

基于广泛代谢组学解析黄花梨蜂蜜 与不同蜜源蜂蜜的代谢物差异

雷露, 许浩翔, 罗文菊, 艾蓉, 王胤晨, 姜玲玲*

(贵州省农业科学院畜牧兽医研究所, 贵州贵阳 550005)

摘要: 贵州黄花梨蜂蜜作为一种新单花蜜, 具有较高的营养价值。该文利用超高效液相色谱-四级杆串联飞行时间质谱 (UPLC-QTOF-MS) 代谢组学技术对贵州 4 种蜂蜜 (黄花梨蜜、五倍子蜜、蓝莓蜜、枇杷蜜) 和新西兰麦卢卡蜜进行代谢物分析, 在正负离子模式下共检测到 1 788 种代谢物。主成分模型 (PCA) 显示黄花梨蜜和麦卢卡蜜代谢物质成分相近, 与其余蜂蜜之间有明显差异。黄花梨蜜与其余 4 种蜂蜜分别进行差异代谢物 (VIP>1, $P<0.05$) 筛选和鉴定: 黄花梨蜜 vs 五倍子蜜 58 种、黄花梨蜜 vs 蓝莓蜜 66 种、黄花梨蜜 vs 枇杷蜜 60 种、黄花梨蜜 vs 麦卢卡蜜 67 种。对差异代谢物进行 KEGG 富集分析, 得到前 5 条主要代谢通路均表现一致: 蛋白质的消化和吸收、碳水化合物代谢、氨酰基 tRNA 生物合成、ABC 运输和矿物质吸收。此外, 黄花梨蜜中水苏糖、鼠李糖、甘露糖、天冬氨酸、芹菜素、木犀草素、鞣花酸和白藜芦醇含量较高, 这些化合物可作为潜在的标志物区分黄花梨蜜与其他蜜。研究结果从整体水平上揭示不同品种蜂蜜代谢物差异, 为黄花梨蜜的鉴别和品质评价提供方向。

关键词: 不同蜜源; 蜂蜜; 黄花梨; 代谢组学; 差异代谢物

文章编号: 1673-9078(2025)11-135-143

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2025.11.1148

Analysis of Metabolite Differences between *Dalbergia odorifera* Honey and Honey from Other Sources Based on Extensive Metabolomics

LEI Lu, XU Haoxiang, LUO Wenju, AI Rong, WANG Yincheng, JIANG Lingling*

(Institute of Animal Husbandry and Veterinary Medicine of Guizhou Academy of Agricultural Sciences, Guiyang 550005, China)

Abstract: Guizhou *Dalbergia odorifera* honey, a new monofloral nectar, has high nutritional value. Metabolite analyses of four honeys from Guizhou (*D. odorifera* honey, *Galla Chinensis* honey, blueberry honey, and loquat honey) and manuka honey from New Zealand were carried out using ultra performance liquid chromatography-quadrupole tandem time-of-flight mass spectrometry (UPLC-QTOF-MS) metabolomics, and 1,788 metabolites were detected in positive and negative ion modes. Principal component analysis (PCA) showed similar metabolite compositions between *D. odorifera* and manuka honey, with significant differences between them and the remaining honeys. Differential metabolites between *D. odorifera* honey and the other four types of honey were further screened and identified (VIP>1, $P<0.05$). Results showed 58, 66, 60, and 67 differential metabolites between *D. odorifera*

引文格式:

雷露, 许浩翔, 罗文菊, 等. 基于广泛代谢组学解析黄花梨蜂蜜与不同蜜源蜂蜜的代谢物差异[J]. 现代食品科技, 2025, 41(11): 135-143.

LEI Lu, XU Haoxiang, LUO Wenju, et al. Analysis of metabolite differences between *Dalbergia odorifera* honey and honey from other sources based on extensive metabolomics [J]. Modern Food Science and Technology, 2025, 41(11): 135-143.

收稿日期: 2024-08-05; 修回日期: 2024-09-27; 接受日期: 2024-10-09

项目基金: 贵州省科技计划项目 (黔科合支撑[2022]一般 161); 贵州省科技计划项目 (黔科合成果[2022]一般 006); 贵州省人才项目 (黔科合平台 KXJZ [2024] 023 号)

作者简介: 雷露 (1992-), 女, 硕士, 助理研究员, 研究方向: 畜禽产品质量控制, E-mail: 673311654@qq.com

通讯作者: 姜玲玲 (1987-), 女, 硕士, 副研究员, 研究方向: 特种经济动物产品质量控制与动物疫病, E-mail: 2056253464@qq.com

honey and *G. Chinensis* honey, *D. odorifera* honey and blueberry honey, *D. odorifera* honey and loquat honey, and *D. odorifera* honey and manuka honey, respectively. KEGG enrichment analysis of the differential metabolites yielded consistent performance for the first five major metabolic pathways: protein digestion and absorption, carbohydrate metabolism, aminoacyl-tRNA biosynthesis, ABC transport, and mineral absorption. In addition, the fructose, rhamnose, mannose, aspartic acid, apigenin, luteolin, ellagic acid, and resveratrol content in *D. odorifera* honey is high, which can be used as potential markers to differentiate *D. odorifera* honey from other honeys. The results of this study reveal the differences in metabolites of different honey varieties at the overall level, and provide a direction for the identification and quality evaluation of *D. odorifera* honey.

Key words: different nectar sources; honey; *Dalbergia odorifera*; metabolomics, differential metabolites

蜂蜜味甘、性平，内服具有补中、润燥等功效，在我国已有数千年的历史，它是蜜蜂通过采集植物的分泌物、蜜露和花蜜，与自身的分泌物充分混合酿造而成的一种天然甜物质^[1]。蜂蜜作为一种高营养价值的产品，除了主要的果糖和葡萄糖外，还富含氨基酸、微量元素、有机酸、黄酮、酚酸以及酶等多种活性营养物质^[2]。由于不同蜜源植物所分泌代谢物质的差异性，使得不同蜂蜜中的化学成分和营养价值含量也略有不一^[3]。蜂蜜中化学成分的复杂性使得感官鉴别和理化指标测定存在一定的局限性，当前，广泛代谢组学已经应用在蜂蜜的掺假鉴别、地源和花源鉴别中^[4,5]，具有较高的灵敏度和精确度，能够实现多目标全组分的同时监测，更能检测到传统检测技术无法检测的微量成分，最大限度的覆盖代谢物质，对一些特性标志物进行筛选和鉴定，全面反应出待测物质的特征^[6,7]。

贵州以其独特的地理资源优势，得天独厚的环境使得贵州蜜粉源植物丰富，蜜源种类繁多。黄花梨（*Dalbergia odorifera* T.Chen）又名降香黄檀、花梨、红香木等，属是我国珍贵的二级保护植物^[8]。当前对于黄花梨的研究多在引种栽培上，有关于黄花梨蜂蜜的相关研究鲜有报道^[9]。黄花梨蜂蜜作为一种新蜜，为了进一步了解黄花梨蜂蜜的品质特征和营养特性，以贵州黄花梨蜂蜜为研究对象，将其余的三种特色本土蜂蜜（五倍子蜜、蓝莓蜜、枇杷蜜）和国际上认可度较高的特色高价值新西兰麦卢卡蜂蜜为参考，采用UPLC-QTOF-MS的广泛代谢组学技术，结合多元统计分析筛选出代谢物的差异性。挖掘黄花梨蜂蜜的特征性标志物，建立黄花梨蜂蜜的判别方法，为贵州省开发新特色蜂蜜的鉴别和质量控制提供一定的参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

蜂蜜：黄花梨蜜（HHLM）、五倍子蜜（WBZM）、蓝莓蜜（LMM）、枇杷蜜（PPM），分别采集于贵州省

罗甸县、贵州省台江县、贵州省麻江县、贵州省正安县养蜂场；各对应蜂场半径为 3 km 区域范围均外无其他蜜源植物。麦卢卡蜜（MLKM）：购于京东旗舰店（有证书）。

甲醇（LC-MS 级）、乙腈（LC-MS 级），德国 Merck 公司；甲酸（LC-MS 级），日本 TCI 公司；L-2-氯苯丙氨酸，上海阿拉丁公司。

1.2 仪器与设备

UPLC Acquity I-Class PLUS 超高效液相色谱仪、UPLC Xevo G2-XS QTOF 高分辨质谱仪，Acquity UPLC HSS T3 1.8 μm 2.1×100 mm 色谱柱，美国 Waters 公司。

1.3 实验方法

1.3.1 样品前处理

50 mg 蜂蜜样品→加入 1 mL 内标提取液（乙腈：甲醇：水=2:2:1，C（内标）=20 mg/L）→涡旋 0.5 min → 45 Hz 研磨 10 min → 冰水浴超声 10 min → 静置 1 h（-20 ℃）→ 4 ℃，12 000 r/min 离心 15 min → 取 0.5 mL 上清液真空浓缩→加入 0.16 mL 提取液（乙腈：水=1:1）→冰水浴超声（10 min）→ 4 ℃，12 000 r/min 离心 15 min → 取上清液混合上机检测。

1.3.2 色谱条件

流动相 A：0.1% 甲酸水溶液；流动相 B：0.1% 甲酸乙腈流动相 A：0.1% 甲酸水溶液。

表 1 液相色谱流动相条件
Table 1 Liquid chromatography mobile phase conditions

时间/min	流量/(μL/min)	A%	B%
0.0	400	98	2
0.25	400	98	2
10.0	400	2	98
13.0	400	2	98
13.1	400	98	2
15.0	400	98	2

1.3.3 质谱条件

毛细管电压: 2 500 V (正离子模式) 或 -2 000 V (负离子模式); 锥孔电压: 30 V; 离子源温度: 100 °C; 脱溶剂气温度 500 °C; 反吹气流速: 50 L/h; 脱溶剂气流速: 800 L/h; 质核比 (m/z) 采集范围 50~1 200。

1.4 数据处理

使用 MassLynx V4.2 采集的原始数据通过 Progenesis QI 软件做峰提取、峰对齐等数据处理操作, 基于 Progenesis QI 软件在线 METLIN 数据库、公共数据库以及百迈客自建库进行鉴定^[10]; 数据分析采用 IBM SPSS Statistics 23 软件中 Duncan's 法对数据进行显著性分析, 以 $P < 0.05$ 作为差异显著性判定标准。

2 结果与分析

2.1 代谢物含量比较

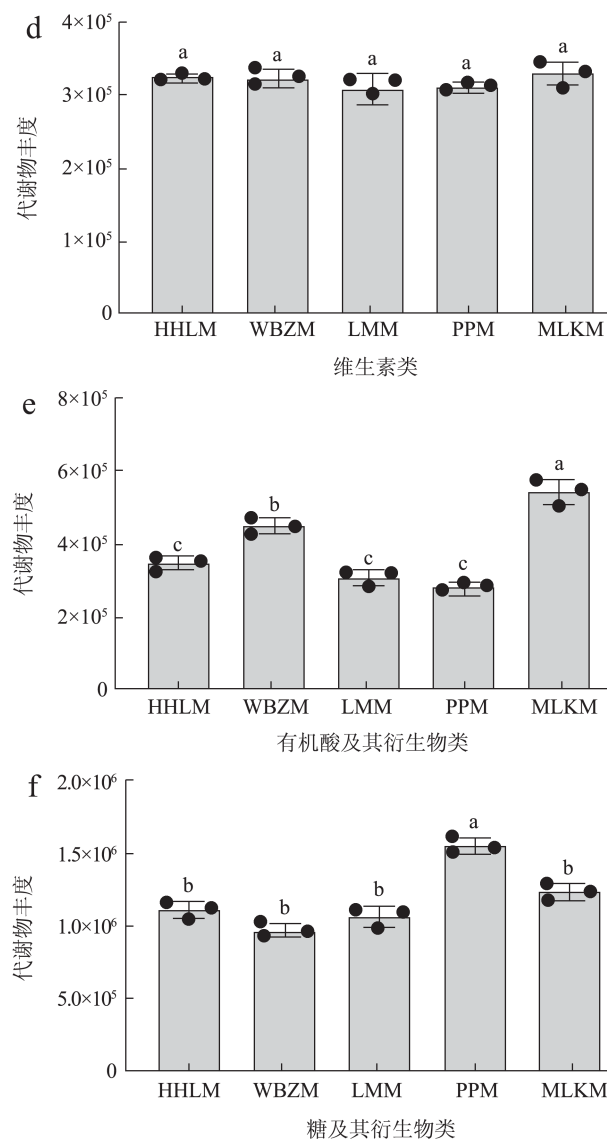
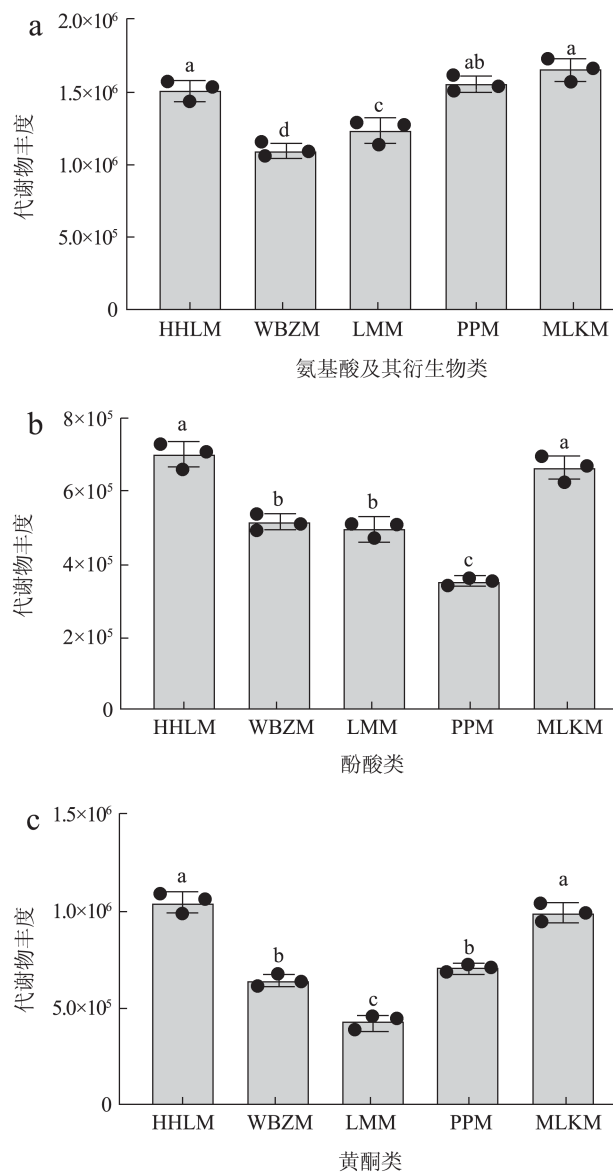


图 1 蜂蜜样品代谢物丰度比较

Fig.1 Comparison of metabolite abundance in honey samples

注: 小写字母不同表示不同品种之间差异显著, $P < 0.05$ 。

根据 5 种蜂蜜代谢物丰度比较 (图 1), 5 种蜂蜜样品代谢物中糖及其衍生物类含量最高, 其次是氨基酸及其衍生物类、黄酮类、酚酸类、有机酸及其衍生物类等。其中, 在样品 HHLM 中的酚酸类物质和黄酮类物质丰度高于 WBZM、LMM、PPM ($P < 0.05$), 与 MLKM 相比无显著差异 ($P > 0.05$); 而在样品 LMM 中核苷酸及其衍生物类物质丰度显著高于其他 4 组蜂蜜样品 ($P < 0.05$); 此外, 样品 PPM 中的糖及其衍生物类物质丰度也显著高于其他 4 组蜂蜜样品 ($P < 0.05$); 与此同时, 在样品 MLKM 中的有机酸及其衍生物类物质丰度高于其他 4 组蜂蜜样品, 但与 HHLM 和 PPM 组无显著差异 ($P > 0.05$), 与 WBZM 和 LMM 差异显著 ($P < 0.05$)。通过测定, 维生素类物质在所测 5 种蜂蜜中无显著差异 ($P > 0.05$)。该结

果表明不同蜜源的蜂蜜均具有各自独特的特征, 通过从图 1 代谢物丰度图综合分析来看, MLKM 和 HHLM 中所含的化合物种类丰度较其余三种蜜高, 表明 MLHM 和 HHLM 中的营养物质成分更为丰富, 由此推断 MLKM 和 HHLM 的整体品质要优于 WBZM、LMM 和 PPM 这三种蜂蜜。

2.2 代谢物主成分分析

PCA (Principal Component Analysis) 是通过减少数据维度, 尽可能的保留原始数据, 将数据进行可视化的一种常用数据分析方法, 可反映各样品组间的差异性以及组内样品间的变异度大小^[11]。利用非靶向代谢组学对黄花梨蜂蜜 (HHLM)、五倍子蜂蜜 (WBZM)、蓝莓蜂蜜 (LMM)、枇杷蜂蜜 (PPM) 和麦卢卡蜂蜜 (MLKM) 5 种蜜源蜂蜜进行了代谢产物的差异分析, 共检测到 1 788 个代谢物, 其中正离子模式 978 种, 负离子模式 810 种。将数据通过主成分分析得到图 2 所示, PCA 分析结果显示, 各组样本间均一性较好, 5 种蜂蜜样品点均分布在不同的区域, 表现出明显的分离趋势, HHLM 与 MLKM 相较于 HHLM 与 WBZM、LMM 和 PPM 三种蜜之间间隔较为相近, 主成分分析结果表明了 5 个蜂蜜样品之间的所含的代谢化合物存在一定的差异, 但 HHLM 与 MLKM 之间代谢物质相似度较高。

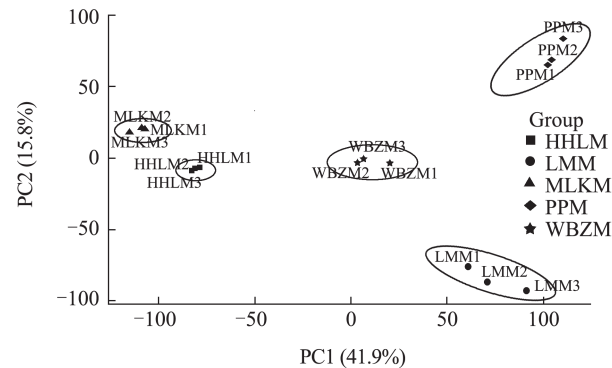


图 2 5 种蜂蜜样品代谢物 PCA 得分图

Fig.2 PCA score chart of metabolites in five honey samples

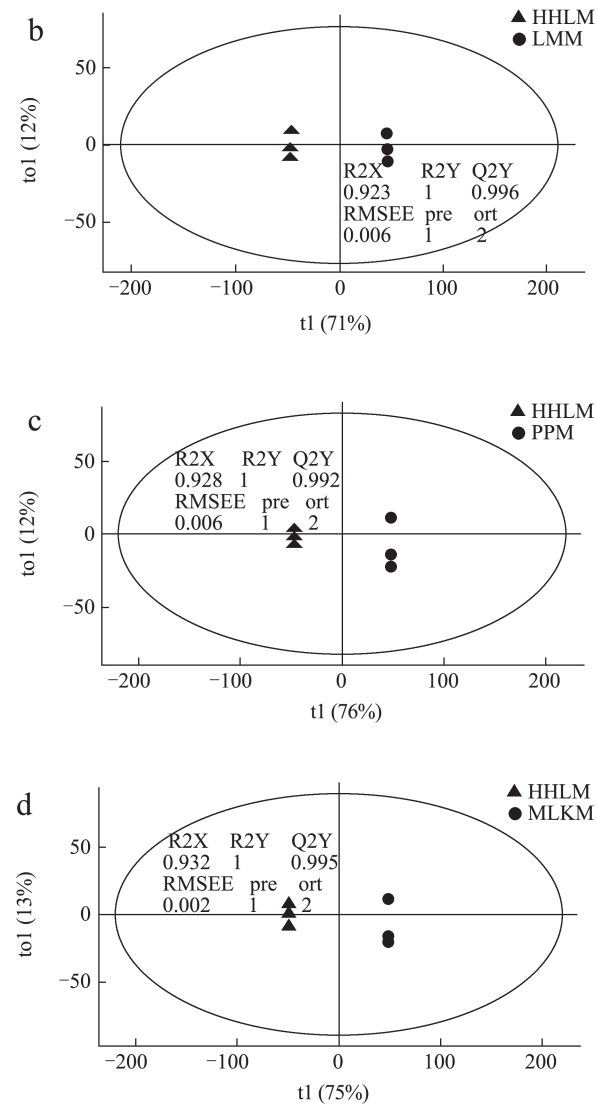
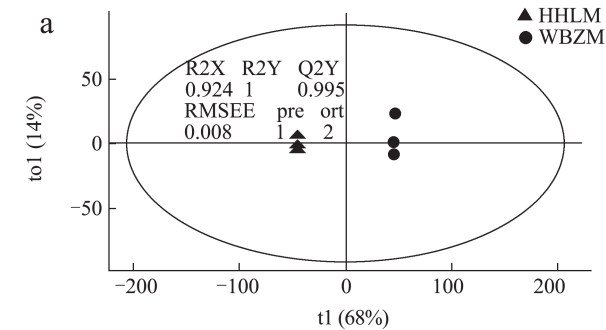


图 3 HHLM 与其余 4 种蜂蜜 OPLS-DA 得分图

Fig.3 OPLS-DA score chart for HHLM and the other four types of honey

为了确定各蜂蜜样品间的差异信息, 更充分的筛选出两组样本间的差异代谢物, 以 HHLM 为对照, 进一步用 OPLS-DA 模型对样品进行分类, 通过 R2X、R2Y、Q2 (三者值越接近 1, 模型构建越好) 评估模型的有效性^[12]。结果如图 3 (3a~3d) 所示, 由 OPLS-DA 评分图可知, HHLM 组和其它 4 组样品点分布在不同的区域且明显分为两簇, 样品聚类分离效果较为明显, 其中每组的 R2X、R2Y、Q2 值分别为 (0.924、1、0.995); (0.923、1、0.996); (0.928、1、0.992); (0.924、1、0.995), 表明所建立的模型具有较高的拟合性和预测能力, 可以用来探索 HHLM 分别与 WBZM、LMM、PPM、MLKM 之间的代谢物差异。

表 2 差异代谢物信息表

Table 2 Differential metabolite information sheet				
代谢物 分类	HHLM vs WBZM	HHLM vs LMIM	HHLM vs PPM	HHLM vs MLKM
氨基酸 及其 衍生物	天冬氨酸、L-亮氨酸、L-异亮氨酸、谷胱 甘肽、L-苏氨酸、谷氨酸、L-赖氨酸、 L-色氨酸、L-酪氨酸、L-丙氨酸、精氨酸、 L-半胱氨酸、L-脯氨酸	亮氨酸、异亮氨酸、L-苏氨酸、L-脯氨酸、 L-色氨酸、L-谷氨酸、丙氨酸、L-丝氨酸、 甘氨酸、L-酪氨酸、L-半胱氨酸、天冬氨酸	L-亮氨酸、L-异亮氨酸、缬氨酸、L-谷氨酸、 L-赖氨酸、苯丙氨酸、L-色氨酸、酪氨酸、 甘氨酸、L-天冬氨酸、半胱氨酸、L-丙氨酸、 L-脯氨酸、丝氨酸、精氨酸	L-异亮氨酸、L-丝氨酸、S-谷 胱甘肽、L-苯丙氨酸、L-酪氨 酸、L-丙氨酸、甘氨酸、缬氨酸、 天冬氨酸、
	缬氨酸	L-赖氨酸	无	L-苏氨酸、L-谷氨酸、精氨酸、 亮氨酸、赖氨酸、L-半胱氨酸、 L-脯氨酸
糖及其 衍生物	D-果糖、D-葡萄糖、半乳甘露聚糖、D-乳 糖、鼠李糖、阿卡波糖、壳聚糖、壳 糖鸟苷二磷酸甘露糖、L-阿拉伯糖、甘露 糖、水苏糖、L-岩藻糖、N-乙酰甘露糖胺、 N-乙酰神经氨酸	麦芽五糖、D-甘露糖、棉子糖、D-葡萄糖、 乳糖、半乳糖醇、龙胆二糖、阿卡波糖、 L-岩藻糖、壳三糖、壳聚糖、新琼四糖、木 聚糖、肌酸核糖、异麦芽三糖、L-鼠李糖、 水苏糖	棉子糖、岩藻糖、半乳糖醇、阿卡波糖、 D-龙胆二糖、壳聚糖、D-甘露糖、L-鼠李糖、 帕拉金糖、壳二糖、水苏糖、1,5-二磷酸 核酮糖	D-甘露聚糖、乳糖、甘露糖、 L-鼠李糖、L-木糖、水苏糖、 6-磷酸海藻糖
黄酮类	无	木糖	D-葡萄糖、L-阿拉伯糖、乳糖、麦芽三糖、 麦芽四糖、麦芽糖	α -1,5-L-阿拉伯三糖、 α -1,5-L-阿拉伯四糖、L-岩藻糖、 异麦芽糖、麦芽四糖、D-葡萄 糖、壳聚糖、麦芽糖
	山奈酚、桑色素、芦丁、黄芩素、短叶松 素-3-乙酸酯、橙皮素、木犀草素、芹菜素 短叶松素、木犀草素、芹菜素、芦丁、香叶 木素、黄芩苷、杨梅酮、短叶松素-3- 乙酸酯	无	芹菜素、黄芩素、橙皮素、芸香苷、木犀 草素、黄芩苷、高良姜素、毛蕊异黄酮	山奈酚、木犀草素、芹菜素、 黄芩苷、芸香苷、槲皮素
酚酸类	鞣花酸、绿原酸、对羟基苯甲酸、白藜芦醇、 邻羟基苯甲酸、对羟基肉桂酸、	绿原酸、鞣花酸、白藜芦醇、 水杨苷、对香豆素	水杨苷、鞣花酸、白藜芦醇	香芹酚、3-羟基香豆素、鞣花酸、 白藜芦醇、对香豆酸
	原儿茶酸、阿魏酸	阿魏酸	对羟基肉桂酸、阿魏酸、对香豆素	香兰素、阿魏酸、绿原酸
有机酸 及其衍 生物类	葡萄糖醛酸、丙酸、乳酸	乳酸、2-甲氧基肉桂酸、莽草酸、延胡索酸、 葡萄糖醛酸、邻氨基苯甲酸	玉米酸、琥珀酸	葡萄糖醛酸、肉桂酸、 二十碳四烯酸
	无	无	乙酸	二十二碳六烯酸、苯甲酸、丙 酸、琥珀酸、熊果酸、苹果酸
维生素类	L-抗坏血酸、吡哆素、叶黄素	L-抗坏血酸、核黄素、烟酸、 6-羟基烟酰胺、叶黄素	烟酸、核黄素	泛酸、烟酸、吡哆素
	核黄素	无	L-抗坏血酸	L-抗坏血酸、

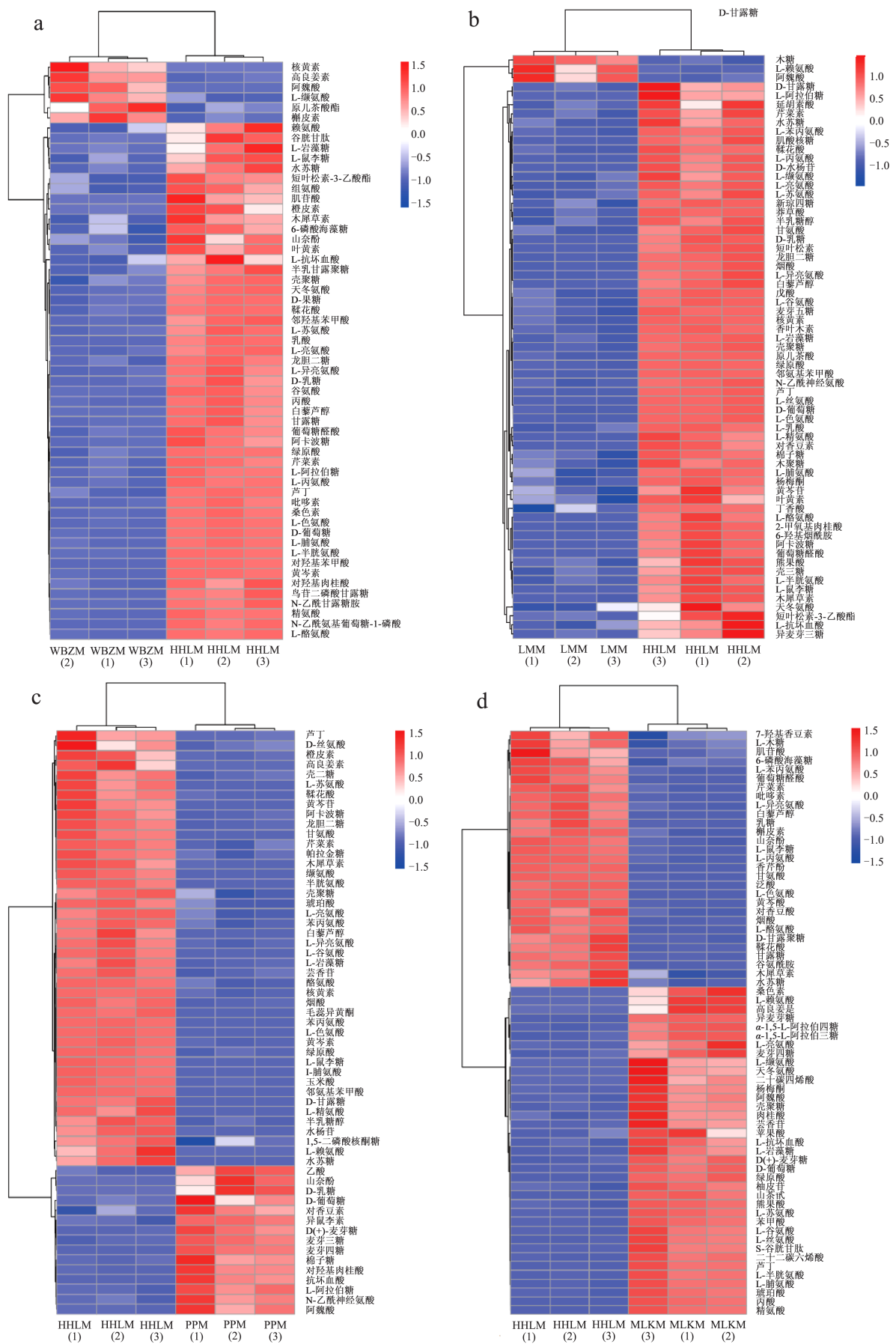


图 4 差异代谢物聚类热图

Fig.4 Differential metabolite clustering heatmap

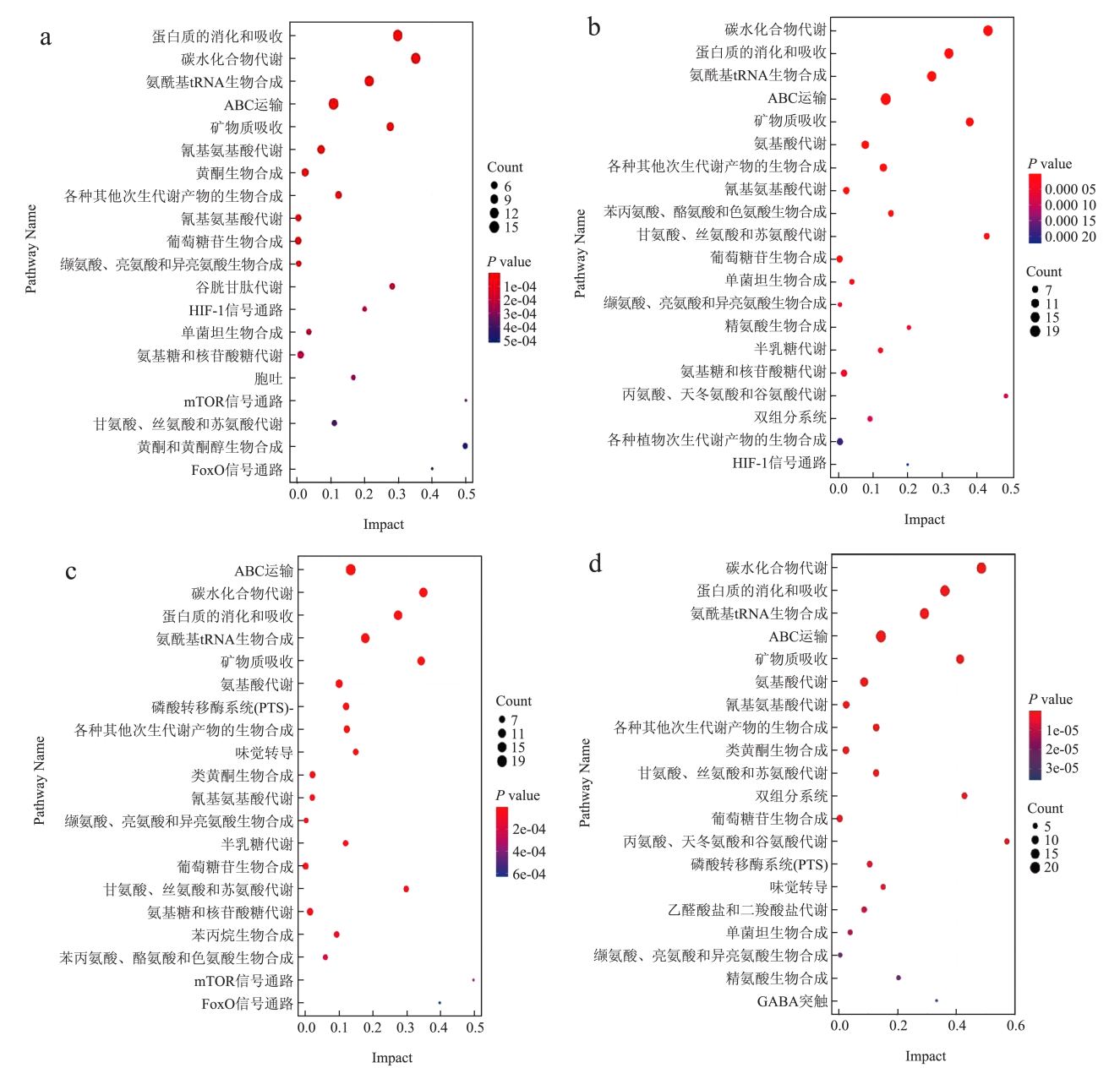


图 5 差异代谢物 KEGG 富集通路图

Fig.5 Differential metabolite KEGG enrichment pathway diagram

2.3 差异物代谢物的筛选与分析

以 HHLM 为对照，基于 OPLS-DA 模型，结合 *t* 检验 (t-test)，以 $P < 0.05$ 和 VIP 值 > 1 为条件筛选出的代谢物作为两组间的差异代谢物信息表如表 2 所示。结果共鉴定出 HHLM vs WBZM 的差异代谢物有 58 种，HHLM vs LMM 的差异代谢物有 66 种，HHLM vs PPM 的差异代谢物有 60 种，HHLM vs MLKM 的差异代谢物有 67 种。将各组间的差异代谢物定量值计算欧式举证后以完全连锁的方法对差异代谢物进行聚类后以热力图展示，结果如图 4 (4a~4d) 所示，图中红色表示差异代谢物含量上调，蓝色表示差异代谢物含量下调，不同位置的色块表示差异代谢物的相对表达量。

将这些差异代谢物进行通路分析，得到 KEGG 富集通路如图 5 (5a~5d) 所示。

HHLM 与 WBZM 相比，HHLM 中上调代谢物 52 种，下调代谢物 6 种，KEGG 富集通路显示，差异代谢物主要富集在蛋白质的消化和吸收、碳水化合物代谢、氨酰基 tRNA 生物合成、ABC 运输、矿物质吸收和氨基酸生物合成等。HHLM 和 WBZM 的差异代谢物中黄酮类和酚酸类物质有原儿茶酸、阿魏酸、高良姜素、槲皮素 4 种表现为下调；氨基酸及其衍生物类有缬氨酸 1 种表现为下调；维生素类有核黄素 1 种表现为下调，其余物质均表现为上调。HHLM 与 LMM 相比，HHLM 种上调代谢物 62 种，下调代谢物 3 种，

KEGG 富集通路显示, 差异代谢物主要富集在碳水化合物代谢、蛋白质的消化吸收、氨酰基 tRNA 生物合成、ABC 运输、矿物质吸收和氨基酸生物合成等。HHLM 和 LMM 的差异代谢物中氨基酸及其衍生物类有 L-赖氨酸表现为下调; 糖类及衍生物类木糖表现为下调, 其余物质均表现为上调。HHLM 与 PPM 相比, HHLM 中上调物质 46 种, 下调代谢物 13 种, KEGG 富集通路显示, 差异代谢物主要富集在 ABC 运输、碳水化合物代谢、蛋白质的消化吸收、氨酰基 tRNA 生物合成、矿物质吸收和氨基酸生物合成等。HHLM 和 PPM 的差异代谢中糖类及衍生物类物质有 D-葡萄糖、L-阿拉伯糖、乳糖、麦芽糖、麦芽三糖和麦芽四糖 6 种物种表现为下调黄酮类和酚酸类物质有山奈酚、对羟基肉桂酸、阿魏酸、异鼠李素和对香豆素 5 种表现为下调; 有机酸及其衍生物类物质中 N-乙酰神经酸和乙酸表现为下调, 其余物质均表现为上调。HHLM 与 MLKM 相比, HHLM 中上调物质 36 种, 下调代谢物 30 种, KEGG 富集通路显示, 差异代谢物主要富集在碳水化合物代谢、蛋白质的消化吸收、氨酰基 tRNA 生物合成、ABC 运输、矿物质吸收和氨基酸生物合成等。HHLM 和 PPM 的差异代谢中黄酮类和酚酸类物质中阿魏酸、高良姜素、绿原酸、桑色素等 10 种表现为下调; 糖及其衍生物类物质中 L-岩藻糖、麦芽四糖、葡萄糖、 α -1,5-L-阿拉伯三糖、壳聚糖等 8 种表现为下调; 有机酸及衍生物类物质中二十二碳六烯酸、苯甲酸、苹果酸、琥珀酸等 6 种物质表现为下调氨基酸及其衍生物类物质中 L-苏氨酸、L-谷氨酸、精氨酸、亮氨酸和 L-脯氨酸 5 种表现为下调; 维生素类物质中 L-抗坏血酸表现为下调, 其余物质均表现为上调。

由图 5 可看出, HHLM 与其余 4 种蜂蜜的 KEGG 富集通路(人体代谢富集功能)显示, 具有显著影响的前 5 条通路均相同, 分别为: 蛋白质的消化和吸收、碳水化合物代谢、氨酰基 tRNA 生物合成、ABC 运输和矿物质吸收, 这表明这 5 条通路可作为蜂蜜中代谢物质的主要 KEGG 通路, 同时表明蜂蜜有助于人体内蛋白质、糖类和脂类物质的代谢吸收, 这在 Al-waili 和 Sancheztapia 等^[13,14]的研究中也得到相类似的结果。相关研究表明, 当所分析检测到单花蜜中都存在某一种化合物, 但是在其它蜂蜜里面该化合物含量较少或未检出时, 此化合物可作为蜂蜜的特征性物质^[15]。通过对差异代谢物的分析(表 2、图 4), 代谢组学注释到, HHLM 中的水苏糖、鼠李糖、甘露糖、天冬氨酸、芹菜素、木犀草素、鞣花酸和白藜芦醇, 这 8 种物质含量均高于其他四种蜂蜜。糖类物质占蜂蜜总物

质的 70%~80%, 低聚糖是蜂蜜中重要的生活活性功能性成分之一^[16]。水苏糖是一种天然存在的功能性低聚糖, 不仅能够调节肠道功能、清肠排毒^[17]、提高机体免疫力^[18]、护肝^[19]、抗氧化活性及清除自由基^[20]等功效, 而且具有稳定性强, 能量值和甜度值均低的特点^[21]。甘露糖是一种蛋白质糖基化单糖, 具有免疫调节、抗肿瘤、治疗肥胖、抗菌等功效^[22], 此外, 有研究表明, 甘露糖能够抑制结直肠癌细胞增值^[23]。因水苏糖和甘露糖所具有的减脂和调节肠道功能功效, 针对健身、肠道功能较弱等特性人群有益, 可将 HHLM 作为一种功能性保健食品添加到肉脯、果干、饮料等食品中进行研发。不同蜜源蜂蜜中的氨基酸的含量差异较大, 在蜂蜜的研究中, 脯氨酸是常被用于评价蜂蜜成熟度的指标之一^[24], 但近几年研究结果表明不同蜜源蜂蜜中脯氨酸含量存在一定的差异, 其氨基酸的相对比例是由蜂蜜的蜜源植物、产地等因素决定^[25,26]。在本研究中, 通过差异代谢物的分析, HHLM 中天冬氨酸含量较其他组别蜂蜜均上调, 潘成涛等^[9]研究表明黄花梨蜜中天冬氨酸的含量最高, 这表明天冬氨酸在 HHLM 中较为独特, 可作为 HHLM 中的特征氨基酸用来鉴别该蜂蜜的蜜源。蜂蜜中的多酚类物质包含黄酮类化合物和酚酸类化合物, 蜂蜜的色泽、抗菌性与抗氧化活性与多酚类物质含量呈正相关^[27]。木犀草素常被作为抗氧化剂, 具有抗炎、抗肿瘤、抗过敏等多种药理作用^[28,29], 芹菜素和木犀草素有同样的功效, 与其他的黄酮类物质, 如槲皮素、山奈黄酮相比具有低毒和无诱变等特点^[30]。鞣花酸具有调节脂肪代谢、调节机体肠道菌群、抑制细胞凋亡和抑制促炎细胞因子的表达等作用^[31]。白藜芦醇具有抗氧化、抗炎、促进胰岛素分泌、保护心血管及调控糖脂代谢等功效^[32,33]。这几种物质在 HHLM 中含量具有一定优势, 此外, 在图 1 代谢物丰度分析中, HHLM 中的多酚类物质是本研究所测样品中含量最高的, 这表明 HHLM 在这类物质上具有较高的抗氧化活性。因此, 这 8 种化合物可作为 HHLM 特征性标志物, 对贵州黄花梨蜂蜜的鉴别具有一定的参考意义。

3 结论

本研究通过 UPLC-Q-TOF-MS 的广泛代谢组学技术对贵州地区的黄花梨蜜、五倍子蜜、蓝莓蜜、枇杷蜜和新西兰麦卢卡蜂蜜进行研究分析, 证明了黄花梨蜜与其他蜂蜜的代谢成分存在很大的差异。结果显示黄花梨蜂蜜与麦卢卡蜂蜜的相似度较大, 通过差异代谢物的比较分析, 黄花梨蜜与五倍子蜜、蓝莓蜜、枇杷蜜相比上调的物质占 2/3 以上, 这表明黄花梨蜂蜜

的品质要优于其他贵州三种特色蜂蜜,同时黄花梨蜂蜜中的黄酮类物质和酚酸类物质含量很高,在这类化合物上具有一定的优势,这表明黄花梨蜂蜜可能具有比其他蜂蜜更高的抗氧化活性。通过差异代谢物的筛选鉴定,得到的8种化合物(水苏糖、鼠李糖、甘露糖、天冬氨酸、芹菜素、木犀草素、鞣花酸和白藜芦醇)可作为黄花梨蜜的特征性化合物进行判别。后续试验需要对鉴定出的这些差异代谢物进行靶向分析验证,对比较重要的特征性成分进行进一步测定。综上,黄花梨蜂蜜作为贵州省新开发的一种蜜源蜂蜜,具有较高的营养价值,可作为保健食品和高端蜂蜜进行研发,推动贵州蜂蜜产业发展,为黄花梨蜂蜜的质量控制和溯源识别提供理论依据。

参考文献

- [1] 中华人民共和国卫生部.GB14963-2011,食品安全国家标准 蜂蜜[S].北京:中国标准出版社,2011.
- [2] SOARES S, AMARAL J S, OLIVEIRA M B P P, et al. A comprehensive review on the main honey authentication issues: production and origin [J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2017, 16(5): 1072-1100.
- [3] ALVAREZ-SUAREZ J M, TULIPANI S, DAIMY D, et al. Antioxidant and antimicrobial capacity of several monofloral Cuban honeys and their correlation with color, polyphenol content and other chemical compounds [J]. Food and Chemical Toxicology, 2010, 48(8): 2490-2499.
- [4] LI Y, JIN Y, YANG S P, et al. Strategy for comparative untargeted metabolomics reveals honey markers of different floral and geographic origins using ultrahigh-performance liquid chromatography-hybrid quadrupole-orbitrap mass spectrometry [J]. Journal of Chromatography A, 2017, 1499: 78-89.
- [5] 江瑶.基于代谢组学技术寻找蜂蜜标志性代谢物并探究其应用[D].济南:山东师范大学,2017.
- [6] 周宗贤,何洪源,赵霞,等.基于液相色谱-质谱联用法的食品代谢组学研究进展[J].食品与发酵工业,2023,49(22):348-356.
- [7] 赖博文,刘玢,梁永康,等.基于高分辨质谱的非靶向代谢组学在食品造假鉴定中的研究进展[J].生物技术通报,2019,35(2):192-197.
- [8] CUI Z Y, LI X F, XU D P, et al. Changes in non-structural carbohydrates, wood properties and essential oil during chemically-induced heartwood formation in *Dalbergia odorifera* [J]. Frontiers in Plant Science, 2020, 11: 1161.
- [9] 潘成涛,陈志敏,范明玉,等.贵州黄花梨蜂蜜的品质分析[J].食品安全质量检测学报,2022,13(17):5747-5753.
- [10] WANG J, ZHANG T, SHEN X, et al. Serum metabolomics for early diagnosis of esophageal squamous cell carcinoma by UHPLC-QTOF/MS [J]. Metabolomics, 2016, 12(7):116-121.
- [11] BERRUETA L A, Alonso-SALCES R M, HEBERGER K. Supervised pattern recognition in food analysis [J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1158(1/2):196-214.
- [12] 钟成,刘伶普,李清亮,等.采用代谢组学分析技术分析工业啤酒发酵过程中风味物质生成规律[J].中国生物工程杂志,2016, 12:49-58.
- [13] AL-WAILI N S. Natural honey lowers plasma glucose, C-reactive protein, homocysteine, and blood lipids in healthy, diabetic, and hyperlipidemic subjects: comparison with dextrose and sucrose [J]. Journal of Medicinal Food, 2004, 7(1): 100-107.
- [14] SANCHEZTAPIA M, MARTINEZMEDINA J, TOVAR A R, et al. Natural and artificial sweeteners and high fat diet modify differential taste receptors, insulin, and TLR4-mediated inflammatory pathways in adipose tissues of rats [J]. Nutrients, 2019, 11(4): 880.
- [15] ALISSANDRAKIS E, TARANILIS P A, HARIZANIS P C, et al. Aromainvestigation of unifloral Greek *citrus* honey using solid-phase microextraction coupled to gas chromatographic-mass spectrometric analysis [J]. Food Chemistry, 2007, 100: 396-404.
- [16] 王玉涵,王欣然,李熠等.蜂蜜中功能营养成分及特征研究进展[J].农产品质量与安全,2020,4:85-92.
- [17] BRAECKMAN B P. Protein pile-up plays havoc in ageing nematode worms [J]. Nature, 2021, 596(7871): 191-192.
- [18] 刘秀英,胡怡秀,胡余明,等.水苏糖、酸枣仁提取物口服液增强免疫力实验研究[J].中国热带医学,2009,9(3):571-572.
- [19] 桂金秋,李丽秋,杨景云.中药提取物水苏糖对实验性肝硬化大鼠模型IL-6及肝功能的影响[J].中国现代医学杂志,2007,17(11): 1316-1319.
- [20] 马璇.水苏糖的研究现状[J].吉林农业,2019,3:108-109.
- [21] 陈旭,梁佳政,李志恒,等.水苏糖抗衰老活性及机制研究[J].中国现代中药,2023,25(10):2103-2108.
- [22] ZHANG R, YANG Y, DONG W, et al. D-mannose facilitates immunotherapy and radiotherapy of triple-negative breast cancer via degradation of PD-L1 [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2022, 8: 119-124.
- [23] 王浩,李海涛.甘露糖通过下调GLUT1抑制结肠癌发生及增殖[J].食品与发酵工业,2020,46(10):53-59.
- [24] SILVA PMD, GAUCHE C, GONZAGA LV, et al. Honey: Chemical composition, stability and authenticity [J]. Food Chemistry, 2016, 196: 309-323.
- [25] IGLESIAS MT, MARTIAN-ALVAREZ PJ, POLO MC, et al. Changes in the free amino acid contents of honeys during storage at ambient temperature [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54(24): 9099-9104.
- [26] SUN Z, ZHAO L L, CHENG N, et al. Identification of botanical origin of Chinese unifloral honeys by free amino acid profiles and chemo metric methods [J]. Journal of Pharmaceutical Analysis, 2017, 7(5): 317-323.
- [27] 林亲录,施兆鹏.类黄酮与酚酸等天然抗氧化剂的结构与其抗氧化力的关系[J].食品科学,2001,6:85-91.
- [28] FRANZA L, CARUSI V, NUCERA E, et al. Luteolin, inflammation and cancer: Special emphasis on gut microbiota [J]. BioFactors (Oxford, England), 2021, 47(2): 181-189.
- [29] GENDRISCH F, ESSER PR, SCHEMPP CM, et al. Luteolin as a modulator of skin aging and inflammation [J]. BioFactors (Oxford, England), 2021, 47(2): 170-180.
- [30] LI P P, BUKHARI S N A, KHAN T, et al. Apigenin-loaded solid lipid nanoparticle attenuates diabetic nephropathy induced by streptozotocin nicotinamide through Nrf2/HO-1/NF-kB signalling pathway [J]. International Journal of Nanomedicine, 2020, 15: 9115-9124.
- [31] MOHAMMADINEIAD A, MOHAJERI T, ALEYAGHOOB G. Ellagic acid as a potent anticancer drug: A comprehensive review on *in vitro*, *in vivo*, *in silico*, and drug delivery studies [J]. Biotechnology and Applied Biochemistry, 2022, 69(6): 2323-2356.
- [32] LI J J, ZENG X T, YANG F X, et al. Resveratrol: potential application in sepsis [J]. Frontiers in Immunology, 2022, 13: 1-10.
- [33] I S, FENG F, DENG Y. Resveratrol regulates glucose and lipid metabolism in diabetic rats by inhibition of PDK1/AKT phosphorylation and HIF-1 α expression [J]. Diabetes Metabolic Syndrome and Obesity-Targets and Therapy, 2023, 16: 1063-1074.