

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20250106004

引用格式: 杨娟华, 王云帆, 袁亮宏, 等. 基于高分辨质谱法结合化学计量学筛选猪肉储藏过程中风险标志物[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(10): 239-246.

YANG JH, WANG YF, YUAN LH, *et al.* Screening of risk markers in pork storage process based on high resolution mass spectrometry combined with chemometrics [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(10): 239-246. (in Chinese with English abstract).

基于高分辨质谱法结合化学计量学筛选猪肉储藏过程中风险标志物

杨娟华¹, 王云帆^{1*}, 袁亮宏², 徐乐², 杨飞帆², 吴俊华¹, 梁宇聪¹

(1. 中国检验检疫科学研究院粤港澳大湾区研究院, 特殊食品安全研究中心, 中山 528437;

2. 广东省袁记食品集团有限公司, 质量管理中心, 佛山 528315)

摘要: **目的** 基于超高效液相色谱-四极杆-静电场轨道阱高分辨质谱法(ultra performance liquid chromatography-quadrupole-orbitrap high resolution mass spectrometry, UPLC-Q-Orbitrap HRMS)结合化学计量学筛选猪肉储藏过程中风险标志物。**方法** 样品经前处理后, 采用 UPLC-Q-Orbitrap HRMS 对猪肉进行代谢物检测, 获取高精度的色谱和质谱数据, 运用主成分分析(principal component analysis, PCA)进行降维以探索样本间的分布特征, 通过正交偏最小二乘法判别分析(orthogonal partial least squares-discriminant analysis, OPLS-DA)筛选出变量重要性因子(variable importance factor, VIP)值大于 1.0 的差异代谢物。进一步通过 *T* 检验($P<0.05$)评估差异的统计显著性, 并结合倍数变化分析(fold change, $FC>2$ 或 $FC<0.5$)确认最终的关键代谢物。**结果** PCA 结果显示储藏温度显著影响猪肉不同部位(里脊、五花肉、后腿肉)的代谢物分布, 不同温度下样品间在主成分空间中分离良好(总方差 $R^2=0.861$, 预测能力 $Q^2=0.478$)。OPLS-DA 模型进一步优化了组间差异的分离($R^2=0.811$, $Q^2=0.653$), 储藏温度对代谢物丰度和类型的影响更加清晰。真实模型的 R^2 和 Q^2 明显高于置换模型, 验证了分析的可靠性。通过筛选条件($VIP>1$, $P<0.05$, $FC>2$ 或 $FC<0.5$), 进一步结合结构确证, 确定了 N-乙酰腐胺和 6-甲基喹啉为风险标志物。**结论** UPLC-Q-Orbitrap HRMS 结合化学计量学能够有效筛选出猪肉储藏过程中的风险标志物。

关键词: 超高效液相色谱-四极杆-静电场轨道阱高分辨质谱法; 化学计量学; 猪肉; 标志物

Screening of risk markers in pork storage process based on high resolution mass spectrometry combined with chemometrics

YANG Juan-Hua¹, WANG Yun-Fan^{1*}, YUAN Liang-Hong², XU Le², YANG Fei-Fan²,
WU Jun-Hua¹, LIANG Yu-Cong¹

收稿日期: 2025-01-06

基金项目: 广东省科技计划项目(2021B0909050002)

第一作者: 杨娟华(1991—), 女, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。E-mail: jh_young@163.com

*通信作者: 王云帆(1984—), 男, 助理研究员, 主要研究方向为食品质量与安全。E-mail: 460692893@qq.com

(1. Chinese Academy of Inspection and Quarantine Greater Bay Area, Special Food Safety Research Center, Zhongshan 528437, China; 2. Guangdong Yuanji Food Group Co., Ltd., Quality Management Center, Foshan 528315, China)

ABSTRACT: Objective To screen risk markers in the storage process of pork using ultra performance liquid chromatography-quadrupole-orbitrap high resolution mass spectrometry (UPLC-Q-Orbitrap HRMS) combined with chemometrics. **Methods** After sample pretreatment, UPLC-Q-Orbitrap HRMS was employed to detect metabolites in pork, obtaining high precision chromatographic and mass spectrometric data. Principal component analysis (PCA) was applied for dimensionality reduction to explore the distribution characteristics among samples. Orthogonal partial least squares-discriminant analysis (OPLS-DA) was then used to screen differential metabolites with a variable importance factor (VIP)>1.0. The statistical significance of the differences was further evaluated using *T*-tests ($P<0.05$), and the final key metabolites were confirmed by combining fold change analysis (fold change, $FC>2$ or $FC<0.5$). **Results** PCA revealed that storage temperature significantly influenced metabolite distribution in different pork cuts (loin, belly, and ham), with samples under different temperatures showing clear separation in the principal component space (total variance $R^2=0.861$, predictive ability $Q^2=0.478$). The OPLS-DA model further optimized the separation of intergroup differences ($R^2=0.811$, $Q^2=0.653$), making the impact of storage temperature on metabolite abundance and type more evident. The R^2 and Q^2 values of the real model were significantly higher than those of the permutation model, confirming the reliability of the analysis. Through screening conditions (VIP>1, $P<0.05$, $FC>2$ or $FC<0.5$) and structural verification, N-acetylputrescine and 6-methylquinoline were identified as risk markers. **Conclusion** UPLC-Q-Orbitrap HRMS combined with chemometrics effectively screens risk markers in pork during storage.

KEY WORDS: ultra performance liquid chromatography-quadrupole-orbitrap high resolution mass spectrometry; chemometrics; pork; markers

0 引言

猪肉是人们日常生活中重要的动物性食品,我国是目前猪肉消费量最大的国家,生猪产量以及猪肉进口量都排在全球前列^[1]。劣变在猪肉屠宰后即开始,生猪屠宰后细胞发生着活跃的生物学过程,猪肉含有多种蛋白酶和脂肪酶仍可以继续活动,分解猪肉中的蛋白质和脂质,产生多肽、游离氨基酸和脂肪酸等,导致质量和风味的损失^[2-3]。此外,猪肉在运输、贮藏、加工和消费的过程中,由于保存条件、保存时间等环境因素以及自身因素等导致其新鲜度不断降低,甚至腐败变质,产生有毒有害的化学产物,安全风险增加^[4-5]。

目前,传统的猪肉新鲜度评价多集中于感官检测^[6-7]、理化指标测定^[8-10]、微生物学指标检验^[11-13]等方法,然而,这些方法中的大多数具有明显的缺点,例如存在主观性强,检测耗时长,精度不足。亟需探究关键的劣变风险标志物来评价猪肉的新鲜度,为猪肉产业链在食品安全管理和风险防控领域提供有效的技术支持和决策指导,因此,利用代谢组学分析挖掘高效的风险标志物来快速准确评估猪肉新鲜度具有重要的理论意义与经济价值。

超高效液相色谱-四极杆-静电场轨道阱高分辨质谱法(ultra performance liquid chromatography-quadrupole-orbitrap high resolution mass spectrometry, UPLC-Q-Orbitrap HRMS)可以根据不同的检测需求,灵活选择色谱分离和质谱分析

模式,从而满足多样化的分析要求,具有样本预处理简单、数据量丰富、选择性高、灵敏度高等优点,在食品分析领域应用广泛^[14-17]。近年来,针对海量数据挖掘与处理、分析信号的提取和分析方面,化学计量学作为一种强大的手段,解决了食品分析中现代仪器数据多维化、复杂化的难题,已广泛应用于产地溯源、食品掺假鉴别等相关领域^[18-21]。目前,UPLC-Q-Orbitrap HRMS与化学计量学的结合主要应用在风味变化、真伪鉴别、物种鉴别、药物残留筛查等领域,例如,WINDARSIH等^[22]利用超高效液相色谱-质谱法结合化学计量学检测牛肉丸中的掺假物质,HU等^[23]通过基于气相色谱-四极杆-飞行时间质谱法和UPLC-Q-Orbitrap质谱法的代谢组学和化学计量学区分3种商业金枪鱼物种,刘佳等^[24]利用超高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱组合化学计量学方法快速筛查肉中109种药物残留,而在猪肉储藏过程中评价新鲜度的风险标志物筛选方面鲜见报道。本研究以猪肉为研究对象,采用UPLC-Q-Orbitrap HRMS对猪肉进行分析,并结合化学计量学筛选出猪肉在储藏过程中潜在的风险标志物,为猪肉的质量控制和市场上猪肉储藏条件优化提供相关依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

甲醇、乙腈(色谱纯,美国 Thermo Fisher Scientific 公司); 甲酸(色谱纯,北京百灵威科技有限公司); 一次性注

射器(2 mL)及滤膜(美国 Welch 公司)。

1.2 仪器与设备

Q-Exactive 超高效液相色谱-四极杆/静电场轨道阱高分辨率质谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司); ACQUITY UPLC BEH C₁₈ 色谱柱(2.1 mm×100 mm, 1.7 μm, 美国 Waters 公司); Milli-R04 纯水仪(德国 Millipore 公司); XP105DR 分析天平(精度 0.01 mg, 梅特勒-托利多上海有限公司); VM-6 涡旋振荡器(北京五洲东方科技发展有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品前处理

猪肉购于猪肉交易市场, 脊膘、五花肉和后腿肉样品在-20 °C(冷冻)、4 °C(冷藏)和 40 °C(高温储藏)3 种条件下存放 5 d, 并与初始状态进行对比分析。差异代谢物的动态变化规律研究中脊膘、五花肉和后腿肉样品在 4 °C(低温)、25 °C(中温)和 40 °C(高温)3 种条件下分别存放 0、1、2、3、5、7、9、12、15 d 进行对比分析。

猪肉样品处理与脂质提取流程: 称取 5 g 样品经冷冻研磨后使用 20 mL 甲醇-乙腈-水(4:1:1, V:V:V)提取, 低温超声提取 30 min, 离心 10 min 后取上清液氮吹至干燥, 1 mL 乙腈-水(1:1, V:V)溶液复溶, 低温离心 5 min (10000 r/min, 4 °C), 取上清液过 0.22 μm 有机系针式滤膜, 待测。

1.3.2 色谱条件

流动相: A: 水[0.1%甲酸(V:V)]; B: 甲醇[0.1%甲酸(V:V)]; 柱温: 40 °C; 进样体积: 5 μL; 流速: 0.4 mL/min; 洗针液: 异丙醇:水(1:9, V:V)。转换阀: 在 0.5~12.0 min 之间将洗脱液切换至质谱检测器, 0.5 min 之前和 12.0 min 之后洗脱液切换至废液。梯度洗脱程序见表 1 所示。

表 1 UPLC-Q-Orbitrap 梯度洗脱程序
Table 1 Gradient elution program of UPLC-Q-Orbitrap

运行时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0.0	95	5
0.5	95	5
10.0	0	100
12.0	0	100
12.5	95	5
15.0	95	5

1.3.3 质谱条件

采用 Q Exactive 系列质谱仪 Full MS-ddMS² 模式进行样本一级、二级谱图的采集。分别采用电喷雾电离(electrospray ionization, ESI)正离子和负离子模式进行检测。采用 Full MS-ddms² 数据扫描模式, 正/负模式各扫一次, 得到各混合标准工作液的总离子流色谱图。

质量扫描范围 m/z : 100~1500, 离子喷雾电压±3500 V, 鞘气 45 psi, 辅助加热气 15 psi, 辅助加热温度 350 °C, 离

子源加热温度 350 °C, 10~20–30 V 循环碰撞能, MS1 分辨率 70000, MS2 分辨率 17500, 顶点激发 1~4 s, 目标离子数为 $1e^6$ 。

1.4 数据处理和差异标志物的鉴定

首先, 使用 Xcalibur 3.0 软件对采集的质谱数据进行色谱峰提取、峰对齐, 利用 mzCloud 数据库进行代谢物鉴定, 分别在正离子模式和负离子模式下鉴定出 8928 个和 7165 个代谢物。随后将数据导入 SIMCA 17.1 进行化学计量学分析, 采用主成分分析(principal component analysis, PCA)进行降维以探索样本间的分布特征, 并通过正交偏最小二乘法判别分析(orthogonal partial least squares-discriminant analysis, OPLS-DA)筛选出变量重要性因子(variable importance factor, VIP)值大于 1.0 的差异代谢物。进一步通过 T 检验($P<0.05$)评估差异的统计显著性, 并结合倍数变化(fold change, FC>2 或 FC<0.5)分析确认最终的关键代谢物。

2 结果与分析

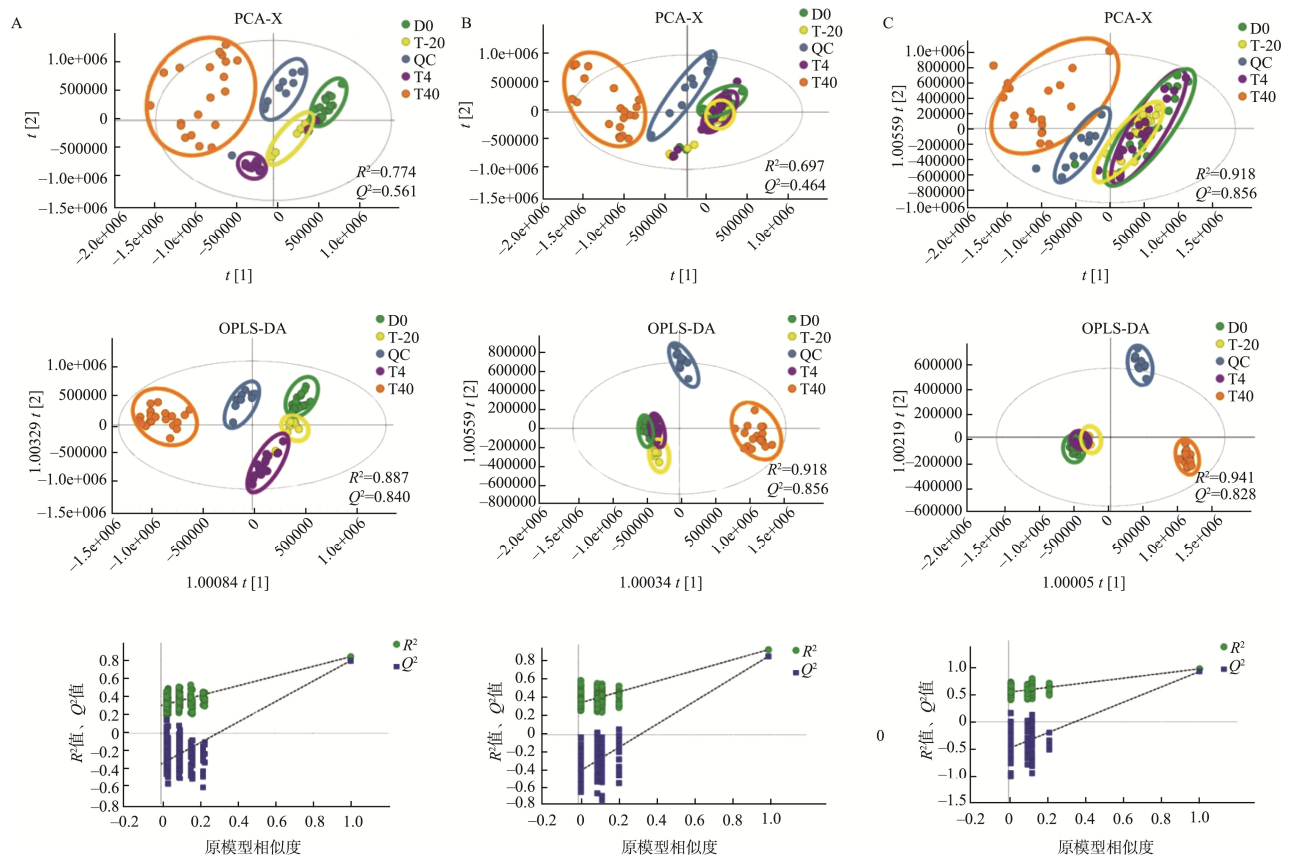
2.1 化学计量学分析

PCA 作为无监督模型, 对获得的原始数据进行降维处理, 可将无序数据转变为有序信息^[25]。OPLS-DA 是一种有监督的模型, 解释了导致 2 组之间显著差异的相关代谢物信息, 消除了与分类不相关的噪音信息^[26]。本研究基于 PCA 和 OPLS-DA 模型, 揭示了猪肉不同部位(里脊、五花肉、后腿肉)在储藏过程中的代谢特征差异。

基于所有检测到的代谢物进行 PCA 和 OPLS-DA 分析, 同时区分不同部位的猪肉(里脊、五花、后腿), 以探讨不同部位在储藏条件下的代谢变化差异, 并通过置换检验验证模型稳定性。图 1 显示, PCA 中各组样本间有一定分离, 但存在部分重叠, 表明其区分能力有限; 而通过 OPLS-DA 进一步优化后, 各组样本间完全分离, 模型稳定性和预测能力显著增强, 交叉验证表明模型不存在过拟合现象。

通过对里脊、五花肉和后腿肉 3 种部位的代谢物分析(图 2), 由图 2A 发现各部位代谢物具有显著的特异性和交集。VIP 值分布结果显示, VIP>1 的代谢物数量在不同部位之间有所差异, 其中五花肉样品的 VIP>1 代谢物最多(1237 个), 其次为后腿肉(1196 个), 里脊肉最少(1106 个)。VIP 值的分布表明不同部位的代谢物具有显著特异性, 这为后续标志物筛选提供了基础。

图 2B 韦恩图代表了标志物在 3 种样品间的交集与特异性: 3 种部位(里脊、五花肉、后腿肉)之间有 732 个共同差异代谢物, 这些是可能的稳定性标志物。五花肉具有 247 个特异性代谢物, 里脊和后腿肉分别为 161 个和 241 个。部位特异性的分布说明不同部位代谢特征明显, 有助于通过代谢物分析区分储存过程中猪肉的具体部位。



注: A. 里脊; B. 五花; C. 后腿。D0: 原始状态; T-20: 冷冻-20 °C; QC: 质检; T4: 冷藏 4 °C; T40: 高温储藏 40 °C。

图 1 不同部位猪肉样品在不同储存条件下的 PCA 与 OPLS-DA 分析

Fig.1 PCA and OPLS-DA analysis of pork samples from different parts under different storage conditions

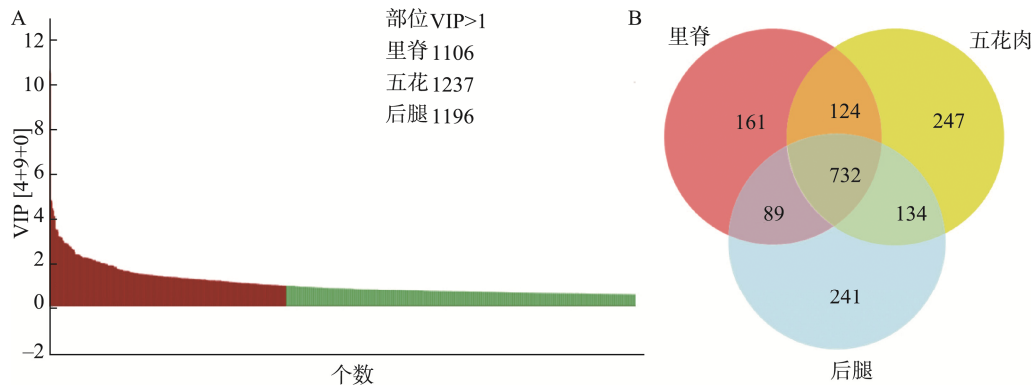


图 2 VIP 值筛选(A)与差异代谢物的部位分布(B)

Fig.2 Screening of VIP value (A) and site distribution of differential metabolites (B)

基于筛选出的 732 个标志物重新构建 PCA 和 OPLS-DA 模型, 不再区分猪肉部位, 而是将所有部位的样本混合进行分析, 以探讨储藏温度(4、-20、40 °C)和储藏时间对猪肉代谢物变化的整体影响, 并利用 VIP 值和 FC 进一步筛选差异代谢物。通过 PCA-X 和 OPLS-DA 模型(图 3), 成功区分了不同储藏条件下的样品(D0: 初始样品、T4、T-20、T40)以及 QC。PCA 显示, 储藏温度显著影响样品的代谢物分布, 不同温度下样品间在主成分空间中分

离良好($R^2=0.861$, $Q^2=0.478$)。OPLS-DA 模型进一步优化了组间差异的分离($R^2=0.811$, $Q^2=0.653$), 储藏温度对代谢物丰度和类型的影响更加清晰。

置换检验结果表明, 模型具有较强的预测能力, 无过拟合现象。真实模型的 R^2 和 Q^2 明显高于置换模型, 验证了分析的可靠性。这一结果表明, 储藏温度会显著影响猪肉代谢物的变化规律, 不同温度的样品代谢特征可以被有效区分。通过筛选条件($VIP>1$, $P<0.05$, $FC>2$ 或 $FC<0.5$), 最终从

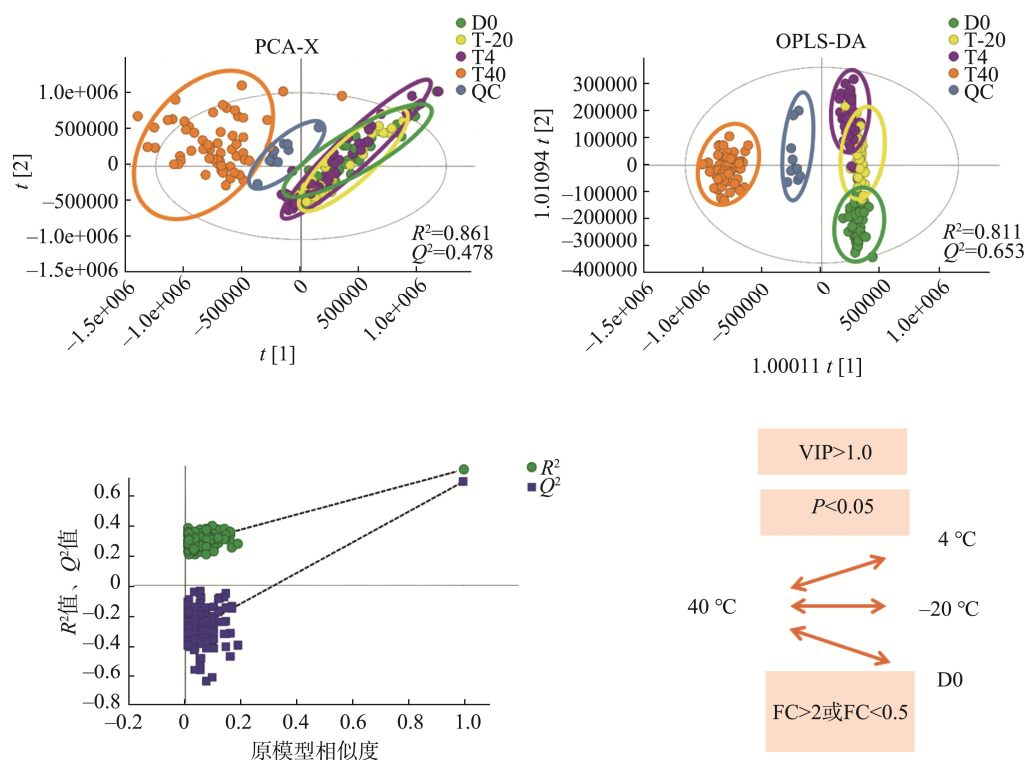


图 3 储存时间和温度对猪肉代谢物变化的影响分析

Fig.3 Analysis of the effects of storage time and temperature on metabolite changes in pork

各储藏条件样品中鉴定出多个显著差异代谢物。VIP 值分布表明, 差异代谢物的贡献主要集中于特定温度组, 而不同温度下代谢物的特异性和丰度变化进一步支持储藏条件对代谢物特征的显著影响。

2.2 差异标志物的鉴定与筛选

基于多层次数据分析, 采用 OPLS-DA 筛选储藏条件下显著差异的代谢物(VIP>1.0), 并结合双侧独立样本 T 检验($P<0.05$)及倍数变化(FC>2 或 FC<0.5)进一步确认关键代谢物。表 2 展示了猪肉样品中筛选出的主要差异代谢物及其对应的质谱特征和化学结构, 包括 N-乙酰腐胺和 6-甲基喹啉。进一步通过标准品比对其结构准确性, 包括保留时间(retention time, RT)对比、母离子和二级质谱碎片(MS/MS)信息匹配。由于基质效应、流动相组成及仪器状态等因素, 液相色谱-质谱联用技术(liquid chromatography-mass spectrometry, LC-MS)分析中同一化合物的 RT 可能发生轻微漂移, 因此在鉴定过程中不仅依赖于保留时间, 还结合母离子匹配和二级碎片信息比对, 确保结构特征高度一致, 从而提高鉴定的准确性。图 4A 中 N-乙酰腐胺和图 4B 中 6-甲基喹啉的保留时间及二级碎片谱图显示出一致性, 进一步验证了其准确鉴定。这表明, 在 UPLC-Q-Orbitrap HRMS 分析中, 这两种差异代谢物的信号清晰、重复性好, 可作为差异标志物。

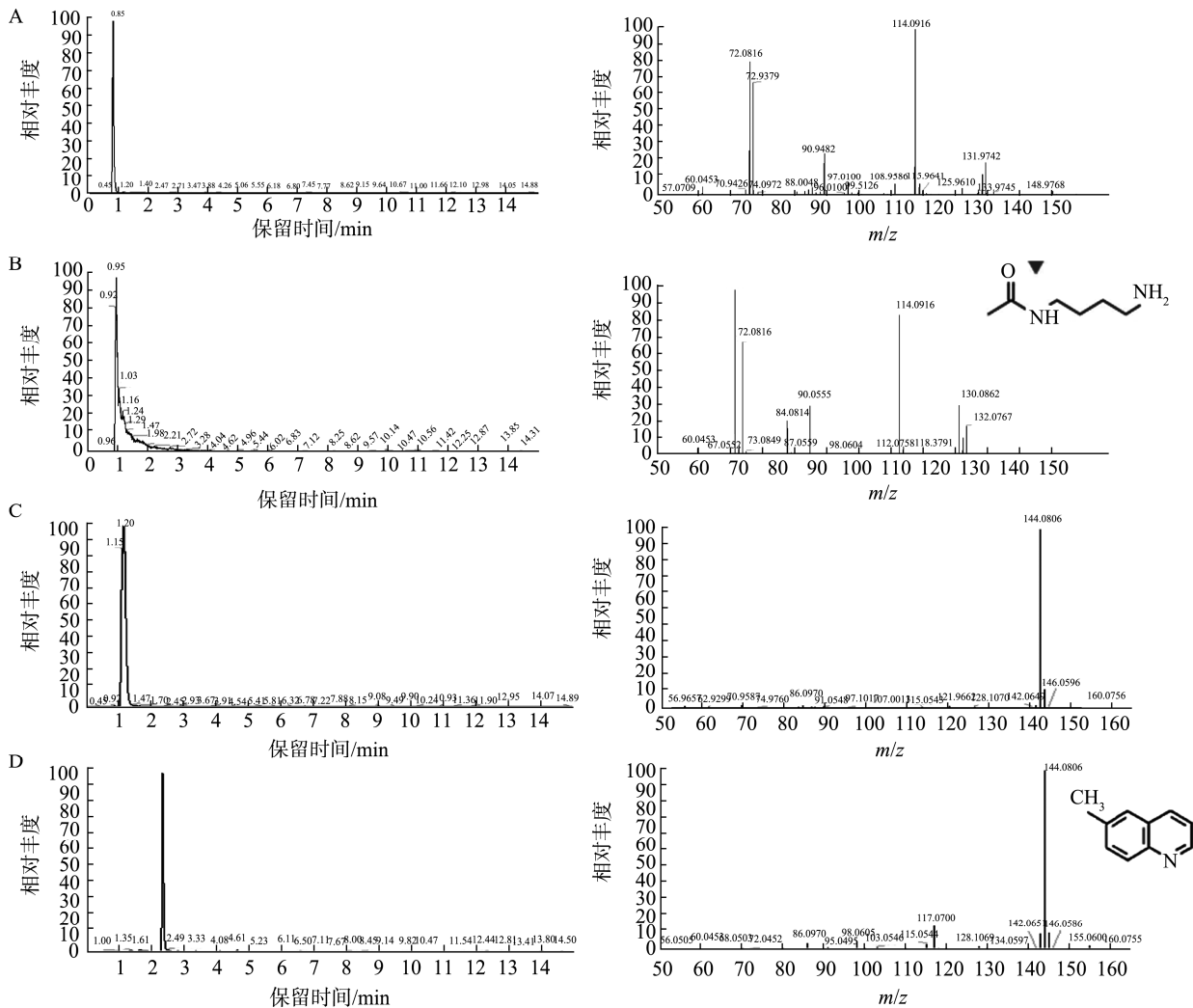
表 2 差异代谢物

Table 2 Differential metabolites

代谢物	分子式	相对分子质量	电离模式
异戊胺	$C_5H_{13}N$	88.11258	[M+H] ⁺ 1
DL-异亮氨酸	$C_6H_{13}NO_2$	132.10195	[M+H] ⁺ 1
甲酰乙内脲	$C_4H_6N_2O_2$	115.05063	[M+H] ⁺ 1
N-乙酰腐胺	$C_6H_{14}N_2O$	131.11766	[M+H] ⁺ 1
苯乙酮	C_8H_8O	121.06504	[M+H] ⁺ 1
6-甲基喹啉	$C_{10}H_9N$	144.08043	[M+H] ⁺ 1
1,3-丙二胺	$C_3H_{14}N_2$	103.12331	[M+H] ⁺ 1
N,N-二甲基丙烯酰胺	$C_8H_{15}NO$	186.11348	[M+FA-H] ⁻ 1
N-乙酰基-L-苯丙酸乙酯	$C_{13}H_{17}NO_3$	234.11324	[M-H] ⁻ 1

乙酰腐胺属于腐胺衍生物, 其生成过程与蛋白质降解和氨基酸脱羧有关^[27]。在猪肉储藏过程中, 腐胺可通过转氨酶反应生成 N-乙酰腐胺, 这种代谢过程与微生物的活性密切相关^[28]。N-乙酰腐胺的高丰度表明样品在储藏条件下存在显著的蛋白质降解和微生物活性增加^[29]。通过质谱检测, 其电离模式为[M+H]⁺, 分子量为 131.11766, 碎片离子特征明确, 支持其作为腐败标志物的潜力。

6-甲基喹啉是一种具有生物活性的代谢物, 具有抗菌、抗病毒等多种作用^[30]。在储藏过程中, 其生成与脂肪氧化和氨基酸降解相关^[31-32]。质谱检测结果表明, 6-甲基喹啉的



注: A、B 分别为 N-乙酰腐胺标准品与实际样品的保留时间对比图和二级质谱碎片信息匹配图; C、D 分别为 6-甲基喹啉的标准品与实际样品的保留时间对比图和二级质谱碎片信息匹配图。

图 4 关键差异代谢物及其二级碎片信息

Fig.4 Key differential metabolites and their secondary fragment information

电离模式为 $[M+H]^+$, 分子量为 144.08043, 具有稳定的二级碎片特征。这表明 6-甲基喹啉可能在储藏过程中反映了脂肪氧化和微生物活动的累积效应, 其浓度变化可以作为储藏温度和时间的指标。

图 5 展示了两个关键代谢标志物——6-甲基喹啉和 N-乙酰腐胺在不同储藏温度和时间下的浓度变化规律: (1) 6-甲基喹啉随着储藏天数的增加, 其浓度在不同温度条件下均表现为持续增长, 尤其是在高温(T40)组中增长最为显著。低温组(T4)中浓度变化较小且增长缓慢。(2) N-乙酰腐胺浓度在储藏初期(D0~D3)迅速增加, 随后在高温条件(T40)下呈现持续增长趋势, 而在低温条件(T4)下浓度变化趋于平稳。

2.2.1 储藏温度显著影响标志物的生成

高温条件(T40): 在里脊、五花肉和后腿肉 3 个部位中, 标志物浓度增长迅速且波动较大, 说明高温储藏加剧了脂质氧化

和蛋白质降解反应, 导致 6-甲基喹啉和 N-乙酰腐胺大量生成。

中温条件(T25): 标志物浓度的增长趋势介于 T40 和 T4 之间, 表明中温储藏对代谢过程有一定促进作用, 但未达到高温条件的强度。

低温条件(T4): 标志物浓度变化较小, 说明低温能够有效抑制劣变代谢反应的发生。

2.2.2 部位间代谢物的生成差异

(1) 里脊肉(低脂肪)

6-甲基喹啉: 在整个储藏过程中浓度变化较小, 即使在高温下(T40 组), 其增长速率也低于五花肉和后腿肉。这可能是由于里脊肉的脂肪含量较低, 脂质氧化的初始底物较少, 导致 6-甲基喹啉的生成受限。

N-乙酰腐胺: 尽管里脊肉蛋白质含量较高, 但其氨基酸降解途径可能受到蛋白酶活性和基质环境的影响, 因此 N-乙酰腐胺的积累相较于五花肉有所减缓。

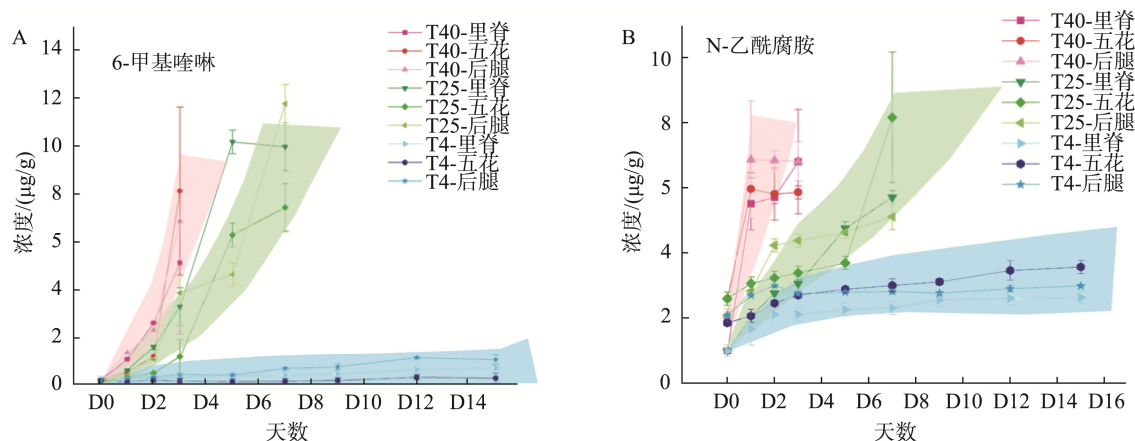


图 5 差异代谢物(6-甲基喹啉和 N-乙酰腐胺)的动态变化规律
Fig.5 Dynamic changes of differential metabolites (6-methylquinoline and N-acetylputrescine)

(2) 五花肉(高脂肪)

6-甲基喹啉: 在高温(T40)和中温(T25)下的增长最为明显, 表明脂肪氧化反应更为活跃。此外, 五花肉的脂肪含量更高, 可能促进了更多脂肪降解中间产物的形成, 加速 6-甲基喹啉的生成。

N-乙酰腐胺: 其浓度增长幅度大于里脊肉, 这可能是由于五花肉在高温下脂肪降解与蛋白质降解相互作用, 使得代谢通路更为活跃。

(3) 后腿肉(中等脂肪)

6-甲基喹啉和 N-乙酰腐胺的生成趋势均介于里脊和五花肉之间, 符合中等脂肪和蛋白质含量对代谢速率的影响。这表明该部位的脂肪氧化和氨基酸降解途径均较为均衡, 导致代谢物生成速率适中。

2.2.3 储藏时间显著影响标志物的生成

早期(D0~D3): 标志物浓度迅速上升, 尤其是 N-乙酰腐胺, 这可能与初期蛋白质降解加速、氨基酸脱羧反应活跃有关。

中后期(D5~D15): 6-甲基喹啉的浓度增长显著, 这表明脂质氧化在储藏后期成为主要代谢路径。

6-甲基喹啉和 N-乙酰腐胺在猪肉储藏过程中表现出明显的温度和时间依赖性, 是猪肉品质劣变的敏感指标。低温显著抑制了劣变相关代谢物的生成, 验证了低温储藏对延缓食品腐败的有效性。不同脂肪含量肉的管理策略: 根据不同脂肪含量肉类代谢物生成的差异, 未来可针对脂肪含量较高的肉类采取更严格的储藏条件。

3 结论

本研究基于 UPLC-Q-Orbitrap HRMS 结合化学计量学的分析方法, 筛选出了猪肉储藏过程中的两种关键风险标志物 6-甲基喹啉和 N-乙酰腐胺。对两者的含量随着不同温度下的储存天数的变化规律进行了研究。结果表明, 6-甲基喹啉和 N-乙酰腐胺的含量在不同温度下均随着储存天数

的增加而不断增加, 低温组的变化趋势相对较小, 高温组中标志物的含量随着时间增加迅速增加, 说明猪肉的劣变与其储存温度相关, 低温储存条件下可有效抑制其劣变。未来的研究中, 将继续通过对生物标志物的准确定量, 用于评估猪肉的劣变程度, 为猪肉储藏优化提供科学依据。

参考文献

- [1] 金语泽, 贾昕为, 赖望峰, 等. 大数据技术在猪肉价格预测与调控上的探索与应用[J]. 农业大数据学报, 2023, 5(1): 126–134.
JIN YZ, JIA XW, LAI WF, *et al.* Exploration and application of big data technology in pork price prediction and regulation [J]. Journal of Agricultural Big Data, 2023, 5(1): 126–134.
- [2] ZHANG T, DING H, CHEN L, *et al.* Characterization of chilled chicken spoilage using an integrated microbiome and metabolomics analysis [J]. Food Research International, 2021, 144: 110328.
- [3] SILVA CMG, GLORIA MBA. Bioactive amines in chicken breast and thigh after slaughter and during storage at 4±1°C and in chicken-based meat products [J]. Food Chemistry, 2002, 78(2): 241–248.
- [4] GU MH, LI C, CHEN L, *et al.* Insight from untargeted metabolomics: Revealing the potential marker compounds changes in refrigerated pork based on random forests machine learning algorithm [J]. Food Chemistry, 2023, 424: 136341.
- [5] GU MH, LI C, SU YY, *et al.* Novel insights from protein degradation: Deciphering the dynamic evolution of biogenic amines as a quality indicator in pork during storage [J]. Food Research International. 2023, 167: 112684.
- [6] 何玉. 猪肉新鲜度的综合检验[J]. 四川畜牧兽医, 2000, 27(3): 17.
HE Y. Comprehensive inspection of pork freshness [J]. Sichuan Animal & Veterinary Sciences, 2000, 27(3): 17.
- [7] 胡全福. 浅述市销猪肉新鲜度的检测技术[J]. 肉品卫生, 2005, 2(2): 17–18.
HU QF. A brief discussion on the detection technology of fresh pork in the market [J]. Meat Hygiene, 2005, 2(2): 17–18.
- [8] 孙明珠, 张晶, 王敏. 冻猪肉挥发性盐基氮的测定[J]. 肉类工业, 1998(1): 33–34.
SUN MZ, ZHANG J, WANG M. Determination of volatile basic nitrogen

- in frozen pork [J]. *Meat Industry*, 1998, 1(1): 33–34.
- [9] 徐桂花, 潘太安. 猪肉新鲜度检验研究[J]. *宁夏农学院学报*, 1993, 14(3): 44–48.
XU GH, PAN TAN. Study on the inspection of pork freshness [J]. *Journal of Agricultural Sciences*, 1993, 14(3): 44–48.
- [10] 邵金良, 杨芳, 杜丽娟, 等. 肉与肉制品中挥发性盐基氮测定方法的改进[J]. *肉类研究*, 2009, 23(10): 58–60.
SHAO JL, YANG F, DU LJ, *et al.* Improvement of the determination method for volatile basic nitrogen in meat and meat products [J]. *Meat Research*, 2009, 23(10): 58–60.
- [11] 王长远, 马万龙, 姜昱男. 猪肉新鲜度的检测及肉质综合评定[J]. *农产品加工*, 2007(10): 75–77.
WANG CL, MA WL, JIANG YN. Detection of pork freshness and comprehensive evaluation of meat quality [J]. *Farm Products Processing*, 2007, 10(10): 75–77.
- [12] 王登临, 宋秉生. 猪肉新鲜度与微生物学指标的相关性研究[J]. *甘肃畜牧兽医*, 1999, 29(4): 1.
WANG DL, SONG BS. Correlation study between pork freshness and microbiological indicators [J]. *Gansu Animal Husbandry and Veterinary*, 1999, 29(4): 1.
- [13] 林亚青, 房子舒. 猪肉新鲜度检测方法综述[J]. *肉类研究*, 2011, 25(5): 25.
LIN YQ, FANG ZS. A review of pork freshness detection methods [J]. *Meat Research*, 2011, 25(5): 25.
- [14] SHU LX, ZHANG SM, QIU HX, *et al.* Rapid classification and identification of chemical components in three different *Zanthoxylum* species by ultra-high-performance-liquid chromatography quadrupole-orbitrap-mass spectrometry [J]. *Journal of Separation Science*, 2024, 47(3): 2300670.
- [15] FAN SF, REN XW, SHI GH, *et al.* Determination of 28 food safety risk factors in novel foods by ultra-high performance liquid chromatography-quadrupole/orbitrap high resolution mass spectrometry [Z]. 2024.
- [16] SHI YJ, ZHANG YL, ZHANG L. Rapid determination of 48 stimulant residues in milk and dairy products by high-performance liquid chromatography coupled with quadrupole/orbitrap high-resolution mass spectrometry [J]. *Chemical Papers*, 2023, 77(9): 5237–5258.
- [17] WANG JQ, ZHAO WT, GUO WP, *et al.* Simultaneous screening and analysis of 155 veterinary drugs in livestock foods using ultra-high performance liquid chromatography tandem quadrupole linear-ion-trap mass spectrometry [J]. *Food Chemistry*, 2022, 393: 133260.
- [18] LUČIĆ M, ŠPIKA MJ, MIKAC N, *et al.* Traceability of Croatian extra virgin olive oils to the provenance soils by multielement and carbon isotope composition and chemometrics [J]. *Food Chemistry*, 2023, 30: 424.
- [19] KUMARI L, TRIPATHY SS. Elemental composition and contaminants of saffron from different origins and geographical discrimination using chemometrics [J]. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 2024, 41(7): 715–729.
- [20] RODIONOVA OY, OLIVERI P, MALEGORI C, *et al.* Chemometrics as an efficient tool for food authentication: Golden pillars for building reliable models [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2024, 147: 12.
- [21] KARABAGIAS I. Food authentication and adulteration control based on metrics data of foods and chemometrics [J]. *European Food Research & Technology*, 2024, 250(5). DOI: 10.1007/s00217-024-04477-0
- [22] WINDARSIH A, BAKAR NKA, ROHMAN A, *et al.* Analysis of dog meat adulteration in beef meatballs using non-targeted UHPLC-Orbitrap HRMS metabolomics and chemometrics for halal authentication study [J]. *Analytical Sciences*, 2024, 2024, 40(3): 385–397.
- [23] HU L, ZHU Y, ZHANG HW, *et al.* Differentiation of three commercial tuna species through GC-Q-TOF and UPLC-Q/Orbitrap mass spectrometry-based metabolomics and chemometrics [J]. *Food Chemistry*, 2024, 15: 452.
- [24] 刘佳, 高丽娟, 王颖, 等. 超高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱组合化学计量学方法快速筛查肉中 109 种药物残留[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(17): 5638–5649.
LIU J, GAO LJ, WANG Y, *et al.* Rapid screening of 109 kinds of drug residues in meat by ultra performance liquid chromatography-quadrupole-time of flight-mass spectrometry combined with chemometrics [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2022, 13(17): 5638–5649.
- [25] LI Y, QUAN W, WANG JH, *et al.* Effects of ten vegetable oils on heterocyclic amine profiles in roasted beef patties using UPLC-MS/MS combined with principal component analysis [J]. *Food Chemistry*, 2021, 34: 128996.
- [26] THÉVENOT EA, ROUX A, XU Y, *et al.* Analysis of the human adult urinary metabolome variations with age, body mass index, and gender by implementing a comprehensive workflow for univariate and OPLS statistical analyses [J]. *Journal of Proteome Research*, 2015, 14(8): 3322–3335.
- [27] 何璇, 马堃, 哈斯, 等. 食品中生物胺形成与抑制的研究进展[J]. *食品与发酵工业*, 2021, 47(18): 294–300.
HE X, MA K, HA S, *et al.* Research progress on the formation and inhibition of biogenic amines in food [J]. *Food and Fermentation Industries*, 2021, 47(18): 294–300.
- [28] 杨春婷, 赵晓娟, 白卫东. 肉类中的生物胺形成及其在肉类新鲜度评价中的应用研究进展[J]. *肉类研究*, 2017(1): 5.
YANG CT, ZHAO XJ, BAI WD. Advances in the formation of biogenic amines in meat and their application in the evaluation of meat freshness [J]. *Meat Research*, 2017(1): 5.
- [29] 马艳莉, 席晓丽, 李大伟, 等. 白方腐乳开盖后储藏过程中生物胺和理化指标的变化[J]. *食品工业科技*, 2020, 41(22): 5.
MA YL, XI XL, LI DW, *et al.* Changes of biogenic amines and physicochemical characteristics during the storage of white sufu with open-lid [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2020, 41(22): 5.
- [30] MOOR LFE, VASCONCELOS TRA, REIS RDR, *et al.* Quinoline: An attractive scaffold in drug design [J]. *Mini Reviews in Medicinal Chemistry*, 2021, 21(16): 2209–2226.
- [31] 赵冰, 张顺亮, 李素, 等. 脂肪氧化对肌原纤维蛋白氧化及其结构和功能性质的影响[J]. *食品科学*, 2018, 39(5): 40–46.
ZHAO B, ZHANG SL, LI S, *et al.* Effect of lipid oxidation on myofibrillar protein oxidation, structure and functional characteristics [J]. *Food Science*, 2018, 39(5): 40–46.
- [32] 刘楠, 崔柯鑫, 孙永, 等. 食品中脂肪氧化产生的活泼羰基化合物研究进展[J]. *食品工业科技*, 2022, 43(17): 466–473.
LIU N, CUI KX, SUN Y, *et al.* Research progress of active carbonyl compounds produced by oxidation of fats in food [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2022, 43(17): 466–473.

(责任编辑: 韩晓红 于梦娇)