

Authentication and identification of food adulterants based on fingerprinting techniques and chemometric tools

Sarlaki, E.¹, Aboonajmi, M.^{2*}

1. Ph.D. Student of Mechanical Engineering of Biosystems, Department of Agrotechnology, College of Abouraihan, University of Tehran, Tehran, Iran

2. Associate professor, Department of Agrotechnology, College of Abouraihan, University of Tehran, Tehran, Iran

*Corresponding Author: abonajmi@ut.ac.ir

(Received: 2019/6/1 Accepted: 2019/10/12)

Abstract

Authentication is an important issue in quality control, hygiene, and safety of food products. Detection and identification of food adulterants require the development of novel and effective analytical methods for verification of composition, quality and authenticity to ensure food safety and consumer satisfaction. Fingerprinting techniques involve chromatographic fingerprinting, electrophoretic fingerprinting, spectroscopic fingerprinting, and electronic sensor fingerprinting. Liquid chromatography (LC), gas chromatography (GC), near-infrared (NIR) spectroscopy, mid-infrared (MIR) spectroscopy, Raman spectroscopy, hyperspectral imaging (HSI) and nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR) are already common techniques and they will utilize to food fraud prevention. NIR, MIR and Raman spectroscopic techniques, as well as sensor-based fingerprinting (E-Nose, E-Tongue and E-Eye), have the great advantage of providing fast, high throughput, and non-destructive analyses with limited costs. Food fingerprinting combined with chemometric techniques represents a valuable tool for fraud detection and control of food products. This review paper details the fingerprinting techniques applied in the detection and identification of adulteration to obtain food fingerprints, emphasizing the advantages and drawbacks of each technique, as well as review and discuss the reported studies in which these techniques have been applied in the area of food authentication.

Conflict of interest: None declared.

Keywords: Food Fingerprints, Authentication, Adulteration, Analytical Techniques, Chemometrics

DOI: 10.30495/JFH.2019.669289

«مقاله مروری»

اصالت‌سنجی و تشخیص تقلب مواد غذایی بر اساس تکنیک‌های انگشت‌نگاری و ابزارهای شیمی‌سنجی

احسان سرلکی^۱، محمد ابونجمی^{۲*}

۱. دانشجوی دکتری مهندسی مکانیک بیوسیستم، گروه مهندسی فنی کشاورزی، پردیس ابوریحان، دانشگاه تهران

۲. دانشیار، گروه مهندسی فنی کشاورزی، پردیس ابوریحان، دانشگاه تهران

*نویسنده مسئول مکاتبات: abonajmi@ut.ac.ir

(دریافت مقاله: ۹۸/۳/۱۲ پذیرش نهایی: ۹۸/۷/۲۰)

چکیده

اصالت‌سنجی یک مسئله مهم در کنترل کیفیت، بهداشت و ایمنی مواد غذایی است. شناسایی و تعیین تقلب در مواد غذایی به‌منظور بررسی اجزای آن‌ها، کیفیت و صحت و اطمینان از ایمنی ماده غذایی و رضایت مصرف‌کنندگان نیاز به توسعه روش‌های تحلیلی نوین و مؤثر دارد. فنون انگشت‌نگاری شامل انگشت‌نگاری کروماتوگرافی، انگشت‌نگاری الکتروفورز، انگشت‌نگاری طیف‌سنجی و انگشت‌نگاری حسگرهای الکترونیکی هستند. در حال حاضر از میان این فنون، روش‌های کروماتوگرافی مایع (LC)، کروماتوگرافی گازی (GC)، طیف‌سنجی‌های مادون قرمز نزدیک (NIR) و مادون قرمز متوسط (MIR)، رامان (Raman)، تصویربرداری ابر طیفی (HSI) و رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) به‌عنوان ابزارهای تحلیلی مرسوم موجود هستند و برای جلوگیری از تقلب مواد غذایی به‌کار گرفته می‌شوند. فنون MIR، NIR و Raman و هم‌چنین فنون انگشت‌نگاری حسگر-مبنا (بینی الکترونیکی (E-Nose)، زبان الکترونیکی (E-Tongue) و چشم الکترونیکی (E-Eye))، دارای مزایای بسیار مهمی از قبیل آنالیز سریع، پیشرفته و غیر-مخرب با هزینه‌های پایین هستند. انگشت‌نگاری مواد غذایی در ترکیب با ابزارهای شیمی‌سنجی یک تکنیک ارزشمند برای تشخیص تقلب و کنترل مواد غذایی به‌شمار می‌آید. در این مقاله مروری، انواع فنون انگشت‌نگاری مورد استفاده در شناسایی و تشخیص تقلب برای آنالیز اثر انگشت مواد غذایی مورد بررسی قرار گرفته است و بر مزایا و معایب هر یک از فنون پرداخته شده و یافته‌های مقالات اخیر برای این فنون در حوزه اصالت‌سنجی مواد غذایی مورد بحث قرار گرفته است.

واژه‌های کلیدی: اثر انگشت مواد غذایی، اصالت‌سنجی، تقلب، روش‌های تحلیلی، شیمی‌سنجی

مقدمه

از نقطه نظر تجاری و قانونی از اهمیت بالایی برخوردار است. با توجه به این موضوع، کمیته غذایی کدکس (Codex Alimentarius Commission: CAC)، مسئولیت هماهنگی برنامه‌های استانداردهای غذایی صادر شده از سوی سازمان غذا و کشاورزی (Food and Agriculture Organization: FAO) و سازمان بهداشت جهانی (World Health Organization: WHO) است. با این وجود، نهادها و چارچوب‌های قانونی از یک منطقه با مناطق دیگر متفاوت هستند. در اتحادیه اروپا (EU)، قوانین تأییدکننده مواد غذایی توسط قوانین و مقررات کمیسیون اروپا به وسیله اداره ایمنی مواد غذایی اروپا (European Food Safety Authority: EFSA) تنظیم می‌گردند (Medina et al., 2019). آزمون اصالت‌سنجی یک معیار کیفی برای مواد غذایی و اجزای آن است که به‌طور فزاینده‌ای از قانون حفاظت از غذاهای منطقه‌ای برآمده است. بنابراین، نیاز به فنون دقیق و استانداردها برای تأیید اصالت‌سنجی مواد غذایی ضرورت دارد (Aboonajmi et al., 2015). فنون انگشت‌نگاری به‌عنوان ترکیبی از فنون تحلیلی توصیف می‌شوند که می‌توانند در مورد ترکیب برخی اقلام غذایی به‌روشنی غیر گزینشی، باهدف اصلی تشخیص یا اصالت‌سنجی مواد غذایی اطلاعاتی در اختیار کاربر قرار دهند (Wolfendera et al., 2015). تشخیص تقلب در مواد غذایی به‌دلیل افزایش تنوع محصولات غذایی و توسعه مداوم فناوری‌های تولید، چالش بزرگی برای متخصصان مواد غذایی و شیمی تحلیلی می‌باشد. به‌طور کلی، تکنیک انگشت‌نگاری یک تصویر شیمیایی از ماده غذایی را به‌وسیله آنالیز مستقیم عصاره‌های نمونه خام می‌دهد. این فنون پروفایل

اصالت‌سنجی مواد غذایی فرآیندی است که توضیحات برچسب روی ماده غذایی را مورد بررسی و تطابق قرار می‌دهد. این فرآیند شامل خاستگاه (گونه‌ها، ناحیه جغرافیایی یا ژنتیکی)، روش تولید (سستی، ارگانیک، روش‌های تجاری، خارج از محدوده) یا فناوری‌های فرآوری (پرتودهی، انجماد، گرمایش ریزموج) است. بیان کیفیت در محصولات غذایی با ارزش بالا، خیلی مهم و مورد توجه می‌باشد زیرا این محصولات اغلب هدف تقلب قرار می‌گیرند. بر اساس تعریف، اصطلاح اصالت‌سنجی در کنترل مواد غذایی به تأیید تمام الزامات مربوط به شرح محصول قانونی یا تشخیص اظهارات تقلبی با توجه به نکات زیر اطلاق می‌گردد (Esslinger et al., 2014): ۱- جایگزینی با مواد ارزان‌تر اما مشابه، ۲- استفاده از مواد تقلبی (به‌عنوان مثال، آب، نشاسته از جمله مواد خارجی، مواد غیرقانونی) یا فرآیندهای غیرقانونی (به‌عنوان مثال، پرتودهی، استخراج)، ۳- خاستگاه ماده غذایی (به‌عنوان مثال، جغرافیا، گونه یا روش تولید). اثبات و تأیید خاستگاه یک ماده غذایی، یک موضوع مهم برای ایمنی و کیفیت مواد غذایی، سلامت مصرف‌کننده و هم‌چنین موضوعی تطابق‌یافته با قوانین ملی، استانداردهای بین‌المللی و دستورالعمل‌هاست (Lohumi et al., 2015). به‌علت جهانی شدن بازارهای مواد غذایی و در نتیجه افزایش تنوع و دسترسی محصولات غذایی کشورهای مختلف، مصرف‌کنندگان به‌طور فزاینده‌ای علاقه‌مند به اطلاع از خاستگاه جغرافیایی و نحوه تغذیه و نوشیدن محصولات غذایی هستند. تضمین کیفیت و روش‌های مورد استفاده برای تعیین اصالت مواد غذایی

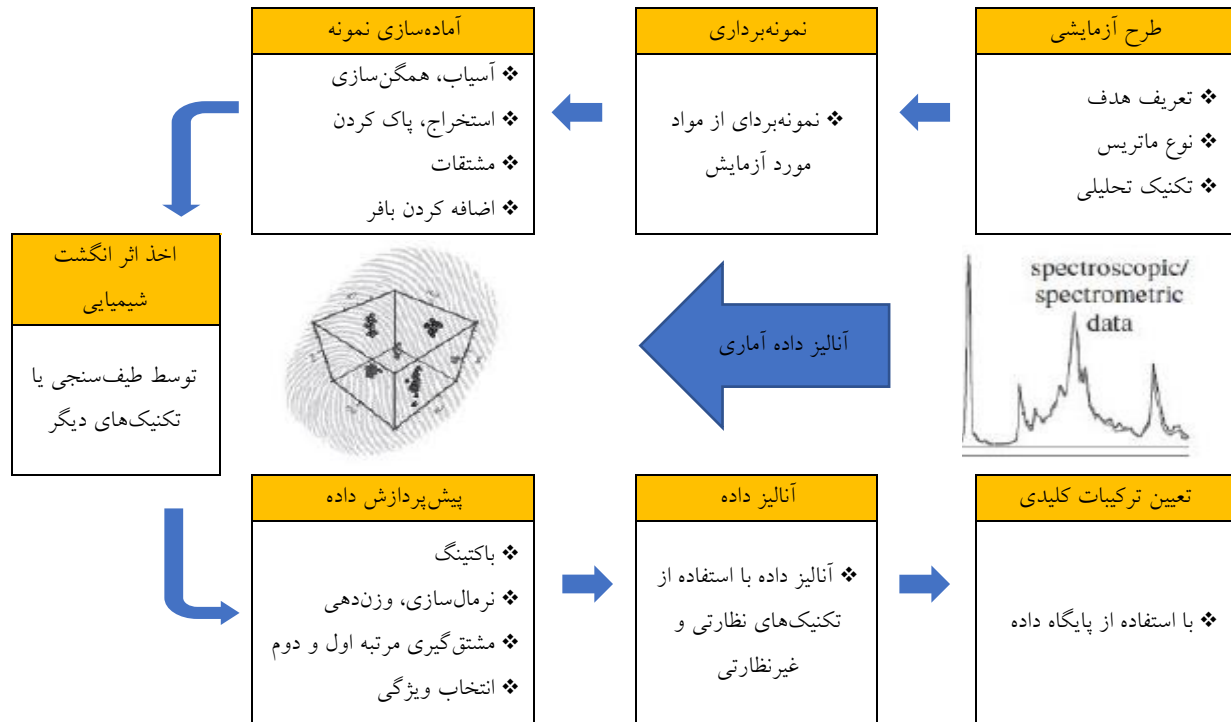
کروماتوگرافی گاز، رزونانس مغناطیسی هسته و طیف‌سنجی جرمی هستند (Gallo and Ferranti, 2016). بعضی از این روش‌ها مانند طیف‌سنجی مادون قرمز، طیف‌سنجی جرمی و رزونانس مغناطیسی هسته مقدار زیادی داده فراهم می‌کنند و بنابراین مدیریت آن‌ها آسان نیست. در این زمینه، شیمی‌سنجی یک ابزار قدرتمند برای آنالیز داده‌های چند متغیره بوده که برای استخراج اطلاعات جالب‌تر می‌تواند مفید باشد. شیمی‌سنجی را می‌توان به صورت کیفی برای طبقه‌بندی نمونه‌های ناشناخته با ویژگی‌های مشابه و به صورت کمی برای تعیین تقلب در نمونه استفاده کرد. تا سال ۲۰۱۰، ۳۰ درصد از مدارک علمی درباره تقلب مواد غذایی شامل استفاده از شیمی‌سنجی بوده‌اند (Moore et al., 2012). این موضوع نشان‌دهنده نیاز به افزایش استفاده از آنالیز داده‌های شیمی‌سنجی در کنترل اصالت‌سنجی مواد غذایی دارد (Bahmani et al., 2018). روش‌های شیمی‌سنجی از آمار چندمتغیره برای استخراج اطلاعات از داده‌های تحلیلی پیچیده استفاده می‌کنند. اصالت‌سنجی مواد غذایی عمدتاً به روش‌های رگرسیون و تشخیص الگو متکی است (Esteki et al., 2018). روش‌های آنالیز چند-متغیره که بیشتر در علوم و فناوری مواد غذایی استفاده می‌شوند، تجزیه و تحلیل کمی و کیفی مواد غذایی را انجام می‌دهند (شکل ۲). همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، روش‌های مورد استفاده برای تجزیه و تحلیل کیفی یا طبقه‌بندی مواد غذایی عمدتاً تحت روش‌های یادگیری نظارتی و غیرنظارتی (Supervised or Unsupervised Learning) هستند. روش‌های غیرنظارتی مجموعه داده‌ها را به گروه‌هایی بدون تعریف گروه‌هایی خاص از نمونه‌ها

متابولیتی را تولید می‌کنند که در آن سیگنال‌ها به اثرانگشت‌های متابولیتی اختصاص داده می‌شوند. تحلیل پاسخ متابولیت‌ها عمدتاً به توزیع شدت در طیف‌های متناظر آن بستگی دارد نه سیگنال ثبت شده از متابولیت. (Wolfendera et al., 2015). فنون انگشت‌نگاری به‌طور معمول بر اساس غربالگری با دقت بالا از نمونه‌ها باهدف تمایز بین نمونه‌ها است. پس از شناسایی الگوهای نمونه در ماتریس‌های غذایی، هدف تمایز بین انواع اثرانگشت‌های مواد غذایی از نظر گیاهی یا خاستگاه جغرافیایی آن‌ها به‌منظور تشخیص تقلب احتمالی در آن‌هاست. بدون تردید نیاز به مراقبت مداوم در تعیین اصالت مواد غذایی وجود دارد (Bansal et al., 2015; Aboonajmi et al., 2015). در این مقاله مروری، انواع فنون انگشت‌نگاری در شناسایی و تشخیص تقلب مواد غذایی مورد بررسی قرار گرفته و بر مزایا و معایب هر یک از فنون پرداخته شده و یافته‌های مقالات اخیر برای این فنون در حوزه اصالت‌سنجی مواد غذایی مرور و مورد بحث قرار گرفته است.

- شیمی‌سنجی (Chemometrics)

معمولاً یک تکنیک انگشت‌نگاری شامل مراحل زیر است (شکل ۱). ۱- تعریف اهداف و طراحی آزمایش‌ها، ۲- نمونه‌برداری و آماده‌سازی، ۳- اندازه‌گیری اثرانگشت ماده غذایی، ۴- پیش‌پردازش داده‌ها، ۵- آنالیز داده‌ها و ۶- اعتبارسنجی مدل (Esslinger et al., 2014). در اصالت‌سنجی مواد غذایی، فنون تحلیلی اولین گام مهم از اجرای روش بوده و طیف‌سنجی نقش اصلی را در این زمینه ایفا می‌کند. پنج روش برتر مورد استفاده برای شناسایی تقلب‌های مواد غذایی شامل کروماتوگرافی مایع، طیف‌سنجی مادون قرمز،

تقسیم می‌کند و در عوض، الگوی بین نمونه‌ها را بدون هیچ‌گونه اطلاعات قبلی شناسایی می‌کند.



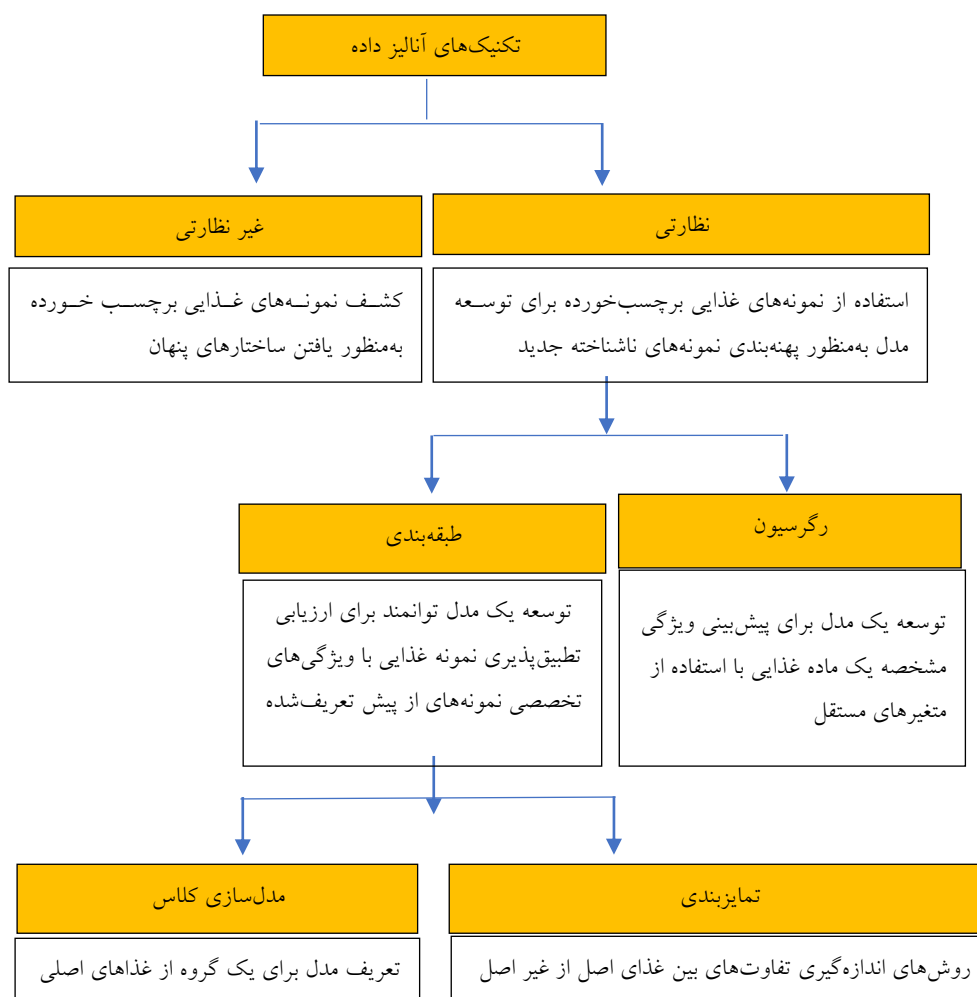
شکل (۱) - مراحل اجرایی برای توسعه یک تکنیک انگشت‌نگاری طیف‌سنجی برای اصالت‌سنجی مواد غذایی (Esslinger et al. 2014).

روش‌های نظارتی برای تجزیه و تحلیل مواد غذایی مانند اصالت‌سنجی، شناسایی و تشخیص تقلب است. در برخی موارد، یک مدل بایستی برای اندازه‌گیری میزان تقلب یا برخی دیگر از ویژگی‌های مواد غذایی ایجاد شود. این امر مستلزم استفاده از مدل‌های رگرسیون خطی یا غیرخطی است که امکان دقیق برآزش داده‌ها را فراهم می‌کند. رگرسیون خطی چندگانه (Multiple Linear Regression: MLR)، رگرسیون مؤلفه اصلی (Principal Component Regression: PCR)، رگرسیون حداقل مربعات جزئی (-Partial Least Squares Regression: PLSR) و حداقل مربعات جزئی ارتوگنال (Orthogonal Partial Least Squares Regression: OPLSR)، روش‌های خطی قابل‌استفاده

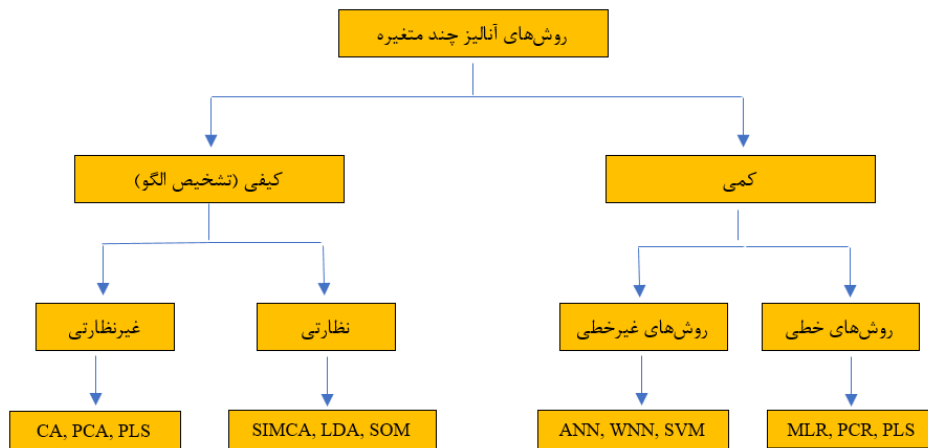
آنالیز خوشه‌ای (Cluster Analysis: CA) و آنالیز مؤلفه‌های اصلی (Principal Component Analysis: PCA)، مهم‌ترین روش‌های غیرنظارتی برای تجزیه و تحلیل مواد غذایی هستند (Bansal et al., 2015). در مقابل، روش‌های نظارتی به منظور ساخت مدل‌های ریاضی از آموزش برای تخصیص اولویت گروه‌های شناخته‌شده استفاده می‌کنند که برای پیش‌بینی اهداف ناشناخته مورد استفاده قرار می‌گیرند (Danezis et al., 2016). اکثر روش‌های مورد استفاده در تحقیقات علمی مواد غذایی از آنالیز داده اکتشافی (Exploratory Data Analysis) استفاده کرده و با مراحل یادگیری نظارتی دنبال می‌شوند. آنالیز تمایز خطی (Linear Discriminant Analysis: LDA) یکی از محبوب‌ترین

(Artificial Neural Network: ANN)، شبکه‌های عصبی موجک (Wavelet Neural Network: WNN)، ماشین بردار پشتیبان (Support Vector Machine: SVM) و مدل‌سازی مستقل نرم شباهت‌های گروه (Independent Modelling of Class Soft: IMCAS) (Analogies) بیشترین روش‌های رایج مورد استفاده در زمینه روش‌های رگرسیون غیرخطی هستند (شکل ۳) (Esteki et al, 2018; Bahmani et al., 2018).

برای داده‌های مرتبه اول و مناسب برای تجزیه و تحلیل عامل موازی (Parallel Factor Analysis: PFA) هستند. در مقابل، رگرسیون حداقل مربعات جزئی-N-way (N-way Partial Least Squares Regression: N-Way PLSR) برای داده‌های مرتبه دوم مناسب‌تر است. روش‌های غیرخطی نیز می‌توانند برای این منظور مورد استفاده قرار گیرند، اگر متغیرهای ورودی یک رابطه غیرخطی را به ویژگی‌های هدف (متغیرهای خروجی) مرتبط سازند. شبکه‌های عصبی مصنوعی



شکل (۲) - تکنیک‌های آنالیز داده در اصالت‌سنجی مواد غذایی (Esteki et al, 2018)



شکل (۳) - انواع روش‌های آنالیز چند متغیره رایج مورد استفاده در شیمی‌سنجی مواد غذایی (Esteki et al, 2018).

- فنون انگشت‌نگاری طیف‌سنجی

- طیف‌سنجی مادون قرمز (Infrared Spectroscopy)

طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (Fourier-Transform Infrared: FT-IR) یک روش گسترده در تعیین انواع تقلب در مواد غذایی است. این روش یک آنالیز بسیار سریع، با کارایی بالا و غیرمخرب از طیف وسیعی از نمونه‌ها را فراهم می‌کند (Aboonajmi, and Najafabadi, 2014). اساس روش بر این اصل است که وقتی یک نمونه با پرتو مادون قرمز (یا $4000-600/cm$) در ناحیه مادون قرمز متوسط (Mid-infrared: MIR) یا $4000-1400/cm$ در ناحیه مادون قرمز نزدیک (Near-infrared: NIR) تیمار می‌شود، گروه‌های عاملی نمونه پرتو را جذب کرده و موجب ارتعاش کششی یا خمشی در ساختار مولکولی نمونه می‌شود (Ellis et al, 2012). طیف Mid-IR به نواحی خاصی تقسیم می‌شود مانند ارتعاشات کششی C-Hx در $3050-2800/cm$ برای اسیدهای چرب، $1750-1500/cm$ برای پروتئین‌ها و پپتیدها (C=O، N-H و C-N)، $900-1200/cm$ برای پلی ساکاریدها (C-O-C و C-O) و $1090-1085/cm$

برای اسیدهای نوکلئیک (ارتعاش P-O: $1220/cm$ - 1245). این طیف‌های ارتعاشی یا جذبی را می‌توان به‌طور مستقیم برای نمونه مرجع تفسیر و تحلیل کرد. در نتیجه طیف جذبی مادون قرمز می‌تواند به‌عنوان اثر انگشت شیمیایی عمل کند. هر ماده شیمیایی یا بیوشیمیایی دارای خاصیت مادون قرمز منحصر به فرد خود است. به دلیل کاربری ساده و حداقل آماده‌سازی نمونه، این تکنیک یک روش تحلیلی ارزشمند برای انگشت‌نگاری متابولیتی مواد غذایی است (Ellis et al., 2007). این روش می‌تواند به سرعت و به‌طور هم‌زمان آنالیز پارامترهای بیوشیمیایی مختلفی مانند کربوهیدرات‌ها، پروتئین‌ها، چربی‌ها، اسیدهای آمینه، اسیدهای چرب و پلی ساکاریدها در مواد غذایی را انجام دهد. آنالیز و تفکیک انواع نوشیدنی‌های الکلی و عسل بر اساس خاستگاه جغرافیایی با استفاده از فنون مادون قرمز متوسط انجام شده است و تمام نتایج توسط روش‌های شیمی‌سنجی تفسیر شده‌اند. طیف‌سنجی مادون قرمز نزدیک برای مطالعه ذرات اصلاح‌شده ژنتیکی و مشتقات آن (Bing et al. 2005)، بررسی

شده، نشان داده شده است و در واقع سرعت آن زیاد محدود کننده نیست زیرا هزاران طیف را می‌توان در یک دوره ۲۴ ساعته جمع‌آوری کرد. علاوه بر این، با توجه به ماهیت کلی آن، MIR به‌عنوان یک روش ارزشمند برای انگشت‌نگاری متابولیتی شناخته می‌شود، زیرا قادر است هم‌زمان و به‌سرعت کربوهیدرات‌ها، اسیدآمینها، اسیدهای چرب، لیپیدها، پروتئین‌ها، اسیدهای نوکلئیک و پلی‌ساکاریدها را آنالیز کند. هم‌چنین حداقل آماده‌سازی نمونه برای این روش از مزایای آن به‌شمار می‌رود (Ellis et al., 2007).

- طیف‌سنجی مادون قرمز نزدیک (NIR)

برای چندین دهه، تحقیقات مربوط به تکنیک مادون قرمز در مواد غذایی به‌دلیل ثبات و سادگی ابزار دقیق، دقت بالا و ماهیت مؤثر و قابل‌حمل بودن آن، انحصاراً برای طیف‌سنجی NIR بوده است. در واقع، با توجه به بلوغ این تکنیک، می‌توان گفت که تجهیزات دقیق NIR به‌صورت بر-خط یا در-خط، به‌ویژه در رابطه با پایش مستمر و کنترل فرآیند و کیفیت محصول، ۴۰ سال سابقه در صنعت فرآوری مواد غذایی را دارند. هم‌چنین سرعت این روش می‌تواند برای اندازه‌گیری‌های مکرر در تمام مراحل تولید و جمع‌آوری مواد اولیه و پایش فرآیند تا کنترل کیفیت محصولات نهایی استفاده شوند. این روش معمولاً دارای نسبت بسیار زیاد سیگنال به نویز است و به‌مانند MIR می‌تواند هم‌زمان چندین مؤلفه را در یک نمونه غذایی اندازه‌گیری کند. هم‌چنین قابلیت نمونه‌گیری از راه دور را داشته که امکان جمع‌آوری اطلاعات را بلادرنگ در جریان فرآیند فراهم می‌کند. برای آنالیز مواد غذایی و اجزای آن، این روش به‌وضوح مزایایی نظیر MIR را دارد، ولی روش NIR

استحکام و سفتی میوه (Fu et al., 2006) و برای شناسایی کیفیت مرکبات و اصالت چای (Chen et al., 2006) گزارش شده است. محققان از این تکنیک هم‌چنین برای مطالعه تردی (Tenderness) گوشت گاو استفاده کردند (Wu et al., 2009). مدل مورد مطالعه برای تشخیص تردی گوشت گاو با استفاده از روش مادون قرمز انجام شد و نتایج نشان داد که میزان پیش بینی صحیح ۸۴/۲۱ درصد است. روش طیف‌سنجی مادون قرمز نزدیک در ترکیب با روش شیمی‌سنجی خوشه‌ای مدل مستقل نرم برای تشخیص خاستگاه گوشت بره (Lamb) استفاده شد و نتایج به‌دست آمده ردیابی خاستگاه گوشت را تأیید کرد (Zhang et al., 2008).

- طیف‌سنجی مادون قرمز متوسط (MIR)

بسیاری از مطالعات انجام شده در سال‌های اخیر بر روی Mid-IR متمرکز شده است، زیرا در این بخش از طیف، ارتعاشات اساسی دیده می‌شود (در مقایسه با پیک‌های قوی یا هارمونیک در مادون قرمز نزدیک (NIR)) و اطلاعات مفیدی را به همراه دارد. MIR را می‌توان به نواحی خاص زیر تقسیم کرد: ارتعاشات کششی C-Hx اسیدهای چرب (۲۸۰۰-۳۰۵۰/cm)؛ C-N و N-H، CQO از پروتئین‌ها و پپتیدها (۱۷۵۰-۱۵۰۰/cm)؛ C-O-C و C-O از پلی‌ساکاریدها (۱۲۰۰-۹۰۰/cm) و ارتعاش P-O اسیدهای نوکلئیک (۱۲۲۰-۱۲۴۵ و ۱۰۸۵-۱۰۹۰/cm) (Gallo and Ferranti, 2016). در جدول (۱)، طول‌موج و گروه عاملی متناظر در طیف‌سنجی MIR آورده شده‌اند. سرعت و قابلیت تکرارپذیری طیف‌سنجی MIR در تحقیقات گسترده‌ای که با استفاده از این فناوری منتشر

داشته و هیچ لوازم اضافی موردنیاز نیست. باین‌حال، ضعف اصلی NIR حساسیت پایین آن به برخی مواد شیمیایی ناچیز است (Aboonajmi *et al.*, 2016; Aboonajmi, and Najafabadi, 2014). در جدول (۲)، طول‌موج و گروه‌های عاملی متناظر با آن برای طیف‌سنجی NIR آورده شده‌اند.

دو مزیت اصلی نسبت به MIR دارد که عبارتند از: (۱) نور NIR عمیق‌تر وارد یک نمونه غذایی شده (بیشتر از ۱۰ mm) و هم‌چنین نور NIR می‌تواند از میان مواد بسته‌بندی شده مختلف عبور کرده و مواد غذایی را شناسایی کند، (۲) جذب آب در ناحیه NIR مانند MIR قوی نیست، بنابراین آنالیز به‌روشنی NIR بیشتر عمومیت

جدول (۱) - طول‌موج و گروه عاملی متناظر در طیف‌سنجی MIR

طول‌موج (cm)	گروه عاملی متناظر	طول‌موج (cm)	گروه عاملی متناظر
-	آب	-	چربی
۳۲۰۰-۳۶۰۰	O-H کششی	۲۸۰۰-۳۰۰۰	C-H کششی
۱۶۵۰	O-OH کششی	۱۷۲۵-۱۷۴۵	C=O کششی
-	پروتئین	۹۷۰	C=C-H خمشی
۱۶۰۰-۱۶۹۰	آمید I (C=O کششی)	-	کربوهیدرات‌ها
۱۴۸۰-۱۵۷۵	آمید II (C-N کششی و N-H خمشی)	۲۸۰۰-۳۰۰۰	C-H کششی
۱۲۳۰-۱۳۰۰	آمید III (C-N کششی و N-H خمشی)	۸۰۰-۱۴۰۰	کششی و خمشی اسکلتی

جدول (۲) - طول‌موج و گروه عاملی متناظر در طیف‌سنجی NIR

طول‌موج (cm)	گروه عاملی متناظر	طول‌موج (cm)	گروه عاملی متناظر
-	آب	-	روغن
۱۴۵۴	O-H کششی در انتقال اول	۱۲۱۰	C-H کششی انتقال دوم
۱۹۳۲	O-OH ترکیبی	۱۴۰۶	O-H و H-N کششی انتقال اول
-	پروتئین	۱۷۱۸	C-H کششی در انتقال اول
۱۲۰۸	O-H کششی در انتقال دوم	-	نشاسته
۱۴۶۵	O-H و H-N کششی در انتقال اول	۲۳۰۸-۲۳۴۶	ترکیب‌های C-H کششی
۱۷۳۴	C-H کششی در انتقال اول	۱۲۰۴	C-H کششی در انتقال دوم
۱۹۳۲-۲۰۵۸	ترکیب‌های O-H و N-H کششی	۱۴۶۴	O-H و N-H کششی در انتقال اول
-	-	۱۹۳۲-۲۱۰۰	ترکیب‌های O-H و N-H کششی
۲۳۰۲-۲۳۴۲	ترکیب‌های C-H کششی	۲۲۹۰-۲۳۲۴	ترکیب‌های C-H کششی

- طیف‌سنجی رامان (Raman Spectroscopy)

منحصر به‌فرد را برای بسیاری از آنالیت‌ها فراهم می‌کند. این روش برای آنالیز مواد غذایی عمدتاً به‌علت تنوع آنالیت‌هایی مانند لیپیدها، پروتئین‌ها و کربوهیدرات‌ها و

طیف‌سنجی رامان یک روش تحلیلی غیرمخرب است که مانند طیف‌سنجی IR، اثر انگشت طیفی

مواد غذایی معرفی می‌کند. تجهیزات کوچک مورد استفاده در این روش، تکنیک امیدوارکننده‌ای را برای انگشت‌نگاری مواد غذایی نوید می‌دهد. کاربردهای گسترده‌ای از طیف‌سنجی رامان مانند تشخیص مخمر در آب سیب، آب میوه‌های سیب و گلابی و کیفیت آب گوجه‌فرنگی گزارش شده است. علاوه بر این، این روش برای آنالیز وجود آفت‌کش‌ها در آب میوه و بر روی سطوح میوه، پایش تغییرات ثانویه در مواد پروتئینی استخراج شده و تأیید خاستگاه گیاهی و جغرافیایی عسل‌های اروپایی مورد استفاده قرار گرفته است (Ellis et al., 2012). در جدول (۳)، خلاصه‌ای از مقایسه سه روش MIR، NIR و RAMAN آورده شده است.

اجزای بسیار کوچک مانند رنگ‌ها، رنگ‌دانه‌ها و مواد معدنی مناسب به نظر می‌رسد (Herrero, 2008). استفاده از روش طیف‌سنجی رامان به دلیل توانایی آن برای ترکیب با میکروسکوپ‌ها به سرعت در حال افزایش است. این روش رزولوشن ۱ میلی‌متری ایجاد می‌کند که برای شناسایی تک میکروب‌ها و آنالیز در محل و یا برخط در هنگام اتصال به پروب‌های فیبر نوری مناسب می‌باشد (Qin et al., 2010). به مانند فنون طیف‌سنجی FT-IR، حداقل آماده‌سازی نمونه از مزایای آن است. علاوه بر این، با توجه به ماهیت هم‌کانونی، طیف‌سنجی رامان انواع نمونه‌های شفاف را آنالیز کرده و امکان آنالیز محصولات غذایی درون بسته‌بندی شیشه‌ای یا پلاستیکی را دارد. ترکیبی از ویژگی‌های فوق در کنار قابل حمل بودن، طیف‌سنجی رامان را یک روش پیشرفته برای علم

جدول (۳) - مقایسه طیف‌های MIR، NIR و RAMAN

RAMAN	NIR	MIR	
۴۰۰۰-۵۰/cm	(۸۰۰-۲۵۰۰ nm) ۱۲۵۰۰-۴۰۰۰/cm	۴۰۰۰-۴۰۰/cm	منطقه طیفی
نور مرئی مونوکروماتیک یا مادون قرمز نزدیک حاصل از لیزر	نور مادون قرمز نزدیک پلی کروماتیک حاصل از منبع نور تنگستن کروی	نور مادون قرمز متوسط پلی کروماتیک حاصل از منبع نور تنگستن کروی	منبع پرتودهی
تغییرات در قابلیت قطبش	تغییرات در گشتاور دو قطبی	تغییرات در گشتاور دو قطبی	شرایط برانگیختگی
تفرق پرتو	جذب پرتو	جذب پرتو	باند اصلی
ارتعاشات اساسی کششی و خمشی برای گروه‌های شیمیایی خاص	انتقال و ترکیب‌های حالت‌های ارتعاشی پیک‌های پهن کشیده شده از طرف هم‌پوشانی باندهای جذبی	ارتعاشات اساسی کششی و خمشی برای گروه‌های شیمیایی خاص	حالت‌های ارتعاشی شکل باند
مستقل	وابسته	وابسته	اندازه ذرات
فلورسانس	آب	آب	تداخل
تشخیص ساختاری و شناسایی ترکیبات	کمی سنجی	تشخیص ساختاری و شناسایی ترکیبات	کاربرد اصلی

نسبتاً پایینی برخوردار است، به‌ویژه اگر با طیف‌سنجی جرمی مقایسه شود (Dunn *et al.*, 2011). طیف‌سنجی NMR، به‌عنوان یکی از ابزارهای مناسب برای آنالیز مواد غذایی ارائه می‌شود و در واقع، دارای سابقه زیادی در صنایع غذایی در سه دهه گذشته بوده است. هسته‌های رایج مورد استفاده در NMR با اسپین‌های غیر صفر شامل ایزوتوپ‌های ^1H ($\text{spin} = 1/2$) و ^{13}C ($\text{spin} = 1/2$) هستند. ایزوتوپ‌های رایج استفاده شده عبارتند از ^{15}N ($\text{spin} = 1/2$)، ^{17}O ($\text{spin} = 5/2$)، ^{19}F ($\text{spin} = 1/2$)، یا ^{31}P ($\text{spin} = 1/2$). مزایای NMR دقت بالا، صحت نتایج، تکرارپذیری خوب، حفظ یکپارچگی نمونه، اندازه نمونه و شکل آن است. دو روش NMR وجود دارد که در تحلیل مواد غذایی مورد استفاده قرار می‌گیرند: (۱) NMR با رزولوشن پایین (LR-NMR) در فرکانس‌های (۱۰-۴۰ MHz) و (۲) NMR با رزولوشن بالا (HR-NMR) در فرکانس‌های بالاتر از (۱۰۰ MHz). تجهیزات LR-NMR کوچک، کنترل آسان‌تر، ارزان و مناسب برای اندازه‌گیری سریع و قابل تکرار است. استفاده از HR-NMR در مطالعات اصالت‌سنجی مواد غذایی بیشتر از LR-NMR گزارش شده است (Reid *et al.*, 2006). مزیت اصلی HR-NMR نسبت به LR-NMR این است که HR-NMR اطلاعات مربوط به ساختار مولکولی نمونه غذایی را بسیار دقیق‌تر ارائه می‌کند. انگشت‌نگاری با استفاده از ^1H -NMR، یا ^{13}C -NMR برای تحلیل مواد غذایی، قابل ترکیب با روش‌های شیمی‌سنجی پیشرفته است. تعیین مبدأ جغرافیایی مواد غذایی بر مبنای نسبت ایزوتوپی یک هسته در مواد تشکیل‌دهنده ماده غذایی مورد آنالیز قرار گرفته و در آزمون غیرمخرب میوه، آنالیز آلودگی

- طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy)

طیف‌سنجی NMR یک تکنیک انگشت‌نگاری است که از خواص مغناطیسی هسته استفاده می‌کند. هم‌چنین به‌مانند روش‌های ارتعاشی (طیف‌سنجی FT-IR و رامان) که در بالا شرح داده شدند، NMR می‌تواند برای شناسایی گروه‌های عاملی نیز مورد استفاده قرار گرفته و اطلاعات مهم ساختاری و خواص فیزیکی-شیمیایی اتم‌ها را در یک مولکول یا ماده شیمیایی تعیین کند. طیف‌سنجی NMR را می‌توان در طیف وسیعی از نمونه‌ها، از جمله جامدات و محلول‌ها و نیز ترکیبات پیچیده استفاده کرد. اکثر عناصر فراوان دارای عدد اسپین (عدد چرخش) مغناطیسی بزرگ‌تر از صفر هستند که برای تولید اثر NMR ضروری بوده و هسته مشترکی که توسط طیف‌سنجی NMR مشاهده می‌شود، دارای عدد چرخشی کوانتومی $1/2$ است که منجر به دو حالت اسپین می‌شود. زمانی که هسته در یک میدان مغناطیسی قرار می‌گیرد، انتقال بین این دو حالت چرخش تشخیص داده شده و به‌وسیله تابش در ناحیه فرکانس رادیویی طیف الکترومغناطیسی تحریک می‌شود (Bothwell and Griffin, 2011). این تابش قادر است به‌راحتی از میان مواد مختلف با حداقل اثرات حرارتی و حساس به محیط‌های شیمیایی مختلف عبور کند (Gil *et al.*, 2003). علاوه بر این، یک طیف NMR می‌تواند شامل رزونانس‌هایی باشد که مقادیر قابل‌توجهی از اطلاعات ساختاری را فراهم کند. این امر علاوه بر شناسایی مؤلفه‌های منحصربه‌فرد، از طریق تفسیر تغییرات شیمیایی نیز امکان‌پذیر می‌باشد. باین‌حال، به‌مانند تمام رویکردهای ذکر شده، NMR از حساسیت

حضور لیکوپن در سودان قرمز (Sudan red) (Han *et al.* 2009) مورد بررسی قرار گرفته است. تکنیک انگشت‌نگاری UV عمدتاً در تشخیص اجزای مواد غذایی، افزودنی‌ها، آفت‌کش‌ها و بقایای داروهای دامپزشکی استفاده می‌شود (Zhang *et al.*, 2011). دستگاه طیف‌سنجی قابل‌حمل UV برای اصالت‌سنجی مواد غذایی، پتانسیل کاربرد UV برای استفاده صنعتی را برجسته می‌کند، زیرا می‌تواند در محل استفاده شده و زمان غربالگری را تا کمتر از ۱ دقیقه کاهش دهد. از آنجایی که سیگنال جذب UV در آنالیز کیفی کم است، بنابراین آنالیز اجزای پیچیده مشکل‌تر است. قدرت نفوذ نور UV ضعیف است، بنابراین این روش به شفافیت خوب نمونه‌ها نیاز دارد. پیش‌فراوری نمونه برای طیف UV نسبتاً دست‌وپا گیر است. تحقیقات آینده در این تکنیک می‌تواند روش‌های سریع‌تر و اقتصادی‌تری را برای شناسایی به‌وجود آورد. معرفی طراحی ابزار دقیق و قابل‌اعتماد نیز باید به گسترش استفاده آن در کاربردهای صنعتی منجر شود.

- تصویربرداری ابرطیفی (Hyperspectral imaging)

تصویربرداری ابرطیفی، که ترکیبی از فنون تصویربرداری و طیف‌سنجی است، یک ابزار تشخیصی کارآمد و غیرتهاجمی برای ارزیابی کیفیت مواد غذایی فراهم می‌کند که می‌تواند به‌طور هم‌زمان برای تعیین ویژگی‌های مکانی و طیفی بر روی هدف به‌کار گرفته شود. این تکنیک می‌تواند ویژگی‌های شیمیایی (جز طیفی) و ویژگی‌های خارجی (مؤلفه تصویر) یک نمونه را در هر نقطه از یک تصویر نشان دهد. این روش در ترکیب با مدل‌های شیمیایی مواردی از قبیل طبقه‌بندی، شناسایی، تشخیص عناصر و عیب در محصولات غذایی

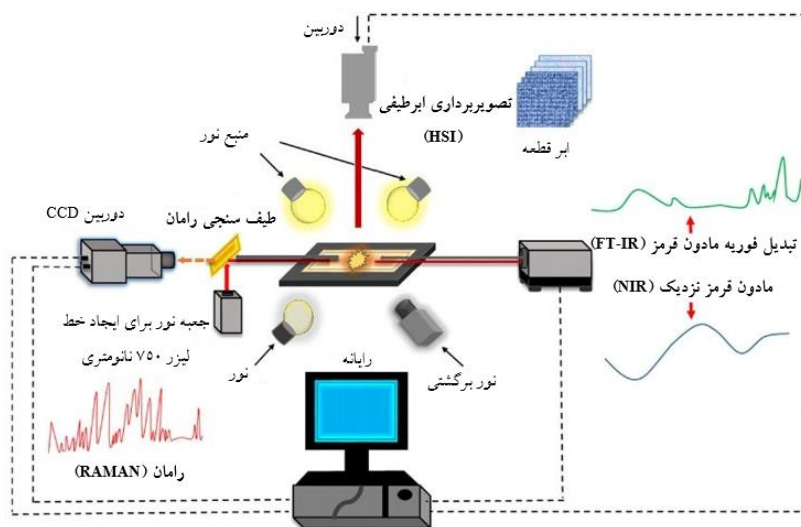
میکروبی و آشکارسازی آفت‌کش‌ها استفاده می‌شود. کاربردهای NMR در انگشت‌نگاری مواد غذایی عبارتند از: آنالیز اجزای تشکیل‌دهنده مواد غذایی، تعیین محتوای آب و شناسایی لیپیدها، اسیدآمینها و کربوهیدرات‌ها. علاوه بر این، تشخیص تقلب در آب‌میوه‌ها، نوشیدنی‌ها، آبجو و مشروبات الکلی نیز گزارش شده است. مطالعات ترکیبی (H-NMR¹ و LC-MS) برای تحلیل مستقیم اجزای آروماتیک به‌منظور شناسایی تقلب در انواع نوشیدنی استفاده شده است (Gil *et al.*, 2003). تغییرات دینامیکی آب در توت‌فرنگی (Jin *et al.* 2007) و پرتقال (Wang *et al.* 2007) مورد مطالعه قرار گرفت و نتایج نشان داده‌اند که فساد در میوه‌ها رابطه قوی با کاهش آب در آن‌ها دارد.

- طیف‌سنجی فرابنفش (Ultraviolet Spectroscopy)

موج الکترومغناطیسی پرتو فرابنفش دارای طول‌موج کوتاه و انرژی بالاست که نشان‌دهنده انتقال انرژی الکترون‌های با ظرفیت می‌باشد. این طیف به ساختار درهم‌آمیخته (conjugate structure) (پیوندهای درهم‌آمیخته الفین و ترکیبات کربونیل غیراشباع) و ترکیبات آروماتیک حساس است. طیف UV، نسبتاً ساده با پیک‌های پهن است به‌طوری‌که سطح انرژی الکترون‌ها با انتقال سطح ارتعاشی تغییر می‌کند. این روش در تشخیص نیتريت در مواد غذایی (Hu *et al.* 2005)، تشخیص مقدار ویتامین C در میوه‌ها و سبزیجات (Zhao *et al.* 2006)، مقدار لستین (lecithin) در مواد غذایی فراسودمند (Chen *et al.* 2006)، محتوای قند کل در عسل (Yang *et al.* 2007)، تشخیص پسماندهای پاراکوات (paraquat) در سبزیجات و کلم (Fei and Mei 2008) و تشخیص

آوردند. نتایج نشان داد که تصاویر ابرطیفی از تصاویر استاندارد RGB از نظر قدرت تمایز بالاتر بوده و از این رو برای تمایز رسیدگی در گوجه‌فرنگی مؤثرتر است. در دیگر تحقیق با استفاده از تصویربرداری ابرطیفی از آنالیز داده‌های چند متغیره برای تشخیص عصاره عسل استفاده شد. برای این منظور، آن‌ها روش‌های ANN، SVM و LDA را به تصاویر ابرطیفی Vis-NIR (۴۰۰-۱۰۰۰) از نمونه‌های خالص و تقلبی اعمال کردند. دقت طبقه‌بندی با ANN (۹۵ درصد) و بعد از آن SVM (۹۲ درصد) و LDA (۹۰ درصد) گزارش شد (Lohumi et al., 2015).

مختلف مانند روغن، آب، شیر، ماست و تخم‌مرغ را فراهم می‌کند. یک سیستم تصویربرداری ابرطیفی شامل منابع نور، دستگاه‌های انتخاب طول‌موج و آشکارسازهای مساحت است (شکل ۴). انتخاب طول‌موج را می‌توان با استفاده از دستگاه‌های پراکنده‌سازی یا فیلترهای قابل تنظیم کریستال مایع (filters of the liquid crystal tunable) یا نوع قابل تنظیم اکوستیکی-اپتیکی (acousto-optic tunable) انجام داد. محققان تصاویر RGB را با تصاویر ابرطیفی مقایسه کردند تا مراحل رسیدگی را در گوجه‌فرنگی تشخیص دهند. آن‌ها طیف الکترومغناطیسی را در فاصله ۵ نانومتر در محدوده ۴۵۰ تا ۸۰۰ (۸۰ بانده) به‌دست



شکل (۴) - مجموعه سیستم‌های طیف‌سنجی رامان، طیف‌سنجی مادون قرمز نزدیک و تصویربرداری ابرطیفی (Lohumi et al., 2015).

آنالیت‌های مثبت یا منفی (یون) و تشخیص و اندازه‌گیری نسبت جرم به بار (m/z) یون‌ها، جداسازی یون‌ها انجام می‌شود. طیف‌سنجی جرمی از طریق معرفی نمونه، تشکیل یون‌ها در منبع یونیزاسیون،

- طیف‌سنجی جرمی (Mass Spectrometry)

طیف‌سنجی جرمی یک روش تحلیلی قدرتمند است که نمونه‌ها باید در آن یونیزه شوند و هنگامی که نمونه از میدان الکتریکی و مغناطیسی عبور می‌کند، با تشکیل

بخش مغناطیسی، اوربیتراپ (Orbitrap) و آنالیزر جرمی رزونانس سیکلوترون یونی تبدیل فوریه (Fourier transform ion cyclotron resonance: FT-ICR) هستند. هنگامی که این روش با جداسازی کروماتوگرافی ترکیب می‌شود، توانایی آنالیز نمونه‌های پیچیده حاوی آنالیت‌هایی با جرم‌های مشابه و خواص فیزیکی-شیمیایی یکسان را فراهم می‌کند. طیف‌سنجی جرمی دارای مزایا و محدودیت‌هایی در صنایع غذایی است. روش‌های تحلیلی با حساسیت بالا برای اندازه‌گیری دقیق آنالیت‌های موردنظر در دسترس هستند. تعیین و شناسایی آنالیت‌ها معمولاً با جداسازی کروماتوگرافی مایع در ترکیب با طیف‌سنجی جرمی چهار قطبی سه‌تایی (Triple quadrupole mass spectrometer) انجام می‌شود که سطح بالایی از حساسیت و ویژگی را فراهم می‌کند. دستگاه‌های GC-MS نیز برای اندازه‌گیری آنالیت استفاده می‌شوند. ترکیب کروماتوگرافی و دستگاه‌های طیف‌سنجی جرمی نیز امکان تشخیص آنالیت‌ها در نمونه‌های پیچیده را در غلظت‌های $\mu\text{g/ml}$ یا کمتر از $\mu\text{g/g}$ فراهم می‌کند. در حقیقت، دستگاه‌های MS / LC-MS استانداردهای بالایی برای آنالیز مواد غذایی و بسیاری از صنایع دیگر از جمله صنعت داروسازی به‌منظور اهداف نظارتی فراهم می‌کند. با این حال، این فنون نیاز به آماده‌سازی نمونه‌های زیادی داشته و بنابراین نیاز به زمان زیادی برای نمونه‌برداری تا رسیدن به نتایج مطلوب دارند. این روش، زمان طولانی‌تر (چند دقیقه تا چند ساعت) نسبت به سایر فنون انگشت‌نگاری طیفی مانند FT-IR، Raman و NMR دارد. سایر فنون انگشت‌نگاری از طریق طیف‌سنجی جرمی می‌تواند با حداقل آماده‌سازی

جداسازی یون‌ها بر اساس نسبت m/z در یک توده آنالیتور و در نهایت تشخیص یون‌ها عمل می‌کند. معرفی نمونه می‌تواند شامل جداسازی الکتروفورز یا کروماتوگرافی آنالیت‌ها قبل از تشخیص بوده (الکتروفورز مویرگی، کروماتوگرافی مایع، کروماتوگرافی گاز) و یا معرفی مستقیم به طیف‌سنج جرمی که شامل طیف‌سنجی جرمی تزریق مستقیم (Direct infusion mass spectrometry: DIMS)، یونیزاسیون الکترواسپری غیرجذبی (Desorption electro spray ionization: DEI) و یونیزاسیون غیرجذبی لیزر به کمک ماتریس (Matrix assisted laser desorption ionization: MALDI) باشند (Nicolaou *et al.*, 2011). توسعه آنالیت‌های دارای بار در منبع یونیزاسیون ضروری است زیرا آنالیز جرمی پس‌از آن، میدان‌های الکتریکی و مغناطیسی را به وجود آورده که فقط یون‌هایی با نسبت بار به جرم مختلف را جدا می‌کنند (هم با بار مثبت و یا منفی آنالیت‌ها). منابع مختلف یونیزاسیون شامل MALDI، DESI، یونیزاسیون اثر الکترون (Electron impact ionization: EII) می‌توانند با کروماتوگرافی گاز (GC) و هم‌چنین منابع یونیزاسیون فشار اتمسفری (Atmospheric pressure ionization: API) از جمله یونیزاسیون الکترواسپری فشار اتمسفری (Electrospray ionization: EI) و یونیزاسیون شیمیایی فشار اتمسفری (Atmospheric pressure chemical ionization: APCI) و اغلب با کروماتوگرافی مایع (LC) ترکیب شوند. آنالیزرهای جرمی شامل میدان‌های الکتریکی یا مغناطیسی برای جدا کردن یون‌هایی با نسبت‌های مختلف m/z و شامل چهار قطبی، چهار قطبی سه‌تایی، تله یونی، زمان پرواز (Time of flight)،

پیش‌فراوری نیاز دارد. کنترل نامناسب هر یک از مراحل منجر به از دست دادن یا تخریب نمونه‌ها می‌شود (Zhang *et al.*, 2011). آنالیز GC-MS برای تشخیص متابولیت‌های ثانویه در پوست مرکبات (Parastar *et al.*, 2012)، تشخیص خاستگاه جغرافیایی روغن زیتون تقلبی (Salvatore *et al.*, 2013)، تشخیص آکریل آمید در غذای نشاسته‌دار سرخ شده در روغن (Zhong *et al.*, 2005)، تشخیص تقلب در روغن خوراکی (He *et al.*, 2005)، تشخیص انواع افزودنی‌ها در مواد غذایی (Zhan *et al.*, 2008)، تشخیص هم‌زمان ۳۶ آفت‌کش باقی‌مانده در نمونه‌های چای (Jiang *et al.*, 2009)، تشخیص ترکیبات معطر فرار در ژامبون خشک (Tian *et al.*, 2006) و مشخصات عطر و طعم قهوه (Huang *et al.*, 2007) به صورت کیفی و کمی مورد آنالیز قرار گرفته است.

انگشت‌نگاری کروماتوگرافی مایع (Liquid Chromatography Fingerprinting)

کروماتوگرافی مایع به‌طور گسترده‌ای در تشخیص مواد افزودنی غذایی، مواد سمی، آفت‌کش‌ها و بقایای داروهای دامپزشکی استفاده می‌شود. این روش دارای توانایی تجزیه سریع، عملکرد جداسازی بالا و حساسیت مناسبی است. کروماتوگرافی مایع می‌تواند ماکرومولکول‌هایی با نقاط جوش بالا و با پایداری حرارتی را آنالیز کند. با توجه به توسعه مداوم انواع مختلف نرم‌افزارها، کاربردهای کروماتوگرافی مایع بسیار گسترش یافته است. داده‌های به‌دست آمده از این روش شامل مقدار زمان نگهداری، شدت پیک (ناحیه یا ارتفاع) و اگر با MS همراه باشد، پیک نسبت m/z است. در روش‌های GC-MS، طیف‌ها شامل چندین

نمونه مانند MALDI و یا بدون آماده‌سازی نمونه مانند DESI باشند و به‌طور کلی امکان سریع آنالیز نمونه با حساسیت و گزینش‌پذیری کمتری انجام دهند.

فنون انگشت‌نگاری کروماتوگرافی

انگشت‌نگاری کروماتوگرافی گازی (Gas Chromatography Fingerprinting)

کروماتوگرافی گازی یک روش مناسب برای تشخیص مایعات فرار، جامدات و مخلوط‌های گازی است. مزایای این روش شامل وضوح بالا، حساسیت بالا و زمان جداسازی کوتاه است. با توجه به پیشرفت روش کروماتوگرافی گازی نسبت به انواع آشکارسازهای حساس، حساسیت تشخیص این روش معمولاً بالاتر از روش HPLC است (Zhang *et al.*, 2011). کروماتوگرافی گازی به‌طور گسترده‌ای برای ارزیابی مواد غذایی مورد استفاده قرار می‌گیرد. برای تشخیص ترکیبات معطر فرار در کالباس تأیید شد که محتوای اصلی عطر و طعم فرار در ژن کالباس، ترکیبات اسید، آلدهید و کتون با مقادیر جزئی ترکیبات گوگرد و هتروسایلیک هستند (Tian *et al.*, 2006). محدودیت‌هایی در استفاده از فنون کروماتوگرافی گازی در آنالیز مواد غذایی وجود دارد. نمونه‌های پیچیده مواد غذایی معمولاً نیاز به پاک‌سازی عمیق و تفکیک‌بندی، حذف اجزای غیرقابل فرار یا سایر مواد شیمیایی مخرب و تهیه مخلوط‌های نسبتاً ساده دارند تا نمونه‌ها بتوانند در سیستم آنالیز بدون آسیب به ستون کروماتوگرافی وارد شوند. علاوه بر این، روش‌های کروماتوگرافی گازی فقط می‌توانند حدود ۲۰ درصد تجزیه آلی را انجام دهد. علاوه بر این، این روش برای کاهش نقطه‌جوش مواد با نقاط جوش بالا به استری شدن و

تحقیقات روش طیف‌سنجی UPLC-MS/MS برای تعیین وجود ۲۴ نوع از مخلوط‌های داروهای سولفات در شیر (She *et al.*, 2008)، روش HPLC-MS برای تشخیص محتوای ملامین در مواد غذایی و مکمل‌های غذایی (Huang *et al.*, 2008) و روش ترکیبی کروماتوگرافی مایع با طیف‌سنجی جرمی و یون‌ساز الکترواسپری (LC-ESI-MS/MS) برای تعیین انواع آفت‌کش‌ها (۱۵۶ نوع) در پنج نوع سبزی و میوه (Li *et al.*, 2009) بررسی شده‌اند. روش‌های انگشت‌نگاری HPLC همچنین برای تشخیص کیفیت سویا، تمشک و انار مورد استفاده قرار گرفته است.

- طیف‌سنجی جرمی-کروماتوگرافی گازی (Gas Chromatography Mass Spectrometry)

این تکنیک شامل یک کروماتوگرافی گازی در ترکیب با یک طیف‌سنجی جرمی است و به‌عنوان یک روش تحلیلی ابزاری در تشخیص ناخالصی‌ها استفاده می‌شود. کروماتوگرافی گازی اجزای مختلف موجود در نمونه را جدا و طیف‌سنجی جرمی ویژگی‌های هر یک از اجزای جداسازی شده را به‌صورت جداگانه مشخص می‌کند. نمونه‌های پیچیده را می‌توان با استفاده از هردوی این فنون به‌صورت کیفی و کمی اندازه‌گیری کرد. برای آنالیز GC-MS، آنالیت باید فرار و از نظر حرارتی پایدار باشد (Cubero-Leon *et al.*, 2014). محققان یک روش GC-MS را برای پروفایلینگ متابولیت *Salmonella typhimurium* در نمونه‌های گوشت توسعه دادند (Xu *et al.*, 2011). این روش بسیار سریع نبود. ادامه تحقیقات منجر به توسعه یک پروتکل سریع برای جمع‌آوری ترکیبات آلی فرار (Volatile Organic Compounds: VOCs) شد (Xu *et al.*)

جز m/z برای یک عنصر واحد هستند، درحالی‌که در LC-MS پیک‌های ایزوتوپی کمتری می‌توانند تشخیص داده شوند. علاوه بر این، استفاده از کروماتوگرافی جامع دوبعدی امکان کروماتوگرافی دیگری را فراهم می‌کند، زیرا دو زمان نگهداری (Retention time) به‌جای یک‌زمان نگهداری وجود دارد. بنابراین پتانسیل پروفایلینگ و شناسایی مارکرها افزایش یافته که باعث می‌شود اطلاعات بیشتر به چالش کشیده شوند. تطبیق روش‌های کروماتوگرافی امکان تحلیل هر دو مرحله جداسازی و اندازه‌گیری را فراهم می‌کند تا سیگنال تحلیلی با حداکثر اطلاعات مفید به‌دست آید. کروماتوگرافی مایع روشی عالی برای اخذ اثر انگشت در شناسایی مواد غذایی و تأیید اصالت آن‌هاست (Bosque-Sendra *et al.*, 2012). علاوه بر این، ترکیبی از MS با HPLC منجر به کاربرد و بازده بیشتر می‌شود. بازده بیشتر و نفوذپذیری بهتر با استفاده از ستون‌های یکپارچه نسل جدید HPLC در مقایسه با ستون‌های HPLC معمولی به‌دست آمده است. هم‌چنین این روش با کاهش زمان آنالیز، فرآیند را سریع‌تر انجام می‌دهد. آنالیز و اندازه‌گیری آمینواسیدها و ترکیبات فنلی و آلایندة آچارتوکسین A با HPLC انجام شده است. شناسایی با HPLC از لحاظ جغرافیایی و بر اساس شناسایی مشخصات فلاونوئیدها، پروتئین‌های فلزی-پوششی، تری‌گلیسریدها و پپتیدها از عسل، پنیر و حبوبات تفاوت دارد (Gomez-Ariza *et al.*, 2006). محتوای بنزوپیرن در محصولات گوشتی با استفاده از HPLC شناسایی شد (Hao *et al.*, 2007). آن‌ها گزارش دادند که روش توسعه‌یافته نسبت به روش استاندارد بین‌المللی ساده‌تر، قوی‌تر و سریع‌تر می‌باشد. در

خاستگاه جغرافیایی محصولات غذایی مختلف معرفی و از این روش برای شناسایی فلاونوئیدها در انواع عسل بر اساس خاستگاه جغرافیایی آنها استفاده شد. همچنین این روش برای تشخیص عصاره میوه از نظر خاستگاه جغرافیایی استفاده شده است (Peng *et al.*, 2006).

– انگشت‌نگاری حسگرهای الکترونیکی (Sensor-based Fingerprinting)

روش انگشت‌نگاری با استفاده از فناوری حسگرهای الکترونیکی برای تشخیص حضور ترکیبات فرار در نمونه مواد غذایی استفاده می‌شود. شکل ظاهری، بو، طعم و خواص بافت، ویژگی‌های مهمی هستند که کیفیت اصالت محصولات غذایی را تعیین می‌کنند. در این روش از آرایه حسگرهای گازی نیمه‌گزینشی برای ترکیبات فرار استفاده شده و نتایج را به گونه‌ای ارائه می‌دهد که می‌تواند به راحتی تفسیر شوند (Danezis *et al.*, 2016). حسگرهای الکترونیکی با تقلید از حس‌های انسانی شامل حس بویایی از طریق بینی الکترونیکی (E-Nose) (حسگر گازی)، حس چشایی از طریق زبان الکترونیکی (E-Tongue) (حسگر مایع) و حس بینایی از طریق چشم الکترونیکی (E-Eye) که براساس سیستم‌های ماشین بینایی و فنون رنگ‌سنجی عمل می‌کنند، هستند. مزایای بسیاری برای فناوری حسگرهای الکترونیکی گزارش شده است. این مزایا شامل سرعت، سادگی تشخیص، مقدار نمونه کم و هزینه پایین هستند. گزینش ناپذیری حسگرها ممکن است باعث برخی احتمالات برای ترکیب سیگنال‌های منحصر به فرد، الگوها یا اثر انگشت‌ها شوند (Buratti *et al.*, 2018). این حسگرها می‌توانند برای توصیف ترکیب چند جزئی با دو هدف کیفی و کمی استفاده شوند و

اصالت‌سنجی بسیاری از مواد غذایی با استفاده از روش‌های GC-MS گزارش شده است. اخیراً در آنالیز مواد غذایی، آنالیز مستقیم به صورت بلادرنگ (DART)-MS به عنوان یک روش سریع در حال توسعه برای آنالیز هدف‌گرا در ماتریس‌های غذایی پیچیده استفاده می‌شود. این روش یک تکنیک ساده و با بازده کارکرد بالا است که برای شناسایی کیفی گونه‌های شیمیایی و برای انگشت‌نگاری و پروفایلینگ متابولیت استفاده می‌شود (Zhou *et al.*, 2010). هم‌چنین برای اندازه‌گیری مواد غذایی با وزن مولکولی پایین مانند آلودگی آلی ناچیز استفاده می‌شود. هم‌چنین این روش برای پروفایلینگ شیمیایی و کنترل کیفیت طیف وسیعی از گیاهان دارویی استفاده شده است (Kim *et al.*, 2009).

– الکتروفورز مویرگی (Capillary Electrophoresis)

الکتروفورز مویرگی می‌تواند برای آنالیز و تشخیص طیف گسترده‌ای از آنالیت‌ها اعم از مواد غذایی تا پروتئین‌ها و اسیدهای نوکلئیک مورد استفاده قرار گیرد (Kvasnicka, 2005). این روش بر اساس اصل جداسازی الکتروسینتیکی مبتنی بر تفاوت‌های حرکت الکتروفورز است و با پارامترهایی نظیر ایزوالکتریک، نسبت بار به جرم، اندازه مولکولی و شرایط جداسازی کنترل می‌شود. مرسوم‌ترین روش‌های CE شامل ایزوالکتریک مویرگی متمرکز (Capillary isoelectric focusing)، الکتروفورز مویرگی ژله‌ای (Capillary gel electrophoresis)، الکتروکروماتوگرافی مویرگی (Capillary electrochromatography) و الکتروفورز مویرگی ناحیه‌ای (Capillary zone electrophoresis) هستند. در ابتدا CE به عنوان یک روش برای تمایز

چالش کشیدند. آن‌ها نشان دادند که حسگر زبان الکترونیکی مؤثرترین روش در تأیید خاستگاه گیاهی انواع عسل و نیز تشخیص تقلبات در عسل است (Gan *et al.*, 2016). اخیراً، محققان توانایی فناوری ترکیبی بینی الکترونیکی، زبان الکترونیکی و چشم الکترونیکی را برای تشخیص تقلب در روغن زیتون خوراکی و ارزیابی مدت‌زمان نگهداری آن بررسی کرده‌اند (Buratti *et al.*, 2018). کاربرد انواع فنون انگشت‌نگاری برای تعیین اصالت و تشخیص تقلب در انواع مواد غذایی در جدول (۴) خلاصه شده است.

نیاز به زمان و هزینه کمتری نسبت به فنون دیگر دارند، اما فقط می‌توانند تعداد محدودی از ترکیبات را تشخیص دهند (Gan *et al.*, 2016). بنابراین، آنالیز فناوری حسگرهای الکترونیکی با ابزارهای شیمی‌سنجی یک روش مناسب برای ارزیابی اصالت‌سنجی و تشخیص تقلب در مواد غذایی است. در واقع، این فنون کاربردهای جالبی در صنایع غذایی، لوازم آرایشی و دارویی دارند. برای مثال، محققان قابلیت اطمینان دو حسگر (بینی الکترونیکی و زبان الکترونیکی) را نسبت به روش‌های NIR و MIR برای نمونه‌های عسل به

جدول (۴) - کاربرد انواع فنون انگشت‌نگاری برای تعیین اصالت و تشخیص تقلب در انواع مواد غذایی

ماده غذایی	تکنیک	زمان آنالیز	تشخیص	کاربرد	مرجع
سیب	کروماتوگرافی گاز کوپل با طیف‌سنجی جرمی با یک آنالایزر زمان پرواز	۴۶	ترکیبات فرار	طبقه‌بندی واریته‌های سیب	Aprea <i>et al.</i> , (2011)
آب‌میوه سیب	کروماتوگرافی گاز کوپل با طیف‌سنجی جرمی	۴۰	ترکیبات فرار	تمایز آب‌میوه‌ها بر اساس واریته سیب و خاستگاه جغرافیایی	Guo <i>et al.</i> , (2012)
پوست‌های مرکبات	کروماتوگرافی گاز کوپل با طیف‌سنجی جرمی	۹۱	متابولیت‌های ثانویه	طبقه‌بندی بر اساس انواع میوه‌ها	Parastar <i>et al.</i> , (2012)
تمشک	کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا کوپل با یک شناساگر آرایه دیود	۳۰	فلاونوئیدها	شناسایی تمشک	Chen <i>et al.</i> , (2009)
کیوی	کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا کوپل با یک طیف‌سنجی جرمی یونیزاسیون الکترواسپری	۳۰	کاپشین، فنول‌ها و فلاونوئیدها	طبقه‌بندی بر اساس گونه و زیر-گونه‌های میوه	Sarbu <i>et al.</i> , (2012)
پوست انار	کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا کوپل با یک شناساگر فرابنفش	۸۰	فنول‌ها	شناسایی انار چینی از دیگر محصولات باغی	Li <i>et al.</i> , (2015)
سویا	کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا کوپل با یک شناساگر فرابنفش	۴۰	ایزوفلاون‌ها	تمایزسازی بین سویا	Shen <i>et al.</i> , (2012)
نیشکر	کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا کوپل با یک شناساگر آرایه دیود	۶۰	فلاونوئیدها	تمایز ژنوتیپ‌ها	Leme <i>et al.</i> , (2014)
زردآلو سفید	کروماتوگرافی گاز کوپل با طیف‌سنجی جرمی	۳۱	اسید چرب	کنترل کیفیت و تشخیص تقلب	Tian <i>et al.</i> , (2014)
قارچ	کروماتوگرافی گاز کوپل با طیف‌سنجی جرمی با یک یونیزه کننده گیرانداز یون	۱۲۱	ترکیبات فرار	تمایز بین گونه‌های قارچ	Malheiro <i>et al.</i> , (2013)

ادامه جدول (۴) - کاربرد انواع فنون انگشت‌نگاری برای تعیین اصالت و تشخیص تقلب در انواع مواد غذایی

ماده غذایی	تکنیک	زمان آنالیز (دقیقه)	تشخیص	کاربرد	مرجع
انار	آنالیز مؤلفه اصلی FTIR آنالیز رگرسیون حداقل مربعات جزئی	تعیین نشده	تعیین نشده	اصالت‌سنجی کنسانتره انار	Vardin et al, (2008)
کلم	آنالیز مؤلفه اصلی NMR	تعیین نشده	تعیین نشده	خاستگاه جغرافیایی کلم	Kim et al, (2013)
سیب‌زمینی	کروماتوگرافی گاز کوپل با طیف‌سنجی جرمی	تعیین نشده	تعیین نشده	تمایز بین انواع سیب زمینی	Dobson et al, (2008)
گوجه‌فرنگی	کروماتوگرافی گاز کوپل با طیف‌سنجی جرمی NMR	تعیین نشده	تعیین نشده	خاستگاه جغرافیایی گوجه‌فرنگی	Consonni et al, (2009)
گریب‌فروت	طیف‌سنجی جرمی زمان پرواز یونیزاسیون الکترواسپری تزریق جریان	تعیین نشده	تعیین نشده	شیوه کشاورزی گریب‌فروت	Chen et al, (2010)
گوجه‌فرنگی و فلفل	آنالیز مستقیم بلادرنگ طیف‌سنجی جرمی	تعیین نشده	تعیین نشده	شیوه کشاورزی	Novotná et al, (2012)

- مزایا و معایب انواع فنون انگشت‌نگاری

انواع فنون انگشت‌نگاری بر اساس اصول فیزیکی و شیمیایی و برای اهداف مختلف به صورت‌های زیر طبقه‌بندی می‌شوند (Medina et al., 2019; Danezis et al., 2016). هم‌چنین هر روش دارای مزایا و معایبی است که در جداول (۵) و (۶) آورده شده است.

الف) برای اهداف کیفی و کمی:

• روش انگشت‌نگاری الکتروفورز مبتنی بر تمایز در ساختارهای پروتئینی یا DNA و بارهای الکتریکی است و برای آنالیز کیفی استفاده می‌شود.

• فنون انگشت‌نگاری طیفی و کروماتوگرافی برای آنالیز کمی استفاده می‌شوند. این روش‌ها نه تنها قادر به تشخیص مؤلفه هستند، بلکه هم‌چنین قادر به اندازه‌گیری مقدار مؤلفه می‌باشند.

ب) برای اهداف غیرمخرب و مخرب:

• اصول انگشت‌نگاری طیفی بر اساس اصل تمایز در ترکیبات عنصری است و نمونه را با بازرسی بر-خط مشخص می‌کند.

• هر دو تکنیک فوق (انگشت‌نگاری الکتروفورز و انگشت‌نگاری کروماتوگرافی)، برای شناسایی نیاز به چندین ساعت دارند.

ج) برای اهداف هزینه و دقت:

• انگشت‌نگاری کروماتوگرافی بهترین روش است. این روش نیز گران‌ترین روش است.

• دقیق‌ترین نتایج از انگشت‌نگاری کروماتوگرافی برای اندازه‌گیری ترکیبات به دست می‌آید.

د) با هدف توسعه فناوری‌های پردازش تصویر:

• تصاویر انگشت‌نگاری الکتروفورز را می‌توان با چشم غیرمسلح با استفاده از نور ماورای بنفش تحلیل نمود.

- تصاویر حاصل از انگشت‌نگاری طیفی و استفاده از نرم‌افزار مربوطه قابل تحلیل هستند. انگشت‌نگاری کروماتوگرافی توسط یک کامپیوتر با

جدول (۵)- اصول، مزایا و معایب انواع فنون انگشت‌نگاری مورد استفاده در اصالت‌سنجی مواد غذایی

روش	اصول کاری	مزایا	معایب
طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته (NMR)	تفاوت بر اساس ترکیبات عنصری	آزمون غیر-مخرب، دقت بالا و تشخیص سریع	تجهیزات گران، داده‌گیری پیچیده،
طیف‌سنجی فرابنفش (UV)	تفاوت بر اساس ساختار مولکولی	بیک طیف گسترده، محدودیت تشخیص کم	طیف ساده
طیف‌سنجی جرمی (MS)	تفاوت بر اساس ترکیبات عنصری	حساسیت بالا، مصرف نمونه کم، آنالیز سریع	گران، نیاز به محتوای بالایی از ترکیبات دارد.
طیف‌سنجی مادون قرمز (IR)	تفاوت بر اساس ساختار مولکولی	هر ترکیب طیف مادون قرمز منحصر به فرد خود را دارد.	طیف پیچیده، دقت ضعیف
کروماتوگرافی گازی (GC)	تفاوت بر اساس ساختار مولکولی	زمان جداسازی پایین، رزولوشن بالا، حساسیت بالا	تهیه نمونه پیچیده
کروماتوگرافی مایع (LC)	تفاوت بر اساس ساختار مولکولی	بازده جداسازی بالا، حساسیت مناسب، کاربرد گسترده	مصرف حلال بالا
تصویربرداری ابرطیفی (HSI)	تغییرات توسط ماژول‌های طیف‌سنجی ارتعاشی (جذب-انتشار-پراکنش)	سریع، دقیق و غیرمخرب	تغییرات طیف‌های ارتعاشی

جدول (۶)- ویژگی‌های انواع فنون انگشت‌نگاری در اصالت‌سنجی مواد غذایی

تکنیک تحلیلی	حساسیت	کاربری آسان	کاربرد	زمان آنالیز
طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته	C	B	شناسایی و پروفایلینگ	B
طیف‌سنجی مادون قرمز	B	A	پروفایلینگ	A
طیف‌سنجی فلورسانس	A	A	پروفایلینگ	A
طیف‌سنجی اتمی	B	B	شناسایی و پروفایلینگ	B
کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا	B	A	پروفایلینگ	B
کروماتوگرافی گاز	A	A	پروفایلینگ	B
الکتروفورز مویرگی	C	A	پروفایلینگ	B
طیف‌سنجی جرمی نسبت ایزوتوپی	A	B	شناسایی و پروفایلینگ	B
طیف‌سنجی جرمی پلازما کوپل القایی	A	B	شناسایی و پروفایلینگ	A
طیف‌سنجی جرمی واکنش انتقال پروتون	A	A	پروفایلینگ	A
طیف‌سنجی جرمی کروماتوگرافی گاز	A	A	شناسایی و پروفایلینگ	B
فناوری حسگرهای الکترونیکی	C	A	پروفایلینگ	A
آنالیز حسگر	B	B	پروفایلینگ	C
واکنش زنجیره پلیمرز	A	B	شناسایی و پروفایلینگ	B

مواد شیمیایی با استفاده از فنونی مانند GC، MS، UV، LC انجام شده است. فنون انگشت‌نگاری الکتروفورز و حسگر-مبنا دارای توانایی تشخیص مؤلفه در مواد غذایی هستند. روش‌های تحلیلی انگشت‌نگاری قادر به شناسایی ویژگی‌های خاصی از مواد غذایی هستند که تحت تأثیر عوامل مختلف جغرافیایی قرار دارند. واضح است که تمام فنون تحلیلی دارای مزایا و معایب مخصوص به خود هستند. بنابراین، تعیین دقیق خاستگاه جغرافیایی یک ماده غذایی می‌تواند با ترکیب این فنون امکان‌پذیر شود.

تعارض منافع

نویسندگان هیچ‌گونه تعارض منافی برای اعلام ندارند.

علاقه مصرف‌کنندگان به مواد غذایی باکیفیت و به دانش کافی از خاستگاه جغرافیایی آن‌ها به سرعت در حال افزایش است. بنابراین، فنون نوین برای شناسایی خاستگاه جغرافیایی مواد غذایی بسیار اهمیت دارد. فنون انگشت‌نگاری یکی از فناوری‌های مهم برای شناسایی مواد غذایی هستند. در دو دهه گذشته بسیاری از فنون تحلیلی برای شناسایی و پروفایلینگ استفاده شده‌اند که در حال حاضر حساس‌تر، قابل‌اعتمادتر و سریع‌تر می‌باشند. هم‌چنین این فنون برای کسب نتایج دقیق‌تر به صورت ترکیبی استفاده می‌شوند. علاوه بر این امکان استفاده از ترکیب رایانه‌ها با فنون تحلیلی برای ذخیره نتایج در پایگاه‌های داده وجود دارد. از میان روش‌های تحلیلی، فنون انگشت‌نگاری طیف‌سنجی تنها فنونی هستند که می‌توانند خاستگاه مواد غذایی را ردیابی کنند. ارزیابی مواد افزودنی، مواد تقلبی، آفت‌کش‌ها و بقایای

منابع

- Aboonajmi, M., Jahangiri, M. and Hassan-Beygi, S.R. (2015). A Review on Application of Acoustic Analysis in Quality Evaluation of Agro-food Products. *Journal of food processing and preservation*. 39 (6): 3175-3188.
- Aboonajmi, M. and Najafabadi, T.A. (2014). Prediction of poultry egg freshness using Vis-NIR spectroscopy with maximum likelihood method. *International journal of food properties*. 17(10): 2166-2176.
- Aboonajmi, M., Saberi, A., Najafabadi, T.A. and Kondo, N. (2016). Quality assessment of poultry egg based on visible–near infrared spectroscopy and radial basis function networks. *International journal of food properties*. 19(5): 1163-1172.
- Aprea, E., Gika, H., Carlin, S., Theodoridis, G., Vrhovsek, U. and Mattivi, F. (2011). Metabolite profiling on apple volatile content based on solid phase microextraction and gas chromatography time of flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 1218(28): 4517-4524.
- Bahmani, L., Aboonajmi, M. and Arabhosseini, A. (2018). ANN modeling of extraction kinetics of essential oil from tarragon using ultrasound pre-treatment. *Engineering in Agriculture, Environment and Food*. 11(1): 25-29.
- Bansal, S., Singh A., Mangal, M., Mangal, AK. and Kumar, S. (2015). Food adulteration: Sources, health risks, and detection methods. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 57(6):1174-1189.

- Bing, Y., Luo, Y.B. and Huang, K.L. (2005). Application of near-infrared diffuse reflectance spectroscopy to the detection and identification of transgenic corn. *Spectroscopy and Spectral Analysis*. 25(10): 1580–1583.
- Bosque-Sendra, J.M., Cuadros-Rodriguez, L., Ruiz-Samblas, C. and Mata, A.P. (2012). Combining chromatography and chemometrics for the characterization and authentication of fats and oils from triacylglycerol compositional data-a review. *Analytica Chimica Acta*. 724:1-11.
- Bothwell, J.H. and Griffin, J.L. (2011). An introduction to biological nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Biological reviews of the Cambridge Philosophical Society*, 86(2): 493–510.
- Buratti, S., Malegori, C., Benedetti, S., Oliveri, P. and Giovanelli, G. (2018). E-nose, e-tongue and e-eye for edible olive oil characterization and shelf life assessment: A powerful data fusion approach. *Talanta*. 182: 131-141.
- Chen, J., Lu, Y.H., Wei, D.Z. and Zhou, X.L. (2009). Establishment of a fingerprint of raspberries by LC. *Chromatographia*. 70(5-6): 981–985.
- Chen, P., Harnly, J.M. and Lester, G.E. (2010). Flow injection mass spectral fingerprints demonstrate chemical differences in Rio red grapefruit with respect to year, harvest time, and conventional versus organic farming. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 58(8): 4545–4553.
- Chen, W., Zhang, D. and Zhang, B. (2006). Determination of lecithin in functional food by UV spectrophotometry. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*. 21(3): 189–191.
- Consonni, R., Cagliani, L.R., Stocchero, M. and Porretta, S. (2009). Triple concentrated tomato paste: Discrimination between Italian and Chinese products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 57(11): 4506–4513.
- Cubero-Leon, E., Penalver, R. and Maquet, A. (2014). Review on metabolomics for food authentication. *Food Research International*. 60: 95–107.
- Danezis, G.P., Tsagkaris, A. S., Camin, F., Brusica, V. and Georgiou, C.A. (2016). Food authentication: Techniques, trends & emerging approaches. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 85: 123–132.
- Dobson, G., Shepherd, T., Verrall, S.R., Conner, S., McNicol, J.W. and Ramsay, G. (2008). Phytochemical diversity in tubers of potato cultivars and landraces using a GC-MS metabolomics approach. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 56(21): 10280–10291.
- Dunn, W.B., Broadhurst, D.I., Atherton, H.J., Goodacre, R. and Griffin, J.L. (2011). Systems level studies of mammalian metabolomes: the roles of mass spectrometry and nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Chemical Society Reviews*. 40(1): 387–426.
- Ellis, D.I., Dunn, W.B., Griffin, J.L., Allwood, J.W. and Goodacre, R. (2007). Metabolic fingerprinting as a diagnostic tool. *Pharmacogenomics*. 8: 1243–1266.
- Ellis, D.I., Victoria, L.B., Warwick, B.D., Allwood, J.D., Alexander, P.G. and Goodacre, R. (2012). Fingerprinting food: Current technologies for the detection of food adulteration and contamination. *Chemical Society Reviews*. 41: 5706–5727.
- Esslinger, S., Riedl, J. and Fauhl-Hasek, C. (2014). Potential and limitations of nontargeted fingerprinting for authentication of food in official control. *Food Research International*. 60: 189–204.
- Esteki, M., Shahsavari, Z. and Simal-Gandara, J. (2018). Use of spectroscopic methods in combination with linear discriminant analysis for authentication of food products. *Food Control*. 91: 100-112.
- Fei, D. and Mei, L. (2008). Determination of paraquat in vegetable by ion chromatography with UV detection. *Environmental Pollution and Control*. 30(6): 31–33.
- Fu, X., Ying, Y. and Liu, Y. (2006). Detection of pear firmness using near infrared diffuse reflectance spectroscopy. *Spectroscopy and Spectral Analysis*. 26(6): 1038–1041.
- Gallo, M. and Ferranti, P. (2016). The evolution of analytical chemistry methods in food omics. *Journal of Chromatography A*. 14(28): 3–15.

- Gan, Z., Yang, Y., Li, J., Wen, X., Zhu, M., Jiang, Y. and Ni, Y. (2016). Using sensor and spectral analysis to classify botanical origin and determine adulteration of raw honey. *Journal of Food Engineering*. 178: 151-158.
- Gil, M., Le Duarte, I.F., Godejohann, M., Braumann, U., Maraschin, M. and Spraul, M. (2003). Characterization of the aromatic composition of some liquid foods by nuclear magnetic resonance spectrometry and liquid chromatography with nuclear magnetic resonance and mass spectrometric detection. *Analytica Chimica Acta*. 488: 35–51.
- Gomez-Ariza, J.L., Arias-Borrego, A. and Garcia-Barrera, T. (2006). Multi-elemental fractionation in pine nuts (*pinus pinea*) from different geographic origins by size-exclusion chromatography with UV and inductively coupled mass spectrometry detection. *Journal of Chromatography A*. 1121(2): 191–199.
- Guo, J., Yue, T. and Yuan, Y. (2012). Feature selection and recognition from nonspecific volatile profiles for discrimination of apple juices according to variety and geographical origin. *Journal of Food Science*, 77(10): 1090–1096.
- Han, B., Jin, J. and Wu, Q.Y. (2009). High order derivative spectrophotograph determination of Sudan red in the samples containing lycopene. *Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis*. 29(5): 710–713.
- Hao, X., Hu, J.Z. and Zhong, H. (2007). Detection of Benzo Pyrene in meat food by high pressure liquid chromatography (HPLC). *Food Science and Technology*. 7: 219–221.
- He, X.Q., Xu, D. and Luo, M. (2005). A microwave-assisted derivatization and GC-MS method coupled with calibration transformation matrix for determination of fatty acid in edible oils. *Journal of Instrumental Analysis*. 24(1): 25–28.
- Herrero, A.M. (2008). Raman spectroscopy a promising technique for quality assessment of meat and fish: A review. *Food Chemistry*. 107(4): 1642–51.
- Hu, Y.F. (2005). Study on the photometry of nitrites in meat products. *Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis*. 41(3): 188–189.
- Huang, H., Yu, H., Xu, H. and Ying, Y. (2008). Near infrared spectroscopy for on/in-line monitoring of quality in foods and beverages: A review. *Journal of Food Engineering*. 87(3): 303–13.
- Huanga, L.F., Wu, M.J., Zhongb, K.J., Sunb, X.J., Liang, Y.Z., Dai, Y.H., *et al.* (2007). Fingerprint developing of coffee flavor by gas chromatography mass spectrometry and combined chemometrics methods. *Analytica Chimica Acta*. 588: 216–223.
- Jiang, J.S., Zhao, B. and Zhou, L. (2009). Simultaneous determination of 36 pesticide residues in tea by GC-MS. *Food Science*. 30(14): 276-330.
- Jin, Z.Q., Zhang, J.S. and Lin, X.Y. (2007). Study on water loss rate and decay of strawberry by NMR and MRI. *Food Science*. 28(8): 108-111.
- Kim, H.J. and Jang, Y.P. (2009). Direct analysis of curcumin in turmeric by DART-MS. *Phytochemical Analysis*. 20: 372-377.
- Kim, J., Jung, Y., Song, B., Bong, Y.S., Ryu, D.H. and Lee, K.S. (2013). Discrimination of cabbage (*Brassica rapa ssp. pekinensis*) cultivars grown in different geographical areas using ¹H NMR-based metabolomics. *Food Chemistry*. 137(137): 68–75.
- Kvasnicka, F. (2005). Capillary electrophoresis in food authenticity. *Journal of Separation Science*. 28: 813–825.
- Leme, G.M., Coutinho, I.D., Creste, S., Hojo, O., Carneiro, R.L. and Bolzani, V. (2014). HPLC-DAD method to metabolic fingerprinting to the phenotyping of sugarcane genotypes. *Analytical Methods*. 6: 7781–7788.
- Li, H.B., Wang, S. and Wang, H. (2008). Application of AFLP marker technology in the identification of greengrocery variety “*Youdonger*”. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*. 36(1): 72–73.

- Li, J., He, X., Li, M., Zhao, W., Liu, L. and Kong, X. (2015). Chemical fingerprint and quantitative analysis for quality control of polyphenols extracted from pomegranate peel by HPLC. *Food Chemistry*. 176: 7–11.
- Lohumi, S., Lee, S., Lee, H. *et al.* (2015). A review of vibrational spectroscopic techniques for the detection of food authenticity and adulteration. *Trends in Food Science and Technology*. 46(1): 85–98.
- Malheiro, R., Guedes de Pinho, P., Soares, S., Cesar da Silva Ferreira, A. and Baptista, P. (2013). Volatile biomarkers for wild mushrooms species discrimination. *Food Research International*. 54(1): 186–194.
- Medina, S., Perestrelo, R., Silva, P., Pereira, J.A.M. and Camara, J.S. (2019). Current trends and recent advances on food authenticity technologies and chemometric approaches, *Trends in Food Science & Technology*. 85: 163-176.
- Moore, J.C., Spink, J. and Lipp, M. (2012). Development and application of a database of food ingredient fraud and economically motivated adulteration from 1980 to 2010. *Journal of Food Science*. 77(4): 118–126.
- Nicolaou, N., Xu, Y. and Goodacre, R. (2011). MALDI-MS and multivariate analysis for the detection and quantification of different milk species. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 399(10): 3491–502.
- Parastar, H., Jalali, H.M., Sereshti, H. and Varnosfaderani, A.M. (2012). Chromatographic fingerprint analysis of secondary metabolites in citrus fruits peels using gas chromatography-mass spectrometry combined with advanced chemometric methods. *Journal of Chromatography A*, 1251: 176–187.
- Peng, Y., Liu, F. and Ye, J. (2006). Quantitative and qualitative analysis of flavonoid markers in *Fruscus aurantii* of different geographical origin by capillary electrophoresis with electrochemical detection. *Journal of Chromatography B*. 830(2): 224–230.
- Qin, J., Chao, K. and Kim, M.S. (2010). Raman chemical imaging system for food safety and quality inspection. *Trans ASABE*. 53(6): 1873–1882.
- Reid, L.M., O'Donnell, C.P. and Downey, G. (2006). Recent technological advances for the determination of food authenticity. *Trends Food Science Technology*. 17(7): 344–53.
- Salvatore, E., Bevilacqua, M., Bro, R., Marini, F. and Cocchi, M. (2013). Classification methods of multiway arrays as a basic tool for food PDO authentication. In *Food Protected Designation of Origin: Methodologies and Applications*. M. de la Guardia and A. Gonzalez (Eds.). Elsevier, Amsterdam. pp: 339–382.
- Sarbu, C., Nacu-Briciu, R.D., Kot-Wasik, A., Gorinstein, S., Wasik, A. and Namiesnik, J. (2012). Classification and fingerprinting of kiwi and pomelo fruits by multivariate analysis of chromatographic and spectroscopic data. *Food Chemistry*, 130: 994–1002.
- She, Y.X., Liu, J.J. and Wang, J. (2008). Determination of 24 sulfonamides in milk by ultra-performance liquid chromatography combined with Quadrupole mass spectrometry. *Journal of Instrumental Analysis*. 27(12): 1313–1317.
- Shen, D., Wu, Q., Sciarappa, W.J. and Simon, J.E. (2012). Chromatographic fingerprints and quantitative analysis of isoflavones in Tofu-type soybeans. *Food Chemistry*, 130(4): 1003–1009.
- Tian, H., Zhan, P. and Zhang, H. (2014). Development of a fatty acid fingerprint of white apricot almond oil by gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry. *European Journal of Lipid Science and Technology*. 116(2): 126–133.
- Tian, H.X., Wang, Z. and Xu, S.Y. (2006). Separation and identification of volatile flavors of Jinhua Ham by gas chromatography-mass spectrometry coupled with head space solid phase microextraction. *Chinese Journal of Chromatography*. 24(2): 177-180.
- Vardin, H., Tay, A., Ozen, B. and Mauer, L. (2008). Authentication of pomegranate concentrate using FTIR spectroscopy and chemometrics. *Food Chemistry*, 108(2): 742–748.

- Wang, N., Lin, X.Y. and Yuan, R.S. (2007). Study on navel orange storage processing with NMR. *Food Science*. 28(7): 83–87.
- Wolfendera, J.L., Martia, G., Thomas, A. and Bertrand, S. (2015). Current approaches and challenges for the metabolite profiling of complex natural extracts. *Journal of Chromatography A*. 1382: 136–164.
- Wu, J.H., Peng, Y.K. and Jiang, F. (2009). Hyperspectral scattering profiles for prediction of beef tenderness. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*. 40(12): 135–138.
- Xu, Y., Cheung, W., Winder, C.L. and Goodacre, R. (2010). VOC-based metabolic profiling for food spoilage detection with the application to detecting *Salmonella typhimurium* contaminated pork. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 397(6): 2439–2449.
- Xu, Y., Cheung, W., Winder, W.L., Dunn, W.B. and Goodacre, R. (2011). Metabolic profiling of meat: assessment of pork hygiene and contamination with *Salmonella typhimurium*. *Analyst*. 136(3): 508–514.
- Yang, W., Tian, S. and Dong, W. (2007). Determination of total sugar in honey by ultraviolet spectrophotometry. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*. 24(4): 739–742.
- Yuan, H., Fu, H. and Rao, P.F. (2005). Analysis of trans fatty acids by infrared spectroscopy and gas chromatography. *Journal of Cereals & Oils*. 24(1): 25–28.
- Zhan, J., Yu, X.J. and Huang, W. (2008). A simple method for the simultaneous determination of 7 food additives in foods with complex matrices by GC/MS. *Journal of Food and Drug Analysis*. 24(6): 729–731.
- Zhang, J., Zhang, X., Dediu, L. and Victor, C. (2011). Review of the current application of fingerprinting allowing detection of food adulteration and fraud in China. *Food Control*. 22: 1126–35.
- Zhang, N., Zhang, D. and Li, S. (2008). Preliminary study on origin traceability of mutton by near infrared reflectance spectroscopy coupled with SIMCA method. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*. 24(12): 309–312.
- Zhao, J., Zhai, J. and Liu, M. (2006). The determination of beef tenderness using near infrared spectroscopy. *Spectroscopy and Spectral Analysis*. 26(4): 640–642.
- Zhong, W., Chen, D. and Yong, W. (2005). Determination of acrylamide in fried starchy foods by gas chromatography-mass spectrometry. *Chinese Journal of Chromatography*. 23(3): 312–314.
- Zhou, M., McDonald, J.F. and Fernandez, F.M. (2010). Optimization of a direct analysis in real time/time-of-flight mass spectrometry method for rapid serum metabolomic fingerprinting. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*. 21: 68–75.