

# 赞皇三倍体枣花蜂蜜与其他产地枣花蜂蜜中糖类和氨基酸组分的比较研究

刘松雁<sup>1</sup> 张梦雪<sup>1</sup> 张金振<sup>2</sup> 崔宗岩<sup>3</sup> 李云<sup>1</sup>

(1 石家庄市畜产品和兽药饲料质量检测中心, 石家庄 050041; 2 中国农业科学院蜜蜂研究所, 北京 100193; 3 秦皇岛海关技术中心, 秦皇岛 066004)

**摘要:** 赞皇三倍体枣花蜂蜜作为地理标志产品, 因其独特的花源和营养价值备受关注, 本研究聚焦其产地鉴别与品质评价, 采用超高效液相色谱-蒸发光散射检测器 (UHPLC-ELSD) 和超高效液相色谱-串联质谱法 (UHPLC-MS/MS) 结合统计分析, 系统研究了赞皇三倍体枣花蜂蜜与河北其他产区、山西和新疆产区枣花蜂蜜中的6种糖类和19种氨基酸的组分特征。结果发现, 枣花蜂蜜的糖类和氨基酸具有产区差异特征, 赞皇枣花蜂蜜与河北其他产区相比, 葡萄糖、葡萄糖+果糖总量及丝氨酸等7项指标差异显著 ( $p<0.05$ ); 与山西产区相比, 果糖/葡萄糖 (F/G) 比和谷氨酸差异显著 ( $p<0.05$ ); 与新疆产区相比, 葡萄糖、F/G值及异麦芽糖等11项指标差异显著 ( $p<0.05$ )。单一指标无法实现跨产区鉴别, 需构建“产区-指标”匹配模型, 如赞皇与河北其他产区以氨基酸差异为核心; 赞皇与山西产区以F/G和谷氨酸为核心; 赞皇与新疆产区以F/G及低聚糖组合为关键区分因子。本研究对地理标志产品保护提供了参考依据。

**关键词:** 三倍体枣树; 枣花蜂蜜; 糖类; 氨基酸; 产地鉴别

赞皇县位于太行山东麓, 地貌呈现典型的“七山二滩一分田”格局, 山场面积占总面积的比例超过70%。这种独特的山区地形与温带大陆性季风气候相结合, 形成了昼夜温差大、光照充足的小气候环境, 特别适宜枣树生长。全县拥有45万亩枣园, 其中作为地理标志产品的赞皇大枣, 是全国700多个枣品种中唯一自然形成的三倍体品种, 被誉为“百果之首”和“天然维生素之王”。三倍体枣树因其染色体特性, 表现出花粉活力强、蜜腺发达的特点, 为蜜蜂提供了丰富而独特的花蜜资源, 经蜜蜂采集酿造的蜂蜜不仅因其稀有备受关注, 更因其独特的营养成分和健康价值而成为蜂产品中的高端品类。

蜂蜜的品质与其糖分组成及氨基酸种类等密切相关, 直接影响其结晶特性、抗氧化性及生理功能。赞皇三倍体枣花蜂蜜呈现出独特的理化特性, 使其在众多蜂蜜品种中脱颖而出: 该蜂蜜通常呈琥珀色或深琥珀色, 具有浓郁而持久的枣花香气, 口感甜润而不

腻, 回味略带微酸, 风味层次丰富。其波美度一般在42度以上 (20℃测量), 表明含水量低于18%, 符合成熟蜜标准。这种低水分含量不仅延长了蜂蜜的保质期, 也使其质地更为浓稠。在光学特性方面, 三倍体枣花蜂蜜的旋光度通常为左旋, 这与其中高含量的左旋糖 (果糖) 成分密切相关。有研究表明, 糖分组成及氨基酸种类和含量与地域相关, DAVIES<sup>[1]</sup>通过游离氨基酸分析确定蜂蜜的地理来源, 孙晓杰等<sup>[2]</sup>通过分析糖组分和氨基酸含量, 对五种蜂蜜进行了有效区分。目前, 针对三倍体枣花蜂蜜的系统研究较少, 本文通过对其糖类和氨基酸含量的测定和分析, 为该蜂蜜的产地溯源和品质分级提供数据支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品与试剂

采集不同产地枣花蜂蜜样品共22份, 其中赞皇县三倍体枣树林区成熟蜂蜜样品12份, 所有样品分别混合均匀后避光保存, 具体样品信息详见表1。

基金项目: 石家庄市县域特色产业提升项目 (232500332A); 河北省现代农业产业技术体系建设专项资金 (HBCT2024280401)

作者简介: 刘松雁, 高级兽医师, E-mail: lsyan@163.com

通讯作者: 李云, 研究员, E-mail: 13363889580@163.com

表1 枣花蜂蜜样品采集信息

| 产地 | 样品编号     | 采集地点      | 采集时间 |
|----|----------|-----------|------|
| 山西 | SX1      | 吕梁市临县兔坂镇  | 2023 |
|    | SX2      | 吕梁市临县碛口镇  | 2023 |
|    | SX3      | 吕梁市临县曲山谷镇 | 2023 |
| 新疆 | XJ1      | 新疆喀什地区疏勒县 | 2023 |
|    | XJ2      | 新疆巴州库尔勒   | 2023 |
|    | XJ3      | 新疆西域干果店   | 2024 |
| 河北 | HB1      | 保定市阜平县    | 2024 |
|    | HB2      | 邢台市       | 2024 |
| 山西 | SX4~SX5  | 吕梁市临县     | 2024 |
| 赞皇 | ZH1~ZH3  | 赞皇        | 2023 |
|    | ZH4~ZH12 | 赞皇        | 2024 |

乙腈、正己烷（色谱纯，迪马公司）；异硫氰酸苯酯（纯度 $\geq 99.0\%$ ，Sigma-Aldrich）；三乙胺（纯度 $99.5\%$ ，罗恩试剂）；乙酸、浓盐酸、乙酸铵（分析纯，迪马公司）；6种糖标准品：果糖、葡萄糖、麦芽酮糖、异麦芽糖、吡喃葡萄糖基蔗糖、松二糖（纯度均 $\geq 98\%$ ，阿拉丁试剂（上海）有限公司）；19种氨基酸标准品：天冬氨酸、谷氨酸、甘氨酸、丙氨酸、 $\gamma$ -氨基丁酸、丝氨酸、脯氨酸、苏氨酸、天冬酰胺、谷氨酰胺、组氨酸、精氨酸、缬氨酸、酪氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、苯丙氨酸、色氨酸、赖氨酸（纯度均 $\geq 98\%$ ，天津阿尔塔科技有限公司）。

## 1.2 仪器与设备

Acquity UHPLC I-Class超高效液相色谱仪配蒸发光散射检测器（美国Waters公司）；Acquity超高效液相色谱仪配Quattro Premier XE三重四极杆串联质谱仪（美国Waters公司）；分析天平（感量 $0.1\text{ mg}$ 、 $0.001\text{ g}$ ，梅特勒-托利多仪器有限公司）；微量可调移液器（ $100\text{ }\mu\text{L}$ 、 $1000\text{ }\mu\text{L}$ ，德国Eppendorf公司）；Milli-QIQ7000型超纯水发生器（美国Merck Millipore公司）。

## 1.3 方法

### 1.3.1 糖组分含量测定

#### 1.3.1.1 样品处理

糖组分含量测定参考贾茹等<sup>[3]</sup>的方法进行检测。简述步骤如下：准确称取 $2.5\text{ g}$ （精确至 $0.001\text{ g}$ ）蜂蜜样品至 $50\text{ mL}$ 塑料离心管中，加入 $20\text{ mL}$ 水，振荡混匀使蜂蜜样品完全溶解；将溶液转移至 $50\text{ mL}$ 容量瓶，加入 $20\text{ mL}$ 乙腈，用水定容至刻度，混匀。容量瓶用乙腈定容至刻度，混合均匀后，样液经 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤至 $1.5\text{ mL}$ 进样瓶，待HPLC测定。

#### 1.3.1.2 仪器条件

色谱条件-色谱柱：Water BEH Amide（ $150\text{ mm} \times 2.1\text{ mm}$ ， $1.7\text{ }\mu\text{m}$ ）；柱温： $60\text{ }^\circ\text{C}$ ；进样量： $3\text{ }\mu\text{L}$ 。流动相A：乙腈（含 $0.1\%$ 三乙胺）；流动相B：水；流速： $0.25\text{ mL/min}$ 。梯度洗脱程序： $0\sim 3\text{ min}$ ， $90\% \text{ A}$ ； $3\sim 10\text{ min}$ ， $90\%\sim 80\% \text{ A}$ ； $10\sim 23\text{ min}$ ， $80\% \text{ A}$ ； $23\sim 26\text{ min}$ ， $80\%\sim 65\% \text{ A}$ ； $26\sim 28\text{ min}$ ， $65\% \text{ A}$ ； $28\sim 29\text{ min}$ ， $65\%\sim 90\% \text{ A}$ ； $29\sim 35\text{ min}$ ， $90\% \text{ A}$ 。

蒸发光检测器条件-喷雾器模式：加热；动力水平： $60\%$ ；增益值： $5$ ；漂移管温度： $55\text{ }^\circ\text{C}$ ；气体压力： $207\text{ kPa}$ （ $30\text{ psi}$ ）。

### 1.3.2 氨基酸含量测定

#### 1.3.2.1 样品处理

氨基酸测定参照Yang等<sup>[4]</sup>的方法，简述步骤如下：称取 $1\text{ g}$ 蜂蜜样品于 $50\text{ mL}$ 离心管，加入 $25\text{ mL}$   $0.1\text{ mol/L}$ 盐酸溶液溶解，涡旋混匀。取 $1\text{ mL}$ 样品溶液至 $10\text{ mL}$ 具塞试管，加入 $40\text{ }\mu\text{L}$   $100\text{ }\mu\text{g/mL}$ 的正亮氨酸内标溶液，加入 $0.5\text{ mL}$   $1.2\%$ 异硫氰酸苯酯溶液和 $0.5\text{ mL}$   $14\%$ 三乙胺溶液，混匀后于室温下衍生反应 $1\text{ h}$ 。加入 $0.1\text{ mL}$   $2\%$ 乙酸溶液终止反应。再加入 $2\text{ mL}$ 正己烷，涡旋混合提取 $2\text{ min}$ ，静置待分层后，吸取下层溶液通过 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 微孔滤膜至 $1.5\text{ mL}$ 进样瓶，待HPLC-MS/MS测定。

#### 1.3.2.2 仪器条件

色谱条件-色谱柱：ACQUITY UPLC BEH C18（ $100\text{ mm} \times 2.1\text{ mm}$ ， $1.7\text{ }\mu\text{m}$ ）；流速： $0.3\text{ mL/min}$ ；柱温： $40\text{ }^\circ\text{C}$ ；进样量： $2\text{ }\mu\text{L}$ 。流动相A：乙腈；流动相B： $10\text{ mmol/L}$ 乙酸铵水溶液；梯度洗脱程序： $1\sim 2.5\text{ min}$ ， $1\% \text{ A}$ ； $2.5\sim 5.5\text{ min}$ ， $18\% \text{ A}$ ； $5.5\sim 6.5\text{ min}$ ， $18\%\sim 80\% \text{ A}$ ； $6.5\sim 7.5\text{ min}$ ， $80\% \text{ A}$ ； $7.5\sim 8\text{ min}$ ， $80\%\sim 1\% \text{ A}$ ； $8\sim 12.5\text{ min}$ ， $1\% \text{ A}$ 。

质谱条件-离子源：电喷雾电离源（ESI）；电离方式：正离子模式；离子源温度 $120\text{ }^\circ\text{C}$ ；毛细管电

压: 3.0 kV; 透镜电压0.1 V; 脱溶剂气温度: 350℃; 脱溶剂气 (N<sub>2</sub>) 流速: 650 L/h; 锥孔气 (N<sub>2</sub>) 流速: 50 L/h; 碰撞气 (Ar) 流速: 0.15 mL/min。

## 2 结果与讨论

本研究通过F检验法计算数据的方差的比值来检验两组数据是否存在显著性差异。

### 2.1 糖类组成分析

#### 2.1.1 单糖含量分析

河北赞皇县及其他地区、山西和新疆等共22批枣花蜂蜜的单糖含量结果见表2。四个产地果糖含量范围为35.9~42.7 g/100 g, 无显著性差异, 表明高果糖含量是枣花蜂蜜的共有特征, 并非某一特定产地的独有属性。

四个地区枣花蜜中葡萄糖平均含量范围为18.1~29.8 g/100 g, 其中, 赞皇枣花蜂蜜葡萄糖平均含量为26.2 g/100 g, 与山西地区无显著差异, 显著低于河北其他地区 (28.4 g/100 g), 高于新疆地区 (21.9 g/100 g)。所有蜂蜜样品中葡萄糖和果糖总含量均大于等于60 g/100 g, 符合GB 14963-2011《食品安全

国家标准 蜂蜜》<sup>[5]</sup>标准要求; 由于果糖含量无显著差异, 葡萄糖和果糖总含量的差异趋势与葡萄糖含量一致, 其中, 赞皇枣花蜂蜜葡萄糖和果糖总含量为65.4 g/100 g, 显著低于河北其他地区 (70.4 g/100 g), 高于新疆地区 (60.0 g/100 g)。结果表明葡萄糖、葡萄糖和果糖含量可以用于区分赞皇枣花蜂蜜与河北其他地区 and 新疆地区的枣花蜂蜜。

果糖和葡萄糖比 (F/G) 范围为1.48~1.78, F/G比值越高, 果糖相对占比越大, 蜂蜜通常不易结晶且口感更甜<sup>[6]</sup>。赞皇枣花蜂蜜样品的F/G (1.49) 与河北其他地区 (1.48) 差异不显著, 显著低于山西 (1.56) 和新疆地区 (1.78)。新疆样品的F/G比值最高, 显著高于其他所有产地, 这是由其低葡萄糖决定。结果表明F/G可以用于区分赞皇枣花蜂蜜与山西地区 and 新疆地区的枣花蜂蜜。

#### 2.1.2 低聚糖分析

不同地区枣花蜂蜜的4种低聚糖平均含量见表3。赞皇枣花蜂蜜样品中异麦芽糖、松二糖和麦芽酮糖含量分别为1.16 ± 0.82 g/100 g、2.51 ± 0.18 g/100 g

表2 不同产地蜂蜜主要单糖含量比较 (g/100 g)

| 项目              | 赞皇 (n=12)                              | 河北 (非赞皇地区) (n=2)                       | 山西 (n=5)                               | 新疆 (n=3)                               |
|-----------------|--|--|--|--|
|                 | 范围 (平均值 ± SD)                          | 范围 (平均值 ± SD)                          | 范围 (平均值 ± SD)                          | 范围 (平均值 ± SD)                          |
| 果糖              | 35.9~42.7<br>(39.1 ± 2.0) <sup>a</sup> | 41.3~42.7<br>(42.0 ± 1.0) <sup>a</sup> | 36.7~41.2<br>(39.0 ± 2.1) <sup>a</sup> | 37.0~38.7<br>(38.2 ± 0.9) <sup>a</sup> |
| 葡萄糖             | 21.3~29.8<br>(26.2 ± 0.9) <sup>b</sup> | 28.2~28.7<br>(28.4 ± 0.4) <sup>a</sup> | 21.3~29.8<br>(25.7 ± 0.4) <sup>b</sup> | 18.1~24.6<br>(21.9 ± 0.4) <sup>c</sup> |
| 葡萄糖+果糖          | 65.4 ± 3.1 <sup>b</sup>                | 70.4 ± 1.4 <sup>a</sup>                | 64.7 ± 5.5 <sup>bc</sup>               | 60.0 ± 3.3 <sup>c</sup>                |
| 果糖/葡萄糖<br>(F/G) | 1.49 ± 0.05 <sup>c</sup>               | 1.48 ± 0.04 <sup>c</sup>               | 1.56 ± 0.05 <sup>b</sup>               | 1.78 ± 0.23 <sup>a</sup>               |

注: 果糖和葡萄糖检出限为 0.5 g/100 g, 定量限为 1.0 g/100 g; 同行同一字母表示无显著差异, 不同字母表示存在显著差异 ( $p < 0.05$ )。

表3 4种低聚糖含量比较 (g/100 g)

| 项目       | 赞皇 (n=12)                | 河北 (非赞皇地区) (n=2)          | 山西 (n=5)                  | 新疆 (n=3)                 |
|----------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|
|          | 范围 (平均值 ± SD)            | 范围 (平均值 ± SD)             | 范围 (平均值 ± SD)             | 范围 (平均值 ± SD)            |
| 吡喃葡萄糖基蔗糖 | 定性检出                     | ND                        | ND                        | ND                       |
| 松二糖      | 2.51 ± 0.18 <sup>b</sup> | 2.71 ± 0.15 <sup>ab</sup> | 2.75 ± 0.31 <sup>ab</sup> | 2.90 ± 0.12 <sup>a</sup> |
| 麦芽酮糖     | 2.24 ± 0.56 <sup>b</sup> | 1.93 ± 0.31 <sup>b</sup>  | 3.06 ± 1.25 <sup>ab</sup> | 3.84 ± 0.28 <sup>a</sup> |

注: 四糖检出限为 0.1 g/100 g, 定量限为 0.2 g/100 g, ND 表示未检出; 同一字母表示无显著差异, 不同字母表示存在显著差异 ( $p < 0.05$ )。

和 $2.24 \pm 0.56$  g/100 g, 与河北其他地区 and 山西地区相比差异均不显著, 显著低于新疆地区 (含量分别为 $3.14 \pm 0.46$  g/100 g、 $2.90 \pm 0.12$  g/100 g和 $3.84 \pm 0.28$  g/100 g)。该结果表明这三种低聚糖含量可以用于区分赞皇地区和新疆地区的枣花蜂蜜, 但不能区别河北其他地区 and 山西地区。吡喃葡萄糖基蔗糖在赞皇枣花蜂蜜样品中定性检出, 大于检出限 $0.1$  g/100 g, 低于定量限 $0.2$  g/100 g; 而在河北其他地区、山西和新疆地区样品中则未检出。

## 2.2 游离氨基酸组成分析

为探究不同产地枣花蜂蜜在氨基酸组成上的整体差异, 本研究测定了19种游离氨基酸含量, 结果见表4。所有枣花蜂蜜中总游离氨基酸平均含量范围为 $827.67 \pm 310.86$  mg/kg~ $1195.97 \pm 26.78$  mg/kg, 其中赞皇枣花蜂蜜样品的总氨基酸 (TAA) 平均含量为 $845.22 \pm 165.76$  mg/kg, 与山西、新疆差异不显著, 显著低于河北其他地区的样品。必需氨基酸 (EAA) 总含量范围为 $137.86 \pm 172.22$ ~ $301.90$  mg/kg, 与河北

其他地区 and 山西地区差异不显著, 显著高于新疆地区 ( $137.86 \pm 172.22$  mg/kg)。

枣花蜂蜜中含量最高的氨基酸是脯氨酸, 四个地区的平均含量范围为 $469.32 \pm 109.72$  mg/kg~ $581.24 \pm 203.93$  mg/kg, 无显著性差异 ( $p > 0.05$ )。脯氨酸是蜂蜜中重要的氨基酸之一, 是作为评价蜂蜜品质优劣的指标之一, 国外要求蜂蜜中脯氨酸含量 $\geq 180$  mg/kg<sup>[6]</sup>, 所有枣花蜂蜜中脯氨酸含量均高于此要求。枣花蜂蜜中苯丙氨酸的含量仅次于脯氨酸, 是含量最高的必需氨基酸, 平均含量范围为 $124.78 \pm 166.25$  mg/kg~ $511.32 \pm 177.64$  mg/kg。赞皇枣花蜂蜜中苯丙氨酸平均含量为 $278.65 \pm 145.22$  mg/kg, 与其他三个地区差异不显著 ( $p > 0.05$ )。

表4统计分析结果表明, 赞皇枣花蜂蜜样品与其他地区差异不显著的氨基酸有: 天门冬氨酸、甘氨酸、丙氨酸、脯氨酸、苏氨酸、组氨酸、亮氨酸和苯丙氨酸等8种; 与山西地区枣花蜂蜜样品差异显著的氨基酸仅有谷氨酸1种; 与新疆地区枣花蜂蜜样品

表4 不同产地蜂蜜氨基酸含量比较 (mg/kg)

| 氨基酸    | 山西 (平均值 ± SD)            | 新疆 (平均值 ± SD)         | 河北 (平均值 ± SD)         | 赞皇 (平均值 ± SD)            |
|--------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------|
| 天门冬氨酸  | $14.15 \pm 18.22^a$      | $5.83 \pm 1.10^a$     | $3.80 \pm 0.20^a$     | $5.52 \pm 3.13^a$        |
| 谷氨酸    | $12.66 \pm 5.26^a$       | $8.94 \pm 3.51^{ab}$  | $6.31 \pm 1.74^b$     | $4.80 \pm 2.65^b$        |
| 甘氨酸    | $1.94 \pm 0.66^b$        | $1.46 \pm 0.54^b$     | $3.34 \pm 0.81^a$     | $2.71 \pm 0.91^{ab}$     |
| 丙氨酸    | $9.45 \pm 2.78^a$        | $8.09 \pm 0.11^a$     | $8.16 \pm 4.51^a$     | $7.61 \pm 2.91^a$        |
| γ-氨基丁酸 | $2.02 \pm 0.58^a$        | $1.12 \pm 0.81^b$     | $2.77 \pm 0.88^a$     | $1.83 \pm 0.51^a$        |
| 丝氨酸    | $4.92 \pm 1.33^b$        | $3.54 \pm 1.35^b$     | $8.26 \pm 1.20^a$     | $5.13 \pm 1.85^b$        |
| 脯氨酸    | $581.24 \pm 203.93^a$    | $565.33 \pm 81.99^a$  | $529.35 \pm 147.06^a$ | $469.32 \pm 109.72^a$    |
| 苏氨酸*   | $2.46 \pm 1.17^a$        | $1.77 \pm 0.87^a$     | $3.35 \pm 2.69^a$     | $2.75 \pm 1.13^a$        |
| 天冬酰胺   | $18.86 \pm 13.53^{ab}$   | $7.12 \pm 1.26^b$     | $23.90 \pm 1.71^a$    | $12.50 \pm 5.39^b$       |
| 谷氨酰胺   | $6.60 \pm 7.28^b$        | $1.72 \pm 2.98^b$     | $17.03 \pm 1.67^a$    | $4.39 \pm 2.23^b$        |
| 组氨酸    | $1.64 \pm 2.65^{ab}$     | $0.58 \pm 0.83^b$     | $5.95 \pm 2.18^a$     | $2.74 \pm 0.90^{ab}$     |
| 精氨酸    | $12.26 \pm 1.44^{ab}$    | $11.73 \pm 0.74^b$    | $14.00 \pm 0.89^a$    | $13.21 \pm 0.81^a$       |
| 缬氨酸*   | $4.34 \pm 2.35^{bc}$     | $3.36 \pm 0.73^c$     | $6.61 \pm 0.25^a$     | $4.72 \pm 1.13^b$        |
| 酪氨酸    | $9.05 \pm 9.78^b$        | $8.04 \pm 7.85^b$     | $25.88 \pm 6.68^a$    | $13.54 \pm 3.44^b$       |
| 异亮氨酸*  | $3.81 \pm 1.94^b$        | $3.11 \pm 0.88^b$     | $5.79 \pm 0.17^a$     | $4.26 \pm 0.90^b$        |
| 亮氨酸*   | $2.73 \pm 0.98^a$        | $2.86 \pm 0.82^a$     | $3.53 \pm 1.09^a$     | $2.78 \pm 0.82^a$        |
| 苯丙氨酸*  | $136.08 \pm 208.90^b$    | $124.78 \pm 166.25^b$ | $511.32 \pm 177.64^a$ | $278.65 \pm 145.22^{ab}$ |
| 色氨酸*   | $1.16 \pm 1.36^b$        | ND                    | $3.61 \pm 1.59^a$     | $0.45 \pm 0.68^b$        |
| 赖氨酸*   | $3.61 \pm 5.53^{bc}$     | $1.98 \pm 3.04^c$     | $12.97 \pm 1.52^a$    | $8.31 \pm 1.86^b$        |
| EAA    | $154.19 \pm 220.32^{bc}$ | $137.86 \pm 172.22^c$ | $547.20 \pm 176.55^a$ | $301.90 \pm 144.62^{ab}$ |
| TAA    | $827.67 \pm 310.86^b$    | $761.35 \pm 220.82^b$ | $1195.97 \pm 26.78^a$ | $845.22 \pm 165.76^b$    |

注: \* 必需氨基酸; ND 表示未检出; EAA 和 TAA 分别表示必需氨基酸含量和总氨基酸含量; 数据以  $\bar{x} \pm SD$  的形式呈现, SD 大于  $\bar{x}$  表示同一产地样本间数据差异较大; 同一字母表示无显著差异, 不同字母表示存在显著差异 ( $p < 0.05$ )。

差异显著的氨基酸有： $\gamma$ -氨基丁酸、精氨酸、缬氨酸、赖氨酸等4种和EAA氨基酸；与河北（非赞皇）地区枣花蜂蜜样品差异显著的氨基酸有：丝氨酸、天冬酰胺、谷氨酰胺、酪氨酸、异亮氨酸、色氨酸等6种和TAA氨基酸。



### 3 结论

通过对枣花蜂蜜中糖类和氨基酸组分的系统分析，本研究揭示了赞皇三倍体枣花蜂蜜与河北其他产区、山西、新疆产区存在的显著组分差异特征。与河北其他产区：葡萄糖、葡萄糖+果糖、丝氨酸、天冬酰胺、谷氨酰胺、酪氨酸、异亮氨酸等7项指标差异显著；与山西产区：果糖/葡萄糖比（F/G）、谷氨酸2项指标差异显著；与新疆产区：葡萄糖、葡萄糖+果糖、F/G、异麦芽糖、吡喃葡萄糖基蔗糖、松二糖、麦芽酮糖、 $\gamma$ -氨基丁酸、精氨酸、缬氨酸、赖氨酸等11项指标差异显著。

本研究仅通过糖类及氨基酸的分析，在区分特征产区方面具有一定的局限性，且单一指标难以实现对所有产区的一致性区分，不同产区需针对性选择特征指标（如赞皇与河北其他产区以氨基酸差异为主，与

新疆产区以F/G及低聚糖差异为主）。虽然本研究具有一定的局限性，但是通过多指标分析，为构建“分产区-多指标”的产地鉴别体系提供了科学依据，对地理标志产品保护具有重要的实践指导价值。

### 参考文献

- [1] Davies A. M. C., Harris R. G. Free amino acid analysis of honeys from England and Wales: application to the determination of the geographical origin of honeys[J]. *Journal of Apicultural Research*, 1982, 21(3): 168-173.
- [2] 孙晓杰, 黄学者, 赵玉强, 等. 云南5种蜂蜜12种糖组分和20种氨基酸含量的测定与分析[J]. *食品科学*, 2025, 46(02): 148-155.
- [3] 贾茹, 黄学者, 贾光群, 等. 超高效液相色谱-蒸发光散射检测法测定蜂蜜中12种糖组分[J]. *分析测试学报*, 2022, 41(06): 851-857.
- [4] Yang J, Liu Y, Cui Z, et al. Analysis of free amino acid composition and honey plant species in seven honey species in China[J]. *Foods*, 2024, 13(7): 1065.
- [5] 中华人民共和国卫生部. 食品安全国家标准蜂蜜: GB 14963-2011[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.
- [6] 张晓华. 蜂蜜中糖类的高效液相色谱测定及其在蜂蜜品质控制中的应用研究[J]. *食品研究与开发*, 2019, 40(16): 74-79. 
- [7] of microbes in honey bee colony collapse disorder[J]. *Science*, 2007, 318(5848): 283-287.
- [4] Mekha P, Teeyasuksaet N, Sompowloy T, et al. Honey bee sound classification using spectrogram image features[C]//2022 Joint International Conference on Digital Arts, Media and Technology with ECTI Northern Section Conference on Electrical, Electronics, Computer and Telecommunications Engineering (ECTI DAMT & NCON). IEEE, 2022: 205-209.
- [5] Ho H T, Pham M T, Tran Q D, et al. Evaluating audio feature extraction methods for identifying Bee Queen presence[C]//Proceedings of the 12th International Symposium on Information and Communication Technology. 2023: 93-100.
- [6] Underwood B, Tashakkori R. Detecting anomalies in honey bee hives using their audio recordings[C]//SoutheastCon 2022. IEEE, 2022: 173-177.
- [7] Kappelopoulos D, Sofianidis I, Tananaki C, et al. Analyzing the beehive's sound to monitor the presence of the queen bee[C]//2022 Panhellenic Conference on Electronics & Telecommunications (PACET). IEEE, 2022: 1-4.
- [8] Terenzi A, Cecchi S, Spinsante S. On the importance of the sound emitted by honey bee hives[J]. *Veterinary Sciences*, 2020, 7(4): 168.
- [9] 方兵兵. 蜜蜂的发声及听力[J]. *中国蜂业*, 2017, 68(9): 66-66.
- [10] Bencsik M, Le Conte Y, Reyes M, et al. Honeybee colony vibrational measurements to highlight the brood cycle[J]. *PloS one*, 2015, 10(11): e0141926.
- [11] Barbisan L, Turvani G, Fabrizio R. Audio-based identification of queen bee presence inside beehives[C]//2023 IEEE Conference on AgriFood Electronics (CAFE). IEEE, 2023: 70-74.
- [12] Ramsey M T, Bencsik M, Newton M I, et al. The prediction of swarming in honeybee colonies using vibrational spectra[J]. *Scientific reports*, 2020, 10(1): 9798.
- [13] Fourer D, Orlowska A. Detection and identification of beehive piping audio signals[C]//7th Workshop on Detection and Classification of Acoustic Scenes and Events (DCASE 2022). 2022.
- [14] Kirchner W H. Acoustical communication in honeybees[J]. *Apidologie*, 1993, 24(3): 297-307. 

### （上接第43页）

of microbes in honey bee colony collapse disorder[J]. *Science*, 2007, 318(5848): 283-287.

[4] Mekha P, Teeyasuksaet N, Sompowloy T, et al. Honey bee sound classification using spectrogram image features[C]//2022 Joint International Conference on Digital Arts, Media and Technology with ECTI Northern Section Conference on Electrical, Electronics, Computer and Telecommunications Engineering (ECTI DAMT & NCON). IEEE, 2022: 205-209.

[5] Ho H T, Pham M T, Tran Q D, et al. Evaluating audio feature extraction methods for identifying Bee Queen presence[C]//Proceedings of the 12th International Symposium on Information and Communication Technology. 2023: 93-100.

[6] Underwood B, Tashakkori R. Detecting anomalies in honey bee hives using their audio recordings[C]//SoutheastCon 2022. IEEE, 2022: 173-177.

[7] Kappelopoulos D, Sofianidis I, Tananaki C, et al. Analyzing the beehive's sound to monitor the presence of the queen bee[C]//2022 Panhellenic Conference on Electronics & Telecommunications (PACET).