

# 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取陈皮挥发油及其化学成分分析

黄景晟<sup>1</sup>, 张帅<sup>2,3</sup>, 刘飞<sup>3</sup>, 刘硕<sup>4</sup>, 杨宜婷<sup>4</sup>, 吴标<sup>3</sup>, 刘又豪<sup>3</sup>, 曹庸<sup>3</sup>

(1. 广州市质量监督检测研究院, 广东广州 510110) (2. 肇庆学院化学化工学院, 广东肇庆 526061)

(3. 华南农业大学食品学院, 广东广州 510642) (4. 无限极(中国)有限公司, 广东广州 510665)

**摘要:** 研究了超临界 CO<sub>2</sub> 萃取陈皮挥发油的工艺条件并对其化学成分进行了 GC-MS 分析。通过单因素试验, 分别考察了萃取温度、萃取压力、萃取时间及原料颗粒度 4 个因素对陈皮挥发油萃取率的影响。在此基础上进行 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>) 正交试验, 通过方差分析确定了萃取压力和萃取时间为陈皮挥发油萃取率的极显著影响因素, 萃取温度为显著影响因素, 并最终优化得到陈皮挥发油萃取的最优工艺条件为: 萃取温度 35 °C, 萃取压力 16MPa, 萃取时间 120 min, 原料颗粒度为粉碎陈皮过 30 目筛, 在此条件下, 陈皮挥发油萃取率为 3.96%。所得陈皮挥发油中多甲氧基黄酮含量为 33.6%。经 GC-MS 分析, 此陈皮挥发油中, 含量最高的三种化学成分为 9,12-十八烷二烯酸甲酯 (31.90%), 反-9-十八碳烯酸甲酯 (24.52%) 及亚麻酸甲酯 (17.43%)。

**关键词:** 陈皮; 挥发油; 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取; 正交试验

文章编号: 1673-9078(2013)8-1961-1966

## Extraction of Volatile Oil from Tangerine Peel by Supercritical Carbon Dioxide (SC-CO<sub>2</sub>) and Analysis of Its Chemical Constituents

HUANG Jing-sheng<sup>1</sup>, ZHANG Shuai<sup>2,3</sup>, LIU Fei<sup>3</sup>, LIU Shuo<sup>4</sup>, YANG Yi-ting<sup>4</sup>, WU Biao<sup>3</sup>, LIU You-hao<sup>3</sup>, CAO Yong<sup>3</sup>

(1. Guangzhou Quality Supervision and Testing Institute, Guangzhou 510110, China) (2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Zhaoqing University, Zhaoqing 526061, China) (3. College of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China) (4. Infinitus (China) Co., Ltd., Guangzhou 510665, China)

**Abstract:** Process conditions of extracting volatile oil from tangerine peel were studied by supercritical carbon dioxide (SC-CO<sub>2</sub>), and chemical constituents of the oil were analyzed by gas chromatography coupled with a mass spectrometer (GC-MS). The effects of extraction temperature, pressure, time, and particle size of tangerine peel on extraction yield of volatile oil from tangerine peel were investigated by single factor experiments. Based on the results of the single factor experiments, orthogonal test of extracting the oil was carried out. Extraction pressure and extraction time as highly significant influencing factors, and extraction temperature as significant influencing factor on extraction yield of the oil were confirmed by analysis of variance (ANOVA). In addition, the optimal conditions were determined by orthogonal test as follows: extraction temperature 35 °C, extraction pressure 16MPa, extraction time 120 min, and particle size of tangerine peel 30 mesh. Under the above conditions, extraction yield of volatile oil from tangerine peel was 3.96% and polymethoxyflavones content of the oil was 33.6%. GC-MS analysis revealed that the main three constituents of the oil were 9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-methyl ester (31.90%), 9-Octadecenoic acid-methyl ester(E) (24.52%), and 9,12,15-Octadecatrienoic acid-methyl ester (17.53%).

**Key words:** tangerine peel; volatile oil; supercritical carbon dioxide (SC-CO<sub>2</sub>) extraction; orthogonal test

陈皮 (*Citri Reticulate Pericarpium*) 为芸香科植物橘 (*Citrus reticulata Blanco*) 及其栽培变种的干燥成熟果皮, 具有理气健脾, 燥湿化痰等功效, 常用于治

收稿日期: 2013-05-03

基金项目: 广东省教育部产学研结合项目 (2011B090400183)

作者简介: 黄景晟 (1985-), 男, 工程师, 研究方向为食品安全; 张帅 (1978-), 男, 副教授, 研究方向为食品化学

通讯作者: 曹庸 (1966-), 男, 博士, 教授, 研究方向为天然活性产物及功能性食品

疗脘腹胀满、嗝气泛酸、食少吐泻、咳嗽痰多等症状<sup>[1-2]</sup>。药材陈皮分为“陈皮”和“广陈皮”, 其中以“广陈皮”质量为优, “陈皮”来源于福橘、朱橘、大红袍、温州密柑等多种柑橘植物, “广陈皮”主要来源于广东新会柑 (茶枝柑)、广东德庆柑 (贡柑) 等<sup>[3-4]</sup>。陈皮主要成分为挥发油和黄酮类物质, 其中陈皮挥发油含有多种活性成分, 具有较强的抗氧化、抗癌、抑菌等生理活性<sup>[5-7]</sup>, 在医药、保健食品、香精香料、日化品等领域有着重要应用。

超临界 CO<sub>2</sub> (supercritical carbon dioxide, SC-CO<sub>2</sub>) 萃取技术是近几十年来研究开发的一项新技术, 具有常温、无毒、无溶剂残留、环保、操作参数易控制、萃取时间短、产品质量高等诸多优点, 特别适合于热不稳定性天然产物和生理活性物质的分离与精制<sup>[8-9]</sup>, 在油脂及活性物质提取方面具有广阔的应用前景。目前, 陈皮挥发油的提取通常采用冷榨法和水蒸汽蒸馏法, 利用 SC-CO<sub>2</sub> 萃取的报道还较少, 且不够深入。本研究以来源于广东德庆贡柑的广陈皮为原料, 利用 SC-CO<sub>2</sub> 萃取陈皮挥发油, 旨在提高萃取率及产品质量, 通过单因素试验和正交试验, 确定对陈皮挥发油萃取率的显著影响因素, 获得萃取陈皮挥发油的最优工艺条件, 为陈皮挥发油的产业化生产提供工艺参数参考。同时, 通过对陈皮挥发油的化学成分进行 GC-MS 分析, 为陈皮的综合利用和深加工, 及其植物分类工作提供一条有效途径<sup>[10]</sup>, 并对探讨含有陈皮或其挥发油的复方制剂及保健产品的化学物质基础提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料、试剂与仪器设备

#### 1.1.1 原料与试剂

陈皮, 广州南北行中药饮片有限公司提供, 为来源于广东德庆贡柑的“广陈皮”, 已储存一年, 烘干法测其含水率为 15.2%, 将陈皮粉碎后封袋备用。乙醇, 石油醚, 浓盐酸、氢氧化钾、正己烷等化学试剂均为国产分析纯。

#### 1.1.2 主要仪器设备

超临界 CO<sub>2</sub> 萃取设备, 广州美晨高新分离技术有限公司; 气相色谱-质谱联用分析仪(GC-MS), 美国 Agilent 公司; 电子天平, 梅特勒-托利多(上海)有限公司; Milli-Q Synthesis 超纯水发生器, 美国 Millipore 公司; 中草药万能粉碎机, 浙江温岭市药材机械厂; 电热恒温鼓风干燥箱, 北京德天佑科技发展有限公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 SC-CO<sub>2</sub> 萃取陈皮挥发油

根据预实验的经验, 恒定 CO<sub>2</sub> 流量为 20 kg/h, 分离温度为 45 °C, 选择萃取温度、萃取压力、萃取时间及原料颗粒度 4 个因素进行单因素试验, 考察各因素水平对 SC-CO<sub>2</sub> 萃取陈皮挥发油的影响, 进而通过正交试验确定陈皮挥发油萃取的最优工艺条件。具体操作方法: 称取 1600.00 g 已粉碎、过筛的陈皮, 装入

5 L 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取设备的料筒中并放入萃取罐中密封, 根据超临界 CO<sub>2</sub> 萃取设备的操作规程进行实验, 收集萃取物陈皮挥发油, 按下面公式计算萃取率:

$$E = m_2 / m_1 \times 100\%$$

注: E-萃取率, %; m<sub>2</sub>-萃取物陈皮挥发油的质量, g; m<sub>1</sub>-陈皮原料的质量, g。

#### 1.2.2 陈皮挥发油理化指标检测

重点检测陈皮挥发油的酸价、过氧化值、多甲氧基黄酮含量以及铅、砷、汞等重金属元素的含量。其中, 酸价、过氧化值及铅、砷、汞的含量均参照 GB 2716-2005<sup>[11]</sup>规定的方法测定, 多甲氧基黄酮含量参照杨宜婷等<sup>[12]</sup>的方法测定。

#### 1.2.3 GC-MS 分析条件

色谱柱: HP-INNO-WAX 毛细管柱 (30 m×0.32 mm×0.5 μm); 载气为氦气, 柱流量 1.0 mL/min, 进样量 1.0 μL。程序升温条件: 初始温度 70 °C, 保持 2 min, 然后以 10 °C/min 上升到 230 °C。质谱条件: 电离源为 EI, 电离能量 70 eV; 四极杆 150 °C, 进样口 250 °C, 离子源温度 280 °C; 扫描范围 50~550 m/z。

## 2 结果与讨论

### 2.1 单因素试验结果

#### 2.1.1 萃取温度对 SC-CO<sub>2</sub> 萃取陈皮挥发油的影响

取过 40 目筛的粉碎陈皮, 在萃取压力 16 MPa, 萃取时间 90 min 的条件下 SC-CO<sub>2</sub> 萃取陈皮挥发油, 考察不同萃取温度对陈皮挥发油萃取率的影响, 结果见图 1。

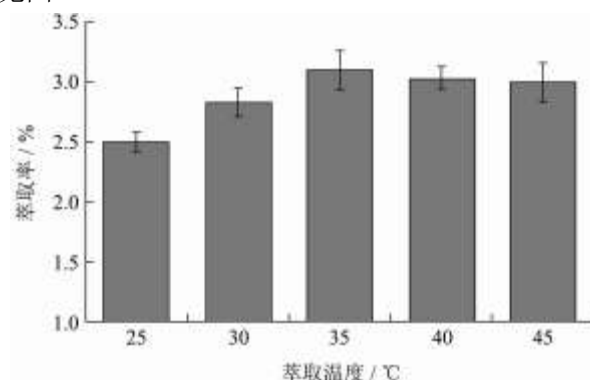


图 1 萃取温度对陈皮挥发油萃取率的影响

Fig.1 Effect of extraction temperature on extraction yield of volatile oil from tangerine peel

通常在体系压力一定时, 温度升高, 萃取物的挥发性提高, 在萃取剂 SC-CO<sub>2</sub> 流体中的浓度增大, 从而萃取量增加; 另一方面, 温度升高, 使 SC-CO<sub>2</sub> 流体的密度降低, 溶解能力下降, 导致萃取量减少。因

此, 温度对 SC-CO<sub>2</sub> 萃取的影响要综合这两个因素加以考虑。由图 1 可看出, 萃取温度 35 °C 时, 陈皮挥发油的萃取率最高, 为 3.1%, 继续提高萃取温度, 陈皮挥发油萃取率几乎不受影响, 但温度越高, 对产物性质的影响越大。

### 2.1.2 萃取压力对 SC-CO<sub>2</sub> 萃取陈皮挥发油的影响

取过 40 目筛的粉碎陈皮, 在萃取温度 35 °C, 萃取时间 90 min 的条件下 SC-CO<sub>2</sub> 萃取陈皮挥发油, 考察不同萃取压力对陈皮挥发油萃取率的影响, 结果见图 2。

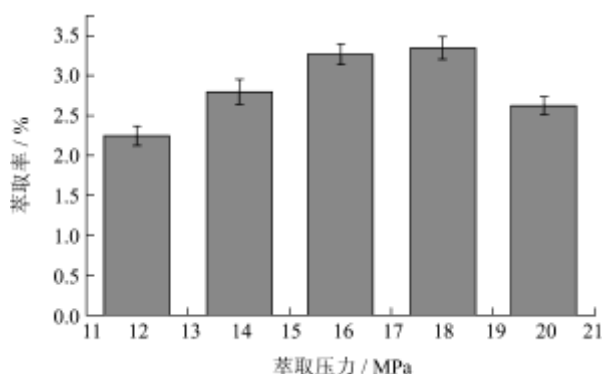


图 2 萃取压力对陈皮挥发油萃取率的影响

Fig.2 Effect of extraction pressure on extraction yield of volatile oil from tangerine peel

从图 2 可以看出, 在 12~18 MPa 范围内, 陈皮挥发油萃取率随萃取压力的增大而增加, 至 18 MPa 时达到最大值 3.35%, 继续增大压力, 萃取率降低。这主要是因为在一定压力范围内, SC-CO<sub>2</sub> 流体的密度随萃取压力的增大而增大, 溶解陈皮挥发油的能力不断提高。但当压力增大到一定程度后, 陈皮挥发油的传质能力受到较强抑制而导致萃取率下降。

### 2.1.3 萃取时间对 SC-CO<sub>2</sub> 萃取陈皮挥发油的影响

取过 40 目筛的粉碎陈皮, 在萃取压力 16 MPa, 萃取温度 35 °C 的条件下 SC-CO<sub>2</sub> 萃取陈皮挥发油, 考察不同萃取时间对陈皮挥发油萃取率的影响, 结果见图 3。

从图 3 可以看出, 陈皮挥发油萃取率随萃取时间的延长而增加, 当萃取 120 min 时, 萃取率可达到 3.82 %, 此后随着萃取时间延长, 对萃取效果影响甚微, 曲线趋于平缓。考虑到节约能耗和萃取时间过长对萃取物可能产生的影响, 萃取时间不宜太久。

### 2.1.4 原料颗粒度对 SC-CO<sub>2</sub> 萃取陈皮挥发油的影响

分别将过不同目筛的粉碎陈皮, 在萃取压力 16 MPa, 萃取温度 35 °C, 萃取时间 90 min 的条件下

SC-CO<sub>2</sub> 萃取陈皮挥发油, 考察不同原料颗粒度对陈皮挥发油萃取率的影响, 结果见图 4。

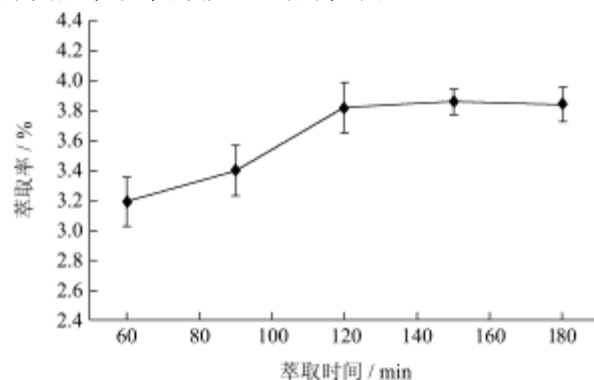


图 3 萃取时间对陈皮挥发油萃取率的影响

Fig.3 Effect of extraction time on extraction yield of volatile oil from tangerine peel

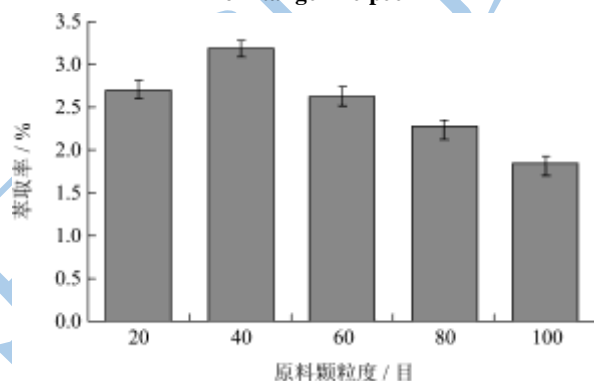


图 4 原料颗粒度对陈皮挥发油萃取率的影响

Fig.4 Effect of particle size of tangerine peel on extraction yield of volatile oil from tangerine peel

从图 4 可以看出, 陈皮粉碎后从过 20 目筛到过 40 目筛, 颗粒度逐渐减小, 陈皮挥发油萃取率明显提高, 过 40 目筛陈皮的挥发油萃取率最高, 为 3.18%, 此后, 随着筛目逐渐增多, 过筛后的原料颗粒度不断减小, 萃取率不断降低。这主要是由于在一定原料颗粒度范围内, 减小颗粒度, 可增加萃取原料与 SC-CO<sub>2</sub> 流体的接触面积, 使萃取速度显著提高, 萃取率增加。但原料颗粒度也不宜太小, 否则过细的颗粒容易堵塞萃取器出口的过滤网, 造成整个萃取系统流通不畅, 影响萃取效果。

## 2.2 正交试验结果

表 1 正交试验因素水平

序号	A (萃取温度/°C)	B (萃取压力/MPa)	C (萃取时间/min)	D (原料颗粒度/目)
1	30	14	90	30
2	35	16	120	35
3	40	18	150	40

在单因素试验结果的基础上, 进行 SC-CO<sub>2</sub> 萃取陈皮挥发油 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>) 正交试验, 各因素的水平选择见表 1, 正交试验结果及极差分析见表 2, 方差分析结果见表 3。

表 2 正交试验结果及极差分析

**Table 2 Results and range analysis of orthogonal test**

序号	因素水平				萃取率/%			
	A	B	C	D	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>	E <sub>3</sub>	$\bar{E}$
1	1	1	1	1	2.02	1.73	2.09	1.95±0.19
2	1	2	2	2	3.90	4.05	3.67	3.87±0.19
3	1	3	3	3	1.74	1.88	1.59	1.86±0.15
4	2	1	2	3	2.71	3.06	2.94	2.9±0.18
5	2	2	3	1	3.5	3.35	3.27	3.56±0.12
6	2	3	1	2	2.12	1.89	2.35	2.12±0.23
7	3	1	3	2	1.91	2.46	1.75	2.04±0.37
8	3	2	1	3	2.86	2.98	2.68	2.84±0.15
9	3	3	2	1	2.65	2.45	2.78	2.63±0.17
k <sub>1</sub>	2.56	2.30	2.30	2.71				
k <sub>2</sub>	2.86	3.42	3.13	2.68				
k <sub>3</sub>	2.50	2.20	2.49	2.53				
极差 R	0.36	1.22	0.83	0.18				
因素主次	B>C>A>D							
优组合	A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> C <sub>2</sub> D <sub>1</sub>							

注: E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub>, E<sub>3</sub> 代表 3 次重复试验的萃取率值, E 代表萃取率平均值。表 3 方差分析

Table 3 Analysis of variance (ANOVA)

差异源	偏差平方和	自由度	均方	F 值	显著性
A	0.66	2	0.33	5.87	*
B	8.31	2	4.15	73.40	**
C	3.44	2	1.72	30.41	**
D	0.16	2	0.08	1.39	
误差 e	1.02	18	0.06		

注: F<sub>0.05</sub>(2, 18)=3.55, F<sub>0.01</sub>(2, 18)=6.01

由表 3 可知, 萃取压力和萃取时间两个因素对陈皮挥发油的萃取率影响极显著, 其中萃取压力对萃取率的影响最大, 另外, 萃取温度是影响陈皮挥发油萃取率的显著因素。表 2 极差分析结果表明, 最优萃取工艺参数为: 萃取温度 35 °C, 萃取压力 16 MPa, 萃取时间 120 min, 原料颗粒度为粉碎陈皮过 30 目筛。在此条件下, 重复 3 次 SC-CO<sub>2</sub> 萃取陈皮挥发油试验, 萃取率分别为 3.96%、3.93% 及 3.99%, 可见本工艺重现性良好, 3 次试验的萃取率平均值为 3.96%, 远高于陈皮挥发油传统提取方法的萃取率<sup>[13-14]</sup>。

采用本工艺萃取出的陈皮挥发油, 为亮黄色的半固体膏状油脂, 产品色泽度好, 香气浓郁、无异味,

且无肉眼可见杂质, 因而是一种感官质量较好的产品。

### 2.3 理化指标检测结果

最优萃取工艺条件下, 所得陈皮挥发油的理化指标检测结果如下:

表 4 理化检测结果

**Table 4 Results of physical and chemical detection**

理化指标	检测结果	理化指标	检测结果
酸价/(mg/g)	58.35	铅/(mg/kg)	<0.1
过氧化值/(10 <sup>-2</sup> g/g)	0.07	砷/(mg/kg)	<0.1
多甲氧基黄酮/%	33.6	汞/(mg/kg)	<0.1

从表 4 可以看出, SC-CO<sub>2</sub> 萃取的陈皮挥发油的酸价很高, 远超出 GB 2716-2005 规定的食用植物油的酸价标准 (≤4 mg/g), 这主要是陈皮原料本身的特点造成的; 多甲氧基黄酮是陈皮挥发油的活性成分, 具有很强的抗氧化、抗癌、抗炎、抑菌及抗动脉粥样硬化等生理活性<sup>[15-17]</sup>, SC-CO<sub>2</sub> 萃取的陈皮挥发油中多甲氧基黄酮含量高达 33.6%<sup>[18]</sup>, 可见 SC-CO<sub>2</sub> 萃取法在提取陈皮活性成分方面具有很大的优势。

### 2.4 陈皮挥发油化学成分分析

利用 GC-MS 分析 SC-CO<sub>2</sub> 萃取的陈皮挥发油的化学成分, 结果见表 5。

通过系统了解陈皮挥发油的化学组成, 可以为指导陈皮和陈皮挥发油的应用打下良好的化学物质理论基础。由表 5 可以看出, 最优工艺条件下萃取的陈皮挥发油中, 含量最高的三种化学成分为 9,12-十八烷二烯酸甲酯 (31.90%), 反-9-十八碳烯酸甲酯 (24.52%) 及亚麻酸甲酯 (17.43%)。

表 5 陈皮挥发油化学成分 GC-MS 分析结果

Table 5 The chemical constituents of volatile oil from tangerine peel analyzed by GC-MS

峰序号	保留时间	化合物	分子式	含量/%
1	5.796	十七酸甲酯	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	0.62
2	5.998	10-十七碳烯酸甲酯	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	0.44
3	6.41	亚油酸	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	0.32
4	6.623	硬脂酸甲酯	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	5.05
5	6.866	反-9-十八碳烯酸甲酯	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	24.52
6	7.345	9,12-十八烷二烯酸甲酯	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	31.90
7	7.554	二十酸	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	0.31
8	8.000	亚麻酸甲酯	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	17.43
9	8.246	亚油酸甲酯	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	0.50
10	8.651	二十酸甲酯	C <sub>21</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>	2.51
11	8.941	11-甲基-二十烯酸甲酯	C <sub>21</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	0.66

转下页

接上页

12	9.465	十七烯	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub>	1.07
13	9.968	16-甲基-十七酸甲酯	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	0.50
14	10.400	3,7,11-三甲基-2,6,10-十二烷三烯-1-醇(法尼醇)	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	0.41
15	10.825	亚麻酸甲酯	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	0.19
16	11.156	6-顺-9-顺-11-反-十八碳三烯酸甲酯	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	0.51
17	11.530	十九酸甲酯	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	4.29
18	11.989	9-顺-11-反-13-反-十八碳三烯酸甲酯	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	1.22
19	12.455	十八烷	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	0.40
20	12.705	十六酸	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	0.77
21	13.262	18-甲基-十九酸甲酯	C <sub>21</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>	1.02
22	13.920	丁位十一内酯	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	0.09
23	14.366	乙酸香茅酯	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	0.26
24	14.808	9-顺-11-反-13-反-15-顺-十八碳四烯酸	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	0.17
25	15.614	反式角鲨烯	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub>	1.37
26	16.256	二十一烷	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	0.35
27	16.823	环己酮-15冠-5	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> O <sub>5</sub>	0.13
28	17.343	14-甲基-十七烷酸甲酯	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	0.42
29	17.501	反油酸	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	0.25
30	17.650	油酸	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	0.17
31	17.846	2,4,7,14-四甲基-4-烯基三环[5.4.3.0(1,8)]十四烷基-6-醇	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O	0.12

### 3 结论

3.1 采用 SC-CO<sub>2</sub> 萃取陈皮挥发油, 相比于传统提取方法, 萃取率大大提高, 且所得产品感官质量较好, 尤其挥发油中的重要活性成分多甲氧基黄酮的含量高达 33.6%。

3.2 通过正交试验方差分析可知, 在 SC-CO<sub>2</sub> 萃取陈皮挥发油实验中, 萃取压力和萃取时间两个因素对萃取率影响极显著, 萃取温度对萃取率影响显著。优化得到的工艺条件为: 萃取温度为 35 °C, 萃取压力为 16 MPa, 萃取时间为 120 min, 原料颗粒度为粉碎陈皮过 30 目筛。在此条件下, 陈皮挥发油萃取率为 3.96%。

3.3 对 SC-CO<sub>2</sub> 萃取的陈皮挥发油的化学成分进行 GC-MS 分析, 共鉴定出 31 种化合物, 其中含量最高的三种化学成分为 9,12-十八烷二烯酸甲酯 (31.90%), 反-9-十八碳烯酸甲酯 (24.52%) 及亚麻酸甲酯 (17.43%)。

### 参考文献

- [1] 王坚, 韦正, 陈鸿平, 等. 源于同一植株陈皮挥发油成分动态变化规律研究[J]. 中国实验方剂学杂志, 2013, 19(3): 73-78  
Wang J, Wei Z, Chen H P, et al. Study on the Dynamic Change Law of Essential Oil Components in Citri Reticulatae Pericarpium from the Same Plant [J]. Chinese Journal of Experimental Traditional Medical Formulae, 2013, 19(3): 73-78
- [2] 高蓓. 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  
Gao B. Studies on Flavoids and Essential Oils and Biological Activities of Flavoids and Essential Oils in PCR [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2011
- [3] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(2010年版)[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2010  
Chinese Pharmacopoeia Commission. Pharmacopoeia of the People's Republic of China (2010 Edition)[M]. Beijing: China Medical Science Press, 2010
- [4] 林林. 陈皮总黄酮、橙皮苷和挥发油的动态分析研究[D]. 广州: 广东药学院, 2008  
Lin L. Study on Dynamic State Analysis of the Total Flavone, the Hesperidin and the Volatile Oil for Pericarpium Citri Reticulatae [D]. Guangzhou: Guangdong Pharmaceutical University, 2008
- [5] Wang D D, Wang J, Huang X H, et al. Identification of polymethoxylated flavones from green tangerine peel (Pericarpium Citri Reticulatae Viride) by chromatographic and spectroscopic techniques [J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2007, 44(1): 63-69
- [6] Wang X, Li F W, Zhang H X, et al. Preparative isolation and purification of polymethoxylated flavones from Tangerine peel using high-speed counter-current chromatography [J]. Journal of Chromatography A, 2005, 1090(1-2): 188-192
- [7] Ayoola G A, Johnson O O, Adelowotan T, et al. Evaluation of the chemical constituents and the antimicrobial activity of the volatile oil of Citrus reticulata fruit (Tangerine fruit peel) from South West Nigeria [J]. African Journal of Biotechnology, 2008, 7(13): 2227-2231
- [8] 厉剑剑, 张文焕, 黄惠华. 超临界 CO<sub>2</sub> 萃取小球藻精油及其抗氧化分析[J]. 现代食品科技, 2011, 27(8): 938-941  
Li J J, Zhang W H, Huang H H. Antioxidant Activity of Chlorella Essential Oil Extracted by Supercritical CO<sub>2</sub> Fluid [J]. Modern Food Science and Technology, 2011, 27(8): 938-941

- [9] Leitner W. Supercritical carbon dioxide as a green reaction medium for catalysis [J]. 2002, 35(9): 746-756
- [10] 龚范,梁逸曾,宋又群,等.陈皮挥发油的气相色谱/质谱分析[J].分析化学,2000,28(7):860-864  
Gong F, Liang Y Z, Song Y Q, et al. Determination of the Volatile Oil of Pericarpium Citri Reticulatae with Gas Chromatography/Mass Spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2000, 28(7): 860-864
- [11] GB 2716-2005, 食用植物油卫生标准[S]  
GB 2716-2005, Hygienic standard for edible vegetable oil [S]
- [12] 杨宜婷,罗琥捷,叶勇树,等.不同储存年限广陈皮的多甲氧基黄酮提取研究[J].食品工业科技,2011,32(9):258-260  
Yang Y T, Luo H J, Ye Y S, et al. Study on the extraction of polymethoxylated flavones from Citrus reticulata 'Chachi' of different storage years [J]. Science and Technology of Food Industry, 2011, 32(9): 258-260
- [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  
Liao J H, Ye Y S, Yang Y T, et al. Comparative Analysis of Volatile Oils from Citrus reticulata 'Chachi' by Supercritical Fluid Extraction and Steam Distillation Techniques [J]. China Pharmacy, 2011, 22(43): 4079-4080
- [14] 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,2010, 8(12): 883-886  
Liu F B, Zeng J G, Li W L, et al. Constituent of essential oil from tangerine peel by supercritical-CO<sub>2</sub> fluid extraction and steam distillation [J]. Central South Pharmacy, 2010, 8(12): 883-886
- [15] 郭珊珊.多甲氧基黄酮的抗炎活性及相关分子机制研究[D].青岛:中国海洋大学,2012  
Guo S S. Anti-inflammatory Effects and Associated Molecular Mechanisms of Polymethoxyflavones [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2012
- [16] Xiao H, Yang C S, Li S M, et al. Monodemethylated polymethoxyflavones from sweet orange (*Citrus sinensis*) peel inhibit growth of human lung cancer cells by apoptosis [J]. Molecular Nutrition & Food Research, 2009, 53(3): 398-406
- [17] Kawaii S, Ikuina T, Hikima T, et al. Relationship between Structure and Antiproliferative Activity of Polymethoxyflavones towards HL60 Cells [J]. Anticancer Research, 2012, 32(12): 5239-5244
- [18] Teng K Y, Yang H T, Chen Y H, et al. The Content of Polymethoxyflavones and the Antioxidant Activity of Chenpi from Domestic Citrus Fruits [J]. Taiwanese Journal of Agricultural Chemistry and Food Science, 2011, 49(6): 338-345