

气质联用结合多变量分析研究蜂蜜的挥发性成分

王文静¹,周雅莲¹,薛阿辉¹,屈亮亮¹,黄学勇^{1*},罗丽萍^{1,2}

¹南昌大学生命科学学院,南昌 330031; ²南昌大学,食品科学与技术国家重点实验室,南昌 330047

摘要:为探究不同蜜源蜂蜜中的挥发性标记物并籍以对这些蜂蜜进行有效区分,本研究优化了静态顶空气相色谱-质谱联用技术(SHS-GC-MS)检测蜂蜜中挥发性化合物的方法,采用此方法分析了油菜蜜、椴树蜜、荆条蜜和洋槐蜜等4种蜂蜜总计38份样品的挥发性成分,并结合主成分分析(PCA)和聚类分析(CA)等对蜂蜜进行区分。研究结果表明,采用SHS-GC-MS共检测到23种化合物。4种蜂蜜的挥发性成分在物质种类或含量上存在明显差异,其中3-苯丙酸乙酯可作为油菜蜜的典型挥发性代谢物质;1-异丙烯基-3-甲基苯和反式玫瑰醚可作为椴树蜜的典型挥发性代谢物质;在荆条蜜和洋槐蜜中均未发现典型挥发性代谢物质。PCA可以将4种蜂蜜进行很好地区分,PC1、PC2和PC3累计贡献率达到77.3%,表明模型有效;当临界值取10时,CA可以将同种蜂蜜聚为一类。SHS-GC-MS检测的蜂蜜挥发性成分结果结合多变量分析,可用于区分不同蜜源蜂蜜。研究结果为蜂蜜溯源和鉴别提供了理论依据。

关键词:蜂蜜;挥发性化合物;静态顶空气相色谱质谱;化学计量学

中图分类号:R917

文献标识码:A

文章编号:1001-6880(2019)5-0741-07

DOI:10.16333/j.1001-6880.2019.5.001

Determination of volatile compounds in honey using static headspace-gas chromatography-mass spectrometry and chemometrics

WANG Wen-jing¹, ZHOU Ya-lian¹, XUE A-hui¹, QU Liang-liang¹, HUANG Xue-yong^{1*}, LUO Li-ping^{1,2}

¹School of Life Sciences, Nanchang University, Nanchang 330031, China;

²State Key Laboratory of Food Science and Technology, Nanchang University, Nanchang 330047, China

Abstract: To explore volatile markers in honey from different sources and to distinguish these honey effectively, a static headspace-gas chromatography-mass spectrometry (SHS-GC-MS) method was optimized for detecting volatile compounds in honey, and the aroma compounds of 38 honey samples from four kinds of sources including rape, linden tree, chaste and acacia, were analyzed by this method combined with principal component analysis (PCA) and cluster analysis (CA). The results showed that a total of 23 compounds were detected by SHS-GC-MS and the volatile components of the four kinds of honey samples had significant differences in types or contents. Among them, Benzenepropanoic acid, ethyl ester is the typical metabolic substance of rape honey, Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethenyl)-and *trans*-Rose oxide are the typical metabolic substances of linden honey, and the typical metabolites are not found in the chaste honey and acacia honey. Four kinds of honey can be distinguished well by PCA, and the accumulative contribution rate of PC1, PC2 and PC3 reaches 77.3%, indicating that the model is effective. When the critical value was taken as 10, the honey samples from same source can be well clustered by CA. Therefore, SHS-GC-MS combined with chemometrics can be used to distinguish honey of different sources and the research results provide theoretical basis for the traceability and identification of honey.

Key words: honey; volatile compounds; static headspace-gas chromatography-mass spectrometry (SHS-GC-MS); chemometrics

蜂蜜是由蜜蜂采集植物的花蜜、分泌物或蜜露,与自身分泌物混合后,经充分酿造而成的天然甜性

物质^[1]。不同来源蜂蜜的共性成分主要是糖类(70%~80% w/w)和水(10%~20% w/w)^[2],而蜂蜜产品的特殊性即风味、香味、颜色和质地主要取决于花蜜或植物的种类^[3]。根据蜜源植物不同,蜂蜜分为单花蜜和杂花蜜^[4]。单花蜜具有天然的特性

收稿日期:2018-10-24 接受日期:2019-03-19

基金项目:国家自然科学基金(31772067);江西省优势科技创新团队建设专项(20171BCB24002)

*通信作者 Tel:86-791-83969519; E-mail:icelus928046@hotmail.com

和功效,在市场上广受消费者欢迎^[5]。由于蜜源丰富,油菜蜜是稳产高产的蜂蜜品种之一,大约占蜂蜜总产量的40%左右。此外,椴树蜜、荆条蜜和洋槐蜜也是我国主要的蜂蜜品种,因蜜源来源限制,价格也高于油菜蜜。受高额利润的驱使,不法商家往往以次充好,通过掺入油菜蜜形成勾兑蜜,或用杂花蜜冒充单花蜜,欺骗消费者,这不仅降低了蜂蜜的质量,也严重干扰了蜂产品市场秩序^[6-8]。为保障蜂蜜产品质量和市场秩序,需进行溯源技术体系的研究^[9]。

蜂蜜的气味与蜜源关系密切,不同植物花蜜中挥发性物质的种类和含量不同,造成不同蜂蜜不同的气味特征,研究蜂蜜中的挥发性化合物对蜂蜜种类鉴别具有积极意义^[10-13]。Alissandrakis等^[14]认为某种化合物存在于所检测的所有单花蜜中,且不存在于其他蜂蜜或存在但含量较少时,该化合物可被看作该单花蜜的特征性化合物。Radovic等^[15]采用动态顶空气相色谱-质谱联用技术分析了9种不同植物源的43个蜂蜜样品,认为存在二甲基二硫和同时不存在2-甲基-1-丙醇是欧洲油菜蜜植物源标记物;顺式芳樟醇和庚醛可作为洋槐蜜的标记物。然而,Plutowska^[16]等采用顶空固相微萃取的气相色谱-质谱联用技术研究了波兰不同植物源蜂蜜发现二甲基二硫并非油菜蜂蜜的特有物质。Kaškonienė

等^[17]从11个油菜蜜中的6个样品中检出了二甲基二硫,但均未检出2-甲基-1-丙醇。由于单花蜜的挥发性物质和植物蜜源以及生存环境相关,一些挥发性物质可能存在或不存在于同种蜜源中,但其出现频率比较高,在其它蜂蜜中未检出或含量较低时,也应将它确定为单花蜜的特征性挥发物^[18]。大量研究表明,受内外因素的作用均会影响蜂蜜的化学组成,因此利用多种化合物和多元统计方法应更准确的鉴别不同蜜源蜂蜜^[19]。

本文以油菜蜜、椴树蜜、荆条蜜和洋槐蜜为实验材料,采用静态顶空气相色谱-质谱联用技术(static headspace-gas chromatography-mass spectrometry, SHS-GC-MS)对其中的挥发性化合物组成进行鉴别,进一步采用主成分分析(principal component analysis, PCA)和聚类分析(cluster analysis, CA)等多变量分析方法,对4种蜂蜜进行统计区分,并寻找特征变量和探讨它们的典型代谢物质,以期为蜂蜜溯源、品质和真伪鉴别提供理论依据和技术支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

蜂蜜:共收集了4种蜜源的38份蜂蜜样品,具体信息见表1。样品由各地蜂农提供,4℃保存备用。 C_8-C_{40} 正构烷烃混标(美国 AccuStandard 公司);正己烷(天津市大茂化学试剂厂,分析纯)。

表1 蜂蜜样品信息表
Table 1 Honey sample information

蜂蜜 Honey	样本数量 Number of samples	产地 Areas
油菜蜜 Rape honey	17	江苏省 盐城市
椴树蜜 Linden honey	2	黑龙江省 伊春市
椴树蜜 Linden honey	3	吉林省 靖宇县
椴树蜜 Linden honey	3	吉林省 安图县
荆条蜜 Chaste honey	4	山西省 长治市
荆条蜜 Chaste honey	4	河北省 石家庄
洋槐蜜 Acacia honey	3	陕西省 延安市
洋槐蜜 Acacia honey	2	河北省 沧州市

1.2 仪器与设备

GC7890B-MS7000C 气相色谱-质谱联用仪,配置7697A顶空进样器(美国 Agilent 公司)、HP-5ms色谱柱($30\text{ m} \times 250\text{ }\mu\text{m} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$);BSA224S型电子天平(赛多利斯科学仪器北京有限公司);DKZ-

450B型电热恒温振荡水槽(上海森信实验仪器有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 SHS-GC-MS 实验条件的优化

参考 Kaskonienė 和 Siegmund 等^[17,21]的报道,对

影响 SHS-GC-MS 检测结果的主要因素,包括平衡时间、平衡温度、样品量、分流比等进行了优化,以匹配度 $>75\%$ 的有效峰个数为评价指标,获得最佳实验条件。

1.3.2 SHS-GC-MS 检测蜂蜜中的挥发性成分

将待测蜂蜜样品置于45℃水浴中加热20 min,混匀样品,准确称取13.00 g蜂蜜加入20 mL顶空瓶中,压紧瓶盖密封,置于样品盘。正构烷烃标准品用正己烷稀释至1 mg/mL待测。

顶空瓶加热温度80℃,样品平衡20 min,定量环温度100℃,传输管温度120℃,进样环体积1 mL,进样时间1 min。

GC 条件:气化室温度250℃,柱温为初始温度40℃(保持2 min),以8℃/min升温至250℃,分流模式进样,分流比5:1,氮气流速1 mL/min。MS 条件:EI电离方式,电子能量为70 eV,离子源温度230℃,四级杆温度150℃,质谱扫描模式定性,扫描范围 m/z 30~500,溶剂延迟1.5 min。

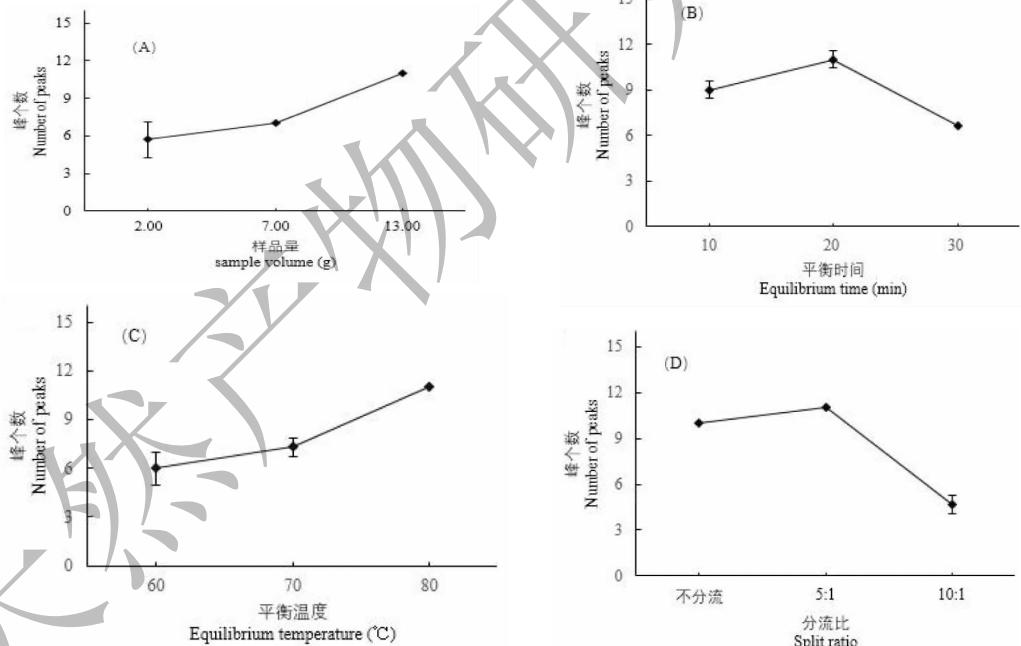


图1 不同实验条件对蜂蜜挥发性成分色谱峰数目影响

Fig. 1 Effects of different experimental conditions on the number of peaks of volatile components in honey

2.2 蜂蜜挥发性成分的 SHS-GC-MS 分析

利用SHS-GC-MS从38份蜂蜜样品中检测到23种化合物(见表2)。不同蜜源蜂蜜物质组成和相对含量之间存在差异。4种蜂蜜中都检出了苯乙醛(38个样品中有19个样品检出)和邻苯二甲酸二异

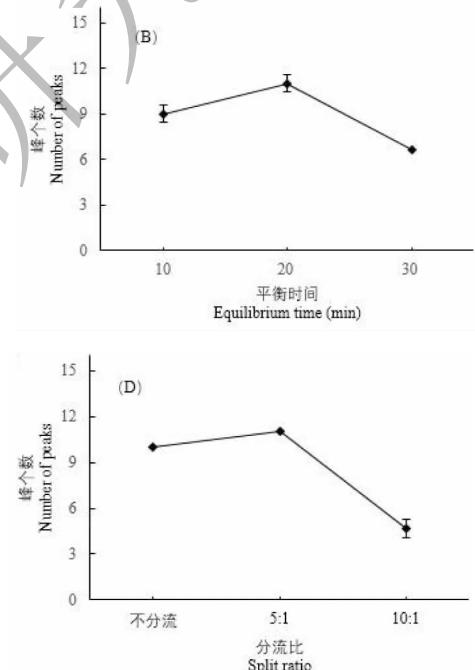
1.4 数据分析

分离的挥发性化合物的鉴定通过仪器自带的NIST14和Flavor4数据库检索,结合正构烷烃标准品计算保留指数(Kova's retention indices, KI),并与质谱库中的保留指数比对进行定性分析。峰面积归一法获得各挥发性成分的相对含量。使用Matlab R2016a(美国Mathworks公司)和SPSS 22.0(IBM SPSS statistics)软件对数据进行主成分分析(PCA)和聚类分析(CA)。

2 结果与分析

2.1 SHS-GC-MS 实验条件的优化结果

为获得更丰富的挥发性物质,本文对样品量(2.00、7.00、13.00 g)、平衡时间(10、20、30 min)、平衡温度(60、70、80 °C)、分流比(不分流、5:1、10:1)进行了对比优化,比较结果如图1所示。结果表明,平衡时间20 min,平衡温度80 °C,样品量取13.00 g和分流比为5:1时获得匹配度 $>75\%$ 的色谱峰数目最多。



丁酯(38个样品中有25个样品检出),且苯乙醛(32.72%)平均相对含量高于邻苯二甲酸二异丁酯(5.53%)。

在17份油菜蜜中共检测出16种挥发性物质,3-苯丙酸乙酯(14)和2-甲基丁醇(12)是在样品中

检出较多的物质(括号中的数字表明检出该物质的样品数,以下同),3-苯丙酸乙酯在其他蜂蜜中未检出,而在油菜蜜中出现频率比较高,可作为油菜蜜的典型代谢物,Seisonen 等^[20]也从产于爱沙尼亚的帚石南蜜和油菜蜜中检出了这种物质。Siegmund 等^[21]的报道也同样检测到了乙酸、苯甲醛和苯乙醛等物质。油菜蜜中平均相对含量较高的物质依次是乙酸乙酯(56.12%)、2-甲基丁醇(10.48%)和乙酸(4.71%)。与其他几种单花蜜相比,油菜蜜中缺乏反式玫瑰醚,脱氢芳樟醇等,这作为油菜蜜的特征之一,与文献报道相一致^[16]。

在8份椴树蜜中共检测出9种挥发性物质,平均相对含量较高的物质依次是1-异丙烯基-3-甲基苯(10.46%)、反式玫瑰醚(9.35%)和苯乙醇(3.31%),其中1-异丙烯基-3-甲基苯(8)和反式玫瑰醚(6)在其他单花蜜中未检出且频率相对较高,可作为椴树蜜的典型物质。裴高璞^[22]等的研究认为反式玫瑰醚是椴树蜜的特有成分。

表2 SHS-GC-MS 检测不同蜂蜜样品的挥发性物质组成

Table 2 The volatile composition of different honey samples by SHS-GC-MS

编号 No.	RT	化学式 Chemical formula	化合物 Compounds	KI	相对含量 Relative percent(%)			
					油菜蜜(n=17) Rape honey	椴树蜜(n=8) Linden honey	荆条蜜(n=8) Chaste honey	洋槐蜜(n=5) Acacia honey
1	2.45	C ₄ H ₈ O ₂	乙酸乙酯 ^{a,b} Ethyl acetate	612	13.60~79.90(9)	ND	15.30~ 46.45(2)	20.48~ 28.83(2)
2	2.71	C ₂ H ₄ O ₂	乙酸 ^{a,b} Acetic acid	622	0.70~28.42(5)	ND	ND	ND
3	2.74	C ₅ H ₁₀ O	2-甲基丁醛 ^{a,b} Butanal,2-methyl-	659	2.40~3.40(2)	ND	ND	ND
4	3.73	C ₅ H ₁₂ O	2-甲基丁醇 ^a 1-Butanol,2-methyl-	663	6.20~ 24.96(12)	2.15~ 12.34(2)	1.89~ 8.30(2)	ND
5	4.66	C ₈ H ₁₈	3-甲基庚烷 ^{a,b} Heptane,3-methyl-	800	1.28~3.33(2)	ND	ND	ND
6	5.70	C ₇ H ₁₄ O ₂	甲酸己酯 ^a Formic acid,hexyl ester	853	0.30~0.48(3)	ND	ND	ND
7	6.07	C ₈ H ₁₀	间二甲苯 ^{a,b} Benzene,1,3-dimethyl-	871	0.20~0.30(3)	ND	ND	0.16(1)
8	8.04	C ₇ H ₆ O	苯甲醛 ^{a,b} Benzaldehyde	968	0.30(2)	ND	0.87~ 3.26(5)	0.28~ 11.65(5)
9	9.23	C ₈ H ₁₀ O	对甲基苯甲醚 ^{a,b} Benzene,1-methoxy-4-methyl-	1 027	ND	ND	0.95~1.01(2)	ND
10	9.74	C ₈ H ₈ O	苯乙醛 ^{a,b} Benzeneacetaldehyde	1 053	0.31~ 74.72(6)	1.27~ 5.50(3)	1.11~ 81.25(8)	2.20~ 3.95(2)
11	10.26	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	(S)-氧化芳樟醇 ^{a,b} cis-Linalool oxide	1 078	ND	7.93(1)	0.69~ 5.49(4)	2.56~ 10.65(3)
12	10.58	C ₁₀ H ₁₂	1-异丙烯基-3-甲基苯 ^{a,b} Benzene,1-methyl-3-(1-methylethenyl)-	1 095	ND	4.50~ 30.70(8)	ND	ND

在8份荆条蜜中共检测出12种挥发性物质,这12种物质均在其他蜂蜜中检出,其中苯乙醛存在于所有荆条蜜中,含量高达(56.99%),然而其他三个蜜种的11个样品中也有检出,因此未发现荆条蜜的典型代谢物质。

在5份洋槐蜜中共检测出7种物质,其中邻苯二甲酸二异丁酯和苯甲醛存在于所有洋槐蜜样品,但前者在其他三个蜜种的20个样品中,后者在5个荆条蜜和2个油菜蜜样品中也有检出,因此同样未发现典型代谢物质。洋槐蜜中平均相对含量较高的物质依次是乙酸乙酯(24.66%)、邻苯二甲酸二异丁酯(16.29%)和(S)-氧化芳樟醇(7.25%)。

我们还发现了部分成分仅出现在某一两个蜂蜜样品中,如(1S,4S,4aR)-4-异丙基-1,6-二甲基-1,2,3,4,4A,7-六氢萘(2.04%)、乙酸叶醇酯(2.45%)和辛酸乙酯(0.10%)等,且含量相对较低,可能与蜂蜜的污染或发酵等有关^[23]。

续表2(Continued Tab. 2)

编号 No.	RT	化学式 Chemical formula	化合物 Compounds	KI	相对含量 Relative percent (%)			
					油菜蜜(<i>n</i> =17) Rape honey	椴树蜜(<i>n</i> =8) Linden honey	荆条蜜(<i>n</i> =8) Chaste honey	洋槐蜜(<i>n</i> =5) Acacia honey
13	10.59	C ₁₀ H ₁₂	2,4-二甲基苯乙烯 ^{a,b} Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-	1 096	ND	ND	0.21 ~ 2.47 (4)	ND
14	10.84	C ₈ H ₁₄ O ₂	乙酸叶醇酯 ^{a,b} 3-Hexen-1-ol, acetate, (Z)-	1 110	2.45 (1)	ND	ND	ND
15	10.86	C ₁₀ H ₁₆ O	脱氢芳樟醇 ^{a,b} Hotrienol	1 110	ND	6.46 ~ 11.85 (3)	1.58 ~ 6.25 (4)	ND
16	10.98	C ₁₀ H ₁₈ O	反式玫瑰醚 ^{a,b} trans-Rose oxide	1 117	ND	3.85 ~ 24.20 (6)	ND	ND
17	11.13	C ₈ H ₁₀ O	苯乙醇 ^{a,b} Benzeneacetaldehyde	1 123	ND	0.62 ~ 7.90 (4)	0.24 ~ 0.85 (4)	2.50 ~ 3.21 (2)
18	12.18	C ₉ H ₁₀ O ₂	苯甲酸乙酯 ^a Benzoic acid, ethyl ester	1 193	0.10 ~ 0.40 (7)	ND	ND	ND
19	12.58	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	辛酸乙酯 ^a Octanoic acid, ethyl ester	1 201	0.10 (1)	ND	ND	ND
20	13.74	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	乙酸苯乙酯 ^{a,b} Acetic acid, 2-phenylethyl ester	1 266	1.30 ~ 3.20 (8)	10.88 ~ 18.60 (2)	0.85 ~ 4.32 (2)	ND
21	15.32	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	3-苯丙酸乙酯 ^{a,b} Benzenepropanoic acid, ethyl ester	1 359	0.30 ~ 1.71 (14)	ND	ND	ND
22	19.39	C ₁₅ H ₂₄	(1S,4S,4aR)-4-异丙基-1,6-二甲基-1,2,3,4,4A,7-六氢萘 ^a Cubenene	1 623	2.04 (1)	ND	2.05 (1)	ND
23	22.84	C ₁₆ H ₂₂ O ₄ 1,2-Benzenediacarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester	邻苯二甲酸二异丁酯 ^{a,b}	1 883	0.28 ~ 12.51 (11)	4.02 ~ 4.44 (2)	0.55 ~ 4.50 (7)	0.87 ~ 26.13 (5)

注:a:GC-MS 鉴定;b:NIST 谱库检索鉴定;KI:根据正构烷烃计算的保留指数;ND:未检测到;括号内数值为该物质检出样本数。

Note:a:Identification by GC-MS;b:Identification according to NIST Mass Spectral Library;KI:Kova's retention indices calculated by n-alkanes;ND:not detected;The value in brackets indicates the number of samples detected.

2.3 主成分分析和聚类分析

利用 Matlab R2016a 软件对 4 种不同蜜源的 38 份蜂蜜样品的气相匹配数据进行 PCA 分析, 计算特征值、特征向量以及累计贡献率。图 2(A), 2(B) 是 PCA 得分图, PC1、PC2 和 PC3 分别代表了变量总方差的 41.0%、20.6% 和 15.7%, 累积贡献率达 77.3%, 包含了分析样品的绝大部分信息。图 2(C)

是 PCA 分析相应的载荷图, 其中贡献较大的物质有乙酸乙酯, 苯乙醛, 1-异丙烯基-3-甲基苯, 反式玫瑰醚, 邻苯二甲酸二异丁酯, 苯乙醇, 脱氢芳樟醇和乙酸苯乙酯等。PCA 二维图和三维图表明, 不同蜜源之间可以很好地区分。结果表明, SHS-GC-MS 结合 PCA 可以有效区分 4 种不同蜜源蜂蜜。

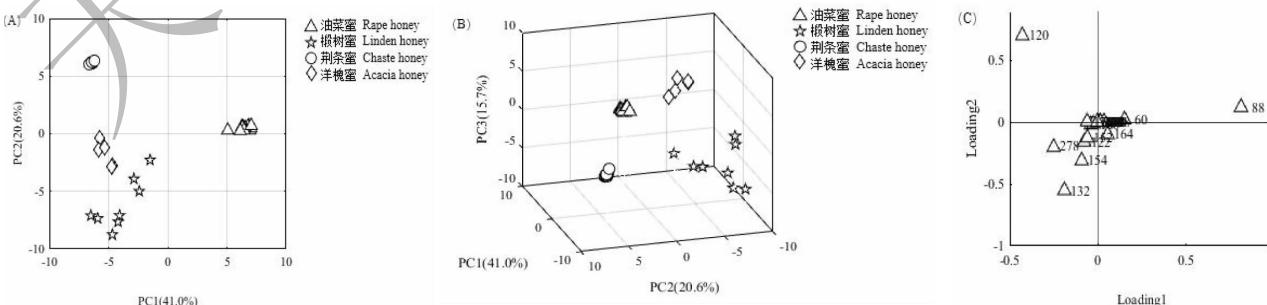


图 2 4 种不同蜜源蜂蜜的 38 份蜂蜜样品的 PCA 得分图(PC-2 维图(A)、PC-3 维图(B))和载荷图 (C)
Fig. 2 Score plots ((A) principal component PC-two-dimensional, (B) PC-three-dimensional) and loading plots (C) of 38 honey samples from 4 different honey sources by principal component analysis

利用 SPSS 22.0 软件对 4 种不同蜜源的 38 份蜂蜜样品的气相匹配数据进行 CA 分析,采用平方 Euclidean 距离测量方法,结果如图 3 所示。当临界值为 10 时 38 份蜂蜜样品被分为 4 类,不同蜜源的蜂蜜可以很好的分别各自聚为一类。聚类分析结果与 PCA 分析结果一致,结果表明,SHS-GC-MS 结合 CA 的方法有效,分类正确率达到了 100%。

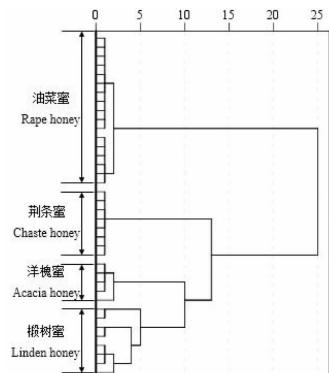


图 3 4 种不同蜜源蜂蜜的 38 份蜂蜜样品的 CA 树形图

Fig. 3 Dendrogram of 38 honey samples from 4 different honey sources by cluster analysis

3 结论

本文采用优化的 SHS-GC-MS 从 4 种蜂蜜中共鉴定出 23 种化合物,其中 3-苯丙酸乙酯可作为油菜蜜的典型代谢物,1-异丙烯基-3-甲基苯和反式玫瑰醚可作为椴树蜜的典型代谢物,荆条蜜和洋槐蜜未发现典型代谢物。由于蜂蜜的化学组成极其复杂,不仅受蜜源影响,同一种蜜源产地不同,甚至同一产地在不同气象条件下,也会导致蜂蜜化学组成的变化,所以,单一的挥发性物质很难将不同蜜源的蜂蜜分开,基于多变量分析的 PCA 和 CA 有助于对不同蜜源蜂蜜样品进行区分。采用 SHS-GC-MS 结合多变量分析为蜜源挥发性物质组成和蜂蜜溯源、品质提供了理论依据和技术支撑。

参考文献

- 1 Chinese Ministry of Health. GB 14963-2011 National food safety standards honey(食品安全国家标准蜂蜜)[S]. Beijing: Standards Press of China, 2011.
- 2 Ouchemoukh S, Louaileche H, Schweitzer P. Physicochemical characteristics and pollen spectrum of some Algerian honeys [J]. Food Control, 2007, 18(1): 52-58.
- 3 Ampuero S, Bogdanov S, Bossetto JO. Classification of unifloral honeys with an MS-based electronic nose using different sampling modes: SHS, SPME and INDEX[J]. Eur Food Res Technol, 2004, 218: 198-207.

- 4 Pita-Calvo C, Guerra-Rodriguez ME, Vazquez M. A Review of the analytical methods used in the quality control of honey [J]. J Agric Food Chem, 2017, 65: 690-703.
- 5 Zhou J, Yao L, Li Y, et al. Floral classification of honey using liquid chromatography-diode array detection-tandem mass spectrometry and chemometric analysis [J]. Food Chem, 2014, 145: 941-949.
- 6 Pei GP, Shi BL, Zhao L, et al. Current situation analysis of quality market dynamics and detection methods for honey adulteration [J]. Food Sci(食品科学), 2013, 34: 329-336.
- 7 Lin YJ. Supervision status and identification methods of adulterated honey [J]. Chin Food Safety Mag (食品安全导刊), 2017, 21: 42-43.
- 8 Sun CZ, Wu XY, Huang CH. Fingerprint of phenolic compounds and abscisic acid of loquat honey [J]. Nat Prod Res Dev(天然产物研究与开发), 2012, 24: 1797-1803.
- 9 Zhao J. To carry out research on traceability system of bee products in China with the times [J]. Apic Chin (中国蜂业), 2010, 61(5): 19.
- 10 Escriche I, Sobrinogregorio L, Conchado A. Volatile profile in the accurate labelling of monofloral honey. The case of lavender and thyme honey [J]. Food Chem, 2017, 226: 61-68.
- 11 Pizarro CS, Rodríguez-Tecedor N, Pérez-del-Notario, et al. Recognition of volatile compounds as markers in geographical discrimination of Spanish extra virgin olive oils by chemometric analysis of non-specific chromatography volatile profiles [J]. J Chromatogr A, 2011, 1218: 518-523.
- 12 Blight MM, Metayer ML, Delegue MHP, et al. Identification of floral volatiles involved in recognition of oilseed rape flowers, Brassica napus by honeybees, Apis mellifera [J]. J Chem Ecol, 1997, 23: 1715-1727.
- 13 Perez RA, Sanchez-Brunete C, Calvo RM, et al. Analysis of volatiles from Spanish honeys by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Agric Food Chem, 2002, 50: 2633-2637.
- 14 Alissandrakis E, Tarantilis PA, Harizanis PC, 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: 396-404.
- 15 Radovic BS, Careri M, Mangia A, et al. Contribution of dynamic headspace GC-MS analysis of aroma compounds to authenticity testing of honey [J]. Food Chem, 2001, 72: 511-520.

(下转第 837 页)