

## 基于 P & T-GC/MS 的橘皮柠檬烯释放行为分析

黄珂<sup>1</sup>, 许克静<sup>2\*</sup>, 陈康<sup>1</sup>, 梁森<sup>1</sup>, 杨金初<sup>2</sup>, 张峻松<sup>1\*</sup>

(<sup>1</sup> 郑州轻工业大学食品与生物工程学院 郑州 450001

<sup>2</sup> 河南中烟工业有限责任公司 郑州 450001)

**摘要** 为研究橘皮特征香味成分柠檬烯的释放行为,采用吹扫捕集-气相色谱/质谱联用法(P & T-GC/MS)建立橘皮柠檬烯含量的分析方法,考察不同温度下柠檬烯的释放行为,并用动力学模型(零级模型、一级模型、Higuchi 模型)对橘皮特征香味成分的释放行为进行拟合,获得适合的动力学模型和参数。结果表明:1)基于 P & T-GC/MS 联用技术方法,测定柠檬烯在 0.06~0.30  $\mu\text{g/mL}$  范围内线性良好,检出限为 0.020  $\mu\text{g/mL}$ ,柠檬烯回收率在 96.97%~126.71%之间,精密密度为 1.19%~4.70%( $n=5$ )。2)各试验温度下,样品中柠檬烯释放量随时间的增加,整体呈先快速增加后缓慢增加的趋势。0~10 min,样品中柠檬烯整体释放量较高,同时释放速率较快;10~20 min,样品中柠檬烯释放速率显著降低。20~65 min,样品中柠檬烯基本不再释放。3)一级释放模型可较好地描述不同温度下样品中柠檬烯的释放行为,模型拟合相关系数  $R^2$  值介于 0.906~0.997 之间,柠檬烯释放活化能为 31.71 kJ/mol。

**关键词** 橘皮; 柠檬烯; 吹扫捕集法; 动力学方程; 释放行为

**文章编号** 1009-7848(2022)05-0309-11 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2022.05.033

柑橘(*Citrus reticulata* Blanco),属芸香科类植物<sup>[1]</sup>,是中国重要的经济作物,具有较高的营养和药用价值<sup>[2]</sup>,被广泛应用于食品、香料、医药和化工等领域<sup>[3-4]</sup>。其主要成分为柠檬烯<sup>[5-7]</sup>,具有抗菌、抗氧化、抗癌、止咳平喘和抗炎等生理功能<sup>[8-10]</sup>,对乳腺癌、肝癌、结肠癌等均具有抑制作用,并能减轻各种癌症带来的损伤<sup>[11]</sup>。目前关于柑橘的研究也主要集中在柑橘精油提取、成分鉴定及功效分析等方面<sup>[12-17]</sup>,而对于橘皮中柠檬烯的释放行为的研究关注较少。橘皮中的柠檬烯不稳定<sup>[18-19]</sup>,挥发性强,释放较快,且释放行为易受外界条件(如光热)的影响,这些性质制约了其终端产品的应用。掌握橘皮中的特征香气成分释放行为,对于基于橘皮的产品加工与利用具有重要。

本文以橘皮为研究对象,采用吹扫捕集-气相色谱/质谱联用法(P & T-GC/MS)联用技术建立橘皮中柠檬烯含量分析方法,研究柠檬烯的释放行为,以及外界条件(温度、时间)对释放行为的影响。采用动力学方程对释放行为进行拟合,获得动

力学模型,以控制橘皮特征香味成分的释放,并为拓宽其应用范围提供参考。

### 1 材料、仪器与方法

#### 1.1 材料与仪器

柑橘,江西赣南;柠檬烯(质量分数 $\geq 98\%$ ),百灵威科技有限公司。

SB-3200DT 超声萃取仪,宁波新芝生物科技有限公司;7890B/5977A 气相色谱-质谱联用仪,美国 Agilent 公司;EL204 电子天平, Mettler-Toledo 仪器(上海)有限公司;EL204 吹扫捕集仪,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司。

#### 1.2 试验方法

**1.2.1 标准工作溶液的配制** 称取柠檬烯标准品 0.03 g(精确至 0.1 mg)于 100 mL 容量瓶中,用水溶液定容刻度,得到柠檬烯质量浓度为 0.3 mg/mL 的混合标准储备液。分别移取混合标准储备液 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100  $\mu\text{L}$  于 100 mL 容量瓶中,加入水溶液定容刻度,得到质量浓度为 0.03, 0.06, 0.09, 0.12, 0.15, 0.18, 0.2, 0.3  $\mu\text{g/mL}$  的系列标准工作溶液。

**1.2.2 吹扫捕集分析条件** 吹扫捕集条件:吹扫气:高纯  $\text{N}_2$ (纯度 99.999%),吹扫流量 40 mL/min;吹扫温度:70  $^{\circ}\text{C}$ ;吹扫时间:7 min;干吹时间:0.25

收稿日期:2021-05-30

基金项目:中国烟草总公司重大科技项目(110202101068)

作者简介:黄珂(1997—),女,硕士生

通信作者:许克静 E-mail: kjsxu-hnzy@163.com

张峻松 E-mail: 13283712413@163.com

min;吹扫时捕集阱的温度:室温;解吸温度:250℃;解吸时间:2 min;烘焙温度:260℃;烘焙时间:2 min。

1.2.3 GC-MS 分析条件 色谱柱:HP-5MS(60 m×250 μm×0.25 μm);进样口温度:280℃;分流比:5:1;载气:He;流速:1.0 mL/min;升温程序:初始温度:40℃(10 min),4℃/min升到250℃(20 min)。

电子轰击离子源(EI)源电子能量:70 eV;离子源温度:230℃;四极杆温度:150℃,传输线温度:280℃,溶剂延迟:4.50 min。

1.2.4 样品前处理 将新鲜的柑橘用清水洗净,沥干,剥离柑橘果皮。将果皮放入烘箱中,温度45℃条件下热风干燥12 h,粉碎机粉碎,过筛得到40~60目橘皮粉。准确称取0.03 g橘皮粉置于500 mL锥形瓶中,加入500 mL纯净水,超声萃取30 min,用移液管移取10 mL萃取液,迅速装入40 mL吹扫捕集管中,然后装载到吹扫捕集仪中进行吹扫捕集-气相色谱-质谱联用分析。

1.2.5 不同温度下橘皮中柠檬烯释放 以橘皮为研究对象,按1.2.4节方法进行样品前处理,设置9个吹扫温度:40,45,50,55,60,65,70,75,80℃,每隔1 min(共65 min)记录捕集管中特征成分的释放情况。

1.2.5.1 释放量计算 根据公式(1)计算样品中柠檬烯的释放量  $H$ :

$$H_n(\text{mg/g})=m_1+\dots+m_n \quad (1)$$

式中, $H_n$ ——前  $n$  min 柠檬烯释放量,mg/g; $m_1$ ——第1分钟柠檬烯检测值,mg/g; $m_n$ ——第  $n$ 分钟柠檬烯检测值,mg/g。

1.2.5.2 释放率计算 根据公式(2)计算柠檬烯在样品中柠檬烯的释放率  $Q$ :

$$Q_n(\%)=\frac{H_n}{H_{65}}\times 100 \quad (2)$$

式中, $Q_n$ ——前  $n$  min 柠檬烯释放率,%; $H_n$ ——前  $n$  min 柠檬烯释放量,mg/g; $H_{65}$ ——65 min 内柠檬烯释放量,mg/g。

1.2.5.3 柠檬烯释放行为动力学拟合 利用药物缓释动力学模型,对橘皮柠檬烯的释放行为进行动力学分析。常用的缓释模型有零级模型<sup>[20-21]</sup>、一级模型<sup>[22]</sup>和 Higuchi 模型<sup>[23]</sup>。

$$\text{零级动力学模型: } Q(\%)=a+kt \quad (3)$$

$$\text{一级动力学模型: } Q(\%)=a[1-\exp(-kt)] \quad (4)$$

$$\text{Higuchi 动力学模型: } Q(\%)=kt^{1/2} \quad (5)$$

式中, $Q$ ——样品中柠檬烯的释放率,%; $t$ ——橘皮的释放时间,min; $k$ ——释放速率常数; $a$ ——公式参数。

据上述零级模型、一级模型、Higuchi 模型对样品中柠檬烯的释放行为进行拟合分析,获得可较好描述释放行为的动力学模型,分析样品中柠檬烯在不同温度下的释放规律。同时利用阿伦尼乌斯公式(式6)计算反应活化能。

$$\ln k=-\frac{E_a}{RT}+\ln A \quad (6)$$

式中, $k$ ——温度  $T$  时的释放速度常数; $E_a$ ——活化能,kJ/mol; $T$ ——绝对温度,K; $R$ ——摩尔气体常数,J/(mol·K); $A$ ——指前因子。

以  $\ln k$  为纵坐标, $1/T$  为横坐标作图,通过直线的斜率( $-E_a/R$ )计算反应活化能  $E_a$ ,截距计算指前因子  $A$ 。

1.2.5.4 半衰期的计算 柠檬烯释放一半时所需时间称为半衰期( $T$ ),由式(7)可得,一级反应的半衰期<sup>[24]</sup>为:

$$T(\text{min})=\ln 2/k \quad (7)$$

式中, $T$ ——橘皮的半衰期,min; $k$ ——释放速率常数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 橘皮中香味成分分析

用 P & T-GC-MS 分析橘皮香味成分,检测结果总离子流图见图1,分析结果见表1。橘皮中主要香味成分为柠檬烯,占香味成分总量的95.01%。后续将柠檬烯作为橘皮的特征香味成分,对其释放行为进行研究。

### 2.2 吹扫捕集参数优化

2.2.1 吹扫流量 吹扫流量是 P & T-GC/MS 分析方法的关键因素,影响色谱峰的分度、峰形以及捕集效率<sup>[25]</sup>。考察不同吹扫流量(10,20,30,40,50,60,70,80,90 mL/min)对样品中柠檬烯释放量的影响,结果见图2。当吹扫流量为40 mL/min时,柠檬烯的释放量最高。最终选定吹扫流量为40 mL/min。

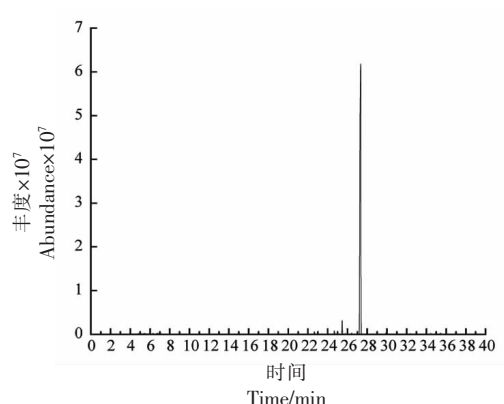


图 1 橘皮中香味成分的总离子流图

Fig.1 A total ion flow map of the scented ingredients in orange peel

表 1 橘皮中香味成分分析结果

Table 1 Analysis results of aroma components in orange peel

序号	保留时间/min	CAS 号	匹配度	中文名称	相对百分含量/%
1	6.08	000691-37-2	86	4-甲基-1-戊烯	0.22
2	15.21	000066-25-1	90	正己醛	0.02
3	20.35	000694-87-1	94	苯并环丁烯	0.10
4	22.67	000080-56-8	97	2-蒎烯	0.62
5	24.67	003387-41-5	96	桉烯	0.63
6	24.85	018172-67-3	97	(-)- $\beta$ -蒎烯	0.08
7	25.46	000123-35-3	96	月桂烯	2.25
8	26.14	000099-83-2	87	$\alpha$ -水芹烯	0.14
9	26.42	013466-78-9	96	3-萜烯	0.26
10	26.71	000099-86-5	96	松油烯	0.08
11	27.11	000535-77-3	95	<i>p</i> -伞花炔	0.17
12	27.34	005989-27-5	97	柠檬烯	95.01
13	28.07	013877-91-3	96	罗勒烯	0.04
14	28.59	000099-85-4	96	$\gamma$ -松油烯	0.12
15	30.46	000124-19-6	90	壬醛	0.13

2.2.2 解吸时间 通过改变解吸时间,确保各目标物质完全解吸进入色谱柱。分别设置解吸时间为 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 min, 考察不同解吸时间对样品中柠檬烯释放量的影响,结果如图 3 所示。当解吸时间为 2 min 时,柠檬烯的释放量最大,说明柠檬烯的解吸较完全。最终选定解吸时间为 2 min。

2.2.3 解吸温度 快速升温 and 重复性好的解吸温度是 P & T-GC/MS 分析方法的关键,影响方法的准确度和精密度<sup>[26]</sup>。考察不同解吸温度(210, 220, 230, 240, 250, 260 °C)对样品中柠檬烯释放量

的影响,结果如图 4 所示。当解吸温度为 250 °C 时,柠檬烯的释放量最大,继续增大解吸温度,柠檬烯释放量会有所下降。可能原因是解吸温度过高,导致吸附剂自身分解,缩短吸附剂的使用寿命。最终选定解吸温度为 250 °C。

2.2.4 吹扫时间 吹扫时间直接影响目标化合物的回收率<sup>[27]</sup>。考察不同吹扫时间(1~16 min)对样品中柠檬烯释放量的影响,结果如图 5 所示。当吹扫时间为 7 min 时,柠檬烯的释放量最大,继续增大吹扫时间,柠檬烯释放量趋于平稳,说明吹扫时间 7 min 时,柠檬烯的吹扫完全。最终选定吹扫时间

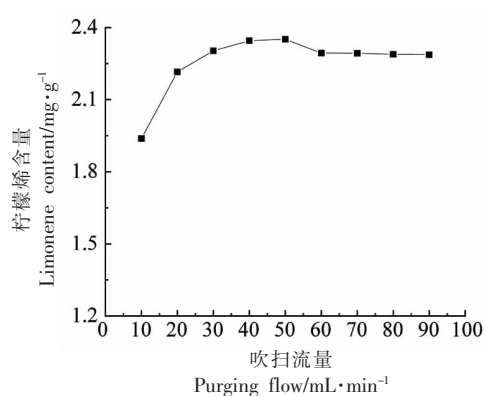


图2 吹扫流量对样品中柠檬烯释放量的影响

Fig.2 The effect of purging flow on the release content of limonene in tangerine peel

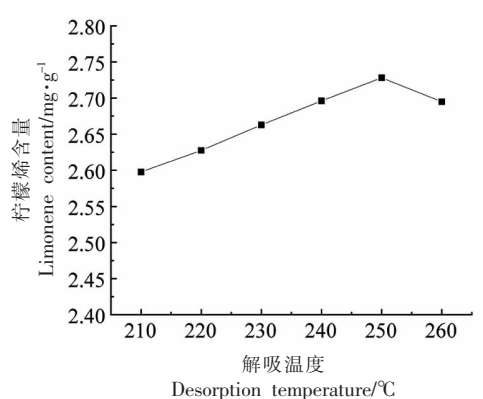


图4 解吸温度对样品中柠檬烯释放量的影响

Fig.4 The effect of desorption temperature on the release content of limonene in tangerine peel

为7 min。

**2.2.5 吹扫温度** 吹扫温度是影响检测效果的重要因素,如选择不合适,灵敏度和准确度会降低,分析时间变长,且不能将多种挥发性有机物完全分离<sup>[27]</sup>。考察不同吹扫温度(40,50,60,70,80℃)对样品中柠檬烯释放量的影响,结果如图6所示。当吹扫温度为70℃时,柠檬烯的释放量最大。最终选定吹扫温度为70℃。

### 2.3 方法学考察

**2.3.1 标准曲线、检出限和定量限** 分别取系列标准工作溶液进行P & T-GC/MS分析,以横坐标为柠檬烯峰面积,纵坐标为柠檬烯的质量浓度,作柠檬烯的标准工作曲线,结果见表2。柠檬烯在0.06~0.30 μg/mL质量浓度范围线性良好( $R^2 \geq 0.9904$ ),检出限为0.020 μg/mL。

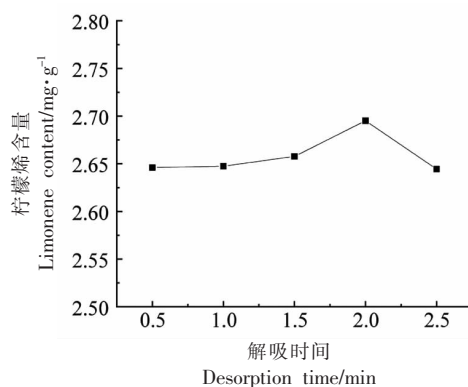


图3 解吸时间对样品中柠檬烯释放量的影响

Fig.3 The effect of desorption time on the release content of limonene in tangerine peel

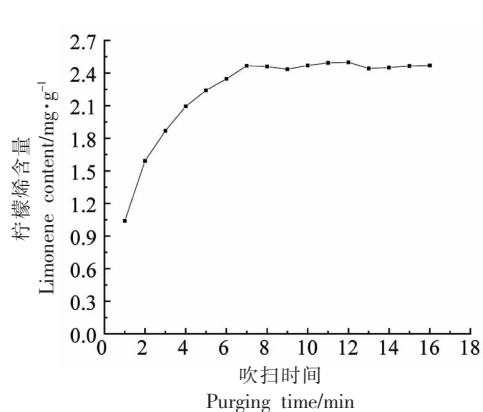


图5 吹扫时间对样品中柠檬烯释放量的影响

Fig.5 The effect of purging time on the release content of limonene in tangerine peel

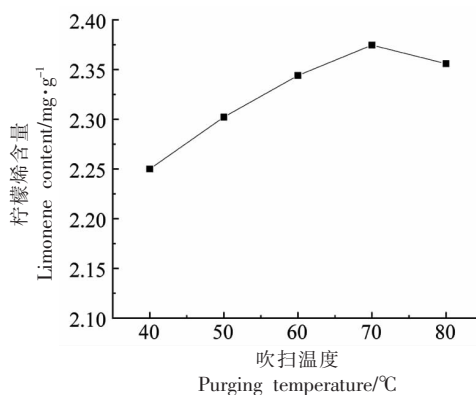


图6 吹扫温度对样品中柠檬烯释放量的影响

Fig.6 The effect of purging temperature on the release content of limonene in tangerine peel

**2.3.2 加标回收率与精密度** 在橘皮中添加已知量的柠檬烯溶液,按照1.2.3节和1.2.4节的方法

测定,平行测定 5 次。如表 3 所示,样品中柠檬烯的平均回收率在 96.97%~126.71%之间,精密度 1.19%~4.70% ( $n = 5$ ),表明所建方法回收率较高,

精密度良好,重复性好,可用于样品中柠檬烯释放量的测定。

表 2 柠檬烯的线性方程、相关系数、检出限和定量限

Table 2 Linear equation, correlation coefficient, detection limit and quantification limit of limonene

化合物名称	回归方程	决定系数( $R^2$ )	检出限/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	定量限/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$
柠檬烯	$y = 1.50 \times 10^{-4}x - 0.0423$	0.9904	0.020	0.065

注:检出限为最低质量浓度的标准差的 3 倍;定量限为最低质量浓度的标准差的 10 倍。

表 3 柠檬烯的回收率与精密度

Table 3 Recovery and precision of limonene

化合物名称	本底值/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	加标量/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	加标测定值/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	平均回收率/%	精密度/%
柠檬烯	2.57	1.28	1.23	96.97	4.70
		2.57	3.22	126.71	1.82
		3.85	3.96	103.84	1.19

## 2.4 不同温度下样品中柠檬烯释放行为分析

2.4.1 温度对样品中柠檬烯释放行为的影响 吹扫温度是影响柠檬烯释放量的重要因素,考察不同吹扫温度(40,45,50,55,60,65,70,75,80 °C)下样品中柠檬烯的释放量随吹扫时间(时间间隔 5 min)的变化,结果如图 7a 所示。图 7b 为前 30 min 内每隔 5 min 柠檬烯释放增量,即柠檬烯释放的增速。可见,随着释放时间的增加,样品中柠檬烯释放量呈先快速增加后缓慢增加的趋势。0~10 min,样品中柠檬烯释放量快速增加,在设定温度范围随温度的增加,释放量在 1.59~2.17 mg/g 范围

呈升高趋势。吹扫温度越高,柠檬烯释放速率越快,这是由于环境温度升高,促进了柠檬烯分子的布朗运动,使柠檬烯释放的动能增大,释放速率加大。

10~20 min 内,样品中柠檬烯释放量增加的趋势减缓,对应释放量为 0.20~0.66 mg/g。同时,该时间段柠檬烯释放速率明显降低,且随吹扫温度的提高,柠檬烯释放速率反而呈降低趋势。这可能是由于高温吹扫条件下,前 10 min 内柠檬烯大量释放,使样品中柠檬烯含量过低所致。20~30 min,柠檬烯释放量由缓慢增加趋势逐渐过渡到基本持

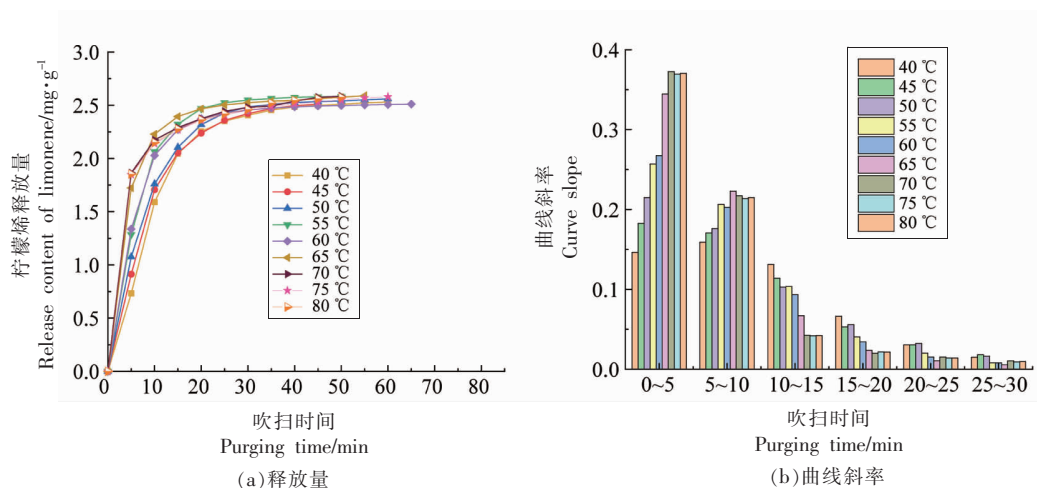


图 7 不同温度下样品中柠檬烯的释放量(a)及曲线斜率(b)

Fig.7 Release content (a) and curve slope (b) of limonene in samples at different temperatures

平,相应释放量为 0.06~0.15 mg/g,表明前 20 min 内样品中柠檬烯基本完全释放。

计算各时间间隔下,样品中柠檬烯的释放率随温度的变化,结果见表 4 和图 8。0~20 min,随吹扫温度的增加,柠檬烯释放率逐渐增大。例如:吹扫时间为 5 min 时,吹扫温度从 40 °C 增至 80 °C,释放率从 28.93% 增至 72.10%。20~65 min,随吹扫温度增加,柠檬烯释放率缓慢增加,是由于前 20 min 样品中柠檬烯基本释放,柠檬烯质量浓度过低所致。另外,随着吹扫温度的提高,达到相同释放率的时间缩短。例如,柠檬烯释放率在 80% 以上,40~50 °C 时需 15 min,55~80 °C 时需 10 min;柠檬烯释放率在 90% 以上,40~50 °C 时需 20~25 min,55~80 °C 时需 15~20 min。

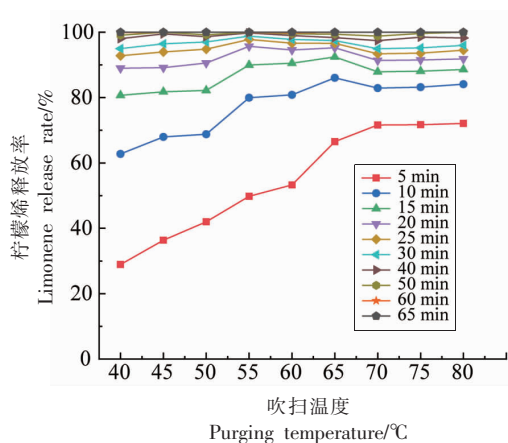


图 8 不同吹扫温度下样品中柠檬烯的释放率  
Fig.8 Release rate of limonene in samples at different purging temperatures

表 4 不同吹扫温度下样品中柠檬烯的释放率

Table 4 Release rate of limonene in samples at different purging temperatures

时间/min	释放率/%								
	40 °C	45 °C	50 °C	55 °C	60 °C	65 °C	70 °C	75 °C	80 °C
5	28.93	36.37	42.00	49.81	53.28	66.52	71.61	71.70	72.10
10	62.78	67.97	68.79	79.96	80.84	86.05	82.91	83.20	84.10
15	80.70	81.77	82.20	89.98	90.51	92.44	87.89	88.10	88.60
20	88.99	89.17	90.57	95.69	94.56	95.24	91.37	91.50	91.85
25	92.81	93.96	94.83	97.80	96.65	96.61	93.40	93.60	94.55
30	94.99	96.46	97.04	98.81	97.79	97.45	94.98	95.21	95.98
35	96.88	98.33	97.94	99.32	98.56	97.99	96.37	97.50	96.45
40	98.06	99.48	98.65	99.80	98.99	98.36	97.44	98.50	98.24
45	98.68	100.00	98.98	99.95	99.29	98.94	98.09	99.10	99.61
50	99.08		99.21	100.00	99.51	99.40	98.81	99.63	100.00
55	99.58		99.64		99.70	100.00	99.56	100.00	
60	99.88		100.00		99.86		100.00		
65	100.00				100.00				

#### 2.4.2 不同温度下样品中柠檬烯释放动力学行为

采用药物释放的动力学方程:零级释放、一级释放、Higuchi 模型,对不同温度下样品中柠檬烯的释放过程进行拟合,比较不同动力学方程拟合的相关系数  $R^2$  值,结果见表 5。释放过程对不同模型的拟合度有一定差异,其中一级释放拟合效果最好, $R^2$  值最大,为 0.906~0.997。这表明样品中的柠檬烯质量浓度对释放速率起关键性作用,是吹扫过程中释放的驱动力。

对不同温度下柠檬烯的释放过程进行一级释

放动力学拟合,结果如图 9 所示。计算不同温度下释放的半衰期,结果如表 6 所示。柠檬烯的释放速率常数和半衰期与吹扫温度关系密切,其中释放速率常数随温度的升高而增大,表明柠檬烯释放行为对温度敏感,温度越高,释放速度越快。同时,随着温度的上升,柠檬烯的半衰期逐渐变短。半衰期表明释放量达到一半时对应的时间。40 °C 时柠檬烯半衰期约为 7.33 min,明显大于 80 °C 时的半衰期(约 2.22 min)。

表 5 各释放动力学方程对橘皮释放行为的释放拟合

Table 5 The release fitting of each release kinetic equation to the release behavior of tangerine peel

拟合模型	拟合系数 $R^2$								
	40 °C	45 °C	50 °C	55 °C	60 °C	65 °C	70 °C	75 °C	80 °C
零级释放	0.592	0.608	0.595	0.552	0.463	0.451	0.505	0.531	0.533
一级释放	0.982	0.991	0.997	0.990	0.996	0.996	0.909	0.906	0.915
Higuchi 拟合	0.720	0.868	0.675	0.630	0.272	0.096	0.086	-0.315	-0.229

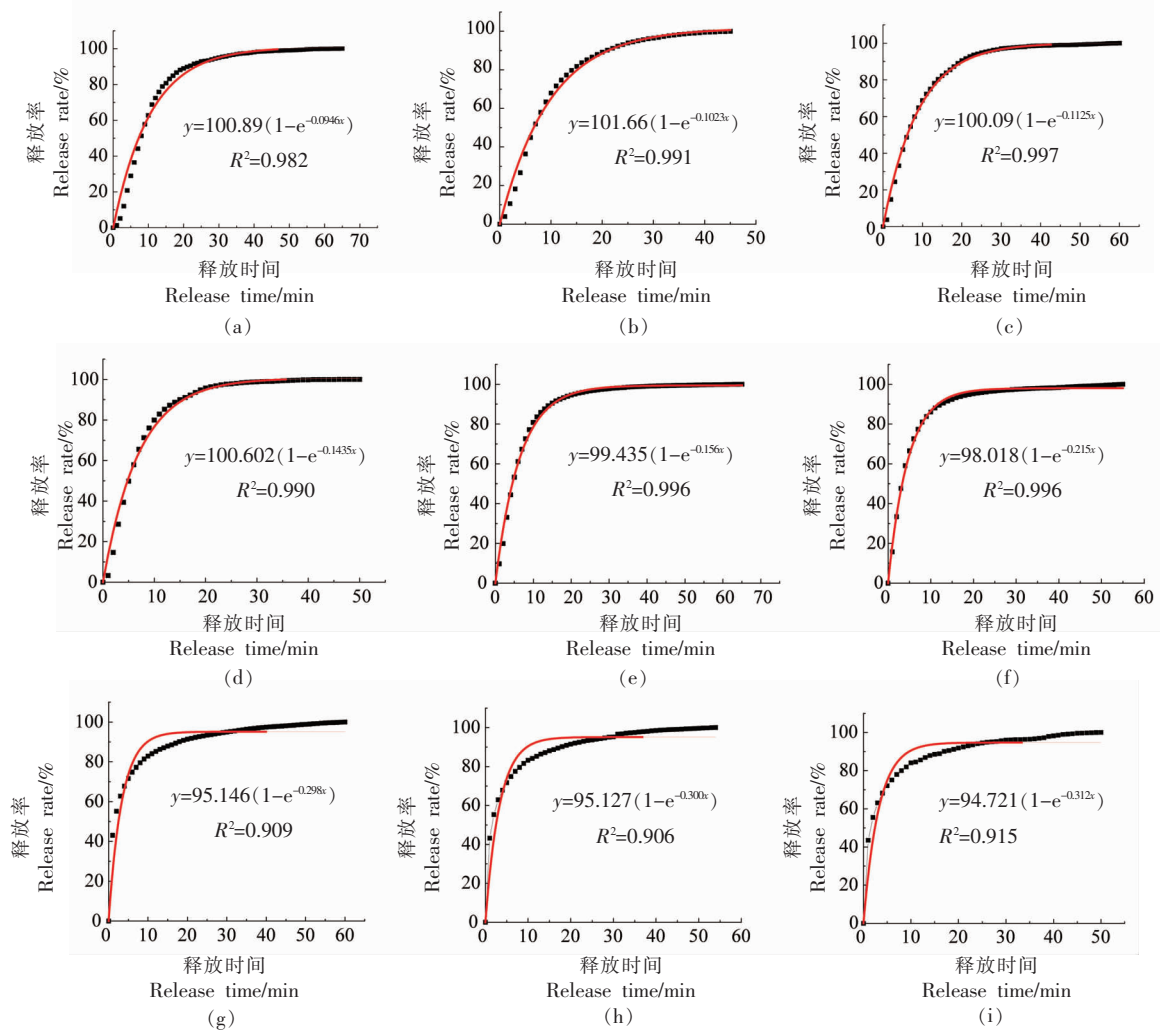


图 9 一级释放模型拟合不同温度下样品中柠檬烯的释放

Fig.9 The first-order release model fits the release of limonene in samples at different temperatures

表 6 一级拟合下不同温度下橘皮微粉中柠檬烯释放的半衰期

Table 6 The half-life of limonene released from orange peel micropowder at different temperatures under the first-order fitting

	40 °C	45 °C	50 °C	55 °C	60 °C	65 °C	70 °C	75 °C	80 °C
$k$	0.09	0.10	0.11	0.14	0.16	0.22	0.30	0.30	0.31
半衰期/min	7.33	6.77	6.16	4.83	4.44	3.22	2.33	2.31	2.22

活化能  $E_a$  是指在化学反应中,反应物达到活化分子所需的最小能量<sup>[28]</sup>。采用阿伦尼乌斯公式计算反应活化能,以  $\ln k$  为纵坐标,  $1/T$  为横坐标作图。通过直线的斜率 ( $-E_a/R$ )、截距 ( $\ln A$ ) 计算反应活化能  $E_a$ 、指前因子  $A$ 。结果见表 7 所示。从样品中释放柠檬烯的活化能为 31.71 kJ/mol,指前因子为  $1.66 \times 10^4$ 。徐明月等<sup>[29-30]</sup>研究指出柑橘皮在不同干燥条件下活化能范围为 10.39~28.10 kJ/mol,柠檬烯释放的活化能稍高于橘皮的干燥活化能,表明柠檬烯释放所需能量高于干燥能量。

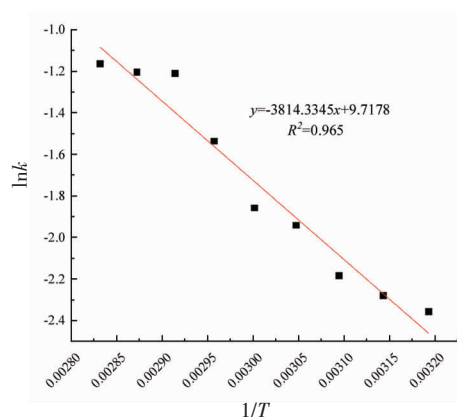


图 10 样品中柠檬烯释放率的  $\ln k$  对  $1/T$  的线性拟合  
Fig.10 Linear fitting of  $\ln k$  to  $1/T$  of the release rate of limonene in the sample

表 7 样品中柠檬烯释放的动力学参数

Table 7 Kinetic parameters of the release of limonene in the sample

拟合方程	指前因子	活化能/kJ·mol <sup>-1</sup>	$R^2$
$y = -3814.3345x + 9.7178$	$1.66 \times 10^4$	31.75	0.965

### 3 结论

利用 P T-GC/MS 建立了样品中柠檬烯含量的检测方法。基于该方法考察不同温度条件下柠檬烯的释放行为,并用释放动力学方程对橘皮释放进行拟合,获得合适的动力学模型。结果表明:1)基于 P & T-GC/MS 联用技术的测定方法在 0.06~0.30  $\mu\text{g/mL}$  范围线性良好,检出限为 0.020  $\mu\text{g/mL}$ ,柠檬烯回收率 96.97%~126.71%,精密密度为 1.19%~4.70% ( $n = 5$ )。2)各试验温度下,随着释放时间的增加,样品中柠檬烯含量呈先快速增加后缓慢增加的趋势。0~10 min,样品中柠檬烯整体释放量较高,释放速率较快。10~20 min,样品中柠檬烯释放速率显著降低。20~65 min,样品中柠檬烯基本不再释放。3)不同温度下橘皮释放行为更符合一级释放模型,模型拟合相关系数  $R^2$  值介于 0.906~0.997 范围。

### 参 考 文 献

[1] 沈兆敏. 我国柑橘生产现状及未来前景展望[J]. 科学种养, 2019(9): 5-10.  
SHEN Z M. Current status and future prospects of *Citrus* production in my country[J]. Scientific Plant-

ing and Raising, 2019(9): 5-10.

- [2] 从彦丽, 彭梦雪, 刘冬, 等. 柑橘在体外模拟胃肠消化过程中总多酚、总黄酮及总抗氧化活性的变化规律[J]. 食品科学, 2016, 37(17): 96-103.  
CONG Y L, PENG M Y, LIU D, et al. Changes in total polyphenols, total flavonoids and total antioxidant activity of *Citrus* in the process of simulated gastrointestinal digestion *in vitro*[J]. Food Science, 2016, 37(17): 96-103.
- [3] 郝静梅, 盛冉, 孙志高, 等. 柠檬烯抗菌性研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2017, 43(2): 274-278.  
HAO J M, SHENG R, SUN Z G, et al. Research progress on antibacterial properties of limonene[J]. Food and Fermentation Industries, 2017, 43(2): 274-278.
- [4] 周媛媛. 药食同源中药资源的综合开发与利用[M]. 哈尔滨: 黑龙江科学技术出版社, 2013: 10.  
ZHOU Y Y. Comprehensive development and utilization of traditional Chinese medicine resources with the same source of medicine and food [M]. Harbin: Heilongjiang Science and Technology Press, 2013: 10.
- [5] 洪鹏, 陈峰, 杨远帆, 等. 三种柚子精油的香味特征及挥发性成分[J]. 现代食品科技, 2014, 30(10): 274-281.



- HONG P, CHEN F, YANG Y F, et al. Fragrance characteristics and volatile components of three grapefruit essential oils[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2014, 30(10): 274–281.
- [6] 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.
- ZHAO X L. Research progress on physiologically active components of tangerine peel[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2013, 34 (12): 376–381.
- [7] 郑洁, 江东, 张耀海, 等. 我国主要金柑品种果皮中挥发性成分比较[J]. *食品科学*, 2015, 36(6): 145–150.
- ZHENG J, JIANG D, ZHANG Y H, et al. Comparison of volatile components in the peel of main kumquat varieties in my country[J]. *Food Science*, 2015, 36(6): 145–150.
- [8] SUN J D. *D*-Limonene: Safety and clinical applications[J]. *Alternative Medicine Review: A Journal of Clinical Therapeutic*, 2007, 12(3): 259–264.
- [9] 章斌, 侯小桢, 秦轶, 等. 柠檬果皮精油主要组分抑菌及抗氧化活性研究[J]. *食品与机械*, 2017, 33(12): 138–142.
- ZHANG B, HOU X Z, QIN Y, et al. Study on the antibacterial and antioxidant activity of the main components of lemon peel essential oil[J]. *Food and Machinery*, 2017, 33(12): 138–142.
- [10] 沈妍, 傅瑜, 陈健初, 等. 柑橘精油在食品中的抗菌应用[J]. *食品工业科技*, 2009, 30(9): 315–318.
- SHEN Y, FU Y, CHEN J C, et al. Antibacterial application of *Citrus* essential oil in food[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2009, 30(9): 315–318.
- [11] KAPOOR S. *D*-Limonene: An emerging antineoplastic agent[J]. *Human & Experimental Toxicology*, 2013, 32(11): 1228.
- [12] GONZÁLEZ-MAS M C, RAMBLA J L, LÓPEZ-GRESA M P, et al. Volatile compounds in *Citrus* essential oils: A comprehensive review[J]. *Frontiers in Plant Science*, 2019, 10: 12.
- [13] LI Y, WU C H, WU T T, et al. Antioxidant and antibacterial properties of coating with chitosan-*Citrus* essential oil and effect on the quality of Pacific mackerel during chilled storage[J]. *Food Science & Nutrition*, 2019, 7(3): 1131–1143.
- [14] ATHANASSIOS G, PAPACHRISTOS D P, ATHANASSIOS K, et al. Evaluation of bioefficacy of three *Citrus* essential oils against the dengue vector *Aedes albopictus* (Diptera: Culicidae) in correlation to their components enantiomeric distribution[J]. *Parasitology Research*, 2012, 111(6): 2253–2263.
- [15] EVELINE, PUTERI M, YAKHINT L A, et al. Enhancement and preservation of fresh orange juice using *Citrus* essential oils[J]. *Journal of Agricultural Science and Technology B*, 2017, 7(1): 13.
- [16] GOYAL L, KAUSHAL S. Evaluation of chemical composition and antioxidant potential of essential oil from *Citrus reticulata* fruit peels[J]. *Advances in Research*, 2018, 15(2): 1–9.
- [17] 贾静波. 柑橘精油提取及其应用研究进展[J]. *宁夏农林科技*, 2016, 57(1): 38–39, 49.
- JIA J B. Research progress in *Citrus* essential oil extraction and its application[J]. *Ningxia Agriculture and Forestry Science and Technology*, 2016, 57(1): 38–39, 49.
- [18] 李娅男. *D*-柠檬烯纳米乳的制备与应用研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2013.
- LI Y N. Preparation and application of *D*-limonene nanoemulsion[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2013.
- [19] 张璐璐, 范刚, 何进, 等. 柠檬烯微生物转化及其相关酶的研究进展[J]. *食品工业科技*, 2019, 40(12): 317–325, 330.
- ZHANG L L, FAN G, HE J, et al. Research progress of limonene microbial transformation and related enzymes[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2019, 40(12): 317–325, 330.
- [20] 任小玲. 桉叶精油抑菌性能及其微胶囊化研究[D]. 广州: 华南农业大学, 2017.
- REN X L. Study on the antibacterial properties of *Eucalyptus* essential oil and its microencapsulation [D]. Guangzhou: South China Agricultural University.
- [21] ANA Ć, ĐORĐE M, BOJAN Č, et al. Effect of ibuprofen entrapment procedure on physicochemical and controlled drug release performances of chitosan/xanthan gum polyelectrolyte complexes[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 167: 547–558.
- [22] 张继稳, 钟大放, 毕殿洲. 单室模型药物血管外给药零级、一级释放药物动力学[J]. *中国药理学通报*,

- 2005(2): 245-248.
- ZHANG J W, ZHONG D F, BI D Z. The zero-order and first-order release pharmacokinetics of extravascular drugs in a single-compartment model[J]. Chinese Pharmacological Bulletin, 2005(2): 245-248.
- [23] 杨艳红, 李湘洲, 周军, 等. 山苍子油微胶囊的制备技术比较及其释放动力学[J]. 中国粮油学报, 2018, 33(7): 78-84.
- YANG Y H, LI X Z, ZHOU J, et al. Comparison of preparation techniques and release kinetics of *Litsea cubeba* oil microcapsules[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2018, 33(7): 78-84.
- [24] 张阿惜, 连英竹, 沈月峰, 等. 不同温度、pH、光照条件下毛蕊花苷的降解动力学[J]. 食品工业科技, 2020, 41(21): 48-52, 66.
- ZHANG A X, LIAN Y Z, SHEN Y F, et al. Degradation kinetics of verbascoside under different temperature, pH and light conditions[J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(21): 48-52, 66.
- [25] 章勤, 黄西腊, 舒天阁, 等. 吹扫捕集-气相色谱质谱法同步测定水中挥发性卤代烃、氯代苯和苯系物[J]. 当代化工, 2019, 48(2): 403-409.
- ZHANG Q, HUANG Y L, SHU T G, et al. Simultaneous determination of volatile halogenated hydrocarbons, chlorobenzenes and benzene series in water by purge and trap-gas chromatography mass spectrometry[J]. Modern Chemical Industry, 2019, 48(2): 403-409.
- [26] 张丽, 刘绍锋, 王晓瑜, 等. 吹扫捕集-气相色谱/质谱法分析卷烟烟丝的嗅香成分[J]. 烟草科技, 2013(4): 63-70.
- ZHANG L, LIU S F, WANG X Y, et al. Purge and trap-gas chromatography/mass spectrometry analysis of cigarette tobacco flavor components[J]. Tobacco Science & Technology, 2013(4): 63-70.
- [27] 刘超, 李添宝. 吹扫捕集-气相色谱联用法快速测定水中20种挥发性有机物[J]. 湖南师范大学自然科学学报, 2015, 38(4): 52-56.
- LIU C, LI T B. Rapid determination of 20 volatile organic compounds in water using purge and trap combined with gas chromatography[J]. Natural Science Journal of Hunan Normal University, 2015, 38(4): 52-56.
- [28] 邹波, 徐玉娟, 吴继军, 等. 贮藏温度对蓝莓汁单个花色苷降解的影响[J]. 现代食品科技, 2015, 31(12): 256-262, 726.
- ZOU B, XU Y J, WU J J, et al. The effect of storage temperature on the degradation of individual anthocyanins in blueberry juice[J]. Modern Food Science and Technology, 2015, 31(12): 256-262, 276.
- [29] 徐明月, 郑金铠, 毕金峰, 等. 柑橘皮中短波红外干燥特性和品质研究[J]. 中国食品学报, 2017, 17(8): 64-73.
- XU M Y, ZHENG J K, BI J F, et al. Study on the drying characteristics and quality of *Citrus* peel by medium and short wave infrared[J]. Chinese Journal of Food Science, 2017, 17(8): 64-73.
- [30] 徐明月. 干燥条件对柑橘皮化学成分影响的研究[D]. 上海: 上海海洋大学, 2016.
- XU M Y. The effect of drying conditions on the chemical composition of *Citrus* peel[D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2016.

### Analysis of the Release Behavior of Limonene in Tangerine Peel Based on P & T-GC/MS

Huang Ke<sup>1</sup>, Xu Kejing<sup>2\*</sup>, Chen Kang<sup>1</sup>, Liang Miao<sup>1</sup>, Yang Jinchu<sup>2</sup>, Zhang Junsong<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>College of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001

<sup>2</sup>Technology Center for China Tobacco Henan Industrial Limited Company, Zhengzhou 450001)

**Abstract** In order to study the release behavior of limonene, a characteristic aroma component of tangerine peel, a purge and trap-gas chromatography/mass spectrometry (P & T-GC/MS) method was established to analyze the content of limonene in tangerine peel. Based on this method, the limonene was investigated at different temperatures. The release behavior of tangerine peel was fitted with dynamic models (zero-level model, first-level model, Higuchi model) to obtain suitable kinetic models and parameters. The results showed that: 1) The detection method based on the P & T-GC/MS

combined technology had good linearity in the range of 0.06–0.30  $\mu\text{g/mL}$ , the detection limit was 0.020  $\mu\text{g/mL}$ , and the recovery of limonene was between 96.97% and 126.71%. The precision was 1.19%–4.70% ( $n = 5$ ). 2) At each test temperature, the amount of limonene released in the sample increased with time, and the overall trend increased first and then slowly. 0–10 min, the overall release amount of limonene in the sample was higher, and the release rate was faster. 10–20 min, the release rate of limonene in the sample was significantly reduced. 20–65 min, the limonene in the sample was basically no longer released. 3) The first-order release model could better describe the release behavior of limonene in samples at different temperatures. The model fitting correlation coefficient  $R^2$  was between 0.906 and 0.997, and the activation energy of limonene release was 31.71 kJ/mol.

**Keywords** tangerine peel; limonene; purge and trap method; kinetic equation; release behavior