

化橘红精油香气成分分析及品质检测

谭岸¹, 陈杵生^{2,3}, 马雨茵³, 吴迪³, 阚启鑫³, 宋明月^{3*}

(1. 湖南伍星生物科技有限公司, 湖南娄底 417700) (2. 广州市医药职业学校药品食品系, 广东广州 510430)
(3. 华南农业大学食品学院, 广东省功能食品活性物重点实验室, 广东广州 510642)

摘要: 为了阐明化橘红精油中挥发性有机物成分, 探究化橘红精油关键香气成分, 建立化橘红精油质量控制标准。该研究采用水蒸气蒸馏法提取化橘红精油, 采用感官评价, 结合电子鼻和气相-质谱联用仪 (GC-MS) 以及气相-质谱联用仪 (GC-MS/O) 明确化橘红中关键香气成分, 同时评估其农药残留。结果发现: 通过感官评价发现化橘红主要的挥发性风味以柑橘味、甜香味、药味、木质味、辛辣味为代表性特征, 通过 GC-MS 从化橘红精油共检测出 68 种挥发性有机物, 其中主要的挥发性有机物烯烃类、醇类和酯类分别占比 84.48%、6.67% 和 6.05%, 以柠檬烯, 月桂烯, γ -松油烯为主要的挥发性有机物, 结合 GC-MS/O 确定其 15 种关键性的挥发性特征香气成分。结合农残分析, 明确水蒸气蒸馏提取下化橘红精油有机氯农药残留符合药典规定标准。该研究清晰阐明了化橘红精油挥发性有机物组成和品质安全, 为化橘红产品开发和品质控制提供参考。

关键词: 化橘红; 精油; 气相-质谱联用仪 (GC-MS); 气相色谱嗅闻仪 (GC-MS/O); 农药残留

文章编号: 1673-9078(2024)07-203-210

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2024.7.0266

Aroma Composition Analysis and Quality Testing of *Citri grandis* Exocarpium Essential Oil

TANG An¹, CHEN Chusheng^{2,3}, MA Yuyin³, WU Di³, KAN Qixin³, SONG Mingyue^{3*}

(1. Hunan Wuxing Biotechnology Co. Ltd., Loudi 417700, China) (2. Food and Drugs Department Guangzhou Pharmaceutical Vocational School, Guangzhou 510430, China) (3. College of Food Science, Guangdong Provincial Key Laboratory of Nutraceuticals and Functional Foods, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

Abstract: To clarify the volatile organic compounds in the essential oil of *Citri grandis* exocarpium, explore the key aroma components of the essential oil and establish the associated quality control standards, vapour distillation was used to extract the essential oil of *Citri grandis* exocarpium. Sensory evaluation, combined with electronic nose, gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS/O) analyses, was performed to clarify the key aroma components in *Citri grandis* exocarpium while assessing the pesticide residues. The results revealed that the main representative volatile flavors of *Citri grandis* exocarpium were found to be citrusy, sweet, medicinal, woody, and pungent, as determined via sensory evaluation. A total of 68 volatile organic compounds (VOCs) were detected in the essential oil of *Citri*

引文格式:

谭岸, 陈杵生, 马雨茵, 等. 化橘红精油香气成分分析及品质检测[J]. 现代食品科技, 2024, 40(7): 203-210.

TANG An, CHEN Chusheng, MA Yuyin, et al. Aroma composition analysis and quality testing of *Citri grandis* exocarpium essential oil [J]. Modern Food Science and Technology, 2024, 40(7): 203-210.

收稿日期: 2023-12-05

基金项目: 广东省引进创新创业团队项目 (2019ZT08N291); 广东省功能食品活性物重点实验室 (2018B030322010); 农业和社会发展科技
专题项目 (SL2022B03J01173)

作者简介: 谭岸 (1970-), 男, 本科, 工程师, 研究方向: 食品加工, 风味评价等管理生产工作, E-mail: Zyz7938@163.com

通讯作者: 宋明月 (1986-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 食品化学, E-mail: songmy@scau.edu.cn

grandis exocarpium by GC-MS, among which, the main VOCs, olefins, alcohols, and esters, accounted for 84.48%, 6.67%, and 6.05% of the total, respectively, with limonene, lauroylene and γ -pinene as the main VOCs. In combination with GC-MS/O, 15 key volatile characteristic aroma components were confirmed. In combination with the analysis of pesticide residues, it was clarified that the organochlorine pesticide residues in *Citri grandis* exocarpium essential oil under hydrodistillation extraction conformed to the standards specified in the Pharmacopoeia. The present study clearly elucidated the volatile organic composition and quality safety of the essential oil from *Citri grandis* exocarpium, which provides a reference for *Citri grandis* exocarpium product development and quality control.

Key words: *Citri grandis* exocarpium; essential oil; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); gas chromatography olfactometer (GC-MS/O); pesticide residues

化橘红又名“毛橘红”，芸香科植物化州柚或柚的未成熟或近成熟果实的干燥外果皮。化橘红具有悠久的历史，最早记载于《本草纲目》，常用于治疗风寒咳嗽、呕恶痞闷；有理气化痰、健胃消食等功效^[1]。现代药理学研究阐明化橘红主要的功效成分可以分成3类，黄酮类化合物、多糖、挥发性物质^[2]；报道中化橘红挥发性物质的主要提取方法是水蒸气蒸馏法^[3]和CO₂超临界萃取法^[4]。水蒸气蒸馏法对高沸点、不易破坏的挥发性有机物进行提取；CO₂超临界萃取法相对保留更多的风味成分^[5]，但带入一定量脂溶性成分，影响挥发性风味成分的检测，一般为了获取更加纯净的挥发性有机物，仍需在超临界提取之后再多级分子蒸馏进行分离，因此本文选取成本更低更安全的水蒸气蒸馏法进行精油的提取。

马艳艳^[6]发现化橘红挥发性油在止咳化痰功效上最为显著，黄酮类成分和挥发性油成分呈现协同增效作用。研究表明，化橘红的提取物具有良好的清除自由基的能力^[7]。而目前化橘红报道的主要挥发性有机物以柠檬烯、 γ -萜品烯、 β -香叶烯、橙花叔醇、 α -蒎烯、 β -蒎烯等为主^[8]。草本精油现已广泛受到市场的青睐，但市面上的化橘红产品主要以橘红片、止咳橘红口服液、橘红软糖^[9]、橘红解酒保健口服液^[10]、橘红果茶^[11]、橘红植物饮料^[12]等为主，缺少以化橘红精油为代表的特色产品，同时也缺乏其品质和活性的研究。本研究以化橘红为研究材料，采用水蒸气蒸馏法提取精油，结合感官评价、电子鼻、气相色谱-质谱联用，气相色谱嗅闻仪明

确化橘红精油的特征香气成分和质量安全，为化橘红精油的产业化应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

化橘红 2022 年由化州化橘红药材发展有限公司提供，贮藏在阴凉干燥玻璃罐中。

1.2 仪器与设备

Agilent 6890A-5975B 型气相色谱-质谱联用仪，美国 Agilent 公司；万分之一分析天平，美国梅特勒公司；PEN3 电子鼻，德国 AIRSENSE Portable 公司。

1.3 化橘红精油提取

取 100 g 化橘红样品，经过粉碎后过 80 目筛，加入 10 倍质量纯净水，采用水蒸气蒸馏法提取 4 h，用分液漏斗收集水蒸气蒸馏样品，收集样品用无水碳酸钠脱水，过 0.22 μ m 滤膜^[8]。

1.4 感官评价

感官评价方法主要针对化橘红精油进行感官评价，感官评价小组由（5 男，5 女）组成，年龄在 20~40 岁之间，统一采用定量描述分析法对化橘红挥发性香气成分进行感官评价。为评估组成员提供化橘红气味相关训练。确定化橘红气味的描述词汇表为：柑橘味，木质味，辛辣味，甜香味，药味。感官评价小组成员统一按照十点标度对化橘红精油进行评价，具体见表 1。

表 1 十点标度对应的中文语义

标度	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
语义	非常弱	很弱	较弱	稍弱	中等	稍强	较强	很强	非常强	特别强

1.5 电子鼻分析

取 1 mL 精油样品放入 50 mL 顶空瓶中，待其平衡 30 min 后，进行检测，PEN3 电子鼻仪器设置参数：实验清洗时间 100 s，测定时间 300 s，腔体流速 300 mL/min，进样流速 300 mL/min，取平稳的 150 s 处图谱进行数据分析。表 2 为电子鼻传感器性能描述表。

表 2 传感器性能描述

Table 2 Performance description of electronic nose sensors

序号	名称	性能描述
1	W1C	芳香成分，苯类
2	W5S	灵敏度大，对氮氧化合物很灵敏
3	W3C	氨水，对芳香成分灵敏
4	W6S	主要对氢气有选择性
5	W5C	烷烃芳香成分
6	W1S	对甲烷等短链烷烃灵敏
7	W1W	对无机硫化物灵敏
8	W2S	对醇醚醛酮类灵敏
9	W2W	芳香成分，对有机硫化物灵敏
10	W3S	对烷烃灵敏，长链烷烃类

1.6 化橘红精油气质分析

采用 DB-Wax (60 m×0.25 mm×0.25 mm) 毛细管柱，分流比 10:1，进样口温度 260 °C，升温程序：初始温度 70 °C，以 4 °C/min 的速度上升到 210 °C。气体流速：1 mL/min，氦气 >99.999%，质谱参数：离子源温度 230 °C、四级杆温度 150 °C，扫描范围 33~500，进样量 1 μL， $n=3$ ^[13,14]。

1.7 化橘红精油气相色谱嗅闻仪香气成分分析

色谱条件与 1.4 相同，取化橘红精油 1 μL 上 GC 检测，得到样品中各化合物的保留时间，GC-O/MS 感官分析条件与 GCMS 分析条件保持一致。在 GC-O/MS 分析中，嗅闻口与 MS 端的分流比例为 7:3，嗅闻口温度为 210 °C。5 名成员分别对样品进行嗅闻描述，记录每种气味的嗅闻时间，并对所闻到的气味进行感官描述，每个样品重复进行 5 次。

1.8 化橘红精油农药残留分析

化橘红精油中农药残留测定参照《中国药典》(2015 版) 四部通则 2341 第一法：有机氯类农残残留量测定法——色谱法进行测定。

1.9 数据分析方法

所有的数据统计采用 Excel 2022 版本，数据

表示形式采用“均值 ± 方差”。GC-MS 数据定性分析采用 NIST 14.0 版本进行对比分析。绘图使用 Origin 软件进行分析作图。

2 结果与分析

2.1 化橘红精油感官分析

如图 1 所示，针对化橘红精油的感官评价结果均值进行分析，化橘红主要的挥发性风味描述词以柑橘味、甜香味、药味、木质味、辛辣味。其中以柑橘味和药味为最为明显的体现，其次是甜香味，其中还夹杂着部分的辛辣，刺激、木质等味道，统一构成了化橘红精油整体的风味特点。

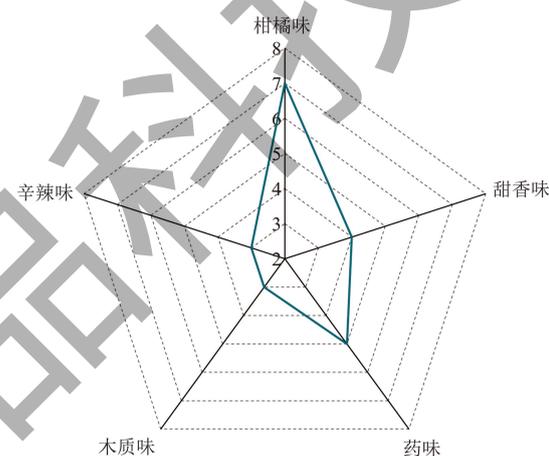


图 1 化橘红精油感官评价结果

Fig.1 Sensory evaluation results of *Citri grandis* exocarpium essential oil

2.2 化橘红精油电子鼻数据分析

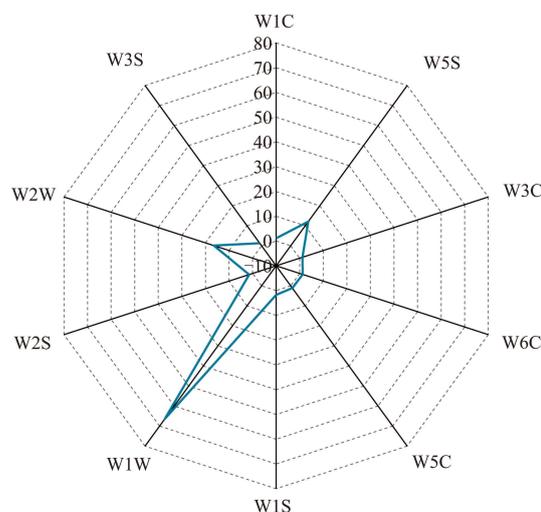


图 2 化橘红精油电子鼻分析结果

Fig.2 Results of electronic nose analysis of *Citri grandis* exocarpium essential oil

如图2所示,针对化橘红精油的电子鼻结果进行分析,化橘红主要的挥发性风味成分呈现在W1W、W5S、W2W三个探头中。结合电子鼻探头的描述,化橘红精油中的香气成分推测主要是无机硫化物、灵敏度大,氮氧化合物、芳香成分,有机硫化物类化合物等,但是电子鼻本身在物质鉴定和检测上存在一定的局限性,无法明确物质的组成和特征香气成分,有待进一步挖掘验证。

2.3 化橘红精油挥发性有机物分析

本研究利用GC-MS从水蒸气蒸馏的化橘红精油中共检测出68种挥发性有机物,其总离子流如图3所示。通过对比NIST 14.0L谱库,鉴定出化橘红精油的挥发性成分是烯烃类、醇类、酯类、烷烃类、醛类、酮类、呋喃类物质,如表3所示,各类化合物占比为:烯烃84.475%,醇类6.671%,酯类6.057%,烷烃1.324%,醛类占比0.574%,呋喃类0.016%,酮类0.008%,其它类0.875%。其中相对含量大于1%的成分:柠檬烯(52.896%)、月桂烯(16.543%)、 γ -松油烯(9.539%)、葵酸乙酯(5.917%)、异丙醇(4.412%)、蒎烯(1.587%)、 β -水芹烯(1.12%)、邻-异丙基苯(1.229%)。

化橘红精油的挥发性成分对药材的功效起着重要的作用^[15]。许多研究发现化橘红中的主要挥发性成分柠檬烯具有抗菌、抗炎和祛痰活性^[16],肺部炎

症与氧化应激有关,氧化应激加剧了病理反应,而柠檬烯在治疗中呈现出抗炎和抗氧化应激作用,是治疗性药物的替代物^[16]。同时在大麻植物中发现 β -月桂烯具有抗炎、镇痛和镇静活性,在巴比妥酸盐给药前60 min 单次口服 β -月桂烯可延长戊巴比妥的强化睡眠时间,其作用机制可能是通过细胞色素P450(CYP)抑制巴比妥酸盐代谢^[17]。在植物中发现, β -月桂烯与其他萜可能产生协同作用来改善香气和风味, β -月桂烯和柠檬烯、3-蒎烯和石竹烯等的协同作用已被应用于饮料和食品当中^[18],化橘红精油中柠檬烯与月桂烯的大量存在,为其在食品或药品的应用提供了可能。

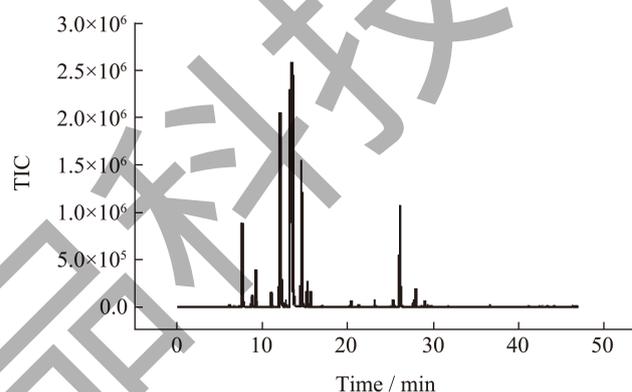


图3 化橘红精油 GC-MS 总离子流图

Fig.3 Total ion flow diagram of GC-MS of essential oil from *Citri grandis exocarpium*

表3 化橘红精油中挥发性有机物成分分析

Table 3 Analysis of volatile organic composition in essential oil from *Citri grandis exocarpium*

No.	保留时间/min	中文名	英文名	化学式	相对含量/%
1	6.16	异戊二烯	1,3-Butadiene, 2-methyl-	C ₅ H ₈	0.063 ± 0.004
2	6.67	硅氧烷	Silane,dimethoxydimethyl-	C ₄ H ₁₂ O ₂ Si	0.029 ± 0.009
3	6.82	丙酮	Acetone	C ₃ H ₆ O	0.008 ± 0.001
4	7.16	3-甲基呋喃	Furan, 3-methyl-	C ₅ H ₆ O	0.016 ± 0.004
5	7.34	羟胺	Hydroxylamine	H ₃ NO	0.063 ± 0.022
6	7.63	异丙醇	Isopropyl Alcohol	C ₃ H ₈ O	4.412±0.023
7	7.89	硝甲硫醇	Nitrosothymol	C ₁₀ H ₁₃ NO ₂	0.012 ± 0.002
8	8.19	1-甲基-1,3-环己二烯	1-Methylcyclohexa-1,3-diene	C ₇ H ₁₀	0.008 ± 0.001
9	8.77	乙腈	Acetonitrile	C ₂ H ₃ N	0.689 ± 0.018
10	9.21	蒎烯	1R-.alpha.-Pinene	C ₁₀ H ₁₆	1.587 ± 0.0
11	9.95	1,2-二氟乙烷	1,2-Difluoroethane	C ₂ H ₄ F ₂	0.006 ± 0.002
12	10.14	蒎烯	Camphene	C ₁₀ H ₁₆	0.015 ± 0.017
13	11.04	β -蒎烯	.beta.-Pinene	C ₁₀ H ₁₆	0.798 ± 0.070
14	11.23	桉烯	Bicyclo[3.1.0]hexane, 4-methylene-1-(1-methylethyl)-	C ₁₀ H ₁₆	0.031 ± 0.008

续表 3

No.	保留时间/min	中文名	英文名	化学式	相对含量/%
15	12.07	月桂烯	.beta.-Myrcene	C ₁₀ H ₁₆	16.543 ± 1.895
16	12.34	α -水芹烯	.alpha.-Phellandrene	C ₁₀ H ₁₆	0.285 ± 0.145
17	12.72	萜品油烯	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-	C ₁₀ H ₁₆	0.423 ± 0.024
18	13.40	柠檬烯	Limonene	C ₁₀ H ₁₆	52.896 ± 2.187
19	13.64	β -水芹烯	.beta.-Phellandrene	C ₁₀ H ₁₆	1.120 ± 0.247
20	14.34	D-柠檬烯	D-Limonene	C ₁₀ H ₁₆	0.048 ± 0.024
21	14.55	γ -松油烯	1,4-Cyclohexadiene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-	C ₁₀ H ₁₆	9.539 ± 1.872
22	15.22	邻-异丙基苯	Benzene, 1-methyl-2-(1-methylethyl)-	C ₁₁ H ₁₆	1.229 ± 0.245
23	15.60	α -异松油烯	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-	C ₁₀ H ₁₆	0.755 ± 0.021
24	16.00	2-甲基-6-亚甲基-1,7-辛二烯-3-酮	1,7-Octadien-3-one, 2-methyl-6-methylene-	C ₁₀ H ₁₄ O	0.018 ± 0.001
25	16.99	莜烯	(+)-Camphene	C ₁₀ H ₁₆	0.047 ± 0.002
26	17.04	龙脑烯醛	3-Cyclopentene-1-acetaldehyde, 2,2,3-trimethyl-	C ₁₀ H ₁₆ O	0.026 ± 0.024
27	19.30	2-氯乙胺	2-Chloroethylamine	C ₂ H ₇ ClN	0.008 ± 0.003
28	20.22	1-甲基-4-(1-甲基乙炔基)苯	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-	C ₁₀ H ₁₂	0.067 ± 0.001
29	20.39	(4-甲基-3-戊烯基)环氧乙烷甲醇	.alpha.-Methyl-.alpha.-[4-methyl-3-pentenyl]oxiranemethanol	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	0.274 ± 0.025
30	20.72	顺式氧化柠檬烯	Limonene oxide, cis-	C ₁₀ H ₁₆ O	0.011 ± 0.002
31	20.89	糠醛	Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	0.021 ± 0.003
32	21.11	反式氧化柠檬烯	Limonene oxide, trans-	C ₁₀ H ₁₆ O	0.016 ± 0.014
33	21.26	氧化芳樟醇	cis-Linaloloxide	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	0.133 ± 0.064
34	21.46	香茅醛	Citronellal	C ₁₀ H ₁₈ O	0.018 ± 0.004
35	23.16	芳樟醇	1,6-Octadien-3-ol, 3,7-dimethyl-	C ₁₃ H ₂₂ O ₂	0.302 ± 0.105
36	24.34	乙酸薜酯	Fenchyl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	0.011 ± 0.003
37	25.07	月桂烯醇	7-Octen-2-ol, 2-methyl-6-methylene-	C ₁₀ H ₁₈ O	0.025 ± 0.007
38	25.28	(-)-4-萜品醇	3-Cyclohexen-1-ol, 4-methyl-1-(1-methylethyl)-, (R)-	C ₁₀ H ₁₈ O	0.335 ± 0.102
39	25.50	β -石竹烯	Caryophyllene	C ₁₅ H ₂₄	0.058 ± 0.005
40	25.72	硫杂环丁烷	Thietane, 1-oxide	C ₃ H ₆ OS	0.004 ± 0.02
41	25.97	1-甲基-4-(1-甲基乙炔基)环己醇	Cyclohexanol, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-	C ₁₀ H ₁₈ O	0.082 ± 0.002
42	26.13	癸酸乙酯	Decanoic acid, ethyl ester	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	5.917 ± 0.578
43	26.73	3,7-二甲基-6-辛烯醇丁酸酯	Butanoic acid, 3,7-dimethyl-6-octenyl ester	C ₁₄ H ₂₆ O ₂	0.013 ± 0.015
44	26.89	亚甲基环己烷	Cyclohexane, methylene-	C ₇ H ₁₂	0.006 ± 0.002
45	27.14	—	unknown1	—	0.006 ± 0.002
46	27.47	—	unknown2	—	0.010 ± 0.015
47	27.59	橙花醛	2,6-Octadienal, 3,7-dimethyl-, (Z)-	C ₁₀ H ₁₆ O	0.196 ± 0.006
48	27.92	α -松油醇	3-Cyclohexene-1-methanol, .alpha.,.alpha.4-trimethyl-	C ₁₀ H ₁₈ O	0.979 ± 0.107
49	28.10	(-)-反式桃金娘酯	(-)-trans-Myrtenyl acetate	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	0.009 ± 0.002
50	28.25	月桂烯	.beta.-Myrcene	C ₁₀ H ₁₆	0.014 ± 0.002

续表 3

No.	保留时间/min	中文名	英文名	化学式	相对含量/%
51	28.55	反式-乙酸香叶酯	2,6-Octadien-1-ol, 3,7-dimethyl-, acetate, (E)-	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	0.017 ± 0.005
52	28.70	β-萹蒴茄油烯	β-cubebene	C ₁₅ H ₂₄	0.072 ± 0.009
53	28.97	柠檬醛	2,6-Octadienal, 3,7-dimethyl-	C ₁₀ H ₁₆ O	0.313 ± 0.015
54	29.17	α-法尼烯	.alpha.-Farnesene	C ₉ H ₁₄	0.029 ± 0.020
55	29.39	顺式-乙酸香叶酯	2,6-Octadien-1-ol, 3,7-dimethyl-, acetate, (Z)-	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	0.090 ± 0.016
56	29.64	3-甲基-2-戊烯	2-Pentene, 3-methyl-	C ₆ H ₁₂	0.019 ± 0.006
57	29.83	Δ-杜松烯	Naphthalene, 1,2,3,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-, (1S-cis)-	C ₁₅ H ₂₄	0.039 ± 0.003
58	30.27	大根香叶烯	Germacrene D	C ₁₅ H ₂₄	0.011 ± 0.004
59	30.65	硝基环戊烷	Cyclopentane, nitro-	C ₅ H ₉ NO ₂	0.012 ± 0.015
60	30.80	3-亚甲基-1,7-辛二烯	1,7-Octadiene, 3-methylene-	C ₈ H ₁₀ O ₂	0.016 ± 0.025
61	31.69	香芹醇	2-Cyclohexen-1-ol, 2-methyl-5-(1-methylethenyl)-, cis-	C ₁₀ H ₁₆ O	0.030 ± 0.017
62	31.84	橙花醇	2,6-Octadien-1-ol, 3,7-dimethyl-, (E)-	C ₁₀ H ₁₆ O	0.017 ± 0.004
63	31.95	—	unknown 3	—	0.014 ± 0.00
64	32.50	—	unknown 4	—	0.013 ± 0.007
65	36.64	反式-橙花叔醇	1,6,10-Dodecatrien-3-ol, 3,7,11-trimethyl-, (E)-	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	0.07 ± 0.006
66	41.24	6,10-二甲基-5,9-十一烷二烯-2-酮	5,9-Undecadien-1-yne, 6,10-dimethyl-	C ₁₃ H ₂₀	0.03 ± 0.002
67	42.76	β-红没药烯	β-Bisabolene	C ₁₅ H ₂₄	0.014 ± 0.012
68	43.34	1,3-二氨基胍	1,3-Diaminoguanidine	CH ₈ CIN ₅	0.013 ± 0.001

注：—代表未检出。

表 4 化橘红精油GC-MS/O分析

Table 4 GC-MS/O analysis of *Citri Grandis Exocarpium* essential oil

标号	保留时间/min	中文名	香气类型	阈值 ^a mg/kg	识别次数
1	9.21	α-蒎烯	木质味	0.014	4
2	11.04	β-蒎烯	干木头味	38.7	4
3	12.07	β-月桂烯	辛辣, 木质味	0.001 2	5
4	12.34	α-水芹烯	柑橘, 清香味	0.04	4
5	12.72	α-蒎品烯	柑橘, 木质味	0.08	4
6	13.40	柠檬烯	柑橘味	0.034	5
7	13.64	β-水芹烯	薄荷味	0.036	5
8	14.55	γ-蒎品烯	柑橘味、陈旧味	1	4
9	15.22	对伞花烃	刺激味, 辛辣味	0.005	4
10	20.89	糠醛	面包味	4.5	4
11	23.16	芳樟醇	刺激味	0.000 22	5
12	25.50	β-石竹烯	辛辣味	0.064	4
13	28.97	柠檬醛	清香味、薄荷味	0.027	5
14	29.39	顺式-乙酸香叶酯	清香味	0.15	5
15	31.84	橙花醇	花香味	2.25	4

注：a 代表香气成分阈值来源《化合物嗅觉阈值汇编》。

表 5 化橘红精油农残检测结果

Table 5 Detection results of pesticide residues in essential oil from *Citri Grandis Exocarpium*

	含量	药典限定
Δ 总六六六	0.057 ± 0.005 mg/kg	
Δα- 六六六	0.005 ± 0.000 mg/kg	药典限定每 1 kg 中 药材或饮品中含 Δ 总六六六 < 0.2 mg/kg
Δβ- 六六六	0.052 ± 0.005 mg/kg	
Δγ- 六六六	—	
Δδ- 六六六	—	
Δ 总滴滴涕	—	
Δo.p' 滴滴涕	—	药典限定每 1 kg 中 药材或饮品中含 Δ 总滴滴涕 < 0.2 mg/kg
Δp.p' 滴滴涕	—	
Δp.p' 滴滴伊	—	
Δ 五氯硝基苯	0.013 ± 0.002 mg/kg	< 0.1 mg/kg
Δ 六氯苯	—	< 0.1 mg/kg
七氯	—	
Δ 七氯	—	七氯, 顺式环氧七氯, 反式环氧七氯 之和 < 0.05 mg/kg
顺式环氧七氯	—	
反式环氧七氯	—	
Δ 艾氏剂	—	< 0.05 mg/kg
氯丹	—	
顺式氯丹	—	顺式氯丹, 反式氯丹, 氧化氯丹之和 < 0.05 mg/kg
反式氯丹	—	
氧化氯丹	—	

注: —代表未检出。

2.4 化橘红精油GC-MS/O分析

进一步通过 GC-MS/O 进行分析, 如表 4 所示, 本研究采用感官评价小组中 GC-MS/O 实验中采用出现嗅闻大于 4 次以上的数据为准确数据, 从化橘红精油中共确定有 15 挥发性香气成分。化橘红精油中特征挥发性香气成分整体组成由烯烃类、醇类、醛类, 酯类成分共同构成。其中主要的香气类型以清香、木质味, 柑橘味、花香为代表性风味特征, 此外还有刺激味, 辛辣味等味道参与组成了化橘红特殊的挥发性香气。

其中木质, 清香味的香气组成主要以 α- 蒎烯、β- 蒎烯、β- 月桂烯、α- 蒎品烯、柠檬醛、顺式-乙酸香叶酯; 柑橘味主要以 α- 水芹烯, α- 蒎品烯, 柠檬烯, γ- 蒎品烯; 刺激味和辛辣味主要以 β- 月桂烯、对伞花烃、芳樟醇、石竹烯; 此外还有花香味主要以橙花醇为代表。通过 GC-MS/O 的分析初步

解析了化橘红精油中主要的挥发性香气成分, 为生产和产品开发提供了明确的控制指标。

2.5 化橘红精油农残分析

药用植物外源性有害物的使用和污染残留, 会对药材的安全性及有效性造成严重影响^[19], 六六六和 DDT 类有机氯农药, 进入机体后, 容易被机体蓄积在脂肪内, 很难排出体外, 同时由于他的半衰期长, 容易被生物富集, 对食物链顶端造成严重危害, 也会给环境带来长期污染^[20]。因此需对化橘红精油的农药残留进行分析, 探究其应用的质量安全性。

如表 5 所示, 参照《中国药典》检测方法, 从化橘红精油样品中检出 Δα- 六六六为 0.005 mg/kg; Δβ- 六六六为 0.052 mg/kg, Δ 总六六六为 0.057 mg/kg, 其中总六六六含量小于药典规定的 0.2 mg/kg; Δ 五氯硝基苯含量为 0.013 mg/kg, 小于药典规定的 0.1 mg/kg。从检测农残的角度, 可确定水蒸气蒸馏化橘红精油样品符合药典规定。

3 结论

本文初步阐明化橘红精油挥发性有机物的特征成分, 通过 GC-MS 分析明确化橘红精油代表性挥发性成分为烯烃类、醇类和酯类; 其中烯烃占比 84.475%, 醇类占比 6.671%, 酯类占比 6.057%, 进一步通过 GC-MS/O 确定 15 种关键性香气成分, 包括 α- 蒎烯、β- 蒎烯、β- 月桂烯、α- 水芹烯、α- 蒎品烯、柠檬烯、β- 水芹烯、γ- 蒎品烯、对伞花烃、糠醛、芳樟醇、β- 石竹烯、柠檬醛、顺式-乙酸香叶酯、橙花醇。整体通过农残分析, 水蒸气蒸馏出来的化橘红精油符合安全标准。本研究清晰阐明了化橘红精油中特征香气成分组成和品质安全, 为化橘红产品开发和品质控制提供参考。

参考文献

- [1] 叶宾, 黄洁文, 李宇, 等. 13 份化橘红种质的鉴定研究[J]. 热带作物学报, 2023, 44(2): 289-301.
- [2] ZHI S X, QUN D L, ZHI K L, et al. The GC/MS analysis of volatile components extracted by different methods from exocarpium *Citri grandis* [J]. Journal of Analytical Methods in Chemistry, 2013, 6: 918406.
- [3] 黄兰珍, 林励. 化州柚果皮、花、叶有效成分的比较研究[J]. 中药新药与临床药理, 2008, 3: 213-215.
- [4] 陈岚, 满瑞林. 超临界萃取技术及其应用研究[J]. 现代食品科技, 2006, 1: 199-202.

- [5] 郭星洁,刘惠青,马兆成.超临界CO₂萃取化橘红精油工艺研究[J].中国果菜, 2022,42(10):11-16.
- [6] 马艳艳.化橘红有效部位组合规律的药效研究[D].广州:广州中医药大学,2008.
- [7] 段志芳,方丹,李亚梅,等.化橘红中清除自由基有效成分的研究[J].中国食品添加剂,2021,32(1):13-17.
- [8] 李春,向能军,沈宏林,等.化橘红挥发油成分分析研究[J].精细化工中间体,2009,39(4):65-67.
- [9] 钟秋丽,陈国康,陈玉红,等.橘红软糖的制备及其工艺优化[J].农产品加工,2022,17:25-29.
- [10] 吴祎.化橘红解酒功效与保健食品的研究[D].广州:广州中医药大学,2014.
- [11] 伍虹.化橘红主要功能性成分分析及其果茶的研制[D].南昌:江西南昌农业大学,2011.
- [12] 王秋玲,阳春苗,黄颖.一种橘红植物饮料配方的研制[J].食品安全导刊,2019,21:131-132.
- [13] 伍虹,沈勇根,蔡志鹏,等.化橘红挥发油化学成分GC-MS分析[J].农产品加工(学刊),2011,5:90-91.
- [14] 邹燕娣,包李林,周青燕,等.两种色谱柱分离37种脂肪酸组分研究[J].中国油脂, 2019,44(10):156-160.
- [15] 林励,陈志霞,涂瑶生,等.不同品种化橘红挥发油化学成分分析[J].中药材,2001,24(5):345-346.
- [16] SANTANA H, DECARVALHO F O, SILVA E R, et al. Anti-inflammatory activity of limonene in the prevention and control of injuries in the respiratory system: A systematic review [J]. Current Pharmaceutical Design, 2020, 26(18): 2182-2191.
- [17] FREITAS J C, PRESGRAVE O A, FINGOLA F F, et al. Effect of beta-myrcene on pentobarbital sleeping time [J]. Brazilian Journal of Medical and Biological Research, 1993, 26(5): 519-523.
- [18] SCHLEGEL W. Nutrition and flavour-legislation [J]. Nahrung, 1976, 20(3): 253-258.
- [19] 骆璐.药用植物多农残重金属的大样本检测及综合风险评估[D].北京:中国中医科学院,2021.
- [20] 于红卫,辛文静,陆春梅.海洋生物果蔬去农残伴侣A、B液对大白菜中机氯农药六六六和DDT的降解效果[J].中国卫生检验杂志,2013,23(1):109-110.