

## 代谢组学在谷物食品中的应用研究进展

范琦琦, 赵香香, 吴 鸣, 李 祥, 张 帅, 喻 江, 刘晓飞, 张 娜

### Advances in the Application of Metabolomics in Cereal Foods

FAN Qiqi, ZHAO Xiangxiang, WU Ming, LI Xiang, ZHANG Shuai, YU Jiang, LIU Xiaofei, and ZHANG Na

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023030303>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 代谢组学在个性化功能性食品研究中的应用

Applications of metabolomics method in the study of personalized functional food

食品工业科技. 2017(01): 386-390 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2017.01.069>

#### 代谢组学技术在葡萄生理研究中的应用

Application of metabolomics techniques in grape physiology

食品工业科技. 2018, 39(3): 338-342,352 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2018.03.065>

#### 谷物制品的生物加工研究进展

Research Progress of Bio-processing of Cereal Products

食品工业科技. 2020, 41(13): 358-363 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020.13.056>

#### 食源性微生物检测及溯源研究进展

Research Progress in Detection and Traceability of Food-borne Microorganism

食品工业科技. 2020, 41(19): 352-360,368 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020.19.055>

#### 食品中植物源成分分子生物学检测技术及应用研究进展

Research and Application Advances of Molecular Biological Detection for Plant-derived Ingredients in Foods

食品工业科技. 2019, 40(22): 340-346 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2019.22.059>

#### 谷物类食品中脱氧雪腐镰刀菌烯醇(DON)及其衍生物的研究现状

Research Progress of Deoxynivalenol (DON) and Its Derivatives in Cereal Foods

食品工业科技. 2021, 42(18): 435-445 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020080272>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

范琦琦, 赵香香, 吴鸣, 等. 代谢组学在谷物食品中的应用研究进展 [J]. 食品工业科技, 2024, 45(7): 35-43. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023030303

FAN Qiqi, ZHAO Xiangxiang, WU Ming, et al. Advances in the Application of Metabolomics in Cereal Foods[J]. Science and Technology of Food Industry, 2024, 45(7): 35-43. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023030303

· 未来食品 ·

# 代谢组学在谷物食品中的应用研究进展

范琦琦, 赵香香, 吴 鸣, 李 祥, 张 帅, 喻 江, 刘晓飞\*, 张 娜\*

(哈尔滨商业大学食品工程学院, 黑龙江省普通高等学校食品科学与工程重点实验室, 黑龙江省谷物食品与资源综合加工重点实验室, 黑龙江哈尔滨 150076)

**摘 要:** 谷物食品是人类每日能量、蛋白质和膳食纤维摄入的主要来源。随着人们生活水平的不断提升, 谷物食品的营养价值、质量安全和食用品质备受关注。谷物代谢组学作为一个新兴且快速发展的“代谢组学”分支, 在量化和分析各种代谢产物方面取得了快速发展。本文综述了代谢组学技术的分析流程, 以及其在谷物食品成分鉴定、风味物质鉴定、产地溯源、新产品开发等方面的应用, 并对代谢组学在谷物食品领域的发展趋势进行了展望, 以期对谷物食品深度开发与应用提供参考。

**关键词:** 代谢组学, 谷物食品, 风味检测, 食品溯源, 产品开发

中图分类号: TS213

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2024)07-0035-09

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2023030303



本文网刊:

## Advances in the Application of Metabolomics in Cereal Foods

FAN Qiqi, ZHAO Xiangxiang, WU Ming, LI Xiang, ZHANG Shuai, YU Jiang, LIU Xiaofei\*, ZHANG Na\*

(College of Food Engineering, Harbin University of Commerce, Key Laboratory of Food Science and Engineering of Heilongjiang Ordinary Higher Colleges, Key Laboratory of Integrated Processing of Grain Food and Resources of Heilongjiang Province, Harbin 150076, China)

**Abstract:** Cereal foods are the primary source of daily energy, protein, and dietary fiber intake for humans. With the continuous improvement of people's living standards, cereal foods' nutritional value, safety, and food quality have attracted much attention. Cereal metabolomics, as a new and rapidly developing branch of "metabonomics", has made rapid progress in quantifying and analyzing various metabolites. This article reviews the analysis process of metabolomics technology, and its application in the detection of component identification, the identification of flavor substances, the traceability of origin, and the product of new developments in cereal foods, and the development trend of metabolomics in cereal food field has prospected, to provide a reference for the in-depth development and application of cereal foods.

**Key words:** metabolomics; cereal foods; flavor detection; food traceability; product development

代谢组学是考察生物体系受到刺激或扰动前后的代谢产物图谱及其动态变化, 是研究生物体系代谢网络的一种技术, 研究对象主要是相对分子质量 1000 以下的内源性小分子<sup>[1]</sup>。代谢产物可分为初级代谢产物和次级代谢产物。一般而言, 如氨基酸、核酸、脂类物质和能量物质, 普遍存在于生物体内并对该生物体的生存至关重要, 被称作初级代谢产物<sup>[2]</sup>。次级代谢产物通常由初级代谢产物经过一系列酶促

反应产生, 常出现在某种特有的代谢途径中<sup>[3]</sup>, 是药物、保健品、食品添加剂、香料及色素等诸多产品的原料。按结构不同对植物的次级代谢产物进行划分, 其中种类较多的有酚类、萜类以及生物碱等<sup>[4]</sup>, 如大米中的酚类物质, 主要通过莽草酸和丙二酸两个代谢途径合成<sup>[5]</sup>。代谢组学在食品、医药等领域显示出巨大的发展潜力, 实现了生物样本中大量代谢产物的同步检测, 为获得更详细和全面的谷物食品信息提供了

收稿日期: 2023-03-28

基金项目: 中央支持地方项目 (ZY2022B-HRB-12); 黑龙江省科技重大专项资助 (2020ZX08B02)。

作者简介: 范琦琦 (1999-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 谷物食品, E-mail: fanqiqi990@163.com。

\* 通信作者: 刘晓飞 (1980-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 稻米高值化利用, E-mail: liuxiaofei72@163.com。

张娜 (1979-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 植物蛋白质方面, E-mail: foodzhangna@163.com。

高效的方法。

谷类主要包括稻米、小麦、玉米、大豆及其他杂粮,是人类饮食的重要组成部分<sup>[6]</sup>,富含多种具有潜在功能的代谢产物,呈现不同的生物学功能。例如小米中的儿茶素可以结合血液中的重金属,预防重金属中毒<sup>[7]</sup>;黑米中的花青素具有抗氧化和抗炎活性功能<sup>[8]</sup>;大米中的酚类物质可以降低如心血管疾病、II 型糖尿病、肥胖症和某些类型的癌症等疾病发生的风险<sup>[9]</sup>;大豆中的异黄酮、多肽等物质具有抗氧化、抗癌、预防骨质疏松、降血糖、降低心血管风险等功效<sup>[10]</sup>。尽管部分谷物代谢产物的功能已被验证,但仍缺乏针对性和全面性的研究,需要科研工作者深入开展谷物代谢组学技术的研究。

本文就近年来代谢组学技术的分析流程(包括代谢产物的提取、代谢产物的检测和代谢组学的数据分析),以及代谢组学技术在谷物食品成分鉴定、风味物质鉴定、产地溯源和新产品开发等方面的研究进行综述,期望为推动谷物食品的精深加工、产品拓展和广泛应用提供理论依据。

## 1 代谢组学的分析流程

代谢组学的分析流程一般包括:代谢产物的提取、检测和分析,如图 1 所示。代谢产物具有一定的复杂性和多样性,检测结果的覆盖范围往往受到样品制备方法、仪器灵敏度和分析技术选择性的限制<sup>[11]</sup>。代谢组学在不同领域的研究中,须采用不同的分析平台来全面分析代谢产物。

### 1.1 代谢产物的提取

代谢产物的提取是整个分析流程的重要环节,主要取决于样品材料和目标代谢产物。待检测样品的收集、提取和储存的微小变化均会影响代谢产物的稳定性,导致代谢组学的检测发生变化,尽可能完整地保留待测样品中整体代谢产物或特异性目标代谢产物至关重要<sup>[12]</sup>。提取代谢产物前,样品需借助研磨、冷冻干燥和液氮冻融等方法进行处理,以避免酶

诱导的内源性代谢产物发生改变<sup>[13]</sup>,适当的研磨可以促进代谢产物的溶出,冷冻干燥可减少由于样品水分含量不同而导致的代谢产物差异。

传统的提取工艺耗时、不可持续,且需要耗费大量的有机溶剂。近年来,诸如超声波辅助提取、超临界流体萃取、亚临界水提取等已成为获取谷物食品代谢产物的绿色、安全、高效的手段。超声波辅助法与传统提取方法相比,减少了溶剂和能源的消耗、缩短了提取时间<sup>[14]</sup>,Ghasemzadeh 等<sup>[15]</sup>比较了超声波辅助和传统溶剂提取技术,结果表明乙醇:水(1:1)超声波辅助提取的总酚类、总黄酮和生育三烯酚含量最高,抗氧化活性最高。超临界流体是一种物质状态,具有接近气体的扩散系数、黏度和接近液体的密度,具有更高的选择性和扩散性等优势<sup>[16]</sup>,超临界二氧化碳由于其类气体和类液体特性,以及化学活性低、易获取、易分离、无毒等优点,常被应用于超临界流体萃取<sup>[17]</sup>,Benito 等<sup>[18]</sup>对比利用超临界二氧化碳萃取与己烷提取的藜麦油发现,前者萃取的藜麦油中生育酚的含量以及抗氧化活性更高。亚临界水提取是在 100 和 374 °C 之间,且高压保持水的液态,通过改变水的条件来改变其溶剂特性,实现高效和环保的提取<sup>[19]</sup>,Yoo 等<sup>[20]</sup>发现亚临界水提取可有效地破坏燕麦  $\beta$ -葡聚糖与胚乳细胞壁的紧密结合,高效提取  $\beta$ -葡聚糖的效率。综上所述,代谢组学技术的待检测样品的提取须优化前处理方式和提取条件,避免引起生物学上不相关的变化。

### 1.2 代谢产物的检测

代谢组学常用的检测技术包括振动光谱、核磁共振(Nuclear Magnetic Resonance, NMR)和一系列基于质谱(Mass Spectrometry, MS)的技术等。

振动光谱技术主要包括傅里叶变换红外光谱(Fourier Transform Infrared, FTIR)、傅里叶变换拉曼(Fourier Transform Raman, FT-Raman)光谱和近红外(Near Infrared, NIR)光谱等技术<sup>[21]</sup>。Lanser

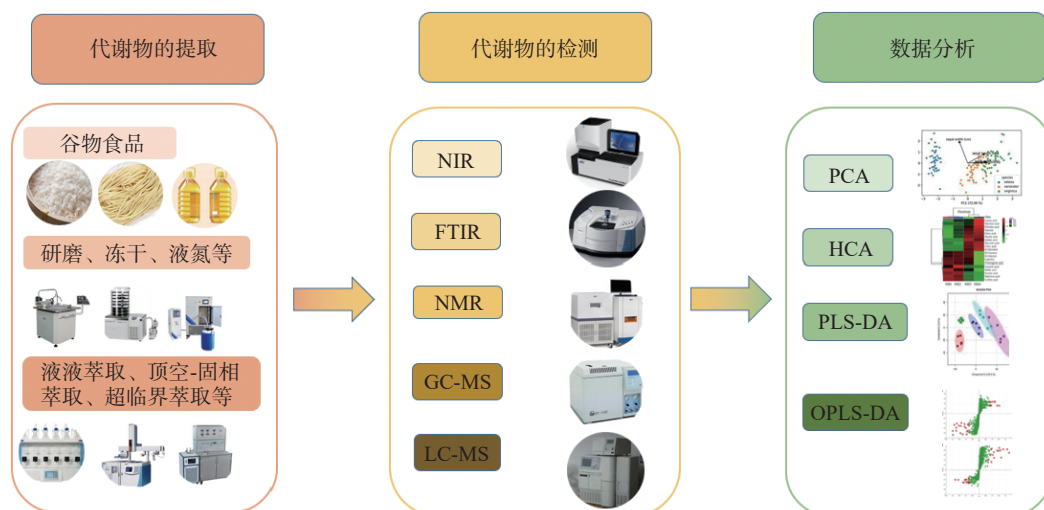


图 1 代谢组学分析流程图

Fig.1 Analysis flow chart of metabolomics



等<sup>[22]</sup>利用 FTIR 技术测定了大豆原油中的游离脂肪酸含量。Yin 等<sup>[23]</sup>结合 NIR 和计算机视觉技术无损检测了吐司面包中的金属铁、聚丙烯塑料和外来污染物。该技术可对样品进行无损分析,且成本较低,但也存在一定的技术性问题,如检测时受水分的影响较大、不能区分异构物、灵敏度较差,不适于痕量化合物的鉴定<sup>[24]</sup>。NMR 参考谱库由多个波谱仪频率下收集的纯化合物的一维或二维核磁共振波谱组成,是代谢产物定性和定量检测的关键,何瑶等<sup>[25]</sup>利用 NMR 技术鉴别五常稻花香米的真伪,发现掺假大米中  $\alpha$ -葡萄糖、 $\beta$ -葡萄糖、淀粉、蔗糖、甜菜碱等 16 种主要成分存在显著差异。该技术具有穿透力强、样品无损、检测高效、重现性好的特点,但检测灵敏度相对较低、光谱分辨率低、进样量相对较大,不适合用于大量低浓度代谢产物的分析<sup>[24]</sup>。MS 技术常与气相色谱(Gas Chromatography-Mass Spectrometry, GC-MS)和液相色谱(Liquid Chromatography-Mass Spectrometry, LC-MS)等技术联用,MS 谱库涵盖广泛,并且已被多个检测平台收录,获得的信息可以应用于食品安全、质量、加工、储存和认证方面<sup>[26]</sup>,Zhao 等<sup>[27]</sup>利用 LC-MS 技术分析大豆油和花生油中的异黄酮和白藜芦醇含量,用于掺假检测。该技术易于自动化检测,具有出色的分离能力,但存在样品易被破坏、需要繁琐的衍生化以增加分析物的挥发性等缺点。

1.3 代谢组学的数据分析

代谢组学技术测得的原始数据复杂,需要将多维分散的数据进行归类和降维处理,排除不必要的干扰因素。检测数据需要经过去除基线伪影、峰值选取、对齐和归一化、缩放和转换的数据预处理<sup>[21]</sup>,目前数据分析常用的两类算法是非监督法和监督法。非监督法中常使用的是主成分分析(Principal Component Analysis, PCA)和分层聚类分析(Hierarchical

Cluster Analysis, HCA),PCA 存在因过度简化数据易导致部分信息丢失的缺点<sup>[28]</sup>,常被用于监督法的预处理,而 HCA 是根据样本的相似性进行分类,通过构建树状图使样品间的相似性可视化。监督法主要包括偏最小二乘法(Partial Least Squares, PLS)和以 PLS 为基础的方法如偏最小二乘判别分析(Partial Least Squares Discriminant Analysis, PLS-DA)、基于正交信号校正的偏最小二乘判别分析(Orthogonal Projections to Latent Structures Discriminant Analysis, OPLS-DA)进行分析<sup>[29]</sup>,该方法的关键是模型验证,验证通过模型构建的结论在统计学上的有效性,验证模型对未知样本分类的全面性。

2 代谢组学技术在谷物食品中的应用

2.1 代谢组学在谷物食品成分鉴定中的应用

谷物食品的成分复杂,除蛋白质等大分子物质外,还含有酚类化合物、类胡萝卜素、植物甾醇、生育酚等小分子物质<sup>[30]</sup>。代谢组学具有高通量、高灵敏度等优势,能够实现多目标、全组分的同步检测,特别是传统检测技术无法检测到的微量成分。Kim 等<sup>[31]</sup>利用 LC-MS 和 GC-MS 分析糙米在发芽过程中代谢产物谱的变化,共鉴定出包括酸性化合物、氨基酸、糖、脂质在内的 25 种差异代谢产物,其中溶血磷脂酰胆碱、蔗糖和葡萄糖是发芽糙米的主要代谢产物。扎桑等<sup>[32]</sup>利用 UPLC-MS 技术检测青稞籽粒的脂类代谢产物,主要包括甘油三酯、磷脂酰胆碱、脂肪酸和磷脂酰乙醇胺等。代谢组学能探明代谢产物的组成、比例和含量,有助于针对特定人群开发特殊需求的谷物食品。为了更好地解析不同谷物食品代谢产物的多样性,可对谷物食品代谢产物进行广泛分析、定向和差异性分析。常见谷物食品的代谢组学分析如表 1 所示。

2.2 代谢组学在谷物食品风味物质鉴定中的应用

风味是评价食品品质的重要因素之一,由挥发

表 1 常见谷物食品代谢产物的代谢组学分析  
Table 1 Metabolomic analysis of bioactive substances in common cereal foods

| 样品   | 检测方法               | 主要代谢产物                            | 实验结果                                 | 参考文献 |
|------|--------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|------|
| 大豆   | <sup>1</sup> H-NMR | 黄酮类(异黄酮苷、丙二酰染料木苷、大豆苷、染料木苷、丙二酰大豆苷) | 大豆中的黄酮类化合物主要是异黄酮苷及其衍生物               | [33] |
| 大米   | HPLC               | 酚类(丁香酸、对香豆酸和阿魏酸)                  | 有色大米和糙米中的酚类化合物含量高于精米                 | [9]  |
| 小米   | UPLC-MS            | 多酚类化合物(鼠曲草黄素、表儿茶素、光甘草素和金盏草黄素等)    | 检测出 37 种多酚类化合物,筛选出 19 个具有显著性差异的组分    | [34] |
| 黑米   | UPLC-MS            | 花青苷类物质                            | 检测出矢车菊素类、芍药素类、天竺葵素类和锦葵素类四类花青苷类物质     | [35] |
| 高粱   | NIR                | 总酚、缩合单宁和 3-脱氧花青素                  | NIR 技术可快速无损地预测高粱中的总酚、缩合单宁和 3-脱氧花青素浓度 | [36] |
| 红高粱  | GC-MS              | 脂肪酸(亚油酸和油酸)                       | 红高粱可能是不饱和脂肪酸的潜在膳食来源                  | [37] |
| 藜麦面粉 | LC-MS              | 多酚类化合物(酚酸和黄酮类化合物)                 | 有色藜麦面粉的多酚类化合物含量更高,更具应用潜力             | [38] |
| 荞麦   | UPLC-MS、GC-MS      | 游离氨基酸、脂肪酸和酚类化合物                   | 荞麦麸皮中大部分游离氨基酸、脂肪酸和酚类化合物均高于荞麦面粉       | [39] |
| 小麦粉  | NIR                | 矿物质元素(钙、磷和钾)                      | 实现小麦粉中矿物质元素的快速预测                     | [40] |
| 黄酒   | FT-NIR             | 游离氨基酸(天冬氨酸、苏氨酸、丝氨酸、谷氨酸和脯氨酸等)      | FT-NIR 技术可以定量预测黄酒中的游离氨基酸             | [41] |

注:超高效液相色谱(Ultra Performance Liquid Chromatography, UPLC);电喷雾电离(Electrospray Ionization Tandem, ESI)。

性代谢产物积累形成。大米香气受挥发性代谢产物的影响明显,目前已鉴定出 250 多种挥发性代谢产物,其中区分芳香和非芳香大米的标志物是 2-乙酰基-1-吡咯啉,其前体是脯氨酸,与某些水稻品种的香气有关<sup>[42-43]</sup>,而大米在烹饪过程中也会衍生新的代谢产物,如 3-羟基-4,5 二甲基-2(5H)-呋喃酮,具有类似调味品的气味<sup>[44]</sup>。Farag 等<sup>[45]</sup>利用 GC-IMS 和 GC-MS 对不同条件处理的玉米进行代谢组学比较,发现烘烤后的玉米会产生具有坚果味的 2-乙酰基吡嗪。Jiang 等<sup>[46]</sup>利用 LC-MS 技术鉴定全麦面包中的苦味挥发性代谢产物,发现与多酚、生物碱、单宁、某些糖苷和肽等的存在有关,为改善全麦面包风味提供了理论依据。目前,已知的挥发性香气代谢产物有酯类、醇类、醛类、酮类、内酯类和萜类化合物,在谷物食品风味形成过程中发挥重要作用。借助代谢组学技术检测谷物食品的代谢产物,在保证食品营养均衡的同时,使风味达到最佳,为开发优质的谷物食品奠定基础。常见谷物食品风味物质的代谢组学测定如表 2 所示。

### 2.3 代谢组学在谷物食品的溯源追踪中的应用

近年来,随着农产品贸易的全球化,谷物食品原料的安全性备受关注,主要集中在谷物原料产地和品种的溯源。谷物的遗传背景和地理标志(土壤和气候)是影响谷物代谢产物的重要因素,其中地理标志可以提高商品的经济价值。欧盟委员会创建了“受保护的地理标志”和“受保护的原产地名称”的体系,可用来认证优质大米产品<sup>[57]</sup>。大米中的己醛浓度主要受贮藏条件、贮藏时间、脂肪酸浓度以及水稻种植区气候的影响,Zhao 等<sup>[58]</sup>研究发现我国南方地区水稻的己醛含量明显高于北方地区水稻。冯玉超等<sup>[59]</sup>利用 GC-MS 技术检测黑龙江省宁安市和五常市的稻花香大米,发现不同产地对脂肪酸及其衍生物含量

的影响明显。梁北辰<sup>[60]</sup>利用 FTIR 技术检测大米样品,并分析了光谱数据与产地之间的相关性,选择可反映淀粉含量的光谱段,对五常、响水、越光三个产地大米的判别准确率分别达到 75%、75%、90%。小麦籽粒中的脂质含量、脂质类别和脂肪酸水平与小麦的品种、生长环境、土壤条件和成熟度有关,硬质小麦通常比普通小麦具有更高的脂质含量,且硬质小麦和普通小麦的脂肪酸水平不同<sup>[61]</sup>。代谢组学是一种谷物食品原料溯源准确度高、灵敏性好、经济有效的分析技术,常见谷物食品溯源如表 3 所示。

### 2.4 代谢组学在谷物食品精深开发中的应用

一般情况下,谷物原料经去壳、碾磨、粉碎等加工过程可获得米、面等初加工产品,再经过蒸煮、烘烤、油炸、发酵等加工方式可获得面条、馒头、面包、粥、酒、醋等终加工产品。随着人们对食品营养需求的不断提升,谷物食品的开发呈现多样化。Kois-tinen 等<sup>[72]</sup>利用 LC-MS 技术对全麦面包发酵前后的代谢产物进行分析,发酵面包的支链氨基酸(亮氨酸、异亮氨酸)以及含有支链氨基酸的几种小肽含量增多,其中 28 种肽已被纳入抗高血压肽数据库中<sup>[73]</sup>。Tyagi 等<sup>[74]</sup>利用 UHPLC-MS 技术对伊氏乳杆菌发酵的发芽糙米代谢产物进行分析,发现必需氨基酸、有机酸、酚类化合物和脂肪酸的含量增多,可预防心血管、II 型糖尿病、肥胖等慢性疾病。在新谷物食品开发过程中,可以通过代谢组学技术评价食品品质,有助于获得完善的食品配方和适宜的加工方式。近年来,代谢组学在谷物食品开发中的应用如表 4 所示。

### 2.5 代谢组学在谷物食品中其他方面的应用

近年来,谷物食品掺假事件层出不穷,代谢组学技术可以监测谷物食品代谢产物,实现对掺杂物的定性和定量分析。Righetti 等<sup>[85]</sup>验证了硬质小麦粉中具有统计学意义的代谢产物,特别是十七烷基间苯二

表 2 常见谷物食品风味物质的代谢组学测定

Table 2 Metabolomic determination of flavor substances in common cereal foods

| 样品         | 检测技术                     | 主要代谢产物                                        | 实验结果                               | 参考文献 |
|------------|--------------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------|------|
| 大米         | FT-NIR                   | 2-乙酰基-1-吡咯啉                                   | FT-NIR技术可测定大米中的特征香气成分              | [47] |
| 香米         | GC-MS                    | 2-乙酰基-1-吡咯啉、(E)-2-辛烯醛、壬醛、1-十四烯、癸醛和(E)-1-癸烯醛   | 明确香米中主要的风味物质是烷烃类和醇类化合物             | [48] |
| 无麸质面包      | GC-MS                    | 醇类、醛类、酮类、吡嗪类、呋喃类和吡咯等                          | 无麸质面包缺乏关键的面包风味化合物,特别是吡嗪            | [49] |
| 玉米         | GC-IMS、GC-MS             | 正己醛、1-辛烯-3-醇、癸醛和2-戊基噻唑                        | 明确玉米中存在的关键风味化合物                    | [50] |
| 荞麦粉        | FTIT、 <sup>1</sup> H-NMR | 水杨醛                                           | 水杨醛是荞麦的特征香气成分                      | [51] |
| 燕麦乳        | GC-MS                    | 己醛、2-戊基呋喃、正辛醛、壬醛、1-辛烯-3-醇和苯甲醛等                | 己醛、1-辛烯-3-醇、2-戊基呋喃等的含量较低时,燕麦乳感官评分高 | [52] |
| 青麦仁        | GC-MS、GC-IMS             | 正己醛、壬醛、苯甲醛和2-戊基噻唑等                            | 不同处理方式下的青麦仁主要风味物质各不相同              | [53] |
| 全麦面包(陈年面粉) | LC-MS                    | 海松酸、12,13-二羟基-9(Z)-硬脂酸和1-(亚麻酰氯)-sn-甘油基-3-磷酸胆碱 | 陈年面粉制作的面包苦味强度增加                    | [54] |
| 小麦粒/小麦精酿啤酒 | GC-MS                    | 苯酚、氧化芳樟醇、 $\beta$ -芳樟醇、2-苯乙基乙酸酯和9-癸烯酸乙酯       | 产地因素对小麦和啤酒风味有显著性影响                 | [55] |
| 炒制青稞       | GC-MS                    | 杂环类、酯类、醛类等                                    | 炒制青稞的香气成分以坚果香、可可香、烤香等为主            | [56] |

注:气相离子迁移谱(Gas Chromatography-Ion Mobility Spectroscopy, GC-IMS)。

表 3 常见谷物食品溯源的代谢组学分析

| Table 3 Metabolomic analysis of common cereal foods traceability |                    |                                     |                                                                             |      |
|------------------------------------------------------------------|--------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|------|
| 样品                                                               | 检测技术               | 主要代谢产物                              | 实验结果                                                                        | 参考文献 |
| 大豆                                                               | NIR                | 蛋白质和油脂                              | 中国大豆与美国大豆相比,中国大豆平均蛋白质含量更高,美国大豆平均油脂含量更高                                      | [62] |
| 大豆                                                               | NMR                | 氨基酸、碳水化合物、有机酸、脂肪酸、次黄嘌呤和氧嘌呤醇         | 确定了25种代谢物,可作为区分韩国和中国大豆样品地理来源的潜在生物标志物                                        | [63] |
| 黑大豆                                                              | UPLC-Q-TOF-MS      | 黄酮类、氨基酸、皂苷和脂质                       | 甘肃黑大豆中原花青素B <sub>1</sub> 、原花青素B <sub>2</sub> 、表儿茶素、丙二酰化异黄酮和 $\beta$ -蒎烯含量较高 | [64] |
| 大米                                                               | <sup>1</sup> H-NMR | 蔗糖、果糖、葡萄糖、琥珀酸、多酚、葫芦巴碱、天冬酰胺          | 不同省份大米代谢产物含量的差异,与纬度、温度、降水量有关                                                | [65] |
| 小米                                                               | FTIR               | 蛋白质、脂质和碳水化合物                        | 将FTIR与统计分析方法相结合,能够有效、快速地区分不同品种和产地的小米                                        | [66] |
| 红米                                                               | HPLC               | 粗脂肪、粗淀粉、粗蛋白、氨基酸、 $\gamma$ -氨基丁酸和花色苷 | 福建福安6号红米样品的17种氨基酸含量均高于其他地区红米                                                | [67] |
| 小麦芽                                                              | <sup>1</sup> H-NMR | 氨基酸、有机酸、碳水化合物、核苷酸代谢物和胆碱代谢物          | 韩国麦芽中的支链氨基酸,如缬氨酸、异亮氨酸和亮氨酸,高于美国麦芽和英国麦芽                                       | [68] |
| 小麦                                                               | UPLC-MS            | 磷脂、半乳糖脂、鞘脂、甘油三酯和甘油二酯                | 中国北方小麦中甘油三酯和甘油磷脂和不饱和脂肪酸较多,南方小麦中糖脂和不饱和脂肪酸含量较高                                | [69] |
| 白色藜麦                                                             | GC-MS              | 氨基酸、有机酸、糖醇、胺类、多酚和生物碱                | 检测到四川盐源县和青海都兰县的藜麦有29个显著差异代谢产物                                               | [70] |
| 紫玉米                                                              | UHPLC、GC-MS        | 粗纤维、总酚、结合阿魏酸和黄酮类化合物                 | 高原紫玉米中碳水化合物、氨基酸等初级代谢物含量较高                                                   | [71] |

注:超高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱(Ultra Performance Liquid Chromatography-Quadrupole Time-of-flight Mass Spectrometry, UPLC-Q-TOF/MS)。

表 4 代谢组学在谷物产品开发中的应用

| Table 4 Application of metabolomics in new cereal product development |        |                              |                                         |      |
|-----------------------------------------------------------------------|--------|------------------------------|-----------------------------------------|------|
| 样品                                                                    | 检测技术   | 主要代谢产物                       | 实验结果                                    | 参考文献 |
| 发酵谷物饮料(小米、糯米等)                                                        | UHPLC  | 有机酸及其衍生物、黄酮类和糖类及其衍生物         | 发酵后苯酸类物质、黄酮类化合物和有机酸的含量显著提高              | [75] |
| 黑糯米饮料                                                                 | GC-MS  | 花青素、牵牛花素、牡丹素、天竺葵素和锦葵素        | 淀粉酶和葡萄糖苷酶能改善黑糯米饮料的颜色                    | [76] |
| 高度黑糯米酒                                                                | GC-MS  | 有机酸、氨基、糖类及其衍生物和酮类化合物         | 发酵前后有40种差异代谢产物                          | [77] |
| 米酒                                                                    | FT-NIR | 马格利的发酵参数(即乙醇、还原糖和可滴定酸)       | 发酵后乙醇、可滴定酸增多、还原糖含量降低                    | [78] |
| 紫米甜酒酿                                                                 | GC-IMS | 醇类、酯类、醛类、酮类、烯炔类和烷烃类          | 超高压杀菌方式是紫米甜酒酿的最佳杀菌方式                    | [79] |
| 啤酒残渣谷物面包                                                              | GC-MS  | 乙酸乙酯、双乙酰、乳酸、2-丁基呋喃和各种醇       | 可以利用啤酒发酵产生的谷物残渣生产新型面包                   | [80] |
| 黑色高粱、白色高粱                                                             | GC-MS  | 醇类、烷烃类、醛类、羧酸类、脂类、酮类、吡嗪类和苯二胺类 | 从健康角度出发,选择黑色高粱制作高粱茶,从风味角度考虑,选择白色高粱制作高粱茶 | [81] |
| 玉米油                                                                   | GC-MS  | 植物甾醇(菜油甾醇、豆甾醇和 $\beta$ -谷甾醇) | 玉米漂白处理会造成植物甾醇损失                         | [82] |
| 玉米产品                                                                  | HPLC   | 类胡萝卜素(叶黄和玉米黄质)               | 加工会对玉米中的类胡萝卜素造成不同程度的损失                  | [83] |
| 绿色香蕉粉强化面包                                                             | GC-MS  | 呋喃化合物、酮和酯                    | 全绿香蕉粉可以改变面包的品质                          | [84] |

注:超高压液相色谱法(Ultra-high Pressure Liquid Chromatography, UHPLC)。

酚,可以用于区分普通小麦粉和硬质小麦。代谢组学技术可用于新型原料替代品的开发,Zhang 等<sup>[86]</sup>发现由高地大麦可替代高粱酿造山西陈酿醋,陈酿醋中酸和酯的挥发性风味更胜一筹。代谢组学技术还可以用于储藏期谷物食品的阶段检测,监测谷物食品的品质劣变过程,利于精准确定食品的货架期,Alia 等<sup>[87]</sup>发现储存 10 d 的小米粉中,亚油酸、C-糖基黄酮、总酚含量显著升高,此时的小米粉不适宜食用;Zhao 等<sup>[88]</sup>研究发现高温储存会导致大米中醛、酮和呋喃等挥发性化合物含量增加,导致大米品质下降;Wang 等<sup>[89]</sup>通过对粳稻与籼稻储藏期的差异代谢产物研究发现,少量的糖醇(d-山梨醇、d-甘露醇、葡萄糖酸和杜尔西醇)会影响淀粉的合成代谢,导致两个品种的糊化特性发生变化,进而导致食品品质差异。

3 结论

随着分析仪器和数据分析平台的快速发展,代

谢组学的发展在谷物食品领域引起了高度的关注,其应用范围变得更加广泛,影响谷物食品品质、营养特性等的代谢产物将会更加明确,不同来源谷物食品的代谢产物数据库将会被不断丰富和完善。代谢组学技术已探明了谷物食品的部分代谢产物,但仍有大量科研工作要做,一方面,未知代谢产物的识别是一个主要瓶颈;另一方面,将已知的代谢产物转化为可以利用的数据。

目前代谢组学在谷物食品领域的研究仍处于不断发展和完善阶段,主要有以下几个方面:a.建立灵敏度好、重复性强、覆盖率高的代谢组学定量分析方法,开发快速、高效的数据处理技术,完善并扩大代谢物数据库和代谢组学数据信息;b.将靶向和非靶向方法进行融合以实现更有效的代谢组学分析;c.模型的建立和实验设计既要与食品安全的理念相一致,同时也要遵循现代科学规律;d.将代谢组学与其他组学



进行整合,例如代谢组学与宏基因组学相结合可以更好地了解影响食品品质各因素之间的相关性。综上所述,开源数据库、绝对定量、标记验证、成熟的预测模型和多技术整合利用是进一步提炼信息,并最终控制谷物食品原料种植、加工和储存的关键,要利用现有的科研成果,在代谢组学基础理论的指导下,逐渐形成科学严谨的标准化研究体系,推动谷物食品的发展进程。

© The Author(s) 2024. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

### 参考文献

- [1] 许国旺,路鑫,杨胜利. 代谢组学研究进展[J]. 中国医学科学院学报, 2007(6): 701-711. [XU W G, LU X, YANG S L, Recent advances in metabonomics[J]. Acta Academiae Medicinae Sinicae, 2007(6): 701-711.]
- [2] AHARONI A, GALILI G, Metabolic engineering of the plant primary-secondary metabolism interface[J]. Current Opinion in Biotechnology, 2011(2): 22.
- [3] DREW S W, DEMAINE A L, Effect of primary metabolites on secondary metabolism[J]. Annual Review of Microbiology, 1977, 31(1): 343-356.
- [4] HU S, LIU C, LIU X. Innovative application of metabolomics on bioactive ingredients of foods[J]. Foods, 2022, 11(19): 2974.
- [5] SANTHAKUMAR A B, BATTINO M, ALVAREZ S J M. Dietary polyphenols: Structures, bioavailability and protective effects against atherosclerosis[J]. Food and Chemical Toxicology, 2018, 113: 49-65.
- [6] XIONG Y, ZHANG P, WARNER R D, et al. Cereal grain-based functional beverages: From cereal grain bioactive phytochemicals to beverage processing technologies, health benefits and product features[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2022, 62(9): 2404-2431.
- [7] OFOSU F K, ELAHI F, DALIRI E B M, et al. Phenolic profile, antioxidant, and antidiabetic potential exerted by millet grain varieties[J]. Antioxidants, 2020, 9(3): 254.
- [8] PAIVA F F, VANIER N L, BERRIOS J, et al. Polishing and parboiling effect on the nutritional and technological properties of pigmented rice[J]. Food Chemistry, 2016, 191: 105-112.
- [9] VICHAPONG J, SOOKSERM M, SRIJESDARUK V, et al. High-performance liquid chromatographic analysis of phenolic compounds and their antioxidant activities in rice varieties[J]. LWT-Food Science and Technology, 2010, 43(9): 1325-1330.
- [10] LI P, BIAN Y, LI M, et al. Widely targeted metabolomics analysis of soybean and chickpea and their different advantages and new functional compounds for diabetes[J]. Molecules, 2022, 27(16): 5297.
- [11] 孙祥瑞,张森,孔令强,等. 代谢组学在食品科学与工程领域的研究进展[J]. 中国食品添加剂, 2021, 32(9): 175-181. [SUN X R, ZHANG M, KONG L Q, et al. Research progress of metabolomics in food science and engineering[J]. China Food Additives, 2021, 32(9): 175-181.]
- [12] DETTMER K, ARONOV P A, HAMMOCK B D. Mass spectrometry-based metabolomics[J]. Mass Spectrometry Reviews, 2007, 26(1): 51-78.
- [13] SALEM M A, SOUZA L P, SERAG A, et al. Metabolomics in the context of plant natural products research: From sample preparation to metabolite analysis[J]. Metabolites, 2020, 10(1): 37.
- [14] BURLINI I, SACCHETTI G. Secondary bioactive metabolites from plant-derived food byproducts through ecopharmacognostic approaches: A bound phenolic case study[J]. Plants, 2020, 9(9): 1060.
- [15] GHASEMZADEH A, JAAFAR H Z E, JURAIMI A S, et al. Comparative evaluation of different extraction techniques and solvents for the assay of phytochemicals and antioxidant activity of Hashemi rice bran[J]. Molecules, 2015, 20(6): 10822-10838.
- [16] REIS J H O, MACHADO B A S, BARRETO G A, et al. Supercritical extraction of red propolis: Operational conditions and chemical characterization[J]. Molecules, 2020, 25(20): 4816.
- [17] UWINEZA P A, WASKIEWICZ A. Recent advances in supercritical fluid extraction of natural bioactive compounds from natural plant materials[J]. Molecules, 2020, 25(17): 3847.
- [18] BENITO O, RODRIGUEZ M, SANZ M T, et al. Supercritical carbon dioxide extraction of quinoa oil: Study of the influence of process parameters on the extraction yield and oil quality[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2018, 139: 62-71.
- [19] ZAKAIRA S M, KAMAL S M M. Subcritical water extraction of bioactive compounds from plants and algae: Applications in pharmaceutical and food ingredients[J]. Food Engineering Reviews, 2016, 8: 23-34.
- [20] YOO H U, KO M J, CHUNG M S. Hydrolysis of beta-glucan in oat flour during subcritical-water extraction[J]. Food Chemistry, 2020, 308: 125670.
- [21] LEON E, PANLVER R, MAQUET A. Review on metabolomics for food authentication[J]. Food Research International, 2014, 60: 95-107.
- [22] LANSER A C, LIST G R, HOLLOWAY R K, et al. FTIR estimation of free fatty acid content in crude oils extracted from damaged soybeans[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1991, 68(6): 448-449.
- [23] YIN J, HAMEED S, XIE L, et al. Non-destructive detection of foreign contaminants in toast bread with near infrared spectroscopy and computer vision techniques[J]. Journal of Food Measurement and Characterization, 2021, 15: 189-198.
- [24] 苟小军,韩宝侠,廖文,等. 代谢组学及其在中药研究中的应用概况[J]. 中国中医药信息杂志, 2010, 17(S1): 116-119. [GOU X J, HAN B X, LIAO W, et al. Overview of metabolomics and its application in the study of traditional chinese medicine[J]. Chinese Journal of Information on Traditional Chinese Medicine, 2010, 17(S1): 116-119.]
- [25] 何瑶,郑彦婕,邓伶俐,等. 五常稻花香米的<sup>1</sup>H-NMR波谱分析及掺假鉴别[J]. 食品工业科技, 2016, 37(12): 80-84, 171. [HE Y, ZHENG Y J, DENG L L, et al. <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy and authenticity identification for Wuchang Daohuaxiang rice[J]. Science and Technology of Food Industry, 2016, 37(12): 80-84, 171.]
- [26] UTPOTT M, RODRIGUESE E, RIOS A, et al. Metabolomics: An analytical technique for food processing evaluation[J]. Food Chemistry, 2021, 336(1): 130685.
- [27] ZHAO X, MA F, LI P, et al. Simultaneous determination of isoflavones and resveratrols for adulteration detection of soybean

- and peanut oils by mixed-mode SPE LC-MS/MS[J]. *Food Chemistry*, 2015, 176: 465–471.
- [28] WANT E. Challenges in applying chemometrics to LC-MS-based global metabolite profile data[J]. *Bioanalysis*, 2009, 1(4): 805–819.
- [29] 张丽君, 王丹, 王育娇, 等. 基于气相色谱-质谱联用技术的代谢组学在农产品产地溯源中的应用[J]. *食品安全质量检测学报*, 2021, 12(6): 2197–2203. [ZHANG L J, WANG D, WANG Y J, et al. Application of metabolomics based on gas chromatography-mass spectrometry technology in the origin traceability of agricultural products[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2021, 12(6): 2197–2203.]
- [30] ZHAO Y, ZHAI G W, LI X T, et al. Metabolomics reveals nutritional diversity among six coarse cereals and antioxidant activity analysis of grain sorghum and sweet sorghum[J]. *Antioxidants*, 2022, 11(1984): 1–15.
- [31] KIM H, KIM O W, AHN J H, et al. Metabolomic analysis of germinated brown rice at different germination stages[J]. *Foods*, 2020, 9(8): 1130.
- [32] 扎桑, 旺姆. 不同品种青稞籽粒储藏前后的脂质代谢组比较[J]. *中国粮油学报*, 2023, 38(8): 110–116. [ZHA S, WANG M. Lipid metabolomics of different highland barley cultivars during storage[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2023, 38(8): 110–116.]
- [33] HO H M, CHEN R Y, LEUNG L K, et al. Difference in flavonoid and isoflavone profile between soybean and soy leaf[J]. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 2002, 56(6): 289–295.
- [34] 康子悦, 沈蒙, 葛云飞, 等. 基于植物广泛靶向代谢组学技术探究小米粥中酚类化合物组成及其抗氧化性[J]. *食品科学*, 2021, 42(4): 206–214. [KANG Z Y, SHEN M, GE Y F, et al. Analysis of phenolic composition in millet porridge using widely-targeted metabolomics and evaluation of antioxidant activity[J]. *Food Science*, 2021, 42(4): 206–214.]
- [35] 韩豪, 李新生, 江海, 等. UPLCMS/MS 定性分析黑米中花青苷类物质[J]. *食品工业科技*, 2014, 35(17): 289–293, 297. [HAN H, LI X S, JIANG H, et al. The application of UPLC-MS/MS in the recognition of anthocyanins in black rice[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2014, 35(17): 289–293, 297.]
- [36] DYKES L, HOFFMANN J L, PORTILLO R O, et al. Prediction of total phenols, condensed tannins, and 3-deoxyanthocyanidins in sorghum grain using near-infrared (NIR) spectroscopy[J]. *Journal of Cereal Science*, 2014, 60(1): 138–142.
- [37] ZHANG Y, LI M, GAO H, et al. Triacylglycerol, fatty acid, and phytochemical profiles in a new red sorghum variety (Ji Liang No.1) and its antioxidant and anti-inflammatory properties[J]. *Food Science & Nutrition*, 2019, 7(3): 949–958.
- [38] PELLIEGRINI M, GONZALES R L, RICCI A, et al. Chemical, fatty acid, polyphenolic profile, techno-functional and antioxidant properties of flours obtained from quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd) seeds[J]. *Industrial Crops and Products*, 2018, 111: 38–46.
- [39] PENG L X, ZOU L, TAN M L, et al. Free amino acids, fatty acids and phenolic compounds in tartary buckwheat of different hull color[J]. *Czech Journal of Food Sciences*, 2017, 35(3): 214–222.
- [40] 高慧宇, 王国栋, 王竹. 近红外光谱法快速测定小麦粉中矿物质元素的含量[J]. *卫生研究*, 2021, 50(3): 495–500. [GAO H Y, WANG G D, WANG Z. Fast determination of mineral elements in wheat flour by near-infrared spectroscopy[J]. *Journal of Hygiene Research*, 2021, 50(3): 495–500.]
- [41] SHEN F, NIU X, YANG D, et al. Determination of amino acids in Chinese rice wine by Fourier transform near-infrared spectroscopy[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58(17): 9809–9816.
- [42] PAVAGADHI S, SWARUP S. Metabolomics for evaluating flavor-associated metabolites in plant-based products[J]. *Metabolites*, 2020, 10(5): 197.
- [43] JIE Y, SHI T, ZHANG Z, et al. Identification of key volatiles differentiating aromatic rice cultivars using an untargeted metabolomics approach[J]. *Metabolites*, 2021, 11(8): 528.
- [44] JEZUSSEK M, JULIANO B O, SCHIEBERLE P. Comparison of key aroma compounds in cooked brown rice varieties based on aroma extract dilution analyses[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2002, 50(5): 1101–1105.
- [45] FARAG M A, AMMAR N M, GENG D A, et al. Effect of grilling as processing method on *Zea mays* (corn) metabolites composition as analyzed via SPME GC-MS and chemometrics[J]. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2019, 43(1): 14165.
- [46] JIANG D, PETERSON D G. Identification of bitter compounds in whole wheat bread[J]. *Food Chemistry*, 2013, 141(2): 1345–1353.
- [47] MANEENUAM T, CHANPRASERT W, RITTIRON R, et al. Rapid determination of trace substance, 2-acetyl-1-pyrroline content in hom mali rice using near infrared spectroscopy[J]. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 2015, 23(6): 361–367.
- [48] ZHAO Q, XI J, XU X, et al. Volatile fingerprints and biomarkers of Chinese fragrant and non-fragrant japonica rice before and after cooking obtained by untargeted GC/MS-based metabolomics[J]. *Food Bioscience*, 2022, 47: 101764.
- [49] PACYNSKI M, WOJTASIAK R Z, SZKUDLARZ S. Improving the aroma of gluten-free bread[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2015, 63(1): 706–713.
- [50] ZHANG K, GAO L, ZHANG C, et al. Analysis of volatile flavor compounds of corn under different treatments by GC-MS and GC-IMS[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2022, 10: 725208.
- [51] JANES D, KREFT S. Salicylaldehyde is a characteristic aroma component of buckwheat groats[J]. *Food Chemistry*, 2008, 109(2): 293–298.
- [52] VAIKMA H, KALEDA A, ROSEND J, et al. Market mapping of plant-based milk alternatives by using sensory (RATA) and GC analysis[J]. *Future Foods*, 2021, 4: 100049.
- [53] 张康逸, 孙嘉卿, 张灿, 等. 结合 GC-MS 和 GC-IMS 分析不同处理方式下青麦仁的挥发性风味物质[J]. *粮油食品科技*, 2021, 29(1): 20–30. [ZHANG K Y, SUN J Q, ZHANG C, et al. Analysis of volatile flavor compounds in green wheat kernel under different treatments by GC-MS and GC-IMS[J]. *Science and Technology of Cereals, Oils and Foods*, 2021, 29(1): 20–30.]
- [54] CONG W, TELLO E, SIMONS C T, et al. Identification of non-volatile compounds that impact flavor disliking of whole wheat bread made with aged flours[J]. *Molecules*, 2022, 27(4): 1331.
- [55] FLAVISS R, SANTARELLI V, SASSCHETTI G. Tracking wheat variety and origin by the shape analysis of the volatiles fingerprint of wheat kernels and wheat beers[J]. *Applied Sciences*, 2022, 12(15): 7854.
- [56] 张珏, 张文刚, 党斌, 等. 炒制青稞及燕麦香气组成差异研究



- [J]. 中国粮油学报, 2020, 35(5): 43–51. [ZHANG Y, ZHANG W G, DANG B, et al. Aroma composition difference of roasted highland barley and oats[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2020, 35(5): 43–51.]
- [57] UAWISETWATHANA U, KAROONUTHAISIRI N. Metabolomics for rice quality and traceability: Feasibility and future aspects[J]. *Current Opinion in Food Science*, 2019, 28: 58–66.
- [58] ZHAO Q, XI J, XU D, et al. A comparative HS-SPME/GC-MS-based metabolomics approach for discriminating selected Japonica rice varieties from different regions of china in raw and cooked form[J]. *Food Chemistry*, 2022, 385: 132701.
- [59] 冯玉超, 杨宏志, 安宇, 等. 不同产地稻花香水稻代谢产物差异分析[J]. 食品工业科技, 2022, 43(1): 10–20. [FENG Y C, YANG H Z, AN Y, et al. Analysis on the difference of Daohuaxiang rice metabolites in different producing areas[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(1): 10–20.]
- [60] 梁北辰. 基于 FTIR 的大米成分测量与产地溯源技术研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019. [LIANG B C. Traceability technology based on FTIR research on rice composition measurement and origin[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019.]
- [61] LIM D K, MO C, LEE D K, et al. Non-destructive profiling of volatile organic compounds using HS-SPME/GC-MS and its application for the geographical discrimination of white rice[J]. *Journal of Food and Drug Analysis*, 2018, 26(1): 260–267.
- [62] AZAM M, ZHANG S, QI J, et al. Profiling and associations of seed nutritional characteristics in Chinese and USA soybean cultivars[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2021, 98: 103803.
- [63] ZHOU Y, KIM S Y, LEE J S, et al. Discrimination of the geographical origin of soybeans using NMR-based metabolomics[J]. *Foods*, 2021, 10(2): 435.
- [64] HE L, HU Q, ZHANG J, et al. An integrated untargeted metabolomic approach reveals the quality characteristics of black soybeans from different geographical origins in china[J]. *Food Research International*, 2023, 169(7): 112908.
- [65] HUO Y, KAMAL G M, WANG J, et al. <sup>1</sup>H NMR-based metabolomics for discrimination of rice from different geographical origins of China[J]. *Journal of Cereal Science*, 2017, 76: 243–252.
- [66] 田雪, 车前, 严伟敏, 等. 红外光谱对不同品种及产地小米的鉴别[J]. 光谱学与光谱分析, 2022, 42(6): 1841–1847. [TIAN X, CHE Q, YAN W M, et al. Discrimination of millet varieties and producing areas based on infrared spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2022, 42(6): 1841–1847.]
- [67] 张威毅, 侯召华, 任贵兴, 等. 不同产地红米营养成分比较[J]. 食品工业科技, 2019, 40(6): 263–267, 272. [ZHANG W Y, HOU Z H, REN G X, Comparison of nutrient composition of red rice from different areas[J]. Science and Technology of Food Industry, 2019, 40(6): 263–267, 272.]
- [68] BYEON Y S, LEE D, HONG Y S, et al. Comparison of physicochemical properties and metabolite profiling using <sup>1</sup>H NMR spectroscopy of Korean wheat malt[J]. *Foods*, 2020, 9(10): 1436.
- [69] JIN M, ZHENG W, ZHANG Y, et al. Lipid compositions and geographical discrimination of 94 geographically authentic wheat samples based on UPLC-MS with non-targeted lipidomic approach[J]. *Foods*, 2020, 10(1): 10.
- [70] 时羽杰, 李兴龙, 唐媛, 等. 基于 GC-MS 分析两地白色藜麦种子的代谢差异[J]. 浙江农业学报, 2019, 31(6): 869–877. [SHI Y J, LI X L, TANG Y, et al. Study on metabolic differences of white quinoa from two areas based on GC-MS[J]. Acta Agriculturae Zhejiangensis, 2019, 31(6): 869–877.]
- [71] RANILLA L G, GONZALES B A, RAMÍREZ M F, et al. Primary and phenolic metabolites analyses, *in vitro* health-relevant bioactivity and physical characteristics of purple corn (*Zea mays* L.) grown at two andean geographical locations[J]. *Metabolites*, 2021, 11(11): 722.
- [72] KOISTINEN V M, MATTILA O, KATINA K, et al. Metabolic profiling of sourdough fermented wheat and rye bread[J]. *Scientific Reports*, 2018, 8(1): 5684.
- [73] KUMAR R, CHAUDHARY K, SHHARMA M, et al. Ahtpdb: A comprehensive platform for analysis and presentation of anti-hypertensive peptides[J]. *Nucleic Acids Research*, 2015, 43(D1): D956–D962.
- [74] TYAGI A, YEON S J, DALIRI E B M, et al. Untargeted metabolomics of korean fermented brown rice using UHPLC Q-TOF MS/MS reveal an abundance of potential dietary antioxidative and stress-reducing compounds[J]. *Antioxidants*, 2021, 10(4): 626.
- [75] 赵昕琪, 张妍, 王天琪, 等. 非靶向代谢组学分析发酵谷物饮料中的小分子物质变化[J]. 现代食品科技, 2021, 37(10): 96–102, 18. [ZHAO X Q, ZHANG Y, WANG T Q, et al. Non targeted metabonomics analysis of small molecular substances in fermented cereal drinks[J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(10): 96–102, 18.]
- [76] XIANG Y, CHEN X, SUN H, et al. The critical roles of  $\alpha$ -amylase and amyl glucosidase in improving the quality of black waxy corn beverages: Special attentions to the color and flavor[J]. *Journal of Cereal Science*, 2023, 110: 103625.
- [77] 姜丽, 苏伟, 母应春, 等. 基于 GC-TOF-MS 代谢组学研究高度黑糯米酒后发酵阶段代谢差异[J]. 食品科学, 2020, 41(14): 88–94. [JANG L, SU W, MU Y C, et al. Metabolic differences in post-fermentation stage of high black glutinous rice wine based on GC-TOF-MS metabolomics[J]. Food Science, 2020, 41(14): 88–94.]
- [78] KIM D Y, CHO B K. Rapid monitoring of the fermentation process for Korean traditional rice wine ‘Makgeolli’ using FT-NIR spectroscopy[J]. *Infrared Physics & Technology*, 2015, 73: 95–102.
- [79] 彭旭怡, 郑经绍, 刘宇航, 等. 基于电子鼻、顶空气相色谱-离子迁移谱分析比较不同杀菌处理紫米甜酒酿中的挥发性成分[J]. 现代食品科技, 2021, 37(7): 259–268. [PENG X Y, ZHENG J S, LIU Y H, et al. Analysis and comparison of volatile components in purple rice sweet wine with different sterilization treatments by electronic nose and headspace gas chromatography-ion mobility spectrometry[J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(7): 259–268.]
- [80] PLESSAS S, TRANTALLIDI M, BEKATOROU A, et al. Immobilization of kefir and Lactobacillus case on brewery spent grains for use in sourdough wheat bread making[J]. *Food Chemistry*, 2007, 105(1): 187–194.
- [81] XIONG Y, ZHANG P, JOHNSON S, et al. Comparison of the phenolic content antioxidant activity and volatile compounds of different *Sorghum* varieties during tea processing[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2020, 100(3): 978–985.
- [82] BAI G, MA C G, HU Y Y, et al. Chemical conversions of free phytosterols during the bleaching of corn oil[J]. *Food Chem-*

istry, 2023, 412: 135512.

[ 83 ] OLIVERA G P R, AMAYA D B. Processed and prepared corn products as sources of lutein and zeaxanthin: Compositional variation in the food chain[J]. *Journal of Food Science*, 2007, 72(1): S079–S085.

[ 84 ] KHOOZANI A A, KEBEDE B, BEKHIT A E D A. The effects of green banana flour fortification on volatiles compounds of bread: A fingerprinting approach[J]. *Applied Food Research*, 2022, 2(2): 100202.

[ 85 ] RIGHETTI L, RUBERT J, GALAVERNA G, et al. A novel approach based on untargeted lipidomics reveals differences in the lipid pattern among durum and common wheat[J]. *Food Chemistry*, 2018, 240: 775–783.

[ 86 ] ZHANG H, ZHOU J, LANG F, et al. Highland barley replaces sorghum as raw material to make Shanxi aged vinegar[J]. *Applied Sciences*, 2021, 11(13): 6039.

[ 87 ] ALI A, KUMAR R R, BANSAL N, et al. Characterization of biochemical indicators and metabolites linked with rancidity and browning of pearl millet flour during storage[J]. *Journal of Plant Biochemistry and Biotechnology*, 2023, 32(1): 121–131.

[ 88 ] ZHAO Q, YOUSAF L, XUE Y, et al. Changes in flavor of fragrant rice during storage under different conditions[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2020, 100(8): 3435–3444.

[ 89 ] WANG Q, ZHANG D, ZHAO L, et al. Metabolomic analysis reveals insights into deterioration of rice quality during storage[J]. *Foods*, 2022, 11(12): 1729.