

基于电感耦合等离子体质谱法区分不同产地蜂蜜

候玉侠, 林立群, 田晓婷, 王瑞雪

哈尔滨市产品质量监督检验院, 黑龙江 哈尔滨

Email: 717563502@qq.com

收稿日期: 2020年11月5日; 录用日期: 2020年11月18日; 发布日期: 2020年11月25日

摘 要

为了更好地辨别蜂蜜的产地, 保证蜂蜜质量和真实性, 本次实验利用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)对84个A地区蜂蜜样品和70个B地区蜂蜜样品进行铅、硼同位素检测。采用主成分分析法对实验数据进行分析处理, 发现样品可以较好地分散开。依据实验数据通过Mass Profiler Professional软件建立5种预测模型, 分别为决策树(Decision Tree)、朴素贝叶斯(Naive Bayes)、神经网络(Neural Network)、偏最小二乘判别分析法(Partial Least Squares Discrimination)和支持向量机模型(Support Vector Machine), 并随机选择30个蜂蜜样品对其进行验证。结果表明, 决策树(Decision Tree)和朴素贝叶斯(Naive Bayes)模型综合预测水平比较好, 总体样品预测准确率分别为93.3%和83.3%, 具有较高准确性。因此, 利用电感耦合等离子体质谱法测定蜂蜜中同位素铅、硼同位素比值来进行产地溯源的方式是可行的。

关键词

电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS), 同位素, 蜂蜜

Differentiating Honey from Different Origins Based on Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

Yuxia Hou, Liqun Lin, Xiaoting Tian, Ruixue Wang

Harbin Product Quality Supervision and Inspection Institute, Harbin Heilongjiang

Email: 717563502@qq.com

Received: Nov. 5th, 2020; accepted: Nov. 18th, 2020; published: Nov. 25th, 2020

文章引用: 候玉侠, 林立群, 田晓婷, 王瑞雪. 基于电感耦合等离子体质谱法区分不同产地蜂蜜[J]. 农业科学, 2020, 10(11): 919-927. DOI: 10.12677/hjas.2020.1011141

Abstract

In order to better identify the origin of honey and ensure the quality and authenticity of honey, the Pb and B isotopes of eighty-four honey samples from area A and seventy honey samples from area B which were tested by ICP-MS. The principal component analysis method was used to analyze the experimental data and found that the samples could be well dispersed. According to the experimental data, five prediction models were established through Mass Profiler Professional, namely Decision Tree, Naive Bayes, Neural Network, Partial Least Squares Discriminant analysis method and Support Vector Machine model, and thirty honey samples were randomly selected for authenticating. The results show that the comprehensive prediction levels of Decision Tree and Naive Bayese models were better, and the overall prediction accuracy of the samples was 93.3% and 83.3%, respectively, with high accuracy. Therefore, it is feasible to use Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry to determine the isotope ratio of Pb and B in honey to trace the origin.

Keywords

Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS), Isotope, Honey

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

蜂蜜是蜜蜂采集不同蜜源植物花蜜加工而成[1], 是一种优质的天然营养品。近年来, 食品的安全和质量越来越受消费者的关注, 并且真实性和原产地保护一直是国内外消费者和政府关心的问题[2] [3]。因此为了鉴别产品真伪、保护产品品牌[4]、保护消费者权益, 维护蜂农的收益, 进行蜂蜜产地溯源研究具有重要意义。

由于不同地理位置的气候、土壤等环境中的生物要素的同位素组成的差异, 生物体本身对同位素吸收和代谢的差异等, 不同地域来源生物的同位素比值存在差异, 利用这种差异可以区分生物及其产品的来源[5]。生物的同位素比值信息是与生物生活的环境密切相关的一种“自然指纹”, 其同位素信息能够反映生物与当地自然环境的关系, 可以为食品溯源提供稳定可靠的追溯信息[6] [7]。相比较而言, Pb 和 B 同位素受季节和气候影响较小, 不会发生明显的同位素分馏作用, 只与土壤、地表水和地质结构等因素密切相关[8]。因此通过检测蜂蜜中 Pb 和 B 同位素比值可以一定程度反映其产地信息。

2. 材料与方法

2.1. 实验材料

蜂蜜样品的采集

于黑龙江省 A 地区购买了 84 个蜂蜜样品, 编号分别为 R1-R70 和 A-N; 于黑龙江省 B 地区购买了 70 个蜂蜜样品, 编号为 Y1-Y70。其中样品 A-N 是非成熟蜜(也称为水蜜, 水蜜是蜜蜂还没有酿造成熟的蜂蜜), 其他蜂蜜样品为成熟蜜(成熟蜜是蜜蜂采集植物的花蜜经过 7~15 天左右充分酿造的自然成熟蜂蜜)。

2.2. 实验方法

利用 ICP-MS 进行蜂蜜样品同位素分析检测

从冰箱中取出蜂蜜待测样品，放置至室温。打开电脑及排风、冷凝水开关，查看载气。将仪器调成同位素分析模式进行样品检测。

2.3. 数据处理方法

- 1) 采用主成分分析法进行数据处理；
- 2) 通过 Mass Profiler Professional 软件建立 5 种预测模型。

3. 数据处理结果与分析

3.1. 主成分分析

在统计学中，主成分分析(principal components analysis, PCA)是一种简化数据的技术。本次实验使用安捷伦 MassHunter 软件采集质谱数据。通过 Mass Profiler Professional 软件中 PCA 算法将测得的 154 个蜂蜜样品中的 Pb 和 B 同位素比值数据进行了分析，在该过程中选取主要的特征而舍弃其他特征分量。依据第一主成分、第二主成分及第三主成分的标准化得分作出散点图。如图 1 所示，第一个主成分占有 82.83% 的差异；第二个主成分占有 17.15% 的差异。从图 1 可以看出 A 地区蜂蜜和 B 地区蜂蜜较好的分散开，两者存在显著差异。如图 2 所示，Component 1 为 82.83%，Component 2 为 17.15%，两个成分之和为 99.98%，大于 65%，符合统计原理。A 地区蜂蜜样品和 B 地区蜂蜜样品均比较离散，且较好的将两个产地的蜂蜜样品区分开。

3.2. 通过 Mass Profiler Professional 软件建立 5 种模型进行数据分析

根据实验测得的 Pb 和 B 同位素比值数据，通过 Mass Profiler Professional 软件提供的多种类别预测算法建立 Decision Tree、Naive Bayes、Naive Bayes、Partial Least Squares Discrimination 和 Support Vector Machine 5 种模型。然后从 154 个蜂蜜样品中随机选择了 30 个蜂蜜样品数据依次根据 5 种模型进行验证。

如表 1 所示，结果显示编号为 E 和 G 的 A 地区蜂蜜样品被误判为 B 地区蜂蜜，其余蜂蜜样品均被准确溯源。其中水蜜样品预判准确率为 85.7%；成熟蜜样品预判准确率为 100%；总体预判准确率为 93.3%。

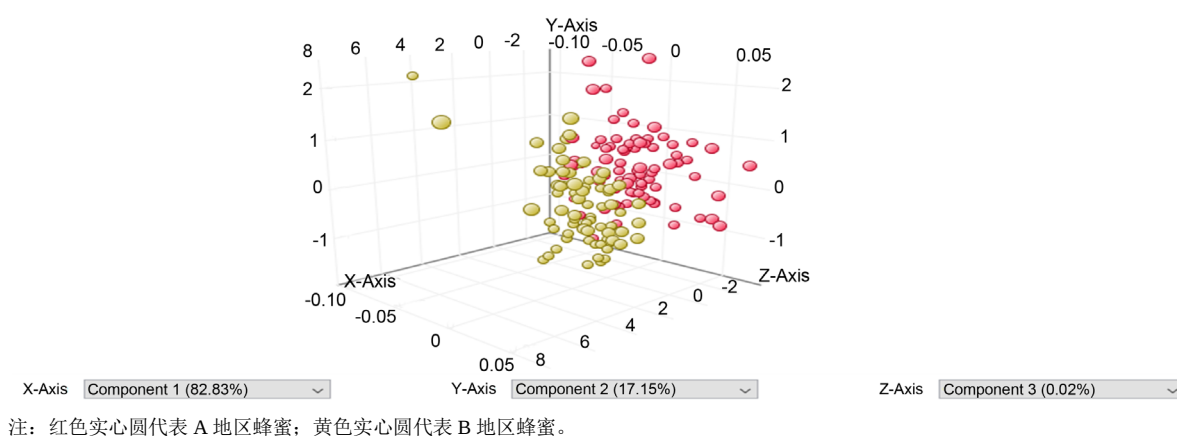
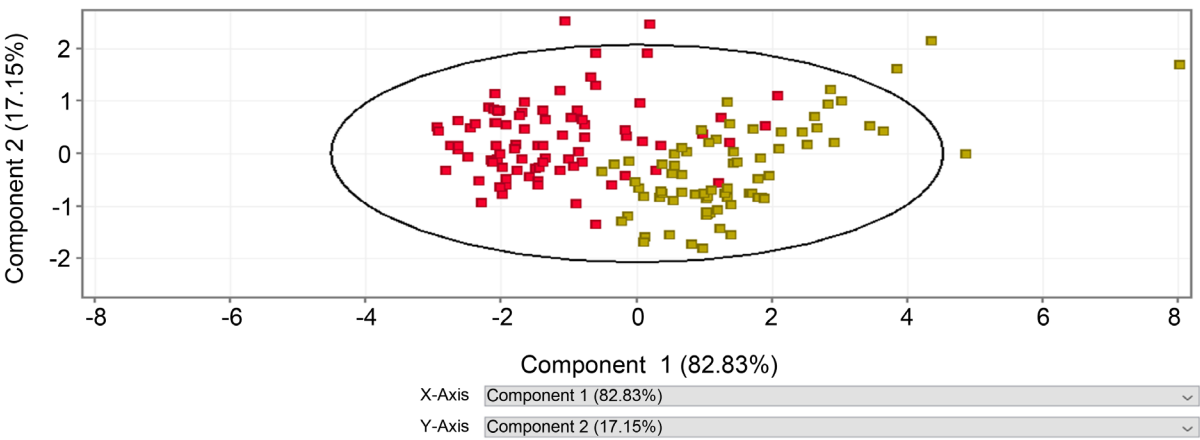


Figure 1. 3D scatter plots of standardized scores of the first, second and third principal components

图 1. 第一、第二和第三主成分标准化得分 3D 散点图



注：红色实心正方形代表 A 地区蜂蜜；黄色实心正方形代表 B 地区蜂蜜。

Figure 2. Component 1 and Component 2 interaction diagrams

图 2. Component 1 和 Component 2 交互图

Table 1. Prediction results of samples with the Decision Tree model

表 1. 决策树模型样品预测结果

Sample	Predicted	Confidence Measure
A	A 地区	0.86904764
B	A 地区	0.86904764
C	A 地区	0.86904764
D	A 地区	0.86904764
E	B 地区	0.14968815
F	A 地区	0.86904764
G	B 地区	0.702953
H	A 地区	0.035714287
I	A 地区	0.023809524
J	A 地区	0.015873017
K	A 地区	0.86904764
L	A 地区	0.015873017
M	A 地区	0.035714287
N	A 地区	0.023809524
R1	A 地区	0.86904764
R2	A 地区	0.86904764
R3	A 地区	0.86904764
R4	A 地区	0.86904764
R5	A 地区	0.86904764
R6	A 地区	0.86904764
R7	A 地区	0.86904764
R8	A 地区	0.86904764
R9	A 地区	0.86904764
R10	A 地区	0.86904764
Y1	B 地区	0.027027028

Continued

Y2	B 地区	0.702953
Y3	B 地区	0.702953
Y4	B 地区	0.702953
Y5	B 地区	0.702953
Y6	B 地区	0.702953

如表 2 所示,结果显示编号为 E、F、G、I 和 J 的 A 地区蜂蜜样品被误判为 B 地区蜂蜜,其余蜂蜜样品均被准确溯源。其中水蜜样品预判准确率为 64.3%;成熟蜜样品预判准确率为 100%;总体预判准确率为 83.3%。

Table 2. Prediction results of samples with the Naive Bayes model

表 2. 朴素贝叶斯模型样品预测结果

Sample	Predicted	Confidence Measure
A	A 地区	0.99998695
B	A 地区	0.99071246
C	A 地区	0.9999898
D	A 地区	0.99990946
E	B 地区	0.99996674
F	B 地区	0.9856031
G	B 地区	0.99892896
H	A 地区	0.8140591
I	B 地区	0.78068566
J	B 地区	0.99909556
K	A 地区	0.9891715
L	A 地区	0.7194127
M	A 地区	0.9645297
N	A 地区	0.838846
R1	A 地区	0.9999541
R2	A 地区	0.9342053
R3	A 地区	0.99988693
R4	A 地区	0.9997991
R5	A 地区	0.99995977
R6	A 地区	0.9994365
R7	A 地区	0.99469525
R8	A 地区	0.99998707
R9	A 地区	0.99916196
R10	A 地区	0.9963174
Y1	B 地区	1.0
Y2	B 地区	0.99996746
Y3	B 地区	0.99998873
Y4	B 地区	0.9993743
Y5	B 地区	0.9950814
Y6	B 地区	0.99998504

如表 3 所示, 结果显示编号为 E、F、G、I、J 和 L 的 A 地区蜂蜜样品被误判为 B 地区蜂蜜, 其余蜂蜜样品均被准确溯源。其中水蜜样品预判准确率为 57.1%; 成熟蜜样品预判准确率为 100%; 总体预判准确率为 80.0%。

Table 3. Prediction results of samples with the Neural Network model
表 3. 神经网络模型样品预测结果

Sample	Predicted	Confidence Measure
A	A 地区	0.99359053
B	A 地区	0.98107266
C	A 地区	0.99372786
D	A 地区	0.99314636
E	B 地区	0.9364933
F	B 地区	0.8173527
G	B 地区	0.9540458
H	A 地区	0.9814089
I	B 地区	0.88297635
J	B 地区	0.8978136
K	A 地区	0.98803186
L	B 地区	0.6775134
M	A 地区	0.9909479
N	A 地区	0.7445743
R1	A 地区	0.9932259
R2	A 地区	0.9498078
R3	A 地区	0.9937407
R4	A 地区	0.99356985
R5	A 地区	0.99354964
R6	A 地区	0.99122494
R7	A 地区	0.989168
R8	A 地区	0.9936146
R9	A 地区	0.9931807
R10	A 地区	0.9915782
Y1	B 地区	0.976394
Y2	B 地区	0.9444288
Y3	B 地区	0.9565607
Y4	B 地区	0.9849892
Y5	B 地区	0.9848449
Y6	B 地区	0.96751696

如表 4 所示, 结果显示编号为 A、C、D、H、I、K、L、M、N、R1、R3-R10 的 A 地区蜂蜜样品被误判为 B 地区蜂蜜; 编号为 Y1、Y2、Y3 和 Y6 的 B 地区蜂蜜样品被误判为 A 地区蜂蜜, 其余蜂蜜样品均被准确溯源。其中水蜜样品预判准确率为 35.7%; 成熟蜜样品预判准确率为 18.8%; 总体预判准确率为

26.7%。因 Partial Least Squares Discrimination 模型预测结果准确率低的原因尚不清楚，需要进一步进行研究分析。

Table 4. Prediction results of samples with the Partial Least Squares Discrimination model

表 4. 偏最小二乘判别分析法模型样品预测结果

Sample	Predicted	Confidence Measure
A	B 地区	1.0
B	A 地区	1.0
C	B 地区	1.0
D	B 地区	1.0
E	A 地区	1.0
F	A 地区	1.0
G	A 地区	1.0
H	B 地区	1.0
I	B 地区	1.0
J	A 地区	1.0
K	B 地区	1.0
L	B 地区	1.0
M	B 地区	1.0
N	B 地区	1.0
R1	B 地区	1.0
R2	A 地区	1.0
R3	B 地区	1.0
R4	B 地区	1.0
R5	B 地区	1.0
R6	B 地区	1.0
R7	B 地区	1.0
R8	B 地区	1.0
R9	B 地区	1.0
R10	B 地区	1.0
Y1	A 地区	1.0
Y2	A 地区	1.0
Y3	A 地区	1.0
Y4	B 地区	1.0
Y5	B 地区	1.0
Y6	A 地区	1.0

如表 5 所示，结果显示编号 E、F、G、H、I、J、L 和 N 的 A 地区蜂蜜样品被误判为 B 地区蜂蜜，其余蜂蜜样品均被准确溯源。其中水蜜样品预判准确率为 42.9%；成熟蜜样品预判准确率为 100%；总体预判准确率为 73.3%。

Table 5. Prediction results of samples with the Support Vector Machine model
表 5. 支持向量机模型样品预测结果

Sample	Predicted	Confidence Measure
A	A 地区	0.70190066
B	A 地区	0.44260293
C	A 地区	0.71174926
D	A 地区	0.5705406
E	B 地区	0.21196511
F	B 地区	0.09008128
G	B 地区	0.24775423
H	B 地区	0.06948437
I	B 地区	0.07481677
J	B 地区	0.17212494
K	A 地区	0.21599102
L	B 地区	0.016840093
M	A 地区	0.049866084
N	B 地区	0.00829848
R1	A 地区	0.62136555
R2	A 地区	0.24387659
R3	A 地区	0.5188967
R4	A 地区	0.4870414
R5	A 地区	0.6245153
R6	A 地区	0.46506914
R7	A 地区	0.28082657
R8	A 地区	0.69515735
R9	A 地区	0.38310745
R10	A 地区	0.28542745
Y1	B 地区	0.38796112
Y2	B 地区	0.28105345
Y3	B 地区	0.34292746
Y4	B 地区	0.3626987
Y5	B 地区	0.33895746
Y6	B 地区	0.38918075

4. 讨论

通过 Mass Profiler Professional 软件建立的 5 种溯源模型中, Decision Tree 模型的水蜜样品预判准确率最高, 为 85.7%; Decision Tree、Naive Bayes、Neural Network 和 Support Vector Machine 模型的成熟蜜样品预判准确率最高, 均为 100%; Decision Tree 模型的样品总体预判准确率最高, Naive Bayese 模型次之。其中成熟蜜样品的溯源结果准确率明显高于水蜜样品的溯源结果准确率, 说明本次实验中水蜜样品的存在可能影响了溯源模型的预测水平。综上所述, Decision Tree 和 Naive Bayese 模型综合预测水平比较好, 具有较高可靠性和准确性。

5. 结论

通过采用主成分分析法对实验测得的数据进行分析处理,发现样品可以较好地分散开,说明 A 地区和 B 地区的蜂蜜样品中 Pb 和 B 同位素比值差异明显。依据实验数据通过 Mass Profiler Professional 软件建立 5 种预测模型,并随机选择 30 个蜂蜜样品对其进行预测验证,结果表明,Decision Tree 和 Naive Bayese 模型综合预测水平比较好,总体样品预测准确率分别为 93.3%和 83.3%,具有较高准确性。这表明本文建立的溯源模型具有较强的预判能力。因此,利用电感耦合等离子体质谱法测定蜂蜜中同位素铅、硼同位素比值来进行产地溯源的方式是可行的。由于本次实验中有一部分蜂蜜样品为水蜜,可能影响了总体样品预测准确率。以后的研究中会进一步考虑到水蜜带来的影响,同时也会加大采样样品数量。

参考文献

- [1] Croft, L.R. (1987) Stable Isotope Mass Spectrometry in Honey Analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **6**, 206-209. [https://doi.org/10.1016/0165-9936\(87\)87089-9](https://doi.org/10.1016/0165-9936(87)87089-9)
- [2] 江伟, 吴幼茹, 薛洁. C、H、O 同位素分析在葡萄酒产区鉴别中的应用[J]. 食品科学, 2016, 37(6): 166-171.
- [3] Vergara, C., Baer, D.V., Mardones, C., *et al.* (2011) Overview of Chemical Markers for Varietal Authentication of Red Wines. *CS Symposium Series*, **1081**, 101-111. <https://doi.org/10.1021/bk-2011-1081.ch007>
- [4] 郭秀秀. 基于稳定同位素比值和微量元素的奶制品检测和产地判别技术研究[D]: [硕士学位论文]. 厦门: 厦门大学, 2018.
- [5] 魏益民, 郭波莉, 魏帅, 孙淑敏, 赵海燕. 食品产地溯源及确证技术研究和应用方法探析[J]. 中国农业科学, 2012, 45(24): 5073-5081.
- [6] 郭波莉, 魏益民, 潘家荣. 同位素溯源技术在食品安全中的应用[J]. 核农学报, 2006(2): 148-153.
- [7] 谭莉, 李汴生. 农产品与加工食品产地溯源技术研究进展[J]. 农产品加工(学刊), 2014(15): 81-85.
- [8] 陈辉. 基于微量元素和稳定同位素比值的蜂蜜检测与溯源技术研究[D]: [博士学位论文]. 秦皇岛: 燕山大学, 2014.