

顶空固相微萃取气质联用技术 在水产品挥发性成分检测中的 应用现状与前景展望

郭美娟^{1,2},柴春祥^{1,*},鲁晓翔¹,王甜¹,范后勤¹

(1.天津商业大学生物技术与食品科学学院,天津市食品生物技术重点实验室,天津 300134;

2.河北省食品质量监督检验研究院,河北石家庄 050091)

摘要:顶空固相微萃取气质联用技术可以实现对复杂混合物的定性和定量分析,是目前检测挥发性风味成分的一种主要方法。本文在介绍顶空固相微萃取气质联用技术特点的基础上,对该技术在生鲜水产品风味分析、水产品加工过程中的风味变化、不同种类水产品风味的区分等方面的应用进行了总结和分析,并对其在水产品分析上的发展方向进行了探讨。

关键词:顶空固相微萃取气质联用,水产品,挥发性风味成分

Development and applications of HS-SPME-GC-MS technology on detection of volatile flavor components in aquatic product

GUO Mei-juan^{1,2}, CHAI Chun-xiang^{1,*}, LU Xiao-xiang¹, WANG Tian¹, FAN Hou-qin¹

(1. College of Biotechnology and Food Science, Tianjin Key Laboratory of

Food Biotechnology, Tianjin University of Commerce, Tianjin 300134, China;

2. Hebei Institute of Food Quality Supervision Inspection and Research, Shijiazhuang 050091, China)

Abstract: HS-SPME-GC-MS, a technology of detection the volatile components, can realize the quantitative and qualitative analysis of the complex mixture. Based on the understanding of the characteristics of the HS-SPME-GC-MS technology, the application of HS-SPME-GC-MS technology on the analysis of the detection of aquatic products' fresh flavor, the changes of flavor of aquatic products in the processing, the distinctions among different varieties of aquatic products flavor components were summarized and analyzed. The future development of HS-SPME-GC-MS technology in the analysis of aquatic product was also discussed.

Key words: HS-SPME-GC-MS; aquatic product; volatile flavor components

中图分类号:TS254.7

文献标识码:A

文章编号:1002-0306(2014)09-0368-05

doi:10.13386/j.issn1002-0306.2014.09.072

食品的风味成分通常被分为非挥发性风味成分和挥发性风味成分两大类,它们分别决定了食品的滋味和气味。大部分非挥发性风味成分也是挥发性风味成分的前体,因而食品的挥发性风味成分通常被作为风味研究的重点。顶空固相微萃取气质联用技术是目前一种检测挥发性风味成分的主要方法,可以实现对复杂混合气体的成分分析、鉴定及定量分析^[1]。该技术在环境检测方面最先应用且运用成熟,目前在生物、化工、医疗等领域也取得了一定的

进展。在食品检测中的应用越来越广泛,并逐渐向着检测物多元化、检测结果精准化的目标探索。

水产品中的挥发性成分复杂,种类繁多,对水产品的风味起到重要的作用。水产品的风味不仅决定了人们对水产品的可接受程度,而且能够反映出水产品的品质。水产品挥发性风味物质的检测一直受到人们的重视。因此,本文介绍了顶空固相微萃取气质联用技术的原理与特点,重点对近年来该技术在水产品挥发性风味成分检测中的应用进行了总结,并对其在水产品分析上的发展方向进行了探讨。

1 顶空固相微萃取气质联用技术简介

固相微萃取技术(Solid Phase Micro-extraction, SPME)是近年来提出的一种新型的样品前处理和富集技术,属于非溶剂型有选择性的萃取方法^[2]。顶空固相微萃取(Headspace Solid Phase Micro-extraction,

收稿日期:2013-09-06 *通讯联系人

作者简介:郭美娟(1989-),女,在读硕士研究生,研究方向:食品加工与贮藏。

基金项目:“十二五”国家科技支撑计划项目(2012BAD38B01);天津市自然科学基金资助项目(11JCZDJC17800)。

HS-SPME) 因萃取过程是将纤维头暴露于样品顶空中而得名, 是固相微萃取的一种萃取方式。萃取是根据相似相溶原理, 利用萃取纤维头表面涂有色谱固定相作为固相吸附剂, 吸附样品中的挥发性或半挥发性物质, 样品中的待测组分通过传质、扩散效应达到吸附平衡, 进而完成萃取。与传统的样品前处理方法相比, 该技术操作简单、无需有机溶剂、灵敏度高、选择性强且适用范围广, 可以实现现场取样分析。

气相色谱法(Gas Chromatography, GC) 主要用于有复杂挥发性成分物质的分离和分析, 特别适用于定量分析, 难以进行定性分析, 而质谱(Mass Spectrum, MS) 则具有灵敏度高、定性能力强的特点。但质谱仪只能对单一的组分做出准确的定性, 两者联用可以发挥各自的优势, 得到更好的分析方法和结果。气相色谱是质谱仪的“分离进样器”, 质谱仪是气相色谱仪的“检测器”, 从而使气质联用技术具有GC的高分辨率和MS的高灵敏度, 是完成复杂挥发性成分分析的有效工具。

将顶空固相微萃取与气质联用技术相结合, 可以实现对样品的萃取、分离、定量和定性分析等一系列研究。因此, 顶空固相微萃取气质联用技术(以下称HS-SPME-GC-MS) 已经被广泛应用于各类食品的挥发性成分的分析检测中, 本文重点介绍HS-SPME-GC-MS技术在水产品挥发性风味物质检测中的应用。

2 HS-SPME-GC-MS 在水产品挥发性风味物质检测中的应用

2.1 生鲜水产品风味分析

生鲜水产品富含蛋白质和脂肪, 散发的挥发性成分主要是由挥发性羰基化合物和醇类物质组成的。利用HS-SPME-GC-MS技术对鲜活水产品的风味进行分析, 确定其风味成分, 可为水产品的品质研究以及进一步加工处理提供理论依据。

陈舜胜等^[3] 鉴定出中华绒螯蟹蟹肉中的挥发性成分40种, 主要是烷烃类、醛类和芳香类化合物的种类较多。其中含量较高的成分是TMA、壬醛和十四烷。刘奇等^[4] 检测到鲟鱼的挥发性成分60余种, 这些物质包括醛类、酮类、烃类、醇类和酸类等, 其中醛类、醇类、烃类含量较高, 因此鲟鱼的主要特征气味为青草味、鱼腥味及脂类气味。而1-辛烯-3-醇、己醛等成分是构成鲟鱼鱼腥味的主要成分。解万翠等^[5] 检测了北极虾虾头的挥发性风味物质, 其中含有烃类18种、酮类14种、醛类8种、醇类6种、酯类5种以及一些含氮、含硫化合物等。其中酮类、酯类和醇类化合物对虾头特征风味贡献较大。Linder等^[6] 分析了扇贝中的挥发性化合物, 共检测到34种以醛类和酮类为主的化合物, 这些成分可以作为鲜活扇贝的风味指标物, 来衡量其质量状况。Song等^[7] 分析了鲤鱼、日本比目鱼、西班牙鲭和鲣鱼4种鱼类肝脏和肌肉组织中的挥发性成分。从肝脏和肌肉中分别检测出不同种类和含量的多种化合物, 并分别确定出四种鱼类肝脏和肌肉中的主要挥发性物质。李来好等^[8] 分别对柳叶鱼、红牙、小黄鱼和带鱼的挥发

性成分进行了分析。结果表明, 这4种鱼的挥发性风味成分均以醛类、醇类以及烃类物质为主, 使它们除了具有鱼腥味外还有青草和脂肪味。

可见, HS-SPME-GC-MS技术可以对鲜活水产品的风味进行检测, 并确定风味成分。在生鲜水产品中, 醛类、醇类、烷烃类、酮类和酯类物质共同构成水产品特有的青草味、脂肪味和鱼腥味。但不同的水产品所测得的挥发性成分的种类和数量并不相同, 有的甚至区别很大, 这也体现了HS-SPME-GC-MS技术在测定挥发性成分过程中的敏感性、准确性, 为其进一步应用提供了依据。

2.2 水产品加工过程中的风味变化

水产品在加工过程中会发生一系列的风味变化, 利用HS-SPME-GC-MS技术可以检测到水产品的风味成分的变化。对加工制品的风味进行分析, 可以从风味分析角度观测其品质的变化, 是评价产品品质的一种重要手段。

付娜等^[9] 在研究中发现草鱼鱼糜熟制过程中的主要挥发性物质为醛类、醇类、酮类及烃类。食盐、玉米淀粉和蛋清对熟制草鱼鱼糜挥发性物质的种类影响较小, 对含量有一定的影响; 生姜对熟制鱼糜挥发性组分的种类和相对含量影响较大。张家骊等^[10] 检测了带鱼风干过程中的挥发性风味成分的变化。原料鱼中检出57种化合物, 风干过程中, 醛类化合物种类和含量均增加, 醇类化合物含量下降明显; 风干2d后, 芳香类物质增加。风干6d时检出61种化合物, 醛类含量增加, 同时发现一些含硫化合物。刘昌华等^[11] 对鲈鱼腌制风干成熟工艺过程中挥发性化合物进行了测定。研究发现, 原料肉中烃类化合物是含量最高, 腌制风干成熟过程中醛类、酮类、酯类化合物的含量升高, 烃类和醇类挥发性化合物的含量降低, 风味变化非常显著。Guillecn等^[12] 对熏制的剑鱼和鳕鱼进行了风味分析, 研究发现, 两种熏鱼制品在熏制过程中, 主要形成了含有羰基、羧基的化合物以及碳水化合物的派生物等成分, 这些物质协同构成了熏鱼制品特殊的风味。研究表明, 不同的加工方式会对水产品的风味产生不同的影响, 特别是在腌制和熏制过程中, 风味会产生很大的变化。

施文正等^[13] 研究了漂洗过程中草鱼鱼糜挥发性成分的变化。研究表明, 草鱼鱼糜中挥发性成分以醛酮类和醇类为主, 随着漂洗次数的增加, 挥发性成分的种类及含量减少。经过两次漂洗后鱼糜的主要挥发性成分有明显改变, 而两次和三次漂洗间的挥发性成分无显著差异, 因此建议草鱼鱼糜生产中漂洗采用两次即可。Palmeri等^[14] 研究了鱼的喂养方式、水的质量、在水中清洗的时间等因素对虫纹石斑鱼肉风味的影响, 共鉴定出20种相关的、以醛类为主的成分, 同时发现水的质量对醛类化合物的含量影响较大, 而喂养方式影响较小。可以看出, 在漂洗、喂养等各种加工环节中, 水产品的风味成分也发生着变化, 这些变化对水产品的加工具有非常重要的指导意义。

此外, 一些水产品具有不易被广大消费者接受的不良风味, 通过适当的加工技术手段处理后分析

其气味的变化,可为采取有效的措施来去除不良风味和进一步开发水产品提供依据。

杜伟光等^[15]研究了尼罗罗非鱼暂养阶段的挥发性成分的变化。结果表明,暂养到第8d时,辛醛和壬醛含量明显的下降,有利于脱除不良风味;苯甲醛、苯环芳烃类物质有所增加,有利于良好风味的形成;环己烯和辛三烯均未检出,消除了不良气味的潜在因素。郑平安等^[16]对鲐鱼鱼肉加热前后的挥发性物质进行了分析,发现鱼肉加热后,挥发性成分种类增加,烃类物质对于鱼肉风味起主要作用。醛类和酮类作为主要的腥味物质在加热过程中含量均有所减少,鱼的腥臭味也随之减弱。施文正等^[17]检测出抽血致死与急杀致死相比,可以减少草鱼白肉部分(背肉和腹肉)的挥发性成分的种类和含量,从而减小腥臭味,改善草鱼肉的风味。同时,鱼肉中芳香族化合物含量的减少,提高了长期食用草鱼肉产品的安全性。因此,建议草鱼加工或食用前采用抽血致死方式。刘文等^[18]对不同加热温度的牡蛎体液风味物质进行了分析。新鲜牡蛎体液的主要挥发性成分是醛类和酯类,以清新的果香为主,略带肉香;100℃处理的牡蛎体液的主要挥发性成分是酮类和呋喃类,有浓郁的花香和果香味,肉香和焦香味增强;150℃处理的牡蛎体液的主要挥发性成分是酯类和杂环化合物,以浓郁的焦香和甜香为主。经高温处理的牡蛎体液可以掩盖一些不愉快的气味。

2.3 不同种类水产品风味的区分

不同的水产品散发的挥发性成分种类及其所占比例不同,为了研究类似水产品的各自品质特征,了解不同种类水产品之间风味存在的差异性,可以通过对其挥发性成分的测定,确定形成不同水产品特殊风味的化合物,更有针对性地对不同水产品进行相应的贮藏保鲜、加工等处理。

金燕等^[19]分别在青蟹和湖蟹中鉴定出37种和30种挥发性成分,其中共有的组分有9种。辛醛、癸醛、二甲硫醚和乙酸丁酯等物质在青蟹中检出而在湖蟹中未检出。邓捷春等^[20]研究了暗纹东方鲀与红鳍东方鲀气味成分的差异,分别检出28种和49种挥发性成分,其中醛类和烃类分别为挥发性物质中的主要成分。王璐等^[21]检测了市售和养殖场采样的草鱼挥发性成分的差异。二者的挥发性风味物质均以羰基化合物和醇类为主,但养殖场采样草鱼的己醛、(E)-2-辛烯-1-醇含量高于市售草鱼,因而呈现更浓郁的青草味和泥土味。

2.4 水产品鲜度的评价

水产品极易腐败变质,造成营养物质损失,降低加工时的成品得率,还会由于品质下降引发食品安全问题。气味是水产品感官的重要指标之一,鲜活水产品大多具有典型的海藻味,发生腐败变质后,不论是水产品自身生化反应还是微生物造成的腐败都能产生独特的挥发性物质,使得各类水产品特有的风味变淡,开始出现氨味和腥臭味。根据测定出的水产品贮藏过程中的挥发性成分,区分不同贮藏条件及贮藏时间的水产品,鉴定水产品的新鲜度,准确

度高,在水产品质量检测中的应用越来越广泛^[22]。

张晶晶^[23]对不同新鲜度的养殖大黄花鱼肉中挥发性物质进行了研究,共鉴定出对二甲苯、己醛等8种表征肉样“新鲜”和二甲基二硫、二甲基三硫、壬酮、吲哚等15种表征肉样“腐败”的特征性挥发物质。Duflos等^[24]分析了在冰藏条件下贮藏的牙鳕的挥发性物质,共检测出38种与新鲜时挥发性物质不同的成分,可作为与“腐败”有关的挥发性物质来判别牙鳕的新鲜度。Zhang Zhoumin等^[25]分析了牡蛎在贮存期的挥发性成分的种类和含量的变化,其中烯烃和醇类化合物变化较大。该作者采用此法还研究了其他水产品在贮存期内挥发性成分的变化^[26]。Wierda等^[27]分析了贮藏在惰性混合气体中王鲑的挥发性成分变化。发现随着储存时间的延长,代表王鲑“新鲜”的几种醇类和醛类化合物的含量降低,而代表王鲑“腐败”的3-羟基丁酮、丙苯、苯乙烯、乙苯、乙酸、异戊酸等的含量升高。综上所述,利用HS-SPME-GC-MS技术对水产品新鲜度进行评价时,可以检测到其挥发性成分的变化,“新鲜”成分的减少和“腐败”产物的检出,为新鲜度的判别提供依据。

在此基础上,一些研究学者找到了水产品鲜度变化过程中特殊产物的含量变化,它们与其它检测指标有很强的相关性,可以直接用来评价水产品的鲜度。Iglesias等^[28]分析了与鱼肉氧化有关的挥发性成分,发现1-戊烯-3-醇、2,3-戊二酮和1-辛烯-3-醇含量与其他化学指标高度相关,说明挥发性成分的变化可以有效地说明鱼肉的新鲜度变化。Edirisinghe等^[29]分析了贮藏过程中黄鳍金枪鱼的挥发性成分的变化。分析表明,在新鲜黄鳍金枪鱼的挥发性成分中己醛含量最高,可达到30.90%。随着贮藏时间的延长,己醛含量逐渐下降,异戊醇的含量逐渐增加。Becne等^[30]检测了鲑鱼和牙鳕在贮藏过程中挥发性成分的变化,发现贮藏过程中产生了胺基化合物。这一检测结果与测量TVBN的标准方法有很强的相关性,表明这一方法可以用于鱼类鲜度的检测。Triqui等^[31-32]检测了冰藏的鳕鱼和沙丁鱼在贮藏过程中的挥发性成分的变化。研究中找到了鱼肉品质下降过程中产生的特征性化合物,且与鱼体中的腐败菌呈线性关系。

2.5 水产品深加工中的应用

目前,对水产品深加工的研究不多,主要是对水产品进行酶解、发酵等处理,以期提取香气成分,为开发水产品调味品奠定良好的基础。

刘晓娟等^[33]对毛虾提取液以及经木瓜蛋白酶、碱性蛋白酶和中性蛋白酶三种单酶水解后酶解液的挥发性成分进行了测定。酶解后的挥发性成分中,酮类、吡嗪类和含氮、含硫、含氧化合物增加。而带有刺激性气味的醛类化合物的含量减少,使得酶解液风味优于提取液。不同酶解液风味存在差异,其中木瓜蛋白酶酶解液的风味最佳。刘丽娜等^[34]比较了活性炭、牙环糊精和酵母3种脱腥剂对斑点叉尾如鱼明胶的脱腥效果。结果表明,明胶的风味成分主要是一些醛类和酮类,与腥味最为相关的四种化

合物为正庚醛、正己醛、2,6-壬二烯醛、2,4-庚二烯醛。对比发现,活性炭脱腥效果最好,脱腥后醛类和酮类物质的种类和含量均大量减少,与腥味相关的四种化合物在脱腥后均未检出。曾绍东等^[35]对罗非鱼蛋白酶解液中挥发性成分进行了研究,共鉴定出69种挥发性物质,主要是一些羰基化合物、醇类和含氮化合物。何忻^[36]测定了贻贝蒸煮液中的挥发性风味成分。鉴定出多种赋予蒸煮液海鲜味、焦香、烤香的呈香物质,如丙酸、丁酸、糠醛、2,6-二甲基吡嗪、二硫化二甲基、4-甲基酚、甲硫醚等。也鉴定出含量相对较高并使蒸煮液腥味偏重的三甲胺。杨荣华等^[37]研究了发酵对贻贝蒸煮液的挥发性成分的影响。结果表明,发酵后试样中检出了包括苯乙醇、乙酸乙酯、丁酸乙酯、4-乙烯基愈创木酚等19种在发酵前样品中未检出的酚类、酯类、醇类物质。同时呈腥味的三甲胺含量下降,使整体香气协调。

3 展望

随着基础理论研究的不断深入,HS-SPME-GC-MS技术分析水产品风味物质已经成为总的发展趋势,并在水产品挥发性风味检测的各个方面取得了很好的成果。今后HS-SPME-GC-MS技术在水产品分析上的应用可从以下几个方面进行重点研究:水产品的风味物质种类繁多,选择不同的萃取头、优化萃取和分离条件可以提高分析的效果。目前,多数样品在萃取前要进行切割处理后再进样,没有做到无损检测,需要对进样系统加以改进,使其做到无损化。顶空固相微萃取不适于检测固体样品中难挥发组分,若与微波辅助萃取或其它萃取方式结合可大大提高顶空固相微萃取效率。如张婷等^[38]采用微波蒸馏-HS-SPME-GC-MS技术检测了鱼体中常见的两种土霉味化合物。这种与其他萃取方式结合的方法,扩大了HS-SPME-GC-MS技术的应用范围。HS-SPME-GC-MS技术将在水产品的研究中发挥更重要的作用,得到更蓬勃的发展。

参考文献

- [1] 黄江艳,李秀娟,潘思轶.固相微萃取技术在食品风味分析中的应用[J].食品科学,2012,33(7):289-298.
- [2] 余泽红,贺小贤,丁勇,等.固相微萃取在食品挥发性组分测定方面研究进展[J].粮食与油脂,2010(7):44-46.
- [3] 陈舜胜,蒋根栋.中华绒螯蟹蟹肉挥发性风味成分分析[J].食品科学,2009,30(20):308-311.
- [4] 刘奇,郝淑贤,李来好,等.鲤鱼不同部位挥发性成分分析[J].食品科学,2012,33(16):142-145.
- [5] 解万翠,杨锡洪,章超桦,等.顶空固相微萃取—气相色谱—质谱法测定北极虾虾头的挥发性成分[J].化学分析研究报告,2011,39(12):1852-1857.
- [6] Linder M, Ackman R G. Volatile Compounds Recovered by Solid - Phase Microextraction from Fresh Adductor Muscle and Total Lipids of Sea Scallop (*Placopecten magellanicus*) from Georges Bank(Nova Scotia) [J]. Journal of Food Science, 2002, 67(6):2032-2037.
- [7] Song X A, Hirata T, Kawai T, et al. Volatile compounds in the

hepatic and muscular tissues of common carp, japanese flounder, spanish mackerel and skipjack [J]. Developments in Food Science, 2004, 42:209-222.

- [8] 李来好,丁丽丽,吴燕燕,等.咸鱼中的挥发性风味成分[J].水产学报,2012,36(6):979-988.
- [9] 付娜,李小定,熊善柏,等.顶空固相微萃取-气质联用法分析辅料对熟制草鱼鱼糜挥发性组分的影响[J].食品科学,2011,32(12):264-268.
- [10] 张家骊,姜国伟,王秀云,等.带鱼初加工过程中风味物质的检测分析[J].生物加工过程,2010,8(6):63-66.
- [11] 刘昌华,王艳,章建浩,等.固相微萃取-气质联用法测定鲈鱼风干成熟工艺过程中的挥发性化合物变化[J].食品科学,2013,34(10):250-254.
- [12] Guillén M D, Errecalde M C, Salmerón J, et al. Headspace volatile components of smoked swordfish (*Xiphias gladius*) and cod (*Gadus morhua*) detected by means of solid phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. Food Chemistry, 2006, 94(1):151-156.
- [13] 施文正,汪之和,朱耀周,等.漂洗过程中草鱼鱼糜挥发性成分变化的研究[J].食品工业科技,2009,30(12):376-384.
- [14] Palmeri G, Turchini G M, Keast R, et al. Effects of starvation and water quality on the purging process of farmed Murray cod (*Maccullochella peelii peelii*) [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(19):9037-9045.
- [15] 杜伟光,李小定,王术娥,等.尼罗罗非鱼暂养阶段挥发性成分的变化[J].食品科学,2011,32(14):215-217.
- [16] 郑平安,黄健,孙静,等.HS-SPME结合GC-MS法分析鲐鱼肉加热前后挥发性成分变化[J].食品科学,2012,33(14):242-246.
- [17] 施文正,王锡昌,陶宁萍,等.致死方式对养殖草鱼肉挥发性成分的影响[J].水产学报,2011,35(3):456-465.
- [18] 刘文,张悦容,张腾军,等.牡蛎体液风味物质的GC-MS分析[J].核农学报,2013,27(1):81-87.
- [19] 金燕,杨荣华,周凌霄,等.蟹肉挥发性成分的研究[J].中国食品学报,2011,11(1):233-238.
- [20] 邓捷春,王锡昌,刘源.暗纹东方鲀与红鳍东方鲀气味成分差异研究[J].食品科学,2009,30(22):335-339.
- [21] 王璐,王锡昌,刘源,等.养殖场采样及市售草鱼肉气味成分的比较[J].食品工业科技,2010(5):76-80.
- [22] 熊青,谢晶.气味指纹技术在水产品质量检测中的应用[J].食品与机械,2012,28(5):227-230.
- [23] 张晶晶.不同新鲜度养殖大黄花鱼肉中特征性挥发物的研究[J].食品工业科技,2012,33(10):79-84.
- [24] Duflos G, Leduc F, N'Guessan A, et al. Freshness characterisation of whiting (*Merlangius merlangus*) using an SPME/GC/MS method and a statistical multivariate approach [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2010, 90(15):2568-2575.
- [25] Zhang Z, Li T, Wang D, et al. Study on the volatile profile characteristics of oyster *Crassostrea gigas* during storage by a combination sampling method coupled with GC/MS [J]. Food Chemistry, 2009, 115(3):1150-1157.

(下转第376页)

- [22] 沈莲清.次黄嘌呤生物传感器检测鱼类新鲜度之研究[J].水产学报,1995,19(2):153-159.
- [23] 彭图治.酶生物传感器测定鱼类鲜度的研究[J].应用科学学报,1996,14(3):358-363.
- [24] Sarker D. Development of an amperometric enzyme electrode biosensor for fish freshness detection [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 1998, 53(1): 58-62.
- [25] Carsol M A. Amperometric detection of uric acid and hypoxanthine with Xanthine oxidase immobilized and carbon based screen - printed electrode. Application for fish freshness determination [J]. Talanta, 1997, 44(11): 2151-2159.
- [26] Nanjo Y. Rapid measurement of fish freshness indices by an amperometric flow - injection system with a 16 - way switching valve and immobilized enzyme reactors [J]. Analytica Chimica Acta, 2002, 470(2): 175-183.
- [27] 千宁.ATP代谢物安培酶生物传感器的研制及在鱼肉鲜度测定中的应用[J].中国食品学报,2008,8(6):48-52.
- [28] 沈健.基于生物电阻抗原理的心功能检测技术研究[D].西北工业大学,2004.
- [29] 任超世.生物电阻抗技术与人体功能信息[J].电子科技导报,1998(11):17-19.
- [30] 周冬香.用电导率快速检测淡水鱼鲜度的方法研究[J].上海水产大学学报,1997,6(3):217-222.
- [31] Niu J. A new approach for the determination of fish freshness by electrochemical impedance spectroscopy [J]. Journal of Food Science, 2000, 65(5): 780-785.
- [32] Martinsen Á G. Non-invasive measurements of post-mortem changes in dielectric properties of haddock muscle-a pilot study [J]. Journal of food engineering, 2000, 43(3): 189-192.
- (上接第 371 页)
- [26] Zhang Z, Li G, Luo L, et al. Study on seafood volatile profile characteristics during storage and its potential use for freshness evaluation by headspace solid phase microextraction coupled with gas chromatography - mass spectrometry [J]. Analytica chimica acta, 2010, 659(1): 151-158.
- [27] Wierda R L, Fletcher G, Xu L, et al. Analysis of volatile compounds as spoilage indicators in fresh king salmon (*Oncorhynchus tshawytscha*) during storage using SPME-GC-MS [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54(22): 8480-8490.
- [28] Iglesias J, Medina I. Solid-phase microextraction method for the determination of volatile compounds associated to oxidation of fish muscle [J]. Journal of Chromatography A, 2008, 1192(1): 9-16.
- [29] Edirisinghe R K B, Graffham A J, Taylor S J. Characterisation of the volatiles of yellowfin tuna (*Thunnus albacares*) during storage by solid phase microextraction and GC - MS and their relationship to fish quality parameters [J]. International Journal of Food Science & Technology, 2007, 42(10): 1139-1147.
- [30] Bene A, Hayman A, Reynard E, et al. A new method for the rapid determination of volatile substances: the SPME - direct method; Part II. Determination of the freshness of fish [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2001, 72(3): 204-207.
- [33] 张军.用阻抗特性评价鲫鱼鲜度的试验研究[J].农业工程学报,2013,23(6):44-48.
- [34] 张丽娜.草鱼鱼肉电导率与鲜度指标的相关性研究[J].中国农业大学学报,2011,16(4):153-157.
- [35] 薛大为.基于阻抗特性的淡水鱼新鲜度快速检测系统[J].广东农业科学,2013(1):191-193.
- [36] 于红樱.近红外分析技术在肉与肉制品分析中的应用[J].肉类工业,2006(11):8-9.
- [37] 徐富斌.基于近红外光谱的大黄鱼新鲜度评价模型[J].食品安全质量检测学报,2012,3(6):.
- [38] 蔡健荣.近红外光谱法快速检测猪肉中挥发性盐基氮的含量[J].光学学报,2009,29(10):2807-2812.
- [39] Patil A G. Nondestructive estimation of fatty acid composition in soybean [< i > Glycine max </i> (L.) Merrill] seeds using Near-Infrared Transmittance Spectroscopy [J]. Food Chemistry, 2010, 120(4): 1210-1217.
- [40] Sivertsen A H. Automatic freshness assessment of cod(< i > Gadus morhua </i>) fillets by Vis/Nir spectroscopy [J]. Journal of Food Engineering, 2011, 103(3): 317-323.
- [41] Leroy B. Prediction of technological and organoleptic properties of beef < i > Longissimus thoracis </i > from near-infrared reflectance and transmission spectra [J]. Meat Science, 2004, 66(1): 45-54.
- [42] 程旋.鱼体新鲜度近红外光谱检测方法的比较研究[J].食品安全质量检测学报,2013(2):427-432.
- [43] 周竹.生物阻抗技术的研究进展及其应用[Z].2007 年中国科学技术协会年会,武汉,2007.
- [44] 蒋耀庭.现代近红外光谱分析在食品检测中的应用[J].粮食与食品工业,2010(1).

- [31] Triqui R. Sensory and flavor profiles as a means of assessing freshness of hake(*Merluccius merluccius*) during ice storage [J]. European Food Research and Technology, 2006, 222 (1-2): 41-47.
- [32] Triqui R, Bouchrifi N. Freshness assessments of Moroccan sardine (*Sardina pilchardus*): comparison of overall sensory changes to instrumentally determined volatiles [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51(26): 7540-7546.
- [33] 刘晓娟,杜征,赵力超,等. HS-SPME-GC-MS 分析毛虾酶解液挥发性成分[J].食品科学,2012,33(14):175-180.
- [34] 刘丽娜,付湘晋,许时婴.斑点叉尾鮰鱼皮明胶的风味成分及其脱腥的研究[J].食品与发酵工业,2007,33(12):94-98.
- [35] 曾绍东,吴建中,欧仕益,等.罗非鱼酶解液中挥发性成分分析[J].食品科学,2010,31(18):342-346.
- [36] 何忻.贻贝蒸煮液调味品香气成分及其酿造工艺的研究[D].杭州:浙江工商大学,2007.
- [37] 杨荣华,何忻,戴志远.顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用分析发酵前后贻贝蒸煮液中的香气成分[J].中国食品学报,2007,7(3):132-137.
- [38] 张婷,李林,陈伟,等.微波蒸馏-顶空固相微萃取-气质联用检测鱼体中土霉味化合物[J].水生生物学报,2009,33(3):449-454.