

# 咖啡蜜在不同色谱柱上挥发性成分测定与对比分析

荆津<sup>1,2</sup>, 祖铁红<sup>2</sup>, 孙会媛<sup>2</sup>, 管志斌<sup>3,4</sup>, 贾光群<sup>2</sup>, 李阿丹<sup>1\*</sup>, 崔宗岩<sup>2\*</sup>

(1. 燕山大学环境与化学工程学院, 河北秦皇岛 066004) (2. 秦皇岛海关技术中心, 河北秦皇岛 066004)

(3. 西双版纳金棕生物科技有限公司, 云南景洪 666100)

(4. 中国医学科学院药用植物研究所云南分所, 云南景洪 666100)

**摘要:** 为了探究咖啡蜜挥发性成分及其在不同色谱柱上挥发性成分的差异, 采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术对 19 批咖啡蜜的挥发性成分进行检测, 并分析了咖啡蜜在 DB-5MS 和 DM-Wax 色谱柱上挥发性成分的差异。结果表明: 咖啡蜜中共检测出 40 种挥发性成分, 主要包括醇类、萜烯类、醛类、酮类等, 含量较高的化合物为顺式芳樟醇氧化物、脱氢芳樟醇、苯甲醛和反式芳樟醇氧化物。在 DM-Wax 色谱柱上检测到 40 种挥发性化合物, 而在 DB-5MS 色谱柱上仅检测到 30 种。两种色谱柱上检测到的醇类物质分别为 16 种和 10 种, 2 种酸类物质仅在 DM-Wax 色谱柱上检出。总体而言, DM-Wax 色谱柱对醇类和酸类物质的保留效果更好。研究结果可以为蜂蜜挥发性成分检测中色谱柱的选择提供借鉴参考, 同时为咖啡蜜风味和品质研究提供技术支持。

**关键词:** 咖啡蜜; 挥发性成分; 顶空固相微萃取; 气相色谱-质谱法; 色谱柱

文章编号: 1673-9078(2024)07-211-218

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2024.7.0762

## Determination and Comparative Analysis of Volatile Compounds of Coffee Honey Using Different Chromatographic Columns

JING Jin<sup>1,2</sup>, ZU Tiehong<sup>2</sup>, SUN Huiyuan<sup>2</sup>, GUAN Zhibin<sup>3,4</sup>, JIA Guangqun<sup>2</sup>, LI Adan<sup>1\*</sup>, CUI Zongyan<sup>2\*</sup>

(1. College of Environmental and Chemical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

(2. Technology Center of Qinhuangdao Customs, Qinhuangdao 066004, China) (3. Xishuangbanna Jinzong Biotechnology Co. Ltd., Jinghong 666100, China) (4. Yunnan Branch Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Sciences, Jinghong 666100, China)

**Abstract:** To investigate the volatile components of coffee honey and their profiling differences caused by different chromatographic columns, the volatile compounds of 19 batches of coffee honey were detected by headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry, and the differences in the detected volatile compounds of coffee honey caused by DB-5MS and DM-Wax chromatographic columns were analyzed. The results showed that a total of 40 volatile compounds were detected in coffee honey, mainly including alcohols, terpenes, aldehydes, ketones, etc. The

引文格式:

荆津, 祖铁红, 孙会媛, 等. 咖啡蜜在不同色谱柱上挥发性成分测定与对比分析[J]. 现代食品科技, 2024, 40(7): 211-218.

JING Jin, ZU Tiehong, SUN Huiyuan, et al. Determination and comparative analysis of volatile compounds of coffee honey using different chromatographic columns [J]. Modern Food Science and Technology, 2024, 40(7): 211-218.

收稿日期: 2023-06-21

基金项目: 海关总署科研项目 (2022HK023); 云南省张进杰专家工作站 (202205AF150072); 河北省自然科学基金面上项目 (B2021203005)

作者简介: 荆津 (2000-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 色谱质谱分析, E-mail: 13315679604@163.com

通讯作者: 李阿丹 (1975-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 色谱质谱分析, E-mail: adanli@ysu.edu.cn; 共同通讯作者: 崔宗岩 (1983-), 男, 博士, 正高级工程师, 研究方向: 食品安全检测, E-mail: ciqqhd@126.com

compounds with higher contents were *cis*-Linalool-oxide, hotrienol, benzeneacetaldehyde and *trans*-linalool-oxide. A total of 40 volatile compounds were detected when the DM-Wax column was used, whilst only 30 volatile compounds were detected when the DB-5MS column was used. 16 and 10 alcohols were detected through using the two columns, respectively, and 2 acids were detected only when the DM-Wax column was used. In general, the DM-Wax chromatographic column exhibited a better retention effect on alcohols and acids. The results of this study can provide a reference for the selection of chromatographic columns in the determination of volatile components in coffee honey, while offering technical support for the study of coffee honey's flavor and quality.

**Key words:** coffee honey; volatile compounds; headspace solid phase microextraction; gas chromatography-mass spectrometry; chromatographic column

蜂蜜是由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，是一种营养丰富的食品，在世界范围内具有重要的经济价值<sup>[1,2]</sup>。蜂蜜风味能够直观反映出蜂蜜的品质特性，而其特征香气的形成是由于挥发性成分的存在<sup>[3]</sup>。研究报告称，蜂蜜中存在着超过 600 种不同的挥发性化合物，包括挥发性和半挥发性化合物<sup>[4,5]</sup>。蜂蜜中的挥发性成分对表征蜂蜜的植物来源非常重要，可以直接影响蜂蜜的感官特性<sup>[6,7]</sup>。因此，通过分析单花种蜂蜜的挥发成分来评价其感官质量和蜜源真实性是蜂蜜质量控制及植物溯源的重要途径<sup>[8]</sup>。

咖啡是一种自花受粉植物，咖啡的花朵有芳香气味，可以产生大量的花蜜和花粉来吸引昆虫<sup>[9]</sup>。咖啡蜜的蜜源植物为小粒咖啡 (*Coffea arabica* L.)，属于茜草科，灌木型经济植物，主要分布于云南的南部、西南部、东南部地区<sup>[10]</sup>。咖啡蜜中含有丰富的营养和生物成分，目前已有研究表明阿拉比卡咖啡蜜中含有大量的抗坏血酸和少量的总黄酮<sup>[11]</sup>。越南咖啡蜜中含有高含量的酚类和总黄酮类物质，具有显著的抗氧化活性，对人体健康有很高的保健价值<sup>[12]</sup>。但目前国内外对于咖啡蜜挥发性成分的研究较少，Pattamayutanon 等<sup>[13]</sup>对泰国咖啡蜜进行挥发性物质分析，共检测出 23 种挥发性化合物，并提出 2- 呋喃甲醇、丁基内酯、苯甲醇、茴香醛、八角醇和 3,4,5- 三甲基酚可作为咖啡蜜的标记物。

目前，常见的挥发性物质的萃取方法有同时蒸馏萃取<sup>[14,15]</sup>、超声辅助萃取法<sup>[16]</sup>、溶剂萃取法<sup>[17]</sup>和固相微萃取法<sup>[18,19]</sup>等。固相微萃取 (Solid Phase Microextraction, SPME) 作为一种高效的萃取方法，

具有灵敏度高、检测时间短，不引入萃取溶剂污染样品等优点，它与顶空结合，能够使萃取头免受蜂蜜中糖基质的影响，在蜂蜜挥发性成分的研究中被广泛应用<sup>[20,21]</sup>。

本研究采用顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用 (Headspace Solid-Phase Microextraction-Gas Chromatography-Mass Spectrometry, HS-SPME-GC-MS) 技术对云南地区咖啡蜜的挥发性成分进行测定，系统分析了咖啡蜜挥发性成分的组成，并对比分析了咖啡蜜在 DM-Wax 和 DB-5MS 色谱柱上挥发性成分的差异。

## 1 材料与方法

### 1.1 蜂蜜样品

本研究咖啡蜜样品 (表 1) 直接从蜂农处收集，经分装后储存于 0~4 °C 备用。采用光学显微镜进行孢粉学分析，所有样品均能检测到花源植物的花粉孢子，保证咖啡蜜样品的真实性，其花粉形态如图 1 所示。



图 1 咖啡蜜花粉孢子图

Fig.1 Picture of the pollen in coffee honey

表 1 咖啡蜜样品采集信息表

Table 1 Information of coffee honey samples collected

| 样品编号 | 波美度/°Bé | 采集地点   | 采集时间    |
|------|---------|--------|---------|
| 1    | 41.6    | 云南省普洱市 | 2018.05 |
| 2    | 42.7    | 云南西双版纳 | 2019.04 |
| 3    | 41.9    | 云南省普洱市 | 2020.04 |
| 4    | 41.4    | 云南省景洪市 | 2020.04 |
| 5    | 41.9    | 云南省景洪市 | 2020.04 |
| 6    | 43.1    | 云南省普洱市 | 2020.04 |
| 7    | 42.4    | 云南省普洱市 | 2020.04 |
| 8    | 43.0    | 云南省普洱市 | 2021.04 |
| 9    | 43.1    | 云南西双版纳 | 2021.04 |
| 10   | 43.7    | 云南西双版纳 | 2021.05 |
| 11   | 41.3    | 云南省普洱市 | 2022.04 |
| 12   | 41.3    | 云南省普洱市 | 2022.06 |
| 13   | 41.3    | 云南省普洱市 | 2022.06 |
| 14   | 41.3    | 云南省景洪市 | 2022.06 |
| 15   | 41.3    | 云南省普洱市 | 2022.06 |
| 16   | 41.3    | 云南省普洱市 | 2022.06 |
| 17   | 41.3    | 云南西双版纳 | 2022.06 |
| 18   | 41.3    | 云南省普洱市 | 2022.06 |
| 19   | 41.4    | 云南省普洱市 | 2022.06 |

## 1.2 试剂与材料

固相微萃取纤维：50/30 μm DVB/CAR/PDMS 固相微萃取纤维，美国 Sigma-Aldrich Supelco 公司；20 mL 顶空瓶（配置硅胶 / 聚四氟乙烯隔垫和 20 mm 铁盖）、压盖器和启盖器，德国 CNW 科技公司；超纯水；无水乙醇（优级纯 GR），天津欧博凯化工有限公司；二苯甲酮（纯度 > 99%），罗恩试剂；仲辛醇（纯度 > 99%），罗恩试剂；2-戊醇（纯度 > 99%），罗恩试剂；氯化钠（分析纯 AR），天津汇杭化工科技有限公司。

## 1.3 仪器设备

7890B-5977B 型气相色谱 - 质谱联用（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

样品处理方法参照文献<sup>[22]</sup>报道方法并进行改进。准确称取 (1.0 ± 0.1) g 蜂蜜样品、1 g 超纯水

与 1 g NaCl 置于 20 mL 顶空瓶中，向样品瓶中加入 50 μL 质量浓度为 10 μg/mL 的二苯甲酮溶液，混匀和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

萃取纤维：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。

### 1.4.3 GC-MS 条件

Agilent DB-5MS 毛细管柱（30 m × 0.25 mm × 0.25 μm），升温程序：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。载气为高纯氦，流量 1.0 mL/min，进样口温度 260 °C，分流进样，分流比为 10:1。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。

DM-Wax 毛细管柱（50 m × 0.25 mm × 0.5 μm），升温程序：初始温度 40 °C 保持 1 min，以 10 °C /min 升温至 90 °C，不保持，以 3 °C /min 升温至 220 °C，然后以 5 °C /min 升温至 250 °C 保持 4 min，总运行时间为 60 min。进样口温度 250 °C，分流进样，分流比为 10:1。质谱条件同上。

### 1.4.4 数据分析

定性方法：将目标物色谱峰扣除背景空白后，经 NIST14 谱库检索，选取正向和反向匹配度均大于 800，且相似度得分值最高的化合物，即为目标物，同时结合保留指数（Retention Index, RI）值进行辅助定性，因色谱柱固定相流失带来的硅氧烷类化合物，不计在内。

定量方法：采用内标法对咖啡蜜中挥发性成分的相对含量进行测定，对 GC-MS 总离子流色谱图中目标峰进行积分并计算峰面积，以样品中添加的二苯甲酮（Benzophenone）含量作为内参，计算样品中各化合物峰面积与内标物苯甲酮峰面积的比值，即为化合物的相对含量，计算公式为：

$$C_x = \frac{C_i \times S_x}{S_i} \quad (1)$$

式中：

$C_x$ ——目标化合物质量浓度，ng/g；

$C_i$ ——内标化合物质量浓度，ng/g；

$S_x$ ——目标化合物的色谱峰面积；

$S_i$ ——内标化合物色谱峰面积。

## 2 结果与讨论

### 2.1 内标物的选择

本研究采用内标法进行半定量分析。内标物的选择非常重要,要能完全溶于样品,且不与待测样品组分发生化学反应,峰位与待测组分能完全分离<sup>[23]</sup>。通过查阅相关文献,本实验选用了2-戊醇、仲辛醇和二苯甲酮三个内标物,在相同条件下进行检测。结果显示,在本实验条件下2-戊醇响应值偏低且与目标物峰有重合,仲辛醇峰型存在前拖尾,而二苯甲酮峰型较好,响应较高,且与咖啡蜜中的所有待测组分完全分离,所以本实验选用二苯甲酮作为内标物。

### 2.2 咖啡蜜样品中挥发性成分的分析

利用 HS-SPME-GC-MS 联用技术测定了咖啡蜜在 DM-Wax 和 DB-5MS 色谱柱上的挥发性成分,总离子流图见图 2。由表 2 所示,咖啡蜜样品中共检测出来 40 种挥发性化合物,主要包括醇类、醛类、酮类、萜烯类、酯类、酸类等。

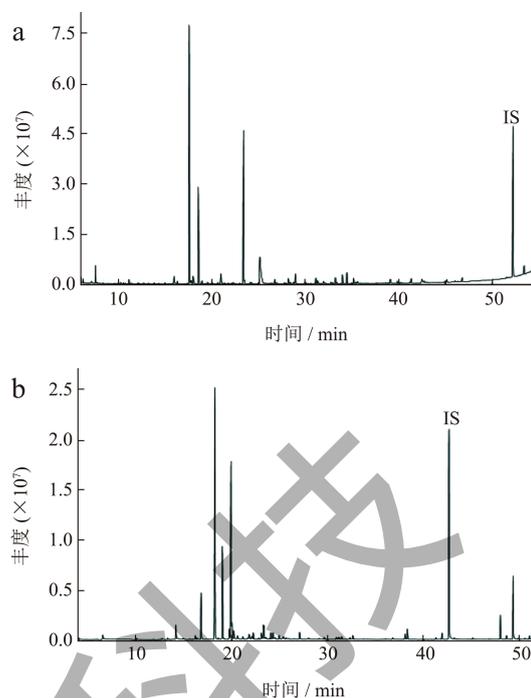


图 2 咖啡蜜挥发性成分总离子流图

Fig.2 Total ion current chromatograms of volatile compounds in coffee honey

注: a: DM-Wax 柱; b: DB-5MS 柱。IS: 内标化合物。

表 2 咖啡蜜中挥发性成分的组成及含量

Table 2 Composition and content of volatile compounds in coffee honey

| 序号 | 英文名称                               | 中文名称                        | CAS 号      | 类别  | DM-Wax |                 | DB-5   |                 |
|----|------------------------------------|-----------------------------|------------|-----|--------|-----------------|--------|-----------------|
|    |                                    |                             |            |     | RT/min | 含量/(ng/g)       | RT/min | 含量/(ng/g)       |
| 1  | Heptanal                           | 正庚醛                         | 111-71-7   | 醛类  | 9.99   | 5.81 ± 6.13     | 10.02  | 1.83 ± 1.21     |
| 2  | 1-Butanol,2-methyl-                | 2-甲基丁醇                      | 137-32-6   | 醇类  | 10.25  | 2.85 ± 2.64     | —      | —               |
| 3  | o-Cymene                           | 邻-异丙基苯                      | 527-84-4   | 芳香类 | 12.26  | 1.74 ± 1.30     | 15.89  | 1.89 ± 1.69     |
| 4  | Octanal                            | 正辛醛                         | 124-13-0   | 醛类  | 12.71  | 6.66 ± 3.52     | 14.93  | 4.04 ± 2.50     |
| 5  | 2-Heptanol                         | 2-庚醇                        | 543-49-7   | 醇类  | 13.24  | 2.58 ± 1.80     | —      | —               |
| 6  | 1-Hexanol                          | 正己醇                         | 111-27-3   | 醇类  | 14.35  | 1.75 ± 0.89     | —      | —               |
| 7  | 2-Nonanone                         | 2-壬酮                        | 821-55-6   | 酮类  | 15.79  | 1.45 ± 0.56     | —      | —               |
| 8  | Nonanal                            | 壬醛                          | 124-19-6   | 醛类  | 15.96  | 68.51 ± 86.80   | 20.01  | 74.96 ± 35.71   |
| 9  | cis-Linalool-oxide                 | 顺式氧化芳樟醇                     | 5989-33-3  | 萜烯类 | 17.57  | 711.37 ± 249.07 | 18.24  | 470.81 ± 193.69 |
| 10 | 1-Heptanol                         | 正庚醇                         | 111-70-6   | 醇类  | 17.76  | 5.91 ± 6.49     | 13.33  | 2.62 ± 3.88     |
| 11 | 2,6-Dimethyl-1,3,5,7-octatetraene, | (3E,5E)-2,6-二甲基-1,3,5,7-辛四烯 | 460-01-5   | 烯烃类 | 17.81  | 11.47 ± 9.21    | 21.17  | 10.45 ± 9.17    |
| 12 | Acetic acid                        | 乙酸                          | 64-19-7    | 酸类  | 17.99  | 24.18 ± 19.27   | —      | —               |
| 13 | trans-Linalool-oxide               | 反式芳樟醇氧化物                    | 34995-77-2 | 萜烯类 | 18.57  | 311.83 ± 97.11  | 19.04  | 178.61 ± 72.26  |
| 14 | nerol-oxide                        | 3,6-二氢-4-甲基-2-2H-吡喃         | 1786-08-9  | 萜烯类 | 18.60  | 20.84 ± 10.72   | 22.26  | 20.09 ± 11.20   |
| 15 | 1-Hexanol, 2-ethyl                 | 2-乙基己醇                      | 104-76-7   | 醇类  | 18.94  | 12.03 ± 4.39    | 16.21  | 11.29 ± 19.03   |
| 16 | Decanal                            | 癸醛                          | 112-31-2   | 醛类  | 19.56  | 13.98 ± 8.02    | 24.94  | 16.24 ± 17.29   |
| 17 | 2-Nonanol                          | 2-壬醇                        | 628-99-9   | 醇类  | 19.93  | 1.83 ± 1.31     | —      | —               |

续表 2

| 序号 | 英文名称                                  | 中文名称                   | CAS 号      | 类别  | DM-Wax |                 | DB-5   |                 |
|----|---------------------------------------|------------------------|------------|-----|--------|-----------------|--------|-----------------|
|    |                                       |                        |            |     | RT/min | 含量/(ng/g)       | RT/min | 含量/(ng/g)       |
| 18 | Ethanone,1-(2-furanyl)                | 2-乙酰基呋喃                | 1192-62-7  | 酮类  | 20.09  | 3.09 ± 1.72     | —      | —               |
| 19 | Benzaldehyde                          | 苯甲醛                    | 100-52-7   | 醛类  | 20.94  | 66.65 ± 75.71   | 12.73  | 14.67 ± 15.64   |
| 20 | Linalool                              | 芳樟醇                    | 78-70-6    | 醇类  | 20.99  | 36.48 ± 13.60   | 19.76  | 23.53 ± 10.23   |
| 21 | 1-Octanol                             | 正辛醇                    | 111-87-5   | 醇类  | 21.42  | 3.00 ± 1.49     | —      | —               |
| 22 | Hotrienol                             | 脱氢芳樟醇                  | 29957-43-5 | 醇类  | 23.39  | 516.40 ± 394.08 | 19.92  | 420.63 ± 317.35 |
| 23 | Isophorone                            | 异佛尔酮                   | 78-59-1    | 酮类  | 23.50  | 9.95 ± 5.61     | 20.62  | 5.52 ± 3.49     |
| 24 | 1-p-menthen-9-a                       | 对-1-薄荷-9-醛             | 29548-14-9 | 醛类  | 24.10  | 9.21 ± 6.70     | 25.37  | 7.58 ± 5.23     |
| 25 | 1-Nonanol                             | 1-壬醇                   | 143-08-8   | 醇类  | 25.12  | 20.24 ± 15.56   | 23.31  | 23.14 ± 21.18   |
| 26 | Benzeneacetaldehyde                   | 苯乙醛                    | 122-78-1   | 醛类  | 25.14  | 333.83 ± 128.27 | 16.8   | 170.47 ± 108.65 |
| 27 | $\alpha$ -Terpineol                   | $\alpha$ -松油醇          | 98-55-5    | 醇类  | 26.72  | 15.84 ± 8.65    | 24.31  | 15.66 ± 8.09    |
| 28 | 4-oxoisophorone                       | 茶香酮                    | 1125-21-9  | 酮类  | 26.93  | 9.61 ± 6.52     | —      | —               |
| 29 | Linalool oxide                        | 芳樟醇氧化物                 | 14049-11-7 | 醇类  | 28.19  | 16.76 ± 6.86    | 23.37  | 25.90 ± 15.35   |
| 30 | Linalool 3,7-oxide,trans-             | 反式-芳樟醇 3,7-氧化物         | 39028-58-5 | 萜烯类 | 28.98  | 31.94 ± 13.77   | 23.1   | 12.89 ± 6.16    |
| 31 | Methyl salicylate                     | 水杨酸甲酯                  | 119-36-8   | 酯类  | 29.99  | 14.73 ± 10.73   | 24.11  | 12.99 ± 13.07   |
| 32 | Acetic acid, 2-phenylethyl ester      | 乙酸苯乙酯                  | 103-45-7   | 酯类  | 31.14  | 12.97 ± 22.53   | 27.09  | 20.10 ± 17.05   |
| 33 | beta-Damascenone                      | 大马士酮                   | 23726-93-4 | 酮类  | 31.32  | 14.95 ± 8.61    | 32.65  | 12.53 ± 6.95    |
| 34 | Hexanoic acid                         | 正己酸                    | 142-62-1   | 酸类  | 31.98  | 8.73 ± 2.75     | —      | —               |
| 35 | Benzyl alcohol                        | 苯甲醇                    | 100-51-6   | 醇类  | 33.23  | 29.52 ± 14.60   | 16.38  | 8.92 ± 4.07     |
| 36 | Phenylethyl Alcohol                   | 苯乙醇                    | 60-12-8    | 醇类  | 34.45  | 30.22 ± 22.28   | 20.21  | 17.67 ± 13.86   |
| 37 | 3,7-Octadiene-2,6-diol, 2,6-dimethyl- | 2,6-二甲基-3,7-辛二烯-2,6-二醇 | 13741-21-4 | 醇类  | 35.18  | 15.87 ± 10.50   | 24.09  | 24.91 ± 7.58    |
| 38 | Cedrol                                | 柏木脑                    | 77-53-2    | 醇类  | 41.34  | 15.28 ± 5.90    | 41.95  | 15.47 ± 7.11    |
| 39 | Methyl anthranilate                   | 邻氨基苯甲酸甲酯               | 134-20-3   | 酯类  | 45.13  | 9.41 ± 7.13     | 30.9   | 8.93 ± 4.79     |
| 40 | 2,4-Di-tert-butylphenol               | 2,4-二叔丁基酚              | 96-76-4    | 芳香类 | 46.78  | 17.88 ± 3.05    | 38.09  | 16.86 ± 6.56    |

注：—，未检出；RT，保留时间。

由于在 DB-5MS 色谱柱上有 10 种化合物未检出，因而以 DM-Wax 色谱柱上定性定量结果为例进行分析。在 DM-Wax 柱上咖啡蜜样品中共检测出 40 种化合物，主要包括醛类、醇类和萜烯类等，如图 3 所示。其中，含量占比较高的物质为萜烯类、醇类和醛类，占比分别为 43.90%、29.73% 和 20.65%。

对咖啡蜜中单体挥发性成分进行分析，含量较高的物质依次为顺式芳樟醇氧化物 (711.37 ng/g)、脱氢芳樟醇 (516.40 ng/g)、苯乙醛 (333.83 ng/g) 和反式芳樟醇氧化物 (311.83 ng/g)，这与 Pattamayutanon 等<sup>[24]</sup>研究的泰国咖啡蜜的主要挥发性成分基本一致，但在云南咖啡蜜中并未发现 2,5-呋喃二甲醛，推测可能是地域或品种差异所致。

本研究发现咖啡蜜中含有丰富的芳樟醇衍生物，主要包括顺式和反式芳樟醇氧化物、脱氢芳樟醇和反式-芳樟醇 3,7-氧化物，含量占比为 64.32%，与 Kranjac 等<sup>[25]</sup>报道相似，咖啡蜜中含有丰富的芳樟醇衍生物。芳樟醇衍生物在荆条蜜<sup>[26]</sup>、枣花蜜<sup>[27]</sup>、荞麦蜜<sup>[21]</sup>、洋槐蜜<sup>[26,28]</sup>、坚果蜜<sup>[29]</sup>中均有检出，是蜂蜜中常见的挥发性化合物。目前已有研究指出顺式和反式芳樟醇氧化物是柑橘蜜的特征挥发化合物，含量分别在 0.015~11.36  $\mu\text{g/g}$ 、0.136~38.54  $\mu\text{g/g}$ <sup>[30]</sup>。对比两种化合物在咖啡蜜和柑橘蜜中的含量发现，咖啡蜜中顺式芳樟醇氧化物含量高于反式芳樟醇氧化物，柑橘蜜中则相反。脱氢芳樟醇和反式-芳樟醇 3,7-氧化物在咖啡蜜中相对含量分别为 21.46%、

1.34%。其中脱氢芳樟醇已被识别为枣花蜜的主要挥发性成分，相对含量为20.03%<sup>[27]</sup>。反式-芳樟醇3,7-氧化物则被识别为澳洲坚果蜜的特征挥发性成分，相对含量为10.66%<sup>[28]</sup>。

醇类成分是咖啡蜜中另一类重要化合物，主要包含芳樟醇(36.48 ng/g)、苯乙醇(30.22 ng/g)、苯甲醇(29.52 ng/g)、1-壬醇(20.24 ng/g)等。芳樟醇是一种具有丰富怡人香气的萜醇类化合物，被认为是柑橘蜜的特征挥发性成分<sup>[8,26]</sup>。苯乙醇可以赋予蜂蜜清甜的玫瑰香气，被认为是紫穗槐蜂蜜的特征挥发性成分<sup>[8,31]</sup>。1-壬醇可以用来区分中蜂荔枝蜜和意蜂荔枝蜜<sup>[32]</sup>。

苯乙醛(333.83 ng/g)、壬醛(68.51 ng/g)和苯甲醛(66.65 ng/g)是咖啡蜜中含量较高的醛类化合物，已有研究指出壬醛、苯乙醛是构成枣花蜜香气的主要成分<sup>[29]</sup>。苯甲醛则是芝麻蜜中主要挥发性成分<sup>[30]</sup>。此外，咖啡蜜中还含有少量的酸类和酯类挥发性物质，主要包括乙酸、正己酸、水杨酸甲酯、邻氨基苯甲酸甲酯和乙酸苯乙酯。

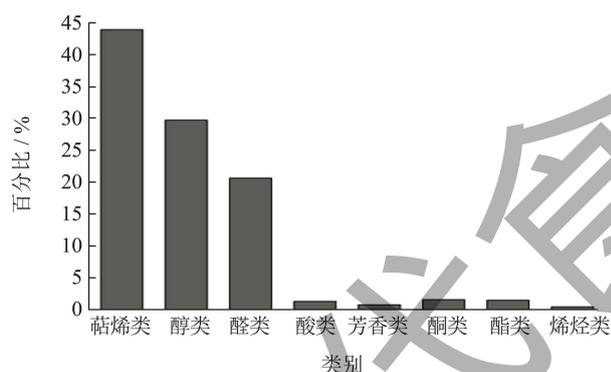


图3 DM-Wax 色谱柱上咖啡蜜挥发性成分种类和含量  
Fig.3 Types and contents of volatile compounds of coffee honey on DM-Wax column

### 2.3 不同色谱柱挥发性成分对比

对咖啡蜜在两种色谱柱上挥发性化合物的种类、数量、峰型和分离效果等进行整体分析。DM-Wax 色谱柱上检测到40种挥发性化合物，而DB-5MS 色谱柱上仅检测到30种。如图4所示，DM-Wax 色谱柱上检测到16种醇类物质，2种酸类物质，而DB-5MS 色谱柱上检测到10种醇类物质，未检测到酸类物质。醛类化合物在DM-Wax 色谱柱上普遍存在拖尾现象，且随着化合物浓度的升高，拖尾现象更加严重。而在DB-5MS 色谱柱上醛类物质则没有明显的拖尾现象。由此可得，DM-Wax 色谱柱对醇类和酸类物质的保留效果更好，DB-5MS 色

柱则对醛类物质的保留效果更好。

尽管DM-Wax 相对DB-5MS 色谱柱上分离和检测出更多挥发性组分，也有部分低含量化合物在后者获得更好的分离。如图5所示，在DM-Wax 色谱柱上由于反式芳樟醇氧化物含量较高，导致3,6-二氢-4-甲基-2-2H-吡喃的定性和定量准确性受到一定程度的干扰；而在DB-5MS 色谱柱该化合物可以与其他化合物基线分离，定性定量结果更为准确。

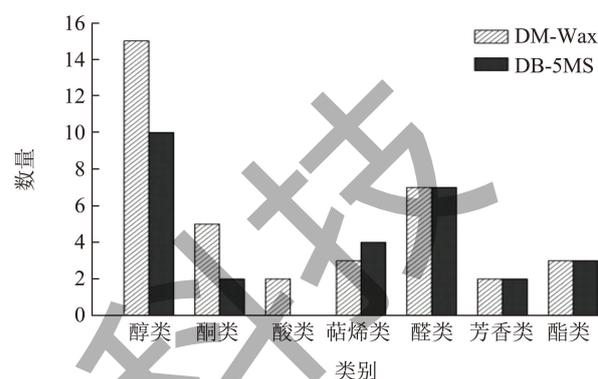


图4 咖啡蜜在DM-Wax 和DB-5MS 色谱柱上各类挥发性成分数量

Fig.4 Amount of various volatile compounds of coffee honey on DM-Wax and DB-5MS columns

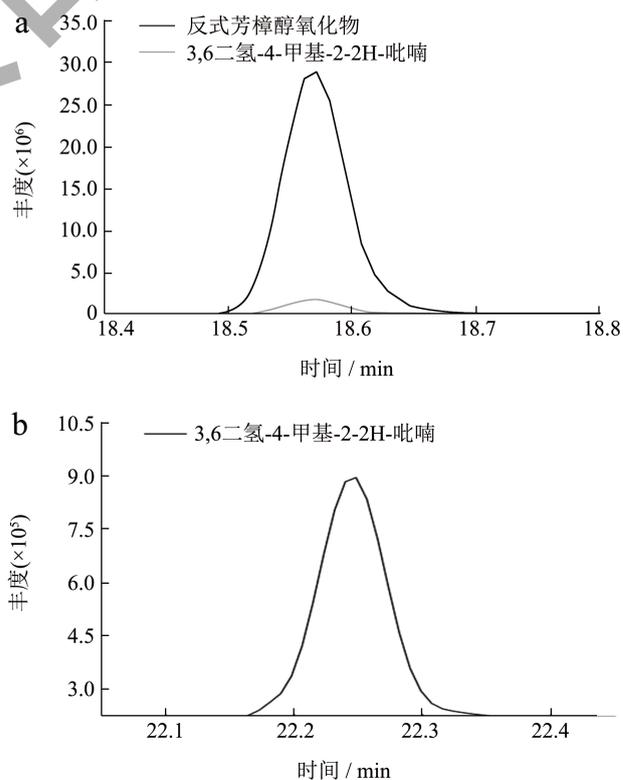


图5 3,6-二氢-4-甲基-2-2H-吡喃在不同色谱柱上的色谱图  
Fig.5 Chromatograms of nerol-oxide on different columns

注：(a) DM-Wax 柱；(b) DB-5 柱。

### 3 结论

本研究采用顶空固相微萃取(HS-SPME)-气质联用(GC-MS)技术对19批咖啡蜜样品挥发性成分进行了检测。所有样品中共检测出40种挥发性化合物,主要包括萜烯类、醇类、酮类等,含量较高的物质为顺式芳樟醇氧化物、脱氢芳樟醇、苯乙醇、反式芳樟醇氧化物。对比了咖啡蜜挥发性成分在DB-5MS和DM-Wax色谱柱上的差异。结果显示:DM-Wax色谱柱可以检测到的挥发性成分的种类和数量更丰富,对醇类和酸类物质的保留效果更好,DB-5MS色谱柱上对醛类物质的保留效果更好。通过对咖啡蜜在不同类型色谱柱上挥发性成分的研究,可以为蜂蜜挥发性成分检测中色谱柱的选择提供借鉴参考,同时为咖啡蜜风味和品质研究提供技术支持。

### 参考文献

- [1] GB 14963-2011,食品安全国家标准蜂蜜[S].
- [2] MANYI-LOH C E, NDIP R N, CLARKE A M. Volatile compounds in honey: a review on their involvement in aroma, botanical origin determination and potential biomedical activities [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2011, 12(12): 9514-9532.
- [3] 刘欢,李亮.蜂蜜中挥发性化合物萃取分析技术的研究进展[J].*食品工业*,2021,42(9):249-254.
- [4] TANANAKI C, LIOLIOS V, KANELIS D, et al. Investigation of volatile compounds in combination with multivariate analysis for the characterization of monofloral honeys [J]. *Applied Sciences*, 2022, 12(1): 264.
- [5] JOSHNA J, GOPAL V, KAVITHA B. Analysis of bitter honey using gas chromatography and tandem mass spectrometry [J]. *Bioinformation*, 2022, 18(3): 196-199.
- [6] KARABAGIAS I K. HS-SPME/GC-MS metabolomic analysis for the identification of exogenous volatile metabolites of monofloral honey and quality control suggestions [J]. *European Food Research and Technology*, 2022, 248: 1815-1821.
- [7] MACHADO A M, MIGUEL M G, VILAS-BOAS M, et al. Honey volatiles as a fingerprint for botanical origin-a review on their occurrence on monofloral honeys [J]. *Molecules*, 2020, 25(2): 374.
- [8] 祝敏.西北五种特色单花种蜂蜜花源特征性成分及其对酒精性胃损伤的保护作用研究[D].西安:西北大学,2021.
- [9] 缪思位,李厚铮,杨文超.中华蜜蜂访问咖啡花的规律研究[J].*蜜蜂杂志*,2022,42(4):24-26.
- [10] 谭洪波.云南四种蜂蜜中主要成分及其抗氧化性的研究[D].福建:福建农林大学,2016.
- [11] KADRI S M, ZALUSKI R, PEREIRA LIMA G P, et al. Characterization of coffea arabica monofloral honey from Espirito Santo, Brazil [J]. *Food Chemistry*, 2016, 203: 252-257.
- [12] TRINH N T N, TUAN N N, THANG T D, et al. Chemical composition analysis and antioxidant activity of coffea robusta monofloral honeys from Vietnam [J]. *Foods*, 2022, 11(3): 388.
- [13] PATTAMAYUTANON P, ANGELI S, THAKEOW 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.
- [14] JEON D B, HONG Y S, LEE G H, et al. Determination of volatile organic compounds, catechins, caffeine and theanine in Jukro tea at three growth stages by chromatographic and spectrometric methods [J]. *Food Chemistry*, 2017, 219: 443-452.
- [15] 谢建春,孙宝国,郑福平,等.采用同时蒸馏萃取-气相色谱/质谱分析小茴香的挥发性成分[J].*食品与发酵工业*, 2004,12:113-116.
- [16] WANG H, LI P, SUN S, et al. Comparison of liquid-liquid extraction, simultaneous distillation extraction, ultrasound-assisted solvent extraction, and headspace solid-phase microextraction for the determination of volatile compounds in jujube extract by gas chromatography/mass spectrometry [J]. *Analytical Letters*, 2014, 47(4): 654-674.
- [17] MANOLACHE M, POPESCU T I, BABEŞ A C, et al. Volatile composition of some red wines from Romania assessed by GC-MS [J]. *Studia Universitatis Babeş-Bolyai Chemia*, 2018, 63(2): 125-142.
- [18] YANG S, HAO N, MENG Z, et al. Identification comparison and classification of volatile compounds in peels of 40 apple cultivars by HS-SPME with GC-MS [J]. *Foods*, 2021, 10(5): 1051.
- [19] NGUYEN T Q N, HANKOVÁ M, KRUŽÍK V, et al. Determination of volatile compound profiles and physico-chemical analysis of linden and acacia Czech honey [J]. *Journal of Apicultural Research*, 2023, 62(2): 374-382.
- [20] 罗丽萍,乔宁,郭利敏,等.基于顶空固相微萃取-气相色谱质谱联用技术分析山乌柏蜜挥发性成分[J].*南昌大学学报(理科版)*,2022,46(3):320-326,333.
- [21] 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.
- [22] PLUTOWSKA B, CHMIEL T, DYMERSKI T, et al. A headspace solid-phase microextraction method development and its application in the determination of volatiles in honeys by gas chromatography [J]. *Food Chemistry*, 2011, 126(3):

- 1288-1298.
- [23] 徐雯, HARDIE JIM, 张爱华, 等. 果酒中甲醇含量测定的气相色谱条件优化[J]. 酿酒科技, 2021, 7: 36-40.
- [24] 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-M2240.
- [25] KRANJAC M, MARIJANOVIĆ Z, TUBEROSO C I G, et al. Screening of *coffea* spp. honey by different methodologies: theobromine and caffeine as chemical markers [J]. Rsc Advances, 2014, 4: 60557-60562.
- [26] 魏泉增, 臧蓓蕾, 肖付刚. 不同蜜源蜂蜜挥发性成分差异分析[J]. 食品研究与开发, 2020, 41(15): 143-149.
- [27] 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.
- [28] 任佳淼, 赵亚周, 田文礼, 等. 不同蜜源蜂蜜的挥发性成分分析[J]. 中国食品学报, 2016, 16(3): 225-236.
- [29] 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.
- [30] 王方莉. 柑橘蜜特征性成分的研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2014.
- [31] 王桃红, 祖铁红, 郑军红, 等. 紫穗槐蜂蜜理化指标及挥发性成分测定与分析[J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(13): 285-291.
- [32] KARABAGIAS I K. HS-SPME/GC-MS metabolomic analysis for the identification of exogenous volatile metabolites of monofloral honey and quality control suggestions [J]. European Food Research and Technology, 2022, 248: 1815-1821.