

## HS-GC-IMS 结合化学计量学分析 6 种野生蜂蜜的挥发性风味成分

顾凡<sup>1</sup>, 陶亮<sup>1,2,3\*</sup>, 代佳和<sup>1,2,3</sup>, 李昌源<sup>1</sup>, 汤木果<sup>1</sup>, 田洋<sup>1,2,3</sup>

(<sup>1</sup> 云南农业大学食品科学技术学院 昆明 650201

<sup>2</sup> 食药同源资源开发与利用教育部工程研究中心 昆明 650201

<sup>3</sup> 云南省药食同源功能食品工程研究中心 昆明 650201)

**摘要** 为明确云南 6 种主要野生蜂蜜的挥发性物质种类以及区分它们之间挥发性化合物成分的差异,采用顶空气相离子迁移谱技术(HS-GC-IMS)对江城野生大挂蜜、野生黑蜜、野生崖蜜、野生小挂蜜、野生树洞蜜和澜沧野生大挂蜜的特征风味成分进行分析。通过 LAV 软件构建不同品种蜂蜜挥发性风味指纹图谱,比较云南省主要品种野生蜂蜜的特征风味物质差异,确定其特征风味化合物及相对含量。结果表明,6 种蜜蜂样品所含的风味物质均具有一定差异,江城野生大挂蜜和野生小挂蜜差异较大,野生黑蜜和野生树洞蜜差异次之,野生崖蜜、野生小挂蜜、野生树洞蜜和澜沧野生大挂蜜相似度较高。共检出 80 种挥发性物质,定性检出 65 种,包括醛类 24 种、醇类 22 种、酮类 6 种、酯类 7 种、呋喃 3 种、吡嗪类 1 种、酸类 1 种、醚类 1 种。筛选出 20 种特征挥发性标志物(VIP>1),包括 1-庚醇、6-甲基-5-庚烯-2-酮、2-甲基丙酸乙酯、乙酸乙酯、己醛、环己酮、芳樟醇、丁醛、二丙基二硫醚、香茅醇、(E)-2-己烯醛、氧化芳樟醇、2-己醇、2-戊基呋喃、1-庚醇、(E)-2-庚烯醛、苯乙醛、苯甲醇、异丁醇和 2-呋喃甲醇。主成分分析和聚类分析显示不同品种的蜂蜜得到明显区分,表明 HS-GC-IMS 技术可用于野生蜂蜜的鉴别。

**关键词** 野生蜂蜜; 气相-离子迁移谱; 特征风味; 指纹图谱; 偏最小二乘判别分析

**文章编号** 1009-7848(2023)11-0320-12 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2023.11.030

蜂蜜是蜜蜂采集植物的花蜜、分泌物或蜜露,与自身分泌物混合后,经充分酿造而成的天然甜味物质<sup>[1]</sup>,其含有酚类化合物<sup>[2]</sup>、酶<sup>[3]</sup>、矿物质<sup>[4]</sup>等,营养成分丰富,具有抗氧化<sup>[5]</sup>、抗菌<sup>[6]</sup>、抗炎<sup>[7]</sup>,促进骨骼、智力、造血系统发育<sup>[8]</sup>等多种生物活性。野生蜂蜜是指野生蜜蜂生产,而非人工饲养采集的蜂蜜。云南生态环境优越,植物花卉繁多,蜜源丰富,有助于蜜蜂的生长繁殖及野生蜂蜜的酿造,是全国重要的蜂产品生产地。当地野生蜂蜜经加工处理保持了蜂蜜的营养价值及产品质量,因其具有绿色天然的标签而大量出口,成为一种广受人们欢迎的消费品。风味通常决定食物整体独特的感官特征<sup>[9]</sup>,挥发性成分对食物整体的风味有较大的影响。每种蜂蜜的风味都具有一定差异,蜂蜜中丰富的挥发性风味成分对其风味有重要的贡献,分析

蜂蜜中的挥发性风味成分,可作为鉴别蜂蜜蜜源及品质的一种方法。目前云南野生蜂蜜品质良莠不齐,差异较大,不利于蜂蜜的标准化与出口,急需建立一种快速检测野生蜂蜜风味品质并对其特征风味物质进行鉴别的分析方法。

现今常用的挥发性物质分析方法有气相色谱-质谱联用(GC-MS)、电子鼻(E-nose)、气相色谱-嗅闻(GC-O)等技术,国内外学者运用这些技术手段在挥发性成分研究方面取得了重要进展<sup>[10-13]</sup>。气相色谱(GC)是利用样品与固定相吸附能力不同进行分离;离子迁移光谱(IMS)是对化学离子物质进行表征的一项分析技术<sup>[14]</sup>;气相色谱-离子迁移谱(GC-IMS)结合了气相色谱的高分离能力和离子迁移谱(IMS)的快速响应,是一种采用顶空进样分析固体或液体的顶空成分,对复杂的目标化合物进行无损定性分析的方法,具有无需前处理、操作简单、分析周期短、灵敏度高等优点,已被广泛用于药物检测<sup>[15]</sup>、疾病监测<sup>[16]</sup>、环境保护<sup>[17]</sup>等方面,在食品风味分析方面优势突出。如 Liedtke 等<sup>[18]</sup>首次将激光解吸与 GC-IMS 应用于橄榄油鉴定,提出了 GC-IMS 在质量控制和掺假分析中的

收稿日期: 2022-11-10

基金项目: 云南省重大科技专项计划(202002AA100005, 202102AE090027-2); 云南省万人计划产业技术领军人才项目(YNWR-CYJS-2020-010)

第一作者: 顾凡,男,硕士

通信作者: 陶亮 E-mail: 875316158@qq.com

应用。Chen 等<sup>[19]</sup>利用配备顶空仪的 GC-IMS 对 3 类植物油进行分类, 对不同类型植物油的筛选识别准确率达到 100%。Zhang 等<sup>[20]</sup>通过 HS-GC-IMS 指纹识别与主成分分析相结合, 研究 4 °C 和 25 °C 储存过程中干鱼挥发性组分的变化, 可用于指导干鱼的加工与储藏。目前, 关于 GC-IMS 技术在蜂蜜研究中的应用鲜有报道。

本研究以云南 6 种野生蜂蜜为对象, 利用 GC-IMS 技术结合相关性分析、主成分分析、偏最小二乘判别分析方法对其特征风味进行测定, 构

建 6 种云南野生蜂蜜特征风味物质气相离子迁移谱库, 以期确定 6 种云南野生蜂蜜特征风味物质, 为其鉴定提供理论依据, 也可为个性化野生蜂蜜产品研发提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

试验材料为云南野生蜂蜜, 样品编号、蜂蜜种类、蜜蜂种类、采花种类(地区)见表 1。

表 1 蜂蜜样品

Table 1 Honey samples

| 样品编号 | 蜂蜜种类     | 蜜蜂种类    | 采花种类(地区)     | 采蜜时间        |
|------|----------|---------|--------------|-------------|
| 1    | 江城野生大挂蜂蜜 | 大挂蜂、马叉蜂 | 橡胶花(普洱江城)    | 2020 年 12 月 |
| 2    | 野生黑蜜     | 土蜂、中华蜂  | 米团花(临沧云县、凤庆) | 2020 年 12 月 |
| 3    | 野生崖蜜     | 崖蜂、黑大蜜蜂 | 山间百花蜜(普洱澜沧县) | 2020 年 12 月 |
| 4    | 野生小挂蜜    | 小挂蜂、小蜜蜂 | 山间百花蜜(普洱澜沧县) | 2020 年 12 月 |
| 5    | 野生树洞蜜    | 土蜂、中华蜂  | 山间百花蜜(普洱澜沧县) | 2020 年 12 月 |
| 6    | 澜沧野生大挂蜂蜜 | 大挂蜂、马叉蜂 | 山间百花蜜(普洱澜沧县) | 2020 年 12 月 |

FlavourSpec®风味分析仪配自动顶空进样器, 山东海能科学仪器有限公司; 20 mL 顶空进样瓶上海安谱实验科技股份有限公司

### 1.2 方法

1.2.1 样品处理 分别称取云南 6 种野生蜂蜜样品 2 g, 置于 20 mL 顶空瓶中, 60 °C 孵育 15 min 后进样, 每种蜂蜜样品重复试验 3 次。

1.2.2 分析条件 气相离子迁移谱检测条件如下: 分析时间: 20 min; 色谱柱类型: MXT-5 (15 m ID: 0.53 mm); 柱温: 60 °C; 载气/漂移气: N<sub>2</sub>; IMS 温度: 45 °C; 采用自动顶空进样, 进样体积为 500 μL; 孵育时间: 15 min; 孵育温度: 60 °C; 进样针温度: 65 °C; 孵化转速: 500 r/min。柱流速初始为 2 mL/min, 保持 2 min, 2~20 min 柱流速线性增加至 100 mL/min; 飘逸气体流速 150 mL/min。

### 1.3 数据处理

采用 GC-IMS 仪器配置软件和插件进行挥发性有机化合物的分析, 主成分分析和偏最小二乘分析采用 SMICA 14.1 分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同品种野生蜂蜜挥发性物质差异对比

图 1 为采用 GC-IMS 仪器 LAV 分析软件中的 Reporter 插件程序, 生成的不同品种蜂蜜挥发性化合物的气相-离子迁移三维谱图, 图 2 为不同品种蜂蜜挥发性化合物气相-离子迁移二维俯视图。图 3 为不同品种蜂蜜挥发性化合物气相-离子迁移谱图(差异图)。

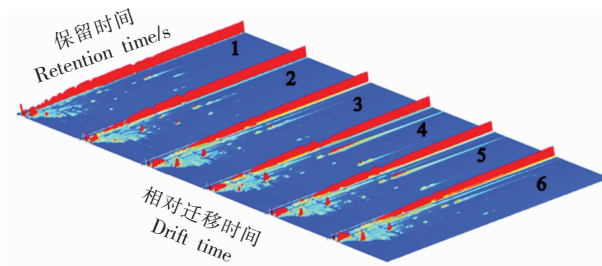


图 1 不同品种蜂蜜挥发性化合物气相-离子迁移三维谱图  
Fig.1 Three-dimensional GC-IMS images of characteristic flavors of honey samples from different varieties

由图1可直观地看出不同品种蜂蜜挥发性化合物具有一定差异,需要进一步结合二维俯视图和差异图对样品的气相离子迁移谱进行详细分析。由图2可以看出大多数信号在保持时间100~800 s和漂移时间1.0~1.6 ms内,云南6种不同品种野生蜂蜜的挥发性风味含量具有一定差异,标注的黄色区域内样品4含量较高,红色区域内样

品1含量较低。图3是以江城野生大挂蜜为参比的差异谱图,其余谱图是扣除样品1(江城野生大挂蜂蜜)中的信号峰所得,蓝色a区域中的蓝色信号峰,说明该物质在此样品中较样品1低,红色b区域中的红色信号峰,说明在此样品中较样品1多,颜色越深,说明差异越大,差异图谱更加容易区别出蜂蜜样品的差异。

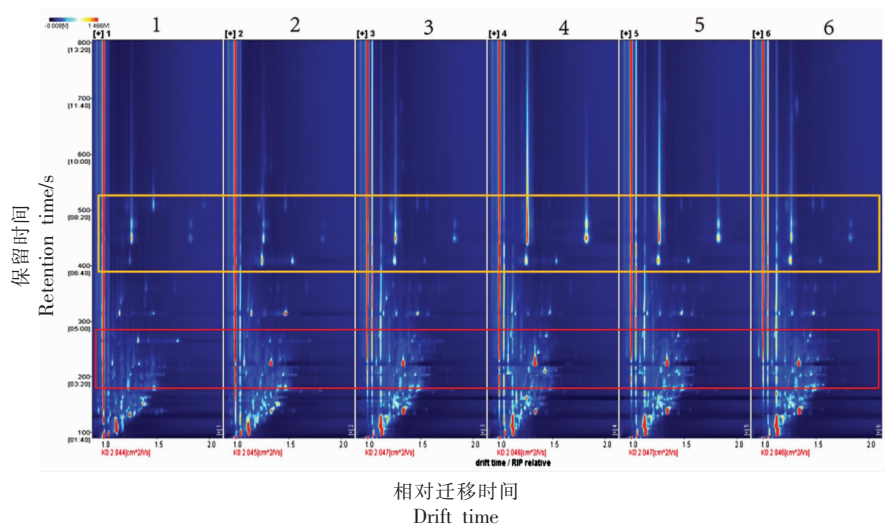


图2 不同品种蜂蜜挥发性成分二维气相-离子迁移分析谱图

Fig.2 Two-dimensional GC-IMS images of characteristic flavors of honey samples from different varieties

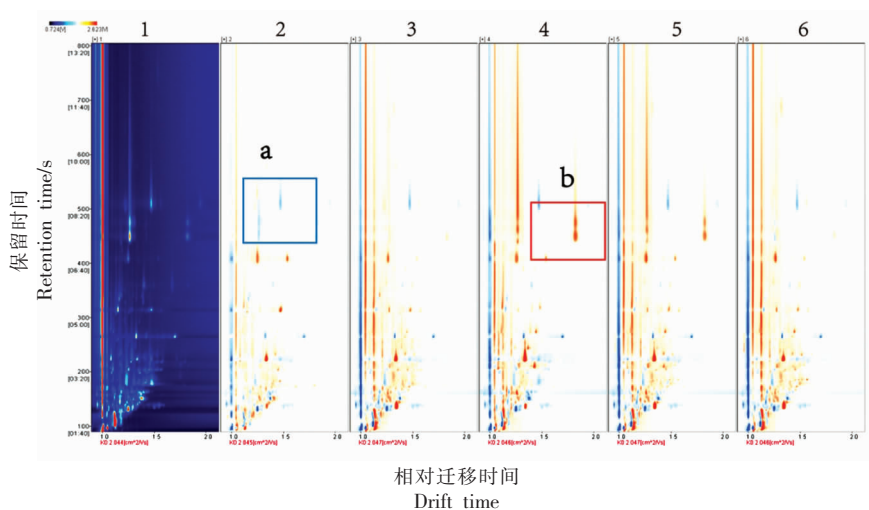


图3 不同品种蜂蜜挥发性成分二维气相-离子迁移差异谱图

Fig.3 Two-dimensional GC-IMS difference images of characteristic flavors of honey samples from different varieties

## 2.2 不同品种野生蜂蜜 HS-GC-IMS 挥发性风味成分定性分析

为了定性比较6种样品中挥发性风味物质的相对差异,利用VOCal插件处理数据,得到6种蜂

蜜样品的离子迁移谱图(图4),图中不同的点代表不同的挥发性有机化合物,有机物的浓度由这些点的颜色深浅表示。纵坐标表示保留时间(s),横坐标表示漂移时间,红色垂直线表示反应离子

峰(RIP 峰)。有的化合物有 2 个斑点,分别代表浓度和性质不同的单体和二聚体,它们虽保留时间

相近,但迁移时间不同,故出现两个斑点<sup>[21]</sup>。

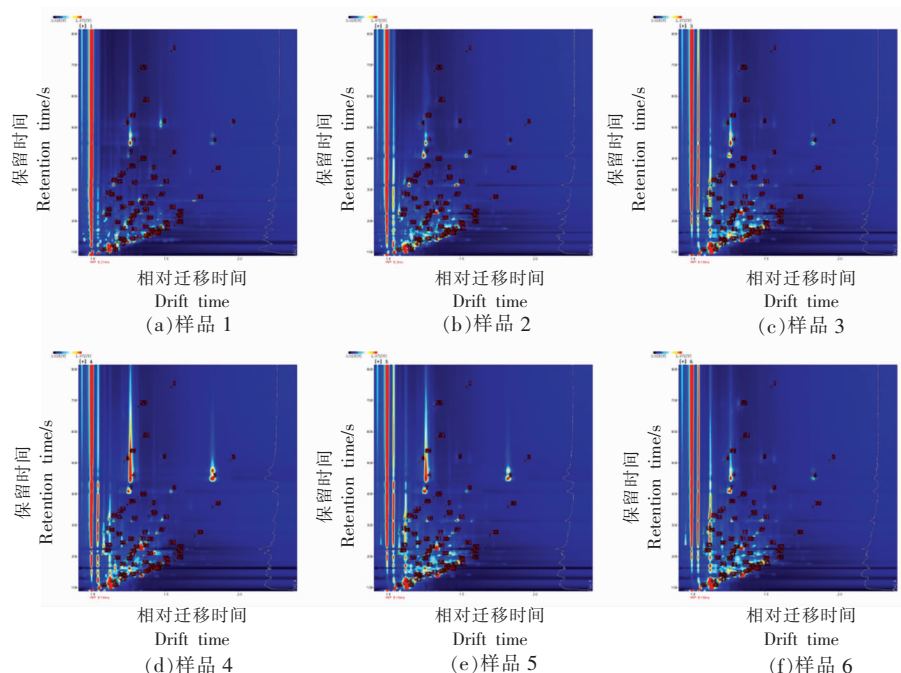


图 4 不同品种蜂蜜中挥发性成分离子迁移谱定性分析

Fig.4 IMS qualitative analysis of volatile compounds of honey samples from different varieties

根据数据库定性分析后 6 种野生蜜蜂样品共检出 80 种挥发性物质,定性检出 65 种,主要包括醛类 24 种、醇类 22 种、酮类 6 种、酯类 7 种、呋喃 3 种、吡嗪类 1 种、酸类 1 种、醚类 1 种。

图 5 为云南 6 种野生蜂蜜挥发性组分相对含量变化,由图可得蜂蜜的挥发性风味成分主要为醛类、醇类、酮类,三者在这 6 种蜂蜜占比分别为 94.3%, 90.03%, 80.18%, 86.9%, 82.46%, 83.18%。醛类物质是蜂蜜风味的重要来源<sup>[22]</sup>,6 种野生蜂蜜中相对含量为 26.46%, 38.07%, 27.70%, 31.34%, 28.92%, 29.32%, 并且醛类风味阈值低<sup>[23]</sup>,故对风味贡献较大。醇类是蜂蜜酿造过程中产生,在样品中相对含量虽较高,但通常阈值也较高,故对整体风味贡献率偏低。4、5、6 号样品醇类物质相对含量较高,经分析其都来自普洱澜沧县,普洱澜沧县气候适宜油菜花的生长,该地区大量种植油菜花,可能蜜蜂采集蜜源较多为油菜花,导致 4、5、6 号样品中蜂蜜中醇类物质较多,与陈廷廷等<sup>[24]</sup>、涂世等<sup>[13]</sup>等研究分析蜜蜂采集油菜花会导致蜂蜜挥发性物质中醇类较多结果吻合,为进一步明确还需

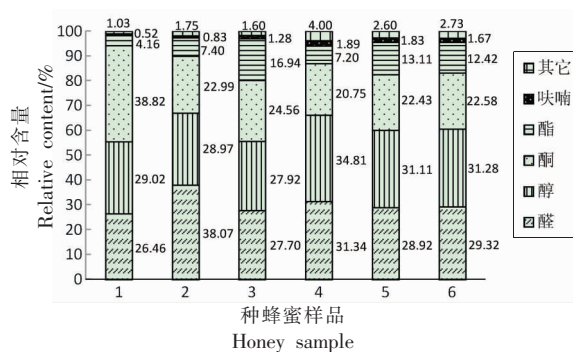


图 5 不同品种蜂蜜挥发性组分相对含量

Fig.5 Relative content of volatile components of different varieties of honey

继续研究。检测到的酮类和酯类,为蜂蜜香味的重要组成,与前人研究的报道一致<sup>[25]</sup>。酮是由多不饱和脂肪酸氧化,游离氨基酸降解和微生物代谢产生<sup>[26-27]</sup>,感知阈值低,对风味贡献较大。虽然酯类相对含量较低,因其阈值也较低,所以对风味贡献率也较大,主要赋予蜂蜜香甜的果香味。

表 2 为云南 6 种野生蜂蜜挥发性成分定性分析,风味描述在 <http://www.thegoodscentscompany.com/> 查询得出。

表2 不同品种野生蜂蜜挥发性成分定性分析

| 序号 | 英文名称                    | 中文名称         | 分子式  | 分子质量  | 保留指数    | 保留时间/min | 迁移时间/ms | 备注  | 风味描述                    |
|----|-------------------------|--------------|--|-------|---------|----------|---------|-----|-------------------------|
| 1  | Decanal                 | 癸醛           | C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O              | 156.3 | 1 274.3 | 743.777  | 1.54513 |     | 橙皮柑橘花香                  |
| 2  | Nonanal                 | 壬醛           | C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O               | 142.2 | 1 110.7 | 508.938  | 1.47444 | 单体  | 蜡质味、醛味、柑橘味              |
| 3  | Nonanal                 | 壬醛           | C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O               | 142.2 | 1 109.4 | 507.029  | 1.94648 | 二聚体 | 木香、花香                   |
| 4  | Linalool oxide          | 氧化芳樟醇        | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> | 170.3 | 1 069.0 | 449.098  | 1.26617 | 二聚体 | 柑橘味、橙子味、花香、玫瑰花香、甜味、巧克力味 |
| 5  | Linalool oxide          | 氧化芳樟醇        | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> | 170.3 | 1 068.2 | 447.894  | 1.82028 | 二聚体 |                         |
| 6  | Linalool                | 芳樟醇          | C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O              | 154.3 | 1 106.4 | 502.674  | 1.22465 | 单体  |                         |
| 7  | Benzeneacetaldehyde     | 苯乙醛          | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O                | 120.2 | 1 041.4 | 409.368  | 1.24992 | 二聚体 |                         |
| 8  | Benzeneacetaldehyde     | 苯乙醛          | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O                | 120.2 | 1 041.0 | 408.766  | 1.54232 | 二聚体 |                         |
| 9  | Octanal                 | 辛醛           | C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O               | 128.2 | 1 006.6 | 359.403  | 1.40334 | 单体  | 醛味、蜡质味、柑橘味              |
| 10 | Octanal                 | 辛醛           | C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O               | 128.2 | 1 006.2 | 358.801  | 1.82750 | 二聚体 |                         |
| 11 | 6-Methyl-5-hepten-2-one | 6-甲-5-庚烯-2-酮 | C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O               | 126.2 | 991.4   | 340.598  | 1.18295 | 单体  | 果味、苹果味、奶油味              |
| 12 | 1-Octen-3-ol            | 1-辛烯-3-醇     | C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O               | 128.2 | 983.6   | 334.050  | 1.16246 | 单体  | 泥土味                     |
| 13 | Benzaldehyde            | 苯甲醛          | C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O                | 106.1 | 959.9   | 313.967  | 1.15514 | 单体  | 杏仁味、果味、                 |
| 14 | Benzaldehyde            | 苯甲醛          | C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O                | 106.1 | 960.4   | 314.404  | 1.47564 | 二聚体 |                         |
| 15 | gamma-Butyrolactone     | γ-丁内酯        | C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>   | 86.1  | 917.6   | 278.169  | 1.08489 | 单体  | 奶油味                     |
| 16 | 2-Acetylfuran           | 2-乙酰呋喃       | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>   | 110.1 | 911.6   | 273.116  | 1.10473 | 单体  |                         |
| 17 | Heptanal                | 庚醛           | C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O               | 114.2 | 901.6   | 264.664  | 1.33135 | 单体  | 橘气味                     |
| 18 | Heptanal                | 庚醛           | C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O               | 114.2 | 902.5   | 265.369  | 1.70503 | 二聚体 |                         |
| 19 | (E)-2-Heptenal          | (E)-2-庚烯醛    | C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O               | 112.2 | 955.5   | 310.211  | 1.25902 | 单体  | 脂肪清新、甜味、略带柑橘味           |
| 20 | 1-Heptanol              | 1-庚醇         | C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O               | 116.2 | 976.5   | 328.045  | 1.39495 | 单体  | 霉味、辛辣、油脂味               |
| 21 | 1-Hexanol               | 1-己醇         | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O               | 102.2 | 870.3   | 245.291  | 1.31936 | 单体  | 草本味、木香、甜味               |
| 22 | Cyclohexanone           | 环己酮          | C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O               | 98.1  | 896.3   | 260.187  | 1.15531 | 单体  | 薄荷味                     |
| 23 | Furfural                | 糠醛           | C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>   | 96.1  | 830.5   | 224.603  | 1.08615 | 单体  | 木香、面包香、焦糖香              |
| 24 | Furfural                | 糠醛           | C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>   | 96.1  | 829.7   | 224.189  | 1.33866 | 二聚体 |                         |
| 25 | (E)-2-Hexenal           | (E)-2-己烯醛    | C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O               | 98.1  | 845.7   | 232.513  | 1.18369 | 单体  |                         |
| 26 | 2-Hexanol               | 2-己醇         | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O               | 102.2 | 819.5   | 218.906  | 1.27678 | 单体  | 酒味                      |
| 27 | 2-Hexanol               | 2-己醇         | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O               | 102.2 | 819.5   | 218.906  | 1.57514 | 二聚体 |                         |
| 28 | Hexanal                 | 己醛           | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O               | 100.2 | 792.3   | 204.756  | 1.25382 | 单体  | 木香、草叶果味                 |
| 29 | Hexanal                 | 己醛           | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O               | 100.2 | 792.3   | 204.756  | 1.57004 | 二聚体 |                         |
| 30 | 2,3-Butanediol          | 2,3-丁二醇      | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>  | 90.1  | 777.2   | 197.681  | 1.36603 | 单体  | 果味、奶油味、黄油味              |
| 31 | 1-Pentanol              | 1-戊醇         | C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O               | 88.1  | 765.8   | 193.054  | 1.24745 | 单体  | 发酵的杂醇味                  |
| 32 | 2-Methyl-1-butanol      | 2-甲基-1-丁醇    | C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O               | 88.1  | 737.7   | 181.625  | 1.22832 | 单体  |                         |
| 33 | 2-Methyl-1-butanol      | 2-甲基-1-丁醇    | C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O               | 88.1  | 741.1   | 182.986  | 1.47569 | 二聚体 |                         |
| 34 | Pentanal                | 戊醛           | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O               | 86.1  | 694.3   | 163.937  | 1.18369 | 单体  | 发酵面包味、果味、坚果浆果味          |

(续表2)

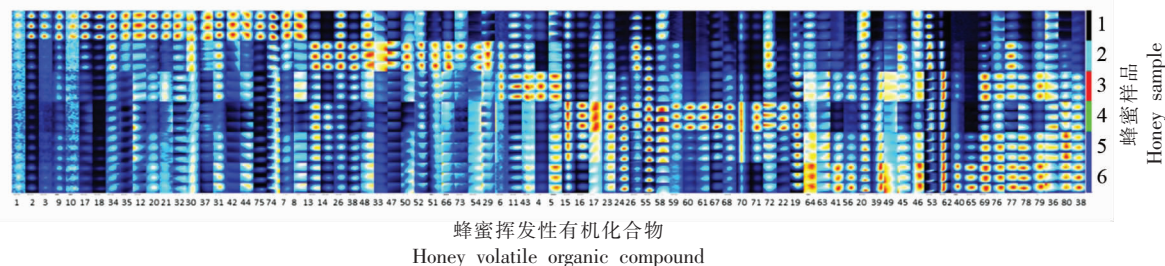
| 序号 | 英文名称                     | 中文名称      | 分子式   | 分子量   | 保留指数    | 保留时间/s  | 迁移时间/ms | 备注  | 风味描述            |
|----|--------------------------|-----------|---|-------|---------|---------|---------|-----|-----------------|
| 35 | Pentanal                 | 戊醛        | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O              | 86.1  | 693.9   | 163.797 | 1.43080 | 二聚体 |                 |
| 36 | 2-Pentanone              | 2-戊酮      | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O              | 86.1  | 681.1   | 159.650 | 1.37755 |     | 果香、酒香、蕉木香       |
| 37 | 1-Butanol                | 1-丁醇      | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O              | 74.1  | 651.0   | 151.687 | 1.37861 |     |                 |
| 38 | 2-Methylbutanal          | 2-甲基丁醛    | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O              | 86.1  | 652.2   | 152.019 | 1.39991 |     | 坚果和谷物味          |
| 39 | Isobutanol               | 异丁醇       | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O              | 74.1  | 624.6   | 144.719 | 1.36477 |     |                 |
| 40 | Ethyl acetate            | 乙酸乙酯      | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>  | 88.1  | 608.3   | 140.406 | 1.34027 |     | 果味、甜味、          |
| 41 | Butanal                  | 丁醛        | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O               | 72.1  | 591.9   | 136.093 | 1.29341 |     | 醛香、果香、可可味       |
| 42 | 2-Butanone               | 2-丁酮      | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O               | 72.1  | 574.9   | 131.613 | 1.24868 |     | 飘逸的果香、樟脑味       |
| 43 | Methyl acetate           | 乙酸甲酯      | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>  | 74.1  | 560.5   | 127.798 | 1.18904 |     | 甜果味             |
| 44 | 2-Propanone              | 2-丙酮      | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O               | 58.1  | 491.4   | 109.549 | 1.11768 |     |                 |
| 45 | Ethanol                  | 乙醇        | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O               | 46.1  | 442.4   | 96.609  | 1.05059 | 单体  | 酒味              |
| 46 | Ethanol                  | 乙醇        | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O               | 46.1  | 443.0   | 96.775  | 1.13046 | 二聚体 |                 |
| 47 | 2-Propanol               | 2-丙醇      | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O               | 60.1  | 509.0   | 114.194 | 1.18371 |     |                 |
| 48 | 3-Methylbutanal          | 3-甲基丁醛    | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O              | 86.1  | 641.5   | 149.198 | 1.41695 |     | 果味、巧克力味         |
| 49 | Isopentanol              | 异戊醇       | C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O              | 88.1  | 728.2   | 177.732 | 1.47873 |     | 发酵酒精味、辛辣、果味、糖蜜味 |
| 50 | Acetoin                  | 3-羟基-2-丁酮 | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>  | 88.1  | 709.4   | 170.101 | 1.33495 |     | 甜黄油味、奶油乳制品味     |
| 51 | Propyl acetate           | 乙酸丙酯      | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> | 102.1 | 696.0   | 164.627 | 1.48725 |     | 果味、带有轻微的香蕉味     |
| 52 | Methyl butanoate         | 丁酸甲酯      | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> | 102.1 | 744.4   | 184.331 | 1.14518 |     | 果味、苹果味、甜香蕉味、菠萝味 |
| 53 | Citronellol              | 香茅醇       | C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O             | 156.3 | 1 230.1 | 680.389 | 1.32371 |     | 花香、甜味、柑橘味、      |
| 54 | Benzyl acetate           | 乙酸苄酯      | C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> | 150.2 | 1 157.7 | 576.324 | 1.34209 |     | 甜花果香            |
| 55 | Benzyl alcohol           | 苯甲醇       | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O               | 108.1 | 1 026.7 | 388.341 | 1.32182 |     | 甜味, 花香, 果香      |
| 56 | 5-Methylfurfural         | 5-甲基糠醛    | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>  | 110.1 | 967.1   | 320.068 | 1.12187 |     | 甜味、焦糖味、面包味、类似咖啡 |
| 57 | 2-Acetylfuran            | 2-乙酰呋喃    | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>  | 110.1 | 911.9   | 273.307 | 1.44779 | 二聚体 |                 |
| 58 | 2-Furanmethanol          | 2-呋喃甲醇    | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>  | 98.1  | 867.5   | 243.847 | 1.36979 |     | 面包味, 焦糖味        |
| 59 | (Z)-3-Hexenol            | (Z)-3-己烯醇 | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O              | 100.2 | 868.4   | 244.315 | 1.23887 |     | 青草味、新鲜水果味       |
| 60 | 2-Methylpyrazine         | 2-甲基吡嗪    | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>  | 94.1  | 797.3   | 207.373 | 1.07869 |     | 坚果味、泥土味、略带烘烤味   |
| 61 | Propanoic acid           | 丙酸        | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>  | 74.1  | 689.5   | 162.01  | 1.26029 |     |                 |
| 62 | Ethyl 2-methylpropanoate | 2-甲基丙酸乙酯  | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> | 116.2 | 749.0   | 186.231 | 1.57197 |     | 果味              |
| 63 | 2-Pentylfuran            | 2-戊基呋喃    | C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O              | 138.2 | 1 009.8 | 364.050 | 1.24574 |     | 果味、泥土味,         |
| 64 | (E)-2-Hexenal            | (E)-2-己烯醛 | C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O              | 98.1  | 845.0   | 232.154 | 1.52057 | 二聚体 |                 |
| 65 | 2,3-Butanedione          | 2,3-丁二酮   | C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>  | 86.1  | 570.6   | 130.468 | 1.17445 |     | 甜味、黄油味、带有辛辣的焦糖味 |
| 66 | Dipropyl disulfide       | 二丙基二硫化物   | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> S <sub>2</sub> | 150.3 | 1 123.1 | 526.694 | 1.24980 |     | 大蒜味、硫磺味、葱味      |

注:表中序号与图3中信号峰位置点编号一致。

### 2.3 不同品种蜂蜜特征风味 HS-GC-IMS 指纹图谱分析

不同产地、品种蜂蜜特征风味指纹图谱的构建可为蜂蜜品质评价和产地溯源提供有效手段。为进一步分析比较不同产地蜂蜜样品之间挥发性风味化合物之间的差异,对云南6种野生蜂蜜样品挥发性成分平行测试3次获得HS-GC-IMS二

维图谱中所有待鉴定信号峰,生成云南野生蜂蜜挥发性成分指纹图谱,如图6所示。从图中可以看出云南6种野生蜂蜜样品检测得到的挥发性风味物质,以及不同野生蜂蜜样品之间的差异,数字表示未鉴定明确的挥发性化合物,颜色越亮,含量越高。



注:横坐标挥发物质数字与表2对应,序号67-80为未鉴定出的挥发性有机化合物。

图6 不同品种蜂蜜的指纹图谱

Fig.6 Fingerprint of volatile organic compounds of honey samples from different varieties

由图6可得,6种蜂蜜挥发性物质种类差异显著。对比其它5个样品,1号样品中,癸醛、壬醛、辛醛、庚醛、戊醛、1-辛烯-3-醇、1-庚醇、2-己醇、1-戊醇、2,3-丁二醇、1-丁醇、2-戊酮、2-丁酮、丙酮等物质的相对含量较高,其中壬醛(5.11%)、庚醛(2.63%)占据大部分,具有柑橘花香,在生产蜂蜜类产品时可添加江城野生大挂蜜使其具有一定柑橘花香,柑橘花香可能是江城野生大挂蜜的潜在特征风味;2号样品中苯乙醛、苯甲醛、2-甲基丁醛、3-甲基丁醛、2-甲基-1-丁醇、2-丙醇、3-羟基-2-丁酮、丁酸甲酯、乙酸丙酯、二丙基二硫醚等物质的含量较高,苯乙醛(2.38%)、苯甲醛(2.90%)具有玫瑰花香和杏仁味,添加野生黑蜜可使产品具有果香,略带玫瑰花香;3号样品中乙酸苯甲酯、己醛、芳樟醇、6-甲基-5-庚烯-2-酮、乙酸甲酯等物质的含量较高,乙酸苯甲酯(3.16%)是其主要成分,在茉莉、栀子、白兰、风信子香精中起主香剂作用,具有淡淡的茉莉和栀子花清香味;4号样品中氧化芳樟醇、 $\gamma$ -丁内酯、2-乙酰基呋喃、糠醛、苯甲醇、2-呋喃甲醇、Z-3-己烯醇、2-甲基吡嗪、丙酸等物质的含量较高,其中糠醛(15.93%)最高,具有木香、清凉感觉,适量添加可使饮料等产品别具风味;6号样品中环己酮、E-

2-庚烯醛、E-2-己烯醛、2-戊基呋喃、丁醛、5-甲基糠醛、1-己醇、异丁醇、异戊醇、乙醇、香茅醇、2-甲基丙酸乙酯、乙酸乙酯、2,3-丁二酮等物质的含量较高。其中环己酮(30.42%)含量丰富,具有薄荷味,可作为甜味剂用于清凉型果冻、饮料等产品。本研究分析了不同的蜂蜜的特征风味,可为蜂蜜的鉴定及产品开发应用提供理论参考。

### 2.4 不同品种蜂蜜相似度与主成分分析

对云南6种野生蜂蜜挥发性有机化合物进行主成分分析(PCA)<sup>[28]</sup>,选取云南6种不同野生蜂蜜样品的特征峰的峰强度值为特征参数变量,得到第1、2主成分图(图7a),不同颜色的点代表云南6种不同品种的野生蜂蜜样品的归类情况。

当累积贡献率达到60%时,PCA模型则可以作为分离模型<sup>[29]</sup>,通过信号强度进行主成分分析(PCA)以突出挥发性化合物的不同,如Li等<sup>[21]</sup>基于PCA模型可清楚区分新鲜和干燥的松茸样品的不同部分。利用PCA模型,Martín-Gómez等<sup>[30]</sup>基于不同的挥发性组分,可以有效区分烟熏的干火腿与其它类型干火腿,同时通过鉴定挥发性成分可用于区别不同地区的干腌火腿<sup>[31]</sup>。如图7a所示,第1主成分(PC1)贡献率和第2主成分(PC2)贡献率分别为43%,24.4%,PC1与PC2的贡献率

之和为 67.4%，说明 2 个主成分能较好地体现原始数据所反映的信息。通过图 7a 可以看出，1 号样品在第 4 象限，2 号样品在第 1 象限、4 号样品在第 2 象限，3、5、6 号样品在第 3 象限。主成分分析表明，云南 6 种野生蜂蜜能得到较好的区

分，3、5、6 号样品相似度较强，1、2、4 号样品差异较大。同时结合图 7b 可以清楚地看出，每种蜂蜜的挥发性风味物质分布情况，如图 7a 样品 1 对应图 7b 位置处红色方框内挥发性物质含量较多。

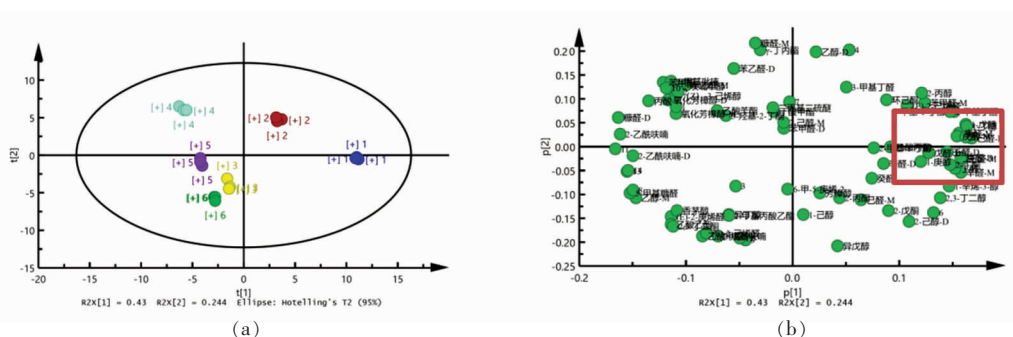


图 7 不同品种蜂蜜的主成分得分图 (a) 及载荷图 (b)

Fig.7 Plot of principal component scores (a) and loadings (b) for different varieties of honey

2.5 云南 6 种野生蜂蜜挥发性风味物质 PLS-DA 及模型验证

PCA 侧重于描述样本的分类趋势，与 PCA 分析不同的是 PLS-DA 是一种有监督的分析，可对复杂数据进行统计分析，让数据可视化，从而建立

模型对数据进行预测的一种方法。可用于建立 HS-GC-IMS 测定的 VOCs 强度与样品类别之间的相关模型，从而可以得到影响分组的重要变量<sup>[32]</sup>。

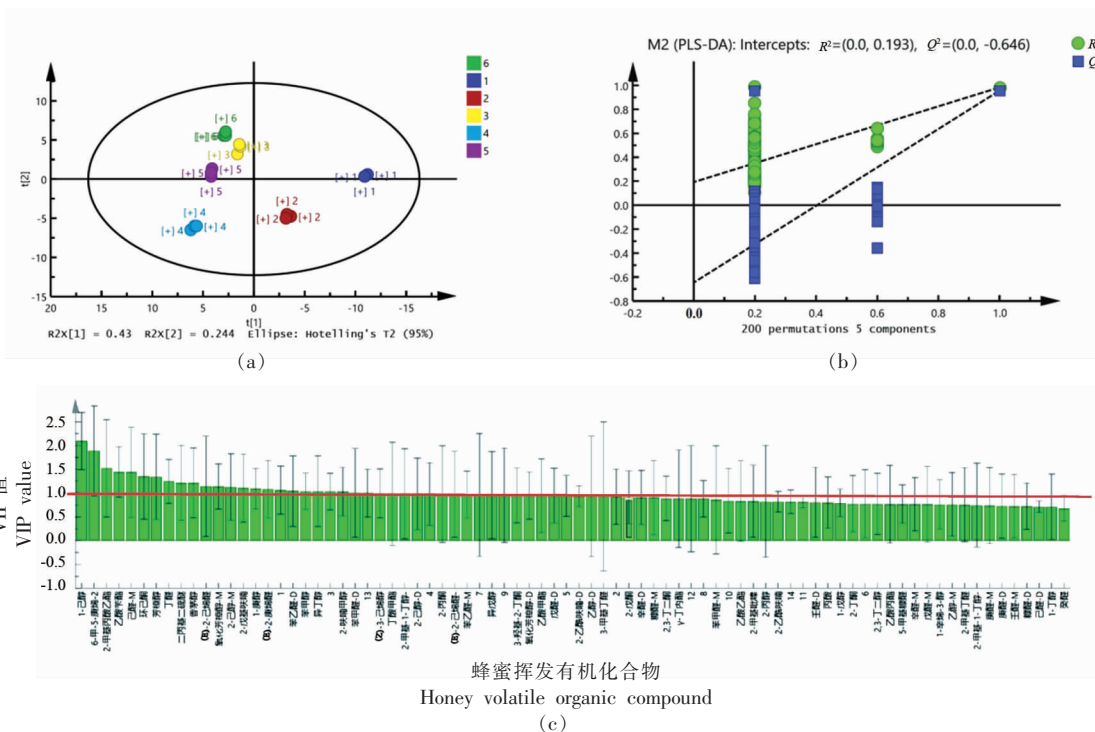


图 8 云南 6 种野生蜂蜜中挥发性有机物的得分图 (a)、PLS-DA 拟合曲线 (b) 及 VIP 值分布 (c)

Fig.8 Score plot(a), PLS-DA simulation(b) and VIP distribution(c) of volatile organic compounds in 6 wild honeys from Yunnan



通过偏最小二乘判别分析法对云南 6 种野生蜂蜜挥发性有机化合物进行分析,得到 6 种蜂蜜样品的 PLS-DA 得分图,结果如图 8a 所示,与主成分分析结果一致,不同的蜂蜜样品得到了明显的区分。SIMCA 软件处理数据显示, $R^2X=0.969$ 、 $R^2Y=0.988$ 、 $Q^2=0.972$ ,当  $R^2$  和  $Q^2$  大于 0.5 时,表明模型具有较为准确的概括解释能力和预测能力,可以根据本研究中鉴定得到的云南 6 种野生蜂蜜挥发性风味物质组成,区分开不同的品种,明确它们之间的差异。

图 8b 为经过置换检验对 PLS-DA 所做的模型进行验证,从图 8b 可以看出, $R^2$  与纵轴相交(0, 0.193), $Q^2$  与纵轴相交(0, -0.646),2 条回归线斜率较大,该模型具有较好的预测能力,无过拟合现象。经过验证,确定本模型可用于研究云南 6 种不同品种蜂蜜样品的挥发性风味物质分类判别。VIP 值是蜂蜜样品中每种挥发性化合物对蜂蜜样品的风味影响程度大小的量化指标,VIP 值越大,差异越显著,通过观测 VIP 值,可以分析得到潜在的标志物。经过对云南 6 种野生蜂蜜挥发性化合物筛选,从图 8c 可清楚看出共筛选了 20 种 VIP>1 的挥发性化合物,分别是 1-庚醇(VIP=2.09)、6-甲基-5-庚烯-2-酮(VIP=1.89)、2-甲基丙酸乙酯(VIP=1.52)、乙酸乙酯(VIP=1.44)、己醛(VIP=1.43)、环己酮(VIP=1.35)、芳樟醇(VIP=1.34)、丁醛(VIP=1.25)、二丙基二硫醚(VIP=1.22)、香茅醇(VIP=1.22)、(E)-2-己烯醛(VIP=1.14)、氧化芳樟醇(VIP=1.14)、2-己醇(VIP=1.13)、2-戊基呋喃(VIP=1.11)、1-庚醇(VIP=1.09)、(E)-2-庚烯醛(VIP=1.08)、苯乙醛(VIP=1.04)、苯甲醇(VIP=1.04)、异丁醇(VIP=1.03)和 2-呋喃甲醇(VIP=1.00),其种类和含量差异具有潜在鉴定蜂蜜种类、品质的作用。

## 2.6 样品聚类分析

图 9a 为最近邻-欧氏距离图,从图中可以直观看出江城野生大挂蜜(样品 1)和野生小挂蜜(样品 4)差异最大,可能的原因是蜜蜂种类、蜜源和地域具有差异,江城野生大挂蜜产地为云南省普洱江城树,是大挂蜂和交叉蜂采集橡胶花酿造而成,野生小挂蜜产地为普洱澜沧县,采花蜜蜂为小挂蜂和小蜂蜜,采花种类为山间百花。同时为

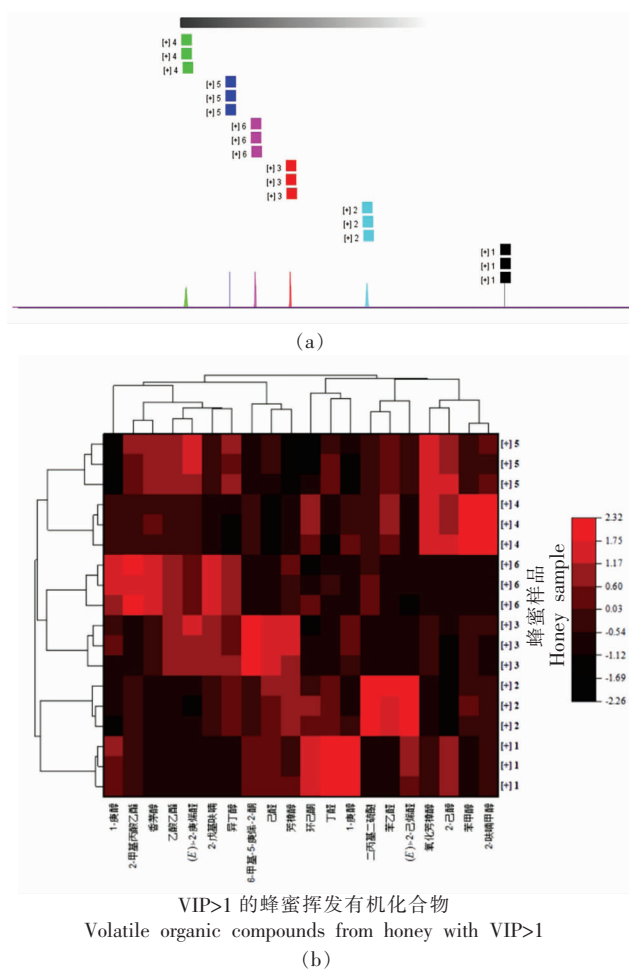


图 9 不同品种蜂蜜的最近邻-欧氏距离图(a)及聚类热图(b)

Fig.9 Nearest-neighbour-Euclidean distance plots (a) and clustered heat maps (b) for different varieties of honey

了明确筛选出的 20 种特征挥发性标志物是否能区分 6 种野生蜂蜜特征挥发性化合物,依据筛选出的 20 种特征挥发性标志物的峰强度值绘制热图(图 9b),结果表明聚类分析与欧氏距离图结果一致,筛选出的 20 种特征挥发性标志物能有效的将 6 种野生蜂蜜区分开,可作为鉴别 6 种蜂蜜的重要依据。

## 3 结论

本研究采用 GC-IMS 分析技术检测了江城野生大挂蜜、野生黑蜜、野生崖蜜、野生小挂蜜、野生树洞蜜和澜沧野生大挂蜜 6 种云南野生蜂蜜的挥

发性风味物质,共鉴定出 65 种化合物,主要包括醛类、酸类、醇类、酯类等成分。通过构建 GC-IMS 风味指纹图谱,明确了云南省 6 种野生蜂蜜的特征风味物质。利用相关性、主成分分析、偏最小二乘判别处理,不同产地蜂蜜得到了较好的区分,筛选出的 20 种特征挥发性标志物,GC-IMS 分析技术可为蜂蜜挥发性风味物质分析不同品种蜂蜜的风味鉴别评价提供理论依据和技术支持,基于野生蜂蜜特征风味成分研究也可为蜂蜜产品开发提供参考数据。

### 参 考 文 献

- [1] 王文静. 基于质谱技术的蜂蜜挥发物和洋槐蜜掺假鉴别研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2019.  
WAGN W J. Identification of honey volatiles and acacia honey adulteration based on mass spectrometry [D]. Nanchang: Nanchang University, 2019.
- [2] 解道豪, 匡海鸥, 谭霞, 等. 云南 6 种特色蜂蜜的抗氧化性分析[J]. 江苏农业科学, 2021, 49(4): 135-140.  
XIE D H, KUANG H O, TAN X, et al. Analysis of antioxidant properties of six special honeys from Yunnan[J]. Jiangsu Agricultural Science, 2021, 49(4): 135-140.
- [3] 杨才学, 张海峰, 丁克奇, 等. 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.  
YANG C X, ZHANG H F, DING K Q, et al. Study on the detection of glucose, fructose and active enzymes in Xinjiang black bee honey from Nilek County[J]. Chinese Beekeeping, 2020, 71(7): 39-54.
- [4] 徐大江, 马占峰, 那双俊, 等. ICP-MS 测定成熟蜂蜜矿物质元素及其鉴别分析[J]. 中国蜂业, 2021, 72(2): 63-66.  
XU D J, MA Z F, NA S J, et al. Determination of mineral elements in mature honey by ICP-MS and its identification analysis[J]. Chinese Beekeeping, 2021, 72(2): 63-66.
- [5] HAILU D, BELAY A. Melissopalynology and antioxidant properties used to differentiate *Schefflera abyssinica* and polyfloral honey[J]. PLoS One, 2020, 15(10): e0240868.
- [6] DIMITRIOS S, NIKOLAOS S, CHRISTINA T, et al. Antibacterial and antioxidant activity of different types of honey derived from Mount Olympus in Greece[J]. International Journal of Molecular Medicine, 2018, 42(2): 726-734.
- [7] GASPARRINI M, AFRIN S, FORBES-HERNÁNDEZ T Y, et al. Protective effects of Manuka honey on LPS-treated RAW264.7 macrophages. Part 2: Control of oxidative stress induced damage, increase of antioxidant enzyme activities and attenuation of inflammation[J]. Food and Chemical Toxicology, 2018, 120(6): 578-587.
- [8] 迟韵阳. 蜂蜜成熟过程中糖的变化及油菜蜜腺分泌蔗糖的分子机制[D]. 南昌: 南昌大学, 2020.  
CHI Y Y. Sugar changes during honey maturation and the molecular mechanism of sucrose secretion by rape nectaries[D]. Nanchang: Nanchang University, 2020.
- [9] DIEZ-SIMON C, MUMM R, HALL R D. Mass spectrometry-based metabolomics of volatiles as a new tool for understanding aroma and flavour chemistry in processed food products[J]. Metabolomics, 2019, 15(3): 156-165.
- [10] ELRASHEID T H, ZOU X, HUANG X, et al. Discrimination of honeys using colorimetric sensor arrays, sensory analysis and gas chromatography techniques[J]. Food Chemistry, 2016, 206: 37-43.
- [11] HUANG L, LIU H, ZHANG B, et al. Application of electronic nose with multivariate analysis and sensor selection for botanical origin identification and quality determination of honey[J]. Food and Bioprocess Technology, 2015, 8(2): 46-51.
- [12] UCKUN O, SELLI S. Characterization of key aroma compounds in a representative aromatic extracts from citrus and astragalus honeys based on aroma extract dilution analyses[J]. Journal of Food Measurement and Characterization, 2017, 11(2): 128-134.
- [13] 涂世, 徐丽嫚, 陈静, 等. 油菜蜂蜜中挥发性成分指纹图谱的建立[J]. 食品科学, 2011, 32(20): 136-141.  
TU S, XU L M, CHEN J, et al. Establishment of fingerprint profiles of volatile components in rape honey[J]. Food Science, 2011, 32(20): 136-141.
- [14] 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, 2019, 6(15): 691–696.
- [15] ALLERS M, LANGEJUERGEN J, GAIDA A, et al. Measurement of exhaled volatile organic compounds from patients with chronic obstructive pulmonary disease (COPD) using closed gas loop GC-IMS and GC-APCI-MS[J]. Journal of Breath Research, 2016, 10(2): 26004.
- [16] TIELE A, WICAKSONO A, KANSARA J, et al. Breath analysis using eNose and ion mobility technology to diagnose inflammatory bowel disease – A pilot study[J]. Biosensors, 2019, 9(2): 55.
- [17] VAUTZ W, HARIHARAN C, WEIGEND M. Smell the change: On the potential of gas-chromatographic ion mobility spectrometry in ecosystem monitoring[J]. Ecology and Evolution, 2018, 8(9): 316–335.
- [18] LIEDTKE S, SEIFERT L, AHLMANN N, et al. Coupling laser desorption with gas chromatography and ion mobility spectrometry for improved olive oil characterisation[J]. Food Chemistry, 2018, 255(8): 323–331.
- [19] CHEN T, QI X, LU D, et al. Gas chromatography-ion mobility spectrometric classification of vegetable oils based on digital image processing [J]. Journal of Food Measurement and Characterization, 2019, 9(3): 112–123.
- [20] ZHANG Q, DING Y C, GU S Q, et al. Identification of changes in volatile compounds in dry-cured fish during storage using HS-GC-IMS[J]. Food Research International, 2020, 11(137): 109339.
- [21] LI M, YANG R, ZHANG H, et al. Development of a flavor fingerprint by HS-GC-IMS with PCA for volatile compounds of *Tricholoma matsutake* Singer [J]. Food Chemistry, 2019, 290(6): 32–39.
- [22] KAKONIEN V, VENSKUTONIS P R, EKSTERYT V. Composition of volatile compounds of honey of various floral origin and beebread collected in Lithuania[J]. Food Chemistry, 2008, 111(4): 988–997.
- [23] CASTRO -VÁZQUEZ L, DÍAZ -MAROTO M C, GONZÁLEZ-VIÑAS M A, et al. Differentiation of monofloral citrus, rosemary, eucalyptus, lavender, thyme and heather honeys based on volatile composition and sensory descriptive analysis[J]. Food Chemistry, 2009, 112(4): 1022–1030.
- [24] 陈廷廷, 胡琼, 唐洁, 等. 基于电子鼻及气相色谱-质谱联用技术对川西高原 4 种蜂蜜挥发性成分分析 [J]. 食品科学, 2018, 39(16): 233–239.
- CHEN T T, HU Q, TANG J, et al. Analysis of volatile components of four honeys from the western Sichuan plateau based on electronic nose and gas chromatography-mass spectrometry[J]. Food Science, 2018, 39(16): 233–239.
- [25] YU X, CHEN X, LI Y, et al. Effect of drying methods on volatile compounds of *Citrus reticulata* Ponkan and Chachi peels as characterized by GC-MS and GC-IMS[J]. Foods, 2022, 11(17): 2662.
- [26] QIAN M, REINECCIUS G A. Quantification of aroma compounds in Parmigiano Reggiano cheese by a dynamic headspace gas chromatography-mass spectrometry technique and calculation of odor activity value[J]. J Dairy Sci, 2003, 86(3): 770–776.
- [27] BOSCAINI E, VAN RUTH S, BIASIOLI F, et al. Gas chromatography-olfactometry (GC-O) and proton transfer reaction-mass spectrometry (PTR-MS) analysis of the flavor profile of Grana Padano, Parmigiano Reggiano, and Grana Trentino cheeses [J]. J Agric Food Chem, 2003, 51(7): 1782–1790.
- [28] YANG Y, QIAN M C, DENG Y, et al. Insight into aroma dynamic changes during the whole manufacturing process of chestnut-like aroma green tea by combining GC-E-Nose, GC-IMS, and GC x GC-TOFMS[J]. Food Chem, 2022, 387(6): 132813.
- [29] SEBZALLI Y M, WANG X Z. Knowledge discovery from process operational data using PCA and fuzzy clustering [J]. Engineering Applications of Artificial Intelligence, 2001, 14(5): 607–616.
- [30] MARTÍN-GÓMEZ A, ARROYO-MANZANARES N, RODRÍGUEZ-ESTÉVEZ V, et al. Use of a non-destructive sampling method for characterization of Iberian cured ham breed and feeding regime using GC-IMS[J]. Meat Science, 2019, 152(6): 146–154.
- [31] LI W, CHEN Y P, BLANK I, et al. GCxGC-ToF-MS and GC-IMS based volatile profile characterization of the Chinese dry-cured hams from different regions[J]. Food Research International, 2021, 142(7/8): 110222.
- [32] FENG X, WANG H, WANG Z, et al. Discrimination and characterization of the volatile organic compounds in eight kinds of huajiao with geographical indication of China using electronic nose, HS-GC-IMS and HS-SPME-GC-MS [J]. Food Chemistry, 2022, 375(6): 131671.

## Analysis of Volatile Flavor Components of Six Wild Honeys Based on HS-GC-IMS Combined with Chemometrics

Gu Fan<sup>1</sup>, Tao Liang<sup>1,2,3\*</sup>, Dai Jiahe<sup>1,2,3</sup>, Li Changyuan<sup>1</sup>, Tang Muguo<sup>1</sup>, Tian Yang<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>College of Food Science and Technology, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201

<sup>2</sup>Engineering Research Center of Development and Utilization of Food and Drug Homologous Resources, Ministry of Education, Kunming 650201

<sup>3</sup>Yunnan Provincial Engineering Research Center for Edible and Medicinal Homologous Functional Food, Kunming 650201)

**Abstract** To distinguish the differences in volatile species and components of six wild honeys in Yunnan, headspace-gas chromatography-ion mobility spectroscopy (HS-GC-IMS) was used to analyze the characteristic flavor components of jiangcheng wild big dagua honey, wild black honey, wild cliff honey, wild small dagua honey, wild tree cave honey and lancang wild big dagua Honey. The volatile flavor fingerprints of different varieties of honey were constructed by LAV software to compare the differences in the characteristic flavor substances of different varieties of wild honey in Yunnan province and to determine the main characteristic flavor compounds and their relative contents. The results showed that there were some differences in the flavor substances of the six kinds of bees. The difference between jiangcheng wild dagua honey and wild xiaogua honey was the largest, followed by the difference between wild black honey and wild tree hole honey, and the similarity between wild cliff honey, wild wild xiaogua honey, wild tree hole honey and lancang wild dagua honey was higher. A total of 80 volatile substances were detected and 65 were qualitatively detected, including 24 aldehydes, 22 alcohols, 6 ketones, 7 esters, 3 furans, 1 pyrazine, and 1 hydrocarbon, 1 type of acids, 1 type of ethers. Twenty characteristic volatile markers (VIP>1) were screened by partial least squares-discriminant analysis, including 1-heptanol, 6-methyl-5-hepten-2-one, ethyl 2-methylpropionate, ethyl acetate, hexanal, cyclohexanone, linalool, butyraldehyde, dipropyl disulfide, citronellol, (*E*)-2-hexenal, oxidized linalool, 2-hexanol, 2-pentylfuran, 1-heptanol, (*E*)-2-heptenal, phenylacetaldehyde, benzyl alcohol, isobutanol, and 2-furanyl alcohol. Principal component analysis and cluster analysis showed that different varieties of honey were clearly distinguished, indicating that the HS-GC-IMS technique can be used to distinguish honey.

**Keywords** wild honey; gas chromatography-ion mobility spectrometry; characteristic flavor; fingerprints; partial least squares-discriminant analysis