

师丰丰, 周金慧, 孙丽萍, 等. 尼勒克县不同产区的新疆黑蜂蜂蜜理化性质与营养成分分析 [J]. 食品工业科技, 2021, 42(13): 66-73.
doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2020090044

SHI Fengfeng, ZHOU Jinhui, SUN Liping, et al. Physicochemical Properties and Nutritional Components of Xinjiang Black Bee Honey in Nilka County [J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(13): 66-73. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2020090044

· 研究与探讨 ·

尼勒克县不同产区的新疆黑蜂蜂蜜理化性质 与营养成分分析

师丰丰¹, 周金慧¹, 孙丽萍^{1*}, 杨才学², 张致豪^{1,3}, 李 熠^{1,*}

(1. 中国农业科学院蜜蜂研究所, 北京 100093;

2. 尼勒克县农业农村局, 新疆伊犁 835700;

3. 福建农林大学动物科学学院(蜂学学院), 福建福州 350002)

摘要:为探明尼勒克县不同产区新疆黑蜂蜂蜜的理化性质及营养成分, 本研究以尼勒克县 7 个不同产区的新疆黑蜂蜂蜜为研究对象, 分析其理化性质以及 14 种维生素和 10 种矿物质的含量。结果表明: 所有产区的蜂蜜样品中葡萄糖和果糖 (≥ 1.14 倍行业标准最低值)、淀粉酶活性 (≥ 5.91 倍行业标准最低值)、蔗糖 ($\leq 1.24\%$) 和水含量 ($\leq 18.5\%$) 均优于中华全国供销合作总社行业推荐标准 (GH/T 18796-2012) 的相关规定。此外, 脂溶性维生素中仅检出以 δ -生育酚形式存在的维生素 E (0.146~0.290 mg/100 g); 水溶性维生素中检出维生素 B₂ (0.061~0.159 mg/100 g)、维生素 B₆ (0.023~0.064 mg/100 g)、烟酸 (0.263~1.909 mg/100 g)、泛酸 (0.142~0.293 mg/100 g) 和叶酸 (2.185~14.564 μ g/100 g); 矿物质检测呈现高钾低钠 (钾钠比值 21.37)、高钙 (均值 40.634 mg/kg) 以及富硒 (0.047~0.243 mg/kg)。主成分分析和聚类分析显示, 通过检测到的维生素和矿物质可以将 7 个不同产区的蜂蜜分为 4 大类, 各大类蜂蜜间特色鲜明。尼勒克新疆黑蜂蜂蜜含有丰富的维生素和矿物质, 具有发展成为地方特色蜂蜜的巨大潜力。

关键词:新疆黑蜂蜂蜜, 营养成分, 理化指标, 主成分分析, 聚类分析

中图分类号: S896.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2021)13-0066-08

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2020090044

Physicochemical Properties and Nutritional Components of Xinjiang Black Bee Honey in Nilka County

SHI Fengfeng¹, ZHOU Jinhui¹, SUN Liping^{1*}, YANG Caixue², ZHANG Zhihao^{1,3}, LI Yi^{1,*}

(1. Institute of Apicultural Research, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100093, China;

2. Agricultural Rural Bureau Nilka County, Yili 835700, China;

3. College of Animal Science (College of Bee Science), Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: In order to explore the physicochemical properties and nutritional components of Xinjiang black bee honey from different production areas in Nilka County, the physicochemical properties and 14 kinds of vitamins, 10 kinds of minerals of honey samples from 7 geographic origins were determined in this study. The results showed that the glucose and fructose (≥ 1.14 times industry standard minimum), amylase activities (≥ 5.91 times industry standard minimum), sucrose ($\leq 1.24\%$) and water content ($\leq 18.5\%$) in honey samples from all origins were much superior to the relevant provisions of the national standard (GH/T 18796-2012). Vitamin E (0.146~0.290 mg/100 g) as one of fat-soluble vitamins was only detected in the form of delta-tocopherol; vitamin B₂ (0.061~0.159 mg/100 g), vitamin B₆ (0.023~0.064 mg/100 g), nicotinic acid

收稿日期: 2020-09-10

基金项目: 中国农业科学院创新工程项目 (CAAS-ASTIP-2020-IAR)。

作者简介: 师丰丰 (1995-), 男, 硕士, 研究方向: 蜂产品化学和功效, E-mail: shi9914@126.com。

* 通信作者: 孙丽萍 (1963-), 女, 硕士, 研究员, 研究方向: 蜂产品化学和功效, E-mail: caasun@126.com。

李熠 (1975-), 男, 硕士, 研究员, 研究方向: 蜂产品质量与安全, E-mail: bicaas_liyi@126.com。

(0.263~1.909 mg/100 g), pantothenic acid(0.142~0.293 mg/100 g) and folic acid (2.185~14.564 μ g/100 g) as water-soluble vitamins were detected in honey. Mineral determination showed the properties of Xinjiang black bee honey in Nilka County had high potassium and low sodium (potassium-sodium ratio mean 21.37), high calcium (mean 40.634 mg/kg), and rich selenium(0.047~0.243 mg/kg). Principal component analysis and cluster analysis showed that honey from seven different producing areas could be divided into four categories by the detected vitamins and minerals, with distinct characteristics among the major categories of honey. Nilka Xinjiang black bee honey is rich in vitamins and minerals, which has great potential to develop as local characteristic honey.

Key words: Xinjiang black bee honey; nutritional composition; physicochemical index; principal component analysis; cluster analysis

新疆黑蜂, 又称伊犁黑蜂, 1925~1926 年间传入新疆伊犁地区, 与当地气候环境相适应, 形成我国新疆地区特有的欧洲黑蜂亚种^[1-3]。其具有耐高寒、采集力强、抗逆性强、越冬性能好、繁殖快速、种群庞大等优点, 极其适应新疆北部等地气候, 是我国本土优良的西方蜜蜂亚种资源^[4]。

蜂蜜富含多种营养物质, 是一种药食同源的天然食品^[5]。蜂蜜主要由水分(13.21%~26.50%)^[6]和碳水化合物(60%~85%)^[7]组成。蜂蜜中矿物质(0.11%~0.72%)和维生素(小于 0.1%)^[6]具有改善胃肠功能、提高机体活力和增强记忆力等多种生物活性功能^[8-10]。蜂蜜中微量元素主要来源于蜜源植物, 不同蜜源植物类型、不同地区蜂蜜中微量元素含量差异较大^[11-12]。因此, 检测蜂蜜中矿物质和维生素含量对于明确地方特色蜂蜜的特点十分必要。

本研究的新疆黑蜂蜂蜜是位于尼勒克县种蜂场(原新疆维吾尔自治区农业厅下属国营种蜂繁殖场)的新疆黑蜂采集新疆伊犁河谷地区山花而酿造的蜂蜜。该地区蜜源植物种类丰富、分布面积广阔, 5 月~9 月均有各类山花开放, 其主要蜜源植物有牛至、百里香、蜜花香薷、一枝黄花、大蓟、牛蒡、党参、野薄荷、蒿苳、贝母、直齿荆芥等 276 种野生植物^[13-14]。尼勒克县 2018 年年产新疆黑蜂蜂蜜 690 吨^[15], 其特有的蜜源环境及其优质的蜂种资源, 使其蜂蜜极具研究及开发利用价值。目前已有研究主要集中在新疆黑蜂种质资源开发^[16-18]、新疆黑蜂蜂王浆抗氧化活性^[19-20]和蜂胶抗菌活性^[21-23], 对新疆黑蜂蜂蜜营养成分的研究鲜有报道; 王殷等^[24]比较了新疆黑蜂、中华蜜蜂和喀尔巴阡蜂所酿百花蜜主要成分及其含量, 新疆黑蜂蜂蜜的还原糖含量、可溶性糖含量、黄酮含量高于中华蜜蜂和喀尔巴阡蜂蜂蜜。本研究对采自尼勒克种蜂场 7 个产区的新疆黑

蜂蜂蜜的理化性质、维生素和矿物质含量进行分析研究, 以期发掘新疆黑蜂蜂蜜的营养价值, 为当地开发特色蜂蜜提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

乙腈、甲醇 色谱纯, 赛默飞世尔科技(中国)有限公司; 石油醚 沸程 30~60 $^{\circ}$ C, 北京百灵威科技有限公司; 无水乙醇(色谱纯)、冰乙酸(分析纯) 北京化工厂; 正己烷、乙酸钠 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 氢氧化钾、氢氧化钠 分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司; 乙酸锌 分析纯, 上海源叶生物科技有限公司; 无水硫酸钠 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 盐酸 分析纯, 北京化学试剂研究所有限责任公司; 淀粉酶(≥ 100 U/mg) Sigma 公司; 木瓜蛋白酶(≥ 10 U/mg)、维生素 A、维生素 B₁、维生素 B₂、维生素 B₆、维生素 B₁₂、维生素 D、维生素 E、烟酸、叶酸、泛酸标准品 索莱宝生物科技有限公司; 高峰淀粉酶(≥ 100 U/mg) 上海研生实业有限公司; L(+)-抗坏血酸、 β -胡萝卜素标准品, 上海源叶生物科技有限公司; 尼勒克黑蜂蜂蜜样品 采集自尼勒克县新疆黑蜂养殖基地 7 个不同产区(详见表 1, A6 产区未获得样品), 在 2019 年 7 月~8 月进行采集, 采集后于 4 $^{\circ}$ C 保存至检测。

LC-20AD 高效液相色谱仪、UV-2550 型紫外-可见分光光度计 日本岛津公司; 阿贝折射仪 上海光学仪器厂; Synergy HT 酶标仪 Bio Tek 基因有限公司; Milli-Q Advantage A10 超纯水仪 法国默克公司; Vortex-Genie 2 涡旋仪 美国 Scientific Industry 公司; PHS-3E pH 计 上海仪电科学仪器股份有限公司; HWS-28 型电热恒温水浴锅 上海一恒科学仪器有限公司; KLCZ-880A 型超净工作台 北京亚泰科隆仪器技术有限公司。

表 1 样品采集点信息

Table 1 Source information of sample

产区名称	阿斯郎沟	寨布拉沟	小蜂场沟	狗熊沟	老布隆沟	塔灯沟	依森布谷沟
编号	A1	A2	A3	A4	A5	A7	A8
北纬	43°50'	43°48'	43°46'	43°45'	43°44'	43°38'	43°42'
东经	83°24'	83°27'	83°28'	83°31'	83°40'	83°31'	83°54'
海拔(米)	1706	1699	1804	1706	1871	1772	1938

1.2 实验方法

1.2.1 理化指标检测 果糖、葡萄糖和蔗糖采用 GB 5009.8-2016 中高效液相色谱法检测, 淀粉酶活性值采用 GB/T 18932.16-2003 中分光光度法检测, 水分采用 SN/T 0852-2012 中方法检测。

1.2.2 维生素检测 维生素 D(高效液相色谱法)、 α -生育酚、 γ -生育酚、 δ -生育酚、维生素 A 和维生素 E 采用 GB 5009.82-2016 中反相高效液相色谱法检测; 维生素 B₆ 采用 GB 5009.154-2016 中微生物法检测; 维生素 B₁ 采用 GB 5009.84-2016 中高效液相色谱法检测; 维生素 B₂ 采用 GB 5009.85-2016 中高效液相色谱法检测; 烟酸采用 GB 5009.89-2016 中微生物法检测; 泛酸采用 GB 5009.210-2016 中微生物法检测; 生物素采用 GB 5009.259-2016 中微生物法检测; 叶酸采用 GB 5009.211-2014 中微生物法检测; 维生素 B₁₂ 采用 GB 5413.14-2010 中微生物法检测; 维生素 K₁ 采用 GB 5009.158-2016 中高效液相色谱-荧光检测法检测; L(+)-抗坏血酸总量采用 GB 5009.86-2016 中高效液相色谱法检测; β -胡萝卜素采用 GB 5009.83-2016 中高效液相色谱法(色谱条件二)检测。

1.2.3 矿物质检测 钙、钾、镁、锰、钠、铁、铜和锌采用 GB 5009.268-2016 中电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)检测; 磷采用 GB 5009.87-2016 中钒钼黄分光光度法检测; 硒采用 GB 5009.93-2017 中氢化物原子荧光光谱法检测。

1.3 统计分析

每个样本均进行 3 次平行测定, 数据采用 IBM 公司 SPSS 19.0 统计分析软件, 进行方差显著性差异分析, 实验结果以平均值 \pm 标准差表示; 采用 SAS 公司 SAS 9.4 对数据进行主成分和聚类分析。

2 结果与分析

2.1 理化指标

采用相关国家标准中方法, 对尼勒克新疆黑蜂蜂蜜理化指标进行检测分析, 淀粉酶活性^[25]及果糖葡萄糖总和^[25]均以其与国家行业标准(GH/T 18796-2012)最低限量值比值表示, 结果如表 2 所示。淀粉酶活性是检验蜂蜜新鲜度的重要指标, 在生产、加工和贮存中温度过高都可导致蜂蜜的淀粉酶活性下降^[5]。研究发现, 来自 7 个产区的蜂蜜的淀粉酶活性均高于国家行业标准(不低于 4 mL/(g·h)), 活性值最低的 A2

产区蜂蜜, 其值接近行业标准的 6 倍, 活性值最高的 A5 产区是行业标准的 9 倍多, 均值为 33 mL/(g·h)^[25], 高于陈朝琼等^[26]对 7 种川西北草原药花蜂蜜淀粉酶活性均值 19.57 mL/(g·h), 表明尼勒克新疆黑蜂蜂蜜样品酶活性很高。7 个产区水分含量均符合国家行业标准(一级蜜不高于 20%), A8 产区蜂蜜水分含量最低, 为 17.7%, 表明尼勒克新疆黑蜂蜂蜜样品具有较高的成熟度。葡萄糖和果糖含量高于国家行业标准(不低于 60%), A5 产区蜂蜜还原糖含量是国家行业标准的 1.22 倍, 还原糖含量较高, 容易被人体吸收利用; 7 个产区蜂蜜果葡比除 A3 产区外, 均低于 1.20, A3 产区果葡比最高为 1.29, 蜂蜜中果葡比值越低, 则蜂蜜越容易发生结晶^[27-28], 另有研究表明水分含量低于 18.7%, 蜂蜜同样容易发生结晶^[29], 7 个产区尼勒克新疆黑蜂蜂蜜水分含量均不高于 18.5%, 7 个产区中果葡比值 A2 产区(1.14)和 A8 产区(1.15)蜂蜜最低, A2 产区(17.9%)和 A8 产区(17.7%)水分含量均较低, 因此 A2 和 A8 产区蜂蜜最容易发生结晶。蔗糖除 A3 产区蜂蜜检测到 1.24%, 低于国家行业标准(不高于 5%)^[25], 其他各产区蜂蜜均未检测到, 表明尼勒克新疆黑蜂蜂蜜样品中蔗糖已被转化为还原糖, 且无蔗糖掺假。所有产区各项指标均优于国家行业标准规定的限定值(GH/T 18796-2012)。

2.2 维生素含量分析

对所有产区蜂蜜中 5 种脂溶性维生素(维生素 A、 β -胡萝卜素、维生素 D、维生素 E(δ -生育酚、 α -生育酚、 γ -生育酚)和维生素 K₁)进行检测, 结果如表 3 所示。除 A7 产区外, 所有产区仅检测到维生素 E, 且全部以 δ -生育酚形式存在, 含量为 0.146~0.290 mg/100 g, 脂溶性维生素含量在 A1 和 A4 产区间、A2 和 A8 产区间均无显著性差异($P>0.05$), A3 产区最高, 含量达 0.290 mg/100 g, A8 次之, A7 产区蜂蜜未检测到脂溶性维生素。维生素 E 在体内外中具有抗氧化、保护神经系统和心血管系统等^[30]作用。尼勒克新疆黑蜂蜂蜜样品中维生素 E 含量相对较高是其特点, 但需要进一步追踪研究, 以探明维生素 E 来源特点及稳定性。蜂蜜中维生素主要为维生素 B^[31], 较少有脂溶性维生素检出^[7], 新疆红花蜜中亦未检出脂溶性维生素^[32], 蜂蜜中维生素主要来自其所含花粉^[33], 推测尼勒克新疆黑蜂蜂蜜中维生素 E 与当地蜜源植物花粉的种类和含量有关。

表 2 尼勒克新疆黑蜂蜂蜜理化指标

Table 2 Physical and chemical indexes of Xinjiang black bee honey in Nilka

指标	A1	A2	A3	A4	A5	A7	A8	规定	标准
淀粉酶活性/行业标准最低值**	8.98	5.91	9.40	8.85	9.28	7.65	7.44	-	
果糖+葡萄糖/行业标准最低值**	1.17	1.15	1.16	1.14	1.22	1.18	1.17	-	GH/T 18796-2012
水分% ^[25]	18.10 \pm 0.14 ^{bc}	17.90 \pm 0.14 ^{cd}	18.30 \pm 0.14 ^{ab}	18.50 \pm 0.14 ^a	18.10 \pm 0.14 ^{bc}	18.30 \pm 0.14 ^{ab}	17.70 \pm 0.14 ^d	\leq 20	
果葡比	1.17	1.14	1.29	1.18	1.19	1.18	1.15	-	-

注: ND为未检出; 不同小写字母表示差异显著; **: 测得样品值与国家行业标准(GH/T 18796-2012)最低限量值的比值。

表 3 尼勒克新疆黑蜂蜜脂溶性维生素含量分析

Table 3 Analysis of fat-soluble vitamin content of Xinjiang black bee honey in Nilka

维生素	A1	A2	A3	A4	A5	A7	A8
维生素E(mg/100 g)	0.154±0.010 ^d	0.254±0.003 ^b	0.290±0.009 ^a	0.146±0.007 ^d	0.228±0.005 ^c	ND	0.264±0.006 ^b
δ-生育酚(mg/100 g)	0.154±0.010 ^d	0.254±0.003 ^b	0.290±0.009 ^a	0.146±0.007 ^d	0.228±0.005 ^c	ND	0.264±0.006 ^b
α-生育酚(mg/100 g)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
γ-生育酚(mg/100 g)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
β-胡萝卜素(μg/100 g)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
维生素K ₁ (μg/100 g)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
维生素D(μg/100 g)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
维生素A(μg/100 g)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

注: ND为未检出,同行不同小写字母代表差异显著($P<0.05$);表4、表5同。

对所有产区蜂蜜中 9 种水溶性维生素进行检测,结果如表 4 所示。未检测到维生素 B₁、生物素、维生素 B₁₂ 和 L(+)-抗坏血酸。尼勒克新疆黑蜂蜜检测到的水溶性维生素均是 B 族维生素,且以烟酸含量最高,泛酸次之。维生素 B₂ 以 A4 产区含量最高,达 0.159 mg/100 g,与其他产区间差异显著($P<0.05$);A3、A5 产区次之,且二者间无显著差异($P>0.05$);A2 产区未检出;维生素 B₆ 以 A5 产区含量最高,为 0.064 mg/100 g,A4 产区次之,A1 产区含量最低,为 0.023 mg/100 g。烟酸、泛酸和叶酸均以 A3 产区含量最高,分别为 1.909 mg/100 g、0.293 mg/100 g 和 14.564 μg/100 g,且各自与其他产区间差异显著($P<0.05$);A1、A4、A5 和 A7 产区之间烟酸含量无显著差异($P>0.05$);A1 与 A2 产区,A4 与 A8 产区间泛酸含量均无显著差异($P>0.05$);叶酸含量各产区间差异显著($P<0.05$),A5 产区含量最低,为 2.185 μg/100 g。

文献记载蜂蜜中维生素主要是 B 族维生素和维生素 C 等^[9],但尼勒克新疆黑蜂蜜检出了多种 B 族维生素,未检测到维生素 C,其可能的原因有蜜粉源植物的因素和蜂蜜中葡萄糖氧化酶、过氧化氢酶等使其降解^[34]。B 族维生素能够增强机体免疫力、提高记忆力和参与能量代谢^[9],其中烟酸具有抑制心血管疾病的炎症反应^[35];泛酸联合维生素 B₂ 具有辅助治疗口腔溃疡作用^[36];叶酸联合维生素 B₆ 和

维生素 B₁₂ 可改善冠心病心力衰竭伴高同型半胱氨酸患者症状^[37]。尼勒克新疆黑蜂蜜含有烟酸、泛酸和叶酸及 V_{B2} 和 V_{B6},长期服用对改善因缺乏上述维生素而出现的各类症状或有所帮助。

2.3 矿物质含量分析

对尼勒克新疆黑蜂蜜样品中的 10 种矿物质含量进行检测,结果见表 5。尼勒克新疆黑蜂蜜样品钙含量在 34.241~61.853 mg/kg 之间,高于孙丽萍等^[32]报道的新疆红花蜜 22.1~31.7 mg/kg,高于曾志将等^[38]报道的油茶蜜 27.71 mg/kg;以 A7 产区含量最高,达 61.853 mg/kg,接近含量最低的 A1 产区的 2 倍,A1、A4、A5 和 A8 产区含量之间无显著差异($P>0.05$),A2、A3 和 A8 产区之间钙含量无显著差异($P>0.05$)。锌在 7 个产区中均未检出,符合国家标准(GB 14963-2011)≤25 mg/kg 的规定。

由表 5 可知,钾在 A7 产区含量最高,A3 产区次之,A2 产区含量最低,A1、A2 产区含量无显著差异($P>0.05$),A4、A5 和 A8 产区之间含量无显著差异($P>0.05$);钠在 A3 产区含量最低,A8 产区含量最高,A1、A2、A4、A5 和 A7 产区之间含量无显著差异($P>0.05$)。尼勒克新疆黑蜂蜜钾钠比在 10.33~44.57,A3 产区比值最高,A8 产区最低,均值为 21.37,高于文献中油菜蜜的 9.98、紫云英蜜的 2.91、葵花蜜的 14.97、荆条蜜的 11.79^[39],A3 产区蜂蜜钾钠比甚至高于文献中棉花蜜的 43.09 和椴树蜜

表 4 尼勒克新疆黑蜂蜜水溶性维生素含量分析

Table 4 Water-soluble vitamin content analysis of Xinjiang black bee honey in Nilka

维生素	A1	A2	A3	A4	A5	A7	A8
维生素B ₂ (mg/100 g)	0.091±0.002 ^d	ND	0.126±0.004 ^b	0.159±0.002 ^a	0.125±0.001 ^b	0.061±0.002 ^c	0.115±0.000 ^c
维生素B ₆ (mg/100 g)	0.023±0.001 ^g	0.031±0.000 ^e	0.040±0.001 ^c	0.058±0.001 ^b	0.064±0.001 ^a	0.025±0.001 ^f	0.037±0.000 ^d
烟酸(mg/100 g)	0.575±0.008 ^e	0.263±0.006 ^d	1.909±0.090 ^a	0.582±0.029 ^c	0.536±0.004 ^c	0.519±0.018 ^e	0.674±0.029 ^b
泛酸(mg/100 g)	0.175±0.003 ^d	0.166±0.000 ^d	0.293±0.011 ^a	0.210±0.002 ^b	0.142±0.001 ^c	0.195±0.004 ^c	0.210±0.002 ^b
叶酸(μg/100 g)	5.721±0.023 ^c	2.831±0.052 ^f	14.564±0.262 ^a	4.764±0.005 ^d	2.185±0.009 ^e	4.078±0.085 ^e	7.121±0.085 ^b
维生素B ₁ (mg/100 g)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
维生素B ₁₂ (μg/100 g)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
生物素(μg/100 g)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
L(+)-抗坏血酸总量(mg/100 g)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

表5 尼勒克新疆黑蜂蜂蜜矿物质含量分析
Table 5 Mineral content analysis of Xinjiang black bee honey in Nilka

元素	A1	A2	A3	A4	A5	A7	A8
钙(mg/kg)	34.241±0.643 ^c	41.220±0.325 ^b	39.754±2.432 ^b	34.341±1.274 ^c	34.873±0.696 ^c	61.853±3.168 ^a	38.160±0.251 ^{bc}
钾(mg/kg)	335.853±22.994 ^d	325.419±1.443 ^d	875.200±51.842 ^b	477.288±32.316 ^c	461.251±25.296 ^c	1060.811±14.379 ^a	443.340±25.145 ^c
钠(mg/kg)	29.016±1.946 ^b	25.909±1.237 ^b	19.636±1.205 ^c	28.570±2.014 ^b	26.829±0.043 ^b	28.931±0.769 ^b	42.920±2.774 ^a
钾钠比	11.57	12.56	44.57	16.71	17.19	36.67	10.33
硒(mg/kg)	0.121±0.002 ^b	0.120±0.000 ^b	0.243±0.011 ^a	0.082±0.010 ^d	0.109±0.001 ^{bc}	0.047±0.007 ^c	0.096±0.004 ^{cd}
磷(mg/100 g)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
铜(mg/kg)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
铁(mg/kg)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
锰(mg/kg)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
镁(mg/kg)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
锌(mg/kg)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

的43.36^[39]; A1、A2、A4、A5和A8产区钾钠比值均低于20。研究表明,食用高钠低钾食物会增加心血管疾病及其综合征的发生几率^[40],而食用高钾低钠的食物可一定程度地改善高血压患者的血清一氧化氮、内皮素-1水平,缓解动脉僵硬度^[41]。因此尼勒克地区的新疆黑蜂蜂蜜可以成为高血压患者理想的食物来源。

由表6可知,尼勒克新疆黑蜂蜂蜜样品硒含量为0.047~0.243 mg/kg,高于Tuzen等^[47]报道的土耳其不同地区蜂蜜硒含量0.025~0.113 mg/kg, Solayman等^[11]综述了来自全球6大洲的共37篇研究蜂蜜理化性质及矿物质的文章,其中硒含量范围为0.00~0.01 mg/kg。对于富硒蜂蜜,目前还没有相关国家或行业标准,对比国内公开的地方或团体标准,各地方及团体标准对蜂蜜富硒的要求指标各有不同,但7个产区的尼勒克新疆黑蜂蜂蜜都是含硒蜂蜜,且A3产区蜂蜜硒含量为0.243 mg/kg,符合上述所有标准富硒产品硒含量的要求,可认定为富硒蜂蜜。A3产区中硒含量最高,与其他产区间差异显著($P<0.05$),是含量最低的A7产区的5倍多,A1产区次之,A1、A2和A5产区之间、A5和A8产区之间、A8和A4产区之间硒含量无显著差异($P>0.05$)。

硒元素是人体必需的微量元素之一,具有抗衰老、抗氧化、增强免疫力、解毒、抗癌、保护心脑血管系统和增强男性生殖功能等^[48-51]多种生理功能。硒能够调节自身免疫性甲状腺炎患者的免疫功能,降低

炎症反应,降低甲状腺自身抗体水平,其效果优于仅常规方法治疗^[51]。自然界中硒分为无机硒和有机硒,无机硒毒副作用较大,吸收效率低,包括酵母硒、麦芽硒等及矿藏副产品中硒;有机硒是经植物转化与氨基酸结合后,以硒蛋氨酸存在,人体吸收较好,安全性高^[52-53]。硒蛋氨酸在人体中主要以各种硒蛋白存在并发挥生物功能,迄今为止在哺乳动物体内已发现25种具有生物功能的硒蛋白参与机体各种代谢调节^[54]。中国营养学会推荐的成人每日摄入硒的量为50~250 μg ^[55],而中国2/3地区硒摄入量低于最低推荐值,因此补充硒元素十分必要^[56]。富硒蜂蜜将是人们补充硒元素的良好选择。

我国硒资源含量缺乏严重,且分布不均,土壤中硒含量在0.003~9.483 mg/kg之间,尼勒克县西部及南部的伊犁州6县的土壤硒资源分布调查研究表明,其98%的地区为富硒或足硒^[57];尼勒克县西部及西北部察县、伊宁县和霍城县农田硒含量丰富^[58]。蜂蜜中矿物质的种类和含量很大程度上取决于蜜源植物类型及其所生长的土壤成分^[11,59]。不同地区、不同种类蜂蜜硒含量不同^[60]。尼勒克县种蜂场地区存在硒矿资源,本研究蜂蜜样品就取自此地,其蜂蜜中硒含量为47~243 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 蜂蜜。陕西省安康市是我国已经探明的富硒地区,产自安康地区的中蜂蜜硒含量范围为1.483~43.326 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[61]。尼勒克新疆黑蜂蜂蜜硒含量是安康中蜂蜜硒含量最高值的1~5倍,表明该地区具有丰富的硒资源,具备发展富硒产业的

表6 尼勒克新疆黑蜂蜂蜜硒含量及各地富硒食品限量要求(mg/kg)

Table 6 Selenium content of Xinjiang black bee honey in Nilka and limit requirements of selenium-rich food (mg/kg)

产区	硒含量	湖北0.2~2.0 ^[42]	重庆0.01~0.30 ^[43]	安康0.01~0.50 ^[44]	广西0.01~0.10 ^[45]	湖南(团体)0.075~0.850 ^[46]
A1	0.121±0.002 ^b		√	√	√	√
A2	0.120±0.000 ^b		√	√	√	√
A3	0.243±0.011 ^a	√	√	√	√	√
A4	0.082±0.010 ^d		√	√	√	√
A5	0.109±0.001 ^{bc}		√	√	√	√
A7	0.047±0.007 ^c		√	√	√	√
A8	0.096±0.004 ^{cd}		√	√	√	√

良好基础。

2.4 主成分分析

蜂蜜中营养物质的差异主要是蜜源地环境以及蜜源植物的不同导致, 因此可以通过对这些成分进行分析得到各产区蜂蜜特点。对检测到的钙、硒、钾钠比、淀粉酶活性、维生素 B₂、维生素 B₆、烟酸、泛酸、叶酸和维生素 E 共 10 种, 依次编号为 X1~X10, 对七个产区(A1、A2、A3、A4、A5、A7、A8)的尼勒克新疆黑蜂蜂蜜依次记为 1~7, 进行主成分分析和主成分得分。

主成分分析可以将本研究 10 个变量处理成相互间没有相关关系的较少变量, 记为 Z1~Z10, Z1 解释原数据的绝大部分变异, Z2 解释 Z1 解释后剩余的变异中的大部分变异, Z3 解释 Z1、Z2 解释后剩余的变异中的大部分变异, 依次直到 Z10 将原数据的总变异全部解释完毕。将本研究 10 组变量数据导入 SAS 系统中, 运行主成分分析程序。结合图 1 中 scree plot 图和表 7 中前 3 个主成分方差累计贡献率达 89% 以上, 所以通过降维处理, 前 3 个主成分用于解释所有变量; 从表 8 数据可知, Z1~Z10 各主成分特征向量表示各成分与各主成分间的相关性, 成分 Z1 与硒、烟酸、泛酸和叶酸相关性较强, 成分 Z2 与钙相关性较强, 成分 Z3 与维生素 B₂、维生素 E 和淀粉酶活性相关性较强。通过主成分分析, 消除各变量间的相关性, 可以用 3 个主成分就表征 10 个变量的趋势。3 个主成分与 7 个产区之间的得分表如表 9 所示, A3 产区的蜂蜜主成分 1 得分较高, 其与主成分 1 关联性较好, 主成分 2 则与 A7 产区关联性较好; 依据成分 Z1、Z2、Z3 做主成分评分散点图, 结果如图 2 所示, 每个点相互完全分离, 即通过前 3 个主成分的得分可以将各产区完全分离。

2.5 聚类分析

以钙、硒、钾钠比、淀粉酶活性、维生素 B₂、维生素 B₆、烟酸、泛酸、叶酸和维生素 E 为变量, 对七个产区(A1、A2、A3、A4、A5、A7、A8)的尼勒克新疆黑蜂蜂蜜依次记为 OB1~OB7, 进行类平均聚类分析, 当聚类距离相差越大, 各产区间分离越好, 结果如图 3 所示。当聚类距离为 1.1 时, 七个产区分为

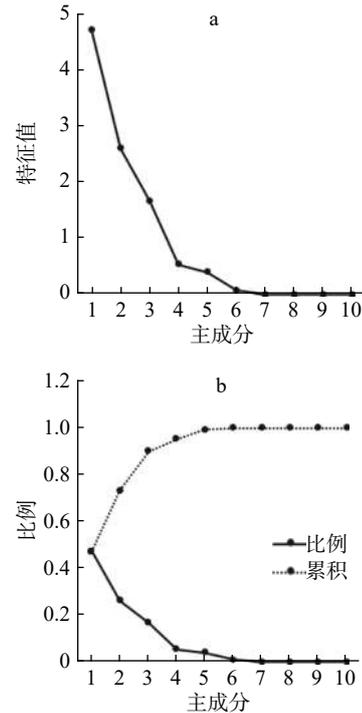


图 1 主成分分析 scree plot 图

Fig.1 Principal component analysis scree plot

注: 图 1a 为陡坡图, 图 1b 为解释方差图。

表 7 相关矩阵特征值

Table 7 Correlation matrix eigenvalues

主成分	特征值	方差累计贡献率
Z1	4.710326	0.4710
Z2	2.610213	0.7321
Z3	1.667507	0.8988
Z4	0.541629	0.9530
Z5	0.396491	0.9926
Z6	0.073834	1
Z7	0	1
Z8	0	1
Z9	0	1
Z10	0	1

2 类, 产区 A3(图 3 中 OB3) 和 A7(图 3 中 OB6) 为一类, 其他产区为一类; 当聚类距离为 0.4 时, 七个产区分为四类, 产区 A3 为一类, 此类蜂蜜中硒含量、烟酸、泛酸、叶酸含量较高, 产区 A7 为一类, 此类蜂蜜

表 8 主成分分析特征向量

Table 8 Principal component analysis eigenvectors

指标	特征向量									
	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8	Z9	Z10
X1	-0.121	0.540	0.247	0.295	0.082	0.504	0.124	0.088	0.352	0.371
X2	0.396	0.005	-0.328	0.090	-0.429	-0.257	0.189	0.146	0.648	0.000
X3	0.280	0.393	0.264	0.406	-0.228	-0.100	0.213	0.076	-0.367	-0.534
X4	0.286	-0.233	0.438	-0.281	-0.522	0.160	0.168	0.087	-0.263	0.435
X5	0.257	-0.339	0.430	-0.196	0.375	0.265	0.106	0.248	0.358	-0.430
X6	0.090	-0.468	0.260	0.701	0.136	-0.200	-0.034	-0.304	0.072	0.236
X7	0.451	0.118	-0.007	0.044	-0.056	0.182	-0.863	0.000	0.000	0.000
X8	0.398	0.220	-0.004	-0.074	0.527	-0.432	0.109	0.367	-0.173	0.383
X9	0.429	0.161	-0.111	-0.223	0.192	0.156	0.256	-0.775	0.000	0.000
X10	0.219	-0.278	-0.553	0.272	0.083	0.539	0.203	0.260	-0.298	0.030

表9 主成分得分表

Table 9 Principal component scores

Obs	A1	A2	A3	A4	A5	A7	A8
Prin1	-0.21444	-0.94116	2.11703	0.03172	-0.21932	-0.73181	-0.04203
Prin2	-0.17903	0.33456	0.59899	-0.89407	-1.2877	1.71891	-0.29165
Prin3	-0.1728	-1.6726	-0.30611	0.96245	0.54963	1.2269	-0.58748

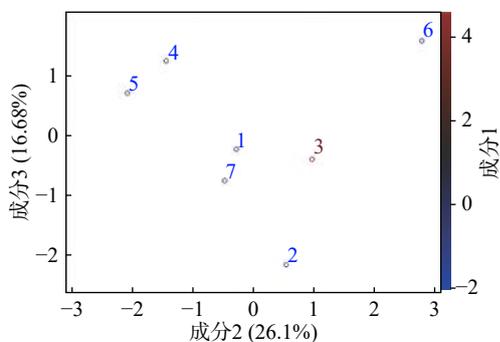


图2 主成分 1,2,3 评分散点图

Fig.2 Scatter plot of principal component scores

注: 1~7 分别表示产区 A1~A5, A7, A8。

观测或聚类的名称

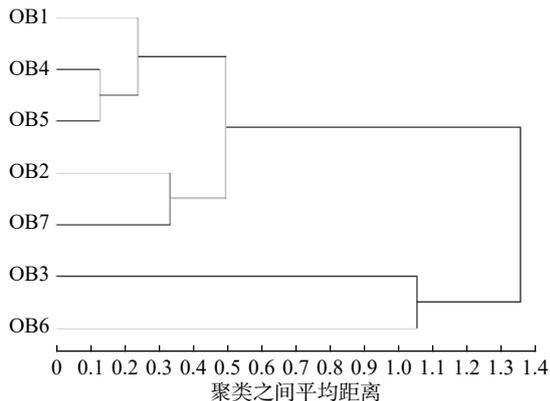


图3 聚类分析树状图

Fig.3 Dendrogram of cluster analysis

中钙含量较高, 产区 A2(图3中 OB2)和 A8(图3中 OB7)为一类, 此类蜂蜜的淀粉酶活性较其他产区差, 其他产区为一类。表明尼勒克新疆黑蜂蜂蜜可根据以上 10 种变量较好的对不同产区蜂蜜进行分类, 为打造尼勒克新疆黑蜂蜂蜜系列化分级产品提供依据。

3 结论

通过对尼勒克新疆黑蜂蜂蜜样品的理化指标、维生素和矿物质分析研究, 结果显示所有产区尼勒克新疆黑蜂蜂蜜淀粉酶活性、水分含量、还原糖含量和蔗糖含量均优于国家行业标准(GH/T 18796-2012), 富含多种维生素及矿物质, 表现出典型高钾低钠和高钙特征, 同时还检测到硒元素, 达到多地富硒产品限量要求, 极具开发潜能。主成分分析和聚类分析显示, 各产区间能够较好地地区分, 综合理化性质、维生素及矿物质含量考虑, 产于小蜂场沟和塔灯沟产区的新疆黑蜂蜂蜜较其他产区的蜂蜜更具特色, 总而言之, 尼勒克新疆黑蜂蜂蜜是极具地方特色的蜂蜜。

参考文献

[1] 陈宝新. 由“黑蜂蜂蜜”看优质蜂产品的市场前景[J]. 中国蜂业, 2010, 61(6): 48.

[2] 贾磊, 钟江明. 紧抓质量源头 拓展国际市场[J]. 中国蜂业, 2013, 64(6): 45-46.

[3] 夏平开. 伊犁黑蜂的生物学特性和发展趋势[J]. 蜜蜂杂志, 1991(6): 28-29.

[4] 寇海峰. 伊犁黑蜂早期在尼勒克县饲养[J]. 中国蜂业, 2015, 66(2): 31.

[5] Tianchen M, Qian W, Ni C, et al. Effects of thermal processing on honey quality[J]. Food and Fermentation Industry, 2019, 45(14): 245-249, 255.

[6] Santos-Buelga C, González-Paramás A M. Chemical composition of honey[M]//Alvarez-Suarez J M. Bee products-chemical and biological properties. Cham; Springer International Publishing, 2017: 43-82.

[7] Machado De-Melo A A, Almeida-Muradian L B D, Sancho M T, et al. Composition and properties of *Apis mellifera* honey: A review[J]. Journal of Apicultural Research, 2018, 57(1): 5-37.

[8] 许鑫, 楚世峰, 陈乃宏. 蜂蜜的药用价值研究进展[J]. 神经药理学报, 2018, 8(6): 52.

[9] 谭洪波, 王光新, 张红城, 等. 蜂蜜的营养成分及其功能活性研究进展[J]. 蜜蜂杂志, 2016, 36(7): 12-15.

[10] Kadri S M, Zaluski R, Orsi R D O. Nutritional and mineral contents of honey extracted by centrifugation and pressed processes[J]. Food Chemistry, 2017, 218: 237-241.

[11] Solayman M, Islam M A, Paul S, et al. Physicochemical properties, minerals, trace elements, and heavy metals in honey of different origins: A comprehensive review[J]. Comprehensive Reviews in Food Science & Food Safety, 2016, 15(1): 219-233.

[12] Bogdanov S, Haldimann M, Luginbühl W, et al. Minerals in honey: Environmental, geographical and botanical aspects[J]. Journal of Apicultural Research, 2007, 46(4): 269-275.

[13] 黎阳. 新疆黑蜂产业可持续发展对策研究[J]. 安徽农学通报, 2016, 22(10): 124-125.

[14] 王亚南, 白永霞, 张海峰. 尼勒克县中草药蜜粉源植物简介[J]. 蜜蜂杂志, 2016, 36(7): 23-25.

[15] 张海峰. 新疆黑蜂产业发展措施与建议[J]. 蜜蜂杂志, 2019, 39(7): 54-55.

[16] 胡晓峰. 尼勒克县种蜂场荣获“国家级新疆黑蜂畜禽资源保种场”殊荣[J]. 中国蜂业, 2015, 35(5): 后插2.

[17] 薛运波. 新疆黑蜂遗传资源的保护和开发利用[J]. 中国蜂业, 2017(68): 31.

[18] 张海峰. 新疆黑蜂春季管理技术[J]. 中国蜂业, 2018, 69(2): 28-29.

[19] 姜建辉, 张静, 赵俭波, 等. 新疆黑蜂蜂王浆水溶性蛋白酶解产物的抗氧化活性[J]. 食品工业科技, 2019, 40(11): 133-137.

- [20] 姜建辉,周新,崔天伊,等. 新疆黑蜂蜂王浆球蛋白酶解产物的抗氧化活性[J]. 食品研究与开发, 2019, 40(22): 1-6.
- [21] 李莎,林静,牛颖慧,等. 伊犁黑蜂蜂胶对不同生长状态白假丝酵母菌抑菌作用的体外研究[J]. 中国微生物学杂志, 2017, 29(6): 667-671, 675.
- [22] 祖力卡尔江·阿合买提,李艳,孟凡琦,等. 伊犁黑蜂蜂胶对变形链球菌属及其生物膜代谢影响研究[J]. 新疆医科大学学报, 2015(7): 51-57.
- [23] 于倩,林静,赵今. 伊犁黑蜂蜂胶对口腔主要致龋细菌生物膜作用的实验研究[J]. 华西口腔医学杂志, 2015, 33(4): 343-346.
- [24] 王殷,尹会伟,陈龙,等. 三个蜂种百花蜜的主要成分比较分析[J]. 塔里木大学学报, 2019, 31(3): 21-26.
- [25] 杨才学. 尼勒克县新疆黑蜂蜂蜜葡萄糖、果糖和活性酶检测研究[J]. 中国蜂业, 2020, 71(7): 39, 54.
- [26] 陈朝琼,康镇,黄启航,等. 川西北草原药花蜂蜜的品质研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2017(2): 271-275.
- [27] 赵亚周,田文礼,国占宝,等. 蜂蜜结晶的影响因素及评价指标[J]. 中国农业科技导报, 2010, 12(3): 50-55.
- [28] 张金振. 蜂蜜的结晶[J]. 中国蜂业, 2013, 64(13): 52-53.
- [29] 章定生,章琦. 影响蜂蜜果葡比因素的分析与探讨[J]. 中国蜂业, 2009, 60(12): 44-45.
- [30] Galli F, Azzi A, Birringer M, et al. Vitamin E: Emerging aspects and new directions[J]. Journal of Free Radicals in Biology & Medicine, 2016: 102.
- [31] 于先觉. 蜂蜜的营养价值[J]. 中国蜂业, 2013, 64(24): 63-64.
- [32] 孙丽萍,伊作林,金晓露,等. 新疆红花蜜成分分析[J]. 食品工业科技, 2017, 38(21): 281-285.
- [33] Da Silva P M, Gauche C, Gonzaga L V, et al. Honey: Chemical composition, stability and authenticity[J]. Food Chemistry, 2016, 196: 309-323.
- [34] Ciulu M, Solinas S, Floris I, et al. RP-HPLC determination of water-soluble vitamins in honey[J]. Talanta, 2011, 83(3): 924-929.
- [35] Li Y, Yang G, Yang X, et al. Nicotinic acid inhibits vascular inflammation via the SIRT1-dependent signaling pathway[J]. The Journal of Nutritional Biochemistry, 2015: 26.
- [36] 唐安斌. 泛酸和 B 族维生素对口腔溃疡治疗的临床疗效研究[J]. 现代诊断与治疗, 2015, 26(2): 441-442.
- [37] 蒋庆渊,陆铭,李锦玉,等. 冠心病心力衰竭伴同型半胱氨酸血症患者叶酸和 B 族维生素治疗的临床价值研究[J]. 临床和实验医学杂志, 2017, 16(11): 1096-1099.
- [38] 曾志将,周利华. 油茶蜜的成分分析[J]. 养蜂科技, 1997(2): 24.
- [39] 任宝琴,徐景耀,牛衍涛. 蜂蜜的矿物质与营养[J]. 中国养蜂, 1993(6): 18-19.
- [40] Folz J, Oh Y T, Blaženović I, et al. Interaction of gut microbiota and high-sodium, low-potassium diet in altering plasma triglyceride profiles revealed by lipidomics analysis[J]. Molecular Nutrition & Food Research, 2019, 63(24): 1-9.
- [41] 高天芳,许元青. 低钠高钾饮食干预对高血压患者 NO、ET-1 水平及动脉僵硬度的影响[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(5): 1220-1224.
- [42] 湖北省食品安全标准审评委员会. DBS 42/002-2014 湖北省食品安全地方标准 富有机硒食品硒含量要求[S]. 湖北省卫生和计划生育委员会, 2014.
- [43] 重庆市农业委员会. DB50/T 705-2016 重庆市地方标准 富硒农产品[S]. 重庆市质量监督局, 2016.
- [44] 安康市科学技术局、安康市食品药品监督管理局. DB6124.01-2010 安康市地方标准 富硒食品硒含量分类标准[S]. 安康市质量技术监督局, 2010.
- [45] 广西壮族自治区农业厅. DB 45/ T1061-2014 富硒农产品硒含量分类要求[S]. 广西壮族自治区质量技术监督局, 2014.
- [46] 湖南省富硒生物产业协会. T/HNFX 001-2017(v01) 湖南省团体标准 富硒农产品硒含量要求[S]. 湖南省富硒生物产业协会, 2017.
- [47] Tuzen M, Silici S, Mendil D, et al. Trace element levels in honeys from different regions of Turkey[J]. Food Chemistry, 2007, 103(2): 325-330.
- [48] El-Boshy M E, Risha E F, Abdelhamid F M, et al. Protective effects of selenium against cadmium induced hematological disturbances, immunosuppressive, oxidative stress and hepatorenal damage in rats[J]. Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 2015, 29: 104-110.
- [49] Dilsiz N, Olcucu A, Cay M, et al. Protective effects of selenium, vitamin C and vitamin E against oxidative stress of cigarette smoke in rats[J]. Cell Biochemistry and Function, 1999, 17: 1-7.
- [50] Fernandes A P, Gandin V. Selenium compounds as therapeutic agents in cancer[J]. BBA-General Subjects, 2015, 1850(8): 1642-1660.
- [51] Duntas L H, Benavenga S. Selenium: An element for life[J]. Endocrine, 2015, 48(3): 756-775.
- [52] 易雪蓉. 富硒食品中硒元素检测方法的研究进展[J]. 现代食品, 2018(24): 133-135.
- [53] Combs G F. Biomarkers of selenium status[J]. Nutrients, 2015, 7(4): 2209-2236.
- [54] 黄文峰. 硒和硒蛋白对动物免疫作用的研究进展[J]. 饲料研究, 2020, 43(5): 103-105.
- [55] 陈析羽,张浩,汤虎,等. 富硒食品的研究进展与展望[J]. 中国食物与营养, 2018, 24(6): 11-14.
- [56] 王庆华,黄伟,李前勇,等. 中国富硒食品的生产现状及趋势[J]. 广东微量元素科学, 2008(3): 7-10.
- [57] 王琪,刘禹含,杨景娜,等. 新疆伊犁土壤硒资源分布及与土壤性质的关系分析[J]. 农业资源与环境学报, 2014, 31(6): 555-559.
- [58] 涂其军,王刚,马宏超. 伊犁河谷耕地表层、深层土壤元素地球化学特征[J]. 西部探矿工程, 2019, 31(1): 123-124.
- [59] Lasić D, Bubalo D, Bosnić J, et al. Influence of the botanical and geographical origin on the mineral composition of honey[J]. Poljoprivredna Znanstvena Smotra/Agriculturae Conspectus Scientificus, 2018, 4: 335-343.
- [60] 吕成军. 一种蜂蜜中硒含量的检测方法[J]. 化学与黏合, 2011, 33(4): 78-80.
- [61] 周云. 安康地方中蜂蜜理化成分及抗氧化活性研究[D]. 西安: 西北大学, 2016.