

李 雪, 杨明华, 匡海鸥, 等. 源自 2 种香料植物蜂蜜的理化性质及挥发性成分分析[J]. 江苏农业科学, 2019, 47(12): 233–238.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2019.12.054

源自 2 种香料植物蜂蜜的理化性质及挥发性成分分析

李 雪¹, 杨明华¹, 匡海鸥^{1,2}, 李佛琳³, 董 坤^{1,2}, 李亚辉^{1,2}, 黄云杰⁴, 徐 洁⁴, 陈 剑⁴

(1. 云南农业大学动物科学技术学院, 云南昆明 650201; 2. 云南农业大学东方蜜蜂研究所/云南省蜜蜂资源可持续利用工程研究中心, 云南昆明 650201; 3. 云南农业大学烟草学院, 云南昆明 650201; 4. 云南中烟工业有限责任公司技术中心, 云南昆明 650231)

摘要:对 2 种香料植物蜂蜜即香叶天竺葵(*Pelargonium graveolens* L. Herit)蜂蜜和美国薄荷(*Monarda didyma* L.)蜂蜜的理化性质进行初步检测, 采用气相色谱-质谱联用(GC-MS)法分析其挥发性成分, 并将其理化性质和挥发性成分与常见的苕子(*Vicia cracca* L.)蜜进行比较分析。结果表明, 3 种蜂蜜理化指标均符合国家标准, 均未检出麦芽糖、BFF 酶、SMR、SMB、BS、SMX 及抗生素残留, 苕子蜜的果糖、葡萄糖、还原糖含量高于香叶天竺葵蜂蜜和美国薄荷蜂蜜。通过对其挥发性成分进行分析发现, 香叶天竺葵蜂蜜中共有 11 类 37 种挥发性成分, 其中烷类含量最高, 占香叶天竺葵蜂蜜挥发性成分总量的 17.470 5%, 桉树脑、丙氧基-8-柏木烷、反式-二甲基-四氢-5,6-2H-吡喃-2-酮、正丙基、草酸、单酰胺、戊酯、2,3-二氢-4-甲基-呋喃、1,6-二甲基-4-(1-甲基乙基)-萘、6-异丙基-1,4-二甲基萘等 7 种物质为其特有的挥发性成分; 美国薄荷蜂蜜共有 9 类 35 种挥发性成分, 其中酯类含量最高, 占美国薄荷蜂蜜挥发性成分总量的 0.351 7%, 六甲基-环三硅氧烷、顺-氯拉伦碱、顺式- α -三甲基-2-呋喃甲醇、5-乙烯基四氢呋喃、 α -甲基- α -[4-甲基-3-戊烯基]缩水甘油、反式芳樟醇氧化物、顺式-芳樟醇、2,6,6-三甲基-2-环己烯-1,4-二酮、6-乙烷基四氢-2,2,6-三甲基-2H-吡喃-3-醇、三醋酸甘油酯等 9 种物质为其特有的挥发性成分。

关键词:香叶天竺葵蜂蜜; 美国薄荷蜂蜜; 苕子蜜; 挥发性成分; GC-MS; 理化性质

中图分类号: TS207.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2019)12-0233-05

蜂蜜是由蜜蜂采集植物的花蜜、分泌物或蜜露, 经充分酿造而贮藏在巢脾内的天然甜物质^[1-2]。蜂蜜的酿造过程和化学成分复杂, 主要由蜜源植物所决定^[3-4], 糖类是蜂蜜的主要成分^[5], 因蜂蜜是由蜜蜂酿造的天然物质, 除糖类物质外, 还含有蛋白质、氨基酸、有机酸、维生素、矿物质、酶类、色素和芳香物质等多种生物活性物质, 它们赋予蜂蜜多种保健功能。然而, 市面上的蜂蜜质量参差不齐, 有不少不法商贩利用了蜂蜜主要成分是糖类这一特点, 用糖水、糖浆、香精香料等人工合成物质勾兑蜂蜜, 这种蜂蜜起不到任何保健作用; 还有一些商贩利用价格低廉的杂花蜜冒充价格较高的单花蜜, 这些制假的手段让人无从分辨市面上的蜂蜜品质。蜂蜜的挥发性成分决定了蜂蜜的风味, 由于蜜源植物的不同, 不同蜂蜜的挥发性物质有所差异, 因此, 挥发性成分是区分蜂蜜种类和鉴别蜂蜜品质的重要标准之一^[6]。

国外对于单花蜂蜜的挥发性成分研究较早, 主要研究不同蜜源蜂蜜的特征香气成分, 相对来说, 国内对于单花蜂蜜挥发性成分的研究较少, 国内外对蜂蜜挥发性成分的研究主要集中在特征成分的确定上^[7]。已有至少 400 种物质从不同蜂蜜的挥发性组分中检测出来, 然而蜂蜜的种类繁多, 不断有新的挥发性成分被发现和报道^[8]。有些物质反复在某些特定蜜源中被检测出来, 可作为特征标记物质用于鉴定特定蜜源蜂蜜^[9]。蜂蜜的香气是由蜂蜜中极微量的物质所共同形成的^[10], 并不是所有挥发性成分都对蜂蜜香气有影响, 而是由其嗅觉的阈值决定, 所以即使某些成分的含量很低, 也可能对蜂蜜的香气影响重大^[11]。蜂蜜的致香成分主要来源于植物成分、被蜜蜂转换的植物成分和蜜蜂直接产生的成分^[10], 其中蜜源植物对蜂蜜的香味影响最大^[12]。

香叶天竺葵(*Pelargonium graveolens* L. Herit)属牻牛儿苗科天竺葵属^[13-14], 植株基部木质化, 密被光泽的柔毛, 有香味, 茎叶可以提取精油^[15-16]。香叶天竺葵为一种重要的香料植物^[17-18], 关于香叶天竺葵的产品报道多集中在香料和精油方面^[18-19]。美国薄荷(*Monarda didyma* L.)别称马薄荷, 属多年生草本植物, 原产美洲, 我国各地园圃有栽培^[20], 可用于泡茶、煎煮、烧烤、生食、腌渍、酱料, 也可用于杀菌、沐浴、薰香^[21], 制成药膏治疗皮肤疹, 吸入蒸气可缓解感冒症状, 常被添加于护发用品中。迄今为止, 以香叶天竺葵和美国薄荷为蜜源植物生产蜂蜜的报道仅见于笔者所在实验室^[22], 但关于香叶天竺葵蜂蜜和美国薄荷蜂蜜理化性质及挥发性成分的研究尚未见报道, 本研究对其作检测分析并与常见的苕子蜜进行比较, 以期能找到香叶天竺葵蜂蜜、美国薄荷蜂蜜特有的挥

收稿日期: 2018-03-08

基金项目: 云南中烟工业有限责任公司项目(编号: 2016YL01); 现代农业产业技术体系(蜜蜂)建设项目(编号: CARS-44-kxj13)。

作者简介: 李 雪(1993—), 女, 云南昆明人, 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: 1416506791@qq.com; 共同第一作者: 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: yangmh85@hotmail.com。

通信作者: 李亚辉, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事生殖与发育生物学和蜜蜂科学研究, E-mail: kmliyh@163.com; 陈 剑, 硕士, 统计师, 主要从事烟草生产及管理工作, E-mail: 13908866003@139.com。

发性成分,为后续这 2 种蜂蜜的开发和利用奠定基础。

1 材料与方 法

1.1 试验材料和仪器

香叶天竺葵蜂蜜、美国薄荷蜂蜜取自云南省石林印象烟庄,苕子蜜和野坝子(*Elsholtzia rugulosa* Hems L.)蜜分别取自云南省寻甸回族彝族自治县和云南省祥云县。

香叶天竺葵蜂蜜、美国薄荷蜂蜜的理化性质和挥发性成分于 2017 年 5—8 月分别在浙江杭州、云南昆明进行分析。

气相色谱-质谱联用仪(HP7890A/5975C),购自美国 Agilent 公司;磁力加热搅拌器(Corning PC-420D),购自美国康宁公司;分析天平(AB-204),购自 Mettler Toledo 公司;固相微萃取头(75 μm Carboxen-PDMS,黑色),购自美国 Supelco 公司。

1.2 气相色谱-质谱联用条件

毛细管柱:DB-5MS(30.00 m×0.25 mm×0.25 μm);进样口温度:280 ℃;载气:He;流速:1.0 mL/min;分流比为 10:1;气相色谱-质谱联用(GC-MS)接口温度:280 ℃;升温梯度:初始温度 50 ℃,保持 2 min,以 10 ℃/min 升温至 140 ℃,保存 1 min,再以 10 ℃/min 升温至 280 ℃,保存 1 min;离子源:电子轰击电离(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、Wiley275 标准谱库。

1.3 试验方法

称取样品 1.0 g 于 20 mL 顶空瓶中,加入 0.1 g NaCl,再加入 1 mL 去离子水。将顶空瓶放置于 60 ℃水浴锅中,将固相微萃取头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、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。

2 结果与分析

2.1 理化性质

如表 1 所示,香叶天竺葵蜂蜜、美国薄荷蜂蜜和苕子蜜中均未检出麦芽糖、呋喃果糖酶检测(BFF)酶、大米糖浆标志物(SMR)、甜菜糖浆标志物(SMB)、甜菜糖浆(BS)、糖浆标志物检测(SMX)、四环素族、大环内酯类、双氢链霉素。美国薄荷蜂蜜淀粉酶值明显高于香叶天竺葵蜂蜜及苕子蜜。苕子蜜的果糖、葡萄糖、还原糖含量均高于香叶天竺葵蜂蜜和美国薄荷蜂蜜。

香叶天竺葵蜂蜜果糖、葡萄糖含量分别为 31.91%、27.31%,口感香甜,磺胺类、硝基咪唑类、四环素族、氯霉素、链霉素、双氢链霉素和氟喹诺酮类物质均未检出,美国薄荷蜂蜜果糖、葡萄糖含量分别为 34.42%、30.30%,口感香甜,硝基咪唑类、四环素族、链霉素、双氢链霉素和氟喹诺酮类物质均未检出。苕子蜜果糖、葡萄糖含量分别为 39.60%、35.42%,口感香甜,双氢链霉素、磺胺类、四环素族物质未检出。

2.2 挥发性成分

蜂蜜挥发性成分种类和含量是衡量蜂蜜品质的重要指标

表 1 3 种蜂蜜理化性质

检验项目	香叶天竺葵蜂蜜 实测值	美国薄荷蜂蜜 实测值	苕子蜜 实测值
水分含量(%)	18.48	22.39	20.75
果糖含量(%)	31.91	34.42	39.60
葡萄糖含量(%)	27.31	30.30	35.42
蔗糖含量(%)	2.91	1.88	2.01
麦芽糖含量(%)	ND	ND	ND
果葡比	1.17	1.14	1.12
还原糖含量(%)	59.22	64.72	75.02
糠醛含量(mg/kg)	2.61	1.06	1.77
淀粉酶值[mL/(g·h)]	7.32	30.00	25.00
TLC	阴性	阴性	阴性
BFF 酶(<20)	ND	ND	ND
SMR	ND	ND	ND
SMB(<5)	ND	ND	ND
BS(<5)	ND	ND	ND
SMX(<5)	ND	ND	ND
四环素族(<5 ng)	ND	ND	ND
大环内酯类(<2 ng)	ND	ND	ND
双氢链霉素(<5 ng)	ND	ND	ND
磺胺类(<2 ng)	ND	15.12	ND
硝基咪唑类(<0.1 ng)	ND	ND	0.14
氯霉素(<0.3 ng)	ND	0.102	0.08
链霉素(<5 ng)	ND	ND	59.71
氟喹诺酮类(<2 ng)	ND	ND	1.20

注:ND 表示未检测出;TLC 表示外来寡糖检测。

之一^[6],本研究通过气相色谱-质谱联用法对香叶天竺葵蜂蜜、美国薄荷蜂蜜和苕子蜜挥发性成分进行分析。由图 1、图 2、图 3 及表 2、表 3 可知,香叶天竺葵蜂蜜挥发性成分共有 11 类 37 种,包含醇类 6 种、醛类 6 种、烷类 5 种、酯类 4 种、苯类 3 种、苯酚类 3 种、烯类 3 种、萘类 2 种、酸类 2 种、酮类 1 种及其他类别 2 种,其中含量最高的是烷类,占香叶天竺葵蜂蜜挥发成分总含量的 17.470 5%。美国薄荷蜂蜜挥发性成分共有 9 类 35 种,包括醇类 8 种、醛类 5 种、烷类 6 种、酯类 6 种、苯酚类 1 种、酸类 2 种、呋喃类 1 种、酮类 2 种及其他类别 4 种,其中含量最高的是酯类,占美国薄荷蜂蜜挥发性成分总含量的 0.351 7%。苕子蜜挥发性成分共有 10 类 35 种,包含烷类 7 种、醛类 5 种、酯类 6 种、醇类 4 种、酮类 4 种、苯酚类 2 种、烯类 2 种、酸类 2 种、苯类 1 种和其他类别 2 种,其中含量最高的是烷类,占苕子蜜挥发性成分总含量的 0.404 5%(3 种蜂蜜每类成分具体含量见表 3)。香叶天竺葵蜂蜜、美国薄荷蜂蜜和苕子蜜挥发性成分种类差别较大,其中 3 种蜂蜜共同含有的物质是乙醇、二氯甲烷、己烷等。

3 讨论

香叶天竺葵蜂蜜、美国薄荷蜂蜜和苕子蜜中均未检出麦芽糖、BFF 酶、SMR、SMB、BS、SMX、四环素族、大环内酯类、双氢链霉素以及其他致癌物质。美国薄荷蜂蜜淀粉酶值明显高于香叶天竺葵蜂蜜及苕子蜜。苕子蜜的果糖、葡萄糖、还原糖含量均高于香叶天竺葵蜂蜜和美国薄荷蜂蜜。香叶天竺葵蜂蜜、美国薄荷蜂蜜和苕子蜜中均含有丰富的果糖和葡萄糖,口感香甜。

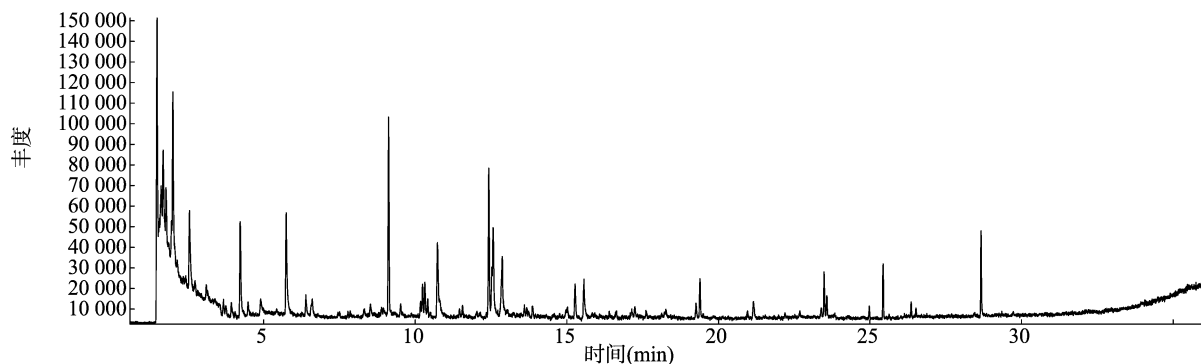


图1 香叶天竺葵蜂蜜挥发性成分气相色谱-质谱总离子流图

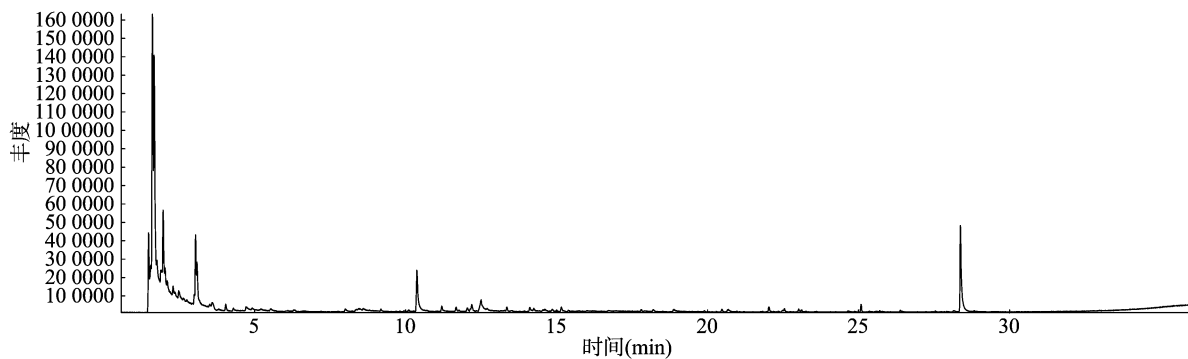


图2 美国薄荷蜂蜜挥发性成分气相色谱-质谱总离子流图

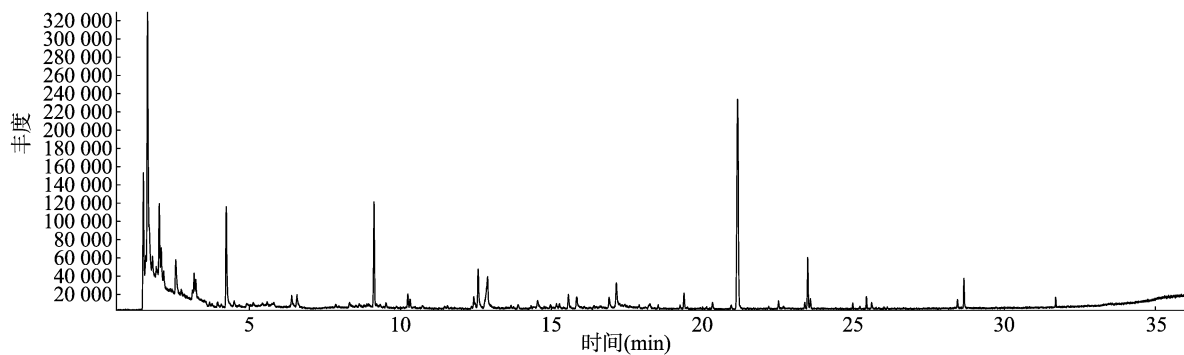


图3 苕子蜜挥发性成分气相色谱-质谱总离子流图

从试验结果可知,香叶天竺葵蜂蜜物质种类较美国薄荷蜂蜜和苕子蜜更为丰富,同一保留时间下,美国薄荷蜂蜜相对于香叶天竺葵蜂蜜和苕子蜜出峰更少。香叶天竺葵蜂蜜中含有 37 种 11 类挥发性成分,其中烷类含量最高,占总量的 17.470 5%,醇类次之,占总量的 11.207 0%。美国薄荷蜂蜜中含 35 种 9 类挥发性成分,其中酯类含量最高,占总量的 0.351 7%,醇类次之,占总量的 0.342 3%。苕子蜜中有 35 种 10 类挥发性成分,烷类和醇类是含量较高的 2 种物质,分别占总量的 0.404 5% 和 0.376 2%,相比香叶天竺葵蜂蜜,美国薄荷蜂蜜和苕子蜜整体挥发性成分种类较少。

Alissandarkis 等认为,当某种物质仅在一中单花蜜中出现或在其他单花蜜中含量较少时,可以认为该化合物是这种蜂蜜的独有挥发性物质^[23]。香叶天竺葵蜂蜜、美国薄荷蜂蜜分别与苕子蜜、野坝子蜜(数据未列出)挥发性成分比较,同时分别与油菜(*Brassica napus* L.)蜜、洋槐(*Robinia pseudoacacia* L.)蜜、椴树(*Tilia tuan* Szyszyl.)蜜^[7]、沙枣(*Elaeagnus angustifolia* L.)蜜、葵花(*Helianthus annuus* L.)蜜、棉花(*Gossypium* spp.)蜜^[24]、野桂花(*Osmanthus*

yunnanensis P. S. Green) 蜜^[25]、雪脂莲[*Vicia tetrasperma* (L.) Schreber] 蜜、柠檬(*Citrus limon* L.)蜜、菊花(*Dendranthema morifolium* Ramat.)蜜、枇杷(*Eriobotrya japonica* Lindl.)蜜、益母草(*Leonurus japonicas* Houtt)蜜^[26]、桉树(*Eucalyptus robusta* Smith)蜜和荔枝(*Litchi chinensis* Sonn.)蜜^[27]进行比较,发现桉树脑、丙氧基-8-柏木烷、反式-二甲基-四氢-5,6-2H-吡喃-2-酮、正丙基、草酸、单酰胺、戊酯、2,3-二氢-4-甲基-呋喃、1,6-二甲基-4-(1-甲基乙基)-萘、6-异丙基-1,4-二甲基萘为香叶天竺葵蜂蜜特有的挥发性成分;六甲基-环三硅氧烷、顺式- α -三甲基-2-呋喃甲醇、5-乙烯基四氢呋喃、 α -甲基- α -[4-甲基-3-戊烯基]缩水甘油、反式芳樟醇氧化物、顺式-芳樟醇、2,6,6-三甲基-2-环己烯-1,4-二酮、6-乙烯基四氢-2,2,6-三甲基-2H-吡喃-3-醇、三醋酸甘油酯为美国薄荷蜂蜜特有的挥发性成分。通过对比发现,野坝子蜜、油菜蜜、洋槐蜜、椴树蜜、柠檬蜜、荔枝蜜、沙枣蜜、葵花蜜、棉花蜜等常见蜂蜜含有的共同挥发性成分为乙醇、苯甲醇、辛酸、壬醛、苯乙醛,其中乙醇和苯乙醛为香叶天竺葵蜂

表 2 3 种蜂蜜挥发性成分

序号	香叶天竺葵蜂蜜		苕子蜜		美国薄荷蜂蜜	
	保留时间 (min)	成分名称	保留时间 (min)	成分名称	保留时间 (min)	成分名称
1	1.616	乙醇	1.624	乙醇	1.624	乙醇
2	1.780	二氯甲烷	1.788	二氯甲烷	1.681	丙酮
3	1.963	正丙基-草酸-单酰胺-戊酯	1.914	乙酸	1.769	二氯甲烷
4	2.005	己烷	1.914	1,2-二甲基肼	1.902	乙酸
5	3.111	3-甲基-3-丁烯-1-醇	2.013	己烷	1.902	乙酸铵
6	3.675	甲苯	3.115	3-甲基-3-丁烯-1-醇	1.978	己烷
7	3.934	2,3-二氢-4-甲基-呋喃	3.168	3-甲基-1-丁醇,甲酸酯	2.039	乙酸乙酯
8	3.934	3-甲基-2-丁烯醛	3.168	3-甲基-1-丁醇	2.306	3-甲基-丁醛
9	4.899	3-糠醛	3.221	2-甲基-1-丁烯醇	2.497	二甲基-硅烷二醇
10	4.899	糠醛	4.232	辛烷	3.012	3-甲基-3-丁烯-1-醇
11	5.745	1-己醇	6.401	甲氧基-苯基-肟基	3.054	3-甲基-1-醇
12	5.745	反式-四氢-5,6-二甲基-2H-吡喃-2-酮	6.401	4-乙基苯甲酸,2-甲基丙酯	3.054	1-丁醇,3-甲基-甲酸酯
13	6.394	甲氧基-苯基-肟基	9.127	2,2,4,6,6-五甲基庚烷	3.603	2-甲基-2-丁烯-1-醇
14	9.120	2,2,4,6,6-五甲基-庚烷	9.127	2,2-二甲基-癸烷	3.603	3-甲基-2-丁烯-1-醇
15	10.180	1-甲基-2-(1-甲基乙基)-苯	10.321	D-柠檬烯	4.304	六甲基-环三硅氧烷
16	10.180	1,2,3,4-四甲基-苯	10.321	柠檬烯	4.739	糠醛
17	10.241	2,2,4,4-四甲基辛烷	12.574	壬醛	4.739	3-糠醛
18	10.317	柠檬烯	12.886	2-乙基-己酸	8.006	苯甲醛
19	10.317	D-柠檬烯	14.545	环庚烷	8.46	苯酚
20	10.408	桉树脑,桉油精	15.563	癸醛	10.381	苯乙醛
21	10.732	苯乙醛	15.841	4-乙基-苯甲醛	11.205	顺-氯拉伦碱
22	12.425	3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇	15.841	2,4-二甲基-苯甲醛	11.205	顺式- α -三甲基-2-呋喃甲醇,5-乙烯基四氢呋喃
23	12.528	3,7-二甲基,1,5,7-辛二烯-3-醇	15.841	3,4-二甲基-苯甲醛	11.205	α -甲基- α -[4-甲基-3-戊烯基]缩水甘油
24	12.570	壬醛	16.913	乙酸-2-苯乙酯	11.678	反式芳樟醇氧化物
25	12.871	2-乙基-己酸	16.913	顺式-1,1'-(1,2-丁二基)二苯	11.678	顺式-芳樟醇
26	15.273	(\pm)-1-甲基-3-(1-甲基苯甲酰基)-环己烯	20.333	(E)-1-(2,6,6-三甲基-1,3-环己二烯-1-基)-2-丁烯-1-酮	12.505	2-乙基-己酸
27	15.567	癸醛	20.333	1-(2,6,6-三甲基-1,3-环己二烯-1-基)-2-丁烯-1-酮	13.359	2,6,6-三甲基-2-环己烯-1,4-二酮
28	23.489	2,5-双(1,1-二甲基乙基),苯酚	22.525	2,6,10,14-四甲基-十六烷	14.118	6-乙烯基四氢-2,2,6-三甲基-2H-吡喃-3-醇
29	23.489	3,5-二(1,1-二甲基乙基),苯酚	23.489	2,5-双(1,1-二甲基乙基),苯酚	18.884	三醋酸甘油酯
30	23.489	2,4-双(1,1-二甲基乙基),苯酚	23.489	2,4-双(1,1-二甲基乙基),苯酚	20.481	十四烷
31	25.434	丙氧基-8-柏木烷	28.450	6,10,14-三甲基,2-十五烷酮	23.017	十九烷
32	25.434	雪松醇	28.663	邻苯二甲酸-异丁基非-5-炔-3-基酯	23.017	十五烷
33	26.360	1,6-二甲基-4-(1-甲基乙基)-萘	28.663	邻苯二甲酸-异丁基十一烷基酯	28.373	邻苯二甲酸-异辛基酯
34	26.360	6-异丙基-1,4-二甲基萘	28.663	邻苯二甲酸-异丁基壬基酯	28.373	1,2-苯二甲酸-丁基-2-甲基丙酯
35	28.663	1,2-苯二甲酸,双(2-甲基丙基)酯	31.698	氧代环十七碳-8-烯-2-酮	28.373	邻苯二甲酸-癸基异丁基酯
36	28.663	邻苯二甲酸,异丁基壬基酯				
37	28.663	1,2-苯二甲酸,2-乙基己基丁酯				

表 3 3 种蜂蜜的挥发性成分种类及相对含量

化合物	香叶天竺葵蜂蜜		苕子蜜		美国薄荷蜂蜜	
	种类(种)	相对含量(%)	种类(种)	相对含量(%)	种类(种)	相对含量(%)
醇类	6	11.207 0	4	0.376 2	8	0.342 3
醛类	6	0.157 3	5	0.094 5	5	0.091 6
烷类	5	17.470 5	7	0.404 5	6	0.173 6
酯类	4	2.941 0	6	0.073 0	6	0.351 7
烯类	3	0.053 0	2	0.012 6	—	—
苯类	3	0.435 0	1	0.011 8	—	—
苯酚类	3	0.057 0	2	0.062 0	1	0.007 6
萘类	2	0.012 0	—	—	—	—
酸类	2	0.044 0	2	0.0960	2	0.270 0
呋喃类	—	0.009 7	—	—	1	0.004 7
酮类	1	0.058 0	4	0.022 4	2	0.241 3
其他	2	0.020 6	2	0.065 0	4	0.266 2

蜜、美国薄荷蜂蜜、野坝子蜜、油菜蜜、洋槐蜜、椴树蜜、柠檬蜜、荔枝蜜、沙枣蜜、葵花蜜、棉花蜜共有的挥发性成分。香叶天竺葵蜂蜜有较好的口感和特有的区别于苕子蜜、油菜蜜、洋槐蜜、椴树蜜、沙枣蜜、葵花蜜、棉花蜜、雪脂莲蜜、柠檬蜜、菊花蜜、枇杷蜜、益母草蜜、桉树蜜、荔枝蜜和野桂花蜜的挥发性成分 7 种;美国薄荷蜂蜜有区别于苕子蜜、油菜蜜、洋槐蜜、椴树蜜、沙枣蜜、葵花蜜、棉花蜜、雪脂莲蜜、柠檬蜜、菊花蜜、枇杷蜜、益母草蜜、桉树蜜、荔枝蜜、野坝子蜜和野桂花蜜的挥发性成分 9 种。

不是所有的挥发性成分都是致香成分,通过比较指纹图谱数据库中已收录 GC-MS 谱图的香原料数据后发现,在香叶天竺葵 37 种挥发性成分中属于致香物质的为癸醛、糠醛、壬醛;在美国薄荷蜂蜜 35 种挥发性成分中属于致香物质的为反式芳樟醇氧化物、顺式-芳樟醇、糠醛。

通过对比香叶天竺葵精油挥发性成分^[28]与香叶天竺葵蜂蜜中挥发性成分发现,柠檬烯在精油中含量为 0.44%,在蜂蜜中含量为 0.001 75%,为香叶天竺葵精油与香叶天竺葵蜂蜜共有挥发性成分。通过对比美国薄荷精油挥发性成分^[29]与美国薄荷蜂蜜中挥发性成分发现,顺式-芳樟醇在精油中含量为 0.54%,在蜂蜜中含量为 0.003 8%,为美国薄荷精油与美国薄荷蜂蜜共有挥发性成分,同时也为致香成分。

4 结论

通过测定香叶天竺葵蜂蜜、美国薄荷蜂蜜的理化性质发现,2 种蜂蜜均未检出麦芽糖、BFF 酶、SMR、SMB、BS、SMX、四环素族、大环内酯类、双氢链霉素。利用气相色谱-质谱联用(GC-MS)法测定香叶天竺葵蜂蜜、美国薄荷蜂蜜的挥发性成分,并与苕子蜜、野坝子蜜及其他已有报道测定挥发性成分的常见蜂蜜进行对比,发现桉树脑、丙氧基-8-柏木烷、反式-二甲基-四氢-5,6-2H-吡喃-2-酮、正丙基、草酸、单酰胺、戊酯、2,3-二氢-4-甲基-呋喃、1,6-二甲基-4-(1-甲基乙基)-萘、6-异丙基-1,4-二甲基萘为香叶天竺葵蜂蜜 37 种挥发性成分中特有的挥发性成分;六甲基-环三硅氧烷、顺式- α -三甲基-2-呋喃甲醇、5-乙炔基四氢呋喃、 α -甲基- α -[4-甲基-3-戊烯基]缩水甘油、反式芳樟醇氧化物、顺式-芳樟醇、2,6,6-三甲基-2-环己烯-1,4-二酮、6-乙炔基四氢-2,2,6-三甲基-2H-吡喃-3-醇、三醋酸甘油酯为美国薄荷蜂蜜 35 种挥发性成分

中特有的挥发性成分。癸醛、糠醛、壬醛为香叶天竺葵蜂蜜挥发性成分中的致香成分;反式芳樟醇氧化物、顺式-芳樟醇、糠醛为美国薄荷蜂蜜挥发性成分中的致香成分。

综合前人已有研究,香叶天竺葵为广泛使用的香料植物^[18-19],美国薄荷在前人已有报道中也多为香料植物^[21],笔者所在实验室之前的研究表明,香叶天竺葵也可作为蜜源植物^[23],香叶天竺葵和美国薄荷在开发利用及产品加工上仍有很大空间。

参考文献:

- [1] 曾志将. 养蜂学[M]. 2 版. 北京:中国农业出版社,2009:146.
- [2] 中华人民共和国卫生部. 食品安全国家标准 蜂蜜:GB 14963—2011[M]. 北京:中国标准出版社,2011.
- [3] Oddo L P, Piro R, Flamini C, et al. Main European Unifloral honeys: descriptive sheets[J]. Apidologie, 2004, 35(S1): S38-S81.
- [4] 和绍禹. 蜜蜂产品认知大全[M]. 昆明:云南科技出版社,2005: 68-72.
- [5] 胡才龙, 李 丹, 李晓磊. 高效阴离子交换色谱测定蜂蜜中葡萄糖和果糖的研究[J]. 长春大学学报, 2011, 21(10): 56-59.
- [6] 张 静, 于世峰, 任志娟, 等. 蜂蜜中挥发性化合物的分析方法研究进展[J]. 中国蜂业, 2008, 59(9): 5-7.
- [7] 裴高璞, 史波林, 赵 镭, 等. 3 种蜜源蜂蜜香气成分差异化信息分析研究[J]. 食品科技, 2014, 39(2): 68-73.
- [8] 任佳森, 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.
- [9] Kaškonienė V, Venskutonis P R. Floral markers in honey of various botanical and geographic origins: a review [J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2010, 9(6): 620-634.
- [10] Bonvehí J S, Coll F V. Flavour index and aroma profiles of fresh and processed honeys [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2003, 83(4): 275-282.
- [11] Castro - Vázquez L, Díaz - Maroto M C, Pérez - Coello M S. Aroma composition and new chemical markers of Spanish citrus honeys[J]. Food Chemistry, 2007, 103(2): 601-606.
- [12] Cuevas - Glory L F, Pino J A, Santiago L S, et al. A review of volatile analytical methods for determining the botanical origin of honey[J]. Food Chemistry, 2007, 103(3): 1032-1043.
- [13] 王文翠, 唐文冲, 李云平, 等. 云南热区柑橘套种香叶天竺葵技术[J]. 云南农业科技, 2010(5): 35-37.

任召珍,陈志兵,刘志敏,等. 鲫鱼中硝基呋喃代谢物测定及呋喃唑酮代谢规律研究[J]. 江苏农业科学,2019,47(12):238-241.
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2019.12.055

鲫鱼中硝基呋喃代谢物测定及呋喃唑酮代谢规律研究

任召珍¹, 陈志兵¹, 刘志敏², 刘尊奇³

(1. 威海海洋职业学院, 山东荣成 264300; 2. 威海时进食品检测服务有限公司, 山东荣成 264309;

3. 新疆农业大学化学工程学院, 新疆乌鲁木齐 830001)

摘要:建立鲫鱼中硝基呋喃代谢物残留量测定的液相色谱-串联质谱分析方法,并分析 AOZ 在鲫鱼中残留消除规律。样品采用盐酸、2-硝基苯甲醛衍生提取,乙酸乙酯萃取后,进行液相色谱-串联质谱测定,同位素内标定量。结果显示,该方法在 0~20.0 μg/L 范围内线性关系良好,4 种硝基呋喃类代谢物回收率在 91.7%~98.5% 之间,相对标准偏差为 1.87%~6.93%,方法检出限为 SEM 0.40, AOZ 0.25, AMOZ 0.20, AHD 0.45。鲫鱼内 AOZ 残留消除试验发现, AOZ 停药后最高蓄积残留量为 218.25 μg/kg。鲫鱼肉内 AOZ 代谢消除缓慢,120 d 后代谢残留物低于 0.5 μg/kg。

关键词:液相色谱-串联质谱;硝基呋喃代谢物;鲫鱼;代谢规律

中图分类号:TS207 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2019)12-0238-04

硝基呋喃类药物是一种抗生素,其代谢物主要有 5-甲基吗啉-3-氨基-2-噁唑烷基酮(AZO)、氨基脲(SEM)、1-氨基-2-内酰脲(AHD)、3-氨基-2-噁唑烷基酮(AOZ)4 种,对大多数革兰氏阳性菌、革兰氏阴性菌、真菌和原虫等病原体均有杀灭作用,主要用于防治敏感菌所致的细菌性痢疾、肠炎、霍乱。由于其广谱的杀菌能力曾被广泛应用于养殖业,但研究发现该类物质具有相当大的毒性,可致胎儿畸形、诱发癌症等^[1-2]。欧盟关于修订有关指定用于确定最大残留限量的共同体程序的第 2377/90/EEC(1995)号指令中把硝基呋喃列入 A 类禁用药^[3],并于 2003 年规定最低残

留限量(MRL)为 1 μg/kg^[4]。我国动物性食品中兽药最高残留限量——农业部 235 公告也明确规定,此类药物不得在动物性食品中检出^[5]。即便如此,硝基呋喃类代谢物在动物源食品中仍时有检出。据山东省食品药品监督管理局发布的食品安全通报发现,黄花鱼、松花鱼、鸡肉等多起动物源食品中呋喃唑酮代谢物超标^[6]。目前,硝基呋喃代谢物的分析方法有酶联免疫法^[7]、高效液相色谱法^[8-9]和高效液相色谱-串联质谱法^[10-13]。其中,液相色谱-串联质谱法因其灵敏度高、准确性和重复性好等特点得到广泛应用。本试验在此基础上以鲫鱼为研究对象,采用更为便捷的检测方法对鲫鱼中硝基呋喃类代谢物进行测定,并对呋喃唑酮的代谢规律进行研究。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

1.1.1 甲醇、乙酸乙酯、正己烷、甲酸、2-硝基苯甲醛、醋酸

收稿日期:2018-03-06

基金项目:新疆维吾尔自治区高层次人才项目(编号:XJ201545)。

作者简介:任召珍(1981—),女,山东莱州人,硕士,讲师,主要从事食品质量与安全研究。E-mail:zzren1012@126.com。

- [14] 吕耀优,罗玉英,和金花,等. 香叶天竺葵高产栽培技术[J]. 云南农业科技,2010(1):42-43.
- [15] 孙伟,瞿伟菁. 香叶天竺葵的药理研究进展[J]. 中药材,2002,25(8):600-602.
- [16] 易清元,江明,杨艳琼,等. 香叶天竺葵多倍体精油的化学成分研究[J]. 中国农学通报,2014,30(3):244-249.
- [17] 潘如舟. 香叶天竺葵的栽培和利用[J]. 中国野生植物,1990(4):42-44.
- [18] Kami T, Ōtaishi S, Hayashi S, et al. A study on low-boiling compounds of essential oil of geranium species[J]. Agricultural and Biological Chemistry, 1969, 33(4):502-505.
- [19] Fraisse D, Scharff C, Vernin G, et al. SPECMA bank application to the study of geranium essential oil of various origins[C]. IX International Essential Oil Congress, 1983:100-120.
- [20] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志(第六十五卷第二分册)[M]. 北京:北京科学出版社,1997:2-4.
- [21] 杨俊杰,付红梅,张月琴. 美国薄荷栽培管理技术[J]. 农业工程技术(温室园艺),2013(4):56.

- [22] 杨明华,匡海鸥,夏勇学,等. 香叶天竺葵开花泌蜜规律及西方蜜蜂采集行为研究[J]. 中国蜂业,2017(7):42-45.
- [23] Alissandrakis E, Tarantilis P A, Harizanis P C, et al. Aroma investigation of unifloral Greek citrus honey using solid-phase micro extraction coupled to gas chromatographic-mass spectrometric analysis[J]. Food Chemistry, 2007, 100(1):396-404.
- [24] 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):293-299.
- [25] 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):195-199.
- [26] 陈志燕,黄世杰,朱静,等. 5 种蜂蜜挥发性成分的 GC-MS 分析[J]. 农产品加工·学刊,2013(11):72-74.
- [27] 龙银花,黄爱今,孙亦梁,等. 桉树蜜和荔枝蜜的气味分析[J]. 北京大学学报(自然科学版),1994,30(6):671-676.
- [28] 任洪涛,周斌. 香叶天竺葵精油和纯露的挥发性成分分析及抗氧化活性评价[J]. 日用化学工业,2017,47(8):463-467.
- [29] 中华香草联盟工作室. 香草指南[M]. 长春:吉林科学技术出版社,2001:56-60.