

引文格式: 杨明华, 谭霞, 宋文菲, 等. 源自中华蜜蜂和西方蜜蜂的澳洲坚果蜜挥发性成分比较分析[J]. 云南农业大学学报(自然科学), 2022, 37(2): 269–277. DOI: [10.12101/j.issn.1004-390X\(n\).202109011](https://doi.org/10.12101/j.issn.1004-390X(n).202109011)

源自中华蜜蜂和西方蜜蜂的澳洲坚果蜜 挥发性成分比较分析*

杨明华^{1#}, 谭霞^{1#}, 宋文菲^{1,2}, 李雪¹, 张昕¹, 董坤¹, 匡海鸥¹, 李亚辉^{1**}

(1. 云南农业大学 动物科学技术学院, 云南 昆明 650201;

2. 云南省农业科学院 蚕桑蜜蜂研究所, 云南 蒙自 661101)

摘要:【目的】阐明源自中华蜜蜂和西方蜜蜂的澳洲坚果蜜挥发性化学成分的组成特征, 揭示不同蜂种对同地域同花期蜜源酿造生产同种蜂蜜的挥发性成分及风味特点, 为澳洲坚果蜜的开发利用和品质鉴定提供理论依据。【方法】采用顶空固相微萃取(headspace solid-phase microextraction, HS-SPME)与气相色谱—质谱联用(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)技术对源自中华蜜蜂和西方蜜蜂的澳洲坚果蜜挥发性成分进行检测分析。【结果】源自中华蜜蜂和西方蜜蜂的澳洲坚果蜜中共检测到108种挥发性成分, 其中共有成分32种。源自西方蜜蜂的澳洲坚果蜜(简称“西蜂蜜”)含有72种挥发性成分(其中40种为其特有), 以(S)-氧化芳樟醇、5-乙基四氢呋喃-顺式- α -5-三甲基-2-呋喃甲醇和3,7-二甲基-1,5,7-八三烯-3-醇为主; 源自中华蜜蜂的澳洲坚果蜜(简称“中蜂蜜”)含有68种挥发性成分(其中36种为其特有), 以乙醇、(S)-氧化芳樟醇和5-乙基四氢呋喃-顺式- α -5-三甲基-2-呋喃甲醇为主。2种蜂蜜的108种挥发性成分中共析出18种香味物质, 其中西蜂蜜有12种, 中蜂蜜有16种, 均以醇类物质为主。【结论】同地域同花期生产的澳洲坚果蜜因蜂种不同其挥发性成分组成存在较大差异, 蜂种是影响蜂蜜挥发性成分组成的重要因素; 醇类和酯类物质是不同蜂种酿造澳洲坚果蜜的主要挥发性成分; 醇类物质也是2种蜂蜜香味的主要贡献者, 中蜂蜜比西蜂蜜气味更浓郁。

关键词: 坚果蜜; 中华蜜蜂; 西方蜜蜂; 挥发性成分; 气相色谱—质谱联用

中图分类号: S891.7

文献标志码: A

文章编号: 1004-390X(2022)02-0269-09

Comparative Analysis of Volatile Compounds in Macadamia Honey from Chinese and Western Honeybees

YANG Minghua¹, TAN Xia¹, SONG Wenfei^{1,2}, LI Xue¹, ZHANG Xin¹,
DONG Kun¹, KUANG Haiou¹, LI Yahui¹

(1. Faculty of Animal Science and Technology, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China;

2. Institute of Sericultural and Apiculture, Yunnan Academy of Agricultural Sciences, Mengzi 661101, China)

Abstract: [Purpose] To elucidate the composition characteristics of volatile compounds of macadamia honey from Chinese honeybees (*Apis cerana cerana*) and western honeybees (*A. mellifera* Lin-

收稿日期: 2021-09-09

修回日期: 2022-03-03

网络首发日期: 2022-03-25

*基金项目: 国家自然科学基金项目(31860330); 云南省农业基础研究联合专项重点项目(2018FG001-012); 国家蜂产业技术体系项目(CARS-44-KXJ13)。

作者简介: #对本文贡献等同, 为并列第一作者。杨明华(1967—), 女, 云南陇川人, 硕士, 高级实验师, 主要从事动物分子营养与代谢调控研究。E-mail: 1161205847@qq.com; 谭霞(1996—), 女, 四川旺苍人, 在读硕士研究生, 主要从事生殖与发育生物学和蜜蜂科学研究。E-mail: 2102763720@qq.com

**通信作者 Corresponding author: 李亚辉(1967—), 男, 云南武定人, 博士, 教授, 主要从事生殖与发育生物学和蜜蜂科学研究。E-mail: kmliyh@163.com

网络首发地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/53.1044.S.20220324.0902.001.html>



naeus), to reveal the volatile components and flavor characteristics of the same honey brewed by different honeybee species from the same region and nectar plant at the same flowering stage, and to provide a theoretical basis for the exploitation and quality identification of macadamia honey.

[**Method**] Macadamia honey derived from Chinese and western honeybees were detected and analyzed *via* headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) technology. [**Results**] A total of 108 volatile compounds were identified in macadamia honey from both honeybee species, and 32 volatile components in common were found in the two kinds of honey. Macadamia honey from western bees contains 72 volatile compounds (40 of which were unique to western honey), mainly including (*S*)-linalool oxide, 5-vinyl tetrahydrofuran-*cis*- α -5-trimethyl-2-furan-omethanol, and 3,7-dimethyl-1,5,7-octatriene-3-alcohol. Macadamia honey from Chinese bees contains 68 volatile compounds (36 of which were specific to Chinese honey), mainly including ethanol, (*S*)-linalool oxide, and 5-vinyl tetrahydrofuran-*cis*-5-trimethyl-2-furan methanol. A total of 18 aromatic substances were identified from 108 volatile compounds in the two kinds of honey, among which 12 and 16 were from western and Chinese honey, respectively, all of which were mainly alcohols. [**Conclusion**] The volatile compounds of two kinds of macadamia honey produced in the same region and flowering period differ greatly due to different bee species. Honeybee species are important factors affecting the composition characteristics of volatile compounds of honey. Alcohols and esters are the main volatile components of two kinds of macadamia honey produced by different bee species. Alcohols are also the main contributors to the aroma of two kinds of honey. The macadamia honey from Chinese bees has richer aroma than that of western bees.

Keywords: macadamia honey; Chinese honeybees (*Apis cerana cerana*); western honeybees (*Apis mellifera* Linnaeus); volatile compounds; gas chromatography-mass spectrometry

蜂蜜是蜜蜂采集植物的花蜜或分泌物、经过充分酿造而贮藏在巢脾内的天然甜物质^[1]。蜂蜜的化学成分较为丰富和复杂,主要由植物源所决定^[2],其主要成分是糖类,含量高达 75% 以上,其中葡萄糖和果糖约占总糖的 97%~98%;除糖类外,蜂蜜还含有矿物质、维生素、有机酸、蛋白质、酚酸和黄酮类化合物等营养物质和活性成分^[3]。一般来说,蜂蜜的香气由挥发性化合物形成,这些化合物可能来自蜜蜂采集的花蜜或蜜露,但在很大程度上取决于蜂蜜的植物来源;此外,风味成分也可能是蜜蜂在热处理和储存蜂蜜期间形成的^[4]。中华蜜蜂 (*Apis cerana cerana*, 简称“中蜂”),是东方蜜蜂的 1 个亚种,是中国本土生长的蜜蜂品种,其采集花蜜经充分酿造而成的蜂蜜称为中蜂蜜。西方蜜蜂 (*A. mellifera* Linnaeus, 简称“西蜂”)是外来引进物种,在中国的饲养历史已将近 100 年,其采集花蜜酿造的蜂蜜称为西蜂蜜。国外研究发现:蜂蜜的成分因产地、蜜源植物和蜂种而异^[4-7],但这些研究主要是

对同场地不同蜜源蜂蜜、不同地域同种蜜源或不同蜂种不同地域同一蜜源蜂蜜进行分析。ZHANG 等^[8]通过分子生物学技术结合气相色谱—质谱联用法对中、西蜂分泌物进行了分析,用于区分 2 种蜂种的蜂蜜;国内其他研究主要集中于同一蜂种对各地不同蜜源采集酿造的不同种类蜂蜜挥发性成分的检测与比较^[9-11],鲜有关于本土中蜂与引进种西蜂在同一场地、同一蜜源酿造蜂蜜的挥发性成分分析。

澳洲坚果 (*Macadamia ternifolia*) 又称夏威夷果、澳洲核桃、昆士兰坚果,原产于澳大利亚昆士兰东南部和新兰威尔士东北部的沿海亚热带森林,属山龙眼科 (Proteaceae) 澳洲坚果属 (*Macadamia*) 常绿乔木果树。澳洲坚果种仁含有不饱和脂肪酸、碳水化合物、蛋白质、多种矿物质、维生素 B1 和 B2 以及抗糙皮病的烟酸等,营养价值高,风味十分独特,耐贮存,是国际上最受欢迎的高级坚果之一,被誉为“坚果之王”^[12-13]。澳洲坚果被中国华南及西南各省引种栽培^[14],主要分

布于广西和云南^[15],云南的西双版纳和临沧等地是主要的澳洲坚果栽培基地。为提高澳洲坚果果实的坐果率和品质,近年来国内外大多采用蜜蜂为其授粉,在授粉的同时,蜜蜂也会采集澳洲坚果花蜜,酿造成蜂蜜,而坚果树花序枝条长,花朵数量多且花期较长,流蜜量大,故在蜜蜂为坚果授粉的同时还可以收获数量可观的澳洲坚果蜂蜜,然而有关坚果蜜理化指标及品质特性的研究报道极少。王文林等^[14]对产自云南盈江的澳洲坚果蜜进行了感官性状、微生物限量及理化指标的测定与质量评价,发现澳洲坚果蜜属于低钠、低脂肪产品。而对澳洲坚果蜜挥发性成分却鲜有研究和报道,因此,本研究运用顶空固相微萃取(headspace solid-phase microextraction, HS-SPME)与气相色谱—质谱联用方法(GC-MS)对源自中华蜜蜂和西方蜜蜂的澳洲坚果蜜(以下简称“中蜂蜜”和“西蜂蜜”)挥发性成分进行测定与比较分析,以阐明其组成特征,揭示不同蜂种对同一地域蜜源植物酿造生产的同种蜂蜜的挥发性成分及风味特点,为澳洲坚果蜜的开发利用和品质鉴定提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试中蜂蜜和西蜂蜜取自云南省德宏州芒市松哥坚果种植基地的中西蜂授粉蜂群。

1.2 试验方法

坚果蜜理化性质、农药残留和污染物检测按《食品安全国家标准 蜂蜜》(GB 14963—2011)^[16]和《食品安全国家标准 食品中多元素的测定》(GB 5009.268—2016)^[17]的方法进行。

坚果蜜挥发性成分分析:称取样品 1.0 g 于 20 mL 顶空瓶中,加入氯化钠 0.1 g,再加入去离子水 1 mL。将顶空瓶放置于 60 ℃ 水浴中,用 75 μm Carboxen-PDMS 固相微萃取头(Supelco, 美国)置于顶空瓶中进行萃取,萃取时间为 30 min;之后将固相微萃取头插入气相色谱—质谱联用仪(HP7890A/5975C, Agilent, 美国)进样口进样,时间为 2 min,经气相色谱分离后用质谱鉴定,并经 NIST05a 和 WILEY275 标准谱库进行检索,挥发性物质的含量为峰面积归一化百分含量,若不特别说明,匹配度均大于 60。

色谱质谱条件:毛细管柱:DB-5MS (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm),进样口温度:280 ℃,载气:He,流速:1.0 mL/min,分流比:10:1,GC-MS 接口温度:280 ℃,升温梯度:50 ℃ (2 min) $\rightarrow$ 10 ℃/min $\rightarrow$ 140 ℃ (1 min) $\rightarrow$ 10 ℃/min $\rightarrow$ 280 ℃ (1 min),离子源:EI 源,电子能量:70 eV,离子源温度:230 ℃,扫描范围:29~350 amu,标准图谱库:NIST05a 和 WILEY275。

1.3 数据处理和分析

数据使用 Excel 软件统计,坚果蜜样品的理化性质和挥发性成分均测定 3 次,取平均值。

2 结果与分析

2.1 理化性质分析

中蜂蜜和西蜂蜜的具体理化性质见表 1,所有理化指标均符合《食品安全国家标准 蜂蜜》(GB 14963—2011)^[16]中二级品以上的要求。本研究 2 种坚果蜜的羟甲基糠醛值远低于国家标准(≤ 40 mg/kg),说明这 2 种坚果蜜都非常新鲜。

表 1 中华蜜蜂和西方蜜蜂澳洲坚果蜜的理化性质
Tab. 1 Physicochemical properties of macadamia honey from Chinese and western honeybees

指标 index	中蜂蜜 CH	西蜂蜜 WH
水分/% water	21.73	19.27
色泽 colour and lustre	56	35
果糖/% fructose	33.14	33.10
葡萄糖/% glucose	27.70	28.89
蔗糖/% sucrose	1.67	1.85
麦芽糖/% maltose	—	—
果葡比 fructose to glucose ratio	1.20	1.15
还原糖/% reducing sugar	60.84	61.99
羟甲基糠醛/(mg $\cdot$ kg ⁻¹) hydroxymethylfurfural	5.19	3.85
淀粉酶值/[mL $\cdot$ (g $\cdot$ h) ⁻¹] amylase value	7.14	25.00
TLC (高果糖淀粉糖浆薄层法)	阴性	阴性
TLC (high fructose starch syrup thin layer method)	negative	negative
呋喃果糖酶/(U $\cdot$ kg ⁻¹) fructofuranosidase	—	—
大米糖浆标志物/% rice syrup marker	—	—
甜菜糖浆标志物/% beet syrup marker	—	—
甜菜糖浆/% beet syrup	—	—
糖浆标志物检测/% detection of syrup markers	—	—
四环素族/(mg $\cdot$ kg ⁻¹) tetracycline family	—	—
大环内酯类/($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) macrolides	—	—

注:—,未检出;CH,中蜂蜜;WH,西蜂蜜;下同。

Note:—, not detected; WH, honey from western honeybees; CH, honey from Chinese honeybees; the same as below.

2.2 挥发性成分分析

采用 HS-SPME-GC-MS 对中蜂蜜和西蜂蜜的挥发性成分进行检测, 结合 NIST 谱库联机检索, 最终分别鉴定出挥发性成分 72 种和 68 种, 采用峰面积归一化法得到 2 种蜂蜜鉴定出的化合物分别占总挥发成分总量的 112.69% 和 120.37%, 其总离子流色谱图如图 1 所示, 可以看出不同蜂种同一蜜源蜂蜜挥发性成分相对含量有所不同。

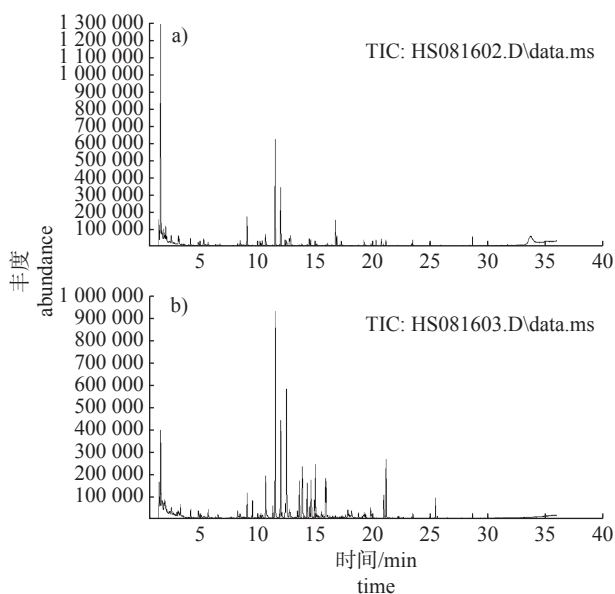


图 1 中华蜜蜂 (a) 和西方蜜蜂 (b) 坚果蜜挥发性成分的总离子图

Fig. 1 Total ion chromatograms of GC-MS for volatile compounds of macadamia honey from Chinese honeybees (a) and western honeybees (b)

由表 2 可知: 2 种蜂蜜共检测出挥发性成分 108 种, 共有成分 32 种。单独存在于中蜂蜜的挥发性成分有 36 种, 其中反式-香叶醇、3,7-二甲基-2,6-二甲基-1-醇、2,2-二甲基-十一烷、2,2-二甲基-癸烷和 2,2,4,6,6-五甲基庚烷含量最高。单独存在于西蜂蜜的挥发性成分为 40 种, 其中对异丙氧基苯胺、紫丁香醛 B 和紫丁香醛 D 的含量最高。在所有挥发性成分中, 醇类物质种类最多, 占 24.07%, 说明醇类物质在这 2 种蜂蜜中起主要作用; 酚类最少, 仅占 3.70%。2 种蜂蜜共有醇类物质最多 (10 种), 其中乙醇含量的差异最大 (中蜂蜜比西蜂蜜高 21.66%); 西蜂蜜的烯烃类和酸类物质明显多于中蜂蜜, 但其酯类物质明显少于中蜂蜜, 这 3 类物质也可作为区分 2 种蜂蜜的标志物。

2.3 香味物质分析

2 种坚果蜜共析出 18 种香味物质 (表 3), 其中中蜂蜜含有 16 种, 西蜂蜜含有 12 种, 二者共有的香味物质有 10 种。醇类物质种类最多, 相对含量也最高, 是这 2 种蜂蜜香味的主要贡献者。中蜂蜜和西蜂蜜香味物质的相对含量分别为 28.62% 和 24.85%, 表明中蜂蜜的气味比西蜂蜜浓郁。

3 讨论

成熟蜂蜜是一种具有浓郁花香味的天然甜物质^[18], 其品质优劣取决于理化指标水平^[19-20], 本研究的 2 种蜂蜜理化指标均在国家标准范围内, 与王文林等^[14]的研究结果一致, 表明澳洲坚果蜜是一种品质优良的蜂蜜。本研究表明: 2 种蜂蜜的挥发性成分中醇类和酯类物质较多, 酮类物质较少, 这与张丽珍等^[9]和陈廷廷等^[10]测定的其他 5 种蜂蜜所含挥发性成分种类的研究结果一致, 说明醇类和酯类物质是蜂蜜的主要挥发性成分。挥发性有机化合物可作为蜂蜜的化学标记, 并可反映不同蜜蜂品种对共享蜜源的偏好^[7]。本研究显示: 澳洲坚果花蜜是 2 种蜂种的共享蜜源, 2 种蜜蜂对其喜好程度基本一致, 挥发性成分种类和含量均相近。本研究在澳洲坚果蜜中检测到的部分物质 (如苯甲醛、苯乙醛、苯甲醇和乙酸等) 也存在于澳洲坚果花和果仁中^[21-23]; ALISSANDRAKIS 等^[5]也发现: 柑橘蜜的某些挥发性成分也存在于柑橘花及果实中, 这正是花蜜到蜂蜜的最直接证据。本研究在西蜂和中蜂采集酿造的坚果蜜中均检测到柠檬烯, 它作为一种单萜烯化合物, 是柑橘类水果精油中主要的生物活性物质, 主要以 D-柠檬烯 (右旋萜二烯) 的形式存在, 具有抗氧化、抗癌、抑菌和止咳平喘等生理功能^[24-26], 而在其他蜂蜜中未见报道检测到该物质^[9,11], 说明该物质对澳洲坚果蜜的营养价值有着重要的作用。

关于蜂蜜挥发性成分的研究已有诸多报道^[2,4,6,7,9-11], 其中不乏从蜂蜜产地、蜜源植物种类以及检测方法等方面来探讨蜂蜜挥发性成分影响因素的研究, 但极少有从蜂种的角度来分析同一蜜源植物蜂蜜挥发性成分的研究报道。PAT-TAMAYUTANON 等^[27]报道了不同蜂种 (包括泰国东方蜜蜂、西方蜜蜂以及大蜜蜂) 的不同蜂蜜其挥发性成分存在差异, 但未明确指出不同蜂种

表 2 中华蜜蜂和西方蜜蜂坚果蜜挥发性成分及相对含量

Tab. 2 Volatile compounds and relative contents of macadamia honey from Chinese and western honeybees

化学名称 chemical name	保留时间/min retention time	相对含量/% relative content	
		中蜂蜜 CH	西蜂蜜 WH
醇类 (26种) alcohols (26 kinds)			
乙醇 ethyl alcohol	1.62	27.28	5.62
己醇 1-hexanol	5.74	0.45	0.55
苯甲醇 benzyl alcohol	10.42	1.06	0.22
芳樟醇 3,7-dimethyl-1,6-octadien-3-ol	12.42	0.72	0.95
苯乙醇 phenylethyl alcohol	12.78	0.93	0.63
紫丁香醇 lilac alcohol A	15.67	—	0.33
柏木脑 cedrol	25.43	—	0.86
(S)-氧化芳樟醇 5-ethenyltetrahydro- <i>cis</i> - α -5-trimethyl-2-furanmethanol	11.56	10.73	11.88
顺式-氧化芳樟醇 <i>cis</i> -linaloloxide	12.04	5.86	5.16
3,7-二甲基-1,5,7-八三烯-3-醇 3,7-dimethyl-1,5,7-octatrien-3-ol	12.52	0.59	8.69
2,2,6-三甲基-6-乙烯基四氢-2H-呋喃-3-醇 2,2,6-trimethyl-6-ethenyltetrahydro-2H-pyran-3-ol	14.65	—	3.22
(1R,5-顺式,6-顺式)-二环[3.2.2]壬-8-烯-6-醇 (1R,5- <i>cis</i> ,6- <i>cis</i>)-bicyclo[3.2.2]non-8-en-6-ol	15.97	—	2.23
2,6-二甲基-2,7-辛二烯-1,6-二醇 2,6-dimethyl-2,7-octadiene-1,6-diol	19.82	—	0.69
6,10-二甲基-5,9-十一碳二烯-2-醇 6,10-dimethyl-5,9-undecadien-2-ol	22.27	—	0.13
4-甲基-1-戊醇 4-methyl-1-pentanol	5.74	—	0.55
3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇 3,7-dimethyl-1,6-octadien-3-ol	12.42	0.72	0.95
5-乙烯基四氢呋喃-顺式- α -5-三甲基-2-呋喃甲醇 5-ethenyltetrahydro- <i>cis</i> - α -5-trimethyl-2-furanmethanol	11.56	10.73	11.88
异丁醇 2-methyl-1-propanol	2.15	0.71	—
3-甲基-1-丁醇 3-methyl-1-butanol	3.16	0.78	—
2-甲基-1-丁醇 2-methyl-1-butanol	3.22	0.83	—
戊醇 1-pentanol	3.64	0.13	—
糠醇 2-furanmethanol	5.36	0.84	—
庚醇 heptanol	8.52	0.62	—
反式-香叶醇 (<i>E</i>)-3,7-dimethyl-2,6-octadien-1-ol	16.79	2.80	—
乙硫醇 ethanethiol	1.75	2.61	—
3,7-二甲基-2,6-二甲基-1-醇 3,7-dimethyl-2,6-octadien-1-ol	16.79	2.80	—
醛类 (13种) aldehydes (13 kinds)			
糠醛 furfural	4.88	0.40	0.81
苯甲醛 benzaldehyde	8.30	0.42	0.67
苯乙醛 benzeneacetaldehyde	10.72	1.63	3.15
紫丁香醛 C lilac aldehyde C	13.89	0.12	4.05
癸醛 decanal	15.56	—	0.41
2-(4-甲基-3-环己烯基)丙醛 4-dimethyl-3-cyclohexene-1-acetaldehyde	15.91	—	2.34
3-糠醛 3-furaldehyde	4.88	0.40	0.81
紫丁香醛 B lilac aldehyde B	13.89	—	4.05
紫丁香醛 D lilac aldehyde D	13.89	—	4.05
$\gamma,\gamma,2,3$ -四甲基-2-环戊烯-1-丁醛 $\gamma,\gamma,2,3$ -tetramethyl-2-cyclopentene-1-butanal	20.96	—	1.69
乙醛 acetaldehyde	1.57	1.64	—
(<i>E</i>)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛 (<i>E</i>)-3,7-dimethyl-2,6-octadienal	17.29	0.57	—
3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛 3,7-dimethyl-2,6-octadienal	17.29	0.57	—

表2 (续)

化学名称 chemical name	保留时间/min retention time	相对含量/% relative content	
		中蜂蜜CH	西蜂蜜WH
烯烃类 (10种) olefins (10 kinds)			
2,4-己二烯 2,4-hexadiene	2.24	—	0.57
柠檬烯 limonene	10.31	0.36	0.27
1,3,5-十一碳三烯 1,3,5-undecatriene	14.94	—	1.03
1,3,5,8-十一碳四烯 1,3,5,8-undectetraene	15.04	—	3.91
5-(1-甲基戊烯)-1,3-环戊二烯 5-(1-methylpentylene)-1,3-cyclopentadiene	16.77	—	0.11
(E)-3-甲基-1,3-戊二烯 (E)-3-methyl-1,3-pentadiene	2.25	—	0.57
右旋萜二烯 D-limonene	10.31	0.36	0.27
(3Z,5E)-1,3,5-十一碳三烯 (3Z,5E)-1,3,5-undecatriene	14.94	—	1.03
(3E,5Z)-1,3,5-十一碳三烯 (3E,5Z)-1,3,5-undecatriene	14.94	—	1.03
2,3,4-三甲基-1,4-戊二烯 2,3,4-trimethyl-1,4-pentadiene	20.96	—	1.69
酸类 (7种) acids (7 kinds)			
乙酸 acetic acid	1.90	2.25	1.12
2-甲基-丁酸 2-methyl-butanoic acid	5.13	—	0.21
2-乙基-己酸 2-ethyl-hexanoic acid	12.84	1.67	0.46
2-甲基-己酸 2-methyl-hexanoic acid	5.13	—	0.21
2-氨基-4-甲基-苯甲酸 2-amino-4-methyl-benzoic acid	6.39	—	0.11
邻氨基苯甲胂酸 o-aminobenzohydroxamic acid	15.15	—	0.33
三醋精 triacetin	19.26	0.69	0.34
烷烃类 (12种) alkanes (12 kinds)			
辛烷 octane	4.22	1.67	0.60
2,2,4,4,-四甲基辛烷 2,2,4,4,-tetramethyloctane	10.24	0.49	0.17
十五烷 pentadecane	23.39	0.19	0.07
十三烷 tridecane	23.39	—	0.07
十二烷 dodecane	23.39	—	0.07
8-丙氧基-柏木烷 8-propoxy- cedrane	25.43	—	0.86
2,2,4,6,6-五甲基庚烷 2,2,4,6,6-pentamethyl-heptane	9.12	2.64	—
十四烷 tetradecane	20.95	0.24	—
顺式-2-(1,1-二甲基乙基)-3-乙基-环氧乙烷 cis-2-(1,1-dimethylethyl)-3-ethyl-oxirane	3.16	0.78	—
2,4-二甲基-庚烷 2,4-dimethyl-heptane	4.23	0.89	—
2,2-二甲基-十一烷 2,2-dimethyl-undecane	9.12	2.64	—
2,2-二甲基-癸烷 2,2-dimethyl-decane	9.12	2.64	—
酮类 (5种) ketones (5 kinds)			
2-壬烷酮 2-nonanone	12.13	—	0.38
香叶基丙酮 geranyl acetone	22.18	—	0.12
1-(2-呋喃基)-乙酮 1-(2-furyl)-ethanone	6.78	0.24	—
6,10-二甲基-5,9-十一碳二烯-2-酮 6,10-dimethyl-5,9-undecadien-2-one	22.18	0.12	—
二氢-3,5-二甲基-2(3H)-呋喃酮 dihydro-3,5-dimethyl-2(3H)-furanone	3.16	0.78	—
酯类 (19种) esters (19 kinds)			
水杨酸甲酯 o-aminobenzohydroxamic acid	15.15	0.28	0.33
1,2-二甲基-2-环戊烯-1-羧酸乙酯 1,2-dimethyl-2-cyclopentene-1-carboxylic acid ethyl ester	20.96	—	1.69
2,2,4-三甲基-3-羧基异丙基戊酸异丁基酯 2,2,4-trimethyl-3-carboxyisopropyl pentanoic acid isobutyl ester	24.98	—	0.06

表2 (续)

化学名称 chemical name	保留时间/min retention time	相对含量/% relative content	
		中蜂蜜 CH	西蜂蜜 WH
2-羟基-苯甲酸甲酯 2-hydroxy-benzoic acid methyl ester	15.15	0.28	0.33
4-乙基苯甲酸己基酯 4-ethylbenzoic acid, hexyl ester	6.39	—	0.11
邻苯二甲酸异丁基十一烷基酯 phthalic acid, isobutyl undecyl ester	28.66	—	0.22
邻苯二甲酸异丁基壬基酯 phthalic acid, isobutyl nonyl ester	28.66	0.81	0.22
邻苯二甲基癸基异丁基酯 phthalic acid, decylisobutyl ester	28.66	—	0.22
二乙酸甘油酯 triacetin	19.26	0.69	0.34
乙酸乙酯 ethyl acetate	2.08	2.13	—
苯甲酸乙酯 benzoic acid, ethyl ester	14.52	1.23	—
乙酸-2-苯乙酯 acetic acid, 2-phenylethyl ester	16.90	1.53	—
反式-4-癸烯酸乙酯 ethyl <i>trans</i> -4-decenoate	20.30	0.87	—
癸酸乙酯 decanoic acid, ethyl ester	20.76	0.85	—
氯甲酸己酯 hexyl chloroformate	5.74	0.45	—
甲酸庚酯 formic acid, heptyl ester	8.52	0.62	—
2-甲基-丙酸, 1-(1,1-甲基乙基)-2-甲基-1,3-丙二基酯 2-methyl-propanoic acid, 1-(1,1-dimethylethyl)-2-methyl-1,3-propanediyl ester	24.98	0.35	—
邻苯二甲酸异丁基辛基酯 phthalic acid, isobutyl octyl ester	28.66	0.81	—
邻苯二甲酸异丁基-4-辛酯 phthalic acid, isobutyl 4-octyl ester	28.66	0.81	—
酚类 (4种) phenols (4 kinds)			
2,4-二叔丁基-苯酚 2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-phenol	23.48	0.50	0.24
2,5-二叔丁基苯酚 2,5-bis(1,1-dimethylethyl)-phenol	23.48	—	0.24
3,5-二叔丁基苯酚 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-phenol	23.48	0.50	—
4,5-二甲基-1,3-苯二酚 4,5-dimethyl-1,3-benzenediol	15.02	0.26	—
其他物质 (12种) other substances (12 kinds)			
二甲基硫醚 dimethyl sulfide	1.75	2.61	2.38
二甲基二硫 dimethyl disulfide	3.32	—	0.78
乙酸铵 ammonium acetate	1.90	—	1.12
α -甲基- α -[4-甲基-3-戊烯基]缩水甘油 α -methyl- α -[4-methyl-3-pentenyl] oxiranemethanol	12.04	5.86	5.16
1,4-二甲基-1H-咪唑 1,4-dimethyl-1H-imidazole	4.88	0.40	0.81
甲氧基-苯基-肟基 methoxy-phenyl-oximino	6.39	0.24	0.11
苯 benzene	2.43	—	0.49
对异丙氧基苯胺 <i>p</i> -isopropoxyaniline	21.16	—	5.10
4-甲基-2-戊炔 4-methyl-2-pentyne	2.24	—	0.57
2-甲基-苯甲胺 2-methyl-benzenemethanamine	16.90	1.53	—
2-氟-1,3,5-三甲基-苯 2-fluoro-1,3,5-trimethyl-benzene	15.02	0.26	—
间-异丙氧基苯胺 <i>m</i> -isopropoxyaniline	21.15	0.91	—

所产蜂蜜是否来自同一地域同花期的同种蜜源植物，从其文中的描述来看应是对不同蜂种不同地域同一蜜源所产蜂蜜的挥发性成分进行比较。本研究分析了同地域同花期源自中华蜜蜂和西方蜜蜂的澳洲坚果蜜挥发性成分的组成与特征，揭示了不同蜂种对同一地域蜜源植物酿造生产蜂蜜的挥发性成分及风味特点。

蜂蜜酿造是一个复杂的过程，其间要经历物

理变化 (主要是水分蒸发) 和化学变化等一系列反应，在酿造过程中，工蜂会分泌其他酶类物质，势必会与花蜜发生相应的生物化学反应，使花蜜的化学成分发生不同程度的改变^[18]。因此，在花蜜从采集蜂消化道 (器官) 进出、到混入内勤蜂分泌物这一复杂的生物化学反应过程中，蜜蜂及其分泌物对蜂蜜化学成分的组成起着重要的作用。本研究从源自 2 个不同蜂种的澳洲坚果蜜中分别

表 3 中西蜂蜜的香味物质成分

Tab. 3 Aromatic components of two kinds of honey from Chinese and western honeybees

化学名称 chemical name	保留时间/min retention time	相对含量/% relative content	
		中蜂蜜CH	西蜂蜜WH
己醇 1-hexanol	5.74	0.45	0.55
苯甲醇 benzyl alcohol	10.42	1.06	0.22
芳樟醇 3,7-dimethyl-1,6-octadien-3-ol	12.42	0.72	0.95
苯乙醇 phenylethyl alcohol	12.78	0.93	0.63
柏木脑 cedrol	25.43	—	0.86
异丁醇 2-methyl-1-propanol	2.15	0.71	—
戊醇 1-pentanol	3.64	0.13	—
糠醇 2-furanmethanol	5.36	0.84	—
糠醛 furfural	4.88	0.40	0.81
苯甲醛 benzaldehyde	8.30	0.42	0.67
癸醛 decanal	15.56	—	0.41
6,10-二甲基-5,9-十一碳二烯-2-酮 6,10-dimethyl-5,9-undecadien-2-one	22.18	0.12	—
水杨酸甲酯 o-aminobenzohydroxamic acid	15.15	0.28	0.33
乙酸乙酯 ethyl acetate	2.08	2.13	—
苯甲酸乙酯 benzoic acid, ethyl ester	14.52	1.23	—
二甲基硫醚 dimethyl sulfide	1.75	2.61	2.38
(S)-氧化芳樟醇 5-ethenyltetrahydro-cis- α -5-trimethyl-2-furanmethanol	11.56	10.73	11.88
顺式-氧化芳樟醇 cis-linalooloxide	12.04	5.86	5.16

检测到 68 种和 72 种挥发性成分，其中 36 种为中蜂蜜特有，40 种为西蜂蜜特有，分别占各自总挥发性成分的 52.94% 和 55.56%，二者共有的挥发性成分为 32 种，低于各自的特有成分。2 种蜂蜜中共析出 18 种香味物质，其中西蜂蜜 12 种，中蜂蜜 16 种。可见，由于蜂种不同，同一地域同种植物相同花期所得到的蜂蜜其挥发性化学成分存在明显差异，其中的香味物质也有较大差异。结合上述蜜蜂酿蜜的过程，我们认为：中华蜜蜂和西方蜜蜂为不同种的昆虫，其消化道和腺体分泌物可能存在较大的化学成分差别，因此，酿蜜时会产生不同的生化反应及不同的反应产物，导致同种蜜源得到的蜂蜜具有明显不同的挥发性化学成分组成。ZHANG 等^[8]研究发现：中华蜜蜂和西方蜜蜂分泌物的蛋白质谱和碳氢化合物成分存在显著性差异；PATTAMAYUTANON 等^[27]认为：不同蜂种对蜂蜜的特性产生不同的影响，东方蜜蜂蜂蜜的生物医学特性高于西方蜜蜂或大蜜蜂。因此，对不同种类蜜蜂消化道和腺体分泌物的鉴别以及蜂蜜酿造过程中生化反应的深入研究，将有助于解释蜂种因素所导致的挥发性化学成分差异。

自然界中的植物体内一般存在着种类繁多的

挥发性成分，最主要的为萜类衍生物，该衍生物可以含氧或不含氧，含氧衍生物有醇类、醛类、酮类、醚类、酸类、酚类和酯类等，含量虽较少但大多具有特殊的芳香气味，是挥发油中的重要组成成分^[28]。蜂蜜的香气和味道由这些具有芳香气味的物质形成，本研究检测到 2 种蜂蜜共含有 18 种香味物质，分别是醇类、酯类、醛类、醚类和酮类物质，其中醇类物质最多，是澳洲坚果蜜风味的主要贡献者。澳洲坚果蜜在风味和营养价值上都是—种优良的蜂蜜，应该在蜜蜂授粉提高澳洲坚果产值的基础上大力推广和开发利用。虽然蜜源植物是影响蜂蜜风味的重要因素，但不同群势蜂群间的差异、蜂蜜收获时间和地理气候条件等也会对蜂蜜的风味产生影响，因此，还需进一步细致地对源自中、西蜂的澳洲坚果蜜进行研究，以期更好地利用和开发澳洲坚果蜜。

4 结论

蜂种影响蜂蜜挥发性成分组成，中华蜜蜂和西方蜜蜂酿造的澳洲坚果蜜的主要挥发性成分是醇类和酯类物质；2 种蜂蜜的香味主要来源于萜类物质，中蜂(澳洲坚果)蜜比西蜂(澳洲坚果)蜜

气味更浓郁。

致谢: 本研究所用澳洲坚果蜜为中国人民财产保险股份有限公司德宏州分公司王卫东先生馈赠,特表谢忱。

[参考文献]

- [1] 曾志将. 养蜂学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2017.
- [2] ODEH I, ABULAF S, DEWIK H, et al. A variety of volatile compounds as markers in Palestinian honey from *Thymus capitatus*, *Thymelaea hirsuta*, and *Tolpis virgata*[J]. Food Chemistry, 2007, 101(4): 1393. DOI: 10.1016/j.foodchem.2006.03.046.
- [3] 郝彬秀, 应剑, 刘婷, 等. 蜂蜜活性和功效的研究进展[J]. 食品研究与开发, 2015, 36(1): 5. DOI: 10.3969/j.issn.1005-6521.2015.01.038.
- [4] KASSKONIENE V, VENSKUTONIS P R, CEKSTERYTE V. Composition of volatile compounds of honey of various floral origin and beebread collected in Lithuania[J]. Food Chemistry, 2008, 111(4): 988. DOI: 10.1016/j.foodchem.2008.05.021.
- [5] ALISSANDRAKIS E, TARANTILIS P A, HARIZANIS P C, et al. Aroma investigation of unifloral Greek citrus honey using solid-phase microextraction coupled to gas chromatographic-mass spectrometric analysis[J]. Food Chemistry, 2007, 100(1): 396. DOI: 10.1016/j.foodchem.2005.09.015.
- [6] ALISSANDRAKIS E. Ultrasound-assisted extraction of volatile compounds from citrus flowers and citrus honey[J]. Food Chemistry, 2003, 82(4): 575. DOI: 10.1016/S0308-8146(03)00013-X.
- [7] PATTAMAYUTANON P, ANGELI S, THAHEOW P, et al. Volatile organic compounds of Thai honeys produced from several floral sources by different honey bee species[J]. PLoS One, 2017, 12(2): e172099. DOI: 10.1371/journal.pone.0172099.
- [8] ZHANG Y Z, CHEN Y F, WU Y Q, et al. Discrimination of the entomological origin of honey according to the secretions of the bee (*Apis cerana* or *Apis mellifera*)[J]. Food Research International, 2018, 116: 362. DOI: 10.1016/j.foodres.2018.08.049.
- [9] 张丽珍, 曾志将, 郑云林, 等. 江西野桂花蜂蜜成分分析[J]. 食品科学, 2012, 33(10): 195.
- [10] 陈廷廷, 胡琼, 唐洁, 等. 基于电子鼻及气相色谱—质谱联用技术对川西高原4种蜂蜜挥发性成分分析[J]. 食品科学, 2018, 39(16): 233. DOI: 10.7506/spkx1002-6630-201816034.
- [11] 栗有志, 谢丽琼, 王强, 等. 4种新疆单花蜜挥发性成分的SPME-GC-MS分析[J]. 食品科学, 2010, 31(24): 293.
- [12] 陈超忠. 澳洲坚果优质高效栽培技术[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000.
- [13] 梁朗玛. 澳洲坚果花芽分化期碳水化合物及内源多胺代谢研究[D]. 海口: 华南热带农业大学, 2007.
- [14] 王文林, 贺鹏, 覃振师, 等. 澳洲坚果蜂蜜质量评价[J]. 安徽农业科学, 2016, 44(24): 72. DOI: 10.13989/j.cnki.0517-6611.2016.24.024.
- [15] 张明楷. 28份澳洲坚果种质资源果实主要成份研究[D]. 海口: 海南大学, 2011.
- [16] GB 14963—2011. 食品安全国家标准 蜂蜜[S].
- [17] GB 5009.268—2016. 食品安全国家标准 食品中多元素的测定[S].
- [18] 任佳淼. 蜂蜜挥发性成分的研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2015.
- [19] OROIAN M, AMARIEI S, ROSU A, et al. Classification of unifloral honeys using multivariate analysis[J]. Journal of Essential Oil Research, 2015, 27(6): 533. DOI: 10.1080/10412905.2015.1073183.
- [20] SILVA P M, GAUCHE C, GONZAGA LV, et al. Honey: chemical composition, stability and authenticity[J]. Food Chemistry, 2016, 196: 309. DOI: 10.1016/j.foodchem.2015.09.051.
- [21] 欧华, 杨为海, 邹明宏, 等. 澳洲坚果花的挥发性成分分析[J]. 热带农业科学, 2011, 31(6): 58. DOI: 10.3969/j.issn.1009-2196.2011.06.015.
- [22] JING W, LIU Y J, PENG S D, et al. Effects of roasting on volatile components profile in macadamia nut kernels (*Macadamia integrifolia*)[J]. 广东农业科学, 2016, 43(7): 110. DOI: 10.16768/j.issn.1004-874X.2016.07.018.
- [23] 刘劲芸, 阴耕云, 张虹娟, 等. 超临界CO₂萃取与同时蒸馏萃取法提取澳洲坚果花挥发性成分研究[J]. 云南大学学报(自然科学版), 2013, 35(5): 678. DOI: 10.7540/j.ynu.20120706.
- [24] 黄巧娟, 黄林华, 孙志高, 等. 柠檬烯的安全性研究进展[J]. 食品科学, 2015, 36(15): 5. DOI: 10.7506/spkx1002-6630-201515051.
- [25] BAI J, ZHENG Y, WANG G, et al. Protective effect of D-limonene against oxidative stress-induced cell damage in human lens epithelial cells via the p38 pathway[J]. Oxidative Medicine and Cellular Longevity, 2015, 2016: 1. DOI: 10.1155/2016/5962832.
- [26] YU X, LIN H Y, WANG Y, et al. D-limonene exhibits antitumor activity by inducing autophagy and apoptosis in lung cancer[J]. OncoTargets & Therapy, 2018, 11: 1833. DOI: 10.2147/OTT.S155716.
- [27] PATTAMAYUTANON P, ANGELI S, THAKEOW P, et al. Biomedical activity and related volatile compounds of Thai honeys from 3 different honeybee species[J]. Journal of Food Science, 2015, 80(10): M2228. DOI: 10.1111/1750-3841.12993.
- [28] 陈奇奇. 枣花香气成分及主要化学组分的分析[D]. 保定: 河北农业大学, 2015.

责任编辑: 何馨成