

微波辅助提取 - 气相色谱 - 质谱联用快速分析 花椒挥发油

房信胜¹, 王超², 马伟志¹, 李明会¹, 王建华^{1,*}, 张丽¹, 徐宁¹

(1.作物生物学国家重点实验室, 山东农业大学农学院, 山东 泰安 271018;

2.山东农业大学园艺科学与工程学院, 山东 泰安 271018)

摘 要: 建立微波辅助提取-气相色谱-质谱联用快速分析花椒挥发油的方法。采用微波辅助提取-水蒸气蒸馏法(MAE-SD)提取挥发油, 正交试验设计优化微波辅助提取条件, 气相色谱-质谱联用分析挥发油的化学成分和理化性质, 同时将微波辅助提取与传统水蒸气蒸馏法进行比较。结果表明: MAE-SD的最佳工艺为微波功率400W、加水量15mL/g、浸泡30min, 提取20min; 经GC-MS分析, 分离得到137种成分, 质谱鉴定相似度在90%以上的化合物59种; 根据峰面积归一法, 相对含量较高的成分有桉萜(3.72%)、 β -月桂烯(8.34%)、枞萜(15.15%)、松油烯(3.65%)、桉树脑(6.25%)、 α -蒎烯(4.95%)、 β -芳樟醇(3.05%)、4-萜品醇(10.48%)、松油醇(3.55%)、 α -松油醇酯(4.09%); 与水蒸气蒸馏法相比, 挥发油的成分种类和理化性质接近, 但相对含量存在一定差异。MAE-SD可快速高效提取挥发油类成分, 联合GC-MS可对挥发油进行快速分析。

关键词: 花椒; 挥发油; 微波辅助提取; 气相色谱-质谱法

Analysis of Volatile Oil Composition of Pricklyash Peel (*Zanthoxylum bungeanum*) by Microwave Assisted Steam Distillation Coupled with Gas Chromatography-Mass Spectrometry

FANG Xin-sheng¹, WANG Chao², MA Wei-zhi¹, LI Ming-hui¹, WANG Jian-hua^{1,*}, ZHANG Li¹, XU Ning¹

(1. State Key Laboratory of Crop Biology, College of Agronomy, Shandong Agricultural University, Tai'an 271018, China;

2. College of Horticulture Science and Engineering, Shandong Agricultural University, Tai'an 271018, China)

Abstract: In the extraction of volatile oil from pricklyash peel by microwave-assisted steam distillation (MASD), main extraction parameters were optimized by orthogonal assay design based on extraction efficiency with the purpose of developing a sample preparation method for rapid analysis of volatile oil composition of pricklyash peel by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The effects of MASD and single steam distillation on the extraction efficiency, physicochemical properties and chemical composition of volatile oil from pricklyash peel were compared. The optimal MASD parameters were determined as follows: microwave power 400 W, extraction time 20 min, and the amount of water addition 15 mL/g. Totally, 137 compounds were separated in the GC-MS analysis of volatile oil extracted by MASD, and 59 of them had higher than 90% mass spectral similarities, including the dominant compounds sabinene (3.72%), beta-myrcene (8.34%), sylvestren (15.15%), terpinene (3.65%), cineole (6.25%), alpha-pinene (4.95%), beta-linalool (3.05%), 4-carvomenthenol (10.48%), alpha-terpineol (3.55%) and alpha-terpineol acetate (4.09%), which were quantitatively determined by peak area normalization method. Volatile oils extracted by both methods had similar compound composition and physicochemical properties but differed in the relative contents of their common components. In summary, an efficient and effective extraction of volatile oil can be achieved by using MASD. Volatile oil composition can be rapidly analyzed by MASD coupled with GC-MS.

Key words: pricklyash peel (*Zanthoxylum bungeanum*); volatile oil; microwave assisted extraction; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

中图分类号: TS207.3; R284.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2011)08-0262-05

收稿日期: 2010-06-25

基金项目: 山东农业大学 SRT 项目(SRT-0901015)

作者简介: 房信胜(1974—), 男, 讲师, 硕士, 研究方向为中药质量控制与资源开发利用。E-mail: xinshf@126.com

* 通信作者: 王建华(1965—), 男, 教授, 博士, 研究方向为中药资源与开发。E-mail: jhwangjh@163.com

花椒为芸香科植物花椒(*Zanthoxylum bungeanum* Maxim)及青椒(*Zanthoxylum schinifolium* Sieb. Et Zucc.)的成熟果皮,是日常生活中重要的调味品,同时也是常用中药材,具有温中止痛、疏通血脉、杀虫等功效。现代药理研究^[1-4]表明,花椒挥发油具有抗菌、杀虫、平喘等作用。挥发油的传统提取方法为水蒸气蒸馏法(steam distillation, SD)^[5-6]。阎建辉^[7]、郭治安^[8]、邱琴^[9]、陈训^[10]等分别采用水蒸气蒸馏法提取山东济南(果皮)、湖南岳阳(果实)、陕西富平(果皮)、四川茂县(果实)产花椒挥发油,这种方法可获得纯净挥发油、操作简便,但耗时较长。赵丽娟等^[11]比较了同时蒸馏萃取法和普通水蒸气蒸馏萃取法提取太行山地区花椒挥发油。莫彬彬^[12]、陈振德等^[13]用超临界 CO₂ 流体萃取法从花椒(果皮)中提取挥发油,但该方法需要专用设备,限制了其应用,且提取物中多混有脂肪油、油树脂等非挥发性成分。国外文献报道的花椒挥发油的提取方法有水蒸气蒸馏法、超声提取法和微波提取法^[14-16]。由于提取方法、产地以及所用花椒部位不同使不同报道对挥发油的分析结果有较大差异。

微波辅助提取法(microwave assisted extraction, MAE)具有提取速度快、产率高、操作简便、避免成分变化等特点,在天然产物活性成分提取中已有较多报道^[17-19],但用于挥发油提取的报道较少。朱晓楠^[20]、Wang^[16]等采用非极性溶剂微波辅助(solvent-free microwave extraction, SFME)提取肉桂、花椒中的挥发油,但需要向提取溶剂中加入微波吸收介质,如羰基铁粉;李焱等^[21]采用微波处理后,再用乙醚蒸馏-萃取的方法提取贵阳刺异叶花椒挥发油,该法耗时长、过程较复杂。本实验将微波辅助提取-水蒸气蒸馏(MAE-SD)联合应用,在显著提高提取效率的同时,可获得纯净的花椒挥发油,避免有机溶剂的使用;同时采用 GC-MS 联用技术分析和鉴定挥发油的化学成分,探索微波提取技术用于挥发油类成分提取的方法。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

花椒(产地山东莱芜)。无水乙醇、甲醇、无水硫酸钠(均为分析纯)、正己烷(色谱纯) 天津克密欧化学试剂公司。

1.2 仪器与设备

MAS-I 微波辅助萃取仪 上海新仪微波化学设备公司;GC-MS QP2010 Plus 气相色谱-质谱联用仪、UV-2450 紫外-可见分光光度计 日本岛津公司;WAY-2S 型阿贝折光仪 上海精密科学仪器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 微波辅助萃取-水蒸气蒸馏

取 20~40 目花椒粉末 20g,置于烧瓶中,加水浸泡 30min,放于微波萃取釜中,上端连接冷凝管和挥发油测定器,进行微波辅助提取-水蒸气蒸馏提取挥发油,收集挥发油测定器中的油状液体,无水硫酸钠干燥。以微波功率、提取时间和加水量为考察因素,以提取产率为指标,采用 L₉(3⁴)正交试验设计优化微波辅助萃取的条件。

1.3.2 水蒸气蒸馏法提取

按《中国药典:一部附录 XD:挥发油测定法》提取 5h,收集挥发油测定器中的油状液体,无水硫酸钠干燥。

1.3.3 挥发油的理化性质分析

对不同提取方法得到的挥发油进行理化性质分析。用十万分之一分析天平通过称量法测定挥发油密度;用阿贝折光仪于 25℃ 测定折光率;用酸度计于 25℃ 测定 pH 值;以甲醇为溶剂采用紫外分光光度法测定紫外吸收曲线。

1.3.4 GC-MS 分析条件

气相色谱条件:色谱柱为 Rxi-5ms(30m × 0.32mm, 0.25μm),进样口温度 250℃,程序升温:起始温度 50℃,保持 1min,以 6℃/min 升至 140℃,接着以 10℃/min 升至 180℃,再以 15℃/min 升至 260℃,保持 5min。进样量 1μL,载气 He,总流速 27.2mL/min,柱流速 2.20mL/min,分流比 10:1。

质谱条件:连接质谱接口温度 250℃,电子轰击(EI)离子源;电子能量 70eV,离子源温度 200℃,扫描范围 *m/z* 40~500,扫描间隔 1s。

2 结果与分析

2.1 MAE-SD 方法的工艺优化

表 1 MAE-SD 方法工艺条件优化的 L₉(3⁴)正交试验设计及结果
Table 1 Experimental design and results of L₉(3⁴) orthogonal arrays

试验号	A 微波功率/W	B 加水量/(mL/g)	C 提取时间/min	产率/(mL/100g)
1	400(1)	10(1)	20(1)	2.40
2	400	15(2)	40(2)	2.60
3	400	20(3)	60(3)	2.80
4	500(2)	10	40	2.75
5	500	15	60	2.75
6	500	20	20	1.90
7	600(3)	10	60	2.10
8	600	15	20	1.95
9	600	20	40	2.50
k ₁	2.600	2.417	2.55	
k ₂	2.467	2.433	2.20	
k ₃	2.183	2.400	2.50	
R	0.417	0.033	0.35	

由表 1 可见,微波功率对产率的影响最大,功率越小,提取率越大。提取时间对提取率也有一定影响,提取 20min 提取率即达到最大。加水量对提取率的影响最小,加水量 15mL/g 较为合适。因此微波辅助提取的

表2 不同提取方法提取挥发油的提取率和理化性质

Table 2 Comparisons on extraction efficiency, physicochemical properties and chemical composition of volatile oil from pricklyash peel by different extraction methods

提取方法	提取时间/min	产率/(mL/100g)	理化性质				
			性状	密度/(g/mL)	pH	折光率	紫外最大吸收波长/nm
MAE-SD	20	2.88 ± 0.12	淡黄色、澄明油状液体	0.912 ± 0.042	6.22	1.4728	230
SD	300	2.85 ± 0.11	淡黄色、澄明油状液体	0.916 ± 0.050	6.36	1.4729	230

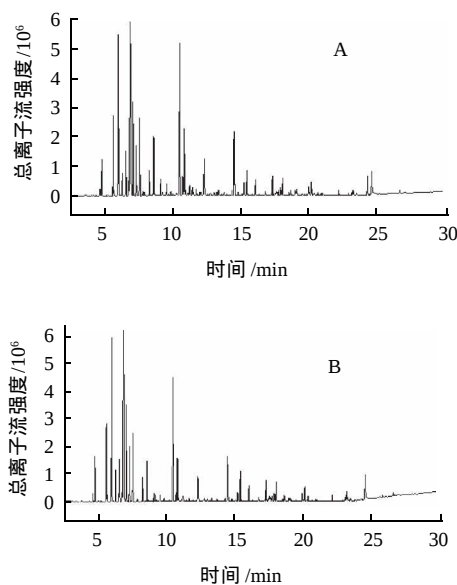
最佳工艺为加水量 15mL/g、浸泡 30min 后采用 400W 功率提取 20min。水利用微波能的效率高,微波辐照后能快速沸腾;花椒中的成分由于吸收微波能,分子运动加速,溶出速度显著提高,并且由于水分子运动加速,挥发性成分能快速随水蒸气挥发出来。因此,采用微波辅助提取可显著提高提取效率。

2.2 不同提取方法的比较

2.2.1 提取产率和理化性质的比较

微波辅助提取按 2.1 节优化工艺进行,水蒸气蒸馏按 1.2.2 节方法进行。不同提取方法挥发油的产率和理化性质见表 2。结果表明,微波辅助提取 20min 的产率和水蒸气蒸馏法 5h 的产率无显著差异,所得挥发油的理化性质基本相同,因此采用本实验的微波辅助提取不但可以快速提取花椒挥发油,而且能保持挥发油的理化性质不受影响。

2.2.2 挥发油的 GC-MS 分析



A.微波辅助提取-水蒸气蒸馏;B.水蒸气蒸馏法。

图1 不同提取方法提取花椒挥发油的总离子流图谱

Fig.1 Total ion current chromatograms of volatile oils extracted by different extraction methods

采用 GC-MS 联用分析测定不同提取方法所得挥发

油。挥发油的总离子流图如图 1 所示。经检索 NIST05 质谱库、参考相关文献^[7-13]及根据各组分的特征性碎片离子进行质谱解析,相似度在 90% 以上的化合物及其相对含量见表 3。

表3 不同提取方法提取花椒挥发油的化学成分及相对含量

Table 3 Chemical components and their relative contents in volatile oils extracted by different extraction methods

保留时间/min	化合物名称	分子式	相似度/%	相对含量/% MAE-SD	SD
4.609	3-崖柏烯(3-thujene)	C ₁₀ H ₁₆	96	0.85	0.94
5.048	莰烯(camphene)	C ₁₀ H ₁₆	93	0.02	0.02
5.199	丁酸正丁酯(<i>n</i> -butylbutyrate)	C ₈ H ₁₆ O ₂	93	0.03	0.03
5.58	桉脑(sabinene)	C ₁₀ H ₁₆	94	3.72	4.11
5.643	β-蒎烯(<i>beta</i> -pinene)	C ₁₀ H ₁₆	97	0.23	0.25
5.973	β-月桂烯(<i>beta</i> -myrcene)	C ₁₀ H ₁₆	96	8.34	9.98
6.255	α-水芹烯(<i>alpha</i> -phellandrene)	C ₁₀ H ₁₆	95	1.04	1.63
6.536	(+)-4-莰烯(+)-4-carene)	C ₁₀ H ₁₆	96	2.11	2.32
6.741	β-伞花烯(<i>beta</i> -cymene)	C ₁₀ H ₁₄	94	0.88	0.58
6.855	枞脑(1-甲-3-异丙基-1-环己烯)(sylvestren)	C ₁₀ H ₁₆	90	15.15	16.59
6.905	桉脑(cineole)	C ₁₀ H ₁₈ O	94	6.25	5.89
7.050	α-蒎烯(<i>alpha</i> -pinene)	C ₁₀ H ₁₆	95	4.95	5.82
7.286	顺式-β-罗勒烯(<i>cis</i> - <i>beta</i> -ocimene)	C ₁₀ H ₁₆	94	2.28	2.96
7.539	松油烯(terpinene)	C ₁₀ H ₁₆	97	3.65	3.7
7.871	辛醇(caprylicalcohol)	C ₁₀ H ₁₈ O	95	0.19	0.15
8.567	β-芳樟醇(β-里哪醇)(<i>beta</i> -linalool)	C ₁₀ H ₁₈ O	95	3.05	2.23
8.842	乙酸庚酯(<i>n</i> -heptylacetate)	C ₉ H ₁₈ O ₂	90	0.05	0.03
9.087	4-isopropyl-1-methyl-2-cyclohexen-1-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	96	0.83	0.46
9.230	(4 <i>E</i> ,6 <i>Z</i>)-2,6-dimethyl-2,4,6-octatriene	C ₁₀ H ₁₆	95	0.22	0.38
9.538	2-cyclohexen-1-ol,1-methyl-4-(1-methylethyl)	C ₁₀ H ₁₈ O	95	0.63	0.35
9.831	(<i>R</i>)-(+)-香茅醛(<i>R</i>)-(+)-citronellal)	C ₁₀ H ₁₈ O	97	0.22	0.19
10.491	4-萜品醇(4-香茅薄荷醇)(4-carvomenthenol)	C ₁₀ H ₁₈ O	96	10.48	8.92
10.703	隐品酮(cryptone)	C ₁₀ H ₁₄ O	91	1.08	0.55
10.818	松油醇(<i>alpha</i> -terpineol)	C ₁₀ H ₁₈ O	96	3.55	2.59
11.220	<i>trans</i> - <i>p</i> -menth-1-en-3-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	91	0.86	0.54
11.416	terpinene-4-acetate	C ₁₂ H ₂₀ O	98	0.42	0.05
11.495	香茅醇(<i>trans</i> -carveol)	C ₁₀ H ₁₈ O	91	0.19	0.09
11.682	顺-香叶醇(<i>cis</i> -geraniol)	C ₁₀ H ₁₈ O	92	0.32	0.22
11.968	2-甲基-3-苯基-丙醛(2-methyl-3-phenyl-propanal)	C ₁₀ H ₁₂ O	94	0.2	0.12
12.067	(+)-香茅酮(+)-carvone)	C ₁₀ H ₁₄ O	95	0.18	0.08
12.313	薄荷酮(piperitone)	C ₁₀ H ₁₆ O	94	2.89	2.04
12.322	枯茗醇(cuminicalcohol)	C ₁₀ H ₁₄ O	92	0.26	0.17
13.945	乙酸桃金娘烯酯(cytenylacetate)	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	91	0.1	0.07
14.328	exo-2-hydroxycineoleacetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₃	90	0.29	0.19
14.495	α-松油醇酯(<i>alpha</i> -terpineolacetate)	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	95	4.09	3.22
14.808	橙花醇乙酸酯(nerylacetate)	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	92	0.25	0.19

续表3

保留时间/min	化合物名称	分子式	相似度/%	相对含量/%	MAE-SD	SD
15.244	香茅醇乙酸酯(geraniolacetate)	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	97	0.75	0.75	0.59
15.448	2,4-二异丙烯基-环己烷	C ₁₅ H ₂₄	95	1.32	1.32	1.89
16.071	石竹烯(caryophyllene)	C ₁₅ H ₂₄	96	0.85	0.85	1.04
16.788	律草烯(α -humulene)	C ₁₅ H ₂₄	92	0.21	0.21	0.25
17.229	可巴烯(copaene)	C ₁₅ H ₂₄	90	0.08	0.08	0.10
17.327	右旋大根香叶烯(germacreneD)	C ₁₅ H ₂₄	93	0.97	0.97	1.24
17.615	1-ethenyl-1-methyl-2-(1-methylethenyl)-4-(1-methylethylidene)-cyclohexane	C ₁₅ H ₂₄	91	0.31	0.31	0.38
17.674	α -依兰油烯(α -muurolene)	C ₁₅ H ₂₄	94	0.16	0.16	0.20
17.776	2,4-二异丙烯基-环己烷	C ₁₅ H ₂₄	91	0.33	0.33	0.30
17.932	异喇叭茶烯(isolene)	C ₁₅ H ₂₄	90	0.49	0.53	
18.082	δ -杜松烯(δ -cadinene)	C ₁₅ H ₂₄	91	0.86	1.06	
18.726	橙花叔醇nerolidol	C ₁₅ H ₂₆ O	92	0.06	0.05	
18.992	大香叶烯D-4-醇(germacrene-D-4-ol)	C ₁₅ H ₂₆ O	92	0.25	0.17	
19.118	caryophylleneoxide(石竹烯氧化物)	C ₁₅ H ₂₄ O	91	0.31	0.20	
19.995	τ -杜松醇(τ -cadinol)	C ₁₅ H ₂₆ O	93	0.55	0.57	
20.339	dichloroacetic acid, 4-hexadecylester	C ₁₈ H ₃₄ Cl ₂ O ₂	94	0.15	0.15	
20.965	异金合欢醇A(farnesol isomer A)	C ₁₅ H ₂₆ O	94	0.13	0.13	
22.203	乙酸金合欢酯(trans,trans-farnesylacetate)	C ₁₇ H ₃₀ O ₂	94	0.19	0.26	
22.945	棕榈酸甲酯(palmitic acid, methyl ester)	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	93	0.07	0.05	
23.137	9-十六烯酸(9-hexadecenoic acid)	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	93	0.09	0.18	
23.283	2,6-十六烷基-抗坏血酸(ascorbic acid 2,6-dihexadecanoate)	C ₃₀ H ₆₀ O ₈	92	0.2	0.49	
24.33	反-9-十八碳烯酸甲酯(methyl(9E)-9-octadecenoate)	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	93	0.85	0.10	
26.723	phenol, 2,2'-methylenebis[6-(1,1-dimethylethyl)-4-methyl-	C ₁₁ H ₁₈ O	92	0.13	0.16	

图1和表3表明,采用微波辅助提取时分离得到了137种成分,质谱鉴定相似度在90%以上的化合物59种,相对含量占挥发油总成分近90%;采用水蒸气蒸馏法时分离得到了148种成分,质谱鉴定相似度在90%以上的化合物59种,相对含量占挥发油总成分的88.5%。由表3可知,花椒挥发油中的主要成分为桉萜(3.72%)、 β -月桂烯(8.34%)、枞萜(15.15%)、松油烯(3.65%)、桉树脑(6.25%)、 α -蒎烯(4.95%)、 β -芳樟醇(3.05%)、4-萜品醇(10.48%)、松油醇(3.55%)、 α -松油醇酯(4.09%),微波辅助提取时其相对含量均在3%以上,占挥发油总量的63%,与水蒸气蒸馏提取的结果相近。 β -月桂烯、枞萜、4-萜品醇和桉树脑的相对含量均在5%以上,这4种化合物的结构及质谱图见图2,经质谱解析,其结构与相应离子碎片可一一对应。和已有文献比较, α -蒎烯、桉萜、 β -月桂烯、枞萜、桉树脑、 β -芳樟醇、4-萜品醇、薄荷酮等是不同产地花椒中挥发油的共有且含量较高的成分,这些成分也是重要的香料物质。另外,芳樟醇具有杀虫、抗菌、抗病毒和镇静等作用, α -松油醇、4-萜品醇具有显著的平喘作用, α -蒎烯、 β -月桂烯具有明显的祛痰、镇咳作用, α -蒎烯还有抗真菌、驱虫作用,桉树脑具有消毒防腐作用。由此可见,花椒含有的主要挥发油不但可作为重

要的香料成分,也是其杀虫、抗菌、平喘等作用的重要物质基础。

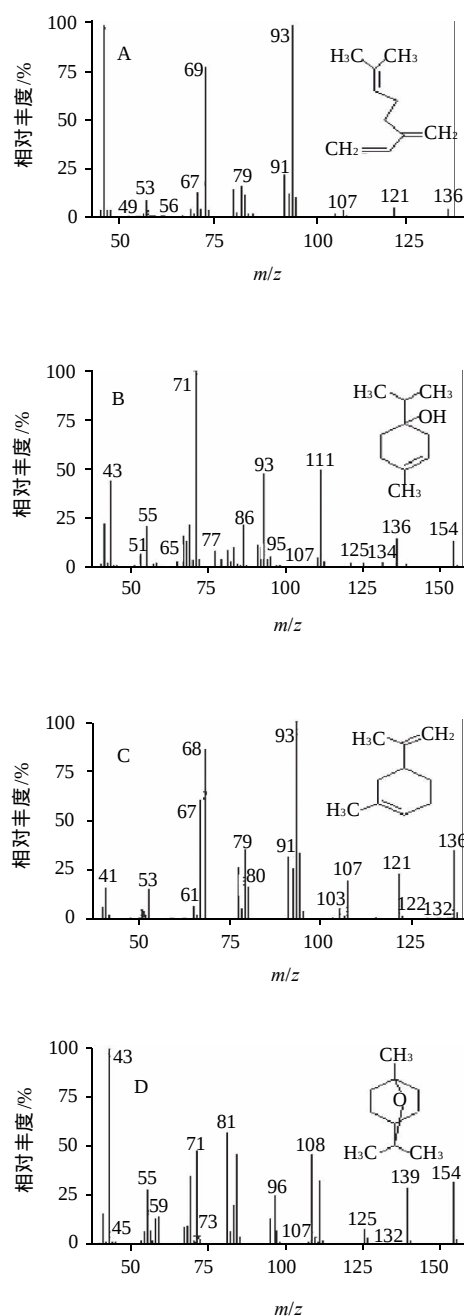


图2 β -月桂烯(A)、4-萜品醇(B)、枞萜(C)和桉树脑(D)的结构式和质谱图

Fig.2 Chemical structures and mass spectra of β -myrcene (A), sylvestren (B), 4-carvomenthenol (C) and cineole (D)

本实验采用GC-MS联用对花椒挥发油中非极性的烃类及极性较大的醇、酮、酯类等成分获得了良好的分离和鉴定,并结合挥发油的理化性质进行分析。MAE-SD和SD法得到的挥发油成分种类接近,但成分的含量

存在一定差异：微波辅助提取时烃类成分的相对含量低于传统水蒸气蒸馏法，如挥发油中相对含量较高的 β -月桂稀、 α -蒎烯、松油烯等；但对于含羟基的醇类或羰基的酯类、酮类、醛类等成分，如 β -芳樟醇、4-萜品醇、松油醇、 α -松油醇酯等，采用MAE-SD时其相对含量一般高于SD法。产生这种结果的原因与微波辅助提取的原理有关：不同结构的成分吸收利用微波能的效率不同，含羟基的醇类或羰基的酯类等成分易吸收微波能，从而更快的被提取出来，而烃类成分利用微波能的效率较低，采用微波提取时其含量相对较低。

3 结 论

本实验研究微波辅助提取-水蒸气蒸馏(MAE-SD)用于提取中药花椒挥发油的方法，与传统水蒸气蒸馏提取法相比，该法可显著提高提取效率，得到纯净的挥发油，挥发油的组分种类、理化性质与传统水蒸气蒸馏法接近，但在相对含量上有所差异。与已有文献相比，本实验所确定的方法提取效率高，所分离和鉴定的成分多，为花椒挥发油的开发利用提供了重要的基础数据。MAE-SD联合GC-MS为挥发油类成分的快速提取和分析提供了一种有效的方法。

参 考 文 献：

- [1] 干信, 吴士筠, 高雯琪. 花椒挥发油抑菌作用研究[J]. 食品科学, 2009, 30(21): 128-130.
- [2] 袁娟丽, 王四旺, 崔雪娜. 花椒挥发油的化学成分分析及体外抑菌活性研究[J]. 现代生物医学进展, 2009, 9(21): 4108-4112.
- [3] 曾晓会, 周瑞玲, 陈玉兴, 等. 花椒超临界萃取物治疗哮喘的药效学研究[J]. 中药材, 2005, 28(2): 132-134.
- [4] 郭红祥, 袁超, 郭爱芳, 等. 超临界CO₂萃取花椒挥发油的杀虫活性研究[J]. 河南农业大学学报, 2005, 39(1): 79-82.
- [5] MATASYOH J C, MAIYO Z C, NGURE R M, et al. Chemical composition and antimicrobial activity of the essential oil of *Coriandrum sativum*[J]. Food Chemistry, 2009, 113(4): 526-529.
- [6] GILLES M, ZHAO Jian, AN Min, et al. Chemical composition and antimicrobial properties of essential oils of three Australian eucalyptus species[J]. Food Chemistry, 2010, 119(6): 731-737.
- [7] 阎建辉, 唐课文, 许友, 等. GC/MS 法分析花椒挥发油的化学成分[J]. 质谱学报, 2003, 24(2): 326-331.
- [8] 郭治安, 赵景婵, 谢志海. 气相色谱-质谱联用分析花椒挥发油的成分[J]. 色谱, 2001, 19(6): 567-568.
- [9] 邱琴, 崔兆杰, 刘廷礼, 等. 花椒挥发油化学成分的GC-MS分析. [J] 中药材, 2002, 25(5): 327-329.
- [10] 陈训, 贺瑞坤. 顶坛花椒和四川茂县大红袍花椒挥发油的GC-MS分析比较[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(5): 1879-7880.
- [11] 赵丽娟, 辛广, 张捷莉. 两种方法提取太行山地区花椒中挥发性化学成分的气相色谱-质谱分析[J]. 食品科学, 2007, 28(11): 420-423.
- [12] 莫彬彬, 连宾, 万固存, 等. 超临界CO₂分步萃取花椒香气和麻味物质的初步研究[J]. 食品科学, 2009, 30(8): 201-203.
- [13] 陈振德, 许重远. 超临界CO₂流体萃取花椒挥发油化学成分的研究[J]. 中国中药杂志, 2001, 26(10): 687-688.
- [14] LEE J H, CHANG K M, KIM G H. Composition and anti-inflammatory activities of *Zanthoxylum schinifolium* essential oil: suppression of inducible nitric oxide synthase, cyclooxygenase-2, cytokines and cellular adhesion[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2009, 89(10): 1762-1769.
- [15] WANG Lu, WANG Ziming, LI Xueyuan, et al. Analysis of volatile compounds in the pericarp of *Zanthoxylum bungeanum* Maxim. by ultrasonic nebulization extraction coupled with headspace single-drop microextraction and GC-MS[J]. Chromatographia, 2007, 71(5): 455-459.
- [16] WANG Ziming, DING Lan, LI Tiechun, et al. Improved solvent-free microwave extraction of essential oil from dried *Cuminum cyminum* L. and *Zanthoxylum bungeanum* Maxim[J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1102(1): 11-17.
- [17] LIAZID A, PALMA M, BRIGUI J, et al. Investigation on phenolic compounds stability during microwave-assisted extraction[J]. Journal of Chromatography A, 2007, 1140(1/2): 29-34.
- [18] FANG Xinsheng, WANG Jianhua, ZHOU Hongying, et al. Microwave-assisted extraction with water for fast extraction and simultaneous RP-HPLC determination of phenolic acids in *Radix Salviae Miltiorrhizae* [J]. Journal of Separation Science, 2009, 32(8): 2455-2461.
- [19] 刘忠英, 胡秀丽, 卜凤泉, 等. 微波辅助提取刺五加中黄酮类化合物过程中的化学变化研究[J]. 高等学校化学学报, 2007, 28(3): 431-434.
- [20] 朱晓楠, 魏士刚, 王浩南, 等. 微波辅助提取-气相色谱质谱联用测定肉桂中的挥发油[J]. 高等学校化学学报, 2009, 30(7): 1300-1304.
- [21] 李焱, 秦军, 黄筑艳, 等. 微波-同时蒸馏萃取花椒挥发油化学成分的GC-MS分析[J]. 贵州工业大学学报, 2005, 34(3): 33-35.