

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240716002

气相色谱-质谱法及其衍生技术在水产品 风味中的应用研究进展

范霖澳^{1,2}, 陈婷茹³, 陈继承^{1,2}, 李 颖^{1,2}, 王 茵^{3*}, 刘智禹^{3*}

(1. 闽台特色海洋食品加工及营养健康教育部工程研究中心, 福州 350002; 2. 福建农林大学食品科学学院, 福州 350002; 3. 福建省水产研究所, 福建省海洋生物增殖与高值化利用重点实验室, 海洋生物种业技术国家地方联合工程研究中心, 厦门 361013)

摘 要: 风味一直是人们非常看重的水产品品质之一, 对水产品风味物质的研究也一直是国内外研究者的研究重点。因此, 对水产品风味检测技术的研究在食品领域越来越受到重视。气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)是一种广泛应用于食品科学领域的技术, 能够有效地分离和鉴定水产品中的挥发性化合物。本文综述了 GC-MS 及其衍生技术包括气相色谱-嗅觉-质谱法(gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry, GC-O-MS)、气相色谱-离子迁移谱(gas chromatography-ion mobility spectrometry, GC-IMS)、全二维气相色谱-飞行时间质谱(comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight-mass spectrometry, GC×GC-TOF-MS)等的工作原理及其优缺点, 同时介绍了近年来不同检测技术在水产品风味物质研究中的应用, 并对水产品风味物质的检测技术进行展望, 以期水产品风味物质的深入研究和风味检测技术在食品领域的发展提供参考和借鉴。

关键词: 气相色谱-质谱法; 水产品; 风味; 挥发性风味物质

Progress of gas chromatography-mass spectrometry and its derivatisation techniques in the flavouring of aquatic products

FAN Lin-Ao^{1,2}, CHEN Ting-Ru³, CHEN Ji-Cheng^{1,2}, LI Ying^{1,2}, WANG Yin^{3*}, LIU Zhi-Yu^{3*}

(1. Engineering Research Centre of Fujian-Taiwan Special Marine Food Processing and Nutrition, Ministry of Education, Fuzhou 350002, China; 2. College of Food Science, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China; 3. Key Laboratory of Cultivation and High-value Utilization of Marine Organisms in Fujian Province, National and Local Joint Engineering Research Center of Marine Biological Seed Industry Technology, Fisheries Research Institute of Fujian, Xiamen 361013, China)

基金项目: 厦门市海洋与渔业发展专项青年科技创新项目(23YYST0770CA05)、福建省省属公益类科研院所基本科研专项(2023R1012002)、福建省海洋服务与渔业高质量发展专项资金项目(FJHY-YYKJ-2024-1-17)、2023 年度福建省海洋服务与渔业高质量发展专项(FJHY-YYKJ-2023-1-2)

Fund: Supported by the Xiamen Municipal Ocean and Fisheries Development Special Youth Science and Technology Innovation Project (23YYST0770CA05), the Basic Scientific Research Special Project for Provincial Public Welfare Research Institutes in Fujian Province (2023R1012002), the Fujian Province Marine Services and Fisheries High Quality Development Special Funds Project (FJHY-YYKJ-2024-1-17), and the Special Project for High Quality Development of Marine Services and Fisheries in Fujian Province in 2023 (FJHY-YYKJ-2023-1-2)

***通信作者:** 王 茵, 助理研究员, 主要研究方向为水产品加工与综合利用。E-mail: wangyin_83@163.com

刘智禹, 博士, 教授级高级工程师, 主要研究方向为水产品加工与综合利用。E-mail: 13906008638@163.com

***Corresponding author:** WANG Yin, Assistant Profssor, Fisheries Research Institute of Fujian, No.7, Haishan Road, Huli District, Xiamen 361013, China. E-mail: wangyin_83@163.com

LIU Zhi-Yu, Ph.D, Professor, Fisheries Research Institute of Fujian, No.7, Haishan Road, Huli District, Xiamen 361013, China. E-mail: 13906008638@163.com

ABSTRACT: Flavour has always been one of the qualities of aquatic products that people attach great importance, and the study of aquatic products' flavour substances has always been the focus of researchers at home and abroad. Therefore, the research on the flavour detection technology of aquatic products has received more and more attention in the food field. Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) is a widely used technique in the field of food science, which can effectively separate and identify volatile compounds in aquatic products. This paper reviewed GC-MS and its derivative techniques including gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry (GC-O-MS), gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS), comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry (GC×GC-TOF-MS), etc., presented the working principles and advantages/disadvantages of these methods, introduced the application of different detection techniques in the study of aquatic products' flavour substances in recent years, and gave an outlook on the detection techniques of aquatic products' flavour substances, with a view to providing reference and reference for the in-depth study of aquatic products' flavour substances and the development of flavour detection techniques in the field of food.

KEY WORDS: gas chromatography-mass spectrometry; aquatic product; flavour; volatile flavour substances

0 引言

随着社会的发展和生产力的不断提高,人们对食品的要求从最初的注重数量逐渐发展到了现在的质量至上,因此食品品质的重要性日益凸显。香气、口感和外观成为了食品品质的 3 个重要指标。其中,挥发性香气化合物对食品风味的影响尤为显著,直接影响着食品的整体评价。水产品作为一种重要的食品资源,在人类饮食结构中占据着重要地位。水产品的风味是评价水产品品质的关键指标,也是影响消费者购买水产品的主要因素之一^[1]。水产品中的风味物质是指那些具有风味和香气的化学物质,是水产品中引人注目的滋味和香气的主要来源,这些物质通常以气体或挥发性分子形式溶解在水产品中。它们具有不同的化学结构和特性,常见的主要包括羰基化合物、含硫化合物^[2]、含氮化合物^[3]、酮类、醇类、酯类、酸类和酚类化合物等^[4]。

水产品中挥发性风味化合物的鉴定常用的仪器分析技术包括气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)和电子鼻(electronic nose, E-nose)技术^[5]。GC-MS 是目前挥发性风味化合物的主流分离鉴定方法,在水产品挥发性风味物质领域占据最重要的地位^[3]。GC-MS 结合了气相色谱法和质谱法的优势,能够快速、准确地鉴定和定量食品中的挥发性风味物质,揭示其组成和含量。随着科学技术的不断进步,GC-MS 及其联用技术在食品风味物质研究领域取得了显著的突破,发展了不少基于 GC-MS 的水产品风味检测技术,比如气相色谱-离子迁移谱法(gas chromatography-ion mobility spectrometry, GC-IMS)、气相色谱-嗅闻-质谱法(gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry, GC-O-MS)等,这些方法也是常用的水产品风味物质检测技术^[6-7]。而全二维气相色谱

-飞行时间质谱法(comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry, GC×GC-TOF-MS)则是新兴的挥发性食品风味检测技术,虽然在水产品中的应用较少,但是有着十分广袤的使用前景。

深入研究水产品中的挥发性风味物质对于水产品行业的发展具有重要意义。这些成果不仅可用于评估水产品品质和品种改良^[8],还可用于开发新配方^[9]和创新产品^[10],甚至可用于水产品真伪鉴别和溯源^[11]。此外,通过研究挥发性风味物质的生成和释放机制,还可以探索调控水产品风味的策略和技术,以提高水产品的风味质量和稳定性。因此,本文对 GC-MS 及其衍生技术在水产品中挥发性风味物质的研究进展进行了总结,以期水产品风味物质未来的相关研究提供参考依据。

1 气相色谱-质谱法

1.1 气相色谱-质谱法概述

GC-MS 是一种将气相色谱和质谱相结合,以实现快速鉴别出不同物质的方法^[12],可以分离和鉴定复杂有机物,主要用于检测小分子挥发性物质,以区分和鉴别复杂混合物中的不同成分。它利用色谱法进行样品分离、质谱法进行样品鉴定^[13],结合了气相色谱的高分离能力和质谱的高鉴别能力,具有高灵敏度、高准确性、高选择性、高效率、应用范围广的特性^[14-15],适用于日常检测工作。GC-MS 的原理如图 1,包括两个主要步骤:样品分离和化合物检测。样品通过进样口进入色谱柱,柱中填充的固定相会将化合物根据其亲水性、极性等进行分离。不同化合物在不同的时间点从色谱柱中出来进入质谱仪。待测化合物受到电子流的轰击或化学电离吸收能量成为带电的分子、离子,不同质荷比的离子在四极杆的作用下被分离,进而得到代表不同信息的色谱峰^[15],并通过图谱的解析从而进行定性和定量分析。

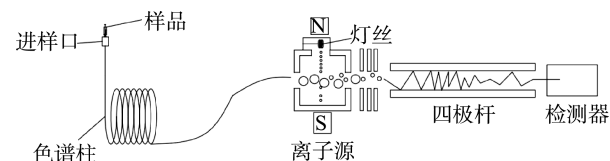


图1 GC-MS原理图^[16]
Fig.1 Schematic diagram of GC-MS^[16]

1.2 气相色谱-质谱法在水产品风味物质研究方面的应用

由于其出色的分离能力和高灵敏度, GC-MS 成为水产品科学研究中鉴定、定量和研究水产品中复杂挥发性成分的重要工具。近几年 GC-MS 在水产品风味物质研究方面的应用方向主要为利用风味分析改进加工工艺和产品品质、体现产品脱腥程度、食品的溯源与区分等。贡慧等^[17]利用固相微萃取-GC-MS 对生鲜以及不同加工工艺的秋刀鱼样品的挥发性风味物质进行检测并定性与定量分析, 对其风味的形成机制有进一步了解, 为秋刀鱼的加工工艺与品质控制提供一定的理论依据。周瑜等^[18]在研究上海熏鱼制作工艺改进的过程中利用顶空固相微萃取-GC-MS 分别测定油爆后的上海熏鱼、用油爆后浸渍液处理的上海熏鱼、成品上海熏鱼的挥发性风味活性物质。详细分析了 3 种工艺处理后的样品的醛类, 醇类和酮类等各类挥发性风味物质的变化。结果发现高温油爆过程中发生的美拉德反应、热降解、脂肪酸氧化有助于去除影响鱼腥味的物质己醛、庚醛和壬醛等, 形成上海熏鱼的特色风味, 浸渍和油爆是提高鱼肉制品品质的优良加工工艺, 具有烤香、肉香和坚果香的吡嗪及具有香辛气息的萜烯, 在油爆和浸渍过程中相对含量增加。王伯华等^[19]在解析基于生物脱腥的洞庭青鲫鱼汤挥发性成分时, 检测了清水洗未生物脱腥组(CK)、臭氧水洗未生物脱腥组(O)、臭氧水洗+酵母脱腥组(Y)、臭氧水洗+混菌脱腥组(YL) 4 个组别的挥发性风味物

质, 并且创新地使用了关键挥发性成分的正交偏最小二乘判别分析(orthogonal projections to latent structures discriminant analysis, OPLS-DA)来表示出与各组样品相关性较高的关键风味物质, 如 CK 组与(E)-2-庚烯醛、(E,E)-2,4-壬二烯醛、己醛等物质相关性较高; Y 组与异辛醇表现出相关性; YL 组与亚油酸乙酯、油酸乙酯、1-壬醇、(E)-石竹烯等物质相关性高, 借此清楚且有力地说明了该实验的处理赋予了样品清香、花香、果香等优良风味。徐斯婕等^[20]采用顶空固相微萃取-GC-MS 与电子鼻联用分析 9 种国产虾酱挥发性风味成分, 结果表明电子鼻可以明显区分添加米酒的虾酱与其他虾酱($P<0.05$), 但对其他几种虾酱区分不显著($P>0.05$)。而 GC-MS 的检测结果显示不同的虾酱的风味物质检测结果有不同的特点, 如添加米酒的虾酱以酯类及芳香族化合物为主, 添加大豆油的虾酱以酯类、吡嗪类、芳香族化合物为主, 添加香辛料的虾酱中含有一定量的酰胺等, 产自广东的虾酱挥发性物质种类高于产自山东的虾酱。该研究结果可为国产虾酱的产地溯源提供借鉴。

GC-MS 具有需要样品量少, 样品前处理简单, 能有效对样品中挥发性风味成分进行定量和定性分析的优点。然而, GC-MS 也有其缺点。目前已鉴定出的食品中的挥发性化合物超过 1 万种, 但是只有少数具有香气活性并影响食品整体香气特征。GC-MS 可以提供挥发性化合物的结构信息, 但无法确定其气味性质和对食品的贡献。因此, 它不能识别影响食品风味的关键挥发性化合物, 即芳香活性化合物或气味活性化合物, 但这些化合物对食品的接受度和食用质量至关重要。此外, 一些具有高气味强度的挥发性化合物的浓度太低, 无法通过 GC-MS 检测到^[21]。并且由于水产品基质的复杂性, 分析前的预处理过程通常较为复杂, 样品制备和处理时间较长, 也无法满足许多分析物的快速检测要求^[22]。GC-MS 在水产品风味研究的更多应用见表 1。

表 1 GC-MS 在水产品风味研究的应用
Table 1 Application of GC-MS in flavour studies of aquatic products

样品	方法	检测出的风味物质	目的	参考文献
新鲜大口黑鲈鱼肉	顶空固相微萃取-GC-MS	醇类 11 种、醛类 11 种、酮类 3 种、酯类 1 种、碳氢类 4 种、芳香类 5 种以及 4 种其他物质		[23]
臭鲈鱼鱼肉	顶空固相微萃取-GC-MS	醇类 14 种、醛类 14 种、酮类 6 种、酯类 2 种、酸类 5 种、碳氢类 7 种、芳香类 6 种以及 7 种其他物质	检测产品挥发性风味物质的变化	[23]
钝顶螺旋藻	顶空固相微萃取-GC-MS	醛类 8 种、酮类 3 种、醇类 14 种、烷烃类 6 种、酯类 1 种、其他化合物 1 种		[24]
凡纳滨对虾鲜虾	固相微萃取-GC-MS	吡嗪类 10 种、胺类 1 种、酮类 3 种、醛类 4 种、醇类 4 种、酯类 8 种、烷烃类 2 种		[25]
克氏原螯虾鲜虾肉	固相微萃取-GC-MS	醇类 1 种、醛类 1 种、酯类 1 种、酮类 1 种、烯炔 1 种、吡嗪 1 种、其他 2 种	利用风味分析改进加工工艺和产品品质	[26]
海捕三疣梭子蟹蟹糊	顶空固相微萃取-GC-MS	烷烃类 11 种、醇类 5 种、醛类 3 种、酮类 4 种、酸类 9 种、酯类 5 种和 10 种其他化合物		[27]
蒸中华绒螯蟹蟹肉(包括蟹腹、蟹爪、蟹腿)和性腺	固相微萃取-GC-MS	醛类 26 种、酮类 10 种、醇类 4 种、芳香族化合物 8 种、呋喃类 4 种、含硫化合物 3 种、含氮化合物 3 种和烃类 9 种	风味特征分析	[28]
脱腥前后的海带	整体材料吸附萃取-GC-MS	醛类 11 种、酮类 9 种、芳香类 9 种、烃类 6 种、醇类 5 种、其他类 2 种、杂环类 1 种	体现产品脱腥程度	[29]

2 气相色谱-嗅觉-质谱法

2.1 气相色谱-嗅觉-质谱法概述

气相色谱-嗅觉测量法(gas chromatography-olfactometry, GC-O)是一种常用的表征气味活性和特征影响化合物的仪器技术,可将气相的分离能力与人类鼻子的灵敏性结合^[30]。它不但能够判断单个风味物质的香气特性、对食物总体口味的影响,还能够判别因低于仪器检验限而无法检出的特征风味物质,因此拥有了更为广阔的检验领域。虽然 GC-O 对食品样品中芳香活性化合物的鉴定很有用,但对挥发性化合物的定性分析效率不高。通过保留指数(retention index, RI)和气味特性与真实化合物的比较,只能初步鉴定化合物,还无法定性分析混合型风味物质,因此往往还必须和 GC-MS 联用^[31]。气相色谱-嗅觉-质谱法(gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry, GC-O-MS)是将 GC-MS 与嗅觉技术联合使用,可将 GC 的分离能力与人类鼻子的灵敏性相结合,并能够确定特定的风味物质在某一浓度条件下是否具有风味活性、风味活性的持续时间及其强度和香型等风味信息^[32-33]。GC-O-MS 的工作原理如图 2,化合物根据其物理化学性质在色谱柱上分离,形成柱前和柱后的挥发性化合物。化合物经 GC 柱末端的分离端口分离后,一部分进入检测器,另一部分进入嗅口^[33]。在 GC 分离的同时,挥发性化合物进入到嗅觉观察器(一位具有专业嗅觉能力的人员),观察员会记录下他们感知到的风味特征,如香气等。在质谱仪中,化合物根据其质荷比进行分离并生成质谱图谱。通过将感官评价结果与图谱结果进行比较,就可以得出待测食品的风味特征。

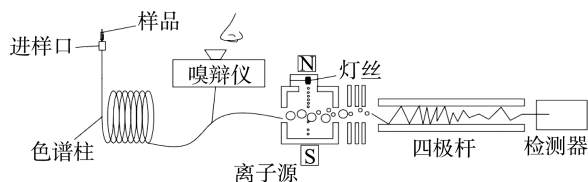


图2 GC-O-MS原理图^[34]

Fig.2 Schematic diagram of GC-O-MS^[34]

2.2 气相色谱-嗅觉-质谱法在水产品风味物质研究方面的应用

目前, GC-O-MS 在水产品风味物质研究方面的应用方向与 GC-MS 类似, 主要为改进加工工艺和产品品质、体现产品脱腥程度、食品的溯源与区分等, 但 GC-O-MS 结合了 GC-O 和 GC-MS 的优点, 在关键香气活性成分的鉴定方面有优势, 能够更准确地对香气活性成分进行分析, 并确定关键风味物质。将 GC-O-MS 与感官评价和主成分分析(principal component analysis, PCA)相结合可以起到从各方面共同确定关键风味物质的作用。吴天乐等^[35]在研究紫苏

对鱼腥味抑制与消除效果以及对鱼汤风味品质的影响中, 利用 GC-O-MS 对样品风味物质进行了分离鉴定, 并结合了感官评价、聚类分析和 PCA 等手段构建了样品中不同挥发性物质与感官属性间的 PCA 模型。结果表明鱼肉中特征腥味物质为己醛、7-庚醛、辛醛、(E)-2-庚烯醛等 11 种成分。PCA 再次验证了前期嗅辨中庚醛、(E,E)-2,4-癸二烯醛等 7 种关键物质为构成鱼腥味和哈喇味的特征物质, 结果相对于 GC-MS 更加严谨, 大大提高了可信度。田淑琳等^[36]采用顶空固相微萃取-GC-O-MS 研究了马氏珍珠贝肉中挥发性风味成分及腥味特征性物质。结果表明 GC-O-MS 结合相对气味活度值法, 能够准确分析马氏珍珠贝熟化前后的风味物质成分并确定其腥味特征性物质, 可为贝肉的腥味形成机制及脱腥技术研究提供基础数据。

尽管 GC-O-MS 可以有效选择具有芳香活性的化合物, 并通过香气提取物稀释分析等重复耗时的工作来识别食品中的关键气味, 但其与 GC-MS 一样不适合快速表征食品中的挥发性化合物^[37], 而且还需要专业的嗅觉测试者对分离出来的物质进行嗅闻, 并且由于个体主观因素的影响, 不同的嗅觉测试者在感知香气成分时可能存在着敏感度、身体状态等多方面的差异, 导致他们在对同一香气成分的香气描述和强度值评分时可能出现人为误差。GC-O-MS 在水产品风味研究的更多应用见表 2。

2.3 气相色谱-离子迁移谱法

2.3.1 气相色谱-离子迁移谱法概述

气相色谱-离子迁移谱(gas chromatography-ion migration spectrometry, GC-IMS)是将气相色谱与离子迁移谱仪结合, 用于分析和鉴定挥发性化合物的常见气相检测技术, 最初出现在 1982 年^[43]。该技术具有高分离能力、高灵敏度、快速分析速度和简化的样品制备过程, 适用于大规模样品分析。GC-IMS 可以用于分析和鉴定食品中的挥发性有机化合物和其他气体成分, 相对于传统的 GC 和 GC-MS 方法, GC-IMS 不需要真空无需配备昂贵的真空泵、功率小并且无需专门的实验室即可使用, 具有成本低, 分析快的优势^[44]。GC-IMS 的出现解决了风味物质无法快速检测的问题, 这种方法响应迅速, 从样品离子化到检测通常只需要几毫秒到几秒钟, 而 MS 需要将样品分子电离并分离成质荷比不同的离子, 质谱分析、数据采集和处理过程相对复杂, 需要更多的时间。GC-IMS 的工作原理如图 3, 主要分为两个步骤: GC 分离和离子迁移谱(ion mobility spectrometry, IMS)检测。化合物在气相色谱柱中进行分离, 根据其物理化学性质、挥发度、分子大小和极性等进行排序。分离的化合物进入 IMS 检测系统, 在电场作用下形成离子并在离子迁移管中发生迁移。离子迁移速率取决于其电荷、质量和形状等特性, 这些离子在迁移管中形成特定的离子流, 被探测器所检测。通过记录离子迁移时间和离子流强度, 可以获得化合物的离子迁移谱图谱从而进行定性分析。

表 2 GC-O-MS 在水产品风味研究的应用
Table 2 Application of GC-O-MS in flavour studies of aquatic products

样品	方法	检测出的特征性风味物质	目的	参考文献
冰鲜大黄鱼	固相微萃取 -GC-O-MS	1-辛烯-3-醇、正辛醛、壬醛、正己醛、庚醛、 (E,Z)-2,6-壬二烯醛、反-2-辛烯醛和茴香脑		[38]
轻度盐腌大黄鱼	固相微萃取 -GC-O-MS	芳樟醇、壬醛、正己醛、正辛醛、1-辛烯-3-醇、 茴香脑、(E,Z)-2,6-壬二烯醛和庚醛		[38]
黑虎虾鲜虾	固相微萃取 -GC-O-MS	N,N-二甲基甲酰胺、2-糠酸甲酯、反-2-癸烯醛、 3-羟基-2-丁酮、棕榈酸异丙酯	利用风味分析改进加 工工艺和产品品质	[39]
黑虎虾炸虾	固相微萃取 -GC-O-MS	2,3-二甲基-5-乙基吡嗪、2,5-二甲基-4-羟基-3(2H)咪唑酮、 2,5-甲基-3-乙基吡嗪、2-乙酰基吡咯、2,5-二甲基吡嗪、 2,3-二甲基吡嗪、2,3,5-三甲基吡嗪 各部位均存在: 三甲胺、(Z)-4-庚烯醛、2,5-二甲基吡嗪、 (E,E)-3,5-辛烯-2-酮和(Z)-4-癸烯醛		[39]
熟制阳澄湖 大闸蟹	整体材料吸附 萃取-GC-O-MS	体肉: 3-甲基-2-噻吩醛 足肉: 乙基苯 性腺: 1-戊烯-3-醇、十四烷基环氧乙烷和 2,4-癸二烯醛	风味特征分析	[40]
中华绒螯蟹肝胰脏	整体材料吸附 萃取-GC-O-MS	雌蟹: 三甲胺、2-甲基丙醛、3-甲基丁醛、1-戊-3-酮和己醛 雄蟹: 三甲胺、1-戊烯-3-酮、甲苯、己醛和 2-苯基原酸酯	产品性别区分	[41]
北大西洋两岸 掌形藻	顶空固相微萃取- 热解析 GC-O-MS	6-二甲基吡嗪、(E,Z)-2,6-壬二烯醛和内酯	不同种类海藻的挥发 性风味物质比较	[42]
裙带菜	顶空固相微萃取- 热解析 GC-O-MS	丁酸乙酯和 2,3-丁二酮		[42]

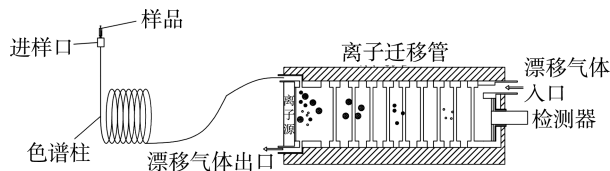


图3 GC-IMS原理图^[45]
Fig.3 Schematic diagram of GC-IMS^[45]

2.3.2 气相色谱-离子迁移谱法在水产品风味物质研究方面的应用

快速、无损、高通量的挥发性成分检测在食品风味鉴定中具有重要地位。相比于 GC-MS, GC-IMS 技术更适用于大规模样品挥发性风味物质的检测。DENG 等^[46]在研究菲律宾帘蛤在煮制过程中挥发性风味物质的变化时, 利用顶空-气相色谱-离子迁移谱(headspace gas chromatography ion mobility spectrometry, HS-GC-IMS)建立风味指纹图谱, 用于区分不同煮沸时间的样品和生鲜样品。根据 PCA、偏最小二乘法判别分析(partial least squares discriminant analysis, PLS-DA)和热图分析结果表明, 除煮沸 10 min 的样品和煮沸 15 min 的样品外, 其他样品均能明显区分生料和煮沸料。HU 等^[6]使用 GC-IMS、GC-MS 以及电子鼻研究了凡纳滨对虾在煮制和干燥后的挥发性风味物质的变化。电子鼻结果表明, 除生虾外, 不同阶段虾的气味特征基本一致, 而 GC-IMS 则可以通过检测结果得到指纹图谱, 从而利用该图谱更加有效地区分加工过程中的虾类样品, 区分效果更好。HUANG 等^[47]

在研究不同盐浓度下虾膏细菌菌群及风味的变化时, 使用 GC-IMS 检测不同盐浓度、不同发酵天数的虾膏样品的挥发性风味物质。将结果绘制成虾膏中挥发性化合物含量及属级菌落多样性热图, 直白地展示出了各菌种与各种挥发性风味物质间的相关性关系, 如短波单胞菌属与异丁醛、具有谷物和稻草香味的反式-2-戊烯醛以及具有草莓、水果和番茄香味的反式-2-戊烯醛呈正相关, 而与异戊醇呈负相关。这种利用高通量测序和 GC-IMS 分析不同盐浓度虾膏样品中挥发性成分与菌落变化的相关性的方法是较为新颖的。

GC-IMS 在精确定量分析方面存在局限性, 并且缺乏类似于美国国家标准与技术研究院(National Institute of Standards and Technology, NIST)质谱库的数据库。此外 GC-IMS 与 GC-MS 检测原理不同, 所检测到的醛类、醇类、烯烃、芳香族化合物存在区分, 因此与 GC-MS 结合使用可以互相补充并弥补其缺陷, 能更充分地发挥其快速检测的优势。南富心等^[48]在研究柠檬汁对太平洋牡蛎酶解液风味的作用时, 利用 GC-IMS 和固相微萃取-GC-MS 进行联合分析, 对不同处理牡蛎样品挥发性风味成分进行定性, 结果表明 GC-IMS 仅成功定性 40 种化合物, 而 GC-MS 检测出了 56 种挥发性风味化合物, 可与 GC-IMS 鉴定结果互为补充, 将 GC-IMS 与 GC-MS 联合使用的分析方式在近几年的研究中也是非常常见的^[49-51], 弥补了 GC-IMS 分析结果可能不够全面的缺陷。GC-IMS 在水产品风味研究的更多应用见表 3。

表 3 GC-IMS 在水产品风味研究的应用
Table 3 Application of GC-IMS in flavour studies of aquatic products

样品	方法	检测出的风味物质	目的	参考文献
蒸制黑鱼背部鱼肉	顶空-GC-IMS	醇类 14 种、醛类 13 种、酮类 6 种、酯类 5 种、5 种其他类物质		[52]
超高压杀菌大黄鱼肉	顶空-GC-IMS	醇类 11 种、醛类 17 种、酮类 5 种及 5 种其他类物质	利用风味分析改进加工工艺和产品品质	[53]
不同卤制加工阶段中不同食盐添加量的小龙虾尾	顶空-GC-IMS	酯类 9 种、醇类 7 种、醛类 7 种、酮类 5 种、烷烃类 6 种、酸类 2 种、其他类物质 3 种		[54]
凡纳滨对虾	顶空-GC-IMS	醛类 7 种、酮类 6 种、酯类 4 种、醇类 4 种、酸类 2 种、含硫化物 1 种及杂环类化合物 1 种		[55]
中华绒螯蟹	顶空-GC-IMS	酮类 12 种、醛类 9 种、醇类 8 种、酯类 4 种、酸类 5 种、酚类 4 种、醚类 1 种、杂环类 4 种	比较不同处理对挥发性风味物质的影响	[56]
不同养殖模式河蟹	顶空-GC-IMS	醛类 13 种、酮类 4 种、醇类 1 种、呋喃类 2 种、酯类 3 种		[57]
微囊藻	顶空-GC-IMS	醛类 23 种、醇类 21 种、酯类 16 种、酮类 10 种、硫醚类 7 种、酸类 2 种、萜烯类 2 种	检测挥发性风味物质	[58]
发酵海带	顶空-GC-IMS	醛类 10 种、酮类 6 种、醇类 10 种、羧酸 2 种、酯类 3 种、醚类 1 种、芳香族化合物 1 种	体现产品脱腥程度	[59]

3 全二维气相色谱-飞行时间质谱法

3.1 全二维气相色谱-飞行时间质谱法概述

全二维气相色谱(comprehensive two-dimensional gas chromatography, GC×GC)作为一种新兴的 GC 技术,在近年来引起了广泛的关注。相较于传统的 GC, GC×GC 能够提供更为详尽的分析信息,并且在更短的时间内完成分析过程,通过将两个不同性质的色谱柱相连,实现不同沸点和不同极性组分的近正交分离^[60],能够有效地提高样品分离的效率,从而实现分子化合物检测精度的提升^[61]。通过 GC×GC 技术,可以更加准确地分析食品中的化学成分,特别是对于复杂混合物的分析具有独特优势。飞行时间质谱(time of flight mass spectrometer, TOF-MS)是一种高分辨质谱技术,可满足 GC×GC 对扫描速率的要求,是目前 GC×GC 最常用的检测器^[62]。其能够以极高速度获取广泛的质谱数据,同时检测多个化合物,提供高分辨率的质谱图谱,并提供准确的质量信息。GC×GC-TOF-MS 是一种高级的气相色谱技术,结合了 GC×GC 和 TOF-MS 的优势,解决了一维气相色谱峰容量不足的问题^[63],现在已经在污染物分析^[64]、食品产地鉴别^[65]、矿物油分析^[66]等方面得到广泛应用,而在水产品风味研究方面的应用还不多。但是现有研究表明^[67-69],其完全具备对水产品中的挥发性风味物质进行更加全面的鉴定和定量的能力,可以提供关键数据支持水产品品质的控制和改进。

GC×GC-TOF-MS 的工作原理如图 4,通过将具有不同分离机理且相互独立的两根色谱柱以串联方式连接,并在其中间安装调制器,实现 GC×GC 的分离。经过第一根柱子分离后的所有馏出物在调制器内进行浓缩聚集,然后以周期性的脉冲形式释放到第二根柱子中进行继续分离这

种方法使得第一维中未完全分离的组分(共馏出物)在第二维得到进一步分离,实现了正交分离的效果,显著提高了 GC 的分辨率和峰容量。分离后的化合物进入 TOF-MS 进行质谱分析。TOF-MS 使用飞行时间原理,即通过测量离子在电场中飞行时间来确定它们的质量,离子在电场中飞行的时间与其质量/电荷比成反比。这种高分辨率的测量仪器可以提供化合物的准确质量和相对丰度的信息。

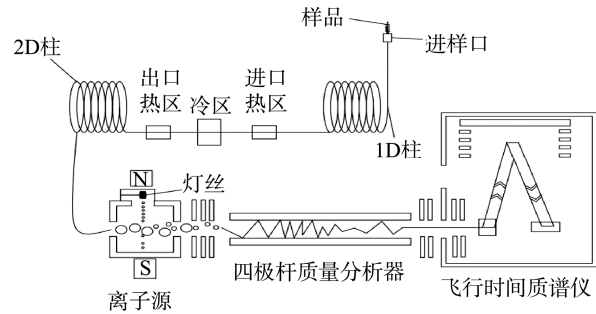


图4 GC×GC-TOF-MS原理图^[70]
Fig.4 Schematic diagram of GC×GC-TOF-MS^[70]

3.2 全二维气相色谱-飞行时间质谱法在水产品风味物质研究方面的应用

随着分析组分的复杂性和多样性的增加,传统的 GC-MS 遇到了瓶颈,大多无法分离的高度复杂混合物难以分析^[71]。为了解决这个问题,提出了具有强分离能力的综合二维气相色谱法^[72],与 TOF-MS 联用形成 GC×GC-TOF-MS。与 GC-MS 相比,GC×GC-TOF-MS 支持数千个峰的检测并提供额外的数据,可以支持更加全面且详细地分析样品中的挥发性风味物质。白阳等^[73]在研究银鲫不同部位挥发性风味物质异同时,采用了固相萃取整体捕集-气相色谱-质谱法(solid phase extraction and gas

chromatography-mass spectrometry, MMSE-GC-MS)以及固相微萃取-全二维气相色谱/飞行时间质谱法(solid-phase microextraction coupled with full two-dimensional gas chromatography/time-of-flight-mass spectrometry, SPME-GC×GC-TOF-MS)对银鲫鱼肉的挥发性风味物质进行检测。结果表明 MMSE-GC-MS 在检测腹部鱼肉时检测出了 34 种挥发性风味物质, 而 SPME-GC×GC-TOF-MS 在检测腹部鱼肉时鉴定出了 101 种有效挥发性化合物, 远多于 MMSE-GC-MS。对比分析可知, GC-MS 检测出的物质绝大多数都能被 GC×GC-TOF-MS 检测到, 并且 GC×GC-TOF-MS 还能鉴定出更多的挥发性风味物质, 同时也能检测出更多的腥味物质, 这得益于 GC×GC-TOF-MS 在分离分析能力方面的强大优势, 因此 GC×GC-TOF-MS 在水产品风味分析或腥味分析上具有很好的应用前景。

尽管 GC×GC-TOF-MS 具有许多优点, 如强分离能力和高分辨率, 但它也有局限性, 作为一种高端分析技术, 其仪器成本和运行成本较高, 这一特点限制了其在一些领域的应用。高昂的成本使得该技术在实验室和研究机构中的推广和应用受到一定的限制, 尤其是对于一些经费有限的科研项目而言, 可能会选择使用成本更低廉的替代技术。其次是产生的数据量庞大, 数据处理和分析过程相对较为复杂, 需要借助专业的软件和算法进行支持。因此, 对于研究人员来说, 需要具备较高的专业技能和经验, 以及对数据处理软件的熟练运用, 才能充分发挥 GC×GC-TOF-MS 技术的优势, 正是这些缺陷限制了其广泛应用。随着未来科技的发展, 这些问题如果能克服, 那么 GC×GC-TOF-MS 将成为比 GC-MS 更被优先选择的分析方法。GC×GC-TOF-MS 在水产品风味研究的更多应用见表 4。

表 4 GC×GC-TOF-MS 在水产品风味研究的应用
Table 4 Application of GC×GC-TOF-MS in flavour studies of aquatic products

样品	方法	检测出的风味物质	目的	参考文献
草鱼	顶空固相微萃取 -GC×GC-TOFMS	醇类 26 种、醛类 31 种、酮类 30 种、酯类 17 种、 酸类 9 种、呋喃类 5 种、其他类物质 11 种	体现产品 脱腥程度	[74]
微流水处理 4 d 的草鱼	顶空固相微萃取 -GC×GC-TOFMS	醇类 26 种、醛类 29 种、酮类 26 种、酯类 22 种、 酸类 8 种、呋喃类 5 种、其他类物质 8 种		[74]
热风干制 凡纳滨对虾	顶空固相微萃取 -GC×GC-TOFMS	吡嗪类 26 种、胺类 5 种、杂环类 7 种、含硫类 2 种、烃类 12 种、 酸类 6 种、醇类 8 种、醛类 10 种、酯类 5 种、酮类 18 种	利用风味分析改 进加工工艺和 产品品质	[75]
中华绒螯蟹 生鲜体肉	顶空固相微萃取 -GC×GC-TOFMS	醛类 33 种、酮类 30 种、酯类 9 种、醇类 41 种、烃类 17 种、 含氧杂环化合物 5 种、含氮含硫化合物 20 种、 芳香族化合物 12 种、酸类 5 种	比较不同处理对 挥发性风味物质 的影响	[76]
中华绒螯蟹 蒸制体肉	顶空固相微萃取 -GC×GC-TOFMS	醛类 34 种、酮类 35 种、酯类 7 种、醇类 44 种、烃类 25 种、 含氧杂环化合物 5 种、含氮含硫化合物 18 种、 芳香族化合物 12 种、酸类 6 种		[76]
中华绒螯蟹母蟹肝 胰腺与性腺混合物	顶空固相微萃取 -GC×GC-TOFMS	醛类 57 种、酮类 46 种、醇类 61 种、酸类 28 种、烃类 47 种、 含氮类化合物 47 种、含硫类化合物 14 种、酯类 15 种、 芳香族化合物 23 种	产品性别区分	[77]
中华绒螯蟹公蟹肝 胰腺与性腺混合物	顶空固相微萃取 -GC×GC-TOFMS	醛类 60 种、酮类 61 种、醇类 51 种、酸类 22 种、烃类 41 种、 含氮类化合物 34 种、含硫类化合物 16 种、酯类 10 种、 芳香族化合物 18 种		[77]

4 结束语

对于风味的研究一直是近年的热点, 不仅可以应用于水产品品质评估和品种改进, 还可以用于开发新的食品配方和创新产品, 甚至还可以用于检测水产品掺假和水产品溯源等。因此, 风味检测技术也在不断地发展。在过去, GC-MS 和电子鼻在食品风味物质研究中一直扮演着重要角色。随着科学技术的不断发展, 一些新的联用技术如 GC-IMS、GC-O-MS 和 GC×GC-TOF-MS 也逐渐出现并得到广泛应用。

GC-IMS 技术已经成为 GC-MS 的有力补充。IMS 可以快速获取样品中挥发性化合物的离子迁移谱图, 具有高

灵敏度和快速响应的优势。与 GC-MS 结合使用, 可以实现对复杂样品的快速分析和定量, 为食品风味物质的研究提供更全面的信息。未来 GC-IMS 可继续改进, 提高其灵敏度和分辨率, 并与其他技术(如 GC-O-MS)相结合, 发挥更大的作用。

GC-O-MS 技术结合了嗅觉和质谱分析, 可以实现对水产品中挥发性化合物的感官评估和化学分析的同时进行。通过嗅觉检测器, 可以在挥发性化合物出现的同时进行感官评价, 从而更全面地了解水产品的风味特性。未来 GC-O-MS 技术可进一步改进嗅觉检测器的灵敏度和选择性, 提高风味物质的定性和定量能力, 以及扩展对更多水产品样品的适用性。

GC×GC-TOF-MS 技术是在 GC-MS 基础上的一种二维气相色谱技术, 可以实现对复杂水产品样品中更多挥发性化合物的分离和鉴定。通过两个不同的色谱柱相组合, GC×GC-TOF-MS 技术可以提供更高分辨率的色谱图谱, 便于准确鉴定和定量分析。未来该技术可进一步改进方法学 and 数据处理算法, 提高样品分析的效率和准确性, 拓展其在水产品风味物质研究中的应用范围。

综上所述, GC-MS 在水产品风味物质研究中呈现出不断发展的趋势。随着科学技术的进步, GC-IMS、GC-O-MS 和 GC×GC-TOF-MS 等新的联用技术将在水产品风味物质分析中发挥越来越重要的作用。通过不断改进和创新, 这些技术将为水产品行业提供更全面、准确、可靠的分析结果, 为水产品风味的研究提供更多新的突破和进展。

参考文献

- [1] 刘纯友, 李子娟, 殷朝敏, 等. 水产品挥发性风味成分提取与检测方法研究进展[J]. 广州化工, 2017, 45(6): 30–33.
- LIU CY, LI ZJ, YIN CM, *et al.* Research progress on volatile flavor components extraction in aquatic products and its detection method [J]. Guangzhou Chem Ind, 2017, 45(6): 30–33.
- [2] 尹一鸣, 徐永霞, 张朝敏, 等. 水产品贮藏期间风味劣变机理的研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(14): 269–274.
- YI YM, XU YX, ZHANG ZM, *et al.* The progress on flavor deterioration mechanism of aquatic products during storage [J]. Food Ferment Ind, 2020, 46(14): 269–274.
- [3] 杨欣怡, 刘源, 许长华, 等. 水产品中挥发性风味物质提取和分析研究进展[J]. 食品科学, 2015, 36(5): 289–295.
- YANG XY, LIU Y, XU CH, *et al.* Extraction and analysis of volatile flavor compounds in aquatic products: A review [J]. Food Sci, 2015, 36(5): 289–295.
- [4] 高瑞昌, 苏丽, 黄星奕, 等. 水产品风味物质的研究进展[J]. 水产科学, 2013, 32(1): 59–62.
- GAO RC, SU L, HUANG XY, *et al.* Research progress of flavor components in fishery products [J]. Fish Sci, 2013, 32(1): 59–62.
- [5] GUO Y, CHEN D, DONG YF, *et al.* Characteristic volatiles fingerprints and changes of volatile compounds in fresh and dried *Tricholoma matsutake* Singer by HS-GC-IMS and HS-SPME-GC-MS [J]. J Chromatogr B, 2018, 1099: 46–55.
- [6] HU MY, WANG SY, LIU Q, *et al.* Flavor profile of dried shrimp at different processing stages [Z]. 2021.
- [7] LI XF, XIE W, BAI F, *et al.* Influence of thermal processing on flavor and sensory profile of sturgeon meat [J]. Food Chem, 2022, 374: 131689.
- [8] 姜鹏飞, 柳杨, 张浩, 等. 气相色谱-离子迁移谱在水产领域的应用[J]. 中国食品学报, 2023, 23(6): 431–440.
- JIANG PF, LIU Y, ZHANG H, *et al.* Application of gas chromatography-ion mobility spectrometry in aquatic sciences [J]. J Chin Inst Food Sci Technol, 2023, 23(6): 431–440.
- [9] 梁钻好, 黄宁, 马晓飞, 等. 混合乳酸菌发酵对臭鳊鱼风味特征的影响[J]. 食品与发酵工业, 2024, 50(8): 226–233.
- LIANG ZH, HUANG N, MA XF, *et al.* Effect of fermentation with mixed lactic acid bacteria on flavor characteristics of *Siniperca chuatsi* fish [J]. Food Ferment Ind, 2024, 50(8): 226–233.
- [10] 周玥琦. 乳酸菌发酵制备低盐鲭鱼调味品的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2021.
- ZHOU YQ. Study on fermentation of low-salt mackerel seasoning by lactic acid bacteria [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2021.
- [11] 江津津, 欧爱芬, 潘光健, 等. 不同产地传统海虾酱的风味特征[J]. 水产学报, 2021, 45(12): 2072–2082.
- JIANG JJ, OU AIF, PAN GJ, *et al.* Flavor characteristics of traditional shrimp sauce from different producing areas [J]. J Fish China, 2021, 45(12): 2072–2082.
- [12] 朱烨, 陈晓婷, 乔琨, 等. 气相色谱及其联用技术在食品风味中的研究进展[J]. 食品研究与开发, 2022, 43(6): 200–210.
- ZHU Y, CHEN XT, QIAO K, *et al.* Advances in gas chromatography and its coupled techniques in food flavors [J]. Food Res Dev, 2022, 43(6): 200–210.
- [13] BORRÀS E, FERRÉ J, BOQUÉ R, *et al.* Data fusion methodologies for food and beverage authentication and quality assessment-A review [J]. Anal Chim Acta, 2015. DOI: 10.1016/j.aca.2015.04.042
- [14] 庞纪伟, 殷菲彤, 刘云芬, 等. HS-SPME-GC-MS 在水果产品挥发性物质检测中的研究进展[J]. 食品与机械, 2023, 39(4): 217–224.
- PANG JW, YIN FL, LIU YF, *et al.* Progress of HS-SPME-GC-MS in the detection of volatile substances in fruit products [J]. Food Mach, 2023, 39(4): 217–224.
- [15] YI LZ, DONG NP, YUN YH, *et al.* Chemometric methods in data processing of mass spectrometry-based metabolomics: A review [J]. Anal Chim Acta, 2016, 2016: 91417–91434.
- [16] DAVARNEJAD R. Applications of gas chromatography [M]. London: Intech Open, 2012.
- [17] 贡慧, 杨震, 刘梦, 等. 秋刀鱼热加工后挥发性风味成分变化的分析[J]. 肉类研究, 2017, 31(1): 25–31.
- GON H, YANG Z, LIU M, *et al.* Changes in volatile flavor compounds during heat processing of *Cololabis saira* [J]. Meat Res, 2017, 31(1): 25–31.
- [18] 周瑜, 陈舜胜. 利用大口黑鲈加工上海熏鱼的工艺及风味特点[J]. 水产学报, 2022, 46(12): 2452–2466.
- ZHOU Y, CHEN SS. Processing technology and flavor characteristics of Shanghai smoked fish (*Micropterus salmoides*) [J]. J Fish China, 2022, 46(12): 2452–2466.
- [19] 王伯华, 李清钦, 郭禹麟, 等. 基于生物脱腥的洞庭青鲫鱼汤挥发性成分解析 [J/OL]. 食品与发酵工业, 1–11. [2024-07-17]. DOI: 10.13995/j.cnki.11-1802/ts.040156
- WANG BH, LI QQ, GUO YL, *et al.* Analysis of volatile flavor components in *Carassius auratus* var. Dongting soup based on biological deodorization [J/OL]. Food Ferment Ind, 1–11. [2024-07-17]. DOI: 10.13995/j.cnki.11-1802/ts.040156
- [20] 徐斯婕, 钟比真, 胡明明, 等. 9 种国产虾酱脂肪酸组成及挥发性风味成分分析[J]. 食品与发酵工业, 1–12. [2023-11-10]. DOI: 10.13995/j.cnki.11-1802/ts.037446
- XV SJ, ZHONG BZ, HU MM, *et al.* Analysis of fatty acid composition and volatile flavor components of nine domestic shrimp sauce [J/OL]. Food Ferment Ind, 1–12. [2023-11-10]. DOI: 10.13995/j.cnki.11-1802/ts.037446

- [21] MAYOL AR. Gas chromatography-olfactometry [M]. Washington: American Chemical Society, 2001.
- [22] WANG S, CHEN H, SUN BG. Recent progress in food flavor analysis using gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS) [J]. Food Chem, 2020, 315: 126158.
- [23] 周聃, 邹松保, 刘梅, 等. 臭鲈鱼营养品质及挥发性物质变化[J]. 浙江农业科学, 2024, 65(6): 1263–1271.
ZHOU D, ZOU SB, LIU M, *et al.* Comparison of nutritional quality and volatile compounds in stinky largemouth bass [J]. J Zhejiang Agric Sci, 2024, 65(6): 1263–1271.
- [24] 郭桂筱. 蛋白核小球藻风味成分研究[D]. 湛江: 广东海洋大学, 2022.
GUO GX. Study on the volatile flavor compositions of *Chlorella pyrenoidosa* [D]. Zhanjiang: Guangdong Ocean University, 2022.
- [25] 周莹, 吉宏武, 张泽伟, 等. 虾青素对热风干制凡纳滨对虾香气特性的影响[J]. 广东海洋大学学报, 2023, 43(1): 95–102.
ZHOU Y, JI HW, ZHANG ZW, *et al.* Effect of astaxanthin on aroma characteristics of hot-air-dried *Litopenaeus vannamei* [J]. J Guangdong Ocean Univ, 2023, 43(1): 95–102.
- [26] 杜柳, 邱文兴, 刘炼银, 等. 不同热加工方式熟化对克氏原螯虾理化性质和风味的影响[J]. 肉类研究, 2023, 37(5): 49–56.
DU L, QIU WX, LIU DY, *et al.* Effects of different cooking methods on the physicochemical properties and flavor of crawfish (*Procambarus clarkii*) [J]. Meat Res, 2023, 37(5): 49–56.
- [27] 许丹, 朱剑, 沈虹力, 等. 海捕三疣梭子蟹蟹糊加工工艺研究及其风味轮廓分析[J]. 浙江海洋大学学报(自然科学版), 2023, 42(1): 29–35.
XU D, ZHU J, SHEN HL, *et al.* Study on the processing technology and flavor profile analysis of the crab paste of marine *Portunus trituberculatus* [J]. J Zhejiang Ocean Univ (Nat Sci Ed), 2023, 42(1): 29–35.
- [28] GU SQ, WANG XC, TAO NP, *et al.* Characterization of volatile compounds in different edible parts of steamed Chinese mitten crab (*Eriocheir sinensis*) [J]. Food Res Int, 2013, 54(1): 81–92.
- [29] 顾赛麒, 唐文燕, 周洪鑫, 等. 响应面法优化海带脱腥工艺及其色泽品质评价[J]. 食品科学, 2018, 39(18): 217–226.
GU SQ, TANG WY, ZHOU HX, *et al.* Optimization of deodorization process for *Laminaria japonica* by response surface methodology and evaluation of its color quality [J]. Food Sci, 2018, 39(18): 217–226.
- [30] 张悦, Kang Suyoung, 吕海鹏, 等. 基于 HS-SPME-GC-O/MS 方法分析新、陈大红袍中的关键差异性香气活性成分[J]. 中国食品学报, 2023, 23(6): 347–366.
ZHANG Y, KANG SY, LV HP, *et al.* Analysis of key differential aroma-active components in new and aged dahongpao oolong teas based on HS-SPME-GC-O/MS technology [J]. J Chin Inst Food Sci Technol, 2023, 23(6): 347–366.
- [31] SONG HL, LIU JB. GC-O-MS technique and its applications in food flavor analysis [J]. Food Res Int, 2018, 114: 187–198.
- [32] 谢恬, 王丹, 马明娟, 等. OAV 和 GC-O-MS 法分析五香驴肉风味活性物质[J]. 食品科学, 2018, 39(8): 123–128.
XIE T, WANG D, MA MJ, *et al.* Identification of flavor-active compounds in spiced donkey meat by odor activity value (OAV) calculation and gas chromatography-olfactometry-mass spectrometry [J]. Food Sci, 2018, 39(8): 123–128.
- [33] BOEKER P, HAAS T, LAMMERS SP. Theory and practice of a variable dome splitter for gas chromatography-olfactometry [J]. J Chromatogr A, 2013, 1286: 200–207.
- [34] PLUTOWSKA B, WARDENCKI W. Application of gas chromatography-olfactometry (GC-O) in analysis and quality assessment of alcoholic beverages-A review [J]. Food Chem, 2007, 107(1): 449–463.
- [35] 吴天乐, 詹萍, 王鹏. 基于 GC-O-MS 结合化学计量学探究紫苏对鱼腥味的抑制作用[J]. 食品研究与开发, 2022, 43(18): 9–18.
WU TL, ZHANG P, WANG P. Inhibitory effect of perilla frutescens leaves on fishy smell based on GC-O-MS and chemometrics [J]. Food Res Dev, 2022, 43(18): 9–18.
- [36] 田淑琳, 周文红, 刘小玲, 等. 基于 GC-O-MS 和 ROAV 法的马氏珍珠贝挥发性风味成分及腥味特征物质分析[J]. 大连海洋大学学报, 2019, 34(4): 573–579.
TIAN SL, ZHOU WH, LIU XL, *et al.* Analysis of volatile flavor components and astringent flavor substances in pearl shell *Pinctada martensii* based on GC-O-MS and ROAV [J]. J Dalian Ocean Univ, 2019, 34(4): 573–579.
- [37] GROSCH W. Detection of potent odorants in foods by aroma extract dilution analysis [J]. Trends Food Sci Technol, 1993, 4(3): 68–73.
- [38] 关君兰, 姚雨萱, 伍菱, 等. 轻度盐腌大黄鱼的气味特征及形成途径[J]. 食品科学, 2023, 44(24): 235–244.
GUAN JL, YAO YX, WU L, *et al.* Odor characteristics and formation pathways of low-salted large yellow croaker [J]. Food Sci, 2023, 44(24): 235–244.
- [39] 随新平, 王姝苇, 李萌, 等. 油炸对黑虎虾关键性风味物质的影响[J]. 中国食品添加剂, 2019, 30(3): 106–119.
SUI XP, WANG SW, LI M, *et al.* The effect of frying on key flavor substances of black tiger shrimp [J]. China Food Addit, 2019, 30(3): 106–119.
- [40] 王锡昌, 吴娜, 顾赛麒, 等. MMSE-GC-MS/GC-O 法鉴定熟制阳澄湖大闸蟹关键嗅感物质[J]. 现代食品科技, 2014, 30(4): 245–254.
WANG XC, WU N, GU SQ, *et al.* Identification of odor-active compounds in Chinese mitten crab from Yangcheng lake by MMSE-GC-MS/GC-O [J]. Mod Food Sci Technol, 2014, 30(4): 245–254.
- [41] WU N, WANG XC. Comparison of gender differences in nutritional value and key odor profile of hepatopancreas of Chinese mitten crab (*Eriocheir sinensis*) [J]. J Food Sci, 2017, 82(2): 536–544.
- [42] ELENA GV, MAURICE GOS, PKERRY J, *et al.* A chemometric approach to characterise the aroma of selected brown and red edible seaweeds/extracts [J]. J Sci Food Agric, 2020, 101(3): 1228–1238.
- [43] BAIM MA, HILL H. Tunable selective detection for capillary gas chromatography by ion mobility monitoring [J]. Anal Chem, 2002, 54(1): 38–43.
- [44] 葛含光, 张民, 崔颖, 等. 离子迁移谱技术及其在食品检测中的应用[J]. 食品安全质量检测学报, 2015, 6(2): 391–398.
GE HG, ZHANG M, CUI Y, *et al.* Ion mobility spectrometry and its application in food test [J]. J Food Saf Qual, 2015, 6(2): 391–398.
- [45] CAPITAIN C, WELLER P. Non-targeted screening approaches for profiling of volatile organic compounds based on gas chromatography-ion mobility spectroscopy (GC-IMS) and machine learning [J]. Molecules, 2021, 26(18): 5457.
- [46] DENG WY, TIAN GF, WANG ZX, *et al.* Analysis of volatile components changes of *Ruditapes philippinarum* during boiling by HS-GC-IMS coupled with multivariate analyses [J]. Aquacult Rep, 2022, 25: 101193.

- [47] HUANG BJ, LIU Y, SHANG S, *et al.* Changes in bacterial flora and flavor of shrimp paste under different salt concentrations [J]. LWT, 2024, 205: 116534.
- [48] 南富心, 赵那娜, 马昱阳, 等. 基于 GC-IMS 和 SPME-GC-MS 分析柠檬汁对太平洋牡蛎(*Crassostrea gigas*)酶解液风味的改善作用[J]. 食品工业科技, 2022, 43(17): 43–54.
NAN FX, ZHAO NN, MA YY, *et al.* Using GC-IMS and SPME-GC-MS to analysis the flavor improvement of oyster (*Crassostrea gigas*) hydrolysates treated with lemon juice [J]. Sci Technol Food Ind, 2022, 43(17): 43–54.
- [49] 岳丽, 张英仙, 祖力皮牙·买买提, 等. 基于 HS-SPME-GC-MS 和 HS-GC-IMS 技术结合化学计量法分析茼蒿冻干片挥发性成分[J/OL]. 食品与发酵工业, 1–12. [2024-05-29]. DOI: 10.13995/j.cnki.11-1802/ts.039544
YUE L, ZHANG YX, MAIMAITI ZLPY, *et al.* Analysis of volatile components in freeze-dried slices of turnip based on headspace solid phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry and headspace gas chromatography-ion mobility spectrometry combined with chemometrics [J]. Food Ferment Ind, 1–12. [2024-05-29]. DOI: 10.13995/j.cnki.11-1802/ts.039544
- [50] YANG XB, CHEN QH, LIU SC, *et al.* Characterization of the effect of different cooking methods on volatile compounds in fish cakes using a combination of GC-MS and GC-IMS [J]. Food Chem: X, 2024, 22: 101291.
- [51] CHEN QH, YANG XB, HONG PZ, *et al.* GC-MS, GC-IMS, and E-Nose analysis of volatile aroma compounds in wet-marinated fermented golden pomfret prepared using different cooking methods [J]. Foods (Basel Switzerland), 2024, 13(3): 390.
- [52] 栗紫慧, 曲映红, 施文正, 等. 利用顶空-气相色谱-离子迁移谱结合电子鼻分析黑鱼蒸制过程中挥发性风味的变化[J/OL]. 食品与发酵工业, 1–11. [2024-03-15]. DOI: 10.13995/j.cnki.11-1802/ts.038425
LI ZH, QU YH, SHI WZ, *et al.* Evaluation of aroma characteristics in snakehead fish (*Channa argus*) during steaming using an HS-GC-IMS and E-nose [J/OL]. Food Ferment Ind, 1–11. [2024-03-15]. DOI: 10.13995/j.cnki.11-1802/ts.038425
- [53] 崔燕, 刘韩欣, 朱麟, 等. 超高压杀菌对大黄鱼理化性质及滋味、风味的影响[J/OL]. 食品工业科技, 1–20. [2024-06-20]. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2024020169
CUI Y, LIU HX, ZHU L, *et al.* Effect of high hydrostatic pressure sterilization on the physicochemical properties, taste, and flavor of large yellow croaker (*Larimichthys crocea*) [J/OL]. Sci Technol Food Ind, 1–20. [2024-06-20]. DOI:10.13386/j.issn1002-0306.2024020169
- [54] 王子凌, 张子豪, 曾璐瑶, 等. 不同卤制加工阶段中食盐添加量对小龙虾尾品质及挥发性风味的影响[J]. 食品科学, 2024, 45(11): 52–60.
WANG ZL, ZHANG ZH, ZENG LY, *et al.* Effect of salt addition at different processing stages on the quality and volatile flavor components of marinated crayfish tails [J]. Food Sci, 2024, 45(11): 52–60.
- [55] 王善宇, 赵玲, 孙慧慧, 等. 烹饪方式对凡纳滨对虾(*Penaeus vannamei*)脂质及挥发性物质的影响[J]. 食品科学, 2023, 44(6): 344–350.
WANG SY, ZHAO L, SUN HH, *et al.* Effects of cooking methods on lipids and volatile substances in *Penaeus vannamei* [J]. Food Sci, 2023, 44(6): 344–350.
- [56] 尹晶, 管卫兵, 石伟, 等. 中华绒螯蟹不同产品状态挥发性物质的研究[J]. 海洋湖沼通报, 2023, 45(6): 66–74.
- YIN J, GUAN WB, SHI W, *et al.* Characterization of volatile substances of different product formats of Chinese mitten crab (*Eriocheir sinensis*) [J]. Trans Oceanol Limnol, 2023, 45(6): 66–74.
- [57] 王帆, 张亚新, 吴寒, 等. 气相离子迁移谱测定不同养殖模式河蟹风味物质的研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(20): 7931–7939.
WANG F, ZHANG YX, WU H, *et al.* Study on determination of flavor compounds of river crab (*Eriocheir sinensis*) in different breeding modes by gas chromatography-ion mobility spectrometry [J]. J Food Saf Qual, 2021, 12(20): 7931–7939.
- [58] 虞锐鹏, 王怡森, 吴胜芳, 等. 气相色谱-离子迁移谱分析微囊藻的挥发性成分[J]. 上海理工大学学报, 2023, 45(4): 385–392.
YU RP, WANG YM, WU SF, *et al.* Analysis of volatile components of Microcystis based on gas chromatography-ion mobility spectrometry [J]. J Univ Shanghai Sci Technol, 2023, 45(4): 385–392.
- [59] 邵悦春, 付晓婷, 许加超, 等. 基于气相离子迁移谱的发酵海带风味分析[J]. 食品工业科技, 2021, 42(12): 300–306.
SHAO YC, FU XT, XU JC, *et al.* Flavor Analysis of fermented *laminaria japonica* based on gas chromatograph-ion mobility spectrometer (GC-IMS) [J]. Sci Technol Food Ind, 2021, 42(12): 300–306.
- [60] MARRIOTT PJ, SHELLIE RA, CORNWELL CPJOCA. Gas chromatographic technologies for the analysis of essential oils [J]. J Chromatogr A, 2001, 936(1–2): 1–22.
- [61] BOJKOVIC A, VERMEIRE FH, KUZMANOVIĆ M, *et al.* Analytics driving kinetics: Advanced mass spectrometric characterization of petroleum products [J]. Energy Fuels, 2022, 36(1): 6–59.
- [62] 辛利, 杨朝合, 冯翔, 等. 全二维气相色谱-飞行时间质谱对催化裂化汽油的定性定量分析[J]. 分析化学, 2017, 45(4): 489–494.
XIN L, YANG CH, FEN X, *et al.* A Method of qualitative and quantitative analysis on fluid catalytic cracking full range gasoline by comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled with time-of-flight mass spectrometry [J]. Chin J Anal Chem, 2017, 45(4): 489–494.
- [63] BEENS J. Comprehensive two-dimensional gas chromatography-a powerful and versatile technique [J]. Analyst, 2004, 130(2): 123–127.
- [64] 张国慧, 廖旭, 颜昌宙, 等. 基于全二维气相色谱-飞行时间质谱(GC×GC-TOFMS)法溯源溪流水体中有机污染物的来源研究[J]. 环境科学学报, 2024, 44(3): 206–214.
ZHANG GH, LIAO X, YAN CZ, *et al.* Traceability of organic pollution sources in stream water using two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry (GC×GC-TOFMS) [J]. Acta Sci Circumst, 2024, 44(3): 206–214.
- [65] 曹烙文. HS/SPME-GC×GC-TOFMS 联用技术在药食同源食品产地鉴别的应用研究[D]. 广州: 暨南大学, 2021.
CAO LW. Application of headspace solid phase microextraction coupled with comprehensive two-dimensional gas chromatography mass spectrometry in identification of medicine and food homologous products region [D]. Guangzhou: Jinan University, 2021.
- [66] LIANG ZR, CHEN LF, ALAM MS, *et al.* Comprehensive chemical characterization of lubricating oils used in modern vehicular engines utilizing GC×GC-TOFMS [J]. Fuel, 2018, 220: 792–799.
- [67] XU PF, LIU L, LIU K, *et al.* Flavor formation analysis based on sensory profiles and lipidomics of unrinsed mixed sturgeon surimi gels [J]. Food Chem X, 2023, 17: 100534.

- [68] WANG HL, ZHU YZ, ZHANG JJ, *et al.* Characteristic volatile compounds in different parts of grass carp by comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry [J]. *Int J Food Prop*, 2020, 23(1): 777–796.
- [69] 谢诚, 欧昌荣, 曹锦轩, 等. 全二维气相色谱-飞行时间质谱法分析槽带鱼挥发性风味成分[J]. *现代食品科技*, 2014, 30(2): 234–243.
- XIE C, OU CR, CAO JX, *et al.* Analysis of the volatile compounds of vinasse hairtail through two comprehensive dimensional gas chromatography-time of flight mass spectrometry [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2014, 30(2): 234–243.
- [70] YU MG, YANG P, SONG HL, *et al.* Research progress in comprehensive two-dimensional gas chromatography-mass spectrometry and its combination with olfactometry systems in the flavor analysis field [J]. *J Food Compos Anal*, 2022, 114: 104790.
- [71] CORDERO C, SCHMARR H, REICHENBACH S, *et al.* Current developments in analyzing food volatiles by multidimensional gas chromatographic techniques [J]. *J Agric Food Chem*, 2018, 66(10): 2226–2236.
- [72] PHILLIPS JB, LUU D, PAWLISZYN JB, *et al.* Multiplex gas chromatography by thermal modulation of a fused silica capillary column [J]. *Anal Chem*, 1985, 57(14): 2779–2787.
- [73] 白阳, 曾欢, 陶宁萍. 银鲫不同部位挥发性风味物质及其检测方法的比较[J]. *食品与发酵工业*, 2023, 49(5): 282–290.
- BAI Y, ZENG H, TAO NP. Comparison of flavor substance in different parts of *Carassius auratus gibel* and comparison of different flavor substance detection methods [J]. *Food Ferment Ind*, 2023, 49(5): 282–290.
- [74] 阮秋风, 安玥琦, 陈周, 等. 短时间微流水处理对草鱼鱼肉风味品质的影响[J]. *食品科学技术学报*, 2021, 39(3): 30–42, 51.
- RUAN QF, AN YQ, CHEN Z, *et al.* Effect on short-time micro-flow water treatment on flavor quality of grass carp fish meat [J]. *J Food Sci Technol*, 2021, 39(3): 30–42, 51.
- [75] 张迪. 热风干制凡纳滨对虾关键香气成分及其形成特征的研究[D]. 湛江: 广东海洋大学, 2020.
- ZHANG D. Studies on the key aroma compounds and formation characteristics in hot-air-dried shrimp (*Penaeus vannamei*) [D]. Zhanjiang: Guangdong Ocean University, 2020.
- [76] 李楠. 水溶性风味前体物质对蒸制中华绒螯蟹体肉香气的作用[D]. 上海: 上海海洋大学, 2017.
- LI N. Effect of water-soluble precursors on the formation of aroma compounds in steamed Chinese mitten crab (*Eriocheir sinensis*) abdominal meat [D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2017.
- [77] 宋玲玲. 中华绒螯蟹发育度与饱满度的无损评价及其挥发性气味成分检测[D]. 上海: 上海海洋大学, 2018.
- SONG LL. Non-destructive evaluation of developmental and fullness of *Eriocheir sinensis* and detection of volatile odor components [D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2018.

(责任编辑: 韩晓红 蔡世佳)

作者简介



范霖澳, 硕士研究生, 主要研究方向为水产品风味与加工。

E-mail: 15359131221@163.com



王 茵, 助理研究员, 主要研究方向为水产品加工与综合利用。

E-mail: wangyin_83@163.com



刘智禹, 博士, 教授级高级工程师, 主要研究方向为水产品加工与综合利用。

E-mail: negroliu@163.com