

江西野桂花蜂蜜成分分析

张丽珍, 曾志将*, 郑云林, 吴小波
(江西农业大学蜜蜂研究所, 江西 南昌 330045)

摘 要: 参考国家相关标准的方法检测江西地区野桂花蜂蜜的理化、微生物及有毒有害物质指标。此外, 通过气相色谱-质谱法对其挥发性及半挥发性香味成分进行分析, 并与有机洋槐蜂蜜、油菜蜂蜜进行了比较。结果表明: 野桂花蜂蜜的各项指标均符合一级品蜂蜜的标准; 通过对其香味成分的分析比较发现, 野桂花蜂蜜中的醇类相对含量最高, 对其香味形成起重要作用; 芳樟醇类化合物、庚醇、薄荷烷-1,8-二醇、8-羟基香芹艾菊酮、2-蒎烯-4-酮为野桂花蜂蜜的特征香味组分。

关键词: 野桂花蜂蜜; 理化成分; 香味组成; 分析

Composition Analysis of Honey from *Cinnamomum obtusifolium* (Roxb.) Flowers Grown in Jiangxi

ZHANG Li-zhen, ZENG Zhi-jiang*, ZHENG Yun-lin, WU Xiao-bo
(Honeybee Research Institute, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, China)

Abstract: The physiochemical, microbial, and toxicological characteristics of honey from *Cinnamomum obtusifolium* (Roxb.) flowers grown in Jiangxi province was analyzed according to the relevant national and occupation standards. Meanwhile, the aroma composition. was separated, analyzed by GC-MS, and compared with that of organic acacia honey and rape honey. The results showed that all indexes of honey from *Cinnamomum obtusifolium* (Roxb.) flowers grown in Jiangxi province met the requirements of the first grade honey. In addition, alcohols showed the highest relative content in it, which contributed greatly to its aroma. Moreover, linalool compounds, heptanal, terpane-1,8-diol, 8-hydroxycarvotanacetone, 2-copaene-4-one were also responsible for its characteristic aroma.

Key words: honey from *Cinnamomum obtusifolium* (Roxb.) flowers; physiochemical composition; aroma component; analysis

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2012)10-0195-05

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甜物质^[1]。蜂蜜的化学成分比较丰富且复杂, 主要由植物源所决定^[2], 它是一种过饱和溶液, 主要由果糖、葡萄糖、矿物质、蛋白质、氨基酸、酶和维生素组成^[3], 营养价值较高, 是人类理想的天然食品。

野桂花属于山茶科、柃属(*Eurya* spp.), 又名山桂, 广泛分布在江西铜鼓县等山区, 是江西省一种富有特色且重要的蜜源植物^[4-6]。野桂花蜂蜜呈水白透明, 结晶洁白, 颗粒很细; 质地纯净, 味极清香, 色味具佳, 属于特等蜂蜜, 被称为“蜜中之王”^[7], 具有很好的社会效益。

江西是一个传统的养蜂省份, 有着广泛的养蜂群众

基础, 但是, 对野桂花蜂蜜成分和功能没有深入研究, 致使特等野桂花蜂蜜没有特别的卖点, 价格与普通的蜂蜜相差不大, 经济价值不高, 挫伤了养蜂者生产野桂花蜂蜜的积极性, 同时也在一定程度上也制约了野桂花蜂蜜的生产和销售。因此本实验对野桂花蜂蜜的理化、微生物、有毒有害物质等指标以及其香味成分进行分析, 同时将其香味成分与有机洋槐蜜以及油菜花蜜进行比较, 以期证明江西地区野桂花蜂蜜品质并找出其特征香味成分, 为开发与利用野桂花蜂蜜资源提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

收稿日期: 2011-04-20

基金项目: 江西省主要学科学术和技术带头人培养计划项目

作者简介: 张丽珍(1982—), 女, 硕士研究生, 研究方向为蜂产品及其开发。E-mail: zlzcg@126.com

* 通信作者: 曾志将(1965—), 男, 教授, 博士, 研究方向为蜜蜂科学。E-mail: bees1965@sina.com

野桂花蜂蜜：取自江西省铜鼓县古桥冯则眉养蜂场饲养的健康中华蜜蜂蜂群。

Trace MS 气相色谱-质谱联用仪(配固相微萃取装置、PDMS 萃取头) 美国 Finnigan 公司。

1.2 方法

1.2.1 理化、微生物及有毒有害物质分析

按照相关的国家标准(参见表 1)进行测定。

1.2.2 气相色谱-质谱测定

香味成分采集：取 5g 野桂花蜂蜜置于 15mL 顶空瓶

中，将老化后的 100 μ m PDMS 萃取头插入样品瓶顶空部分，于 50℃ 吸附 30min，吸附后的萃取头取出后插入气相色谱进样口，于 250℃ 解吸 3min，同时启动仪器采集数据。

色谱实验条件：色谱柱为 DB-WAX 毛细管色谱柱(30m \times 0.25mm, 0.25 μ m)；载气(He)恒定流速 0.8mL/min，不分流；升温程序：40℃ 保持 4min，以 6.0℃/min 升温到 70℃，再以 10.0℃/min 升温到 230℃，保持 94min。

质谱实验条件：电离方式：电子轰击(electron

表 1 野桂花蜂蜜理化、微生物、重金属指标检验结果

Table 1 Physiochemical and microbial characteristics and heavy metal contents of honey from *Cinnamomum obtusifolium* (Roxb.) flowers

检验项目	检测依据	实测值	检验项目	检测依据	实测值
水分 / %	SN/T 0852—2000 《进口蜂蜜检验方法》	19.80	锌 /(mg/kg)	GB/T 5009.14—2003 《食品锌的测定》	—
果糖和葡萄糖 / %	GB/T 18932.22—2003 《蜂蜜中果糖、葡萄糖、蔗糖、麦芽糖含量的测定方法》	61.93	四环素素 /(mg/kg)	GB/T 18932.23—2003 族抗生素(蜂蜜中土霉素、四环素、金霉素、强力霉素残留量的测定方法：液相色谱-串联质谱法)	—
蔗糖 / %	GB/T 18932.22—2003	3.36	链霉素 / (mg/kg)	GB/T 18932.3—2002 《蜂蜜中链霉素残留量的测定方法：液相色谱法》	—
灰分 / %	GB/T 5009.4—2003 《食品中灰分的测定》	0.11	8 种磺胺 /(mg/kg)	GB/T 18932.5—2002 《蜂蜜中磺胺酯、磺胺吡啶、磺胺甲基嘧啶、磺胺甲氧嘧啶、磺胺对甲氧嘧啶、磺胺甲氧嘧啶、磺胺甲基异恶唑、磺胺二甲氧嘧啶残留量的测定方法：液相色谱法》	—
酸度 / (mL/100g)	SN/T 0852—2000	1.86	氟氯菊酯 / (mg/kg)	农业部公告 781-9-2006 《蜂蜜中氟氯菊酯残留量的测定：气相色谱法》	—
羟甲基糠醛 /(mg/kg)	GB/T 18932.18—2003 《蜂蜜中羟甲基糠醛含量的测定方法：液相色谱-紫外检测法》	—	溴螨酯 / (mg/kg)	GB/T 18932.10—2002 《蜂蜜中溴螨酯、4,4'-二溴二苯甲酮残留量的测定方法：气相色谱/质谱法》	—
淀粉酶活性 /(mL/(g·h))	GB/T 18932.16—2003 《蜂蜜中淀粉酶值的测定方法：分光光度法》	15.8	双甲脒 / (mg/kg)	农业部公告 781-8-2006 《蜂蜜中双甲脒残留量的测定：气相色谱-质谱法》	—
菌落总数 / (CFU/g)	GB 4789.2—2010 《食品微生物学检验：菌落总数测定》	600	氯霉素 / (μ g/kg)	GB/T 18932.19—2003 《蜂蜜中氯霉素残留量的测定方法：液相色谱-串联质谱法》	—
大肠菌群 / (MPN/g)	GB 4789.3—2010 《食品微生物学检验：大肠杆菌总数测定》	< 3	碳-4 植物糖 / %	GB/T 18932.1—2002 《蜂蜜中碳-4 植物糖含量测定方法》	< 7
霉菌 / (CFU/g)	GB 4789.15—2010 《食品微生物学检验：霉菌和酵母计数》	180	氟氯苯氧菊酯 / (μ g/kg)	农业部公告 781-7-2006 《蜂蜜中呋喃它酮、呋喃西林、呋喃妥因和呋喃唑酮代谢物残留量的测定方法：液相色谱-串联质谱法》	—
致病菌	GB 4789—2010 《食品微生物学检验》	—	基呋喃类 / (μ g/kg)	GB/T 18932.24—2005 《蜂蜜中呋喃它酮、呋喃西林、呋喃妥因和呋喃唑酮代谢物残留量的测定方法：液相色谱-串联质谱法》	—
铁 / (mg/kg)	GB/T 5009.90—2003 《食品中铁、镁、锰的测定》	—	硝基咪唑类 / (μ g/kg)	GB/T 20744—2006 《蜂蜜中甲硝唑、洛硝唑、二甲硝唑残留量的测定：液相色谱-串联质谱法》	—
镉 / (mg/kg)	GB/T 5009.15—2003 《食品中镉的测定》	—	氟喹诺酮类 / (μ g/kg)	GB/T 20757—2006 《蜂蜜中十四种喹诺酮类药物残留量的测定：液相色谱-串联质谱法》	—
砷 / (mg/kg)	GB/T 5009.11—2003 《食品中砷的测定》	0.040	大环内酯类 / (μ g/kg)	GB/T 23408—2009 《蜂蜜中大环内酯类药物残留量测定：液相色谱-质谱质谱法》	—
铅 /(mg/kg)	GB 5009.12—2010 《食品中铅的测定》	0.056			

注：“—”表示未检出。表 2 同。

impact, EI⁺)离子源;发射电流:200 μ A;电子能量:70 eV;接口温度:250 $^{\circ}$ C;离子源温度:200 $^{\circ}$ C;电子倍增器电压:350 V。

2 结果与分析

2.1 理化、微生物及有毒有害物质指标分析

野桂花蜂蜜的理化、微生物以及有毒有害物质指标

的分析结果如表1所示。通常依理化品质不同,蜂蜜可分为一级品和二级品两个等级。由表1可知,野桂花蜂蜜的理化指标均符合GB/T 18796—2005《蜂蜜》^[8]规定的蜂蜜一级产品的要求。此外,检测还发现野桂花蜂蜜中的菌落总数不高于1000 CFU/g,大肠菌群不高于30 MPN/g,霉菌总数不高于200 CFU/g,致病菌未检出,铅含量不高于1 mg/kg,铁、镉和锌等重金属均未检出,

表2 3种蜂蜜香味成分分析结果

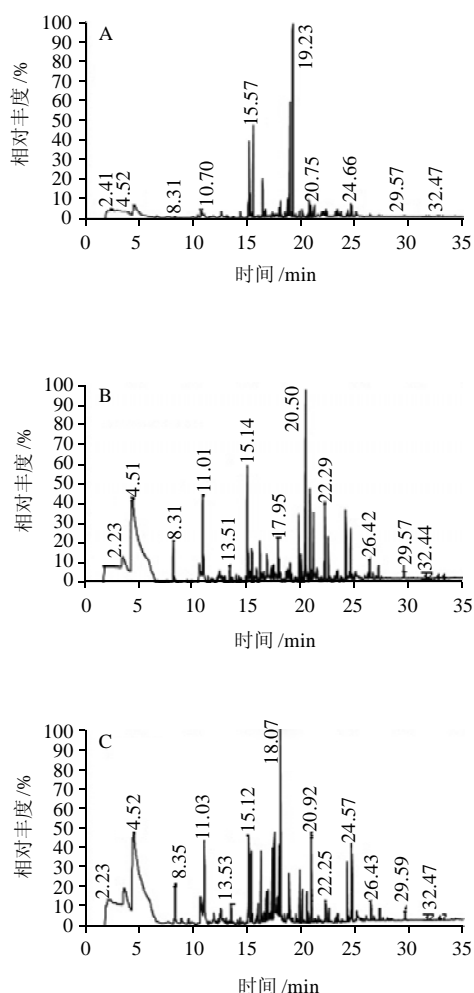
Table 2 GC-MS analysis of aroma components in three kinds of honey

化合物名称	相对含量/%			化合物名称	相对含量/%		
	野桂花蜂蜜	有机洋槐蜂蜜	油菜蜂蜜		野桂花蜂蜜	有机洋槐蜂蜜	油菜蜂蜜
环氧芳樟醇	30.40	0.40	0.28	己酸乙酯	0.69	0.45	0.25
氧化芳樟醇	8.06	1.09	—	乙酸苯乙酯	0.48	2.35	1.56
乙醇	7.02	23.69	19.24	水杨酸甲酯	0.36	—	—
庚醇	1.9	—	—	棕榈酸乙酯	—	2.11	1.55
氧化环氧芳樟醇	2.57	—	0.42	油酸乙酯	—	0.85	0.74
苯乙醇	1.00	3.67	2.89	乳酸乙酯	—	0.79	0.91
异戊醇	0.92	7.32	5.77	十四酸乙酯	—	0.64	—
壬醇	0.89	1.56	2.44	邻苯二甲酸二异丁酯	—	0.58	0.44
辛醇	0.72	0.34	0.29	乙酸苯甲酯	—	0.57	—
8-羟基芳樟醇	0.6	—	—	苯丙酸乙酯	—	0.42	—
戊醇	0.6	0.43	0.93	壬酸乙酯	—	0.38	—
芳樟醇	0.57	—	0.60	丁二酸二乙酯	—	0.38	—
薄荷烷-1,8-二醇	0.51	—	—	辛酸乙酯	—	0.31	—
3,7-二甲基-1,5,7-辛三烯-3-醇	0.5	0.46	2.30	肉豆蔻酸乙酯	—	—	0.71
萜品醇	0.45	—	—	苯乙酸乙酯	—	—	0.33
异丁醇	0.45	2.73	2.12	2-萜烯-4-酮	1.65	—	—
氧化环氧芳樟醇	0.69	—	0.42	8-羟基香芹艾菊酮	0.5	—	—
2-庚醇	0.36	—	—	6-甲基-5-庚烯-2-酮	0.49	—	—
对异丙基苯甲醇	0.33	—	—	丙酮	0.34	—	—
2,6-二甲基-3,7-辛二烯-2,6-二醇	0.31	0.35	—	1-庚烯-3-酮	0.30	0.38	0.39
苯甲醇	—	7.76	0.91	3-羟基-2-丁酮	—	0.34	0.44
苯丙醇	—	3.00	—	1-羟基-2-丙酮	—	0.24	—
2,3-丁二醇	—	1.79	1.62	3-戊烯-2-酮	—	—	0.59
2-十二醇	—	0.69	—	辛醛	1.58	1.02	1.25
十二醇	—	0.27	—	庚醛	0.94	—	—
甲硫基丙醇	—	0.53	—	壬醛	0.71	0.27	0.28
异麦芽醇	—	—	2.27	糠醛	0.48	0.59	3.09
乙酸	8.85	7.32	6.27	苯乙醛	0.46	0.24	1.46
2-甲基丁酸	1.48	0.84	—	己醛	0.42	—	0.28
庚酸	1.09	2.41	—	苯甲醛	—	1.73	2.57
壬酸	0.88	0.41	0.33	5-羟甲基-2-呋喃甲醛	—	0.29	0.37
辛酸	0.84	0.35	0.64	2,4-二特丁基苯酚	0.98	1.66	2.09
丁酸	0.52	0.60	4.22	丁香酚	0.4	0.41	—
4-羟基丁酸	0.48	0.35	0.42	对甲基苯酚	—	1.61	0.48
月桂酸	0.31	—	—	甲苯	0.66	—	—
2-丙烯酸	0.28	—	—	柏木脑	0.64	—	0.37
异丁酸	0.28	—	0.87	二甲亚砷	0.31	—	—
戊酸	—	—	1.61	辛基甲酰胺	0.29	0.51	0.40
苯甲酸	—	—	0.38	萘	—	0.75	—
甲酸	—	—	0.35	甲基萘	—	0.45	—
癸酸	—	—	0.26	乙二醇乙醚	—	0.29	—
2-羟基丁酸	—	—	7.11	乙酰呋喃	—	0.53	—
乙酸乙酯	3.00	3.36	4.50	十七烷	—	—	0.23
月桂酸乙酯	0.78	0.91	1.03				

对于出口比较敏感的药物^[9]如氯霉素、硝基呋喃类、链霉素、四环素族和磺胺类等均未检出,符合NY 5134—2008《无公害蜂蜜》的要求。同时,野桂花蜂蜜具有独特的花香味,滋味甜润,综合以上分析可见,野桂花蜂蜜属于一级品蜂蜜。

2.2 3种蜂蜜香味成分的离子图谱对比

蜂蜜的芳香物质是衡量其内在品质的重要指标,本实验通过气相色谱-质谱法对野桂花蜂蜜、油菜蜂蜜及有机洋槐蜂蜜的挥发性香味成分进行了分析。图1为3种蜂蜜香味成分气相色谱-质谱分析的离子图谱,各组分的相对含量经质谱库(NIST 98和WILEY 6.0)检索及资料分析得出见表2。



A. 野桂花蜂蜜; B. 有机洋槐蜂蜜; C. 油菜蜂蜜。

图1 3种蜂蜜香味成分的气相色谱-质谱离子流图

Fig.1 GC-MS total ion chromatogram of aroma components in three kinds of honey

2.3 3种蜂蜜的主要香味成分分析

表3 3种蜂蜜的香气成分种类及相对含量

Table 3 Categories and relative contents of aroma components in three kinds of honey

化合物	野桂花蜂蜜		有机洋槐蜂蜜		油菜蜂蜜	
	种类	相对含量/%	种类	相对含量/%	种类	相对含量/%
醇类	22	58.59	17	50.07	15	42.44
酸类	10	15.01	7	12.28	11	22.45
酯类	5	5.31	14	13.43	10	12.02
酮类	5	3.28	3	0.96	3	1.42
醛类	6	4.17	6	4.18	7	9.3
酚类	3	1.80	3	3.68	2	2.57
烃类	1	0.66	0	0	1	0.23
其他	3	1.24	5	2.53	2	0.77
总量	54	90.06	55	81.73	51	91.2

由表2、3可知,野桂花蜂蜜共检测出54种香味成分,其中,醇类有22种占总挥发性及半挥发性成分的58.59%,相对含量最高的是环氧芳樟醇。洋槐蜂蜜共检测出55种香味成分,醇类17种占50.07%,相对含量最高的是乙醇,油菜花蜂蜜共检测出51种香味成分,醇类17种占42.44%,相对含量最高的是乙醇。由此可见,3种蜂蜜中醇类几乎占挥发性及半挥发性香味成分一半的比例,这说明醇类在形成3种蜂蜜香味中起重要作用,同时野桂花蜂蜜中的醇类相对含量最高。

此外由表3可知,3种蜂蜜共检测出25种相同的香味成分,且野桂花蜂蜜中检测到15种独有的香味成分,而洋槐和油菜蜂蜜分别只检测到11种、10种独有香味成分。

Alissandrakis等^[10]认为某种化合物在所检测的单花蜂蜜中存在,而在其他单花蜂蜜中不存在或存在但含量较少时,此化合物是该蜂蜜的特征性挥发物质。而张旭等^[11]认为香气值较高的成分是其特征香味物质。通过对野桂花蜂蜜与洋槐蜂蜜、油菜蜂蜜的香味成分对比分析,发现野桂花蜂蜜香味成分中芳樟醇类化合物(环氧芳樟醇、8-羟基芳樟醇、氧化芳樟醇、芳樟醇)相对含量(42.59%)远高于洋槐蜂蜜(1.49%)和油菜蜂蜜(0.7%),而庚醇、薄荷烷-1,8-二醇、8-羟基香芹艾菊酮、2-蒎烯-4-酮相对含量均大于0.5%,且香气值较高^[11],未在洋槐蜂蜜和油菜蜂蜜中检测到,是野桂花蜂蜜的特征香味组分。

3 讨论

野桂花蜂蜜检测到的芳樟醇类化合物也是桂花、白兰花的主要香气成分之一,呈熏衣草花香味,香味独特,香气值较高,且具有镇静、止咳、平喘和抑菌作用^[12-14],庚醇具有芳香气味,薄荷烷-1,8-二醇、8-羟基香芹艾菊酮具有薄荷香味^[12],2-蒎烯-4-酮具有橘

子味、香膏味和松油味^[15], 这些化合物在形成野桂花蜂蜜香味成分中起着重要的作用, 同时在粟有志等^[16]分析的新疆地区 4 种蜂蜜(沙枣蜜、油菜蜜、葵花蜜、棉花蜂蜜)、李成斌等^[17]分析的 8 种蜂蜜(洋槐蜜、霍香蜜、紫云英蜜、瑞苓草蜜、苜蓿蜜、油菜蜜、枸杞蜜和龙眼蜜)和 Zhou 等^[18]分析荞麦蜂蜜的挥发性香味成分中未检测到或检测到但含量极低。因此, 这些化合物可构成野桂花蜂蜜特征香气成分, 区别洋槐蜂蜜、油菜蜂蜜的香味。

参考文献:

- [1] 曾志将. 养蜂学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2009: 146.
- [2] PERSANO-ODDO L, PIROO R. Main European unifloral honeys: descriptive sheets[J]. *Apidologie*, 2004, 35(Suppl 1): 38-81.
- [3] PEREZ RA, SANCHEZ-BRUNETE C, CALVO R M, et al. Analysis of volatiles from Spanish honeys by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2002, 50(9): 2633-2637.
- [4] 徐万林. 中国蜜粉源植物[M]. 哈尔滨: 黑龙江科学技术出版社, 1992: 121.
- [5] 陈盛禄. 中国蜜蜂学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2001: 253.
- [6] 柯贤港. 蜜粉源植物学[M]. 北京: 中国农业出版社, 1998: 199.
- [7] 陈崇羔, 何绍禹. 蜜蜂产品学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2009: 2.
- [8] 赵静. 国内外蜂产品标准选录[M]. 北京: 中国农业出版社, 2005: 3-12.
- [9] 叶雪珠, 杨桂玲, 袁玉伟, 等. 我国与欧盟蜂蜜标准比较分析[J]. *中国蜂业*, 2010, 61(3): 7-10.
- [10] ALISSANDRKIS E, TARANILIS 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): 396-404.
- [11] 张旭, 姜远茂, 彭福田, 等. ‘红灯’甜樱桃果实发育进程中香气成分的组成及其变化[J]. *中国农业科学*, 2007, 40(6): 1222-1228.
- [12] 林翔云. 调香术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [13] DENG Chunhui, SONG Guoxin, HU Yaoming. Rapid determination of volatile compounds emitted from *Chimonanthus praecox* flowers by HS-SPME-GC-MS[J]. *Zeitschrift für Naturforschung C*, 2004, 59(9/10): 636-640.
- [14] DENG Chunhui, SONG Guoxin, HU Yaoming. Application of HS-SPME and GC-MS to characterization of volatile compounds emitted from osmanthus flowers[J]. *Annali di Chimica*, 2004, 94(12): 921-927.
- [15] 刘传和, 刘岩, 谢盛, 等. 不同成熟度菠萝果实香气成分分析[J]. *热带作物学报*, 2009, 30(2): 234-237.
- [16] 粟有志, 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): 293-299.
- [17] 李成斌, 林瑜, 邓国宾, 等. 八种蜂蜜挥发性成分分析[J]. *精细化工*, 2006, 23(11): 1082-1088.
- [18] ZHOU Qiaoxuan, WINTERSTEEN C L, CADWALLADER K R. Identification and quantification of aroma-active components that contribute to the distinct malty flavor of buckwheat honey[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2002, 50(7): 2016-2021.