

液相色谱-高分辨质谱技术在食品掺假鉴别研究中的应用

王冰峰^{1,2}, 徐雷^{1,2}, 徐贞贞^{1,*}, 陈爱亮¹, 杨曙明¹, 廖小军²

(1.中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 农业农村部农产品质量安全重点实验室, 北京 100081;

2.中国农业大学食品科学与营养工程学院, 食品非热加工北京市重点实验室, 农业农村部果蔬加工重点实验室, 国家果蔬加工工程技术研究中心, 北京 100083)

摘要: 食品欺诈是指蓄意对食品进行虚假描述, 造成该食品的宣称与其真实属性不符的行为。食品掺假是食品欺诈最为常见的表现形式。在众多食品欺诈事件中, 所占比例较大的是冒充、稀释、非法添加和非标注成分这4类掺假行为。随着食品加工方式的多样化、贸易的全球化和供应链的复杂化, 食品掺假愈发隐蔽, 难以用常规靶向分析手段实现掺假鉴别, 因此, 非靶向分析技术逐渐成为食品掺假鉴别研究的热点。综上, 本文重点综述了基于液相色谱串联高分辨质谱的组学分析技术在食品掺假鉴别研究领域的应用。

关键词: 食品欺诈; 食品掺假; 液相色谱; 高分辨质谱

Recent Progress in the Application of Liquid Chromatography-High Resolution Mass Spectrometry in the Identification of Food Adulteration: A Review

WANG Bingfeng^{1,2}, XU Lei^{1,2}, XU Zhenzhen^{1,*}, CHEN Ailiang¹, YANG Shuming¹, LIAO Xiaojun²

(1. Key Laboratory of Agro-food Safety and Quality, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Institute of Quality Standard and Testing Technology for Agro-products, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China;

2. Beijing Key Laboratory for Food Nonthermal Processing, Key Laboratory of Fruit and Vegetable Processing, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, National Research Center of Fruit and Vegetable Processing Engineering, College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract: Food fraud refers to the act of deliberately misdescribing foods and making claims inconsistent with the true attributes. Food adulteration is the most common form of food fraud. Four kinds of adulteration behaviors, namely counterfeiting, dilution, illegal addition and mislabeling of ingredients, account for a large proportion of the numerous food fraud incidents. With the diversification of food processing methods, the globalization of food trade and the complication of the food supply chain, food adulteration is becoming more and more hidden, making it difficult to identify food adulteration by conventional targeted analysis methods. Therefore, non-targeted analysis technology has gradually become more and more popular in the field of food adulteration identification. In this review, the application of omics technology based on liquid chromatogram-high resolution mass spectrometry in food adulteration identification is summarized.

Keywords: food fraud; food adulteration; liquid chromatography; high resolution mass spectrometry

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20200325-371

中图分类号: TS207.7

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2021)07-0301-10

引文格式:

王冰峰, 徐雷, 徐贞贞, 等. 液相色谱-高分辨质谱技术在食品掺假鉴别研究中的应用[J]. 食品科学, 2021, 42(7): 301-310. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20200325-371. <http://www.spkx.net.cn>

收稿日期: 2020-03-25

基金项目: “十三五”国家重点研发计划重点专项(2017YFF0211302)

第一作者简介: 王冰峰(1993—)(ORCID: 0000-0001-9697-3963), 女, 硕士研究生, 研究方向为营养与食品安全。

E-mail: 376175523@qq.com

*通信作者简介: 徐贞贞(1985—)(ORCID: 0000-0003-4111-3530), 女, 副研究员, 博士, 研究方向为食品质量与安全。

E-mail: xuzhenzhen@caas.cn

WANG Bingfeng, XU Lei, XU Zhenzhen, et al. Recent progress in the application of liquid chromatography-high resolution mass spectrometry in the identification of food adulteration: a review[J]. Food Science, 2021, 42(7): 301-310. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-20200325-371. <http://www.spkx.net.cn>

根据全球食品安全倡议的定义^[1], 食品欺诈是指蓄意对食品进行虚假描述, 造成该食品的宣称与其真实属性不符的行为。每年由于食品欺诈给全球食品工业所带来的直接经济损失高达300~400亿美元。目前欧盟针对食品欺诈与食品安全、食品质量及食品防御等食品质量安全研究领域的相关概念进行了更为明确的界定: 大多非恶意行为带来的问题属于食品安全和质量的范畴, 其中损害消费者健康的为安全问题, 如食源性传染病等, 其他对消费者身体健康无害, 但可能带来其他如经济利益损失的属于质量问题; 而蓄意造成危害的则属于食品防御和食品欺诈的范畴, 其中主观意愿为损害他人的属于食品防御的范畴, 而以获取经济利益为主的行为更多的界定为食品欺诈。同时, 这些概念并非相互独立, 而是存在交集(图1)。

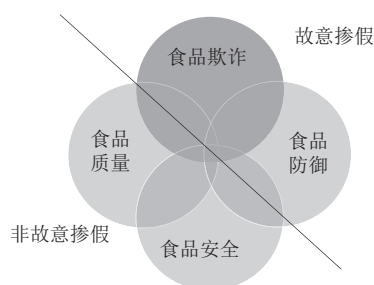


图1 食品欺诈、食品防御、食品安全和食品质量之间的差异^[1]

Fig. 1 Differences between food fraud, food defense, food safety and food quality^[1]

早在18世纪的英国就出现了用铜化合物染色的腌黄瓜、掺有朱砂和红丹的毒糖果等食品欺诈事件。随着工业化的加速发展, 食品欺诈愈发常见, 安全问题日益突出^[2]。世界各国都相继出现了食品欺诈事件(表1), 部分国家甚至出现因食品掺假导致的重大食品安全事故。食品欺诈事件的频发, 严重影响了食品的真实性, 损坏了企业的品牌信誉, 削弱了消费者信心, 甚至影响了人类安全与健康。

表1 全球部分食品欺诈事件
Table 1 Selected global food fraud incidents

年份	国家	食品	事件概述	参考文献
1981	西班牙	菜籽油	有毒菜籽油, 致300多人死亡	[3]
1985	德国	红酒	从澳大利亚进口的红酒中加入二乙二醇, 3600万瓶被销毁	[4]
2004	英国、法国	辣椒粉	进口的印度辣椒粉中发现苏丹红1号	[5]
2007	墨西哥	猪肉	200余人因食用含瘦肉精的猪肉中毒	[6]
2008	中国	婴幼儿奶粉	三聚氰胺事件, 约30万婴幼儿患肾结石, 至少6人死亡	[7]
2012	印度	牛奶	本国69%的牛奶存在掺假情况	[8]
2013	欧洲	牛肉	20多个国家超市中的牛肉汉堡含有马肉成分	[9]
2014	意大利	橄榄油	使用非初榨橄榄油代替初榨橄榄油进行销售	[10]
2017	意大利、法国	红酒	低品质红酒冒充高端品牌红酒, 非酒庄酒冒充酒庄酒	[11]

全球食品安全倡议食品欺诈智库^[1]将食品欺诈的7种不同类型进行了阐述, 并进一步明确了食品掺假行为和其他食品欺诈行为的区别(图2)。食品掺假行为包括冒充、稀释、违法添加和非标注成分。冒充即使用一种营养物质、成分或食物的一部分(通常为低价值)替换另一种营养物质、成分或食物的一部分(通常为高价值)的行为; 稀释是将高价值产品与低价值产品混合后作为高价值产品的行为; 非法添加是向食品中添加未知或禁止使用的化合物的行为; 非标注成分是指隐藏食品成分或添加低品质产品的过程。其他食品欺诈行为还包括假冒、非授权经销等灰色市场行为及虚假标注。食品掺假是食品欺诈的最为常见的表现形式, 乳制品、果汁、海鲜、橄榄油、辣椒、咖啡及茶、有机食品和蜂蜜是食品掺假最为常见的8类产品^[12], 目前开展食品掺假鉴别研究是全球食品质量安全领域的热点。

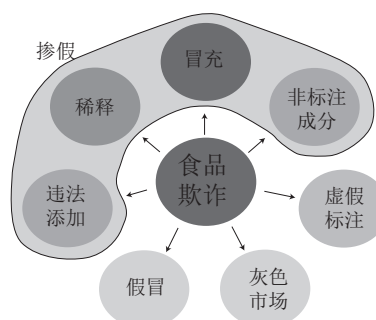


图2 食品欺诈的类型^[1]

Fig. 2 Types of food fraud^[1]

1 食品掺假鉴别研究概况

通常情况下, 食品掺假鉴别研究是指综合运用物理、化学、生物等学科的技术手段, 对食品掺假进行识别研判^[13-14]。在分析技术层面, 分子分析、荧光光谱分析、元素分析、同位素分析、色谱分析、核磁共振分析、感官评价等技术均已被用于食品掺假鉴别的研究。在分析对象角度层面, 随着分析仪器手段的发展, 开展食品掺假研究主要聚焦在痕量稀有元素、标志性微生物、代谢组学及感官差异分析4个方面^[15]。元素分析多针对地理标志食品, 微生物表征一般适用于未加工的食品原料或发酵食品, 这两类技术重点应用于可食农产品、食品加工原料或部分地理标志性的加工食品和发酵食品真实性的研究中; 代谢组学分析则多针对食品体系内所有低分子质量代谢产物同时进行定性和定量分析, 感官差异分析的

本质也源自食品体系内的各类小分子代谢物的差异,这两类技术应用范围更广,可同时应用于食品原料和加工食品,更适合复杂食品体系的真实性研究。

在分析思路层面,早期的食品掺假鉴别研究主要是针对特定的目标物进行一系列定性、定量的靶向分析,此类方法主要针对传统造假行为,对已经明确的掺假行为可以进行很好的靶向监督,但对未报道过的掺假行为或尚未被明确的掺假目标物,此类方法适用性降低。随着食品加工方式的多样化、食品贸易的全球化、食品供应链的复杂化,食品掺假愈发隐蔽,传统靶向分析技术很难实现对食品隐蔽性掺假的高效鉴别^[16]。非靶向分析是通过高通量海量数据的获取,结合化学计量学分析方法,采用数学建模的方式来进行判别,或通过差异分析筛选一些新的标志物,利用新的标志物来进行掺假鉴别。非靶向分析技术成为了食品掺假鉴别研究的热点^[17],基于组学技术非靶向分析方法研究成为了食品隐蔽性掺假鉴别技术的研究前沿。本文重点综述了采用液相色谱串联高分辨质谱的非靶向分析方法在食品掺假鉴别中的应用。

2 液相色谱串联高分辨质谱在食品真实性鉴别研究中的应用

2.1 植物源食品

2.1.1 果蔬及其制品

表2 液相色谱串联高分辨质谱技术在果汁掺假鉴别研究中的应用
Table 2 Recent applications of liquid chromatography-high resolution mass spectrometry in the identification of fruit juice adulteration

应用	化学计量学工具	是否筛选标志物	参考文献
15%添加量,橙汁掺假鉴别	PCA, LDA	否	[18]
1%添加量,果汁掺假鉴别	PCA, OPLS-DA	否	[19]
柑橘类果汁鉴别	PCA, PLS-DA	否	[20]
果汁种类鉴别	PCA, OPLS-DA	是	[21]
小浆果汁真伪鉴别	PCA, DFA	是	[22]
非浓缩还原和浓缩还原橙汁差异成分比较鉴别	OPLS-DA	是	[23]
果汁鉴别和真伪鉴别	PCA, HCA	是	[24]

注:PCA.主成分分析(principal component analysis);LDA.线性判别分析(linear discriminant analysis);PLS-DA.偏最小二乘判别分析(partial least squares-discriminate analysis);OPLS-DA.正交偏最小二乘判别分析(orthogonal PLS-DA);DFA.判别因子分析(discriminant factor analysis);HCA.层次聚类分析(hierarchical cluster analysis)。

采用液相色谱串联高分辨质谱进行果汁掺假鉴别的研究如表2所示。最初的果汁掺假主要是加入甜味剂、淀粉水解物等进行调配。随着消费市场高端果汁产品的日益丰富,针对高端果汁的隐蔽性掺假(低价值果汁掺入高价值果汁、还原果汁掺入非还原果汁等)给掺假鉴别带来了巨大的挑战。采用液相色谱串联高分辨质谱进行果汁掺假鉴别主要分两大类。

一类是利用该技术筛选新型标志物,如Jandrić等^[19]采用超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱(ultra-high

performance liquid chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometer, UPLC-QTOF-MS)联用技术对菠萝、橘子、柚子、苹果、小柑橘和葡萄柚进行非靶向代谢物指纹图谱分析,并进行多元数据分析,并选择了21种不同的代谢物对菠萝汁、橙汁和葡萄柚汁进行鉴别区分。俞邱豪^[22]采用基于LC-QTOF-MS靶标代谢组学的方法,通过构建蓝莓汁、蔓越莓汁、苹果汁和葡萄汁的全组分鉴定分析平台,提取出43种功能活性成分作为特征标志物,包括16种花色苷、17种黄酮等;通过对小浆果果汁中代表性的活性成分花色苷和黄酮的分析,找出了蓝莓汁、蔓越莓汁和掺假果汁的明显差异;通过对果汁中的化学组分进行PCA,得到的32种特征标记化合物都能明显区分蓝莓汁、蔓越莓汁和掺假果汁,上述研究为鉴别掺入了低价值果汁的高价值果汁提供了有效的方法。刘晗璐等^[23]利用UPLC-QTOF-MS技术比较了非浓缩还原橙汁和浓缩还原橙汁的代谢组学差异,筛选和鉴定出16种差异化合物,主要包括类黄酮、有机酸和生物碱类,这些差异物质在浓缩还原橙汁中的含量均明显低于非浓缩还原橙汁,为非浓缩还原果汁的品质评价和真伪鉴别研究提供了理论和实验参考。

另一类是利用采集的组学数据进行建模,并展开模型判别,如Vaclavik等^[18]利用高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱(high performance liquid chromatography-QTOF-MS, HPLC-QTOF-MS)联用技术对橙汁、葡萄柚汁、苹果汁等样品进行分析,并对其进行PCA和LDA,在非果汁成分为15%的添加量下,可以准确对橙汁掺假进行检测。Jandrić等^[19]采用UPLC-QTOF-MS的非靶向分析技术,结合PCA和OPLS-DA建模,建立了一种用于检测限非常低(低至1%)的柑橘类果汁及类似掺假类型果汁的鉴别方法。Llorach等^[25]利用液相色谱-静电场轨道阱质谱(LC-orbitrap-MS, LC-Orbitrap-MS)技术对鹰嘴豆、扁豆和菜豆3种豆科植物的预煮豆科罐头、冻干豆科植物提取物进行非靶向代谢组学分析,发现差异物质以多酚类化合物和黄酮醇类化合物为主,其次是 α -半乳糖苷($n=5$)。与其他豆科植物相比,黄烷醇是扁豆的鉴别化合物,丙烯醇脂类和杜仲酸是菜豆中最具鉴别特征的化合物,而几种酚酸(如甲草苷、山奈酚衍生物、香豆素和 α -半乳糖苷)则是鹰嘴豆中最具鉴别特征的化合物。

2.1.2 油料及其制品

黄晓荣^[26]利用UPLC-QTOF-MS非靶向代谢组分析获得黑芝麻和白芝麻中557种代谢物含量,比较发现黑芝麻中吲哚-3-甲酸、*N*-乙酰基-*L*-亮氨酸、高脯氨酸、橘皮苷、2-甲氧基肉桂酸、8-甲氧基补骨脂素、VB₂、松醛、根皮素、山茛菪碱、柠檬素-*O*-葡萄糖苷等含量显著高于白芝麻,为黑芝麻的真伪鉴别提供了一种有效方法。

Hori等^[27]利用代谢组学技术,结合LC-TOF-MS和多元分析通过对不同氧化水平的食用油进行测定,找到了关键标志物,如氧化甘油三酯,并使用TOF-MS进行准确的品质鉴定,从而对化合物进行初步鉴定。结果表明,LC-TOF-MS与PLS-DA相结合,可以成功地用于食用油过氧化值的估计,有效地控制油脂品质。该研究提出一种脂质氧化的评价工具,适用于来源不同、加工程度不同的各种食用油的评价。

Wu Ying等^[28]利用UPLC-QTOF-MS技术对在光照下贮存12 d的菜籽油进行贮藏期间脂质组成研究,定量鉴定了112种三酰基甘油、13种二酰基甘油和32种磷脂。发现随着贮藏时间的延长,脂质类别的分布会发生改变,其中三酰基甘油比例降低,二酰基甘油、磷脂比例增加。一些独特的脂质种类,如甘油三酯($C_{18:1}/C_{18:2}/C_{18:2}$)、甘油三酯($C_{18:1}/C_{18:1}/C_{18:1}$)、甘油三酯($C_{18:2}/C_{22:1}/C_{22:1}$)、甘油二酯($C_{18:2}/C_{18:2}$)和甘油二酯($C_{18:1}/C_{18:1}$)表现出很大的变化,可作为菜籽油贮藏期间品质评估的依据。

2.1.3 谷物及其制品

Xiao Ran等^[29]利用UPLC-QTOF-MS技术分析了来自中国黑龙江省的常规和有机农业条件下水稻样品的代谢物,从两种水稻样品中筛选出的8种次生代谢物可作为鉴别有机和常规水稻的潜在生物标志物。这些结果表明,代谢组学是一种可靠、准确、有效的鉴定水稻品种的方法,也为区分常规和有机农业实践下的大米样品提供了鉴定方法。

Geng Ping等^[30]利用UPLC-HRAM-MSⁿ技术对12种不同品牌的未漂白通用面粉和全麦面粉样品进行分析。发现烷基(烯)基间苯二酚是区分通用面粉和全麦面粉/面包的最重要标志,甘油二酯和磷脂酰乙醇胺含量的差异也对其区分起到了重要作用。

2.1.4 坚果及其制品

Regueiro等^[31]利用液相色谱线性离子阱四极杆静电场轨道阱质谱技术对核桃中的酚类化合物进行综合分析,初步鉴定了120种化合物,包括单宁、黄酮类化合物和酚酸等。分析还发现,核桃中存在8种从未报道过的多酚(stenophyllanin C、malabathrin A、eucalbanin A、cornusiiin B、heterophyllin E、pterocaritin B、reginin A、alienanin B),其为在复杂基质中鉴别核桃成分掺假提供了一种方法。

Gil Solsona等^[32]采用UPLC-QTOF-MS技术对不同品种的西班牙杏仁、美国杏仁和苦杏仁样品进行检测。PLS-DA用于建立和验证国家和品种的模式,显示出95%以上的准确性,为区分杏仁的产地和品种提供一种有效方法。

2.1.5 香辛料及其制品

张慧敏等^[33]利用超高效液相色谱-四极杆静电场轨道阱质谱(UPLC-Q-Exactive-MS)技术建立快速定性

筛查和定量分析辣椒粉中7种酸性色素(酸性紫红B、酸性黑I、橙色I、橙色II、酸性深蓝P-2RB、酸性间胺黄、罗丹明110)的方法,为鉴别辣椒掺假提供了新思路。

Wang Peng等^[34]利用UPLC-QTOF-MS技术对陈皮的两个亚型(广陈皮和陈皮)进行化学和遗传鉴别。鉴定出34种代谢物可作为有效区分这两种亚型的化学标志物;其中,六甲氧基黄酮、五甲氧基黄酮、四甲氧基黄酮是最具影响的标志物,该方法可作为鉴别广陈皮和陈皮有力而可靠的分析工具。

2.1.6 食用菌及其制品

石芳等^[35]利用UPLC-TOF-MS技术对羊肚菌中游离和结合的酚类化合物进行分析,实验结果发现黑脉羊肚菌多酚提取物中除了含常见的食用菌多酚组分外还含有一些特殊的黄酮类物质。该研究为羊肚菌及其制品的鉴定提供了一种有效的分析方法。

2.1.7 糖料及其制品

de Fátima Gomes Da Silva等^[36]利用UPLC-QTOF-MS技术对杨梅糖浆进行了表征分析,并对不同加工阶段的杨梅糖浆中低聚果糖和总黄酮含量进行了分析。初步鉴定了25种化合物,主要来源于酚类化合物。结果表明,在制浆、酶浸和微滤过程中,低聚果糖和总黄酮的含量保持不变,在加工的最后阶段(真空浓缩阶段),低聚果糖和总黄酮的含量有所增加。这些结果有助于高值糖浆的掺假鉴别研究。

2.1.8 茶叶及其制品

表3 液相色谱串联高分辨质谱技术在茶叶及其制品掺假鉴别中的应用
Table 3 Recent applications of liquid chromatography-high resolution mass spectrometry in the identification of tea adulteration

应用	化学计量学工具	是否筛选标志物	参考文献
茶叶类型和种源的鉴定	PCA、PLS-DA	是	[37]
普洱茶的陈茶与新茶鉴别	OPLS-DA	是	[38]
中国绿茶等级的鉴定	PLS-DA	否	[39]
铁观音采收季节的鉴别	PCA	是	[40]
武夷岩茶品种鉴定	PCA、CA	是	[41]
苦丁茶的等级鉴别	HCA、PCA	是	[42]

注:CA.聚类分析(cluster analysis)。

目前,液相色谱串联高分辨质谱技术在茶叶及其制品中的掺假鉴别主要通过新型标志物筛选和模型鉴别两种方式来实现,并主要应用在茶叶的品种、产地、年份等方面的鉴别(表3)。如Zhou Jie等^[42]利用UPLC-QTOF-MS对苦丁茶进行了分析,得到53种标志物,其中18种标志物通过与标准品匹配,发现苦丁茶的主要成分为酚酸和三萜。Jing Jin等^[39]利用UPLC-Q-Exactive-MS技术对浙江、四川、贵州、山东采集的绿茶样品(水提物和甲醇提物)进行化学成分的全面解析,采用基于水提物的

PLS-DA回归模型,对绿茶的感官评分进行了预测,预测结果具有良好的信度($R^2=0.87$ 、 $Q^2=0.82$)和准确性。

2.1.9 咖啡豆、可可豆及其制品

Panusa等^[43]利用UPLC-TOF-MS技术研究比较两个品种(咖啡银皮-Arabica和咖啡银皮-Robusta)的水提代谢物差异。首次在咖啡银皮中检出绿原酸、咖啡因、氟氯烃和白术菌素,详细分析了Arabica和Robusta咖啡银皮的代谢物、多酚和抗氧化能力的差异。Xu Lei等^[44]利用UPLC-QTOF-MS非靶向代谢组学方法研究了热煮法、滴滤法和冷萃法萃取的代谢物差异,采用OPLS-DA模型对标志物进行筛选、鉴定和确证,首次在咖啡中报道了1-棕榈酰磷酸胆碱和4-羟基-3-甲氧基肉桂醛,并筛选出两个标记物(norharman和harman),它们在热煮法和滴滤法的咖啡样品中比在冷萃法中含量更高,为鉴别不同加工方法的咖啡提供了新的标志物。

2.1.10 酒类

表4 液相色谱串联高分辨质谱技术在酒类掺假鉴别中的应用
Table 4 Recent applications of liquid chromatography-high resolution mass spectrometry in the identification of liquor adulteration

研究对象	应用	化学计量学工具	是否筛选标志物	参考文献
白酒	小曲白酒品质鉴别	PCA	是	[45]
	真假酒鉴别	PCA、CA、PLS-DA	是	[46]
	不同等级浓香型基酒鉴别	PCA、LDA、SVM、BP-ANN	否	[47]
葡萄酒	真假干邑白兰地鉴别	PCA	是	[48]
	葡萄酒产地鉴别	PCA、OPLS-DA	是	[49]
啤酒	红、白葡萄酒鉴别	PCA、PLS-DA	否	[50]
	特拉普斯特啤酒等品牌啤酒鉴别	PLS-DA、LDA、ANN-MLP	否	[51]

注:BP-ANN.反向传播人工神经网络(back propagation artificial neural network); ANN-MLP.多层感知器人工神经网络(ANN multi-layer perceptron); SVM.支持向量机(support vector machine)。

酒类的研究主要涉及(基酒)香型、真伪、产地、工艺和品牌品种鉴别等方面(表4)。在新型标志物方面,如刘嘉飞等^[48]利用UPLC-QTOF-MS技术分析了轩尼诗干邑白兰地不同等级的真酒和假酒样品,鉴定出19种差异性特征化合物,建立了一种基于食品组学技术的干邑白兰地真假鉴别方法。在模型判别方面,Cajka等^[51]利用LC-QTOF-MS技术对特拉普斯特啤酒进行了指纹识别和分类。其与其他品牌的啤酒有明显的区别,与同一Trappist啤酒厂的其他类型啤酒相比,只有3个样品(占测试集的3.5%)被错误分类。对指纹进行进一步分析,提取最具鉴别性的变量,即使采用简化的无监督模型,也可以进行有效分类。这种简化的指纹分析可以用来研究不同批次间的变化对分类模型的影响。该方法证实LC-QTOF-MS分析结合多变量数据分析可为品牌啤酒的鉴别提供思路。

2.2 动物源食品

2.2.1 畜禽肉及其制品

Sarah等^[52]为从热处理肉中鉴定猪特异性肽标志物,

以区分猪肉与牛肉、山羊肉和鸡肉,利用LC-QTOF-MS技术对冷冻、煮熟和蒸压猪肉中特异性肽进行鉴定,建立多反应监测方法进行验证。结果表明7种猪中都检测到有一致的特异性肽。在这些肽中,2种来自乳酸脱氢酶,1种来自肌酸激酶,4种来自血清白蛋白,为肉类品种测定提供了特异性标志物。

李莹莹等^[53]利用LC-Q-Orbitrap-MS技术对不同肉类种属特征性多肽进行研究,筛选出羊肉和鸭肉的物种专属性多肽数分别为125条和152条。最终选取8条羊肉多肽和10条鸭肉多肽作为定性离子的母离子,同时挑选出羊肉、鸭肉各5条肽段作为定量离子,借助LC-MS技术对羊肉和鸭肉肽段提取液以不同比例混合制得的模拟掺假样品进行定量鉴别。结果显示,该方法可以准确鉴定出羊肉中掺入比例为0.5%的鸭肉成分,在掺假肉的品种快速筛查和掺假比例定量等方面具有应用前景。

Zhou Yan等^[54]利用HPLC-QTOF-MS技术对比分析猪脂、牛脂和羊脂中甘油三酯的种类和含量。分别检测鉴定出15(牛脂)、19(猪脂)、13(羊脂)种甘油三酯。牛脂中含量较高的有棕榈酸、油酸;猪脂中含量较高的有油酸、亚油酸;羊脂中含量较高的有二硬脂酸亚油酸甘油酯和二硬脂酸油酸甘油酯。此外,还充分证明了24种油脂的甘油三酯种类和含量均不相同,该研究可为动物油脂掺伪鉴别提供一种有效方法。

Sidwick等^[55]利用LC-QTOF-MS技术对正常屠宰和运输过程中死亡鸡的肌肉、心脏和肝脏组织进行代谢分析来区分正常屠宰的禽肉和运输过程中死亡的冰鲜鸡,研究发现在肌肉组织样本中鞘氨醇可作为一种标志物,为检测假冒冰鲜鸡提供一种有效方法。

2.2.2 乳及其制品

Li Qiangqiang等^[56]采用UPLC-Orbitrap-MS技术分析3种乳品(山羊乳、大豆乳和牛奶)的脂类。研究发现,3种乳品中共测定出13种脂类。该研究分析了3种样品的脂质含量,为研究牛奶掺假鉴定提供了依据。Sassi等^[57]采用基质辅助激光解吸电离(matrix-assisted laser desorption ionization, MALDI)-TOF-MS技术对牛奶样品进行肽组学和蛋白质组学分析,该方法可快速检测向水牛、山羊和绵羊奶中添加鲜牛奶或向新鲜牛奶中添加牛奶粉而导致的非法掺假。

刘芸等^[58]利用UPLC-Q-Exactive-MS技术研究巴氏杀菌乳、超高温瞬时杀菌乳和复原乳中的代谢物,通过PCA模型和OPLS-DA模型找到了与复原乳掺假有关的26个生物标志物,为进出口液态乳制品的品质控制提供技术支持。

le Boucher等^[59]利用HPLC-Orbitrap-MS技术结合代谢指纹图谱对奶酪样品(放置0、8 h和48 h后)进行鉴别。鉴定出45种代谢物,包括典型的奶酪代谢物(如12种

氨基酸和25种挥发性代谢物)以及较少被研究的代谢物(如4种维生素、尿酸、肌酸和左旋肉碱),结果表明,该研究能准确监测出奶酪中细菌代谢随时间的变化而引起的奶酪品质变化,且不同时期的奶酪质谱指纹图谱之间具有相关性,可以检测出不同条件之间的细微差别。

2.2.3 蛋及其制品

Johnson等^[60]利用HPLC-QTOF-MS技术对不同贮藏时间鸡蛋蛋黄中的小分子进行了定性分析,发现不同贮藏时间卵子中的胆碱丰度存在显著差异,这可能在辨别鸡蛋新鲜度上有一定的价值。

Ali等^[61]利用UPLC-QTOF-MS技术对鸭、母鸡和鹌鹑蛋的蛋黄磷脂进行分析鉴定,确定了57种蛋黄磷脂分子的结构特征。结果显示,鹌鹑蛋黄磷脂中未发现 $C_{20:2}$ 、 $C_{20:3}$ 和 $C_{21:0}$,蛋黄磷脂中 $C_{18:2}$ 的相对含量(8.24%)明显低于母鸡蛋黄(13.18%)和鹌鹑蛋黄(21.08%)。鸭蛋磷脂中 $C_{20:4}$ 的相对含量(15.81%)高于鸡蛋(5.87%)和鹌鹑蛋(6.73%),该研究为鉴定不同类型蛋黄中磷脂种类提供了依据。

2.2.4 蜂产品

严丽娟等^[62]利用基于液相色谱串联高分辨质谱的非靶向代谢组学技术对麦卢卡蜂蜜以及国内主要蜂蜜品种(油菜蜜、槐花蜜、枣花蜜等)的代谢物进行全面分析,从麦卢卡蜂蜜中筛选出34种代谢标志物,包括3-苯乳酸、甲氧基苯乙酮、二氢麻醉椒苦素、芹菜素等黄酮和肉桂酸类,实现了对麦卢卡蜂蜜的真伪鉴别。谢博等^[63]利用UPLC-Q-Orbitrap-MS技术对4种未掺假蜂蜜及2种掺假蜂蜜中肽类物质的组成和结构进行鉴定,结果显示,4种未掺假蜂蜜中均存在来自蜂王浆主要蛋白的多肽,2种掺假蜂蜜中未检测出上述肽段。通过对比6种蜂蜜酶解肽段序列发现,一种九肽在4种未掺假蜂蜜中均有检测到,在2种掺假蜂蜜中未检出。该九肽可作为辨别真伪蜂蜜的潜在肽段。

2.2.5 水产品及其制品

Wang Yueqi等^[64]利用UPLC-QTOF-MS技术研究由凤尾鱼和鲑鱼混合发酵的鱼露,从鱼露样品中鉴定出46种关键代谢物,包括氨基酸、小分子肽、有机酸、胺、碳水化合物和核酸。发现天冬氨酸和谷氨酸对鱼露鲜味有重要影响。差异代谢物主要与精氨酸和脯氨酸等氨基酸代谢有关。该实验研究了鱼露发酵过程中代谢产物变化对味觉品质的影响,为了解发酵过程中鱼露的口感提供了新的视角,并为未来鱼露的品质鉴定提供了指导。

2.2.6 其他动物性食品

Facchini等^[65]研究使用HPLC-傅里叶变换离子回旋共振质谱技术在不同的温度条件下对新鲜贻贝进行溶血磷脂酰胆碱和溶血磷脂酰乙醇胺表征与分析,该研究确定了57种溶血磷脂酰胆碱以及45种溶血磷脂酰乙醇胺,

在常规海鲜运输和贮存条件下,贻贝的溶血磷脂酰胆碱和溶血磷脂酰乙醇胺的组成无显著变化。在4℃下冷藏8d,或者-15℃下冷冻2周和25℃下贮存6h都会造成溶血磷脂酰胆碱和溶血磷脂酰乙醇胺的浓度增大。实验证明溶血磷脂酰胆碱和溶血磷脂酰乙醇胺可用作贻贝热处理的加工标志物。

Losito等^[66]利用亲水作用色谱-傅里叶变换质谱技术对新鲜和冷冻海鲜产品(即牡蛎、蛤、章鱼和虾)的溶血磷脂产生进行了研究。发现脂提取物与海鲜产品中的两个主要磷脂类——磷脂酰胆碱和磷脂酰乙醇胺,还发现磷脂酰乙醇胺(溶血磷脂酰乙醇胺)的溶菌形式通常比磷脂酰胆碱(溶血磷脂酰胆碱)的溶菌形式对热处理更敏感,除欧洲扁平牡蛎以外,其他产品长时间在4℃下冷藏,磷脂酰乙醇胺含量会表现出明显的增加。因此,该方法可以实现对新鲜和冷藏或冷冻海鲜产品的区分。

张然然等^[67]采用UPLC-QTOF-MS技术结合多元统计分析方法对纯种东北梅花鹿的鹿血与鹿茸血的整体代谢物组分进行比较,筛选出28种显著差异表达代谢物,其中脂类、核苷酸及天然抗氧化剂——麦角硫在鹿茸血中含量较高,而糖类在鹿血中表达水平较高。研究表明,本方法不仅能在代谢物水平上将鹿血与鹿茸血区分开来,也为鹿血、鹿茸血相关产品的深度开发提供了理论基础。

2.3 药食同源食材及其制品

Yoon等^[68]利用UPLC-QTOF-MS技术对4、5、6年人参的提取物进行分析,发现61种有助于鉴别人参年龄的代谢物,为确定人参的年龄提供了一种新的科学、系统的思路。Zhang Hongmei等^[69]利用UPLC-QTOF-MS技术对商品白参和红参进行检测,在白参和红参样品中分离出51个主要峰和43种化合物,包括3种含硫化合物。与人参皂苷 R_g 一起,以含氮组分和人参皂苷 $20(R)-Rh_1$ 作为红参的特征组分,而以Malonyl人参皂苷 R_b 和其同分异构体与Malonyl人参皂苷 R_g 和其同分异构体为白参的特征组分,通过这种方法,可以有效监控参类的质量问题。Park等^[70]使用UPLC-QTOF-MS技术对高丽参和西洋参进行了代谢组学分析。通过对两种人参中的23种皂苷进行测定,可以有效区分这两种人参并得到高丽参的特征标志物为皂苷 R_e 和 R_{al} ,西洋参的特征标志物为皂苷 F_2 ,为鉴别高丽参和西洋参这两种理化性质相似但疗效不同的中药材提供了有效方法。Chen Jing等^[71]利用UPLC-QTOF-MS技术研究了18种分别生长13、15年或20年的林下山参和6种花园人参样品。鉴定出46种明显不同的生物标志物,其中30种代谢物可用于鉴定花园人参和林下山参,10种代谢物可用于鉴定不同年份的林下山参。

Zhang Jiukai等^[72]利用UPLC-QTOF-MS技术对冬虫夏草及其掺假物进行了鉴定,通过全面的代谢组学成分分析,对6种冬虫夏草、6种虫草、6种人工培养的

虫草-虫草花/蚕进行鉴别。有效地识别出吡哌酸、肌苷、虫草素等18种特征标志物,其中4种为冬虫夏草所特有、3种为虫草特有、3种为虫草花特有、3种为草石蚕特有,有效地区分了掺假前后的冬虫夏草。郑文等^[73]采用UPLC-QTOF-MS技术对全国不同产地虫草化学成分进行鉴定与比较分析,并对差异化合物进行鉴定。发现不同产地虫草药材的组分种类和相对含量存在一定的差异。湖南、湖北、丽江的虫草含有其他成分,丽江虫草含有大量的虫草素,湖南虫草含有一些黄酮类物质。采用PCA将不同产地药材分别聚成不同组别,其中西藏、四川、青海的虫草之间聚集紧密,而凉山、湖北、湖南及丽江的虫草散布在四周,差别非常显著。因此,UPLC-QTOF-MS结合多元统计分析方法可为虫草药材的质量评价提供依据。

荔淑楠等^[74]利用UPLC-QTOF-MS技术对同一产地、同期采收的5个当归品种(‘岷归1号’、‘岷归2号’、‘岷归4号’、‘岷归5号’和‘岷归6号’)进行非靶向代谢组学综合分析。鉴定出38种显著差异代谢物,涉及7种潜在的靶向代谢通路,不同品种当归都可能通过苯丙素类生物合成、类倍半萜烯类化合物的代谢、脂质代谢、氨基酸代谢、碳水化合物代谢、核苷酸代谢、类胡萝卜素代谢、亚麻酸代谢、亚油酸代谢等代谢途径调节代谢物的合成。5个当归品种的代谢物存在明显差异。‘岷归2号’、‘岷归5号’及‘岷归6号’中的代谢物相近,均与‘岷归4号’的代谢物差异较大。该技术可为当归质量控制、引种、栽培及当归育种和生态种植提供参考。Zhang Kaixue等^[75]利用UHPC-QTOF-MS代谢组学鉴定道地药材和非道地药材产地当归的化学标记。共检测到37种化合物,从中筛选出9种特征化学标志物来对不同区域的当归进行鉴别。该研究可为不同产地当归的鉴别提供有效信息。

Lee等^[76]利用UPLC-QTOF-MS技术对两种姜黄进行了代谢物分析,结果表明姜黄素和萜类化合物是姜黄典型的生物活性化合物。实验表明,生长在不同地区的姜黄属植物中的萜类化合物和姜黄素类化合物含量有显著差异。该方法可以用于根据物种或地理来源来鉴别姜黄样品。

Lee等^[77]利用UPLC-QTOF-MS技术对4种不同的桔梗进行品种分析。有效分离出7种特异性标志物,包括铂类药物D₃、铂类药物E、铂类药物D、聚半乳糖D、铂类酸A、铂类药物D₂和6个异构体对。在PCA中,将几种桔梗作为主要变量,可以区分4个品种。

Wang Cuizhu等^[78]利用UPLC-QTOF-MS快速鉴定桔梗及其掺假药沙参的化学成分。从桔梗中共鉴定出75种不同结构类型的化合物,包括三萜皂苷、有机酸、黄酮类、甾类、酚类等。从药沙参中鉴定出三萜类皂苷、有机酸、甾类、酚类、生物碱等57种不同结构类型的化合物。

在所有已鉴定的化合物中,两种中草药中只共同具有14种常见成分(主要是有机酸),其余大部分化学成分与两种中草药完全不同。

Bondia-Pons等^[79]使用非靶向LC-QTOF-MS技术检测了产自蒙古、西藏及中国其他地区的4种枸杞的代谢物,鉴定出的31种特征标志物可以区分这4种地区的枸杞,从而可有效检测枸杞的掺假冒充现象。

Gao Wen等^[80]利用LC-QTOF-MS技术和多变量数据分析对7种忍冬属植物花蕾代谢物成分进行了快速、无偏倚的多变量比较分析。该策略快速得到82种特异性成分。根据质谱数据对标记化合物进行了表征,并与标准品进行了比较,6种化合物得到了明确的鉴定,可用于忍冬的品质掺假鉴别。

房芳等^[81]利用HPLC-QTOF-MS技术分别对阿胶、新阿胶、黄明胶和马皮胶样品进行鉴定,对阿胶中特征肽段的异源性进行鉴别,针对阿胶中掺入新阿胶(猪皮胶)、黄明胶(牛皮胶)等低价值胶类以及阿胶原料皮是马皮的现象,从肽段入手解决阿胶中异源性物种的鉴别问题。

3 结 语

近年来,液相色谱串联高分辨质谱技术在食品掺假鉴别中的应用有了较大发展,从掺假鉴别类型上看,目前已应用于物种及品种、产地及品质等掺假辨别方面,应用方式主要是建模分析和新型标志物筛选两种。由于食品基质本身的复杂性、“非靶向”组学方法本身的局限性和实验样本的有限性,基于液相色谱串联高分辨质谱代谢组学分析技术在掺假辨别领域尚停留在研究层面。建模分析由于其对建模数据样本数量需求大、操作成本高、数据分析难度大,相关方法的标准化和推广应用还有一定难度;而筛选的新型标志物,还需要进一步的验证和靶向分析方法的优化,才能为相关监管工作服务。随着食品供应链全球化扩张趋势的加剧,如何有效破解食品隐蔽性掺假识别难题,是我国也是全球食品安全应高度关注的问题,基于液相色谱串联高分辨质谱的组学技术可作为一种高效识别食品隐蔽性掺假的方法广泛应用于食品领域。

参考文献:

- [1] MORIN J F, LEES M. Food integrity handbook[M]. Nantes: Goubault Imprimeur, 2018: 15-25. DOI:10.32741/fihb.
- [2] 唐晓纯, 李笑曼, 张冰妍. 关于食品欺诈的国内外比较研究进展[J]. 食品科学, 2015, 36(15): 221-227. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201515041.
- [3] FONSECA E. Skin manifestations of toxic syndrome due to denatured rapeseed oil[J]. Actas Dermo-Sifiliográfica, 2009, 100(10): 857-860. DOI:10.1016/s1578-2190(09)70555-4.

- [4] SKINNER P. The utilisation of a central wine marketing organisation in the re-marketing of austrian wine: post-1985[J]. International Journal of Wine Marketing, 1993, 5(4): 4-14. DOI:10.1108/eb008618.
- [5] BANDYOPADHYAY T, RAGHURAM G. Chilli in soup (A)[J]. Vikalpa: The Journal for Decision Makers, 2007, 32(3): 107-122. DOI:10.1177/0256090920080109.
- [6] DE LA MORA L A J S, RAMOS J G, LÓPEZ H S, et al. Sanitary surveillance on illegal use of clenbuterol and its intersectoral coordination in two states of Mexico[J]. Veterinaria Mexico, 2011, 42(1): 10-25. DOI:10.4067/S0301-732X2011000100011.
- [7] XU D Q. Tax planning and tax policy in China: case study of the tainted milk scandal[J]. Frontiers of Law in China, 2011, 6(2): 192-218. DOI:10.1007/s11463-011-0125-5.
- [8] Asian Age (New Delhi). Indian milk often adulterated: govt study[N]. Environment News Bulletin, 2012-11-01(16).
- [9] KERSCHKE-RISCH P. The horsemeat scandal: the unknown victims of economically motivated crime[J]. Revista de Victimología, 2017(5): 63-84. DOI:10.12827/RVJV.5.03.
- [10] ROHMAN A, MAN Y B C Y. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy for analysis of extra virgin olive oil adulterated with palm oil[J]. Food Research International, 2009, 43(3): 886-892. DOI:10.1016/j.foodres.2009.12.006.
- [11] UWE O, JAN K, NILS G, et al. Determination of heavy metals in Italian wine using ICP-MS spectrometry[C]// European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry. Stanton: Arlberg-well.com Convention Center, 2017.
- [12] STOREY D. The real cost of food fraud[EB/OL]. (2020-01-31)[2021-02-19]. <https://www.tracegains.com/blog/the-real-cost-of-food-fraud>.
- [13] 陈颖, 吴亚君. 基因检测技术在食品物种鉴定中的应用[J]. 色谱, 2011, 29(7): 594-600. DOI:10.3724/SP.J.1123.2011.00594.
- [14] 陈颖, 董文, 吴亚君, 等. 食品鉴伪技术体系的研究与应用[J]. 食品工业科技, 2008, 29(7): 216-218. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2008.07.055.
- [15] DANEZIS G P, TSAGKARIS A S, BRUSIC V, et al. Food authentication: state of the art and prospects[J]. Current Opinion in Food Science, 2016, 10: 22-31. DOI:10.1016/j.cofs.2016.07.003.
- [16] 陈颖, 葛毅强, 吴亚君, 等. 现代食品真伪检测鉴别技术[J]. 食品与发酵工业, 2007, 33(7): 102-106.
- [17] 张福, 李垚辛, 黎东. 液相色谱-高分辨质谱联用技术在食品欺诈检测鉴别中的应用价值探讨[J]. 现代食品, 2019(1): 84-85. DOI:10.16736/j.cnki.cn41-1434/ts.2019.01.030.
- [18] VACLAVIK L, SCHREIBER A, LACINA O, et al. Liquid chromatography-mass spectrometry-based metabolomics for authenticity assessment of fruit juices[J]. Metabolomics, 2012, 8(5): 793-803. DOI:10.1007/s11306-011-0371-7.
- [19] JANDRIĆ Z, ROBERTS D, RATHOR M N, et al. Assessment of fruit juice authenticity using UPLC-QTOF-MS: a metabolomics approach[J]. Food Chemistry, 2014, 148: 7-17. DOI:10.1016/j.foodchem.2013.10.014.
- [20] JANDRIĆ Z, CANNAVAN A. An investigative study on differentiation of citrus fruit/fruit juices by UPLC-QTOF-MS and chemometrics[J]. Food Control, 2017, 72: 173-180. DOI:10.1016/j.foodcont.2015.12.031.
- [21] JANDRIĆ Z, ISLAM M, SINGH D K, et al. Authentication of Indian citrus fruit/fruit juices by untargeted and targeted metabolomics[J]. Food Control, 2017, 72: 181-188. DOI:10.1016/j.foodcont.2015.10.044.
- [22] 俞邱豪. 基于代谢组学的小浆果果汁真伪鉴别研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2017: 85.
- [23] 刘略璐, 张九凯, 韩建勋, 等. 基于UPLC-QTOF-MS代谢组学技术的NFC和FC橙汁差异成分比较[J]. 食品科学, 2021, 42(6): 229-237. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20191014-106.
- [24] XU L, XU Z Z, WANG X, et al. The application of pseudotargeted metabolomics method for fruit juices discrimination[J]. Food Chemistry, 2020, 316: 126278. DOI:10.1016/j.foodchem.2020.126278.
- [25] LLORACH R, FAVARI C, ALONSO D, et al. Comparative metabolite fingerprinting of legumes using LC-MS-based untargeted metabolomics[J]. Food Research International, 2019, 126: 1-11. DOI:10.1016/j.phytochem.2014.09.009.
- [26] 黄晓荣. 基于代谢组学的黑芝麻黑花生营养成分挖掘与识别研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2017: 1-69.
- [27] HORI K, KOH F H, TSUMURA K. A metabolomics approach using LC TOF-MS to evaluate oxidation levels of edible oils[J]. Food Analytical Methods, 2019, 12(8): 1799-1804. DOI:10.1007/s12161-019-01525-4.
- [28] WU Ying, XU Feiran, JI Shengyang, et al. Influence of photooxidation on the lipid profile of rapeseed oil using UPLC-QTOF-MS and multivariate data analysis[J]. Analytical Methods, 2019, 11(22): 2903-2917. DOI:10.1039/c9ay00385a.
- [29] XIAO Ran, MA Ying, ZHANG Dongjie, et al. Discrimination of conventional and organic rice using untargeted LC-MS-based metabolomics[J]. Journal of Cereal Science, 2018, 82: 73-81. DOI:10.1016/j.jcs.2018.05.012.
- [30] GENG Ping, HARNLY J M, CHEN Pei. Differentiation of bread made with whole grain and refined wheat (*T. aestivum*) flour using LC/MS-based chromatographic fingerprinting and chemometric approaches[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2016, 47: 92-100. DOI:10.1016/j.jfca.2015.12.010.
- [31] REGUEIRO J, SÁNCHEZ-GONZÁLEZ C, VALLVERDÚ-QUERALT A, et al. Comprehensive identification of walnut polyphenols by liquid chromatography coupled to linear ion trap-Orbitrap mass spectrometry[J]. Food Chemistry, 2014, 152: 340-348. DOI:10.1016/j.foodchem.2013.11.158.
- [32] GIL SOLSONA R, BOIX C, IBÁÑEZ M, et al. The classification of almonds (*Prunus dulcis*) by country and variety using UPLC-HRMS-based untargeted metabolomics[J]. Food Additives & Contaminants: Part A, 2018, 35(3): 395-403. DOI:10.1080/19440049.2017.1416679.
- [33] 张慧敏, 鞠玲燕, 徐成钢, 等. 静电场轨道阱高分辨质谱筛查辣椒粉中7种酸性色素[J]. 食品研究与开发, 2018, 39(14): 126-131. DOI:10.3969/j.issn.1005-6521.2018.14.022.
- [34] WANG Peng, ZHANG Jing, ZHANG Yating, et al. Chemical and genetic discrimination of commercial Guangchenpi (*Citrus reticulata* 'Chachi') by using UPLC-QTOF-MS/MS based metabolomics and DNA barcoding approaches[J]. RSC Advances, 2019, 9(41): 23373-23381. DOI:10.1039/C9RA03740C.
- [35] 石芳, 廖霞, 卢可可, 等. 鉴定黑脉羊肚菌多酚化合物[J]. 食品科学, 2017, 38(16): 115-121. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201716018.
- [36] DE FÁTIMA GOMES DA SILVA M, DIONÍSIO A P, DE ABREU F A P, et al. Evaluation of nutritional and chemical composition of yacon syrup using ¹H NMR and UPLC-ESI-Q-TOF-MS^E[J]. Food Chemistry, 2017, 245: 1239-1247. DOI:10.1016/j.foodchem.2017.11.092.
- [37] FRASER K, LANE G A, OTTER D E, et al. Analysis of metabolic markers of tea origin by UPLC and high resolution mass spectrometry[J]. Food Research International, 2013, 53(2): 827-835. DOI:10.1016/j.foodres.2012.10.015.
- [38] XU S S, WANG J J, WEI Y M, et al. Metabolomics based on UPLC-Orbitrap-MS and global natural product social molecular networking reveals effects of time scale and environment of storage

- on the metabolites and taste quality of raw Pu-erh tea[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2019, 67(43): 12084-12093. DOI:10.1021/acs.jafc.9b05314.
- [39] JING Jin, SHI Yuanzhi, ZHANG Qunfeng, et al. Prediction of Chinese green tea ranking by metabolite profiling using ultra-performance liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry (UPLC-Q-TOF/MS)[J]. Food Chemistry, 2016, 221: 311-316. DOI:10.1016/j.foodchem.2016.10.068.
- [40] ZHOU P, HU O, FU H Y, et al. UPLC-Q-TOF/MS-based untargeted metabolomics coupled with chemometrics approach for Tieguanyin tea with seasonal and year variations[J]. Food Chemistry, 2019, 283: 73-82. DOI:10.1016/j.foodchem.2019.01.050.
- [41] CHEN S, LI M H, ZHENG G Y, et al. Metabolite profiling of 14 Wuyi rock tea cultivars using UPLC-QTOF-MS and UPLC-QQQ-MS combined with chemometrics[J]. Molecules, 2018, 23(2): 321-339. DOI:10.3390/molecules23020104.
- [42] ZHOU Jie, YI Han, ZHAO Zhongxiang, et al. Simultaneous qualitative and quantitative evaluation of *Ilex kudingcha* C. J. tseng by using UPLC and UPLC-QTOF-MS/MS[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2018, 155: 15-26. DOI:10.1016/j.jpba.2018.02.037.
- [43] PANUSAA A, PETRUCCI R, LAVECCHIA R, et al. UPLC-PDA-ESI-TOF/MS metabolic profiling and antioxidant capacity of arabica and robusta coffee silverskin: antioxidants vs phytotoxins[J]. Food Research International, 2017, 99: 155-165. DOI:10.1016/j.foodres.2017.05.017.
- [44] XU Lei, LAO Fei, XU Zhenzhen, et al. Use of liquid chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry and metabolomic approach to discriminate coffee brewed by different methods[J]. Food Chemistry, 2019, 286: 106-112. DOI:10.1016/j.foodchem.2019.01.154.
- [45] 王喆, 曹倩雯, 韩娇, 等. 高分辨质谱及组学分析在小曲白酒风味成分差异鉴别上的应用[J]. 酿酒科技, 2019, 297(3): 110-114; 121. DOI:10.13746/j.njkj.2018334.
- [46] 熊月丰, 陈山乔, 陶佳佳, 等. LC-MS结合代谢组学技术鉴定真假白酒的研究[J]. 食品工业科技, 2016, 37(9): 331-334; 392. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2016.09.056.
- [47] 孙宗保, 周轩, 吴建峰, 等. 基于超高效液相色谱-高分辨质谱的白酒基酒等级判别[J]. 中国酿造, 2019, 38(4): 42-46. DOI:10.11882/j.issn.0254-5071.2019.04.009.
- [48] 刘嘉飞, 张静, 汪廷彩, 等. 基于食品组学技术的干邑白兰地真假鉴别研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(13): 4099-4104. DOI:10.3969/j.issn.2095-0381.2019.13.012.
- [49] VACLAVIK L, SCHREIBER A, LACINA O, et al. Liquid chromatography-mass spectrometry-based metabolomics for authenticity assessment of fruit juices[J]. Metabolomics, 2012, 8(5): 793-803. DOI:10.1007/s11306-011-0371-7.
- [50] RUBERT J, LACINA O, FAUHL-HASSEK C, et al. Metabolic fingerprinting based on high-resolution tandem mass spectrometry: a reliable tool for wine authentication?[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2014, 406(27): 6791-6803. DOI:10.1007/s00216-014-7864-y.
- [51] CAJKA T, RIDDELLOVA K, TOMANIOVA M, et al. Ambient mass spectrometry employing a DART ion source for metabolomic fingerprinting/profiling: a powerful tool for beer origin recognition[J]. Metabolomics, 2011, 7(4): 500-508. DOI:10.1007/s11306-010-0266-z.
- [52] SARAHA S A, FARADALILA W N, SALWANI M S, et al. LC-QTOF-MS identification of porcine-specific peptide in heat treated pork identifies candidate markers for meat species determination[J]. Food Chemistry, 2016, 199: 157-164. DOI:10.1016/j.foodchem.2015.11.121.
- [53] 李莹莹, 张颖颖, 丁小军, 等. 液相色谱-串联质谱法对羊肉中鸭肉掺假的鉴别[J]. 食品科学, 2016, 37(6): 204-209. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201606037.
- [54] ZHOU Yan, XUE Ying, CHEN Genchun, et al. Rapid separation and characterisation of triacylglycerols in ostrich oil by ultraperformance liquid chromatography coupled with quadrupole time-of-flight mass spectrometry[J]. Food Chemistry, 2013, 141(3): 2098-2102. DOI:10.1016/j.foodchem.2013.05.079.
- [55] SIDWICK K L, JOHNSON A E, ADAM C D, et al. Use of liquid chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry and metabonomic profiling to differentiate between normally slaughtered and dead on arrival poultry meat[J]. Analytical Chemistry, 2017, 89(22): 12131-12136. DOI:10.1021/acs.analchem.7b02749.
- [56] LI Qiangqiang, ZHAO Yan, ZHU Dan, et al. Lipidomics profiling of goat milk, soymilk and bovine milk by UPLC-Q-Exactive Orbitrap mass spectrometry[J]. Food Chemistry, 2017, 224: 302-309. DOI:10.1016/j.foodchem.2016.12.083.
- [57] SASSI M, ARENA S, SCALONI A. MALDI-TOF-MS platform for integrated proteomic and peptidomic profiling of milk samples allows rapid detection of food adulterations[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2015, 63(27): 6157-6171. DOI:10.1021/acs.jafc.5b02384.
- [58] 刘芸, 张睿, 丁涛, 等. 高效液相色谱-四极杆静电场轨道阱质谱法鉴别复原乳的掺假[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(11): 4509-4517. DOI:10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.2016.11.049.
- [59] LE BOUCHER C, COURANT F, JEANSON S, et al. First mass spectrometry metabolic fingerprinting of bacterial metabolism in a model cheese[J]. Food Chemistry, 2013, 141(2): 1032-1040. DOI:10.1016/j.foodchem.2013.03.094.
- [60] JOHNSON A E, SIDWICK K L, PIRGOZLIEV V R, et al. The effect of storage temperature on the metabolic profiles derived from chicken eggs[J]. Food Control, 2020, 109: 1-25. DOI:10.1016/j.foodcont.2019.106930.
- [61] ALI A H, ZOU X Q, LU J, et al. Identification of phospholipids classes and molecular species in different types of egg yolk by using UPLC-Q-TOF-MS[J]. Food Chemistry, 2017, 221: 58-66. DOI:10.1016/j.foodchem.2016.10.043.
- [62] 严丽娟, 徐敦明, 薛晓峰, 等. 基于液相色谱-高分辨质谱的代谢组学技术用于麦卢卡蜂蜜的甄别[J]. 色谱, 2019, 37(6): 589-596. DOI:10.3724/SP.J.1123.2018.12011.
- [63] 谢博, 傅红, 杨方. UPLC-Q-Exactive四极杆-静电场轨道阱高分辨质谱联用鉴别掺假蜂蜜[J]. 食品工业科技, 2020, 41(2): 244-251. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2020.02.039.
- [64] WANG Yueqi, LI Chunsheng, LI Laihao, et al. Application of UPLC-Q/TOF-MS-based metabolomics in the evaluation of metabolites and taste quality of Chinese fish sauce (Yu-lu) during fermentation[J]. Food Chemistry, 2019, 296: 132-141. DOI:10.1016/j.foodchem.2019.05.043.
- [65] FACCHINI L, LOSITO I, CIANCI C, et al. Structural characterization and profiling of lyso-phospholipids in fresh and in thermally stressed mussels by hydrophilic interaction liquid chromatography-electrospray ionization-Fourier transform mass spectrometry[J]. Electrophoresis, 2016, 37(13): 1823-1838. DOI:10.1002/elps.201500514.
- [66] LOSITO I, FACCHINI L, CATUCCI R, et al. Tracing the thermal history of seafood products through lysophospholipid analysis by hydrophilic interaction liquid chromatography-electrospray ionization Fourier transform mass spectrometry[J]. Molecules, 2018, 23(9): 11-12. DOI:10.3390/molecules23092212.

- [67] 张然然, 王磊, 李洋, 等. 基于代谢组学技术的鹿血与鹿茸血鉴别研究[J]. 畜牧兽医学报, 2018, 49(7): 1533-1539. DOI:10.11843/j.issn.0366-6964.2018.07.024.
- [68] YOON D H, CHOI B R, MA S H, et al. Metabolomics for age discrimination of ginseng using a multiplex approach to HR-MAS NMR spectroscopy, UPLC-QTOF/MS, and GC $\times$ GC-TOF/MS[J]. Molecules, 2019, 24(13): 23-38. DOI:10.3390/molecules24132381.
- [69] ZHANG Hongmei, LI Songlin, ZHANG Hong, et al. Holistic quality evaluation of commercial white and red ginseng using a UPLC-QTOF-MS/MS-based metabolomics approach[J]. Journal of Pharmaceutical & Biomedical Analysis, 2012, 62: 258-273. DOI:10.1016/j.jpba.2012.01.010.
- [70] PARK H W, IN G, KIM J H, et al. Metabolomic approach for discrimination of processed ginseng genus (*Panax ginseng* and *Panax quinquefolius*) using UPLC-QTOF MS[J]. Journal of Ginseng Research, 2014, 38(1): 59-65. DOI:10.1016/j.jgr.2013.11.011.
- [71] CHEN Jing, YUAN Ying, RAN Xiaoku, et al. Metabolomics analysis based on a UPLC-Q-TOF-MS metabolomics approach to compare Lin-Xia-Shan-Shen and garden ginseng[J]. RSC Advances, 2018, 8(53): 30616-30623. DOI:10.1039/c8ra04823a.
- [72] ZHANG Jiukai, WANG Ping, WEI Xun, et al. A metabolomics approach for authentication of *Ophiocordyceps sinensis* by liquid chromatography coupled with quadrupole time-of-flight mass spectrometry[J]. Food Research International, 2015, 76: 489-497. DOI:10.1016/j.foodres.2015.07.025.
- [73] 郑文, 王诗盛, 钟艺, 等. 基于代谢组学技术的虫草鉴别研究[J]. 中国现代应用药学, 2017, 34(8): 1145-1149. DOI:10.13748/j.cnki.issn1007-7693.2017.08.016.
- [74] 荔淑楠, 王引权, 王富胜, 等. 基于UPLC-Q-TOF-MS技术的不同品种当归代谢组学分析[J]. 中国实验方剂学杂志, 2020, 26(8): 138-147. DOI:10.13422/j.cnki.syfjx.20200611.
- [75] ZHANG Kaixue, YAN Menglin, HAN Shu, et al. Identification of chemical markers for the discrimination of radix *Angelica sinensis* grown in geoherb and non-geoherb regions using UPLC-QTOF-MS/MS based metabolomics[J]. Molecules, 2019, 24(19): 35-36. DOI:10.3390/molecules24193536.
- [76] LEE J, JUNG Y, SHIN J H, et al. Secondary metabolite profiling of curcuma species grown at different locations using GC/TOF and UPLC/Q-TOF MS[J]. Molecules, 2014, 19(7): 9535-9551. DOI:10.3390/molecules19079535.
- [77] LEE D Y, CHOI B R, LEE J W, et al. Simultaneous determination of various platycosides in four *Platycodon grandiflorum* cultivars by UPLC-QTOF/MS[J]. Applied Biological Chemistry, 2019, 62(1): 1-10. DOI:10.1186/s13765-019-0457-x.
- [78] WANG Cuizhu, ZHANG Nanqi, WANG Zhenzhou, et al. Rapid characterization of chemical constituents of *Platycodon grandiflorum* and its adulterant *Adenophora stricta* by UPLC-QTOF-MS/MS[J]. Journal of Mass Spectrometry, 2017, 52(10): 643-656. DOI:10.1002/jms.3967.
- [79] BONDIA-PONS I, SAVOLAINEN O, TÖRRÖNEN R, et al. Metabolic profiling of Goji berry extracts for discrimination of geographical origin by non-targeted liquid chromatography coupled to quadrupole time-of-flight mass spectrometry[J]. Food Research International, 2014, 63: 132-138. DOI:10.1016/j.foodres.2014.01.067.
- [80] GAO Wen, YANG Hua, QI Lianwen, et al. Unbiased metabolite profiling by liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry and multivariate data analysis for herbal authentication: classification of seven *Lonicera* species flower buds[J]. Journal of Chromatography A, 2012, 1245: 109-116. DOI:10.1039/C9AY00368A.
- [81] 房芳, 张九凯, 马雪婷, 等. 基于特征肽段的阿胶中异源性物种鉴别[J]. 食品科学, 2019, 40(16): 267-273. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20180927-293.