

HS-SPME-GC-MS 结合自动解卷积技术分析 阿胶中的挥发性成分

Analysis of volatile compounds from *Colla Corii Asini*

by HS-SPME-GC-MS combined with AMDIS

张鹏云^{1,2} 李 蓉¹ 龙春霞² 林淑绵¹ 张 峰³

ZHANG Peng-yun^{1,2} LI Rong¹ LONG Chun-xia² LIN Shu-mian¹ ZHANG Feng³

(1. 中山出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 广东 中山 528400; 2. 广东药科大学公共卫生学院,
广东 中山 528458; 3. 中国检验检疫科学研究院食品安全研究所, 北京 100176)

(1. *Inspection and Quarantine Technology Center, Zhongshan Entry-Exit Inspection and
Quarantine Bureau, Zhongshan, Guangdong 528400, China*; 2. *School of Public Health,
Guangdong Pharmaceutical University, Zhongshan, Guangdong 528458, China*;

3. *Institute of Food Safety, Chinese Academy of Inspection and Quarantine, Beijing 100176, China*)

摘要:建立了顶空固相微萃取—气相色谱—质谱(headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry, HS-SPME-GC-MS)结合自动解卷积技术分析阿胶中挥发性物质的分析方法。以总峰面积和总出峰数为考察指标,通过单因素和正交试验对萃取条件进行优化,以期得到 HS-SPME-GC-MS 分析阿胶挥发性物质的较优条件。结果显示,萃取温度对总出峰数和总峰面积的影响较大,所得优化萃取条件为样品量 5 g、50/30 μm DVB/CAR/PDMS 萃取头、萃取温度 70 $^{\circ}\text{C}$ 、平衡时间 10 min、萃取时间 50 min、解吸时间 5 min。该条件下,鉴定出阿胶挥发性成分 41 种,分别为吡嗪类 10 种、醛类 8 种、酯类 5 种、酮类 6 种、13 种其他类化合物,其中相对含量较高的为吡嗪类 48.95% 和醛类 26.37%。挥发性成分绝对峰面积的相对标准偏差的平均值为 6.25%,该方法重复性较好。

关键词:顶空固相微萃取;气相色谱—质谱;阿胶;挥发性成分

Abstract: A method for the determination of volatile compounds from *Colla Corii Asini* by headspace solid-phase microextraction (HS-SPME) coupled with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) combined with AMDIS was established. The total peak area and number of peaks of the volatile compounds were

used as indices to optimize the different extraction conditions by single factor and orthogonal test. The results showed that the influence of extraction temperature was larger. The better extraction conditions were: the sample amount of 5 g, equilibration time 10 min, extracted for 50 min at 70 $^{\circ}\text{C}$ by 50/30 μm DVB/CAR/PDMS fiber and then desorbed 5 min. Under these conditions, 41 species of volatile components from *Colla Corii Asini* were identified, including 10 pyrazines, 8 aldehydes, 5 esters, 6 ketones and 13 others. Among of these, the higher relative contents were pyrazines and aldehydes, accounting for 48.95% and 26.37% of the total components, respectively. The average RSD of the peak area of volatile compounds was 6.25%, which showed that the repeatability of the method was well. This method provides a theoretical basis for the quality control and product research and development of *Colla Corii Asini*.

Keywords: headspace solid-phase microextraction (HS-SPME); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); *Colla Corii Asini*; volatile compounds

阿胶(*Colla Corii Asini*)是一种名贵的中药材,又名驴皮胶、盆覆胶,由马科动物驴(*Equus asinus* L.)的干燥皮或鲜皮经煎煮、浓缩而制成^[1]。阿胶被称为补血圣药,药食两用,在临床上可用于治疗妊娠胎漏、劳嗽咯血、肺燥咳嗽、便血崩漏等疾病^[2]。药理研究表明,阿胶具有增加白细胞^[3]、补血造血^[4]、抗衰老^[5]等作用。而阿胶在提取过程中驴皮中的胶原蛋白不断水解,水解程度不同,提取物的粗糙感、杂质含量、储存时间、碱性挥发性物质的挥发程度也不同,就会产生不同质量的阿胶产品^[6]。此

基金项目:国家重点研发计划项目(编号:2017YFF0211000)

作者简介:张鹏云,女,广东药科大学在读硕士研究生。

通信作者:李蓉(1969—),女,中山出入境检验检疫局研究员,学士。E-mail: liron828@126.com

收稿日期:2018-11-08

外阿胶带有浓重的腥气,气味并不能被大多数人接受,但是根据其腥气的化学组成进行针对性调控,可以改善阿胶的风味^[7]。因此,研究阿胶的挥发性成分不但有助于理解阿胶的药物作用机制,还可以用来判断其质量,改善其风味,对阿胶产品的研发与发展有重要的指导意义。

近年来,中国已有学者对阿胶香气成分有所研究,如毛跟年等^[8]对阿胶腥味物质进行了分析,鉴定出 23 种物质;王进等^[9]分析了 3 个品牌阿胶挥发性成分,共鉴定出 49 种成分,并利用气相色谱—嗅闻技术鉴定出 14 种活性香气成分;余远斌等^[10]比较了 5 个品牌阿胶香气成分的特征与差异,并鉴定出 65 种化合物,但上述挥发性成分是由蒸馏法或同时蒸馏萃取法制得,操作复杂并使用大量溶剂。虽然肖作兵等^[11]曾利用顶空—固相微萃取法提取了 9 种阿胶挥发性物质,但是未分析不同因素对阿胶挥发性成分萃取效果的影响,且在定性过程中只运用了谱库对照。而阿胶挥发性成分复杂,色谱分离能力又有限,一些极性相似的组分色谱峰会重叠,仅根据谱库检索来确认化合物,会使定性结果不准确^[12]。

本研究拟采用顶空—固相微萃取法(head space-solid phase micro-extraction, HS-SPME)提取阿胶挥发性成分,利用单因素和正交试验研究样品量、萃取温度、萃取时间、平衡时间、解吸时间对萃取效果的影响,并确定 HS-SPME-GC-MS 分析阿胶挥发性物质的较优条件。再利用自动质谱退卷积定性系统(AMDIS)对挥发性成分总离子流图进行解卷积处理,提取未知组分更“纯净”的质谱图,之后通过谱库检索匹配,结合保留指数(Retention index, RI)来定性^[13-14],使定性结果的准确度进一步提高。旨在为阿胶挥发性成分的提取与鉴定提供参考方法,为阿胶的鉴别与品质评价提供技术保障。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

东阿阿胶块(批号:1605003):山东东阿阿胶,常温储存;

正构烷烃混合标准品(C₇~C₄₀):美国 O2Si 公司。

1.2 仪器与设备

气相色谱—三重四级杆串联质谱仪(GC-MS/MS):TSQ 8000 型,配电子电离源及 Xcalibur 数据处理系统、TRIPLUS RSH 自动进样器,美国 Thermo Fisher 公司;

50/30 μm DVB/CAR/PDMS 固相微萃取头:美国 Supelco 公司;

2014 NIST 2.2 标准质谱库:美国国家标准与技术研究所。

1.3 试验方法

1.3.1 顶空固相微萃取法 先将阿胶块粉碎,然后准确称取一定量阿胶粉未置于 20 mL 顶空瓶中(配有聚四氟乙烯垫的螺纹密封盖),自动进样器将顶空瓶放在具有一

定温度的孵化炉中平衡数分钟后,将已老化的 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 固相微萃取头迅速插入样品瓶顶空部分进行热吸附,然后将萃取头插入气相色谱进样口,在 250 °C 条件下进行解吸,最后进入 GC-MS/MS 系统进行分离检测。

1.3.2 萃取条件的优化 在预试验基础上,选取挥发性物质的总峰面积和峰数目为考察指标,研究不同因素对阿胶挥发性物质萃取效果的影响。

(1) 样品量:采用 50/30 μm DVB/CAR/PDMS 萃取头,在萃取温度 50 °C,萃取时间 30 min,平衡时间 10 min,解吸时间 5 min 的条件下,考察不同样品量(2, 3, 4, 5, 6 g)的萃取效果,每个水平重复 3 次。

(2) 萃取温度:在样品量优化结果基础上,考察不同萃取温度(50, 60, 70, 80, 90 °C)的萃取效果,每个水平重复 3 次。

(3) 萃取时间:在样品量和萃取温度优化结果的基础上,考察不同萃取时间(30, 40, 50, 60 min)的萃取效果,每个水平重复 3 次。

(4) 平衡时间:在样品量,萃取温度和萃取时间优化结果的基础上,考察不同平衡时间(5, 10, 15, 20 min)的萃取效果,每个水平重复 3 次。

(5) 解吸时间:在以上因素的优化条件下,考察不同解吸时间(3, 5, 7, 9 min)的萃取效果,每个水平重复 3 次。

1.3.3 GC-MS 分析条件

(1) 色谱条件:TR-PESTICIDE 弹性石英毛细柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm);升温程序:初始温度 40 °C,保持 2 min,然后以 5 °C/min 的速率升温至 180 °C,保持 2 min,再以 15 °C/min 的速率升温至 250 °C 并保持 3 min;柱流速 1.2 mL/min,分流比 10:1;进样口温度 250 °C;载气为高纯度(99.999%)氮气。

(2) 质谱条件:EI 离子源;离子源温度 280 °C;传输线温度 280 °C;电子轰击能量 70 eV;全扫描;质量扫描范围 m/z 35~450,溶剂延迟 3 min。

1.3.4 定性分析 应用自动质谱退卷积定性系统 AMDIS 对阿胶挥发性物质总离子流图(TIC)自动进行反卷积处理,所分辨的质谱在 2014 版 NIST2.2 标准谱库中检索,根据匹配度和保留指数进行核对,只选择正匹配和反匹配均>800 的物质,并用峰面积归一化法计算阿胶各挥发性物质的相对含量。

保留指数是 C₇~C₄₀ 正构烷烃混标在和阿胶样品相同的分析条件下进样后,自动质谱退卷积定性系统(AMDIS)根据正构烷烃的保留时间,自动计算出各挥发性组分的保留指数。

2 结果与讨论

2.1 HS-SPME 条件的选择

2.1.1 样品量对萃取效果的影响 由图 1 可知,随着阿

胶样品量的增加,挥发性成分的总峰面积和峰数不断增加。当样品量超过 5 g 时,挥发性成分的总峰面积和总峰数变化趋势不明显,这是因为此时吸附和解吸附已达到平衡,挥发性成分处于饱和状态,即使再多的样品,挥发性成分的总量还是一定的。因此选择 5 g 为较佳样品量,不但保证了萃取效果,还节约了样品。

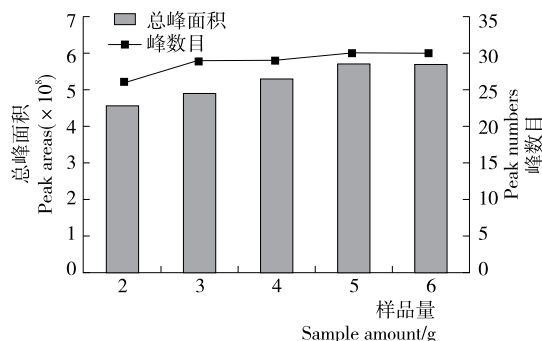


图 1 样品量对阿胶挥发性成分萃取效果的影响

Figure 1 Effect of sample amount on the extraction of volatile compounds from *Colla Corii Asini*

2.1.2 萃取温度对萃取效果的影响 由图 2 可以看出,当萃取温度不断升高时,阿胶挥发性物质的总峰面积呈先上升后下降的趋势,在 70 °C 时达到最大值,而峰数目也呈先上升后降低的趋势,但在 80 °C 时达到最大值。这是因为温度升高加快了挥发性组分的扩散速率,促进了萃取头对目标物的富集吸附^[15]。但萃取是一个放热过程,高温会降低挥发性物质在萃取头和样品之间的分配系数,导致萃取头对挥发性物质的吸附量降低,另外高温还可能使部分挥发性化合物发生变性或裂解,影响萃取结果的准确性^[16]。因此造成 80 °C 时,挥发性物质的峰数目较多而总峰面积却下降的结果。综合考虑,选择萃取温度为 70 °C。

2.1.3 萃取时间对萃取效果的影响 由图 3 可以看出,随着萃取时间的延长,阿胶挥发性成分的峰数目基本保

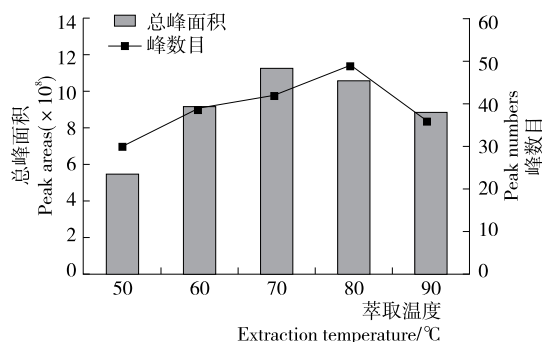


图 2 萃取温度对阿胶挥发性成分萃取效果的影响

Figure 2 Effect of extraction temperature on the extraction of volatile compounds from *Colla Corii Asini*

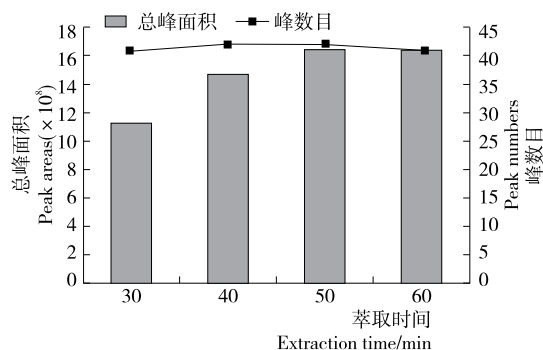


图 3 萃取时间对阿胶挥发性成分萃取效果的影响

Figure 3 Effect of extraction time on the extraction of volatile compounds from *Colla Corii Asini*

持不变,而总峰面积不断增加。当萃取时间为 30 ~ 50 min 时,总峰面积上升趋势显著;当萃取时间超过 50 min 时,总峰面积变化不明显,说明 50 min 时挥发性物质已达到较平衡状态。这可能是萃取时间过短时,挥发性化合物吸附不充分;萃取时间过长时,已经被萃取头吸附的组分可能脱附,降低了萃取效果^[17]。综合考虑,选择萃取时间为 50 min。

2.1.4 平衡时间对萃取效果的影响 由图 4 可以看出,随着平衡时间的延长,阿胶挥发性成分的总峰面积先增大后减小,在 10 min 时达到了最大值,而峰数目变化不明显,在 10 min 时略有增加而后基本保持不变。由此可以说明,当平衡时间为 10 min 时,挥发性物质在样品和顶空部分已达到了较平衡的状态,有利于萃取头稳定吸附。所以将平衡时间设定为 10 min。

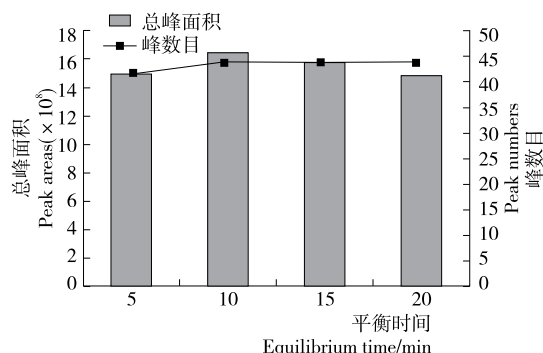


图 4 平衡时间对阿胶挥发性成分萃取效果的影响

Figure 4 Effect of equilibrium time on the extraction of volatile compounds from *Colla Corii Asini*

2.1.5 解吸时间对萃取效果的影响 图 5 显示,随着解吸时间的延长,阿胶挥发性成分的总峰面积和峰数目均呈先增加后减小的趋势,且都在 5 min 时达到最大值。说明此时,挥发性组分已解吸完全,再延长反而会降低萃取效率。在同一解吸温度下,解吸时间决定着挥发性化合物能否完全进入气相色谱柱。若解吸时间不够,挥

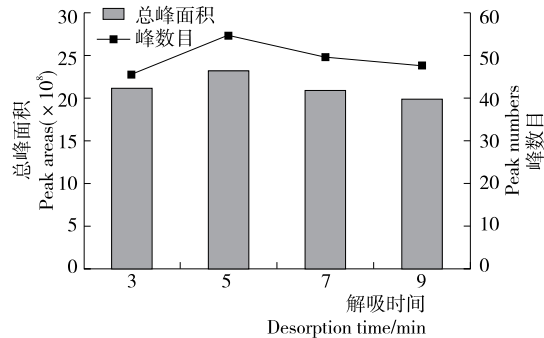


图5 解吸时间对阿胶挥发性成分萃取效果的影响

Figure 5 Effect of desorption time on the extraction of volatile compounds from *Colla Corii Asini*

发性组分解吸不完全,萃取头上有残留,不但影响方法的灵敏度,还会使后续样品分析受到污染;反之,当解吸时间过长时,会导致峰形变宽,高温下部分组分发生氧化,并且影响萃取头的使用寿命^[18]。因此,选择解吸时间为5 min。

2.2 正交试验

在单因素试验的基础上,确定平衡时间为10 min,解吸时间为5 min,选择萃取时间、萃取温度和样品量作为3个影响因素,进行三因素三水平正交试验,正交试验设计如表1所示。

表2为正交试验结果,当以总峰面积作为萃取效果的考察指标时,由极差大小可知,3个因素对萃取效果的影响程度为B>A>C,即萃取温度影响最大,萃取时间和样品量影响次之,较优组合是A₂B₂C₂。当以峰数目为指

表1 正交试验因素与水平

Table 1 Factors and coded levels used in orthogonal array design

水平	A 萃取时间/min	B 萃取温度/℃	C 样品量/g
1	40	60	4
2	50	70	5
3	60	80	6

标时,从极差结果来看,较优组合同样是A₂B₂C₂,因素作用主次为B>C>A,即萃取温度影响最大,样品量次之。由此可以看出,当考察指标不同时,因素影响作用略有差异。

由于正交表中没有A₂B₂C₂组合结果,所以需进行A₂B₂C₂的验证实验,得出总峰面积为2 314 554 005,总峰数为58,该组合结果优于正交表中的任何一个。因此,最终确定顶空-固相微萃取法萃取阿胶挥发性成分的较优组合为A₂B₂C₂,即:样品量5 g、萃取温度为70 ℃、萃取时间50 min、平衡时间10 min、解吸时间5 min。

2.3 重复性试验

采用上述优化的萃取条件,考察HS-SPME-GC-MS方法在分析阿胶样品挥发性成分时的重复性,试验重复6次。经计算,阿胶挥发性组分的峰面积的相对标准偏差(RSD)为2.54%~10.40%,平均值为6.25%,说明该方法具有较好的重复性。

2.4 优化条件下阿胶挥发性成分的检测分析

在选定的HS-SPME优化条件下,对阿胶挥发性物

表2 正交试验结果与分析

Table 2 Results and analysis of orthogonal array experiments

序号	A	B	C	总峰面积(i)	峰数目(j)
1	1	2	3	1 640 561 417	49
2	2	2	1	2 131 802 208	54
3	2	3	3	1 789 170 856	55
4	1	1	1	1 391 252 223	48
5	3	2	2	2 208 022 861	57
6	3	3	1	1 333 276 102	48
7	3	1	3	1 839 002 370	49
8	2	1	2	1 719 862 119	48
9	1	3	2	1 394 262 971	54
K _{1i}	4 426 076 610	4 950 116 712	4 856 330 532		
K _{2i}	5 640 835 183	5 980 386 485	5 322 147 951		
K _{3i}	5 380 301 333	4 516 709 928	5 268 734 643		
R _i	1 214 758 573	1 463 676 557	465 817 419		
K _{1j}	151	145	150		
K _{2j}	157	160	159		
K _{3j}	154	157	153		
R _j	6	15	9		

质进行萃取,并通过 GC-MS 检测分析,得到阿胶挥发性成分总离子流图(图 6),除去因萃取头过热和柱流失产生的少量硅氧烷类杂质峰后,得到阿胶挥发性成分及相对

百分含量,见表 3。在较优条件下阿胶共分离得到 54 种挥发性成分,并鉴定出其中 41 种成分,占挥发性成分总量的 95.83%,主要包括 10 种吡嗪类化合物(48.95%)、8

表 3 阿胶的挥发性成分[†]Table 3 Volatile components from *Colla Corii Asini*

组分	保留指数		匹配度		相对含量/%	RSD/%
	计算值	参考值	正匹配	反匹配		
戊醛	700	699	921	921	0.31	5.67
甲苯	765	763	935	935	0.36	2.54
己醛	802	800	961	966	3.30	4.53
2-甲基二氢-3(2 <i>H</i>)-呋喃酮	811	809	910	910	0.00	7.12
2-甲基吡嗪	829	831	918	918	0.63	7.06
3-甲基丁酸	855	863	900	900	0.71	6.63
2-甲基丁酸	865	861	931	931	0.24	5.63
对二甲苯	870	865	866	866	0.10	8.83
2-庚酮	893	891	899	904	0.57	8.29
庚醛	904	901	963	963	1.00	6.21
2,5-二甲基吡嗪	914	917	937	937	20.35	4.44
(<i>Z</i>)-2-庚烯醛	961	958	850	850	0.21	9.80
苯甲醛	966	962	962	962	3.00	3.95
2,3-辛二酮	987	984	865	865	0.33	6.16
甲基庚烯酮	991	986	829	829	0.27	8.39
2-戊基呋喃	994	993	910	918	1.50	3.57
2-乙基-6-甲基吡嗪	1 002	1 003	941	941	1.40	4.18
2,3,5-三甲基吡嗪	1 006	1 004	931	932	13.80	2.98
2-乙烯基-6-甲基吡嗪	1 022	1 031	839	889	0.56	6.66
反-2-辛烯醛	1 063	1 060	876	876	0.55	6.11
正辛醇	1 076	1 071	925	929	0.62	4.48
3-乙基-2,5-甲基吡嗪	1 083	1 082	924	930	9.54	3.00
2,6-二乙基吡嗪	1 089	1 084	889	919	0.17	7.24
2,3-二甲基-5-乙基吡嗪	1 091	1 090	914	914	0.73	3.62
2-壬酮	1 095	1 092	951	951	1.95	2.71
壬醛	1 107	1 104	954	954	16.67	6.16
2-甲基-3,5-二乙基吡嗪	1 163	1 162	880	880	0.57	5.13
2,3,5-三甲基-6-乙基吡嗪	1 166	1 163	914	916	1.10	4.22
萘	1 192	1 182	818	896	0.23	4.20
2-癸酮	1 196	1 193	942	942	3.23	3.90
癸醛	1 209	1 206	945	945	1.33	4.90
3-甲基十三烷	1 371	1 371	894	894	0.70	5.90
(<i>Z</i>)-3-十四碳烯	1 392	1 384	909	909	0.35	6.04
长叶烯	1 415	1 405	878	878	0.32	4.25
1-环戊基壬烷	1 451	1 451	863	863	0.28	8.50
3-甲基-十五烷	1 571	1 570	853	858	0.48	9.05
2,2,4-三甲基戊二醇异丁酯	1 602	1 588	917	917	1.87	8.97
邻苯二甲酸二异丁酯	1 882	1 877	937	937	4.42	9.96
邻苯二甲酸-1-丁酯-2-异丁酯	1 929	1 924	910	910	0.21	9.36
邻苯二甲酸二丁酯	1 977	1 970	949	950	1.05	8.98
己二酸二(2-乙基己)酯	2 406	2 398	913	913	0.63	4.33

[†] 参考值通过 <http://webbook.nist.gov/chemistry/> 搜索获得。

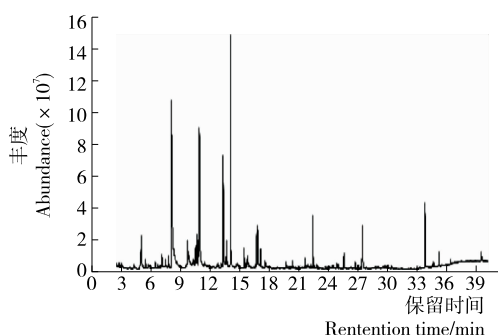


图6 阿胶挥发性物质的总离子流图

Figure 6 Total ion chromatogram of volatile compounds in *Colla Corii Asini*

种醛类化合物(26.37%)、5种酯类化合物(8.18%)、6种酮类化合物(6.43%)及13种其他类化合物(5.90%)。其中含量最高的成分为2,5-二甲基吡嗪,占挥发性物质总面积的20.35%,其次为壬醛(16.67%)、2,3,5-三甲基吡嗪(13.80%)、3-乙基-2,5-甲基吡嗪(9.54%)、邻苯二甲酸二异丁酯(4.42%)、己醛(3.30%)、2-癸酮(3.23%)、苯甲醛(3.00%)、2-壬酮(1.95%)、2,2,4-三甲基戊二醇异丁酯(1.87%),这10种成分共占阿胶挥发性物质总含量的78.14%。

吡嗪类化合物具有烤香、坚果香、咖啡香等香味特征,是氨基酸和还原糖发生 Maillard 反应形成的挥发性物质,在食品风味研究中具有重要价值^[10]。由于阿胶的制作过程需要长时间加热,所以产生了大量的吡嗪类化合物,本研究鉴定出了10种该类化合物。据报道^[19],吡嗪类化合物具有改善血循环、预防心血管疾病、调节脂质代谢、抗组织纤维化和抗氧化等药理作用。根据孙惜时等^[20]的研究结果,进一步证实了本研究鉴定出的2-甲基吡嗪和2,3,5-三甲基吡嗪具有抗氧化活性。

经比较发现,本研究鉴定出的化合物种类与文献^[9~10]更为相似,主要为醛类和吡嗪类,但是含量差异较大。本研究中含量较高的壬醛、2,3,5-三甲基吡嗪、己醛、苯甲醛等化合物在文献中的含量同样较高,而2-戊基呋喃在文献中含量较高,但在本研究中含量相对较低,可能是由于阿胶的品牌、加工工艺不一致所致。

3 结论

本试验确定了提取阿胶挥发性物质的较优条件为:50/30 μm DVB/CAR/PDMS 固相微萃取头、5 g 阿胶样品、萃取温度 70 $^{\circ}\text{C}$ 、萃取时间 50 min、平衡时间 10 min 以及解吸时间 5 min。在较优条件下,鉴定出 41 种阿胶挥发性成分,主要为吡嗪类、醛类、酯类、酮类等化合物。本研究为阿胶的快速检测、质量鉴定、香味调控、产品研发提供参考,但是该研究未比较不同品牌阿胶挥发性成分

的差异,因此在下一步研究中将利用本研究的方法建立

参考文献

- [1] 吴海燕, 孙佳明, 张辉. 阿胶的研究进展[J]. 吉林中医药, 2016, 36(1): 57-60.
- [2] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 一部[S]. 2015 年版. 北京: 中国医药科技出版社, 2015: 190.
- [3] MA L X, AI P, LI H, et al. The prophylactic use of Chinese herbal medicine for chemotherapy-induced leucopenia in oncology patients: a systematic review and meta-analysis of randomized clinical trials[J]. Support Care Cancer, 2015, 23(2): 561-579.
- [4] LIU Mao-xuan, TAN Hai-ning, ZHANG Xin-ke, et al. Hematopoietic effects and mechanisms of Fufang e'jiao jiang on radiotherapy and chemotherapy-induced myelosuppressed mice[J]. Journal of Ethnopharmacology, 2014, 152(3): 575-584.
- [5] WANG Dong-liang, LIU Mao-xuan, CAO Ji-chao, et al. Effect of Colla corii asini (E'jiao) on D-galactose induced aging mice[J]. Biological and Pharmaceutical Bulletin, 2012, 35(12): 2 128-2 132.
- [6] 付玥, 张茹, 吴昊轩, 等. 阿胶的研究进展[J]. 新经济, 2014(8): 18-19.
- [7] 张晶, 朱建才, 曾俊, 等. 阿胶产品的香气分析与风味调控[J]. 上海应用技术学院学报: 自然科学版, 2014, 14(4): 295-298.
- [8] 毛跟年, 郭倩, 李鑫, 等. 气相色谱-质谱联用法分析阿胶中的腥味物质[J]. 动物医学进展, 2010, 31(12): 72-75.
- [9] 王进, 朱建才. 应用 GC-MS/GC-O 法鉴定阿胶关键香气化合物[J]. 食品工业, 2016, 37(7): 265-269.
- [10] 余远斌, 舒畅, 肖作兵, 等. GC-MS/GC-O 结合化学计量学方法研究不同产地阿胶的关键香气组分[J]. 现代食品科技, 2016, 32(2): 269-275.
- [11] 肖作兵, 舒畅, 牛云蔚, 等. 不同产地阿胶的挥发性成分分析[C]// 第十届中国香料香精学术研讨会论文集. 北京: 中国香料香精化妆品工业协会, 2014: 161-166.
- [12] 任恒鑫, 张舒婷, 吴宏斌, 等. GC-MS-AMDIS 结合保留指数分析藿香挥发油[J]. 食品科学, 2013, 34(24): 230-232.
- [13] 何志海, 侯功坦, 梁虹瑜, 等. 气相色谱质谱联用法分析藿香正气口服液中的挥发性成分[J]. 分析试验室, 2014, 33(2): 229-235.
- [14] YAN Jun, LIU Xin-bo, ZHU Wei-wei, et al. Retention Indices for Identification of Aroma Compounds by GC: Development and Application of a Retention Index Database[J]. Chromatographia, 2015, 78(1): 89-108.

(下转第 143 页)

- [17] ARIZMENDICOTERO D, GOMEZESPINOSA R M, DUBLAN G O, et al. Electron paramagnetic resonance study of hydrogen peroxide/ascorbic acid ratio as initiator redox pair in the inulin-gallic acid molecular grafting reaction[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 136: 350-357.
- [18] LIU Jun, LU Jian-feng, KAN Juan, et al. Synthesis of chitosan-gallic acid conjugate: structure characterization and in vitro anti-diabetic potential[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2013, 62(11): 321-329.
- [19] LIU Jun, MENG Cheng-guang, YAN Ye-hua, et al. Protocatechuic acid grafted onto chitosan: characterization and antioxidant activity[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 89(1): 518-526.
- [20] ARIZMENDICOTERO D, VILANUEVA-CARVAJAL A, GOMEZESPINOSA R M, et al. Radical scavenging activity of an inulin-gallic acid graft and its prebiotic effect on Lactobacillus acidophilus in vitro growth [J]. Journal of Functional Foods, 2017, 29: 135-142.
- [21] LI Jing-lei, SU Y K, CHEN Xi-guang, et al. Calcium-alginate beads loaded with gallic acid: preparation and characterization[J]. LWT-Food Science and Technology, 2016, 68(132): 667-673.
- [22] CHENG Yi, LUO Xiao-long, BETZ J, et al. Mechanism of anodic electrodeposition of calcium alginate [J]. Soft Matter, 2011, 7(12): 5 677-5 684.
- [23] CAMPOS-VALLETTE M M, CHANDIA N P, CLABIJO E, et al. Characterization of sodium alginate and its block fractions by surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2010, 41(7): 758-763.
- [24] POMPEU D R, LARONDELLE Y, ROGEZ H, et al. Characterization and discrimination of phenolic compounds using Fourier transform Raman spectroscopy and chemometric tools[J]. Biotechnology Agronomy & Society & Environment, 2018, 22(1): 13-28.
- [25] CADILLA C L, HARP J, FLANAGAN J M, et al. Preparation and characterization of microcapsules of Pterodon pubescens Benth. By using natural polymers [J]. Brazilian Journal of Pharmaceutical Science, 2014, 50(4): 919-930.
- [26] GONIL P, SAJOMSANG W, RUKTANONCHAI U R, et al. Novel quaternized chitosan containing β -cyclodextrin moiety: synthesis, characterization and antimicrobial activity[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 83(2): 905-913.
- [27] PASANPHAN W, BUETTNER G R, CHIRACHANCHAI S. Chitosan gallate as a novel potential polysaccharide antioxidant: an EPR study [J]. Carbohydrate Research, 2010, 345(1): 132-140.
- [28] 吴昊, 王艺颖, 甄天元, 等. 壳聚糖没食子酸衍生物酶法催化条件优化及抗氧化活性和细胞毒性[J]. 食品科学, 2017, 38(2): 227-232.
- [29] 赵珊, 贡汉生, 田亚晨, 等. 苯乳酸-海藻酸钠涂膜保鲜剂的制备及其在甜樱桃保鲜中的应用[J]. 食品科学, 2018, 39(11): 221-226.

(上接第 57 页)

- [15] EZQUERRO Ó, PONS B, TENA M T. Development of a headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry method for the identification of odour-causing volatile compounds in packaging materials[J]. Journal of Chromatography A, 2002, 963(1): 381-392.
- [16] 魏长庆, 周琦, 刘文玉. HS-SPME-GC-MS 分析新疆胡麻油挥发性成分的技术优化[J]. 食品科学, 2017, 38(14): 151-157.
- [17] 艾对, 张富新, 于玲玲, 等. 羊奶中挥发性成分顶空固相微萃取条件的优化[J]. 食品与生物技术学报, 2015, 34(1): 40-46.
- [18] 薛妍君, 张丽, 冯莉, 等. 芥菜芳香成分的固相微萃取条件优化与分析[J]. 食品工业科技, 2015, 36(1): 328-333.
- [19] 王双. 利用全二维气质联用仪对剑南春白酒中吡嗪类生理活性物质的研究[J]. 酿酒, 2016, 43(5): 49-50.
- [20] 孙惜时, 李文华, 李荣, 等. 芝麻香型白酒中硫化物和吡嗪类成分的抗氧化活性[J]. 酿酒, 2013, 40(4): 57-60.

(上接第 93 页)

- [9] NUBIOLA A, SLAMANI M, BONEV A. A new method for measuring a large set of poses with a single telescoping ballbar[J]. Precision Engineering, 2013, 2(37): 451-460.
- [10] RADKHAH K, HEMKER T, STRYK O. Self-calibration for industrial robots with rotational joints[J]. International Journal of Mechatronics and Manufacturing Systems, 2010, 3(4): 187-209.
- [11] VUOLA A, TUOKKO R. Accuracy measurements of miniature robot using optical CMM [J]. Precision Assembly Technologies and Systems, 2012(371): 126-133.
- [12] 时定兵. 基于点约束的机器人运动学参数标定技术[D]. 南京: 南京理工大学, 2014: 10-24.
- [13] 丁吉祥. 工业机器人运动学参数标定技术研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2015: 17-26.