

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20250217003

引用格式: 温昊松, 黄学者, 张悦, 等. 气相色谱-火焰离子化检测法和气相色谱-质谱法检测蜂蜜中 17-三十五烯含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(12): 231–237.

WEN HS, HUANG XZ, ZHANG Y, *et al.* Determination of 17-pentatriacontene in honey by gas chromatography-flame ionization detection and gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(12): 231–237. (in Chinese with English abstract).

气相色谱-火焰离子化检测法和气相色谱-质谱法 检测蜂蜜中 17-三十五烯含量

温昊松, 黄学者, 张悦, 刘晓茂, 贾光群, 崔宗岩*

(秦皇岛海关技术中心, 秦皇岛 066004)

摘要: **目的** 建立气相色谱-火焰离子化检测法(gas chromatography-flame ionization detection, GC-FID)和气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)测定蜂蜜中 17-三十五烯含量的方法。**方法** 样品经水溶解, 石油醚提取, 弗罗里硅土柱固相萃取净化, DB-5MS 色谱柱(15 m×0.25 mm, 0.25 μm)分离, 分别采用 GC-FID 和 GC-MS 进行测定, 外标法定量。**结果** GC-FID 和 GC-MS 分别采用溶剂标准曲线和基质匹配标准曲线定量, 定量限分别为 1.0 mg/kg 和 0.5 mg/kg, 线性范围分别为 1~100 mg/kg 和 0.5~40.0 mg/kg, 添加回收率范围分别为 88.9%~94.5%和 91.2%~98.2%, 相对标准偏差范围分别为 4.0%~6.4%和 4.6%~7.3%; 两种方法检测结果基本一致, 相对偏差不超过 2.4%。使用所建方法检测 158 批次中华蜜蜂蜂蜜和意大利蜜蜂蜂蜜, 结果仅在中华蜜蜂蜂蜜中检出 17-三十五烯, 其含量范围为 0.58~51.10 mg/kg。**结论** 本研究建立的 GC-FID 和 GC-MS 具有较高的灵敏度和准确度, 适用于蜂蜜中 17-三十五烯的测定; 样品检测结果确证了 17-三十五烯可以作为中华蜜蜂蜂蜜的特征标识物。

关键词: 17-三十五烯; 中华蜜蜂蜂蜜; 意大利蜜蜂蜂蜜; 特征成分; 气相色谱-火焰离子化检测法; 气相色谱-质谱法

Determination of 17-pentatriacontene in honey by gas chromatography-flame ionization detection and gas chromatography-mass spectrometry

WEN Hao-Song, HUANG Xue-Zhe, ZHANG Yue, LIU Xiao-Mao,
JIA Guang-Qun, CUI Zong-Yan*

(Technology Center of Qinhuangdao Customs, Qinhuangdao 066004, China)

ABSTRACT: Objective To establish 2 kinds of methods for the determination of 17-pentatriacontene in honey by gas chromatography-flame ionization detection (GC-FID) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS).

收稿日期: 2025-02-17

基金项目: 海关总署科研项目(2022HK023)

第一作者: 温昊松(1989—), 男, 工程师, 主要研究方向为食品质量安全检测。E-mail: 262148644@qq.com

*通信作者: 崔宗岩(1983—), 男, 博士, 正高级工程师, 主要研究方向为蜂蜜真伪鉴别与质量安全检测。E-mail: ciqqhd@126.com

Methods After dissolved in water, the sample was extracted with petroleum ether, purified on a florisil cartridge, separated by DB-5MS column (15 m×0.25 mm, 0.25 μ m), and determined by GC-FID and GC-MS, then quantified by external standard method. **Results** The GC-FID and GC-MS were quantified using matrix-free standard curve and matrix-matched standard curve respectively, with limits of quantification of 1.0 mg/kg and 0.5 mg/kg, linear ranges of 1–100 mg/kg and 0.5–40.0 mg/kg, and recovery rates ranging from 88.9% to 94.5% and from 91.2% to 98.2%, respectively. The relative standard deviations were 4.0%–6.4% and 4.6%–7.3%, respectively. The results of the 2 kinds of methods were basically consistent, with a relative deviation of no more than 2.4%. The proposed methods were applied to 158 honey samples of *Apis cerana* honey and *Apis mellifera* honey, 17-pentatriacontene was only detected in *Apis cerana* honey, with a content range of 0.58–51.10 mg/kg. **Conclusion** The accuracy and precision of the GC-FID and GC-MS methods established in this study are both good, and the 2 kinds of methods can be applied to the determination of 17-pentatriacontene in honey. The results of real sample tested indicate that 17-pentatriacontene can be used as a characteristic marker for *Apis cerana* honey.

KEY WORDS: 17-pentatriacontene; *Apis cerana* honey; *Apis mellifera* honey; characteristic compounds; gas chromatography-flame ionization detection; gas chromatography-mass spectrometry

0 引言

我国蜜蜂主要由中华蜜蜂(*Apis cerana*, 简称中蜂)和意大利蜜蜂(*Apis mellifera*, 简称意蜂)两大种群组成^[1]。意蜂具有繁殖力强、产蜜量大的优势, 现为我国饲养的主要蜂种。而作为本土蜂种的中蜂则个体小, 繁育慢, 蜂蜜生产周期长且产量远低于意蜂。中蜂嗅觉敏感, 善于发现和采集分散花源, 酿造的百花蜜也称“土蜂蜜”, 具有清热解毒、补中润燥、养颜、抗衰老等功效, 近年来深受本土消费者的信赖与追捧。中蜂蜂蜜市场价格高昂, 为普通意蜂蜂蜜的 3~5 倍以上^[2], 因此存在用意蜂蜂蜜冒充或掺入中蜂蜂蜜的造假现象。

目前用于鉴别中蜂蜂蜜和意蜂蜂蜜的方法主要基于: 理化性质差异性^[3-5]、挥发性成分及含量差异^[6-8]、王浆主蛋白成分含量差异^[9-11]、基因检测技术^[12-15]、代谢组学技术^[16-17]、特征成分含量差异^[18-23]等方面。近年研究多通过对蜂蜜化学特征的一致或异常信号进行检测分析, 实现对蜂蜜的真实性鉴别。现有研究表明, 17-三十五烯为中蜂蜂蜜中特有的烃类成分, 来源于中蜂蜂蜡^[24], 该化合物能够在蜂蜜基质中稳定存在, 且提取、测定简便。检测烃类物质最常用的仪器方法有气相色谱-火焰离子化检测法(gas chromatography-flame ionization detection, GC-FID)^[25-27]和气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)^[28-29]。本研究团队已参与制定了 GB/T 43448—2023《蜂蜜中 17-三十五烯含量的测定 气相色谱质谱法》, 该方法具有选择性强, 定性准确, 灵敏度和准确度高等优点, 但仪器成本较高。本研究进一步优化了样品仪器条件和前处理条件, 建立了蜂蜜中 17-三十五烯检测的 GC-FID 并与 GC-MS 进行了比对, 并采用建立的方法对

158 批次中蜂和意蜂蜂蜜中 17-三十五烯进行了检测和分析, 为中蜂蜂蜜的特异性鉴别提供技术支撑和数据支撑。

1 材料与方法

1.1 仪器、试剂与样品

7890B-5977B 型气相色谱-质谱仪(配有电子轰击源)(electron impact, EI)、6890N 型气相色谱仪(配有 FID)、DB-5MS 型毛细管柱(5%苯基-甲基聚硅氧烷, 15 m×0.25 mm, 0.25 μ m)(美国安捷伦公司); SGH-300 型高纯氢气发生器(北京东方精华苑科技有限公司); BL-320S 型分析天平(感量 0.001 g, 日本岛津公司); XS205 型分析天平(感量 0.1 mg, 瑞士 Mettler Toledo 公司); X3R 型高速离心机(美国 Thermo Fisher Scientific 公司); 佛罗里硅土(Florisil)固相萃取柱(1 g/6 mL, 北京迪马科技公司); 微孔滤膜(0.22 μ m, 江苏绿盟科学仪器有限公司)。

异辛烷、正己烷、石油醚(沸程 35~60 $^{\circ}$ C)(色谱纯, 北京迪马科技公司); 17-三十五烯[CAS 号: 6971-40-0, 纯度 $\geq$ 98%, 阿拉丁试剂(上海)有限公司]; 高纯氦气(纯度 $\geq$ 99.999%, 辽宁营口嘉禾气体有限公司)。

意蜂蜂蜜(包括洋槐蜜、油菜蜜、椴树蜜等)和中蜂蜂蜜样品共 158 批, 均于 2022—2023 年间直接购自蜂农, 为纯天然蜂蜜。

1.2 标准溶液配制

标准储备液: 称取适量 17-三十五烯标准物质, 用异辛烷溶解并定容, 配制成质量浓度为 1 mg/mL 的标准储备液。

1.3 方法

1.3.1 样品的提取

称取试样 5 g(精确至 0.01 g)置于 50 mL 离心管, 加入

水 10 mL, 涡旋混匀。加入石油醚 20 mL, 振荡 30 min, 10000 r/min 离心 10 min, 收集上清液。残渣中加入石油醚 20 mL, 重复提取 1 次, 合并 2 次提取液, 40 °C 水浴氮气吹干, 用正己烷 2 mL 复溶, 涡旋混匀, 获得提取液待净化。

1.3.2 样品的净化

将 Florisil 固相萃取柱用正己烷 6 mL 活化后, 取提取液上样至固相萃取柱, 用正己烷 10 mL 洗脱, 收集所有流出物, 40 °C 水浴氮气吹干, 加入正己烷 1 mL, 涡旋 1 min 溶解残余物, 过滤至进样瓶, 供 GC-FID 和 GC-MS 测定。

1.4 仪器条件

GC 条件: 进样口温度: 300 °C; 进样模式: 分流进样, 分流比: 10:1; 载气: 高纯氮气(纯度 $\geq 99.999\%$), 流速: 1.5 mL/min; 色谱柱: DB-5MS 毛细管柱(15 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 μ m); 色谱柱升温程序: 起始温度为 60 °C, 保持 1 min, 然后以 30 °C/min 升至 300 °C, 保持 5 min。

FID 条件: FID 检测器温度: 300 °C; 氢气流量: 40 mL/min; 空气流量: 450 mL/min; 尾吹气(高纯氮气)流量: 30 mL/min。

MS 条件: 离子源温度: 230 °C; 传输线温度: 300 °C; 检测方式: 选择离子扫描(selected ion monitoring, SIM)。

1.5 基质效应评价方法

由于共提取物的存在, 样品溶液注入仪器后, 分析目标物的信号可能会增强或者减弱, 进而产生基质效应(matrix effect, ME), 本研究通过比较基质匹配标准曲线的斜率与溶剂标准曲线的斜率来评价 ME, 按照公式(1)计算。

$$ME/\% = [\text{基质匹配标准曲线的斜率} / \text{溶剂标准曲线的斜率}] \times 100\% \quad (1)$$

1.6 数据处理

使用美国安捷伦公司 GC 化学工作站, MassHunter QuantAnalysis 软件和 OriginPro 2018C 软件进行相关数据

处理、分析和作图。

2 结果与分析

2.1 色谱条件的选择

根据 17-三十五烯弱极性的特点, 以及相似相溶的色谱分配原理, 选择弱极性色谱柱进行分析; 由于该化合物的质量数比较大, 故选择短柱, 经验证, 在 15 m 的 DB-5MS 色谱柱(15 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 μ m)上, 目标物有较好的保留及分离效果。

2.2 质谱条件的优化

将 17-三十五烯标准溶液注入 GC-MS, 在 m/z 40~550 范围内进行全扫描, 确定目标物的保留时间为 10.0 min, 获得其全扫描质谱图见图 1A; 进而选择强度较高的离子(97.1、111.1、125.1、490.6)作为目标物特征离子, 建立 SIM 方法, 进样获得其 SIM 谱图见图 1B。其中质量数较小的 3 个离子容易受背景干扰, 而选择 490.6 进行定量, 尽管其绝对响应低于其他离子, 但由于该离子背景噪音远低于其他离子, 使得其信噪比(S/N)更高, 也就是获得了更高的方法灵敏度, 因而选择 490.6 作为定量离子。标准溶液(质量浓度为 200 μ g/mL)的 GC-MS 色谱图和 GC 色谱图见图 2。

2.3 提取条件的优化

烃类物质的提取一般选用液液萃取法, 常用振荡提取方式, 本研究选取代表性中蜂蜂蜜, 对提取试剂、萃取时间、萃取次数分别进行了优化($n=3$)。

(1) 提取溶剂

烃类物质易溶于石油醚、二氯甲烷、正己烷等有机试剂^[30], 考察了石油醚(沸程 35~60 °C)、石油醚(沸程 60~90 °C)、二氯甲烷、正己烷、正己烷:二氯甲烷(1:1, V:V) 5 种试剂的提取效率。结果(图 3A)表明, 石油醚(沸程 35~60 °C)的提取效率显著高于其他试剂, 因而选择 35~60 °C 沸程的石油醚作为提取溶剂。

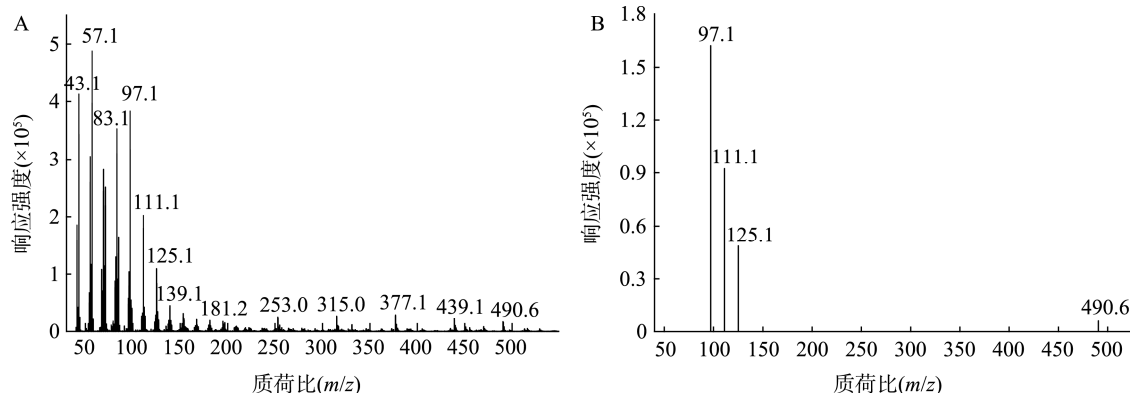


图 1 17-三十五烯的全扫描质谱图(A)和 SIM 质谱图(B)

Fig.1 Full scan mass spectrometry (A) and SIM mass spectrometry (B) of 17-pentatriacontene

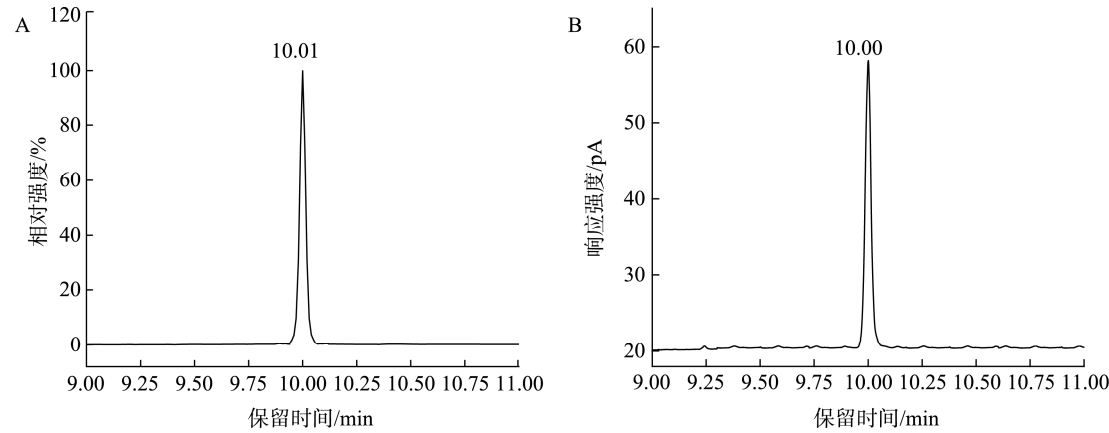
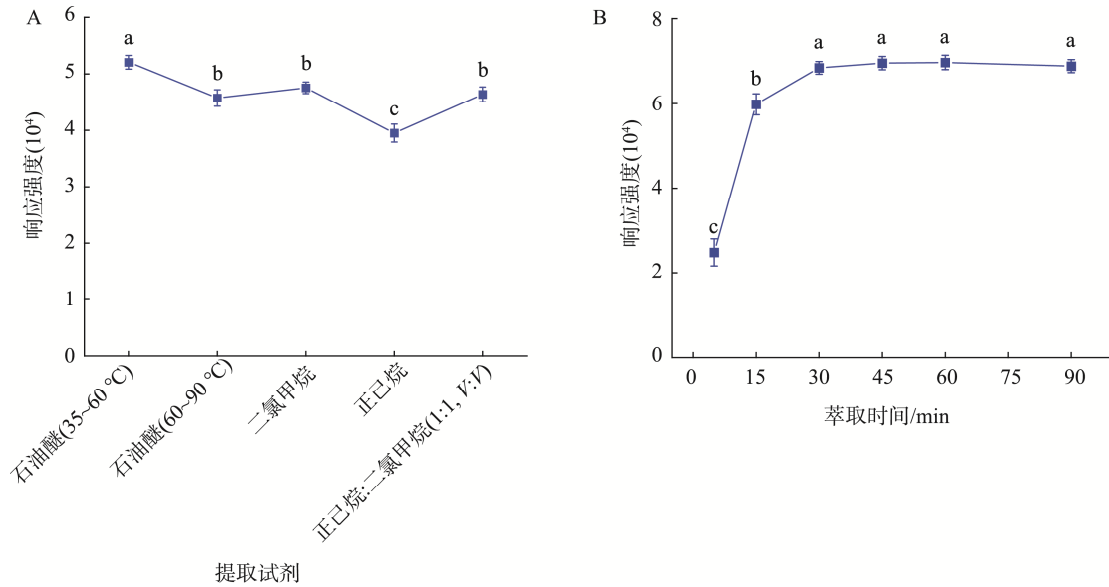


图 2 17-三十五烯标准溶液(200 µg/mL)的 GC-MS 定量离子色谱图(A)和 GC-FID 色谱图(B)
Fig.2 GC-MS quantitative ion chromatogram (A) and GC-FID chromatogram (B) of 17-pentatriacontene standard (200 µg/mL)



注: 图中不同小写字母表示存在显著差异($P<0.05$)。

图 3 不同提取试剂(A)和提取时间(B)对提取效率的影响

Fig.3 Effects of different extraction solvents (A) and extraction time (B) on extraction efficiency

(2)萃取时间

以石油醚(沸程 35~60 °C)作为提取试剂, 对比了萃取时间分别为 5、15、30、45、60、90 min 的提取效率, 结果(图 3B)表明, 萃取时间在 5~30 min 内随时间增加萃取效率逐渐提高, 超过 30 min 萃取效率无显著变化, 表明萃取 30 min 能够使得目标物充分提取, 因而选择萃取时间为 30 min。

(3)萃取次数

以石油醚(沸程 35~60 °C)作为提取试剂, 振荡 30 min 条件进行提取次数的研究, 分别收集第 1~4 次提取液进行测定, 结果表明, 前 2 次提取率达 98%以上。

综上, 本研究选择石油醚(沸程 35~60 °C)作为提取试

剂, 振荡 30 min, 提取 2 次。

2.4 净化条件的选择

蜂蜜样品含有糖、蛋白质、色素、有机酸、脂肪酸等组分, 会对目标物的定性定量产生一定影响。特别是中峰蜂蜜, 提取液浓缩后颜色较深, 直接进样会影响目标物的定量且会对色谱系统产生污染。本研究选用固相萃取法进行净化, 经实验表明 Florisil 柱净化效果比较显著, 可以去除样品中色素等干扰物质, 且不影响目标物的回收率。

2.5 基质效应评价

采用 1.5 所述 ME 评价方法, 一般 ME 值在 0.8~1.2 之间, 认为其 ME 可以忽略, ME>1.2 认为存在基质增强

效应, $ME < 0.8$ 则存在基质抑制效应。本研究计算得到 GC-FID 和 GC-MS 的 ME 值分别为 1.01 和 1.35, 表明前者没有 ME, 而后者存在基质增强效应, 故二者分别选用溶剂标准曲线和基质匹配标准曲线进行定量。

2.6 方法学评价

2.6.1 线性范围、相关系数及定量限

将质量浓度为 5、10、20、50、200、500 $\mu\text{g/mL}$ 的系列溶剂标准工作溶液和 2.5、5.0、10.0、20.0、50.0、100.0、200.0 $\mu\text{g/mL}$ 的系列基质匹配标准工作溶液, 分别采用 GC-FID 和 GC-MS 进行测定, 并绘制标准曲线, 得出线性方程。以不低于 3 倍信噪比对应的样品浓度为方法检出限 (limit of detection, LOD), 不低于 10 倍信噪比对应的样品浓度为方法定量限 (limit of quantitation, LOQ)。2 种方法的 LOD 和 LOQ、线性范围、线性方程、线性相关系数(r^2)见

表 1。结果表明, GC-FID 和 GC-MS 的线性相关系数(r^2)均高于 0.9990, 线性关系均良好。两种方法对比, GC-MS 的 LOD 和 LOQ 更低, 为 GC-FID 法的 1/2, 其灵敏度更高, 因为 GC-MS 法选择性更强, 选择离子背景噪音较低, 可以获得更高的信噪比; 而 GC-FID 法虽然灵敏度略低, 但其线性范围更宽, 且线性关系更好一些。

2.6.2 方法准确度和精密度

利用本研究建立的检测方法, 进行空白样品中低、中、高 3 个浓度水平 (LOQ、2LOQ、10LOQ) 的加标回收实验 ($n=6$), GC-FID 和 GC-MS 平均回收率分别在 88.9%~94.5%、91.2%~98.2% 之间, 相对标准偏差 (relative standard deviations, RSDs) 分别在 4.0%~6.4%、4.6%~7.3% 之间, 表明方法准确度和精密度均较高, 空白样品及各水平添加色谱图见图 4, 具体结果见表 2。

表 1 17-三十五烯的 LODs、LOQs、线性范围、线性方程和相关系数

Table 1 LODs, LOQs, linear range, linear equations and linear correlation coefficients of 17-pentatriacontene

检测方法	LODs/(mg/kg)	LOQs/(mg/kg)	线性范围/(mg/kg)	线性回归方程	相关系数(r^2)
GC-FID	0.30	1.0	1~100	$Y=0.77X+0.261$	0.9998
GC-MS	0.15	0.5	0.5~40.0	$Y=723X-1220.9$	0.9991

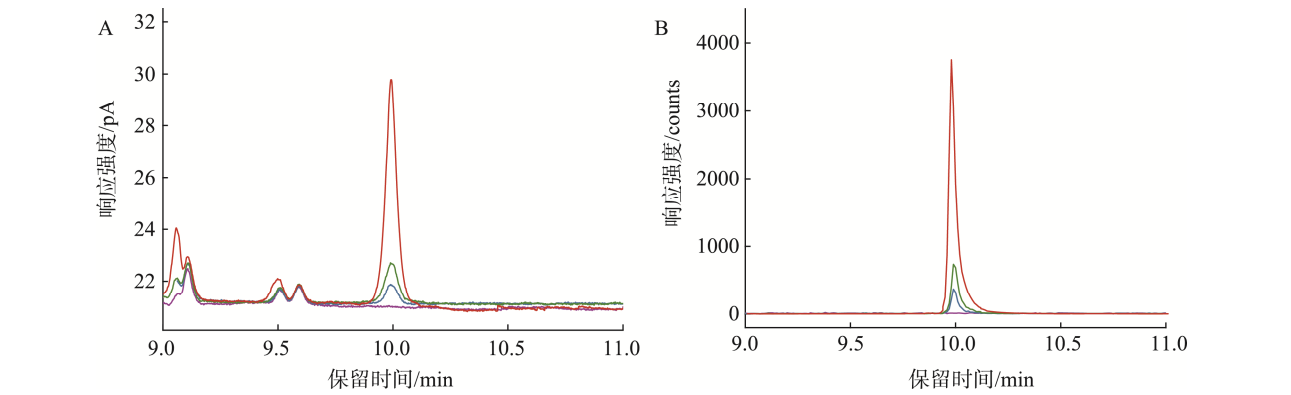


图 4 空白样品及其添加水平为 LOQ, 2LOQ 和 10LOQ 的 GC-FID 色谱图(A)和 GC-MS 提取离子色谱图(B)
Fig.4 GC-FID chromatograms (A) and GC-MS extracted ion chromatograms (B) of blank samples and their respective LOQ, 2LOQ, and 10LOQ levels added

表 2 17-三十五烯的加标回收率实验结果($n=6$)

Table 2 Experimental results of labeling recoveries of 17-pentatriacontene ($n=6$)

检测方法	添加水平/(mg/kg)	平均回收率/%	RSDs/%
GC-FID	1.0	88.9	6.4
	2.0	94.2	5.1
	10.0	94.5	4.0
GC-MS	0.5	91.2	7.3
	2.5	92.7	7.0
	5.0	98.2	4.6

2.7 实际样品的检测

由于 GC-MS 相对于 GC-FID 具有更高的灵敏度, 采用 GC-MS 对采集的 78 批次中蜂蜂蜜(均为百花蜜)和 80 批次意蜂蜂蜜(包括洋槐蜜、荆条蜜、油菜蜜、枣花蜜、椴树蜜、荔枝蜜、百花蜜等)中的 17-三十五烯含量进行检测。检测结果表明: 80 批次意蜂蜂蜜均未检出, 而 78 批次中蜂蜂蜜样品均有不同浓度检出, 检出率为 100%, 其含量范围为 0.58~51.10 mg/kg , 说明 17-三十五烯是中蜂蜂蜜的特征标识物。分布情况见图 5A, 从小提琴图中数据密度

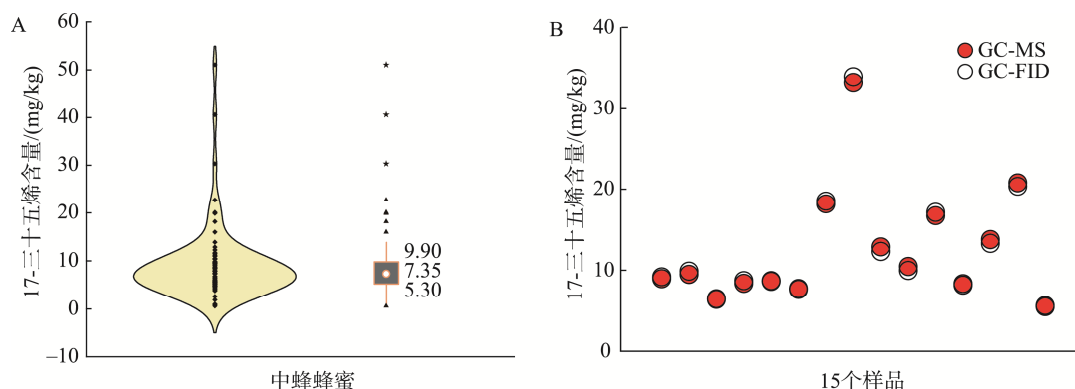


图 5 中蜂蜂蜜样品中 17-三十五烯的含量分布情况(A)及 2 种检测方法结果对比(B)
Fig.5 Content distribution of 17-pentatriacontene in *Apis cerana* honey (A) and comparison of data from 2 kinds of detection methods (B)

分布可知,中蜂蜂蜜样品的 17-三十五烯集中分布在 5.30~9.90 mg/kg 之间,含量中位数为:7.35 mg/kg,整体上中蜂蜂蜜中的 17-三十五烯含量分布比较集中。

对 GC-FID 和 GC-MS 的定量结果进行比对,随机在上述样品中选择 15 个含量不同的中蜂蜂蜜样品采用 GC 进行定量,结果(图 5B)表明:2 种方法的检测结果基本吻合,相对偏差不超过 2.4%。GC-FID 具有稳定性好、仪器成本低的优点,GC-MS 则具有灵敏度高、选择性好的优点。

3 结 论

本研究建立了 GC-FID 和 GC-MS 检测蜂蜜中的 17-三十五烯含量的方法。在优化的实验条件下,两个方法均具有高灵敏和高准确度,GC-FID 和 GC-MS 的定量限分别为 1.0 mg/kg 和 0.5 mg/kg,且实际样品检测结果基本一致,均适用于蜂蜜中 17-三十五烯的测定。对 78 批中蜂蜂蜜和 80 批意蜂蜂蜜样品检测结果表明,17-三十五烯仅在中蜂蜂蜜中检出,且检出率为 100%,表明该化合物可以作为中蜂蜂蜜的特征标志物。本研究所建立的检测方法和检测结果可为中蜂蜂蜜的鉴别和品质评价提供技术和数据支撑。

参考文献

- [1] LEIVA A, FUENZALIDA B, SALSOSO R, et al. Tetrahydrobiopterin role in human umbilical vein endothelial dysfunction in maternal supraphysiological hypercholesterolemia [J]. *Biochimica Et Biophysica Acta*, 2016, 1862(4): 536–544.
- [2] DIKALOVA A, ASCHNER JL, KAPLOWITZ MR, et al. Tetrahydrobiopterin oral therapy recouples eNOS and ameliorates chronic hypoxia-induced pulmonary hypertension in newborn pigs [J]. *American Journal of Physiology Lung Cellular and Molecular Physiology*, 2016, 311(4): L743–L753.
- [3] 郭静雯, 张志伟, 丁琼, 等. 神农架林区西南和东北区域中蜂蜜理化性质比较研究[J]. *食品安全质量检测学报*, 2023, 14(5): 191–200.
GUO JW, ZHANG ZW, DING Q, et al. Comparison and study of physicochemical properties of *Apis cerana* honey from southwest and northeast areas in Shennongjia forest region [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2023, 14(5): 191–200.
- [4] 张政, 刘宇佳, 陈超, 等. 云南中蜂与意蜂石榴蜜理化性质及体外抗氧化差异性研究[J]. *食品工业科技*, 2016, 37(10): 132–135, 140.
ZHANG Z, LIU YJ, CHEN C, et al. Comparatively study on physicochemical characteristics and antioxidant properties of *Punica granatum* honey produced by *Apis cerana cerana* and *A. mellifera ligustica* in Yunnan [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2016, 37(10): 132–135, 140.
- [5] 赵华, 刘瑶, 郭迎迎. 中蜂枇杷蜜与意蜂枇杷蜜中的理化指标及抗氧化活性分析[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(5): 2000–2004.
ZHAO H, LIU Y, GUO YY, et al. Analysis of physicochemical characterization and antioxidant activity of loquat honey produced by *Apis cerana* and *Apis mellifera ligustica* [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2021, 12(5): 2000–2004.
- [6] 王桃红, 崔宗岩, 张少博, 等. 中蜂与意蜂荔枝蜜挥发性成分的测定与对比分析[J]. *食品研究与开发*, 2020, 41(7): 159–166.
WANG TH, CUI ZY, ZHANG SB, et al. Determination and comparative analysis of volatile compounds in lychee honeys produced by *Apis cerana cerana* and *Apis mellifera ligustica* [J]. *Food Research and Development*, 2020, 41(7): 159–166.
- [7] 杨明华, 谭霞, 宋文菲, 等. 源自中华蜜蜂和西方蜜蜂的澳洲坚果蜜挥发性成分比较分析[J]. *云南农业大学学报(自然科学)*, 2022, 37(2): 269–277.
YANG MH, TAN X, SONG WF, et al. Comparative analysis of volatile compounds in macadamia honey from Chinese and western honeybees [J]. *Journal of Yunnan Agricultural University (Natural Science)*, 2022, 37(2): 269–277.
- [8] 崔宗岩, 纪涌彦, 柳吉芹, 等. 一种区分中蜂蜂蜜与意蜂蜂蜜的方法: 中国, CN112595784A [P]. 2022-08-26.
CUI ZY, JI YY, LIU JQ, et al. A method for distinguishing *Apis cerana* honey and *Apis mellifera* honey: China, CN112595784A [P]. 2022-08-26.
- [9] WON SR, LI C Y, KIM JW, et al. Immunological characterization of honey major protein and its application [J]. *Food Chemistry*, 2009, 113(4): 1334–1338.
- [10] ZHANG YZ, CHEN YF, WU YQ, et al. Discrimination of the entomological origin of honey according to the secretions of the bee (*Apis cerana* or *Apis mellifera*) [J]. *Food Research International*, 2019, 116:

- 362–369.
- [11] 蔡冬梅. 基于液相色谱串联质谱对蜂蜜中动物源蛋白质的鉴别和定量研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2021.
- CAI DM. Identification and quantitative study of animal-derived proteins in honey based on liquid chromatography-tandem mass spectrometry [D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2021.
- [12] 柳吉芹, 钱云开, 高飞, 等. 中蜂蜂蜜和意蜂蜂蜜实时荧光 PCR 法鉴别及其应用[J]. 中国蜂业, 2021, 72(1): 57–60, 64.
- LIU JQ, QIAN YK, GAO F, *et al.* Establishment and application of fluorescence quantitative PCR detection method for *Apis mellifera* and *Apis cerana* honey [J]. Apiculture of China, 2021, 72(1): 57–60, 64.
- [13] KIM CK, LEE DC, CHOI SH. Detection of Korean native honey and European honey by using duplex polymerase chain reaction and immunochromatographic assay [J]. Korean Journal for Food Science of Animal Resources, 2017, 37(4): 599–605.
- [14] 梁爱心, 周翔, 吕策, 等. 用于鉴别中蜂蜂蜜和意蜂蜂蜜的 PCR 方法及应用: 中国, CN113862374A[P]. 2023-06-13.
- LIANG AIX, ZHOU X, LV C, *et al.* PCR method and application for distinguishing *Apis cerana* honey from *Apis mellifera* honey: China, CN113862374A [P]. 2023-06-13.
- [15] 曹伟, 赵浩安, 王琰. 鉴别中蜂蜂蜜和西蜂蜂蜜的标志物及其应用: 中国, CN118109610A[P]. 2024-05-31.
- CAO W, ZHAO HAN, WANG Y. Identification of biomarkers for honey from *Apis cerana* honey and *Apis mellifera* honey and their applications: China, CN118109610A [P]. 2024-05-31.
- [16] 林聪聪, 朱晓玲, 张星星, 等. 基于代谢组学技术的神农百花蜜真实性鉴别[J]. 食品安全质量检测学报, 2023, 14(10): 213–221.
- LIN CC, ZHU XL, ZHANG XX, *et al.* Authentic identification of Shennong multifloral honey based on metabolomics technology [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2023, 14(10): 213–221.
- [17] 田文礼, 潘飞, 彭文君, 等. 用于鉴定藜蒴锥蜂蜜的代谢物及非靶代谢组学结合监督学习鉴定藜蒴锥蜂蜜的方法: 中国, CN118294579A[P]. 2024-07-05.
- TIAN WL, PAN F, PENG WJ, *et al.* A method for identifying metabolites and nontarget metabolomics combined with supervised learning in Chenopodium honey: China, CN118294579A [P]. 2024-07-05.
- [18] ZUCCATO V, FINOTELLO C, MENEGAZZO I, *et al.* Entomological authentication of stingless bee honey by ¹H NMR-based metabolomics approach [J]. Forest Policy and Economics, 2017, 82: 145–153.
- [19] 曹伟, 刘晓彤, 赵浩安, 等. 一种鉴别中蜂蜂蜜和西蜂蜂蜜的方法: 中国, CN115060829A[P]. 2023-10-31.
- CAO W, LIU XT, ZHAO HAN, *et al.* A method for identifying *Apis cerana* honey from *Apis mellifera* honey: China, CN115060829A [P]. 2023-10-31.
- [20] 赵浩安, 曹伟, 程妮, 等. 8-羟基辛酸在鉴别中蜂蜂蜜和西蜂蜂蜜中的应用: 中国, CN114965798A [P]. 2023-02-28.
- ZHAO HAN, CAO W, CHENG N, *et al.* Application of 8-hydroxyoctanoic acid in distinguishing *Apis cerana* honey from *Apis mellifera* honey: China, CN114965798A [P]. 2023-02-28.
- [21] 周金慧, 王欣然, 李熠, 等. 吡啶-3-乙酸甲酯在鉴别中蜂蜂蜜和意蜂蜂蜜中的应用: 中国, CN111398498A[P]. 2023-01-03.
- ZHOU JH, WANG XR, LI Y, *et al.* Application of 3-indoleacetic acid Distinguishing *Apis cerana* honey from *Apis mellifera* honey: China, CN111398498A [P]. 2023-01-03.
- [22] 周金慧, 王欣然, 李熠, 等. 犬尿喹啉酸在鉴别中蜂蜂蜜和意蜂蜂蜜中的应用: 中国, CN111398497A[P]. 2022-08-19.
- ZHOU JH, WANG XR, LI Y, *et al.* Application of canine urinary quinoline acid in the identification of *Apis cerana* honey and *Apis mellifera* honey: China, CN111398497A [P]. 2022-08-19.
- [23] 周金慧, 王欣然, 李熠, 等. 3-氨基-2-萘甲酸在鉴别中蜂蜂蜜和意蜂蜂蜜中的应用: 中国, CN111398499A[P]. 2022-08-19.
- ZHOU JH, WANG XR, LI Y, *et al.* Application of 3-amino-2-naphthoic acid in the identification of *Apis cerana* honey and *Apis mellifera* honey: China, CN111398499A [P]. 2022-08-19.
- [24] 张言政. 中蜂蜂蜜与意蜂蜂蜜蜂种来源真实性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2019.
- ZHANG YZ. Studies on the entomological source authenticity of *Apis cerana* honey and *Apis mellifera* honey [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2019.
- [25] 唐万里, 冯燕英, 向俊, 等. SPE-GC-FID 法测定婴幼儿配方奶粉中饱和烃类矿物油[J]. 食品与机械, 2023, 39(10): 69–74.
- TANG WL, FENG YY, XIANG J, *et al.* Solid phase extraction-gas chromatography-flame ionization detection (SPE-GC-FID) for the detection of mineral oil saturated hydrocarbons (MOSH) in infant formula [J]. Food & Machinery, 2023, 39(10): 69–74.
- [26] 卢焕福. 蜂蜡气相色谱指纹图谱的研究[D]. 大连: 大连医科大学, 2008.
- LU HF. Study of beeswax fingerprint by gas chromatographic [D]. Dalian: Dalian Medical University, 2008.
- [27] 吴柳润, 杨李胜, 黄敏兴, 等. 气相色谱法测定食糖中二十八烷醇含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(15): 243–248.
- WU LR, YANG LS, HUANG MX, *et al.* Determination of octacosanol content in sugar by gas chromatography [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2024, 15(15): 243–248.
- [28] FELICOLI A, CILIA G, MANCINI S, *et al.* In vitro antibacterial activity and volatile characterisation of organic *Apis mellifera ligustica* (spinola, 1906) beeswax ethanol extracts [J]. Food Bioscience, 2019, 29: 102–109.
- [29] 邱盛荣. 中蜂巢脾与意蜂巢脾的化学组成及抑菌分析[D]. 南昌: 南昌大学, 2021.
- QIU SR. Chemical composition and antibacterial activity of the *Apis cerana* honeycomb and *Apis mellifera* honeycomb [D]. Nanchang: Nanchang University, 2021.
- [30] 梁柳玲, 杨肖娜, 李青倩, 等. 典型废酸油渣中烷烃类化合物指纹特征研究[J]. 环境科学与技术, 2021, 44(3): 141–149.
- LIANG LL, YANG XN, LI QQ, *et al.* Study on fingerprint characteristics of alkane compounds in typical waste acid oil residue [J]. Environmental Science and Technology, 2021, 44(3): 141–149.

(责任编辑: 安香玉 于梦娇)