**DOI**:10.19789/j.1004-9398.2022.03.015
**文献引用**:瑙甘,孙乌日娜,陶梦慧,等.基于质谱的农产品产地溯源应用进展[J].首都师范大学学报(自然科学版),2022,43(3):85-96. NAO G, SUN W R N, TAO M H, et al. Origin traceability of agricultural products based on mass spectrometry[J]. Journal of Capital Normal University (Natural Science Edition),2022,43(3):85-96.

# 基于质谱的农产品产地溯源应用进展*

瑙 甘**, 孙乌日娜, 陶梦慧, 齐 申, 白春华, 刘洪杉,
李凤娇, 其格其, 王 洋, 徐兴健

(兴安盟农牧科学研究所, 内蒙古 兴安盟乌兰浩特 137400)

**摘要**:为了建立农产品的产地溯源体系,实现其准确、高效的品质评估,本文以质谱为手段,根据溯源分析发展现状和实际,对比了同位素比率质谱、电感耦合等离子体质谱、气相色谱-质谱联用和液相色谱-质谱联用的优缺点,分析了基于质谱的农产品产地溯源技术应用进展,讨论了农产品产地溯源分析技术的应用前景.

**关键词**:农产品;质谱;产地溯源
**中图分类号**:O657.63;S132

# Origin traceability of agricultural products based on mass spectrometry*

NAO Gan**, SUN Wurina, TAO Menghui, QI Shen, BAI Chunhua, LIU Hongshan,
LI Fengjiao, QI Geqi, WANG Yang, XU Xingjian

(Xing'an League Agricultural and Animal Husbandry Science Research Institute,
Ulanhot, Xingan'an League Inner Mongolia 137400)

**Abstract**: According to the development status and actuality of origin traceability of agricultural products, in order to establish an traceability system and achieve accurate and efficient quality assessment, the advantages and disadvantages of isotope ratio mass spectrometry, inductively coupled plasma mass spectrometry, gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-mass spectrometry are compared, and the application progress and prospect of origin traceability technology based on mass spectrometry are discussed in this review.

**Keywords**: agricultural products; mass spectrometry; origin traceability
**CLC**: O657.63; S132

## 0 引 言

地方特色农产品因其特殊的生长环境,具有地域特色的优良品质备受大众喜爱.如何实现农产品产地的有效溯源,确保其安全性和真实性,是当前农产品分析研究的一个热点[1].为保护地区特色产品,确保公平公正的商业竞争,增强消费者对特色农产品的信心,美国和欧盟等国家已相继建立了

收稿日期:2021-06-22
* 内蒙古自治区科技重大专项(2020ZD0023)
** 通信作者:nogoon@iccas.ac.cn

“从农田到餐桌”的溯源体系[2],我国《商标法》和《地理标志产品保护规定》为地理标志产品的管理和保护作出了规定,对产自特定地域、品质和声誉特征主要归因于地理来源的产品进行了专门的保护.2015年,我国颁布的《食品安全法》[3]将食品溯源正式写入了法律,自此我国食品安全水平得到了显著提高.

产地溯源是指通过物理[4]、化学[5]和生物学[6]手段,鉴别地方特色农产品[7]、植源性农产品[8]、动物源性农产品[9]和水产品[10]等的产地.当前常用的化学手段产地溯源技术主要包括:色谱、光谱和质谱(mass spectrum,MS).色谱技术分离效率高,但灵敏度不足、定性分析能力略弱;光谱技术具有仪器操作简单、分析速度快、检测结果精确的优势,但其灵敏度不足,建模难度大;MS技术具有高灵敏度、高分辨和良好的定性定量分析等优点,应用广泛.本文将围绕MS技术阐述常见样品的前处理方法、MS检测结果分析以及近10年农产品产地溯源的应用进展.

## 1 样品前处理

农产品产地溯源需要个性化的样品前处理方法,以从复杂的食品基质中提取广泛的分析物类别.目前,基于MS分析农产品溯源的样品前处理技术方法主要包括:消解法、液-液萃取法、超声辅助萃取法和固相微萃取(solid-phase microextraction,SPME)法等.

### 1.1 消解法

消解法主要用于农产品中金属元素分析的样品前处理流程,包括湿法和微波辅助法.消解后的样品可用于电感耦合等离子体MS(inductively coupled plasma mass spectrometry,ICP-MS)的分析.林昕等[11]将研磨后的茶叶样品和1 mL $HClO_4$与10 mL $HNO_3$置于烧杯中,在加热板上180℃湿法消解8 h,进行了云南西双版纳、普洱和临沧产区种植的茶叶样品前处理;王洁等[12]将研磨后的茶叶样品和5 mL $HNO_3$溶液置于高压消解罐中,浸泡静置1 h后,程序升温微波消解40 min,进行了西湖、越州和钱塘的龙井茶样品的前处理.

以上2种消解法均需要采用强酸处理样品,与湿法相比,微波辅助法具有消解耗时短、溶剂用量少、操作简便等优点,因此,在分析农产品中金属元素的前处理中,微波辅助法使用最为广泛.消解法多与ICP-MS检测联用.

### 1.2 液-液萃取法

液-液萃取法是基于化合物在不同溶剂中溶解度差异实现分离提取,其要求萃取剂在最大限度提取待测物的同时,减少基质效应的影响.祝伟霞等[13]首先将鱼片样品进行捣碎,然后利用浓HCl将样品完全水解后加入10 mL无水乙醇,冷却至室温后加入100 mL乙醚分3次萃取,合并乙醚相,旋蒸去除溶剂,所得鱼脂肪溶于异辛烷,加入KOH-甲醇溶液离心,取上清液待分析,实现了241条淡水鱼和深海鱼的样品前处理;王明等[14]量取10 mL酒样品,加入NaCl固体至溶液饱和,用重蒸二氯甲烷萃取3次(每次10 mL),合并萃取相,经旋蒸氮吹浓缩后,加入无水$Na_2SO_4$去除水分,取液相待分析,进行了不同产地酱香、浓香和清香3种香型的6种市售白酒样品的前处理.

液-液萃取时,需要耗费大量有机溶剂,且耗时较长,作为一种传统前处理方法已逐渐被操作更简便、用时更短的其他方法所取代.液-液萃取法主要与色谱和色谱-MS检测联用,其中液相色谱(liquid chromatography,LC)及其与MS联用(LC-MS)应用居多.

### 1.3 超声辅助萃取法

超声辅助萃取法利用超声波产生的空化作用提高溶剂的萃取效率,并缩短萃取时间.郑亚楠和赵铭钦[15]利用甲醇超声萃取一定质量的烟叶粉末中的多酚类化合物,并对溶剂的添加量、萃取时间等进行优化,进行了河南、湖南、陕西和云南4个省份的24份烟叶样品的前处理;涂世等[16]利用超声辅助萃取法萃取油菜单花蜜中的挥发性成分,并对蜂蜜用量、溶剂体积、萃取时间和加水体积4个因素进行了优化,可在40 kHz超声频率下萃取30 min,实现了49种不同产地的不同采集时间油菜蜜的样品前处理.

与液-液萃取相比,超声辅助萃取具有操作简便、萃取时间短的优点.超声辅助萃取法多作为色谱和色谱-MS联用技术的前处理方式.

### 1.4 SPME法

SPME是基于相似相溶原理,在固相萃取的基础上通过涂敷纤维涂层一步完成采样、分离、富集,具有无需溶剂或极少量溶剂即可完成分析的特点.Dong等[17]先将大米样品密封在玻璃瓶中,80 ℃烤箱加热20 min后,然后利用5种SPME涂层

常温下顶空萃取40 min,实现了对中国(12种)和韩国(12种)不同产地大米的样品前处理;Rocha等[18]将葡萄样品碾碎放置于玻璃瓶中,加入一定量NaCl搅拌,40℃恒温水浴60 min后,用聚乙二醇/二乙烯基苯(CW/DVB)涂层顶空萃取60 min,实现了对葡萄牙葡萄单萜类化合物萃取的样品前处理.

SPME法具有装置简单、便于操作、萃取效率高和重现性好等优点,在农产品检测领域得到了广泛应用和快速发展.SPME是气相色谱(gas chromatography,GC)及其与MS联用(GC-MS)技术的前处理手段.

## 2　农产品产地溯源应用

常用基于MS检测的技术主要包括:稳定同位素比MS(isotope ratio-MS,IR-MS)、ICP-MS、LC-MS和GC-MS等.

### 2.1　IR-MS

IR-MS通常与元素分析仪(elemental analyzer,EA)联用.基本原理是将样品转化成气体,在MS离子源中将气体分子离子化,带电分子离子依不同质荷比发生分离,可进行芳香化合物、糖、氨基酸和$CO_2$等的检测[19].生物体内同位素组成受到诸多环境、气候和生物代谢类型的影响,导致其自然丰度存在差异[20].如:植物中C的分布强烈依赖于光合作用,如$C_3$、$C_4$或景天酸代谢(crassulacean acid metabolism,CAM)循环,C同位素丰度还与气候和海拔相关;N主要与土壤营养有关,取决于农产品种植的施肥方式和土壤微生物的存在;O的分布主要取决于当地水质条件;H含量受到种植地区和基因型的影响显著,C和H同位素比率在确定糖的植物来源方面起着关键作用.因此,不同元素同位素MS分析,为产地溯源提供了可能.

#### 2.1.1　单同位素分析

目前,单同位素的分析方法已经较为成熟,其中C同位素的应用最为广泛.Hattori等[21]和Fang等[22]通过单同位素的分析检测米醋的$\delta^{13}C$,证实其可以区分酿造米醋中合成乙酸的含量,该方法可有效区分米醋中乙酸的来源;Koster等[23]通过对21种市售口香糖中木糖醇$\delta^{13}C$的分析,其主要来源于玉米或木质,表明EA-IR-MS可用于口香糖中木糖醇的植物溯源;Perini和Camin[24]通过分析乙醇$\delta^{18}O$的含量检测葡萄酒中添加水的情况,并能确定乙醇是否来自葡萄、其他水果或人工合成.

#### 2.1.2　多同位素分析

除单独使用一种同位素外,多种同位素(C、N、O和S)联合溯源是目前更广泛使用的鉴定方法.如:(1)葡萄酒溯源.Raco等[25]通过分析葡萄酒中乙醇的$\delta^{18}O$、$\delta^{2}H$、$\delta^{13}C$和水的$\delta^{18}O$、$\delta^{2}H$,揭示了$\delta^{18}O$主要体现出植物生长气候条件的年份差异和不同收获期葡萄品种的差异,与晚熟葡萄品种(如桑娇维塞)相比,早熟葡萄品种(如赤霞珠、梅洛)通常会导致酒水的$\delta^{18}O$值更高;无论每年的同位素值是多少,$^{2}H‰=4.19^{18}O‰+11.46$线保持在了稳定水平,说明其与温度或湿度无关,表明该线是葡萄酒更好的指纹.(2)蜂蜜溯源.Schellenberg等[26]研究了来自欧洲20个地区516种蜂蜜的$\delta^{13}C$、$\delta^{15}N$、$\delta^{2}H$和$\delta^{34}S$,证实蜂蜜蛋白的平均$\delta^{2}H$与产区降水和地下水的平均$\delta^{2}H$显著相关,$\delta^{13}C$率受气候影响,$\delta^{34}S$组成明显受产区地理位置和地表地质影响,4种同位素比率组合可用于蜂蜜产地的溯源;Kropf等[27]通过$\delta^{13}C$、$\delta^{15}N$和多元素分析,研究了3种斯洛文尼亚蜂蜜(刺槐、酸橙和栗子)的地理起源,成功区分了来自阿尔卑斯山、迪那里克、潘诺尼亚和地中海地区4个不同地域的蜂蜜样本.(3)稻米溯源.Chung等[28]通过IR-MS分析中国、韩国和菲律宾3个地区的水稻中C、N、O和S元素,证实$\delta^{15}N$、$\delta^{18}O$和$\delta^{34}S$受到地理来源影响比$\delta^{13}C$更显著,特别是$\delta^{18}O$和$\delta^{34}S$的组合有效区分了中国和韩国种植的水稻与来自菲律宾种植的水稻;Yuan等[29]分析了在江苏种植的常规、绿色和有机水稻中的$\delta^{13}C$、$\delta^{15}N$、$\delta^{2}H$和$\delta^{18}O$共4种同位素与26种矿物元素,从绿色和常规耕作的水稻中区分出了有机水稻;Kukusamude和Kongsri[30]从泰国东北部古拉荣海地区5个省收集了37种泰国香米样品,分析了其元素组成(As、Mg、Cl、Al、Br、Mn、K、Rb和Zn)和3种稳定同位素($\delta^{13}C$、$\delta^{15}N$和$\delta^{18}O$)含量,实现了对泰国茉莉香米的产地溯源;Liu等[31]通过EA-IR-MS和ICP-MS分析了来自中国6个省(黑龙江、吉林、浙江、江苏、湖南和贵州)的130种大米样品,以及来自泰国和马来西亚的39种大米样品,实现了对大米的产地溯源.

IR-MS能够以极高的准确度测量自然丰度水平的同位素分布,同时为放射性示踪剂提供了稳定可靠且安全的替代方案.因此,结合同位素标准品,IR-

MS在食品掺杂、掺假和产地溯源领域具有独有的优势.IR-MS也可与其他仪器联用,从多层次进行样品产地溯源.

### 2.2 ICP-MS

ICP-MS利用ICP起到离子源的作用,ICP在电感线圈上施加高频信号从而在线圈内形成高温等离子体,样品由载气带入等离子体焰炬中心区发生电离形成离子,进入MS并根据质荷比进行分离.ICP-MS在农产品溯源中主要用于矿质元素的同时分析,能够给出植源性农产品的地域特征信息.

#### 2.2.1 MS元素分析

近年来,ICP-MS已广泛用于大米、橄榄油和茶叶等农产品的产地溯源研究,取得了较理想的效果.(1)大米溯源.Cheajesadagul等[32]通过高分辨ICP-MS分析了31种泰国茉莉香米和5种其他国家(法国、印度、意大利、日本和巴基斯坦)大米样品,结果表明,通过雷达图和多元数据分析可以区分泰国茉莉香米和其他国家的大米,判别分析(DA)可以区分泰国每个产区(泰国北部、东北部或中部地区)的茉莉香米;Qian等[33]利用ICP-MS检测龙粳31水稻所含的矿质元素,表明水稻中Fe、Co、Ni、Se、Rh、Eu、Pr、Tl和Pt等元素受化肥影响显著,Al、Co和Ni等元素受农药影响显著,排除化学指标干扰后,Fisher判别法对地理起源的总体和交叉验证正确率分别为98.9%和97.8%.(2)橄榄油溯源.Sayago等[34]通过ICP-MS分析了西班牙125个橄榄油样品,并测定了55种元素的含量,实现了对来自地中海海洋性气候的韦尔瓦省、地中海沿海地区的格拉纳达等地区和科尔多瓦等内陆省份橄榄油的区分;Beltrán等[35]对西班牙韦尔瓦省4个城市17个橄榄油庄园的初榨橄榄油的微量元素进行了分析,并在相应的橄榄果渣和土壤中测定了相同的元素,证实土壤(W、Fe和Na)、橄榄渣(W、Fe、Na、Mg、Mn、Ca、Ba和Li)和橄榄油(W、Fe、Mg、Mn、Ca、Ba、Li和Bi)中元素具有一定的共性,该特性可用于产地溯源.(3)南瓜籽油溯源.Bandoniene等[36]通过ICP-MS分析了来自奥地利、中国和俄罗斯的南瓜籽和南瓜籽油,证实南瓜的任何部分都可用于产地溯源,不同地理来源的南瓜稀土元素分布存在显著差异.(4)小麦溯源.Zhao等[37]通过分析河北省赵县、河南省辉县和陕西省杨凌市10种小麦品种,研究了原产地、基因型及其相互作用对小麦籽粒多元素指纹谱的影响,证实Na、Ca、Fe、Zn和Mo是区分小麦地理来源的合适化学指标.(5)藏红花溯源.D'Archivio等[38]采用ICP-MS对来自意大利撒丁岛、翁布里亚和拉奎拉的27种意大利藏红花样本进行分析,证实可以区分在撒丁岛和意大利中部种植的藏红花.(6)柠檬溯源.Potorti等[39]通过分析来自意大利的22份柠檬和来自土耳其的18份柠檬,实现了对意大利和土耳其柠檬的区分,通过主成分分析(PCA)和典型判别分析(CDA)得到100%的判别正确率.(7)葡萄溯源.Catarino等[40]使用ICP-MS确定了来自葡萄牙3个产地和2个年份的土壤、葡萄、葡萄汁和葡萄酒的元素组成,证实Li、Mn、Sr和稀土元素能够有效区分葡萄酒产地.(8)可可豆溯源.Daniela等[41]分析了来自东非、西非、亚洲和中南美洲23个国家的61种可可豆,通过29种元素(Ag、As、Ba、Be、Bi、Ca、Cd、Co、Cr、Cs、Cu、Fe、Ga、Hg、K、Li、Mg、Mn、Na、Ni、P、Rb、Se、Sr、Th、Tl、U、Y和Zn),实现了原产地鉴别,同时将模型应用于追溯13个商业黑巧克力的次大陆来源,判别正确率77.0%.

#### 2.2.2 MS联合光谱分析

单独使用ICP-MS进行溯源已取得不少成果,但存在一定的局限.ICP-MS还可与EA-IR-MS、电感耦合等离子体发射光谱(inductively coupled plasma optical emission spectrometry,ICP-OES)和电感耦合等离子体原子发射光谱(inductively coupled plasma atomic emission spectrometry,ICP-AES)等联用.

近几年,多种指纹信息联合分析已逐渐取代单同位素分析.其中,稳定同位素与矿物元素联合分析技术在不同产品产地溯源的应用最为广泛.(1)茶叶溯源.Liu等[42]采用EA-IR-MS、ICP-MS与化学计量学工具相结合,产地溯源示意如图1所示,实现对浙江、山东等7个省份的绿茶样品的鉴别,鉴别率为92.3%,对西湖地区和周边地区的龙井茶的鉴别率为87.8%;Liu等[43]在后续的研究中通过对龙井幼苗、老叶及土壤$\delta^{13}C$、$\delta^{15}N$、$\delta^{2}H$和$\delta^{18}O$的检测证实,不同叶龄H、O同位素比率存在显著差异,揭示了复杂的同位素分馏机制,表明在追溯地理来源时应考虑叶片成熟度对模型精度和准确性的影响;Liu等[44]采用ICP-MS和ICP-OES结合化学计量学方法分析了来自6个产地的72份茶叶的地理来源,证实$^{86}Sr$和$^{112}Cd$是茶叶产地溯源的有效化

学指标;Liu 等[45]使用 ICP-MS 和 ICP-OES 测定了 4 种配方的重庆沱茶中的 84 种统计学显著元素,证实 $^{114}$Cd、$^{95}$Mo、$^{85}$Rb、Co、$^{133}$Cs 和 P 是鉴别茶叶真伪的重要化学指标.(2)酒溯源. Wu 等[46]对 7 个国家进口的 600 份红酒样品进行了多同位素和多元素分析,结果证实 C 和 O 同位素与其他 16 种元素结合多变量分析可用于产地溯源,判别分析和人工神经网络对葡萄酒产地溯源的准确率分别为 83.9% 和 93.1%.(3)咖啡豆溯源. Valentin 和 Watling[47]通过 ICP-MS 和 ICP-AES 分析了来自五大洲 15 个国家的 39 种咖啡豆样品,以及源自印度尼西亚巴厘岛不同种植园的咖啡样品,实现了其原产地鉴别,证实咖啡豆的烘培过程、成熟度或收获日期对该分类结果没有影响.(4)丹参溯源. Lyu 等[48]通过分析南阳、南充、哈尔滨、上海、武汉、重庆和广州的丹参样品,证实南阳丹参的 P、Al、Fe 和 Ba 含量显著区别于其他地区,为鉴定丹参样品的地理来源提供了可能.(5)辣椒溯源. Zhang 等[49]分析了贵州省 3 个栽培区的 25 种辣椒中 24 种元素的含量,通过结合多种化学计量学方法,证实 7 种元素(Sn、Fe、Zn、Y、Cr、Sr 和 Mo)对辣椒的产地溯源发挥了重要作用.

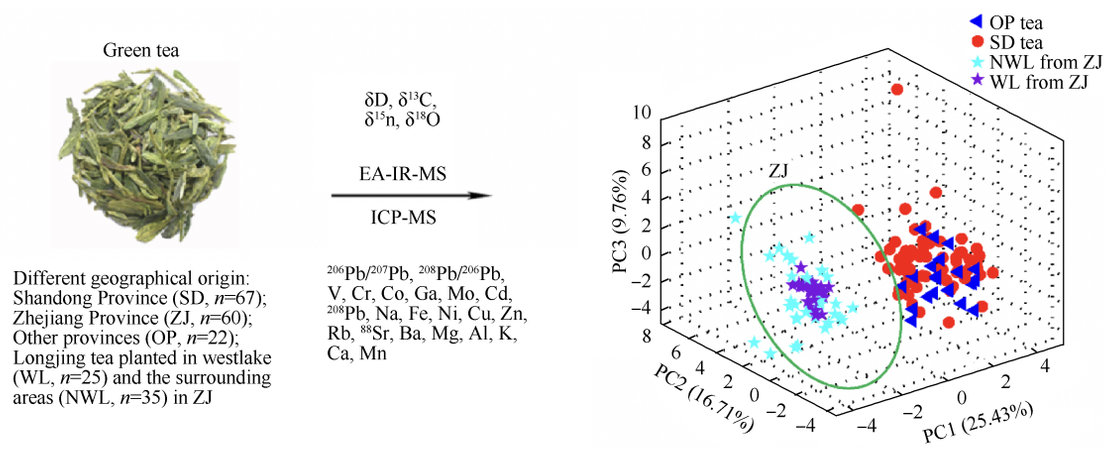



**图 1　基于仪器联用的茶叶产地溯源示意[33]**

ICP-MS 能够同时测定多种元素,且具有极低的检测下限、高精度、快速和高通量的优点,主要用于以多种元素为地理指标的产地分析中,但是该仪器价格昂贵,目前多用于实验室测量,没有广泛使用.

### 2.3　LC-MS

LC-MS 常用于具有高沸点、热不稳定性物质及生物试样的分离分析,尤其对于异构体或同类结构相似物的区分. LC 包括常规 LC、高效液相色谱(high performance liquid chromatography, HPLC)和超高效液相色谱(ultra hight performance liquid chromatography, UHPLC)等,常见的 MS 质量分析器有:三重四级杆(QqQ)、飞行时间(TOF)、四级杆飞行时间串联(QTOF)和阱(trap).以下围绕质量分析器进行研究汇总.

#### 2.3.1　LC-QqQ-MS

QqQ 质量分析器适用于代谢物的定量分析. Klockmann 等[50]结合代谢组学建立了基于 20 种非极性代谢物的 LC-QqQ-MS/MS 靶向筛查方法进行快速定量,有效区分了来自 6 个国家的榛子;Bat 等[51]通过 UPLC-QqQ-MS/MS 检测苹果汁的初级和次级代谢物,用于产地溯源(图 2),结果表明酚类化合物、黄酮醇和黄烷醇是产地区分的有效标志物;Zhao 等[52]构建了一种灵敏的 UHPLC-QqQ-MS/MS 方法,通过极性成分区分了不同地区栽培的 17 种当归,表明 L-谷氨酰胺可作为当归的潜在地理标志物.

#### 2.3.2　LC-TOF-MS

LC-TOF-MS 常用电离源是电喷雾离子化(electron spray ionization, ESI),即 LC-ESI-TOF-MS,可用于可可豆、橄榄油、水果和大米等样品中氨基酸、脂肪酸和多酚的分析.(1)可可豆溯源. Acierno 等[53]应用流动注射串联 ESI-MS 研究了可可豆的产地溯源,包括地理来源和植物来源,实现了非洲、亚洲与南美洲可可豆生产的巧克力的区分,证实可可豆中各种类型的代谢物含量因产地而异,可有效用于产地溯源;Hori 等[54]使用 LC-ESI-TOF-MS 结合多变量分析,鉴别了来自 6 个种植区的可可豆样品,表

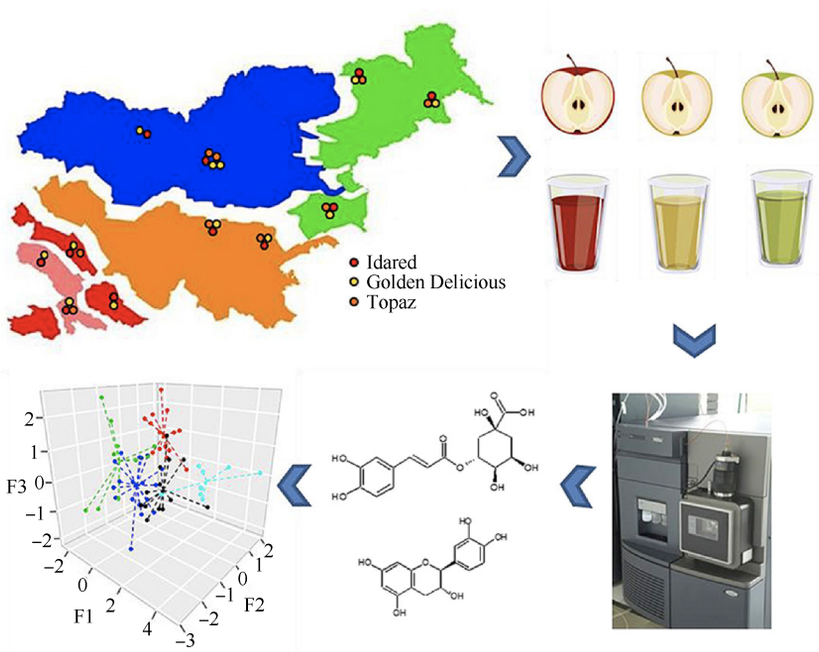



**图2　苹果汁产地溯源示意**[51]

明酚类化合物是构建预测模型的重要化学指标.(2)橄榄油溯源.Willenberg等[55]开发了包含酚类化合物的初榨橄榄油极性提取物的前处理方案,建立了不同原产国(西班牙、意大利、葡萄牙和希腊)的初榨橄榄油HPLC-ESI-QTOF-MS检测分类方法;Gil-Solsona等[56]使用非靶向代谢组学方法,通过UHPLC-QTOF-MS对来自6个西班牙地区的90个初榨橄榄油样品进行分析,确定了甘油三酯、维生素$D_3$相关化合物和有机酸等12种化学指标,产地判别正确率可达90.0%.(3)水果溯源.Guo等[57]通过HPLC-TOF-MS对来自中国5个地区的7种猕猴桃的51份猕猴桃汁样品进行了分析,表明(−)-表儿茶素、(+)-儿茶素、原花青素$B_1$和咖啡酸衍生物是果汁中的主要酚类化合物,通过PCA和逐步线性判别分析(SLDA)获得92.2%的产地判别正确率.(4)大米溯源.Dittgen等[58]通过LC-ESI-QTOF-MS分析了生长在巴西6个不同地区的2种黑米,表明橙皮素、香草酸、槲皮素-3-O-葡萄糖苷和对香豆酸是用于产地溯源的最关键化学指标;Xiao等[59]采用UHPLC-QTOF-MS研究了不同耕作方式对大米代谢产物的影响,结果表明有8种次级代谢产物可用于区分有机大米和常规大米.

**2.3.3**　LC-trap-MS

离子阱将离子限定在阱内,通过改变电场参数控制其射出,在定性和构建多级MS方面具有优势.SCIEX公司研发的四极离子阱(Qtrap)结合QqQ和线性trap的优势做到同时定性定量.Rocchi等[60]基于UHPLC-ESI-Qtrap-MS/MS开发了一种简单快速的测定藏红花苷的方法,利用异构体的浓度进行产地溯源,表明来自奥地利、希腊、伊朗和黎巴嫩的藏红花样品中顺式藏红花素含量较高,阿根廷、印度、土耳其和匈牙利的藏红花样品中反式藏红花素含量较高,而意大利样品的藏红花素含量高于其他国家;Zhou等[61]基于亲水作用液相色谱(hydrophilic interaction liquid chromatography, HILIC)-HPLC-Qtrap-MS/MS对罗汉果样品中未衍生的游离氨基酸和小肽进行了产地溯源;Nescatelli等[62]通过配备四级杆线性离子阱(quadrupole linear ion trap, QLIT)的HPLC-ESI-MS研究了酚类成分的指纹图谱,结合化学计量学对受保护原产地名称(protected denomination of origin, PDO)的特级初榨橄榄油进行了产地溯源,表明香草酸、对香豆酸和芹菜素等可作为PDO特级初榨橄榄油的潜在产地标识物.

与ICP-MS相比,LC-MS则适用于农产品代谢组分的分析;与LC相比,LC-MS具有用时更短、分辨率高的优点,LC-MS结合多元统计分析可以揭示生态、地理环境对农产品代谢物合成积累的影响规律.

### 2.4　GC-MS

GC-MS用于挥发性组分的分析,是非靶向筛选的强大工具.对于不挥发或难挥发性的物质,也可通过衍生化将亲水基修饰为甲硅烷基增加样品挥发性,达到用于非挥发性组分分析的目的[63].GC组合有一维GC和二维GC(GC×GC).

#### 2.4.1　GC-MS

Starr等[64]通过动态顶空萃取法处理了不同地区不同品种小麦样品,利用GC-MS鉴定了72种挥发性化合物,表明不同品种小麦的挥发性化合物有差异,地方品种具有较高水平的酯、醇和一些呋喃,而现代品种的特点是萜烯、吡嗪和直链醛水平较高;Cuevas等[65]采用HS-SPME-GC-MS比较了有机种植和常规种植方法的橙子的风味化合物,表明常规种植的橙子酯化合物含量较高,有机橙子中与香叶基-二磷酸途径相关的化合物(橙花基和香叶基乙酸酯)和一些萜类化合物的含量较高,实现了根据挥发性成分对不同种植方式的橙子的有效分类;Cecchi和Alfei[66]应用GC-MS分析了11种意大利初榨橄榄油的48种挥发性化合物,其主要为不饱和脂肪酸的$C_6$化合物,确认萜烯是初榨橄榄油产地溯源的有效化学指标;Cajka等[67]采用顶空SPME与trap-GC-MS结合,成功区分了意大利的利古里亚橄榄油与其他非利古里亚(来自意大利其他地区、西班牙、法国、希腊、塞浦路斯和土耳其)橄榄油;Li等[68]利用GC-MS成功区分了津巴布韦和云南烟叶的46种化合物,其中最显著的差异成分是糖类及其衍生物以及一些氨基酸;Liu等[69]使用GC-MS对四川省凉山、宜宾和广元产地的35个烤烟样品进行溯源,鉴定了56种挥发性化合物,对3个地区的分类判别率为91.4%.

#### 2.4.2　GC×GC-MS

二维色谱可提供更优秀的复杂产物分离能力.Cajka等[70]结合顶空SPME和GC×GC-TOF-MS测定了蜂蜜的挥发性成分,表明醛类(辛醛、壬醛和癸醛)、酯类(庚酸乙酯、辛酸乙酯、壬酸乙酯和癸酸乙酯)、硫化物(二甲基三硫化物)、醇类(庚烷-1-醇、辛烷-1-醇、壬烷-1-醇和癸烷-1-醇)、含氧芳香醛类(苯甲醛)、含烷氧基的醚类(丁香醛I、丁香醛II和丁香醛III)和酮类(异佛尔酮)是有效的蜂蜜产地溯源化学指标,可用于区分科西嘉蜂蜜和欧洲其他国家的蜂蜜.

与GC相比,GC-MS具有分离效率高、灵敏度高的优势;与LC-MS相比,GC-MS更适用于香味成分等挥发性组分的分析;与GC-MS相比,GC×GC-TOF-MS具有更高的峰容量、灵敏度和选择性,有助于缩小识别目标分析物的范围.由于LC-MS多为软电离,接口更复杂,同时LC流动相较昂贵,因此LC-MS仪器价格和分析成本都高于GC-MS,而ICP-MS和IR-MS由于价格在百万元级别,普及度相对较低.

### 2.5　其他MS

基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱(matrix-assisted laser desorption ionization time of flight mass spectrometry, MALDI-TOF-MS)是一种软电离技术,多用于多肽、蛋白质和脂质等生物大分子的结构分析.Persuric等[71]通过MALDI-Spiral-TOF-MS构建了甘油三酯指纹谱(图3),成功区分了伊斯特拉橄榄油与来自其他克罗地亚沿海地区的橄榄油;

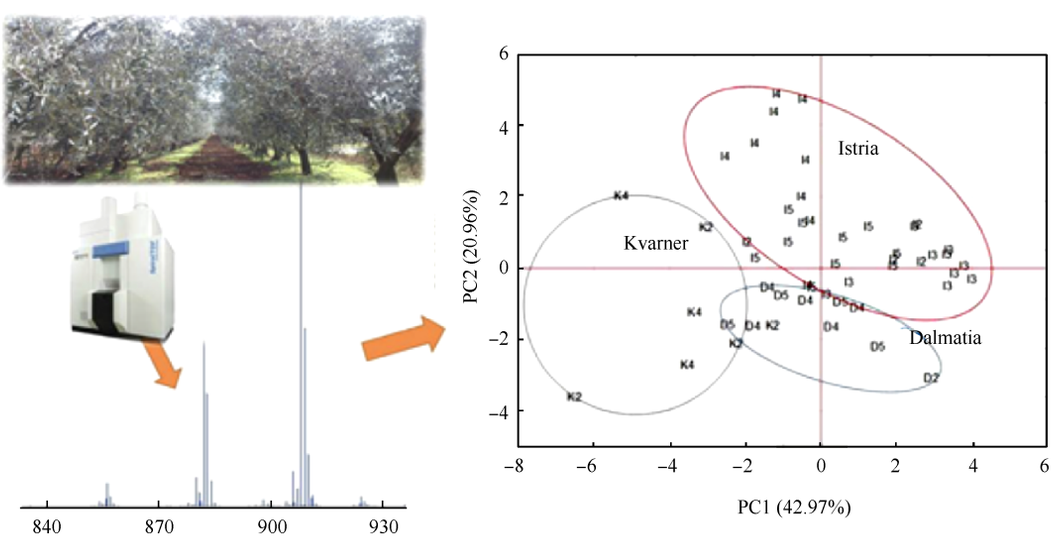



图3　橄榄油指纹图谱构建示意[71]

Kandasamy等[72]采用MALDI-TOF-MS鉴定了7种不同的蛋白质,其中2种具有产地特异性,可用于区分韩国和进口的马苏里拉奶酪;Chambery等[73]通过MALDI-TOF-MS分析高品质坎帕尼亚白葡萄酒,从全酒的胰蛋白酶消化液中获取了肽指纹谱,该方法适用于区分由不同葡萄品种制成的葡萄酒或由不同酿酒师生产的葡萄酒.

选择离子流动管MS(selected ion flow tube mass,SIFT-MS)是一种新型的检测技术,结合了流动管技术和MS技术,可在数秒内对挥发性有机化合物进行多组分实时分析.Kharbach等[74]通过SIFT-MS结合多变量统计分析方法,对来自5个摩洛哥坚果林的95种特级初榨摩洛哥坚果油进行了分类;Bajoub等[75]对来自希腊卡拉马塔、意大利托斯卡纳、摩洛哥梅克内斯、摩洛哥泰乌特、西班牙普里戈的科尔多瓦和西班牙巴埃纳等6个地中海地区的130种橄榄油样品进行产地溯源,通过SIFT-MS以$H_3O^+$、$NO^+$和$O_2^+$作为前体离子进行全扫描获取顶空挥发性指纹谱图,并对结果进行化学计量学处理,偏最小二乘分析(PLS-DA)得到98.9%的拟合准确度和96.7%的预测准确度.

## 3 结束语

目前,基于MS的分析技术,已逐渐成为特色农产品产地溯源的有力工具.同位素、矿质元素、挥发性有机物和代谢产物等指标已广泛用于农产品的产地溯源并取得了一定成效,蛋白质和多肽作为地域指标也展现出了巨大的潜力.产地溯源从单一的指标检测逐渐发展为多指标联合分析,从过去的差异性分析成长为化学计量学分析,由此提高了溯源工作的准确度.高分辨MS的发展实现了将组学应用于产地溯源检测,结合化学计量学方法使研究者能够获取更全面的产地环境信息.

然而,利用MS进行产地溯源时仍有部分现实问题亟需解决:(1)农产品的种植、施肥、储存、加工和烹饪等过程对产地溯源的影响尚不明确,如气候变化(积温、降雨量等)、施肥方式(有机或常规)、存储运输(常温或冷冻)等过程对挥发性有机物含量或稳定同位素的影响因素仍有大量工作可做;(2)化学计量学方法准确度不足,通常需要2种及以上化学计量学方法进行对比获取更优的判别结果,同时筛选合适的模型用于产地判别的能力有待提高;(3)产地溯源研究的深度和广度不够,当前仅限于某农产品在个别地区的研究,样品数量较少,无法在实际工作中建立普适且有效的产地溯源数据库.

为进一步加强基于MS的检测手段的准确性和有效性,仍需从以下3个方面精进:(1)样品前处理进一步保真信息.通过开发适用于耦合MS的新型前处理方法,同时优化现有前处理手段.(2)建立更高灵敏度的检测方法满足痕量、超痕量标志化合物或样品的检测需求,并完善适用于大量样品分析和组学研究的高通量检测方法和手段.(3)建立和完善农产品产地溯源相关的数据库,扩大分析地域范围和样品量,筛选扩充地域特征的溯源指标.目前,结合多种检测手段提高模型判别准确度在理论层面和一定的现实层面已经取得了阶段性进展,但距离实现商业化、标准化应用仍需进一步完善,未来主要工作包括不限于制定相关国家检测标准,针对不同农产品构建完善的稳定同位素、矿质元素、挥发性组分和可溶性组分等标准数据库.

### 参 考 文 献


[1] SHAO B, LI H, SHEN J Z, et al. Nontargeted detection methods for food safety and integrity[J]. Annual Review of Food Science and Technology, 2019(10): 429-455.

[2] 杨天和,褚保金."从农田到餐桌"食品安全全程控制技术体系研究[J].食品科学,2005,26(3):264-268.

[3] 丁春燕.食品溯源信息及其监管[J].法治社会,2016(2):57-67.

[4] 廖保生,宋经元,谢彩香,等.道地药材产地溯源研究[J].中国中药杂志,2014,39(20):3881-3888.

[5] 余玮玥,黄冬梅,李学辉,等.化学分析技术在动物源性食品产地溯源中的应用[J].农产品质量与安全,2018(1):59-66.

[6] 宋君,王东,郭灵安,等.利用DNA条码对农产品产地溯源研究:黑木耳产地分子溯源[J].分析试验室,2014,33(3):292-295.

[7] 卢诗扬,张雷蕾,潘家荣,等.特色农产品产地溯源技术研究进展[J].食品安全质量检测学报,2020,11(14):4849-4855.

[8] 李政,赵燕,郄梦洁,等.植源性农产品产地溯源技术研究进展[J].农产品质量与安全,2020(1):61-64.

[9] 李政,赵姗姗,郄梦洁,等.动物源性农产品产地溯源技术研究[J].农产品质量与安全,2019(3):57-64.

[10] 陈柔含,古淑青,钮冰,等.水产品真伪鉴别与产地溯

源检测研究进展[J].分析测试学报,2020,39(2):133-140.

[11] 林昕,王丽,兰珊珊,等.云南普洱茶产地微量元素的指纹溯源[J].现代食品科技,2018,34(8):231-239.

[12] 王洁,石元值,张群峰,等.基于矿物元素指纹的龙井茶产地溯源[J].核农学报,2017,31(3):547-558.

[13] 祝伟霞,袁萍,张丽,等.气相色谱同位素比质谱测定不同产地鱼油中5种不饱和脂肪酸碳同位素比值[J].分析试验室,2015,34(11):1276-1280.

[14] 王明,王逍,陈嘉杰,等.白酒中特征手性物质的SLE-GC-MS识别方法[J].食品与发酵工业,2021,47(5):180-185.

[15] 郑亚楠,赵铭钦.河南烤烟多酚类指纹图谱地理标识的建立[J].中国农业科技导报,2018,20(3):115-123.

[16] 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.

[17] DONG K L,MO C,LEE D K. Non-destructive profiling of volatile organic compounds using HS-SPME/GC-MS and its application for the geographical discrimination of white rice[J]. Journal of Food and Drug Analysis,2018,26(1):260-267.

[18] ROCHA S M, COELHO E, ZROSTLÍKOVÁ J, et al. Comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry of monoterpenoids as a powerful tool for grape origin traceability [J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1161(1): 292-299.

[19] ZHANG S H, YANG Q, LI Z, et al. Solid phase microextraction of phthalic acid esters from vegetable oils using iron (III) -based metal-organic framework/graphene oxide coating [J]. Food Chemistry, 2018 (263):258-264.

[20] 郭波莉,魏益民,潘家荣.同位素指纹分析技术在食品产地溯源中的应用进展[J].农业工程学报,2007,23(3):284-289.

[21] HATTORI R, YAMADA K, SHIBATA H, et al. Measurement of the isotope ratio of acetic acid in vinegar by HS-SPME-GC-TC/C-IRMS [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(12): 7115-7118.

[22] FANG C J,YOU H C,HUANG Z L,et al. Simultaneous analysis of the stable carbon isotope ratios of acetoin and acetic acid by GC-C-IRMS for adulteration detection in brewed rice vinegar products[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry,2020,68(48):14252-14260.

[23] KOSTER D, WOLBERT J B, SCHULTE M S, et al. Origin of xylitol in chewing gum: a compound-specific isotope technique for the differentiation of corn- and wood-based xylitol by LC-IRMS [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2018, 66(8): 2015-2020.

[24] PERINI M, CAMIN F. $\delta^{18}O$ of ethanol in wine and spirits for authentication purposes[J]. Journal of Food Science,2013,78(6):839-844.

[25] RACO B,DOTSIKA E,POUTOUKIS D,et al. O—H—C isotope ratio determination in wine in order to be used as a fingerprint of its regional origin[J]. Food Chemistry, 2015(168):588-594.

[26] SCHELLENBERG A,CHMIELUS S,SCHLICHT C,et al. Multielement stable isotope ratios (H, C, N, S) of honey from different European regions [J]. Food Chemistry,2010(121):770-777.

[27] KROPF U, KOROSEC M, BERTONCELJ J, et al. Determination of the geographical origin of Slovenian black locust, lime and chestnut honey [J]. Food Chemistry,2010(121):839-846.

[28] CHUNG I M, KIM J K, PRABAKARAN M, et al. Authenticity of rice(*Oryza sativa* L.)geographical origin based on analysis of C,N,O and S stable isotope ratios: a preliminary case report in Korea,China and Philippine [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2016,96(7):2433-2439.

[29] YUAN Y,ZHANG W,ZHANG Y,et al. Differentiating organically farmed rice from conventional and green Rice harvested from an experimental field trial using stable isotopes and multi-element chemometrics [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2018, 66(11):2607-2615.

[30] KUKUSAMUDE C, KONGSRI S. Elemental and isotopic profiling of Thai jasmine rice(Khao Dawk Mali 105)for discrimination of geographical origins in Thung Kula Rong Hai area, Thailand[J]. Food Control, 2018 (91):357-364.

[31] LIU Z,ZHANG W X,ZHANG Y Z,et al. Assuring food safety and traceability of polished rice from different production regions in China and Southeast Asia using chemometric models[J]. Food Control,2019(99):1-10.

[32] CHEAJESADAGUL P, ARNAUDGUILHEM C,

SHIOWATANA J, et al. Discrimination of geographical origin of rice based on multi-element fingerprinting by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Food Chemistry, 2013 (141): 3504-3509.

[33] QIAN L L, ZHANG C D, ZUO F, et al. Effects of fertilizers and pesticides on the mineral elements used for the geographical origin traceability of rice [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2019(83): 103276-103782.

[34] SAYAGO A, GONZALEZ-DOMINGUEZ R, BELTRAN R, et al. Combination of complementary data mining methods for geographical characterization of extra virgin olive oils based on mineral composition [J]. Food Chemistry, 2018(261): 42-50.

[35] BELTRÁN M, SANCHEZ-ASTUDILLO M, APARICIO R, et al. Geographical traceability of virgin olive oils from south-western Spain by their multi-elemental composition[J]. Food Chemistry, 2015(169): 350-357.

[36] BANDONIENE D, ZETTL D, MEISEL T, et al. Suitability of elemental fingerprinting for assessing the geographic origin of pumpkin (*Cucurbita pepo var. styriaca*) seed oil [J]. Food Chemistry, 2013 (136): 1533-1542.

[37] ZHAO H Y, GUO B L, WEI Y M, et al. Effects of wheat origin, genotype, and their interaction on multielement fingerprints for geographical traceability [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60 (44): 10957-10962.

[38] D'ARCHIVIO A A, GIANNITTO A, INCANI A, et al. Analysis of the mineral composition of Italian saffron by ICP-MS and classification of geographical origin [J]. Food Chemistry, 2014(157): 485-489.

[39] POTORTI A G, BELLA G D, MOTTESE A F, et al. Traceability of protected geographical indication (PGI) interdonato lemon pulps by chemometric analysis of the mineral composition [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2018(69): 122-128.

[40] CATARINO S, MADEIRA M, MONTEIRO F, et al. Mineral composition through soil-wine system of Portuguese vineyards and its potential for wine traceability[J]. Beverages, 2018, 4(4): 85-105.

[41] DANIELA B, BARNERO A, CAMIN F, et al. Multielemental fingerprinting and geographic traceability of *Theobroma cacao* beans and cocoa products[J]. Food Control, 2016(65): 46-53.

[42] LIU Z, YUAN Y W, ZHANG Y Z, et al. Geographical traceability of Chinese green tea using stable isotope and multi-element chemometrics[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2019, 33(8): 778-788.

[43] LIU Z, ZHANG Y Z, ZHANG Y, et al. Influence of leaf age, species and soil depth on the authenticity and geographical origin assignment of green tea [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2019, 33 (7): 625-634.

[44] LIU H L, ZENG Y T, ZHAO X, et al. Improved geographical origin discrimination for tea by using ICP-MS and ICP-OES techniques combined chemometric approach [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2020, 100(8): 3507-3516.

[45] LIU H L, MENG Q, ZHAO X, et al. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES)-based discrimination for the authentication of tea [J]. Food Control, 2021(123): 107735-107743.

[46] WU H, TIAN L, CHEN B, et al. Verification of imported red wine origin into China using multi isotope and elemental analyses [J]. Food Chemistry, 2019 (301): 125137-125143.

[47] VALENTIN J L, WATLING R J. Provenance establishment of coffee using solution ICP-MS and ICP-AES[J]. Food Chemistry, 2013(141): 98-104.

[48] LYU H, ZHANG Y L, SUN Y J, et al. Multielement patterns of Danshen (*Salvia miltiorrhiza*) from origins in China[J]. Microchemical Journal, 2019, 145: 273-279.

[49] ZHANG J, YANG R D, CHEN R, et al. Geographical origin discrimination of pepper (*Capsicum annuum* L.) based on multi-elemental concentrations combined with chemometrics [J]. Food Science and Biotechnology, 2019, 28(6): 1627-1635.

[50] KLOCKMANN S, REINER E, CAIN N, et al. Food targeting: geographical origin determination of hazelnuts (*corylus avellana*) by LC-QqQ-MS/MS-based targeted metabolomics application [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2017, 65(7): 1456-1465.

[51] BAT K B, VODOPIVEC B M, ELER K, et al. Primary and secondary metabolites as a tool for differentiation of apple juice according to cultivar and geographical origin

[J]. LWT-Food Science and Technology, 2018, 90: 238-245.

[52] ZHAO S L, FU F, JIA Y R, et al. Quality assessment and traceability study of *Angelicae Sinensis Radix* via binary chromatography, triple quadrupole tandem mass spectrometry, and multivariate statistical analysis [J]. Journal of Separation Science, 2021, 44(5): 1062-1071.

[53] ACIERNO V, ALEWIJN M, ZOMER P, et al. Making cocoa origin traceable: fingerprints of chocolates using Flow Infusion - electro spray ionization-mass spectrometry [J]. Food Control, 2018(85): 245-252.

[54] HORI K, KIRIYAMA T TSUMURA K. A liquid chromatography time-of-flight mass spectrometry-based metabolomics approach for the discrimination of cocoa beans from different growing regions [J]. Food Analytical Methods, 2016, 9(3): 738-743.

[55] WILLENBERG I, PARMA A, BONTE A, et al. Development of chemometric models based on a LC-qToF-MS approach to verify the geographic origin of virgin olive oil[J]. Foods, 2021, 10(2): 479-493.

[56] GIL-SOLSONA R, RARO M, SALES C, et al. Metabolomic approach for Extra virgin olive oil origin discrimination making use of ultra-high performance liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry[J]. Food Control, 2016(70): 350-359.

[57] GUO J, YUAN Y H, DOU P, et al. Multivariate statistical analysis of the polyphenolic constituents in kiwifruit juices to trace fruit varieties and geographical origins[J]. Food Chemistry, 2017(232): 552-559.

[58] DITTGEN C L, HOFFMANN J F, CHAVES F C, et al. Discrimination of genotype and geographical origin of black rice grown in Brazil by LC-MS analysis of phenolics[J]. Food chemistry, 2019(288): 297-305.

[59] XIAO R, MA Y, ZHANG D J, et al. Discrimination of conventional and organic rice using untargeted LC-MS-based metabolomics [J]. Journal of Cereal Science, 2018, 82: 73-81.

[60] ROCCHI R, MASCINI M, SERGI M, et al. Crocins pattern in saffron detected by UHPLC-MS/MS as marker of quality, process and traceability [J]. Food Chemistry, 2018(264): 241-249.

[61] ZHOU G S, WANG M Y, LI Y, et al. Rapid and sensitive analysis of 27 underivatized free amino acids, dipeptides, and tripeptides in fruits of *Siraitia grosvenorii* Swingle using HILIC-UHPLC-QTRAP®/MS2 combined with chemometrics methods [J]. Amino Acids, 2015, 47: 1589-1603.

[62] NESCATELLI R, BONANNI R C, BUCCI R, et al. Geographical traceability of extra virgin olive oils from Sabina PDO by chromatographic fingerprinting of the phenolic fraction coupled to chemometrics [J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2014, 139(15): 175-180.

[63] LOU Q J, MA C F, WEN W W, et al. Profiling and association mapping of grain metabolites in a subset of the core collection of Chinese rice germ plasm (*Oryza sativa* L.) [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, 59(17): 9257-9264.

[64] STARR G, PETERSEN M A, JESPERSEN B M, et al. Variation of volatile compounds among wheat varieties and landraces[J]. Food Chemistry, 2015(174): 527-537.

[65] CUEVAS F J, MORENO-ROJAS J M, RUIZ-MORENO M J. Assessing a traceability technique in fresh oranges (*Citrus sinensis* L. Osbeck) with an HS-SPME-GC-MS method. Towards a volatile characterisation of organic oranges[J]. Food Chemistry, 2017(221): 1930-1938.

[66] CECCHI T, ALFEI B. Volatile profiles of Italian monovarietal extra virgin olive oils via HS-SPME-GC-MS: newly identified compounds, flavors molecular markers, and terpenic profile[J]. Food Chemistry, 2013 (141): 2025-2035.

[67] CAJKA T, RIDDELLOVA K, KLIMANKOVA E, et al. Traceability of olive oil based on volatiles pattern and multivariate analysis[J]. Food Chemistry, 2010(121): 282-289.

[68] LI Y, PANG T, LI Y L, et al. Gas chromatography-mass spectrometric method for metabolic profiling of tobacco leaves[J]. Journal of Separation Science, 2015, 34(12): 1447-1454.

[69] LIU L, HUANG Y B, WANG J, et al. Study on discriminating flue-cured tobacco by volatile compounds related to geographical origin and cultivar [J]. Asian Journal of Chemistry, 2013, 25(13): 7587-7592.

[70] CAJKA T, HAJSLOVA J, PUDIL F, et al. Traceability of honey origin based on volatile pattern processing by artificial neural networks [J]. Journal of Chromatography A, 2009, 1216(9): 1458-1462.

[71] PERSURIC Z, OSUGA J, GRBAC T G, et al. MALDI-

Spiral TOF technology for assessment of triacylglycerols in Croatian olive oils [J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2017, 119(2): 1500375-1500385.

[72] KANDASAMY S, YOO J, YUN J, et al. Rapid discrimination and authentication of Korean farmstead mozzarella cheese through MALDI-TOF and multivariate statistical analysis[J]. Metabolites, 2021, 11(6): 333-346.

[73] CHAMBERY A, MONACO G D, MARO A D, et al. Peptide fingerprint of high quality Campania white wines by MALDI-TOF mass spectrometry [J]. Food Chemistry, 2009(113): 1283-1289.

[74] KHARBACH M, KAMAL R, MANSOURI M A, et al. Selected-ion flow-tube mass-spectrometry (SIFT-MS) fingerprinting versus chemical profiling for geographic traceability of Moroccan Argan oils [J]. Food Chemistry, 2018(263): 8-17.

[75] BAJOUB A, MEDINA-RODRIGUEZ S, AJAL E A, et al. A metabolic fingerprinting approach based on selected ion flow tube mass spectrometry(SIFT-MS)and chemometrics: a reliable tool for Mediterranean origin-labeled olive oils authentication [J]. Food Research International, 2018(106): 233-242.

(责任编辑:王 媛)