

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240219003

# 基于联产工艺的橙皮精油气相色谱-质谱指纹图谱的构建及成分分析

许蓉蓉<sup>1</sup>, 黄焯焯<sup>2</sup>, 莫家钰<sup>1\*</sup>

(1. 广西医科大学药学院, 南宁 530021; 2. 柳州市质量检验检测研究中心, 柳州 545007)

**摘要:** **目的** 构建果胶精油联产工艺获得的橙皮精油的指纹图谱, 并进行成分分析。**方法** 通过气相色谱-质谱法采集 20 批次橙皮精油样品的总离子流图(total ions current, TIC), 运用“中药色谱指纹图谱相似度评价系统(2012 版)”寻找共有峰并建立对照指纹图谱, 采用美国国家标准与技术研究院(National Institute of Standards and Technology, NIST)谱库检索结合保留指数技术对共有峰进行成分鉴定, 运用 SPSS 29.0 软件对共有峰进行主成分分析。**结果** 指纹图谱的精密度、重复性和稳定性等方法学考察符合要求, 所有样品 TIC 图相似度均大于 0.998, 提炼出 9 个共有峰, 经过质谱鉴定, 在共有峰中, *D*-柠檬烯相对含量最高, 占 82.77%, 其次为月桂烯、桉烯、右旋  $\alpha$ -蒎烯等, 依次占比 8.79%、3.62%、3.27%; 经主成分分析, 前两个主成分因子的累积方差贡献率为 67.4%, 微量成分桉烯和 3-蒎烯对主成分因子的贡献最大。**结论** 对由果胶精油联产工艺获得的橙皮精油建立了气相色谱-质谱指纹图谱, 探明其共性化合物成分及影响力, 为其质量控制提供了科学依据。

**关键词:** 果胶精油联产工艺; 橙皮精油; 气相色谱-质谱法; 指纹图谱; 保留指数; 主成分分析

## Establishment of gas chromatography mass spectrometry fingerprint and composition study of orange peel essential oil based on co-production process

XU Rong-Rong<sup>1</sup>, HUANG Xing-Yan<sup>2</sup>, MO Jia-Yu<sup>1\*</sup>

(1. College of Pharmacy, Guangxi Medical University, Nanning 530021, China;  
2. Liuzhou Quality Inspection and Testing Research Center, Liuzhou 545007, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish fingerprint, and study composition of orange peel essential oil from joint production of pectin and essential oils.**Methods** The total ions current (TIC) of 20 batches of orange peel essential oil samples were collected by gas chromatography mass spectrometry, and the common peaks were searched and the control fingerprints were established by using the “Similarity Evaluation System of Chromatographic Fingerprint of Traditional Chinese Medicine (2012 Edition)”, the common peaks were identified by means of National Institute of Standards and Technology(NIST) spectral library search combined with retention index technique, use SPSS 29.0 software to perform principal component analysis on the common peaks. **Results** The precision, repeatability and stability of the fingerprints met the requirements, and the similarity of all the TIC was greater than 0.998. Nine

\*通信作者: 莫家钰, 博士, 教授, 主要研究方向为药物化学。E-mail: jiajumo@gxmu.edu.cn

\*Corresponding author: MO Jia-Yu, Ph.D, Professor, College of Pharmacy, Guangxi Medical University, Nanning 530021, China. E-mail: jingdaping@gmail.com

common peaks were extracted by the fingerprints and identified by mass spectrometry. *D*-limonene was the highest (82.77%), followed by that of myrcene, stephene, and dextral  $\alpha$ -pinene (8.79%, 3.62%, 3.27%). By principal component analysis, the cumulative variance contribution rate of the first two principal component factors was 67.4%, and the trace components pyrocene and 3-carene had the greatest contribution to the main component factor. **Conclusion** A gas chromatography mass spectrometry fingerprint is established for the orange peel essential oil obtained through the pectin essential oil co-production process, the composition and influence of common compounds are discovered, which can provide scientific basis for quality control of orange peel essential oil.

**KEY WORDS:** joint production process of pectin and essential oil; orange peels oil; gas chromatography mass spectrometry; fingerprint spectra; retention index; principal component analysis

## 0 引言

柑橘, 是橘、柑、橙、柚、枳等的总称。柑橘类果皮含有大量的果胶和精油, 其中果皮精油由柠檬烯及多种其他萜烯类化合物构成, 具有天然香味、较强的非极性溶解性和抗氧化活性, 在化工、食品、农业、医药、化妆品、环保等领域有广泛应用<sup>[1-6]</sup>。目前, 大部分针对柑橘类果皮的研究仅考虑从柑橘皮中提取精油, 少量研究考虑果胶和精油同时提取。例如赵凯<sup>[7]</sup>研究了脐橙果皮精油与果胶的联产工艺, 选择硫酸作为酸化剂提取果胶, 选择氯化钙作为橙皮硬化剂提取精油; 张龙笛<sup>[8]</sup>对南丰蜜桔果皮采用连续微波辅助同步提取精油和果胶; 解梦梅<sup>[9]</sup>采用微波提取柑橘皮中柠檬烯和果胶。本研究的样品是新鲜橙皮精油, 由与上述皆不同的果胶精油联产工艺获得。精油是在加酸、加析出剂及高温生产果胶时, 在沸腾蒸馏后的流出液中经分离得到。为了兼顾果胶和精油两者的联合生产, 重新进行了生产设备的设计开发。不同提取技术对精油有效成分及含量存在影响, 例如精油中的常见成分  $\alpha$ -蒎烯在硫酸作用下水合开环, 生成松油醇,  $\beta$ -蒎烯遇热极易异构化成  $\alpha$ -蒎烯<sup>[10]</sup>, 因此有必要对该联产工艺获得的橙皮精油建立专属性识别方法, 并探明挥发性成分情况。

精油中化学成分数量大、同分异构体多, 对每个精油成分采用基于标准品的有靶向性研究, 工作量大, 也不利于日常生产监控。中药指纹图谱技术直接对各样品的谱图进行相似度比较分析, 无需定性定量关注所有的色谱峰, 即可在整体层面反映样品间的共性和差异, 广泛用于中药真实性鉴别、安全性和有效性评价<sup>[11-13]</sup>。气相色谱-质谱法可实现成分鉴别。为降低研究工作量同时获得精油的全面情况, 本研究拟采用中药指纹图谱相似度评价技术与气相色谱-质谱法相结合, 建立橙皮精油的气相色谱-质谱指纹图谱, 筛选、鉴定共有成分的化学信息, 继而对共有成分进行主成分分析来区分不同批次的橘橙皮精油, 以期为果胶精油联产工艺获得的橙皮精油的质量控制以及进一步精油精炼提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

样品为柳州市橘之宝保健食品科技有限公司提供的基于果胶精油联产工艺获得的 20 批橙皮精油(生产批号见表 1), 以及市售 8 批冷榨法柑橘类果皮精油(封装日期: 2024 年 1 月 9 日); C7~C40 正构烷烃标准品溶液(1000 mg/L, 上海安谱瑾世标准技术服务有限公司)。

表 1 橙皮精油的样品信息

Table 1 Orange peel essential oil sample information

样品号	批号	样品号	批号
S1	202205001	S11	202301002
S2	202210006	S12	202301003
S3	202211001	S13	202302001
S4	202211005	S14	202302002
S5	202211009	S15	202302003
S6	202212001	S16	202302004
S7	202212002	S17	202303001
S8	202212003	S18	202303002
S9	202212004	S19	202303003
S10	202301001	S20	202302007

### 1.2 仪器与设备

7000D-8890GC 气相色谱质谱联用仪(美国安捷伦公司)。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 气相色谱-质谱条件

气相色谱条件: HP-5MS 色谱柱(30 m×250  $\mu$ m, 0.25  $\mu$ m), 载气为氦气, 纯度为 99.999%, 流速 1.0 mL/min; 进样口温度 250°C, 进样体积 1  $\mu$ L, 分流比 100:1 (I:F); 程序升温条件为初始 40°C, 以 4.5°C/min 的速度升至 90°C, 再以 1°C/min 的速度升至 120°C, 以 2.4°C/min 的速度升至 157°C, 以 10°C/min 的速度升至 300°C, 保持 10 min; 传输线温度 280°C。

质谱条件: 电子轰击(electron impact, EI)离子源, 70 eV, 温度 230°C, 四极杆温度 150°C, SCAN 扫描 30~600 amu; 增益 2。

### 1.3.2 试液的制备

样品直接进行气相色谱质谱仪分析;正构烷烃标准品溶液用正己烷稀释 50 倍后进行气相色谱-质谱仪分析。

## 1.4 数据处理

### 1.4.1 建立指纹图谱

采用《中药色谱指纹图谱相似度评价系统 2012 版》(下面简称:指纹图谱软件)进行评价相似度、建立对照指纹图谱和确认共有峰。将 20 批样品的气相色谱质谱图导入指纹图谱软件,设置 S1 样品为参照图谱,选择中位数为对照图谱生成方式,时间窗宽度设置为 0.5,选择多点校正进行全谱峰匹配。

### 1.4.2 化合物鉴定

采用 NIST 17 谱库检索和保留指数技术对共有峰进行质谱鉴定。用 2.1 条件同步采集样品和正构烷烃的气相色谱-质谱数据。用获得的系列正构烷烃的保留时间、理论保留指数,来建立保留时间校正文件。软件计算出样品中各目标峰的最佳匹配化合物以及匹配分数,自动计算出实际保留指数,并获得与谱库保留指数的差值。当保留指数差值小于 50,谱库匹配分数大于 70,鉴定有效,并且保留指数差值越接近 0,谱库匹配分数越高,鉴定识别越准。

### 1.4.3 主成分分析

采用 SPSS 29.0 软件对 20 批样品的共有峰进行主成分分析,采用 Origin 2021 软件绘图。

## 2 结果与分析

### 2.1 气相色谱-质谱分析条件的建立

选择通用型色谱柱 HP-5MS 进行气相色谱-质谱分析,选择涵盖精油挥发性成分分子量及碎片范围的 30~600 质量数作为质谱扫描范围;质谱端 EI 源关键性参数电离能量 70 eV,是各品牌设备均固定的参数;故气相色谱-质谱分析条件着重考虑色谱端各色谱峰的分离度和灵敏度。

色谱峰的分离度由程序升温条件确定。程序升温预实验以恒定速度 4.5°C/min 由最低温 40°C 起始,升温至色谱柱耐受的最高温 300°C,总采集时间大于 60 min。大部分化合物在 26 min 内出完峰,其中保留时间(retention time, RT)=10.4 min 的峰很宽,在它之前的各峰分离度都比较好;为使样品中大部分峰获得更好的分离度,同时不影响 RT=10.4 min 峰的展宽,选择在 RT=10.4 min 出峰后和 26 min 这两个时间段对应的温度点之间放缓升温速度至 2.4°C/min。经解卷积评估,建立的 1.2.1 气相色谱-质谱条件采集的样品数据各峰处均无重叠峰情况。

色谱峰的灵敏度由进样量确定。采用上述程序升温条件对样 1 进行测定,固定进样体积 1  $\mu$ L,比较分流比 20:1 和 100:1 时的总峰数、样品中最大峰的峰宽、峰过载情况(结果见表 2)。根据表 2 结果,分流比 20:1 时获得 133 个峰,分流

比 100:1 时获得 59 个峰,但是样品中的最大峰 RT=10.4 min 峰在前者条件下质谱过载,峰宽 1.511,后者质谱未过载,峰宽 0.85。GB/T 26515.1—2011《精油气相色谱图像通用指南第 1 部分:标准中气相色谱图像的建立》建议选择精油的代表性和特征组分时最好不超过 12 个,分流比 100:1 时的峰数足以满足需求,该标准附录 B 中鼠尾草精油的气相色谱条件采用的分流比也是 100:1。因此确定本研究采用进样体积 1  $\mu$ L,分流比 100:1。

表 2 样品不同进样量的结果比较  
Table 2 Comparison of results of different injection volumes of samples

进样体积/ $\mu$ L	分流比	总峰数	峰宽 (RT=10.4 min)	质谱是否过载 (RT=10.4 min)
1	20:1	133	1.511	过载
1	100:1	59	0.85	正常

### 2.2 指纹图谱的方法学考察

#### 2.2.1 精密度

取 1 份样品按 2.1 的气相色谱-质谱条件,连续进样 6 次,记录总离子流图,将图谱输入指纹图谱软件,以最高峰为参照峰,计算各峰相对保留时间和相对峰面积。结果显示,各峰的相对保留时间的相对标准偏差(relative standard deviations, RSDs)  $\leq$  2.0%,各峰的相对峰面积 RSDs  $\leq$  2.0%,表明检测系统精密度好。

#### 2.2.2 重复性

对 1 个批次样品重复取样 6 次按 2.1 的气相色谱-质谱条件测定,将图谱输入指纹图谱软件以最高峰为参照峰,计算各峰相对保留时间和相对峰面积。结果显示,各峰的相对保留时间 RSDs  $\leq$  2.0%,各峰的相对峰面积 RSDs  $\leq$  2.0%,表明样品均匀,方法重复性好。

#### 2.2.3 稳定性

取 1 份样品按 2.1 气相色谱-质谱条件,在第 0、2、4、8、12、24 h 进行检测,将图谱输入指纹图谱软件,以最高峰为参照峰,计算各峰相对保留时间和相对峰面积。结果显示,各峰的相对保留时间 RSDs  $\leq$  2.0%,各峰的相对峰面积 RSDs  $\leq$  2.0%,表明样品在室温下 24 h 内稳定。

### 2.3 指纹图谱的建立及相似度评价

按 2.1 气相色谱-质谱条件进行分析,20 批样品分别分离出 40~60 个化合物,将气相色谱质谱图导入指纹图谱软件,生成对照谱图,并分别计算各批样品图谱与对照谱图的相似度,结果显示相似度均不小于 0.998(见表 3),表明样品间一致性好;识别出了 9 个共有峰,均占各批样品精油总峰面积的 68.73%~95.03%(见表 3),剩余几十个化合物峰相对面积百分含量(以下简称百分含量)较小,9 个共有峰能充分反映样品情况。最终建立了基于果胶精油联产工艺的橙皮精油的气相色谱-质谱指纹图谱。20 批样品指纹图谱叠加图见图 1,对照指纹图谱见图 2。

表 3 相似度分析结果和共有峰面积占比  
Table 3 Similarity analysis results and the proportion of common peak area

样品号	共有峰面积占比/%	与对照指纹图谱的相似度	样品号	共有峰面积占比/%	与对照指纹图谱的相似度
S1	88.45	0.998	S11	72.54	0.999
S2	76.49	0.999	S12	91.54	0.998
S3	93.44	0.998	S13	92.72	0.998
S4	93.23	0.998	S14	92.09	0.998
S5	94.42	0.998	S15	94.34	0.998
S6	91.37	0.998	S16	93.74	0.998
S7	95.03	0.998	S17	93.73	0.998
S8	89.73	0.998	S18	94.03	0.998
S9	92.55	0.998	S19	94.44	0.998
S10	68.73	0.998	S20	80.27	1.000

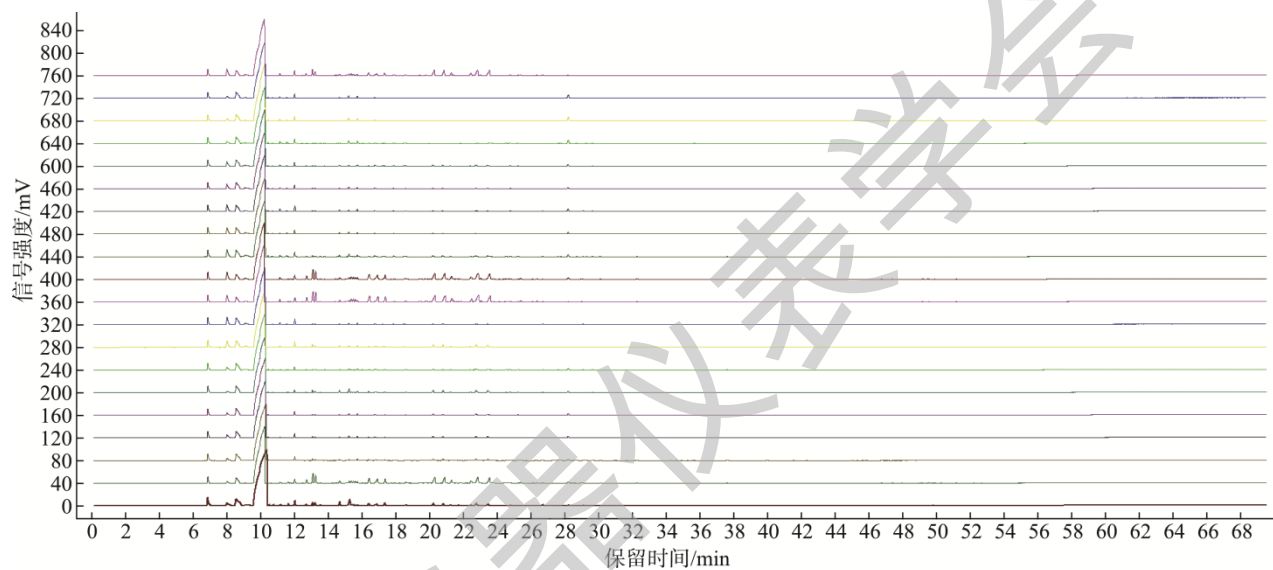
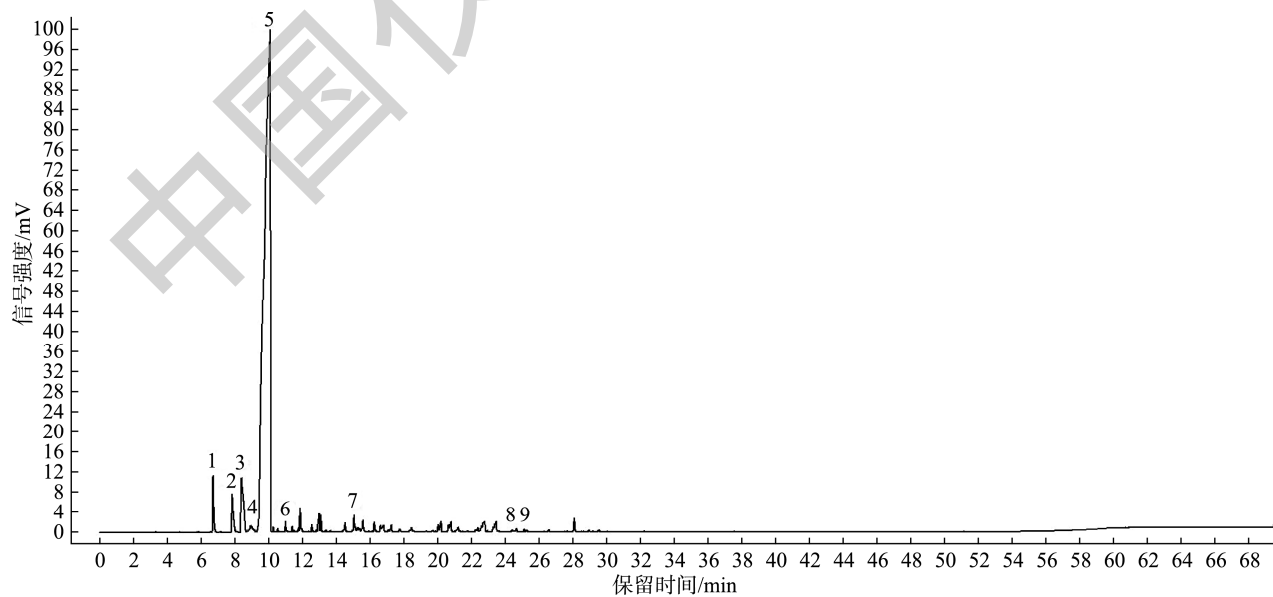


图1 20批橙皮精油样品的气相色谱-质谱指纹图谱的叠加图  
Fig.1 Fingerprint spectra overlay reference diagram of 20 batches of orange peels oil samples



注: 1. 右旋- $\alpha$ -蒎烯; 2. 桉烯; 3. 月桂烯; 4. 3-萜烯; 5. *D*-柠檬烯; 6. 甲酸辛酯; 7.  $\alpha$ -松油醇; 8. 月桂醛; 9. 萜澄茄油烯。

图2 联产工艺的橙皮精油对照指纹图谱  
Fig.2 Reference fingerprint spectra of orange peels oil based on co-production process

## 2.4 指纹图谱共有峰质谱鉴定

由于质谱无法区分同分异构体, 橙皮精油中萜烯类化合物较多, 且同分异构情况较多, 故本研究采用保留指数进行辅助化合物鉴定<sup>[14-17]</sup>。以 RT=8.41 min 的共有峰为例, 匹配度 90 以上的化合物有左旋- $\beta$ -蒎烯(CAS: 18172-67-3)和月桂烯(CAS: 123-35-3), 两者互为同分异构体, 引入保留指数辅助识别, 左旋- $\beta$ -蒎烯和月桂烯的谱库保留指数分别为 943 和 991, 该峰实际保留指数为 995, 更接近月桂烯的谱库保留指数, 因此确定 RT=8.41 min 的共有峰为月桂烯。

经过 NIST 谱库检索和保留指数辅助判断, 获得 9 个共有峰质谱鉴定结果, 质谱鉴定结果和百分含量见表 4。由果胶精油联产工艺获得的橙皮精油中共有峰百分含量呈现 3 个梯队, 第一梯队含有高量 *D*-柠檬烯(82.77%), RSD=2.48%, 浮动较小, *D*-柠檬烯是一种具有香气的天然有机溶剂, 不仅能做清洁剂, 具有消炎、抗氧化、溶石等作用, 还可防治老年痴呆, 以及化学致癌物诱导的胃癌、结肠癌、皮肤癌等<sup>[7,18-22]</sup>; 百分含量第二梯队有月桂烯(8.79%)、烱烯(3.62%)、右旋- $\alpha$ -蒎烯(3.27%), 其中烱烯浮动大; 第三梯队共有峰的百分含量在 0.04%~0.73% 之间, RSD 在 27.61%~69.01% 之间。呈现出百分含量最大的 4 个共有峰相对稳定、微量共有峰的百分含量浮动大的情况。9 个共有峰

大部分为萜烯类化合物。有研究表明, 柑橘类果皮精油因含有多种萜烯类化合物, 具有极好的抗氧化活性<sup>[23-26]</sup>。

综合共有峰鉴定情况, 由联产工艺获得的橙皮精油, 以高含量柠檬烯和多种萜烯类化合物为特点。多数柑橘类果皮精油的研究也呈现这一特点<sup>[27-30]</sup>。

## 2.5 指纹图谱共有峰的主成分分析

借助 SPSS 29.0 软件对指纹图谱中共有峰的百分含量进行主成分分析, 以特征值大于 1 及累积方差贡献率为依据, 结果见图 3 和图 4。由图 3 可知, 前 2 个主成分因子的特征值分别为 3.638、2.430, 方差累积贡献率 67.4%, 表明前两个主成分能够解释原变量的绝大部分信息。根据图 4 可知, 前 2 个成分中, 贡献最大的为烱烯、3-萜烯、右旋- $\alpha$ -蒎烯、 $\alpha$ -松油醇和 *D*-柠檬烯, 其对应百分含量分别为 3.62%、0.73%、3.27%、0.41%、82.77%。此外, 图中样品之间没有明显的聚集现象, 表明 20 批样品之间的成分差异较小, 间接说明所筛选的共有成分具有代表性; 部分样品间仍有细微的差异, 如成分编号 1、3、7 与 2、4、6 之间, 其中微量成分差异是后续研究批次样品间品质差异的关键。此外, 这些微量成分在指纹图谱共有峰中百分含量占比小于 5%, 因此 20 批样品的图谱在 2.3 研究中获得了与对照指纹图谱极高的相似度。

表 4 联产工艺的橙皮精油的共有峰化学成分分析结果

Table 4 Chemical component analysis results of common peaks derived from orange peel essential oil based on co-production process

峰号	RT/min	中文名称	CAS	测定保留指数	谱库保留指数	保留指数相对偏差/%	均值/%	RSD/%
1	6.73	右旋- $\alpha$ -蒎烯	7785-70-8	934	929	0.5	3.27	7.15
2	7.86	烱烯	3387-41-5	975	974	0.1	3.62	49.50
3	8.41	月桂烯	127-91-3	995	991	0.4	8.79	12.19
4	8.95	3-萜烯	13466-78-9	1013	1011	0.2	0.73	66.46
5	10.11	<i>D</i> -柠檬烯	5989-27-5	1055	1018	3.6	82.77	2.48
6	11.01	甲酸辛酯	112-32-3	1081	1114	-3.0	0.20	57.44
7	15.09	$\alpha$ -松油醇	10482-56-1	1187	1190	-0.3	0.41	69.01
8	24.41	月桂醛	112-54-9	1346	1409	-4.5	0.04	34.63
9	25.14	萜澄茄油烯	13744-15-5	1356	1389	-2.4	0.17	27.61

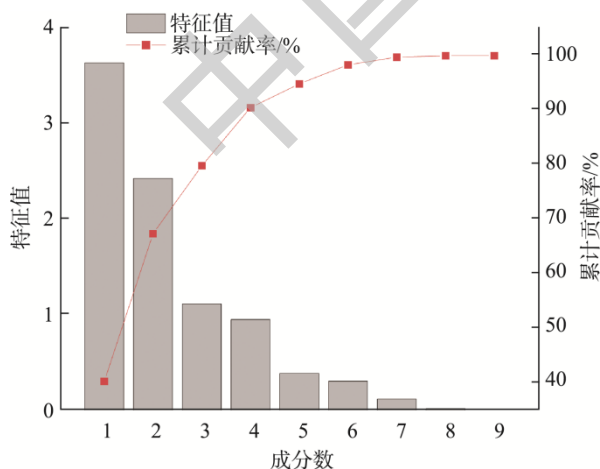


图3 20批橙皮精油样品主成分分析特征值及累计贡献率

Fig.3 Principal component analysis eigenvalues and cumulative contribution of 20 batches of orange peels oil samples

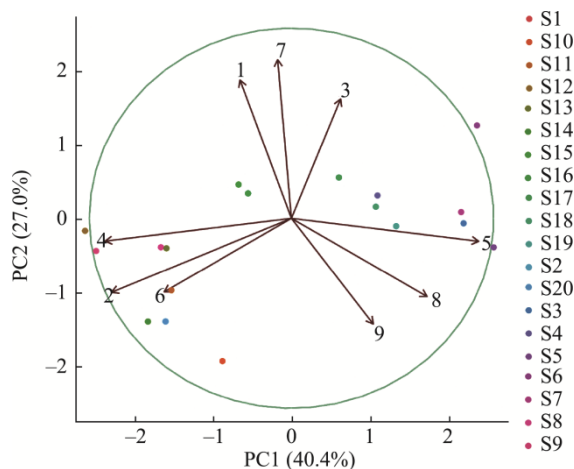


图4 20批橙皮精油样品主成分分析

Fig.4 Principal component analysis of 20 batches of orange peels oil samples

## 2.6 指纹图谱的应用

由于建立对照指纹图谱的 20 批样品相似度都在 0.998 以上, 对相似度小于 0.98 的样品可列为异常样品进行重点关注。采用建立的对照指纹图谱对市售 8 批冷榨法柑橘类果皮精油进行相似度评价的分析检验, 样 1 和样 5 这 2 批样品与对照指纹图谱的相似度为 0.967 和 0.959, 其余 6 批样品相似度达到 0.998 以上。比较样 1 和样 5 的气相色谱

质谱图与对照指纹图谱可以看到在个别峰上存在差异(图 5), 冷榨精油样 1 在保留时间 12 min 处有较高的峰, 其余峰形态与对照指纹图谱相同; 冷榨精油样 5 的蒎烯峰相比对照指纹图谱高了数倍, 在保留时间 10.6 min 处有较高的峰, 另多出一些小峰, 其余峰形态与对照指纹图谱相同。通过与对照指纹图谱的相似度判定, 能识别与对照品指纹图谱有明显差异的样品图谱。

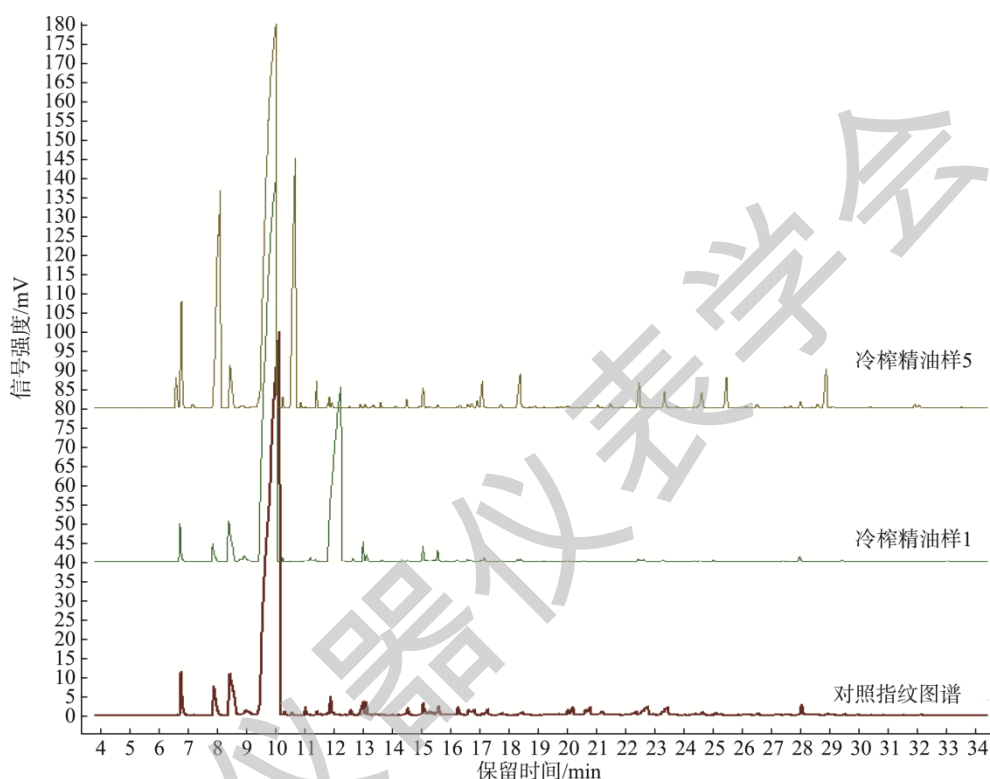


图5 异常气相色谱质谱图谱与对照指纹图谱对比

Fig.5 Comparison of abnormal gas chromatography mass spectrum with standard fingerprint

## 3 结论

本研究对基于果胶精油联产工艺获得的橙皮精油进行了气相色谱-质谱分析, 通过指纹图谱软件获得 9 个共有特征峰, 生成对照谱图, 各批次样品与对照谱图相似度高, 方法学指标符合要求, 方法可靠。对指纹图谱的 9 个共有特征峰进行质谱鉴定, 发现联产工艺获得的橙皮精油样品中含有高量 *D*-柠檬烯, 另含有蒎烯、桉烯、萜烯等多种萜烯类化合物, 符合柑橘类果皮精油的特点; 对指纹图谱的 9 个共有峰化合物进行主成分分析, 前 2 个主成分因子方差累积贡献率 67.4%, 贡献最大的为桉烯、3-萜烯、右旋- $\alpha$ -蒎烯等。本研究建立了果胶精油联产工艺获得的橙皮精油的气相色谱-质谱指纹图谱, 探明橙皮精油的共性化合物成分情况, 为其生产质控提供了技术支撑。

### 参考文献

- [1] 胡生发, 花儿. 一种橘皮精油干洗剂的研制[J]. 日用化学工业, 2014, 44(2): 87-89.
- [2] HU SF, HUA ER. Preparation of a dry-cleaning agent with mandarin peel essential oil [J]. China SurfactDetergCosmet, 2014, 44(2): 87-89.
- [3] 段亮亮, 商晋, 张维敏, 等. 柑橘皮精油成分、抑菌作用及食品应用[J]. 现代食品, 2019, (5): 1-4, 10.
- [4] DUAN LL, SHANG J, ZHANG WM, *et al.* Composition, antibacterial effect and food application of essential oil of citrus peel [J]. Mod Food, 2019, (5): 1-4, 10.
- [5] 赵昕, 吴子龙, 王鑫昕, 等. 橘皮精油对小白菜保鲜效果的影响[J]. 食品科技, 2017, 42(11): 45-49.
- [6] ZHAO X, WU ZL, WANG XX, *et al.* The preservative effect of citrus peel essential oil on Chinese cabbage [J]. Food Sci Technol, 2017, 42(11): 45-49.
- [7] ARROUT A, GHALLAB EY, LEFRIYEKH RM, *et al.* Citrus essential oils and main terpenes: Chemical composition and good litholytic activity on gallstones [J]. Vegetos, 2021, 34(3): 1-6.
- [8] BURNETT LC, FIUME MM, BERGFELD FW, *et al.* Safety assessment of citrus-derived peel oils as used in cosmetics [J]. Int J Toxicol, 2019, 38(2S): 33S-59S.
- [9] HARDJONO H, DEWI EN, LUSIANI CE, *et al.* *D*-limonene from orange (*Citrus maxima*) peel extraction as destructive agent of styrofoam waste [J]. IOP ConfSer: Mat SciEng, 2021, 1073(1): 012013.



- [7] 赵凯. 脐橙果皮精油与果胶的联产工艺研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2019  
ZHAO K. Process development on the co-production of the essential oils and pectin navel orange peel [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2019
- [8] 张龙笛. 南丰蜜桔果皮精油和果胶的分离提取研究[D]. 南昌: 江西科技师范大学, 2021.  
ZHANG LD. Study on separation and extraction of essential oil and pectin from the peel of Nanfeng mandarin [D]. Nanchang: Jiangxi Science and Technology Normal University, 2021.
- [9] 解梦梅. 微波提取柑橘皮中柠檬烯和果胶的试验研究[D]. 济南: 山东大学, 2020.  
XIE MM. Experimental study on microwave extraction of limonene and pectin from citrus peel [D]. Jinan: Shandong University, 2020.
- [10] 郝向英, 魏景芳, 白丽梅, 等. 松节油水合制备松油醇的研究进展[J]. 广东化工, 2011, 38(3): 8-9, 11.  
HAO XY, WEI JF, BAI LM, *et al.* Recent advance on preparation of terpineol from terpineol hydration [J]. Guangdong Chem, 2011, 38(3): 8-9, 11.
- [11] 蔡翔宇, 吴玉杰, 江思华, 等. 高效液相色谱指纹图谱法测定广西不同产地粉葛和葛根中 9 种特征成分[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(7): 1903-1909.  
CAI XY, WU YJ, JIANG SH, *et al.* Determination of 9 kinds of characteristic constituents in *Puerariaethomsonii* radix and *Puerariaelobatae* radix from different producing areas of Guangxi by high performance liquid chromatography fingerprint [J]. J Food SafQual, 2019, 10(7): 1903-1909.
- [12] 黄洁文, 王艳慧, 杨丽莹, 等. 基于 HS-GC/MS 的化橘红挥发性成分特征研究[J]. 广东药科大学学报, 2023, 39(3): 110-118.  
HUANG JW, WANG YH, YANG LY, *et al.* Study on the characteristics of volatile components in *Citrigrandisexocarpium* based on HS-GC/MS [J]. J Guangdong Pharm Univ, 2023, 39(3): 110-118.
- [13] 陈思妮, 范妙璇, 陈有根, 等. 基于气相色谱指纹/特征图谱的小金系列制剂挥发性成分质量控制研究[J]. 药物分析杂志, 2023, 43(4): 668-675.  
CHEN SN, FAN MX, CHEN YG, *et al.* Study on quality control of volatile components in Xiaojin series preparations based on GC fingerprint/characteristic chromatography [J]. Chin J Pharm Anal, 2023, 43(4): 668-675.
- [14] ROCIO R, MFK A. Retention indices and GCMS used for the identification of PVOCs in the southern tree *Prosopisglandulosa*[J]. Abstr Papers Am ChemSoc, 2014, 1: 247.
- [15] WEI L, WANG W, HOU YY, *et al.* Chemical composition, antibacterial test, and antioxidant activity of essential oils from fresh and dried *Strophariarugosoannulata* [J]. J Chem, 2023. <https://doi.org/10.1155/2023/6965755>
- [16] ZOCCALI M, GIOCASTRO B, BONACCORSI LI, *et al.* In-depth qualitative analysis of lime essential oils using the off-line combination of normal phase high performance liquid chromatography and comprehensive two-dimensional gas chromatography-quadrupole mass spectrometry [J]. Foods, 2019, 8(11): 580.
- [17] ZHENG YF, WANG L, ZHAO SL, *et al.* Study on composition of essential oils in three different origins' *Curcumaerhizoma* by AMDIS and retention index [J]. Chin J Chin Mater Med, 2016, 41(2): 257-263.
- [18] 张华敏, 程龙慧, 董雪漫, 等. 基于代谢组学的柠檬烯抗非小细胞肺癌作用机制研究[J]. 中国现代应用药学, 2024, 41(2): 192-202.  
ZHANG HM, CHENG LH, DONG XM, *et al.* Investigating the mechanistic insights of limonene's anti-non-small cell lung cancer effect through metabolomics analysis [J]. Chin J Mod Appl Pharm, 2024, 41(2): 192-202.
- [19] ZHOU JY, AZRAD M, KONG LY, *et al.* Effect of limonene on cancer development in rodent models: A systematic review [J]. Front Sustain Food Syst, 2021. DOI: 10.3389/fsufs.2021.725077
- [20] BRAZ JVC, CARVALHO FO, MENESES DVC, *et al.* Mechanism of action of limonene in tumor cells: A systematic review and meta-analysis [J]. Curr Pharm Des, 2021, 27(26): 2956-2965.
- [21] REDDY RRY, CHANDRA PS, NANDHAN BKR, *et al.* Limonene and BEZ 235 inhibits growth of COLO-320 and HCT-116 colon cancer cells [J]. Int J Drug Deliv, 2016, 8(3): 89-89.
- [22] MILLER JA, PAPPAN K, THOMPSON PA, *et al.* Plasma metabolomic profiles of breast cancer patients after short-term limonene intervention [J]. Cancer Prev Res (Phila), 2015, 8(1): 86-93.
- [23] 张娟, 陈海燕, 曹艳平. 赣南脐橙皮精油的提取、成分分析及抗氧化性研究[J]. 食品科技, 2016, 41(12): 220-224.  
ZHANG J, CHEN HY, CAO YP. Antioxidant, components analysis and extraction of essential oil from Gannan novel orange peel [J]. Food SciTechnol, 2016, 41(12): 220-224.
- [24] LIN XC, CAO S, SUN JY, *et al.* The chemical compositions, and antibacterial and antioxidant activities of four types of citrus essential oils [J].Molecules, 2021, 26(11): 3412.
- [25] KALOMPATSIOS D, ATHANASIADIS V, CHATZIMITAKOS T,*et al.* Sustainable exploitation of waste orange peels: Enrichment of commercial seed oils and the effect on their oxidative stability [J]. Waste, 2023, 1(3): 761-774.
- [26] ODUNAYO OO, LOPEZ AO. Comparative study of extraction yield and antioxidant property of sweet orange peels (*Citrus sinensis*) essential oil [J]. CroatJ Food SciTechnol, 2020, 12(2): 184-192.
- [27] 李开, 张嘉铭, 郝瀚, 等. 两种冷榨工艺红橘精油挥发性成分对比分析[J]. 食品工业科技, 2024. DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2023110021  
LI K, ZHANG JM, HAO H, *et al.* Analysis of volatile components in red orange essential oil extracted by two cold pressing processes [J]. SciTechnol Food Ind, 2024. DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2023110021
- [28] 胡广源, 李维莉. 云南褚橙橙皮、橙花和橙叶中的精油成分分析[J]. 昆明学院学报, 2021, 43(6): 98-102.  
HU GY, LI WL. Analysis on refined oil components in peel, flower and leaf of Chu orange of Yunnan [J]. J Kunming Univ, 2021, 43(6): 98-102.
- [29] DAO PT, TRAN HT, NGO QCT, *et al.* Extraction of essential oils from vietnam's orange (*Citrus sinensis*) peels by hydrodistillation: Modeling and process optimization [J]. Chem-asian J, 2019, 31(12): 2827-2833.
- [30] DO ND, PHAM TN, LAM DT, *et al.* Kinetic modeling of hydrodistillation of essential oil production from orange (*Citrus sinensis*) peels on pilot scale [J]. Chem-asian J, 2019, 31(10): 2298-2302.

(责任编辑: 于梦娇 蔡世佳)

## 作者简介



许蓉蓉, 副主任药师, 主要研究方向为天然药化和药食同源。

E-mail: 61737422@qq.com



莫家钰, 博士, 教授, 主要研究方向为药物化学。

E-mail: jiayumo@gxmu.edu.cn