

采用 HS-SPME-GC-MS 分析蜂蜜中的 5-羟甲基糠醛衍生物

陈路芳^{1,2}, 李丹丹¹, 倪辉^{1,2}, 杨远帆^{1,2}

(1. 集美大学海洋食品与生物工程学院, 福建 厦门 361021; 2. 厦门市食品生物工程技术研究中心, 福建 厦门 361021)

[摘要] 以3种原蜜及其加热浓缩蜂蜜为实验材料, 利用顶空固相微萃取联动气质色谱(head space solid phase micro-extraction gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS)分析技术对比分析其中的5-羟甲基糠醛衍生物的含量。结果表明, 利用HS-SPME-GC-MS方法从蜂蜜样品中鉴定出3种5-羟甲基糠醛衍生物; 3种物质在质量浓度范围内均呈良好的线性关系, 相关系数 $r^2 > 0.990$; 检出限低于 $3.33 \times 10^{-2} \mu\text{g/L}$, 定量限低于 $3.33 \mu\text{g/L}$, 加标回收率在80.76%~115.5%。研究发现, 糠醛在3种加热浓缩蜂蜜中的含量显著高于对应的3种原蜜, 而3-甲基-2-戊酮及2-乙基-1-己醇含量在3种加热浓缩蜂蜜与对应原蜜之间没有显著差异。说明, 采用HS-SPME-GC-MS法测定蜂蜜中的糠醛含量可以区分原蜜及加热浓缩的蜂蜜。

[关键词] 5-羟甲基糠醛衍生物; 蜂蜜; 顶空固相微萃取; 气质色谱

[中图分类号] S 896.8

Analysis of Hydroxymethyl Furfural Derivatives in Honeys by HS-SPME-GC-MS

CHEN Lufang^{1,2}, LI Dandan¹, NI Hui^{1,2}, YANG Yuanfan^{1,2}

(1. College of Ocean Food and Biological Engineering, Jimei University, Xiamen 361021, China;

2. Research Center of Food Biotechnology of Xiamen City, Xiamen 361021, China)

Abstract: In this study, three kinds of raw honey, as well as their heated and concentrated products were used as experimental materials to analyze the content of 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) derivatives by head space solid phase micro-extraction gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS). The results showed that three 5-HMF derivatives were identified. All three derivatives showed a good linear relationship in the range of mass concentration, and the correlation coefficient is $r^2 > 0.990$. The detection limit was lower than $3.33 \times 10^{-2} \mu\text{g/L}$, the quantification limit was lower than $3.33 \mu\text{g/L}$, and the recovery rate were in the range of 80.76%-115.5%. The furfural content in three heated and concentrated honey was significantly higher than that in raw honey, while the contents of 3-methyl-2-pentanone and 2-ethyl-1-hexanol showed no significant difference between the concentrated honey and raw honey. This study indicated that determination of furfural content in honey by the HS-SPME-GC-MS method is able to distinguish raw honey from heated concentrated honey.

Keywords: 5-hydroxymethylfurfural derivatives; honey; head space solid phase micro-extraction; gas chro-

[收稿日期] 2021-07-13

[基金项目] 国家自然科学基金项目(31371751)

[作者简介] 陈路芳(1998—), 女, 硕士生, 从事食品科学方向研究。通信作者: 杨远帆(1971—), 女, 教授, 博士, 从事农产品加工与综合利用研究。E-mail: yuanfan@jmu.edu.cn

<http://xuebaobangong.jmu.edu.cn/zkb>

matography-mass spectrometry

0 引言

随着科学技术的进步,今天的人类社会对健康提出了更高的要求。在预防和治疗疾病方面,相对于传统药物,人们更倾向于食疗的方式,中华食疗科学已成为华夏饮食文化的重要内容之一^[1]。蜂蜜是蜜蜂利用自身分泌液将采集到的花蜜反复酿造而成的甜味物质^[2]。蜂蜜性味甘平,具有抗菌、抗氧化、补中益气、养肺止咳、降低血脂水平等功效,对多种疾病起到调理、治疗的作用,深受广大消费者的喜爱^[3]。我国蜂蜜生产量和出口量都稳居世界第一,2018年蜂蜜产量为54.25万t,出口量国际占比维持在19%以上^[4]。

蜂蜜的主要成分是糖类,约占蜂蜜总质量的75%,主要以葡萄糖、蔗糖及果糖为主^[5]。研究表明,含糖食品在加工及储藏过程中易发生焦糖化和美拉德反应,产生5-羟甲基糠醛(5-hydroxymethyl-furfural, 5-HMF)^[6],进而分解成3-甲基-2-戊酮、糠醛等衍生物^[7]。新鲜无添加的蜂蜜不含5-HMF,但随着贮藏时间的延长,蜂蜜中部分葡萄糖和果糖在酸性条件下脱水生成5-HMF,若往蜂蜜中加入转化糖等物质,更容易产生5-HMF^[2]。目前,人们通过测定蜂蜜中5-HMF含量来表征蜂蜜质量,5-HMF成分高,表明蜂蜜纯度不高,或者贮藏过久,或者贮藏环境不合理^[8]。我国国家标准规定,蜂蜜中5-HMF含量要求不高于40 mg/kg^[9]。目前,测定5-HMF含量的方法主要有紫外-可见分光光度法(spectrophotometry, SP)^[10]、高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)^[11]、气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)^[12]和液相色谱-质谱法(liquid chromatography-mass spectrometer, LC-MS)^[13]等。其中,GC-MS既有色谱较强的分离能力,同时具有质谱灵敏的鉴别功能,具有高效率、灵敏准确等特点。近几年来,顶空固相微萃取联动气质色谱(head space solid phase micro-extraction gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS)分析技术在食品领域的应用越来越广泛,它可以实现对样品的采集、定量和定性分析等一系列研究,萃取过程不需要加入有机溶剂,抗干扰能力强,可更加准确地分析样品中的5-HMF等挥发性成分^[14]。

由于蜂蜜中的5-HMF可以通过活性炭吸附等方法去除,因此,仅以5-HMF为指标难以判别经过活性炭处理的加热浓缩蜂蜜的质量,也不能很好地将新鲜纯天然的原蜜与市场上其他浓缩蜜等加工蜂蜜区分开来。针对该问题,本文采用HS-SPME-GC-MS鉴定蜂蜜中5-HMF衍生物,建立定量检测方法,对比分析原蜜和加热浓缩蜂蜜样品中5-HMF衍生物含量差异,为评价蜂蜜的质量提供参考指标。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

枇杷、洋槐和龙眼原蜜均购于福建厦门本地商场。浓缩处理枇杷、洋槐、龙眼蜂蜜由本实验室在60~65℃温度下加热原蜜30 min得到^[15]。

5-HMF、盐酸,国药集团上海化学试剂有限公司;3-甲基-2-戊酮、糠醛、2-乙基-1-己醇、正构烷烃、环己酮,美国Sigma-Aldrich公司。

1.2 仪器与设备

QP-2010型Plus GC-MS仪、Rtx-5MS型毛细管色谱柱(60 μm×0.32 mm, 0.25 μm)色谱柱,日本岛津公司;HH-157330-U型手动SPME进样器、30 μm PDMS、50/30 μm DVB/CAR/PDMS、65 μm DVB/PDMS、75 μm CAR/PDMS萃取头,美国Supelco公司。

1.3 实验方法

1.3.1 样品前处理

量取5 mL样品于SPME采集瓶中,加入25 mL水和10 μL内标物环己酮,立即密封混匀。于恒温水浴锅里60℃预热保温5 min,将老化后的固相微萃取头萃取探针插入样品瓶,顶空吸附20 min。随后插入GC进样口解吸附3 min,然后进行数据采集。

1.3.2 5-HMF 衍生物的制备

取适量 5-HMF, 按料液比 (g: mL) = 1: 200 的比例加入 1.5 mol/L 的盐酸于 90 °C 水浴锅中催化 90 min, 然后立即冰浴冷却, 用氢氧化钠溶液中和至 pH = 7, 低温避光保存。

1.3.3 5-HMF 衍生物顶空固相微萃取条件的优化

为提高 HS-SPME 提取 5-HMF 衍生物的萃取效率, 在盐酸模拟体系下对样品 pH 值、萃取头、萃取温度及时间进行优化实验。通过不同萃取头实验确定合适的 pH 值后, 再考察萃取头、萃取温度及时间对峰面积的影响, 确定最优的萃取条件。

1) pH 值的选择。量取 5 份 100 mL 5-HMF 衍生物, 用氢氧化钠溶液进行中和, 得到 pH = 4, 5, 6, 7, 8 的 5 种样品, 低温避光保存。分别量取 5 mL 上述 5 种样品于采集瓶中, 加入 25 mL 水, 60 °C 预热保温 5 min, 插入 75 μm CAR/PDMS 萃取头吸附 20 min 后进行解析, 测定各总峰面积。

2) 萃取头的选型。分别量取 5 mL 5-HMF 衍生物 (pH = 7) 加入采集瓶中, 加入 25 mL 水, 60 °C 预热保温 5 min, 插入 4 种萃取头吸附 20 min 后进行解析, 测定各总峰面积。

3) 温度的选择。量取 5 mL 5-HMF 衍生物 (pH = 7) 加入采集瓶中, 加入 25 mL 水, 预热保温 5 min, 插入 75 μm CAR/PDMS 萃取头分别在 30, 45, 60, 75 °C 吸附 20 min 后进行解析, 测定各总峰面积。

4) 时间的优化。量取 5 mL 5-HMF 衍生物 (pH = 7) 加入采集瓶中, 加入 25 mL 水, 60 °C 预热保温 5 min, 插入 75 μm CAR/PDMS 萃取头在 60 °C 下分别吸附 10, 20, 30, 40 min 后进行解析, 测定各总峰面积。

1.3.4 5-HMF 衍生物的分析条件

根据 SCAN 模式为扫描方式进行定性分析, GC-MS 条件参照本实验室前期的实验^[16]。

1) GC 条件。色谱柱为 Rtx-5MS (60 m × 0.32 mm, 0.25 μm), 载气为高纯度氦气, 柱流量为 3 mL/min, 不分流进样; 进样口温度为 250 °C。柱升温程序: 初始温度为 40 °C, 保持 5 min, 以 5 °C/min 速率升温至 220 °C, 保持 1 min。

2) MS 条件。离子源温度为 200 °C, 电离方式为 EI (electron ionization), 电离能量为 0.80 kV, 质谱接口部分温度为 250 °C, 离子碎片扫描范围将质荷比设定为 35 ~ 450, 定量分析时质谱扫描方式设为 SIM (selected ion monitoring) 模式。

3) 定性分析。将正构烷烃和样品进行 GC-MS 测定, 采用仪器配置的质谱数据库 (NIST08、NIST08s、FFNSC1.3) 进行检索, 检测出挥发性成分匹配度较高 (>80%) 的化合物, 结合基峰、特征峰、保留指数与文献报道的保留指数进行比对定性。根据式 (1) 计算待测物质的保留指数:

$$RI_x = 100n + 100 \times (RT_x - RT_n) / (RT_{n+1} - RT_n) \quad (1)$$

其中: RI_x 为待测物质的保留指数; n 为正构烷烃的碳原子数; RT_x 为待测物质的保留时间; RT_n 为正构烷烃 C_n 的保留时间。

1.3.5 5-HMF 衍生物标准线性曲线的建立

3 种 5-HMF 衍生物的标准品采用已知浓度的内标物溶液 (环己酮) 进行梯度稀释, 配制一系列浓度的标准品溶液。

1.3.6 5-HMF 衍生物的检出限和定量限

将低浓度的混合标准品溶液稀释得到一系列更低浓度的混合标准品溶液, 按照 3 倍信噪比 (signal-noise ratio, S/N) 即 S/N = 3 的浓度作为方法检出限, 10 倍信噪比即 S/N = 10 的浓度作为方法定量限^[17]。量取 5 mL 空白样品, 加入 1 μL 混合标准溶液 (3 种 5-HMF 混合标准品溶液, 10 mg/L) 和 10 μL 内标物 (1 mg/L), 再逐倍稀释至 S/N = 10, 3。

1.3.7 5-HMF 衍生物的回收率

分别向洋槐原蜜中添加已知浓度的混合标准品溶液, 混匀后进行 HS-SPME-GC-MS 处理分析, 以蜂蜜初始浓度为空白对照, 各浓度平行测定 3 次, 根据式 (2) 计算回收率:

$$\text{回收率} / \% = [\text{加标样测量值} / (\text{试样测量值} + \text{加标量})] \times 100. \quad (2)$$

1.3.8 5-HMF 衍生物的准确度和精密度

计算相对标准偏差 (relative standard deviation, RSD) 来表示精密度, 相对误差 (relative error, RE) 反映准确度^[19], 根据式 (3) 计算:

$$\text{准确度} / \% = [(1 - \text{测量值的平均值} / \text{理论真实值})] \times 100. \quad (3)$$

1.3.9 加热浓缩对 5-HMF 衍生物的影响

对 6 种蜂蜜样品中 5-HMF 衍生物进行 HS-SPME/GC-MS 检测分析, 每个样品平行测定 3 次。蜂蜜样品放在 4 °C 冰箱中冷藏。

1.3.10 数据统计分析

采用 Excel 2016 和 SPSS 24.0 软件进行数据统计分析。

2 结果与分析

2.1 5-HMF 衍生物顶空固相微萃取条件的优化

由图 1a 可知, 当 pH = 7 时, 分析得到的物质峰面积最大, 是萃取 5-HMF 衍生物的最佳 pH 值。由图 1b 可知, 比较 4 种萃取头萃取效果, 发现 75 μm CAR/PDMS 萃取头可以更好吸附挥发性成分, 因此选用 75 μm CAR/PDMS 的萃取头进行实验。由图 1c 可知, 萃取温度从 30 °C 到 75 °C, 总峰面积随温度的增加呈现出先上升后略减少的趋势。可能是因为低温未达到 5-HMF 衍生物中部分挥发性成分的沸点, 温度升高, 挥发性物质挥发性增强, 有利于萃取头对待测物质的吸附^[19]。60 °C 时, 总峰面积达到最大, 萃取效率最高^[20], 因此, 采用 60 °C 为萃取温度。由图 1d 可知, 总峰面积随萃取时间增加呈现先增加后减小的趋势, 20 min 的萃取时间得到的总峰面积最大, 因此选择 20 min 为最佳萃取时间。

本文考察了萃取条件对挥发性成分提取效果的影响, 确定 HS-SPME 萃取条件为: 样品的 pH = 7, 75 μm CAR/PDMS 的萃取头, 萃取温度为 60 °C, 萃取时间为 20 min。

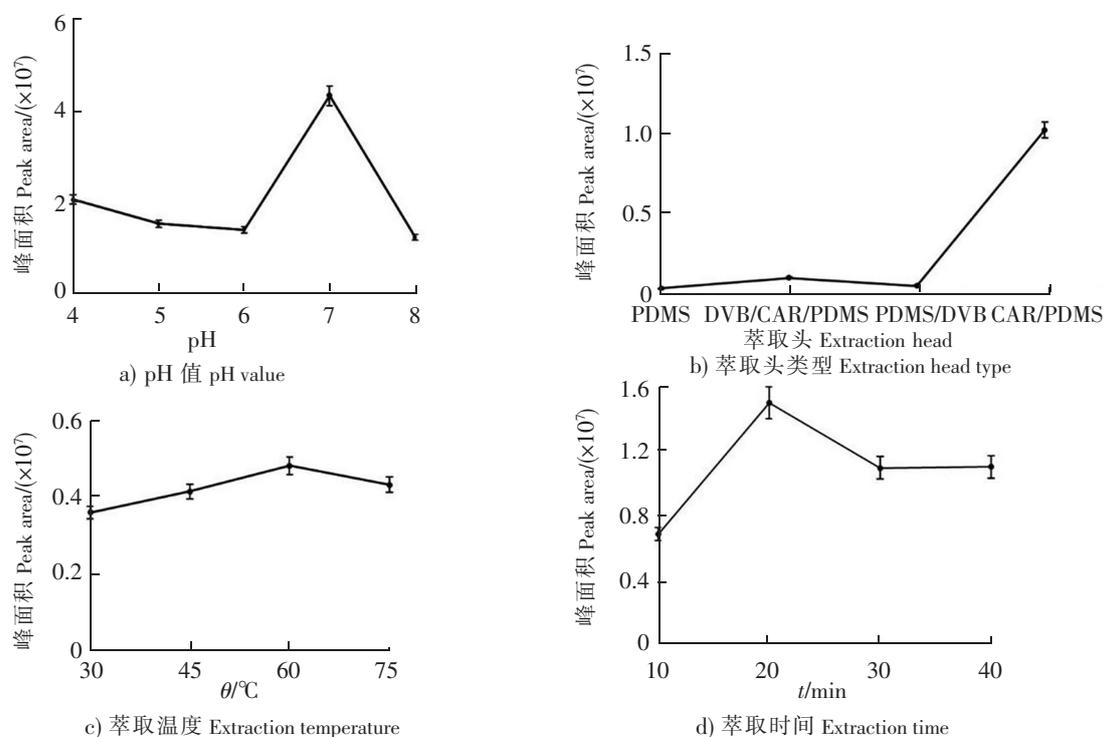


图 1 顶空固相微萃取条件对总峰面积的影响

Fig.1 Influence of head space solid phase micro-extraction conditions on total peak area

2.2 蜂蜜样品中 5-HMF 衍生物的鉴定及标准曲线制定

本文以洋槐原蜜为原料, 经 HS-SPME-GC-MS 分析后, 得到蜂蜜中挥发性物质的总离子流图 (见图 2), 从蜂蜜样品中鉴定出 3 种 5-HMF 衍生物 (见表 1)。任佳森等^[21]、王方莉^[22]、Rering 等^[23] 分别在不同蜂蜜样品中检测到糠醛、3-甲基-2-戊酮与 2-乙基-1-己醇, 这说明本研究结果与相关蜂蜜研究具有一致性。

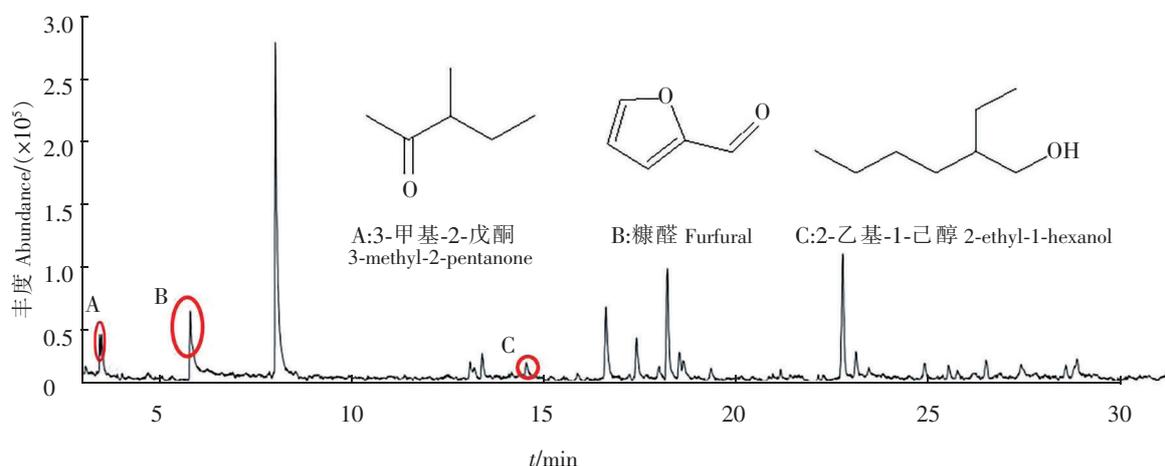


图 2 蜂蜜样品中挥发性物质的总离子流图

Fig.2 Total ion chromatogram of the volatiles in the honey sample

表 1 6 种蜂蜜样品挥发性成分的鉴定结果

Tab.1 Identification of volatile components in different honey samples

物质名称 Substance name	Rtx-5MS		鉴定依据 Identification basis	特征离子碎片 Characteristic ion fragments	PubChem CID
	RI ^a	RI ^b			
3-甲基-2-戊酮 3-methyl-2-pentanone	764	759	MS ^[24]	43 100	11 262
糠醛 Furfural	828	827	MS ^[25]	39 95	7 362
2-乙基-1-己醇 2-ethyl-1-hexanol	1 029	1 024	MS ^[26]	57 83	7 720

说明: RI^a代表计算得到的保留指数; RI^b为文献中报道的保留指数。

Note: RI^a represents the calculated retention index; RI^b represents the reported retention index.

如表 2 所示, 3-甲基-2-戊酮、糠醛和 2-乙基-1-己醇的标准曲线方程分别为 $Y = 0.124 X - 5.820$ 、

表 2 5-HMF 衍生物的标准曲线、检出限和定量限

Tab.2 Standard curve, limit of detection and quantification of hydroxymethyl furfural derivatives

物质名称 Substance name	质量浓度范围 Mass concentration range/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	标准曲线方程 Equation of standard curve line	相关系数 Correlation coefficient	检出限 Detection limit/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	定量限 Quantitation limit $/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
3-甲基-2-戊酮 3-methyl-2-pentanone	6.67 ~ 666.67	$Y = 0.124 X - 5.820$	0.994	1.67×10^{-2}	0.033
糠醛 Furfural	3.33 ~ 666.67	$Y = 0.0148 X - 0.757$	0.996	3.33×10^{-2}	3.330
2-乙基-1-己醇 2-ethyl-1-hexanol	3.33 ~ 666.67	$Y = 0.128 X - 7.935$	0.990	4.17×10^{-6}	0.667

$Y = 0.0148X - 0.757$ 、 $Y = 0.128X - 7.935$ ，相关系数均高于 0.990，表明这 3 种 5-HMF 衍生物在质量浓度范围内呈良好的线性关系。这 3 种 5-HMF 衍生物的检出限和定量限结果见表 2。李燕等^[24]利用气相色谱-串联质谱法测定 8 种食品中的 5-HMF，其方法的检出限为 50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ，说明本方法灵敏度符合检测要求。

2.3 方法回收率

分别往样品中加入混合标准品溶液 25, 50, 100 mg/L ，采用相同的方法处理。崔钰莹等^[27]利用气相色谱-三重四级杆串联质谱法测定发酵乳中 4 种糠醛类物质，平均回收率范围为 82.2% ~ 118%。本文中 3-甲基-2-戊酮、糠醛和 2-乙基-1-己醇的平均回收率范围是 80.76% ~ 115.5% (见表 3)，表明检测方法重现性好，数据较可靠。

表 3 蜂蜜中 5-HMF 衍生物的回收率

Tab.3 Recovery rate of 5-hydroxymethyl furfural in honey

物质名称 Substance name	ρ (原样 Original sample) / $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	ρ (平均测量 Average measured)/ $(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	平均回收率 Average recovery/%
3-甲基-2-戊酮 3-methyl-2-pentanone	47.14	70.72	98.03
		82.53	84.96
		118.80	80.76
糠醛 Furfural	51.87	65.50	85.21
		85.73	84.16
		131.40	86.53
2-乙基-1-己醇 2-ethyl-1-hexanol	67.97	99.70	107.20
		116.30	98.58
		194.00	115.50

2.4 方法准确度和精密度

分别以相对误差、相对标准偏差考察方法的准确度和精密度，测定结果见表 4。由表 4 可知，蜂蜜中检测到的 3 种 5-HMF 衍生物的准确度和精密度均接近 100%，且平行性良好，相对标准偏差为 2.86% ~ 8.02%。周斌等^[28]利用 GC-MS 测定酱油中的糠醛类物质，RSD 为 2.1% ~ 8.3%。由此可见，本方法重复性良好，测定准确可靠，可用于实际样品的测定。

表 4 方法准确度和精密度

Tab.4 Accuracy and precision of the analysis method

物质名称 Substance name	准确度 Accuracy/%		精密度 Precision/%	
	日内 Within days	日间 Day time	日内 Within days	日间 Day time
3-甲基-2-戊酮 3-methyl-2-pentanone	94.17	93.02	3.15	3.79
糠醛 Furfural	93.31	93.17	4.36	4.99
2-乙基-1-己醇 2-ethyl-1-hexanol	111.50	115.91	2.86	8.02

2.5 实际样品的测定

浓缩蜂蜜加工需要经过融蜜、浓缩、灭菌等步骤^[29]，这些步骤中温度升高使果糖和葡萄糖脱水生成 5-HMF，进而转换成 5-HMF 衍生物。随着储藏温度的升高和时间的增加^[30]，蜂蜜中 5-HMF 含量会增加，且温度越高，增加速度越快^[31]。对 6 种蜂蜜样品中 5-HMF 衍生物进行定量分析 (见表 5) 可知，3-甲基-2-戊酮在龙眼原蜜中含量最高 (55.11 $\mu\text{g}/\text{L}$)，在浓缩龙眼蜂蜜中含量最低 (23.55 $\mu\text{g}/\text{L}$)；糠醛在浓缩枇杷蜂蜜中含量最高 (563.4 $\mu\text{g}/\text{L}$)，在枇杷原蜜中最低 (51.15 $\mu\text{g}/\text{L}$)；2-乙基-1-己醇在洋槐原蜜中含量最高 (67.97 $\mu\text{g}/\text{L}$)，在枇杷原蜜中最低 (63.55 $\mu\text{g}/\text{L}$)。通过比较可知，糠醛在 3 种原蜜中含量较低，但在对应的浓缩蜂蜜中含量明显升高；而 3-甲基-2-戊酮和 2-乙基-1-己醇含量在 3 种原蜜及对应的浓缩蜜之间无显著差异。结果表明，蜂蜜经过加热后，5-HMF 及其衍生物含量会显

著增高。同时说明,在蜂蜜加热过滤浓缩过程中产生的糠醛较稳定,其在浓缩蜂蜜中的含量显著高于原蜜的。因此,糠醛可作为区分加热与非加热蜂蜜的指标物质,为鉴别加热蜂蜜与原蜜提供了新的参考指标。

表5 6种市售样品中5-HMF衍生物的测定结果

Tab.5 Determination results of hydroxymethyl furfural derivatives in six market samples

样品名称 Sample name	$\rho/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$		
	3-甲基-2-戊酮 3-methyl-2-pentanone	糠醛 Furfural	2-乙基-1-己醇 2-ethyl-1-hexanol
枇杷原蜜 Loquat honey	nd	51.15 ± 0.14 ^c	63.55 ± 0.21 ^a
浓缩枇杷蜂蜜 Concentrated loquat honey	47.10 ± 0.01 ^b	563.40 ± 54.22 ^a	65.81 ± 0.80 ^a
洋槐原蜜 Locust honey	47.14 ± 0.01 ^b	51.87 ± 0.27 ^c	67.97 ± 6.46 ^a
浓缩洋槐蜂蜜 Concentrated locust honey	47.35 ± 0.03 ^b	410.90 ± 9.63 ^b	65.68 ± 0.44 ^a
龙眼原蜜 Longan honey	55.11 ± 0.40 ^a	51.56 ± 6.25 ^c	64.32 ± 12.03 ^a
浓缩龙眼蜂蜜 Concentrated longan honey	23.55 ± 3.58 ^c	543.60 ± 15.02 ^a	67.37 ± 2.27 ^a

说明: nd 表示未检测到; 相同列中不同字母代表数值间差异具有统计学意义 ($P < 0.05$)。

Note: nd represented no detection; different letters in the same column represented statistically significant differences between values ($P < 0.05$).

3 结论

本研究采用HS-SPME-GC-MS分析蜂蜜中5-HMF衍生物,从市售原蜜及加热浓缩处理之后的蜂蜜中鉴定出3-甲基-2-戊酮、糠醛和2-乙基-1-己醇3种5-HMF衍生物成分,其中,糠醛在3种加热浓缩蜂蜜中的含量显著高于对应的3种原蜜,而3-甲基-2-戊酮及2-乙基-1-己醇含量在3种加热浓缩蜂蜜与对应原蜜之间没有显著差异。因此,蜂蜜中的糠醛含量可作为新鲜纯天然的原蜜与市场上其他蜂蜜区分的参考指标。

[参考文献]

- [1] 胡惠滨,章原.《苏沈良方》研究综述[J].中医文献杂志,2020,38(5):67-74.
- [2] ALIFERIS K A, TARANTILIS P A, HARIZANIS P C, et al. Botanical discrimination and classification of honey samples applying gas chromatography/mass spectrometry fingerprinting of headspace volatile compounds [J]. Food Chemistry, 2010, 121(3): 856-862. DOI:10.1016/j.foodchem.2009.12.098.
- [3] 罗焯,王郅宜,姚佳源,等.蜂蜜的临床作用及其食疗应用[C]//第十届全国中西医结合营养学术会议论文集.成都:中国中西医结合学会营养专业委员会,2019:621-625.
- [4] 田洪芸,王冠群,任雪梅,等.我国蜂蜜产品行业概况及主要质量安全风险分析[J].食品安全质量检测学报,2020,11(7):2314-2318.
- [5] SAMARGHANDIAN S, FARKHONDEH T, SAMINI F. Honey and health: a review of recent clinical research [J]. Pharmacognosy Research, 2017, 9(2): 121-127. DOI:10.4103/0974-8490.204647.
- [6] 张玉玉,宋弋,李全宏.食品中糠醛和5-羟甲基糠醛的产生机理、含量检测及安全性评价研究进展[J].食品科学,2012,33(5):275-280.
- [7] 汪辉,黎瑛,夏立新,等.高效液相色谱法测定葡萄干中糠醛类物质[J].理化检验-化学分册,2014,50(11):1377-1381.
- [8] 仵淑红,郭栋,孟大均.蜂蜜中5-羟甲基糠醛的检测[J].首都食品与医药,2016,23(20):76-77.
- [9] 中华全国供销合作总社.蜂蜜:GH/T 18796—2012[S].北京:中国标准出版社,2012.
- [10] BA S D, GÜRKAN R. Selective extraction and enrichment of 5-hydroxymethylfurfural from honey, molasses, jam and vinegar samples prior to sensitive determination by micro-volume UV-vis spectrophotometry [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2020, 95: 103664. DOI:10.1016/j.jfca.2020.103664.
- [11] 孔令华,夏小乐,辛瑜.甜型黄酒陈酿过程中5-羟甲基糠醛(5-HMF)生成规律的研究[J].食品与发酵工

- 业, 2020, 46(12): 258-263.
- [12] 王建华, 覃荣, 李小兰, 等. 枫槭浸膏挥发性成分分析 [J]. 湖北农业科学, 2019, 58(11): 102-103.
- [13] 胡贝. 酱油生产过程中羧甲基赖氨酸和 5-羟甲基糠醛的同步检测及其抑制研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2019: 18-29.
- [14] 张文娟, 周考文. HS-SPME-GC-MS 在食品挥发性物质分析中的应用 [J]. 食品研究与开发, 2021, 42(17): 218-224.
- [15] 田永辉. 蜂蜜浓缩加工方法 [J]. 农村百事通, 2018, 21(3): 42.
- [16] 王鑫, 李丹丹, 李婷, 等. HS-SPME-GC-MS 测定食醋中羟甲基糠醛衍生物的研究 [J]. 中国酿造, 2018, 37(9): 166-169.
- [17] 牟肖男, 李遥, 唐顺之, 等. 橄榄油甘油二酯异构体的 HPLC-ELSD 测定方法建立及其应用 [J]. 食品科技, 2020, 45(8): 248-253.
- [18] 封跃鹏. 便携式和台式气质联用仪测定水中挥发性有机物的比对研究 [J]. 质谱学报, 2014, 35(2): 179-184.
- [19] 焦梦悦, 郑旭, 王颖, 等. 顶空固相微萃取气质联用测定鸡蛋黄香气成分 [J]. 食品研究与开发, 2017, 38(19): 143-147.
- [20] 卢静茹, 林向阳, 张如, 等. HS-SPME-GC-MS 联用分析美国巴旦木香气成分 [J]. 食品科学, 2015, 36(2): 120-125.
- [21] 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.
- [22] 王方莉. 柑橘蜜特征性成分的研究 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2014: 26-33.
- [23] RERING C C, BECK J J, HALL G W, et al. Nectar-inhabiting microorganisms influence nectar volatile composition and attractiveness to a generalist pollinator [J]. *New Phytol*, 2018, 220(3): 750-759. DOI:10.1111/nph.14809.
- [24] 李燕, 王啸. 气相色谱-串联质谱法快速测定 6 类食品中 3 种糠醛和 5 种防腐剂 [J]. 中国食品添加剂, 2020, 31(9): 127-134.
- [24] NANCE M R, SETZER W N. Volatile components of aroma hops (*Humulus lupulus* L.) commonly used in beer brewing [J]. *Journal of Brewing and Distilling*, 2011, 2(2): 16-22.
- [25] PRIPDEEVECH P, MACHAN T. Fingerprint of volatile flavour constituents and antioxidant activities of teas from Thailand [J]. *Food Chemistry*, 2011, 125(2): 797-802. DOI:10.1016/j.foodchem.2010.09.074.
- [26] ZHU J C, CHEN F, WANG L Y, et al. Comparison of aroma-active volatiles in oolong tea infusions using GC-olfactometry, GC-FPD, and GC-MS [J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2015, 63(34): 7499-7510. DOI:10.1021/acs.jafc.5b02358.
- [27] 崔钰莹, 于欣楷, 章航, 等. 气相色谱-三重四极杆串联质谱法测定发酵乳中 4 种糠醛类物质 [J]. 分析测试学报, 2020, 39(2): 278-282.
- [28] 周斌, 杨坤. 分散液液微萃取/气相色谱-串联质谱技术联用快速测定酱油中糠醛类物质 [J]. 中国调味品, 2021, 46(7): 152-156.
- [29] 许具晔, 许喜兰, 白桂芬. 无公害蜂蜜的生产技术 [J]. 农产品加工 (学刊), 2009(2): 88-90.
- [30] 余林生, 贺锋, 葛倩, 等. 温度对蜂蜜淀粉酶值和羟甲基糠醛相关指标的影响 [J]. 中国蜂业, 2009, 60(9): 41-43.
- [31] SCHADE J E, MARSH G L, ECKERT J E. Diastase activity and hydroxy-methyl-furfural in honey and their usefulness in detecting heat alteration [J]. *Journal of Food Science*, 2010, 23(5): 446-463. DOI:10.1111/j.1365-2621.1958.tb17592.x.

(责任编辑 马建华 英文审校 刘静雯)