

梅州蜜柚 (Honey pomelo) 柚花不同部位的香气成分和水蒸气精油组成成分差异分析

侯韬^{1,2}, 郭胜兰^{1,2}, 李永生³, 林洪宇¹, 陈金珠¹, 兰雅淇^{1,2}, 曹庸^{1,2}

(1. 华南农业大学食品学院, 广东广州 510642) (2. 广东省功能食品活性物重点实验室, 广东省天然活性物工程技术研究中心, 广东广州 510642) (3. 广东李金柚农业科技有限公司, 广东梅州 518000)

摘要: 本文采用顶空 (Headspace, HS) -固相微萃取 (Solid Phase Microextraction, SPME) 和水蒸气蒸馏法结合气相色谱串联质谱法 (Gas Chromatography -Mass Spectrometer, GC-MS) 检测技术分析梅州新鲜蜜柚的柚花、花瓣、雄蕊和雌蕊 4 部分的香气成分和精油组成差异。结果表明, 柚花不同部位香气成分和精油组成主要成分包括萜类、醇类、酯类、烷烃类、醚类、醛类 6 类物质, 不同部位的化合物种类及相对含量均有明显差异, 其中金合欢醇、反式橙花叔醇、芳樟醇检出为柚花各部位的主要成分, 总含量占 60% 以上。柚花精油成分中鉴定出 27 种化合物, 香气成分鉴定出 25 种化合物, 柚花中雄蕊精油的得率最高为 0.65%。柚花中富含多种食品、香精香料与日化等行业所需独特香味的化合物, 应用前景广泛, 是一种具有开发和利用潜力的天然资源。

关键词: 柚花不同部位; 顶空-固相微萃取-气相色谱质谱法; 香气成分; 精油组成

文章编号: 1673-9078(2019)07-231-238

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2019.7.032

Analysis of Aroma and Essential Oil Constituents in Different Parts of Honey Pomelo Flower Meizhou

HOU Tao^{1,2}, GUO Sheng-lan^{1,2}, LI Yong-sheng³, LIN Hong-yu¹, CHEN Jin-zhu¹, LAN Ya-qi^{1,2}, CAO Yong^{1,2}

(1. College of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

(2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Nutraceuticals and Functional Foods, Guangdong Province Engineering Research Center for Bioactive Natural Products, Guangzhou 510642, China)

(3. Li pomelo Guangdong Agricultural Science and Technology Co. Ltd., Meizhou 518000, China)

Abstract: The aroma compounds and the volatile compounds of essential oils of the parts of fresh flower, petals, stamens and pistils from Meizhou were analyzed by headspace solid phase microextraction (HS-SPME) and steam distillation combined with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The results showed that the main compounds of aroma compounds and volatile compounds of essential oils in different parts of pomelo flowers include terpenoids, alcohols, esters, alkanes, ethers, and aldehydes. The types and relative contents in different parts were significantly different. Farnesol, trans-orange sterol and linalool were detected in all samples as the main compounds which were more than 60%. 27 compounds were identified in essential oil while 25 were identified in aroma. The highest yield of essential oil was stamen which was 0.65%. As a valuable natural resource, pomelo flower was rich in a variety of valuable compounds needed in food, flavor and fragrance, daily chemical industry. Pomelo flower has development and utilization potentiality with wide application prospects.

Key words: different parts of pomelo flower; headspace-gas chromatography-mass spectrometry (HS-SPME-GC-MS); aroma component; essential oil composition

柚花为芸香科植物柚(*Citrus grandis* (L.) Osbeck)的花或花蕾, 香味怡人清新, 同时还具有行气、除痰、

收稿日期: 2019-03-13

基金项目: 广东省科技计划项目 (2018B030322010)

作者简介: 侯韬(1994-), 男, 硕士, 研究方向: 天然产物及功能食品

通讯作者: 兰雅淇(1988-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 食品油脂及有机

分子凝胶; 共同通讯作者: 曹庸(1966-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 天

然产物及功能食品

止痛的功效^[1]。中国广东梅州种植蜜柚 (Honey pomelo) 的范围广、面积大、产量高。柚花花期 3~4 月, 由于柚的种植需要疏花行为, 柚花通常被大量的遗弃。我国种植蜜柚的范围广, 柚花香气独特, 但是柚花的开发利用程度低, 柚花的资源未被好好利用。

柚花富含精油成分, 可随水蒸气蒸馏出来但不与水互溶的挥发性油状, 其主要成分是萜烯类、高级醇、醛类、酯类及其组合的氧化物。有效成分可应用于日

化、香精香料、食品和医药等方面^[2]。柑橘类精油具有多种生物活性,目前有研究报导柑橘精油通过抗氧化作用对皮肤细胞氧化损伤有保护作用^[3];也有文献报道柚花的乙醇提取物对肿瘤细胞及对小鼠前脂肪细胞(3T3-L1)增殖的抑制作用^[4];李武国等^[5]通过提取柚花精油,作用于肺癌细胞 A549,结果表明在体外有抑制细胞增殖、迁移能力的作用;柑橘精油还通过破坏细菌和真菌的细胞结构、影响代谢途径等方式对食品中常见的大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、黑曲霉等起到抑菌效果,在天然保鲜剂和抑菌剂的应用也具有较高的研究价值^[6];同时植物精油也可以通过影响昆虫的呼吸作用、生理代谢、基因表达等活动来起到杀虫驱虫的功效^[7]。此外,柑橘精油还具有安神助眠及镇静效果,用于平抚沮丧与焦虑^[8];抗菌消炎的功效也有文献报导^[9];以及能够调节肠胃蠕动等功能^[10]。柚花精油的生物活性报导不多,但作为柑橘的一种,柚花精油的功效及应用潜力也是很大的,有开发利用价值。

本实验通过顶空-固相微萃取(SPME)-气相色谱串联质谱(GC-MS)研究新鲜柚花不同部位的香味成分差异;通过水蒸气蒸馏方式提取柚花、花瓣、雄蕊和雌蕊4部分精油,GC-MS检测来探究不同部位的柚花精油组成成分差异。旨在为柚花的深加工开发利用提供科学依据,有利于柚花的开发和利用价值推进。

1 材料与amp;方法

1.1 原料

新鲜蜜柚(Honey pomelo)柚花样品摘自梅州广东李金柚农业科技有限公司金柚种植园内,样品当天运输,放置冰箱贮藏备用。

正己烷(色谱纯),美国Fisher公司;实验室三级水。

1.2 仪器与设备

7890A气相色谱-质谱联用仪,美国Agilent公司;数显电热恒温水浴锅,金坛市维诚试验器材有限公司。

1.3 方法

1.3.1 顶空固相微萃取方法

将完整一朵柚花放置萃取瓶内,水浴加热至60℃平衡15 min,使用75 μm CAR/PDMS SPME萃取头吸附20 min,进样口解析5 min。花瓣、雄蕊和雌蕊分别称取等同完整柚花的重量,按照上述方法进样^[11]。

1.3.2 GC-MS 条件

参照文献并加以改进^[12],色谱柱:DB-5 石英毛细柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm);进样口温度250℃,升温程序:60℃保持3 min,以5℃/min升至120℃,保持3 min,再以10℃/min升至250℃,保持3 min;载气:高纯氦气;流速1.0 mL/min;分流比20:1。MS传输线温度200℃;EI电子电离源;电离电压70 eV;离子源温度250℃;质量扫描范围35~450 u。

1.3.3 柚花水蒸气精油的制备

水蒸气蒸馏法提取精油^[13],稍作调整。首先将2000 g的柚花置于2 L圆底烧瓶中,加三级水1500 mL,用水蒸气蒸馏装置沸水提取8 h。冷却后,得香气浓郁的黄色油状物,取出按1:50的比例加入正己烷稀释,用于GC-MS检测。花瓣、雄蕊和雌蕊按上述方法制备。

精油得率计算按公式(1)计算。

$$\text{得率}/\% = m_0/m_1 \times 100 \quad (1)$$

式中: m_0 为加入样品的干重/g; m_1 为得到精油的重量/g。

1.3.4 GC-MS 分析柚花精油成分条件

将柚花精油进样GC-MS检测,进样量:1 μL;色谱柱:DB-5 石英毛细柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm);进样口温度250℃,升温程序:60℃保持3 min,以5℃/min升至120℃,保持3 min,再以10℃/min升至250℃,保持3 min;载气:高纯氦气;流速1.0 mL/min;分流比20:1。MS传输线温度200℃;EI电子电离源;电离电压70 eV;离子源温度250℃;质量扫描范围35~450 u;通过面积归一法定量。

2 结果与分析

2.1 柚花不同部位香气成分分析

如图1所示,完整柚花的香气成分经GC-MS分离检测后得到35个质谱峰,经数据库检索匹配和参考相关文献后^[14-16],鉴定结果如表1所示。整花初步鉴定了25种化合物成分,其中有3种未鉴定。其中主要包括萜类化合物(8.98%)、醇类化合物(66.03%)、酯类化合物(16.64%)、烷烃类化合物(1.01%)、醛类化合物(5.42%)。柚花的香气成分主要以醇类化合物为主,其中含量最多的是金合欢醇(24.84%),其次是反式橙花叔醇(21.48%)和芳樟醇(19.02%)。酯类化合物中以香叶酸甲酯为主(15.65%)。而萜类化合物种类较多,萜品烯、左旋-β-蒎烯、柠檬烯、罗勒烯、7-甲基-3-亚甲基-1,6-辛二烯、α-法尼烯等都是柚花香气的构成成分,也是常见花香的香气成分和柑橘类精油的组成^[10],其中,柠檬烯含量低于柚子皮精油里的含量,柚皮精油柠檬

烯含量为 81.27% [17], 柠檬烯在柑橘果皮中含量更高。

在花瓣中鉴定了 22 种化合物, 1 种未鉴定。其中主要为萜类化合物(6.32%)、醇类化合物(67.45%)、酯类化合物(16.64%)、醛类化合物(8.39%)。香气主体成分包括反式橙花叔醇(25.36%)、金合欢醇(24.90%)和芳樟醇(16.86%), 酯类化合物中香叶酸甲酯为主(16.54%), 醛类化合物以柠檬醛为主, 萜类化合物的种类和含量与整花类似。检测到花瓣中特有的化合物有橙花醇、对 1,5,8-p-薄荷三烯、香叶醇, 在雄蕊和雌蕊中均未检出。

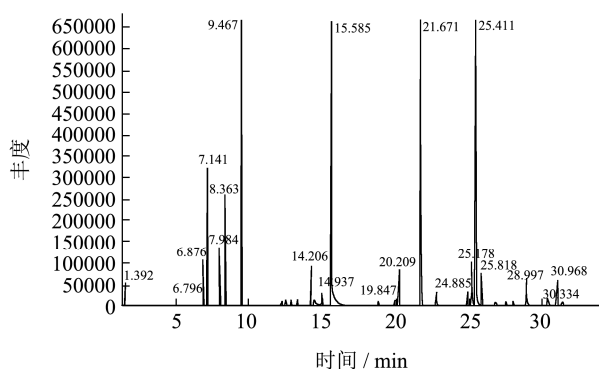


图 1 整花香气成分 GC-MS 总离子流图

Fig.1 GC-MS total ion chromatogram of the whole flower aroma component

雄蕊与花瓣和雌蕊的差异较大, 共鉴定了 16 种化合物, 有 3 种未鉴定。主要包括醇类化合物(69.91%)、酯类化合物(13.18%)、萜类化合物(2.51%)、烷烃类化合物(2.22%)、醛类化合物(8.39%)。雄蕊的萜类化合物含量明显少于花瓣和雌蕊的萜类化合物, 萜品烯、β-蒎烯、柠檬烯、罗勒烯及 7-甲基-3-亚甲基-1,6-辛二烯均未检出。主要成分

同样是反式橙花叔醇(34.27%)、芳樟醇(23.53%)、金合欢醇(11.81%)和香叶酸甲酯(11.23%), 但检测到特有的化合物有反式橙花醇、亚麻酸甲酯, 以及未鉴定化合物 2 种。

雌蕊中共鉴定 19 种化合物, 主要为萜类化合物(19.04%)、醇类化合物(56.65%)、酯类化合物(19.68%)、醛类化合物(2.30%)。主要含量高的是反式橙花叔醇(27.71%)、芳樟醇(15.55%)、金合欢醇(13.38%)和香叶酸甲酯(18.98%)。雌蕊中检出的萜类化合物比例比花瓣和雄蕊检出的高, 萜类化合物较集中于柚花中的雌蕊。雌蕊检出 3,7-二甲基-(3E)-1,3,6-辛三烯、吲哚、氨基甲酸酯特有化合物, 氨基甲酸酯在我国 GB 2760-86 规定为允许使用的食用香料, 吲哚和氨基甲酸酯广泛存在于植物花和植物精油中, 应用于香料的调试和合成方面, 是柚花特有香味不可缺少的部分[18]。

通过不同部分的柚花香成分的对比, 可以看出, 柚花主要的香气成分为反式橙花叔醇、芳樟醇、金合欢醇和香叶酸甲酯, 以及呈香的萜类化合物至少占 80%以上。反式橙花叔醇、金合欢醇、芳樟醇和橙花醇等醇类化合物占柚花香成分和精油的 60%以上, 尤其金合欢醇、反式橙花叔醇更是各占 20%以上。

花瓣中检测出的化合物种类最多, 与整花的鉴定结果相近, 表明柚花的香气成分大部分在花瓣部分。雌蕊的萜类化合物比例较高, 特有的吲哚和氨基甲酸酯是柚花特有香味的重要组成。雄蕊中的萜类化合物检出比雌蕊的少, 但含量最多的芳樟醇和反式橙花叔醇在雄蕊中检出比例最高, 因此, 花瓣和雄蕊可以作为天然香精香料提取很好的目标原料。

表 1 柚花不同部位香气成分

Table 1 Aroma components of different parts of the pomelo flower

峰	名称	分子式	相对含量/%			
			整花	花瓣	雄蕊	雌蕊
1	萜品烯	C ₁₀ H ₁₆	0.17	0.16	-	0.11
2	左旋-β-蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	0.96	0.85	-	0.63
3	7-甲基-3-亚甲基-1,6-辛二烯	C ₁₀ H ₁₆	2.93	2.01	-	4.67
4	柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	1.21	0.78	-	1.70
5	3,7-二甲基-(3E)-1,3,6-辛三烯	C ₁₀ H ₁₆	-	-	-	0.20
6	罗勒烯	C ₁₀ H ₁₆	2.32	1.03	-	8.98
7	芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O	19.02	16.86	23.53	15.55
8	对 1,5,8-p-薄荷三烯	C ₁₀ H ₁₄	0.27	0.20	-	-
9	橙花醇	C ₁₀ H ₁₈ O	0.16	0.12	-	-
10	反式橙花醇	C ₁₀ H ₁₈ O	0.26	-	0.30	-

转下页

接上页

11	香叶醇	C ₁₀ H ₁₆ O	0.28	0.21	-	-
12	柠檬醛	C ₁₀ H ₁₆ O	2.41	2.61	1.93	1.53
13	吡啶	C ₈ H ₇ N	0.09	-	-	0.13
14	邻甲基苯胺	C ₈ H ₇ N	0.33	0.10	0.30	-
15	香叶酸甲酯	C ₁₁ H ₁₈ O ₂	15.65	16.54	11.23	18.98
16	氨基甲酸酯	C ₈ H ₉ NO ₂	-	-	-	0.19
17	金合欢烯	C ₁₅ H ₂₄	0.22	0.12	0.71	0.22
18	(Z,E)-3,7,11-三甲基-1,3,6,10-十二碳四烯	C ₁₅ H ₂₄	0.10	0.32	0.23	0.15
19	α-法尼烯	C ₁₅ H ₂₄	1.08	1.06	1.57	2.38
20	反式-橙花叔醇	C ₁₅ H ₂₆ O	21.48	25.36	34.27	27.71
21	正十五碳醛	C ₁₅ H ₃₀ O	0.35	0.12	1.32	-
22	十四烷醛	C ₁₄ H ₂₈ O	1.76	0.66	4.70	0.25
23	金合欢醇	C ₁₅ H ₂₆ O	24.84	26.90	11.81	13.38
24	3,7,11-三甲基-2,6,10-十二碳三烯醛	C ₁₅ H ₂₄ O	0.90	0.89	0.44	0.52
25	*	*	0.23	-	0.79	-
26	*	*	0.11	0.47	0.12	-
27	7-甲基-3,4-辛二烯,	C ₉ H ₁₆	0.74	0.28	2.22	-
28	亚麻酸甲酯	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	0.28	-	0.85	-
29	棕榈酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	0.71	0.10	1.10	0.51
30	*	*	0.13	-	0.68	-

注：“*”未鉴定；“-”未检出。

2.2 柚花不同部位精油成分鉴定

表2 柚花不同部位精油得率

Table 2 The yield of essential oil extracted by different parts of pomelo flower

项目	干物质/g	得油/g	得率/%
整花	26.20	0.17±0.07	0.66±0.02
花瓣	26.32	0.16±0.02	0.60±0.02
雌蕊	32.36	0.05±0.01	0.15±0.01
雄蕊	15.46	0.10±0.01	0.65±0.02

柚花不同部位精油结果如表2所示,柚花的精油得率为0.66%±0.0025%,其中花瓣和雄蕊在同等质量的条件下提取的精油得率较高,而雌蕊的精油得率相对低于花瓣和雄蕊的精油得率,说明在柚花花瓣和雄蕊上富含精油较多,而雌蕊含油量较少。柚花精油得率0.66%相比柚皮精油提取得率1%左右^[19]较低,与新鲜柚花含水量及提取效果等因素有关。

柚花不同部位精油鉴定结果如表3所示。柚花精油鉴定化合物27种,主要为萜类化合物(16.26%)、醇类化合物(77.79%)、烷烃类化合物(2.01%)、醛类化合物(1.62%)。含量高的化合物还要为反式橙花叔醇(30.16%)、芳樟醇(13.93%)、金合欢醇(29.60%)和月桂烯(10.35%)。

其中花瓣中鉴定了25种化合物,1种未鉴定。其中主要为萜类化合物(15.22%)、醇类化合物(77.91%)、醛类化合物(1.61%)。花瓣精油含量高的化合物主要包括反式金合欢醇(37.26%)、橙花叔醇(28.19%)、芳樟醇(10.80%)和月桂烯(8.82%)等萜类化合物,萜类和醇类化合物与整花精油中的种类和含量类似。

雄蕊精油与雄蕊的香气结果类似,共鉴定了20种化合物,有2种未鉴定。主要包括醇类化合物(83.06%)、酯类化合物(0.74%)、萜类化合物(0.20%)、烷烃类化合物(7.84%)、醛类化合物(7.47%)。雄蕊精油的萜类化合物明显少于花瓣和雌蕊的萜类化合物,高含量的成分同样是反式橙花叔醇(38.30%)、金合欢醇(33.36%)、芳樟醇(10.35%),但特有检测到化合物有环十二烷、亚麻酸甲酯、1-十三炔、8-十六炔、十六烷酸甲酯、亚油酸甲酯,以及未鉴定化合物2种。这些特有化合物都是柚花精油组成特有的成分^[20]。

雌蕊中共鉴定18种化合物,主要为萜类化合物(14.59%)、醇类化合物(76.07%)。主要含量高的是芳樟醇(28.59%)、反式橙花叔醇(22.90%)、金合欢醇(16.99%)。雌蕊的精油得率不高,萜类和醇类化合物相对含量较高,也可作为萜类化合物的提取原料。

表3 柚花不同部位精油成分

Table 3 The component of essential oil extracted by water vapor in different parts of pomelo flower

峰	名称	分子式	相对含量/%			
			整花	花瓣	雄蕊	雌蕊
1	萜品烯	C ₁₀ H ₁₆	0.23	0.22	-	0.15
2	α -蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	0.22	-	-	0.13
3	左旋- β -蒎烯	C ₁₀ H ₁₆	3.21	3.28	-	3.28
4	月桂烯	C ₁₀ H ₁₆	8.45	8.82	-	10.35
5	柠檬烯	C ₁₀ H ₁₆	1.456	1.24	-	-
6	罗勒烯	C ₁₀ H ₁₆	0.84	0.32	-	0.15
7	(Z)-3,7-二甲基-1,3,6-十八烷三烯	C ₁₀ H ₁₆	1.64	1.17	-	0.52
8	顺- α,α -5-三甲基-5-乙烯基四氢吡喃-2-甲醇	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	0.84	0.45	-	2.39
9	芳樟醇	C ₁₀ H ₁₈ O	13.93	10.80	10.35	28.59
10	3-甲基吡唑	C ₄ H ₆ N ₂	-	-	-	1.22
11	4-萜烯醇	C ₁₀ H ₁₈ O	0.18	0.23	-	0.27
12	α -松油醇	C ₁₀ H ₁₈ O	1.15	0.48	0.36	3.81
13	橙花醇	C ₁₀ H ₁₈ O	0.41	0.24	-	0.82
14	反式橙花醇	C ₁₀ H ₁₈ O	1.00	-	0.50	2.69
15	氨基甲酸酯	C ₈ H ₉ NO ₂	0.24	0.17	-	-
16	反式橙花叔醇	C ₁₅ H ₂₆ O	30.16	28.19	38.30	22.90
17	十三醛	C ₁₃ H ₂₆ O	0.27	-	0.80	-
18	环十二烷	C ₁₂ H ₂₄	-	-	0.33	-
19	1-十六烷醇	C ₁₆ H ₃₄ O	0.21	0.18	-	-
20	*	*	-	0.45	-	-
21	*	*	-	-	1.05	-
22	金合欢醇	C ₁₅ H ₂₆ O	29.60	37.26	33.36	16.99
23	(2E, 6E)-3,7,11-三甲基-2,6,10-十二碳三烯醛	C ₁₅ H ₂₄ O	1.35	1.61	1.02	0.96
24	1,2-二甲基环己烯	C ₈ H ₁₄	0.31	0.20	0.79	-
25	(1Z, 5E)-1,5-环癸二烯	C ₁₀ H ₁₆	0.22	0.18	0.20	-
26	亚麻酸甲酯	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	-	-	0.27	-
27	橙花叔醇	C ₁₅ H ₂₆ O	0.31	0.26	0.20	-
28	反,反-西基乙酸	C ₁₇ H ₂₈ O ₂	-	0.27	-	-
29	1-十三炔	C ₁₃ H ₂₄	-	-	0.29	-
30	8-十六炔	C ₁₆ H ₃₀	-	-	6.25	-
31	7-十四炔	C ₁₄ H ₂₆	1.87	1.63	-	-
32	亚麻酸	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	0.84	0.88	3.20	0.13
33	十六烷酸甲酯	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	-	-	0.17	-
34	棕榈酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	0.48	0.89	0.55	-
35	亚油酸甲酯	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	-	-	0.30	-
36	9,12,15-十八碳-1-醇	C ₁₈ H ₃₂ O	-	-	0.23	0.12
37	*	*	-	-	1.16	-
38	正三十四烷	C ₃₄ H ₇₀	-	0.15	0.18	-
39	二十七烷	C ₂₇ H ₅₆	0.14	-	-	-

注：“*”未鉴定，“-”未检出。

相比于柚花的香气成分结果, 柚花精油的萜类和醇类化合物的含量为 94.05%, 顶空固相微萃取的含量为 75.01%, 而酯类、烷烃类和醛类化合物的比例水蒸气蒸馏的含量为 3.87%, 低于顶空固相微萃取的含量 23.07%, 说明水蒸气蒸馏法提取精油中萜类和醇类化合物比例高, 能把柚花芳香物质的主要成分提取出来, 而酯类、烷烃类和醛类的化合物提取的效果不好。郭刚军^[21]通过超临界 CO₂ 提取阴干柚花精油, 萜类和醇类化合物含量较多, 相对种类和含量有差异。陈锋等^[22]通过文献对比, 柚皮精油中的柠檬烯、月桂烯含量占 30%~70%左右, 与本实验柚花精油的差异比较大。可能由于柚花品种、柚花含水量有关以及花和柚子果皮不同部位等因素有关。Sun 等^[23]通过不同提取工艺对比柚皮精油, 冷磨法得到的精油气味更贴近原始柚皮气味, 水蒸气精油色泽透亮, 但感官气味不如冷磨法。这可能由于花和柚皮的不同, 导致精油气味和化合物组成的差异。由于新鲜柚花的含水量较高, 而且结果显示水蒸气能够将柚花的主要芳香物质提取出来, 因此水蒸气比较适合新鲜柚花的精油提取, 但工业化效率不高^[22]。

柚花精油还检出了月桂烯、4-萜烯醇、1-十六烷醇、1,2-二甲基环己烯、(1Z, 5E)-1,5-环癸二烯、7-十四烯、正三十四烷、氨基甲酸酯等固相微萃取未检测的香气化合物。这些化合物也是柚花呈现怡人香味的重要组成, 结果差异可能是由于顶空固相微萃取的吸附效率不同, GC-MS 检测的灵敏度存在差异。饶建平^[24]通过对水蒸气蒸馏法的工艺优化后检测到冻干柚花约 50 种化合物, 种类和相对含量都有差异, 这可能由于柚花的种类和花期, 工艺优化的效果, 以及柚花的干燥程度等因素有关, 本实验采用新鲜的柚花, 干燥处理不充分, 水蒸气提取的效率会比较低。

3 结论

3.1 柚花香气成分和精油成分中均检出反式橙花叔醇、芳樟醇、金合欢醇为这三大主要成分, 不仅含量高, 而且具有应用价值。橙花醇是一种贵重的香料, 用于配制玫瑰型和橙花型等花香香精。芳樟醇主香为铃兰花香, 是香水香精等日化产品中使用频率最高的单方香料, 也是用途最广, 用量最大的香料品种, 常用与合成其他芳樟酯类香料, 需求量巨大^[25]。反式橙花叔醇用于配制玫瑰型、紫丁香型等香精, 其持久性好, 有一定的协调性能和定香作用。金合欢醇是重要的高级香料, 也是生物活性物的中间体, 带有铃兰花香用于高级香料的原料^[26]。

3.2 这几种化合物广泛存在于植物体中且含量很高, 现在应用于天然香精香料的提取、合成, 在医药、日化、食品等行业有这庞大的需求量。同时这几种化合物还有抑菌、抗肿瘤等生物活性。金合欢醇通过抑制细菌生物膜的合成, 从而对金黄色葡萄球菌、念珠菌起到杀菌作用^[27,28]。芳樟醇对大肠杆菌、阿波尼沙门氏菌、绿脓假单胞菌和草莓假单胞菌这 4 种革兰氏阴性菌和热死环丝菌和金黄色葡萄球菌这 2 种革兰氏阳性菌体外起到抑制作用^[29]。也有研究表明橙花叔醇有抗杀利什曼虫和抗巴贝西虫寄生虫的活性, 在控制昆虫等方面起到作用^[30,31]。李振西等^[32]通过金合欢醇:烟碱=4.82:1 混用, 对苹果黄蚜起到联合毒杀作用。在抗肿瘤方面, 柚花中化合物也起到一定效果, 金合欢醇能够使癌细胞发生凋亡^[33]。

3.3 柚花香气成分中, 主要富含萜类、醇类、酯类、醛类、烷烃类和脂肪酸等化合物构成柚花成分, 其中反式橙花叔醇、金合欢醇、芳樟醇和香叶酸甲酯是香气的主要成分, 在花瓣、雄蕊和雌蕊中都有检测, 含量占 70%以上, 还有含量较少但不可忽略的萜类、酯类等呈香化合物。其中花瓣的成分与完整柚花的成分最为接近, 柚花主要香气集中在花瓣上, 雄蕊富含醇类和酯类化合物, 而雌蕊的萜类化合物相对含量高, 都有各自特有的化合物, 是柚花怡人香气不可缺少的一部分。

3.4 柚花的水蒸气精油组成中, 说明了花瓣和雄蕊对于柚花精油的主要贡献, 雌蕊的精油相对含量较少。同时水蒸气蒸馏提取柚花精油能够提取香气成分中的萜类、醇类、烷烃类等化合物, 同样含量以反式橙花叔醇、金合欢醇、芳樟醇等化合物为主, 水蒸气能大部分保留柚花的化合物, 此外还有超临界 CO₂、超声辅助提取、冷榨等手段来提取^[22]。

3.5 柚花香气及精油中含有醇类、萜类和酯类化合物, 不仅可以作为目前香精香料、日化等行业需求量大, 应用范围广的提取原料, 而且由于其抗虫、抑菌、控制昆虫行为、抗氧化、抗肿瘤等生物活性和药理价值, 在生物活性领域研究、食品天然抑菌剂、保鲜剂、昆虫防治、保健品、医药等行业有着巨大的应用前景^[34]。柚花非常有应用价值和前景, 在我国柚子种植过程中种植面积大, 但利用度较低, 开发程度也不高, 本研究对柚花香气和精油不同部位的成分分析, 为柚花未来的高效综合利用和开发提供参考。

参考文献

- [1] 伍柏坚, 林励, 陈康, 等. 化州柚花不同花期黄酮类成分含量的动态变化研究[J]. 中药新药与临床药理, 2007, 18(5): 377-

- 379
WU Bai-jian, LIN Li, CHEN Kang, et al. Dynamic variation of flavonoids contents in flowers of *Citrus grandis* at different flowering periods [J]. Traditional Chinese Drug Research & Clinical Pharmacology, 2007, 18(5): 377-379
- [2] 刘涛,谢功昀.柑橘类精油的提取及应用现状[J].中国食品添加剂,2009,27(1):44-48
LIU Tao, XIE Gong-yun. The extraction and application of citrus peel oil [J]. China Food Additives, 2009, 27(1): 44-48
- [3] 黄娜娜.柑橘精油抗氧化特性及对皮肤细胞氧化损伤的保护作用研究[D].武汉:华中农业大学,2016
HUANG Na-na. Antioxidant property of citrus essential oil and research on the protective effect on skin fibroblast oxidative damage [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2016
- [4] 郝云芳.柚子花有效成分的分离纯化及对3T3-L1细胞增殖的影响[D].广州:华南理工大学,2015
HAO Yun-fang. Isolation and identification of the flower of citrus maxima and its proliferation inhibition effect on 3T3-L1 preadipocytes [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015
- [5] 李武国,苏乔,魏洁书,等.化州柚花挥发油的GC-MS分析及其对肺癌细胞 A549 增殖、迁移的影响研究[J].中国药房,2018,29(22):3093-3097
LI Wu-guo, SU Qiao, WEI Jie-shu, et al. GC-MS analysis of volatile oil from the flowers of *Citrus grandis* and study on effects of it on the Proliferation and migration of lung cancer A549 CELLS [J]. China Pharmacy, 2018, 29(22): 3093-3097
- [6] 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 Jing-bo. Advances in researches of citrus essential oil extraction and its application [J]. Ningxia Journal of Agriculture and Forestry Science and Technology, 2016, 57(1): 38-39, 49
- [7] 陈建烟,李永裕,吴少华.植物精油生物活性作用机理研究进展[J].天然产物研究与开发,2012, 24(9):1312-1318,1322
CHEN Jian-yan, LI Yong-yu, WU Shao-hua. Advances in mechanism of biological activities of plant essential oils [J]. Natural Product Research and Development, 2012, 24(9): 1312-1318, 1322
- [8] 刘晓艳,丁心,白卫东,等.柑橘类精油的研究进展[J].广东化工,2017,44(3):86-88
LIU Xiao-yan, DING Xin, BAI Wei-dong, et al. Research on progress of citrus essential oils [J]. Guangdong Chemical Industry, 2017, 44(3): 86-88
- [9] 陈红丽.柑橘精油的提取与杀菌、杀虫活性研究[D].赣州:赣南师范大学,2017
CHEN Hong-li. Extraction, antimicrobial and insecticidal activities of citrus essential oil [D]. Ganzhou: Gannan Normal University, 2017
- [10] 陆胜民,施迎春,杨颖.柑橘类精油的粗提及浓缩精制研究进展[J].食品与发酵科技,2012,48(1):1-6
LU Sheng-min, SHI Ying-chun, YANG Ying. Research progress on extraction and refining of citrus essential oil [J]. Food and Fermentation Technology, 2012, 48(1): 1-6
- [11] Gao G, Gosavi N, Pang X, et al. Identification of different pink pomelo varieties by gas chromatography-mass spectrometry and olfactometry coupled to chemometrics [J]. Journal of Food Nutrition Research, 2018, 6(3): 158-167
- [12] Huang H H, Lin L Y, Chiang H M, et al. Analysis of volatile compounds from different parts of *Citrus grandis* (L.) Osbeck flowers by headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry [J]. Journal of Essential Oil-bearing Plants JEOP, 2017, 20(4): 1057-1065
- [13] Condehernandez L A, Espinosavictoria J R, Trejo A, et al. CO₂-supercritical extraction, hydrodistillation and steam distillation of essential oil of rosemary (*Rosmarinus officinalis*) [J]. Journal of Food Engineering, 2017, 200: 81-86
- [14] Stashenko E E, Martinez J R, Medina J D, et al. Analysis of essential oils isolated by steam distillation from *Swinglea glutinosa* fruits and leaves [J]. Journal of Essential Oil Research, 2015, 27(4): 276-282
- [15] Tsai M, Lin C, Khoo K A, et al. Composition and bioactivity of essential oil from *Citrus grandis* (L.) Osbeck 'Mato Peiyu' leaf [J]. Molecules, 2017, 22(12): 2154
- [16] 施迎春.葡萄柚精油的提取、浓缩及化学成分分析的研究[D].南京:南京农业大学,2011
SHI Ying-chun. Study on extraction, concentration and chemical composition analysis of grapefruit essential oil [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2011
- [17] 李脉,杨继国,宁正祥,等.亚临界流体提取梅州金柚柚皮精油的研究[J].现代食品科技,2013,5:1068-1071
LI Mai, YANG Ji-guo, NING Zheng-xiang, et al. Extraction of essential oil from Meizhou Shatian shaddock peel by subcritical fluid [J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 5: 1068-1071
- [18] 王晓霞,魏杰,阴耕云,等.不同方法提取的柚子花的挥发性成分分析[J].云南师范大学学报(自然科学版),2013,33(4): 52-59

- WANG Xiao-xia, WEI Jie, YIN Geng-yun, et al. Analysis for volatile compounds of citrus maxima flowers obtained by different methods [J]. Journal of Yunnan Normal University (Natural Sciences Edition), 2013, 33(4): 52-59
- [19] 樊荣. 柚皮精油的提取分析及活性研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012
- FAN Rong. Composition and antioxidant activity of the Citrus maxima peel essential oils obtained by three different Extraction methods [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012
- [20] 刘孟华, 李泮霖, 罗铝铿. 柚花化学成分及药理活性研究进展[J]. 嘉应学院学报, 2015, 33(02): 67-73
- LIU Meng-hua, LI Pan-lin, LUO Lv-keng. Advances in studies of chemical constituents and pharmacological activity of pomelo flower [J]. Journal of Jiaying University, 2015, 33(02): 67-73
- [21] 郭刚军, 李海泉, 徐荣, 等. 超临界 CO₂ 萃取柚子叶、花精油的 GC-MS 分析[J]. 食品与发酵工业, 2013, 39(3): 192-195
- GUO Gang-jun, LI Hai-quan, XU Rong, et al. GC-MS analysis of essential oil by supercritical CO₂ fluid extraction from pomelo leaf and flower [J]. Food and Fermentation Industries, 2013, 39(3): 192-195
- [22] 陈峰, 孙浩, 倪辉, 等. 柚子精油提取、成分、贮藏及应用研究进展[J]. 食品科学技术学报, 2018, 36(1): 1-10
- CHEN Feng, SUN Hao, NI Hui, et al. Pummelo essential oil: extraction, volatiles, storage, and application [J]. Journal of Food Science and Technology, 2018, 36(1): 1-10
- [23] Hao S, Hui N, Yang Y, et al. Sensory evaluation and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) analysis of the volatile extracts of pummelo (*Citrus maxima*) peel [J]. Flavour Fragrance Journal, 2014, 29(5): 305-312
- [24] 饶建平, 王文成, 张远志, 等. 水蒸气蒸馏法提取柚子花精油工艺研究及其成分分析[J]. 食品工业科技, 2017, 38(04): 278-282, 299
- RAO Jian-ping, WANG Wen-cheng, ZHANG Yuan-zhi, et al. Study on the extracting process of essential oil from Citrus maxima flower by steam distillation and the analysis for the composition of the essential oil [J]. Science and Technology of Food Industry, 2017, 38(4): 278-282, 299
- [25] 周翔, 莫建光, 谢一兴, 等. 广西芳樟醇型樟树精油成分的 GC-MS 研究[J]. 食品科技, 2011, 36(1): 282-285
- ZHOU Xiang, MO Jian-guang, XIE Yi-xing, et al. Study on the chemical constituents of essential oil from linalool type of *Cinnamomum camphorastem* in Guangxi [J]. Food Science and Technology, 2011, 36(1): 282-285
- [26] 宋旺弟, 刘盼盼, 陈文. 分子蒸馏纯化薰衣草精油主要成分的 HS-SPME-GC 分析[J]. 食品工业科技, 2018, 39(2): 196-201
- SONG Wang-di, LIU Pan-pan, CHEN Weng. Study on the main components of lavender essential oil of molecular distillation purification by HS- SPME-GC [J]. Science and Technology of Food Industry, 2018, 39(2): 196-201
- [27] Aasis U, Lindsay B, Shirliff M E, et al. The effects of farnesol on Staphylococcus aureus biofilms and osteoblasts. An *in vitro* study [J]. Journal of Bone Joint Surgery, 2009, 91(11): 2683-2692
- [28] Weber K, Schulz B, Ruhnke M J Y. The quorum-sensing molecule E,E-farnesol - its variable secretion and its impact on the growth and metabolism of Candida species [J]. Yeast, 2010, 27(9): 727-739
- [29] Schmidt E, Wanner J, Hiiferl M, et al. Chemical composition, olfactory analysis and antibacterial activity of Thymus vulgaris chemotypes geraniol, 4-thujanol/terpinen-4-ol, thymol and linalool cultivated in southern France [J]. Natural Product Communications, 2012, 7(8): 1095-1098
- [30] Aboulaila M, Sivakumar T, Yokoyama N, et al. Inhibitory effect of terpene nerolidol on the growth of Babesia parasites [J]. Parasitology International, 2010, 59(2): 278-282
- [31] Arruda D C, Dalexandri F L, Katzin A M, et al. Antileishmanial activity of the terpene nerolidol [J]. Antimicrobial Agents Chemotherapy, 2005, 49(5): 1679-1687
- [32] 李振西, 李子豪, 刘政源, 等. 金合欢醇和烟碱对苹果黄蚜联合毒杀作用[J]. 中国生物防治学报, 2019, 35(1): 37-43
- LI Zhen-xi, LI Zi-hao, LIU Zheng-yuan, et al. Joint insecticidal action of farnesol and nicotine against aphid citricolavander goot [J]. Chinese Journal of Biological Control, 2019, 35(1): 37-43
- [33] Shirliff M E, Krom B P, Meijering R a M, et al. Farnesol-induced apoptosis in *Candida albicans* [J]. Antimicrobial Agents Chemotherapy, 2009, 53(6): 2392-2401
- [34] 鲁长海, 白卫东. 植物精油生理功能的研究进展[J]. 中国调味品, 2012, 37(3): 36-40
- LU Chang-hai, BAI Wei-dong. Research progress of physiological function of plant essential oil [J]. China Condiment, 2012, 37(3): 36-40