证

在 NaCl 溶液、HCl 溶液中纯蔗糖溶液的浓度与其旋光度的关系如图 3 所示。可以看出随着蔗糖浓度的增大，旋光度呈线性增加，而且线性关系良好。由于蔗糖是红糖、赤砂糖、黑糖等深色糖的主要成分，合格深色糖的蔗糖分基本大于 70%，所以本研究对于蔗糖分低于 50% 的情况不做探究。图 3 还可以看出，近红外旋光法测定的蔗糖溶液水解前后的旋光度差值 $[\alpha_{(\text{NaCl-HCl})}]$ 与蔗糖浓度也是呈线性关系，且 $r^2=1.000$ 线性关系良好，满足检测要求。

近红外旋光法精密度和回收率结果如表 6、7 所示。表 6 是通过近红外旋光法对同一个食糖样品重复测定 6 次，蔗糖分测定结果绝对差值小于等于 0.2%，相对标准偏差 (relative standard deviation, RSD) 为 0.040%~0.064%。同时采用红糖和赤砂糖为底物，加入纯蔗糖后，近红外旋光法测定加标前后的蔗糖分，计算其回收率如表 7 所示，回收率为 98.9%~100.1%。结果表明近红外旋光法可以有效的检测食糖的蔗糖分，并且具有较高的准确度以及精密性，对于实际样品的检测具有实用价值^[28]。

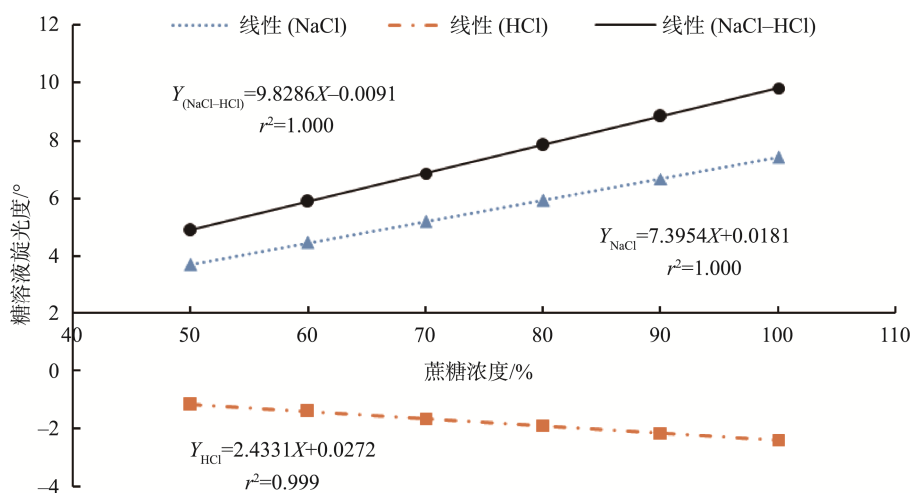


图 3 蔗糖浓度与溶液旋光度的关系

Fig.3 Relationship between sucrose concentration and solution optical rotation

表 6 近红外旋光法的精密度实验(n=6)
Table 6 Precision test of near-infrared rotation method (n=6)

食糖种类	蔗糖分/%						平均值	RSD/%
	1	2	3	4	5	6		
红糖	94.12	94.18	94.21	94.14	94.22	94.15	94.17	0.043
赤砂糖	83.12	83.10	83.15	83.08	83.17	83.11	83.12	0.040
黑糖	85.62	85.70	85.68	85.78	85.66	85.72	85.69	0.064

表 7 近红外旋光法的平均回收率(n=3)
Table 7 Average recoveries of near-infrared optical rotation method (n=3)

底物	加标量/g	5	10	15	20	30
红糖	平均回收率/%	98.9	99.6	100.1	99.9	99.8
赤砂糖		99.5	99.3	99.7	99.4	100.1

2.7 普通旋光法和近红外旋光法结果比对

从表 8 可以看出红糖 2、赤砂糖 1、红糖 4、黑糖 1、黑糖 2 都由于糖溶液的颜色较深与图 1a 中加 2 g 碱式乙酸铅的糖溶液颜色一样, 普通旋光法无法测定出结果; 绵白糖澄清透明, 用两种旋光法均能测出蔗糖分, 且较为接近; 而红糖 1、赤砂糖 2 和 3、红糖 3 号的蔗糖分相对较低, 糖溶液的颜色也较浅, 与图 1a 中加 3 g 碱式乙酸铅的糖溶液颜色一样, 因此两种旋光法测定结果也较为接近^[29]。

当两种旋光法均能测定出结果时, 采用相同糖溶液时, 测定结果绝对差值小于 0.1%, 采用不同糖溶液时, 测定结果绝对差值小于 0.2%, 且测定结果之间无显著性差异 (成对样本检验 $P=0.693>0.05$), 说明近红外旋光法能在实际检测中使用。当糖溶液颜色较深时, 普通旋光法无法测定出结果, 但是近红外旋光法却能稳定的测出蔗糖含量, 说明近红外旋光法比普通旋光法的应用范围广^[30]。

表 8 普通旋光法和近红外旋光法测定食糖蔗糖分结果比对
Table 8 Comparison of results of determination of sugar and sucrose by ordinary polarimetry and near-infrared polarimetry

食糖前处理	食糖种类	蔗糖分/%	
		普通旋光法	近红外旋光法
相同食糖溶液	红糖 1	83.13	83.13
	红糖 2	-	93.15
	绵白糖 1	97.44	97.42
	绵白糖 2	96.21	96.28
	赤砂糖 1	-	87.13
	赤砂糖 2	74.21	74.17
不同食糖溶液	红糖 3	81.42	81.53
	红糖 4	-	87.95
	绵白糖 3	97.12	97.03
	赤砂糖 3	80.23	80.11
	黑糖 1	-	85.68
	黑糖 2	-	87.71

注: “-”表示糖溶液颜色较深, 无法测定结果。

3 结 论

普通旋光法采用的波长是 589 nm, 其穿透能力较弱, 对于颜色较深的食糖检测费时费力。而近红外旋光法采用的测定波长为 880 nm, 穿透能力较强, 对于深色食糖溶液只需要添加少量碱式乙酸铅, 也能较好地测定其旋光度值。实验结果表明, 在 589 nm 和 880 nm 波长下蔗糖溶液酸水解前后旋光度 589/880 的比值为 2.333, 基于这个比值和普通旋光法的计算公式, 推导近红外旋光法计算公式。近红外旋光法检测食糖的蔗糖分, 方法稳定性好、可操作性较强, 加标回收率为 98.9%~100.1%, 相对标准偏差为 0.040%~0.064%, 方法准确度和精密度高, 不仅能有效地提高工作效率, 而且还能降低环境污染, 应用范围广, 可为后续制定国家标准方法提供一定的参考价值。

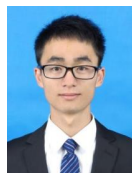
参考文献

- [1] 陈碧, 王小明. 现代仪器分析技术在糖品分析中的应用[J]. 广东农业科学, 2018, 45(6): 96-102.
CHEN B, WANG XM. Application of modern instrumental analysis technology in sugar analysis [J]. Guangdong Agric Sci, 2018, 45(6): 96-102.
- [2] 华南工学院. 制糖工业分析[M]. 广州: 轻工业出版社, 1981.
South China Institute of Technology. Analysis of Sugar Industry [M]. Guangzhou: Light Industry Press, 1981.
- [3] LIU ZQ. Measuring specific rotation and concentration of the sucrose solution with light intensity equipment [J]. Coll Physics, 2010, 29(2): 37-39, 42.
- [4] 凡书杰, 刘金霞, 岳茂增. 对蔗糖分检测中两种计算公式的解析[J]. 中国标准化, 2019, (10): 182-183.
FAN SJ, LIU JX, YUE MZ. Analysis of two calculation formulas in sucrose detection [J]. Chin Stand, 2019, (10): 182-183.
- [5] 张岭晨, 王静, 刘建洋, 等. 赤砂糖和红糖中蔗糖分的检测[J]. 科学技术创新, 2020, (23): 41-42.
ZHANG LC, WANG J, LIU JY, et al. Detection of sucrose in red granulated sugar and brown sugar [J]. Sci Technol Innov, 2020, (23): 41-42.
- [6] 吕雪刚, 李修华, 张诗敏, 等. 可见-近红外透射光谱检测活体甘蔗蔗糖分的方法[J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(12): 3747-3752.

- LV XG, LI XH, ZHANG SM, *et al.* Visible-near-infrared transmission spectroscopy for the detection of sucrose in living sugarcane [J]. *Spectrosc Spect Anal*, 2021, 41(12): 3747–3752.
- [7] International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis. *Specification and standard SPS-1* [Z]. 1998.
- [8] 李海乔, 陈达华, 余构彬, 等. 近红外旋光仪的研制[J]. *甘蔗糖业*, 2003, (3): 40–46.
- LI HQ, CHEN DH, YU GB, *et al.* Development of near-infrared polarimeter [J]. *Sugar Cane Ind*, 2003, (3): 40–46.
- [9] 凡书杰, 刘金霞, 岳茂增. 使用 mcp300 智能旋光仪检测赤砂糖中蔗糖分的方法[J]. *中国标准化*, 2019, (12): 174–175.
- FAN SJ, LIU JX, YUE MZ. Detection method of sucrose in red granulated sugar using mcp300 intelligent polarimeter [J]. *Chin Stand*, 2019, (12): 174–175.
- [10] 于少芬, 赵倩, 何有清, 等. 旋光度法测蔗糖水解反应速率常数实验的热力学探究[J]. *大学化学*, 2021, 36(4): 207–215.
- YU SF, ZHAO Q, HE YQ, *et al.* Thermodynamic study on the measurement of the rate constant of sucrose hydrolysis reaction by optical rotation method [J]. *Univ Chem*, 2021, 36(4): 207–215.
- [11] International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis. *Specification and standard SPS-1* [Z]. 2017.
- [12] 钟宏星, 张晶, 陆剑华, 等. 赤砂糖蔗糖分测定结果的不确定度评定[J]. *甘蔗糖业*, 2019, (2): 60–63.
- ZHONG HX, ZHANG J, LU JH, *et al.* Uncertainty evaluation of sucrose content in red granulated sugar [J]. *Sugar Cane Ind*, 2019, (2): 60–63.
- [13] 陈银珊, 何维. 赤砂糖蔗糖分测定时碱性醋酸铅加入量的影响研究[J]. *广东化工*, 2016, 43(9): 100, 30.
- CHEN YS, HE W. Study on the influence of the addition amount of alkaline lead acetate in the determination of sucrose content in brown sugar [J]. *Guangdong Chem Ind*, 2016, 43(9): 100, 30.
- [14] 马步, 黄凯, 卢家炯. 近红外旋光法与普通旋光法测定蔗糖分的对比研究[J]. *轻工科技*, 2006, 22(1): 8–10.
- MA B, HUANG K, LU JJ. A comparative study on the determination of sucrose by near-infrared polarimetry and ordinary polarimetry [J]. *Light Ind Sci Technol*, 2006, 22(1): 8–10.
- [15] 汪一帆, 陈良雷, 陈余行, 等. *D*-葡萄糖溶液变旋规律的研究[J]. *物理实验*, 2012, 32(10): 45–46.
- WANG YF, CHEN LL, CHEN YX, *et al.* Study on the law of rotation of *D*-glucose solution [J]. *Phy Exp*, 2012, 32(10): 45–46.
- [16] 肖伟, 邓植云. 葡萄糖溶液旋光率及浓度测量[J]. *湖南工业职业技术学院学报*, 2016, 16(2): 17–18, 28.
- XIAO W, DENG ZY. The specific rotation of glucose solution and concentration measure [J]. *J Hunan Ind Polytechnol*, 2016, 16(2): 17–18, 28.
- [17] 吴小员, 赵璧秋, 黄立新. “QB/T4093—2010 液体糖”旋光法测定蔗糖时还原糖的影响研究[J]. *甘蔗糖业*, 2012, (6): 43–47.
- WU XY, ZHAO BQ, HUANG LX. QB/T4093—2010 *Liquid sugar* optical polarimetry determination of the influence of reducing sugar on sucrose [J]. *Sugar Cane Ind*, 2012, (6): 43–47.
- [18] 赵永潜, 张亚萍, 许广建, 等. *D*-葡萄糖变旋特性的实验研究[J]. *物理与工程*, 2016, 26(6): 94–97.
- ZHAO YQ, ZHANG YP, XU GJ, *et al.* Experimental study on the rotatory properties of *D*-glucose [J]. *Phy Eng*, 2016, 26(6): 94–97.
- [19] 周文红, 刘慧霞, 张建法, 等. 葡聚糖含量使糖度测定值虚假增加的影响研究[J]. *广西糖业*, 2009, (3): 38–41.
- ZHOU WH, LIU HX, ZHANG JF, *et al.* Study on the influence of glucan content on false increase of sugar content [J]. *Guangxi Sugar Ind*, 2009, (3): 38–41.
- [20] 王林松, 陈双, 陈巍, 等. 旋光定量法在食品检测中的应用疑难点及解决方法[J]. *现代食品*, 2020, (22): 202–203.
- WANG LS, CHEN S, CHEN W, *et al.* Difficulties and solutions in the application of optical polarimetry in food testing [J]. *Mod Food*, 2020, (22): 202–203.
- [21] GORAIEB K, ALEXANDRE TL, BUENO M. X-ray spectrometry and chemometrics in sugar classification, correlation with degree of sweetness and specific rotation of polarized light [J]. *Anal Chim Acta*, 2007, 595(1–2): 170–175.
- [22] JACKSON RF, GILLIS CL. The double polarization method for the estimation of sucrose and the evaluation of the Clerget divisor [J]. *Academic*, 1920, 189(5): 660–662.
- [23] SUN J, GENG M, YAO Y, *et al.* Experimental study on natural-optical rotation and Faraday effect [J]. *Opt Instrum*, 2014, 36(3): 224–227.
- [24] 余训爽, 黄剑平. 双参数拟合法测定蔗糖水解速率常数[J]. *广州化工*, 2021, 49(8): 142–143.
- YU XS, HUANG JP. Determination of sucrose hydrolysis rate constant by two-parameter fitting method [J]. *Guangzhou Chem Ind*, 2021, 49(8): 142–143.
- [25] DONG YU, XIANG WL. A new method for measuring the specific rotation of sugar solution and MATLAB analysis [J]. *Phys Exp Coll*, 2016, 29(4): 89–92.
- [26] BATES F, BLAKE JC. The influence of basic lead acetate on the optical rotation of sucrose in water solution [J]. *Bull Burea Stand*, 2002, 29(3): 286–293.
- [27] 李海乔, 余构彬, 何仲良, 等. 近红外旋光仪的应用研究[J]. *甘蔗糖业*, 2003, (4): 31–35.
- LI HQ, YU GB, HE ZL, *et al.* Application of near-infrared polarimeter [J]. *Sugar Cane Ind*, 2003, (4): 31–35.
- [28] 杨培昕, 喻昌木, 杨敏, 等. 固载离子液体修饰 Fe₃O₄ 纳米酶用于 H₂O₂ 和葡萄糖的检测[J]. *食品科学*, 2021, 42(20): 252–259.
- YANG PX, YU CM, YANG M, *et al.* Fe₃O₄ nanozymes modified by immobilized ionic liquids for the detection of H₂O₂ and glucose [J]. *Food Sci*, 2021, 42(20): 252–259.
- [29] 姚菲菲, 胡旭倩, 骆灿, 等. 碱式乙酸铅用量对义乌红糖蔗糖分结果的影响[J]. *食品安全导刊*, 2020, (9): 133.
- YAO FF, HU XQ, LUO C, *et al.* Effect of basic lead acetate dosage on sucrose content in Yiwu brown sugar [J]. *Chin Food Saf Magaz*, 2020, (9): 133.
- [30] 余裕娟, 梁晓文, 曹维强, 等. 黑糖糖度的测定[J]. *现代食品科技*, 2008, 24(2): 191–192.
- YU YJ, LIANG XW, CAO WQ, *et al.* Determination of sugar content of brown sugar [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2008, 24(2): 191–192.

(责任编辑: 于梦娇 韩晓红)

作者简介



李健, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。
E-mail: fzulijian@126.com