

doi: 10.12452/j.fxcxb.26070501

智能刀-快速蒸发电离质谱实时鉴别不同贮藏期冷鲜三文鱼

吴婉琴^{1,2,3}, 江丰^{1,2,3*}, 朱松松^{1,2,3}, 汪薇^{1,2,3}, 张亚珍^{1,2,3}, 范小龙^{1,2,3},
李涛^{1,2,3}, 张莉^{1,2,3}

(1. 湖北省食品质量与安全监督检验研究院, 湖北 武汉 430075; 2. 国家市场监管重点实验室(动物源性食品中重点化学危害物检测技术), 湖北 武汉 430075; 3. 湖北时珍实验室, 湖北 武汉 430065)

摘要: 构建一套基于智能刀-快速蒸发电离质谱(rapid evaporation ionization mass spectrometry, REIMS)的冷鲜三文鱼不同冷藏贮藏期实时判别分析方法。采用智能刀原位采集不同模拟贮藏时间点(0 h、12 h、1 d、2 d、4 d、7 d、8 d、10 d)冷鲜三文鱼样品,以含200 ng/mL亮氨酸脑啡肽的0.1%甲酸-异丙醇溶液为辅助溶剂,在负离子电喷雾模式下采集各样品一级全扫描质谱数据,采用LIVE ID软件进行样品主成分分析-线性判别分析模型构建、验证和未知样品的实时识别,同时采用Progenesis QI软件对三文鱼样品的脂质劣变化合物进行分析鉴定。构建的模型经五重交叉验证不同贮藏期冷鲜三文鱼样品的识别正确率为100%,采用Live ID软件对随机贮藏阶段样品进行实时识别,各样品均可被瞬时精准判别。基于Progenesis QI软件对不同贮藏时间的冷鲜三文鱼进行脂质组学分析,冷鲜三文鱼在冷藏储运过程中因时间变化出现脂质水解和氧化,筛选出11个潜在脂质劣变候选标志物。该方法可实现不同贮藏期冷鲜三文鱼样品的原位实时、准确区分,可为三文鱼冷藏货架期评估提供可靠分析方法。

关键词: 快速蒸发电离质谱; 实时鉴别; 贮藏期; 冷鲜三文鱼

中图分类号: O657.63; R155.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(XXXX)XX-0001-10

Real-time Identification of Chilled Salmon with Different Storage Periods Using iKnife-Rapid Evaporative Ionization Mass Spectrometry

WU Wan-qin^{1,2,3}, JIANG Feng^{1,2,3*}, ZHU Song-song^{1,2,3}, WANG Wei^{1,2,3}, ZHANG Ya-Zhen^{1,2,3}, FAN Xiao-Long^{1,2,3}, LI Tao^{1,2,3}, ZHANG Li^{1,2,3}

(1. Hubei Provincial Institute for Food Supervision and Test, Wuhan 430075, China; 2. Key Laboratory of Detection Technology of Focus Chemical Hazards in Animal-derived Food for State Market Regulation, Wuhan 430075, China; 3. Hubei Shizhen Laboratory, Wuhan 430065, China)

Abstract: A real-time discriminant analytical method for chilled salmon at different refrigerated storage periods was established based on iKnife rapid evaporative ionization mass spectrometry (REIMS). The iKnife was used for in-situ mass spectrum acquisition of chilled salmon samples at simulated storage time points (0 h, 12 h, 1 d, 2 d, 4 d, 7 d, 8 d and 10 d). A mixture of 0.1% formic acid in isopropanol containing 200 ng/mL leucine enkephalin was adopted as the auxiliary solvent, and full-scan MS data of all samples were acquired under negative electrospray ionization mode. LIVE ID software was applied to construct and validate the principal component analysis-linear discriminant analysis (PCA-LDA) model, as well as perform real-time identification of unknown samples. Meanwhile, Progenesis QI software was utilized to analyze and identify lipid degradation compounds in salmon samples. The established model achieved an identification accuracy of 100% for chilled salmon samples from different storage periods via 5-fold cross-validation. When LIVE ID software was adopted for real-time identification of samples with random storage durations, all samples could be accurately distinguished instantaneously. Lipidomic analysis of chilled salmon stored for different durations was carried out using Progenesis QI, revealing that lipid oxidation oc-

收稿日期: 2026-07-05; 修回日期: 2026-08-28

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFF1100901); 湖北省自然科学基金联合基金项目(2026AFC0607)

* 通讯作者: 江丰, 高级工程师, 研究方向: 食品安全与检测, E-mail: 349136833@qq.com

网络首发日期: XXXX-XX-XX

curred in chilled salmon during refrigerated storage and transportation with the extension of storage time, and a total of 11 potential lipid degradation markers were identified. This method enables in-situ, real-time and accurate discrimination of chilled salmon samples with different storage periods, which can serve as a reliable analytical strategy for shelf-life evaluation of refrigerated salmon.

Key words: rapid evaporation ionization mass spectrometry; real-time identification; storage period; chilled

salmon

大西洋三文鱼 (*Salmo salar*) 属于经济价值突出的冷水洄游型鱼类, 肉质细嫩适口, 营养价值高, 鱼肉粗蛋白含量可达 20%, 还含有大量 Omega-3 多不饱和脂肪酸、微量元素及多种维生素, 是国内生食刺身消费的主流原料品种^[1-4]。相关进口数据显示, 2025 年我国冰鲜三文鱼进口总量近 14 万吨, 国内终端消费体量逐年攀升。冰鲜产品不同于冰冻产品, 冰鲜三文鱼需全程维持 0-4 °C 低温冷链环境贮藏流通, 受贮藏温度和周转时限约束, 商业货架期通常为 5-7 天, 对冷链储运条件极为严苛。三文鱼肌肉水分活度偏高, 组织内源酶生理活性旺盛, 在贮藏、运输和终端售卖全链条中, 一旦出现温控失稳、储运操作不当或短时反复冻融等问题, 就会诱发脂质氧化水解^[5, 6]、蛋白结构性劣变^[7, 8]与微生物大量增殖^[9-11], 造成鱼肉风味变差、食用品质下降, 缩短产品货架周期。

目前水产品的新鲜度常用感官评价^[12-15]、挥发性盐基氮^[16-19]、硫代巴比妥酸值^[20-22]等理化指标以及色谱-质谱联用检测方法^[23-25]为主。上述检测手段数据准确度高, 但普遍存在样品前处理操作繁琐、分析周期长的问题, 不能实现水产品的原位实时检测, 难以满足生鲜市场大批量抽检、早期隐性劣变筛查与现场监管的现实需要。

以智能刀为载体的快速蒸发电离质谱 (REIMS) 是利用手持式采样技术采集样本释放气溶胶, 然后在 N₂ 载气作用下经导管将气溶胶直接吸入质谱仪检测, 无需或仅需很少的样品前处理步骤即可在大气压条件下对待测物进行离子化, 具有较好的特异性和灵敏度, 可直接对生物组织做原位电离分析, 用较短时间得到特征指纹质谱, 即时判断脂质及小分子代谢物随贮藏而发生的量变情况。根据原位取样、分析快捷、样品基本无损耗这些优点来看, 该技术已应用于水产真伪鉴定或脂质构成研究^[26-32]。就现有文献而言, 有关 REIMS 质谱法跟踪冰鲜三文鱼贮藏期脂质劣变规律、筛选专属特征标志物并搭建新鲜度评价模型的相关研究仍较为欠缺, 但 REIMS 仅输出一级质谱数据, 单独依靠精确分子量难以区分同分异构体, 脂质结构注释存在不确定性。基于此, 本文拟采用 iKnife-REIMS 原位电离方法获取不同贮藏时间三文鱼的质谱指纹图谱, 构建 PCA-LDA 判别模型实现样品货架期实时判别; 同时辅以 QTOF-MS/MS 脂质组学手段, 通过二级碎片对贮藏相关差异脂质进行结构解析, 初步揭示低温贮藏条件下三文鱼脂质劣变机理。研究成果可为冷链中冰鲜三文鱼的品质控制、现场快检提供新思路, 也为生鲜水产品智能化质量监管提供实验依据。

1 实验部分

1.1 试剂与材料

标准品: 亮氨酸脑啡肽 (1000 µg/mL, 坛墨质检科技股份有限公司); 甲醇 (质谱纯, 美国 Fisher Scientific 公司), 甲酸 (质谱纯, 美国 Fisher Scientific 公司), 异丙醇 (质谱纯, 美国 Fisher Scientific 公司), 甲酸钠 (质谱纯, 美国 Waters 公司), 乙腈 (质谱纯, 美国 Fisher Scientific 公司), 乙酸铵 (质谱纯, 上海安谱实验科技股份有限公司), 甲基叔丁基醚 (质谱纯, 美国 Fisher Scientific 公司); 水为超纯水 (电阻率为 18.2 MΩ·cm, 25 °C, 美国 Millipore 公司)。

冰鲜三文鱼样品购自本地大型超市, 在现场将三文鱼依次去除鱼鳞和鱼头、清理内脏、剔除鱼刺、刮除鱼皮并修整鱼肉后, 迅速经 -4 °C 冷链运输至实验室。

1.2 仪器与设备

配备 REIMS 系统的 Waters Xevo G2-XS 型飞行时间高分辨质谱仪 (美国 Waters 公司); Erbotom ICC 300 型电外科射频能量发生器 (德国 ERBE Elektromedizin GmbH 公司), Erbe 智能刀 (爱尔博 (上海) 医疗器械有限公司), LTH-475-N 恒温恒湿箱 (上海龙跃仪器设备有限公司), DW-86L626 超低温保存

箱（青岛海尔生物医疗股份有限公司），SCIEX Triple TOF 5600+超高效液相色谱-四极杆-飞行时间质谱仪（美国SCIEX公司）。

1.2 试验方法

1.2.1 样品制备

1.2.1.1 冷链贮藏模拟实验 取三文鱼分切成大小均匀的鱼块，尺寸约为长2.5 cm×宽2.5 cm×高2.5 cm，聚乙烯袋密封包装。模拟冷链储运条件：放置于温度设置为4℃，湿度设置为50%的恒温恒湿箱中，分别于0 h、12 h、1 d、2 d、4 d、7 d、8 d、10 d时间点取样，每组设3份平行样本，取样后立即置于-80℃冰箱冻存备用。

1.2.2 样品采集

1.2.2.1 REIMS技术下样品采集 采用智能刀采集三文鱼块样品，模式设置为切割模式“Auto cut”，智能刀切割电压为35 V，样品切割长度约为1 cm，样品切割深度约为0.4 cm，样品切割时间约为2 s，样品经智能刀切割电离后产生气溶胶，再由氮气载气传输入离子源进入质谱检测器完成检测分析，保证每个样品重复采集次数不少于6次。

1.2.2.2 QTOF-MS/MS技术下样品采集 称取样品5 g，加入8 mL预冷却的75%甲醇水溶液，涡旋2 min，再加入20 mL甲基叔丁基醚，低温均质30 s，使提取溶剂和样本充分接触。然后加入5 mL水，涡旋1 min，于4℃条件下，8000 r/min离心10 min。取上层有机层，40℃氮吹至近干，样品用1.0 mL乙腈：异丙醇：水（65：30：5，v/v/v）复溶。

1.2.3 仪器条件

1.2.3.1 REIMS仪器分析条件 REIMS质谱仪使用前需采用0.5 mmol/L甲酸铵进行全质量轴校正。校正完成后采用含200 ng/mL亮氨酸脑啡肽的0.1%甲酸-异丙醇溶液作为辅助溶液促进样品所含化合物电离从而提高化合物响应，流速设为150 μL/min，其中亮氨酸脑啡肽（正模式 m/z 556.2771，负模式 m/z 554.2665）作为校正内标化合物用于已采集的高分辨质谱数据质量数校正。

扫描模式：REIMS离子源正、负离子模式，离子源温度：150℃，采集模式：Resolution模式，TOF-MS模式，锥孔电压：40 V，检测器电压：3000 V，质量数扫描范围： m/z 50~1 000。

1.2.3.2 QTOF-MS/MS仪器分析条件 色谱条件：色谱柱：UPLC ACQUITY C18 column（2.1 mm×100 mm，1.8 μm），或同等性能的色谱柱；流动相：A为含10 mmol/L乙酸铵的乙腈-水溶液（600+400，体积比），B为含10 mmol/L乙酸铵的异丙醇-乙腈溶液（900+100，体积比），梯度洗脱程序见表1；流速：0.3 mL/min；柱温：40℃；进样量：5 μL。

表1 梯度洗脱程序

Table 1 Gradient elution program

时间/min	A/%	B/%
0	75	25
1	75	25
4	50	50
19	3	97
23	3	97
25	75	25
30	75	25

质谱条件：离子源：ESI源；扫描模式：负离子扫描；喷雾电压：4500 V；离子源温度：450℃；气帘气压力：0.24 MPa；雾化气压力：0.34 MPa；去簇电压：60 V；碰撞能量：35 eV；母离子扫描方式：TOF-MS，质量数扫描范围： m/z 50~1 000；子离子扫描方式：TOF-MS/MS，质量数扫描范围： m/z 50~1 000。质量校正液：5 mmol/L甲酸钠溶液。

1.3 数据处理与分析

1.3.1 REIMS数据处理与分析 样品高分辨质谱数据采用MassLynx 4.1软件进行采集，Live ID软件对采集的样品高分辨质谱数据依次进行峰检测、质量校正及归一化处理，再将预处理后的样品数据分组、完成化学计量学（主成分分析和线性判别分析）模型的构建、验证和未知样本实时鉴别。

采用Progenesis Bridge质谱数据接口工具对样品高分辨质谱数据进行原始数据转码、时间轴对齐和

信号归一化与降噪处理,再将处理过后的样品质谱数据导入Progenesis QI软件进行高分辨质谱数据库(Human Metabolome Database Human 人类代谢组数据库 Lipidmaps

脂质结构数据库)筛查,对三文鱼样品的高分辨质谱信息进行化合物分析鉴定。

1.3.2 QTOF-MS/MS数据处理与分析 样品高分辨质谱数据采用Analyst 4.0软件进行采集,MEExplorer Ultimate 高分辨质谱/代谢组学数据分析平台软件对采集的样品高分辨质谱数据依次进行样品数据分组、峰检测、定性鉴别、差异物分析,对三文鱼样品的高分辨质谱信息进行化合物分析鉴定。

2 结果与讨论

2.1 扫描模式的选择

分别于正、负离子扫描模式下采集三文鱼样本,比较不同模式下样本质谱信号及质谱信息情况,三文鱼样品富含大量不饱和脂肪酸、氧化脂质,这类化合物在负离子模式电离效率更高,由图2可知,质谱图中脂质相关特征峰数量显著优于正离子模式,正离子模式下脂质类化合物信号弱,获得的质谱指纹信息少,不利于贮藏期判别建模。最终选择采用负离子扫描进行三文鱼样本采集。

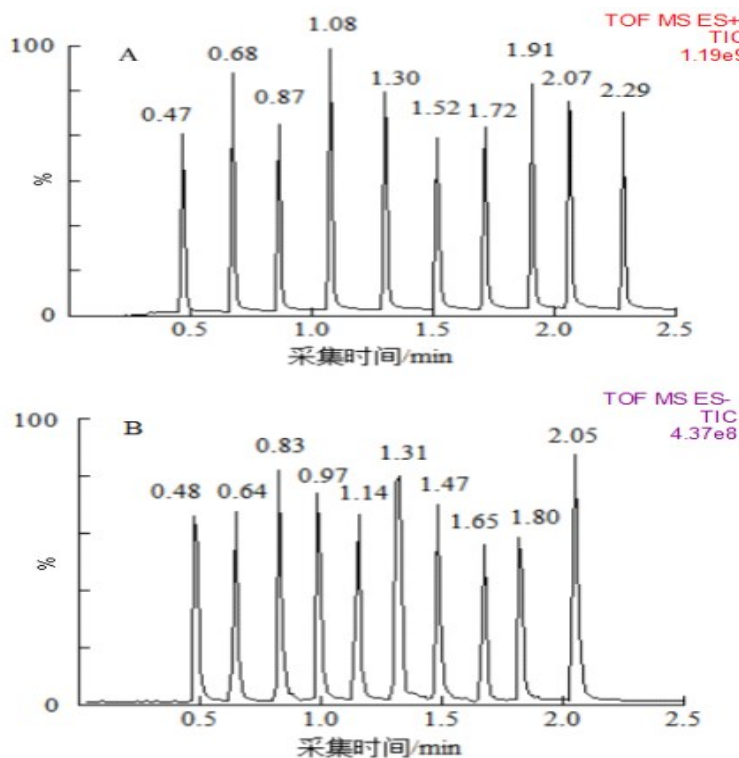


图1 不同采集模式下三文鱼样本的总离子流图(A:正模式;B:负模式)

Fig. 1 Total ion current chromatograms of Salmon samples under different acquisition modes

2.2 智能刀参数优化

考察智能刀在切割电压分别为15 V、25 V、35 V和45 V情况下采集样品的信号情况,结果表明当切割电压较低时,不足以让样品表面充分汽化,故质谱信号强度不够,而当切割电压过高时,由于能量太大致使样品表面汽化程度充分甚至会出现碳化焦黑,大量杂质化合物被引入质谱仪造成仪器污染干扰分析。考虑质谱信号强度及对仪器的保护,选择切割电压为35 V进行三文鱼样本采集。

2.3 不同新鲜度等级三文鱼判别模型的构建

主成分分析-线性判别分析(PCA-LDA)模型是食品掺伪鉴别、产地溯源、食品劣变程度、品种分类最常用的组合判别模型,二者联合使用有效解决了单一算法短板,可实现样本的精准分类、未知样本预测以及计算识别正确率。

采用LIVE ID软件构建不同贮藏时间三文鱼的PCA-LDA模型,结果如图4所示,冷藏贮藏时间为0 h的新鲜三文鱼样本点与其他时间点样本均有明显分离;贮藏时间为12 h和1 d的三文鱼样本有一定

重合,说明二者劣变程度接近,且均更靠近0 h时间点,发生轻度劣变;贮藏时间为2 d、4 d和7 d的三文鱼样本点彼此相邻,发生缓慢位移,说明样本脂质氧化等劣变反应是连续渐进的,发生中度劣变;而贮藏时间为8 d的样本点与其他时间点完全分离,无任何重叠,劣变程度显著区别于其他时间点,发生重度劣变。上述结果表明基于REIMS原位电离质谱结合线性判别分析,能够精准区分不同冷藏贮藏时长的三文鱼,可直观反映鱼肉冷藏过程中逐步劣变的规律,为三文鱼冷藏货架期评估提供可靠分析方法。

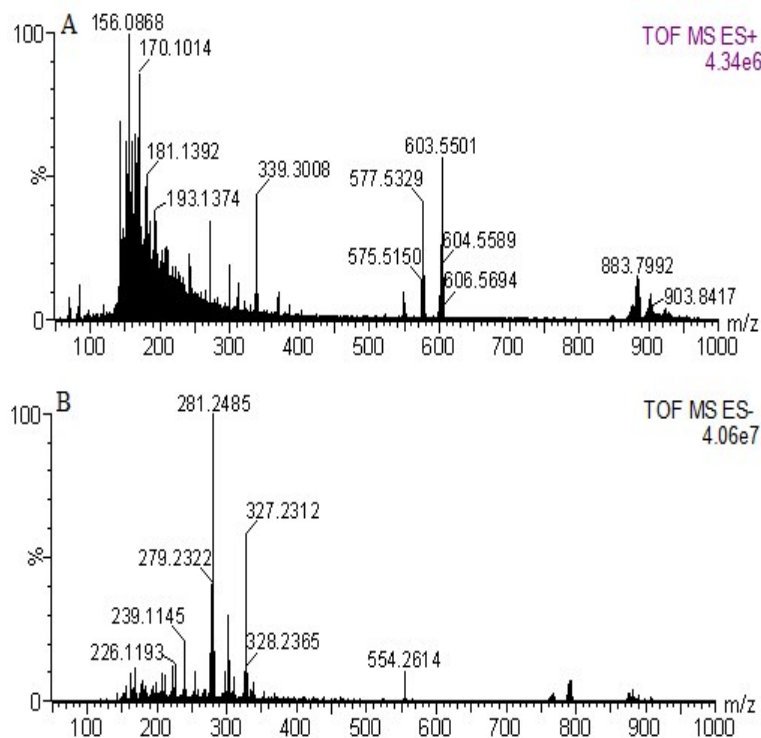


图2 不同采集模式下三文鱼样本的质谱图 (A: 正模式; B: 负模式)

Fig. 2 Mass spectra of Salmon samples under different acquisition modes

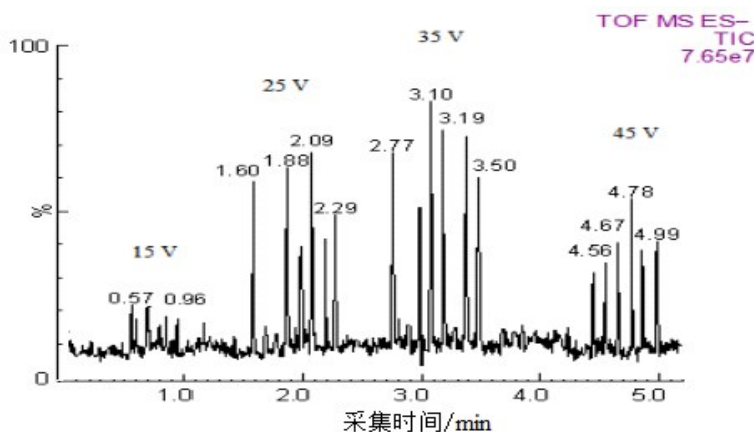


图3 三文鱼样品在智能刀不同切割电压下总离子流图

Fig. 3 Total ion current chromatograms of Salmon samples acquired by iKnife under different cutting voltages

同时结合文献^[33, 34]研究可将不同贮藏时间的三文鱼样本划分为3个等级:劣变1级新鲜可生食等级(0-1 d),劣变2级次新鲜可熟食等级(2-7 d)和劣变3级腐败不可食用等级(8-10 d),再采用LIVE ID软件基于此分类标准构建三文鱼新鲜度等级模型,由图5可知,不同新鲜度等级三文鱼样本分离良好,可实现三文鱼新鲜度快速判别。

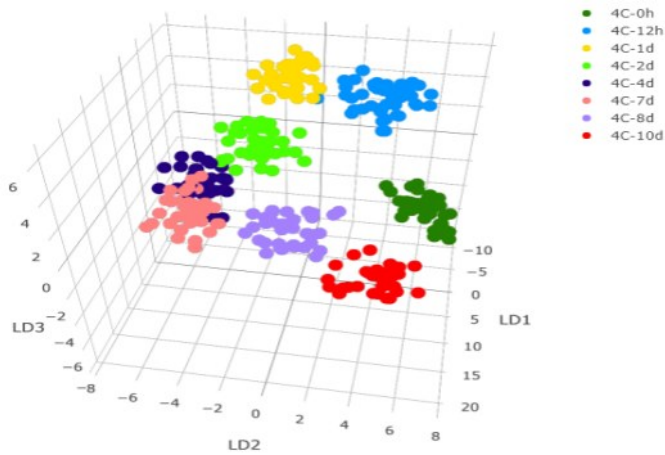


图4 不同贮藏时间冷鲜三文鱼 REIMS 数据PCA-LDA 聚类分析3D图
Fig. 4 3D PCA-LDA cluster analysis Plot of REIMS Data for Chilled Salmon Stored for Different Durations

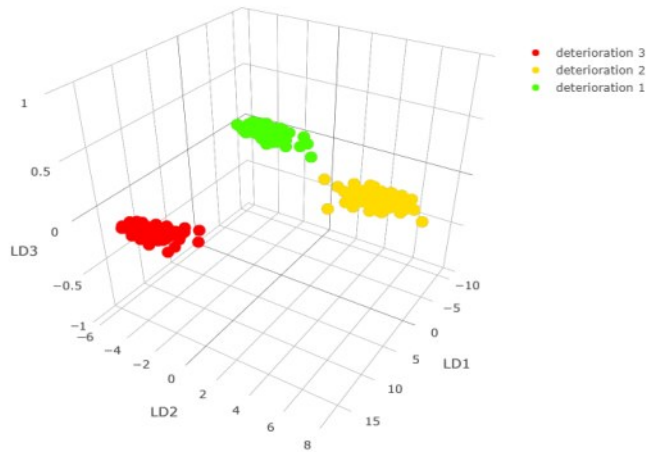


图5 不同新鲜度分类冷鲜三文鱼 REIMS 数据PCA-LDA 聚类分析3D图
Fig. 5 3D PCA-LDA clustering plot of REIMS data for chilled salmon of different freshness grades

2.4 判别模型的验证

采用 Live ID 软件对不同新鲜度分类的三文鱼样本进行五重交叉验证，即训练集是由随机抽取数据集的 80% 组成，分成 4 组数据，测试集是由剩余的 20% 数据集组成，分成 1 组数据，共重复测试 5 次，以确定模型的识别正确率，由表 2 可知，不同新鲜度等级三文鱼样本的总识别正确率为 100.00%。

表2 不同新鲜度等级三文鱼样品五重交叉验证结果
Table 2 Results of five-fold cross-validation for Salmon samples with different freshness grades

	色谱峰/个	验证通过/个	验证失败/个	未识别/个	识别正确率/%	总正确率/%
Fold 1	59	59	0	0	100.00	100.00
Fold 2	60	60	0	0	100.00	
Fold 3	60	60	0	0	100.00	
Fold 4	60	60	2	0	100.00	
Fold 5	60	60	0	0	100.00	

五重交叉验证中全部样本总采集有效质谱谱图 299 份，每重验证中包含训练集约 239-240 份谱图，测试集约 59-60 份谱图。

2.5 样品实时识别

采用 Live ID 软件对贮藏时间分别为 0 h、1 d、4 d、7 d、8 d 的三文鱼样品进行实时类别识别，每个样品重复采集次数不少于 6 次，所有待测样品每次采集得到的总离子流图的判别正确率范围为 99.37%-100%，不同新鲜度等级的三文鱼样品均被精准分类，部分样品实时判别结果如图 6 所示，质谱信号采集完毕即实时输出判别结论，实现样本的无损鉴别，可快速、稳定、准确判别不同劣变等级的三文鱼。后续将扩充不同批次、不同来源样本进一步验证模型可靠性。



图6 Live ID软件对不同贮藏时间（1 d、4 d、8 d）三文鱼样品的实时识别

Fig. 6 Real-time identification of salmon samples with different storage times (1 d、4 d、8 d) using Live ID software

2.6 不同贮藏时间三文鱼样本差异脂质分析

采用Progenesis QI软件对不同贮藏时间点的三文鱼质谱信息进行统计分析，设置P-value < 0.05作为筛选条件，采用Human Metabolome Database Human 人类代谢组数据库和Lipidmaps 脂质结构数据库

进行化合物鉴定,在质量误差 <5 ppm条件下对差异离子进行推测性注释,筛选得到11种随贮藏时间延长显著累积的潜在脂质劣变候选标志物。按照化学分析工作组CAWG发布的代谢组学标准倡议MSI (Metabolomics Standards Initiative)^[35]等级划分,仅依靠一级精确质谱定性鉴定等级只能达到MSI Level-3。故针对iKnife-REIMS原位电离质谱仅能采集一级质谱,无法获得二级碎片、难以排除同分异构体干扰的短板^[36],本研究进一步采用QTOF-MS/MS技术对三文鱼样品总脂质提取物进行靶向二级碎片采集,使用MExplorer Ultimate高分辨质谱/代谢组学数据分析平台完成二级碎片谱库匹配,对上述贮藏过程差异脂质进行结构确证。经过精确质量数、二级碎片离子匹配,鉴定等级提升至MSI Level-2,有效解决仅依靠一级质谱无法区分同分异构体、双键/取代基团位置的问题。受部分氧化脂质商业化标准品限制,尚未完成实验室标准品进样比对,暂未达到MSI Level-1的确证等级。

本研究鉴定得到的11种差异脂质随贮藏时间丰度上升,主要来源于冷鲜三文鱼4℃贮藏条件下脂质水解与脂质氧化两大劣变过程。一方面,鱼体死亡后溶酶体破裂释放内源脂肪酶、磷脂酶,同时伴随贮藏过程微生物分泌脂解类酶,甘油三酯、细胞膜完整磷脂发生水解,释放FA18:1、FA20:1、FA22:1等游离不饱和脂肪酸,同时生成LPG 18:2、LysoPE (0:0/22:6 (4Z, 7Z, 10Z, 13Z, 16Z, 19Z))等溶血磷脂,进一步深度水解产生sn-甘油-3-磷酸乙醇胺小分子骨架;另一方面,释放的游离不饱和脂肪酸作为氧化底物,经脂氧合酶酶促氧化与自由基自动氧化,氢过氧化物中间体发生重排、裂解,生成12,13-二羟基-9Z-十八碳烯酸、5-羟基-7-二十烷酮、5,7-二十四碳二酮等羟基、酮基类次级氧化脂质。上述水解产物与氧化产物随贮藏时间延长不断累积,可以反映冷鲜三文鱼脂质水解与氧化劣变进程。部分完整PE磷脂丰度变化受细胞膜破碎、原位电离基质效应干扰,检测暴露效应大于水解消耗效应,不宜直接作为劣变标志物。单一脂质指标不宜直接作为三文鱼新鲜度判定的独立理化指标,需要结合多指标模型综合评价。

3 结 论

本文以iKnife-REIMS技术为基础提出冷鲜三文鱼各贮藏阶段的实时判别方案,按仪器最佳运行条件来选择负离子采集方式及切割电压,所构建PCA-LDA新鲜度判别模型交叉验证正确率99.14%,对未知样品可作即时准确判断。开发的方法操作便捷、检测迅速、不需复杂预处理,正好适合对生鲜水产品作现场式质量分析,对冷链及货架期的三文鱼管理具有一定的技术价值。为初步阐释品质变化内在机理,本研究补充QTOF-MS/MS离线脂质组学辅助分析,通过二级碎片解析得到11种贮藏相关差异脂质,将注释等级由MSI Level-3提升至MSI Level-2,揭示了冷藏期间三文鱼存在不饱和脂肪酸氧化、磷脂水解的劣变过程;受部分化合物商业化标准品限制,注释仍存在一定不确定性,单一脂质丰度也不能直接作为新鲜度判定的理化指标。脂质组仅用于辅助解释劣变机理,本研究重点为样品货架期的快速判别。后续可进一步扩展样本来源(产地、养殖、加工),使判别系统更完整、方法更通用;同时应研究反复冻融类特殊储运条件下脂质代谢现象,完善多场景品质判别标准。

表3 REIMS 采集条件下不同贮藏时间三文鱼样品中脂质的可能归属和丰度值

Table 3 Putative identification and abundance values of lipids in Salmon samples with different storage times

序号	m/z	化合物名称	CAS 号	分子式	丰度值 (cps, 10 ³)							
					0 h	12 h	1 d	2 d	4 d	7 d	8 d	10 d
1	214. 0389	sn-甘油 -3-磷酸 乙醇胺	33049-08-0	C ₅ H ₁₄ NO ₆ P	7. 23± 0. 47	8. 61± 0. 68 ^a	9. 36± 0. 84 ^a	10. 28± 1. 00 ^a	13. 52± 1. 19 ^a	18. 85± 1. 27 ^a	20. 71± 1. 52 ^a	27. 66± 1. 33 ^a
2	281. 2458	FA 18: 1	112-80-1	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	40. 13± 0. 21	47. 86± 0. 25 ^c	50. 35± 0. 38 ^b	71. 26± 0. 64 ^a	113. 32± 0. 85 ^a	194. 06± 1. 27 ^a	223. 88± 1. 39 ^a	276. 51± 1. 96 ^a
3	309. 2780	FA 20: 1	5561-99-9	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	20. 25± 1. 23	21. 18± 1. 27 ^c	30. 11± 2. 29 ^a	37. 19± 3. 16 ^a	45. 26± 3. 85 ^a	60. 73± 5. 61 ^a	70. 35± 6. 74 ^a	140. 33± 9. 89 ^a
4	313. 2296	12, 13-二 羟 基-9Z-十 八碳烯酸	263399-35-5	C ₁₈ H ₃₄ O ₄	39. 18± 2. 87	42. 32± 2. 09 ^a	47. 07± 3. 44 ^a	52. 39± 3. 01 ^a	60. 71± 3. 24 ^a	72. 63± 5. 62 ^a	80. 06± 5. 23 ^a	110. 12± 8. 35 ^a
5	337. 3134	FA 22: 1	112-86-7	C ₂₂ H ₄₂ O ₂	4. 11± 0. 22	5. 28± 0. 35 ^a	6. 77± 0. 24 ^a	8. 76± 1. 08 ^a	10. 29± 0. 64 ^a	13. 74± 1. 07 ^a	14. 85± 0. 97 ^a	17. 16± 1. 23 ^a
6	339. 3279	5-羟基 -7-二十 烷酮	1034470-39-7	C ₂₂ H ₄₂ O ₃	2. 25± 0. 18	3. 49± 0. 25 ^a	5. 17± 0. 33 ^a	7. 02± 0. 51 ^a	8. 85± 0. 43 ^a	10. 58± 0. 67 ^a	12. 00± 1. 11 ^a	14. 74± 0. 95 ^a
7	365. 3434	5, 7-二 十四碳二 酮	544-57-0	C ₂₄ H ₄₈ O ₃	6. 32± 0. 24	7. 93± 0. 57 ^a	8. 51± 0. 38 ^a	9. 79± 0. 63 ^a	11. 14± 0. 77 ^a	12. 70± 0. 44 ^a	14. 85± 0. 81 ^a	18. 01± 0. 59 ^a
8	507. 2922	LPG 18: 2	/	C ₂₄ H ₄₅ O ₉ P	45. 13± 7. 72	47. 82± 5. 18	49. 27± 6. 56	52. 11± 4. 25	56. 94± 4. 19 ^a	64. 77± 4. 13 ^a	71. 05± 4. 27 ^a	79. 89± 5. 35 ^a
9	524. 2826	LysoPE (0: 0/22: 6 (4Z, 7Z, 10Z, 13Z, 16Z, 19Z))	1154059-30-9	C ₂₇ H ₄₄ NO ₇ P	54. 71± 5. 12	59. 43± 4. 39	67. 55± 6. 14	70. 56± 5. 37	88. 76± 6. 45 ^a	96. 68± 4. 16 ^a	100. 08± 7. 82 ^a	140. 77± 9. 96 ^a
10	766. 5364	PE 18: 1/ 20: 4	/	C ₄₃ H ₇₈ NO ₈ P	0. 88± 0. 04	0. 93± 0. 07 ^c	1. 09± 0. 10 ^a	1. 56± 0. 13 ^a	3. 56± 0. 33 ^a	4. 96± 0. 38 ^a	5. 66± 0. 47 ^a	7. 14± 0. 51 ^a
11	790. 5407	PE 18: 0/ 22: 6	/	C ₄₅ H ₇₈ NO ₈ P	2. 88± 0. 11	2. 95± 0. 26	3. 16± 0. 32	4. 45± 0. 37	4. 72± 0. 38	5. 15± 0. 42	6. 31± 0. 44	8. 84± 0. 49

上标字母表示化合物在不同脱冷链时间点丰度差异显著 (P<0.05)。

参考文献:

- [1] 马成欣, 谭雨青. 大西洋鲑-冷水水域中的营养臻品 [J]. *中国水产*, **2026**, (5): 61-63.
- [2] LIU H, WANG Y Y, CAO J J, et al. Antibacterial activity of cell-free supernatant produced by *Lactobacillus coryniformis* 7841 against *Vibrio parahaemolyticus* and its potential application in salmon preservation [J/OL]. *LWT-Food Science and Technology*, **2024**, 214.
- [3] KAALE L D, EIKEVIK T M, RUSTAD T, et al. Changes in water holding capacity and drip loss of Atlantic salmon (*Salmo salar*) muscle during superchilled storage [J]. *LWT-Food Science and Technology*, **2014**, 55 (2): 528-535.
- [4] 程永发, 刘信伶, 付世骞, 等. 三文鱼品质劣变机制及保鲜技术研究进展 [J]. *保鲜与加工*, **2025**, 25 (12): 148-156.
- [5] Wang J, Fang J, Wei L, et al. Decrease of microbial community diversity, biogenic amines formation, and lipid oxidation by phloretin in Atlantic salmon fillets [J]. *LWT-Food Science and Technology*, **2019**, 101: 419-426.
- [6] Fidalgo L G, Simões M M Q, Casal S, et al. Physicochemical parameters, lipids stability, and volatiles profile of vacuum-packaged fresh Atlantic salmon (*Salmo salar*) loins preserved by hyperbaric storage at 10 °C [J]. *Food Research International*, **2020**, 127: 108740.
- [7] Fidalgo L G, Delgadillo I, Saraiva J A. Autolytic changes involving proteolytic enzymes on Atlantic salmon (*Salmo salar*) preserved by hyperbaric storage [J]. *LWT-Food Science and Technology*, **2020**, 118: 108755.
- [8] Stagg N J, Amato P M, Giesbrecht F, et al. Autolytic degradation of skipjack tuna during heating as affected by initial quality and processing conditions [J]. *Journal of Food Science*, **2012**, 77 (2): 149-155.
- [9] Getu A, Misganaw K. Post-harvesting and major related problems of fish production [J]. *Fisheries & Aquaculture Journal*, **2015**, 81 (04).
- [10] Wang J, Fang J, Wei L, et al. Decrease of microbial community diversity, biogenic amines formation, and lipid oxidation by phloretin in Atlantic salmon fillets [J]. *LWT-Food Science and Technology*, **2019**, 101: 419-426.

- [11] 李婷婷, 丁婷, 邹朝阳, 等. 0℃冷藏下三文鱼片菌相变化规律及特定腐败菌的分离鉴定 [J]. *现代食品科技*, **2015**, 31 (04): 36-41.
- [12] 龚漱玉. 反复冻融对生鲜三文鱼品质的影响 [J]. *食品工业*, **2019**, 40 (5): 12-15.
- [13] DU L N, CHAI C X, GUO M J, et al. A model for discrimination freshness of shrimp [J]. *Sensing and Bio-Sensing Research*, **2015**, 6: 28-32.
- [14] Wang H L, Chen X X, Zhang J J, et al. Postmortem changes in the freshness and volatile compounds of grass carp (*Ctenopharyngodon idella*) [J]. *Journal of Food Measurement and Characterization*, **2019**, 14 (1): 584-596.
- [15] ABDULLAH D, YÜKSEL G İ. A practical quality index method (QIM) developed for aquacultured rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) [J]. *International Journal of Food Properties*, **2018**, 21 (1): 858-867.
- [16] AGUILERA B F A, LEÓN R A Q, ÁLVAREZ P X L. Kinetics of protein and textural changes in Atlantic salmon under frozen storage [J]. *Food Chemistry*, **2015**, 182: 120-127.
- [17] 邵宏宏, 周秀锦, 相兴伟, 等. 4种海产品冷藏期间挥发性盐基氮和生物胺含量变化 [J]. *食品安全质量检测学报*, **2022**, 13 (9): 2794-2801.
- [18] 张喜才. 石斑鱼冷藏过程中品质评价、蛋白变化以及内源性蛋白酶作用机制研究 [D]. 上海海洋大学, **2020**.
- [19] 李圣艳, 李学英, 靳春秋, 等. 保鲜剂对冰藏三文鱼品质变化的影响 [J]. *河南农业科学*, **2017**, 46 (4): 128-133.
- [20] 卜俊芝, 徐迅, 王玉宝, 等. 真空低温慢煮对三文鱼品质及脂质组成的影响 [J]. *农业工程学报*, **2025**, 41 (4): 318-330.
- [21] 李秀霞, 马莹莹, 赵利爽. 中国对虾冻藏期间新鲜度和质构的变化 [J]. *食品工业*, **2019**, 40 (1): 129-133.
- [22] 张晓丽, 马海霞, 杨贤庆. 竹叶抗氧化物结合不同包装方式对鲜罗非鱼片保鲜效果的影响 [J]. *食品科学*, **2017**, 38 (11): 256-261.
- [23] HE C, CAO J, BAO Y Y, et al. Characterization of lipid profiling in three parts (muscle, head and viscera) of tilapia (*Oreochromis niloticus*) using lipidomics with UPLC-ESI-Q-TOF-MS [J]. *Food chemistry*, **2021**, 347: 129057.
- [24] WANG X S, ZHANG H W, SONG Y, et al. Comparative lipid profile analysis of four fish species by ultra performance liquid chromatography coupled with quadrupole-time-of-flight mass spectrometry [J]. *Journal of agricultural and food chemistry*, **2019**, 67 (33): 9423-9431.
- [25] HU L P, ZHANG H W, HU Z H, et al. Differentiation of three commercial tunaspecies through Q-Exactive Orbitrap mass spectrometry based lipidomics and chemometrics [J]. *Food research international*, **2022**, 158: 111509.
- [26] BlackConnor, ChevallierOlivier P., HaugheySimon A, et al. A real time metabolomic profiling approach to detecting fish fraud using rapid evaporative ionisation mass spectrometry [J]. *Metabolomics*, **2017**, 13: 153.
- [27] RiganoFrancesca, MangravitiDomenica, SteadSara, et al. Rapid evaporative ionization mass spectrometry coupled with an electrosurgical knife for the rapid identification of Mediterranean Sea species [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **2019**, 411: 6603-6614.
- [28] ShenQing, LiLinqiu, SongGongshuai, et al. Development of an intelligent surgical knife rapid evaporative ionization mass spectrometry based method for real-time differentiation of cod from oilfish [J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, **2020**, 86: 103355.
- [29] 张蒙娜, 宋恭帅, 王海星, 等. iKnife 智能刀-快速蒸发离子化质谱实时检测空气油炸带鱼的脂质组学品质特征 [J]. *食品科学*, **2020**, 41 (14): 314-320.
- [30] 陈康, 王海星, 张燕平, 等. iKnife-REIMS 联用技术对南极犬牙鱼脂质组学轮廓检测 [J]. *食品科学*, **2019**, 40 (14): 259-264.
- [31] 宋恭帅, 张蒙娜, 俞喜娜, 等. 南美白对虾空气油炸过程中脂质组学快检技术研究 [J]. *核农学报*, **2020**, 34 (6): 1237-1247.
- [32] SongGongshuai, LiLinqiu, WangHaixing, et al. Real-time assessing the lipid oxidation of prawn (*Litopenaeus vannamei*) during air-frying by iKnife coupling rapid evaporative ionization mass spectrometry [J]. *Food Control*, **2020**, 111: 107066.
- [33] 钟克利, 辛俞翰, 李阳阳, 等. 负载三苯胺衍生物纸基传感标签可视化检测鱼肉新鲜度 [J]. *中国食品学报*, **2025**, 25 (4): 386-394.
- [34] 钟克利, 胡丽娜, 姚远, 等. 吡喃衍生物对胺的识别及其标签评价鱼肉新鲜度 [J]. *中国食品学报*, **2024**, 24 (11): 359-366.
- [35] SumnerLW, AmbergA, BarrettD, et al. Proposed minimum reporting standards for chemical analysis Chemical Analysis Working Group (CAWG) Metabolomics Standards Initiative (MSI) [J]. *Metabolomics*, **2007**, 3 (3): 211-221.
- [36] YIN X L, WANG H H, LU W B, et al. Evaluation of Lipid Oxidation Characteristics in Salmon after Simulation of Cold Chain Interruption Using Rapid Evaporation Ionization Mass Spectrometry [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **2024**, 72 (2): 1391-1404.