

柑橘属产品真实性溯源技术研究现状及展望

田甜, 郭自国, 周天明, 高进*, 赵静, 余静, 曾军, 唐澈, 王伟, 吴君哲, 陈华斌, 杨艳

(湖北省农产品质量安全检测中心, 农业农村部农产品质量安全监督检验测试中心(武汉), 湖北武汉 430070)

摘要:近年来在柑橘的生产销售整个链条上, 柑橘品种和产地的混淆造假以及以次充好等质量问题突出, 所以研究柑橘属产品真实性溯源技术很有现实意义, 目前已有的报道尚缺乏对柑橘属产品真实性溯源技术研究进展的系统性梳理和总结。该研究重点梳理和综述了稳定同位素和多元素分析、代谢组学分析、风味物质分析、光谱分析及核酸扩增检测等技术在柑橘属产品真实性溯源研究中的应用, 并总结了各类溯源技术的优缺点, 提出了目前有关湖北省脐橙的产地和品质等级鉴别研究存在的不足, 同时对今后的研究方向作出了展望。以期对湖北省脐橙的产地溯源和质量监管提供一定的技术支持。

关键词: 柑橘属产品; 真实性溯源; 现状; 湖北; 展望

文章编号: 1673-9078(2023)12-364-374

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2023.12.1541

Current Status and Prospects of Research on Authenticity Traceability Technology for Citrus Products

TIAN Tian, GUO Zigu, ZHOU Tianming, GAO Jin*, ZHAO Jing, YU Jing, ZENG Jun, TANG Che, WANG Wei, WU Junzhe, CHEN Huabin, YANG Yan

(Hubei Agricultural Product Quality and Safety Testing Center/Supervision, Inspection and Testing Center of Agricultural Products Quality, Ministry of Agriculture and Rural Affairs (Wuhan), Wuhan 430070, China)

Abstract: In recent years, in the entire chain of citrus production and sales, quality problems such as confusion and fraud of citrus variety and origin as well as shoddy products have become prominent. Therefore, it is of great practical significance to study the authenticity traceability technologies for citrus products. The existing reports still do not provide a systematic review and summary of the research progress on the authenticity traceability technologies for citrus products. This paper focuses on sorting out and reviewing the application of stable isotope and multi-element analysis, metabolomics analysis, flavor substance analysis, spectral analysis and nucleic acid amplification detection technologies in the authenticity traceability research of citrus products. The advantages and disadvantages of various traceability technologies were summarized. The deficiency of the research on the origin and quality grade identification of the navel orange in Hubei province was pointed out, while the future research direction was prospected, in order to provide certain technical support for the origin traceability and quality supervision of navel orange in Hubei Province.

Key words: citrus products; authenticity traceability; the status; Hubei Province; prospect

引文格式:

田甜, 郭自国, 周天明, 等. 柑橘属产品真实性溯源技术研究现状及展望[J]. 现代食品科技, 2023, 39(12): 364-374

TIAN Tian, GUO Zigu, ZHOU Tianming, et al. Current status and prospects of research on authenticity traceability technology for citrus products [J]. Modern Food Science and Technology, 2023, 39(12): 364-374

柑橘属 (*Citrus* L.) 是芸香科 (*Ruta graveolens* L.) 的一属, 常称柑橘, 性喜温暖湿润气候, 属于分布在热带、亚热带地区的常绿果树, 其中以甜橙、柚、橘、柑、

收稿日期: 2022-12-05

基金项目: 湖北省农产品质检中心创新项目

作者简介: 田甜 (1989-), 女, 农艺师, 研究方向: 农产品质量安全, E-mail: tt0357@foxmail.com

通讯作者: 高进 (1972-), 男, 高级畜牧师, 研究方向: 农产品及农业环境风险监测技术, E-mail: 756878993@qq.com

枸橼、柠檬和金柑为主要栽培品种。自 2007 年以来, 我国柑橘种植面积和产量一直稳居世界第一, 据国家统计局数据统计^[1], 2020 年我国柑橘种植面积达到 269.69 万 hm^2 , 2021 年我国柑橘产量达到 5 595.61 万 t, 市场需求量达到了 5 596.96 万 t。目前柑橘已成为我国产量最高和消费量最大的水果。

我国柑橘种植具有明显的区域性特征, 其中湖北省是我国柑橘主产省份之一, 据统计^[2], 2021 年柑橘种植面积达到 23.95 万 hm^2 , 柑橘产量达到 532.38 万 t,

至今湖北省已有超过 4 000 家柑橘相关企业。湖北省柑橘种植集中,分布呈现“两江一区”格局,即长江中游柑橘带、清江流域带和丹江库区,其中宜昌市有着得天独厚的地理气候环境和土壤条件,适宜种植柑橘,也是全国最大的宽皮柑橘生产基地。宜昌现已拥有“宜昌蜜桔”、“秭归脐橙”、“清江椪柑”这三大柑橘类水果的地理标志产品,而且多次荣获国家、行业以及湖北省授予的各项褒奖,生产的柑橘远销海内外。柑橘产业为湖北省农村发展带来了重大的经济效益,推动着湖北省的乡村振兴。

我国深入推进农业生产“三品一标”,旨在发展一批具有地域特色、风味独特、产品特性鲜明以及有影响力的农产品品牌,推动现代农业标准化生产,并实行农产品质量安全的全程追溯管理,这对实现农业高质量发展具有重要意义。随着经济发展和居民收入的提高,消费者对农产品质量的追求也越来越高,但在柑橘的生产销售整个链条上,出现了不少引人注目的质量问题。由于柑橘现有质量标准偏重于生产技术方面的引导,缺乏全程质量控制标准,导致在柑橘销售过程中,很多没有进行有效的质量分级处理,包装中的果品质量参差不齐,甚至有不法商贩以次充好;另外,一些柑橘品种(如:耙耙柑、丑橘等)因其独特的风味和营养价值而深受大众喜爱,地理标志农产品(如:赣南脐橙、秭归脐橙等)也因其独特的地理和气候等条件而形成该产品特有的品质特性,但有柑橘生产企业或农户在思想上没有形成地理标志和品牌价值^[3],对“三品一标”农产品发展不够重视,导致混淆柑橘品种、混淆产地以及不规范使用产品地理标志等现象时有发生,甚至有些不法商贩为谋取利益,鱼目混珠,造假柑橘品种和产地。这些都最终损害了消费者权益,影响了柑橘产品品牌形象,破坏了市场环境。所以研究柑橘属产品真实性溯源技术并将成熟的技术应用于实际的监管工作中很有现实意义。

目前已有的报道尚缺乏对柑橘属产品真实性溯源技术研究进展的系统性梳理和总结。本文分别对稳定同位素和多元素分析、代谢组学分析、风味物质分析、光谱分析及核酸扩增检测等技术在柑橘属产品真实性溯源研究中的应用进行了梳理和综述,并总结了各类检测技术应用于农产品真实性溯源中的优缺点,提出了目前有关湖北省脐橙的产地和品质等级鉴别研究存在的不足,同时对今后的研究方向作出了展望。以期完善秭归脐橙的质量评价体系,为湖北省脐橙的产地溯源和质量监管提供一定的技术支撑,进而维护消费者和果农的权益,实现湖北省脐橙产业高质量发展。

1 柑橘属产品真实性溯源技术研究现状

近年来,国内外学者已在农产品真实性溯源方面开展了诸多研究,包括产地溯源、品种品质鉴别、年份鉴别、真伪鉴别、掺假、种植方式和养殖方式的溯源等领域。目前农产品真实性溯源技术主要包括标签二维码技术、核酸鉴别技术、仪器分析与化学计量学相结合建立判别模型的技术等,其中仪器分析技术主要包括基于农产品多元素含量(电感耦合等离子体发射光谱(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer, ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱仪(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS)等)、稳定同位素比值(稳定同位素质谱仪(Stable Isotope Ratio Mass Spectrometer, IR-MS)等)、代谢组学分析(超高效液相色谱-四极杆串联飞行时间质谱(Ultra High Performance Liquid Chromatography-Quadrupole Tandem Time of Flight Mass Spectrometry, UPLC-QTOF-MS)等)、风味特征(气相色谱质谱联用仪(Gas Chromatography Mass Spectrometry, GC-MS)、电子鼻等)以及近红外光谱(傅立叶变换近红外光谱仪(Fourier Transform Near Infrared Spectrometer, FT-NIR)等)等技术,采用的化学计量学分析主要包括主成分分析(Principal Component Analysis, PCA)、层次聚类分析(Hierarchical Cluster Analysis, HCA)、偏最小二乘-判别分析(Partial Least Squares-Discriminant Analysis, PLS-DA)、正交偏最小二乘-判别分析(Orthogonal Partial Least Squares-Discriminant Analysis, OPLS-DA)、线性判别分析(Linear Discriminant Analysis, LDA)、决策树预测分析、人工神经网络预测分析(Back Propagation-Artificial Neural Network, BP-ANN)、支持向量机(Support Vector Machine, SVM)以及K最近邻法(k-Nearest Neighbor, kNN)等多元统计分析技术。

1.1 稳定同位素和多元素分析应用于柑橘属产品真实性溯源中的研究现状

农产品中矿质元素、稀土元素含量以及稳定同位素比值因其种植的地理环境、气候、土壤、品种以及农产品品质等因素的差异而形成具有产地特性、品种特性和质量等级特性的指纹信息,是用来指示农产品产地、品种和品质的重要指标,其中,农产品中稳定同位素由于分馏效应,使得同位素比值对其产地环境有重要的指示作用。Katerinopoulou等^[4]学者经统计相

关文献资料, 得出 IR-MS、ICP-MS 以及二者相结合的技术被广泛用于各种农产品的产地溯源。

1.1.1 国内研究

在国内研究中, 稳定同位素和多元素分析技术应用于柑橘属产品的真实性溯源相关报道较少。张智印等^[5]探讨了基于稀土元素指纹对宁都不同基岩区脐橙判别的可行性, 结果表明, 通过 Fisher 线性判别分析 (Fisher Linear Discriminant Analysis, FLDA) 建立的模型, 其交叉验证的整体判别正确率为 82.4%, 模型可靠, 进一步分析得出对判别模型贡献较大的稀土元素为钐 Sm、铕 Eu、钆 Gd、铽 Tb、铒 Er。潘少香等^[6]通过 ICP-MS 测定了春见蜜柑、不知火、茂谷柑这 3 个不同品种不同产地的 27 个柑橘样品中 Na、K、Mg、Mn、Ca、Fe、Zn、Cu 共 8 种矿质元素含量, 采用 PCA 和 HCA, 结果表明, K、Mg、Zn、Cu、Mn、Fe 是不同品种柑橘的特征元素, 品种带来的元素含量差异显著大于由产地环境引起的差异。张妍^[7]开展了橙汁特征性理化品质分析与鉴伪方法研究, 基于各项品质指标和矿质元素 Cu、Fe、Mg、Mn、Zn 对不同类型的橙汁 (浓缩复原果汁和鲜榨果汁) 进行线性判别分析, 回代检验表明判别正确率为 100%。Xu 等^[8]基于金属元素的同位素指纹分析技术对宾川县柑橘进行了产地溯源研究, 该研究通过 ICP-MS 测定了柑橘果肉中 Ni、Cu、Zn、Sr、Mo、Ag、Ba、Pb 这 8 种元素的稳定同位素丰度, 采用 PCA、LDA 和 PLS 对来自云南宾川、广西南宁、浙江衢州、湖北秭归以及四川蒲江这 5 个产地的 67 个柑橘样品进行判别分析, 结果表明, 回代检验判别正确率为 97.0%, 交叉验证正确率为 92.5%。

1.1.2 国外研究

国外的研究中基于稳定同位素和多元素技术对柑橘属产品进行真实性溯源的研究已有很多报道, 如表 1 所示。Simpkins 等^[9]表明澳大利亚与巴西的鲜橙果皮提取物以及橙汁中多种元素含量差异显著, 而且在澳大利亚不同种植地区的橙汁中 Rb、K、P、Co、Ni、B 等元素含量差异显著, 推测可能与种植土壤中的元素含量有关, 也可能与砧木的类型有关。Romero 等^[10]表明柑橘果实中微量元素对柑橘产地具有指示作用, 且工业发达地区的柑橘果实中微量元素 Zn、Ni、Cu、Pb、As 含量较高。Bontempo 等^[11]表明, 不同柑橘品种对稳定同位素比值的影响不大, 而收获年份和产地对稳定同位素比值有一定的影响, 说明稳定同位素比值对柑橘收获年份和产地有一定指示作用, 而对柑橘品种的指示作用较弱; Bontempo 等^[11]同时证

明了柑橘汁中添加水后果汁中植物水的 $\delta^{18}\text{O}$ 和果肉中 $\delta^{18}\text{O}$ 明显减小, 添加 C4 植物糖后果肉中 $\delta^{13}\text{C}$ 和总糖中 $\delta^{13}\text{C}$ 明显增大, 证实了生物元素同位素比值在鉴定浓缩复原果汁或掺假果汁中的重要应用。Yunianta 等^[12]揭示了 ^2H 、 ^{18}O 以及乙醇中 ^2H 稳定同位素比在橙汁或葡萄酒浓缩过程中发生的分馏效应, 探究了额外添加的水或蔗糖对 C、H、O 稳定同位素比率的影响, 以此鉴别掺假橙汁和掺假葡萄酒。

Laursen 等^[13]总结了多元素和稳定同位素技术在有机农产品鉴定中的应用, 表明由于有机农产品和传统农产品的种植在施肥实践中的差异直接影响了农产品中的元素和同位素组成, 因此多元素或稳定同位素分析可用于有机认证, 而且这 2 项技术联合应用所建立的模型更可靠。Rapisarda 等^[14]表明, 不同种类肥料处理对柑橘果实品质和含氮化合物影响均不显著, 对于生物元素的稳定同位素, 在动物源肥料或蔬菜堆肥条件下生长的柑橘果实中的 $\delta^{15}\text{N}$ 值显著高于化肥处理, 而 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{34}\text{S}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值在不同处理下差异均不显著, 该研究证明了果实中 $\delta^{15}\text{N}$ 值对柑橘有机栽培和常规栽培的指示作用。Camin 等^[15]研究表明在去除柑橘产地、品种和生产年份等变异因素时, 结合同位素和品质指标, 利用多元统计分析建立最优判别模型, 可以用来鉴别有机柑橘和常规柑橘。

Van 等^[16]表明气相色谱-燃烧-同位素比值质谱法 (Gas Chromatography-Combustion Isotope Ratio Mass Spectrometry, GC-C-IRMS) 能够检测食品中香气化合物、糖、氨基酸和二氧化碳等稳定同位素比值, 被广泛用于鉴定合成和天然成分、原料造假、有机农产品和传统农产品、地理标志产品等研究。Schipilliti 等通过顶空固相微萃取 (Headspace Solid Phase Microextraction, HS-SPME) 结合 GC-C-IRMS 分别对柑橘精油^[17-20]和柑橘利口酒^[21]的掺假进行了鉴别, 结果表明柑橘精油或柑橘利口酒挥发物中的 $\delta^{13}\text{C}$ 值可成功鉴别真伪和掺假, 而且在利口酒、饮料和糖果等橙味食品中, 橙味来源的真实性可以根据挥发物特别是醛类的 $\delta^{13}\text{C}$ 值进行评估^[17]。Guyon 等^[22]对不同地理来源的 35 个柠檬和酸橙样品进行了分析, 得出柠檬酸、葡萄糖和果糖的 $\delta^{13}\text{C}$ 值分别为 25.40‰、23.83‰ 和 25.67‰, 再对市场上购买的 30 个果汁 (24 个“纯果汁”和 6 个“浓缩果汁”) 样品进行测定, 发现有 10 个样品 $\delta^{13}\text{C}$ 值超出了范围, 推测添加了“C4”型有机酸或糖。

表 1 基于稳定同位素和多元素技术对柑橘属产品进行真实性溯源的国外研究
 Table 1 Overseas research on the authenticity tracing of citrus products based on stable isotope and multi-element techniques

研究内容	产地/品种/产品	指标	检测技术	数据处理方法	结论	参考文献
产地鉴别	澳大利亚、巴西橙汁以及鲜橙果皮提取物共 482 个样品	22 种元素	ICP、ICP-MS	方差分析	澳大利亚不同种植地区的橙汁中 Rb、K、P、Co、Ni、B 等元素含量差异显著	[9]
产地、年份鉴别	意大利 500 份鲜榨柑橘汁样品	乙醇中 $\delta^2\text{H}$ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 、果肉中 $\delta^{13}\text{C}$ 、总糖中 $\delta^{13}\text{C}$ 、植物水 $\delta^{18}\text{O}$ 、果肉中 $\delta^{15}\text{N}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值	同位素分馏核磁共振和同位素比值质谱	方差分析	稳定同位素比值对柑橘收获年份和产地有一定指示作用，而对柑橘品种的指示作用较弱	[11]
产地鉴别	意大利西西里岛种植的 2 种地理标志产品（血橙和柠檬）	稳定同位素比（ $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ ）以及微量元素含量（Fe、Zn、Mn、Cu、Li、Sr）	ICP-MS、IR-MS	PCA、LDA	成功应用于产地鉴别	[23]
有机认证	不同种类肥料处理下生长的柑橘果实样品	果实中 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{34}\text{S}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值	IR-MS	方差分析	果实中 $\delta^{15}\text{N}$ 值对柑橘有机栽培和常规栽培的指示作用，而 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{34}\text{S}$ 和 $\delta^{18}\text{O}$ 值对栽培方式无指示作用，但对柑橘产地有一定指示作用	[14]
有机认证	橙子、柑橘的有机栽培和常规栽培样品	柑橘果实 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、 $\delta^{18}\text{O}$ 、 $\delta^2\text{H}$ 、 $\delta^{34}\text{S}$ 值并结合品质指标	IR-MS	多元统计分析	分别实现了对橙子、柑橘的有机栽培和常规栽培的区分，同时证明了果实中 $\delta^{15}\text{N}$ 、维生素 C 和总可溶性固形物是区分水果有机栽培和常规栽培的重要变量	[15]
柑橘精油掺假鉴别	甜橙精油样品	7 种次生代谢物（月桂烯、柠檬烯、壬醛、癸醛、芳樟醇、松油醇和天竺葵醇）的 $\delta^{13}\text{C}$ 值	HS-SPME-GC-C-IRMS	t 检验、方差分析	可成功用于鉴定正品橙精油	[17]
柑橘利口酒掺假鉴别	柑橘利口酒	柑橘利口酒中挥发物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值	HS-SPME-GC-C-IRMS	t 检验、方差分析	结果表明可行，尤其是对于细微的掺假	[18]
柑橘精油掺假鉴别	意大利柠檬精油和橘子精油	挥发物中的 $\delta^{13}\text{C}$ 值	HS-SPME-GC-C-IRMS	t 检验、方差分析	能准确判别是天然精油还是合成精油	[19,20]
柑橘精油掺假鉴别	柑橘精油	柑橘代谢产物中 $\delta^{13}\text{C}$ 值	HS-SPME-GC-C-IRMS	t 检验、方差分析	可鉴别柑橘精油是否掺假	[21]
柑橘汁掺假鉴别	35 个柠檬和酸橙样品	柠檬酸、葡萄糖和果糖的 $\delta^{13}\text{C}$ 值	HS-SPME-GC-C-IRMS	t 检验、方差分析	对市场上购买的 30 个果汁（24 个“纯果汁”和 6 个“浓缩果汁”）样品进行测定，发现有 10 个样品 $\delta^{13}\text{C}$ 值超出了范围，推测添加了“C4”型有机酸或糖	[22]

表 2 基于代谢组学技术对柑橘属产品进行真实性溯源的国内研究

Table 2 Domestic research on the authenticity tracing of citrus products based on metabolomics technology

研究内容	产地/品种/产品	检测技术	数据处理方法	特征化合物	结论	参考文献
产地鉴别	赣南脐橙、非赣南脐橙	GC-MS、LC-TOF/MS	OPLS-DA	筛选出多个对判别起着关键作用的潜在标志物	成功区分赣南脐橙和非赣南脐橙	[25]
产地鉴别	赣南脐橙、非赣南脐橙	UPLC-QTOF-MS	OPLS-DA、PCA、 <i>t</i> 检验	42种特征代谢产物	通过化合物鉴定,最终确定16种代谢物建立了判别模型	[26]
产地鉴别	广陈皮、陈皮	UPLC-QTOF-MS	OPLS-DA	确定了鉴别广陈皮和陈皮的34个特征成分	对广陈皮和陈皮进行了有效区分	[37]
产地鉴别	湖南、湖北、四川和广西这4个产地的甜橙	核磁共振技术(NMR)	PLS-DA、PCA	-	鉴定出包括各种糖类、氨基酸、有机酸和橙皮苷等共67种成分,建立的模型对4个产地的甜橙可进行有效区分	[27]
品种鉴别	陈皮、青皮	UPLC-Q-Exactive Orbitrap MS	OPLS-DA	筛选出鉴别陈皮与青皮的27个特征成分	陈皮与青皮明显被区分	[37]
产地鉴别	不同产地温州蜜柑	HS-SPME-GC-MS	LDA	4-松油醇、硝基甲烷、醋酸乙酯、正壬醇、2-甲基咪唑、2-辛烯醛、(2S)-2-甲基-1-十二醇、5-甲基-3-庚炔、乙醛和异丁酸异丁酯为产地特征性成分	明显将各产地的温州蜜柑进行区分	[38]
栽培模式鉴别	大棚和露天栽培模式下椪柑	GC-MS	<i>t</i> 检验	单萜烯类、含氧单萜类、醛类和酯类香气成分	大棚和露天栽培模式下椪柑香气成分中的单萜烯类、含氧单萜类、醛类和酯类香气成分含量均呈上升趋势,而露天栽培下的含氧单萜类香气成分含量呈逐渐下降趋势	[30]
品种鉴别	不同品种温州蜜柑	HS-SPME-GC-MS	LDA	β -萜品烯、甲苯、3-己烯-1-醇和硅烷二醇二甲酯为品种特征性成分	明显将各品种的温州蜜柑进行区分	[38]
品种鉴别	不同品种的柚子	GC-MS-O	PLS-DA	青草味、薄荷味、花香味和松香味可作为区分不同品种柚子的主要特征风味	实现了对不同品种柚子的鉴别	[32]
品种鉴别	莽山野柑果皮和叶片以及其他柑橘属、枳属和金橘属共29个样品	GC-MS	HCA	-	莽山野柑含有与柚子相似的挥发性化合物	[36]
品种鉴别	20个柑橘品种的果皮精油	GC-MS	HCA、PLS-DA	R-(+)-柠檬烯、 α -蒎烯	基于GC-MS对柑橘果皮精油挥发物分析为柑橘物种的杂交鉴定和分类提供了参考	[39]

1.1.3 小结

综上所述,对于稳定同位素和多元素技术在柑橘属产品真实性溯源中的应用,国内已有的研究主要是基于矿质元素、稀土元素和金属元素的同位素等技术并结合多元统计分析对柑橘产地、品种以及果汁类型(鲜榨果汁和浓缩复原果汁)进行溯源,结果均较为理想,但相关研究甚少,分析技术上也缺乏对C、H、O、N、S等生物组成元素的稳定同位素比值进行分析探讨,溯源领域上在柑橘属产品品质鉴别、种植方式鉴别和掺假等领域的研究尚为空白,今后可在这些方面开展研究,探讨稳定同位素和多元素分析应用于柑橘属产品各类溯源领域中的可行性。而国外已有大量相关研究,应用的分析技术包括矿质元素分析、生物元素的稳定同位素比值分析以及代谢产物中的碳元素稳定同位素比值分析等技术,溯源领域包括柑橘产地溯源、果汁掺假、有机产品鉴定以及合成和天然成分鉴定等,结果均表明可行。对于矿质元素分析,灵敏度高且结果稳定可靠,但测定过程中前处理复杂,而且矿质元素含量受诸多因素影响^[24];对于稳定同位素分析,前处理简单,所需样品量极少,但对小区域范围内的产地鉴别可能不理想^[24],而且仪器昂贵,测定成本较高。

1.2 代谢组学分析技术应用于柑橘属产品真实性溯源中的研究现状

农产品中小分子代谢产物也会因产地环境、品种以及品质等级的不同而存在着差异性,代谢组学技术是一种非靶点的对小分子代谢物进行高通量的代谢分析方法,主要是寻找不同的产地环境、不同的品种或品质等级的样品中有显著差异的代谢化合物,并鉴定其化学结构,进而探明所研究对象的代谢途径。其中农产品的风味特征也会因产地、品种或品质不同而有差异,所以通过分析农产品的香气成分等风味物质来进行真实性溯源也是一种常见的鉴别方法。

1.2.1 国内研究

在国内研究中,基于代谢组学技术对柑橘属产品进行真实性溯源的研究已有相关报道,尤其是对基于柑橘属产品风味物质进行溯源的研究有很多,如表2所示。祝爱艳^[25]基于代谢组学技术构建了赣南脐橙产地溯源模型,结果表明,通过GC-MS分析脐橙果肉的挥发性成分或者通过LC-TOF/MS分析脐橙果肉的水溶性成分,再结合OPLS-DA建立的判别模型均可以成功区分赣南脐橙和非赣南脐橙。Li等^[26]利用UPLC-QTOF-MS对我国不同产地脐橙进行了鉴别,

结果表明,结合有监督的OPLS-DA建立的模型对赣南脐橙和非赣南脐橙有较好的区分,要优于无监督的PCA模型,而且发现非赣南地区的脐橙果肉中有机酸含量明显高于赣南地区,推断土壤和气候的综合影响可能是决定赣南地区脐橙风味的主导因素,这为赣南脐橙的鉴别提供了理论依据;同时Li等^[26]阐明了目前研究存在样本分布局限性等不足,需从不同年份收集更多样品来进一步验证。何晨曦^[27]首次利用核磁共振技术结合模式识别方法对中国湖南、湖北、四川和广西这4个产地的甜橙进行了有效区分。

在基于风味物质研究中,张妍^[7]通过橙汁中香气成分来鉴别浓缩复原果汁和非浓缩果汁,共鉴定了127种芳香化合物,采用FLDA建模,回代检验的判别正确率为100%。刘韬等^[28]通过顶空固相微萃取气相色谱质谱(Headspace Solid Phase Microextraction Gas Chromatography Mass Spectrometry, HS-SPME-GC-MS)技术探究了纽荷兰脐橙果汁及其果酒的香气成分,结果表明果汁中香气成分主要为D-柠檬烯(33.74%)和巴伦西亚橘烯(25.12%),果酒中香气成分主要为4-萜烯醇(13.45%)、芳樟醇(8.54%)、苯乙醇(8.45%)以及高级脂肪酸乙酯;通过液相色谱串联质谱技术测定了果汁和果酒中苦味物质含量,其中果汁中主要苦味物质为橙皮苷、柠檬苦素、橙皮素和诺米林,果酒中主要苦味物质为橙皮苷、柠檬苦素、橙皮素。刘振^[29]探讨了不同砧木对砂糖橘果肉香气的影响,结果表明,不同砧木的砂糖橘果肉香气成分有显著差异,粗柠檬砧砂糖橘果肉在香气品质上明显优于其他砧木品种,可见柑橘属果肉中香气成分可用于鉴别柑橘属品种。王登亮等^[30]表明椪柑的总香气含量在大棚栽培下的增长速率比露天栽培更快,所以柑橘属果实的香气成分对鉴别柑橘的栽培模式有一定指示作用。周琦等^[31]表明不同品种温州蜜柑果汁的特征香气成分为别罗勒烯、2-己烯醛、L-香芹酮、十二醛、紫苏醛、香茅醇和百里酚。高歌等^[32]通过固相微萃取和气相色谱-质谱-嗅闻仪(Gas Chromatography-Mass Spectrometry-Olfactory Instrument, GC-MS-O)联用技术对我国不同产地和不同品种的柚子香气成分进行分析,结果表明,结合PLS-DA方法建模实现了对不同品种柚子的鉴别,其中青草味、薄荷味、花香和松香味可作为区分不同品种柚子的主要特征风味。周琦等对^[33]橙汁与宽皮橘汁的关键香气进行了比较,结果表明,对伞花烃、巴伦西亚橘烯和 γ -松油烯决定了甜橙汁的主体风味, α -蒎烯、癸醛和 β -蒎烯决定了宽皮橘汁的主体风味。罗振玲等^[34]采用顶空固相微萃取-气相色谱-四极杆飞行

时间串联质谱法测定了红美人柑橘果皮中的香气成分,结果表明红美人柑橘果皮中主要含有 D-柠檬烯、 β -月桂烯、癸醛、芳樟醇、 α -蒎烯、香茅醛、壬醛、4-松油醇、 γ -松油烯这 9 种香气成分。马冬等^[35]利用 GC-MS 鉴定了 6 类柑橘水果果皮精油中的香气成分,表明果皮精油中香气成分相对含量较高的化合物为 D-柠檬烯、芳樟醇和癸醛。Liu 等^[36]基于果皮和叶片的挥发性成分探究了莽山野柑的植物学分类,结果表明,共检测到 145 个已鉴定和 15 个未鉴定的挥发性化合物,通过 HCA 表明,柑橘属、枳属和金橘属这 3 个属几乎完全分开,对于柑橘属, HCA 表明枸橼区、柚区和宽皮柑橘区分别为 3 个亚组,而且莽山野柑含有与柚子相似的挥发性化合物,证明基于果皮和叶片挥发性成分对柑橘属产品进行品种鉴别的技术可行,尤其是对于杂柑品种。

1.2.2 国外研究

在国外研究中,基于代谢组学技术对柑橘属产品进行真实性溯源也有相关报道。Jandrić 和 Cannavan^[40]基于 UPLC-QTOF/MS 分析技术开展了对柑橘果实或果汁进行真实性鉴别的研究,通过非靶向代谢组学分析结合 PCA、OPLS-DA 对不同种类柑橘属水果、不同产地的柑橘以及鲜榨或浓缩复原橙汁进行了判别,回代检验表明对不同种类柑橘属水果以及不同产地的柑橘判别正确率均为 100%,对鲜榨或浓缩复原橙汁的判别正确率为 70%,最后该研究小组通过自制 1%~5%的掺假果汁作为验证样本集对分类模型进行验证,结果表明掺假果汁与正品明显被区分,证明该方法对柑橘类果实和果汁的真实性鉴别可行。Salazar 等^[41]利用核磁共振指纹图谱结合多元统计分析 PCA、PLS-DA 成功区分了阿根廷 2 个主要产区柑橘的原产地,而且得出柠檬酸和乙醇是对产地溯源贡献较大的关键组分。

Delort 等^[42]通过 GC-MS 对 3 个柑橘品种的果皮挥发物进行了探究,并首次从柑橘属中提取了 6 个化合物,一些挥发性化合物对某个品种具有特异性,可以作为该品种的标志物,所以柑橘属果皮挥发物的分析也可应用于柑橘属产品真实性溯源。Boelens 和 Jimenez^[43]采用气相色谱火焰离子化检测器 (Gas Chromatography Flame Ionization Detector, GC-FID) 和 GC-MS 测定了意大利和西班牙 4 个柑橘属品种 (柠檬、甜橙、酸橙、柑橘) 果皮精油中的挥发性成分,分析表明,两国甜橙精油的主要挥发性成分含量无显著差异,而对于其他 3 个品种,与意大利相比,西班牙精油中含有更多的柠檬烯、倍半萜类化合物以及一些苯系衍生物,推测因为两国气候差

异导致 (意大利为沿海气候,而西班牙为类沙漠气候)。

1.2.3 小结

综上所述,对于代谢组学技术在柑橘属产品真实性溯源中的应用,国内已有的研究中有基于 LC-MS/MS、LC-TOF/MS 或核磁共振技术分析柑橘果肉中水溶性或醇溶性的小分子代谢产物,以此建立产地溯源模型,国外研究中有基于 LC-TOF/MS 或核磁共振技术对柑橘品种、产地、鲜榨果汁以及果汁掺假等进行判别的研究,但国内和国外相关研究均较少,这些分析技术可以获取大量的代谢物信息,进而挖掘用于判别的标志物,但数据量庞大,而且依赖于已有的化合物数据库,可能由于数据库不完整而导致遗漏一些重要标志物信息,非靶向代谢组学分析易出现分析结果不稳定等,氢核磁共振技术还存在分析成本高且易受食品基质影响等劣势^[24,44]。国内外基于风味物质对柑橘属产品进行真实性溯源的研究有很多,主要通过 GC-MS 或电子鼻技术分析柑橘果汁、果肉、果皮或果皮精油中的挥发物,进而对柑橘浓缩复原果汁、栽培模式、品种或产地进行判别,该分析技术前处理简单,但柑橘挥发性成分的影响因素较复杂^[45],研究过程难以控制唯一变量,易出现建立的溯源模型不稳定等。

1.3 光谱及核酸扩增检测技术应用于柑橘属

产品真实性溯源中的研究现状

因不同地域来源、不同品种或品质的农产品其组织中化合物存在差异,所以其光谱特征也不同,近年来光谱技术由于具有准确、快速、易操作等特点,其与多元统计分析相结合被广泛应用于农产品的真实性追溯^[24,46]。

核酸扩增检测技术在农产品的种属真实性鉴别中应用较广泛,尤其是在动物源食品和中药材的真实性溯源中应用较多。

1.3.1 光谱技术

国内外关于光谱技术在柑橘属产品真实性溯源中的研究较多,例如,廖秋红^[47]采用近红外光谱法对纽荷尔脐橙进行产地溯源研究,其中通过 PCA 方法对近红外光谱数据进行处理,以果实特征信息丰富的果汁反射光谱作为信息源,分别建立人工神经网络、支持向量机以及遗传算法-支持向量机等 3 种产地识别模型,结果表明,纽荷尔脐橙的近红外光谱信息可有效应用于产地快速识别,并以遗传算法-支持向量机模型作为最优产地识别模型,其中以果汁反射

光谱为最佳识别信息,但对于非破坏性无损产地识别则以果实腰部反射光谱的识别精度最高。苏学素等^[48]采集了江西、重庆和湖南3个产地脐橙样品,在基于近红外光谱全波段范围内建立了脐橙产地的偏小二乘判别模型,对模型进行回代检验和交叉验证的预测正确率均达到了100%。饶刚福等^[49]基于激光诱导击穿光谱对脐橙产地进行快速鉴别,结果表明,通过主成分分析结合多层感知器神经网络(Principal Component Analysis-Multilayer Perceptron, PCA-MLP)法建立产地识别模型,对赣州4区县小地域范围脐橙产地鉴别的训练集预测正确率为100%,验证集预测正确率为96.2%。余怀鑫^[50]通过可见-近红外光谱技术结合PLS-DA建立模型,实现了对柑橘品质快速无损检测的目的。张欣欣等^[51]采用近红外光谱仪获得了120个来自云南、湖南、广西武鸣、广西来宾的沃柑样品漫反射光谱数据,通过PCA和FLDA建模,表明可对柑橘产地进行准确鉴别。Fabroni等^[23]为对意大利西西里岛种植的2种柑橘属地理标志产品(血橙和柠檬)进行产地鉴别,同时采集了果汁的近红外光谱数据,结合PCA、LDA等多元统计分析技术成功建立判别模型。Suphamitmongkol等^[52]基于近红外光谱特征来区分3个泰国橙品种,结果表明结合多元统计分析,最终实现95%的判别正确率。Ruggiero等^[53]通过近红外光谱数据与主成分分析相结合的方法实现了对柠檬品种和产地的鉴别。Shawky等^[54]将近红外光谱技术与化学计量学相结合,实现了对不同种类柑橘果皮的鉴别,而且表明橙皮苷和香叶木甙是特征化合物。

1.3.2 核酸扩增技术

国内外关于核酸扩增技术在柑橘属产品真实性溯源中的研究相对较少。汪鹏^[37]表明DNA条形码技术可以对茶枝柑、温州蜜柑和福橘来源的陈皮进行区分,但不能准确鉴别茶枝柑与大红袍来源的陈皮。Le等^[55]提出了以聚合酶链式反应与变性梯度凝胶电泳相结合的方法(PCR-DGGE方法)作为一种新的溯源工具,可为每个品种柑橘类水果提供唯一的条形码,使柑橘类水果的真实性溯源成为可能。

1.3.3 小结

综上所述,对于光谱技术在柑橘属产品真实性溯源中的应用,国内外已有的研究主要是基于果实或果汁的近红外光谱信息并结合多元统计分析对柑橘产地

或品种进行判别,近红外光谱技术快速、简便,但灵敏度较低,对微量痕量物质不敏感,可能丢失一些关键组分信息,而且建模所需样本量较大^[24],另外,目前基于果汁的近红外光谱数据所建立的溯源模型要比基于果实的非破坏性无损检测更准确可靠,所以基于果实的无损近红外光谱分析建立更精准的溯源模型还需进一步探讨。对于核酸扩增技术,DNA条形码技术操作便捷、易于建库,DNA序列稳定、准确度高^[24,56],但国内外已有的研究鲜少,用于定量检测更是少见,今后可在这方面展开研究。

2 存在的问题及展望

应用于柑橘属产品真实性溯源的各类检测技术优缺点见表1。可见任何一种溯源技术都有局限性,未来趋势是考虑将多种溯源技术融合进行分析,并加大样本量,寻求更准确的溯源模型^[57]。王世成等^[58]、王柏辉等^[44]、张丽君等^[45]均表明发掘多技术融合的方法比单一的技术对农产品真实性溯源更精准。孟晓帅等^[59]表明利用恒温核酸扩增技术进行定性定量分析,且建立低成本和高通量的多重检测方法是核酸技术应用于鉴别食品掺假的发展趋势。

目前,对柑橘属产品产地溯源的研究主要集中在赣南脐橙的产地溯源,收集的非赣南产地的脐橙样品由于覆盖产地范围窄,代表性欠佳,建立模型所采用的分析技术均比较单一,缺乏多项技术融合等系统性探究和分析,建立的产地判别模型也仅局限于判别赣南和非赣南脐橙,目前对秭归脐橙的产地溯源或品质等级鉴别的研究尚未见报道,对湖北省脐橙产区小地域范围内脐橙的产地鉴别研究更是完全处于空白。今后在样品采集上,可在湖北省内覆盖更多区域相近的脐橙产地,并且扩大样本量,通过将多项检测技术获得的指纹信息进行融合,再结合多种多元统计分析技术,探求脐橙产地溯源以及秭归脐橙品质等级鉴别的最优预测模型,同时探究对脐橙产地溯源或质量等级鉴别起关键作用的特征组分或标志物,以期完善秭归脐橙的质量评价体系,确保秭归脐橙产业链上各个环节的真实性,维护消费者和果农的权益,这对秭归脐橙品质的鉴定、品牌的保持以及标准化生产和销售有一定的实用价值,为湖北省脐橙的产地溯源和质量监管提供一定的技术支撑。

表 3 应用于柑橘属产品真实性溯源的各类检测技术优缺点

检测技术	优点	缺点	参考文献
元素	灵敏度高, 可以筛选出指示柑橘产地且稳定的元素	矿物元素的影响因素较多, 在现实研究中难以控制唯一的变量, 而且测定过程中前处理复杂	[24]
稳定同位素	前处理简单, 所需样品量少, 分析速度快, 稳定性和灵敏度均很高, 已被公认为是应用于食品真实性评估和产地溯源的一项重要技术	产地相近区域的稳定同位素比值接近, 所以对小区域内的产地鉴别可能不理想; 要获得认证的真实产品的数据库; 要有足够数量具备条件的实验室(仪器昂贵)。鉴于此, 稳定同位素技术并不能取代经典方法, 而应作为食品分析中的辅助工具	[24] [46] [60]
代谢组学	质谱分析技术是一种可靠的鉴定方法, 可以获得大量的代谢物信息, 进而挖掘可能的真实性溯源的标记物; 氢核磁共振技术具有快速、高再现性、最小化样品制备等优点	数据量庞大, 而且依赖于已有的化合物数据库, 所以并不能全面对未知化合物进行定性, 导致可能遗漏一些重要标志物信息; 基于 MS 的代谢组学方法存在仪器分析范围局限、靶向代谢研究少、数据库不完整和样品分析结果不稳定等挑战; 核磁共振波谱缺乏质谱的灵敏度, 氢核磁共振技术的应用还受成本高、易受食品基质影响等限制	[24] [61] [62] [44]
挥发性风味物质	前处理简单; 电子鼻技术进行挥发性物质分析无需对样品进行预处理、成本低且快速	柑橘风味物质影响因素复杂; 电子鼻技术仍处于发展阶段, 硬件结构和识别算法与仿生特性还存在差距, 传感器阵列对环境要求高, 尚未得到广泛应用	[45] [24]
近红外光谱	具有快速、简便、准确和无损等优点	灵敏度低, 对微量痕量物质不敏感, 且建模和模型验证所需样本量较大	[24]
核酸扩增	PCR 检测技术可在柑橘掺假检测中替代其他检测技术用于定性检测; DNA 条形码技术操作便捷、节约劳动力、准确度高; DNA 序列稳定、易于保存、易于取材, 对于追溯建库等具有独特的优势	用于定量检测并不常见; 在实际应用中采集样本库时工作量大、产品经历的环节多、对有效分子标记的选择受技术和成本的限制	[59] [63] [56] [24]

参考文献

- [1] 2021年中国柑橘产量、需求量及进出口情况分析[EB/OL]. <https://baijiahao.baidu.com/s?id=1742819640108577380&wfr=spider&for=pc>.
- [2] 我国柑橘行业产需现状与重点地区种植情况[EB/OL]. <https://www.chinabaogao.com/detail/611307.html>.
- [3] 张钢仁.宜昌市“秭归脐橙”地理标志品牌建设研究[J].现代商贸工业,2019,40(34):34-35.
- [4] Katerinopoulou K, Kontogeorgos A, Salmas C, et al. Geographical origin authentication of agri-food products: A review [J]. Foods, 2020, 9: 489.
- [5] 张智印,刘雪松,刘金巍,等.基于稀土元素指纹分析判别宁都不同基岩区脐橙的研究[J].中国稀土学报,2022,40(5):893-900.
- [6] 潘少香,孟晓萌,郑晓冬,等.基于ICP-MS的不同品种柑橘中矿物元素的差异性分析[J].现代食品科技,2020,36(8):333-339.
- [7] 张妍.橙汁特征性理化品质分析与鉴别方法研究[D].武汉:华中农业大学,2008.
- [8] Xu X, Guo Q, Duhoranimana E. The multi-elemental isotope ratios analysis of oranges by ICP-MS and their geographic origin identification [J]. Quality Assurance and Safety of Crops & Foods, 2019, 11(1): 73-78.
- [9] Simpkins W A, Louie H, Wu M, et al. Trace elements in Australian orange juice and other products [J]. Food Chemistry, 2000, 71(4): 423-433.
- [10] Romero A, González I, Galán E. Trace elements absorption by citrus in a heavily polluted mining site [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2012, 113: 76-85.
- [11] Bontempo L, Caruso R, Fiorillo M, et al. Stable isotope ratios of H, C, N and O in Italian citrus juices [J]. Journal of Mass Spectrometry, 2014, 49(9): 785-791.
- [12] Yuniarta, Zhang B L, Lees M, et al. Stable isotope fractionation in fruit juice concentrates: application to the

- authentication of grape and orange products [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1995, 43(9): 2411-2417.
- [13] Laursen K H, Schjoerring J K, Kelly S D, et al. Authentication of organically grown plants-advantages and limitations of atomic spectroscopy for multi-element and stable isotope analysis [J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2014, 59: 73-82.
- [14] Rapisarda P, Camin F, Fabroni S, et al. Influence of different organic fertilizers on quality parameters and the $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^2\text{H}$, $\delta^{34}\text{S}$, and $\delta^{18}\text{O}$ values of orange fruit (*Citrus sinensis* L. Osbeck) [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(6): 3502-3506.
- [15] Camin F, Perini M, Bontempo L, et al. Potential isotopic and chemical markers for characterising organic fruits [J]. Food Chemistry, 2011, 125(3): 1072-1082.
- [16] Van Leeuwen K A, Prenzler P D, Ryan D, et al. Gas chromatography-combustion-isotope ratio mass spectrometry for traceability and authenticity in foods and beverages [J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2014, 13(5): 814-837.
- [17] Schipilliti L, Bonaccorsi I, Cotroneo A, et al. Carbon isotope ratios of selected volatiles in *Citrus sinensis* and in orange-flavoured food [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2015, 95(14): 2944-2950.
- [18] Schipilliti L, Dugo P, Bonaccorsi I, et al. Authenticity control on lemon essential oils employing gas chromatography-combustion-isotope ratio mass spectrometry (GC-C-IRMS) [J]. Food Chemistry, 2012, 131(4): 1523-1530.
- [19] Schipilliti L, Tranchida P Q, Sciarone D, et al. Genuineness assessment of mandarin essential oils employing gas chromatography-combustion-isotope ratio MS (GC-C-IRMS) [J]. Journal of Separation Science, 2010, 33(4-5): 617-625.
- [20] Schipilliti L, Bonaccorsi I L, Occhiuto C, et al. Authentication of citrus volatiles based on carbon isotope ratios [J]. Journal of Essential Oil Research, 2018, 30(1): 1-15.
- [21] Schipilliti L, Bonaccorsi I, Cotroneo A, et al. Evaluation of gas chromatography-combustion-isotope ratio mass spectrometry (GC-C-IRMS) for the quality assessment of citrus liqueurs [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 61(8): 1661-1670.
- [22] Guyon F, Auberger P, Gaillard L, et al. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotope ratios of organic acids, glucose and fructose determined by HPLC-CO-IRMS for lemon juices authenticity [J]. Food Chemistry, 2014, 146: 36-40.
- [23] Fabroni S. Traceability of citrus fruit using isotopic and chemical markers [J]. Acta horticulturae, 2015, 1065: 1445-1453.
- [24] 白扬,谭丽芹,赵姗姗,等.大米产地溯源和真实性研究进展[J].安徽农业科学,2021,49(18):22-29.
- [25] 祝爱艳.基于代谢组学技术构建赣南脐橙产地溯源体系[D].南昌:南昌大学,2018.
- [26] Li Y H, Liang L, Xu C H, et al. UPLC-Q-TOF/MS-based untargeted metabolomics for discrimination of navel oranges from different geographical origins of China [J]. LWT, 2021, 137: 110382.
- [27] 何晨曦.核磁共振技术应用于柑橘属水果溯源分析和营养成分比较[D].厦门:厦门大学,2020.
- [28] 刘韬,乔宁,饶敏,等.基于色谱质谱联用技术分析纽荷兰脐橙果汁及其果酒的香气成分和苦味物质[J].食品工业科技, 2018,39(4):244-249.
- [29] 刘振.不同砧木对砂糖橘果肉香气的影响[D].广州:仲恺农业工程学院,2018.
- [30] 王登亮,孙建城,刘春荣,等.大棚设施栽培对柑橘香气成分的影响[J].浙江农业科学,2020, 61(9):1791-1794,1815.
- [31] 周琦,易鑫,欧阳祝,等.顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用结合多元统计法分析不同品种温州蜜柑汁的香气成分[J].食品与发酵工业,2020,46(10):248-254.
- [32] 高歌,庞雪莉,刘海华,等.基于GC-MS-O香气成分分析和多元统计分析的柚子品种鉴别[J].中国食品学报,2020,20(5): 283-292.
- [33] 周琦,谈安群,欧阳祝,等.橙汁与宽皮橘汁关键香气的比较及其在各自主体风味呈现中的作用[J].食品与发酵工业,2021, 47(21):259-267.
- [34] 罗振玲,陈红波,林刚健,等.浙江省4个产区红美人柑橘果皮中香气成分的测定及差异性分析[J].食品安全质量检测学报,2021,12(16):6674-6679.
- [35] 马冬,米兰芳,许赛冰,等.赣南地区六类柑橘品种果皮香气组分比较分析[J].分子植物育种,2022:1-19.
- [36] Liu C H, Jiang D, Cheng Y J, et al. Chemotaxonomic study of citrus, poncirus and fortunella genotypes based on peel oil volatile compounds - deciphering the genetic origin of mangshanyegan (*Citrus nobilis* Lauriro) [J]. Plos One, 2013, 8: e58411.
- [37] 汪鹏.基于DNA条形码及代谢组学技术的广陈皮、陈皮及青皮鉴定研究[D].广州:广州中医药大学,2019.
- [38] 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.
- [39] Jing L, Lei Z T, Zhang G W, et al. Metabolite profiles of essential oils in citrus peels and their taxonomic implications [J]. Metabolomics, 2015, 11(4): 952-963.

- [40] 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.
- [41] Salazar M O, Pisano P L, González Sierra M, et al. NMR and multivariate data analysis to assess traceability of argentine citrus [J]. Microchemical Journal, 2018, 141: 264-270.
- [42] Delort E, Jaquier A, Decorzant E, et al. Comparative analysis of three Australian finger lime (*Citrus australasica*) cultivars: Identification of unique citrus chemotypes and new volatile molecules [J]. Phytochemistry, 2015, 109: 111-124.
- [43] Boelens M H, Jimenez R. The chemical composition of some mediterranean citrus oils [J]. Journal of Essential Oil Research, 1989, 1(4): 151-159.
- [44] 王柏辉,周晋尧,周霞,等.肉及肉制品真实性鉴别技术的研究进展[J].食品工业,2022,43(9):239-243.
- [45] 张丽君,王丹,王育娇,等.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[J].食品安全质量检测学报,2021,12(6):2197-2203.
- [46] Wadood S A, Boli G, Xiaowen Z, et al. Recent development in the application of analytical techniques for the traceability and authenticity of food of plant origin [J]. Microchemical Journal, 2020, 152: 104295.
- [47] 廖秋红. 纽荷尔脐橙主产区果实品质特征与产地识别研究 [D]. 重庆:西南大学,2014.
- [48] 苏学素,张晓焱,焦必宁,等.基于近红外光谱的脐橙产地溯源研究[J].农业工程学报,2012,28(15):240-245.
- [49] 饶刚福,黄林,刘木华,等.基于激光诱导击穿光谱的脐橙产地鉴别[J].激光与光电子学进展,2018,55(9):434-439.
- [50] 余怀鑫.基于可见-近红外光谱技术的柑橘品质无损检测研究[D].武汉:华中农业大学,2021.
- [51] 张欣欣,李尚科,李跑,等.近红外光谱的不同产地柑橘无损鉴别方法[J].光谱学与光谱分析,2021,41(12):3695-3700.
- [52] Suphamitmongkol W, Nie G, Liu R, et al. An alternative approach for the classification of orange varieties based on near infrared spectroscopy [J]. Computers and Electronics in Agriculture, 2013, 91: 87-93.
- [53] Ruggiero L, Amalfitano C, Di Vaio C, et al. Use of near-infrared spectroscopy combined with chemometrics for authentication and traceability of intact lemon fruits [J]. Food Chemistry, 2022, 375: 131822.
- [54] Shawky E, Selim D A. NIR spectroscopy-multivariate analysis for discrimination and bioactive compounds prediction of different Citrus species peels [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2019, 219: 1-7.
- [55] Le Nguyen D D, Gemrot E, Loiseau G, et al. Determination of citrus fruit origin by using 16S rDNA fingerprinting of bacterial communities by PCR- DGGE: an application to clementine from Morocco and Spain [J]. Fruits, 2008, 63(2): 75-84.
- [56] 王丽,赵锐,张秋芳.DNA条形码分子鉴定技术在中药材鉴定中的应用[J].食品与药品,2022,24(4):388-392.
- [57] 王倩,赵姗姗,郗梦洁,等.水产品产地溯源技术研究进展[J].农产品质量与安全,2021,3:66-73.
- [58] 王世成,李国琛,王颜红,等.果品产地溯源技术研究进展及其在南果梨产地溯源的应用展望[J].食品安全质量检测学报,2017,8(9):3289-3294.
- [59] 孟晓帅,胡和智,闫婷婷,等.核酸扩增技术在动物源性食品掺假中的研究进展[J].食品与发酵工业,2022,49(11):298-305.
- [60] Rossmann A. Determination of stable isotope ratios in food analysis [J]. Food Reviews International, 2001, 17(3): 347-381.
- [61] 王娟强,李莹莹,李石磊,等.基于质谱的代谢组学技术在肉类科学中的应用[J].食品科学,2020,41(23):293-302.
- [62] 李占明,戴宇琪,宋嘉慧,等.基于¹H NMR的代谢组学技术在食品掺假及溯源分析中的研究进展[J].食品工业科技,2022, 43(11):18-23.
- [63] 项爱丽,段晓然,梅汝蕃,等.基于PCR检测技术鉴别羊肉掺假的研究进展[J].食品工业,2022,43(6):267-270.