

流过式介质电离质谱对郫县豆瓣酱香气物质的快速鉴别

傅小玲, 张 聪, 丛 梦, 万如风, 李伟丽, 吴 韬*

(西华大学 食品与生物工程学院, 四川 成都 610039)

摘要: 为快速评价郫县豆瓣酱发酵过程中香气物质的差异性, 利用流过式介质电离质谱(soft ionization by chemical reaction in transfer-mass spectrometry, SICRIT-MS) 技术结合多元统计方法, 对不同发酵时期的郫县豆瓣酱的香气物质进行了代谢组学研究。结果显示, SICRIT-MS 完成单次检测仅需要 1~3 s。此外, 在质谱正离子模式下筛选了 18 个差异成分, 负离子模式下 11 个差异成分。这些成分可以作为潜在的鉴别不同发酵时期豆瓣酱样品的特征标记成分。SICRIT-MS 结合代谢组学技术为实现郫县豆瓣酱快速分级提供理论和技术支撑。

关键词: 流过式介质电离质谱; 发酵豆瓣酱; 快速鉴定

中图分类号: TS 550.2 文章编号: 1673-1689(2024)01-0098-08 DOI: 10.12441/spyswjs.20210728004

Rapid Identification of Aroma Components of Pixian Broad-Bean Paste by Soft Ionization by Chemical Reaction in Transfer-Mass Spectrometry

FU Xiaoling, ZHANG Cong, CONG Meng, WAN Rufeng, LI Weili, WU Tao*

(School of Food and Bioengineering, Xihua University, Chengdu 610039, China)

Abstract: To rapidly evaluate the differences in aroma compounds during the fermentation process of Pixian broad-bean paste, a metabolomics study was conducted using soft ionization by chemical reaction in transfer-mass spectrometry (SICRIT-MS) technology combined with multivariate statistical methods. The results revealed that SICRIT-MS completed a single detection in only 1~3 seconds. In addition, 18 differential components were identified in positive ion mode of mass spectrometry, and 11 in negative mode. These components can serve as potential characteristic markers to identify samples at different fermentation stages of broad-bean paste. The combination of SICRIT-MS and metabolomics techniques can provide the theoretical and technological support for rapid classification of Pixian broad-bean paste.

Keywords: soft ionization by chemical reaction in transfer-mass spectrometry (SICRIT-MS), broad-bean during fermentation period, rapid identification

收稿日期: 2021-07-28 修回日期: 2021-09-16

基金项目: 川味特色方便菜肴工业化生产关键技术项目 (2020YFN0151); 高原牦牛肉精深加工关键技术应用与产业化示范项目 (2018NZ0083); 郫都菁英百人培养计划项目 (2021)。

* 通信作者: 吴 韬(1973—), 男, 博士, 教授, 硕士研究生导师, 主要从事食品功能活性成分挖掘与加工利用、加工过程品质变化机制与控制、生物活性评价等研究。E-mail: wutaobox@qq.com

郫县豆瓣酱是我国著名的传统调味品,其在不同发酵时期具有显著不同的香气特征^[1]。豆瓣酱中香气物质一部分来自原料,另一部分则由豆瓣酱中蛋白质类成分在微生物发酵过程中生成^[2]。目前市场上郫县豆瓣酱的品质参差不齐,以次充好的现象时有发生,因此有必要根据不同发酵时期的香气物质差异,采用仪器分析手段对郫县豆瓣酱进行快速分级。传统的香气物质检测方法主要采用气相色谱技术,以评估发酵时间对郫县豆瓣酱香气的影响^[3-6]。然而,在气相色谱分离过程中,存在着样品预处理步骤烦琐、色谱柱老化和分离时间较长等弊端,不适合进行香气物质的高通量快速鉴定。

流过式介质电离质谱(SICRIT-MS)是一种高通量质谱检测技术,结构如图1所示。它利用电极放电瞬间激发和电离质谱入口端的气态化学物质,来实时识别流入的化学成分,极大地简化了分析步骤,缩短了检测时间。该技术的优势还包括可以同时电离中弱极性、非极性的痕量及超痕量的靶向或非靶向标志物分子,大大提升样品分子检测覆盖率^[7]。



图1 SICRIT-MS 结构图

Fig. 1 Structural diagram of SICRIT-MS

作者以不同发酵时期的郫县豆瓣酱为样本模型,采用 SICRIT-MS 进行数据采集,并利用代谢组学手段对不同发酵时期的郫县豆瓣酱特征香气物质进行统计学分析^[8],期望建立一种快速、高效、准确地评价郫县豆瓣酱品质的方法,为实现标准、智能和客观的品质判定提供理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

原料豆瓣酱(原料时期)、曲瓣子(曲瓣子时期)、后发酵(3、6、12个月)样品:成都市旺丰食品有限责任公司;高纯氦气(纯度 99.99%)、高纯氮气(纯

度 99.99%);成都龙泰工业气体有限公司。

1.2 实验仪器

SICRIT® SC-20 离子源:德国 Plasmion 公司;AB SCIEX 3500 三重四级杆质谱仪:美国 AB Sciex 公司;2020 NX GC-MS 仪:日本岛津公司;SPME 手动进样手柄:上海安普实验科技股份有限公司;HHS-21-4 电热恒温水浴锅:上海博迅实业有限公司医疗设备厂。

1.3 方法

1.3.1 样品制备及前处理 将不同发酵时期豆瓣酱样品,经冻干,打磨成粉,于-18℃保藏。测试时称取适量冻干粉末样品于 EP 管中。

1.3.2 SICRIT-MS 分析 SICRIT-MS 分析系统是由一个 SICRIT 离子源串联三重四级杆质谱仪组成。将装有样品的 EP 管打开,放置于 SICRIT 离子源入口端 3 s 进行质谱数据采集。SICRIT 条件:放电高压 1 500 V。质谱条件:正、负离子模式,去簇电压(declustering potential, DP)40 V,碰撞能量(CE)10 V。每个样品进行 5 次重复实验。

1.4 数据处理及统计分析

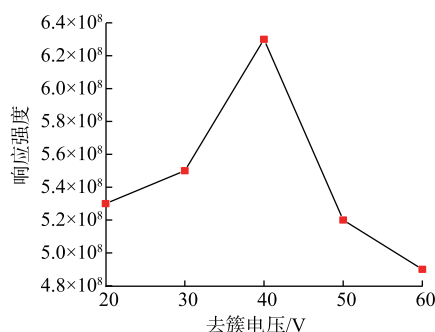
采用 Marker View 软件对数据进行峰对齐、保留时间校正和峰面积提取。在强度阈值为 50、相对分子质量偏差为 0.01、保留时间为 0.2 s 的条件下收集峰值。以 NIST17 数据库进行辅助定性分析,确定成分的化学结构式及名称。处理后的数据经 SIMCA-P 14.1 软件进行多元数据分析,进行无监督的主成分分析(PCA)和有监督的正交偏最小二乘判别分析(OPLS-DA)。将处理后的数据用 IBM SPSS Statistics 25 软件进行方差分析(ANOVA),同时满足 $P < 0.05$ 和 $VIP > 1.0$ 的化合物为不同样本的差异代谢化合物。

2 结果与分析

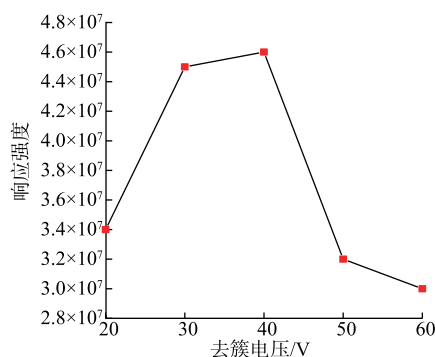
2.1 SICRIT-MS 的参数优化

当挥发性物质经过介质通路时,高压放电产生的分子离子会瞬间被质谱检测^[9]。为了提高检测灵敏度,需要对质谱参数优化。由于 DP 会显著影响化合物电离效率^[10],因此通过测量样品在正、负离子两种模式下一级离子的响应强度来评价 DP 对样品检测的影响。图 2(a)为样品在正离子模式下一级离子的响应强度,DP 在 20~40 V 时呈现上升趋势,DP 为 40 V 时,响应强度达到最高;DP 大于 40 V 后呈

现下降趋势。图 2(b)为样品在负离子模式下一级离子的响应强度,DP 为 20~30 V 时呈现上升趋势;DP 为 30~40 V 时变化不明显,趋于稳定状态;DP 为 40~60 V 时呈现下降趋势,且在 DP 大于 40 V 后离子响应强度迅速下降。在正、负离子模式下一级离子的响应强度均在 DP 为 40 V 时最佳。因此,选择 40 V 作为最佳的去簇电压。



(a) 正离子模式下一级离子的响应强度



(b) 负离子模式下一级离子的响应强度

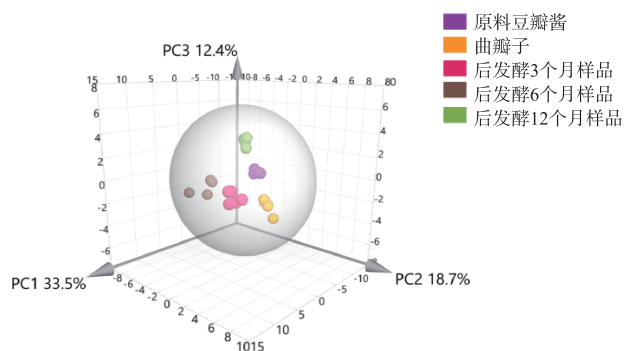
图 2 SICRIT-MS 测定豆瓣酱方法优化

Fig. 2 Optimization of method for determination of broad-bean paste by SICRIT-MS

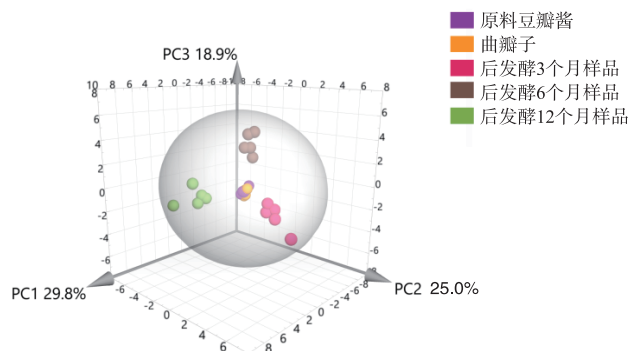
2.2 香气物质的主成分分析

主成分分析(PCA)是一种常见的数据分析方式^[11],把多个指标转化成少数综合指标的一种多元数据统计方法^[12]。如图 3 所示,PC1、PC2 和 PC3 分别代表 3 个主成分,不同颜色散点表示不同发酵时期豆瓣酱。从图中可以看,主成分分别解释了正离子模式和负离子模式下总变异的 64.6%和 73.7%。在正离子模式 3D-PCA 得分图中可以看到原料豆瓣酱和曲霉子较接近(见图 3(a)),说明两者在挥发性物质上有一定相似性。后发酵 12 个月样品则与 3 个月以及 6 个月样品有明显的区分,后发酵 12 个月样品挥发性物质发生了显著变化。从负离子模式 3D-PCA 得分图中可以看到(见图 3(b)),原料豆瓣

酱与曲霉子没有显著的区分,说明在这两个发酵时期的豆瓣酱中挥发性物质有一定的相似性。后发酵 3、6、12 个月样品有明显的分离,其中后发酵 12 个月样品依然区分明显。



(a) 正离子模式下样品3D-PCA 得分图



(b) 负离子模式下样品3D-PCA 得分图

图 3 SICRIT-MS 正、负离子模式下豆瓣酱样品的 3D-PCA 得分图

Fig. 3 PCA score of broad-bean paste samples under positive and negative ion modes of SICRIT-MS

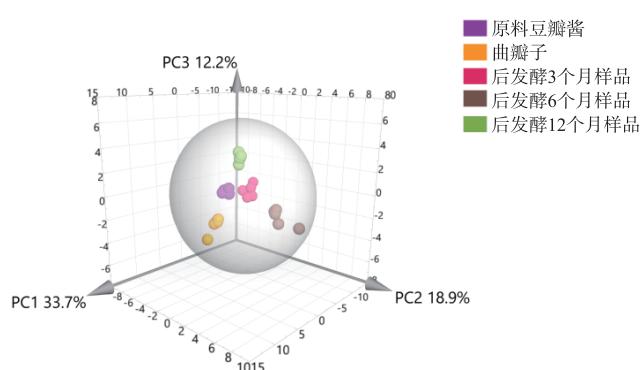
本实验中,ESI-数据生成的 PCA 模型的质量($R^2=0.834$, $Q^2=0.587$)要优于 ESI+ ($R^2=0.735$, $Q^2=0.462$)。根据正、负离子模式下 PCA 得分图可以看出豆瓣酱在发酵过程中随着发酵时间的延长其挥发性物质有明显的变化,通过后期的不断发酵才形成了豆瓣酱的独特风味。

2.3 SICRIT-MS 鉴定豆瓣酱的差异特征化合物

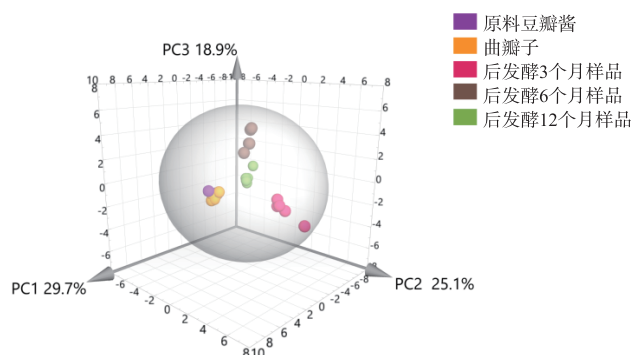
使用正交偏最小二乘判别分析 (OPLS-DA)生成 S-plot 图,对数据进行进一步挖掘^[13]。在建立模型时预先提供了豆瓣酱的分组信息,充分提取豆瓣酱在 5 个发酵时期样本间的差异信息,能够更加有效降低组内个体差异对模型的影响,有利于排除在发酵过程中由无关变量引起的组间差异放大,同时增强模型的解释能力。

通过 SICRIT-MS 数据获得的 OPLS-DA 得分

图如图4所示。在 OPLS-DA 中,3 个主成分分别解释了正离子模式和负离子模式下总变异的 64.8%和 73.7%。



(a) 正离子模式下样品 OPLS-DA 得分图



(b) 负离子模式下样品 OPLS-DA 得分图

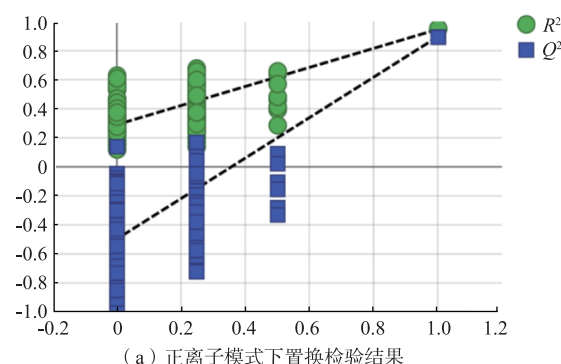
图 4 SICRIT-MS 正、负离子模式下豆瓣酱样品的 OPLS-DA 得分图

Fig. 4 OPLS-DA score of broad-bean paste samples under positive and negative ion modes of SICRIT-MS

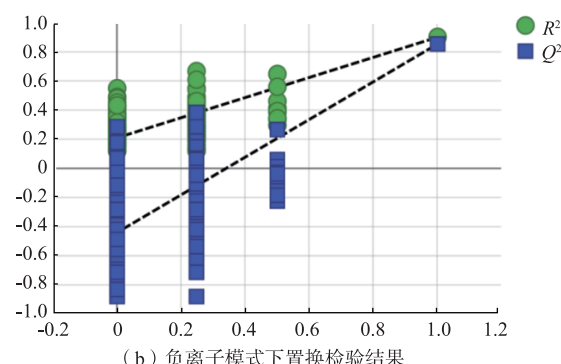
通过参数指标对模型质量进行评估,ESI⁺模式下 $R^2_y(\text{cum})=0.957$,ESI⁻模式下 $R^2_y(\text{cum})=0.934$,以及 ESI⁺模式下 $Q^2(\text{cum})=0.925$,ESI⁻模式下 $Q^2(\text{cum})=0.896$,说明在两种采集模式下所得数据建立的 OPLS-DA 模型都拟合了较多的信息,具有良好的预测能力,且 Q^2 均大于 0.850,进一步说明了模型的可靠性与预测性。

为了更加有效地防止发生过度拟合的情况,运用置换检验来验证模型的有效性^[14]。图 5 为 200 次循环迭代置换检验的结果。通过原始模型与置换检验得出的数据进行比较,ESI⁺模式下, $Q^2=-0.424$,ESI⁻模式下, $Q^2=-0.407$,最右侧 Q^2 大于左侧任何一个 y 变量随机排列模型的 Q^2 ,并且在 y 轴上的截距

小于 0,则认为模型质量较好,没有出现拟合情况^[15]。 Q^2 的回归直线与 y 轴的交点在负半轴,可以说明建立的 OPLS-DA 模型是稳健可靠的。



(a) 正离子模式下置换检验结果



(b) 负离子模式下置换检验结果

图 5 OPLS-DA 模型的 200 次循环迭代置换检验结果

Fig. 5 Results of 200 cyclic permutation tests of OPLS-DA model

为了研究不同发酵时期豆瓣酱的差异性,对其进行特征化合物的筛选与鉴定,这是本研究的重要环节之一。上述实验中通过 SICRIT-MS 获得的数据经 OPLS-DA 后,样本得到很好区分,模型具有良好的可靠性与预测性。采用 S-plot 图选择差异变量,以 VIP 值大于 1.0 为标准,选择对模型有较大影响的变量^[16],并以 $P<0.05$ 作为标准筛选差异变量^[17-18],对差异变量的均值进行 t 检验。VIP 值即空间投影重要性或者差异权重贡献值,它反映了每个变量对豆瓣酱发酵样本分类判别的影响,以及对模型解释的贡献度。通常认为数值大于 1.0 时,变量对组间分离具有显著贡献。进一步对 VIP 值大于 1.0 的变量进行方差分析(ANOVA),采用最小差异(LSD)方法确定样本均值之间的差异。最终在正离子模式下筛选出 18 个差异碎片离子,在负离子模式下筛选出 11 个差异碎片离子,结果见表 1。

表 1 基于 SICRIT-MS 正、负离子模式下差异碎片离子筛选结果

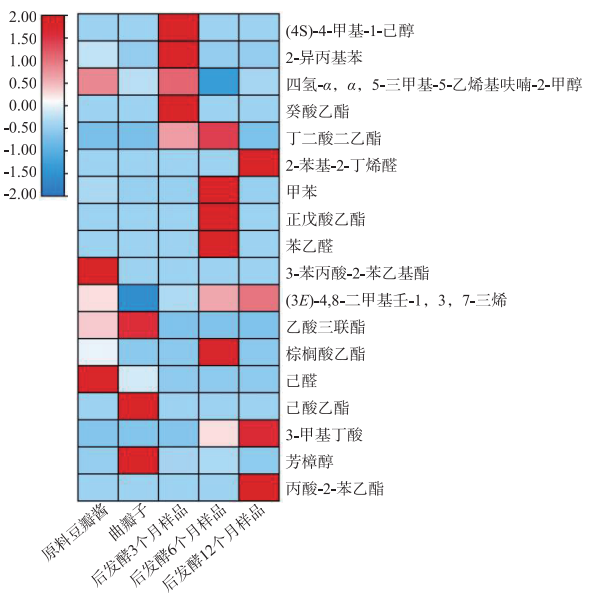
Table 1 Screening results of differential compounds in positive and negative ion modes based on SICRIT-MS

序号	正离子模式		负离子模式	
	<i>m/z</i>	VIP 值	<i>m/z</i>	VIP 值
1	154.25	1.200 79	126.20	1.198 75
2	102.13	1.171 81	106.17	1.148 36
3	144.21	1.164 52	150.17	1.087 47
4	100.16	1.142 57	160.25	1.067 35
5	284.00	1.119 98	144.21	1.051 33
6	194.27	1.100 39	152.23	1.047 35
7	150.26	1.079 39	154.25	1.036 04
8	254.00	1.076 56	152.19	1.014 80
9	120.15	1.056 98	156.26	1.012 85
10	130.19	1.054 18	164.20	1.003 03
11	92.14	1.047 51	158.23	1.006 52
12	146.18	1.032 11		
13	174.19	1.029 47		
14	200.32	1.024 69		
15	170.25	1.016 87		
16	134.22	1.006 72		
17	116.20	1.004 53		
18	178.23	1.281 26		

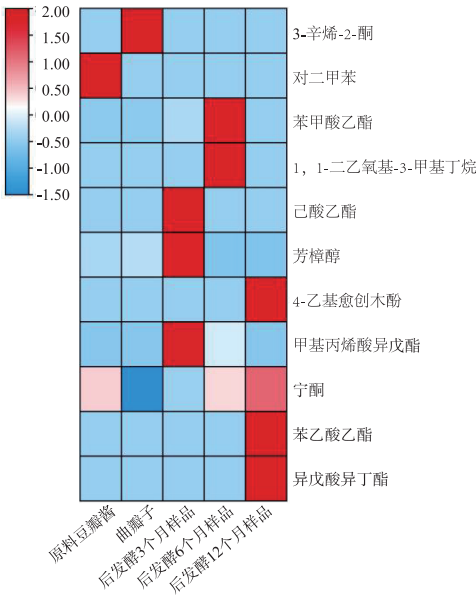
2.4 豆瓣酱 SICRIT-MS 差异碎片离子聚类分析

聚类分析是一种无监督模式的识别方法^[19],可以验证数据的有效性,辅助建立预测模型,有利于进一步了解豆瓣酱在发酵过程和不同发酵时期挥发性风味化合物的变化。将 SICRIT-MS 在正、负离子测定模式下所得碎片离子的相对分子质量与 GC-MS 建立的数据谱库进行比对,辅助 SICRIT-MS 对不同发酵时期豆瓣酱的挥发性物质进行定性。正、负离子模式下差异碎片离子的聚类分析结果如图 6 所示。

通过对 5 个发酵时期豆瓣酱的挥发性物质进行检测,测定出的挥发性呈香物质主要为醇类、醛类、酯类、酸类、酚类、酮类、烃类及芳香烃类。豆瓣酱在发酵过程中,由于蛋白酶的水解作用,使得游离氨基酸增加,其中羰基和游离的氨基酸发生 Maillard 以及 Strecker 反应^[20],形成了酯类、醛类、酚类、醇类等挥发性物质^[21-23]。酯类、醇类在正离子模式下更易得到 H⁺形成[M+H]⁺,因此,在正离子模式



(a) 正离子模式下样品的聚类分析热投射图



(b) 负离子模式下样品的聚类分析热投射图

图 6 SICRIT-MS 正、负离子模式下豆瓣酱样品的聚类分析热投射图

Fig. 6 Thermal projection diagram of cluster analysis of broad-bean paste samples under positive and negative ion modes of SICRIT-MS

下能得到更丰富的化合物信息^[24]。

在正离子模式下,选取豆瓣酱在发酵过程中可初步检测到的相对含量变化较为突出的 18 个差异碎片离子,进行聚类分析。3-苯丙酸-2-苯乙基酯和己醛两种物质随着发酵时间延长,相对含量减少。己酸乙酯和芳樟醇两种物质相对含量在曲霉子时

期最多,再随着发酵时间增加而消失,可将己酸乙酯为曲瓣子时期特征香气物质。大部分乙酯含果味和甜味,有助于豆瓣酱中风味的形成^[25]。豆瓣酱后发酵3个月时期特征香气物质为(4S)-4-甲基-1-己醇和癸酸乙酯。苯乙醛和正戊酸乙酯为豆瓣酱后发酵6个月时期特征香气物质。2-苯基-2-丁烯醛和丙酸-2-苯乙酯相对含量随着发酵时间延长而增多,在豆瓣酱后发酵12个月时期最多。乙酸三联酯只在原料豆瓣酱和曲瓣子中检测出,可作为区分后发酵豆瓣酱的特征性风味物质。在正离子模式下,可以通过以上较明显的挥发性物质的检测来判断豆瓣酱发酵的阶段,从而判断豆瓣酱的最佳发酵时间。在不同发酵时期检测到的最突出物质是提供豆瓣酱当前时期的主要风味物质,这些物质在其他豆瓣酱发酵时期的相对含量均处于稳定状态,无明显的变化。

在负离子模式下,选取豆瓣酱在发酵过程中可初步检测到的相对含量变化较为显著的11个差异碎片离子进行聚类分析。其中,对二甲苯是原料豆瓣酱中的特征性风味物质。而在曲瓣子时期,3-辛烯-2-酮是主要香气成分,此外芳樟醇的相对含量也较高。芳樟醇既有紫丁香、铃兰花香,又有果香气息^[26],为豆瓣酱发酵时香气形成提供了一定的贡献。醇类化合物都具有特殊香气,且芳香阈值较低,对其他成分具有促进作用^[27]。随着发酵时间延长,豆瓣酱后发酵3个月时甲基丙烯酸异戊酯、己酸乙酯相对含量增加。豆瓣酱后发酵6个月时产生新物质1,1-二乙氧基-3-甲基丁烷。豆瓣酱后发酵12个月

时异戊酸异丁酯、4-乙基愈创木酚和苯乙酸乙酯生成,作为后发酵12个月时期豆瓣酱的特征性风味物质。在豆瓣酱发酵过程中产生的酸类、酚类等化合物也是豆瓣酱不可或缺的风味物质,起到调节风味的作用,而酸类、酚类化合物在负离子模式下更易失去 H^+ 离子形成 $[M-H]^{-[28]}$ 。

在豆瓣酱发酵的5个时期,酯类化合物的种类最多,作为豆瓣酱的主要呈香物质,酸和醇的酯化反应是形成酯的主要反应^[29]。醛类和酮类化合物都是羰基类的化合物,由醇氧化和酸还原得到的,属于不稳定的化合物,在豆瓣酱发酵过程中种类少,但提供了豆瓣酱花果香的独特风味^[30]。烃类化合物主要由烯烃类化合物组成,同时含有少量的烷烃,烃类化合物大多数不具备香味,风味阈值较高,对豆瓣酱的风味贡献较少。豆瓣酱中的烯烃类化合物,风味阈值较高,对豆瓣酱的风味贡献较大。芳香烃类化合物种类最少,但其因为呈味阈值较小^[31],本身可能具有发酵豆制品的独特风味,对豆瓣酱的醇厚风味的形成有直接的影响^[32]。

3 结 语

本研究中首次成功将SICRIT-MS技术与代谢组学技术相结合,创立了一种快速评估郫县豆瓣酱发酵过程中香气物质的方法,在质谱正离子模式下筛选出18个差异成分,在负离子模式下筛选出11个差异成分,为郫县豆瓣酱的发酵和数字化生产提供了技术支持。

参考文献:

- [1] 卢云浩,何强. 郫县豆瓣特征挥发性物质演变及其香型特性研究[J]. 中国食品学报,2021,21(4):326-335.
LU Y H, HE Q. Studies on evolution of the odor-active volatile compounds of Pixian-douban and its aroma characteristics[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2021, 21(4):326-335. (in Chinese)
- [2] 冉玉琴. 郫县豆瓣后发酵期脂肪酸、糖及生物胺变化研究[D]. 成都:西华大学,2020.
- [3] 罗静,赵红宇,徐炜桢,等. 郫县豆瓣后发酵过程中挥发性呈香物质测定及主成分分析[J]. 食品科学,2018,39(18):209-216.
LUO J, ZHAO H Y, XU W Z, et al. Analysis of volatile compounds in Pixian soybean paste during post-fermentation by SPME-GC-MS combined with PCA[J]. *Food Science*, 2018, 39(18):209-216. (in Chinese)
- [4] 李治华,黄驰,王自鹏,等. 不同后熟发酵时间郫县豆瓣酱挥发性成分分析[J]. 食品科学,2014,35(16):180-184.
LI Z H, HUANG C, WANG Z P, et al. Analysis of volatile components of Pixian broad-bean sauce with different post-ripening fermentation times[J]. *Food Science*, 2014, 35(16):180-184. (in Chinese)
- [5] 林洪斌,毕小朋,方佳兴,等. 郫县豆瓣挥发性物质变化规律及特征香气物质形成机理[J]. 食品科学,2020,41(2):259-266.
LIN H B, BI X P, FANG J X, et al. Pattern of variations in volatile substances and formation mechanism of characteristic aroma substances in Pixian broad-bean paste[J]. *Food Science*, 2020, 41(2):259-266. (in Chinese)

- [6] 苟美玲, 张静. 超高效液相-飞行时间质谱法测定郫县豆瓣中的亚精胺[J]. 中国调味品, 2019, 44(6): 160-164.
GOU M L, ZHANG J. Determination of spermidine in Pixian bean paste by ultra-high performance liquid chromatography coupled with quadrupole time-of-flight mass spectrometry[J]. **China Condiment**, 2019, 44(6): 160-164. (in Chinese)
- [7] THALER K M, GILARDI L, WEBER M, et al. HELIOS/SICRIT/mass spectrometry for analysis of aerosols in engine exhaust[J]. **Aerosol Science and Technology**, 2021, 55(8): 886-900.
- [8] 张玉玉, 孙宝国, 冯军, 等. 不同发酵时间的郫县豆瓣酱挥发性成分分析[J]. 食品科学, 2010, 31(4): 166-170.
ZHANG Y Y, SUN B G, FENG J, et al. Analysis of volatile composition of Pixian bean sauces with different fermentation time [J]. **Food Science**, 2010, 31(4): 166-170. (in Chinese)
- [9] 丁祖志, 刘金霞, 蒋立胜, 等. 原料预处理工艺对豆瓣酱品质的影响[J]. 食品与生物技术学报, 2011, 30(5): 687-693.
DING Z Z, LIU J X, JIANG L S, et al. Effect of the pretreatment of raw materials to the quality of bean paste[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2011, 30(5): 687-693. (in Chinese)
- [10] OSS M, KRUIVE A, HERODES K, et al. Electrospray ionization efficiency scale of organic compounds[J]. **Analytical Chemistry**, 2010, 82(7): 2865-2872.
- [11] 阿基业. 代谢组学数据处理方法: 主成分分析[J]. 中国临床药理学与治疗学, 2010, 15(5): 481-489.
A J Y. Analysis of metabolomic data: principal component analysis [J]. **Chinese Journal of Clinical Pharmacology and Therapeutics**, 2010, 15(5): 481-489. (in Chinese)
- [12] 潘曦, 刘辉, 王昊, 等. 基于近红外光谱和 OPLS-DA 的不同牌号卷烟分类识别方法研究[J]. 分析测试学报, 2020, 39(11): 1385-1391.
PAN X, LIU H, WANG H, et al. Classification discrimination of different types of cigarette based on near infrared spectroscopy and OPLS-DA algorithm[J]. **Journal of Instrumental Analysis**, 2020, 39(11): 1385-1391. (in Chinese)
- [13] LEE J E, HWANG J, CHOI E, et al. Rubidium analysis as a possible approach for discriminating between Korean and Chinese perilla seeds distributed in Korea[J]. **Food Chemistry**, 2020, 312: 126067.
- [14] 孙全昌, 杨明, 候华毅. 正交偏最小二乘判别法对青蒿素拉曼光谱的研究[J]. 武汉工程大学学报, 2021, 43(3): 271-276.
SUN Q C, YANG M, HOU H Y. Raman spectra of artemisinins via orthogonal projections to latent structures-discriminant analysis modeling[J]. **Journal of Wuhan Institute of Technology**, 2021, 43(3): 271-276. (in Chinese)
- [15] 欧阳红军, 刘义军, 袁源, 等. HS-SPME-GC-MS 结合 OPLS-DA 分析提取方法对牛油果油挥发性香气化合物的影响[J]. 南方农业学报, 2021, 52(3): 779-788.
OUYANG H J, LIU Y J, YUAN Y, et al. HS-SPME-GC-MS coupled with OPLS-DA to analyze the effects of extraction methods on volatile aroma compounds of avocado oil[J]. **Journal of Southern Agriculture**, 2021, 52(3): 779-788. (in Chinese)
- [16] 刘晗璐, 张九凯, 韩建勋, 等. 基于 UPLC-QTOF-MS 代谢组学技术的 NFC 和 FC 橙汁差异成分比较[J]. 食品科学, 2021, 42(6): 229-237.
LIU H L, ZHANG J K, HAN J X, et al. Analysis of differential composition between not from concentrate and from concentrate orange juices using UPLC-QTOF-MS-based metabolomics[J]. **Food Science**, 2021, 42(6): 229-237. (in Chinese)
- [17] 雷露, 吴天祥, 王川南. 基于 UPLC-QTOF-MS 代谢组学研究灰树花发酵的代谢差异[J]. 菌物学报, 2020, 39(10): 1920-1932.
LEI L, WU T X, WANG C N. Analysis of metabolic differences in fermentation of *Grifola frondosa* based on UPLC-QTOF-MS metabolomics[J]. **Mycosystema**, 2020, 39(10): 1920-1932. (in Chinese)
- [18] 刘宏有, 陈柳龙, 高江涛. 代谢组及其在真菌研究中的应用[J]. 菌物学报, 2019, 38(12): 2078-2086.
LIU H Y, CHEN L L, GAO J T. Metabolomics and its use in fungal metabolic analyses: a review[J]. **Mycosystema**, 2019, 38(12): 2078-2086. (in Chinese)
- [19] BILLAH M M, BHUIYAN M N, AKTERUJJAMAN M. Unsupervised method of clustering and labeling of the online product based on reviews[J]. **International Journal of Modeling, Simulation, and Scientific Computing**, 2021, 12(2): 2150017.
- [20] SONG Y T, DU B F, DING Z H, et al. Baked red pepper (*Capsicum annuum* L.) powder flavor analysis and evaluation under different exogenous Maillard reaction treatment[J]. **LWT-Food Science and Technology**, 2021, 139: 110525.
- [21] VAN BOEKEL M A J S. Formation of flavour compounds in the Maillard reaction[J]. **Biotechnology Advances**, 2006, 24(2): 230-233.
- [22] WU L, TAN L X, GONG F F, et al. Promoting effect of the Maillard reaction products produced during the stir-frying process of

- Hordei Fructus Germinatus* on the intestinal absorption of active ingredients in *Hordei Fructus Germinatus*[J]. **Food Science and Biotechnology**, 2021, 30(5): 631-642.
- [23] 贝翠平,柳艳霞,赵改名,等. 基于电子鼻与 GC-MS 分析精氨酸-葡萄糖美拉德反应体系挥发性风味成分的差异性[J]. 食品研究与开发, 2021, 42(6): 146-154.
- BEI C P, LIU Y X, ZHAO G M, et al. Analysis of the difference of volatile flavor components of arginine-glucose Maillard reaction system based on electronic nose and GC-MS[J]. **Food Research and Development**, 2021, 42(6): 146-154. (in Chinese)
- [24] ROSU F, PIROTTE S, DE PAUW E, et al. Positive and negative ion mode ESI-MS and MS/MS for studying drug-DNA complexes[J]. **International Journal of Mass Spectrometry**, 2006, 253(3): 156-171.
- [25] LIU T T, DING K L, ZHOU X Y, et al. Steam explosion pretreatment of soy sauce residue for improving the soybean paste flavor [J]. **LWT- Food Science and Technology**, 2021, 149: 111914.
- [26] 张丽,刘腾飞,刘明,等. 实时直接分析质谱法对碧螺春红茶香气物质的快速鉴别[J]. 食品研究与开发, 2019, 40(6): 166-173.
- ZHANG L, LIU T F, LIU M, et al. Rapid determination of aroma components of Biluochun black tea by direct analysis in real time combined with mass spectrometry(DART-MS)[J]. **Food Research and Development**, 2019, 40(6): 166-173. (in Chinese)
- [27] 苏东海,李自红,苏东民,等. 固相微萃取分析传统老酵馒头挥发性物质[J]. 食品研究与开发, 2011, 32(6): 94-97.
- SU D H, LI Z H, SU D M, et al. SPME analysis of volatile components in the traditional Lao Jiao Tou starter bread[J]. **Food Research and Development**, 2011, 32(6): 94-97. (in Chinese)
- [28] 李曼倩,张晓娟,胡雪雨,等. 基于 ESI-Q-TOF MS/MS 技术的姜辣素类成分质谱裂解规律研究[J]. 质谱学报, 2021, 42(3): 218-227.
- LI M Q, ZHANG X J, HU X Y, et al. Fragmentation pathway of gingerol using electrospray ionization with quadrupole time-of-flight mass spectrometry[J]. **Journal of Chinese Mass Spectrometry Society**, 2021, 42(3): 218-227. (in Chinese)
- [29] 王聪,吕莹果,陈洁. 不同发酵剂发酵馒头风味成分分析[J]. 食品工业科技, 2021, 42(18): 261-267.
- WANG C, LYU Y G, CHEN J. Study on flavor components of steamed bread fermented by different starters[J]. **Science and Technology of Food Industry**, 2021, 42(18): 261-267. (in Chinese)
- [30] 马先红,李环通,马志运,等. 发酵对馒头风味物质的影响[J]. 粮食与油脂, 2017, 30(9): 1-4.
- MA X H, LI H T, MA Z Y, et al. Effect of fermentation on flavor substances of steamed bread[J]. **Cereals & Oils**, 2017, 30(9): 1-4. (in Chinese)
- [31] 徐炜桢. 郫县豆瓣后发酵期呈味物质变化及 AFB₁ 安全性评估[D]. 成都: 西华大学, 2018.
- [32] 唐维川,孔祥凯,王婷,等. 基于主成分分析法评价酱香型白酒的不同轮次基酒[J]. 现代食品科技, 2021, 37(7): 269-277.
- TANG W C, KONG X K, WANG T, et al. Evaluation of different rounds of Moutai-flavor Baijiu based on principal component analysis[J]. **Modern Food Science and Technology**, 2021, 37(7): 269-277. (in Chinese)