

气相色谱—质谱联用技术在食品分析方面的应用进展

Application progress of gas chromatography-mass spectrometry in food analysis

邢倩倩^{1,2,3}刘振民^{1,2,3}洪青^{1,2,3}游春苹^{1,2,3}XING Qian-qian^{1,2,3} LIU Zhen-min^{1,2,3} HONG Qing^{1,2,3} YOU Chun-ping^{1,2,3}

(1. 光明乳业股份有限公司乳业生物技术国家重点实验室, 上海 200436;

2. 光明乳业股份有限公司乳业研究院上海乳业生物工程技术研究中心, 上海 200436;

3. 江南大学食品营养与安全协同创新中心, 江苏 无锡 214122)

(1. Bright Dairy & Food Co., Ltd., State Key Laboratory of Dairy Biotechnology, Shanghai 200436, China; 2. Bright Dairy & Food Co., Ltd., Shanghai Engineering Research Center of Dairy Biotechnology, Shanghai 200436, China; 3. Synergetic Innovation Center for Food Safety and Nutrition, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

摘要:气相色谱—质谱联用技术综合了气相色谱高效快速和质谱精准鉴别的优势。近些年气相色谱—质谱联用技术发展迅速,在食品中挥发性组分的分离分析方面应用广泛。研究综述了气质联用技术在食品分析方面的应用进展,介绍了气相色谱的分离机理,气相色谱柱类别以及检测器分类;并结合具体应用实例对气相色谱—质谱联用技术在食品营养、食品安全和食品溯源方面的应用进行了详细阐述。

关键词:气相色谱;质谱;食品营养;食品安全;食品溯源

Abstract: Gas chromatography-mass spectrometry combines the advantages of efficient and rapid gas chromatography and accurate identification by mass spectrometry. Gas chromatography-mass spectrometry has been widely used in the separation and analysis of volatile components in food recently. This paper reviewed the application progress of GC in food analysis, introduces the separation mechanism of GC, the types of GC columns and the classification of detectors. The application progress of GC-MS in food analysis was reviewed, and the separation process of gas chromatography, the classification of chromatographic columns and the classification of detectors were introduced. Moreover, the applications of gas chromatography-mass spectrometry in food

nutrition, food safety and food traceability were discussed in detail with specific examples.

Keywords: gas chromatography; mass spectrometry; food nutrition; food safety; food traceability

食品中有分析需求的样品覆盖面广泛,从纯天然产品(例如蜂蜜、糖、香草、香料和牛奶)到技术改良产品(例如烘焙产品和奶酪肽),以及不需要转化产品(例如氧化、异构化和水解)或外源性产品(例如着色剂、植物检疫产品、矿物油、塑料衍生物和印刷油墨、杀虫剂和故意掺假的材料)^[1-2]。食物包含多种不同的化学成分,例如氨基酸、有机酸、核酸、蛋白质、脂质、精油、风味和芳香化合物、多酚和多糖等^[3-4]。食品中所包含化合物具有广泛的摩尔质量范围、多种极性分布和不同的化学丰度。在复杂的食物基质中识别和量化不同化学成分仍然是一个挑战。近些年,科研工作者在开发分析方法用于改进食品分析方面付出了相当大的努力,包括将更先进的仪器用于样品制备、样品分析、数据分析、识别用于特定目的的潜在候选标记物以及阐述生物学特性。气相色谱—质谱联用技术具有技术和设备成熟、分离效率高、分析速度快、灵敏度高、选择性好及测样成本低等特点,近些年在食品分析方面应用广泛^[5-6]。研究拟综述气质联用技术在食品分析方面的应用进展,并结合具体应用实例对气相色谱—质谱联用技术在食品营养、食品安全和食品溯源方面的应用进行详细阐述,旨在为相关行业从业人员提供参考。

1 气相色谱—质谱联用技术简介

气相色谱是利用物质固有的沸点、极性和吸附性质

基金项目:上海乳业生物工程技术研究中心(编号:19DZ2281400)

作者简介:邢倩倩,女,光明乳业股份有限公司高级工程师,博士。

通信作者:游春苹(1982—),女,光明乳业股份有限公司教授级高工,博士。E-mail: youchunping@brightdairy.com

收稿日期:2022-09-08 **改回日期:**2022-12-31

的差异来完成混合组分的分离和分析。气相色谱技术在医药研发领域、环境领域、能源化工领域和食品领域等均有广泛应用。气相色谱仪器分析流程见图 1,由于样品在气相中传递速度快,因此样品组分在流动相和固定相之间可以瞬间达到平衡。

气相色谱的分离过程主要是在气相色谱柱中完成。气相色谱柱主要包含填充色谱柱和毛细管色谱柱两大类^[7]。填充柱内径为 2~4 mm,长度为 1~10 m,固定相为柱内装载的颗粒状吸附剂或涂敷在惰性固体颗粒上的固定液。毛细管柱内径为 0.2~0.5 mm,长度一般为 25~100 m,固定相是涂敷或化学交联于毛细管壁上。毛细管柱内径较小为 0.1~0.7 mm,内壁固定液膜极薄,中心内空,故阻力较小且不存在涡流扩散项,谱带展宽变小。一根 30 m 长的毛细管柱很容易达到 100 000 的总理论塔板数。毛细管柱中液膜极薄,分配比 k 较小,相比大,组分在固定相中的传质速度极快,因此有利于提高柱效和

分析速度。毛细管色谱柱对于复杂的样品分离更为有利,如农产品中的农药多残留同时检测、环境样品的有机物污染检测、化妆品中香精检测等^[8-10]。毛细管色谱柱中最常用的固定相为聚硅氧烷类和聚乙二醇类,涂渍工艺多为以固定相溶液进行静态涂渍,并使用化学键合和交联技术使固定相固定化。交联技术通过自由基反应、热交联、辐射交联、缩合或多功能团硅烷黏合剂交联来实现^[11]。气相色谱中常用的色谱柱种类见表 1。

气相色谱的鉴定过程通过检测器实现。其检测器如表 2 所示,主要可分为离子化检测和光学检测器两大类。其中,氢火焰离子检测器应用最为广泛,几乎对所有挥发性的有机化合物均有响应,且具有灵敏度高、线性范围宽、死体积小、响应快等优点。电子俘获检测器适合检测卤代物、有机氯和有机磷农药残留量、金属配合物、金属有机多卤或多硫化物。质谱检测器作为一种定性能力非常强的分析工具,是一种通用型检测器,可用于检测多种化合物。质谱检测器中,化合物首先经过离子源作用分裂成离子,然后进入检测器,并按照质量不同进行分离,所得到的离子质量和丰度图即为化合物的特征谱图。气质联用技术在发挥气相色谱高分离能力的同时,也充分发挥质谱强的定性能力。

气质联用技术首先通过气相色谱柱对未知样品进行分离,然后将气态分子送入质谱系统,通过离子源将分子轰击成碎片离子,并运用质量分析器根据质荷比对带电荷的碎片进行分离、检测和记录,完成定性定量分析过

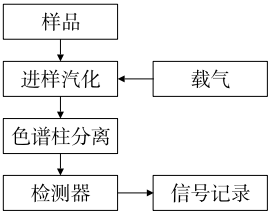


图 1 气相色谱仪器分析简要流程

Figure 1 Brief process of instrumental analysis of gas chromatography

表 1 气相色谱柱种类及应用

Table 1 Types and applications of gas chromatographic columns

种类	极性	化学名	使用温度/℃	对应品牌	应用
SE30、OV-1、OV101 高 惰 性交联	非极性	100%二甲基聚硅氧烷	-60~320	Rtx-1、BP-1、DB-1、HP-1、SPB-1 等	碳氢化合物、芳香化合物、农药、酚类、除草剂、胺、脂肪酸甲酯等 ^[12-13]
SE52、SE-54 高 惰 性交联	弱极性	5%苯基,95%二甲基聚硅氧烷	-60~320	DB-5、BP-5、HP-5、CPSil8CB、SPB-5、Rtx-5 等	碳氢化合物、芳香化合物、农药、除草剂、滥用药物等 ^[9,14-24]
OV-1701 高 惰 性交联	中等极性	7%氰甲基,7%苯基甲基聚硅氧烷	-20~270	DB-1701、BP-10、HP-1701、CPSil19CB、SPB-1701、Rtx-170 等	农药、除草剂、药物、环境样品等 ^[25]
OV-17 高 惰 性交联	中等极性	50%苯基,50%甲基聚硅氧烷	-20~270	DB-17、HP-50、CPSil9CB、SPB-50、Rtx-50 等	农药、除草剂、药物、环境样品等 ^[13]
OV-225 高 惰 性交联	中等极性	25%氰乙基,25%苯基甲基聚硅氧烷	40~240	DB-225、HP-225、Rtx-225 等	脂肪酸甲酯、碳水化合物、中性固醇等 ^[26]
PEG-20M 高 惰 性交联	极性	聚乙二醇 20 mol	20~240	DB-WAX、HP-WAX、Carbowax20M、SUPELLOWAX 10、CPWAX 52CB 等	醇类、游离酸、脂肪酸甲酯、芳香化合物、溶剂、香精油等 ^[27-29]
FFAP 高 惰 性交联	极性	聚乙二醇 20 mol 与对苯二甲酸的反应产物	20~220	DB-FFAP、HP-FFAP、Nukol、SP-1000、CPWAX 58CB 等	醇类、挥发性游离酸、脂肪酸甲酯、醛、丙烯酸酯、酮类等 ^[30]

表 2 气相色谱仪器中常用检测种类

Table 2 Types of tests commonly used in gas chromatography instruments

检测器种类	载气	适合检测物质
氢火焰离子检测器(FID)	氮气或氦气	烷烃类化合物
热导检测器(TCD)	氮气、氢气和氦气	水、氢气、氧气和二氧化碳等
氧选择性火焰化检测器(OFID)	氮气或氦气	含氧有机物
电子捕获检测器(ECD)	氮气、氩气	卤代物、有机氯和有机磷农药残留量、金属配合物、金属有机多卤或多硫化物
质谱检测器(MSD)	氦气	通用型检测器,可用于检测多种化合物
氮磷检测器(NPD)	氮气、氦气	含磷含氮化合物
氮化学发光检测器(NCD)	氦气	氮化物
硫化学发光检测器(SCD)	氦气	硫化物
真空紫外检测器(VUV)	氦气	通用型检测器,可用于检测多种化合物
原子发射光谱检测器(AED)	氦气、氮气、氦气	元素检测
脉冲放电氦离子检测器(PDHID)	氮气	氢气、氧气、氮气、甲烷、一氧化碳和二氧化碳
脉冲火焰光度检测器(PDHID)	氮气	硫氮磷砷等 20 多种化合物
火焰光度检测器(FPD)	氮气	含磷含硫化物
检测器种类	载气	载气
氢火焰离子检测器(FID)	氮气或氦气	烷烃类化合物
热导检测器(TCD)	氮气、氢气和氦气	水、氢气、氧气和二氧化碳等
氧选择性火焰化检测器(OFID)	氮气或氦气	含氧有机物
电子捕获检测器(ECD)	氮气、氩气	卤代物、有机氯和有机磷农药残留量、金属配合物、金属有机多卤或多硫化物
质谱检测器(MSD)	氦气	通用型检测器,可用于检测多种化合物
氮磷检测器(NPD)	氮气、氦气	含磷含氮化合物
氮化学发光检测器(NCD)	氦气	氮化物
硫化学发光检测器(SCD)	氦气	硫化物

程。气质联用中质谱系统离子源主要包含电子轰击源和化学电离源,其中电子轰击源应用更为广泛。电子轰击源的定性分析是依据其灯丝发射出具有 70 eV 能量的电子,轰击待分析物质气体分子而产生碎片离子;根据碎片离子的质量和相对强度,在标准谱库中进行检索,从而得到未知化合物的结构信息。目前常用的谱库是由美国国家标准技术研究院建立的 NIST 库。科研工作者也可利用具有 70 eV 能量的电子轰击已知的纯有机化合物,电离后生成的分子离子进一步破碎产生碎片离子,形成具有丰富“指纹”信息的质谱图,并结合相关数据形成谱库。

2 气质联用技术在食品营养方面的应用

Cuthbertson 等^[31]采用气质联用技术开发了一种非靶向代谢组学方法,该方法结合不同的统计方法,区分苹果品种并将特定代谢物与相关质量性状相关联,即抗氧化活性、酚类含量和花青素化合物含量。Arbulu 等^[32]开发了一种新的双搅拌棒吸附萃取方法与热解吸串联气质联用分析技术,用于研究 Graciano Vitis vinifera 葡萄酒品种的挥发性和半挥发性化合物,成功获得了该葡萄酒品

种的风味代谢组,并使用不同的数据库鉴定了 205 种代谢物。Jariyasopit 等^[17]使用气质联用技术定量分析泰国零售牛奶和植物奶(豆奶和杏仁奶)中氨基酸、脂肪酸和糖含量,结果显示脂肪酸含量有明显区别,且豆浆和杏仁奶中的含量高于牛奶。冯恒等^[26]利用顶空固相微萃取串联气质联用技术,比较了煎制和清蒸两种加工方式下的鳕鱼产品中的挥发性组分差异,该技术可有效提取、富集鳕鱼产品中的挥发性组分,同时去除难挥发的干扰组分。

Oteri 等^[33]采用气质联用法完成了特级初榨橄榄油中的三酰基甘油组成分析,将三酰基甘油通过酯交换反应转化为挥发性更强、极性更小的脂肪酸甲酯进行气质联用分析,并基于所建数据库,成功根据种植区域、品种和商标来筛选优质橄榄油。Han 等^[28]采用气质联用法研究了山楂汁发酵过程中氨基甲酸乙酯和萜烯类物质的含量变化,筛选出山楂酒酿造的最佳酵母 FC9。陆羽霜等^[34]采用气质联用技术检测出黑胡萝卜中以萜烯类物质为主的 51 种化学成分,结果显示黑胡萝卜经烫漂后冻融更有利于营养物质和挥发性物质的保留。Jo 等^[35]建立

了气质联用方法分析高温灭菌牛奶、短时巴氏杀菌牛奶和超巴氏杀菌牛奶中化学风味物质的区别,阐述了热处理对牛奶风味发展和感官质量的影响。

3 气质联用技术在食品安全方面的应用

食品安全涉及许多子领域,包括关于食品中可能存在于低于特定限度(MRL,最大残留限度)的选定化合物的立法执法、环境污染物以及禁用外部化合物的检测和天然毒素含量评估等。食品安全相关的分离检测具有目标组分多样性、目标组分多源性、目标组分微量性和样品基质复杂等特点。

食品生产相关的受控物质(副产物、兽药和农药残留)、环境污染物、与食品接触的物质、食品添加剂和塑化剂残留等检测均可用气质联用技术实现^[36]。Cui等^[27]建立了气质联用方法用于检测乳制品热加工过程中的美拉德反应产物糠醛类物质,完成了不同乳制品糠醛含量测定并开展健康安全评估。Alhooshani^[16]先使用基于溶胶—凝胶的聚合物涂层二氧化硅吸附剂富集牛奶样品中的氯代烃,随后建立微固相萃取—气相色谱质谱联用方法完成氯代烃的检测。Paris等^[18]采用气质联用方法完成水果中单环和多环芳烃的痕量测定,检测限和定量限可低至0.2,0.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$,成功完成了4种果蔬中痕量芳烃含量的测定。Yasien等^[37]建立气质联用方法完成了牛奶中氨基甲酸酯类、拟除虫菊酯类和有机磷酸酯类农药含量的检测,检测限和定量限分别为0.05,3 mg/L 。刘思维等^[38]建立了气质联用法完成食品中甜蜜素含量测定。程燕^[39]建立了气质联用法检测乳制品中双酚A和双酚F含量,定量限分别为0.2,0.5 $\mu\text{g}/\text{kg}$,且10 min内可完成乳制品中双酚A和双酚F含量的测定。周松华等^[40]采用气相质谱联用法完成了食品聚丙烯包装材料中的18种有毒有害物质检测,主要包括增塑剂、芳香胺类、抗氧化剂、光引发剂、香精香料和溶剂残留等,且20 min内可完成所选物质的检测。Asensio等^[20]建立了气质联用方法检测4种市售硅胶蛋糕模中有机硅低聚物含量,确定并量化了12种环硅氧烷和1种线性硅氧烷的迁移比例。刘通等^[19]采用直接提取—低温高速离心净化结合气质联用方法,通过优选提取溶剂、提取溶剂体积和仪器参数,建立了快速定量测定巴氏杀菌乳中9种外源香精成分的分析方法。

4 气质联用技术在食品溯源方面的应用

食品溯源也是食品分析中的一个相关主题,其主要目的是对整个供应链中的食品进行持续监控,这种监控通常被定义为“从农场到餐桌”^[41]。食品溯源不仅对食品行业非常重要,而且对越来越关心所消费食品的每个阶段信息的消费者来说也很重要。

考虑到可追溯性涉及了解食品的成分和来源,地理来源的确定可被视为食品可追溯性的起点。地理原产地

评估不仅从经济角度具有相关意义,而且也是食品质量方面的一个关键参数。食品可追溯性的其他相关分支侧重于监测食品加工产生的食品代谢特征的变化,包括热处理、发酵和贮藏等环节,会改变食品的营养和感官特性,并导致营养物质的大量损失。Liu等^[42]使用顶空气质联用方法区分不同工艺步骤(包括热处理、热烫和高静水压力)对芒果化学成分的影响,结果表明,不同的加工步骤,例如热烫、高静水压力和热处理,对加工芒果的挥发性特征有明确影响,基于不通过芒果挥发性特征的区别可用于反推所经历加工方式。Beleggia等^[43]建立了气质联用法检测出富含纤维的面食在烹饪后的成分变化,为评估烹饪前后高纤维和浓缩面食中营养成分的变化提供了有用的工具。Lee等^[44]建立了气质联用方法分析不同热加工方式处理后牛奶中热加工标志性成分的变化,为了解不同口感牛奶的热加工方式提供依据,可完成牛奶中多种风味物质的结构鉴定和风味识别。Giannetti等^[45]基于气质联用方法检测了42个意大利东北部苹果品种中118种挥发物,其中25种挥发物可以作为苹果品种鉴别的特征标志物。Cajka等^[46]建立了一种气质联用方法快速分析橄榄油中挥发性标志物,并建立了对不同地区橄榄油溯源的模型。利用人工神经网络对分类模型进行改进,获得了较高的识别能力(90.1%)和预测能力(81.1%)。

随着国民食品安全意识的增强及国家对食品安全的重视,食品溯源系统的发展将越来越完善。食品溯源技术将朝着快速化、精准化、微量化、多样化和标准化的方向发展。然而,气质联用技术主要对食品中一些特征挥发物进行检测来实现对食品的溯源分析,因此只适用于一部分食品的溯源分析。

5 展望

气质联用技术在食品安全、食品质量和食品溯源方面仍将发挥巨大作用^[47]。高分辨率质谱的出现,使未来可聚焦于发现更多有研究价值的新标志物质并在食品生产过程中进行相关研究。食品营养方面,气质联用技术的发展将有助于食品中高灵敏度挥发性标志物的发现和鉴别,这些物质可能对食品营养具有尚未发现的重要性。未来,也可发现食品成分与食品营养相关的特征之间的新关系。在食品安全领域,新的多残留、多靶点检测方法必将不断出现,为食品安全控制领域提供助力。气质联用方法的开发将有助于获得对食品安全问题的深入了解,更有能力发现管制化合物和污染物的新安全危害,以及发现新的毒性标志物。在食品溯源方面,预计将出现可评估食品认证和有价值食品的地理来源的新方法。食品溯源与食品质量密切相关,食品溯源的进一步研究将有助于发现整个食品生产过程如何影响质量参数。

参考文献

- [1] 钱敏, 刘坚真, 白卫东. 气质联用仪在食品工业中的应用[J]. 中国调味品, 2009, 34(9): 101-108.
QIAN M, LIU J Z, BAI W D. The application of GC-MS on food industry[J]. China Condiment, 2009, 34(9): 101-108.
- [2] 史珊珊. 气相色谱技术在粮油食品质量检测中的运用研究[J]. 食品安全导刊, 2022(10): 160-162.
SHI S S. Research on the application of gas chromatography in the quality inspection of grain, oil and food stuffs[J]. China Food Safety Magazine, 2022(10): 160-162.
- [3] 黄一承, 仲美桥, 韩妍, 等. 发酵食品风味物质形成及前处理方法研究进展[J]. 中国调味品, 2022, 47(8): 205-209.
HUANG Y C, ZHONG M Q, HAN Y, et al. Research progress on flavor compound formation and pretreatment methods of fermented food[J]. China Condiment, 2022, 47(8): 205-209.
- [4] WANG S, CHEN H, SUN B. Recent progress in food flavor analysis using gas chromatography-ion mobility spectrometry (GC-IMS)[J]. Food Chem, 2020, 315: 126158.
- [5] 宋菁景, 刘雪, 林小晖. 色谱—质谱联用技术在食品检测中的应用[J]. 食品安全导刊, 2022(6): 180-183.
SONG J J, LIU X, LIN X H. Application of chromatography-mass spectrometry in food detection[J]. China Food Safety Magazine, 2022(6): 180-183.
- [6] LEHOTAY S J, HAJŠLOVÁ J. Application of gas chromatography in food analysis[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2002, 21(9): 686-697.
- [7] 许建军, 陆进宇, 张晔. 气相色谱仪检定中色谱柱的选择[J]. 化学分析计量, 2019, 28(8): 63-66.
XU J J, LU J Y, ZHANG Y. Selection of chromatographic columns in the verification of gas chromatograph[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2019, 28(8): 63-66.
- [8] 陆智. 气相色谱—质谱指纹图谱结合聚类分析在薄荷香风味品质稳定性分析中的应用[J]. 现代食品科技, 2018, 34(9): 283-290.
LU Z. Evaluation of flavor quality stability of peppermint essential oils using gas chromatography-mass spectrometry fingerprints in combination with cluster analysis[J]. Modern Food Science and Technology, 2018, 34(9): 283-290.
- [9] 司露露, 梁杨琳, 吕春秋, 等. QuEChERS-气相色谱—串联质谱法和高效液相色谱—串联质谱法快速检测蔬菜中 267 种香港规例中的农药残留量[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(1): 122-136.
SI L L, LIANG Y L, LU C Q, et al. Rapid determination of 267 kinds of Hong Kong regulatory pesticide residues in vegetables by QuEChERS combined with gas chromatography-tandem mass spectrometry and high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2021, 12(1): 122-136.
- [10] 崔连喜, 王艳丽. 吸附管采样—热脱附/气相色谱质谱法测定环境空气中 5 种有机硫化物[J]. 化工环保, 2021, 41(4): 518-523.
CUI L X, WANG Y L. Determination of 5 organic sulfides in ambient air by adsorption tube sampling-thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2021, 41(4): 518-523.
- [11] 傅若农. 近两年国内气相色谱的应用进展(Ⅲ)[J]. 分析试验室, 2005, 24(6): 77-92.
FU R N. Advances on gas chromatography in China in recent two years(Ⅲ)[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2005, 24(6): 77-92.
- [12] 张蓓, 何浩, 吴海智, 等. 顶空—气相色谱法测定婴幼儿配方食品和辅助食品中亚硝酸盐[J]. 中国乳品工业, 2022, 50(2): 54-58.
ZHANG B, HE H, WU H Z, et al. Determination of nitrite in infant formula food and supplementary food for infants and children by headspace gas chromatography[J]. China Dairy Industry, 2022, 50(2): 54-58.
- [13] 徐大玮, 毕玉琦, 解恒杰, 等. 基于气相色谱的 7 种食品添加剂并行检测技术[J]. 粮食与饲料工业, 2022(4): 57-61.
XU D W, BI Y Q, XIE H J, et al. Parallel detection technology of seven food additives based on gas chromatography[J]. Cereal & Feed Industry, 2022(4): 57-61.
- [14] 张瑶, 吴龙国, 马桂娟, 等. 气相色谱—串联质谱结合固相萃取技术同时测定番茄和黄瓜中 10 种杀菌剂[J]. 食品与机械, 2020, 36(7): 67-71.
ZHANG Y, WU L G, MA G J, et al. Simultaneous determination of 10 kinds of fungicides in tomatoes and cucumbers by GC-MS/MS combined with solid phase extraction[J]. Food & Machinery, 2020, 36(7): 67-71.
- [15] D'ORAZIO G, HERNÁNDEZ-BORGES J, HERRERA-HERRERA A V, et al. Determination of estrogenic compounds in milk and yogurt samples by hollow-fibre liquid-phase microextraction-gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2016, 408(26): 7 447-7 459.
- [16] ALHOOSHANI K. Determination of chlorinated hydrocarbons in milk samples using sol-gel based polymer coated silica sorbent for stir-bar supported micro-solid-phase extraction coupled with gas chromatography mass-spectrometry[J]. Journal of Saudi Chemical Society, 2019, 23(6): 702-710.
- [17] JARIYASOPIT N, KHAMSAENG S, PANYA A, et al. Quantitative analysis of nutrient metabolite compositions of retail cow's milk and milk alternatives in Thailand using GC-MS[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2021, 97: 103785.
- [18] PARIS A, LEDAUPHIN J, LOPEZ C, et al. Trace amount determination of monocyclic and polycyclic aromatic hydrocarbons in fruits: Extraction and analytical approaches[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2018, 67: 110-118.
- [19] 刘通, 王玉娇, 王秀娟, 等. 气相色谱—三重四极杆质谱法同时测定巴氏杀菌乳中 9 种香精成分[J]. 色谱, 2019, 37(11): 1 215-1 220.

- LIU T, WANG Y J, WANG X J, et al. Simultaneous determination of nine flavor compounds in pasteurized milk by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2019, 37(11): 1 215-1 220.
- [20] ASENSIO E, URANGA J, NERÍN C. Analysis of potential migration compounds from silicone molds for food contact by SPME-GC-MS [J]. Food and Chemical Toxicology, 2022, 165: 113130.
- [21] 李佳, 刘忠义, 付满, 等. 发酵香肠风味物质气质分析及与发酵时间的关系[J]. 食品与机械, 2019, 35(5): 61-66.
- LI J, LIU Z Y, FU M, et al. The flavor compounds in fermented sausages analyzed by GC-MS and its relationship with fermentation time[J]. Food & Machinery, 2019, 35(5): 61-66.
- [22] 徐文洪, 陈华. 气-质联用法同时检测高脂食品中 14 种光引发剂[J]. 食品与机械, 2018, 34(8): 54-59.
- XU W Y, CHEN H. GC/MS for simultaneous determination of 14 photo-initiators in fatty food[J]. Food & Machinery, 2018, 34(8): 54-59.
- [23] 陈国通, 芦云, 马萍萍, 等. 基于 HS-SPME-GC-MS 的薰衣草不同部位挥发性成分分析[J]. 食品与机械, 2022, 38(7): 37-42.
- CHEN G T, LU Y, MA P P, et al. Analysis of volatile components in different parts of lavender based on HS-SPME-GC-MS[J]. Food & Machinery, 2022, 38(7): 37-42.
- [24] 杨祺福, 徐文思, 胡思思, 等. 基于 HS-SPME-GC-MS 的小龙虾加工水煮液中挥发性风味成分萃取条件优化[J]. 食品与机械, 2022, 38(2): 57-63.
- YANG Q F, XU W S, HU S S, et al. Optimization of extraction conditions for volatile flavor compounds in crayfish boiled liquid based on HS-SPME-GC-MS[J]. Food & Machinery, 2022, 38(2): 57-63.
- [25] 闫实, 赵辉, 张静, 等. 气质联用检测蔬菜中 7 种有机磷类农药残留量检出研究[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(1): 390-394.
- YAN S, ZHAO H, ZHANG J, et al. Determination of seven kinds of organophosphorus pesticides residue in vegetables by GC/MS [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2008, 27(1): 390-394.
- [26] 冯恒. 鲑鱼产品的快速鉴别及其脂质、风味物质的研究[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2020: 50-62.
- FENG H. Rapid identification of cod products and study on their lipids and flavor substances[D]. Hangzhou: Zhejiang Gongshang University, 2020: 50-62.
- [27] CUI Y, SHI X, TANG Y, et al. The effects of heat treatment and fermentation processes on the formation of furfurals in milk-based dairy products using a QuEChERS technique followed by gas chromatography coupled with triple quadrupole mass spectrometry [J]. Food Chemistry, 2020, 313: 125930.
- [28] HAN Y, DU J, SONG Z. Effects of the yeast endogenous β -glucosidase on hawthorn (*Crataegus pinnatifida* Bunge) wine ethyl carbamate and volatile compounds [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2021, 103: 104084.
- [29] 刘芸, 曾广丰, 刘桂华, 等. 顶空-气相色谱质谱法测定食品接触材料中 18 种丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯类的迁移量[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(14): 5 519-5 526.
- LIU Y, ZENG G F, LIU G H, et al. Determination of the migration amount of 18 kinds of acrylate and methacrylates in food contact materials by headspace-gas chromatography mass spectrometry[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2021, 12(14): 5 519-5 526.
- [30] 刘伟, 欧阳艳, 陈芳媛, 等. FFAP 毛细管柱气相色谱法测定酒中香味成分的初步探究[J]. 伊犁师范学院学报(自然科学版), 2014, 8(3): 48-51.
- LIU W, OUYANG Y, CHEN F Y, et al. Preliminary study on the determination of aroma components in wine by FFAP capillary column gas chromatography[J]. Journal of Yili Normal University (Natural Science Edition), 2014, 8(3): 48-51.
- [31] CUTHBERTSON D, ANDREWS P K, REGANOLD J P, et al. Utility of metabolomics toward assessing the metabolic basis of quality traits in apple fruit with an emphasis on antioxidants[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60(35): 8 552-8 560.
- [32] ARBULU M, SAMPEDRO M C, SANCHEZ-ORTEGA A, et al. Characterisation of the flavour profile from Graciano Vitis vinifera wine variety by a novel dual stir bar sorptive extraction methodology coupled to thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry [J]. Analytica Chimica Acta, 2013, 777: 41-48.
- [33] OTERI M, RIGANO F, MICALIZZI G, et al. Comparison of lipid profile of Italian extra virgin olive oils by using rapid chromatographic approaches[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2022, 110: 104531.
- [34] 陆羽霜. 基于 $^1\text{H-NMR}$ 和 GC-MS 代谢组学方法评估加工对黑胡萝卜化学成分的影响[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2020: 43-58.
- LU Y S. Based on $^1\text{H-NMR}$ and GC-MS metabolomics approach to understanding the processing effects on the chemical in black carrots [D]. Hangzhou: Zhejiang Gongshang University, 2020: 43-58.
- [35] JO Y, BENOIST D M, BARBANO D M, et al. Flavor and flavor chemistry differences among milks processed by high-temperature, short-time pasteurization or ultra-pasteurization [J]. Journal of Dairy Science, 2018, 101(5): 3 812-3 828.
- [36] HERNÁNDEZ F, PORTOLÉS T, PITARCH E, et al. Gas chromatography coupled to high-resolution time-of-flight mass spectrometry to analyze trace-level organic compounds in the environment, food safety and toxicology [J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2011, 30(2): 388-400.
- [37] YASIN S, IQBAL M M, JAVED M, et al. Quantification of multi-class pesticides in stomach contents and milk by gas chromatography-mass spectrometry with liquid extraction method [J]. Arabian Journal of Chemistry, 2022, 15(7): 103937.
- [38] 刘思维, 吴敏, 耿灵鑫. 气质法测定食品中甜蜜素的含量方法探讨[J]. 食品安全导刊, 2020(18): 103.
- LIU S W, WU M, GENG L X. Discussion on the method for determination of sodium cyclamate in food by gas spectrometry[J]. China Food Safety, 2020(18): 103.

- [39] 程燕. 乳制品中双酚类物质及其环氧衍生物的检测方法研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2017: 14-25.
- CHENG Y. The study on the detection methods of bisphenols, bisphenols diglycidyl ethers and their derivatives in dairy products [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2017: 14-25.
- [40] 周松华, 林勤保, 李波, 等. 气相色谱—质谱联用检测聚丙烯食品包装材料中的 18 种有毒有害物质[J]. 包装与食品机械, 2015, 33(1): 56-62.
- ZHOU S H, LIN Q B, LI B, et al. Determination of 18 substances in polypropylene food packaging materials by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Packaging and Food Machinery, 2015, 33(1): 56-62.
- [41] 张慧艳, 刘诗文, 齐诗哲, 等. 食品组学技术在食品真伪鉴别和溯源方面应用进展[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(3): 948-955.
- ZHANG H Y, LIU S W, QI S Z, et al. Application progress of food omics technology in food authenticity identification and traceability[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2022, 13(3): 948-955.
- [42] LIU F, GRAUWET T, KEBEDE B T, et al. Comparing the effects of high hydrostatic pressure and thermal processing on blanched and unblanched mango (*Mangifera indica* L.) nectar: Using headspace fingerprinting as an untargeted approach[J]. Food and Bioprocess Technology, 2014, 7(10): 3 000-3 011.
- [43] BELEGGIA R, MENGA V, PLATANI C, et al. Metabolomic analysis can detect the composition of pasta enriched with fibre after cooking[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2016, 96(9): 3 032-3 041.
- [44] LEE A P, BARBANO D M, DRAKE M A. The influence of ultra-pasteurization by indirect heating versus direct steam injection on skim and 2% fat milks[J]. Journal of Dairy Science, 2017, 100(3): 1 688-1 701.
- [45] GIANNETTI V, BOCCACCI MARIANI M, MANNINO P, et al. Volatile fraction analysis by HS-SPME/GC-MS and chemometric modeling for traceability of apples cultivated in the Northeast Italy [J]. Food Control, 2017, 78: 215-221.
- [46] CAJKA T, RIDDELLOVA K, KLIMANKOVA E, et al. Traceability of olive oil based on volatiles pattern and multivariate analysis[J]. Food Chemistry, 2010, 121(1): 282-289.
- [47] CASTRO-PUYANA M, PÉREZ-MÍGUEZ R, MONTERO L, et al. Reprint of: Application of mass spectrometry-based metabolomics approaches for food safety, quality and traceability [J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2017, 96: 62-78.
-
- (上接第 200 页)
- [20] MESFIN H, WON H K. The role of microbes in coffee fermentation and their impact on coffee quality[J]. Journal of Food Quality, 2019(12): 1-6.
- [21] BERTRAND B, BOULANGER R, DUSSERT S, et al. Climatic factors directly impact the volatile organic compound fingerprint in green Arabica coffee bean as well as coffee beverage quality[J]. Food Chemistry, 2012, 135(4): 2 575-2 583.
- [22] WENNY B S, DAVID J W, HEATHER E S, et al. Complexity of coffee flavor: A compositional and sensory perspective[J]. Food Research International, 2014, 62: 315-325.
- [23] OSCAR G R, MIRNA L S Q, RENAUD B, et al. Impact of “ecological” post-harvest processing on the volatile fraction of coffee beans: I Green coffee[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2007, 20(3/4): 289-296.
- [24] POYRAZ, I E, ÖZTÜRK, N, KIYAN, H T, et al. Volatile compounds of *Coffea arabica* L. green and roasted beans [J]. Anadolu University Journal of Science and Technology, 2016, 5: 31-35.
- [25] WANG X Y, WANG Y B, HU G L, et al. Review on factors affecting coffee volatiles: From seed to cup[J]. Journal Science Food Agricultural, 2022, 102: 1 341-1 352.
- [26] 陈云兰, 李学玲, 蒋快乐, 等. 咖啡湿法发酵中使用果胶酶对脱胶时间与杯品质量的影响[J]. 热带作物学报, 2020, 41(2): 371-377.
- CHEN Y L, CHEN Z H, JIANG K L, et al. Effects of pectinase on pectin removing time and cup quality in wet fermentation of coffee [J]. Chinese Journal of Tropical Crops, 2020, 41(2): 371-377.
-
- (上接第 233 页)
- [49] CHEN X Q, HU Y X, WANG B J, et al. Characterization of theabrownins prepared from tea polyphenols by enzymatic and chemical oxidation and their inhibitory effect on colon cancer cells [J]. Frontiers in Nutrition, 2022, 9: 849728.
- [50] LIU T T, XIANG Z M, CHEN F, et al. Theabrownin suppresses in vitro osteoclastogenesis and prevents bone loss in ovariectomized rats[J]. Biomedicine & Pharmacotherapy, 2018, 106: 1 339-1 347.
- [51] GIRARD-LALANCETTE K, PICHETTE A, LEGAULT J. Sensitive cell-based assay using DCFH oxidation for the determination of pro- and antioxidant properties of compounds and mixtures: Analysis of fruit and vegetable juices [J]. Food Chemistry, 2009, 115(2): 720-726.
- [52] DRÖGE W. Free radicals in the physiological control of cell function[J]. Physiological Reviews, 2002, 82(1): 47-95.
- [53] 徐甜. 四川边茶茶褐素优化提取及降血脂活性研究[D]. 雅安: 四川农业大学, 2010: 7-8.
- XU T. Study on the hypoglycemic activity and optimum extraction of theabrownine from Sichuan brick tea [D]. Ya'an: Sichuan Agricultural University, 2010: 7-8.
- [54] HE Y X, CHEN Y X. The potential mechanism of the microbiota-gut-bone axis in osteoporosis: A review [J]. Osteoporosis International, 2022, 33(12): 2 495-2 506.