

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

贺琼¹, 何亮亮¹, 康予馨¹, 程妮^{1,2}, 吕新刚^{1,2}, 曹炜^{1,2,*}

(1. 西北大学化工学院食品科学与工程系, 蜂产品应用技术研究中心, 陕西 西安 710069;

2. 陕西省蜂产品工程技术研究中心, 陕西 西安 710065)

摘要: 基于高效液相色谱-电化学检测器 (high performance liquid chromatography-electrochemical detection, HPLC-ECD) 技术建立一种新的蜂蜜花源鉴别方法。以采自中国不同地区的3种单花种蜂蜜为研究对象, 构建了3种单花种蜂蜜的HPLC-ECD指纹图谱, 提取HPLC-ECD图谱共有峰面积信息并应用主成分分析和系统聚类分析进行蜂蜜花源分类, 并对完全未参与建模的蜂蜜样品进行验证。结果表明, 45个蜂蜜样品(枸杞蜜、荆条蜜、荔枝蜜各15个), 均可通过主成分分析和系统聚类分析按照其花源正确分类, 正确率达到100%。该蜂蜜花源鉴别的模型对完全未参与建模的枸杞蜜、荆条蜜和荔枝蜜样品的正确预判率可达到100%、80%和100%。研究表明, HPLC-ECD指纹图谱技术应用主成分分析和系统聚类分析可以作为一种快速、准确、绿色的判别蜂蜜花源的方法。

关键词: 蜂蜜; 高效液相色谱-电化学检测器; 指纹图谱; 主成分分析; 系统聚类分析

Authentication of Three Monofloral Honeys by High Performance Liquid Chromatography with Electrochemical Detection

HE Qiong¹, HE Liangliang¹, KANG Yuxin¹, CHENG Ni^{1,2}, LÜ Xingang^{1,2}, CAO Wei^{1,2,*}

(1. Department of Food Science and Engineering, School of Chemical Engineering, Applied Technology Research Center of Bee Products, Northwest University, Xi'an 710069, China; 2. Bee Product Research Center of Shaanxi Province, Xi'an 710065, China)

Abstract: A novel method for the identification of the floral origins of honeys was established by high performance liquid chromatography with electrochemical detection (HPLC-ECD). The HPLC-ECD fingerprints of three monofloral honeys collected from different areas of China were established. From the HPLC-ECD fingerprints, the areas of the common peaks were obtained and principal component analysis (PCA) and hierarchical cluster analysis (HCA) were performed to classify 45 honey samples (15 medlar honey samples, 15 vitex honey samples, and 15 litchi honey samples) according to their floral origins. These samples were successfully classified by PCA and HCA with 100% correct classification rates. To evaluate the reliability of the model based on 45 honey samples, some medlar honey, vitex honey and litchi honey samples which were not included in the modeling sample set were validated with correct prediction rates of 100%, 80% and 100%, respectively. The results indicated that HPLC-ECD combined with PCA and HCA may be used as a fast, accurate and environmentally safe method to differentiate honeys according to their floral origins.

Key words: honey; high performance liquid chromatography-electrochemical detection (HPLC-ECD); fingerprint; principal component analysis; hierarchical cluster analysis

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201702045

中图分类号: TS201

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2017) 02-0290-06

引文格式:

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. <http://www.spkx.net.cn>

HE Qiong, HE Liangliang, KANG Yuxin, et al. Authentication of three monofloral honeys by high performance liquid chromatography with electrochemical detection[J]. Food Science, 2017, 38(2): 290-295. (in Chinese with English abstract)

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201702045. <http://www.spkx.net.cn>

收稿日期: 2016-05-16

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(31272510); 陕西省社会发展攻关项目(2016SF-425);

西北大学研究生创新教育项目(YZZ14043); 陕西省大学生创新创业训练计划项目(0687)

作者简介: 贺琼(1990—), 女, 硕士研究生, 研究方向为农产品质量控制。E-mail: heqiong732@stumail.nwu.edu.cn

*通信作者: 曹炜(1965—), 男, 教授, 博士, 研究方向为蜂产品深加工及质量控制。E-mail: caowei@nwu.edu.cn

蜂蜜是一种由蜜蜂采集植物的花蜜或其分泌物后，在体内经自身的酶和特殊物质的加工酿造而成的天然甜味物质^[1]。自古以来，蜂蜜就是一种药食同源的佳品，不仅富含葡萄糖、果糖、氨基酸、有机酸、维生素、矿物质等营养成分^[2-4]、还具有较高的药用价值和保健作用，包括抗氧化、抗衰老、抑菌消炎、保护心脑血管、增强免疫系统等多种功效^[5-7]。

中国是蜂蜜的生产和消费大国，蜂蜜年产量可达30万~40万t，国内市场需量达20万t^[8-9]，此外，中国还是一个蜂蜜出口大国，仅2012年，中国对欧盟的蜂蜜出口总量就可达11万t左右^[10]。然而，面对如此大的市场需求量，我国的蜂蜜产品却一直存在质量不稳定，掺假现象严重等现状^[10]，严重影响蜂蜜市场健康有序的发展。因此，建立可靠、高效的蜂蜜质量鉴定方法对促进蜂蜜市场的稳定发展至关重要。

蜂蜜的质量取决于蜂蜜的色泽、成分、口感、风味及营养价值，而这些因素均受到蜂蜜地理源和花源的直接影响^[11-12]。不同地理源和花源的蜂蜜，不仅口感和营养价值不同，蜂蜜品质和价格也有所差异。因此，寻求高效的蜂蜜花源或地理源鉴定方法一直是国内外学者研究的热点。Yücel等^[13]曾通过测定土耳其蜂蜜中17种矿物质的含量将45个样品正确分为7类，Rebane等^[14]则根据不同花源蜂蜜间氨基酸的差异鉴定了7种蜂蜜的花源，但这些方法步骤繁琐、耗时长，且人为带来的误差影响大，结果可信度较低。于是，为了提高鉴定的可靠性，一些新的技术手段也应用于蜂蜜的花源鉴定研究中。Wei Zhenbo等^[15]使用电流计成功把不同花源和不同地理源的蜂蜜样品分类。Scandurra等^[16]利用电化学阻抗谱建立了一种蜂蜜花源的鉴定方法。Escuredo等^[17]和Chen Lanzhen等^[18]采用近红外光谱进行蜂蜜花源鉴定的研究。Sergiel等^[19]采用3D荧光图谱鉴定了6种蜂蜜花源。近些年来，一些建立在紫外光谱检测^[20]、高效液相色谱（high performance liquid chromatography, HPLC）-二极阵列管检测^[21]、质谱检测^[22-23]乃至核磁检测^[24-25]鉴定蜂蜜花源的研究更是层出不穷。然而，随着鉴定手段可信度的提高，检测的成本、时长也随之增加，鉴定结果的处理也更加复杂。因此，建立一种低成本、快速、高效的蜂蜜花源鉴别方法是亟待解决的问题。

近年来，电化学检测（electrochemical detection, ECD）技术由于其选择性好、灵敏度高、响应快、造价低等特点，已成为分析低浓度生物样品的重要手段。HPLC-ECD联用技术结合了二者的优势，既可通过HPLC仪将化合物分离，又能通过电化学检测快速、高效的测定电化学活性物质。蜂蜜成分复杂，其中不乏酚酸、黄酮等多种电化学活性物质，而不同花源和地理源的蜂蜜，其电化学活性成分的种类与含量亦有所不同。因

此，HPLC-ECD有望成为一种鉴定蜂蜜花源的手段。本实验通过HPLC-ECD测定3种单花种蜂蜜样品的图谱，提取样品共有峰面积信息，应用主成分分析（principal component analysis, PCA）和系统聚类分析（hierarchical cluster analysis, HCA），探讨蜂蜜中电化学活性物质与蜂蜜花源鉴定之间的关系。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

采集不同产地、不同年份的枸杞蜜、荆条蜜、荔枝蜜样品共60份，经花粉形态学鉴定，其中枸杞蜜样品18份，编号为GQ1~GQ18；荆条蜜样品20份，编号为JT1~JT20；荔枝蜜样品22份，编号为LZ1~LZ22。具体样品信息见表1。

表1 蜂蜜样品的信息
Table 1 Information about the honey samples

样品	植物源	产地	时间(年份)
GQ1~GQ4	<i>Lycium chinense</i> Mill.	宁夏省	2012
GQ5	<i>Lycium chinense</i> Mill.	宁夏省中宁县	2012
GQ6	<i>Lycium chinense</i> Mill.	宁夏省	2013
GQ7	<i>Lycium chinense</i> Mill.	宁夏省中宁县	2014
GQ8	<i>Lycium chinense</i> Mill.	宁夏省同心县	2014
GQ9~GQ10	<i>Lycium chinense</i> Mill.	宁夏省	2014
GQ11~GQ14	<i>Lycium chinense</i> Mill.	宁夏省同心县	2015
GQ15~GQ16	<i>Lycium chinense</i> Mill.	宁夏省中宁县	2015
GQ17~GQ18	<i>Lycium chinense</i> Mill.	宁夏省海原县	2015
JT1~JT4	<i>Vitex negundo</i> L.	河南省辉县	2013
JT5~JT7	<i>Vitex negundo</i> L.	山西省平定县	2013
JT8~JT11	<i>Vitex negundo</i> L.	河北省赞皇县	2013
JT12~JT15	<i>Vitex negundo</i> L.	山西省临汾市	2014
JT16~JT18	<i>Vitex negundo</i> L.	山西省阳泉市	2014
JT19~JT20	<i>Vitex negundo</i> L.	陕西省富县	2014
LZ1~LZ7	<i>Litchi chinensis</i> Sonn.	广东省	2014
LZ8~LZ11	<i>Litchi chinensis</i> Sonn.	海南省	2014
LZ12~LZ17	<i>Litchi chinensis</i> Sonn.	广西省	2014
LZ18~LZ22	<i>Litchi chinensis</i> Sonn.	福建省	2014

Amberlite XAD-2树脂 美国Sigma-Aldrich公司；甲醇（色谱纯） 德国Meker公司；甲酸（色谱纯）天津科密欧化学试剂有限公司；盐酸、甲醇等其他试剂均为国产分析纯；超纯水（18.25 MΩ·cm）。

1.2 仪器与设备

UltiMate-3000高效液相色谱仪、CoulochemIII电化学检测器 美国Thermo Fisher公司；超纯水机 四川优普超纯科技有限公司。

1.3 方法

1.3.1 样品制备

根据Amberlite XAD-2说明书的方法活化树脂，称取活化后的树脂50 g装入层析柱中以供样品的制备。

分别称取枸杞蜜、荆条蜜、荔枝蜜样品10 g，溶解

于60 mL蒸馏水中，充分溶解，滴加盐酸调节pH值至2。然后注入装有XAD-2树脂的层析柱中，待溶液充分吸附后，分别用100 mL pH 2盐酸溶液、150 mL蒸馏水充分淋洗以去除其中的糖等极性物质，最后用100 mL甲醇进行洗脱并收集洗脱液。在40 °C条件下，将洗脱液减压真空浓缩至干，复溶于2 mL色谱级甲醇并用0.45 μm有机系滤膜过滤，待HPLC-ECD分析。

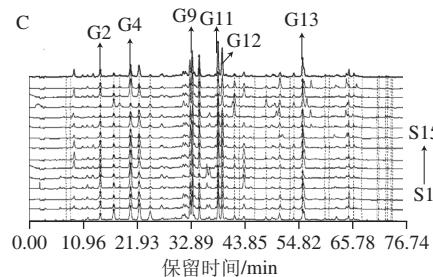
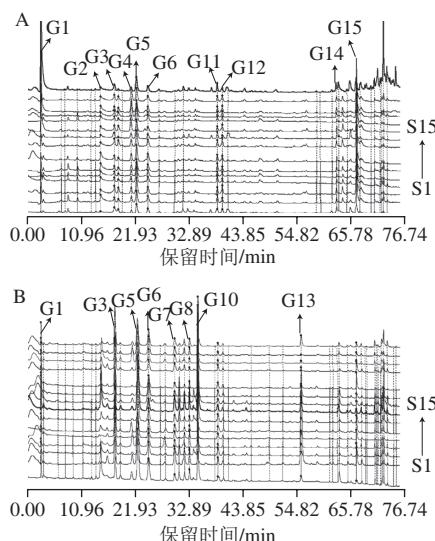
1.3.2 HPLC-ECD分析条件

采用Zorbax SB-C₁₈反相色谱柱（250 mm×4.6 mm, 5 μm），流动相为0.15%甲酸溶液（A）-甲醇（B）；流速1.0 mL/min；进样量10 μL；柱温30 °C；电化学检测器电压900 mV；洗脱梯度为0~10 min、5%~15% B；10~20 min、15% B；20~25 min、15%~17% B；25~30 min、17%~30% B；30~50 min、30%~40% B；50~60 min、40%~55% B；60~70 min、55%~80% B；70~75 min、80% B。

2 结果与分析

2.1 指纹图谱构建及共有峰提取

在60个标有编号的样品中，随机选取45个样品（枸杞蜜、荆条蜜、荔枝蜜各15个样品）建立3种蜂蜜的HPLC-ECD指纹图谱并提取共有峰信息。记录下随机选取的样品编号，并按编号顺序分别将3种蜂蜜的HPLC-ECD图谱数据导入中药色谱指纹图谱相似度评价系统A版（2004）软件，各自自动生成的样品标记S1~S15则依次对应特定的编号。选定枸杞蜜S2样品、荆条蜜S1样品、荔枝蜜S1样品为参照，多点校正以消除各图谱之间保留时间的误差，建立3种蜂蜜样品的HPLC-ECD指纹图谱，如图1所示。从图1可以发现，花源相同的蜂蜜样品，HPLC-ECD指纹图谱相似度较高，而花源不同的蜂蜜样品，HPLC-ECD指纹图谱的差异明显。



G1~G15.符合条件的15个共有峰。

图1 枸杞蜜（A）、荆条蜜（B）、荔枝蜜（C）HPLC-ECD指纹图谱

Fig. 1 HPLC-ECD fingerprints of medlar honey (A), vitex honey (B) and litchi honey (C)

表2 蜂蜜样品指纹图谱相似度

Table 2 Fingerprint similarities among honey samples

枸杞蜜		荆条蜜		荔枝蜜	
样品号	相似度	样品号	相似度	样品号	相似度
S1	0.842	S1	0.612	S1	0.904
S2	0.912	S2	0.820	S2	0.973
S3	0.938	S3	0.877	S3	0.957
S4	0.857	S4	0.867	S4	0.876
S5	0.870	S5	0.754	S5	0.817
S6	0.821	S6	0.838	S6	0.923
S7	0.664	S7	0.705	S7	0.943
S8	0.902	S8	0.699	S8	0.962
S9	0.619	S9	0.915	S9	0.923
S10	0.907	S10	0.851	S10	0.969
S11	0.915	S11	0.855	S11	0.778
S12	0.926	S12	0.926	S12	0.782
S13	0.918	S13	0.781	S13	0.976
S14	0.854	S14	0.884	S14	0.852
S15	0.588	S15	0.885	S15	0.901

由表2可知，除枸杞蜜S15和S9样品相似度较低以外，其余样品间的相似度在0.664~0.938之间。荆条蜜样品的相似度在0.612~0.926之间，除S1的相似度较低，其余样品相差不大，而荔枝蜜样品的相似度在0.778~0.976之间。采自不同地区，不同年份的同一种蜂蜜，其相似度差别并不显著，可见，经HPLC-ECD分析得出的图谱结果并不能从地理源、采集年份上很好地区分样品。但是，考虑到本研究中涉及的样品地理源较少，且样品的数量有限等因素，应用HPLC-ECD指纹图谱技术区分蜂蜜样品地理源的研究还有待进一步的研究探讨。

在中药色谱指纹图谱相似度评价系统A版软件中提取3种蜂蜜样品色谱峰面积的数据，筛选色谱峰面积大于700 nA·min的色谱峰作为蜂蜜样品的共有峰，结果见图1。从枸杞蜜样品中可提取出10个共有峰（G1、G2、G3、G4、G5、G6、G11、G12、G14、G15），荆条蜜样品中可提取出8个共有峰（G1、G3、G5、G6、G7、G8、G10、G13），荔枝蜜样品可提取出6个共有峰（G2、G4、G9、G11、G12、G13）。对比所有共有峰的保留时间及紫外吸收，合并具有相同保留时间和紫

外吸收的共有峰，最终在45个样品中得到15个共有峰（G1~G15）。所有样品的共有峰保留时间及峰面积见表3。

表3 共有峰保留时间及面积

Table 3 Retention times and area values of the common peaks

共有峰	保留时间/min	峰面积/(nA·min)								
		枸杞蜜			荆条蜜			荔枝蜜		
		最大值	最小值	平均值	最大值	最小值	平均值	最大值	最小值	平均值
G1	2.741	31 759.47	753.05	5 635.53	6 297.64	1 097.52	2 037.93	0.00	0.00	0.00
G2	14.915	10 639.32	794.38	3 359.58	0.00	0.00	0.00	3 960.67	753.62	1 364.51
G3	17.672	3 781.46	1 073.54	2 204.71	12 332.42	2 981.92	8 062.61	1 789.45	513.17	930.00
G4	21.086	4 492.04	964.11	2 578.88	4 302.43	228.00	1 279.42	4 401.29	739.97	2 673.35
G5	22.160	6 159.26	3 120.10	4 470.04	13 243.05	6 346.91	9 189.98	3 262.83	346.82	1 694.75
G6	24.485	5 376.62	1 613.20	2 560.75	8 429.35	1 936.71	4 713.28	1 937.63	393.72	696.70
G7	29.838	992.38	263.57	524.86	5 147.63	1 463.17	2 462.02	0.00	0.00	0.00
G8	32.871	1 546.37	297.03	875.58	4 073.65	864.83	1 807.85	2 361.76	201.71	1 264.80
G9	33.540	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4 151.27	2 073.00	3 123.73
G10	34.563	0.00	0.00	0.00	16 928.81	919.96	4 751.54	4 160.25	429.71	1 758.96
G11	38.563	2 521.98	983.85	1 624.79	2 187.73	618.71	1 383.14	4 753.15	1 147.49	3 032.66
G12	39.556	2 572.32	929.44	1 732.64	1 046.68	606.61	839.89	4 021.98	1 178.87	2 725.27
G13	55.561	0.00	0.00	0.00	3 976.17	726.75	1 871.01	3 458.85	1 087.34	2 459.17
G14	62.746	2 182.17	705.95	1 469.15	298.92	27.99	84.30	0.00	0.00	0.00
G15	66.792	13 928.41	2 445.58	8 444.53	3 616.82	70.14	1 323.69	751.23	247.34	444.43

2.2 PCA结果

表4 PCA解释总变量

Table 4 Total variance explained by principal component analysis

主成分数	特征值	方差贡献率/%	方差累计贡献率/%
1	5.481	36.540	36.540
2	3.450	23.000	59.540
3	1.523	10.151	69.692
4	1.042	6.950	76.642
5	0.882	5.881	82.523
6	0.733	4.888	87.411
7	0.459	3.060	90.471
8	0.430	2.866	93.336
9	0.329	2.195	95.531
10	0.211	1.409	96.940
11	0.177	1.182	98.122
12	0.116	0.773	98.895
13	0.084	0.557	99.452
14	0.053	0.356	99.808
15	0.029	0.192	100.000

为了从15个共有峰中选择有限的变量指标来代表所有的共有峰信息，对15个共有峰进行了PCA。应用统计学软件SPSS 19.0对共有峰面积数据进行Z-scores标准化后，采用系统默认方式进行PCA，同时进行KMO（Kaiser-Meyer-Olkin）与Bartlett球形度检验。分析结果得到KMO的值为0.719，Bartlett球形度检验的P值为0.000，表明变量之间适合进行PCA。表4给出了PCA解释总变量。前4个主成分（PC1~PC4）的特征值大于1，且其方差累计贡献率达到76.642%。PC1~PC4的方差贡献率分别为36.540%、23.000%、10.151%和6.950%。其中，PC1的贡

献率主要来自G5、G12、G7、G3；PC2的贡献率主要来自G14和G15；PC3主要综合了G13和G8的信息；PC4则显示与G4、G1相关。

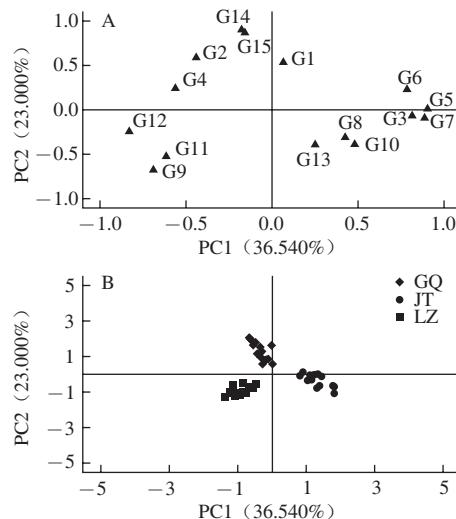


图2 PC1和PC2的载荷图（A）和得分图（B）
Fig. 2 Loadings plot (A) and scores plot (B) of PC1 and PC2

图2A给出了15个共有峰的PC1和PC2载荷图。基于3种蜂蜜样品15个共有峰面积信息，分析不同花源蜂蜜样品间差异的主成分得分如图2B所示。3种不同花源的蜂蜜样品能够按各自的花源明显地分为3类，其中荔枝蜜样品和荆条蜜样品可以在PC1方向上得到很好地区分，而枸杞蜜样品可以与荔枝蜜、荆条蜜样品在PC2方向上得到区分。无论是采自同一年份、不同地理源的蜂蜜样品，还是不同年份、不同地理源的蜂蜜样品，均可在花源上得到100%正确的分类结果。可见，HPLC-ECD共有峰信息充分反映了不同花源蜂蜜的特征信息，应用HPLC-ECD指纹图谱共有峰技术可排除地理源的干扰，准确判别蜂蜜的花源。

2.3 HCA结果

虽然45个蜂蜜样品只基于PC1和PC2数据便可以得到正确的分类，但在解决实际问题过程中，仅依靠单因素将多样本对象进行分类是不足以全面、系统地描述其类别的，必须更多地考虑多因素分类。而HCA则是一种应用多因素对研究对象进行分类的方法。HCA可通过使具有相似特征的样品聚集在一起，差异性大的样品分离开，从而直观反映样品之间的性质。为评估不同花源蜂蜜样品间的关系，HCA应用15个共有峰面积信息对所有45个蜂蜜样品（样品顺序与PCA样品顺序相同）进行聚类。应用统计学软件SPSS 19.0对共有峰面积数据进行Z-scores标准化，采用离差平方和法和欧式距离平方的方法聚类，HCA谱系图如图3所示，在样品编号前标注相应的样品花源。

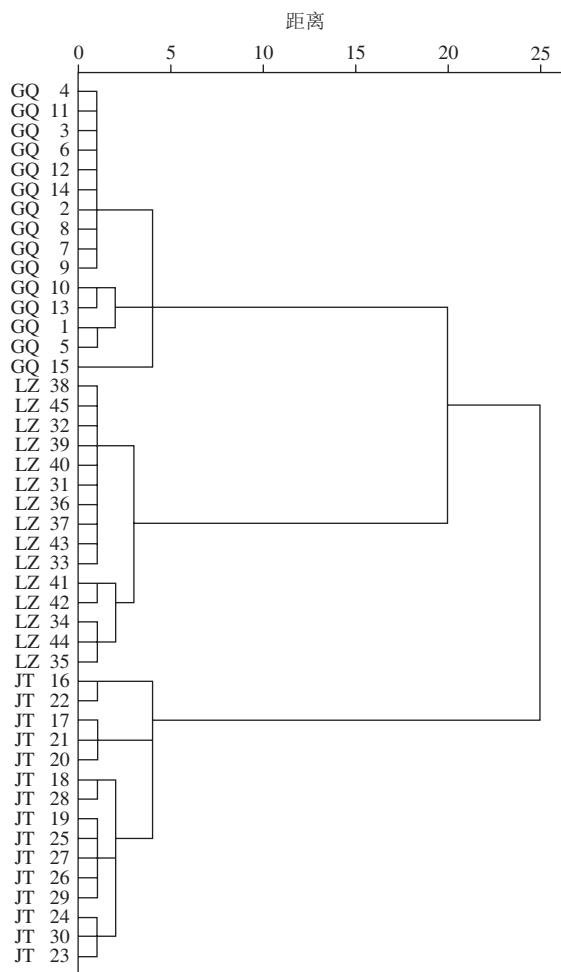


图3 HCA谱系图

Fig. 3 Dendrogram obtained from the hierarchical cluster analysis

从图3可直观发现,当距离为0时,每个样品各自成一类,随着距离的增大,具有相似特征的样品则依次被归为一类,直到距离为25时,所有样品归为一类。当距离为5时,45个蜂蜜样品被归为3类,样品分类正确率达100%。第1类为15个枸杞蜜样品,在距离为5时分为一类,这一结果与PC1和PC2的得分图第2象限的结果基本一致。第2类为15个荔枝蜜样品,在距离为4时分为一类,这一结果与PC1和PC2的得分图第3象限的结果相吻合。第3类为15个荆条蜜样品,在聚类为5时分为一类,这一结果与PC1和PC2的得分图第4象限的结果部分一致,虽有一个样品归为第1象限,却明显与其余两种蜂蜜样品差异较大。由此可见,对多样本对象进行多因素分类得到了与PCA一致的结果,HCA结果表明,应用HPLC-ECD指纹图谱共有峰的信息,可对蜂蜜的花源进行鉴定。

2.4 验证实验结果

为了进一步探究实验结果的可靠性,继续采用HCA进行验证。取随机选样后剩余的15个样品(枸杞蜜样品

3个,荆条蜜样品5个,荔枝蜜样品7个),提取共有峰面积信息进行HCA,数据Z-scores标准化后采用同样的离差平方和法和欧式距离平方的方法聚类,聚类谱系图如图4所示,在样品编号前标注相应的样品花源。

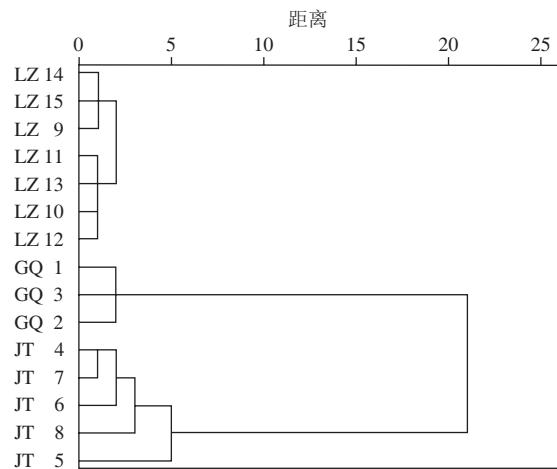


图4 验证样品HCA谱系图

Fig. 4 Dendrogram obtained from the hierarchical cluster analysis for validation samples

观察图4发现,随着距离的增大,特征相同的样品依次归为一类。取相同的参数,距离为5时,样品分为了4类,第1类为7个荔枝蜜样品,第2类为3个枸杞蜜样品,第3类为4个荆条蜜样品,其中一个荆条蜜样品被分为第4类。与实验模型组相比,除荆条蜜样品的正确分类率较低外(80%),其余样品均以100%正确率分类。分析荆条蜜样品HCA谱系图发现,距离为1时,仅有两个样品聚集一类,距离逐渐增大,样品逐个归为一类,在距离为5时,一个荆条蜜样品未被正确分类,这可能是因为荆条蜜样品自身的内部差异略大造成的。但随着聚类距离的增加,该样品依然归于荆条蜜样品集中,并没有误判。验证实验表明,提取蜂蜜样品的共有峰信息并应用HCA,是一种鉴别蜂蜜花源的有效手段。

3 结论

蜂蜜的花源不同,其电活性物质的种类和含量亦会有较大的差异,因此为HPLC-ECD鉴别蜂蜜花源提供了可能。本研究建立了一种利用HPLC-ECD构建不同蜂蜜样品指纹图谱,提取共有峰面积信息并应用PCA和HCA鉴别蜂蜜花源的方法。在60个蜂蜜样品中,随机选取3种蜂蜜45个样品建立模型,提取样品共有峰面积进行PCA和HCA。结果显示,HCA的分类结果与PC1和PC2得分图的分类结果一致,3种蜂蜜均可按照各自的花源正确分类,且正确率达到100%。相同参数条件下,45个样品建立的模型对15个完全未参与建模的枸杞蜜、荆条蜜和

荔枝蜜样品预测正确判别率分别为100%、80%和100%。研究表明,通过构建不同蜂蜜样品的HPLC-ECD指纹图谱,不仅可以得到单花种蜂蜜样品较为完整的化合物信息,而且可以对比不同的蜂蜜样品,得到单花种蜂蜜的特征化合物信息,为蜂蜜的花源鉴定提供了技术支持。同时,应用HPLC-ECD指纹图谱共有峰信息并应用PCA和HCA,不仅具有检测快、准确度高、成本低等优势,还可以作为一种蜂蜜花源鉴别的新方法,有效地运用于实际鉴定中,为蜂蜜的质量控制提供技术支持。

参考文献:

- [1] 曹炜,陈卫军.蜂产品深加工技术[M].北京:中国轻工业出版社,2011:28-29.
- [2] BALL D W. The chemical composition of honey[J]. Journal of Chemical Education, 2007, 84(10): 1643-1646. DOI:10.1021/ed084p1643.
- [3] SILVA L R, VIDEIRA R, MONTEIRO A P, et al. Honey from Luso region (Portugal): Physicochemical characteristics and mineral contents[J]. Microchemical Journal, 2009, 93(1): 73-77. DOI:10.1016/j.microc.2009.05.005.
- [4] 孙政,程妮,曹炜.蜂蜜中氨基酸应用研究进展[J].食品与发酵工业,2016,42(1):260-263. DOI:10.13995/j.cnki.11-1802.ts.201601046.
- [5] GOMES S, DIAS L G, MOREIRA L L, et al. Physicochemical, microbiological and antimicrobial properties of commercial honeys from Portugal[J]. Food and Chemical Toxicology, 2010, 48(2): 544-548. DOI:10.1016/j.fct.2009.11.029.
- [6] ALVAREZ-SUAREZ J M, TULIPANI S, DÍAZ D, et al. Antioxidant and antimicrobial capacity of several monofloral Cuban honeys and their correlation with color, polyphenol content and other chemical compounds[J]. Food and Chemical Toxicology, 2010, 48(8): 2490-2499. DOI:10.1016/j.fct.2010.06.021.
- [7] AHMAD I, JIMENEZ H, YAACOB N S, et al. Tualang honey protects keratinocytes from ultraviolet radiation-induced inflammation and DNA damage[J]. Photochemistry and Photobiology, 2012, 88(5): 1198-1204. DOI:10.1111/j.1751-1097.2012.01100.x.
- [8] 裴高璞,史波林,赵镭,等.蜂蜜质量市场动态及掺假检测方法现状分析[J].食品科学,2013,34(15):329-336. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201315068.
- [9] 袁玉伟,张志恒,叶雪珠,等.蜂蜜掺假鉴别技术的研究进展与对策建议[J].食品科学,2010,31(9):318-322.
- [10] 宋海英. SPS措施对中国蜂蜜出口欧盟的影响:基于面板数据的实证分析[J].国际贸易问题,2014(1):83-91.
- [11] FERNÁNDEZ-TORRES R, PEREZ-BERNAL J L, BELLO-LOPEZ M A, et al. Mineral content and botanical origin of Spanish honeys[J]. Talanta, 2005, 65(3): 686-691. DOI:10.1016/j.talanta.2004.07.030.
- [12] MADEJCZYK M, BARALKIEWICZ D. Characterization of Polish rape and honeydew honey according to their mineral contents using ICP-MS and F-AAS/AES[J]. Analytica Chimica Acta, 2008, 617(1): 11-17. DOI:10.1016/j.aca.2008.01.038.
- [13] YÜCEL Y, SULTANOĞLU P. Characterization of Hatay honeys according to their multi-element analysis using ICP-OES combined with chemometrics[J]. Food Chemistry, 2013, 140(1): 231-237. DOI:10.1016/j.foodchem.2013.02.046.
- [14] REBANE R, HERODES K. Evaluation of the botanical origin of Estonian uni-and polyfloral honeys by amino acid content[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(22): 10716-10720. DOI:10.1021/jf8018968.
- [15] WEI Z B, WANG J, WANG Y W. Classification of monofloral honeys from different floral origins and geographical origins based on rheometer[J]. Journal of Food Engineering, 2010, 96(3): 469-479. DOI:10.1016/j.jfoodeng.2009.08.028.
- [16] SCANDURRA G, TRIPODI G, VERZERA A. Impedance spectroscopy for rapid determination of honey floral origin[J]. Journal of Food Engineering, 2013, 119(4): 738-743. DOI:10.1016/j.jfoodeng.2013.06.042.
- [17] ESCUREDO O, GONZÁLEZ-MARTÍN M I, RODRÍGUEZ-FLORES M S, et al. Near infrared spectroscopy applied to the rapid prediction of the floral origin and mineral content of honeys[J]. Food Chemistry, 2015, 170(1): 47-54. DOI:10.1016/j.foodchem.2014.08.061.
- [18] CHEN L Z, WANG J H, YE Z H, et al. Classification of Chinese honeys according to their floral origin by near infrared spectroscopy[J]. Food Chemistry, 2012, 135(2): 338-342. DOI:10.1016/j.foodchem.2012.02.156.
- [19] SERGIEL I, POHL P, BIESAGA M, et al. Suitability of three-dimensional synchronous fluorescence spectroscopy for fingerprint analysis of honey samples with reference to their phenolic profiles[J]. Food Chemistry, 2014, 145(15): 319-326. DOI:10.1016/j.foodchem.2013.08.069.
- [20] ROSHAN A R A, GAD H A, EL-AHMADY S H, et al. Authentication of monofloral Yemeni Sidr honey using ultraviolet spectroscopy and chemometric analysis[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 61(32): 7722-7729. DOI:10.1021/jf402280y.
- [21] KARABAGIAS I K, BADEKA A, KONTAKOS S, et al. Characterisation and classification of Greek pine honeys according to their geographical origin based on volatiles, physicochemical parameters and chemometrics[J]. Food Chemistry, 2014, 146(1): 548-557. DOI:10.1016/j.foodchem.2013.09.105.
- [22] MATTONAI M, PARMI E, QUERCI D, et al. Development and validation of an HPLC-DAD and HPLC/ESI-MS² method for the determination of polyphenols in monofloral honeys from Tuscany (Italy)[J]. Microchemical Journal, 2016, 126: 220-229. DOI:10.1016/j.microc.2015.12.013.
- [23] SCHUHFRIED E, del PULGAR J S, BOBBA M, et al. Classification of 7 monofloral honey varieties by PTR-TOF-MS direct headspace analysis and chemometrics[J]. Talanta, 2016, 147(15): 213-219. DOI:10.1016/j.talanta.2015.09.062.
- [24] BOFFO E F, TAVARES L A, TOBIAS A C T, et al. Identification of components of Brazilian honey by ¹H NMR and classification of its botanical origin by chemometric methods[J]. LWT-Food Science and Technology, 2012, 49(1): 55-63. DOI:10.1016/j.lwt.2012.04.024.
- [25] RIBEIRO R O R, MÁRSICO E T, da SILVA CARNEIRO C, et al. Classification of Brazilian honeys by physical and chemical analytical methods and low field nuclear magnetic resonance (LF ¹H NMR)[J]. LWT-Food Science and Technology, 2014, 55(1): 90-95. DOI:10.1016/j.lwt.2013.08.004.