

基于高效液相色谱-高分辨质谱法的非靶标代谢组学方法分析鉴别不同产地番茄

王世成¹, 明 旸², 张 炜³, 董欣欣³, 郝瑞新⁴, 王颜红¹,
王 莹¹, 李 波¹, 张 红¹, 李国琛^{1*}

(1. 中国科学院沈阳应用生态研究所, 沈阳 110016; 2. 辽宁省农业发展服务中心, 沈阳 110033;
3. 沈阳市乡村振兴发展中心, 沈阳 110034; 4. 辽宁省新型职业农民教育培训中心, 沈阳 110032)

摘要: **目的** 分析不同产地来源番茄内源成分的差异, 建立产地来源判别方法。 **方法** 采用高效液相色谱-高分辨质谱法(high performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry, HPLC-HRMS)分析来源于全国 5 个地区 105 个番茄样品的乙醇-水提取物化合物组成, 结合主成分分析(principal component analysis, PCA)、正交偏最小二乘法判别分析(orthogonal partial least squares analysis discriminant analysis, OPLS-DA)、双向正交偏最小二乘法判别分析(two-way OPLS-DA, O2PLS-DA)方法, 对采集的 HPLC-HRMS 数据进行标志成分筛选和产地溯源模型构建。 **结果** 以全部 875 个化合物为变量构建 O2PLS-DA 模型, 筛选出其中 99 个对模型判别贡献较大的特征成分, 重新构建了番茄产地的 OPLS-DA 判别模型, 判别正确率达到 99.05%。对特征成分进行了化合物结构分析, 确定了其中 18 个有机酸、黄酮类特征化合物。 **结论** 本研究建立的基于 HPLC-HRMS 的非靶标代谢组学方法能够科学、准确地用于番茄产地溯源, 该研究为番茄产地溯源提供了一种新的策略。

关键词: 番茄; 产地溯源; 非靶标代谢物分析; 高效液相色谱-高分辨质谱法; 正交偏最小二乘法判别分析

Analysis and identifying geographic origins of *Solanum lycopersicum* by untargeted metabolomics approach based on high performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry

WANG Shi-Cheng¹, MING Yang², ZHANG Wei³, DONG Xin-Xin³, HAO Rui-Xin⁴,
WANG Yan-Hong¹, WANG Ying¹, LI Bo¹, ZHANG Hong¹, LI Guo-Chen^{1*}

(1. Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 2. Liaoning Agricultural Development Service Center, Shenyang 110033, China; 3. Shenyang Rural Revitalization and Development Center, Shenyang 110034, China; 4. Liaoning New Professional Farmer Education and Training Center, Shenyang 110032, China)

ABSTRACT: Objective To analyze the difference of endogenous components of *Solanum lycopersicum* from different origins, and establish a method for origin identification. **Methods** The compound composition of ethanol-water extract in 105 *Solanum lycopersicum* samples from 5 regions of China was determined by high performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry (HPLC-HRMS). Based on the HPLC-HRMS data, the marker component screening and origin tracing models constructing were implemented by stoichiometry

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFD0401201)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Program of China (2016YFD0401201)

*通信作者: 李国琛, 博士, 副研究员, 主要研究方向为农产品检测技术与产地溯源。E-mail: ligc@iae.ac.cn

*Corresponding author: LI Guo-Chen, Ph.D, Associate Professor, Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China. E-mail: ligc@iae.ac.cn

including principal component analysis (PCA), orthogonal partial least squares analysis discriminant analysis (OPLS-DA) and two-way OPLS-DA (O2PLS-DA). **Results** The O2PLS-DA model was constructed with all 875 compounds as variables, and 99 of the characteristic components that contributed more to the model identification were screened out. The new OPLS-DA identification model of *Solanum lycopersicum* origin was reconstructed, and the identification accuracy reached 99.05%. The compound structures of the characteristic components were analyzed, 18 characteristic compounds of organic acids and flavonoids were identified. **Conclusion** The untargeted metabolomics method based on HPLC-HRMS established in this study can be scientifically and accurately applied to *Solanum lycopersicum* origin traceability, and this study provides a new strategy for *Solanum lycopersicum* origin traceability.

KEY WORDS: *Solanum lycopersicum*; origin traceability; analysis of untargeted metabolomics; high performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry; orthogonal partial least squares analysis discriminant analysis

0 引言

近年来, 消费者越来越关注所食用农产品的品质和产地。有调查表明, 对于同品质蔬菜, 消费者更信任本地蔬菜, 愿意为之支付更高价格^[1]。具有地域特色的农产品与其他一般农产品相比, 通常在质量和价格上拥有一定的优势。由于经济利益的驱使, 一些不良商家用非原产地产品冒充原产地产品, 这不仅侵害了消费者的权益, 也损害了原产地产品的利益和信誉。番茄(*Solanum lycopersicum* L.)已成为全球应用最广泛、分布最广的农产品之一, 其脂肪含量低, 含有大量抗氧化剂, 如类胡萝卜素(特别是番茄红素和 β -胡萝卜素)、多酚、维生素 C 和叶酸等多种有益成分, 是一种健康的瓜果类蔬菜食品^[2-4]。

番茄生长过程中体内化合物的种类受栽培环境、农艺措施和品种的影响较为显著^[5-7]。不同产地环境番茄, 其山奈酚、芦丁等类黄酮, 咖啡酸、香豆酸、阿魏酸及绿原酸等有机酸, 以及总酚、抗坏血酸等含量具有显著不同^[8-10]。国内对番茄产地溯源和不同产地番茄有益成分的研究较少^[11], 国外对番茄产地影响番茄品质的研究有基于色谱-质谱技术的营养组分差异定量分析^[9,12-13]、X 射线荧光和核磁共振技术的快速分析^[14-15]、稳定同位素分析^[16]、电感耦合等离子体技术的无机元素分析^[17-18]以及几种技术联合应用^[18]。但上述方法大都是基于靶标化合物的分析, 不能体现不同产地番茄的全轮廓代谢成分差异。目前色谱以及质谱分析相结合的非靶标组学分析技术, 可以从整体上发现新的未知标志物, 已经成为产地溯源研究热点^[19-24]。因此, 可以尝试利用不同产地番茄标志化学成分的变化, 判别番茄的产地来源。

本研究基于高效液相色谱-高分辨质谱法(high performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry, HPLC-HRMS)的非靶标代谢组学方法对不同产地来源的大果番茄化学组成成分进行了整体轮廓的非靶标成分对比分析, 以期发现不同产地番茄的代谢物差异,

为番茄类产品研发的原料选择、番茄的产地溯源判定提供方法学的支持。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

采集番茄样品共计 105 个, 均为大果类品种, 包括宝石、大红、3944、安哥拉等品系, 采集时间为 2017 年 6 月~10 月期间, 采集地点分别为辽宁省沈阳市、江苏省南京市、山东省潍坊市、四川省西昌市和湖北省天门市等番茄生产基地。每个产地样品的采摘方式为: 随机选择番茄植株, 在植株的不同部位采摘成熟度一致的果实。每株植株随机摘取 4~6 枚果实, 所摘取的番茄大小均匀, 具有代表性。每个植株的番茄为一个样品。样品的来源及相关信息见表 1。

甲醇、乙腈(色谱纯, 德国默克公司); 乙醇、甲酸(色谱纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司); 超纯水经 millipore 超纯水系统纯化。

表 1 番茄样品的产地来源

Table 1 Origin of <i>Solanum lycopersicum</i> samples		
产地	样品组数	合计
辽宁	28	
山东	23	
江苏	20	105
四川	20	
湖北	14	

1.2 仪器与设备

UPLC-Q Exactive 型超高效液相色谱-四极杆静电场轨道阱高分辨质谱联用仪(美国赛默飞世尔科技公司); SQP 电子天平[精度 0.1 mg, 赛多利斯科学仪器(北京)有限公司]; KQ-250B 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); TTL-DC 氮吹仪(北京同泰联科技发展有限公司); CT15RE 冷冻离心机(日本日立公司); Waters Atlantis T3 色谱柱

(150 mm×2.1 mm, 3 μ m, 美国 Waters 公司)。

1.3 方法

1.3.1 分析样品的制备

番茄样品洗净切片, 混匀后, 取 400 g 左右, 用匀浆机打碎, 冷冻干燥成粉末, 过 20 目筛放于-80℃备用。

1.3.2 高效液相色谱-高分辨质谱法分析

称量约 150 mg 冻干后的样品, 加入 3 mL 水-乙醇(1:4, V:V), 超声 30 min 后, 4000 r/min 离心 15 min, 取 2 mL 上清液于氮气流下挥发(45℃)至近干。残渣加水-甲醇(1:4, V:V) 2 mL 进行复溶, 超声 30 min, 4℃、1400 r/min 离心 15 min, 过 0.22 μ m 滤膜, 分取 1.5 mL 上清液于液相色谱进样瓶中, 用于色谱质谱分析。

1.3.3 高效液相色谱条件

流动相为 0.1%甲酸-乙腈溶液(A)和 0.1%甲酸溶液(B); 梯度洗脱, 流速 0.3 mL/min, 柱温 45℃; 梯度洗脱条件: 0~0.50 min, 5% A, 95% B; 0.50~5.00 min, 5%~30% A, 95%~70% B; 5.00~9.50 min, 30%~90% A, 70%~10% B; 9.50~9.75 min, 90%~5% A, 10%~95% B; 9.75~12.00 min, 5% A, 95% B。进样体积 5 μ L。

1.3.4 高分辨质谱条件

电喷雾离子源; 喷雾电压 3.2 kV; 辅助气温度 350℃; 离子传输管温度 320℃; 鞘气流速 35 arb; 辅助气流速 15 arb; 全扫描/数据依赖性二级(Full MS-ddMS²)扫描模式, Full MS 质量扫描范围 m/z 100~900, 一级分辨率 70000, 二级分辨率 17500, 正负离子模式采集。

1.3.5 数据处理

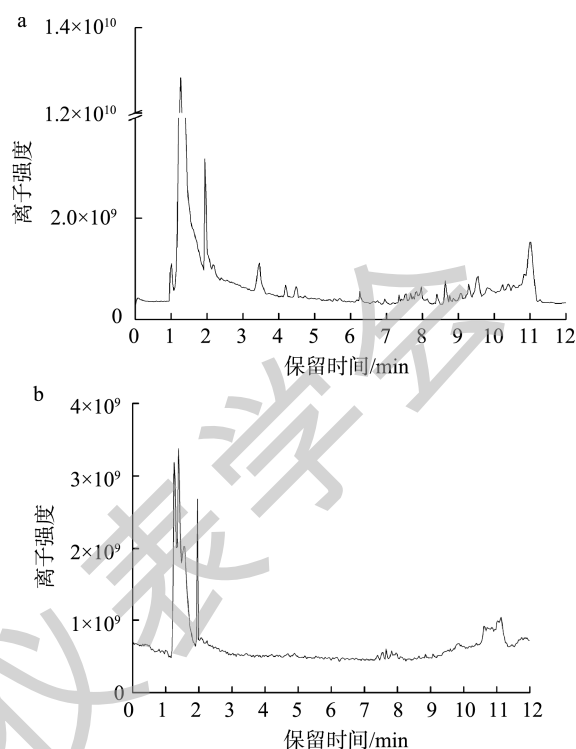
采用 Xcalibur4.0 数据软件采集 HPLC-HRMS 原始数据。Compound Discover 软件(version 3.3)对总离子流图中的色谱峰进行保留时间和色谱峰对齐校正、滤噪、数据处理分析以及与数据库匹配计算。得到的数据集利用 SIMCA-P 14.1 软件进行化学计量学分析。采用主成分分析(principal component analysis, PCA)非监督分析方法进行探索性数据分析, 实现样本间联系的可视化。采用 SIMCA-P 14.1 软件剔除异常值样品, 使用有监督的正交偏最小二乘法判别分析(orthogonal partial least squares analysis discriminant analysis OPLS-DA)、双向正交偏最小二乘法判别分析(two-way OPLS-DA, O2PLS-DA)方法对样本及已确定的类别进行建模。采用多变量和单变量分析选择法选定差异显著的变量, 筛选出统计学意义显著的化合物。化合物的鉴定是在确定的元素组成前提下进行的, 从精确质量数、同位素组成及与预测分子式的吻合度、一级质谱/二级质谱碎片和数据库匹配等方面进行推测。

2 结果与分析

2.1 HPLC-HRMS 总离子流图

采集了番茄样品的 HPLC-HRMS 正离子和负离子模

式的总离子流图谱(图 1)。在正离子模式下有多个明显可见的色谱峰, 而在负离子模式下, 色谱峰较少, 说明番茄中易形成正离子化合物含量较高或响应强度较大。



注: a: 正离子模式, b 负离子模式。

图 1 番茄样品的 HPLC-HRMS 总离子流图

Fig.1 HPLC-HRMS total ion chromatograms of *Solanum lycopersicum* samples

2.2 液相色谱质谱数据的化学计量学分析

2.2.1 样品情况

105 个样品的色谱峰面积经 SIMCA-P14.1 软件剔除异常值样品[SIMCA-P14.1 软件建模中, 训练集中的观测值到 X 模型平面或超平面的距离(DModX)是临界值(Dcrit)(由 F 分布计算得到)两倍以上观测值认为是异常值样品], 获得符合要求的样品 104 个, 按省级地区分为 5 组, 分别为辽宁(LN)、江苏(JS)、山东(SD)、四川(SC)、湖北(HB)。湖北样品较少, 随机取 3 个样品作为验证集, 另外 4 个产地随机取 6 个样品作为验证集, 其余样品作为训练集, 用于建模。训练集样品共计 77 个, 验证集样品共 27 个。

2.2.2 基于全部化合物的产地判别模型构建

应用 Compound Discover 软件, 对色谱峰进行峰对齐、保留时间校正和滤噪处理后, 提取其中的所有质谱信息。使用软件的化合物筛查过滤模式, 提取化合物峰面积大于 10^5 , 且 60% 以上样品都有响应的化合物组成成分, 获得了 875 个化合物的峰面积数据。采用 SIMCA-P 软件进行 PCA, PCA 样品得分图不能将不同产地样品完全分开(图 2A), 但部分产地样品有分开的趋势, 从分布趋势可见, 辽

宁山东样品聚在第 3、4 象限, 与第二主成分负相关; 湖北四川样品聚在第 2 象限, 分别与第一、第二主成分负相关和正相关; 江苏样品聚在第 1 象限, 与第一、第二主成分正相关。该得分图呈现地理分布特征。

通过对模型的进一步优化, 选择 O2PLS-DA 判别方法建模, 提取 4 个主成分, 模型对自变量累计解释率为 0.694, 模型对预测变量解释率(R^2Y)达到 0.945, 模型交叉验证对训练集预测能力(Q^2)达到 0.865。建立的模型能够将 5 个地区来源的番茄样品完全分开(图 2B)。采用 Permutation 校验方法验证模型是否存在过拟合现象(图 3), 通过 200 次

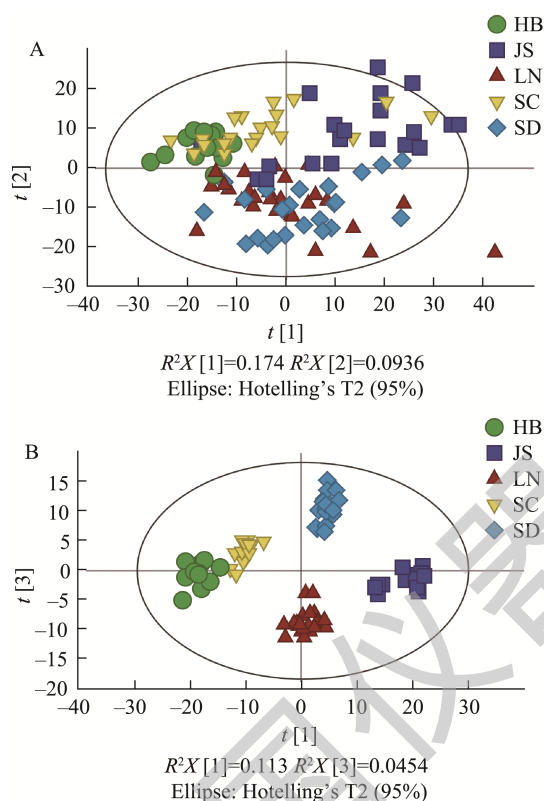


图 2 番茄样品的 PCA (a) 和 O2PLS-DA 分析(b)得分图
Fig.2 Score plots of PCA (a) and O2PLS-DA (b) for *Solanum lycopersicum* samples

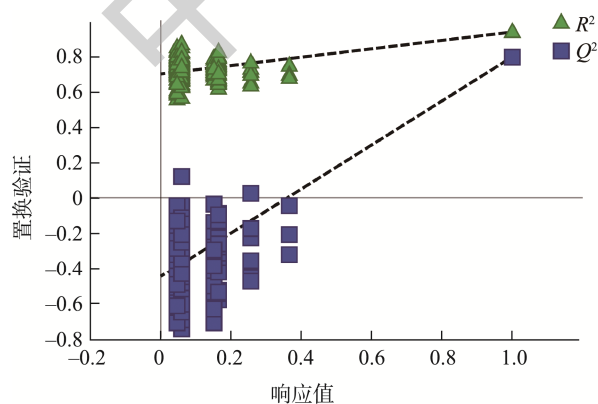


图 3 O2PLS-DA 模型的 200 次 permutation 校验结果
Fig.3 Verification results of 200 permutation of O2PLS-DA model

迭代的排列测试, 模型结果显示 Q^2 点散射回归线与垂直轴的截距小于零, 说明 O2PLS-DA 模型验证结果良好, 数据模型拟合成功, 模型可靠。建立的模型能够实现 5 组样本完全分离, 模型的总预测正确率为 100%(表 2)。

表 2 模型对番茄产地的验证结果
Table 2 Verification results of the model for *Solanum lycopersicum* origin

分组	产地	样品数量/个	判定正确数/个	正确率/%
训练集	辽宁	22	22	100
	山东	17	17	
	江苏	14	14	
	四川	13	13	
	湖北	11	11	
验证集	辽宁	6	6	100
	山东	6	6	
	江苏	6	6	
	四川	6	6	
	湖北	3	3	
总计		104	104	100

2.2.3 特征变量因子筛查与确证分析

将 SIMCA-P 软件 O2PLS-DA 判别模型的处理结果与 Compound Discover 软件分析的结果相结合, 对变量化合物进行处理, 筛选对判别模型贡献较大的特征化合物, 以更全面阐明不同产地番茄样品之间的差异的化合物成分。处理后结果表明, 变量投影重要性(variable importance in projection, VIP)大于 1.0 的变量共计 579 个, 其中 VIP>1.5 的变量 7 个。为保证发现的特征化合物更具有代表性, 同时减少化合物确认的工作量, 本研究仅针对其中 VIP>1.3 的 90 个变量, 并结合 5 个产地样品中两两比较的显著性量度($-\log_{10}P$)和变化幅度[$\log_2(\text{fold change})$]分别大于 1.3 和 1 的交集筛选特征成分。通过精确分子量和二级质谱分析, 检索 Mzcloud、Chemspider、Massbank 等数据库, 结合文献^[3-5,25-30], 对化合物进行了成分确证, 确证出其中可能的化合物 9 个; 同时在 VIP>1.0 的化合物中, 通过检索上述相关数据库和文献, 确认了 9 个番茄中已知的, 具有一定生物活性的黄酮和酚酸类化合物成分。为此, 共确定了 18 个特征化合物(表 3), 其中部分有机酸在负离子模式下, 质量偏差超过 5 ppm, 可能是因为该仪器在正负离子同时采集模式下, 负离子模式质量偏差较大导致的, 在数据采集集中两种模式分别采集效果会更好。这些化合物中有壬二酸、绿原酸、5'-单磷酸腺苷、9-氧-十八碳二稀酸、芦丁、槲皮素-3-O-三糖苷等有机酸、腺苷以及黄酮类化合物。对这些化合物做样品与成分之间的相关性 Bi-plot 图(图 4)可以看出, 5'-单磷酸腺苷距离辽宁番茄样品较近, 其对辽宁(LN)样品产地判别重要性更大, 壬二酸、番茄烯酸距离江苏样品较近, 其对江苏(JS)样品判别重要性更大。

表 3 番茄产地间差异显著的化合物信息表

Table 3 List of compound information with significant differences between *Solanum lycopersicum* regions

编号	实测分子量	分子式	理论分子量	质量偏差/ppm	保留时间/min	可能的化合物
1	123.0322	C ₆ H ₅ NO ₂	123.0315	5.7	1.47	皮考琳酸
2	138.0325	C ₇ H ₆ O ₃	138.0311	10.1	8.24	水杨酸
3	142.0276	C ₆ H ₆ O ₄	142.0261	10.6	1.45	己二烯二酸
4	150.1045	C ₁₀ H ₁₄ O	150.1039	4.0	8.76	香芹酮
5	154.0266	C ₇ H ₆ O ₄	154.0261	3.2	1.53	原儿茶酸
6	164.0487	C ₉ H ₈ O ₃	164.0468	11.6	6.85	对-香豆酸
7	188.1067	C ₉ H ₁₆ O ₄	188.1043	12.8	7.68	壬二酸
8	194.0602	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	194.0574	14.4	7.17	阿魏酸
9	228.1475	C ₁₁ H ₂₀ N ₂ O ₃	228.1468	3.1	4.24	亮氨酸基脯氨酸
10	244.1788	C ₁₂ H ₂₄ N ₂ O ₃	244.1781	2.9	5.25	亮氨酸基亮氨酸
11	278.2242	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	278.2240	0.7	11.20	桐酸
12	294.2194	C ₁₈ H ₃₀ O ₃	294.2189	1.7	8.76	氧代-十八碳二稀酸
13	312.2342	C ₁₈ H ₃₂ O ₄	312.2295	15.1	10.46	过氧基-十八碳二烯酸
14	347.0629	C ₁₀ H ₁₄ N ₅ O ₇ P	347.0625	1.2	1.48	5'-磷酸腺苷
15	354.0951	C ₁₆ H ₁₈ O ₉	354.0945	1.7	5.13	绿原酸
16	413.3294	C ₂₇ H ₄₃ NO ₂	413.3288	1.5	6.42	番茄烯胺
17	610.1533	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₆	610.1528	0.8	6.40	芦丁
18	742.1959	C ₃₂ H ₃₈ O ₂₀	742.1951	1.1	5.95	槲皮素 3-O-三糖苷

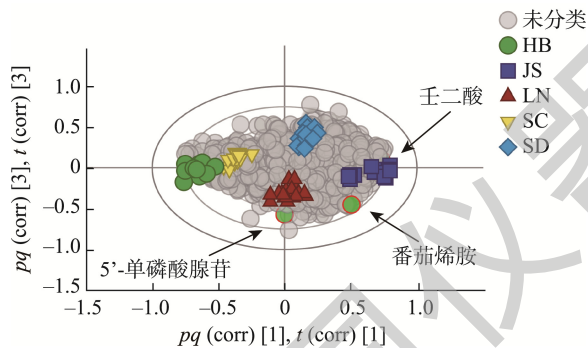


图 4 O2PLS-DA 模型的 Bi-plot 图
Fig.4 Bi-plot of the O2PLS-DA model

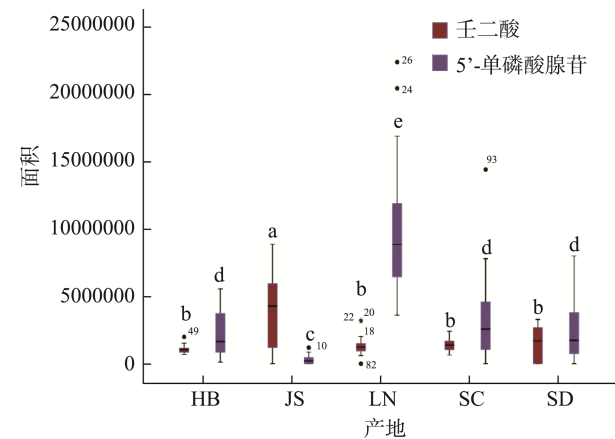
2.2.4 番茄特征成分的差异性分析

5'-单磷酸腺苷是番茄中的主要鲜味物质之一^[25], 壬二酸是番茄中主要代谢产物^[31], 对这两个化合物做了 5 个产地样品中峰面积变化单因素方差分析并做箱式图(图 5), 可以看出, 对于 5'-单磷酸腺苷含量, 江苏和辽宁与其他 3 个产地样品具有显著的差异, 相对其他 3 个产地样品, 江苏样品含量较低, 辽宁样品含量较高; 对于番茄中壬二酸, 江苏样品与其他各产地之间具有显著差异, 其他各产地之间无显著差异。

2.2.5 基于番茄特征成分的产地溯源模型构建

为进一步分析 VIP 值较高化合物对不同产地番茄产地判定的贡献能力, 将 VIP 大于 1.3 的 90 个化合物以及 VIP 大于 1.0 的部分确证的 9 个化合物, 共 99 个化合物峰面积作为自变量, 采用 PCA 方法, 评价化合物对产地溯源

贡献值。PCA 模型基本能够将 5 个产地的番茄分开(图 6A), 其中对分类贡献较高的化合物有 38 个, 其中第一主成分: 壬二酸、香芹酮、番茄烯胺、亮氨酸基脯氨酸等 35 个化合物, 第二主成分: 己二烯二酸、原儿茶酸、亮氨酸基亮氨酸等 18 个化合物(图 6B)。应用上述 99 个主要变量, 采用 OPLS-DA 方法构建了产地溯源模型, 模型基本能够将不同产地的番茄完全分开(图 6C), 产地判别正确率为 99.05%(表 4), 说明筛选出的化合物可以作为番茄产地判别的主要因子, 也体现了不同产地番茄内源性化合物的差别。



注: a, b 表示不同组间壬二酸差异显著性; c, d, e 表示不同组间 5'-单磷酸腺苷差异显著性, $P < 0.05$ 。

图 5 特征化合物差异显著性比较

Fig.5 Comparison of the difference significance of characteristic compounds

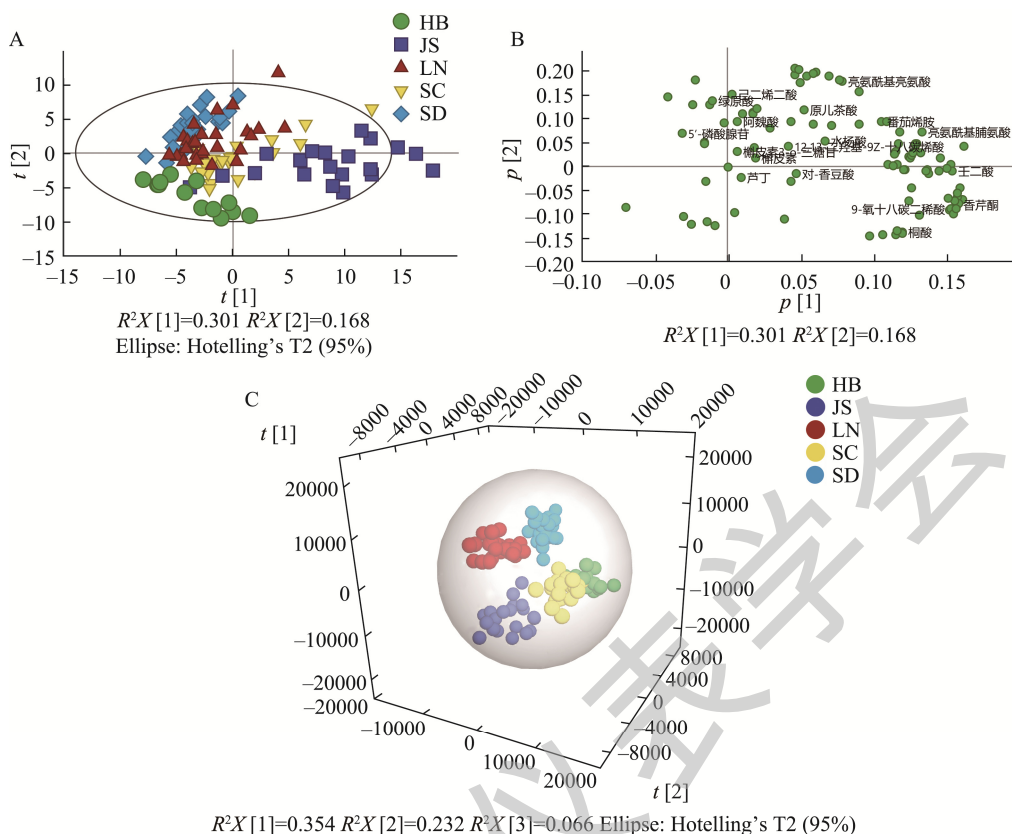


图 6 主要变量的番茄产地判别 PCA 得分图(A), PCA 载荷图(B)和 OPLS-DA 模型得分图(C)

Fig.6 Score plot of PCA (A), loading plot of variables (B) and score plot of OPLS-DA (C) of main variables of *Solanum lycopersicum* origin identification

表 4 特征成分建立模型判断结果

Table 4 Model judgment results of characteristic components

产地	样品数量 /个	判定正确数 /个	判定错误数 /个	正确率 /%
辽宁	28	28	0	100
山东	23	23	0	100
江苏	20	20	0	100
四川	21	20	1	95.24
湖北	13	13	0	100
合计	105	104	1	99.05

3 结论

本研究应用代谢组学分析技术, 将高效液相色谱-高分辨质谱法与偏最小二乘法判别计量学分析方法相结合, 建立了番茄产地鉴别模型, 筛选出特征变量因子, 包括 99 个特性化合物成分, 鉴定出其中 18 个化合物。这些化合物中有壬二酸、绿原酸、5'-单磷酸腺苷、9-氧-十八碳二稀酸、芦丁、槲皮素-3-O-三糖苷等有机酸、腺苷以及黄酮类化合物。江苏和辽宁产区之间, 及二者与其他 3 个产区之间的番茄样品中 5'-单磷酸腺苷均具有显著差异; 江苏番茄样品中的壬二酸与其他各产地之间具有显著差异。采用筛选

出的 99 个特征变量重新构建的番茄产地判别模型, 对番茄产地判别正确率达到 99.05%, 满足番茄产地判别需要。筛选出的化合物体现了不同产地番茄内源化合物的差别, 可以作为番茄产地的主要判别因子, 为进一步开展番茄产地溯源以及番茄产地相关特征化合物筛选提供依据, 本研究为番茄产地溯源提供了一种新的策略。

参考文献

- [1] 俞美莲, 祁凤梅, 刘增金, 等. 大都市消费者对地产蔬菜的信任及对购买行为的影响研究-基于上海市 532 份消费者问卷调查数据的实证分析[J]. 上海农业学报, 2019, 35(6): 127-134.
- [2] YU ML, QI FM, LIU ZJ, et al. Metropolitan resident's trust on local vegetable and its effect on purchasing behavior-An empirical analysis based on consumer survey in Shanghai [J]. Acta Agric Shanghai, 2019, 35(6): 127-134.
- [3] LEONARDI C, AMBROSINO P, ESPOSITO F, et al. Antioxidative activity and carotenoid and tomatine contents in different typologies of fresh consumption tomatoes [J]. J Agric Food Chem, 2000, 48(10): 4723-4727.
- [4] BEECHER GR. Nutrient content of tomatoes and tomato products [J]. Proceed Soc Exp Biol Med, 1998, 218(2): 98-100.
- [5] MOCO S, BINO RJ, VORST O, et al. A liquid chromatography-mass spectrometry-based metabolome database for tomato [J]. Plant Physiol, 2006, 141(4): 1205-1218.
- [6] SLIMESTAD R, VERHEUL M. Review of flavonoids and other phenolics

- from fruits of different tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill.) cultivars [J]. *J Sci Food Agric*, 2009, 89(8): 1255–1270.
- [6] CHOI SH, KIM DS, KOZUKUE N, *et al.* Protein, free amino acid, phenolic, β -carotene, and lycopene content, and antioxidative and cancer cell inhibitory effects of 12 greenhouse-grown commercial cherry tomato varieties [J]. *J Food Compost Anal*, 2014, 34: 115–127.
- [7] VALLVERDU-QUERALT A, MEDINA-REMÓN A, CASALS-RIBES I, *et al.* Is there any difference between the phenolic content of organic and conventional tomato juices? [J]. *Food Chem*, 2012, 130: 222–227.
- [8] MUN HI, KWON MC, LEE NR, *et al.* Comparing metabolites and functional properties of various tomatoes using mass spectrometry-based metabolomics approach [J]. *Front Nutr*, 2021, 8: 137.
- [9] CRUZ-CARRION A, CALANI L, AZUA MJR, *et al.* (Poly)phenolic composition of tomatoes from different growing locations and their absorption in rats: A comparative study [J]. *Food Chem*, 2022, 15: 388.
- [10] ALYSON EM, YUN-JEONG H, EUNMI KOH, *et al.* Ten-year comparison of the influence of organic and conventional crop management practices on the content of flavonoids in tomatoes [J]. *J Agric Food Chem*, 2007, 55: 6154–6159.
- [11] 祁芳, 刘星, 钱群丽. 基于稳定同位素的 5 种蔬菜产地真实性判别[J]. *中国无机分析化学*, 2022, 12(1): 171–177.
QI F, LIU X, QIAN QL. Determination of the geographic origin authenticity of five vegetables based on IRMS [J]. *Chin J Inorgan Anal Chem*, 2022, 12(1): 171–177.
- [12] BAKIR S, CAPANOGLU E, HALL RD, *et al.* Variation in secondary metabolites in a unique set of tomato accessions collected in Turkey-ScienceDirect [J]. *Food Chem*, 2020. DOI: 10.1016/j.foodchem.2020.126406
- [13] MAN KY, CHAN CO, TANG HH, *et al.* Mass spectrometry-based untargeted metabolomics approach for differentiation of tomato of different geographic origins [J]. *Food Chem*, 2020. DOI: 10.1016/j.foodchem.2020.127847
- [14] PANEBIANCO S, MAZZOLENI P, BARONE G, *et al.* Feasibility study of tomato fruit characterization by fast XRF analysis for quality assessment and food traceability [J]. *Food Chem*, 2022, 383: 132364.
- [15] MASETTI O, NISINI L, CIAMPA A, *et al.* ^1H NMR spectroscopy coupled with multivariate analysis was applied to investigate Italian cherry tomatoes metabolic profile [J]. *J Chemomet*, 2020. DOI: 10.1002/cem.3191
- [16] CRISTEA G, FEHER I, VOICA C, *et al.* Isotopic and elemental profiling alongside with chemometric methods for vegetable differentiation [J]. *Isot Environ Health Stud*, 2020, 56(1): 69–82.
- [17] FLOARE-AVRAM CV, COVACIU F, VOICA C, *et al.* Differentiation of tomatoes based on isotopic, elemental and organic markers [J]. *J Food Sci Technol-Mysore*, 2020, 57(6): 2222–2232.
- [18] MAHNE OA, NEĆEMER M, LOJEN S, *et al.* Determination of geographical origin of commercial tomato through analysis of stable isotopes, elemental composition and chemical markers [J]. *Food Control*, 2018, 89: 133–141.
- [19] 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 Res Int*, 2014, 63: 132–138.
- [20] 贺光云, 侯雪, 闫志农, 等. 基于超高效液相色谱-四极杆串联飞行时间质谱的绿茶产地溯源研究[J]. *农产品质量与安全*, 2021, 5: 63–68.
HE GY, HOU X, YAN ZN, *et al.* The geographical origin traceability of green tea by ultra-high performance liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry [J]. *Qual Saf Agro-prod*, 2021, 5: 63–68.
- [21] 沈蕊, 杨奕, 王晶波, 等. 基于超高效液相色谱-四极杆飞行时间质谱的非靶向代谢组学用于不同来源单花蜜的差异分析[J]. *色谱*, 2021, 39(3): 291–300.
- SHEN S, YANG Y, WANG JB, *et al.* Analysis of differences between unifloral honeys from different botanical origins based on non-targeted metabolomics by ultra-high performance liquid chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry [J]. *Chin J Chromatogr*, 2021, 39(3): 291–300.
- [22] RIVERA-PEREZ A, GARCIA-PEREZ P, ROMERO-GONZALEZ R, *et al.* An untargeted strategy based on UHPLC-QTOF-HRMS metabolomics to identify markers revealing the terroir and processing effect on thyme phenolic profiling [J]. *Food Res Int*, 2022, 162: 112081.
- [23] RIVERA-PEREZ A, GARCIA-PEREZ P, ROMERO-GONZALEZ R, *et al.* UHPLC-QTOF-HRMS metabolomics insight on the origin and processing authentication of thyme by comprehensive fingerprinting and chemometrics [J]. *Food Chem*, 2023, 407: 135123.
- [24] MARKOS MU, TOLA Y, KEBEDE BTT, *et al.* Metabolomics: A suitable foodomics approach to the geographical origin traceability of Ethiopian Arabica specialty coffees [J]. *Food Sci Nutr*, 2023. DOI: 10.1002/fsn3.3434
- [25] TOMMONARO G, MORELLI CF, RABUFFETTI M, *et al.* Determination of flavor-potentiating compounds in different Italian tomato varieties [J]. *J Food Biochem*, 2021, 45(5): e13736.
- [26] BAKIR S, HALL RD, DE-VOS RCH, *et al.* Effect of drying treatments on the global metabolome and health-related compounds in tomatoes [J]. *Food Chem*, 2023, 403: 134123.
- [27] AZCARATE SM, GIL R, SMICHOVSKI P, *et al.* Chemometric application in foodomics: Nutritional quality parameters evaluation in milk-based infant formula [J]. *Microchem J*, 2017, 130: 1–6.
- [28] JOSÉ RB, ROBERTO R, FRANCISCO JA, *et al.* An innovative metabolomic approach for golden rum classification combining ultrahigh-performance liquid chromatography-orbitrap mass spectrometry and chemometric strategies [J]. *J Agric Food Chem*, 2019, 67(4): 1302–1311.
- [29] JIA W, LI Y, DU A, *et al.* Foodomics analysis of natural aging and gamma irradiation maturation in Chinese distilled Baijiu by UPLC-Orbitrap-MS/MS [J]. *Food Chem*, 2020, 315: 126308.
- [30] WADOODA SA, GUO B, ZHANG X, *et al.* Recent development in the application of analytical techniques for the traceability and authenticity of food of plant origin [J]. *Microchem J*, 2020, 152: 104295.
- [31] CHO E, SUN JH, BAILONI E, *et al.* Chemical composition of tomato seed flours, and their radical scavenging, anti-inflammatory and gut microbiota modulating properties [J]. *Molecules*, 2021, 26(5): 1–15.

(责任编辑: 韩晓红 郑 丽)

作者简介



王世成, 硕士, 研究员级高级工程师, 主要研究方向为农产品产地环境与质量安全。
E-mail: wangsc@iae.ac.cn



李国琛, 博士, 副研究员, 主要研究方向为农产品检测技术与产地溯源。
E-mail: ligc@iae.ac.cn