

基于主成分和二维差示扫描量热法 分析掺假油菜蜜

陈桂云, 吴 威, 陈坤杰*
(南京农业大学工学院, 江苏 南京 210031)

摘 要: 结合主成分分析和二维相关分析方法深入挖掘掺假油菜蜜在30~100 ℃温度范围的差示扫描量热(differential scanning calorimetry, DSC)曲线, 揭示该温度范围掺假对油菜蜜的影响。结果表明, 温度微扰下的二维DSC相关谱图和主成分分析结果能相互印证, 都能深入揭示原始曲线内含的细节信息。掺假对DSC分析中热流率的影响总体是不规则表现。前者在呈现不规则表现的特点上更为直观, 后者则能呈现隐藏着的微弱规律。两者结合可用来深入分析掺假油菜蜜样本的DSC特性。

关键词: 掺假蜂蜜; 差示扫描量热法; 主成分分析; 二维相关分析

Analysis of Adulterated Oilseed Rape Honey Using Differential Scanning Calorimetry Combined with Principal Component Analysis and Two-Dimensional Correlation Analysis

CHEN Guiyun, WU Wei, CHEN Kunjie*
(College of Engineering, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210031, China)

Abstract: Differential scanning calorimetry (DSC) curves of adulterated oilseed rape honey in the temperature range of 30–100 ℃ were carefully analyzed by principal component analysis (PCA) and two-dimensional (2D) correlation analysis to reveal the effect of adulteration on DSC characteristics of honey. The results showed that 2D-DSC profiles under temperature perturbation and PCA could support each other and both methods could detect small changes that were difficult to detect in the original curve. Adulteration affected heat flow rate irregularly by and large. The former method was more intuitive in showing the irregular characteristics while the latter could reveal the hidden weak regularity. The two methods could be used in combination to further reveal the DSC properties of adulterated honey samples.

Key words: adulterated honey; differential scanning calorimetry; principal component analysis; two-dimensional correlation analysis

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201714048

中图分类号: O657

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2017) 14-0310-06

引文格式:

陈桂云, 吴威, 陈坤杰. 基于主成分和二维差示扫描量热法分析掺假油菜蜜[J]. 食品科学, 2017, 38(14): 310-315.

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201714048. <http://www.spkx.net.cn>

CHEN Guiyun, WU Wei, CHEN Kunjie. Analysis of adulterated oilseed rape honey using differential scanning calorimetry combined with principal component analysis and two-dimensional correlation analysis[J]. Food Science, 2017, 38(14): 310-315. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201714048. <http://www.spkx.net.cn>

蜂蜜是指蜜蜂采集植物的花蜜、分泌物或蜜露, 与自身分泌物混合后, 经充分酿造而成的天然甜物质^[1]。但是蜂蜜因所含糖类物质居多, 一直是易于掺假的食物。国家标准规定的掺假蜂蜜鉴别技术过于费时、昂贵, 不能应对蜂蜜市场日常检测需要。为保障蜂蜜食品安全, 维护老百姓健康权利, 有必要开发更为廉价便捷的检测技术。

差示扫描量热(differential scanning calorimetry, DSC)法是一种热分析方法。它可通过测量输给物质和参比物的功率差, 给出其随温度变化的关系曲线。它既能定性物质又能定量测定物质的熔点、比热容、玻璃化转变温度、纯度、结晶度等, 且样品用量少、测量迅速、灵敏度高、应用领域非常宽。

收稿日期: 2016-08-06

基金项目: 江苏省农机局农机基金项目(GXZ11002)

作者简介: 陈桂云(1971—), 女, 副教授, 博士, 研究方向为农产品检测与加工技术。E-mail: chenguiyun@njau.edu.cn

*通信作者: 陈坤杰(1963—), 男, 教授, 博士, 研究方向为农产品检测与加工技术。E-mail: chenkunjie@njau.edu.cn

在食品领域DSC的应用主要是：研究蛋白质热变性^[2]、确定蛋白质种类^[3]、测定食品中水分含量、研究淀粉的糊化和老化^[4]、研究多糖与脂类物质的相互作用^[5]、研究食品的结晶及玻璃态保藏^[6-7]、食品质量控制^[8]等。在蜂蜜领域DSC的应用并不多，国内外能检索到的文献较少，主要涉及蜂蜜品质鉴别、蜂蜜结晶、淀粉糊化、热处理影响和熔体脆性5个方面。

蜂蜜品质鉴别方面的研究主要有Kantor等^[9]用DSC研究了纯蜂蜜、稀释蜂蜜和最大冻结浓缩蜂蜜溶液的玻璃化转变。能被接受为未掺假的纯蜂蜜样品的玻璃化温度在 $-42\sim-51\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间变动。稀释蜂蜜到蜂蜜质量含量为90%时，会导致玻璃化温度改变 $-13\sim-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。其研究虽指出应用DSC测量玻璃化温度来描述蜂蜜特征是可行的，但还需对更多蜂蜜进行系统研究。Cordella等^[10-11]用DSC研究了真蜜和糖浆的热行为，共分析了30个蜂蜜样品的玻璃化温度。结果表明DSC对于定性蜂蜜的热行为和检测掺假对样品的理化性质及结构特性的影响是较强的，可以帮助界定蜂蜜品种的天然变化。玻璃化温度结合熔融热焓可以界定蜂蜜和糖浆特征，并能区分它们。其研究能检测加入5%~10%工业糖浆的掺假。Felsner^[12]用DSC热分析法获取了巴西圣保罗的桉树蜜和柑橘蜜两种单花种蜂蜜的特性描述。Kim等^[13]用控制压力流变仪小变形振动测试和DSC两种方法来评估10个具有不同含水量（18.4%~20.4%）的韩国洋槐蜜的动态流变属性和热属性随含水量之间的关系。研究发现动态流变参数与玻璃化温度比，更与含水量相关。周国燕等^[14]应用DSC法测量掺假椴树蜜的玻璃化温度 T_g ，发现纯椴树蜜与高果糖浆的 T_g 值分别为 $-55.45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $-60.86\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，两者显著不同。其研究表明，当掺杂高果糖浆含量较高（20%、40%、80%）时，高果糖浆质量分数与掺杂蜂蜜的 T_g 值具有很好的线性关系，可以用DSC法来鉴别掺杂较高含量的椴树蜜。其他方面研究如下：Lupano^[15]用DSC研究了蜂蜜在不同存储温度条件下结晶成粒情况。Sopade等^[16]用DSC研究10个澳大利亚蜂蜜的玻璃化转变，发现玻璃化温度在 $-46\sim-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ 内。建立方程将蜂蜜的玻璃化温度与结晶相关联，以预测蜂蜜结晶成粒的趋势。讨论了玻璃化在食品加工中重要性和获取的蜂蜜相关参数的处理和利用情况。Maulny等^[17]研究共结晶的糖和蜂蜜的物理属性，将结粒的蜂蜜与蔗糖以90:10、85:15、80:20比例混合来进行共结晶。DSC显示固化产品的全面结晶度随加入的蜂蜜量增加而下降。Mora-Escobedo等^[18]研究了墨西哥不同含水量的蜂蜜的物化、结晶、流变和热的特征。Venir等^[19]用DSC测定了意大利蜂蜜Tarassaco的玻璃化温度（ T_g ）、熔点（ T_m ）、熔化焓，检测了储存在5、10、15、20 $^{\circ}\text{C}$ 和25 $^{\circ}\text{C}$ 条件下蜂蜜的结晶程度和速率。Tosi等^[20]用DSC研究了瞬态过程和等温

过程热处理对羟甲基糠醛的作用效果，指出工艺目的热处理的使用诸如消除结晶或者巴氏灭菌会提高羟甲基糠醛（hydroxymethylfurfural, HMF）含量。Turkmen等^[21]用DSC研究延长加热对蜂蜜颜色和抗氧化剂活动的作用效果，表明抗氧化活动与样品的棕色颜色上升相关。Turhan等^[22]研究在温和温度条件下等温加热过程中热处理对蜜露蜜和花蜜中HMF的作用效果，指出蜂蜜生产者一直在低于100 $^{\circ}\text{C}$ 的温和温度加热蜂蜜，主要是为了防止装瓶后蜂蜜结晶。蜂蜜中过多的HMF含量可能与原始的储存条件有关而不是过度加热。Sopade等^[23]用DSC研究了葡萄糖、果糖混合物和5种类型的蜂蜜在淀粉糊化上的效果。还有任振锋用DSC分析测试了玻璃化温度和熔化温度，指出过热熔体脆性和玻璃形成能力有着紧密联系^[24-25]。

上述蜂蜜的DSC特性研究多涵盖其玻璃化温度范围（ $-40\sim-51\text{ }^{\circ}\text{C}$ ），相应的设备控温一般至少要能低至 $-66\sim-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近。虽然这在技术上很容易实现，但是无需制冷的廉价便捷的小型DSC设备才更能应对频繁的市场检测需要。只是这种便携DSC设备信号较弱，往往难以利用，还需要选择合适的分析方法来进一步挖掘数据信息。

贺琼^[26]、张妍楠^[27]、刘宁晶^[28]等用主成分分析分别和高效液相指纹图谱、近红外光谱、电子鼻法结合在蜂蜜蜜源及掺假方面进行了数据的深入分析，袁菊红等^[29]用主成分分析与二维红外相关光谱结合深入研究了不同晒处理对紫云英成分变化的影响。本研究拟以常见的掺高果糖浆油菜蜜作为研究对象，用二维相关分析和主成分分析方法，深入挖掘掺假油菜蜜在30~100 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围DSC特性信息，揭示该温度范围掺假对蜂蜜DSC特性的影响，为进一步发展无需制冷的廉价便捷的掺假蜂蜜DSC识别技术，提供一定的参考依据。

1 材料与方法

1.1 材料

油菜花原蜜和高果玉米糖浆，均购置于江苏南京（2012—2013年），且均经过江苏出入境检验检疫局检验其成分，其中油菜花原蜜被鉴定为未掺假蜂蜜。

1.2 仪器与设备

HH-60型快速恒温数显水箱 常州国华电器有限公司；DZ3335型DSC仪（控温范围：室温~700 $^{\circ}\text{C}$ ；升温速率范围：10~20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ） 南京大展机电技术研究所。

1.3 方法

1.3.1 样本的制备

依照表1（只选取其中10个展示）制备掺假度（糖浆质量/油菜蜜质量）依次为：0、0.05、0.1、0.15、

0.2、...、0.95共20个不同掺假度样本，再加上一个纯高果糖浆，则共21个不同掺假程度的样本用于实验。样本制备前先利用快速恒温数显水箱将所有原材料进行40℃水浴并玻璃棒搅拌，进行样本去除结晶和气泡的均质处理；然后用天平称取20份皆为30g的菜花原蜜，以1.5g为增量，依次添加从0~28.5g的高果糖浆；再搅拌混合均匀，静置于4℃冰箱中冷藏待用。

表1 掺假样本制备
Table 1 Adulteration of honey

菜花原蜜/g	高果糖浆/g	掺假度 ($m_{\text{糖浆}}/m_{\text{蜜}}$)
30	0	0
30	3	0.1
30	6	0.2
30	9	0.3
30	12	0.4
30	15	0.5
30	18	0.6
30	21	0.7
30	24	0.8
30	27	0.9

1.3.2 DSC实验

研究发现实验样本在温度达到170℃左右时开始焦化，为保证实验准确性和重复性，将DSC参数确定为试样20mg、速率10℃/min、升温范围25~130℃。依此参数进行实验，获取了21个不同掺假度菜花蜜的DSC实验相关数据。

1.4 数据分析

在IBM SPSS Statistics 21、OriginPro 8.5.0 SR1 (OriginLab Corporation, USA) 软件平台进行数据处理和绘图。在Matlab (R2010b, the Math Works Inc, USA) 平台中，根据同步相关光谱的计算方法进行二维DSC法相关谱图的编程计算。以掺假和温度两种微扰方式分别计算同步谱图以作比较。

考虑到样本原始数据通常头尾处噪声较大，且蜂蜜生产者通常在低于100℃的温和温度加热蜂蜜，开发无损检测技术也要考虑这一点。故仅取30~100℃范围内热流率数据为动态DSC数据。后期二维相关分析也发现，信息较集中在这一温度范围内。

2 结果与分析

2.1 掺假蜂蜜的DSC曲线分析

2.1.1 掺假蜂蜜动态DSC曲线特征分析

通常来说，利用DSC曲线的指纹特性鉴别物质或过程主要根据其曲线的峰形、峰位和峰个数^[30-31]。但本研究温度范围内21个不同掺假度的油菜蜜DSC曲线信号微弱，未观察到曲线基线及基线的变动，且仅出现一个峰

值。真、假蜂蜜混杂在一起，无法直接根据峰形、峰位和峰个数来区分。这也是蜂蜜在该温度段DSC曲线通常直接被摒弃的原因。研究发现，同样仅出一峰的罗非鱼鱼肉汉堡^[32]及玫瑰油^[33]的DSC曲线曾被深入挖掘出有用信息。本研究亦仅利用单峰DSC曲线来深入研究，挖掘隐藏着的蜂蜜掺假信息。

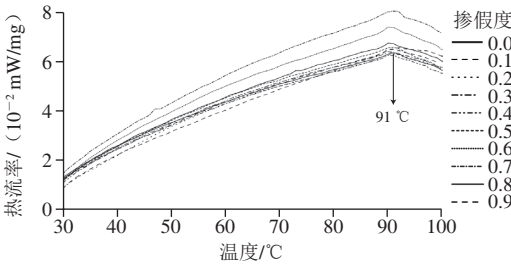


图1 掺假微扰下的蜂蜜动态DSC曲线
Fig. 1 Dynamic DSC curves of adulterated honey

图1呈现了30~100℃范围内的10个掺假度蜂蜜的动态DSC曲线。从表观来看，该图揭示的热流率随温度上升的变化，对于10个不同掺假度的蜂蜜基本相同，都是先增大到91℃附近的热流率极大值，然后开始下降。整个动态DSC曲线峰位变动范围在90~91.8℃内，而峰值在 $6.27 \times 10^{-2} \sim 8.06 \times 10^{-2}$ mW/mg范围内变动。

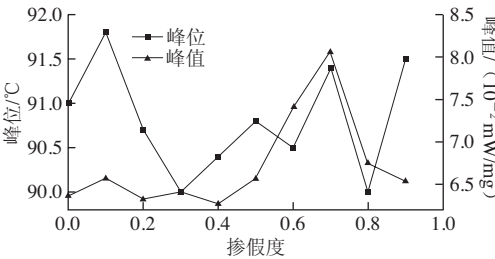


图2 动态DSC曲线特征
Fig. 2 Characteristics of the dynamic DSC curves

以掺假度为自变量，峰位和峰值分别为因变量，可以展现掺假微扰下的蜂蜜动态DSC曲线特征如图2所示。图中两曲线都随掺假度上升而波浪式变化，看不出明显的掺假规律。掺假度由0~0.1时，峰位和峰值都上升，但随后又都下降。当掺假度为0.3时，峰值最接近真蜜，而峰位首次达到一个极小值。随后两者又开始随掺假度波浪式上升。在掺假度为0.7时，峰值和峰位同时达到又一个极大值。显然，图中展示的这种随掺假度变化的特征，难以用某一个数学公式来直接拟合。

2.1.2 掺假蜂蜜DSC曲线的主成分分析

对掺假微扰下的DSC曲线进行主成分分析，其第1、2主成分得分和载荷图及碎石图如图3所示。

通常得分指出样本（DSC曲线）之间的相似性。如果对某些成分，其得分扩展的极其不规则，很可能该成

分只抓住了噪音或其他不确定变化,没有能描述有物理意义的变化^[34]。但也有可能掺假给蜂蜜带来的本身就是不规则变化。图3A展现的第1主成分得分变化就如此。92.7%占比的第1主成分得分先在负值处小波动,越过0.5掺假度的临界点,得分往正值变化,于0.7掺假度处达到极大值,随后得分下降,到0.9掺假度时又变成负值,第1主成分得分呈现出规则的扩展形态。占比较小的第2主成分得分则虽正负波动,但绝对值呈现随掺假度往0逼近趋势。这是隐藏在总体不规则变化背后的规则性变化,虽然表现得微弱些。

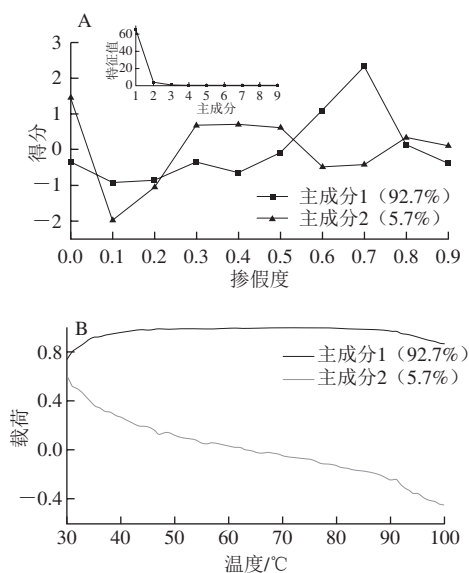


图3 掺假微扰下第1、2主成分得分(A)和载荷图(B)及碎石图(插图)

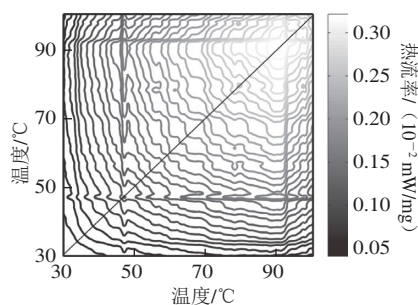
Fig. 3 Scores and loadings on the first and second PC of the adulteration-dependent DSC graphs and the scree plot of the eigenvalues (as an inset)

载荷包含着变量如何彼此相关的信息,能够侦测原始曲线很难侦测到的微小变化。如果某个主成分在某些变量处载荷较大,说明该主成分与这些变量更相关同时,也反映这些原变量之间彼此更相关。由图3B可知,第1主成分除了首尾温度载荷略低,其他温度处的载荷都较大,且分布比较均匀,说明第1主成分基本上能够表达掺假蜂蜜升温过程中热流率的变化特征,样本掺假在本研究涉及的升温过程中以第1主成分变化为其最主要形式,第1主成分得分随掺假度的变化,虽然表现为不规则变化,但它能够总体反映掺假对DSC分析中热流率的影响。所有温度处的热流率(原变量)在第1主成分载荷中都较为正相关,低温和高温两端的正相关性则稍稍下降。第2主成分的载荷线性下降的特点则说明相对于第1个独立的主要形式(主成分1所反映的不规则变化),系统还有另外两个次要的形式(分别对应于低温和高温两

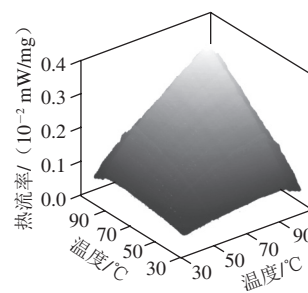
端)。线性下降的载荷显示主成分2正相关于低温始端的同时,负相关与高温末端,这表明高低温两端的原变量在第2主成分中表现为彼此负相关。样本掺假带来两者的相互转化,即两者随掺假出现此消彼长的变化。

2.2 二维DSC同步相关谱图的实现

2.2.1 掺假微扰下的二维DSC同步相关谱图



A.等高线方式呈现



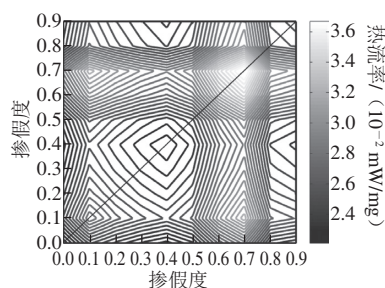
B.三维方式呈现

图4 掺假微扰下的蜂蜜二维同步相关DSC图

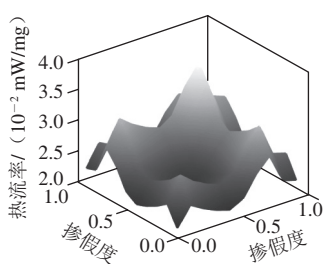
Fig. 4 2D synchronous correlation DSC maps of adulterated honey

图4显示:掺假微扰下的同步DSC图有一个91 °C处的自动峰,表明该处热流率在掺假微扰中变化最大,这一位置正是图1的DSC曲线中的峰位。47 °C处似乎也有一个微弱的自动峰,且和91 °C之间隐约有微弱交叉峰。未看到其它明显自动峰和交叉峰。该图似乎信息量太少,意义不大。只是方法层面上实现了同步DSC相关谱图。

2.2.2 温度微扰下的二维DSC同步谱图



A.等高线方式呈现



B.三维方式呈现

图5 温度微扰下的蜂蜜二维同步相关DSC图

Fig. 5 2D synchronous correlation DSC maps of adulterated honey under temperature perturbation

如图5所示,有3个自动峰和1个交叉峰出现。掺假度0.7处的自动峰最强 (3.718×10^{-2} mW/mg, 第1自动峰),说明该样本在升温过程中热流率变化最大。掺假度0.1的次之(第2自动峰),掺假度0.4的强度排在第3。第1、第2自动峰(掺假度0.7和0.1)之间出现了较强的正交叉峰,说明两者在升温过程中热流率往同方向变化,其变化最为相关。回看动态DSC曲线特征(图2),发现第1、第2自动峰(掺假度分别为0.7和0.1)在图2中恰好是峰位和峰值同时出现极大值的两个掺假度。说明温度微扰下的同步DSC相关谱图(图5)凸显了动态DSC曲线的特征,将图1中原始曲线难以展示的细节直观展示出来。再回看主成分分析图(图3A),掺假度0.7恰好是第1主成分得分最高的(正得分),而掺假度0.1恰好是第1主成分和第2主成分得分最低的(负得分),掺假度0.4则对应局部范围内第1主成分和第2主成分的极值。温度微扰下的同步DSC相关谱图(图5)和主成分分析图(图3)的这种对应,说明两者确实都能够深入揭示原始曲线内含的细节信息。掺假对DSC分析中热流率的影响总体是不规则表现,其特点是掺假度0.7影响为最,次之为掺假度0.1、0.4。但不规则表现背后也存在着微弱的规则变化,低温端和高温端热流率随掺假呈现相反变化。同步DSC相关谱图在呈现不规则表现的特点上显得更为直观,但主成分分析呈现出了不规则表现背后的规则变化,尽管略为微弱。两者结合可用来深入分析样本DSC特性。

3 结论

主成分分析表明,在本研究范围内,掺假对DSC分析中油菜蜜热流率的影响,总体呈现不规则表现,但不规则变化背后有微弱的规律性表现,就是低温端和高温端热流率随掺假呈现相反变化。

掺假微扰下的二维DSC谱图,信息含量不如温度微扰下的对应谱图。温度微扰下的二维DSC相关谱图和主成分分析结果能相互印证,深入揭示原始曲线内含的细节信息。掺假对DSC分析中热流率的影响总体是不规则

表现,其特点是掺假度0.7影响为最,次之为掺假度0.1、0.4。同步DSC相关谱图在呈现不规则表现的特点上显得更为直观,但主成分分析呈现出了不规则表现背后的微弱规律。两者结合可用来深入分析掺假油菜蜜样本的DSC特性。

本研究为开发无需制冷的廉价便捷的小型DSC设备识别掺假蜂蜜提供了两种分析方法。未来研究既可在在此基础上,深入研究更宽的温度范围下的掺假蜂蜜DSC特性。也可变更微扰方式,对每一掺假样本实现2D-DSC相关谱图,并提取特征参量,建模识别掺假蜂蜜。

参考文献:

- [1] 卫生部. 蜂蜜: GB 14963—2011[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.
- [2] 叶韬, 王云, 林琳, 等. 即食罗非鱼粒的熟制、成型及其调味研究[J]. 现代食品科技, 2016(3): 252-258.
- [3] 赵永红, 白腾辉, 马汉军. 鸡肉蛋白质组成与热性质研究[J]. 食品工业, 2014(11): 275-277.
- [4] 郑铁松, 李起弘, 陶锦鸿. DSC法研究6种莲子淀粉糊化和老化特性[J]. 食品科学, 2011, 32(7): 151-155.
- [5] 陈龙. 普鲁兰多糖对大米淀粉性质的影响及机理研究[D]. 无锡: 江南大学, 2015.
- [6] 黄海. DSC在食品中的运用[J]. 食品与机械, 2002(2): 6-10. DOI:10.3969/j.issn.1003-5788.2002.02.002.
- [7] 彭彧. 玻璃态蔗糖溶液的蒸汽压研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
- [8] 陈韬, 周光宏, 徐幸莲. 不同持水性冷却肉的品质比较和蛋白质的DSC测定[J]. 食品科学, 2006, 27(6): 31-35. DOI:10.3321/j.issn:1002-6630.2006.06.003.
- [9] KANTOR Z, PITSI G, THOEN J. Glass transition temperature of honey as a function of water content as determined by differential scanning calorimetry[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1999, 47(6): 2327-2330. DOI:10.1021/jf981070g.
- [10] CORDELLA C, ANTINELLI J F, AURIERES C, et al. Use of differential scanning calorimetry (DSC) as a new technique for detection of adulteration in honeys. 1. Study of adulteration effect on honey thermal behavior[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002, 50(1): 203-208. DOI:10.1021/jf010752s.
- [11] CORDELLA C, FAUCON J P, CABROL-BASS D. Application of DSC as a tool for honey floral species characterization and adulteration detection[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2003, 71(1): 279-290. DOI:10.1023/A:1022251208688.
- [12] FELSNER M L. Characterization of eucalyptus and citrus monofloral honey in Sao Paulo State by thermoanalysis[J]. Revista do Instituto Adolfo Lutz, 2003, 62(1): 64.
- [13] KIM M J, OH J H, YOO B. Relationships between moisture content and physical properties of Korean honeys[J]. International Journal of Food Engineering, 2010, 6(6): 1556-3758. DOI:10.2202/1556-3758.1827.
- [14] 周国燕, 张建军, 李炫辰. 高果糖浆含量对椴树蜂蜜玻璃化转变温度的影响[J]. 浙江农业学报, 2014, 26(1): 177-180. DOI:10.3969/j.issn.1004-1524.2014.01.32.
- [15] LUPANO C E. DSC study of honey granulation stored at various temperatures[J]. Food Research International, 1997, 30(9): 683-688. DOI:10.1016/S0963-9969(98)00030-1.
- [16] SOPADE P A, BHANDARI B, HALLEHY P. Glass transition in Australian honeys[J]. Food Australia, 2001, 53(9): 399-404.

- [17] MAULNY A P E, BECKETT S T, MACKENZIE G. Physical properties of co-crystalline sugar and honey[J]. *Journal of Food Science*, 2005, 70(9): E567-E572.
- [18] MORA-ESCOBEDO R, MOGUEL-ORDONEZ Y, JARAMILLO-FLORES M E. The composition, rheological and thermal properties of Tajonal (*Viguiera dentata*) Mexican honey[J]. *International Journal of Food Properties*, 2006, 9(2): 299-316. DOI:10.1080/10942910600596159.
- [19] VENIR E, SPAZIANI M, MALTINI E. Crystallization in "Tarassaco" Italian honey studied by DSC[J]. *Food Chemistry*, 2010, 122(2): 410-415. DOI:10.1016/j.foodchem.2009.04.012.
- [20] TOSI E, CIAPPINI M, RE E, et al. Honey thermal treatment effects on hydroxymethylfurfural content[J]. *Food Chemistry*, 2002, 77: 71-74. DOI:10.1016/S0308-8146(01)00325-9.
- [21] TURKMEN N, SARI F, POYRAZOGLU E S, et al. Effects of prolonged heating on antioxidant activity and colour of honey[J]. *Food Chemistry*, 2006, 95(4): 653-657. DOI:10.1016/j.foodchem.2005.02.004.
- [22] TURHAN I, TETIK N, KARHAN M, et al. Quality of honeys influenced by thermal treatment[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2008, 41(8): 1396-1399. DOI:10.1016/j.lwt.2007.09.008.
- [23] SOPADE P A, HALLEY P J, JUNMING L L. Gelatinisation of starch in mixtures of sugars. II. Application of differential scanning calorimetry[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2004, 58(3): 311-321. DOI:10.1016/j.carbpol.2004.07.007.
- [24] 任振锋. 糖类熔体的脆性研究[D]. 济南: 山东大学, 2011: 31-32.
- [25] REN Z, BIAN X, LIN L, et al. Viscosity and melt fragility in honey-water mixtures[J]. *Journal of Food Engineering*, 2010, 100(4): 705-710. DOI:10.1016/j.jfoodeng.2010.06.004.
- [26] 贺琼, 何亮亮, 康予馨, 等. 高效液相色谱-电化学检测指纹图谱鉴别3种单花种蜂蜜花源[J]. *食品科学*, 2017, 38(2): 290-295. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201702045.
- [27] 张妍楠, 陈兰珍, 薛晓锋, 等. 基于近红外光谱检测技术鉴别洋槐蜜中掺入大米糖浆的可行性研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2015(9): 2536-2539.
- [28] 刘宁晶, 史波林, 赵镭, 等. 基于独立成分分析结合遗传算法的电子鼻蜜源检测特征信号挖掘[J]. *农业工程学报*, 2015, 31(增刊1): 315-324.
- [29] 袁菊红, 胡绵好. 硒处理下紫云英二维红外相关光谱与主成分分析[J]. *生态与农村环境学报*, 2016(1): 157-167.
- [30] 崔丽伟. 热分析法测定玉米和大米淀粉含量的研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2013: 3-4.
- [31] QI B, ZHANG Q, SUI X, et al. Differential scanning calorimetry study-assessing the influence of composition of vegetable oils on oxidation[J]. *Food Chemistry*, 2016, 194: 601-607. DOI:10.1016/j.foodchem.2015.07.148. Epub 2015 Aug 6.
- [32] BAINY E M, CORAZZA M L, LENZI M K. Measurement of freezing point of tilapia fish burger using differential scanning calorimetry (DSC) and cooling curve method[J]. *Journal of Food Engineering*, 2015, 161: 82-86. DOI:10.1016/j.jfoodeng.2015.04.001.
- [33] GRAJZER M, PRESCHA A, KORZONEK K, et al. Characteristics of rose hip (*Rosa canina* L.) cold-pressed oil and its oxidative stability studied by the differential scanning calorimetry method[J]. *Food Chemistry*, 2015, 188: 459-466. DOI:10.1016/j.foodchem.2015.05.034.
- [34] CZARNIK-MATUSEWICZ B, PILORZ S. Study of the temperature-dependent near-infrared spectra of water by two-dimensional correlation spectroscopy and principal components analysis[J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2006, 40(2): 235-245. DOI:10.1016/j.vibspec.2005.10.002.