气相色谱–飞行时间质谱测定鱼肉中蓝藻异味代谢物

虞锐鹏[1,2]，吴胜芳[2]，王利平[2]，宋启军[*1]

（1. 江南大学 化学与材料工程学院，江苏 无锡 214122；2. 江南大学 食品科学与资源挖掘全国重点实验室，江苏 无锡 214122）

摘要： 通过优化微波蒸馏（microwave distillation，MD）及固相微萃取（solid-phase microextration，SPME）等提取富集条件，采用全二维气相色谱分离，有效实现了蓝藻中常见的8种异味代谢物的完全分离，以高分辨特征离子的精确质量数进行内标法定量分析，建立了一种鱼肉中蓝藻异味代谢物的检测方法。结果表明，8种异味代谢物在质量浓度0.01~100.00 μg/L时呈良好线性，方法的检出限为0.07~3.30 μg/kg，定量限为0.2~10.0 μg/kg，加标回收率为72.5%~103.7%，相对标准偏差（RSD）为2.26%~14.30%（n=6）。对淡水鱼肉产品进行分析检测，二甲基三硫、土臭素、β-环柠檬醛、β-紫罗兰酮、吲哚质量分数最高，分别可达7.21×10^2、3.18、1.85×10^2、94.6、4.69×10^2 μg/kg。该分析方法准确、灵敏度高、稳定性好，极大降低了假阳性问题，可作为水产品中蓝藻异味筛查及确证方法。

关键词： 全二维气相色谱-高分辨飞行时间质谱；鱼；蓝藻异味代谢物；微波蒸馏；固相微萃取

中图分类号：O 657.63; S 965.1　**文章编号：**1673-1689(2023)09-0082-08　**DOI：**10.12441/spyswjs.20220303003

Determination of *Cyanobacteria* Odor Metabolites in Fish Samples by Gas Chromatography–Time–of–Flight Mass Spectrometry

YU Ruipeng[1,2]，*WU Shengfang*[2]，*WANG Liping*[2]，*SONG Qijun*[*1]

(1. School of Chemical and Material Engineering，Jiangnan University，Wuxi 214122，China; 2. State Key Laboratory of Food Science and Resources，Jiangnan University，Wuxi 214122，China)

Abstract: Efficient separation of eight common off-flavor metabolites in *Cyanobacteria* was successfully achieved by optimizing extraction and enrichment conditions such as microwave distillation and solid-phase microextraction, and utilizing comprehensive two-dimensional gas chromatography separation. A detection method for odor metabolites from *Cyanobacteria* in fish meat was established by the quantitative analysis using internal standards with precise mass-to-charge ratios of characteristic ions. The results demonstrated that the eight off-flavor metabolites exhibited good linearity within a concentration range of 0.01 to 100.00 μg/L. The method had detection limits ranging from 0.07 to 3.30 μg/kg and quantification limits ranging from 0.2 to 10.0 μg/kg. The recovery rates ranged from 72.5% to 103.7%, and the relative standard deviations (RSD) were

收稿日期： 2022-03-03　**修回日期：** 2022-05-25

基金项目： 国家自然科学基金项目(51973083)。

* **通信作者：** 宋启军（1965—），男，博士，教授，博士研究生导师，主要从事在线分析仪器研究、光电响应新材料制备及其在食品、环境和化妆品分析中的应用研究。E-mail：qsong@jiangnan.edu.cn

between 2.26% and 14.30% (n=6). Analysis of freshwater fish products revealed the highest concentration of dimethyl trisulfide, geosmin, β-cyclocitral, β-ionone and indole could reach 7.21×10^2, 3.18, 1.85×10^2, 94.6, 4.69×10^2 μg/kg, respectively. This analytical method is accurate, highly sensitive, and exhibits good stability, greatly reducing false positive issues. It can be used as a screening and confirmation method for the presence of *Cyanobacteria* odor metabolites in aquatic products.

Keywords: comprehensive two-dimensional gas chromatography-high resolution time-of-flight mass spectrometry, fish, *Cyanobacteria* odor metabolites, microwave distillation, solid-phase microextraction

近年来,湖泊富营养化加重造成水体中蓝藻过度生长,频繁引发蓝藻水华[1]。藻类死亡时将细胞内大量代谢物释放到水中[2],使水质严重恶化,散发的异味引起人们对水质是否达标的恐慌[3],同时这些异味代谢物进入水产品也引起消费者的担心。由于其极低的气味阈值,以及令人讨厌的霉臭味[4-5]与水产品的腥味混在一起,极大地降低了人们的消费欲望,同时鱼肉中的复杂基质给分析检测和食品安全工作提出了挑战。国家现行有效标准针对生活饮用水中臭味物质土臭素和2-甲基异莰醇制定了检测方法[6],但对于水产品中各类异味物质检测缺少合适的分析方法。因此,开发研究蓝藻异味代谢物的筛查方法具有重要意义。

微波蒸馏和固相微萃取相结合,作为水蒸气蒸馏的替代和补充方法,其微波加热提供的热量可以快速对复杂样品中的挥发性物质进行提取[7],SPME可以有效地富集、净化挥发性有机化合物(VOCs),具有省时、富集效率高、再现性好、不需要使用溶剂,并具有一定的特异性吸附等优点[8-9]。全自动进样系统可减少转移过程中分析物的损失,大大提高了工作效率,已经成为环境、食品和临床分析中广泛使用的萃取技术之一。Dias 等采用 SPME 富集、GC-MS 结合嗅觉测定鉴定出 2-乙酰-1-吡咯啉是影响香米香气的挥发性化合物[10]。Deng 等采用 MD 和 SPME,结合气相色谱-质谱定量分析,得到薄荷脑中精油和挥发物的化学特征[11]。Ternelli 等采用微波辅助蒸馏,结合 SPME 和气相色谱-质谱对药用橄榄油中的大麻素和萜烯进行表征并定量分析[12]。

全二维气相色谱-高分辨飞行时间质谱(comprehensive two-dimensional gas chromatography-high resolution time-of-flight mass spectrometry,GC×GC-HR-TOFMS)通过全二维气相色谱分离克服了传统一维色谱分析过程中组分共流出的困扰,其高速率的采集数据能力和高灵敏度保证了分析信息的高密度和高通量[13],广泛应用于代谢组学、食品安全、环境污染、生物医药等复杂基质中痕量化合物的定性定量分析。李楠等应用 GC×GC-HR-TOFMS 精确质量数及保留指数,鉴定出熟制中华绒螯蟹122 种挥发性风味成分[14]。黄玲等结合 SPME 和 GC×GC-TOFMS 对威代尔冰葡萄酒中挥发性成分进行检测分析[15]。

蓝藻中挥发性物质种类丰富并含有独特成分,主要为醇类、萜烯类、脂肪族烃、烷基硫化物和卤化物等。萜烯类物质因具有化感抑制作用,利于藻细胞在逆境胁迫中生存和繁殖,并抑制其他水生生物生长;大量存在于藻体中的脂肪族烃主要来自脂肪酸脱羧反应;烷基硫化物与藻体死亡相关[16]。根据其挥发性代谢物的消长变化规律[17],对其中 8 种显著性差异大、阈值低的异味代谢物进行定量分析。本研究中对夏秋季节的湖泊水产品进行采集,采用 GC×GC-HR-TOFMS 分析检测挥发性异味代谢物,建立了蓝藻主要代谢物的高灵敏度定量分析方法,为评价水产品质量和监测环境提供了一种可靠手段并积累了基础数据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

50/30 μm Divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxane(SP DVB/CAR/PDMS)、85 μm SP CAR/PDMS、100 μm SP PDMS:美国 Supelco 公司产品;85 μm XT DVB/Carbon/PDMS:上海新拓仪器公司产品;20 mL 顶空瓶:德国 Gerstel 公司产品;甲醇(色谱纯):美国天地公司产品;二甲基二硫、二甲基三硫、2-甲基异莰醇、β-环柠檬醛、β-紫罗兰酮、土臭素、

吲哚、3-甲基吲哚及其他化学品(纯度≥98%):上海安谱实验公司产品。

混合标准溶液:配制质量浓度为 10 mg/L 混合标准储备液,用甲醇逐级稀释至 0.20 mg/L 标准溶液。内标溶液:100 mg/L 的 2-异丁基-3-甲氧基吡嗪用甲醇逐级稀释至 20.0 μg/L 的标准溶液。工作溶液:用不含目标化合物的空白鱼肉提取液逐级稀释至合适浓度,即用即配。

实验中所用 NaCl 为优级纯,在 450 ℃烘干 6 h 后使用。

1.2 仪器与设备

Pegasus GC-HRT 4D$^+$全二维气相色谱-高分辨飞行时间质谱仪(配有固相微萃取自动进样系统):美国 LECO 公司产品;Mili-Q Direct 8 型超纯水仪:美国 Millipore 公司产品;Explorer 12 全自动微波组合化学合成工作站:美国 PYNN 公司产品。

1.3 实验方法

1.3.1 微波蒸馏提取方法 取水产品可食用组织匀浆,冻干,称约 2 g 左右于 150 mL 微波萃取烧瓶中,加入 20 mL 纯水充分浸泡。在微波功率 150 W、冷凝水温 8 ℃、提取时间 15 min 条件下,收集蒸馏液,并用水定容,冷藏保存。

1.3.2 固相微萃取方法 于 20 mL 萃取瓶内加入 8 mL 蒸馏馏分及 2.0 g NaCl。在平衡时间 10 min、萃取温度 60 ℃、吸附萃取时间 30 min、不分流进样、解析时间 5 min、解析温度 250 ℃条件下进行萃取。

1.3.3 GC×GC-HR-TOFMS 分析条件及数据分析 GC×GC 条件:一维色谱柱 TR-FFAP (30 m×0.25 mm,0.25 μm),二维色谱柱 Rxi-17sil MS(2 m×0.25 mm,0.25 μm);进样口温度 250 ℃,不分流进样;起始温度 40 ℃,保持 2 min,以 5 ℃/min 的速率升温至 230 ℃,保持 7 min;调制器调制周期 4 s,500 s 前冷却时间 1.2 s,加热时间 0.8 s,500 s 后冷却时间 0.8 s,加热时间 1.2 s;二维色谱柱柱温箱的温度全程比一维色谱柱柱温箱高 5 ℃;以高纯氦气作为载气,恒流模式,流量 1 mL/min。

TOFMS 条件:采用 EI$^+$离子源,温度 210 ℃,电离能量 70 eV,传输线温度 280 ℃,检测器电压 1 800 V,采集质量数范围(*m/z*)33~450。

代谢物分析:经 LECO 软件自动解卷积处理总离子流图,通过 NIST2017 和 Wiley9 谱库匹配,与标准样品对比定性,采用标准曲线法对其中目标化合物进行定量分析,8 种异味代谢物的信息如表 1 所示。

表 1 异味代谢物的名称、分子式、CAS 号、定量离子和定性离子

Table 1 Name, formula, CAS number, quantitative and qualitative ions of odor metabolites

编号	目标化合物	分子式	CAS 号	*m/z*	
				定量离子	定性离子
1	二甲基二硫	$C_2H_6S_2$	624-92-0	93.979	78.958、44.975
2	二甲基三硫	$C_2H_6S_3$	3658-80-8	125.961	63.944、44.980
3	2-甲基异莰醇	$C_{11}H_{20}O$	2371-42-8	95.085	79.055、67.055
4	β-环柠檬醛	$C_{10}H_{16}O$	432-25-7	137.095	81.070、41.039
5	土臭素	$C_{12}H_{22}O$	19700-21-1	112.088	93.070、81.070
6	β-紫罗兰酮	$C_{13}H_{20}O$	79-77-6	177.125	135.080、43.018
7	吲哚	C_8H_7N	120-72-9	117.057	90.047、89.039
8	3-甲基吲哚	C_9H_9N	83-34-1	130.065	103.055、77.039

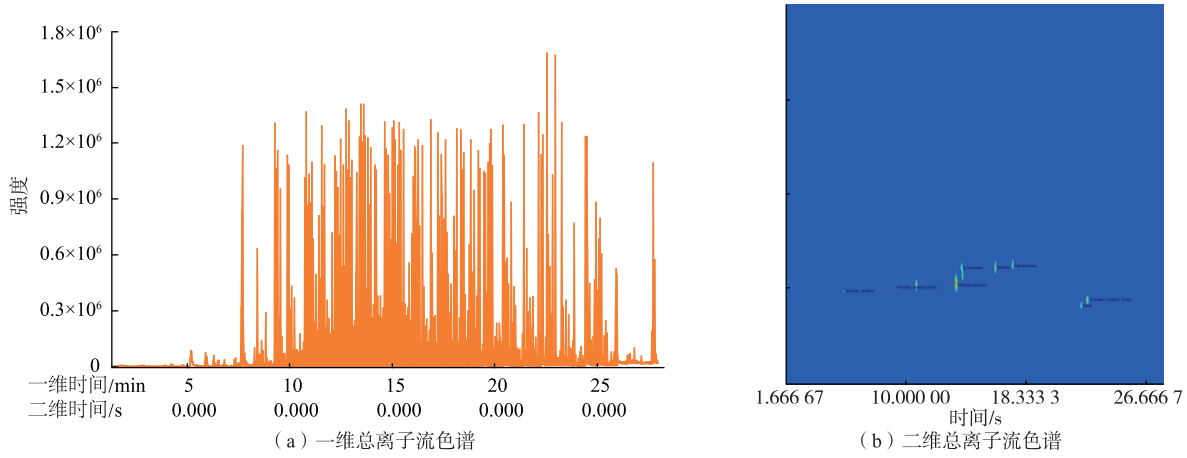
2 结果与分析

2.1 全二维气相色谱分离条件优化

鱼肉组织的挥发性化合物和基质十分复杂,使用 GC×GC-HR-TOFMS 在全扫描模式下采集样品原始数据,通过对谱库检索并结合保留指数比对发现,根据正、反匹配因子得到类似度大于 800 的挥发性化合物共 430 个。这些挥发性化合物形成的非主要碎片虽然量少,但可能会对痕量目标化合物特征碎片产生干扰,而传统的一维气相色谱技术进行分离检测时存在峰容量不足、共流出、灵敏性低等问题,因此无法满足目前肌肉组织中痕量异味代谢物的定量要求。全二维气相色谱的冷热调制通过冷喷、热喷时间的设定,使众多化合物能得以更好分离。在一个正交 GC×GC 系统中,峰容量为其两个色谱柱各自峰容量的乘积,分辨率为两个色谱柱各自

分辨率平方加和的平方根。因此全二维气相色谱具有分离能力强、峰容量大、选择性高的特点。

由图 1(a)可知,样品的一维总离子流色谱图中存在大量化合物共流出的现象,即在同一个一维色谱保留时间点上,存在多个物质。经过质谱鉴定,主要的杂峰来自鱼肉组织中醛、酯、酮、酸和烷烃等的干扰,相邻峰或杂质的共流出会对目标化合物的定性定量有一定干扰。而经二维色谱分离,这些共流出杂质并未对目标峰造成干扰,即可在二维色谱上得到较好分离(见图 1(b))。二维色谱具有强大的分离能力,可清晰地分辨出不同目标化合物的色谱峰,更好地进行复杂组分的分离鉴定。通过两个维度的分离避免了性质相似 VOCs 的彼此干扰,提高了定量的准确性,避免假阳性的出现。



(a)一维总离子流色谱　(b)二维总离子流色谱

图 1　加标鱼肉挥发性化合物 GC×GC–HR–TOFMS 一维总离子流色谱图及二维总离子流色谱图

Fig. 1　GC×GC–HR–TOFMS total 1D and 2D ion chromatogram of volatile compounds of odor metabolites in fish samples with added standards

藻类生长典型的代谢物 β–环柠檬醛,其与鱼肉基质中的丁酸、2–(2–丙烯基)呋喃在一维色谱中难以达到基线分离,但在二维色谱中保留时间分别为:1.210、0.665、0.880 s,即二维色谱能有效分离此 3 种化合物;同样,在一维色谱具有相同保留时间的土臭素、己酸、某一未知物在二维色谱中得以分离,出峰时间分别为 1.170、0.735、1.280 s;在一维色谱具有相同保留时间的 3–甲基吲哚、二苯甲酮、γ–十二内酯在二维色谱中得以分离,出峰时间分别为 0.885、1.145、1.185 s。

2.2　微波蒸馏条件优化

实验中于样品组织中添加相同质量目标化合物混合标准溶液,匀浆冻干,进行浸泡时间、料液质量体积比、微波功率及提取时间等条件优化,并以 8 种异味代谢物色谱峰的总峰面积衡量提取效率。

2.2.1　浸泡时间的影响　样品被水浸湿的程度很大程度影响了微波加热的效果。在微波功率 150 W、料液质量体积比 1 g:10 mL 的情况下,考察浸泡时间分别为 10、30、60、90、180 min 时对异味代谢物提取效率的影响(见图 2)。结果表明随着浸泡时间的增长,样品提取效率变大,由于浸泡会使组织中细胞间隙增大,使水分进一步进入,使得提取效率有所增加。当浸泡时间达到 60 min 时,基本稳定不变,样品已被水完全浸润。因此,选择浸泡时间为 60 min。

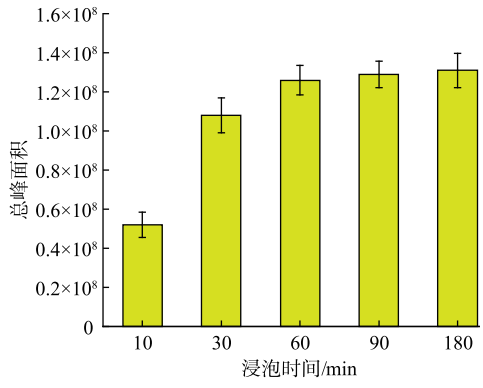


图 2　浸泡时间对鱼肉中异味代谢物提取效率的影响

Fig. 2　Effect of immersion time on the relative extraction efficiency of odor metabolites in fish samples

2.2.2　料液质量体积比的影响　水作为溶剂将异味代谢物共同蒸馏出来,水量的多少直接影响了提

取效率。在微波功率 150 W、浸泡时间 60 min 的情况下，考察料液质量体积比分别为 1 g:5 mL、1 g:10 mL、1 g:15 mL 时对异味代谢物提取效率的影响。结果如图 3 所示，随着水量增大异味代谢物提取效率增大，当料液质量体积比达到 1 g:10 mL 时，已基本蒸馏完全。因此，选择料液质量体积比 1 g:10 mL 进行后续实验。

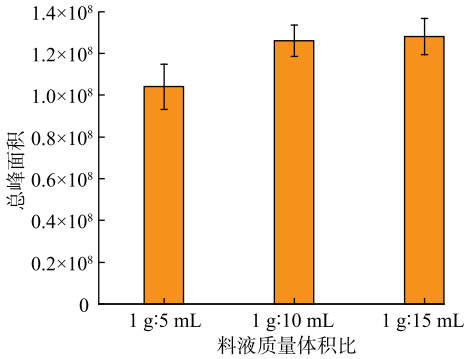


图 3　料液质量体积比对鱼肉中异味代谢物提取效率的影响

Fig. 3　Effect of solid–liquid ratio on the relative extraction efficiency of odor metabolites in fish samples

2.2.3　*微波功率及提取时间的影响*　微波辐射的能量在水与提取物之间进行传递，以水分子为主的分子剧烈运动而产生高热，使细胞破裂，在较短的时间内释放出提取物。微波功率对于提取效率有较大的影响，在浸泡时间 60 min、料液质量体积比 1 g:10 mL 的条件下，考察微波功率分别为 100、150、200 W 以及不同的提取时间(5、10、15、20 min)对异味代谢物提取效率的影响。结果如图 4 所示，随着微波功率逐渐提高，温度上升，总峰面积也在逐渐升高，在 150 W 时达到了最大值，之后其提取效率有所下降，这种现象可能由于功率过大也会使水蒸气快速逸出，导致水蒸气来不及将提取物分子完全带出，有时会因为产生较大的气流量将样品冲出样品管，故后续实验中选择微波功率 150 W 进行实验。实验发现，较难挥发化合物 β–紫罗兰酮及 3–甲基吲哚需要更长的蒸馏时间，15 min 可以达到较完全的回收，收集液体积可达 16 mL。此外，在不同的蒸馏时间下会相应得到 4~20 mL 的收集液。随着收集液体积的逐渐增大，异味代谢物峰面积不断升高，当收集液体积为 16 mL 或更多时，峰面积基本不变，说明已提取完全。为了保证异味代谢物完全流出，选择收集液体积为 16 mL 及以上，即提取时间 15 min 进行后续实验。

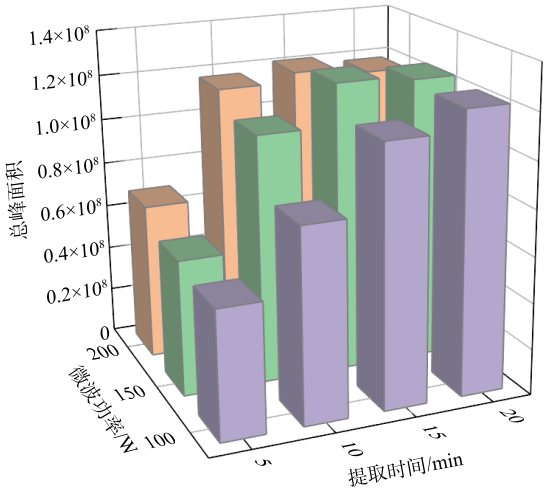


图 4　微波功率和提取时间对鱼肉中异味代谢物提取效率的影响

Fig. 4　Effect of microwave power and irritation time on the relative extraction efficiency of odor metabolites in fish samples

2.3　固相微萃取条件优化

纤维涂层选择不同时萃取纤维头对样品的实际萃取能力是不同的。实验考查了 4 种不同萃取纤维头对鱼肉样品微波蒸馏馏分萃取能力，8 种目标化合物峰面积如图 5 所示。结果发现，XT DVB/Carbon/PDMS 对目标化合物萃取效率最大，总峰面积为 1.26×10^{11}，是另外 3 种萃取纤维头的 1.18~5.12 倍(SP DVB/CAR/PDMS 时总峰面积为 1.07×10^{11}、SP CAR/PDMS 时总峰面积为 9.18×10^{10}、SP PDMS 时总峰面积为 2.46×10^{10})。同样是三合一模式，SP DVB/CAR/PDMS 是双涂层模式[18]，可能会对某些分子产生吸附障碍，而 XT DVB/Carbon/PDMS 采用更加粗糙的无定形颗粒物碳与球状颗粒物 DVB 均匀散布在 PDMS 中，可以提高表面积，从而提高异味代谢物的吸附能力。另外两种 SPME 涂层对分子的大小、极性强弱各有偏重，不适于性质差异大的蓝藻代谢物萃取。因此，后续实验均采用 XT DVB/Carbon/PDMS。

参照作者所在课题组建立的优化 SPME 萃取条件的方法[17]确定萃取温度 60 ℃、吸附萃取时间 30 min、质量分数 20% NaCl 溶液作为水产品异味代谢物分析条件。

2.4　方法学考察

配制质量浓度分别为 0.01、0.20、1.00、10.00、

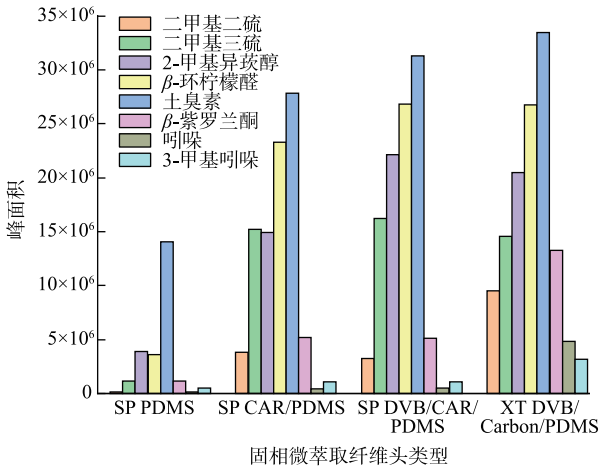


图 5　不同萃取纤维头对鱼肉中 8 种异味代谢物萃取效果的比较

Fig. 5　Comparison of different extracted fibers for the extraction of odor metabolites in fish samples

100.00 μg/L 的混合校准溶液建立标准曲线,用所建立的 GC×GC-HR-TOFMS 方法分别进样分析。方法线性方程、相关系数及检出限如表 2 所示。以各化合物的峰面积为纵坐标,对应质量浓度为横坐标,绘制标准曲线。异味代谢物在质量浓度 0.01~100.00 μg/L 时呈良好线性,分别以 3 倍和 10 倍信噪比方法计算得到检出限为 0.07~3.30 μg/kg,定量限为 0.2~10.0 μg/kg,在加标质量分数 10 μg/kg 添加水平下,日内相对标准偏差为 2.26%~8.04%(见表 3)。

2.5　实际样品测定

采用本方法收集蓝藻水华暴发期间(2020 年 4 月—2021 年 9 月)太湖水域 12 批次淡水鱼样,包括鲤鱼、鲫鱼、梅鲚鱼、鲢鱼、银鱼等常见的水产品进行分析。结果表明鱼样中 8 种异味代谢物检出率达

表 2　目标化合物的保留时间、线性范围、线性方程、相关系数、检出限和定量限(3S/N,n=6)

Table 2　Retention time, linear ranges, linear equations, correlation coefficient, limit of detection and limit of quantitation of the target compound (3S/N, n=6)

目标化合物	一维色谱保留时间/s	二维色谱保留时间/s	线性范围/(μg/L)	线性方程	相关系数	检出限/(μg/kg)	定量限/(μg/kg)
二甲基二硫	344	0.982	1.00~100.00	y = 0.153 4x + 0.138 7	0.993 1	3.30	10.0
二甲基三硫	644	1.056	1.00~100.00	y = 2.742 4x + 0.192 4	0.994 4	3.30	10.0
2-甲基异莰醇	808	1.045	0.01~100.00	y = 3.113 6x + 2.679 4	0.994 8	0.07	0.2
β-环柠檬醛	832	1.225	0.50~100.00	y = 0.967 4x + 0.266 2	0.998 7	1.50	5.0
土臭素	972	1.230	0.01~100.00	y = 2.285 1x + 0.857 0	0.993 7	0.07	0.2
β-紫罗兰酮	1 044	1.245	0.02~100.00	y = 2.178 1x + 0.886 1	0.998 7	0.07	0.2
吲哚	1 328	0.830	0.01~100.00	y = 1.231 8x − 0.176 6	0.997 6	0.07	0.2
3-甲基吲哚	1 352	0.890	0.01~100.00	y = 3.601 1x − 0.581 1	0.992 6	0.07	0.2

表 3　异味代谢物的加标回收率及相对标准偏差

Table 3　Spiked recovery rate and relative standard deviation of odor metabolites

目标化合物	加标质量分数 1 μg/kg		加标质量分数 5 μg/kg		加标质量分数 10 μg/kg	
	加标回收率/%	RSD/%	加标回收率/%	RSD/%	加标回收率/%	RSD/%
二甲基二硫	72.5	14.30	77.8	9.54	79.7	8.04
二甲基三硫	82.2	8.70	85.3	9.03	85.4	7.05
2-甲基异莰醇	92.0	2.35	90.5	6.84	91.9	3.86
β-环柠檬醛	86.8	7.70	83.2	5.97	84.1	6.39
土臭素	95.7	5.32	93.1	4.68	94.8	2.26
β-紫罗兰酮	82.4	9.19	86.9	7.34	90.3	5.75
吲哚	93.1	6.23	92.0	7.56	95.6	4.94
3-甲基吲哚	96.3	3.42	103.7	3.45	102.8	2.58

11.2%以上，其中二甲基三硫、土臭素、β-环柠檬醛、β-紫罗兰酮、吲哚质量分数最高分别可达：7.21×10^2、3.18、1.85×10^2、94.6、4.69×10^2 μg/kg。邹剑敏等发现罗非鱼肉中土臭素达到 0.64~0.97 μg/kg[19]，Deng 等检测到不同鱼组织中β-环柠檬醛达到 6.0~9.0 μg/kg、β-紫罗兰酮达到 17~35 μg/kg[20]。由此可见，淡水鱼在春夏季蓝藻暴发时期，确实受到蓝藻异味代谢物影响。

3 结 语

全二维气相色谱-高分辨飞行时间质谱法灵敏度高、采集数据能力强，能够克服复杂基质的共流出问题。利用高分辨特征离子的精确质量数来准确测定目标化合物，作者应用 GC×GC-HR-TOFMS 方法检测 8 种蓝藻异味代谢物，所有检测目标化合物分离良好、重现性好，并且采用微波蒸馏将目标化合物从鱼肉组织中快速提取，通过固相微萃取富集，该前处理方法简便快捷，消除复杂基质的干扰，使检测效率提高。8 种异味代谢物检出限可达到 0.07~3.30 μg/kg，低、中、高 3 个质量分数水平的加标回收率为 72.5%~103.7%，RSD≤14.30%。该方法具有良好的准确度和精密度，在实际应用中，检测效果良好，提高了样品筛查、定性和定量检测的准确性，可用于鱼肉样品中多种蓝藻异味代谢物的筛查及确证，并为食品安全和环境监测提供研究方法与数据支持。

参考文献：

[1] DOKULIL M T,TEUBNER K. Cyanobacterial dominance in lakes[J]. **Hydrobiologia**,2000,438(1/2/3):1-12.

[2] SMITH G D,THANH D N. Cyanobacterial metabolites with bioactivity against photosynthesis in *Cyanobacteria*,algae and higher plants[J]. **Journal of Applied Phycology**,1999,11(4):337-344.

[3] PILOTTO L S,DOUGLAS R M,BURCH M D,et al. Health effects of exposure to *Cyanobacteria* (blue-green algae) during recreational water-related activities[J]. **Australian and New Zealand Journal of Public Health**,1997,21(6):562-566.

[4] 李永慧,李玉成,王宁,等. 巢湖蓝藻死亡衰败过程中典型有害成分形成及控制对策[J]. 湖泊科学,2012,24(4):513-518.
LI Y H,LI Y C,WANG N,et al. Formation and control of the harmful ingredients during the decaying process of *Cyanobacteria* from lake Chaohu[J]. **Journal of Lake Sciences**,2012,24(4):513-518. (in Chinese)

[5] WATSON S B,MONIS P,BAKER P,et al. Biochemistry and genetics of taste- and odor-producing *Cyanobacteria*[J]. **Harmful Algae**,2016,54:112-127.

[6] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局，中国国家标准化管理委员会. 生活饮用水臭味物质 土臭素和 2-甲基异莰醇检验方法:GB/T 32470—2016[S]. 北京:中国标准出版社,2016.

[7] GHAZANFARI N ,MORTAZAVI S A,YAZDI F T,et al. Microwave-assisted hydrodistillation extraction of essential oil from coriander seeds and evaluation of their composition,antioxidant and antimicrobial activity[J]. **Heliyon**,2020,6(9):04893.

[8] LI C B,XIN M,LI L,et al. Characterization of the aromatic profile of purple passion fruit(*Passiflora edulis* Sims) during ripening by HS-SPME-GC/MS and RNA sequencing[J]. **Food Chemistry**,2021,355:129685.

[9] YANG D S,LEI Z T,BEDAIR M,et al. An optimized SPME-GC-MS method for volatile metabolite profiling of different alfalfa (*Medicago sativa* L.) tissues[J]. **Molecules**,2021,26(21):6473.

[10] DIAS L G,HACKE A,BERGARA S F,et al. Identification of volatiles and odor-active compounds of aromatic rice by OSME analysis and SPME/GC-MS[J]. **Food Research International**,2021,142:110206.

[11] DENG C H,XU X Q,YAO N,et al. Rapid determination of essential oil compounds in *Artemisia selengensis* Turcz by gas chromatography-mass spectrometry with microwave distillation and simultaneous solid-phase microextraction [J]. **Analytica Chimica Acta**,2006,556(2):289-294.

[12] TERNELLI M,BRIGHENTI V,ANCESCHI L,et al. Innovative methods for the preparation of medical *Cannabis* oils with a high content of both cannabinoids and terpenes[J]. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**,2020,186:113296.

[13] LJESEVIC M,GOJGIC-CVIJOVIC G,IEDA T,et al. Biodegradation of the aromatic fraction from petroleum diesel fuel by

Oerskovia sp. followed by comprehensive GC×GC-TOFMS[J]. **Journal of Hazardous Materials**,2019,363:227-232.

[14] 李楠,王锡昌,郑福平. MAE-SAFE-GC×GC/HR-TOFMS 法鉴定熟制中华绒螯蟹挥发性风味成分[J]. 上海海洋大学学报,2017,26(4):629-639.
LI N,WANG X C,ZHENG F P. Identification of Chinese mitten crab volatile compounds based on MAE-SAFE-GC × GC/HR-TOFMS[J]. **Journal of Shanghai Ocean University**,2017,26(4):629-639. (in Chinese)

[15] 黄玲,李记明,李兰晓,等. 威代尔冰葡萄酒挥发性成分的全二维气相色谱/飞行时间质谱分析[J]. 食品与生物技术学报,2020,39(1):61-67.
HUANG L,LI J M,LI L X,et al. Characterization of volatile compounds in vidal icewine by comprehensive two dimensional gas chromatography-time of flight mass spectrometry[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**,2020,39(1):61-67. (in Chinese)

[16] 左照江. 藻类挥发性有机化合物研究进展[J]. 水生生物学报,2017,41(6):1369-1379.
ZUO Z J. The review of research advances in algal volatile organic compounds[J]. **Acta Hydrobiologica Sinica**,2017,41(6):1369-1379. (in Chinese)

[17] 虞锐鹏,王利平,赵晨凯,等. 基于固相微萃取箭型–气相色谱–质谱法测定铜绿微囊藻中挥发性代谢物[J]. 分析化学,2020,48(6):750-756.
YU R P,WANG L P,ZHAO C K,et al. Determination of volatile metabolites in *Microcystis aeruginosa* using headspace-solid phase microextraction arrow combined with gas chromatography-mass spectrometry [J]. **Chinese Journal of Analytical Chemistry**,2020,48(6):750-756. (in Chinese)

[18] 吴采樱. 固相微萃取[M]. 北京:化学工业出版社,2012:85-90.

[19] 邹剑敏,卢奇,桂源,等. 罗非鱼体内土腥味物质的分布特征研究[J]. 食品安全质量检测学报,2021,12(19):7704-7709.
ZOU J M,LU Q,GUI Y,et al. Study on distribution characteristics of earthy odor in tilapia[J]. **Journal of Food Safety & Quality**,2021,12(19):7704-7709. (in Chinese)

[20] DENG X W,XIE P,QI M,et al. Microwave-assisted purge-and-trap extraction device coupled with gas chromatography and mass spectrometry for the determination of five predominant odors in sediment,fish tissues,and algal cells[J]. **Journal of Chromatography A**,2012,1219:75-82.