

云南 3 种特色蜂蜜的挥发性成分测定与比较

王桃红¹, 张云双², 姜晓林¹, 管志斌³, 贾光群^{1,3}, 张进杰^{1,3}, 崔宗岩^{1,3*}

(1. 秦皇岛海关技术中心, 河北秦皇岛 066004) (2. 云南农业大学动物科学技术学院, 云南昆明 650000)
(3. 云南澳洲坚果蜂蜜研究中心, 云南西双版纳 666100)

摘要: 为探究云南三种特色蜂蜜挥发性物质组成和差异, 采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法对云南三种特色蜂蜜(苕子蜜、澳洲坚果蜜、橡胶蜜)挥发性成分进行测定, 结合主成分分析(PCA)和偏最小二乘法判别分析(PLS-DA)模型进行分析。结果表明: 三种蜂蜜共检测出 105 种挥发性物质, 苕子蜜检出 61 种, 澳洲坚果蜜检出 55 种, 橡胶蜜检出 62 种。苕子蜜主要挥发性成分为醛类、酸类和醇类, 含量较高的物质为正壬醛和乙酸。澳洲坚果蜜主要挥发性成分为醇类、萜烯类和醛类, 含量较高的物质为顺式-氧化芳樟醇和呋喃甲酸芳樟醇氧化物, 特征挥发性物质为反式芳樟醇 3,7-氧化物。橡胶蜜主要挥发性成分为醛类、醇类和酸类, 含量较高的物质为壬醛和反式呋喃芳樟醇氧化物。PCA 和 PLS-DA 分析结果表明, 澳洲坚果蜜、苕子蜜和橡胶蜜挥发性成分之间存在显著差异, 三种蜂蜜被 100% 准确分类。本研究表明, 苕子蜜、橡胶蜜和澳洲坚果蜜有各自独特的挥发性成分, 据此构建的 PCA 和 PLS-DA 模型可以实现云南这三种特色蜂蜜的有效分类鉴别。

关键词: 苕子蜜; 澳洲坚果蜜; 橡胶蜜; 挥发性成分; 偏最小二乘法判别分析

文章编号: 1673-9078(2021)09-252-262

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2021.9.1222

Determination and Comparison of the Volatile Components in Three Kinds of Characteristic Honey of Yunnan Province

WANG Tao-hong¹, ZHANG Yun-shuang², JIANG Xiao-lin¹, GUAN Zhi-bin³, JIA Guang-qun^{1,3},
ZHANG Jin-jie^{1,3}, CUI Zong-yan^{1,3*}

(1. Technology Center of Qinhuangdao Customs, Qinhuangdao 066004, China)

(2. College of Animal Science and Technology, Yunnan Agricultural University, Kunming 650000, China)

(3. Research Center of Yunnan Macadamia Honey, Xishuang Banna 666100, China)

Abstract: In order to explore the composition and difference of the volatile components in three characteristic honeys from Yunnan province, headspace solid phase microextraction coupled to gas chromatography-mass spectrometry was used to determine the volatile components of the three honeys (*Vicia villosa* Roth honey, *Macadamia integrifolia* honey, and *Hevea brasiliensis* honey), combined with principal component analysis (PCA) and partial least squares discriminant analysis (PLS-DA). The results showed that a total of one hundred and five volatile compounds were detected in the three honeys, with 61 in *Vicia villosa* Roth honey, 55 in *Macadamia integrifolia* honey, and 62 in *Hevea brasiliensis* honey. Aldehydes, acids and alcohols were the main volatile compounds in *Vicia villosa* Roth honey (n-nonanal and acetic acid had higher contents). Alcohols terpenes and aldehydes were the main volatile compounds in *Macadamia integrifolia* honey (cis-linalool oxide and furanoid linalool oxide had higher contents, with *trans*-linalool 3,7-oxide as the characteristic volatile component). Aldehydes, alcohols and acids were the main volatile compounds in *Hevea brasiliensis* honey (nonaldehyde and *trans*-linalool oxide were of higher contents). The results of PCA and PLS-DA analysis showed that

引文格式:

王桃红,张云双,姜晓林,等.云南 3 种特色蜂蜜的挥发性成分测定与比较[J].现代食品科技,2021,37(9):252-262

WANG Tao-hong, ZHANG Yun-shuang, JIANG Xiao-lin, et al. Determination and comparison of the volatile components in three kinds of characteristic honeys of Yunnan province [J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(9): 252-262

收稿日期: 2020-12-30

基金项目: 海关总署科研项目(2019HK090)

作者简介: 王桃红(1990-)女, 硕士, 研究方向: 食品安全与检测, E-mail: 17325381081@163.com

通讯作者: 崔宗岩(1983-), 男, 博士, 正高级工程师, 研究方向: 食品分析, E-mail: ciqqhd@126.com

there were significant differences in volatile components among *Vicia villosa* Roth honey, *Macadamia integrifolia* honey, and *Hevea brasiliensis* honey, and the three kinds of honey were well classified with a 100% accuracy. The research showed that *Vicia villosa* Roth honey, *Macadamia integrifolia* honey and *Hevea brasiliensis* honey have their own unique volatile components, and the PCA and PLS-DA models established based on these volatile compounds can realize the effective classification and identification of the three honeys in Yunan.

Key words: *Vicia villosa* Roth honey; *Macadamia integrifolia* honey; *Hevea brasiliensis* honey; volatile compounds; partial least squares-discriminant analysis (PLS-DA)

蜂蜜因为具有较高的营养价值^[1,2]和保健功效^[3-5], 已成为人们日常消费的主要食品之一。蜂蜜的风味是评价蜂蜜质量品质的重要因素, 也是消费者选择蜂蜜时考虑的因素。蜂蜜的特殊风味主要依赖于挥发性和半挥发性物质^[6], 气候和贮藏条件也会对其产生影响^[7]。蜂蜜中的挥发性成分所占含量较低, 但数量较多, 包括醇类、芳香族类、醛类、酸类、萜烯类、酮类、烷烃类、酯类化合物等, 主要类别是醛类^[8]、萜烯及其衍生物^[9]。蜂蜜是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^[10], 所以每种单花蜜都有其独特的挥发性成分体系和特征挥发性成分, 因此蜂蜜挥发性成分及其特征挥发性物质可以作为蜜种识别的依据^[11]。

固相微萃取 (solid phase microextraction, SPME) 作为一种高效的萃取方法, 灵敏度高、检测时间短、不引入萃取溶剂污染样品^[12]。Alissandrakis 等^[13]比较了水蒸气蒸馏法 (Hydrodistillation, HD)、同时蒸馏萃取法 (Simultaneous Steam Distillation and Solvent Extraction, SDE)、超声波辅助萃取法 (Ultrasound-assisted Extraction, USE) 和 SPME 四种不同的前处理方法, 研究结果表明 SPME 更适用于蜂蜜中挥发性成分的提取。顶空固相微萃取结合气相色谱-质谱联用 (Headspace-solid phase micro-extraction-gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS) 技术以其特有的优势已广泛应用于蜂蜜中挥发性成分的测定^[11,14]。

云贵地区气候类型众多, 区域差异明显, 土壤环境适宜, 适合多种蜜源植物生长^[15], 所以云南地区蜜源植物种类繁多, 且花期较长, 其中主要的特色蜂蜜有苕子蜜、澳洲坚果蜜和橡胶蜜等。目前对这三种蜂蜜挥发性风味的报道较少, 仅见 Grace 等^[16]对澳大利亚澳洲坚果蜜风味进行感官分析, 发现澳洲坚果蜜主要呈柑橘味、花香味、糖果味及辛辣的后味等, 但未对具体的呈香成分进行系统性研究。国内对苕子蜜、澳洲坚果蜜和橡胶蜜挥发性成分的研究尚未见报道。本文采用 HS-SPME-GC-MS 技术对云南产区的三种特色蜂蜜 (苕子蜜、澳洲坚果蜜和橡胶蜜) 的挥发性成分进行测定, 对其挥发性成分组成进行了系统

分析, 并对比分析了苕子蜜、澳洲坚果蜜和橡胶蜜挥发性成分的差异。

1 材料与方法

1.1 蜂蜜样品

研究所用蜂蜜样品均是在三种蜜源植物开花流蜜时节采自云南各主要产区, 采集地点均选择三种蜜源植物无交叉的单一蜜源产区, 样品直接从一线蜂农手中获得。样品在采集前经过严格清框处理, 均属于二次及以上次数摇蜜, 以保证获得的样品为单一花种纯正蜂蜜。样品检测前一直置于 4 °C 条件下保存。其中包括苕子蜜 7 份, 澳洲坚果蜜 7 份, 橡胶蜜 7 份。详细信息见表 1。

1.2 试剂与材料

固相微萃取纤维为 50/30 μm DVB/CAR/PDMS, 美国 Sigma-Aldrich Supelco 公司, 实验前在 270 °C 条件下, 老化 30 min; 20 mL 顶空瓶, 配置硅胶/聚四氟乙烯隔垫和 20 mm 铁盖, 德国 Gerstel 公司; 压盖器和启盖器, CNW 公司; 实验用水为超纯水。

1.3 仪器设备

7890B-5977B 型气相色谱-质谱联用仪, 配置分流/不分流进样口和固相微萃取专用衬管。美国 Agilent 公司; MPS 多功能样品前处理平台, 配置自动化顶空固相微萃取手柄, 德国 Gerstel 公司。

1.4 试验方法

1.4.1 样品处理方法

准确称取 2.0±0.1 g 蜂蜜样品于 20 mL 顶空瓶中, 密封后置于样品前处理平台上进行固相微萃取。

1.4.2 SPME 萃取条件

本文选择实验室优化出来的萃取条件进行实验^[17], 其具体参数如下: 萃取纤维为 50/30 μm DVB/CAR/PDMS; 萃取温度 60 °C; 萃取时间 45 min; 平衡时间 10 min; 震荡速率 250 r/min; 进样口解析时间 5 min。

表1 蜂蜜样品采集信息表

Table 1 Sample information of collected honeys

样品	蜂种	波美度/°Bé	采集地点	采集时间
1	苕子蜜	41.4	云南曲靖	2019.04
2	苕子蜜	41.8	云南曲靖	2019.04
3	苕子蜜	41.6	云南曲靖	2019.04
4	苕子蜜	41.8	云南曲靖	2019.04
5	苕子蜜	41.5	云南曲靖	2019.04
6	苕子蜜	41.8	云南曲靖	2019.04
7	苕子蜜	40.8	云南曲靖	2019.04
8	澳洲坚果蜜	42.3	云南西双版纳	2020.04
9	澳洲坚果蜜	41.9	云南西双版纳	2020.04
10	澳洲坚果蜜	43.4	云南普洱	2020.04
12	澳洲坚果蜜	41.9	云南德宏	2019.03
13	澳洲坚果蜜	42.3	云南西双版纳	2019.03
14	澳洲坚果蜜	41.5	云南普洱	2019.03
11	澳洲坚果蜜	42.3	云南西双版纳	2019.01
15	橡胶蜜	40.7	云南孟定	2019.05
16	橡胶蜜	40.6	云南景洪	2019.05
17	橡胶蜜	40.7	云南景洪	2019.05
18	橡胶蜜	41.5	云南景洪	2019.05
19	橡胶蜜	40.3	云南孟定	2019.05
20	橡胶蜜	41.4	云南孟定	2019.04
21	橡胶蜜	40.9	云南景洪	2019.04

1.4.3 仪器条件

色谱条件: Agilent DB-5MS 毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm), 升温程序为初始温度 40 °C 保持 3 min, 以 3 °C/min 升温至 160 °C, 然后以 10 °C/min 升温至 270 °C, 保持 6 min, 总运行时间为 60 min。载气为高纯氮, 流量 1.0 mL/min, 进样口温度 270 °C, 不分流进样。

质谱条件: 电子轰击离子源(Electron Ionization, EI, 70 eV), 离子源温度 230 °C; 传输线温度 270 °C; 全扫描模式, 扫描范围为 25~450 *m/z*。

1.4.4 定性定量方法

将各组分质谱图经 NIST14 谱库检索, 选取正相和反相匹配度均大于 800, 且相似度得分值最高的化合物, 同时结合保留指数(Retention index, RI)值、标准品验证等方法辅助定性。采用面积归一化法测定各挥发性成分的相对含量。

1.4.5 数据处理

采用 SPSS 22.0 对数据进行显著性分析。将数据导入 Simca 14.1 软件分别进行主成分和偏最小二乘法判别分析。用 Origin 9.1 软件作图。

2 结果与讨论

2.1 云南蜂蜜中挥发性成分分析

采用 HS-SPME-GC-MS 技术测定云南特色蜂蜜(苕子蜜、澳洲坚果蜜、橡胶蜜)中挥发性成分, 苕子蜜、澳洲坚果蜜、橡胶蜜的总离子流色谱图如图 1 所示。三种蜂蜜样品中共检测出 105 种挥发性成分, 共有挥发性物质 22 种。如表 2 所示, 三种蜂蜜的挥发性种类组成相似, 主要包括醇类、酸类、醛类、酯类、芳香类等物质。共有物质中含量较高的成分为顺式芳樟醇氧化物、壬醛、苯乙醛、乙酸、乙醇等。

对比苕子蜜、澳洲坚果蜜、橡胶蜜挥发性成分种类和相对含量(图 2), 发现三种蜂蜜存在一定的差异: 澳洲坚果蜜的醇类物质占比最高, 而苕子蜜和橡胶蜜则以醛类物质为其最主要成分; 苕子蜜的芳香类、酸类、烷烃类和酯类成分相对更加丰富; 澳洲坚果蜜的萜烯类物质含量远高于另外两个蜜种, 但其酮类物质则呈现完全相反的趋势, 苕子蜜和橡胶蜜中酮类物质明显高于澳洲坚果蜜。

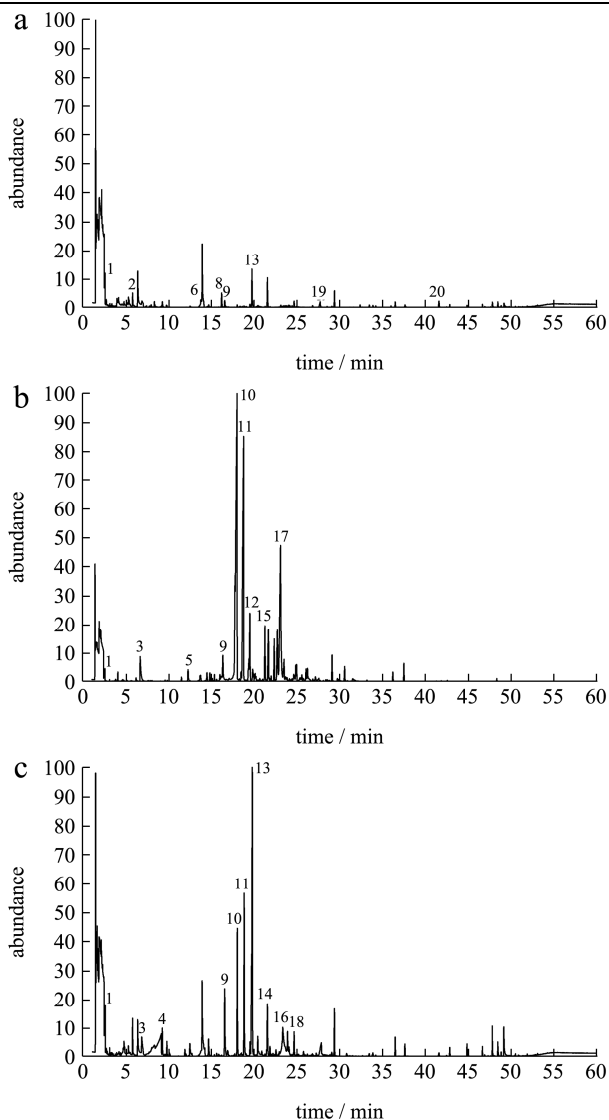


图1 三种云南特色蜂蜜挥发性成分总离子流图

Fig.1 Total ion chromatogram of volatile components in three kinds of characteristic honeys from Yunnan province

kinds of characteristic honeys from Yunnan province

注：(a)：苕子蜜；(b)：澳洲坚果蜜；(c)：橡胶蜜。1、乙酸；2、正辛烷；3、糠醛；4、2-甲基丁酸；5、苯甲醛；6、正己酸；7、正辛醛；8、5-乙烯基二氢-5-甲基-2(3H)-呋喃酮；9、苯乙醛；10、顺式芳樟醇氧化物；11、反式呋喃芳樟醇氧化物；12、脱氢芳樟醇；13、壬醛；14、4-氧杂环酮；15、丁香醛 A；16、芳樟醇氧化物；17、反式-芳樟醇 3,7-氧化物；18、癸醛；19、壬酸；20、柏木脑。

挥发性成分是影响蜂蜜风味的最重要因素之一，各类型蜂蜜的挥发性成分体系是其风味的重要来源。云南三种蜂蜜的具体挥发性成分及特点分别描述如下：

苕子蜜中共检测出 61 种挥发性成分，主要由醛

类（28.85%）、酸类（22.43%）和醇类（16.47%）组成，这 3 类挥发性成分的含量占挥发性成分的 67.75%，与已有报道的枣花蜜^[18]中主要的挥发性种类一致。相对含量最高的物质分别为乙酸（13.20%）、正壬醛（12.06%）和正己酸（4.09%）。与另外两个蜜种蜂蜜相比，苕子蜜中独有的特征挥发性成分包括丁香醛 B（3.56%）、3-甲基-3-丁烯-1-醇（2.22%）、正己烷（1.97%）和异戊烯醇（1.23%）等。

澳洲坚果蜜中共检测出 55 种挥发性成分，主要由醇类（59.17%）、萜烯类（17.39%）和醛类（9.63%）组成，这 3 类挥发性成分的含量占挥发性成分的 86.20%。与 Vilma^[8]和 Practinee 等^[9]报道醛类和萜烯类物质是蜂蜜挥发性成分的主要物质一致。相对含量最高的物质分别为顺式-氧化芳樟醇（30.86%）、反式呋喃芳樟醇氧化物（20.06%）和反式-芳樟醇 3,7-氧化物（10.66%）。与另外两个蜜种蜂蜜相比，澳洲坚果蜜中独有的特征挥发性成分主要包括反式-芳樟醇 3,7-氧化物（10.66%）、脱氢芳樟醇（2.91%）、丁香醛 C（1.31%）和某未知成分（RT：17.64）（3.45%）等。

橡胶蜜中共检测出 62 种挥发性成分，主要由醛类（38.06%）、醇类（32.40%）和酸类（10.77%）组成，这 3 类挥发性成分的含量占挥发性成分的 81.23%。相对含量最高的物质分别为壬醛（21.77%）、反式呋喃芳樟醇氧化物（13.07%）和顺式芳樟醇氧化物（8.84%）。与另外两个蜜种蜂蜜相比，橡胶蜜中独有的特征挥发性成分主要包括芳樟醇氧化物（4.67%）、某未知成分（RT：12.33）（1.51%）、5-(1-甲基乙基)-双环[3.1.0]正己烷-2-酮（1.43%）和异佛尔酮（1.07%）等。

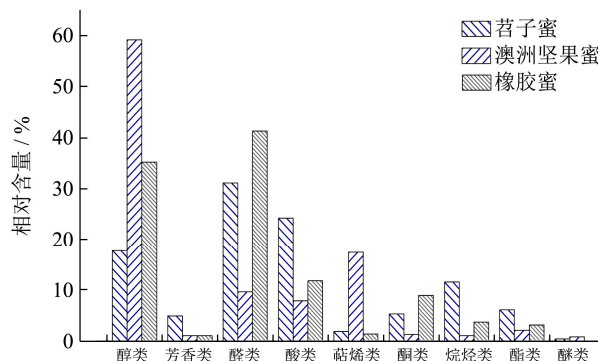


图2 三种云南特色蜂蜜中挥发性成分的种类及相对含量
Fig.2 Volatile compounds types and amount in three kinds of characteristic honeys from Yunnan province

表2 三种云南特色蜂蜜中挥发性成分的相对含量 (%)

Table 2 Amount of volatile compounds in three kinds of characteristic honeys from Yunnan province

编号	Rt	RI	Compounds	中文名称	种类	CAS#:	Formula	MW	苕子蜜	坚果蜜	橡胶蜜
1	1.63	427	Ethanol	乙醇	醇类	64-17-5	C ₂ H ₆ O	46	6.63±7.29	5.55±6.51	1.30±0.81
2	1.80	520	Dimethyl sulfide	二甲基硫醚	醚类	75-18-3	C ₂ H ₆ S	62	0.44±0.33	-	-
3	1.85	528	Methylene chloride	二氯甲烷	烷烃类	75-09-2	CH ₂ Cl ₂	84	0.80±0.50	-	-
4	2.11	595	2,3-Butanedione	2,3-丁二酮	酮类	431-03-8	C ₄ H ₆ O ₂	86	0.67±0.46	-	0.34±0.20
5	2.18	600	Hexane	正己烷	烷烃类	110-54-3	C ₆ H ₁₄	86	1.97±1.07	-	-
6	2.19	606	Furan, 2-methyl-	2-甲基呋喃	萜烯类	534-22-5	C ₅ H ₆ O	82	-	-	0.46±0.27
7	2.26	595	Ethyl Acetate	乙酸乙酯	酯类	141-78-6	C ₄ H ₈ O ₂	88	-	0.37±0.51	-
8	2.57	610	Acetic acid	乙酸	醇类	64-19-7	C ₂ H ₄ O ₂	60	13.20±4.27	4.42±3.22	3.68±2.77
9	2.73	657	2-Butanone, 3-methyl-	3-甲基-2-丁酮	酮类	563-80-4	C ₅ H ₁₀ O	86	-	-	0.31±0.33
10	3.06	665	Acetol	乙醛	醛类	116-09-6	C ₃ H ₆ O ₂	74	-	-	0.36±0.19
11	3.97	730	3-Buten-1-ol, 3-methyl-	3-甲基-3-丁烯-1-醇	醇类	763-32-6	C ₅ H ₁₀ O	86	2.22±1.34	-	-
12	4.05	736	Isopentyl alcohol	异戊醇	醇类	123-51-3	C ₅ H ₁₂ O	88	-	0.27±0.17	-
13	4.10	753	Methyl Isobutyl Ketone	甲基异丁基酮	酮类	108-10-1	C ₆ H ₁₂ O	100	-	-	0.19±0.14
14	4.10	739	1-Butanol, 2-methyl-	2-甲基-1-丁醇	醇类	137-32-6	C ₅ H ₁₂ O	88	-	0.23±0.13	-
15	4.19	746	Disulfide, dimethyl	二甲基二硫化物	其他类	624-92-0	C ₂ H ₆ S ₂	94	-	-	0.25±0.17
16	4.72	772	α -Methylpropanoic acid	α -甲基丙酸	酸类	79-31-2	C ₄ H ₈ O ₂	88	-	-	0.80±0.58
17	4.77	763	Toluene	甲苯	其他	108-88-3	C ₇ H ₈	92	1.29±0.63	-	0.45±0.35
18	5.09	775	Prenyl alcohol	异戊烯醇	醇类	556-82-1	C ₅ H ₁₀ O	86	1.23±0.81	-	-
19	5.29	782	β -Methylcrotonaldehyde	3-甲基-2-丁烯醛	醛类	107-86-8	C ₅ H ₈ O	84	1.43±0.74	-	0.36±0.12
20	5.80	800	Octane	正辛烷	烷烃类	111-65-9	C ₈ H ₁₈	114	2.65±1.79	0.03±0.03	1.04±0.33
21	5.80	800	Hexanal	己醛	醛类	66-25-1	C ₆ H ₁₂ O	100	-	0.03±0.03	1.10±0.35
22	6.08	815	Propanoic acid, 2-hydroxy-, ethyl ester	2-羟基丙酸乙酯	酯类	97-64-3	C ₅ H ₁₀ O ₃	118	-	0.24±0.15	-
23	6.73	833	2-Furaldehyde	糠醛	醛类	98-01-1	C ₅ H ₄ O ₂	96	1.79±1.04	1.20±0.97	2.04±0.97
24	7.29	863	Butanoic acid,3-methyl-	3-甲基丁酸	酸类	503-74-2	C ₅ H ₁₀ O ₂	102	0.41±0.29	0.18±0.12	-
25	7.93	855	Ethylbenzene	乙苯	芳香类	100-41-4	C ₈ H ₁₀	106	0.76±0.66	-	0.14±0.13
26	8.00	861	Butanoic acid,2-methyl-	2-甲基丁酸	酸类	116-53-0	C ₅ H ₁₀ O ₂	102	0.55±0.28	0.39±0.27	1.95±2.62
27	8.31	865	p-Xylene	对二甲苯	其他类	106-42-3	C ₈ H ₁₀	106	0.73±0.64	-	0.34±0.42
28	8.37	866	m-Xylene	间二甲苯	芳香类	108-38-3	C ₈ H ₁₀	106	0.48±0.55	-	0.28±0.31
29	9.24	887	o-Xylene	邻二甲苯	芳香类	95-47-6	C ₈ H ₁₀	106	0.86±0.58	-	-

转下页

接上页

30	9.25	891	2-Heptanone	2-庚酮	酮类	110-43-0	C ₇ H ₁₄ O	114	0.82±0.66	-	0.62±0.44
31	9.64	901	Heptaldehyde	庚醛	醛类	111-71-7	C ₇ H ₁₄ O	114	0.57±0.38	0.21±0.29	1.44±0.63
32	9.71		Nonane	正壬烷	烷烃类	111-84-2	C ₉ H ₂₀	128	0.43±0.26	-	-
33	10.03	911	Ethanone,1-(2-furanyl)-	2-乙酰基呋喃	其他类	1192-62-7	C ₆ H ₆ O ₂	110	-	0.13±0.06	0.13±0.06
34	10.11		Butyrolactone	γ-丁内酯	酯类	96-48-0	C ₄ H ₆ O ₂	86	-	0.07±0.02	0.11±0.05
35	10.66	921	Benzene,(1-methylethyl)-	1-甲基乙基-苯	芳香类	98-82-8	C ₉ H ₁₂	120	-	-	0.02±0.01
36	11.52		(±)-Pulegone	2-异丙基-5-甲基环己酮	酮类	15932-80-6	C ₁₀ H ₁₆ O	152	-	0.34±0.24	-
37	11.88	943	2-Pyridinecarboxaldehyde	吡啶-2-甲醛	醛类	1121-60-4	C ₆ H ₅ NO	107	-	0.05±0.04	0.93±1.09
38	12.00	958	γ-Pentalactone	γ-戊内酯	酯类	108-29-2	C ₅ H ₈ O ₂	100	0.21±0.08	0.06±0.03	0.63±0.61
39	12.33		未知峰 1	未知峰 1	其他类	/	C ₇ H ₁₂ O	112	-	-	1.51±3.05
40	12.46	962	Benzaldehyde	苯甲醛	醛类	100-52-7	C ₇ H ₆ O	106	1.84±0.93	0.60±0.43	1.79±0.97
41	12.92	970	1-Heptanol	1-庚醇	醇类	111-70-6	C ₇ H ₁₆ O	116	-	0.09±0.09	-
42	13.76	986	5-Hepten-2-one,6-methyl-	6-甲基-5-庚烯-2-酮	酮类	110-93-0	C ₈ H ₁₄ O	126	0.81±0.55	-	-
43	13.85	990	Hexanoic acid	正己酸	酸类	142-62-1	C ₆ H ₁₂ O ₂	116	4.09±1.34	0.70±0.30	2.67±1.41
44	14.50	1,008	cis-5-Isopropenyl-2-methyl-2-vinyltetrahydrofuran	顺-5-异丙基-2-甲基-2-乙烯基四氢呋喃	醚类	54750-69-5	C ₁₀ H ₁₆ O	152	-	0.17±0.13	-
45	14.66	1003	Octanal	正辛醛	醛类	124-13-0	C ₈ H ₁₆ O	128	1.23±1.05	0.12±0.07	1.47±0.31
46	14.84		未知峰 2	环己烷	烷烃类	95452-08-7	C ₁₁ H ₁₈	150	-	0.42±0.33	-
47	15.14	1,305	Phenol,2-ethyl-4,5-dimethyl-	2-乙基-4,5-二甲苯-苯酚	芳香类	2219-78-5	C ₁₀ H ₁₄ O	150	-	0.07±0.04	-
48	15.37		2-Isopropylidene-5-methylhex-4-enal	5-甲基-2-(1-甲基亚乙基)-4-己烯醛	醛类	3304-28-7	C ₁₀ H ₁₆ O	152	-	0.54±0.40	-
49	15.40	1022	o-Cymene	邻-异丙基苯	芳香类	527-84-4	C ₁₀ H ₁₄	134	0.13±0.04	-	0.30±0.12
50	15.98	1,043	2(3H)-Furanone,5-ethenyldihydro-5-methyl-	5-乙基二氢-5-甲基-2(3H)-呋喃酮	酮类	1073-11-6	C ₇ H ₁₀ O ₂	126	3.39±2.78	0.53±0.75	-
51	16.37	1045	Benzeneacetaldehyde	苯乙醛	醛类	122-78-1	C ₈ H ₈ O	120	2.20±1.14	3.40±3.25	4.77±2.46
52	16.91	1057	2(3H)-Furanone,5-ethyldihydro-	γ-己内酯	酯类	695-06-7	C ₆ H ₁₀ O ₂	114	-	-	0.39±0.39
53	17.64		未知峰 2	未知峰 2	其他类				-	3.45±2.48	-
54	17.83	1074	cis-Linalool oxide	顺式芳樟醇氧化物	醇类	5989-33-3	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170	0.67±0.37	30.87±4.71	8.84±2.47
55	18.59	1086	(E)-Furan linalool oxide	反式呋喃芳樟醇氧化物	醇类	34995-77-2	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170	-	21.06±3.34	13.07±3.05
56	19.41	1,107	Hotrienol	脱氢芳樟醇	萜烯类	29957-43-5	C ₁₀ H ₁₆ O	152	-	2.91±3.33	-
57	19.43	1099	β-Linalool	芳樟醇	醇类	78-70-6	C ₁₀ H ₁₈ O	154	1.54±1.42	-	1.32±0.28

转下页

接上页

58	19.51	1104	Nonanal	壬醛	醛类	124-19-6	C ₉ H ₁₈ O	142	12.06±2.77	1.09±1.19	21.77±4.52
59	19.58	1107	6-Methyl-3,5-heptadiene-2-one	6-甲基-3,5-庚二烯-2-酮	酮类	1604-28-0	C ₈ H ₁₂ O	124	0.25±0.39	-	-
60	19.86	1,116	β -Hydroxyethylbenzene	β -羟乙基苯	芳香类	60-12-8	C ₈ H ₁₀ O	122	-	0.96±0.28	-
61	20.16	1159	γ -Heptanolactone	丙位庚内酯	酯类	105-21-5	C ₇ H ₁₂ O ₂	128	-	-	0.56±0.81
62	20.38	1,124	Hexanoic acid,2-ethyl-	2-乙基-己酸	酸类	149-57-5	C ₈ H ₁₆ O ₂	144	-	0.57±0.58	-
63	20.40	1124	α -Isophoron	异佛尔酮	酮类	78-59-1	C ₉ H ₁₄ O	138	-	-	1.07±1.09
64	21.58	1144	4-Oxoisophorone	4-氧杂环酮	酮类	1125-21-9	C ₉ H ₁₂ O ₂	152	-	0.25±0.22	2.75±1.09
65	21.64	1154	Lilac aldehyde B	丁香醛 B	醛类	53447-45-3	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	168	3.56±4.36	-	-
66	21.74	1,153	Nerol oxide	橙花素氧化物	萜烯类	1786-08-9	C ₁₀ H ₁₆ O	152	-	0.11±0.05	-
67	21.83	1154	Lilac aldehyde C	丁香醛 C	醛类	53447-45-6	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	168	-	1.31±1.32	-
68	22.18	1156	Sabina ketone	5-(1-甲基乙基)-双环[3.1.0] 正己烷-2-酮	酮类	513-20-2	C ₉ H ₁₄ O	138	-	-	1.43±0.88
69	22.34	1,169	Lilac aldehyde D	丁香醛 D	醛类	53447-47-5	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	168	0.88±0.95	0.69±0.69	-
70	22.78	1183	2,6,6-Trimethyl-1,4-cyclohexanedione	2,2,6-三甲基-1,4-环己二酮	酮类	20547-99-3	C ₉ H ₁₄ O ₂	154	0.22±0.27	-	0.29±0.18
71	22.97	1180	Octanoic acid	辛酸	酸类	124-07-2	C ₈ H ₁₆ O ₂	144	0.88±0.55	-	-
72	23.15	1178	Linalool oxide	芳樟醇氧化物	醇类	14049-11-7	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170	-	-	4.67±2.95
73	23.15	1177	Terpinen-4-ol	4-萜烯醇	醇类	562-74-3	C ₁₀ H ₁₈ O	154	0.35±0.33	-	2.06±1.25
74	23.23	1,173	Linalool 3,7-oxide, trans-	反式-芳樟醇 3,7-氧化物	萜烯类	39028-58-5	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170	-	10.66±5.54	-
75	23.47	1,186	Dill ether	莳萝醚	醚类	74410-10-9	C ₁₀ H ₁₆ O	152	-	0.61±0.60	-
76	23.69	1,190	3,7-Octadiene-2,6-diol,2,6-dimethyl-	2,6-二甲基-3,7-辛二烯-2,6-二醇	醇类	13741-21-4	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170	-	0.38±0.35	-
77	23.79	1192	Methyl salicylate	柳酸甲酯	酯类	119-36-8	C ₈ H ₈ O ₃	152	0.91±0.57	-	1.04±0.90
78	23.82	1189	α -Terpineol	α -松油醇	醇类	98-55-5	C ₁₀ H ₁₈ O	154	1.17±0.46	0.32±0.21	0.52±0.24
79	24.16	1201	2,6,6-Trimethyl-1,3-cyclohexadiene -1-carbaldehyde	2,6,6-三甲基-1,3-环己二烯-1-乙醛	醛类	116-26-7	C ₁₀ H ₁₄ O	150	0.24±0.14	-	-
80	24.41	1200	Dodecane	正十二烷	烷烃类	112-40-3	C ₁₂ H ₂₆	170	0.29±0.16	-	-
81	24.64	1206	Decaldehyde	正癸醛	醛类	112-31-2	C ₁₀ H ₂₀ O	156	1.29±1.18	0.15±0.09	1.43±0.17
82	24.86	1,229	1-p-Menthen-9-al	α , 4-二甲基环己-3-烯-1-乙醛	醛类	29548-14-9	C ₁₀ H ₁₆ O	152	-	0.27±0.28	-
83	26.20	1239	p-Cumic aldehyde	4-异丙基苯甲醛	醛类	122-03-2	C ₁₀ H ₁₂ O	148	-	-	0.36±0.19
84	26.58	1,258	β -Phenethyl acetate	β -乙酸苯乙酯	酯类	103-45-7	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164	1.43±1.03	1.30±2.17	-
85	27.23	1263	(2E)-2-Decenal	反式-2-癸烯醛	醛类	3913-81-3	C ₁₀ H ₁₈ O	154	-	-	0.26±0.14
86	27.81	1273	Nonanoic acid	正壬酸	酸类	112-05-0	C ₉ H ₁₈ O ₂	158	3.31±1.40	1.58±0.76	1.67±0.60

转下页

接上页

87	28.81	1300	Tridecane	正十三烷	烷烃类	629-50-5	C ₁₃ H ₂₈	184	0.22±0.11	-	-
88	31.15	1357	p-Eugenol	对丁香酚	芳香类	97-53-0	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164	0.34±0.20	-	-
89	32.36	1362	2-Buten-1-one, 1-(2,6,6-trimethyl-1,3-cyclohexadien-1-yl)-	1-(2,6,6-三甲基-1,3-环己二烯-1-基)-2-丁烯-1-酮	酮类	23696-85-7	C ₁₃ H ₁₈ O	190	0.72±0.45	-	-
90	33.17		2,6-Dimethyl-1-nonen-3-yn-5-ol	2,6-二甲基-1-壬烯-3-炔-5-醇	醇类	19780-98-4	C ₁₁ H ₁₈ O	166	-	0.22±0.22	-
91	33.44	1400	Tetradecane	十四烷	烷烃类	629-59-4	C ₁₄ H ₃₀	198	0.55±0.20	-	0.264±0.01
92	33.77	1409	Dodecanal	正十二醛	醛类	112-54-9	C ₁₂ H ₂₄ O	184	0.20±0.25	-	-
93	33.86	1411	α -Cedrene	(-)- α -柏木烯	烯烃	469-61-4	C ₁₅ H ₂₄	204	0.89±0.65	0.19±0.09	0.33±0.17
94	33.94	1421	β -Cedrene	(+)- β -柏木烯	烯烃	546-28-1	C ₁₅ H ₂₄	204	0.76±0.46	0.08±0.06	0.23±0.14
95	35.96	1449	2,6,10-Trimethyltridecane	2,6,10-三甲基十三烷	烷烃类	3891-99-4	C ₁₆ H ₃₄	226	0.53±0.32	-	0.17±0.20
96	37.60	1500	Pentadecane	正十五烷	烷烃类	629-62-9	C ₁₅ H ₃₂	212	0.74±0.29	0.10±0.03	0.42±0.17
97	37.71	1519	2,4-Di-tert-butylphenol	2,4-二叔丁基酚	醇类	96-76-4	C ₁₄ H ₂₂ O	206	0.67±0.64	-	-
98	40.67	1588	2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate	2,2,4-三甲基戊二醇异丁酯	酯类	6846-50-0	C ₁₆ H ₃₀ O ₄	286	-	0.06±0.04	0.09±0.05
99	41.57	1,600	Hexadecane	正十六烷	烷烃类	544-76-3	C ₁₆ H ₃₄	226	2.02±1.44	0.15±0.08	0.69±0.34
100	41.57	1598	α -Cedrol	柏木脑	醇类	77-53-2	C ₁₅ H ₂₆ O	222	1.77±0.90	0.17±0.10	0.63±0.29
101	42.24	1640	2,6-Bis(1,1-dimethylethyl)-4-(1-oxopropyl)phenol	2,6-双(1,1-二甲基乙基)-4-(1-氧丙基)苯酚	芳香类	14035-34-8	C ₁₇ H ₂₆ O ₂	262	0.18±0.14	-	0.09±0.05
102	44.67	1700	Heptadecane	正庚烷	烷烃类	629-78-7	C ₁₇ H ₃₆	240	0.58±0.20	0.12±0.03	0.53±0.21
103	46.91	1800	Octadecane	正十八烷	烷烃类	593-45-3	C ₁₈ H ₃₈	254	-	0.05±0.02	0.11±0.05
104	47.04	1792	2,6,10,14-Tetramethylhexadecane	2,6,10,14-四甲基十六烷	烷烃类	638-36-8	C ₂₀ H ₄₂	282	-	-	0.12±0.12
105	48.45	1923	7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-diene-2,8-dione	7,9-二叔丁基-1-氧杂菲罗(4,5)癸-6,9-二烯-2,8-二酮	酮类	82304-66-3	C ₁₇ H ₂₄ O ₃	276	1.51±0.62	-	1.15±0.68

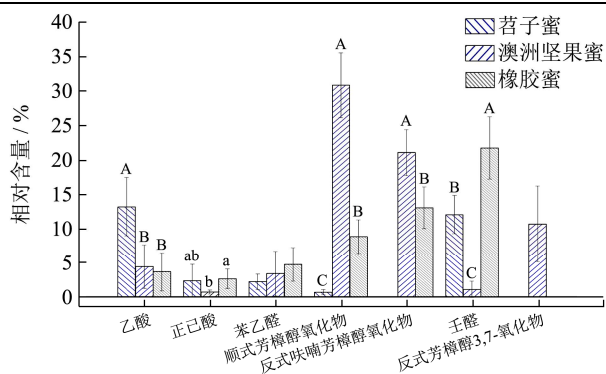


图3 三种云南特色蜂蜜中主要挥发性成分相对含量差异

Fig.3 Differences in the relative amounts of main Volatile compounds in three kinds of characteristic honeys from Yunnan province

注：同一种化合物，大写字母不同表示差异极显著 ($p < 0.01$)，小写字母不同表示差异显著 ($p < 0.05$)。

进一步筛选出苕子蜜、澳洲坚果蜜、橡胶蜜中主要挥发性成分，进行统计和对比分析（图3），结果表明：壬醛在苕子蜜、坚果蜜和橡胶蜜中的含量存在极显著差异 ($p < 0.01$)，在苕子蜜和橡胶蜜中含量较高，含量分别为 12.06%和 21.77%，澳洲坚果蜜中含量较少，仅为 1.09%。乙酸在苕子蜜 (13.20%) 中的含量显著高于澳洲坚果蜜 (4.42%) 和苕子蜜 (3.68%)，是苕子蜜中主要的酸类物质。芳樟醇类物质在坚果蜜中含量较高，主要包含顺式芳樟醇氧化物、反式呋喃芳樟醇氧化物和反式芳樟醇 3,7-氧化物，含量分别为 30.86%、20.06%和 10.66%。顺式芳樟醇氧化物在三种蜜中的含量存在极显著差异 ($p < 0.01$)，坚果蜜含量 (30.86%) 远高于苕子蜜 (0.67%) 和橡胶蜜 (8.84%)，反式呋喃芳樟醇氧化物在澳洲坚果蜜 (21.06%) 和橡胶蜜 (13.07%) 中被检出，且两者含量存在极显著性差异，澳洲坚果蜜中含量较高。反式芳樟醇 3,7-氧化物仅在坚果蜜 (10.66%) 中存在，且所有样品中含量较高，已有研究报道芳樟醇类物质在椴树蜜^[11]、枣花蜜^[18]、荔枝蜜^[19]、洋槐蜜^[11,20]、柑橘蜜^[14]和荞麦蜜^[17]均被检出，顺式芳樟醇氧化物为荔枝蜜中含量较高的物质，含量为 17.69%，但反式芳樟醇 3,7-氧化物在荔枝蜜中含量仅为 1.68%^[19]，柑橘蜜、荞麦蜜和枣花蜜中均未检出^[14,17,18]，明显低于坚果蜜的平均相对含量，这些结果表明反式芳樟醇 3,7-氧化物为澳洲坚果蜜的特征挥发性成分。苯乙醛在苕子蜜 (2.20%)、澳洲坚果蜜 (3.40%) 和橡胶蜜 (4.77%) 中均有检出，含量无显著性差异。已有报道苯乙醛在荞麦蜜^[17]、荔枝蜜^[19]和油菜蜜^[21]中均有检出，含量分别为 1.59%、0.68%和 0.82%，是蜂蜜中常见的挥发性成分。敖常伟等^[18]研究发现苯乙醛在枣花蜜中含量为 11.20%，是枣

花蜜中的主要挥发性成分，含量明显高于苕子蜜、澳洲坚果蜜和橡胶蜜，进一步证明不同蜜源植物蜂蜜挥发性成分存在一定差异，也表明蜂蜜中的挥发性成分可以作为蜜源植物区分鉴别的依据^[11,14,20]。

2.2 挥发性成分 PCA 和 PLS-DA 分析

主成分分析是一种常见的多元数理统计方法^[22]，通过降低数据集的维数^[23]，识别变量和样本之间的差异和关联^[11]。为了更进一步的分析苕子蜜、澳洲坚果蜜和橡胶蜜中挥发性成分之间的差异，对 21 批云南蜂蜜样品中挥发性成分含量数据进行主成分分析 (principal component analysis, PCA)，苕子蜜、橡胶蜜和澳洲坚果蜜被有效进行分类。通过 PCA 分析，由图 4 可以看出，主成分 1 和主成分 2 的方差贡献率分别为 33.49%和 24.31%，所有样品点均在 95%置信区间内，并呈现良好的聚类，橡胶蜜被分在 PC2 的正半轴上，苕子蜜和澳洲坚果蜜被分在 PC2 的负半轴上。另外，苕子蜜和澳洲坚果蜜又分别被分在 PC1 的负半轴和正半轴上。说明云南三种特色蜂蜜挥发性成分之间存在差异。

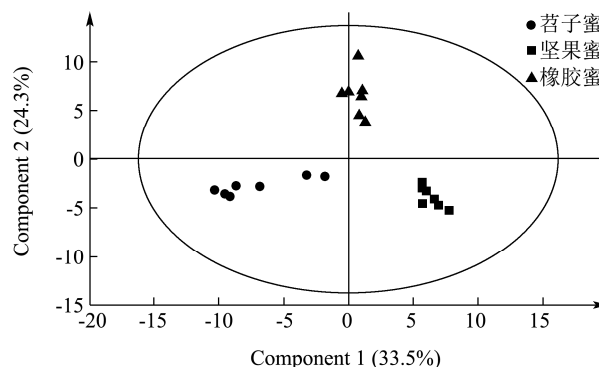


图4 三种云南特色蜂蜜中挥发性化合物 PCA 得分图

Fig.4 Scores for PCA of honey samples of three kinds of characteristic honeys from Yunnan province

为进一步验证云南三种特色蜂蜜挥发性成分的组间差异，采用挥发性成分含量数据构建 PLS-DA 模型进行分析。PLS-DA 是基于偏最小二乘回归的一种有监督的分类判别方法^[24]。由图 5 可知，该模型共提取出 6 个主成分，前 2 个主成分累计贡献率参数 R2Y 达 0.93，预测能力参数 Q2 达 0.92，所以 PLA-DA 模型具有更强的解释能力和预测能力。由图 6 可知，通过 PLS-DA 分析，澳洲坚果蜜、苕子蜜和橡胶蜜被 100% 准确分类，与 PCA 分析的结果一致。说明了云南省三种特色蜂蜜中挥发性成分存在显著差异，更进一步证明了蜂蜜中的挥发性成分可以作为蜜种分类判别的依据^[11,14,20]。通过对云南特色蜂蜜挥发性成分的测定可以为云南特色蜂蜜的品质评价和识别开发提供一定的

技术支持。

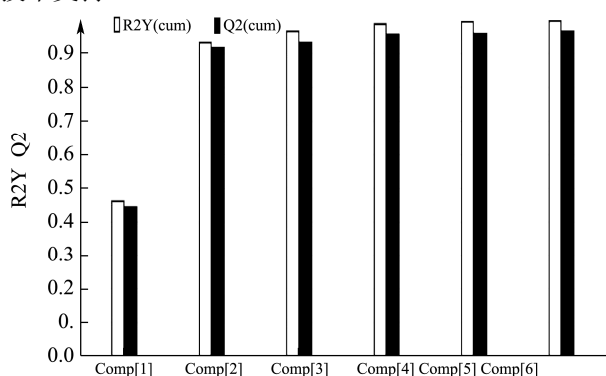


图5 PLS-DA 提取主成分得分图

Fig.5 Scores plots for principal components extracted by

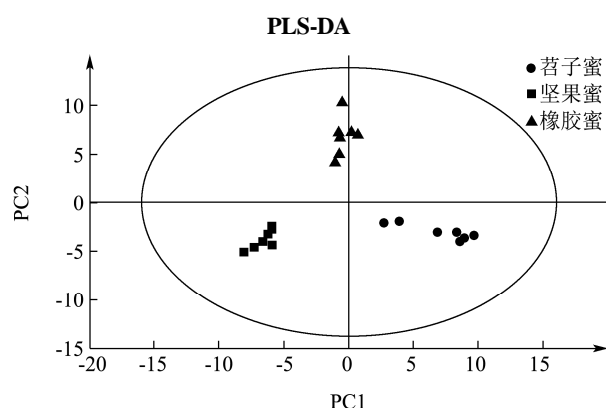


图6 三种云南特色蜂蜜中挥发性化合物 PLS-DA 得分图

Fig.6 Scores for PLS-DA of honey samples of three kinds of characteristic honeys from Yunan province

3 结论

本研究采用 HS-SPME-GC-MS 技术对云南三种特色蜂蜜(苕子蜜、澳洲坚果蜜和橡胶蜜)中的挥发性成分进行了测定,所有蜂蜜样品中共检测出 105 种物质,苕子蜜中检出 61 种,澳洲坚果蜜中检出 55 种,橡胶蜜中检出 62 种,三种蜜源蜂蜜共有挥发性物质 22 种。通过对比分析,发现不同蜜源蜂蜜挥发性成分存在差异。苕子蜜的主要挥发性成分为醛类、酸类和醇类,含量较高的物质为正壬醛和乙酸。澳洲坚果蜜的主要挥发性成分为醇类、萜烯类和醛类,含量较高的物质为顺式-氧化芳樟醇、反式呋喃芳樟醇氧化物,特征挥发性成分为反式芳樟醇 3,7-氧化物。橡胶蜜主要挥发性成分为醛类、醇类和酸类,含量较高的物质为壬醛和呋喃芳樟醇氧化物。基于三种蜂蜜挥发性成分构建的 PLS-DA 模型前 2 个主成分累计贡献率参数 R2Y 达 0.93,预测能力参数 Q2 达 0.92,预测能力和解释能力较高,可实现澳洲坚果蜜、苕子蜜和橡胶蜜 100%准确分类。结果表明,澳洲坚果蜜、苕子蜜和橡胶蜜挥发性成分差异显著,据此构建的 PLS-DA 模型

可以实现云南这三种特色蜂蜜的有效分类鉴别,可以为云南特色蜂蜜的品质评价和识别开发提供一定的借鉴参考。

参考文献

- [1] 汪思凡,曹振辉,潘洪彬,等.蜂蜜化学成分及其主要生物学功能研究进展[J].食品研究与开发,2018,39(1):176-181
WANG Si-fan, CAO Zhen-hui, PAN Hong-bin, et al. Research progress on chemical composition and major biological function of honey [J]. Food Research and Development, 2018, 39(1): 176-181
- [2] Soares S, Amaral J S, Oliveira M B P P, et al. A comprehensive review on the main honey authentication issues: production and origin [J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2017, 16(5): 1-29
- [3] DENG Jian-ling, LIU Rui, LU Qun, et al. Biochemical properties, antibacterial and cellular antioxidant activities of buckwheat honey in comparison to manuka honey [J]. Food Chemistry, 2018, 252(30): 243-245
- [4] Molan P C. The antibacterial activity of honey [J]. Bee World, 2015, 73(1): 59-76
- [5] Craig J P, Cruzat A, Cheung I M Y, et al. Randomized masked trial of the clinical efficacy of MGO manuka honey microemulsion eye cream for the treatment of blepharitis [J]. The Ocular Surface, 2020, 18(1): 170-177
- [6] 任佳淼.蜂蜜挥发性成分的研究[D].北京:中国农业科学院蜜蜂研究所,2015
REN Jia-miao. Study of volatile organic components in honeys [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2015
- [7] 卢珂.中国蜂蜜抗氧化活性的研究[D].西安:西北大学,2006
LU Ke. Investigation on antioxidant activities of Chinese honeys [D]. Xian: Xibei University, 2006
- [8] Vilma K, Petrasimantas V, Čeksterytė V. Composition of volatile compounds of honey of various floral origin and beebread collected in Lithuania [J]. Food Chemistry, 2008, 111(4): 988-997
- [9] Praetinee P, Sergio A, Prodpran T, et al. Volatile organic compounds of Thai honeys produced from several floral sources by different honey bee species [J]. Plos One, 2017, 12(2): 1-15
- [10] GB/T 14963-2011,食品安全国家标准蜂蜜[S]
GB/T 14963-2011, National Food Safety Standard Honey [S]
- [11] CHEN Hui, JIN Ling-he, FAN Chun-lin, et al. Non-targeted volatile profiles for the classification of the botanical origin of

- Chinese honey by solid-phase microextraction and GC-MS combined with chemometrics [J]. *Journal of Separation Science*, 2017, 40(12): 4377-4384
- [12] 刘俊亭. 新一代萃取分离技术-固相微萃取[J]. *色谱*, 1997, 15(2): 118-119
- LIU Jun-ting. A new extraction isolation technique- solid phase microextraction [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 1997, 15(2): 118-119
- [13] Alissandrakis E, Tarantilis P A, Harizanis P C, et al. Evaluation of four isolation techniques for honey aroma compounds [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2005, 85(1): 91-97
- [14] Verónica B M, Laura N M, Pila D M, et al. Determination of volatile organic compound patterns characteristic of five unifloral honey by solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry coupled to chemometrics [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, 54(19): 7235-7241
- [15] 梁钺, 卢焕仙, 刘宏程, 等. 蜂蜜黄酮类化合物检测方法建立及其在云南 5 种特色蜂蜜中的分布[J]. *食品科学*, 2013, 34(6): 148-151
- LIANG Cheng, LU Huan-xian, LIU Hong-cheng, et al. Establishment of determination method for flavonoids in honey and distribution of flavonoids in 5 kinds of characteristic honey from Yunnan [J]. *Food Science*, 2013, 34(6): 148-151
- [16] Grace E, Mantilla S M O, Sunarharum W B, et al. Sensory properties of yellow pea and macadamia honeys from conventional and flow hive extraction methods [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2020, 100(5): 2027-2034
- [17] 王桃红, 张少博, 张会敏, 等. 荞麦蜜中挥发性成分测定及其与成熟度的相关性分析[J]. *食品科学*, 2020, 41(22): 222-230
- WANG Tao-hong, ZHANG Shao-bo, ZHANG Hui-min, et al. Determination of volatile components in buckwheat honey and correlation analysis with honey maturity [J]. *Food Science*, 2020, 41(22): 222-230
- [18] 敖常伟, 吕姗, 吴香菊, 等. 枣花及枣花蜜香气成分分析[J]. *食品科学*, 2018, 39(20): 182-189
- AO Chang-wei, LÜ Shan, WU Xiang-ju, et al. Analysis of aroma components from jujube flowers and honey [J]. *Food Science*, 2018, 39(20): 182-189
- [19] 王桃红, 崔宗岩, 张少博, 等. 中蜂与意蜂荔枝蜜挥发性成分的测定与对比分析[J]. *食品研究与开发*, 2020, 41(7): 159-166
- WANG Tao-hong, CUI Zong-yan, ZHANG Shao-bo, et al. Determination and comparative analysis of volatile compounds in lychee honeys produced by *Apis cerana cerana* and *Apis mellifera ligustica* [J]. *Food Research and Development*, 2020, 41(7): 159-166
- [20] Gerhardt N, Birkenmeier M, Schwolow S, et al. Volatile-compound fingerprinting by headspace-gas-chromatography ion-mobility spectrometry (HS-GC-IMS) as a benchtop alternative to ¹H NMR profiling for assessment of the authenticity of honey [J]. *Analytical Chemistry*, 2018, 90(3): 1777-1785
- [21] 涂世, 徐丽媛, 陈静, 等. 油菜蜂蜜中挥发性成分指纹图谱的建立[J]. *食品科学*, 2011, 20: 136-141
- TU Shi, XU Li-man, CHEN Jing, et al. Fingerprinting of volatile composition of rape honey [J]. *Food Science*, 2011, 20: 136-141
- [22] Kallithraka S, Arvanitoyannis I S, Kefalas P, et al. Instrumental and sensory analysis of Greek wines; implementation of principal component analysis (PCA) for classification according to geographical origin [J]. *Food Chemistry*, 2015, 73(4): 501-514
- [23] 牛姣, 樊建辉, 韩素娜, 等. 陶融型中高温大曲中挥发性香味物质分析[J]. *酿酒科技*, 2017, 11: 87-92
- NIU Jiao, FAN Jian-hui, HAN Su-na, et al. Volatile flavoring compounds in taoxiang medium- and high-temperature daqu [J]. *Liquor-making Science & Technology*, 2017, 11: 87-92
- [24] Pérez-Enciso M, Tenenhaus M. Prediction of clinical outcome with microarray data: a partial least squares discriminant analysis (PLS-DA) approach [J]. *Human Genetics*, 2003, 112(56): 581-592