

基于气相色谱-质谱联用技术的代谢组学 在农产品产地溯源中的应用

张丽君¹, 王丹¹, 王育娇¹, 张娴², 张文^{1*}

(1. 西南科技大学生命科学与工程学院, 绵阳 621000; 2. 德阳市食品药品安全检验检测中心, 德阳 618019)

摘要: 随着人们生活水平的提高, 人们对于食品安全也提出了更高的要求。农产品产地溯源不仅能保证农产品的真实性、维护农产品市场的稳定, 还是确保食品质量安全、保护消费者权益的必要手段。建立高效的食品溯源体系是保证食品质量安全的关键。气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)联用技术是代谢组学研究的重要技术之一, 因其效率高、灵敏度高、稳定性强等优点, 近年来被广泛应用于农产品产地溯源研究中。本文通过近年来的主要文献分析, 对GC-MS的代谢组学研究进展及其在谷物、肉制品、油类、果蔬类农产品产地溯源中的应用进行了综述, 并对今后农产品产地溯源的研究进行了展望。以期为我国农产品溯源体制的建立提供借鉴, 推动GC-MS代谢组学技术在食品溯源中的应用。

关键词: 气相色谱质谱联用; 代谢组学; 农产品; 产地溯源

Application of metabolomics based on gas chromatography-mass spectrometry technology in the origin traceability of agricultural products

ZHANG Li-Jun¹, WANG Dan¹, WANG Yu-Jiao¹, ZHANG Xian², ZHANG Wen^{1*}

(1. College of Life Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621000, China;
2. Deyang Food and Drug Safety Inspection Center, Deyang 618019, China)

ABSTRACT: With the improvement of people's living standard, more and more people put forward higher requirements for food safety. The origin traceability of agricultural products can not only guarantee the authenticity of agricultural products and maintain the stability of agricultural market, but also be a necessary means to ensure food quality and safety and protect the rights and interests of consumers. The establishment of an efficient food traceability system is the key to ensure food quality and safety. Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) is one of the most important technologies in the metabolomics research. Because of its high efficiency, high sensitivity, strong stability and other advantages, it is widely used in the research of origin traceability of agricultural products in recent years. Based on the analysis of major literatures in recent years, this paper summarized the progress of metabolomics research of GC-MS and its application in the origin of grain, meat, oil, fruit and vegetable agricultural products, and it also looked forward to the research on the origin of agricultural products in the future, so as to provide reference for the establishment of the traceability system of agricultural products in China and promote the application of GC-MS metabolomics technology in food traceability.

*通信作者: 张文, 副教授, 主要研究方向为食品品质与安全检测。E-mail: wenzhang@swust.edu.cn

*Corresponding author: ZHANG Wen, Associate Professor, College of Life Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621000, China. E-mail: wenzhang@swust.edu.cn

KEY WORDS: gas chromatography-mass spectrometry; metabolomics; agricultural products; origin tracing

0 引言

农产品是人类赖以生存的必需品,但为了追求经济利益,不惜破坏农产品食品安全秩序的现象层出不穷,假冒伪劣产品不仅侵害消费者的利益,破坏了农产品市场稳定,还严重影响国家的经济发展。因此为了确保农产品安全,必须加强源头监管,明确责任主体,实现农产品溯源。根据不同手段可将农产品溯源技术分为两类:电子信息编码技术和化学生物分析技术^[1]。以 NB-IoT 农产品原产地可信溯源系统为例,利用电子信息编码技术将大数据、云计算以及物联网技术相结合,把生产者与消费者连接起来,从而建设一套完整的农产品追溯体系^[2]。化学生物技术则是通过物理学、化学和生物学方法,分析农产品的有机组成、挥发性有机物(volatile organic compound, VOCs)、同位素含量与比率、DNA 图谱等特征成分或指标,结合化学计量学研究,建立起能区分农产品产地来源的特征指纹图谱。目前主要使用的化学生物技术包括代谢组学技术、稳定有机成分指纹、红外光谱指纹、同位素指纹、矿物元素指纹等^[3]。

代谢组学主要研究生物系统中细胞或组织中的小分子代谢产物。气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)技术为检测生物样品中的代谢物的定性结果提供了优良的区分性、检测灵敏度和集成的标准质谱库^[4]。目前,基于 GC-MS 的代谢组学已被广泛应用于食品领域,包括食品的香气分析、食品加工过程监控、食品农药残留、食品的味道评价及比较以及食品的产地及品种分类等。本文综述了近年来 GC-MS 代谢组学技术的研究进展及其在农产品产地溯源中的应用,并对该技术未来的发展进行展望,以期为我国农产品溯源体制的建立提供借鉴,推动 GC-MS 代谢组学技术在食品溯源中的应用。

1 基于 GC-MS 的代谢组学

1.1 代谢组学概述

代谢组学是研究细胞、组织或有机体在特定条件下的整体代谢特征,代谢物是系统基因组与环境相互作用的结果,不仅是基因表达的最终产物,而且是整体调控系统的组成部分,有着重要的研究意义^[5]。基于代谢组学先进检测工具发现的新型生物标志物,可用于农产品鉴别、产地区区分及溯源^[6]。

1.2 代谢组学的分析流程

图 1 所示,完整的代谢组学分析流程一般包括:实验设计、样品采集、样品预处理、分析检测、数据处理(包括数据预处理及数据分析)、代谢物分析及生物学阐释。对于不同的研究领域,研究流程的侧重点有所差异,样品采集、对代谢物的检测是食品鉴别研究的核心^[7]。样品采集的多样性和真实性对结果的准确性和数据的代表性起着决定作用,样品的检测保证了数据的有效性和全面性,数据处理的效果决定了判别模型的预测能力和拟合能力^[8]。

1.2.1 样品的采集、制备及预处理

样品制备的质量是每个分析程序成功的重要因素。它通常有几个目的。主要是从复杂的生物基质中提取分析物,并且较为完整地保留样品中的整体代谢产物或特异性目标代谢产物^[9]。食品的化学成分构成非常复杂,既有各种营养成分和铁、无机盐、钾等无机化学元素,这些元素往往会以各种复杂的形态结合在一起,从而对待测组分的分析测定产生不同程度的干扰。因此,为了保证分析测定结果的准确性,要排除干扰组分,运用不同的方式处理各组分^[10]。基于 GC-MS 的代谢组学最常用的前处理方法是固相微萃取法(solid phase microextraction, SPME)。目前样品前处理的新方法及新技术正向着简化、自动化、超灵敏化以及样品、试剂微量化发展。

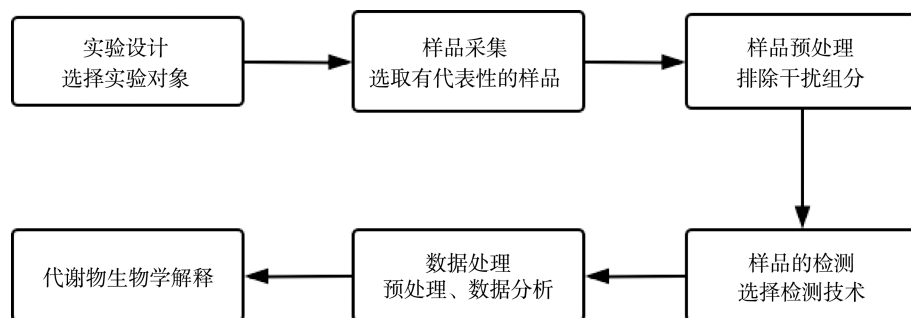


图 1 代谢组学的基本工作流程

Fig.1 Basic workflow of metabolomic research

1.2.2 代谢组学的分析技术

代谢组学通过分析技术对生物样品中小分子代谢物的组成、含量及其变化进行定性和定量分析,从而分析发现代谢物信息与生物体生理变化之间的关系,寻找生物标志物^[11]。代谢组中主要使用的检测技术包括红外光谱(infrared spectroscopy, IR)、核磁共振(nuclear magnetic resonance, NMR)、质谱分析(MS)等。IR是用红外光照射有机物分子,分子中的化学键或官能团可发生振动吸收,不同的化学键或官能团吸收频率和含量不同,在红外光谱上的位置和吸收强度将不同,从而获得分子的组成、结构和含量信息。其特点是快速、无损、绿色、操作简单,但是该技术易受到水分影响。近年广泛使用于中药材、茶叶等产品的产地溯源与掺假鉴别中^[12-14]。NMR是一种吸收光谱。具有自旋性质的核在核外强磁场作用下,吸收射频辐射而产生能级跃迁,从而实现样品的快速无损检测。NMR具有高度重现性和客观性、样品无需繁琐的前处理、可同时测定多种物质的优势^[15]。在食品质量安全检测领域被广泛关注并逐渐在食品掺假检测中发挥作用。SCIUBBA等^[16]利用NMR对开心果实现了地理区分。ZHENG等^[17]综述了近年来NMR结合化学计量学在蜂蜜来源鉴定和定量分析中的应用。与NMR技术相比,MS具有较高的灵敏度和特异性,可实现对代谢物的定性和定量分析^[18]。目前广泛应用于代谢组学数据采集的质谱技术平台有气相色谱-质谱技术(GC-MS)、液相色谱-质谱技术(liquid chromatograph mass spectrometer, LC-MS)等^[19]。GC-MS作为代谢组学研究中最有效、可重复和使用最广泛的分析平台之一,由于该技术发展成熟、具有可重复性和选择性,以及大量成熟的商业和内部代谢数据库,因其对气体性小分子较敏感、分辨率高、非常适合进行全组分分析,在识别挥发性小分子中已作为首选技术。与LC-MS相比,GC-MS无明显的离子抑制效应,而且在色谱分析及质谱碎片的重复性方面有明显优势^[20],各分析技术优缺点见表1。

表1 不同分析技术优缺点比较

Table 1 Comparison of advantages and disadvantages of different analytical techniques

| 分析技术 | 优点 | 缺点 | 适用范围 |
|-------|-----------|------------|--------|
| IR | 无损,绿色 | 对样品有要求 | 水分低的样品 |
| NMR | 快速、无损、重现性 | 精确度不高,仪器昂贵 | 广泛应用 |
| GC-MS | 精密度高、灵敏度高 | 不可用于固体 | 挥发性物质 |
| LC-MS | 精密度高、灵敏度高 | 无全面的数据库 | 广泛应用 |

1.2.3 代谢组学的数据分析

代谢组数据的基本分析流程包括数据的预处理和数据统计分析等主要步骤。数据预处理可以减少随机误差,提高数据分析的准确性。数据预处理主要包括降低噪声、

校正基线、归一化、数据标准化等^[21]。随着代谢组学的发展,预处理的方法也有了新进展。邓魁等^[22]创造出了一种新的二维最大重叠离散小波变换(maximal overlap discrete wavelet transform, MODWT)预处理方法。

目前数据分析常用的两类算法是非监督法和监督方法。非监督方法代表是主成分分析(principal component analysis, PCA)。监督法最常见的是偏最小二乘法(partial least squares regressions, PLS)和以PLS为基础的分析方法,如偏最小二乘判别分析(partial least squares discriminant analysis, PLS-DA)、基于正交信号校正的偏最小二乘判别分析(orthogonal partial least squares discriminant analysis, OPLS-DA)^[23]。李俊南等^[24]在OPLS的基础上发展出了校正交偏最小二乘方法(kernel orthogonal projections to latent structure, KOPLS)提高模型预测能力和改善可视化效果。随着研究深入,代谢组学不再拘泥于横断面研究,越来越多的研究获得了包含时间因素的动态代谢组数据,因此传统分析方法不再适用,从而发展出动态代谢组学数据分析方法。

2 GC-MS在农产品产地溯源中的应用

2.1 肉及奶类农产品

受温度、湿度、日照、降雨和土壤等因素的影响,生物体氨基酸、脂肪酸组成和含量与品种、年龄、养殖环境等因素有关,而相对于品种和年龄,受到地理位置与环境的影响更为显著^[25]。因此,脂肪酸、氨基酸常被用来作为食品产地溯源的指标。GC-MS是目前脂肪酸分析的主要方法,能够对大部分脂肪酸进行定性定量分析。EISENSTECKEN等^[26]用GC-MS方法研究了来自6个欧洲地区牛奶的脂肪酸组成。应用主成分、偏最小二乘判别法和化学相似性富集分析法,实现了地理区域的判别。吴鹏等^[27]利用GC-MS测定了9个产地的156个仿刺参样品的氨基酸含量与氨基酸碳稳定同位素。通过主成分分析、交叉验证,选取5个主成分作为氨基酸含量和氨基酸碳稳定同位素模型的输入。最后利用集成学习汇集单体分类器的优势,构建了一种融合多源数据处理方法的仿刺参产地信息认证方法,模型的平均准确率为99.67%。

相比于食物的味道和质地,挥发性风味是更能区别肉类食品的重要质量特征^[28]。肉制品产生风味物质经历了一个较为复杂的过程,涉及多种风味前体物质、中间产物以及它们之间相互作用的产物。目前对风味成分提取所采用的方法主要有同时蒸馏萃取、吹扫冷阱捕集和固相微萃取(solid phase micro extraction, SPME)等。其中SPME技术克服了以前传统的样品预处理技术的缺陷,它无需溶剂和复杂装置,能直接从液体或固体样品中采集挥发性的化合物。朱青云等^[29]采用顶空-SPME-GC-MS技术分析鉴定不

同地区的牦牛挥发性风味成分。从中鉴定出 34 种挥发性风味成分。对牦牛肉产地的主成分分析结果显示 30 份牦牛肉样品可以按照产地和草场类型划分为 3 类,实现了对牦牛肉的产地鉴别。水产品同肉类一样,风味不是由单一物质作用产生,而是多种不同组分在数量上细微平衡的结果,具有组分种类多、含量极微、稳定性差等特点^[30]。因此,在研究时常使用固相微萃取结合气相色谱质谱联用技术对水产品的挥发性风物物质进行提取研究。赵勇等^[31]采用 SPME-GC-MS 检测不同产地三文鱼中的挥发性风味成分,发现醛类化合物和碳氢类化合物是三文鱼挥发性风味成分的主要组成,并且可作为特征指标对三文鱼产地进行区分。FU 等^[32]利用电子鼻指纹图谱和顶空-SPME-GC-MS 技术对不同产地鱼露中挥发性成分进行分类的方法,并利用 2 种人工神经网络对鱼露产地进行预测。结果在 5 种产地的鱼露中共鉴定出 94 种挥发性化合物,对数据进行主成分分析和载荷分析,可以很好地对不同产地的鱼露进行分类。最后,采用 2 种人工神经网络对鱼露的来源进行预测,预测准确率均达到 93.33%。

2.2 谷物类农产品

产地溯源是谷物真伪鉴别的重要研究内容之一。谷物食品挥发性风味物质成分复杂,种类繁多,既是谷物食品味道形成的主要因素,又是消费者对谷物食品品质和接受度评价的重要指标,不同产地、不同品种、不同成熟期的谷物挥发性风味化合物的成分和含量有很大差别^[33]。CH 等^[34]利用顶空-SPME-GCMS 对不同产地的水稻进行产地差异的研究,结果发现不同产地水稻的挥发性风味物质有很大的差异性。DE-FLAVIIS 等^[35]优化了基于 SPME-GC-MS 联用的分析方法,对 6 个不同地区收获的小麦品种进行了检测,共鉴定出 158 种挥发性风味物质,其中 98 种为新发现的。利用 PLS-DA 对不同产地和品种的小麦进行分类,识别出最具判别性的挥发性风味物质,为研究小麦产地对品质的影响提供依据。WADOOD 等^[36]采用顶空-SPME-GC-MS 技术建立了一种中国冬小麦地理来源分类的分析方法。在对 3 个地区小麦样品进行检测后发现了 32 种主要挥发性风味物质,并且其峰面积统计发现不同地区和品种之间存在显著差异,成功构建了基于线性判别分析的品种和地区分类模型,此模型的正确分类率分别为 90%和 100%。LIM 等^[37]采用顶空-SPME-GC-MS 对韩国和中国的水稻样品进行了地理识别。结合基于 PLS-DA 的特征选择与非配对 t 检验和微阵列显著性分析发现了 12 特征生物标志物。其中己醛和 1-己醇已被证实与栽培环境和贮藏条件有关,是区分产地的特征化合物。

2.3 橄榄油

橄榄油原产于地中海沿岸的西班牙、希腊等国家,距今已有 4000 多年的历史。橄榄油含有比大多数植物油都高

的单不饱和脂肪酸及适当的多不饱和脂肪酸,被视为最好的保健油^[38]。根据最终品质,欧美国家将橄榄油分为 4 类:特级初榨橄榄油(extra virgin olive oil, EVOO)、初榨橄榄油(virgin oil, VOO)、精炼橄榄油(refined olive oil, ROO)、橄榄渣油(pomace olive oil, POO)^[39]。EVOO 和 VOO 的地理来源验证对于保护消费者免受误导信息是至关重要的。许文东等^[40]发现国内外不同产地橄榄油的脂肪酸组成基本相同,主要脂肪酸含量的变异系数均在 0.3%下,因此脂肪酸不能作为橄榄油产地鉴别的指标。测定挥发性组分的化学指纹图谱,通过判别分析鉴定 EVOO 的油料产地是常用方法。QUINTANILLA-CASAS 等^[41]研究了半萜烯(semiterpene hydrocarbons, SHS)作为 EVOO 地理来源的标记化合物的可能性,并比较目标剖面和指纹识别方法辨别产地的鉴别效率。采用顶空-SPME-GC-MS 对来自 7 个国家的 EVOOs 进行了研究。结合 PLS-DA 和交叉验证。发现指纹法的正确分类率(100%)高于剖面法(45.5%~100%)。这些结果证实了 SHS 能够作为 EVOO 地理来源标记,并确立了指纹图谱是目前处理 SHS 分析数据最有效的方法。结合不同的分析技术,分析鉴别橄榄油的代谢产物,也是橄榄油产地鉴别的常用手段。REVELOU^[42]建立了傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)和 SPME-GC-MS 技术结合的特征选择算法和分类方法,区别鉴定希腊橄榄油和其他产地橄榄油。通过 GC-MS 分析筛选出 5 种烃类和 1 种酯类,作为区分希腊橄榄油和非希腊橄榄油的特征化合物。并且此种联用方法的区识别精确率为 96.1%。上述实验证明,GC-MS 技术及其相关联用技术结合适当的特征选择算法和分类方法是鉴别橄榄油产地的有力工具。该方法可用于工业环境中橄榄油中植物来源的测定。

2.4 水果蔬菜类农产品

果蔬中含有丰富的维生素、矿物质、微量元素及膳食纤维等成分,具有抗氧化、抗病、调节机体免疫系统等功能^[43]。果蔬中的香气成分主要是醛类、酯类及芳香族化合物等风味物质,这些风味物质的含量与构成是区分不同产地、不同品种果蔬的重要依据与指标。金润楠等^[44]采用顶空-SPME-GC-MS 技术结合气味活度值(odor activity value, OAV)和主成分分析方法,对我国 3 个产地的温州蜜柑香气差异进行比较分析。结果表明,产地对温州蜜柑香气成分均有显著影响。发现样本在酯类、醚类和芳香族类物质相对含量上存在产地规律性差异;选取特征成分做主成分分析,能够很好地将样品来源区分开,实现产地鉴别。涂勋良等^[45]采用 GC-MS 对四川、云南、广东 3 个柠檬主要产地的新鲜尤力克果皮精油进行比较研究。先采用水蒸气蒸馏法提取精油,再结合 GC-MS 进行测定分析。这 3 类柠檬样品均以萜烯类、醇类和醛类为主,但醇类和醛类存在明显

差异;共有成分20种。比较发现3个产地柠檬样品间所含成分种类和含量存在显著差异,可作为彼此间相互区分的重要特征。BEGHE等^[46]研究首次采用顶空-SPME-GC-MS对意大利北部和黑山南部地区20种石榴汁的挥发性成分进行了分析。其中挥发性化合物57种,主要为醇类、醛类和萜类化合物。采用化学计量学分析方法,根据产地对石榴样品进行了聚类,并对不同产地的石榴挥发性成分进行了鉴别,表明利用挥发性成分图谱鉴别不同产地的石榴生态型是一种很有前景的方法。

2.5 茶类农产品

香气是茶叶品质的重要体现,也是捕获和培养消费者忠诚度的重要因素,它对茶叶品质的贡献率达25%~40%^[47]。检测茶叶的挥发性风味成分,可实现茶叶的产地溯源。但由于茶叶中香气物质含量低,物质种类繁多,受热容易转化,故提取茶香物质面临诸多挑战。目前最常用提取方法是顶空-SPME。YE等^[48]采用顶空固相微萃取法提取绿茶干茶叶中的VOCs,然后进行GC-MS分析进行不同产地的鉴别。通过主成分分析、聚类分析和线性判别分析,对不同产地的茶叶样品进行了VOCs的GC-MS分析。结果表明,不同产地绿茶的VOCs含量显著不同。该方法可用于不同产地绿茶样品的鉴别,具有较高的可靠性。YANG等^[49]建立了红外辅助萃取-顶空固相微萃取-气相色谱质谱联用技术快速测定绿茶中挥发性成分的方法。从不同产地的绿茶样品中鉴定出82种挥发性化合物。与传统的水浴加热方法相比,该方法具有显著的缩短分析时间和提高分析效率的优点。此外,通过PLS-DA对绿茶的挥发性成分进行了有效的分类,识别出12个潜在的特征风味化合物。研究结果表明,应用红外辅助萃取-顶空固相微萃取-气相色谱质谱联用技术结合多变量分析,可有效评价不同茶叶品种的地理可追溯性。WU等^[50]采用顶空-SPME-GC-MS对云南五良和景迈两大茶山的普洱茶进行了识别分析。通过对20种普洱茶的挥发性成分进行了提取和鉴定。在20种普洱茶中鉴定出63种挥发物,并观察了它们之间的化合物组成差异。通过指纹图谱相似度分析,结合主成分分析和聚类分析,成功地对20种普洱茶的挥发性特征进行了区分。

2.6 蜂蜜

蜂蜜因其具有的令人愉悦的甜味和丰富的营养价值而深受广大消费者喜爱,然而市场上频繁出现蜂蜜掺假和以次充好的现象,严重损害消费者的利益。因此,鉴定和验证蜂蜜产地溯源对蜂蜜的质量品质至关重要。蜂蜜中的香气物质是区分蜂蜜产地的特征指标之一,发现与蜂蜜产地密切相关的特定挥发性化合物有利于鉴别蜂蜜的地理源鉴定^[51]。TAHIR等^[52]采用比色传感器阵列、顶空-SPME-GC-MS和描述性感官分析等方法对不同植物来源

的蜂蜜品种进行了香气分析。共鉴定出58种芳香化合物。选取20个活性化合物作为重点化合物对蜂蜜的香气进行了表征,利用多元分析,实现了对蜂蜜的产地来源识别。该实验表明顶空-SPME-GC-MS和比色传感器阵列技术具有快速、简便、成本低等优点,能有效地对蜂蜜进行鉴别。上述实验说明,挥发性成分是区分不同产地蜂蜜的有力工具,可利用顶空-SPME-GC-MS技术检测蜂蜜的挥发性成分,从而达到产地溯源的目的。

3 总结与展望

目前,GC-MS分析技术已逐渐成为农作物产地溯源的有力工具,随着人们对优质农产品的需求不断提高,对农产品产地溯源技术的要求也越来越高。但是目前GC-MS仪器条件要求严格,因此要求GC-MS技术在未来朝着微型化、高分辨率、高灵敏度和高稳定性方向发展。由于农产品风味物质影响因素复杂,单一的技术已经无法满足对农产品的产地溯源要求,因此越来越多的学者致力于发掘多技术融合的方法来实现产地溯源研究。相应的,对于数据处理的也有着更高的要求。

针对上述问题,今后需在提高GC-MS分辨率的基础上,建立统一的数据分析方法;将多种产地溯源技术与GC-MS相结合,整合分析不同产地的地理标志代谢物,以规范农产品市场,保障食品安全。

参考文献

- [1] 孙晓明,陈小龙,余向阳,等.基于近红外光谱分析技术的水蜜桃产地溯源[J].江苏农业学报,2020,36(2):507-512.
SUN XM, CHEN XL, YU XY, *et al.* Origin traceability of juicy peach based on near infrared spectroscopy [J]. Jiangsu J Agric Sci, 2020, 36(2): 507-512.
- [2] 马腾,孙传恒,李文勇,等.基于NB-IoT的农产品原产地可信溯源系统设计及实现[J].中国农业科技导报,2019,21(12):58-67.
MA T, SUN CH, LI WY, *et al.* Design and implementation of trusted traceability system of agricultural products origin based on Nb IOT [J]. J Agric Sci Technol, 2019, 21(12): 58-67.
- [3] 钱丽丽,于果,迟晓星,等.农产品产地溯源技术研究进展[J].食品工业,2018,39(1):246-249.
QIAN LL, YU G, CHI XX, *et al.* Research progress on origin traceability technology of agricultural products [J]. Food Ind, 2018, 39(1): 246-249.
- [4] LI J, REN L, SUN G, *et al.* Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and its application in metabonomics [J]. Chin J Biotechnol, 2013, 29(4): 434-446.
- [5] ROCHFORD S. Metabolomics reviewed: A new "omics" platform technology for systems biology and implications for natural products research [J]. J Nat Prod, 2005, 68(12): 1813-1820.
- [6] 郝杰,姜洁,毛婷,等.代谢组学技术在食品安全风险监测中的研究进展[J].食品安全质量检测学报,2017,8(7):2587-2595.
HAO J, JIANG J, MAO T, *et al.* Research progress of metabonomics technology in food safety risk monitoring [J]. J Food Saf Qual, 2017, 8(7): 2587-2595.

- [7] 赵丹, 杜仁鹏, 刘鹏飞, 等. 代谢组学技术在植物源性食品研究中的应用研究进展[J]. 食品科学, 2015, (3): 212-216.
ZHAO D, DU RP, LIU PF, *et al.* Application of metabonomics technology in plant derived food research [J]. Food Sci, 2015, (3): 212-216.
- [8] 俞邱豪, 张九凯, 叶兴乾, 等. 基于代谢组学的食品真实属性鉴别研究进展[J]. 色谱, 2016, 34(7): 657-664.
YU QH, ZHANG JK, YE XQ, *et al.* Research progress of food authenticity identification based on metabonomics [J]. Chin J Chromatogr, 2016, 34(7): 657-664.
- [9] DETTMER K, ARONOV PA, HAMMOCK BD. Mass spectrometry-based metabolomics [J]. Mass Spectr Rev, 2007, 26(1): 51-78.
- [10] 李婷婷, 邢燕, 王钟. 食品理化检验中样品前处理方法分析[J]. 现代食品, 2020, (14): 126-128.
LI TT, XING Y, WANG Z. Analysis of sample pretreatment methods in food physical and chemical inspection [J]. Mod Food, 2020, (14): 126-128.
- [11] 许彦阳, 姚桂晓, 刘平香, 等. 代谢组学在农产品营养品质检测分析中的应用[J]. 中国农业科学, 2019, 52(18): 3163-3176.
XU YY, YAO GX, LIU PX, *et al.* Application of metabonomics in detection and analysis of nutritional quality of agricultural products [J]. Sci Agric Sin, 2019, 52(18): 3163-3176.
- [12] CHEN H, TAN C, LIN Z. Identification of ginseng according to geographical origin by near-infrared spectroscopy and pattern recognition [J]. Vibrat Spectr, 2020, 110: 103149.
- [13] ZHUANG X, WANG L, CHEN Q, *et al.* Identification of green tea origins by near-infrared (NIR) spectroscopy and different regression tools [J]. Sci China-Technol Sci, 2017, 60(1): 84-90.
- [14] PEI Y, ZUO Z, ZHANG Q, *et al.* Data fusion of Fourier transform mid-infrared (MIR) and near-infrared (nir) spectroscopies to identify geographical origin of wild paris polyphylla var. yunnanensis [J]. Molecules, 2019, 24(14): 2414-2559.
- [15] 刘纯友, 马美湖, 王庆玲, 等. 核磁共振技术在食品脂质研究中的应用新进展[J]. 食品工业科技, 2017, 38(12): 342-346.
LIU CY, MA MH, WANG QL, *et al.* Application of nuclear magnetic resonance technology in food lipid research [J]. Sci Technol Food Ind, 2017, 38(12): 342-346.
- [16] SCIUBBA F, CAPUANI G, DI COCCO ME, *et al.* Nuclear magnetic resonance analysis of water soluble metabolites allows the geographic discrimination of pistachios (*Pistacia vera*) [J]. Food Res Int, 2014, 62: 66-73.
- [17] ZHENG X, ZHAO Y, WU H, *et al.* Origin identification and quantitative analysis of honeys by nuclear magnetic resonance and chemometric techniques [J]. Food Anal Methods, 2016, 9(6): 1470-1479.
- [18] 缪璐欢, 杜静芳, 白凤翎, 等. 代谢组学在发酵食品有毒代谢产物分析中的研究进展[J]. 食品工业科技, 2016, 37(5): 388-393.
MIAO LH, DU JF, BAI FL, *et al.* Research progress of metabonomics in the analysis of toxic metabolites in fermented food [J]. Sci Technol Food Ind, 2016, 37(5): 388-393.
- [19] 徐天润, 刘心昱, 许国旺. 基于液相色谱-质谱联用技术的代谢组学分析方法研究进展[J]. 分析测试学报, 2020, 39(1): 10-18.
XU TR, LIU XY, XU GW. Research progress of metabonomics analysis methods based on liquid chromatography-mass spectrometry [J]. J Instr Anal, 2020, 39(1): 10-18.
- [20] 陈娇, 周佳, 韦双双, 等. 基于气相色谱-质谱联用技术的痛风病人血清代谢特征分析[J]. 分析测试学报, 2016, 35(2): 137-142.
CHEN J, ZHOU J, WEI SS, *et al.* Introduction of dynamic metabonomics data analysis of serum metabolic characteristics of gout patients based on gas chromatography-mass spectrometry [J]. J Instr Anal, 2016, 35(2): 137-142.
- [21] 申国安, 段礼新, 漆小泉. 植物代谢组学数据分析和数据库[J]. 生命科学, 2015, 27(8): 995-999.
SHEN GA, DUAN LX, QI XX. Data analysis and database of plant metabonomics [J]. Chin Bull Life Sci, 2015, 27(8): 995-999.
- [22] 邓魁, 李贞子, 侯艳, 等. 基于二维最大重叠离散小波变换的代谢组质谱数据的预处理方法[J]. 中国卫生统计, 2017, 34(6): 850-852.
DENG K, LI ZZ, HOU Y, *et al.* Preprocessing method of metabolomic mass spectrometry data based on two dimensional maximum overlap discrete wavelet transform [J]. Chin J Health Statist, 2017, 34(6): 850-852.
- [23] WORLEY B, POWERS R. Multivariate analysis in metabolomics [J]. Curr Metabol, 2013, 1(1): 92-107.
- [24] 李俊南, 侯艳, 李康. 核正交偏最小二乘在代谢组学数据分析中的应用[J]. 中国卫生统计, 2015, 32(1): 14-17.
LI JN, HOU Y, LI K. Application of kernel orthogonal partial least squares in metabonomics data analysis [J]. Chin J Health Statist, 2015, 32(1): 14-17.
- [25] 魏益民, 郭波莉, 魏帅, 等. 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.
WEI YM, GUO BL, WEI S, *et al.* Research and application of food origin traceability and confirmation technology [J]. Sci Agric Sin, 2012, 45(24): 5073-5081.
- [26] EISENSTECKEN D, STANSTRUP J, ROBATSCHER P, *et al.* Fatty acid profiling of bovine milk and cheese from six European areas by GC-FID and GC-MS [J]. Int J Dairy Technol, 2020. DOI: 10.1111/1471-0307.12749
- [27] 吴鹏, 李颖, 刘瑀, 等. 基于氨基酸的仿刺参产地信息认证方法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(9): 2809-2814.
WU P, LI Y, LIU Y, *et al.* Research on origin information authentication method of *Apostichopus japonicus* based on amino acid [J]. Spectr Spectral Anal, 2020, 40(9): 2809-2814.
- [28] BEGHE D, CIRLINI M, BENEVENTI E, *et al.* Volatile profile of Italian and Montenegrine pomegranate juices for geographical origin classification [J]. Eur Food Res Technol, 2021, (247): 211-220.
- [29] 朱青云, 李玉林, 谭亮, 等. 顶空固相微萃取-气质联用技术分析青海省不同产地牦牛肉中挥发性风味成分[J]. 动物营养学报, 2020, 32(6): 2831-2849.
ZHU QY, LI YL, TAN L, *et al.* Analysis of volatile flavor components in yak meat from different areas of Qinghai province by headspace solid phase microextraction gas chromatography mass spectrometry [J]. Chin J Animal Nutr, 2020, 32(6): 2831-2849.
- [30] 李博恩, 仇玉洁, 李晓月, 等. 基于SPME技术的水产品风味化学研究进展[J]. 农学学报, 2018, 8(11): 62-67.
LI BE, QIU YY, LI XY, *et al.* Research Progress on flavor chemistry of aquatic products based on SPME technology [J]. J Agric, 2018, 8(11): 62-67.
- [31] 赵勇, 蒋东丰, 朱克卫, 等. 不同产地进口三文鱼挥发风味物质组成特征研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(3): 734-744.
ZHAO Y, JIANG DF, ZHU KW, *et al.* Study on volatile flavor components of imported salmon from different habitats [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(3): 734-744.

- [32] FU A, MEI H, ZHOU H, *et al.* Classification of fish sauce origin by means of electronic nose fingerprint and gas chromatography-mass spectrometry of volatile compounds [J]. *Curr Anal Chem*, 2020, 16(2): 166–175.
- [33] 苗裕芯, 孙莹, 石长波, 等. 顶空固相萃取气质联用技术在谷物食品中的应用研究进展[J]. *食品研究与开发*, 2020, 41(4): 219–224.
MIAO RR, SUN Y, SHI CB, *et al.* Research progress on application of headspace solid phase microextraction gas chromatography mass spectrometry in cereal food [J]. *Food Res Dev*, 2020, 41(4): 219–224.
- [34] CH R, CHEVALLIER O, MCCARRON P, *et al.* Metabolomic fingerprinting of volatile organic compounds for the geographical discrimination of rice samples from China, Vietnam and India [J]. *Food Chem*, 2021, 334: 127553.
- [35] DE-FLAVIIS R, SACCHETTI G, MASTROCOLA D. Wheat classification according to its origin by an implemented volatile organic compounds analysis [J]. *Food Chem*, 2020, 341(Pt 1): 128217.
- [36] WADOOD SA, GUO B, ZHANG X, *et al.* Geographical discrimination of Chinese winter wheat using volatile compound analysis by HS-SPME/GC-MS coupled with multivariate statistical analysis [J]. *J Mass Spectr*, 2019, 55(1). DOI: 10.1002/jms.4453
- [37] LIM DK, MO C, LEE D, *et al.* Non-destructive profiling of volatile organic compounds using HS-SPME/GC-MS and its application for the geographical discrimination of white rice [J]. *J Food Drug Anal*, 2018, 26(1): 260–267.
- [38] 田维芬, 周君, 明庭红, 等. 基于电子鼻和 GC-MS 的不同品牌橄榄油挥发性风味物质研究[J]. *食品工业科技*, 2017, 38(7): 285–292.
TIAN WF, ZHOU J, MING TH, *et al.* Study on volatile flavor compounds of different brands of olive oil based on electronic nose and GC-MS [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2017, 38(7): 285–292.
- [39] 吴兴泉, 申美顿, 陈士华, 等. 特级初榨橄榄油的溯源及掺伪鉴定技术研究进展[J]. *粮食与油脂*, 2018, 31(7): 1–3.
WU XQ, SHEN MD, CHEN SH, *et al.* Research progress on traceability and adulteration identification technology of extra virgin olive oil [J]. *Cere Oils*, 2018, 31(7): 1–3.
- [40] 许文东, 蔡鸿飞, 刘菊妍, 等. 不同产地橄榄油的脂肪酸及反式脂肪酸成分研究[J]. *临床医药文献杂志(电子版)*, 2016, 3(46): 9104–9105.
XU WD, KAO HF, LIU JY, *et al.* Fatty acids and trans fatty acids in olive oil from different regions [J]. *Electr J Clin Med Literat*, 2016, 3(46): 9104–9105.
- [41] QUINTANILLA-CASAS B, BERTIN S, LEIK K, *et al.* Profiling versus fingerprinting analysis of sesquiterpene hydrocarbons for the geographical authentication of extra virgin olive oils [J]. *Food Chem*, 2020, 307: 125556.
- [42] REVELOU P, PAPPAS C, KAKOURI E, *et al.* Discrimination of botanical origin of olive oil from selected Greek cultivars by SPME-GC-MS and ATR-FTIR spectroscopy combined with chemometrics [J]. *J Sci Food Agric*, 2020. DOI: 10.1002/jsfa.10932
- [43] 汤泽波, 冯涛, 庄海宁. 大宗水果风味物质的研究进展[J]. *中国果菜*, 2020, 40(6): 2–9.
TANG ZB, FENG T, ZHUANG HN. Research progress of flavor compounds in bulk fruits [J]. *China Fruit Veg*, 2020, 40(6): 2–9.
- [44] 金润楠, 李子函, 赵开丽, 等. 基于气质联用的不同产地温州蜜柑香气成分比较分析[J]. *食品与发酵工业*, 2020, 46(2): 252–260.
JIN RN, LI ZH, ZHAO KL, *et al.* Comparative analysis of aroma components of satsuma mandarin from different producing areas by GC-MS [J]. *Food Ferment Ind*, 2020, 46(2): 252–260.
- [45] 涂勋良, 吕秀兰, 李亚波, 等. 不同产地尤力克柠檬果皮精油成分对比分析[J]. *食品与机械*, 2016, 32(4): 52–56.
TU XL, LV XL, LI YB, *et al.* Comparative analysis of essential oil components in pericarp of eureka lemon from different producing areas [J]. *Food Mach*, 2016, 32(4): 52–56.
- [46] BEGHE D, CIRLINI M, BENEVENTI E, *et al.* Volatile profile of Italian and montenegrine pomegranate juices for geographical origin classification [J]. *Eur Food Res Technol*, 2020, 247: 211–220.
- [47] 汤莎莎, 芦晨阳, 周君, 等. 基于电子鼻和 HS-SPME-GC-MS 技术解析乌牛早茶的挥发性风味物质[J]. *食品工业科技*, 2018, 39(14): 223–230.
YANG SS, LV CY, ZHOU J, *et al.* Analysis of volatile flavor compounds in wuniuzaocha based on electronic nose and HS-SPME-GC-MS [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2018, 39(14): 223–230.
- [48] YE N, ZHANG L, GU X. Discrimination of green teas from different geographical origins by using HS-SPME/GC-MS and pattern recognition methods [J]. *Food Anal Methods*, 2012, 5(4): 856–860.
- [49] YANG Y, YIN H, YUAN H, *et al.* Characterization of the volatile components in green tea by IRAE-HS-SPME/GC-MS combined with multivariate analysis [J]. *PLoS One*, 2018, 13(3): e01933933.
- [50] WU Y, LV S, WANG C, *et al.* Comparative analysis of volatiles difference of Yunnan sun-dried Pu-erh green tea from different tea mountains: Jingmai and Wuliang mountain by chemical fingerprint similarity combined with principal component analysis and cluster analysis [J]. *Chem Cent J*, 2016, 10(1): 11.
- [51] 梁馨文, 李强强, 王凯, 等. 蜂蜜溯源特征标记物研究进展[J]. *食品科学*, 2018, 39(15): 343–348.
LIANG XW, LI QW, WANG K, *et al.* Research progress of honey traceability markers [J]. *Food Sci*, 2018, 39(15): 343–348.
- [52] TAHIR HE, ZOU X, HUANG X, *et al.* Discrimination of honeys using colorimetric sensor arrays, sensory analysis and gas chromatography techniques [J]. *Food Chem*, 2016, 206: 37–43.

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介



张丽君, 硕士, 主要研究食品加工与安全检测。

E-mail: 1562285809@qq.com



张文, 副教授, 主要研究方向为食品品质与安全检测。

E-mail: wenzhang@swust.edu.cn