

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20241025009

引用格式: 徐婧婧, 吴肖肖, 蒋迪尧, 等. 顶空箭形固相微萃取-气相色谱-质谱法测定食盐中 9 种短链脂肪酸[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(7): 248–254.

XU JJ, WU XX, JIANG DY, *et al.* Determination of 9 kinds of short-chain fatty acids in salt by headspace solid phase microextraction arrow-gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(7): 248–254. (in Chinese with English abstract).

顶空箭形固相微萃取-气相色谱-质谱法测定 食盐中 9 种短链脂肪酸

徐婧婧¹, 吴肖肖^{1*}, 蒋迪尧¹, 张 驰¹, 褚兰玲², 纪晗旭¹

[1. 南京市产品质量监督检验院(南京市质量发展与先进技术应用研究院), 国家市场监督管理总局重点实验室(生物毒素分析与评价), 南京 210019; 2. 南京林业大学轻工与食品学院, 南京 210037]

摘要: 目的 建立顶空箭形固相微萃取-气相色谱-质谱法测定食盐中短链脂肪酸的定性和定量分析方法。**方法** 在食盐样品中加入磷酸溶液, 基于箭形固相微萃取技术对短链脂肪酸进行萃取富集, 探究了萃取头、萃取温度、萃取时间、孵育时间对萃取效果的影响, 目标物用气相色谱-质谱法检测, 外标法定量。**结果** 萃取头 100 μm Polyacrylate 对短链脂肪酸有较好的选择性, 在萃取温度 40 $^{\circ}\text{C}$ 、时间 30 min, 解析时间 5 min, 孵育时间 20 min 的条件下, 9 种短链脂肪酸线性关系良好, 相关系数大于 0.995, 检出限为 0.25–25.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 回收率为 92.2%–100.1%, 相对标准偏差为 1.4%–9.4%。**结论** 本研究建立的食盐中短链脂肪酸的分析方法样品制备简单, 灵敏度高, 回收率和稳定性好, 适用于食盐中短链脂肪酸的检测。

关键词: 食盐; 短链脂肪酸; 顶空固相微萃取; 气相色谱-质谱法

Determination of 9 kinds of short-chain fatty acids in salt by headspace solid phase microextraction arrow-gas chromatography-mass spectrometry

XU Jing-Jing¹, WU Xiao-Xiao^{1*}, JIANG Di-Yao¹, ZHANG Chi¹, CHU Lan-Ling², JI Han-Xu¹

[1. Key Laboratory of Biotxin Analysis & Assessment, State Administration for Market Regulation, Nanjing Institute of Product Quality Inspection (Nanjing Institute of Quality Development and Advanced Technology Application), Nanjing 210019, China; 2. College of Light Industry and Food, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China]

ABSTRACT: Objective To establish a qualitative and quantitative analytical method for determination of short-chain fatty acids in table salt using headspace solid phase microextraction arrow-gas chromatography-mass spectrometry. **Methods** A phosphoric acid solution was added to the salt samples, and the headspace solid phase microextraction arrow technique was employed to extract and enrich the short-chain fatty acids. The effects of

收稿日期: 2024-10-25

基金项目: 国家重点研发计划项目(2023YFF1105102); 国家市场监督管理总局科技项目(2022MK160); 江苏省科协青年科技人才托举工程项目(JSTJ-2023-XH007)

第一作者: 徐婧婧(1991—), 女, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: ntxujingjing@126.com

*通信作者: 吴肖肖(1989—), 女, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全检测。E-mail: xiaoxiaowuxxw@163.com

extraction fiber, extraction temperature, extraction time, and incubation time on the extraction efficiency were investigated. The target compounds were detected by gas chromatography-mass spectrometry and quantified using the external standard method. **Results** The 100 μm Polyacrylate extraction fiber demonstrated good selectivity for short-chain fatty acids. Under optimal conditions (extraction temperature of 40 $^{\circ}\text{C}$, extraction time of 30 min, desorption time of 5 min and incubation time of 20 min), the method showed excellent linearity for 9 kinds of short-chain fatty acids, with correlation coefficients greater than 0.995. The limits of detection ranged from 0.25 to 25.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$, the recovery rates were between 92.2% and 100.1%, and the relative standard deviations ranged from 1.4% to 9.4%. **Conclusion** The established method for analyzing short-chain fatty acids in table salt is characterized by simple sample preparation, high sensitivity, good recovery rates and stability, making it suitable for the detection of short-chain fatty acids in table salt.

KEY WORDS: salt; short-chain fatty acids; headspace solid phase microextraction; gas chromatography-mass spectrometry

0 引言

食盐是日常生活的必需品, 是无可替代的调味品^[1-3]。随着生活水平的提高, 人们对食盐的要求也越来越高。食盐的质量安全问题不仅关系着人民群众的身体健康和生命安全, 更关系着经济发展和社会稳定^[4-7]。2017 年, 全国多个省市发现了部分市售的食盐在加热或用手搓后会散发出浓烈的类似于脚臭味的异味^[8], 称为“臭脚盐”, 此类产品不符合 GB 2721—2015《食品安全国家标准 食用盐》中感官指标要求^[9]。研究显示^[10], 盐岩沉积及成岩时期, 盐湖中的有机物经氧化分解、还原合成、成岩改造等过程, 使得盐矿中残留部分有机物质, 在食盐生产过程中若除臭工艺不当, 可导致精制盐产品有明显异臭味。冯峰等^[11]、张静等^[12]在“臭脚盐”中检出了挥发性异味物质主要为丙酸、丁酸、异戊酸等短链脂肪酸(short-chain fatty acids, SCFAs), 并认为 SCFAs 是导致异味的主要原因。

有研究报道 SCFAs 与精神分裂症、自闭症等病症密切相关^[13-16]。WANG 等^[17]研究发现自闭症儿童粪便中 SCFAs 总量显著高于对照组, 李慧慧^[18]研究表明首发精神分裂症患者粪便中 SCFAs 总量、乙酸、异戊酸和己酸含量高于健康对照。而食盐作为不可或缺的调味品, 建立前处理简单、高灵敏、精准的食盐中 SCFAs 检测方法很有必要。

目前, 食盐中 SCFAs 的检测方法主要有顶空-气相色谱-质谱法、超高效液相色谱-串联高分辨质谱法等, 现有方法主要聚焦食盐中 SCFAs 的定性分析, 少数论文中报道的定量方法检测灵敏度不足, 无法满足食盐中 SCFAs 的痕量、精准检测。顶空固相微萃取技术(solid phase microextraction, SPME)是一种集净化、富集、浓缩于一体的样品分析制备技术^[19-24], 箭形固相微萃取与常规的固相微萃取技术相比, 萃取表面积更大、速度更快, 与气相色谱-质谱法联用, 有操作简便, 快速, 灵敏度高, 无溶剂等

优势, 已广泛应用于食品中痕量挥发性与半挥发性化合物的提取^[25-30]。鉴于此, 本研究将顶空箭形固相微萃取技术与气相色谱-质谱法联用, 对萃取条件进行了优化, 建立了顶空箭形固相微萃取-气相色谱质谱检测食用盐中 SCFAs 的方法, 可用于异味盐样品的快速区分和食盐中 SCFAs 的精准检测。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

食盐对照样品购买于本地超市, 种类包括: 井矿盐、湖盐、海盐、竹盐, 异味盐, 均为市场委托样品。

乙酸标准品(纯度 $\geq 99.9\%$)、丙酸(纯度 $\geq 99.9\%$)、异丁酸(纯度 $\geq 99.8\%$)、丁酸(纯度 $\geq 99.7\%$)、2-甲基丁酸(纯度 $\geq 99.7\%$)、戊酸(纯度 $\geq 99.0\%$)、2-甲基戊酸(纯度 $\geq 98.0\%$)、4-甲基戊酸(纯度 $\geq 99.0\%$)、己酸(纯度 $\geq 99.5\%$)(上海安谱瑾世标准技术服务有限公司); 磷酸、氯化钠(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 超纯水(Milli-Q 超纯水仪制备的超纯水)。

1.2 仪器与设备

Agilent 8890-5977B 气相色谱-质谱联用仪、HP-INNOWAX 毛细管色谱柱(30 m \times 0.32 mm, 0.25 μm , 美国安捷伦公司); Milli-Q IQ7000 超纯水系统(德国默克公司); ML304T 电子天平[精度为 0.1 mg, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司]; MCA225S-2CCN-I 电子天平(精度为 0.01 mg, 德国赛多利斯公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 样品制备

称取 4 g 食盐样品于 20 mL 顶空样品瓶中, 取 0.2% (V:V) 磷酸溶液 50 μL 加入样品瓶中, 旋紧瓶盖, 涡旋混匀, 待上仪器萃取检测。

1.3.2 标准溶液的配制

准确称取 SCFAs 标准品,用超纯水溶解、定容,配制 9 个单标溶液。分别取适量体积的单标溶液,用超纯水稀释得到混合标准储备液,其中乙酸质量浓度为 5.0 mg/mL,丙酸、异丁酸质量浓度为 2.5 mg/mL,丁酸、2-甲基丁酸、戊酸、2-甲基戊酸、4-甲基戊酸和己酸的质量浓度为 0.5 mg/mL。实验前,用超纯水将混合标准储备液梯度 4~2000 倍,配制系列浓度混合标准溶液。

1.3.3 顶空固相微萃取条件

用 100 μm Polyacrylate 箭形固相微萃取头进行萃取,样品孵育温度为 40 $^{\circ}\text{C}$,搅拌速度为 1000 r/min,孵育时间为 20 min,萃取温度为 40 $^{\circ}\text{C}$,萃取时间为 30 min,解析时间为 5 min。

1.3.4 色谱条件

色谱柱为 Agilent HP-INNOWAX (30 m \times 0.32 mm, 0.25 μm);载气为氦气(纯度为 99.999%),流速为 1.0 mL/min,不分流模式进样,进样口温度为 250 $^{\circ}\text{C}$,传输线温度为 280 $^{\circ}\text{C}$;升温程序:初始温度 60 $^{\circ}\text{C}$ 保持 2 min,以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 200 $^{\circ}\text{C}$ 保持 5 min,再以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 250 $^{\circ}\text{C}$,保持 2 min。

1.3.5 质谱条件

质谱条件:电子轰击离子源,离子源温度 230 $^{\circ}\text{C}$,电子能量 70 eV,四极杆温度 150 $^{\circ}\text{C}$,选择离子扫描(selective ion scanning, SIM),溶剂延迟 5 min,选择离子参数如表 1 所示。

表 1 9 种 SCFAs 的质谱参数
Table 1 Mass spectrometric parameters for analysis of 9 kinds of SCFAs

序号	目标化合物	保留时间/min	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	乙酸	6.86	43	60, 45
2	丙酸	7.94	73	73, 45
3	异丁酸	8.30	43	73, 41
4	丁酸	9.00	60	73, 41
5	2-甲基丁酸	9.49	74	57, 87
6	戊酸	10.27	60	73, 41
7	2-甲基戊酸	10.57	74	87, 43
8	4-甲基戊酸	10.97	57	74, 73
9	己酸	11.43	60	73, 87

1.4 数据处理

本研究检测数据的定性定量分析和目标物质色谱图在安捷伦 MassHunter 软件中完成,加标回收率和精密度实验重复 6 次,其他实验重复 3 次。采用 Excel 2021 进行统计计算和绘制图形。

2 结果与分析

2.1 固相微萃取条件优化

2.1.1 萃取头选择

萃取头表面的固定相和涂层厚度影响其对目标物的萃取能力和选择性^[31],固定相的分子结构、官能团、极性等特性决定了萃取头对目标化合物的萃取能力,根据目标物极性、关键基团、沸点和分配系数等特征参数,选择合适的萃取头,可以提高方法的灵敏度和选择性。本研究考察了 100 μm Polyacrylate、100 μm PDMS、120 μm Carbon WR/PDMS、120 μm DVB/PDMS、120 μm DVB/Carbon WR/PDMS 等 5 类萃取头对 9 种 SCFAs 的选择性和萃取效果。如图 1 所示,在相同的色谱质谱条件下,萃取头 100 μm Polyacrylate 对各目标物均有较好的萃取效果,尤其乙酸、丙酸、丁酸和异丁酸。这是因为 100 μm Polyacrylate 是极性涂层,对 SCFAs 等极性物质吸附非常有效。因此,选择 100 μm Polyacrylate 萃取头对 9 种 SCFAs 进行萃取。

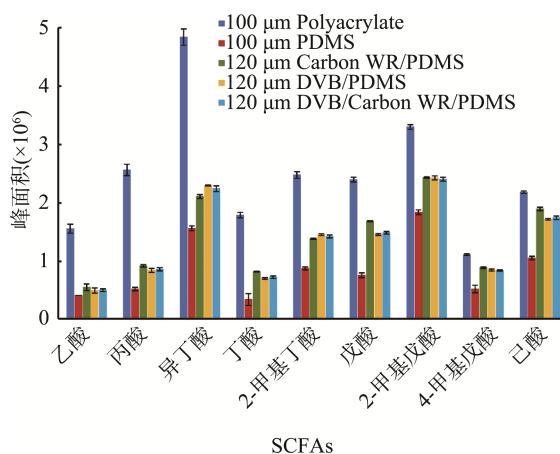
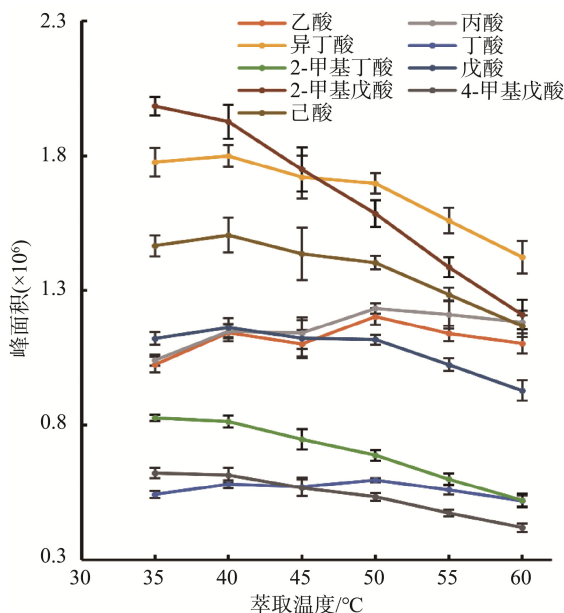


图 1 不同类型 SPME 头对 SCFAs 萃取效率的影响($n=3$)

Fig.1 Effects of different SPME fibers on the extraction efficiency of SCFAs ($n=3$)

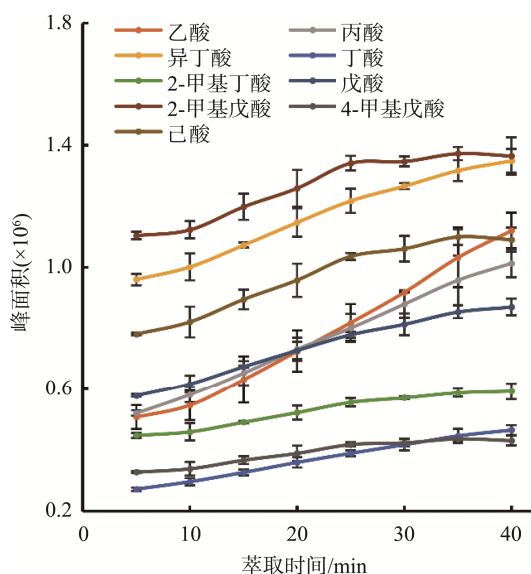
2.1.2 萃取温度优化

萃取温度影响待测物在气相和液相之间的平衡速度及萃取涂层和气相空间的分配系数。在未平衡状态下,提高萃取温度,可加快目标化合物从液体释放至顶空瓶中,提高萃取效率。但体系温度过高,也会导致目标化合物从萃取涂层上解吸。本研究考察了 35、40、45、50、55、60 $^{\circ}\text{C}$ 等不同温度下,萃取头 100 μm Polyacrylate 对 SCFAs 萃取效率的影响。结果如图 2 所示,当温度从 35 $^{\circ}\text{C}$ 升高至 40 $^{\circ}\text{C}$ 时,除 2-甲基戊酸萃取效率略微降低外,其他 SCFAs 的萃取效率都有明显增加或基本保持一致。当温度从 40 $^{\circ}\text{C}$ 持续升高时,大部分目标物萃取效率下降,尤其是 2-甲基戊酸、异丁酸、己酸和 2-甲基丁酸萃取效率明显降低。综合考虑,本研究萃取体系温度选择 40 $^{\circ}\text{C}$ 。

图 2 萃取温度对 SCFAs 萃取效率的影响($n=3$)Fig.2 Effects of extraction temperatures on the extraction efficiency of SCFAs ($n=3$)

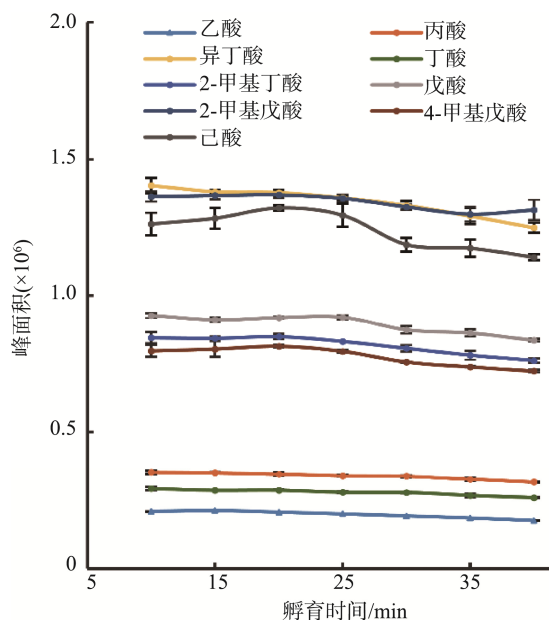
2.1.3 萃取时间优化

在萃取体系未平衡状态下, 延长萃取时间目标物在萃取涂层上的吸附量也会随之增加。本研究考察了在 40 °C 萃取温度下, 萃取头 100 μm Polyacrylate 萃取 5、10、15、20、25、30、35、40 min 后对 SCFAs 萃取效率的影响。结果如图 3 所示, 随着萃取时间增加, SCFAs 的峰面积也明显升高。当萃取时间达到 30 min, 除乙酸、丙酸、异丁酸外, 其他 6 个目标物的峰面积基本趋于平稳, 当萃取时间达到 40 min, 部分目标物峰面积略微下降。综合萃取效率和检测时长两个因素, 本研究的萃取时间选择 30 min。

图 3 萃取时间对 SCFAs 萃取效率的影响($n=3$)Fig.3 Effects of extraction time on the extraction efficiency of SCFAs ($n=3$)

2.1.4 孵育时间条件优化

样品在萃取前进行加热孵育, 有利于样品中的目标物尽可能释放至顶空瓶中, 提高萃取效率。本研究考察了 10、15、20、25、30、35、40 min 等不同孵育时间对目标物提取效率的影响。结果如图 4 所示, 由于大部分目标物萃取效率受孵育时间影响较小, 而 2-甲基戊酸和己酸在 20 min 前峰面积缓慢增加, 在 20 min 后明显呈下降趋势。因此, 本研究的孵育时间选择 20 min。

图 4 孵育时间对 SCFAs 萃取效率的影响($n=3$)Fig.4 Effects of incubation time on the extraction efficiency of SCFAs ($n=3$)

2.2 方法验证

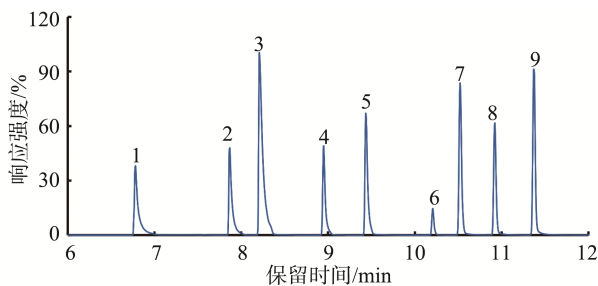
2.2.1 线性关系与检出限

通过在氯化钠中加入不同浓度的系列 SCFAs 混合标准溶液, 在优化好的萃取条件下, 按照 1.3 实验方法进行分析, 9 种 SCFAs 色谱图见图 5。以 SCFAs 的浓度为横坐标, 目标化合物的峰面积为纵坐标, 绘制标准曲线, 目标物化合物的线性方程、相关系数(r)、线性范围见表 2。采用标准添加法, 在氯化钠中添加混合标准溶液, 加标浓度逐级递减, 按照“1.3 实验方法”进行检测, 以 3 倍信噪比(signal-to-noise ratio, $S/N \geq 3$)计算检出限(limit of detection, LOD)。结果显示, SCFAs 在对应的浓度范围内线性良好, 相关系数大于 0.995, LODs 为 0.25~25.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$, 满足实验要求。

2.2.2 加标回收率和精密度

在空白食盐样品中加入低、中、高 3 个浓度水平的 SCFAs 混合标准溶液, 进行加标回收实验, 每个加标水平平行制备 6 份样品, 按照 1.3 实验方法进行分析。计算加

标回收率和相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)。结果见表 3, 9 种 SCFAs 的加标回收率为 92.2%~100.1%, RSDs 为 1.4%~9.4%, 精密性与准确度良好。



注: 1. 乙酸; 2. 丙酸; 3. 异丁酸; 4. 丁酸; 5. 2-甲基丁酸; 6. 戊酸; 7. 2-甲基戊酸; 8. 4-甲基戊酸; 9. 己酸。

图 5 9 种 SCFAs 的总离子流图

Fig.5 Total ion chromatogram of 9 kinds of SCFAs

表 2 目标化合物的线性方程、相关系数、线性范围和检出限
Table 2 Regression equations, correlation coefficients, linear ranges and limits of detection of the target compounds

目标化合物	线性方程	相关系数 (r)	线性范围 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)	检出限 /($\mu\text{g}/\text{kg}$)
乙酸	$Y=799.01X+50.77$	0.9995	125.00~2500.00	25.00
丙酸	$Y=2407.83X+98.17$	0.9990	12.50~1250.00	2.50
异丁酸	$Y=5268.73X+305.26$	0.9960	12.50~1250.00	1.25
己酸	$Y=20016.92X+468.88$	0.9970	2.50~250.00	0.50
丁酸	$Y=14003.28X+123.57$	0.9990	6.25~250.00	1.25
2-甲基丁酸	$Y=18927.86X+223.17$	0.9985	2.50~250.00	0.25
4-甲基戊酸	$Y=9152.82X+73.45$	0.9980	2.50~250.00	0.50
2-甲基戊酸	$Y=26180.56X+299.42$	0.9951	2.50~250.00	0.25
戊酸	$Y=3218.61X+63.50$	0.9995	12.50~250.00	2.50

表 3 加标回收率及精密度结果($n=6$)
Table 3 Results of recoveries and precision ($n=6$)

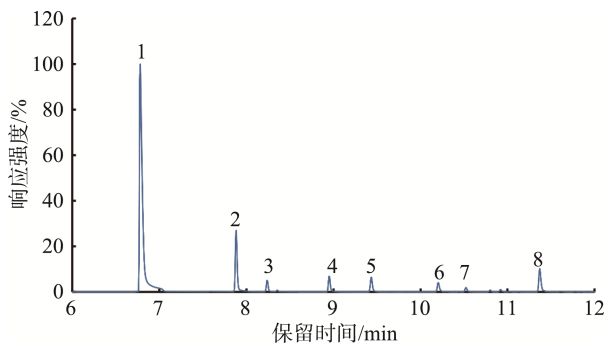
目标化合物	加标量/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	回收率/%	RSDs/%
乙酸	50	96.3	5.7
	250	98.4	1.6
	1250	99.3	2.5
丙酸	25	95.6	6.6
	125	97.9	3.2
	625	97.9	2.7
异丁酸	25	94.7	8.2
	125	97.9	4.2
	625	100.1	1.4
丁酸	25	96.8	4.1
	75	97.5	4.0
	125	100.0	4.4

表 3(续)

目标化合物	加标量/ $(\mu\text{g}/\text{kg})$	回收率/%	RSDs/%
2-甲基丁酸	5	97.4	7.4
	25	96.0	6.4
	125	99.7	4.4
戊酸	25	98.7	9.2
	75	97.1	6.2
	125	98.5	4.3
2-甲基戊酸	5	95.5	9.2
	25	93.5	9.0
	125	96.4	4.4
4-甲基戊酸	5	94.2	5.6
	25	94.6	6.1
	125	95.2	5.4
己酸	5	92.5	9.4
	25	92.2	7.0
	125	95.2	5.8

2.3 实际样品检测

应用本研究建立的分析方法, 对从本地超市采购的 25 批次食盐样品以及市场委托的 2 批次异味盐样品中的 9 种 SCFAs 进行检测。结果显示, 2 批次异味盐样品中除 4-甲基戊酸外, 其他 8 种 SCFAs 均有检出, 代表性异味盐样品检测谱图见图 6, 其中乙酸含量大于 2.0 mg/kg, 丙酸和戊酸含量大于 0.1 mg/kg。由于方法灵敏度高, 在少数对照样品中也有微量目标物检出, 如乙酸、丁酸和己酸, 但是含量明显低于异味盐样品。



注: 1. 乙酸; 2. 丙酸; 3. 异丁酸; 4. 丁酸; 5. 2-甲基丁酸; 6. 戊酸; 7. 2-甲基戊酸; 8. 己酸。

图 6 代表性异味盐样品中 SCFAs 检测结果的总离子流图
Fig.6 Total ion chromatogram of SCFAs in the typical odorous salt sample

3 结论

本研究建立了顶空箭形固相微萃取-气相色谱-质谱法检测食盐中 9 种 SCFAs 的方法, 优化了固相微萃取条件。

SCFAs 在一定的浓度范围内线性良好,相关系数大于0.995,方法检出限为 0.25~25.00 $\mu\text{g}/\text{kg}$,加标回收率为92.2%~100.1%,相对标准偏差为 1.4%~9.4%。在实际样品检测中发现异味盐中检出了8种 SCFAs,且乙酸含量较高。该方法操作简单,灵敏度高,可用于食盐中 SCFAs 的精准检测,具有一定的应用价值和前景。

参考文献

- [1] LOREN N, NIIMI J, HOGLUND E, *et al.* Sodium reduction in foods: Challenges and strategies for technical solutions [J]. *Journal of Food Science*, 2023, 88(3): 885–900.
- [2] SATO Y, SUZUKI K, INAGAKI R. Comparison between the sodium chloride content and labeled salt value of industrially prepared Japanese single dishes [J]. *Journal of Food Science*, 2024, 89(9): 5547–5558.
- [3] SRIVARATHAN S, MANTILLA SMO, PHAN ADT, *et al.* Assessing the potential of Australian indigenous edible halophytes as salt substitutes: From wild to plate [J]. *Journal of Food Science*, 2024, 89(5): 2991–3005.
- [4] 张栋, 吴裕健, 李新玲, 等. 食盐安全监管的现状分析及建议[J]. *中国食品卫生杂志*, 2022, 34(4): 804–807.
ZHANG D, WU YJ, LI XL, *et al.* Current situation and suggestion for salt safety supervision [J]. *Chinese Journal of Food Hygiene*, 2022, 34(4): 804–807.
- [5] 程月红, 冯炜, 李静, 等. 多品种食盐的发展和研究现状[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(16): 5250–5254.
CHENG YH, FENG W, LI J, *et al.* Development and research status of multi-species table salt [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2019, 10(16): 5250–5254.
- [6] 龙作亮, 郑曦春, 冯银萍, 等. 食盐质量安全监管体系的探索实践[J]. *中国井矿盐*, 2024, 55(2): 44–46.
LONG ZL, ZHENG XC, FENG YP, *et al.* The exploration and practice of the salt quality and safety supervision system [J]. *China Well Rock Salt*, 2024, 55(2): 44–46.
- [7] 韦晶. 浅谈食盐质量安全主要问题及应对措施[J]. *中国井矿盐*, 2023, 54(1): 44–46.
WEI J. Briefly discuss the main problems and countermeasures of salt quality and safety [J]. *China Well Rock Salt*, 2023, 54(1): 44–46.
- [8] 方平平. 葡萄酒、食用盐和牛奶中化学污染物的实时直接质谱检测研究技术[D]. 北京: 北京化工大学, 2019.
FANG PP. Setermination with direct analysis in real time of chemical contaminants in wine, edible salt and milk [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2019.
- [9] 刘小华. 叶县盐田含酸卤水树脂法异味跟踪研究[J]. *食品工业*, 2018, 39(7): 113–119.
LIU XH. Tracking evaluation of removing smell from acid bitter in Yexian salt mine [J]. *The Food Industry*, 2018, 39(7): 113–119.
- [10] 韩星霞. 精制盐除臭异味的方法研究[J]. *焦作工学院学报(自然科学版)*, 2000, 19(4): 301–304.
HAN XX. Studies of the methods for eliminating the peculiar orodor smell in refined salt [J]. *Journal of Jiaozuo Institute of Technology (Natural Science Edition)*, 2000, 19(4): 301–304.
- [11] 冯峰, 范广宇, 刘通, 等. 顶空进样-气相色谱-质谱法测定井矿盐中的短链脂肪酸[J]. *分析化学*, 2019, 47(2): 244–248.
FENG F, FAN GY, LIU T, *et al.* Research progress on the functions of short chain fatty acid [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2019, 47(2): 244–248.
- [12] 张静, 刘嘉飞, 汪廷彩, 等. 超高效液相色谱-串联高分辨质谱技术结合组学技术鉴别异味盐[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(13): 4105–4111.
ZHANG J, LIU JF, WANG YC, *et al.* Identification of smelly salt by ultra performance liquid chromatography-high resolution mass spectrometry combined with omics [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2019, 10(13): 4105–4111.
- [13] VUONG HE, HSIAO EY. Emerging roles for the gut microbiome in autism spectrum disorder [J]. *Biological Psychiatry*, 2017, 81(15): 411–423.
- [14] TANIYA MA, CHUNG HJ, AL-MAMUM A, *et al.* Role of gut microbiome in autism spectrum disorder and its therapeutic regulation [J]. *Frontiers in Cellular and Infection Microbiology*, 2022, 12: 915701.
- [15] LAGOD PP, NASER SA, GALOZZI P. The Role of short-chain fatty acids and altered microbiota composition in autism spectrum disorder: A comprehensive literature review [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2024, 24(24): 17432.
- [16] PENG HQ, OUYANG LJ, LI D, *et al.* Short-chain fatty acids in patients with schizophrenia and ultra-high risk population [J]. *Front Psychiatry*, 2023, 13: 977538.
- [17] WANG L, CHRISTOPHERSEN CT, SORICH MJ, *et al.* Elevated fecal short chain fatty acid and ammonia concentrations in children with autism spectrum disorder [J]. *Digestive Diseases and Sciences*, 2012, 57(8): 2096–2102.
- [18] 李慧慧. 肠道菌群及短链脂肪酸与精神分裂症的相关性研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2020.
LI HH. Study on the relationship between intestinal microflora, short chain fatty acids and schizophrenia [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2020.
- [19] JI XY. Applications of headspace solid-phase microextraction in human biological matrix analysis [J]. *Reviews Analytical Chemistry*, 2022, 41(1): 180–188.
- [20] 薛海燕, 李欣雨, 孟毅, 等. 基于顶空固相微萃取-气相色谱-质谱法分析加速氧化过程中全脂牛羊乳粉挥发性化合物[J]. *食品科学*, 2024, 45(10): 272–280.
XUE HY, LI XY, MENG Y, *et al.* HS-SPME-GC-MS analysis of volatile compounds in whole-fat cow and goat milk powder during accelerated oxidation [J]. *Food Science*, 2024, 45(10): 272–280.
- [21] 严学芬, 许应芬, 李海燕, 等. 基于顶空固相微萃取法-气相色谱-质谱法和相对气味活度值分析 13 种凤凰单丛茶香气成分[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(17): 5459–5460.
YAN XF, XU YF, LI HY, *et al.* Analysis of aroma components of 13 kinds of Fenghuang Dancong tea based on headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry and relative odor

- activity value [J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2022, 13(17): 5459–5460.
- [22] LI MY, REN XT, GAO YM, *et al.* Poly(divinylbenzene) as a fiber coating for headspace solid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from river water [J]. *Chemical Communications*, 2022, 58(54): 7574–7577.
- [23] 陈菊, 孙小静, 黄裕兵, 等. 基于顶空固相微萃取-气相色谱-质谱的糟辣椒挥发性物质非靶标代谢组学分析[J]. *食品科学*, 2024, 45(13): 181–189.
- CHEN J, SUN XJ, HUANG YB, *et al.* Non-target metabolomics analysis of volatile compounds in fermented hot pepper based on headspace solid-phase microextraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Food Science*, 2024, 45(13): 181–189.
- [24] 王梦婷. 新型固相微萃取纤维萃取结合气相色谱检测食品和环境样品中的污染物残留[D]. 保定: 河北农业大学, 2019.
- WANG MT. Determination of some pollutants in food and environmental samples by solid phase microextraction with new fibers combined with gas chromatography [D]. Baoding: Hebei Agricultural University, 2019.
- [25] NAM TG, LEE JY, KIM BK, *et al.* Analyzing volatiles in brown rice vinegar by headspace solid-phase microextraction (SPME)-Arrow: Optimizing the extraction conditions and comparisons with conventional SPME [J]. *International Journal of Food Properties*, 2019, 22(1): 1195–1204.
- [26] KREMSER A, JOCHMANN MA, SCHMIDT TC. PAL SPME arrow-evaluation of a novel solid-phase microextraction device for freely dissolved PAHs in water [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2016, 408(3): 943–952.
- [27] 张世雄, 刘敬科, 王志新, 等. 基于全自动顶空固相微萃取箭型-气相色谱-质谱法分析老面小米馒头发酵过程中挥发性成分[J]. *食品科技*, 2024, 49(4): 184–193.
- ZHANG SX, LIU JK, WANG ZX, *et al.* Analysis of volatile components of sourdough foxtail millet steamed bread during fermentation based on gas chromatography-tandem mass spectrometry-headspace-solid-phase microextraction arrow [J]. *Food Science*, 2024, 49(4): 184–193.
- [28] MANOUSHI N, KALOGIOURI N, FERRACANE A, *et al.* Solid-phase microextraction Arrow combined with comprehensive two-dimensional gas chromatography-mass spectrometry for the elucidation of the volatile composition of honey samples [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2023, 415(13): 2547–2560.
- [29] HUANG YH, KAO TH, INBARAJ BS, *et al.* Improved analytical method for determination of furan and its derivatives in commercial foods by HS-SPME arrow combined with gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2022, 70(25): 7762–7772.
- [30] 黄波涛, 陈秀雯. 顶空箭型固相微萃取-气相色谱-串联质谱法测定水中 9 种藻致异味物质[J]. *环境污染与防治*, 2023, 45(6): 837–842.
- HUANG BT, CHEN XW. Gas chromatography/tandem mass spectrometry with head-space arrow solid phase microextraction method for determination of 9 algal odors in water [J]. *Environmental Pollution and Control*, 2023, 45(6): 837–842.
- [31] 郭会华. 基于微孔有机聚合物的固相微萃取涂层的制备及应用[D]. 吉林: 吉林大学, 2018.
- GUO HH. Preparation and application of microporous organic polymers coatings for solid phase microextraction [D]. Jilin: Jilin University, 2018.

(责任编辑: 韩晓红 安香玉)