

# 陈皮挥发性成分的提取与分析

高婷婷, 杨绍祥\*, 刘玉平, 孙宝国

(北京工商大学食品学院, 食品风味化学北京市重点实验室, 北京 100048)

**摘要:** 采用顶空固相微萃取法和同时蒸馏萃取法提取陈皮中的挥发性成分, 并利用气相色谱-质谱联用对其进行分离鉴定, 共鉴定出89种挥发性成分, 其中烯烴类44种、醇类10种、醛类10种、酚类8种、酯类7种、酮类4种、其他物质6种, 两种方法均鉴定出的挥发性成分有34种。对陈皮香气特征贡献较大的主要有D-柠檬烯、 $\gamma$ -松油烯、2-崖柏烯、 $\alpha$ -金合欢烯、对-伞花烯、 $\alpha$ -蒎烯等。

**关键词:** 陈皮; 挥发性成分; 顶空固相微萃取; 同时蒸馏萃取; 气相色谱-质谱法

## Extraction and Analysis of Volatile Components of Tangerine Peel

GAO Ting-ting, YANG Shao-xiang\*, LIU Yu-ping, SUN Bao-guo

(Beijing Key Laboratory of Flavor Chemistry, School of Food and Chemical Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

**Abstract:** The volatile components of tangerine peel were extracted by either head-space solid-phase micro-extraction (HS-SPME) or simultaneous distillation extraction (SDE) and analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Eighty-nine volatile constituents were identified, including 44 alkenes, 10 alcohols, 10 aldehydes, 8 phenols, 7 esters, 4 ketones and 6 other components. Thirty-four components were identified by both extraction methods. *D*-Limonene,  $\gamma$ -terpinene, 2-thujene,  $\alpha$ -farnesene, *p*-cymene and  $\alpha$ -pinene made greater contributions to the odor characteristics of tangerine peel.

**Key words:** tangerine peel; volatile components; head-space solid-phase micro-extraction (HS-SPME); simultaneous distillation extraction (SDE); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

中图分类号: TS207.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2014)16-0114-06

doi:10.7506/spkx1002-6630-201416022

陈皮为芸香科柑橘属植物橘及其栽培变种的干燥成熟果皮, 是我国传统的药食同源的物品, 具有理气健脾、燥湿化痰的功效, 用于胸脘胀满, 食少吐泻, 咳嗽痰多等症<sup>[1]</sup>; 主产于广东、福建、四川、浙江、江西等地。陈皮的化学成分以黄酮类化合物和挥发油为主, 此外还含有柠檬苦素类、生物碱类及微量元素等<sup>[2]</sup>。现代药理作用和临床研究表明, 陈皮在心血管系统、免疫、抗氧化、抗菌及抗肿瘤等方面也具有较好的药用价值<sup>[3]</sup>。

陈皮挥发油的报道主要集中于利用水蒸气蒸馏法<sup>[4]</sup>或超临界CO<sub>2</sub>萃取法<sup>[5]</sup>对陈皮中的挥发性成分进行提取, 或是对不同产地、不同品种、不同采收期以及不同贮藏年份的陈皮挥发性成分进行对比研究<sup>[6-7]</sup>; 但是利用顶空固相微萃取(head-space solid-phase micro-extraction, HS-SPME)法提取陈皮挥发油的报道还很少, 利用同时蒸

馏萃取(simultaneous distillation extraction, SDE)法提取更是鲜见报道。目前文献中报道的陈皮挥发性成分主要是柠檬烯、松油烯、 $\alpha$ -法呢烯、 $\beta$ -月桂烯、 $\gamma$ -榄香烯、伞花烯等。固相微萃取具有敏感、快速、操作简便、样品用量少、不用溶剂, 可实现选择性萃取, 富集到的目标物能在气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)联用上直接分析的特点; SDE具有萃取回收率较高、在连续萃取过程中可把物料中的痕量挥发性成分分离出来的优点, 它们均是提取食品中挥发性成分的有效方法。本实验采用HS-SPME和SDE两种方法提取广陈皮的挥发性成分, 并结合GC-MS联用技术进行分离鉴定, 期望对陈皮中的挥发性香成分进行全面了解, 为陈皮的药理作用研究、综合利用和深加工提供科学依据和参考数据。

收稿日期: 2014-03-19

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划项目(2011BAD23B01)

作者简介: 高婷婷(1989—), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品香料香精。E-mail: gaotingting715@163.com

\*通信作者: 杨绍祥(1985—), 男, 讲师, 博士, 研究方向为香料化学。E-mail: yangshaoxiang@th.btbu.edu.cn

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

陈皮,产地四川,购自北京同仁堂药店;二氯甲烷(分析纯) 国药集团化学试剂有限公司;无水硫酸钠(分析纯) 北京化工厂;C<sub>6</sub>~C<sub>30</sub>正构烷烃(色谱纯) 美国Supelco公司。

### 1.2 仪器与设备

7890N/5975C气相色谱-质谱联用仪 美国安捷伦公司;75 μm Carboxen/PDMS(黑色)萃取头、手动SPME进样器 美国Supelco公司;同时蒸馏萃取装置 肯堡博美(北京)实验器皿有限公司;DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器 巩义市予华仪器责任有限公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 HS-SPME提取陈皮中的挥发性成分

称取在蒸馏水中浸泡30 min的陈皮5 g,剪成块后置于15 mL固相萃取样品瓶中,在50 °C恒温水浴条件下平衡30 min,让陈皮中的挥发性成分在顶空中达到平衡。将萃取头置于GC-MS仪的气相色谱进样口中,在250 °C条件下老化至无杂峰;然后将其插入已经平衡好的样品瓶的顶空部分,在50 °C条件下吸附30 min,拔出萃取头,置于气相色谱进样口中解吸附5 min。

#### 1.3.2 SDE提取陈皮中的挥发性成分

将分析纯二氯甲烷进行重蒸处理,取中间馏分待用。取陈皮40 g放入呈有200 mL去离子水和适量沸石的500 mL的圆底烧瓶中,置于同时蒸馏装置的一端,油浴加热,温度控制在(120±1) °C。另取50 mL重蒸的二氯甲烷置于100 mL圆底烧瓶中,加入沸石,置于同时蒸馏装置的另一端,恒温水浴加热,温度控制在(52±1) °C,连续蒸馏萃取3 h。萃取结束后,将萃取液用无水硫酸钠干燥,置于冰箱中冷冻脱水、过滤,滤液在50 °C水浴条件下用Vigreux柱浓缩至约1.5 mL。

#### 1.3.3 GC-MS分析条件

色谱条件:色谱柱为DB-WAX(30.0 m×250 μm, 0.25 μm);色谱柱起始温度40 °C,保持1 min,以3 °C/min的速率升至120 °C,保持2 min,以5 °C/min的速率升至230 °C,保持3 min;载气He,载气流量1.0 mL/min。采用HS-SPME进行萃取时,分析采用不分流进样;分析SDE所得浓缩物时,分流比5:1,进样量1 μL。

质谱条件:电子电离源;电子能量70 eV;离子源温度230 °C;四极杆温度150 °C;扫描模式Scan;扫描质量范围50~550 u;HS-SPME进样时无溶剂延迟,SDE进样时溶剂延迟5.0 min。

#### 1.3.4 正构烷烃保留时间的确定

取0.2 μL C<sub>6</sub>~C<sub>30</sub>正构烷烃的正己烷溶液,在1.3.3节

所示的GC-MS条件下进行分析,得到C<sub>6</sub>~C<sub>30</sub>正构烷烃的保留时间,用于保留指数的计算。

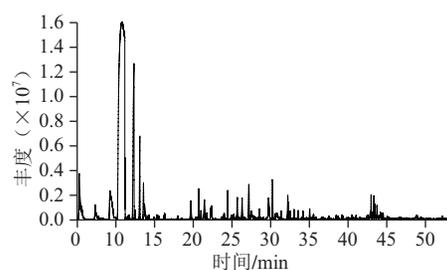
### 1.4 定性定量分析

定性分析:挥发性成分的定性以质谱、保留指数定性为主,同时结合人工解析质谱图进行确定。

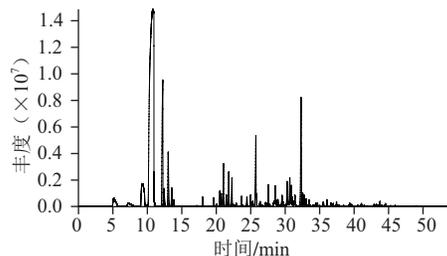
定量分析:采用峰面积归一化法进行简单定量,求得各挥发性成分的相对含量。

## 2 结果与分析

两种方法萃取得到的挥发性成分经GC-MS分析,通过计算保留指数、检索NIST 11L谱库以及人工解析质谱图进行定性,得到的质谱总离子流图见图1,鉴定结果见表1。



A. SDE-GC-MS分析



B. HS-SPME-GC-MS分析

图1 陈皮挥发性成分的总离子流图

Fig.1 Total ion chromatogram of volatile components extracted from tangerine peel

由表1可看出,从陈皮中共鉴定出89种挥发性物质,其中鉴定出烯烴类44种(其中萜烯类化合物有30多种),醇类10种,醛类10种,酚类8种,酯类7种,酮类4种和其他物质6种。SDE萃取物经GC-MS分析鉴定出60种成分,占色谱总流出的89.34%,其中相对含量较高的有D-柠檬烯(56.20%)、γ-松油烯(7.29%)、2-崖柏烯(3.96%)、α-蒎烯(2.50%)、对-伞花烯(1.97%)、萜品油烯(1.73%)、α-萜品醇(1.29%)、γ-依兰油烯(1.20%)、2-甲氧基-4-乙烯基苯酚(1.02%)和α-金合欢烯(1.01%)。HS-SPME萃取物经GC-MS分析鉴定出63种成分,占色谱总流出的97.33%,其中相对含量较高的有D-柠檬烯(53.43%)、

表1 陈皮挥发性成分及其相对含量  
Table 1 Volatile components and their relative contents in tangerine peel

化合物种类	保留时间/min	化合物名称	分子式	相对分子质量	相对含量/%		匹配度/%	保留指数/文献值 <sup>[9]</sup>	定性方法
					SDE	SPME			
	5.24	$\alpha$ -蒎烯 alpha-pinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	2.50	1.56	97	1 028/1 023 <sup>[9]</sup>	MS、RI
	6.32	莰烯 camphene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.02		90	1 072/1 076 <sup>[10]</sup>	MS、RI
	7.35	$\beta$ -蒎烯 beta-pinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.92	0.49	94	1 108/1 104	MS、RI
	7.70	$\beta$ -水芹烯 beta-phellandrene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136		0.35	90	1 120	MS
	9.38	2-崖柏烯 2-thujene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	3.96	4.38	86	1 171	MS
	10.89	D-柠檬烯 D-limonene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	56.20	53.43	99	1 211/1 206 <sup>[9]</sup>	MS、RI
	11.21	1,3,8-对-孟三烯 1,3,8-p-menthatriene	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134		0.12	76	1 221	MS
	11.95	反- $\beta$ -罗勒烯 trans-beta-ocimene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136		0.03	96	1 241/1 240	MS、RI
	12.28	$\gamma$ -松油烯 gamma-terpinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	7.29	6.61	94	1 249/1 250	MS、RI
	12.53	$\beta$ -罗勒烯 beta-ocimene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.18	0.63	97	1 256/1 251	MS、RI
	13.11	对-伞花烯 p-cymene	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134	1.97	2.31	97	1 270/1 268	MS、RI
	13.61	萜品油烯 terpinolene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	1.73	0.73	96	1 282/1 284	MS、RI
	14.32	4-萜烯 4-carene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.22		93	1 298	MS
	17.25	反,顺-2,6-二甲基-2,4,6-辛三烯 (E,Z)-2,6-dimethyl-2,4,6-octatriene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	0.05	0.04	97	1 372	MS
	19.71	1-甲基-4-(1-甲基乙炔基)苯 1-methyl-4-(1-methylethynyl)-benzene	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	132		0.32	96	1 433/1 435	MS、RI
	20.16	反,反-2,6-二甲基-1,3,5,7-辛四烯 E,E-2,6-dimethyl-1,3,5,7-octatetraene	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	134		0.09	97	1 444	MS
	20.58	$\alpha$ -萜橙茄油烯 alpha-cubebene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204		0.55	98	1 455/1 449	MS、RI
	21.11	$\delta$ -榄香烯 delta-elemene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.21	1.43	98	1 468/1 471	MS、RI
	21.51	$\beta$ -榄香烯 beta-elemene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.78	0.38	99	1 477	MS
	21.87	$\alpha$ -古巴烯 alpha-copaene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.18	1.15	99	1 486/1 491 <sup>[9]</sup>	MS、RI
	23.73	$\beta$ -萜橙茄油烯 beta-cubebene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.06	0.40	94	1 533/1 527	MS、RI
	25.04	$\beta$ -依兰烯 beta-ylangene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.19	0.52	95	1 567/1 576	MS、RI
	25.75	(1R,2R,4S)-1-乙炔基-1-甲基-2,4-二(2-丙烯基)环己烷 (1R,2R,4S)-1-ethynyl-1-methyl-2,4-bis(1-methylethenyl)-cyclohexane	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.82	3.15	97	1 583/1 585	MS、RI
烯烃类	26.69	2-异丙基-5-甲基-9-亚甲基双环[4.4.0]-1-癸烯 2-isopropyl-5-methyl-9-methylenebicyclo[4.4.0]dec-1-ene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204		0.14	95	1 607	MS
	27.22	$\delta$ -杜松烯 delta-cadinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204		0.17	93	1 621	MS
	27.25	(1S)-2,6,6-三甲基双环[3.1.1]-2-庚烯 (1S)-2,6,6-trimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-en	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136	1.16		83	1 620	MS
	27.61	$\gamma$ -榄香烯 gamma-elemene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.58	0.79	98	1 631/1 633	MS、RI
	27.91	2-异丙基-4a,8-二甲基-1,2,3,4,4a,5,6,7-八氢化萘 2-isopropenyl-4a,8-dimethyl-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahydronaphthalene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.13		96	1 638	MS
	28.61	$\alpha$ -石竹烯 alpha-caryophyllene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.41	1.25	91	1 656/1 651	MS、RI
	28.96	$\gamma$ -芹子烯 gamma-selinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.07	1.22	89	1 664/1 672	MS、RI
	28.98	$\alpha$ -古芸烯 alpha-gurjunene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204		0.51	95	1 664	MS
	29.59	$\gamma$ -依兰油烯 gamma-murolene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	1.29	0.46	98	1 679/1 671	MS、RI
	30.34	大根香叶烯 germacrene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204		1.27	97	1 696/1 694	MS、RI
	30.71	香树烯 alloaromadendrene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.24		96	1 706/1 681	MS、RI
	30.73	$\alpha$ -芹子烯 alpha-selinene	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub>	218		1.26	96	1 707/1 703	MS、RI
	30.88	8-(1-亚异丙基)双环[5.1.0]辛烷 8-(1-methylethylidene)-bicyclo[5.1.0]octane	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub>	150	0.46		96	1 711	MS
	32.35	$\alpha$ -金合欢烯 alpha-farnesene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	1.01	5.16	75	1 753/1 753	MS、RI
	33.49	$\alpha$ -杜松烯 alpha-cadinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204		0.31	93	1 785	MS
	37.03	$\alpha$ -卡拉烯 alpha-calacorene	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub>	200	0.05		95	1 905/1 916	MS、RI
	39.89	$\beta$ -绿叶烯 beta-patchoulene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.09		83	2 026	MS
	40.71	1,2,3,4,4a,7-六氢-1,6-二甲基-4-异丙基萘 1,2,3,4,4a,7-hexahydro-1,6-dimethyl-4-(1-methylethyl)naphthalene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.06	0.03	70	2 063	MS
	44.21	$\beta$ -瑟林烯 beta-selinene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204	0.44		86	2 238	MS
	47.35	8,9-脱氢环异长叶烯 8,9-dehydrocycloisolongifolene	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>	202		0.08	91	2 413	MS
	47.87	1,5-二乙炔基-3-甲基-2-亚甲基环己烷 (1R,3R,5S)-1,5-diethynyl-3-methyl-2-methylenecyclohexane	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub>	162	0.04		86	2 444	MS
		小计 (44种)			80.73	91.32			

续表1

化合物种类	保留时间/min	化合物名称	分子式	相对分子质量	相对含量/%		匹配度/%	保留指数/文献值 <sup>①</sup>	定性方法		
					SDE	SPME					
醇类	5.67	2-甲基-3-丁烯-2-醇 2-methyl-3-buten-2-ol	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	86	0.87		78	1 047/1 051	MS, RI		
	15.39	3-甲基-2-丁烯-1-醇 3-methyl-2-buten-1-ol	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	86	0.13		91	1 327/1 324	MS, RI		
	24.51	芳樟醇 3,7-dimethyl-1,6-octadien-3-ol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.65	0.30	97	1 553/1 555	MS, RI		
	26.38	4-萜烯醇 terpinen-4-ol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.64		96	1 599/1 601	MS, RI		
	29.16	1-甲基-4-异丙基-2-环己烯-1-醇 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-2-cyclohexen-1-ol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	152	0.07		96	1 669	MS		
	30.30	α-萜品醇 alpha-terpineol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	1.29		97	1 696/1 696	MS, RI		
	32.58	顺-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醇 (Z)-3,7-dimethyl-2,6-octadien-1-ol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.24		91	1 760/1 767	MS, RI		
	34.69	顺-香茅醇 cis-carveol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	152	0.24		98	1 822/1 820	MS, RI		
	39.43	紫苏醇 perillyl alcohol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	152	0.09		97	2 004/1 999	MS, RI		
	41.08	α-榄香醇 alpha-elemol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	222	0.16		70	2 080/2 083	MS, RI		
		小计 (10 种)			4.38	0.30					
	醛类	13.90	辛醛 octanal	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	128		0.28	96	1 289/1 289	MS, RI	
		15.03	香茅醛 citronellal	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	154	0.14		86	1 317	MS	
		18.09	壬醛 nonanal	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O	142	0.12	0.35	91	1 392/1 392	MS, RI	
		19.41	反-2-辛烯醛 (E)-2-octenal	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O	126		0.03	83	1 425/1 425	MS, RI	
20.79		糠醛 furfural	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	96	0.87	0.57	86	1 460/1 460	MS, RI		
22.34		癸醛 decanal	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	156		1.04	91	1 496/1 497	MS, RI		
22.96		苯甲醛 benzaldehyde	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	106		0.17	94	1 513/1 509	MS, RI		
26.43		十一醛 undecanal	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O	170		0.33	68	1 600/1 598	MS, RI		
32.79		2-(4-甲基-3-环己烯基)丙醛 2-(4-methyl-cyclohex-3-enyl)propionaldehyde	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	152	0.06		87	1 766	MS		
33.10		紫苏醛 perilla aldehyde	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150	0.29	0.50	82	1 774	MS		
		小计 (10 种)			1.48	3.27					
酚类		39.40	苯酚 phenol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	94		0.09	87	2 003/2 000	MS, RI	
		41.09	对甲酚 p-cresol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	108		0.11	95	2 081/2 081	MS, RI	
		41.26	间甲酚 3-methylphenol	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	108	0.03	0.03	95	2 088/2 091	MS, RI	
		42.60	百里香酚 thymol	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150	0.24		95	2 153/2 155	MS, RI	
	43.00	4-乙基苯酚 4-ethylphenol	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O	122		0.12	87	2 175/2 174	MS, RI		
	43.25	3-叔丁基苯酚 m-tert-butylphenol	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150		0.13	76	2 187	MS		
	43.36	2-甲氧基-4-乙烯基苯酚 2-methoxy-4-vinylphenol	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	150	1.02		91	2 193/2 197	MS, RI		
	43.80	香芹酚 carvacrol	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	150	0.41	0.15	94	2 216/2 206	MS, RI		
		小计 (8 种)			1.70	0.63					
	酯类	31.46	乙酸橙花酯 neryl acetate	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	196	0.30	0.40	91	1 728/1 728	MS, RI	
		32.60	乙酸香叶酯 geranyl acetate	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	196		0.34	91	1 760/1 756	MS, RI	
		32.78	水杨酸甲酯 methyl salicylate	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	152	0.04	0.37	97	1 765/1 765	MS, RI	
		41.54	顺-4-羟基-3-甲基癸酸内酯 cis-4-hydroxy-3-methyldecanoic acid lactone				0.08	78	2 101	MS	
		45.98	二氢猕猴桃内酯 dihydroactinidiolide	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	180	0.04	0.05	98	2 335/2 325	MS, RI	
		49.52	邻苯二甲酸二异丁酯 phthalic acid diisobutyl ester	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	278	0.08	0.01	90	2 544/2 548	MS, RI	
51.95		邻苯二甲酸二丁酯 dibutyl phthalat	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	278	0.03		90	2 698/2 693	MS, RI		
		小计 (7 种)			0.49	1.25					
酮类		15.83	6-甲基-5-庚烯-2-酮 6-methyl-5-hepten-2-one	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O	126	0.01	0.02	70	1 338/1 338	MS, RI	
		22.91	1-(1,4-二甲基-3-环己基)乙酮 1-(1,4-dimethyl-3-cyclohexen-1-yl)ethanone	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	152	0.08		72	1 511/1 504	MS, RI	
		37.70	反-β-紫罗酮 trans-beta-ionone	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O	192		0.03	96	1 933/1 932	MS, RI	
		49.04	圆柚酮 nootkatone	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O	218	0.30	0.03	99	2 514/2 515	MS, RI	
			小计 (4 种)			0.39	0.08				
		其他	14.46	十三烷 tridecane	C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	184		0.02	87	1 302/1 300	MS, RI
			18.50	十四烷 tetradecane	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	198		0.04	97	1 401/1 400	MS, RI
	19.21		2,3-二氢-2-甲基苯并呋喃 2,3-dihydro-2-methylbenzofuran	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O	134	0.03	0.02	91	1 420	MS	
	34.10		十八烷 octadecane	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	254		0.07	70	1 801/1 800	MS, RI	
	34.73		4-异丙基-1,6-二甲基-1,2,3,4-四氢化萘 4-isopropyl-1,6-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene				0.33	96	1 804	MS	
	52.23		十四酸 tetradecanoic acid	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	228	0.14		96	2 717/2 714	MS, RI	
			小计 (6 种)			0.17	0.48				
			总计 (89 种)			89.34	97.33				

$\gamma$ -松油烯 (6.61%)、 $\alpha$ -金合欢烯 (5.16%)、2-崖柏烯 (4.38%)、对-伞花烯 (2.31%)、 $\alpha$ -蒎烯 (1.56%)、 $\delta$ -榄香烯 (1.43%)、大根香叶烯 (1.27%)、 $\alpha$ -石竹烯 (1.25%)、 $\alpha$ -芹子烯 (1.22%)、 $\alpha$ -古巴烯 (1.15%) 和癸醛 (1.04%)。

这两种方法共同鉴定出的成分有34种, 主要包括: $\alpha$ -蒎烯、 $\beta$ -蒎烯、2-崖柏烯、*D*-柠檬烯、 $\gamma$ -松油烯、对-伞花烯、蒎品油烯、 $\alpha$ -古巴烯、 $\delta$ -榄香烯、 $\alpha$ -金合欢烯、 $\alpha$ -古巴烯和圆柚酮等。同时烯烴类物质的相对含量最高, SDE和SPME萃取物中分别达到80.73%和91.32%。而魏永生等<sup>[11]</sup>通过固相微萃取共鉴定出21个组分, 其中烯烴类物质占总馏出的93.78%。

从鉴定出的挥发性物质的结构特征来看, 首先采用两种方法分析得到的烯烴类物质最多, 主要包括单蒎、倍半蒎等蒎烯类。其中*D*-柠檬烯含量最高, 在两种提取物中分别占56.20%和53.43%。其次醇类物质也较多, 但是SPME中只鉴定出了芳樟醇1种, 远少于SDE萃取物中鉴定出的醇类数量; 其中的主要原因可能与两方面的因素有关, 一方面是醇类物质本身含量较低, 采用固相微萃取的温度要低于同时蒸馏萃取温度, 不利于醇类物质的提取; 另一方面是采用SDE进行提取时, 原料在沸水中进行浸泡, 有的烯烴可能会与水反应生成了醇类。最后陈皮中酚类物质种类也较多, 其中鉴定出的含量较高的酚类有香芹酚、百里香酚等, 陈皮的抗氧化和抑菌作用应该与这些酚类物质有一定的关系。

从鉴定出的挥发性成分的香气特征来看, *D*-柠檬烯具有令人愉快的柠檬样的香气, 无樟脑和松脂类气味, 其相对含量最高, 分别达到56.20%、53.43%, 是陈皮特征香味的代表化合物, 这与文献[11-18]报道是一致的, 同时它的含量与陈皮的品质有直接的关系。此外柠檬烯还具有抗菌作用, 对肺炎双球菌、甲型链球菌、金黄色葡萄球菌有很强的抑制作用, 且有显著的镇咳和祛痰作用<sup>[19]</sup>。 $\alpha$ -蒎烯具有特有的松木香气, 似松节油的气味;  $\beta$ -蒎烯是特有的松节油香气, 干的木香或树脂芳香; 对-伞花烯具有强烈的、特有的、胡萝卜样的气味;  $\gamma$ -松油烯具特有的柠檬香气, 微苦、辛香和柑橘样的风味; 蒎品油烯有清新的松木香气;  $\beta$ -榄香烯具有新鲜植物的蜡质气息;  $\alpha$ -金合欢烯有青香、花香并伴有香脂香气。这些烯烴相对含量较高, 且它们的阈值比烷烴低, 它们对陈皮的香气贡献较大。

鉴定出的醇类中的 $\alpha$ -蒎品醇有丁香香气, 稀释后有桃似的甜味; 芳樟醇具有浓青带甜的木青气息, 似玫瑰木香气, 香气柔和, 轻扬透发, 不甚持久; 2-甲基-3-丁烯-2-醇有特殊刺激性气味; 4-蒎烯醇呈暖的胡椒香、较淡的泥土香和陈腐的木材气息; 这些醇类可以使陈皮的香气协调。

壬醛有强烈的脂肪气息, 稀释时具有橙子及玫瑰香调, 具有脂肪及柑橘样的风味; 癸醛有显著的脂肪气息, 稀释时可转变成特殊的花香气味, 强烈的柑橘-玫瑰香气和脂肪的、柑橘样的味道; 紫苏醛有紫苏、桂醛和枯茗醛等香气味, 为辛香香气; 这些醛类可以使陈皮的香气透发。

2-甲氧基-4-乙炔基苯酚具有强烈香辛料、丁香和发酵似香气; 香芹酚有百里香油似的辛香和草香香气; 百里香酚有百里香油似的辛香和草香香气; 这些酚类对陈皮的辛香贡献较大。

乙酸橙花酯具有十分甜的花香, 橙花和玫瑰似的香气, 有蜂蜜和覆盆子样风味。乙酸香叶酯有清甜的香柠檬果香及甜润的玫瑰、薰衣草样香气。水杨酸甲酯有特殊的冬青样的气味, 味甜而辣。圆柚酮具有圆柚、柑橘、橙子的气味, 并带有甜的果皮、木香香韵; 反- $\beta$ -紫罗酮具有柏木、覆盆子等香型香气<sup>[20]</sup>。这些酯类、酮类与烯烴类中的*D*-柠檬烯共同构成了陈皮的果香。

陈皮作为药食两用的原料, 其药效除了与已知的*D*-柠檬烯和酚类有关外, 还应该与鉴定出来的其他烯烴类物质有关, 因为鉴定出来的烯烴成分中多数含有手性中心, 存在多个异构体; 而关于这些异构体的药效鲜见文献报道, 为了详细了解陈皮的功效成分, 值得从事相关研究的人员进行深入研究。

### 3 结论

3.1 采用SDE和HS-SPME对陈皮中的挥发性成分进行提取, 结合GC-MS分析共鉴定出89种挥发性化合物, 其中烯烴类44种 (其中蒎烯类化合物有30多种), 醇类10种, 醛类10种, 酚类8种, 酯类7种, 酮类4种, 其他6种。

3.2 陈皮的挥发性成分多由蒎烯类组成, 其中*D*-柠檬烯是陈皮最主要的挥发性组分, 含量在53%以上; 除此以外, 相对含量较高 (1%) 的还有有 $\gamma$ -松油烯 (6.61%~7.29%)、 $\alpha$ -蒎烯 (1.56%~2.50%)、2-崖柏烯 (3.96%~4.38%)、 $\alpha$ -金合欢烯 (1.01%~5.16%)、对-伞花烯 (1.97%~2.31%)、蒎品油烯 (1.73%)、 $\alpha$ -蒎品醇 (1.29%)、大根香叶烯 (1.27%) 等。

#### 参考文献:

- [1] 国家药典委员会. 中国药典: 一部[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 176.
- [2] 杨洁. 陈皮化学成分的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2013.
- [3] 赵秀玲. 陈皮生理活性成分研究进展[J]. 食品工业科技, 2013, 34(12): 376-381.
- [4] 王坚, 王刚. 源于重庆产大红袍橘的陈皮挥发油成分研究[J]. 中国药房, 2012, 23(39): 3717-3720.
- [5] 黄景晟, 张帅, 刘飞, 等. 超临界CO<sub>2</sub>萃取陈皮挥发油及其化学成分

- 分析[J]. 现代食品科技, 2013, 29(8): 1961-1966.
- [6] 郑敏燕, 古元梓, 杜安, 等. SPME/GC/MS对比分析不同年份陈皮挥发性成分[J]. 广东化工, 2011, 38(3): 127-128.
- [7] 潘靖文. GC-MS分析不同采收期广陈皮中挥发油成分的变化[J]. 中国医药指南, 2011, 9(21): 258-259.
- [8] NIST Chemistry WebBook: NIST Standard Reference Database Number 69[DB/OL]. <http://webbook.nist.gov/chemistry>.
- [9] FARHAT A, FABIANO-TIXIER A S, MAATAOUI M E, et al. Microwave steam diffusion for extraction of essential oil from orange peel: kinetic data, extract's global yield and mechanism[J]. Food Chemistry, 2011, 125(1): 255-261.
- [10] BOURGOU S, RAHALI F Z, OURGHEMMI I, et al. Changes of peel essential oil composition of four Tunisian citrus during fruit maturation[J]. The Scientific World Journal, doi: 10.1100/2012/528593.
- [11] 魏永生, 杨振, 耿薇, 等. 陕西陈皮挥发性成分的固相微萃取/气相色谱/质谱法分析[J]. 应用化工, 2011, 40(3): 539-541.
- [12] 刘发宝, 曾建国, 李文亮, 等. 超临界CO<sub>2</sub>萃取法和水蒸气蒸馏法提取陈皮挥发油的比较[J]. 中南药学, 2011, 8(12): 883-886.
- [13] 廖金花, 叶勇树, 杨宜婷, 等. 广陈皮的超临界流体萃取和水蒸气蒸馏挥发油的比较分析[J]. 中国药房, 2011, 22(43): 4079-4080.
- [14] 高蓓. 广陈皮黄酮类化合物和挥发油成分及其活性研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2011.
- [15] ESPINA L, SOMOLINOS M, LORAN S, et al. Chemical composition of commercial citrus fruit essential oils and evaluation of their antimicrobial activity acting alone or in combined processes[J]. Food Control, 2011, 22(6): 896-902.
- [16] FERHAT M A, MEKLATI B Y, SMADJA J, et al. An improved microwave Clevenger apparatus for distillation of essential oils from orange peel[J]. Journal of Chromatography A, 2006, 1112(1): 121-126.
- [17] 高明, 徐小飞, 陈康, 等. 陈皮炮制前后挥发性成分的比较研究[J]. 中药材, 2012, 35(7): 1046-1048.
- [18] DUGO P, BONACCORSI I, RAGONESE C, et al. Analytical characterization of mandarin (*Citrus deliciosa* Ten.) essential oil[J]. Flavour and Fragrance Journal, 2011, 26(1): 34-46.
- [19] 文高艳, 周贤梅. 陈皮有效成分在呼吸系统中的作用研究[J]. 现代中西医结合杂志, 2011, 20(3): 385-386.
- [20] 孙宝国, 刘玉平. 食用香料手册[M]. 北京: 中国石化出版社, 2004: 187.