

全二维气相色谱-飞行时间质谱法分析糟带鱼挥发性风味成分

谢诚¹, 欧昌荣¹, 曹锦轩¹, 汤海青²

(1. 宁波大学海洋学院, 浙江宁波 315211) (2. 宁波出入境检验检疫局, 浙江宁波 315012)

摘要: 采用固相微萃取结合全二维气相色谱-飞行时间质谱萃取、分析糟带鱼挥发性风味成分。比较了不同萃取头的萃取效果, 研究萃取温度、萃取时间、搅拌速度和氯化钠等因素对萃取效果的影响。结果表明: 在相同条件下, 50/30CAR/PDMS/DVB 对糟带鱼挥发性成分的萃取效果最好, 萃取温度、时间、搅拌速度和盐的添加量对萃取效果有不同程度的影响, 最优萃取条件为: 萃取温度 50 °C, 萃取时间 40 min, 搅拌速度 300 r/min, 氯化钠添加量 20%。共鉴定出 295 种挥发性成分, 其中醛类 58 种, 占 33.62%; 酮类 58 种, 占 15.52%; 酯类 65 种, 占 24.12%; 醇类 53 种, 占 17.49%; 其它 61 种, 占 9.25%。和一维气相色谱相比, 全二维气相色谱飞行时间质谱具有高分辨率和高灵敏度特性, 可用于食品特征风味分析, 风味产生机理等相关领域研究, 为食品的品质控制提供理论依据。

关键词: 固相微萃取; 全二维气相色谱; 飞行时间质谱; 风味化合物; 糟带鱼

文章编号: 1673-9078(2014)2-234-243

Analysis of the Volatile Compounds of Vinasse Hairtail Through Two Comprehensive Dimensional Gas Chromatography –time of Flight Mass Spectrometry

XIE Cheng¹, OU Chang-rong¹, CAO Jin-xuan¹, TANG Hai-qing²

(1. School of Marine Science, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

(2. Ningbo Entry-exit Inspection and Quarantine Bureau of People's Republic of China, Ningbo 315012, China)

Abstract: The volatile compounds in vinasse hairtail were analyzed by solid-phase micro-extraction (SPME) combined with comprehensive two-dimensional gas chromatography-time of flight mass spectrometry (GC×GC-TOFMS). The effects of the SPME fiber type, extraction temperature, extraction time, stirring speed, and addition of NaCl on the extraction efficiency were investigated to optimize the SPME parameters, and GC×GC-TOFMS was used for qualitative analysis. The results showed that 50/30CAR/PDMS/DVB fiber had higher efficiency for extracting volatiles from the vinasse hairtail. At the optimal conditions of extraction temperature 50 °C, extraction time 40 min, stirring speed 300r/min and 20% of NaCl, 295 volatile compounds were identified, in which including 58 aldehydes, 58 ketones, 65 esters, 53 alcohols and 61 other kinds of compounds, and their relative peak areas were 33.62%, 15.52%, 24.12%, 17.49% and 9.25%, respectively. The resolution and sensitivity of GC×GC/TOFMS enabled the separation and identification of a higher number of volatile compounds compared to GC-MS, allowing a deeper characterization of vinasses hairtail. Therefore, SPME-GC×GC/TOFMS could be used as a very powerful tool for understanding the flavor formation mechanism, which would provide a theoretical basis for quality control of the traditional food.

Key words: solid-phase micro-extraction; comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC × GC); time of flight mass spectrometry (TOFMS); volatile flavor compounds; vinasse hairtail.

收稿日期: 2013-09-20

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (31271890); 国家科技部星火计划项目 (2012GA701063); 教育部留学回国人员科研启动基金项目; 浙江省钱江人才计划项目 (2011R10072)

作者简介: 谢诚 (1987-), 男, 硕士研究生, 研究方向 水产品风味化学

通讯作者: 欧昌荣 (1974-), 男, 博士, 副教授, 研究方向 食品风味化学, 水产品保鲜加工

带鱼肉厚刺少,营养丰富,具有补脾益气 and 益血补虚的食疗功效,广泛分布于我国沿海地带,是我国产量最高的经济鱼类,和大、小黄鱼及乌贼并称为中国四大海产。将带鱼经过盐腌、干燥和糟制等工序加工而成的糟带鱼是浙江地区的传统水产加工品,具有甜咸和谐、醇香浓郁、回味悠长、口感柔和、色泽亮丽等风味特点。食品风味作为感官功能的重要组成部分,在很大程度上决定着食品的可接受性。食品风味的研究对了解食品特征风味组成和食品风味品质控制等方面有着重要意义,近年来备受重视,并促进了食品风味分析检测等相关技术的快速发展。

固相微萃取技术(SPME)是 Pawliszyn 在 1990 年提出的一种快速、无溶剂的样品前处理技术,具有灵敏度高、检测限低等特点,能够用于不同样品基质的挥发性成分的萃取^[1]。全二维气相色谱(Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography, GC×GC)是 20 世纪 90 年代诞生的多维色谱分离技术,与通常的一维气相色谱相比,GC×GC 具有分辨率高、峰容量大、灵敏度好、分析速度快、定性更准确和信息量大等特点^[2]。飞行时间质谱(Time of Flight Mass Spectrometry, TOFMS)的高采集频率(最高可达 500 spectra/s)可以很好地检测全二维气相色谱流出的信号。SPME-GC×GC/TOFMS 在国外食品风味分析有一定的应用, Welke 等^[3]用 HS-SPME-GC×GC/TOFMS 分析检测巴西梅乐葡萄酒中的挥发性成分,共鉴定出 334 种化合物; Silva 等^[4]用 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 在海盐中检测出 157 种挥发性成分,并进行了分类; Perestrelo 等^[5]用 SPME-GC×GC/TOFMS 在马德拉酒中鉴定出 103 种挥发性化合物,并通过化合物的种类判断酒的年份。国内有关 SPME-GC×GC/TOFMS 的研究大都集中在石油成分分析,而对食品风味的检测分析大都采用普通的 GC-MS 技术。目前国内对糟鱼的研究主要集中在加工工艺的改进及对糟鱼品质控制的影响,对糟鱼的风味成分研究鲜有报道,也不够深入,仅有 2 篇文章对新鲜带鱼、咸带鱼和干带鱼的风味进行对比,主要是采用一维气相色谱质谱联用法对挥发性风味成分进行初步鉴定。本试验采用 SPME-GC×GC/TOFMS 技术对糟带鱼的挥发性风味化合物进行定性研究,以期为糟鱼风味形成机理和品质控制提供研究方法及理论依据。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与amp;仪器

糟带鱼,购自浙江宁波某超市。

全二维气相色谱/飞行时间质谱系统(Pegasus 4D),由 Agilent 7890 气相色谱仪,美国 Agilent 公司;KT-2001 型冷喷调制器(Zoex Corp, Lincoln, NE, USA)和 Pegasus III 型飞行时间质谱仪(Leco Corporation, St. Joseph, MI, USA)组成。

固相微萃取装置配 75 μm Carboxen/PDMS、65 μm PDMS/DVB、50/30 μm DVB/CAR/PDMS 萃取头,美国 Supelco 公司;IKA®RCT basic 加热型磁力搅拌器,德国 IKA 公司;7×15 mm B 型聚四氟乙烯磁力搅拌子;JJ-2 组织捣碎匀浆机(武汉格莱莫检测设备有限公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 试验材料处理

试验原料处理:用吸水纸将糟鱼表面的糟液吸干,使用 JJ-2 组织捣碎匀浆机捣碎,装入 20 mL 螺口顶空瓶,置于零下 20 °C 冰箱中备用。

固相微萃取头活化:75 μm CAR/PDMS 在 300 °C 活化 1 h;65 μm PDMS/DVB 在 250 °C 活化 0.5 h;50/30 μm DVB/CAR/PDMS 270 °C 活化 1 h;活化过程必须在高纯氮气流保护下进行。

1.2.2 SPME 萃取条件

称取 1 g 捣碎样品装入 40 mL 螺口顶空瓶,加入 5 mL 去离子水,研究不同的固相微萃取头(75 μm CAR/PDMS、65 μm PDMS/DVB、50/30 μm DVB/CAR/PDMS)、萃取时间(10、20、30、40、50 min)、水浴萃取温度(30、40、50、60 °C)、氯化钠添加量(0、10、20、30、40%)、磁力搅拌转速(0、100、200、300、400 r/min)对糟带鱼挥发性成分萃取效果的影响,优化萃取条件。

1.2.3 全二维气相色谱/飞行时间质谱(GC×GC-TOFMS)条件

不分流手动进样,恒流操作,流量 1 mL/min。进样口温度为 250 °C,SPME 解析 10 min。柱系统:采用非极性柱 Rxi5silMs-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm)作为第一维色谱柱,中等极性柱 Rtx-200(1.79 m×0.18 mm×0.2 μm)作为第二维色谱柱。程序升温:主炉箱初始温度 50 °C,保持 2 min,以 4 °C/min 的升温速率升至 180 °C,再以 8 °C/min 升至 300 °C,保持 5 min。小炉箱以高于主炉箱 5 °C 的温度平行升温,调制器补偿温度:10 °C,调制周期为 8 s(热吹 1.2 s,冷吹 2.8 s)。

质谱溶剂延迟时间为 220 s,电子轰击电离源的电压为 70 eV,检测器电压为 1700 V,传输线的温度为 300 °C,离子源温度为 240 °C,采集质量数范围为

40~500 u, 采集频率为 100 Spectrum/s, 由 Pegasus4D 工作站进行控制。

2 结果与讨论

2.1 萃取条件对萃取效果的影响

2.1.1 不同萃取头对萃取效果的影响

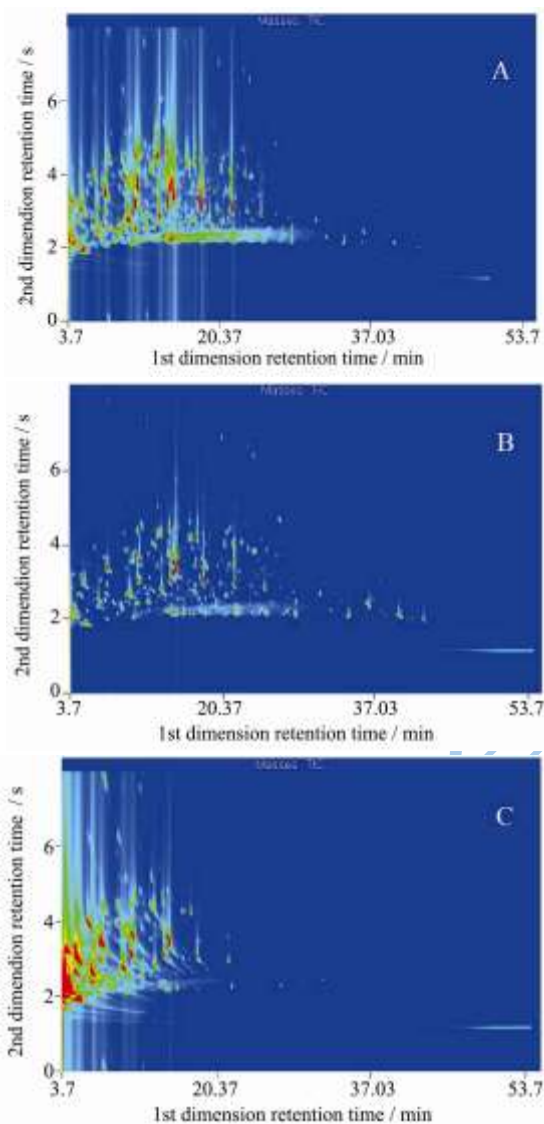


图1 不同萃取头对糟带鱼挥发性成分的萃取效果比较

Fig.1 GC×GC/TOFMS total ion contour plots of vinasse hairtail volatiles extracted by different fibers

注: A 为 50/30 μm CAR/PDMS/DVB; B 为 65 μm PDMS/DVB; C 为 75 μm CAR/PDMS。

图1为75 μm CAR/PDMS、65 μm PDMS/DVB、50/30 μm DVB/CAR/PDMS 三种不同萃取头在40℃萃取30 min的GC×GC/TOFMS二维总离子轮廓图,可以看出50/30 μm DVB/CAR/PDMS峰的数量和响应值都优于其它两种固相萃取纤维头。其中75 μm CAR/PDMS纤维头的斑点数量最少,一维保留时间

25 min后基本看不到斑点,虽然前10 min的斑点亮度较高,但明显分离效果较差,不适合糟带鱼的挥发性风味成分的萃取;而65 μm PDMS/DVB纤维头虽然分离效果较好,一维保留时间在37 min后的斑点亮度甚至比50/30 μm DVB/CAR/PDMS纤维头的响应值稍高,但整体来说斑点的数目远少于50/30 μm DVB/CAR/PDMS纤维头,且亮度也比50/30 μm DVB/CAR/PDMS略低。比较分析不同萃取头的峰表数据,结果显示:用50/30 μm CAR/PDMS/DVB萃取头进行萃取,相似度在800以上的色谱峰最多,总峰面积少于75 μm CAR/PDMS,可能是因为中等极性材料羧乙基对糟带鱼挥发性风味成分极易吸附和解析,但吸附的化合物种类较少,非极性材料聚二甲基硅氧烷虽然吸附量最少,但化合物的解析分离效果较好,而用三种不同极性材料复合而成的CAR/PDMS/DVB萃取头对极性挥发性成分也有较好的吸附效果,能更好的体现糟鱼风味轮廓,在吸附量和分离效果方面也优于另外两种萃取头。因此,本试验选择50/30 μm CAR/PDMS/DVB萃取头萃取分析糟带鱼中的挥发性风味化合物。

2.1.2 不同萃取温度对萃取效果的影响

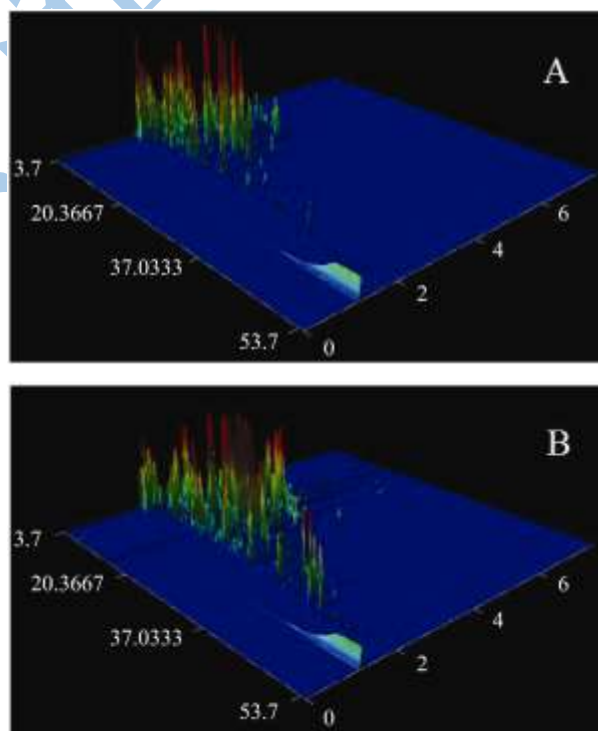


图2 不同萃取温度下糟带鱼挥发性化合物的三维总离子质谱图

Fig.2 Total ion 3D view of volatiles in vinasse hairtail extracted by 50/30 μm DVB/CAR/PDMS under different temperature

注: A, B 分别为萃取头在30℃和50℃萃取30 min。如图2中A、B所示,在萃取时间等其它条件相

同的情况下, 50/30 μm CAR/PDMS/DVB 固相微萃取纤维头在 50 $^{\circ}\text{C}$ 萃取比 30 $^{\circ}\text{C}$ 萃取出的色谱峰更多, 且响应值更高。使用 Microsoft Excel 对不同萃取温度 (30 $^{\circ}\text{C}$ 、40 $^{\circ}\text{C}$ 、50 $^{\circ}\text{C}$ 、60 $^{\circ}\text{C}$) 的萃取结果的峰表数据进行比较分析, 结果显示萃取温度对萃取效果有明显影响, 即当萃取温度低于 50 $^{\circ}\text{C}$ 时, 萃取的化合物种类随温度升高而明显增加; 当萃取温度高于 50 $^{\circ}\text{C}$ 时, 萃取效果随温度升高没有明显变化, 甚至化合物种类还有稍微减少, 可能是因为高温加速挥发性化合物的动态扩散, 同时高温使样品基质发生美拉德反应, 破坏一些小分子风味化合物。试验最终确定水浴萃取温度为 50 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.1.3 不同萃取时间对萃取效果的影响

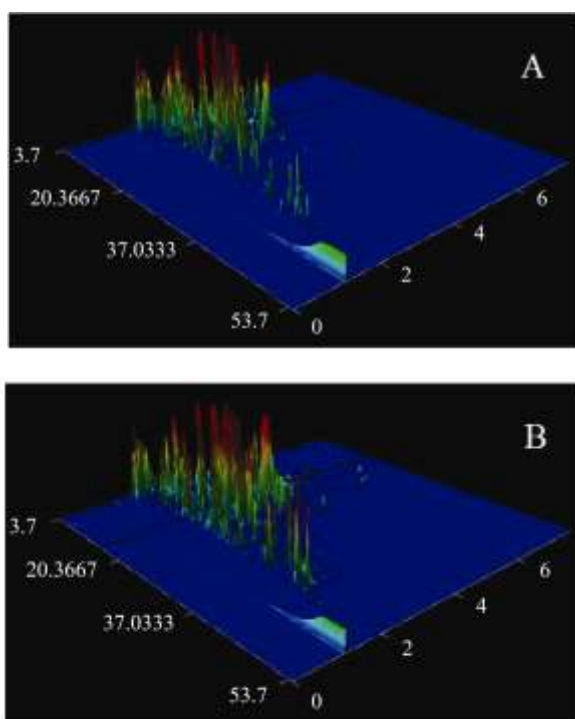


图3 不同萃取时间糟带鱼挥发性化合物的三维总离子质谱图
Fig.3 Total ion 3D view of volatiles in vinasse hairtail extracted by 50/30 μm DVB/CAR/PDMS for different time.

注: A、B 分别为萃取头在 50 $^{\circ}\text{C}$ 萃取 10 min 和 50 min 的质谱图。

如图 3 中 A、B 所示, 在萃取温度及其它条件相同的情况下, 萃取 50 min 明显比萃取 10 min 的色谱峰更多, 响应值也更高, 说明萃取时间也是影响萃取效率的重要因素。对不同萃取时间 (10、20、30、40、50 min) 的萃取结果的峰表数据进行比较分析, 结果显示萃取时间延长有利于挥发性化合物的吸附和萃取, 萃取时间在不足 40 min 时, 萃取效率随时间延长都有明显提高, 超过 40 min 后, 萃取效果没有明显改变, 说明萃取头与瓶内空间的气体成分已经趋于动态

平衡, 试验最终确定萃取时间为 40 min。

2.1.4 其它因素对萃取效果的影响

有研究报道, 萃取时添加饱和 NaCl 溶液可以有效终止鱼肉酶活性, 降低挥发性风味成分的溶解度, 促进挥发性化合物的挥发, 从而提高萃取效率。本试验通过比较添加不同 NaCl 添加量的萃取效果峰表数据, 结果显示添加 NaCl 后, 挥发性化合物的总峰面积明显增加, 但色谱峰数目的变化没有明显规律, 通过比较不同浓度 NaCl 的分析结果, 结合文献数据, 最终确定 20% 的 NaCl。另外, 试验结果表明磁力搅拌也能在一定程度上提高萃取效率, 使用磁力搅拌比与不使用磁力搅拌的萃取结果有明显差异, 色谱峰的数目略有增加, 响应值明显增强。

因此, 本试验最终采用 50/30 μm CAR/PDMS/DVB 萃取头在 50 $^{\circ}\text{C}$ 水浴温度下萃取 40 min, 并添加质量分数为 20% 的 NaCl, 同时使用 7 \times 15 mm B 型聚四氟乙烯磁力搅拌子以 300 r/min 的速度进行搅拌, 对糟带鱼的挥发性风味化合物进行萃取。

2.2 糟带鱼挥发性风味化合物的鉴定

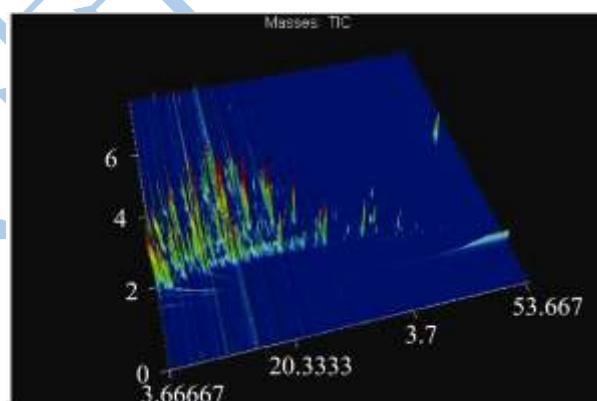


图4 优化条件下糟带鱼挥发性化合物的三维总离子质谱图
Fig.4 Total ion 3D view of volatiles in vinasse hairtail analyzed by SPME-GC \times GC-TOFMS under the optimized conditions

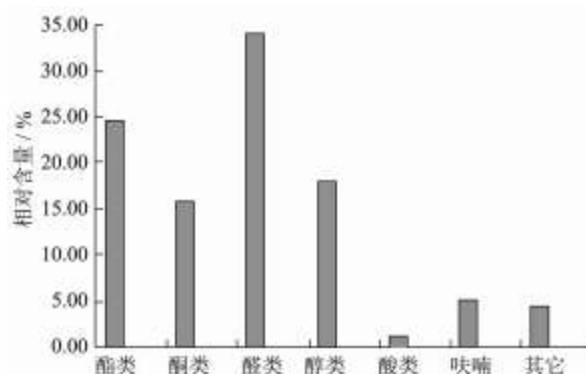


图5 糟带鱼中各类挥发性风味化合物的相对含量
Fig.5 Relative peak areas of different types of volatile compounds in vinasse hairtail

上述确定的试验条件下分析糟带鱼的挥发性成分, 不仅分离出的化合物较多, 且在两根色谱柱上的分离效果都比较理想, 如图 4。使用 Pegasus4D 工作站软件进行 NIST 谱库检索, 共鉴定出 295 种挥发性成分, 其中醛类 58 种, 占 33.62% (相对峰面积, 下同); 酮类 58 种, 占 15.52%; 酯类 65 种, 占 24.12%; 醇类 53 种, 占 17.49%; 酸类 12 种, 占 0.84%; 呋喃类 17 种, 占 4.42%, 其它 33 种, 占 3.99%, 如图 5。这些挥发性风味化合物中醛、酯、酮、醇相对含量最高, 主要来源于脂肪代谢和降解、美拉德反应以及微生物代谢作用, 和呋喃等化合物一起, 形成糟带鱼的

风味轮廓。采用 50/30 μm CAR/PDMS/DVB 萃取头结合气相色谱高分辨飞行时间质谱在同样的萃取条件下对糟带鱼的挥发性风味成分进行定性分析, 只鉴定出 92 种挥发性风味化合物, 有文献利用 SPME-GC-MS 技术在鲜带鱼、咸带鱼和风干带鱼中分别鉴定出 49、72 和 75 中挥发性风味成分, 远少于 SPME-GC \times GC-TOFMS 的分析结果, 这说明 GC \times GC-TOFMS 具有较大的峰容量、更高的灵敏度和分辨率, 更适合作为食品风味成分的分析手段。

2.2.1 糟带鱼中醛类挥发性风味化合物的鉴定与分析

表 1 GC \times GC/TOFMS 鉴定出糟带鱼中的醛类挥发性化合物

Table 1 Volatile aldehydes in vinasse hairtail indentified by SPME-GC \times GC/TOFMS

序号	名称	保留时间/(min,s)	气味特征	相对峰面积(%醛)	序号	名称	保留时间/(min,s)	气味特征 ^a	相对峰面积(%醛) ^b
1	(E)-2-戊烯醛,	4.1, 3.31		8.85	30	苯乙醛	12.77, 4.12	花香	3.95
2	2-甲基戊醛	4.23, 2.81	果香	0.18	31	(E)-2-辛烯醛	13.17, 4.49	肉香	8.71
3	3-甲基-2-丁烯醛	4.77, 3.82	杏仁气	0.14	32	(Z,Z)-3,6-壬二烯醛	14.63, 3.61	甜瓜香	0.06
4	乙醛	41.7, 1.15	辛辣味	0	33	壬醛	15.03, 3.82	花香	8.82
5	3-己烯醛	5.03, 2.98	青香	0.57	34	(E,E)-2,4-辛二烯醛	15.17, 4.56	青香	1.15
6	正己醛	5.17, 3.03	青草香	10.59	35	2-呋喃丙烯醛	15.17, 5.03	肉桂香	0
7	呋喃甲醛	5.83, 3.95	杏仁气味	0.33	36	(Z)-2-壬烯醛	16.5, 4.01	水果香	0.22
8	2-己烯醛	6.23, 3.73	青香	0.65	37	(E)-2,6-壬二醛,	16.5, 4.16		0.08
9	(Z)-3-己烯醛,	6.37, 4.17	青香	3.24	38	3,7-二甲基-6-辛烯醛	16.63, 3.58	玫瑰香	0.06
10	2-甲基烯醛	6.63, 3.18	香料	0.05	39	(E,Z)-2,6-壬二烯醛	16.63, 4.33	黄瓜香	3.65
11	2-甲基己醛	6.63, 3.32		0.08	40	2-乙基己醛	16.77, 3.46	青香	0.05
12	(Z)-4-庚烯醛	7.7, 3.42	青草香	3.02	41	(E)-壬烯醛	16.9, 4.33	青香	4.38
13	庚醛	8.1, 3.380	果香	3.93	42	4-乙基苯甲醛	17.03, 4.02	杏仁气	0.81
14	(E,E)-2,4-己二烯醛	8.1, 4.510		5.43	43	(Z)-4-癸烯醛	18.1, 3.46	青草香	0.3
15	2-乙基-2-戊烯醛	8.63, 3.98		0.45	44	(E,E)-2,4-壬二烯醛	18.9, 4.38	花果香	0.35
16	(Z)-2-庚烯醛	9.57, 4.43	芳香	4.67	45	叶醇缩醛	19.43, 2.29	青叶香	0.16
17	5-甲基呋喃醛	9.7, 4.92	甜香	0.1	46	间苯二甲醛	19.43, 5.65		0.02
18	2-甲基庚醛	9.83, 3.54	香料	0.1	47	(Z)-2-癸烯醛	20.5, 4.15	橙香	1.81
19	苯甲醛	9.83, 3.97	杏仁气	8.53	48	2,6-二甲基-2,6-辛二烯醛	20.77, 4.31	柠檬香	0.02
20	β -甲基丙烯醛	10.23, 1.47	臭味	0.13	49	3-苯基-2-丙醛	20.9, 4.71	桂皮香	0.03
21	辛醛	11.43, 3.57	果香	3.84	50	2,4-癸二烯醛	21.7, 4.17	鸡肉香	0.62
22	2-乙基-己烯醛	11.43, 3.80	青香	0.93	51	十一醛	22.1, 3.37	花香	0.65
23	2,6-二甲基壬醛	11.57, 2.21		0.6	52	(E)-2,4-癸二烯醛	22.37, 4.23	鸡肉香	0.3
24	2-苯基丙醛	11.57, 2.52	青草香	0.07	53	2-甲基十一醛	23.97, 3.30	脂香	0.18
25	3-环己烯-1-甲醛	11.7, 4.13	青香	0.22	54	2-十一烯醛	23.97, 3.95	青香	0.61
26	(E,E)-2,4-庚二烯醛	11.7, 4.55	青草香	2.99	55	十二醛	25.43, 3.26	紫萝兰	0.1
27	2,5-二甲基壬醛	11.83, 2.20		1.07	56	(E)-2-十二烯醛	26.23, 3.59	柑橘气	0.05
28	2-甲基-2-庚烯醛	12.23, 4.06		0.46	57	2-甲基-2-丁烯醛	3.97, 2.91	青香	1.42
29	2-羟基苯甲醛	12.77, 3.78	杏仁气	0.16	58	十六醛	36.77, 2.59	花香	0.02

注: a: 气味特征结果检索自 Chemical Book 香精谱库; b: 相对峰面积(醛%)表示该化合物峰面积占醛类化合物总峰面积的

百分数。

试验鉴定出醛类挥发性风味化合物共 58 种,相对峰面积占总挥发性成分峰面积的 33.62%。3~4 个碳原子的醛类物质具有强烈的刺激性风味,5~9 个碳原子的醛类物质具有油香、脂香风味,分子量较高的醛具有橘子皮似的风味,支链醛则具有愉快的甜味或水果特征风味^[4],这类化合物不仅相对含量最高,而且气味阈值较低,可能是对糟带鱼的风味贡献最大的一类化合物。如正己醛、2-甲基-2-丁烯醛、(E)-壬烯醛、

2-己烯醛和 2-十一醛等呈现青香气味的,这些风味化合物的相对峰面积占醛类化合物总峰面积的 19.72%,十六醛、十二醛、壬醛等呈花香气味,这些风味化合物峰面积占醛类风味化合物总峰面积的 13.3%;另外一些不饱和醛如(E)-2-辛烯醛和 2,4-癸二烯醛的肉香气味对糟带鱼的风味也有重要贡献。

2.2.2 糟带鱼中酮类挥发性风味化合物的鉴定与分析

表 2 GC×GC/TOFMS 鉴定出的糟带鱼中挥发性酮类化合物

Table 2 Volatile ketones in vinasse hairtail indentified by SPME-GC×GC/TOFMS

序号	名称	保留时间 (min,s)	气味 特征	相对峰 面积/%酮	序号	名称	保留时间 (min, s)	气味 特征	相对峰 面积/%酮
1	4-壬酮	3.83, 3.22		1.41	30	3-癸酮	10.77, 3.94		0.55
2	2,3-戊二酮	3.97, 2.46	焦糖香	0.01	31	(E)-3-戊烯-2-酮	12.37, 0.19		3.83
3	3-甲基-2(3H)-咪唑酮	4.1, 2.96		0.05	32	2,2,6-三甲基环己酮	12.37, 3.74		0.05
4	1-羟基-2-丁酮	4.37, 3.42		0.13	33	(E)-3-辛烯-2-酮	12.5, 4.47		2.02
5	5-己烯-3-酮	4.5, 3.04	青香	0.02	34	苯乙酮	13.57, 4.33	水果香	2.1
6	3-己酮	4.63, 3.00	酒香	0.91	35	2-甲基-3-庚酮	13.7, 3.63		0.08
7	4-甲基-2,3-戊二酮	4.63, 3.18		0.4	36	1-辛烯-3-酮	13.97, 3.63	蘑菇香	0.14
8	2-己酮	4.77, 3.26	芳香	1.39	37	3-壬酮	14.23, 3.62	果香	1.39
9	3-甲基-3-戊烯-2-酮	5.97, 3.59	青草香	0.08	38	2-壬酮	14.37, 3.92	青香	17.07
10	3-己烯-2-酮	5.97, 4.03	酒香	0.92	39	(E,E)-3,5-二辛烯-2-酮	14.5, 4.64		21.56
11	5-甲基-2(3H)-咪唑酮	6.77, 4.88	药草香	0.05	40	3-甲基-2-戊酮	16.1, 4.01		0.05
12	4-庚酮	6.9, 3.39	青香	0.34	41	3-壬烯-2-酮	16.1, 4.38	青草香	0.57
13	1-庚烯-3-酮	7.03, 3.46		0.1	42	3,6-辛二酮	16.37, 5.80	奶油香	0
14	4-环戊烯-1,3-二酮	7.17, 5.60		0.12	43	邻羟基苯乙酮	16.9, 4.14	水果香	0
15	2,4-二甲基-3-戊酮	7.3, 3.27		0	44	4-癸酮	17.3, 3.53		2.2
16	3-庚酮	7.3, 3.47	芳香	0.61	45	3-癸酮	17.83, 3.53	青香	0.55
17	2-辛酮	7.3, 3.65	蘑菇香	6.62	46	3-甲基-4-庚酮	17.83, 3.53		0.12
18	2-庚酮	7.43, 3.75	水果香	5.89	47	2-癸酮	18.1, 3.73		2.39
19	丙酮	8.5, 3.49	芳香	0.04	48	2H-吡喃-2-酮	18.63, 2.87		0.05
20	2,5-己二酮	8.63, 6.48		0.04	49	3-癸烯-2-酮	19.7, 4.19	青香	0.04
21	2-环己烯酮	8.77, 4.80	甜香	0.08	50	2,5-辛二酮	20.37, 4.50	奶油香	0.04
22	3-庚烯-2-酮	8.9, 4.41	青香	0.25	51	3-十一酮	21.43, 3.38		0.24
23	6-甲基-2-庚酮	9.03, 0.45		2.09	52	2-十一烷酮	21.57, 3.72	果香	5.51
24	2-甲基环己酮	9.033, 4.01	芳香	0.25	53	2-辛烯-4-酮	22.77, 3.61	青香	0.08
25	2-十二烷酮	9.43, 4.00		0.03	54	4-甲基-2-己酮	23.7, 3.58		0.07
26	3-乙基环戊酮	9.7, 4.53		0.56	55	2-正己基环戊酮	24.9, 3.48		0.33
27	3-甲基-2-(5H)-咪唑酮	10.23, 7.55	青草香	0.26	56	6,10-二甲基-2-十一烷酮	25.17, 3.55		0.13
28	(Z)-6-辛烯-2-酮	10.5, 3.87		12.34	57	香叶基丙酮	26.3, 3.38	青香	0.03
29	3-辛酮	10.63, 3.64	果香	3.8	58	β-紫罗酮	27.57, 4.04	紫罗兰	0.02

试验共鉴定出 58 种挥发性酮类风味化合物,占糟带鱼总挥发性化合物峰面积的 17.49%。热降解、脂肪氧化、氨基酸降解和美拉德反应都可以生成酮类^[6]。

酮类大多呈现花香及果香气息,如相对含量较高的几种化合物中的苯乙酮、3-辛酮、3-壬酮、2-十一酮-2-壬酮、2-庚酮等都呈现果香和青香,有研究发现随着

碳链的增长,直链酮类的花香特征会逐渐增加^[7]。而检测出的一些烯酮类化合物也是构成糟带鱼特征风味的重要组分,比如2-辛烯-4-酮的菠萝香味、1-辛烯-3-酮的蘑菇香味以及3-己烯-2-酮的酒香气味。

2.2.3 糟带鱼中酯类挥发性风味化合物的鉴定与分析

试验共鉴定出65种挥发性酯类风味化合物,占糟带鱼总挥发性风味成分的24.12%。一般而言,酯类形成主要与微生物发酵和脂肪酸代谢相关,低级酯类大

多呈现香甜的果香或花香,相对峰面积占酯类总峰面积1.0%以上的化合物有15种,其中乙酸异戊酯、己酸乙酯、戊酸乙酯、(Z)-3-己烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、 γ -丁内酯、2-甲基丙酸乙酯和丁酸乙酯都呈现清甜的水果香味;在酯类化合物中相对含量最高的辛酸乙酯呈酒香气味,还有癸酸乙酯等直链酯类也呈现酒香气味。这些挥发性酯类化合物共同构成了糟带鱼特有的酯香味。

表3 SPME-GC×GC/TOFMS 鉴定出的糟带鱼中的挥发性酯类化合物

Table 3 Volatile esters in vinasse hairtail indentified by SPME-GC×GC/TOFMS

序号	名称	保留时间 (min,s)	气味 特征	相对峰 面积(%酯)	序号	名称	保留时间 (min,s)	气味 特征 ^a	相对峰 面积(%酯) ^b
1	2-甲基丙酸乙酯	4.23, 2.43	水果香	1.33	34	辛酸甲酯	15.57, 3.10	水果香	0.7
2	乙酸异丁酯	4.5, 2.710	水果香	0.39	35	2-乙基己酸乙酯	15.97, 2.58		1.43
3	3-丁烯酸乙酯	4.9, 2.660		0.07	36	1,4-庚内酯	16.5, 7.57	椰子香	0.36
4	丁酸乙酯	5.03, 2.67	菠萝香	4.21	37	己酸异丁酯	16.63, 3.11	果香	0.82
5	乳酸乙酯	5.57, 3.08	脂肪香	1.14	38	戊酸-2-甲基丁酯	16.77, 3.12		0.85
6	2-丁烯酸乙酯	6.1, 3.03	香蕉味	0.27	39	苯甲酸乙酯	17.3, 3.55	芳香	1.4
7	2-甲基丁酸乙酯	6.23, 2.79	水果香	0.47	40	甲酸苯乙酯	17.43, 3.75	玫瑰香	0.63
8	异戊酸乙酯	6.37, 2.86	果子香	0.21	41	丁二酸二乙酯	17.57, 4.41	特殊气味	4.88
9	草酸丙烯基庚酯	6.9, 2.05		0.21	42	辛酸乙酯	18.37, 3.07	酒香	30.27
10	2-甲基丁基乙酸酯	7.03, 3.18	苹果香	0.71	43	壬酸甲酯	19.17, 3.02	椰子香	0.04
11	乙酸异戊酯	7.03, 3.13	香蕉香	1.78	44	苯乙酸乙酯	19.83, 3.53	芳香	0.72
12	4-戊烯酸乙酯	7.3, 2.98		0.02	45	1,4-辛内酯	20.23, 7.03	椰子香	0.62
13	戊酸乙酯	7.7, 3.01	水果香	5.55	46	乙酸苯乙酯	20.23, 3.66	蜂蜜香	0.26
14	乙酸乙酯	8.1, 3.21	芳香	0.06	47	5-羟基壬酸内酯	21.17, 7.20	可可香	0.02
15	γ -丁内酯	8.23, 0.02	水果香	1.92	48	壬酸乙酯	21.97, 2.89	玫瑰香	0.08
16	己酸甲酯	8.5, 3.06	菠萝香	0.05	49	乙酸壬酯	22.1, 3.09	蘑菇香	0.01
17	2-甲基戊酸乙酯	8.9, 3.01	果香	0.05	50	琥珀酸丁乙酯	22.77, 4.03		0.05
18	3-羟基丁酸乙酯	8.9, 3.76	果香	0.08	51	正辛酸异丁酯	23.3, 3.01		0.89
19	(E)-2-己烯酸乙酯	9.3, 3.28		0.07	52	3-壬烯酸乙酯	23.3, 3.13		0.12
20	1,4-戊内酯	9.57, 0.34	椰子香	0.01	53	庚酸-2-甲基丁酯	23.43, 2.99		0.66
21	4-甲基-戊酸乙酯	9.83, 3.16		0.1	54	丙酸-2-苯乙酯	23.43, 3.40	玫瑰香	0.03
22	乳酸异丁酯	9.97, 3.71		1.15	55	5-甲基壬酸乙酯	23.7, 2.96		0.06
23	丙酸正戊酯	10.1, 3.14	苹果香	0.24	56	(Z)-4-癸烯酸乙酯	24.37, 2.89		0.08
24	丙酸烯丙酯	10.77, 2.32	水果香	1.27	57	9-癸烯酸乙酯	24.63, 2.98		0.21
25	己酸乙酯	11.03, 3.17	果香	24.88	58	癸酸乙酯	24.9, 2.91	酒香	4.97
26	(Z)-3-己烯酸乙酯	11.3, 3.15	水果香	1.61	59	十一酸乙酯	27.97, 2.82	酒香	0.26
27	乙酸己酯	11.57, 3.28	甜香	0.61	60	己二酸二异丁酯	33.43, 3.78		0.01
28	甲酸庚酯	12.1, 3.29	玫瑰香	0.38	61	十五酸乙酯	38.23, 2.21		0.03
29	丁酸异戊酯	13.17, 3.15	香蕉香	0.49	62	十二酸甲酯	38.77, 2.17	花香	0.01
30	乙酰丙酸乙酯	13.3, 5.36	水果香	0.46	63	十三酸乙酯	39.83, 2.11		0.24
31	正己酸乙酯	13.43, 4.29		0.11	64	4-羟基十二酸内酯	41.43, 3.11	桃子香	0
32	(E)-4-庚烯酸乙酯	14.5, 3.04		0.7	65	反油酸乙酯	42.23, 2.03		0.33
33	乙酸庚酯	15.3, 3.21	花香	0.01					

2.2.4 糟带鱼中醇类挥发性风味化合物的鉴定与分析

试验共鉴定出 53 种挥发性醇类风味化合物。醇类可形成于脂肪酸的降解, 大多呈水果和花香气, 如相对含量较高的化合物中有 3-甲基-丁醇和正己醇等都呈现水果香气, 而苯乙醇和正壬醇呈现酒香气味, 松

油醇呈现丁香花气味; 2-壬烯-1-醇和 1-辛烯-3-醇被认为与新鲜鱼类的挥发性特征风味有关^[8], 1-辛烯-3-醇是一种亚油酸的氢过氧化物的降解产物^[9], 具有类似蘑菇的气味; 另外正辛醇和正戊醇等一些饱和醇的气味阈值较高, 可能对风味贡献不大^[10]。

表 4 GC×GC/TOFMS 鉴定出的糟带鱼中挥发性醇类化合物

Table 4 Volatile alcohols in vinasse hairtail indentified by SPME-GC×GC/TOFMS

序号	名称	保留时间 (min,s)	气味 特征	相对峰 面积(%醇)	序号	名称	保留时间 (min,s)	气味 特征	相对峰 面积(%醇)
1	3-甲基-丁醇	3.7, 3.13	苹果香	1.4	28	2-乙基己基醇	12.1, 2.78	花香	2.25
2	乙醇	3.97, 1.47	酒香	1.53	29	桉叶油醇	12.37, 2.56	青叶香	3.14
3	2-戊炔-1-醇	3.97, 3.03		1.19	30	苯甲醇	12.37, 3.20	芳香	1.5
4	正十三醇	33.43, 2.55		0.06	31	(Z)-2-辛烯-1-醇	12.77, 3.20		0.25
5	正戊醇	4.37, 2.31	醇油气	5.91	32	2,4-癸二烯-1-醇	13.03, 2.24		0.36
6	(Z)-2-戊烯醇	4.37, 2.39	酒香	11.38	33	(E)-2-辛烯-1-醇	13.57, 2.89		4.28
7	1,4-丁烯二醇	4.77, 2.49		0.04	34	3-甲基-2-己醇	13.57, 3.74		0.41
8	(2R,3R)-(-)-2,3-丁二醇	4.77, 2.74		0.22	35	2-甲基-2-十一硫醇	13.97, 2.30	榨菜香	4.65
9	1,2-丙二醇	5.3, 3.13		0.54	36	3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇	14.77, 2.83	柠檬香	0.99
10	1-辛烯-3-醇	5.43, 2.60		1.9	37	2-壬醇	14.9, 2.77	青香	0.2
11	2-乙基-丁醇	5.83, 2.48		0.39	38	2-壬烯-1-醇	14.9, 3.75		4.73
12	3-己烯-醇	6.37, 2.60	青叶香	1.25	39	苯乙醇	15.17, 3.38	玫瑰香	10.04
13	糠醇	6.37, 2.96		1.2	40	正辛醇	15.83, 3.22	芳香	1.14
14	(Z)-2-己烯-1-醇	6.63, 2.64	酒香	0.49	41	(E)-2-壬烯-1-醇	16.23, 2.83	紫萝兰	0.18
15	正己醇	6.9, 2.62	水果香	11.64	42	2-甲基-1-十一醇	16.37, 2.27		1.67
16	2,4-己二烯-1-醇	8.77, 2.90	醇香		43	(Z)-4-癸烯-1-醇	16.77, 2.83		0.36
17	3-甲基-1-己醇	8.9, 2.76		0.05	44	2-乙基-癸醇	17.03, 2.25		1.63
18	3-庚烯-1-醇	9.3, 2.80	青草香	0.11	45	2-癸烯-1-醇	17.3, 3.58		1.7
19	1,4-丁二醇	9.3, 3.62	苦味	0.47	46	正壬醇	17.43, 2.77	玫瑰香	5.76
20	(Z)-3-庚烯-1-醇	9.57, 2.82	酒香	0.01	47	1,7,7-三甲基-双环庚烷-2-醇	17.43, 3.00	芳香	0.57
21	4-庚烯-1-醇	9.83, 2.77		2.21	48	4-萜烯醇	17.7, 2.82	泥土香	0.47
22	2-庚烯-1-醇	9.97, 2.83		2.36	49	α-松油醇	18.23, 2.89	丁香味	0.03
23	4-辛醇	10.9, 2.71		0.71	50	马鞭草烯醇	18.63, 5.81	马鞭草香气	0.07
24	4-乙基环己醇	11.433, 2.80		1.32	51	(S)-顺马鞭草烯醇	19.7, 4.36	马鞭草香气	0.09
25	2-乙基-戊醇	11.7, 2.19		1	52	4-氨基-1-丁醇	27.3, 2.27		2.21
26	3-癸炔-2-醇	11.7, 3.47	酒香	0.71	53	(E)-2-十三烯醇	28.5, 3.18		0.04
27	1-环己烯-1-甲醇	11.833, 2.94	紫丁香	2.86					

2.2.5 糟带鱼中呋喃类挥发性风味化合物的鉴定与分析

呋喃类化合物是重要的含氧杂环化合物, 是美拉德反应的产物^[12], 大都呈现强烈的甜香、果香和焦香气味, 如 2-乙基呋喃、5-甲基-2-乙酰基呋喃、3-乙酰基-2,5-二甲基呋喃、2-戊基呋喃等, 这些呋喃类化合物对糟带鱼的风味有着不可或缺的重要作用。

2.2.6 糟带鱼中其他挥发性风味化合物的鉴定

与分析

试验鉴定出酸类挥发性化合物共 12 种, 相对含量最低, 相对峰面积占总挥发性化合物峰面积的 0.84%, 酸类化合物主要呈现出一些不愉快的气味, 如正己酸的汗臭味、庚酸的腐败脂肪气味和辛酸的不愉快气味等, 在加工过程中应尽量降低这类风味化合物的含量。试验中检出的甲苯、等芳香族化合物可能形成于葡萄糖的热降解或类胡萝卜素的热降解^[13], 也可能是因为

鱼肉收到环境污染而产生的^[4]。而 Strecker 降解反应 但对糟带鱼风味也有重要贡献。
生成的吡啶和 2-甲基吡嗪^[13]等化合物虽然含量较低，

表 5 SPME-GC×GC/TOFMS 鉴定出的糟带鱼中的呋喃类挥发性化合物

Table 5 Volatile furans in vinasse hairtail indentified by SPME-GC×GC/TOFMS

序号	名称	保留时间 (min, s)	气味 特征	相对峰 面积(%其它)	序号	名称	保留时间 (min, s)	气味 特征	相对峰 面积(%其它)
1	2-乙基呋喃	3.97, 1.83	焦香香气	2.63	9	2-丙酰呋喃	11.43, 4.19		1.29
2	2-甲基呋喃	4.1, 3.21	醚气味	4.39	10	E-2-(2-戊烯基)-呋喃	11.57, 2.64		0.3
3	2-正丙基呋喃	4.77, 2.14		11.24	11	2-(2-丙烯基)-呋喃	12.1, 4.84		4.55
4	2-正丁基呋喃	7.43, 2.38		5.42	12	5-甲基-2-乙酰基呋喃	12.37, 4.86	焦糖香	0.1
5	2-甲基-5-戊基四氢呋喃	7.7, 2.41		0.29	13	2-正-己基呋喃	14.5, 2.48		2.39
6	2-乙基-5-甲基呋喃	7.97, 4.44		2.3	14	3-乙酰基-2,5-二甲基呋喃	15.57, 4.63	果仁香	0.51
7	2-戊基呋喃	10.77, 2.52	果香	6.61	15	2-庚基呋喃	18.1, 2.47	焦糖香	3.56
8	3-戊基呋喃	11.43, 2.63		0.41	16	2-丁基四氢呋喃	21.7, 4.13		1.75

表 6 SPME-GC×GC/TOFMS 鉴定出的糟带鱼中的其它挥发性化合物

Table 6 Other kinds of volatile compounds in vinasse hairtail indentified by SPME-GC×GC/TOFMS

序号	名称	保留时间 (min, s)	气味 特征	相对峰 面积(%其它)	序号	名称	保留时间 (min, s)	气味 特征	相对峰 面积(%其它)
1	正丁酸	4.63, 2.47	香料	0.3	24				
2	花生五烯酸	44.1, 2.01		0.3	25	正丁醚	7.17, 2.17	水果味	0.52
3	异戊酸	5.97, 2.67	香料	0.12	26	甲氧基苯基丙酮肟	7.57, 2.78	酒香	0.07
4	3-呋喃甲酸	7.57, 3.50		0.14	27	间二甲苯	7.7, 2.540	芳香	1.54
5	苯乙酸	9.7, 2.50		0.82	28	丙酸酐	7.97, 4.76	臭味	0.05
6	正己酸	10.37, 3.10	汗臭味	4.41	29	2,6-二甲基吡嗪	8.1, 2.97		0.14
7	丙酮酸	10.63, 4.01	香料	0.01	30	1,2-环氧丁烷	8.63, 1.65	醚香	0.01
8	庚酸	13.97, 3.04	脂肪气	0.48	31	茨烯	9.43, 2.33	樟脑气味	5.62
9	苯甲酸	16.9, 3.28		0.01	32	β-蒎烯	10.37, 2.37	香料	0.64
10	辛酸	17.3, 3.05	不愉快气味	2.33	33	月桂烯	10.77, 2.30	甜橘味	2.82
11	顺丁烯二酸	17.43, 2.65		0.18	34	蒎烯	11.57, 2.27	松节油气	2.39
12	壬酸	20.63, 2.99	特殊气味	0.01	35	丁烷	11.57, 3.75	不快气味	0.37
13	苯	3.83, 1.76	芳香	1.3	36	桉烯	12.23, 2.46		2.8
14	1,1-二乙氧基乙烷	3.97, 1.93	芳香	1.59	37	1,3-二乙基苯	13.17, 2.54	芳香	2.25
15	二甲醚	34.37, 1.23	醚香	0.01	38	3-甲基苯酚	13.17, 2.87	香料	0.3
16	吡啶	4.1, 2.53	香料	2.98	39	二氢月桂烯	16.23, 4.03		0.87
17	N,N-二甲基甲酰胺	4.77, 5.30	臭味	0.04	40	1,2,3,4-四氢萘	17.03, 2.72	萘气味	1.68
18	双酚	42.5, 2.33	酚气味	0.02	41	4-乙基苯酚	17.17, 2.89	香料	0.44
19	甲苯	5.17, 2.08	芳香	2.88	42	二乙二醇丁醚	17.83, 3.29	醇香	0.2
20	2-甲基吡啶	5.57, 2.63		0.19	43	2-甲氧基-4-乙基苯酚	20.9, 3.53		0.28
21	2-甲基吡嗪	5.7, 2.81	牛肉香	0.14	44	4-烯丙基苯甲醚	21.3, 3.10	茴香气	2.19
22	丁酸酐	6.77, 2.48		0.76	45	联苯	24.5, 2.94	芳香	0.07
23	对二甲苯	6.9, 2.47	芳香	7.96	46	2,6-二甲基萘	25.3, 3.17		0.05

3 结论

全二维气相色谱是一个较新的分析技术，二维色

谱柱能够将一维色谱柱不能分离的色谱峰再次分离。本文采用 SPME-GC×GC/TOFMS 技术分析检测糟带鱼的挥发性风味成分，共鉴定出 295 种挥发化合物，远

多于一维气相色谱/质谱联用技术,充分显示了全二维气相色谱峰容量大,灵敏度和分辨率高的特点,为糟带鱼挥发性风味成分的分析提供更大的信息量;飞行时间质谱的高采集频率能提供更加准确的定性结果。SPME-GC×GC/TOFMS 因其优越性能,可作为食品挥发性风味化合物的重要分析技术,可对糟带鱼等传统风味食品的挥发性风味化合物进行准确定量,更全面、更准确地了解食品的特征挥发性风味成分,为食品风味的形成机理研究及品质控制提供更准确的理论依据。

参考文献

- [1] Ridgway Kathy, Lalljie Sam P D, Smith Roger M. Sample preparation techniques for the determination of traceresidues and contaminants in foods [J]. *Journal of Chromatogr A*, 2007, 1153(1-2): 36-53
- [2] Dalluge Jens, Beens Jan, Brinkman Udo A. Comprehensive two-dimensional gas chromatography: a powerful and versatile analytical tool [J]. *Journal of Chromatogr A*, 2003, 1000(1-2): 69-108
- [3] Welke Juliane Elisa, Manfroi Vitor, Zanus Mauro, et al. Characterization of the volatile profile of Brazilian Merlot wines through comprehensive two dimensional gas chromatography time-of-flight massspectrometric detection [J]. *Journal of Chromatogr A*, 2012, 1226: 124-139
- [4] Silva Isabel, Rocha Silvia M, Coimabra Manuel A. Headspace solid-phase microextraction combined with comprehensive two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry for the determination of volatile compounds from marine salt [J]. *Journal of Chromatogr A*, 2010, 1217(34): 5511-5521
- [5] Perestrelo Rosa, Câmara José S, Rocha Silvia M, et al. In-depth search focused on furans, lactones, volatile phenols, and acetals as potential age markers of Madeira wines by comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry combined with solid phase microextraction [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, 59(7): 3186-3204
- [6] Xue Changhu, Chen Xiubai. Isolation and identification of volatile compounds from cultured prawn [J]. *Food and Fermentation Industries*, 1991, 1: 25-31
- [7] Chung H Y. Aroma Extract dilution analysis of blue crab claw meat volatiles [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 1994, 42(12): 2867-2870
- [8] Josephson David B, Lindsay Robert C, Stuibler David A. Variation sinthe occurrences of enzymically derived volatile aroma compounds insalt-and freshwater fish [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 1984, 32(6): 1344-1347
- [9] Josephson David B, Lindsay Robert C, Stuibler David A. Identifictation of compounds characterizing the aroma of fresh white fish [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 1983, 31(2): 326-330
- [10] Wurzenberger Margot, Grosch Werner. Stereochemistry of the cleavage of the 10-hydroperoxide isomer of linoleic acid to 1-octen-3ol by a hydroperoxide lyase from mushrooms [J]. *Biochimica et Biophysica Acta(BBA)-Lipids and Lipid Metabolism*, 1984, 795(1): 163-165
- [11] 许鹏丽,肖凯军,郭祀远.广式腊肠风味物质成分的 HS-GC-MS 分析[J].*现代食品科技*,2009,25(6):699-703
Xu Peng-li, Xiao Kai-jun, Guo Si-yuan. Analysis of the volatile compounds of Cantonese sausage by HS-G-MS [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2009, 25(6): 699-703
- [12] 钟罗宝,陈谷.顶空进样器在快速检测食品美拉德反应风味物质中的新应用[J].*现代食品科技*,2009,9:1091-1095
Zhong Luo-bao, Chen Gu. New application of headspace sampler in rapid detection of flavors from maillard reaction in foods [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2009, 9: 1091-1095
- [13] Gray J I, Roberts D G. Retention and release of volatile food flavour compounds[J]. *International Journal of Food Science & Technology*, 1970, 5(3): 231-239
- [14] 王锡昌,陈俊卿.顶空固相微萃取与气质联用法分析鲢肉中风味成分[J].*上海水产大学学报*.2005,14(2): 176-180
Wang Xi-chang, Chen Jun-qing. Analysis of flavors in silver carp meat by headspace solid phase microextraction combined with GC-MS [J]. *Journal of Shanghai fisheries university*.2005, 14(2): 176-180