

人体呼气在线检测质谱仪应用于食用糖果风味鉴别研究

吴 思¹, 吴日伟², 车欣欣², 麦泽彬², 谭国斌^{1,2}, 刘术林³, 黄正旭^{1,4},
李 雪^{1,4}, 高 伟^{1,4*}

(1. 暨南大学质谱仪器与大气环境研究所, 广州 510632; 2. 广州禾信仪器股份有限公司, 广州 510530;
3. 中国科学院高能物理研究所, 北京 100049; 4. 广东省大气污染在线源解析系统工程技术研究中心, 广州 510632)

摘 要: **目的** 利用自主研发的单光子电离飞行时间质谱仪(SPI-MS 2000)检测呼气中的痕量特征物质, 建立一种在线呼气鉴别风味的分析方法。**方法** 采用 SPI-MS 在线检测人体食用榴莲糖、薄荷糖、柠檬糖后呼气的成分变化, 再利用皮尔逊相关系数(Pearson correlation coefficient, PCCs)、偏最小二乘法(partial least square-discriminant analysis, PLS-DA)及层聚类分析(hierarchical cluster analysis, HCA)模型对数据进行分析处理, 同步验证结果, 并通过回归预测值与观测值、置换检验模型对分类方法进行评估。**结果** 3类糖果的皮尔逊相关系数差异明显, 与 PLS-DA 及 HCA 模型分析结果相互印证, 方法模型分析未知样品的拟合优度达到 99.7%。**结论** 通过在线质谱识别人体食用糖果后的呼气, 可以实现食品风味的在线快速鉴别。为 SPI-MS 2000 应用于食物在口腔中的残留及风味释放等领域提供重要的参考价值。

关键词: 真空紫外单光子电离; 飞行时间质谱仪; 糖果风味; 呼气分析; 在线监测; 多元分析

Study on the application of human breath on-line detection mass spectrometer to the flavor identification of edible candy

WU Si¹, WU Ri-Wei², CHE Xin-Xin², MAI Ze-Bin², TAN Guo-Bin^{1,2}, LIU Shu-Lin³,
HUANG Zheng-Xu^{1,4}, LI Xue^{1,4}, GAO Wei^{1,4*}

(1. Institute of Mass Spectrometry and Atmospheric Environment, Ji'nan University, Guangzhou 510632, China;
2. Guangzhou Hexin Instrument Co., Ltd., Guangzhou 510530, China; 3. Institute of High Energy Physics Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4. Guangdong Provincial Engineering Research Center for On-line Source Apportionment System of Air Pollution, Guangzhou 510632, China)

ABSTRACT: Objective To establish an online breath analysis method for flavor identification by using a self-developed single photon ionization time-of-flight mass spectrometer (SPI-MS 2000). **Methods** The changes in the composition of breath after human consumption of durian candy, mint candy, and lemon candy were detected on-line by SPI-MS. The data was analyzed and processed using the Pearson correlation coefficient (PCCs) model, partial least square (PLS-DA) model and hierarchical cluster analysis (HCA) to verify the results simultaneously, the classification method was evaluated by the regression predicted value and observed value and the replacement test

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFC0201002)、广州开发区国际合作项目(2017GH18)、广州市珠江科技新星专项(20161001049)

Fund: Supported by National Key R&D Program of China(2016YFC0201002), Guangzhou Development Zone International Cooperation Project(2017GH18), Guangzhou Pearl River Science and Technology New Star Project(20161001049)

***通讯作者:** 高伟, 副研究员, 主要研究方向为质谱仪器的研发及应用。E-mail: w.gao@hxmass.com

***Corresponding author:** GAO Wei, Associate Professor, Institute of Mass Spectrometry and Atmospheric Environment, Ji'nan University, Guangzhou 510632, China. E-mail: w.gao@hxmass.com

model. **Results** The Pearson correlation coefficients of the three types of candies were significantly different, which was mutually confirmed with the analysis results of the PLS-DA and HCA models. The method model analysis of unknown samples had a goodness of fit of 99.7%. **Conclusion** The exhalation of human body after eating candy can be identified by online mass spectrometry, the food flavor can be quickly identified online. It provides an important reference value for SPI-MS 2000 in the application of food residue and flavor release in the oral cavity.

KEY WORDS: vacuum ultraviolet single photon ionization; time-of-flight mass spectrometry; candy flavor; breath analysis; on-line detection; multivariate analysis

1 引言

糖果香气是由多种复杂且不稳定的挥发性化合物(volatile compound, VOCs)组成,能突出产品的核心工艺,体现原料的优势和加工的精度^[1,2]。随着糖果工业不断发展,多风味且具有新鲜果香的产品将逐渐扩大糖果市场份额以适应消费者的需要^[3,4]。糖果在人体口腔中进行融化、咀嚼、风味释放的过程,是消费者体验糖果结构与特质的重要环节,制作优良的糖果会让人体产生愉悦感^[5,6]。因此,糖果制作工艺需要正确理解口腔加工过程,以便设计出优质美味的糖果。

近年来,国内外学者已经对食物的香气成分进行了广泛而深入的研究。目前常用的离线分析方法以气相色谱-质谱联用(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)为主^[7,8],但该方法在保存及预处理过程的时间较长,VOCs 样品易发生浓度和性质的改变。常见的实时在线检测技术有二次电喷雾电离质谱技术(secondary electrospray ionization mass spectrometry, SESI-MS)^[9]、质子转移反应质谱(proton-transfer-reaction mass spectrometry, PTR-MS)^[10,11]、单光子电离飞行时间质谱(single photon ionization mass spectrometry, SPI-MS)^[12]等。其中,单光子电离(single photon ionization, SPI)是一种软电离技术,噪声低,产生的碎片离子少,谱图简单,易于实现复杂混合物的快速定性和定量分析,与飞行时间质谱仪(time of flight mass spectrometer, TOF-MS)联用时,能提供更精确的分子量信息,可实时在线监测复杂气体基质中浓度低至 ppb 级别的痕量有机物。目前, SPI-MS 2000 成为在线分析痕量有机化合物的一种主要工具,尤其在复杂组分如人体呼出气体 VOCs 分析方面实现应用^[13-15]。

呼出气体的检测是通过分析呼出气体的组分变化来反映机体的代谢和生理状态^[16],分析过程简单方便,对人体无任何损伤,能快速确定呼气中的特征组分^[17]。人体呼出气体的组分不仅取决于人体自身的代谢状况,同时也与采样环境、摄入食物、皮肤接触等息息相关。采用人体食用糖果后在线呼气的分析方法,弥补了传统感官审评和检测分析技术耗时长、效率低、处理过程繁琐等不足^[18,19],同

时将人的感官评价与现代分析技术相结合,不仅提高了工作效率,还可以更简捷、直观地对糖果工艺、口感品质等方面进行评估。

本研究选取了 3 类不同香型的糖果,采用 SPI-MS 2000 对人体食用糖果后的呼气进行在线检测,基于呼出气体中特征物质的变化,利用皮尔逊相关系数(pearson correlation coefficient, PCCs)、偏最小二乘法(partial least square-discriminant analysis, PLS-DA)及层聚类分析(hierarchical cluster analysis, HCA)3 种数据处理方法,建立一种对食用糖果后人体呼气中痕量特征物质的分析模式,用于对不同香型糖果准确、可靠的鉴别,研究结果可以充实糖果香精特征成分的筛选数据,促进糖果香精研究的进一步发展,为食品的设计、制造和加工过程提供有意义的导向。

2 材料与方法

2.1 分析仪器

本研究自行搭建了一台 SPI-MS 2000,图 1 为具有呼气采样装置的 SPI-MS 2000 整体结构示意图,分为膜进样系统、真空紫外灯电离源、垂直加速反射式飞行时间质量分析器、真空系统、供电及电控系统和数据采集系统 6 部分。样品分子在大气压下由进样管引入至膜接口,实现快速分离与富集,随后进入电离区发生电离,形成分子离子峰。飞行时间质量分析器对离子进行二阶空间聚焦,离子探测器采用中科院高能物理研究所提供的 4 μm 孔径斜角 8° 的 MCP 组装。仪器分辨率大于 800 FWHM,质量精度优于 0.05 amu,检测速度达秒级,真空系统采用德国 Pfeiffer 公司的 260 L/S 分子泵和 0.5 L/S 前级泵,使得腔体内真空度优于 5×10^{-3} pa。详细原理介绍可参见文献^[20,21]。

2.2 实验样品

在广州某大型超市随机购得市面所售的 3 种不同品牌不同香味的糖果样品,分别是榴莲糖、薄荷糖、柠檬糖,具体信息见表 1,每种糖果由 20 名志愿者依次食用。

2.3 实验方法

首先检测室内空气背景 VOCs,连续采集 2 min,

取平均值作为室内空气背景值。志愿者在采气前使用清水漱口, 采气时先检测口腔中的呼气组分, 连续采集 5 s, 取平均谱图作为人体口腔呼气背景值。选取 1 颗(重量约 2 g)糖果, 志愿者食用糖果后, 通过嘴吹气的方法进行呼气, 采样装置使用一次性口垫用于单次呼气采样, 志愿者每次呼气前需更换口垫以避免交叉污染。食用同种糖果需连续进行 5 次重复实验, 单次间隔时间为 10 s, 持续呼气 5 s。

基于 20 名志愿者食用 3 种不同糖果后的呼气谱图,

对人体食用糖果后的呼气特征进行分析, 引入 PPCs 度量 3 类糖果呼气数据的相关性, 选用 SIMCA-P 14.1 软件中 PLS-DA 及 HCA2 种分析方法对特征峰进一步区分, 并通过预测值与观测值回归线的绘制、置换检验方法以检验模型是否出现过拟合现象。

2.4 参数设定

本实验使用的 SPI-MS 2000 具体参数设定见表 2。

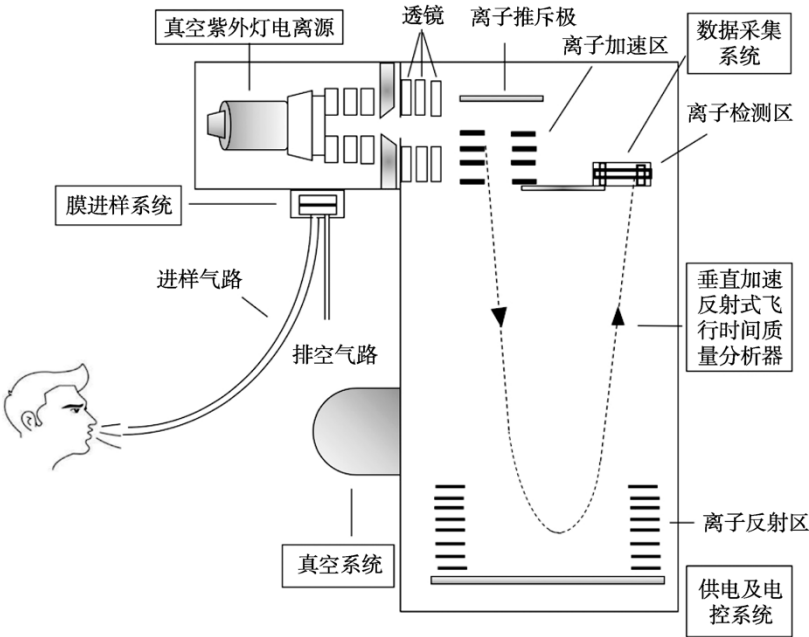


图 1 SPI-MS 2000 系统示意图
Fig.1 Schematic diagram of SPI-MS 2000

表 1 3 种糖果具体信息
Table 1 3 kinds of candies specific information

糖果种类	食品添加剂
榴莲糖	单、双甘油脂肪酸酯、大豆磷脂、明胶、柠檬黄
柠檬糖	山梨糖醇、硬脂酸镁、安赛蜜、诱惑红铝色淀、三氯蔗糖、靛蓝铝色淀
薄荷糖	柠檬酸、三氯蔗糖、叶绿素铜钠盐、柠檬黄、诱惑红

表 2 SPI-MS 2000 的主要实验参数
Table 2 Major experimental parameters of the SPI-MS 2000

参数项 parameter species	参数设定 parameter setting
传输管路温度 transfer line temperate	32.4 °C
电离室电压 ionization chamber voltage	30.9 V
排斥脉冲电压 extraction voltage pulse	281.2 V
加速电压 accelerating voltage	-1244 V

3 结果与分析

3.1 人体食用糖果后呼气特征成分分析

图 2 为 20 名志愿者口腔中的呼气组分平均谱图与连续采集 2 min 室内空气 VOCs 得到的背景图谱。在志愿者的呼吸气体中能检测到 m/z 110、112、141、142 4 种明显的特征峰。

根据设计的实验方法,对 20 名志愿者食用 3 种糖果的呼出气体进行检测,扣除人体口腔呼气背景值与室内空气背景值后,在人体呼气中能检测到高信号强度的糖果香气特征组分,得到的平均谱图如图 3 所示。在 m/z 50 ~ 200 的范围内,3 种不同糖果呼气的质谱峰种类差异与分布比例差别都较为明显,易于区分。其中榴莲糖的谱图中主要包括 m/z 61、76、88、108、116、150 等质谱信号,以 m/z 88、116、150 的信号峰最高。柠檬糖的质谱信号主要是 m/z 93、121、136,以信号 m/z 136 为主。薄荷糖的质谱信号主要以 m/z 81、138、150 为主,信号峰最突出的为 m/z 138。

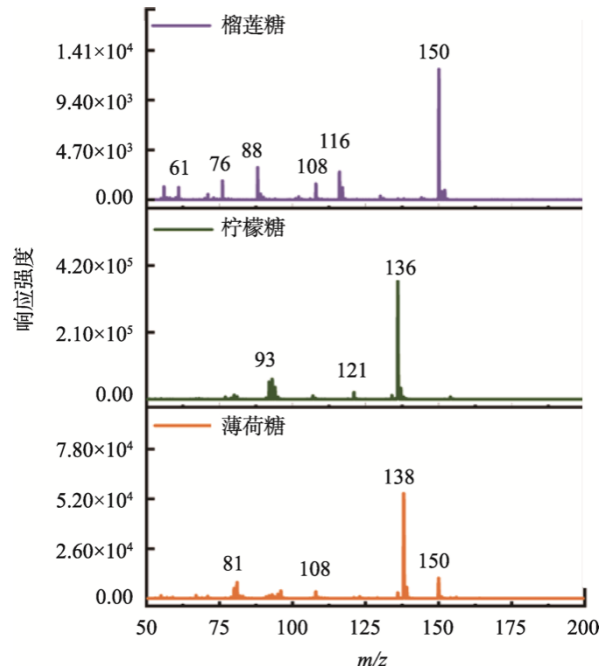


图 3 3 种糖果呼气样本特征谱图对比
Fig.3 Comparison of characteristic spectra of exhaled gas after eating 3 kinds of candies

3 种糖果呼气中的挥发性成分定性结合 VOCs 定义、物质电离能和相关参考文献共同比对得出,结果见表 3。从表中得出,食用 3 种糖果的人体呼气中共得到 9 种香精成分,包括乙酸乙酯、2-乙基吡嗪、丁酸乙酯、木聚糖、 β -蒎烯、D-柠檬烯、芝麻酚、3-乙酰基-2,5-二甲基噻吩、马鞭草烯酮。

3.2 数据统计结果分析

多元统计方法在分析过程中能对复杂的数据进行信息整合,消除重叠部分,从不同角度提取简化后的信息,使数据更加准确可靠^[25,26]。本研究在模型构建的过程中,选用 PCCs 对数据进行初步分类,PCCs 为 2 个样本间协方差与标准差的商,可度量 2 个变量之间的相关性,但考虑到 PCCs 无法直观判断数据库中同组样本的相似度,继而结合 PLS-DA 及 HCA 2 种处理模式对复杂数据进一步简化分析。PLS-DA 是多指标综合评价中一种常见的分析方法,它在降维的同时结合了回归模型,并利用一定的判别阈值对回归结果进行判别分析^[27,28];而 HCA 又能依据数据间的相关性对其进行分类,在 PLS-DA 的分类基础上提高不同糖果呼气间的分类精度^[29]。

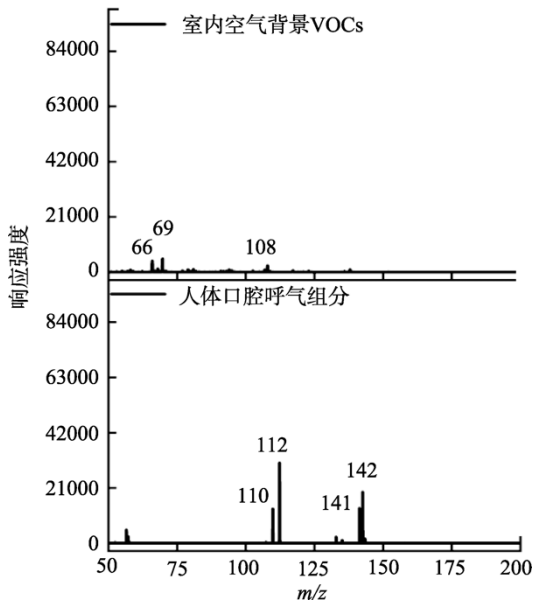


图 2 人体呼出气体谱图与环境空气谱图
Fig.2 Spectra of human exhaled air and hospital atmosphere

表 3 3 种糖果部分挥发性成分的推测组分
Table 3 Speculated components of volatile components in three kinds of candies

糖果种类	物质成分	参考文献
榴莲糖	乙酸乙酯(m/z 88)、2-乙基吡嗪(m/z 108)、丁酸乙酯(m/z 116)、木聚糖(m/z 150)	[22]
柠檬糖	β -蒎烯(m/z 136)、D-柠檬烯(m/z 136)	[23]
薄荷糖	芝麻酚(m/z 138)、3-乙酰基-2,5-二甲基噻吩(m/z 138)、马鞭草烯酮(m/z 150)	[24]

本研究通过提取 20 名志愿者食用 3 种糖果后呼气的特征谱图, 建立 3 组谱图数据库。后续安排志愿者随机食用糖果进行呼气测试, 将呼气测试谱图与 3 组数据库依次进行皮尔逊相关系数计算, 得出 3 组相关系数值, 数值越接近于 1, 则相似度越高, 仪器将自动匹配该组糖果种类。盲测过程中榴莲糖、薄荷糖、柠檬糖的区分度可达 100%。统计 PCCs 的分析结果得出, 3 种糖果呼气具有明显的区分效果。

对 3 组糖果呼气样本进行 PLS-DA 分析, 结果如图 4 所示。样本均在 95% 的置信区间内, 未发现离群样本点, 在不同样品之间的对比中, 3 种糖果的组间分离都较为明显, 同种糖果样本在区间内成群聚集, 表明同一样本具有较好的相似性和稳定性。

图 5 显示的树形图来自 HCA 分类的结果, 纵轴表示不同组间相似度的差值关系, 距离越大则表示差异越明显, 距离越小, 则相似度越高。横轴上, 按集群大小默认值排序, 右侧显示更大的集群。由图可知, HCA 将糖果样本分为两类, 一类是榴莲糖与薄荷糖, 两种糖果纵轴差值更小, 说明两种香型更为相似; 另一类是柠檬糖, 其与榴莲糖、薄荷糖在纵轴上的差值尤为明显, 由此分析, 食用榴莲糖的呼气谱图与柠檬糖/薄荷糖之间存在较大的差异, 此结果能与 PLS-DA 分析相互补充, 进一步说明 SPI-MS 2000 在区分糖果呼气应用中的真实性与有效性。

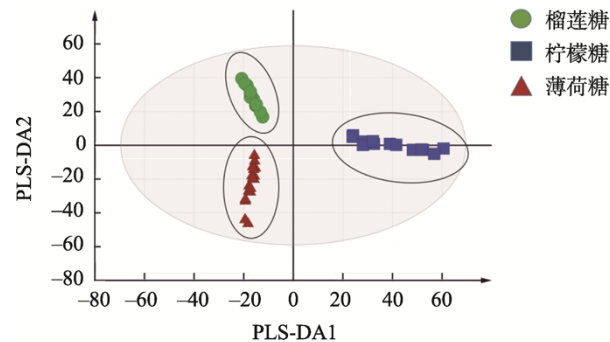


图 4 3 种糖果呼气样本 PLS-DA 分析散点图
Fig.4 Scatter plot of principal component analysis(PLS-DA)of exhaled gas samples after eating 3 candies acquired by SPI-MS 2000

3.3 模型评估

回归预测值与观测值用于度量分类模型的优劣^[30]。图 6 显示的是观察值和预测值的比值。回归曲线的 r^2 表示拟合优度, RMSEP 为预测均方根误差 (root mean square error of prediction), 在模型中相关系数 r^2 越接近于 1, 且 RMSEP 越接近于 0, 则说明模型的稳定性和预测性越好。图中不存在远离回归线 r^2 的异常点, 所有点均在 r^2 附近, 其中, $r^2 = 0.9968$, RMSEE = 0.028, 较高的相关系数和较低的均方根误差, 表明模型拟合效果佳, 分类效果优良。

为防止模型出现过拟合现象, 本研究对样本数据进

行 200 次置换验证, 图 7 为偏最小二乘法判别分析 (PLS-DA)模型置换验证图。其中, R^2 为累计方差值, Q^2 为累积交叉有效性, 一般情况下, $R^2 < 0.5$, $Q^2 < 0$, 则认为模型没有出现拟合^[31]。结果如图 7 显示, $R^2 = 0.343$ 和 $Q^2 = -0.398$, 表明原始模型不存在过度拟合现象, 模型具有较好的预测能力。

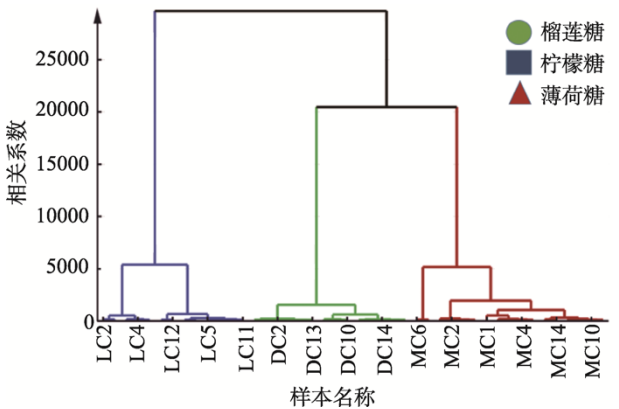


图 5 3 种糖果呼气样本聚类树形图
Fig.5 Hierarchical cluster analysis (HCA) of exhaled gas samples after eating 3 candies acquired by SPI-MS 2000

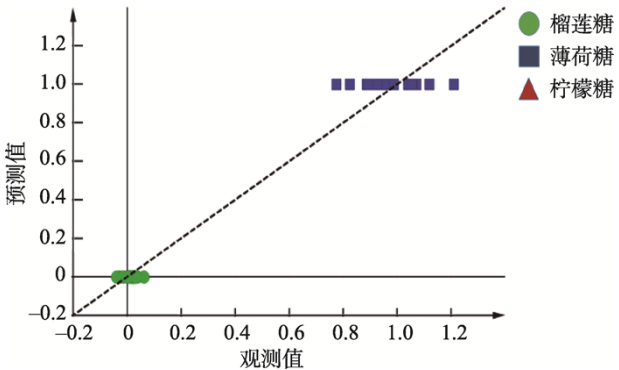


图 6 回归预测值与观测值模型曲线
Fig.6 Regression prediction and observation model curve

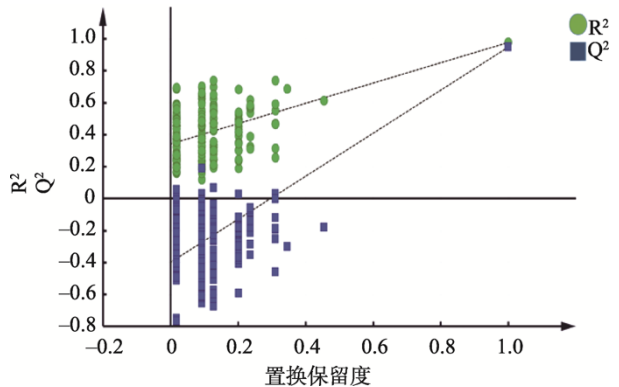


图 7 偏最小二乘法判别分析模型置换验证图
Fig.7 Permutation validation of the PLS-DA model

4 结 论

本研究采用实验室自行研制的 SPI-MS 2000 在线分析了人体食用 3 种糖果后呼出气体的主要成分, 结合多元分析方法, 可以准确地区分人体呼出气体的差异。通过对食用糖果后呼出气的挥发性成分比对定性, 共得到 9 种香精成分, 以特征峰形式表现, 其中榴莲糖 4 种, 柠檬糖 2 种, 薄荷糖 3 种。通过 PCCs、PLS-DA 和 HCA 3 种模型处理得到的结论一致, 能将 3 种糖果明显区分开, 验证模型拟合优度达到 99.7%。本研究选取以上 3 种模型, 从不同角度分析, 相互验证仪器和分析方法的可靠性, 从而构建出一个具有良好的稳定性与预测能力的判别模型, 能用于未知样本的判别。开展新鲜果香型糖果香气成分特征的研究, 一定程度上有助于糖果品质调控定向加工, 为糖果制作工序过程中香精等各项原料投加比例的设计及优化提供了理论依据, 旨在为消费者提供安全、营养且身心愉悦的食品。本研究基于真空紫外单光子电离飞行时间质谱技术建立的痕量物质在线分析方法, 简单、快速、无需任何前处理, 可以快速地分析人体呼出气体的特征成分, 有望成为一种呼出气体的分析和检测的新型诊断手段。

参考文献

- [1] 孙灵霞, 赵改名, 高晓平. 食用香精香料的功能特性及在食品工业中的应用[J]. 肉类研究, 2010, (9): 65–68.
Sun LX, Zhao GM, Gao XP. Functional properties of edible flavors and their application in food industry [J]. Meat Res, 2010, (9): 65–68.
- [2] 陈明爱. 香精香料在糖果生产中的应用[J]. 食品工业, 2002, (3): 37–38.
Chen MA. Application of flavor and fragrance in candy production [J]. Food Ind, 2002, (3): 37–38.
- [3] 徐美月. 糖果中食品香精的应用探讨[J]. 食品安全导刊, 2018, (15): 133.
Xu MY. Application of candy flavor [J]. Chin Food Saf Magaz, 2018, (15): 133.
- [4] 张建成. 食品香精在糖果中的应用[J]. 中国食品工业, 2008, (2): 64.
Zhang JC. Application of food flavor in confectionery [J]. China Food Ind, 2008, (2): 64.
- [5] 武燕玲. 欧洲\东南亚糖果市场新产品发展趋势与香精应用[J]. 中国食品添加剂, 2008, (S1): 306–308.
Wu YL. Development trend of confectionery products and flavor application in Europe\Southeast Asia [J]. Chin Food Addit, 2008, (S1): 306–308.
- [6] 刘谋泉, 孔美兰. 我国功能糖果研究现状及发展趋势[J]. 农产品加工, 2015, (20): 47–50.
Liu MQ, Kong ML. Research status and development trend of functional confectionery in China [J]. Agric Prod Proc, 2015(20): 47–50.
- [7] 王贺阳. 气相色谱技术在食品安全检测中的运用[J]. 食品安全导刊, 2018, (33): 112.
Wang HY. Application of gas chromatography in food safety detection [J]. Chin Food Saf Magaz, 2018, (33): 112.
- [8] Rigling M, Fraatz MA, Trögel S. Aroma investigation of chios mastic gum (*Pistacia lentiscus* variety chia) using headspace gas chromatography combined with olfactory detection and chiral analysis [J]. J Agric Food Chem, 2019, 67(49):13420–13429.
- [9] Xue L, Lei H, Hui Z, *et al.* Direct human breath analysis by secondary nano-esi ultra-high resolution mass spectrometry: Importance of high mass resolution and mass accuracy [J]. Rapid Commun Mass Spectr Rcm, 2016, 31(3): 301–308.
- [10] Buhr K, Ruth SV, Delahunty C. Analysis of volatile flavour compounds by proton transfer reaction-mass spectrometry: Fragmentation patterns and discrimination between isobaric and isomeric compounds [J]. Int J Mass Spectr, 2002, 221(1): 1–7.
- [11] 沈成银, 王鸿梅, 黄超群, 等. 呼气中挥发性硫化物的质子转移反应质谱在线检测[J]. 高等学校化学学报, 2015, 36(2): 236–240.
Shen CY, Wang HM, Huang CQ, *et al.* Proton transfer reaction mass spectrometry for volatile sulfur compounds in exhalation [J]. Chem JChin Univ, 2015, 36(2): 236–240.
- [12] 谭国斌, 麦泽彬, 喻佳俊, 等. 便携式飞行时间质谱仪在汽车尾气在线检测中的应用[J]. 质谱学报, 2016, 37(3): 193–200.
Tan GB, Mai ZB, YU JJ, *et al.* Application of portable time-of-flight mass spectrometer in online vehicle exhaust detection [J]. J Chin Mass Spectr Soc, 2016, 37(3): 193–200.
- [13] Mühlberger F, Streibel T, Wieser J, *et al.* Single photon ionization time-of-flight mass spectrometry with a pulsed electron beam pumped excimer vuv lamp for on-line gas analysis: Setup and first results on cigarette smoke and human breath [J]. Anal Chem, 2005, 77(22): 7408–7414.
- [14] Zhang Y, Shang D. Investigation on the influence of time-of-day on benzene metabolic pharmacokinetics by direct breath analysis in mice [Z]. 2017.
- [15] Wang Y, Jiang J, Hua L, *et al.* High-pressure photon ionization source for TOFMS and its application for online breath analysis [J]. Anal Chem, 2016, 88(18): 9047–9055.
- [16] Martinez-Lozano SP, Kohler M, Brown SA, *et al.* Gauging circadian variation in ketamine metabolism by real-time breath analysis [J]. Chem Commun, 2017, 53(14): 2264–2267.
- [17] Francesco FD, Fuoco R, Trivella MG, *et al.* Breath analysis: Trends in techniques and clinical applications [J]. Microchem J, 2005, 79(1–2): 405–410.
- [18] 王素娟, 段海波, 秦云华, 等. 超高效液相色谱-串联质谱法同时测定食用香精香料中的 1 种甜味剂和 6 种防腐剂[J]. 化学研究与应用, 2018, 3: 415–420.
Wang SJ, Duan HB, Qin YH, *et al.* Simultaneous determination of 1 sweetener and 6 preservatives in edible flavors by super performance liquid Chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Chem Res Appl, 2018, 3: 415–420..
- [19] 陈沛金, 张毅, 肖锋, 等. 高效液相色谱法测定糖果、蜜饯和饮料中 19 种食品添加剂[J]. 食品安全质量检测学报, 2014, (11): 3487–3494.
Chen PJ, Zhang Y, Xiao F, *et al.* Determination of 19 kinds of food additives in candies, preserved fruit and beverages by high performance liquid chromatography [J]. J Food Saf Qual, 2014, (11): 3487–3494.
- [20] 霍蕾, 高伟, 苏海波, 等. 高灵敏 VOCs 在线真空紫外单光子电离飞行时间质谱仪的研制[J]. 质谱学报, 2018, 39(2): 171–179.
Huo L, Gao W, Su HB, *et al.* Development of a highly sensitive VOCs online vacuum ultraviolet single-photon ionization time-of-flight mass

- spectrometer [J]. *Acta Mass Spectr*, 2018, 39(2): 171–179.
- [21] Gao W, Tan GB, Hong Y, *et al.* Development of portable single photon ionization time-of-flight mass spectrometer combined with membrane inlet [J]. *Int J Mass Spectr*, 2013, 334: 8–12.
- [22] 李孟平, 殷飞, 张晓鸣, 等. 榴莲的酶解工艺优化及其制备美拉德反应香料的研究[J]. *食品与生物技术学报*, 2019, 38(5): 23–29.
- Li MP, Yin F, Zhang XM, *et al.* Optimization of enzymatic hydrolysis of durian and preparation of Maillard reaction perfume [J]. *Food Sci Biotechnol*, 2019, 38(5): 23–29.
- [23] 涂勋良, 阳姝婷, 李亚波, 等. 8 个不同柠檬品种果皮香气成分的 GC-MS 分析[J]. *植物科学学报*, 2016, 34(4): 630–636.
- Tu XL, Yang ST, Li YB, *et al.* GC-MS analysis of aroma components of 8 different lemon peel varieties [J]. *Plant Sci J*, 2016, 34(4): 630–636.
- [24] 赵凯, 任瑞芬, 任才, 等. 3 个薄荷材料芳香类化学成分比较[J]. *草原与草坪*, 2018, 1: 31–34.
- Zhao K, Ren RF, Ren C, *et al.* Comparison of aromatic chemical components of three mint materials [J]. *Grassl Turf*, 2018, 1: 31–34.
- [25] Max B, Rantalainen M, Cloarec O, *et al.* OPLS discriminant analysis: Combining the strengths of PLS-DA and SIMCA classification [J]. *J Chemomet*, 2006, 20(8): 341–351.
- [26] Miguel PE, Tenenhaus M. Prediction of clinical outcome with microarray data: A partial least squares discriminant analysis (PLS-DA) approach [J]. *Human Genet*, 2003, 112(5-6): 581–592.
- [27] Mohammad J, Faramarz SE, Zahra B. Combining hierarchical clustering approaches using the PCA method [J]. *Exp Syst Appl*, 2019, 137: 1–10.
- [28] 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 JY. Analysis of metabonomics data-Principal component analysis [J]. *Chin J Clin Pharm Ther*, 2010, 15(5): 481–489.
- [29] Jia WK, Zhao D, Shen T, *et al.* An optimized classification algorithm by BP neural network based on PLS and HCA [J]. *Appl Intell*, 2015, 43(1): 176–191.
- [30] Gervasio P, Susana P, Juan P, *et al.* How to evaluate models: Observed vs. predicted or predicted vs. observed? [J]. *Ecol Model*, 2008, 216(3): 316–322.
- [31] Tang J, Liao X. GC-MS combined with PLS-DA to discriminate the varieties of Xinjiang lavender essential oil [J]. *Comput Appl Chem*, 2014, 31(6): 701–704.

(责任编辑: 韩晓红)

作者简介

吴 思, 硕士, 主要研究方向为质谱仪器开发与应用。

E-mail: xxws541@163.com

高 伟, 副研究员, 主要研究方向为质谱仪器的研发及应用。

E-mail: w.gao@hxmass.com