

Evaluating the Presence and Contents of Phytochemicals in Honey Samples: Phenolic Compounds as Indicators to Identify Their Botanical Origin

Lua Vazquez ¹, Daniel Armada ¹, Maria Celeiro ¹, Thierry Dagnac ^{2,*} and Maria Llompart ^{1,*}

¹ CRETUS, Department of Analytical Chemistry, Nutrition and Food Science, Universidade de Santiago de Compostela, E-15782 Santiago de Compostela, Spain; lua.vazquez.ferreiro@usc.es (L.V.); daniel.armada.alvarez@usc.es (D.A.); maria.celeiro.montero@usc.es (M.C.)

² Galician Agency for Food Quality-Agronomic and Agrarian Research Centre (AGACAL-CIAM), Unit of Food and Feed Safety and Organic Contaminants, Apartado 10, E-15080 A Coruña, Spain

* Correspondence: thierry.dagnac@xunta.gal (T.D.); maria.llompart@usc.es (M.L.)

Table S1. Concentration ($\mu\text{g g}^{-1}$) of phenolic compounds, TPC (mg GAE 100g⁻¹) and AA ($\mu\text{mol TRE 100g}^{-1}$) in honeys of the 2018 season.

Compounds	EU1	BL1	CN1	CN2	CN3	CN4	CN5	HD1	HD2	HD3	HD4	HD5	HD6	HD7	HD8	HE1	HE2
gallic acid		2.1	1.1			2.1		3.0	6.2	3.0	9.8	3.8	4.5	7.0	7.0		
phloroglucinic acid														1.4			
β -resorcylic acid/protocatechuic acid	0.35	3.2	2.5	0.41	0.55	2.9	0.81	4.9	7.6	3.3	6.6	5.9	7.8	6.9	9.4	0.43	0.55
protocatechualdehyde				0.21	0.17		0.19									0.22	0.23
gentisic acid	0.36	1.2	1.2	0.31	0.55	1.8	0.52	2.5	3.0	2.9	3.8	2.1	3.2	3.3	3.6	0.12	0.21
chlorogenic acid	0.051	0.061	0.050	0.07	0.047		0.05	0.092		0.10			0.07			0.11	0.050
3-hydroxybenzaldehyde																1.21	
4-hydroxybenzaldehyde				1.5												1.7	1.8
γ -resorcylic acid		0.07	0.10		0.12	0.11		0.11	0.050	0.12	0.067	0.070	0.089	0.11	0.061		
α -resorcylic acid		0.06	0.10		0.092	0.089		0.10		0.13	0.072	0.071	0.084				
veratric acid		1.9										1.8					
caffeic acid	0.10	0.57	0.58	0.16	0.41	0.33	0.27	0.40	0.28	0.57	0.18	0.48	0.11	0.32	0.079	0.12	0.17
p-coumaric acid	0.72	2.0	2.0	0.50	1.3	2.1	0.85	3.5	1.8	3.4	1.3	1.7	2.6	0.88	0.27	0.050	0.16
veratraldehyde	0.049											0.06				0.063	
4-anisaldehyde				0.41												0.59	0.77
quercetin	0.47	0.44	0.44		0.29	0.24		0.24	0.63	0.53	0.45	0.40	0.31	0.33	0.16		
kaempferol		0.47						0.30	0.23	0.31	0.22	0.38		0.25			0.25
apigenin	0.090	0.16	0.13	0.18	0.11	0.071	0.13	0.11	0.16	0.15	0.15	0.15	0.06	0.17	0.060	0.077	0.14
chrysin	1.6	4.9	2.9	2.4	3.3	2.4	3.0	4.2	3.2	4.4	1.8	4.2	1.5	3.8	0.99	1.9	1.8
<i>trans</i> -ferulic acid		0.62				0.36		0.64		0.77		0.68	0.32	0.66	0.27	0.16	0.15
p-hydroxybenzoic acid	1.0	2.0	2.4	3.2	1.3	2.4	1.3	1.8	1.6	2.9	1.7	1.9	1.6	1.5	0.85	3.7	4.0
3-hydroxyphenylacetic acid		29				8.0		10		3.7		0.66	11	1.9	2.0	242	125
vanillic acid		0.27				0.069		0.14	6.2	0.23		0.15	0.22	0.63	0.55	0.10	0.12
Σ [Phenolic compounds]	4.9	49	14	9.4	8.2	23	7.1	32	25	27	26	24	33.0	29.3	35	252	135
TPC (mg GAE/100 g)	68	111	129	165	86	122	97	152	177	142	174	131	144	150	179	203	191
AA ($\mu\text{mol TRE/100g}$)	102	286	339	200	185	404	140	568	878	501	1006	548	615	830	907	224	234

*EU: Eucalyptus; BL: Blackberry; CN: Chestnut; HD: Honeydew; HE: Heather.

Table S1. Continuation. Concentration ($\mu\text{g g}^{-1}$) of phenolic compounds, TPC (mg GAE 100g⁻¹) and AA ($\mu\text{mol TRE 100g}^{-1}$) in honeys of the 2018 season.

Compounds ¹	MF1	MF2	MF3	MF4	MF5	MF6	MF7	MF8	MF9	MF10	MF11	MF12	MF13	MF14	MF15	MF16	MF17	MF18
gallic acid	0.84		1.8	0.33	0.26		0.21			0.52	0.24	3.5	0.21	0.57	0.76		0.22	
phloroglucinic acid																		
β -resorcylic acid/protocatechuic acid	2.6	2.1	4.2	0.45	0.54	0.52	1.9	1.0	0.74	0.70	0.59	11	1.1	0.69	0.66	0.55	0.99	0.94
protocatechualdehyde	0.20	0.12		0.36	0.43	0.080	0.20	0.12	0.23	0.07	0.11		0.28	0.21	0.078	0.05	0.18	0.090
gentisic acid	1.2	2.0	0.92			0.27	5.2	2.0	0.15	1.3	0.16	1.7	2.9	0.54	0.22	0.15	2.6	2.2
chlorogenic acid	0.088	0.070		0.16	0.17	0.10	0.11	0.15		0.070		0.19	0.13	0.10	0.051	0.050	0.089	0.18
3-hydroxybenzaldehyde					0.97		0.12	0.17	0.48									
4-hydroxybenzaldehyde				0.20	1.4				2.0								0.10	0.13
γ -resorcylic acid	0.057	0.10					0.31	0.10		0.060			0.13				0.10	0.10
α -resorcylic acid	0.064	0.083	0.072				0.28	0.080		0.070			0.11				0.11	0.091
veratric acid																		
caffeic acid	0.38	0.19	0.47	0.43	0.64	0.11	0.31	0.049	0.051	0.10	0.39	0.24	0.34	0.35	0.18	0.19	0.22	0.15
p-coumaric acid	1.2	10	1.4	1.6	1.5	1.5	11	11	0.38	5.1	1.3	1.5	12	2.2	0.71	3.3	4.3	4.0
veratraldehyde	0.051		0.059	0.06						0.07			0.26	0.05	0.26	0.45	0.20	0.06
4-anisaldehyde	0.22			0.58		0.21			0.66				0.18	0.16				0.31
quercetin	0.42	0.39	0.38	0.53			0.65	0.35		0.44	0.60	0.47	0.67	0.76	0.59	0.33	0.34	0.29
kaempferol	0.36		0.33		0.71		0.33				0.36		0.31			0.30	0.22	
apigenin	0.11	0.056	0.14	0.17	0.43	0.081	0.10				0.23	0.17	0.12	0.13	0.17	0.09	0.14	0.09
chrysin	3.7	2.0	4.4	4.2	5.9	1.8	3.1	0.69	0.51	1.5	4.3	2.0	4.4	3.1	3.0	2.8	2.0	2.0
<i>trans</i> -ferulic acid		0.19	0.83									0.19	0.46			0.19		
p-hydroxybenzoic acid	3.5	2.1	2.8	3.3	3.8	1.9	3.2	3.0	4.6	1.9	1.0	2.6	3.6	2.1	1.3	4.1	5.1	4.2
3-hydroxyphenylacetic acid		21	8.3									8.3	6.9			20		
vanillic acid		0.11	0.069									0.40	0.52					
Σ [Phenolic compounds]	15	40	26	12	17	6.5	27	19	9.8	12	9.3	33	35	11	8.0	33	17	15
TPC (mg GAE/100 g)	156	133	102	142	136	109	123	145	176	116	79	136	142	115	83	97	145	148
AA ($\mu\text{mol TRE/100g}$)	324	283	311	139	175	127	282	249	241	180	121	484	249	104	127	105	185	183

*MF: Multi-floral.

Table S2. Concentration ($\mu\text{g g}^{-1}$) of phenolic compounds, TPC (mg GAE 100g⁻¹) and AA ($\mu\text{mol TRE 100g}^{-1}$) in honeys of the 2019 season.

Compounds	EU2	EU3	EU4	EU5	EU6	EU7	EU8	EU9	EU10	EU11	EU12	BL2	BL3	BL4	BL5	BL6	BL7	BL8
gallic acid			0.19	0.27	0.22	0.34			0.47	0.20	0.13	0.33	0.46	1.6	0.29	0.37	2.0	0.66
phloroglucinic acid													0.21	0.34				
β-resorcylic acid/protocatechuic acid											0.22	0.50	0.88	2.9	0.96	0.42	4.6	2.0
caftaric acid	0.32	0.54	0.49	0.48	0.55	0.32	0.46	0.49	0.36	0.26			0.05					
protocatechualdehyde	0.061	0.10																
gentisic acid	0.075	0.14	0.27	0.18	0.080	0.091	0.090	0.048				0.15	0.15		0.19	0.13		0.069
gentisaldehyde	0.11	0.081	0.12	0.10	0.44	0.23	0.10	0.16		0.071	0.10	0.17	0.43	1.1	0.30	0.10	1.3	0.97
chlorogenic acid	0.31	0.49	0.54															
3-hydroxybenzaldehyde		0.10	0.078			0.10	0.10						0.05	0.071	0.062	0.090		0.070
4-hydroxybenzaldehyde		0.85	0.51	0.87		0.13							0.22		0.10			
γ-resorcylic acid		1.3	1.3	1.2			1.3						0.28					
α-resorcylic acid	0.051				0.060			0.073				0.050		0.089		0.05	0.081	0.069
veratric acid					0.062			0.067					0.051	0.080		0.05	0.070	0.062
caffeic acid																1.2		
p-coumaric acid	0.17	0.11	0.37	0.37	0.32	0.25	0.12	0.23	0.068	0.080	0.17	0.81	0.47	0.57	0.58	0.44	0.35	0.59
veratraldehyde	0.78	0.48	1.4	1.2	2.4	4.2	0.92	0.76	0.52	0.59	1.6	0.44	2.6	2.1	3.8	1.7	0.98	4.1
4-anisaldehyde	0.083	0.080	0.067	0.060	0.12	0.05							0.09					
quercetin			0.28															
kaempferol	0.51			0.25	0.66	0.80			0.28		0.59		1.2	0.48	1.0	1.1	0.25	1.4
apigenin	0.25			0.44	0.23								0.46	0.25	0.49	0.32		0.43
chrysin	0.10	0.075	0.16	0.39	0.11	0.25	0.14	0.13			0.06	0.17	0.26	0.23	0.23	0.31	0.13	0.26
trans-ferulic acid	1.9	0.89	2.9	3.4	2.1	2.9	1.2	2.0	0.50	0.87	1.9	2.2	5.5	3.2	3.5	2.7	2.5	5.9
p-hydroxybenzoic acid	0.71	0.54	0.88	0.88	0.91	0.87	0.53	0.69	0.51	0.48	0.61	0.67	1.5	1.0	1.7	1.3	0.90	1.3
3-hydroxyphenylacetic acid	0.77	1.7	1.7	2.3	1.3	1.5	2.3	0.92	1.2	0.85	0.97	1.5	2.3	1.2	0.88	0.78	0.68	1.8
vanillic acid		61	53	80			123		12			64						3.7
Σ [Phenolic compounds]	6.2	68	64	93	9.6	12	130	5.5	16	3.4	6.4	71	17	15	14	11	13.9	2
TPC (mg GAE /100 g)	61	139	127	115	64	105	124	61	58	48	52	48	97	95	57	61	111	98
AA (μmol TRE/100g)	151	249	846	143	104	201	363	353	312	15	28	201	220	164	111	186	428	260

*EU: Eucalyptus; BL: Blackberry.

Table S2. Continuation. Concentration ($\mu\text{g g}^{-1}$) of phenolic compounds, TPC (mg GAE 100g $^{-1}$) and AA ($\mu\text{mol TRE 100g}^{-1}$) in honeys of the 2019 season.

Compounds	CN6	CN7	CN8	CN9	CN10	CN11	CN12	CN/ HD1	CN/ HD2	CN/ HD3	CN/ HD4	CN/ HD5	CN/ HD6	CN/ HD7	HD9	HD10	HD11	HD12	HE3	HE4
gallic acid	0.46	0.48	0.18	0.29	0.32	3.3	0.18	1.6	6.8	1.7	5.4	3.8	5.7	5.2	1.6	7.2	6.7	6.6	1.1	0.20
phloroglucinic acid	0.13		0.11					0.29	0.42	0.29	0.87				0.31				0.38	
β -resorcylic ac- id/protocatechuic acid	1.4	1.3	0.37	0.40	0.64	5.9	0.67	2.5	8.0	2.7	7.2	4.8	7.2	6.1	6.2	10	9.6	5.7	2.5	0.36
caftaric acid																				
protocatechualdehyde	0.090	0.10	0.22	0.25	0.24		0.093	0.054												0.16
gentisic acid	1.2	1.1	0.16	0.31	0.37	2.0	1.3	1.8	2.6	1.7	3.0	2.6	2.9	2.5	1.6	2.3	2.2	2.0	0.98	0.14
gentisaldehyde	0.21		0.43	0.24	0.18							0.64							0.32	
chlorogenic acid	0.071	0.056	0.10	0.069	0.054		0.18	0.15		0.064								0.06		0.12
3-hydroxybenzaldehyde							0.30									0.10				0.73
4-hydroxybenzaldehyde		0.33	0.67				0.35													1.2
γ -resorcylic acid	0.082	0.10	0.050	0.10	0.11	0.073	0.066	0.10		0.10	0.10	0.10	0.083	0.058	0.12	0.070		0.05	0.08	
α -resorcylic acid	0.078	0.11		0.10	0.10	0.077	0.092	0.10		0.10	0.10	0.081	0.055	0.053	0.11	0.064			0.07	
veratricacid					1.6															
caffeic acid	0.44	0.27	0.21	0.69	0.85	0.26	0.06	0.33	0.28	0.57	0.24	0.62	0.35	0.22	0.43	0.13	0.073	0.31	0.42	0.17
p-coumaric acid	5.1	4.5	5.4	3.2	1.4	1.8	11	6.7	1.4	5.5	1.6	4.5	1.6	1.7	1.4	1.6	0.59	1.4	2.6	0.65
veratraldehyde															0.070					0.10
4-anisaldehyde		0.13					0.24													0.14
quercetin	0.59	0.45	1.3	0.28	0.33	0.43	0.22	0.42	0.39	0.62		0.46	0.39		0.31		0.22	0.29	0.79	
kaempferol			0.60		0.44	0.27		0.32		0.41		0.37		0.24				0.26	0.31	
apigenin	0.17	0.083	0.31	0.23	0.20	0.090	0.10	0.16	0.10	0.21	0.10	0.20	0.10	0.091	0.17	0.059		0.20	0.19	0.11
chrysin	3.5	1.7	4.5	3.4	3.6	2.1	0.53	3.3	2.1	4.2	2.1	2.9	1.7	2.2	2.5	1.2	0.94	2.4	3.1	2.4
trans-ferulic acid	0.96	0.83	2.0	1.1	1.2	0.58	0.44	0.73	0.78	0.92	0.74	1.0	0.42	0.43	0.96	0.62	0.31	0.86	1.1	0.51
p-hydroxybenzoic acid	1.4	3.4	1.2	1.3	1.7	2.5	1.8	2.4	1.4	2.5	1.7	2.2	1.1	1.7	2.1	1.6	0.83	0.98	1.4	1.6
3-hydroxyphenylacetic acid				2.8			12						1.7	9.5			0.41			54
vanillic acid						0.20							0.15	0.40			0.37			
Σ [Phenolic compounds]	16	15	18	14.7	13	31	18	21	26	22	23	26	23	30	18	25	22	21	15	62
TPC (mg GAE/100 g)	134	112	117	69.4	64	129	192	135	160	119	147	125	192	159	95	172	110	197	102	156
AA ($\mu\text{mol TRE/100g}$)	315	277	220	194	199	540	163	485	697	228	611	427	845	854	420	874	1017	903	392	138

CN: Chestnut; CN/HD: Chestnut/Honeydew; HD: Honeydew; HE: Heather.

Table S2. Continuation. Concentration ($\mu\text{g g}^{-1}$) of phenolic compounds, TPC (mg GAE 100g⁻¹) and AA ($\mu\text{mol TRE 100g}^{-1}$) in honeys of the 2019 season.

Compounds	MF19	MF20	MF21	MF22	MF23	MF24	MF25	MF26	MF27	MF28	MF29	MF30	MF31	MF32	MF33	MF34	MF35	MF36
gallic acid		0.20	0.46	0.24	1.1	0.19	0.35	0.27	0.54	0.15	0.22	0.15	0.53	4.5	0.16	1.7	0.24	
phloroglucinic acid	0.18	0.32	0.32															
β -resorcylic acid/protocatechuic acid	0.94	0.79	1.9	0.35	2.9	0.54	0.82	0.50	0.39	0.52	0.26	0.38	0.78	6.4	0.52	4.7	0.33	0.42
caftaric acid			0.078															
protocatechualdehyde	0.13	0.19	0.11	0.052		0.12	0.13	0.18	0.11		0.16	0.14	0.070				0.080	0.11
gentisic acid	0.59	0.97	3.5		0.81	0.22	1.9	0.42	0.61		0.16	0.063	0.98	2.7	0.11	2.1	0.41	0.20
gentisaldehyde		0.22								0.27								
chlorogenic acid	0.07	0.054	0.070	0.071		0.066	0.08	0.067	0.10					0.062			0.048	
3-hydroxybenzaldehyde																		
4-hydroxybenzaldehyde	0.32					1.5	0.23			1.5								
γ -resorcylic acid	0.051	0.057	0.18		0.10		0.13	0.052			0.063		0.12	0.078		0.068		
α -resorcylic acid	0.060	0.072	0.20		0.090		0.11	0.063	0.078		0.088		0.13	0.061	0.06	0.067	0.051	0.063
veratric acid								0.89										1.3
caffeic acid	0.43	0.23	0.40	0.16	0.55	0.079	0.15	0.44	0.28	0.053	0.35	0.26	0.25	0.43	0.18	0.27	0.20	0.31
p-coumaric acid	3.4	8.2	4.7	1.5	2.3	0.63	10	3.5	2.0	0.14	1.2	0.95	1.7	10	6.2	7.6	4.4	1.3
veratraldehyde	0.055															0.050		
4-anisaldehyde	0.12								0.13	0.72								
quercetin	0.48	0.58	0.81		0.83		0.91	1.1	0.47		0.45	0.32		0.61	1.0		0.63	0.38
kaempferol	0.24		0.26		0.32			0.34				0.23		0.39	0.46			
apigenin	0.12	0.092	0.14	0.13	0.23	0.073		0.32	0.18	0.045	0.09	0.17	0.08	0.17	0.26	0.10	0.10	0.15
chrysin	3.2	1.5	3.4	1.6	3.7	0.72	1.7	4.1	2.2	0.70	2.4	2.4	2.8	4.2	2.0	1.8	2.3	2.8
trans-ferulic acid	1.5	0.64	0.32	0.69	1.2	0.47	0.60	0.97	0.65	0.36	0.77	0.75	0.68	0.58	0.57	0.34	0.81	0.92
p-hydroxybenzoic acid	2.5	1.5	2.0	1.4	1.8	2.5	2.0	1.8	1.4	2.3	0.86	0.77	0.96	2.3	1.5	1.5	1.5	0.71
3-hydroxyphenylacetic acid			1.3	17						138				5.0		12		
vanillic acid														0.58		0.15		
Σ [Phenolic compounds]	14	16	20	23	16	7.2	19	15	9.2	144	7.1	6.6	9.1	38	13	32	11	8.6
TPC (mg GAE/100 g)	117	83	98	78	91	170	193	90	111	144	61	55	113	13	56	133	87	67
AA ($\mu\text{mol TRE/100g}$)	291	263	837	104	231	256	287	387	371	168	59	56	138	562	178	490	196	313

*MF: Multi-floral.