

机械脱皮白胡椒的品质评价及风味分析

李鑫^{1,2}, 丁云爽², 张超华², 谷凤林^{1,2,3,4,5*}, 吴桂苹^{2,4}

(1. 中国热带农业科学院三亚研究院, 海南三亚 572025) (2. 中国热带农业科学院香料饮料研究所, 海南万宁 571533) (3. 海南省南繁生物安全与分子育种重点实验室, 海南三亚 572025) (4. 海南省特色热带作物适宜性加工与品质控制重点实验室, 海南万宁 571533) (5. 海南省张福锁院士创新平台, 海南万宁 571533)

摘要: 为探究胡椒脱皮机不同脱皮条件对白胡椒白度值、黑果率、碎果率、胡椒碱含量、胡椒精油含量等理化指标的影响, 通过调节熟化频率(熟化频率分别为 10、15、20、25、30 Hz)和脱皮频率(脱皮频率分别为 25、30、35、40 Hz)分别获得 5 组、4 组白胡椒。分析了胡椒碱含量、胡椒精油的成分及含量, 以白胡椒的气味、颗粒及组织状态、颜色、喜好度作为感官评价指标, 采用 AHP 层次分析法确定评价指标权重, 以模糊数学感官评价法和隶属函数值法进一步评价白胡椒品质。结果表明: 熟化频率为 20 Hz, 脱皮频率为 35 Hz 时, 白胡椒感官评价得分最高, 为 88.00 分; 隶属函数值计算结果表明熟化频率为 20 Hz, 脱皮频率为 35 Hz 的白胡椒平均隶属函数值差值最大, 为 2.71, 品质最好。不同机械脱皮条件下生产的白胡椒精油共鉴定出 42 种化合物, 含量较高的共有化合物为 3-萜烯、 β -石竹烯、柠檬烯等。实验结果为胡椒品质评价及工艺优化提供参考, 对胡椒工业化生产具有良好的指导意义。

关键词: 脱皮; 白胡椒; 质量评价; 模糊综合评价

文章编号: 1673-9078(2023)07-268-279

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2023.7.0887

Quality Assessment and Flavor Analysis of Mechanically Decorticated White Pepper

LI Xin^{1,2}, DING Yunshuang², ZHANG Chaohua², GU Fenglin^{1,2,3,4,5*}, WU Guiping^{2,4}

(1. Sanya Research Institute of Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Sanya 572025, China)

(2. Spice and Beverage Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Wanning 571533, China)

(3. Hainan Key Laboratory for Biosafety Monitoring and Molecular Breeding in Off-Season Reproduction Regions, Sanya 572025, China) (4. Key Laboratory of Processing Suitability and Quality Control of the Special Tropical Crops of Hainan Province, Wanning 571533, China)

(5. The Innovation Platform for Academicians Zhang Fusuo of Hainan Province, Wanning 571533, China)

Abstract: The effects of mechanical decortication parameters on the physicochemical properties of white pepper were analyzed. Specifically, the parameters investigated were whiteness, percentage of black berries, percentage of broken berries, piperine content, and pepper essential oil content. Five different maturation frequencies (10, 15, 20, 25, and 30 Hz) and four different decortication frequencies (25, 30, 35, and 40 Hz) were used for the analyses. To assess white pepper quality, fuzzy sensory evaluation and a numerical membership function were employed. The evaluation accounted for factors such as piperine content, composition and concentration of pepper essential oils, and sensory indexes including aroma, berry integrity, color, and degree of preference. The weight of each index was determined using the analytic hierarchy process (AHP). The results indicated that a maturation frequency of 20 Hz and a decortication frequency of 35 Hz yielded the optimal sensory scores (88.00 points). The numerical membership function calculations indicated that white pepper obtained with these parameters had the

引文格式:

李鑫, 丁云爽, 张超华, 等. 机械脱皮白胡椒的品质评价及风味分析[J]. 现代食品科技, 2023, 39(7): 268-279.

LI Xin, DING Yunshuang, ZHANG Chaohua, et al. Quality assessment and flavor analysis of mechanically decorticated white pepper [J]. Modern Food Science and Technology, 2023, 39(7): 268-279.

收稿日期: 2022-07-15

基金项目: 国家重点研发计划项目(2020YFD1001200); 中国热带农业科学院基本科研业务费专项资金(1630142022011)

作者简介: 李鑫(1997-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品加工与安全, E-mail: 2798191774@qq.com

通讯作者: 谷凤林(1976-), 男, 博士, 研究员, 研究方向: 食品化学, E-mail: xiaogu4117@163.com

highest mean membership function values for positive attributes (2.71), suggesting they possessed the best quality of all experimental groups. In the analysis of white-pepper essential oils obtained with different decortication parameters, a total of 42 chemical compounds were identified. The compounds with the highest concentrations were 3-carene, β -caryophyllene, and limonene. These experimental findings provide valuable references for the sensory evaluation of white pepper and the optimization of white pepper production processes. Ultimately, they contribute to the enhancement of industrial white pepper production.

Key words: decortication; white pepper; quality assessment; fuzzy comprehensive evaluation

胡椒(*Piper nigrum* L.)是世界著名的香辛料之一,享有“香料之王”的美誉^[1,2]。胡椒碱、胡椒精油是胡椒主要风味物质,胡椒碱是最主要的辛辣成分,胡椒精油具有浓烈的香味。目前国内外主要通过高效液相色谱仪(High Performance Liquid Chromatograph, HPLC)、气相色谱-质谱仪(Gas Chromatography-Mass Spectrometer, GC-MS)研究胡椒风味成分,由于加工方式、提取方法、成熟度等原因,胡椒碱含量及胡椒精油成分也有所不同。白胡椒由胡椒鲜果脱皮后干燥制得,其中脱皮是获得白胡椒的核心步骤。胡椒脱皮方法多种多样,已报道的方法有传统浸泡脱皮法、机械脱皮法、酸碱脱皮法、酶和生物脱皮法、固态和液态发酵脱皮法等。传统浸泡脱皮法存在耗水量大、耗时耗力、有异臭味,质量不佳;机械脱皮法生产高效快速,产品质量稳定,但一般碎果率高于传统浸泡脱皮法;酸碱脱皮法存在试剂难以回收利用,污染环境等问题;酶法脱皮和生物脱皮因为造价较高,目前只停留在实验室研究阶段;固态和液态发酵脱皮发酵时间长,效率低,白度值低且生产成本低^[3,4]。脱皮方法不同,白胡椒的品质和风味各不相同。

白胡椒的外观、风味等直接反映产品质量,因此在品质分析中占有重要地位,但单一的感官评价法受主观因素影响较大。感官评定与数学模型相结合的方法可以更系统、更准确对品质进行评价,这也是现代食品发展的趋势。在1999年已有学者利用模糊数学方法来评价萝卜质量^[5]。近年来,也有学者采用模糊数学方法来评估中华蟹^[6]、白菜^[7]等的质量,但未见有学者采用模糊数学方法来评估白胡椒品质。

因此本实验以胡椒鲜果为原料,采用机械脱皮法脱皮,通过调节胡椒脱皮机的熟化频率和脱皮频率得到不同脱皮条件下的白胡椒,比较其外观品质(颜色、白度值、黑果率、碎果率、堆积密度)和风味品质(胡椒碱含量、胡椒精油含量),采用模糊数学综合感官评定法和隶属函数值法评估白胡椒品质,对其挥发性化合物定性定量分析,以期对白胡椒品质评价以及工艺优化提供理论和技术参考。

1 材料与方

1.1 材料与试剂

胡椒鲜果(表面为黄绿色、成熟度一致、无病虫害),海南鼎星胡椒加工厂。

甲苯、无水乙醇,无水硫酸钠(均为分析纯),西陇科学股份有限公司;正己烷(分析纯),天津市富宇精细化工有限公司;甲醇(色谱级),德国默克股份两合公司;环己酮标准品(纯度>99.99%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 仪器与设备

5TH-200 胡椒脱粒机、6TH-200 胡椒脱皮机,昆明康立信电子机械有限公司;1260 高效液相色谱仪,美国安捷伦科技有限公司;7890B-LECO Pegasus HT 气相色谱-飞行时间质谱仪(Gas Chromatography-Time of Flight-Mass Spectrometer, GC-TOF-MS),美国安捷伦科技有限公司、美国 LECO 公司;高速万能粉碎机,浙江屹立工贸有限公司;电热套,上海一凯仪器设备有限公司;WF32-16 mm 精密色差仪,深圳市威福光电科技有限公司。

1.3 方法

1.3.1 脱皮处理

表1 样品名及处理条件

Table 1 Sample name and processing conditions

白胡椒样品名称	处理条件
SH1	熟化频率为 10 Hz, 脱皮频率为 35 Hz
SH2	熟化频率为 15 Hz, 脱皮频率为 35 Hz
SH3	熟化频率为 20 Hz, 脱皮频率为 35 Hz
SH4	熟化频率为 25 Hz, 脱皮频率为 35 Hz
SH5	熟化频率为 30 Hz, 脱皮频率为 35 Hz
TP1	熟化频率为 20 Hz, 脱皮频率为 25 Hz
TP2	熟化频率为 20 Hz, 脱皮频率为 30 Hz
TP3	熟化频率为 20 Hz, 脱皮频率为 35 Hz
TP4	熟化频率为 20 Hz, 脱皮频率为 40 Hz

取 50 kg 胡椒鲜果,于 2021 年 7 月下旬在海南鼎星胡椒加工厂进行机械脱皮,处理工艺详见表 1。胡椒脱皮机中熟化装置采用高温水蒸气熟化胡椒鲜果,

在脱皮脱胶装置中, 熟化的胡椒果与剥离部件进行揉搓挤压从而实现果皮与胡椒籽粒的剥离, 其中熟化频率和脱皮频率是胡椒脱皮机的两个可调参数。脱皮后的白胡椒在晒场晾晒 3 d, 直至水分质量分数低于 14%。

1.3.2 白胡椒外观特性测定

白度值测定: 使用 WF32-16 mm 色差仪平行测定 5 次, 记录 L^* 、 a^* 、 b^* 值, 计算平均值。参照谢青青等^[8]的方法计算白胡椒白度值, 计算公式如下:

$$W = 100 - \sqrt{(100 - L^*)^2 + (a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (1)$$

式中:

W —白胡椒白度值;

L^* —胡椒的明亮度, 值大表示偏白, 值小表示偏暗;

a^* —胡椒的红蓝值, 值大表示偏红, 值小表示偏绿;

b^* —胡椒的黄蓝值, 值大表示偏黄, 值小表示偏蓝。

黑果率和碎果率参照 GB/T 7900-2018《白胡椒》标准^[9]进行测定。

堆积密度测定: 用 200 mL 量筒量取 200 mL 脱皮干燥后的白胡椒, 并称量质量, 计算白胡椒堆积密度(质量/体积), 单位为 g/L。

1.3.3 水分质量分数测定

参照 GB 5009.3-2016《食品安全国家标准食品中水分的测定》^[10]中第三法(共沸蒸馏法)进行测定。

1.3.4 胡椒碱含量测定

根据 GB/T 17528-2009《胡椒碱含量的测定高效液相色谱法》^[11]规定的方法略作修改, 即将白胡椒样品粉碎过 40 目筛, 准确称取 0.25 g 白胡椒粉, 精确至 0.000 1 g, 用 50 mL 无水乙醇回流提取 3 h, 提取液经过滤后转移至 100 mL 棕色容量瓶中, 用无水乙醇定容。然后取 2 mL 溶液转移至 25 mL 棕色容量瓶, 并用无水乙醇稀释定容, 所有过程均避光处理, 3 次平行, 最终溶液经 0.45 μ m 滤膜过滤后进行 HPLC 分析, 用外标法进行定量。

色谱条件: Eclipse XDB-C₁₈ 色谱柱 (250 nm \times 4.60 nm, 5 μ m); 流动相: 色谱级甲醇:超纯水=77:23 (V/V); 流速: 1.0 mL/min; 色谱柱温度 30 $^{\circ}$ C; 检测波长 343 nm; 进样量 10 μ L。

1.3.5 精油含量测定

参考 GB/T 17527-2009《胡椒精油含量的测定》^[12]提取并测定白胡椒中精油含量。

$$E = \frac{V}{m} \times \frac{100}{100 - H} \times 100 \quad (2)$$

式中:

E —精油含量, mL/100 g;

V —精油体积, mL;

m —胡椒粉质量, g;

H —水分含量, %。

1.3.6 精油成分的 GC-MS 分析

取 25 μ L 1.3.5 提取得到的胡椒精油, 加入 50 μ L 环己酮作为内标物, 用正己烷定容到 5.0 mL, 混匀后加入无水硫酸钠除去水分, 经 0.45 μ m 滤膜过滤后待测。

色谱条件: 色谱柱 DB-WAX 石英毛细柱 (30 m \times 0.25 mm, 0.25 μ m)。升温程序: 柱温 50 $^{\circ}$ C, 以 4 $^{\circ}$ C/min 升至 90 $^{\circ}$ C, 保持 2 min, 再以 2 $^{\circ}$ C/min 升至 150 $^{\circ}$ C, 保持 1 min, 然后以 20 $^{\circ}$ C/min 升至 230 $^{\circ}$ C, 保持 2 min。载气 (He) 流速 1 mL/min, 进样量 1 μ L, 不分流。质谱条件: 电子轰击离子源; 电子能量 70 eV; 传输线温度 250 $^{\circ}$ C; 离子源温度 200 $^{\circ}$ C; 质量扫描范围: m/z 45~450。

定性: 通过与标准谱库 NIST14 的谱图、保留指数进行比较鉴定化合物, 根据谱库及相关参考文献对比保留指数作为成分鉴定依据。

定量: 以环己酮为内标物, 采用内标法分析胡椒精油成分质量浓度, 按下列公式计算:

$$C_i = \frac{A_i \times C_0 \times V_0}{A_0 \times V_1} \quad (3)$$

式中:

C_i —待检化合物的质量浓度, mg/mL;

C_0 —加入的内标物的质量浓度, mg/mL;

A_i —待检化合物的峰面积;

A_0 —加入的内标物的峰面积;

V_1 —加入胡椒精油的体积, 25 μ L;

V_0 —加入内标物的体积, 50 μ L。

1.3.7 感官评价

表 2 白胡椒品质评价的评分规则

Table 2 Scoring rules for white pepper quality evaluation

评分项目	评分规则
气味 (10分)	胡椒香味浓郁, 无异味 (8~10);
	胡椒香味较淡, 略有异味 (4~7);
	无胡椒香气, 有异味 (0~3)
颗粒及组织状态 (10分)	颗粒完整, 基本无碎果 (8~10);
	颗粒较完整, 有部分碎果 (4~7);
	颗粒不完整, 碎果较多 (0~3)
颜色 (10分)	颜色较白, 黑果较少 (8~10);
	颜色呈灰色, 有部分黑果 (4~7);
	颜色呈灰黑色, 黑果较多 (0~3)
喜好度与接受度 (10分)	极其喜欢, 可以接受 (8~10);
	一般喜欢, 可以接受 (4~7);
	不喜欢, 难以接受 (0~3)

通过感官灵敏度、参与积极性等测试选择 12 名年龄在 20~30 岁的成员 (5 名男性和 7 名女性) 组成评价小组。在室温下取 200 g 白胡椒粒, 样品编码后, 根据评标规则进行打分, 评分规则如表 2 所示。记录各项的评分并计算 4 个项目的平均分。

1.4 模糊评价

1.4.1 权重系数的确立

根据白胡椒评分项目设计“白胡椒品质侧重”调查问卷, 对随机抽取的 30 名消费者进行调查。根据问卷调查结果对评分项目 (气味、颗粒及组织状态、颜色、喜好度与接受度重要性) 优先顺序赋分“1~4”, 重要性越高, 分值越大, 反之越小。将四项评分项目作为中间层权重指标予以量化, 运用一致矩阵构造判断矩阵进行 AHP 层次分析确定权重集 $X^{[6]}$ 。

1.4.2 模糊矩阵的运算

以四项评分项目作为评价因素集 U , 并以优、良、差为评语集 V , 其中优为 8~10 分, 良为 4~7 分, 差为 0~3 分, 分别统计 3 个等级的人数占比, 建立 4 个单因素评价矩阵, 记为 R 。

模糊关系综合评判分 $Y=X \times R$, 其中 X 为权重集, R 为模糊矩阵。规定优为 90 分, 良为 80 分, 差为 60 分, 则感官评价数值集为 $Z=(90, 80, 60)$ 。将综合评价结果的各量乘以数值集, 以此建立感官特殊性数集 $T=Y \times Z$ 。最后得到每个样品的最终得分 T , 根据 T 值大小判断产品优劣。

1.5 隶属函数值的计算

白胡椒各理化指标采用模糊数学隶属函数法进行综合评定。采用张传伟等^[13]改进方法, 即白胡椒品质分为优良指标 (白度值、堆积密度、胡椒碱含量、胡椒精油含量) 和不良指标 (水分含量、黑果率、碎果

率)。计算两种指标的平均隶属函数的差值, 差值越大, 表明白胡椒的品质越好。计算公式如下:

$$X(\mu) = \frac{X - X_{\min}}{X_{\max} - X_{\min}} \quad (4)$$

式中:

$X(\mu)$ ——各样品的隶属函数值;

X ——白胡椒各理化指标实测值;

X_{\min} ——白胡椒各理化指标中最小值;

X_{\max} ——白胡椒各理化指标中最大值。

1.6 数据分析

实验结果用 Excel 2019 统计, 平均数之间的比较用 SPSS Statistics 26 作显著性分析, 差异水平 $P < 0.05$, GC-TOF-MS 使用仪器自带软件分析处理, 柱形图、雷达图等由 Origin 2019b 作图。

2 结果与分析

2.1 外观品质分析

不同脱皮条件下白胡椒色泽、黑果率、碎果率、堆积密度等外观品质如表 3 可见。不同脱皮条件白胡椒色泽和白度值差异显著。SH3 白度值最高, 为 51.11, 低于段亩位等^[14]测定结果, 这与脱皮方法及脱皮机条件有关。天气条件也是影响白胡椒色泽的因素之一, 关于这一点的研究鲜见报道, 但在花椒中已有研究。张艺等^[15]研究表明晴天干燥的青花椒变色率在 20% 以上, 在阴湿的天气条件下干燥其变色率超过 80%。故干燥速率及光、酶等作用在一定程度上可能会影响胡椒褐变。Chen 等^[16]研究表明慢速干燥过程中花椒较易发生褐变, 这是由于酶促进了花椒叶绿素的分解, 而快速干燥能抑制酶活性, 有效保持花椒色泽。干燥速率及光、酶等对白胡椒色泽的影响有待进一步研究。

表 3 不同脱皮条件下白胡椒的外观品质

Table 3 Appearance quality of white pepper under different peeling conditions

样品名称	L^*	a^*	b^*	白度值	黑果率/%	碎果率/%	堆积密度/(g/L)
SH1	45.89±0.03 ^c	4.30±0.02 ^d	15.38±0.02 ^e	43.59±0.03 ^d	2.41±0.10 ^a	1.34±0.11 ^a	713.93±1.70 ^c
SH2	47.16±0.08 ^c	4.26±0.01 ^d	14.33±0.02 ^f	45.09±0.08 ^c	2.01±0.16 ^{ab}	1.24±0.13 ^{ab}	722.64±0.48 ^b
SH3	53.94±2.50 ^a	4.96±0.02 ^a	17.51±0.05 ^a	51.11±2.23 ^a	1.85±0.17 ^b	1.15±0.08 ^{abc}	730.45±0.72 ^a
SH4	54.05±0.89 ^a	4.71±0.04 ^b	16.28±0.03 ^c	51.03±0.83 ^a	2.09±0.11 ^{ab}	1.10±0.22 ^{abc}	710.01±1.17 ^d
SH5	49.03±0.03 ^b	4.64±0.01 ^b	16.37±0.01 ^c	46.27±0.03 ^{bc}	1.86±0.12 ^b	0.97±0.19 ^c	714.88±1.56 ^c
TP1	53.65±0.18 ^a	4.99±0.02 ^a	17.25±0.04 ^b	50.30±0.15 ^a	1.90±0.28 ^b	1.27±0.11 ^{ab}	724.43±1.07 ^b
TP2	50.42±0.11 ^b	5.03±0.02 ^a	17.50±0.03 ^a	47.18±0.11 ^b	1.82±0.24 ^b	1.21±0.07 ^{abc}	723.06±1.56 ^b
TP3	53.94±2.50 ^a	4.96±0.02 ^a	17.51±0.05 ^a	50.60±2.31 ^a	1.85±0.17 ^b	1.15±0.08 ^{abc}	730.45±0.72 ^a
TP4	53.45±0.10 ^a	4.46±0.02 ^c	16.27±0.03 ^c	50.48±0.09 ^a	1.79±0.25 ^b	1.06±0.13 ^{bc}	724.18±4.24 ^b

注: 同一列数据右上角不同小写字母之间表示差异显著, $P < 0.05$ 。

由表 3 可知, 不同熟化频率白胡椒的黑果率、碎果率存在差异。随着脱皮频率的增加, 白胡椒中黑果率和碎果率降低, 这可能是由于熟化频率增加, 胡椒果在熟化机中转动频率加快, 胡椒果受热受力更均匀所致。不同脱皮条件白胡椒堆积密度有所差异, 其中 SH3 堆积密度最大, 为 730.45 g/L, 可能与该组含有较少的黑果、碎果、轻果有关。SH4 最小, 为 710.01 g/L, 高于 Rosnah 等^[17]测定的白胡椒堆积密度 596.90 g/L, 这可能是由于脱皮方法不同, 也说明脱皮方法在一定程度上影响白胡椒堆积密度。

2.2 理化性质分析

2.2.1 水分含量

不同脱皮条件的白胡椒水分含量有所不同, SH5 中水分含量最高, 为 13.87%, SH1 中水分含量最低, 为 11.02%。此结果与 Vinod 等^[18]采用生物脱皮法获得的白胡椒水分含量相近。水分含量通过影响灭菌效果间接影响胡椒货架期^[19], 高水分含量会加快胡椒中微生物的生长繁殖, 缩短保质期^[20]。随熟化频率的增加, 白胡椒样品含水量呈上升趋势, 随脱皮频率的增加, 白胡椒样品含水量无显著性变化 (TP2 除外, TP2 显著低于 TP1)。这可能是由于脱皮条件不同, 对白胡椒中生物活性物质影响程度不同, 进而影响水分含量^[21]。另外, 水分含量与晾晒温度、时间、空气湿度等条件也有关。不同脱皮条件白胡椒均符合国标要求。

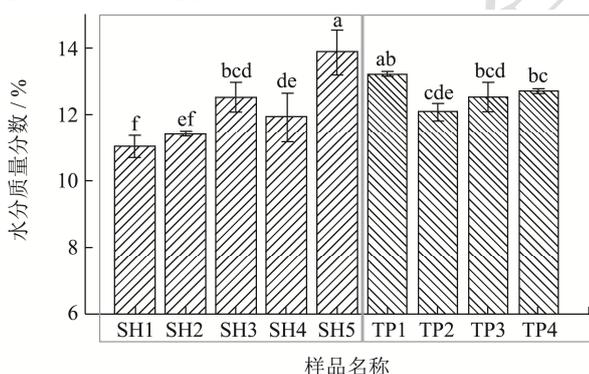


图 1 不同脱皮条件下白胡椒的水分含量

Fig.1 Water content of white pepper under different peeling conditions

注: 柱形图上不同小写字母之间表示差异显著, $P < 0.05$ 。图 3、4 同。

2.2.2 胡椒碱含量

胡椒碱是胡椒中主要生物活性物质, 具有多种活性。不同熟化频率和不同脱皮频率的胡椒 HPLC 色谱图如图 2 所示, 胡椒碱含量如图 3 所示。由图 3 可知, 改变熟化频率对胡椒碱含量影响较小, 含量为 3.99~4.25 g/100 g DW, 不同熟化频率白胡椒样品胡椒碱含

量无显著性差异, 但胡椒碱含量随熟化频率的增加呈下降趋势。脱皮频率对胡椒碱含量影响较大, 胡椒碱含量随脱皮频率的增加呈上升趋势, TP3 (4.25 g/100 g DW)、TP4 (4.16 g/100 g DW) 中胡椒碱含量显著高于 TP1 (3.92 g/100 g DW)、TP2 (3.87 g/100 g DW)。这可能与黑果率、碎果率含量有关。据研究报道, 胡椒果皮中胡椒碱含量较小, 且胡椒碱为光敏性化合物, 极易受光照和温度的影响^[22]。

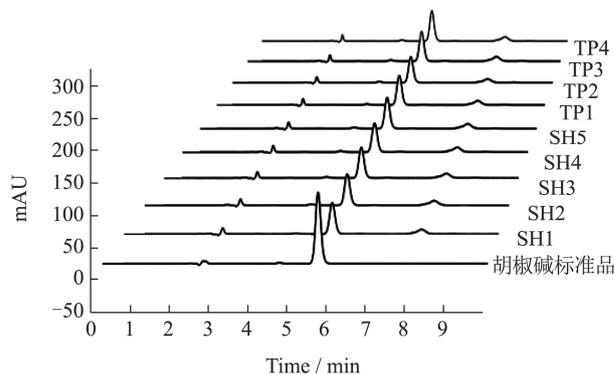


图 2 胡椒 HPLC 色谱图及其标准品图

Fig.2 HPLC chromatogram of piperine and its standards

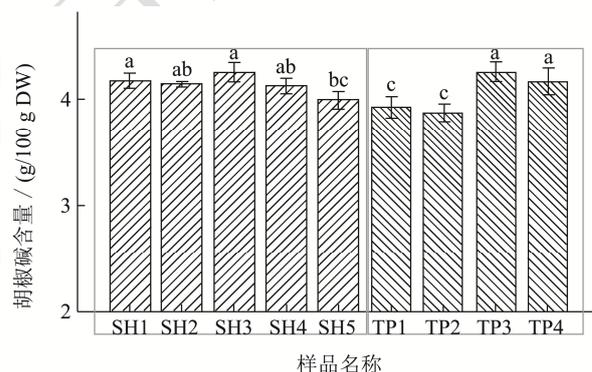


图 3 不同脱皮条件下白胡椒的胡椒碱含量

Fig.3 Piperine contents of white pepper under different peeling conditions

2.2.3 胡椒精油含量

由图 4 可知, 胡椒精油含量随着熟化频率的增加而增加, 在 SH5 中含量最高, 为 1.89 mL/100 g DW; 随脱皮频率的增加呈先增加后减小的趋势, 在 TP2 中含量最高, 为 1.80 mL/100 g DW。胡椒熟化装置通过调节熟化机频率控制胡椒熟化时间, 从而控制产能和熟化效果^[23]。胡椒精油含量的增加可能是因为随着熟化频率的增加, 胡椒果在熟化机中熟化时间缩短, 精油损失量减小。胡椒脱皮装置由底座、进料装置和堆料装置组成, 经推料装置从底端向上推送的过程中接触剥离部件发生揉搓挤压进行果皮果胶的剥离, 剥离后的果皮果胶经进水口流入推料装置内部的水流冲刷与胡椒籽粒分离^[24]。熟化后的胡椒在脱皮装置中受到转轴摩擦力及摩擦时间等影响, 其精油含量呈波动性变化。摩擦力及摩擦

时间对胡椒精油含量的影响有待进一步分析。

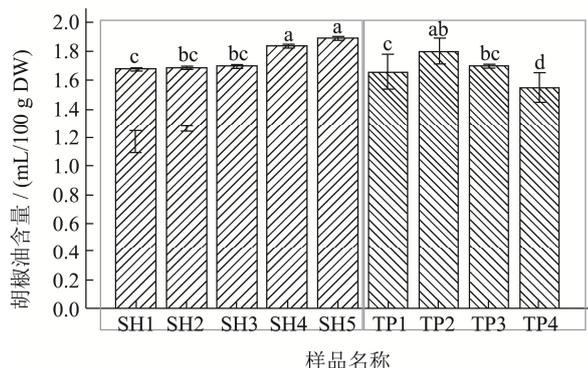


图4 不同脱皮条件下白胡椒的胡椒精油含量

Fig.4 Pepper essential oil contents of white pepper under the different peeling conditions

2.3 GC-TOF-MS 分析

不同熟化频率、不同脱皮频率白胡椒挥发性成分总离子流图如图5所示，挥发性成分鉴定结果见表4，热图及 Venn 图分析结果见图6。如表4和图6b、图6c所示，不同熟化频率条件下的5组白胡椒样品中共鉴定出37种挥发性化合物，其中15种化合物为5组白胡椒共有，不同脱皮频率条件下白胡椒的4组白胡椒共鉴定出33种挥发性化合物，其中15种为4组白胡椒共有。

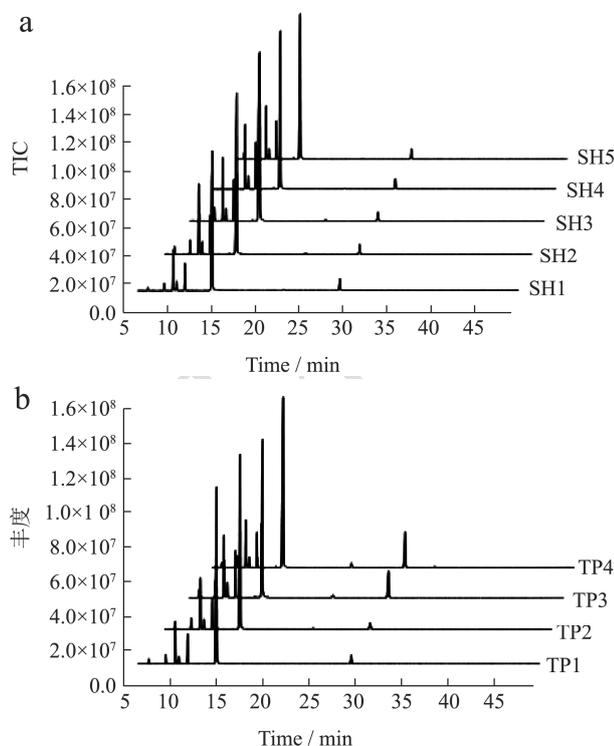


图5 白胡椒挥发性成分总离子流图

Fig.5 Total ion current map of volatile components in white pepper

注：a 不同熟化频率白胡椒挥发性成分，b 不同脱皮频率白胡椒挥发性成分。

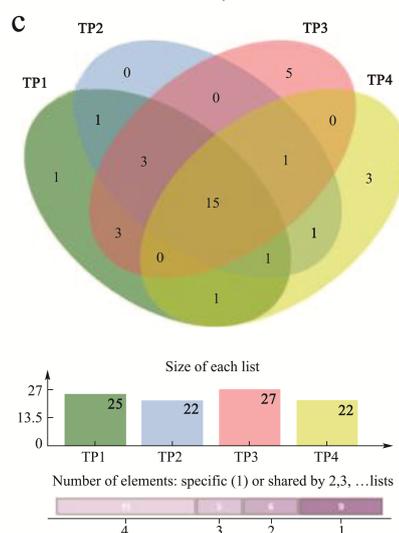
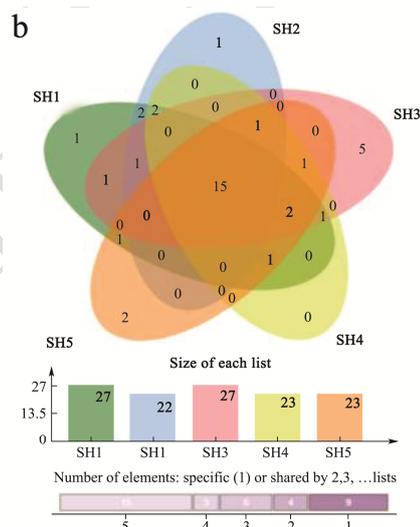
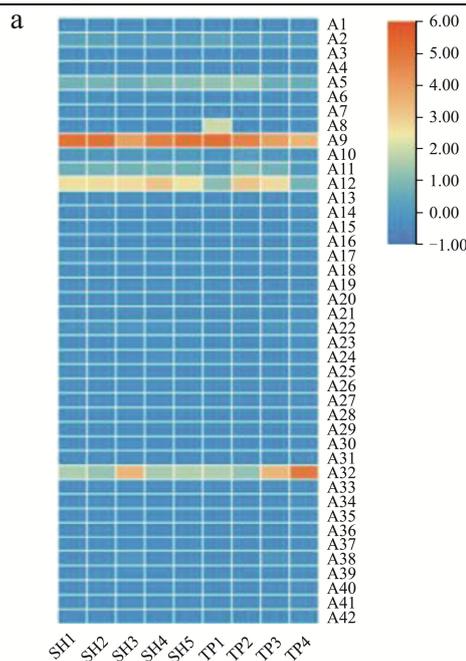


图6 挥发性化合物含量变化的热图 (a) 及 venn 图 (b、c) 分析
Fig.6 Thermogram (a) and venn diagram (b and c) analysis of changes in volatile compound content

表 4 不同脱皮条件下白胡椒的挥发性成分及含量

Table 4 Volatile components and contents of white pepper under different peeling conditions

编号	物质名称	R ^f	R ^f	CAS	分子式	含量/(mg/mL)											
						SH1	SH2	SH3	SH4	SH5	TP1	TP2	TP3	TP4			
A1	四氢糠醇	<1.000	-	7326-46-7	C ₅ H ₁₀ O ₂	0.02	-	-	-	0.01	-	-	-	-	-	-	-
A2	α -蒎烯	1.012	1.009 ^[25]	80-56-8	C ₁₀ H ₁₆	3.43	4.04	4.08	3.26	3.06	5.32	3.62	4.08	2.76	-	-	-
A3	环庚三烯	1.022	1.056 ^[26]	544-25-2	C ₇ H ₈	0.04	0.02	0.04	0.02	0.02	0.10	-	0.04	-	-	-	-
A4	苜烯	1.066	1.060 ^[27]	79-92-5	C ₁₀ H ₁₆	0.04	-	0.04	0.04	-	0.05	0.08	0.04	-	-	-	-
A5	(-)- β -蒎烯	1.101	1.090 ^[25]	18172-67-3	C ₁₀ H ₁₆	6.10	7.87	9.24	8.25	9.07	11.86	14.12	9.24	7.37	-	-	-
A6	桉烯	1.111	1.109 ^[28]	3387-41-5	C ₁₀ H ₁₆	0.06	0.08	-	0.06	-	0.04	0.13	-	0.06	-	-	-
A7	α -侧柏烯	1.139	1.038 ^[29]	2867-05-2	C ₁₀ H ₁₆	0.06	0.03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A8	异丁酸桃金娘酯	1.140	-	29021-37-2	C ₁₄ H ₂₂ O ₂	-	-	-	-	-	17.70	-	-	-	-	-	-
A9	3-萜烯	1.140	1.142 ^[30]	13466-78-9	C ₁₀ H ₁₆	31.81	38.52	41.96	34.41	36.35	42.8	42.26	41.96	31.86	-	-	-
A10	β -月桂烯	1.149	1.148 ^[31]	123-35-3	C ₁₀ H ₁₆	1.84	2.23	3.28	1.93	2.20	1.14	4.16	3.28	0.73	-	-	-
A11	α -水芹烯	1.155	1.162 ^[32]	99-83-2	C ₁₀ H ₁₆	5.52	7.59	10.41	7.08	6.66	3.01	10.93	10.41	2.55	-	-	-
A12	柠檬烯	1.190	1.199 ^[32]	138-86-3	C ₁₀ H ₁₆	17.24	21.26	29.38	23.62	19.47	11.14	29.16	29.38	9.10	-	-	-
A13	β -水芹烯	1.200	1.200 ^[30]	555-10-2	C ₁₀ H ₁₆	0.23	0.27	0.46	0.23	0.26	0.12	0.47	0.46	0.13	-	-	-
A14	甲基庚烯酮	1.202	1.327 ^[33]	110-93-0	C ₈ H ₁₄ O	0.04	0.01	0.05	-	-	-	-	-	0.05	-	-	-
A15	水合茱萸烯	1.212	1.545 ^[34]	465-31-6	C ₁₀ H ₁₈ O	-	-	-	-	-	-	0.07	-	0.02	-	-	-
A16	叔丁基苯	1.254	1.215 ^[35]	98-06-6	C ₁₀ H ₁₄	0.02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A17	4-异丙基甲苯	1.255	1.246 ^[36]	99-87-6	C ₁₀ H ₁₄	0.71	0.51	0.82	0.62	0.79	0.35	0.76	0.82	0.27	-	-	-
A18	γ -松油烯	1.265	1.269 ^[37]	99-85-4	C ₁₀ H ₁₆	0.31	0.18	0.29	0.28	0.28	0.19	0.15	0.29	0.09	-	-	-
A19	2-萜烯	1.271	1.146 ^[38]	554-61-0	C ₁₀ H ₁₆	0.31	0.44	0.22	0.35	0.54	0.15	0.16	0.22	0.23	-	-	-
A20	α -松油烯	1.454	1.236 ^[39]	99-86-5	C ₁₀ H ₁₆	-	-	0.07	-	-	-	-	0.07	-	-	-	-
A21	蒿三烯	1.454	-	29548-02-5	C ₁₀ H ₁₆	-	-	0.07	-	-	-	-	0.07	-	-	-	-
A22	蒎品油烯	1.458	1.319 ^[36]	586-62-9	C ₁₀ H ₁₆	1.06	1.48	2.64	1.12	1.18	0.64	0.67	2.64	1.52	-	-	-
A23	榄香烯	1.458	1.460 ^[40]	20307-84-0	C ₁₅ H ₂₄	-	-	0.80	0.16	0.16	-	0.06	0.80	0.10	-	-	-
A24	(+)-2-萜烯	1.458	-	4497-92-1	C ₁₀ H ₁₆	0.68	-	-	0.66	0.67	0.42	0.47	-	-	-	-	-
A25	大香叶烯 D	1.482	1.699 ^[25]	23986-74-5	C ₁₅ H ₂₄	0.10	0.06	-	0.07	-	-	-	-	0.07	-	-	-
A26	(-)-Alpha-蒎烯	1.483	1.478 ^[41]	3856-25-5	C ₁₅ H ₂₄	0.34	-	0.27	0.10	0.16	0.45	0.26	0.27	-	-	-	-
A27	(-)-Alpha-草澄茄油烯	1.483	1.496 ^[42]	17699-14-8	C ₁₅ H ₂₄	-	-	0.30	-	-	-	-	0.30	-	-	-	-
A28	4,5-二甲基-1-己烯	1.527	-	16106-59-5	C ₈ H ₁₆	-	-	-	-	0.03	-	-	-	-	-	-	-
A29	4-丙基-1,6-庚二烯-4-醇	1.527	-	52939-61-4	C ₁₀ H ₁₈ O	-	-	0.10	-	-	-	-	-	-	-	-	-

续表 4

编号	物质名称	R^a	R^b	CAS	分子式	含量/(mg/mL)									
						SH1	SH2	SH3	SH4	SH5	TP1	TP2	TP3	TP4	
A30	乙酸芳樟醇	1 528	1 525 ^[40]	1155-95-7	$C_{12}H_{20}O_2$	-	-	-	-	-	0.14	-	-	-	-
A31	芳樟醇	1 528	1 530 ^[25]	78-70-6	$C_{10}H_{18}O$	0.05	0.07	0.06	0.05	0.05	0.13	0.10	0.06	-	-
A32	β -石竹烯	1 583	1 699 ^[39]	87-44-5	$C_{15}H_{24}$	11.12	11.26	36.43	12.21	13.21	14.92	13.15	36.43	43.88	-
A33	(Z)-3,7-二甲基-1,3,6-十八烷三烯	1 650	1 249 ^[43]	3338-55-4	$C_{10}H_{16}$	-	-	-	-	0.28	0.08	-	-	-	0.27
A34	α -律草烯	1 650	1 649 ^[25]	6753-98-6	$C_{15}H_{24}$	-	0.23	-	-	-	-	-	-	-	-
A35	罗勒烯	1 650	-	502-99-8	$C_{10}H_{16}$	0.23	-	0.64	0.22	0.27	0.05	0.12	0.10	0.06	-
A36	α -松油醇	1 675	1 670 ^[44]	10482-56-1	$C_{10}H_{18}O$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.05
A37	(-)-氧化石竹烯	1 964	1 969 ^[45]	1139-30-6	$C_{15}H_{24}O$	0.12	0.09	0.10	0.05	0.17	0.05	0.12	0.10	0.06	-
A38	(1S,3R)-顺式-4-萹烯	1 998	-	5208-49-1	$C_{10}H_{16}$	-	-	2.66	0.02	0.04	0.03	-	2.66	-	-
A39	(Z)- β -金合欢烯	>2 000	-	28973-97-9	$C_{15}H_{24}$	0.02	0.05	-	-	-	-	-	-	-	-
A40	α -法呢烯	>2 000	-	502-61-4	$C_{15}H_{24}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.05
A41	α -红没药醇	>2 000	>2 000 ^[44]	515-69-5	$C_{15}H_{26}O$	0.03	-	0.02	-	-	0.04	-	0.02	-	-
A42	甲基烯丙基酮	>2 000	-	13891-87-7	C_5H_8O	-	-	0.04	-	-	-	-	0.04	-	-

注： R^a 表示本次实验计算所得的物质的保留指数； R^b 表示参考文献中所报道的物质的保留指数；“-”表示未检出。

不同熟化频率、脱皮频率下的白胡椒样品中化合物含量最高的前3种物质均为3-萜烯、柠檬烯、 β -石竹烯，其含量有所不同(表3)。随着熟化频率的增加，3-萜烯、柠檬烯、 β -石竹烯含量呈先增加后减少的趋势，在SH3中含量最高。另外 α -蒎烯、(-)- β -蒎烯、 β -月桂烯、 α -水芹烯、蒎品油烯等呈相同变化规律。而环庚三烯、4-异丙基甲苯、 γ -松油烯、2-萜烯含量呈波动性变化，增减规律不明显。随着脱皮频率的增加，柠檬烯、 β -月桂烯、 α -水芹烯等大多数单萜烯含量呈先增加后减少的趋势，3-萜烯含量不断减少， β -石竹烯含量不断增加， α -蒎烯含量呈波动性变化。在TP1中检测到两种酯类，为异丁酸桃金娘酯和乙酸芳樟酯，含量分别为17.70、0.14 mg/mL，可能是在脱皮过程中由酸和醇发生酯化反应而来。由此可见，不同的脱皮条件对胡椒精油的主要芳香性成分种类的影响较小，对各组分的相对含量影响较大。

2.4 感官评价分析

12名感官评定小组成员对机械脱皮白胡椒评分项目结果平均值如雷达图所示。图7结果显示，不同熟化频率白胡椒的差异主要体现在颜色和喜好度方面，SH3得分最高，为32.08。不同脱皮频率白胡椒的差异主要体现在颗粒及组织状态方面，TP2得分最高，为32.08。从感官评价结果初步判断胡椒脱皮机熟化部件和脱皮部件组合为熟化频率20 Hz，脱皮频率35 Hz。但感官评价主观性较强，仍需进一步分析。

2.5 模糊数学综合感官评价

2.5.1 权重系数的确立

采用AHP层次分析法来计算各评价指标的权重系数。根据白胡椒的感官评价项目相对重要性评定结果，依据AHP层次分析法计算公式，得到4阶判断矩阵，如表5所示，其特征向量和权重系数如表6所示。

由表5可知，“气味”值为1.00，相较于其他三项

表6 AHP层次分析结果

Table 6 AHP analytic hierarchy Pprocess results

项目	特征向量	权重值/%	最大特征值	CI值	RI值	CR值
气味	1.42	35.43	4.00	0.00	0.89	0.00
颗粒及组织状态	0.95	23.84				
颜色	0.10	24.84				
喜好度	0.64	15.89				

2.5.2 模糊矩阵的计算

依据感官评价小组12位成员对白胡椒品质评价结果如表7所示，大多数人对机械脱皮白胡椒的各指标评分在4分以上，初步表明机械脱皮白胡椒品质较

好。大多数人在购买白胡椒时往往更注重其气味，其次为颜色。故生产味香色白的高品质白胡椒是未来白胡椒的发展趋势。

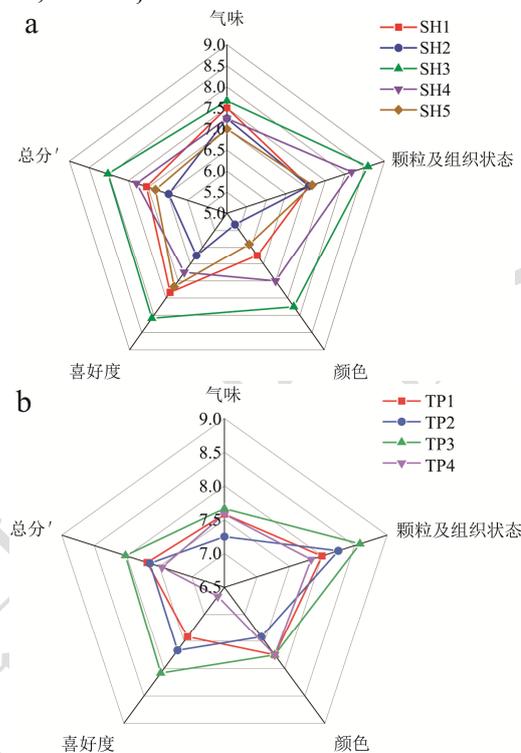


图7 机械脱皮白胡椒感官评价雷达图

Fig.7 Sensory evaluation radar chart of mechanical peeled white pepper

注：总分'表示四分之一总分值。

表5 4阶判断矩阵

Table 5 4th-order judgment matrix

项目	气味	颗粒及组织状态	颜色	喜好度
气味	1.00	1.49	1.43	2.23
颗粒及组织状态	0.67	1.00	0.96	1.50
颜色	0.70	1.04	1.00	1.57
喜好度	0.45	0.67	0.64	1.00

好。大多数人在购买白胡椒时往往更注重其气味，其次为颜色。故生产味香色白的高品质白胡椒是未来白胡椒的发展趋势。

以表7中SH1样品为例，气味评价结果有8人选

优, 4 人选良, 0 人选差, 颗粒及组织状态气味评价结果有 6 人选优, 6 人选良, 0 人选差, 颜色评价结果有 1 人选优, 11 人选良, 0 人选差, 喜好度及接受度结果有 6 人选优, 6 人选良, 0 人选差, 则 $R_{(SH1)} = (0.67, 0.33, 0)$, $R_{(颗粒及组织状态)} = (0.50, 0.50, 0)$, $R_{(颜色)} = (0.08, 0.92, 0)$, $R_{(喜好度与接受度)} = (0.50, 0.50, 0)$, 将评价结果写为矩阵形式, 则为:

$$R_{(SH1)} = \begin{bmatrix} 0.67 & 0.33 & 0 \\ 0.50 & 0.50 & 0 \\ 0.08 & 0.92 & 0 \\ 0.50 & 0.50 & 0 \end{bmatrix}$$

根据模糊变换, 模糊综合评分集 $Y_{(SH1)} = X \times R_{(SH1)} = (0.46, 0.54, 0)$ 。同理可得其他样品的模糊综合评分, 详见表 8。

表 7 人数统计结果

Table 7 Number of people statistics results

样品名称	U _{气味}			U _{颗粒及组织状态}			U _{颜色}			U _{喜好度与接受度}		
	优	良	差	优	良	差	优	良	差	优	良	差
SH1	8	4	0	6	6	0	1	11	0	6	6	0
SH2	8	4	0	5	6	1	1	8	3	4	6	2
SH3	9	3	0	12	0	0	8	4	0	10	2	0
SH4	6	6	0	6	6	0	1	11	0	6	6	0
SH5	6	6	0	6	6	0	1	11	0	6	6	0
TP1	5	7	0	8	4	0	8	4	0	10	2	0
TP2	9	3	0	10	2	0	8	4	0	10	2	0
TP3	9	3	0	12	0	0	8	4	0	10	2	0
TP4	9	3	0	9	3	0	7	5	0	3	9	0

表 8 模糊综合评分表

Table 8 Fuzzy composite score sheet

样品名称	模糊评分集 Y	综合得分 T	样品名称	模糊评分集 Y	综合得分 T
SH1	(0.46, 0.54, 0.00)	84.60	TP1	(0.61, 0.39, 0.00)	86.10
SH2	(0.41, 0.49, 0.10)	82.10	TP2	(0.76, 0.24, 0.00)	87.60
SH3	(0.80, 0.20, 0.00)	88.00	TP3	(0.80, 0.20, 0.00)	88.00
SH4	(0.40, 0.60, 0.00)	84.00	TP4	(0.63, 0.37, 0.00)	86.30
SH5	(0.40, 0.60, 0.00)	84.00			

表 9 隶属函数值分析结果

Table 9 Results of the analysis of the affiliation function values

样品名称	不良指标			优良指标				差值
	黑果率	碎果率	水分含量	白度值	堆积密度	胡椒碱	胡椒精油	
SH1	0.02	1.00	0.00	0.00	0.19	0.69	0.00	0.13
SH2	0.29	0.73	0.13	0.20	0.618	0.577	0.761	1.01
SH3	0.00	0.49	0.53	0.94	1.00	1.00	0.78	2.71
SH4	0.43	0.35	0.31	1.00	0.00	0.50	0.79	1.20
SH5	1.00	0.00	1.00	0.36	0.24	0.00	1.00	0.40
TP1	0.69	1.00	1.00	0.91	0.71	0.13	1.00	0.06
TP2	0.19	0.71	0.00	0.00	0.64	0.00	0.00	0.26
TP3	0.38	0.43	0.39	1.00	1.00	1.00	0.61	2.42
TP4	0.00	0.00	0.54	0.97	0.00	0.72	0.17	1.36

2.6 隶属函数值分析

白胡椒品质是一个综合指标, 其中包含白度值、黑果率、碎果率、堆积密度、水分含量、胡椒碱和胡

椒精油含量等指标。采用模糊数学的隶属函数值法可将品质指标分为优劣, 其中优良指标包括白度值、堆积密度、胡椒碱和胡椒精油含量, 不良指标包括黑果率、碎果率和水分含量。白胡椒各理化指标隶属函数

值计算结果见表9。

由表9可知,不良指标最高的前两组样品为SH5、TP1,隶属函数分值分别为2.00、2.62,优良指标最高的前两组样品依次为SH3、TP3,隶属函数分值依次为3.72、3.61,而差值最大的为SH3,差值最小的为TP1。说明SH3白胡椒样品品质最佳,这与感官评价结果一致(表8)。

3 结论

本实验通过调节熟化频率(熟化频率分别为10、15、20、25、30 Hz)和脱皮频率(脱皮频率分别为25、30、35、40 Hz)分别获得5组和4组白胡椒。不同脱皮条件下的胡椒精油共鉴定出42种挥发性化合物,不同脱皮条件下的白胡椒挥发性化合物含量有所不同,其中含量最高的化合物为3-萜烯、柠檬烯、 β -石竹烯等。以白胡椒的气味、颗粒及组织状态、颜色、喜好度作为感官评价指标,采用AHP层次分析法计算所得白胡椒四项感官评价指标权重分别为35.43%、23.84%、24.84%、15.89%。熟化频率为20 Hz,脱皮频率为35 Hz时,白胡椒综合感官评价得分最高,为88.00分;隶属函数值计算结果表明熟化频率为20 Hz,脱皮频率为35 Hz的白胡椒平均隶属函数值差值最大,为2.71,品质最好。模糊数学感官评定法结果与隶属函数值计算结果一致,说明将模糊数学法应用于白胡椒品质评价中是切实可行的。实验结果为胡椒品质评价及工艺优化提供了理论参考及技术支持。

参考文献

- [1] Chatterjee S, Niaz Z, Gautam S, et al. Antioxidant activity of some phenolic constituents from green pepper (*Piper nigrum* L.) and fresh nutmeg mace (*Myristica fragrans*) [J]. Food Chemistry, 2007, 101(2): 515-523.
- [2] Thankamani V L, Giridhar R N. Fermentative production of white pepper using indigenous bacterial isolates [J]. Biotechnology and Bioprocess Engineering, 2004, 9: 435-439.
- [3] 段宙位,何艾,王世萍,等.不同加工方法对白胡椒品质的影响[J].中国调味品,2021,46(1):86-90.
- [4] 马雅倩.胡椒通气液态脱皮过程中微生物菌群及果皮主要成分的变化研究[D].海口:海南大学,2019.
- [5] 张部昌,袁华玲,刘才宇.安徽萝卜品种资源营养品质分析与评价[J].作物品种资源,1999,2:42-43.
- [6] Fan L, Xiao T, Xian C, et al. Effect of short-term frozen storage on taste of gonads of female *Eriocheir sinensis* and the classification of taste quality combined with sensory evaluation and fuzzy logic model [J]. Food Chemistry, 2022, 378: 132105.
- [7] Han W, Yang Z, Huang L, et al. Fuzzy comprehensive evaluation of the effects of relative air humidity on the morpho-physiological traits of pakchoi (*Brassica chinensis* L.) under high temperature [J]. Scientia Horticulturae, 2019, 246: 971-978.
- [8] 谢青青,杨宏,王玉栋,等.谷氨酸钠和乙醇对鱼糜制品冻融稳定性的影响[J].华中农业大学学报,2019,38(5):114-121.
- [9] GB/T 7900-2018/ISO 959-2:1998,白胡椒[S].
- [10] GB 5009.3-2016,食品安全国家标准食品中水分的测定[S].
- [11] GB/T 17528-2009,胡椒碱含量的测定高效液相色谱法[S].
- [12] GB/T 17527-2009,胡椒精油含量的测定[S].
- [13] 张传伟,宋述尧,赵春波,等.不同品种番茄营养品质分析与评价[J].中国蔬菜,2011,18:68-73.
- [14] 段宙位,王世萍,何艾,等.胡椒的酶辅助机械脱皮工艺优化及品质分析[J].食品科技,2020,45(9):73-78.
- [15] 张艺,张甫生,宋莹莹,等.干燥条件对青花椒色泽的影响[J].食品科学,2014,35(5):23-27.
- [16] Chen K, Zhang F, Kan J. Characterization of chlorophyll breakdown in green pricklyashes (*Zanthoxylum schinifolium* Zucc.) during slow drying [J]. European Food Research and Technology, 2012, 234(6): 1023-1031.
- [17] Rosnah S, Chan S C. Enzymatic rettings of green pepper berries for white pepper production [J]. International Food Research Journal, 2014, 21(1): 237.
- [18] Vinod V, Kumar A, Zachariah T J. Isolation, characterization and identification of pericarp-degrading bacteria for the production of off-odour-free white pepper from fresh berries of *Piper nigrum* L. [J]. Journal of Applied Microbiology, 2014, 116(4): 890-902.
- [19] Xu J, Yang G, Li R, et al. Effects of radio frequency heating on microbial populations and physicochemical properties of buckwheat [J]. International Journal of Food Microbiology, 2022, 363: 109500.
- [20] Lv J, Yang Z, Xu W, et al. Relationships between bacterial community and metabolites of sour meat at different temperature during the fermentation [J]. International Journal of Food Microbiology, 2019, 307: 108286.
- [21] Zhai X, Granvogl M. Elucidation of the impact of different drying methods on the key odorants of *Toona sinensis* (A. Juss.) Roem. using the sensomics approach [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2020, 68(29): 7697-7709.
- [22] 莫峥嵘,张岐.胡椒碱的抗氧化活性及稳定性研究[J].海南师范学院学报(自然科学版),2006,1:52-54.
- [23] 王明湖,庞子乾,刘新炜.一种鲜胡椒快速熟化装置:中国,201821241577.1 [P] 2019.07.26. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/detail.aspx?FileName=NRHG200801017&DbName=CJFQ2008>.
- [24] 王明湖,庞子乾,李明江.一种鲜胡椒脱皮脱胶装置:中国,

- 201821241971.5 [P] 2019.07.26. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/detail.aspx?FileName=NRHG200801017&DbName=CJFQ2008>.
- [25] Zheng C H, Kim K H, Kim T H, et al. Analysis and characterization of aroma-active compounds of *Schizandra chinensis* (Omiya) leaves [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2005, 85(1): 161-166.
- [26] Tabanca N, Kirimer N S E, Er K H U. The composition of essential oils from two varieties of *Sideritis erythrantha* var. *erythrantha* and var. *cedretorum* [J]. Turkish Journal of Chemistry, 2001, 25: 201-208.
- [27] 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.
- [28] Muselli A, Rossi P, Desjobert J, et al. Chemical composition and antibacterial activity of *Otanthus maritimus* (L.) Hoffmanns. & Link essential oils from Corsica [J]. Flavour and Fragrance Journal 2007, 22: 217-223.
- [29] Lorenzo D, Paz D, Davies P, et al. Application of multidimensional gas chromatography to the enantioselective characterisation of the essential oil of *Eupatorium buniifolium* Hooker et Arnott [J]. Phytochemical Analysis, 2005, 16(1): 39-44.
- [30] Palá-Paúl J, Copeland L M, Brophy J J, et al. Essential oil composition of two variants of *Prostanthera lasianthos* Labill. from Australia [J]. Biochemical Systematics and Ecology, 2006, 34(1): 48-55.
- [31] Berline C, Ducruet V, Brillouet J M, et al. Evolution of aroma compounds from orange juice stored in polyethylene terephthalate (PET) [J]. Food Addit Contam, 2005, 22(2): 185-195.
- [32] Osorio C, Alarcon M, Moreno C, et al. Characterization of odor-active volatiles in Champa (*Campomanesia lineatifolia* R. & P.) [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54(2): 509-516.
- [33] Ledauphin J, Basset B, Cohen S, et al. Identification of trace volatile compounds in freshly distilled Calvados and Cognac: Carbonyl and sulphur compounds [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2006, 19(1): 28-40.
- [34] Filippi J, Lanfranchi D, Prado S, et al. Composition, enantiomeric distribution, and antibacterial activity of the essential oil of *Achillea ligustica* all. from Corsica [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54(17): 6308-6313.
- [35] Ivanciuc O, Ivanciuc T, Klein D J, et al. Quantitative structure-retention relationships for gas chromatographic retention indices of alkylbenzenes with molecular graph descriptors [J]. SAR and QSAR in Environmental Research, 2001, 11(5-6): 419-452.
- [36] 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 Chemistry, 2006, 96(1): 147-155.
- [37] Wang Y, Finn C, Qian M C. Impact of growing environment on Chickasaw blackberry (*Rubus* L.) aroma evaluated by gas chromatography olfactometry dilution analysis [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, 53(9): 3563-3571.
- [38] Wedge D E, Klun J A, Tabanca N, et al. Bioactivity-guided fractionation and GC/MS fingerprinting of *angelica sinensis* and *angelica archangelica* root components for antifungal and mosquito deterrent activity [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009, 57(2): 464-470.
- [39] Liu H, Zeng F, Wang Q, et al. The effect of cryogenic grinding and hammer milling on the flavour quality of ground pepper (*Piper nigrum* L.) [J]. Food Chemistry, 2013, 141(4): 3402-3408.
- [40] Fanciullino A, Gancel A, Froelicher Y, et al. Effects of nucleo-cytoplasmic interactions on leaf volatile compounds from citrus somatic diploid hybrids [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, 53(11): 4517-4523.
- [41] Gancel A, Ollitrault P, Froelicher Y, et al. Leaf volatile compounds of six citrus somatic allotetraploid hybrids originating from various combinations of lime, lemon, citron, sweet orange, and grapefruit [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, 53(6): 2224-2230.
- [42] Miyazaki T, Plotto A, Goodner K, et al. Distribution of aroma volatile compounds in tangerine hybrids and proposed inheritance [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2011, 91(3): 449-460.
- [43] Ruiz Perez-Cacho P, Mahattanatawee K, Smoot J M, et al. Identification of sulfur volatiles in canned orange juices lacking orange flavor [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007, 55(14): 5761-5767.
- [44] Verzera A, Trozzi A, Zappalá M, et al. Essential oil composition of *Citrus meyerii* Y. tan. and *Citrus medica* L. cv. diamante and their lemon hybrids [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, 53(12): 4890-4894.
- [45] Cavaleiro C, Salgueiro L R, Miguel M G, et al. Analysis by gas chromatography-mass spectrometry of the volatile components of *Teucrium lusitanicum* and *Teucrium algarbiensis* [J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1033(1): 187-190.