



中国粮油学报
Journal of the Chinese Cereals and Oils Association
ISSN 1003-0174, CN 11-2864/TS

《中国粮油学报》网络首发论文

题目： 基于标志物的食品溯源技术研究进展
作者： 赵璐瑶，段晓亮，张东，刘建垒，洪宇，刘辉，孙辉
收稿日期： 2021-06-07
网络首发日期： 2021-09-13
引用格式： 赵璐瑶，段晓亮，张东，刘建垒，洪宇，刘辉，孙辉. 基于标志物的食品溯源技术研究进展. 中国粮油学报.
<https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2864.TS.20210910.1558.006.html>



网络首发：在编辑部工作流程中，稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定，且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式（包括网络呈现版式）排版后的稿件，可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定；学术研究成果具有创新性、科学性和先进性，符合编辑部对刊文的录用要求，不存在学术不端行为及其他侵权行为；稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准，正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性，录用定稿一经发布，不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容，只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认：纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊（光盘版）》电子杂志社有限公司签约，在《中国学术期刊（网络版）》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版，以单篇或整期出版形式，在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊（网络版）》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物（ISSN 2096-4188，CN 11-6037/Z），所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

基于标志物的食品溯源技术研究进展

赵璐瑶, 段晓亮, 张东, 刘建垒, 洪宇, 刘辉, 孙辉

(粮食品质与营养研究所, 国家粮食和物资储备局科学研究院, 北京 100037)

摘要: 食品溯源是食品质量与安全追溯体系的重要组成部分, 有利于保护原产地标志, 保护地区名牌, 保护特色产品, 确保公平竞争, 增强消费者对食品安全的信心。基于标志物的鉴别方法具有高灵敏度、高鉴别度、高通量的特点, 因此在食品溯源分析中有极大的应用价值。本文综述了近年来几种常用基于标志物的食品溯源技术在不同种类食品中的应用研究进展, 分析了各种方法的优势和不足, 并展望了今后食品溯源技术研究的发展趋势。开展不同高灵敏度特征标志物的同步检测在未来食品溯源分析中更有前景。

关键词: 食品; 标志物; 溯源技术; 研究进展

中图分类号: TS210.1 文献标识码: A 文章编号: 1003-0174 (2021) 09-0000-14

网络首发时间: 2021-09-13 09:16:36

网络首发地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2864.TS.20210910.1558.006.html>

Review of Food Traceability Technologies Based on Markers

Zhao Luyao, Duan Xiaoliang, Zhang Dong, Liu Jianlei, Hong Yu, Liu Hui, Sun Hui

(Institute of Grain Quality and Nutrition, Academy of National Food and Strategic Reserves
Administration, Beijing 100037)

Abstract: Food traceability is an important part of food quality and safety traceability system, which is conducive to the protection of origin marks, regional famous brands, special products. Marker based identification method has high sensitivity, discrimination and throughput, so it has great value in food traceability analysis. In this paper, the research progress of several commonly used marker-based food traceability technologies in recent years was reviewed, the advantages and disadvantages of various methods were analyzed, and the development trend of food traceability technology in the future was prospected. The synchronous detection of different high-sensitivity

基金项目: 粮食资源精确调查及数据库平台开发与应用项目 (180008), 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项课题 (ZX1927)

收稿日期: 2021-06-07

作者简介: 赵璐瑶, 女, 1991 年出生, 助理研究员, 粮食品质机理

通信作者: 孙辉, 女, 1971 年出生, 研究员, 粮食品质标准

characteristic markers has more prospects in the future food traceability analysis.

Key words: food, biomarker, traceability technology, review

随着食品安全问题日趋严峻, 食品的来源受到各国管理部门和消费者的高度关注。各国纷纷出台政策, 保护地区名牌和特色产品。欧盟对地域名优特产品的认证有3种标签, 即原产地保护产品 (protected designation of origin, PDO)、地区名牌保护产品 (protected geographical indication, PGI) 和传统特色保护产品 (traditional speciality guaranteed, TSG)^[1]。中国一直在推行无公害农产品、绿色食品、有机农产品和农产品地理标志食品 (称作“三品一标”)^[2], 以保护名优特食品。目前, 食品的可追溯性和原产地认证已成为消费者和行业关注的焦点。

由于我国食品市场准入制度和溯源体系的不完善, 使得原产地保护产品和名优特食品以假乱真、以次充好的现象严重。为保护地方特色食品, 消除国际贸易壁垒, 在国内发展全面和准确的食品溯源技术意义十分重大^[3]。基于标志物的研究目前在食品、医药、环境及畜牧等领域应用广泛。在食品、环境和畜牧领域, 标志物研究可以指示危害物的暴露^[4, 5], 明确危害物的危害机制; 在医药领域, 可以通过标志物研究指示疾病的发生和机理^[6, 7]。近年来, 基于特征标志物的研究也逐渐应用于食品溯源领域, 并取得了一定进展。

研究证明, 食品中化学成分与食品的地理和品种来源有关^[8]。食品溯源主要是分析和表征不同来源食品中的特异性标志物的技术, 目前主要采用光谱、核磁共振、质谱、和分子生物学等技术, 通过分析食品的有机组成、挥发性成分、同位素含量与比率、DNA图谱、蛋白质含量、多酚等特征标志物^[9], 结合化学计量学研究, 建立能区分食品来源的特征指纹图谱, 从而对不同种类食品进行溯源^[10]。

本文综述了近年来常用基于特征标志物的食品溯源技术在不同种类食品中的应用研究进展, 分析了各溯源技术的优势和不足, 并展望了今后食品溯源技术研究的发展趋势。

1. 基于标志物的食品溯源技术

1.1 色谱-质谱联用技术

色谱-质谱联用法可充分发挥色谱的高效分离性能和质谱的高灵敏度优势, 通过色谱的时间分离和质谱的空间分离的有机结合^[11]从而实现对食品中特征标志物的分析和检测, 进而实现对不同食品的产地溯源。基于色谱-质谱联用法的适用性, 常见的特征标志物包括黄酮类、多酚类、氨基酸、挥发物、脂质等小分子等, 通过对不同地理来源食品中不同物质的含量进行测定, 进而发现可以实现溯源分析的特征标志物是常见的研究思路。

1.1.1 高效液相色谱-质谱 (HPLC-MS/MS)

HPLC-MS/MS是以高效液相色谱为分离手段, 以质谱为鉴定工具的一种分离分析技术^[12]。因其适用范围广、灵敏度高、定性定量能力强等诸多优点, 在食品溯源分析领域中被广泛使用, 尤其适用于食品中特征小分子化合物的分析和检测, 如多酚类和黄酮类物质等。

但是由于目前食品中一些特征化合物的商用标品不够全面,导致在对一些特征标志物的定性和定量方面缺乏依据。同时,该技术不适用对一些生物大分子标志物如蛋白质、淀粉等进行检测,因此对大宗粮食的研究和应用较少。

蜂蜜中富含丰富的黄酮类和多酚类物质,且在不同花粉来源的蜂蜜中成分和含量差异较大。Jasna等^[13]利用高效液相色谱(DAD检测器)-质谱(ESI源)法对7种不同类型的蜂蜜中的黄酮类物质如杨梅酮、木犀草素、槲皮素、柚苷配基、芹菜素、茨菲醇、松属素、柯因和高良姜素等进行了测定,线性判别分析法(LDA)显示这些黄酮类物质的含量可以对85%的样品进行正确溯源,可作为溯源标志物。Zhou等^[14]基于HPLC-MS/MS进行了本地纯正蜂蜜和油菜蜂蜜进行了溯源分析。以山奈酚、桑色素和阿魏酸为标志物,对本地纯正蜂蜜和油菜蜂蜜进行了鉴别。应用主成分分析(PCA)、和偏最小二乘判别分析(PLS-DA)可以对两种蜂蜜进行正确分类。

可可中含有较多的多酚物质,多酚也是巧克力的主要成分。Cambrai等^[15]基于丙酮-水提取剂用液-液萃取的方法,结合HPLC-MS/MS对来自两大洲共12个国家(马达加斯加、加勒比海、南美洲等)的47个不同品种的巧克力样品进行了分析。结果表明,多酚类标志物可以根据地理来源对巧克力样品进行正确分类。

可见,基于HPLC-MS/MS通过分析不同食品中多酚类和黄酮类物质种类和含量的差异可以实现对食品的溯源,但在判别准确度上仍需要提升。因此寻找高灵敏度的特征标志物是该类方法发展的方向。

1.1.2 气相色谱-质谱法(GC-MS/MS)

近些年来,气质联用技术不断发展,检测灵敏度不断提高,尤其是在顶空进样和二维气相等技术的不断发展和应用^[16],该技术逐渐在分析挥发性成分,从而达到溯源目的的研究方面优势日益显著。GC-MS/MS适用于一些易挥发小分子特征标志物的检测和分析,对于一般非极性标志物,在测定时需要衍生。因此该技术的适用范围不如HPLC-MS/MS广。

通常,一些食品如水果和食用油等都具有自身独特的香气,因此GC-MS/MS技术在对这些食品的溯源分析上具有独特的优势。Giannetti等^[17]基于HS/SPME-GC/MS检测了意大利东北部苹果共42个品种中118种挥发物,结果显示其中25种挥发物可以用于苹果品种鉴别的特征标志物。Cajka等^[18]建立了一种基于顶空固相微萃取(HS-SPME)的气相色谱-离子阱质谱联(GC-ITMS)快速分析橄榄油中挥发物标志物的方法,并建立了对不同地区橄榄油溯源的模型。利用人工神经网络(ANN-MLP)对分类模型进行了改进,获得了较高的识别能力(90.1%)和预测能力(81.1%)。

气质联用技术主要对食品中一些特征挥发物进行检测来实现对食品的溯源分析,因此只适用于一部分食品的溯源分析。同时,高灵敏度挥发性标志物的发现和鉴别也是其未来的方向。

1.1.3 液相色谱-飞行时间质谱 (HPLC-qTOF/MS)

随着高分辨质谱的不断发展及各种小分子谱库的不断完善, HPLC-qTOF/MS逐渐应用于食品基质中小分子的分析 and 检测^[19], 尤其适用于未知成分及复杂成分的食品的溯源分析, 对于筛选食品中的特征标志物, 具有较好的发展前景。该技术尤其擅长分析食品中的未知组分, 通过非靶向的检测方式进行差异分析, 因此通量更高。同时, 高分辨质谱具有较高的灵敏度, 有利于发现一些未知高灵敏的特征溯源标志物。

Vaclavik等^[20]研究探讨了基于(HPLC-qTOF/MS)的代谢组学技术在红酒产地溯源分析中的应用前景。选取了三种不同地理来源的赤霞珠、梅洛和黑比诺共51种葡萄酒, PCA和PLS-DA结果显示, 判别模型能够对96%的样品正确分类。Guo等^[21]对成熟蜂蜜和未成熟蜂蜜中20种主要多酚类成分进行了靶向代谢组学分析, 结果表明, 多酚类物质可以作为区分成熟蜂蜜和未成熟蜂蜜的标志物。同时, 细胞结果显示两种蜂蜜均能减轻H₂O₂对细胞的损伤, 但未成熟蜂蜜对抗氧化基因表达的诱导作用较弱, 因此成熟蜂蜜的质量更好。

Alc等^[22]采用HPLC-qTOF-MS对15个特级初榨橄榄油样品中的极性脂质和游离脂肪酸进行了同时表征, 共鉴定出24种极性脂质, 包括19种磷脂、5种亚砷、以及27种游离脂肪酸, 其中包括几种微量的奇链和极长链脂肪酸, 基于PLS-DA建立了区分不同地域橄榄油的判别模型, 表明脂质也可以作为鉴别橄榄油地理来源的标志物。随后分析了橄榄油在贮藏过程中脂质的变化, 结果表明磷脂水解、甘油酯的水解和氧化是导致橄榄油品质劣变的主因。

目前, HPLC-qTOF/MS技术还是受限于小分子数据库的完善度, 相信随着数据库的不断发展和进步, HPLC-qTOF/MS技术在食品溯源分析中的应用越来越多, 未来也会有更多灵敏度高、特异性强的特征标志物被鉴定出来用于食品溯源分析中。

1.1.4 实时直接分析质谱 (DART-MS)

DART-MS^[23]无需或只需极少的样品前处理的程序, 即可快速、高通量地分析获得样品的代谢物轮廓信息, 如黄酮类和酚类物质等标志物的分析与测定。相比于基于ESI的敞开式离子化技术, DART-MS对中低极性标志物具有很强的检测能力, 检测灵敏度更高。另外, DART-MS分析一个样品的时间约为30s, 相比传统质谱分析技术, 可以大大缩短分析时间, 但在准确度和重现性上会比传统质谱分析技术稍差。目前, 该技术在粮油溯源领域的应用较少。

Novotna等^[24]采用DART-MS对40个番茄和24个辣椒样品进行了分析, 结果显示正离子模式的结果比负离子模式能更好地区分有机样品和常规样品。LDA对番茄和辣椒样本的识别率分别为97.5%和100%。Chernetsova等^[25]采用DART-MS对蜂胶中黄酮类化合物和其它酚类化合物进行了实时分析, LDA结果显示黄酮类物质和酚类物质可以作为特征标志物对不同地域来源的蜂胶进行区分和溯源。

总之, DART-MS由于检测速度快而颇具前景。同时, 与HPLC-qTOF/MS技术类似, 建

立全面(多样本)的数据库有助于进一步提高数据质量,提升在食品溯源分析中的应用潜力。

1.1.5 基质辅助激光解吸电离-飞行时间质谱(MALDI-qTOF/MS)

在MALDI-TOF/MS分析中,激光通过照射样品与基质形成的共结晶薄膜,使得基质从激光中吸收能量并传递给生物分子,在电离过程中将质子转移到生物分子或从生物分子得到质子,而使生物分子电离^[26]。MALDI作为一种软电离技术,适用于混合物中生物大分子标志物的测定,目前在分析蛋白质领域应用最为广泛。Wang等^[27]采用MALDI-qTOF/MS对蜂蜜中的蛋白质进行了指纹图谱分析和条形码的研制,建立了分析蜂蜜的地理来源的鉴定方法,表明基于蛋白质的标志物也可以实现溯源分析。

总体来看,目前MALDI-qTOF/MS应用于食品溯源分析中的研究不多。但是蛋白质是食品中三大营养素之一,相信随着MALDI-qTOF/MS仪器和技术的不断普及,MALDI-qTOF/MS在食品溯源领域将有更多的应用。

1.2 元素分析技术

目前,基于元素的溯源分析技术主要依赖于IR-MS和ICP-MS两类仪器,通过对不同来源食品中的元素特征进行分析,通过建模软件明确可以实现溯源分析的特征标志物。常见的标志物有稳定同位素如 $\delta^{2}\text{H}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 等,以及无机元素Fe、Co、Ni、Se、Rh、Eu、Pr等。

1.2.1 稳定同位素质谱(IR-MS)

IR-MS技术根据食品中不同元素同位素丰度的差异可以将不同来源的食品进行区分。食品原料中同位素组成受气候、地形、土壤及生物代谢类型等因素的影响而发生自然分馏效应,从而使不同来源食品原料中的同位素自然丰度存在差异。因此,相比前面提到的质谱技术,食品原料内同位素丰度的差异可以反应食品地源性特征,作为标志物能为食品地理来源提供更为有用的信息。

目前,IR-MS技术在食品领域应用广泛,如大米、食用油、蜂蜜、动物性食品、果汁等食品的溯源领域。Kropf等^[28]利用全反射X射线荧光光谱和IR-MS法分别对洋槐蜂蜜、柠檬蜂蜜、栗子蜂蜜中的主要成分和稳定碳、氮同位素比率进行了测定。分析结果表明,洋槐蜂蜜可以通过脯氨酸、游离酸含量以及蜂蜜中蛋白质的 $\delta^{13}\text{C}$ 值等特征标志物与其他种类蜂蜜相区别。由于花粉的地域性和植物源性,IR-MS在蜂蜜溯源分析检测方面具有一定的优势。另外,IR-MS在蜂蜜的真实性验证方面应用也较为广泛,如鉴别无蛋白蜂蜜的真实性、利用稳定碳同位素比率鉴别掺杂碳-4糖浆蜂蜜等。

Camín等^[29]建立了基于多元素(H, C, N, S)稳定同位素比值对欧洲地区的羊肉溯源的分析方法。结果显示,不同地区羊肉样品的多元素同位素比值存在显著差异。Rummel等^[30]建立了基于稳定同位素($\delta^{2}\text{H}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$)等标志物,确定橙汁的地理来源的方法。对

来自北美、南美、非洲和欧洲几个地区的共150个正宗橙汁样品进行了分析，成功地进行了橙汁原料柑橘产区的判别。

总之，在IR-MS分析中，食品中的平均氢同位素比值与生产区降水和地下水的平均氢同位素比值显著相关。碳氮同位素比值受饲养方式和气候的影响。硫同位素比值受产地地理位置和地表地质条件的影响。基于同位素比值标志物的溯源分析，可以准确地反应食品的地理特征。由于同位素比值标志物的测定依赖大型仪器IR-MS，且其普及度没有质谱联用技术高，因此限制了该溯源技术的发展。

1.2.2 等离子发射光谱-质谱法 (ICP-MS)

ICP-MS能够在痕量和超痕量水平上^[31]，对食品中的金属或非金属元素进行定量检测。由于各食品原料产地的环境，如地质、气候和栽培方式等的不同，结合化学计量学方法能够获得食品独特的元素标志物，从而达到对食品溯源的目的。该技术与IR-MS类似，都是通过反映食品原料的地理来源特征，来达到溯源的目的。但是在对地理来源特别接近的食品进行分析时，则难以达到预期效果。

ICP-MS具有检测限低，分析速度快和多元素同时分析等优点，被越来越多的研究者应用到食品溯源分析中。Batista等^[32]利用ICP-MS对巴西不同的蜂蜜进行了多元素（42种）分析，并利用数据挖掘技术结合所建立的化学元素数据库对蜂蜜样品进行了分类。此外，还利用多层感知器(MLP)，支持向量机(SVM)和随机森林算法(RF)建立了蜂蜜中多元素指纹图谱，结果表明多元素含量特征可作为标志物进行巴西蜂蜜的植物源和地源性溯源分析，以及用于蜂蜜的质量控制。

大米是世界上近一半人口的主食，研究大米溯源技术非常重要，以防止大米标签错误，掺假，以次充好等问题。Pracha等^[33]建立了基于高分辨电感耦合等离子体质谱(HR-ICP-MS)方法对泰国大米溯源的方法。主成分分析(PCA)和判别分析(DA)等多元数据分析方法显示泰国茉莉花大米可通过多元素标志物与国外稻谷样品进行区分。此外，DA显示该模型可以根据大米产地(北部、东北部或中部)区分泰国大米。

González等^[34]通过电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)对西班牙大米样品进行微量元素测定，以实现溯源分析。来自包括瓦伦西亚、塔拉戈纳、穆尔西亚和埃斯特雷马杜拉、日本、巴西和印度的共107个样品用于建模，线性判别分析(LDA)结果显示样品中32种元素(Al、As、Ba、Bi、Cd、Ca、Cr、Co、Cu、Fe、Pb、Li、Mg、Mn、Mo、Ni、K、Se、Na、Sr、Tl、Ti、Zn、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Ho、Er和Yb)的含量可作为标志物区分不同地域的大米，正确判别率为91.30%。Lange等^[35]对巴西9个城市共17个生产地的土壤、稻谷和稻壳中的常量和微量元素进行了测定。结果显示，籽粒中砷的种类、以及稻壳中元素可作为标志物有效判定巴西稻谷的地理来源。

此外，Lqa等^[36]研究了化肥和农药的施用对水稻中某些矿物质元素的含量的影响，以排

除这些矿物元素对大米溯源模型的准确性的影响。首先进行了不同施肥和农药用量的田间试验,采用ICP-MS进行元素测定。结果显示,受肥料影响显著的元素有Fe、Co、Ni、Se、Rh、Eu、Pr、Tl和Pt。受农药影响显著的元素是Al、Co和Ni。排除上述元素后,Fisher判别法结果显示剩下的元素可作为标志物且对大米溯源判别的准确性为98.9%。

总体来看,ICP-MS依赖于食品中的元素组成和含量对食品进行溯源分析,由于基于元素的溯源标志物依赖于食品的生长环境,因此在食品产地溯源中应用较广,且准确度较高。但是依赖元素的标志物技术对地源接近的食品判别准确度不高,需结合其他技术联合使用。

1.3 DNA指纹图谱技术

DNA指纹图谱技术是建立在DNA分子标记的基础上,以生物个体间核苷酸序列变异为基础的遗传标记(分子标记)^[37]。该技术可直接在DNA水平上检测生物个体间的差异,是生物个体在DNA水平上遗传变异的直接反映。现代分子生物学将分子标记(Molecular marker)定义为:染色体上特定的、可辨别的物理区域,其遗传能够被监测。DNA指纹技术可应用于动、植以及微生物源性产品的真伪鉴定、掺假鉴定以及名特优产品产地溯源鉴定。其中RFLP(Restriction fragment length polymorphism)、SSR(Simple sequence repeat)、ISSR(inter-simple sequence repeat)以及SNP(Single nucleotide polymorphism)等DNA指纹技术已成为目前食品真伪鉴定、产地溯源的主流分子生物学技术。食品中的特征SSR和SNP等均是实现产地溯源的有效标志物。基于DNA的溯源技术依赖于食品原料的标记进行溯源分析,准确度更高,但是适用范围不广。比如一些食品在加工过程中,其DNA会被破坏,如烘焙、辐照等均可以对DNA造成伤害。

SNP是指同一位点的不同等位基因之间个别核苷酸的差异,这种差异包括单个碱基的缺失或插入。采用SNP可以实现对个体的区分,被公认为最有应用前景的遗传标记^[38]。Dimauro等^[39]采用单核苷酸多态性芯片对意大利荷斯坦牛、布朗牛和西门塔尔牛三个牛品种的公牛进行了基因分型和鉴别。判别结果显示,340个SNP位点能在染色体水平上对三个品种的牛进行正确鉴定。最终选择了一组包含48个SNPs的方法用于开发新的快检程序。

SSR也称为微卫星DNA(Microsatellite DNA),是一类由几个核苷酸(一般为1-6个)为重复单位组成的长达几十个核苷酸的串联重复序列。每个SSR两侧的序列一般是相对保守的单拷贝序列,用于设计引物^[40]。由于SSR重复数目变化很大,所以SSR标记能揭示比RFLP更高的多态性,此即SSR标记的原理。Vietina等^[41]对欧洲21个单品种橄榄油进行了9个核型和2个短型SSR分析。结果显示,利用本文所研究的SSR标记作为标志物,可以对橄榄油进行溯源分析。除此以外,Silletti等^[42]基于微管蛋白多态性(TBP)的DNA指纹图谱开发了一种新的检测方法TBP-light,TBP作为特征标志物已被用于不同小麦鉴定、小麦和其他谷物的鉴定中。

对于植物油而言,由于经过压榨、脱酸等步骤,所以油中很难提取到高纯度的DNA,

限制了基于DNA的植物油溯源技术的发展。Su等^[43]建立了一种简便、灵敏、高效的基于DNA的植物油种鉴定和可追溯性的检测工具。提出了一种基于非二氧化硅基双极性纳米复合材料的DNA提取方法，该纳米颗粒包括亲水性聚甲基丙烯酸甲酯核，其具有丰富的毛细血管、修饰有DNA亲和力的分子的亲水性泡以及涂层疏水聚苯乙烯层。纳米颗粒溶于油，从水相中吸附DNA，DNA回收率高。因此，从完全精制植物油大豆、花生、菜籽和棉籽油中提取的DNA纯度很高，可通过实时荧光定量PCR，以叶绿体基因ribulose-1,5-二磷酸（rbcL）为靶点进行扩增，通过对两种或三种油料的混合植物油的种类和配比的测定，可以确定植物油来源种类及其配比。

DNA指纹图谱技术依赖于食品原料中基因内部序列的差异对食品进行溯源，因此准确度更高。同时，如以SNP为特征标志物的溯源分析可以达到个体水平的鉴定，因此在食品溯源领域具有较好的应用前景。另外，随着DNA提取方法和PCR方法的不断发展，基于SSR、SNP等标志物的溯源技术将有很大的发展空间。

1.4 多技术联合分析

有的食品基质比较复杂，基于单一的溯源技术确定的特征标志物难以实现对食品的产地或品种进行准确判别，往往联合三种及以上技术进行食品中成分和元素等特征标志物的分析，达到对食品准确溯源的目的。多技术的复合应用，尤其适用于对复杂食品，或者地源很近的食品溯源分析，通过联合不同水平和种类的特征标志物，可以大大提高溯源的准确度。

基于元素和无机化合物的溯源分析可以对食品的地理来源进行较好的判别，目前已有很多关于大米溯源技术的研究。Zhi等^[44]采用IR-MS和ICP-MS分析了我国不同产区的粳米与东南亚（泰国和马来西亚）地区的粳米的7个稳定同位素比值（ $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、207/206Pb和208/207Pb）和25个元素浓度（Na、Ca、Fe、Zn、Rb、Ag、Cd等），建立了PCA和LDA模型。经交叉验证，结果显示这些标志物对我国不同产地稻谷样品的“盲样”检验准确率均高于90.0%，东南亚进口稻谷样品的“盲样”检验准确率均高于85.0%。Wang等^[45]以中国6个水稻生产省（黑龙江、吉林、江苏、浙江、湖南和贵州）和亚洲4个水稻生产国（泰国、马来西亚、菲律宾和巴基斯坦）的水稻样品为研究对象，分析了不同海拔、不同纬度、不同耕作方式栽培的不同品种水稻的稳定同位素特征，对不同地理特征的样品进行了基于 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、207/206Pb和208/207Pb等特征标志物的PCA和DA模型建立。

Bontempo等^[46]利用IR-MS、ICP-MS和离子色谱法（IC）测了西红柿中 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 、 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 、 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 、D/H、 $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 等5种同位素比率及矿物元素Li、Be、B等46种矿物元素和硝酸盐、氯化物、硫酸盐、磷酸盐等4种化合物的含量，并利用线性判别分析对Gd、La、 $\delta^{34}\text{S}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 等17种成分进行了判别，结果发现这些标志物对意大利三个区域皮埃蒙特、艾米利亚-罗马涅和阿普利亚的西红柿的交叉验证正确率在95%以上。

结合食品成分分析和DNA指纹图谱技术，有利于联合食品原料中品种的差异信息，对

食品进行正确溯源和判别。Haiyan等^[47]研究了小麦来源、基因型及其相互作用,为根据小麦籽粒指纹图谱的地理溯源提供理论依据,表明小麦基因型也可以作为标志物来指示小麦来源。Locatelli等^[48]测定了意大利榛子中的脂肪酸谱、多酚含量和DNA指纹图谱、抗氧化性和蛋白质形态。包含化学和基因组数据集的主成分分析(PCA)结果显示以上这些标志物可以区分不同地方的同一品种的榛子。同时,基因组数据证实RAPD能够区分相同地域不同品种的榛子。

目前,色谱-质谱技术与元素分析技术相结合的方式,进行食品溯源分析,具有较好的适用性和应用前景。Marisol等^[49]采用HPLC-MS/MS、ICP-MS和原子吸收光谱(AAS)对罗马尼亚两个不同产区的22种葡萄酒进行了分析,PCA结果显示,酚类化合物中(+)-儿茶素、(-)-表儿茶素、对香豆酸、阿魏酸和白藜芦醇以及无机元素Ba、Be、Cr、Cs、Li、Mg、Na、Ni、Sr、U和Zn是区分不同品种葡萄酒有效的标志物。Daniela等^[50]研究了意大利和亚洲枸杞的不同,结合ICP-MS、HPLC-MS/MS、IR-MS三种分析方法,确定了5种稳定同位素比值、57矿物元素和14类胡萝卜素可作为特征标志物区分两地枸杞。Xie等^[51]研究采用营养(氨基酸)和地理参数(稳定同位素、元素分析)追踪来自内蒙古五个城市共11个地区的牛奶来源。结果表明,营养(氨基酸)与地理图形参数(稳定同位素、元素)相结合是最佳的溯源标志物。

关于食品产地溯源的研究很少集中在城市,或者县域甚至更小区域,但小区域食品可追溯性是研究的趋势和难点。因为,当可追溯性区域非常接近时,需要找到新的参数来增强小范围区域可追溯性的准确性。因此,色谱-质谱技术与元素分析技术相结合的方式为提高溯源准确度,以及研究小区域食品溯源提供了新的思路。

2. 总结与展望

食品溯源技术是基于能够表征食品品种和地域特征的化学、生物分析方法和多元数理统计方法建立的一套甄别食品来源的技术体系。不同溯源技术的检测指标和基本原理不同,但关键是探寻和表征不同来源食品的特异性标志物。食品种类繁多、生长区域广阔,而且地理指纹信息还受季节、年际等因素的影响,因此,需要不断探索研究与食品地域和品种密切相关,且相对稳定的溯源指标体系,建立稳定、有效、实用的判别模型。此外,食品产地溯源技术的标准化、规范化,判别模型和数据库的信息化、网络化能提高其应用效率,扩大其应用范围,是今后重要的研究方向。

参考文献

- [1] SZEWCZYK R, RZEPLIŃSKARYKAŁA K, WINIARSKI W. Application of the industrial automation standards and methodologies for reliable and continuous European food traceability system[J]. Industrial Research Institute for Automation & Measurements Piap, 2008, 8(13):12-18
- [2] ZHANG X, JIAN Z, FENG L, et al. Strengths and limitations on the operating mechanisms of traceability system in agro food, China[J]. Food Control, 2010, 21(6): 825-829
- [3] LIU L M, QIAN H, GAO Y C, et al. Analysis and Assessment of Food Traceability Status in China[J]. Advanced Materials Research, 2011, 396(8): 1353-1357
- [4] 赵璐瑶, 杨曙明, 侯粲. 基于生物标志物监测动物生产中药物滥用的研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2015, 9(41): 230-235
ZHAO L Y, YANG S M, HOU C. Research Progress on biomarker based monitoring of drug abuse in animal production [J], Food and fermentation industry, 2015,9(41):230-235
- [5] WANG W, SUN B, HU P, et al. Comparison of Differential Flavor Metabolites in Meat of Lubei White Goat, Jining Gray Goat and Boer Goat[J]. Metabolites, 2019, 9(9): 396-398
- [6] 杨春辉, 李秀华, 王琪. 基因组学挖掘肺癌生物标志物及治疗靶点研究进展[J]. 中国癌症防治杂志, 2020(3): 36-42
YANG C H, LI X H, WANG Q. Research progress of genomics mining biomarkers and therapeutic targets of lung cancer [J]. Chinese Journal of cancer prevention and treatment, 2020, 5(3): 36-42
- [7] 孙淼, 杨歌, 赵毅, 等. 乳腺癌生物标志物钙网蛋白的核酸适配体筛选及血清检测和乳腺癌细胞识别[J]. 分析化学, 2020, 48(5): 103-113
SUN M, YANG G, ZHAO Y, et al. Screening of aptamer and serum detection of calcium net protein, a biomarker of breast cancer, and identification of breast cancer cells [j]. Analytical chemistry, 2020,48 (5): 103-113
- [8] BOSONA T, GEBRESENBET G. Food traceability as an integral part of logistics management in food and agricultural supply chain[J]. Food Control, 2013, 33(1): 32-48
- [9] HENRIK, RINGSBERG. Perspectives on food traceability: a systematic literature review[J]. Supply Chain Management, 2014, 19(5/6): 558-576
- [10] GALVEZ J F, MEJUTO J C, SIMAL-GANDARA J. Future challenges on the use of blockchain for food traceability analysis[J]. Trac Trends in Analytical Chemistry, 2018, 107(21): 222-232
- [11] HUANG Y, SHI T, LUO X, et al. Determination of multi-pesticide residues in green tea with a modified QuEChERS protocol coupled to HPLC-MS/MS[J]. Food Chemistry, 2019,12(19): 59-65
- [12] GODOY A, JESUS C D, GONALVES R S, et al. Detection of allopurinol and oxypurinol in canine urine by HPLC/MS-MS: Focus on veterinary clinical pharmacokinetics[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2020, 185(21): 113204-113210
- [13] BERTONCELJ J, POLAK T, KROPF U K, et al. LC-DAD-ESI/MS analysis of flavonoids and abscisic acid with chemometric approach for the classification of Slovenian honey[J]. Food Chemistry, 2011, 127(1): 296-302

- [14] ZHOU J, YAO L, YI L, et al. Floral classification of honey using liquid chromatography–diode array detection–tandem mass spectrometry and chemometric analysis[J]. *Food Chemistry*, 2014, 145(15): 941-949
- [15] CAMBRAI A, MARCHIONI E, JULIEN-DAVID D, et al. Discrimination of Cocoa Bean Origin by Chocolate Polyphenol Chromatographic Analysis and Chemometrics[J]. *Food Analytical Methods*, 2017,12(8): 388-395
- [16] MYJ A, DA E, SUN H, et al. An unattended HS-SPME-GC–MS/MS combined with a novel sample preparation strategy for the reliable quantitation of C8 volatiles in mushrooms: A sample preparation strategy to fully control the volatile emission - ScienceDirect[J]. *Food Chemistry*, 2021,347(2): 49-55
- [17] GIANNETTI V, BOCCACCI MARIANI M, MANNINO P, et al. Volatile fraction analysis by HS-SPME/GC-MS and chemometric modeling for traceability of apples cultivated in the Northeast Italy[J]. *Food Control*, 2017, 78(9): 215-221
- [18] CAJKA T, RIDDELLOVA K, KLIMANKOVA E, et al. Traceability of olive oil based on volatiles pattern and multivariate analysis[J]. *Food Chemistry*, 2010, 121(1): 282-289
- [19] XUENISUN, PAULHEINRICH, BERGER R S, et al. Quantification and ¹³C-Tracer analysis of total reduced glutathione by HPLC-QTOFMS/MS[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2019, 1080(23): 127-137
- [20] VACLAVIK L, LACINA O, HAJŠLOVA J, et al. The use of high performance liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry coupled to advanced data mining and chemometric tools for discrimination and classification of red wines according to their variety.[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2011, 685(1): 45-51
- [21] GUO N, ZHAO L, ZHAO Y, et al. Comparison of the Chemical Composition and Biological Activity of Mature and Immature Honey: An HPLC/QTOF/MS-Based Metabolomic Approach[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2020, 68(13):139-145
- [22] ALC A, AC A, SEA A, et al. Degradation of the polar lipid and fatty acid molecular species in extra virgin olive oil during storage based on shotgun lipidomics[J]. *Journal of Chromatography A*, 2021,12(9): 1639-1645
- [23] TIANYANG, GUO, WEI, et al. Applications of DART-MS for food quality and safety assurance in food supply chain[J]. *Mass Spectrometry Reviews*, 2015,12(7):33-38
- [24] NOVOTNA H, KMIČEK O, GALAZKA M, et al. Metabolomic fingerprinting employing DART-TOFMS for authentication of tomatoes and peppers from organic and conventional farming[J]. *Food Additives & Contaminants Part A*, 2012, 29(9): 1335-1346
- [25] CHERNETSOVA E S, BROMIRSKI M, SCHEIBNER O, et al. DART-Orbitrap MS: a novel mass spectrometric approach for the identification of phenolic compounds in propolis[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2012, 9(2): 1520158-1520163
- [26] LIU Y C, TSAI F J, CHEN C J. A rapid, multiplexed kinase activity assay using 8-plex iTRAQ labeling, SPE, and MALDI-TOF/TOF MS[J]. *Analyst*, 2020, 145(15):211-217
- [27] WANG J, KLIKS M M, QU W, et al. Rapid Determination of the Geographical Origin of Honey Based on Protein Fingerprinting and Barcoding Using MALDI TOF MS[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2009, 57(21): 10081-10088

- [28] KROPF U, KOROSSEC M, BERTONCELJ J, et al. Determination of the geographical origin of Slovenian black locust, lime and chestnut honey[J]. *Food Chemistry*, 2010, 121(3): 839-846
- [29] CAMIN F, BONTEMPO L, HEINRICH K, et al. Multi-element (H,C,N,S) stable isotope characteristics of lamb meat from different European regions[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2007, 389(1): 309-320
- [30] RUMMEL S, HOELZL S, HORN P, et al. The combination of stable isotope abundance ratios of H, C, N and S with $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ for geographical origin assignment of orange juices[J]. *Food Chemistry*, 2010, 118(4): 890-900
- [31] TOKALOLU E, CLOUGH R, FOULKES M, et al. Stability of Arsenic Species During Bioaccessibility Assessment Using the In Vitro UBM and HPLC-ICP-MS Detection[J]. *Biological Trace Element Research*, 2020, 198(1):24-30
- [32] BATISTA B L, SILVA L R S D, ROCHA B A, et al. Multi-element determination in Brazilian honey samples by inductively coupled plasma mass spectrometry and estimation of geographic origin with data mining techniques[J]. *Food Research International*, 2012, 49(1): 209-215
- [33] B P C A, A C A, B J S, 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(4): 3504-3509
- [34] GONZÁLVIZ A, ARMENTA S, GUARDIA M. Geographical traceability of "Arròs de Valencia" rice grain based on mineral element composition[J]. *Food Chemistry*, 2011, 126(3): 1254-1260
- [35] LANGE C N, MONTEIRO L R, FREIRE B M, et al. Mineral profile exploratory analysis for rice grains traceability[J]. *Food Chemistry*, 2019, 300(7): 125145-125153
- [36] LQA B, CZ A, FENG Z A, 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(5): 103276-103285
- [37] LONG T, CUC L M, SANG N Q, et al. Evaluation of genetic diversity and DNA fingerprinting of 19 standard reference rice varieties using SSR markers[J]. *Vietnam Journal of Biotechnology*, 2020, 16(4): 603-609
- [38] WANG Y, LV H, XIANG X, et al. Construction of a SNP Fingerprinting Database and Population Genetic Analysis of Cigar Tobacco Germplasm Resources in China[J]. *Frontiers in Plant Science*, 2021, 12(2): 618133-618139
- [39] DIMAURO C, CELLESI M, STERI R, et al. Use of the canonical discriminant analysis to select SNP markers for bovine breed assignment and traceability purposes[J]. *Animal Genetics*, 2013, 44(4): 377-382
- [40] LORENZO S, GIOVANNA S, MICHELANGELO M, et al. Cocoa beans and liquor fingerprinting: A real case involving SSR profiling of CCN51 and "Nacional" varieties[J]. *Food Control*, 2020, 118(10): 107392-107398
- [41] VIETINA M, AGRIMONTI C, MARMIROLI M, et al. Applicability of SSR markers to the traceability of monovarietal olive oils[J]. *Journal of the Science of Food & Agriculture*, 2011, 91(8): 1381-1391

- [42] SILLETTI S, MORELLO L, GAVAZZI F, et al. Untargeted DNA-based methods for the authentication of wheat species and related cereals in food products[J]. *Food Chemistry*, 2019, 271(15): 410-418
- [43] SU T, WEI P, WU L, et al. Development of nucleic acid isolation by non-silica-based nanoparticles and real-time PCR kit for edible vegetable oil traceability[J]. *Food Chemistry*, 2019, 300(2): 125205-125210
- [44] ZHI L, ZHANG W, ZHANG Y, 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*, 2018, 99(10): 1156-1161
- [45] WANG J, CHEN T, ZHANG W, et al. Tracing the geographical origin of rice by stable isotopic analyses combined with chemometrics[J]. *Food Chemistry*, 2019, 313(2): 126093-126099
- [46] BONTEMPO L, CAMIN F, MANZOCCO L, et al. Traceability along the production chain of Italian tomato products on the basis of stable isotopes and mineral composition[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2011, 25(7): 899-909
- [47] ZHAO H, GUO B, WEI Y, et al. Effects of Wheat Origin, Genotype, and Their Interaction on Multielement Fingerprints for Geographical Traceability[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2012, 60(44): 10957-10966
- [48] LOCATELLI M, COISSON J D, TRAVAGLIA F, et al. Chemotype and genotype chemometrical evaluation applied to authentication and traceability of "Tonda Gentile Trilobata" hazelnuts from Piedmont (Italy)[J]. *Food Chemistry*, 2011, 129(4): 1865-1873
- [49] GEANA E I, MARINESCU A, IORDACHE A M, et al. Differentiation of Romanian Wines on Geographical Origin and Wine Variety by Elemental Composition and Phenolic Components[J]. *Food Analytical Methods*, 2014, 7(10): 2064-2074
- [50] BERTOLDI D, COSSIGNANI L, BLASI F. Characterisation and geographical traceability of Italian goji berries.[J]. *Food chemistry*, 2019, 275(9): 585-593
- [51] XIE L, ZHAO S, KARYNE M R, et al. A case of milk traceability in small-scale districts-Inner Mongolia of China by nutritional and geographical parameters[J]. *Food Chemistry*, 2020, 316(12): 126332-126338.