

气相色谱-质谱法结合保留指数对比花椒提取物初步分析梁平柚麻味物质的组成成分

白小鸣^{1,2}, 王 华^{2,*}, 曾小峰², 谈安群², 郭 莉², 全海慧³, 陈祖谋³
(1.西南大学食品科学学院, 重庆 400715; 2.西南大学柑桔研究所, 重庆 400712;
3.重庆市蜜柚深加工企业工程技术研究中心, 重庆 405200)

摘 要: 采用超声波辅助-乙醚提取法对梁平柚果肉(干燥和未干燥)、外果皮(干燥和未干燥)及花椒进行提取, 利用气相色谱-质谱分别测定了5种样品提取物的组分, 结合Kovats保留指数对其主要成分进行定性分析。结果在花椒提取物中鉴定出6种酰胺类化合物; 在梁平柚的4种样品中, 没有检测出酰胺类化合物; 通过对鉴定出的化合物的定性分析及查阅相关文献, 确定梁平柚中的麻味物质并不是酰胺类化合物, 与引起花椒麻味的物质并不相同。

关键词: 梁平柚; 花椒; 气相色谱-质谱法; 保留指数

GC-MS Combined with Retention Indices for Identification of Numb-Taste Components in Liangpin Pomelo (*Citrus maxima* (Burm.) Merr. cv. Liangpin Yu) in Comparison with *Zanthoxylum schinifolium* Fruits

BAI Xiaoming^{1,2}, WANG Hua^{2,*}, ZENG Xiaofeng², TAN Anqun², GUO Li², QUAN Haihui³, CHEN Zumou³

(1. College of Food Science, Southwest University, Chongqing 400715, China;

2. Citrus Research Institute, Southwest University, Chongqing 400712, China;

3. Hoeny Pomelo Deep-Processing Enterprise Engineering and Technology Research Center of Chongqing, Chongqing 405200, China)

Abstract: The components of the exocarp and flesh (in fresh and dried forms) of Liangping pomelo and *Zanthoxylum schinifolium* fruits were extracted using ultrasonic-assisted ether extraction method and analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) combined with the retention indices (RI). The results showed that there were 6 amide compounds detected in *Zanthoxylum schinifolium*. Amide compounds were identified in none of the four samples of Liangping pomelo. Through qualitative analysis of the compounds and comparison with relevant literature data, the numb-taste components of Liangping pomelo were not the amide compounds and different from those of *Zanthoxylum schinifolium*.

Key words: Liangpin pomelo; *Zanthoxylum schinifolium*; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); retention indices

中图分类号: TS255.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2015)18-0103-05

doi:10.7506/spkx1002-6630-201518019

梁平柚 (*Citrus maxima* (Burm.) Merr. cv. Liangpin Yu), 芸香科 (Rutaceae) 柑橘属 (*Citrus*) 植物, 是中国三大名柚之一^[1]。主产于四川梁平县。据西南大学检测, 可食部分占72.2%, 果汁部分占40.7%。每100 mL果汁含糖9.8 g、酸0.21 g、VC 111.7 mg、可溶性固形物14.1%。以及具有祛除胃中浮风恶气, 消食平喘去痰, 利尿生津, 治疗便秘等功效。梁平柚果实直接食用带有麻味和苦味, 引起苦味的主要物质为柚皮苷^[2], 但是引起梁

平柚麻味的物质却研究较少。麻味又称辛辣味, 指使皮肉感觉刺痛, 转指椒、姜食物对口腔舌头的刺激。

花椒 (*Zanthoxylum* L.) 既是一种常用的食品调味品, 被誉为“八大调味品”之一, 又是一味传统中药, 具有抑菌、麻醉和兴奋等作用。其中不饱和脂肪酸酰胺是重要的活性成分, 也是花椒呈麻味的主要成分^[3]。Mizutani等^[4]分别从花椒果皮中提取的6种不饱和酰胺, 研究发现, 羟基- α -和羟基- γ -山椒素分子中含1个顺式和

收稿日期: 2014-12-29

基金项目: 公益性行业(农业)科研专项(201503142); 重庆市应用开发计划项目(cstc2013yykfB00001)

作者简介: 白小鸣(1988—), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品安全与质量控制。E-mail: baixiaominggood@yahoo.cn

*通信作者: 王华(1963—), 男, 研究员, 硕士, 研究方向为食品化学与营养学、现代食品加工理论与技术。

E-mail: wanghua@cric.cn

3个或4个反式双键具有强烈的辛辣味。刘雄^[5]在对比各种有机溶剂后发现,用无水乙醚对花椒中香气成分和辛辣味成分能有效地提取,而且对花椒中的树脂、多糖等物质的溶解度低,且脱溶温度低。从而使花椒成分的损失少,杂质含量低,产品纯度高。

气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)联用技术作为一种常规分析手段已被广泛用于植物挥发性成分的分析^[6]。保留指数(retention indices, RI)又称科瓦茨指数(Kovats index),是利用色谱方法进行色谱峰定性的最有力方法,每一化合物的RI基本不变,是化合物定性的依据^[7]。采用RI与MS共同定性,可以使准确度大大提高^[8-10]。

本实验采用超声波辅助乙醚萃取法提取梁平柚果肉和外果皮中的成分,并对比花椒提取物,GC-MS结合RI对其成分进行定性鉴别,确定引起梁平柚麻味的物质是否为花椒酰胺或者其类似物。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

新鲜成熟青花椒 市购;成熟梁平柚 重庆市龙溪梁平柚开发有限公司;无水乙醚(分析纯) 成都科龙化工试剂厂;C₉~C₃₆正构烷烃混标 美国Sigma-Aldrich公司。

1.2 仪器与设备

GZX-9240 MBE数显鼓风干燥箱 上海博讯实业有限公司;QP2010 GC-MS联用仪 日本岛津公司;FA2004B电子天平 赛多利斯科学仪器有限公司;6202小型碎粉机 北京燕山正德机械设备有限公司;Unicen MR台式高速冷冻离心机 德国Herolab公司;DP-800超声波清洗器 上海生析超声仪器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 样品制备

将梁平柚整果分为外果皮、内果皮、囊衣、果肉、种子5部分,连同新鲜青花椒置于鼓风干燥箱中,55℃烘干、粉碎、密封,置于4℃冰箱中备用。

分别取花椒、梁平柚果肉(已干燥)、梁平柚果肉(新鲜)、外果皮(已干燥)、外果皮(新鲜)40g,无水乙醚^[5]超声波辅助提取(45 min、固液比1:15(g/mL))。滤纸过滤,滤液经高速离心机离心(10 min, 10 000 r/min),采用GC-MS分析其成分。

1.3.2 GC-MS分析条件^[11-12]

DB-5 MS毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm);载气氦气;升温程序:初始温度70℃,以5℃/min升

至200℃,再以2℃/min升至230℃,最后以5℃/min升至250℃保持5 min;进样口温度250℃;接样口温度250℃;进样量2 μL。电子能量70 eV;发射电流2 mA;倍增电压1 963 eV。离子源温度250℃;扫描速率0.82循环/s;质量扫描范围m/z 35~650。标准谱库NIST 05。

1.3.3 正构烷烃混标使用

C₉~C₃₆正构烷烃混标纯样手动进样,进样量2 μL,采用分流进样模式,分流比5.0:1。

1.3.4 定性分析

在与以上相同的程序升温条件下,取C₉~C₃₆正构烷烃混标作为标准,记录每个正构烷烃标准品出峰的保留时间,以其保留时间的不同计算样品中检测的化合物的RI^[13-14]。经计算机检索同时与系统自带的数据库(NIST 05和NIST 05S)相比,结合相关文献共同定性,确定出相应的物质种类。

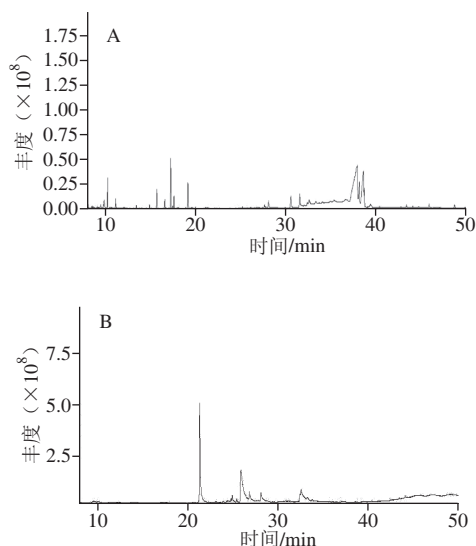
$$RI = 100 \times \left(\frac{t_x - t_n}{t_{n+1} - t_n} + n \right)$$

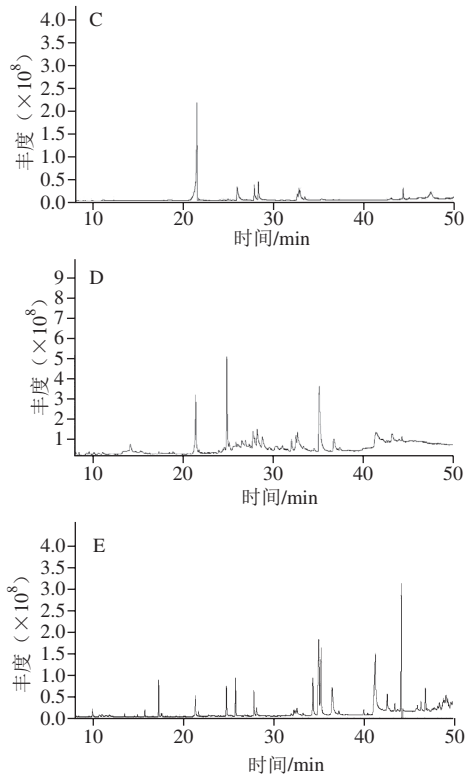
式中: t_x 为被分析组分流出峰的保留时间/min; t_n 为碳原子数为n的正构烷烃流出峰的保留时间/min; t_{n+1} 为碳原子数为n+1的正构烷烃流出峰的保留时间/min,且 $t_n < t_x < t_{n+1}$ 。

2 结果与分析

2.1 样品提取物的定性分析

对5种样品的乙醚提取物GC-MS总离子流图进行计算机谱库检索,其总离子流图如图1所示。通过图库检索及RI分析,结合相关文献,得出5种样品乙醚提取物的成分,结果如表1所示。





A.花椒; B.梁平柚果肉(干燥); C.梁平柚果肉(未干燥); D.梁平柚外果皮(干燥); E.梁平柚外果皮(未干燥)。表1同。

图1 样品乙醚提取物的总离子流图

Fig.1 Total ion chromatograms of ether extract from Liangping pomelo and *Zanthoxylum schinifolium*

表1 梁平柚果肉、外果皮及花椒提取物中的部分成分
Table 1 Chemical components of the flesh and exocarp of Liangping pomelo and *Zanthoxylum schinifolium* fruits

成分名称		相似度					保留指数		鉴定方式
		A	B	C	D	E	RI	RI*	
反-薄荷烷-2,8-二烯醇	<i>trans-p-mentha-2,8-dienol</i>	87	ND	ND	90	74	1 120	1 123 ^[5]	MS/RI
对薄荷烷-1-烯-8-醇	<i>p-menth-1-en-8-ol</i>	92	ND	ND	ND	94	1 133	1 132 ^[6]	MS/RI
4-萜烯醇	<i>terpinen-4-ol</i>	97	ND	ND	92	96	1 167	1 164 ^[7]	MS/RI
胡椒酮	<i>piperitone</i>	83	ND	ND	ND	ND	1 235	1 235 ^[8]	MS/RI
萜澄茄油萜	<i>cubebene</i>	89	ND	ND	93	93	1 349	1 349 ^[9]	MS/RI
(-)-异丁香烯	<i>(-)-isocaryophyllene</i>	96	ND	ND	ND	95	1 384	1 389 ^[20]	MS/RI
β-榄香烯	<i>β-elemene</i>	97	ND	ND	ND	78	1 398	1 398 ^[6]	MS/RI
氧化柠檬烯	<i>limonene epoxide</i>	93	ND	ND	ND	90	1 411	1 416 ^[21]	MS/RI
α-法呢烯	<i>α-farnesene</i>	89	ND	ND	ND	75	1 458	1 454 ^[16]	MS/RI
α-律草烯	<i>α-caryophyllene</i>	96	ND	ND	ND	93	1 459	1 460 ^[22]	MS/RI
右旋大根香叶烯	<i>D-germacrene</i>	93	ND	ND	90	93	1 468	1 479 ^[23]	MS/RI
癸醛	<i>decanal</i>	92	ND	ND	ND	81	1 504	1 504 ^[24]	MS/RI
S-(Z)-3,7,11-三甲基-1,6,10-十二烷三烯-3-醇	<i>cis-(+)-nerolidol</i>	83	ND	ND	ND	76	1 564	1 565 ^[25]	MS/RI
石竹素	<i>caryophyllene oxide</i>	83	ND	ND	68	ND	1 577	1 576 ^[26]	MS/RI
1-十六烯	<i>hexadecane</i>	97	ND	89	ND	ND	1 589	1 589 ^[27]	MS/RI
γ-榄香烯	<i>γ-elemene</i>	88	ND	ND	92	92	1 605	1 608 ^[28]	MS/RI
十四醛三聚物	<i>tetradecylaldehyde</i>	94	ND	84	ND	ND	1 613	1 613 ^[15]	MS/RI
桉叶烷-7(11)-烯-4-醇	<i>eudesm-7(11)-en-4-ol</i>	79	ND	ND	88	95	1 697	1 700 ^[23]	MS/RI
肉豆蔻酸	<i>tetradecanoic acid</i>	89	ND	91	69	76	1 734	1 734 ^[29]	MS/RI
δ-萜烯烯	<i>δ-cadinene</i>	88	ND	ND	ND	75	1 759	1 754 ^[30]	MS/RI
柠檬酸三乙酯	<i>triethyl citrate</i>	96	96	96	96	96	1 808		MS
邻苯二甲酸二丁酯	<i>dibutyl phthalate</i>	94	ND	94	93	96	1 862	1 862 ^[31]	MS/RI

续表1

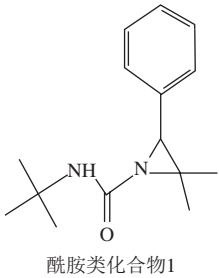
成分名称		相似度					保留指数		鉴定方式
		A	B	C	D	E	RI	RI*	
十五烷酸	<i>pentadecanoic acid</i>	83	ND	ND	75	74	1 869	1 869 ^[32]	MS/RI
棕榈酸甲酯	<i>hexadecanoic acid, methyl ester</i>	93	ND	94	94	95	1 928	1 924 ^[31]	MS/RI
花椒毒酚	<i>xanthoxol</i>	ND	ND	ND	ND	89	1 932		MS
酰胺类化合物1	<i>2,2-dimethyl-3-phenyl-N-tert-butylaziridine-1-carboxamide</i>	86	ND	ND	ND	ND	1 955		MS
3,7,11,15-四甲基己烯-1-醇(叶醇)	<i>(2E)-3,7,11,15-tetramethyl-2-hexadecen-1-ol</i>	92	ND	ND	ND	90	1 965	1 965 ^[33]	MS/RI
棕榈酸	<i>n-hexadecanoic acid</i>	97	93	94	90	96	1 968	1 964 ^[33]	MS/RI
硬脂醛	<i>stearaldehyde</i>	93	ND	88	ND	88	1 999		MS
蛇床子素	<i>osthole</i>	ND	ND	ND	83	92	2 059		MS
油酸	<i>oleic acid</i>	93	91	90	93	90	2 115	2 112 ^[29]	MS/RI
硬脂酸	<i>octadecanoic acid</i>	79	ND	92	81	91	2 126	2 126 ^[34]	MS/RI
酰胺类化合物2	<i>N-butyl-5,7-dimethylpyrazolo[2,3-<i>a</i>]pyrimidine-2-carboxamide</i>	88	ND	ND	ND	ND	2 133		MS
邻苯二甲酸单(2-乙基己基)酯	<i>2-ethylhexyl hydrogen phthalate</i>	96	ND	96	ND	95	2 162		MS
(Z)-氧代环十七烷-8-烯-2-酮	<i>oxacycloheptadec-8-en-2-one</i>	92	ND	ND	ND	93	2 246		MS
酰胺类化合物3	<i>N1-(2,5-dimethylphenyl)-N2-isobutyloxamide</i>	87	ND	ND	ND	ND	2 253		MS
	<i>bicyclo[10.1.0]tridec-1-ene</i>	83	ND	ND	79	ND	2 339	2 346 ^[35]	MS/RI
8-甲基-6-壬烯酰胺	<i>8-methyl-6-nonenamide</i>	90	ND	ND	ND	ND	2 369		MS
己二酸二辛酯	<i>adipic acid, bis(2-ethylhexyl) ester</i>	77	ND	ND	ND	98	2 414		MS
酰胺类化合物4	<i>5-methyl-2-phenyl-[1,3]dioxane-5-carboxylic acid (furan-2-ylmethyl)-amid</i>	87	ND	ND	ND	ND	2 488		MS
诺卡酮	<i>nootkatone</i>	83	87	87	93	94	2 601	2 601 ^[26]	MS/RI
间苯二甲酸二辛酯	<i>diocetyl isophthalate</i>	84	ND	83	69	ND	2 704		MS
邻苯二甲酸二异壬酯	<i>diisononyl phthalate</i>	77	ND	ND	ND	93	2 902		MS
酰胺类化合物5	<i>N-[5-hydroxy-n-pentyl]-arachidonic amide</i>	89	ND	ND	ND	ND	3 181		MS

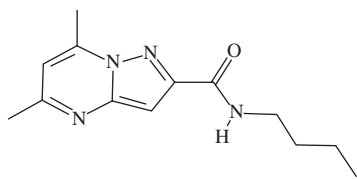
注: ND.未检出; MS.质谱鉴定; RI.保留指数鉴定; 表中只列出了花椒组分中的酰胺类物质及与梁平柚果肉或外果皮同时出现的物质, 花椒中其他独有的物质未列出; 本实验中所有的正烷均未列出; *.查阅的参考文献的RI。

2.2 样品提取物成分分析

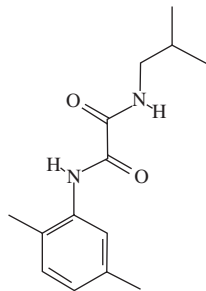
2.2.1 花椒中酰胺类物质

从花椒提取物的总离子流图(图1)中, 采用相似度及RI共鉴定出193种物质, 为了对比分析梁平柚麻味物质, 表1中仅列出了与梁平柚提取物相同的物质及花椒中的酰胺类化合物。本实验中, 从花椒提取物中共鉴定出6种酰胺类化合物, 分别为酰胺类化合物1、酰胺类化合物2、酰胺类化合物3、酰胺类化合物4、酰胺类化合物5及8-甲基-6-壬烯酰胺, 结构式如图2所示。

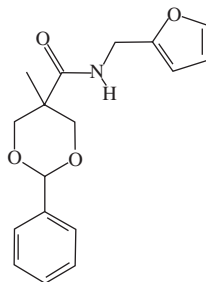




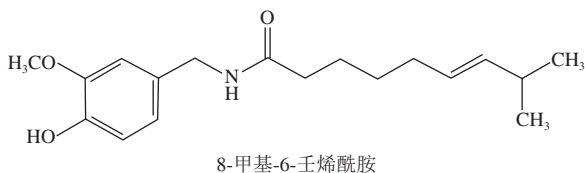
酰胺类化合物2



酰胺类化合物3



酰胺类化合物4



8-甲基-6-壬烯酰胺

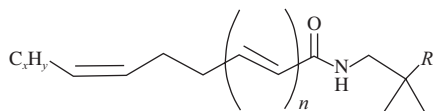


酰胺类化合物5

图2 多烯酰胺结构式

Fig.2 Structures of polyene amides

Galopin等^[36]合成了一系列花椒酰胺及其衍生物,品尝其麻味,提出了产生麻味感觉所需的最小结构,如图3所示。根据其推断出的麻味感觉所需的最小结构可知,本实验中从花椒中提取出的6种酰胺类物质应具有麻味。



最小结构: $R=H$ 、 $n=1$ 、 $x=1$; 可选特征: $R=OH$ 、 $n=2$ 、 $x>2$; 具有明显的麻味=最小结构+2个可选特征。

图3 引起麻味所需的结构

Fig.3 Proposed structure responsible for numb taste

2.2.2 梁平柚与花椒对比分析

由表1可知,果肉(干燥)与花椒中相同的物质仅有4种,分别为柠檬酸三乙酯、诺卡酮、棕榈酸和油酸。

果肉(未干燥)与花椒中相同的物质有13种,其中烯类物质1种为1-十六烯;醛类物质为2种,分别为硬脂醛、十四醛三聚物;酸类物质为4种,分别为肉豆蔻酸、棕榈酸、油酸和硬脂酸;酮类有1种,为诺卡酮;酯类有5种,分别为柠檬酸三乙酯、棕榈酸甲酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸单(2-乙基己基)酯、间苯二甲酸二辛酯。

外果皮(干燥)与花椒中相同的物质有16种,其中醇类物质为3种,分别为反-对-薄荷烷-2,8-二烯醇、4-萜烯醇、桉叶烷-7(11)-烯-4-醇;烯类2种,分别为右旋大根香叶烯和bicyclo[10.1.0]tridec-1-ene;酯类4种,分别为柠檬酸三乙酯、间苯二甲酸二辛酯、棕榈酸甲酯及邻苯二甲酸二丁酯;酮类1种,为诺卡酮;酸类为4种,分别为肉豆蔻酸、十五烷酸、棕榈酸、油酸、硬脂酸;其他为石竹素。

外果皮(未干燥)与花椒中相同的物质相对较多,有30种。其中醇类6种,分别为反-对-薄荷烷-2,8-二烯醇、4-萜烯醇、对薄荷烷-1-烯-8-醇、*S*-(*Z*)-3,7,11-三甲基-1,6,10-十二烷三烯-3-醇、桉叶烷-7(11)-烯-4-醇、3,7,11,15-四甲基己烯-1-醇(叶绿醇);烯类8种,分别为(+)-氧化柠檬烯、 β -榄香烯、(-)-异丁香烯、 γ -榄香烯、 α -律草烯、右旋大根香叶烯、 α -法呢烯、 δ -草澄茄烯;醛类2种,分别为葵醛和硬脂醛;萜类1种,为草澄茄油萜;酮类2种,分别为诺卡酮和(*Z*)-氧代环十七碳-8-烯-2-酮;酯类为6种,为己二酸二辛酯、邻苯二甲酸单(2-乙基己基)酯、柠檬酸三乙酯、邻苯二甲酸二异壬酯、棕榈酸甲酯、邻苯二甲酸二丁酯;酸类5种,为肉豆蔻酸、十五烷酸、棕榈酸、油酸、硬脂酸。

由以上分析可知,同等处理条件下,在花椒中检测出的6种酰胺类物质并没有在梁平柚中检测出来,梁平柚中也未检测出其他酰胺类化合物。花椒产生麻味是由于其含有的山椒素类化合物激活了体感神经细胞所产生。在本实验中,梁平柚中并没有检测出山椒素类化合物,因此,梁平柚中的麻味物质可能与花椒麻味素并不是同一种物质。

3 讨论

同等处理条件下,花椒中检测出的6种酰胺类物质并没有在梁平柚中检测出来,梁平柚中也未检测出其他酰胺类化合物。花椒产生麻味是由于其含有的山椒素类化合物激活了体感神经细胞所产生。在本实验中,梁平柚中并没有检测出酰胺类化合物,因此,梁平柚中的麻味物质可能与花椒麻味素并不是同一种物质。因此,可以大致推断出梁平柚中的麻味物质并不是酰胺类化合

物,可能是其他物质所引起的。花椒毒酚是一种呋喃香豆素,存在于多种中草药及芸香科植物中^[37]。结构式如图4所示。直接品尝花椒毒酚时,会有刺痛感,稍后舌表面会有辛辣感。在未干燥的梁平柚外果皮中检测出了花椒毒酚,梁平柚麻味可能与此有关,而并非是类似于花椒酰胺类物质等引起的。

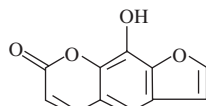


图4 花椒毒酚的结构式
Fig.4 Structure of xanthotoxol

4 结 论

根据GC-MS及RI的定性,在花椒中检测出6种酰胺类物质酰胺类化合物1、酰胺类化合物2、酰胺类化合物3、酰胺类化合物4、酰胺类化合物5及8-甲基-6-壬烯酰胺及胡椒酮,均未在梁平柚果肉和外果皮中检测出;梁平柚果肉和外果皮的成分在干燥前后有很大的差异,但未检测出酰胺类物质。即在同等检测条件下,梁平柚中并未检测出花椒中含有的酰胺类物质,也并未检测出其他酰胺类物质。因此,从本实验的数据结果推断出梁平柚中的麻味物质并不是酰胺类化合物,可能与其他物质有关。

参考文献:

- [1] 张军,陈雪,陶静静,等.梁平柚鼠李糖基转移酶基因(*Cm1*, *2RhaT*)的克隆与表达分析[J].农业生物技术学报,2013,21(5): 511-521.
- [2] 何天富.中国柚类栽培[M].北京:中国农业出版社,1999: 39-40.
- [3] 周婷,蒲彪,姜欢笑.花椒麻味物质的研究进展[J].食品工业科技,2014,35(10): 385-390.
- [4] MIZUTANI K, FUKUNAGA Y, TANAKA O, et al. Amides from Huajiao, pericarps of *Zanthoxylum bungeanum* Maxim.[J]. Chemical and Pharmaceutical Bulletin, 1988, 36(7): 2362-2365.
- [5] 刘雄.花椒风味物质的提取与分离技术的研究[D].重庆:西南大学,2003: 39-41.
- [6] 尹海昌,魏远隆,左海银,等. GC-MS结合保留指数分析南丰蜜桔挥发性成分[J].分析实验室,2012,31(11): 58-62.
- [7] SANTIUSTE J M, QUINTANILLA-LÓPEZ J E, BECERRA R, et al. On the influence of column temperature on the isothermal retention indices of structurally different solutes on a poly (dimethylsiloxane) capillary column[J]. Journal of Chromatography A, 2014, 1365: 204-211.
- [8] 杨婷旭,李静文,吴时敏,等.气相色谱保留指数及其在香味研究中的应用研究[J].食品科学,2009,30(15): 257-260.
- [9] BIANCHI F, CARERI M, MANGIA A, et al. Retention indices in the analysis of food aroma volatile compounds in temperature-programmed gas chromatography: database creation and evaluation of precision and robustness[J]. Journal of Separation Science, 2007, 30(4): 563-572.
- [10] HEMMATENEJAD B, JAVADNIA K, ELYASI M. Quantitative structure-retention relationship for the Kovats retention indices of a large set of terpenes: a combined data splitting-feature selection strategy[J]. Analytica Chimica Acta, 2007, 592(1): 72-81.
- [11] 宋莹莹.花椒贮藏过程中麻味物质含量降低机理的初步研究[D].重庆:西南大学,2014: 31.
- [12] MOHAMMAD H, JESSICA F, MARIA G B, et al. GC-MS analysis of the lipophilic principles of *Echinacea purpurea* and evaluation of cucumber mosaic cucumovirus (CMV) infection[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2002, 29: 1053-1060.
- [13] NADIN U, GERRIT S, WERNER B. Prediction of gas chromatographic retention indices as classifier in non-target analysis of environmental samples[J]. Journal of Chromatography A, 2013, 1285: 139-147.
- [14] JOHN W M, DANIEL J A, MCGUFFIN V L. Gas chromatographic retention index as a basis for predicting evaporation rates of complex mixtures[J]. Analytica Chimica Acta, 2014, 852: 257-266.
- [15] JORGE P, VÍCTOR F, ODALYS B. Volatile constituents of Cachucha peppers (*Capsicum chinense* Jacq.) grown in Cuba[J]. Food Chemistry, 2011, 125: 860-864.
- [16] 堵锡华,陈艳.修正的氢谱指数与白柠檬香气成分理化性质的定量关系[J].食品科学,2009,30(22): 301-304.
- [17] TOUSSAINT B, FRANÇOIS L, NATHALIE C, et al. Volatile composition of hybrids *Citrus* juices by headspace solid-phase micro extraction/gas chromatography/mass spectrometry[J]. Food Chemistry, 2009, 116: 382-390.
- [18] 杨彦松.砂糖橘精油化学组成及对指状青霉的抑菌活性[J].食品科学,2013,34(7): 125-128.
- [19] AKHGAR M R, RUSTAIYAN A, MASOUDI S, et al. Essential oils of *Ferula microcolea* (Boiss.) Boiss. and *Ferula hirtella* Boiss. from Iran[J]. Journal of Essential Oil Research, 2005, 17(3): 237-238.
- [20] 何朝飞,冉玥,曾林芳,等.柠檬果皮香气成分的GC-MS分析[J].食品科学,2013,34(6): 175-179.
- [21] CHEONG M W, CHONG Z S, LIU Shaoquan, et al. Characterisation of calamansi (*Citrus microcarpa*). Part I: volatiles, aromatic profiles and phenolic acids in the peel[J]. Food Chemistry, 2012, 134: 686-695.
- [22] 梁晟,李雅文,赵晨曦,等. GC-MS结合保留指数对中药挥发油的定性[J].分析测试学报,2008,27(1): 84-87.
- [23] HE Min, YAN Jun, CAO Dongsheng, et al. Identification of terpenoids from Ephedra combining with accurate mass and in-silico retention indices[J]. Talanta, 2013, 103: 116-122.
- [24] NGUYEN T L, TOMOKO S, HIROYUKI U, et al. Chemical and aroma profiles of yuzu (*Citrus junos*) peel oils of different cultivars[J]. Food Chemistry, 2009, 115: 1042-1047.
- [25] LIOLIOS C, LAOUER H, BOULAACHEB N, et al. Chemical composition and antimicrobial activity of the essential oil of Algerian *Phlomis bovei* De Noé subsp. *bovei*[J]. Molecules, 2007, 12: 772-781.
- [26] 刘朋,张莹,吕青涛,等.气-质联用结合保留指数分析厚朴挥发性成分[J].食品与药品,2011,13(1): 39-41.
- [27] STANISLAU B J, ARLETE M T, JOSÉ T F, et al. Analysis of the volatile compounds of Brazilian chilli peppers (*Capsicum* spp.) at two stages of maturity by solid phase micro-extraction and gas chromatography-mass spectrometry[J]. Food Research International, 2012, 48: 98-107.
- [28] CHEONG M W, LIU Shaoquan, ZHOU Weibiao, et al. Chemical composition and sensory profile of pomelo (*Citrus grandis* (L.) Osbeck) juice[J]. Food Chemistry, 2012, 135: 2505-2513.
- [29] ALESSANDRO C, ERIK D, ALAIN J, et al. Multidimensional gas chromatography hyphenated to mass spectrometry and olfactometry for the volatile analysis of citrus hybrid peel extract[J]. Journal of Chromatography A, 2014, 1373: 169-178.
- [30] YONATHAN A, GOKI M, HAJIME T, et al. Cultivation line and fruit ripening discriminations of Shikuwasha (*Citrus depressa* Hayata) peel oils using aroma compositional, electronic nose, and antioxidant analyses[J]. Food Research International, 2015, 67: 102-110.
- [31] 芦楠,聂聪,谢剑平,等.烟草挥发性成分的谱图检索结合保留指数和准确质量定性[J].烟草化学,2010(3): 26-31.
- [32] 杨帅,杨文文,胡金芳,等. GC-MS结合保留指数分析白花蛇舌草挥发性成分[J].中国实验方剂学杂志,2012,18(9): 93-95.
- [33] 秦庆芳,许蓉蓉,李勇文,等.大罗伞鲜品根、茎、叶挥发油成分的GC-MS分析[J].中国药房,2014,39(25): 3698-3770.
- [34] AH-YOUNG K O, MUSFIQUR R M D, ABDE A M, et al. Identification of volatile organic compounds generated from healthy and infected powdered chili using solvent-free solid injection coupled with GC/MS: application to adulteration[J]. Food Chemistry, 2014, 156: 326-332.
- [35] IN-KYUNG K, ABD E A M, HO-CHUL S, et al. Analysis of volatile compounds in fresh healthy and diseased peppers (*Capsicum annum* L.) using solvent free solid injection coupled with gas chromatography-flame ionization detector and confirmation with mass spectrometry[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2007, 45: 487-494.
- [36] GALOPIN C, FURRER S, GOEKE A. Pungent and tingling compounds in Asian cuisine[J]. ACS Symposium Series, 2004, 867: 139-152.
- [37] XIAO Chuan, SONG Zhiguang, LIU Zaiqun. Synthesis of methyl-substituted xanthotoxol to clarify prooxidant effect of methyl on radical-induced oxidation of DNA[J]. European Journal of Medicinal Chemistry, 2010, 45(6): 2559-2566.