

顶空-气相色谱-质谱联用分析金耳环不同部位的挥发性成分

李耀利¹, 胡海波², 罗世恒¹, 蔡少青¹

1. 北京大学药学院, 北京 100191

2. 赣南医学院药学院, 江西 赣州 341000

摘要: **目的** 分析细辛代用品金耳环 *Asarum insignae* 中的挥发性成分, 比较根、根茎、叶和花中所含挥发性成分的差异。**方法** 采用顶空-气相色谱-质谱 (HS-GC-MS) 联用技术分析金耳环中挥发性成分, 经面积归一化法计算成分的相对含量。**结果** 金耳环根、根茎、叶和花中初步鉴定出 58 种挥发性成分, 其中 4 个部位中共有成分 27 个, 含量最高的均是反式- β -金合欢烯、黄樟醚和细辛素等。4 个部位化学成分有一定的差异, 有毒成分黄樟醚在根茎、叶和花中的含量较高, 分别是 34%、22% 和 21%; 尤其是根茎中黄樟醚的含量是根中含量 (12%) 的 2 倍以上, 使用时需要注意。**结论** HS-GC-MS 联用技术可以快速和简便地分析金耳环挥发性成分, 可为金耳环进一步开发利用、质量评价等提供新的技术方法。

关键词: 金耳环; 挥发性成分; 顶空; 气相色谱-质谱联用; 黄樟醚; 反式- β -金合欢烯; 细辛素

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2018)17-4003-06

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2018.17.006

Analysis on volatile components in different parts of *Asarum insignae* by HS-GC-MS

LI Yao-li¹, HU Hai-bo², LUO Shi-heng¹, CAI Shao-qing¹

1. School of Pharmaceutical Sciences, Peking University, Beijing 100191, China

2. School of Pharmacy, Gannan Medical University, Ganzhou 341000, China

Abstract: Objective To perform qualitative and quantitative analysis on the volatile components in roots, rhizomes, leaves, and flowers of *Asari Radix et Rhizoma* derived from *Asarum insignae*. **Methods** The volatile components were analyzed by HS-GC-MS, and the relative percentage content of each component was calculated with peak area normalization method. **Results** There were 58 components separated from four parts of *A. insignae*, including 27 common components in different parts. The principal constituents was *trans*- β -farnesene, safrole, and asaricin. Their contents were different in four parts. Especially the contents of safrole in rhizomes, leaves, and flowers were up to 34%, 22%, and 21%; The safrole in rhizomes was over twice higher than that in roots (12%). Because safrole was extremely poisonous, the rhizomes, leaves, and flowers should be used carefully. **Conclusion** The volatile components in *A. insignae* can be detected by HS-GC-MS simply and quickly. The research can be helpful for development and quality evaluation of *A. insignae*.

Key words: *Asarum insignae* Diels; volatile components; headspace; gas-chromatography-mass spectrum; safrole; *trans*- β -farnesene; asaricin

金耳环 *Asarum insignae* Diels 为马兜铃科细辛属植物, 主产于广西、广东及江西等地, 全草尤其是根因挥发油含量大而具有浓烈的麻辣味。根据文献记载^[1]和笔者实际调查^[2]显示, 金耳环全草或地下部分在产地被当做细辛使用, 称“一块瓦”“四块瓦”或“土细辛”, 是广西省细辛的代用品之一。细辛属植物含有挥发油, 甲基丁香酚 (methyleugenol)、黄樟醚 (safrole)、3,5-二甲氧基甲苯 (3,5-dimethoxy-

toluene) 等是挥发油中的镇痛有效成分, α -蒎烯 (α -pinene)、 β -蒎烯 (β -pinene)、榄香素 (elemicin) 等是抗炎有效成分。黄樟醚也是毒性物质, 可以使动物呼吸中枢麻痹, 同时还有致癌性等^[3-8]。

田珍等^[9]使用气相色谱-质谱 (GC-MS) 联用的方法首次分析了金耳环挥发油的成分, 结果显示金耳环中主要的挥发性成分有反式- β -金合欢烯 (*trans*- β -farnesene)、细辛素 (asaricin)、黄樟醚及 β -

收稿日期: 2017-12-18

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目 (81403096)

作者简介: 李耀利, 女, 博士, 讲师, 研究方向为生药鉴定及质量控制。E-mail: liyaoli123456@163.com

蒎烯等。徐植灵等^[10]研究显示金耳环的挥发油提取得率为0.5%，并鉴定了其中的11种挥发性成分。王桂青等^[11]将金耳环进行水蒸气蒸馏得到其精油，并用柱色谱分离出4个部分，并对每个部分药理作用进行了研究，从金耳环精油和2个部分中共鉴定出28个成分。以上均是对金耳环全草经水蒸气蒸馏法得到的挥发油进行的研究。本研究首次利用顶空法(HS)与气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术，直接对金耳环根、根茎、叶和花4个药用部位粉末中的挥发性成分进行分析，共鉴定出58种挥发性成分，其中4个部位化学成分尤其是有毒成分有一定的差异，为金耳环进一步合理利用、质量评价等提供一定的理论依据。

1 仪器与材料

Shimadzu QP-2010 Ultra GC-MS 联用仪(日本 Shimadzu 公司，配备有 AOC-5000 自动进样器)；CP9205(美国安捷伦公司，DB-WAXms, 30 m×0.25 mm，涂层厚度 0.25 μm)毛细管柱；2.5 mL 顶空针(德国 Hamilton 公司)；10 mL 顶空瓶(日本 GL Science 公司，配备有硅酮/PTFE 隔垫和磁性瓶盖)；XS205 dual range 十万分之一电子天平(瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司)；高速万能粉碎机(天津市泰斯特仪器有限公司)。

对照品甲基丁香酚(methyleugenol, CAS 号 93-15-2, 批号 11642-200301, 质量分数>98%)、乙酸龙脑酯(bornyl acetate, CAS 号 76-49-3, 批号 110759-201105, 质量分数>95%)、百秋李醇(patchouli alcohol, CAS 号 5986-55-0, 批号 110772-201407, 质量分数>99.9%)购自中国食品药品检定研究院；3,4,5-三甲氧基甲苯(3,4,5-trimethoxytoluene, CAS 号 6443-69-2, 批号 A230125, 质量分数>98%)和反式-橙花叔醇(trans-nerolidol, CAS 号 40716-66-3, 批号 AO7R23173, 质量分数>95%)购自成都埃法生物科技有限公司；β-蒎烯(β-pinene, CAS 号 127-91-3, 批号 C10028483, 质量分数>95%)购自上海麦克林公司；4-烯丙基-2,6-二甲氧基苯酚(methoxyeugenol, CAS 号 6627-88-9, 批号 10194298, 质量分数≥98%)购自上海 Alfa Aesar 公司；C₇~C₃₀正构烷烃混标(批号 XA17133V)购自西格玛公司；正己烷(分析纯，北京化工厂，批号 20140623)。

金耳环药材购买于广西省桂林市六合路药材市场，经北京大学医学部李耀利博士鉴定为马兜铃科

细辛属植物金耳环 *Asarum insigne* Diels 的干燥全草(样品编号 7640，包括根、根茎、花和叶4部分)，凭证标本保存于北京大学药学院生药标本室。

2 方法

2.1 GC-MS 分析条件

2.1.1 GC 条件 载气为高纯氦气(>99.999%)，体积流量为 1.2 mL/min。进样口温度 230 °C，分流比 50:1，升温程序：以 5 °C/min 由 50 °C 升到 120 °C，保持 5 min，以 5 °C/min 升到 150 °C，保持 3 min，以 5 °C/min 升到 190 °C，再以 10 °C/min 升到 230 °C，保持 10 min。

2.1.2 MS 条件 离子源为 EI 源，离子源温度 200 °C；接口温度 230 °C。溶剂切割时间 0.5 min。扫描方式为 Scan 模式，相对分子质量扫描范围 *m/z* 35~500，扫描速率 0.30 s/scan。离子化能量 70 eV。

2.2 金耳环药材粉末样品的制备

取金耳环药材手工分成根、根茎、叶和花4个部分。各取适量放入粉碎机粉碎，过40目筛，混匀。

2.3 HS 方法

精密称取 50 mg 金耳环粉末样品置于 10 mL 顶空瓶中，在 110 °C 下加热 20 min，振荡器转速 250 r/min，顶空进样体积 250 μL，进样针温度 120 °C，针清洗时间 10 min。

2.4 挥发性成分分析

使用岛津气质工作站(GCMS solution Version 2.70)对以上条件得到的 GC-MS 数据进行解析。积分参数中斜率设置为 200，其余均为默认值。采用峰面积归一化法分析，得出各化学成分在挥发性组分中的相对含量。金耳环成分按如下方法进行鉴定：所得金耳环成分质谱裂解图与 NIST11 和 NIST11s 质谱裂解库以及文献中的质谱数据进行比对；通过正构烷烃混标(C₇~C₃₀)利用工作站计算各化合物的保留指数(RI)，并与美国国家标准局建立的 NIST Chemistry WebBook 在线查询系统中的文献值和其他文献值进行对照；甲基丁香酚、乙酸龙脑酯、百秋李醇、3,4,5-三甲氧基甲苯、反式-橙花叔醇、β-蒎烯和 4-烯丙基-2,6-二甲氧基苯酚通过对照品进行确定。

3 结果

依照上述条件对金耳环不同部位的挥发性成分进行分析，得出的总离子流图见图1。经质谱解析，金耳环4个药用部位中共分离鉴定出58个挥发性成分(表1)，它们的峰面积之和占总峰面积的98%以

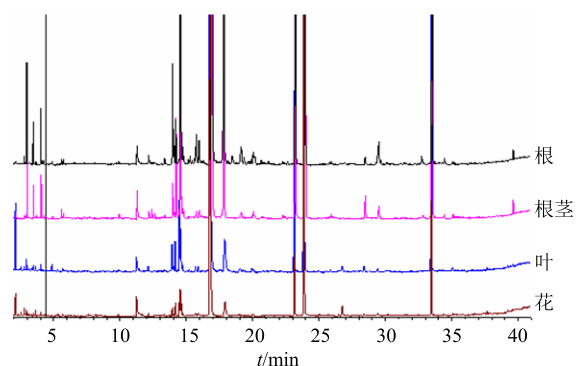


图1 HS-GC-MS 分析金耳环不同部位粉末化学成分总离子流图

Fig. 1 Total ion chromatogram of volatile constituents in different parts of *A. insigne*

上,可以反映金耳环样品中挥发性成分的总体特征。

从金耳环4个部位中共鉴定出58个成分,其中根中鉴定出47个挥发性成分,根茎中鉴定出42个挥发性成分,叶中鉴定出36个成分,花中鉴定出34个成分,4个部位中共有成分27个。4个部位中相对含量较高的均依次为反式- β -金合欢烯、黄樟醚、细辛素(asaricin)、3,5-二甲氧基甲苯。根中反式- β -金合欢烯的相对含量达到了65%,根茎中相对含量最低为50%,叶和花中均为61%。根茎、叶和花中黄樟醚的相对含量分别是34%、22%和21%,根中其相对含量为12%,根茎中黄樟醚的相对含量是根的2倍以上。细辛素在根、根茎、叶和花中的相对含量分别是6.7%、7.7%、5.0%和5.9%; 3,5-

表1 金耳环不同部位中的挥发性成分及相对含量

Table 1 Volatile constituents in different parts of *A. insigne* and their relative percentage contents

编号	t_R /min	化合物	CAS 号	鉴别方法	RI		相对含量/% ($n=2$)			
					RI ¹	RI ² 参考值	根	根茎	叶	花
1,2	1.689	acetone/2-methylpropanal	67-64-1/78-84-2	MS、RI	808	808 ^[12] /812 ^[13]	0.02	0.03	0.41	0.45
3	2.129	3-methylbutanal	590-86-3	MS、RI	915	915 ^[12]	0.01	0.02	0.61	0.52
4	2.511	2,3-butanedione	431-03-8	MS、RI	969	982 ^[14]	—	—	0.03	0.06
5	2.545	pentanal	110-62-3	MS、RI	975	964 ^[12]	—	—	0.01	0.04
6	2.784	methylisocyanide	593-75-9	MS	1 006		0.03	0.02	0.04	0.13
7	2.970	α -pinene	7785-70-8	MS、RI	1 016	1 012 ^[15]	0.26	0.24	0.08	0.09
8	3.162	2-butenal	4170-30-3	MS、RI	1 037	1 032 ^[16]	—	—	0.01	0.05
9	3.327	2,3-pentanedione	600-14-6	MS、RI	1 052	1 050 ^[17]	—	—	0.02	0.03
10	3.453	camphene	79-92-5	MS、RI	1 059	1 058 ^[16]	0.13	0.11	0.05	0.06
11	3.660	hexanal	66-25-1	MS、RI	1 077	1 077 ^[18]	0.01	0.01	0.03	0.11
12	4.028	β -pinene	127-91-3	MS、RI、REF	1 105	1 097 ^[15]	0.20	0.17	0.06	0.07
13	4.228	sabinene	3387-41-5	MS、RI	1 105	1 108 ^[19]	0.02	0.01	—	—
14	4.952	β -myrcene	123-35-3	MS、RI	1 163	1 153 ^[19]	—	0.01	—	—
15	5.585	limonene	138-86-3	MS、RI	1 199	1 201 ^[20]	0.02	0.05	—	—
16	5.723	eucalyptol	470-82-6	MS、RI	1 206	1 200 ^[17]	0.02	0.04	0.04	0.03
17	7.326	terpinolene	586-62-9	MS、RI	1 282	1 282 ^[21]	—	0.01	—	—
18	8.456	sulcatone	110-93-0	MS、RI	1 333	1 336 ^[22]	—	—	0.02	0.02
19	9.925	methyl 2-hydroxy-3-methyl butanoate	17417-00-4	MS、RI	1 393	1 383 ^[23]	0.01	0.03	0.02	0.06
20	11.281	acetic acid	64-19-7	MS、RI	1 452	1 446 ^[22]	0.16	0.22	0.30	0.90
21	12.169	copaene	3856-25-5	MS、RI	1 489	1 485 ^[24]	0.07	0.06	0.09	0.10
22	13.963	(-)-aristolene	6831-16-9	MS	1 552		0.72	0.25	0.45	0.31
23	14.075	isocaryophyllene	118-65-0	MS、RI	1 567	1 573 ^[25]	0.14	0.06	0.09	0.02
24	14.209	bornyl acetate	76-49-3	MS、RI、REF	1 575	1 574 ^[26]	0.34	0.71	0.45	0.47
25	14.417	α -bergamotene	17699-05-7	MS	1 582		0.05	0.06	0.03	—
26	14.533	calarene	17334-55-3	MS、RI	1 588	1 591 ^[27]	2.84	0.84	1.56	1.04
27	14.642	caryophyllene	87-44-5	MS、RI	1 593	1 586 ^[24]	—	0.14	0.78	0.91

续表 1

编号	t_R /min	化合物	CAS 号	鉴别方法	RI		相对含量% ($n=2$)			
					RI ¹	RI ² 参考值	根	根茎	叶	花
28	14.749	terpinen-4-ol	562-74-3	MS、RI	1 595	1 589 ^[19]	0.12	0.08	0.12	0.08
29	15.279	<i>cis</i> -thujopsene	470-40-6	MS	1 613		0.06	0.01	—	—
30	15.446	<i>trans</i> - <i>p</i> -mentha-2,8-diene-1-ol	7212-40-0	MS	1 618		0.02	0.01	—	—
31	15.954	α -bulnesene	3691-11-0	MS	1 633		0.25	0.08	0.13	0.11
32	16.930	<i>trans</i> - β -farnesene	18794-84-8	MS	1 662		65.64	50.02	60.96	61.48
33	17.810	borneol	507-70-0	MS、RI	1 689	1 692 ^[26]	2.38	1.03	1.43	1.37
34	18.441	viridiflorene	21747-46-6	MS、RI	1 707	1 697 ^[27]	0.10	—	—	—
35	19.137	β -himachalene	1461-03-6	MS	1 725		0.28	0.09	—	—
36	19.170	(<i>Z,E</i>)- α -farnesene	26560-14-5	MS、RI	1 725	1 720 ^[19]	—	0.09	—	—
37	19.347	<i>trans</i> -carveylacetate	1134-95-8	MS	1 730		0.06	—	—	—
38	19.700	<i>trans</i> -piperitol	16721-39-4	MS、RI	1 740	1 743 ^[26]	0.02	—	—	—
39	20.037	α -farnesene	502-61-4	MS、RI	1 749	1 744 ^[24]	0.12	0.08	0.08	0.05
40	20.136	δ -cadinene	483-76-1	MS、RI	1 751	1 738 ^[19]	0.11	0.04	0.06	0.08
41	20.635	β -sesquiphellandrene	20307-83-9	MS	1 764		0.04	0.01	—	—
42	20.855	<i>cis</i> - α -bisabolene	29837-07-8	MS	1 769		0.02	—	—	—
43	22.643	isopiperitenon	529-01-1	MS	1 820		0.02	—	—	—
44	23.199	3,5-dimethoxytoluene	4179-19-5	MS、RI	1 838	1 838 ^[28]	4.44	2.45	3.79	3.04
45	23.913	safrrole	94-59-7	MS、RI	1 862	1 863 ^[29]	12.37	34.31	22.25	21.37
46	28.472	methyleugenol	93-15-2	MS、REF	2 002		0.08	0.21	0.08	0.09
47	29.495	<i>trans</i> -nerolidol	40716-66-3	MS、REF	2 035		0.24	0.13	0.07	0.01
48	29.631	3,4,5-trimethoxytoluene	6443-69-2	MS、REF	2 039		0.04	—	—	—
49	31.442	7- <i>epi</i> - <i>cis</i> -sesquisabinenehydrate	2638-20-2	MS	2 097		0.01	—	—	—
50	32.736	patchouli alcohol	5986-55-0	MS、REF	2 147		0.07	—	—	—
51	32.808	eugenol	97-53-0	MS、RI	2 150	2 143 ^[30]	—	0.03	—	—
52	33.519	asarisin	18607-93-7	MS	2 178		6.72	7.70	5.01	5.93
53	34.085	α -bisabolol	515-69-5	MS	2 200		0.02	—	—	—
54	34.442	elemicin/unknown	487-11-6	MS、RI	2 216	2 215 ^[31]	0.04	0.03	—	—
55	35.090	myristicin	607-91-0	MS、RI	2 245	2 252 ^[32]	0.02	—	—	—
56	35.110	pyranone	28564-83-2	MS、RI	2 246	2 225 ^[33]	—	0.03	0.07	0.11
57	35.251	farnesylacetate	4128-17-0	MS	2 252		0.01	—	—	—
58	39.631	methoxyeugenol	6627-88-9	MS、REF	2 525		0.06	0.08	0.05	—
合计							98.40	99.52	99.21	99.10

MS-与标准图谱对照 RI-指保留指数对照 REF-通过对照品确认 ¹ 为根据正构烷烃 (C₇~C₃₀) 标准品所测定的实际保留指数 ² 为文献数据
“—”表示未检测到

MS-identification by comparison with mass spectrum stored in NIST library RI-identification by comparison of retention index REF-identification by comparison with retention time of authentic reference compounds ¹ data determined using *n*-paraffins C₇-C₃₀ as external references ² data from literatures “—” not detected

二甲氧基甲苯相对含量分别为 4.4%、2.5%、3.8% 和 3.0%。共有成分中相对含量较高的还有龙脑 (borneol)、白菖烯 (calarene)、马兜铃烯 [(-)-aristolene] 等。

金耳环 (编号 7640) 不同部位中的挥发性成分的组成和相对含量存在一定的差异。3,4,5-三甲氧基甲苯、百秋李醇、红没药醇 (α -bisabolol)、反式-薄荷醇 (*trans*-piperitol)、顺式- α -甜没药醇

(*cis*- α -bisabolene) 和肉豆蔻醚 (myristicin) 等成分只在根中检测到, (*Z,E*)- α -farnesene、丁香酚 (eugenol) 等只在根茎中检测到, 而 2,3-butanedione、pentanal、sulcatone 和 2,3-pentanedione 等只在叶和花中检测到。龙脑和马兜铃烯在根中的相对含量最高, 乙酸龙脑酯和甲基丁香酚等的相对含量在根茎中最高, 地下部分 (根和根茎) 中 α -蒎烯、 β -pinene、蒎烯 (camphene) 和反式-橙花叔醇等的相对含量大于地上部分叶和花中的相对含量。

4 讨论

4.1 方法比较

4.1.1 HS 条件优化 对于粉末药材来说, 顶空-固相微萃取 (HS-SPME) 方法易使柱子过载, 峰形不好, 还会出现分流比设置过大的问题, 所以本研究使用 HS 方法。本研究中对顶空加热时间 (10、20、30、40 min)、平衡温度 (60、70、80、90、100、110、120、130 $^{\circ}\text{C}$)、震荡速度 (500、250 r/min) 等进行了考察, 最终选择了“2.3”项下的方法。

4.1.2 与文献方法比较 田珍等^[9]和徐植灵等^[10]的研究显示金耳环经水蒸气蒸馏法得到的挥发油中含量最高的前 3 种成分为反式- β -金合欢烯、黄樟醚和细辛素, 与本研究结果一致。但本研究检测到更多的化学成分, 经鉴定得到 58 个挥发性成分 (峰面积占 98% 以上)。水蒸气蒸馏法提取挥发油成分并进行研究, 耗时长, 操作繁琐, 而且可能会损失一些低相对分子质量的萜类和酯类等易挥发性的化合物。采用药材粉末直接进行 HS 进样分析的方法, 药材用量少, 样品制备无需溶剂, 快速简单, 尤其适用于分析在水蒸气蒸馏中易损失或变性的成分。另外, HS 方法较水蒸气蒸馏方法还具有减少基质干扰, 重复性一般较好, 避免高沸点组分不易气化而污染色谱系统等的优点。

4.1.3 定性分析方法 通过正构烷烃混标 ($\text{C}_7 \sim \text{C}_{30}$) 计算各成分的 RI 值, 与 NIST Chemistry WebBook 系统中相同色谱条件下的 RI 值及文献值进行对照后对各化合物定性, 较工作站比对结果具更高的可信度。

4.2 药用部位现状和问题

据《中国药典》2015 年版收载, 细辛的药用部位为干燥地下部分。在实际调查中发现, 金耳环作为细辛的地方品种之一, 多以全草出售。本研究结果显示金耳环根茎中含有更多的毒性成分黄樟醚, 是根中含量的 2 倍以上; 同时金耳环的叶和花中也含

有相对根更高的黄樟醚。近年来发现黄樟醚可导致肝癌, 还可引起大鼠肝损伤, 另外还致突变等^[3-8], 提示在使用根茎和地上部分叶和花时需要注意。

本实验采用 HS-GC-MS 联用技术首次对金耳环根、根茎、叶和花 4 个药用部位挥发性成分进行了分析, 研究表明 4 个部位的主要成分类似, 但含量存在一定的差异。本研究为金耳环进一步开发利用、安全性评价、质量控制和药理活性研究等提供了新技术方法。

志谢: 刘广学、陶海燕、尚明英和徐凤等老师在实验过程中提供帮助。

参考文献

- [1] 吴征镒. 新华本草纲要 [M]. 上海: 上海科技出版社, 1988.
- [2] 李耀利, 俞捷, 曹晨, 等. 细辛类药材原植物资源和市场品种调查 [J]. 中国中药杂志, 2010, 35(24): 3237-3241.
- [3] Tan D, Reiter R J, Chen L D, *et al.* Both physiological and pharmacological levels of melatonin reduce DNA adduct formation induced by the carcinogen safrole [J]. *Carcinogenesis*, 1994, 15(2): 215-218.
- [4] Jin M, Kijima A, Suzuki Y, *et al.* Comprehensive toxicity study of safrole using a medium-term animal model with gpt delta rats [J]. *Toxicology*, 2011, 290(2/3): 312-321.
- [5] 高学敏, 宋树立. 细辛的临床应用和毒性反应 [J]. 中医杂志, 1993, 34(8): 455.
- [6] Kashyap A, Anand K P, Kashyap S. Paan chewing as a risk factor for hepatocellular carcinoma [J]. *Lancet*, 2008, 372(9645): 1218.
- [7] Feng M Y, Rao R. New insights into store-independent Ca^{2+} entry: Secretory pathway calcium ATPase 2 in normal physiology and cancer [J]. *Inter J Oral Sci*, 2013, 5(2): 71-74.
- [8] Jukes T H. Food additives: Current concepts in nutrition [J]. *N Engl J Med*, 1977, 297(8): 427-430.
- [9] 田珍, 楼之岑. 国产细辛属植物中挥发油的成分鉴定 III. 金耳环细辛的挥发油 [J]. 药物分析杂志, 1981, 1(6): 327-329.
- [10] 徐植灵, 潘炯光, 朱启聪, 等. 中国细辛属植物挥发油的气相色谱-质谱分析 (第三报) [J]. 中药通报, 1986, 11(1): 46-49.
- [11] 王桂青, 成桂仁. 金耳环精油镇痛成分的研究 [J]. 广西植物, 1987, 7(2): 181-184.
- [12] Radovic B S, Careri M, Mangia A, *et al.* Contribution of dynamic headspace GC-MS analysis of aroma

- compounds to authenticity testing of honey [J]. *Food Chem*, 2001, 72(4): 511-520.
- [13] 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]. *J Sep Sci*, 2007, 30(4): 563-572.
- [14] Prost C, Serot T, Demaimay M. Identification of the most potent odorants in wild and farmed cooked turbot (*Scophthalmus maximus* L.) [J]. *J Agric Food Chem*, 1998, 46(8): 3214-3219.
- [15] Palá-Paúl J, Pérez-Alonso M J, Velasco-Negueruela A, *et al.* Essential oil composition of the different parts of *Eryngium bourgatii* Gouan from Spain [J]. *J Chromatogr A*, 2005, 1074(1/2): 235-239.
- [16] Beck J J, Higbee B S, Merrill G B, *et al.* Comparison of volatile emissions from undamaged and mechanically damaged almonds [J]. *J Sci Food Agric*, 2008, 88(8): 1363-1368.
- [17] Hallier A, Prost C, Serot T. Influence in rearing conditions on the volatile compounds of cooked fillets of *Silurus glanis* (European catfish) [J]. *J Agric Food Chem*, 2005, 53(18): 7204-7211.
- [18] Sérot T, Regost C, Arzel J. Identification of odour-active compounds in muscle of brown trout (*Salmo trutta*) as affected by dietary lipid sources [J]. *J Sci Food Agric*, 2002, 82(6): 636-643.
- [19] Zheng C H, Kim K H, Kim T. H, *et al.* Analysis and characterization of aroma-active compounds of *Schizandra chinensis* (omija) leaves [J]. *J Sci Food Agric*, 2005, 85(1): 161-166.
- [20] Pennarun A L, Prost C, Demaimay M. Identification and origin of the character-impact compounds of raw oyster *Crassostrea gigas* [J]. *J Sci Food Agric*, 2002, 82(14): 1652-1660.
- [21] Miyazaki T, Plotto A, Goodner K, *et al.* Distribution of aroma volatile compounds in tangerine hybrids and proposed inheritance [J]. *J Sci Food Agric*, 2011, 91(3): 449-460.
- [22] Guillot S, Peytavi L, Bureau S, *et al.* Aroma characterization of various apricot varieties using headspace-solid phase microextraction combined with gas chromatography-mass spectrometry and gas chromatography-olfactometry [J]. *Food Chem*, 2006, 96(1): 147-155.
- [23] Boulanger R, Crouzet J. Free and bound flavour components of Amazonian fruits: 3-glycosidically bound components of cupuacu [J]. *Food Chem*, 2000, 70(4): 463-470.
- [24] Cai J B, Lin P, Zhu X L, *et al.* Comparative analysis of clary sage (*S. sclarea* L.) oil volatiles by GC-FTIR and GC-MS [J]. *Food Chem*, 2006, 99(2): 401-407.
- [25] Shiratsuchi H, Shimoda M, Minegishi Y, *et al.* Isolation and identification of volatile flavor compounds in nonfermented coarse-cut sausage. Flavor as a quality factor of nonfermented sausage. 1 [J]. *J Agric Food Chem*, 1993, 41(4): 647-652.
- [26] Lee S J, Umamo K, Shibamoto T, *et al.* Identification of volatile components in basil (*Ocimum basilicum* L.) and thyme leaves (*Thymus vulgaris* L.) and their antioxidant properties [J]. *Food Chem*, 2005, 91(1): 131-137.
- [27] Pala-Paul J, Copeland L M, Brophy J J, *et al.* Essential oil composition of two variants of *Prostanthera lasianthos* Labill. from Australia [J]. *Biochem Syst Ecol*, 2006, 34(1): 48-55.
- [28] Lee K G, Lee S E, Takeoka G R, *et al.* Antioxidant activity and characterization of volatile constituents of beechwood creosote [J]. *J Sci Food Agric*, 2005, 85(9): 1580-1586.
- [29] 赵玉平, 李记明, 徐 岩, 等. 张裕 XO 白兰地挥发性成分的初步研究 [J]. 食品与发酵工业, 2007, 33(10): 143-147.
- [30] Boulanger R, Crouzet J. Identification of the aroma components of acerola (*Malpighia glabra* L.): Free and bound flavor compounds [J]. *Food Chem*, 2001, 74(2): 209-216.
- [31] Möllenbeck S, König T, Schreier P, *et al.* Chemical composition and analyses of enantiomers of essential oils from Madagascar [J]. *Flavour Fragr J*, 1997, 12(2): 63-69.
- [32] 李文采, 刘英丽, 张慧娟, 等. HS-SPME-GC/MS 分析两种萨拉米香肠中挥发性化合物 [J]. 食品工业科技, 2015, 36(7): 295-303.
- [33] 段 艳, 郑福平, 杨梦云, 等. ASE-SAFE/GC-MS/GC-O 法分析德州扒鸡风味化合物 [J]. 中国食品学报, 2014, 14(4): 222-230.