

GC-MS 在蜂蜜香气成分分析中的应用

作者：李丕

审核人：姜振喜

引言

蜂蜜是蜜蜂采集植物的花蜜、分泌物或蜜露，与自身分泌物结合后，经充分酿造而成的天然甜物质。蜂蜜由于其丰富的营养成分及良好的保健作用受到越来越多人的青睐。我国是蜜蜂的起源地，蜂蜜产量和出口量均居世界第一。行业标准 GH/T 18796-2012《蜂蜜》规定了国内生产和销售的蜂蜜中各成分的含量范围，如表 1 所示。

表 1 蜂蜜的理化指标

项目	蜂蜜种类		一级品	二级品
水分%	荔枝蜂蜜、龙眼蜂蜜、柑橘蜂蜜、鹅掌柴蜂蜜、乌桕蜂蜜	≤	23	26
	其他	≤	20	24
果糖和葡萄糖%	所有蜂蜜	≥	60	
蔗糖%	桉树蜂蜜、柑橘蜂蜜、紫花苜蓿蜂蜜、荔枝蜂蜜、野桂花蜂蜜	≤	10	
	其他	≤	5	
酸度（1 mol/L 氢氧化钠），mL/kg	所有蜂蜜	≤	40	
羟甲基糠醛，mg/kg	所有蜂蜜	≤	40	
淀粉酶活性（1%淀粉溶液）[mL/(g·h)]	荔枝蜂蜜、龙眼蜂蜜、柑橘蜂蜜、鹅掌柴蜂蜜	≥	2	
	其他	≥	4	
灰分%	所有蜂蜜	≤	0.4	

由表 1 可知，蜂蜜最主要成分是糖类，占其总质量的 65%~80%；其次是水分，占其总质量的 20%~26%。标准中没有规定挥发性化合物，因为蜂蜜中的挥发性化合物含量很低，并且含量、种类差异很大，根据蜜源植物、产地、气候的不同而不同。然而挥发性化合物是蜂蜜品质的重要组成部分，也是蜂蜜种类差异性的重要体现，决定了蜂蜜的气味、色泽和滋味。

挥发性化合物构成了蜂蜜的香气成分，这些物质主要是酯类、醇类、酮类、醛类、酸类、烷烃类、酚类、烯类、呋喃和苯及其衍生物等。不同蜂蜜的香气成分存在种类、含量的差异。某种蜂蜜特有的香气成分赋予该种蜂蜜嗅觉感官差异，多种蜂蜜的共有香气成分含量上的差异也会引起蜂蜜

天美(中国)科学仪器有限公司
北京市朝阳区天畅园7号楼(100107)

t 010-64010651
f 010-64060202
e techcomp@techcomp.cn
w www.techcomp.cn

的香气嗅觉感官差异。需要注意，针对不同的香气成分引起的嗅觉感官差异，仅仅含量高低不具有参考价值，最需要考虑的是某种香气成分引起人的嗅觉感官阈值。正是香气成分在种类和含量上的差异，赋予了不同蜜源蜂蜜相似和独特的香气与风格。

1. 香气成分分析方法

GC-MS 技术在香气分析领域具有卓越的贡献。毛细管气相色谱柱能够一次进样同时分离几百上千种物质，质谱独有的谱库检索定性功能，结合保留时间指数辅助定性，在未知香气组分定性鉴定以及定量工作中具有不可替代的作用。GC-MS 是香气分析过程中必不可少的工具。

蜂蜜样品基质粘稠，含有大量糖类，直接进样检测存在一定困难，应采用合适的前处理手段进行提取。提取挥发性物质常用的方法有液液萃取（Liquid Liquid Extraction）、搅拌棒固相微萃取（Stir bar Solid-Phase Micro-Extraction）、超临界流体萃取（Supercritical Fluid Extraction）、动态顶空（Dynamic Head-Space）、静态顶空（Static Head-Space）、同时蒸馏萃取（Simultaneous Distillation Extraction）、顶空固相微萃取（Headspace Solid-Phase Micro-Extraction）等。液液萃取硬件设备容易满足，取样量大，富集比例大，但消耗大量有机溶剂，操作繁琐，劳动量大，不建议使用。搅拌棒固相微萃取技术回收率高，重复性好，常用于水中挥发性有机污染的萃取富集，蜂蜜黏度太大，不适用此方法。超临界流体萃取环保简便，但重复性不好，并且仪器昂贵。动态顶空和静态顶空常用于基质复杂的样品，免去前处理步骤，不足之处是富集的样品量有限，并且不能完全提取。同时蒸馏萃取是通过蒸馏和萃取反复循环，将样品中有机物浓度浓缩数千倍，尤其对微量成分的提取效率高，适合于低挥发性和水不溶性化合物的分离浓缩，广泛用于基质复杂的样品的前处理步骤（图 1）。顶空固相微萃取具有顶空的优点，不与样品基质接触从而避免基质干扰，同时萃取头富集浓缩待测物，灵敏度远高于顶空方法（图 2）。现阶段，同时蒸馏萃取和顶空固相微萃取是蜂蜜香气成分分析最常用的前处理手段。

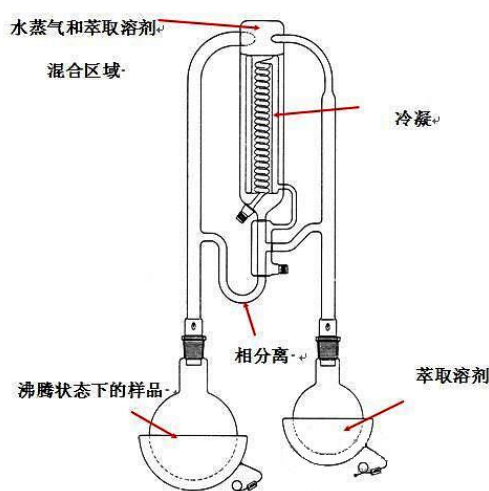


图 1 同时蒸馏萃取

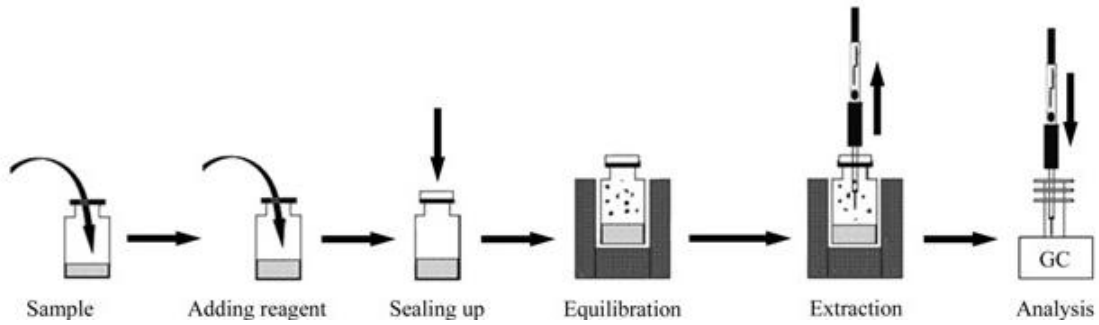


图 2 顶空固相微萃取

2. 蜂蜜中香气成分举例

行标 GH/T 18796-2012《蜂蜜》在附录 A 中介绍了 26 种单一花种蜂蜜的感官特性，但只是气味、滋味在感官上的简单描述。国内学者经过大量工作，对多种蜂蜜的香气成分进行分析，本文选择性总结 13 种单一蜜源蜂蜜中香气成分种类，如表 2 所示。

表 2 蜂蜜中挥发性香气成分

序号	蜂蜜	椴树蜜	枇杷蜜	益母草蜜	藿香蜜	瑞苓草蜜	苜蓿蜜	油菜蜜	枸杞蜜	龙眼蜜	野桂花蜜	洋槐蜜	油菜蜜	紫云英蜜	合计
酯	乙酸苯乙酯	+									+	+	+		4
	月桂酸甲酯	+													1
	邻苯二甲酸二异丁酯	+				+	+	+		+		+	+		7
	邻苯二甲酸二丁酯	+						+							2
	柠檬酸三乙酯		+												1
	3,4,5-三甲基苯甲酸甲酯		+												1
	肉豆蔻酸乙酯		+	+									+		3
	棕榈酸乙酯		+	+	+		+	+	+	+		+	+		9
	柠檬酸三乙酯			+											2
	亚油酸乙酯		+	+	+		+	+		+					6
	油酸乙酯		+	+	+	+	+	+	+	+		+	+		10
	硬脂酸乙酯		+	+											2
	己二酸二异辛酯		+												1
	丁二酸二乙酯							+				+			2

[illegible]

庚醇										+				1
2-庚醇										+				1
辛醇					+	+	+			+	+	+		6
壬醇										+	+	+		3
2-壬烯-1-醇													+	1
十二醇											+			1
2-十二醇											+			1
十六醇							+							1
二十碳醇						+		+						2
苯甲醇	+	+	+		+		+				+	+	+	8
对异丙基苯甲 醇											+			1
苯乙醇	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	13
对甲氧基苯乙 醇				+										1
苯丙醇											+			1
2,6-二甲基- 3,7-辛二烯- 2,6-二醇	+								+	+	+			4
2,2,6-三甲基- 6-乙烯基四氢 -2H-呋喃-3- 醇														3
2,2,5-三甲基- 6-乙烯基四氢 -2H-呋喃-3- 醇														3
3,7-二甲基- 1,6-辛二烯- 3,5-二醇								+						1
3,7-二甲基- 1,5,7-辛三烯- 3-醇								+	+	+	+	+		5
芳樟醇										+		+		2
顺式氧化芳樟				+				+	+					3

[illegible]

	月桂酸										+				1
	棕榈酸				+		+	+	+	+					5
	油酸						+	+	+	+					4
醛	苯甲醛	+										+	+		3
	3,5-二甲氧基 苯甲醛													+	1
	苯乙醛	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	15
	糠醛		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	15
	5-甲基糠醛													+	1
	异戊烯醛				+				+					+	3
	3-甲基戊醛													+	1
	己醛										+		+		2
	庚醛										+				1
	辛醛										+	+	+	+	4
	壬醛										+	+	+	+	4
	十一醛													+	1
	十三醛							+							1
	对-1-孟烯-9- 醛													+	1
	5-羟甲基-2- 呋喃甲醛											+	+	+	3
	茴香醛				+										1
	杜基醛							+							1
	水芹醛													+	1
	羊蜡醛													+	1
	藏花醛				+										1
	丁香花醛									+					1
	月桂醛													+	1
酮	丙酮										+				1
	1-羟基-2-丙 酮											+		+	2
	1-羟基-2-丁 酮													+	1
	3-羟基-2-丁											+	+		2

	酮														
	2-戊烯-2-酮												+		1
	戊二酮													+	1
	1-庚烯-3-酮										+	+	+		3
	6-甲基-5-庚烯-2-酮										+				1
	十一碳酮							+							1
	2-蒎烯-4-酮										+				1
	3-亚丁基苯并呋喃-1-酮							+							1
	8-羟基香芹艾菊酮										+				1
	苯戊酮							+							1
	异佛尔酮													+	1
	大马酮							+							1
	二氢大马酮							+							1
	茶香酮	+													1
烷	1,1-二乙氧基丁烷							+							1
	2-乙硫基丁烷				+										1
	环癸烷							+							1
	十一烷							+							1
	十四烷					+		+							2
	十五烷							+							1
	环十四碳烷							+							1
	十七烷						+							+	2
	十九烷			+				+							2
	10-甲基十九碳烷								+						1
	二十烷		+	+	+	+			+	+					7
	二十二烷					+									1
	11-丁基二十二碳烷				+										1
	二十三烷				+	+	+			+					6

	二十四烷							+						1
	二十五烷		+				+		+					5
	二十七烷						+		+					2
	二十八烷								+					1
	三十五烷							+						1
	三十六烷				+	+								2
芳 烃	甲苯									+				1
	二丁基羟基甲 苯	+												1
	正戊基苯							+						1
	1-甲氧基-4- (4-甲基-4- 戊烯基) 苯				+									1
	萘										+			1
	甲基萘										+		+	2
	甲基-1-异丙 基萘							+						1
	1,2,3,4,4a,7- 六氢化-4-异 丙基萘							+						1
烯	1-甲氧基- 1,3-环己二烯		+											1
	蒎烯							+						1
	右旋蒎二烯							+						1
	(E)-罗勒烯							+						1
	罗勒烯							+						1
	别罗勒烯									+				1
	α -柏木烯							+						1
	β -柏木烯							+						1
	罗汉柏烯							+						1
	香橙烯							+						1
	α -蛇床烯							+						1
	β -倍水芹烯							+						1
	β -雪松烯							+						1

	二十三碳烯					+	+		+	+					4
酚	2,4-二特丁基苯酚										+	+	+		3
	丁香酚										+	+		+	3
	对甲基苯酚											+	+		2
	4-乙基愈创木酚							+							1
其他	对丙基茴香醚				+										1
	乙二醇二醚											+			1
	2,6-二叔丁基苯醌	+													1
	2-乙酰基呋喃											+			1
	苯丙腈							+							1
	2,3-二氢化-4-甲基-1H-吡啶							+							1
	辛基甲酰胺										+	+	+		3
	苦杏仁油													+	1
合计		16	15	12	25	18	20	58	19	25	49	55	48	31	

表 1 是总结国内学者的研究工作，总结过程中发现，同种蜜源的蜂蜜，不同的产地不同学者所做香气成分分析存在较大差异。本文未一一列出。这种差异一方面可能与产地有关，另一方面可能是因为香气成分含量低并且易挥发，采用不同的前处理方式，不同人的操作差异，导致了结果不一致。但不可否认的是，表 1 是总结了大量的研究结果得到的数据，可供后来研究者借鉴参考。

目前国内对蜂蜜香气的研究较少，热点集中在单一蜜源的蜂蜜香气成分差异，对多蜜源蜂蜜的香气成分研究较少，而不同品种蜜蜂所产蜂蜜的香气成分差异还是空白。