

## 基于 GC-IMS 技术的油菜花蜂蜜产地溯源模型鉴别

刘振平, 龙道崎, 甘芳媛, 姜容, 庞钊靖, 唐超  
(重庆安全技术职业学院 重庆 404020)

**摘要** 采用气相离子迁移谱(GC-IMS)测定全国 10 个产地油菜花蜂蜜的挥发性有机化合物(VOCs),通过二维差谱法从广泛的 VOCs 信号数据中筛选出 67 个有效表征油菜花蜂蜜产地差异的特征成分,从差异化的 VOCs 分布轮廓的非靶向角度对 10 个产地油菜花蜂蜜进行主成分分析(PCA)和偏最小二乘判别分析(PLS-DA),并基于 PLS-DA 构建油菜花蜂蜜产地溯源鉴别模型。结果表明:交叉验证中模型的预测能力参数( $Q^2$ )和拟合优度参数( $R^2$ )分别为 0.959 和 0.987,置换模拟验证未发生过拟合情况,模型稳健有效,可实现对 10 个产地的油菜花蜂蜜的有效鉴别。同时,通过变量投影重要性(VIP)值进一步筛选出 21 个对有效区分油菜花蜂蜜产地发挥关键作用的特征标志物。本研究引入 GC-IMS 技术和 PLS-DA 的理论与方法实现了不同产地蜂蜜样品的准确鉴别,为蜂蜜的产地溯源提供了新的技术策略。

**关键词** 气相离子迁移谱; 蜂蜜; 产地溯源; 模型鉴别

**文章编号** 1009-7848(2023)08-0379-10 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2023.08.037

人类食用蜂蜜的历史悠久,蜂蜜具有较高的营养、保健和药用价值,其主要成分包括葡萄糖、果糖、蛋白质、氨基酸、有机酸、类胡萝卜素、维生素、矿物质、芳香物质等<sup>[1]</sup>,其中黄酮类化合物、维生素、活性酶、松属素和酚酸等成分具有广泛的生物学活性<sup>[2-4]</sup>。由于蜂蜜的天然属性,不同产地蜂蜜的口感、风味、香气、营养和药用价值均有不同,对此,不同消费者有差异化的偏好,其来源正宗和高质量是消费者关注的重点<sup>[5-6]</sup>。蜂蜜的内源成分和活性与地理因素如土壤、气候等密切相关,优势产地的蜂蜜更受到消费者欢迎,准确的地理来源标识是维护消费者权益和养蜂业良性发展的重要因素<sup>[7-8]</sup>。探索建立可靠的蜂蜜产地溯源方法具有重要意义。

近年来,多种方法被用于蜂蜜的产地溯源,比如采用高效液相色谱示差折光检测器法分析不同产地蜂蜜糖类成分差异<sup>[9]</sup>,电感耦合等离子体质谱仪分析不同产地蜂蜜的矿物质元素差异<sup>[10-11]</sup>,利用元素分析-稳定同位素比率质谱对油菜蜂蜜同位素特性进行产地鉴别<sup>[12]</sup>,基于电感耦合等离子体质谱的离子组学方法鉴别中华蜜蜂蜂蜜地理来源

等<sup>[13]</sup>。色谱法与质谱法虽然分析精度高,但仍存在检测速度慢、样品前处理复杂以及分析过程可视化效果差等缺点,且测得的不同样品间的糖类或元素等靶向差异化信息变量较少,在聚类、多元、指纹图谱或建模分析中存在一定局限。近年来,基于挥发性有机化合物(Volatile organic compounds, VOCs)的食品质量检测技术发展迅速<sup>[14]</sup>,蜂蜜中的 VOCs 由烯烃、醇类、酮类、醛类和酯类等成分组成<sup>[15]</sup>,包含不同产地蜂蜜差异化的重要信息<sup>[16-17]</sup>。

气相离子迁移谱(Gas chromatography-Ion mobility spectrometry, GC-IMS)是基于气相色谱与离子迁移谱联合应用发展起来的新技术,兼具两项技术的优势,分离高效、灵敏度高、响应快速、样品不需要前处理等,形成的基于 VOCs 特征轮廓的可视化三维图谱可高效地实现不同类别样品间差异化分析。作者团队曾以重庆三峡库区特色蜂蜜为研究对象,运用 GC-IMS 对蜂蜜的植物来源和成熟度进行鉴别,在蜂蜜质量控制方面取得一定突破<sup>[18-19]</sup>。本研究以采自陕西汉中、江西吉安、青海海北、湖北武汉、四川简阳、河南洛阳、江苏苏州、湖南张家界、安徽阜阳和重庆万州 10 个地区的油菜花意大利蜜蜂所酿蜂蜜为研究对象,运用 GC-IMS 技术测定上述蜂蜜样品的 VOCs 数据,筛选差异化成分信息。运用偏最小二乘判别分析(Partial least squares-Discriminant analysis,

收稿日期: 2022-08-04

基金项目: 重庆市教育委员会科学技术研究计划青年项目(KJQN201804703)

第一作者: 刘振平,男,博士,副教授

E-mail: nping305@126.com

PLS-DA)构建鉴别模型,实现蜂蜜产地溯源。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

蜂蜜样品的采蜜区域包括陕西汉中(SXHZ)、江西吉安(JXJA)、青海海北(QHQB)、湖北武汉(HBWH)、四川简阳(SCJY)、河南洛阳(HNLY)、江苏苏州(JSSZ)、湖南张家界(HNZJJ)、安徽阜阳(AHFY)和重庆万州(CQWZ),每个地区样品数量为9~12个,均为意大利蜜蜂采集油菜花蜜并酿造的真实蜂蜜,于4℃保存。

### 1.2 仪器与设备

谱图和数据采用德国G.A.S公司型号为FlavourSpec 1H1-00053的气相色谱-离子迁移测试仪测定;毛细管柱为美国Restek公司生产的FS-SE-54-CB-1(15 m×0.53 mm)非极性柱;进样采用瑞士CTC Analytics AG公司型号为CTC-PAL自动进样装置。

### 1.3 GC-IMS 条件

参照本团队先前研究成果文献[19],具体条件参数如下:

气相色谱条件:顶空进样瓶(20 mL)中装入2 g蜂蜜样品,在60℃条件下保温15 min,以65℃的进样针温度和高纯N<sub>2</sub>为载气,进样400 μL;色谱柱温度:60℃;载气高纯N<sub>2</sub>流速:0~2 min,2 mL/min;2~20 min,由2 mL/min线性上升至100 mL/min。

离子迁移谱条件:在正离子模式下,设定漂移气体以150 mL/min的流速在45℃的漂移管(9.8 cm)中流动;平均次数:12;电场强度:350 V/cm;网格脉冲宽度:100 μs,触发延迟时间:100 ms;采样频率:150 kHz,重复率:30 ms。

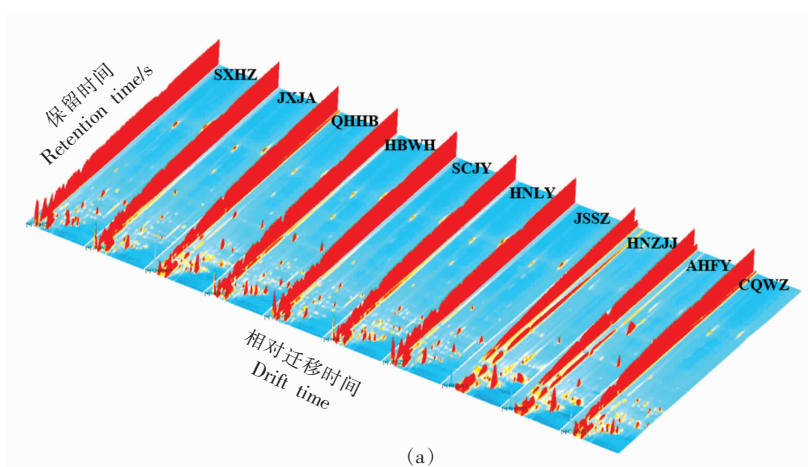
### 1.4 数据处理

基于测得数据的差异化特征成分筛选通过G.A.S Inc. Library Search V2.2.1和LAV平台完成;差异化信息的降维可视化分析采用Metabo-Analyst-5.0在线系统,得到PCA数据并应用PLS-DA建立基于VOCs差异的蜂蜜产地溯源模型。

## 2 结果与分析

### 2.1 GC-IMS 谱图分析

GC-IMS谱图包含保留时间、漂移时间和信号强度三维信息(图1a)。X轴表示归一化漂移时间,Y轴表示保留时间,红色凸起的高低代表信号的强弱。GC-IMS的可视化优势即体现在可通过谱图直观地比较不同类别样品间VOCs组成的差异,并据此做出初步判断。图1b为本研究10个产地蜂蜜样品的二维俯视图,不同颜色代表不同的离子信号强度,红色越深,对应物质浓度越高;蓝色越深,对应物质浓度越低。从图中可以看出,10个产地蜂蜜的VOCs均有不同程度的差异,这些差异是本研究将它们区分的依据。



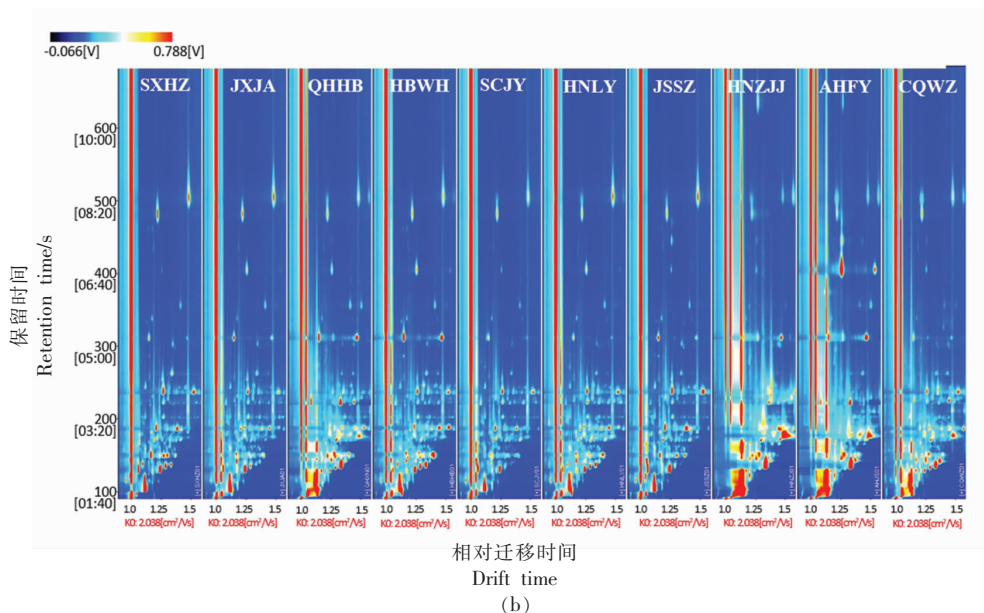


图 1 不同产地蜂蜜 GC-IMS 三维图(a)和二维图(b)

Fig.1 Three-dimensional (a) and two-dimensional (b) spectra of GC-IMS of honey from different geographical origin

根据不同产地蜂蜜中 VOCs 信号响应情况,按照二维差谱原则<sup>[20-21]</sup>,选取 67 个样品间具有显著差异的信号峰(对应 VOCs 特征成分)进行差异分析。如图 2 所示,横轴为 VOCs 特征成分编号,纵轴为样品编号,可以看出同一产地蜂蜜的 VOCs 信号特征峰表现出明显的相似性,不同产地蜂蜜则存在显著差异。编号 1、2、4~8、11 的特征成分主要存在于陕西汉中的蜂蜜中,编号 12~14 的成分是江西吉安蜂蜜的特征成分,编号 3、15~17 的成分在青海海北的蜂蜜中浓度明显高于其它产地蜂

蜜,编号 18~25、54 的 VOCs 是湖北武汉的特征成分,四川简阳的特征 VOCs 编号为 26 和 27,产自河南洛阳的蜂蜜的特征性 VOCs 较少(编号 28),编号 29、30、32~38 的特征成分主要存在于江苏苏州的蜂蜜中,编号 40~46、48、49 的成分属于湖南张家界蜂蜜的主要特征,安徽阜阳蜂蜜的特征成分编号为 51~53、55~60,重庆万州蜂蜜的特征成分编号为 61、63~67。运用 GC-IMS Library Search 软件检索选取的特征成分,得到部分 VOCs 成分的化学信息,见表 1。

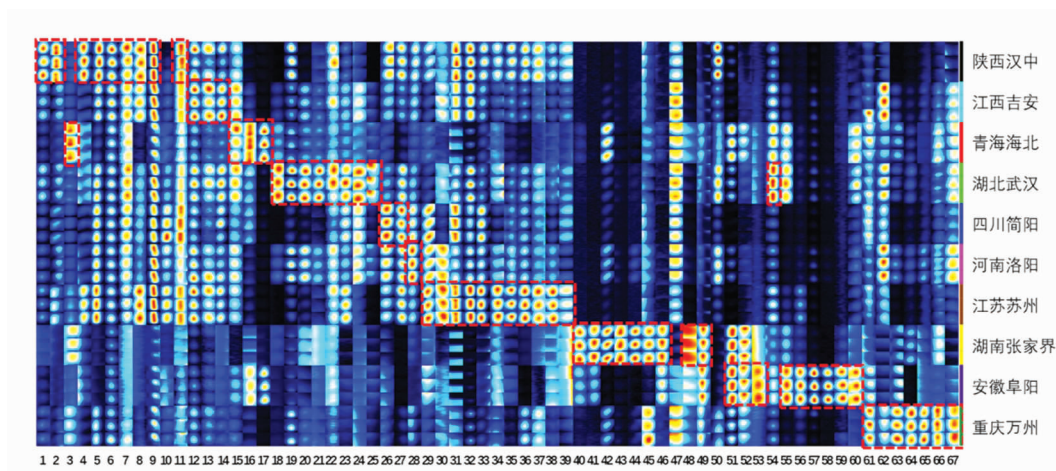


图 2 不同产地蜂蜜的 VOCs 对应的特征峰对比库

Fig.2 VOCs of honey from different geographical origin were correlated with characteristic peaks

表1 样品中部分 VOCs 的化学信息

Table 1 Chemical information of some VOCs in the samples

编号	CAS#	挥发性成分名称	保留时间/s	迁移时间(归一化)
1	111-71-7	庚醛	262.011	1.34285
2	96-17-3	2-甲基丁醛	151.309	1.16849
3	600-14-6	2,3-戊二酮(M)	149.335	1.22049
4	600-14-6	2,3-戊二酮(D)	150.297	1.30312
6	93-58-3	苯甲酸甲酯	483.020	1.22195
7	123-86-4	乙酸丁酯	209.157	1.23793
8	110-43-0	2-庚酮	254.854	1.26371
9	67-64-1	丙酮	105.249	1.11547
10	116-53-0	2-甲基丁酸(M)	229.816	1.21045
11	116-53-0	2-甲基丁酸(D)	229.548	1.47702
12	124-19-6	壬醛(M)	506.443	1.48226
13	124-19-6	壬醛(D)	505.943	1.94145
14	66-25-1	己醛	202.953	1.26976
15	124-13-0	辛醛	355.907	1.41300
16	98-01-1	糠醛(M)	222.893	1.08435
17	98-01-1	糠醛(D)	222.481	1.33193
19	123-72-8	丁醛	135.211	1.28952
22	110-93-0	甲基-5-庚烯-2-酮	338.977	1.17775
24	590-86-3	3-甲基丁醛(M)	147.444	1.18683
25	590-86-3	3-甲基丁醛(D)	148.409	1.40883
27	592-88-1	二烯丙基硫醚	243.917	1.12101
30	107-87-9	2-戊酮	158.585	1.36907
31	78-93-3	2-丁酮(M)	131.853	1.06247
32	78-93-3	2-丁酮(D)	131.041	1.24467
34	71-36-3	丁醇	150.146	1.37092
35	108-10-1	甲基异丁酮	182.101	1.17217
39	75-18-3	二甲基硫醚	116.480	0.95761
40	93-89-0	苯甲酸乙酯	639.907	1.27172
41	105-37-3	丙酸乙酯	166.235	1.44948
43	589-35-5	3-甲基戊醇	230.002	1.61807
47	123-51-3	3-甲基丁醇(M)	176.516	1.24862
48	123-51-3	3-甲基丁醇(D)	176.347	1.48815
50	141-78-6	乙酸乙酯(M)	137.946	1.09670
51	141-78-6	乙酸乙酯(D)	137.434	1.33545
53	3391-86-4	1-辛烯-3-醇	331.656	1.15799
54	100-52-7	苯甲醛(M)	311.755	1.15026
55	100-52-7	苯甲醛(D)	311.091	1.46799
56	60047-17-8	氧化芳樟醇	446.307	1.26087
57	122-78-1	苯乙醛(M)	405.040	1.25871
58	122-78-1	苯乙醛(D)	405.487	1.54194
59	97-64-3	2-羟基丙酸乙酯	209.934	1.53248
62	78-83-1	2-甲基丙醇(M)	141.955	1.17217
63	78-83-1	2-甲基丙醇(D)	142.630	1.37027
67	137-32-6	2-甲基丁醇	177.886	1.23317

注:M. 单体,D. 二聚体。

本研究中不同产地蜂蜜样品的数据热图见图 3。横纵表示样品类别和 VOCs 成分,每个小格作为对应产地样品中特定 VOCs 成分的可视化单元,蓝色(-4)至红色(4)代表含量由低到高。可以看出,产自陕西汉中和江苏苏州的蜂蜜中的特征

VOCs 与其它明显不同。产自安徽阜阳、重庆万州、湖北武汉和湖南张家界的蜂蜜有区别于其它产地的特有 VOCs 成分,这些差异是建立蜂蜜产地鉴别模型的重要基础。

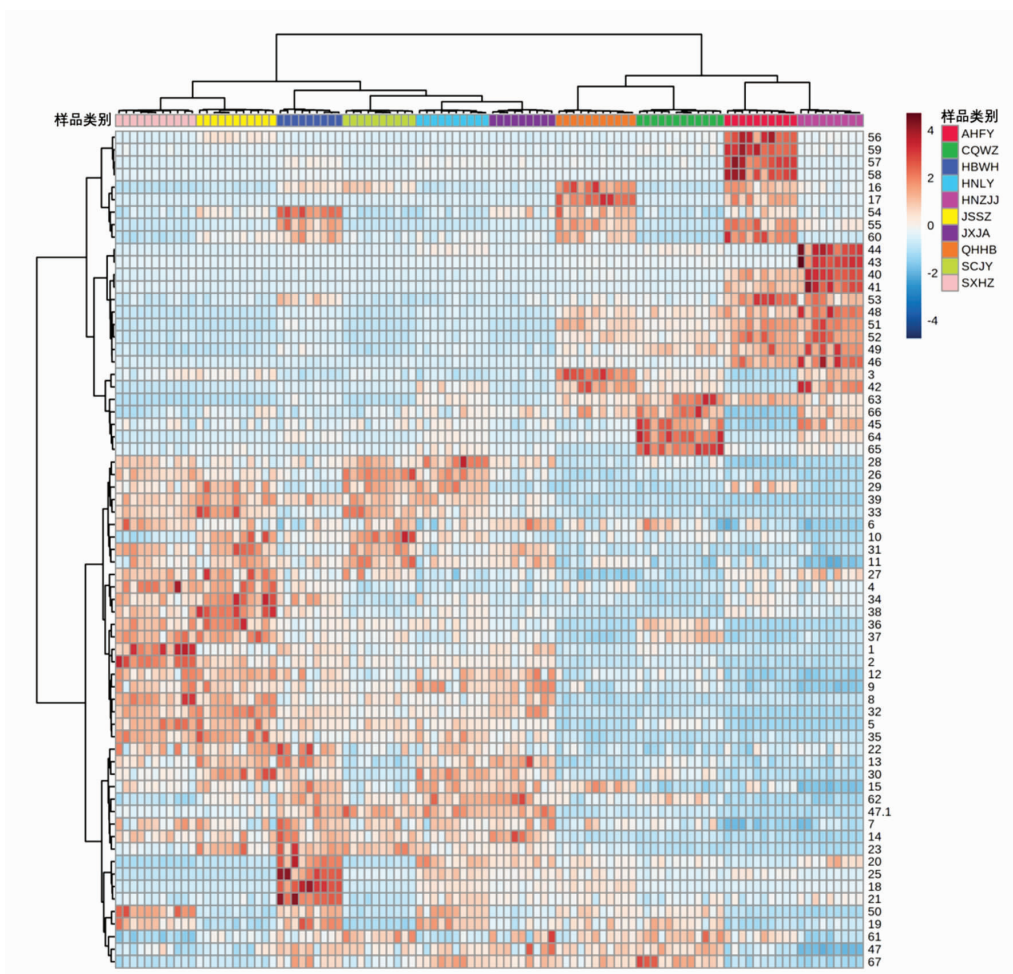


图 3 基于 GC-IMS 测得不同产地蜂蜜样品的 VOCs 数据热图

Fig.3 VOCs data heatmap of honey samples from different geographical origin were obtained based on GC-IMS

## 2.2 PCA

利用二维差谱法筛选的 67 个特征 VOCs 成分与 102 个蜂蜜样品组成 67×102 的数据矩阵,运用 MetaboAnalyst-5.0 对数据进行 PCA 分析,前 5 个主成分累计贡献率为 71.8%。从 PCA 二维得分图(图 4a)可以看出,产自安徽阜阳、重庆万州、湖南张家界、青海海北、四川简阳的蜂蜜能够与其它蜂蜜很好地区分,而产自湖北武汉、河南洛阳、江西吉安的蜂蜜所在区域存在交叉和重叠,产自陕西汉中和江苏苏州的蜂蜜所在区域也存在较大程

度的重叠。

图 4b 是 PCA 分析中特征成分与样品编号的双标图,它显示所选取的 67 个特征性 VOCs(红色数字标记)与不同蜂蜜样品(黑色数字标记:1~11 为陕西汉中,12~20 为江西吉安,21~31 为青海海北,32~40 为湖北武汉,41~50 为四川简阳,51~60 为河南洛阳,61~71 为江苏苏州,72~80 为湖南张家界,81~90 为安徽阜阳,91~102 为重庆万州)在得分图中位置的对应情况。位置越近表明该种特征成分在相应蜂蜜中的含量越高,相反,位置越远

含量越低。产自湖北武汉、河南洛阳、江西吉安、陕西汉中

和江苏苏州蜂蜜对应的特征 VOCs 未处于独立区域。PCA 无法将 10 个产地的蜂蜜完全区分开,需采取其它化学计量学方法分析。

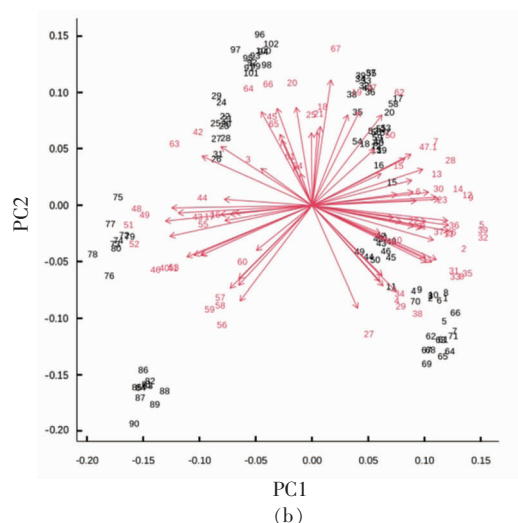
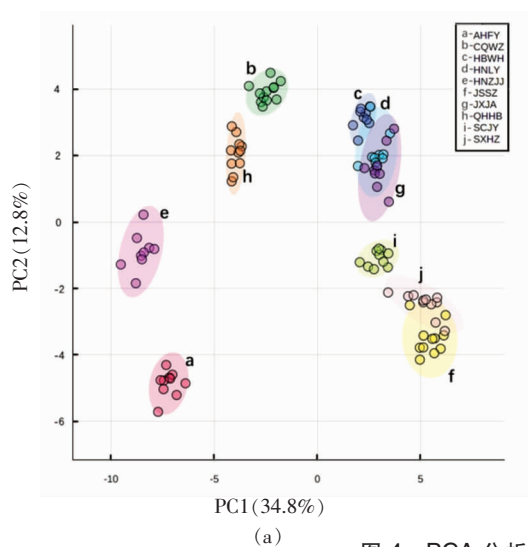


图4 PCA分析得分图(a)和双标图(b)

Fig.4 PCA analysis score (a) and biplot (b)

### 2.3 蜂蜜 PLS-DA 产地溯源模型构建

采用 PLS-DA 对表征不同产地蜂蜜差异化 VOCs 特征成分进行分析,构建蜂蜜产地溯源模型。与 PCA 相比,PLS-DA 作为一种有监督的判别分析统计方法,它将变量数据与分类信息划分为两组数据集,通过投影与判别计算,借助分组信息挖掘组间差异,进而将每一组样本区分开来<sup>[22]</sup>。图 5 为 PLS-DA 模型的二维得分图,可以看出 10 个产地蜂蜜中只有河南洛阳与江西吉安、四川简阳与陕西汉中区域有小范围的交叉(椭圆区域为 95%置信区间)。各产地蜂蜜样品所在的主体区域互不交叉,说明不同产地蜂蜜 VOCs 特征成分数据信息通过 PLS-DA 的挖掘表现出显著差异,以此为依据实现对 10 个产地蜂蜜的有效区分。

一般来说,为了减少模型过拟合的风险,PLS-DA 中潜在变量的数量由内部交叉验证(CV)决定<sup>[23]</sup>。在一些样品成本高、样品数量有限的试验中,当无法建立验证集来验证模型的准确性时,CV 是这类模型验证常用的方法<sup>[24]</sup>。留一法和留  $n$  法是 CV 的两种形式。在构建模型时,将一个样本作为验证集,其余样本为训练集,依次每个样本均作一次验证集,记录所有样本的预测残差平方和(Prediction residual error sum of squares,

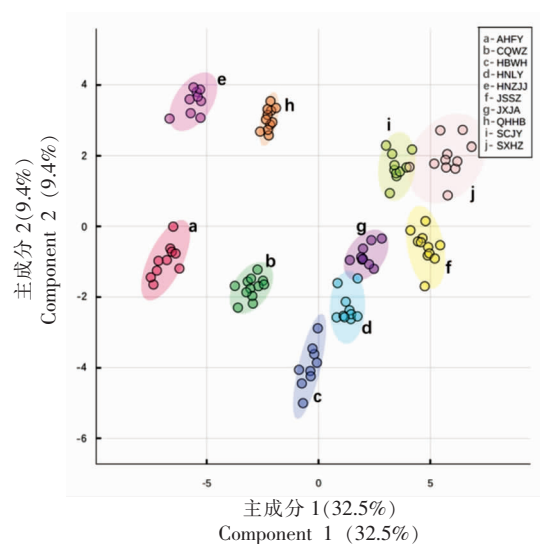


图5 蜂蜜产地溯源 PLS-DA 得分图

Fig.5 PLS-DA score diagram for honey origin tracing

PRESS),这是留一法;留  $n$  法则是将多个样本作为一组,每次训练时移除一组作为验证集<sup>[19]</sup>。留一法可以理解留  $n$  法的一种特殊情况。本研究采用留  $n$  法,将样本分成 10 组进行 10 次交叉验证。预测能力参数( $Q^2$ )和拟合优度值( $R^2$ )分别代表模型的预测能力和解释效果,是评价模型性能的重要指标。 $Q^2$  在交叉验证时可通过以下公式计算:

$$Q^2 = 1 - \frac{\text{PRESS}}{\sum (y - \bar{y})^2} \quad (1)$$

依据公式,  $Q^2$  值越大, 模型预测能力越强, 0.4 被认为是模型有效与否的临界值<sup>[23]</sup>。  $R^2$  是  $Q^2$  经交叉验证前的值, 因此,  $R^2$  在模型质量评价中的重要程度不及  $Q^2$ , 它表示模型预测值( $\bar{y}$ )与实际值( $y$ )

的适应度, 计算公式如下:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (y - \hat{y})^2}{\sum (y - \bar{y})^2} \quad (2)$$

如图 6a 所示, 10 个产地蜂蜜鉴别模型的交叉验证结果显示  $R^2$  和  $Q^2$  分别为 0.987 和 0.959。

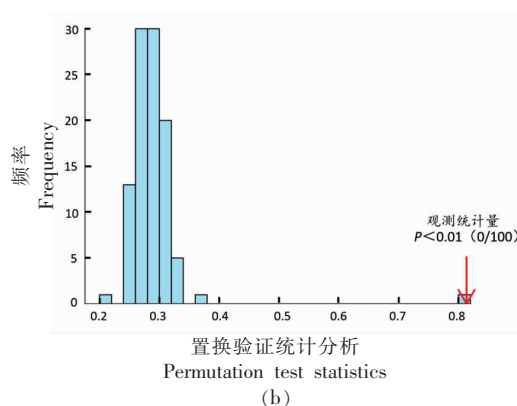
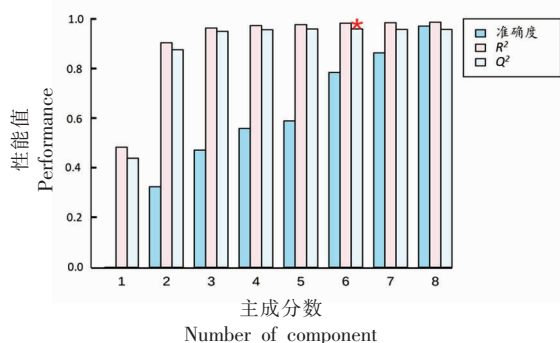
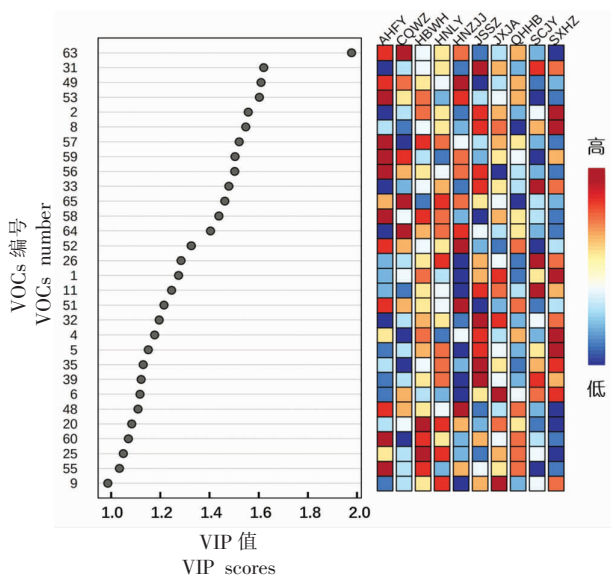


图 6 蜂蜜产地溯源鉴别 CV 结果 (a) 和置换模拟验证结果 (b)

Fig.6 Results of CV (a) and permutation verification (b) for honey origin tracing

为进一步验证模型质量, 运用置换模验证模型的鲁棒性(robustness)。置换模拟验证中,  $Y$ -data 的位置随着随机安排的样品数据随机移位, 以不同的顺序出现<sup>[25]</sup>, 并对其统计和预测, 由此通过模拟增加模型中的样本数量, 对模型的质量进行评价, 样本较少的模型常用此方法验证<sup>[26]</sup>。PLS-DA 的置换模拟  $Q^2$  值比当前的  $Q^2$  值大的概率低于 5%, 即为模型未出现过拟合的判断依据。如图 6b 所示, 为所构建蜂蜜产地溯源模型进行 100 次置换验证的结果, 未出现过拟合。

在 PLS-DA 模型中, 各变量对于类别样品间实现有效区分的贡献程度, 可用变量投影重要性 (Variable importance for the projection, VIP) 值表征<sup>[27]</sup>。一般情况下, VIP 值大于 1 作为潜在标志物的条件<sup>[28-29]</sup>。本文利用 VIP 值寻找能够有效区分蜂蜜产地的特征标志物。如图 7 所示, 共筛选出 VIP > 1 的特征标志物 29 个, 其中能够被定性识别的包括: 2-甲基丙醇(D)、2-丁酮(M)、1-辛烯-3-醇、2-甲基丁醛、2-庚酮、苯乙醛(M)、2-羟基丙酸乙酯、氧化芳樟醇、苯乙醛(D)、庚醛、2-甲基丁酸(D)、乙酸乙酯(D)、2-丁酮(D)、2,3-戊二酮(D)、甲基异丁酮、二甲基硫醚、苯甲酸甲酯、3-甲



注: 左侧数字代表 VOCs 成分编号。

图 7 VIP > 1 的潜在特征标志 VOCs

Fig.7 Potential characteristic VOCs markers of VIP > 1

基丁醇(D)、3-甲基丁醛(D)、苯甲醛(D)、丙酮。上述特征标志物中酮类 6 个、醛类 6 个、醇类 4 个、酯类 3 个、酸类 1 个、醚类 1 个, 这些化合物是不同产地油菜蜂蜜差异的重要特征, 在产地鉴别中发挥着关键作用。

### 3 结论

采用 GC-IMS 技术和 PLS-DA 方法对 10 个产地的油菜花蜂蜜的 VOCs 进行分析, 从非靶向角度挖掘蜂蜜差异化 VOCs 数据信息, 建立了有效的 PLS-DA 蜂蜜产地溯源模型。通过 VIP 值筛选出 21 个能有效区分油菜花蜂蜜产地的特征标志物。蜂蜜的产地信息具体可体现在 VOCs 种类和含量的差异上。基于 GC-IMS 对 VOCs 数据的测定可作为识别这些差异的有效方法, 拓宽了 GC-IMS 的应用范围, 并确认 VOCs 作为蜂蜜类别区分的重要物质基础。

### 参 考 文 献

- [1] TETTE P A S, GUIDI L R, BASTOS E M A F, et al. Synephrine - A potential biomarker for orange honey authenticity[J]. Food Chemistry, 2017, 229: 527-533.
- [2] ALQARNI A S, OWAYSS A A, MAHMOUD A A, et al. Mineral content and physical properties of local and imported honeys in Saudi Arabia[J]. Journal of Saudi Chemical Society, 2014, 18(5): 618-625.
- [3] BLASCO C, VAZQUEZ-ROIG P, ONGHENA M, et al. Analysis of insecticides in honey by liquid chromatography-ion trap-mass spectrometry: Comparison of different extraction procedures[J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1218(30): 4892-4901.
- [4] FINOLA M S, LASAGNO M C, MARIOLI J M. Microbiological and chemical characterization of honeys from central Argentina[J]. Food Chemistry, 2007, 99(4): 1649-1653.
- [5] GERHARDT N, BIRKENMEIER M, SCHWOLOW S, et al. Volatile-compound fingerprinting by headspace-gas-chromatography ion-mobility spectrometry (HS-GC-IMS) as a benchtop alternative to <sup>1</sup>H NMR profiling for assessment of the authenticity of honey[J]. Analytical Chemistry, 2018, 90(3): 1777-1785.
- [6] HERNANDEZ O M, FRAGA J M G, JIMENEZ A I, et al. Characterization of honey from the Canary Islands: Determination of the mineral content by atomic absorption spectrophotometry[J]. Food Chemistry, 2005, 93(3): 449-458.
- [7] WANG X R, YANG S P, HE J N, et al. A green triple-locked strategy based on volatile-compound imaging, chemometrics, and markers to discriminate winter honey and sapium honey using headspace gas chromatography-ion mobility spectrometry[J]. Food Research International, 2019, 119: 960-967.
- [8] ADGABA N, AL-GHAMDI A A, GETACHEW A, et al. Characterization of honeys by their botanical and geographical origins based on physico-chemical properties and chemo-metrics analysis[J]. Journal of Food Measurement & Characterization, 2017, 11(3): 1106-1117.
- [9] 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.
- ZHANG X H. Determination of sugars in honey by high performance liquid chromatography and its application in honey quality control[J]. Food Research and Development, 2019, 40(16): 74-79.
- [10] 孙艳, 徐大江, 翟风云, 等. 基于 ICP-MS 测定蜂蜜矿物质元素进行蜂蜜产地溯源[J]. 中国蜂业, 2020, 71(9): 59-62.
- SUN Y, XU D J, ZHAI F Y, et al. Origin traceability of honey based on determination of mineral elements by ICP-MS[J]. Chinese Bee Industry, 2020, 71(9): 59-62.
- [11] 何忠萍, 文勇立, 王建文, 等. 蜂蜜产地与蜜源矿物元素溯源方法的建立[J]. 食品研究与开发, 2016, 37(5): 20-25.
- HE Z P, WEN Y L, WANG J W, et al. Establish the traceability method of geographical and botanical origin of honey by its mineral elements[J]. Food Research and Development, 2016, 37(5): 20-25.
- [12] 谭阳, 刘志, 韩燕, 等. 青海高原油菜蜜稳定同位素产地特征与环境响应机制研究[J]. 核农学报, 2021, 35(3): 635-642.
- TAN Y, LIU Z, HAN Y, et al. Stable isotope signatures of rape honey in Qinghai Province and their response mechanisms to environmental factors[J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2021, 35(3): 635-642.
- [13] WU F H, ZHAO H A, SU J, et al. ICP-MS-based ionomics method for discriminating the geographical origin of honey of *Apis cerana Fabricius*[J]. Food Chemistry, 2021, 354: 129568.
- [14] ALI M M, HASHIM N, ABD AZIZ S, et al. Prin-



- principles and recent advances in electronic nose for quality inspection of agricultural and food products[J]. Trends in Food Science & Technology, 2020, 99: 1-10.
- [15] ZHANG Y F, TAO W Y. Flavor and taste compounds analysis in Chinese solid fermented soy sauce[J]. African Journal of Biotechnology, 2009, 8(4): 673-681.
- [16] YANG Y, WANG B, FU Y, et al. HS-GC-IMS with PCA to analyze volatile flavor compounds across different production stages of fermented soybean whey tofu[J]. Food Chemistry, 2021, 346: 128880.
- [17] ROMEO V, ZIINO M, GIUFFRIDA D, et al. Flavour profile of capers (*Capparis spinosa* L.) from the Eolian Archipelago by HS-SPME/GC-MS[J]. Food Chemistry, 2007, 101(3): 1272-1278.
- [18] 刘振平, 聂青玉, 庞珂靖, 等. 气相离子迁移谱技术鉴别重庆三峡库区特色中蜂蜜研究[J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(22): 273-278.
- LIU Z P, NIE Q Y, PANG K J, et al. Study on the identification of specialty honey of *Apis cerana* from the three Gorges Reservoir area of Chongqing based on gas chromatography-ion mobility spectrometry[J]. Food and Fermentation Industries, 2021, 47(22): 273-278.
- [19] 刘振平, 甘芳瑗, 刘国政, 等. 基于 GC-IMS 技术的五倍子花中蜂蜜成熟度模型鉴别研究[J/OL]. 食品与发酵工业, (2022-07-13)[2022-08-04]. [https://kns.cnki.net/kcms2/article/abstract?v=F6gKQ3F1Nef7erPh8fBoRMsOvjcZ1QGoGt0vhGCRdR9gUzAL9uUzmWmR-RhNwDAro0YJznh4Th\\_r2MgK\\_UtdrsZ27Nr3qm6sTs2fF5keTXU6JWY87y6db22NZAT6WkCzytDeRzpFYU=&uniplatform=NZKPT&language=CHS&version=LYDG](https://kns.cnki.net/kcms2/article/abstract?v=F6gKQ3F1Nef7erPh8fBoRMsOvjcZ1QGoGt0vhGCRdR9gUzAL9uUzmWmR-RhNwDAro0YJznh4Th_r2MgK_UtdrsZ27Nr3qm6sTs2fF5keTXU6JWY87y6db22NZAT6WkCzytDeRzpFYU=&uniplatform=NZKPT&language=CHS&version=LYDG).
- LIU Z P, GAN F Y, LIU G Z, et al. Study of maturity identification model for Gallnut Flower *Apis cerana* honey based on gas chromatography-ion mobility spectrometry[J]. Food and Fermentation Industries, (2022-07-13)[2022-08-04]. [https://kns.cnki.net/kcms2/article/abstract?v=F6gKQ3F1Nef7erPh8fBoRMsOvjcZ1QGoGt0vhGCRdR9gUzAL9uUzmWmR-RhNwDAro0YJznh4Th\\_r2MgK\\_UtdrsZ27Nr3qm6sTs2fF5keTXU6JWY87y6db22NZAT6WkCzytDeRzpFYU=&uniplatform=NZKPT&language=CHS&version=LYDG](https://kns.cnki.net/kcms2/article/abstract?v=F6gKQ3F1Nef7erPh8fBoRMsOvjcZ1QGoGt0vhGCRdR9gUzAL9uUzmWmR-RhNwDAro0YJznh4Th_r2MgK_UtdrsZ27Nr3qm6sTs2fF5keTXU6JWY87y6db22NZAT6WkCzytDeRzpFYU=&uniplatform=NZKPT&language=CHS&version=LYDG).
- [20] HOLLINGSWORTH B V, REICHENBACH S E, TAO Q, et al. Comparative visualization for comprehensive two-dimensional gas chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1105(1/2): 51-58.
- [21] CAVANNA D, ZANARDI S, DALL'ASTA C, et al. Ion mobility spectrometry coupled to gas chromatography: A rapid tool to assess eggs freshness[J]. Food Chemistry, 2018, 271: 691-696.
- [22] 王晓宾, 马泉, 杨蕾, 等. 基于 PLS-DA 拉曼光谱特征提取的中性笔油墨 MLP 模式识别[J]. 激光与光电子学进展, 2021, 58(1): 329-335.
- WANG X B, MA X, YANG L, et al. Multi-Layer perceptron pattern recognition of handwriting ink based on PLS-DA raman spectral feature extraction[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2021, 58(1): 329-335.
- [23] WOLD S, SJOSTROM M, ERIKSSON L. PLS-regression: A basic tool of chemometrics[J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2001, 58(2): 109-130.
- [24] WORLEY B, POWERS R. Multivariate analysis in metabolomics[J]. Current Metabolomics, 2013, 1(1): 92-107.
- [25] ZIELINSKI L, DEJA S, JASICKA-MISIAK I, et al. Chemometrics as a tool of origin determination of polish monofloral and multifloral honeys[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62(13): 2973-2981.
- [26] AFANADOR N L, TRAN T N, BUYDENS L M C. Use of the bootstrap and permutation methods for a more robust variable importance in the projection metric for partial least squares regression[J]. Analytica Chimica Acta, 2013, 768: 49-56.
- [27] WANG X R, ROGERS K M, LI Y, et al. Untargeted and targeted discrimination of honey collected by *Apis cerana* and *Apis mellifera* based on volatiles using HS-GC-IMS and HS-SPME-GC-MS[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2019, 67(43): 12144-12152.
- [28] CHENG Z, ZHANG X, LIU X, et al. Classification of different dried vine fruit varieties in China by HS-SPME-GC-MS combined with chemometrics[J]. Food Analytical Methods, 2017, 10(8): 2856-2867.
- [29] LIU P, DUAN J A, WANG P J, et al. Biomarkers of primary dysmenorrhea and herbal formula inter-

vention; An exploratory metabonomics study of blood plasma and urine[J]. *Molecular Biosystems*, 2013, 9 (1): 77-87.

## Identification Model for Rape Flower Honey Geographical Origin Based on GC-IMS Technology

Liu Zhenping, Long Daoqi, Gan Fangyuan, Jiang Rong, Pang Kejing, Tang Chao  
(*Chongqing Vocational Institute of Safety Technology, Chongqing 404020*)

**Abstract** The gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS) was used to determine the volatile organic compounds (VOCs) of rape flower honey from 10 geographical origin in China, 67 characteristic components were selected from a wide range of VOCs signal data by two-dimensional differential spectrum method. Principal component analysis (PCA) and partial least squares discriminant analysis (PLS-DA) were performed on 10 geographical origin rape flower honey samples from the untargeted perspective of differentiated VOCs distribution profile. Based on PLS-DA, the discrimination model of rape flower honey geographical origin was established. The result showed that the predictive power ( $Q^2$ ) and goodness of fit ( $R^2$ ) parameters of the cross validation were 0.959 and 0.987, respectively. The permutation showed that it did not overfitting, and the identification model was robust and effective, which could effectively identify rape flower honey from 10 geographical origin. At the same time, 21 characteristic markers that played a key role in effectively distinguishing rape flower honey geographical origin were further screened out by variable importance for the projection (VIP) values. In this study, GC-IMS technology and PLS-DA theory and method were introduced to achieve accurate identification of rape flower honey samples from different geographical origin, which provided a new technical strategy for honey origin tracing.

**Keywords** gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS); honey; geographical origin; model identification